

基于电子鼻和乙醇传感器判别草莓新鲜度的研究
Determination on freshness of strawberry based on
electronic nose and ethanol sensor

徐 静^{1,2} 赵秀洁² 孙 柯² 王 卓² 屠 康²

XU Jing^{1,2} ZHAO Xiu-jie² SUN Ke² WANG Zhuo² TU Kang²

(1. 蚌埠学院生物与食品工程系, 安徽 蚌埠 233030; 2. 南京农业大学食品科学技术学院, 江苏 南京 210095)

(1. Department of Food and Bioengineering, Bengbu College, Bengbu, Anhui 233030, China;

2. College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing, Jiangsu 210095, China)

摘要:以红颜草莓果实为试材,在 4℃(低温组),相对湿度 85%~95% 条件下贮藏,研究基于气味判别草莓新鲜度的方法。分别运用电子鼻和单一乙醇传感器采集草莓贮藏期间的气味。主成分分析结合感官评定将草莓的新鲜度划分为 4 个阶段,分别为 4℃贮藏 0~3, 6, 9~12, 15 d。采用偏最小二乘判别分析(PLS-DA)和分类型支持向量机(SVM-C)构建了基于气味判别草莓新鲜度的模型;应用电子鼻和 PLS-DA 法构建模型,建模组和验证组总体准确率分别为 84.2%, 88.3%;而基于 SVM-C 法构建模型,建模组和验证组总体准确率分别为 99.2%, 96.7%。应用乙醇传感器技术和 PLS-DA 法、SVM-C 法构建模型,准确率分别为 83.3%(PLS-DA 法建模组), 86.7%(PLS-DA 法验证组), 90.8%(SVM-C 建模组), 90.0%(SVM-C 验证组)。该研究可为建立草莓采后贮藏和流通过程中新鲜度实时监测的方法提供技术参考。

关键词:草莓;新鲜度;电子鼻;乙醇传感器

Abstract: “Hongyan” strawberry was selected as test materials, with the storage temperature of 4℃, humidity of 85%~95%, to detect the strawberry freshness based on flavor. Electronic nose (e-nose) and the single ethanol sensor were used to collect the odor of strawberry during storage period. The strawberry was divided into four stages based on the changes of sensory evaluation score and Principal component analysis. By using the partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) and classification support vector machine (SVM-C), the model of fresh degree of strawberry was established based on

odor discrimination. The overall accuracy for modeling group and validation group were respective 84.2% and 88.3% based on PLS-DA. The overall accuracy for modeling group and validation group were 99.2% and 97.7% respectively, based on SVM-C method. The overall accuracy for modeling group and validation group were 83.3% and 86.70% based on PLS-DA method, 90.8% and 90.0% based on PLS-DA method. This research can supply technical help to monitor the freshness of strawberry change during storage and transportation.

Keywords: strawberry; freshness; electronic nose; ethanol sensor

草莓为浆果类水果,呈红色心形,柔软多汁,酸甜可口,水果芳香浓郁,且富含花青素等多种活性成分,营养丰富,素有“水果皇后”之称^[1]。但草莓组织娇嫩,果皮极薄,在采收和贮运过程中易受到机械损伤和病原微生物侵染,使其在常温下极不耐贮藏^[2-3]。草莓品质变化具有前期劣变缓慢,一旦发生腐败,病原菌交叉感染严重,品质迅速劣变的特点。电子鼻通过检测样品产生的挥发物质,表征气味特征,根据不同的化学计量学方法,客观、快速给出综合评价,获得样品的“指纹数据”^[4-6],实现果品内在质量仿生嗅觉快速无损检测。目前已广泛用于果品的人为缺陷、贮藏保鲜^[7-8]、采摘期以及品种的检测^[9-11]。草莓品质败坏后的气味变化是水果的一种重要特征,不同种类水果之所以呈现出不同的气味,是因为含有不同的呈味芳香物质。此外,水果的不同成熟度、货架期以及腐烂程度呈现出不同的气味^[12],所以基于电子鼻技术监测草莓的品质具有可行性。另外,狄华涛等^[13]将杨梅果实贮藏于不同温度下,建立乙醇含量与杨梅腐烂关系的指数模型,该模型可以较好地预测在 0~20℃贮藏时杨梅果实的腐烂状况。邢宏杰等^[14]将草莓果实贮藏于不同温度下,建立乙醇质量分数与草莓果实腐烂指数预测模型,模型预测的相对误差(RE)为 7.08%,预测精度较高。但尚未有研究采用乙醇传感器对果实品质进行无损检测的报道。本研究探索采用单一乙醇传感器预测草莓的品质,根据

