气质联用与电子鼻对不同包装货架期线椒检测分析

潘冰燕[1],鲁晓翔[1,*],张　鹏[2],李江阔[2],陈绍慧[2]
(1.天津商业大学生物技术与食品科学学院,天津市食品生物技术重点实验室,天津 300134;
2.国家农产品保鲜工程技术研究中心,天津市农产品采后生理与贮藏保鲜重点实验室,天津 300384)

摘　要:运用HS-SPME-GC-MS和电子鼻2种技术,对10 ℃贮藏15 d后进行常温货架期间线椒的挥发性物质进行检测分析,并讨论3种不同包装(无包装、16 μm PE、20 μm PE)、不同货架期对挥发性成分的影响。结果表明:线椒的挥发性物质主要是由酯类、醛类和醇类物质组成,无包装组(A组)果实醇类和酯类物质相对含量最高,其次是16 μm PE膜包装组(B组),20 μm PE膜包装组(C组)最小,C组醛类物质相对含量最大;A、B、C组的醛类物质随着货架期的延长而降低,酯类挥发性物质则随着货架期的延长而增加,C组的保鲜效果最好;电子鼻分析结果显示,货架期1 d B、C组区分效果不理想;随着贮后货架时间的延长,不同包装组间的差异越明显,电子鼻区分效果也越好。电子鼻可以对不同货架期、不同包装厚度的线椒较好的判别区分,线椒挥发性成分受包装膜厚度以及时间长短的影响很大,LDA方法优于PCA方法。因此,电子鼻对线椒整体气味特征进行判别具有可行性。

关键词:线椒,GC-MS,电子鼻,包装,货架期

Detection analysis of line peppers with different packaging at different shelf life by GS-MS and electronic nose

PAN Bing-yan[1], LU Xiao-xiang[1,*], ZHANG Peng[2], LI Jiang-kuo[2], CHEN Shao-hui[2]
(1.Tianjin Key Laboratory of Food Biotechnology, College of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China;
2. Tianjin Key Laboratory of Postharvest Physiology and Storage of Agricultural Products, National Engineering and Technology Research Center for Preservation of Agricultural Products, Tianjin 300384, China)

Abstract: Volatile substance of line peppers during room temperature shelf life after storage 15 days at 10 ℃ was detected and analyzed by headspace solid-phase micro extraction combined with gas chromatography mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) and electronic nose. The aim was discussed the effects of volatile components using three kinds of different packaging (no packaging, 16 μm PE, 20 μm PE) at different shelf life. The results showed that volatile substance of line peppers was mainly composed of esters, ldehydes and alcohols, none packaging group (group A) fruit alcohols and esters relatively highest, 20 μm PE film packing group (group C) was lower than 16 μm PE film packing group (group B), group C had the maximum relative content of aldehydes. Aldehydes reduced and esters increased of group A, B, C with extended shelf life, group C (20 μm PE packaging) had the best preservation. Electronic nose analysis showed that group B and C distinction was not ideal at shelf life of 1 d, the difference in volatile substance was more distinguished between groups in different packaging by electronic nose detection with extended shelf life. Electronic nose could be used for judgment distinguish of line peppers at different shelf life and different packaging thickness, volatile components of line peppers were affected by packaging film thickness and the length of time a lot. Therefore, discriminate of line peppers different packaging at different shelf life was feasible by electronic nose.

Key words: line pepper; GC-MS; electronic nose; packaging; shelf life
中图分类号:TS205.9　　**文献标识码**:A　　**文 章 编 号**:1002-0306(2015)16-0348-07
doi:10.13386/j.issn1002-0306.2015.16.062

收稿日期:2014-01-04
作者简介:潘冰燕(1990-),女,在读硕士研究生,研究方向:农产品加工与贮藏,E-mail:pby_0816@163.com。
* **通讯作者**:鲁晓翔(1961-),女,教授,研究方向:农产品加工与贮藏,E-mail:lxxiang@tjcu.edu.cn。
基金项目:国家"十二五"科技支撑计划(2012BAD38B01)。

辣椒属于茄科辣椒属植物，富含各种营养物质，是我国普遍种植且消费量较大的蔬菜之一。由于辣椒原产热带，含水量高，在低温下贮藏容易发生冷害[1-2]，CO_2浓度过高还会影响其品质[3]，包装材料或者厚度直接影响CO_2浓度[4]。辣椒自身有独特的气味，不同的成熟度散发的香气有差异性，气味是评价辣椒货架期品质的重要指标。

