基于 HS-SPME-GC-MS 与电子舌分析冷藏冠玉枇杷的风味特性

王毓宁[1]，马佳佳[1]，张鹏[2,3,4]，孙灵湘[1]，隋思瑶[1]，黄桂丽[1]，李家政[2,3,4]
（1.江苏太湖地区农业科学研究所，江苏 苏州 215105；2.国家农产品保鲜工程技术研究中心（天津），天津 300384；3.农业农村部农产品贮藏保鲜重点实验室，天津 300384；4.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：目的 探讨冷藏对枇杷果实风味品质的影响。**方法** 采用顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用（HS-SPME/GC-MS）、液相色谱和电子舌检测技术，研究冠玉枇杷在温度为(6±0.5)℃，相对湿度为90%~95%的环境下果实的滋味特性、酸度、糖组分含量及挥发性物质的变化情况。**结果** 电子舌检测结果表明，在贮藏过程中枇杷的酸味下降明显，贮藏 14 d 后味觉指标发生显著变化，主成分 1 的方差贡献率达到 85.17%，酸味、甜味与可溶性固形物、pH 值呈高度相关性，与可溶性糖缺乏关联性。蔗糖含量在冷藏过程中表现为持续下降趋势，质量损失率为 56.7%。HS-SPME/GC-MS 结果表明，在枇杷果实中共检测出 37 种挥发性物质，其中醛类化合物为枇杷的主要挥发性成分，相对含量接近 40%。挥发性物质的种类和含量随着贮藏时间会发生变化，己醛的相对含量会降低，(E)-2-己醛含量显著增加。**结论** 在冷藏过程中，冠玉枇杷果实的酸味明显下降，蔗糖含量显著减少，主要香气成分己醛和(E)-2-己醛可以作为枇杷采后贮藏品质评价的重要指标，并且在贮藏 14~21 d 期间是风味变化较为明显的阶段。

关键词：枇杷；固相微萃取-气相色谱质谱联用；电子舌；风味
中图分类号：TS255.2 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3563(2020)23-0011-08
DOI：10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.23.002

Flavor Characteristics of Guanyu Loquat Based on HS-SPME-GC-MS and Electronic Tongue during Cold Storage

WANG Yu-ning[1], *MA Jia-jia*[1], *ZHANG Peng*[2,3,4], *SUN Ling-xiang*[1], *SUI Si-yao*[1], *HUANG Gui-li*[1], *LI Jia-zheng*[2,3,4]
(1.Jiangsu Taihu Agricultural Science Research Institute, Suzhou 215105, China; 2.National Engineering Technology Research Center for Preservation of Agricultural Products (Tianjin), Tianjin 300384, China; 3.Key Laboratory of Storage of Agricultural Products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300384, China; 4.Tianjin Key Laboratory of Postharvest Physiology and Storage of Agricultural Products, Tianjin 300384, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of cold storage on flavor and quality of loquat fruit. HS-SPME / GC-MS, liquid chromatography and electronic tongue detection technology were used to study changes of flavor characteristics,

收稿日期：2020-05-14
基金项目：农业农村部农产品贮藏保鲜重点实验室开放基金（kf2019007）；江苏省农业科技自主创新资金项目（CX(17)3029）；苏州市科技计划（SNG2017081）
作者简介：王毓宁（1979—），硕士，副研究员，主要研究方向为果蔬保鲜加工。
通信作者：李家政（1965—），博士，研究员，主要研究方向为果蔬保鲜膜的开发与自发气调保鲜应用。

acidity, sugar content and volatile substances of the fruit at (6±0.5)℃, relative humidity 90%-95%. The results of electronic tongue showed that the acidity of loquat decreased significantly during storage, and the taste index changed significantly after 14 d of storage, the variance contribution rate of principal component 1 was 85.17%. The acidity and sweetness were highly correlated with soluble solids and pH value, and lack of correlation with soluble sugar. The sucrose decreased continuously during cold storage and the loss rate was 56.7%. The results of HS-SPME/GC-MS showed that 37 kinds of volatile compounds were detected in loquat fruit, among which aldehydes were the main volatile components, and the relative content was close to 40%. The variety and content of volatile matter changed with storage time, the relative content of hexanal decreased, and the content of E-2-hexanal increased significantly. The acid taste and sucrose content of Guanyu loquat fruit decreases significantly during cold storage and the main aroma components hexanal and (E)-2-hexanal can be used as an important index to evaluate the quality of loquat in postharvest storage. Moreover, the 14^{th} day to the 21^{st} day is the most obvious stage of fruit flavor change.

