

水蜜桃采后贮藏期间风味物质及质构特性的研究

范霞¹, 陈荣顺²

(1.南京农业大学食品科技学院, 南京 210095;

2.南京农业大学理学院, 南京 210095)

摘要: 以“霞晖6号”水蜜桃为试验材料, 置于20℃、相对湿度为70%~75%的条件下贮藏, 分别在0、1、2、3、4、5、6 d采用质地多面分析(TPA)测试法、顶空固相微萃取-气质联用(HS-SPME/GC-MS)和电子鼻技术测定桃果实采后贮藏期质构特性及风味物质。结果表明, 桃果实采后硬度、胶黏性随贮藏时间的延长呈下降趋势, 咀嚼性和弹性先下降后上升。桃果实在采后贮藏期内, 利用HS-SPME/GC-MS技术共检测出58种香气物质, 主要是醛类、酮类、酯类、内酯类、醇类、酸类和烃类化合物。从主成分分析(PCA)和线性判别式分析(LDA)结果可知, 电子鼻技术可以很好地区分开不同贮藏期的桃子。综合评价得出, 桃果实的质构特性及挥发性风味物质的种类、含量会随着贮藏时间而发生变化。质构仪测得的力学指标结合GC-MS及电子鼻所测数据可以准确地反映果实的品质特性。

关键词: 桃果实; 质地多面分析; 风味物质; 顶空固相微萃取-气质联用; 主成分分析; 电子鼻

中图分类号: TS 255.3 文献标志码: A 文章编号: 1005-9989(2019)04-0030-06

DOI:10.13684/j.cnki.spkj.2019.04.006

Changes on flavor substances and the texture properties of peach during postharvest storage

FAN Xia¹, CHEN Rongshun²

(1.College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095;

2.College of Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095)

Abstract: Texture properties and flavor substances of peach fruits (Xiahui No.6) during postharvest storage were investigated by texture profile analysis (TPA), headspace solid phase micro-extraction gas chromatography mass spectroscopy (HS-SPME/GC-MS) and electronic nose technology at 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 d. The peaches were stored at 20℃, and the relative humidity was 70%~75%. The results showed that the hardness and gumminess of peaches decreased during storage. Chewiness and springiness decreased to the minimum levels and then exhibited an increase. 58 kinds of flavoring compounds, mainly containing aldehydes, ketones, esters, lactones, alcohols, acids and hydrocarbons, were detected by HS-SPME/GC-MS during storage. From the results of principal component analysis (PCA) and linear

收稿日期: 2018-10-16

基金项目: 中央高校基本科研业务费科技平台实验技术人才基金项目(KJSY201706)。

作者简介: 范霞(1989—), 女, 硕士, 助理实验师, 研究方向为食品科学。



discrimination analysis (LDA), the electronic nose technology can clearly and rapidly distinguish the peaches in different storage periods. According to the comprehensive evaluation, the texture properties of peaches, the types and contents of volatile flavor substances will change with storage time. The mechanical parameters measured by texture analyzer combined with the data measured by GC-MS and electronic nose can accurately reflect the quality characteristics of the fruit.

Key words: peach; texture profile analysis; flavor substance; HS-SPME/GC-MS; principal component analysis; electronic nose

“霞晖6号”水蜜桃是由江苏省农科院园艺研究所育成,属中熟水蜜桃品种,7月中旬成熟,果实生育期108 d左右。果实大而圆,果肉呈白色,肉质细腻,风味甜香。水蜜桃肉甜汁多,含有丰富的矿物质,营养价值丰富,还有美颜、清胃润肺、祛痰的功效,素有果中皇后的美誉,深受广大消费者喜爱。然而水蜜桃采后软化快,使其在采后运输和贮藏中发生劣变,从而严重影响销售产量及其带来的经济效益。果实采后软化是很多果蔬成熟、衰老的重要特征,也是一种普遍现象。果实采后质地变化直接影响消费者的味觉感官。如何准确有效地检测水果的食用品质,成为其采收贮运及整个销售环节的关键控制点。