目前测定样品挥发性物质主要是通过气相色谱-质谱联用技术（gas chromatography mass spectrometry，GC-MS）来实现的，在进行水果挥发性物质测定前，需要进行前处理，而顶空固相微萃取（headspace solid phase micro extraction，HS-SPME）是一种集采样、萃取、浓缩、进样于一体的样品前处理技术，并具有操作简单、无需萃取溶剂、重现性好等优点，现已在果蔬挥发性物质分析中得到广泛应用[5-6]。电子鼻是由传感器阵列和自动化模式识别系统所组成，是一种新颖的分析、识别和检测复杂气味和大多数挥发性成分的仪器。在食品生产中，被广泛用于果蔬香气检测[7-8]。然而采用电子鼻检测辣椒风味的相关报道甚少，有利用GC-MS对发酵辣椒、干辣椒香气成分的研究[9-10]，但利用电子鼻结合GC-MS分析辣椒鲜果挥发性物质的报道未曾见到。本研究采用顶空固相微萃取提取挥发性物质，利用气质联用进行分析，结合电子鼻检测技术，探讨贮后货架期不同厚度PE袋包装的线椒挥发性风味化合物构成及风味品质的变化特征，全面把握其风味差异性，有利于全面评价线椒品质，并为辣椒物流过程中品质控制提供更多依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

线椒　采于北京平谷蔬菜基地，当天采收后直接运回实验室，置于10 ℃冷库预冷12 h，然后分别用16、20 μm的PE袋进行分装，每袋1.5斤左右，扎袋贮藏（RH90%）15 d后拿出置于常温（18~20 ℃）进行货架实验。共有3个处理组，A组：线椒采后用16 μm PE袋分装，然后置于10 ℃冷库贮藏，15 d后拿出来敞开袋子；B组：线椒采后用16 μm PE袋分装，然后置于10 ℃冷库贮藏，15 d后拿出来置于常温封口存放；C组：线椒采后用20 μm PE袋分装，然后置于10 ℃冷库贮藏，15 d后拿出来置于常温封口存放。对常温货架期1、6 d的样品进行电子鼻测定以及气相色谱-质谱联用分析；NaCl　天津市风船化学试剂科技有限公司，分析纯。

50/30 μm CAR/DVB/PDMS、100 μm PDMS灰色萃取头和固相微萃取手动手柄　美国Supleco公司制造；Trace DSQ MS气相色谱质谱联用仪　美国Finnigan公司制造；PC-420D 数字型磁力加热搅拌装置　美国Corning公司；PEN3电子鼻　德国Airsense公司。

1.2 实验方法

1.2.1　线椒香气成分的固相微萃取　将线椒鲜果清洗、破碎、榨汁后，以8000 r/s的速度离心15 min，4层纱布过滤，取汁液8 mL置于带有磁力搅拌子的15 mL顶空瓶中，在60 ℃水浴15 min，加入2.5 g NaCl，加盖封口后将萃取头插入样品顶空瓶，于60 ℃吸附30 min，磁力搅拌子转速为650 r/min。吸附后将萃取头取出插入气相色谱进样口，于250 ℃解吸5 min，同时启动仪器采集数据。每个处理重复2次。

1.2.2　线椒香气的GC-MS分析

1.2.2.1　气相色谱条件　HP-INNOWAX色谱柱（30 m×250 μm×0.25 μm）；程序升温：40 ℃保留3 min，然后以5 ℃/min升至150 ℃，再以10 ℃/min升至220 ℃，保留10 min。传输线温度设为250 ℃。载气为He，流速为1 mL/min，不分流。

1.2.2.2　质谱条件　连接杆温度280 ℃，电离方式为EI，离子源温度200 ℃，扫描范围45~600 amu。

1.2.3　电子鼻检测　称量40 g左右的线椒鲜果放置于1000 mL烧杯，然后用PE保鲜膜封口，在常温下平衡5 min后用PEN3电子鼻测定其挥发性物质。电子鼻的设置参数为：样品测定间隔时间：1 s；样品准备时间：5 s；样品测试时间：50 s；测量计数：1 s；清洗时间：200 s；自动调零时间：10 s；自动稀释：0；内部流量：100 mL/min；进样流量：100 mL/min。为了保证实验数据的稳定性和精确度，选取测定过程中第41~43 s的数据用于后续分析。每次测量前后，传感器都要进行清洗和标准化以消除漂移现象。统计分析10个不同选择性传感器的G/G_0值；按照上述方法，每个处理重复测定7次。

1.3 数据处理

GC-MS分析通过检索NIST/WILEY标准谱库，并结合文献的标准谱图[11-12]，进行定性分析，并用峰面积归一法测算各化学成分的相对含量；电子鼻Winmuster分析软件对采集到数据进行分析，采用主成分分析法（PCA）、线性判别式分析法（LDA）。

2 结果与分析

2.1 GC-MS对线椒贮后货架不同厚度PE袋包装挥发性成分分析

采用顶空固相微萃取法对线椒采后货架的A组、B组、C组中1、6 d的样品进行提取，提取出的挥发性物质的总离子流图分别见图1~图3。由离子图可以看出不同货架期、不同包装的线椒挥发性成分相对含量有所不同。

经仪器所配制的标准谱库进行检索，组分的相对含量经系统按照峰面积归一化法计算得出。共提取出7类26~34种挥发性物质，其中醇类7~12种，酯类3~7种，醛类2~4种，烃类3~9种，酸类2~6种，酮类1~3种，其他类1~4种，具体的物质种类见表1，各类挥发性物质相对含量见表2。

