

红富士苹果采后品质变化的破坏 与非破坏检测研究^{*}

潘秀娟, 屠 康

(南京农业大学 食品科技学院 农业部农畜产品加工与质量控制重点开放实验室, 江苏 南京 210095)

[摘 要] 采用冲击共振无损检测法、质构分析法以及颜色测定的测试方法, 主要检测了苹果无损硬度系数、最大破坏力、果实弹性模量和色调角等参数在不同贮藏条件下的变化情况。结果发现, 苹果的不损硬度系数与质构分析所得最大破坏力、果实弹性模量以及果实表面颜色有较好的相关性, 苹果无损硬度系数与果实弹性模量的相关性明显优于其与最大破坏力的相关性。在苹果硬度检测中, 冲击共振无损检测较质构仪测定的重复性、灵敏性更好。

[关键词] 苹果; 无损检测; 质构分析; 硬度; 底色

[中图分类号] TS207; TS201.7

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2004)09-0038-05

随着贮藏时间和货架期的延长, 红富士苹果的质地从酥脆多汁变得绵软, 严重影响了食用价值与商品价值。硬度作为衡量鲜销苹果品质的一个重要指标, 受到国内外鲜果市场的广泛重视。目前国内外苹果硬度的检测主要采用硬度计破坏性检测、万能测试仪或质构仪检测、感官评定以及声波共振测试等方法。各种检测手段各有优缺点: 采用各式手持式硬度计检测果实硬度受操作者、果实个体以及取样点差异影响较大; 采用万能测试仪或质构仪检测克服了硬度计测量受人为操作影响的因素, 但该方法仅用于实验室研究; 感官评定的方法比较烦琐, 评定结果常受评审员和环境的影响; 声波共振测试无损检测果蔬硬度是近年来新兴的方法^[1-3], 具有快速检测, 易于实现分拣自动化, 对果实不予破坏的优点, 但其检测装置仍待改进, 方法的准确性、可靠性也需进一步验证。本研究采用冲击共振无损检测法与质构分析法并结合果实表面颜色测定, 对一直处于冷藏、由新鲜至货架以及冷藏后置于货架的苹果硬度进行了检测, 旨在研究不同贮藏条件和贮藏阶段苹果硬度变化的情况, 同时比较以上各种方法在苹果硬度检测中的相关性与可靠性, 以填补国内相关研究的空白。

1 材料与方法

1.1 材 料

选择江苏徐州丰县产红富士苹果(长富2号)330个为试验材料, 采摘后迅速运至实验室, 2002年采收期开始实验。供试苹果分3个处理组, 处理1(A1)置(1±0.5)条件下冷藏15周, 处理2(A2)置(20±1)条件下贮藏6周, 处理3(A3)置(1±0.5)条件下冷藏7周后于(20±1)条件下贮藏6周。每处理分别设1组对照(C1, C2, C3), 仅做无损指标的检测。

1.2 主要仪器与设备

苹果无损硬度的测试用SD 150动态测试及信号分析系统(天津大学机电科技中心及天津市中环电子仪器公司联合出产); 果肉破坏性硬度的测试用TA.XT2i质构分析仪(英国 Stable Micro System s Ltd.); 果实表面颜色测定用Minolta CR-200色彩色差仪(日本Minolta公司产); 果实贮藏于DL 302型调温调湿箱(上海吴淞五金厂)用于模拟货架温度的调控。

1.3 测试方法

1.3.1 冲击共振法无损硬度的测试 参照Duprat

* [收稿日期] 2003-07-22

[基金项目] 国家863项目(2002AA 248051); 国家自然科学基金项目(30270765); 江苏省自然科学基金项目(BK2001409); 教育部优秀青年教师资助计划