香气是客观反映果实的风味、成熟度和果实商品品质的重要指标,主要由各种微量的挥发性物质构成,它们对水果的风味起着重要的作用。目前对于风味研究较为常用的技术主要有气质联用^[1-6]和电子鼻技术^[7-9]。李明等^[10]基于GC-MS技术研究了3种无锡水蜜桃的香气成分差异。彭新媛等^[11]以新疆蟠桃为试材,采用气质联用技术研究了采后蟠桃在冷藏前后过程中香气成分及含量的变化。江琳琳等^[12]利用电子鼻技术对水蜜桃货架期进行了研究,为探索方便、快捷的水蜜桃无损检测技术提供了依据。

果实质地的评价主要有感官评定和仪器测量2种方法。感官评定检测费时费力,需要具有一定判断能力和经验的评审员操作,而且人的主观性差异较大,导致结果不够稳定。质地仪器测量方法是采用仪器模拟各种感官指标,定量描述果实品质变化的过程,结果更客观、标准化程度也更高。质地多面分析法(TPA)测试又称二次咀嚼测试,是近年来发展起来的一种新型仪器测试方法,通过模拟人口腔的咀嚼运动对测试样品进行2次压缩,记录力和时间(或位移)的关系,从而得到样品的相关质构参数。利用TPA参数来衡量果

实品质和耐贮性,得到的采后果实的质地特性评价结果是十分客观的^[13-15]。袁成龙等^[16]采用TPA质构分析对硬肉桃果实采后质地变化进行了研究。李永红等^[17]通过优化物性分析仪TPA测定鲜食桃的质构条件,研究结果客观反映了普通鲜食桃果肉组织的质地特征。

但是利用质构仪、气质联用和电子鼻相结合,对桃果实进行质地特性和风味研究还尚未有文献报道。本研究首次利用质地多面分析、顶空固相微萃取气质联用技术结合电子鼻对桃果实采后贮藏期质构特征和风味物质进行研究,旨在为桃果实贮藏期品质评价提供一定的技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

GC 7890A-5975C MSD气质联用仪:美国Agilent公司;手动SPME进样器65 μm PDMS/DVB:美国Supelco公司;TMS-Pro物性分析仪:美国FTC公司;PEN3便携式电子鼻:德国Airsense公司;分析天平:美国梅特勒-托利多公司;磁力搅拌器:精骐科技有限公司。

“霞晖6号”鲜食桃(九成熟):2018年7月4日采收自江苏省农科院。

1.2 试验方法

1.2.1 HS-SPME/GC-MS法对桃子香气成分分析

选取无病虫害、无机械损伤的桃果实,将果肉破碎打浆混匀后,准确称取5.0 g,放入20 mL顶空瓶中,再加入氯化钠固体2.0 g,在30 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌30 min,使桃果实香气充分挥发。将250 $^{\circ}\text{C}$ 下预先老化5 min的固相微萃取头插入顶空瓶内样品上方,固定好SPME手柄,推出纤维头吸附30 min后取出,立即插入GC-MS仪器进样口,在250 $^{\circ}\text{C}$ 条件下解吸附5 min。

气相色谱条件:色谱柱为HP-5MS石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);进样口温度250 $^{\circ}\text{C}$;程序升温:初始温度40 $^{\circ}\text{C}$,保持3 min,先以

3 ℃/min升温至130 ℃, 保持2 min, 再以8 ℃/min升温至240 ℃, 保持2 min; 载气为99.999%的高纯氦气, 流量为1.0 mL/min; 采用不分流模式进样。质谱检测条件: 电子轰击(EI)电离源, 电子能量70 eV, 离子源温度250 ℃; 四级杆温度150 ℃; 辅助加热温度为250 ℃。

