

刺梨汁冷冻贮藏过程中风味的动态变化规律

莫梅清, 江梓仪, 胡梦迪, 桂梦楠, 罗杰, 包爱明, 秦伟军, 高向阳

Dynamic Flavor Changes of *Rosa roxburghii* Juice during Frozen Storage

MO Meiqing, JIANG Ziyi, HU Mengdi, GUI Mengnan, LUO Jie, BAO Aiming, QIN Weijun, and GAO Xiangyang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023110324>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

刺梨果醋发酵过程中理化特性和风味特征的变化

Changes in Physicochemical Properties and Flavor Characteristics of *Rosa roxburghii* Tratt. Fruit Vinegar during Fermentation

食品工业科技. 2024, 45(4): 238-249 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023040015>

GC-MS结合电子鼻、电子舌分析6种糖炒燕山板栗的风味成分

Analysis of Flavor Components of 6 Kinds of Yanshan Chestnut by GC-MS Combined with Electronic Nose/Electronic Tongue

食品工业科技. 2024, 45(2): 269-279 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023030357>

电子鼻结合GC-MS检测沙拉酱对挪威三文鱼风味的影响

Effect of Mayonnaise on Norwegian Salmon Flavor by Electronic Nose Combined with GC-MS

食品工业科技. 2019, 40(17): 257-262,275 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.17.042>

基于电子鼻、HS-GC-IMS和HS-SPME-GC-MS分析五种水产原料的风味特征

Analysis of Flavor Characteristics of Five Aquatic Raw Materials Based on Electronic Nose, HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS

食品工业科技. 2021, 42(19): 106-117 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021030193>

基于电子鼻、气相-离子迁移谱(GC-IMS)法分析广西螺蛳粉与螺蛳鸭脚煲风味

Analysis of the Flavor of Guangxi Luosi-Noodle and Luosi-Hot-Pot by Electronic Nose and Gas Chromatography-Ion Mobility Spectrometry (GC-IMS)

食品工业科技. 2021, 42(9): 281-288 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020070197>

基于GC-MS和GC-O的浓香菜籽油特征风味物质分析

Characteristic Flavor Compounds in Fragrant Rapeseed Oil by Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Chromatography-Olfactometry

食品工业科技. 2019, 40(1): 239-245 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.01.043>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

莫梅清, 江梓仪, 胡梦迪, 等. 刺梨汁冷冻贮藏过程中风味的动态变化规律 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(20): 320–331. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023110324

MO Meiqing, JIANG Ziyi, HU Mengdi, et al. Dynamic Flavor Changes of *Rosa roxburghii* Juice during Frozen Storage[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(20): 320–331. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023110324

· 贮运保鲜 ·

刺梨汁冷冻贮藏过程中风味的动态变化规律

莫梅清^{1,2}, 江梓仪¹, 胡梦迪¹, 桂梦楠¹, 罗杰¹, 包爱明^{2,3}, 秦伟军^{2,3}, 高向阳^{1,2,*}

(1. 华南农业大学食品学院, 广东省功能食品活性物重点实验室, 广东广州 510642;

2. 粤黔科技协作发酵食品重点实验室, 贵州安顺 561002;

3. 贵州南山婆食品加工有限公司, 贵州安顺 561000)

摘要: 为评价长时间冷冻贮藏对刺梨汁的风味品质影响, 本研究采用感官评价、电子鼻和顶空固相微萃取气相色谱-质谱分析刺梨汁 (Headspace solid phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 在 -20 °C 冷冻条件下不同贮藏时间 (0、2、4、6、8 M) 的感官特性和香气特征的动态变化。结果表明, 共鉴定出 127 种挥发性化合物, 以醇类 (31 种)、烃类 (34 种) 和酯类 (24 种) 为主。正己醇、叶醇、1-辛烯-3-醇、芳樟醇、正辛醇、 α -蒎烯、正己酸乙酯、辛酸乙酯及甲基丁香酚的含量随冷冻贮藏时间的延长呈显著下降趋势 ($P < 0.05$), 表明青草香、果味和花香可能会逐渐减弱。壬醛的含量显著增加 ($P < 0.05$), 由贮藏前 3.65 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 增加至贮藏后 10.87 $\mu\text{g}/100\text{g}$, 导致刺激性不良气味积累。贮藏前刺梨汁的特征香气显著, 在贮藏后期, 特征香气降低或损失, 而松木和刺激气味尤为突出。基于相对气味活性值 (ROAV) 分析得到鲜刺梨汁的挥发性特征成分 (ROAV > 1) 有 12 种, 特征成分的含量在贮藏结束后减少了 60%–90%。基于偏最小二乘法判别 (Partial least squares discriminant analysis, PLS-DA) 和变量重要性投影值 (Variable importance in the projection, VIP), 确定了贮藏 8 个月是刺梨汁中挥发性化合物高度变化的分界点, 筛选出 10 种挥发性化合物可作为区分刺梨汁在特定冷冻储存不同时间条件下的重要标记物。本研究结果为判别刺梨汁冷冻贮藏过程中的品质监测和贮藏条件优化提供依据。

关键词: 刺梨汁, 冷冻贮藏, 风味特征, 电子鼻, 气相色谱-质谱法 (GC-MS)

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)20-0320-12

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023110324



本文网刊:

Dynamic Flavor Changes of *Rosa roxburghii* Juice during Frozen Storage

MO Meiqing^{1,2}, JIANG Ziyi¹, HU Mengdi¹, GUI Mengnan¹, LUO Jie¹, BAO Aiming^{2,3}, QIN Weijun^{2,3}, GAO Xiangyang^{1,2,*}

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Nutraceuticals and Functional Foods, College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

2. Guangdong-Guizhou Science and Technology Collaboration Key Laboratory of Fermented Foods, Anshun 561002, China;

3. Guizhou Nanshanpo Food Processing Co., Ltd., Anshun 561000, China)

Abstract: To evaluate the effects of long-term frozen storage on the flavor quality of *Rosa roxburghii* juice, sensory evaluation, electronic nose, and headspace solid phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) were utilized to analyze the dynamic changes of sensory and aroma characteristics of *Rosa roxburghii* juice at -20 °C for various storage times (0, 2, 4, 6, 8 M). The results revealed the identification of a total of 127 volatile compounds, the majority of which were alcohols (31), hydrocarbons (34), and esters (24). The contents of 1-hexanol, (Z)-3-

收稿日期: 2023-11-30

基金项目: 安顺市科技计划项目 (安市科平 (2023) 07 号 (粤黔协作))。

作者简介: 莫梅清 (1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 果醋发酵与功能活性, E-mail: 1749912615@qq.com。

* 通信作者: 高向阳 (1966-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 发酵与功能食品化学, E-mail: gaoxiangyang@scau.edu.cn。

hexen-1-ol, 1-octene-3-ol, linalool, 1-octanol, α -copaene, ethyl hexanoate, ethyl octanoate, and methyl eugenol decreased over time, indicating that the fragrance of green grass, fruit, and flowers may diminish over time. The concentration of nonanal increased substantially ($P < 0.05$) from 3.65 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ before storage to 10.87 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ after storage, resulting in an accumulation of a disagreeable odor. The aroma of *Rosa roxburghii* juice was more prominent before storage, while the aroma diminished or disappeared as storage progressed, particularly the pine and irritating odors. Fresh *Rosa roxburghii* juice contains 12 essential aroma components with a relative odor activity value (ROAV) greater than 1. The concentration of these essential aroma components decreased about 60%~90% after storage. Based on the partial least squares discriminant (PLS-DA) and variable importance in the projection (VIP), it was the maximum rate of change of volatile compounds of *Rosa roxburghii* juice after 8 months of storage. Ten volatile compounds were screened out as important markers to distinguish *Rosa roxburghii* juice under specific frozen storage conditions for different times. The results of the present study could serve as a basis for monitoring the quality and optimizing the storage conditions of frozen *Rosa roxburghii* juice.

Key words: *Rosa roxburghii* juice; frozen storage; flavor characteristics; electronic nose; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

刺梨(*Rosa roxburghii* Tratt.)是我国西南部和南部地区特有的野生果树资源,尤其在贵州省被广泛种植^[1]。刺梨具有极高的营养价值和药用价值,含有多种生物活性物质,如三萜类、黄酮类、多酚类、多糖类以及有机酸等,其中维生素 C 和超氧化歧化酶的含量在所有果蔬中最高^[2]。已有许多研究报道刺梨及其产品具有抗氧化、降血糖、降血脂及抗肿瘤等多种生理功能^[3]。然而,刺梨是季节依赖性水果,果实收获时间仅 2~3 个月,且生长在海拔 1000~1600 m 的山区,导致运输过程中果实易腐烂,在冰箱(4 $^{\circ}\text{C}$)中储存保质期短。刺梨汁上市集中、季节性强、不易储存,冷藏通常只能保存 2~10 d,故制造商通常以冷冻方式保存刺梨汁。在冷冻贮藏条件下可有效抑制微生物、减缓化学反应及氧化反应,延长刺梨汁的保质期、保持营养成分和口感,并且能够维持活性成分和风味品质。

