

# 1-甲基环丙烯对李果实冷藏及货架期非挥发性风味物质的影响

王友升, 陈小燕, 李丽萍, 胡 玲

(北京工商大学食品学院, 食品添加剂与配料北京高校工程研究中心, 北京市食品风味化学重点实验室, 北京 100048)

**摘 要:** 使用多变量分析方法研究 1-MCP 对‘黑琥珀’李果实 0℃贮藏和随后的 20℃货架期间非挥发性的糖、有机酸和氨基酸的影响。单因素试验结果表明: 低温贮藏期间, 李果实蔗糖和苹果酸含量逐渐下降, D-果糖含量先降后升, 其余组分均在贮藏 67d 时达到释放高峰; 货架期间, 96d 后的货架期非挥发性组分含量均达到高峰。主成分分析结果表明: 与出库时相比, 冷藏 67d 后的货架 9d 时各组分含量均降低, 而贮藏后期的货架 9d 时则升高; 冷藏 67d 时及冷藏 96d 后的货架期, 1-MCP 处理均显著降低了糖、酸类物质的峰值, 减缓了糖、酸物质的代谢速率, 维持了冷藏期间的营养品质并延缓了货架期的品质劣变。偏最小二乘和通径分析结果表明: D-果糖与感官甜酸比呈显著正相关, 是主要的直接与间接因子; 苹果酸对感官酸度和可溶性固形物(SSC)均有显著正相关性, 且对 SSC 主要通过 D-葡萄糖的间接效应来实现; 山梨糖醇与 pH 值呈极显著负相关。

**关键词:** 李果实; 1-MCP; 糖; 有机酸; 氨基酸; 多变量分析

## Effect of 1-Methylcyclopropene on Non-Volatile Flavor Substances in Plum during Cold Storage and Subsequent Shelf Life

WANG You-sheng, CHEN Xiao-yan, LI Li-ping, HU Ling

(Beijing Key Laboratory of Food Flavor Chemistry, Beijing Higher Institution Engineering Research Center of Food Additives and Ingredients, School of Food and Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

**Abstract:** Post-harvest plum fruits (*Prunus salicina* cv. Black amber) were treated with 1-methylcyclopropene (1-MCP) and then stored at 0 °C for 28, 67 or 96 d before shelf-life storage for 9 d at 20 °C to deal with the effect of 1-MCP on non-volatile components in plum during cold storage and subsequent shelf life was investigated using multivariate analysis. One-way analysis of variance (one way-ANOVA) showed that the levels of sucrose and malic acid decreased gradually, D-fructose level decreased at first and then increased in plum fruit during cold storage, whereas the peaks of other components productions were detected on day 67 of cold storage. In contrast, non-volatiles in plum fruit reached their peaks on at the end of the shelf life after 96 d of cold storage. Principal component analysis (PCA) showed that the contents of various components in plum fruits stored for 67 d at 0 °C decreased at the end of the shelf life compared with those at the beginning, while plum fruits after 96 d of storage at 0 °C showed an opposite change during the subsequent shelf-life storage. Because of 1-MCP treatment, the peaks of sugars and acids in plum fruits stored for 67 d and for 96 d significantly dropped during the shelf life, and the metabolic rates of these substances slowed down, the nutritional quality was maintained, and fruit deterioration was delayed. Partial least squares regression (PLSR) and path analysis showed that D-fructose was significantly and positively correlated with sensory sweetness/sourness ratio, and was a major direct or indirect factor. Malic acid correlated significantly and positively with sensory sourness or soluble solids content (SSC), while D-glucose had an indirect impact on SSC. Sorbitol was significantly and negatively correlated with pH value.

**Key words:** plum; 1-MCP; sugar; organic acid; amino acid; multivariate analysis

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)08-0301-07

‘黑琥珀’李果实(*Prunus salicina* cv. Blackamber) 常温贮藏期间会出现乙烯释放高峰和呼吸高峰, 质地软

化, 腐烂变质。低温贮藏保持李果实的品质并延长其贮藏时间, 但也会导致果实褐变, 降低其商品价值<sup>[1]</sup>。

收稿日期: 2012-02-09

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(30901009); 北京市自然科学基金项目(6122003)

作者简介: 王友升(1976—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为系统生物技术。E-mail: wangys@th.btbu.edu.cn

1-甲基环丙烯(1-MCP)是植物组织中乙烯受体的竞争性抑制剂,能强烈地阻断乙烯的生理效应<sup>[2]</sup>。糖、有机酸和氨基酸是许多果实中天然的非挥发性组分,对于维持果实营养品质起着重要作用,并且对果实的感官属性有重要影响<sup>[3]</sup>。研究表明,1-MCP能显著影响李果实采后可溶性固形物和有机酸含量的变化<sup>[4-7]</sup>。但是对于低温贮藏和货架期间,1-MCP如何影响李果实的糖、有机酸和氨基酸的形成尚未见报道。

