

# 电子鼻对不同贮藏/货架期甜柿判别分析

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:** 利用电子鼻对不同贮藏/货架期内的甜柿挥发性成分进行判别分析。采用主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA)模式判别方法进行数据分析,通过负荷加载(Loadings)分析研究主要传感器响应值的变化。结果表明,LDA方法有效区分常温和贮后不同货架期的甜柿,对低温贮藏期间的甜柿区分效果稍差。传感器W2S(乙醇类)、W1W(萜烯类)在甜柿常温货架期和低温贮藏期判别中起主要作用,而传感器W2W(芳香成分和有机硫化物)、W1W(萜烯类)在甜柿贮后货架期的判别中起主要作用。

**关键词:** 电子鼻;甜柿;判别分析;贮藏期;货架期

中图分类号: Q511 文献标志码: A 文章编号: 1673—1689(2015)04—0390—06

## Electronic Nose for Discrimination of Sweet Persimmon within Different Shelf Life

ZHANG Peng, LI Jiangkuo\*, CHEN Shaohui

(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:** An electronic nose was used to characterize and classify different volatile components of sweet persimmon according to times of storage. Principal component analysis (PCA) and linear discrimination analysis (LDA) were respectively used for data process, and the response changes of the primary sensor were mainly analyzed by loadings analysis. LDA results indicated that sweet persimmon stored under different conditions, i.e., room temperature storage (18 ~ 20 °C) and storage after postharvest (18 ~ 20 °C after stored under 0±1 °C for 40 d), was discriminated more effectively than those under cold storage (0±1 °C). Sensors of W2S (ethanol) and W1W (terpene) played important roles in discrimination of sweet persimmon with different shelf life under either room temperature or cold storage, while sensors of W2W (aroma constituent and organic sulfide) and W1W (terpene) contributed for discrimination of those stored after postharvest. Therefore, electronic nose is an efficient device for rapid discrimination of sweet persimmon stored under different conditions.

**Key words:** electronic nose, sweet persimmon, discrimination analysis, storage time, shelf life

收稿日期: 2014-06-30

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAD38B01); 天津市农业科学院院长基金项目(12004)。

\*通信作者: 李江阔(1974—), 男, 辽宁兴城人, 工学博士, 副研究员, 主要从事农产品安全与果蔬贮运保鲜研究。E-mail: lijkuo@sina.com

随着现代食品工业的迅猛发展和人们对食品安全的逐渐重视,果蔬的品质以及等级已成为企业、消费者日益关心的问题。由于果蔬本身的特殊性,在果蔬品质检测过程中,保证果蔬外形不破损、检测速度快、无污染、自动化程度高等无损检测技术都到广泛的关注。电子鼻是一种模仿生物嗅觉的电子系统,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—质谱联用技术(GC-MS)等化学分析仪器不同,其不需要进行样品前处理,依靠人工智能系统获得人体感官相吻合的“嗅觉”<sup>[1,2]</sup>,并根据气味来识别物质的类别和成分。并拥有着客观、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<sup>[3-7]</sup>、品种<sup>[8-9]</sup>、贮藏/货架期<sup>[10-12]</sup>的鉴别研究,而在电子鼻区分柿子贮藏/货架期的研究报道较少。作者以阳丰甜柿为试材,利用主成分分析(PCA)和线性判别分析(LDA)方法、负荷加载(Loadings)分析研究电子鼻对不同贮藏/货架期果实的区分效果,为电子鼻在甜柿物流中应用提供技术参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试材与处理

“阳丰”甜柿于2012年10月16日采自北京市平谷县,采收时挑选成熟度(约为八成熟)一致、无病虫害和机械损伤的果实,采收当天运至实验室进行如下处理:(1)常温货架实验:用微孔袋(厚度0.02 mm)包装置于常温(18~20℃)下存放,每隔7 d取10个果实进行电子鼻检测。(2)贮藏期实验:预冷后用微孔袋(厚度0.02 mm)包装置于在冷库(0±1℃)贮藏,每隔10 d取10个果实,置于常温下24 h后进行电子鼻检测。(3)贮后货架实验:低温贮藏40 d后置于常温下(18~20℃)存放,每隔5 d取10个果实进行电