利用NIST.08质谱数据库并结合人工解析, 选择匹配度不小于80的峰对桃子的香气物质进行定性分析, 各色谱峰的峰面积与总峰面积的比值为各香气成分的相对含量。

1.2.2 电子鼻对桃子采后贮藏期主成分分析 将单个样品置于500 mL烧杯中, 用保鲜膜封口, 静置30 min后开始用电子鼻检测。对每批样品选取大小均匀、成熟度基本一致的10个桃子样品进行平行检测分析。

电子鼻测定条件: 传感器清洗时间为60 s, 传感器归零时间为10 s, 样品准备时间为5 s, 分析采样时间为100 s, 内部流量400 mL/min, 进样

流量400 mL/min。采用电子鼻设备自带Win muster分析软件对数据进行分析。

1.2.3 桃子采后贮藏期质地变化分析 将桃子缝合线两侧果面去皮, 采用P/6探头进行压缩, 测试速度60 mm/min, 触发力0.2 N, 形变量20%, 2次压缩停顿时间为3 s。每个桃子测定2次, 每次取样测定15个果, 取平均值。选取硬度、弹性、咀嚼性、胶黏性作为桃子贮藏期质地评价参数。

2 结果与讨论

2.1 HS-SPME/GC-MS检测桃子贮藏期风味物质

利用HS-SPME/GC-MS技术, 检测桃子贮藏期风味物质的种类及相对含量变化情况, 结果见表1。桃子在采后当天及随后6 d贮藏期内共检测出58种香气成分, 根据香气物质官能团种类主要分为醛类、酮类、酯类、内酯类、醇类、酸类、烃类化合物等。

在桃子成熟期前, 青香型的C6醛类和醇类

表1 桃子贮藏期香气成分及相对含量

序号	保留时间/min	化合物名称	相对含量/%						
			0 d	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d
1	5.758	正己醛	8.50	8.95	4.67	0.26	1.24	0.85	0.22
2	7.611	(E)-2-己烯醛	6.32	10.22	3.61	3.84	4.93	3.16	4.39
3	7.728	(E)-3-己烯醇	8.59	6.01	—	—	—	—	—
4	8.287	正己醇	24.71	26.57	21.43	—	—	—	—
5	12.187	苯甲醛	1.30	3.02	3.13	1.74	3.96	12.46	9.91
6	14.622	乙酸叶醇酯	2.13	16.95	28.57	36.36	36.09	34.86	32.52
7	14.951	乙酸己酯	1.24	10.01	22.46	29.95	26.58	16.09	18.86
8	15.093	反-乙酸-2-己烯酯	0.78	8.77	12.49	18.88	13.41	17.48	23.30
9	15.798	苯甲醇	0.15	0.20	0.21	0.22	0.50	0.45	—
10	16.775	γ-己内酯	0.28	0.35	0.22	0.36	0.59	1.00	0.69
11	19.086	芳樟醇	0.96	5.39	0.23	2.03	4.47	—	—
12	19.092	月桂烯	—	—	—	0.36	—	—	—
13	19.102	3-萜烯	—	—	—	—	—	2.46	1.70
14	19.322	壬醛	—	0.20	—	—	—	—	—
15	20.380	苯并噻唑	1.30	0.16	—	0.08	0.11	—	—
16	21.104	左旋樟脑	—	0.13	—	—	—	—	—
17	24.163	癸醛	—	0.08	—	—	—	—	—
18	25.110	5-羟甲基糠醛	—	0.25	—	—	—	—	—
19	26.504	γ-辛内酯	0.03	0.08	0.08	0.11	0.15	0.34	0.18
20	29.051	2,6,10,10-四甲基-1-氧杂螺[4.5]癸-6-烯	—	0.07	0.17	0.28	0.38	0.33	0.39
21	31.339	2,6,10-三甲基十二烷	0.24	—	—	—	—	—	—
22	32.074	2,6-二甲基萜	0.18	—	—	—	—	—	—

