

电子鼻结合 GC-MS 检测玫瑰香葡萄贮后货架期内挥发性物质的变化

陈辰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: 应用电子鼻、顶空固相微萃取/气相色谱质谱联用 (HS-SPME/GC-MS) 两种技术, 检测玫瑰香葡萄贮后货架期内挥发性物质的变化, 从香气成分的角度评价葡萄货架期品质。玫瑰香葡萄 0 °C 冷藏 20 d 后出库, 设置 18 °C~20 °C、8 °C~10 °C 两种货架温度, 模拟常温销售和超市货柜销售, 测定 5 d 货架期内的理化、感官、营养指标, 结合电子鼻、GC-MS 分析。电子鼻检测结果表明, 应用主成分分析、线性判别分析方法可以对不同货架时间的样品进行有效区分。GC-MS 峰面积归一法分析结果表明, 玫瑰香葡萄挥发性物质组成及其相对含量在货架期内发生变化, 主要特征香气成分(E)-2-己烯醛、香叶醇、香茅醇、橙花醇等含量下降, 乙醇、正己醇、乙酸等含量增加, 峰面积总和下降, 其变化规律与理化指标及电子鼻分析结果大致一致。因此, 电子鼻结合 GC-MS 方法对玫瑰香葡萄货架期香气品质的判别具有可行性。

关键词: 电子鼻; 顶空固相微萃取/气相色谱质谱联用 (GC-MS); 玫瑰香葡萄; 温度; 货架品质

文章编号: 1673-9078(2015)10-313-320

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.10.051

Determination of Shelf Quality after Storage of Muscat Grape by Electronic Nose Combined with GC-MS

CHEN Chen¹, LU Xiao-xiang¹, ZHANG Peng², CHEN Shao-hui², LI Jiang-kuo²

(1. College of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin Key Laboratory of Food Biotechnology, 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: Changes in the volatile substances of Muscat grape after storage were detected using electronic nose and headspace solid phase micro-extraction/gas chromatography mass spectrometry (HS-SPME/GC-MS), and the shelf quality of grapes was evaluated to identify aroma components. After storage at 0 °C for 20 days, the grapes were stored on shelves at temperatures of 18~20 °C, and 8~10 °C, which simulated room temperature and supermarket grape sale conditions, respectively. Physicochemical, sensory, and nutritional indices within five-day shelf life were measured using the electronic nose and GC-MS. The electronic nose detection results showed that principal component analysis and linear discriminant analysis methods could effectively distinguish between samples with different shelf times. The results of GC-MS analysis with the peak area normalization method showed that the content and composition of volatile substances in Muscat grape changed during the shelf life. For the main characteristic aroma components, the content of (E)-2-hexenal, geraniol, citronellol, and nerol decreased; the contents of ethanol, hexanol, and acetic acid increased; and the total peak area decreased. The pattern of the changes was generally consistent with the results of physicochemical indices and electronic nose analysis. Therefore, electronic nose combined with GC-MS is feasible for determining the aroma quality of Muscat grape during its shelf life.

Key words: electronic nose; headspace solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry; Muscat grape; temperature; shelf quality

收稿日期: 2015-01-04

基金项目: “十二五” 国家科技支撑计划项目 (2012BAD38B01); 天津市高等学校创新团队培养计划项目 (TD12-5049); 天津市科技计划项目 (15ZCZDC00140)

作者简介: 陈辰 (1989-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与贮藏

通讯作者: 鲁晓翔 (1962-), 女, 教授, 研究方向: 食品加工与贮藏

玫瑰香葡萄 (*Vitis vinifera* L. Muscat Hamburg) 是我国著名的鲜食、酿酒、制汁兼用品种, 有浓郁的玫瑰香味, 酸甜可口、营养丰富, 深受消费者欢迎。但其肉质较软, 采后极易出现流汁、腐烂、霉变、酸臭等品质衰败。随着市场对鲜食葡萄品质要求的提高及葡萄保鲜技术的发展, 针对葡萄品质的快速检测技术已成为果蔬产业领域的重要研究课题。

果蔬特有的香气是评价其质量优劣的重要指标。目前, 研究香气成分的主要手段有电子鼻技术、气相色谱-质谱联用技术 (Chromatograph-Mass Spectrometer, GC-MS) 等。电子鼻基于传感器阵列对不同种类气味的特定响应, 通过模式识别进行判别、聚类, 快速、无损、重复性好, 适用于果蔬新鲜度、成熟度判别、病害检测等^[1]。GC-MS 技术结合了气相色谱分析速度快、分离能力强的优点与质谱的高选择性、高分辨力, 可实现对样品香气成分定性、定量分析^[2]。顶空固相微萃取 (HS-SPME) 是样品萃取、浓缩富集、脱附进样的连续过程, 无须复杂的样品处理, 灵敏度高、操作简单。Huan Cheng 等^[4]应用 HS-SPME/GC-MS 技术, 通过主成分分析, 得到了杨梅贮藏过程中香气变化情况。成明^[5]以玫瑰香、巨峰两种葡萄为研究对象, 采用 SPME-GC-MS 技术分析了不同处理方式和贮藏条件对葡萄香气成分变化规律的影响。电子鼻技术与 GC-MS 相结合, 可以使检测结果更为准确可靠。Shaoqing Cui 等^[6]通过电子鼻结合 GC-MS 方法定性、定量分析了人参在不同年龄段的香气特征。张鹏等^[7]运用 SPME/GC-MS 和电子鼻两种技术, 对低温结合 1-MCP 处理的苹果不同贮藏期内挥发性物质进行了检测分析。

