

基于电子鼻技术的不同采收期‘嘎拉’苹果气味变化分析

王贵平, 王金政

(山东省果树研究所, 山东 泰安 271000)

摘要: 为研究不同采收期对‘嘎拉’苹果气味的影响, 采用电子鼻方法检测不同采摘期套袋和不套袋‘嘎拉’挥发性物质的变化, 分析套袋与不套袋‘嘎拉’苹果不同采摘期挥发性物质的变化规律, 并探讨电子鼻应用于检测‘嘎拉’挥发性物质的可能性。采用主成分分析法(PCA)和传感器贡献率分析(LA), 并建立特征雷达图。结果表明, 电子鼻对不同采收期‘嘎拉’苹果的挥发性物质变化灵敏, 可以完全区分; 套袋和不套袋苹果释放出同样的挥发性物质, 但挥发性物质构成的变化速率有所不同。

关键词: ‘嘎拉’苹果; 电子鼻; 套袋; 采收期; PCA 主成分分析; LA 传感器贡献率分析

近年来, ‘嘎拉’苹果在全球范围内得到迅速推广, 已成为世界各苹果产区栽培最为广泛的品种之一^[1]。‘嘎拉’苹果一般8月份成熟, 夏季高温, 果实采后容易发绵, 即使在0℃, ‘嘎拉’苹果也只能贮藏3个月左右。以往在研究‘嘎拉’适宜采收期时, 主要以‘嘎拉’苹果外观和内在品质作为衡量指标, 而‘嘎拉’特有的挥发性香气物质这一重要品质指标未能得到应有的重视。

电子鼻是由电化学传感器阵列和适当的识别装置组成的, 传感器矩阵系统中配有不同类型的传感器, 它能充分地模拟复杂的生物鼻快速识别气味^[2-5], 同时也可通过电子鼻得到某样品实实在在的身份证明(指纹图)^[6-8], 从而快速进行系统化、科学化的气味监测、鉴别、判断和分析。本研究应用电子鼻气味检测技术检测不同采收期‘嘎拉’果实气味的变化, 以期无损检测技术在苹果采收和最佳品质形成时期的应用提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

试验在2013年进行, 地点选在山东省果树研究所东城苗圃基地。供试品种为4年生‘嘎拉’苹果(嘎拉/M26), 南北行向, 株行距1.5 m×3 m, 树体健壮, 生长结果正常。试验树选择树势一致、挂果量均匀的植株, 6月19日套袋, 8月9日去袋, 果袋为小林袋(内红外茶的双层袋)。

1.2 主要仪器与设备

PEN3电子鼻(德国, AIRSENSE), 该电子鼻包括10个金属氧化物传感器阵列, 根据传感器接触到样品挥发物后的电导率G与传感器经过标准活性炭过滤气体的电导率G0的比值进行数据处理和模式识别, 其敏感性为1 ml/m³。PEN3系统10个传感器阵列的主要性能见表1。

1.3 试验方法

采收时间为8月5日、8月10日、8月15日、8月20日、

8月25日和8月30日。每个时间为1个处理, 共6个处理。单株小区, 重复5次, 每重复从树冠东西南北中5个方位、113~115 m高度处采集10个果实, 每处理50个果实, 随机取10个果实用于气味检测。

表1 电子鼻标准传感器阵列及其性能

| 序号 | 传感器名 | 性能描述 |
|----|------|-----------------------------------|
| 1 | W1C | 对芳香性物质敏感 |
| 2 | W5S | 灵敏度高, 对氮氧化物反应灵敏, 尤其是对阴性氮氧化物感应更加灵敏 |
| 3 | W3C | 对芳香成分的检测, 主要对氨水灵敏 |
| 4 | W6S | 主要对氢气敏感 |
| 5 | W5C | 主要检测烷烃、芳香型化合物, 极性很小的化合物 |
| 6 | W1S | 主要对环境中的甲烷敏感, 灵敏度大 |
| 7 | W1W | 主要对硫化物敏感。另外, 对很多的萜烯类和有机硫化物也都很敏感 |
| 8 | W2S | 对乙醇灵敏, 对羰基也都有响应 |
| 9 | W2W | 对芳香成分和有机硫化物敏感 |
| 10 | W3S | 用于烷烃高浓度检测, 对甲烷非常敏感 |

