

基于电子鼻判别富士苹果货架期的研究

张 鹏, 李江阔, 陈绍慧

(国家农产品保鲜工程技术研究中心(天津), 天津市农产品采后生理与贮藏保鲜重点实验室, 天津 300384)

摘要:利用电子鼻对不同货架期内的富士苹果挥发性成分进行检测。通过雷达图和负荷加载(Loadings)分析研究主要传感器响应值的变化,利用主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA)模式判别方法进行数据分析。结果表明,第7、8号传感器在苹果常温货架期判别中起主要作用,而第2、7号传感器在苹果贮后货架期的判别中起主要作用。PCA、LDA方法均可准确判别常温不同货架期的苹果;与PCA相比,LDA方法可以更准确对不同贮后货架寿命苹果进行判别,并呈现出良好的集中性和单向趋势。因此,电子鼻快速判别不同货架期的苹果具有可行性。

关键词:电子鼻, 苹果, 货架期, 判别

Discrimination of Fuji apples shelf life by electronic nose

ZHANG Peng, LI Jiang-kuo, CHEN Shao-hui

(National Engineering and Technology Research Center for Preservation of Agricultural Products (Tianjin), Tianjin Key Laboratory of Postharvest Physiology and Storage of Agricultural Products, Tianjin 300384, China)

Abstract:The aroma composition in Fuji apples were detected by an electronic nose during different shelf life. Change of main sensor response value was analyzed by radars charts and loadings analysis, and the data was analyzed using principal component analysis (PCA) and linear discrimination analysis (LDA), respectively. The results showed that sensors of 7 and 8 played important roles in the ambient shelf life discrimination of apples by using loadings analysis, sensors of 2 and 7 played important roles in the ambient shelf life after cold storage discrimination of Fuji apples by using loadings analysis. Electronic nose could identify apples stored at different ambient shelf life by PCA and LDA methods. Compared with PCA method, electronic nose could even more distinguish apples stored at different shelf life after cold storage by LDA, which was taken on well centrality and one-way tendency. Therefore, stupid discrimination of apple by electronic nose was feasible.

Key words: electronic nose; apple; shelf life; discrimination

中图分类号: TS255.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2015)05-0272-05

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.05.049

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分的仪器。与气相色谱法(GC)和气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)等化学分析仪器不同,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。

果蔬的气味是评价其品质的重要手段,也是影响消费者购买的主要因素之一。不同果蔬各自都具

有不同的香味,这是由它们自身所含的挥发性物质所决定的。果蔬随着成熟度的改变、贮藏/货架过程中呼吸强度的变化其挥发性特性也会发生改变,进而使得电子鼻检测其挥发物来判断其品质提供了可能。目前国内外研究者开展了电子鼻对果蔬的成熟度^[2-6]、品种^[7-8]、贮藏期/货架期^[9-13]的鉴别研究,而在电子鼻区分苹果货架期的研究较少^[14]。本文利用负荷加载(Loadings)分析、主成分分析(PCA)和线性判别分析(LDA)方法研究电子鼻对不同货架期苹果区分效果,为电子鼻在苹果物流中应用提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 试材与处理

富士苹果采收后挑选成熟度(约为八成熟,即苹果的每个籽粒表面80%~85%为深褐色、15%~20%

收稿日期:2014-05-05

作者简介:张鹏(1981-),女,博士,助理研究员,研究方向:果蔬贮运保鲜及无损检测。

基金项目:国家科技支撑项目(2012BAD38B01)。

TABLE 1 Standard sensor array and performance specification in Electronic nose PEN3

序号	传感器名称	性能描述	备注
1	W1C	对芳香型化合物灵敏	甲苯, 10ppm
2	W5S	对氮氧化物反应非常灵敏, 尤其是对阴性氮氧化物感应更加灵敏	NO ₂ , 1ppm
3	W3C	对芳香成分的检测, 主要对氨水灵敏	苯, 10ppm
4	W6S	对氢气有选择性	H ₂ , 100ppb
5	W5C	检测烷烃、芳香型化合物, 极性很小的化合物	丙烷, 1ppm
6	W1S	主要对环境中的甲烷灵敏	CH ₄ , 100ppm
7	W1W	对硫化物灵敏。另外, 对很多的萜烯类和有机硫化物都很灵敏	H ₂ S, 1ppm
8	W2S	对乙醇灵敏, 也对部分芳香型化合物的灵敏	CO, 100ppm
9	W2W	对芳香成分和有机硫化物灵敏	H ₂ S, 1ppm
10	W3S	用于烷烃高浓度检测, 对甲烷非常灵敏	CH ₄ , 100ppm