目前,揭示品质变化的物质基础是果实采后生物学的研究热点。由于果实品质的指标相对复杂,而与之相关的代谢组分数量较多,多变量分析方法可以揭示品质与代谢组分之间的联系<sup>[8-9]</sup>。Esti等<sup>[10]</sup>运用主成分分析法分析了桃和油桃不同品种的糖酸组分和感官特性的主要变化趋势。López等<sup>[11]</sup>对‘Pink Lady’苹果的研究中采用主成分分析揭示不同贮藏条件下的苹果样品的挥发物、品质指标和消费者接受度之间的关系,并使用偏最小二乘回归分析法分析仪器测量结果和消费者接受度之间的相关性。但是目前没有利用多变量分析方法探讨李果实非挥发性组分变化的报道。

本实验主要运用多元统计分析方法分析1-MCP对李果实低温贮藏和货架期间糖、有机酸和氨基酸等和感官属性的影响,以期对李果实的贮藏保鲜提供一定的理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料处理

李果实品种选择‘黑琥珀’,采摘于北京市顺义区,当日运至实验室。挑选大小均匀、成熟度一致、无病虫害和机械损伤的果实用于实验。本实验设计两组处理,对照组:将果实用去离子水浸泡5min,晾干,于20℃密闭塑料箱内放置24h;1-MCP处理组:用去离子水浸泡5min后,晾干,将果实装入密闭塑料箱内,用5μg/L 1-MCP在20℃熏蒸24h。本研究选择的1-MCP处理量为前期预实验的结果。所有处理完毕后,转入0℃贮藏,分别在贮藏28、67d和96d以及出库后于20℃货架存放9d时取样分析。贮藏环境的相对湿度在95%左右。

### 1.2 试剂与仪器

PR-201型数字式手持糖度计 美国 ATAGO 有限公司; Model868 型 pH 计 美国奥立龙公司; GCMS-QP2010plus 气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司; SPD111V 型真空离心浓缩仪 美国热电公司; TB-214 型分析天平 北京赛多利斯仪器系统有限公司; 5810R 型台式高速离心机 德国艾本德公司; WGP-600 型隔水式电热恒温培养箱 重庆万达仪器有限公司。

甲氧胺盐酸盐、N-甲基三甲基硅基三氟乙酰胺

(MSTFA) 美国 Sigma 公司; 其他试剂均为分析纯。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 衍生化处理

参考胡玲等<sup>[12]</sup>的方法,从10个李果实中共取10g果肉样品,按14:1(V/m)比例加入甲醇,冰浴均质,其混合物在70℃萃取15min,然后再加入等体积的去离子水,4000r/min离心10min。取200μL甲醇提取液真空离心浓缩至干,加入250μL甲氧胺盐酸盐的吡啶溶液,30℃反应2h后,再加入250μL MSTFA,37℃衍生化30min,衍生化完成后的样品存放24h后,进行气相色谱-质谱分析(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)。

#### 1.3.2 GC-MS 条件

毛细管柱: SPB-50(30m × 0.32mm, 0.25μm); 程序升温: 起始温度70℃,保持5.0min,以5℃/min的速度升温至310℃,保持1min; 进样口温度230℃; 进样量1μL; 分流比50:1; 载气为氦气,恒流:1mL/min。质谱接口温度为250℃,离子源温度200℃,电离方式: 电子轰击电离源(electron ionization, EI),离子能量70eV,扫描质量范围为m/z 50~600,溶剂切除时间4min。利用MS进行定性,通过计算机检索与NIST 05质谱库提供的标准质谱图对照得到各个组分。

#### 1.3.3 可溶性固形物(soluble solids content, SSC)含量和pH值的测定

取10个李果实,研磨,提取汁液,用数字式手持糖度计测定果实的SSC,用pH计测定果实的pH值,各重复3次。

#### 1.3.4 感官评价方法

每个处理取10个李果实,每个果实分割成5个部分,样品放置于随机编号的白盘中,呈现给10位感官评价人员进行评定,评价指标为甜度、酸度和甜/酸。采用带有品质标度的质量评分法<sup>[13]</sup>,以5点标度进行评价,其评分标准见表1。

表1 感官评价的评分标准  
Table1 Criteria for sensory evaluation of plum

感官属性	得分				
	1	2	3	4	5
甜/酸	很低	低	正好	高	很高
甜度	很低	低	正好	高	非常强烈
酸度	很低	低	正好	高	非常强烈

### 1.4 统计分析

利用 Unscrambler 9.7 软件进行主成分分析和偏最小二乘回归分析(partial least squares regression, PLSR)。利用 DPS 7.5 软件进行通径分析。

表2 ‘黑琥珀’李果实低温贮藏和货架期间糖酸成分和氨基酸的变化  
Table 2 Changes of sugars, organic acids and amino acids in black amber plum during cold storage and shelf life

