

石英晶体微天平传感器检测香蕉成熟度的试验

侯俊才¹, 侯莉侠¹, 胡耀华¹, 郭康权¹, 佐竹隆顕²

(1. 西北农林科技大学机械与电子工程学院, 杨凌 712100; 2. 筑波大学, 日本茨城县筑波市 305-8702)

摘要: 为了对采后香蕉的成熟度进行无损检测, 提高货架品质和减少过熟造成的损失, 以巴西香蕉为研究对象, 以 1,2-二油锡甘油-3-磷-L-丝氨酸、半乳糖神经酰胺、纤维素乙酯、乙基纤维素做为敏感材料, 采用滴涂法修饰了 4 个石英晶体微天平 (quartz crystal microbalance, QCM), 测试了 1~7 级成熟度的香蕉的挥发性有机化合物的响应特性, 并用主成分分析法和线性判别分析法对响应结果做了分析。试验表明, 在 4 种敏感膜中纤维素乙酯对香蕉的 7 个成熟阶段的挥发性气体的响应最明显, 响应值先随香蕉成熟度增加而增加, 在 4 级成熟阶段时最大, 随后降低。用主成分分析法对 7 个成熟阶段香蕉的挥发物的响应值聚类分析, 97% 能够正确聚类; 用线性判别分析法可获得 100% 的识别率。据此, 4 种材料修饰的石英晶体微天平传感器可以用于香蕉成熟度的识别。该研究结论对香蕉成熟度自动化分级研究有一定实用价值。

关键词: 无损检测, 主成分分析, 石英晶体微天平, 香蕉, 成熟度, 线性判别分析

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2014.06.031

中图分类号: TP29

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2014)-06-0256-07

侯俊才, 侯莉侠, 胡耀华, 等. 石英晶体微天平传感器检测香蕉成熟度的试验[J]. 农业工程学报, 2014, 30(6): 256 - 262.

Hou Juncan, Hou Lixia, Hu Yaohua, et al. Experimental study on ripening stage of bananas based on quartz crystal microbalance sensor detection[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2014, 30(6): 256 - 262. (in Chinese with English abstract)

0 引言

香蕉是目前世界上贸易量最大的水果之一, 但是其只能在热带地区种植。香蕉属于呼吸跃变性果实, 采收后容易发生后熟和腐烂。为了能够销往世界各地, 往往在其未成熟时采摘、运输, 在运到目的地后再进行催熟, 销往市场。每年由于处置不当在运输中的损失达 20%, 极大地影响香蕉的经济效益^[1]。香蕉的成熟度能直接反映香蕉的品质, 也影响到其销售的好坏, 因此在运输过程中或在货架期检测其成熟度至关重要。如何对香蕉的成熟度进行智能化、自动化无损检测和分级一直是一个难题。在货架上香蕉成熟度太低或者过熟都会被认为是低品质, 影响其售价, 因此对香蕉成熟度快速分级, 及时上货架, 对提高香蕉的经济效益具有很重要的意义^[2]。

多年来, 水果成熟度的检测技术一直受到人们的关注, 得到不断的研究和发展, 但多数采用有损检测方式。近年来, 图像识别、超声波检测、气味检测等无损检测方式倍受青睐^[3-8]。自 Sauerbrey 方程提出之后, 经选择性薄膜修饰的石英晶体微天平 (quartz crystal microbalance, QCM) 被当做电子鼻元件, 用于检测复杂气体^[9-14]。

水果在成熟过程中, 其色、香、味都会发生变化^[15], 人们可以通过色、香、味来鉴别其成熟程度, 并对其进行分级。自动化、智能化地识别水果的成熟度并对其进行分级已成为一种趋势。其中通过水果气味识别法就是一种具有潜力的发展方向, 在水果生长的各个阶段都会不断散发出挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs), 在不同的成熟阶段, 其挥发性物质的成份组成和含量都不相同^[16-19]。利用气味来检测水果成熟度的方法有多种, 如气相色谱法、气质联用检测法^[20-21]。这些方法往往因设备体积大、价格昂贵、检测周期长、检测成本高, 不便于实时监测。QCM 具有检测精度高、响应迅速的优点, 适合检测复杂气体样本, 而且成本低, 尺寸小, 响应快, 有较高的选择性而成为一种有前途气味检测方法^[10,22-24]。Hawari 等研究了用聚酯分子印迹膜修饰的 QCM 检测了芒果的成熟度, 获得了高选择性和高吸引力制膜材料的组

收稿日期: 2013-07-19 修订日期: 2013-12-25

基金项目: 公益性行业 (农业) 专项 (项目编号: 201003063-07); 中日据点大学交流项目 (项目编号: 08080704)

作者简介: 侯俊才 (1975 -), 男 (汉族), 青海乐都县人, 讲师, 博士生, 研究方向为农业机械化工程, 农产品无损检测。杨凌 西北农林科技大学机电学院 16#, 712100。Email: hjc5035@163.com

