

doi:10.11937/bfyy.20170922

电子感官结合化学计量学对 苹果贮藏期鉴别的研究

刘志洋, 刘 岩

(长春科技学院 生物食品学院, 吉林 长春 130600)

摘 要:以苹果为试材,采用电子感官与化学计量学相结合的方法,采用偏最小二乘法(PLS)进行回归,建立贮藏期有机酸、固形物含量的数学模型,并对回归方法进行统计分析,以找到快速测定苹果贮藏期和贮藏期间总酸和固形物含量的方法。结果表明:电子鼻第1、2主成分贡献率总计达到了90.616%,区分效果良好;苹果中总酸验证集的决定系数(R^2)为0.9063,预测均方根误差(RMSEP)为0.8881,RPD为2.75;固形物含量验证集的决定系数(R^2)为0.9170,预测均方根误差(RMSEP)为0.747,RPD为2.69,均达到了较好的预测结果,表明该方法对快速检测苹果贮藏期和贮藏期总酸和固形物含量是可行的。

关键词:苹果;贮藏期;总酸;固形物含量;偏最小二乘法(PLS)

中图分类号:S 661.109⁺.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2017)22-0137-05

苹果作为世界上种植最广、产量最多、品种丰富、气候适应性最强的果品之一,在满足消费者对果品的周年需求方面发挥了重要作用,可是在贮藏过程中由于不断成熟衰老,品质也会随之降

低^[1]。研究表明在不同的贮藏条件和方法下会表现出不同的衰老速率,即表现出不同的贮藏寿命^[2-5]。苹果在不同的贮藏寿命期间会有不同的品质,而品质是决定其商品价值的重要因素,新鲜收获或者经过充分后熟的苹果食用品质最佳,但随着贮藏期的延长苹果的固形物、总酸含量发现变化,导致苹果品质下降^[6]。

史卫娜等^[3]研究了苹果在温度响应规律下的贮藏期,陈磊等^[7]研究了温度和气调对苹果贮藏的品质影响,KNEE等^[8]研究了在贮藏期品质变化,MDLER等^[9]研究了在厌氧环境下苹果的保

第一作者简介:刘志洋(1983-),女,硕士,讲师,研究方向为园艺植物与植物生理。E-mail:zhiyangliucc@126.com.

责任作者:刘岩(1982-),男,硕士,讲师,研究方向为药用植物栽培。E-mail:93140428@qq.com.

基金项目:吉林省教育厅科学技术研究“十二五”规划资助项目(吉教科验字[2013]447)。

收稿日期:2017-03-30

1 d+indoor temperature,CK;indoor temperature) on postharvest cowpea physiological property was investigated. The results showed that compared with room temperature storage, the shelf life was prolonged by change temperature storage treatment. The sensory quality, total soluble solid content and chlorophyll content were better and the MDA content was suppressed among the storage of T3 and D3 treatments. Meanwhile, the stability of POD, PPO, APX and CAT activities were maintained that inhibited the generation of reactive oxygen free radicals under change temperature storage, which reduced the peroxidation damage. Thus, change temperature storage treatments were effectively maintained better physiological and biochemical properties of post-harvest cowpea.

Keywords: cowpea; change temperature storage; shelf life; chlorophyll; polyphenol oxidase (PPO)

存。为了探索一种快速简洁的苹果贮藏期的检测方法,该研究采用电子感官与化学计量学相结合的方法,快速测定苹果贮藏期总酸和固形物含量。利用其为基础建立偏最小二次法回归数学模型,为苹果的贮藏提供参考依据和实践指导。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试苹果采摘自山东烟台某农家果园,苹果品种为“红富士”,采摘时剔除残次品,挑选成熟度、色泽、大小等均匀一致的果实,采摘后当天运回实验室进行处理。