近年来对葡萄香气成分的研究主要集中于酿酒葡萄的相关检测, 对葡萄贮藏后货架期品质检测的报道较为少见。本课题模拟了两种不同温度的货架模式, 运用电子鼻与 HS-SPME/GC-MS 技术对玫瑰香葡萄低温冷藏后货架期香气成分进行鉴别和检测, 结合其他品质指标的测定, 分析其变化趋势和特点, 评价葡萄货架期品质, 为实际应用提供技术依据。

1 材料与方法

1.1 试材处理

玫瑰香葡萄于 2014 年 9 月 17 日采收于天津市汉沽区茶淀镇, 成熟度九成, 无病虫害、无机械伤, 采收当天运回实验室, 挑拣去坏果、落粒, 预冷 24h 后分装入厚度 0.02 mm 的葡萄专用膜包装袋, 置于 0 °C ± 0.5 °C 冷库, 冷藏 20 d 后出库, 分别置于室温

(18 °C ~ 20 °C)、8 °C ~ 10 °C 冷库, 模拟常温销售模式、超市货柜销售模式, 对葡萄 5 d 货架期内好果率、可溶性固形物 (SSC)、总酸 (TA)、硬度、Vc、黄酮等感观及营养指标进行测定, 结合电子鼻、GC-MS 分析, 得到葡萄货架品质变化的指标的相关性, 验证检测效果。

1.2 仪器与设备

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; 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; TA.XT plus 型质构仪, 英国 Stable Micro Systems 公司; PAL-1 数字手持折光仪, 日本 Atago 公司; BRUX-ACIDITY METER GMK-706R 糖酸测定仪, 韩国 G-WON 公司; TU-1810 系列紫外分光光度计, 北京普析通用仪器公司。

1.3 电子鼻检测方法

将葡萄样品在 20 °C 左右下放置 1 h, 随机取 30 g (±0.2 g) 置于洁净干燥的 250 mL 烧杯中, 封口平衡 5 min 后进行数据采集; 测定条件: 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, 内部流量 100 mL/min, 进样流量 100 mL/min, 传感器清洗时间 300 s, 每组试验重复测定 10 次。选取较平稳的第 42~45 s 的数据用于分析, 保证实验数据的稳定性和代表性。

1.4 HS-SPME/GC-MS 测定方法

200 g 葡萄去籽后带皮打浆, 离心 (8000 r/min, 15 min) 过滤取上清液 8 mL 于 15 mL 顶空瓶中, 加入 2.5g NaCl, 将萃取纤维插入顶空部分后置于磁力加热搅拌器上 (转速 900 r/min) 60 °C 恒温吸附 40 min。萃取结束后, 于 GC-MS 进样口热解析 5 min, 同时采集数据。气相色谱条件: HP-INNOWAX 色谱柱 (30 m × 250 μm × 0.25 μm); 程序升温: 40 °C 保留 3 min, 然后以 4 °C/min 升至 120 °C 保留 2 min, 再以 5 °C/min 220 °C 保留 15 min, 传输线温度 250 °C, 载气为 He, 流速 1 mL/min, 不分流。质谱条件: 连接杆温度 280 °C, 电离方式为 EI, 离子源温度 250 °C, 扫描范围 45~600 amu。通过检索 NIST/WILEY 标准谱库进行定性分析, 使用峰面积归一法计算各挥发性物质的相对含量。

1.5 其他指标测定方法

好果率% = (总果质量 - 腐烂、霉变、落粒果质量)

/总果质量×100%；

硬度：使用 P/2N 探头（直径 2 mm），设置质构仪 Macro 参数为测前速度 5 mm/s、贯入速度 2 mm/s、测后速度 5 mm/s、最小感知力 5 g、穿刺深度 5 mm、感应力变化阈值 2 g，测定果肉平均硬度（单位 g）。

可溶性固形物、总酸：葡萄整果挤汁、过滤后分别滴于 PAL-1 数字手持折光仪与 BRUX-ACIDITY METER 糖酸测定仪上，测定 SSC（Brix）、TA（%）含量，重复十次取平均值；

Vc：钼蓝比色法，参考李军（2000）方法^[8]；

黄酮：紫外分光光度法，参考高金燕（2007）方法^[9]。

1.6 数据处理

电子鼻数据利用仪器配备的 Winmuster 分析软件

表 1 不同温度模式下玫瑰香葡萄货架期品质变化

Table 1 Quality changes in the shelf life of Muscat grape at different temperature modes

