

1-甲基环丙烯对红星苹果常温贮藏期间生理、品质和电子鼻特性的影响

何近刚¹,冯云霄¹,程玉豆¹,李楠¹,王金萧¹,张建军²

(1.河北省农林科学院 生物技术与食品科学研究所,河北 石家庄 050051;2.河北省农林科学院,河北 石家庄 050031)

摘要:为了探讨1-甲基环丙烯(1-MCP)对红星苹果贮藏品质、生理以及电子鼻特性的影响,以红星苹果为研究对象,测定1-MCP处理后常温贮藏(20±1)℃过程中果实呼吸速率、乙烯释放速率、内在品质及外观色泽和电子鼻响应情况。结果表明:随着贮藏时间延长,红星苹果采后呼吸速率、乙烯释放速率升高,分别于10,15 d达峰值后降低。同时,果实硬度下降、可滴定酸含量降低,SSC先升高后降低;果皮 a^* 值、 b^* 值、 C^* 值和 ΔE^* 值升高。1-MCP处理抑制红星苹果贮藏期呼吸速率和乙烯释放速率,延缓果实硬度、SSC和TA含量下降,同时抑制果皮 a^* 值、 b^* 值、 C^* 值和 ΔE^* 值升高。电子鼻检测表明,1-MCP处理明显减少了硫化物和萜烯类化合物(W1W)、氮氧化合物(W5S)、有机硫化物和芳香族化合物(W2W)、甲基类芳香物(W1S)以及醇类和醛酮芳香化合物(W2S)的生成。判别分析(LDA)能区分不同贮藏时期对照和1-MCP果实的电子鼻感应值。载荷分析表明,W1W、W5S、W2W、W1S和W2S等5个传感器对区别不同贮藏时期对照和1-MCP处理的贡献较大。1-MCP处理可延缓红星苹果软化,使其保持较低的固酸比,对于维持常温贮藏下果实风味和色泽具有显著效果;但1-MCP降低了果实电子鼻敏感传感器的响应值,在一定程度上减少了挥发性物质的生成。相关分析表明,红星苹果电子鼻敏感探头响应值与果实品质显著相关,为电子鼻作为红星苹果快速无损检测提供了依据。

关键词:苹果;1-甲基环丙烯;品质;色差;电子鼻

中图分类号:S661.1 文献标识码:A 文章编号:1000-7091(2023)01-0134-10

doi:10.7668/hbxb.20193963



Effect of 1-Methylcyclopropene on the Physiology, Quality and Electronic Nose Characteristic of Starking Delicious Apple During Ambient Temperature Storage

HE Jingang¹, FENG Yunxiao¹, CHENG Yudou¹, LI Nan¹, WANG Jinxiao¹, ZHANG Jianjun²

(1. Institute of Biotechnology and Food Science, Hebei Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Shijiazhuang 050051, China; 2. Hebei Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Shijiazhuang 050031, China)

Abstract: In order to investigate the effect of 1-methylcyclopropene (1-MCP) on the physiology, storage quality and electronic nose characteristic of Starking delicious apple. Fruits were treated with 1-MCP and then stored at ambient temperature (20±1)℃. Respiration rate, ethylene production rate, fruit intrinsic quality, color difference and the electronic nose response was analyzed during storage. The results showed that the postharvest respiration rate and ethylene release rate of Starking delicious apple increased at first, then decreased after peaking at 10 d and 15 d, respectively. At the same time, fruit firmness and titratable acid (TA) content decreased, soluble solid content (SSC) increased then decreased. Fruit chromaticity varied, a^* , b^* , C^* and ΔE^* values increased. 1-MCP treatment inhibited fruit respiration rate and ethylene release rate, delayed the decline of fruit firmness, SSC and TA content, inhibited increasing of a^* , b^* , C^* and ΔE^* . 1-MCP treatment significantly reduced the production of sulfides and terpene compounds (W1W), nitrogen oxides (W5S), organic sulfides and aromatic compounds (W2W), methyl aromatic compounds (W1S), alcohols, aldehydes and ketones aromatic compounds (W2S). Linear discriminant analysis (LDA) combined with electronic nose could distinguish control and 1-MCP fruit at different storage periods. Loading analysis showed that W1W, W5S, W2W, W1S and W2S sensors

收稿日期:2022-12-09

基金项目:河北省现代农业产业技术体系苹果创新团队(HBCT2021100212)

作者简介:何近刚(1982-),女,陕西西安人,副研究员,硕士,主要从事果实采后生物学与贮运保鲜技术研究。

通讯作者:张建军(1964-),男,河北石家庄人,研究员,硕士,主要从事苹果生物学研究。

played key roles in differentiating control and 1-MCP treatment fruit during storage. During ambient temperature storage, 1-MCP treatment delayed fruit softening and kept a lower solid-acid ratio, effectively maintained fruit flavor and color of Starking delicious apple. However, 1-MCP decreased the response value of sensitive sensors in electronic nose, and inhibited the production of fruit volatile substances. According to correlation analysis, electronic nose sensor response values were significantly correlated with the internal quality and color difference, which may provide a basis for the rapid and nondestructive detection of Starking delicious apple.

Key words: Apple; 1-methylcyclopropene; Quality; Chromatic aberration; Electronic nose

1-甲基环丙烯(1-methylcyclopropene, 1-MCP)作为乙烯受体拮抗剂,已广泛应用在苹果、梨等果蔬的贮藏保鲜中^[1-2]。研究发现,1-MCP可有效减少富士冷藏期果肉褐变^[3];并且对于抑制富士^[3]、新红星苹果^[2]虎皮病的发生具有良好效果。此外,1-MCP在延长苹果货架期^[4]、延缓苹果果肉软化^[5]等方面效果显著。但1-MCP处理在一定程度上减少了苹果挥发性物质含量^[6]。在嘎啦苹果上发现,1-MCP处理显著抑制了果实常温贮藏期间醛类、醇类、酯类物质的产生,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^[7]。

电子鼻(Electronic nose)是通过特定的传感器和模式识别系统对样品挥发性气味的整体响应,具有简单、快速,对样品进行无损分析和自动收集数据等优点^[8],因此,多用于品种鉴别、采收期及货架期判断、病害识别、成熟度及腐烂度的检测^[9-12]。苹果因品种、成熟度和贮藏时间的不同,其自身挥发性物质种类与含量不同^[13]。在贮藏的过程中,其挥发性物质含量和种类也在发生变化;而且苹果属于呼吸跃变型水果,在呼吸跃变期间呼吸强度显著提高,二氧化碳和芳香物质含量明显升高,呼吸高峰过后,芳香物质含量逐渐下降,品质不断变差^[14]。因此,可以根据对这些挥发性气体成分的电子鼻特征响应实现对苹果品质的检测^[15]。

红星(*Malus domestica* cv. Starking)苹果属于中熟苹果,因其果实松脆多汁、香气浓郁,深受消费者喜爱。但由于红星苹果采收季节正处高温,常温贮藏时呼吸强度高,极易软化,贮藏期短。本研究以红星苹果为试验对象,经1-MCP处理后,分析1-MCP对红星苹果常温贮藏品质、生理及电子鼻特性的影响,同时研究红星苹果电子鼻特性与果实贮藏品质的关系,以期对红星苹果贮藏保鲜以及电子鼻无损检测技术提供参考依据。