通信作者: 郭康权 (1955 -), 男 (汉族), 陕西省西安市人, 教授, 博士, 研究方向: 农业机械化工程, 生物能源工程。杨凌 西北农林科技大学机电学院 16#, 712100。Email: jdkgkq@nwsuaf.edu.cn

成比例^[25]。有关利用 QCM 检测香蕉成熟度的研究尚未见报道。

本研究以 4 种有机膜修饰的 QCM 作为传感器,研究了它们对 7 个成熟阶段香蕉的挥发性有机化合物的响应,并利用主成分分析法和线性判别分析法对其响应值做了聚类分析,为香蕉成熟度的智能检测与分级提供新方法。

1 石英晶体微天平检测气体的原理及装置结构

1.1 石英晶体微天平工作原理

石英晶体是一种具有压电效应的物质,其振荡频率与其切型和厚度有关,其具有较高的频率稳定性,常被用于做时钟电路。当电极表面附有选择性吸附薄膜时,因吸附特定物质使其振荡频率发生改变,其频率变化量与感知吸附物质量有关。

1959 年,德国物理学家 Sauerbrey 提出石英晶体的频移与其表面吸附的刚性薄膜物质的质量存在线性关系,即 Sauerbrey 方程^[26]

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}}\Delta m$$

式中: Δf 是由吸附物引起的频移,Hz; f_0 是石英晶体的原始频率,Hz; Δm 为质量的变化量,g; A 为石英晶体的电极面积, cm^2 ; ρ_q 为石英晶体的密度, 2.65 g/cm^3 ; μ_q 为石英晶体的剪切模量, $2.95 \times 10^{-11} \text{ dyn/cm}^2$ 。

Sauerbrey 方程是 QCM 的理论基础,当在石英晶体的电极上沉积具有吸附性的材料,形成薄膜后,其有一固定频率 f_0 ,当薄膜分子通过极性吸附和扩散作用容纳一定质量的气体分子后,其频率将发生 Δf 的频移,通过方程即可求得质量的变化 Δm ^[22]。

在香蕉成熟过程中,由于不同成熟阶段释放出的 VOCs 的组成成分的比例不一样,从而形成不同阶段香蕉特有气体^[27]。而不同试剂薄膜修饰 QCM 形成的传感器,由于薄膜分子极性和微观空腔的不同,从而对不同成分的挥发性有机物分子的吸附和容纳能力也不一样,将产生不同程度的频偏^[25]。用多种极性和微观空间结构不同的膜修饰的 QCM 来获取不同成熟阶段香蕉的挥发性有机化合物气体的信息,形成特征指纹,该特征指纹与香蕉的成熟度之间就建立起联系,从而完全有可能通过特征指纹来识别香蕉的成熟度及品质。

1.2 检测装置结构

整个检测系统的组成示意图如图 1 所示(流量计未表示出)。试验过程中,为了减少上次试验中香蕉的挥发性化合物在传感器上的残留对本次试

验的影响,每次试验前由流动的 N_2 对传感器进行吹扫。 N_2 作为惰性气体对传感器的影响较小,一方面可以用来消除残留 VOCs 对 QCM 的影响,另一方面给每次试验给出相同的参照背景。

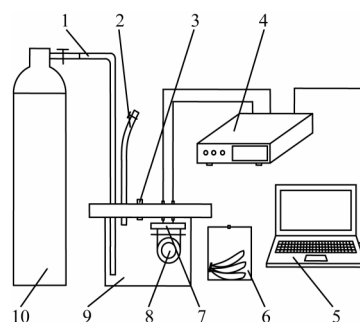


图 1 挥发性有机化合物检测系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of volatile organic compounds detection

试验时,VOCs 通过注样口 3 由注射器注入测量室 9 中,振荡电路 7 的振荡频率由频率计 4 实时显示,同时通过 PC 机 5 的串口输入,由 LabVIEW 记录并以图表形式实时显示。

2 材料与方法

2.1 试验材料与试剂

供试材料为巴西香蕉 (*Musa* AAA Cavendish),产自菲律宾棉兰老岛 (Mindanao, Philippines) 的优质青香蕉,由货轮运至日本,经乙烯利催熟处理^[28],晾干后迅速运至实验室,置于恒温实验室(22 ± 1) 内逐渐成熟。

试剂:为了能够检测成分复杂的香蕉气体挥发物,QCM 传感器要求具有交叉敏感性,本研究选择 4 种材料作为传感器的敏感膜,即具有亲水头部和疏水尾部的类脂 1,2-二油锡甘油-3-磷-L-丝氨酸 (1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-[phosphor-L-serine],DOPS);具有吸附性的半乳糖神经酰胺 (galactosylceramide,GC),GC 一端为半乳糖残基,另一端为神经酰胺单元,后者的结构特点是有两条长链烃基,具有极强的疏水性,这样的结构特点使得 GC 对非极性的挥发性物质具有极强的吸附作用;还有两种用于色谱柱固定相的大分子多空洞有机物纤维素乙酯 (cellulose acetate,CA) 和乙基纤维素 (ethyl cellulose,EC),此二者作为纤维素的衍生物,具有较高的识别能力和灵敏度,对极性分子和非极性分子均有吸附作用。晶体振子清洗液选用去离子水和体积分数为 95% 乙醇。溶剂选择氯仿 (chloroform,CHL) 和四氢呋喃

