

两个品种树莓耐贮性与挥发性物质变化研究

葛超, 张鹏, 李江阔, 贾晓昱, 吴迪, 李春媛, 刘玲

Storage Resistance and Volatile Matter Changes in Two Varieties of Raspberries

GE Chao, ZHANG Peng, LI Jiangkuo, JIA Xiaoyu, WU Di, LI Chunyuan, and LIU Ling

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2024020077>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

电子鼻结合气相-离子迁移谱联用技术分析兰茂牛肝菌气调贮藏期间挥发性风味物质的变化

Changes in Volatile Compounds of *Lanmaoa asiatica* during Controlled Atmosphere Storage Using Electronic Nose Combined with Gas Chromatography-Ion Mobility Spectroscopy

食品工业科技. 2021, 42(21): 111-117 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021070297>

基于气相离子迁移谱分析不同贮藏条件下番荔枝的风味变化

Flavor Changes of *Annona squamosa* L. under Different Storage Conditions by GC-IMS

食品工业科技. 2019, 40(18): 263-266, 272 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.18.043>

基于气相离子迁移谱的发酵海带风味分析

Flavor Analysis of Fermented *Laminaria japonica* Based on Gas Chromatograph-Ion Mobility Spectrometer (GC-IMS)

食品工业科技. 2021, 42(12): 300-306 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020090210>

基于气相-离子迁移谱技术分析烤羊肉串的挥发性风味成分

Analysis of Volatile Flavor Substances in Mutton Shashlik Based on GC-IMS Technology

食品工业科技. 2021, 42(8): 256-263 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020060339>

基于气相色谱-离子迁移谱技术分析不同包装条件对黄瓜风味的影响

Analysis of the Effect of Different Packaging Conditions on Cucumber Flavor Based on Gas Chromatography-Ion Mobility Spectrometry Technology

食品工业科技. 2022, 43(8): 296-304 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021080221>

气相色谱-离子迁移谱技术在蜂蜜品质鉴别中的应用

Application of Gas Chromatography-Ion Mobility Spectroscopy for Honey Quality Evaluation

食品工业科技. 2024, 45(13): 402-410 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2024010053>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

葛超, 张鹏, 李江阔, 等. 两个品种树莓耐贮性与挥发性物质变化研究 [J]. 食品工业科技, 2025, 46(2): 239–249. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024020077

GE Chao, ZHANG Peng, LI Jiangkuo, et al. Storage Resistance and Volatile Matter Changes in Two Varieties of Raspberries[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(2): 239–249. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024020077

· 分析检测 ·

两个品种树莓耐贮性与挥发性物质变化研究

葛超^{1,2}, 张鹏², 李江阔², 贾晓昱², 吴迪^{3,4}, 李春媛^{2,*}, 刘玲^{1,*}

(1.沈阳农业大学食品学院, 辽宁沈阳 110866;

2.天津市农业科学院农产品保鲜与加工技术研究所, 国家农产品保鲜工程技术研究中心(天津), 农业农村部农产品贮藏保鲜重点实验室, 天津市农产品采后生理与贮藏保鲜重点实验室, 天津 300384;

3.浙江大学农业与生物技术学院, 浙江杭州 310058;

4.浙江大学中原研究院, 河南郑州 450000)

摘要: 为了对比‘哈瑞太兹’和‘新星’树莓的耐贮性和挥发性物质的差异。以‘哈瑞太兹’和‘新星’树莓为试材, 采后装入气调箱置于 0 °C 环境下贮藏, 测定两个品种树莓感官评分和营养指标, 并采用气相色谱-离子迁移谱 (gas chromatography-ion mobility spectroscopy, GC-IMS) 技术和气相色谱-质谱联用 (gas chromatography mass spectrometry, GC-MS) 技术分析树莓挥发性物质变化。结果表明, 贮藏 15 d 时, ‘新星’树莓的感官评分、好果率、固酸比以及维生素 C 含量均显著 ($P<0.05$) 高于‘哈瑞太兹’树莓, 且‘哈瑞太兹’树莓出现少许霉变现象。GC-IMS 检测结果表明, 酯类物质在树莓挥发性物质中占比较高, 其中乙酸甲酯和乙酸乙酯为树莓主要挥发性物质; 随着贮藏时间的延长, ‘哈瑞太兹’树莓挥发性物质浓度减少, ‘新星’树莓挥发性物质浓度增加, 在 15 d 时存在明显差异, 并且可以通过挥发性物质鉴定两个品种树莓。GC-MS 检测结果表明, 树莓中萜类物质相对含量占比较高, 其中 beta-紫罗兰酮为两个品种树莓共有的主要挥发性物质, alpha-紫罗兰酮为‘新星’树莓独有的挥发性物质, alpha-紫罗兰酮有着抗氧化、抗炎、抑菌等作用。随着贮藏时间的延长‘哈瑞太兹’树莓醇类物质相对含量显著 ($P<0.05$) 增加, 而萜类物质和酯类物质相对含量明显减少、风味下降。相比之下, ‘新星’树莓挥发性物质相对含量保持稳定, 风味维持较好。因此, ‘新星’树莓的耐贮性和挥发性物质的保持优于‘哈瑞太兹’树莓。

关键词: 树莓, 耐贮性, 风味变化, 气相色谱-离子迁移谱, 气相色谱-质谱联用

中图分类号: TS255.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2025)02-0239-11

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2024020077



本文网刊:

Storage Resistance and Volatile Matter Changes in Two Varieties of Raspberries

GE Chao^{1,2}, ZHANG Peng², LI Jiangkuo², JIA Xiaoyu², WU Di^{3,4}, LI Chunyuan^{2,*}, LIU Ling^{1,*}

(1.School of Food Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China;

2.Institute of Agricultural Products Preservation and Processing Technology, Tianjin Academy of Agricultural Sciences, Tianjin Key Laboratory of Postharvest Physiology and Storage of Agricultural Products, Key Laboratory of Storage of

Agricultural Products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, National Engineering and Technology

Research Center for Preservation of Agricultural Products (Tianjin), Tianjin 300384, China;

3.College of Agriculture & Biotechnology, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

4.Zhejiang University Zhongyuan Institute, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: To compare the storage tolerance and volatiles of 'Haritaz' and 'Nova' raspberries, used these varieties as test

收稿日期: 2024-02-19

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFD1600504)。

作者简介: 葛超 (2000-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 果蔬贮藏保鲜, E-mail: 943378846@qq.com。

* 通信作者: 李春媛 (1984-), 女, 硕士, 副研究员, 研究方向: 果蔬贮藏与加工, E-mail: 158560435@qq.com。

刘玲 (1974-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 农产品贮藏与加工, E-mail: liuling4568@sina.com。

materials. After harvesting, the raspberries were stored in air-conditioned boxes at 0 °C. The sensory scores and nutritional indexes of both varieties were determined and the changes in volatile substances were analyzed using GC-IMS and GC-MS techniques. At 15 d of storage, the sensory score, good fruit rate, solid-acid ratio, and vitamin C content of 'Nova' raspberries were significantly higher than those of 'Haritaz' raspberries ($P<0.05$). 'Haritaz' raspberries exhibited a slight mold growth phenomenon. The GC-IMS results indicated that esters constituted a higher proportion of volatile substances in raspberries, with methyl acetate and ethyl acetate being the primary ones. The concentration of volatile substances in 'Haritaz' raspberries decreased with storage time, while that in 'Nova' raspberries increased, with a significant difference at 15 d. The identification of the two raspberry varieties was possible based on their volatile substances. The GC-MS results indicated that terpenoids were present in high relative content in raspberries. Beta-violetone was identified as the main volatile substance common to both raspberry varieties, while alpha-violetone was unique to 'Nova' raspberries. Alpha-violetone had antioxidant, anti-inflammatory and antibacterial effects. The relative content of alcohols in 'Haritaz' raspberries increased significantly with storage time ($P<0.05$), while the relative content of terpenes and esters decreased significantly, resulting in flavor loss. In contrast, the proportion of volatiles in 'Nova' raspberries remained stable, maintaining their flavour. Therefore, in terms of storability and retention of volatiles, 'Nova' raspberries were superior to 'Haritaz' raspberries.

