

基于电子鼻与电子舌技术 评价氯吡脲对甜瓜品质的影响

王琦¹,苏杭¹,王怀松²,付秋实²,李春梅¹,邵华¹,
金茂俊¹,王珊珊¹,余永新¹,郑鹭飞¹,王静¹,金芬^{1,*}

(1.农业部农产品质量安全重点实验室,中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所,北京100081;
2.中国农业科学院蔬菜花卉研究所,北京100081)

摘要:为了评价施用氯吡脲对甜瓜风味品质的影响,本实验以薄皮甜瓜为研究对象,采用电子鼻和电子舌技术结合主成分分析(PCA)和判别式分析方法,并结合甜瓜的生理指标进行分析对甜瓜风味品质进行评价。结果发现使用氯吡脲后的甜瓜与人工授粉的甜瓜相比,甜瓜的纵径和单果重显著提高($p < 0.05$),而横径和甜瓜中的可溶性固形物没有显著性差异;通过对电子鼻检测发现高浓度氯吡脲(20 mg/L)的使用使成熟期甜瓜中部分挥发性成分减少,电子舌数据显示氯吡脲的使用增加了成熟期甜瓜中的呈酸物质。通过主成分分析,发现氯吡脲对其他风味也造成一定影响,处理组与对照组的品质组成存在显著差异($p < 0.05$),且与氯吡脲的施用浓度存在一定的相关性,本实验为评价氯吡脲对甜瓜等农产品品质影响提供了科学依据,也为制定氯吡脲的合理使用规范提供了重要的数据支撑。

关键词:氯吡脲,电子鼻,电子舌,主成分分析,甜瓜

Effects of Forchlorfenuron on Quality of Melon Based on Electronic Nose and Electronic Tongue

WANG Qi¹, SU Hang¹, WANG Huai-song², FU Qiu-shi², LI Chun-mei¹, SHAO Hua¹, JIN Mao-jun¹,
WANG Shan-shan¹, SHE Yong-xin¹, ZHENG Lu-fei¹, WANG Jing¹, JIN Fen^{1,*}

(1.Key Laboratory of Agro-product Quality and Safety, Institute of Quality Standards & Testing Technology
for Agro-products, China Science Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China;
2.Institute of Vegetables and Flowers, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to evaluated the effects of forchlorfenuronon on quality of melon, the electronic-nose and electronic-tongue techniques combined with principal component analysis and discriminant analysis were employed to assess the quality of oriental sweet melon. The physiological indexes of oriental sweet melon were also examined. Compared with the control group of melon, the horizontal diameter and single fruit weight of the melon were significantly increased ($p < 0.05$), but the vertical diameter and the soluble solids in melon had no significant difference in the melons treated by forchlorfenuron. According to the results of electronic-nose, the high concentrations of forchlorfenuron (20 mg/L) reduced some of the volatile components in mature melons, the results of electronic-tongue data showed that acidity increased in mature melons treated by forchlorfenuron. Through principal component analysis, there were a significant difference between the control group melons and treated group melons by forchlorfenuron ($p < 0.05$). And the response of electronic nose was correlated with the concentration of forchlorfenuron. It was suggested that forchlorfenuron could make significant difference on flavor of melon. The results can provide a scientific basis not only for the assessment of the effects of forchlorfenuron on the quality of agricultural products such as melon, but also for the setting reasonable guidelines of forchlorfenuron.

Key words: forchlorfenuron(CPPU); electronic nose; electronic tongue; principal component analysis(PCA); melon

中图分类号:TS255.1 文献标识码:A 文章编号:1002-0306(2019)14-0024-07

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2019.14.004

引文格式:王琦,苏杭,王怀松,等.基于电子鼻与电子舌技术评价氯吡脲对甜瓜品质的影响[J].食品工业科技,2019,40(14):24-30.

收稿日期:2018-08-28

作者简介:王琦(1994-),女,硕士研究生,研究方向:农产品质量安全,E-mail:497750075@qq.com。

*通讯作者:金芬(1978-),女,博士,研究员,研究方向:农产品质量安全,E-mail:jinfenbj@163.com。

基金项目:国家自然基金项目(31871890);基本科研业务费人才引导项目(1610072016004);中国农业科学院“科研英才培育工程”项目。

甜瓜是我国主要的园艺作物,含有丰富的糖、蛋白质、维生素和微量元素,深受消费者的喜爱。我国甜瓜的种植范围广,种植面积达353000公顷/年,产量约970万吨/年,在全球水果产量排名中位列第7^[1-3]。目前,在我国的甜瓜设施栽培中,常采用氯吡脲(CPPU)等植物生长调节剂来提高座果率^[4]。

氯吡脲(CPPU)是一种苯脲类植物生长调节剂,具有很高的细胞分裂素活性^[5-6],广泛应用于黄瓜、西瓜和甜瓜等蔬菜作物的座果或增产^[7-8]。近年来,随着氯吡脲在农业生产上应用的日益增多,关于其使用的安全性及对农作物品质的可能影响一直成为社会关注及研究的热点^[9-10]。目前,虽然氯吡脲在果实生长发育过程中对植物内源性激素调控的机理尚不明确^[5],但其对农产品的风味影响已经有了一些报道。吴乾兴等^[8]研究表明,经氯吡脲处理后,甜瓜的蔗糖、葡萄糖和果糖含量明显增高,而维生素C含量降低。付秋实等^[11]研究发现,氯吡脲喷花可显著提高厚皮甜瓜中可溶性糖和可溶性固形物含量,而目前关于氯吡脲对甜瓜挥发性风味等品质的影响评价还未见报道。

电子鼻和电子舌技术是根据仿生学原理,由传感器阵列和自动化模式识别系统所组成的一类检测技术^[12-13]。与传统的光谱、色谱等技术相比,电子鼻和电子舌技术能够快速识别样品中风味物质的整体信息,具有快速、无损、无需样品预处理等优点^[14-16]。王伟静等^[17]运用电子鼻和电子舌技术研究了不同加热温度炖煮下不同部位牛肉的风味物质差别。T Dymerski等^[18]应用电子鼻技术实现了对多种类型蜂蜜的分析判别。