子鼻检测。

### 1.2 仪器与设备

PEN3型便携式电子鼻:德国Airsense公司产品。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。

表1 PEN3型电子鼻标准传感器阵列与性能描述

Table1 Standard sensor arrays and performance specification in Electronic nose PEN3

编号	传感器名称	性能描述	备注
S1	W1C	对芳香型化合物灵敏	甲苯, $10 \times 10^{-6}$
S2	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	$\text{NO}_2$ , $1 \times 10^{-6}$
S3	W3C	对芳香成分的检测,主要对氨水灵敏	苯, $10 \times 10^{-6}$
S4	W6S	对氢气有选择性	$\text{H}_2$ , $100 \times 10^{-7}$
S5	W5C	检测烷烃、芳香型化合物,极性很小的化合物	丙烷, $1 \times 10^{-6}$
S6	W1S	主要对环境中的甲烷灵敏	$\text{CH}_4$ , $100 \times 10^{-6}$
S7	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	$\text{H}_2\text{S}$ , $1 \times 10^{-6}$
S8	W2S	对乙醇灵敏,也对部分芳香型化合物的灵敏	$\text{CO}$ , $100 \times 10^{-6}$
S9	W2W	对芳香成分和有机硫化物灵敏	$\text{H}_2\text{S}$ , $1 \times 10^{-6}$
S10	W3S	用于烷烃高浓度检测,对甲烷非常灵敏	$\text{CH}_4$ , $100 \times 10^{-6}$

### 1.3 电子鼻检测方法

将阳丰甜柿样品分别放入600 mL烧杯中用保鲜膜封口,在常温下放置30 min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100 s,自动调零时间10 s,样品准备时间5 s,样品测试时间40 s,样品测定间隔时间1 s,自动稀释0,内部流量300 mL/min,进样流量300 mL/min。为了消除漂移现象,更好地保证了测量数据的稳定性和精确度,要求每次测量前后,传感器都要进行清洗和标准化。统计分析10个不同选择性传感器的 $G/G_0$ 值;通过电子鼻Winmuster分析软件对采集到数据进行分析。

### 1.4 数据处理

利用仪器自带的Winmuster分析软件,对数据进行主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA)、负荷加载(Loadings)分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 电子鼻对芳香特征的响应

按照电子鼻检测方法对每个处理甜柿进行电子鼻检测分析。图1为一典型的电子鼻检测试验中传感器阵列对甜柿芳香成分感应电阻比变化的响应图。图中每一条曲线代表一个传感器的响应值,即甜柿的芳香成分通过传感器通道时,电阻比( $G/G_0$ )随检测时间的变化情况。

从图1可以看出,刚开始相对电阻比较低,随着芳香气体的不断吸入并在传感器表面富集,该比值迅速增大并达到最大值,随后逐渐趋于平缓,达到稳定的状态。样品在23~25 s之间信号曲线较为平稳,用稳定状态下23~25 s处的信号作为分析的时间点。由图1可知,电子鼻对甜柿的芳香成分有明显的响应,并且每一个传感器对甜柿的响应各不相同,其中传感器7较其他传感器有更高的相对电阻比值。这表明利用电子鼻PEN3系统检测甜柿的香气成分是可行的。

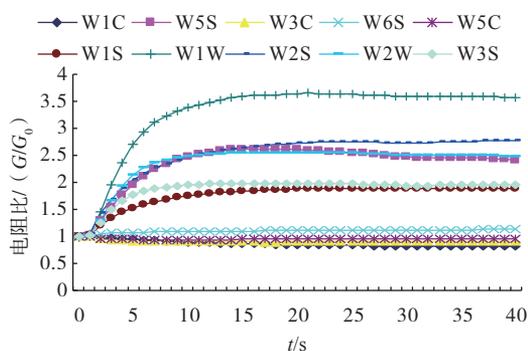


图1 传感器对甜柿芳香物质的响应图

Fig.1 Response graph of sense to sweet persimmon aroma

### 2.2 甜柿常温货架期的电子鼻判别分析

从图2(a)甜柿常温不同货架期的PCA分析图,从图中可以看出第一主成分PC1贡献率为80.65%,第二主成分贡献率PC2为17.92%,总贡献率为98.57%,表明两个主成分已经基本代表了样品的主要信息特征。甜柿常温货架时间0 d挥发性物质成分区域与21 d有交叉,货架时间7、28 d挥发性物质成分区域与14 d有一定交叉。这表明单独采用PCA方法不能将不同常温货架期的甜柿果实完全区分开,不能很好的反映货架期间果实的品质变化趋势。

