



基于电子鼻评价中国李种质资源果实气味

赵海娟, 张玉萍, 张玉君, 刘宁, 徐铭, 刘家成, 王碧君, 刘威生, 刘硕[✉]

辽宁省果树科学研究所, 辽宁营口 115009

摘要:【背景】李是全球分布和栽培最广泛的果树之一, 中国李(*Prunus salicina* L.)起源于中国, 美丽、芳香、多汁且营养丰富, 具有十分突出的遗传异质性和果实性状多样性。近年来, 人们对李果实气味的感官品质要求不断提高, 育种者也越来越重视鉴定和筛选具有特殊气味的种质。果实气味的常规检测方法存在预处理过程复杂、测试成本高、操作技术要求高等问题。此外, 这些方法缺乏快速响应和高检测速度的优势, 也难以实现无损检测, 从而无法准确模拟消费者的嗅觉感受。

【目的】利用电子鼻技术对中国李种质资源的气味构成开展多样性评价, 为我国李育种研究和生产实践提供重要的材料和数据支撑。【方法】通过电子鼻技术, 利用 10 个气味传感器对 94 份中国李种质资源的果实不同气味进行鉴定, 并根据 K-means 聚类结果进行分组评价。【结果】整体上不同气味通道之间存在明显的差异。其中, W1W 的气味响应值最大, 而 W1C 的气味响应值最小。此外, 针对不同气味通道的方差分析发现, W1W 的气味响应值离散程度最高, W5S 次之, W1C、W3C、W5C 和 W3S 的离散程度则较低且分布相对集中。94 份中国李果实的气味数据通过 K-means 聚类分析被划分为 6 个组, 每个分组代表了具有特定气味特征的李果实。分组 1 为富含芳香烷烃成分的李种质, 分组 2 为富含乙醇类和氮氧化物类成分的李种质, 分组 3 为缺乏氢气类成分的李种质, 分组 4 是含有中等量氢气类和芳香烷烃类成分的李种质, 分组 5 为芳香烷烃类成分较低的李种质, 而分组 6 则是硫化氢类成分含量较高的李种质。这些分组为中国李果实的气味成分和感官品质进一步研究提供了重要线索。各分组间不同气味的最大响应值、最小响应值、中位数存在显著差异。进一步的相关性分析发现, 部分气味间存在着显著的正相关或负相关关系。采用主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA)、均匀流形近似和投影(UMAP)3 种方法对气味数据进行降维和可视化分析, 结果显示这些方法可以不同程度地区分供试李种质并对应其聚类分组结果, 在特征提取和数据可视化方面具有不同程度的优势和劣势。根据特定气味物质敏感性的研究, 筛选出了一批气味性状突出的李资源, 包括‘五香李’‘早熟李’‘李水红’‘龙南李’和‘香蕉李(复县)’。【结论】本研究利用电子鼻技术对中国李种质资源的气味构成和分布进行了分析, 揭示了果实气味中 W1W、W1S 和 W5S 的响应值较高, 这些通道主要对硫化氢类、甲烷类和氮氧化物类挥发性物质敏感。6 组中国李具有不同的气味特征, 分组 6 与其他组之间的平均值差异显著, 表明分组 6 在这些响应值方面具有独特的特征。

关键词: 中国李; 种质资源; 电子鼻; 气味分析; K-means 聚类

Evaluation of Fruit Aroma in Chinese Plum Germplasm Based on Electronic Nose Technology

ZHAO HaiJuan, ZHANG YuPing, ZHANG YuJun, LIU Ning, XU Ming, LIU JiaCheng, WANG BiJun, LIU WeiSheng, LIU Shuo[✉]

Liaoning Institute of Pomology, Yingkou 115009, Liaoning

收稿日期: 2024-03-11; 接受日期: 2024-07-31

基金项目: 辽宁省种质创新藏粮于技专项计划(2023JH1/10200005)、国家园艺作物种质基础服务平台项目(NHGR2023-NH10)、农业种质资源普查收集、保护鉴定服务项目(19230698)、兴辽英才计划(XLYC2203061)、营口市企业博士双创计划项目(YKSCJH2023-29)

联系方式: 赵海娟, E-mail: zhj20102330@126.com. 通信作者刘硕, E-mail: liushuo028@163.com

Abstract: 【Background】 The plum is one of the most widely distributed and cultivated fruit trees globally. The Chinese plum (*Prunus salicina* L.), originating from China, is known for its beauty, fragrance, juiciness, and rich nutritional value. It exhibits significant genetic heterogeneity and diversity in fruit traits. In recent years, there has been an increasing demand for the sensory quality of plum fruit aroma, prompting breeders to place greater emphasis on identifying and selecting germplasm with unique aromas. Those onventional methods for detecting fruit aroma involve complex preprocessing, high testing costs, and require high technical skills for operation. Additionally, these methods lack the advantages of rapid response and high detection speed, making non-destructive testing difficult and unable to accurately simulate consumer olfactory experiences. 【Objective】 The aim of this study aimed to use electronic nose technology to evaluate the diversity of aroma composition in Chinese plum germplasm, so as to provid essential materials and data support for plum breeding research and production practices in China. 【Method】 Using electronic nose technology, ten odor sensors were employed to identify the different fruit fragrances of 94 Chinese plum germplasm resources. The samples were then grouped and evaluated based on the results of K-means clustering. 【Result】 Overall, the average values of different odors showed a normal distribution, but significant differences existed between different odor channels. The W1W channel exhibited the highest odor response value, while the W1C channel had the lowest value. Additionally, variance analysis of different odor channels revealed that W1W had the highest degree of dispersion in odor response values, followed by W5S, while W1C, W3C, W5C, and W3S showed lower dispersion and relatively concentrated distribution. The aroma data of 94 Chinese plum samples were divided into six groups using K-means clustering analysis, each representing plum fruits with specific aroma characteristics. Group one included germplasm sensitive to aromatic hydrocarbons, Group two to ethanol and nitrogen oxides, Group three to hydrogen, Group four to hydrogen and aromatic hydrocarbons, Group five showed low sensitivity to aromatic hydrocarbons, and Group six to hydrogen sulfide. These groupings provided important insights for further research on the aroma components and sensory quality of Chinese plum fruits. Significant differences in maximum, minimum, and median values of different odors were observed between groups. Further correlation analysis revealed significant positive or negative relationships between some odors. Principal component analysis (PCA), linear discriminant analysis (LDA), and uniform manifold approximation and projection (UMAP) were used for dimensionality reduction and visualization of aroma data, and the results indicated that these methods could distinguish the tested plum germplasm to varying degrees and correspond to their cluster groupings, each with different advantages and disadvantages in feature extraction and data visualization. Particularly, the independent use of LDA analysis had certain limitations and shortcomings. This study screened a batch of plum resources with prominent aroma characteristics, including ‘Wuxiangli’ ‘Zaoshuli’ ‘Lishuihong’ ‘Longnanli’ and ‘Xiangjiaoli (Fuxian)’. 【Conclusion】 This study utilized electronic nose technology to analyze the aroma composition and distribution of Chinese plum germplasm, revealing that the W1W, W1S, and W5S channels had higher response values, primarily sensitive to volatile compounds such as hydrogen sulfide, methane, and nitrogen oxides. Six Chinese plum groups had different distinct aroma characteristics. In several response values, the mean difference between cluster 6 and the other five groups was significant, indicating that cluster 6 had unique characteristics in these response values.

Key words: Chinese plum; germplasm resource; electronic nose; aroma analysis; K-means clustering

0 引言

【研究意义】李属于蔷薇科 (Rosaceae) 李属 (*Prunus*)，是全球分布最广泛的落叶果树之一。据估计，全球约有 6 000 个李品种，中国李 (*Prunus salicina* L.) 在全球李产业中占据着重要的地位^[1-2]。据 FAO 数据统计^[3]，世界李栽培面积 259.9 万公顷，总产量 1 210.5 万吨；中国是世界上最大的李生产国，种植面积占世界总面积的 74.75% (194.3 万公顷)，产量占世界总产量的 54.94% (665.1 万吨)。在我国，除了青藏高原的高海拔地区外，从海南岛南部到黑

龙江北部，从东南沿海到西部的新疆，几乎所有的省份都有野生或栽培的李树。中国李果实酸甜可口、外观美，且具备独特的香味，其果实含有丰富的碳水化合物、矿物质、维生素、糖和有机酸等营养成分，可供鲜食和加工之用^[1]。李特殊的果香是其独特性状之一，对消费者的食用体验起着重要作用，其味道和香气能够带来满足感。这种独特的气味主要源于其中的挥发性化合物，这些化合物通常为醇类和醛类，为水果提供了馥郁的香气^[4]。近年来，随着人们对水果品质要求的不断提高，李果实的感官性状，尤其是果实的香气，受到了越来越多的关注。因

