

# 遗传算法-反向传播神经网络优化气相色谱质谱联用法测定香蕉挥发性组分

陈铭中<sup>1,2</sup>, 钟旭美<sup>1,2\*</sup>, 陈勇<sup>1,2</sup>

(1. 阳江职业技术学院食品与环境工程系, 阳江 529566;  
2. 阳江市功能性食品研发与质量评价重点实验室, 阳江 529566)

**摘要:** **目的** 应用反向传播(back propagation, BP)神经网络结合遗传算法(genetic algorithm, GA)优化固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)条件, 建立更优的测定香蕉果肉挥发性组分的气相色谱质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)和组分定性方法。**方法** 通过正交实验优化 SPME 提取参数: 超声时间、样品量和萃取温度, 在正交实验基础上, 运用 BP 神经网络结合 GA 寻找 SPME 最佳的萃取参数, 应用 GC-MS 对香蕉果肉挥发性组分进行定性和定量分析。**结果** 根据 GA-BP 神经网络寻优得到萃取参数: 超声时间 25.0 min、样品量 2.9 g、萃取温度 49.0 °C。在此最佳萃取参数条件下测定香蕉果肉的挥发性化合物, 共鉴定出香蕉果肉 63 个挥发性组分, 主要以酯类为主(占相对总含量的 75.75%), 相对含量最大的组分是乙酸异戊酯(1281.26 μg/kg)。**结论** 本研究通过 GA-BP 神经网络优化 SPME 条件, 再通过解卷积软件处理原始质谱图, 提高了香蕉挥发性组分鉴定的可靠性和鉴定组分数量, 为测定果蔬等农产品的挥发性组分与评价其品质提供参考。

**关键词:** 香蕉; 挥发性组分; 固相微萃取; 气相色谱质谱联用法; 反向传播神经网络; 遗传算法; 自动质谱退卷积定性系统

## Determination of volatile components in banana by gas chromatography-mass spectrometry optimized by genetic algorithm combined with back propagation neural network

CHEN Ming-Zhong<sup>1,2</sup>, ZHONG Xu-Mei<sup>1,2\*</sup>, CHEN Yong<sup>1,2</sup>

(1. Department of Food and Environmental Engineering, Yangjiang Polytechnic, Yangjiang 529566, China; 2. Yangjiang Key Laboratory of Functional Food Research and Development and Quality Analysis, Yangjiang 529566, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a better gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and component qualitative method of volatile components in banana pulp, and optimize solid phase microextraction (SPME) conditions by using back propagation (BP) neural network combined with genetic algorithm (GA). **Methods** The

**基金项目:** 2019 年广东省普通高校特色创新类项目(2019GKTSCX122)、2020 年广东省科技专项资金项目(SDZX2020028)、2019 年阳江职业技术学院校级科技重点项目(2019kjzd02)

**Fund:** Supported by the Featured Innovation Project of Guangdong Universities in 2019 (2019GKTSCX122), the Science and Technology Special Fund Project of Guangdong Province in 2020 (SDZX2020028), and the Key Project of School-level Science and Technology of Yangjiang Polytechnic in 2019 (2019kjzd02)

\***通信作者:** 钟旭美, 硕士, 副教授, 主要研究方向为食品加工与质量控制。E-mail: gdyjchendan@163.com

\***Corresponding author:** ZHONG Xu-Mei, Master, Associate Professor, Department of Food and Environmental Engineering, Yangjiang Polytechnic, Yangjiang 529566, China. E-mail: gdyjchendan@163.com

extraction parameters of SPME were optimized by orthogonal test: Ultrasonic time, sample weight and extraction temperature, on the basis of the orthogonal test, the BP neural network combined with GA was used to find the optimal extraction parameters of SPME, and GC-MS was used to qualitatively and quantitatively analyze the volatile components in banana pulp. **Results** The extraction parameters optimized by GA-BP neural network were as follows: Ultrasonic time 25.0 min, sample weight 2.9 g, and extraction temperature 49.0 °C. Under the optimal extraction conditions, the volatile compounds in banana pulp were determined and 63 volatile components in banana pulp were identified, esters were the main components (accounting for 75.75% of the relative total content), and the component with the largest relative content was isoamyl acetate (1281.26 µg/kg). **Conclusion** In this study, the SPME conditions are optimized by GA-BP neural network, and then the original mass spectrogram is processed by deconvolution software, which improved the reliability of identification of banana volatile components and the number of identified components, and provided reference for determining volatile components of fruits and vegetables and other agricultural products and evaluating their quality.

**KEY WORDS:** banana; volatile components; solid phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; back propagation neural network; genetic algorithm; automated mass spectral deconvolution and identification system

## 0 引言

固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)具有无污染、成本低、操作简单方便等优点<sup>[1]</sup>,是目前样品中挥发性组分测定的一种常用前处理技术。SPME与气相色谱质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联合测定样品的挥发性组分是一种广泛应用的模式,要得到研究样品的挥发性组分并准确地鉴定混合物的化学成分,其关键的影响因素包括合适的萃取头、萃取条件、获取的质谱数据的质量、丰富的质谱库和良好的定性鉴定参数。香蕉(*Musa nana* Lour.)是世界上第四大消费水果,在中国水果产量位列第五,其中广东、广西和海南等地是主要产区<sup>[2]</sup>。香蕉营养丰富,含多种人体所需的微量元素,其收获后不耐贮藏,容易腐烂变质,而挥发性组分是评价香蕉等果蔬新鲜程度的重要品质指标。目前关于香蕉挥发性组分的报道,陶晨等<sup>[3]</sup>分析鉴定出成熟香蕉的挥发性组分 39 种;朱虹等<sup>[4]</sup>对不同成熟阶段香蕉的挥发性组分进行了鉴定分析,确定了黄熟阶段香蕉的挥发性组分主要有 41 种;申建梅等<sup>[5]</sup>分析成熟与未成熟香蕉中的挥发性组分,比较了二者的化学成分差异,鉴定出成熟香蕉有 30 种挥发性组分;尽管已有采用 SPME-GC-MS 分析香蕉挥发性组分的报道,但上述研究没有同时探索 SPME 的优化条件、质谱图的解析和鉴定方式。

