

1-MCP 常温不同处理时间苹果的电子鼻判别分析

张 鹏, 李江阔, 陈绍慧

(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:以“富士”苹果为试材, 利用电子鼻对 1-MCP 常温不同处理时间内的苹果挥发性成分进行检测分析, 通过电子鼻系统动态采集苹果挥发性成分并得到电子鼻的响应值, 并用 PCA 和 LDA 模式判别方法进行数据分析。结果表明: PCA 方法能够区分贮后相同货架期内 1-MCP 处理组和对照组, 但对 1-MCP 不同处理组间区分效果不理想。LDA 方法可以准确地对贮后相同货架期内所有处理的苹果进行判别区分。Loadings 分析表明, 传感器 2、6、7、8、9 在 1-MCP 常温不同处理时间的苹果电子鼻判别中发挥着主要作用。因此, 利用电子鼻可以实现 1-MCP 常温不同处理时间苹果的判别区分, 且 LDA 方法优于 PCA 方法。

关键词:苹果; 电子鼻; 判别分析; 1-MCP; 处理时间

中图分类号:S 661.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2015)12-0119-06

1-甲基环丙烯(1-methylcyclopropene, 1-MCP)能够阻断果蔬中乙烯与受体的结合, 抑制乙烯所诱导的各种生理生化反应, 进而延缓果蔬的成熟与衰老进程, 延长贮藏寿命^[1]。研究表明, 1-MCP 抑制作用效果在呼吸跃变型果蔬上更为明显, 如苹果、梨、猕猴桃、柿子、番茄等^[2-10]。在苹果中, 1-MCP 处理能够维持果肉的硬度, 延缓果实可溶性固形物、可滴定酸含量的下降, 抑制果实的呼吸强度和乙烯生成速率, 同时减缓了果实丙二醛含量和相对膜透性的增加, 有效延长了果实贮藏期和货架期^[11-15], 目前 1-MCP 已广泛应用在苹果采后生产中。但 1-MCP 的使用也伴随着一定问题, 即经 1-MCP 处理后的果实风味较淡, 金宏等^[16]以“粉红女士”苹果为试材, 研究了 1-MCP 对冷藏期间果实品质的变化及香气形成的影响, 结果表明 1-MCP 显著地减少了果实贮藏期间酯类、醇类和烷烃类香气成分种类和相对含量, 在延缓果实软化衰老的同时也抑制了贮藏期间香气的形成。

电子鼻(Electronic Nose)是 20 世纪 90 年代发展起来的一种新颖的分析、识别和检测复杂风味及大多数挥发性成分的仪器。与气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)仪器不同, 电子鼻得到的不是被测样品中某种或某几种

成分的定性和定量结果, 而是样品中挥发成分的整体信息(指纹数据), 它可以根据各种不同的气味测定不同的信号, 还可以将这些信号与经训练后建立的数据库中的信号加以比较, 进行判断识别, 因而具有类似鼻子的功能^[17], 并具有不破坏样品、重复性好的特点。目前, 电子鼻技术已在苹果成熟度、品种、贮藏期/货架期^[18-20]判别中有研究, 但利用电子鼻技术判别分析 1-MCP 处理苹果尚鲜见相关报道。现以“富士”苹果为试材, 研究 1-MCP 常温不同处理时间果实和常温下放置不同时间苹果在贮后货架中电子鼻的响应与区分效果, 以探明不同处理果实挥发性成分的差异, 以及电子鼻对不同处理的区分能力, 以期对电子鼻在苹果物流中应用提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试“富士”苹果采自北京平谷苹果采摘园。PEN3 型便携式电子鼻: 德国 Airsense 公司。该电子鼻包括 10 个金属氧化物传感器阵列, 可以分析不同的挥发性成分, 传感器阵列及其性能描述见表 1。

1.2 试验方法

“富士”苹果采收后挑选成熟度(约为八成熟)一致、无病虫害和机械损伤的果实, 采后当天、常温(18~22℃)放置 7 d 后进行 1-MCP 处理(浓度为 1.0 $\mu\text{L/L}$)2 种处理方式(记作 1-MCP-1d、1-MCP-7d), 1-MCP 处理后的果实立即置于冷库存放, 同时以未做处理的苹果为对照, 记作 CK-1d、CK-7d。所有处理果实在冷藏 8 个月从冷库拿出做常温货架试验, 每 7 d 测定 1 次。

第一作者简介:张鹏(1981-), 女, 博士, 助理研究员, 现主要从事果蔬贮运保鲜及无损检测技术等研究工作。E-mail: zhangpeng811202@163.com.