此, 气味也成为评价李果实品质的重要标准之一; 同时, 气味也是鉴定和筛选优良种质的关键步骤, 对李的遗传改良育种具有重要意义。【前人研究进展】通常使用气相色谱法 (GC) 和气相色谱/质谱联用技术 (GC/MS) 检测和鉴定水果气味。这些方法往往需要复杂的预处理过程, 具有一定的测试成本, 并对操作技术要求较高, 因此, 非专业人员难以达到最佳检测和分析效果。相比之下, 电子鼻技术具有响应时间短、检测速度快的优势, 能够无损检测果实气味, 并且测定结果接近消费者的嗅觉感受, 具有更加直接和实际的价值^[5]。在水果领域, 电子鼻技术已经被广泛应用。多项研究证明了电子鼻技术在果实检测和评估中的良好效果。例如, 该技术可用于检测评估苹果的采收期^[6], 判断香红梨的腐烂程度^[7], 区分不同贮藏期的桃子^[8], 评估杏的采后品质^[9], 区分猕猴桃的地理来源^[10], 以及树莓^[11]和桃子^[5]气味的鉴定与评价。【本研究切入点】中国李果实农艺性状遗传多样性丰富, 使中国李及其衍生材料已成为研究果树遗传多样性和遗传规律的经典模式植物^[12-14]。然而, 在广泛的李种质资源基础上高效地评价果实气味的遗传多样性, 快速筛选出香气品质突出的种质资源方面, 尚未有研究报道。【拟解决的关键问题】为了进一步探究中国李果实气味的遗传多样性, 本研究拟采用电子鼻技术对中国李种质资源的果实气味进行高效鉴定, 评价不同李果实的气味差异情况; 并筛选出气味独特的种质, 为我国李的遗传理论研究、育种和生产实践提供重要的材料和数据支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本试验中供试的 94 份李种质采集自国家李杏种质资源圃 (营口鲅鱼圈) (表 1)。李果实分别采收于 2022 年和 2023 年夏季 (6—10 月), 依据《李种质资源描述规范和数据标准》^[15]中“鲜食成熟期”描述的要求实施, 即 75% 的果实达到种质固有色泽、大小和最适鲜食风味。每份李种质样品摘取自树冠外围中部, 果实完整无损且成熟度和大小基本一致的果实进行测定 (每个待测品种约 200 g)。试验于 2022 年和 2023 年两年进行了生物学重复, 确保数据的可靠性和一致性。待分析的李果实于采集当日进行上机检测, 环境温度稳定在 23—25 °C, 待测试环境中不存在其他待测样品, 以免造成气味污染。

1.2 电子鼻检测

本试验使用 PEN3 型电子鼻 (德国 AIRSENSE 公司)^[16], 包括一组 (10 个) 专门设计的金属氧化物传感器 (Sensor), 每种传感器检测的气味种类和类别不同^[17], 包括 W1C (芳香族类化合物)、W5S (对氮氧化物敏感)、W3C (检测芳香化合物)、W6S (检测氢气)、W5C (烷烃、芳香族化合物、极性较低的化合物)、W1S (对甲烷敏感)、W1W (对许多萜烯类和有机硫化物敏感, 这些化合物对气味很重要, 如柠檬烯和吡嗪)、W2S (检测乙醇和部分芳香化合物)、W2W (检测芳香化合物和含硫有机化合物)、W3S (对芳香烷烃敏感)。每种传感器对不同类型的气味和化合物具有特定的敏感性, 在使用前进行校准, 以确保准确性和稳定性。当样品被引入感应区域, 挥发物接触到传感阵列时, 电导率 G 发生改变, 相对电导率也随之变化 (G/G_0)。挥发物气体浓度越大, G/G_0 的值越偏离 1; 挥发物浓度低于检出限时, G/G_0 值会接近于 1^[5]; 此时, 电子鼻通过传感器检测气味, 并将传感器响应数据传输给数据采集系统进行处理, 结果以图形或数字显示。

为确保李果实的挥发性气体检测有效, 实验室的温度控制在 23—25 °C。严格采用以下试验步骤: 首先, 将约 200 g 完整无损的李果实放入 500 mL 烧杯中, 并使用封口膜将烧杯密封, 以确保气体不会泄漏, 让李果实在烧杯中静置 5 min。随后, 通过采集管以 400 mL·min⁻¹ 的流速将气体引入到电子鼻的传感器通道中。一旦气体进入传感器通道, 传感器的响应值就会发生变化。整个检测过程持续 120 s, 等待传感器的响应值趋于稳定, 取 90—120 s 的数据平均值进行分析。检测结束后, 通过排放气体将传感器通道中的残留气体排出。每次检测结束后, 对传感器进行清洗和标准化, 清洗时间为 60 s^[18]。每份李种质进行 3 次重复测定。

1.3 数据处理与分析

统计分析分为整体数据和分组数据两部分。分组数据通过 K-means 聚类方法获得, 以确定所需的群组构成和数量。

在整体数据分析中, 本研究使用了 factoextra^[19]、cluster^[20]和 FactoMineR^[21]等 R 语言分析包, 对气味相关的数据进行了整理和分析。使用方差分析 (ANOVA)、相关性分析 (correlation analysis) 和聚类分析 (cluster analysis, CA) 方法分析不同中国李品种的气味特征。

表 1 供试的 94 份中国李种质资源名称
Table 1 Names of 94 Chinese plum germplasm tested

序号 No.	品种名称 Variety name	序号 No.	品种名称 Variety name	序号 No.	品种名称 Variety name	序号 No.	品种名称 Variety name
1	红岗峰 Honggangfeng	25	大头李 Datouli	49	密山大紫李 Mishandazili	73	牡丹江 1 号 Mudanjiang 1 hao
2	国峰 17 号 Guofeng17 hao	26	吉丰 Jifeng	50	蟠李 Panli	74	木里李 Mulili
3	国色天香 Guosetianxiang	27	滨州黄干核 Bingzhouhuangganhe	51	平顶香（锦西） Pingdingxiang (Jinxi)	75	石头河子红李 Shitouhezihongli
4	青冬李 Qingdongli	28	昌黎晚红 Changliwanhong	52	齐市 2 号 Qishi 2 hao	76	天目蜜李 Tianmumuli
5	庐山李 Lushanli	29	东北美丽 Dongbeimeili	53	绥李 3 号 Suili 3 hao	77	晚黄李 Wanhuangli
6	脆红李 Cuihongli	30	横道河子大红李 Hengdaohezidahongli	54	香蕉李（复县） Xiangjiaoli (Fuxian)	78	晚熟大紫李 Wanshudazili
7	翠屏晚奈 Cuipingwannai	31	红桃李 Hongtaoli	55	大玉索罗达 Dayusuoluoda	79	晚熟紫李 Wanshuzili
8	黑王 Heiwan	32	黄干核实生 Huangganheshisheng	56	青皮李 Qingpili	80	小红李 Xiaohongli
9	黄冬李 Huangdongli	33	乐乐香 Lelexiang	57	青州李 Qinzhouli	81	矮化李 Aihuali
10	沿河空心李 Yanhekongxinli	34	秋空 Qiukong	58	万福大紫李 Wanfudazili	82	东阳红 Dongyanghong
11	奎丰 Kuifeng	35	生漠冰脆李 Shengmobingcuili	59	阿坝州桃李 Abazhoutaoli	83	固安密李 Guanmili
12	昌黎鸡心李 Changlijixinli	36	窑门李 Yaomenli	60	方正晚桃 Fangzhengwantao	84	吉林李梅 Jilinlimei
13	大青稞 Daqingke	37	矮甜李 Aitianli	61	固安桃李 Guantaoli	85	绿空心李 Lv kongxinli
14	黄李（金县） Huangli (Jinxian)	38	勃利红李梅 Bolihonglimei	62	红美丽 Hongmeili	86	田坎麻李 Tiankanmali
15	五香李 Wuxiangli	39	大伏李（熊岳） Dafuli (Xiongyue)	63	黄干核矮生 Huangganheisheng	87	兴义空心李 Xiongyikongxinli
16	五月李 Wuyueli	40	海城苹果李 Haichengpingguoli	64	金秋红 Jinqiu hong	88	胭脂红（枣阳） Yanzhihong (Zaoyang)
17	红美人 Hongmeiren	41	吉林红干核 Jilinhongganhe	65	金帅 Jinshuai	89	早熟李 Zaoshuli
18	加米勒 Jiamile	42	吉林黄干核 Jilinhuangganhe	66	快食李 Kuaishili	90	吉林石人李 Jilishirenli
19	金沙李 Jinshali	43	家雀蛋 Jiaquedan	67	宽甸大李 Kuandiandali	91	加庆子 Jiaqingzi
20	离核小黄李 Lihexiaohuangli	44	卡尔赛 Kaersai	68	离核 1 号 Lihe 1 hao	92	李水红 Lishuihong
21	牡丹江红李 Mudanjianghongli	45	孔雀蛋实生 Kongqiedanshisheng	69	李梅 Limei	93	晚熟花奈 Wanshuhuanai
22	无名李（乐业） Wumingli (Leye)	46	奎丽 Kuili	70	龙南李 Longnanli	94	永泰芙蓉李 Yongtaifurongli
23	油李 Youli	47	离核 2 号 Lihe 2 hao	71	龙园秋李 Longyuanqiuli		
24	早白花 Zaobaihua	48	离核 4 号 Lihe 4 hao	72	龙园桃李 Longyuantaoli		

