

GC-MS结合电子鼻分析1-MCP处理对线椒低温贮藏期挥发性物质的影响

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), 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:采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱(head space solid-phase microextraction and gas chromatography mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)联用并结合电子鼻技术检测线椒的挥发性成分, 研究1-甲基环丙烯(1-methylcyclopropene, 1-MCP)处理对线椒在10℃贮藏过程中挥发性成分变化的影响。结果表明, HS-SPME-GC-MS方法共检测出52种挥发性成分, 主要为醛类、醇类和酯类物质, 1-MCP处理减缓了线椒醛类、酯类、酸类物质相对含量的降低, 同时抑制了醇类、烃类以及其他类挥发性物质相对含量的增加, 1-MCP处理可以保持线椒良好的挥发性物质成分变化, 延缓其风味的改变; 用电子鼻对线椒在10℃贮藏期间挥发性物质进行主成分分析、负荷加载分析及线性判别分析, 结果均表明, 1-MCP处理对线椒挥发性物质的影响主要在贮藏期第15~35天, 10℃贮藏线椒在第15天的挥发性成分相对含量变化较大, 是其新鲜度变化的拐点。

关键词:气相色谱-质谱法; 电子鼻; 线椒; 1-MCP处理; 挥发性物质

Effect of 1-Methylcyclopropene (1-MCP) Pretreatment on the Volatile Components of Chili Peppers during Low-Temperature Storage Analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry Combined with Electronic Nose

PAN Bingyan¹, LU Xiaoxiang^{1*}, ZHANG Peng², LI Jiangkuo², CHEN Shaohui²

(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), Tianjin 300384, China)

Abstract: The aim of this study was to examine the effect of 1-methylcyclopropene (1-MCP) pretreatment on the volatile components of chili peppers during storage. The volatile components of chili peppers during 10℃ storage were determined and analyzed by using head space solid-phase microextraction and gas chromatography mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) combined with the electronic (E) nose technology. A total of 52 volatile components were identified from the chili peppers, mainly including aldehydes, alcohols and esters. Pretreatment of chili peppers with 1-MCP effectively delayed the decline in aldehydes, esters and acids, also inhibited the increase in alcohols, hydrocarbons and other volatile components, maintained good volatile composition and delayed the change in its flavor. The volatile components of chili peppers stored at 10℃ were also measured by E-nose and analyzed using principal component analysis, loadings analysis and linear discriminant analysis. The results obtained by E-nose and HS-SPME-GC-MS showed that 1-MCP treatment had substantial effects on the composition of volatile components, which took place on days 15–35, in particular, significant changes were observed on day 15, which represented the turning point for the freshness of chili pepper during 10℃ storage.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); electronic nose; chili peppers; 1-MCP treatment; volatile components
DOI:10.7506/spkx1002-6630-201602042

中图分类号: TS255.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2016)02-0238-06

引文格式:

潘冰燕, 鲁晓翔, 张鹏, 等. GC-MS结合电子鼻分析1-MCP处理对线椒低温贮藏期挥发性物质的影响[J]. 食品科学, 2016, 37(2): 238-243. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201602042. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2015-05-20

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD38B01)

作者简介: 潘冰燕(1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向为农产品加工与贮藏. E-mail: pby_0816@163.com

*通信作者: 鲁晓翔(1962—), 女, 教授, 硕士, 研究方向为农产品加工与贮藏. E-mail: lxxiang@tjcu.edu.cn

PAN Bingyan, LU Xiaoxiang, ZHANG Peng, et al. Effect of 1-methylcyclopropene (1-MCP) pretreatment on the volatile components of chili peppers during low-temperature storage analyzed by gas chromatography-mass spectrometry combined with electronic nose[J]. Food Science, 2016, 37(2): 238-243. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx.1002-6630-201602042. <http://www.spkx.net.cn>

线椒的品质不仅取决于其形状、大小、颜色和质地,而且也与香气有关。线椒因营养丰富与含水量高,故易染微生物,随贮藏时间的延长,会产生不愉快的气味,并发生腐败变质。因此,在线椒贮藏过程中的气味变化也是反映其新鲜度的重要特征之一。有研究^[1]表明,低温贮藏可减缓辣椒品质的劣变,且贮藏最适温度为7~10℃。1-甲基环丙烯(1-methylcyclopropene, 1-MCP)是一种新型乙烯受体抑制剂,它通过与乙烯受体结合,阻断乙烯反馈调节的生物合成,从而抑制乙烯诱导的果实成熟作用,延长果蔬的保鲜期^[2],利用1-MCP处理果蔬不仅成本低、使用简单方便,且对果蔬的保鲜效果良好^[3-4]。韦强^[5]、侯田莹^[6]等的研究表明,1-MCP处理可以提高果实的感官品质,确定了1-MCP处理对甜椒、青椒的保鲜作用。