KEY WORDS: loquat; solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry; electronic tongue; flavor

枇杷属多年生蔷薇科常绿乔木，是我国南方珍稀特产水果，成熟期正值水果淡季，深受消费者的欢迎，其经济和营养价值均较高[1]。在常温下果实易失水皱缩、褐变，冷藏是当前枇杷保鲜的主要方法，可有效抑制果实的失水和腐烂[2]，冷藏的不足之处在于枇杷风味下降速度显著快于外观品质。香气是果实风味的重要组分，是鲜食水果品质评价的重要品质特性，其主要由各种微量的挥发性物质构成。在贮藏过程中控制香气能够提升果实的采后品质[3]。果实单糖不仅是构成水果的味感成分，也是嗅感成分（如醇、醛、酸、酯类）的前体物质，糖的组分和含量同样影响着果实品质风味的形成[4]。

目前研究风味较为常用的技术有气质联用、电子鼻和电子舌等技术。顶空固相微萃取（SPME）技术集提取、净化、浓缩、进样于一体，简便快速，选择性好，且灵敏度高，与气相色谱-质谱联用能大大加快分析检测的速度[5]。电子鼻、电子舌作为一种新型的现代化分析检测仪器，可以快速分析检测样品整体品质之间的差异性，已在食品各领域中得到广泛的应用[6]。

研究表明，不同品种的枇杷在成熟过程中最主要差异是芳香特性，果实的感官差异可通过挥发性物质来评估[7]。采用电子鼻技术可以鉴别不同果实的香气差异，对于整体挥发性组分相似品种的区分还存在着局限性[8]。此外，枇杷不同生长部位（如叶、花、茎）的挥发性成分种类和含量存在较大差异，共鉴定出 55 种挥发性成分，其中只有己醛、青叶醛、右旋萜二烯、樟脑、癸醛、1-石竹烯等 6 种共有成分[9]。这些研究对了解枇杷挥发性成分有一定的帮助，但未能分析枇杷果实在冷藏过程中挥发性成分的差异。目前研究多集中于枇杷采后贮运保鲜过程中的生理生化品质，对冷藏果实风味变化的研究较少。随着农产品仓储保鲜冷链物流基础设施建设的大力推进，探究枇杷鲜果在冷藏过程中的风味品质变化，有利于优化枇杷果实的贮运环境，并对指导冷库参数的精细化设计和开发新的保鲜技术具有重要的意义。

1 实验

1.1 材料

实验材料为冠玉枇杷，采收于东山双湾枇杷园，采摘 2 h 后运回农产品贮运加工实验室。挑选成熟度相同、大小一致、无机械伤的鲜果，在(6±0.5)℃，相对湿度为 90%~95%的环境下进行低温冷藏，每隔 7 d 进行取样，每次取样分别随机取 4 个平行试样。测定部分品质指标后，采用液氮冻样置于−80 ℃储存。

1.2 仪器和设备

主要仪器和设备：WATERS1525 高效液相色谱，美国 WATERS；手动固相微萃取（SPME）进样装置，德国 IKA；7890B-5977A 气相色谱-质谱联用仪，美国 AGILENT；气相色谱柱 HP-5MS，美国 AGILENT；50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取纤维头，美国 SUPELCO；TS-5000Z 电子舌-味觉分析系统，日本 INSENT；PAL-1 型数显糖度计，日本 ATAGO；pH 计，梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 基本指标的测定

可溶性固形物的测定：对果实进行纵向对切，两边各挤出果汁滴于仪器上，测量并记录读数，取其平均值。pH 值的测量参考 GB 10468—1989 中水果和蔬菜产品 pH 值的测定方法，枇杷冻样经研磨解冻后，取 15 mL 枇杷浆，在 25 ℃时用 pH 计探头放置于烧杯中进行测定，待数值稳定后记录读数，同一制备样品进行 3 次平行测定。

1.3.2 枇杷样品的制备

将冷冻样品利用液氮研磨器进行研磨后，置于 4 ℃条件下完全解冻后得到样品。

1.3.3　枇杷电子舌分析

枇杷的电子舌检测分析参考郭琳琳等[10]的方法，将 40 mL 枇杷样液倒入 100 mL 烧杯中，再加入 60 mL 蒸馏水进行稀释混匀后待测。用 KCl 和酒石酸溶液配成 Reference 溶液（人工唾液）作为参比溶液。负极清洗液为水+乙醇+HCl，正极清洗液为 KCl+水+乙醇+KOH。将传感器置于参比溶液中归零 30 s，随后开始进行味觉指标测定。测试时间为 30 s，测试完毕后用参比溶液清洗 3 s，再次进行测定，测试时间为 30 s。每个样品重复测试 4 次，取后 3 次的平均值作为测试结果。

1.3.4　糖组分测定

糖组分的测定条件参考李靖[11]和陈秀萍[12]等的方法，样品前处理：对枇杷冻样进行研磨，称取 2 g 于离心管中，加蒸馏水定容至 10 mL，涡旋振荡混匀，超声提取 30 min 后，在 8000 r/min 下离心 10 min，收集上清液，重复离心 1 次，每个样品做 3 个平行实验，最终将上清液进行合并待测，经 0.45 μm 微孔滤膜过滤。

HPLC 条件：用高效液相色谱测定糖组分含量，采用 Sugarpak1 色谱柱，流动相为纯水，每次进样量为 10 μL，流速为 0.4 mL/min，柱温为 85 ℃，采用示差折光检测器检测洗脱峰。

