

基于气相离子迁移谱检测的轮南白杏气调包装果实采后风味物质变化

朱丽娜¹, 孟新涛², 徐斌², 许铭强², 潘俨^{2,3}, 木志杰⁴

(1. 新疆农业大学食品科学与药学学院, 新疆乌鲁木齐 830052) (2. 新疆农业科学院农产品贮藏加工研究所, 新疆乌鲁木齐 830091) (3. 自治区特色林果产业国家地方联合工程研究中心加工分中心, 新疆乌鲁木齐 830091) (4. 湖南固鲜科技有限公司, 湖南长沙 410116)

摘要: 采用气相色谱-离子迁移谱 (Gas Chromatography-Ion Mobility Spectroscopy, GC-IMS) 联用技术, 分析 CO₂ 积累型气调包装与 PET 盒透气包装轮南白杏果实在冷藏(1±1) °C 36 d 内的采后风味物质种类和含量的变化, 以鉴定轮南白杏果实特征风味物质和构建指纹图谱, 为鲜杏果实采后风味品质损耗与调控的机理研究提供基础。根据指纹图谱显示, 从轮南白杏冷藏果实中共检出 54 种风味物质, 包括酮类、醇类、醛类、萜烯类、酯类、酸类、烃类和杂环类, 以酮类、醇类和醛类物质为主, 2,3-戊二酮、(Z)-3-己烯醇、3-甲基丁醛和丙酸的含量较高。气调包装果实提高了青香、果香、草香、甘草、甜橙 5 种香型 14 种物质的含量; 增加了甜香和松脂味的乙酸异戊酯和 α -蒎烯合成, 减少了 2-己酮合成。2-己酮可作为普通包装冷藏果实的风味标记物质, 丙酮、异丁酸、3-甲基-3-丁烯-1-醇可分别作为高透气、中透气、低透气包装果实的风味标记物质。以中透气材料 (16.30%~16.60% O₂+2.50%~3.00% CO₂) 的气调包装调控轮南白杏果实的采后风味品质效果最好。

关键词: 气相-离子迁移谱; 气调包装; 轮南白杏; 采后; 风味物质

文章编号: 1673-9078(2019)08-294-303

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.8.041

Changes of Postharvest Flavor Substance in Different Packages of “Lunnan” Apricots Using Gas Chromatography-ion Mobility Spectroscopy

ZHU Li-na¹, MENG Xin-tao², XU Bin², XU Ming-qiang², PAN Yan^{2,3}, MU Zhi-jie⁴

(1.College of Pharmacy and Food Science, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China)(2.Institute of Agro-production storage and processing, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Urumqi 830091, China) (3.Autonomous Region Specialized Forest Fruit Industry National and Local Joint Engineering Research Center Processing Sub-center, Urumqi 830091, China)(4.Hunan Guxian Technology Co., Ltd, Changsha 410116, China)

Abstract: In order to identify the characteristic flavor substances and construct fingerprints of “Lunnan” apricot, the Gas Chromatography-Ion Mobility Spectroscopy (GC-IMS) was used to analyze the changes of flavor substances in ‘Lunnan’ apricot fruit Packaged by CO₂ accumulation modified atmosphere and PET box transmission in cold storage (1±1 °C) for 36 days., which provides a preliminary basis for the study of the mechanism of postharvest flavor quality loss and regulation. According to the fingerprint, a total of 54 kinds of flavor substances were detected after harvesting, mainly including ketones, alcohols and aldehydes, and other substances like terpenes, esters, acids, hydrocarbons and heterocycles. Among them, 2,3-pentanedione, (Z)-3-hexenol, 3-methylbutanal and propionic acid were relatively high. The modified atmosphere package increased the contents of 14 substances of five flavors: green scent, fruity aroma, grass scent, licorice scent and sweet orange flavor; and the synthesis of amyl acetate and α -pinene with sweet fragrance and rosin flavor. However, the 2-hexanone that can be used as a flavor marker for ordinary packaged fruits was reduced. Acetone, butanoic acid and 3-methyl-3-buten-1-ol can be used as

收稿日期: 2019-03-07

项目基金: 国家公益性行业 (农业) 科研专项经费 (201303075)

作者简介: 朱丽娜 (1993-), 女, 研究生在读, 研究方向: 果蔬贮藏及物流工程

通讯作者: 潘俨 (1979-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 农产品贮藏保鲜

characteristic marker substances for different modified atmosphere Packaged apricots. The flavor quality of medium gas transmission packaging ($16.30\%\sim 16.60\% \text{O}_2+2.50\%\sim 3.00\% \text{CO}_2$) was relatively good during storage.

Key words: gas chromatography-ion mobility spectroscopy (GC-IMS); modified atmosphere packaging (MAP); “Lunnan” apricot; postharvest; flavor

轮南白杏属普通杏 (*Prunus armeniaca* L.) 的中亚品种群 (Central Asian), 又称小白杏, 其主要产区为新疆库车县和轮台县, 至 2016 年的种植面积约 $2.66\times 10^4 \text{hm}^2$ 、年产量约 $2.38\times 10^5 \text{t}^{[1]}$; 是从新疆杏 400 多个品种和品系^[2]中选出, 具有典型区域特色的 4 个优质鲜食商品杏之一。轮南白杏等核果类果实采后风味品质下降, 香气组分物质含量降低, 明显降低了商品价值。气调包装 (modified atmosphere packaging, MAP) 是以气体阻隔性能的包装材料包装食品, 通过维持包装内的低 O_2 、高 CO_2 动态平衡, 抑制微生物侵染、降低呼吸速率、降低失水干耗, 防止食品风味变质、营养损耗^[3,4]。气调包装对维持果蔬、水、肉产品的风味也具有良好的效果。可提高红香酥梨采后乙酸己酯、丁酸乙酯、乙酸乙酯及己醛含量, 维持枇杷果实中芳香类氨基酸的含量, 保持樱桃主要挥发性成分醛类和醇类物质含量, 维持香菇贮藏后期醇类、含硫化化合物和醛类香气成分, 降低桃果实风味物质中生成酯类的前体氨基酸代谢, 较大程度的增加鲟鱼籽酱中最重要的风味组分己醛的相对含量^[5-10]等。