(tetrahydrofuran, THF), 上述试剂均通过日本和光纯药工业株式会社购得, 解吸附用的 N_2 由日本住友精化株式会社生产。

2.2 主要设备与仪器

振荡电路从日本多摩电子株式会社购入; 9 MHz 的 AT 切型的金电极石英晶体从日本电波工业有限公司购得, 其基底直径 8 mm, 金电极直径 5 mm; 150 mL 的特氟纶测量室; 带有进气孔和排气孔的 2 000 mL 特氟纶容器作为顶空室, 频率计由日本岩通计测株式会社制造, SC-7205, 范围 230 MHz; 直流稳压电源, 日本岩通计测株式会社, PS-25; 2 μ L 的移液枪; 100 mL 的注射器; LabVIEW (NI, LabVIEW)。

2.3 试验方法

2.3.1 传感器的制作

将石英晶体置于盛有乙醇的烧杯中在超声波清洗器中清洗 15 min, 以清除表面的杂质; 然后将石英晶体置于盛有去离子水的烧杯中在超声波洗器中清洗 15 min。再将清洗过的石英晶体在 60 烘箱中干燥 1 h。

将 GC 和 DOPS 溶于氯仿, EC 和 CA 溶于四氢呋喃, 制成溶液用于制作敏感膜, 由于溶液浓度较低时, 需要多次涂膜, 才能获得合适厚度的薄膜, 但整个制膜时间延长; 当溶液浓度较高时, 容易使膜厚过高, 导致电路停振, 经预试验研究得出 5 mg/mL 的浓度较为合适, 在制膜时间和厚度上得到较理想的结果, 因此本试验中采用 5 mg/mL 的 4 种溶液浓度。

采用滴涂法, 将上述制备好的溶液用移液枪分别滴于 4 片石英晶体的 2 个金电极上, 然后在 60 的干燥箱中干燥 1 h, 重复上述滴涂和干燥过程 3 次, 制取 4 种不同薄膜的传感器。

2.3.2 试样处理

经催熟处理的青香蕉试样保存在瓦楞纸箱中, 并置于 (22 \pm 1) 恒温实验室内逐步成熟。试验时, 在同一批次的香蕉样品中, 选取果皮颜色接近, 香蕉单指质量一致的香蕉, 3 指 1 组进行重复试验, 重复 8 次。

香蕉的成熟度按照 Von Loesecke H W 的香蕉表皮颜色分级法分为 7 级^[28-29] 这 7 级成熟度如下: 1) 深绿色; 2) 浅绿色, 有黄色迹线出现; 3) 绿色多于黄色; 4) 黄色多于绿色; 5) 几乎全黄, 果冠处有残绿; 6) 全黄; 7) 全黄, 有褐色斑点出现。颜色对照图如图 2 所示。通过观察试样表皮颜色, 对照图 2 确定出试样的成熟度。在香蕉的每一成熟度, 为了获取足够浓度的香蕉 VOCs, 在预试验的基础上, 根据香蕉大小, 将各组样品置于体积为

2 000 mL 的顶空室中静置 1 h (时间短时, VOCs 浓度低, 传感器响应不明显), 利用静态顶空法制取该成熟度下的香蕉挥发性有机化合物, 即将测试香蕉试样置于密闭顶空室中静置 1 h, 使顶部空间的挥发性有机化合物达到平衡状态, 再从顶部取气体样本。

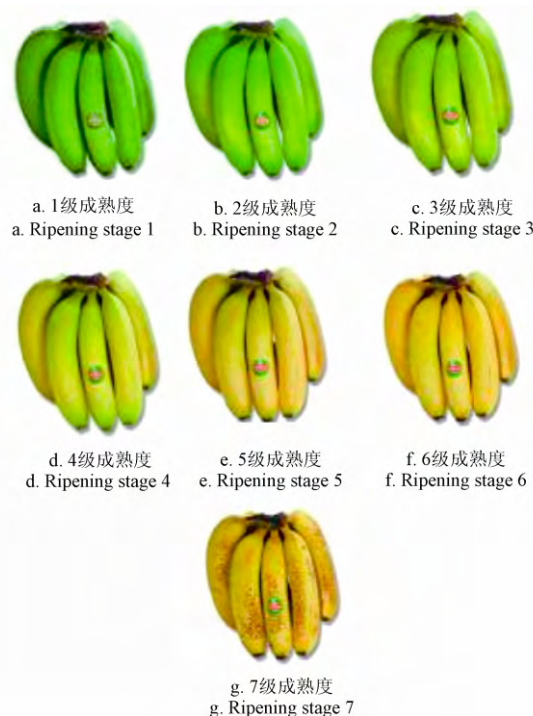
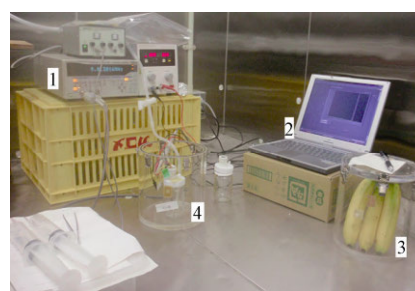