本研究根据正交实验结果,使用反向传播(back propagation, BP)神经网络结合遗传算法(genetic algorithm, GA)确定 SPME 萃取的最优参数,最大程度富集香蕉挥发性组分,提高香蕉的 GC-MS 总离子流丰度;采用自动质谱退卷积分性系统<sup>[6]</sup>(automated mass spectral deconvolution and

identification system, AMDIS)减少重叠峰、背景信号的干扰,得到“纯化”的质谱图,增加与目标质谱库的匹配程度,同时定性参数采用 Kováts 保留指数(retention index, RI)、正向反向匹配度,联合 2 个质谱鉴定目标库(Kováts RI 质谱库、NIST 17 质谱库),达到鉴定香蕉挥发性组分的数量多、结果准确可靠的效果,为香蕉挥发性组分鉴定提供一种完整、科学的技术手段,同时也为各类样品测定挥发性组分提供借鉴。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

本研究以采摘自广东省阳江市阳春市农场成熟香蕉果肉为实验材料。

氯化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);2-辛醇(纯度≥99.5%,上海源叶生物科技有限公司);C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>正构烷烃混标(1000 µg/mL,上海安谱实验科技股份有限公司)。

### 1.2 仪器与设备

QP2020 型气相色谱-质谱联用仪、岛津 SH-Rxi-5Sil MS 气相色谱柱(30 m×250 µm, 0.25 µm)(日本岛津仪器有限公司);75 µm CAR/PDMS 萃取头、SPME 手动进样器(美国 Supelco 公司);SPME 专用衬管[岛津(上海)有限公司];90-2A 磁力加热搅拌器(天津市赛得利斯实验仪器制造厂);SHT-060SD 超声波清洗机(深圳市深华泰超声洗净设备有限公司);FA224 电子天平(上海舜宇恒平科技仪器有限公司);DK-S24 恒温水浴锅(上海精宏实验设备有限公司);A11 分析研磨机(德国 IKA 公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 GC-MS 条件

参考 DOU 等<sup>[7]</sup>实验条件稍作修改。

色谱条件: SHIMADZU SH-Rxi-5sil MS (30 m×250 μm, 0.25 μm)毛细管色谱柱, 载气为氦气, 其他色谱条件进行比较筛选后确定。程序升温, 初始温度 40 °C, 保持 1 min; 以 2 °C/min 的速率升至 60 °C; 保持 2 min, 再以 5 °C/min 的速率升至 150 °C, 保持 2 min, 以 10 °C/min 的速率升至 180 °C, 保持 1 min; 载气为高纯氦(He), 流速为 1.0 mL/min; 进样口温度 220 °C, 不分流。

质谱条件: 电喷雾电离(electrospray ionization, ESI)源; 电子能量 70 eV, 电压 350 V, 扫描范围  $m/z$  35~400。

#### 1.3.2 正交实验组合测定香蕉挥发性组分

根据前期单因素实验结果, 确定 SPME 萃取的超声时间、样品量和温度 3 个水平(见表 1), 选用  $L_9(3^4)$  正交表进行 3 个参数优化组合, 以总峰面积为评价指标进行分析<sup>[8]</sup>。准确称取每份经均匀研磨的香蕉果肉(2.0、3.0、4.0 g), 置于 20 mL 的顶空瓶中, 加入饱和氯化钠溶液 5 mL, 盖上顶空瓶盖, 放入恒温加热磁力搅拌器中, 水浴加热(40.0、50.0、60.0 °C), 置于磁力搅拌器上以 800 r/min 转速搅拌 5 min, 均匀后, 在超声波清洗机设定超声平衡时间(15.0、20.0、25.0 min)、水浴温度(40.0、50.0、60.0 °C), 使用前期实验优选的 CAR/PDMS 萃取头插入顶空瓶中萃取 40 min。萃取结束后, 注入气相色谱仪解析 3 min, 进行 GC-MS 分析。由正交实验的结果得到的组合进行验证实验。

表 1 正交实验因素与水平表  
Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	因素		
	A 超声时间/min	B 样品量/g	C 温度/°C
1	15.0	2.0	40.0
2	20.0	3.0	50.0
3	25.0	4.0	60.0

### 1.4 GA-BP 神经网络优化 SPME 参数

#### 1.4.1 BP 神经网络构建 SPME 模型

人工神经网络(artificial neural network, ANN)是一种模拟大脑神经元的非线性建模方法, 而 BP 神经网络是人工神经网络中应用最广泛的一种神经网络类型<sup>[9]</sup>, 是研究工艺参数优化的有利工具<sup>[10-13]</sup>。本研究以正交实验设计得到初步优化组合, 再根据  $L_8(2^7)$  正交设计表, 使每个实际样本产生 8 个虚拟样本, 共产生 72 个虚拟样本<sup>[14-16]</sup>, 加上 9 个实际样本, 共有 81 个样本, 以其中的 75%为训练样本集(61 个), 25%为测试样本集(20 个), 采用 3 层拓扑结构(输入层、隐含层、输出层)建立 BP 神经网络优化模型<sup>[17]</sup>, 输