顶空固相微萃取技术结合气相色谱-质谱(head space solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 联用技术已广泛用于多种食品挥发性成分的测定^[7]。高瑞萍^[8]、欧阳晶^[9]等利用GC-MS分别对干辣椒与发酵辣椒挥发性成分进行测定,结果显示,该法能准确提取试样中有效挥发性成分变化的信息。电子鼻技术^[10-11]是模拟人的嗅觉系统,用气体传感器的响应图谱识别样品的挥发性成分,并以此评价样品整体的新鲜情况,该方法既客观、准确、快捷、重复性好,又弥补了感官评价中人为因素影响和识别精度低等的缺点^[12]。GC-MS结合电子鼻对食品香气成分的变化研究^[13-14]不少,且取得较好效果,但迄今尚未见利用GC-MS结合电子鼻分析线椒鲜果经1-MCP处理后低温贮藏期间其挥发性物质变化的报道。因此,对线椒采后经1-MCP处理并在10℃贮藏期间的挥发性成分进行分析,研究1-MCP处理对其挥发性成分变化的影响,并从线椒挥发性物质变化角度研究1-MCP处理对线椒采后保鲜效果。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

线椒:采于北京平谷蔬菜基地,采收当天运回实验室。
1-MCP 国家农产品保鲜工程技术研究中心(天津)。

1.2 仪器与设备

Trace DSQ MS GC-MS联用仪 美国Finnigan公司;

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; 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。

1.3 方法

1.3.1 初处理

当线椒温度与室温(25℃)平衡后,将线椒装入透明聚乙烯袋(厚度为20 μm)中,并向其中放入1小袋浸湿的1-MCP药包(控制剂量为1.0 μL/L)后,立即扎紧袋口,再置于25℃常温实验室存放,16 h后用厚度为16 μm的聚乙烯袋进行分装,扎袋口并置于10℃贮藏。

分别在贮藏的第5、10、15、25、35天时取样,利用GC-MS和电子鼻测定线椒挥发性物质的变化;同时分别测定对照组样品(CK组)的变化;对照组处理方式和贮藏条件与1-MCP处理组相同,但密封袋内不含1-MCP药包。

1.3.2 线椒挥发性成分的固相微萃取

将线椒清洗、去梗、破碎、榨汁后,8 000 r/min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,加入2.50 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GC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。

1.3.3 GC-MS分析条件

GC条件:HP-INNOWAX毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);升温程序:40℃保留3 min,然后以5℃/min升至150℃,再以10℃/min升至220℃,保留10 min;载气为He,流速1 mL/min,不分流。

MS条件:电离方式为电子电离源,连接杆温度280℃,传输线温度250℃,离子源温度200℃,扫描范围 m/z 35~350。

1.3.4 电子鼻检测

称取40 g左右的线椒全果放置于1 000 mL烧杯,然后用聚乙烯保鲜膜封口,在常温条件下平衡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;测量计数时间: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39~41 s处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; 按上述方法, 每个处理重复测定7次。

1.4 数据处理

通过NIST/Wiley标准谱库检索, 结合文献的标准谱图, 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。利用电子鼻Winmuster分析软件对采集到的数据进行分析, 采用主成分分析(principal component analysis, PCA)、负荷加载分析(loadings analysis, LA)及线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)。

2 结果与分析

2.1 GC-MS分析结果

经HS-SPME-GC-MS技术检测到的CK组与1-MCP组线椒样品在贮藏的第5、15、25、35天的挥发性物质及其相对含量的变化情况见表1。由表1可知, 线椒在贮藏期中共检测出6类51种挥发性物质, 其中醛类、醇类、酯类、烃类、酸类、其他类分别为5、11、8、11、6、10种。CK组第5、15、25、35天时各检测出挥发性物质种类分别为30、31、29、33种, 1-MCP处理组分别检测出35、26、31、27种。仅从挥发性物质种类看, 随贮藏期的延长, 其发生变化的规律性不强。

