

基于 GC-IMS 和 GC-MS 分析不同杀菌处理荔枝果汁及其发酵汁挥发性物质的特征

邓雅妮, 龚诗媚, 张曼, 王东伟, 王凯, 赵雷, 胡卓炎*
(华南农业大学食品学院, 广东广州 510642)

摘要: 采用气相色谱-离子迁移谱 (Gas Chromatography-Ion Mobility Spectrometry, GC-IMS) 和气相色谱-质谱联用 (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS) 分析了热杀菌和超高压前处理对荔枝汁及其乳酸菌发酵汁挥发性物质的影响。结果表明, GC-IMS 共检出 70 种挥发性化合物, 以酮类、醇类、酯类、醛类和萜类为主, 热杀菌导致新鲜荔枝汁中的丙酸乙酯、2-甲基丙酸甲酯、苯甲醇和 1-辛烯-3-醇等成分损失严重, 经发酵后其中的丙酸丁酯、三甲基吡嗪、5-壬酮和 2,5-二甲基噻吩等成分含量更丰富。而超高压前处理荔枝汁与新鲜荔枝汁组分相似, 经发酵后其中的芳樟醇、2,6-二甲基吡嗪、顺式玫瑰醚、苯甲醛等成分含量更丰富; GC-MS 共鉴定出 51 种挥发性化合物, 以萜类、醇类为主, 热杀菌导致荔枝汁中萜类和醇类含量分别降低了 37.05% 和 31.61%, 超高压前处理荔枝汁中萜类和醇类含量则较鲜汁分别增加了 33.57% 和 80.07%, 而热杀菌和超高压前处理发酵荔枝汁挥发性化合物总量较发酵前分别增加了 46.93% 和 46.19%, 且超高压前处理发酵荔枝汁是热杀菌发酵荔枝汁的 2.11 倍, 更富有愉悦性香气。两种技术相结合, 表明了超高压前处理能有效改善荔枝汁及其发酵汁的香气品质, 为提升荔枝发酵汁的品质提供了参考价值。

关键词: GC-IMS; 乳酸菌; 发酵荔枝汁; 超高压处理; 热杀菌; 挥发性化合物

文章编号: 1673-9078(2022)11-276-284

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.11.0100

Characterization of Volatiles in Pasteurized Litchi Juice by Treatment and Fermented Litchi Juice Based on GC-MS and GC-IMS

DENG Yani, GONG Shimei, ZHANG Man, WANG Dongwei, WANG Kai, ZHAO Lei, HU Zhuoyan*
(College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) techniques were used to analyze the effects of thermal pasteurization (TP) and high hydrostatic pressure (HHP) on the volatiles in litchi juice and lactobacillus fermented litchi juice. From the results, 70 volatiles were identified by GC-IMS, including ketones, alcohols, esters, aldehyde, and terpenoids. The TP process resulted in a severe loss of ethyl propionate, methyl 2-methylpropanoate, benzyl alcohol, and 1-octene-3-alcohol in fresh litchi juice, whereas volatiles such as butyl propionate, trimethylpyrazine, 5-nonone and 2,5-dimethylthiophene were more abundant after fermentation. The volatiles in HHP pretreated juice were similar to those in fresh litchi juice, and compounds such as linalool, 2,6-dimethylpyrazine, cis-rose ether, and benzaldehyde were more abundant in its fermented juice; 51 volatiles were identified by GC-MS, mostly comprising terpenoids and alcohols. The TP process decreased the contents of terpenoids and alcohols in litchi juice by 37.05% and 31.61% respectively. Compared with the fresh juice, terpenoid and alcohol content in HHP litchi juice increased by 33.57% and 80.07% respectively. The total content of volatiles in TP and HHP fermented litchi juice increased by 46.93% and 46.19% respectively, compared with

引文格式:

邓雅妮, 龚诗媚, 张曼, 等. 基于 GC-IMS 和 GC-MS 分析不同杀菌处理荔枝果汁及其发酵汁挥发性物质的特征[J]. 现代食品科技, 2022, 38(11):276-284

DENG Yani, GONG Shimei, ZHANG Man, et al. Characterization of volatiles in pasteurized litchi juice by treatment and fermented litchi juice based on GC-MS and GC-IMS [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(11): 276-284

收稿日期: 2022-01-27

基金项目: 国家荔枝龙眼产业技术体系项目 (CARS-32); 广州市科技计划重点项目 (202103000054)

作者简介: 邓雅妮 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与保藏, E-mail: 1759671697@qq.com

通讯作者: 胡卓炎 (1961-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品加工与保藏, E-mail: zyhu@scau.edu.cn

the pretreated juice. The content of volatiles in HHP fermented litchi juice was 2.11 times higher than that in the TP fermented juice, with a more pleasant aroma. The combination of the two technologies shows that HHP pretreatment can effectively improve the aroma quality of litchi juice and fermented litchi juice, providing a reference value for improving the quality of fermented litchi juice.