刺梨汁因具有独特的风味、高营养和功能活性成分,已成为当前备受推崇的一种高品质果汁。随着贮藏时间延长,未使用添加剂的刺梨汁在冷冻贮藏过程可能会色泽褐变、营养成分含量降低、风味活性物质损失及异味物质形成。风味对刺梨汁的品质起着至关重要的作用。近年来,关于刺梨汁风味的研究越来越多。李婷婷等^[4]使用顶空固相微萃取和溶剂辅助风味蒸发结合 GC-MS 技术测定了刺梨汁中的 119 种挥发性化合物。Niu 等^[5]通过气相色谱-嗅闻法和 OAV(odor activity value, OAV)表征刺梨中挥发性化合物,结果表明 2-甲基丙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯和 2-甲基丁酸乙酯是刺梨风味的重要贡献物质。据文献报道,储存时间、储存温度和微生物污染会对果汁的风味有显著影响^[6]。Xuan 等^[7]采用 GC-IMS 分析杨梅汁在不同贮藏时间中挥发性化合物的差异,发现随贮藏时间延长,杨梅汁中呈现果香和花香的组分含量逐渐降低,而表现酒精和令人不愉快的刺激性气味逐渐增加;推测乙醇和乙酸乙酯是带来酒精味和过熟的不良气味的主要物质。Li 等^[8]利用 HS-SPME-GC-MS 技术比较不同贮藏温度对橙

汁香气成分的影响,筛选 α -松油醇作为橙汁在低温贮藏中风味劣变的标志物。关于刺梨汁在贮藏过程中其挥发性风味成分变化的研究尚未有报道。因此,研究刺梨汁风味特征在冷冻储存过程中的变化,有助于优化贮藏条件和制定贮藏方案,以保障新鲜食用及刺梨深加工(如果酒、果醋等各类风味食品)原料具有较高品质。

本研究采用感官评价、电子鼻及 HS-SPME-GC-MS 分析技术对刺梨汁在不同储存时间的感官特性和挥发性物质进行研究,考察刺梨汁中特征香气成分受冷冻贮藏的影响。主成分分析(PCA)用于区分不同贮藏时间的刺梨汁,通过相对气味活度值(relative odor activity value, ROAV)和 PLS-DA 探讨香气化合物的变化,筛选刺梨汁风味劣变的潜在标志物。研究结果可为刺梨汁的冷冻贮藏条件优化提供依据、为质量标准的制定和其深加工产品品质的提升提供思路。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

刺梨汁 刺梨采自中国贵州省龙里县;氯化钠(分析纯)、2-辛醇(色谱纯) 麦克林生物科技有限公司;甲醇 色谱纯,天津星马克科技有限公司;C₆~C₂₂ 混标正构烷烃 美国 O2si 公司。

PEN3 电子鼻 德国 Airsense 公司;50/30 μm DVB/CAR/PDMS Stable Flex 纤维头、手动固相微萃取装置 美国 Supelco 公司;QP2010 Ultra 型气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司。

1.2 实验方法

1.2.1 刺梨汁制备及贮藏 新鲜刺梨果→清洗、沥干→切块、去籽→榨汁。获得的刺梨汁置于-20 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻冰箱贮藏待测定分析。将刺梨汁置于-20 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻条件下,并在 0、2、4、6 和 8 个月时对刺梨汁进行感官评价、电子鼻及挥发性化合物检测分析。相应阶段样品标记为 0、2、4、6、8 M。

1.2.2 感官评价 根据 GB/T 16291.1-2012 的要求

招募感官评价员^[9]。从研究团队实验招募了14名(男女各7名,年龄20~26岁)经过一周特定培训的小组成员进行感官评价。在小组成员讨论后描述刺梨汁的风味属性,确定了花香、果香、青草味、酸涩味、木质味、刺激气味及整体喜欢7个描述词。每个描述词的具体描述和参考标准如下:果香,类似丁酸乙酯的气味;花香,类似芳樟醇的气味;青草味,类似绿色青草的香气;酸涩味,参考鲜刺梨汁具有强烈的酸涩滋味;木质味,类似于松木的气味;刺激气味,类似于经过稀释的乙醇的气味。将贮藏不同时间的20 mL刺梨汁置于一次性测试杯中,随机分配给小组成员品评,要求小组成员以0到3的七个标量对每个风味描述词的强度进行评分,增量为0.5,0表示不可检测,1表示弱,2表示中等,3表示强。

1.2.3 电子鼻分析 使用PEN3型电子鼻分析刺梨汁的挥发性化合物。PEN3配备了10个金属氧化物气体传感器阵列。参考程宏桢等^[10]方法并稍作修改。准确吸取20 mL刺梨汁样品于40 mL样品瓶,室温密封静置30 min,随后插入电子鼻探头吸取顶端气体,测定香气物质。电子鼻系统参数设置为载气流速250 mL/min,进样流速250 mL/min,测量时间持续180 s。各组样品均重复测定3次。电子鼻传感器的性能特征列于表1。

表1 电子鼻传感器的性能特征

Table 1 Performance characteristics of electronic nose sensors

序号	传感器名称	敏感物质
S1	W1C	芳香成分,苯类
S2	W5S	氮氧化合物
S3	W3C	芳香成分,氨类
S4	W6S	对氢气有选择性
S5	W5C	烷烃,芳香成分
S6	W1S	甲基类
S7	W1W	萜烯类,无机硫化物
S8	W2S	醇类,醛酮类
S9	W2W	芳香成分,有机硫化物
S10	W3S	烷烃

1.2.4 挥发性化合物的分析

1.2.4.1 顶空固相微萃取 参考彭邦远等^[11]的方法并略作修改。采用顶空固相微萃取方式,准确吸取液体样品5 g,置于20 mL顶空瓶中,加入1.5 g NaCl和10 μ L 2-辛醇作为内标物,使用聚四氟乙烯隔热垫密封。在磁力搅拌器上45 $^{\circ}$ C加热,平衡时间15 min,将老化后的萃取头插入样品瓶顶空部分,推下纤维头进行顶空吸附30 min,吸附后的萃取头取出后插入气相色谱进样口,于250 $^{\circ}$ C解吸3 min,同时启动仪器采集数据。

1.2.4.2 气相色谱-质谱条件 参照李婷婷等^[4]方法并稍作修改。GC条件为:DB-WAX色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m),升温程序设置为:初始温度40 $^{\circ}$ C

(保持5 min),然后上升到100 $^{\circ}$ C(8 $^{\circ}$ C/min,保持5 min),然后以5 $^{\circ}$ C/min上升到220 $^{\circ}$ C,总程序运行41.5 min。氦气流量为1.01 mL/min;不分流进样;溶剂延迟时间4 min。

MS条件:电子轰击(EI)离子源;电子能量:70 eV;进样口温度240 $^{\circ}$ C;离子源为EI源,离子源温度230 $^{\circ}$ C;质量扫描范围m/z 45~500。

1.2.4.3 定性定量分析 定性分析:在GC-MS分析之后,使用GC-MS内置谱库(NIST11s.lib)来进行比较鉴定挥发性化合物,对相似度超过80%的挥发性化合物进行初步表征,并在相同色谱条件下通过分析一系列正构烷烃(C₆~C₂₂)来计算保留指数(RI)用于进一步表征,并与公开的数据库(<https://webbook.nist.gov/chemistry/cas-ser/>)和文献中的RI值进行对比。参考文献[12]RI计算公式如下:

$$RI = 100 \times \left(n + \frac{t_x - t_n}{t_{n+1} - t_n} \right)$$

其中,n表示较小的正构烷烃中的碳原子数;n+1表示保留时间大于目标化合物保留时间的正构烷烃中的碳原子数;t_x是目标化合物的保留时间;t_n是碳原子数较小的正构烷烃的保留时间;t_{n+1}是大的碳原子数的保留时间。

定量分析:为了对挥发性化合物进行半定量,以2-辛醇为内标进行相对定量。将样品中未知气味物质与内标物质的峰面积之比乘以内标物质的浓度,得到未知气味物质的浓度。

1.2.5 ROAV分析 利用ROAV评价了各挥发性化合物的贡献,参考Bi等^[13]给出ROAV计算公式。选取对总香气贡献最大的化合物的ROAV_{stan}=100,其他化合物的ROAV代表其占100的比例,其他挥发性物质ROAV计算公式如下。将ROAV>1定义为关键香气活性化合物^[14]。

$$ROAV \approx \frac{C\%_A}{C\%_{stan}} \times \frac{T_{stan}}{T_A} \times 100$$

式中:C%_A和T_A分别表示各挥发性组分的相对百分含量(%)和阈值(μ g/kg);C%_{stan}和T_{stan}表示对样品风味贡献最大组分的相对百分含量(%)和阈值(μ g/kg)。

1.3 数据处理

所有实验均重复三次,数据以平均值 \pm 标准偏差表示。通过SPSS25.0软件分析邓肯检验(P<0.05)确定差异显著性。采用Origin2019软件作雷达图、PCA图及柱状图。使用Metaboanalyst 5.0用于分析PCA,PLS-DA和VIP得分图,通过PCA和PLS-DA模型分析不同冷冻贮藏时间刺梨汁样品挥发性化合物的差异变化,基于VIP值评估不同冷冻储存时间的挥发性化合物的差异,VIP \geq 1的化合物表现出显著性。

2 结果与分析

2.1 感官分析

感官特性是评估果汁品质的关键指标之一。如图 1 所示, 鲜刺梨汁的青草味、花香、果香及酸涩味气味属性较明显, 而随着储存时间的延长, 这些特征气味属性逐渐减弱。在贮藏后期, 木质味和刺激气味呈增加趋势, 在贮藏 6 个月后刺激气味较明显, 推测是不良风味物质增加, 如刺梨汁中可能出现发酵气味, 并产生乙醇, 乙醇具有刺激气味。贮藏结束后, 鲜刺梨汁的青草味、花果香及酸涩味减弱, 不良气味尤为突出, 说明长期冷冻贮藏对刺梨汁的香气特征成分有明显影响, 使香气逐渐减弱, 产生异味物质。