在分组数据分析阶段,为了降维和可视化数据,运用主成分分析(principal components analysis, PCA)^[22]、线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)^[23]及均匀流形近似和投影分析(uniform manifold approximation and projection, UMAP)^[24]。使用 R 语言包 ggrepel^[25]、GGally^[26]创建散点图和箱线图,以可视化数据分析结果。

2 结果

2.1 中国李果实气味构成和分布

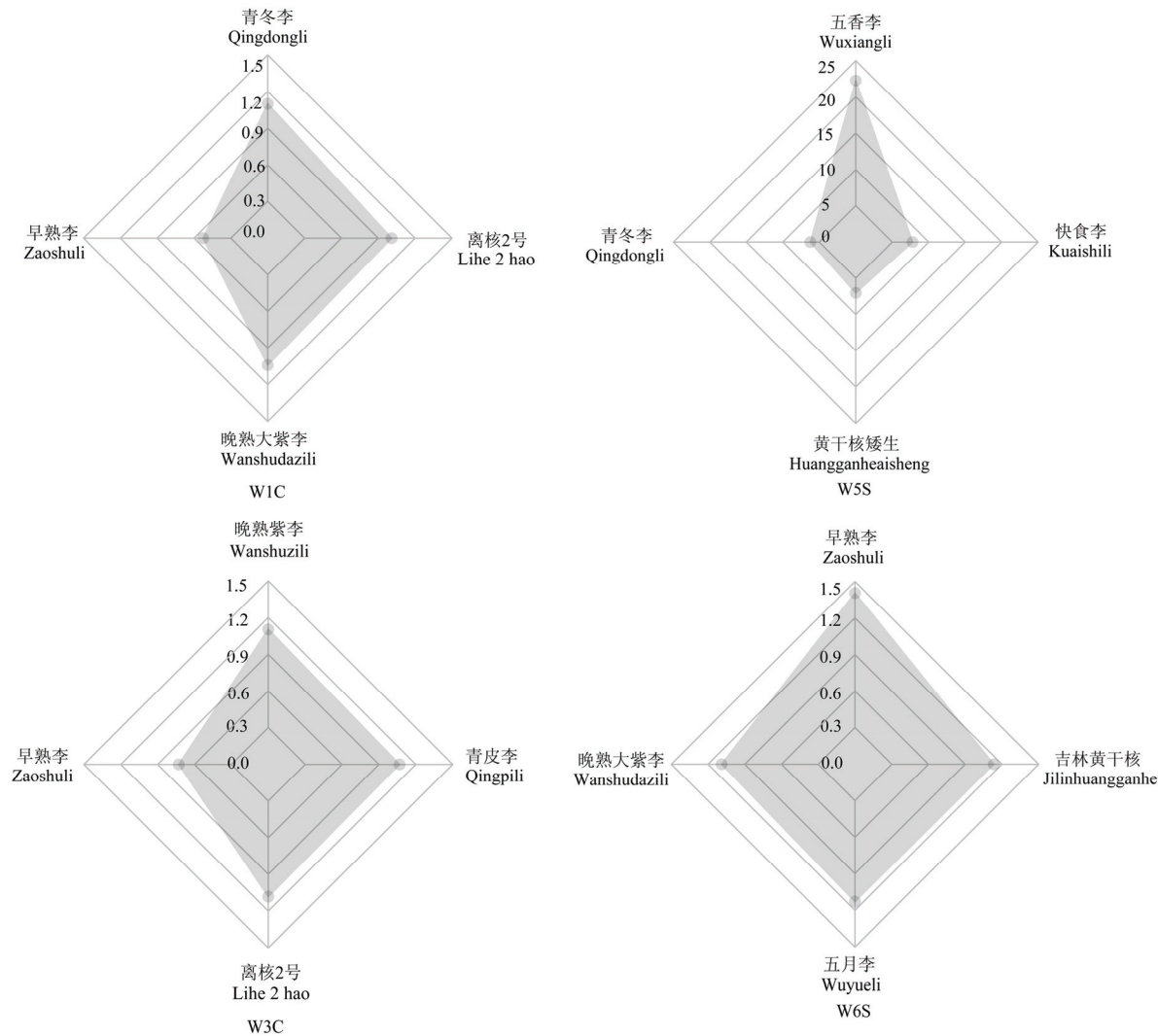
在这 10 个传感器中,最大响应值依次为 W1W、W1S、W5S、W2W、W2S、W6S、W3S、W5C、W3C 和 W1C,最小响应值依次为 W1W、W5S、W2W、W1S、W2S、W6S、W3S、W3C、W5C 和 W1C(表 2)。通过标准差分析可知,W1W 值具有最高的离散程度,其次是 W1S,而 W1C、W5C、W3C 和 W3S

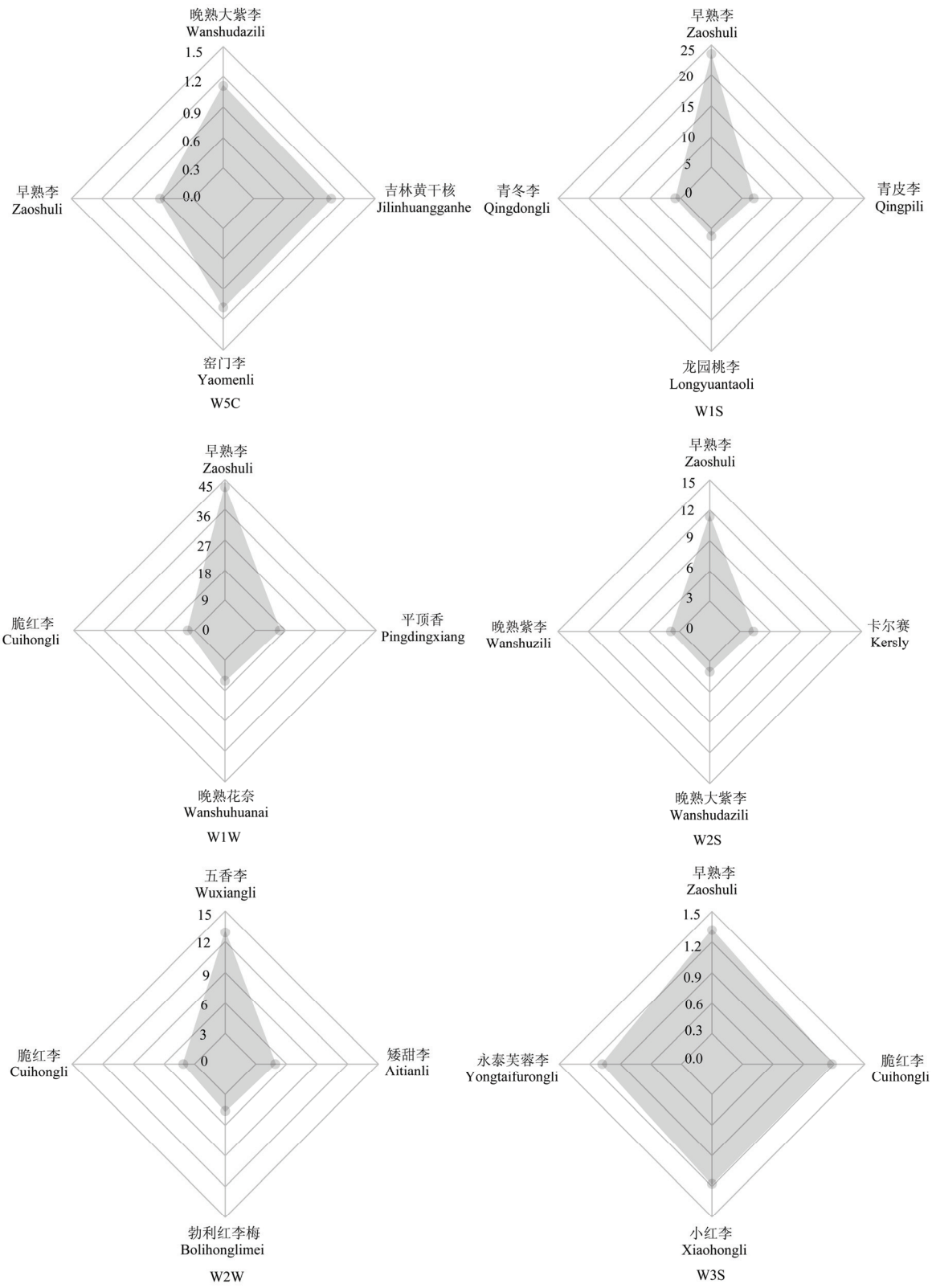
的离散程度较低,其分布相对集中。

由图 1 和表 2 可见,在不同的气味通道中,不同李品种展示出明显的挥发物信号差异。在 W1C、W3C 和 W5C 中的最小响应值与 W6S、W1S、W1W、W2S 等最大响应值均来自‘早熟李’。W1C 最大响应值与 W5S、W1S 最小响应值均来自‘青冬李’,W2S 最小响应值与 W3C 最大响应值均来自‘晚熟紫李’,W6S 最小响应值与 W5C 最大响应值均来自‘晚熟大紫李’。除此之外,‘五香李’在 W2W 中的响应值最高,‘脆红李’在 W1W 和 W2W 中均拥有最小响应值,而 W3S 最小响应值来自‘永泰芙蓉李’。

