

朱娜, 潘磊庆, 毛淑波, 等. 基于电子鼻判别桃果实瘀伤的研究 [J]. 南京农业大学学报, 2013, 36(1):137-141

基于电子鼻判别桃果实瘀伤的研究

朱娜, 潘磊庆, 毛淑波, 吴林蔚, 屠康*

(南京农业大学食品科技学院, 江苏 南京 210095)

摘要:为建立一种无损检测桃果实瘀伤的方法,对桃果实施加外力使其产生瘀伤,在 24 ℃、相对湿度 85% 条件下贮藏 24 h 后逐个提取电子鼻响应信号,并对其进行主成分分析。结果显示:不同瘀伤等级果实的分离度为 100%。电子鼻传感器阵列所含的 10 个传感器响应信号与瘀伤等级的相关性分析表明,大部分传感器(传感器 W5S、W6S 除外)响应信号与瘀伤等级均有显著相关性。利用向后消去法进行多元线性回归分析,结合取整函数建立了桃果实瘀伤等级的预测模型,验证试验表明,该模型具有较好适用性,总体准确率达到 95%。

关键词:瘀伤;桃;电子鼻;预测

中图分类号:TS255.2

文献标志码:A

文章编号:1000-2030(2013)01-0137-05

Non-destructive detection of peach bruise by E-nose

ZHU Na, PAN Leiqing, MAO Shubo, WU Linwei, TU Kang*

(College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: A new method to detect bruise in peaches by E-nose was proposed. Bruise damages of peaches were made by external forces and the damaged peaches were held at 24 ℃, RH 85% for 24 h. They were then tested by the E-nose one by one. Principal component analysis of sensors' response showed that the E-nose could be used to differentiate peach fruits subjected to different external forces. The correlation analysis of 10 sensors' response and bruise levels showed that most of the sensors' response (sensor W5S, W6S excluded) had significant correlation with the bruise levels. A model to forecast peach bruise was established by backward elimination multiple linear regression analysis and the rounding function. The confirmation experiment indicated that the model had good adaptability on peaches with different bruise levels, and the comprehensive accuracy rate was 95%.

Key words: bruise; peach; E-nose; forecast

中国是桃属植物的原产地,具有十分丰富的种质资源^[1]。成熟桃果实香气宜人,深受人们的喜爱,具有较高的经济价值。但桃果实在采摘、运输过程中极易因碰撞、挤压而产生瘀伤,表现为内部果肉组织线性撕裂、出现空腔,组织褐变,风味物质发生变化,而一定时间内紧邻果皮的一层果肉组织结构完好^[2]。目前水果的分级多依靠人工挑选,效率较低,而且无法识别内部损伤的果实,造成残次果进入贮藏、流通环节,严重影响果品的经济效益^[3-4]。因此,国内外学者围绕如何实现瘀伤的早期无损判别进行了大量的研究,主要从损伤果实组织结构、颜色的变化,利用高光谱、近红外、X 射线、核磁共振等成像技术进行研究,认为其有较好的可行性^[5-11]。但是,由于设备昂贵、操作复杂,目前在实践中的有效利用还不多,而且由于果面颜色千差万别,果实在采摘、贮运过程中损伤部位各不相同,这些都给基于成像技术的判别方法带来很大困难^[4]。电子鼻是一种模拟人类嗅觉系统的人工智能电子仪器,可以用来测量一种或多种气体成分并给出综合评价^[12],在果蔬成熟度、新鲜度的判别中具有广阔的应用前景^[13]。果实受外力作用产生损伤后气味物质会发生变化^[14-16],因此一些学者尝试采用电子鼻进行水果瘀伤的判别。Di Natale 等^[17]的研究表明,电子鼻可以将损伤苹果区分出来;Zhang 等^[18]的研究表明,电子鼻可以成功区分出桃果实冷害组织与正常组织。但应用电子鼻技术进行桃果实瘀伤无损判别的研究还未见报道。

本文采用电子鼻技术,研究气味与桃果实瘀伤的关系,通过主成分、相关性及线性回归分析,建立基于气味的瘀伤等级预测模型,从而确立一种基于电子鼻判别桃果实瘀伤的无损检测方法。

收稿日期:2012-01-20

基金项目:国家自然科学基金项目(31101282);江苏高校优势学科建设工程项目

作者简介:朱娜,硕士研究生,*通信作者:屠康,教授,博导,主要从事农产品无损检测、农产品贮藏与加工方面的研究,

E-mail: kangtu@njau.edu.cn.