目前, 已鉴定出杏果实风味物质 200 种以上, 包括醛类、醇类、酮类、酯类、内酯类、萜烯类、萜烯醇类、炔类、酸类、杂环类等^[11-14]。气相色谱-质谱联用仪 (Gas Chromatography-Mass Spectrometer, GC-MS) 检测方法提取过程耗时长, 费用高, 图谱解析复杂。气相色谱-离子迁移谱 (Gas Chromatography-Ion Mobility Spectroscopy, GC-IMS) 是将顶空的混合气体化合物首先经过气相色谱 (GC) 的毛细管柱保留被快速预分离, 再依次经离子迁移谱 (IMS) 电离室氙源辐射的氮气而被离子化; 根据离子质量大小和结构差异在特定漂移电压的电场中迁移速度不同, 而对物质、甚至同分异构的物质实现高灵敏度的识别, 是检测挥发性有机化合物的新技术之一^[15-17]。已应用于食品风味分析、品质评价和环保安全等领域的快速检测^[18-22]。

香气风味是核果类果实商品属性的重要品质之一, 新疆杏香气较淡^[23], 采后风味物质损耗对整体商品率有明显的影响。虽然气调包装对干耗、质地、口感等品质因子有良好的维持效果, 但在我们前期试验准备工作中发现, 不适宜的气调包装并没有改善风味品质的损耗, 甚至出现不良嗅感的劣质化风味。为获

取保持鲜杏采后综合品质的气调包装技术, 有必要了解不同包装鲜杏果实采后风味物质组分的基本变化与差异, 明确可保持和调控果实香气品质的适宜气体比例, 为气调包装鲜杏果实采后风味品质损耗和调控的机理研究提供基础。

1 材料与方法

1.1 材料

轮南白杏于 2017 年 6 月 22 日采自新疆轮台县杏产业技术示范园, 采收和分选出果面底色均为黄绿色、抽检可溶性固形物含量为 $8.00\%\sim 10.00\%$ 、达到可采成熟度的鲜杏, 产地预冷至果实中心温度 $5\sim 8^\circ\text{C}$, 经冷藏车等温约 8 h 运输至新疆农业科学院试验冷库, 二次分选出无机械伤的杏果用于气调包装处理试验。

1.2 仪器与设备

Checkmate3 顶空分析仪, 丹麦 Densensor 公司; Flavour Spec 气相离子迁移谱联用仪, 德国 G.A.S 公司; 内置 500V/cm 电场强度、 300MBq 辐射氙 (H_3)、 5kV 漂移电压、 98mm 迁移管 IMS 标准模块, $0.2 \mu\text{m}$ 厚度、 20cm 长度 OV-5 型 MCC 气相色谱多毛细管柱。

1.3 气调包装处理

CK 使用开孔率为 $3.00\%\sim 4.00\%$ 开放式换气的多孔 PET (Polyethylene terephthalate, 聚对苯二甲酸乙二醇酯) 盒包装果实。气调包装处理使用湖南固鲜科技有限公司提供的厚度分别为 35.00 、 35.00 、 $65.00 \mu\text{m}$, 对应气体透过量分别为 2×10^4 、 1.2×10^4 和 $5\times 10^3 \text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{Pa})$ 的 CO_2 积累型气调包装 PE (Polyethylene, 聚乙烯) 膜所制成的高透气、中透气和低透气的包装袋, 采用免预充混配气体的方法直接封膜包装果实。入库的鲜杏样品在 $(5\pm 1)^\circ\text{C}$ 环境内分装后转入 $(1\pm 1)^\circ\text{C}$ 冷藏库继续降温 48 h, 至果实的中心温度达到贮藏温度、不再明显波动时, 使用顶空分析仪检测处理包装内的气体体积分数平衡并稳定至 $18.30\%\sim 18.90\% \text{O}_2+1.50\%\sim 2.00\% \text{CO}_2$ 、 $16.30\%\sim 16.60\% \text{O}_2+2.50\%\sim 3.00\% \text{CO}_2$ 、 $15.50\%\sim 15.80\% \text{O}_2+3.50\%\sim 4.00\% \text{CO}_2$, 开始取样检测。CK 包装在大气压下自然换气, 包装内气体体积分数稳定于 $20.07\%\sim$

20.10% O₂+0.10%~0.14% CO₂ 的水平。

1.4 GC-IMS 测定条件

顶空孵化温度 50 ℃、孵化时间 10 min, 孵化转速 500 r/min。载气为高纯氮气 (≥99.999%), 色谱柱温度 40 ℃、色谱运行时间 15 min, 载气的流速梯度设置为 2.00 mL/min 保持 2 min, 在 6 min 内线性增至 20.00 mL/min, 在 2 min 内线性增至 100.00 mL/min 后保持 5 min。顶空进样针温度 55 ℃、进样量 500 μL, 采用不分流模式, 清洗时间 0.50 min。

1.5 检测方法

将样品破碎后, 称取 5.00 g 置于 20 mL 容量的顶空进样瓶中孵化, 使用加热的进样针抽取瓶内的顶空组分, 通过 Flavour Spec 气相离子迁移谱仪分析挥发性组分。

1.6 数据分析

使用 LAV (Laboratory Analytical Viewer) 软件分析光谱, 使用 Reporter 和 Gallery 插件程序构建挥发性有机物的差异图谱和指纹图谱; 软件内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库对物质进行定性分析; 使用 Sigma

Plot 12.5 软件作图。

2 结果与分析

2.1 不同包装果实的风味物质定性

由 LAV 分析软件中的 Reporter 插件程序制作的顶视图 (图 1), 可直接比较不同处理果实的风味物质差异。纵坐标表示保留时间, 横坐标表示漂移时间, 红色垂直线表示反应离子峰 (reaction ion peak, RIP, 归一化后漂移时间为 7.57 ms), RIP 两侧的每个点代表一种挥发性有机物, 以颜色表示物质的含量; 浅蓝色表示低含量, 红色表示高含量。从图中可以看出, 不同包装内鲜杏的挥发性组分可通过 GC-IMS 技术很好的分离, 且可直观识别不同处理的挥发性物质的差异。使用正酮 C₄~C₉ 作为外标参考计算每种化合物的保留指数, 基于挥发性物质的气相色谱保留时间和离子迁移时间对挥发性组分进行定性分析。以现有的软件内置 NIST 气相保留指数数据库与 IMS 迁移时间数据库资料, 定性检出 54 种挥发性物质, 包括酮类 10 种、醇类 12 种、醛类 11 种、萜烯类 5 种、酯类 8 种、酸类 5 种、烃类 2 种和杂环类 1 种 (表 1)。

