

李冬冬,贾柳君,张海红,等. 草莓介电特性和内在品质的关系[J]. 江苏农业科学,2018,46(2):120-123.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.02.033

草莓介电特性和内在品质的关系

李冬冬, 贾柳君, 张海红, 沈静波, 李子文

(宁夏大学农学院,宁夏银川 750021)

摘要:利用 LCR 平行板测试仪在 1~1 000 kHz 频率范围内测试推算了贮藏期间草莓相对介电常数 ϵ' 、介电损耗因子 ϵ'' , 分析了其随贮藏时间动态变化规律。此外, 测试分析了贮藏过程中草莓品质指标(呼吸强度、可溶性固形物和失质量率)的变化规律; 最后, 运用逐步回归法对草莓介电参数与品质指标进行了相关性分析及回归分析。结果发现, 8 个较佳频率点下的介电参数与草莓品质指标间具有较强的相关性, 均达到极显著水平 ($P < 0.01$); 两者建立的逐步回归模型相关系数 R^2 依次为 0.93、0.87、0.90。结果表明, 利用草莓的介电参数预测草莓的内在品质是可行的。

关键词:草莓; 逐步回归分析; 品质指标; 介电特性

中图分类号: S668.401 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)02-0120-04

基于果品无损检测技术是在不破坏果实的情况下, 利用果实的介电特性评价果实品质的一种方法, 该法具有快速灵敏、易于在线检测等特点, 已逐渐成为一个重要的研究领域^[1]。国内外学者在对果品品质指标与电参数之间的相关性 & 利用两者相关性对果品品质进行预测等方面已取得了一定的研究成果。沈静波等对灵武长枣新鲜度预测的研究表明, 在 1.995 kHz 下长枣的相对介电常数 ϵ' 与呼吸强度呈极显著相关 ($P < 0.01$); 介电损耗因子 ϵ'' 与可溶性固形物、失质量率呈极显著相关 ($P < 0.01$)^[2]。郭晓丹等研究表明以 223.8 kHz 作为特征频率时, 长枣的电学参数 (C_p 、 G 、 Z 、 θ) 与其品质指标(水分含量、可溶性固形物含量等)有较强相关性, 达到显著水平 ($P < 0.05$), 该频率下的长枣电参数与水分含量、可溶性固形物含量回归方程的 R^2 值均达到 0.85 以上^[3]。唐燕等在测试频率为 1 MHz 下发现, 油桃的电参数 (Z 、 C_p 、 L_p) 和品质指标(可溶性固形物、含水率)的相关性达到显著水平 ($P < 0.05$)^[4]; 油桃电参数与可溶性固形物含量、含水率的回归方程的相关系数也达到极显著水平 ($P < 0.001$)。安慧珍等以 39.8、100、398、1 000、3 980 kHz 为特征频率, 发现上述 5 个频率点下富士苹果的电学参数 Z 和 X 与可滴定酸相关性均达到极显著水平^[5]。袁子惠等在 0.01~20 kHz 频率范围内对芒果的介电参数与品质指标的相关性分析表明, 芒果的相对介电常数 ϵ' 与其总糖含量的 Pearson 系数为 0.95; 相对于总糖含量、维生素 C 和 pH 值, 含水率与介电损耗因子 ϵ'' 的 Pearson 系数最高, 为 0.64^[6]。以芒果的介电参数为自变量, 对其总糖含量建立的逐步回归方程 r^2 值可达 0.93。宋井玲等建立的番茄的相对介电常数与含酸量之间的二次拟合曲线方程的相关系数达到 0.85^[7]。Nelson

等在对蜜瓜的研究中指出, 介电常数和损耗因数分别除以可溶性固形物含量 SSC 时, 介电参数和 SSC 具有很高相关性, 在 1.8 GHz 特征频率下的相关系数可达 0.96^[8]。此外, 其他学者对柿子、西瓜、葡萄等水果亦有研究^[9-13], 尽管前期已有大量研究, 但是基于草莓介电特性的无损检测却鲜有报道。