[作者简介] 潘秀娟(1979-), 女, 山东临沂人, 在读硕士, 主要从事农产品检测和贮藏研究。

[通讯作者] 屠 康(1968-), 男, 浙江黄岩人, 教授, 博士生导师, 主要从事农产品检测、加工及贮藏研究。

E-mail: kangtu@njau.edu.cn

等^[4]、De Belie 等^[5]的方法, 用带橡胶头的玻璃棒轻敲果实赤道部位, 在敲击点相对侧的数字声级计采集瞬态激励产生的声波振动响应信号, 输送到动态信号分析系统, 经快速傅立叶变换, 从计算机上得到苹果的响应频谱图(图1), 从图1中即可得到苹果最高振幅处的共振频率 f (Hz)。随着贮藏时间的延长, 共振频率 f 呈衰减趋势(图1中从869 Hz减至572 Hz, 这与参考文献^[6]的结果一致)。果蔬冲击共振频率与其动态弹性模量(dynamic elasticity modu-

lus, E_d)有 $E_d = f^2 m^{2/3} \rho^{1/3}$ 的关系式^[7], 其中 m 为果实质量(kg), ρ 为密度(kg/m³)。贮藏期间果实密度 ρ 的变化很小, 因为果实失水(减重)的同时体积也缩小, 另外, 密度 ρ 对 E_d 的影响极小。如果忽略贮藏期间果实密度 ρ 的变化, 可取 $S = f^2 m^{2/3}$ 作为果实的硬度系数(stiffness coefficient)反映果实采后硬度变化^[2, 5, 8]。每周从处理组与对照组中分别取10个苹果(即每处理20个苹果), 在果实赤道部位均匀取4点测果实冲击共振频率, 并计算 S 表示无损硬度。

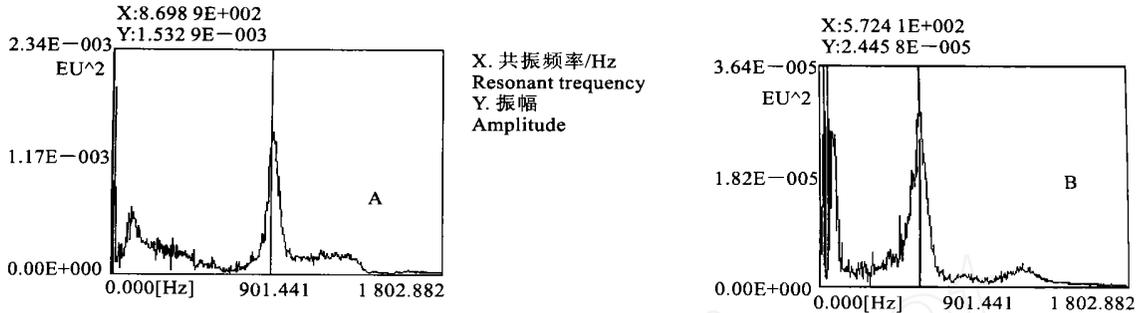


图1 红富士苹果采后振动响应频谱图

A. 新鲜采收的苹果; B. 货架温度下贮藏4周的苹果

Fig. 1 Typical acoustic frequency response curve of "Fuji" apple after harvest

A. Freshly harvested apples; B. Apples stored for 4 weeks under shelf life condition

1.3.2 质构分析法破坏性硬度的测定 冲击共振测试后的苹果(每处理10个苹果)用于质构分析仪做插入型实验(puncture test)。在苹果赤道部位两两相对处取4点, 削去约2mm厚果皮, 置TA.XT2i质构分析仪的柱状探头(P/5)下做挤压测试, 探头下移速度1.0 mm/s, 插入果实深度10mm。编程要求计算机输出相当于泰勒硬度的挤压测试最大力

F_{max} (maximum puncture force), 达 F_{max} 时探头插入果实的深度 d_1 , 以及60% F_{max} 处力值 F 和此时探头插入果实的深度 d_2 , F_{max} 与 F 间曲线的斜率 $\tan \alpha$ (图2)表示果肉弹性率($e = \Delta F / \Delta d$), 由此计算果肉弹性模量 E (MPa): $E = (\Delta F / s) / (\Delta d / d) = e(d / s)$, d 为探头插入果实深度(10mm), s 为探头底面积。由 F_{max} 与 E 来反映果实破坏性检测硬度的变化。