对不同包装的线椒贮后货架期挥发物质的相对含量进行统计，可以得到各类成分的相对含量变化情况，贮后货架1、6 d的各类挥发性物质相对含量见图4。线椒的挥发性物质主要由醇类、醛类和酯类组成。由图4可知，贮后货架1 d，A组醇类物质相对含量最高，A、B、C组醇类物质的相对含量分别为51.12%、41.96%和38.64%；C组的醛类物质相对含量最高，A、B、C组醛类物质的相对含量分别为30.41%、35.32%、42.61%；B组的酯类物质含量最高，A、B、C组酯类物

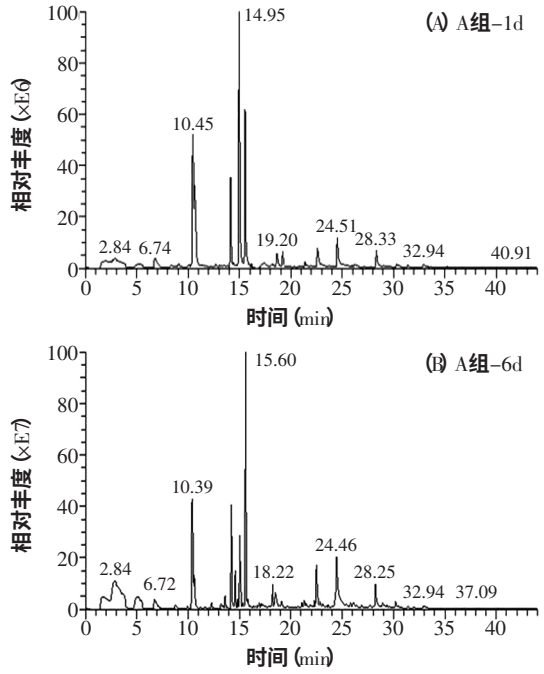

图1 A组线椒香气成分GC-MS总离子图

Fig.1 Total ion chromatogram of volatile components in line peppers of group A

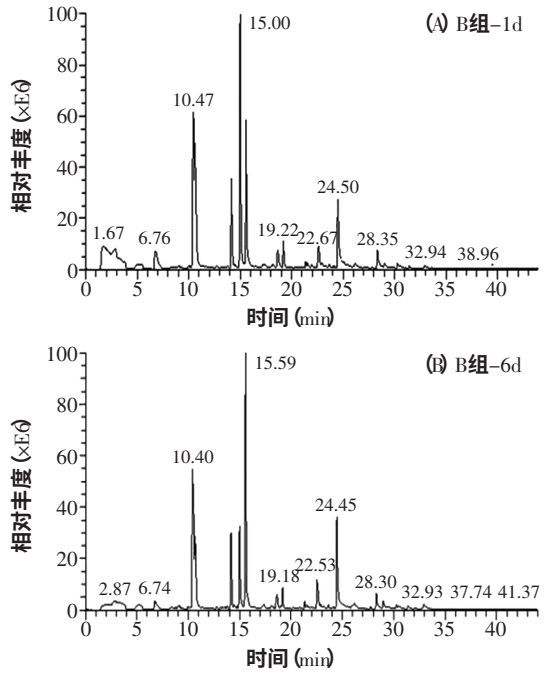

图2 B组线椒香气成分GC-MS总离子图

Fig.2 Total ion chromatogram of volatile components in line peppers of group B

质的相对含量分别为9.56%、10.29%、5.72%。由贮后货架6 d，B组的醇类物质最高，A、B、C组醇类物质的相对含量分别为40.47%、43.83%、34.02%；C组的醛类物质相对含量最高，A、B、C组醛类物质的相对含量分别为21.90%、32.36%、41.33%；A组的酯类物质含量最高，A、B、C组酯类物质的相对含量分别为20.38%、10.84%、7.76%。综合比较货架期1、6 d的挥发性物质的相对含量，发现A组、C组的醇类物质随

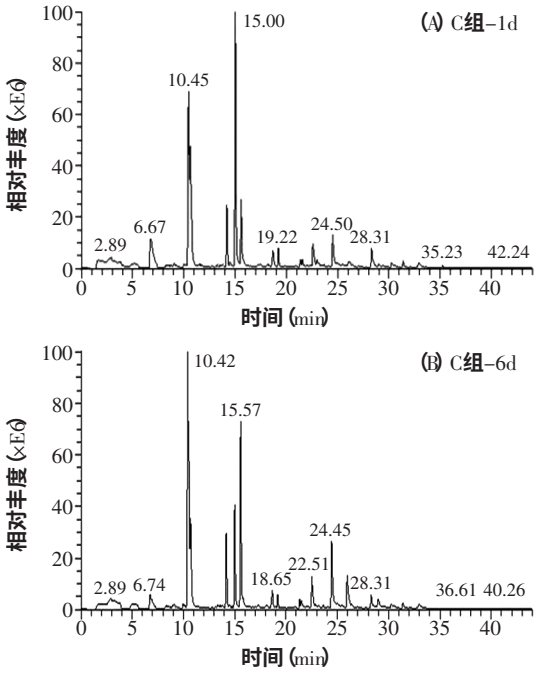

图3 C组线椒香气成分GC-MS总离子图

Fig.3 Total ion chromatogram of volatile components in line peppers of group C

表1 贮后货架1 d和6 d不同包装线椒挥发性物质种类的变化

Table 1 Changes of volatile substance categories of line peppers at shelf life of 1 d and 6d

