

基于电子鼻检测‘霞晖5号’桃果实的冷害

朱 娜^{1,2}, 潘磊庆¹, 邬慧颖¹, 张 婧¹, 屠 康^{1,*}, 尹方平¹, 赵吉宇¹, 谭学成¹

(1.南京农业大学食品科技学院, 江苏 南京 210095; 2.浙江省台州市路桥区食品药品监督管理局, 浙江 台州 318050)

摘 要: 为了建立桃果实冷害的无损检测方法, 将桃果实于0、5℃条件下冷藏, 通过对感官评分、理化指标的综合分析建立果实冷害等级的评价标准; 采用PEN3电子鼻获取桃果实挥发性物质的传感器响应值, 并利用气-质联用技术测定桃果实的气味变化。研究建议了桃果实冷害的4级分类标准: 感官评分达90分以上为0级; 感官评分在80~90分之间, 出库后硬度正常降低的果实为1级; 感官评分在70~80分之间, 出库后硬度未正常降低的果实为2级; 感官评分低于70分的果实为3级。利用Fisher判别建立的数学模型判别准确率为91.7%, 果实发生冷害时青香型物质的相对含量增大, 果香型物质的相对含量降低; 仅在发生冷害的果实中检出的物质为十四烷、十六烷、十九烷, 其相对含量随冷藏时间延长而增大, 可作为监测桃果实冷害发生情况的特征气体。研究结果可为实现桃果实冷害的无损、快速检测提供参考。

关键词: 桃果实; 冷害; 电子鼻; 检测

Detection of Chilling Injury in “Xiahui No.5” Peach by Electronic Nose

ZHU Na^{1,2}, PAN Lei-qing¹, WU Hui-ying¹, ZHANG Qiang¹, TU Kang^{1,*}, YIN Fang-ping¹, ZHAO Ji-yu¹, TAN Xue-cheng¹

(1. College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China;

2. Taizhou Luqiao Food and Drug Administration, Taizhou 318050, China)

Abstract: A new method to detect chilling injury in peaches by electronic nose (E-nose) was developed. Changes in sensory evaluation score, browning index, total soluble solids, titratable acid, extractable juice rate and hardness of peach during cold storage were measured. The volatile compounds emanating from peaches were assessed by using an E-nose (PEN3) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The suggested chilling injury classification was as follows: grade 0, scores above 90; grade 1, scores between 80 and 90 and normal softening after warehouse storage; grade 2, scores between 70 and 80 and fruits not normally softened after warehouse storage; and grade 3, scores below 70. The accuracy of the Fisher mathematical model was 91.7%. The relative content of grass-type flavor compounds increased along with increasing severity of chilling injury, whereas the relative content of fruit-type flavor compounds decreased. Tetradecane, hexadecane and nonadecane were found only in peaches with chilling injury, and their relative contents increased with storage time, indicating that they may be characteristic odor compounds of peach with chilling injury. The results obtained from this study could provide references for rapid and nondestructive determination of chilling injury in peach.

Key words: peach; chilling injury; electronic nose; detection

中图分类号: TS255.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2014)04-0095-06

doi:10.7506/spkx1002-6630-201404020

水蜜桃成熟于高温多雨的夏季, 采后后熟迅速, 耐藏性较差^[1]。低温虽可有效延长果实的贮藏期, 但水蜜桃属于冷敏性果实, 不适的低温条件下易发生冷害。发生冷害的果实外观正常, 但品质已经劣变, 表现为果肉褐变, 组织木质化或发绵, 风味变淡及出现异味等^[2], 易受微生物侵染而腐烂, 若不及时剔除出流通环节将造成更

大的经济损失。目前我国水果分级主要采用人工检测的方法, 对内部品质的评价采用破坏性检测的方法, 以样本品质衡量总体质量, 分级效率较低且漏检率高^[3]。分级方法落后及标准的滞后严重影响了我果实水果产业的经济效益^[4], 为了实现果实冷害的全量、无损、在线检测, 国内外学者以苹果为对象进行了研究并取得了一定成果^[5-7],

收稿日期: 2013-06-22

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(31101282); 公益性行业(农业)科研专项(201303088);

江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介: 朱娜(1984—), 女, 硕士, 研究方向为农产品质量检测。E-mail: znnjau@126.com