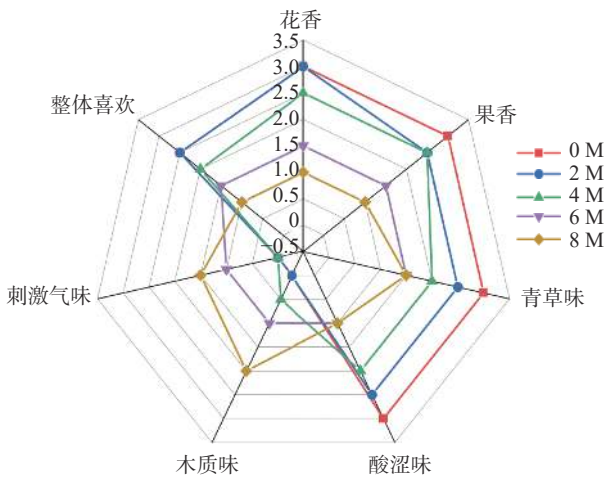


图 1 冷冻贮藏期间刺梨汁的感官评价

Fig.1 Sensory evaluation of *Rosa roxburghii* juice during frozen storage

2.2 电子鼻分析

2.2.1 雷达图分析 图 2 是根据电子鼻不同传感器对不同挥发物质响应值大小所绘制的电子鼻特征气味雷达图。由图可看出, 10 个传感器对不同贮藏时间的刺梨汁的响应值不同。鲜刺梨汁(0 M)在

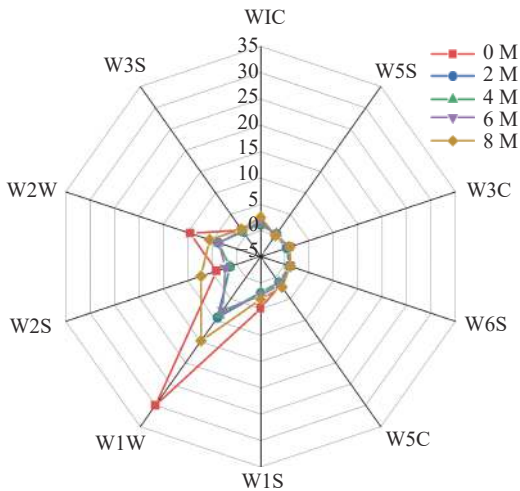


图 2 冷冻贮藏期间刺梨汁风味电子鼻响应值雷达图

Fig.2 Radar plot of electronic nose response values of *Rosa roxburghii* juice during frozen storage

传感器 W1W 响应值最高, 其次是 W2W, 表明萜烯类或硫化物是刺梨汁的主要挥发性物质, 这与前人研究结果相符合^[15]。萜烯类物质大多数呈花香和果香味^[16], 对刺梨汁风味贡献突出。随贮藏时间的延长, 刺梨汁对 W1W、W2W 及 W1S 这三个传感器的响应值持续降低; 而在贮藏 8 个月后, 对 W2S(醇、醛、及酮类)和 W5C(烷烃)传感器最为敏感。这说明刺梨汁的挥发性化合物在以冻藏方式储存过程中发生了变化, 可能是由于贮藏期延长影响刺梨汁中的芳香成分和硫化物等挥发性物质的含量和种类, 进而影响刺梨汁的整体风味品质。

2.2.2 主成分分析(PCA) 基于电子鼻响应值绘制 PCA 图, 如图 3 所示。由图 3 可知, PC1 和 PC2 的贡献率分别为 71.90% 和 18%, 累积方差贡献率为 89.90%(>85%), 表明两个主成分能有效代表原始数据整体信息^[17]。由图可知, 鲜刺梨汁均匀分布在正半轴 PC1, 2 M 和 4 M 样品均匀分布在正半轴 PC2 和负半轴 PC1 之间, 6 M 样品在正半轴 PC1 和负半轴 PC2 之间, 8 M 样品在 PC1 正半轴和 PC2 负半轴之间。鲜刺梨汁与不同贮藏时间的刺梨汁样品相互分离, 无交叉, 说明 PCA 能够将鲜刺梨汁和贮藏后刺梨汁样品有效的区分开。2 M 和 4 M 样品存在重叠, 说明其香气成分差异小, 8 M 样品与 6 M 样品有部分交叉, 即两者的香气成分部分相似。因此, 可以得出不同贮藏时间的刺梨汁的香气成分存在一定区别。

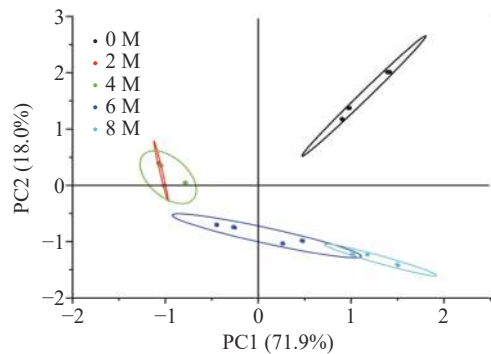


图 3 冷冻贮藏期间的刺梨汁电子鼻检测主成分分析(PCA)

Fig.3 Principal component analysis (PCA) for E-nose of *Rosa roxburghii* juice during frozen storage

2.3 鲜刺梨汁中挥发性化合物的分析

通过使用 HS-SPME-GC-MS 从鲜刺梨汁中鉴定出 70 种挥发性化合物, 分别是 25 种醇、15 种烃类、12 种酯类、7 种醛类、3 种酮类和其他组分, 详见表 2。刺梨汁的风味物质含量及变化趋势见图 4, 从图 4 可知, 贮藏前刺梨汁中主要挥发性物质的相对含量是以醇类、烃类和酯类为主, 依次是酮类、醛类和其他组分。醇类和烯烃类是刺梨汁中总挥发物的主要类别, 这与先前研究刺梨汁的主体挥发性化合物为酯类、烃类及其他物质有稍微差异^[11,18]。这是因为刺梨汁风味品质受产地、品种、成熟阶段和

表2 冷冻贮藏期间刺梨汁的挥发性化合物含量
Table 2 Volatile compounds content of *Rosa roxburghii* juice during frozen storage

