砂蜜豆樱桃货架期品质及挥发性物质的分析

罗枫[1]，鲁晓翔[1]，张鹏[2]，陈绍慧[2]，李江阔[2]
（1.天津商业大学生物技术与食品科学学院，天津市食品生物技术重点实验室，天津 300134）
（2.国家农产品保鲜工程技术研究中心，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：以砂蜜豆樱桃为材料，采用气相色谱质谱联用（Gas Chromatograph-Mass Spectrometer，GC-MS）及电子鼻两种技术，并结合感官评价、品质指标，对货架期5 d内（13 ℃、20 ℃、经13 ℃中过渡12 h再置于20 ℃贮藏）樱桃挥发性物质的变化进行检测，进而对其货架期品质进行分析。电子鼻结果表明，线性判别分析、主成分分析方法可对不同货架天数的樱桃有效区分；GC-MS峰面积归一法分析结果表明，3组处理下的樱桃在货架期间峰面积总和下降，不同处理下挥发性物质种类存在一定差异。其主要挥发性物质是醛类、醇类，与电子鼻检测结果吻合。4 d时，20 ℃组中检出大量乙醇，13 ℃组中乙醇含量最少。实验结果表明，在13 ℃货架3 d时的樱桃品质最佳；变温可能是导致樱桃品质下降的主要原因之一。GC-MS结合电子鼻检测结果与樱桃内部品质指标变化和感官评价结果大体一致。因此，这两种技术相结合的方式对樱桃货架期香气品质的评价具有可行性。

关键字:砂蜜豆樱桃；货架期；电子鼻；气相色谱质谱联用；品质；温度
文章篇号:1673-9078(2016)2-235-245 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.2.035

Fruit Quality and Content of Volatile Substances in Summit Cherry during Shelf Life

LUO Feng[1], LU Xiao-xiang[1], ZHANG Peng[2], CHEN Shao-hui[2], LI Jiang-kuo[2]
(1.Tianjin Key Laboratory of Food Biotechnology, College of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China) (2.Tianjin Key Laboratory of Postharvest Physiology and Storage of Agricultural Products, National Engineering and Technology Research Center for Preservation of Agricultural Products, Tianjin 300384, China)

Abstract: Summit cherry fruits were evaluated via gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), electronic nose, and sensory evaluation, as well as quality indices were measured for changes in content of volatile components within five days of shelf life. After initial storage at 13 ℃ for 12 h, the samples were stored at 13 ℃, 20 ℃, and at 20 ℃. The results from electronic nose evaluation showed that linear discriminant analysis (LDA) and principle component analysis (PCA) methods effectively distinguished between samples with different shelf-life durations. The results from GC-MS peak area normalization showed that the total peak areas of the three treatment groups decreased during storage, with differences between treatment groups, in the types of volatile compounds present. The main volatile compounds were aldehydes and alcohols, which was consistent with the results of electronic nose. On day four, a large amount of ethanol was detected in the 20 ℃ group, while the lowest ethanol content was found in 13 ℃ group. The results showed that the highest quality was observed in the 13 ℃ group on the third day of storage, indicating that temperature changes could be one of the main causes for the decline in quality. The results from GC-MS combined with electronic nose were largely consistent with the changes observed in the internal quality indices of cherry and the results of sensory evaluation. Therefore, it is feasible to combine these two techniques to evaluate the aroma quality of cherry during storage.

Key words: Summit cherry; shelf life; electronic nose; gas chromatography-mass spectrometry; quality; temperature

砂蜜豆樱桃(*Prunus avium* L. Summit)果皮紫红色，多汁，口感及风味俱佳，并具有益气、健脾、祛风湿的功效，是深受消费者喜爱的水果之一。但樱桃在销售的货架期中，极易受多种因素影响造成品质下降(如果肉变软、风味变劣等)。因此，研究樱桃货架期中科学快速的品质检测技术和方法，对于跟踪监控其品质具有现实意义。

水果的风味是反应其品质的重要参数，它因直接影响消费者的购买意愿，故常作为水果品质评价指标。

收稿日期：2015-04-28
基金项目：“十二五”国家科技支撑计划项目（2012BAD38B01）；天津市创新团队项目（TD12-5049）资助；天津市科技计划项目(15ZCZDNC00140)
作者简介：罗枫（1988-），女，硕士研究生，研究方向：农产品加工与贮藏
通讯作者：鲁晓翔（1962），女，教授，研究方向：农产品加工与贮藏

目前，对食品中挥发性物质的检测，常用 GC-MS 和电子鼻检测技术。单独使用 GC-MS 技术检测时需要将样品气味先分离，再将结果重新组合进行对比分析，缺乏对样品整体性的体现，很难与人类嗅觉进行科学、系统化的对比；而电子鼻技术常常是做粗略的定性分析。因而，将电子鼻与 GC-MS 技术联用可以弥补两者的不足之处，并将各自优点最大化呈现[1]。近年来，将电子鼻与 GC-MS 结合对食品中挥发性物质进行检测分析受到人们青睐[2]。丁媛[3]等应用该技术研究毛蚶中芳香性物质受温度变化的影响，结果表明电子鼻可以高效快速的区分不同温度处理的毛蚶，GC-MS 可鉴定出毛蚶中的特征性芳香性气味物质；Leiqing Pan[4]等利用电子鼻检测贮藏初期草莓果实的腐烂情况，采用 GC-MS 对其挥发性物质的变化情况进行研究，结果表明这两种技术结合的方式可以高效的对草莓果实中的香气物质进行检测；Cheng H[5]等采用这两种技术对国内的三种杨梅品种在贮藏期间的挥发性物质变化进行检测，结果表明电子鼻可有效区分不同品种的杨梅，而 GC-MS 检测出杨梅中的特征挥发性物质，且电子鼻与 GC-MS 检测结果相关性一致。

目前，有关樱桃贮后货架温度对其品质指标和挥发性物质变化方面的研究较少，且鲜见 GC-MS 和电子鼻联用技术对樱桃风味品质的报道。不同贮藏条件对水果的内部品质及风味会造成一定的影响。本实验运用 GC-MS 与电子鼻技术对贮后货架期间不同温度下的砂蜜豆樱桃挥发性物质进行检测，并结合品质指标测定，分析其变化规律，对货架期樱桃品质进行评价，为今后货架期樱桃品质跟踪提供基础依据。