表 1 样品挥发性组分的定性

Table 1 The sample volatiles identified by GC-IMS

序号	化合物名称	CAS#	分子式	保留指数	保留时间/s	漂移时间/ms
酮类						
1	2-丁酮	C78933	C ₄ H ₈ O	552.3	50.108	1.0691
2	2-己酮	C591786	C ₆ H ₁₂ O	780.1	99.918	1.5037
3	丙酮	C67641	C ₃ H ₆ O	473.8	42.01	1.1256
4	仲辛酮	C111137	C ₈ H ₁₆ O	1000.4	271.736	1.3319
5	2,3-丁二酮	C431038	C ₄ H ₆ O ₂	601.4	55.166	1.1755
6	3-羟基-2-丁酮	C513860	C ₄ H ₈ O ₂	722.5	77.585	1.2565
7	2-戊酮	C107879	C ₅ H ₁₀ O	683.3	67.003	1.3939
8	2,3-戊二酮	C600146	C ₅ H ₈ O ₂	667.1	63.835	1.3119
9	羟基丙酮	C116096	C ₃ H ₆ O ₂	663	63.117	1.046
10	2-庚酮	C110430	C ₇ H ₁₄ O	891.5	161.116	1.6218
醇类						
11	(Z)-3-己烯醇	C928961	C ₆ H ₁₂ O	854.1	137.152	1.5215
12	异丁醇	C78831	C ₄ H ₁₀ O	622.7	57.514	1.1869
13	丁醇	C71363	C ₄ H ₁₀ O	653.8	61.643	1.1751
14	异辛醇	C104767	C ₈ H ₁₈ O	1031.3	319.439	1.3988
15	3-甲基-3-丁烯-1-醇	C763326	C ₅ H ₁₀ O	737.3	82.635	1.4952
16	己醇	C111273	C ₆ H ₁₄ O	866.4	144.515	1.3297
17	1-戊醇	C71410	C ₅ H ₁₂ O	758	90.556	1.2555

转下页

接上页

18	2-甲基丁醇	C137326	C ₅ H ₁₂ O	740.7	83.88	1.1059
19	丙醇	C71238	C ₃ H ₈ O	535.7	48.387	1.1257
20	2-己烯-1-醇	C2305217	C ₆ H ₁₂ O	876.2	150.775	1.1827
21	芳樟醇	C78706	C ₁₀ H ₁₈ O	1101.2	445.354	1.2283
22	5-甲基-2-呋喃甲醇	C3857258	C ₆ H ₈ O ₂	958.9	220.051	1.2669
醛类						
23	己醛	C66251	C ₆ H ₁₂ O	801.3	109.53	1.2737
24	丁醛	C123728	C ₄ H ₈ O	568.9	51.823	1.2954
25	(E)-2-庚烯醛	C18829555	C ₇ H ₁₂ O	958.3	219.386	1.6786
26	苯甲醛	C100527	C ₇ H ₆ O	948.8	209.511	1.154
27	3-甲基丁醛	C590863	C ₅ H ₁₀ O	644.9	60.33	1.4007
28	戊醛	C110623	C ₅ H ₁₀ O	684	67.157	1.4278
29	(Z)-3-己烯醛	C6789806	C ₆ H ₁₀ O	798.7	108.326	1.6239
30	庚醛	C111717	C ₇ H ₁₄ O	895.6	164.05	1.3273
31	(E)-2-辛烯醛	C2548870	C ₈ H ₁₄ O	1053.2	357.162	1.3387
32	辛醛	C124130	C ₈ H ₁₆ O	997.8	268.026	1.4141
33	壬醛	C124196	C ₉ H ₁₈ O	1106.9	455.816	1.4892
萜烯类						
34	α -松油烯	C99865	C ₁₀ H ₁₆	1015.8	294.502	1.867
35	罗勒烯	C13877913	C ₁₀ H ₁₆	1032.1	320.751	1.2631
36	柠檬烯	C138863	C ₁₀ H ₁₆	993.3	261.8	1.2109
37	萜品油烯	C586629	C ₁₀ H ₁₆	10830	411.427	1.5529
38	α -蒎烯	C80568	C ₁₀ H ₁₆	941.2	202.032	1.6842
酯类						
39	乙酸乙酯	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	584.6	53.437	1.0983
40	乙酸丁酯	C123864	C ₆ H ₁₂ O ₂	820	118.642	1.1862
41	丙酸甲酯	C554121	C ₄ H ₈ O ₂	628.1	58.143	1.1994
42	乙酸己酯	C142927	C ₈ H ₁₆ O ₂	1017.6	297.311	1.8877
43	2-甲基丙酸乙酯	C97621	C ₆ H ₁₂ O ₂	750.6	87.618	1.4172
44	乙酸异戊酯	C628637	C ₇ H ₁₄ O ₂	911.2	175.89	1.3187
45	乙酸丙酯	C109604	C ₅ H ₁₀ O ₂	700	70.965	1.165
46	丙酸丁酯	C590012	C ₇ H ₁₄ O ₂	909.3	174.37	1.1892
酸类						
47	3-甲基丁酸	C503742	C ₅ H ₁₀ O ₂	869.6	146.509	1.4871
48	丁酸	C107926	C ₄ H ₈ O ₂	787.9	103.374	1.3679
49	2-甲基丁酸	C116530	C ₅ H ₁₀ O ₂	863.7	142.874	1.5855
50	异丁酸	C79312	C ₄ H ₈ O ₂	795.5	106.847	1.2418
51	丙酸	C79094	C ₃ H ₆ O ₂	682.6	66.85	1.3599
烃类						
52	(Z)-2-己烯	C7688213	C ₆ H ₁₂	615.1	56.642	1.0343
53	苯乙烯	C100425	C ₈ H ₈	867.4	145.163	1.449
杂环类						
54	2-戊基呋喃	C3777693	C ₉ H ₁₄ O	983	248.356	1.2619

