基于电子鼻和 GC-MS 评价不同品种葡萄采后品质和挥发性物质的变化

颜廷才[1]，邵丹[1]，李江阔[2]，张鹏[2]，陈绍慧[2]
（1.沈阳农业大学食品学院，沈阳 110866）
（2.国家农产品保鲜工程技术研究中心（天津），天津市农产品采后生理与贮藏保鲜重点实验室，天津 300384）

摘要：为明确不同品种葡萄果实采后品质和挥发性物质的差异，本文通过顶空固相微萃取及气相-质谱联用技术（HS-SPME-GC-MS）测定 4 个不同品种葡萄新鲜果实挥发性物质成分和相对含量，并以电子鼻辅助验证，对其品质特性进行分析与探讨。结果表明：4 个品种葡萄成熟果实的品质指标品种间差异较大。无核寒香蜜品种果实的可溶性固形物含量和可滴定酸含量较高，香悦维生素 C 含量高，硬度大。4 个品种葡萄成熟果实中共检测到 87 种挥发性物质，主要成分为醇类、酯类和醛类。不同品种间主要挥发性物质存在差异。香悦、玫瑰香、金手指和无核寒香蜜葡萄品种果实中挥发性物质相对含量最高的物质分别为乙酸乙酯、沉香醇、青叶醛和乙酸乙酯，呈现出的风味分别为草莓香味、浓郁玫瑰香味、新鲜绿叶香味和草莓香味。利用电子鼻对不同品种葡萄果实挥发性物质进行主成分分析和线性判别分析，可以将 4 个品种葡萄完全区分开。因此，本试验明确了不同品种葡萄果实采后品质的差异，电子鼻结合 GC-MS 方法可以有效评价其挥发性物质差异。

关键词：葡萄；品质；挥发性物质；电子鼻
文章篇号：1673-9078(2015)11-290-297 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.11.044

Changes in Quality and Volatile Substances of Different Varieties of Grapes as Evaluated by Electronic Nose Combined with GC-MS Technology

YAN Ting-cai[1], SHAO Dan[1], LI Jiang-kuo[2], ZHANG Peng[2], CHEN Shao-hui[2]
(1.College of Food Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China) (2.National Engineering and Technology Research Center for Preservation of Agriculture Products(Tianjin), Tianjin Key Laboratory of Postharvest Physiology and Storage of Agricultural Products, Tianjin 300384, China)

Abstract: To understand the quality and volatile substances in different grape varieties, the components and relative contents of volatile substances in the fresh grapes of four different varieties were measured using head space solid-phase micro extraction combined with gas chromatography mass spectrometry. An electronic nose (E-nose) was used to verify the results, and the quality characteristics were analyzed. Significant differences were found in the quality indicators among the four varieties. Among them, seedless Han Xiang-mi had a relatively high soluble solid content and titratable acidity, and Xiang Yue had high vitamin C content and fruit firmness. From the matured fruits of the four varieties, 87 volatile substances were detected and most of them were alcohols, esters and aldehydes. Differences were also found in the volatile substance content. Xiang Yue, Muscat Hambourg, Jin Shou-zhi, and Han Xiang-mi had the highest relative content of ethyl acetate, linalool, leaf aldehyde and ethyl acetate, respectively, and the corresponding flavors were strawberry flavor, rich aroma of roses, fresh green leafy aroma, and strawberry flavor, respectively. The volatile substances were also analyzed by the electronic nose, principal component analysis, and linear discriminant analysis, which could successfully differentiate the four different varieties. Therefore, the post-harvest quality differences in grapes were determined and the approach employing an electronic nose combined with GC-MS can effectively evaluate the volatile substances in grapes.

Key words: grape; quality; volatile substances; electronic nose

收稿日期：2015-01-12
基金项目："十二五"国家科技支撑计划项目（2012BAD38B01）；天津市科技计划项目(15ZCZDNC00140)；作者简介：颜廷才，副教授；通讯作者：李江阔

葡萄（*Vitis vinifera* L.）属于葡萄科（Vitaceae Juss）葡萄属（*Vitis* L.）落叶藤本植物，因其果实营养丰富、味道甜美而深受消费者喜爱。目前我国葡萄栽培面积达 55.2 万 hm^2，产量呈现逐年增长的趋势。随着葡萄消费量的逐年增加，人们对于葡萄的风味及其多样性要求也逐渐提高。一般人们会从口感、色泽、风味、营养成分等方面综合评价果品品质的优劣。果品的感官要素通常是指能凭人的感官进行评价的各种品质属性主要包括外观（大小、形状、色泽等）、质构（组织的老嫩程度、汁液的多少）等。果品的营养要素主要包括糖、酸、维生素等[1]，果品的风味包括味觉、嗅觉以及涩、辛辣、热和清凉等感觉，嗅觉通常由挥发性物质呈现。