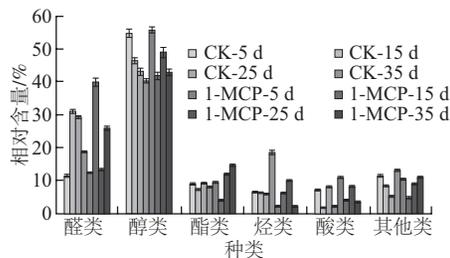


图1 低温贮藏线椒挥发性成分变化

Fig.1 Changes in volatile components of chili peppers during storage at low temperature

据报道^[15], 线椒的挥发性成分主要由醛类、醇类、酯类、烃类、酸类等物质组成, 其中醛类、醇类、酯类物质所占比例较大, 种类也较多; 醛类物质阈值相对较低, 对食品的风味贡献较大, 5~9个碳原子的醛具有清香、油香、脂香味, 碳链更长的醛类虽表面上没有可检测到的芳香, 但其可作为其他重要芳香化合物的前体(如杂环化合物)。从表1可见, 醛类物质中反式-2-己烯醛所占比例最大, 其次是正己醛; 在醇类中, 饱和醇类的阈值较高, 对线椒气味贡献率不大, 而不饱和醇类阈值低, 具有蘑菇香气, 对气味的贡献率较大, 醇类物质中正己醇、顺式-3-己烯-1-醇、反式-2-己烯-1-醇、芳樟醇

所占的比例较大; 在酯类中, 随着果实衰老, 酯类物质可能发生水解等生成醇类而含量下降^[15], 酯类物质中水杨酸甲酯、2-甲基丙酸己酯所占的比例较大。各种挥发性成分的在低温贮藏期间的变化情况如图1所示。

由图1可知, 在贮藏期第5、15、25、35天CK组与1-MCP组的醛类物质相对含量均差异显著($P<0.05$), 且整体上两组在第5天时相差较小, 其后则相差较大, 这说明1-MCP处理在贮藏期第15~35天对挥发性物质的影响较大; CK组与1-MCP组的醛类物质在5~15 d期间均呈上升趋势, 但在15~35 d期间呈下降趋势, 表明本实验条件下, 15 d是线椒醛类挥发性物质变化的拐点; 除贮藏期25 d外, 1-MCP组在相同贮藏期的醛类挥发性物质含量均高于CK组, 说明1-MCP处理减缓了醛类物质的下降。

CK组与1-MCP组醇类物质在相同贮藏期差异显著($P<0.05$), 且整体上2组在贮藏第5天时相差较小, 之后相差较大, 说明1-MCP处理对贮藏期第15~35天影响较大; CK组与1-MCP组醇类物质在5~25 d均呈下降趋势, 在25~35 d均呈上升趋势, 而在第15天时醇类物质相对含量变化率最大, 说明贮藏的第15天是线椒醇类挥发性物质变化的拐点; 1-MCP组在相同贮藏期醇类的相对含量均低于CK组, 说明1-MCP处理延缓了线椒醇类物质的增加。

CK组与1-MCP组的酯类物质相对含量在相同贮藏期差异显著($P<0.05$), 且整体上2组在贮藏期第5天相差较小, 而第15、25、35天相差较大, 说明1-MCP处理在贮藏期第15~35天影响较大; CK组与1-MCP组的酯类物质在5~15 d均呈下降趋势, 15~35 d CK组酯类物质先升后降趋势, 说明15 d是线椒酯类挥发性成分变化的拐点, 也为新鲜度变化的拐点; 除贮藏第15天外, 相同贮藏期1-MCP组酯类物质相对含量均高于CK组, 说明1-MCP处理保持了线椒更高的酯类物质, 延缓了果实的衰老。

相同贮藏时间1-MCP组烃类物质相对含量均低于CK组, 说明1-MCP处理减缓了线椒烃类物质的增加, 有利于线椒原有特征风味的保持。酸类物质中, CK组与1-MCP组在5~15 d时其酸类物质相对含量均呈下降趋势, 在15~35 d则均先上升后下降, 酸类物质相对含量在第15天发生了骤降, 说明15 d是线椒酸类挥发性物质变化的拐点; 相同贮藏期时1-MCP组酸类物质相对含量均高于CK组的, 说明1-MCP处理减缓了线椒酸类物质的降低。

酮类物质在线椒低温贮藏期间检出量较少, 故归为其他类。酮类物质阈值比醛类高, 一些酮类在低阈值时, 与醛类或其他物质存在相互作用, 使线椒气味增强或改变。相同贮藏期除第25天略高外, 1-MCP组其他类物质相对含量均低于CK组的值; 而含量变化主要由2-甲氧基-3-异丁基吡嗪和乙位紫罗兰酮两种物质含量的变化引起, 说明1-MCP处理可减缓2-甲氧基-3-异丁基吡

