

利用GC-MS和电子鼻研究1-MCP对‘嘎拉’苹果常温贮藏期间芳香物质的影响

樊丽,向春燕,周轲,王豪杰,任小林*

(西北农林科技大学园艺学院,陕西杨凌 712100)

摘要:【目的】研究1-MCP对‘嘎拉’苹果常温贮藏期间的挥发性芳香物质的影响,探讨电子鼻技术在苹果采后挥发性物质检测与分类中的应用。【方法】以‘嘎拉’苹果为试材,采用顶空固相微萃取(SPME)结合气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术,分析1-MCP对‘嘎拉’苹果采后挥发性芳香物质的影响,使用PEN3电子鼻无损检测结合线性判别分析(LDA),研究1-MCP对‘嘎拉’苹果采后挥发性物质的影响。【结果】GC-MS检测结果表明,1-MCP处理显著抑制了‘嘎拉’苹果常温贮藏期间醛类、醇类、酯类物质以及草蒿脑的产生,但对酮类物质影响不大,显著减少了芳香物质的种类和总含量。电子鼻线性判别分析(LDA)结果表明,除贮藏6 d的果实外,其余贮藏期的对照和1-MCP处理果实可以完全区分开。【结论】1-MCP处理显著抑制了‘嘎拉’苹果常温贮藏期间芳香物质的合成,利用电子鼻可以在一定程度上区分不同贮藏期的对照和1-MCP处理果实。

关键词:‘嘎拉’苹果;气相色谱-质谱联用技术(GC-MS);电子鼻;芳香物质

中图分类号: S661.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-9980(2014)05-0931-07

Influence of 1-MCP on the aromatic substance emitted by ‘Gala’ apple during storage by using GC-MS and electronic nose technology

FAN Li, XIANG Chun-yan, ZHOU Ke, WANG Hao-jie, REN Xiao-lin*

(College of Horticulture, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100 China)

Abstract: 【Objective】 To study the effects of 1-MCP on the aromatic substance of ‘Gala’ apple during storage at 20 °C and to explore the application of electronic nose technology on detection and classification of volatile components emitted by apple fruits during storage. 【Method】 The volatile compounds of ‘Gala’ apple from different storage time and different treatments were extracted by headspace solid phase micro-extraction (SPME) and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). An electronic nose (PEN3) combined with linear discrimination analysis (LDA) was used to study the effects of 1-MCP treatment on the volatile compounds emitted by ‘Gala’ apple during storage at 20 °C. 【Result】 The results of GC-MS showed that 1-MCP treatment inhibited production of many volatile alcohols, aldehydes, esters and estrogens, including varieties and total contents of those volatile components, but had little effect on the emission of ketones. Result of the linear discrimination analysis (LDA) of electronic nose indicated that the control and 1-MCP-treated fruits from different storage time except those from 6 days of storage could be discriminated. 【Conclusion】 1-MCP treatment significantly inhibited the synthesis of aromatic substances emitted by ‘Gala’ apple during storage. The control and 1-MCP treated fruits from different storage time could be distinguished to a certain degree by using electronic nose.

Key words: ‘Gala’ apple; Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); Electronic nose; Aromatic substance

收稿日期: 2014-03-24 接受日期: 2014-05-29

基金项目: 农业部现代农业技术体系苹果专项资金(MATS)

作者简介: 樊丽,女,在读硕士生,研究方向为园艺产品采后生理与贮藏保鲜。E-mail: fanli18@126.com

*通信作者 Author for correspondence. E-mail: renxl@nwsuaf.edu.cn

香气是决定果实品质的重要因素之一,苹果的香气通常在果实后熟期间大量产生,主要包括酯类、醇类、醛类、酮类和萜烯类等,其中酯类物质是最主要的挥发性成分^[1-3]。乙烯被认为参与调节果实酯类物质的产生^[4],而1-MCP作为一种新型的乙烯作用抑制剂在生产中广泛应用,抑制乙烯诱导的果实成熟与衰老,同时也抑制了果实挥发性物质的产生^[5-6]。研究表明,1-MCP处理在不同程度上抑制了‘富士’苹果醇类和酯类物质的产生^[6],降低了‘Delicious’、‘Golden Delicious’以及‘Empire’果实^[7-8]贮藏期间的挥发性物质含量,推迟了香蕉果实挥发性物质的产生,并改变了果实贮藏期间挥发性物质的组成比例^[9]。

目前研究果实芳香物质的方法有气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术和人类感官评价,前者虽然客观性、重复性好,但对仪器要求较高,检测费用昂贵、周期长^[10],而后者主观性强、重复性差,并且人的鼻子对气味具有适应性,容易出现嗅觉疲劳使分析结果受到影响^[11]。电子鼻技术作为一种新兴的无损检测方法,可用于检测分析多种挥发性气体成分,较之于传统的方法,不仅检测方便快捷,而且对样品无损伤,国内外很多研究人员已经将电子鼻技术应用于果实的采后品质评价中^[12-14]。

本试验利用GC-MS传统检测方法,结合电子鼻无损检测,研究1-MCP对‘嘎拉’苹果常温贮藏期间挥发性芳香物质的影响,并探讨了电子鼻技术在苹果贮藏期挥发性物质检测与分类中的应用,以期为进一步研究1-MCP对苹果采后品质的影响以及电子鼻技术在苹果采后贮藏中的应用提供理论基础。

1 材料和方法

1.1 材料与处理

供试‘嘎拉’苹果于2013年8月10日采自陕西省乾县姜村。苹果采收当天立即运回实验室,挑选成熟度一致,大小适中,着色均匀,无机械伤和病虫害的果实作为试材。将挑选的果实随机分为两组,一组置于1-MCP(美国陶氏化学公司,有效含量为0.014%)浓度为 $1\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 的气调箱中密闭24h,另一组置于不含1-MCP的气调箱中密闭24h作为对照。处理后的果实用0.03mm厚的PVC保鲜袋包装后放入纸箱内, $(20\pm 1)^{\circ}\text{C}$ 下贮藏。采后0~18d,每3d测定一次品质指标,每次随机选取15个果实。电子鼻无损检测在采后0、6、12、15、18d进行,测定完后将15个果实每5个作为一组,去果皮后榨汁,放入 -40°C 冰箱中保存,用于GC-MS香气成分测定,3