种类	贮后货架1 d挥发性成分种类			贮后货架6 d挥发性成分种类		
	A	B	C	A	B	C
醇类	12	9	9	8	11	7
酯类	7	4	4	7	3	3
醛类	3	2	2	3	4	3
烃类	5	5	9	7	3	4
酸类	3	2	3	3	5	6
酮类	2	1	1	3	1	2
其他	2	3	4	1	2	4
合计	34	26	32	32	29	29

着货架期的延长呈现下降趋势，B组则上升；A、B、C组的醛类物质随着货架期的延长都呈下降趋势；而A、B、C组的酯类挥发性物质都随着货架期的延长而增加，其中A组的增加趋势最明显，烃类物质也有类似的变化趋势。贮后货架期间A、B组醇类和酯类物质相对含量要明显高于C组果实，而醛类物质相对含量小于C组的果实，这些变化与果实内部产生的一系列生理生化反应有关。果实的成熟会伴随香气物质产生，成熟度、新鲜度等因素会影响香气物质的种类及含量[13]。在果实以不饱和亚油酸和亚麻酸经氧合酶催化合成C_6醛及相应的醇，醇和酰基-CoA在醇-酰基转移酶（AAT）作用下又可以合成为酯类。随着果实的衰老，醇脱氢酶（ADH）催化醛类形成相应的醇类，酯类物质则可能发生水解等反应生成醇类而含量下降[14]。醇类含量的增加，可能与微生物发酵作用有关，也可能与果实中的部分脂肪酸通过脂氧合酶

表2 贮后货架1 d和6 d不同包装线椒挥发性物质的相对含量(%)

Table 2 Volatile substance relative content of Line peppers with different packaging at shelf life of 1 d and 6 d (%)

编号	化学名称	化学式	贮后货架1 d 相对含量			贮后货架6 d 相对含量		
			A	B	C	A	B	C
	醇类							
1	正-3-己烯-1-醇	$C_6H_{12}O$	23.84	19.05	21.24	8.16	–	–
2	反-2-己烯-1-醇	$C_6H_{12}O$	14.12	11.81	6.68	19.91	–	–
3	正己醇	$C_6H_{14}O$	8.87	7.39	6.11	8.81	7.66	6.4
4	芳樟醇	$C_{10}H_{18}O$	1.55	2.1	1.55	1.12	2.1	0.85
5	苦橙油醇	$C_{15}H_{26}O$	0.78	–	–	–	–	–
6	2,4-己二烯-1-醇	$C_6H_{10}O$	0.62	–	–	–	–	–
7	反-2-十一烯醇	$C_{11}H_{22}O$	0.31	–	–	–	22.08	15.82
8	顺-3-己烯-1-醇	$C_6H_{10}O$	0.25	0.54	–	–	8	8.57
9	异己醇	$C_6H_{14}O$	0.25	0.12	–	0.97	0.16	0.15
10	2,5-十五碳二烯-1-醇	$C_{15}H_{28}O$	0.2	0.18	–	0.16	–	–
11	顺-2-戊烯醇	$C_5H_{10}O$	0.19	0.16	0.24	–	0.45	–
12	十二醇	$C_{12}H_{26}O$	0.14	–	–	–	0.94	1.79
13	十三醇	$C_{13}H_{28}O$	–	0.61	–	–	–	–
14	反式-橙花叔醇	$C_{15}H_{26}O$	–	–	–	–	0.47	0.44
15	3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇	$C_{15}H_{26}O$	–	–	0.95	1.06	–	–
16	6-十一烷醇	$C_{11}H_{24}O$	–	–	0.83	–	–	–
17	十七烷醇	$C_{17}H_{36}O$	–	–	0.56	–	0.34	–
18	十六烷醇	$C_{16}H_{34}O$	–	–	0.48	–	–	–
19	苯乙醇	$C_8H_{10}O$	–	–	–	0.28	0.2	–
20	4-甲基-1-异丙基-3-环己烯-1-醇	$C_{12}H_{20}O_2$	–	–	–	–	1.43	–
	酯类							
1	水杨酸甲酯	$C_8H_8O_3$	4.51	8.82	4.06	9.99	10.51	7.55
2	己酸己酯	$C_{12}H_{24}O_2$	2.08	–	–	4.69	–	–
3	戊酸十二烷酯	$C_{17}H_{34}O_2$	1.89	–	–	–	–	–
4	异丁酸已酯	$C_{10}H_{20}O_2$	0.6	0.27	0.2	–	0.46	0.1
5	丁酸癸酯	$C_{14}H_{28}O_2$	–	–	–	–	–	0.11
6	3-环戊基丙酸苯乙酯	$C_{16}H_{22}O_2$	0.23	0.12	–	–	–	–
7	环丙基甲酸仲十二酯	$C_{16}H_{30}O_2$	0.18	–	–	–	–	–
8	2-甲基丙酸己酯	$C_{10}H_{20}O_2$	–	–	–	0.7	–	–
9	正戊酸己酯	$C_{11}H_{22}O_2$	–	–	–	0.54	0.11	–
10	异戊酸己酯	$C_{11}H_{22}O_2$	–	–	–	2.92	–	–
11	11,14-十八碳二烯酸甲酯	$C_{19}H_{30}O_2$	0.07	0.12	0.09	–	–	–
12	己酸十二酯	$C_{18}H_{36}O_2$	–	–	–	0.34	–	–
13	3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇乙酸酯	$C_{17}H_{28}O_2$	–	0.96	–	–	–	–
14	丁酸-1-乙烯基-1,5-二甲基-4-己烯基酯	$C_{14}H_{24}O_2$	–	–	1.37	–	–	–
15	异戊酸-3-己烯酯	$C_{11}H_{20}O_2$	–	–	–	1.2	–	–
	醛类							
1	反-2-已烯醛	$C_6H_{10}O$	27.49	30.99	34.9	18.95	29.47	38.05
2	己醛	$C_6H_{12}O$	2.71	4.33	7.71	2.63	2.14	3.14
3	十六醛	$C_{16}H_{32}O$	0.21	–	–	–	–	–
4	硬脂烷醛	$C_{18}H_{36}O$	–	–	–	0.32	0.21	–
5	2-壬烯醛	$C_9H_{16}O$	–	–	–	–	–	0.14
6	2-甲基-4-戊烯醛	$C_6H_{10}O$	–	–	–	–	0.54	–
	烃类							
1	B-榄香烯	$C_{15}H_{24}$	–	3.56	–	–	–	–
2	长叶烯	$C_{15}H_{24}$	0.61	–	3.01	5.84	4.18	–
3	顺-(-)-2,4a,5,6,9a-六氢-3,5,5,9-四甲基(1H)-苯并环庚烯	$C_{15}H_{24}$	2.74	–	–	–	–	3.32

