

电子鼻技术对苹果贮藏期的研究

张晓华 常伟 李景明 张东星 李阳 刘远方 李淑燕 倪元颖*

(中国农业大学食品科学与营养工程学院 北京 100083)

摘要 利用快速气相色谱(GC-Flash)型电子鼻对不同贮藏时间红星苹果的香气进行检测,检测速度快(每次检测不超过5分钟)、重复性好且不破坏样品。所得数据经主成分分析(PCA)、统计质量控制(SQC)、货架期(SL)和气味指纹图谱四种化学计量学的方法进行处理后,果实的香气按照贮藏天数得到了很好地区分,反映了其采后质量的变化过程,预测出红星果实的常温货架期为20天,并用传统的理化指标法进行了验证,结果表明基于化学计量学的电子鼻技术是一种新的检测和分析产品质量的好方法。

关键词 电子鼻;苹果;主成分分析;统计质量控制;货架期;气味指纹

中图分类号 O657.7⁺¹

Study on Apple Storage by Electronic Nose Technology

Zhang Xiaohua, Chang Wei, Li Jingming, Zhang Dongxing, Li Yang, Liu Yuanfang, Li Shuyan, Ni Yuanying*
(College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract The aroma in Red Delicious apple of different stored time was studied by GC-Flash electronic nose. The speed of mensuration was rapidly (no more than five minutes every measurement), the repeatability of the results was very good and without destructive to sample. The results were analyzed by chemometrics method including principal component analysis(PCA), Statistical Quality Control(SQC), Shelf Life(SL) and Scent Fingerprint Analysis. The aroma of fruits was differentiated well, the changing process of fruit quality after harvested was reflected, and we forecasted the shelf life of Red Delicious apple at normal temperature was twenty days. The predicted results were confirmed by traditional physical measurements. It was showed that the electronic nose technology based on chemometrics was a good new method to detect and analyze the quality of products.

Key words Electronic nose; apple; PCA; SQC; shelf life; scent fingerprint

1 引言

电子鼻(Electronic Nose),是20世纪90年代发展起来的一种新颖的分析、识别和检测复杂风味及大多数挥发性成份的仪器。与气相色谱仪等普通化学分析仪器不同,电子鼻得到的不是被测样品中某种或某几种成分的定性和定量结果,而是样品中挥发成分的整体信息(指纹数据),它可以根据各种不同的气味测定不同的信号,还可以将这些信号与经训练后建立的数据库中的信号加以比较,进行判断识别,因而具有类似鼻子的功能^[1]。运用电子鼻这种人工智能技术进行气味分析,可以客观、准确、快捷、全面地评价气味,并且具有不破坏样品和重复性好的特点,这是人和动物的鼻子以及气相色谱等化学方法所不及的。

目前,国内外对电子鼻的研究异常活跃,在器材、食品、环境、微生物、包装、化妆品等方面都有应用,尤

其是对酒类^[2-3]、肉类^[4]、饮料^[5]、茶叶^[6]、水果^[7]等食品挥发气味的识别和分类研究地比较多,并取得了很好的结果。然而,目前国内对电子鼻技术的研究还远远不及国外,并且国内外已见报道的电子鼻大多是传感器型的,包括金属氧化物半导体(MOS)电导型、导电聚合物(CP)电导型、石英晶体微秤(QCM)型、表面声波(SAW)形、MOS场效应晶体管(MOSFET)型等。而多数传感器型电子鼻具有工作温度较高、长时间工作后响应基准值易发生漂移、对气体混合物中的硫化物及高浓度酒精等物质易出现“中毒”反应等缺点^[8]。并且,多数电子鼻研究中对结果的分析都采用主成分分析和判别因子分析等方法,比较单一。

基于这个缘故,AlphaMOS公司研制出了气谱型电子鼻(此电子鼻无需传感器),即该试验使用的GC-flash型电子鼻。该电子鼻带有的配套数据处理软件如主成分分析(PCA)、判别因子分析(DFA)、分类独立模