保留时间/min	糖酸组分	采收时	货架期/d	峰面积/(10 <sup>5</sup> mV·s)					
				对照组			1-MCP处理组		
				28d	67d	96d	28d	67d	96d
24.58	D-核糖	1.60	0	1.78	2.62	1.82	1.63	1.50	1.94
			9	2.13	1.21	3.49	1.75	1.04	1.40
28.46	山梨糖醇	1185.40	0	1192.77	1209.78	590.13	1274.26	998.63	544.88
			9	—	—	—	558.69	—	—
28.66	D-果糖	945.00	0	371.83	394.40	1670.33	385.60	843.57	1677.36
			9	1305.06	1507.18	3068.38	1220.21	1689.97	1633.12
28.99	D-葡萄糖	977.85	0	915.41	1216.37	1143.50	895.06	1059.56	1190.48
			9	870.78	936.60	1608.99	969.20	1055.18	986.49
31.73	肌醇	23.11	0	19.94	30.15	17.53	18.71	20.25	17.77
			9	19.20	19.03	40.22	19.99	16.37	15.86
33.20	D-半乳糖	3.77	0	2.13	3.58	2.49	2.06	2.32	2.61
			9	1.80	2.10	3.97	2.88	2.24	1.75
41.56	蔗糖	814.15	0	802.90	592.64	153.96	793.44	558.45	129.00
			9	598.49	388.92	588.81	424.34	255.35	218.97
43.11	异麦芽酮糖	6.12	0	5.98	11.23	5.71	6.51	6.32	5.19
			9	4.83	5.52	10.94	4.55	5.52	5.28
12.14	草酸	5.55	0	2.78	4.89	2.32	3.66	3.58	2.92
			9	3.08	2.91	5.30	3.06	3.05	2.62
16.22	磷酸	5.14	0	3.19	4.41	3.67	3.11	2.60	2.42
			9	4.14	2.37	7.28	3.16	2.57	2.23
17.75	琥珀酸	—	0	—	—	—	—	—	—
			9	0.70	0.83	0.94	—	0.96	—
21.45	苹果酸	186.80	0	129.46	63.27	37.07	143.03	53.92	44.61
			9	100.98	23.94	38.29	117.79	28.93	25.86
29.18	柠檬酸	4.28	0	2.87	3.77	1.41	1.81	1.08	0.94
			9	5.69	2.75	5.01	1.58	2.54	1.32
9.02	丙氨酸	—	0	—	1.43	0.81	—	—	0.21
			9	0.82	1.34	2.34	—	—	—
14.47	脯氨酸	—	0	—	—	—	—	—	—
			9	—	—	2.25	—	—	—
15.67	丝氨酸	—	0	—	—	—	—	—	—
			9	—	—	1.90	—	—	—
22.24	天冬氨酸	31.65	0	29.24	43.29	26.36	28.10	26.91	23.59
			9	25.43	21.08	49.89	29.37	22.93	23.42

注：“—”表示未检出。

## 2 结果与分析

### 2.1 糖酸成分的变化规律

表2表明, 低温贮藏期间, 李果实山梨糖醇含量缓慢升高, 在67d后达到高峰, 96d后迅速下降; 1-MCP处理组则在28d后达到释放高峰, 随后下降。D-葡萄糖含量在贮藏后呈上升趋势且67d后达到高峰, 而1-MCP处理组在96d后达到高峰; D-果糖在冷藏期间先降低, 96d后快速升高, 1-MCP处理在67d时提高了D-果糖的含量。蔗糖含量在贮藏期间逐渐下降且1-MCP降低了其含量。D-核糖、肌醇、D-半乳糖和异麦芽酮糖均在贮藏67d时达到释放高峰, 而1-MCP均显著降低了其含量。草酸、磷酸、柠檬酸和天冬氨酸含量变化

趋势与山梨糖醇相似。苹果酸在冷藏期间逐渐下降, 1-MCP处理抑制了贮藏末期苹果酸含量的下降。

0℃出库后的货架期期间, 李果实糖酸类物质含量均呈现上升趋势, 且在96d后的货架期时显著升高并达到释放高峰。相比而言, 1-MCP处理组的糖酸类物质在28d和67d的货架期变化不大, 1-MCP处理抑制了李果实货架期糖酸类物质(山梨糖醇除外)的释放, 尤其在96d出库的货架期。

相比而言, 李果实对照组在67d贮藏后的货架9d时, D-核糖、肌醇、D-半乳糖、异麦芽酮糖、D-葡萄糖、蔗糖、草酸、磷酸、苹果酸、柠檬酸和天冬氨酸含量降低, 而96d贮藏后的货架9d时, 这些成分的含量则显著升高; D-果糖含量在货架期总是高于出库时。

## 2.2 主成分分析

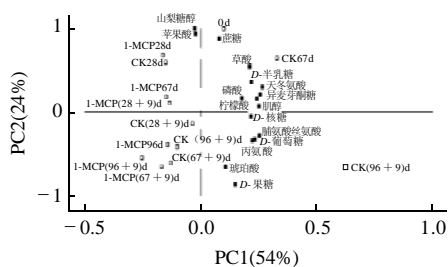


图1 ‘黑琥珀’李果实低温贮藏和货架期间非挥发性风味物质的主成分分析散点图

Fig.1 Scores and loadings of PC1 vs. PC2 from PCA for non-volatiles of black amber plum during cold storage and shelf life