本试验拟以新鲜草莓为研究对象, 以 LCR 平行板测试仪动态测试草莓贮藏过程中的电学参数, 推算出相对介电常数 ϵ' 、介电损耗因子 ϵ'' , 分析其随贮藏时间的动态变化规律; 研究贮藏过程中草莓的呼吸强度、可溶性固形物以及失质量率的变化规律及其与相对介电常数 ϵ' 和介电损耗因子 ϵ'' 之间的关系; 筛选和确定与草莓品质密切相关的特征频率, 建立草莓品质的预测模型。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验样本采摘于宁夏回族自治区银川市永宁果园。采摘完全成熟、外形完好、无病虫害、无机械损伤、大小形状基本一致的草莓进行测试。采摘样本共 50 个, 将样本随机分为 5 组, 每组 10 个样本, 在室温 (20 ± 1) °C、相对湿度 30% \pm 2% 的环境条件下贮藏、测试, 每天测试 1 组, 连续测试 5 d。

1.2 试验仪器

HIOKI-3532-50 型 LCR 测试仪, 日本日置电机株式会社; AB104-N 型电子天平, 上海梅特勒-托利多仪器有限公司; WYA-2W 型阿贝折射仪, 上海仪电物理光学仪器有限公司; GXH-3010E 型便携式红外线气体分析器, 北京市华云分析仪器研究所有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 介电参数的测量 根据草莓尺寸选择面积为 4.3 cm \times 3.75 cm 的铜片作为平行板电极。测试前首先对 LCR 仪预热 1 h, 并依次进行开路、短路校正, 选择测量电参数损耗系数 D 、并联等效电容 C_p 。然后将草莓平放在两极板之间, 调整极板距离, 使极板与草莓刚好接触且对草莓不造成挤压为宜。在 1 °C、1 000 kHz 内测量 (10^3 、 $10^{3.05}$ 、 $10^{3.1}$ 、 \dots 、 $10^{4.2}$ 、 \dots 、 $10^{4.55}$ 、 $10^{4.6}$ 、 \dots 、 $10^{5.65}$ 、 $10^{5.7}$ 、 \dots 、 $10^{5.9}$ 、 \dots 、 10^6 Hz) 55

收稿日期: 2016-07-28

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 31160346)。

作者简介: 李冬冬(1992—), 男, 内蒙古托克托人, 硕士研究生, 研究方向为农产品无损检测。E-mail: m18295117748@163.com。

通信作者: 张海红, 硕士, 教授, 现主要从事食物性学研究。E-mail: nxdwjyxx@126.com。

个频率点下的草莓电参数值,测量数据以 Excel 表格自动生成,以等效电容法推算草莓相对介电常数 ϵ' 和介电损耗因子 ϵ'' [12-13]。

1.3.2 品质指标的测量 呼吸强度:待介电参数测量完毕,将样品置于密闭容器中密闭,1 h 后测试其呼吸强度百分值。呼吸强度值由公式(1)推算获得:

$$Q = \frac{(W_2 - W_1) \cdot V \cdot M \cdot 1000}{V_0 \cdot m \cdot t} \quad (1)$$

式中: Q 为样本呼吸强度, CO_2 $\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{h}$; W_1 为空白试验密闭容器中 CO_2 总量,%; W_2 为测定后密闭容器中 CO_2 总量,%; V 为密闭容器总体积, L; M 为 CO_2 的摩尔质量, g/mol ; V_0 为测定温度下 CO_2 摩尔体积, L/mol ; m 为测定所用草莓质量, kg ; t 为测定时间, h 。

失质量率:采用称质量法 [2] 测试。

可溶性固形物含量:取草莓上、中、下不同部位的果肉 (2 ± 0.1) g,先用蒸馏水校正阿贝折射仪,用压蒜器取汁压 2~3 滴草莓汁于折射棱镜上,调整侧面旋钮使目镜视眼内明暗分割线处于交叉线中间,读取可溶性固形物数值(测量精度为 0.000 3)。

为避免偶然性误差,上述各品质指标每个样本均测 3 次取平均值作为最终测量结果。

1.3.3 样本集的划分 将上述 50 个测试完毕的样本,按 4:1 比例划分为建模集和独立验证集;最终划定 40 个样本用于模型的建立,随机保留的 10 个未参与建模的样本用于模型准确性和适用性的验证。

以上试验数据均采用 Excel、SAS 8.2 统计软件处理。

2 结果与分析

2.1 品质指标随贮藏时间的变化

2.1.1 呼吸强度随贮藏时间的变化 呼吸强度是表征生命体生命活动强弱和反映果蔬贮藏性能的 1 个重要指标 [14]。草莓呼吸强度在第 1~2 天时有所下降,可能为刚采摘后生命强度减弱所致。第 2~3 天时缓慢升高,造成这一现象的原因因为采后果实自身愈伤完成,逐渐调整生命及代谢状态以适应外部环境。草莓为非呼吸跃变型果实,第 4 天后呼吸强度迅速下降,果实进入衰老阶段,衰老过程中果实内亚细胞结构的改变和解体使得细胞内发生自溶作用,整个代谢系统解体,原生质膜破坏,细胞死亡。另外,贮藏后期蒸腾作用使草莓失水明显,导致呼吸强度减弱(图 1)。