1.1 试验材料

供试材料为极晚熟的硬溶质桃品种‘中华寿桃’，采自陕西大荔县范家镇果园，选择商业成熟度的果实，采后 24 h 运至实验室，挑选色泽接近、无病害、无机械伤的果实，清洗、晾干备用。

1.2 试验仪器

AIRSENSE 公司 PEN3 便携式电子鼻(德国)，电子天平(Adventure™, 0.01 g)，硬度计(FT327 型)。

1.3 试验方法

1.3.1 果实处理 取 150 个果实平均分为 CK、T₁、T₂ 共 3 组，每组 50 个。CK 组为对照组，不做任何处理。通过大理石球体与果实的碰撞分别向 T₁、T₂ 组果实施加 1.1 J 和 2.2 J 的碰撞能，造成果实瘀伤。处理结束后，果实于 24 ℃、相对湿度 85% 条件下贮藏 24 h^[19]。每组随机取 30 个，3 组共 90 个作为模型建立集，剩余每组 20 个，3 组共 60 个作为模型验证集。

1.3.2 指标测定 1) 果实质量:用电子天平逐个称质量。

2) 电子鼻响应信号:用 PEN3 便携式电子鼻测定。该型号电子鼻传感器阵列包含 10 个传感器，分别为 W1C(S1:对芳香型化合物敏感)、W5S(S2:对氮氧化物敏感)、W3C(S3:对氨类、芳香型化合物敏感)、W6S(S4:对氢气敏感)、W5C(S5:对烷烃、芳香型化合物敏感)、W1S(S6:对甲烷敏感)、W1W(S7:对硫化氢、萜烯类敏感)、W2S(S8:对乙醇、部分芳香型化合物敏感)、W2W(S9:对有机硫化物敏感)、W3S(S10:对烷烃敏感)^[20]。测定时样品挥发性物质与传感器涂层发生反应，引起传感器电导率改变，记录传感器接触到样品挥发物后的电阻量 G 与传感器在经过标准活性炭过滤后空气的电阻量 G_0 的比值 (G/G_0)，响应气体浓度越大， G/G_0 值越偏离 1 (大于或者小于 1)，如果浓度低于检测限或者没有感应到气体，则该比值接近甚至等于 1。

多次预试验确定电子鼻响应信号测定条件如下:样品置于 1 L 烧杯中，以锡纸封口，24 ℃ 顶空 10 min，气体流速 600 mL·min⁻¹，测定时间 60 s，清洗时间 80 s，样品准备时间 5 s，自动清零时间 5 s。选取测定过程中第 50 秒的数据用于后续分析。

3) 果实硬度:在缝合线对侧上、中、下位置去皮后用硬度计测定硬度，探头直径 8 mm。取平均值为该果实硬度值。

4) 瘀伤:处理后 24 h 将瘀伤所在半面果肉贴果核切下，用四分法将其切开，测定瘀伤宽度 (W)、瘀伤深度 (H) 和瘀伤直径 (D)。按公式: $V=1.33\pi\times W\times D\times H/8$ 计算损伤体积^[21]。

目前关于桃果实瘀伤等级的划分我国还没有统一标准，本研究参照美国农业部苹果瘀伤标准^[22]，并依据试验数据自制桃瘀伤分级标准:无瘀伤的果实定义为 0 级，瘀伤体积小于或等于 2.0 cm³ 的果实为 1 级，瘀伤体积大于 2.0 cm³ 的果实为 2 级。

1.4 数据分析

利用电子鼻自带的 Winmuster 软件进行主成分分析，利用 SAS 8.2 进行相关性分析和多元线性回归分析，利用 Excel 2010 进行瘀伤等级预测模型的构建及验证。

2 结果与分析

2.1 电子鼻信号及特征变量集的确定

2.1.1 电子鼻响应信号 电子鼻响应信号随时间变化如图 1 所示，图中每条曲线代表 1 个传感器，曲线上的点表示挥发性物质进入电子鼻时传感器相对电导率 (G/G_0) 随检测时间的变化情况。由图 1 可以看出，在测定初始阶段相对电导率快速上升或下降，一定时间后逐渐趋于平缓。另外，S1 (对芳香型化合物敏感)、S3 (对氨类、芳香型化合物敏感)、S5 (对烷烃、芳香型化合物敏感)、S6 (对