Key words: raspberry; storage tolerance; flavor changes; GC-IMS; GC-MS

树莓, 学名覆盆子(*Rubus idaeus* L.)蔷薇科悬钩子属植物, 富含花青素、类黄酮、维生素、矿物质、膳食纤维以及糖^[1], 具有抗氧化、抗炎、抗肿瘤等功效^[2], 是一种营养丰富味道浓郁的浆果。‘哈瑞太兹’树莓属于夏季果实成熟的树莓品种, 果形中等, 通常呈圆锥形或略呈圆筒形, 在国内市场占据主导地位。‘新星’树莓果实呈亮红色, 果形饱满, 通常呈圆锥或稍微倒卵形, 是一种新近培育出的树莓品种。

气相色谱-质谱联用(gas chromatography mass spectrometry, GC-MS)技术和气相色谱-离子迁移谱(gas chromatography-ion mobility spectroscopy, GC-IMS)技术是两种常用的风味测定方法。Honkanen等^[3]利用 GC-MS 从野生树莓中检测出 75 种挥发性物质。而 GC-IMS 作为新型气体样品的分析和检测技术在树莓风味方面研究较少。同时周双等^[4]对 20 个品种树莓品质分析表明, ‘欧洲红’和‘波尔卡’感官品质和风味较为突出适合鲜食, ‘威拉米特’营养指标相对较高适宜加工。刘畅等^[5]研究 8 个品种树莓贮藏后品质的变化, 结果表明‘米克’和‘胜利’更适宜冻藏, 可以保持较好的营养品质。在张航等^[6]对 36 个品种树莓挥发性物质的差异进行探讨中表明‘波尔卡’‘哈瑞太兹’‘菲尔杜德’‘欧洲红’和‘DNS33’香气物质含量较高。然而针对树莓耐贮性结合挥发性物质变化的对比研究鲜有报道。

因此本实验选用‘新星’树莓与‘哈瑞太兹’树莓进行耐贮性与挥发性物质变化的研究, 不仅因为目前市场上树莓品种单一竞争力不足, 同时也是因为缺乏多品种树莓贮藏稳定性的研究。通过分析贮藏期间果实的感官评分和品质变化, 以及基于 GC-MS 和 GC-IMS 技术分析挥发性物质的动态变化, 明确两种树莓的耐贮性和挥发性物质的差异, 帮助了解不同品种树莓的耐贮性和风味变化规律, 为树莓的储存提供科学依据, 同时也有助于开发新的树莓品种, 提高树莓的产量和品质, 提高树莓市场竞争力。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

‘哈瑞太兹’树莓 采自于辽宁省盘锦市, 单果重 3~5 g, 果形中等呈圆锥型, 质地柔软颜色鲜红; ‘新星’树莓 采自于辽宁省盘锦市, 单果重 4~6 g, 果形饱满呈倒卵形, 质地饱满颜色鲜红; 气调箱 28 cm×22 cm×12 cm, 宁波国嘉农产品保鲜包装技术有限公司; 草酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、氢氧化钠均为分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 偏磷酸、钼酸铵 均为分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 浓硫酸 分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司; 冰乙酸 分析纯, 天津市基准化学试剂有限公司。

HH-1 水浴锅 金坛市金南仪器制造有限公司; Synergy H1 酶标仪 美国伯腾仪器有限公司; 916 Ti-Touch 电位滴定仪 瑞士万通中国有限公司; PAL-1 手持折光仪 日本 ATAGO 公司; Flavour Spec 气相色谱-离子迁移谱仪 德国 G.A.S 公司; GC8890-5977B 气相色谱-质谱联用仪 安捷伦科技(中国)有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理 挑选无机械损伤、无病虫害、颜色鲜艳的树莓果实, 置于浆果盒内, 每盒 125 g, ‘哈瑞太兹’树莓 40 盒, ‘新星’树莓 40 盒, 共 80 盒。将装好的果实置于(0±0.4)℃的预冷库预冷 12 h, 预冷后将每 10 盒装入一个气调箱内, 置于(0±0.4)℃的冷库中贮藏。每隔 5 d 进行一次测定。

1.2.2 测定指标与方法

1.2.2.1 感官评分 参考穆静等^[7]的方法测定, 感官评分标准略作修改, 见表 1。

1.2.2.2 好果率 随机挑选 100 粒树莓, 将无腐烂和霉变的、感官良好的好果与发生腐烂或霉变的感官品质下降的坏果分开计算好果率, 测定 3 次, 计算结果取平均值。

表 1 树莓感官评分标准
Table 1 Sensory scoring criteria of raspberry

指标	8<X≤10	6<X≤8	4<X≤6	2<X≤4	0<X≤2
外观	果实有光泽且坚挺	果实有光泽硬度下降	果实萎蔫硬度偏软	部分腐烂有汁液流出	全部腐烂不成型
色泽	鲜红色	红色但不鲜艳	部分暗红色	暗红色	暗红色, 无色泽
气味	有树莓特有的香气	有淡淡的香气	有酸腐味	有酸味和发霉味	霉烂酸腐味明显
口感	酸甜可口	味道正常	口感淡	酸涩味严重	有酸腐味

好果率(%) = $\frac{\text{好果个数}}{100} \times 100$

1.2.2.3 可溶性固形物(TSS) 参照林本芳等^[8]方法测定,略作修改。取树莓匀浆用清洁的四层纱布包裹压滤汁液,用数字手持折射仪测定其汁液,测定 6 次,计算结果取平均值。

1.2.2.4 可滴定酸(TA) 参照李文生等^[9]的方法测定,略作修改。取 20 g 树莓匀浆液,以蒸馏水定容至 250 mL 后,80 ℃ 水浴 30 min,冷却至室温后使用脱脂棉过滤,取滤液 20 mL 和蒸馏水 40 mL 于 100 mL 烧杯中,采用自动电位滴定法测定,NaOH 溶液浓度为 0.05 mol/L。每个处理重复测定 3 次。

1.2.2.5 维生素 C(V_C) 采用钼蓝比色法^[10]测定。准确称取 20 g 树莓匀浆,以草酸-EDTA 定容至 100 mL,取滤液 10 mL 依次加入 1 mL 偏磷酸-醋酸溶液、2 mL 5% 硫酸溶液及 4 mL 钼酸铵溶液,蒸馏水定容至 50 mL 后静置 15 min,在 705 nm 下测定吸光度,各处理重复三次。

1.2.2.6 固酸比(TSS/TA) 根据可溶性固形物与可滴定酸的比值计算得出。

1.2.2.7 气相离子迁移色谱(GC-IMS) 参考陈怀宇等^[11]的方法,略作修改。样品前处理:取树莓匀浆 2 g,置于 20 mL 顶空瓶中,50 ℃ 孵化 20 min 后进样,孵化转速 500 r/min,每个样品平行测定 3 次。进样:顶空进样针温度 85 ℃;进样量 500 μL;孵化转速 500 r/min。GC 条件:色谱柱 MXT-5(15 m×0.53 mm,1.0 μm),色谱柱温 60 ℃,分析时间 20 min,载气为高纯氮气 N₂(99.999%),载气流速:初始流速 2 mL/min 保持 2 min,2~10 min 线形增至 10 mL/min。10~20 min 内线形增至 100 mL/min。IMS 条件:漂移管温度 45 ℃,漂移气流量 75 mL/min,载气

为高纯氮气 N₂(99.999%)。用仪器自带 LAV(Laboratory Analytical Viewer)分析软件,采用正构酮 C₄~C₉ 作为外标物质计算挥发性成分的保留指数,并根据保留指数和相对迁移时间,与 NIST 气相数据库和 IMS 离子迁移谱数据库进行检索对挥发性风味物质进行定性分析^[12],各处理重复三次。

1.2.2.8 气相色谱质谱联用仪(GC-MS)法 参考 Hansen 等方法^[13],略作修改。固相萃取条件:取 8 mL 树莓匀浆于 15 mL 顶空瓶中,加入 2.5 g NaCl,50 ℃ 水浴锅中平衡 20 min,将萃取头通过瓶上胶垫插入瓶中,并保持其与样品液面距离 1.0 cm,磁力搅拌速率 600 r/min,50 ℃ 条件下顶空萃取 30 min 后取出萃取头立即插入气相色谱进样口,解析 7 min。色谱条件:程序升温为 40 ℃ 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:连接杆温度为 280 ℃,电离模式为 EI,离子源温度 200 ℃,扫描范围(m/z)为 35~350。NIST 谱库检索,确认各化合物;通过 Chromeleon Console 工作站数据处理系统,按峰面积归一化法计算主要化合物在总挥发物中的相对百分含量(去除水分含量)^[14],各处理重复三次。

1.3 数据处理

数据均使用 Excel2021 进行记录作图,采用 origin2023 绘制图表,利用 GC-IMS 配套的 LAV 软件绘制图谱,利用 SMICA 软件绘制 PCA 图谱,利用 SPSS 软件进行统计分析(*P*<0.05 为显著性差异)。

2 结果与分析

2.1 两个品种树莓贮藏期感官品质差异

果实感官评分是用来评价果实的外观、色泽、气味、口感,是评价果实食用价值的重要指标。图 1 为

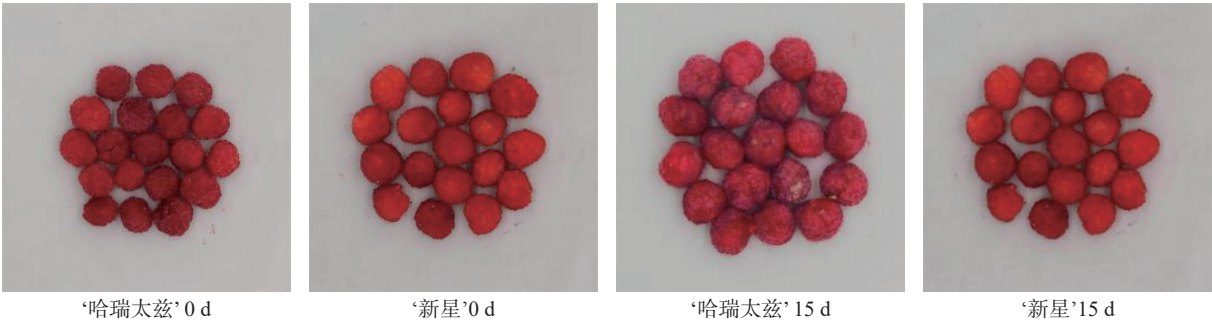


图 1 两种树莓贮藏期间的感官图片
Fig.1 Sensory pictures of two raspberry species during storage

贮藏 15 d 时两个品种树莓的感官图片,从图 1 中可以看出,贮藏 15 d 时‘哈瑞太兹’树莓出现少许霉变现象,而‘新星’树莓未出现霉变或腐烂现象。图 2 为两个品种树莓贮藏期间感官评分和好果率变化图。随着贮藏时间的延长,‘哈瑞太兹’树莓和‘新星’树莓感官评分和好果率均呈下降趋势。贮藏 0 d 时,‘哈瑞太兹’树莓感官评分 37.33 分低于‘新星’树莓(40 分),好果率均为 100%;贮藏 15 d 时‘新星’树莓感官评分是‘哈瑞太兹’树莓 1.5 倍,好果率是‘哈瑞太兹’树莓 1.4 倍,差异显著($P<0.05$)。‘哈瑞太兹’树莓感官评分下降 64%,好果率下降 43%。‘新星’树莓感官评分下降 49%,好果率下降 21%,下降速率明显低于‘哈瑞太兹’树莓。综上所述,0 ℃ 可以更好的维持‘新星’树莓的感官品质,在 15 d 贮藏期间‘新星’树莓