表1 1-MCP处理对线椒样品低温贮藏过程中挥发性成分的影响
Table 1 Effect of 1-MCP treatment on volatile components of chili peppers during storage at low temperature

编号	保留时间/ min	化学名称	化学式	CK组相对含量/%				1-MCP组相对含量/%			
				5 d	15 d	25 d	35 d	5 d	15 d	25 d	35 d
醛类											
1	6.72	正己醛[hexanal]	C ₆ H ₁₂ O	0.68	3.57	4.99	1.53	0.46	3.46	1.56	1.11
2	8.50	反式-2-己烯醛[2-hexenal, (E)-]	C ₆ H ₁₀ O	9.01	26.67	23.31	24.44	9.22	36.30	18.86	21.94
3	21.48	苯乙醛[benzeneacetaldehyde]	C ₈ H ₈ O	—	0.30	0.50	1.76	0.95	—	—	2.08
4	26.98	肉豆蔻醛[tetradecanal]	C ₁₄ H ₂₈ O	1.13	0.33	0.28	—	1.10	0.14	0.63	0.89
5	32.08	2-溴十八烷醛[octadecanal, 2-bromo-]	C ₁₈ H ₃₅ BrO	0.48	—	—	0.66	0.55	—	—	—
醇类											
1	13.12	4-甲基-1-戊醇[1-pentanol, 4-methyl-]	C ₆ H ₁₄ O	1.32	0.60	—	0.68	0.67	0.45	0.61	1.35
2	14.17	正己醇[1-hexanol]	C ₆ H ₁₄ O	10.10	7.94	7.70	5.91	7.56	4.42	10.73	5.49
3	15.00	顺式-3-己烯-1-醇[3-hexen-1-ol, (Z)-]	C ₆ H ₁₂ O	15.24	18.70	23.49	12.50	19.45	26.00	11.97	3.04
4	15.57	反式-2-己烯-1-醇[2-hexen-1-ol, (E)-]	C ₆ H ₁₂ O	18.11	15.76	9.66	19.66	14.59	7.76	14.81	15.97
5	17.15	顺式- α,α -5-三甲基-5-乙炔基四氢吡喃-2-甲醇 [2-furanmethanol, 5-ethenyltetrahydro- α,α ,5-trimethyl-, <i>cis</i> -]	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.22	—	—	1.57	0.26	0.07	0.86	—
6	19.08	芳樟醇[1,6-octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-]	C ₁₀ H ₁₈ O	4.17	1.78	1.62	4.57	6.51	1.57	1.47	7.60
7	20.63	(2Z,5Z)-2,5-十五碳二烯-1-醇[Z,Z-2,5-pentadecadien-1-ol]	C ₁₅ H ₂₈ O	—	—	0.36	—	—	0.25	0.40	—
8	22.63	α -松油醇[3-cyclohexene-1-methanol, α,α ,4-trimethyl-]	C ₁₀ H ₁₈ O	5.46	—	—	—	5.45	—	—	6.55
9	24.10	2,2,6-三甲基-6-乙炔基四氢-2H-吡喃-3-醇 [2H-pyran-3-ol, 6-ethenyltetrahydro-2,2,6-trimethyl-]	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	—	0.30	0.16	1.97	0.42	0.19	—	0.28
10	26.16	橙花醇[2,6-octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, (Z)-]	C ₁₀ H ₁₈ O	0.21	0.23	—	—	0.53	—	—	1.45
11	30.21	橙花叔醇[1,6,10-dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trimethyl-]	C ₁₅ H ₂₆ O	—	0.90	—	3.10	—	0.94	—	1.24
酯类											
1	12.32	甲基丙烯酸月桂酯[2-propenoic acid, 2-methyl-, dodecyl ester]	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0.38	0.17	—	0.70	—	0.57	0.39	—
2	12.37	丁酸己酯[butanoic acid, hexyl ester]	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0.69	0.77	—	0.53	1.51	0.44	—	—
3	12.72	2-甲基丙酸己酯[propanoic acid, 2-methyl-, hexyl ester]	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	1.64	—	0.22	0.74	0.61	0.52	—	—
4	13.49	正己酸乙酯[<i>n</i> -caproic acid vinyl ester]	C ₈ H ₁₄ O ₂	—	0.51	—	0.64	—	—	—	—
5	15.00	异戊酸叶醇酯[<i>cis</i> -3-hexenyl isovalerate]	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	—	—	0.25	2.08	0.98	—	—	—
6	16.72	异硫氰酸烯丙酯[allyl isothiocyanate]	C ₄ H ₃ NS	—	—	0.91	0.71	1.34	—	1.63	2.15
7	18.28	己酸己酯[hexanoic acid, hexyl ester]	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	—	—	—	—	—	—	—	—