注：表中序号与图中编号代表同一种物质。

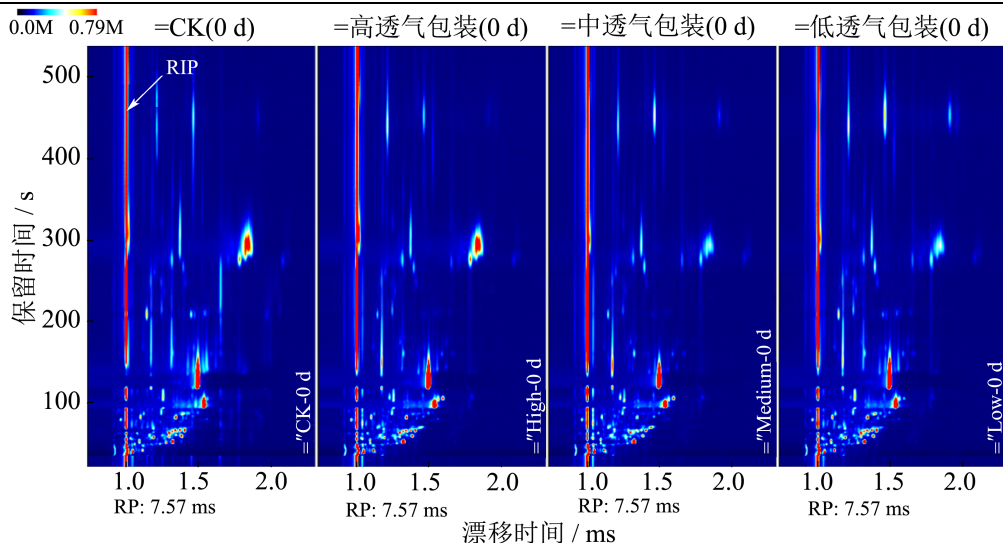


图1 不同包装鲜杏的气相离子迁移谱图

Fig.1 GC-IMS topographic plots of different packaged apricots

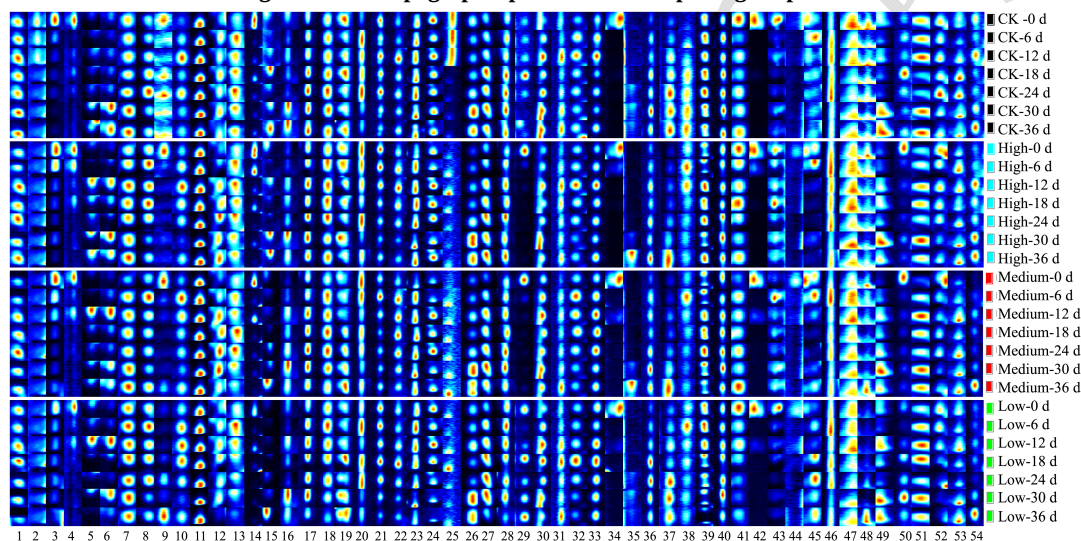


图2 不同包装鲜杏离子迁移谱汇总图

Fig.2 Summary of the ion mobility spectra of different Packaged apricots

注: 1~10 属于酮类; 11~22 属于醇类; 23~33 属于醛类; 34~38 属于萜烯类; 39~46 属于酯类; 47~51 属于酸类; 52~53 属于烃类; 54 属于杂环类。

2.2 不同包装果实的风味物质变化

图2所示,根据所建的指纹图谱将不同包装鲜杏果实挥发性香气物质组分可分成酮类、醇类、醛类、萜烯类、酯类、酸类、烃类和杂环类8组,指纹图谱清晰地反映了各类化合物的变化。轮南白杏果实采后贮藏期间,从CK和高、中、低透气包装果实中分别定性检出52、53、53、52种风味物质,全部共54种。其中酮类化合物10种、占18.52%;醇类化合物12种、占22.22%;醛类化合物11种、占20.37%;萜烯类化合物5种、占9.26%;酯类化合物8种、占14.81%;酸类化合物5种、占9.26%;烃类化合物2种、占3.70%;杂环类化合物1种、占1.85%。由此可知,构成轮南

白杏风味品质的香气物质基础主要为醇类、酮类和醛类组分,以醇类物质含量相对最高。孙家正等^[23]对新疆杏不同种果实的香气物质GC-MS分析研究表明,与华北杏相比,新疆杏果实中醇类物质含量较高,酯类物质含量较低,香味不浓郁。

酮类化合物是杏果实挥发性成分中的一类重要物质。由图2可知,酮类化合物中含量最丰富的是2-丁酮、2-戊酮、2,3-戊二酮和2-庚酮,低级饱和脂肪酮具有特殊的香气,如检测出的2-庚酮具有似梨的果香味^[24]。不同包装处理果实在贮藏0~6d时丙酮含量较高,气调包装内果实丙酮含量更丰富。在贮藏过程中,CK与气调包装处理果实中2-丁酮和2-戊酮的含量基本不变,仅在贮藏末期出现2,3-戊二酮和2-庚酮含量降低。

CK 果实贮藏 0~12 d 时产生 2-己酮,在气调包装果实中均未检出,可能是气调包装内 O_2 、 CO_2 抑制了杏果实中 2-己酮的合成。在贮藏 6 d 后不同包装处理果实丙酮和仲辛酮的含量逐渐降低,气调包装果实的丙酮和仲辛酮含量相对 CK 更高。CK 与气调包装果实分别在贮藏 30 d 和 12 d 时检测到 2,3-丁二酮和 3-羟基-2-丁酮。CK 果实在贮藏过程中一直保持较高含量的羟基丙酮,高、中透气包装果实仅在贮藏 0 d 时含量最高,而低透气包装果实贮藏 36 d 时含量最高。羟基丙酮大量存在于烟草、啤酒和蜂蜜中,是有机化合物中间体,状态活跃不稳定,说明气调包装内 O_2 、 CO_2 体积分数对其合成与转化具有一定的影响。气调包装对轮南白杏果实酮类化合物中的丙酮、2-己酮、2,3-丁二酮、3-羟基-2-丁酮和羟基丙酮含量影响较大。

醇类化合物是香气组分中最重要的物质,一般来自支链氨基酸的代谢,也可由脂肪酸为前体生成^[25]。由图 2 可知,醇类化合物中含量最丰富的是(Z)-3-己烯醇、异丁醇、丁醇、1-戊醇和 2-甲基丁醇。(Z)-3-己烯醇属于 C_6 醇类,具有青香、果香味,果实在贮藏过程中其含量基本不变。异丁醇是以氨基酸为前体合成的物质,与 CK 相比,气调包装果实中异丁醇含量更丰富。异辛醇属于 C_8 醇类化合物,具有花香味的嗅感,不同包装果实在贮藏 0 d 时其含量最高,贮藏 6 d 后迅速降低。不同包装果实在贮藏过程中 3-甲基-3-丁烯-1-醇和己醇的含量持续升高。芳樟醇属于链状萜烯醇类,具有果香味,是柑橘成熟果实的特征香气物质^[26]。由指纹图谱可以看出,气调包装果实的芳樟醇含量相对较高。