1.4 电子鼻测定方法

将取出的苹果样品分别放入保鲜膜袋中封口, 在常温下放置20 min, 待样品挥发性物质挥发达到平衡后, 直接将进样针头插入密封袋中, 用电子鼻进行测定, 每个样品平行测定3次。电子鼻测定参数: 样品测定间隔时间: 1 s; 样品准备时间: 5 s; 样品测试时间: 40 s; 测量计数: 1 s; 清洗时间: 50 s; 自动调零时间: 10 s; 自动稀释: 0; 内部流量: 400 ml/min; 进样流量: 300 ml/min。

1.5 数据处理

采用主成分分析法(PCA)、传感器贡献率分析(Loadings)、雷达图和线性判别式分析法(LDA)对原始数据进行分析。

在用PCA进行分析时, 可以查看在每个主成分下样品区分的状况, 并可以分析样品之间主要是由哪一类组分起主要区分作用; LDA是DFA(识别因子法)的第一步, LDA分析注重类别的分类以及各种组之间的距离分析; Loadings分析与PCA是相关的, 它们都基于同一种算法, 但不同的是, 本试验中Loadings算法主要是对传感器进行研究, 利用该方法可以确认特定试验样品下各传感器对样品区分的贡献率大小, 从而可以考察在这个样品区分过程中哪一类气体起了主要区分作用。

第一作者简介: 王贵平(1980-), 女, 博士, 助理研究员; 主要从事水果育种与栽培生理研究。

通讯作者: 王金政, 研究员。E-mail: wjz992001@163.com

项目来源: 国家苹果产业技术体系建设专项(CARS-28)。

2 结果与分析

2.1 电子鼻对‘嘎拉’挥发物在趋于平衡时刻的特征响应雷达图

雷达图是利用电子鼻的不同传感器所检测到的不同类型挥发物质的特征图。为了便于比较,在趋于平衡时刻(36.8 S)的相对电阻率(G/G₀)用雷达图表达出来(见图1),过低的响应表明传感器对样品的敏感度不足,过高的响应表明传感器对样品的响应很强。从图1可以看出,电子鼻的10个传感器对不同采收期‘嘎拉’苹果的反应程度有很大的区别,其中以2、7和9传感器比较敏感,较其他传感器有更高的相对电阻率值。2号传感器对氮氧化物类物质最为灵敏,7号传感器对硫化物最为灵敏,9号传感器对芳香成分和有机硫化物灵敏,提示‘嘎拉’苹果中的芳香成分以对传感器灵敏的这几种成分为主。

PEN3电子鼻10个传感器对不同采收期的‘嘎拉’苹果挥发性物质都有响应,并且随着采收时间的推迟,雷达图的外形和面积也在逐步发生变化,传感器响应大体呈先增强后减弱的趋势,说明不同采收时期‘嘎拉’苹果挥发性物质的构成不同。套袋和不套袋处理的果实不同采收期的面积大小不同,而图像基本相似,说明套袋与不套袋处理的果实释放出同样的挥发性物质,但挥发性物质构成的变化速率有所不同。8月5日采收雷达图基本一致,此后采收表现为套袋苹果雷达图信号较强,而在8月30日采收套袋和不套袋处理雷达图又趋于基本一致。

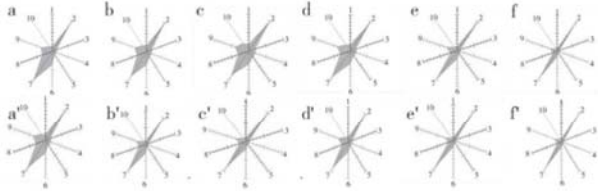


图1 套袋和不套袋嘎拉不同采收期(8月5日采收套袋(a)、不套袋(a'),8月10日采收套袋(b)、不套袋(b'),8月20日采收套袋(c)、不套袋(c'),8月25日采收套袋(d)、不套袋(d'),8月30日采收套袋(e)、不套袋(e'))挥发性物质的雷达图

2.2 ‘嘎拉’苹果的主成分分析(PCA)

两种处理方法(套袋和不套袋)不同采收期苹果的挥发物PCA分析结果见图2和图3,图中每个椭圆区域代表同一采收期挥发性物质的数据采集点。PC1和PC2包含了在PCA转换中得到的第一主成分和第二主成分的贡献率,贡献率越大,说明主要成分可以较好地反映原来多指标的信息。