8	24.46	水杨酸甲酯[methyl salicylate]	C ₈ H ₈ O ₃	6.21	5.54	7.57	2.72	4.88	2.32	8.56	12.37
烃类											
1	9.84	3-三氟乙酰十五烷[3-trifluoroacetoxy-pentadecane]	C ₁₇ H ₃₁ F ₃ O ₂	—	0.51	0.26	—	—	0.15	1.07	—
2	11.60	苯乙烯[styrene]	C ₈ H ₈	1.02	0.18	0.46	2.08	0.40	0.27	0.75	0.36
3	11.77	1,1,2,3-四甲基环己烷[cyclohexane, 1,1,2,3-tetramethyl-]	C ₁₀ H ₂₀	—	—	—	—	—	—	—	—
4	11.89	顺-1,1,3,5-四甲基环己烷[cyclohexane, 1,1,3,5-tetramethyl-, <i>cis</i> -]	C ₁₀ H ₂₀	0.57	—	—	—	0.82	—	0.30	1.34
5	21.13	3,5,5-三甲基-9-亚甲基-1H-庚环并环丁烯 [1H-benzocycloheptene, 3,5,5-trimethyl-9-methylene-, (4 <i>aS</i> - <i>cis</i> -)]	C ₁₅ H ₂₄	1.70	1.45	2.69	1.27	0.49	1.01	1.64	—
6	22.45	长叶烯[longifolene-(V4)]	C ₁₅ H ₂₄	—	—	3.26	2.95	—	3.62	—	—
7	22.55	顺式-2,4 α ,5,6,9 α -六氢-3,5,5,9-四甲基苯并环庚烯 [<i>cis</i> -2,4 α ,5,6,9 α -hexahydro-3,5,5,9-tetramethyl (1H) benzocycloheptene]	C ₁₅ H ₂₄	—	3.67	—	2.21	—	0.89	3.16	—
8	23.65	奥昔菊环[azulene]	C ₁₀ H ₈	—	—	0.37	—	—	—	0.61	0.49
9	23.68	萘[naphthalene]	C ₁₀ H ₈	0.26	—	—	—	0.24	—	0.32	—
10	23.68	1-亚甲基-1H-茛[1H-indene, 1-methylene-]	C ₁₀ H ₈	—	0.23	0.41	—	—	—	—	—
11	30.23	1,2-环氧十六烷[oxirane, tetradecyl-]	C ₁₆ H ₃₂ O	2.96	—	0.28	—	—	—	—	—
酸类											
1	19.85	(±)-3-羟基月桂酸[dodecanoic acid, 3-hydroxy-]	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	0.28	—	0.65	—	0.28	—	0.94	0.50
2	26.01	己酸[hexanoic acid]	C ₆ H ₁₂ O ₂	3.81	—	—	—	4.05	1.93	4.13	—
3	28.96	反式-2-己烯酸[2-hexenoic acid, (E)-]	C ₆ H ₁₀ O ₂	—	—	1.29	—	2.46	—	—	—
4	31.39	壬酸[nonanoic acid]	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.75	0.47	3.50	0.49	1.50	0.71	0.64	1.10
5	32.06	9-十六碳烯酸[9-hexadecenoic acid]	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	—	0.11	—	1.27	—	—	—	—
6	32.91	8-甲基壬-6-烯酸[8-methyl-6-nonenic acid]	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	2.25	1.10	0.70	0.29	2.30	1.33	1.12	1.91
其他类											
1	9.55	2-庚酮[2-heptanone]	C ₇ H ₁₄ O	0.40	—	—	—	0.32	—	0.57	—
2	16.48	芳樟醇氧化物[linalool oxide (fr.1)]	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	2.53	0.17	—	2.32	2.39	—	—	1.28
3	18.65	2-甲氧基-3-异丁基吡嗪[pyrazine,2-methoxy-3-(2-methylpropyl)-]	C ₉ H ₁₄ N ₂ O	3.66	2.45	2.69	5.54	2.57	1.79	2.65	4.72
4	25.03	甲氧基苯基肟[oxime-, methoxy-phenyl-]	C ₈ H ₉ NO ₂	0.77	—	—	1.76	1.10	—	0.39	—
5	26.16	α -紫罗兰酮[3-buten-2-one,4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-]	C ₁₅ H ₂₀ O	—	0.56	—	0.88	0.68	—	—	1.42
6	26.41	2-甲氧基酚[phenol, 2-methoxy-]	C ₇ H ₈ O ₂	—	0.26	—	—	—	—	0.51	—
7	26.95	十八烷基乙基醚[octadecane, 1-(ethenyl-)]	C ₂₀ H ₄₀ O	—	1.17	—	—	—	—	—	—
8	28.31	乙位紫罗兰酮[3-buten-2-one,4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-]	C ₁₅ H ₂₀ O	3.99	3.04	2.02	1.17	3.11	2.90	1.70	1.82
9	33.61	2,4-二叔丁基酚[phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-]	C ₁₄ H ₂₂ O	—	—	0.28	0.49	0.24	—	0.19	0.44
10	35.21	吲哚[indole]	C ₈ H ₇ N	—	0.56	0.13	0.81	—	—	0.83	1.10