图 2 香蕉成熟度颜色图

Fig.2 Color chart for ripening stages of banana

2.3.3 QCM 对香蕉气体的检测

气体检测系统见图 3 所示。



1. 频率计 2. 计算机 3. 顶空室 4. 测量室
1. Frequency counter 2. Computer 3. Headspace chamber 4. Measurement chamber

图 3 气体检测系统

Fig.3 Odor detection system

试验过程中, 将 4 个传感器安装于测量室的振荡电路上, 组成传感器阵列。通过频率计实时显示传感器的频率变化, 并将频率信号通过串口上传给 PC 机, 经 LabVIEW 记录和显示传感器阵列的频率变化。为了消除由于环境气体变化和试验过程中残留气体对测量数据的影响, 使每次检测时 QCM 有相同的背景, 每次先以 30 mL/min 的流速将 N_2 通

入测量室,直到 QCM 的频率达到稳定后停止通 N_2 。利用注射器从顶空室抽取 50 mL 香蕉的挥发性化合物,经测量室顶部的橡胶塞迅速注射,记录数据约 5 min;接着再次通入 N_2 吹扫香蕉气体,直至再次达到频率稳定。采用同样的方法采集样品在 7 级成熟度的响应频率数据。

3 结果与分析

3.1 各传感器对香蕉气体的响应

为了通过气味检测实现对香蕉成熟度的识别,用传感器阵列对 8 个批次的香蕉样品在 1 至 7 级成熟度下进行挥发性气体检测,并对各传感器的响应值进行分析,以期进一步了解各传感器对变化的香蕉气体的响应趋势,寻求合适的分类方法。

图 4 为 4 个传感器对不同成熟阶段的香蕉挥发性气体的响应曲线。从图 4 可以看出,4 个传感器的响应曲线各不相同,其中 EC 修饰的传感器在香蕉成熟过程中对香蕉的挥发性有机化合物的响应(频移)在第 1 到第 3 成熟阶段呈上升,随后波动不明显;CA 修饰的传感器对香蕉的挥发性化合物的响应是先随香蕉成熟度增加而增加,在达到 4 级成熟阶段时达到最大,随后降低,接着略有波动地变化;GC 修饰的传感器对香蕉挥发性化合物的响应在第 1 至第 5 阶段上下波动,随后呈下降趋势;DOPS 修饰的传感器在香蕉成熟过程中对香蕉有机挥发性化合物的响应变化波动不明显。

各传感器不同的响应表现归因于各修饰膜的不同极性及其微观结构对复杂的香蕉气味的选择性吸附,以及香蕉成熟过程中气味成分的变化。

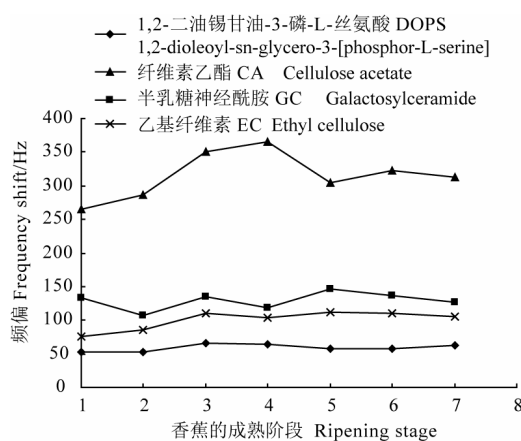


图 4 不同成熟阶段香蕉气体的频偏

Fig.4 Responses of 4 sensitive materials modified sensors to volatile organic compounds (VOCs) of different ripening stages

每一种传感器的响应值都是香蕉气味对其修饰膜综合响应的结果,由于敏感膜本身的分子结构特点决定了不同的修饰膜对香蕉的 VOCs 中某一类

或者几类成分的吸附作用相对较强,对某些成分相对较弱。香蕉的 VOCs 组成成分相当复杂,在成熟过程中不断变化。朱虹等^[27]研究表明:香蕉在绿熟阶段挥发物质绝大多数是醛类,黄熟阶段酯类增加,而在过熟阶段乙酸酯类下降,丁酸酯类上升,并且醇类增加。根据上述文献对比图 4 进行分析,在第 1 至第 4 成熟阶段 CA 修饰的传感器响应值上升,表明 CA 修饰膜对醛类和酯类的选择性明显;在 5~7 阶段 CA 膜的响应值相对较低,说明 CA 膜对丁酸酯类和醇类的选择性不明显。EC 和 DOPS 修饰膜的响应趋势表现出该 2 类膜响应类似,随着醛类增加响应值相应增加,对各种酯类的变化其综合响应不太明显,DOPS 在 7 级成熟度的响应有上升趋势,可能 DOPS 对醇类的敏感性强于 EC。而 GC 修饰膜的响应趋势显得较复杂,没能表现出明显与哪类物质变化趋势一致。