1 材料和方法

1.1 材料及其处理

红星苹果于2022年9月22日采自河北省承德

县管理良好的果园,采后果实立即进行1-MCP保鲜处理,处理后当天将果实运回河北省农林科学院生物技术与食品科学研究所。

1-MCP处理方法:果实经商业用包装PE膜(厚度0.02 mm,规格65 cm×70 cm)包装后,随机分为2组:1-MCP处理组(1-MCP)按照说明书要求,包装内放置聪明鲜1袋(Smart fresh,商品包装为每袋0.625 g,其中有效成分1-MCP含量为0.014%,美国阿格洛法士公司);以无保鲜剂果实为对照(CK)。处理完毕,密封保鲜膜。每组5箱,每箱果实约12 kg。

处理后24 h,测定包装内O₂、CO₂及乙烯含量,打开PE膜包装,进行常温贮藏,贮藏温度(20±1)℃,相对湿度(90±10)%。每隔5 d进行品质、呼吸速率、乙烯释放速率测定,以及电子鼻分析。

1.2 包装内气体含量测定

果实处理24 h后,采用F-920型便携式氧气和二氧化碳分析仪(北京阳光亿事达)测定包装内O₂、CO₂含量;吸取包装内气体1 mL,注射于GC 9790 IIB气相色谱仪(浙江福立色谱仪器有限公司)测定乙烯含量,单位为μL/L。

1.3 呼吸速率及乙烯释放速率测定

对照和1-MCP处理果实各3组,每组6个果实置于6 L干燥密封罐内。密封0.5 h后,用注射器吸取罐内气体10 mL,注入HWF-1A CO₂红外分析仪(江苏金坛市科析仪器有限公司)进行测定,单位为mg/(h·kg)。

果实密封5 h后,吸取密封罐内气体1 mL,注入GC 9790 IIB气相色谱仪测定乙烯释放速率,单位为μL/(h·kg)。

1.4 电子鼻分析

果实密封条件同上。密封3 h后,用PEN3型电子鼻(德国Airsense公司)探头测定挥发性物质。电子鼻检测参数设置为:样品间隔时间1 s,清洗时间200 s,归零时间5 s,样品准备时间5 s,测试时间110 s,载气流速400 mL/min,进样流量400 mL/min,选定90~92 s的稳定响应值进行数据分析^[16]。PEN3型电子鼻的10个传感器敏感物质说明见表1^[17]。

表 1 PEN3 型电子鼻各传感器响应特征
Tab.1 Sensors of response characteristics in electronic nose PEN3

编号 No.	传感器 Sensor	敏感化合物 Sensitive compound
1	W1C	芳香族化合物
2	W5S	氮氧化合物
3	W3C	氨基、芳香族化合物
4	W6S	氢气
5	W5C	短链烷烃芳香族化合物
6	W1S	甲基芳香物
7	W1W	硫化物和萜烯类
8	W2S	醇类和醛酮芳香族化合物
9	W2W	有机硫化物和芳香族化合物
10	W3S	长链烷烃

1.5 果实内在品质和色差测定

果实硬度使用 GY-4 型果实硬度计(压头直径 7.9 mm, 浙江托普公司)测定, 单位为 N; SSC 含量使用 PAL-1 型手持数字糖度计(日本爱拓公司)测定, 单位为%; 可滴定酸(Titratable acid, TA)含量采用酸碱滴定法测定, 以苹果酸计, 单位为%。

采用 CR-400 型全自动色差仪(日本柯尼卡美能达公司)测定红星苹果果皮颜色的变化, 其中 L^* 值表示果实亮度, 其值越大, 亮度越大; a^* 值表示绿色(负值)到红色(正值)的变化程度; b^* 值表示蓝色(负值)到黄色(正值)的变化; ΔE^* 表示总色差值,

其值越大表示果实颜色变化越大。色度角 ($h^\circ = \arctan(b^*/a^*)$) 表示色泽的变化; 饱和度 ($C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$) 越高, 颜色强度越亮^[15]。

试验中设 3 个重复, 每重复测定 5 个果实。

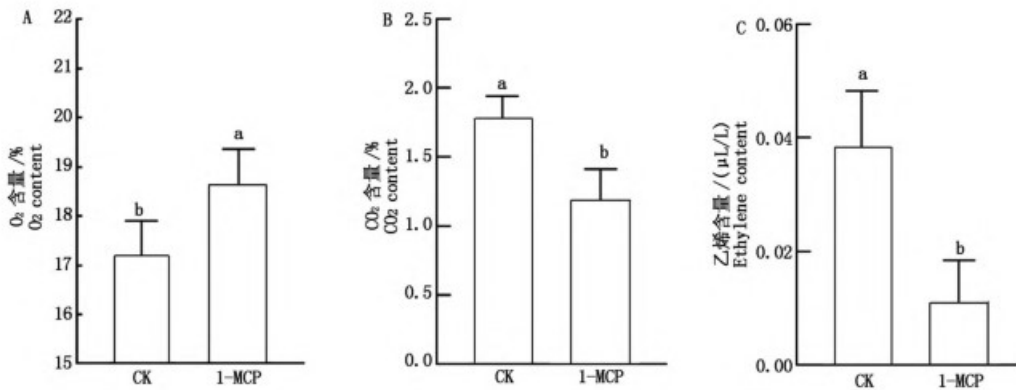
1.6 数据统计与分析

采用 Excel、GraphPad Prism 9 进行数据整理及制图, 使用 SPSS 18.0 软件采用 Duncan 法进行差异显著性分析, 不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。使用软件 Origin 2022 进行主成分分析(Principal component analysis, PCA)、载荷分析>Loading analysis, LA)、线性判别分析(Linear discriminant analysis, LDA)以及绘图。

2 结果与分析

2.1 1-MCP 对红星苹果呼吸速率和乙烯释放速率的影响

红星苹果贮藏 24 h 后, 包装内 CO_2 含量升高、 O_2 含量降低, 其中 1-MCP 处理包装内乙烯含量为 $0.011 \mu L/L$ 、 CO_2 含量为 1.18%, 显著低于对照包装内的 $0.038 \mu L/L$ 和 1.80%, 并且维持较高的 O_2 含量(图 1)。贮藏起始阶段果实呼吸旺盛, 于贮藏 10 d 出现呼吸高峰, 处理后 15 d 出现乙烯释放高峰; 1-MCP 处理显著抑制了红星苹果呼吸速率和乙烯释放速率(图 2)。



图中不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$), 图 2—5 同。
Different small letters in the figure indicate the significant difference ($P < 0.05$), the same as Fig. 2—5.

图 1 1-MCP 处理对包装膜内 O_2 (A)、 CO_2 (B) 和乙烯 (C) 含量的影响

Fig. 1 Effect of 1-MCP on the content of O_2 (A), CO_2 (B) and ethylene (C) in the package after the treatment of Starking delicious apple

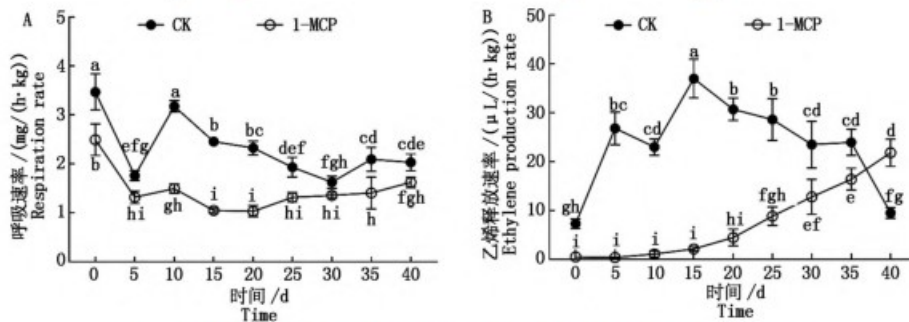


图 2 1-MCP 对红星苹果呼吸速率 (A) 和乙烯释放速率 (B) 的影响

Fig. 2 Effect of 1-MCP on the respiration rate (A) and ethylene production rate (B) of Starking delicious apple