注：—,未检测到。

嗪和乙位紫罗兰酮的增加。研究^[16]表明, 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、反式-2-己烯醛、橙花叔醇、芳樟醇等是线椒香气成分的典型化合物, 它们对线椒的风味具有较大贡献^[18-19], 橙花叔醇具有弱的清甜的橙花气息, 且香气持久^[20]; 其他的烷烃类、烯类、酮类和脂肪酸, 例如长叶烯、乙位紫罗兰酮等物质在线椒呈味中则起着互补或协调的作用^[21]。综上所述, 醛类、醇类、酯类、酸类挥发性物质变化的拐点均为第15天, 说明第15天是线椒整体挥发性物质变化的拐点, 也为其新鲜度变化的拐点。

2.2 线椒电子鼻检测分析结果

2.2.1 PCA

PCA是将传感器所提取的多指标的信息进行数据转换和降维处理, 从多元变量中得出最主要和贡献率最大的因子, 从而观察并比较不同样品的PCA值在空间的分布差异^[22]。对CK组和1-MCP组在贮藏期间线椒挥发性成分的PCA结果见图2, 图中每个椭圆区域代表同一贮藏期间线椒挥发性物质的数据采集点。

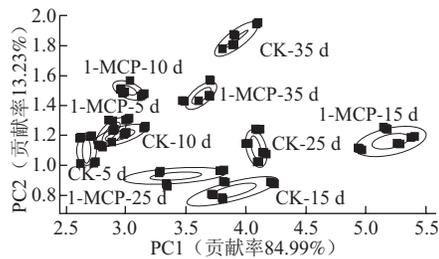


图2 低温贮藏线椒挥发性成分PCA图

Fig.2 Principal component analysis of volatile components of chili peppers during storage at low temperature

从图2可看出, 除1-MCP组5 d与CK组10 d数据采集点所在的椭圆区域有部分重叠外, 其他各区域互不重叠, PC1贡献率达84.99%, PC2贡献率为13.23%, 总贡献率为98.22%, 高于95%, 所受干扰较小^[23], 说明PCA法适用于不同处理、不同贮藏时间的线椒挥发性成分分析。从图2椭圆随贮藏时间的变化趋势看, CK组5~15 d沿PC1轴正向变化, 15~35 d沿PC2正方向变化; 1-MCP组5~15 d变化趋势与CK组的一致, 15~25 d沿PC2轴反向变化, 25~35 d沿PC2正方向变化, 说明第15天是线椒新鲜度变化的拐点, 经1-MCP处理的果实低温贮藏期25 d与未经处理果实15 d挥发性物质变化相近, 纪淑娟等^[24]的研究认为1-MCP处理能延缓南果梨总挥发性成分的变化, 并提高果实品质, 同样的1-MCP处理同样也能延缓线椒整体挥发性成分的变化, 提高线椒果实品质; 1-MCP组和CK组两组之间在贮藏第15、25、35天椭圆距离较大, 说明1-MCP处理对线椒的挥发性成分在贮藏期第15~35天影响较大。

2.2.2 LDA

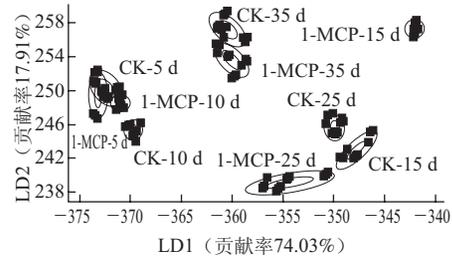


图3 低温贮藏线椒挥发性成分LDA图

Fig.3 Linear discriminant analysis of volatile components of chili peppers during storage at low temperature