化合物名称	香气阈值 ^[12,18,25-27] (μg/kg)	计算 RI值	文献 RI值	含量(μg/100 g)					气味描述 ^[18,28]
				0 M	2 M	4 M	6 M	8 M	
乙醇	950000	-	929	-	-	-	4.07±0.93	-	刺激性气味
1-戊烯-3-醇	400	1133	1153	2.30±0.13 ^{ab}	1.23±0.16 ^{bc}	2.46±0.32 ^b	3.20±0.85 ^a	-	辣根、青味
3-甲基-1-丁醇	30000	1224	1206	-	1.93±0.09 ^c	-	4.63±0.01 ^a	3.24±0.18 ^{ab}	青草香、花香
(Z)-2-戊烯醇	720	1288	1313	8.21±0.22 ^{bc}	3.63±0.38 ^e	8.94±0.53 ^b	10.44±1.58 ^a	5.44±0.40 ^d	青味
1-戊醇	4000	1247	1241	-	-	-	-	1.96±0.05	杂油醇味
正己醇	500	1342	1360	144±4.82 ²	108.32±10.42 ^b	45.62±0.85 ^c	37.86±0.08 ^d	37.82±0.98 ^d	青草味、草药
叶醇	70	1339	1375	153.16±8.23 ^a	80.74±5.87 ^b	97.69±1.05 ^c	60.81±1.29 ^d	59.46±2.11 ^e	蔬菜、青草香
(E)-2-己烯醇	231.9	1370	1392	0.68±0.05 ^b	-	-	2.49±0.04 ^a	-	青草香味
α-萜橙茄醇	-	2234	2219	0.41±0.04 ^{bc}	0.81±0.06 ^b	-	1.09±0.26 ^a	-	-
1-辛烯-3-醇	1	1426	1399	2.56±0.28 ^a	0.84±0.03 ^c	0.67±0.02 ^d	1.14±0.18 ^b	0.55±0.29 ^e	果味、甜味、绿色
正庚醇	5.4	1434	1450	3.75±0.26 ^b	1.71±0.03 ^{bc}	-	5.36±0.15 ^a	3.23±0.69 ^b	坚果、柑橘
6-甲基-5-庚烯-2-醇	-	1443	-	0.64±0.07 ^b	0.28±0.02 ^c	-	0.82±0.01 ^a	-	青味
4-庚烯-1-醇	-	1499	1498	1.40±0.01 ^b	0.62±0.07 ^c	1.18±0.07 ^b	1.93±0.23 ^a	0.50±0.04 ^c	-
2-壬基醇	-	1519	1533	1.80±0.05 ^a	-	1.00±0.10 ^c	1.43±0.03 ^{ab}	0.80±0.09 ^c	-
芳樟醇	10	1546	1546	1.28±0.10 ^a	0.60±0.04 ^b	0.53±0.14 ^c	0.51±0.09 ^c	0.35±0.06 ^d	花香、柠檬香
正辛醇	1	1558	1553	7.22±0.38 ^a	3.48±0.06 ^b	2.45±0.10 ^c	2.78±0.14 ^d	2.32±0.25 ^{de}	青草、柑橘
(-)-4-萜品醇	340	1597	1622	1.94±0.09 ^{ab}	0.90±0.07 ^c	1.65±0.12 ^b	2.20±0.11 ^a	-	紫丁香
(Z)-辛烯-1-醇	-	1611	1605	2.11±0.03 ^a	0.83±0.004 ^c	1.57±0.004 ^b	2.11±0.32 ^a	0.73±0.03 ^c	-
1-壬醇	280	1646	1640	5.23±0.13 ^a	3.13±0.72 ^a	-	-	-	蜡质味
2-亚甲基环己醇	-	1665	-	0.79±0.05 ^a	0.33±0.01 ^b	-	-	-	-
α-松油醇	28	1670	1688	1.75±0.15 ^a	0.79±0.08 ^c	-	1.83±0.21 ^a	1.26±0.09 ^b	松树、木质
异果芹醇	-	1674	1646	2.51±0.11	-	-	-	-	-
1-癸醇	-	1763	1767	-	0.22±0.07 ^d	1.20±0.19 ^a	0.70±0.08 ^b	0.68±0.06 ^{bc}	橙花香、淡油脂味
3,7-二甲基-3,6-辛二烯-1-醇	-	1738	-	17.64±1.06 ^a	7.68±0.32 ^c	10.86±0.56 ^b	5.53±0.002 ^d	-	-
3-甲基-1,6-庚二烯-3-醇	-	1761	-	6.41±0.49	-	-	-	-	-
2-亚甲基-环戊烷丙醇	-	1774	-	1.55±0.36 ^b	4.72±0.004 ^b	5.70±0.18 ^{ab}	7.73±1.37 ^a	5.33±0.50 ^{ab}	-
2-丙基环己醇	-	1787	-	-	3.62±2.42	-	-	-	-
苯乙醇	564.23	1890	1906	2.29±0.16 ^a	2.24±0.25 ^a	1.35±0.13 ^b	0.92±0.09 ^c	0.72±0.12 ^c	玫瑰香、花香
(Z,E)-9,12-十四二烯-1-醇	-	1847	-	-	0.74±0.03 ^b	1.51±0.18 ^a	-	-	-
2-(4-亚甲基环己基)丙-2-烯醇	-	1840	-	0.93±0.40 ^c	5.03±0.23 ^b	6.64±0.68 ^a	-	-	-
(E)-11(12-环丙基)十二烯-1-醇	-	1848	-	1.20±0.01	-	-	-	-	-
2,2-二甲基-3-辛烯	-	1133	-	16.19±0.13 ^a	-	6.12±0.68 ^c	12.48±14.90 ^b	-	-
罗勒烯	34	1196	1226	26.55±0.52 ^a	23.96±4.03 ^{ab}	10.90±0.71 ^c	5.29±0.004 ^d	3.65±0.69 ^e	花香、草木
别罗勒烯	-	1230	1250	0.39±0.01 ^b	-	1.54±0.07 ^a	0.31±0.002 ^b	-	草香、花香
3,3-二甲基-1-己烯	-	1004	-	-	-	-	2.55±0.14	-	-
(+)-茨烯	1860	1154	1127	12.34±0.86 ^a	5.57±1.27 ^c	-	-	7.64±0.81 ^b	-
α-蒎烯	58	1080	1029	7.26±1.00 ^a	2.24±0.16 ^b	1.07±0.02 ^{cd}	1.43±0.01 ^c	0.87±0.01 ^d	柑橘、辛辣、木质
3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯	34	1184	-	-	7.57±0.67	-	-	-	-
2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯	-	1415	-	0.99±0.13 ^{ab}	0.51±0.06 ^{ab}	2.36±0.13 ^a	-	-	-
α-萜橙茄油烯	-	1431	1463	-	-	9.10±0.92 ^a	-	0.80±0.04 ^b	草药气味
3-乙基环己烯	-	1435	-	-	0.51±0.10 ^b	0.99±0.006 ^a	-	-	-
D-柠檬烯	34	1614	1205	0.73±0.12 ^b	0.50±0.19 ^{bc}	-	1.50±0.003 ^a	-	果味、柠檬
α-芹子烯	-	1662	-	-	-	-	6.07±2.13 ^a	6.87±0.31 ^a	-
7-甲基-1,6-辛二烯	-	1661	-	0.35±0.03	-	-	-	-	-
B-萜林烯	-	1478	1488	1.40±0.14	-	-	-	-	-
γ-芹子烯	-	1781	1803	7.28±0.04	-	-	-	-	木香
松油烯	80	1702	1012	0.63±0.01	-	-	-	-	树皮、铃兰气味
萜橙茄烯	-	1530	1545	-	-	1.44±0.05	-	-	-

续表 2

化合物名称	香气阈值 ^[12,18,25-27] ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	计算 RI值	文献 RI值	含量($\mu\text{g}/100\text{g}$)					气味描述 ^[18,28]
				0 M	2 M	4 M	6 M	8 M	
佛术烯	—	1679	—	4.39±0.16 ^b	—	17.41±0.8 ^a	2.46±0.01 ^{cd}	3.57±0.11 ^c	—
(-)-异喇叭烯	—	1622	—	—	—	2.04±0.28	—	—	—
β -杜松烯	—	1738	1720	—	—	3.12±0.002	—	—	木质味
α -律草烯	160	1544	1560	—	—	21.27±4.68	—	—	木香
β -花柏烯	—	1668	—	—	—	2.64±0.19	—	—	—
Δ -杜松烯	—	1707	1753	2.57±2.91 ^{cd}	4.17±0.29 ^b	2.79±0.22 ^c	—	6.95±0.38 ^a	樟脑气味
顺-菖蒲烯	—	1789	1799	2.98±0.23 ^a	1.31±0.07 ^b	0.86±0.10 ^{bc}	—	—	清新的气味
2,5-二甲基壬烷	—	673	—	—	—	—	—	3.28±0.22	—
2-甲基癸烷	—	632	—	—	—	—	—	0.84±0.15	—
2,6,10-三甲基-十二烷	—	835	—	—	—	—	—	0.42±0.03	—
十一烷	—	865	—	—	—	—	—	1.61±0.57	—
2,4-二乙酰氧基戊烷	—	1535	—	—	—	—	—	37.11±3.70	—
2-氧戊环戊烷	—	1724	—	0.89±0.40 ^b	—	—	3.77±0.85 ^a	—	—
4-甲基十二烷	—	1177	—	—	—	—	0.98±0.14	—	—
1,3,3-三甲基-2-氧杂双环 [2.2.2]辛烷	—	1287	—	8.24±0.69 ^b	4.03±0.43 ^c	7.83±0.39 ^b	10.39±0.36 ^a	—	—
1,5-二甲基-6-亚甲基螺 [2.4]庚烷	—	1727	—	1.13±0.12 ^b	0.61±0.22 ^d	1.78±0.09 ^a	0.76±0.01 ^c	—	—
2,3'-二氧戊烷	—	1759	—	—	—	2.57±0.01	—	—	—
(Z)-2-戊烯醇乙酸酯	—	929	909	—	—	—	2.17±0.05 ^a	1.09±0.04 ^{ab}	—
2-戊醇乙酸酯	—	896	897	—	—	—	—	3.00±0.46	—
乙酸己酯	115	1272	1275	0.51±0.004 ^c	0.43±0.23 ^{cd}	0.48±0.07 ^{cd}	0.69±0.08 ^b	1.73±0.08 ^a	苹果、香蕉、菠萝
甲酸异戊酯	—	1125	1070	—	1.78±0.02 ^{bc}	3.71±0.58 ^a	3.01±0.13 ^{ab}	—	—
正己酸乙酯	5	1262	1232	8.90±0.30 ^a	8.56±0.25 ^a	5.36±0.45 ^b	2.91±0.08 ^c	0.73±0.04 ^d	甜美、果味浓郁
3-己烯酸乙酯	—	1307	—	2.23±0.56 ^a	—	—	—	1.92±0.37 ^b	青香、果香
(Z)-3-己烯-1-醇乙酸酯	—	1294	1313	3.83±0.05 ^b	3.64±0.19 ^b	2.82±0.12 ^c	1.67±0.14 ^d	5.98±0.60 ^a	绿叶
2,3-丁二醇二乙酸酯	—	1469	—	—	—	—	—	23.53±2.28	—
DL-3-乙酰氧基丁酸乙酯	—	1572	—	—	—	—	—	0.61±0.04	—
乙酸松油酯	—	1700	—	—	—	—	—	0.68±0.07	—
(Z)-丁酸-3-己烯酯	—	1734	—	—	—	—	—	1.00±0.12	—
1-甲基乙酸己酯	—	1204	—	0.56±0.001 ^b	0.27±0.01 ^b	—	0.57±0.09 ^a	—	—
(Z)-己-3-烯酸乙酯	—	1275	1292	—	1.23±0.04 ^c	3.25±0.26 ^a	2.59±0.47 ^b	—	—
辛酸甲酯	200	1395	1390	—	—	2.30±0.09	—	—	甜橙酒
己-2-烯酸乙酯	—	1327	1336	1.29±0.03 ^a	0.83±0.03 ^a	0.85±0.05 ^a	0.59±0.07 ^{ab}	—	—
辛酸乙酯	19.3	1478	1477	3.12±0.41 ^b	3.57±0.64 ^a	2.54±0.25 ^d	2.96±0.18 ^c	1.91±0.002 ^e	香气、果香
三甘醇二乙酸酯	—	1448	ND	24.05±0.91 ^a	11.41±0.82 ^b	—	—	—	—
异丁酸叶醇酯	—	1734	1459	2.30±0.17 ^a	—	1.75±0.21 ^b	—	—	—
1-甲基-4-(1-甲基乙基)环己醇乙酸酯	—	1612	—	—	0.37±0.004 ^b	0.93±0.03 ^a	—	—	—
顺式-3-己烯基辛酸酯	—	1764	—	—	—	0.74±0.05	—	—	—
2-酮己酸甲酯	—	1819	—	0.58±0.01	—	—	—	—	—
氯甲酸正壬基酯	—	1644	—	—	—	—	6.88±0.85 ^a	6.67±0.15 ^a	—
十六酸乙酯	—	2275	2266	—	—	—	0.82±0.01	—	—
邻苯二甲酸二异丁酯	—	2525	2506	—	—	—	2.21±0.40	—	—
(E)-2-戊烯醛	980	1135	1122	—	—	—	2.07±0.01	—	—
2,4,6-三甲基苯甲醛	—	1768	—	1.22±0.003	—	—	—	—	—
正辛醛	1.87	1282	1280	1.24±0.004 ^b	0.86±0.05 ^c	2.48±0.41 ^a	1.17±0.11 ^b	0.95±0.20 ^{bc}	青草、脂肪、水果
壬醛	2.5	1357	1385	3.65±1.47 ^d	2.94±0.65 ^c	9.93±0.01 ^b	8.71±0.91 ^c	10.87±0.49 ^a	脂肪、柑橘、绿色
(E,E)-2,4-己二烯醛	—	1361	—	—	—	—	1.90±0.20	—	柑橘、青味
(E,E)-2,4-庚二烯醛	—	1439	—	1.36±0.23 ^b	—	—	3.44±0.77 ^a	—	绿色、树叶、蔬菜
2-十三(碳)烯醛	—	1627	—	—	0.35±0.07 ^b	5.27±5.12 ^a	—	—	—
癸醛	60	1487	1484	2.14±0.67 ^a	0.87±0.30 ^c	1.38±0.03 ^{ab}	1.32±0.35 ^{ab}	0.66±0.12 ^c	—
(E)-2-癸烯醛	1500	1607	1590	—	—	—	—	0.50±0.04	青味、苹果
苯甲醛	350	1509	1495	0.96±0.02 ^b	—	—	1.61±0.21 ^a	—	甜香、杏仁