为浅褐色)一致、无病虫害和机械损伤的果实, 进行如下实验:

常温货架期: 采后果实置于常温(18~22℃)下存放, 每7d测定1次(依据以往苹果常温货架期而定), 共测6次;

贮后货架期: 采后果实置于冷库内(0±0.5)℃存放, 贮藏7个月从冷库取出, 置于常温(20±1.0℃)下存放, 每7d测定1次(依据以往贮后苹果货架期而定), 共测6次。

以上不同货架期苹果均具有商品食用性。

1.2 仪器与设备

PEN3型便携式电子鼻 德国 Airsense 公司。

该电子鼻包括10个金属氧化物传感器阵列, 可以分析不同的挥发性成分, 传感器阵列及其性能描述见表1。

当传感器接触到样品挥发物后, 电阻量G发生改变, 与传感器在经过标准活性炭过滤后空气的电阻量G₀的比值G/G₀随之变化。响应气体浓度越大, G/G₀的值越偏离1(大于或者小于1), 如果浓度低于检测限或者没有感应气体, 则接近甚至等于1。

1.3 电子鼻检测方法

将1个苹果(重量220~250g, 横径6.8~7.3cm, 纵径8.0~8.5cm)放入600mL烧杯中用保鲜膜封口, 在常温下放置40min后进行电子鼻检测分析, 采用顶空吸气法直接将进样针头插入烧杯, 测定条件为: 传感器清洗时间100s, 自动调零时间10s, 样品准备时间5s, 样品测试时间40s, 样品测定间隔时间1s, 自动稀释0, 内部流量300mL/min, 进样流量300mL/min^[13]。选取测定过程中趋于稳定的第41~43s数据用于后续分析, 而且每次测量前后, 传感器都要进行清洗和标准化。通过电子鼻 Winmuster 分析软件对采集到数据进行分析。按照上述方法, 每个处理重复测定10次。

1.4 数据处理

1.4.1 主成分分析法 主成分分析法(principal component analysis, PCA)是指将多个变量通过线性变换以选出较少个数重要变量的一种多元统计分析方法, 又称主分量分析^[15-17]。PCA是一种掌握事物主要矛盾的统计分析方法, 通过将所提取的传感器

多指标的信息进行数据转换和降维, 并对降维后的特征向量进行线性分类, 最后在PCA分析的散点图上显示主要的两维散点图。PC1和PC2上包含了在PCA转换中得到的第1主成分和第2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。PCA分析时如果主成分的累计方差大于总方差的85%, 则基本可以代表原数据的特征^[5]。PCA在电子鼻中用于客观地分析样品之间的差异。

1.4.2 线性判别分析法 线性判别分析法(linear discrimination analysis, LDA)是一种常规的模式识别和样品分类方法, 将高维的模式样品投影到最佳鉴别矢量空间, 以达到抽取分类信息和压缩特征空间维数的效果, 投影后保证模式样品在新的子空间有最大的类间距离和最小的类内距离, 即模式在该空间中有最佳的可分离性^[18]。在使用电子鼻做LDA分析时, 利用所有传感器的信号以提高分类的准确性。与PCA相比, LDA主要是基于类间区分, 不仅不同组内点非常集中, 而且有一定的方向连续性, 使分析的组间距逐渐增大。

1.4.3 负荷加载法 传感器区分贡献率分析法(Loadings)与主成分分析法是相关的, 它们都基于同一种算法, 主要区别是区分贡献率分析法主要对传感器进行研究, 通过该方法可以确定实验样品下各传感器的相对重要性^[19]。

2 结果与分析

2.1 雷达图分析

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。本实验中雷达图的基线是一个圆, 传感器的响应值越高就越向圆心靠近。图1、图2为在常温不同货架期和贮后不同货架期的苹果特征雷达图。从图可以看出, 随着货架期的延长, 雷达图的外形和面积也在逐渐发生着变化, 其中常温货架期的苹果特征雷达图面积, 随着货架期的延长而不断减少, 在货架末期有所增大, 分析原因是由于刚采摘的苹果挥发性成分较小, 随着货架期的延长苹果挥发性成分增加, 风味浓郁, 而在货架末期果实风味变淡主要是由于果实衰老所致; 而贮后货架期苹果则呈现出先增加后减少的趋势。如图所