续表

编号	化学名称	化学式	贮后货架1 d 相对含量			贮后货架6 d 相对含量		
			A	B	C	A	B	C
4	反式-香橙烯	$C_{15}H_{24}$	–	–	1.05	–	–	–
5	(S) -3,5,5-三甲基-9-亚甲基-2,4A,5,6,7,8,9,9A-四氢-1H-苯并环丁烯	$C_{15}H_{24}$	0.81	1.1	0.69	1.68	1.25	1.49
6	(R) -3,5,5-三甲基-9-亚甲基-2,4A5,6,7,8,9,9A-四氢-1H-苯并环丁烯	$C_{15}H_{24}$	–	–	–	0.67	–	0.26
7	罗勒烯	$C_{10}H_{16}$	–	0.89	–	–	–	–
8	反式石竹烯	$C_{15}H_{24}$	–	–	–	0.51	–	–
9	环十二烷	$C_{12}H_{24}$	–	–	0.22	0.62	–	–
10	苯乙烯	C_8H_8	–	–	0.2	–	–	–
11	萘	$C_{10}H_8$	0.16	0.2	0.12	0.22	–	0.24
12	3-乙基-5-(2-乙基丁基)-十八烷	$C_{26}H_{54}$	0.1	–	0.16	–	–	–
13	1,2-环氧环己烷	$C_6H_{10}O$	–	0.12	0.14	–	–	–
14	甘菊蓝	$C_{10}H_8$	–	–	–	–	0.39	–
15	1,1-二甲基-2-辛基-环丁烷	$C_{14}H_{28}$	–	–	0.13	–	–	–
16	2-甲基十三烷	$C_{14}H_{30}$	–	–	–	1.3	–	0.43
	酸类							
1	(顺)-8-甲基-6-壬烯酸	$C_{10}H_{18}O_2$	0.81	0.51	1.07	1.16	1.16	1.01
2	壬酸	$C_9H_{18}O_2$	0.4	–	0.72	0.36	0.49	0.69
3	油酸	$C_{18}H_{34}O_2$	0.13	–	–	–	–	–
4	十一酸	$C_{11}H_{22}O_2$	–	0.23	–	–	–	–
5	顺-8,11,14-二十碳三烯酸	$C_{20}H_{34}O_2$	–	–	0.17	–	0.17	–
6	辛酸	$C_8H_{16}O_2$	–	–	–	–	0.55	–
7	己酸	$C_6H_{12}O_2$	–	–	–	–	–	4.52
8	油酸	$C_{18}H_{34}O_2$	–	–	–	–	0.16	0.41
9	E-9-十四碳烯酸	$C_{14}H_{26}O_2$	–	–	–	0.22	–	0.16
	酮类							
1	β紫罗兰酮	$C_{13}H_{20}O$	2.32	2.44	2.64	3.13	1.92	1.66
2	α-紫罗酮	$C_{13}H_{20}O$	0.5	–	–	0.95	–	–
3	2-甲基-3-辛酮	$C_9H_{18}O$	–	–	–	–	–	0.28
4	6,6-二甲基辛环-2,4-二烯酮	$C_{10}H_{14}O$	–	–	–	0.13	–	–
	其他							
1	2-甲氧基-3-异丁基吡嗪	$C_9H_{14}N_2O$	–	2.12	2.01	–	2.33	1.87
2	芳樟醇氧化物	$C_{10}H_{18}O_2$	–	1.04	0.27	–	–	0.09
3	甲氧基苯基肟	$C_8H_9NO_2$	0.26	0.25	0.31	0.48	0.12	0.14
4	吲哚	C_8H_7N	0.07	–	0.12	–	–	–
5	去甲基肌酐	$C_3H_5N_3O$	–	–	–	–	–	0.34