每一个传感器对成熟度变化的香蕉气味的响应值并不是简单的线性关系,用单个传感器对 7 级香蕉成熟度进行识别是不可能的。由于香蕉成熟过程中其气味成分变化极其复杂,各传感器的响应值是香蕉气味中各成分的综合作用的表现,不同材料修饰的传感器对不同成分的响应敏感性是有差异的。因此,可以利用 4 种交叉敏感的传感器的响应值形成的特征数据来识别香蕉的成熟度。

3.2 主成分分析法 (principal component analysis, PCA) 分析香蕉成熟度

首先采用 PCA 作为模式识别法对香蕉的成熟度进行分析。将一个香蕉样品气体的传感器阵列的 4 个输出数据作为多变量形成一行向量。由不同成熟度下的所有样品气体的传感器阵列响应值放在一起,形成一个数据矩阵,然后利用 PCA 进行分析。对传感器所提取的传感器多指标数据进行转换与降维,并对降维后的特征向量做线性分类,在 PCA 分析的散点图上显示样品间的差异。PCA 分析结果如图 5 所示,主成分 1 和主成分 2 的贡献率达到 93.78%。贡献率越高说明主成分越能反映更多的原来信息。图中的每个圈表示每种样品的成熟度,其中 8 个记号代表 8 次重复。主成分得分图上的间隔距离表征不同样品的类间品质差异,两类样品的间隔越远说明成熟度的气味特性差别越大。

从图中的看出,数据采集点在主成分 1 和主成分 2 在 2 个主轴上并没有呈现出较好的单向趋势,不同成熟度的香蕉基本可以区分开来,6 组数据中有 1 个样品没有归到本组中去,其他各组都能正确归类,样品有 97% 能够正确归类。但第 6 组和第 7 组、以及第 3 组和第 6 组组间距离很近,说明对他们的归类 PCA 分析有一定难度。

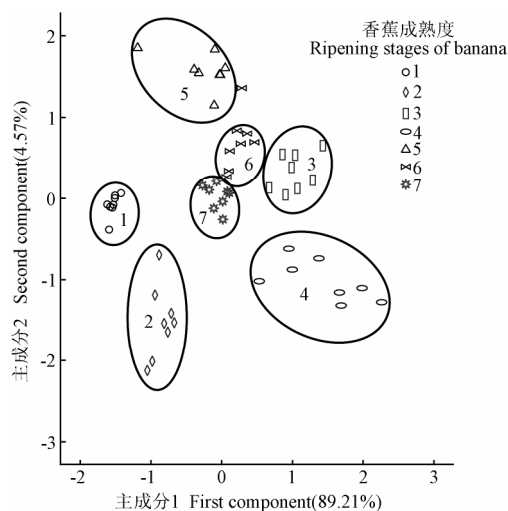


图5 香蕉不同成熟度的主成分分析

Fig.5 Principal component analysis (PCA) for banana in different ripening stages

3.3 线性判别分析法 (linear discriminant analysis, LDA) 分析香蕉成熟度

LDA 是研究样品归类的一种统计方法。LDA 分析注重样品数据在空间的分布,通过运算法则将其投影到某一空间,使得类间距离尽可能的大,即使样品在该空间中有最佳的可分离性。

本文利用典型的 Fisher linear discriminant analysis 判别法,对传感器在香蕉 1 级到 7 级成熟度下 VOCs 的响应数据进行分析,即对原始样本数据经投影后在新空间中有最大的类间距离,最小的类内距离。在 SPSS 下的 LDA 分析结果见图 6 所示。图中代表每 1 类成熟度圈的中间黑色方框为该组数据质心。从图 6 可以看出,各组数据都能正确归类,正确归类率达到 100%。其中第 6 组和第 7 组,以及第 5 组和第 6 组的距离很近,这说明在成熟度为第 5 级与第 6 级,以及第 6 级和第 7 级香蕉的挥发性气体成分变化相对较小。

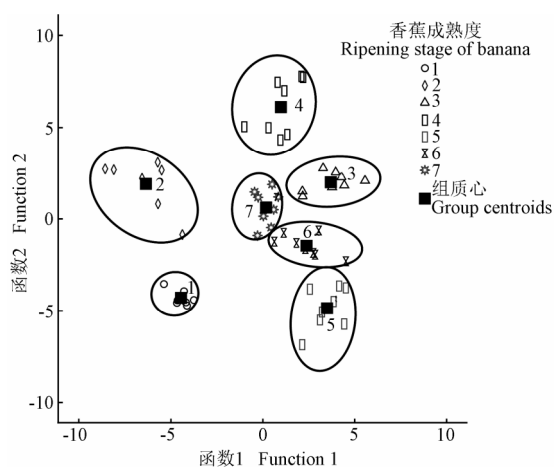


图6 香蕉不同成熟度的线性判别分析

Fig.6 Linear discriminant analysis (LDA) for banana in different ripening stages

4 结论与讨论

通过本文的研究可以得到以下结论:

1) 4 种敏感材料乙基纤维素 EC、纤维素乙酯 CA、半乳糖神经酰胺 GC 和 1,2-二油锡甘油-3-磷-L-丝氨酸 DOPS 修饰的 QCM 传感器,对不同成熟度香蕉的挥发性有机化合物的频移不同,其中 CA 的频移值最大。

2) 采用 PCA 法和 LDA 法对不同成熟度香蕉的挥发性有机化合物的引起频移值进行判别的方法,都能较好识别成熟度,但 LDA 法优于 PCA 法。利用 4 种材料修饰的 QCM 传感器对香蕉的 7 个成熟度检测是可行的,此研究结论可为香蕉成熟度的自动化分级提供新途径。

3) 此种传感器采用大分子有机材料作为敏感膜,在使用过程中随着时间的延长敏感膜的活性会降低,会导致测量准确性发生比较大变化,因此,在此后的研究中,需要研究传感器的寿命期,进一步探索响应更为敏感的修饰材料和响应结果的识别方法。

[参 考 文 献]

- [1] 陈惠萍,蔡世英. 香蕉不同成熟度果实活性氧、乙烯与淀粉酶活性相关性研究[J]. 亚热带植物科学, 2005, 34(3): 8 - 10.
Chen Huiping, Cai Shiyong. Correlation between active oxygen, ethylene and amylase of banana fruit in different grades of maturity[J]. Subtropical Plant Science, 2005, 34(3): 8 - 10. (in Chinese with English abstract)
- [2] Manzoli A, Steffens C, Paschoalin R T, et al. Low-cost gas sensors produced by the graphite line-patterning technique applied to monitoring banana ripeness[J]. Sensors, 2011, 11(6): 6425 - 6434.
- [3] Xu Xiuming, Cang Huaiwen, Li Changzhi, et al. Quartz crystal microbalance sensor array for the detection of volatile organic compounds[J]. Talanta, 2009, 78(3): 711 - 716.
- [4] Benedetti S, Buratti S, Spinardi A, et al. Electronic nose as a non-destructive tool to characterise peach cultivars and to monitor their ripening stage during shelf-life[J]. Postharvest Biology and Technology, 2008, 47(2): 181 - 188.
- [5] Fan Guokang, Wang You, Hu Meng, et al. Synthesis of flowerlike nano-SnO₂ and a study of its gas sensing response[J]. Measurement Science Technology, 2011, 22(4): 45203 - 45204.
- [6] Mendoza F, Aguilera J M. Application of image analysis for classification of ripening banana[J]. Journal of Food Science, 2004, 69(9): 471 - 477.
- [7] Eduard L, Hines E L, Gardner J W, et al. Non-destructive banana ripeness determination using a neural