为了判断不同处理‘黑琥珀’李果实低温贮藏和货架期非挥发性风味物质的变化差异,对17种化合物的峰面积进行了主成分分析,得到李果实非挥发性风味组分的主成分分析散点图。从图1可以看出,主成分1(PC1)解释了‘黑琥珀’李果实不同处理物质变化总方差的54%,其中样本CK(96+9)d位于PC1的最右侧,而1-MCP(96+9)d样本位于PC1的最左侧,表明PC1最大程度地区分了贮藏96d后的货架期的对照与1-MCP处理组样品,并区分了贮藏96d后刚出库时与货架9d时的样品。同时,PC1区分了贮藏67d后的对照与1-MCP处理组样品,前者位于PC1的右侧,后者位于PC1的左侧。在检测出的所有物质中,除了山梨糖醇和苹果酸与PC1呈负相关外,其余物质均与PC1呈正相关。表明,李果实冷藏96d后的货架期以及冷藏67d后,1-MCP处理抑制了绝大多数糖酸物质的释放。另外,贮藏96d后的货架9d与出库时相比,增加了D-核糖、肌醇、D-半乳糖、异麦芽酮糖、D-葡萄糖和蔗糖等多数物质的释放。

主成分(PC2)解释了李果实非挥发性组分变化总方差的24%。PC2与山梨糖醇、苹果酸和蔗糖等呈较强的正相关,与D-果糖、琥珀酸等呈较强负相关。PC2区分了采收时、冷藏28d和67d的样品及冷藏96d时的样品,前者位于PC2的上方,而后者位于PC2的下方。表明,李果实冷藏96d后与前期相比,D-果糖含量上升,而山梨糖醇、蔗糖和苹果酸含量下降。另外,PC2区分了冷藏67d刚出库时与货架9d时的样品,前者位于PC2的上方,有较高的山梨糖醇、苹果酸、蔗糖、草酸、D-半乳糖、天冬氨酸、异麦芽酮糖、柠檬酸、磷酸含量,而后者位于PC2的下方,D-果糖含量较高。

## 2.3 感官指标以及SSC、pH值的变化

表3表明,低温冷藏期间,李果实的甜度在贮藏28d时达到峰值,之后逐渐下降,而1-MCP处理组甜度呈下降趋势,表明1-MCP抑制了李果实甜度。酸度呈现逐渐下降的趋势,而1-MCP处理组在贮藏28d后促进酸度下降,贮藏后期抑制其下降。甜/酸比呈现升高的趋势,而1-MCP抑制了其升高。李果实SSC在28d时达到高峰但67d时显著降低,1-MCP显著延缓了李果实贮藏后期SSC的降低。李果实pH值在冷藏期间逐渐升高,而1-MCP组的pH值均低于对照。

与刚出库时相比,李果实货架期的甜度、甜/酸比和pH值均升高;酸度和SSC在28d后的货架期与刚出库时相比降低,在后期则升高。冷藏后的货架期间,李果实甜度仍在贮藏28d时的货架期达到高峰,而1-MCP组的甜度得分均低于对照。酸度在28d货架期时显著下降,1-MCP处理在贮藏后期的货架期抑制酸度下降。李果实甜/酸比在货架期的变化趋势与冷藏期间相同。对照组与1-MCP处理组的SSC在冷藏后的货架期间均逐渐下降,且1-MCP组的SSC均低于对照。pH值呈现先升后降的趋势,且1-MCP组的pH值均低于对照。

表3 ‘黑琥珀’李果实低温贮藏及货架期间感官评价得分值及SSC和pH值的变化  
Table 3 Changes of sensory scores, SSC and pH of black amber plum during cold storage and shelf life

感官属性	货架期/d	采收时	贮藏时间/d					
			对照组			1-MCP处理组		
			28	67	96	28	67	96
甜度	0	2.56 ± 0.51	2.67 ± 0.33	2.22 ± 0.38	2.11 ± 0.19	2.47 ± 0.71	2.17 ± 0.73	2.42 ± 0.22
	9	—	3.06 ± 0.58	2.42 ± 0.52	2.40 ± 0.58	2.67 ± 0.33	2.22 ± 0.38	2.32 ± 0.67
酸度	0	3.67 ± 0.58	3.03 ± 0.55	2.25 ± 0.43	2.14 ± 0.34	2.78 ± 0.69	2.36 ± 0.38	2.53 ± 0.24
	9	—	1.67 ± 0.33	2.39 ± 0.51	1.94 ± 0.48	1.94 ± 0.48	1.87 ± 0.19	2.52 ± 0.17
甜/酸	0	2.11 ± 0.19	2.53 ± 0.65	2.44 ± 0.51	2.81 ± 0.17	2.47 ± 0.71	2.50 ± 0.50	2.69 ± 0.05
	9	—	3.03 ± 0.33	2.83 ± 0.44	3.03 ± 0.63	2.30 ± 0.33	2.58 ± 0.79	2.85 ± 0.29
SSC/%	0	11.50 ± 0.00	12.30 ± 0.00	10.07 ± 0.06	10.93 ± 0.06	11.90 ± 0.00	11.53 ± 0.06	11.77 ± 0.06
	9	—	11.43 ± 0.06	10.67 ± 0.06	10.60 ± 0.00	11.23 ± 0.06	9.80 ± 0.00	9.03 ± 0.06
pH	0	2.44 ± 0.01	2.69 ± 0.02	3.51 ± 0.02	3.73 ± 0.01	2.64 ± 0.01	3.21 ± 0.01	3.43 ± 0.02
	9	—	4.60 ± 0.02	5.17 ± 0.03	4.68 ± 0.01	3.20 ± 0.02	4.23 ± 0.03	4.31 ± 0.01