LDA分析方法注重所采集的甜柿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,即甜柿芳香速率变化分析见图2。图2(b)为甜柿常温不同货架期的LDA分析图,从图中可以看出判别式LD1和判别式LD2的贡献率分别为66.77%和24.94%,总贡献率为91.71%。从LDA分析中可以得到,随着贮藏时间的变化,都可以较好地用电子鼻进行区分。从图2还可以看出,随着贮藏时间的不同,果实的芳香特性都会发生改变,这是因为随着贮藏时间的延长,甜柿的化学成分含量会发生变化,从而芳香物质的含量也会发生变化。这与芳香物质的变化是一个动态过程这一理论相符合。甜柿贮藏14、21、28、35 d分布较为集中,0 d和7 d在LD1轴右边,而42 d在LD1轴左边,说明在甜柿在贮藏7 d后香气成分发生了较大变化,在14~35 d芳香速率变化较小,而在贮藏42 d时香气成分发生显著变化,推测果实已经发生腐败。

利用载荷分析可以帮助区分当前模式下传感器的相对重要性。若单个传感器在模式识别中负载参数接近0(横、纵坐标对应值接近于0),说明该传感器在模式识别中发挥作用较小,从而将该传感器忽略;若单个传感器的响应值越偏离于零,说明该传感器在识别中作用较大,从而确认为识别传感器。图2(c)为甜柿常温不同货架期的载荷分析图,从图可以看出,W6S、W5C、W3C、W1C传感器分布接近于(0,0),并且位置接近,说明其信号变化比较弱,贡献率比较小,即烷烃类、极性较小的芳香型化合物对于PCA贡献率较小;而W1W(萜烯类)、W2S(乙醇类)在第一主成分或第二主成分比重较大,说明甜柿芳香成分贮藏过程中挥发性特征成分差异的关键传感器,说明萜烯类和乙醇类是主要挥发性成分;而W5S、W1S、W2W、W3S对主成分贡献率也较大,说明甲烷类、一些芳香成分等也是甜柿贮藏过程中产生的重要挥发性成分。

### 2.3 低温贮藏期间的电子鼻判别分析

从图3(a)甜柿低温贮藏期间的PCA分析图,从图中可以看出第一主成分PC1贡献率为82.28%,第二主成分贡献率PC2为16.26%,总贡献率为98.54%,表明两个主成分已经基本代表了样品的主要信息特征。甜柿低温贮藏0和10 d挥发性物质成分区域发生重叠,说明低温贮藏前10 d甜柿挥发性物质变化不大,与低温贮藏20、30 d区分效果较明显,但低温贮藏中后期(40、50 d)挥发性物质成分区域发生交叉,区分效果不理想。