Key words: GC-IMS; *Lactobacillus*; fermented litchi juice; high hydrostatic pressure; thermal pasteurization; volatile compounds

荔枝 (*Litchi chinensis* Sonn.) 香味浓郁、甘甜味美, 富含糖类、有机酸、氨基酸、多酚、黄酮类等营养物质和生物活性成分, 具有较高的营养价值和保健特性^[1], 深受消费者喜爱。目前, 荔枝加工产品种类少、形式传统、附加值低, 且以初级加工为主, 创新荔枝加工产品对荔枝产业具有重要意义。近年来, 随着消费者饮食观念的转变和健康意识的提升, 对乳酸菌发酵果蔬汁的需求持续增长^[2]。荔枝汁丰富的糖类、氨基酸等营养成分为乳酸菌提供了适宜的生长环境, 有利于乳酸菌快速生长^[3]。通过乳酸菌发酵荔枝汁, 不仅能提高其营养价值^[4], 还能赋予荔枝汁更丰富、独特的风味, 迎合了现代消费者的追求, 对于延长荔枝产业链具有积极意义。

果汁在去皮去核、榨汁等制备过程中容易被微生物污染而影响正常的发酵进程, 因此在进行发酵之前一般需要先进行杀菌处理^[5]。传统的热杀菌是商业杀菌的主要方式之一, 但易造成营养、色泽及风味的损失^[6]。超高压 (HHP) 处理作为一种非热杀菌技术, 在达到杀菌效果的同时, 还能最大程度保留果汁的营养成分、生物活性成分和风味, 保持了果汁原有的品质^[7,8]。已有文献报道比较了超高压和热处理对不同果汁的挥发性成分的影响^[9,10], 但不同杀菌前处理方式对发酵果汁的挥发性成分影响的研究仍不多见。气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 是常见的分析食品中挥发性化合物的技术手段。气相色谱-离子迁移谱 (GC-IMS) 技术是利用 GC 在极短时间内分离复杂混合物, 使混合物成为单一组分后, 根据气相离子迁移率对化合物进行表征的一种新型无损气相分离和检测技术^[11], 因其样品无需进行富集、浓缩等预处理, 可以直接顶空进样, 具有分辨率高、分析速度快等优点^[12], 备受研究者关注。

目前基于 GC-IMS 和 GC-MS 技术手段分析超高压和热杀菌前处理对乳酸菌发酵荔枝果汁挥发性成分影响的研究尚鲜见于报道。本文采用 GC-IMS 和 GC-MS 技术分析比较了不同前处理荔枝汁及其发酵果汁的挥发性成分特征, 探究超高压和热处理对乳酸菌发酵荔枝汁挥发性化合物的影响规律, 以期提升荔枝发酵果汁风味品质提供依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

荔枝 (*Litchi chinensis* Sonn.) 品种为妃子笑, 产地为广东省阳西县, 果实成熟 (可溶性固形物含量为 17.4%), 于 2021 年 5 月 30 日采收后 4 h 内运回实验室进行预处理。植物乳杆菌 HU-C2W (*Lactobacillus plantarum* HU-C2W) 由华南农业大学食品学院提供^[4]。

环己酮 (色谱纯, 纯度 > 99.5%), 上海麦克林生化科技有限公司; 氯化钠, 上海润捷化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

SHPP-150DZM-600 型 HHP 处理设备, 山西立德福科技有限公司; GC MS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪, 岛津公司; 固相微萃取头, DVB/CAR/PDMS (50/30 μm), 美国 Surpelco 公司; FlavourSpec® 风味分析仪 (GC-IMS), 德国 G.A.S 公司; MIR-154 型恒温培养箱, 广州市深化生物技术有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品处理