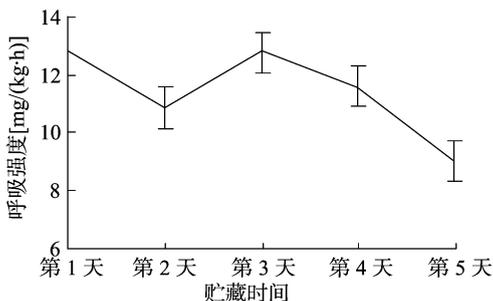


图1 呼吸强度随贮藏时间的变化

2.1.2 可溶性固形物含量随贮藏时间的变化 草莓中的可溶性固形物主要是指可溶性糖,贮藏期间草莓仍继续生长发

育,淀粉等内部物质被分解转化为糖类是引起可溶性固形物含量变化的主要原因,可溶性固形物含量高低可作为评价草莓质量好坏的重要指标。草莓在贮藏期间可溶性固形物含量总体呈上升趋势,第 1~2 天缓慢上升,第 3~5 天时上升较快(图 2)。这与刘士华等的研究结果 [15] 基本一致。对比可溶性固形物含量和呼吸强度变化规律曲线发现,两者在对应贮藏时间内变化趋势相反,可能是由于草莓在贮藏期间仍伴随生命活动,需要消耗底物以维持细胞正常代谢,故在第 2~3 天呼吸强度上升时,可溶性固形物含量有所下降。

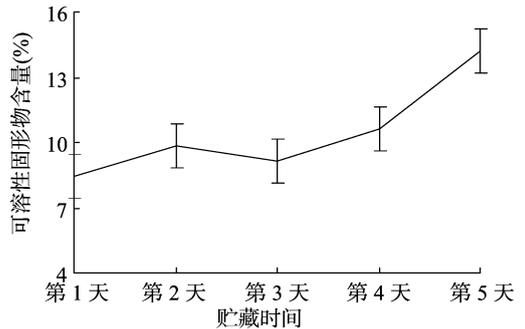


图2 可溶性固形物随贮藏时间的变化

2.1.3 失质量率随贮藏时间的变化 草莓失质量率可以反映草莓的商品价值。失质量率越大,表示草莓的水分和营养成分流失越大,即新鲜度越差。贮藏期间的草莓失质量率在第 1~4 天时呈平稳上升趋势,第 4~5 天失质量率增加较为明显(图 3)。草莓在贮藏期间的失质量率变化表明其新鲜度在随着贮藏时间延长不断减低。草莓果皮较薄、保护组织不发达,导致水分极易散失,贮藏后期果皮由于自由水含量的大量散失出现萎蔫、皱缩的现象;草莓贮藏中的质量损失主要是由于采后新陈代谢和蒸腾作用引起的营养物质内部消耗和水分损失。

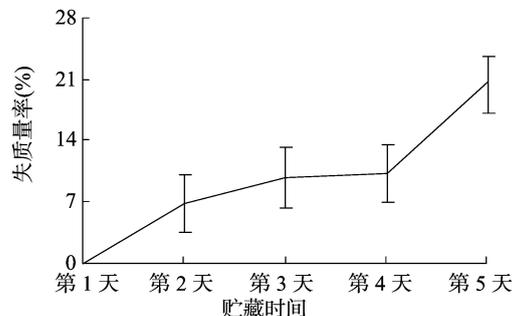


图3 失质量率随贮藏时间的变化

2.2 介电参数随贮藏时间的变化

贮藏过程中,草莓仍然进行着相应的生理活动和新陈代谢,其内部物质能量的转化会导致其内部空间电荷分布的变化,生物电场的分布和强度在宏观上影响着草莓的介电特性,引起草莓介电参数的变化 [16]。