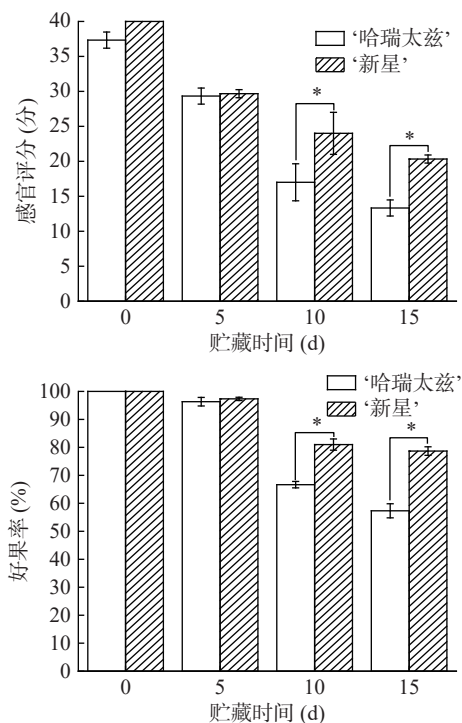


图 2 两种树莓贮藏期间感官评分和好果率的变化

Fig.2 Changes in sensory scores and percentage of good fruit during storage of two raspberry species

注: *表示同一贮藏时间下,‘哈瑞太兹’与‘新星’指标差异显著, $P<0.05$ 。

感官品质优于‘哈瑞太兹’树莓。

2.2 两个品种树莓贮藏期间营养指标变化

表 2 为两个品种树莓的营养指标表。由表 2 可知,贮藏 0 d 时,‘新星’树莓固酸比‘哈瑞太兹’树莓高 0.37,维生素 C 含量比‘哈瑞太兹’树莓高 10.47 mg/100 g,差异显著($P<0.05$);贮藏 15 d 时,‘新星’维生素 C 含量是‘哈瑞太兹’树莓 1.7 倍,固酸比是‘哈瑞太兹’树莓 1.1 倍,差异显著($P<0.05$)。‘新星’树莓贮藏 0 d 时维生素 C 含量高于‘哈瑞太兹’树莓可能与果实品种有关,随贮藏时间的延长到贮藏 5 d 时出现下降,5 d 和 10 d 的变化差异可能也与环境温度以及实验测定时间先后有一定关系,导致树莓在常温下放置时间不同。‘哈瑞太兹’树莓维生素 C 含量下降 58%,固酸比上升 12%。‘新星’树莓维生素 C 含量下降 48%,固酸比上升 12%。结果表明 0 ℃ 可以更好的维持‘新星’树莓的营养品质,在贮藏后期‘新星’树莓果实新鲜度、口感优于‘哈瑞太兹’树莓。

2.3 两个品种树莓贮藏期间 GC-IMS 挥发性物质变化

2.3.1 两个品种树莓贮藏期间挥发性物质指纹图谱分析 通过 GC-IMS 配套的 LAV 软件中 Gallery Plot 插件绘制出两种树莓贮藏期间挥发性物质的指纹图谱(图 3)和二维谱图(图 4)。由图 3 和表 3 可知,通过测定树莓共检出 37 种有效挥发性物质,其中 33 种为已知的挥发性物质,4 种为未知的挥发性物质。在 37 种挥发性物质中,主要包括酯类 11 种、萜烯类 7 种、醛类 6 种、醇类 4 种、酮类 4 种、其他挥发性物质 5 种。

如图 3 所示,在两种树莓贮藏期间挥发性物质的指纹图谱中划分了七个区域,红色区域表示‘哈瑞太兹’树莓贮藏 0 d 浓度最高的气味物质,共 10 种:未知物 1、未知物 2、庚醛(柑橘味)、未知物 3、(E)-3-己烯-1-醇(青草味)、2-甲基戊醛(青草味)、顺-3-己烯醇(青香蕉味)、3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯(花香味)、3-甲基-1-丁醇(花香味)、萜品油烯(柑橘味)。绿色区域表示‘哈瑞太兹’树莓贮藏 5 d 浓度最高的气味物质,共 6 种: beta-蒎烯(松香味)、alpha-蒎烯(青草香)、乙酸正丁酯(单体、二聚体)(苹果味)、乙酸异丁酯(苹果味)、萜品烯(柠檬味)。棕色区域表

表 2 两种树莓的营养指标

Table 2 Physicochemical properties of two varieties of raspberries

贮藏时间(d)	树莓品种	TSS(°Brix)	TA(%)	TSS/TA	V _C (mg/100 g)
0	‘哈瑞太兹’	9.58±0.041 ^b	2.31±0.006 ^{ab}	4.16±0.011 ^b	29.62±0.571 ^b
	‘新星’	10.72±0.041 ^a	2.37±0.010 ^a	4.53±0.019 ^a	40.09±1.434 ^a
5	‘哈瑞太兹’	9.53±0.052 ^a	2.08±0.005 ^a	4.57±0.012 ^a	19.01±0.113 ^b
	‘新星’	8.80±0.000 ^b	2.09±0.008 ^a	4.21±0.015 ^b	24.07±0.138 ^a
10	‘哈瑞太兹’	9.30±0.000 ^a	2.19±0.010 ^a	4.25±0.019 ^a	27.75±0.239 ^a
	‘新星’	8.70±0.000 ^{ab}	2.13±0.004 ^{ab}	4.09±0.008 ^b	28.02±0.170 ^a
15	‘哈瑞太兹’	9.10±0.000 ^a	1.93±0.006 ^a	4.70±0.016 ^b	12.38±0.469 ^b
	‘新星’	9.30±0.000 ^a	1.84±0.007 ^{ab}	5.07±0.020 ^a	20.93±0.292 ^a

注: 不同小写字母代表同一贮藏时间下不同品种的差异显著性, $P<0.05$ 。

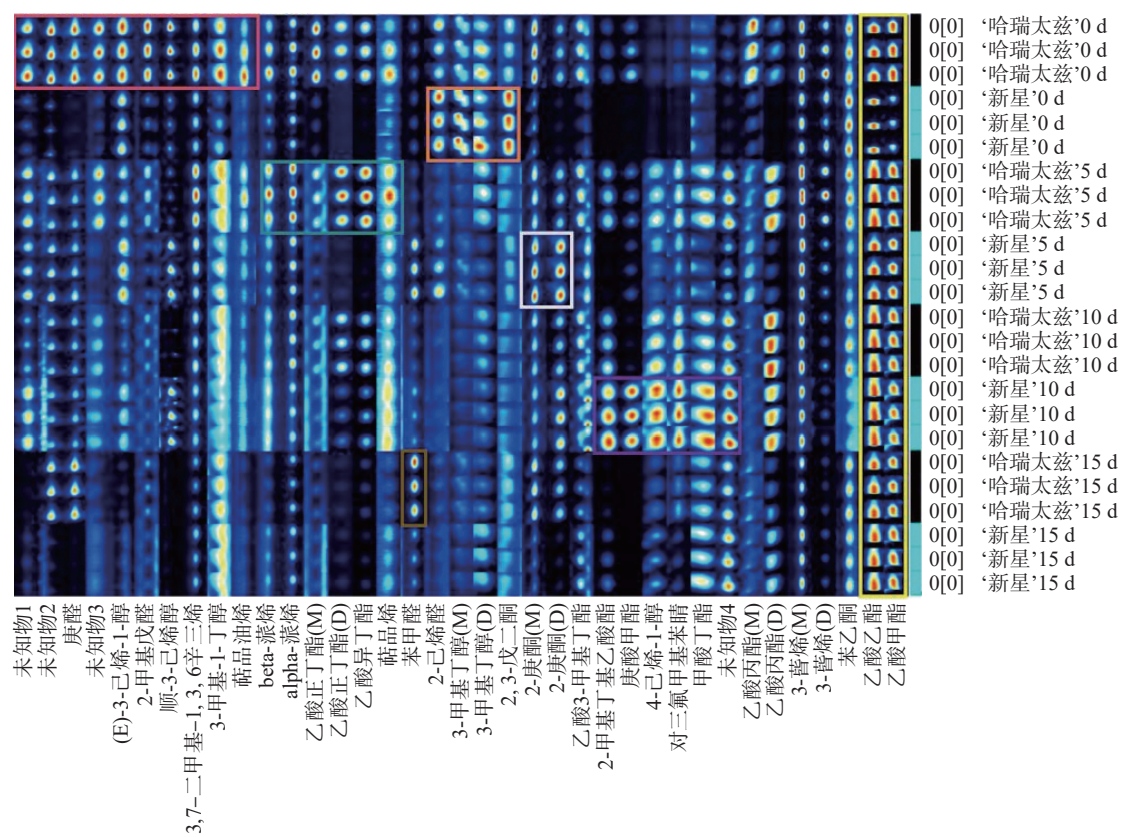


图 3 两种树莓贮藏期间挥发性物质的指纹图谱

Fig.3 Fingerprints of volatile substances of two varieties of raspberries during storage