续表 2

化合物名称	香气阈值 ^[12,18,25-27] ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	计算 RI 值	文献 RI 值	含量($\mu\text{g}/100\text{g}$)					气味描述 ^[18,28]
				0 M	2 M	4 M	6 M	8 M	
2,4-二甲基苯甲醛	-	1734	1710	4.57±0.01 ^a	3.01±0.17 ^b	-	-	1.28±0.05 ^c	花香、茶味
6-甲基-5-庚烯-2-酮	50	1283	-	-	-	-	-	8.05±1.11	柑橘
3-乙酰氧基-2-丁酮	-	1334	-	-	-	-	-	0.54±0.01	-
3-戊酮	-	-	699	-	-	-	3.99±0.32	-	发酵臭
4-甲氧基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮	160	1587	1584	38.68±2.13 ^a	19.05±0.14 ^c	27.92±0.24 ^b	13.74±6.35 ^d	12.28±3.34 ^e	面包味、焦糖、可可
6,10-二甲基-5,9-十一二烯-2-酮	-	1763	-	1.19±0.42 ^a	0.35±0.09 ^c	0.69±0.07 ^b	0.67±0.22 ^b	-	-
β -紫罗兰酮	3.5	1932	1942	2.65±0.09 ^a	-	1.39±0.08 ^b	1.05±0.17 ^c	0.96±0.08 ^d	紫罗兰花
(Z)-香叶基丙酮	10.6	1761	-	-	-	-	-	0.99±0.26	-
α -紫罗兰酮	3.78	1837	1839	-	-	1.89±0.05 ^b	2.04±0.002 ^a	0.99±0.08 ^c	花香、浆果味
辛酸	500	2053	2060	25.38±9.78 ^a	12.69±2.28 ^b	-	3.80±0.72 ^c	1.35±0.01 ^d	脂肪, 酸味
2-乙酰氧基-2-甲基丙酸	-	667	-	-	-	-	-	0.84±0.03	-
对苯二甲醚	-	1693	-	2.12±0.04 ^a	1.05±0.06 ^c	1.61±0.01 ^b	1.22±0.29 ^{bc}	1.28±0.12 ^{bc}	-
己酸	890	1799	1814	-	-	-	-	0.53±0.02	酸涩味、汗臭
2,3,4,5,6,7-六氢-4-甲基-1H-萘	-	1701	-	-	0.37±0.08 ^b	1.43±0.09 ^a	-	-	-
甲基丁香酚	68	2043	2013	10.51±0.54 ^a	4.36±0.23 ^b	2.36±0.41 ^c	2.38±1.38 ^d	2.31±0.62 ^e	丁香花
1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)萘	-	1685	-	-	-	-	0.70±0.22	-	-
榄香素	-	1958	1564	9.32±0.80 ^a	3.69±0.28 ^c	4.78±0.61 ^d	5.98±2.19 ^b	4.89±0.74 ^c	白龙须
2,4-二叔丁基苯酚	500	2307	2330	0.50±0.16 ^b	0.40±0.16 ^b	-	0.74±0.05 ^a	0.55±0.02 ^{ab}	-
ND	-	1132	-	-	-	-	29.65±0.99	-	-
ND	-	1708	-	-	0.25±0.07 ^c	-	0.68±0.04 ^b	0.83±0.04 ^a	-
ND	-	1738	-	-	-	-	13.92±1.96 ^a	10.65±1.04 ^b	-
ND	-	1961	-	1.16±0.15 ^b	10.64±1.08 ^a	0.93±0.02 ^b	-	-	-
(+)-杜松樟脑	-	1962	-	1.11±0.19 ^a	0.67±0.02 ^b	-	1.02±0.07 ^a	0.82±0.04 ^{ab}	樟脑
12,2',5,5'-四甲基联苯基	-	1965	-	-	0.49±0.03	-	-	-	-
2,5-二氢-3,4-二甲基呋喃	-	1130	-	-	1.66±0.16	-	-	-	-
2,3-二氢苯并呋喃	-	2053	-	0.47±0.06 ^a	0.30±0.09 ^b	-	-	-	-
1,2,4a,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)萘	-	1684	-	-	4.50±0.39 ^a	1.29±0.23 ^b	1.24±0.09 ^b	-	-
癸醚	-	1395	-	-	-	1.06±0.07	-	-	-

注：“ND”表示未定性，“-”表示未检出；每行中不同小写字母代表数值间存在显著性差异($P<0.05$)。

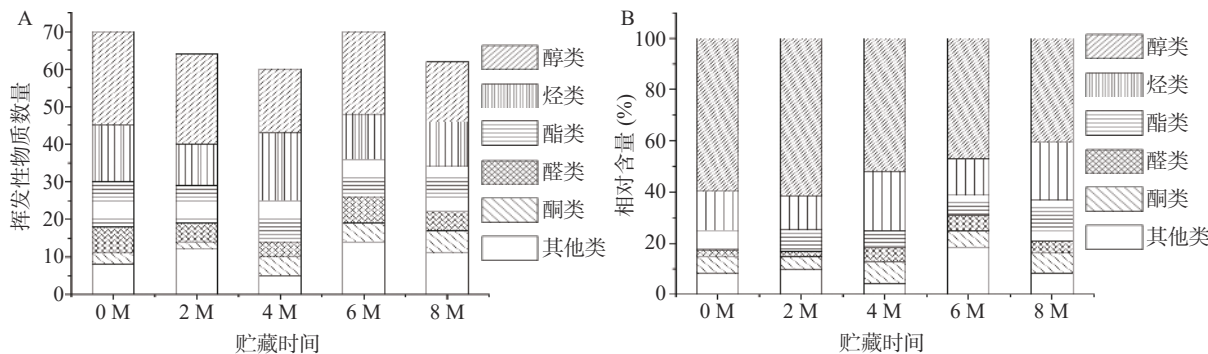


图 4 冷冻贮藏期间刺梨汁挥发性化合物数量和相对含量

Fig.4 Number and relative content of volatile compounds in *Rosa roxburghii* juice during frozen storage

注: A 为挥发性物质数量; B 为挥发性物质相对含量。

加工方式等因素影响^[19-21]。张丹等^[22]研究表明不同产地的无籽刺梨中的挥发性化合物存在一定差异。刺梨汁在贮藏前鉴定出挥发性化合物中醇类物质含量较高,且部分醇类化合物阈值低,如正辛醇、正庚醇、芳樟醇和 1-辛烯-3-醇,其中正辛醇含量为

7.22 $\mu\text{g}/100\text{g}$,且阈值为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$,是刺梨汁风味贡献的重要物质。正辛醇具有青草和柑橘气味^[23-24],使刺梨汁具有令人愉悦的清爽口感。同时,罗勒烯、正己酸乙酯及辛酸乙酯是鲜刺梨汁的主要挥发性风味成分,含量分别为 26.55、8.90、3.12 $\mu\text{g}/100\text{g}$,这些化