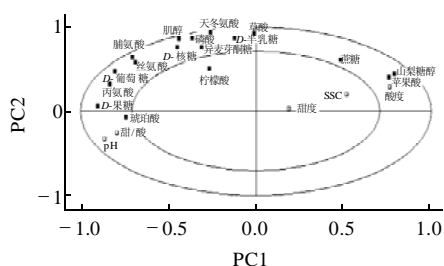
表4 糖、酸和氨基酸与感官甜酸比指标之间的通径系数与简单相关系数

Table 4 Direct or indirect contributions of sugar, organic acid and amino acid to sensory sweetness/sourness ratio

因子	直接系数	→ X <sub>1</sub>	→ X <sub>2</sub>	→ X <sub>3</sub>	→ X <sub>4</sub>	→ X <sub>6</sub>	→ X <sub>8</sub>	→ X <sub>9</sub>	→ X <sub>10</sub>	→ X <sub>11</sub>	→ X <sub>12</sub>	简单相关系数
D-核糖 X <sub>1</sub>	0.895		-0.004	0.561	-0.889	-0.371	0.447	-0.056	0.023	0.180	-0.461	0.324
山梨糖醇 X <sub>2</sub>	0.831	-0.005		-1.162	0.224	-0.143	0.112	-0.032	-0.414	-0.056	-0.103	-0.747**
D-果糖 X <sub>3</sub>	1.479	0.340	-0.653		-0.773	-0.137	0.079	-0.005	0.366	0.057	-0.111	0.643*
D-葡萄糖 X <sub>4</sub>	-1.151	0.692	-0.161	0.993		-0.392	0.427	-0.048	0.284	0.064	-0.386	0.321
D-半乳糖 X <sub>6</sub>	-0.571	0.583	0.207	0.355	-0.790		0.402	-0.085	-0.123	0.131	-0.425	-0.316
异麦芽酮糖 X <sub>8</sub>	0.576	0.695	0.161	0.204	-0.853	-0.398		-0.072	0.087	0.142	-0.473	0.069
草酸 X <sub>9</sub>	-0.100	0.504	0.262	0.075	-0.552	-0.485	0.415		-0.231	0.192	-0.405	-0.324
苹果酸 X <sub>10</sub>	-0.639	-0.033	0.538	-0.847	0.511	-0.110	-0.078	-0.036		0.088	-0.049	-0.653*
柠檬酸 X <sub>11</sub>	0.330	0.487	-0.140	0.256	-0.225	-0.227	0.247	-0.058	-0.171		-0.273	0.227
天冬氨酸 X <sub>12</sub>	-0.519	0.795	0.165	0.315	-0.858	-0.467	0.525	-0.078	-0.060	0.173		-0.007

注: \*. $P < 0.05$ ; \*\*. $P < 0.01$ ; \*\*\*. $P < 0.001$ 。

## 2.4 非挥发性风味物质与感官属性、SSC 以及 pH 值的偏最小二乘回归分析



SSC 和 pH 值分别解释 X<sub>3</sub>33%、44%, Y<sub>4</sub>45%、6%。

图2 以感官甜度、甜酸比、酸度、SSC 和 pH 值为因变量的偏最小二乘回归分析模型的相关载荷图

Fig.2 Correlation loading plot from partial least squares regression (PLSR) model based on sensory sweetness, sweetness/sourness ratio, sourness, SSC and pH as response variables

以李果实低温贮藏及货架期 17 种糖、有机酸和氨基酸为解释变量,以感官甜度、感官酸度、感官甜/酸、SSC 和 pH 值为反应变量建立 PLSR2 模型,结果如图 2 所示。可以看出,前两个 PLSR 组分解释了 X 变量的 77% 以及 Y 变量的 51%。第 1 组分描述了感官甜/酸比与感官酸度的变异,感官甜酸比、pH 值与感官酸度、SSC 分别位于组分 1(PC1)的反方向。感官甜酸比、pH 值与 D-果糖、D-葡萄糖等呈高度正相关,感官酸度、SSC 与苹果酸、山梨糖醇呈高度正相关。感官甜度与各个物质均没有较强的相关性。

## 2.5 非挥发性风味物质与感官甜酸比、感官酸度、SSC 以及 pH 值的通径分析

以李果实中的糖、有机酸和氨基酸为自变量,对感官甜酸比做逐步回归分析,得到逐步回归方程:  $Y = 3.43 + 0.387X_1 + 0.0004X_2 + 0.0005X_3 - 0.002X_4 - 0.212X_6 + 0.074X_8 - 0.026X_9 - 0.003X_{10} + 0.058X_{11} - 0.017X_{12}$ , 调