目前国内外利用顶空固相微萃取技术（HS-SPME）结合气质联用技术（GC-MS）对葡萄挥发性物质的研究已趋于成熟，Rosa Perestrelo 等[2]利用该技术研究了不同区域葡萄品种挥发性物质的变化趋势，成明等[3]亦利用该技术研究不同贮藏条件对葡萄香气成分变化的影响，但对于多个不同品种葡萄品种间挥发性物质的差异研究目前鲜有报道。电子鼻作为自 20 世纪 90 年代发展起来的果实无损检测技术，用气体传感器的响应图谱识别样品的挥发性物质来评价样品整体的新鲜情况，从而实现对果品内在质量的快速有效检测。Leiqing Pan 等[4]利用电子鼻检测贮藏初期草莓果实的腐烂情况，纪淑娟等[5]采用电子鼻检测技术研究南果梨冷藏后在货架期间气味的变化，但对于葡萄香气成分检测的报道十分少见。因此本试验采用顶空固相微萃取技术及气相-质谱联用技术分别测定 4 个不同品种葡萄新鲜果实挥发性物质和相对含量，并利用电子鼻快速检测果实产生的挥发性物质，以期为不同品种葡萄评价及开发利用提供参考。

1 材料和方法

1.1 试材与处理

四个品种葡萄，香悦：横径 2.45 cm 左右、纵径 2.36 cm 左右、果粒球形，玫瑰香：横径 1.87 cm 左右、纵径 1.56 cm 左右、果粒椭圆形，金手指：横径 2.89 cm 左右、纵径 1.02 cm 左右、果粒长椭圆形，略弯曲，呈弓状，无核寒香蜜：横径 1.23 cm 左右、纵径 1.18 cm 左右、果粒球形于 2014 年 9 月 18 日采自鞍山绿泰佳葡萄主题公园有限公司，成熟度为九成，无病虫害、无机械伤，采收当天运回实验室，挑拣去坏果、落粒，每个品种葡萄果实称取 2.5 kg 用于实验。

1.2 仪器与设备

PAL-1 便携式手持折光仪，日本爱宕公司；TA.XT.Plus 物性仪，英国 SMS 公司；CM-700d 分光测色计，日本；916Ti-Touch 电位滴定仪，瑞士万通中国有限公司；TU-1810 紫外可见分光光度计，北京普析通用仪器有限责任公司；PEN3 型便携式电子鼻，德国 Airsense 公司；Trace DSQ GC/MS 气相色谱质谱联用仪，美国 Finnigan 公司；DVB/CAR/PDMS，手动，50/30 μm，高度交联，灰色平头/SPME 萃取头和固相微萃取手柄，美国 Supleco 公司；PC-420D 数字型磁力加热搅拌装置，美国 Corning 公司。

1.3 测定指标与方法

1.3.1 果实品质分析

1.3.1.1 色差

采用分光测色计对所有试验组的葡萄进行色差测定，每次取 10 粒葡萄，每粒葡萄进行两次测量，取平均值。

1.3.1.2 果实硬度

采用物性仪测定，将葡萄果实用剪刀小心从果穗中剪下，并放置于测试平板上，利用 P/2 柱头（Φ2 mm）对其进行穿刺测试，测试参数如下：穿刺深度为 6 mm，测试速度为 2 mm/s，每个处理取大小一致的果实进行测试，重复测定 10 次，最后取其平均值。

1.3.1.3 可溶性固形物

采用便携式手持折光仪测定，直接取汁测定，每个处理重复测定 6 次，然后取其平均值。

1.3.1.4 可滴定酸

自动电位滴定仪测定。

1.3.1.5 维生素 C 含量的测定

采用钼蓝比色法[6]。

1.3.2 果实挥发性成分的测定

采用顶空固相微萃取（HS-SPME）和气相色谱/质谱分析（GC-MS）联用法测定。葡萄破碎榨汁后离心（8000 r/min，15 min），4 层纱布过滤，取上清液 8 mL 装有带有磁力搅拌子的 15 mL 顶空瓶中，于 50 ℃水浴 15 min，之后加入 2.5 gNaCl 加盖封口，置于磁力加热搅拌器上（转速为 550 r/min），然后将固相微萃取头插入顶空瓶的顶空部分（离液面约 1 cm 处）于 50 ℃吸附 30 min 后拔出萃取头，立即插入 GC/MS 进样口，于 250 ℃解吸 5 min。色谱条件：HP-INNOWAX 色谱柱（30 m×250 μm×0.25 μm）；程序升温：40 ℃保留 3 min，然后以 4 ℃/min 升至 120 ℃，再以 5 ℃/min