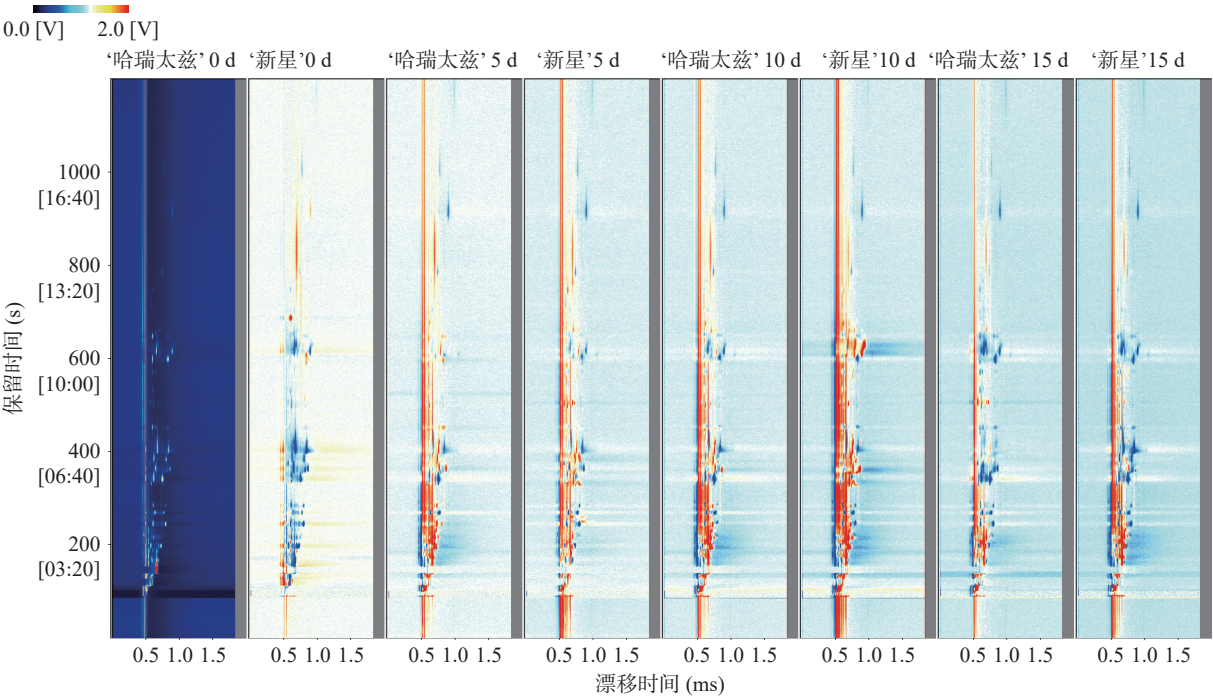


图 4 两种树莓贮藏期间挥发性物质的二维谱图

Fig.4 2D spectra of volatile substances of two varieties of raspberries during storage

示‘哈瑞太兹’树莓贮藏 15 d 浓度最高的气味物质, 共 1 种: 苯甲醛(樱桃味)。橙色区域表示‘新星’树莓贮藏 0 d 浓度最高的气味物质, 共 4 种: 2-己烯醛(青香蕉味)、3-甲基丁醇(单体、二聚体)(果香味)、2,3-戊二酮(焦糖味)。白色区域表示‘新星’树莓贮藏 5 d 浓度最高的气味物质, 共 2 种: 2-庚酮(单体、二

聚体)(果香味)。紫色区域表示‘新星’树莓贮藏 10 d 浓度最高的气味物质, 共 5 种: 2-甲基丁基乙酸酯(苹果味)、庚酸甲酯(青草味)、4-己烯-1-醇(青草味)、甲酸丁酯(果香味)、未知物 4。黄色区域表示两种树莓在整个贮藏期间含量无显著性变化的气味物质, 共 2 种: 乙酸乙酯(葡萄味)、乙酸甲酯(青草味)。

表 3 两种树莓挥发性物质信息

Table 3 Information on volatile substances of two varieties of raspberries

分类	化合物名称	分子式	CAS号	保留指数	保留时间(s)	迁移时间(ms)	香气特征
酯类	乙酸-3-甲基丁酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	123-92-2	877.2	365.063	1.30055	苹果味
	庚酸甲酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	106-73-0	1020.3	615.492	1.80365	青草味
	2-甲基丁基乙酸酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	624-41-9	875	362.222	1.73755	苹果味
	乙酸正丁酯(M)	C ₆ H ₁₂ O ₂	123-86-4	806.4	284.199	1.2352	苹果味
	乙酸正丁酯(D)	C ₆ H ₁₂ O ₂	123-86-4	805.8	283.62	1.61122	苹果味
	乙酸异丁酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	110-19-0	765.4	244.551	1.60712	苹果味
	乙酸丙酯(M)	C ₅ H ₁₀ O ₂	109-60-4	709.9	197.868	1.163	花香味
	乙酸丙酯(D)	C ₅ H ₁₀ O ₂	109-60-4	709.7	197.694	1.46899	花香味
	乙酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₂	141-78-6	610.9	146.973	1.33081	葡萄味
	乙酸甲酯	C ₃ H ₆ O ₂	79-20-9	544.8	122.321	1.19761	青草味
	甲酸丁酯	C ₅ H ₁₀ O ₂	592-84-7	733.5	216.484	1.50303	果香味
	3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	C ₁₀ H ₁₆	13877-91-3	1038.2	648.183	1.21361	花香味
萜烯类	3-萜烯(M)	C ₁₀ H ₁₆	13466-78-9	1010.8	598.829	1.21215	柠檬味
	3-萜烯(D)	C ₁₀ H ₁₆	13466-78-9	1011	599.222	1.67788	柠檬味
	beta-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	127-91-3	976.4	532.023	1.21308	松香味
	alpha-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	80-56-8	934.2	452.321	1.21286	青草味
	蒎品油烯	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	1088	748.529	1.21466	柑橘味
	蒎品烯	C ₁₀ H ₁₆	99-85-4	1065.2	700.937	1.21466	柠檬味
	(E)-3-己烯-1-醇	C ₆ H ₁₂ O	928-97-2	859.8	343.343	1.24906	青草味
醇类	顺-3-己烯醇	C ₆ H ₁₂ O	928-96-1	858.3	341.506	1.50587	青香蕉味
	4-己烯-1-醇	C ₆ H ₁₂ O	6126-50-7	708.5	196.827	1.39276	青草味
	3-甲基-1-丁醇	C ₅ H ₁₂ O	123-51-3	732.3	215.557	1.24782	花香味
	3-甲基丁醛(M)	C ₅ H ₁₀ O	590-86-3	656.8	166.998	1.19698	果香味
醛类	3-甲基丁醛(D)	C ₅ H ₁₀ O	590-86-3	655.2	166.24	1.40115	果香味
	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	100-52-7	963	505.26	1.14755	樱桃味
	庚醛	C ₇ H ₁₄ O	111-71-7	904.2	403.163	1.69184	柑橘味
	2-己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	505-57-7	849.8	331.332	1.17875	青香蕉味
酮类	2-甲基戊醛	C ₆ H ₁₂ O	123-15-9	765.6	244.771	1.22929	青草味
	2-庚酮(M)	C ₇ H ₁₄ O	110-43-0	892.3	385.108	1.26225	果香味
	2-庚酮(D)	C ₇ H ₁₄ O	110-43-0	890.4	382.446	1.62118	果香味
	2,3-戊二酮	C ₅ H ₈ O ₂	600-14-6	695.8	187.462	1.21883	焦糖味
	苯乙酮	C ₈ H ₈ O	98-86-2	1072	714.699	1.19027	花香味

注: M为单体, D为二聚体, 表中香气特征来源于网站<http://www.thegoodscentscompany.com/search2.html>。

通过本次实验, 检测出酯类物质在树莓挥发性物质中占比较多, 酯类物质通常带有令人愉悦的水果香气^[15], 随着贮藏时间的增加酯类物质含量也逐渐增加。其中乙酸甲酯、乙酸乙酯在整个贮藏期间含量无显著性变化, 是两种树莓共有的主要挥发性物质。随着贮藏时间的延长, ‘哈瑞太兹’树莓的挥发性物质浓度减少, ‘新星’树莓的挥发性物质浓度增加, 在贮藏 15 d 时‘新星’树莓的风味优于‘哈瑞太兹’树莓。

2.3.2 两个品种树莓贮藏期间挥发性物质主成分分析 主成分分析(PCA)是一种常用的数据分析方法。PCA 通过线性变换将原始数据变换为一组各维度线性无关的表示, 可用于提取数据的主要特征分量, 常用于高维数据的降维^[15]。由图 5 可知主成分 1、主成分 2、主成分 3 的贡献率分别为 35.2%、35%、12.2%, 总贡献率达到 82.4%, 超过可信值(60%)。证明该 PCA 具有可行性, 可以反映两种树莓间的香气特征。因此可以通过挥发性物质鉴定两种树莓。

