

利用电子鼻技术评价桃果实成熟度的研究

张鑫, 齐玉洁, 杨夏, 贾惠娟

(浙江大学农业与生物技术学院, 浙江杭州 310029)

摘要:采用电子鼻系统对不同成熟度‘锦绣黄桃’果实进行评价研究. 主成分分析(PCA)和判别因子分析法(DFA)的结果显示,电子鼻可以较好地地区分转色期、成熟期和完熟期的果实,但成熟期、完熟期的果实有部分区域发生重叠. 为了评价电子鼻的分析能力,将其预测结果与传统的理化检测方法(硬度、可溶性固形物、可滴定酸、挥发性香气组分)及生理指标(乙烯释放速率)得到的结果进行了比较. 结果表明,采用电子鼻系统中的PCA较DFA更能准确区分桃果实的不同成熟度.

关键词:电子鼻; 锦绣黄桃; 成熟度; 主成分分析; 判别因子分析; 品质评价

中图分类号: S662.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-411X(2012)01-0023-05

Evaluation of Maturity of Peach by Electronic Nose

ZHANG Xin, QI Yu-jie, YANG Xia, JIA Hui-juan

(College of Agriculture & Biotechnology, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: In this study, electronic nose technology combined with quality and physiological indexes was used to evaluate three levels of maturity of ‘Jinxiuhuangtao’ peach. The results showed that color turning peaches could be distinguished from mature and ripe peaches using the score plot of principal component analysis (PCA) by the electronic nose measurement. However, mature and ripe peaches were not well distinguished from each other because of existence of overlapping. The predicted results were compared with the results of the traditional chemical and physical test methods (firmness, total soluble solids, titration acid volatile and aromatic constituents) and physiological indexes (ethylene release rate). The comparisons showed that PCA analysis was more accurate than discriminant factor analysis (DFA). Electronic nose technology could provide a basic tool for distinguishing different levels of maturity of peaches.

Key words: electronic nose; Jinxiuhuangtao; maturities; principal component analysis; discriminant factor analysis; quality evaluation

水果成熟度是决定其品质的主要因素之一,也决定果实采收、贮藏及流通过程中消费者的满意程度^[1-2]. 不正确采收期的判断会造成一定的经济损失,采收过早导致产量减少且果实风味不佳,果实易失水起皱、果肉褐变等;采收太晚果实易软化、货架期短、贮运困难^[3]. 所以水果成熟度的检测和控制技术显得相当重要. 桃果实的成熟过程大致分为4个阶段:未熟期、转色期、成熟期和完熟期^[4],生产上主要针对后3个阶段,通常采用人体感官对果实色泽

和硬度判断进行区分. 大量研究表明,不同采收成熟期的桃果实在品质性状和贮藏性上都有所区别^[5],特别是代表了桃果实特征的挥发性芳香物质的积累随成熟度的不同,其含量和组分差异显著^[6]. 前人^[7-8]研究发现,桃果实香气物质的合成与释放受乙烯调控,当两者均达到较高水平时,果实处于最佳食用期,特别是 γ -癸内酯的积累程度可以作为桃果实成熟度的一个生理指标. 挥发性香气物质检测一般采用气相色谱法(GC)和气相色谱-质谱联用技术

收稿日期: 2010-11-25

作者简介: 张鑫(1984—),女,硕士研究生;通信作者: 贾惠娟(1964—),女,教授,博士, E-mail: jiahuijuan@zju.edu.cn

基金项目: 浙江省重点科技创新团队建设项目(2009R50033)

(GC-MS),其费用昂贵、周期长.电子鼻是一种新颖的分析、识别和检测复杂嗅味和挥发性成分的人工嗅觉系统,能够克服传统测定香气方法的一些不足,具有分析快速、无损伤和连续测定的优点,被广泛用于辨别不同水果的品质^[9-14].利用此技术区分桃果实品种及其成熟度也有一些研究^[2,15-16],但大多是基于对果实硬度和色泽分析,结合香气色谱技术的研究鲜见报道.另外,基于黄肉桃品种特殊的果皮色泽,生产中常规的成熟度分级统一标准尚未建立.本试验以‘锦绣黄桃’为试材,利用电子鼻对不同成熟度黄肉桃进行检测和分析,并与测定果实成熟度的传统理化方法进行比较,旨在评价电子鼻技术区分桃成熟度的可行性和准确性,为桃果实在采收时进行分级和科学研究中更加准确地进行品质评价提供依据.