次重复。

1.2 测定项目与方法

1.2.1 果实硬度、色度、呼吸速率和乙烯释放速率的测定 果实硬度采用GS-15型水果质地分析仪测定(探头直径11mm,测定深度10mm);果面色度用日本美能达CR-400型色度计测定;呼吸速率用Te-laire-7001型 CO_2 分析仪测定;乙烯释放速率使用日本岛津GC-14A型气相色谱仪测定,果实密闭1h后抽取气体,进样量1mL。GDX-502色谱柱,载气为 N_2 ,柱温 90°C ,进样口温度 110°C ,氢气 $0.7\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$,空气 $0.7\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$,氮气 $1.0\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$,氢火焰离子化检测器(FID)检测,检测器温度 150°C 。

1.2.2 果实香气成分的测定 样品前处理采用固相微萃取法(SPME),在40mL的顶空瓶中加入15g苹果汁,1g氯化钠, $10\mu\text{L}$ 3-壬酮($40\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),封口后在 50°C 恒温条件下平衡10min,将老化好的萃取头(老化时间2h)插入顶空瓶, 50°C 下吸附30min,拔出萃取头,插入气相色谱进样口高温解吸附2min。

样品测定使用美国Thermo Fisher ISQ GC-MS气相色谱-质谱联用仪;色谱条件:色谱柱为DB-WAX($60\text{m}\times 0.25\text{mm}\times 0.25\mu\text{m}$)弹性石英毛细管柱,程序升温 40°C ,保持2.5min,以 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 150°C ,以 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 230°C 保持5min;进样口温度 250°C ;传输线温度 230°C ;载气(He)流速, $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,不分流进样。质谱条件:电子轰击离子源;电子能量70eV;传输线温度 230°C ;离子源温度 230°C ;质量扫描范围为 m/z 35~500。定性分析:未知化合物质谱图经计算机检索同时与NIST2011质谱库相匹配,并结合人工图谱解析及资料分析,确认各种挥发性成分;定量分析^[15]采用峰面积归一化法求得各化合物相对质量百分含量,并以3-壬酮为内标进行相对定量。

1.2.3 电子鼻无损检测 电子鼻为德国AIRSENSE公司生产的PEN3型电子鼻(配有Winmuster数据处理系统)。样品前处理:将单个苹果果实放置于500mL烧杯中,用保鲜膜封口,静置30min后使用电子鼻进行无损检测,每次测定15个果实。电子鼻测定参数:样品测定间隔1s;样品准备时间5s;样品测试时间45s;测量计数1s;传感器清洗时间300s;自动调零时间5s;内部流量 $300\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样流量 $300\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。取42s处的信号作为传感器信号分析的时间点。

1.3 数据处理

采用Microsoft Excel 2010对数据进行整理和作

图,使用SPSS18.0软件进行单因素方差分析(Tukey法, $P\leq 0.05$),电子鼻所测得的数据使用其自带的Winmuster软件进行线性判别分析(LDA)。

2 结果与分析

2.1 1-MCP处理对‘嘎拉’果实品质和生理指标的影响

由图1-A可知,1-MCP处理果实的硬度在贮藏期间显著高于对照($P\leq 0.05$),1-MCP处理有效抑制了果实的软化。色饱和度C*代表果实的鲜艳程度^[16],

图1-B中,对照和1-MCP处理果实的C*值均随贮藏期的延长逐渐增加,但1-MCP处理果实的C*值始终低于对照,说明1-MCP在一定程度上抑制了果实色泽的转化。

对照果实的乙烯释放速率(图1-C)和呼吸速率(图1-D)随贮藏期的延长逐渐增加,并在15 d出现乙烯和呼吸高峰后下降,而1-MCP处理果实的乙烯释放和呼吸速率则始终处于较低水平,与对照果实差异显著($P\leq 0.05$)。