整决定系数  $R^2 = 0.994$ , 并进行显著性检验,得该方程的方差分析的  $F = 221.4$ 、 $P = 0.0045$ ,说明该回归方程有显著意义。进一步做通径分析,由通径系数表(表 4)结果可知,各物质对甜酸比的直接通径系数大小排序为 D-果糖 > D-葡萄糖 > D-核糖 > 山梨糖醇 > 苹果酸 > 异麦芽酮糖 > D-半乳糖 > 天冬氨酸 > 柠檬酸 > 草酸,其中 D-果糖、D-核糖和山梨糖醇对感官甜酸比是正效应。而山梨糖醇、苹果酸与感官甜酸比均呈显著负相关(相关系数为负值),除了直接效应外,还主要通过 D-果糖的间接负效应而影响。D-果糖与感官甜酸比呈显著正相关,主要由于 D-果糖的直接影响。

以李果实中的糖、酸和氨基酸为自变量,对感官酸度做逐步回归分析,得到逐步回归方程:  $Y = 1.71 + 0.18X_9 + 0.008X_{10} - 0.199X_{11}$ , 调整决定系数  $R^2 = 0.653$ , 并进行显著性检验,得该方程的方差分析的  $F = 8.5204$ 、 $P = 0.0054$ ,说明该回归方程有显著意义,进一步做通径分析。由通径系数表(表 5)结果可知,苹果酸与感官酸度呈显著正相关,且其对感官酸度的直接影响最大。各物质对感官酸度的间接效应均较小。

表5 糖、有机酸和氨基酸与感官酸度指标之间的通径系数与简单相关系数

Table 5 Direct or indirect contributions of non-volatile flavors to sensory sourness

因子	直接系数	→ X <sub>9</sub>	→ X <sub>10</sub>	→ X <sub>11</sub>	简单相关系数
草酸 X <sub>9</sub>	0.351		0.271	-0.335	0.287
苹果酸 X <sub>10</sub>	0.749	0.127		-0.154	0.722**
柠檬酸 X <sub>11</sub>	-0.575	0.205	0.200		-0.170

以李果实中的糖、有机酸和氨基酸为自变量,对 SSC 做逐步回归分析,得到逐步回归方程:  $Y = 7.4 + 0.442X_1 - 0.001X_3 + 0.008X_4 + 0.388X_5 - 0.87X_9 + 0.027X_{11} - 0.384X_{12}$ , 调整决定系数  $R^2 = 0.910$ , 并进行显著性检验,得该方程的方差分析的  $F = 18.3611$ ,  $P = 0.0028$ ,

表 6 糖、有机酸和氨基酸与 SSC 指标之间的通径系数与简单相关系数  
Table 6 Direct or indirect contributions of sugar, organic acid and amino acid to SSC

因子	直接系数	→ $X_1$	→ $X_3$	→ $X_4$	→ $X_5$	→ $X_9$	→ $X_{10}$	→ $X_{12}$	简单相关系数
D-核糖 $X_1$	0.304		-0.388	1.301	2.494	-0.557	-0.056	-3.061	0.037
D-果糖 $X_3$	-1.022	0.115		1.131	1.040	-0.05	-0.877	-0.734	-0.396
D-葡萄糖 $X_4$	1.684	0.235	-0.686		2.235	-0.474	-0.68	-2.568	-0.254
肌醇 $X_5$	2.807	0.270	-0.379	1.341		-0.778	-0.027	-3.312	-0.078
草酸 $X_9$	-0.989	0.171	-0.052	0.807	2.208		0.553	-2.691	0.008
苹果酸 $X_{10}$	1.531	-0.011	0.585	-0.748	-0.05	-0.357		-0.322	0.628*
天冬氨酸 $X_{12}$	-3.446	0.270	-0.218	1.255	2.698	-0.772	0.143		-0.069

表 7 糖、有机酸和氨基酸与 pH 值指标之间的通径系数与简单相关系数  
Table 7 Direct or indirect contributions of sugar, organic acid and amino acid to pH value

因子	直接系数	→ $X_2$	→ $X_4$	→ $X_5$	→ $X_7$	→ $X_8$	→ $X_9$	→ $X_{12}$	简单相关系数
山梨糖醇 $X_2$	-0.733		0.122	0.040	-0.180	0.145	-0.075	-0.221	-0.903***
D-葡萄糖 $X_4$	-0.627	0.142		1.085	0.057	0.553	-0.114	-0.828	0.268
肌醇 $X_5$	1.363	-0.022	-0.499		-0.114	0.665	-0.187	-1.068	0.138
蔗糖 $X_7$	-0.305	-0.433	0.116	0.508		0.235	-0.139	-0.465	-0.484
异麦芽酮糖 $X_8$	0.747	-0.142	-0.464	1.214	-0.096		-0.172	-1.014	0.073
草酸 $X_9$	-0.238	-0.231	-0.301	1.072	-0.178	0.538		-0.868	-0.205
天冬氨酸 $X_{12}$	-1.111	-0.146	-0.467	1.310	-0.128	0.681	-0.186		-0.047

