

沈海军, 徐子昂, 王文琪, 等. 基于熵权法、灰色关联度法和低场核磁共振检测的苹果品质评价 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(1): 231–238. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023010032

SHEN Haijun, XU Ziang, WANG Wenqi, et al. Apple Quality Evaluation Based on Entropy Weight Method, Grey Relational Degree Method and Low-field Nuclear Magnetic Resonance Detection[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(1): 231–238. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023010032

· 分析检测 ·

基于熵权法、灰色关联度法和低场核磁共振检测的苹果品质评价

沈海军^{1,2,3}, 徐子昂⁴, 王文琪^{1,2}, 宇庭¹, 曹仲文^{2,3,*}

(1.江苏联合职业技术学院扬州旅游商贸办学点, 江苏扬州 225001;

2.扬州大学旅游烹饪学院, 江苏扬州 225127;

3.中餐非遗技艺传承文化和旅游部重点实验室, 江苏扬州 225127;

4.无锡旅游商贸高等职业技术学校酒店管理系, 江苏无锡 214000)

摘要: 研究不同品种苹果的品质特性, 建立苹果品质综合评价模型。以 5 个品种的苹果 (天水花牛、阿克苏糖心、黄元帅、奶油富士、洛川红富士) 作为研究对象, 对其硬度、黏着性、咀嚼性、内聚性等 4 项质构特性和含水量、可滴定酸 (Titratable acid, TA)、可溶性糖含量 (Soluble sugar, SS)、可溶性固体含量 (Soluble solid content, SSC) 等 4 项理化指标进行检测, 结合低场核磁共振检测技术, 探究苹果水分分布与理化及质构特性间的关联性, 通过主成分分析法确立可评价苹果品质的主要指标。基于熵权法对各核心指标赋予权重, 并建立灰色关联度评价模型。结果表明, 不同品种苹果的各指标存在显著性差异 ($P < 0.05$), 其水分分布与质构特性和理化指标存在高度的相关性, 确立了自旋-自旋弛豫时间 T_{22} (不易流动水)、 T_{21} (结合水) 及 TA、SS、SSC 为核心指标。熵权法计算权重结果得出 T_{22} 、 T_{21} 之和为 35.31%, 占比最大, 表明水分分布对苹果品质影响最大, 由灰色关联度分析得出天水花牛和阿克苏糖心的品质较好。本研究所采用的方法, 能够快速准确地建立苹果的品质评价模型, 为包括苹果在内的果蔬品质评价提供新方法。

关键词: 苹果, 熵权法, 灰色关联度法, 低场核磁共振, 主成分分析, 品质评价

中图分类号: TS207.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)01-0231-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023010032

本文网刊:



Apple Quality Evaluation Based on Entropy Weight Method, Grey Relational Degree Method and Low-field Nuclear Magnetic Resonance Detection

SHEN Haijun^{1,2,3}, XU Ziang⁴, WANG Wenqi^{1,2}, YU Ting¹, CAO Zhongwen^{2,3,*}

(1. Yangzhou Tourism and Business School, Jiangsu Union Technical Institute, Yangzhou 225001, China;

2. School of Tourism and Cuisine, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China;

3. Key Laboratory of Chinese Cuisine Intangible Cultural Heritage Technology Inheritance, Ministry of Culture and Tourism, Yangzhou 225127, China;

4. Department of Hotel Management, Wuxi Higher Vocational School of Tourism & Commerce, Wuxi 214000, China)

Abstract: To study the quality characteristics of different apple varieties and establish a comprehensive evaluation model of apple quality, taking five varieties of apples (Tianshui Huanui, Aksu Tangxin, Marshal Huang, Cream Fuji, and Luochuan Red Fuji) as the research object, the four texture characteristics, including hardness, adhesion, chewability, cohesion, and

收稿日期: 2023-01-10

基金项目: 教育部人文社会科学研究一般项目 (17YJAZH006); 四川省高等学校重点实验室开放基金项目 (PRKX201911)。

作者简介: 沈海军 (1992-), 男, 硕士, 讲师, 研究方向: 烹饪工艺与食品加工安全, E-mail: shenhaijun.d@foxmail.com。

* 通信作者: 曹仲文 (1973-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 轻工技术与工程及传统烹饪产业化, E-mail: caozhongwen@126.com。

four physical and chemical indicators, including water content, titratable acid (TA), soluble sugar (SS), and soluble solid content (SSC) were tested. Combining the low-field nuclear magnetic resonance detection technology, the correlation between the water distribution and the physicochemical and texture characteristics of apple was explored, and the main indicators for evaluating apple quality were established by principal component analysis. Based on the entropy weight method, each core index was given weight, and a grey correlation degree evaluation model was established. The results showed that there were significant differences in various indexes of different varieties of apples ($P < 0.05$), and there was a high correlation between their water distribution and texture characteristics and physical and chemical indexes. The spin-spin relaxation time T_{22} (immobilized water), T_{21} (bound water) and TA, SS, SSC were established as the core indexes. The weight calculated by entropy weight method showed that the sum of T_{22} and T_{21} was 35.31%, accounting for the largest proportion, indicating that the water distribution had the greatest impact on apple quality. The grey correlation analysis showed that the quality of Tianshui Huanu and Aksu Tangxin was better. The method adopted in this study could quickly and accurately establish the quality evaluation model of apples, and provide a new method for the quality evaluation of fruits and vegetables including apples.