1 材料与方法

1.1 材料

供试品种为‘锦绣黄桃’,于2009年7月26日采自浙江省嘉善县管理水平一致的商用果园.采摘大小均匀一致、无机械损伤、无病虫害、带果柄的果实.根据桃果实的外表颜色,结合技术人员和果农的评定,初步将果实分为3种不同的成熟度:转色期(果实底色绿色开始褪去、渐呈黄色,果实硬);成熟期(50%~75%果实表面呈黄色,较硬);完熟期(全果呈金黄色,完全软化、皮可剥离).各成熟度均30个果实,每个果实配有独立的编号,具有相似大小和质量(转色期1~30号;成熟期31~60号;完熟期61~90号).当天进行电子鼻、乙烯释放速率、硬度、可溶性固形物、可滴定酸等指标测定.将主成分分析(PCA)归类组群的所有果实去皮后,用液氮冷冻并分别转入塑料袋中,置于-20℃的冰箱内,以备挥发性香气物质的测定.

1.2 测定方法

1.2.1 电子鼻无损伤检测 采用Alpha MOS公司生产的FOX4000电子鼻系统,由空气发生器、顶空进样系统、18根金属氧化物传感器阵列以及多变量统计数据处理系统组成.

将新鲜果实按照编号放入1200 mL带有木塞的密闭玻璃容器中,置于20℃、湿度70%~80%的环境中1 h后,抽取顶空1 mL气体进行电子鼻系统分析.电子鼻系统设置参数:载气为净化空气,流速150 mL/min;进样体积750 μ L,进样流速2 mL/s;数据采集时间2 min;延滞时间4 min.

1.2.2 果实品质及生理指标测定 硬度使用物性

分析仪(Stable micro system, England TA-XT2i)对缝合线两侧果面进行去皮测定,单果2次求平均值.乙烯释放速率采用SP6800气相色谱仪测定,测定条件按照张望舒等^[17]的方法.可溶性固形物含量使用手持折光仪(AtagoN-1a).可滴定酸含量测定按照Zhang等^[7]的方法.香气成分的萃取和分析参照Jia等^[8]的方法.以6种桃特征香气化合物做标样(Sigma-Aldrich Co.)进行香气组分定量计算.

1.3 数据分析

电子鼻检测全部原始数据分别采用主成分分析法(PCA)和判别因子分析法(DFA)进行重复性评价和试样间区分评价.果实生理指标和品质性状分析数据采用Excel软件,显著性检验采用Duncan's法.

2 结果与分析

2.1 不同成熟度桃果实的电子鼻检测分析

2.1.1 电子鼻系统传感器的优化 为了更清晰真实地反映电子鼻18根传感器对不同成熟度桃果实的响应差异,将响应曲线峰值点进行雷达图分析(图1).根据检测条件优化的指标:试样响应强度最大值处于0.25~0.85之间,3种不同熟期的样品在LY2/gCT、T40/1、PA/2、T70/2、P10/2和T30/1等6根传感器上的响应强度有较大的区别,在其他12根传感器上差异不大.为此本试验提取以上6根传感器进行数据采集及PCA和DFA分析.

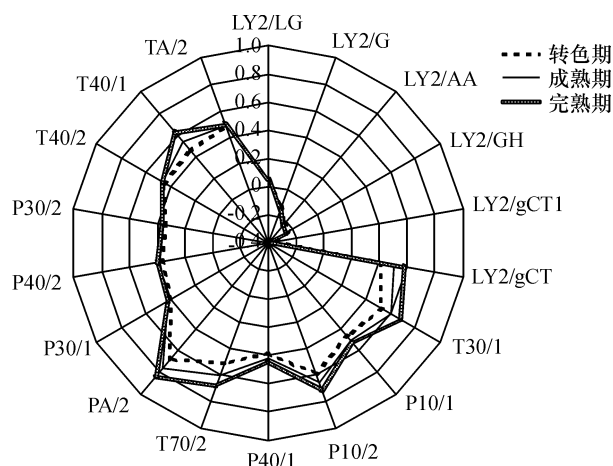


图1 18根传感器对‘锦绣黄桃’香气组分的响应强度图
Fig.1 Eighteen sensors response to ‘Jinxiuhuangtao’ peach aroma