醛类化合物的产生来自脂肪酸氧化或氨基酸代谢^[27-28]。由图 2 可知,醛类化合物中含量最丰富的是己醛、3-甲基丁醛和戊醛。己醛是以脂肪酸为前体合成的,具有青草及苹果香味,各处理果实在贮藏过程中己醛含量基本不变。CK 果实在贮藏 0~12 d 时(E)-2-庚烯醛含量较高,在气调包装果实中含量极低。(Z)-3-己烯醛具有甘草味,CK 和低透气包装果实在贮藏过程中均可检测出,高、中透气包装果实在贮藏 6 d 时其含量较高,贮藏 12 d 后含量逐渐降低,可能是高、中透气包装内 O_2 和 CO_2 的气体组合降低了脂肪酸氧化或氨基酸代谢作用。CK 果实在贮藏 12 d 后壬醛含量迅速降低,而中、低透气包装果实在贮藏 12~24 d 时含量保持较高,壬醛具有甜橙气息,对轮南白杏总体香气组分有所贡献。

萜烯类化合物主要是杏果的重要特征嗅感成分,以羟基酸为前体,通过异戊二烯途径合成^[29]。检测到 α -松油烯、 α -蒎烯、罗勒烯、柠檬烯和蒎品油烯,均

为呈香物质^[30]。各处理果实在贮藏 6 d 时均可检出高含量的 α -松油烯,之后几乎检测不到此物质。高、中透气包装果实贮藏 36 d 时检测出 α -蒎烯,在 CK 和低透气包装果实中未检测到该物质。罗勒烯具有草香、花香并伴有橙花油的气息,各处理果实在贮藏全程均可检出此物质。柠檬烯有似柠檬的香味,CK 和低透气包装果实在贮藏 24 d 时其含量较高,高、中透气包装果实柠檬烯含量逐渐升高,在贮藏 36 d 时其含量最高。蒎品油烯具有柠檬香味,CK 果实在贮藏末期含量较高,气调包装果实在贮藏前期含量较高,杏果实异戊二烯途径转化合成蒎品油烯代谢对气体比例较为敏感。

酯类化合物主要以氨基酸、糖和脂质为生物合成前体,氨基酸、糖和脂质先转化为酸、醛或醇,再转化为酯,酯类化合物对杏果实的香气成分具有较大贡献^[31]。由图 2 可知,酯类化合物中含量最丰富的是乙酸乙酯、乙酸丁酯和丙酸丁酯。乙酸乙酯是贮藏水果中含量最大的酯类^[13],在 CK 和高、中、低透气包装果实中其含量基本不变。丙酸甲酯在稀薄状态时呈现菠萝香气,CK 和高、低透气包装果实贮藏前期含量较高,中透气包装果实贮藏 36 d 时含量最高,可能是中透气包装内的气体组分抑制丙酸甲酯的合成。2-甲基丙酸乙酯属于甲基支链酯,是构成果实香气的低分子酯类,在高、中透气包装果实中含量较丰富,CK 和低透气包装果实中仅在贮藏 0 d 时检测出,但低透气包装果实中含量最高。乙酸异戊酯是香蕉特有的甜果香型特征化合物^[32],在中透气包装果实中少量存在,在高、低透气包装果实中极少量存在,而在 CK 果实中未检测到,可能因气调包装果实后熟缓慢,降低了乙酸异戊酯的合成。乙酸丙酯具有柔和的果香味,CK 和高、中透气包装果实贮藏前期含量丰富,在低透气包装果实贮藏末期含量丰富。

酸类化合物是通过脂肪酸的 β -氧化而生成,其组分与含量是果实品质风味的重要组成因素之一^[33]。酸类化合物中含量最丰富的是 3-甲基丁酸和丙酸。3-甲基丁酸又称异戊酸,其稀薄状态具有甜润的果香味,在高、中透气包装果实中含量较高。丁酸和异丁酸可合成相应的丁酸酯类和异丁酸酯类,如异丁酸甲酯具有杏香味^[34]。CK 和高、中透气包装果实在贮藏前期丁酸和异丁酸含量较高,低透气包装果实在贮藏末期含量较高。2-甲基丁酸具有果香味,可用于调配食用香精,不同包装果实均在贮藏末期含量较高。

烃类化合物是形成具有香气的杂环化合物的中间体,对形成杏果的香气组分起基底作用。检测到(Z)-2-己烯和苯乙烯两种烃类化合物,不同包装果实均在贮

藏过程中含量较丰富。

杂环类化合物主要检测到 2-戊基呋喃。2-戊基呋喃具有果香味和青香味,不同包装果实贮藏末期含

量较高,中透气包装果实含量最高,可能是 16.30%~16.60% O_2 + 2.50%~3.00% CO_2 对轮南白杏中 2-戊基呋喃具有较好的保留作用。

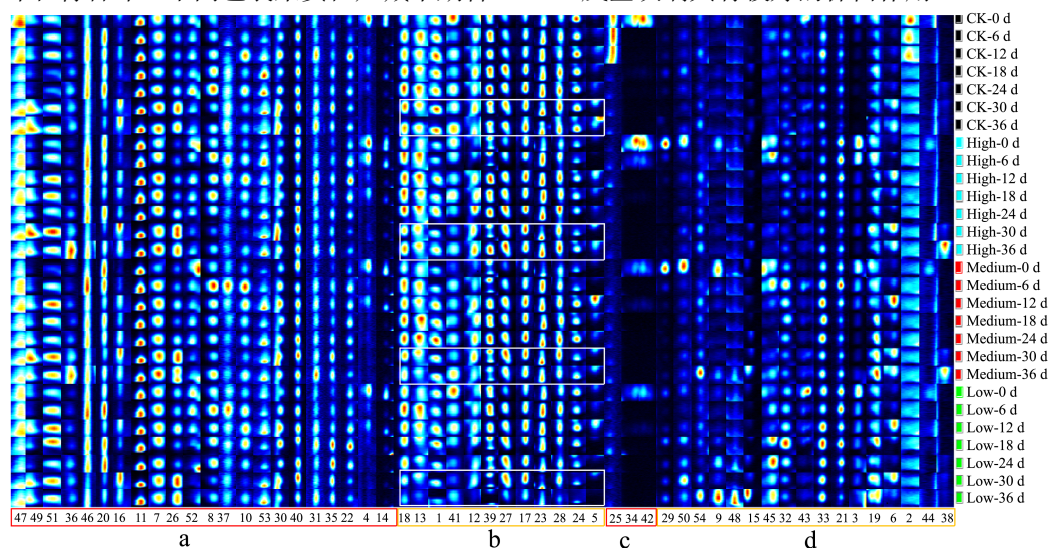


图3 不同包装内鲜杏风味物质的离子迁移特征峰汇总图

Fig.3 Peak appearance summary of the ion mobility characteristics of flavor in different Packaged apricots