入层  $m$  有超声时间、样品量、萃取温度 3 个神经元, 即  $m$  为 3, 输出层  $n$  是 1 个节点(总峰面积), 即  $n$  为 1, 而隐含层的神经元数  $p$  直接影响神经网络建模效果<sup>[18]</sup>, 根据公式(1)可以确定  $p$  的最大值<sup>[19]</sup>, 公式(1)中的  $q$  为经验值, 范围为  $1 \leq q \leq 10$ , 将  $m$ 、 $n$ 、 $q$  代入公式(1), 可知  $p$  的最大值为 12, 以预测结果的均方误差(root mean square error, RMSE)确定隐含层神经元数, 再根据预测相关系数  $r$  和预测结果的相对误差评价 BP 神经网络模型的有效性。

$$p = \sqrt{m + n} + q \quad (1)$$

式中:  $p$  为隐含层神经元数;  $m$  为输入神经元数;  $n$  为输出层神经元数;  $q$  为经验值。

#### 1.4.2 GA 优化 BP 神经网络模型的 SPME 参数

GA 是一种全局寻优方法<sup>[20]</sup>, 与神经网络模型相结合能够快速获得工艺模型的最优解, 该寻优方法具有比响应面法和正交实验设计法更好的效果<sup>[21-22]</sup>。建立稳健的 BP 神经网络模型后, 采用 Matlab 2014b 结合广泛使用的 GAOT 遗传算法工具箱(非自带 Matlab 工具箱), 优化已经建立好的 BP-神经网络 SPME 模型, 得到 SPME 最佳总峰面积和对应的超声时间、样品量和萃取温度。在 GA 程序中, 设置终止的进化代数为 500, 种群大小 30, 变异概率 0.05, 交叉概率 0.4, 运行 Matlab 软件程序, 进行最佳萃取参数寻优。得到最佳萃取参数后, 进行验证实验。

### 1.5 香蕉挥发性组分的定性和定量分析

Kováts 保留指数测定: 取稀释浓度至 100 μg/L 的正构烷烃  $C_7$ ~ $C_{40}$  混合标准溶液 1.0 μL, 按 1.3.2 的 GC-MS 条件测定, 在 AMDIS 软件建立本实验的保留指数校正库(RI<sub>cal</sub>), 采用 Kováts 程序升温公式<sup>[23]</sup>计算挥发物的实际保留指数值(RI<sub>act</sub>), RI<sub>act</sub> 计算公式如(2):

$$RI_{act} = 100n + 100 \times \frac{t_{R(x)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}} \quad (2)$$

式中, RI<sub>act</sub> 为本实验条件下的实际保留指数值,  $n$  为正构烷烃的碳原子数,  $t_{R(x)}$  为待鉴定的挥发性组分的保留时间,  $t_{R(n)}$ 、 $t_{R(n+1)}$  分别为最邻近挥发性组分  $x$  的正构烷烃的保留时间,  $t_{R(n)}$  位于组分  $x$  的左侧,  $t_{R(n+1)}$  位于组分  $x$  的右侧。

定性分析: 应用经遗传算法优化后的神经网络模型参数进行香蕉挥发性组分的顶空 SPME 和 GC-MS 测定, 得到原始数据后, 将其在岛津 GC-MS 工作站中转为 CDF 格式, 导入 AMDIS 软件进行色谱峰解卷积和鉴定(依据 Kováts RI 质谱库, 设定相似度 ≥ 80%), 得到的目标组分(target component)再进行 NIST 17 质谱库检索确证, 确证选取的参数是未知组分在 NIST 17 质谱库中的正向反向匹配度 > 800, 同时未知组分的 RI<sub>act</sub> 值与 NIST 17 质谱库的 RI 参考值(RI<sub>ref</sub>)接近(偏差值 < ± 3%)。如果某组分经 AMDIS 软件处理和鉴定后(相似度 ≥ 80%), 在 NIST 17 质谱库中得到最接近参考组分的 RI<sub>ref</sub> 值与 RI<sub>act</sub> 值相差较大或没有 RI<sub>ref</sub>

值, 但正向、反向匹配度均>800, 则人工对比二者的质谱结构, 确定该组分名称。

定量分析: 采用内标法进行半定量分析<sup>[24]</sup>, 内标物 2-辛醇的浓度为 0.99 mg/mL, 进样体积为 5.0  $\mu$ L, 计算公式如式(3):

$$C_x = \frac{A_x}{A_s} \times C_s \quad (3)$$

式中:  $C_x$  为某挥发性组分的浓度, mg/mL;  $A_x$  为某挥发性组分的峰面积;  $C_s$  为添加到香蕉样品中的内标物 2-辛醇的浓度, mg/mL;  $A_s$  为内标物 2-辛醇的峰面积。