合物具有花香、草木香、果香等气味, 是刺梨汁的特征风味成分。

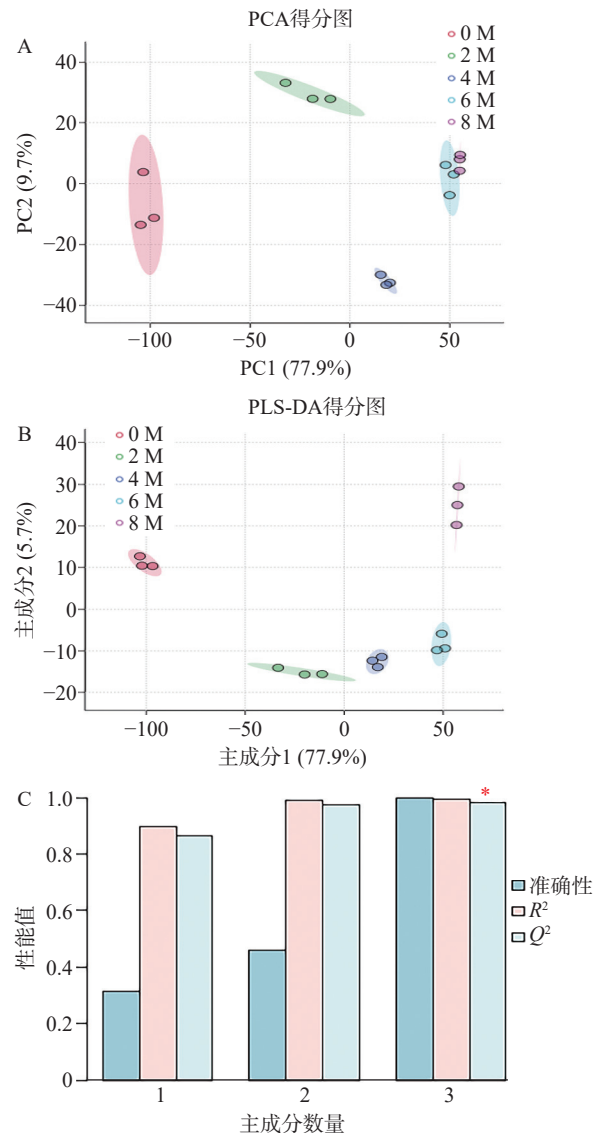
2.4 贮藏过程中香气成分的变化

2.4.1 挥发性化合物分析 长时间冷冻贮藏和解冻过程中可能会影响刺梨汁中香气成分发生变化, 导致储存后期不良风味形成。在不同储存阶段的刺梨汁中共鉴定出 127 种挥发性化合物, 见表 2。挥发性化合物分为醇类(31 种)、烃类(34 种)、酯类(24 种)、醛类(11 种)、酮类(8 种)及其他类(19 种)。结果表明, 随着贮藏时间的延长, 刺梨汁中醇类、酯类和烃类的总含量在储存过程中呈下降趋势, 醛类、酮类和其他组分的总含量是先下降后增加再下降。

醇类物质的相对含量呈先增加后下降。由贮藏前到贮藏 2 个月后, 醇类物质的含量从 59.80% 增至 61.45%, 而冷冻贮藏 8 个月后其相对含量降至 40.70%。大多数醇类化合物的含量在贮藏过程中逐渐降低, 其他醇类含量显著升高, 如 2-亚甲基-环戊烷丙醇和 2-(4-亚甲基环己基)丙-2-烯-1-醇。鲜刺梨汁中检测出的烃类物质主要以萜烯类物质为主, 如 β -罗勒烯、 α -蒎烯、(+)-蒎烯、 γ -芹子烯、B-蒎烯、佛术烯及菖蒲烯。贮藏前, 刺梨汁中烯烃类化合物含量最高, 但贮藏后, 其含量明显减少($P < 0.05$)。烯烃类物质从 13.52% 降至 8.43%, 而烷烃类物质则从 1.65% 增至 14.16%。萜烯类化合物是果汁中游离香气的主要成分之一, 可赋予水果或果汁愉悦的风味, 并对果汁香气特征产生影响。这些化合物的损失将导致果汁感官质量的降低^[29]。松油烯(铃兰气味)和 γ -芹子烯(木香)只在鲜刺梨汁样品检出。 β -杜松烯、 α -律草烯、(-)-异喇叭烯和 β -花柏烯仅在储存 4 个月后的样品中被检出。酯类物质相对含量在贮藏过程中呈现先上升后下降再上升趋势。酯类相对含量增加原因可能是果汁成分之间生化反应及冷冻过程中发生脂质分解或氧化反应, 促进酯类生成。正己酸乙酯、3-己烯酸乙酯和己-2-烯酸乙酯的含量随贮藏时间延长逐渐减少或未检出, 辛酸乙酯的含量有所增加。正己酸乙酯和辛酸乙酯的含量在贮藏结束后分别降低了 91.83% 和 38.74%, 说明果汁在贮藏过程中的香气化合物会被转移、降解或未检出^[30]。这两种化合物具有较低阈值和呈浓郁果香味, 对刺梨汁的整体风味有一定影响。醛类和酮类组分的含量在贮藏过程中均有所增加。醛类含量在贮藏 6 个月后为最大值, 相对含量占比 5.97%, 而酮类含量在贮藏 4 个月达到最大值为 8.67%。其中壬醛的含量在贮藏过程中逐渐增加, 从贮藏前的 3.65 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 增加至贮藏最后的 10.87 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 。研究表明, 低浓度醛类物质具有一定特征香气, 而当醛浓度高于一定值时, 会产生难闻的刺激性气味, 如高浓度的壬醛产生酸败不良气味^[31]。(E,E)-2,4-己二烯醛和苯甲醛仅在贮藏 6 个月后的刺梨汁样品中检出。4-甲氧基-2,5-二甲基-3(2H)-咪喃酮是鲜刺梨汁中酮类物质含量最

高的化合物, 含量为 38.68 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 。6-甲基-5-庚烯-2-酮、3-乙酰氧基-2-丁酮和(Z)-香叶基丙酮仅在贮藏 8 个月后的刺梨汁样品中检出。其他类组分中辛酸的含量变化最大, 其含量在贮藏过程中显著降低($P < 0.05$), 由贮藏前的 25.38 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 降至贮藏后的 1.35 $\mu\text{g}/100\text{g}$, 这是由于辛酸是参与酸催化反应的主要物质。

2.4.2 PLS-DA 分析 PLS-DA 可用于建立 HS-SPME-GC-MS 检测的挥发性化合物的含量与样品类别之间的相关模型^[32]。主成分分析(PCA)是一种多变量分析工具, 用于检验多个变量之间的相关性。为突出挥发性组分的差异, 直观地显示不同储存阶段刺梨汁的风味差异, 采用 PCA 和偏最小二乘法(PLS-DA)分析刺梨汁在 -20 $^{\circ}\text{C}$ 下储存期间风味物质的变化。采用 PLS-DA 模型对特征香气物质进行探索, 模型中的样本量为 6, 即 Y 变量为不同贮藏期的刺梨汁样本(0、2、4、6、8 M), X 变量为 127 种挥发性化合物。模型的判别效果如图 5 所示。图 5A 和图 5B 是刺梨汁中挥发性化合物的 PCA 和 PLS-DA 得分图。图 5A 中 PC1 的贡献率为 77.90%, PC2 的



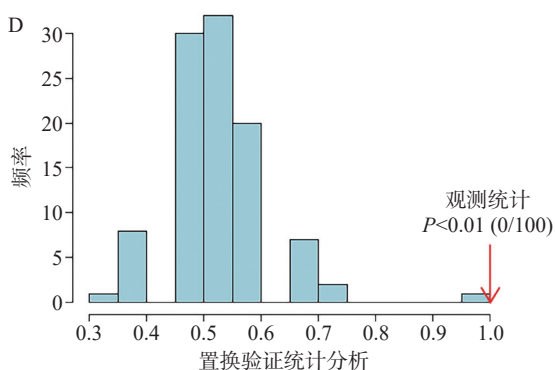


图5 不同贮藏时间刺梨汁基于GC-MS挥发性化合物数据的多变量分析

Fig.5 Multivariate analysis of volatile compounds in *Rosa roxburghii* juice with different storage times based on GC-MS data

注: A 为主成分分析得分图; B 为 PLS-DA 得分图 ($R^2=0.99$, $Q^2=0.97$); C 为交叉验证结果 (“*”表示 Q^2 达到最大); D 为置换检验统计分析。

贡献率为 9.70%, 累积总贡献率为 87.60%, 表明该 PCA 模型能够解释不同样本之间的差异。PCA 结果表明, 不同储存时间的样品可以很好区分开, 说明刺梨汁在储存过程中的特征风味物质发生变化。挥发性化合物的 PLS 模型中的 R^2 和 Q^2 值分别为 0.99 和 0.97, 表明模型是可靠的。此外, 本研究的交叉验证结果如图 5C 和图 5D 所示, Q^2 和 R^2 分别为 0.904 和 0.969, 表明所构建的模型是有效的。模型置换验证图的横坐标表示模型的准确率, 纵坐标表示 100 次模型的准确的频数。如图 5B 所示, 结果表明贮藏过程中挥发性化合物有明显变化。贮藏 2、4、6 个月的样品间分布接近, 表明它们的挥发性化合物轮廓相似, 而贮藏 8 月的刺梨汁与其他样品间分布较远, 说明贮藏 8 个月是刺梨汁中挥发性化合物发生显著变化的关键时间段。由于贮藏期间存在一系列化学反应, 刺梨汁中挥发性风味物质会变化。果汁贮藏过程中挥发性物质变化的主要归因于酸催化反应^[33], 而美拉德反应、氧化和酶促反应诱导果汁中非挥发性化合物的变化。在之前研究表明刺梨汁富含抗坏血酸和多种有机酸^[18], 故刺梨汁在冷冻贮藏可能存在抗坏血酸降解和酸催化反应。其次, 刺梨汁储存过程中挥发性化合物的减少也可能与包装材料的吸附有关。Bacigalupi 等^[34]发现 PET 材料在橙汁储存过程中会吸附部分挥发性化合物。研究中使用复合 PET/AL/PA/CPE 材料冷冻保存刺梨汁, 比普通 PET 材料更利于维持刺梨汁贮藏期间的品质^[35]。

2.5 贮藏过程中关键香气成分的变化

为了表征刺梨汁中关键挥发性化合物在贮藏期间的变化, 利用 ROAV 值评估了关键香气成分, 分析这些化合物的含量在不同储存阶段的变化。本研究从鲜刺梨汁中筛选出 ROAV>1 的挥发性化合物有 12 种, 包括正己醇 (ROAV=3.99)、叶醇 (ROAV=