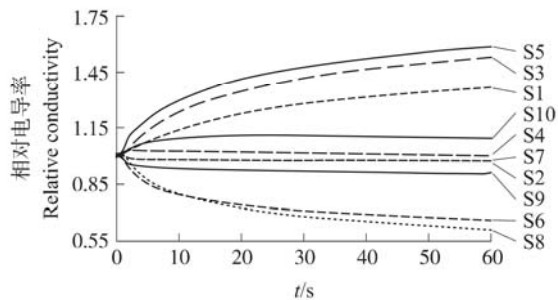


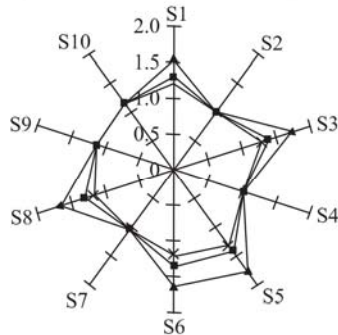
图 1 10 个传感器 (S1 ~ S10) 对‘中华寿桃’挥发性物质的响应图

Fig. 1 Response of 10 sensors (S1-S10) to ‘Chinese birthday peach’ flavor

甲烷敏感)及 S8(对乙醇、部分芳香型化合物敏感)较其他传感器有更大的变化值。通过电子鼻传感器对桃果实挥发性物质的响应试验可知,电子鼻对寿桃果实的挥发性物质有明显的响应,并且每一个传感器对桃果实挥发性物质的响应各不相同。基于瘀伤影响桃果实挥发性风味物质的假设,表明利用 PEN3 电子鼻系统测定寿桃瘀伤等级可行。

瘀伤体积的测定结果显示, T_1 组果实表现为 1 级瘀伤, T_2 组果实表现为 2 级瘀伤, CK 组为 0 级瘀伤。由图 2 可以看出,随果实瘀伤等级变大,传感器响应信号降低, S1、S3、S5、S6 及 S8 响应值变化较大。从 0 级到 1 级 S1、S3、S5、S6、S8 响应值降低幅度分别为 15.9%、20.1%、20.6%、17.7%、20.9%,从 1 级到 2 级降低幅度分别为 6.4%、6.6%、5.9%、11.3%、9.9%。表明不同瘀伤等级果实间气味均有差异,其中 1 级与 0 级寿桃的气味变化大于 1 级与 2 级寿桃间的变化。

2.1.2 主成分分析(PCA) 由于本试验所用电子鼻系统具有 10 个不同的传感器,提供的整体信息会发生重叠,因此使得在高维空间中研究样本的规律性变得复杂。主成分分析能通过降维,将多个变量间的变化转为较少的几个变量,这样在保证原来所有变量信息完整的情况下使得分析变得简单。由图 3 可知,主成分分析可将不同瘀伤等级果实完全区分开来,其中第一、二主成分的贡献率分别为 95.86%、2.73%,累计贡献率达到 98.59%。1、2 级瘀伤果实与 0 级果实间距较远,表明瘀伤果实挥发性物质发生了较大变化,1、2 级果实间距虽不及前者,但仍可被完全区分。



▲ 0 级 Grade 0; ■ 1 级 Grade 1; × 2 级 Grade 2

图 2 不同瘀伤等级桃果实的电子鼻响应雷达图

Fig.2 Radar chart of sensor response of the different peach bruise levels

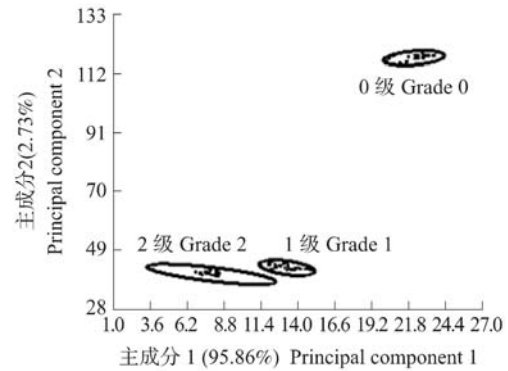


图 3 桃果实瘀伤主成分分析

Fig.3 Principal component analysis of peach bruise

2.1.3 变量相关性分析及特征变量集确定 寿桃果实挥发性物质的成分、含量与其成熟度、大小及瘀伤有关,为了衡量瘀伤与传感器响应信号的关系,利用 SAS 8.2 对桃果实成熟度(以硬度衡量)、大小(以质量衡量)的响应信号进行偏相关分析。由表 1 可知,除 S2、S4 的响应信号与瘀伤基本无关外,其他传感器响应信号与瘀伤均有一定相关性,且相关系数均达到极显著水平。其中, S5 的响应信号与瘀伤相关性最大,线性相关系数达到 0.913。S1、S3、S6、S8 的响应信号与 S5 的响应信号均有高度相关性,相关系数达到 0.9 以上,从减少方程变量,优化模型的角度考虑,选择与瘀伤相关性最高的 S5 的响应信号作为方程进入项之一。另外, S7、S9、S10 的响应值与瘀伤间均有极显著相关性。综上,确定特征变量集包括 S5、S7、S9、S10(对芳香类物质、硫化物、萜烯类及烷烃敏感)的响应信号。