本研究通过开展薄皮甜瓜的田间试验,设计不同浓度氯吡脲处理小区,基于电子鼻和电子舌技术,结合生长发育指标,研究评价了不同浓度氯吡脲对薄皮甜瓜风味的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

薄皮甜瓜459(*Cucumis melo* L.)由中国农业科学院蔬菜花卉研究所甜瓜课题组提供;0.1%氯吡脲可溶液剂 四川省兰月科技有限公司。

游标卡尺 日本三丰公司;PL303型中国万分之一天平 瑞士梅特勒公司;FT-327硬度计 意大利Fruit TestTM公司;PAL-1型手持式糖量计 深圳三恩驰公司;PEN3型电子鼻 德国Airsense公司;Astree型电子舌 法国阿尔法公司日本爱拓公司;NR2000型色差分析仪 深圳三恩驰公司;NR2000型色差分析仪 可判断样品与标准板之间的颜色差异,其中L代表明暗度(黑白),a代表红绿色,b代表黄蓝色;PEN3型便携式电子鼻系统 由W1C、W5S、W3C、W6S、W5C、W1S、W1W、W2S、W2W和W3S等10个金属氧化物传感器组成的阵列传感器组成,各传感器具体响应特征如表1所示;Astree型电子舌系统 由7个化学选择性区域效应的味觉传感器和1个Ag/AgCl参比电极组成,其7个化学传感器中SRS(酸味)、SWS(甜味)、BRS(苦味)、STS(咸味)及

UMS(鲜味)可感知5种味道,另外两种SPS、GPS可感知复合味道。

表1 PEN 2型号电子鼻的传感器及其响应特征

Table 1 The PEN 2 sensors and their response characteristic

传感器名称	传感器响应特征
W1C	对芳香性成分灵敏
W5S	对氮氧化合物很灵敏,且灵敏度大
W3C	对氨水、芳香成分(苯等)灵敏
W6S	对氨气有选择性
W5C	对烷烃(丙烷)等、芳香成分灵敏
W1S	对烷烃灵敏
W1W	对硫化成分(硫化氢)等灵敏
W2S	对醇类灵敏
W2W	对芳香成分、有机硫化物灵敏
W3S	对烷烃(甲烷等)灵敏

1.2 实验方法

1.2.1 田间试验 试验于2016年6月至10月在中国农业科学院试验基地的温室进行,基地地处东经108°10',北纬34°21'。根据中国农药信息网登记,氯吡脲的推荐剂量为10~20 mg/kg,本研究在推荐剂量下选取10、15和20 mg/kg为处理组,另设置低于推荐剂量(5、8 mg/kg)为低浓度处理组,温室平均分为对照组(人工授粉)及5个不同浓度施药组,共计6个小区。雌花开花当天,氯吡脲处理组采用氯吡脲溶液对甜瓜瓜胎进行浸蘸处理3~5 s,使氯吡脲溶液均匀分布在瓜胎上;对照组采用雄花对雌花进行授粉处理,并对每个甜瓜进行编号。

1.2.2 果实生长发育指标的测定 在氯吡脲处理后1、3、5、7、9、11、13、15、20、25、30、32、34和36 d时,在各小区随机采集10个甜瓜果实,采用游标卡尺测量果实横径和纵径。在果实成熟期(36 d),在各处理小区分别采集大小、成熟度均匀一致的果实6个,采用天平称量单瓜质量,采用手持式糖量计测定果肉可溶性固形物含量,采用硬度计测定甜瓜硬度,采用游标卡尺测量果实横径和纵径,并计算果形指数(果形指数=纵径/横径),采用色差仪测定甜瓜的颜色。

1.2.3 电子鼻与电子舌分析 电子鼻测定选取未成熟期(20 d)及成熟期(36 d)的甜瓜样品为实验材料,准确称取均质化的甜瓜样品1 g于20 mL的顶空瓶中,静置20 min后,用电子鼻对其进行测量,每个样品平行测定3次;样品准备时间3 s,样品测定时间30 s,样品测定间隔1 s,测量计数1 s,清洗时间180 s,自动调零时间10 s;内部流量:400 mL/min;进样流量:7.747 mL/min。

电子舌测定选取未成熟期(20 d)及成熟期(36 d)的甜瓜样品为实验材料,准确称取均质化的甜瓜样品50 g,置于50 mL超纯水中充分涡旋振荡后,以1000 r/min速度在4 °C下离心10 min,取上清液过滤备用。取80 mL滤液倒入电子舌专用烧杯中进行检测。试验采用清洗溶液和甜瓜汁样本交替检测序列进行检测,清洗溶液为超纯水。采样时间180 s,采样速度为1次/s,每个样品平行测定3次,每个平

表2 不同浓度氯吡脲对不同采摘期甜瓜横径的影响(mm)

Table 2 Effects of different concentration CPPU on cross diameter of melon in different periods (mm)

分组	生长天数(d)						
	1	3	5	7	9	11	13
CK	6.6 ± 2.5	9.3 ± 0.9	11.8 ± 3.1	19.7 ± 3.4	28.5 ± 2.0	40.7 ± 2.1	44.4 ± 2.1
5 mg/kg	7.6 ± 0.7	13.5 ± 2.2 *	20.5 ± 1.8 *	28.2 ± 1.0 *	34.1 ± 4.0 *	39.1 ± 1.6	42.9 ± 2.6
8 mg/kg	6.9 ± 0.5	12.0 ± 1.6 *	19.9 ± 1.7 *	27.3 ± 2.6 *	33.3 ± 2.5 *	43.1 ± 1.8	49.0 ± 4.6
10 mg/kg	6.5 ± 0.4	12.5 ± 1.4 *	19.7 ± 0.7 *	24.8 ± 1.1 *	31.0 ± 0.8	37.7 ± 1.4	41.4 ± 2.1
15 mg/kg	7.0 ± 0.5	12.5 ± 1.1 *	20.8 ± 1.2 *	27.0 ± 2.4 *	32.8 ± 1.4 *	39.2 ± 1.2	40.9 ± 0.7
20 mg/kg	6.9 ± 1.8	13.2 ± 1.1 *	21.4 ± 1.1 *	28.3 ± 1.1 *	38.7 ± 1.0 *	42.5 ± 1.6	49.2 ± 1.4