## 2 结果与分析

### 2.1 正交实验分析

以超声时间、样品量、萃取温度为因素变量, 总峰面积为评价指标的正交实验设计方案及结果见表 2。

表 2 正交实验设计与结果  
Table 2 Designs and results of orthogonal experiment

序号	因素			总峰面积 ( $\times 10^7$ )
	A 超声时间 /min	B 样品量 /g	C 萃取温度 /°C	
1	1	1	1	2.186
2	1	2	2	2.792
3	1	3	3	2.701
4	2	1	2	2.826
5	2	2	3	2.981
6	2	3	1	2.843
7	3	1	3	2.584
8	3	2	1	2.636
9	3	3	2	2.989
$K_1$	2.560	2.532	2.555	
$K_2$	2.883	2.803	2.869	
$K_3$	2.736	2.844	2.755	
极差	0.323	0.312	0.314	

由表 2 可知, SPME 各因素对总峰面积的影响依次表现为: 超声时间>萃取温度>样品量, 即 SPME 萃取前超声前处理的时间对总峰面积的影响最大, 其次为萃取时的温度, 最后是样品加入量。合适的超声处理时间有利于挥发性组分的逸出, 在萃取瓶顶部空间达到浓度平衡, 被萃取头吸附的数量和种类更多; 合适的萃取温度同样有利于组分挥发而不会造成组分热分解; 合适的样品加入量既保证组分挥发的浓度和种类, 又不会因为量大而造成粘度太高

而阻碍组分逸出。根据表中的  $K$  值得出 SPME 最佳工艺条件为  $A_2B_3C_2$ , 即正交实验得出 SPME 条件为超声时间为 20.0 min、样品量为 4.0 g、萃取温度为 50.0 °C。根据正交实验结果的最佳工艺参数进行验证实验( $n=3$ ), 结果总峰面积为  $2.992 \times 10^7$ 。

### 2.2 GA 优化 BP 神经网络模型

#### 2.2.1 建立 BP 神经网络 SPME 模型

本次参加 BP 神经网络模型的样本分为训练集 61 个和预测集 20 个, BP 神经网络模型先由训练集构建, 模型的网络性能和可靠性由预测集评价。BP 神经网络 Matlab 程序中的训练循环次数设定为 500, 学习速率为 0.1, 训练误差目标为 0.00001, 神经网络隐含节点数由测试集的预测均方误差和拟合值评价确定, 其中不同隐含节点数预测均方误差见图 1, 过多的隐含节点会造成过度拟合, 确定采用隐含节点数为 4, 对应的网络训练过程见图 2, 收敛于 152 代, 预测集拟合情况见图 3, BP 神经网络值与实测值的模型决定系数  $r^2=0.996$ , 说明建立的神经网络模型预测效果很好, 神经网络预测相对误差见图 4, 预测相对误差在  $\pm 0.20\%$  范围内, 准确性高。

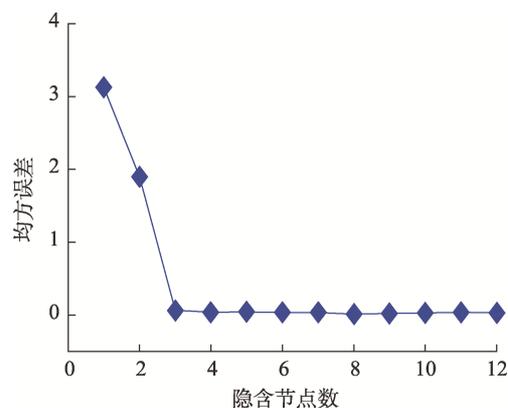


图 1 隐含节点的预测均方误差

Fig.1 Prediction mean square error of implicit node

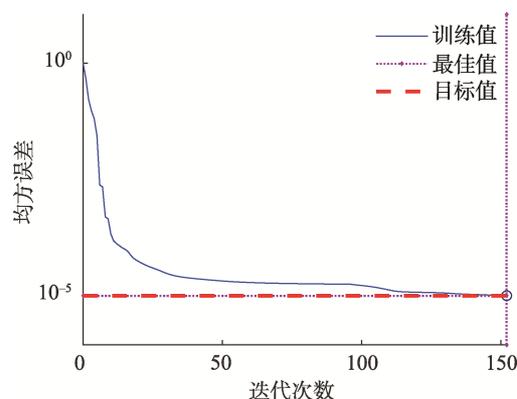


图 2 BP 神经网络训练误差曲线

Fig.2 Training error curve of BP neural network

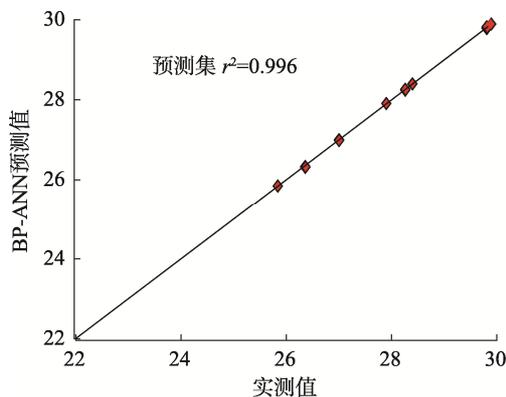


图 3 BP 神经网络模型预测值与实测值拟合

Fig.3 Fitting curve of predicted value and measured value of BP neural network model