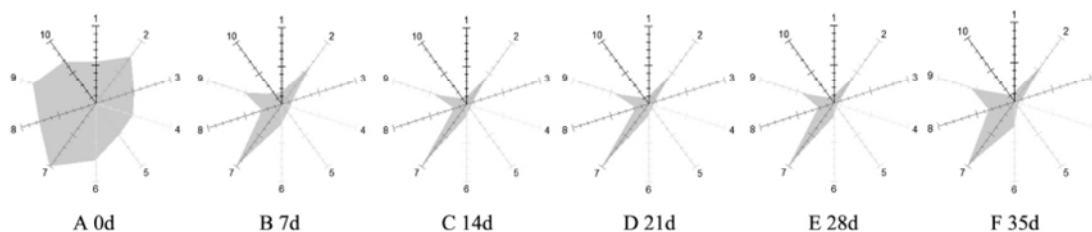


图1 常温货架期的苹果挥发性物质的雷达图

Fig.1 Radars charts of volatile substance for apples during shelf life at ambient temperature

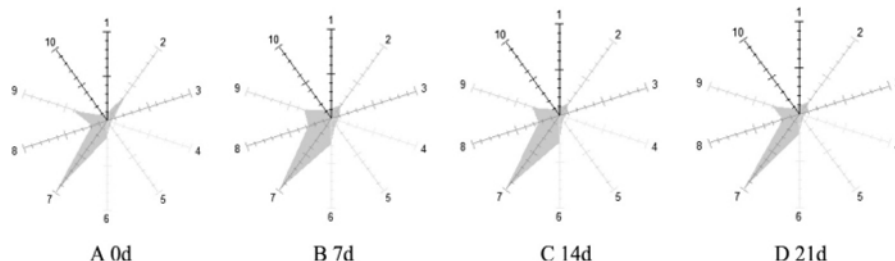


图2 贮后货架期的苹果挥发性物质的雷达图

Fig.2 Radars charts of aromatic for apples during shelf life at ambient temperature after cold storage

示,7号传感器响应值最大,这可能与苹果挥发性成分主要由萜烯类物质组成有关;另外,不同货架期苹果特征雷达图的不同传感器响应值有所不同,表明不同货架期苹果果实间挥发性成分存在差异,这对不同货架期苹果的电子鼻区分奠定了理化基础。

2.2 PCA 方法

主成分分析是将所提取的传感器多指标的信息进行数据转换和降维,并对降维后的特征向量进行线性分类,最后在PCA分析的散点图上显示主要的两维散点图。图3为在常温不同货架期和贮后不同货架期的苹果PCA分析图。从图可以看出,常温货架期和贮后货架期苹果的第一主成分PC1贡献率和第二主成分PC2贡献率分别为95.88%和3.28%、75.41%和20.37%,总贡献率分别为99.16%、95.78%,表明两个主成分已经基本代表了样品的主要信息特征。

如图3所示,不同常温货架期的苹果挥发性物质成分区域没有重叠,可以很好的进行区分;贮后货架7、14、21d的苹果挥发性物质成分区域较为接近,三个贮后货架期间无法进行有效区分,但与贮后货架0d的苹果挥发性物质成分区域区分度较高。综上所述,利用PCA分析方法对不同常温货架期的苹果挥发性物质区分效果较好,但对贮后货架期的果实区分效果不理想。

2.3 LDA 方法

LDA方法注重所采集的苹果挥发性物质成分响应值在空间中的分布状态及彼此之间的距离分析,即苹果挥发性速率变化分析见图4。图4为在常温不同货架期和贮后不同货架期的苹果LDA分析图。从图可以看出,常温货架期和贮后货架期苹果的判别式LD1贡献率和判别式LD2贡献率分别为57.43%和28.63%、84.28%和14.24%,总贡献率分别为86.06%、98.52%,表明两个判别式已经基本代表了样品的主要信息特征。图4A为苹果常温不同货架期的LDA分析图,从图中可以看出不同常温货架