Key words: apple; entropy weight method; grey relational analysis; low-field nuclear magnetic resonance; principal component analysis; quality evaluation

苹果古语称为“柰”，在中国已经有两千多年的栽培历史，具有很好的抗肿瘤、抗氧化、预防心脑血管疾病等作用，是世界五大喜食水果之一^[1]。除供生食外，还常见于饮料、糖果、果脯和果酱等加工产品中，品质的优劣程度直接影响其经济价值。传统苹果品质的评判标准多为感官评价和理化检验。感官评价具有主观因素影响较大的缺点，难以对不同产地或不同品种的苹果进行统一的评价；理化检验具有检测指标多，需要针对具体指标逐个进行检测，具有工作量大、各指标难以建立联系等缺点，无法准确地反映水果内部品质^[2-3]。作为生活中最常见的水果之一，完善评价体系，制定出综合、准确、客观的品质评价标准是十分有必要的。

灰色关联度法 (Grey relational analysis) 是以各因素样本数据为依据，用灰色关联度来衡量各因素间的关联性大小，目前在食品药品品质评价上得到了广泛的应用^[4-6]。熵权法 (Entropy weight method) 是用熵值的大小来评价判断某个指标的权重，可以为多指标综合评价提供依据，具有可以避免主观加权法的不确定性等优点^[7]。低场核磁共振 (Low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR) 是利用氢原子核在磁场中的自旋弛豫特性，分析被测物中水分状态、分布及迁移规律的一种高效快速技术^[8]，被广泛运用于食品研究中^[9-12]。LF-NMR 检测结果精确，具有对检测样品需求量小，不受形态、大小、颜色等影响的优点，能够对所测指标进行定量分析，将其与传统检测方法相结合，可以对水果品质进行快速检测。

本研究以市场上较受欢迎的 5 个品种苹果 (天水花牛、阿克苏糖心、黄元帅、奶油富士、洛川红富士) 为研究对象，通过对其硬度、黏着性、咀嚼性、内聚性等质构特性和含水量、可溶性固形物含量 (Soluble solid content, SSC)、可滴定酸 (Titratable acid, TA)、可溶性糖含量 (Soluble sugar, SS) 等理化指标检测，结合 LF-NMR 检测技术，探究苹果内部水分与各项指标之间的关联。通过相关性分析和主成

分分析确定评价苹果品质的核心指标，结合熵权法对核心指标进行权重分配，运用灰色关联度法相对关联度的大小作为综合评价指标，对不同品种苹果进行全面评价，以期客观综合评价苹果品质提供新的方法，也为其他果蔬的质量评价提供新思路。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

苹果 (天水花牛、阿克苏糖心、黄元帅、奶油富士、洛川红富士)：选取直径为 75~80 mm、颜色鲜艳、果体饱满、成熟度一致，无损伤的样品。当天采摘于扬州生态水果基地，在 1 h 内运回实验室，置于 20 ℃、55% 相对湿度条件下贮藏；1.60% 酚酞指示剂、99% 邻苯二甲酸氢钾、99% NaOH 固体。广州市江顺化工科技有限公司；蒸馏水。济南原易化工有限公司。

AccuFat-1050 磁共振分析仪。江苏麦格迈医学科技有限公司；SF-439 常压气调冷库。苏州银雪制冷设备有限公司；GT01 精密电子秤。上海实润实业有限公司；3nH 电脑色差仪。深圳市三恩时科技医学科技有限公司；CT-3 质构仪。柜谷科技发展上海有限公司；DZF 真空干燥箱。南京沃环科技实业有限公司；ZG-WYA2S 折射仪。上海卓光仪器科技有限公司；WARING 8010S 高速组织破碎机。上海略申仪器设备有限公司；RS201 数字式温湿度计。深圳瑞思创新科技有限公司；LC-2000HPLC 高效液相色谱仪。武汉美睿仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 苹果取样。每种苹果各选取 30 个测试样品，进行相关指标测定。其中每个品种苹果的 5 个样品用于 LF-NMR 检测水分状态，另外 25 个均分 5 组，分别进行质构特性、含水量、SSC、TA 及 SS 的测定试验。

1.2.2 水分状态测定。利用 LF-NMR 设备对苹果水分状态进行检测。在距离果核约 1.5 cm 处切约

0.5 cm 的薄片, 每片重量为 (8 ± 0.5) g, 并用保鲜膜包好, 于 20 ℃ 的条件下将其放入低场核磁共振的样品管中, 在同一个测试时间点上, 取样来源于同一只苹果, 基于 10 MHzPDP 平台, 调试 LF-NMR 参数, 采用 CPMG 脉冲序列测定样品中自旋-自旋弛豫时间 T_2 , 每个样品重复测定 3 次, 取平均值进行反演、作图。对原始弛豫信号进行了预处理: 即对增益、扫描次数、质量进行了归一化, 确认最佳检测参数及反演参数, 记录 CPMG 检测数据。具体检测脉冲参数: 采用 R50-F10-PIN 探头, 回波间隔为 1.00 ms, 回波数量为 10000, 接收器增益为 300, 重复扫描间隔 2 s, 重复扫描次数为 8。

1.2.3 质构特性的测定 参考杜昕美等^[13]的测定方法, 测试前对样品进行去皮预处理, 制成厚度 8 cm, 直径 10 mm 的试件, 利用质构仪在质地剖面分析 (TPA) 模式下对其硬度、黏着性、咀嚼性、内聚性进行检测。具体参数为: 距离 30 mm, 测前速率 2 mm/s, 测试速率 2 mm/s, 测试后速率 2 mm/s, 压缩程度为 60%, 停留间隔时间 4 s, 重复测试 3 次, 取其平均值。

1.2.4 含水量的测定 将样品洗净擦干去除果核, 切碎分 3 份, 每份精确取样不少于 10 g, 分别放入经过干燥处理的洁净铝盒中(铝盒的重量记为 M_2), 记为 M_1 。置于真空干燥箱中, 将温度调至 75 ℃, 真空度调至 80 kPa, 干燥至恒重后分别称取重量, 记为 M_3 。根据公式(1)计算, 取 3 次平均值作为最终结果:

$$\text{含水量} = \frac{M_1 - M_3}{M_1 - M_2} \quad \text{式 (1)}$$

式中, M_1 : 铝盒的质量和苹果试样的质量(g); M_2 : 铝盒的质量(g); M_3 : 铝盒的质量和干燥后苹果试样的质量(g)。

1.2.5 可溶性固形物含量的测定 采用折射仪法测定 SSC^[14]。取 10 g 样品用高速破碎机破碎, 纱布挤出汁水, 在室温 20 ℃ 的条件下, 用折射仪测量, 重复三次, 取其平均值, 用 % 表示所得结果。