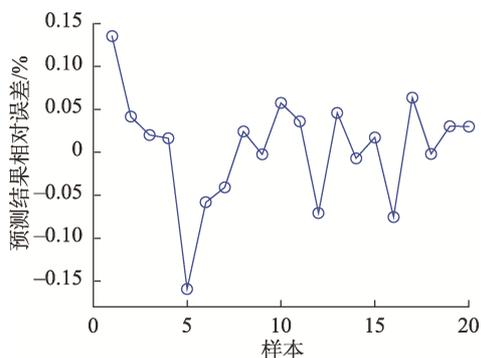


图 4 BP 神经网络模型的预测结果相对误差

Fig.4 Relative error of predicted value of BP neural network model

### 2.2.2 遗传算法寻找最优值

根据上述建立的 BP 神经网络模型, 结合 GA 进行总峰面积的最大值寻优, 运行结果见图 5, 得到最优解  $Y=31.8345$ , 优化的变量值  $X$ : 25.0485、2.9168、49.0811, 即根据 GA 优化 BP 神经网络模型后, 得到最优预测值为  $3.183 \times 10^7$ , 对应的优化 SPME 条件(修正后)为超声时间 25.0 min、样品量为 2.9 g、萃取温度为 49.0 °C, 验证实验是根据该条件进行 SPME 操作后, 由 GC-MS 测定香蕉的挥发性组分, 得到总峰面积为  $3.142 \times 10^7$ , 与理论预测值十分接近, 同时也优于正交实验结果, 表明 GA 优化后的 BP 神经网络科学、可靠, 应用 GA 优化 BP 神经网络的 SPME 模型是可行的。

### 2.3 香蕉挥发性组分的定性和定量

本研究中香蕉挥发性组分的鉴定设定了 3 重定性筛选组分参数和 2 个不同的质谱库互证: AMDIS 软件中设置组分鉴定的相似度 >80%, 选择最新的 Kováts RI 质谱

库(公共 GC-MS 库, 共有 28220 个组分质谱图)为目标库, 共检索到 73 个目标组分, 再导入 NIST 17 质谱库检索, 结合正、反匹配度、 $RI_{act}$  值和  $RI_{ref}$  值接近的原则, 最终鉴定了 63 个香蕉挥发性组分。组分鉴定的结果见表 3(除了萃取头的组分-八甲基环四硅氧烷), 由表 3 可知, 鉴定出来的组分匹配度高(正、反匹配度均 >900 的组分占 87.30%),  $RI_{act}$  值和  $RI_{ref}$  值十分接近。香蕉挥发性组分由酯类(32 种)、醇类(8 种)、醛类(6 种)、酮类(5 种)和其他类(12 种)构成。各组分的相对含量通过内标法(2-辛醇为内标)计算得到, 其中酯类是成熟香蕉果肉主要的挥发性组分<sup>[3-5]</sup>(占相对含量的 75.75%), 相对含量比较大的前 10 种组分分别是乙酸异戊酯、丁酸异戊酯、异戊酸异戊酯、2-己烯醛、乙酸丁酯、己醛、乙酸异丁酯、丁酸异丁酯、乙酸己酯、乙酸乙酯。陶晨等<sup>[3]</sup>根据挥发性组分相似度大于 90% 的香气组分经计算机谱库检索以及与标准图谱对照, 鉴定出成熟香蕉的 39 种挥发性组分; 朱虹等<sup>[4]</sup>根据挥发性组分保留时间、质谱、实际成分和保留指数等信息鉴定出黄熟阶段香蕉的 41 种挥发性组分; 申建梅等<sup>[5]</sup>采用质谱图计算机检索的方法鉴定出成熟香蕉有 30 种挥发性组分; 上述 3 个研究均没有对 SPME 条件进行优化, 缺点为采用原始质谱图进行检索、鉴定组分表没有明确的匹配度和保留指数、定量方式是采用面积归一化。本研究鉴定出来的 63 种组分中正、反匹配度均 >900 的组分就有 56 种, 同时参考了  $RI_{act}$  值和  $RI_{ref}$  值的接近程度, 鉴定的可靠性和鉴定出的组分数均比相关报道提升明显。可见采用 GA 优化 BP 神经网络得到的 SPME 参数, 更加有利于香蕉挥发性组分的萃取, 提高 SPME 萃取头富集组分的浓度和数量, 得到的 GC-MS 原始数据应用 AMDIS 软件进行预处理, 能够较好消除干扰峰和重叠峰, 得到相对纯净的质谱图, 提高待鉴定组分与质谱库组分的匹配度, 使未知组分鉴定的结果更准确和可靠。

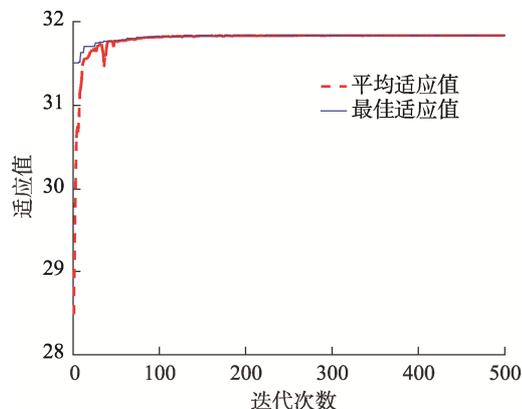


图 5 遗传算法寻找最佳值曲线

Fig.5 Curve of the genetic algorithm to find the best value

表 3 香蕉中挥发性组分的定性和定量结果  
Table 3 Qualitative and quantitative results of volatile components in banana