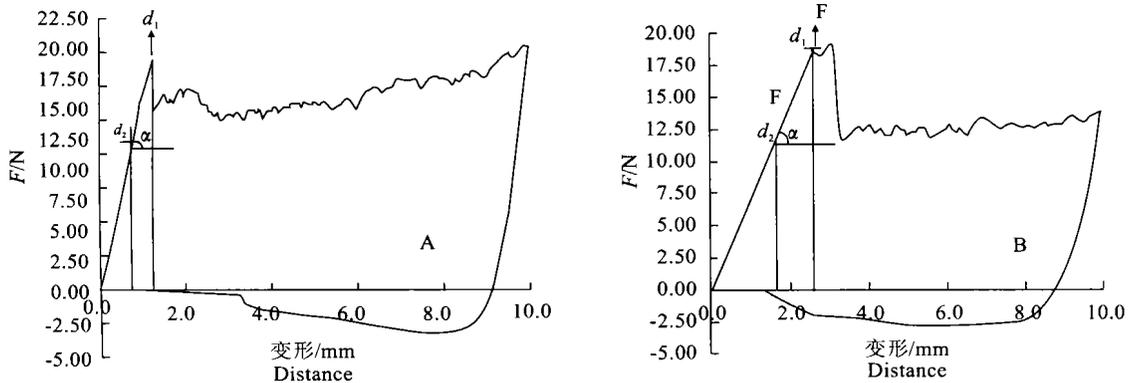


图2 质构分析破坏实验所得果肉力-变形图

A. 新鲜采收的苹果; B. 货架温度下贮藏4周的苹果

Fig. 2 Typical puncture force-deformation curve of "Fuji" apples after harvest

A. Freshly harvested apples; B. Apples stored for 4 weeks under shelf life condition

1.3.3 果实表面颜色测定 于果实表面取3点测得底色指标值 L^* (亮度)、 a^* (正值表示颜色向红色靠近, 负值表示偏向绿色)、 b^* (正值表示颜色向黄色靠近, 负值表示偏向蓝色)、 C (彩度, 值越大表示颜色越纯)、 H° (色调角, 综合表示色彩分布情况, H 在 $0^\circ \sim 45^\circ$ 表示红色, 在 $135^\circ \sim 180^\circ$ 表示颜色介于黄绿到绿色之间^[9])。计算各颜色指标的3点平均值。

2 结果与分析

2.1 苹果采后无损检测与质构仪检测所得硬度的变化

由图3可知, 随着贮藏时间(冷藏期或货架期)的延长, 处理1(A1)中苹果的无损硬度系数 S 、 F_{\max} 、 E 以及色调角 H 都呈平缓下降趋势, 这是由于A1中苹果处于低温条件下果实成熟衰老的速度比较慢。处理2(A2)由于室温贮藏所以硬度值下降较快。处理3(A3)的无损硬度系数 S 由冷藏至室温先下降较快, 12周后逐渐趋于平缓。图3B中表征破坏性硬度的一

个重要指标 F_{\max} 变化较小, 这可能是由于果实失水, 果肉细胞膨压有所减小, 以及果肉的各向异性, 使插入最大力 F_{\max} 反映果实硬度变化的准确性受到影响所致^[10]。图3C中A2、A3表征破坏性硬度的另一指标弹性模量 E 都呈快速下降趋势, 这是因为果肉细胞膨压减小的同时, 达到细胞破裂力 F_{\max} 所需插入果肉的深度即力的位移也在增大, 且应变较应力的增大更为显著, 这就使得弹性模量的变化呈下降趋势, 较准确地反映了果肉的硬度变化。此外, 颜色作为成熟度的一个重要指标与硬度同时变化。A2、A3中色调角 H 都随货架期的延长快速下降, 说明随硬度的减小果面底色较快变黄。A1冷藏处理的苹果底色变化较小。其他颜色指标值如 L^* 变小, a^* 趋向正值, b^* 趋向正值, C 增大, 同样反映了果实底色变黄的现象。因此可以说明, 红富士苹果冷藏期间硬度下降幅度较缓, 而由新鲜至货架或冷藏一段时期后上架, 其硬度均相对下降较快, 影响果实口感。