30.29)、1-辛烯-3-醇 (ROAV=35.39)、正庚醇 (ROAV=9.61)、芳樟醇 (ROAV=1.78)、正辛醇 (ROAV=100)、 α -蒎烯 (ROAV=1.73)、正己酸乙酯 (ROAV=24.63)、辛酸乙酯 (ROAV=2.24)、4-甲氧基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮 (ROAV=3.35)、 β -紫罗兰酮 (ROAV=10.5)、甲基丁香酚 (ROAV=2.14)。采用热图可直观地表明, 刺梨汁的特征风味组分的含量随冷冻贮藏时间的延长呈下降趋势, 如图 6 所示。结果表明, 除正庚醇和辛酸乙酯, 其余 10 种关键香气组分含量在冷冻贮藏过程中均减少 60%~90%。叶醇、1-辛烯-3-醇和正庚醇含量分别在 2~4 月和 4~6 月期间呈上升趋势, 在其余贮藏时间内呈下降趋势。Xuan 等^[7]发现 HPP 杨梅汁中的叶醇和正己醇含量在贮藏前期呈上升趋势, 在贮藏后期呈下降趋势。这些醇类的增加可能是萜烯类降解, 而降低可能是由醇乙酰转移酶催化的醇酯化引起^[36]。4-甲氧基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮的含量在贮藏 4 个月后略微增加, 在剩余贮藏时间里呈下降趋势。此外, 贮藏后期 (4~8 月), 新增了 α -松油醇 (松树、木质)、 α -律草烯 (木香)、正辛醛 (浓度高时呈腐败、油腻味)、壬醛 (脂肪、刺激味)、6-甲基-5-庚烯-2-酮及 (Z)-香叶基丙酮 6 种 ROAV>1 物质, 推测 α -松油醇、正辛醛和壬醛是刺梨汁在冷冻贮藏过程中不良气味积累的主要物质。Cheng 等^[37]采用 HS-SPME 与 GC-MS/FPFD 联用技术、香气提取稀释分析及多维 GC-MS/嗅觉测定法研究柑橘汁贮藏过程中挥发性风味特征变化, 得出 α -松油醇和二甲基硫醚是贮藏柑橘汁中的异味成分。

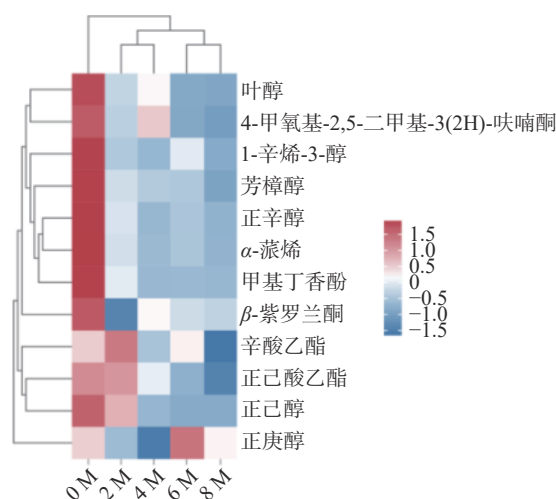


图6 刺梨汁中关键香气成分的含量在冷冻贮藏期间的变化
Fig.6 Changes in the content of key aroma components in the *Rosa roxburghii* juice during frozen storage

2.6 贮藏过程中潜在的风味标志物

采用 VIP 值评价冷冻贮藏对刺梨汁的风味影响, 筛选潜在发生风味劣变的风味成分。从刺梨汁不同储存阶段共鉴定出 127 种挥发性风味成分, 根据 VIP>1 和 $P<0.05$ 标准, 共筛选出 10 种挥发性化合

物可作为区分受冷冻储存时间影响的标志。表 3 是通过 PLS-DA 分析和 VIP 得分值筛选出刺梨汁储存期间高度变化的挥发性化合物, 包括正己醇(青草、草药香)、叶醇(青草香)、辛酸(脂肪、酸味)、2,4-二乙酰氧基戊烷、4-甲氧基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮(面包味、焦糖、可可)、罗勒烯(草香, 木香)、三甘醇二乙酸酯、 Δ -杜松烯(樟脑气味、木质味)、2,3-丁二醇二乙酸酯及 3,7-二甲基-3,6-辛二烯-1-醇。醇类和酸类的含量在贮藏过程中降低是造成刺梨汁风味发生变化的主要原因, 主要包括正己醇、叶醇及辛酸, 说明醇类和酸类或其他组分之间在冷冻过程中可能会发生一系列化学反应, 包括酯化反应和氧化反应。正己醇(VIP=8.28)、叶醇(VIP=5.93)及辛酸(VIP=1.85)在冷冻贮藏后 VIP 值最高, 表明这三种化合物在特定冻藏不同时间条件下作为刺梨汁中最重要的潜在标志物。鉴定出的 10 个标志物其中 7 个标志物的含量在贮藏过程中呈减少趋势, 3 个标志物的含量呈增加趋势, 包括 2,4-二乙酰氧基戊烷、 Δ -杜松烯和 2,3-丁二醇二乙酸酯。

表 3 刺梨汁在冻藏期间鉴定出高度变化的挥发性化合物
Table 3 Highly variable volatile compounds were identified in *Rosa roxburghii* juice during frozen storage

序号	化合物	VIP值	变化趋势
1	正己醇	8.28	减少
2	叶醇	5.93	减少
3	辛酸	1.85	减少
4	2,4-二乙酰氧基戊烷	1.78	增加
5	4-甲氧基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮	1.72	减少
6	罗勒烯	1.62	减少
7	三甘醇二乙酸酯	1.55	减少
8	Δ -杜松烯	1.42	增加
9	2,3-丁二醇二乙酸酯	1.12	增加
10	3,7-二甲基-3,6-辛二烯-1-醇	1.11	先减少后增加再减少

3 结论

基于感官、电子鼻和 SPME-GC-MS 研究了刺梨汁的感官特性和香气特征在储存期的动态变化。从不同贮藏时间的刺梨汁样品中共检测出 127 种挥发性化合物, 并结合 ROAV 评估了这些化合物对香气的贡献度。根据感官评价结果, 随贮藏时间的延长, 花果香味和青草香逐渐减弱, 而类似松木和刺激不良气味在储存后期呈增加趋势。在贮藏前, 刺梨汁对萜烯类和硫化物的传感器最为敏感, 而贮藏后期对醇、醛酮类的传感器响应值较高。通过 PLS-DA 进一步分析, 发现了不同贮藏时间的刺梨汁能较好区分。大部分关键香气成分的含量受储存时间影响显著降低, 部分醇类、醛类及酮类含量明显增加。壬醛的含量持续增加, 且在贮藏后期新增了 α -松油醇、 α -律草烯、正辛醛、壬醛、6-甲基-5-庚烯-2-酮及(Z)-香叶基丙酮 6 种 ROAV>1 物质。这些变化可能导致刺梨汁的果味、甜香及青草味降低, 不良风味

增加, 如 α -松油醇、正辛醛和壬醛是带来松木和酸腐败等不良风味的主要物质。另外, 正己醇、叶醇、辛酸、2,4-二乙酰氧基戊烷、4-甲氧基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮、罗勒烯、三甘醇二乙酸酯、 Δ -杜松烯、2,3-丁二醇二乙酸酯及 3,7-二甲基-3,6-辛二烯-1-醇是导致不同冷冻储存期刺梨汁差异的主要挥发性化合物。推测这些化合物可能是刺梨汁青草香、果香和花香等特征风味减弱和不良异味积累的重要潜在的标志物。确定冷冻储存 8 个月是刺梨汁风味趋向劣变的关键分界点。本研究的结果可用于了解刺梨汁在冷冻贮藏条件下不同贮藏时间的感官质量和香气特征差异。然而, 本文尚未研究其他可能对储存质量产生影响的因素(如微生物污染、贮藏温度及加工条件)与刺梨汁香气特征之间的关系。因此, 未来需要进一步探讨不同贮藏条件对刺梨汁特征风味和活性成分的影响, 以建立科学合理的贮藏方法和有效地维持或保留刺梨汁的特征风味和活性成分。

© The Author(s) 2024. 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] XU J W, VIDYARTHI S K, BAI W B, et al. Nutritional constituents, health benefits and processing of *Rosa Roxburghii*: A review[J]. *Journal of Functional Foods*, 2019, 60(10): 3456–3465.
- [2] WANG L T, LV M J, AN J Y, et al. Botanical characteristics, phytochemistry and related biological activities of *Rosa Roxburghii* Tratt. fruit, and its potential use in functional foods: A review[J]. *Food & Function*, 2021, 12(4): 1432–1451.
- [3] WANG L, WEI T T, ZHENG L, et al. Recent advances on main active ingredients, pharmacological activities of *Rosa Roxburghii* and its development and utilization[J]. *Foods*, 2023, 12(5): 1051.
- [4] 李婷婷, 黄名正, 唐维媛, 等. 刺梨汁中挥发性成分测定及其呈香贡献分析[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(4): 237–246. [LI T T, HUANG M Z, TANG W Y, et al. Determination of volatile components in *Rosa Roxburghii* Tratt. juice and theana lvisis of its contribution for aroma[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 47(4): 237–246.]
- [5] NIU Y W, WANG R L, XIAO Z B, et al. Characterization of volatile compounds of *Rosa Roxburghii* Tratt. by Gas Chromatography-Olfactometry, quantitative measurements, odor activity value, and aroma intensity[J]. *Molecules*, 2021, 26(20): 6202.
- [6] PEREZ-CACHO P R, ROUSEFF R. Processing and storage effects on orange juice aroma: A review[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(21): 9785–9796.
- [7] XUAN X T, SUN R Y, ZHANG X Y, et al. Novel application of HS-GC-IMS with PCA for characteristic fingerprints and flavor compound variations in NFC Chinese bayberry (*Myrica rubra*) juice during storage[J]. *LWT*, 2022, 167(11): 113882.
- [8] LI X, REN J N, FAN G, et al. Changes of aroma compounds and qualities of freshly-squeezed orange juice during storage[J].