序号	保留时间/min	化合物	CAS 号	保留指数		匹配度		鉴定方式	相对含量/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
				RI <sub>act</sub>	RI <sub>ref</sub>	正向	反向		
1	1.53	乙醛	75-07-0	544.3	404	964	972	MS	1.43
2	1.62	甲基胂	60-34-4	552.8	-	898	911	MS	48.47
3	1.77	二甲基硫	75-18-3	568.6	520	961	963	MS	0.77
4	1.80	乙酸甲酯	79-20-9	571.0	526	985	985	MS	1.17
5	2.21	乙酸乙酯	141-78-6	612.9	612	992	992	MS、RI	362.87
6	2.34	异丁醇	78-83-1	626.2	625	990	990	MS、RI	8.82
7	2.65	苯	71-43-2	657.2	654	925	925	MS、RI	0.17
8	2.69	正丁醇	71-36-3	661.2	659	996	997	MS、RI	6.73
9	2.90	2-戊酮	107-87-9	682.4	685	990	991	MS、RI	73.99
10	3.14	2-戊醇	6032-29-7	703.3	703	986	986	MS、RI	21.47
11	3.34	乙酸丙酯	109-60-4	712.2	708	992	992	MS、RI	15.69
12	3.50	丁酸甲酯	623-42-7	719.5	722	947	950	MS、RI	0.49
13	3.77	异戊醇	123-51-3	731.6	736	995	995	MS、RI	28.80
14	4.16	反式-2-戊烯醛	1576-87-0	749.5	754	948	948	MS、RI	2.04
15	4.40	甲苯	108-88-3	760.5	763	941	941	MS、RI	0.28
16	4.59	乙酸异丁酯	110-19-0	768.8	771	989	990	MS、RI	479.07
17	5.33	己醛	66-25-1	801.4	800	967	968	MS、RI	495.92
18	5.35	丁酸乙酯	105-54-4	801.9	802	948	948	MS、RI	116.90
19	5.77	乙酸丁酯	123-86-4	812.6	812	994	994	MS、RI	529.16
20	7.30	2-己烯醛	505-57-7	850.7	851	979	989	MS、RI	826.43
21	8.00	4-庚酮	123-19-3	868.1	872	965	965	MS、RI	6.96
22	8.10	正己醇	111-27-3	870.6	868	978	978	MS、RI	20.72
23	8.34	乙酸异戊酯	123-92-2	876.6	876	987	987	MS、RI	1281.26
24	8.54	乙酸-3-甲基-3-丁烯-1-醇酯	5205-7-2	881.7	881	938	938	MS、RI	15.02
25	8.77	2-庚酮	110-43-0	887.3	891	962	962	MS、RI	213.62
26	9.23	丁酸丙酯	105-66-8	898.8	896	968	988	MS、RI	8.34
27	9.40	2-庚醇	543-49-7	902.1	900	993	993	MS、RI	19.67
28	9.79	2,4-己二烯醛	142-83-6	908.6	911	884	884	MS、RI	0.38
29	10.04	异丁酸异丁酯	97-85-8	912.9	910	946	946	MS、RI	13.03
30	12.05	异戊酸丙酯	557-00-6	947.0	946	935	935	MS、RI	0.49
31	12.21	异丁酸丁酯	97-87-0	949.7	898	895	912	MS	4.75
32	12.42	丁酸异丁酯	539-90-2	953.1	955	986	987	MS、RI	399.18
33	13.39	2-甲基烯丙基丁酸酯	7149-29-3	969.6	-	954	959	MS	2.41
34	14.51	2-正戊基咪喃	3777-69-3	988.6	993	848	848	MS、RI	1.24
35	14.57	仲辛酮	111-13-7	989.6	990	940	942	MS、RI	1.67
36	14.97	丁酸丁酯	109-21-7	996.4	995	987	989	MS、RI	327.05
37	15.14	正己酸乙酯	123-66-0	999.3	1000	980	980	MS、RI	4.33
38	15.58	异戊酸异丁酯	589-59-3	1008.3	1005	986	997	MS、RI	80.97
39	15.92	乙酸己酯	142-92-7	1015.5	1011	984	985	MS、RI	394.37
40	16.24	乙酸-4-己烯-1-醇	72237-36-6	1022.3	1020	996	996	MS、RI	96.46

表 3(续)

序号	保留时间/min	化合物	CAS 号	保留指数		匹配度		鉴定方式	相对含量/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
				RI <sub>act</sub>	RI <sub>ref</sub>	正向	反向		
41	16.49	丁酸 2-戊酯	60415-61-4	1027.6	970	992	994	MS	329.38
42	17.46	巴豆酸丁酯	7299-91-4	1048.0	1046	941	955	MS、RI	1.09
43	17.60	异戊酸丁酯	109-19-3	1050.9	1047	985	985	MS、RI	72.25
44	18.14	丁酸异戊酯	106-27-4	1062.3	1056	975	977	MS、RI	1163.76
45	19.49	2-壬酮	821-55-6	1090.8	1092	914	936	MS、RI	2.96
46	19.88	2-甲基丁酸-3-甲基丁酯	27625-35-0	1099.0	1101	988	990	MS、RI	25.95
47	20.21	异戊酸异戊酯	659-70-1	1107.6	1104	992	993	MS、RI	875.90
48	21.84	己酸异丁酯	105-79-3	1151.9	1149	970	975	MS、RI	17.37
49	22.12	反式-2-壬烯醛	18829-56-6	1159.5	1162	964	965	MS、RI	4.93
50	22.97	(Z)-丁酸-3-己烯酯	16491-36-4	1182.6	1187	955	961	MS、RI	2.42
51	23.19	环辛二烯	6491-93-6	1188.7	-	904	909	MS	61.06
52	23.28	丁酸己酯	2639-63-6	1191.2	1192	960	969	MS、RI	73.62
53	23.77	乙酸环己基乙酯	21722-83-8	1205.2	1233	935	942	MS、RI	26.05
54	23.78	环辛烯	1755-05-1	1205.4	867	893	894	MS	33.17
55	23.96	丁酸酐	106-31-0	1211.1	-	936	942	MS	88.32
56	24.65	Z-3-甲基丁酸-3-己烯酯	35154-45-1	1233.3	1238	866	866	MS、RI	5.27
57	24.92	3-甲基丁酸己酯	10032-13-0	1241.9	1244	993	995	MS、RI	114.39
58	25.17	己酸异戊酯	2198-61-0	1250.0	1252	970	970	MS、RI	60.44
59	28.14	丁香酚	97-53-0	1350.0	1357	960	960	MS、RI	39.51
60	29.45	甲基丁香酚	93-15-2	1396.8	1402	893	899	MS、RI	4.80
61	31.89	2-甲基丁酸-2-苯乙酯	24817-51-4	1487.0	1488	956	956	MS、RI	1.15
62	32.23	十五烷	629-62-9	1499.7	-	932	938	MS	2.95
63	33.57	榄香素	487-11-6	1548.2	1554	961	964	MS、RI	45.04