*通信作者: 屠康(1968—), 男, 教授, 博士, 研究方向为农产品质量检测、贮藏与加工。E-mail: kangtu@njau.edu.cn

相较于苹果,水蜜桃更易发生冷害,目前关于电子鼻检测水蜜桃冷害的研究未见报道。

风味变化是桃果实产生冷害的重要特征之一,电子鼻技术是一种智能仿生设备,能够在不破坏检测对象完整性的前提下快速获取对象的挥发性物质的指纹图谱,据此进行分析可进行果实品质检测。目前已被用于果实品种、成熟度、货架期、病害及人为缺陷的检测^[8-14]。‘霞晖5号’桃与其他品种水蜜桃相比具有品质优良、产量高、抗逆性好等优点,是我国目前重点推广的主要优良品种之一^[15]。本研究以‘霞晖5号’桃果实为实验对象,从感官评定、褐变指数、硬度、总可溶性固形物、可滴定酸、出汁率等理化指标入手,研究桃果实低温冷藏下冷害的发生、发展情况,确定桃果实冷害的分级标准,继而利用电子鼻检测发生冷害的桃果实的气味变化,通过多元统计分析建立发生冷害的桃果实的检测及分级模型并进行验证;同时,结合顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术对不同程度冷害的桃果实的风味物质进行测定,确定桃果实特征性风味物质在果实发生不同程度的冷害时的相对含量,以及发生冷害的桃果实的特征气体,揭示电子鼻检测发生冷害的桃果实的物质基础。

1 材料与方法

1.1 材料

供试材料为‘霞晖5号’,采自江苏省农业科学院果园,选择果皮底色呈乳白且果面开始转红的果实,采后2 h内运至实验室,挑选大小一致、无病害、无机械伤的果实备用。

1.2 仪器与设备

TA.XT2i质构分析仪 英国Stable Micro Systems公司; TD-45数字折光仪 浙江托普仪器有限公司; pH计新加坡Trans-Wiggens公司; BD-SPX生化培养箱 南京贝帝仪器有限公司; PEN3电子鼻 德国Airsense公司; 7890A/5975C气相色谱-质谱联用仪 美国安捷伦公司; 75 μ m CAR/PDMS顶空固相微萃取装置 美国Supelco公司。

1.3 方法

1.3.1 桃果实低温冷藏处理

桃果实在2.2~7.6 $^{\circ}$ C条件下容易出现冷害症状,在5 $^{\circ}$ C条件下尤为敏感,在0 $^{\circ}$ C冷藏反而可以更好的延长货架期^[16]。本研究测定果实在0、5 $^{\circ}$ C条件下冷藏不同时间后,20 $^{\circ}$ C模拟货架至第3天的品质情况,研究果实冷害发生、发展规律,以建立桃果实冷害的评价标准。实验过程中,每周从每组55个果实中取出10个冷藏的果实转至20 $^{\circ}$ C、相对湿度90%左右条件下放置3 d,进行感官评定,并测定果实的褐变指数、硬度、出汁率、总可溶性

固形物含量、可滴定酸含量等理化指标,测定重复3次,取10个果实测得数据的平均值用于进一步分析;每周从每组果实中随机取出5个用于气体成分的测定;余下每组40个果实用于桃果实挥发性物质的电子鼻传感器响应值测定。

1.3.2 桃果实感官评定

感官指标体系的建立及体系中各指标权重的确定是进行感官评定的前提。参照张海英等^[17]的研究结果,结合桃果实的冷害症状,建立如表1所示感官评价标准,由10名食品专业本科生组成的感官评定小组进行评定,每人对每个果实评定1次,取10个果实测得数据的平均值用于进一步分析。

表1 桃果实感官评价标准表
Table 1 Criteria for sensory evaluation of peach

可接受度	外观 (20分)	口感 (45分)	质地 (10分)	风味 (25分)
优[90, 100]	果实饱满有光泽,果肉呈乳白色,近核处淡粉色[18, 20]	汁液丰富,酸甜可口[40, 45]	组织细嫩[9, 10]	果香浓郁,无异味[23, 25]
良[80, 90]	果实饱满有光泽,近果皮处果肉出现可见褐变[16, 18]	汁液较多,酸甜可口[36, 40]	组织较细嫩[8, 9]	有果香,无异味[20, 23]
中[70, 80]	果实饱满,颜色暗淡,褐变蔓延至近果核处[14, 16]	果实略干,酸甜口感寡淡[31, 36]	组织绵软或坚韧[7, 8]	几乎无果香,稍有异味[18, 20]
差[0, 70]	果实皱缩,颜色暗淡,果肉完全褐变[0, 14]	果实发干,口感寡淡,有苦味[0, 31]	组织软烂[0, 7]	无果香,异味明显[0, 18]

1.3.3 桃果实褐变指数的测定

参考郗海燕等^[18]的方法进行测定。将果实沿缝合线纵切,按照褐变面积大小将果实分为4级,定义如下:0级,无褐变;1级,轻度褐变,褐变面积小于25%;2级,中度褐变,褐变面积介于25%~50%之间;3级,重度褐变,褐变面积大于50%。褐变指数按式(1)计算。

$$\text{褐变指数}/\% = \sum (\text{褐变等级} \times \text{该级别果实个数}) / (3 \times \text{果实总数}) \times 100 \quad (1)$$