2.2 利用GC-MS对‘嘎拉’果实采后挥发性芳香成

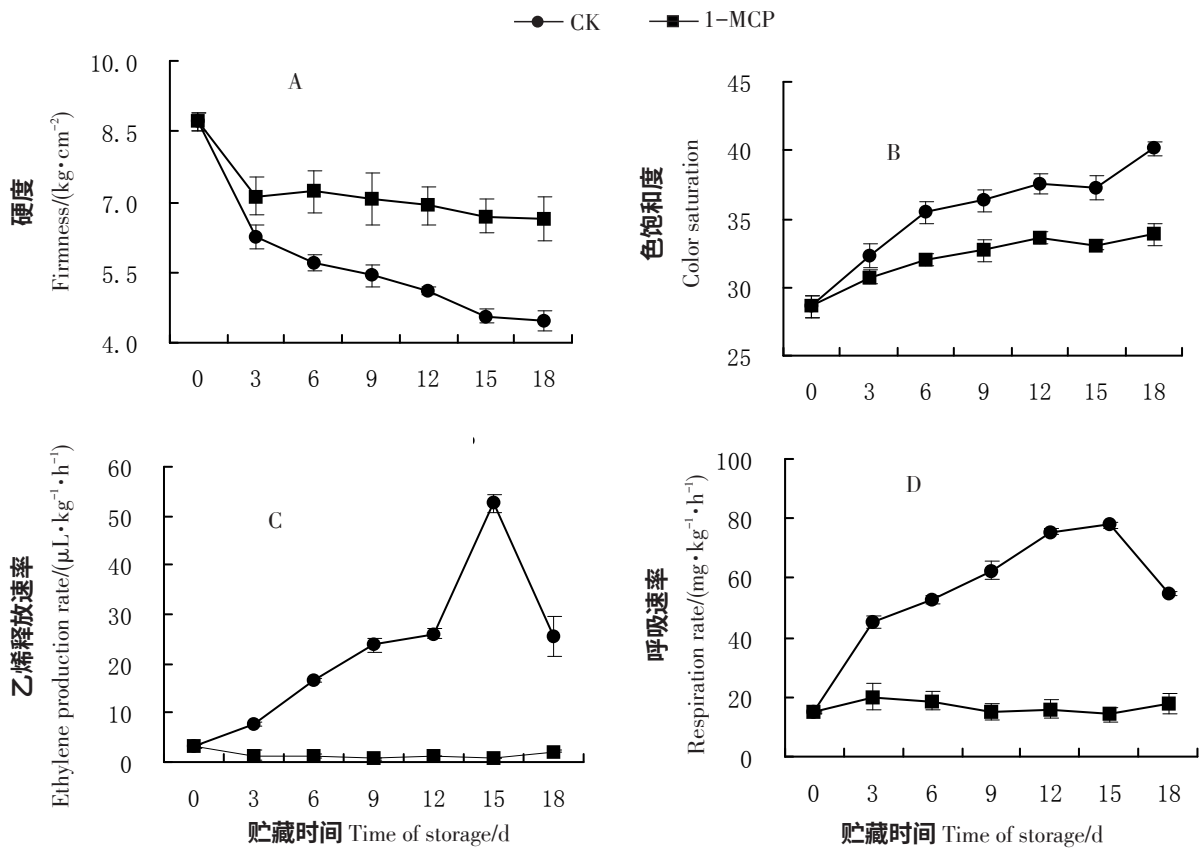


图1 1-MCP对‘嘎拉’果实常温贮藏期间品质和生理指标的影响
Fig. 1 Effects of 1-MCP on quality and physiological parameters of ‘Gala’ apple during storage at 20 °C

分的分析

2.2.1 ‘嘎拉’果实采收时的挥发性成分的测定 由表1可知,‘嘎拉’苹果果实刚采收时,共检测出25种物质,包括5种醇类,6种醛类,9种酯类以及2种醚类和3种酮类,它们分别占挥发性物质总含量的5.97%、68.68%、18.16%、6.31%和0.88%。结果表明,醛类物质是果实采收时的主要挥发性成分,其中(E)-2-己烯醛含量占醛类总含量81.50%,己醛占总含量的15.98%,2者为果实采收时的主要的醛类物

质;乙酸己酯占酯类总含量的67.37%,为果实采收时主要的酯类成分。

2.2.2 1-MCP对‘嘎拉’果实采后贮藏期间挥发性芳香成分的影响 与采收时果实相比,对照果实贮藏6 d时,芳香成分种类增加了12种(2-甲基-1-丁醇、戊醇、辛醇、乙酸丙酯、乙酸-2-乙基己酯、丙酸己酯、丁酸丁酯、2-甲基丁酸-2-甲基丁酯、异丁酸己酯、己酸己酯、α-法尼烯和丁香酚甲醚),共37种物质;在贮藏12 d,对照果实增加了7种物质(丙

表1 1-MCP处理对‘嘎拉’果实常温贮藏期间挥发性芳香成分的影响

Table 1 Effects of 1-MCP on the aroma volatile compounds of ‘Gala’ apple during storage at 20 °C $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