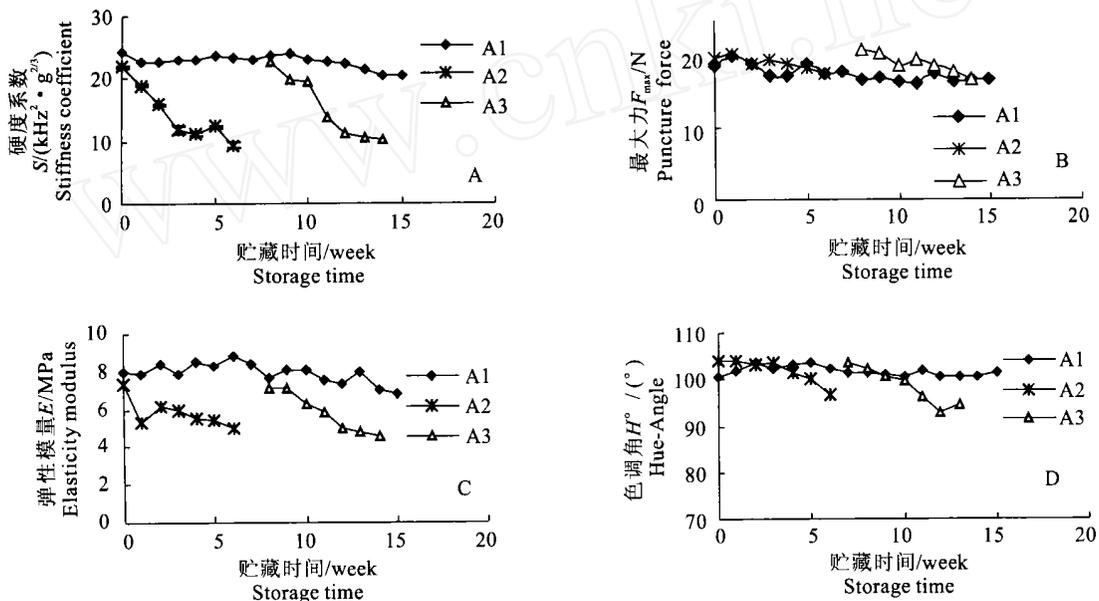


图3 红富士苹果采后硬度系数 S (A)、插入最大力 F_{\max} (B)、弹性模量 E (C)、色调角 H° (D)随贮藏时间的变化

Fig. 3 The changes of stiffness coefficient (A), F_{\max} (B), elasticity modulus (C) and hue angle (D) of "Fuji" apples during storage

2.2 无损硬度与破坏检测硬度的相关性

冲击共振无损硬度 S 与质构分析所得 F_{\max} 成正相关(表1)。这可能是由于冷藏期间及货架期苹果失水, 果肉细胞膨压减小, 致使 F_{\max} 减小, 而苹果无损硬度系数值也不断减小。A3中苹果无损硬度值 S 与质构仪测得 F_{\max} 、弹性模量 E 以及色调角 H 间相关性均较好, 说明冷藏后置于货架的苹果无损硬度值与破坏性硬度值同样反映了果实采后硬度变化规

律。A1、A2处理中苹果无损硬度 S 与质构分析 F_{\max} 相关性均较差, 而与弹性模量 E 相关性相对较好, 与色调角 H 相关性略差。这可能是由于 F_{\max} 的测量受果实个体差异、取样点差异、果肉细胞膨压以及其他一些因素的影响较大, 同时表征无损硬度的硬度系数 S 也会受果实形状、内部组织结构等因素的影响。3组苹果中无损硬度系数 S 与质构仪测得弹性模量 E 的相关性均较 F_{\max} 高, 这是由于弹性模量的测量

考虑了力及应变,更准确的反映了果肉的力学特性,即能够更为准确的反映果肉硬度变化。此外,色调角 H 的变化反映的是果实底色由绿变黄,这个过程同时也是果肉硬度逐渐减小的过程,理论上讲颜色变