2.1.2 主成分分析(PCA) 不同成熟度的果实,其芳香气味不同.图2是6根传感器对不同成熟度桃果实芳香成分变化响应值的主成分分析结果. PC1和PC2的总贡献率达到99%以上,足以收集桃果实不同成熟度间的特征性信息.每个成熟度样品平行检测80%左右的数据构成一个独立的组群,表明电

子鼻分析检测的重现性良好.从图2可以看出,转色期的果实与成熟期、完熟期的果实可以较好地用电子鼻系统进行区分,而成熟期和完熟期的果实有小部分区域发生重叠.这是由于转色期的果实还没有达到发挥果实特有芳香的程度,而成熟期和完熟期的果实已经接近和达到发挥果实特有芳香的程度.另外,用肉眼感官区分的3种成熟度的桃果实在进行PCA分析中,均有20%左右的数据未归类到相应的组群中,证明通过感官色泽判定黄肉桃果实成熟度有一定的偏差.

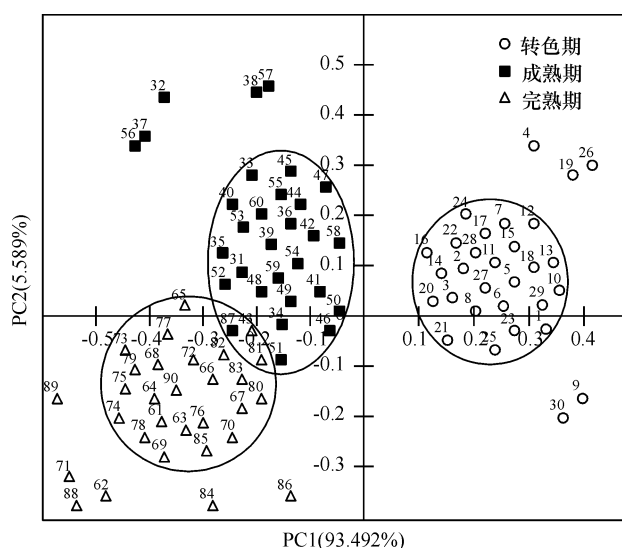


图2 ‘锦绣黄桃’PCA分析结果

Fig.2 PCA score plots based on the electronic nose measurement of the ‘Jinxiuhuangtao’

2.1.3 判别因子分析(DFA) 利用DFA对所有样品数据进行分析,结果如图3所示.图中横坐标对应于第1线性判别函数,纵坐标对应于第2线性判别函数,累积判别效率达100%,DFA分析可以完全区分开3个感官分类的不同成熟度果实,这与PCA分析结果不完全一致.果实从转色期到成熟期再到完熟期,数据分析呈现一定的规律性,从左到右,先升高后降低.

2.2 硬度和乙烯释放速率测定

硬度和乙烯释放速率的测定结果如图4所示.随着果实成熟度的增加,果实逐渐软化,硬度减小,乙烯释放速率随着成熟度的增加呈现先升高再降低的趋势,在成熟期达到呼吸高峰.但各个成熟度2个指标的结果均归类到2个不同的组群中,转色期与成熟期果实不归率为16.7%,完熟期果实不归率达到20%,特别是成熟期与完熟期的果实有部分重叠,表明肉眼感官分类对达到生理成熟以后的果实存在一定主观性,其结果与PCA分析结果趋于一致.