升至 210 ℃，保留 5 min。传输线温度为 250 ℃。载气为 He，流速 1 mL/min，不分流。质谱条件：连接杆温度 280 ℃，电离方式为 EI，离子源温度 200 ℃，扫描范围 45~600 u。通过检索 NIST/WILEY 标准谱库，参考正反匹配度以及相关文献，选择正反匹配度均大于 800 的挥发性物质进行定性分析，用峰面积归一法测算各挥发性物质的相对含量。

1.3.3 电子鼻检测方法

将葡萄样品分别放入 250 mL 烧杯中用保鲜膜封口，在常温下放置 5 min 后采用顶空吸气法进行电子鼻检测分析。测定条件为：传感器清洗时间 220 s，自动调零时间 10 s，样品准备时间 5 s，样品测试时间 50 s，样品测定间隔时间 1 s，自动稀释 0，内部流量 300 mL/min，进样流量 300 mL/min。为了保证实验数据的稳定性和精确度，选取测定过程中第 31~33 s 的数据用于后续分析。为了消除漂移现象，更好地保证测量数据的稳定性和精确度，要求每次测量前后，传感器都要进行清洗和标准化。统计分析 10 个不同选择性传感器的 G/G_0 值；通过电子鼻 Winmuster 分析软件对采集到数据进行分析。按照上述方法，每个处理重复测定 6 次。

1.4 数据处理

应用 SPSS17.0 软件和 EXCEL 软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 不同品种葡萄果实品质分析

表 1 4 个葡萄品种果实品质分析

Table 1 Analysis on the fruit quality of four varieties of grapes

品质性状指标	香悦	玫瑰香	金手指	无核寒香蜜
明亮度（L*）	26.67±3.35^{c}	25.02±1.44^{d}	37.12±2.19^{a}	34.06±2.26^{b}
色品指数（a*）	0.99±1.40^{c}	1.31±1.27^{b}	-1.39±0.30^{d}	3.84±1.46^{a}
色品指数（b*）	-2.64±0.93^{d}	-1.40±1.12^{c}	5.34±1.43^{a}	2.31±1.36^{b}
硬度/N	4.97±0.05^{a}	3.45±0.05^{b}	3.17±0.05^{c}	2.56±0.04^{d}
可溶性固形物/%	19.62±0.12^{b}	15.95±0.05^{c}	20.68±0.08^{a}	20.70±0.06^{a}
可滴定酸/%	0.72±0.12^{c}	0.56±0.04^{d}	0.83±0.07^{b}	1.05±0.07^{a}
维生素 C/(mg/100 g)	26.51±0.12^{a}	9.72±0.10^{b}	8.34±0.06^{b}	4.22±0.06^{c}

注：同行数据后不同小写字母表示差异达显著水平（P<0.05）。

色差是评价果实外观品质的重要指标之一。L*值、a*值和 b*值可表示果实外观色泽的变化，其中 L*值越大则果皮越亮，反之越暗。a*值越大则果皮越红，反之越绿。b*值越大则果皮越黄，反之越蓝[7]。由表 1 可知，不同品种葡萄的色差值有较大差异，金手指的果实亮度（L*值为 37.12）极显著高于玫瑰香（L*值为 25.02）（P<0.01）；无核寒香蜜的 a*值为最高，说明果实偏向红色，金手指的 a*值为最低，且为负值，说明果实偏向绿色；金手指的 b*值为最高，说明果实偏向黄色，香悦的 b*值为最低，且为负值，说明果实偏向蓝紫色。因此，香悦和玫瑰香均呈现为有光泽的蓝紫色，金手指为明亮的黄绿色，无核寒香蜜为红黄色。不同品种葡萄色差结合其大小、形状可以评价其外观品质。

硬度是葡萄品质的一个重要指标，它决定了葡萄的货架期。由表 1 可知，不同品种葡萄的硬度差异较大，硬度最大者为香悦：4.97 N，最小者为无核寒香蜜：2.56 N，玫瑰香、金手指分别为 3.45 N、3.17 N，四个品种葡萄的硬度达显著性差异（P<0.05）。一般来说，随着贮藏期的延长，果实的硬度呈现整体下降的趋势，因此，四个品种葡萄的货架期可能为香悦>玫瑰香>金手指>无核寒香蜜。

果实在成熟衰老过程中常伴随着糖、酸及其他营养物质的合成与分解，它们的含量直接影响果实的风味及营养品质。常用可溶性固形物（TSS）、可滴定酸（TA）、维生素 C 等指标来衡量果实的营养品质[8]。