研究发现,1.00 kHz (10^3 Hz)、15.85 kHz ($10^{4.2}$ Hz)、35.48 kHz ($10^{4.55}$ Hz)、39.81 kHz ($10^{4.6}$ Hz)、501.19 kHz ($10^{5.7}$ Hz)、1000 kHz (10^6 Hz) 6 个频率下的相对介电常数 ϵ' 在贮藏期间整体呈下降趋势(图 4)。对比图 3 可知,草莓在第 1~4 天,失质量率相对较小,第 4~5 天时,失质量率忽然增大,表明第 4 d 后,草莓失水较为严重。 ϵ' 反应果品电场中

电解质储存能量的能力,随贮藏时间的延长,草莓水分丧失,细胞膜的流动性和通透性相应减小,细胞内电荷传递受阻,最终导致细胞极化程度和极化模型改变;贮藏后期,草莓内部成分劣变,细胞膜电阻变大,电容减小, ϵ' 减小。

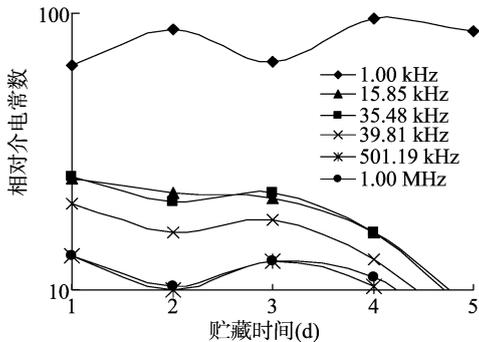


图4 相对介电常数 ϵ' 随贮藏时间的变化

此外,446.68 kHz ($10^{5.65}$ Hz)、707.95 kHz ($10^{5.9}$ Hz) 2个频率下的介电损耗因子 ϵ'' 在第1~3天呈“V”字形变化,第3~5天时陡然下降。分析原因,草莓贮藏期间含水量的变化是导致其贮藏期间介电损耗因子 ϵ'' 变化的重要原因,而失质量率间接反映了贮藏期间草莓含水量的变化。贮藏初期(第1~3天),草莓失质量率平稳上升,细胞含水量降低,细胞膜通透性随之增大,细胞内部电解质外渗,使草莓内部的导电性增强,电容变大,最终导致微观参数介电损耗因子 ϵ'' 增大。贮藏后期(第3~5天),草莓失水程度较为严重,其品质成分劣变严重,外在表现为草莓果肉皱缩、萎蔫,内在表现为细胞液变黏稠;草莓的内在变化致使果肉细胞内部带电粒子运动受阻,导电性减弱,介电损耗因子 ϵ'' 出现下降的趋势^[2]。

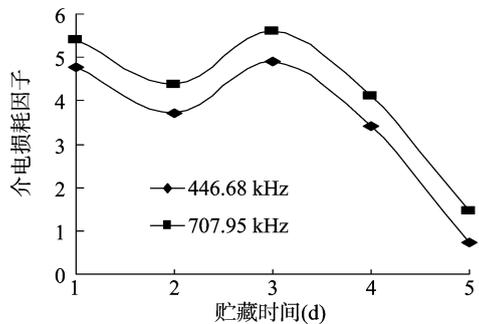


图5 介电损耗因子 ϵ'' 随贮藏时间的变化

2.3 模型建立及评价

2.3.1 逐步回归法 本试验采用逐步回归方法对草莓介电参数和品质指标进行相关性分析及回归分析。该法是把草莓介电参数指标当作自变量,品质指标当作因变量;按介电参数的各

因素对品质指标影响程度的大小逐个引入方程,当先引入的自变量由于在后面引进的自变量而变得都不显著时,随时将其从回归剔除,直到在回归方程中的自变量都不能被剔除而又没有新的变量可引入时,逐步回归过程即告结束,最后得到最优回归方程^[6]。

2.3.2 模型建立 逐步回归模型的精度很大程度上取决于电参数和品质指标相关性的高低,两者相关性较低或引入相关性较低的杂余频率点下的电参数较多时,会加重系统筛选任务,导致筛选过程变得繁琐,并且会大大降低模型效果。为了剔除无关频率点下的介电参数对草莓品质指标回归模型的影响,提高模型的预测性和准确性。本试验将55个频率点下的相对介电常数 ϵ' 值定义为自变量 x_1, x_2, \dots, x_{55} ,将55个频率点下的介电损耗因子 ϵ'' 值定义为自变量 $x_{56}, x_{57}, \dots, x_{110}$,各品质指标定义为应变量 y (y_1 为呼吸强度; y_2 为可溶性固形物含量; y_3 为失质量率),运用逐步回归方法挑选有意义的变量进行回归建模。经过运行SAS程序,整理分析结果可得出草莓品质指标与介电参数的相关性及其回归方程组列表(表1、表2)。