责任作者:李江阔(1974-), 男, 博士, 副研究员, 现主要从事农产品安全与果蔬贮运保鲜新技术等研究工作。E-mail: lijkuo@sina.com.

基金项目:国家“十二五”科技支撑计划资助项目(2012BAD38B01)。

收稿日期:2015-01-28

表 1 PEN3 型电子鼻标准传感器阵列与性能描述

Table 1 Standard sensor arrays and performance specification in electronic nose PEN3

序号 Serial number	传感器名称 Sensor name	性能描述 Performance specification	备注 Remarks
1	W1C	对芳香型化合物灵敏	甲苯,10 mg/L
2	W5S	对氮氧化物反应非常灵敏,尤其是对 阴性氮氧化物感应更加灵敏	NO ₂ ,1 mg/L
3	W3C	对芳香成分的检测,主要对氨水灵敏	苯,10 mg/L
4	W6S	对氢气有选择性	H ₂ ,100 μg/L
5	W5C	检测烷烃、芳香型化合物,极性很小的化合物	丙烷,1 mg/L
6	W1S	主要对环境中的甲烷灵敏	CH ₄ ,100 mg/L
7	W1W	对硫化物灵敏。另外,对很多的萜烯类和 有机硫化物都很灵敏	H ₂ S,1 mg/L
8	W2S	对乙醇灵敏,也对部分芳香型化合物的灵敏	CO,100 mg/L
9	W2W	对芳香成分和有机硫化物灵敏	H ₂ S,1 mg/L
10	W3S	用于烷烃高浓度检测,对甲烷非常灵敏	CH ₄ ,100 mg/L

1.3 项目测定

将苹果样品(果实温度接近常温)分别放入 600 mL 烧杯中用保鲜膜封口,在常温下放置 40 min 后,采用顶

空吸气法直接将进样针头插入烧杯,进行电子鼻检测分析。测定条件为:传感器清洗时间 100 s,自动调零时间 10 s,样品准备时间 5 s,样品测试时间 40 s,样品测定间隔时间 1 s,自动稀释 0,内部流量 300 mL/min,进样流量 300 mL/min。每次测量前后,传感器都要进行清洗和标准化。每个处理设 10 次重复。

1.4 数据分析

采用电子鼻自带的 Winmuster 分析软件中的雷达图、负荷加载(Loadings)法、主成分分析(principal component analysis,PCA)和线性判别分析法(linear discrimination analysis,LDA)对原始数据进行分析。

2 结果与分析

2.1 雷达图分析

雷达图是利用电子鼻的不同传感器所检测到的不同类型挥发物质的特征图。由图 1 可以看出,在贮后相同的货架期内 1-MCP 常温下不同处理时间的苹果雷达图的外形和面积有所不同,从雷达图外形来看,7 号传感