注: a: 不同包装果实中含量变化相对一致的 22 种物质; b: 低透气包装果实贮藏末期含量明显降低的 12 种物质; c: CK 果实中含量较高的 3 种风味物质; d: 四种包装果实中含量存在显著差异的 17 种特征标记物质。

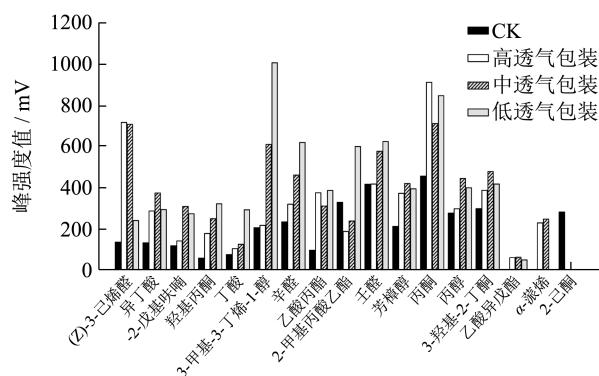


图4 不同包装鲜杏的 17 种特征标记物质含量差异图

Fig.4 Differences in the content of 17 characteristic marker substances in different Packaged apricots

如图 3 所示,将不同包装鲜杏的离子迁移特征峰汇总图分为 a、b、c、d 四个区域。区域 a 中,CK 和气调包装果实有醇类、酮类、酸类、酯类、萜烯类等 22 种风味物质的含量变化基本一致,尤其是(Z)-3-己烯醇的峰强度在贮藏过程中基本不变;2,3-戊二酮、(Z)-3-己烯醇、3-甲基丁醛和丙酮含量相对较高。区域 b 中,CK 和高、中透气包装果实的醇类、醛类、酮类、酯类共 12 种风味物质含量变化不大,但低透气包装果实贮藏末期(30~36 d)风味物质含量迅速降低,可能因低透气包装中 CO_2 体积分数过高(3.40%~4.00%)、果实香气的部分前体底物已转化消耗,到后熟阶段,这些香气物质的含量会相对较少。区域 c 中,(E)-2-庚烯醛、 α -松油烯和乙酸己酯 3

种风味物质在 CK 果实贮藏前期检出含量较高,在高、中、低透气包装果实中的检出含量极低;各处理果实贮藏中、末期均无法检出该物质,这类香气物质代谢可能既对温度敏感,也易受 CO_2 抑制^[35,36]。区域 d 中,酮类、醇类、醛类、酯类等 17 种风味物质在 CK 和高、中、低透气包装果实中的检出含量存在明显差异,根据峰强度值可将这 17 种物质视为四种包装杏果实风味品质的特征标记物质。

根据图 3 中分图 d,通过 17 种特征标记物质的峰强度值分析 4 个包装处理果实风味物质含量的差异。由图 4 可知,高透气包装果实的(Z)-3-己烯醛和丙酮含量较高;中透气包装果实中(Z)-3-己烯醛、异丁酸、2-戊基呋喃、芳樟醇、丙醇和 3-羟基-2-丁酮的含量较高;低透气包装果实中羟基丙酮、丁酸、3-甲基-3-丁烯-1-醇、辛醛、乙酸丙酯、2-甲基丙酸乙酯和壬醛的含量较高,以 3-甲基-3-丁烯-1-醇含量相对最高;过高体积分数的 CO_2 会导致果实醇类物质积累,引起风味物质劣变^[37-39]。乙酸异戊酯、 α -蒎烯和 2-己酮是 CK 果实区别于高、中、低透气包装果实的特征标记物质。

2-己酮仅在 CK 中检测出,乙酸异戊酯在高、中、低透气包装果实中均有测出, α -蒎烯在高、中透气包装果实可检出,中透气包装果实的乙酸异戊酯和 α -蒎烯检出量最高。由此可知,在 17 种特征标记物质中,在气调包装果实中有 16 种风味物质含量相对较高,有 8 种风味物质在中透气包装(16.30%~16.60% O_2 + 2.50%~3.00% CO_2)果实中含量最高。

2.50%~3.00% CO₂) 果实中含量最高。

3 结论

采用气相色谱-离子迁移谱联用技术检测轮南白杏冷藏果实的风味物质,共定性识别 54 种挥发性物质,包括酮类、醇类、酯类、醛类、酸类、萜烯类、烃类和杂环类,以酮类、醇类和醛类物质为主,其中(Z)-3-己烯醇、3-甲基丁醛、2,3-戊二酮和丙酸的含量较高。与可换气 PET 盒包装果实相比,气调包装果实不同程度的提高了青香、果香、草香、甘草、甜橙 5 种香型 14 种物质的含量;增加了甜香和松脂味的乙酸异戊酯和 α -蒎烯的合成,减少了 2-己酮的合成。2-己酮可作为轮南白杏普通包装冷藏果实的特征风味标记物质,丙酮、异丁酸、3-甲基-3-丁烯-1-醇可分别作为高透气、中透气、低透气 CO₂ 积累型气调包装果实的特征风味标记物质。在 17 种特征标记物质中,高、中、低透气包装果实中分别有 2 种、8 种、7 种风味物质含量相对较高,低透气包装果实中醇类物质积累偏高;低透气包装果实在贮藏末期(30~36 d)时,醇类、醛类、酮类、酯类共 12 种风味物质含量消耗较快。由此可知,中透气材料(16.30%~16.60% O₂+2.50%~3.00% CO₂)的气调包装调控轮南白杏果实的采后风味品质效果最好。