对于套袋苹果,在相关性矩阵模式下:第一主成分贡献率为78.6%,第二主成分贡献率为19.89%,两个主成分累积区分贡献率为98.52%,大于90%,所以这两个主成分已经基本代表了样品的主要信息特征。对于不套袋苹果,在相关性矩阵模式下:第一主成分贡献率为96.34%,第二主成分贡献率为3.38%,两个主成分累积区分贡献率为99.72%,大于90%,所以这两个主成分已经基本代表了不套袋苹果的主要信息特征。由图2和图3还可以看出,6个不同采收期的苹果样本,挥发性物质成分区域没有交

叉,无论在第一还是第二主成分上都有显著差异,表明采用PCA方法可以将不同采收期的‘嘎拉’苹果6个采摘期的苹果样本挥发性物质完全区分开。

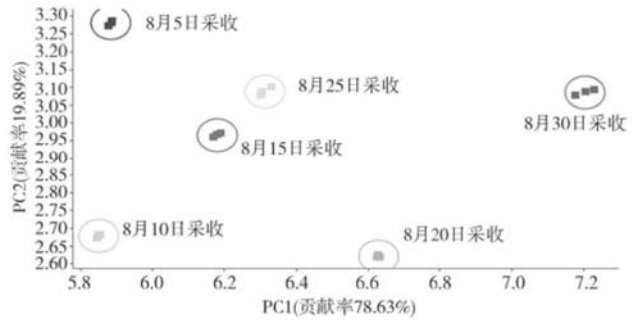


图2 套袋苹果不同采摘期的PCA分析

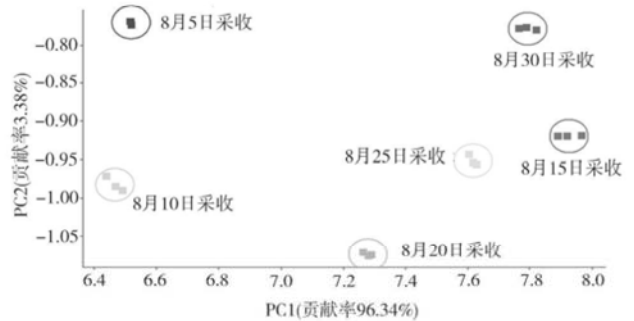
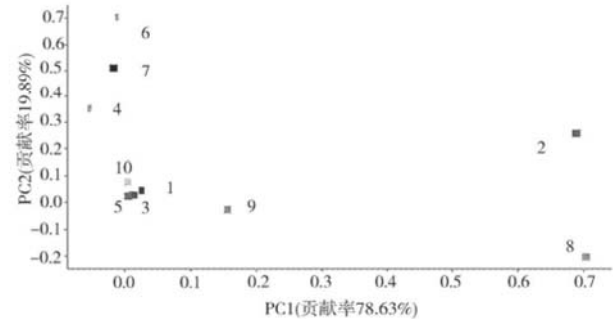


图3 不套袋苹果不同采摘期的PCA分析



注:图中1~10代表传感器的号数。下同。

图4 套袋苹果LOADING分析图

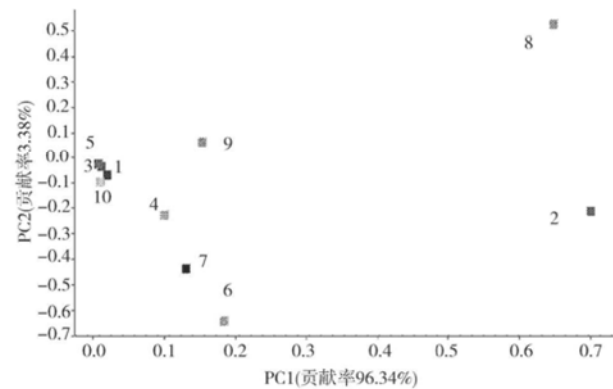


图5 不套袋苹果LOADING分析图

2.3 LOADING 分析 (传感器区分贡献率分析)

传感器贡献率分析是衡量传感器在区分过程中贡献大小的方法。无论对于套袋、不套袋的苹果,由图 4 和图 5 可知,2 号和 8 号传感器对第一主成分区分贡献率最大,6 号、7 号和 4 号传感器对 PC2 贡献率最大,其他传感器的作用较小。