化与硬度变化应该具有一定相关性,本研究中相关系数为 $0.65 \sim 0.94$, A_3 处理 S 与 H 相关性较 A_2 高,可能是冷藏后置于货架的苹果,较由新鲜至货架的苹果颜色变化趋势更为显著所致。

表1 不同处理后冲击共振无损硬度与破坏性硬度、色调角间的相关性

Table 1 Correlation coefficient R between nondestructive firmness of the acoustic impulse response measurement, puncture force and hue angle of "Fuji" apples during cool storage and shelf life

| 处理 Treatment | 相关系数(R) Correlation coefficient | | | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------|-----------|------|
| | F_{max} | E | H° | |
| 硬度系数(S) Stiffness coefficient | A_1 | 0.46 | 0.87 | 0.65 |
| | A_2 | 0.60 | 0.71 | 0.75 |
| | A_3 | 0.84 | 0.96 | 0.94 |

2.3 冲击共振无损检测法与质构仪破坏性检测法比较

2.3.1 重复性比较 实验中用于冲击共振无损硬度和质构仪破坏性硬度检测的每个苹果取样点数均为4,以 av (average measurement variability)表示误差占测量值的比例,取 $av = \frac{\text{同一试样反复测定的偏差(stdev)}}{\text{重复测试平均值(mean value)}}$ 。由表2可知,采用冲击共振无损检测采后苹果硬度时,同一果实(整个贮藏期共330个苹果)不同点处重复测试值的误差相对较小($av = 0.01 \sim 0.03$),由此肯定了

该法应用于苹果硬度变化检测中的重复性比较好。而采用质构仪破坏性检测法测得果实不同取样点处插入最大力 F_{max} 与弹性模量 E 的反复测定误差相对较大($av = 0.03 \sim 0.08$),这可能是由于冲击共振无损检测法的测试对象为果实整体,应用果实受力后产生的振动能反映苹果整体硬度,而质构仪法破坏性检测苹果硬度局限于果实的小面积取样点,受果实取样点差异影响相对较大。因此,冲击共振无损检测法较质构仪破坏性检测法,在苹果硬度检测中的重复性更好。

表2 苹果不同取样点处冲击共振无损硬度和质构仪破坏性硬度重复测试值的变化

Table 2 Average measurement variability of acoustic impulse response technique, puncture test on different locations of the apple fruit

| 贮藏时间/周 Storage time/ week | 重复测试值间变化 Average measurement variability (av) | | | | | | | | |
|---------------------------------|---|-----------|------|-------|-----------|------|-------|-----------|------|
| | A_1 | | | A_2 | | | A_3 | | |
| | S | F_{max} | E | S | F_{max} | E | S | F_{max} | E |
| 0 | 0.02 | 0.05 | 0.07 | 0.02 | 0.08 | 0.04 | 0.02 | 0.08 | 0.04 |
| 1 | 0.01 | 0.05 | 0.05 | 0.02 | 0.03 | 0.05 | 0.02 | 0.03 | 0.05 |
| 2 | 0.01 | 0.04 | 0.05 | 0.03 | 0.08 | 0.07 | 0.02 | 0.08 | 0.07 |

注: $av = \frac{\text{同一试样反复测定的偏差}}{\text{重复测试平均值}}$ 。

Note: $av = \frac{\text{stdev}}{\text{mean value}}$

2.3.2 灵敏性比较 在红富士苹果的整个冷藏与货架期,硬度变化的检测灵敏度,可由冲击共振无损检测法与质构仪破坏性检测法检测苹果硬度的变化率来反映。同批次果实硬度检测变化率越大,检测方法的灵敏性越高,即灵敏性较高的方法可检测出硬度变化很小的果实。取硬度变化率/ $\% = \frac{\text{果实初始硬度值} - \text{冷藏或货架期某阶段的硬度值}}{\text{果实初始硬度值}} \times 100$ 。由表3可以看出, A_1 和 A_2, A_3 处理在贮藏的各个阶段的无损硬度 S 较破坏性检测 E 的变化率都要大。由于 A_2, A_3 处于货架期温度为 (20 ± 1) ,其硬度的减小较快,果实很快变得不新