参考文献

- [1] 新疆维吾尔自治区统计局. 2017 新疆统计年鉴[M].北京:中国统计出版社,2017
Xinjiang Uygur Autonomous Region Statistics Bureau. 2017 Xinjiang Statistical Yearbook [M]. Beijing: China Statistics Press, 2017
- [2] 何天明.中国普通杏(*Prunus Armeniaca*)种质资源遗传多样性及紫杏(*P. dasycarpa*)起源研究[D].山东:山东农业大学,2006
HE Tian-ming. Study on genetic diversity of Chinese common apricot (*Prunus Armeniaca*) germplasm and origin of purple apricot (*Prunus Dasycarpa*) [D]. Shandong: Shandong Agricultural University, 2006
- [3] Caleb O J, Opara U L, Witthuhn C R. Modified atmosphere packaging of pomegranate fruit and arils: A review [J]. Food & Bioprocess Technology, 2012, 5(1): 15-30
- [4] Rakesh Kumur, Gurdarshan Singh. Changes in quality of broccoli stored under modified atmosphere packaging in polymeric films [J]. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, 2017, 6(7): 924-937
- [5] 孙晓云.塘栖枇杷营养成分测定与气调包装保鲜技术的研究[D].杭州:浙江农林大学,2015
SUN Xiao-yun. The determination of nutrients content in tangqi loquat & feasibility study of modified atmosphere packaging [D]. Hangzhou: Zhejiang A&F University, 2015
- [6] 吕佳煜.气调保鲜技术保护红香酥梨采后挥发性风味物质的研究[D].锦州:渤海大学,2016
LYU Jia-yu. Protection of volatile compounds in post-harvest red fragrant pear by CAP [D]. Jinzhou: Bohai University, 2016
- [7] 张鹏,王云舒,李江阔,等.不同气调方式对甜樱桃贮藏后期芳香物质的影响[J].食品与发酵工业,2016,42(6):177-185
ZHANG Peng, WANG Yun-shu, LI Jiang-kuo, et al. Effect of different atmosphere mode on aroma components of cherry during shelf life after storage [J]. Food and Fermentation Industries, 2016, 42(6): 177-185
- [8] 申江,李慧杰,宋烨,等.冰温气调贮藏对大桃氨基酸及其风味的影响[J].食品科技,2013,38(4):24-27
SHEN Jiang, LI Hui-jie, SONG Ye, et al. Influence of ice temperature combined with CA storage on the flavor and the content of amino acids of Pinggu peach [J]. Food Science and Technology, 2013, 38(4): 24-27
- [9] 阎瑞香,陈存坤,关文强,等.自发气调包装对香菇贮藏中挥发性成分的影响[J].中国食用菌,2010,29(6):51-53
YAN Rui-xiang, CHEN Cun-kun, GUAN Wen-qiang, et al. Effect of modified atmosphere storages on aromatic compounds of *Leutinus edodes* [J]. Edible Fungi of China, 2010, 29(6): 51-53
- [10] 周婷,何丹,黄卉,等.0℃气调包装对鲟鱼籽酱挥发性成分的影响及分析[J].食品工业科技,2016,37(15):260-264
ZHOU Ting, HE Dan, HUANG Hui, et al. Effect and in analysis of MAP on volatile flavor compounds in sturgeon (*Huso dauricus* sturgeon schrenckii) caviar [J]. Science and Technology of Food industry, 2016, 37(15): 260-264
- [11] Gomez E, Ledbetter C A. Development of volatile compounds during fruit maturation: Characterization of apricot and plum apricot hybrids [J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2015, 74(4): 541-546
- [12] Aubert C, Chanforan C. Postharvest changes in physicochemical properties and volatile constituents of apricot (*Prunus armeniaca* L.) characterization of 28 cultivars [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2007, 55(8): 3074
- [13] 陈美霞.杏果实风味物质的组成及其遗传特性的研究[D].泰安:山东农业大学,2005
CHEN Mei-xia. Studies of the inheritance and constituents of

- flavor in apricot (*Armeniaca vulgaris* L.) [D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2005
- [14] 孙家正. 新疆栽培杏部分表型性状遗传多样性研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2010
- SUN Jia-zheng. Study on genetic diversity of phenotypic traits in apricot (*Prunus armeniaca* L.) cultivars in southern xinjiang, china [D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2010
- [15] 陈鑫郁, 陈通, 陆道礼, 等. 气相-离子迁移质谱在植物油种类识别中的应用研究[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(12): 245-249
- CHEN Xin-yu, CHEN Tong, LU Dao-li, et al. Application of GC-IMS in variety discrimination of edible vegetable oils [J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44(12): 245-249
- [16] 郝春莉. 气相离子迁移谱在食品风味分析中的应用[J]. 化学工程与装备, 2015, 225(10): 148, 208-209
- HAO Chun-li. Application of gas chromatography-ion mobility spectroscopy in food flavor analysis [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2015, 225(10): 148, 208-209
- [17] Yuan Z Y, Qu H Y, Xie M Z, et al. Direct authentication of three Chinese materia medica species of the Lili bulb family in terms of volatile components by headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. Analytical Methods, 2019, 11: 530-536
- [18] 孙燕桥, 郭欣, 侯晨. 气相色谱-离子迁移谱联用技术用于舱室空气质量检测的可行性[J]. 分析仪器, 2013, 6: 43-46
- SUN Yan-qiao, GUO Xin, HOU Chen. Feasibility of application of GC-IMS for air analysis in submarine [J]. Analytical Instrumentation, 2013, 6: 43-46
- [19] Gerhardt N, Birkenmeier M, Sanders D, et al. Resolution-optimized headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS) for non-targeted olive oil profiling [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2017, 409(16): 3933-3942
- [20] Daniele C, Sandro Z, Chiara D, et al. Ion mobility spectrometry coupled to gas chromatography: a rapid tool to assess eggs freshness [J]. Food Chemistry, 2019, 271: 691-696
- [21] 肖冬来, 张迪, 黄小菁, 等. 香菇挥发性风味成分的气相色谱-离子迁移谱分析[J]. 福建农业学报, 2018, 33(3): 309-312
- XIAO Dong-lai, ZHANG Di, HUANG Xiao-jing, et al. Aromatic volatiles in *Lentinula edodes* determined by gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. Fujian Journal of Agricultural Science, 2018, 33(3): 309-312
- [22] Gerhardt N, Birkenmeier M, Schwolow S, et al. Volatile-compound fingerprinting by headspace-gas chromatography ion-mobility spectrometry (HS-GC-IMS) as a bench top alternative to ¹H NMR profiling for assessment of the authenticity of honey [J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(3): 1777-1785
- [23] 孙家正, 张大海, 张艳敏. 新疆栽培杏风味物质组成及其遗传多样性[J]. 园艺学报, 2010, 37(1): 17-22
- SUN Jia-zheng, ZHANG Da-hai, ZHANG Yan-min, et al. Genetic diversity and constituents of flavor in southern Xinjiang apricot cultivars [J]. Acta Horticulturae Sinica, 2010, 37(1): 17-22
- [24] 张波, 韩舜愈, 蒋玉梅, 等. 杏果挥发性风味成分分析[J]. 食品科学, 2008, 29(12): 536-540
- ZHANG Bo, HAN Shun-yu, JIANG Yu-mei, et al. Analysis of volatile compounds in apricot fruit [J]. Food Science, 2008, 29(12): 536-540
- [25] 卢娟芳, 郑惠文, 郑巧, 等. 新疆杏果实发育过程中香气物质的变化及其特征成分的确定[J]. 园艺学报, 2016, 43(10): 1878-1890
- LU Juan-fang, ZHENG Hui-wen, ZHENG Qiao, et al. Changes in aroma volatiles of Xinjiang apricot fruit during development and ripening and characterization of key aroma components [J]. Acta Horticulturae Sinica, 2016, 43(10): 1878-1890
- [26] 陈婷婷. 柑橘果实香气活性物质的确定及香气品质评价模型的建立[D]. 重庆: 西南大学, 2018
- CHEN Ting-ting. Identification of aroma-active compounds and modeling of aroma quality evaluation of citrus fruits [D]. Chongqing: Southwest University, 2018
- [27] Wanpeng X, Huiwen Z, Qiuyun Z, et al. Profiling taste and aroma compound metabolism during apricot fruit development and ripening [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2016, 17(7): 998
- [28] 张晓萌. 桃果实成熟过程中香气成分形成及其生理机制研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005
- ZHANG Xiao-meng. Physiological studies on aroma volatile formation in peach fruit [D]. Hangzhou: Zhejiang A & F University, 2005
- [29] Zhang B, Han S, Jiang Y, et al. Effects of postharvest sodium silicate treatment on quality and volatile flavor components of apricot fruit during storage [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2011, 27(6): 375-381
- [30] 周立华, 牟德华, 李艳. 7 种小浆果香气物质的 GC-MS 检测与主成分分析[J]. 食品科学, 2017, 38(2): 202-208
- ZHOU Li-hua, MOU De-hua, LI Yan. GC-MS detection combined with principal component analysis to study the