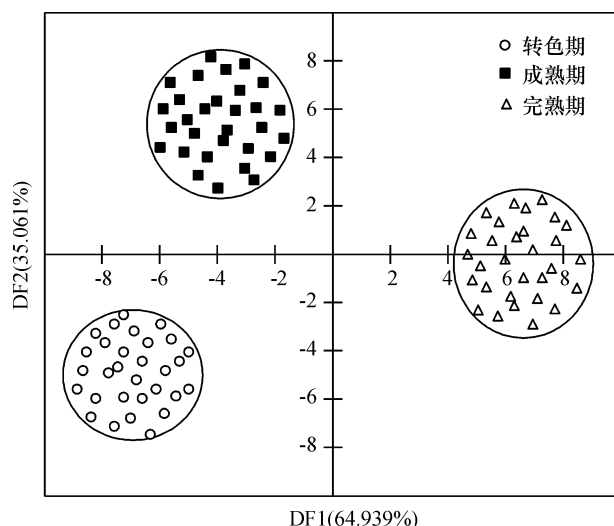


图3 ‘锦绣黄桃’DFA分析结果

Fig.3 DFA analysis based on the electronic nose measurement of the ‘Jinxiuhuangtao’

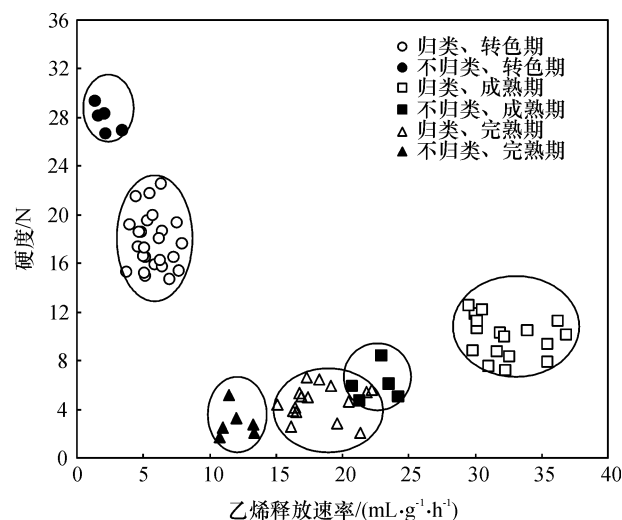


图4 ‘锦绣黄桃’不同成熟度果实硬度和乙烯释放速率测定
Fig.4 Comparison of firmness and ethylene of different maturities in ‘Jinxiuhuangtao’ peach

2.3 果实品质性状比较

表1是各个成熟度不同组群中果实的基本品质性状.表1的结果表明,转色期果实中硬度、可溶性固形物和乙烯释放速率,成熟期硬度及完熟期乙烯释放速率归类和不归类组群之间均有显著性差异,证明利用PCA分析比DFA分析更能客观地反映桃果实的成熟度.

按生理测定指标对桃果实成熟度进行重新划分,对各成熟度归类组群中桃果实主要特征香气组分和含量的测定(表2)表明,被称为‘青香型’物质的反式-2-己烯醛和顺式-3-己烯醇在转色期果实中含量明显高于成熟期和完熟期;被称为‘果香型’物质的C₆~C₁₂内酯类,尤其是γ-癸内酯在完熟果实

表1 不同成熟度桃果实品质指标测定¹⁾

Tab.1 Determination of internal quality index in different maturity

成熟度	硬度/N		w(可溶性固形物)		可滴定酸 TA ^y		乙烯释放速率	
	归类	不归类	归类	不归类	归类	不归类	归类	不归类
转色期	17.74a	27.91b	11.81b	10.53a	2.81a	2.93a	5.71b	2.13a
成熟期	9.92b	7.09a	12.39a	13.17a	2.58a	2.55a	32.29a	25.27a
完熟期	4.61b	3.08a	14.02a	14.59a	2.23a	2.47a	18.25b	12a

1) 同列数据后凡有一个相同小写字母者,表示差异不显著($P>0.05$, Duncan's 法)。

表2 不同成熟度桃果实特征性香气组分含量比较¹⁾

Tab.2 Comparison of trait aroma components of different maturities

nL · mL⁻¹

成熟度	反式-2- 己烯醛	顺式-3- 己烯醇	γ -己内酯	γ -辛内酯	γ -癸内酯	δ -癸内酯	总香气组分
转色期	9.24a	1.31b	1.40a	0.53a	8.50a	0.42a	21.4a
成熟期	8.71a	0.93ab	1.64a	0.51a	23.29b	0.97ab	36.4b
完熟期	8.30a	0.31a	2.83b	0.47a	28.52b	1.32b	41.8b