挥发性芳香成分 Aroma volatile components	处理 Treatment	贮藏时间 Time of storage				
		第0天 0th day	第6天 6th day	第12天 12th day	第15天 15th day	第18天 18th day
醇类 Alcohols						
1-丙醇 1-propanol	CK 1-MCP	- -	- -	0.391 a -	0.491 b -	0.394 a -
1-丁醇 1-Butanol	CK 1-MCP	1.638 a 1.638 bc	7.506 b 1.895 c	15.686 c 0.971 ab	18.033 c 0.585 a	15.092 c 0.150 a
2-甲基-1-丁醇 2-Methyl-1-butanol	CK 1-MCP	- -	3.454 a 2.264 b	6.659 b 1.902 ab	7.237 b 1.968 ab	6.159 b 1.510 a
戊醇 1-Pentanol	CK 1-MCP	- -	0.278 a -	0.513 c -	0.559 c -	0.399 b -
1-己醇 1-Hexanol	CK 1-MCP	7.969 a 7.969 b	15.152 b 6.707 b	29.367 c 1.864 a	17.362 b 0.796 a	13.079 ab 2.436 a
(E)-2-己烯-1-醇 (E)-2-Hexen-1-ol	CK 1-MCP	2.759 b 2.759 b	2.946 b 2.841 b	7.813 c 2.151 b	0.868 a 0.476 a	0.652 a 0.357 a
1-辛醇 1-Octanol	CK 1-MCP	- -	0.552 b -	0.836 d -	0.635c -	0.384 a -
(Z)-5-辛烯-1-醇 (Z)-5-Octen-1-ol	CK 1-MCP	0.231 a 0.231	0.810 c -	1.119 d -	1.002 d -	0.540 b -
2-乙基己醇 2-Ethyl-hexanol	CK 1-MCP	0.296 a 0.296 a	0.787 ab 0.420 ab	1.884 c 0.739 b	2.620 d 1.135 c	1.095 b 1.641 d
醛类 Aldehydes						
己醛 Hexanal	CK 1-MCP	23.696 c 23.697 b	16.896 b 4.311 a	8.563 a 3.409 a	10.534 a 4.001 a	8.950 a 1.884 a
(E)-2-己烯醛 (E)-2-Hexenal	CK 1-MCP	120.882 c 120.882 c	90.938 b 46.099 b	48.227 a 35.678 ab	45.796 a 37.622 ab	37.897 a 30.481a
壬醛 Nonanal	CK 1-MCP	0.562 a 0.562 a	0.446 a 0.601 a	1.035 b 0.873 b	1.143 b 0.734 ab	0.623 a 0.859 b
癸醛 Decanal	CK 1-MCP	1.670 c 1.670 d	0.680 a 0.627 a	1.149 b 1.168 bc	0.548 a 0.797 ab	0.753 a 1.252 c
(E)-2-壬烯醛 (E)-2-Nonenal	CK 1-MCP	0.329 a 0.329 a	0.433 a 0.342 a	0.598 b 0.478 a	0.632 b 0.380 a	0.607 b 0.519 a
(E,E)-2,4-己二烯醛 (E, E)-2,4-Hexadienal	CK 1-MCP	1.177 b 1.177 c	0.654 a 0.634 b	- 0.392 a	- 0.422 a	- 0.433 a
酯类 Esters						
乙酸甲酯 Methyl acetate	CK 1-MCP	- -	- -	0.434 a -	0.752 b -	0.523 a -
乙酸乙酯 Ethyl acetate	CK 1-MCP	- -	- -	0.550 a -	2.321b -	0.935a -
乙酸丙酯 Propyl acetate	CK 1-MCP	- -	0.373 a -	2.009 b -	1.917 b -	1.903b -
乙酸丁酯 Butyl acetate	CK 1-MCP	2.873 a 2.873 c	37.233 b 2.543 c	73.596 c 1.467 b	69.846 c 0.683 a	69.920 c 0.358 a
乙酸异丁酯 Isobutyl acetate	CK 1-MCP	- -	- -	0.426 a -	0.534 b -	0.517 b -
乙酸-2-甲基丁酯 2-Methyl butyl acetate	CK 1-MCP	3.603 a 3.603 a	31.268 b 8.283 c	53.529 c 8.291 c	43.654 bc 7.205 bc	50.746 c 6.593 b
乙酸戊酯 Pentyl acetate	CK 1-MCP	1.267 a 1.267 c	5.210 b 0.912 b	7.754 d 0.626 a	6.878 cd 0.448 a	5.799 bc 0.404 a
乙酸-5-己烯-1-酯 5-Hexenyl acetate	CK 1-MCP	0.296 a 0.296 a	2.157 b 0.265 a	2.964 c 0.208 a	2.355 b 0.198 a	2.342 b 0.569 b
乙酸-(E)-2-己烯酯 (E)-2-hexenyl acetate	CK 1-MCP	1.006 d 1.006 d	0.648 c 0.479 c	1.433 e 0.334 b	0.447 b 0.199 a	0.329 a 0.197 a
乙酸-2-乙基己酯 2-Ethylhexanol acetate	CK 1-MCP	- -	0.764 a 0.240 a	2.129 b 0.594 ab	2.044 b 1.439 c	0.743 a 1.018 bc
乙酸己酯 Hexyl acetate	CK 1-MCP	26.417 a 26.417 c	100.078 c 8.652 b	135.303 d 4.381 a	101.352 c 4.250 a	72.414 b 3.830 a
丙酸丁酯 Butyl propanoate	CK 1-MCP	- -	- -	2.030 b -	2.021 b -	1.058 a -

续表 1 Table 1 continued

挥发性芳香成分 Aroma volatile components	处理 Treatment	贮藏时间 Time of storage				
		第 0 天	第 6 天	第 12 天	第 15 天	第 18 天
		0th day	6th day	12th day	15th day	18th day
丙酸-2-甲基丁酯	CK	—	—	0.541 ab	0.750 b	0.496 a
2-Methylbutyl propionate	1-MCP	—	—	—	—	—
丙酸己酯	CK	—	0.988 a	1.596 b	1.65 4 b	0.759 a
Hexyl propionate	1-MCP	—	—	—	—	—
丁酸丁酯	CK	—	2.108 a	1.915 a	2.786 b	1.804 a
Butyl butanoate	1-MCP	—	—	—	—	—
2-甲基丁酸丁酯	CK	0.441 a	3.293 b	3.250 b	5.105 c	3.062 b
Butyl 2-methyl butanoate	1-MCP	0.441 b	0.220 a	—	—	—
2-甲基丁酸-2-甲基丁酯	CK	—	0.226 a	0.373 b	0.709 c	0.405 b
2-Methylbutyl 2-methylbutanoate	1-MCP	—	—	—	—	—
异丁酸己酯	CK	—	0.461 a	0.652 b	0.760 c	0.420a
Hexyl isobutyrate	1-MCP	—	—	—	—	—
丁酸己酯	CK	0.932 a	5.638 d	4.703 c	6.483 e	2.572 b
Hexyl butyrate	1-MCP	0.932	—	—	—	—
2-甲基丁酸己酯	CK	2.379 a	9.215 d	7.250 c	9.801 d	4.473 b
Hexyl 2-methyl butanoate	1-MCP	2.379 b	0.422 a	0.120 a	—	—
己酸丁酯	CK	—	—	0.340 b	0.490 c	0.237 a
Butyl hexanoate	1-MCP	—	—	—	—	—
己酸己酯	CK	—	0.495 b	0.398 a	0.431 ab	—
Hexyl hexanoate	1-MCP	—	—	—	—	—
酮类和醚类 Ketone and aether						
草蒿脑	CK	11.953 a	198.213 d	245.944e	158.240c	79.913 b
Estragole	1-MCP	11.953 a	38.987 c	34.267 c	23.278 b	16.341 ab
茴香脑	CK	1.664 a	10.423 d	12.252 e	8.440 c	3.765 b
Anethole	1-MCP	1.664 a	3.112 b	3.024 b	2.274 ab	1.596 a
(E)-香叶基丙酮	CK	0.949 ab	0.693 a	1.169 b	0.736 a	1.041 b
(E)-Geranylacetone	1-MCP	0.949 d	0.533 a	1.052 cd	0.859 bc	0.690 ab
β-紫罗酮	CK	0.569 c	0.521 bc	0.822 d	0.462 b	0.341 a
β-Ionone	1-MCP	0.569 b	0.228 a	0.248 a	0.300 a	0.310 a
丁香酚甲醚	CK	—	0.684 a	1.769 b	1.766 b	3.205 c
Methyleugenol	1-MCP	—	—	0.189 a	—	0.206 b
β-大马酮	CK	0.382 a	0.332 a	—	—	—
β-Damascenone	1-MCP	0.382 b	0.296 ab	0.230 a	0.367 b	0.521 c
萜烯类 Terpenes						
α-法尼烯	CK	—	3.820 a	9.525 b	11.731 c	3.710 a
α-Farnesene	1-MCP	—	—	—	—	—
总含量	CK	215.941 a	556.375 c	698.499 d	551.925 c	400.028 b
Total contents	1-MCP	215.941 d	131.913 c	104.655 b	90.414 ab	74.152 a

注 “—”表示未检测到,小写字母表示不同贮藏期芳香成分的显著性差异水平为 $P\leq 0.05$ (Tukey 法)。
Note: “—”not detected, Means in the same row for a given storage period showing different lower case letters are significantly differentat $P\leq 0.05$ (Tukey test).