分组	生长天数(d)						
	15	20	25	30	32	34	36
CK	48.7 ± 1.3	56.2 ± 1.5	60.7 ± 2.2	69.0 ± 0.6	72.1 ± 3.0	68.9 ± 2.1	72.5 ± 7.8
5 mg/kg	48.3 ± 1.6	57.7 ± 1.3	66.8 ± 2.2 *	72.4 ± 2.7 *	74.0 ± 3.5	73.2 ± 2.3	77.0 ± 1.0
8 mg/kg	52.4 ± 2.0 *	62.2 ± 1.0 *	65.5 ± 0.9 *	75.0 ± 1.1 *	76.8 ± 0.4 *	67.4 ± 1.8	77.5 ± 1.2
10 mg/kg	53.9 ± 0.7 *	58.8 ± 1.2	63.1 ± 1.5	70.7 ± 1.2	73.0 ± 0.8	75.4 ± 2.6	78.0 ± 1.1
15 mg/kg	49.1 ± 0.5	63.6 ± 3.8 *	67.0 ± 2.2 *	70.4 ± 1.0	74.1 ± 1.1	68.5 ± 2.3	74.8 ± 2.1
20 mg/kg	53.4 ± 1.6 *	63.6 ± 1.4 *	67.5 ± 1.1 *	69.3 ± 1.9	71.0 ± 3.4	70.4 ± 3.4	71.4 ± 3.4

注:同列数据后标注 * ,表示与对照组(CK)之间存在显著性差异($p < 0.05$) ;表3同。

行重复采集8次。

1.3 数据处理

试验结果采用SPSS 24软件对电子鼻及电子舌数据进行显著性差异分析、主成分分析(PCA)、判别式分析及相关性分析。

2 结果与分析

2.1 不同浓度氯吡脲对甜瓜果实生长发育指标的影响

由表2可得,在甜瓜果实生长的第一阶段(处理后1~9 d),处理组与对照组甜瓜果实横径增长速度分别为 $2.72\sim3.53 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $2.43 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$,处理组甜瓜生长速度显著大于对照组($p < 0.05$);在第二阶段(处理后9~30 d),处理组与对照组甜瓜生长速度差异减小;而到了第三阶段(处理后30~36 d),处理组与对照组的甜瓜横径增长速度均减缓,分别为 $0.95\sim2.10 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $0.58 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$,成熟期(36 d)对照组与处理组之间横径无显著差异,与已有报道中甜瓜果实横径变化规律基本一致^[7-19]。

如表3所示,在甜瓜果实生长的第一阶段(处理后1~9 d),处理组与对照组的纵径增长速度分别为 $4.52\sim5.92 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $4.25 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$,处理组生长速度显著大于对照组($p < 0.05$);在甜瓜果实生长的第二阶段(处理后9~30 d),与横径增长情况类似,对照组纵径生长速度加快,与处理组间差异减小;除8 mg/kg处理组外,其他各处理组纵径均大于对照组,且在处理30 d后与对照组呈显著性差异($p < 0.05$)。而在甜瓜果实生长第三阶段(处理后30~36 d),与第二阶段情况类似,除8 mg/kg处理组外,其他各处理组纵径均大于对照组。在成熟期(36 d)甜瓜中,除8 mg/kg处理组外,其它处理组与对照组甜瓜相比纵径提高,具体机制还需进一步分析。

表4给出了成熟期(36 d)不同处理组甜瓜果实的理化指标。在质量方面,处理组质量均大于对照

组,其中5 mg/kg和10 mg/kg处理组的甜瓜果实质量显著大于对照组($p < 0.05$);在可溶性固形物方面,各处理组与对照组之间无显著性差异,这与李省印等^[9]的研究结果相一致。而在果实硬度方面,不同浓度处理组均大于对照组,其中8 mg/kg处理组的甜瓜的果实硬度最大;在果形指数方面,所有甜瓜样品均为长圆形,果形指数均大于1,处理组与对照组无显著性差异;在果实色度方面,不同处理组甜瓜的色度差异主要来自亮度(L)和黄色(b),处理组甜瓜果实的亮度和黄色色度下降。

2.2 不同浓度氯吡脲对甜瓜风味影响的电子鼻分析

目前,已发现的甜瓜中挥发性风味物质约有三百多种^[20],主要包括酯类、醛类、醇类、酮类、酸类、含氧杂环、酚类、含氮化合物及含硫化合物等,每一类物质代表的风味特征以及阈值均不同^[21-22],因此对挥发性成分按类分析,提供整体信息,在一定程度上能够反映风味的特征。

2.2.1 电子鼻对不同成熟期甜瓜响应分析 本实验采用的电子鼻设备由针对不同类型风味敏感的10种金属氧化物半导体传感元件组成,表5给出了10种传感器阵列对未成熟期(20 d)及成熟期(36 d)甜瓜样品中风味敏感物的响应值及其与氯吡脲浓度之间的相关性分析。由表5可知,在未成熟期(20 d)甜瓜样品中各处理组与对照组相比,W1C传感器响应随着施药浓度的增高而增高,且较低浓度处理组(5、8及10 mg/kg)与对照组响应无显著性差异,高浓度处理组(15、20 mg/kg)与对照组响应差异显著($p < 0.05$);在W3C、W6S、W5C、W3S四种传感器上,对照组与处理组响应无显著性差异;而在W5S、W1S、W1W、W2S、W2W五种传感器上,响应值随浓度的变化呈先增大后减小的趋势,且都在5~10 mg/kg处理浓度上呈增长趋势,在10~20 mg/kg处理浓度上呈下降趋势;同时W1C传感器的响应值与施药浓度呈极显著正相关($p < 0.01$),综合可得施用不同浓度的

表3 不同浓度氯吡脲对不同采摘期甜瓜纵径的影响(mm)

Table 3 Effects of different concentration CPPU on longitudinal diameter of melon in different periods (mm)