基金项目:国家科技支撑项目(编号:2015BAD19B03);中央高校基本科研业务费专项资金资助(编号:KYLH201504);国家自然科学基金项目(编号:31101282);高等学校省级质量工程项目(编号:2015ckjh110);国家星火计划项目(编号:2015GA710055)

作者简介:徐静,女,蚌埠学院讲师,硕士。

通讯作者:屠康(1968—),男,南京农业大学教授,博士生导师。

E-mail: kangtu@njau.edu.cn

收稿日期:2016-02-05

传感器响应值,利用 PLS-DA 法、SVM-C 法构建模型,进一步提高检测速度,增强基于气味判别草莓新鲜度的实际可操作性,从而实现对草莓果实贮运过程新鲜度的监控,掌握合适的时间点将败坏初始发生时的草莓果实转移出贮存环境。

1 材料与amp;方法

1.1 材料处理

草莓:品种红颜,八成熟,采自南京锁石村草莓园。着色均匀、大小基本一致,表面无损伤,单果重 15 g 左右,共 30 kg。分 A、B 两组,其中,A 组 25 kg,4 ℃,相对湿度 85%~95%条件下贮藏;B 组中每 150 g 草莓封装在保鲜盒内(PE 材料),作为一个样本,共设 30 个样本,用保鲜膜封住漏气部分,在 4 ℃和相对湿度 85%~95%条件下贮藏。A 组用于电子鼻的测定,B 组样本用于乙醇传感器的测定。

1.2 仪器与设备

便携式电子鼻: PEN3 型,德国 AIRSENSE 公司;
乙醇传感器: MOT400 型,南通沃特环保科技有限公司;
电子天平: LW203 型,意大利 BEL 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 感官评定 由 10 名本专业同学组成感官评分小组,对样品进行打分,每隔 2 d 取草莓 60 颗由感官评分小组进行评分^[15-16],评分标准见表 1。草莓贮藏后接受度按满分 100 分打分,规定优为 85~100 分,良为 70~85 分,中为 60~70 分,差(失去商品价值)为小于 60 分。

1.3.2 电子鼻对草莓气味的测定

- (1) 样品处理: 从冰箱中取出草莓,置于相对湿度为 85%~90%,温度 20 ℃的环境中,2 h 后测得草莓果实的内部温度达到 20 ℃即可。
- (2) 试验参数通过预试验确定: 校准样为空杯,数据分析时,测定值扣除校准样品值。自动调零时间 5 s,样品准备时间 5 s,洗气时间 110 s,测定时间 60 s,流速 120 mL/min。测试时间间隔为 2 d。数据分析选择 55 s 处的响应值。
- (3) 测试方法: 在 250 mL 烧杯中放入一组样本(3 颗草莓),用锡纸封口,温度控制在 20 ℃,10 min 后提取电子鼻响应值^[17],测至 15 d(检测 6 次),每组设 30 个平行,共 180 个样本。

表 1 草莓感官评分表
Table 1 Sensory evaluation of strawberry

可接受度	外形(20)	果色(20)	果肉(30)	风味(30)
优[85,100]	外形完好[18,20]	红黄,有光泽,褐变面积 0~20%[17,20]	果肉硬,口感好[25,30]	香味浓郁,酸甜多汁[25,30]
良[70,85)	外表皱缩,无斑点[16,18)	鲜红,光泽变暗,褐变面积 20%~40%[14,17)	果肉有一定硬度[20,25)	香味变淡,口感下降[20,25)
中[60,70)	外表皱缩,有斑点,萼片褐变[14,16)	暗红,无光泽,褐变面积 40%~80%[12,14)	果肉部分变软,可食用[17,20)	几乎无果香,稍有异味[17,20)
差[0,60)	外表霉变腐烂[0,14)	果实变软烂,褐变面积 80%~100%[0,12)	果肉软烂,不可食用[0,17)	无果香,有明显异味[0,17)