与呼吸强度相关性较高的介电参数分别为 x_{20} (15.85 kHz频率下的 ϵ')、 x_{50} (501.19 kHz频率下的 ϵ')和 x_{104} (446.68 kHz频率下的 ϵ'');与可溶性固形物质量相关性较高的介电参数分别为 x_1 (1.00 kHz频率下的 ϵ')、 x_{28} (39.81 kHz频率下的 ϵ')和 x_{55} (1 000 kHz频率下的 ϵ');与失质量率相关性较高的频率点分别为 x_1 (1.00 kHz频率下的 ϵ')、 x_{27} (35.48 kHz频率下的 ϵ')和 x_{108} (707.95 kHz频率下的 ϵ''),上述8个较佳频率点下的介电参数与草莓品质指标间的相关性均达到极显著水平($P < 0.01$)。呼吸强度、可溶性固形物含量和失质量率回归方程拟合系数 r^2 分别为0.934 3、0.866 6、0.901 5; P 值均达到极显著水平($P < 0.01$)(表1),表明较佳频率点下的介电参数可以较好地反映贮藏期间草莓的品质指标。

表1 草莓品质指标与介电参数相关性分析

品质指标	特征介电参数	P 值	相关性
y_1	x_{20}	< 0.01	**
	x_{50}	< 0.01	**
	x_{104}	< 0.01	**
y_2	x_1	< 0.01	**
	x_{28}	< 0.01	**
	x_{55}	< 0.01	**
y_3	x_1	< 0.01	**
	x_{27}	< 0.01	**
	x_{108}	< 0.01	**

表2 草莓品质指标与介电参数的回归方程

品质指标	回归方程	r^2	P 值	序号
呼吸强度	$y = 6.214\ 08 - 0.069\ 47x_{20} + 0.452\ 13x_{50} + 0.263\ 09x_{104}$	0.934 3	< 0.01	(1)
可溶性固形物含量	$y = 17.638\ 36 - 0.006\ 40x_1 - 0.274\ 43x_{28} - 0.141\ 80x_{55}$	0.866 6	< 0.01	(2)
失质量率	$y = 29.843\ 84 - 0.015\ 52x_1 - 0.572\ 43x_{27} - 2.014\ 74x_{108}$	0.901 5	< 0.01	(3)

2.3.3 模型评价 将“1.3.3”节中任意选取的10个独立验证集的草莓样品的介电参数值分别带入(1)、(2)、(3)回归方程进行验证(图6至图8)。分析发现,各品质指标的实测

值与预测值点呈对角线分布,且经 t 检验表明,2者差异性未达到显著水平。经验证,呼吸强度、可溶性固形物含量和失质量率验证模型 R^2 分别为0.95、0.89、0.91,说明预测模型结