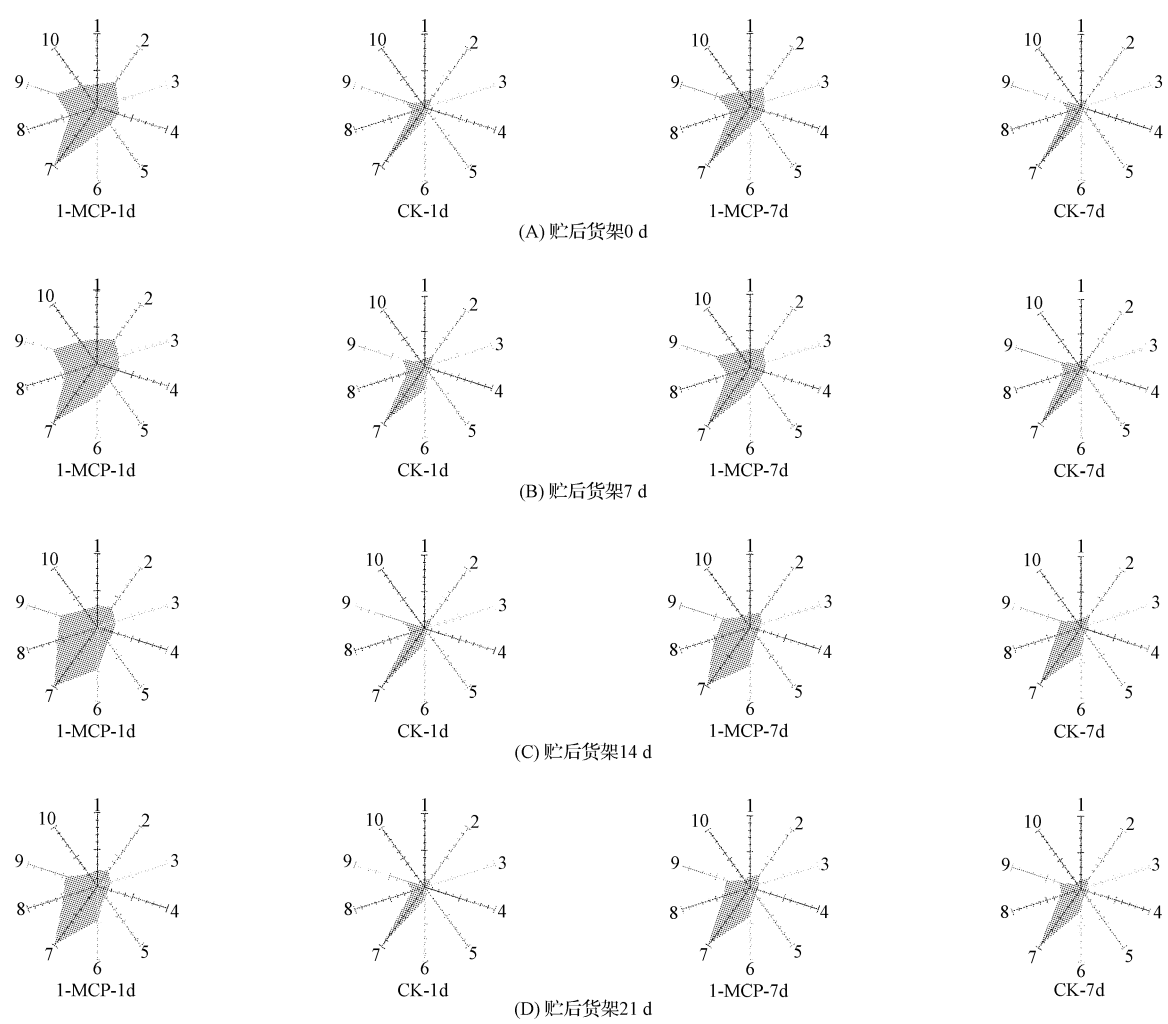


图 1 1-MCP 常温不同处理时间苹果挥发性物质的雷达图

Fig. 1 Radars charts of volatile substance for apples with 1-MCP treatment at different times under ambient temperature

器响应值最大;另外,从雷达图面积来看,贮后货架 0、7 d 时 1-MCP 常温下不同处理时间的苹果雷达图存在相同的变化规律,即雷达图面积 1-MCP-1d>1-MCP-7d>CK-7d、CK-1d,而 CK-7d、CK-1d 差异不明显;而贮后货架 14、21 d 时 1-MCP 常温下不同处理时间的苹果雷达图存在相同的变化规律,即雷达图面积由大到小的次序为 1-MCP-1d、1-MCP-7d、CK-7d、CK-1d。这表明 1-MCP 常温下不同处理时间的苹果挥发性成分有着差异,可以为 1-MCP 常温下不同处理时间的电子鼻区分奠定基础。