醇、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丁酯、丙酸丁酯、丙酸-2-甲基丁酯、己酸丁酯、),但减少了(E,E)-2,4-己二烯醛和大马酮,共 42 种物质 贮藏 15 d,对照果实的芳香成分种类不再增加,共 5 种醛类,9 种醇类,22 种酯类、3 种醚类、2 种酮类以及α-法尼烯,其中乙酸酯类是主要的酯类物质,而 1-MCP 处理果实在贮藏 6 d 时芳香成分种类为 25 种,和刚采收的果实相比,1-MCP 处理果实抑制了果实中(Z)-5-辛烯-1-醇以及丁酸己酯的生成,新增了 2-甲基-1-丁醇和乙酸-2-乙基己酯。

对照果实芳香成分的总含量随贮藏时间延长逐渐增加(表 1),在贮藏 12 d 达到最高值 698.499

$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 后下降,而 1-MCP 处理果实的芳香成分总含量随贮藏时间的延长而降低,并且显著低于对照果实($P\leq 0.05$)。对照果实在贮藏 6 d 出现α-法尼烯,其含量随贮藏时间的延长先增加后降低,而 1-MCP 处理果实则并未检测到α-法尼烯。

对照果实的醇类(图 2-A)和酯类物质(图 2-C)含量在贮藏期间先升高后降低,均在 12 d 达到最大,而 1-MCP 处理果实的醇类和酯类物质含量则始终处于较低水平 图 2-B 中,对照和 1-MCP 处理果实的醛类物质含量均随贮藏时间的延长而下降,处理果实的醛类物质含量始终低于对照。果实的酮类物质(图 2-D)在贮藏期间含量较低,1-MCP 处理果实和对

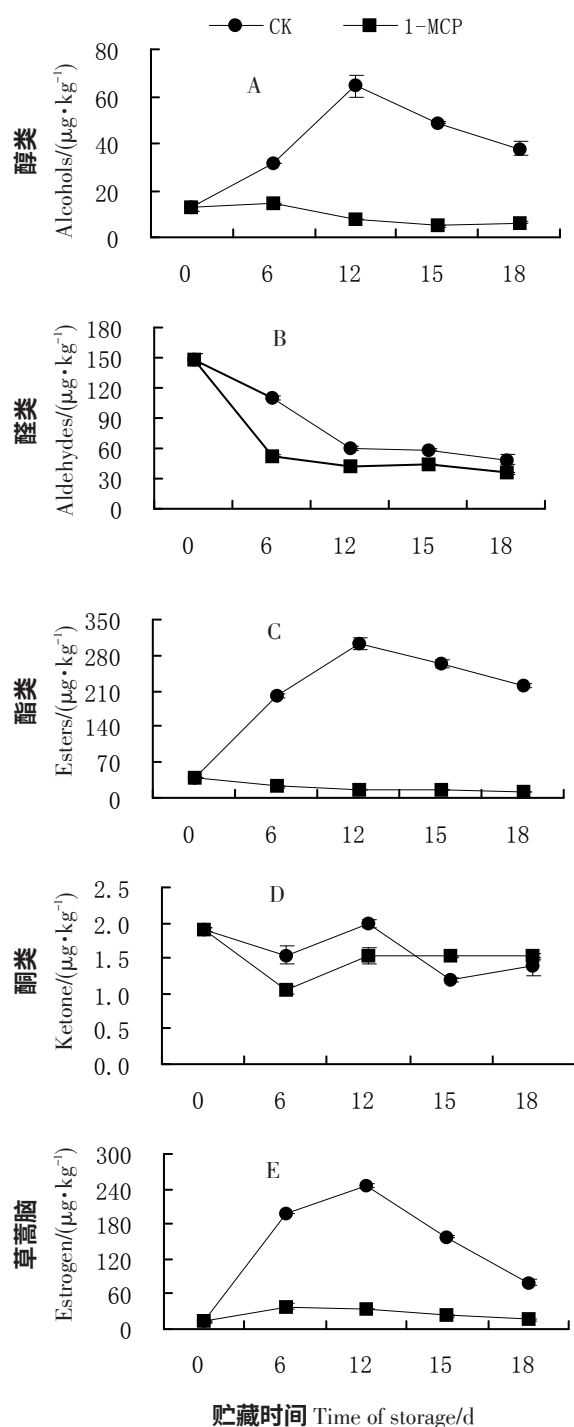


图2 1-MCP处理对嘎拉苹果常温贮藏期间不同种类芳香物质含量的影响

Fig. 2 Effects of 1-MCP on the quantity of aroma volatile compounds emitted by 'Gala' apple during storage at 20 °C

照之间无显著差异,对照和1-MCP处理果实的草蒿脑(图2-E)含量在贮藏期间均先升高后降低,但处理果实的草蒿脑含量显著低于对照果实($P \leq 0.05$)。