荔枝汁的制备参考 Zheng 等^[13]的方法并稍作改动: 选择无病虫害和机械损伤的荔枝, 去皮去核榨汁, 过 200 目纱布得到新鲜荔枝汁 (Fresh); 将新鲜荔枝汁迅速加热到 95 $^{\circ}\text{C}$, 保持 15 s, 流水冷却到室温, 得到热杀菌荔枝汁 (TP); 将新鲜荔枝汁用复合铝箔袋进行真空密封包装, 450 MPa 保压 5 min 处理得到超高压杀菌荔枝汁 (HHP)。

荔枝发酵汁的制备: 按 Wang 等^[4]的方法, 将保存在 -80 $^{\circ}\text{C}$ 的 HU-C2W 菌株按 2% 的比例接种在 MRS 培养基中, 37 $^{\circ}\text{C}$ 静置活化 20 h, 菌株活化 3 代, 将活化菌株按 2% (V/V) 的比例分别接种至 TP 和 HHP 处理的荔枝汁, 于 37 $^{\circ}\text{C}$ 恒温静置发酵 40 h, 分别得到热杀菌荔枝发酵汁 (F-TP) 和超高压杀菌荔枝发酵汁 (F-HHP)。

1.3.2 微生物检测

菌落总数: 参照国标 GB 4789.2-2016 中菌落总数的测定方法。

霉菌和酵母菌: 参照国标 GB 4789.15-2016 中霉菌和酵母菌的测定方法。

1.3.3 挥发性化合物的 GC-IMS 分析

参考 Li 等^[14]的方法并稍作改动。取 1 mL 样品于 40 °C 孵化 20 min, 进样针温度为 85 °C, 进样量为 500 μ L。色谱柱为 MXT-WAX (30 m \times 0.53 mm \times 1 μ m), 色谱柱温度 80 °C; 载气为高纯 N₂ (纯度>99.99%); 体积流量: 0~2 min, 保持 2 mL/min; 2~10 min, 从 2 mL/min 上升至 10 mL/min; 10~20 min, 从 10 mL/min 上升至 100 mL/min; 20~40 min, 保持 100 mL/min。IMS 漂移管温度为 45 °C; 漂移气为 N₂; 漂移气流量为 150 mL/min。

1.3.4 挥发性化合物的 GC-MS 分析

参照陈旋等^[15]的方法并稍作改动。

萃取: 采用顶空固相微萃取 (HS-SPME) 法, 将固相微萃取头在气相色谱进样口老化, 老化温度 240 °C, 老化时间 1 h, 载气流量 1.00 mL/min。准确移取 5 mL 样品于 50 mL 锥形瓶中, 加入 1 g NaCl, 促进挥发性化合物挥发, 加入 50 μ L 内标物环己酮 (0.5 mg/mL), 密封, 将 SPME 萃取头插入锥形瓶 1 cm, 推出纤维头, 40 °C 恒温水浴下顶空吸附 30 min, 色谱进样口 240 °C 解析 5 min, GC-MS 分析。

GC 条件: DB-WAX 毛细管色谱柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m); 进样口温度 240 °C, 载气为 He (纯度 99.99%), 流速 1.00 mL/min, 不分流进样。升温程序: 起始温度为 40 °C, 保持 3 min, 以 8 °C/min 的速度升温至 230 °C。

MS 条件: 电子轰击电离 (EI), 离子源温度 230 °C, 传输线温度 240 °C, 质量扫描范围为 35~500 m/z 。

定性: NIST 谱库检索, 使用保留时间、匹配度 ($\geq 85\%$) 进行香气成分的定性。

定量: 依据峰面积计算 (假定各挥发性化合物的绝对校正因子为 1.0), 计算公式^[16]如下所示:

$$C_x = \frac{C_0 \times V_0 \times S_x}{S_0 \times V}$$

式中:

C_x ——挥发性化合物含量, μ g/mL;

C_0 ——内标物质量浓度, μ g/mL;

V_0 ——内标物体积, mL;

S_x ——挥发性化合物峰面积;

S_0 ——内标物峰面积;

V ——样品体积, mL。

1.4 数据分析方法

实验数据采用平均值 \pm 标准偏差表示, 采用 SPSS 25.0 进行单因素方差分析, 数据采用 Duncan's 多重比较检验, 当 $p < 0.05$ 则认为具有统计学显著差异。

使用 GC-IMS 仪器配套的软件 VOCal 及 3 款插件 Reporter、GalleryPlot 和 Nearest Neighbor 分别对样品挥发性化合物进行定性分析、差异分析、指纹图谱分析和计算欧几里得距离 (Euclidean Distance)。