分组	生长天数(d)						
	1	3	5	7	9	11	13
CK	14.6 ± 1.9	19.1 ± 1.9	25.4 ± 1.6	36.7 ± 2.8	52.9 ± 0.2	63.7 ± 5.4	70.6 ± 5.6
5 mg/kg	14.5 ± 1.1	28.0 ± 2.8 *	41.7 ± 1.4 *	51.7 ± 4.4 *	58.2 ± 2.3	70.5 ± 1.8 *	74.3 ± 1.9
8 mg/kg	14.5 ± 2.7	23.4 ± 3.2	40.1 ± 6.4 *	50.1 ± 2.8 *	57.1 ± 8.2	57.7 ± 2.1 *	58.9 ± 0.7 *
10 mg/kg	13.4 ± 3.5	26.0 ± 2.3 *	38.6 ± 1.3 *	46.5 ± 3.0 *	54.1 ± 8.9	66.9 ± 2.9	75.9 ± 3.6
15 mg/kg	13.8 ± 1.9	26.1 ± 4.9 *	43.5 ± 3.7 *	52.9 ± 4.7 *	60.1 ± 7.7	66.4 ± 3.1	73.5 ± 3.6
20 mg/kg	14.0 ± 2.2	27.6 ± 2.5 *	44.4 ± 5.4 *	54.5 ± 1.6 *	67.3 ± 2.1 *	73.9 ± 1.7 *	76.3 ± 1.6

分组	生长天数(d)						
	15	20	25	30	32	34	36
CK	77.4 ± 2.0	87.3 ± 12.5	104.7 ± 3.0	111.0 ± 4.1	115.1 ± 2.2	120.0 ± 5.8	121.0 ± 4.3
5 mg/kg	78.9 ± 1.3	87.1 ± 3.0	108.8 ± 1.8	118.6 ± 1.7 *	120.0 ± 2.3	126.9 ± 0.3 *	127.0 ± 1.4
8 mg/kg	67.9 ± 2.1 *	78.1 ± 3.5	81.2 ± 5.4 *	102.4 ± 2.4 *	107.5 ± 0.1 *	113.4 ± 2.5 *	115.0 ± 5.0
10 mg/kg	80.6 ± 0.9	88.7 ± 1.5	109.4 ± 1.8	121.0 ± 4.2 *	124.6 ± 7.8 *	127.1 ± 1.2 *	129.6 ± 5.1 *
15 mg/kg	80.2 ± 8.5	92.0 ± 4.0	108.5 ± 3.1	118.1 ± 0.7 *	121.9 ± 2.8	122.0 ± 1.3	123.8 ± 3.5
20 mg/kg	84.8 ± 0.6 *	92.0 ± 2.3	111.8 ± 2.9 *	125.3 ± 4.2 *	127.0 ± 3.4 *	129.0 ± 5.1 *	132.3 ± 3.1 *

表4 不同浓度氯吡脲对成熟期(36 d)甜瓜外观品质的影响

Table 4 Effects of different concentration CPPU on ripe fruit quality of mature (36 d) melon

处理	单瓜质量 (g)	可溶性固形物 (Brix)	硬度 (kg/cm ²)	果形 指数	果皮色泽		
					L*	a*	b*
CK	251.66 ± 24.18 ^b	11.50 ± 2.80 ^a	2.85 ± 0.20 ^b	1.74 ± 0.03 ^a	76.86 ± 0.95 ^a	-0.38 ± 0.39 ^{ab}	15.61 ± 0.62 ^a
5 mg/kg	280.94 ± 52.74 ^a	11.46 ± 0.48 ^a	2.93 ± 0.13 ^b	1.76 ± 0.06 ^a	64.29 ± 1.01 ^c	-0.27 ± 0.25 ^a	6.31 ± 1.01 ^c
8 mg/kg	267.06 ± 20.69 ^{ab}	11.40 ± 0.80 ^a	3.85 ± 0.20 ^a	1.65 ± 0.08 ^a	63.57 ± 1.12 ^c	-0.35 ± 0.04 ^{ab}	6.62 ± 0.71 ^{bc}
10 mg/kg	282.51 ± 33.17 ^a	11.15 ± 0.65 ^a	2.88 ± 0.10 ^b	1.72 ± 0.04 ^a	62.95 ± 1.17 ^c	-0.55 ± 0.27 ^{ab}	5.99 ± 1.12 ^c
15 mg/kg	270.23 ± 51.37 ^{ab}	10.80 ± 1.40 ^a	3.24 ± 0.25 ^b	1.64 ± 0.09 ^a	74.45 ± 0.48 ^a	-0.96 ± 0.24 ^b	15.21 ± 0.58 ^a
20 mg/kg	276.75 ± 37.91 ^{ab}	12.00 ± 0.31 ^a	3.11 ± 0.16 ^b	1.75 ± 0.04 ^a	69.67 ± 0.72 ^b	-0.35 ± 0.09 ^{ab}	8.82 ± 0.43 ^b

注:同列数据后标注不同字母,表示存在显著性差异($p < 0.05$)。

氯吡脲会对未成熟的甜瓜样品中挥发性物质造成一定影响,且可能与施药浓度存在一定相关性。

在成熟期(36 d)甜瓜样品中,与未成熟期(20 d)甜瓜样品的响应相比,W5S、W1W、W2S、W2W 传感器响应值在成熟期(36 d)甜瓜样品中明显升高,特别是 W1W 传感器的响应值增高 20~35 倍,说明随着甜瓜的成熟度的增加,各类挥发性成分贡献物的含量明显增高;同时与对照组相比,在 20 mg/kg 处理浓度上 W1W、W2S、W3S 传感器响应值显著降低,说明使用较高浓度的氯吡脲可能会导致使该类传感器敏感的挥发性贡献物减少,如醇类、硫化成分和烷烃(甲烷)等。综上所述,W1W 传感器的响应值在未成熟期(20 d)和成熟期(36 d)甜瓜样品中均为最高,W5S 和 W2W 传感器的响应次之,这表明甜瓜样品中含有对 W1W、W5S、W2W 传感器响应敏感的挥发性贡献物,如硫化物、萜烯类化合物及烷烃等^[23],同时氯吡脲的使用会对未成熟甜瓜的挥发性物质造成一定影响,且与施药浓度具有一定相关性。