说明该回归方程有显著意义,进一步做通径分析。由通径系数表(表 6)结果可知,仅苹果酸与 SSC 呈显著正相关。各物质对 SSC 的直接通径系数大小排序依次为:天冬氨酸>肌醇>D-葡萄糖>苹果酸>D-果糖>草酸>D-核糖,其中,天冬氨酸和 D-果糖为负效应,肌醇、D-葡萄糖和苹果酸为正效应。各物质对 SSC 的直接通径系数均大于相关系数,表明除了直接影响外,还主要通过 D-葡萄糖、肌醇和天冬氨酸等的间接效应来实现。

以李果实中的糖、有机酸和氨基酸为自变量,对 pH 值做逐步回归分析,得到逐步回归方程:  $Y = 6.17 - 0.001X_2 - 0.003X_4 + 0.175X_5 - 0.001X_7 + 0.3X_8 - 0.194 - 0.115X_{12}$ , 调整决定系数  $R^2 = 0.9636$ , 并进行显著性检验,得该方程的方差分析的  $F = 46.3405$ 、 $P = 0.0003$ ,说明该回归方程有极显著意义,进一步做通径分析。

由表 7 可知,山梨糖醇与 pH 值呈极显著的负相关,简单相关系数为 -0.903,而其他物质与 pH 值相关性均不显著。各物质对 pH 值影响的直接通径系数大小排序依次为:天冬氨酸>肌醇>异麦芽酮糖>山梨糖醇>D-葡萄糖>蔗糖>草酸,其中,天冬氨酸、山梨糖醇和 D-葡萄糖为负效应,肌醇和异麦芽酮糖为正效应。

### 3 讨 论

本实验表明,低温贮藏期间,‘黑琥珀’李果实的糖类组分中除了 D-果糖和蔗糖,其余组分含量均在贮藏期间上升,67d 时达到高峰,随后下降。这可能

与果实采后淀粉等物质才逐渐转化为糖有关,随着贮藏进程的延长,糖类物质逐步降解而下降。果实采后过程中,葡萄糖和果糖在蔗糖磷酸合成酶催化下合成蔗糖,而酸性转化酶又可催化蔗糖分解生成葡萄糖和果糖,作为采后果实呼吸作用的主要底物<sup>[14]</sup>,这 3 种糖的相互转化可能导致了其不同的含量变化过程。冷藏期间,蔗糖含量逐渐下降,这可能与“低温糖化”有关,即冷藏导致的还原糖的积累与蔗糖的损失<sup>[15]</sup>。有机酸在果实生长过程中积累而在采后成熟期间作为呼吸底物被利用<sup>[16]</sup>。苹果酸含量在冷藏期间逐渐下降,而草酸、磷酸和柠檬酸均在 28d 时下降,67d 时回升,之后又降低,和糖存在明显不同的变化,说明采后果实糖和有机酸合成,代谢过程有着明显的差异。1-MCP 处理明显抑制了冷藏 67d 时糖类物质、草酸、磷酸、柠檬酸、天冬氨酸的释放,并抑制了冷藏末期苹果酸的下降,表明 1-MCP 降低了峰值,减缓了李果实中糖酸物质的代谢速率。郭香凤等对凯特杏的研究表明,1-MCP 处理可抑制杏果实采后可溶性糖的积累,并抑制贮藏末期苹果酸的下降<sup>[17]</sup>。Defilippi 等<sup>[18]</sup>报道 1-MCP 处理降低了常温贮藏末期苹果果实糖类包括蔗糖、果糖和葡萄糖的积累。孙令强等<sup>[19]</sup>报道猕猴桃在低温贮藏的第 12 和 16 周,1-MCP 处理的果实可溶性糖含量显著低于对照。另外,1-MCP 处理降低了冷藏后期 SSC 的下降,这与已有研究结果一致<sup>[20]</sup>,并降低了 pH 值。1-MCP 的这些作用可能是通过调控呼吸作用和影响与糖代谢相关

的淀粉酶、转化酶、蔗糖合成酶这蔗糖磷酸合成酶活性来实现的,但其作用机理还需要进一步研究。郭晓敏等<sup>[21]</sup>研究发现 1-MCP 能提高 0℃贮藏及货架期期间李果实的综合品质,本试验 1-MCP 处理改变李果实贮藏期间糖酸代谢可能是 1-MCP 改善果实贮藏品质的主要原因。

冷藏后的货架期间,96d 后的货架期的糖酸类物质含量达到高峰,且 1-MCP 处理显著降低了峰值,并降低了 SSC 和 pH 值,维持了李果实的品质,这与已有报道相近<sup>[17-19]</sup>。与 0℃出库时相比,冷藏 67d 后的货架 9d 时糖酸物质含量降低,而贮藏后期的货架 9d 时则升高,这可能是由于冷藏前期的货架时果实呼吸作用强于出库时,导致糖酸物质(除 D-果糖外)消耗,而后期的货架期果实呼吸作用减弱,使得糖酸类物质积累。