2.2 1-MCP 对红星苹果常温贮藏期间内在品质的影响

红星苹果常温贮藏期间硬度逐渐下降(图 3-A),对照果实贮藏 15 d 硬度下降到最低值,此后无显著变化;1-MCP 可有效延缓红星苹果硬度下降。对照果实 SSC 在贮藏 10 d 升高到最高值,并维持到

35 d 下降;1-MCP 处理抑制了 SSC 在贮藏早期(0 ~ 10 d)的升高,但可有效延缓贮藏晚期 SSC 下降(图 3-B)。除贮藏 10 d 外,1-MCP 处理红星苹果 TA 含量显著高于对照果实(图 3-C);固酸比在整个贮藏期间逐渐升高,1-MCP 明显抑制了固酸比的升高(图 3-D)。

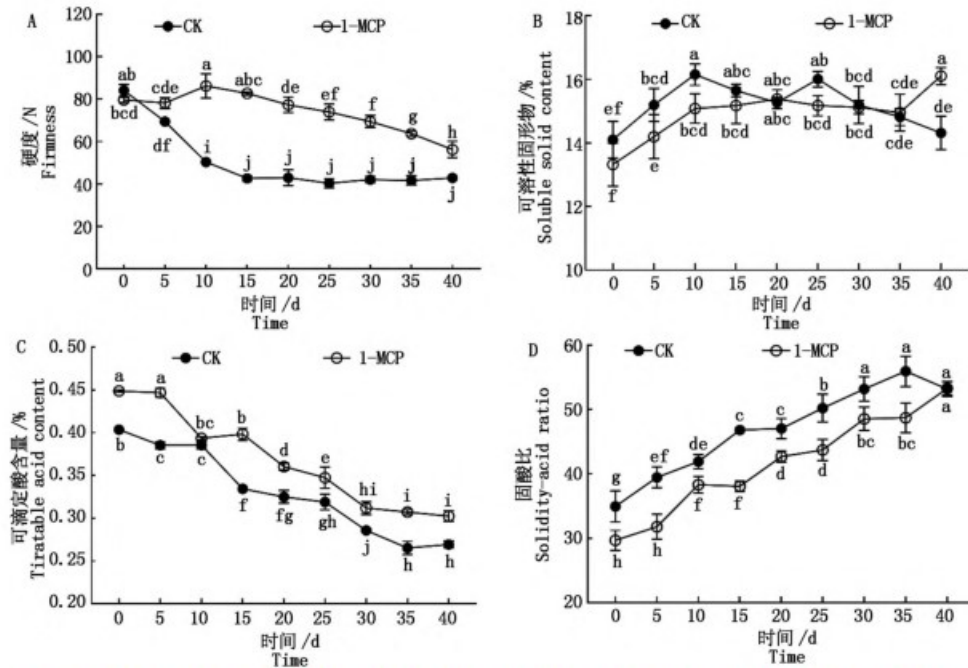


图 3 1-MCP 对常温贮藏红星苹果硬度(A)、SSC(B)、TA 含量(C)以及固酸比(D)的影响
Fig. 3 Effect of 1-MCP on the firmness (A), SSC (B), TA content (C) and solidity-acid ratio (D) of Starking delicious apple during storage at ambient temperature

2.3 1-MCP 对红星苹果常温贮藏期间色差的影响

L^* 值在红星苹果贮藏 15 d 达最大值,贮藏时间与 0 d 无显著差异(图 4-A),1-MCP 对 L^* 值无显著影响。对照果实 a^* 值在贮藏期间整体表现为升高,说明果皮色泽转红,而 1-MCP 处理果实贮藏 5 d, a^* 值显著下降,此后除贮藏 15 d 显著降低,其余贮藏时间无显著变化(图 4-B); b^* 值在贮藏 15 d 前显著升高,说明果实底色转黄,15 d 后该值变化幅度较小(图 4-C),而 1-MCP 显著抑制了 b^* 值升高;对照果实 0 d ΔE^* 为 49.76,贮藏 40 d 该值为 58.67,而 1-MCP 处理果实 ΔE^* 在 40 d 为 53.12,显著低于对照果实(图 4-D);色度角在贮藏 15 d 时达最高值(图 4-E),1-MCP 对贮藏期色度角无显著影响。饱和度 C^* 值在贮藏期间升高,说明红星苹果颜色强度增亮,而 1-MCP(图 4-F)处理果实 C^* 值在整个贮藏期间显著低于对照果实。

2.4 1-MCP 对红星苹果常温贮藏期间电子鼻特性的影响

2.4.1 1-MCP 对电子鼻传感器响应值的影响 除了 W6S(对氢气敏感)和 W3S(对长链烷烃敏感)2

个传感器外,其余 8 个传感器 1-MCP 处理和对照果实挥发性气体响应值差异显著。其中 W1W(对硫化物和萜烯类敏感)、W5S(对氮氧化物敏感)、W2W(对有机硫化物和芳香族化合物敏感)、W2S(对醇类和醛酮芳香族化合物敏感)和 W1S(对甲基芳香物敏感)响应值较其他传感器大(图 5)。对于对照果实来说,W1W、W5S、W2W 和 W1S 的响应值在贮藏 15 ~ 30 d 期间保持最大值,而 W2S 响应值在贮藏 20 ~ 25 d 达最大值;1-MCP 处理可显著降低红星苹果挥发性气体 W1W、W5S、W2W、W2S 和 W1S 传感器响应值,推迟及缩短峰值持续时间。

2.4.2 常温贮藏电子鼻传感器响应值 Loading 分析

对红星苹果挥发性气体不同传感器响应值经 Loading 分析显示,第一(PC1)、第二主成分(PC2)贡献率分别达 76.2%,10.9%,总贡献率为 87.1%(图 6),分析结果基本包含了主要的样品信息。传感器 W5S、W1W 和 W2W、W1S 和 W2S 在第一主成分上距离原点最远,说明这几个传感器是区分红星苹果挥发性气体的敏感传感器。其中 W1S 和 W2S 夹角非常小,W1W 和 W2W 夹角非常小,说明 W1S 和 W2S、W1W 和 W2W 显著相关。