1.3.5　枇杷 HS-SPME/GC-MS 方法

枇杷 HS-SPME/GC-MS 测定参考谢若男等[3]的方法。首先准确称取 5 g 枇杷冻样，置于 20 mL 样品瓶中，加 1.5 mL 饱和氯化钠溶液（质量分数为 30%），然后用带有硅橡胶隔垫的瓶盖密封，放入集热式恒温加热磁力搅拌器中，在 50 ℃下水浴平衡 10 min，将老化好的 SPME 针头插入顶空瓶中距离液面 1 cm 处，在 50 ℃条件下萃取 30 min，最后将萃取头插入 GC-MS 进样器中解吸 5 min。

GC-MS 条件：色谱柱为 HP-5MS 石英毛细管柱，进样口温度为 250 ℃。升温程序：起始温度为 40 ℃，保持 4 min，以 5 ℃/min 升温到 150 ℃，保持 5 min，再以 10 ℃/min 升温到 250 ℃，保持 3 min，载气为 He，流速为 1.0 mL/min，不分流。采用电子电离源，离子源温度为 230 ℃，电子能量为 70 eV，质量扫描范围（m/z）为 35 ~ 500。四级杆温度为 150 ℃，接口温度为 280 ℃。

组分定性定量：样品中各未知挥发性物质的定性由计算机检索与标准信息库 NIST 11.L 进行匹配，然后根据各个物质的分子式、CAS 号确定化学成分；再与文献进行对比，进行二次定性。挥发性物质的定量分析采用峰面积归一化法，求得枇杷中各挥发性物质的相对含量。

1.4　数据分析

使用 Excel 2010 统计分析数据和绘制图表。应用 SAS 9.4 软件对数据进行方差分析，利用 Duncan's 多重比较进行显著性分析，$P<0.05$ 表示差异显著，$P<0.01$ 表示差异极显著。

2　结果与分析

2.1　冷藏枇杷的味觉指标变化

研究发现，随着冷藏时间的延长，枇杷风味逐渐丧失，枇杷的食用价值比外观品质下降得更快。评价风味的感官指标主要有酸味、甜味、涩味、鲜味、咸味、苦味等。除了酸味（−13）和咸味（−6），其他味觉指标的无味点均为 0，将大于无味点的味觉项目作为评价对象。由表 1 可知，除了丰富性，其他味觉指标均在无味点以上，可以作为有效的评价指标。由图 1 可知，枇杷果实在冷藏期间的酸味变化较为突出。新鲜枇杷的酸味较大，甜味较小，随着贮藏时间的变化，枇杷的酸味、甜味、涩味、鲜味、咸味、苦味、涩味回味、苦味回味均发生了改变。贮藏期 14 d 以内酸味变小，甜味变大，涩味、涩味回味及苦味回味降低，鲜味升高。贮藏 14 d 与 7 d 相比，基本无变化。贮藏 21 d 时，冷藏枇杷的味觉指标中除了苦味，其他指标较贮藏 14 d 时均有较大变化，呈现显著差异（$P < 0.05$）。在贮藏后期 28 d 与 21 d 时基本没变化，可以判定低温贮藏 14~21 d 是枇杷滋味变化的转折点。

表 1　电子舌检测味觉指标特征值结果

Tab.1 Results of characteristic value of taste index detected by electronic tongue

贮藏时间/d	酸味	苦味	涩味	苦味回味	涩味回味	鲜味	丰富性	咸味	甜味
无味点	−13	0	0	0	0	0	0	−6	0
0	−5.79	2.02	1.27	1.23	1.57	1.58	−0.4	−1.45	2.63
7	−9.45	2.25	1.07	0.98	1.24	2.54	−0.58	−2.13	3.66
14	−8.21	2.09	1.09	0.99	1.31	2.12	−0.56	−2.36	3.45
21	−12.51	2.15	0.48	0.64	0.9	3.41	−0.69	−2.83	4.34
28	−12.9	1.97	0.37	0.68	0.9	3.57	−0.64	−2.56	4.33

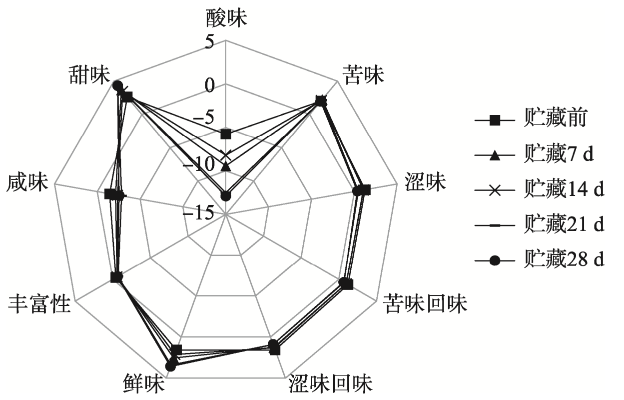

图 1 冷藏枇杷样品的电子舌实验数据雷达图
Fig.1 Electronic tongue experimental data radar chart of loquat samples during cold storage