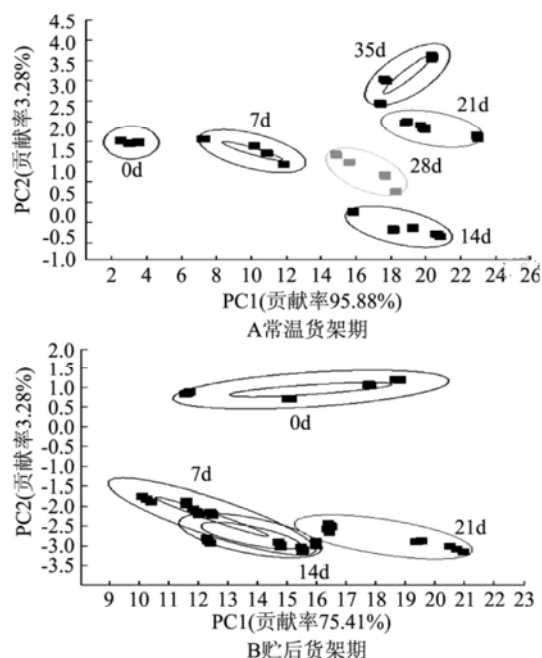


图3 不同货架期苹果挥发性物质的PCA分析

Fig.3 PCA analysis for the volatile substance of apples during different shelf life

期样品挥发性成分区域区分明显,无重叠或交叉。图4B为苹果贮后不同货架期的LDA分析图,从图中可以看出,贮后货架0d和贮后货架7、14、21d的苹果分布于LD1轴的两侧,且贮后货架7、14、21d的苹果随着贮后货架期的延长,LD1和LD2的响应值均逐渐减小,说明贮后不同货架期苹果挥发性物质发生了显著的变化,在LDA分析图呈现出清晰的四个区域,可以较好地利用电子鼻进行区分。与PCA相比,LDA方法可以对不同常温货架期和贮后货架期的苹果较好的判别区分。

2.4 Loadings 分析

利用Loadings分析可以帮助区分当前模式下传

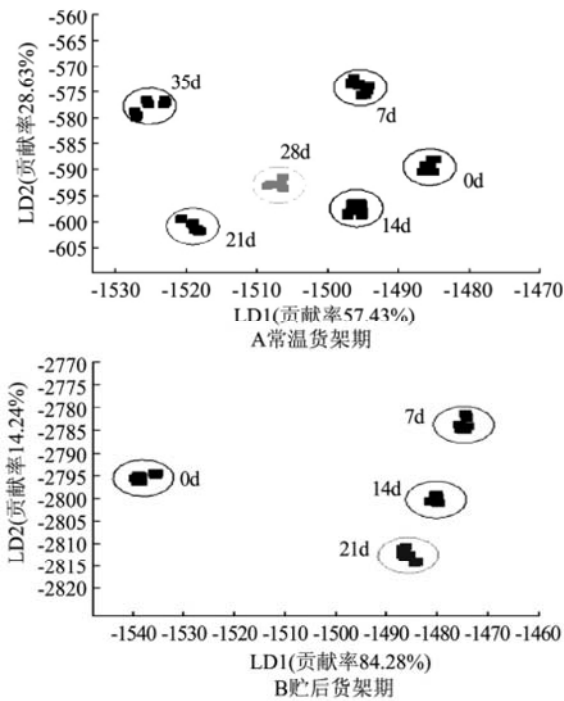


图4 不同货架期苹果挥发性物质的 LDA 分析
Fig.4 LDA analysis for the volatile substance of apples during different shelf life

传感器的相对重要性。如果传感器在坐标轴上的响应位置距离(0,0)点越远,即负载参数值越大,表明传感器在不同品质样品判别中起到的作用越大。反之,传感器在模式判别中负载参数近乎零,则该传感器的判别能力可以忽略不计;若响应值相对较高,说明传感器为判别传感器。图5和图6为在常温不同货架期和贮后不同货架期的苹果 Loadings 分析图和主要传感器的响应分析图。

从图5可以看出,对常温不同货架期 loadings 分析中,7号传感器和8号传感器对第一主成分和第二主成分贡献率最大,其次为2、6、9号传感器;对42s时不同常温货架期苹果电子鼻测定分析可知,随着常温货架期的延长,7号传感器先上升后趋于平缓的变化趋势,而8号传感器则呈现出先上升后下降再上升的趋势,其中货架21d时7号(萜类化合物)和8号(乙醇)传感器响应值均较高。从图6可以看出,对贮后货架期 loadings 分析中,第一主成分和第二主成分贡献率最大分别为7号传感器、2号(氮氧化合物)传感器,通过对2号、7号传感器分析可知,7号传感器响应值大于2号传感器;随着贮后货架期的延长,2号和7号传感器呈现着显著下降后逐渐上升的趋势。