- aroma compounds of seven small berries [J]. Food Science, 2017, 38(2): 202-208
- [31] 叶丽琴.欧李果肉芳香物质构成特点、种质和地域差异及动态变化的研究[D].北京:北京中医药大学,2017
- YE Li-qin. Study on the characteristics, germplasm and regional differences and dynamic changes of fragrance in Chinese dwarf cherry (*Cerasus humilis* Bge.) Sok [D]. Beijing: Beijing University of Chinese Medicine, 2017
- [32] 黎源.两个香蕉品种果实香气物质研究[D].南昌:江西农业大学,2014
- LI Yuan. Study on aroma components of two banana cultivars [D]. Nanchang: Jiangxi Agricultural University, 2014
- [33] Gokbulut I, Karabulut I. SPME-GC-MS detection of volatile compounds in apricot varieties [J]. Food Chemistry, 2012, 132(2): 1098-1102
- [34] 魏玉梅.固相萃取方法在苹果、杏和桃香气成分分析中的应用研究[D].兰州:甘肃农业大学,2007
- WEI Yu-mei. Study on the application of solid phase microextraction in aroma components analysis of apple, apricot and peach [D]. Lanzhou: Gansu Agricultural University, 2007
- [35] Aubert C, Bony P, Chalot G, et al. Changes in physicochemical characteristics and volatile compounds of apricot (*Prunus armeniaca* L. cv. Bergeron) during storage and post-harvest maturation [J]. Food Chemistry, 2010, 119(4): 1386-1398
- [36] 王长峰.储藏条件对柑橘果实品质的影响[D].湘潭:湘潭大学,2012
- WANG Chang-feng. The effect of storage conditions on the citrus fruit quality [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2012
- [37] 赵迎丽,王春生,闫根柱,等.气调对凯特杏冷藏及货架后品质及色泽的影响[J].山西农业科学,2015,43(2):192-195,203
- ZHAO Ying-li, WANG Chun-sheng, YAN Gen-zhu, et al. Effect of controlled atmosphere on the postharvest fruit storage quality and fruit color of 'Katy' apricot [J]. Journal of Shanxi Agricultural Sciences, 2015, 43(2): 192-195, 203
- [38] 王志华,姜云斌,王文辉,等.高渗CO₂和PE保鲜袋对冷藏及货架期'砀山酥梨'果实品质的影响[J].果树学报,2015,32(1):134-141
- WANG Zhi-hua, JIANG Yun-bin, WANG Wen-hui, et al. Effects of high carbon dioxide permeability and PE film bags on quality of 'Dangshansu pear' after cold storage [J]. Journal of Fruit Science, 2015, 32(1): 134-141
- [39] 王生有,陈于陇,徐玉娟,等.高O₂与高CO₂气调包装对鲜切火龙果品质的影响[J].热带作物学报,2014,35(6):186-192
- WANG You-sheng, CHEN Yu-long, XU Yu-juan, et al. Effect of high O₂ and CO₂ atmospheric Packaging on the quality of fresh-cut pitayas [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2014, 35(6): 186-192
-
- (上接第 293 页)
- [29] 阮晓,郑春霞,王强,等.重金属在罗非鱼、淡水白鲢和鲤鱼体内的蓄积[J].农业环境保护,2001,5:357-359
- RUAN Xiao, ZHENG Chun-xia, WANG Qiang, et al. Accumulation of heavy metal in tilapia nilotica, colossoma brachypomum and *Cyprinus carpio* [J]. Agro-Environmental Protection, 2001, 5: 357-359
- [30] 顾佳丽,赵刚.辽宁沿海城市海鱼和贝类中重金属含量的测定及评价[J].食品工业科技,2012,33(8): 63-67
- GU Jia-li, ZHAO Gang. Determination and safety evaluation of heavy metals in fish and shellfish from Liaoning coastal city [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(8): 63-67
- [31] 马静,魏益民,郭波莉,等.铅对人体和动物毒性作用[J].中国公共卫生,2009,25(3):369-370
- MA Jing, WEI Yi-min, GUO Bo-li, et al. The Toxic effects of lead on humans and animals [J]. Chinese Journal of Public Health, 2009, 25(3): 369-370
- [32] FAO, The state of world fisheries and aquaculture 2016 (SOFIA): Contributing to food security and nutrition for all, Rome: food and agriculture organization, 2016, 70-71
- [33] 中华人民共和国环境保护部.中国人群暴露参数手册(成人卷)[M].北京:中国环境出版社,2013
- Ministry of environmental protection of the People's Republic of China. Chinese Population Exposure Parameter Manual (Adult Volume) [M]. Beijing: China Environment Press, 2013
- [34] 沈梦楠,康春玉,李娜,等.长春市市售 9 种鱼类中重金属含量分析及健康风险评估[J].淡水渔业,2018,48(4):95-100
- SHEN Meng-nan, KANG Chun-yu, LI Na, et al. Heavy metals content analysis and health risk assessment in nine kinds of fishes from markets in Changchun [J]. Fresh water Fisheries, 2018, 48(4): 95-100