TSS 可用来表示果蔬的品质和成熟度。葡萄果实中的 TSS 主要是糖类，一般来说，其含量越高，食用品质越好。由表 1 可知，不同品种葡萄的 TSS 含量存在差异，TSS 含量最高者为无核寒香蜜，达 20.70%，最低者为玫瑰香，达 15.95%，二者差异达显著水平（P<0.05），金手指、香悦的 TSS 含量分别为 20.68%、19.62%，新鲜葡萄的 TSS 含量大多在 16.83%~18.04%之间[9]，除玫瑰香外，其余品种葡萄 TSS 含量属于较高值，说明葡萄品质较好。TA 含量与果实的口感密切相关，是衡量果实风味品质的重要指标之一。由表 1 可知，不同品种葡萄的 TA 含量差异较大，TA 含量最高者为无核寒香蜜，达 1.05%，最低者为玫瑰香，

达 0.56%，二者差异达显著水平（P<0.05），金手指、香悦的 TA 含量分别为 0.83%、0.72%，实际品尝口感酸味排序为无核寒香蜜>金手指>香悦>玫瑰香，与实验结果一致。维生素 C 不仅是评价果实贮藏品质的重要指标之一，同时也是果实体内清除活性氧的重要抗氧化物质[10]。由表 1 可知，不同品种葡萄的维生素 C 含量存在差异，维生素 C 含量最高者为香悦，达 26.51 mg/100 g，最低者为无核寒香蜜，仅为 4.22 mg/100 g，二者差异达显著水平（P<0.05），玫瑰香、金手指的维生素 C 含量分别为 9.72 mg/100 g、8.34 mg/100 g，二者差异不大，新鲜葡萄的维生素 C 含量在 9 mg/100 g 左右[11]，说明在四个品种葡萄中香悦果实营养品质优于其他品种。

2.2 不同品种葡萄果实挥发性物质分析

4 个品种葡萄检出的挥发性物质共 85 种，由醇类 22 种、酯类 17 种、醛类 11 种、烃类 15 种、酸类 5 种、酮类 7 种和其他类 8 种组成，其化合物名称、相对含量（以相对峰面积 Area %计）结果见表 2。香悦的挥发性物质为 37 种，玫瑰香 32 种，金手指 32 种，无核寒香蜜 35 种。不同品种葡萄各类挥发性物质相对含量比较见图 1。4 个品种葡萄均由醇类、酯类、醛类、烃类、酸类和酮类组成，品种间存在明显差异。在香悦、玫瑰香、金手指和无核寒香蜜 4 个品种果实中挥发性物质相对含量最高的物质种类分别为酯类、醇类、醛类和酯类，其次分别为醛类、醛类、醇类和醇类。在玫瑰香和金手指品种中酯类物质相对含量较低。在玫瑰香品种中烃类物质相对含量较其他品种略高，其余各品种间相对含量差异不大，含量较低。酸类物质和酮类物质各品种间组分差异不大，含量较低，对葡萄风味贡献较小。

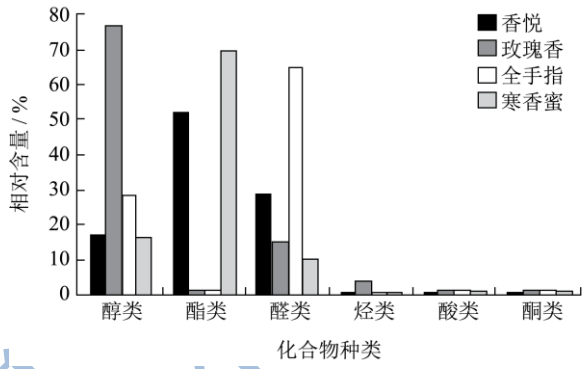


图 1 4 个葡萄果实中挥发性物质相对含量比较

Fig.1 Comparison of the relative content of volatile substances detected from the four varieties of grapes

表 2 4 个品种葡萄挥发性物质的相对含量

Table 2 Relative content of volatile substances in the four varieties of grapes s

化合物种类	化学名称	相对含量/%			
		香悦	玫瑰香	金手指	无核寒香蜜
醇	正己醇	1.25	0.30	1.33	0.51
	叶醇	0.21	-	0.46	0.56
	(E)-2-己烯-1-醇	0.30	0.20	0.94	0.19
	沉香醇	1.99	59.62	17.27	4.47
	(-)-4-萜品醇	0.33	-	-	0.71
	3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇	0.19	2.10	-	-
	α-松油醇	1.56	4.57	0.72	-
	α-水芹烯-8-醇	0.10	-	-	0.67
	D-香茅醇	3.73	-	0.16	2.72
	4-溴-2-金刚烷醇	0.29	-	-	-
	橙花醇	3.31	5.67	0.71	3.36
	苯乙醇	3.89	-	-	-
	(E)-3-甲基-1,3-二烯-5-戊醇	-	0.10	-	-
	2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-呋喃-3-醇	-	4.02	-	-
	1-羟基芳樟醇	-	0.24	-	-
	2,6-二甲基-1,7-辛二烯-3,6-二醇	-	0.17	-	-
	乙醇	-	-	5.30	-
	(+)-p-薄荷-1-烯-9-醇	-	-	0.81	-