1.3.4 桃果实硬度的测定

自果实向阳面中心位置开始每隔90 $^{\circ}$ 取一个测定点,共4个,测定前用刀片将测定点处果皮削去1 cm²左右。用TA-XT2i质构分析仪进行测定,探头直径为5 mm,探头深入果肉10 mm。以4个点的平均值作为该果实的硬度^[19]。

1.3.5 桃果实出汁率的测定

参考冯磊等^[20]的研究方法。将果肉切碎称取5 g (m_1)置于放有脱脂棉的离心管中,1500 r/min离心10 min后取出脱脂棉测定剩余果肉质量 (m_2)。出汁率按式(2)计算。

$$\text{出汁率}/\% = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100 \quad (2)$$

1.3.6 桃果实可溶性固形物含量的测定

将果肉去皮切成小块,用无菌纱布挤出汁液利用数字折光仪进行测定。每个果实重复测定3次,取平均值,结果以%表示。

1.3.7 桃果实可滴定酸的测定

参照GB/T 12293—1990《水果、蔬菜制品：可滴定酸度的测定》中的酸碱滴定法进行测定，结果以苹果酸的含量(%)表示。

1.3.8 桃果实的电子鼻响应值测定

将1个桃果实置于容积为1 L的烧杯中，每周每组测定40个。测定时以锡纸将放有桃果实的烧杯封口，24℃静置顶空10 min后测定电子鼻响应值，测定参数如下：流速300 mL/min，测定时间60 s，洗气时间80 s，样品准备时间5 s，自动清零时间5 s。多次预实验发现桃果实电子鼻响应值在测定过程的第40秒左右开始趋于稳定，为了保证数据的可比性选择测定过程第50秒的数据用于后续分析^[21]。

1.3.9 桃果实气体成分的测定

每处理随机挑选5个果实，四分法切样，切碎混匀、液氮冷冻后-18℃冷藏备用。测定时称取5 g果肉加入5 mL饱和NaCl研磨，研磨液置于20 mL样品瓶中，放入磁力转子，40℃顶空30 min。

1) 萃取头老化：选用CAR/PDMS萃取头，测定前将萃取头于气相色谱进样口老化，温度为250℃，载气流速控制在1 mL/min，老化时间30 min。2) 萃取：将老化后的萃取头通过瓶盖内的聚四氟乙烯隔垫插入样品瓶中，推出纤维头萃取40 min，测定前在进样口解吸3 min。3) 色谱条件：色谱柱：HP-5MS毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)；升温程序：50℃，保持2 min，2℃/min升至100℃，保持3 min，10℃/min升至220℃保持3 min；载气流速(He) 1 mL/min；不分流。4) 质谱条件：电子轰击离子源；电子能量70 eV；四极杆温度150℃；离子源温度230℃；质量扫描范围 m/z 29~540。5) 将各组分总离子流图在NIST谱库进行检索定性分析，选择匹配度大于80%的组分。

1.4 数据分析

利用SPSS 18软件进行相关性分析，Fisher判别模型的建立及验证。

2 结果与分析

2.1 冷藏期桃果实品质变化及冷害等级的确定

2.1.1 冷藏期桃果实感官评分的变化

桃果实在0℃条件下冷藏时果实感官评价结果见图1。随着冷藏期的延长桃果实感官评价体系中各指标得分均呈下降趋势，0℃冷藏1周并3 d货架期后的果实感官评分高于90分，各品质特性都处于较高水平；冷藏2周货架3 d后果实感官评分降到90分以下，显示冷藏处理影响了果实的食用品质；冷藏3周货架3 d后的果实感官评分持续下降，但可接受度仍维持在较高水平；冷藏4周货架3 d后的果实食用品质明显下降，表现为果实表面色泽