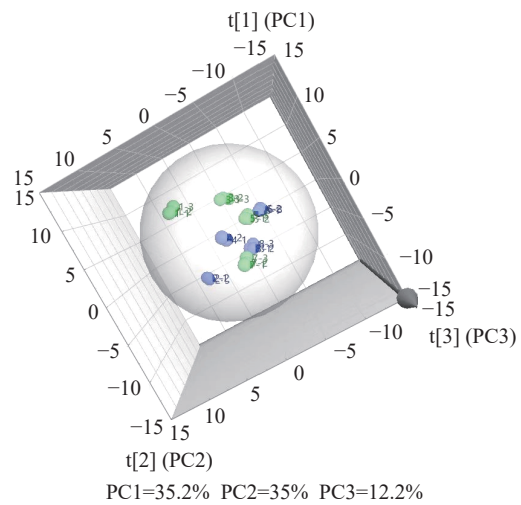


图 5 两种树莓贮藏期间挥发性物质的 PCA 图谱

Fig.5 PCA profiles of volatile substances of two varieties of raspberries during storage

注: 1: ‘哈瑞太兹’树莓贮藏 0 d; 2: ‘新星’树莓贮藏 0 d; 3: ‘哈瑞太兹’树莓贮藏 5 d; 4: ‘新星’树莓贮藏 5 d; 5: ‘哈瑞太兹’树莓贮藏 10 d; 6: ‘新星’树莓贮藏 10 d; 7: ‘哈瑞太兹’树莓贮藏 15 d; 8: ‘新星’树莓贮藏 15 d。

2.4 两个品种树莓贮藏期间 GC-MS 挥发性物质变化

2.4.1 两个品种树莓贮藏期间挥发性物质相对含量变化分析 鉴于 GC-IMS 数据库的不完整性, 导致部分挥发性物质无法识别并且无法进行相对定量分析。因此采用 GC-MS 方法, 对两个品种树莓冻样进行挥发性物质测定。基于 GC-IMS 检测结果, 对两个品种树莓在贮藏期间挥发性物质含量的动态变化进行更深入的研究。通过测定共检测出 88 种有效挥发性物质, 可分为 7 大类, 分别为醇类、酯类、醛类、酮类、萜烯类、呋喃类和芳香烃类。

由表 4 可知, 两种树莓挥发性物质的组成和相对含量方面存在较大差异。其中萜类物质相对含量占比较高, 萜类物质是影响水果风味及品质的主要挥发性物质之一^[16], 同时也在抗肿瘤中起到了重要作用^[17]。萜类物质相对含量的变化主要由树莓的呼吸作用以及酶促反应导致的^[18]。在贮藏期间由于缺乏充足的氧气, 呼吸作用会减缓, 导致萜类物质相对含量的降低, 同时由于温度以及湿度等因素的影响树莓

会经历一段时间的低温休眠^[19], 此时呼吸作用减缓萜类物质相对含量降低, 随贮藏时间的延长树莓逐渐恢复呼吸作用, 导致萜类物质相对含量有所回升。同时树莓中存在多种酶类, 这些酶类在树莓采摘后仍然活跃, 会引起一系列的酶促反应, 在树莓贮藏初期, 这些酶类可能会分解萜类物质导致萜类物质的相对含量降低, 但随着时间的推移酶类活性可能会下降^[20], 萜类物质的相对含量可能会逐渐增加。‘哈瑞太兹’树莓萜类物质相对含量贮藏 0 d 占比 62.28%, 而贮藏 10 d 萜类物质相对含量明显降低至 18.37%, 贮藏 15 d 萜类物质相对含量增加至 31.5%, 其中以 beta-紫罗兰酮、紫罗兰醇以及紫罗烯为主要挥发性物质。‘新星’树莓中萜类物质相对含量贮藏 0 d 相对含量占比为 52.74%, 在贮藏期间呈先上升后下降的趋势, 贮藏 5 d 占比最高 67.68%, 贮藏 15 d 占比 55.96%, 其中以 beta-紫罗兰酮和 alpha-紫罗兰酮为主要挥发性物质。beta-紫罗兰酮具有独特的花香与水果香气^[21], 可以通过类胡萝卜素的氧化降解或酶氧化合成产生^[22], 由于 beta-紫罗兰酮的香气阈值非

表 4 两种树莓贮藏期间挥发性物质相对含量的变化

Table 4 Changes in the relative content of volatile substances of two varieties of raspberries during storage

分类	化合物	分子式	CAS号	相对含量(%)								香气特征
				‘哈瑞太兹’				‘新星’				
				0 d	5 d	10 d	15 d	0 d	5 d	10 d	15 d	
醇类	环己醇	C ₆ H ₁₂ O	108-93-0	0.07	—	—	—	—	—	—	—	紫丁香味
	正己醇	C ₆ H ₁₄ O	111-27-3	3.34	—	—	—	—	—	—	0.48	香蕉味
	2-庚醇	C ₇ H ₁₆ O	543-49-7	12.63	26.81	26.87	35.41	3.57	7.13	11.64	12.54	柑橘味
	(±)-6-甲基-5-庚烯基-2-醇	C ₈ H ₁₆ O	1569-60-4	0.15	0.18	0.37	0.38	1.52	—	1.53	1.45	花香味
	顺式5-辛烯-1-醇	C ₈ H ₁₆ O	64275-73-6	—	—	—	—	—	—	0.01	—	青草味
	异辛醇	C ₈ H ₁₈ O	104-76-7	2.67	9.4	17.92	14.74	17.21	5.86	8.59	8.75	玫瑰味
	苯甲醇	C ₇ H ₈ O	100-51-6	—	—	—	—	—	1.64	0.97	1.59	樱桃味
	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	1960/12/8	—	—	—	—	0.82	—	—	—	花香味
	2-苯异丙醇	C ₉ H ₁₂ O	617-94-7	—	—	—	0.31	—	—	—	—	玫瑰味
	庚醇	C ₇ H ₁₆ O	111-70-6	—	—	—	—	—	—	0.23	—	柑橘味
	3-甲基-1-戊醇	C ₆ H ₁₄ O	589-35-5	—	—	0.85	—	—	—	—	—	果香味
	对甲基苯异丙醇	C ₁₀ H ₁₄ O	1197-01-9	—	—	—	0.77	—	—	—	—	柑橘味
合计				18.86	36.39	46.01	51.61	23.12	14.63	22.97	24.81	
酯类	乙酸异戊酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	123-92-2	1.81	—	0.24	—	0.41	1.1	—	0.04	苹果味
	2-甲基丁基乙酸酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	624-41-9	0.21	1.71	—	—	—	0.13	—	—	苹果味
	4-戊烯-1-乙酸酯	C ₇ H ₁₂ O ₂	1576-85-8	0.61	—	—	—	—	—	—	—	青草味
	3,6-壬二烯-1-醇乙酸酯	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	76649-26-8	—	—	—	—	—	0.19	—	—	果香味
	正己酸乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	123-66-0	—	2.87	—	—	—	1.63	1.68	0.2	苹果味
	山梨酸乙酯	C ₈ H ₁₂ O ₂	2396-84-1	—	—	—	—	—	0.04	1.28	—	果香味
	乙酸香茅酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	150-84-5	—	—	—	—	—	0.03	—	—	玫瑰味
	乙酸苯甲酯	C ₉ H ₁₀ O ₂	140-11-4	—	—	—	—	—	0.91	—	—	果香味
	梨醇酯	C ₇ H ₁₂ O ₂	1191-16-8	0.09	—	—	—	—	—	—	—	果香味
	乙酸叶醇酯	C ₈ H ₁₄ O ₂	3681-71-8	2.78	—	—	—	—	2.6	—	1.98	香蕉味
	乙酸己酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	142-92-7	0.4	—	—	—	—	—	—	—	苹果味
	甲酸辛酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	112-32-3	0.58	—	—	—	—	—	1.4	—	花香味
	丙酸松油酯	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	80-27-3	0.17	—	—	—	—	—	—	—	果香味
	丙烯酸辛酯	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	103-11-7	0.3	0.63	—	—	—	0.34	—	—	果香味
	乙酸苯乙酯	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	103-45-7	1.31	3.49	—	—	—	—	—	—	蜂蜜味
	丁位癸内酯	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	705-86-2	0.32	0.44	14.85	—	—	0.5	—	0.19	椰子味