收稿日期:2007-04-30

基金项目:国家农业部“948”资助项目(NO.2004-Z33);中国农业大学本科生科研训练计划(UPR)项目。

作者简介:张晓华(1982-),女(汉族),读硕士,研究方向为果蔬加工。

型 (SIMCA)、统计质量控制 (SQC)、偏最小二乘 (PLS)、货架期 (SL)、气味指纹 (SF) 等, 可以根据不同需要快速得到准确的处理结果。

本文中, 我们探讨了 GC-Flash 型电子鼻在苹果贮藏期方面的应用, 并与传统的果实质量检测方法—理化指标法进行比较, 以评价电子鼻预测结果的准确性, 也为更多其他产品的质量评价提供一种新的快速、无损的检测方法。

2 材料与方法

2.1 材料与仪器

供试样品为红星苹果 (又名红元帅, Red Delicious), 采自北京市昌平区中日友好观光果园 13 年生的树上, 于商业化采收期采摘。采收后立即运往实验室, 于室内 (23-25℃, RH50%-60%) 存放, 用电子鼻测定果实采后第 1、7、14、20、25、30、35、40 天这八个贮藏时间的香气变化情况, 每次做 7 个平行。

GC-Flash 型电子鼻 (法国 AlphaM. O. S. 公司); 20mL 带有开关的手动气体进样针 (Sigma, 美国)。GY-1 型果实硬度计 (黑龙江); pHS-3C 型精密 pH 计 (上海); WYT 型手持糖量计, 成都。

2.2 电子鼻检测原理与实验方法

GC-Flash 型电子鼻, 运用二维气谱原理 (如图 1 所示), 由一个进样口, 一个非极性柱 DB05, 一个弱极性柱 DB1701, 一个捕集器 (Trap TENAX), 两个氢火焰检测器 (Detectors FID) 构成。以高纯氢气做载气, 空气为助燃气。实验参数设置如表 1。实验时, 选取 7 个大小、重量、颜色基本一致的完好果实, 放置于带有聚四氟乙烯进样垫的密闭玻璃瓶内 (Airtight jar, 体积为 6L), 密闭 2 小时后将气体进样针 (Gas Syringe) 插入玻璃瓶内, 打开开关, 手动顶空抽取 20mL 气体后关闭开关, 将针插入到电子鼻进样口内, 打开开关, 泵自动抽吸气体样品到 Trap Tenax 中, 进行吸附、解吸附, 达到浓缩的效果后经由进样口下端分配到两个柱中, 再经 FID 检测, 同时在与仪器相连的电脑上会出现类似气相色谱的谱图, 但是该谱图上的一个峰可能是一种物质也可能是几种物质。每次样品检测过程不超过 5 分钟, 重复做 7 个平行, 各峰面积的相对标准偏差 (RSD) 小于 5%。

谱图经过积分处理后, 数据被输送到 AlphaSoft 统计分析软件中建立样品数据库, 再经过处理方法的优化 (主要是选峰) 就可以得到所需样品的主成分分析 (PCA) 图谱、统计质量控制 (SQC) 图、货架期 (SL) 图和气味指纹分析 (Scent Fingerprint Analysis) 等。

表 1 电子鼻参数设置

参数	设置
进样口温度	230℃
检测器温度	250℃
柱子升温程序	40-200℃@3℃/s
进样时间	75s
进样体积	20mL

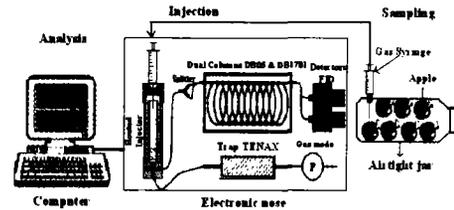


图 1 GC-Flash 电子鼻实验原理图

2.3 理化指标测定

硬度测定: 切除果实最大横径处正反两面 1cm² 的果皮后, 用硬度计在去皮处测定, 每次测 8 个果实, 每个果实重复测定 2 次, 取平均值;

淀粉染色: 通过果心中部横切果实, 将带果梗的一半切面浸于碘液 (10g 碘化钾与 2g 碘定容于 100mL 蒸馏水) 中, 染色 1 min 后取出果实, 确定淀粉消化比例 (0-5 级, 参考国家标准 GB/T B559-1987, 5 级为完全染色, 0 级为完全未染色), 取 3 个果实观察, 求其平均值作为淀粉消化比例;

酸度测定: 将剩余苹果榨汁, 测定其 pH 值;

固形物测定: 用手持糖量计测定可溶性固形物含量, 测定 3 次求平均值。

3 实验结果与分析

3.1 主成分分析 (principal component analysis, PCA)