暗淡，果肉褐变加剧，口感寡淡，果实香气变淡并出现异味；冷藏5周货架3 d后果实皱缩，色泽暗淡，果肉完全褐变，中心呈水渍状，感官评分低于70分，失去食用价值。

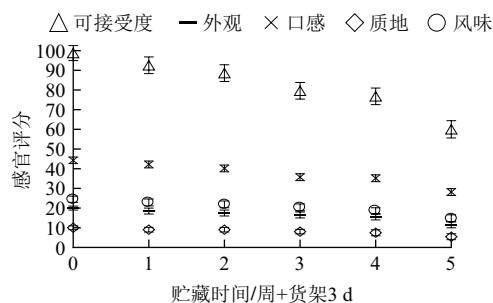


图1 0℃贮藏期桃果实感官评价结果

Fig.1 Sensory scores of peach stored at 0℃

桃果实在5℃条件下冷藏时果实感官评价结果见图2。各感官评价指标得分的变化趋势与在0℃条件下冷藏的相似，但变化幅度大于0℃冷藏的果实，在冷藏1周货架3 d后的感官评分高于80分，低于0℃冷藏同期值，且冷藏2周货架3 d后果实品质急剧下降，表现为果实表面色泽暗淡，果肉组织褐变明显，质地绵软，口感寡淡，果实特有的香气减弱，出现可感的异味，随着冷藏期的延长，果实品质持续快速恶化，冷藏4周后失去食用价值。

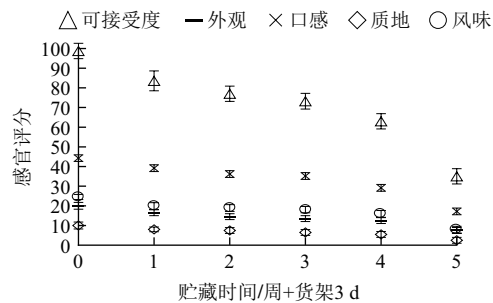


图2 5℃贮藏期桃果实感官评价结果

Fig.2 Sensory scores of peach stored at 5℃

2.1.2 冷藏期桃果实褐变指数的变化

表2 冷藏期桃果实品质的变化

Table 2 Changes in peach fruit quality during storage

冷藏时间/周	褐变指数/%		硬度/(kg/cm ²)		出汁率/%		可溶性固形物含量/%		可滴定酸含量/%	
	0℃	5℃	0℃	5℃	0℃	5℃	0℃	5℃	0℃	5℃
0+货架3 d	0.0±0.0	0.0±0.0	7.4±0.0	7.4±0.0	24.6±0.0	24.6±0.0	13.4±0.3	13.4±0.3	0.45±0.03	0.45±0.03
1+货架3 d	0.0±0.0	6.2±3.4	6.9±0.2	6.1±0.3	35.8±0.0	38.3±0.4	14.9±0.1	15.2±0.1	0.39±0.02	0.34±0.01
2+货架3 d	6.7±2.1	33.1±4.2	6.1±0.2	7.8±0.4	40.2±0.4	26.5±0.4	14.7±0.2	12.9±0.2	0.37±0.02	0.29±0.02
3+货架3 d	15.5±3.2	39.7±4.9	4.9±0.3	7.6±0.5	33.4±0.5	25.2±0.3	14.4±0.1	10.2±0.1	0.33±0.01	0.27±0.01
4+货架3 d	31.2±3.8	47.9±5.1	2.1±0.4	1.8±0.6	32.7±0.5	22.4±0.5	12.3±0.1	9.5±0.2	0.28±0.01	0.24±0.02
5+货架3 d	43.4±5.3	59.3±4.8	1.7±0.4	1.2±0.6	27.8±0.5	18.8±0.5	9.8±0.1	8.7±0.1	0.26±0.01	0.20±0.01

冷藏期桃果实褐变指数的变化见表2，0℃冷藏的桃果实在冷藏2周货架3 d后产生可见褐变，随后逐渐变大；5℃冷藏的桃果实在冷藏1周后货架期即出现褐变，

整个冷藏过程中褐变指数随冷藏时间延长而变大，且整个测定周期的褐变指数均高于0℃冷藏的果实。

2.1.3 冷藏期桃果实硬度的变化

冷藏期桃果实硬度变化见表2，0℃冷藏的果实硬度随冷藏期延长而逐渐下降，5℃冷藏的果实在1周后的硬度低于0℃果实的同期值，在冷藏2周后硬度异常变大，至冷藏4周后迅速下降。将5℃冷藏2周、3周的果实取出于20℃、相对湿度90%条件下继续放置并每天测定其硬度变化，冷藏2周的果实在货架过程中硬度可正常降低，而低温冷藏3周的果实则一直维持较高的硬度直至果实衰老变质。

2.1.4 冷藏期桃果实出汁率的变化

冷藏期桃果实出汁率变化见表2，0℃冷藏的果实出汁率逐步上升，5℃冷藏的果实1周后的出汁率高于冷藏前的值，也高于0℃冷藏果实的同期值，在2周后出汁率呈下降趋势。冷藏1周时果实生理反应处于正常水平，5℃冷藏的果实后熟速度高于0℃冷藏果实，故前者出汁率高于后者；冷藏2周后5℃的果实产生生理异常，导致果实出汁率下降。