1 材料与方法

1.1 材料处理

砂蜜豆樱桃于 2014 年 6 月 10 日采自河北省山海关区石河镇毛家沟村实验基地，采收八成熟的果实，采摘当天运至实验室(20 ℃±1 ℃)，立即进行处理：将樱桃按 1.25 kg/袋装入衬有 50 μmPE 保鲜膜的塑料框中，敞口于 0±0.5 ℃冷库中预冷 12 h 后，袋扎口，并在此温度贮藏 40 d 之后，进行货架期为时 5 d 的实验，设置 3 种货架期保存温度，分别是：13 ℃（CS 组，模拟超市货柜温度）、20 ℃(CW 组，模拟樱桃上市销售时露天温度)、13~20 ℃(BW 组，模拟两种实际销售温度间的温度波动)，处理流程如图 1 所示。

在 5 d 的货架期实验中，每天从各处理组取樱桃样品，分别对其感官品质进行评价、好果率、硬度、色差、可溶性固形物、总酸、黄酮、Vc 进行测定，并进行电子鼻和 GC-MS 测定。

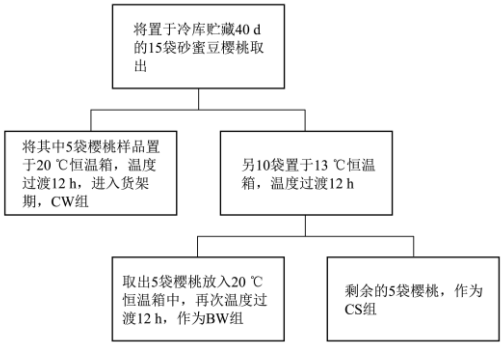


图 1 樱桃实验前处理流程图

Fig.1 Flow chart of the pre-processing of cherry fruits

1.2 仪器设备

SPX-250-C 智能型恒温恒湿培养箱 上海琅轩实验设备有限公司；PEN3 型电子鼻 德国 Airsense 公司；50/30 μm CAR/DVB/PDMS 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；Trace-DSQ-MS 气相色谱-质谱联用仪 美国 Finnigan 公司；Brix-acidity meter GMK-706R 糖酸仪 韩国 G-WON 公司；TU-1810 系列紫外分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司；Pipet-Lite XLS Eppendorf Research plus 移液器 梅特勒-托利多仪器有限公司；ML503/02 天平 梅特勒-托利多仪器公司；SHZ-82A 水浴恒温振荡器 金坛市金南仪器制造有限公司；CM-700d 分光测色计 日本柯尼卡美能达公司；TA. XT.plus 物性测定仪 英国 Stable Micro System 公司。

1.3 品质指标测定方法

1.3.1 感官评价

根据赵镭[6]等在感官评价制定的一般方法和原则，本文采取评分法，由 5 位感官评价员，参照表 1 中的感官评价标准，对砂蜜豆樱桃的味道、色泽、气味、质地与组织形态等 4 个方面进行打分。在货架期中，每天进行一次感官评价，综合各位感官评价员的评分求得其平均分值，作为感官评分值。

1.3.2 好果率

每次试验将樱桃从 PE 保鲜膜中取出放入台秤上进行质量称量记数作为总质量。再分拣出该袋中的烂果进行称量，记数作为烂果质量。再按公式(1)进行计算，即可得出每个处理下的好果率。

$$好果率=\frac{总质量-烂果质量}{总质量}\times 100\% \quad (1)$$

表 1 货架期樱桃感官评价

Table 1 Sensory evaluation of cherry fruits during shelf life

项目	评分				
	5 分	4 分	3 分	2 分	1 分
味道	与采收时口感相当或更好	接近采收时的口感	比采收时口感差	风味很淡	有异味
色泽	颜色呈现均匀的鲜红色，有光泽	颜色呈现鲜艳深红色，光泽稍差	颜色呈现暗红色，光泽稍差	颜色呈现紫黑色，无光泽	颜色暗淡，无光泽
气味	果香散发浓郁诱人的香气	果香正常	果香较正常	果香很淡或有异味	发霉和酸的气味儿
质地与组织状态	果实完整，硬挺，有弹性，表面无小斑点	果实有弹性，表面无果实稍软，表面有斑点	少量斑点	果实软，表面出现连片的斑点	果实软烂，表面有大片的霉斑

1.3.3 硬度的测定

采用物性测定仪，选用 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 2.0 mm/s，测前速度为 5.0 mm/s，测后速度为 2.0 mm/s。每天测定 10 次，求其平均值做为硬度值。

1.3.4 L*值、a*值的测定

采用分光测色计，传感器为硅光二极管阵列(双列 36 组)，分光方式是平面回折光栅，测量波长 400~700 nm，波长间隔 10 nm，测量时间约 1 s，反射率测量范围 0~175%，照明光源为含 UV 滤镜的脉冲氙灯，每个样品进行两次测量，取平均值。每次测定之前进行白板校正，以确保测定的准确性。明亮指数 L*(亮度轴)表示黑白，0 为黑色，100 为白色，0~100 之间为灰色；色品指数 a*(红绿轴)，正值为红色，负值为绿色。

1.3.5 可溶性固形物(soluble solids content，SSC)的测定

采用手持折光仪测定，用蒸馏水校正零点，将樱桃果肉挤压出汁于折光棱镜的镜面上直接测量。每个樱桃重复测定 3 次，求其平均值作为最终 SSC 值。

1.3.6 总酸(total acid，TA)的测定

采用糖酸仪进行测定，将樱桃果实去核、去梗，用 3 层纱布挤压过滤后，用滤液进行测定；每个果重复测定 3 次，取其平均值作为最终 TA 值。

1.3.7 黄酮的测定：采用高金燕方法[7]