供试仪器:PAL-1 型糖度计,日本 Atago 公司;Astree 电子鼻,法国 Alpha MOS 公司。

1.2 试验方法

供试苹果按照统一标准采摘,苹果直径为 11~12 cm,成熟度为 7~8 分熟,采摘后立即运到低温果品仓库,苹果单层放置,温度为 0~4 ℃,相对湿度为 85%~95%,空气换流货间风速为 0.25~0.50 m·s⁻¹。每隔 2 个月采用电子感官与化学计量学相结合的方法快速测定苹果贮藏期总酸和固形物含量。

1.3 项目测定

1.3.1 总酸和固形物含量测定

总酸含量采用酸碱滴定法测定,取苹果样品 20 g,破碎后使用滤布除去苹果渣,并用超纯水冲洗 2 次,以保证酸被完全提取,转移到 150 mL 容量瓶并定容,取 50 mL 于 150 mL 三角瓶中加 1%酚酞指示剂 3~5 滴,使用 1 mol·L⁻¹ NaOH 标准溶液滴至微红色,重复 3 次取平均值。

固形物含量采用 PAL-1 型手持糖度计测定,即取用滤布挤滤出苹果汁液 1~2 滴,滴在棱镜平面的中央,迅速关上辅助棱镜,静置 1 min,朝向光源明亮处,调节消色环,使视野内出现清晰的明暗分界线,与分界线相应的读数,即试样汁液在 20 ℃下所含可溶性固形物含量的百分数,重复 3 次取平均值。

1.3.2 电子鼻检测

电子鼻检测参考胡荣锁等^[10]的方法,略做修改。

1.4 数据分析

试验数据采用 Unscrambler 9.7、SPSS 19.0、Origin 7.5 软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 不同贮藏期总酸及固形物含量分析

由图 1、2 可以看出,在贮藏过程,苹果总酸和固形物含量呈现出相似的变化趋势,均呈先升高后降低的变化趋势。

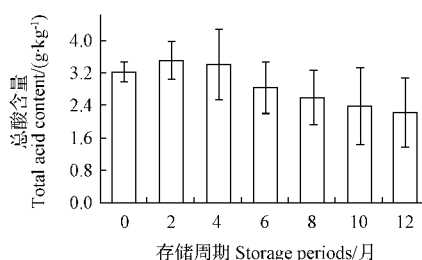


图 1 不同贮藏期苹果总酸含量

Fig. 1 Total acid contents of apple in different storage periods

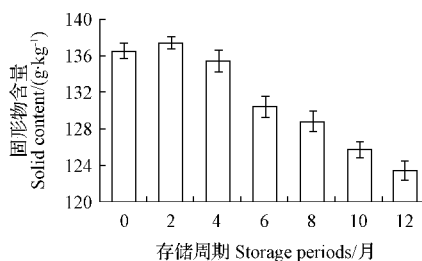


图 2 不同贮藏期苹果固形物含量

Fig. 2 Solid contents of apple in different storage periods

2.2 不同贮藏期苹果电子鼻结果分析

由图 3 可知,部分传感器强度响应值在检测初期快速改变(上升与下降),30 s 后逐渐趋于平稳而达到一个稳定的状态。一些传感器(T30/1、T70/2、PA/2、P30/2 和 LY2/AA)感应强度变化明显,传感器 LY2/gCT 感应强度变化不明显。由图 4 可知,传感器 T70/2、T30/1、PA/2 和 P30/2 对苹果贮藏过程中风味变化响应显著,特别是传感器 T70/2 响应极显著,而 LY2/AA、LY2/gCT 对苹果贮藏过程中风味变化响应

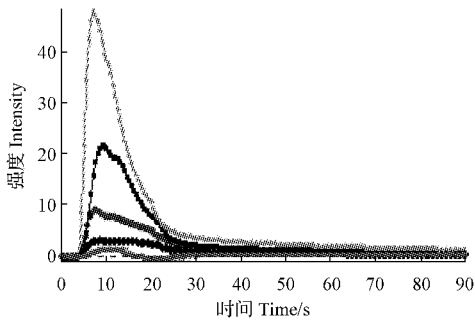


图 3 电子鼻 6 个传感器对苹果的响应
Fig. 3 Response changes of 6 electronic nose sensors of apple