由图3可知,对照果实的直链酯类含量在贮藏期间显著高于支链酯类,二者在贮藏期间的含量均

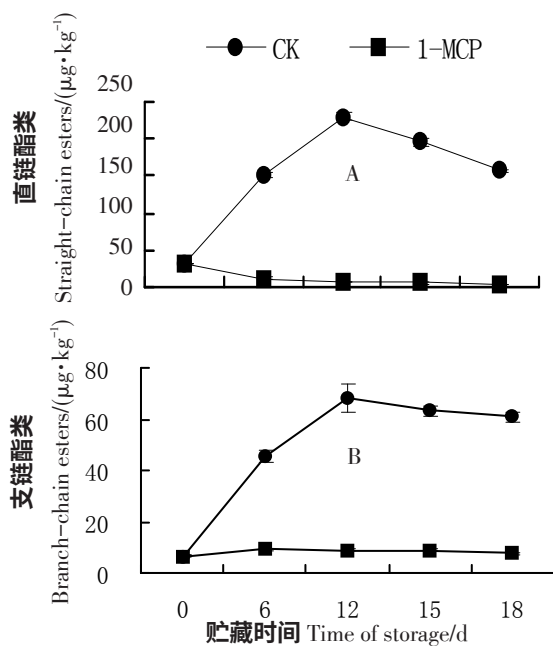


图3 1-MCP处理对嘎拉果实常温贮藏期间直链酯类和支链酯类含量的影响

Fig. 3 Effects of 1-MCP on the quantity of Straight-chain and Branched-chain esters emitted by 'Gala' apple during storage at 20 °C

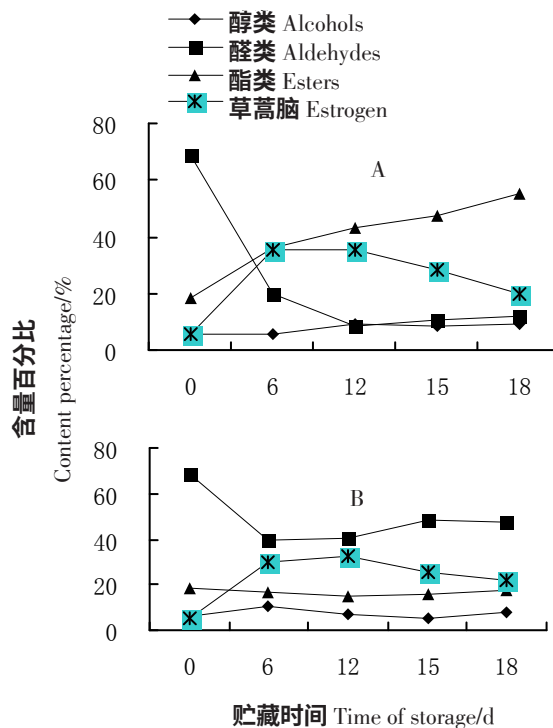


图4 1-MCP处理对嘎拉果实常温贮藏期间不同种类芳香物占芳香物总含量百分比的影响

A. 对照果实; B. 1-MCP处理果实
Fig. 4 Effects of 1-MCP on the content percentage of different varieties of aroma volatile compounds emitted by 'Gala' apple during storage at 20 °C
A. Control apple; B. 1-MCP treated apple

先升高,在12 d达到最大值后下降,支链酯类的下降速率较缓慢。1-MCP处理果实的直链和支链酯类含量均显著低于对照($P\leq 0.05$),直链酯类含量在贮藏期间一直处于下降的趋势,支链酯类含量在贮藏6 d升高后缓慢下降。

图4-A和4-B分别为对照和1-MCP处理果实产生的醇类、醛类、酯类以及草蒿脑的含量占总芳香物含量的百分比,果实在刚采收时,醛类为主要成分,在贮藏期间,对照果实的醛类物质所占百分比逐渐降低,酯类物质增加,成为主要挥发性成分,醇类物质所占百分比逐渐升高,但明显低于酯类,草蒿脑所占百分比随贮藏时间延长先增加后降低;1-MCP处理果实醛类物质所占百分比在贮藏6 d显著降低后逐渐升高,为贮藏期的主要成分,而酯类和醇类物质所占百分比则始终处于较低水平,草蒿脑所占百分比变化趋势和对照果实相似,但其含量与对照相比,仍然处于较低水平。

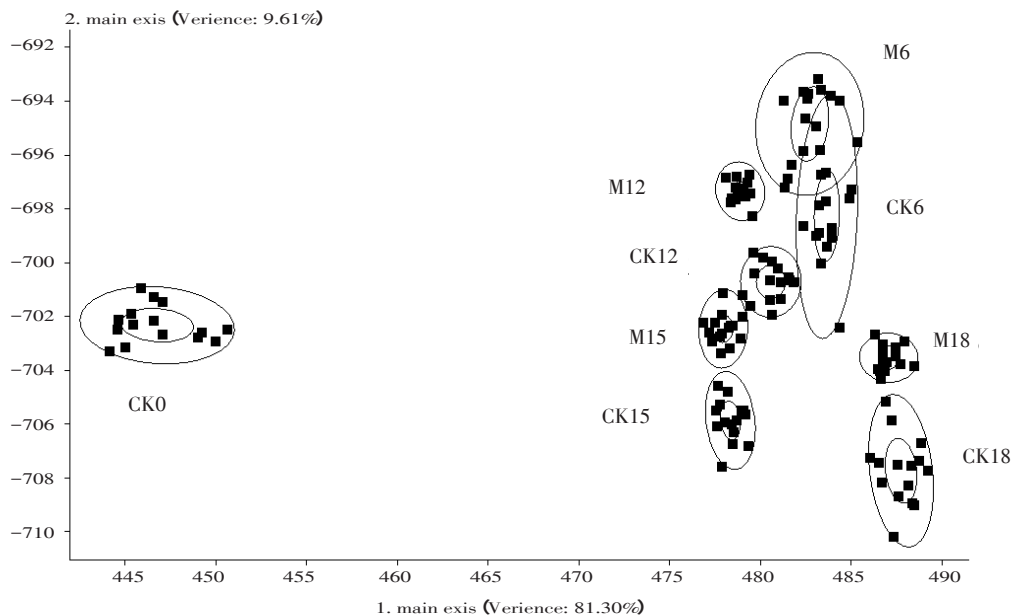


图5 ‘嘎拉’果实常温贮藏期间的LDA分析

Fig. 5 LDA score plot of ‘Gala’ apple during storage at 20 °C

3 讨论

不同的苹果品种中已经检测到超过300种挥发性成分,其中只有20~40种物质对苹果的香气起主要作用^[17]。Young等^[18]认为乙酸-2-甲基丁酯、乙酸丁酯、乙酸己酯、丁醇、2-甲基丁醇和己醇是‘皇家嘎拉’苹果的主要挥发性成分。本试验在‘嘎拉’苹果果实中检测到了44种挥发性成分,果实在刚采收时,主要挥发性成分是醛类物质,其中(E)-2-己烯醛、己醛为主要成分,对照果实在贮藏期间酯类物质