| 组别 | 货架时间 | 好果率/% | SSC/ Brix | TA/% | 硬度/g | Vc/(mg/100 g) | 黄酮/(mg/100 g) |
|----|------|-------|-------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------|
| CS | 1d | 100 | 18.00±0.00 ^a | 0.44±0.01 ^d | 22.46±3.53 ^a | 1.03±0.10 ^a | 33.67±3.10 ^a |
| | 2d | 99.94 | 18.10±0.00 ^a | 0.50±0.01 ^c | 20.23±2.83 ^c | 0.93±0.06 ^b | 32.33±1.92 ^a |
| | 3d | 96.58 | 17.60±0.10 ^b | 0.50±0.02 ^c | 20.42±4.16 ^b | 0.83±0.11 ^c | 34.13±3.60 ^a |
| | 4d | 89.30 | 17.20±0.00 ^c | 0.57±0.01 ^a | 20.14±2.92 ^d | 0.81±0.05 ^d | 28.44±3.05 ^b |
| | 5d | 货架时间 | 17.00±0.00 ^d | 0.51±0.01 ^b | 18.17±2.23 ^e | 0.74±0.16 ^e | 28.02±2.54 ^c |
| CW | 1 d | 100 | 18.10±0.10 ^a | 0.52±0.01 ^c | 19.93±4.28 ^a | 1.43±0.12 ^a | 32.44±4.17 ^a |
| | 2 d | 97.53 | 17.40±0.10 ^a | 0.53±0.02 ^b | 19.75±3.25 ^b | 1.08±0.02 ^b | 30.05±3.61 ^a |
| | 3 d | 89.92 | 16.80±0.00 ^b | 0.55±0.02 ^a | 19.64±2.44 ^{bc} | 0.82±0.09 ^c | 28.43±4.35 ^b |
| | 4 d | 85.47 | 16.40±0.10 ^c | 0.52±0.02 ^c | 19.29±3.83 ^{cd} | 0.51±0.06 ^d | 24.81±3.62 ^c |
| | 5 d | 77.90 | 16.20±0.00 ^c | 0.48±0.01 ^d | 17.37±3.13 ^e | 0.47±0.10 ^e | 24.11±3.25 ^c |

注：采用 Duncan's multiple range test 方法分析，同一组别中同一列出现不同字母表示差异显著（ $p < 0.05$ ）。

由表 1 数据可知，超市货柜（CS 组）TA 有所升高，常温货架（CW 组）稍有下降，两组样品的好果率、SSC、硬度、Vc、黄酮等测定值均呈整体下降趋势，符合葡萄采后品质变化的规律^[10]。低温冷藏较大程度抑制了葡萄采后生理代谢，出库后温度骤升加快了品质的劣变，好果率、果实硬度变化最为明显；SSC 为生理活动提供能量，TA 作为代谢中间产物，而 Vc、黄酮不稳定，均有所损失。CW 组品质劣变快于超市 CS 组，其中，常温第 3 天开始出现变化的高峰，至第 5 天时有较多落粒、腐烂果，而模拟超市组品质变化较为平缓。

2.2 PCA 方法对不同温度模式下玫瑰香葡萄货架品质的电子鼻检测分析

主成分分析（PCA）可以通过矩阵线性变换从降

进行主成分分析（Principal Component Analysis, PCA）、线性判别分析（Linear Discrimination Analysis, LDA）。其他数据使用 Excel 2003 及 SPSS 16.0 软件进行统计学分析及图表绘制。

2 结果与讨论

2.1 不同温度模式下玫瑰香葡萄货架期品质的变化

0 °C 低温结合 PE 保鲜包装贮藏 20 d 出库的玫瑰香葡萄样品，分别置于 8 °C~10 °C（CS 组，超市货柜）、18 °C~20 °C（CW 组，常温销售），货架期的品质变化见表 1。

维的角度找到不同样品间的差异，用较少变量来解释较多的原始信息，降低了计算量和解决问题的复杂性。PCA 方法可以得到样品的最佳描述特征，通常，前两个主成分的贡献率大于 95% 则说明该方法具有可行性。图 1 为 CS 组、CW 组 1 d-5 d 的葡萄香气成分 PCA 分析图，可见，CS 组不同货架期葡萄的第一主成分 PC1 贡献率和第二主成分 PC2 贡献率分别为 91.16% 和 7.07%，CW 组 PC1 贡献率 93.72%，PC2 贡献率 5.71%，总贡献率分别为 98.23%、99.23%，基本上代表了样品的全部信息特征，而第一主成分贡献率大于 90%，可以代表样品的主要信息特征。此外，CS 组第 1 d、第 2 d 有较大范围交叉，说明气味成分变化不大，第 3、4、5 d 各自成一个独立的区域，区分明显；CW 组每一天的结果均在各自区域内，稍有重叠，区分效果较好，且第 2、3 d 相距较近，第 4、5 d 相距较近，分别与第 1 d 有一定距离，聚类特点明显。结果表明，

随着货架期延长, 葡萄果实的挥发性气体成分变化显著, 且变化高峰、变化程度等规律性与理化、营养、感官指标变化结果基本一致, 区别在于前者反映品质变化更为敏感, 后者稍滞后, 这与香气成分变化微量但影响大的特点及电子鼻的灵敏性有关。