取 5 g 樱桃果实果肉进行研磨，用 60%乙醇定容到 100 mL，放入到 80 ℃的水浴锅中浸提 30 min，待 30 min 后取出烧杯，静置冷却后取 2 mL 浸提液，加入 0.3 mL 的 5% $NaNO_2$ 静置 5 min，加 0.3 mL $Al(NO_3)_3$ 静置 5 min，加 4 mL 的 1.0 mol/L 的 NaOH，用 30%乙醇定容到 10 mL 静置 10 min，于 510 nm 处测定吸光度。以蒸馏水为空白对照。样品中黄酮含量的计算根据样品液吸光度值、从标准曲线上查出对应的含量，按下式计算样品中黄酮的含量：

$$\text{黄酮含量}(mg/100g)=\frac{C\times V_1}{W\times V_2}\times 100$$

式中：C-测定用样液中黄酮含量(mg)；V_1-测定用样液体积(mL)；W-样品质量(mg)；V_2-样液定容总体积(mL)。

1.3.8 Vc 含量的测定：采用钼蓝比色法[8]

准确称取 20 g 樱桃匀浆液于容量瓶中，即加入草酸-EDTA 溶液并定容于 100 mL 容量瓶中，过滤。吸取 30 mL 滤液于 50 mL 容量瓶中，并加入 l.0 mL 偏磷酸-醋酸溶液，5%硫酸 2.0 mL，摇匀后，加入 4.0 mL 钼酸铵溶液，以蒸馏水定容至 50 mL，用紫外分光光度计在 705 nm 处测定吸光度值，并以蒸馏水作为空白对照。样品中 Vc 含量的计算，根据样品液吸光度值，从 Vc 标准曲线上查出对应的含量，并按下式计算样品中 Vc 的含量：

$$\text{Vc含量}(mg/100g)=\frac{C\times V_1}{W\times V_2}\times 100$$

式中：C-测定用样液中 Vc 的含量(mg)；V_1-测定用样液体积(mL)；W-样品质量(mg)；V_2-样液定容总体积(mL)。

1.4 电子鼻检测

1.4.1 测定方法

称取樱桃样品 30 g 分别放入 250 mL 烧杯中，用保鲜膜封口，在常温下放置 30 min，待样品挥发性物质达到平衡后，用电子鼻进行测量，每个处理组平行测定 10 次。

1.4.2 电子鼻测定参数

样品测定间隔时间：1 s；样品准备时间：5 s；样品测试时间：50 s；清洗时间：220 s；自动调零时间：10 s；内部流量：100 mL/min；进样流量：100 mL/min。

1.5 GC-MS 测定

1.5.1 样品处理

称取 250 g 樱桃，去核打浆→4 ℃，8000 r/min，15 min→8 mL 置于带有磁力搅拌子的 15 mL 顶空瓶中，54 ℃水浴 15 min，加入 2.5 g NaCl，加盖封口后将萃取头插入样品顶空瓶，于 50 ℃吸附 30 min，磁力搅拌子转速为 600 r/min。吸附后将萃取头取出插入气相色谱进样口，于 250 ℃解吸 10 min，同时启动仪器采集数据。

1.5.2 检测条件

气相色谱条件：HP-INNOWAX 色谱柱(30 m×250 μm×0.25 μm)；程序升温：40 ℃下保留 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。

1.6 数据处理

采用 SPSS 17.0 软件进行单因素方差分析结合 Ducan 多重比较分析的方法进行显著性差异分析；应用 Excel 软件进行数据处理；通过电子鼻自带的 Win Muster 软件对采集到的数据进行分析；利用 WILEY/NIST 谱库进行 GC-MS 联用仪定性分析比对，采用峰面积归一化法计算各芳香性物质相对含量进行半定量分析。

2 结果与分析

2.1 樱桃货架期感官评价

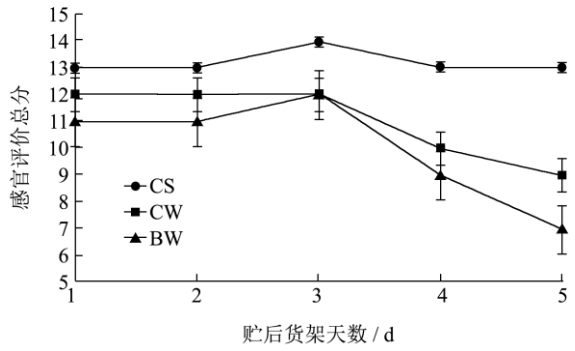


图 2 樱桃感官评价总分折线图

Fig.2 Line chart of sensory evaluation score for cherry fruits

Cardelli[8]等将货架期定义为，产品在给定条件里历经的直至顾客不能接受的整个时期。因此，本文将感官评价作为判别砂蜜豆樱桃贮后货架期品质优劣的一项重要依据。货架期中，水果的细胞内部由于发生一定的生理变化，导致水果中的营养物质降解，直接影响水果风味、质构等品质的改变[9]。本实验感官评分折线图结果如下图 2 所示。

由图 2 看出，在整个货架期间，三个处理组的评分均呈现先平缓升高再下降的趋势；货架 1、2 d 时，樱桃品质的感官评分由高到低依次是 CS、CW、BW 组，CS、BW 组均在 3 d 时表现为最佳感官品质，CW 组在货架的前 3 天感官品质变化不大，而后下降；货架 3 d 后，BW 组品质急剧下降，CS 组平稳下降；整个货架期间 3 个处理组中，CS 组的整体感官评价值均高于另外 2 组。综合分析表明，CS 组（13℃）更有利于樱桃感官品质的保持，且在货架 3 d 时得到最佳品质，而温度波动（BW 组）可能是导致樱桃货架期品质下降的主要原因之一。

2.2 不同温度模式下樱桃货架期果实品质变化

樱桃货架期间果实品质变化测定结果如表 2 所示。

由表 2 可见，货架期间，3 个处理组的樱桃品质指标呈现相似的变化趋势。低温冷藏较大程度抑制了樱桃生理代谢，出库后温度骤升加快了品质的劣变，使得好果率变化最为明显，发现在 BW 组中的樱桃好果率下降程度最大，可能温度波动是导致其品质变劣的主要原因之一；3 组樱桃的硬度均没有明显波动，这可能是在较短的货架期(1~5 d)内，樱桃的硬度受实验温度和温度波动的影响较小所致；樱桃的 L*值均呈下降趋势，可能是随着天数的增加，樱桃中的原花青素和多酚等的氧化裂解得到的花色素增多的缘故；a*值随贮藏时间的延长均先升高再下降，分析可能是由于矢车菊素暂时与一些糖基结合成不同的花色素苷，而后经历水解导致糖基断裂，花色素苷又被释放，表明樱桃果皮颜色逐渐向红色加深转变，花色素苷先不断累积后分解的过程；SSC 含量呈波动，原因一方面可能是因呼吸作用消耗果实营养物[10]，而另一方面果实的碳水化物在酶作用下又可降解成 SSC 的共同原因所致；TA 含量先下降后升高，可能是在货架前期，TA 充当一些生化反应所需的代谢前体物质和呼吸作用的底物而被不断的消耗，货架后期，由于果实呼吸强度升高，三羧酸循环和糖分解代谢加剧，使有机酸增加[11]；黄酮含量先升高后下降的趋势，符合一般水果采后品质变化规律[12]；Vc 含量先上升后下降，其含量上升原因可能是由于本实验货架期温度使得樱桃维持了较高的合成 Vc 的前体物质(己糖)含量所致，也可能是抗坏血酸氧化酶活性被抑制，之后含量下降则可