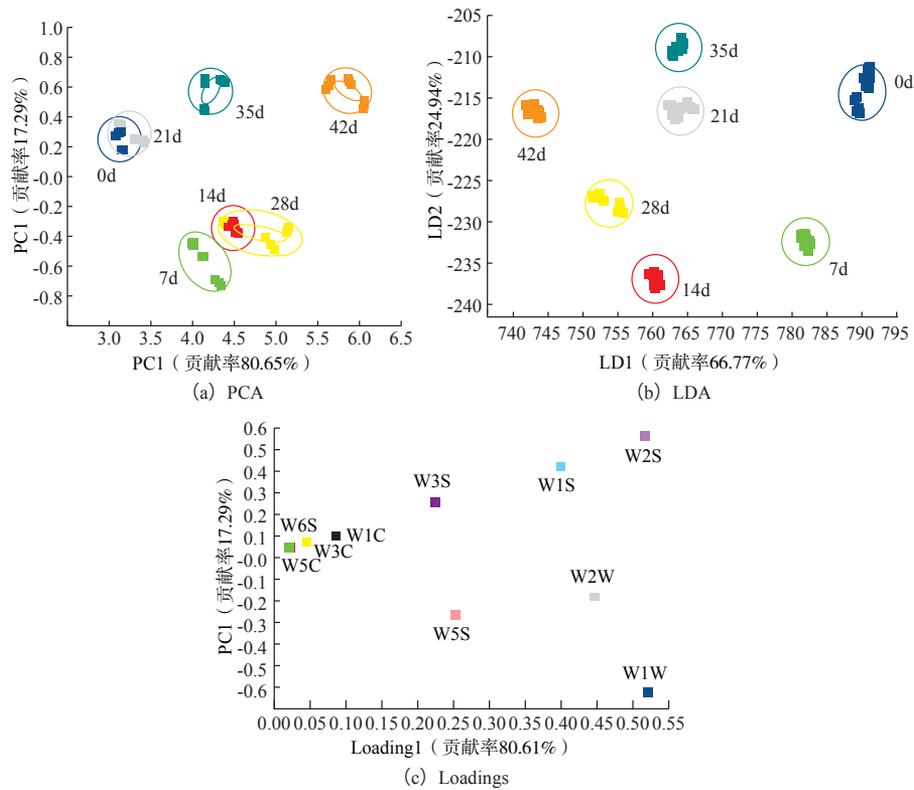


图2 甜柿在常温货架期间的PCA、LDA和Loadings分析图

Fig.2 PCA, LDA and Loadings score plot of sweet persimmon during shelf life under ambient temperature