1.2.6 可滴定酸含量的测定 按照沈海军等^[15]的方法制作 NaOH 标准滴定溶液。每次准确称取样品 30~50 g(精确至 0.001 g)破碎研磨, 用蒸馏水将样品转入到 200 mL 的容量瓶中定容, 静置过滤。吸取 20.00 mL 滤液于三角瓶中, 加 1% 酚酞指示剂 2~3 滴, 用已标定的 NaOH 标准溶液滴定, 记录用量。每个样品测试 3 次, 取其平均值, 所得最终数据用 % 表示。同时做空白对照试验, 依据 NaOH 滴定液消耗量, 计算苹果中 TA 含量, 根据以下公式计算:

$$\text{TA}(\%) = \frac{V \times (V_1 - V_2) \times f}{V_i \times m} \times c \times 100 \quad \text{式 (2)}$$

式中, V : 苹果样品提取液体积(mL); V_1 : 滴定滤液消耗的 NaOH 溶液体积(mL); V_2 : 空白试验滴定消耗的 NaOH 溶液体积(mL); V_i : 滴定所取滤液体积(mL); c : 标准 NaOH 滴定液浓度(mol/L); f : 酸的

折算系数(g/mmol); m : 所取样品质量(g)。

1.2.7 可溶性糖含量的测定 按照冯贝贝等^[16]的方法, 用高效液相色谱仪测定。取 10 g 苹果样品, 加液氮研磨至粉末状, 称取样品 0.2 g, 加入 1.5 mL 的水, 水浴超声 30 min, 4 ℃ 12000 r/min 离心 5 min, 取上清液, 沉淀后再提取 2 次, 合并上清液, 定容至 15 mL, 经 0.22 μm 有机相滤膜过滤至离心管中, 用于检测。色谱条件: Agilent1260A 高效液相色谱仪, 色谱柱参数: 7.7 mm $\times$ 300 mm, 8 μm , 进样量 5 μL , 流速为 1 mL/min, 每个样品重复测定 3 次, 取平均值作为最终结果。

1.3 数据处理

数值以平均值 $\pm$ 标准偏差表示, 使用 SPSS 23 软件对数据进行显著性分析和相关性分析, Origin 2019b 软件进行图形的绘制。

1.3.1 熵权法确定权重 设有 m 个评价样品和 n 个评价指标($m=5, n=14$), X_{ij} ($1 \leq i \leq m, 1 \leq j \leq n$) 是第 i 个样品的第 j 个指标值, 对所测原始数据进行无量纲化处理得到 Y_{ij} 。参考谢成城等^[17]的方法, 计算指标 j 信息熵, 得出指标 j 权重系数 E_j 。

$$E_j = \frac{1}{\ln(n)} \sum_{i=1}^n P_{ij} \ln P_{ij} \quad \text{式 (3)}$$

式中, $P_{ij} = Y_{ij} / \sum_{i=1}^n Y_{ij}$, 表示第 j 项指标下第 i 个样本值占该指标的比重。

1.3.2 灰色关联度法建立 参考肖日传等^[18]的方法, 对数据进行无量纲化处理, 计算最优参考序列 $\{X_{sj}\}$ ($j=1, 2, \dots, n$) 关联系数 ζ_s 和最差参考序列 $\{X_{tj}\}$ ($j=1, 2, \dots, n$) 关联系数 ζ_t 。

$$\zeta_s = \frac{\Delta_{\min} + \rho \Delta_{\max}}{|Y_{ij} - X_{sj}| + \rho \Delta_{\max}} \quad \text{式 (4)}$$

式中, $\Delta_{\min} = \min |Y_{ij} - X_{sj}|$, $\Delta_{\max} = \max |Y_{ij} - X_{sj}|$ 。

$$\zeta_t = \frac{\Delta_{\min} + \rho \Delta_{\max}}{|Y_{ij} - X_{tj}| + \rho \Delta_{\max}} \quad \text{式 (5)}$$

式中, $\Delta_{\min} = \min |Y_{ij} - X_{tj}|$, $\Delta_{\max} = \max |Y_{ij} - X_{tj}|$ 。 ρ 为分辨系数, 本研究中以熵权法计算的各指标权重作为取值。

$$\text{最优参考序列关联度 } r_{i(s)} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \zeta_s \quad \text{式 (6)}$$

$$\text{最差参考序列关联度 } r_{i(t)} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \zeta_t \quad \text{式 (7)}$$

$$\text{相关关联度 } r_i = \frac{r_{i(s)}}{r_{i(s)} + r_{i(t)}} \quad \text{式 (8)}$$

根据关联度数值大小进行排序, 最终得出样品苹果优劣评价结果。

2 结果与分析

2.1 不同品种苹果的水分状态分析

LF-NMR 弛豫信号主要来自样品中的 H 质子, 信号的变化表示苹果中水分状态的变化, 自旋-自旋弛豫时间(T_2)的分布特征决定了细胞组织的性质, 长

短可表示水分流动的强弱^[19]。由图 1 可知,通过对所测定的数值反演,得出各样品的弛豫时间(T_2)在 1~10000 ms 的区间范围内出现了 3 个峰,分别是 T_{21} (8~15 ms), T_{22} (150~270 ms) 和 T_{23} (900~1500 ms), 分别代表被测样品中 3 种不同的水分状态, 其中 T_{21} 为结合水, 这部分水与细胞壁等多糖紧密结合在苹果的组织中^[20], 流动性最小; T_{22} 为不易流动水, 这部分水主要存在于细胞质中高度组织化的结构中, 流动性较差; T_{23} 为自由水, 主要存在于液泡中, 流动性最强^[21]。三者的相对信号幅度峰标记为 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} , 分别代表每种水成分的含量, 从所得的数据来看, A_{22} 与 A_{23} 占总峰面积的 90% 以上, 是苹果内部的主要水分形式。该结果与 Mauro 等^[22]、毕金峰等^[23]报道相类似。