注:"–"代表没检测到该物质。

直接氧化有关。同时,对香味贡献不大的烷烃类化合物种类相对含量急剧增加,削弱了辣椒的整体良好风味。

贮后货架1、6 d的主要挥发性物质为正-3-己烯-1-醇、反-2-己烯-1-醇、正己醇、芳樟醇、水杨酸甲酯、反-2-已烯醛、己醛、(顺)-8-甲基-6-壬烯酸、2-甲氧基-3-异丁基-吡嗪。反-2-己烯-1-醇具有未成熟果实的香味[15];水杨酸甲酯[16]具有类似鹿蹄草的气味。(顺)-8-甲基-6-壬烯酸可能是辣椒中刺激性气味之一,并且检测结果中2-甲氧基-3-异丁基-吡嗪、反-2-己烯醛、芳樟醇、已醛是辣椒香气成分中典型的化合物[17],这些物质在香气成分中占据较大比例,对鲜椒的风味均具有一定的贡献作用。其他的烷烃类、烯类、酮类和脂肪酸,例如长叶烯、反式石竹烯、紫罗兰酮等物质在辣椒呈味中起着互补或协调的作用[18-19]。

对比1、6 d的成分表,6 d货架期新增的主要风味物质有苯乙醇、反式-橙花叔醇、异戊酸己酯、反式石竹烯、2-甲基十三烷、2-甲基-4-戊烯醛、硬脂烷醛、己酸、2-甲基-3-辛酮等。风味物质种类的增多可能与微生物代谢活动或原料自身反应水解辣椒中的营养物质生成相应杂环类、醛类、酮类等化合物有关。苯乙醇具有令人愉快的玫瑰的香气;反式-橙花叔醇[20]具有弱的清甜的橙花气息,香气持久;异戊酸己酯具

有清甜的果香香气；2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2-己烯醛、芳樟醇、已醛是辣椒香气成分中典型的化合物[21]，这些物质在香气成分中占据较大比例，对鲜椒的风味均具有一定的贡献作用。

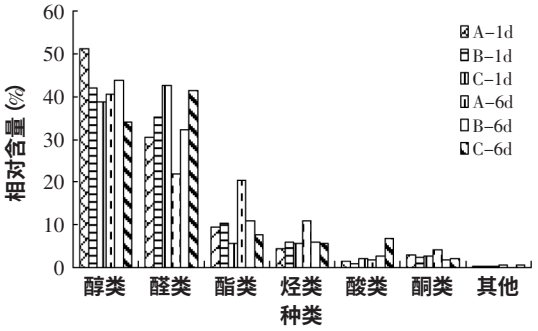

图4 贮后货架线椒挥发性物质种类相对含量的变化

Fig.4 Changes of volatile substance categories relative content of line peppers shale life after storage

2.2 PCA方法对线椒货架期不同包装的电子鼻分析

PCA是将所提取的传感器多指标的信息进行数据转换和降维，并对降维后的特征向量进行线性分析，最后在PCA分析的散点图上显示主要的两维散点图。选取41~43 s区间的信息进行数据分析点，对贮后货架A、B、C组的样品进行主成分分析，结果见图5。图5中每个椭圆区域代表同一处理、同一货架期线椒鲜果挥发性物质的数据采集点。PC1和PC2上面包括了在PCA转换中得到的第一、第二主成分的贡献率，贡献率越高，说明主成分能够较好反映原来多指标的信息。当总贡献率高于95%，说明没有干扰物质的存在[22]。从图5中可以看出贮后货架A、B、C组PC1的贡献率为92.64%，PC2贡献率为3.97%，总贡献率为96.61%，总贡献率高于95%，说明在进行分析时没有干扰物质的存在，而且PC1和PC2已包含很大的信息量，能反应样品的整体信息，各样品的差异主要体现在PC1；除了B组和C组的1 d有部分重叠外，别的组分的不同货架期的样品均分布于各自独立的区域，说明B组和C组在货架期1 d的挥发性成分相似，主成分分析方法适用于线椒货架期不同包装的挥发性成分分析；货架期1 d的不同包装PC1都高于货架期6 d的线椒样品，说明电子鼻能够区分不同货架期线椒

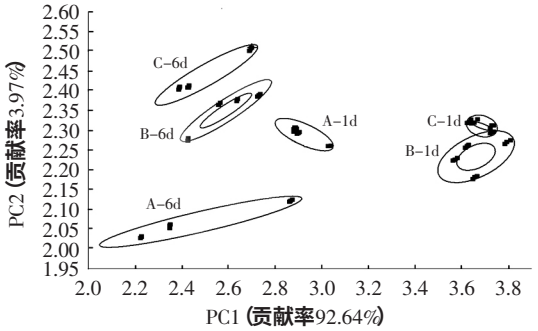

图5 贮后货架3个处理组的主成分分析

Fig.5 Principal component analysis of three treatment groups at shale life after storage