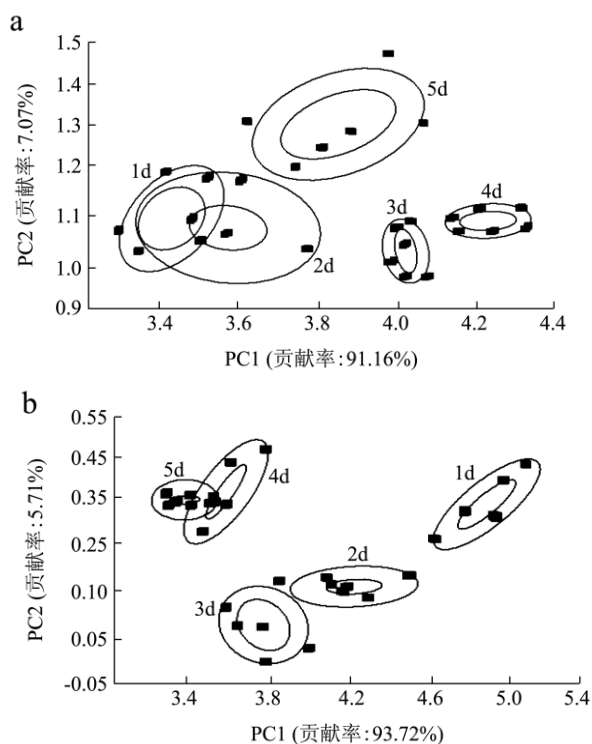


图1 不同温度模式下玫瑰香葡萄货架期电子鼻 PCA 分析
Fig.1 PCA of electronic nose on Muscat grapes at different shelf temperature modes

注: a: 模拟超市组 (CS), b: 常温货架组 (CW)。

2.3 LDA 方法对不同温度模式下玫瑰香葡萄货架品质的电子鼻检测分析

线性判别分析 (LDA) 方法注重所采集香气成分响应值的空间分布状态及彼此间的投影距离, 表达香气变化的速率, 可得到判别式 LD1 和判别式 LD2 的贡献率, 直观地反映货架期的气味变化规律。不同试验组别的 LDA 分析图见图 2。CS 组不同货架期葡萄的第一判别式 LD1 贡献率和第二判别式 LD2 贡献率分别为 65.42% 和 28.31%, CW 组 LD1 贡献率为 68.56%, LD2 贡献率为 24.48%, 总贡献率分别为 93.73%、93.04%。如图 2 所示, 不同温度模式下的不同货架时间分析结果均可大致分成四个区域, CS 组第 2 d 与第 3 d 距离较近, CW 组第 4 d 与第 5 d 距离较近, 其他时间相距均较远, 距离越大表明变化越快、越明显。因此, CS 组变化较为匀速, 第 5 d 变化最大; CW 组第 3 d 开始有明显变化, 由第 3 d 到第 4 d 变化

速度最快, 均与第 1 d 有明显的差别。可见, LDA 方法同样可以从气味的角度较好地地区分不同货架时间的葡萄样品。

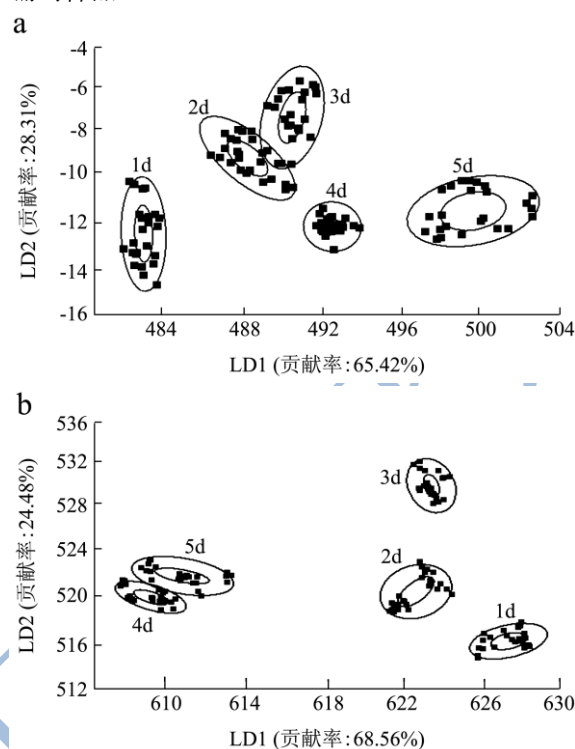


图2 不同温度模式下玫瑰香葡萄货架期电子鼻 LDA 分析
Fig.2 LDA of electronic nose data on Muscat grapes at different shelf temperature modes

注: a: 模拟超市组 (CS), b: 常温货架组 (CW)。

2.4 GC-MS 对不同温度模式下货架期香气成分的分析

玫瑰香葡萄模拟超市及常温货架期 1 d、3 d、5 d 总计检测出 70 余种挥发性物质, 其保留时间 RT、化合物名称、相对含量 (以相对峰面积 Area % 计) 结果见表 2。

由表 2 可见, 相对含量达到 10% 以上的挥发性物质有 (E)-2-己烯醛、香叶酸、香叶醇、沉香醇、 α -松油醇, 相对含量在 1% 以上的化合物有反式-2-己烯-1-醇、3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇、香茅醇、橙花醇、 α -蒎烯、2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯等, 均属于构成葡萄等水果主要香气的常见萜烯类化合物, 其中, (E)-2-己烯醛又称青叶醛, 有新鲜绿叶香味; 沉香醇又称里那醇、芳樟醇, 有紫丁香、铃兰与玫瑰花香及木香、果香等特有的清香气息; 香叶醇、橙花醇、香茅醇有新鲜玫瑰的香甜气味, 含量高且阈值低, 是构成玫瑰香葡萄特征香气的主要呈香物质^[12]。