1) 同列数据后凡有一个相同小写字母者,表示差异不显著($P>0.05$, Duncan's 法)。

中达到最高,但与成熟期果实无显著差异。成熟期和完熟期总香气成分含量差异显著。

3 讨论

适宜的采收成熟度不仅可以获得果实最佳的品质和风味,而且也是维持果实商品性和延长货架寿命的重要保证^[12]。目前生产上桃采收成熟度的判断多通过对果面底色的变化来划分^[18],本试验结果表明其有一定的误差,主要是因为果实的内外品质很大程度上受栽培技术左右,特别是对于那些来自不同田间管理水平果园的果实,单靠色泽区分成熟度具有很大的盲目性。传统的理化指标如硬度、淀粉含量、风味(酸度、糖度)、芳香气味和乙烯释放量等是用于检测果实成熟度的重要指标^[19],电子鼻信号与这些理化指标有一定的相关性。对番茄成熟度和贮藏天数的检测结果表明,按色泽进行成熟度区分,线性判别分析(LDA)可以较好地地区分半熟期和成熟期的番茄,但是不能区分成熟期与完熟期的番茄,按坚实度指标重新评价后,PCA方法可以100%地区分不同成熟度的番茄^[20]。Di-Natale等^[21]利用电子鼻可以容易区别出苹果的种类及预测损伤的程度,对柑橘可以区分成熟度和预测出贮存的天数。采用电子鼻系统中的LDA(线性判别法)比PCA(主成分分析法)更能准确判别出不同采摘期的柑橘和3种成熟度雪梨^[22-23]。

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芳香物质所决定的。桃属于呼吸跃变型果实,香气物质在桃果实采收和采后的后熟过程中的变化是重要的品质特性之一。乙烯作为植物成熟激素,在诱导和促进跃变型果实成熟和衰老等生理过程中起到非常重要的作用。香气物质作为果实成熟生理指标之一,与乙烯密切相关。研究发现,外源乙烯能增加跃变型甜瓜和苹果特征香气物质的积累^[24];乙烯合成关键酶ACC合成酶的负调节作用,减少了红熟番茄果实和甜瓜的乙烯释放量,从而导致较低水平的香气物质积累^[25]。桃的特征香味一般受醛类、醇类和内酯类综合影响,醛类和醇类一般在呼吸跃变前减少到最小,而内酯类物质积累开始于呼吸跃变并在乙烯到达高峰时达到最高。本试验表明,乙烯释放速率在成熟期达到高峰,作为可以指示果实衰老的香气物质 γ -癸内酯在成熟期与完熟期2个阶段含量无显著性差异。通过电子鼻检测挥发性组分,利用PCA和DFA分析均能判别黄肉桃果实的成熟度,但是结合硬度和乙烯释放速率指标,表明PCA分析比DFA分析更加有效和准确,此方法可以作为人工鉴定的一种重要辅助手段应用于黄肉桃科研和生产中。

参考文献:

- [1] GIUSTI A M, BIGNETTI E, CANNELLA C. Exploring new frontiers in total food quality definition and assessment from chemical to neurochemical properties[J]. Food and Bioprocess Technology, 2008, 1: 130-142.
- [2] AUBERT C, MILHET C. Distribution of the volatile com-