与PCA法相比, LDA法能够使同一类别内的分布及相互距离加大, 从所有数据中收集信息, 提高分类精度。对CK组和1-MCP处理组线椒样品贮藏的LDA分析结果见图3。从图3可见, LD1和LD2的贡献率分别为74.03%和17.91%, 总贡献率为91.94%。从椭圆区域间的距离看, 第5、10、35天1-MCP组和CK组挥发性成分所代表的椭圆间的距离较小, 第15、25天1-MCP组与CK组椭圆间的距离较大, 说明两组在第15、25天挥发性成分变化较大。从椭圆区域随时间变化趋势看, CK组5~15 d沿LD1正方向变化, 15~35 d则沿LD2正方向变化, 而1-MCP组5~15 d变化趋势与CK组一致, 15~25 d则沿LD2反方向变化, 25~35 d沿LD2正方向变化, 说明15 d是线椒挥发性物质变化的点即新鲜度的拐点, 同时表明经1-MCP处理的线椒贮藏25 d与CK组15 d时的挥发性物质变化相近, 说明1-MCP处理能延缓线椒总挥发性成分的变化, 提高果实品质, 这一结论与PCA分析相吻合。

2.2.3 LA

LA是主成分与相应的原始指标变量的相关系数, 用于反映因子和各个变量间的密切程度。PEN3电子鼻内置有10个金属传感器, 分别对不同气味有不同响应信号。不同传感器在负荷加载分析图中的位置可以反映传感器对样品挥发性气味贡献率的大小, 越远离坐标原点, 主成分对该变量的代表性也越大, 反之则越小。对CK组与1-MCP组线椒贮藏期间挥发性成分的负荷加载分析结果见图4。

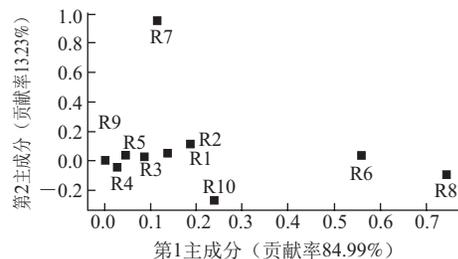


图4 低温贮藏线椒挥发性成分LA图

Fig.4 Loadings analysis of volatile components of chili pepper during storage at low temperature

由图4可知,第1主成分的贡献率为84.99%,第2主成分贡献率为13.23%,贡献率总和98.22%;且R6、R8、R10号传感器对第1主成分贡献率较大,R7对第2主成分贡献率最大,其次是R2号传感器,而R2、R6、R7、R8、R10号传感器分别对挥发性物质中氮氧化合物、芳香成分、硫化成分、醇类、烷烃类成分的响应信号较强^[25],贡献率较大。

3 结论

利用HS-SPME-GC-MS分析得到线椒挥发性物质主要由醛类、醇类、酯类组成,线椒在不同处理、不同贮藏期时各类挥发性化合物相对含量以及种类均有差异;对比CK组和1-MCP组相同贮藏时的挥发性成分,发现1-MCP处理减缓了线椒醛类、酯类、酸类物质的降低,同时延缓了醇类、烃类以及其他类挥发性物质的增加,说明1-MCP处理能保持线椒良好的挥发性物质成分,延缓其风味的改变;应用电子鼻对CK组和1-MCP组低温贮藏期间整体挥发性物质进行PCA、LDA以及LA发现,GC-MS和电子鼻的分析结果均显示,10℃贮藏的第15天是线椒样品挥发性物质发生变化的拐点,也为线椒新鲜度变化的拐点;1-MCP处理在贮藏期第5~10天对线椒挥发性物质的影响较小,在贮藏期第15~35天影响较大。

挥发性物质的变化主要与线椒生理生化反应有关,香气物质会随着果实成熟而产生,其种类及含量受成熟度、果实衰老程度等因素影响。研究利用GC-MS结合电子鼻技术能更准确分析1-MCP处理线椒在低温贮藏期间其挥发性成分的变化情况,对了解1-MCP处理对线椒挥发性成分的调控作用,以及了解1-MCP在保持线椒品质的同时,是否也延缓了线椒风味的改变等具有现实意义。