2.2.2 主成分分析(PCA) 分别对不同浓度氯吡脲处理下未成熟期(20 d)甜瓜样品和成熟期(36 d)甜瓜样品的电子鼻数据进行主成分分析,累积方差贡献率均可达到 100%,由此说明两个主成分已含甜瓜样本大部分信息。由图 1 可知,不论是处于未成熟

期的甜瓜样品(图 1A)还是处于成熟期的甜瓜(图 1B)样品,氯吡脲处理组与对照组间均存在显著差异($p < 0.05$),可以完全分开。其中在未成熟期,不同剂量处理组组间距离大,风味可较好的区分(图 1A)。而在成熟期,处理组间存在部分重叠,分布范围缩小,说明各处理组风味差异变小(图 1B);这表明随着甜瓜的生长成熟,氯吡脲对甜瓜挥发性成分的影响作用可能随之减小。

2.2.3 线性判别式分析(LDA) 由图 2(A)可以看出,在生长期(20 d)的甜瓜样品中,使用氯吡脲处理后的甜瓜可以与对照组完全区分开,且低剂量处理组(5 和 8 mg/kg)的甜瓜与高剂量处理组的甜瓜能完全分开,存在显著差异($p < 0.05$);但高剂量处理组(15 和 20 mg/kg)甜瓜样品之间距离较近,无显著性差异。与之相似,在成熟甜瓜样品(图 2B)中,除 8 mg/kg 处理组外,不同剂量组的甜瓜样品间并无显著差异,不同浓度处理组的甜瓜样品中挥发性成分的差异的变化可能与甜瓜的成熟度有关,这一结论与刘园^[24]的研究结果相类似。由此可得,随着甜瓜成熟度的变化,甜瓜的挥发性物质组成也可能随之改变。

2.3 不同浓度氯吡脲对甜瓜风味影响的电子舌分析
2.3.1 电子舌对不同成熟期甜瓜响应分析 表 6 为

表5 电子鼻对不同成熟期甜瓜响应分析及其与氯吡脲浓度之间的相关性

Table 5 E-nose analysis response for different mature melon and the correlation coefficients(r) between the responses and the concentrations of CPPU

时间	处理	传感器类型				
		W1C	W5S	W3C	W6S	W5C
未成熟期 (20 d)	CK	0.83 ± 0.01 ^c	2.03 ± 0.04 ^b	0.95 ± 0.10 ^a	1.03 ± 0.05 ^a	0.99 ± 0.01 ^a
	5 mg/kg	0.85 ± 0.02 ^{bc}	2.20 ± 0.15 ^{ab}	0.95 ± 0.01 ^a	1.00 ± 0.01 ^a	0.99 ± 0.01 ^a
	8 mg/kg	0.85 ± 0.02 ^{bc}	2.27 ± 0.12 ^a	0.95 ± 0.01 ^a	1.01 ± 0.01 ^a	0.99 ± 0.01 ^a
	10 mg/kg	0.84 ± 0.02 ^c	2.23 ± 0.20 ^{ab}	0.95 ± 0.01 ^a	1.01 ± 0.01 ^a	0.99 ± 0.01 ^a
	15 mg/kg	0.86 ± 0.01 ^b	1.91 ± 0.07 ^b	0.96 ± 0.01 ^a	1.00 ± 0.01 ^a	0.99 ± 0.01 ^a
	20 mg/kg	0.92 ± 0.01 ^a	1.27 ± 0.06 ^d	0.96 ± 0.02 ^a	1.01 ± 0.01 ^a	0.99 ± 0.01 ^a
	相关系数(r)	0.811 **	-0.687 **	0.515 *	-0.355	0.489 *
	CK	0.24 ± 0.01 ^b	34.72 ± 0.33 ^b	0.33 ± 0.02 ^b	1.13 ± 0.02 ^b	0.63 ± 0.02 ^a
成熟期 (36 d)	5 mg/kg	0.25 ± 0.01 ^a	37.02 ± 2.22 ^{ab}	0.34 ± 0.03 ^{ab}	1.11 ± 0.01 ^b	0.63 ± 0.03 ^a
	8 mg/kg	0.27 ± 0.03 ^a	32.77 ± 5.97 ^b	0.38 ± 0.05 ^a	1.10 ± 0.01 ^b	0.67 ± 0.05 ^a
	10 mg/kg	0.24 ± 0.01 ^b	40.86 ± 3.85 ^a	0.31 ± 0.02 ^c	1.11 ± 0.02 ^b	0.61 ± 0.02 ^b
	15 mg/kg	0.25 ± 0.01 ^a	37.12 ± 3.02 ^{ab}	0.34 ± 0.01 ^{ab}	1.16 ± 0.01 ^a	0.64 ± 0.01 ^a
	20 mg/kg	0.27 ± 0.01 ^a	32.39 ± 1.57 ^b	0.37 ± 0.02 ^{ab}	1.11 ± 0.02 ^b	0.66 ± 0.02 ^a
	相关系数(r)	0.395	-0.107	0.307	0.101	0.257