表2 玫瑰香葡萄贮藏后货架期挥发性物质相对含量变化

Table 2 Changes in the relative contents of volatile substances in Muscat grapes at different shelf life periods after storage

| 类别 | 化合物名称 | RT | 模拟超市货柜 CS | | | 常温货架 CW | | |
|-----------|---|-------|-----------|--------|--------|---------|--------|--------|
| | | | 1d | 3d | 5d | 1d | 3d | 5d |
| | | | Area/% | Area/% | Area/% | Area/% | Area/% | Area/% |
| 醇 | 乙醇 | 3.76 | - | - | - | - | - | 3.09 |
| | 二乙基环丁醇 | 3.79 | - | - | - | 0.39 | - | - |
| | 甲基-4-甲基乙基环己醇 | 10.02 | 0.19 | 0.10 | 0.13 | 0.11 | 0.14 | - |
| | 2,4-己二烯-1-醇 | 10.70 | 0.32 | 0.20 | 0.28 | - | - | - |
| | 2,4-戊二烯-1-醇 | 10.87 | - | 0.65 | - | 0.85 | - | - |
| | 2-壬炔-1-醇 | 10.87 | - | 0.65 | - | - | - | - |
| | 正己醇 | 15.75 | 0.30 | 0.72 | 0.85 | 0.27 | 0.78 | 0.57 |
| | 反式-2-己烯-1-醇 | 17.45 | 0.60 | 1.05 | 0.62 | 0.67 | 0.81 | 0.53 |
| | 反- α,α -5-三甲基-5-乙炔基四氢化-2-咪喃甲醇 | 18.45 | 0.32 | 0.29 | - | - | - | 0.59 |
| | 顺- α,α -5-三甲基-5-乙炔基四氢化咪喃-2-甲醇 | 19.35 | 0.32 | 0.31 | 0.29 | 0.23 | 0.59 | 0.51 |
| | 沉香醇 | 21.90 | 12.77 | 10.23 | 11.30 | 12.60 | 13.50 | 19.00 |
| | 松油醇 | 23.38 | 0.15 | 0.19 | 0.22 | 0.15 | 0.13 | 0.23 |
| | 3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇 | 23.78 | 1.20 | 2.58 | 1.76 | 1.40 | 2.77 | 2.96 |
| | 1-癸醇 | 25.55 | - | - | - | 0.11 | - | - |
| | α -松油醇 | 26.66 | 6.84 | 7.30 | 10.30 | 6.87 | 7.24 | 12.60 |
| | 2,2,6-三甲基-6-乙炔基四氢-2H-咪喃-3-醇 | 27.96 | 0.41 | - | - | 0.49 | 0.75 | 1.02 |
| | 香茅醇 | 28.86 | 1.60 | 0.73 | 0.43 | 1.74 | 1.05 | 1.23 |
| | 橙花醇 | 29.80 | 4.05 | 2.84 | 2.47 | 3.30 | 3.84 | 0.07 |
| | 香叶醇 | 31.09 | 17.92 | 16.56 | 12.80 | 18.30 | 17.30 | 10.30 |
| | 2,6-二甲基-3,7-辛二烯-2,6-二醇 | 33.46 | 0.20 | 0.14 | - | 0.21 | - | - |
| | 3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇 | 33.49 | 0.01 | - | - | 0.03 | - | - |
| | 6,6-二甲基二环[3.1.1]庚-2-烯-2-甲醇 | 33.53 | - | - | - | - | 0.08 | - |
| | 月桂醇 | 33.94 | - | 0.26 | 0.20 | - | 0.30 | - |
| | 紫苏醇 | 34.48 | - | 0.02 | - | - | - | - |
| | 13-十七炔-1-醇 | 40.47 | - | 0.45 | - | - | - | - |
| 醛 | 正己醛 | 6.99 | 2.24 | 2.34 | 1.96 | 2.43 | 2.66 | 2.50 |
| | (Z)-3-己烯醛 | 9.00 | - | 0.18 | 0.38 | 0.20 | - | - |
| | (E)-2-己烯醛 | 10.70 | 24.64 | 24.15 | 21.30 | 22.60 | 24.10 | 21.10 |
| | 顺-7-癸烯醛 | 16.88 | - | - | 0.22 | - | - | - |
| | 壬醛 | 16.92 | 0.15 | 0.19 | - | 0.17 | 0.19 | - |
| | 3-糠醛 | 19.42 | - | - | - | 0.01 | - | - |
| | 月桂醛 | 18.88 | - | - | - | - | 0.04 | 0.07 |
| | 癸醛 | 20.37 | 0.18 | 0.20 | 0.15 | 0.14 | 0.11 | - |
| | 苯乙醛 | 24.88 | 0.11 | 0.13 | 0.13 | 0.17 | 0.14 | 0.06 |
| | 酸 | 乙酸 | 19.10 | - | - | - | 0.16 | 0.37 |
| (E)-2-己烯酸 | | 34.53 | - | - | - | - | - | 0.33 |
| 辛酸 | | 36.38 | - | - | - | - | - | 0.11 |
| 壬酸 | | 38.08 | - | 0.12 | - | - | 0.09 | 0.12 |
| 富马酸 | | 40.47 | - | - | 0.08 | - | - | - |