2.1.5 冷藏期桃果实可溶性固形物含量的变化

冷藏期桃果实可溶性固形物含量变化见表2，在0、5℃冷藏的果实1周后的可溶性固形物含量高于冷藏前，随后5℃冷藏的果实可溶性固形物含量急速下降；0℃冷藏的果实可溶性固形物含量在前3周没有明显变化，至第4周后迅速降低，但冷藏结束时其值依然高于5℃冷藏的果实。桃果实中的可溶性固形物来源于有机化合物的分解，实验结果显示不适的低温条件（时间、温度）影响了果实有机物的正常代谢，最终导致了果实品质的劣变。

2.1.6 冷藏期桃果实可滴定酸含量的变化

冷藏期桃果实可滴定酸含量变化见表2，0、5℃冷藏的果实可滴定酸含量均随冷藏期的延长而降低，5℃冷藏的果实可滴定酸含量下降速率更快。在整个冷藏期桃果实不断进行着生理代谢活动，有机物分解速度大于合成速度，有机酸含量逐渐下降，冷藏温度对桃果实生理代谢速度有很大的影响，在一定范围内环境温度越高果实生理代谢活动越旺盛，因此5℃冷藏的果实有机酸含量下降速度大于0℃冷藏的果实的相应值。

2.1.7 感官指标与理化指标的相关性分析

感官评价的结果是否能够如实反映评价对象的品质取决于评价结果与评价对象理化指标的契合度。为了衡量感官评价的有效性，利用SPSS 18对冷藏期桃果实感官评价结果与理化指标进行相关性分析，5℃冷藏的果实感官评价指标与理化指标相关性分析结果见表3。由表3可知，冷藏期果实可接受度与各理化指标均有显著相关性，各理化指标间也显著相关。对0℃冷藏的果实进行分

析具有相似结果。表明果实冷藏期品质的变化是各指标综合变化的反应，而本研究所建立的感官评价方法可有效表征果实品质的变化。

表3 冷藏期（5℃）桃果实感官评价指标与理化指标的相关性分析结果
Table 3 Correlation of sensory score with physicochemical indexes at 5℃

指标	可接受度	褐变指数	可溶性固形物含量	可滴定酸含量	出汁率	硬度
可接受度	1.00					
褐变指数	-0.94*	1.00				
可溶性固形物含量	0.80*	-0.86*	1.00			
可滴定酸含量	0.91*	-0.98*	0.76*	1.00		
出汁率	0.57*	-0.57*	0.85*	0.52*	1.00	
硬度	0.81*	-0.70*	0.67*	0.66*	0.58*	1.00

注：*，差异显著（ $P < 0.05$ ）。下同。

2.1.8 果实冷害等级及样本量的确定

感官评分及褐变指数、硬度、可溶性固形物含量、可滴定酸含量、出汁率等理化指标在冷藏期的变化反映了果实品质的具体变化，且各指标间具有显著相关性，根据冷害等级的划分标准，0、5℃冷藏的果实中确定为0级冷害的果实有120个，1级冷害的果实有80个，2级冷害的果实有160个，3级冷害的果实有120个，为保持各等级样本量相同，选择每个冷害等级的果实各80个进行桃果实冷害的电子鼻预测模型建立及验证，其中每个等级50个共200个用于模型建立，每个等级30个共120个用于模型验证。

2.2 桃果实冷害电子鼻预测模型的建立及验证

2.2.1 随冷害的发展桃果实的电子鼻响应值变化

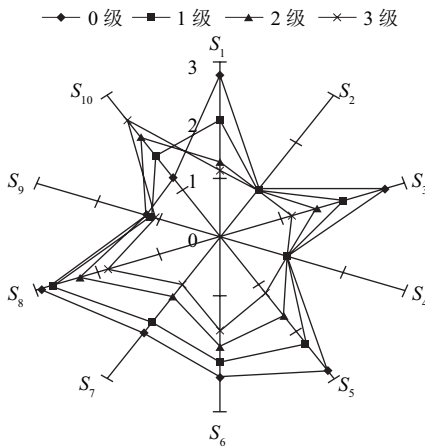


图3 不同冷害等级果实电子鼻响应值
Fig.3 Sensor responses for chilling injury in peach

不同冷害等级的桃果实的电子鼻响应值变化如图3所示。不同冷害等级的桃果实的2号、4号和9号传感器的响应值 S_2 、 S_4 、 S_9 几乎无变化，10号传感器的响应值 S_{10} 呈现上升的趋势，1、3、5、6、7、8号传感器的响应值 S_1 、 S_3 、 S_5 、 S_6 、 S_7 、 S_8 随冷害等级的变大而逐渐减小。