2.2 冷藏枇杷的味觉指标主成分（PCA）分析

对不同贮藏期的枇杷果实样品味觉指标进行了PCA 分析，结果见表 2。主成分 1（PCA1）和 2（PCA2）方差贡献率分别为 85.17%和 12.81%，主成分 1 和 2合起来的累计贡献值能够反映原始味觉指标 97.98%的信息，通常累计方差贡献率大于 80%就能充分反映样品的整体信息。PCA1 比 PCA2 的特征值大，主成分 1 包含的信息更多，除苦味外，各个特征向量结果接近。主成分分析中，枇杷在贮藏 7 d 和贮藏 14 d 时对电子舌传感器的感应值距离较近，贮藏 21 d 和贮藏 28 d 对电子舌传感器的感应值距离接近，也说明了贮藏 7 d 和 14 d，贮藏 21 d 和 28 d 这 2 个阶段的枇杷果实滋味特性相似。与新鲜果实的感应值距离随着贮藏时间的延长，距离越远，说明贮藏期对枇杷果实的味觉指标影响较大，滋味特性差异明显。

2.3 冷藏枇杷的营养组分含量变化

糖的组成是衡量果实品质的重要指标，糖酸含量调控着果实贮藏过程中风味品质的形成和变化。成熟枇杷果实的可溶性糖主要为果糖、蔗糖、葡萄糖和山梨醇。新鲜果实中蔗糖和果糖含量相当，葡萄糖含量次之，山梨醇作为枇杷运输态的光合产物，在成熟果实中的含量最低。白肉枇杷以积累蔗糖为主，在采后贮藏过程中糖含量和组成的变化主要表现为蔗糖水平的持续下降，表 3 显示蔗糖含量显著降低，这与陈秋燕等[13]的研究结果一致。葡萄糖和果糖含量呈现先降低后升高再下降的趋势，在包装的应激环境下，果糖和葡萄糖一开始被作为呼吸底物，因而消耗量较大，同时也是蔗糖的分解产物，在 14 d 时含量有所上升，在贮藏末期由于枇杷衰老过程的进行消耗加快和蔗糖分解缓慢，果糖和葡萄糖的糖组分含量呈现下降趋势，这与 Cao 等[14]研究的“宁海白”枇杷在 1 ℃下贮藏的变化规律一致。果实的可溶性固形物和 pH 值是构成果实内在品质的重要因素，可溶性固形物含量呈逐渐下降趋势，在贮藏 28 d 结束时下降了 13.6%。果实的 pH 值逐渐升高，表明有效酸度增加，在贮藏结束时上升了 12.0%。

表 2 电子舌检测味觉指标的 PCA 分析
Tab.2 PCA analysis of taste index detected by electronic tongue

味觉指标		主成分（PCA）1	主成分（PCA）2
酸味	特征向量	0.358	0.035
苦味		−0.014	0.925
涩味		0.344	0.264
苦味回味		0.360	0.039
涩味回味		0.361	0.034
鲜味		−0.355	−0.071
丰富性		0.350	−0.212
咸味		0.340	−0.134
甜味		−0.359	0.060
特征值		7.666	1.153
累计贡献值/%		85.17	97.98

表 3 冷藏枇杷的可溶性糖、可溶性固形物与 pH 值的变化
Tab.3 Changes of soluble sugar, soluble solids and pH value of loquat during cold storage

贮藏时间/d	蔗糖含量/($mg \cdot g^{-1}$)	葡萄糖含量/($mg \cdot g^{-1}$)	果糖含量/($mg \cdot g^{-1}$)	山梨醇含量/($mg \cdot g^{-1}$)	可溶性固形物质量分数/%	pH
0	44.31 ± 0.50^{a}	19.80 ± 0.29^{d}	44.20 ± 0.33^{d}	3.78 ± 0.03^{d}	13.28 ± 0.13^{a}	3.93 ± 0.02^{c}
7	36.33 ± 0.45^{b}	18.51 ± 0.13^{e}	38.12 ± 0.21^{e}	4.39 ± 0.04^{a}	12.59 ± 0.19^{b}	4.08 ± 0.00^{b}
14	26.01 ± 0.41^{c}	24.30 ± 0.26^{c}	46.72 ± 0.34^{c}	3.93 ± 0.02^{c}	12.22 ± 0.13^{b}	4.12 ± 0.00^{b}
21	25.21 ± 0.21^{d}	26.45 ± 0.22^{a}	50.64 ± 0.36^{a}	4.01 ± 0.08^{b}	11.81 ± 0.21^{c}	4.37 ± 0.01^{a}
28	19.20 ± 0.26^{e}	25.88 ± 0.32^{b}	48.30 ± 0.28^{b}	3.74 ± 0.06^{d}	11.47 ± 0.02^{c}	4.40 ± 0.01^{a}