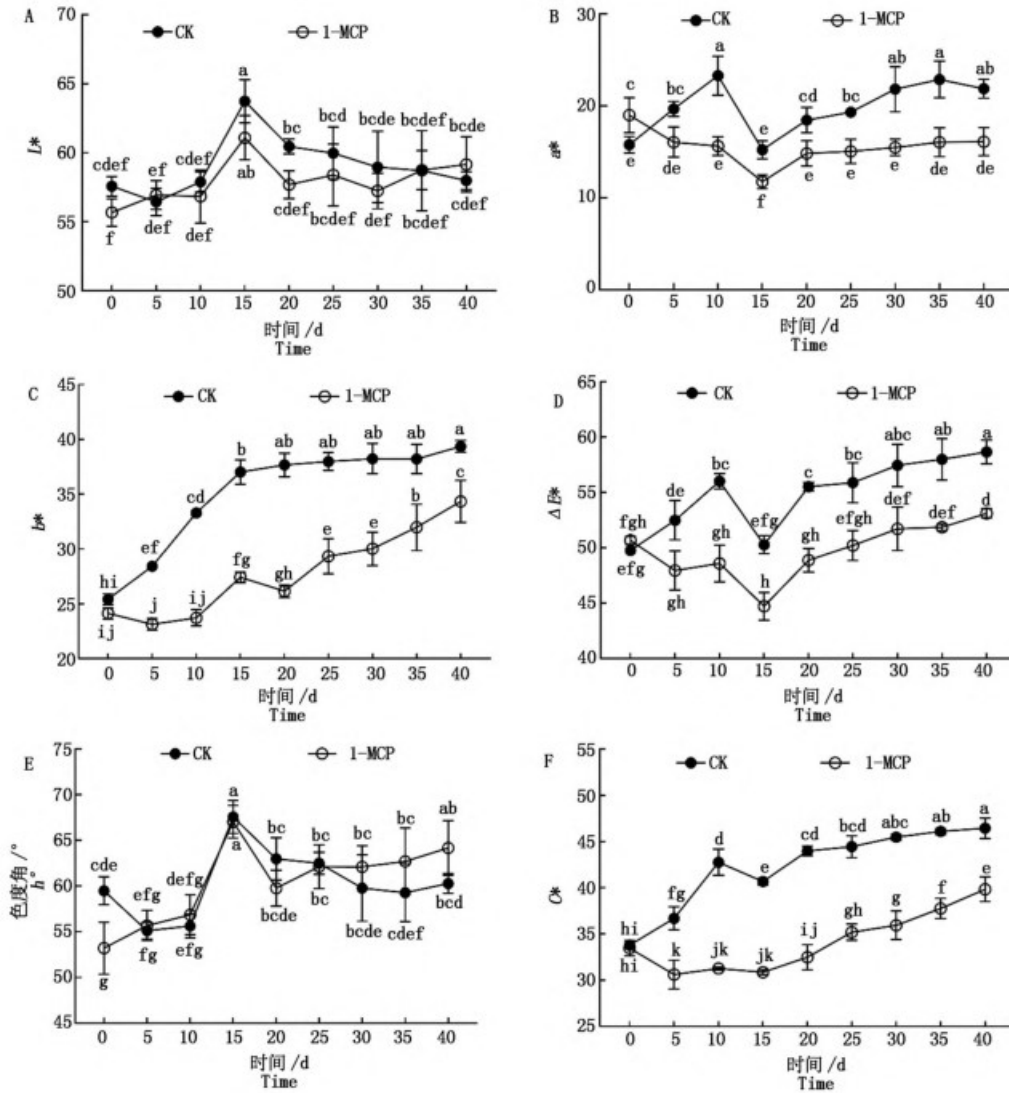


图4 1-MCP对常温贮藏红星苹果 L^* (A)、 a^* (B)、 b^* (C)、 ΔE^* (D)、色度角(E)以及 C^* (F)的影响
Fig. 4 Effect of 1-MCP on the value of L^* (A), a^* (B), b^* (C), ΔE^* (D), h° angle(E) and C^* (F) of Starking delicious apple during storage at ambient temperature

2.4.3 电子鼻传感器响应值 PCA 分析 PCA 表明,第一、第二主成分贡献率分别达 76.2% 和 10.9%,总贡献率为 87.1%。红星苹果不同贮藏时期样品主要在 PC1 上分布(图 7),其中对照果实随着贮藏时间的延长,0,5,10,15 和 20 d 特征值依次增大,即沿着 PC1 正向依次延伸;贮藏 25 d 开始,果实逐渐衰老,挥发性气体减少,30,35,40 d 的分布未沿着 PC1 正向分布,而是逐渐接近 0 d。1-MCP 处理果实 0 d 特质值分布在 PC1 负向,并且与对照果实 0 d 无重叠,说明在处理早期,1-MCP 就抑制了红星苹果挥发性气体的产生;5,10 以及 15 d 的分布基本接近 0 d,说明 1-MCP 处理果实贮藏 15 d 以内挥发性成分未有明显变化;20,25,30,35 以及 40 d 与对照果实 0,5,10 以及 40 d 分布接近。整体说来,不同贮藏期对照果实挥发性气体的分布区域变化较

大,而 1-MCP 处理果实分布区域变化较小。

2.4.4 常温贮藏红星苹果挥发性气体 LDA 分析 LDA 分析结果(图 8)显示,第一线性判别因子(LDA1)和第二线性判别因子(LDA2)的贡献率分别为 48.3%,30.3%,总贡献率为 78.6%。对照果实在贮藏早期(5 d)沿 LDA2 负向偏移;贮藏中期(10,15,20,25 d)沿 LDA1 正向偏移,并且 15,20,25 d 分布区域接近,说明这一时期对照果实挥发性气体相似;贮藏晚期(30,35,40 d)向 LDA2 正向和 LDA1 负向偏移,并且分布区域相对比较接近。1-MCP 处理果实在贮藏 5,10,15 d 沿 LDA2 负向偏移,20 d 沿 LDA1 正向偏移,而 25 d 则接近 1-MCP 贮藏 0 d(M0)和对照 0 d(C0),说明 1-MCP 处理果实 25 d 挥发性气体与刚贮藏时相似;30 d 的分布明显区别于别的贮藏时期,35,40 d 较为接近,但沿 LDA2 可明显区分。