主成分分析是化学计量学分析中最古老和最著名的技术之一。当没有任何有关样品的信息可以提供而影响样品的因素又很多时, 通过 PCA 法可以将高维数据投影到一个包含原空间大部分信息的低维空间。经 PCA 处理得到的各主成分实际上是输入参数矩阵中具有极大方差的列向量组合, 由于方差很小的主成分通常代表的是噪声信息, 将这些主成分舍弃并不会引起数据中有效信息的明显损失, 对高度耦合系统而言, 少数几个主成分就可包含原变量的大部分信息^[9], 用保留的主成分代替原变量, 即可达到用很少的指标来解释样品间潜在的变量和因素, 且有利于找出它们相关联的特征, 迅速归纳出可以解释的模型。

基于上述原理, 我们对不同贮藏时间的红星苹果

的气味信息进行了主成分分析(图2)。图中,区分指数(Discrimination Index,简称DI)代表不同贮藏天数样品间的区别能力,DI的最大值为100,DI在80-100之间就表明有效的区分,当然其值越大,区分越好。

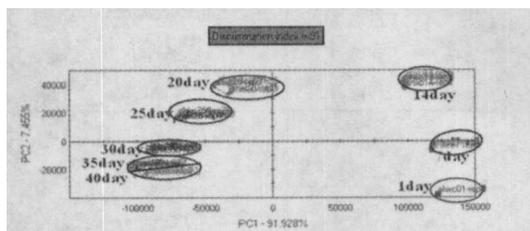


图2 不同贮藏时间红星苹果的PCA图

图3中,第一主成分(PC1)贡献率达到了91.928%,PC1与PC2(第二主成分)贡献率之和达到了99.383%,区分指数DI为91,说明此PCA图能很好地反映样品的实际变化情况。同一天数样品的不同重复构成一个个独立的紧密的组群(Cluster,用不同颜色表区分),表示分析的重复性较好。而不同天数的样品在PCA图中占据了不同的位置,并呈现一定的规律性,随天数的增加,样品沿第一主成分轴向左、沿第二主成分轴先向上后向下分布,1-14天与20-40天之间的分布区域有明显差异,PCA图变化趋势改变的主要区域发生在第20天。这与果实感官质量的变化情况基本一致,表明GC-Flash电子鼻能够很好地区分不同贮藏时间的苹果。

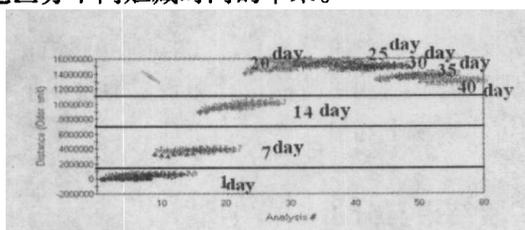


图3 不同贮藏时间红星苹果的SQC图

3.2 统计质量控制 (Statistical Quality Control, SQC)

统计质量控制是在质量控制图的基础上,运用数理统计的方法使质量控制数量化和科学化。它的主要目标是保持任一工序生产出的产品质量特征值尽可能长时间地等于或接近期望值,通常也称为统计过程控制(statistical Process Control,简称SPC)^[10]。通过SQC,可以有效地对生产工序质量进行实时监控,防止次品的发生率,从而提高产品的整体质量。

对于本研究,SQC分析的目的是确定不同贮藏时间样品所处的区域,找出质量变化的规律性。从SQC图(图3)可以看出,1-20天的红星苹果可以明显区别开来,且分布呈上升趋势,而20天以后的果实则聚集于一个区域,较难区分,但其分布却随时间延长呈下降趋势。从而,我们可以预测红星果实在常温下贮

藏20天以后,质量开始明显劣变,不适于继续贮藏。

3.3 货架期分析(Shelf Life, SL)