当自变量内部存在较高的相关性时,使用 PLSR 分析比传统的线性回归分析更可靠。在相关分析的基础上,通径分析研究各因素的直接和间接影响并衡量所涉及因素的相对重要性,在采后果实的品质分析中已有应用<sup>[22]</sup>。结果表明,D-果糖与甜酸比呈显著正相关,山梨糖醇、苹果酸与甜酸比均呈显著负相关,且主要通过 D-果糖的间接负效应而实现。苹果酸与酸度呈显著正相关,且主要由于其直接作用。苹果酸与 SSC 呈显著正相关,主要通过 D-葡萄糖的间接效应来实现。山梨糖醇与 pH 值呈极显著的负相关,主要由于其直接效应。然而,甜度与各个物质均没有较强的相关性,这值得进一步探讨。

#### 参考文献:

- [1] 郭晓敏,安琳,王友升,等.两种贮藏温度下‘黑琥珀’李果实品质及不同部位抗氧化活性的变化规律[J].食品科学,2010,31(20):350-355.
- [2] BLANKENSHIP S M, DOLE J M. 1-Methylcyclopropene: a review[J]. Postharvest Biology and Technology, 2003, 28(1): 1-25.
- [3] 张海英,韩涛,许丽,等.果实的风味构成及其调控[J].食品科学,2008,29(4):464-469.
- [4] LI Dong, SUSAN L, ZHOU Hongwei. Effect of 1-methylcyclopropene on ripening of ‘Canino’ apricots and ‘Royal Zee’ plums[J]. Postharvest Biology and Technology, 2002, 24(2): 135-145.
- [5] MARTÍNEZ-ROMERO D, DUPILLE E, GUILLÉN F, et al. 1-Methylcyclopropene increases storability and shelf life in climacteric and nonclimacteric plums[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(16): 4680-4686.
- [6] 王志华,孙希生,张志云,等.1-MCP 对龙园秋李冷藏期间品质和生理特性的影响[J].保鲜与加工,2004,4(4):11-13.
- [7] 程顺昌,纪淑娟,魏宝东.1-MCP 对九台晚李贮藏效果的影响[J].中国果树,2007(4):15-17.
- [8] 陈小燕,王友升,安琳,等.桃果实低温贮藏期间挥发性物质与感官特性的关系:偏最小二乘回归分析法[J].北京工商大学学报,2010,28(4):36-40.
- [9] 杨宏伟,陈小燕,张影,等.油桃采后衰老与病害发生中品质与活性氧代谢相关性分析[J].食品科学,2011,32(20):244-248.
- [10] ESTI M, MESSIA M C, SINESIO F, et al. Quality evaluation of peaches and nectarines by electrochemical and multivariate analyses: relationships between analytical measurements and sensory attributes[J]. Food Chemistry, 1997, 60(4): 659-666.
- [11] LÓPEZ M L, VILLATORO C, FUENTES T, et al. Volatile compounds, quality parameters and consumer acceptance of ‘Pink Lady’ apples stored in different conditions[J]. Postharvest Biology and Technology, 2007, 43(1): 55-66.
- [12] 胡玲,王友升,李丽萍.GC-MS 法同时测定“安哥诺”李果实非挥发性风味物质衍生化条件研究[J].食品科学,2010,31(14):186-190.
- [13] LAWLESS. 食品感官评价原理与技术[M].王栋,李奇,华兆哲,等译.北京:中国轻工业出版社,2001:416-419;514-519.
- [14] 张玉,陈昆松,张上隆,等.猕猴桃果实采后成熟过程中糖代谢及其调节[J].植物生理与分子生物学报,2004,30(3):317-324.
- [15] ZRENNER R, SCHULER K, SONNEWALD U. Soluble acid invertase determines the hexose-to-sucrose ratio in cold-stored potato tubers[J]. Planta, 1996, 198(2): 246-252.
- [16] MOING A, RENAUD C, GAUDILLÈRE M, et al. Biochemical changes during fruit development of four strawberry cultivars[J]. Journal of the American Society for Horticultural Science, 2001, 126(4): 394-403.
- [17] 郭香凤,向进乐,史国安,等.1-MCP 对凯特杏果实采后糖酸组分与含量的影响[J].保鲜与加工,2008,8(5):30-33.
- [18] 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(18): 5694-5701.
- [19] 孙令强,李召虎,王倩,等.1-MCP 对低温贮藏猕猴桃果实的品质及生理特性的影响[J].西南农业学报,2007,20(1):35-39.
- [20] 郭香凤,梁华,赵胜娟,等.1-MCP 对杏果实采后贮藏品质的影响[J].农业机械学报,2006,37(8):107-110.
- [21] 郭晓敏,安琳,王友升,等.不同温度下 1-MCP 与水杨酸处理对‘安哥诺’李果实品质影响的主成分分析[J].食品科学,2010,31(18):300-306.
- [22] EHSANI-MOGHADDAM B, DEELL J. Correlation and path-coefficient analyses of ripening attributes and storage disorders in ‘Ambrosia’ and ‘Empire’ apples[J]. Postharvest Biology and Technology, 2009, 51(2): 168-173.