时间	处理	传感器类型				
		W1S	W1W	W2S	W2W	W3S
未成熟期 (20 d)	CK	1.18 ± 0.03 ^a	3.85 ± 0.09 ^d	1.22 ± 0.01 ^a	2.02 ± 0.02 ^b	1.03 ± 0.01 ^a
	5 mg/kg	1.22 ± 0.01 ^a	4.87 ± 0.13 ^a	1.22 ± 0.01 ^a	2.27 ± 0.03 ^a	1.02 ± 0.01 ^a
	8 mg/kg	1.22 ± 0.03 ^a	4.67 ± 0.13 ^{ab}	1.23 ± 0.04 ^a	2.24 ± 0.05 ^{ac}	1.04 ± 0.01 ^a
	10 mg/kg	1.22 ± 0.04 ^a	4.44 ± 0.36 ^b	1.26 ± 0.04 ^a	2.20 ± 0.12 ^{ac}	1.04 ± 0.02 ^a
	15 mg/kg	1.14 ± 0.01 ^b	3.60 ± 0.26 ^d	1.17 ± 0.01 ^a	1.94 ± 0.08 ^d	1.02 ± 0.01 ^a
	20 mg/kg	1.13 ± 0.08 ^b	2.84 ± 0.07 ^e	1.15 ± 0.08 ^a	1.45 ± 0.24 ^e	1.01 ± 0.01 ^a
	相关系数(r)	-0.458	-0.633 **	-0.541 *	-0.677 **	-0.387
	CK	5.58 ± 0.29 ^a	119.42 ± 6.34 ^{ab}	6.82 ± 0.29 ^{ac}	38.68 ± 1.66 ^b	1.65 ± 0.01 ^{ab}
成熟期 (36 d)	5 mg/kg	5.23 ± 0.35 ^b	125.54 ± 11.89 ^{ab}	6.62 ± 0.33 ^a	40.62 ± 3.73 ^b	1.71 ± 0.01 ^a
	8 mg/kg	4.61 ± 0.44 ^c	96.60 ± 31.63 ^b	5.95 ± 0.50 ^d	33.71 ± 8.56 ^b	1.64 ± 0.06 ^b
	10 mg/kg	5.94 ± 0.30 ^a	148.00 ± 16.27 ^a	6.97 ± 0.38 ^a	46.67 ± 4.33 ^a	1.65 ± 0.03 ^{ab}
	15 mg/kg	5.71 ± 0.16 ^{ab}	121.13 ± 17.26 ^{ab}	6.86 ± 0.10 ^{ac}	39.88 ± 2.67 ^{ab}	1.70 ± 0.02 ^{ab}
	20 mg/kg	5.05 ± 0.30 ^c	94.63 ± 10.97 ^b	6.16 ± 0.40 ^b	33.13 ± 2.20 ^b	1.64 ± 0.04 ^c
	相关系数(r)	-0.068	-0.253	-0.227	-0.215	-0.049

注:同列数据后标注不同字母,表示存在显著性差异($p < 0.05$); ** 表示传感器响应值与氯吡脲浓度之间极显著相关, * 表示传感器响应值与氯吡脲浓度之间显著相关。表5同。

电子舌对未成熟期(20 d)及成熟期(36 d)甜瓜样品的响应及其与氯吡脲浓度之间的相关性分析。电子舌的7根传感器中SRS、SWS、BRS、STS、UMS分别为对酸、甜、苦、咸、鲜味敏感地专一性传感器,能够给出不同样品五种滋味相对强度大小^[25],SPS、GPS可感知复合味道。由表6可知,未成熟期(20 d)甜瓜样品中,在GPS、UMS(鲜味)传感器上各处理组响应显著高于对照组($p < 0.05$),且在5~15 mg/kg施药浓度范围内随施药浓度增大而响应增高;在SRS(酸味)传感器上,处理组响应较对照组显著降低($p < 0.05$),其中10 mg/kg处理组响应最低,且该传感器上响应值与氯吡脲浓度之间呈显著负相关($p < 0.05$);其他传感器随浓度变化无明显规律,说明氯吡脲的使用会对未成熟期(20 d)甜瓜样品造成一定影响,使其鲜味贡献物增多,酸味贡献物减少。而在成熟期(36 d)甜瓜样品中,处理组甜瓜的SRS(酸味)

响应显著高于对照组,且该传感器上响应值与氯吡脲浓度之间呈极显著正相关($p < 0.01$),与未成熟期(20 d)甜瓜样品情况相反,这表明氯吡脲的使用可能会导致甜瓜中酸味贡献物含量的变化,且与浓度存在一定相关性,但具体机制还有待进一步研究。

综上所述,无论是未成熟期(20 d)还是成熟期(36 d)的甜瓜样品,电子舌的STS、SPS和UMS三种传感器对不同处理组的甜瓜汁具有较好的响应;其中STS(咸味)传感器的响应值达3000以上,UMS(鲜味)传感器的响应值为2000左右,这表明甜瓜汁中可能含有很高浓度的离子性有机物和无机物等咸味贡献物^[26]及较高浓度的氨基酸^[27]、核苷酸和有机酸等鲜味贡献物,同时氯吡脲的施用会对不同时期甜瓜样品中的酸味呈味物质造成一定影响,且与施药浓度存在一定相关性。

2.3.2 主成分分析(PCA) 图3为不同浓度氯吡脲

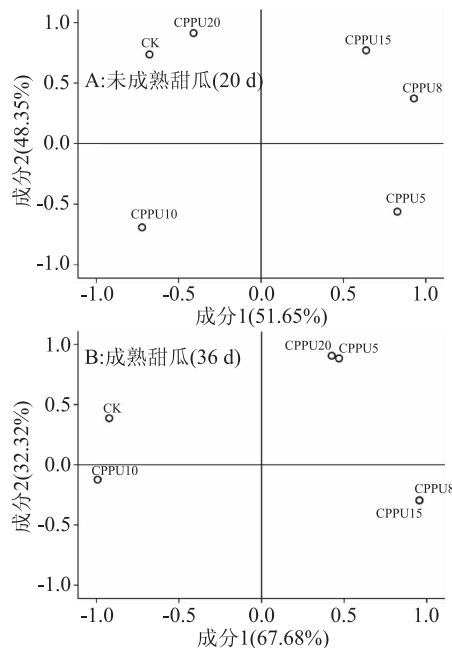


图1 不同成熟期甜瓜电子鼻主成分(PCA)分析图

Fig.1 PCA analysis of E-nose data for different mature melons

处理的未成熟甜瓜(20 d)和成熟甜瓜(36 d)样品的电子舌PCA分析图。不论在未成熟期甜瓜(图3A)还是成熟期甜瓜(图3B)中,主成分即可反应样品大部分信息,但在主成分1方向上处理组与对照组的甜瓜样品能完全分开,说明处理组与对照组口感上有明显差异,不同处理组集中于一、四象限,且随浓度变化沿纵坐标呈现一定规律变化。在未成熟甜瓜样品(图3A)中,对照组及5 mg/kg处理组主要分布在第一象限,而其他浓度处理组则集中分布在第四象限,且随着

处理组氯吡脲浓度的增加,样品分布区域离对照组的距离越来越远,呈现规律性分布,这表明甜瓜风味物质的组成与氯吡脲的浓度也存在一定相关性。在成熟甜瓜(图3B)中,对照组样品分布区域增