2.2 Loadings 分析

利用 Loadings 分析可以帮助区分当前模式下传感器的相对重要性。如果传感器在坐标轴上的响应位置

距离(0,0)点越远,即负载参数值越大,表明传感器在不同品质样品判别中起到的作用越大。反之,传感器在模式判别中负载参数近乎零,则该传感器的判别能力可以忽略不计;若响应值相对较高,说明传感器为判别传感器。从图 2 可以看出,42 s 时在贮后相同的货架期内 1-MCP 常温下不同处理时间 Loadings 分析中具有相同的规律,7 号(萜类化合物)传感器和 6 号(烷烃类)传感器对第一主成分和第二主成分贡献率最大,其次为 2、8、9 号传感器。说明电子鼻检测 1-MCP 常温下不同处理时间的苹果时,2、6、7、8、9 号传感器起的作用较大,而 1、3、4、5、10 号传感器起的作用相对较小。

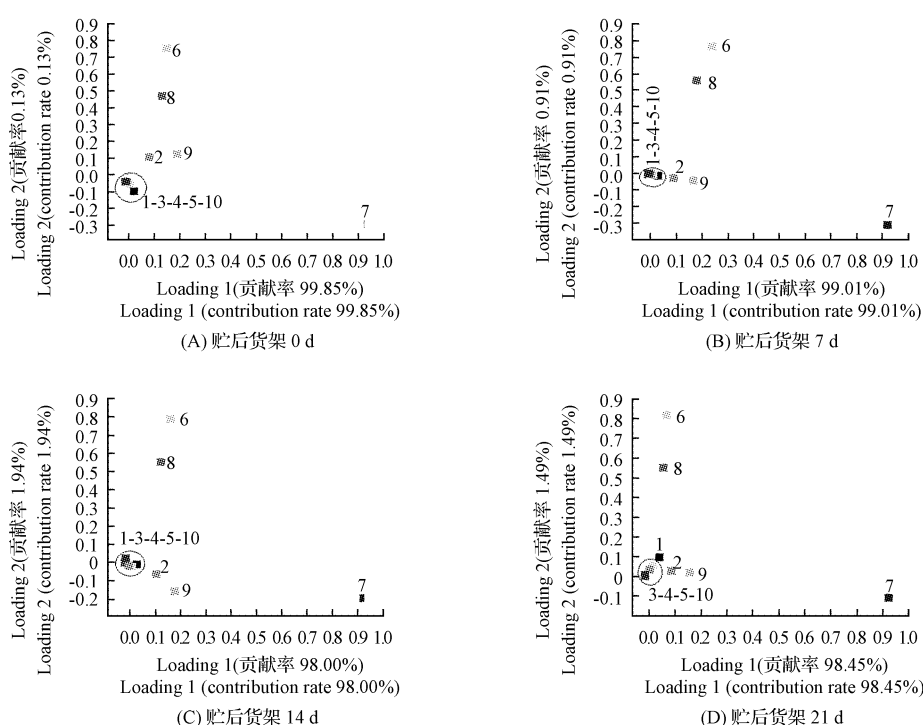


图 2 1-MCP 常温不同处理时间苹果挥发性物质的 loadings 分析

Fig. 2 Loadings analysis for the volatile substance of apples with 1-MCP treatment at ambient different times

2.3 PCA 方法

主成分分析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类,最后在 PCA 分析的散点图上显示主要的两维散点图。从图 3 可以看出,贮后货架 0、7、14、21 d 时 1-MCP 常温下不同处理时间苹果的第一主成分 PC1 贡献率和第二主成分 PC2 贡献率分别为 99.85% 和 0.13%、99.01% 和 0.91%、98.00% 和 1.94%、98.45% 和 1.49%,总贡献率分别为 99.98%、99.92%、99.94%、99.94%,基本上代表了样品的全部信息特征,而第一主成分贡献率大于 95%,涵盖了样品的主要信息特征。在贮后相同的货架期内 PC1 轴方向,1-MCP-1d 和 1-MCP-7d 在左侧,

CK-1d 和 CK-7d 在右侧,形成 2 个区域,说明 1-MCP 处理与对照的苹果挥发性物质区分效果较好。但对 1-MCP-1d 和 1-MCP-7d 之间、CK-1d 和 CK-7d 之间发生重叠,区分效果不理想。

2.4 LDA 方法

LDA 方法注重所采集的苹果挥发性物质成分响应值在空间中的分布状态及彼此之间的距离分析,将样品信号数据通过运算法则投影到某一方向,使得组与组之间的投影尽可能分开。