鲜。而此时冲击共振无损检测法较质构仪破坏性检测法,对果实硬度变化的检出率更高(如 A_2, A_3 中苹果贮藏4周后无损硬度 S 的变化率比破坏性硬度 E 的检测变化率值更大)。由此说明,在采后苹果特别是新鲜度开始下降苹果的硬度变化检测中,冲击共振无损检测法较质构仪破坏性检测法的灵敏度更高。De Belie等^[8]曾报道,在 10°C 下冷藏8d然后置 20°C 下7d短期内贮藏的苹果,其声波共振测试无损硬度较硬度计所测破坏性硬度的变化率大,同样说明了冲击共振无损检测较破坏性检测果实硬度变化的灵敏性更好。即采用冲击共振无损检测法可以

将硬度变化较小的果实检出。

表3 苹果采后冲击共振无损硬度 S 与破坏性硬度 E 的变化率比较

Table 3 Comparison between percentage changes (%) of nondestructive acoustic measured S and destructive measured E of "Fuji" apples during storage %

| 贮藏时间/周 Storage time/(week) | A 1 | | A 2 | | A 3 | |
|-------------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| | S | E | S | E | S | E |
| 2 | 4.50 | 2.37 | 27.52 | 15.50 | 14.58 | 12.43 |
| 4 | 4.67 | 2.49 | 48.61 | 23.73 | 50.64 | 30.59 |

3 讨论

目前,国内外果品品质检测中多采用硬度计测量苹果泰勒硬度,因此,本研究将无损硬度与质构分析破坏性硬度 F_{max} (相当于泰勒硬度)以及果实弹性模量 E 进行比较,同时结合果实底色测定,来反映不同贮藏条件下苹果无损硬度与破坏性硬度的变化特性以及以上方法应用于果实硬度变化检测中的可靠性。结果表明,随贮藏时间的延长采后苹果无损硬度系数 S 、果肉弹性模量 E 以及色调角 H 不断下降。由新鲜至货架和冷藏后置货架的苹果,由于失水作用和果肉各向异性,其破坏性硬度 F_{max} 的检测值变化不大。冲击共振法无损硬度 S 与质构仪测得 F_{max} 呈一定正相关,冷藏后置于货架的苹果无损硬度值 S 与质构仪测得破坏性硬度值 F_{max} ($R=0.84$)、弹性模量 E ($R=0.96$)以及色调角 H ($R=0.94$)间相关性均较好,采后各组苹果的无损硬度系数 S 与破坏性硬度指标——果肉弹性模量 E 的相关性($R=0.96$)优于与最大力 F_{max} 以及色调角 H 的相关性(相关系

数分别为0.87, 0.71)。红富士苹果硬度的减小与果实底色的变黄有一定的相关性,但由于贮藏条件不同,果实底色变化与硬度变化的程度不同,不同贮藏条件的无损硬度与色调角相关性不同,仅由底色变化并不能很好的反映果实品质变化。冲击共振无损检测法较质构仪破坏性检测法在果实硬度变化检测中的重复性与灵敏性更好。

果实新鲜度对冲击共振无损检测法与泰勒硬度检测法间的相关性有一定影响。De Belie等^[8]曾报道,对于新鲜的“橘苹”、“艾尔斯塔”苹果,二者相关性较好,而贮藏后其相关性变差,另外对于不同品种的苹果方法间的相关性也存在一定差异。因此,不能仅由冲击共振无损检测法与传统检测法在硬度检测中的相关性来判定方法的优劣,还应该结合各种方法重复性、灵敏性以及实用性等因素,综合评判一种检测手段的可靠性。在此基础上,改进试验装置,寻找能够更为准确的反映果实无损硬度与破坏性硬度的参数,对研究开发自动化在线检测装置,提高检测效率,减少果实损失具有重要的指导意义。

[参考文献]