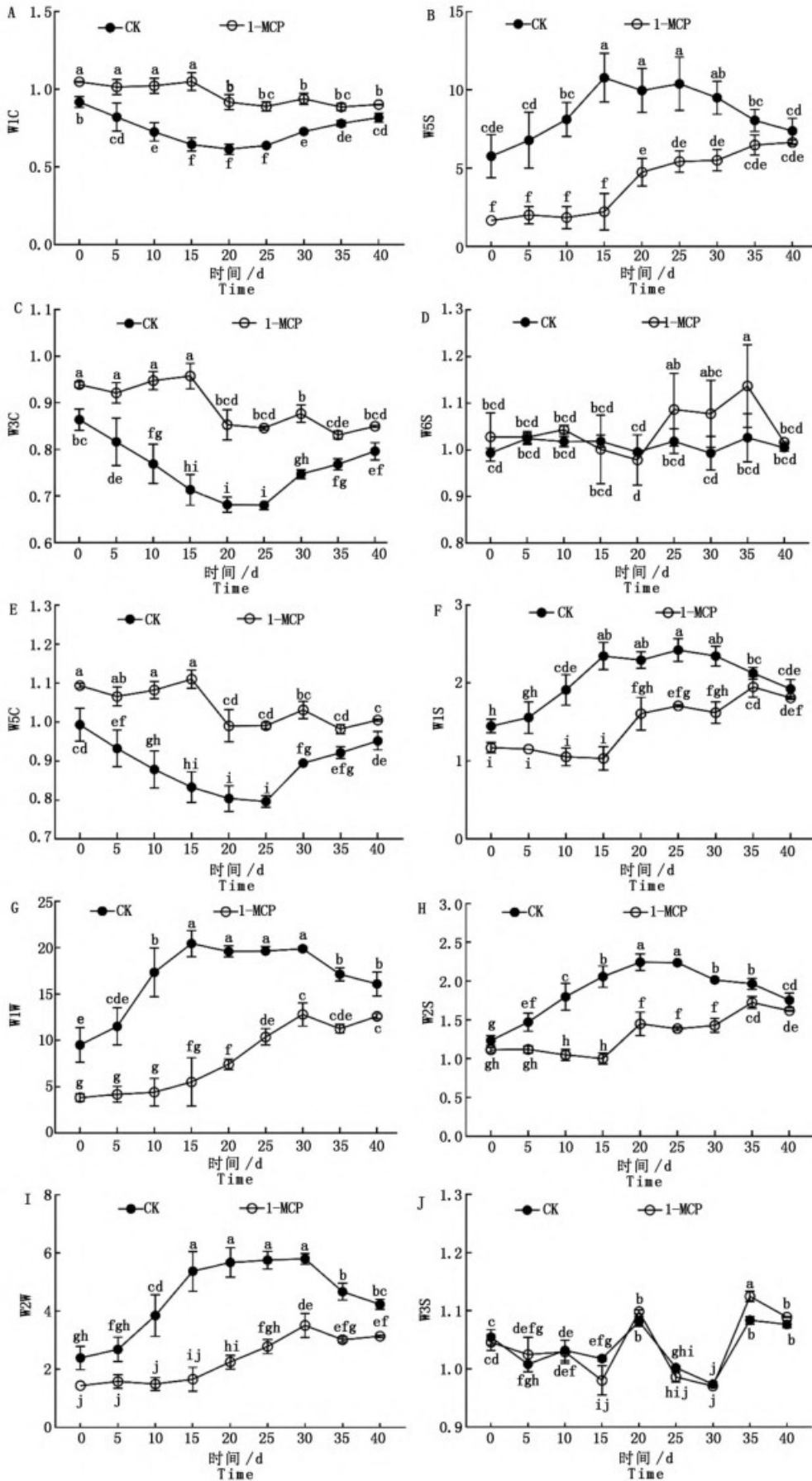


图5 1-MCP对红星苹果常温贮藏期间电子鼻传感器信号响应值的影响

Fig.5 Effect of 1-MCP on the sensors signal response value of volatile gas in Starking delicious apple during storage at ambient temperature

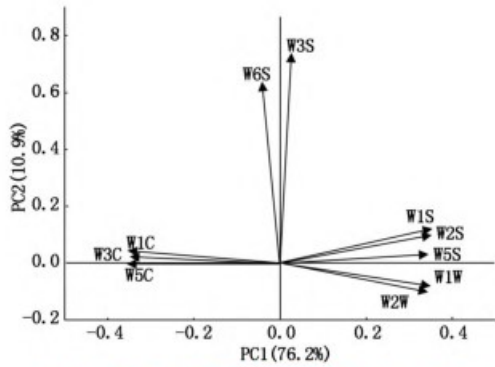
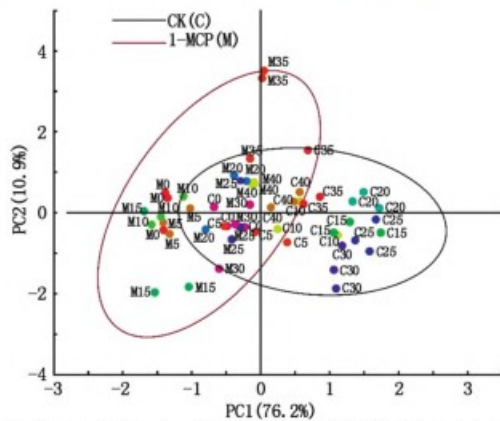


图 6 电子鼻传感器响应值 Loading 分析

Fig. 6 Loadings analysis of sensors signal response value



图中 C0、C5、C10、C15、C20、C25、C30、C35 和 C40 分别表示贮藏 0、5、10、15、20、25、30、35、40 d 的对照果实样品；M0、M5、M10、M15、M20、M25、M30、M35 和 M40 分别表示贮藏 0、5、10、15、20、25、30、35 和 40 d 的 1-MCP 处理果实样品。图 8 同。
C0、C5、C10、C15、C20、C25、C30、C35 和 C40 represented control fruit samples stored at 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 and 40 days. M0, M5, M10, M15, M20, M25, M30, M35 and M40 represented 1-MCP treated fruit samples stored at 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 and 40 days. The same as Fig. 8.

图 7 常温贮藏红星苹果挥发性气体响应值 PCA 分析

Fig. 7 PCA analysis of the sensors signal response value of volatile gas in Starking delicious apple during storage at ambient temperature

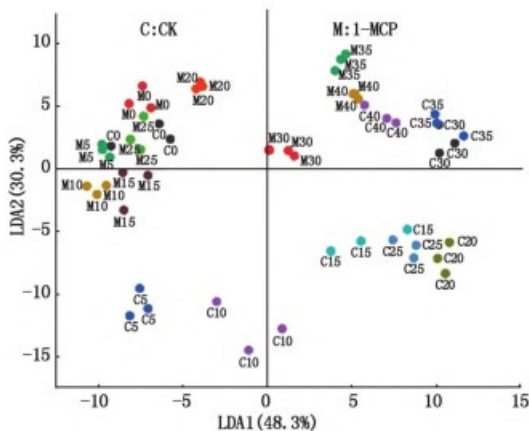


图 8 常温贮藏红星苹果挥发性气体响应值 LDA 分析

Fig. 8 LDA analysis of the sensors signal response value of volatile gas in Starking delicious apple during storage at ambient temperature

2.5 常温贮藏红星苹果电子鼻特征与品质相关性分析

电子鼻敏感传感器响应值与内在品质、色差之间的相关性分析表明，传感器 W1W、W5S、W2W、W1S 和 W2S 响应值之间相关系数均 > 0.900 ，为极显著相关；硬度与 W1W (-0.875)、W5S (-0.834)、W2W (-0.906)、W1S (-0.902) 和 W2S (-0.926) 响应值为极显著负相关；TA 含量与 W1W (-0.675)、W5S (-0.593)、W2W (-0.734)、W1S (-0.724) 和 W2S (0.720) 响应值为极显著负相关。SSC、固酸比、 L^* 、 a^* 、 b^* 、 ΔE^* 以及 C^* 与传感器 W1W、W5S、W2W、W1S 和 W2S 的响应值均为极显著正相关，其中 b^* 、 C^* 与这 5 个传感器之间的相关系数均 > 0.800 ，表现为极显著正相关；固酸比与 W1W、W2W、W1S 和 W2S 4 个传感器相关系数 > 0.700 ，表现为极显著正相关， ΔE^* 与 W1W、W2W 和 W2S 3 个传感器相关系数 > 0.700 ，表现为极显著正相关。总的来说，红星苹果常温贮藏期间，电子鼻特征值的变化在一定程度上反映了硬度、TA 含量、固酸比、 b^* 、 C^* 、 ΔE^* 的变化(表 2)。

3 结论与讨论

3.1 1-MCP 对红星苹果呼吸速率和乙烯释放速率的影响

已经在苹果^[18]、梨^[1,19]等多种园艺产品中证实 1-MCP 可有效抑制果实采后呼吸和乙烯释放，本研究中 1-MCP 显著抑制了红星苹果呼吸速率和乙烯释放速率。并且发现处理后 24 h 包装内 CO_2 和乙烯含量显著低于对照果实，进一步说明了 1-MCP 对于果实呼吸和乙烯生成的抑制作用。

3.2 1-MCP 对红星苹果常温贮藏期间内在品质的影响

苹果果实在软化过程中细胞壁降解酶活性升高，质膜透性和水溶性果胶含量显著增高，原果胶含量明显降低^[20]。1-MCP 可显著抑制苹果在贮藏过程中可溶性果胶含量升高和原果胶含量的降低，抑制果胶甲酯酶、纤维素酶、 β -半乳糖苷酶和脂氧合酶等活性，从而延缓软化^[21]。本研究证明 1-MCP 处理推迟了红星苹果硬度下降，与张雪丹等^[22]研究结果一致。

可溶性固形物和 TA 直接影响果实的甜酸风味及口感^[23]。红星苹果在整个常温贮藏过程中可溶性固形物先升高，后降低。1-MCP 减缓了可溶性固形物降解速度。TA 含量随着贮藏时间的延长而降低，1-MCP 处理果实 TA 含量在整个贮藏期间高于对照果实，而同时保持较低的固酸比，其原因可能是因为苹果 TA 主要包括苹果酸、柠檬酸、酒石酸和琥