表6 电子舌对不同成熟期甜瓜响应分析及其与氯吡脲浓度之间的相关性

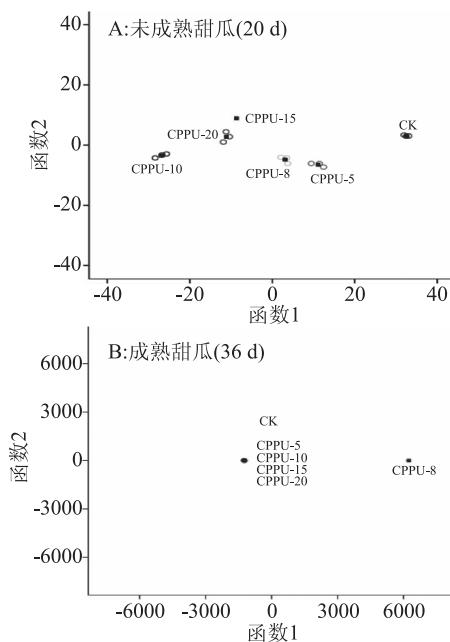
Table 6 E-tongue analysis response for different mature melon and the correlation coefficients (r) between the responses and the concentrations of CPPU

图2 甜瓜电子鼻判别分析图

Fig.2 Discriminant analysis of E-nose data of melon

大,重合部分分开,不同样品组口感差异变大,其中8 mg/kg处理组距对照组距离明显增大,说随着甜瓜的生长不同浓度处理组的甜瓜样品中产生了不同的差异物质,不同浓度的氯吡脲会对成熟期甜瓜的口感产生一定的影响。

3 结论

本研究参考氯吡脲的推荐剂量(10~20 mg/kg),设计开展5个不同浓度氯吡脲(5~20 mg/kg)处理薄皮甜瓜田间试验,研究发现在甜瓜生长初期推荐剂量下的氯吡脲浓度均会使甜瓜的横、纵径增长速率变快,甜瓜果实的亮度和黄色色度降低,成熟后横纵径差异并不明显。同时由电子鼻和电子舌数据分析可得,在生长期和成熟期的甜瓜样品中,氯吡脲处理组与空白组样品中风味物质的组成存在显著差异($p < 0.05$),且与氯吡脲施用浓度存在一定相关性,这

分组	传感器类型						
	SRS	GPS	STS	UMS	SPS	SWS	BRS
未成熟期 (20 d)	CK	1356.78 ± 3.47 ^a	1342.24 ± 3.29 ^e	3010.83 ± 12.27 ^d	1901.18 ± 7.28 ^e	1749.44 ± 25.63 ^a	1369.09 ± 20.65 ^a
	5 mg/kg	1332.27 ± 5.90 ^b	1360.54 ± 2.59 ^d	3120.16 ± 25.81 ^a	1931.38 ± 1.41 ^b	1756.16 ± 19.70 ^a	1323.52 ± 2.66 ^{ab}
	8 mg/kg	1334.41 ± 6.43 ^b	1372.14 ± 6.66 ^c	3113.65 ± 24.55 ^a	1952.23 ± 2.59 ^a	1744.46 ± 21.87 ^a	1347.93 ± 15.79 ^a
	10 mg/kg	1304.30 ± 6.37 ^c	1381.29 ± 3.06 ^b	3039.20 ± 28.43 ^b	1943.28 ± 9.75 ^a	1694.02 ± 29.57 ^b	1314.47 ± 65.47 ^{ab}
	15 mg/kg	1330.03 ± 1.68 ^b	1382.41 ± 2.66 ^a	3003.51 ± 22.17 ^d	1952.13 ± 2.08 ^a	1735.92 ± 10.57 ^a	1285.18 ± 31.53 ^b
	20 mg/kg	1325.86 ± 3.06 ^b	1374.68 ± 3.36 ^{cb}	3006.15 ± 30.47 ^d	1929.86 ± 4.21 ^d	1718.93 ± 11.14 ^{ab}	1367.15 ± 11.64 ^a
相关系数(r)		-0.530*	0.768**	-0.365	0.505*	-0.405	-0.154
成熟期 (36 d)	CK	1310.10 ± 12.31 ^b	1234.94 ± 11.18 ^a	3141.92 ± 14.60 ^a	2058.71 ± 0.35 ^b	1403.77 ± 0.31 ^b	1275.72 ± 0.47 ^{ab}
	5 mg/kg	1339.80 ± 10.42 ^a	1246.94 ± 8.70 ^a	3119.34 ± 24.73 ^a	2072.14 ± 1.51 ^a	1419.63 ± 5.40 ^a	1268.5 ± 8.40 ^b
	8 mg/kg	1338.07 ± 14.51 ^a	1238.40 ± 10.68 ^a	3112.43 ± 32.01 ^a	2060.04 ± 3.21 ^b	1404.27 ± 2.75 ^b	1289.05 ± 0.53 ^a
	10 mg/kg	1336.08 ± 15.41 ^a	1236.40 ± 6.80 ^a	3114.23 ± 21.01 ^a	2057.04 ± 2.21 ^b	1403.37 ± 1.75 ^b	1286.05 ± 0.33 ^a
	15 mg/kg	1337.86 ± 13.52 ^a	1234.33 ± 9.50 ^a	3133.07 ± 26.16 ^a	2039.59 ± 2.94 ^c	1404.17 ± 5.76 ^b	1220.09 ± 20.19 ^c
	20 mg/kg	1354.34 ± 12.83 ^a	1241.86 ± 11.32 ^a	3113.34 ± 33.25 ^a	2044.07 ± 1.07 ^c	1418.31 ± 3.64 ^a	1281.52 ± 8.45 ^{ab}
相关系数(r)		0.651**	0.021	-0.199	-0.737**	0.259	-0.227