- network-based electronic nose[J]. *Measurement Science Technology*, 1999, 10(6): 538 - 548.
- [8] Jaren C, Garcia-Pardo E. Using non-destructive impact testing for sorting fruits[J]. *Journal of Food Engineering*, 2002, 53(1): 89 - 95.
- [9] Hevroni A, Golan H, Fialkov A, et al. In situ measurement of the mass concentration of flame-synthesized nanoparticles using quartz-crystal microbalance[J]. *Measurement Science Technology*, 2011, 22(11): 1 - 8.
- [10] Wilson A D. Diverse applications of electronic-nose technologies in agriculture and forestry[J]. *Sensors*, 2013, 13(2): 2295 - 2348.
- [11] Khoshaman A H, Bahreyni B. Application of metal organic framework crystals for sensing of volatile organic gases[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 162(1): 114 - 119.
- [12] Das, R, Biswas S, Bandyopadhyay R, et al. Polymerized linseed oil coated quartz crystal microbalance for the detection of volatile organic vapours[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 185: 293 - 300.
- [13] Betard A, Wannapaiboon S, Fischer R A. Assessing the adsorption selectivity of linker functionalized, moisture-stable metal-organic framework thin films by means of an environment-controlled quartz crystal microbalance[J]. *Chemistry Communication*, 2012, 48(85): 10493 - 10495.
- [14] Escuderos M E, Sánchez S, Jiménez A. Quartz crystal microbalance (QCM) sensor arrays selection for olive oil[J]. *Food Chemistry*, 2011, 124(3): 857 - 862.
- [15] Rodríguez A, Alquézar B, Peña L. Fruit aromas in mature fleshy fruits as signals of readiness for predation and seed dispersal[J]. *New Phytologist*, 2012, 197(1): 36 - 48.
- [16] Boudhrioua N, Giampaoli P, Bonazzi C. Changes in aromatic components of banana during ripening and air-drying[J]. *Lebensmittel-wissenschaft Und-technologie-Food Science and Technology*, 2003, 36(6): 633 - 642.
- [17] Salmon B, Martin G J, Remaud G, et al. Compositional and isotopic studies of fruit flavor. Part I. The banana aroma[J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 1996, 11(6): 353 - 359.
- [18] Golding J B, Shearer D, McGlasson W B, et al. Relationships between respiration, ethylene, and aroma production in ripening banana[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 1999, 47(4): 1646 - 1651.
- [19] Macku C, Jennings W G. Production of volatiles ripening banana[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 1987, 35(5): 845 - 848.
- [20] Jordan M J, Tandon K, Philip E S, et al. Aromatic profile of aqueous banana essence and banana fruit by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and gas chromatography-olfactometry (GC-O)[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2001, 49(10): 4813 - 4817.
- [21] Lebrun M, Plotto A, Kevin G, et al. Discrimination of mango fruit maturity by volatiles using the electronic nose and gas chromatography[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2008, 48(1): 122 - 131.
- [22] Shang Yunling, Zhang Haijuan, Wang Xiaobo et al. An optical olfactory sensor based on porous silicon infiltrated with room temperature ionic liquid arrays[J]. *Chemistry - A European Journal*, 2011, 17(48): 13400 - 13404.
- [23] Perisa M, Escuder-Gilabert L. A 21st century technique for food control: Electronic noses[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 638(1): 1 - 15.
- [24] Afzal A, Iqbal N, Mujahid A, et al. Advanced vapor recognition materials for selective and fast responsive surface acoustic wave sensors: A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 787(17): 36 - 49.
- [25] Hawari H F, Samsudin N M, Shakaff A Y M, et al. Highly selective molecular imprinted polymer (MIP) based sensor array using interdigitated electrode (IDE) platform for detection of mango ripeness[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 28(SI): 434 - 444.
- [26] Sauerbery G Z. Use of quartz crystal vibrator for weighting thin films on a microbalance[J]. *Phizik*, 1959, 155(2): 206 - 222.
- [27] 朱虹, 陈玉芬, 李雪萍, 等. 顶空固相微萃取气—质联用分析香蕉的香气成分[J]. *园艺学报*, 2007, 34(2): 485 - 488.
Zhu Hong, Chen Yufen, Li Xueping, et al. Determination of volatiles in harvested banana fruit by HS-SPME and GC-MS[J]. *Acta Horticulturae Sinica*, 2007, 34(2): 485 - 488. (in Chinese with English abstract)
- [28] 朱士江, 马丽艳, 刘少群. 不同套袋对香蕉主要品质和耐贮性的影响[J]. *农业工程学报*, 2009, 25(7): 304 - 307.
Zhu Shijiang, Ma Liyan, Liu Shaoqun. Effects of different bagging treatments on main quality indices and storability of banana fruit[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2009, 25(7): 304-307. (in Chinese with English abstract)
- [29] Von Loesecke H W. Bananas[M]. 1950, Newyork: Interscience.

Experimental study on ripening stage of bananas based on quartz crystal microbalance sensor detection

Hou Juncai¹, Hou Lixia¹, Hu Yaohua¹, Guo Kangquan¹, Takaaki Satake²

(1. College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China;

2. Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8702, Japan)

Abstract: The ripeness stage is one of the important factors of banana quality, which will affect the sale price of bananas. To consumers, inadequate ripeness means low quality, and over-ripeness means a short shelf life, and both of them will lead to low income to sellers. In order to obtain optimal quality, keep a long shelf period, and minimize losses, it is necessary to automatically detect banana ripeness nondestructively. One promising strategy is using a quartz crystal microbalance (QCM) system to detect volatile organic compounds (VOCs) released during banana ripening. The advantages of this method are quick detection, high sensitivity, and low cost.

A QCM sensor is a mass sensor, which is a device of an oscillating circuit. When the mass on its surface is changed, the frequency of an oscillating circuit will change simultaneously. When coated by cross-sensitivity materials, which can absorb VOCs. QCM sensors can be used to detect the change of ambient VOCs. Therefore, it is possible to use QCM sensors for recognizing the banana ripeness stage.

This research aimed to discriminate the ripeness stage of banana based on QCM sensors. The measurement system was constructed with 9 MHz of gold electrodes quartz crystals, which were modified by sensitive materials of 1, 2-dioleoyl-sn-glycero-3-[phosphor-L-serine] (DOPS), galactosylceramide (GC), cellulose acetate (CA), and ethyl cellulose (EC). The sensitive materials were dissolved in chloroform (CHL) and tetrahydrofuran (THF). The QCM sensors were fabricated by dropping 5 mg/mL DOPS/CHL, GC/CHL, and CA/THF, EC/THF on quartz crystal electrodes, respectively. Bananas were purchased from the Philippines in green condition, and they were ripened in a room with a constant temperature of (22 ± 1) °C. During ripening, the bananas were divided into 7 ripening stages according to a Von Loesecke H W chart, the banana VOCs were obtained by static head-space through putting bananas into a 2000 mL teflon chamber for 1 hour at every ripening stage. The measurement was conducted by injecting 50 mL VOCs into a 150 mL measurement chamber. The response of these 4 sensors to VOCs of bananas from the 1 to 7 ripening stage was recorded by LabVIEW software. The experiments were repeated 8 times, and the response value was analyzed by principal-components analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA).