表 2 电子鼻响应值与内在品质、色差相关系数

Tab. 2 Correlation coefficient between volatile gas response value and intrinsic quality, color difference of Starking delicious apple

项目 Item	W1W	W5S	W2W	W1S	W2S	硬度 Firmness	SSC	TA 含量 TA content	固酸比 Solid-acid ratio	L^*	a^*	b^*	色度角 h°	C^*	ΔE^*
W1W	1.000														
W5S	0.940**	1.000													
W2W	0.978**	0.927**	1.000												
W1S	0.920**	0.941**	0.947**	1.000											
W2S	0.927**	0.929**	0.952**	0.985**	1.000										
硬度 Firmness	-0.875**	-0.834**	-0.906**	-0.902**	-0.926**	1.000									
SSC	0.439**	0.385**	0.416**	0.396**	0.403**	-0.333*	1.000								
TA 含量 TA content	-0.675**	-0.593**	-0.734**	-0.724**	-0.720**	0.760**	-0.213	1.000							
固酸比 Solid-acid ratio	0.713**	0.620**	0.769**	0.748**	0.745**	-0.785**	0.372**	-0.975**	1.000						
L^*	0.434**	0.472**	0.449**	0.496**	0.463**	-0.354**	0.338*	-0.286*	0.321*	1.000					
a^*	0.514**	0.473**	0.485**	0.439**	0.502**	-0.584**	0.003	-0.359**	0.357**	-0.241	1.000				
b^*	0.864**	0.815**	0.885**	0.864**	0.874**	-0.897**	0.309*	-0.839**	0.848**	0.521**	0.473**	1.000			
色度角 h°	0.290*	0.286*	0.339*	0.352**	0.297*	-0.224	0.275*	-0.384**	0.405**	0.781**	-0.532**	0.446**	1.000		
C^*	0.858**	0.806**	0.864**	0.843**	0.869**	-0.908**	0.227	-0.803**	0.805**	0.293*	0.700**	0.932**	0.152	1.000	
ΔE^*	0.741**	0.657**	0.748**	0.692**	0.744**	-0.816**	0.165	-0.718**	0.716**	-0.009	0.824**	0.783**	-0.107	0.926**	1.000

注: * . 显著相关 ($P < 0.05$), ** . 极显著相关 ($P < 0.01$); $n = 54, r_{0.05} = 0.268, r_{0.01} = 0.348$ 。

Note: * . Significant correlation ($P < 0.05$), ** . Extremely significant correlation ($P < 0.01$); $n = 54, r_{0.05} = 0.268, r_{0.01} = 0.348$ 。

珀酸等,其中苹果酸含量最高^[23]。并且,1-MCP处理可提高磷酸烯醇式丙酮酸羧化酶(PEPC)和胞浆NAD依赖性苹果酸脱氢酶(cyNAD-MDH)酶活性、上调MdVHA-A、MdVHP等有机酸代谢相关基因表达,进而抑制苹果酸的降解,维持较高的果实酸度^[24]。本研究发现,1-MCP对TA含量的影响较SSC更为显著,进而保持红星苹果良好的酸甜风味,与在富士苹果中的研究一致^[25]。

3.3 1-MCP对红星苹果常温贮藏期间色泽的影响

苹果色泽主要与果皮中叶绿素(绿色)、类胡萝卜素(黄色)、黄酮类物质(黄色)和花青素(红色)的含量有关^[26]。苹果花青素的合成途径受乙烯调控^[27],而1-MCP可抑制苹果果皮中叶绿素降解和延缓类胡萝卜素的积累^[28]。本研究中1-MCP处理果实 a^* 值、 b^* 值较低,表明果皮转红、转黄较慢,同时,1-MCP处理保持较低的 ΔE^* ,反映出1-MCP处理的果实外观更为新鲜。但处理对红星苹果 L^* 值和色度角未有明显影响,与张雪丹等^[22]研究有所差别。

3.4 1-MCP对红星苹果常温贮藏期间电子鼻特性的影响

不同品种苹果挥发性物质含量、特征香气不同^[29]。常温(15~25℃)贮藏过程中,苹果挥发性物质含量呈现先升高、后降低的状态^[30]。本研究确定了红星苹果对挥发性气体敏感的传感器为W5S、W1W和W2W、W1S和W2S,其中W1W、W5S和W2W为响应值最高的3个传感器。1-MCP处理推迟敏感传感器响应值及其峰值持续时间,说明了

1-MCP显著抑制了红星苹果硫化物和萜烯类化合物(W1W)、氮氧化合物(W5S)、有机硫化物和芳香族化合物(W2W)、甲基类芳香物(W1S)以及醇类和醛酮芳香化合物(W2S)等挥发性气体的产生,这与富士^[31]、嘎啦^[7]中的研究结果一致。这是电子鼻进一步区分对照和1-MCP处理红星苹果不同贮藏时间挥发性气体的基础。

PCA作为考察多个变量间相关性的方法,其贡献率越大,表明主成分可以更好地反映原始数据信息^[23]。电子鼻特征值PCA分析可区分多种果实不同贮藏期挥发性气体^[17,32]。电子鼻结合PCA分析对常温贮藏期间红星苹果挥发性物质的变化可进行有效区分,2个主成分可以解释整体变异的87.1%。本研究中对照果实贮藏中期(15~30d)香气最为浓郁,可与其他时期样品完全分开;1-MCP处理果实挥发性气体含量较低,并且峰值出现时间较晚,贮藏早期(0~15d)与其他样品可有效区分;其余时期,对照与1-MCP处理果实分布区域重叠,未能完全分开。

LDA分析更加关注样本在空间中的分布情况,以及样本之间的距离分析,样本信息通过运算法则投影到某个方向,以使各组之间的投影尽可能地分开^[33]。因此,结合LDA分析,可以利用所有的电子鼻传感器信号以提高分类的准确性^[34]。电子鼻特征值LDA分析能清晰地地区分低温贮藏不同时间的苹果^[35]。对于不同品种苹果香气电子鼻表征来说,LDA区分效果优于PCA分析^[13,36]。本研究中,LDA分析电子鼻特征值可有效区分对照和1-MCP处理

红星苹果,并且对于不同常温贮藏时间的区分效果优于PCA分析。经相关性分析,红星苹果敏感传感器W5S、W1W和W2W、W1S和W2S的响应值与果实硬度、SSC、TA含量以及色差不同指标均存在显著相关,这说明电子鼻技术为红星苹果贮藏品质的快速无损分析提供依据。

总之,1-MCP处理可显著抑制红星苹果呼吸速率和乙烯释放速率,有效延缓常温贮藏果实软化和SSC、TA含量下降,维持果实风味;同时,抑制果面底色转黄、转红,使果实保持新鲜的外观;还降低红星苹果挥发性气体电子鼻响应值。利用电子鼻检测技术,可有效估测苹果硬度、外观色泽和固酸比等品质参数。

参考文献:

- [1] 贾朝爽,王志华,王文辉,佟伟. 1-MCP和乙烯利对秋子梨采后生理及软化相关指标的影响[J]. 华北农学报, 2021, 36(S1):176-187. doi:10.7668/hbxb.20191938.
Jia C S, Wang Z H, Wang W H, Tong W. Effect of 1-methylcyclopropene and ethephon on physiological and softening related indexes of *Pyrus ussuriensis* during storage [J]. *Acta Agriculturae Boreali-Sinica*, 2021, 36(S1):176-187.
- [2] 何近刚,冯云霄,程玉豆,李丽梅,关军锋. 1-MCP、乙烯吸收剂以及MAP处理对新红星苹果冷藏和货架期品质的影响[J]. 保鲜与加工, 2018, 18(6):39-43, 50. doi:10.3969/j.issn.1009-6221.2018.06.007.
He J G, Feng Y X, Cheng Y D, Li L M, Guan J F. Effects of 1-MCP, ethylene absorbent and MAP on quality of Starkrimson apple during cold storage and shelf life [J]. *Storage and Process*, 2018, 18(6):39-43, 50.
- [3] 何近刚,冯云霄,程玉豆,李丽梅,关军锋. 采后1-MCP和MAP处理对红富士,苹果冷藏和货架期品质的影响[J]. 食品科学, 2016, 37(22):301-306. doi:10.7506/spkx1002-6630-201622046.
He J G, Feng Y X, Cheng Y D, Li L M, Guan J F. Effects of postharvest 1-MCP and MAP treatments on physiological characteristics and quality of Fuji apple during cold storage and subsequent shelf life [J]. *Food Science*, 2016, 37(22):301-306.
- [4] 贾朝爽,王志华,王文辉. 不同货架温度结合1-MCP处理对华红、华月苹果质地性状的影响[J]. 华北农学报, 2022, 37(4):128-140. doi:10.7668/hbxb.20192888.
Jia C S, Wang Z H, Wang W H. Effects of different shelf temperature combined with 1-MCP treatment on texture traits of Huahong and Huayue apples [J]. *Acta Agriculturae Boreali-Sinica*, 2022, 37(4):128-140.
- [5] 薛友林,张敏,张鹏,李江阔,李博强,徐勇. 1-MCP对不同地域寒富苹果质地的响应[J]. 包装工程, 2019, 40(11):33-41. doi:10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.11.005.
Xue Y L, Zhang M, Zhang P, Li J K, Li B Q, Xu Y. Response of 1-MCP to the texture of Hanfu apple in different regions [J]. *Packaging Engineering*, 2019, 40(11):33-41.
- [6] 金宏,惠伟,丁雅荣,张鸿,牛瑞雪. 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. doi:10.3321/j.issn:1000-4025.2009.04.017.
Jin H, Hui W, Ding Y R, Zhang H, Niu R X. Fruit aroma component of Pink lady apple during cold storage with 1-MCP treatment [J]. *Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica*, 2009, 29(4):754-761.
- [7] 樊丽,向春燕,周轲,王豪杰,任小林. 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[J]. 果树学报, 2014, 31(5):931-938. doi:10.13925/j.cnki.gsxb.20140108.
Fan L, Xiang C Y, Zhou K, Wang H J, Ren X L. Influence of 1-MCP on the aromatic substance emitted by Gala apple during storage by using GC-MS and electronic nose technology [J]. *Journal of Fruit Science*, 2014, 31(5):931-938.
- [8] 任二芳,牛德宝,温立香,刘功德,谢朝敏,程三红. 电子鼻和电子舌在水果检测中的应用进展[J]. 食品工业, 2019, 40(10):261-264. doi:10.7506/spkx1002-6630-20200220-212.
Ren E F, Niu D B, Wen L X, Liu G D, Xie C M, Cheng S H. Application research progress of electronic nose and electronic tongue in fruits detection [J]. *The Food Industry*, 2019, 40(10):261-264.
- [9] Dou T X, Shi J F, Li Y, Bi F C, Gao H J, Hu C H, Li C Y, Yang Q S, Deng G M, Sheng O, He W D, Yi G J, Dong T. Influence of harvest season on volatile aroma constituents of two banana cultivars by electronic nose and HS-SPME coupled with GC-MS [J]. *Scientia Horticulturae*, 2020, 265:109214. doi:10.1016/j.scienta.2020.109214.
- [10] Jia W S, Liang G, Tian H, Sun J, Wan C H. Electronic nose-based technique for rapid detection and recognition of Moldy apples [J]. *Sensors (Basel)*, 2019, 19(7):E1526. doi:10.3390/s19071526.
- [11] Wei X, Zhang Y C, Wu D, Wei Z B, Chen K S. Rapid and non-destructive detection of decay in peach fruit at the cold environment using a self-developed handheld electronic nose system [J]. *Food Analytical Methods*, 2018, 11(11):2990-3004. doi:10.1007/s12161-018-1286-y.
- [12] Liu Q, Zhao N, Zhou D D, Sun Y, Sun K, Pan L Q, Tu K. Discrimination and growth tracking of fungi contamination in peaches using electronic nose [J]. *Food Chemistry*, 2018, 262:226-234. doi:10.1016/j.foodchem.2018.04.100.
- [13] 曾辉,刘璇,吴昕焯,毕金峰,邓放明,高琨,王雪媛. 基于电子鼻技术的不同苹果品种香气的表征与识别[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(4):197-203. doi:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201604036.
Zeng H, Liu X, Wu X Y, Bi J F, Deng F M, Gao K, Wang X Y. Identification of apple cultivars based on aroma analysis by electronic nose [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2016, 42(4):197-203.
- [14] 张鹏,陈帅帅,李江阔,徐勇,李博强. 不同品种苹果采后品质和挥发性物质的差异分析[J]. 食品工业科技, 2019, 40(13):154-160. doi:10.13386/j.issn1002-0306.2019.13.025.
Zhang P, Chen S S, Li J K, Xu Y, Li B Q. Difference analysis of postharvest quality and volatile substance in different varieties of apple cultivars [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(13):154-160.
- [15] 朱丹实,任晓俊,魏立威,许玲霞,曹雪慧,吕长鑫,陈敬鑫,励建荣. 华富苹果常温贮藏过程中感官品质及挥发性风味物质变化[J]. 食品工业科技, 2019, 40(20):278-284. doi:10.13386/j.issn1002-0306.2019.20.045.
Zhu D S, Ren X J, Wei L W, Xu L X, Cao X H, Lü C X, Chen J X, Li J R. Changes of sensory quality and volatile compounds of Huafu apple preserved at room temperature [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(20):278-284.
- [16] Gao M S, Feng L F, Jiang T J. Browning inhibition and quality preservation of button mushroom (*Agaricus bisporus*) by essential oils fumigation treatment [J]. *Food Chemistry*, 2014, 149:107-113. doi:10.1016/j.foodchem.2013.10.073.
- [17] 岳盈肖,何近刚,赵江丽,闫子茹,程玉豆,武肖琦,王永霞,关军锋. 窖藏和冷藏条件下鸭梨挥发性物质及其相关基因表达分析[J]. 中国农业科学, 2021, 54(21):4635-4649. doi:10.3864/j.issn.0578-1752.2021.21.013.
Yue Y X, He J G, Zhao J L, Yan Z R, Cheng Y D, Wu X Q, Wang Y X, Guan J F. Comparison analysis on volatile compound and related gene expression in yali pear during cellar and cold storage condition [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2021, 54(21):4635-4649.