能是由于较长时间条件下 Vc 氧化及挥发所致。

表 2 樱桃货架期品质变化

Table 2 Changes in the quality of cherry during shelf period

品质指标	不同处理	不同货架天数				
		1 d	2 d	3 d	4 d	5 d
好果率/%	CS	97.45±0.27^{aA}	93.67±0.24^{bA}	90.09±0.24^{cA}	86.45±0.78^{dA}	80.56±0.73^{eA}
	CW	93.27±0.56^{aC}	90.01±0.54^{bB}	85.36±0.97^{cC}	83.65±0.43^{dC}	70.42±0.69^{eB}
	BW	95.24±0.34^{aB}	89.23±0.67^{bC}	86.78±0.42^{cB}	84.03±0.25^{dB}	70.33±0.83^{eC}
硬度/(kg/cm^2)	CS	2.53±0.04^{eA}	2.77±0.02^{bB}	3.32±0.01^{aA}	2.73±0.02^{cB}	2.68±0.03^{dA}
	CW	2.53±0.03^{eA}	2.81±0.01^{bA}	2.84±0.01^{aB}	2.76±0.02^{cA}	2.64±0.03^{dB}
	BW	2.14±0.01^{eB}	2.69±0.03^{cC}	2.79±0.02^{aC}	2.76±0.02^{bA}	2.63±0.04^{dB}
明亮指数 L*	CS	34.15±0.89^{aA}	34.03±0.86^{bA}	33.76±0.65^{cA}	31.96±0.97^{dA}	29.48±0.78^{eA}
	CW	31.73±0.30^{aB}	30.99±1.20^{bB}	30.96±1.20^{cB}	28.10±1.29^{dB}	28.09±1.06^{dB}
	BW	30.00±0.57^{aC}	29.65±0.96^{bC}	28.58±1.28^{cC}	27.92±1.04^{dC}	26.64±0.83^{eC}
色品指数 a*	CS	27.49±1.18^{bA}	28.38±0.86^{aA}	26.99±0.42^{cA}	25.90±0.69^{dB}	20.56±0.90^{eB}
	CW	26.70±0.71^{bB}	26.85±0.72^{aB}	26.12±0.60^{cB}	26.10±0.53^{dA}	24.37±1.07^{eA}
	BW	23.78±0.56^{cC}	23.96±0.62^{bC}	24.25±1.07^{aC}	21.81±0.76^{dC}	17.42±1.42^{eC}
SSC/%	CS	10.28±0.14^{aB}	9.37±0.13^{dC}	9.50±0.08^{cC}	9.95±0.13^{bB}	9.23±0.05^{eA}
	CW	10.06±0.23^{cC}	9.89±0.08^{dB}	10.27±0.12^{aB}	10.10±0.10^{bA}	9.10±0.02^{eB}
	BW	10.29±0.17^{cA}	10.89±0.23^{aA}	10.54±0.11^{bA}	9.66±0.16^{dC}	9.08±0.04^{eC}
TA/%	CS	0.56±0.01^{bC}	0.53±0.03^{cC}	0.50±0.02^{dB}	0.50±0.05^{dB}	0.68±0.04^{aA}
	CW	0.58±0.01^{bB}	0.54±0.04^{cB}	0.52±0.01^{dA}	0.51±0.03^{dA}	0.65±0.03^{aC}
	BW	0.63±0.02^{bA}	0.56±0.02^{cA}	0.46±0.01^{dC}	0.47±0.04^{dC}	0.66±0.05^{aB}
黄酮/(mg/100 g)	CS	15.79±0.09^{bA}	15.48±0.11^{cA}	15.82±0.08^{aA}	15.25±0.16^{dA}	12.68±0.07^{eA}
	CW	10.56±0.16^{bC}	10.43±0.12^{cB}	13.32±0.11^{aB}	10.11±0.13^{dB}	9.04±0.04^{eB}
	BW	10.84±0.07^{bB}	10.18±0.13^{cC}	11.78±0.10^{aC}	8.76±0.12^{dC}	7.82±0.08^{eC}
Vc/(mg/100 g)	CS	3.89±0.01^{dA}	3.97±0.02^{cA}	5.01±0.01^{aA}	3.99±0.01bB	3.80±0.02^{eA}
	CW	3.88±0.01^{dB}	3.95±0.01^{cB}	4.88±0.02^{aB}	4.51±0.03^{bA}	3.71±0.03^{eB}
	BW	3.28±0.04^{dC}	3.30±0.02^{cC}	3.96±0.01^{aC}	3.77±0.01^{bC}	3.05±0.02^{eC}

注:同列不同大写字母表示相同货架天数差异显著，同行不同小写字母表示不同货架天数差异显著，$p \leq 0.05$。

从各项品质指标综合看，CS 组樱桃品质变化最平缓，且营养物质含量较其他组要多，但 3 个处理组均在 3 d 时开始出现品质的骤变，其原因可能是低温贮藏时较大程度抑制了樱桃生理代谢，出库后温度升高加快了品质的劣变；BW 组的樱桃品质下降程度最大，表明温度波动可能是导致其品质变劣的主要原因之一。本实验内部品质指标变化与感官评价结果结论一致。

2.3 不同温度模式下樱桃货架期品质的电子鼻检测分析

2.3.1 LDA 分析

线性判别分析法(linear discrimination analysis，LDA)是常规的样品分类、模式识别方法，采用投影的方式把原始数据影像映射到低维的方向上，此方法注重组间距离和类别间的差异分析，表达了香气变化的速度，直观体现香气物质变化规律。如下图 3 是砂蜜豆樱桃货架期电子鼻 LDA 分析图，其中的 LD1、LD2 是判别函数。