2.2.2 变量相关性分析及特征变量集的确定

表4 桃果实的冷害等级与其传感器响应值相关性分析结果

Table 4 Correlation of peach chilling injury with sensor response values

项	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9	S_{10}	冷害等级
S_1	1.000										
S_2	-0.071	1.000									
S_3	0.986*	-0.049	1.000								
S_4	0.340	-0.044	0.369	1.000							
S_5	0.874*	-0.035	0.938*	0.647	1.000						
S_6	0.684*	-0.079	0.654*	-0.261	0.643*	1.000					
S_7	0.350*	-0.018	0.377*	-0.326	0.361*	0.229*	1.000				
S_8	0.759*	-0.065	0.796*	0.388	0.814*	0.663*	0.248*	1.000			
S_9	0.233	-0.058	0.572*	-0.206	0.483	0.424	0.543	0.373	1.000		
S_{10}	-0.669*	-0.023	-0.684*	-0.298	-0.692*	-0.519*	0.338*	-0.628*	-0.308	1.000	
冷害等级	-0.796*	0.022	-0.846*	-0.252	-0.893*	-0.868*	-0.716*	-0.862*	-0.302	0.648*	1.000

为了衡量桃果实的各传感器响应值与冷害等级的关系,利用SPSS 18进行相关性分析,结果见表4。由表4可知,除2号、4号和9号传感器响应值 S_2 、 S_4 和 S_9 与冷害等级基本无关外,其他各传感器响应值与冷害程度有一定相关性,相关系数均显著。其中,5号传感器的响应值 S_5 与冷害等级的相关性最大,相关系数为0.893。1、3、8号传感器的响应值 S_1 、 S_3 、 S_8 与 S_5 具有高度相关性,相关系数达0.8以上,从减少方程变量,优化模型的角度考虑,选择与冷害等级相关性最高的 S_5 作为特征变量之一,另外, S_6 、 S_7 、 S_{10} 与冷害等级均有显著相关性。综上,确定特征变量集为5、6、7、10号传感器(对芳香类物质、萜烯类及烷烃类物质敏感)响应值 S_5 、 S_6 、 S_7 、 S_{10} 。

2.2.3 Fisher判别模型的构建及验证

Fisher线性判别分析方法是模式识别中一种行之有效的特征提取方法,通过将原始变量投影到最佳的方向上,以实现区分训练集中不同类别的样本的最佳区分^[22]。从每个冷害等级的80个果实中随机挑选50个共200个进行Fisher判别的模型构建,每个冷害等级余下的果实30个共120个用于模型验证。利用逐步回归法($P < 0.05$ 时引入变量, $P > 0.1$ 时剔除该变量)进行基于马氏距离的判别分析,引入 S_5 、 S_6 、 S_7 和 S_{10} 作为变量时模型具有最高的判别准确率,判别式为:

$$\begin{cases} y_0 = -8.22 - 6.09 \times S_5 - 11.88 \times S_6 - 16.73 \times S_7 + 48.19 \times S_{10} \\ y_1 = -11.45 - 4.30 \times S_5 - 9.79 \times S_6 - 17.70 \times S_7 + 50.08 \times S_{10} \\ y_2 = -4.37 - 5.09 \times S_5 - 6.95 \times S_6 - 26.91 \times S_7 + 42.39 \times S_{10} \\ y_3 = -9.46 - 7.13 \times S_5 - 2.77 \times S_6 - 13.27 \times S_7 + 51.23 \times S_{10} \end{cases}$$

式中: S_5 、 S_6 、 S_7 和 S_{10} 分别为5、6、7和10号传感器的响应值; y_0 、 y_1 、 y_2 和 y_3 为不同冷害等级,将未知分组的样品传感器响应值带入方程计算,得出的 y 值最大组即为所属冷害等级。

表5 Fisher判别模型验证

Table 5 Validation the Fisher model

冷害等级	0级	1级	2级	3级	总计
建模组					
总样本量/组	50	50	50	50	200
正确分类量/组	48	46	46	47	187
错误分类量/组	2	4	4	3	13
准确率/%	96.0	92.0	92.0	94.0	93.5
验证组					
总样本量/组	30	30	30	30	120
正确分类量/组	29	28	27	26	110
错误分类量/组	1	2	3	4	10
准确率/%	96.7	93.3	90.0	86.7	91.7

对模型进行Wilks λ 检验,引入的各变量 P 值均小于0.000 1,模型整体 P 值亦小于0.000 1,表明所建模型具有统计学意义。建模组和验证组的判别结果见表5,建模组总体准确率为93.5%,验证组总体准确率为91.7%,说明该模型能较好的区分不同冷害等级的桃果实。