转下页

接上页

| | | | | | | | | |
|--------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | 香叶酸 | 41.24 | 15.48 | 15.56 | 16.00 | 15.90 | 16.20 | 16.6 |
| 烯 | 左旋-beta-蒎烯 | 9.10 | 0.68 | 0.55 | 0.50 | 0.77 | 0.68 | 0.82 |
| | 3-甲基-2-己烯 | - | - | 0.21 | - | 0.27 | - | - |
| | α-蒎烯 | 9.10 | 0.79 | 0.41 | 0.31 | 0.78 | 0.85 | 1.02 |
| | α-月桂烯 | - | - | 0.55 | 0.20 | 0.89 | 0.89 | - |
| | 右旋蒎二烯 | 10.04 | 0.14 | 0.10 | - | 0.34 | 0.37 | - |
| | (R)-1-甲基-5-(1-甲基乙基)环己烯 | 10.27 | 0.19 | - | - | - | - | - |
| | 3-萹烯 | 12.12 | 0.48 | 0.42 | 0.50 | 0.40 | 0.50 | 0.28 |
| | 3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯 | 12.14 | 0.31 | 0.42 | - | 0.32 | 0.17 | - |
| | 罗汉柏烯 | 12.67 | 0.04 | - | - | - | 0.17 | - |
| | 异松油烯 | 12.97 | 0.12 | 0.17 | 0.13 | - | 0.20 | 0.14 |
| | 2-甲基-1-癸烯 | 15.77 | - | - | - | 0.17 | - | - |
| | 2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯 | 17.15 | 0.12 | 0.13 | 0.11 | - | 0.15 | 0.11 |
| | 1,2,6-三甲基-3,7-辛三烯 | 18.65 | - | - | - | 1.17 | - | - |
| | α-石竹烯 | 26.15 | 0.20 | - | - | - | - | - |
| | 2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯 | 30.20 | 0.87 | 1.29 | 1.55 | 0.82 | 0.80 | - |
| | 罗勒烯 | 34.46 | - | 0.09 | - | - | - | - |
| 酯 | 甲酸己酯 | 15.75 | - | - | 0.28 | - | - | - |
| | (Z)-丁酸-3-己烯酯 | 23.78 | 0.03 | - | - | 0.06 | 0.04 | - |
| | 氯甲酸正壬基酯 | 25.52 | 0.03 | - | - | - | - | - |
| | 磷酸三丁酯 | 32.51 | - | 0.14 | - | - | 0.11 | - |
| | 肉豆蔻酸异丙酯 | 35.39 | 0.13 | 0.12 | 0.10 | 0.14 | 0.12 | - |
| | 异丁酸苯氧乙酯 | 37.56 | - | 0.18 | - | - | - | - |
| | 棕榈酸异丙酯 | 39.79 | - | 0.35 | - | - | - | - |
| | 维甲酸甲酯 | 40.47 | - | - | - | - | - | 0.05 |
| | 3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸乙酯 | 41.26 | 0.28 | 0.26 | - | 0.11 | 0.06 | - |
| | 苯二甲酸丁辛酯 | 45.25 | - | - | 0.08 | - | - | 0.07 |
| 其他 | 4-异丙烯基甲苯 | 18.37 | - | - | 0.08 | - | - | - |
| | 沉香醇氧化物 | 18.55 | 0.44 | - | 0.35 | 0.23 | 0.41 | 0.55 |
| | 甲氧基苯基胍 | 29.43 | 0.21 | - | 2.45 | - | - | 0.14 |
| | 2,6-二叔丁基对甲苯酚 | 32.66 | 0.59 | - | 0.97 | 0.71 | - | 0.96 |
| | N-苄氧羰基-DL-戊氨酸 | 32.09 | - | - | 0.09 | - | - | - |
| | 7,9-二叔丁基-1-氧杂螺(4,5)癸烯二酮 | 36.76 | - | - | 0.14 | 0.34 | - | 0.11 |
| | 2-甲氧基-5-(1-丙烯基)-苯酚 | 38.46 | - | - | 0.18 | - | - | - |
| (±)-1,2-二棕榈酯 | 40.47 | - | - | - | - | - | 0.05 | |
| 2,4-二叔丁基苯酚 | 40.79 | 0.29 | 0.20 | 0.20 | 0.35 | 0.16 | 0.27 | |

注：“-”表示未检出。

由表 2 可见，货架期间这些特征挥发物质含量普遍减少，两组中(E)-2-己烯醛分别由 24.14%降至 21.30%、22.60%降至 21.10%，香叶醇由 17.92%、18.30%降至 12.80%、10.30%，类似的橙花醇、右旋蒎二烯也有所下降，常温货架 CW 组的表现更为明显；同时有柑橘香气的 1-十一醇、有酒香的正己醇、有柠檬气味的异松油烯、有甜香味的苯乙醛及沉香醇氧化

物、有苹果香气的甲酸己酯等的含量上升，使果实香气主体由新鲜绿色植物的清香、木香转变为浓郁、强烈的果香；CS 组呈现整体香气成分减少可能与温度低对果实生理活动的抑制有关^[13]。CS 组橙花醇降幅约 50%，CW 组呈现先上升后下降的趋势，最终基本全部损失，相对应两组 α-松油醇含量有很大上升，原因是橙花醇及 α-蒎烯经氧化、分解合成有海桐花清香的