从图 3 可知，CS、CW、BW 组总贡献率分别是 92.37%、93.96%、91.44%。除去 CS 组 4、5 d 距离较近外，各组每天的测定均有较好的区分，表明从气味角度，LDA 可以很好的将不同温度模式下的货架期樱桃进行有效区分。

2.3.2 PCA 分析

主成分分析法（principal discrimination analysis，PCA）是将信息进行数据降维、转换，再将降维后的特征向量线性分类，最终得到样品的主要 PCA 二维散点图，通常总贡献率达到 95.00%以上，均可采用此分

析方法。图 4 是砂蜜豆樱桃货架期间不同温度模式下的 PCA 散点图。

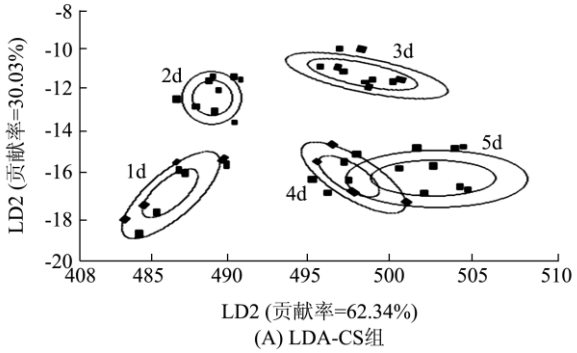


图 3 不同温度模式下砂蜜豆货架期电子鼻 LDA 分析

Fig.3 LDA analysis of electronic nose results of Summit cherry at different shelf temperatures

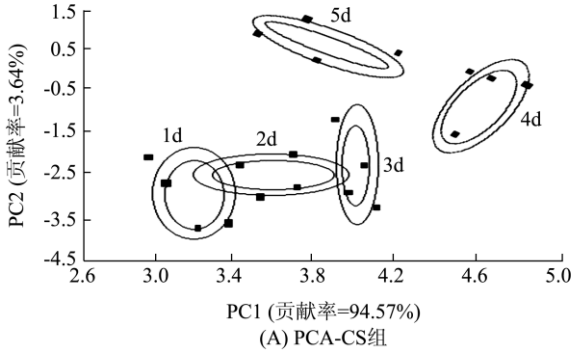


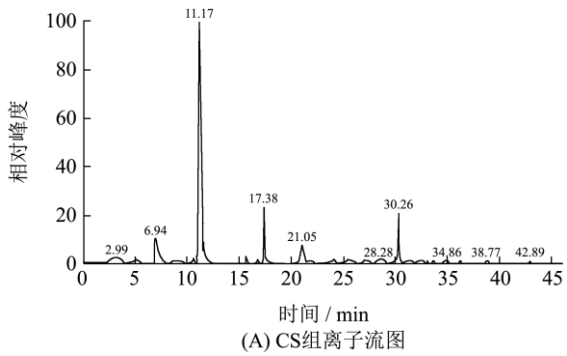
图 4 不同温度模式下砂蜜豆货架期电子鼻 PCA 分析

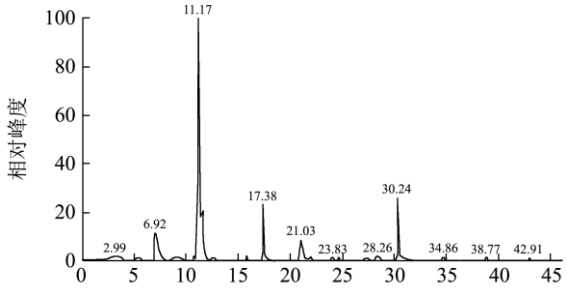
Fig.4 PCA analysis of electronic nose results of Summit cherry at different shelf temperatures

从图 4 可知，CS、CW、BW 组总贡献率分别为 98.21%、99.18%、98.85%。3 个处理组中 PC1 贡献率均大于 90.00%，因此可以代表砂蜜豆主要的信息特征。CS 组 1、2、3 d 之间存在交叉部分，而此时品质变化较小，与 4 d 后（品质变劣）可以很好区分；CW 组 1~3 d 相距均匀，与 4、5 d 有较明显的区分区域；BW 组 1、2、3 d 有交叉，4、5 d 呈独立区域且与 1~3 d 相距较远。综合上述特点得到，樱桃香气成分变化显著且与其他指标的变化较一致，电子鼻对样品香气变化的检测较感官、品质指标等的测定更为灵敏。

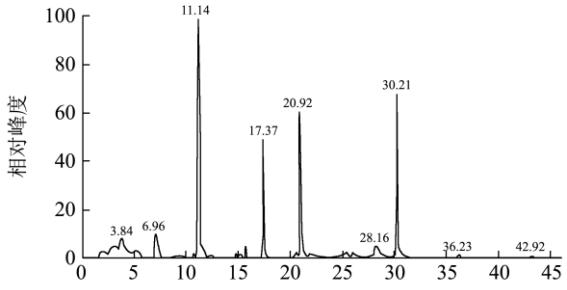
2.4 不同温度模式下樱桃货架期果实品质的 GC-MS 检测分析

2.4.1 货架期樱桃中挥发性成分 GC-MS 总离子流色谱图分析





(B) CW组离子流图



(C) BW组离子流图

图 5 樱桃挥发性成分总离子流色谱图

Fig.5 Total ion chromatogram of aromatic compositions in cherry fruits

图 5 是不同温度模式下货架期樱桃中挥发性成分 GC-MS 的总离子流图。比较 3 个处理组的离子流图发现，变温与恒温处理下的砂蜜豆樱桃中的挥发性成分和相对含量差异较大，不同恒温温度贮藏下的樱桃挥发性成分差异较少，但相对含量存在些许差异。其中，在 17.38、20.92、30.21 min 处出现了含量变化较大的香气成分，分别是 α-松油醇、苯甲醛和乙醇。分析原因可能是货架期间，具有香甜气味的橙花醇分解成有海桐花香的 α-松油醇受温度波动影响较大造成，导致 BW 处理组橙花醇几乎全部损失，转化成 α-松油醇，使得含量较其他两组高；苯甲醛和乙醇含量高，表明樱桃果实无氧呼吸较严重，并产生令人不愉快的气味，是评价品质下降的重要指标，CS、CW 组苯甲醛和乙醇含量相近，而 BW 组含量骤升，说明苯甲醛和乙醇受温度高低影响较小，而温度波动是影响其含量变化的一项重要因素。