续表

序号	保留时间/min	化合物名称	相对含量/%						
			0 d	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d
23	32.274	长叶烯	0.14	—	—	—	—	—	—
24	32.427	十四烷	0.84	—	—	—	—	—	—
25	32.627	α -柏木萜烯	0.17	—	—	—	—	—	—
26	32.909	2,7-二甲基萜	0.42	—	—	—	—	—	—
27	34.444	二氢- β -紫罗兰酮	—	0.28	0.14	0.26	0.35	0.42	0.99
28	34.915	邻苯二甲酸二甲酯	0.32	—	—	—	—	—	—
29	35.397	植烷	2.00	—	—	—	0.14	—	—
30	35.403	6-戊基-2H-吡喃-2-酮	—	—	0.08	0.10	—	0.20	0.14
31	35.685	十五烯	0.21	—	—	—	—	—	—
32	35.803	γ -十二内酯	0.87	1.30	1.46	3.13	4.32	6.31	4.66
33	36.544	β -紫罗兰酮	—	—	—	0.06	0.08	0.08	0.10
34	36.762	茉莉内酯	—	—	—	—	—	0.13	0.11
35	36.868	δ -癸内酯	0.95	0.56	0.74	1.35	1.87	2.39	1.20
36	36.956	十五烷	3.59	0.06	—	0.05	0.10	0.13	0.06
37	37.650	2,3,6-三甲基萜	0.67	—	—	—	—	—	—
38	38.068	1-戊基-2-丙基-环戊烷	0.46	—	—	—	—	—	—
39	38.868	四十四烷	1.62	—	—	—	—	—	—
40	39.679	邻苯二甲酸二乙酯	8.26	—	—	—	—	—	—
41	39.773	十六烷	4.18	0.06	—	0.07	0.09	0.09	0.05
42	40.756	正十三烷	1.31	—	—	—	—	—	—
43	40.832	5-丙基-十三烷	2.18	—	—	—	—	—	—
44	41.462	桃醛	—	—	—	0.02	—	—	0.24
45	41.567	4-(乙酰苯基)苯甲烷	1.36	—	—	—	—	—	—
46	41.814	十七烷	1.93	—	—	—	—	—	—
47	41.920	2,6,11-三甲基十二烷	1.74	—	—	—	—	—	—
48	42.014	2,2',5,5'-四甲基联苯基	1.37	0.05	—	—	—	—	—
49	43.150	蒽	0.71	—	—	—	—	—	—
50	43.485	十八烷	0.42	—	—	—	—	—	—
51	43.632	2,6,10,14,-四甲基十六烷	0.71	—	—	—	—	—	—
52	43.897	十四酸异丙酯	0.52	0.08	0.08	0.32	0.45	0.64	0.11
53	44.555	邻苯二甲酸异丁酯辛酯	1.17	0.11	0.07	0.05	0.07	0.12	—
54	45.049	己二酸二异辛酯	1.27	—	—	—	—	—	—
55	45.302	棕榈酸甲酯	0.21	—	—	—	—	—	—
56	45.744	棕榈酸	—	—	0.02	0.04	—	—	0.10
57	48.449	双酚a	0.39	—	0.13	0.09	0.12	—	0.06
58	49.679	2-(((2-乙基己基)氧)羰基)苯甲酸	3.3	—	—	—	—	—	—

注：“—”表示未检测到或不存在。

如正己醛、(E)-2-己烯醛、正己醇、(E)-2-己烯醇等占主要地位。“霞晖6号”鲜食桃在采后当天和贮藏第1天,4种C6醛类和醇类物质对香气成分的贡献率分别高达48.12%、51.75%。贮藏期共检测到醛类化合物6种,正己醛、(E)-2-己烯醛、苯甲醛是贮藏期共有的香气成分,壬醛、癸醛、5-