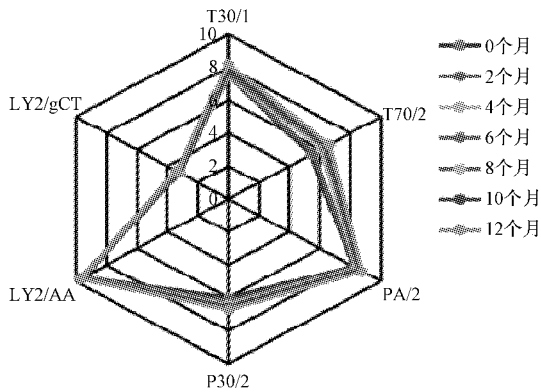


图 4 电子鼻 6 个传感器的感应强度雷达
Fig. 4 Radar graph for 6 sensors intensity of electronic nose

不显著。这表明该传感器响对苹果产生的气体风味响应不显著,因此利用电子鼻部分传感器(T30/1、T70/2、PA/2、P30/2 和 LY2/AA)的信号值与对应测量的总酸和固形物含量作为原始数据进行化学计量学分析。

由表 1 可知,第 1 主成分仅为 58.951%、第 2 主成分为 31.665%,二者之和贡献率达到了 90.616%,可以代表苹果贮藏期风味中绝大部分数据。图 5 表明,电子鼻检测虽离散程度较大但能区分苹果贮藏期,贮藏 0 个月与 2、4 个月风味相对接近,且有重叠,说明苹果在前 4 个月的品质保持良好,风味接近,未产生明显变化;其后 4 次检测相差相对较远,离散程度进一步增大,说明在

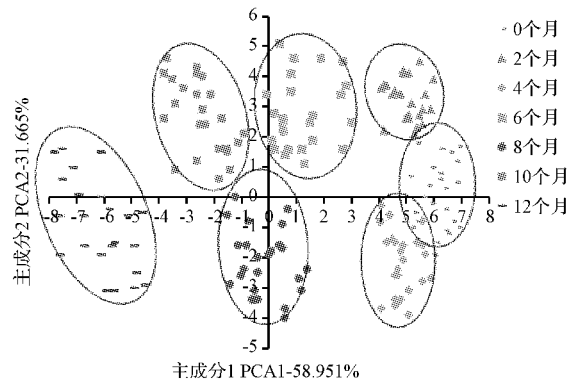


图 5 不同贮藏期苹果电子鼻 PCA 分析
Fig. 5 Apple electronic nose PCA diagram in different storage periods

表 1
Table 1 主成分方差分析
Total variance of principal component

主成分 Principal component	初始特征值 Initial eigenvalue			被提取的载荷平方和 Extraction sums of squared loadings			转轴平方和负荷量 Rotation sums of squared loadings		
	总计	方差/%	累积方差/%	总计	方差/%	累积方差/%	总计	方差/%	累积方差/%
1	6.503	58.951	58.951	6.503	58.951	58.951	5.294	38.345	38.345
2	3.486	31.665	90.616	3.486	31.665	90.616	3.365	33.115	71.460
3	2.409	7.809	98.425						
4	0.537	1.168	99.593						

贮藏期间,风味变化增大具有一定的规律,因此使用电子感官数据可以作为快速检测品质指标的依据进行化学计量学分析。

2.3 模型与预测实验

根据化学计量学分组原则,将 175 个样品数据按照 4 : 1 进行划分,其中校正集 140 份,验证

集 35 份。利用 Theunscrambler 9.7 软件,将电子鼻传感器数据和检测总酸和固形物含量通过一阶导数处理(first deriavtive, 1st Deriv)、多元散射校正(multiplicative scattering correction, MSC)和变量标准化(standard normal variety, SNV)预处理后,采用偏最小二乘法(PLS)建立校