2.2 中国李种质资源气味 K-means 分析

依据 K-means 聚类结果进行了分组划分,这样既保证了分组之间存在显著的聚类差异,同时也确保了每个分组内部个体数量的均衡,从而能够更准确地表征每个分组的种质特征。本研究共分为 6 组,分组 1





上：最大值；下：中位数；左：最小值；右：平均值 Up: Maximum; Below: Median; Left: Minimum; Right: Mean

图 1 10 个气味通道检测的最大值、最小值、中位数以及均值雷达图
Fig. 1 Radar plots of maximum, minimum, median, and mean values for 10 sensors

表 2 94 份中国李种质资源数据统计信息
Table 2 Statistical information on 94 Chinese plum germplasm

	W1C	W5S	W3C	W6S	W5C	W1S	W1W	W2S	W2W	W3S
均值 Mean	0.886	3.481	0.959	1.041	0.957	2.381	9.077	1.632	2.367	1.097
中位数 Median	0.927	2.550	0.978	1.036	0.979	1.573	7.579	1.276	2.010	1.093
标准差 Standard deviation	0.133	3.240	0.076	0.047	0.091	3.275	6.684	1.316	1.655	0.056
最小响应值 Minimum response value	0.283	1.540	0.535	0.986	0.405	1.109	2.593	1.045	1.381	0.971
最大响应值 Maximum response value	0.999	21.581	1.004	1.382	1.007	23.183	42.190	10.427	12.381	1.271

有 16 份种质, 分组 2 有 15 份种质, 分组 3 有 15 份种质, 分组 4 有 22 份种质, 分组 5 有 20 份种质, 分组 6 有 6 份种质(图 2-a)。总体来看, 由于 W1C、W3C、W6S、W5C 和 W3S 的响应值较低, 均在 0.75—1.25; 而 W5S、W1S、W1W、W2S 和 W2W 的响应值较高, 均在 0—12。因此, 分别绘制箱图来显示这些数据(图 2-b、2-c)。分组 6 的响应值范围在 0.25—44, 分布范围广(图 2-d)。

在 W1C 中, 分组 1—5 的响应值在 0.75—1, 分布相对分散, 且 5 个分组均无离散点。在 W3C 和 W5C 的响应值分布相似, 分组 2 的分布相对离散, 而分组 1、3、4、5 的分布均集中, 且分组 3 存在离散点, 分组 2 在 W5C 中存在离散点。在 W6S 中, 分组 1—5 的分布集中, 在分组 1—3 中均存在离散点。在 W3S 中, 分组 2 的离散点最多, 而分组 3 的响应值均小于其他分组。分组 1—5 在 W1W 中分布较为离散, 而分组 4 无离散点。在 W5S、W1S、W2S 和 W2W 中, 分布集中且相似, 分组 2 的响应值均高于其他分组, 而分组 5 存在离散点。在分组 6 中, W1C、W3C、W6S 和 W5C 的分布均集中且存在 1 个离散点。W1W 的分布较为离散, 其响应值最高, 但存在 1 个离散点。

通过 K-means 聚类分组分析, 筛选出了具有较强特异性气味的种质资源, 包括‘五香李’‘早熟李’‘李水红’‘龙南李’和‘香蕉李(复县)’(图 3)。它们均属于分组 6, 其特征是 W1W 响应值显著高于其他组别。