羟甲基糠醛仅在贮藏期第2天检测到。随着桃子的成熟,C6醛类、醇类物质的含量下降,酯类化合物的含量明显增加,共检测到9种酯类化合物,其中含量较高的酯类化合物有乙酸叶醇酯、乙酸乙酯、反-乙酸-2-己烯酯。贮藏3 d,这3种酯类化合物相对含量高达85.19%。贮藏第1天,乙

酸乙酯相对含量是采后当天含量的8倍多。邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、己二酸二异辛酯、棕榈酸甲酯仅在采后当天检测到,相对含量共达10.06%,可能是成熟前期特有的酯类香气成分。随着果实发育,酯类化合物的相对含量逐渐降低。烃类化合物主要在采后当天被检出,共20种,相对含量高达24.42%。桃子在贮藏期共检测到内酯类化合物6种,包括 γ -己内酯、 γ -辛内酯、 γ -十一内酯、 γ -十二内酯、 δ -癸内酯、茉莉内酯。其中,茉莉内酯仅在成熟后期检测到。内酯类化合物相对含量虽然不高,却是形成桃子香气的关键成分,具有果香型的 γ -内酯和 δ -内酯类化合物是桃子的特征香气成分。其中, γ -十一内酯又叫桃醛,这种香气物质很少存在于其他水果中。

2.2 电子鼻对桃子贮藏期主成分分析

利用电子鼻技术评价“霞晖6号”鲜食桃在贮藏期风味物质的变化趋势。主成分PC1和PC2的贡献率分别为90.02%和8.54%,总贡献率达98.56%,结果见图1。桃子采后当天与贮藏期6 d之间能很好地区分开,完全没有重叠,因此,利用电子鼻无损检测不同贮藏时间的桃子是可行的。

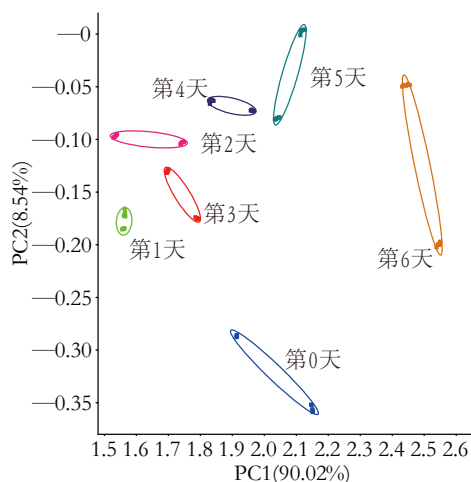


图1 采后贮藏期间桃子的主成分分析

图2是不同贮藏时间下桃子的LDA分析图,判别式LD1和判别式LD2的贡献率分别为92.85%和4.19%,总贡献率达97.04%,说明利用电子鼻技术各贮藏期间的桃子能完全区分开。从采后当天到贮藏第2天桃子的芳香速率变化较小,从第2天到第4天速率变化明显变大,说明这一阶段桃子进入了呼吸高峰期。从第4天到第5天,桃子呼吸作用变慢,芳香成分变化较小。从贮藏第5天

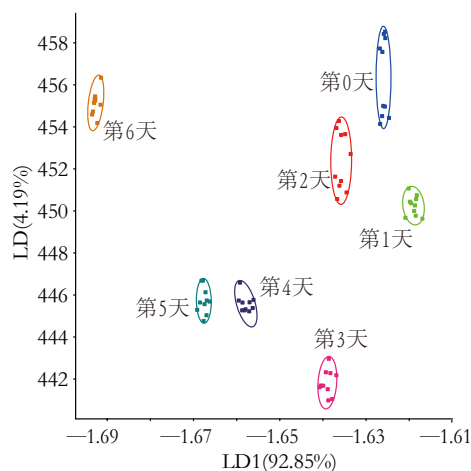


图2 采后贮藏期间桃子的线性判别式分析

到第6天,随着贮藏期进一步延长,由于桃子变软、有汁液外流,芳香成分含量变化较大,这是由桃子的呼吸跃变型规律引起的。结合HS-SPME/GC-MS可知,随着贮藏时间的不同,桃子的挥发性风味物质的含量、种类会随着贮藏时间而发生变化。