正模型,并采用留一法的交互验证确定最佳主成分数,最后用 35 份验证集数据对该模型进行验证。模型效果以决定系数 R^2 、均方根误差(RMSE)和 RPD 表征, R^2 越大,RMSEC 和 RMSEP 越小说明模型准确性越好。RPD>3,说明建立的模型可以用于精准的定量分析;如果 $2 < \text{RPD} < 3$,说明利用对该成分进行粗略的定量分析是可行的,但精度有待提高;如果 $\text{RPD} < 2$,则说明建模失败。

从表 2 可以看出,总酸和固形物含量模型

PLS 算法的校正集决定系数(R_c^2)分别为 0.904 5 和 0.912 5,验证集决定系数(R_v^2)分别为 0.906 3 和 0.917 0,交互验证决定系数(R_{cv}^2)分别为 0.912 2 和 0.907 7,均大于 0.8,校正均方根误差(RMSEC)、预测均方根误差(RMSEP)和交互验证均方根误差(RMSECV)均较小,均符合模型应用要求,二者的 RPD 为 2.75 和 2.69,均大于 2、小于 3。说明利用电子鼻数据来判断苹果贮藏期的模型是可行的,但精度有待进一步提高,使用该模型仅能进行粗略的定量分析^[11]。

表 2

基于 PLS 回归的预测结果

Table 2

Prediction results based on PLS regression

	校正集 Calibration set			验证集 Validation set			
	R_c^2	RMSEC	R_{cv}^2	RMSECV	RPD	R_v^2	RMSEP
总酸含量 Total acid content	0.904 5	0.862	0.912 2	0.847	2.75	0.906 3	0.888 1
固形物含量 Solid content	0.912 5	0.792	0.907 7	0.763	2.69	0.917 0	0.747 0

注: R_c^2 为校正集决定系数;RMSEC 为校正均方根误差; R_{cv}^2 为交互验证决定系数;RMSECV 为交互验证均方根误差; $\text{RPD} = \text{SD}/\text{RMSECV}$, R_v^2 为验证集决定系数;RMSEP 为预测均方根误差。

Note: R_c^2 is calibration set determine coefficient;RMSEC is root mean square error of the corrected; R_{cv}^2 is interactive validation determine coefficient;RMSECV is root mean square error of the cross validation; $\text{RPD} = \text{SD}/\text{RMSECV}$, R_v^2 is validation set determine coefficient;RMSEP is root mean square error of prediction.

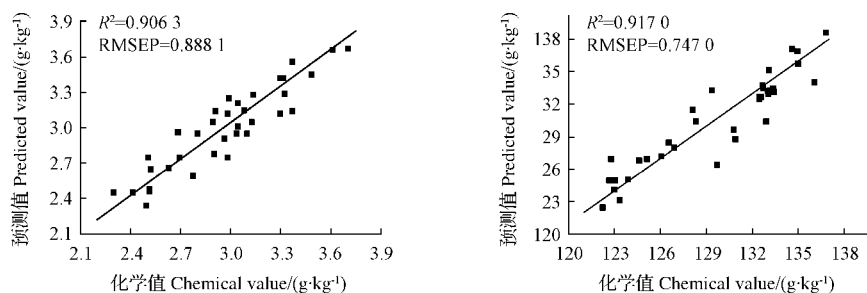


图 6 化学值与预测值之间的对应关系

Fig. 6 Correlation between chemical values and predicted values

由表 2 和图 6 可知,利用电子鼻数据建立的模型对贮藏期苹果样品中总酸和固形物含量的预测值与化学值之间存在较好的线性关系,相关性显著,表明该方法对定量分析贮藏期苹果品质含量是可行的。

3 讨论与结论

在贮藏期不同批次的苹果的总酸和固形物含量均表现出先升高后降低趋势,与史卫娜等^[3]和姜丹等^[12]研究结果类似,与李玉梅等^[13]研究结果略有差异,可能是苹果采摘时的成熟度和保存