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. DOI:10.3969/j.issn.1001-3601.2012.07.054.
- [2] 张四奇,陈发河.1-MCP在果蔬采后保鲜上应用的研究进展[J].食品科学,2006,27(8):262-265. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2006.08.061.
- [3] SHARMA M, JACOB J K, SUBRAMANIN J, et al. Hexanal and 1-MCP treatments for enhancing the shelf life and quality of sweet cherry (*Prunus avium* L.)[J]. Scientia Horticulturae, 2010, 125(3): 239-247. DOI:10.1016/j.scienta.2010.03.020.
- [4] 王凤霞,陆文文,杨利侠,等.低温及1-MCP处理对天水“花牛”苹果贮藏品质与生理变化的影响分析[J].食品科学,2014,35(22):346-349. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201422067.
- [5] 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(1):11-14.
- [6] 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. DOI:10.3969/j.issn.1009-6221.2012.05.002.
- [7] FRATINI G, LOIS S, PAZOS M, et al. Volatile profile of Atlantic shellfish species by HS-SPME GC/MS[J]. Food Research International, 2012, 48(2): 856-865. DOI:10.1016/j.foodres.2012.06.033.
- [8] 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.
- [9] 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].食品机械,2012,28(6):55-58. DOI:10.3969/j.issn.1003-5788.2012.06.013.
- [10] 朱娜,潘磊庆,郭慧颖,等.基于电子鼻检测“霞晖5号”桃果实的冷害[J].食品科学,2014,35(4):95-100. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201404020.
- [11] 王俊,崔绍庆,陈新伟,等.电子鼻传感技术与应用研究进展[J].农业机械学报,2013,44(11):160-167. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.11.029.
- [12] LEDUC F, TOURNAYRE P, KONDOYAN N, et al. Evolution of volatile odorous compounds during the storage of European seabass (*Dicentrarchus labrax*) [J]. Food Chemistry, 2012, 131(4): 1304-1311. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.09.123.
- [13] 崔方超,李婷婷,杨兵,等.电子鼻结合GC-MS分析草鱼脱腥前后风味变化[J].食品科学,2014,35(20):126-130. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201420025.
- [14] 樊丽,任小林,向春燕,等.基于电子鼻和GC-MS评价嘎拉苹果采后芳香品质[J].食品科学,2014,35(22):164-168. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201422031.
- [15] VARLET V, PROST C, SEROT T. Volatile aldehydes in smoked fish: analysis methods occurrence and mechanisms of formation[J]. Food Chemistry, 2007, 105(4): 636-656. DOI:10.1016/j.foodchem.2007.03.041.
- [16] 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.
- [17] 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,2012,14(6):55-58. DOI:10.3969/j.issn.1003-5788.2012.06.013.
- [18] JUNIOR S B, de MARCHI A, de MELO T, et al. Optimization of the extraction conditions of the volatile compounds from chili peppers by headspace solid phase micro-extraction[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(38): 3345-3350. DOI:10.1016/j.chroma.2010.12.060.
- [19] RONG L, KE X, YANG C L. Changes in volatile compounds of a native Chinese chilli pepper (*Capsicum frutescens* var) during ripening[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2009, 44(12): 2470-2475. DOI:10.1111/j.1365-2621.2009.02039.x.
- [20] 宋焕禄.食品风味化学[M].北京:北京工业出版社,2007:133-197.
- [21] MARISA Z, CONCETTA C, VINCENZA R, et al. Volatile compounds and capsaicinoid content of fresh hot peppers (*Capsicum annum* L.) of different calabrian varieties[J]. Food Agricultural, 2009, 89(5): 774-780. DOI:10.1002/jfsa.3511.
- [22] TIAN X Y, CAI Q, ZHANG Y M. Rapid classification of hairtail fish and pork freshness using an electronic nose based on the PCA method[J]. Sensors, 2012, 12(1): 260-277. DOI:10.3390/s120100260.
- [23] DUTTA R, HINES E L, GARDNER J W, et al. Tea quality prediction using a tin oxide-based electronic nose: an artificial intelligence approach[J]. Sensors and Actuators B, 2003, 94(2): 228-237. DOI:10.1016/S0925-4005(03)00367-8.
- [24] 纪淑娟,张丽萍,卜庆状,等.基于电子鼻技术对冷藏后南果梨货架期随气味的变化分析[J].食品科学,2012,33(7):123-126.
- [25] 李婷婷,丁婷,邹朝阳,等.顶空固相微萃取-气质联用技术结合电子鼻分析4℃冷藏过程中三文鱼片挥发性成分的变化[J].现代食品科技,2015,31(2):40-54. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.2.040.