从图 4 可以看出,贮后货架 0、7、14、21 d 时 1-MCP 常温下不同处理时间的苹果判别式 LD1 和 LD2 分别贡献率为 97.57% 和 1.10%、94.97% 和 2.47%、85.26% 和

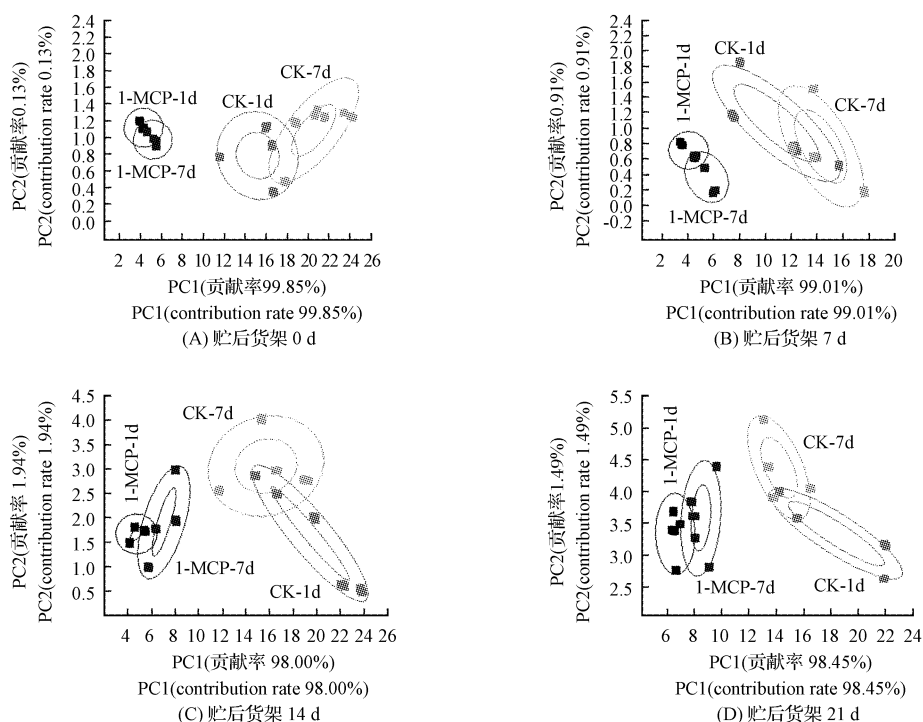


图 3 1-MCP 常温不同处理时间苹果挥发性物质的 PCA 分析

Fig. 3 PCA analysis for the volatile substance of apples with 1-MCP treatment at ambient different times