2.3 中国李种质资源各分组间不同气味的遗传关系

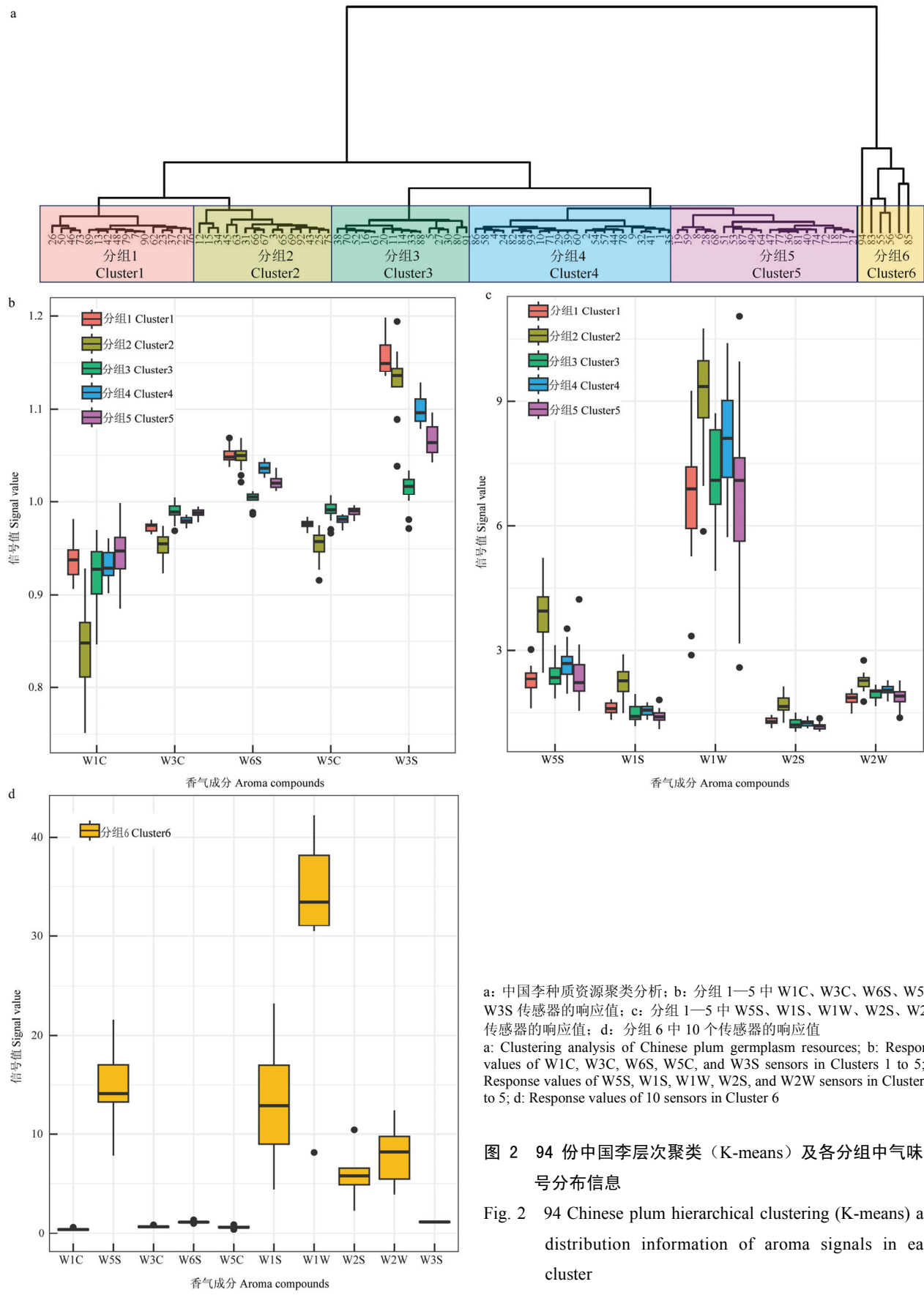
2.3.1 不同气味信号间相关性分析

根据图 4 展示的数据分析可知, W1C 与 W1S、W2S、W5S、W2W 呈负相关, 相关性系数分别是-0.932、-0.945、-0.809

和-0.751; W1C 与 W3C、W5C 呈正相关, 相关系数分别是 0.858 和 0.871。W5S 与 W2W 的正相关系数是 0.877, W5S 与 W3C、W5C 的相关系数分别是-0.731 和-0.726。W3C 与 W5C 呈正相关关系($r=0.990$), W3C 与 W1S、W2S 呈负相关关系($r=-0.915$ 、 -0.918)。W6S 与 W3S 相关性系数是 0.932, W5C 与 W1S、W2S 呈负相关性($r=-0.9135$ 、 -0.916), W1S 与 W2S 呈正相关, 相关系数是 0.969。分组 3 中 W5S 与 W6S 呈正相关, 其他分组中呈负相关。分组 1、3 中 W5S 与 W3S 呈正相关, 其他分组中呈负相关。在分组 5 中 W3C 与 W6S 呈正相关, 在其他分组中呈负相关, 且分组 1 负相关显著。分组 4 中 W3C 与 W2W 呈正相关, 在其他分组中呈负相关, 且分组 5 显著负相关。在分组 2、5 中 W3C 与 W3S 呈正相关, 在其他分组中呈负相关且分组 1 显著负相关。在 W6S 与 W5C、W1S、W1W、W2S、W2W、W3S 中, 每组之间均存在正、负相关性。在 W3S 与 W5C、W1S、W1W、W2S、W2W 中, 每组之间也存在不同程度的正、负相关性。

2.3.2 不同分组之间气味信号分析

根据 K-means 聚类分组情况, 统计分析显示两两组之间的平均值差异显著(附表)。在 W1C 响应值中, 分组 6、分组 2 分别与其他 5 组的平均值差异显著($P<0.001$)。在 W5S 响应值中, 分组 6、分组 2 分别与其他 5 组的平均值差异显著($P<0.001$)。在 W3C 响应值中, 分组 6 与其他 5 组的差异显著; 分组 2 与分组 3、5 差异显著。在 W6S 响应值中, 分组 6 与其他 5 组差异显著; 分组 3 与分组 1、2 差异显著。在 W5C 响应值中, 分组 6 与其他 5 组差异显著。在 W1C、W1W、W2S、W2W 响应值中, 分组 6 与其他 5 组差异均显著。在 W3S 响应值中, 除了分组 1 与分组 6 之间的差异不显著外, 其余各组之间均差异显著。



a: 中国李种质资源聚类分析; b: 分组 1—5 中 W1C、W3C、W6S、W5C、W3S 传感器的响应值; c: 分组 1—5 中 W5S、W1S、W1W、W2S、W2W 传感器的响应值; d: 分组 6 中 10 个传感器的响应值

图 2 94 份中国李层次聚类 (K-means) 及各分组中气味信号分布信息

Fig. 2 94 Chinese plum hierarchical clustering (K-means) and distribution information of aroma signals in each cluster

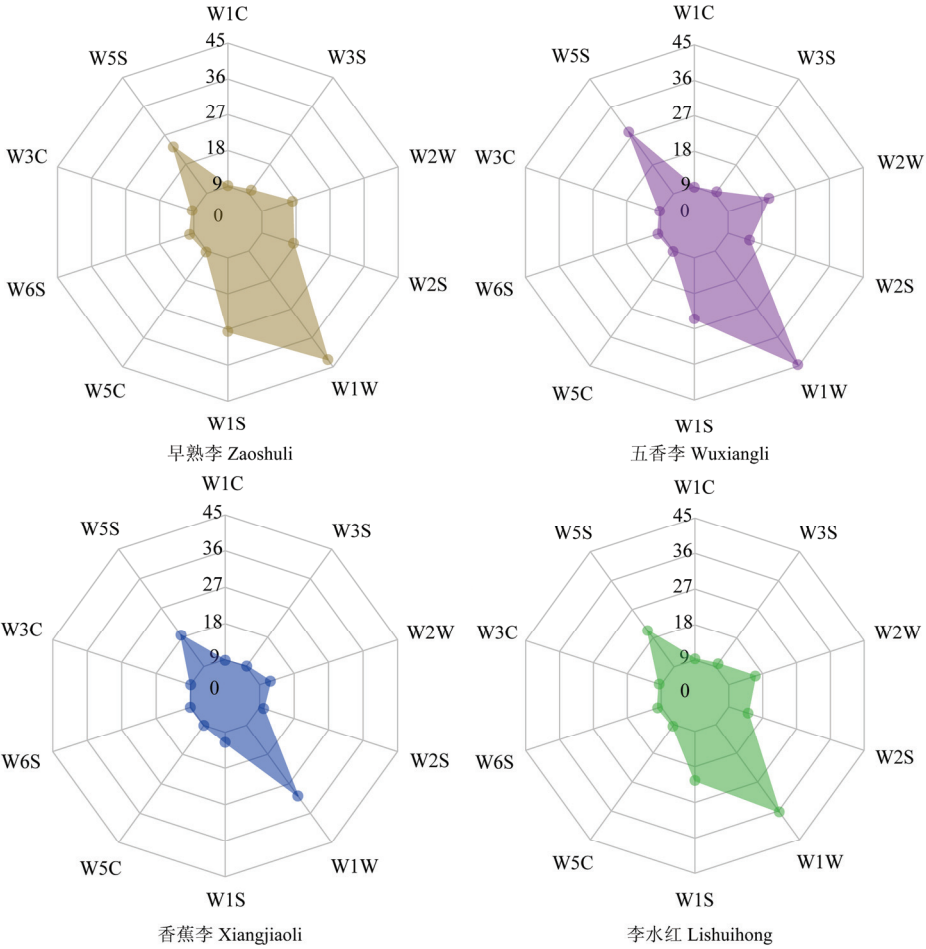


图 3 4 种中国李果实气味雷达图

Fig. 3 Radar map of aroma enrichment of four Chinese plum

2.4 中国李气味不同分组 PCA、LDA 及 UMAP 分析

基于 94 份中国李种质资源的气味响应值进行主成分分析（图 5）。根据 PCA 分析结果，前两个主成分（Dimension1 和 Dimension2）的累计方差贡献率为 95.5%。其中，第一个主成分解释了总变量信息的 85.1%，而第二个主成分解释了总变量信息的 10.4%，主要综合了 W3S 的信息，表现出正向载荷（图 5-a）。

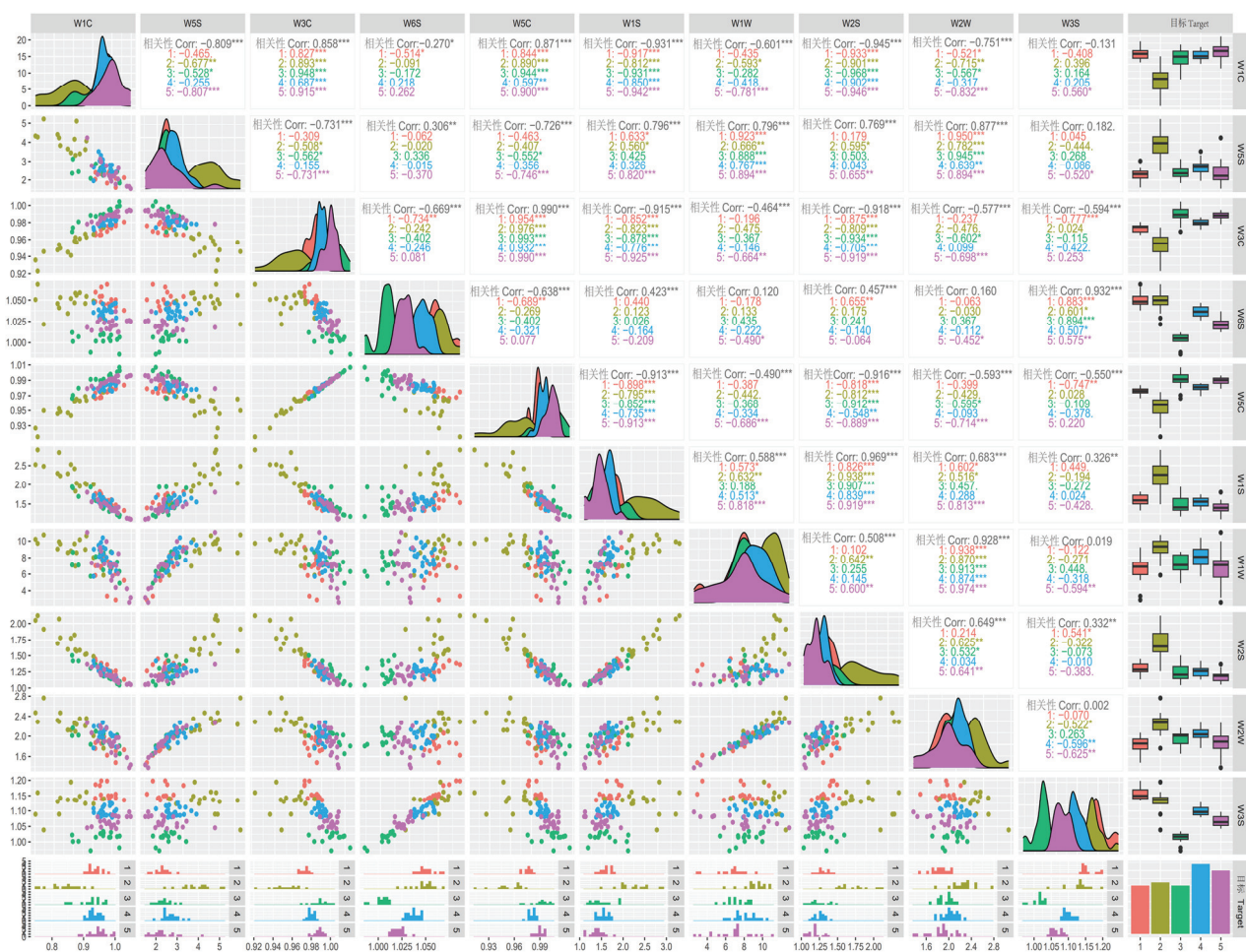
基于 PCA、LDA 和 UMAP 对 5 个分组的散点图进行比较分析（不包括分组 6）。PCA 分析方法结果显示，PC1 和 PC2 的贡献率分别为 68.02%和 20.37%，总贡献率为 88.39%。分组 1 主要分布在第一、二象限，分组 2 主要分布在第一、四象限，分组 3 主要分布在第三象限，分组 4 主要分布在第二、四象限，而分组 5 主要分布在第二、三象限(图 5-b)。判别函数 LDA1 和 LDA2 的贡献率分别为 58.04%和