注: - 表示在 NIST 17 质谱库中正向、反向匹配度高的组分未检索到 RI<sub>ref</sub> 值。

### 3 结 论

本研究使用 CAR/PDMS 萃取头进行 SPME 操作, 在正交实验的基础上, 应用 GA 结合 BP 神经网络优化 SPME 萃取条件, 获得了 SPME 最优萃取条件: 超声时间 25.0 min、样品量为 2.9 g、萃取温度为 49.0 °C。比较正交实验和 GA-BP-ANN 优化实验的结果, 可知 GA 结合 BP 神经网络进一步优化了 SPME 萃取条件, 提高香蕉挥发性组分的质谱丰度。同时采用 AMDIS 软件预处理原始质谱图, 能够减少干扰信息、净化质谱图, 鉴定出 63 个香蕉挥发性组分。相对已报道香蕉挥发性组分的测定, 本研究提高了香蕉挥发性组分的可靠性和鉴定组分数量, 为使用 SPME-GC-MS 测定农产品等食品中挥发性组分提供了一种完整、可靠的定性和定量的借鉴方法。

#### 参考文献

[1] MANSUR AR, LEE HJ, CHOI HK, *et al.* Comparison of two commercial

solid-phase microextraction fibers for the headspace analysis of volatile compounds in different pork and beef cuts [J]. *J Food Process Pre*, 2018, 42(10): 1-14.

[2] 洪佳敏, 何炎森, 郑云云, 等. 香蕉成分及其保健功能研究进展[J]. *中国农学通报*, 2016, 32(10): 176-181.

HONG JM, HE YS, ZHENG YY, *et al.* Research progress of ingredients and health function of banana [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2016, 32(10): 176-181.

[3] 陶晨, 王道平, 杨小生, 等. 固相微萃取气相色谱质谱法分析香蕉中的香气成分[J]. *甘肃农业大学学报*, 2010, 45(4): 139-141.

TAO C, WANG DP, YANG XS, *et al.* Determination of aroma components of banana by SPME coupled with GC-MS [J]. *J Gansu Agric Univ*, 2010, 45(4): 139-141.

[4] 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 H, CHEN YF, LI XP, *et al.* Determination of volatiles in harvested banana fruit by HS-SPME and GC-MS [J]. *Acta Horti Sin*, 2007, 34(2): 485-488.

[5] 申建梅, 曾玲, 胡黎明, 等. 香蕉果实挥发物的化学成分比较分析[J]. *环境昆虫学报*, 2011, 33(2): 277-281.