表 1 桃果实瘀伤及响应信号相关性分析

Table 1 Correlation of peach bruise and values of sensor response

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	V
S1	1.000										
S2	-0.115	1.000									
S3	0.996**	-0.106	1.000								
S4	-0.183	0.169	-0.148	1.000							
S5	0.990**	-0.113	0.993**	-0.194	1.000						
S6	0.945**	-0.138	0.927**	-0.370**	0.938**	1.000					
S7	0.601*	-0.094	0.579*	-0.269*	0.556**	0.581**	1.000				
S8	0.943**	-0.128	0.930**	-0.400*	0.943**	0.991**	0.574**	1.000			
S9	0.613**	-0.145	0.599**	-0.034	0.583**	0.563**	0.734*	0.517**	1.000		
S10	-0.526**	0.134	-0.497**	0.832**	-0.532**	-0.674**	0.428**	-0.719**	-0.147	1.000	
V	-0.908**	0.072	-0.911**	0.052	-0.913**	-0.868**	0.375**	-0.880**	-0.422**	0.450**	1.000

注: V 为瘀伤体积 V is the bruise volume; ** $P < 0.01$, * $P < 0.05$.

2.2 模型构建及验证

2.2.1 模型构建 将 S5、S7、S9、S10 的响应值作为自变量, 瘀伤体积作为因变量, 采用多元线性回归的方法构建模型。由于各个自变量对因变量的多元线性回归模型显著性水平情况尚未得知, 故本研究中采用向后消去法, 通过加入全部参数作为自变量, 逐个剔除不显著变量, 直到加入的变量都显著为止 (设定保留变量的条件为在 0.05 水平显著)。该过程由 SAS 8.2 软件实现。分析结果显示, 系统自动剔除特征变量 S9、S10, 回归方程拟合度 $R^2=0.8$, 表明回归方程具有较好的拟合度; 对回归方程的整体显著性检验的 P 值小于 0.001, 表示回归方程整体上是显著的; 截距、S5 及 S7 的参数估计值分别为 -124.91、-16.05、147.15, 回归系数显著性检验的 P 值小于 0.001, 表示各自变量对因变量均有极显著影响。寿桃果实瘀伤体积多元线性回归模型为:

$$V = -124.91 - 16.05 \times S5 + 147.15 \times S7 \quad (R^2 = 0.8, P < 0.001),$$

根据瘀伤等级划分标准, 利用 Excel 2010 提供的 IF 函数得瘀伤等级预测模型为:

$$L = \text{IF}\{V=0, 0, [\text{IF}(V \leq 2.0, 1, 2)]\}$$

即: 当瘀伤体积 $V=0$ 时瘀伤等级 L 值为 0; 当 $V \leq 2.0$ 时 L 值为 1; 当 $V > 2.0$ 时 L 值为 2。

2.2.2 模型验证 将模型验证组果实传感器响应信号带入预测模型, 并与破坏性测定结果比较, 结果显示: 0 级果实预测准确率为 100%, 1、2 级果实分别有 2 个、1 个误判入对方等级, 总体准确率达到 95%, 表明所建立的回归方程具有较好的预测能力。

表 2 模型验证

Table 2 Testing of the regression equation

瘀伤等级 Bruise level	总样本量 Total sample size	正确分类量 Correct classification	错误分类量 Misclassification	准确率/% Accuracy rate
0 级 Grade 0	20	20	0	100
1 级 Grade 1	20	18	2	90
2 级 Grade 2	20	19	1	95

3 讨论

国外学者在 20 世纪 90 年代曾研究过桃果实瘀伤产生情况受品种、成熟度、大小及不同形式外力的影响, 提出了部分品种桃果实的适宜采摘成熟度, 并对包装形式的改善进行了探索^[2,19,21]。这些研究在一定程度上减少了桃果实瘀伤的发生, 但在现有的生产力条件下瘀伤依然是无法避免的, 瘀伤的桃果实进入贮藏、流通环节后会造更大的损失, 而桃果实瘀伤的早期判别还处于空白状态。本研究首先通过对桃果实电子鼻响应信号的主成分分析明确了主成分分析可以正确区分不同瘀伤等级果实, 证实了基于电子鼻判别桃果实瘀伤的可行性; 然后通过偏相关分析、多元线性回归分析, 结合 IF 函数建立了桃果实瘀伤等级预测模型, 模型拟合度较好, 且方程整体及 S5、S7 的回归系数均极显著。验证性试验表明该模型适用性较好, 可以准确区分出完好果实与瘀伤果实, 并可较好区分出 1、2 级瘀伤, 综合准确率达到 95%。