α -松油醇, 当其含量超过 2×10^{-6} 时会给人以不愉快的风味, 可作为品质劣变的标志之一^[14]。壬醛、癸醛具有新鲜的油脂香味, 稀薄时有类似甜橙的果香, 货架期内经氧化而生成对应的酸, 其他酸类物质如乙酸、富马酸等同样有所累积; 此外, CW 组第 5 d 检测到含量较高的乙醇, 表明果实无氧呼吸较为严重, 品质下降明显。CW 组与 CS 组部分成分含量变化趋势不同, 与温度对代谢的影响有很大关系, CS 组品质劣变慢于 CW 组, 这也与其他检测结果类似。

从挥发性物质种类变化分析, 模拟超市货柜 CS 组及常温货架 CW 组 1 d、3 d、5 d 检测出的香气成分种类及数目如表 3 所示。玫瑰香葡萄挥发性香气成分种类最多的为醇类、烯类, 其次为醛类、酯类。在贮后货架期间, 香气种类数目变化不大, 但均表现出杂质成分种类的增多。

表 3 玫瑰香葡萄贮后货架期挥发性物质种类的变化

Table 3 Changes in the types of volatile substances of Muscat grapes at different shelf life periods after storage

| 类别 | 模拟超市货柜 (CS) | | | 常温货架 (CW) | | |
|----|-------------|----|----|-----------|----|----|
| | 1d | 3d | 5d | 1d | 3d | 5d |
| 醇类 | 16 | 19 | 13 | 17 | 14 | 13 |
| 烯类 | 12 | 11 | 7 | 10 | 14 | 11 |
| 酸类 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 5 |
| 酯类 | 4 | 5 | 2 | 3 | 4 | 2 |
| 醛类 | 5 | 6 | 4 | 6 | 6 | 4 |
| 其他 | 4 | 1 | 8 | 4 | 2 | 6 |
| 合计 | 42 | 44 | 36 | 42 | 43 | 41 |

图 3 为不同种类成分相对含量的变化, 可见玫瑰香葡萄主要香气成分为醇类, 总量近 50%; 货架期 CS 组醇类含量有所下降, 而 CW 组相反, 对照对应样品组的电子鼻检测, 对醇类敏感的检测器响应值变化明显; 醛类物质种类少, 但含量较大, 货架期内含量总体下降; 烯和酯含量虽小, 但阈值低, 同样属于特征香气; 一些醇、醛类物质发生氧化等变化, 因而酸类物质在货架期间含量均上升。葡萄果实中的碳水化合物, 作为前体物质形成醇、醛、酸的过程在货架期间仍在进行。随着果实的衰老, 醛类在醇脱氢酶 (ADH) 作用下, 形成相应的醇类; 酯类物质则可能发生水解等反应生成醇类而含量下降, 萜烯类物质经无氧呼吸形成乙醇, 醇含量的增加也可能与果实中部分脂肪酸通过脂氧合酶 (LOX) 直接发生氧化有关^[15]。而温度较低时, 这一系列变化将会延缓, 因而只在 CW 组较明显体现此规律。