2.4.2 樱桃货架期果实挥发性物质变化

砂蜜豆樱桃在货架 2、4 d 时经 GC-MS 测得的挥发性物质相对百分含量如表 3 所示。

从表 3 可知，CS、CW、BW 组在 1~5 d 时分别鉴别出的主要物质为 20、21、21、23、24；23、23、22、21、21；24、22、21、19、19 种，含量较高的挥发性物质主要是醛类，其次是醇类。相应的在电子鼻检测中，对醛类、醇类敏感的检测器（W2S、W1W）[12]的响应值变化显著。

表 3 不同处理对货架期樱桃挥发性物质相对百分含量

Table 3 Relative percentages of volatile substances in cherry fruits with different treatments during the shelf life

类别	相对百分含量（%）/数量（个）									
	CS 组					CW 组				
	1d	2d	3d	4d	5d	1d	2d	3d	4d	5d
醇类	14.12/7	15.06/7	18.72/7	27.23/10	28.42/10	13.72/9	15.60/9	16.68/9	29.28/8	34.42/8
醛类	78.24/6	73.19/6	69.01/6	58.24/7	53.83/7	81.03/7	71.81/7	70.03/7	53.74/8	40.15/8
酮类	0.42/2	0.35/2	0.24/2	0.26/1	0.13/2	0.36/2	0.41/2	0.42/2	0.47/1	0.51/1
酸类	0/0	0/0	0/0	0.46/1	0.23/1	0.06/1	0.04/1	0.02/1	0/0	0/0
酯类	0.25/1	0.19/1	0.12/1	0.03/1	0.02/1	0.23/1	0.13/1	0/0	0/0	0/0
烃类	0.20/1	0.16/1	0.11/1	0.07/1	0.05/1	0/0	0/0	0/0	1.44/2	2.73/2
其他	3.42/3	2.60/4	2.03/4	3.61/2	4.26/2	1.83/3	1.79/3	23.5/3	4.10/2	5.07/2

类别	相对百分含量（%）/数量（个）				
	BW 组				
	1d	2d	3d	4d	5d
醇类	13.98/9	17.97/7	18.73/6	22.51/6	24.33/6
醛类	79.23/6	66.55/6	64.29/6	60.43/9	51.79/9
酮类	0.29/2	0.31/2	0.36/2	0.55/2	0.58/2
酸类	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
酯类	0.33/1	0.09/1	0.07/1	0/0	0/0
烃类	1.13/2	1.09/2	0.52/2	0/0	0/0
其他	2.81/4	2.58/4	2.71/4	0.31/2	0.18/2

货架期间，醇类含量明显增加，而醛类含量下降，但种类增加。这一变化规律可能是由于某些醛类物质在醇脱氢酶的作用下转变成醇类所致；酮类、酸类、酯类、烃类等都属于低阈值的挥发性物质，含量较低。1~5 d 检出酯类含量降低，这可能是酯类水解转化成醇类的缘故；三组处理均发现 1~3 d 的挥发性物质含量变化不大，4、5 d 的挥发性物质含量相近，可知樱桃挥发性物质品质变化在货架期 3 d 时出现拐点；CS、CW、BW 组在 1、5 d 时总挥发性物质含量分别由 96.65%、97.23%、97.77%降至 86.94%、82.88%、76.88%，其中下降率最大的是 BW 组，推断与温度波动影响挥发性物质含量有关。

2.4.3 樱桃货架期果实特征挥发性物质分析

果蔬中的芳香气味主要来自挥发性物质，每种果蔬中包含多种挥发性物质，只有当其含量高于味感阈值的那一部分挥发物质才对果蔬风味起决定性作用。本文由 GC-MS 分析的樱桃挥发性物质相对含量（以相对峰面积 Area %计）、化合物名称、保留时间(min)的结果如表 4 所示。

表 4 不同处理对货架期樱桃挥发性物质相对含量

Table 4 Relative content of volatile substances of cherry with different treatments during the shelf life

类别	化学名称	保留时间/min	相对百分含量/%									
			CS 组					CW 组				
			1d	2d	3d	4d	5d	1d	2d	3d	4d	5d
醇类	2-甲基-2 丁烯醇	11.10	-	-	-	0.20	0.34	0.05	0.08	0.12	0.14	0.29
	己醇	15.20	0.98	0.85	0.83	0.74	0.69	0.59	0.64	0.68	0.77	0.98
	反式-2-己烯醇	6.92	5.78	6.47	8.42	8.32	8.21	3.79	6.14	7.07	7.96	10.33
	沉香醇	12.54	0.59	0.51	0.48	0.17	0.13	1.34	0.47	0.38	-	-
	橙花醇	18.70	0.28	0.26	0.23	0.17	0.14	0.59	0.16	0.15	0.12	0.09
	顺式-P-薄荷-2，8-二烯醇	21.70	-	-	-	-	-	0.56	0.41	0.38	-	-
	α-松油醇	17.53	0.12	0.15	0.33	0.40	1.39	0.11	0.23	0.78	0.91	1.17
	苯甲醇	25.90	13.92	13.65	12.89	5.84	4.38	10.33	9.82	8.99	7.26	6.77
	1-十一醇	42.87	-	0.23	0.54	0.98	4.23	0.02	0.16	0.20	0.21	0.24
	乙醇	30.06	-	-	-	2.81	5.42	-	-	-	16.40	20.56
	苯乙醇	35.04	-	-	-	0.32	1.77	-	-	-	-	-
醛类	己醛	22.34	12.33	9.76	6.23	5.32	2.43	18.43	11.24	10.11	5.75	3.42
	顺式-3-己烯醛	15.67	2.43	1.08	0.98	0.77	0.61	2.34	1.05	1.02	0.39	0.07
	反式-2-己烯醛	34.46	43.77	44.95	45.33	56.29	59.34	32.64	34.21	35.44	56.03	58.47
	壬醛	27.34	0.43	0.31	0.30	-	-	0.38	0.31	0.28	0.17	0.02
	苯甲醛	20.20	3.83	4.46	5.47	6.40	7.20	3.54	4.71	4.93	8.18	10.78
	反式-3-己烯醛	32.29	0.34	0.29	0.24	0.15	0.07	0.57	0.32	0.27	0.22	0.09
	苯乙醛	19.98	-	-	-	0.10	0.23	0.19	0.25	0.34	0.48	0.56
	癸醛	42.89	-	-	-	0.75	0.67	-	-	-	0.14	0.08
	2-亚乙基-6-甲基-3,5-庚二烯醛	23.57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
酮类	6-甲基-5-庚烯-2-酮	19.13	0.02	0.07	0.02	0.26	0.11	0.07	0.09	0.14	0.47	0.51
	2,4,4-三甲基戊基-3-（3-甲基丁基）2-环己烯酮	18.07	0.40	0.28	0.22	-	0.02	0.29	0.32	0.38	-	-
酸类	2-甲基己酸	38.41	-	-	-	0.46	0.23	0.06	0.04	0.02	-	-
酯类	邻苯二甲酸二异丁酯	11.99	0.25	0.19	0.12	0.03	0.02	0.23	0.13	-	-	-
烃类	间异丙基甲苯	12.30	0.20	0.16	0.11	0.07	0.05	-	-	-	0.15	1.53
	1，2-二甲基戊烯	16.82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3-甲基-3-己烯	32.40	-	-	-	-	-	-	-	-	1.29	1.20