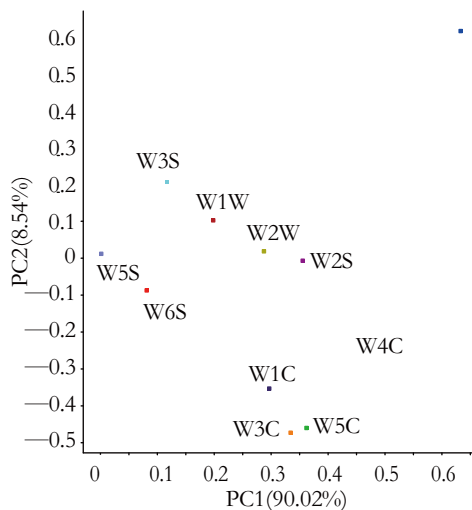


图3 采后贮藏期间桃子的Loading分析

利用Loading分析可以帮助区分当前模式下传感器的相对重要性,若单个传感器的响应值越偏离零,则该传感器在识别中作用较大,即为识别传感器。德国PEN3便携式电子鼻包含10个金属氧化物传感器,分别是W1C(芳香苯类)、W5S(氮氧化合物)、W3C(芳香成分、氨类)、W6S(氢化物)、W5C(短链烷烃)、W1S(甲烷)、W1W(硫化氢)、W2S(乙醇)、W2W(硫化氢类)和W3S(芳香烷烃)。桃子贮藏期的Loading分析结果见图3,传感器S6(W1S)在当前模式下所起的

作用最大, S1(W1C)、S3(W3C)、S5(W5C)所起的作用次之。

2.3 TPA对桃子贮藏期质地变化检测

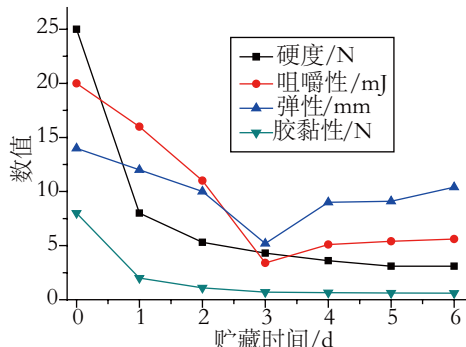


图4 采后贮藏期间桃子质地变化

在具体测试过程中并不是所有参数都要分析,而是筛选出几个特征性、稳定的数据来对样品进行质地评价。果肉在第一次压缩时出现的最大峰值称为硬度,硬度高的果实耐贮运性强。从图4可知,桃子的硬度随贮藏时间的延长而降低,贮藏1 d后,桃子的硬度明显降低,硬度由采后当天的25.0 N下降为8.0 N,下降幅度为68%。从贮藏第2天至第6天,硬度变化较小。咀嚼性是评价果实对咀嚼的持续抵抗能力,反映果实坚实度大小,坚实度越高,运输性越好。贮藏期桃子的咀嚼性呈现出先下降后上升的趋势。弹性是指变形样品在去除压力后恢复到变形前的高度比率,用第二次压缩与第一次压缩的高度比值表示,弹性在一定程度上也反映了果实的耐挤压能力。桃子的弹性呈现出先下降后上升的趋势。胶黏性是咀嚼果肉时口腔克服果肉表面吸引力所需的能量,在一定程度上反映了果实的耐挤压能力,胶黏性好则说明其运输性好。采后第1天后桃子的胶黏性显著降低,从贮藏第2天至第6天,胶黏性变化较小。以上结果表明,常温贮藏下,“霞晖6号”鲜食桃在采后24 h内迅速软化。