24.84%，总贡献率为 82.88%，能够解释 80%以上的变异，LDA 可以大致区分 5 个聚类分组（图 5-c）。UMAP 结果中可见 5 个分组主要分布在第二、四象限，第一象限没有分布，而第三象限只有少数点分布（图 5-d）。

3 讨论

3.1 基于电子鼻的中国李气味成分特征分布

果实质量是由消费者根据果实外观、成熟度、香气和风味等特征评价，其中香气是吸引消费者的一个主要感官性状^[27]。因此，为了简便快捷地评估果实气味，研究者利用电子鼻技术进行果实气味成分的测定。例如，梁艳萍等^[28]研究发现，61 个云南梨地方品种中，W1W、W5S 和 W2W 在模式识别中扮演关键角色。曾辉等^[29]对苹果香气识别发现，电子鼻能较好地区分部分苹果品种，W1W、W5S、



*: $P < 0.05$, **: $P < 0.01$, ***: $P < 0.001$

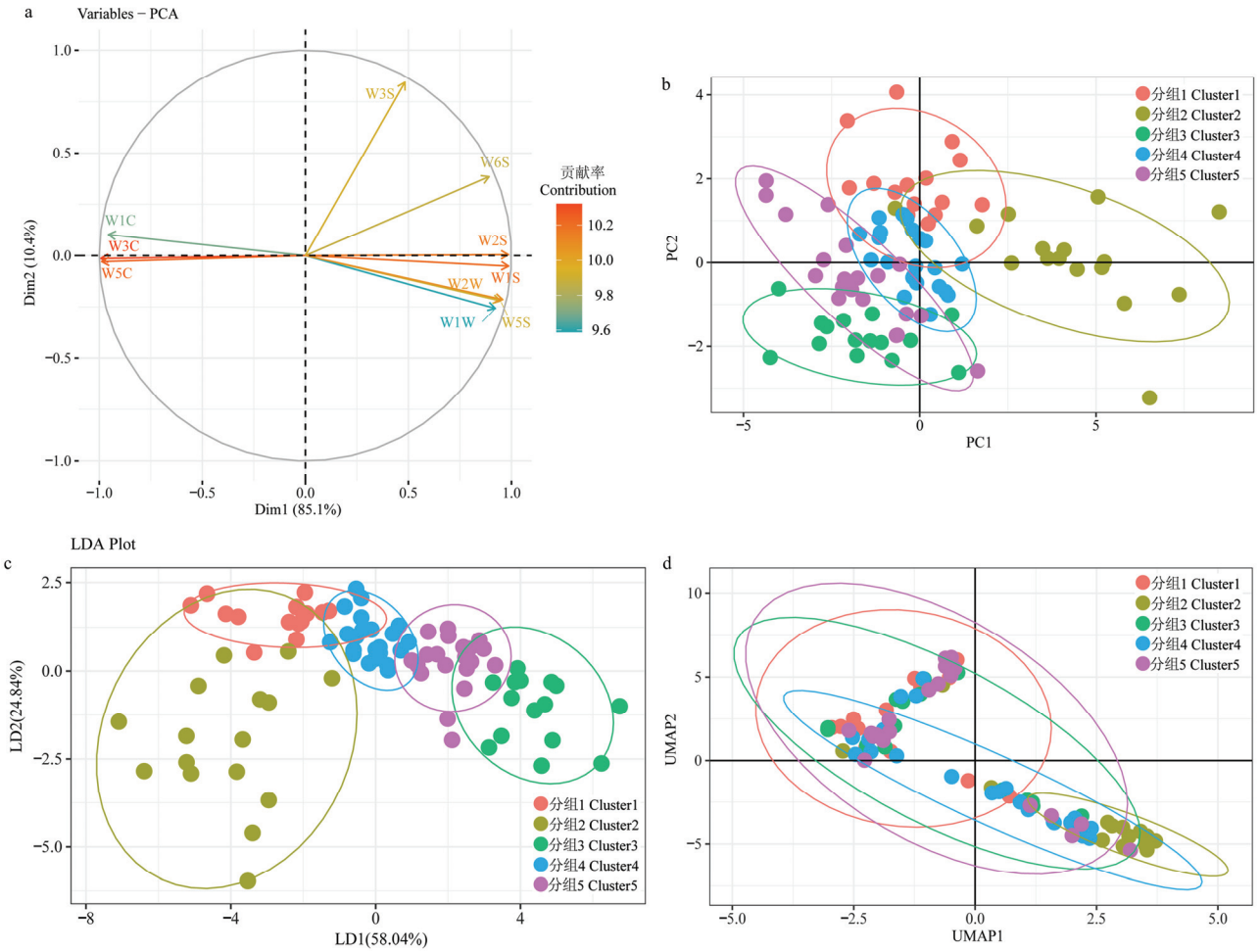
图 4 94 份中国李以及分组气味之间的相关性

Fig. 4 Correlation between 94 Chinese plums germplasm resources and grouped sensors

W2W 在识别中作用显著。魏鑫等^[30]通过对 20 个蓝莓品种研究表明,电子鼻可以较好地地区分部分蓝莓品种,其中 W1W、W1S、W5S、W2W、W2S 和 W1C 对区分贡献显著。在桃果实的研究中发现, W1W、W5S、W1S、W2W 对桃果实气味的评价起主要作用^[5]。综合上述研究结果,无论在仁果类、浆果类还是核果类果树中, W1W 和 W5S 在果实气味识别和评价中发挥重要作用。

水果中的挥发性物质主要包括酸类、酯类、酮类、醛类、酸类、内酯类及萜烯类化合物^[31]。本研究结果显示,中国李的整体气味分布中, W1W 的响应值最高,其次是 W1S 和 W5S。这 3 个传感器分别对硫化氢类、甲烷类、氮氧化物类挥发性物质的成分特别敏感。W1W 主要对许多萜烯类和含硫有机

化合物具有高灵敏度,这些化合物对果实气味的柠檬烯、吡嗪物质至关重要。柠檬烯属于萜类香气物质,如 D-柠檬烯。柴倩倩^[4]在‘蜜思李’‘绥李 3 号’和‘红果樱桃李’3 个李品种果实中检测到醛类、酯类、萜类、醇类、酮类、内酯类等 7 大类 82 种化合物,在‘绥李 3 号’中发现香气物质 D-柠檬烯,但是‘蜜思李’和‘红果樱桃李’中未发现这种气味物质。在‘盖县李’果实成熟前后,柠檬烯含量增多^[27]。研究人员也发现烷烃类物质在李果实的挥发成分中普遍存在,但对其在果实香气形成中的确切作用尚无定论^[32]。相比之下, W5C 传感器则对烷烃类、芳香族化合物以及极性较低的化合物敏感,未来的研究可以进一步探讨它在具体气味物质识别中的角色。



a: 中国李主成分分析图; b: 中国李不同分组 LDA 图; c: 中国李不同分组 PCA 图; d: 中国李不同分组 UMAP 图
a: PCA analysis of Chinese plum; b: LDA analysis of different clusters of Chinese plum; c: PCA analysis of different clusters of Chinese plum; d: UMAP analysis of different clusters of Chinese plum