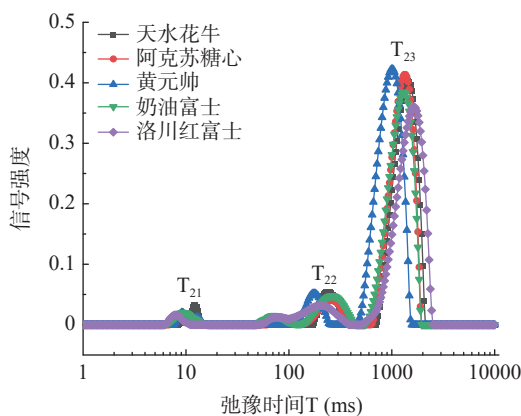


图 1 不同品种苹果的 LF-NMR 反演图谱

Fig.1 Inversion map of LF-NMR of different apple varieties

由表 1 可知, 不同品种的苹果在弛豫时间 T_2 和水分含量 A_2 上存在显著差异 ($P<0.05$)。从 LF-NMR 检测结果来看, 弛豫时间 T_{21} 数值最大的是天水花牛、最小的是洛川红富士, T_{22} 数值最大的是阿

克苏糖心、最小的是黄元帅, T_{23} 数值最大的是天水花牛、最小的是黄元帅; 相对应的结合水水分含量 A_{21} 最大的是天水花牛、最小是奶油富士, 不易流动水 A_{22} 最大的是奶油富士、最小的是黄元帅, 自由水 A_{23} 最大的是天水花牛, 最小的是黄元帅。

2.2 不同品种苹果的品质指标分析

硬度、黏着性等质构特性是食品评价的重要指标^[24], 表 2 显示的是不同品种苹果质构特性和理化指标的数据详情。在 5 个品种中, 洛川红富士的硬度最大, 为 7.82 N, 明显高于其他品种苹果。黏着性是苹果果肉细胞之间的结合力, 能够反映其新鲜程度; 咀嚼性是代表该品种咀嚼的难易程度, 而内聚性反映的在是咀嚼果肉时, 果肉抵抗受损, 使果实保持完整的性质, 二者能够较好地反映果肉质度^[25]。由表 2 可知, 黄元帅的黏着性最大, 为 2.57 g.sec; 奶油富士最小, 为 1.86 g.sec。阿克苏糖心的咀嚼性最大, 为 17.19 N; 天水花牛的最小, 为 15.13 N。阿克苏糖心的内聚性最大, 为 0.16; 黄元帅和洛川红富士的最小, 为 0.12。

内在理化指标是影响苹果品质的重要因素^[26]。不同品种苹果的含水量有所不同, 存在显著性差异 ($P<0.05$), 一般认为, 含水量高的苹果颜色鲜艳, 光泽度高, 果体坚挺饱满, 新嫩可口^[27]。SSC 是指能够溶于水的化合物的总称, 主要由 SS 组成, 同时还包括矿物质、维生素、酸等, 一般认为其含量越高口感越好^[28-29], 在 5 种苹果中, 含量最高的是洛川红富士, 达到 15.23%, 最低的是黄元帅, 为 12.09%。水果中的酸、糖含量是决定其口感重要指标, 糖度越高酸度越低表明其口感越好^[30], 5 个品种的苹果 TA 和 SS 存在显著性差异 ($P<0.05$), TA 含量最高的是洛川红富士, SS 最高的是阿克苏糖心。可见, 测定苹果的 8 个

表 1 不同品种苹果的弛豫时间 T_2 及水分含量的峰面积 A_2

Table 1 Relaxation time T_2 and peak area A_2 of water content in different apple varieties

品种名称	T_2 (ms)			A_2 (峰面积)		
	T_{21}	T_{22}	T_{23}	A_{21}	A_{22}	A_{23}
天水花牛	12.83±1.51 ^b	237.23±10.48 ^b	1425.00±14.06 ^d	0.98±0.15 ^b	6.04±0.68 ^b	118.06±1.30 ^d
阿克苏糖心	10.02±1.41 ^a	261.14±4.19 ^c	1349.89±21.48 ^c	0.78±0.11 ^{ab}	6.21±0.90 ^b	109.79±1.75 ^c
黄元帅	9.99±1.10 ^a	154.96±3.36 ^a	940.75±21.17 ^a	0.73±0.08 ^{ab}	4.98±0.04 ^a	92.37±0.63 ^a
奶油富士	9.38±1.17 ^a	260.35±3.28 ^c	1314.57±9.60 ^{bc}	0.57±0.11 ^a	8.33±0.20 ^c	106.06±1.25 ^b
洛川红富士	8.37±0.41 ^a	252.23±20.93 ^{bc}	1277.82±53.67 ^b	0.67±0.18 ^a	7.49±0.16 ^c	108.31±3.23 ^{bc}

注: 同一列中小写字母不同表示存在显著性差异, $P<0.05$; 表 2 同。

表 2 不同品种苹果的品质指标

Table 2 Quality indexes of different apple varieties

品种名称	硬度(N)	黏着性(g.sec)	咀嚼性(N)	内聚性	含水量	SSC(%)	TA(%)	SS(g/100 g)
天水花牛	4.26±0.72 ^a	1.94±0.05 ^a	15.13±0.15 ^a	0.14±0.01 ^b	0.84±0.03 ^c	13.77±0.13 ^b	0.32±0.01 ^d	10.76±0.20 ^b
阿克苏糖心	7.03±0.73 ^b	2.26±0.07 ^b	17.19±0.13 ^d	0.16±0.01 ^c	0.83±0.01 ^b	14.64±0.61 ^{bc}	0.18±0.00 ^a	13.75±0.20 ^d
黄元帅	4.08±0.16 ^a	2.57±0.07 ^c	16.04±0.08 ^b	0.12±0.01 ^a	0.78±0.03 ^a	12.09±0.37 ^a	0.23±0.01 ^b	9.60±0.20 ^a
奶油富士	7.17±0.16 ^{bc}	1.86±0.05 ^a	17.01±0.08 ^d	0.14±0.01 ^b	0.83±0.02 ^b	12.53±0.85 ^a	0.30±0.01 ^c	11.53±0.17 ^c
洛川红富士	7.82±0.26 ^c	2.26±0.04 ^b	16.72±0.16 ^c	0.12±0.01 ^a	0.83±0.01 ^b	15.23±0.28 ^c	0.35±0.01 ^c	11.43±0.12 ^c