转下页

接上页

	甲氧基苯基肟	23.80	1.83	1.61	1.45	1.34	1.82	1.44	1.51	2.01	3.94	4.86
其他	4,6-二叔丁基甲酚	24.60	1.19	0.31	0.08	-	-	0.17	0.12	0.14	-	-
	己二醇二苄基醚	37.96	-	0.29	0.22	-	2.44	-	-	-	-	-
	丁香酚	42.07	0.40	0.39	0.28	0.27	-	0.22	0.16	0.2	0.16	0.21

类别	化学名称	保留时间/min	相对百分含量/% BW 组 1d	2d	3d	4d	5d
醇类	2-甲基-2 丁烯醇	11.10	0.11	-	-	-	-
	己醇	15.20	1.42	1.31	1.24	0.79	0.65
	反式-2-己烯醇	6.92	9.44	8.15	8.08	7.82	3.56
	沉香醇	12.54	0.76	0.57	0.48	-	-
	橙花醇	18.70	0.27	0.25	-	-	-
	顺式-P-薄荷-2，8-二烯醇	21.70	0.09	-	-	-	-
	α-松油醇	17.53	0.11	0.31	0.40	1.42	3.44
	苯甲醇	25.90	5.49	5.82	5.01	4.96	1.44
	1-十一醇	42.87	-	-	-	0.42	0.45
	乙醇	30.06	0.02	2.23	5.33	20.31	25.44
	苯乙醇	35.04	-	-	-	0.39	0.40
醛类	己醛	22.34	17.49	10.07	9.04	5.96	5.46
	顺式-3-己烯醛	15.67	5.48	1.23	0.87	0.52	0.46
	反式-2-己烯醛	34.46	36.44	37.65	39.44	51.39	40.03
	壬醛	27.34	-	-	-	0.33	0.21
	苯甲醛	20.20	4.27	4.70	10.23	19.99	25.01
	反式-3-己烯醛	32.29	2.89	2.19	2.09	0.07	0.03
	苯乙醛	19.98	0.15	0.16	0.22	0.26	0.33
	癸醛	42.89	0.23	0.24	0.14	0.13	0.11
	2-亚乙基-6-甲基-3,5-庚二烯醛	23.57	-	-	-	0.39	0.09
酮类	6-甲基-5-庚烯-2-酮	19.13	0.29	0.06	0.09	0.27	0.30
	2,4,4-三甲基戊基-3-（3-甲基丁基）2-环己烯酮	18.07	-	0.25	0.27	0.28	0.28
酸类	2-甲基己酸	38.41	-	-	-	-	-
酯类	邻苯二甲酸二异丁酯	11.99	0.33	0.09	0.07	-	-
烃类	间异丙基甲苯	12.30	0.32	0.24	0.02	-	-
	1，2-二甲基戊烯	16.82	0.81	0.85	0.50	-	-
	3-甲基-3-己烯	32.40	-	-	-	-	-
其他	甲氧基苯基肟	23.80	2.28	2.11	2.05	0.18	0.09
	4,6-二叔丁基甲酚	24.60	0.23	0.17	0.15	0.13	0.09
	己二醇二苄基醚	37.96	0.20	0.19	0.20	-	-
	丁香酚	42.07	0.13	0.11	0.31	-	-

注：以上挥发性成分表中录入时去除了未知物质以及杂质，“-”代表未检出。

砂蜜豆樱桃主要挥发性物质有苯甲醇(芳香味)、反式-2-己烯醇(青草香味)、苯甲醛(特殊的杏仁气味)、己醛(油脂和青草及苹果香味)、反式-2-己烯醛(新鲜水果型清香)，且 5 种特征芳香性物质都有其各自的典型气味呈现，综合构成了砂蜜豆樱桃的特有芳香气味[14]。张序[15]等对“红灯”、“先锋”等几种甜樱桃采用 GC-MS 对芳香性物质进行检测也有相应结论，本实验检出结果符合樱桃香气物质检测的规律。具有铃兰香

气的沉香醇和有清甜香气的邻苯二甲酸二异丁酯等清新气味的挥发性物质含量降低，甜香型气味的苯乙醛和带有柑橘香气的 1-十一醇等为代表的物质含量增加，使得在货架期间樱桃由清淡的甜香转成浓郁的果香；3 组均发现随着货架期的延长，苯甲醇含量降低而苯甲醛含量升高，这是由于苯甲醇经氧化或脱氢反应转化成了苯甲醛的缘故，使得砂蜜豆由原本的果香过渡到令人产生不愉快感受的气味，故可作为一项评价其品质变化的指标；具有甜橙果香的葵醛、壬醛经氧化转变成酸类物质，使得对应的酸类含量有所增加，CS 组的这一系列转变最为显著；在整个货架期间发现，CS、CW、BW 组具有水果清香气味的反式-3-己烯醛和具有草莓混合葡萄叶气味的顺式-3-己烯醛含量大幅度下降，其中 BW 组下降率更大，具有新鲜水果型清香反式-2-己烯醛含量分别由 43.77%、32.64%、36.44%增至 59.34%、58.47%、40.03%，这可能是由于反式-3-己烯醛及顺式-3-己烯醛异构化转化成反式-2-己烯醛的结果；3 组部分成分含量变化趋势和种类特征不尽相同，分析这一原因可能与温度的高低、波动状况对樱桃代谢的影响有关，CS 组品质劣变较缓于另外 2 组，这也与电子鼻检测、感官评价以及其他指标检测结果相似。