2.3 利用电子鼻对‘嘎拉’果实挥发性成分的线性判别分析(LDA)

LDA分析方法注重所采集的‘嘎拉’苹果挥发性成分响应值在空间中的分布状态及彼此之间的距离分析。图5中,LD1和LD2的判别贡献率分别为81.30%和9.61%,总贡献率达到90.91%;对照和1-MCP处理果实在贮藏6 d时,挥发性成分同刚采收时相比均发生了较大变化,均沿LD1和LD2增加,二者部分样品相互重叠,不能完全区分,贮藏12~18 d,对照和处理果实在LD1上变化较小,在LD2上呈下降趋势,对照和处理果实在贮藏期间挥发性成分变化趋势相近;与对照果实相比,1-MCP处理果实在贮藏期间变化速率较小,样品分布更加集中,结果表明,1-MCP处理影响了‘嘎拉’果实的挥发性成分,利用电子鼻可以区分不同贮藏期的‘嘎拉’苹果果实,并在一定程度上区分同一贮藏期的对照和1-MCP处理果实。

逐渐增加,其中乙酸丁酯、乙酸-2-甲基丁酯、乙酸己酯、2-甲基丁酸己酯和草蒿脑为主要成分,1-MCP处理果实在贮藏期间的主要成分为醛类物质。

Defilippi等^[19]研究表明,1-MCP处理抑制了‘Greensleeves’苹果酯类和醇类物质的产生,但是对醛类物质的产生没有影响,而Lurie等^[20]对早熟品种‘Anna’苹果的芳香物质研究表明,1-MCP处理抑制了果实酯类物质的产生,但增加了果实的醇类、醛类物质以及β-大马酮的含量,Mattheis等^[21]认为1-MCP处理抑制了‘嘎拉’苹果冷藏期间酯类、醇类、

醛类、乙酸以及草蒿脑的产生,但这些物质的含量在冷藏后的货架期间有所增加。本研究中,1-MCP处理显著抑制了‘嘎拉’苹果醇类、醛类、酯类以及草蒿脑的产生,减少了挥发性成分的种类和含量,但对酮类物质影响不大,其中, β -大马酮的含量在贮藏期间逐渐增加。

本试验中,1-MCP显著抑制了果实酯类物质的产生,但对支链和直链酯类的抑制程度不同,研究认为,直链醇类或酸类是通过长链脂肪酸的 β -氧化形成的,而支链醇类是通过氨基酸降解产生的^[1],不同类型前体物质的有效性以及相关酶的活性可能是限制直链和支链酯类物质产生的原因。

电子鼻是21世纪新兴的无损检测技术,和传统的GC-MS检测方法不同,电子鼻是通过对样品整体产生的挥发性成分进行分析,从而获得样品的指纹数据^[22],研究者使用PEN2或PEN3型电子鼻结合多元统计分析可以区分不同贮藏期的柑橘^[23]、梨^[24]、桃^[14,25]、番茄^[26]等果实。本试验中,利用电子鼻结合线性判别分析(LDA)可以检测‘嘎拉’苹果贮藏期间挥发性成分的变化,并区分不同贮藏期的对照和1-MCP处理果实,和GC-MS相比,电子鼻对果实产生的挥发性物质更加敏感,操作更方便,可以应用于苹果果实采后贮藏期间的快速检测与分类。

参考文献 References:

- ROWAN D D, ALLEN J M, FIELDER S, HUNT M B. Biosynthesis of straight-chain ester volatiles in Red Delicious and Granny Smith apples using deuterium-labeled precursors[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, 47: 2553-2562.
- ORTIZ A, ECHEVERRÍA G, GRAELL J, LARA I. The emission of flavour-contributing volatile esters by ‘Golden Reinders’ apples is improved after mid-term storage by postharvest calcium treatment[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2010, 57: 114-123.
- PLOTTO A, MCDANIE M R. Characterization of changes in ‘Gala’ apple aroma during storage using osme analysis, a gas chromatography-olfactometry technique[J]. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 2000, 125(6): 714-722.
- BALBONTÍN C, GAETE-EASTMAN C, VERGARA M, HERRERA R, MOYA-LEÓN M A. Treatment with 1-MCP and the role of ethylene in aroma development of mountain papaya fruit[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2007, 43: 67-77.
- SUN Xi-sheng, WANG Wen-hui, WANG Zhi-hua, LI Zhi-qiang, ZHANG Zhi-yun. Effects of 1-MCP treatment on physiology of apple after harvest[J]. *Journal of Fruit Science*, 2003, 20(1): 12-17.
- 孙希生,王文辉,王志华,李志强,张志云. 1-MCP对苹果采后生理的影响[J]. *果树学报*, 2003, 20(1): 12-17.
- FAN X, MATTHEI J P. Impact of 1-methylcyclopropene and methyl jasmonate on apple volatile production[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, 47: 2847-2853.
- KONDO S, SETHA S, RUDELL D R, BUCHANAN D A, MATTHEIS J P. Aroma volatile biosynthesis in apples affected by 1-MCP and methyl jasmonate[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2005, 36: 61-68.
- DEELL J R, MURR D P, MUELLER L, WILEY L, PORTEOUS M D. Influence of 1-methylcyclopropene (1-MCP), diphenylamine (DPA), and CO₂ concentration during storage on ‘Empire’ apple quality[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2005, 38: 1-8.
- GOLDING J B, SHEARER D, WYLLIE S G, MCGLASSON W B. Application of 1-MCP and propylene to identify ethylene-dependent ripening processes in mature banana fruit[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 1998, 14: 87-98.
- ZHANG Xiao-min. The application of electronic nose in food industry development[J]. *China Food Additives*, 2008, 2: 52-56.
- 张晓敏. 电子鼻在食品工业中的应用进展[J]. *中国食品添加剂*, 2008, 2: 52-56.
- SONG Hui-ge. The electronic nose and its application in food sensory analysis[J]. *Meat Research*, 2011, 1: 54-58.
- 宋会歌. 电子鼻及其在食品感官分析中的应用[J]. *肉类研究*, 2011, 1: 54-58.
- LEBRUN M, PLOTTO A, GOODNER K, DUCAMP M-N, BALDWIN E. Discrimination of mango fruit maturity by volatiles using the electronic nose and gas chromatography[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2008, 48: 122-131.
- SAEVELS S, LAMMERTYN J, BERN A Z, VERAVERBEKE E A, NATALE C D, NICOLAÏ B M. An electronic nose and a mass spectrometry-based electronic nose for assessing apple quality during shelf life[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2004, 31: 9-19.
- MA Shu-feng, WANG Zhou-ping, DING Zhan-sheng, WANG Li-qiang, XU Hua-neng. Study on the quality of juy peaches during store using an electronic nose[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2010, 29(3): 390-394.
- 马淑凤,王周平,丁占生,王利强,徐化能. 应用电子鼻技术对水蜜桃贮藏期品质变化的研究[J]. *食品与生物技术学报*, 2010, 29(3): 390-394.
- WANG Hai-bo, LI Lin-guang, CHEN Xue-sen, LI Hui-feng, YANG Jian-ming, LIU Jian-fen, WANG Chao. Flavor compounds and flavor quality of fruits of mid-season apple cultivars [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2010, 43(11): 2300-2306.
- 王海波,李林光,陈学森,李慧峰,杨建明,刘嘉芬,王超. 中早熟苹果品种果实的风味物质和风味品质[J]. *中国农业科学*, 2010, 43(11): 2300-2306.
- LI Qian-qian, REN Xiao-lin, AN Hui-zhen, YANG Yan-qing, CHEN Bai. Effects of 1-MCP and delayed pre-storage cooling on quality of ‘Honey-Crisp’ apples during cold storage[J]. *Journal of Fruit Science*, 2012, 29(3): 398-403.
- 李倩倩,任小林,安慧珍,杨艳青,陈柏. 1-MCP和延迟预冷对‘蜜脆’苹果冷藏效果的影响[J]. *果树学报*, 2012, 29(3): 398-403.
- WANG Hai-bo, CHEN Xue-sen, XIN Pei-gang, FENG Tao, SHI Jun, CI Zhi-juan. GC-MS analysis of volatile components in several early apple cultivars[J]. *Journal of Fruit Science*, 2007, 24(1): 11-15.
- 王海波,陈学森,辛培刚,冯涛,石俊,蔡志娟. 几个早熟苹果品种香气成分的GC-MS分析[J]. *果树学报*, 2007, 24(1): 11-15.
- YOUNG H, GILBERT J M, MURRAY S H, BALL R D. Causal effects of aroma compounds on Royal Gala apple flavors[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1996, 71: 329-336.
- DEFILIPPI B G, DANDEKAR A M, KADER A A. Impact of suppression of ethylene action or biosynthesis on flavor metabolites in apple (*Malus domestica* borkh) fruits[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52, 5694-5701.
- LURIE S, PRE-AYMARD C, RAVID U, LARKOV O, FALLIK E. Effect of 1-methylcyclopropene on volatile emission and aroma in cv. Anna apples[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50: 4251-4256.
- MATTHEIS J P, FAN X, ARGENTA L C. Interactive responses of gala apple fruit volatile production to controlled atmosphere storage and chemical inhibition of ethylene action[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53: 4510-4516.
- ZHANG Hong-yan, DING Wu. Discrimination of Storage time and volatile compositions of raw goat milk by electronic nose[J]. *Food Science*, 2011, 32(16): 257-260.
- 张虹艳,丁武. 电子鼻对不同温度下生鲜羊奶贮藏时间的判定[J]. *食品科学*, 2011, 32(16): 257-260.
- HU Gui-xian, WANG Jun, HAI Zheng, WANG Xiao-li. Electronic nose monitoring the oranges stored for different times[J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2006, 18(6): 458-461.
- 胡桂仙,王俊,海铮,王小骊. 不同储藏时间柑橘电子鼻检测研究[J]. *浙江农业学报*, 2006, 18(6): 458-461.
- JI Shu-juan, ZHANG Li-ping, BU Qing-zhuang, SHEN Yi-xiao, LIU Xin-cheng. Changes in aromatic components of refrigerated nanguo pears during shelf period analyzed by electronic nose technique[J]. *Food science*, 2012, 33(7): 123-126.
- 纪淑娟,张丽萍,卜庆状,沈映潇,刘新城. 基于电子鼻技术对冷藏后南果梨货架期间气味的变化分析[J]. *食品科学*, 2012, 33(7): 123-126.
- JIANG Lin-lin, PAN Lei-qing, TU Kang, YANG Hong-xian, QIAN Zhao, HAN Dong-hai. Freshness evaluation of juicy peach by electronic nose[J]. *Food Science*, 2010, 31(12): 229-232.
- 江琳琳,潘磊庆,屠康,杨虹贤,钱钊,韩东海. 基于电子鼻对水蜜桃货架期评价的研究[J]. *食品科学*, 2010, 31(12): 229-232.
- GÓMEZ A H, WANG J, HU G X, PEREIRA A G. Monitoring storage shelf life of tomato using electronic nose technique[J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, 85: 625-631.