3 结论

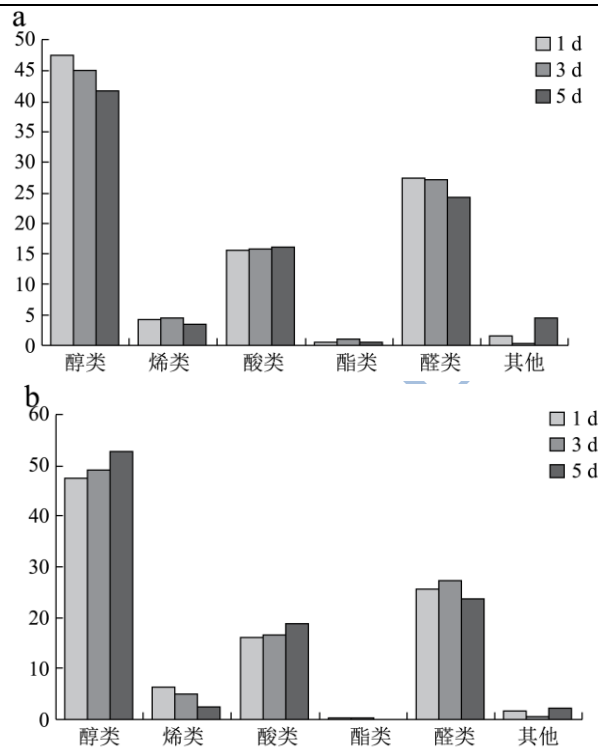


图 3 不同种类挥发性物质相对含量的变化

Fig.3 Changes in the relative content of the different volatile substances

注: a: 模拟超市货柜组 (CS), b: 常温货架组 (CW)。

玫瑰香葡萄在模拟超市货柜及常温销售两种不同温度模式货架期间, 硬度、可溶性固形物、总酸、Vc、黄酮等理化、营养指标及好果率等感官指标发生变化的同时, 挥发性香气成分表现出相应的量变和质变, 可以从气味的角度反映葡萄果实品质。电子鼻的 PCA 方法可以将不同货架时间的葡萄样品有效地区分开, 前两个主成分总贡献率达 98.23%、99.23%, 剪性强; 电子鼻 LDA 方法第一、二判别式总贡献率为 93.73%、93.04%, 区分不同货架时间的同时体现了气味变化快慢程度。因而, 电子鼻可用于葡萄货架期气味的无损检测。利用 HS-SPME/GC-MS 技术对玫瑰香葡萄常温及模拟超市货架期 1 d、3 d、5 d 挥发性物质的定性、定量检测结果显示, 构成玫瑰香葡萄主体香气的成分有(E)-2-己烯醛、香叶酸、香叶醇、沉香醇、 α -松油醇、(E)-2-己烯-1-醇、3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇、香茅醇、橙花醇、 α -蒎烯、2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯等, 特征香气成分的种类及相对含量变化呈现一定规律性, 与指标测定结果、电子鼻分析结果基本保持一致, 互为佐证。综上所述, 电子鼻结合 GC-MS 检测对玫瑰香葡萄贮后货架品质评价具有可行性。

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,2014,30(2):279-284
LIU Da-qun, HUA Ying. Detection of volatile flavor compounds in different dehydrated Xiaoshan pickled radish by SPME-GC-MS and E-Nose methods [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(2): 279-284
- [2] Sánchez-Palomo E, D íz-Maroto MC, Pérez - Coello MS. Rapid determination of volatile compounds in grapes by HS - SPME coupled with GC-MS [J]. Talanta, 2005, 66(5): 1152-1157
- [3] Nieves Lopez de Lerma, Andrea Bellincontro, Fabio Mencarelli, Juan Moreno, Rafael A Peinado. Use of electronic nose, validated by GC-MS, to establish the optimum off-vine dehydration time of wine grapes [J]. Food Chemistry, 2011, 130(2):447-452
- [4] Huan Cheng, Jianle Chen, Xin Li, et al. Differentiation of the volatile profiles of Chinese bayberry cultivars during storage by HS-SPME-GC/MS combined with principal component analysis [J]. Postharvest Biology and Technology, 2015, 100(2): 59-72
- [5] 成明.不同贮藏条件对葡萄贮藏期间香气成分变化影响的研究[D].天津:天津科技大学,2011
CHENG Ming. Study on aroma compounds of grape under different storage conditions during storage period [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2011
- [6] Shaoqing Cui, Jun Wang, Liangcheng Yang, et al. Qualitative and quantitative analysis on aroma characteristics of ginseng at different ages using E-nose and GC-MS combined with chemometrics [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2015, 102 (5): 64-77
- [7] 张鹏,李江阔,陈绍慧.气质联用和电子鼻对 1-MCP 不同处理时期苹果检测分析[J].食品与发酵工业,2014,40(9): 144-151
ZHANG Peng, LI Jiang-kuo, CHEN Shao-hui. Detection analysis of apples with 1-MCP at differernt treatment time by GC-MS and electronic nose [J]. Food and Fermentation Industries, 2014, 40(9): 144-151
- [8] 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 .Study on molybdenum blue method of L-VC test by spectrometry [J]. Food Science, 2000, 21(8):42-45
- [9] 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,(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,(2):211-213
- [10] 李琛,刘颖,翁桢,等.贮运环境对葡萄品质的影响[J].现代食品科技,2013,29(2):230-235
LI Chen, LIU Ying, WENG Zhen, et al. The Influence of storage and transport environment on grape quality [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(2): 230-235
- [11] S Ampuero, S Bogdanov, J O Bosset. Classification of unifloral honeys with an MS-based electronic nose using different sampling Modes: SHS, SPME and INDEX [J]. European Food Research and Technology, 2004, 218(2): 198-207
- [12] 涂正顺,薛洁,常伟,等.吉林地区山葡萄果实香气成分的 GC/MS 分析[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),2007, 35(10):66-70
TU Zheng-shun, XUE Jie, CHANG Wei, et al. LI Hua. Analysis of aromatic composition of wildgrape from Jilin by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Northwest A & F University (Natural Science Edition), 2007, 35(10): 66-70
- [13] Rosa Perestrelo, António S Barros, S ívia M Rocha, 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(12): 107-117
- [14] Malherbe Sulette, Watts Vivian, Nieuwoudt H d ène H, et al. Analysis of volatile profiles of fermenting grape must by headspace solid-phase dynamic extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPDE GC-MS): novel application to investigate problem fermentations [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(12): 5161-5166
- [15] 乜兰春,孙建设,邸葆.苹果果实香气产生过程中氨基酸和脂肪酸含量及一些相关酶活性的变化[J].植物生理与分子生物学学报,2005,31(6):663-667
NIE Lan-Chun, SUN Jian-She, DI Bao. Changes in amino acid and fatty acid contents as well as acitivity of some related enzymes in apple fruit during aroma [J]. Production Journal of Plant Physiology and Molecular Biology, 2005, 31(6): 663-667
- [16] R Azodanlou, C Darbellay, J L Luisier, et al. A new concept for the measurement of total volatile compounds of food [J]. Zeitschrift für Lebensmittel- Untersuchung und-Forschung, 1999, 208(4): 254-258

现代食品科技