续表 4

分类	化合物	分子式	CAS号	相对含量(%)								香气特征
				‘哈瑞太兹’				‘新星’				
				0 d	5 d	10 d	15 d	0 d	5 d	10 d	15 d	
	二氢猕猴桃内酯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	17092-92-1	—	—	—	—	—	0.01	—	—	奶香味
	小白菊内酯	C ₁₅ H ₂₀ O ₃	20554-84-1	0.04	—	—	—	—	—	—	—	花香味
	酞酸二乙酯	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	84-66-2	—	—	—	—	0.17	—	—	0.07	芳香味
	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	6846-50-0	—	0.96	2.43	—	1.2	0.62	1.71	1.9	芳香味
	邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	84-69-5	—	—	0.6	—	0.17	0.07	0.08	0.37	芳香味
	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	84-74-2	—	—	0.51	—	0.45	0.2	—	0.32	果香味
	乙酸芳樟酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	115-95-7	—	—	—	—	—	—	0.32	0.09	果香味
	丁位十二内酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	713-95-1	—	—	—	0.36	—	—	—	—	果香味
合计				8.62	10.1	18.63	0.36	2.4	8.37	6.47	5.16	
酮类	2-庚酮	C ₇ H ₁₄ O	110-43-0	1.26	4.97	4.17	—	—	1.58	4.07	3.23	果香味
	甲基庚烯酮	C ₈ H ₁₄ O	110-93-0	—	0.66	—	—	—	—	—	—	草莓味
	2-甲基-3-庚酮	C ₈ H ₁₆ O	13019-20-0	0.03	—	—	—	—	—	—	—	青草味
	苯乙酮	C ₈ H ₈ O	98-86-2	1.8	7.9	6.85	6.31	9.33	1.56	1.59	1.68	花香味
	2-壬酮	C ₉ H ₁₈ O	821-55-6	0.32	0.37	—	—	—	0.36	0.42	0.31	果香味
	2-茨酮	C ₁₀ H ₁₆ O	464-49-3	0.07	0.3	0.49	0.38	—	—	—	—	松香味
	2-莰酮	C ₁₀ H ₁₆ O	76-22-2	—	—	—	—	0.3	0.15	0.23	0.28	薄荷味
4-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-基)-2-丁酮	C ₁₃ H ₂₀ O	20483-36-7	2.89	—	0.51	1.51	1.04	0.94	0.79	1.95	葡萄味	
合计				6.37	14.2	12.02	8.2	10.67	4.59	7.1	7.45	
呋喃类	2-乙基呋喃	C ₆ H ₈ O	3208-16-0	0.3	2.4	—	—	—	—	1.75	—	青草味
	2,2-二甲基-5-(1-甲基-1-丙烯基)四氢呋喃	C ₁₀ H ₁₈ O	7416-35-5	0.36	—	—	—	—	—	—	—	果香味
	顺- α,α -5-三甲基-5-乙基四氢化呋喃-2-甲醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	5989-33-3	—	—	—	—	0.63	—	—	—	花香味
	反- α -反- α,α -5-三甲基-5-乙基四氢化-2-呋喃甲醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	34995-77-2	—	—	1.36	2.3	—	—	—	1.07	花香味
合计				0.66	2.4	1.36	2.3	0.63	0	1.75	1.07	
萜类	蘑菇醇	C ₈ H ₁₆ O	3391-86-4	0.43	0.4	—	—	0.18	0.39	0.18	0.22	花香味
	桉叶油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	470-82-6	0.56	1.98	—	—	—	0.84	0.86	0.76	薄荷味
	月桂烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	543-39-5	0.09	—	—	—	—	—	—	—	甜橘味
	4-萜烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	562-74-3	1.06	—	2.15	2.39	—	—	—	—	柑橘味
	(-)-4-萜品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	20126-76-5	—	—	—	—	—	1.89	1.77	1.26	紫丁香味
	alpha-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	98-55-5	—	1.91	1.83	4.72	4.27	4.38	3.41	0.39	紫丁香味
	香叶醇	C ₁₀ H ₁₈ O	106-24-1	—	—	—	—	1.29	—	—	—	百香果味
	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	78-70-6	0.57	2.68	1.06	0.93	1.89	5.54	4.89	4.44	花香味
	紫罗兰醇	C ₁₃ H ₂₂ O	25312-34-9	20.03	1.99	2.13	8.49	1.42	4.74	1.27	4.18	花香味
	小茴香醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1632-73-1	—	—	—	—	—	—	0.2	0.22	柠檬味
	橙花醇	C ₁₀ H ₁₈ O	106-25-2	—	—	—	—	—	0.22	0.15	0.59	花香味
	二氢- β -紫罗兰醇	C ₁₃ H ₂₄ O	3293-47-8	—	—	—	—	—	0.48	0.21	0.16	花香味
	异薄荷酮	C ₁₀ H ₁₈ O	491-07-6	—	—	—	—	0.13	—	—	—	薄荷味
	胡椒酮	C ₁₀ H ₁₆ O	89-81-6	0.77	1.94	1.2	1.46	—	1.66	2.08	2.02	薄荷味
	beta-紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	14901-07-6	20.1	13.68	7.42	10.23	23	26.76	24.5	22.56	花香味
	alpha-紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	127-41-3	—	—	—	—	19.14	12.51	12.25	10.62	花香味
	二氢- β -紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₂ O	17283-81-7	0.19	0.58	—	—	—	2.35	1.92	1.39	花香味
	大马土酮	C ₁₃ H ₁₈ O	23726-93-4	2.38	0.89	0.82	0.96	0.71	0.67	—	1.19	花果味
	香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O	3796-70-1	0.33	—	—	—	—	0.31	0.41	—	果香味
	β -环柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	432-25-7	—	—	—	—	—	0.59	0.46	0.66	果香味
	水茴香醛	C ₁₀ H ₁₆ O	21391-98-0	0.44	—	—	—	—	—	—	0.21	花香味
	桔茗醛	C ₁₀ H ₁₂ O	122-03-2	—	—	—	—	—	—	0.01	—	果香味
	蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	7785-70-8	0.36	2.13	—	—	—	0.31	0.92	0.34	松香味
	右旋蒎二烯	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	0.01	—	—	—	—	—	—	—	柑橘味
	α -水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	99-83-2	0.46	0.98	0.32	0.14	—	0.78	0.85	0.67	柑橘味
	α -萜品烯	C ₁₀ H ₁₆	99-86-5	1.99	1.59	0.39	—	—	1.75	1.69	0.96	柠檬味

续表 4

分类	化合物	分子式	CAS号	相对含量(%)								香气特征
				‘哈瑞太兹’				‘新星’				
				0 d	5 d	10 d	15 d	0 d	5 d	10 d	15 d	
萜类	3-亚甲基-6-(1-甲基乙基)环己烯	C ₁₀ H ₁₆	555-10-2	—	1.8	—	—	—	—	—	—	花香味
	3-萜烯	C ₁₀ H ₁₆	13466-78-9	—	1.51	—	—	—	0.57	0.66	0.49	柠檬味
	萜品烯	C ₁₀ H ₁₆	99-85-4	0.49	—	—	—	—	—	—	—	柑橘味
	萜品油烯	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	0.05	—	—	—	—	—	—	1.33	松香味
	紫罗烯	C ₁₃ H ₁₈	475-03-6	11.97	1.26	1.05	2.18	0.71	0.94	0.36	1.3	果香味
合计				62.28	35.32	18.37	31.5	52.74	67.68	59.05	55.96	
醛类	(E,E)-2,4-己二烯醛	C ₆ H ₈ O	142-83-6	—	—	—	—	3.02	1.09	—	0.32	青草味
	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	100-52-7	1.2	—	1.98	5.63	2.64	2.31	1.26	2.47	樱桃味
	辛醛	C ₈ H ₁₆ O	124-13-0	0.51	—	0.39	—	0.77	—	—	0.39	柑橘味
	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	124-19-6	0.47	1.06	0.96	0.4	1.05	0.82	0.95	1.07	花香味
	癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	112-31-2	0.24	0.53	0.3	—	0.35	0.57	0.46	0.59	花香味
	2,4-二甲基苯甲醛	C ₉ H ₁₀ O	15764-16-6	0.49	—	—	—	1.44	—	—	—	果香味
	3,4-二甲基苯甲醛	C ₉ H ₁₀ O	5973-71-7	0.17	—	—	—	—	—	—	0.57	果香味
合计				3.08	1.59	3.63	6.03	9.27	4.79	2.67	5.41	
芳香 烃类	p-伞花炷	C ₁₀ H ₁₄	99-87-6	—	—	—	—	1.21	—	—	—	柑橘味
	萘	C ₁₀ H ₈	91-20-3	0.13	—	—	—	0.13	—	—	—	芳香味
合计				0.13	0	0	0	1.34	0	0	0	

注: —代表未检测到该物质。

常低, 仅为 0.007 μg/kg, 因此 beta-紫罗兰酮在树莓风味中可能扮演着关键的角色^[23]。紫罗兰醇具有甜美的花香。紫罗烯具有独特的果香, 有着消炎止咳的作用^[24]。alpha-紫罗兰酮具有花香和水果香味^[25], 可以提供特殊的口味和口感; 同时根据已有研究表明 alpha-紫罗兰酮具有一定的抗氧化活性^[26]、抗炎作用^[27]、抗病虫害特性^[28] 以及抗菌作用^[29], 助于中和自由基, 减少氧化应激对细胞的损伤^[30]。‘新星’树莓维持较好的感官营养指标且优于‘哈瑞太兹’树莓可能与 alpha-紫罗兰酮的存在以及萜类物质相对含量的稳定有关。

酯类物质相对含量呈先上升后下降的趋势, 酯类物质相对含量的增加表明果实逐渐成熟^[31], 酯类物质相对含量的降低可能与有机酸的消耗以及酯化反应的发生有关^[32], 使酯类物质消耗导致果味分解。‘哈瑞太兹’树莓酯类物质相对含量贮藏 0 d 占比 8.62%, 而贮藏 10 d 酯类物质相对含量升高至 18.63%, 贮藏 15 d 酯类物质相对含量大幅降低至 0.36%, 表明果实从成熟到衰老以及果味的分解, 其中丁位癸内酯为主要挥发性物质, 具有奶香味、椰子等水果香气^[33]。‘新星’树莓中酯类物质相对含量贮藏 0 d 相对含量占比为 2.4%, 贮藏 5 d 占比最高 8.37%, 贮藏 15 d 占比 5.16%, 其贮藏后期果味优于‘哈瑞太兹’树莓。