转下页

接上页

	α-甲基-A-[4-甲基-3-戊烯基]环氧乙烷甲醇	-	-	0.18	-
	(E)-呋喃氧化芳樟醇	-	-	0.11	-
	3,7-二甲基辛-1,5-二烯-3,7-二醇	-	-	0.33	0.36
	2-(4-甲基-3-环己烯基)-2-丙醇	-	-	-	2.36
酯	乙酸乙酯	46.73	-	-	66.62
	丁酸乙酯	0.90	-	-	0.53
	2-丁烯酸乙酯	0.79	-	-	-
	山梨酸乙酯	0.08	-	-	-
	3-羟基丁酸乙酯	0.67	-	-	0.72
	苯甲酸乙酯	0.15	-	-	-
	3-羟基己酸乙酯	0.59	-	-	-
	苯乙酸乙酯	1.88	-	-	-
	肉豆蔻酸异丙酯	0.05	-	0.10	0.61
	乙酸-甲氧基-2-苯乙基酯	0.14	-	-	-
	邻苯二甲酸二异丁酯	0.09	0.09	0.17	0.17
	(E)-2-丁烯酸-3-[2-(1,1-二甲基-2-环丙基)-1,1-二甲基-3-环丙基]-甲酯	-	0.44	0.29	-
	磷酸三丁酯	-	0.21	-	0.41
	甲酸-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-酯	-	-	0.27	-
	乙酸-[4-(1-羟基-异丙基)环己-1-烯基]-甲酯	-	-	-	0.57
	6,9,12,15-肾上腺酸甲酯	-	-	-	0.17
	十二酸-3-羟基乙酯	-	-	-	0.13
醛	己醛	3.83	1.97	9.07	3.45
	乙醛	0.62	-	-	-
	2-甲基-4-戊烯醛	0.37	-	-	-
	青叶醛	23.50	12.40	53.74	6.65
	壬醛	0.06	-	0.16	-
	苯乙醛	0.56	0.22	1.78	-
	5-异丙烯基-2-甲基烯戊环-1-甲醛	-	0.46	-	-
	癸醛	-	0.07	-	-
	(Z)-3-己烯醛	-	0.11	0.39	-
	苯甲醛	-	-	0.18	-
	月桂醛	-	-	-	0.06
烃	3,4-二甲基苯乙烯	0.13	-	-	-
	β-蒎烯	-	0.68	-	-
	左旋-β-蒎烯	-	0.83	-	-
	(R)-1-甲基-5-异丙烯基环己烯	-	0.13	-	-
	双戊烯	-	0.26	-	-
	(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八碳三烯	-	0.43	0.04	-
	3-蒈烯	-	0.50	-	-
	别罗勒烯	-	0.17	-	-
	2,2,3-三甲基-1-异丁烯基环丙烷	-	0.17	-	-
	3-三氟乙酰氧十五烷	-	-	0.06	-

转下页

接上页

	Z，Z，Z-4,6,9-十九碳三烯	-	-	0.05	-
	月桂烯	-	-	-	0.27
	(E)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	-	-	-	0.13
	4-异丙烯基甲苯	-	-	-	0.17
	间异丙基甲苯	-	-	-	0.11
酸	苄油酸	0.03	-	-	0.14
	壬酸	0.04	-	-	-
	香叶酸	0.22	0.83	-	0.26
	O-苄基-L-丝氨酸	-	-	0.32	-
	1H-茚-2-羧酸	-	-	-	0.15
酮	2,2,6,7-四甲基-10-氧杂三环[4.3.0.1(1,7)]癸-5-酮	0.41	-	-	-
	4-甲基-2,3-戊二酮	-	-	0.04	-
	2,4,4-三甲基-3-异戊基环己烯-2-酮	-	-	0.45	-
	大马酮	-	-	0.51	-
	3-羟基-2-丁酮	-	-	-	0.10
	2-叔丁基-5-丙基-1,3-二氧戊环-4-酮	-	-	-	0.36
	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮	-	-	-	0.15
其他	1-氮丙啶乙胺	0.13	-	-	-
	芳樟醇氧化物	0.18	1.97	-	-
	苯乙腈	0.64	0.60	2.85	0.23
	羟基脲	-	0.34	-	-
	苎烯-1,2-环氧化物	-	0.11	-	-
	二甲醚	-	-	0.26	-
	氨基脲	-	-	0.94	0.94
	甲氧基苯基肟	-	-	-	0.97