The results showed that the response of a sensor modified by CA was more sensitive to banana VOCs than DOPS, GC, and EC. For the sensor coated by CA, the response tended to increase with the ripening stage from stage 1 to stage 4, the frequency shift reached its peak at ripening stage 4 due to an increase of aldehydes and esters in the banana VOCs. After ripening stage 4, the frequency shift declined with a decrease of acetates and an increase of butyrates and alcohols. The other three sensitive materials modified sensors' response were lower than CA, though their trends were not the same. The frequency shift of 4 sensors coated by 4 sensitive materials to banana VOCs of 7 ripening stages was classified by PCA and LDA, with accuracies of 97% and 100%, respectively. The research showed that it was feasible to classify the ripening stage of banana using four materials as sensitive film, and that the LDA is a potential classification method. Accordingly, this research is helpful for banana automatic grading.

Key words: sensors; nondestructive detection; principal component analysis; quartz crystal microbalance; banana; ripening stage; linear discriminant analysis

(责任编辑:刘丽英)

侯俊才，等 . 石英晶体微天平传感器检测香蕉成熟度的试验（图 2）

Hou Juncai, et al. Experimental study on ripening stage of bananas based on quartz crystal microbalance sensor detection (Figure 2)

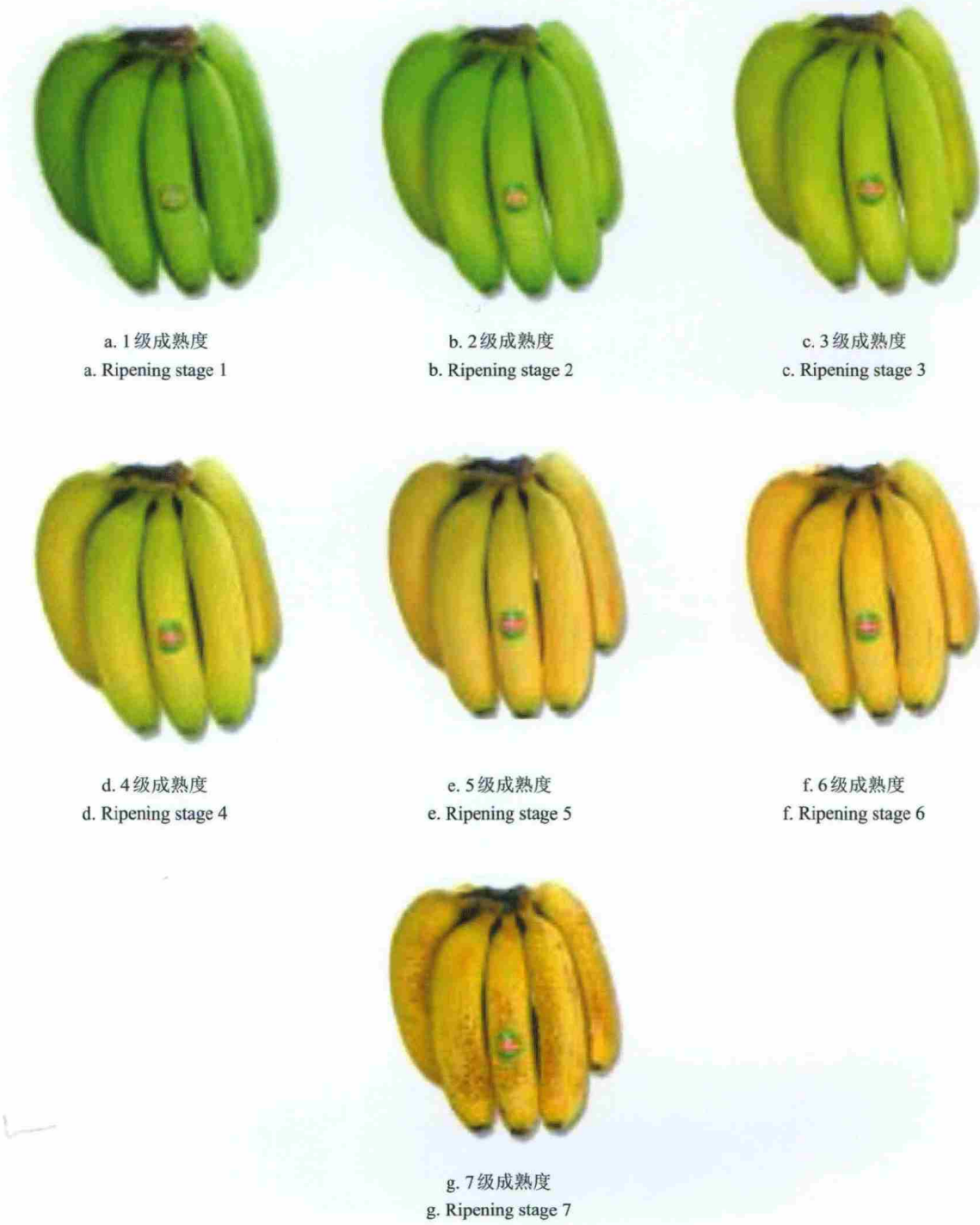


图 2 香蕉成熟度颜色图
Fig.2 Color chart for ripening stages of banana