2.3 贮藏期桃果实特征香气物质相对含量的变化

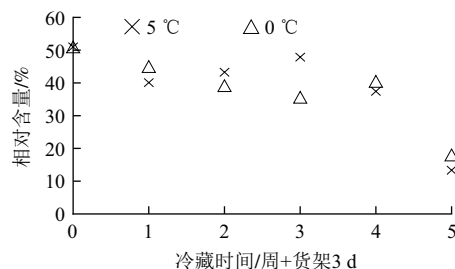


图4 贮藏期桃果实青香型化合物相对含量变化

Fig.4 Changes in the relative content of grass-type flavor compounds in peach during storage

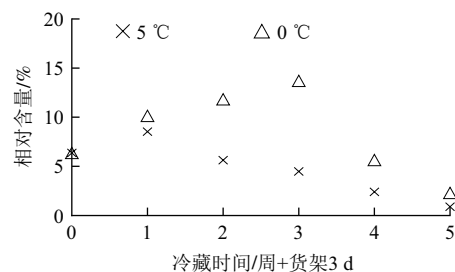


图5 贮藏期桃果实果香型化合物相对含量变化

Fig.5 Changes in the relative content of fruit-type flavor compounds in peach during storage

根据香气物质带给人的感官体验,可以将其分为青香型、果香型、辛香型、木香型及醛香型等物质。桃果实特征香气物质包括己醛、反-2-己烯醛、顺-3-己烯醇、苯甲醛、 γ -癸内酯和 δ -癸内酯等6种化合物,其中醛类和醇类属于青香型物质,具有青草香味,内酯属于果香型物质,使桃果实具有桃香尾韵^[23-24]。不同温度贮藏过程中果实青香型物质、果香型物质相对含量的变化情况如图4、5所示。由图4可知,0、5 °C贮藏期过程中果实青香型

物质相对含量的变化趋势相同,均为先降低再升高,随后又逐渐下降,5℃贮藏的果实青香型物质相对含量在第2周时升高,在第3周出现峰值,0℃贮藏的果实青香型物质相对含量在第4周时升高,随后降低。由图5可知,不同贮藏温度条件下果实果香型物质相对含量均呈现先升高后下降的趋势,5℃贮藏的果实果香型物质相对含量的峰值出现在第1周,自第2周开始呈下降趋势,0℃贮藏的果实果香型物质相对含量自第4周开始呈下降趋势。李杨昕^[25]的研究表明大久保桃果实发生冷害时果香型物质相对含量下降,青香型物质相对含量上升,认为低温抑制了醛类物质的转化从而导致桃果实特征香气物质相对含量的变化。

2.4 果实产生冷害后的特征气体分析

利用固相微萃取结合气-质联用技术检测不同温度冷藏的‘霞晖5号’桃果实的挥发性物质,经NIST谱库检索匹配度大于80%的物质共35种,其中醛类10种、酮类2种、醇类4种、酯类6种、内酯类2种、萜烯类2种、烷烃类4种、其他5种,仅在低温冷藏的果实中检出的物质有十四烷、十六烷、十九烷,其中5℃冷藏的果实在第2周时检出上述物质,0℃冷藏的果实在第3周时检出,且其相对含量均随冷藏期的延长而逐渐增大。肖丽梅^[26]在低温冷藏的桃果实中检测出了十六烷、十九烷等,其相对含量随冷藏时间延长而升高,但烷烃类物质的存在对果实整体风味的影响及其合成机理尚有待进一步研究。

在筛选出的PEN3电子鼻特征传感器5、6、7、10号中5号、6号、10号传感器对烷烃类物质有响应,7号传感器对萜烯类物质敏感,其中10号传感器对烷烃的存在尤其敏感,在桃果实电子鼻响应值测定中10号传感器的响应值也随果实冷害等级的升高而增大,该类物质可作为监测桃果实冷害的特征气体。

3 结论

综合考虑感官评价结果和理化指标变化,根据可接受度评分、出库后硬度能否正常降低、外观是否正常,将低温冷藏期桃果实的冷害情况分为4级。基于电子鼻监测数据,通过Fisher线性判别所建立的冷害判别回归模型及各相关系数均可通过显著性检验,具有统计学意义,对模型的验证结果显示Fisher判别模型对验证组的判别准确率为91.7%。

利用顶空固相微萃取结合气-质联用仪测定果实挥发性气体成分变化,桃果实发生冷害时其特征香气物质中青香型物质的相对含量增大,果香型物质的相对含量降

低;仅在低温冷藏的果实中检出的物质为十四烷、十六烷、十九烷,其相对含量随冷藏时间延长而增大,可作为监测桃果实冷害发生情况的特征气体。

利用电子鼻对桃果实冷藏期的品质进行跟踪检测,可以在果实产生冷害的初期将其转移出低温环境,一方面使冷害症状得到缓解,保持果实的食用品质,避免造成更大的损失,另一方面提高冷库利用率;还可以在出库时对桃果实进行检测,判定果实的品质等级,实现按质定价,对提高果实的经济效益具有积极意义。