3 结论

通过雷达图分析可知,不同货架期的富士苹果其挥发性成分有所不同。通过电子鼻的检测分析表明,利用电子鼻快速无损判别不同货架期的富士苹果是可行的。采用电子鼻系统中的 LDA 方法,与 PCA 方法相比,可以对不同常温货架期和贮后货架期的富士苹果进行准确判别,并且呈现出良好的集中性和单向趋势,这与运用 LDA 和 PCA 方法电子鼻

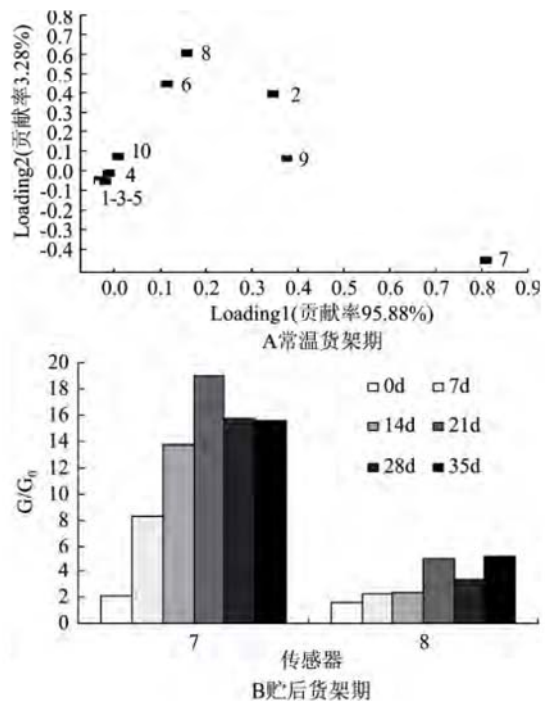


图5 常温货架期的苹果挥发性物质的 Loadings 分析和主要传感器的响应分析
Fig.5 Loadings analysis and major sensors response analysis for the volatile substance of apples during shelf life at ambient temperature

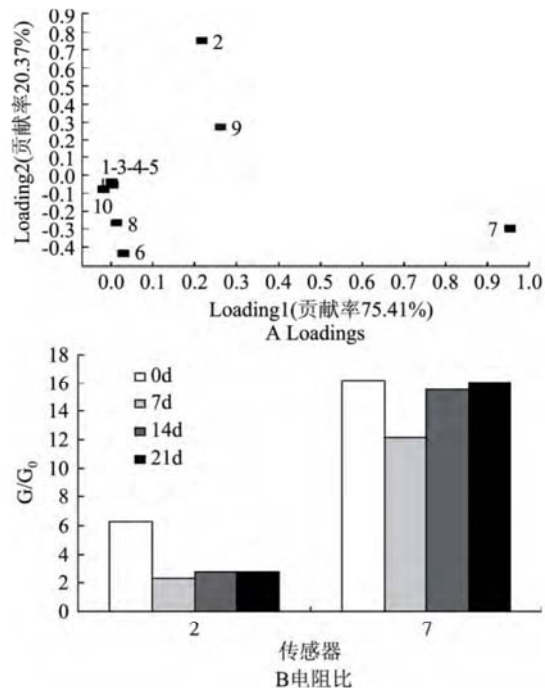


图6 贮后货架期的苹果挥发性物质的 loadings 分析和主要传感器的响应分析
Fig.6 Loadings analysis and major sensors response analysis for the volatile substance of apples during shelf life at ambient temperature after cold storage

判别分析不同储存时间柑橘的结论相一致^[11]。利用 Loadings 分析可知,不同货架期苹果的传感器贡献率

不同,传感器 7、8 在判别常温货架期的富士苹果上起主要作用,而传感器 2、7 在判别贮藏后货架期的富士苹果上起主要作用,这也为更好地利用电子鼻识别传感器用于判断不同货架期的富士苹果提供了重要依据。以后可以从传感器的优化、以及神经网络、遗传算法等相结合的模式识别方法,模拟人的思维过程,获得更为精确的模型。

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] Pathange L P, Mallikarjunan P, Marini R P, et al. Non-destructive evaluation of apple maturity using an electronic nose system[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 77(4): 1018-1023.
- [3] 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(2): 181-188.
- [4] Li Jiangkuo, Zhang Peng, Xue Youlin, et al. Discrimination of Maturity and Storage Life for 'Mopan' Persimmon by Electronic Nose Technique[J]. Acta Hort. (ISHS), 2013, 996: 385-390.
- [5] 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,2005,21(4):113-117.
- [6] Gomez A H, Wang J, Hu G, et al. Electronic nose technique potential monitoring mandarin maturity[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, 113(1): 347-353.
- [7] 邹小波,赵杰文.支持向量机在电子鼻区分不同品种苹果的应用[J].农业工程学报,2007,23(1):146-149.
- [8] Parpinello G P, Fabbri A, Domenichelli S, et al.