指标均存在不同程度的差异性, 表明试验选取的 5 个不同品种的苹果品质存在差异。

2.3 相关性分析

为了筛选出核心指标, 对所测苹果品质指标进行相关性分析^[31], 表 3 是各指标的相关性结果。由表可知, 硬度与咀嚼性、含水量、SS、 T_{22} 、 A_{22} 呈极显著正相关($P<0.01$), 与 T_{21} 呈极显著负相关($P<0.01$), A_{21} 呈显著负相关($P<0.05$); 黏着性与 T_{22} 、 T_{23} 、 A_{22} 、 A_{23} 呈极显著负相关($P<0.01$); 咀嚼性与含水量、SS 呈极显著正相关($P<0.01$), 与 T_{23} 呈显著正相关($P<0.05$); 内聚性与 TA 呈显著负相关($P<0.05$), 与 SS 呈极显著正相关($P<0.01$), 与 T_{23} 呈显著正相关($P<0.05$); 含水量与 SS、 T_{22} 、 A_{22} 呈显著正相关($P<0.05$); SSC 与 SS、 A_{23} 呈显著正相关($P<0.05$); TA 与 A_{22} 呈显著正相关($P<0.05$); SS 与 T_{22} 呈极显著正相关($P<0.01$), 与 T_{23} 呈显著正相关($P<0.05$); T_{21} 与 A_{21} 呈极显著正相关($P<0.01$); T_{22} 与 T_{23} 、 A_{22} 、 A_{23} 呈极显著正相关($P<0.01$); T_{23} 与 A_{23} 呈极显著正相关($P<0.01$)。综上, 质构特性、理化品质指标与苹果水分状态和分布有密切的相关性。

2.4 主成分分析

为了进一步确定核心指标, 对 14 项指标进行主成分分析, 其结果如表 4 所示。以特征值大于 1 为原则^[32], 提取 4 个主成分, 累计贡献率达到 91.504%, 其中 PC1(第一主成分)的贡献率为 40.110%, PC2(第二主成分)的贡献率为 25.609%, PC3(第三主成分)的贡献率为 16.288%, PC4(第四主成分)的贡献率为 9.497%。

主成分分析的因子载荷矩阵可以显示各指标在每个主成分上的权重^[33], 需要构建主成分与原始自变量之间的方程, 由表 5 中的成分载荷除以各自根号下的特征值得到各指标的主成分系数, 从而判断出代表性指标, 其标准化方程见(9)、(10)、(11)和(12)。

PC1 上 T_{22} 、硬度和 SS 的系数较大, 系数分别为 0.40、0.36、0.34, 从相关性分析结果可知(表 3), T_{22} 与硬度和 SS 呈极显著正相关, 故选择 T_{22} 为 PC1 的代表性指标。PC2 主要由 T_{21} 和 A_{21} 构成, 且 T_{21} 和 A_{21} 呈极显著正相关, 故选择 T_{21} 为 PC2 的代表性指标。PC3 主要由 TA、SS 和内聚性构成, TA 在 PC3 上呈负向分布, SS 和内聚性呈正向分布, 且二者呈极显著正相关, 故选择 TA 和 SS 为 PC3 的代表性指标。PC4 上主要由 SSC 构成, 故选择 SSC 为 PC4 的代表性指标。综上所述, 最终提取 T_{22} 、 T_{21} 、TA、

表 4 主成分特征值、贡献率和累计贡献率

Table 4 Principal component characteristic value, contribution rate and cumulative contribution rate

主成分	特征值	贡献率(%)	累计贡献率(%)
PC1	5.615	40.110	40.110
PC2	3.585	25.609	65.719
PC3	2.280	16.288	82.007
PC4	1.330	9.497	91.504

表 5 主成分分析因子载荷矩阵

Table 5 Factor load matrix of principal component analysis

指标	PC1	PC2	PC3	PC4
硬度	0.850	-0.455	-0.079	0.181
黏着性	-0.597	-0.540	0.350	0.425
咀嚼性	0.613	-0.706	0.270	-0.080
内聚性	0.476	0.331	0.578	-0.296
含水量	0.751	-0.376	-0.026	-0.015
SSC	0.359	0.159	0.134	0.902
TA	0.177	0.227	-0.928	0.120
SS	0.796	-0.087	0.726	-0.042
T_{21}	-0.265	0.829	0.179	-0.219
T_{22}	0.947	0.212	-0.034	0.021
T_{23}	0.774	0.622	-0.006	0.037
A_{21}	-0.264	0.761	0.223	0.181
A_{22}	0.755	-0.147	-0.502	-0.259
A_{23}	0.607	0.730	-0.064	0.207

表 3 不同品种苹果的品质指标相关性分析

Table 3 Correlation analysis of quality indexes of different apple varieties

指标	硬度	黏着性	咀嚼性	内聚性	含水量	SSC	TA	SS	T_{21}	T_{22}	T_{23}	A_{21}	A_{22}	A_{23}
硬度	1													
黏着性	-0.209	1												
咀嚼性	0.833**	0.076	1											
内聚性	0.149	-0.326	0.259	1										
含水量	0.779**	-0.160	0.672**	0.237	1									
SSC	0.379	0.118	0.073	0.046	0.171	1								
TA	0.159	-0.477	-0.312	-0.519*	0.101	0.076	1							
SS	0.659**	-0.268	0.715**	0.763**	0.559*	0.519*	-0.436	1						
T_{21}	-0.644**	-0.265	0.322	0.322	-0.399	-0.125	-0.023	-0.190	1					
T_{22}	0.713**	-0.690**	0.480	0.480	0.615*	0.392	0.256	0.729**	-0.080	1				
T_{23}	0.385	-0.784**	0.565*	0.565*	0.348	0.410	0.288	0.553*	0.302	0.842**	1			
A_{21}	-0.532*	-0.070	0.210	0.210	-0.479	0.187	-0.065	-0.161	0.655**	-0.084	0.258	1		
A_{22}	0.699**	-0.656**	-0.011	-0.011	0.618*	-0.053	0.543*	0.343	-0.376	0.685**	0.484	-0.351	1	
A_{23}	0.212	-0.705**	0.434	0.434	0.177	0.514*	0.343	0.373	0.362	0.706**	0.947**	0.341	0.301	1