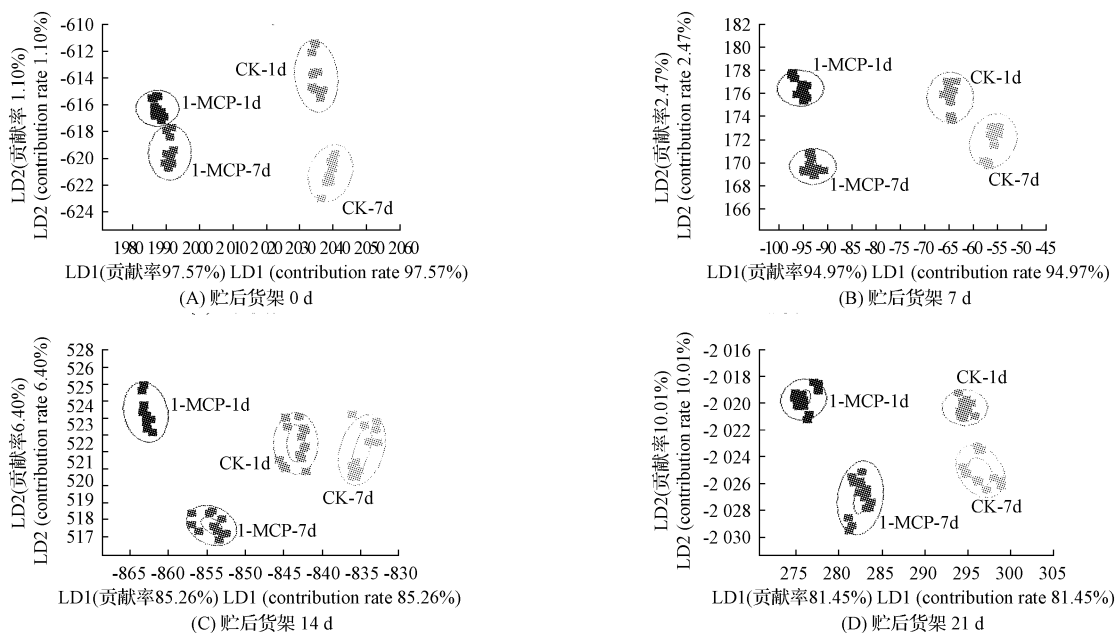


图 4 1-MCP 常温不同处理时间苹果挥发性物质的 LDA 分析

Fig. 4 LDA analysis for the volatile substance of apples with 1-MCP treatment at ambient different times

6.40%、81.45%和10.01%，总贡献率分别为98.67%、97.44%、91.66%、91.46%，表明2个判别式已经基本代表了样品的主要信息特征。1-MCP常温下不同处理时间苹果在贮后相同的货架期内LD1轴响应值由小到大

的次序为1-MCP-1d、1-MCP-7d、CK-1d、CK-7d，呈现出较好的单向趋势；并且与图3相比，LDA方法苹果挥发性成分区域的集中性优于PCA方法。在贮后货架0d时，1-MCP-1d和1-MCP-7d处理的苹果挥发性成分区域

较为接近,而在贮后货架 7、14、21 d 时 2 个处理形成的苹果挥发性成分区域距离较远,在贮后相同的货架期内 2 个处理均可以进行区分,但在贮后货架 7、14、21 d 时区分效果优于贮后货架 0 d,这是由于果实在冷藏下不同处理苹果挥发性成分的差异较小,而在贮后常温货架期间果实生理代谢加快,使得果实的挥发性成分发生了显著的变化,不同处理组间果实的挥发性成分差异变大而导致的。从图 4 还可以看出,1-MCP-1d、1-MCP-7d、CK-1d、CK-7d 处理在贮后相同的货架期内苹果挥发性成分区域划分明显,可以较好地利用电子鼻进行区分。综上所述,1-MCP 常温不同处理时间对果实挥发性成分有着显著差异,在贮后常温货架 0 d 时的差异明显小于其它贮后常温货架期的果实。利用 LDA 方法,电子鼻可以对 1-MCP 常温不同处理时间的苹果进行判别区分。

3 结论

电子鼻对 1-MCP 常温不同处理时间内苹果的挥发性成分存在差异,利用电子鼻快速无损判别 1-MCP 常温不同处理时间内苹果成为可能。LDA 方法准确地对贮后相同货架期内所有处理(1-MCP-1d、1-MCP-7d、CK-1d、CK-7d)的苹果进行判别区分,而 PCA 方法对 1-MCP 处理组和对照组进行区分较好,而对 1-MCP 处理组间(1-MCP-1d、1-MCP-7d)和对照组间(CK-1d、CK-7d)的苹果区分不理想,因此 LDA 方法好于 PCA 方法。通过 Loadings 分析表明,7 号(萜类化合物)和 6 号(烷烃类)传感器贡献率最大,其次为 2、8、9 号传感器,而其它传感器作用相对较小。因此,基于电子鼻的检测分析,可以实现 1-MCP 常温不同处理时间果实与相对应未处理果实的区分,这也从综合气味分析角度,说明了 1-MCP 处理后果实挥发性物质发生了变化,1-MCP 常温不同处理时间的苹果挥发性成分也存在差异。以后可以通过客观、准确地电子鼻判别分析,进一步研究采取适宜的保鲜措施,使得 1-MCP 保证在延缓果实衰老的基础上,缩小与未处理果实挥发性物质的差异,满足消费者对果蔬的品质要求。