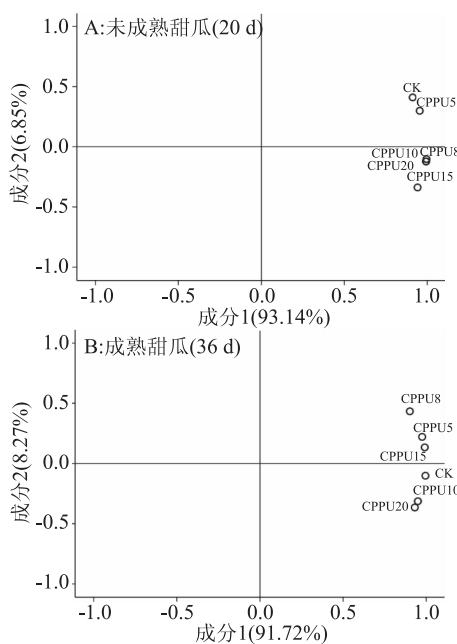


图3 甜瓜电子舌主成分PCA分析图

Fig.3 E-tongue PCA analysis of melon

表明氯吡脲的使用会对甜瓜的风味品质产生一定影响,而具体的特征性差异物质及代谢途径还有待进一步深入研究。

参考文献

- [1] Rodríguez-Pérez C, Quirantes-Piné R, Fernández-Gutiérrez A, et al. Comparative characterization of phenolic and other polar compounds in Spanish melon cultivars by using high-performance liquid chromatography coupled to electrospray ionization quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. *Food Research International*, 2013, 54(2): 1519–1527.
- [2] Allwood J W, Cheung W, Xu Y, et al. Metabolomics in melon: A new opportunity for aroma analysis [J]. *Phytochemistry*, 2014, 99(1): 61–72.
- [3] Huang Y, Li W, Zhao L, et al. Melon fruit sugar and amino acid contents are affected by fruit setting method under protected cultivation [J]. *Scientia Horticulturae*, 2017, 214: 288–294.
- [4] 郭西智,任致远,陈锦永,等.植物生长调节剂在西瓜甜瓜生产中的安全应用[J].中国瓜菜,2017,30(7):42–44.
- [5] 张卫炜,杨永珍.氯吡脲的研究及应用进展[J].农药科学与管理,2006,27(5):36–40.
- [6] 宫庆涛,张坤鹏,武海斌,等.0.1%氯吡脲可溶液剂对甜瓜生长及产量的影响[J].山东农业科学,2016(1):103–106.
- [7] 宫庆涛,武海斌,张坤鹏,等.10种常用植物生长调节剂在我国的登记情况[J].河南农业科学,2016,45(2):92–97.
- [8] 吴乾兴,刘勇,袁廷庆,等.设施甜瓜3种授粉方式的效果比较[J].中国瓜菜,2013,26(4):31–32.
- [9] Zhang Z, Guo K, Bai Y, et al. Identification, synthesis, and safety assessment of forchlorfenuron (1-(2-Chloro-4-pyridyl)-3-phenylurea) and its metabolites in kiwifruits [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(11): 3059–3066.
- [10] Sharma D, Awasthi M D. Behaviour of forchlorfenuron residues in grape, soil and water [J]. *Chemosphere*, 2003, 50(5): 589–594.
- [11] 付秋实,张新英,朱慧芹,等.不同授粉方式对设施厚皮甜瓜果实品质的影响[J].中国蔬菜,2014,1(11):31–36.
- [12] Adak M F, Yumusak N. Classification of e-nose aroma data of four fruit types by ABC-based neural network [J]. *Sensors*, 2016, 16(3): 1–13.
- [13] Baldwin E A, Bai J, Plotto A, et al. Electronic noses and tongues: Applications for the food and pharmaceutical industries [J]. *Sensors*, 2011, 11(12): 4744–4766.
- [14] Berna A. Metal oxide sensors for electronic noses and their application to food analysis [J]. *Sensors*, 2010, 10(4): 3882–3910.
- [15] Hong X, Wang J. Application of e-nose and e-tongue to measure the freshness of cherry tomatoes squeezed for juice consumption [J]. *Analytical Methods*, 2014, 6(9): 3133.
- [16] Flambeau K J, Lee W J, Yoon J. Discrimination and geographical origin prediction of washed specialty Bourbon coffee from different coffee growing areas in Rwanda by using electronic nose and electronic tongue [J]. *Food Science and Biotechnology*, 2017, 26(5): 1245–1254.
- [17] 王伟静,张松山,谢鹏,等.电子鼻和电子舌快速检测炖制下牛肉的品质[J].食品研究与开发,2017,38(17):124–128.
- [18] Dymerski T, Jacek Gebicki, Wardenski W, et al. Application of an electronic nose instrument to fast classification of polish honey types [J]. *Sensors*, 2014, 14(6): 10709.
- [19] 李省印,高南芳,杜军志,等.坐果剂处理对甜瓜果实生长发育与产量的影响[J].中国瓜菜,2013,26(5):29–31.
- [20] Fredes A, Sales C, Barreda M, et al. Quantification of prominent volatile compounds responsible for muskmelon and watermelon aroma by purge and trap extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry determination [J]. *Food Chemistry*, 2016, 190: 689–700.
- [21] Pang X, Guo X, Qin Z, et al. Identification of aroma-active compounds in Jiaoshi muskmelon juice by GC-O-MS and OAV calculation [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2012, 60(60): 4179–4185.
- [22] Wang Y, Lin J. Gas chromatography-olfactometry and gas chromatography-tandem mass spectrometry analysis of fresh cantaloupe (*Cucumis melo* L.var.*cantalupensis* Naudin) aroma [J]. *Flavour & Fragrance Journal*, 2014, 29(2): 87–94.
- [23] 裴姗姗.基于电子鼻、电子舌及其融合技术对柑橘品质的检测[D].杭州:浙江大学,2016.
- [24] 刘圆,齐红岩,王宝驹,等.不同品种甜瓜果实成熟过程中香气物质动态分析[J].华北农学报,2008,23(2):49–54.
- [25] 郑雨婷,韩善捷,韩宝瑜.基于感官智能分析仪器的蝉害茶色香味的变异分析[J].茶叶科学,2017(5):449–457.
- [26] 仓光利江,宋钢.显味的缓和效果[J].中国酿造,2008(1):103.
- [27] 牛庆良,黄丹枫,赵志昆.增施锌肥对基质培甜瓜品质的影响[J].上海交通大学学报:农业科学版,2006,24(3):235–239.