Discrimination of apricot cultivars by gas multisensor array using an artificial neural network[J]. Biosystems Engineering, 2007, 97(3): 371-378.

- [9] 尹芳缘,曾小燕,徐薇薇,等.基于电子鼻的芒果储存时间预测方法研究[J].传感技术学报,2012,25(9):1199-1203.
- [10] 惠国华,吴玉玲,陈裕泉.基于电子鼻的香蕉储存时间鉴别方法研究[J].传感技术学报,2012,25(5):566-570.
- [11] 胡桂仙,王俊,海铮,等.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.
- [12] Gomez A H, Wang J, Hu G X, et al. Monitoring storage shelf life of tomato using electronic nose technique[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 85(4): 625-631.
- [13] 纪淑娟,张丽萍,卜庆状,等.基于电子鼻技术对冷藏后南果梨货架期间气味的变化分析[J].食品科学,2012,33(7):123-126.
- [14] 张晓华,张东星,刘远方,等.电子鼻对苹果货架期质量的评价[J].食品与发酵工业,2007,33(6):20-23.
- [15] 王晓慧.线性判别分析与主成分分析及其相关研究评述[J].中山大学研究生学刊:自然科学:医学版,2007(4):51-61.
- [16] 邹慧琴,刘勇,林辉,等.电子鼻技术及应用研究进展[J].传感器世界,2011(11):6-11.
- [17] 曹雪仁,詹浩宇,周益林,等.电子鼻技术在快速检测小麦矮腥黑穗病菌中的应用[J].生物安全学报,2011,20(2):171-174.
- [18] 黄燕,吴平.SAS 统计分析及应用[M].北京:机械工业出版社,2006:315.
- [19] 宋伟,刘璐,支永海,等.电子鼻判别不同储藏期条件下糙米品质的研究[J].食品科学,2010,31(24):360-363.

(上接第 271 页)

期孵化[J].农业工程学报,2012,28(21):149-155.

- [12] 黄培贤,姚志湘,栗晖,等.高光谱图像技术在食品无损检测中的研究进展[J].食品工业科技,2012,33(15):412-417.
- [13] 赵杰文,刘剑华,陈全胜,等.利用高光谱图像技术检测水果轻微损伤[J].农业机械学报,2008,39(1):106-110.
- [14] 黄敏,万相梅,朱启兵,等.基于高光谱图像技术的菜用大豆厚度检测[J].食品与生物技术学报,2012,31(11):1142-1147.
- [15] Khaleghi B, Khamis A, Karray F O, et al. Multi-sensor data fusion: a review of the state of the art[J]. Information Fusion, 2013, 14(1): 28-44.
- [16] Natale C D, Paollesse R, Macagnano A, et al. Electronic nose and electronic tongue integration for improved classification of clinical and food samples[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, 64(1): 15-21.

[17] 陈全胜,赵杰文,蔡健荣,等.基于近红外光谱和机器视觉的多信息融合技术评判茶叶品质[J].农业工程学报,2008,24(3):5-10.

- [18] 展慧,李小昱,周竹,等.基于近红外光谱和机器视觉融合技术的板栗缺陷检测[J].农业工程学报,2011,27(2):345-349.
- [19] 王玉川.莴苣颗粒负压微波高效节能均匀干燥机理及工艺研究[D].无锡:江南大学食品学院,2013.
- [20] Wang Y, Zhang M, Mujumdar A S, et al. Study of drying uniformity in pulsed spouted microwave-vacuum drying of stem lettuce slices with regard to product quality[J]. Drying Technology, 2013, 31(1): 91-101.
- [21] GB/5009.3-2010, 食品安全国家标准-食品中水分的测定[S].
- [22] 杨晖.图像分割的阈值法研究[J].辽宁大学学报:自然科学版,2006,33(2):135-137.