注：-.表示未检出。

醇类物质：4 个品种葡萄共检测到醇类物质 22 种。在香悦和金手指品种中的醇类物质均为 12 种，玫瑰香和无核寒香蜜均为 10 种。具有浓郁玫瑰香香味的沉香醇[12~14]的相对含量在醇类物质中含量，除在香悦品种中具有甜玫瑰香味的 D-香茅醇最高外，在其他 3 个品种中均为最高，特别是在玫瑰香品种中其相对含量达到 59.62%。具有玫瑰气味的橙花醇的相对含量在香悦、玫瑰香和无核寒香蜜品种中均较高，但在金手指品种中未检测到。具有花香的 α-松油醇的相对含量在玫瑰香品种中较高，在香悦和金手指品种中较少，在无核寒香蜜种未检测到。

酯类物质：酯类物质共检测到 17 种。香悦品种检测到 11 种，无核寒香蜜检测到 9 种，金手指和玫瑰香分别检测到 4 种和 3 种，而且含量均比较低。具有草莓香味的乙酸乙酯[14~16]是香悦和无核寒香蜜品种中相对含量最高的物质，分别为 46.73%和 66.62%，该物质在玫瑰香和金手指品种中均未检测到。具有蜂蜜味的苯乙酸乙酯，具有青香、果香气味的 3-羟基己酸乙酯[16]，具有水果气味的苯甲酸乙酯，具有辛辣气味的 2-丁烯酸乙酯，山梨酸乙酯，这些物质仅在香悦品种中检测到。在四个品种中均检测到少量的具有芳香气味的邻苯二甲酸二异丁酯。

醛类物质：醛类物质共检测到 11 种。除无核寒香蜜检测到 3 种外，其余三个品种葡萄均检测到 6 种。具有新鲜绿叶香味的青叶醛是四个品种均含有且相对含量最高的物质，特别是在金手指品种中其相对含量达到 53.74%。具有青草、苹果气味的己醛是四个品种均含有且相对含量仅低于青叶醛的物质。除在无核寒香蜜品种中未检测到外，其余三个品种中均检测到少量的具有花香气味的苯乙醛。具有刺激性气味的乙醛和具有果香、清香气味的 2-甲基-4-戊烯醛仅在香悦品种中检测到。5-异丙烯基-2-甲基烯戊环-1-甲醛和癸醛仅在金手指品种中检测到。

烃、酸、酮类物质：这三类物质的相对含量均不高。烃类物质在玫瑰香品种中检测到 8 种，其相对含量也较高，在其余三个品种中相对含量则较低。具有

绿叶清香、果香气味的香叶酸[16]是除金手指品种中未检测到外，在其余三个品种中酸类物质中相对含量最高的物质。酮类物质在金手指和无核寒香蜜品种中检测均到 3 种，香悦 1 种，玫瑰香中未检测到。

2.3 不同品种葡萄果实电子鼻无损检测分析

2.3.1 主成分分析（PCA）

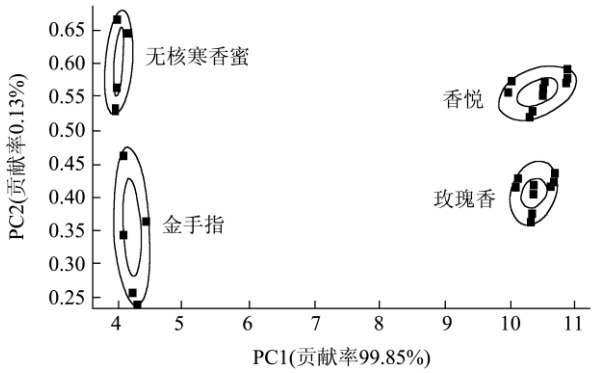


图 2 不同品种葡萄的挥发性物质分析

Fig.2 PCA analysis for the volatile substances of four varieties of grapes

图 2 为不同品种葡萄果实挥发性物质的主成分分析图，从图中可以看出，数据采集点所在的椭圆区域在主成分分析图中有特定的分布区域且互不重叠，说明主成分分析法适用于不同品种葡萄果实挥发性物质分析。从图中还可以看出，第一主成分的贡献率为 99.85%，第二主成分的贡献率为 0.13%，二者的总贡献率为 99.98%，所受干扰较小，可以将不同品种葡萄完全分开。