货架期分析是Alphasoft软件的一个比较独特的功能,通过这个功能可以较好的观察产品在不同贮藏温度、时间及其它货架环境下质量的变化情况,预测产品的货架期。

SL图的横坐标代表了贮藏的天数,纵坐标反应了样品质量的变化情况(图4)。可见,红星苹果在每个贮藏阶段,曲线变化的斜率逐渐减小,并且1-20天内曲线呈上升趋势,20天以后曲线基本不变并略有下降。第1-7天苹果质量的变化最大,是由于苹果经历了刚从树上摘下来到室温下达到平衡的一个过程,随着时间的延长,到20天左右,其香气逐渐达到了比较稳定的状态,并且20天以后品质有所下降,这是因为苹果属于呼吸跃变型果实,在采后成熟和衰老过程中,其呼吸强度会逐渐加强且有一个急剧上升到高峰后便转为下降的过程,苹果香气在呼吸跃变期产生最多,果实呼吸高峰过后,香气值开始下降。因此,我们预测红星果实在常温下只适于贮藏20天。

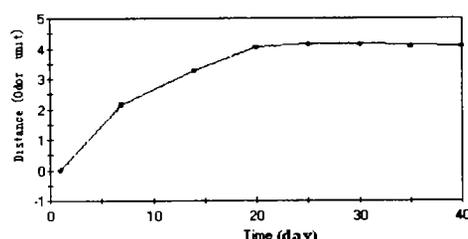


图4 不同贮藏时间红星苹果的SL图

3.4 气味指纹分析(Scent Fingerprint Analysis)

指纹分析技术是近10年来针对于复杂介质和含协同作用的样品而发展起来的一项新技术。对于不同的关注点,指纹技术可应用不同的仪器分析手段。如使用气相色谱仪、质谱仪、气味指纹仪和味觉指纹仪对样品进行分析,分析的结果应用化学计量学、统计学、应用数学的计算方法,分别产生气相色谱指纹图、质谱指纹图、气味指纹图和味觉指纹图,分别给出样品的结构指纹、气味指纹和口感指纹的信息^[11]。

本研究中的气味指纹分析,是指样品的气味信息经电子鼻检测后,借以化学计量学、统计学等方法进行处理,产生气味指纹图来鉴别样品质量的一种模式。气味指纹图谱着重研究样品气味成分变化的整体性^[12],是基于整体的宏观的、非线性的综合分析方法,所表达的质量信息远比测量一种或几种化学成分要丰富的多,更适于具有复杂气味信息如苹果等食品的鉴别。

对于GC-Flash电子鼻,要做出好的气味指纹分析图,必须首先选择合适的峰。由于红星苹果的香气组分很多,所以得到的峰也比较多,同种果实在不同

贮藏时间下所得到峰的数量和响应值有所不同。Alphasoft 软件本身具有“自动选择差异性峰”的功能,即软件自动选择造成样品之间存在相似性或者区分性的组分(选择能提供大于 95% 区分可信度的峰),由于自动选择的峰比较多,做出的指纹图不够理想,因而我们从中又精选了 4 个反映样品气味变化的代表性峰(即特征峰):5.25-1、10.08-1、6.04-2、8.93-2(“-”前面的数字表示出峰时间,单位是秒;“-”后面的数字表示两个不同的柱子),来建立指纹图谱库(图 5),圆环上的数字代表特征峰的峰面积,不同颜色代表不同贮藏天数的样品。可以看出,由此建立的指纹图能很清楚地反映贮藏时间对样品的影响。在这些特征峰上,所有的样品信息很显著的按照贮藏时间长短排列。时间越长,峰面积越大。