- pounds in the different parts of a white-fleshed peach (*Prunus persica* L. Batsch) [J]. Food Chemistry, 2006, 102(1): 375-384.
- [3] JAMES H L, JOHNSON R S. Peaches, plums and nectarines: Growing and handling for fresh market[M]. [S. l.]: Divison of Agriculture and Natural Resources, 1989: 191-196.
- [4] 中华人民共和国农业部. NY/T242—2000 中华人民共和国农业行业标准:绿色食品[S]. 北京:中国标准出版社, 2001: 26.
- [5] FERRER A, REMÓN S, NEGUERUELA A I, et al. Changes during the ripening of the very late season spanish peach cultivar calanda feasibility of using CIELAB coordinates as maturity indices[J]. Scientia Horticulturae, 2005, 105(4): 435-446.
- [6] JIA Hui-juan, OKAMOTO G. Distribution of volatile compounds in peach fruit[J]. Journal of Japan Society Horticultural Science, 2001, 70(2): 223-225.
- [7] ZHANG Xiao-meng, JIA Hui-juan. Changes in aroma volatile compounds and ethylene production during ‘Hujing-milu’ peach (*Prunus persica* L.) fruit development[J]. Journal of Plant Physiology and Molecular Biology, 2005, 31(1): 41-46.
- [8] JIA Hui-juan, ARIKA A, OKAMOTO G. Influence of fruit bagging on aroma volatiles and skin coloration[J]. Postharvest Biology and Technology, 2005, 35(1): 61-68.
- [9] 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.
- [10] BENADY M, SIMON J E, CHARLES D J, et al. Fruit ripeness determination by electronic sensing of aromatic volatiles[J]. Transaction of the American Society of Agricultural Engineers, 1995, 38(1): 251-257.
- [11] OSHITA, SHIMA S, HARUTA K, et al. Discrimination of odors emanating from ‘La France’ pear by semiconducting polymer sensors[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2000, 26(2): 209-216.
- [12] SAEVELS S, LAMMERTYN J, BERNA A Z, et al. Electronic nose as a non-destructive tool to evaluate the optimal harvest date of apples[J]. Postharvest Biology and Technology, 2003, 30(1): 3-14.
- [13] SUBEDI P P, WALSH K B, OWENS G. Prediction of mango eating quality at harvest using short-wave near infrared spectrometry[J]. Postharvest Biology and Technology, 2007, 43(3): 326-334.
- [14] LERMA-GARCÍA M J, LANTANO C, CHIAVARO E, et al. Classification of extra virgin olive oils according to their geographical origin using phenolic compound profiles obtained by capillary electrochromatography [J]. Food Research International, 2009, 42(9): 1446-1452.
- [15] DI-NATALE C, ZUDE-SASSE M, MACAGNANO A, et al. Outer product analysis of electronic nose and visible spectra: Application to the measurement of peach fruit characteristics[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 459(1): 107-117.
- [16] ZHANG H M, CHANG M X, WANG J, et al. Evaluation of peach quality indices using an electronic nose by MLR, QPST and BP network [J]. Sensors and Actuators: B, 2008, 134(1): 332-338.
- [17] 张望舒, 郑金土, 汪国云, 等. 不同成熟度杨梅果实采后呼吸速率、乙烯释放速率和品质的变化[J]. 植物生理与分子生物学学报, 2005, 1(4): 417-424.
- [18] BENEDETTI S, BURATTI S, SPINARDI A. Electronic nose as a non-destructive tool to characterise peach cultivars and to monitor their ripening stage during shelf-life [J]. Postharvest Biology and Technology, 2008, 47(2): 181-188.
- [19] SALUNKHE D K, KADAM S S. Handbook of fruit science and technology: Production, composition, storage and processing [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1995: 91-122.
- [20] BURATTI I S, BENEDETTI S, SCAMPICCHIO M. Characterization and classification of Italian Barbera wines by using an electronic nose and amperometric electronic nose [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 525(1): 133-139.
- [21] 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(1-3): 26-31.
- [22] 胡桂仙, GÓMEZ A H, 王俊, 等. 电子鼻无损检测柑橘成熟度的实验研究[J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(8): 57-61.
- [23] 罗剑毅, 王俊, 徐亚丹, 等. 基于电子鼻雪青梨贮藏期检测的实验研究[J]. 科技通报, 2007, 23(3): 378-381.
- [24] SHALIT M, KATZIR N, TADMOR Y, et al. Acetyl-CoA: Alcohol-acetyl-transferase activity and aroma formation in ripening melon fruits[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(2): 794-799.
- [25] FLORES F, YAHYAOU F E, BILLERBECK G, et al. Role of ethylene in the biosynthesis pathway of aliphatic ester aroma volatiles in Charentais Cantaloupe melons[J]. Journal of Experimental Botany, 2002, 53(367): 201-206.

【责任编辑 周志红】