注：小写字母表示不同贮藏期蔗糖、葡萄糖、果糖、山梨醇、可溶性固形物、pH 值差异显著（$P<0.05$）

2.4　冷藏枇杷营养组分与味觉指标的相关性分析

由表 4 可知，蔗糖与葡萄糖、pH 值呈显著负相关，与可溶性固形物呈极显著正相关（$P < 0.01$），葡萄糖与果糖呈显著正相关，其他糖组分之间相关性不显著。可溶性固形物与 pH 值呈极显著负相关（$P < 0.01$），与甜味呈显著负相关，与酸味呈正相关。pH 值与酸味呈极显著负相关（$P < 0.01$），与甜味呈极显著正相关（$P < 0.01$），酸味与甜味呈极显著负相关（$P < 0.01$）。果实风味评价是系统复杂的味觉评估过程，电子舌味觉指标与可溶性固形物和有效酸度呈高度相关性，与可溶性糖缺乏关联性。研究表明，果糖和总糖可以反映枇杷果实甜度值的高低[11]，说明单用电子舌评估果实的风味存在局限性。

2.5　冷藏枇杷的挥发性物质变化

利用 HS-SPME/GC-MS 技术检测冷藏过程中枇杷的挥发性物质，结果见表 5。在枇杷采后当天及随后 28 d 贮藏期内共检测出 54 种香气成分。在新鲜采收的枇杷中检测到 37 种香气物质，根据官能团种类主要分为醛类 15 种、酯类 6 种、醇类 5 种、烷烃 3 种、苯环类 4 种、其他芳香族化合物 4 种，其中醛类、酯类、醇类含量的贡献率分别为 39.37%，27.96%，23.94%。己醛是脂类衍生 C6 醛类物质，相对含量最高，为 25.83%，2-甲基丁酸甲酯是枇杷中的特征挥发性物质，相对含量为 16.26%，其余物质含量均在 10% 以下，而且有 10 种物质相对含量过低，其对枇杷果实香气的贡献有待进一步研究。通过对贮藏过程的风味物质监测，贮藏 14 d 时检测到挥发性物质 22 种，己醛含量明显增加，达到 46.07%，其次为 2-甲基丁酸甲酯（12.50%）。在贮藏 28 d 结束时，检测到挥发性物质 39 种，主要增加了烷烃和醇类物质，(E)-2-己醛含量增加明显，达到 37.33%，其次是己醛（17.43%）。己醛、(E)-2-己醛、苯甲醛、壬醛、癸醛、2-甲基丁酸甲酯、甲苯、对二甲苯、1-辛烯-3-醇、癸烷等 10 种物质是枇杷果实在贮藏期共有的香气成分，其中(E)-2-己醛含量逐渐增加，2-甲基丁酸甲酯逐渐降低，己醛、壬醛、苯甲醛、癸醛、甲苯、对二甲苯和 1-辛烯-3-醇等 7 种物质在贮藏 14 d 时的含量均高于初始样和贮藏 28 d 时的样品，呈现先上升后下降的趋势。

表 4　糖组分与可溶性固形物、pH、酸味、甜味的相关性分析
Tab.4 Correlation analysis of sugar components with soluble solids, pH, acidity and sweetness

项目	蔗糖	葡萄糖	果糖	山梨醇	可溶性固形物	pH	酸味	甜味
蔗糖								
葡萄糖	−0.878*							
果糖		0.933*						
山梨醇								
可溶性固形物	0.978**							
pH	−0.905*				−0.967**			
酸味					0.930*	−0.973**		
甜味					−0.942*	0.961**	−0.989**	

注：*表示显著相关（$P < 0.05$）；**表示极显著相关（$P < 0.01$）

表 5　枇杷冷藏期间挥发性物质的变化
Tab.5 Changes of volatile compounds in loquat during cold storage

序号	物质分类	保留时间/min	化合物	结构式	相对含量/%		
					0 d	14 d	28 d
1	醛类（15 种）	2.516	3-甲基丁醛	$C_5H_{10}O$	**	—	—
2		4.656	己醛	$C_6H_{12}O$	25.83	46.07	17.43
3		6.110	(E)- 2-己醛	$C_6H_{10}O$	1.08	1.85	37.33
4		7.977	庚醛	$C_7H_{14}O$	**	—	0.56
5		8.303	(E,E)-2,4-己二醛	C_6H_8O	0.79	—	1.24
6		9.935	苯甲醛	C_7H_6O	0.62	1.33	**
7		11.272	(E,E)-2,4-庚二烯醛	C_8H_{14}	*	*	—
8		11.470	辛醛	$C_8H_{16}O$	4.76	8.76	—
9		12.598	(E)-4-氧代-2-烯醛	$C_6H_8O_2$	*	**	—
10		12.759	苯乙醛	C_8H_8O	**	**	0.67