的挥发性物质；第6 d货架A、B、C三组的PC2成分差异性高于第1 d货架的样品，说明随着货架期的延长，三组的挥发性物质差异性更明显。由此看来，利用电子鼻结合主成分分析对贮后货架不同包装、不同货架期的线椒挥发性物质测定是可行的。

2.3 LDA方法对线椒货架期不同包装的电子鼻分析

LDA注重所采集的挥发性气体的响应值在空间中的分布状态以及彼此之间的距离。选取挥发性气体平缓的时间段(41~43 s)进行线性判别分析，可以得到线椒鲜果贮后常温货架的A、B、C组的LDA分析结果见图6，由图6可知LD1贡献率为88.89%，LD2贡献率为7.90%，贡献率总和为96.79%，基本能够代表样品的主要信息。由图6可看出，A、B、C三组在货架期1 d的LD1都在虚线的左侧，6 d的样品则在虚线的右侧，即A、B、C三组在货架期1 d的LD1贡献率均高于货架期6 d的，说明电子鼻能够区分线椒不同货架期的香气物质。图6中每个区域都能完全分开，说明电子鼻可以区分不同包装膜的线椒挥发性物质。而且第6 d货架A、B、C三组的区域距离远大于第1 d货架的三组之间的距离，说明随着货架期的延长，3种包装的挥发性成分差异更明显。胡青霞等[23]研究指出，包装膜的厚度不一样，透气性不一致，16、20 μm PE膜可以适当积累CO_2，适宜的CO_2浓度能够抑制果实叶绿素的分解以及色素的形成[24]，缓解果实的衰老，但过高的浓度也会导致果实的腐烂。

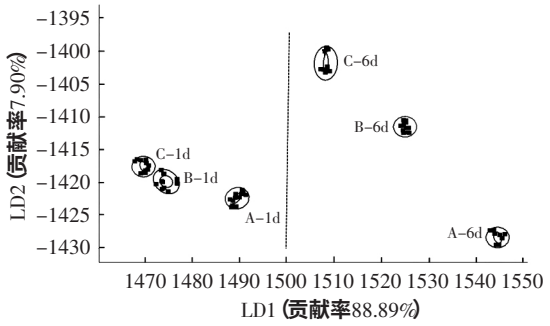

图6 贮后货架3个处理组的线性判别分析

Fig.6 Linear discriminant analysis of three treatment groups at shale life after storage

3 结论

本文利用HS-SPME-GC-MS分析技术研究了不同包装的线椒的挥发性芳香物质种类以及含量特点，得出其挥发性物质主要是由醇类、酯类、醛类物质组成，且挥发性物质组成及含量会随着货架期而发生变化，贮后货架期间A、B组醇类和酯类物质相对含量要明显高于C组果实，而醛类物质相对含量小于C组的果实。A、B、C组的醛类物质随着货架期的延长而降低，酯类挥发性物质则随着货架期的延长而增加。为研究线椒货架期包装的选择提供了依据，同时也为线椒货架期良好风味的控制提供了理论基础。

不同厚度包装、不同货架期线椒的挥发性化合物存在差异，利用电子鼻快速无损判别不同包装不

同货架期的线椒成为可能。LDA方法可以完全区分开A、B、C组1、6 d的线椒挥发性物质，而利用PCA方法不能完全区分B、C组货架1 d的线椒，因此，电子鼻可以对相同货架期下不同包装厚度的线椒较好的判别区分，挥发性成分受包装膜厚度和时间长短的影响很大，LDA方法优于PCA方法。PEN3电子鼻具有性能各异的10个传感器，本研究只是探讨10个传感器对线椒香气的整体贡献率，虽然得到较好地区分，但是后续可以将电子鼻的性能和气质的结果结合起来进行分析。