注: *表示在0.05级别相关性显著, **表示在0.01级别相关性极显著。

SS 和 SSC 最为评价苹果综合品质的核心指标。

$$Z_{PC1}=0.36Z_{\text{硬度}}-0.25Z_{\text{黏着性}}+0.26Z_{\text{咀嚼性}}+0.20Z_{\text{内聚性}}+0.32Z_{\text{含水量}}+0.15Z_{\text{SSC}}+0.07Z_{\text{TA}}+0.34Z_{\text{SS}}-0.11Z_{T_{21}}+0.40Z_{T_{22}}+0.33Z_{T_{23}}-0.11Z_{A_{21}}+0.32Z_{A_{22}}+0.26Z_{A_{23}} \quad \text{式(9)}$$

$$Z_{PC2}=-0.24Z_{\text{硬度}}-0.29Z_{\text{黏着性}}-0.37Z_{\text{咀嚼性}}+0.17Z_{\text{内聚性}}-0.20Z_{\text{含水量}}+0.08Z_{\text{SSC}}+0.12Z_{\text{TA}}-0.05Z_{\text{SS}}+0.44Z_{T_{21}}+0.11Z_{T_{22}}+0.33Z_{T_{23}}+0.40Z_{A_{21}}-0.08Z_{A_{22}}+0.39Z_{A_{23}} \quad \text{式(10)}$$

$$Z_{PC3}=-0.05Z_{\text{硬度}}+0.23Z_{\text{黏着性}}+0.18Z_{\text{咀嚼性}}+0.38Z_{\text{内聚性}}-0.02Z_{\text{含水量}}+0.09Z_{\text{SSC}}-0.61Z_{\text{TA}}+0.48Z_{\text{SS}}+0.12Z_{T_{21}}-0.02Z_{T_{22}}+0.15Z_{A_{21}}-0.33Z_{A_{22}}-0.04Z_{A_{23}} \quad \text{式(11)}$$

$$Z_{PC4}=0.16Z_{\text{硬度}}+0.37Z_{\text{黏着性}}-0.07Z_{\text{咀嚼性}}-0.26Z_{\text{内聚性}}-0.01Z_{\text{含水量}}+0.78Z_{\text{SSC}}+0.10Z_{\text{TA}}-0.04Z_{\text{SS}}-0.19Z_{T_{21}}+0.02Z_{T_{22}}+0.03Z_{T_{23}}+0.16Z_{A_{21}}-0.22Z_{A_{22}}+0.18Z_{A_{23}} \quad \text{式(12)}$$

2.5 熵权法赋予指标权重

由表 6 可知, T_{22} 和 T_{21} 的权重之和为 35.31%, SS 的权重为 21.217%、SSC 的权重为 20.405%、TA 的权重为 23.068%。该结果表明, T_{22} 和 T_{21} 之和占比最大, 表明水分的分布对苹果品质影响最大。

表 6 权重计算结果
Table 6 Calculation results of weight

指标	信息熵值e	信息效用值d	权重(%)
T_{22}	0.896	0.104	12.421
T_{21}	0.808	0.192	22.889
TA	0.806	0.194	23.068
SS	0.822	0.178	21.217
SSC	0.829	0.171	20.405

2.6 相对关联度计算

针对 5 个评价项(天水花牛、阿克苏糖心、黄元帅、奶油富士、洛川红富士)以及 5 项指标(T_{22} 、 T_{21} 、TA、SS、SSC)进行灰色关联度分析。如前所述, 水分分布、SS、SSC 与苹果品质呈正相关关系, 故取该指标的最大值作为最优参考序列, 最小值作为最差参考序列; TA 与苹果品质呈负相关关系, 故取该指标的最小值作为最优参考序列, 最大值作为最差参考序列。以最优、最差序列作为母序列的“参考值”, 研究 5 个评价项与母序列的关联关系, 以熵权法权重结果作为分辨系数, 得出关联系数值, 具体见图 2, 关联系数代表着该子序列阿克苏糖心、天水花牛、黄元帅、奶油富士、洛川红富士对于母序列对应维度上的关联程度值, 数字越大, 代表关联性越强。

关联度值介于 0~1 之间, 该值越大意味着其评价越高。结合上述关联系数结果进行加权处理, 最终得出关联度值, 按数值的大小对 5 个评价对象进行评价排序。从表 7 可以看出: 针对本次 5 个评价项, 天水花牛评价最高(加权关联度为 0.823), 其次是阿克苏糖心(加权关联度为 0.821), 剩余分别为洛川红富士(加权关联度为 0.680)、奶油富士(加权关联度

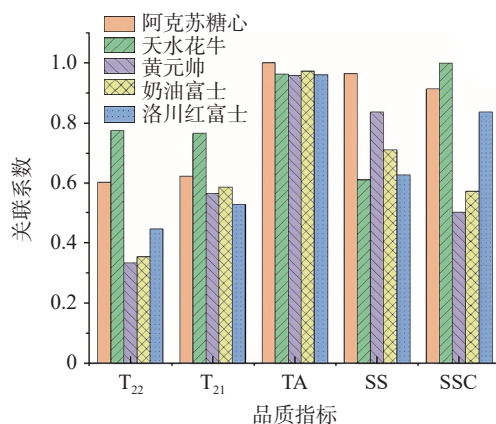


图 2 不同品种苹果的关联系数图

Fig. 2 Correlation coefficient of different varieties of apples

为 0.639) 和黄元帅(加权关联度为 0.638), 以上结果说明, 在本次选取的 5 个苹果中, 综合品质最好的是天水花牛, 其次是阿克苏糖心。

表 7 不同品种苹果的加权关联度和综合排名
Table 7 Weighted correlation degree and comprehensive ranking of different varieties of apples