图 5 中国李气味主成分分析及不同分组 PCA、LDA 及 UMAP 分析

Fig. 5 Principal component analysis of the aroma of Chinese plums and PCA, LDA, and UMAP analyses of different groups

3.2 中国李不同气味群体构成及特异种质筛选

通过提高李的风味品质可以增加其消费量^[33], 了解不同类型种质的果实气味物质组成与含量, 对于了解果实的香气品质具有重要的价值^[4]。本研究在分组分析中, 发现分组 1 包含芳香烷烃响应值高的资源, 如‘离核 1 号’和‘宽甸大李’, 表明这些品种可能具有较强的芳香气味。分组 2 则包括乙醇类和氮氧化物类响应值高的资源, 如‘青皮李’和‘红美丽’, 这些成分可能赋予果实独特的清新香气。分组 3 的氢气类响应值低, 如‘国色天香’和‘晚熟紫李’, 表明这些品种在储存和运输过程中可能更稳定, 气味变化较小。分组 4 的资源中, 如‘龙园桃李’和‘五月李’, 在氢气类和芳香烷烃类响应值上表现为中等,

可能具有综合的香气特征。分组 5 则是芳香烷烃类响应值低的资源, 如‘国峰 17 号’和‘木里李’, 这些品种的香气可能较为平淡。
‘五香李’‘早熟李’‘李水红’‘龙南李’和‘香蕉李(复县)’都属于分组 6, 它们具有较强的特异性气味。这些品种都是 W1C、W5C、W3C 响应值低, W5S、W1S、W1W、W2W、W2S 的响应值高。然而, 区别分组 6 与其他分组不同的关键因素是 W1W, W1W 对许多萜烯和含硫有机化合物敏感, 这表明该组李果实的气味物质主要由这些成分组成。而 W5C、W3C 响应值低, 显示对苯类的物质不敏感。气味物质的合成主要通过脂肪酸途径、异戊二烯途径和氨基酸途径进行^[34]。脂肪酸途径是大多数植物香气物

质形成的主要来源^[35], 而氨基酸途径可能不是香气物质的主要来源, 因为其主要降解产物为苯、苯丙烷等, 这与对苯类物质敏感的低响应值相符, 也与本研究的结论一致。

3.3 PCA、LDA 和 UMAP 三种结构聚类方法

PCA、LDA 和 UMAP 三种方法各自具有不同的特点、区别和算法特征。UMAP 相对于 PCA 和 LDA 来说, 更适用于处理高维数据和非线性结构的数据, 并能在保持数据结构的同时实现较高的降维效果。UMAP 通过优化全局拓扑结构和局部邻域结构来实现数据的降维和可视化, 在处理大规模数据时表现出色, 并且能够保持数据的局部关系^[36-37]。

已发表的利用电子鼻开展水果气味分析中, 研究者常常借助仪器软件中的 LDA 进行分析, 通过引入各类标签作为监督学习的变量开展计算 (标签分组信息多为主观定义或者归纳), 如根据来源地、果实颜色、果实成熟期等。尽管按照这些标签在一定程度上进行分组, 并验证分组与研究对象之间的相关性, 但这类分析往往存在一些不确定性, 主要原因是其分组的不客观性。相比之下, 本研究中采用的分组信息来自 K-means 聚类, 其计算的数据源与研究对象来自一组数据集, 因此分组策略更为客观和科学。在 PCA 分析中, 本研究能够客观地区分不同的分组, 尽管其效果不及带有标签因素的 LDA 分析, 但明显优于 UMAP 的分布表现。在 UMAP 分析中, 虽然无法明显区分分组, 但可以观察到分组 3、4 和分组 5 具有明显的聚集性, 部分结果反映了 K-means 聚类中分组 3—5 聚为一类的特征。综合比较 3 种降维分析方法的结果, 笔者认为: 1) 在单独使用 LDA 进行分析时, 应对分组标签进行科学评估, 避免分组过程中主观因素的介入, 从而避免偏差的产生; 2) 建议采用多种降维方法进行分析, 以客观描述分组的生物学意义, 从而综合考量数据的多样性和复杂性。

4 结论

本研究利用电子鼻技术对中国李种质资源的气味构成和分布进行分析, 表明这些传感器对不同类型挥发性物质的敏感性不同, 同时揭示了不同气味通道的响应值差异。通过 K-means 聚类方法, 将这些李资源分为 6 组, 每组都具有独特的气味特征, 其中分组 6 包含有较强的特异性气味种质资源, 如‘五香李’‘早熟李’‘李水红’‘龙南李’和‘香蕉李(复县)’, 萜烯和含硫有机化合物在分组 6 的气味成分中占主导

地位。此外, 建议在气味分析中结合多种降维方法, 以全面、客观地描述数据的多样性和复杂性。

参考文献 References

- [1] 张加延, 周恩. 中国果树志-李卷. 北京: 中国林业出版社, 1998: 13-15.
ZHANG J Y, ZHOU E. China Fruit-Plant Monographs, Plum Flora. Beijing: China Forestry Publishing House, 1998: 13-15. (in Chinese)
- [2] 刘威生, 章秋平, 马小雪, 张玉萍, 刘家成, 张玉君, 刘硕, 刘宁, 徐铭. 新中国果树科学研究 70 年: 李. 果树学报, 2019, 36(10): 1320-1338.
LIU W S, ZHANG Q P, MA X X, ZHANG Y P, LIU J C, ZHANG Y J, LIU S, LIU N, XU M. Fruit scientific research in new China in the past 70 years: Plum. Journal of Fruit Science, 2019, 36(10): 1320-1338. (in Chinese)
- [3] 联合国粮农组织数据库[OL]. 2020. 最近更新, 2022 年 12 月 23 日. Food and Agriculture Organization of the United Nations Database (FAOSTAT) [OL]. 2020. Last Update, December 23, 2022.
- [4] 柴倩倩, 王利军, 吴本宏, 范培格, 段伟, 李绍华. 中国李和樱桃李及其种间杂种果实香气成分分析. 园艺学报, 2011, 38(12): 2357-2364.
CHAI Q Q, WANG L J, WU B H, FAN P G, DUAN W, LI S H. Volatiles in fruit of three plum cultivars belonging to *Prunus salicina*, *P. cerasifera* and their interspecific hybrid. Acta Horticulturae Sinica, 2011, 38(12): 2357-2364. (in Chinese)
- [5] 严娟, 蔡志翔, 张明昊, 徐子媛, 沈志军, 马瑞娟, 俞明亮. 利用电子鼻评价桃果实香气. 植物遗传资源学报, 2021, 22(1): 274-282.
YAN J, CAI Z X, ZHANG M H, XU Z Y, SHEN Z J, MA R J, YU M L. Evaluation of aroma in peach fruit by electronic nose. Journal of Plant Genetic Resources, 2021, 22(1): 274-282. (in Chinese)
- [6] 王学坤, 胡丽诗, 王浩, 张冬阳, 徐晓召, 于伟建, 原永兵, 杨绍兰, 程晨霞. 威海地区 3 个苹果品种果实适宜采收期的确定. 果树学报, 2022, 39(9): 1691-1700.
WANG X K, HU L S, WANG H, ZHANG D Y, XU X Z, YU W J, YUAN Y B, YANG S L, CHENG C X. Determination of optimal harvest dates for three apple cultivars in Weihai, Shandong. Journal of Fruit Science, 2022, 39(9): 1691-1700. (in Chinese)
- [7] 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. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(11): 4529-4535.
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. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(11): 4529-4535. (in