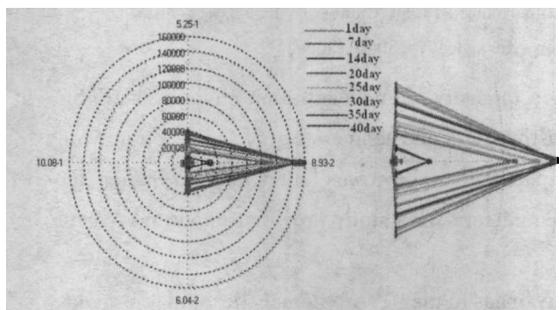


图 5 不同贮藏时间红星果实的气味指纹分析图

3.5 理化指标分析

为了综合评价各种理化指标随贮藏时间延长的变化情况,利用 SPSS 软件进行了聚类分析(图 6)。聚类分析是将实际距离按比例调整到 0-25 的范围内,用逐级连线的方式连结性质相近的新类,直至并为一类。在聚类图上部的距离标尺上根据需要(粗分或细分)选定一个划分类的距离值,然后垂直标尺划线,该垂线将与水平连线相交,则相交的交点数即为分类的类别数,相交水平连线所对应的个案聚成一类。例如,选标尺值为 10,则根据硬度、pH、可溶性固形物含量和淀粉指数四个理化指标可将八个贮藏阶段划分为 3 个部分,第一部分包括第 1 天和第 7 天,第二部分包括第 14 天(即图中的 5-8),第三部分包括第 20 天到 40 天,也就是说果实采后经历了质量由稳步上升(第 1-14 天)到最佳状态(第 14 天)再到下降(14-20 天)直至平稳(20-40 天)的过程,其中第 20 天是质量发生改变的关键点。并且根据国家标准 GB10651-89 中对鲜苹果相关理化指标的规定,元帅系果实,硬度 $\geq 6.5 \text{ kgf/cm}^2$,可溶性固形物 $\geq 11\%$,而 20 天后红星果实的硬度与可溶性固形物均比规定值低,说明此后的苹果已经不再适于鲜食。这与电子鼻预测的货架期天数吻合。

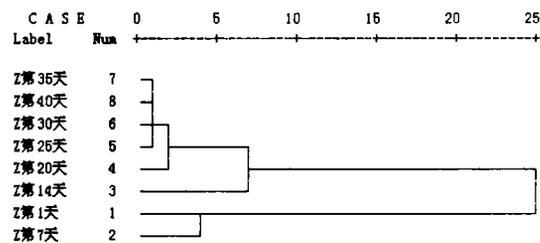


图 6 根据理化指标对红星果实贮藏时间的聚类分析

4 小结

本文主要介绍了快速气谱型电子鼻的原理、操作及四种化学计量学的数据处理方法(PCA、SQC、SL 和气味指纹图谱),并以不同贮藏时间的苹果为研究对象,与传统的理化指标法所得的结果进行比较,验证了电子鼻技术和上述处理方法的准确性。结果表明,果实的香气按照贮藏天数得到了很好地区分,并可预测出其常温货架期为 20 天,为农产品的采后货架期和质量评价提供了一种快速无损的新方法。

今后,我们还将继续采用该技术对其他产品的质量进行分析,以进一步拓展电子鼻技术的应用领域。

参考文献

- [1] 杜锋,雷鸣. 电子鼻及其在食品工业中的应用[J]. 食品科学, 2003, 24(5): 161-163
- [2] Garca M, Fernandez M J, Fontecha J L, Lozano J, Santos J P, Aleixandre M, Sayago I, Gutierrez J, Horrillo M C. Differentiation of red wines using an electronic nose based on surface acoustic wave devices [J]. Talanta, 2006, 68: 1162-1165
- [3] Pilar M M, Ricard B, Olga B, Josep G. Electronic noses in the quality control of alcoholic beverages[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2005, 24: 57-66
- [4] 张楠,翁江来,马长伟. 电子鼻及其在肉品检测中的应用[J]. 肉类研究, 2005, (8): 29-31
- [5] 鲁小利,海铮,王俊. 可乐饮料的电子鼻检测研究[J]. 浙江大学学报, 2006, 32(6): 677-682
- [6] 周亦斌,王俊. 新技术在茶叶品质评价中应用的现状及趋势[J]. 茶叶科学, 2004, 24(2): 82-85
- [7] 胡桂仙,王俊,海铮,王小骊. 不同储藏时间柑橘电子鼻检测研究[J]. 浙江农业学报, 2006, 18(6): 458-461
- [8] 于勇,王俊,周鸣. 电子鼻技术的研究进展及其在农产品加工中的应用. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2003, 29(5): 579-584
- [9] 王玉涛,严其艳,杨钢,徐万仁. 基于主成分分析的动态神经网络预报方法及其应用[J]. 控制与决策, 2006, 21(11): 1312-1320
- [10] 马曙光,于书芳. 统计质量控制[J]. 安徽机电学院学报, 2002, 17(2): 75-79
- [11] 朱丽敏,倪元颖, Soffy V, Francois S. 气味指纹分析技术在食品质控和风味研究的应用[J]. 农产品加工(学刊), 2005, (9): 72-76
- [12] 王钧,赵曰利. 色谱指纹图谱对香精香料质量控制的研究[J]. 中国测试技术, 2005, 31(3): 45-46