3 结论和讨论

本次研究表明,利用电子鼻无损检测不同采收时期‘嘎拉’苹果的风味是可行的(见图 1)。试验表明,在 36.8 s 时采集到的数据较稳定且有较好的灵敏度,采用电子鼻系统中的 PCA(主成分分析法)能准确判别出不同采收时期的‘嘎拉’苹果气味变化(见图 4、图 5)。在电子鼻的 10 个传感器中,2 号、4 号、6 号、7 号和 8 号传感器的响应值随‘嘎拉’苹果不同采收期挥发性物质变化明显。套袋苹果和不套袋苹果不同采收期的果实释放出同样的挥发性香气物质,但其构成的变化速率不同,不套袋苹果以 8 月 5 日采收挥发性物质信号较强,套袋苹果以 8 月 20 日和 8 月 25 日采收挥发性物质信号较强。

‘嘎拉’苹果在成熟过程中,挥发性物质的变化是十分复杂的,而评价一种处理对挥发性物质的影响,需要一种快速、准确、便捷而且能够化繁为简的鉴定方法才能满足当今高速的生产需求,电子鼻技术因此应运而生。当然,电子鼻的应用要真正达到试用化,还需要结合传感器的优

化和模式识别技术作进一步研究。

参考文献:

- [1] Gene k. Optimizing gala quality[J]. Good fruit grower, 2004, (4):40-41.
- [2] 吴守一, 邹小波. 电子鼻在食品行业中的应用研究进展[J]. 江苏理工大学学报:自然科学版, 2000, 21(6):13-17.
- [3] Di Natale C, Macagnano A, Artinellie M, et al. Lung cancer identification by the analysis of breath by means of an array of nonselective gas sensors[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2003, 18(10):1209-1218.
- [4] Dutta R, Hines E L, Gardner J W, et al. Tea quality prediction using a tin oxide-based electronic nose: an artificial intelligence approach[J]. Sensors and Actuators B, 2003, 94(2):228-237.
- [5] Capone S, Siciliano P, Quaranta F, et al. Analysis of vapours and food by means of an electronic nose based on a sol-gel metal oxide sensors arrays[J]. Sensor and Actuator B, 2000, 69(3):230-235.
- [6] 王俊, 胡桂仙, 于勇等. 电子鼻与电子舌在食品检测中应用研究进展[J]. 农业工程学报, 2004, 20(2):292-295.
- [7] 周亦斌, 王俊. 电子鼻在食品感官检测中的应用进展[J]. 食品与发酵工业, 2004, 3(2):129-132.
- [8] 周亦斌, 王俊. 基于电子鼻的番茄成熟度及贮藏时间评价的研究[J]. 农业工程学报, 2005, 4(21):113-117.

Analysis on aromatic components of Gala apple at different harvest times by electronic nose technique

WANG Gui-ping, WANG Jin-zheng

Abstract: To study the effects of the different harvest times on aromatic components of Gala apples, electronic nose technique was used to detect the changes of volatile compounds in bagging Gala apples and debagging gala apples. Loading analysis (LA) and principal component analysis (PCA) were used to establish characteristic radar charts. Results showed that electronic nose was sensitive to the changes of volatile compound in Gala apples. Bagging Gala apples and debagging gala apples could both release unique volatile compounds. However, the changing rate of volatile compounds in debagging apples was slower.

Key words: Gala apple; electronic nose; bagging; harvest time; principal component analysis; Loading analysis

(上接 9 页)

Hydroponic Cultivation of *Araucaria cunninghamii*

LI Shu-xian, PENG Hong-jun, XU Jiang-yu, LIN Xia-bin, WU Sha-sha, ZHAI Jun-wen, PENG Dong-hui

Abstract: In order to explore the hydroponics induction technology and provide theoretical support and practice guidance for hydroponics innovation and export of *Araucaria cunninghamii*, the effects of disinfectant and rooting induction nutrition liquid on rooting of *A. Cunninghamii* were studied. Experiment was divided into two parts as disinfection and hydroponics rooting induction. The mass growth average such as average number of new roots, rooting rate, hydroponics rooting induction rate, average length of new roots, plant height increment etc. were measured and compared. Results showed that: the optimal method of root surface sterilization for *A. cunninghamii* was soaking the roots in 0.5% Potassium Permanganate for 20 ~ 30 min or 70% alcohol for 60 s; the best hydroponics rooting induction liquid was foliage plant nutrient liquid plus IBA 0.5 mg/L, or foliage plant nutrient liquid plus NAA 0.5 mg/L.

Key words: *Araucaria cunninghamii*; hydroponic; surface disinfection; root induction; nutrient solution