续表

序号	物质分类	保留时间/min	化合物	结构式	相对含量/%		
					0 d	14 d	28 d
11	醛类（15 种）	13.283	（E）-2-辛醛	$C_8H_{14}O$	0.29	*	—
12		14.770	壬醛	$C_9H_{18}O$	3.95	9.21	5.63
13		17.824	癸醛	$C_{10}H_{20}O$	0.60	1.24	0.85
14		18.225	2,6,6-三甲基-1-环烯-1-甲醛	$C_{10}H_{16}O$	**	**	0.39
15		20.675	十一醛	$C_{11}H_{22}O$	1.45	*	—
16	酯类(9 种）	1.885	丙酸甲酯	$C_4H_8O_2$	4.11	1.71	—
17		2.896	丁酸甲酯	$C_5H_{10}O_2$	3.41	—	1.14
18		4.062	2-甲基丁酸甲酯	$C_6H_{12}O_2$	16.26	12.50	1.09
19		8.844	己酸甲酯	$C_7H_{14}O_2$	3.86	6.92	—
20		13.475	亚硫酸戊基十一烷基酯	$C_{16}H_{34}O_3S$	—	—	1.01
21		13.759	甲酸辛酯	$C_9H_{18}O_2$	**	—	—
22		14.438	苯甲酸甲酯	$C_8H_8O_2$	0.32	—	—
23		15.176	十二烷基碳酸异丁酯	$C_{17}H_{34}O_3$	—	—	0.89
24		15.396	十八酸乙烯酯	$C_{20}H_{38}O_2$	—	—	1.06
25	苯环类（4 种）	3.752	甲苯	C_7H_8	1.94	5.13	0.55
26		7.608	对二甲苯	C_8H_{10}	1.38	3.11	0.57
27		25.933	丁基羟基甲苯	$C_{15}H_{24}O$	*	**	0.37
28		29.491	2,6-双（1,1-二甲基乙基）-4-（1-氧代丙基）苯酚	$C_{17}H_{26}O_2$	0.47	—	**
29	醇类（8 种）	6.881	（Z）-2-己烯-1-醇	$C_6H_{12}O$	8.18	—	0.75
30		6.982	1-己醇	$C_6H_{14}O$	9.82	—	—
31		10.730	1-辛烯-3-醇	$C_8H_{16}O$	2.02	2.16	**
32		12.384	2-乙基-1-己醇	$C_8H_{18}O$	0.6	—	0.79
33		13.299	2-丁基-1-辛醇	$C_{12}H_{26}$	—	—	0.78
34		14.642	3,7-二甲基- 1,6-辛二烯-3-醇	$C_{10}H_{18}O$	3.12	—	—
35		20.653	2-己基-1-癸醇	$C_{16}H_{34}O$	—	—	0.37
36		24.328	1-十四醇	$C_{14}H_{30}O$	—	—	0.46
37	烷烃类（13 种）	11.390	癸烷	$C_{10}H_{22}$	0.60	**	1.28
38		12.181	2,2,4,4,6,8,8-七甲基-壬烷	$C_{16}H_{34}$	—	—	2.01
39		12.475	2-甲基-6-乙基-辛烷	$C_{11}H_{24}$	—	—	0.76
40		13.117	2，6-二甲基-辛烷	$C_{10}H_{22}$	—	—	0.50
41		14.658	十一烷	$C_{11}H_{24}$	—	—	4.89
42		14.893	4-甲基十一烷	$C_{12}H_{26}$	—	—	0.43
43		16.011	2,2,3,3,5,6,6-七甲基-庚烷	$C_{14}H_{30}$	—	—	0.38
44		16.802	3-甲基十一烷	$C_{12}H_{26}$	—	—	0.67
45		17.685	十二烷	$C_{12}H_{26}$	2.62	*	8.56
46		20.498	十三烷	$C_{13}H_{28}$	**	—	3.62
47		21.605	1，2-二环己基丁烷	$C_{16}H_{30}$	—	—	0.41
48		22.360	3-甲基-十三烷	$C_{14}H_{30}$	—	—	0.60
49		23.13	十四烷	$C_{14}H_{30}$	—	—	1.45
50	其他（5 种）	12.256	右旋-柠檬烯	$C_{10}H_{16}$	1.20	—	—
51		12.983	β-罗勒烯	$C_{10}H_{16}$	0.46	—	—
52		17.059	甘菊蓝	$C_{10}H_8$	0.25	—	*
53		23.467	β-姜黄素	$C_{15}H_{24}$	—	—	0.51
54		25.280	反式 β-紫罗兰酮	$C_{13}H_{20}O$	**	**	—

注：“—”表示该物质未检出或者不存在；“**”表示该物质匹配度＞80%但含量过低；“*”表示参考文献有该物质，但匹配度＜80%

3　讨论

枇杷是一种风味优良的高经济价值水果，品质与其香气和滋味指标息息相关，风味损失是限制其冷藏的重要问题之一。在国外电子舌已经较成熟地应用于食品味道特性的标识、风味调控等方面[15]。采用电子舌技术分析了整个冷藏期枇杷的滋味特性，果实的酸味和涩味下降较明显，在贮藏 7~14 d 期间味觉指标稳定，在贮藏 14 d 后枇杷的味觉指标发生显著改变。PCA 分析累计贡献值能够反映原始味觉指标 97.98%的信息，基本满足要求，应用电子舌技术区分枇杷贮藏期品质变化具有可行性。糖组分含量决定了果实的品质和风味，冠玉枇杷果实中蔗糖与果糖含量相当，葡萄糖含量次之，这与陈秋燕等[13]研究得到白肉枇杷以积累蔗糖为主的结果不完全一致，可能与枇杷产地的生态条件、栽培管理措施等有关。冷藏过程中蔗糖含量较葡萄糖、果糖、山梨醇持续下降，蔗糖在果实成熟过程中不断转化为单糖，葡萄糖和果糖含量在贮藏 14~21 d 时累积达到最大后开始下降，但 4 种糖组分尚未与电子舌的味觉特征结果建立起相关性。可溶性固形物含量和 pH 值这 2 个指标不仅与蔗糖含量具有高度相关性，与酸味和甜味也具有显著相关性，相关系数达 0.9 以上，将电子舌数据与化学分析方法结合研究，可进一步明确果实的味觉信息及其化学组成[16]。