参考文献:

- [1] 赵晓芳,王贵禧,梁丽松,等.鲜桃采后商品化处理及冷链运输过程对果品品质的影响及控制[J].食品科学,2010,31(16):278-281.
- [2] 王友升,王贵禧.冷害桃果实品质劣变及其控制措施[J].林业科学研究,2003,16(4):465-472.
- [3] 陈思.基于高光谱图像技术的水蜜桃表面缺陷检测方法研究[D].杭州:浙江大学,2013.
- [4] 刘晓娜,孙静.国内外桃相关标准比较的研究[J].农产品加工,2012(2):64-68.
- [5] GAMALE, WANG N, VIGNEAULT C. Detecting chilling injury in Red Delicious apple using hyperspectral imaging and neural networks[J]. Postharvest Biology and Technology, 2009, 52: 1-8.
- [6] 汪泊锦.基于高光谱散射图像的苹果粉质化特征提取与分类[D].无锡:江南大学,2012.
- [7] BENEDETTI S, BURATTI S, SPINARDI A, et al. Electronic nose as a non-destructive tool to character peach cultivars and to monitor their ripening stage during shelf life[J]. Postharvest Biology Technology, 2008, 47(2): 181-188.
- [8] 张鑫,齐玉洁,杨夏,等.利用电子鼻技术评价桃果实成熟度的研究[J].华南农业大学学报,2012,33(1):24-28.
- [9] 唐晓伟,张万清,耿利华,等.电子鼻评价甜瓜成熟度及风味研究[J].中国农学通报,2010,26(21):75-80.
- [10] LI Changying, KREWERB G W, SHENG Jiping, et al. Gas sensor array for blueberry fruit disease detection and classification[J]. Postharvest Biology and Technology, 2010, 55(3): 144-149.
- [11] ZHANG Bo, XI Wanpeng, WEI Wenwen, et al. Changes in aroma-related volatiles and gene expression during low temperature storage and subsequent shelf-life of peach fruit[J]. Postharvest Biology and Technology, 2011, 60: 7-16.
- [12] 朱娜,潘磊庆,屠康,等.基于电子鼻判别桃果实瘀伤的研究[J].南京农业大学学报,2013,36(1):137-141.
- [13] NECLA D, ANTONIO C, STEVEN A, et al. Classification of impacted blueberries during storage using an electronic nose[J]. Journal of Science Food Agriculture, 2011, 91: 1722-1727.
- [14] 彭福田.国内目前推广的主要优良桃品种[J].农业知识,2012(11):22.
- [15] CRISOSTO C H, MITCHELL G, JU Z. Susceptibility to chilling injury of peach, nectarine, and plum cultivars grown in California[J]. HortScience, 1999, 34: 1116-1118.
- [16] 张海英,韩涛,王有年,等.桃果实品质评价因子的选择[J].农业工程学报,2006,22(8):235-239.
- [17] 邵海燕,陈杭君,陈文恒,等.采收成熟度对冷藏水蜜桃果实品质和冷害的影响[J].中国农业科学,2009,42(2):612-618.
- [18] 蔡琰,余美丽,郑永华,等.低温预贮处理对冷藏水蜜桃冷害和品质的影响[J].农业工程学报,2010,26(6):334-338.
- [19] 冯磊,郑永华,汪峰,等.茉莉酸甲酯处理对冷藏水蜜桃品质的影响[J].食品科学,2003,24(9):135-139.
- [20] 姜琳琳,潘磊庆,屠康,等.基于电子鼻对水蜜桃货架期评价的研究[J].食品科学,2010,31(12):229-232.
- [21] LIANG Yixiong, LI Chengrong, GONG Weiguo, et al. Uncorrelated linear discriminant analysis based on weighted pairwise Fisher criterion[J]. Pattern Recognition, 2007, 40(12): 3606-3615.
- [22] HORVAT R J, Jr, CHAPMAN G W. Comparison of the volatile compounds from several commercial peach cultivars[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1990, 38(1): 234-237.
- [23] 贾惠娟,张晓萌,李斌.果实香气成分的研究进展[C]//中国园艺学会桃分会成立暨学术研讨会论文集,2007.
- [24] 李杨昕.大久保桃果实特征香气物质低温代谢障碍的基础研究[D].北京:中国林业科学院,2010.
- [25] 肖丽梅.新疆蟠桃保鲜技术的研究及应用[D].乌鲁木齐:新疆大学,2010.