醇类物质相对含量在贮藏期间整体呈上升趋势, 其相对含量的增加主要与酯类物质的水解^[34] 以及糖类物质的发酵和酵母代谢有关^[35]。‘哈瑞太兹’树莓醇类物质相对含量贮藏 0 d 占比 18.86%, 而贮藏 15 d 醇类物质相对含量明显增加, 达到最高值

51.61%。‘新星’树莓中醇类物质相对含量贮藏 0 d 占比 23.12%, 贮藏 5 d 相对含量下降至 14.63%, 贮藏 15 d 占比最高 24.81%, 在贮藏 5 d 时相对含量的降低也与醇类物质氧化生成酯类有一定关系, 同时醇类物质相对含量较好地保持也使其在贮藏 15 d 腐烂率较低。其中 2-庚醇和异辛醇是两品种树莓主要挥发性物质, 2-庚醇特有的花果香气, 可以增强树莓风味的香气特征, 使其味道更加丰富多样。根据已有研究表明, 2-庚醇对致病疫霉有显著的抑制作用^[36]。异辛醇为‘哈瑞太兹’树莓贮藏 10~15 d, ‘新星’树莓贮藏 0 d 的主要挥发性物质, 具有玫瑰的香味。根据已有研究表明, 异辛醇通过破坏蛋白质平衡, 影响正常生化过程, 进而抑制菌体的生长^[37]。

醛类物质相对含量呈先上升后下降再上升的趋势, 醛类物质呈波动性的原因主要与醇类物质的氧化^[38] 和醛类物质的还原反应^[39] 息息相关。酮类物质相对含量的升高主要源于多不饱和脂肪酸代谢^[40], 同时随贮藏时间的推移酮类物质也会进一步氧化还原成其他物质。呋喃类物质相对含量的升高来自于美拉德反应^[41], 其小范围波动可能与实验时环境温度不同有关。芳香烃相对含量的降低源自其自身是一类极易被氧化的有机物, 贮藏期间很容易被分解^[42]。

3 结论

根据感官评分和营养指标测定的实验结果表明, 在贮藏 15 d 时‘哈瑞太兹’树莓的感官评分、好果率、固酸比以及维生素 C 含量均低于‘新星’树莓, 并且两者之间存在明显差异。贮藏 15 d 时‘哈瑞太兹’树莓出现少许霉变现象, 而‘新星’树莓未出现霉变或腐烂现象。因此, 可以得出‘新星’树莓的耐贮性明显

优于‘哈瑞太兹’树莓。

根据 GC-IMS 测定结果显示,酯类物质在树莓挥发性物质中占比(29.7%)较高,随着贮藏时间的延长,‘哈瑞太兹’树莓的挥发性物质浓度逐渐降低,‘新星’树莓的挥发性物质浓度逐渐增加,在贮藏 15 d 时‘新星’树莓的风味明显优于‘哈瑞太兹’树莓,并且可以通过挥发性物质鉴定两品种树莓。通过对 GC-MS 检测结果的深入研究,树莓中萜类物质相对含量占比较高,随着贮藏时间的延长‘哈瑞太兹’树莓醇类物质相对含量显著增加,而萜类物质和酯类物质相对含量明显减少,导致风味逐渐丧失。相比之下,‘新星’树莓在贮藏期间挥发性物质相对含量保持稳定,风味较好。此外,‘新星’树莓独有的 α -紫罗兰酮具有一定的抗氧化、抗炎、抑菌等作用,可能是其贮藏后期果实香气、口感、色泽以及营养指标得以较好保持的原因之一。因此,可以得出‘新星’树莓的风味变化明显优于‘哈瑞太兹’树莓。

综合以上分析可得出结论:在 0 °C 贮藏条件下,‘新星’树莓表现出更好的耐贮性和风味稳定性,相较于‘哈瑞太兹’树莓,其品质和风味更为持久。这些研究结果对树莓产业的种植和贮藏管理具有重要意义,提供更全面的树莓产业发展指导。同时本实验对树莓挥发性物质变化的机理缺乏深入研究,因此对树莓贮藏期间挥发性物质变化具体原因的探索也是后续实验的重要方向。

© The Author(s) 2025. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] SHAH H M S, SHAH S, HASAN M U, et al. Melatonin application suppresses oxidative stress and maintains fruit quality of cold stored ‘Esperanza’ raspberries by regulating antioxidant system[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2024, 207: 112597.
- [2] DANIELA S, ANTONIO C, FRANCESCO S, et al. Does organic farming increase raspberry quality, aroma and beneficial bacterial biodiversity[J]. *Microorganisms*, 2021, 9(8): 1617.
- [3] HONKANEN E, PYYSALO T, HIRVIT. The aroma of finnish wild raspberries, *Rubus idaeus* L.[J]. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung Forschung*, 1980, 171(3): 180–182.
- [4] 周双, 孙兰英, 杨光, 等. 20 个品种树莓果实品质评价[J]. *食品研究与开发*, 2022, 43(2): 171–176. [ZHOU S, SUN L Y, YANG G, et al. Evaluation of fruit quality of 20 varieties of raspberries[J]. *Food Research and Development*, 2022, 43(2): 171–176.]
- [5] 刘畅, 孟宪军, 孙希云, 等. 不同树莓品种冻藏品质变化及适宜冻藏品种筛选[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(20): 354–357. [LIU C, MENG X J, SUN X Y, et al. Changes in freezing quality of different raspberry varieties and screening of suitable varieties for freezing[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2014, 35(20): 354–357.]
- [6] 张航, 郭潇雨, 刘珂, 等. 基于 GC-MS 技术评价不同品种树莓的果实香气[J]. *北方园艺*, 2023(16): 87–96. [ZHANG H, GUO X Y, LIU K, et al. Evaluation of fruit aroma of different raspberry varieties based on GC-MS[J]. *Northern Horticulture*, 2023(16): 87–96.]
- [7] 穆静, 崔琰. 树莓果实采后腐烂及货架期预测模型建立与评价[J]. *食品工业*, 2022, 43(5): 10–13. [MU Jing, CUI Yan. Modeling and evaluation of postharvest decay and shelf-life prediction of raspberry fruit[J]. *Food Industry*, 2022, 43(5): 10–13.]
- [8] 林本芳, 鲁晓翔, 李江阔, 等. 冰温结合 1-MCP 贮藏对西兰花品质及生理的影响[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(12): 304–307, 311. [LIN B F, LU X X, LI J K, et al. Effects of ice temperature combined with 1-MCP storage on quality and physiology of broccoli[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2013, 34(12): 304–307, 311.]
- [9] 李文生, 冯晓元, 王宝刚, 等. 应用自动电位滴定仪测定水果中的可滴定酸[J]. *食品科学*, 2009, 30(4): 247–249. [LI W S, FENG X Y, WANG B G, et al. Determination of titratable acids in fruits by automatic potentiometric titration[J]. *Food Science*, 2009, 30(4): 247–249.]
- [10] 李玉红. 钼蓝比色法测定水果中还原型维生素 C[J]. *天津化工*, 2002(1): 31–32. [LI Y H. Determination of reduced vitamin C in fruits by molybdenum blue colorimetric method[J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2002(1): 31–32.]
- [11] 陈怀宇, 王钰淇, 陈洪彬, 等. 基于 GC-IMS 分析“黄金”和“紫香”西番莲果实挥发性风味物质的差异[J]. *中国南方果树*, 2022, 51(6): 84–89. [CHEN H Y, WANG Y Q, CHEN H B, et al. Differences in volatile flavor substances between “Golden” and “Purple” passion fruits based on GC-IMS analysis[J]. *Southern China Fruit Tree*, 2022, 51(6): 84–89.]
- [12] 中梦娜, 乔海军, 张卫兵, 等. 基于气相色谱-离子迁移谱的市售酸奶挥发性风味物质差异分析[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(19): 242–249. [SHEN M N, QIAO H J, ZHANG W B, et al. Analysis of volatile flavor compounds in yogurt based on gas chromatography-ion migration spectrometry[J]. *Food and Fermentation Industry*, 2022, 48(19): 242–249.]
- [13] HANSEN A S, FRANSEN H L, FROMBERG A. Authenticity of raspberry flavor in food products using SPME-chiral-GC-MS[J]. *Food Science Nutrition*, 2016, 4(3): 348–354.
- [14] 张娜, 翁伟锋, 黄淳, 等. GC-MS 分析大莪术根茎挥发油成分[J]. *化工管理*, 2024(8): 59–61, 65. [ZHANG Na, WENG Weifeng, HUANG Chun, et al. GC-MS analysis of the volatile oil composition of rhizome of *Curcuma longa*[J]. *Chemical Management*, 2024(8): 59–61, 65.]
- [15] WAN J, LIU Q, MA C, et al. Characteristic flavor fingerprint disclosure of dzo beef in Tibet by applying SAFE-GC-O-MS and HS-GC-IMS technology[J]. *Food Research International*, 2023, 166: 112581.
- [16] 张春回, 武衡, 曹永红, 等. 不同砧木对‘梅花椒’果皮中挥发性物质的影响[J]. *甘肃农业大学学报*, 2024, 59(2): 187–193, 205. [ZHANG Chunhui, WU Heng, CAO Yonghong, et al. Effects of different rootstocks on volatile substances in the pericarp of ‘Plum Blossom Pepper’[J]. *Journal of Gansu Agricultural University*, 2024, 59(2): 187–193, 205.]
- [17] 林才云, 王炜. 滋阴化痰方治疗阴虚痰凝型良性甲状腺结节的临床疗效[J]. *广州中医药大学学报*, 2024, 41(1): 83–89. [LIN C Y, WANG W. Clinical efficacy of nourishing yin and resolving phlegm formula in the treatment of yin deficiency and phlegm coagulation type benign thyroid nodules[J]. *Journal of Guangzhou University of Traditional Chinese Medicine*, 2024, 41(1): 83–89.]
- [18] 董森忻. 济南市工业挥发性有机物排放清单及减排对策研究[D]. 济南: 山东大学, 2023. [DONG Miaoxin. Inventory of industrial VOC emissions in Jinan and emission reduction countermeasures[D]. Jinan: Shandong University, 2023.]
- [19] 高庆玉, 闫超, 张丙秀, 等. 树莓果实与休眠芽生长过程中内