1.3.3 乙醇传感器对草莓挥发性乙醇浓度的测定 每隔 2 d 用乙醇传感器测定每个样本乙醇浓度,并分别在草莓贮藏的第 0 天、第 3 天、第 6 天、第 9 天、第 12 天、第 15 天提取每个样本的气味信息,共测定 6 次,180 个样本,随机抽取每次所测样本的 20 个用于建模(共 120 个),剩余 10 个用于验证(共 60 个)。操作方法:打开封保鲜盒气孔的保鲜膜,将乙醇传感器探头部分(约 3 cm)插入保鲜盒气孔测定乙醇浓度,仪器会自动记录每次测量的最大值。试验参数:流速 500 mL/min,测定时间 60 s,洗气时间 120 s,取每次测量的最大值用于分析。操作过程无需将草莓从冰箱里拿出,提取完气味后把保鲜盒上的气孔重新封好。

1.4 数据分析

采用电子鼻自带的 Winmuster 软件进行主成分分析(principal component analysis, PCA)、载荷分析(loading analysis)。利用 Matlab 进行基于偏最小二乘判别分析(partial least squares discriminant analysis, PLS-DA)和支持向量机(support Vector Machine-Classification, SVM-C)法模型的构建和验证,利用 Excel 2010 进行其他分析。

2 结果分析

2.1 草莓品质随时间的变化

- 2.1.1 感官评定 Cardelli 等^[18]对货架期的定义为产品在给定的贮藏条件下所经历的直到顾客不能接受的时间。感官评价是根据人的感觉器官,如眼、耳、鼻、舌等对食物的色、香、味、形、质地、口感等感官特性最直观的感受,其鉴别、评价的结果可以作为对食物接受程度的衡量指标。选择感官评价可接受度为研究草莓新鲜度的参考。
- 由图 1 可知,随着草莓采后贮藏时间的延长,感官评分逐渐降低。采摘当天的草莓,感官评定得分均值为 95.4 ℃下贮藏 3 d 的果实颜色依然鲜亮,口感好,品质几乎与刚采购回时基本一致,可接受度为优;贮藏第 6 天时,果实颜色、形状变化不大,但香味降低,口感也略有下降,可接受度为良;贮藏到第 9 天时,果实表面出现水渍状斑点,虽然有部分可以食用,但口感已下降,可接受度为中;当草莓果实贮藏 15 d 后,感官评分下降为 49,这是由于果实开始腐烂、严重软化,有较多汁液流出,失去商品价值,可接受度为差^[19]。

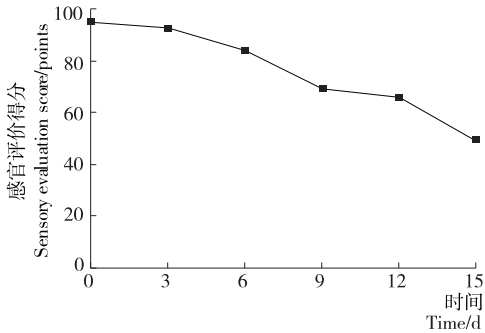


图 1 4 °C 贮藏期草莓果实感官评分结果
Figure 1 Sensory score of strawberry stored at 4 °C

2.1.2 气味变化的 PCA 分析 本试验采用具有 10 个不同传感器的电子鼻系统,试验时采用降维统计方法,将多个变量间的变化转为较少的几个变量,据此进行进一步分析^[20]。由图 2 可知,第一、第二主成分累计贡献率在 90% 以上,能够代表原始变量大部分的信息。主成分分析将不同新鲜度的草莓归为了 4 类,分别为 4 °C 贮藏 0~3, 6, 9~12, 15 d。且各类之间互不重叠,说明主成分分析法可以较好地地区分不同贮藏阶段的草莓。其中,贮藏第 6 天的草莓样本分布与 0~3, 9~15 d 的样本分布间距较大,可能是贮藏 6 d 后,草莓中某类挥发性物质成分增加较大,而随着贮藏时间继续延长,草莓气味又逐渐减弱,说明第 6 天是草莓挥发性成分变化的拐点。以上分析说明,提取电子鼻传感器响应值的第一和第二主成分就能判别草莓的新鲜度,可以提取对第一和第二主成分起主要作用的传感器用于后续的建模处理。

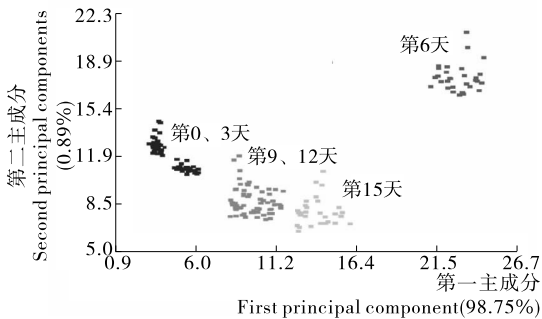


图 2 草莓果实品质等级 4 °C 贮藏条件下主成分分析
Figure 2 The principal components analysis of the strawberry fruit quality and grade under the storage temperature of 4 °C