由图 2 可以看出，无核寒香蜜和金手指的椭圆区域，与香悦和玫瑰香的椭圆区域在 PC1 轴差异较大，表明电子鼻区分无核寒香蜜和金手指，与香悦和玫瑰香品种葡萄主要是第一主成分起作用。这可能是由于无核寒香蜜和金手指果实挥发性物质中的醇类物质相对含量较为接近，香悦和玫瑰香中的萜烯类物质相对含量较为接近引起的。无核寒香蜜和金手指椭圆区域位于 PC1 轴左侧，第二主成分起主要作用。根据气质联机测得的各挥发性物质相对含量分析，可能是由于果实中的醛类物质相对含量差异较大造成的。其中金手指品种位于图的左下角，表现为各传感器对挥发性物质响应值相对较低，这与在气质的分析里金手指中醇类和酯类物质相对含量较少的结论相一致。玫瑰香和香悦椭圆区域位于 PC1 轴右侧，第二主成分起主要作用。这可能是由于果实中的醛类物质和烃类物质相对含量存在差异引起的。

2.3.2 线性判别分析（LDA）

LDA 方法注重所采集的葡萄挥发性物质响应值在空间中的分布状态以及彼此之间的距离分析，使得组与组之间的投影尽可能分开。如图 3 所示，LD1 和 LD2 的贡献率分别为 98.35%和 0.92%，两判别式的总贡献率为 99.27%，椭圆区域在图中互不重叠，说明 LDA 分析能很好的区分不同品种葡萄的挥发性物质。

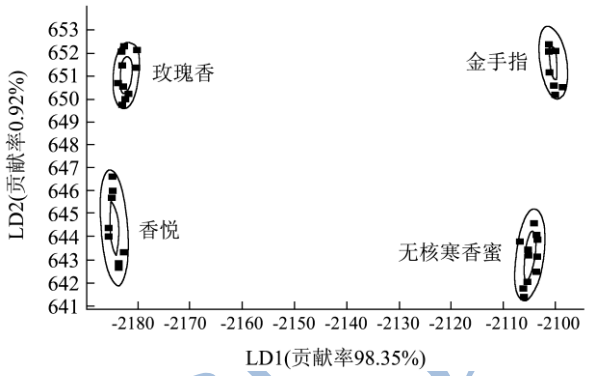


图 3 不同品种葡萄挥发性物质线性判别分析图

Fig.3 LDA analysis of volatile substances of four varieties of grapes

由图 3 可以看出，玫瑰香和香悦的椭圆区域，与金手指和无核寒香蜜的椭圆区域在 PC1 轴差异较大，表明电子鼻区分玫瑰香和香悦，与金手指和无核寒香蜜品种葡萄主要是第一主成分起作用。这可能是由于玫瑰香和香悦果实挥发性物质中的萜烯类物质相对含量接近，而金手指和无核寒香蜜醇类物质相对含量接近引起的。线性判别分析不仅可以将不同品种葡萄完全区分开，且不同葡萄品种间的分布距离区分度优于 PCA 方法。

3 结论

3.1 四个品种葡萄品质指标存在差异。香悦品种果实维生素 C 含量和硬度最高，无核寒香蜜可溶性固形物含量和可滴定酸含量最高，维生素 C 含量和硬度最低，玫瑰香可溶性固形物含量和可滴定酸含量最低，金手指各项指标属于中等水平。不同品种葡萄果实具有不同的外观及品质，能够满足不同消费者的口味要求。

3.2 四个品种葡萄新鲜果实中的挥发性物质存在差异。香悦品种的主要挥发性物质为酯类（11 种）和醛类，包括乙酸乙酯（相对含量为 46.73%）、青叶醛（23.50%）、己醛（3.83%），使得该品种果实兼有草莓香味和新鲜绿叶香味。玫瑰香的主要挥发性物质为醇类（10 种）和醛类，包括沉香醇（59.62%）、橙花醇（5.46%）、青叶醛（12.40%），因此该品种具有浓郁的玫瑰香香味。金手指的主要挥发性物质为醛类（6 种）和醇类，包括青叶醛（53.74%）、沉香醇（17.27%）、己醛（9.07%）使得该品种具有令人愉悦的新鲜绿叶

香味。无核寒香蜜的主要挥发性物质为酯类（6 种）和醇类，包括乙酸乙酯（66.62%）、青叶醛（6.65%）、沉香醇（4.47%），因此该品种具有草莓香味。

3.3 区别于 GC、GC-MS 等传统检测仪器，电子鼻得到的并非样品中具体成分的定性或定量结果,而是样品中挥发性成分的整体信息。利用电子鼻对葡萄果实的挥发性物质进行主成分分析和线性判别分析，可以将 4 个品种葡萄完全区分开，与 GC-MS 检测出的不同品种葡萄具有不同风味这一检测结果具有一致性。