- 源激素含量变化研究[J]. *东北农业大学学报*, 2015, 46(1): 19–25. [GAO Qingyu, YAN Chao, ZHANG Bingxiu, et al. Study on the changes of endogenous hormone contents during the growth of raspberry fruit and dormant buds[J]. *Journal of Northeast Agricultural University*, 2015, 46(1): 19–25.]
- [20] 李敏, 尚宏丽. 树莓冻藏过程中 PPO、POD、纤维素酶及果胶酶活性变化的研究[J]. *饲料研究*, 2016(12): 41–45. [LI Min, SHANG Hongli. Studies on the changes of PPO, POD, cellulase and pectinase activities in raspberries during frozen storage[J]. *Feed Research*, 2016(12): 41–45.]
- [21] 张铭铭, 尹洪旭, 邓余良, 等. 基于 HS-SPME/GC×GC-TOFMS/OAV 不同栗香特征绿茶关键香气组分分析[J]. *食品科学*, 2020, 41(2): 244–252. [ZHANG M M, YIN H X, DANG Y L, et al. Analysis of key aroma components of green tea with different chestnut aroma characteristics based on HS-SPME/GC×GC-TOFMS/OAV[J]. *Food Science*, 2020, 41(2): 244–252.]
- [22] 石亚丽, 朱荫, 马婉君, 等. 名优炒青绿茶挥发性成分研究进展[J]. *茶叶科学*, 2021, 41(3): 285–301. [SHI Y L, ZHU Y, MA W J, et al. Progress in the study of volatile components of famous green tea[J]. *Tea Science*, 2021, 41(3): 285–301.]
- [23] 陈淑钧, 吴祖芳, 刘亚楠, 等. 基于 ROAV 法确定雪菜不同发酵条件下的关键挥发性风味物质[J]. *宁波大学学报(理工版)*, 2024, 37(2): 18–27. [CHEN Shujun, WU Zufang, LIU Yannan, et al. Determination of key volatile flavour substances in snow peas under different fermentation conditions based on ROAV method[J]. *Journal of Ningbo University (Science and Technology)*, 2024, 37(2): 18–27.]
- [24] 林凯. 番木瓜叶挥发油化学成分分析及其在卷烟中的应用[J]. *江西农业学报*, 2013, 25(2): 104–106, 109. [LIN K. Analysis of the chemical composition of volatile oil from papaya leaves and its application in cigarettes[J]. *Jiangxi Journal of Agriculture*, 2013, 25(2): 104–106, 109.]
- [25] ALOUM L, ALEFISHAT E, ADEM A, et al. Ionone is more than a violet's fragrance: A review[J]. *Molecules*, 2020, 25(24): 5822.
- [26] GUO C, SHAN Y, YANG Z, et al. Chemical composition, antioxidant, antibacterial, and tyrosinase inhibition activity of extracts from Newhall navel orange (*Citrus sinensis* Osbeck cv. Newhall) peel[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100(6): 2664–2674.
- [27] TIAN Y, CHENG C, WEI Y, et al. The role of exosomes in inflammatory diseases and tumor-related inflammation[J]. *Cells*, 2022, 11(6): 1005.
- [28] FANG Z, LAURA L, SALLY O N, et al. Insecticide resistance and management strategies in urban ecosystems[J]. *Insects*, 2016, 7(1): 2.
- [29] ZHU H, SUN C, TONG Y, et al. Insight on the relationship between the compositions and antimicrobial activities of *Osmanthus fragrans* Lour. (Oleaceae family) essential oils by multivariable analysis[J]. *European Food Research and Technology*, 2021, 247(7): 1737–1744.
- [30] KAUR J, GULATI M, SINGH S K, et al. Discovering multifaceted role of vanillic acid beyond flavours: Nutraceutical and therapeutic potential[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2022, 122(2): 187–200.
- [31] 陈建英, 吕迪翔, 杨春. 基于 HS-SPME-GC-MS 和感官评价分析不同时期大枣的挥发性物质[J/OL]. *食品与发酵工业*: 1–10 [2024-11-05]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.038327>. [CHEN Jianying, LÜ Dihui, YANG Chun. Analysis of volatile substances in wooden dates from different periods based on HS-SPME-GC-MS and sensory evaluation[J/OL]. *Food and Fermentation Industry*: 1–10 [2024-11-05]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.038327>.]
- [32] 魏冠棉, 张军伟, 周鹏. 低盐油腐乳发酵过程中品质和挥发性风味的分析[J]. *中国调味品*, 2019, 44(2): 18–23. [WEI Guanmin, ZHANG Junwei, ZHOU Peng. Analysis of quality and volatile flavour during fermentation of low-salt oil curd[J]. *China Seasoning*, 2019, 44(2): 18–23.]
- [33] 张亦. 开菲尔粒中乳酸菌的分离、筛选与酸乳直投式发酵剂的研制[D]. 镇江: 江苏大学, 2022. [ZHANG Y. Isolation and screening of lactic acid bacteria in kefir grains and development of direct-pitch fermenter for yogurt[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2022.]
- [34] HUANG J, XU W, LONG Y, et al. Studies on hydrolysis/alcoholysis/ammonolysis mechanisms of ethylene terephthalate dimer using DFT method[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2024, 17(4): 105719.
- [35] GUO J J, YAN Y L, WANG M, et al. Effects of enzymatic hydrolysis on the chemical constituents in jujube alcoholic beverage fermented with *Torulaspora delbrueckii*[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2018, 97: 617–623.
- [36] 冯顺. 马铃薯晚疫病生防菌筛选及其生防机理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2021. [FENG S. Screening of potato late blight control bacteria and its control mechanism[D]. Chongqing: Chongqing University, 2021.]
- [37] 段天坤, 王燕, 袁佳琪, 等. 异辛醇对灰葡萄孢的抑菌作用及转录组分析[J]. *中国生物防治学报*, 2023, 39(6): 1434–1445. [DUAN T K, WANG Y, YUAN J Q, et al. Inhibitory effect of isooctanol on *Staphylococcus aureus* and transcriptome analysis[J]. *Chinese Journal of Biological Control*, 2023, 39(6): 1434–1445.]
- [38] 林宝春, 陈学勤, 钟永芬. 芬顿催化氧化在高浓度废水预处理中的应用[J]. *清洗世界*, 2024, 40(3): 83–86, 90. [LIN Baochun, CHEN Xueqin, ZHONG Yongfen. Application of Fenton catalytic oxidation in the pretreatment of high concentration wastewater[J]. *Cleaning World*, 2024, 40(3): 83–86, 90.]
- [39] 侯振山, 许贺然, 夏榕嵘, 等. 优化 HS-SPME-GC-MS 方法表征香菇不同成熟阶段的关键挥发性化合物[J/OL]. *食品科学*: 1–22 [2024-11-05]. [HOU Zhenshan, XU Heran, XIA Rongrong, et al. Optimisation of HS-SPME-GC-MS method for the characterisation of key volatile compounds in shiitake mushrooms at different stages of maturation[J/OL]. *Food Science*: 1–22 [2024-11-05].]
- [40] 周冰倩, 刘永乐, 黄轶群, 等. 我国发酵鱼制品菌群组成与风味代谢相关性研究进展[J]. *食品科学*, 2024, 45(7): 281–289. [ZHOU Bingqian, LIU Yongle, HUANG Yiqun, et al. Progress of research on the correlation between bacterial flora composition and flavour metabolism of fermented fish products in China[J]. *Food Science*, 2024, 45(7): 281–289.]
- [41] 吴佳蔓, 刘泽艳, 张冬鸽, 等. 空气煎炸温度和时间对香菇品质和晚期糖基化终末产物形成的影响[J]. *食用菌学报*, 2024, 31(2): 85–94. [WU Jiaman, LIU Zeyan, ZHANG Dongge, et al. Effects of air frying temperature and time on the quality and formation of late glycosylation end products in shiitake mushrooms[J]. *Journal of Edible Mushrooms*, 2024, 31(2): 85–94.]
- [42] 徐燕. 高级氧化法处理气田水中有机污染物的研究[J]. *清洗世界*, 2024, 40(2): 40–42. [XU Yan. Study on the treatment of organic pollutants in gas field water by advanced oxidation[J]. *Cleaning World*, 2024, 40(2): 40–42.]