- Journal of Food Science and Technology*, 2018, 55(11): 4530–4543.
- [9] 中国农业科学院质量标准与检测技术研究所, 广州农业部蔬菜水果质量监督检验测试中心. GB/T16291.1-2012 感官分析、选拔、培训与管理评价员一般导则 第1部分: 优选评价员[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012: 1-24. [ZHONG G, GUANG Z. GB/T16291.1-2012 Sensory analysis and general guidance for the selection, training and monitoring of assessors-Part 1: Selected assessors[S]. Beijing: China Standard Press, 2012: 1-24.]
- [10] 程宏楨, 蔡志鹏, 王静, 等. 基于 GC-MS、GC-O 和电子鼻技术评价百香果酒香气特征[J]. *食品科学*, 2021, 42(6): 256–264. [CHENG H Z, CAI Z P, WANG J, et al. Combined use of GC-MS, GC-O and electronic nose technology to evaluate the aroma characteristics of passion fruit wine[J]. *Food Science*, 2021, 42(6): 256–264.]
- [11] 彭邦远, 张洪礼, 孙小静, 等. 热处理刺梨汁香气物质的 SPME-GC-MS 检测与主成分分析[J]. *食品科学*, 2018, 39(6): 230–236. [PENG B Y, ZHANG H L, SUN X J, et al. Analysis of volatile aroma compounds of heated *Rosa roxburghii* Tratt. juice by solid-phase microextraction combined with Gas Chromatography-Mass Spectrometry and principal component analysis[J]. *Food Science*, 2018, 39(6): 230–236.]
- [12] HUANG M Z, LIU X Z, LI X, et al. Effect of *Hanseniaspora uvarum*-*Saccharomyces cerevisiae* mixed fermentation on aroma characteristics of *Rosa roxburghii* Tratt., Blueberry, and Plum Wines[J]. *Molecules*, 2022, 27(22): 8097.
- [13] BI J C, LI Y, YANG Z, et al. Effect of different cooking times on the fat flavor compounds of pork belly[J]. *Journal of Food Biochemistry*, 2022, 46(8): 14184.
- [14] ZHANG H Y, HUANG D, PU D D, et al. Multivariate relationships among sensory attributes and volatile components in commercial dry porcini mushrooms (*Boletus edulis*) [J]. *Food Research International*, 2020, 133(1): 109–112.
- [15] 彭邦远. 刺梨果汁挥发性风味化合物组成及变化特性研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018. [PENG B Y. Study on the composition and changing characteristics of volatile flavour compounds in *Rosa Roxburghii* juice[D]. Guiyang: Guizhou University, 2018.]
- [16] 颖锐, 徐国前, 张振文. 不同新梢密度‘赤霞珠’葡萄果实品质的差异性分析[J]. *食品科学*, 2023, 44(10): 317–323. [JIE R, XU G Q, ZHANG Z W. Differential analysis of fruit quality of ‘Cabernet Sauvignon’ grape vines with different shoot densities[J]. *Food Science*, 2023, 44(10): 317–323.]
- [17] 党昕, 刘军, 姚凌云, 等. GC-MS 结合 GC-O、电子鼻评价不同预处理方式对沙枣风味的影响[J]. *食品科学*, 2023, 44(6): 327–335. [DANG X, LIU J, YAO L Y, et al. Effects of different pretreatment methods on the flavor of *Elaeagnus angustifolia* fruit evaluated by gas chromatography-mass spectrometry, gas chromatography-olfactometry and electronic nose[J]. *Food Science*, 2023, 44(6): 327–335.]
- [18] 莫梅清, 曾健, 李洁雯, 等. 刺梨果醋发酵过程中理化特性和风味特征的变化[J]. *食品工业科技*, 2024, 45(4): 238–249. [MO M Q, ZENG J, LI J W, et al. Changes in the physicochemical properties and flavor characteristics of *Rosa roxburghii* Tratt. fruit vinegar during fermentation[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2024, 45(4): 238–249.]
- [19] LI F H, YANG S H, LIU L H, et al. Variations of bioactive compounds, physicochemical and sensory properties of *Rosa roxburghii* Tratt. juice after high pressure processing[J]. *LWT*, 2023, 184(11).
- [20] HUANG M, LI T, HARDIE W J, et al. Comparative characterization and sensory significance of volatile compounds in *Rosa roxburghii* Tratt. fruit from five geographic locations in Guizhou, China[J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2022, 37(3): 163–180.
- [21] 俞露, 赵芷, 张文欣, 等. 贵州不同地区刺梨的综合品质对比分析[J]. *现代食品科技*, 2021, 37(9): 169–178. [YU L, ZHAO Z, ZHANG W X, et al. Comparative comprehensive quality analysis of *Rosa Roxburghii* fruit from different regions in Guizhou Province [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2021, 37(9): 169–178.]
- [22] 张丹, 韦广鑫, 曾凡坤. 贵州不同产地无籽刺梨的基本营养成分及香气物质比较[J]. *食品科学*, 2016, 37(22): 166–172. [ZHENG D, WEI G X, ZENG F K. proximate nutritional composition and volatile aroma compounds of *Rosa sterilis* S. D. Shi fruits from different growing areas of Guizhou Province[J]. *Food Science*, 2016, 37(22): 166–172.]
- [23] 魏建敏. 刺梨酵素的制备及功能性研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2022. [WEI J M. Preparation and Functionality of *Rosa roxburghii* Tratt. enzyme[D]. Guiyang: Guizhou University, 2022.]
- [24] 施珂, 孙啸涛, 沈才洪, 等. 基于直接-气相色谱-嗅闻的整体感官评价模式分析泸香型白酒的关键香气成分[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(7): 208–219. [SHI K, SUN X T, SHEN C H, et al. Study on the key aroma components of Luzhou-flavor Baijiu based on overall sensory evaluation model by direct-gas chromatography olfaction[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(7): 208–219.]
- [25] 莫皓然, 黄名正, 张群, 等. 顶空固相微萃取结合溶剂辅助风味蒸发分析无籽刺梨挥发性成分及其呈香贡献[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(20): 289–297. [MO H Y, HUANG M Z, ZHANG Q, et al. Analysis the volatiles and its aroma contribution in *Rosa sterilis* by HS-SPME and LLE-SAFE[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(20): 289–297.]
- [26] 刘纯友, 江素珍, 冯笑, 等. HS-SPME-GC-MS 测定三种类型百香果果实挥发性风味成分[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(11): 255–262. [LIU C Y, JIANG S Z, FENG X, et al. Study on volatile flavor compounds from three types of passion fruit using headspace solid phase micro-extraction gas chromatography mass spectrometry[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(11): 255–262.]
- [27] 郑淑丹, 陈钢, 阙发秀, 等. 脐橙全果酒发酵工艺优化及其与脐橙果汁酒风味物质的对比分析[J]. *食品科学*, 2019, 40(10): 171–177. [ZHENG S D, CHEN G, QUE F X, et al. Optimization of fermentation process for whole navel orange wine and comparative analysis of flavor components with navel orange juice wine[J]. *Food Science*, 2019, 40(10): 171–177.]
- [28] SHENG X F, HUANG M Z, LI T T, et al. Characterization of aroma compounds in *Rosa roxburghii* Tratt. using solvent-assisted flavor evaporation headspace-solid phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry [J]. *Food Chemistry: X*, 2023, 18(10): 632–640.

- [29] YI X X, MIN Z, ZHONG X F, et al. How to improve bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) juice flavour quality: Effect of juice processing and storage on volatile compounds[J]. *Food Chemistry*, 2014, 151(1): 40–46.
- [30] YANG Z Y, REN J N, DONG M. Changes in the physico-chemical characteristics, free and bound aroma compounds in the Raspberry Juice during storage[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2015, 39(6): 2834–2843.
- [31] 游刚, 牛改改. 复合乳酸菌发酵六齿金线鱼肉的挥发性风味成分探究[J]. *食品与发酵工业*, 2016, 42(1): 167–173. [YOU G, NIU G G. Study on the volatile flavor compounds of *Nemipterus virgatus* inoculated with complex lactic acid bacteria[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2016, 42(1): 167–173.]
- [32] XU M, WANG J, ZHU L Y. Tea quality evaluation by applying E-nose combined with chemometrics methods[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2021, 58(4): 1549–1561.
- [33] SUN R X, XING R R, ZHANG J K, et al. Quality changes of HHP orange juice during storage: Metabolomic data integration analyses[J]. *Food Chemistry*, 2023, 404(13): 4612–4624.
- [34] BACIGALUPI C, LEMAISTRE M H, BOUTROY N, et al. Changes in nutritional and sensory properties of orange juice packed in PET bottles: an experimental and modelling approach[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(4): 3827–3836.
- [35] 尹昊. 高阻隔性复合 PEN/PET 包装材料的制备及应用研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2021. [YIN H. Preparation and application of high barrier composite PEN/PET packaging materials[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2021.]
- [36] NIPONSAK A, LAOHAKUNJIT N, KERDCHOECHUEN O. Contribution to volatile fingerprinting and physico-chemical qualities of minimally processed Durian cv. 'Monthong' during storage: identification of a novel chemical ripeness marker[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2015, 8(6): 1229–1243.
- [37] CHENG Y J, LI G J, WU H J, et al. Flavor deterioration of Mandarin juice during storage by MDGC-MS/O and GC-MS/PFPD[J]. *LWT*, 2022, 159(11): 113132.