评价项	加权关联度	综合排名
天水花牛	0.823	1
阿克苏糖心	0.821	2
黄元帅	0.638	5
奶油富士	0.639	4
洛川红富士	0.680	3

3 结论

通过对 5 个品种苹果的 4 项质构特性和 4 项理化指标进行检测, 并结合低场核磁共振检测技术, 对指标进行相关性分析、主成分分析和灰色关联度分析。通过主成分分析, 将苹果的 14 项指标分为 4 个主成分, 第一、第二主成分主要反映苹果的水分分布, 第三、第四主成分主要反映苹果内在的品质指标, 4 个主成分累计贡献率达到 91.504%, 筛选出了 T_{22} 、 T_{21} 、TA、SS 和 SSC 为核心指标。通过熵权法计算核心指标权重, 分别为 12.421%、22.889%、23.068%、21.217%、20.405%, 代入关联度系数中加权处理, 进行灰色关联度分析, 得出综合品质排名靠前为天水花牛、阿克苏糖心。相较于传统感官评价, 本文采用苹果自身的理化指标作为评价因素, 避免了人为主观臆断的不准确性, 熵权法赋权提高了灰色关联度法的可靠性及苹果品质评价的科学性, 将更为客观综合地评价其内部品质, 为包括苹果在内的果蔬品质评价提供新方法。

参考文献

- [1] 孔维府, 郭菲, 李军, 等. 烟台苹果历史发展及其百年古树的文化遗产特征分析[J]. 果树资源学报, 2021, 2(4): 79-83. [KONG W F, GUO F, LI J, et al. Analysis on the historical development of yantai apple and the cultural heritage characteristics of its centennial ancient trees[J]. Journal of Fruit Resources, 2021, 2(4): 79-83.]
- [2] LAKSHMI S, PANDEY A K, RAVI N, et al. Non-destructive

- quality monitoring of fresh fruits and vegetables[J]. *Defence Life Science Journal*, 2017, 2: 103–110.
- [3] 刘玉娇. 冰箱冷藏食品新鲜度综合评价体系建立及应用研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2016. [LIU Y J. Research on the establishment and application of a comprehensive evaluation system for the freshness of refrigerated food[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2016.]
- [4] 梁慧珍, 谭政委, 余永亮, 等. 金银花营养品质评价体系的构建[J]. 中国食品学报, 2022, 22(7): 248–255. [LIANG H Z, TAN Z W, YU Y L, et al. The construction of the nutritional quality evaluation system of honeysuckle[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2022, 22(7): 248–255.]
- [5] 叶日英, 孙力军, 王雅玲, 等. 冷藏凡纳滨对虾色差值与若干典型质量性状的灰色关联分析[J]. 中国食品学报, 2018, 18(3): 205–210. [YE R Y, SUN L J, WANG Y L, et al. Grey correlation analysis of color difference value and some typical quality traits of refrigerated *Litopenaeus vannamei*[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2018, 18(3): 205–210.]
- [6] 李珍, 乔向东, 杨洋, 等. 熵权法结合灰色关联度法评价白芷饮片质量[J]. 中国现代应用药学, 2022, 39(1): 61–67. [LI Z, QIAO X D, YANG Y, et al. Evaluation of the quality of *Radix Angelicae Dahuricae* decoction pieces by entropy weight method combined with gray correlation method[J]. *Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy*, 2022, 39(1): 61–67.]
- [7] LI D, CHEN J, QIU M. The evaluation and analysis of the entropy weight method and the fractional grey model study on the development level of modern agriculture in Huizhou[J]. *Mathematical Problems in Engineering*, 2021, 2021: 1–8.
- [8] 陈卫江, 林向阳, 阮榕生, 等. 核磁共振技术无损快速评价食品水分的研究[J]. 食品研究与开发, 2006(4): 125–127. [CHEN W J, LIN X Y, RUAN R S, et al. Research on nondestructive and rapid evaluation of food moisture by nuclear magnetic resonance technology[J]. *Food Research and Development*, 2006(4): 125–127.]
- [9] 盖圣美, 张中会, 游佳伟, 等. 低场核磁共振技术结合化学计量学方法定性、定量检测注水猪肉[J]. 食品科学, 2020, 41(4): 243–247. [GAI S M, ZHANG Z H, YOU J W, et al. Qualitative and quantitative detection of water injected pork by low field nuclear magnetic resonance technology combined with chemometric methods[J]. *Food Science*, 2020, 41(4): 243–247.]
- [10] HAN Z, ZHANG J, ZHENG J, et al. The study of protein conformation and hydration characteristics of meat batters at various phase transition temperatures combined with low-field nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Food Chemistry*, 2019, 280: 263–269.
- [11] QIAO S C, TIAN Y W, WANG Q H, et al. Nondestructive detection of decayed blueberry based on information fusion of hyperspectral imaging (HSI) and low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR)[J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2021, 184: 106100.
- [12] LI D J, DUAN Z H, LIU Y, et al. Variation in water content during vacuum microwave drying of flavored yam chips process analyzed by low-field nuclear magnetic resonance imaging[J]. *Shipin Kexue/Food Science*, 2019, 40(5): 116–123.
- [13] 杜昕美, 赵前程, 吕可, 等. 五种苹果质构测定方法的比较及与感官评价的相关性分析[J]. 食品工业科技, 2020, 41(22): 240–246. [DU X M, ZHAO Q C, LÜ K, et al. Comparison of five apple texture determination methods and correlation analysis with sensory evaluation[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(22): 240–246.]
- [14] 中华人民共和国农业部. NY/T 2637-2014 水果和蔬菜可溶性固形物含量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015. [Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. NY/T 2637-2014 Determination of soluble solids in fruits and vegetables[S]. Beijing: China Standards Press, 2015.]
- [15] 沈海军, 张汤磊, 许振兴, 等. 基于 Fisher 判别分析对苹果新鲜度的识别研究[J]. 食品工业科技, 2023, 44(4): 361–368. [SHEN H J, ZHANG T L, XU Z X, et al. Recognition of apple freshness based on fisher discriminant analysis[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(4): 361–368.]
- [16] 冯贝贝, 梅闯, 张振军, 等. 红富士苹果不同成熟期矿物质元素与可溶性糖相关分析[J]. 新疆农业科学, 2021, 58(3): 502–510. [FENG B B, MEI C, ZHANG Z J, et al. Correlation analysis of mineral elements and soluble sugar in red Fuji apple at different maturity stages[J]. *Xinjiang Agricultural Sciences*, 2021, 58(3): 502–510.]
- [17] 谢成城, 陈佳敏, 曹仲文. 基于感官剖面分析法、熵权法和灰色关联度法的扬州兰花干品质评价[J]. 食品与机械, 2022, 38(9): 198–203. [XIE C C, CHEN J M, CAO Z W. Quality evaluation of Yangzhou dried orchids based on sensory profile analysis, entropy weight method and grey correlation method[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(9): 198–203.]
- [18] 肖日传, 匡艳辉, 张传平, 等. 基于熵权法和灰色关联度法的人参质量综合评价[J]. 中华中医药杂志, 2021, 36(7): 4243–4248. [XIAO R C, KUANG Y H, ZHANG C P, et al. Comprehensive evaluation of ginseng quality based on entropy weight method and grey correlation method[J]. *China Journal of Traditional Chinese Medicine and Pharmacy*, 2021, 36(7): 4243–4248.]
- [19] LI L, ZHANG M, BHANDARI B, et al. LF-NMR online detection of water dynamics in apple cubes during microwave vacuum drying[J]. *Drying Technology*, 2018, 36(16): 2006–2015.
- [20] XIN Y, ZHANG M, ADHIKARI B. Effect of trehalose and ultrasound-assisted osmotic dehydration on the state of water and glass transition temperature of broccoli (*Brassica oleracea* L. var. *botrytis* L.)[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 119(3): 640–647.
- [21] ZHAO Y, WANG W, ZHENG B, et al. Mathematical modeling and influence of ultrasonic pretreatment on microwave vacuum drying kinetics of lotus (*Nelumbo nucifera* Gaertn.) seeds[J]. *Drying Technology*, 2017, 35(5): 553–563.
- [22] MAURO M A, DELLAROSA N, TYLEWICZ U, et al. Calcium and ascorbic acid affect cellular structure and water mobility in apple tissue during osmotic dehydration in sucrose solutions[J]. *Food Chemistry*, 2016, 195: 19–28.
- [23] 毕金峰, 王雪媛, 周林燕, 等. 脉动压差闪蒸处理对苹果片水分散失特性及品质影响[J]. 农业工程学报, 2016, 32(S2): 376–382. [BI J F, WANG X Y, ZHOU L Y, et al. Effect of pulsating differential pressure flash treatment on water loss characteristics and quality of apple slices[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(S2): 376–382.]
- [24] 杨慧, 路风银, 谢永康, 等. 热处理下绿芦笋质构特性变化及颜色降解规律研究[J]. 包装与食品机械, 2022, 40(3): 15–19, 32. [YANG H, LU F Y, XIE Y K, et al. Study on the change of texture characteristics and color degradation of green asparagus under heat treatment[J]. *Packaging and Food Machinery*, 2022, 40(3): 15–19, 32.]
- [25] 张佰清, 关悦乐. 基于质构特性分析对寒富苹果贮藏品质的预测[J]. 食品科学, 2012, 33(24): 335–338. [ZHANG B Q,