表 2 基于电子鼻的草莓品质等级判别 PLS-DA 法的模型建立及验证结果

Table 2 The model establishment and verification result of the PLS-DA method for distinguishing the strawberry quality and grade

等级	建模组				验证组			
	样本总量/组	正确分类量/组	错误分类量/组	准确率/%	样本总量/组	正确分类量/组	错误分类量/组	准确率/%
L ₁	40	40	0	100.0	20	17	3	85.0
L ₂	20	17	3	85.0	10	10	0	100.0
L ₃	40	27	13	67.5	20	16	4	80.0
腐败级	20	17	3	85.0	10	10	0	100.0
总计	120	101	19	84.2	60	53	7	88.3

2.2 电子鼻对草莓新鲜度的判别

2.2.1 电子鼻特征变量集的确定 由图 3 可知, S₈ (对醇类、部分芳香型化合物敏感) 对第一主成分的贡献最大, 其次是 S₆ (对烃类物质较敏感); S₉ (对有机硫化物敏感) 对第二主成分的贡献最大, 其次是 S₇ (对硫化氢、萜烯类敏感)。草莓品质劣变后的挥发性组分变化在于醇类、芳香类物质及烷烃类物质。确定电子鼻的特征变量集为: S₆、S₇、S₈、S₉, 此 4 根传感器的响应信号用于后续模型的构建。

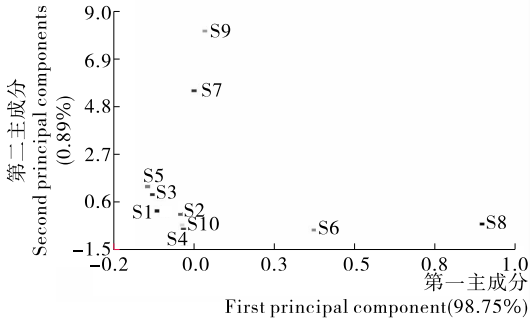


图 3 草莓果实品质等级 4 °C 贮藏条件下载荷分析
Figure 3 The loading analysis of the strawberry fruit quality and grade under the storage temperature of 4 °C

2.2.2 PLS-DA 模型对草莓果实新鲜度的判别 本研究随机取每次测量的 20 个样本 (共测 6 次 120 个样本) 的电子鼻响应信息用于草莓不同品质等级判别模型的建立, 剩余样本 (60 个样本) 的电子鼻响应信息用于模型准确性的验证。草莓品质等级根据感官评定结果分为一级 (L₁, 可接受度优)、二级 (L₂, 可接受度良)、三级 (L₃, 可接受度中)、腐烂级 (可接受度差), 利用 PLS-DA 分析^[21-22], 把草莓品质等级作为因变量输入, S₆、S₇、S₈、S₉ 传感器响应值作为自变量输入。由表 2 可知, 建模组总体准确率为 84.2%, 验证组总体准确率为 88.3%, 说明所建模型虽有一定的代表性, 但准确率还有待提高。

2.2.3 SVM-C 模型对草莓新鲜度的判别 本研究根据需要选择分类型支持向量机 (SVM-C) 对草莓的新鲜度进行判别^[23]。建模样品数量和验证样品数量参照 PLS-DA 分析方法, 把草莓品质等级作为因变量输入, S₆、S₇、S₈、S₉ 传感器响应值作为自变量输入, 建立判别草莓品质等级的模型, 并对模型进行验证, 结果见表 3。由表 3 可知, 建模组总体准确率为 99.2%, 验证组总体准确率为 96.7%, 可知所建模型准确

表 3 基于电子鼻的草莓新鲜度等级判别 SVM-C 法的模型建立及验证结果

Table 3 The model establishment and verification result of the SVM-C method for distinguishing the strawberry quality and grade

等级	建模组				验证组			
	样本总量/组	正确分类量/组	错误分类量/组	准确率/%	样本总量/组	正确分类量/组	错误分类量/组	准确率/%
L ₁	40	39	1	97.5	20	19	1	95.0
L ₂	20	20	0	100.0	10	10	0	100.0
L ₃	40	40	0	100.0	20	19	1	95.0
腐败级	20	20	0	100.0	10	10	0	100.0
总计	120	119	1	99.2	60	58	2	96.7