参考文献

[1] 赵翠,田英姿,英犁.新疆杏和华北杏果实品质的分析比较[J].现代食品科技,2014,30(9):286-291
ZHAO Cui, TIAN Ying-zi, YING Li. Analysis of fruit quality of xinjiang apricot and north china apricot [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(9): 286-291

[2] Rosa P, António S B, Sílvia M R,et al. Establishment of the varietal profile of Vitis vinifera L. grape varieties from different geographical regions based on HS-SPME/GC-qMS combined with chemometric tools [J]. Microchemical Journal, 2014, 116(9): 107-117

[3] 成明.不同贮藏条件对葡萄香气成分变化影响的研究[D].天津科技大学,2011
CHENG Ming. Study on aroma compounds of grape under different storage conditions [D]. Tianjin University of Science & Technology, 2011

[4] Leiqing Pan, Wei Zhang, Na Zhu,et al. Early detection and classification of pathogenic fungal disease in post-harvest strawberry fruit by electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Research International, 2014, 62(8): 162-168

[5] 纪淑娟, 张丽萍, 卜庆状, 等. 基于电子鼻技术对冷藏后南果梨货架期间气味的变化分析[J].食品科学, 2012, 33(7): 123-126
JI Shu-juan, ZHANG Li-ping, BU Qing-zhuang,et al. Changes in aromatic components of refrigerated nanguo pears during shelf period analyzed by electronic nose technique [J]. Food Science, 2012, 33(7): 123-126

[6] 李军.钼蓝比色法测定还原型维生素 C[J].食品科学, 2000, 21(8):42-45
LI Jun. Molybdenum blue colorimetric determination of reduced vitamin C [J]. Food Science, 2000, 21(8): 42-45

[7] 王宝亮,王文辉,姜云斌,等.1-MCP 处理对不同产地酥梨低温贮后货架期防褐保鲜效应的研究[J].保鲜与加工, 2014, 14(5):14-19
WANG Bao-liang, WANG Wen-hui, JIANG Yun-bin,et al. Effects of different storage temperatures on post-harvest physiology and storage quality of yuluxiang pear [J]. Storage and Process, 2014, 14(5): 14-19

[8] 曾荣,张阿珊,陈金印.CMC 与抑菌草制剂复合涂膜对冷藏南丰蜜桔的保鲜效果[J].农业工程学报, 2012, 28(12): 281-287
ZENG Rong, ZHANG A-shan, CHEN Jin-yin. Effects of carboxymethyl cellulose coating enriched with bacteriostatic preparation on cold preservation of Nanfeng mandarin [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(12): 281-287

[9] 刘兴华,饶景萍.果品蔬菜贮运学[M].陕西:陕西科学技术出版社,1998
LIU Xing-hua, RAO Jing-ping. Fruits and vegetables Storing of learning [M]. Shanxi: Shanxi Science and Technology Press, 1998

[10] 曲佳,杨静慧,梁国鲁,等.果蔬中的维生素 C 研究进展[J].西南园艺, 2006,33(6):14-16
QU Jia, YANG Jing-hui, LIANG Guo-lu, et al. The development of vitamin c in fruit and vegetable [M]. Southwest Horticulture, 2006, 33(6): 14-16

[11] 张立华,张元湖,曹慧,等.石榴皮提取液对草莓的保鲜效果[J].农业工程学报,2010,26(2):361-365
ZHANG Li-hua, ZHANG Yuan-hu, CAO Hui, et al. Effects of pomegranate peel extract on keep-freshing of strawberry [J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(2): 361-365

[12] Fenoll J, Manso A, Hellin P, et al. Changes in the aromatic composition of the Vitis vinifera grape Muscat Hamburg during ripening [J]. Food Chemistry, 2009, 114(2): 420-428

[13] Ferreir A V, Loopez R, Cacho J F. Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varities [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2000, 80(11): 1659-1667

[14] Li H（李华）. Aroma compounds of grape [J]. Sino-overseas Grapevine&Wine(中外葡萄与葡萄酒), 2001, 6: 43-44

[15] Guth H. Identification of character impact odorants of different white wine varieties [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45: 3027-3032

[16] 商家胤,田淑芬,集贤,等.设施巨峰葡萄二次果果实品质及芳香化合物组分分析[J].西北植物学报, 2014, 34(9): 1836-1842
SHANG Jia-yin, TIAN Shu-fen, JI Xian. Analysis on

secondary fruit quality and aromatic compounds of kyoho grape in facility condition [J]. Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica, 2014, 34(9): 1836-1842

现代食品科技