- GUAN Y L. Prediction of storage quality of Hanfu apple based on texture analysis[J]. Food Science, 2012, 33(24): 335-338.]
- [26] 白沙沙, 毕金峰, 方芳, 等. 苹果品质评价技术研究现状及展望[J]. 食品科学, 2011, 32(3): 286-290. [BAI S S, BI J F, FANG F, et al. Research status and prospect of apple quality evaluation technology[J]. Food Science, 2011, 32(3): 286-290.]
- [27] 李艳梅, 赵福顺, 赵丽华. 沙果 123 苹果沈农 2 号苹果营养成分分析[J]. 农产品加工(学刊), 2009(2): 79-81. [LI Y M, ZHAO F S, ZHAO L H. Analysis on nutritional composition of Shaguo 123 apple Shennong No. 2 apple[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2009(2): 79-81.]
- [28] 沈懋生, 赵娟. 基于近红外光谱技术检测苹果气调贮藏期可溶性固形物含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(17): 5495-5503. [SHEN M S, ZHAO J. Determination of soluble solids content in apples during controlled atmosphere storage based on near-infrared spectroscopy[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(17): 5495-5503.]
- [29] 魏康丽, 刘畅, 丁海臻, 等. 苹果果肉可溶性固形物、可溶性糖与光学性质的关联[J]. 食品科学, 2019, 40(18): 1-7. [WEI K L, LIU C, DING H Z, et al. Relationship between soluble solid and soluble sugar contents and optical properties of apple flesh[J]. Food Science, 2019, 40(18): 1-7.]
- [30] 赵婉彤, 薛杨, 孙珍珠, 等. 宽皮柑桔可滴定酸检测方法的对比研究[J]. 中国南方果树, 2022, 51(2): 40-44. [ZHAO W T, XUE Y, SUN Z Z, et al. Comparative study on the detection methods of titratable acid in broad skinned citrus[J]. South China Fruits, 2022, 51(2): 40-44.]
- [31] JIANG S L, WU J G, FENG Y, et al. Correlation analysis of mineral element contents and quality traits in milled rice (*Oryza sativa* L.) [J]. [Journal of Agricultural and Food Chemistry](#), 2007, 55(23): 9608-9613.
- [32] SHIN E C, CRAFT B D, PEGG R B, et al. Chemometric approach to fatty acid profiles in Runner-type peanut cultivars by principal component analysis (PCA) [J]. [Food Chemistry](#), 2010, 119(3): 1262-1270.
- [33] KARA D. Evaluation of trace metal concentrations in some herbs and herbal teas by principal component analysis[J]. [Food Chemistry](#), 2009, 114(1): 347-354.