本研究表明电子鼻技术具有对八成熟‘中华寿桃’的瘀伤进行快速、无损判别的可行性, 但由于样品数量还不够多, 判别的灵敏度、对不同成熟度‘中华寿桃’及其他品种桃果实的判别效果还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 宗成文, 曹后男, 赵成日, 等. 桃品种种质资源的 RAPD 分析 [J]. 南京农业大学学报, 2005, 28 (4): 35-39
- [2] Vergano P J, Testin R F, Newall W C, Jr. Peach bruising: susceptibility to impact, vibration, and compression [J]. American Society of Agricultural Engineers, 1991, 34 (5): 2110-2116
- [3] Leemans V, Magein H, Destain M F. On-line fruit grading according to their external quality using machine vision [J]. Biosystems Engineering, 2002, 83 (4): 397-404
- [4] Xing J, De Baerdemaeker J. Fresh bruise detection by predicting softening index of apple tissue using VIS/NIR spectroscopy [J]. Postharvest Biology and Technology, 2007, 45: 176-183
- [5] Baranowski P, Mazurek W, Witkowska-Walczak B, et al. Detection of early apple bruises using pulsed-phase thermography [J]. Postharvest Biology and Technology, 2009, 53: 91-100
- [6] Varith J, Hyde G M, Baritelle A L, et al. Non-contact bruise detection in apples by thermal imaging [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2003, 4: 211-218

- [7] Xing J, Bravo C, Jancsó P T, et al. Detecting bruises on 'Golden Delicious' apples using hyperspectral imaging with multiple wavebands [J]. *Bio-systems Engineering*, 2005, 90 (1) : 27-36
- [8] Kim S, Schatzki T F. Apple watercore sorting system using X-ray imagery. I. Algorithm development [J]. *Transactions of the ASAE*, 2000, 43 (6) : 1695-1702
- [9] Luo X, Takahashi T, Kyo K, et al. Wavelength selection in vis/NIR spectra for detection of bruises on apples by ROC analysis [J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 109 : 457-466
- [10] Zion B, Chen P, McCarthy M J. Detection of bruises in magnetic resonance images of apples [J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 1995, 13 : 289-299
- [11] Thybo A K, Jespersen S N, Lærke P E, et al. Nondestructive detection of internal bruise and spraing disease symptoms in potatoes using magnetic resonance imaging [J]. *Magnetic Resonance Imaging*, 2004, 22 : 1311-1317
- [12] 应义斌, 韩东海. 农产品无损检测技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005 : 297
- [13] Wilson A D, Baietto M. Applications and advances in electronic-nose [J]. *Sensors*, 2009, 9 : 5099-5148
- [14] Moretti C L, Baldwin E A, Sargent S A, et al. Internal bruising alters aroma volatile profiles in tomato fruit tissues [J]. *HortScience*, 2002, 37 (2) : 378-382
- [15] Archbold D D, Clements A M, Hamilton-Kemp T R, et al. Compression bruising alters the strawberry volatile profile [J]. *HortScience*, 1999, 34 (3) : 511
- [16] Myung K, Hamilton-Kemp T R, Archbold D D. Biosynthesis of trans-2-hexenal in response to wounding in strawberry fruit [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54 : 1442-1448
- [17] Di Natale C, Macagnano A, Martinelli E, et al. The evaluation of quality of post-harvest oranges and apples by means of an electronic nose [J]. *Sensors and Actuators B*, 2001, 78 : 26-31
- [18] Zhang B, Xi W P, Wei W W, et al. Changes in aroma-related volatiles and gene expression during low temperature storage and subsequent shelf-life of peach fruit [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2011, 60 : 7-16
- [19] Brusewitz G H, McCollum T G, Zhang X. Impact bruise resistance of peaches [J]. *Transactions of the ASAE*, 1991, 34 (3) : 962-965
- [20] Benedetti S, Buratti S, Spinardi A, et al. Electronic nose as a non-destructive tool to characterize peach cultivars and to monitor their ripening stage during shelf-life [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2008, 47 : 181-188
- [21] Hung Y C, Prussia S E. Effect of maturity and storage time on the bruise susceptibility of peaches (cv. Red Globe) [J]. *Transactions of the ASAE*, 1989, 32 (4) : 1377-1382
- [22] 孙一源, 余登苑. 农业生物力学及农业生物电磁学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1996 : 212

责任编辑: 范雪梅