实验发现，冠玉枇杷以醛类为主要挥发性成分，总相对含量接近 40%，醛类以 C6 醛类己醛和(E)-2-己醛为代表，C6 醛类以及酯类、醇类是脂肪酸经过脂氧合酶氧化的产物，与品种名为“Raúl”的枇杷香气成分类似[7]。品种、成熟度和采后贮藏条件等均会影响果实香气的形成[17]，如水蜜桃在成熟前期以青香型的醛类和醇类为主，成熟期主要的风味物质是酯类[18]。京白梨冷藏后与自然冷凉贮藏相比，果实香气物质种类减少，主要香气成分也发生了变化[17]。冠玉枇杷在冷藏过程中挥发性物质的种类和含量同样随着贮藏时间在发生变化，尤其己醛含量在贮藏 14~28 d 时下降明显，(E)-2-己醛量大幅度上升。挥发性物质作为主要成分影响着果实的风味，可溶性固形物中的其他成分同样是芳香成分的增强剂，因此从糖组分的变化趋势也能说明果实的糖酸含量对贮藏过程中风味物质品质的变化起着调控作用[19]。

4　结语

基于枇杷果实在冷藏期间的电子舌味觉特征指标，葡萄糖、果糖含量的变化规律及主要香气成分己醛、(E)-2-己醛的变化趋势发现，贮藏 14~21 d 是冠玉枇杷果实风味变化较为明显的阶段。该结论为枇杷风味物质的调控机制提供了新的信息，也为枇杷鲜果采后保鲜技术的应用及冷藏环境参数控制提供了理论参考，对实际应用具有一定的指导意义。冠玉枇杷的特征香气及绝对含量对不同贮藏期枇杷风味的影响有待进一步研究。

参考文献：

[1] 马佳佳, 隋思瑶, 丁青青, 等. 低 O_2 高 CO_2 对常温贮藏白玉枇杷品质及活性氧代谢的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(5): 1089—1096.
MA Jia-jia, SUI Si-yao, DING Qing-qing, et al. Effect of Lower O_2 Higher CO_2 Gas Component on Qualities and Active Oxygen Metabolism of Baiyu Loquat Stored at Room Temperature[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2018, 9(5): 1089—1096.

[2] 邵霜, 王莉, 凌晨, 等. 不同纳米改性 LDPE 膜对枇杷保鲜效果的影响[J]. 核农学报, 2019, 33(8): 1527—1534.
SHAO Shuang, WANG Li, LING Chen, et al. Effects of Different Nano Modified LDPE Film on the Preservation Quality of Loquat Fruit[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2019, 33(8): 1527—1534.

[3] 谢若男, 马晨, 张群, 等. 海南省芒果主产区主栽品种果实挥发性成分的对比[J]. 热带作物学报, 2019, 40(3): 558—566.
XIE Ruo-nan, MA Chen, ZHANG Qun, et al. Comparative Study on Volatile Components of Mango Fruit (Mangiferaindica L) from Main Producing Regions of Hainan Province[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2019, 40(3): 558—566.

[4] 陈计峦. 梨香气成分分析、变化及理化特征指标的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2005: 5—6.
CHEN Ji-luan. Study on the Aroma Analysis, Variation and Physicochemical Characteristic Index of Pears[D]. Beijing: China Agricultural University, 2005: 5—6.

[5] 白丽丽, 戴华, 孔杜林, 等. HS-SPME-GC-MS 分析番石榴果实中的挥发性成分[J]. 现代食品科技, 2017, 33(11): 230—234.
BAI Li-li, DAI Hua, KONG Du-lin, et al. Analysis of Volatile Chemical Components of Guava Fruit by HS-SPME-GC-MS[J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(11): 230—234.

[6] 任二芳, 牛德宝, 温立香, 等. 电子鼻和电子舌在水果检测中的应用进展[J]. 食品工业, 2019, 40(10): 261—264.
REN Er-fang, NIU De-bao, WEN Li-xiang, et al. Application Research Progress of Electronic Nose and Electronic Tongue in Fruits Detection[J]. Food Industry, 2019, 40(10): 261—264.

[7] BESADA C, SANCHEZB G, GIL A R, et al. Volatile Metabolite Profiling Reveals the Changes in the Volatile Compounds of New Spontaneously Generated Loquat Cultivars[J]. Food Research International, 2017, 100: 234—243.