- [1] 葛 屯,徐 凌,夏 恒.利用振动理论对西瓜成熟度进行无损检测的研究[J].农业工程学报,1998,12(2):231-234
- [2] 王书茂,焦群英,籍俊杰.西瓜成熟度无损检测的冲击振动方法[J].农业工程学报,1999,13(3):241-244
- [3] 何东健,李增武,王洪群.西瓜打击音波特性的研究[J].西北农业大学学报,1994,22(3):105-107
- [4] Duprat F, Grotte M, Pietri E, et al. The acoustic impulse response method for measuring the overall firmness of fruit[J]. J A gri Engng Res, 1997, 66: 251-259
- [5] De Belie N, Schotte S, Lammertyn J, et al. Firmness changes of pear fruit before and after harvest with the acoustic impulse response technique[J]. J A gri Engng Res, 2000, 77(2): 183-191
- [6] Shmulevich I, Galilii N, Rosenfeld D. Detection of fruit firmness by frequency analysis[J]. Trans A SA E, 1996, 96: 1047-1055
- [7] Cooke J R, Rand R H. A mathematical study of resonance in intact fruits and vegetables using a 3-media elastic sphere model[J]. J A gri Engng Res, 1973, 18: 141-157
- [8] De Belie N, Schotte S, Coucke P, et al. Development of an automated monitoring device to quantify changes in firmness of apples during storage[J]. Postharvest Biology and Technology, 2000, 18: 1-8
- [9] McGuire R G. Reporting of objective color measurements[J]. Hort Sci, 1992, 27(12): 1254-1255
- [10] Roudot A C, Duprat F, Wenian C. Modelling response of apples to loads[J]. J A gri Engng Res, 1991, 48: 249-259

(下转第46页)

[参考文献]

- [1] 王 璋,许时婴,江 波 食品化学[M]. 北京:中国轻工业出版社,2003 703- 712
- [2] 郭本恒 液态奶[M]. 北京 化学工业出版社,2004 111- 119
- [3] 郭本恒 乳品化学[M]. 北京:中国轻工业出版社,2001 154- 158
- [4] 张和平. 乳中酪蛋白胶粒的扩散双电层理论及稳定性[J]. 内蒙古农牧学院学报,1990,11(2): 61- 65
- [5] 詹晓北 食用胶的生产、性能与应用[M]. 北京:中国轻工业出版社,2003 72- 86
- [6] 华东理工大学分析化学教研组 分析化学[M]. 北京:高等教育出版社,1995 139- 141.
- [7] de Kruif G Casein micelle interactions[J]. International Dairy Journal, 1999, 32(9): 183- 188
- [8] Walstra On the stability of casein micelles[J]. Journal of Dairy Science, 1990, 73(8): 1965- 1979.

On the stability of casein system in acidic condition

ZHANG Jing^{1,2}, JI Bao-ping², LI Bo², JIANG Ai-min¹*(1 College of Food Science and Engineering, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China;**2 College of Food Science and Nutrition Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)*

Abstract: The requirements of stable casein system under acidic condition were analyzed in this article, and the casein system stability added with thickening and chelating agents under the same condition were studied. The results showed that casein system with 7 g/kg HM and 0.6 g/kg sodium tripolyphosphate had the best stability, and heating almost had no effect on casein system with 7 g/kg HM and 0.2 g/kg ethylenedietetractic acid disodium salt.

Key words: casein system; acidic condition; stability; thickening agent; chelating agent

(上接第42页)

Measurement of firmness changes of harvested "Fuji" apples with destructive and nondestructive method

PAN Xiu-juan, TU Kang

*(Key Open Laboratory of Food Processing and Quality Control, Ministry of Agriculture,**College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing, Jiangsu 210095, China)*

Abstract: Firmness changes in harvested "Fuji" apples were measured by nondestructive acoustic impulse response test, destructive texture analysis and background color measurement. The changes of nondestructive measured stiffness coefficient (S), maximum puncture force (F_{max}), modulus of elasticity (E) and hue angle (H°) were monitored under different storage conditions. The stiffness coefficient positively correlated with F_{max} , modulus of elasticity and hue angle. The stiffness coefficient is correlated with elasticity modulus better than with F_{max} . The nondestructive acoustic impulse response technique was more reproducible and its sensitivity to firmness changes was greater than the destructive puncture measurement.

Key words: apple; acoustic impulse measurement; texture analysis; firmness; background colour