- [18] do Amarante C V T, Argenta L C, de Freitas S T, Stefens C A. Efficiency of pre-harvest application of 1-MCP (Harvista 1, 3 SC) to delay maturation of Cripps pink apple fruit [J]. *Scientia Horticulturae*, 2022, 293: 110715. doi:10.1016/j.scienta.2021.110715.
- [19] He J G, Feng Y X, Cheng Y D, Wang M, Guan J F. A comprehensive insight on the main physiological biochemical and related genes expression changes during the development of superficial scald in Yali pear [J]. *Frontiers in Plant Science*, 2022, 13: 987240. doi:10.3389/fpls.2022.987240.
- [20] 齐秀东, 李海山, 魏建梅, 贾艳茹. 采后嘎拉苹果果实细胞壁代谢及关键酶基因表达特性研究 [J]. 华北农学报, 2012, 27 (2): 55-60. doi:10.3969/j.issn.1000-7091.2012.02.011.
- Qi X D, Li H S, Wei J M, Jia Y R. The characteristics of cell wall metabolism and key enzyme genes expression in postharvest Gala apple fruit [J]. *Acta Agriculturae Boreali-Sinica*, 2012, 27 (2): 55-60.
- [21] 郭丹, 韩英群, 魏鑫, 魏潇, 王柏松, 郝义. 1-MCP 处理对岳帅苹果冷藏软化及相关生理指标的影响 [J]. 食品科学, 2017, 38 (17): 266-272. doi:10.7506/spkx1002-6630-201717043.
- Guo D, Han Y Q, Wei X, Wei X, Wang B S, Hao Y. Effect of 1-MCP treatment on softening and related physiological indices in Yueshuai apples during cold storage [J]. *Food Science*, 2017, 38 (17): 266-272.
- [22] 张雪丹, 胥洪, 孙山, 辛力. 1-甲基环丙烯对红星苹果 20 °C 室温贮藏品质的影响 [J]. 北方农业学报, 2020, 48 (1): 112-117. doi:10.12190/j.issn.2096-1197.2020.01.22.
- Zhang X D, Xu H, Sun S, Xin L. Effect of 1-MCP on the quality of Red delicious apple during storage at 20 °C room temperature [J]. *Inner Mongolia Agricultural Science and Technology*, 2020, 48 (1): 112-117.
- [23] 冯娟, 任小林, 田建文. 不同产地富士苹果多酚、可溶性糖及有机酸的对比研究 [J]. 食品科学, 2013, 34 (24): 125-130. doi:10.7506/spkx1002-6630-201324026.
- Feng J, Ren X L, Tian J W. Comparative contents of polyphenols, soluble sugars and organic acids in Fuji apples from different growing regions [J]. *Food Science*, 2013, 34 (24): 125-130.
- [24] Liu R L, Wang Y Y, Qin G Z, Tian S P. Molecular basis of 1-methylcyclopropene regulating organic acid metabolism in apple fruit during storage [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2016, 117: 57-63. doi:10.1016/j.postharvbio.2016.02.001.
- [25] 张四普, 牛佳佳, 韩立新, 刘振西, 杨晓明. 1-MCP 结合微孔、打孔保鲜袋对富士苹果贮藏品质的影响 [J]. 食品工业科技, 2020, 41 (9): 278-284, 290. doi:10.13386/j.issn1002-0306.2020.09.045.
- Zhang S P, Niu J J, Han L X, Liu Z X, Yang X M. Effect of 1-MCP combined with different fresh-keeping bags on quality of Fuji apple during storage [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41 (9): 278-284, 290.
- [26] Ryu J A, Duan S C, Jeong H Y, Lee C H, Kang I K, Eom S H. Pigmentation and flavonoid metabolite diversity in immature Fuji apple fruits in response to lights and methyl jasmonate [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23 (3): 1722. doi:10.3390/ijms23031722.
- [27] An J P, Wang X F, Li Y Y, Song L Q, Zhao L L, You C X, Hao Y J. EIN3-LIKE1, MYB1, and ETHYLENE RESPONSE FACTOR3 act in a regulatory loop that synergistically modulates ethylene biosynthesis and anthocyanin accumulation [J]. *Plant Physiology*, 2018, 178 (2): 808-823. doi:10.1104/pp.18.00068.
- [28] 李秀芳, 饶景萍, 马秋诗, 孙振营, 韩叶. 红富士苹果采后 1-MCP 处理对果皮色素及其相关酶活性的影响 [J]. 园艺学报, 2014, 41 (3): 447-455. doi:10.16420/j.issn.0513-353x.2014.03.008.
- Li X F, Rao J P, Ma Q S, Sun Z Y, Han Y. Effects of 1-MCP treatment on the pericarp pigment and the activity of related enzymes of Red fuji apple [J]. *Acta Horticulturae Sinica*, 2014, 41 (3): 447-455.
- [29] 路翔, 高源, 王昆, 孙思邈, 李连文, 李海飞, 李青山, 冯建荣, 王大江. 苹果栽培品种不同族系香气特征分析 [J]. 中国农业科学, 2022, 55 (3): 543-557. doi:10.3864/j.issn.0578-1752.2022.03.010.
- Lu X, Gao Y, Wang K, Sun S M, Li L W, Li H F, Li Q S, Feng J R, Wang D J. Analysis of aroma characteristics in different cultivated apple strains [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2022, 55 (3): 543-557.
- [30] 刘玉莲, 靳兰, 毛娟, 陈佰鸿. 新红星和长富 2 号果实贮藏期间香气成分的变化 [J]. 食品科学, 2016, 37 (10): 158-163. doi:10.7506/spkx1002-6630-201610027.
- Liu Y L, Jin L, Mao J, Chen B H. Changes in aroma components of Starkrimon and Nagafu No.2 fruits during storage [J]. *Food Science*, 2016, 37 (10): 158-163.
- [31] 颜廷才, 秦骅, 张鹏, 田世平, 李江阔, 李博强. 1-甲基环丙烯结合 ξ -聚赖氨酸对贮藏期富士苹果的品质及挥发性成分的影响 [J]. 食品科学, 2018, 39 (9): 207-214. doi:10.7506/spkx1002-6630-201809032.
- Yan T C, Qin H, Zhang P, Tian S P, Li J K, Li B Q. Effects of 1-methylcyclopropene combined with ξ -polylysine on quality and volatile components of Fuji apples during shelf life after cold storage [J]. *Food Science*, 2018, 39 (9): 207-214.
- [32] 闫子茹, 张阳, 高聪聪, 程玉豆, 刘金龙, 关军锋. 基于电子鼻检测香红梨腐烂程度 [J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12 (11): 4529-4535. doi:10.13386/j.issn1002-0306.2020.03.041.
- Yan Z R, Zhang Y, Gao C C, Cheng Y D, Liu J L, Guan J F. Detection of decay degree of Xianghong pear based on electronic nose [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12 (11): 4529-4535.
- [33] Cervellieri S, Lippolis V, Mancini E, Pascale M, Logrieco A F, De Girolamo A. Mass spectrometry-based electronic nose to authenticate 100% Italian durum wheat pasta and characterization of volatile compounds [J]. *Food Chemistry*, 2022, 383: 132548. doi:10.1016/j.foodchem.2022.132548.
- [34] Zhu D S, Ren X J, Wei L W, Cao X H, Ge Y H, Liu H, Li J R. Collaborative analysis on difference of apple fruits flavour using electronic nose and electronic tongue [J]. *Scientia Horticulturae*, 2020, 260: 108879. doi:10.1016/j.scienta.2019.108879.
- [35] 李莹, 任亚梅, 张爽, 赵慧, 周龙安, 任小林. 基于电子鼻的苹果低温贮藏时间及品质预测 [J]. 西北农林科技大学学报 (自然科学版), 2015, 43 (5): 183-191. doi:10.13207/j.cnki.jnwafu.2015.05.011.
- Li Y, Ren Y M, Zhang S, Zhao H, Zhou L A, Ren X L. Prediction of low-temperature storage time and quality of apples based on electronic nose [J]. *Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition)*, 2015, 43 (5): 183-191.
- [36] 张鹏, 李江阔, 陈绍慧. 1-MCP 常温不同处理时间苹果的电子鼻判别分析 [J]. 北方园艺, 2015 (12): 119-124. doi:10.11937/bfy.201512031.
- Zhang P, Li J K, Chen S H. Discriminant analysis of apples with 1-MCP at different treatment time under ambient temperature by electronic nose [J]. *Northern Horticulture*, 2015 (12): 119-124.