参考文献

- [1] 李江阔.果蔬贮运保鲜中的 1-MCP 应用技术[M].天津:天津科技翻译出版公司,2010.
- [2] Watkins C B, Nock J F. Rapid 1-methylcyclopropene (1-MCP) treatment and delayed controlled atmosphere storage of apples[J]. Postharvest Biology and Technology, 2012, 69: 24-31.
- [3] Lee J, Rudell D R, Davies P J, et al. Metabolic changes in 1-methylcyclopropene (1-MCP)-treated 'Empire' apple fruit during storage[J]. Metabolomics, 2012, 8: 742-753.
- [4] Villalobos-Acuna M G, Biasi W V, Flores S, et al. Effect of maturity and cold storage on ethylene biosynthesis and ripening in 'Bartlett' pears treated after harvest with 1-MCP[J]. Postharvest Biology and Technology, 2011, 59: 1-9.
- [5] Mahajan B V C, Singh K, Dhillon W S. Effect of 1-methylcyclopropene (1-MCP) on storage life and quality of pear fruits[J]. Journal of Food Science and Technology, 2010, 47: 351-354.
- [6] Koukounaras A, Sfakiotakis E. Effect of 1-MCP prestorage treatment on ethylene and CO₂ production and quality of 'Hayward' kiwifruit during shelf-life after short, medium and long term cold storage[J]. Postharvest Biology and Technology, 2007, 46: 174-180.
- [7] 任亚梅,唐远冒,李光辉,等.猕猴桃贮藏保鲜过程中 1-MCP 处理临界浓度的研究[J].中国食品学报,2013,13(1):107-111.
- [8] 张鹏,李江阔,陈绍慧,等.1-MCP 结合冰温贮藏磨盘柿的防褐保鲜效果[J].农业机械学报,2012,43(5):108-113.
- [9] Su H, Gubler W D. Effect of 1-methylcyclopropene (1-MCP) on reducing postharvest decay in tomatoes (*Solanum lycopersicum* L.) [J]. Postharvest Biology and Technology, 2012, 64: 133-137.
- [10] Tadesse T N, Farneti B, Woltering E. Effect of ethylene and 1-Methylcyclopropene (1-MCP) on color and firmness of red and breaker stage tomato stored at different temperatures[J]. American Journal of Food Technology, 2012, 7: 542-551.
- [11] Deell J R, Murr D P, Porteous M D, et al. Influence of temperature and duration of 1-methylcyclopropene (1-MCP) treatment on apple quality[J]. Postharvest Biology and Technology, 2002, 24(3): 349-353.
- [12] 孙希生,王文辉.1-MCP 对苹果采后生理的影响[J].果树学报,2003, 20(1): 12-17.
- [13] 陈莉,屠康,赵艺泽,等.采后 1-MCP 和热处理对红富士苹果生理变化和贮藏品质的影响[J].果树学报,2006, 23(1): 59-64.
- [14] 贾晓辉,佟伟,王文辉,等.1-MCP, MAP 对苹果冷藏期间品质及保鲜效果的影响[J].食品科学,2011, 32(8): 305-308.
- [15] 李倩倩,任小林,安慧珍,等.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.
- [16] 金宏,惠伟,丁雅荣,等.1-MCP 对‘粉红女士’苹果冷藏期间品质变化和香气形成的影响[J].西北植物学报,2009, 29(4): 754-761.
- [17] 杜锋,雷鸣.电子鼻及其在食品工业中的应用[J].食品科学,2003, 24(5): 161-163.
- [18] Pathange L P, Mallikarjunan P, Marini R P, et al. Non-destructive evaluation of apple maturity using an electronic nose system[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 77: 1018-1023.
- [19] 邹小波,赵杰文.支持向量机在电子鼻区分不同品种苹果的应用[J].农业工程学报,2007, 23(1): 146-149.
- [20] 张晓华,张东星,刘远方,等.电子鼻对苹果货架期质量的评价[J].食品与发酵工业,2007, 33(6): 20-23.