环境造成的。通过对电子鼻分析可以看出区分效果良好,且能较好的表现出不同的贮藏区间,为化学计量学分析提供了基础。

总酸和固形物含量模型 PLS 算法交互验证决定系数(R_{cv}^2)分别为 0.912 2 和 0.907 7,均大于 0.8,二者的 RPD 分别为 2.75 和 2.69,均大于 2、小于 3。说明利用电子鼻数据来判断苹果贮藏期的模型是可行的,但精度有待进一步提高,使用该模型仅能进行粗略的定量分析;利用 35 份验证集进行模型验证,可知预测值与化学值存在较好的线性关系,表明使用电子鼻和感官指标结合模型

预测苹果的贮藏期和贮藏期固形物和总酸含量的方法是可行的。

参考文献

- [1] 杨慧莲,刘军弟,时卫平,等.世界苹果主产国生产、加工、贸易与消费状况分析[J].北方园艺,2015(10):166-169.
- [2] 戚玉静,王庆国,石晶盈.温度对冷藏富士苹果货架品质变化的影响[J].食品与发酵工业,2015,41(5):192-198.
- [3] 史卫娜,王若琳,马惠玲.基于品质变化对温度响应规律的苹果贮藏寿命预测[J].北方园艺,2016(15):116-123.
- [4] 高华,鲁玉妙,王雷存,等.不同贮藏温度对秦阳苹果采后生理的影响[J].华北农学报,2010,25(8):154-156.
- [5] 李莹,任亚梅,张爽,等.基于电子鼻的苹果低温贮藏时间及品质预测[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),2015(5):183-191.
- [6] 叶东琛,王丽萍.红富士苹果贮藏保鲜技术研究进展[J].保鲜与加工,2016(6):135-138.
- [7] 陈磊,郭玉蓉,白鸽,等.低温和气调对不同色泽‘红富士’苹果贮藏期间果皮褪色现象的影响[J].食品科学,2015,36(22):210-215.
- [8] KNEE M, SMITH S M. Variation in quality of apple fruits stored after harvest on different dates[J]. Journal of Horticultural Science, 2015(18):413-419.
- [9] MDLER J C, NORTH C J. The effect of periods of anaerobiosis on the storage of apples[J]. Journal of Horticultural Science, 2015,46(2):213-221.
- [10] 胡荣锁,周晶,董文江,等.基于 HS-SPME/GC-MS 和感官分析技术的单菌发酵对咖啡果酒风味影响研究[J].农学学报,2016,6(2):107-112.
- [11] 许瑞轩,李东宁,杨东海.近红外光谱法田间快速估测新鲜紫花苜蓿品质[J].光谱学与光谱分析,2013,33(11):3010-3013.
- [12] 姜丹,黄园博,徐聆粤,等.沈阳东陵和琿春孟岭产寒富苹果贮藏中品质变化比较[J].延边大学农学学报,2016,38(2):122-126.
- [13] 李玉梅,顾敏华,张俊,等.1-MCP 和不同强度减压处理对‘富士’苹果贮藏品质的影响[J].北方园艺,2012(19):162-164.

Determination of Apple Storage Period by Using Electronic Senses and Chemometrics

LIU Zhiyang, LIU Yan

(College of Biological Food Science, Changchun Sci-tech University, Changchun, Jilin 130600)

Abstract: Apple was taken as test material, apple samples was determined with electronic nose and its contents of total acids, solid were also determined interval two months. The experimental data was planed to established the mathematic model of total acids and solid content via partial least squares (PLS) regression, then statistical regression analysis to rapid determine the apple storage period and the content of total acid and solid. The results showed that first and second principal component contribution rate of electronic nose reached 90.616%, good discrimination, and total acid validation set decision coefficient (R_v^2) was 0.906 3, predict root mean square error (RMSEP) was 0.888 1, the relative analysis error (RPD) was 2.75; solids content validation set decision coefficient (R_v^2) was 0.917 0, predict root mean square error (RMSEP) was 0.747, RPD was 2.69, these model results were displayed a good prediction and showed that the method was feasible of rapid detection total acid and solid content of apple storage periods.

Keywords: apple; storage period; total acid; solid content; partial least squares (PLS)