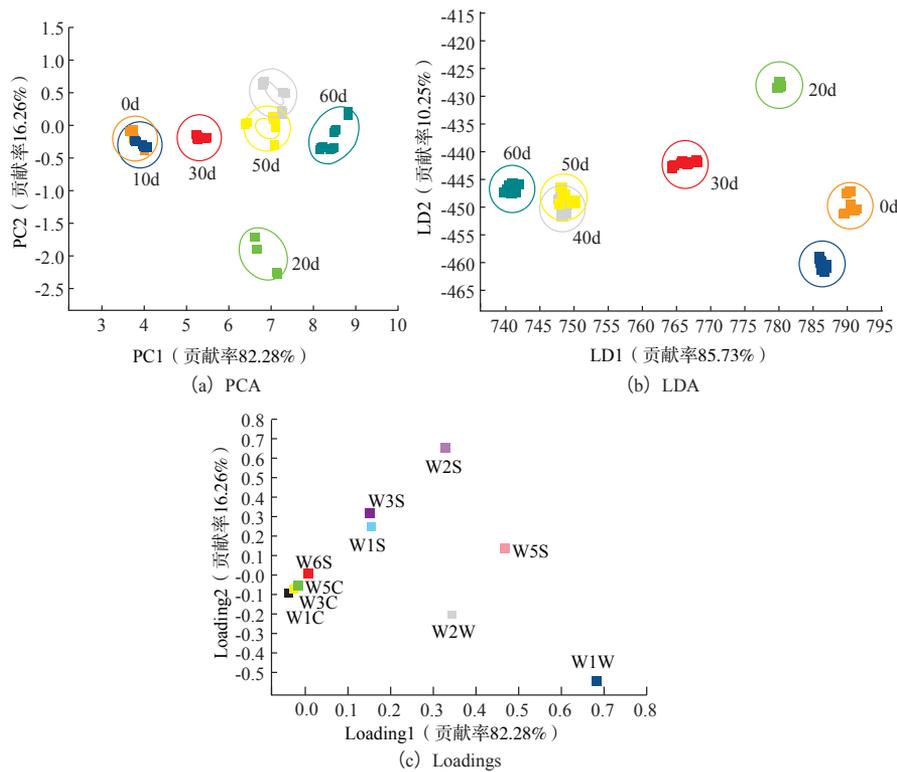


图3 甜柿在低温贮藏期间的PCA、LDA和Loadings分析图

Fig.3 PCA, LDA and Loadings score plot of sweet persimmon during cold storage

图3(b)为甜柿不同低温贮藏期的LDA分析图,从图中可以看出判别式LD1和判别式LD2的贡献率分别为85.73%和10.25%,总贡献率为95.98%。从LDA分析中可以得到,除低温贮藏40、50 d挥发性物质成分区域发生重叠外,其他不同低温贮藏期甜柿的挥发性物质有着较为明显的变化,电子鼻表征了不同低温贮藏期甜柿挥发性物质成分的变化。从图还可以看出,随着低温贮藏期间的延长,LD1轴数值逐渐较小,低温贮藏中后期(40、50、60 d)LD1轴数值较小且较为接近,说明在40~60 d芳香速率变化较小。

图3(c)为甜柿不同低温贮藏期的载荷分析图,从图可以看出,不同传感器的作用贡献率与常温下甜柿判别分析所起的作用相似。同样是W1W、W2S在第一主成分或第二主成分比重较大,但不同的是W5S、W1S、W2W、W3S对主成分贡献率大小有所不同。这可能是由于果实置于低温环境下,其生理代谢发生了改变,使得酯类挥发性物质代谢前体(脂肪酸、氨基酸、糖)组成和含量变化以及脂氧合酶(LOX)、醇脱氢酶(ADH)、醇酰基转移酶(AAT)等代谢相关酶活性变化对果实挥发性物质形成产生了影响。

#### 2.4 贮后货架期间的电子鼻判别分析

从图4(a)甜柿贮后货架期间的PCA分析图,从

图中可以看出第一主成分PC1贡献率为91.78%,第二主成分贡献率PC2为6.28%,总贡献率为98.06%,表明两个主成分已经基本代表了样品的主要信息特征。甜柿贮后货架10 d和15 d挥发性物质成分区域发生交叉,而与货架0、5 d挥发性物质成分区域空间分布较远。

图3(b)为甜柿贮后货架期间的LDA分析图,从图中可以看出判别式LD1和判别式LD2的贡献率分别为69.14%和25.72%,总贡献率为94.86%。从LDA分析中可以得到,贮后不同货架的甜柿挥发性物质成分区域没有交叉与重叠,利用电子鼻对贮后货架期间的甜柿进行区分效果较好。且货架0、5 d LD1轴数值较为接近,随着贮后货架期的延长,LD1轴数值逐渐较小。

图3(c)为甜柿贮后货架期间的载荷分析图,从图可以看出,同样是W6S、W5C、W3C、W1C信号变化比较弱,贡献率比较小。但与常温货架、低温贮藏期 Loadings 分析不同的是,W1W(芳香成分和有机硫化物)、W2W(萜烯类)是第一主成分、第二主成分贡献率较大,说明在电子鼻判别分析贮后货架期甜柿中W1W和W2W传感器起到主要作用。而传感器W5S、W1S、W2S、W3S作用次之。