Discriminant Analysis of Apples with 1-MCP at Different Treatment Time Under Ambient Temperature by Electronic Nose

ZHANG Peng, LI Jiang-kuo, CHEN Shao-hui

(National Engineering and Technology Research Center for Preservation of Agricultural Products, Tianjin Key Laboratory of Postharvest Physiology and Storage of Agricultural Products, Tianjin 300384)

DOI:10.11937/bfyy.201512032

超声波提取巴戟天多糖工艺的研究

尹 艳¹, 叶 琼², 吕镇城¹, 彭永宏^{1,2}

(1. 惠州学院 生命科学系, 广东 惠州 516007; 2. 华南师范大学 生命科学学院, 广东 广州 510631)

摘 要:以巴戟天为试材,通过正交实验方法,研究了不同液固比、超声时间和温度对巴戟天多糖提取效率的影响。结果表明:液固比、超声时间和温度3个因素在单因素试验条件下对巴戟天多糖的提取率都有影响。正交实验结果表明,温度是对巴戟天多糖提取率影响最大的因素,优化的最佳提取条件为:温度80℃,液固比为45:1 mL/mg,超声时间45 min。

关键词:巴戟天多糖;超声提取;正交实验

中图分类号:Q 947.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2015)12-0124-03

巴戟天是一种传统的滋补药材,2 000多年来,广泛地被用于天然营养食品和中药材中^[1-2]。巴戟天多糖具有多种生物活性,能够对骨质疏松起到保护作用^[3],对老年人骨退化有抑制作用,能够抗疲劳^[4],抗氧化^[5],降低血糖^[6],具有免疫调节^[7]等功能。

常用的巴戟天多糖提取方法为水提法^[8]。通常情况下,水提法耗时长。近年来,人们采用超声波技术,能够有效节约提取所用的时间。尹艳等^[9]研究表明超声提取水溶性大豆多糖,与单次热水浸提方法相比,提取

率高38.1%,而提取时间仅为单次热水浸提的七分之一。Tian等^[10]研究了超声波提取白蘑菇多糖,响应面法试验结果表明,在温度70℃,提取时间62 min,液固比为30:1 mL/g时,提取效率最高,为6.02%。Chen等^[11]使用超声波提取去脂红松仁中的水溶性多糖,正交实验结果表明,温度70℃,液固比为20:1 mL/mg,提取时间40 min,提取效率最高,提取率为3.65%。为了节省提取时间,提高提取效率,该试验采用超声波提取巴戟天多糖,并通过正交实验设计法优化最佳提取条件。

1 材料与方法

1.1 试验材料

巴戟天购于广州市天河区石牌康乐医药商店,60℃干燥至恒重,粉碎机磨成粉末,过40目筛,放入干燥箱备用。

UV-1206分光光度计(日本岛津公司);HJ-1磁力搅拌器(上海沪西仪器厂);风热式电热恒温干燥箱(广州东方电热干燥设备厂);FA1104型电子天平(上海精密科学仪器有限公司)。

第一作者简介:尹艳(1982-),女,博士,实验师,现主要从事生物活性多糖等研究工作。E-mail:yinyanyan1982@163.com。

责任作者:彭永宏(1966-),男,博士,教授,现主要从事植物天然产物等研究工作。E-mail:pengyonghong@scnu.edu.cn。

基金项目:广东省重大科技专项资助项目(2011A080801020);广东省农业技术推广专项资助项目(201201162);惠州学院博士启动资助项目(C513.0204);惠州学院科研资助项目(2012QN08);惠州市科技计划资助项目(2012-25);惠州市科技计划资助项目(2013W11);永州市科技计划资助项目(永财企指[2013]3号)。

收稿日期:2015-02-26

Abstract: Taking 'Fuji' apple as test materials, the aroma composition in 'Fuji' apples with 1-MCP at different treatment times under ambient temperature was detected by electronic nose. Dynamic aroma sampling was achieved by electronic nose and response values of the instrument were obtained. It was followed by data analysis using principal component analysis (PCA) and linear discrimination analysis (LDA). The results showed that the use of PCA was able to discriminate apples on 1-MCP treatment group and control group at the same shelf life after cold storage, but distinguishing effect of apples between different treatment groups of 1-MCP was undesirability. The use of LDA was able to exactly discriminate apples among all treatment groups at the same shelf life after cold storage. Loading analysis indicated that sensors of 2, 6, 7, 8 and 9 played important roles in apples with 1-MCP at different treatment time under ambient temperature. Therefore, discriminant of apples with 1-MCP at different treatment time under ambient temperature by electronic nose was possible, and LDA was better than PCA.

Keywords: apple; electronic nose; discriminant analysis; 1-methylcyclopropene; treatment time