率很高,能很好地判别草莓果实的新鲜度等级。所以说,利用 SVM-C 方法判别草莓品质级别能达到理想效果。这可能是草莓的气味和品质状况不是单纯的线性对应关系,而是一种多维的、空间对应关系。

2.3 乙醇传感器对草莓新鲜度的判别

参照 2.2.2 和 2.2.3 的数据处理方法,构建基于 PLS-DA 和 SVM-C 的分类模型,随机取每次测量的 20 个样本(共测 6 次 120 个样本)的乙醇传感器响应信息用于草莓不同品质等级判别模型的建立,剩余样本(60 个样本)的乙醇传感器响应信息用于模型准确性的验证,把乙醇传感器响应值作为自变量输入,草莓品质等级作为因变量输入,PLS-DA 和

SVM-C 法判别结果分别见表 4、5。

由表 4 可知,PLS-DA 方法建模组的总体准确率为 83.3%,验证组的准确率为 86.7%。由表 5 可知,SVM-C 方法的建模组准确率为 90.8%,验证组准确率为 90.0%。可以看出,SVM-C 方法优于 PLS-DA,更说明了草莓气味和品质不是单一的线性对应关系。但两种方法的建模组和验证组的准确率均低于基于电子鼻判别草莓品质等级的方法,说明想要提高判别准确率,后续得结合其他传感器。

但是无论是 PLS-DA 方法还是 SVM-C 方法都能将草莓品质处于腐败级别的完全区分,可见乙醇传感器在预测草莓品质方面能提供重要信息。

表 4 基于乙醇传感器的草莓果实品质等级判别 PLS-DA 法模型建立及验证结果

Table 4 The model establishment and verification result of the PLS-DA methods for distinguishing the strawberry quality and grade

等级	建模组				验证组			
	样本总量/组	正确分类量/组	错误分类量/组	准确率/%	样本总量/组	正确分类量/组	错误分类量/组	准确率/%
L ₁	40	36	4	90.0	20	18	2	90.0
L ₂	20	17	3	85.0	10	8	2	80.0
L ₃	40	27	13	67.5	20	20	0	100.0
腐败级	20	20	0	100.0	10	10	0	100.0
总计	120	100	20	83.3	60	52	8	86.7

表 5 基于乙醇传感器的草莓果实品质等级判别 SVM-C 法模型建立及验证结果

Table 5 The model establishment and verification result of the SVM-C methods for distinguishing the strawberry quality and grade

等级	建模组				验证组			
	样本总量/组	正确分类量/组	错误分类量/组	准确率/%	样本总量/组	正确分类量/组	错误分类量/组	准确率/%
L ₁	40	37	3	92.5	20	19	1	95.0
L ₂	20	16	4	80.0	10	7	3	70.0
L ₃	40	36	4	90.0	20	18	2	90.0
腐败级	20	20	0	100.0	10	10	0	100.0
总计	120	109	11	90.8	60	54	6	90.0

3 结论

利用 PEN3 电子鼻检测 4 ℃下贮藏的草莓果实,通过主成分分析可将草莓的新鲜度划分为 4 个阶段:0~3,6,9~12,15 d,得到草莓电子鼻响应值特征变量传感器为 S₆、S₇、S₈、S₉。纪祥洲等^[24]采用 PEN3 电子鼻对冻藏不同时间草莓进行检测研究,通过对传感器响应值进行 PCA、LDA 分析,实现了对不同冻藏时间草莓样品的区分,且传感器 S₇、S₄、S₈ 的贡献率最大,与本研究结果较一致。

采用偏最小二乘判别分析(PLS-DA)和分类型支持向量机(SVM-C)构建了基于气味判别草莓新鲜度的模型;基于 SVM-C 法构建的模型较好,建模组和验证组总体准确率分别达到 99.2%和 96.7%,能较好地判别草莓的新鲜度。应用乙醇传感器技术基于 PLS-DA 法、SVM-C 法构建模型,准确率分别为 83.3%(PLS-DA 法建模组)、86.7%(PLS-DA 法验证组)、90.8%(SVM-C 建模组)和 90.0%(SVM-C 验证组),说明单一乙醇传感器也可以应用于草莓新鲜度的快速检测。

由于电子鼻技术快速、无损等优点,目前将电子鼻应用于水果品质检测方面的研究越来越多。该试验探究了电子鼻与单一乙醇传感器在草莓新鲜度判别中的可行性,为建立草莓采后贮藏和流通过程中新鲜度实时监测的方法提供了技术参考,对草莓果实贮运过程中的品质监控具有重要意义。将进一步研究探索电子鼻及单一传感器在草莓新鲜度快速检测上的应用,同时提高判别准确性。

参考文献

[1] Purmmag, Olena K, Stephen M N, et al. Sensory analysis of individual strawberry fruit and comparison with instrumental analysis[J]. Postharvest Biology and Technology, 2009, 52(2): 164-172.