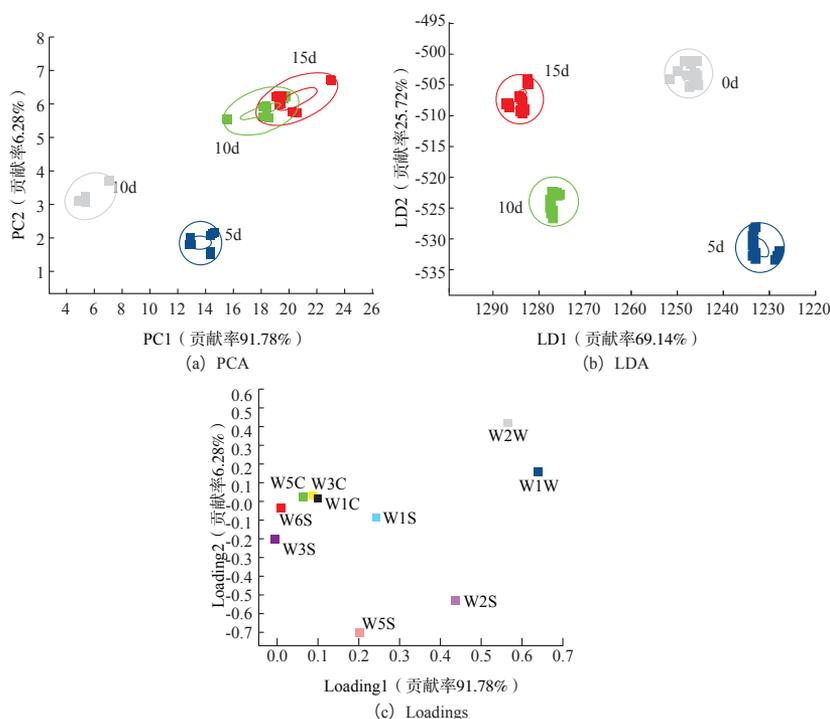


图4 甜柿在贮后货架期间的PCA、LDA和Loadings分析图

Fig.4 PCA, LDA and Loadings score plot of sweet persimmon during shelf life after cold storage

### 3 结 语

通过对不同贮藏/货架期甜柿电子鼻检测分析表明,利用LDA方法可以很好区分常温货架期(0、7、14、21、28、35、42 d)和贮后货架期(0、5、10、15 d)的甜柿,但在低温贮藏期中,对0~60 d有较好的区分,优于PCA方法。马淑凤<sup>[15]</sup>通过Loadings分析表明,传感器W1S(甲烷类)、传感器W2S(乙醇类)在不同货架期水蜜桃判别中的贡献率最大,推断水蜜桃的挥发性成分中主要含有烷烃、乙醇类和芳香型化合物。Loadings分析表明,不同贮藏/货架期甜柿的传感器贡献率不同,传感器W2S(乙醇类)、

W1W(萜烯类)在判别常温货架期和低温贮藏期的甜柿中起主要作用,而传感器W2W(芳香成分和有机硫化物)、W1W(萜烯类)在判别贮后货架期的甜柿中起主要作用,推断甜柿的主要挥发性成分由醇类、萜烯类和一些芳香成分构成。在贮后货架期间的甜柿品质劣变加快,使得甜柿挥发性成分发生了较大的变化。以上为更好地利用电子鼻识别传感器用于判断不同贮藏/货架期的富士苹果提供了重要依据。以后可以根据甜柿挥发性成分的特点,针对性的传感器进行研究与优化,再通过神经网络、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] 姚璐,丁亚明,马晓钟,等. 基于电子鼻技术的金华火腿鉴别与分级[J]. 食品与生物技术学报, 2012, 31(10): 1051-1056.  
YAO Lu, DING Yaming, MA Xiaozhong, et al. Identification and classification of Jinhua ham by electronic nose[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2012, 31(10): 1051-1056.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] LI Jiangkuo, ZHANG Peng, XUE You-lin, et al. Discrimination of maturity and storage life for 'Mopan' persimmon by electronic nose technique[J]. **Acta Hort. (ISHS)**, 2013, 996:385-390.
- [6] 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.  
ZHOU Yibin, WANG Jun. Evaluation of maturity and shelf life of tomato using an electronic nose[J]. **Transactions of the CSAE**, 2005, 21(4): 113-117. (in Chinese)
- [7] 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.
- [8] 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.  
ZOU Xiaobo, ZHAO Jiewen. Distinguishing different cultivar apples by electronic nose based on support vector machine[J]. **Transactions of the CSAE**,2007,23(1):146-149.
- [9] 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.
- [10] 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.  
YIN Fangyuan, ZENG Xiaoyan, XU Weiwei, et al. Study of mango storage time predicting method utilizing electronic nose[J]. **Chinese Journal of Sensors and Actuators**, 2012,25(9):1199-1203.
- [11] 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.  
HUI Guohua, WU Yuling, CHEN Yuquan. Investigation of banana storage time discriminating method using electronic nose[J]. **Chinese Journal of Sensors and Actuators**, 2012, 25(5):566-570.
- [12] 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.  
HU Guixian, WANG Jun, HAI Zheng, et al. Electronic nose monitoring the oranges stored for different times[J]. **Acta Agriculturae Zhejiangensis**, 2006, 18(6):458-461.