- Chinese)
- [8] 范霞, 崔心平. 基于 HS-SPME-GC-MS 和电子鼻技术研究不同肉质桃子采后贮藏期的香气成分. 食品科学, 2021, 42(20): 222-229.
- FAN X, CUI X P. Analysis of aroma compounds of different peach flesh types during postharvest storage by headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry and electronic nose. Food Science, 2021, 42(20): 222-229. (in Chinese)
- [9] DEFILIPPI B G, JUAN W S, VALDÉS H, MOYA-LEÓN M A, INFANTE R, CAMPOS-VARGAS R. The aroma development during storage of Castlebrite apricots as evaluated by gas chromatography, electronic nose, and sensory analysis. Postharvest Biology and Technology, 2009, 51(2): 212-219.
- [10] MA Y Y, GUO B L, WEI Y M, WEI S, ZHAO H Y. The feasibility and stability of distinguishing the kiwi fruit geographical origin based on electronic nose analysis. Food Science and Technology Research, 2014, 20(6): 1173-1181.
- [11] 李大龙, 郭潇雨, 李铁梅, 王泽珉, 宇航, 张鹏, 王佳明, 杨国慧. 利用电子鼻评价树莓果实香气. 东北农业大学学报, 2022, 53(7): 78-87.
- LI D L, GUO X Y, LI T M, WANG Z M, YU H, ZHANG P, WANG J M, YANG G H. Evaluation of aroma in raspberry fruit by electronic nose. Journal of Northeast Agricultural University, 2022, 53(7): 78-87. (in Chinese)
- [12] 赵海娟, 刘宁, 张玉萍, 刘威生, 张玉君, 徐铭, 马小雪, 刘家成, 刘硕. 李果皮颜色遗传多样性及其成色因子研究进展. 果树学报, 2022, 39(8): 1479-1489.
- ZHAO H J, LIU N, ZHANG Y P, LIU W S, ZHANG Y J, XU M, MA X X, LIU J C, LIU S. Research progress in genetic diversity and related factors of plum peel color. Journal of Fruit Science, 2022, 39(8): 1479-1489. (in Chinese)
- [13] 郁香荷, 章秋平, 刘威生, 孙猛, 刘宁, 张玉萍, 徐铭. 中国李种质资源形态性状和农艺性状的遗传多样性分析. 植物遗传资源学报, 2011, 12(3): 402-407.
- YU X H, ZHANG Q P, LIU W S, SUN M, LIU N, ZHANG Y P, XU M. Genetic diversity analysis of morphological and agronomic characters of Chinese plum (*Prunus salicina* Lindl.) germplasm. Journal of Plant Genetic Resources, 2011, 12(3): 402-407. (in Chinese)
- [14] 刘硕, 徐铭, 刘家成, 章秋平, 马小雪, 刘宁, 张玉萍, 张玉君, 赵海娟, 刘威生. 世界李育种概况. 中国农业科学, 2023, 56(9): 1744-1759. doi: 10.3864/j.issn.0578-1752.2023.09.011.
- LIU S, XU M, LIU J C, ZHANG Q P, MA X X, LIU N, ZHANG Y P, ZHANG Y J, ZHAO H J, LIU W S. An overview of the worldwide plum breeding. Scientia Agricultura Sinica, 2023, 56(9): 1744-1759. doi: 10.3864/j.issn.0578-1752.2023.09.011. (in Chinese)
- [15] 郁香荷, 刘威生. 李种质资源描述规范和数据标准. 北京: 中国农业出版社, 2006.
- YU X H, LIU W S. Description and Data Standard for Plum (*Prunus* spp.). Beijing: China Agriculture Press, 2006. (in Chinese)
- [16] AIRSENSE. PEN3 - Portable Electronic Nose. Available from: <https://www.environmental-expert.com/products/airsense-model-pen3-portable-electronic-nose-25714> [Accessed 24 June 2024]
- [17] QIU S S, WANG J. Effects of storage temperature and time on internal quality of *Satsuma* mandarin (*Citrus unshiu* Marc.) by means of E-nose and E-tongue based on two-way MANOVA analysis and random forest. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2015, 31: 139-150.
- [18] 岳盈肖, 闫子茹, 赵江丽, 程玉豆, 王永霞, 关军锋. 利用电子鼻解析采后深州蜜桃品质变化. 保鲜与加工, 2021, 21(8): 101-108.
- YUE Y X, YAN Z R, ZHAO J L, CHENG Y D, WANG Y X, GUAN J F. Analysis on quality changes of postharvest Shenzhou honey peach fruits using electronic nose. Storage and Process, 2021, 21(8): 101-108. (in Chinese)
- [19] KASSAMBARA A, MUNDT F. Factoextra: Extract and visualize the results of multivariate data analyses EB/OL. R package version 1.0.7, 2017.
- [20] MAECHLER M, ROUSSEUW P, STRUYF A, HUBERT M, HORNIK K. Cluster Analysis Basics and Extensions. R package version 1.14.4, 2013.
- [21] LÊ S, JOSSE J, HUSSON F. FactoMineR: An R Package for multivariate analysis. Journal of Statistical Software, 2008, 25(1): 1-18.
- [22] ABDI H, WILLIAMS L J. Principal component analysis//Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics, 2010, 2(4): 433-459.
- [23] XANTHOPOULOS P, PARDALOS P M, TRAFALIS T B. Linear discriminant analysis//SpringerBriefs in Optimization. New York: Springer New York, 2012: 27-33.
- [24] MCINNIS L, HEALY J, MELVILLE J. Umap: Uniform manifold approximation and projection for dimension reduction. arXiv preprint, arXiv:1802.03426, 2018.
- [25] SLOWIKOWSKI K, SCHEP A, HUGHES S, DANG T K, LUKAUSKAS S, IRISSON J, KAMVAR Z N, RYAN T, CHRISTOPHE D, HIROAKI Y, GRAMME P, ABDOL A M, BARRETT M, CANNOODT R, KRASSOWSKI M, CHIRICO M,

- APHALO P, BARTON F. ggrepel: Automatically position non-overlapping text labels with “ggplot2”. Available at Cran and GitHub, 2018.
- [26] SCHLOERKE B, CROWLEY J, COOK D. GGally: Extension to ggplot2. R package version 1.4.0, 2018.
- [27] 刘泽静, 张京声, 陈安均, 朱本忠, 罗云波, 汤浩茹. ‘盖县李’果实成熟前后挥发性物质 GC-MS 分析. 西南大学学报(自然科学版), 2009, 31(8): 13-20.
- LIU Z J, ZHANG J S, CHEN A J, ZHU B Z, LUO Y B, TANG H R. GC-MS analysis of volatile components in the unripened and ripened fruit of ‘Gaixian’ plum (*Prunus salicina* ‘Gaixian’). Journal of Southwest University (Natural Science Edition), 2009, 31(8): 13-20. (in Chinese)
- [28] 梁艳萍, 董菲, 黄文静, 陈瑶, 丁仁展, 李坤明. 云南梨地方品种果实表型性状多样性分析. 果树学报, 2024, 41(1): 41-51.
- LIANG Y P, DONG F, HUANG W J, CHEN Y, DING R Z, LI K M. Fruit phenotypic characters diversity analysis of pear native varieties in Yunnan. Journal of Fruit Science, 2024, 41(1): 41-51. (in Chinese)
- [29] 曾辉, 刘璇, 吴昕烨, 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. 食品与发酵工业, 2016, 42(4): 197-203.
- 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. Food and Fermentation Industries, 2016, 42(4): 197-203. (in Chinese)
- [30] 魏鑫, 郭丹, 王宏光, 刘成. 不同品种蓝莓果实品质和香气物质差异分析. 食品研究与开发, 2022, 43(6): 149-156.
- WEI X, GUO D, WANG H G, LIU C. Fruit quality and aroma substances of different blueberry cultivars. Food Research and Development, 2022, 43(6): 149-156. (in Chinese)
- [31] 程焕, 陈健乐, 周晓舟, 陈荣荣, 刘东红, 叶兴乾. 水果香气物质分析及合成途径研究进展. 中国食品学报, 2016, 16(1): 211-218.
- CHENG H, CHEN J L, ZHOU X Z, CHEN R R, LIU D H, YE X Q. Advances in identification and biosynthetic pathway of key aroma in fruits. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2016, 16(1): 211-218. (in Chinese)
- [32] 潘雪峰, 杨明非. 李子挥发物质的分析. 东北林业大学学报, 2005, 33(3): 113-114.
- PAN X F, YANG M F. Analysis of constituents of essential oil from plum. Journal of Northeast Forestry University, 2005, 33(3): 113-114. (in Chinese)
- [33] CRISOSTO C H, GARNER D, CRISOSTO G M, BOWERMAN E. Increasing ‘Blackamber’ plum (*Prunus salicina* Lindell) consumer acceptance. Postharvest Biology and Technology, 2004, 34(3): 237-244.
- [34] SCHWAB W, DAVIDOVICH-RIKANATI R, LEWINSOHN E. Biosynthesis of plant-derived flavor compounds. The Plant Journal, 2008, 54(4): 712-732.
- [35] 席万鹏, 郁松林, 周志钦. 桃果实香气物质生物合成研究进展. 园艺学报, 2013, 40(9): 1679-1690.
- XI W P, YU S L, ZHOU Z Q. Advances in aroma compounds biosynthesis of peach fruit. Acta Horticulturae Sinica, 2013, 40(9): 1679-1690. (in Chinese)
- [36] HASTIE T, TIBSHIRANI R, FRIEDMAN J. The elements of statistical learning: Data mining, inference and prediction. Springer Science & Business Media, 2009.
- [37] FISHER R A. The use of multiple measurements in taxonomic problems. Annals of Eugenics, 1936, 7(2): 179-188.

(责任编辑 赵伶俐)

Attached table 4 Significance analysis of odor signals between different groups

[illegible]