果较为准确(图6至图8)。可以用8个较佳频率点下的介电参数预测贮藏期间草莓的呼吸强度、可溶性固形物含量和失质量率。

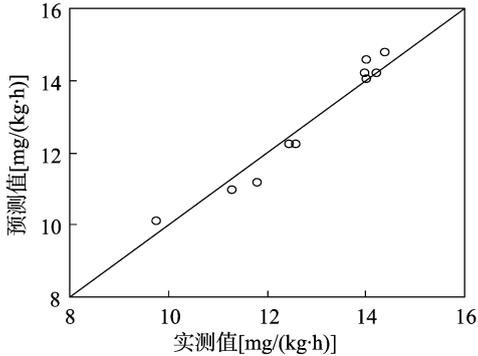


图6 呼吸强度预测值与实测值的关系

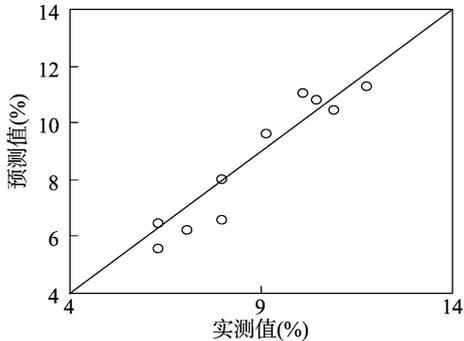


图7 可溶性固形物含量预测值与实测值的关系

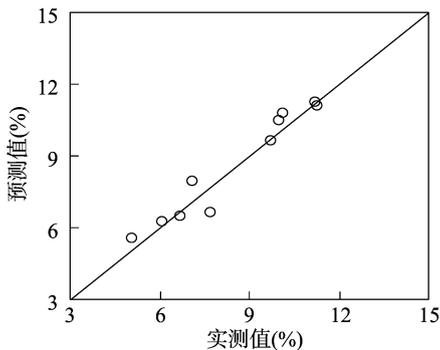


图8 失质量率预测值与实测值的关系

3 结论

草莓分别在 1.00、15.85、35.48、39.81、501.19、1000 kHz 下的相对介电常数 ϵ' 和 446.68、707.95 kHz 下的介电损耗因子 ϵ'' 与呼吸强度、可溶性固形物含量和失质量率均表现出良好的相关性 ($P < 0.01$) 且上述各品质指标与对应的特征频率点建立的逐步回归方程 r^2 分别为 0.93、0.87、0.90; 对模型进行验证, 其实测值和预测值之间相关系数分别

为 0.95、0.89、0.91。因此, 平行板电容法可用于草莓贮藏过程中品质变化的预测分析, 利用草莓的介电参数预测草莓的内在品质是可行的。

草莓内在品质(呼吸强度、可溶性固形物含量、失质量率)预测模型的建立为开发草莓实时、在线、快速无损检测技术提供了理论支持, 为其应用于工业检测做了前期准备。然而, 基于介电特性草莓无损检测技术尚存在局限性, 没有达到生产使用要求, 草莓外形尺寸、生理变化的复杂性、无损检测系统的抗干扰性及环境因素的差异性对测量结果均产生很大的影响, 需要进一步研究和完善。

参考文献:

- [1] 陈克克. 水果介电特性及其品质关系的研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2009: 25-26.
- [2] 沈静波, 王慧倩, 马雪莲, 等. 基于介电特性的灵武长枣新鲜度预测[J]. 食品与机械, 2016, 32(1): 117-120.
- [3] 郭晓丹, 张海红, 周世平, 等. “灵武长枣”的介电特性和内在品质的关系[J]. 北方园艺, 2014(11): 1-6.
- [4] 唐燕, 杜光源, 唐继澍. 桃的介电特性和内部品质的关系[J]. 食品科学, 2012, 33(9): 68-71.
- [5] 安慧珍, 马惠玲, 任小林. 苹果果实贮藏期间电学参数和品质指标之间的关系[J]. 食品科学, 2013, 34(2): 298.
- [6] 袁子惠, 廖宇兰, 翁绍捷, 等. 芒果介电特性与内部品质的关系[J]. 农机化研究, 2011, 33(10): 111-114.
- [7] 宋井玲, 李英. 番茄电特性与内部品质关系的实验研究[J]. 农机化研究, 2009, 31(7): 195-197.
- [8] Nelson S O, Trabelsi S, Kays S J. Dielectric spectroscopy of honeydew melons from 10 MHz to 1.8 GHz for quality sensing[J]. Transactions of the ASABE, 2006, 49(6): 1977-1981.
- [9] 周永洪, 黄森, 张继澍, 等. 火柿果实采后电学特性研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2008, 36(4): 117-122.
- [10] Nelson S O, Guo W C, Trabelsi S, et al. Dielectric properties of watermelons for quality sensing[J]. Measurement Science and Technology, 2007, 18(18): 1887-1892.
- [11] 刘亚平, 刘兴华, 李红波. 葡萄冷藏中电学参数与质地特性变化规律[J]. 农业工程学报, 2011, 27(10): 343-348.
- [12] Soltani M, Alimardani R, Omid M. Evaluating banana ripening status from measuring dielectric properties[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 105(4): 625-631.
- [13] 周世平. 灵武长枣贮藏过程中介电特性与品质变化的相关性研究[D]. 银川: 宁夏大学, 2014: 9-14.
- [14] 李雪枝, 郑铁松, 战旭梅. 不同浓度 1-MCP 对草莓保鲜效果的研究[J]. 食品科学, 2006, 27(11): 513-516.
- [15] 刘士华, 吕国胜. 草莓果实成熟过程中糖、酸含量的动态变化[J]. 安徽林业科技, 2011, 37(5): 24-27.
- [16] 沈江洁, 黄森, 张院民. 基于果品介电特性的无损检测技术研究进展[J]. 农机化研究, 2011(5): 16-18.