[8] 孙海艳, 李晓林, 郭启高, 等. 电子鼻在枇杷果实香气检测中的应用[J]. 园艺学报, 2014, 41(S): 2653.
SUN Hai-yan, LI Xiao-lin, GUO Qi-gao, et al. Application of Electronic Nose in Aroma Detection of Loquat Fruit[J]. Acta Horticulturae Sinica, 2014, 41(S): 2653.

[9] 黄晶玲, 江汉美, 邸江雪, 等. HS-SPME-GC-MS 和主成分分析比较枇杷叶、花、茎的挥发性成分[J]. 现代食品科技, 2019, 35(6): 295—300.
HUANG Jing-lin, JIANG Han-mei, DI Jiang-xue, et al. Comparison of the Volatile Components in Leaves, Flowers and Stems of Loquat by HS-SPME-GC-MS and Principal Component Analysis[J]. Modern Food Science and Technology, 2019, 35(6): 295—300.

[10] 郭琳琳, 罗静, 庞荣丽, 等. 基于电子舌的氯吡脲对草莓风味影响的研究[J]. 现代食品科技, 2019, 35(6): 182—188.
GUO Lin-lin, LUO Jing, PANG Rong-li, et al. Electronic Tongue-based Study on the Effect of Clopidogrel Phenyl Urea (CPPU) on the Flavor Quality of Strawberry[J]. Modern Food Science and Technology, 2019, 35(6): 182—188.

[11] 李靖, 孙淑霞, 陈栋, 等. 枇杷成熟果实中可溶性糖组分及含量分析[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(2): 89—91.
LI Jing, SUN Shu-xia, CHEN Dong, et al. Analysis of Components and Contents of Soluble Sugars in Mature Fruits of Loquat[J]. Journal of Anhui Agriculture Science, 2017, 45(2): 89—91.

[12] 陈秀萍, 邓朝军, 许奇志, 等. 4 个枇杷品种果实糖组分含量及其分布研究[J]. 福建农业学报, 2015, 30(2): 141—145.
CHEN Xiu-ping, DENG Chao-jun, XU Qi-zhi, et al. The Components and Contents of Sugars and Distribution in Four Cultivars of Loquat[J]. Fujian Journal of agricultural sciences, 2015, 30(2): 141—145.

[13] 陈秋燕, 周京, 张波, 等. 白肉枇杷与红肉枇杷成熟果实可溶性糖组成差异及其与蔗糖代谢相关酶活性的关系[J]. 果树学报, 2010, 27(4): 616—621.
CHEN Qiu-yan, ZHOU Jing, ZHANG Bo, et al. Sugar Composition Difference between White-and Red-Fleshed Loquat Fruits and Its Relation with Activities of Sucrose-metabolizing Enzymes[J]. Journal of Fruit Science, 2010. 27(4): 616—621.

[14] CAO S F, YANG Z F, ZHENG Y H. Sugar Metabolism in Relation to Chilling Tolerance of Loquat Fruit[J]. Food Chemistry, 2013, 136(1): 139—143.

[15] 张浩, 安可婧, 徐玉娟, 等. 基于电子舌与 SPME-GC-MS 技术的芒果风味物质的比较分析[J]. 现代食品科技, 2018, 34(10): 214—224.
ZHANG Hao, AN Ke-jing, XU Yu-juan, et al. The Characteristic Flavor Compounds Analysis of Different Cultivars of Mango by Electronic Tongue and SPME-GC-MS[J]. Modern Food Science and Technology, 2018, 34(10): 214—224.

[16] 黄嘉丽, 黄宝华, 卢宇靖, 等. 电子舌检测技术及其在食品领域的应用研究进展[J]. 中国调味品, 2019, 44(5): 189—193.
HUANG Jia-li, HUANG Bao-hua, LU Yu-jing, et al. Detection Technology of Electronic Tongue and Its Application in Food Field[J]. China Condiment, 2019, 44(5): 189—193.

[17] 李晨辉, 朱元娣, 仇占南, 等. 不同贮藏方式对'京白梨'果实香气成分的影响[J]. 果树学报, 2016, 33(S1): 157—165.
LI Chen-hui, ZHU Yuan-di. QIU Zhan-nan, et al. Effects of Different Storage Methods on Aromatic Components in 'Jingbai-li' Fruit[J]. Journal of Fruit Science, 2016, 33(S1): 157—165.

[18] 范霞, 陈荣顺. 水蜜桃采后贮藏期间风味物质及质构特性的研究[J]. 食品科技, 2019, 44(4): 30—35.
FAN Xia, CHEN Rong-shun. Changes on Flavor Substances and the Texture Properties of Peach during Postharvest Storage[J]. Food Science and Technology, 2019, 44(4): 30—35.

[19] MPHAHLELE R R, FAWOLE O A, OPARA U L. Influence of Packaging System and Long Term Storage on Physiological Attributes, Biochemical Quality, Volatile Composition and Antioxidant Properties of Pomegranate Fruit[J]. Scientia Horticulturae, 2016, 211: 140—151.