- SHEN JM, ZENG L, HU LM, *et al.* Comparative analysis of volatile components of banana [J]. *J Environ Entomol*, 2011, 33(2): 277–281.
- [6] BUSZEWSKA-FORAJTA M, BUJAK R, YUMBA-MPANGA A, *et al.* GC/MS technique and AMDIS software application in identification of hydrophobic compounds of grasshoppers' abdominal secretion (*Chorthippus* spp.) [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2015, 102: 331–339.
- [7] DOU T, SHI J, LI Y, *et al.* Influence of harvest season on volatile aroma constituents of two banana cultivars by electronic nose and HS-SPME coupled with GC-MS [J]. *Sci Hortic*, 2020, 265: 109214.
- [8] JIE LI, JICHENG H, HAIE Z, *et al.* Analysis of aroma volatile compounds in Fuji apple using SPME with different fiber coatings [J]. *Agric Biotechnol*, 2020, 9(3): 78–82.
- [9] 周梦舟, 吴珊, 柳念, 等. 基于神经网络对枯草芽孢杆菌富硒过程的建模研究[J]. *中国食品学报*, 2016, 16(12): 66–74.
- ZHOU MZ, WU S, LIU N, *et al.* Modeling research of the selenium enrichment by *Bacillus subtilis* base on artificial neural network [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2016, 16(12): 66–74.
- [10] 钟旭美, 陈铭中, 庄婕, 等. BP 神经网络结合遗传算法优化玫瑰茄火龙果固体饮料工艺条件[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(19): 173–179.
- ZHONG XM, CHEN MZ, ZHUANG J, *et al.* Optimization of solid beverage process of rosette and dragon fruit by BP neural network combined with genetic algorithms [J]. *Food Ferment Ind*, 2019, 45(19): 173–179.
- [11] 刘开放, 席志文, 黄林娜, 等. 布拉酵母高密度发酵培养基及发酵工艺优化[J]. *食品科学*, 2019, 40(8): 56–62.
- LIU KF, XI ZW, HUANG LN, *et al.* Optimization of high cell density fermentation of *Saccharomyces boulardii* for enhanced biomass production [J]. *Food Sci*, 2019, 40(8): 56–62.
- [12] 王强, 冯玲然, 余晓斌. 基于 BP 神经网络和遗传算法优化番茄红素发酵培养基[J]. *食品与生物技术学报*, 2019, 38(2): 111–119.
- WANG Q, FENG LR, YU XB. Medium optimization for the production of lycopene based on BP neural network and genetic algorithms [J]. *J Food Sci Biotechnol*, 2019, 38(2): 111–119.
- [13] 未志胜, 詹萍, 田洪磊, 等. 基于 GA-BP 神经网络的鹰嘴豆美拉德肽的定向制备[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(9): 147–153.
- WEI ZS, ZHAN P, TIAN HL, *et al.* The oriented preparation of Maillard reaction peptide from chickpea using GA-BP neural networks [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2019, 19(9): 147–153.
- [14] 王卫东, 郑宇杰, 杨静宇. 采用虚拟训练样本优化正则化判别分析[J]. *计算机辅助设计与图形学学报*, 2006, (9): 1327–1331.
- WANG WD, ZHENG YJ, YANG JY. Optimizing regularized discriminant analysis in virtual training samples [J]. *J Computer-Aided Des Comput Graph*, 2006, (9): 1327–1331.
- [15] 张纪兴, 陈燕忠, 吴智南, 等. 基于人工神经网络-粒子群优化法的灯盏花缓释微丸处方工艺优化研究[J]. *中药材*, 2012, 35(1): 127–133.
- ZHANG JX, CHEN YZ, WU ZN, *et al.* Optimize the preparation process of erigeron breviscapus sustained-release pellets based on artificial neural network and particle swarm optimization algorithm [J]. *J Chin Med Mater*, 2012, 35(1): 127–133.
- [16] 唐静, 袁秀芝. BP 神经网络结合遗传算法优化黄芪多糖提取工艺[J]. *中国医院药学杂志*, 2018, 38(15): 1609–1611.
- TANG J, YUAN XZ. Extraction optimization of astragalus polysaccharides with back-propagation neural networks and genetic algorithm [J]. *Chin J Hosp Pharm*, 2018, 38(15): 1609–1611.
- [17] THAKKER MR, PARIKH JK, DESAI MA. Microwave assisted extraction of essential oil from the leaves of *Palmarosa*: Multi-response optimization and predictive modeling [J]. *Ind Crop Prod*, 2016, 86: 311–319.
- [18] 薛宏坤, 刘成海, 刘钊, 等. 响应面法和遗传算法-神经网络模型优化微波萃取蓝莓中花青素工艺[J]. *食品科学*, 2018, 39(16): 280–288.
- XUE HK, LIU CH, LIU C, *et al.* A comparative study of the optimization of microwave extraction of anthocyanins from blueberry by response surface methodology and genetic algorithm-artificial neural network [J]. *Food Sci*, 2018, 39(16): 280–288.
- [19] 单金卉, 陈季旺, 刘言, 等. 基于人工神经网络模型预测油炸裹糊鱼块的丙烯酰胺含量[J]. *食品科学*, 2019, 40(16): 249–255.
- SHAN JH, CHEN JW, LIU Y, *et al.* Prediction of acrylamide content in fried battered and breaded fish nuggets using artificial neural network [J]. *Food Sci*, 2019, 40(16): 249–255.
- [20] 赵雪萌, 赵武奇, 张清安, 等. 遗传算法优化杏仁气体射流冲击干燥工艺[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(3): 206–214.
- ZHAO XM, ZHAO WQ, ZHANG QAN, *et al.* Optimization of air-impingement jet drying process of almond by genetic algorithm [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2019, 19(3): 206–214.
- [21] AVRAMOVIĆ JM, VELIČKOVIĆ AV, STAMENKOVIĆ OS, *et al.* Optimization of sunflower oil ethanolysis catalyzed by calcium oxide: RSM versus ANN-GA [J]. *Energ Convers Manage*, 2015, 105: 1149–1156.
- [22] ABDULLAH S, PRADHAN RC, PRADHAN D, *et al.* Modeling and optimization of pectinase-assisted low-temperature extraction of cashew apple juice using artificial neural network coupled with genetic algorithm [J]. *Food Chem*, 2021, 339: 127862.
- [23] VANDENDOOL H, KRATZ PD. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography [J]. *J Chromatogr*, 1963, 11: 463.
- [24] 张云飞, 李坚斌, 魏群舒, 等. HS-SPME/GC-MS 测定石榴酒中香气组分的条件优化[J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(9): 151–157.
- ZHANG YF, LI JB, WEI QS, *et al.* Optimization of conditions for determination of aroma components in pomegranate wine by HS-SPME [J]. *Food Res Dev*, 2020, 41(9): 151–157.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

## 作者简介

陈铭中, 副教授, 主要研究方向为天然提取物的分离与发酵、食品加工与保藏。  
E-mail: 69515872@qq.com

钟旭美, 硕士, 副教授, 主要研究方向为食品加工与质量控制。  
E-mail: gdyjchendan@163.com