[2] Polyanna A S, Celeste M P A, Estela R Q, et al. Storage of strawberries (*Fragaria ananassa* L.) cv. ‘Oso Grande’, subjected to1-MCP[J]. Acta Scientiarum, 2012, 34(3): 353-358.

[3] 徐放, 张鹏宇, 吴小虎, 等. 不同草莓保鲜方法的比较研究[J]. 安徽农业科学, 2013(3): 1 237-1 239, 1 242.

[4] 王宠, 梁琪, 甘伯中, 等. 电子鼻在干酪风味检测中的应用[J]. 食品与机械, 2012, 28(2): 250-253.

[5] 张瑶, 丁武. 利用电子鼻区分羊奶中不同浓度抗生素[J]. 食品与机械, 2011, 27(6): 144-146.

[6] Barbri N, Llobet E, Bari N, et al. Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as an alternative technique for the spoilage classification of red meat[J]. Sensors, 2008, 8(1): 142-156.

[7] 闫李慧, 王金水, 渠琛玲, 等. 仿生电子鼻及其在食品工业中的应用研究[J]. 食品与机械, 2010, 26(6): 156-159.

[8] 解万翠, 杨锡洪, 章超桦, 等. 气味指纹分析技术在虾风味料检测中的应用[J]. 食品与机械, 2011, 27(6): 119-121.

[9] Li Chang-ying, Krewerb G W, Sheng Ji-ping, et al. Gas sensor

array for blueberry fruit disease detection and classification[J]. Postharvest Biology and Technology, 2010, 55(3): 144-149.

[10] Zhang Bo, Xi Wan-peng, Wei Wen-wen, et al. Changes in aro-marelated volatiles and gene expression during low temperature storage and subsequent shelf-life of peach fruit[J]. Postharvest Biology and Technology, 2011, 60: 7-16.

[11] Neclad, Antonio C, Steven A, et al. Classification of impacted blueberries during storage using an electronic nose [J]. Journal of Science Food Agriculture, 2011, 91(9): 1 722-1 727.

[12] 张振, 李臻锋, 宋飞虎, 等. 电子鼻结合化学计量法用于检测黄酒酒龄[J]. 食品与机械, 2015, 31(3): 57-61.

[13] 狄华涛, 杨敬辉, 陈宏州, 等. 基于乙醇含量的杨梅果实腐烂指数预测模型研究[J]. 食品科学, 2012, 33(18): 290-293.

[14] 邢宏杰, 狄华涛, 蔡琰, 等. 基于乙醇质量分数的草莓果实腐烂指数预测模型[J]. 农业工程学报, 2010, 26(5): 352-356.

[15] 王兴亚, 庞广昌, 李阳. 电子舌与真实味觉评价的差异性研究进展[J]. 食品与机械, 2016, 32(1): 213-216, 220.

[16] 胡花丽, 李鹏霞, 王毓宁, 等. 气调贮藏对草莓细胞壁酶活性的影响[J]. 食品与机械, 2011, 27(1): 98-101.

[17] 丛建民. Nisin 在草莓保鲜中的应用研究[J]. 食品与机械, 2008, 24(2): 131-133.

[18] Cardelli C, Labuza T P. Application of weibull hazard analysisto the determination of the shelf life of roasted and ground coffee[J]. LWT-Food Science and Technology, 2001, 34(5): 273-278.

[19] Ignat I, Volf I, Popa V I. A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables [J]. Food Chemistry, 2011, 126(4): 1 821-1 835.

[20] 李静萍, 谢邦昌. 多元统计分析方法与应用[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2005: 21.

[21] Barker M, Rayens W. Partial least squares for discrimination [J]. Journal of Chemometrics, 2003, 17(3): 166-173.

[22] Brereton R G. Chemometrics for pattern recognition[M]. [S. l.]: A John Wiley & Son, Ltd., UK, 2009: 199-200.

[23] Vapnik V. Statistical learning theory [M]. Chichester UK: Wile, 1998: 291.

[24] 纪祥洲, 李亮, 桑志成, 等. 电子鼻检测冻藏草莓品质研究[J]. 中国农学通报, 2014, 30(36): 304-309.