3 结论

在桃子成熟期前,青香型的醛类和醇类占主要地位,成熟期桃子主要的风味物质是酯类,不同贮藏期桃子的香气成分种类及含量存在差异。特征香气、成分的组成和含量对不同贮藏期桃子香气的影响需要进一步研究。应用电子鼻技术区分桃子贮藏期品质变化具有可行性。电子鼻技术中的主成分分析法和线性判别法能准确判别出不同贮藏时间的桃子。根据Loadings分析可知,传

感器6在区分不同贮藏时间的桃子起到了较大作用。因此,本研究中电子鼻技术为判断桃子的新鲜程度提供了重要依据。质地多面分析有效反映了桃子在不同贮藏时间的质地变化,具有测试时间短,结果准确、客观等特点。今后将进一步探索低温条件下,不同贮藏期桃子的品质变化规律,以确定桃子的最佳贮藏条件,为桃子采后收获环节提供一定的理论依据。

参考文献:

- [1] 邓瑾,李志建,刘长虹,等.顶空固相微萃取-气质联用分析酵母发酵面团挥发性风味物质[J].食品科技,2015,40(11):124-130.
- [2] 崔凤杰,周珏,杨焱,等.顶空固相微萃取-气质联用法测定松口蘑发酵醪中挥发性化合物[J].食品科技,2013,38(12):286-289.
- [3] 秦玲,康文怀,张志雯,等.HS-SPME-GC/MS分析油桃果实C6醇醛挥发性成分变化[J].现代食品科技,2015,31(8):301-307.
- [4] 石金城,覃素姿,王莹,等.固相萃取-气质联用法测定7类食用植物油中的角鲨烯[J].食品科技,2015,40(07):310-313.
- [5] 卜庆状,纪淑娟,李江阔.冷藏后南果梨常温后熟期香气成分变化[J].食品科学,2013,34(2):273-276.
- [6] 安代志,白森,张灿,等.顶空固相微萃取-气相色谱/质谱联用分析果汁中愈创木酚和2,6-二溴苯酚[J].分析实验室,2016,35(4):440-442.
- [7] 胡桂仙,王俊,海铮,等.不同储藏时间柑橘电子鼻检测研究[J].浙江农业学报,2006,18(6):458-461.
- [8] 张鹏,刘振通,李江阔,等.气调结合生物保鲜剂对葡萄冷藏品质及电子鼻判别的影响[J].食品科技,2017,42(12):41-47.
- [9] 周亦斌,王俊.基于电子鼻的番茄成熟度及贮藏时间评价的研究[J].农业工程学报,2005,21(4):113-117.
- [10] 李明,王利平.无锡水蜜桃香气成分的初步分析[J].食品与生物技术学报,2007,26(5):53-56.
- [11] 彭新媛,车凤斌,吴忠红,等.蟠桃采后贮藏前后香气成分变化的研究[J].新疆农业科学,2012,49(10):1824-1833.
- [12] 江琳琳,潘磊庆,屠康,等.基于电子鼻对水蜜桃货架期评价的研究[J].食品科学,2010,31(12):229-232.
- [13] 刘亚平,李红波.物性分析仪及TPA在果蔬质地测试中的应用综述[J].山西农业大学学报,2010,30(2):188-192.
- [14] 苏艳丽,杨健,李应南,等.梨新品种(系)果实货架期质地的变化[J].经济林研究,2018,36(1):153-157.
- [15] 王燕霞,王晓蔓,关军锋.梨果肉质地性状分析[J].中国农业科学,2014,47(20):4056-4066.
- [16] 袁成龙,董晓颖,李培环,等.TPA质构分析硬肉桃果实采后质地变化[J].食品科学,2013,34(20):273-276.
- [17] 李永红,常瑞丰,张立莎,等.物性分析仪TPA测定鲜食桃质构条件的优化[J].河北农业科学,2016,20(3):95-100.