参考文献

[1] 蓬桂华，耿广东，苏丹，等. 温度对辣椒贮藏特性的影响[J]. 贵州农业科学，2012，40(7)：118-191.
[2] 侯田莹，王福东，寇文丽，等. 温度变化和1-MCP处理对青椒贮藏品质的影响[J]. 保鲜与加工，2012，12(5)：8-13.
[3] 王淑琴，张庆芳，赵春艳，等. 不同保鲜袋对尖椒耐藏效果的影响[J]. 保鲜与加工，2001，1(3)：18-19.
[4] 李家政，周延文，唐巨颖. 甜椒采后生理及保鲜技术研究进展[J]. 北方园艺，2010(19)：214-217.
[5] Stashenko E E，Martinez J R. Sampling volatile compounds from natural products with headspace/solid-phase microextraction [J]. J BiochemBiophys Methods，2007，70：235-242.
[6] Risticevic S，Niri V H，Pawliszyn J，et al. Recent developments in solid-phase microextraction[J]. Anal Bioanal Chem，2009，393：781-795.
[7] 邹慧琴，刘勇，林辉，等. 电子鼻技术及应用研究进展[J]. 技术综述，2011，17(11)：5-10.
[8] Gomez A H，Wang J，Hu G，et al. Electronic nose technique potentialm on itoring mandarin maturity[J]. Sensors and Actuators B：Chemical，2006，113(1)：347-353.
[9] 罗凤莲，欧阳建勋，夏延斌. 发酵辣椒中主要风味物质的研究进展[J]. 食品工业科技，2009，30(7)：346-348.
[10] 高瑞萍，刘嘉，蒋智钢，等. 遵义朝天红干辣椒挥发性风味物质的HS-SPME-GC-MS分析[J]. 中国调味品，2013，38(10)：78-80.
[11] 汪正范，杨树民，吴侔天，等. 色谱联用技术[M]. 北京：化学工业出版社，2001：63-120.
[12] 丛浦珠，苏克曼. 质谱分析[M]. 北京：化学工业出版社，2000：27-51.
[13] 刘传和，刘岩，谢盛良，等. 不同成熟度菠萝果实香气成分分析[J]. 热带作物学，2009，30(2)：234-234.
[14] 张鹏，李江阔，陈绍慧. 气质联用和电子鼻对1-MCP不同处理时期苹果检测分析[J]. 食品发酵与工业，2014，40(9)：144-151.
[15] 欧阳晶，苏悟，陶湘林，等. 辣椒发酵过程中挥发性成分变化研究[J]. 食品与机械，2012(6)：55-58.
[16] 周春明，袁海波，秦志荣，等. 花香绿茶的香气成分分析[J]. 广州食品工业科技，2004，20(2)：101-104.
[17] Mazida M M，Salleh M M，Osman H，et al. 不同成熟阶段辣椒挥发性香味物质的固相微萃取分析[J]. 辣椒杂志，2006，4(2)：42-46.
[18] Marisa Z，Concetta C，Vincenza R，et al. Volatile compounds and capsaicin content of fresh hot peppers (*Capsicum annuum* L) of different Calabrian varieties[J]. Food Agric，2009，774-780.
[19] 熊学斌，夏延斌，张晓，等. 不同品种辣椒粉挥发性成分的GC-MS分析[J]. 食品工业科技，2012，33(16)：161-164.
[20] 宋焕禄. 食品风味化学[M]. 北京：北京工业出版社，2007：133-197.
[21] 周晓媛，邓靖，李福枝，等. 发酵辣椒的挥发性风味成分分析[J]. 食品与生物技术学报，2007，26(1)：54-59.
[22] 孙月娥，陈芬. 电子鼻与电子舌在果蔬质量评价中的应用[J]. 食品工业，2011(4)：87-89.
[23] 胡青霞，王吉庆，李静，等. 不同厚度薄膜包装、拮抗木霉菌处理对辣椒保鲜效果的研究[J]. 食品工业科技，2007，18(11)：218-221.
[24] 韦强，黄漫青，张海英，等. 1-MCP处理对红色甜椒常温贮藏期间呼吸与色素变化的影响[J]. 保鲜与加工，2014，14(11)：14-18.

(上接第347页)

数测定[S]. 2010.
[7] Ramirez-Suarez J C，Ibarra-León L R，Pacheco-Aguilar R，et al. Physicochemical and functional changes in jumbo squid (*Dosidicus gigas*) mantle muscle during ice storage[J]. Food Chemistry，2008，111(3)：586-591.
[8] Aubourg S P，Pineiro C，Gallardo J M，et al. Biochemical changes and quality loss during chilled storage of farmed turbo (*Psetta maxima*) [J]. Food Chemistry，2005(90)：445-452.
[9] Liangliang Dong，Junli Zhu，Xuepeng Li，et al. Effect of tea polyphenols on the physical and chemical characteristics of dried-seasoned squid (*Dosidicus gigas*) during storage[J]. Food Control，2013，31(2)：586-592 .
[10] Rattana S，Soottawat B，Kongkarn K. Pink discoloration and quality changes of squid (*Loligo formosana*) during iced storage [J]. Food Science and Technology，2011，44(1)：206-213.
[11] 汪莉莎，谭雁文，陈光静，等. 不同腌制条件下大叶麻竹笋质构特性及色泽变化规律的研究[J]. 食品工业科技，2013，34(18)：94-98.
[12] 张秋会，李苗云，黄现青，等. 肉制品的质构特性及其评价[J]. 食品与机械，2012(3)：36-39.
[13] Tomac A，Mascheroni R H，Yeannes M I. Modeling total volatile basic nitrogen production as a dose function in gamma irradiated refrigerated squid rings[J]. LWT-Food Science and Technology，2014，56(2)：533-536.
[14] Gram L，Trolle G，Huss H H. Detection of specific spoilage bacteria from fish stored at low (0℃) and high (20℃) temperatures [J]. International Journal of Food Microbiology，1987，4(1)：65-72.
[15] AS Dunn T Rustad. Quality changes during super chilled storage of cod (*Gadus morhua*) fillets[J]. Food Chemistry，2005，105：1067-1075.