3 结论

樱桃属非呼吸跃变性水果，在贮后货架期间，砂蜜豆樱桃经历品质最佳直至衰老的过程。实验研究恒温（模拟室外销售温度、模式超市货柜温度）、变温对货架期砂蜜豆樱桃的感官评价、品质指标以及挥发性物质的影响。结果表明，CS 组货架 3 d 的樱桃，无论是感官指标，还是 SSC、黄酮、V_c 含量等都达到最大值，得到相对较佳的品质；电子鼻检测运用的 LDA 和 PCA 分析方法，可以有效的将不同货架天数的樱桃区分，且贡献率很高，极具代表性；GC-MS 技术对樱桃内部挥发性物质进行鉴别发现苯甲醇、(E)-2-己烯醇、己醛、苯甲醛、(E)-2-己烯醛是构成砂蜜豆樱桃的主要香气成分，它们综合构成了砂蜜豆樱桃的独特气味。实验发现温度波动的 BW 组，随着货架时间的延长，樱桃总挥发性物质含量的下降率最大。挥发性物质种类和含量之间呈现规律性，且与品质指标、电子鼻测定结果相近，相互佐证其内部存在一定相关性；低温条件下贮藏樱桃品质较好，恒温与变温相比，变温加速了果实品质劣变的进程。本实验货架期最佳贮藏条件是 CS 组，货架 3 d 是砂蜜豆樱桃新鲜品质的拐点。综上所述，GC-MS 结合电子鼻技术对砂蜜豆樱桃货架期间品质评价具有实际意义。本实验为樱桃的品质追踪监控提供科学依据，从而为樱桃销售带来最大利润，满足消费者对樱桃品质的要求。

参考文献

[1] 刘大群,华颖.基于电子鼻与 SPME-GC-MS 法分析不同脱水方式下萧山萝卜干中的挥发性风味物质[J]. 现代食品科技,2014,22(8):279-284
LIU Da-qun, HUA Ying. Detection of Volatile Flavor Compounds in Different Dehydrated Xiao Shan Pickled Radishby SPME-GC-MS and E-Nose Methods[J]. Modern Food Science and Technology, 2014,22(8):279-284

[2] Nieves Lopez de Lerma, Andrea Bellincontro, Fabio Mencarelli, et al. Use of electronic nos-e, validated by GC-MS, to establish the optimum off-vine dehydration time of wine grapes [J]. Food Chemistry, 2011, 130(2): 447-452

[3] 丁媛,周君,郑平安,等.基于 SPEM-GC-MS 和电子鼻研究温度对毛蚶挥发性物质的影响[J].核农学,2013, 27(12): 1873-1880
DING Yuan, ZHOU Jun, ZHENG Ping-an, et al. Analysis of flavor compounds of the scapharca subcrenata at diffe-rent temperatures by SPEM-GC-MS combined with chemical sensors [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2013, 27(12): 1873-1880

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

[5] Cheng H, Chen J, Chen S, et al. Characterization of aroma-active volatiles in three Chinese bayberry (Myrica rubra) cultivars using GC-MS-olfactometry and an electronic nose combined with principal component analysis [J]. Food Research International, 2015, 72: 8-15

[6] 赵镭,刘文,汪厚银.食品感官评价指标体系建立的一般原则与方法[J].中国食品学报,2008,8(3):121-124
ZHAO Lei, LIU WE, WANG Hong-yin. General guidance and for establishing index system of food sensory evaluat-ion [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2008, 8(3): 121-124

[7] 高金燕,宋永钢,毛江华.果蔬中黄酮类物质的测定[J].中国食品添加剂,2007,24(2):211-213
GAO Jin-yan, SONG Yong-gang, MAO Jiang-hua. The determination of flavonoids in some fruit and vegetables [J]. China Food Additives, 2007, 24(2): 211-213

[8] Shichuan X M M W H. Determination of vitamin C in food

by molybdenum blue spectrophotometry [J]. Food and Fermentation Industries, 1993, 28(5): 007-012

[9] Cardelli C, Labuza T P. Application of Wei bull hazard analysis to the determination of the shelf life of roasted and ground coffee [J]. LWT-Food Science and Technology, 2001, 34(5): 273-278

[10] Ignat I, Volf I, Popa V I. A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables [J]. Food Chemistry, 2011, 126(4): 1821-1835

[11] Lin Y F, Hu Y H, Lin H T, et al. Inhibitory effects of propyl gallate on tyrosinase and its application in controlling pericarp browning of harvested longan fruits [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(11): 2889-2895

[12] Rohle D, Popovici-Muller J, Palaskas N, et al. An inhibitor of mutant IDH1 delays growth and promotes differentiation of glioma cells [J]. Science, 2013, 340(32): 626-630

[13] 诸姮,胡宏友,卢昌义,等.植物体内的黄酮类化合物代谢及其调控研究进展[J].厦门大学学报:自然科学版,2007, 46(1): 136-136
ZHU Heng, HU Hong-you, LU Chang-yi, et al. Progresses on flavonoid metabolism in plants and ites regulation [J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2007, 46(1): 136-136

[14] García M, Fernández M J, Fontecha J L, et al. Differentiation of red wines using an electronic nose based on surface acoustic wave devices [J]. Talanta, 2006, 68(4): 1162-1165

[15] 张序,姜远茂,彭福田,等.‘红灯’甜樱桃果实发育进程中香气成分的组成及其变化[J].中国农业科学,2007, 40(6): 1222-1228
ZHANG Xu, JIANG Yuan-mao, PENG Fu-tian, et al. Changes of aroma components in ‘hong deng’ sweet cherry during fruit development [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2007, 40(6): 1222-1228

[16] Fernández de Simón B, Sanz M, Cadahía E, et al. Nontargeted GC-MS approach for volatile profile of toasting in cherry, chestnut, false acacia, and ash wood [J]. Journal of Mass Spectrometry, 2014, 49(5): 353-370

现代食品科技