2 结果与讨论

2.1 两种杀菌处理方式对荔枝汁的微生物数量的影响

HHP 和 TP 杀菌处理对荔枝汁的微生物数量的影响结果见表 1。结果表明, 荔枝果汁经 450 MPa、5 min HHP 处理和 95 °C、15 s TP 杀菌后, 其菌落总数由原汁的 5.26 lg CFU/mL 分别降至 1.68 和 1.54 lg CFU/mL, 霉菌数由 3.71 lg CFU/mL 分别降至 0.70 lg CFU/mL 和 0.35 lg CFU/mL, 酵母菌由 4.69 lg CFU/mL 降至未检出。经过热杀菌和超高压前处理的荔枝汁均符合 GB 7101-2015《食品安全国家标准 饮料》中微生物限量标准 (菌落总数 ≤ 2 lg CFU/mL, 霉菌数 ≤ 1.3 lg CFU/mL, 酵母菌数 ≤ 1.3 lg CFU/mL), 可用于制备乳酸菌发酵荔枝汁。

表 1 两种前处理方式的杀菌效果 (lg CFU/mL)

Table 1 The sterilizing effects of two pretreatment methods (lg CFU/mL)

处理	菌落总数	霉菌数	酵母菌数
Fresh (原果汁)	5.26 \pm 0.28 ^a	3.71 \pm 0.09 ^a	4.69 \pm 0.12
HHP (超高压处理)	1.68 \pm 0.04 ^b	0.70 \pm 0.00 ^b	ND
TP (热杀菌)	1.54 \pm 0.08 ^b	0.35 \pm 0.49 ^b	ND

注: 同列不同小写字母表示差异显著 ($p < 0.05$), ND 表示未检出。

2.2 各组样品中挥发性化合物的 GC-IMS 分析

2.2.1 GC-IMS 差异图

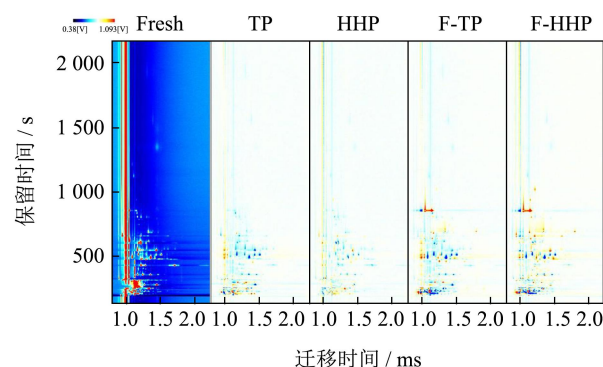


图 1 不同样品中挥发性化合物的差异对比图

Fig.1 GC-IMS topographic maps of volatile compounds in different samples

图 1 是各组样品中挥发性化合物的 GC-IMS 差异对比图，每一个点代表一种挥发性成分，以未经杀菌的荔枝汁样品 Fresh 谱图为背景参照，其它处理组的谱图与参照相比，浓度相同的成分抵消为白色，被参比样品中的蓝色区域表示该物质浓度低于参比样品，红色区域表示该物质浓度高于参比样品，颜色越深，差异越大。

由图 1 可知，热杀菌处理荔枝汁 (TP) 和超高压处理荔枝汁 (HHP) 及其发酵汁 F-TP 和 F-HHP 四个处理组的谱图中出现不同程度的红色和蓝色斑点，TP 样品的谱图中主要是蓝色斑点，HHP 样品的谱图中蓝色斑点和红色斑点都较少，颜色较浅，说明热杀菌会导致荔枝汁中挥发性物质损失较大，而超高压处理能较好地保持荔枝汁原有的香气；F-TP 和 F-HHP 发酵汁的谱图中红色和蓝色斑点都较发酵前多，且 F-HHP 红色斑点比 F-TP 多，说明乳酸菌发酵对荔枝汁挥发性物质影响较大，使某些挥发性成分含量增加或降低，且超高压前处理荔枝发酵汁中挥发性化合物较热杀菌前处理更丰富。

2.2.2 不同处理样品欧几里得距离

由插件 Nearest Neighbor 对 GC-IMS 的测定结果进行最近邻算法分析，获得不同处理样品欧几里得距离

(Euclidean Distance) (见图 2)，可直观地判别区分不同样品之间的差异，每两个样品之间的欧几里得距离越近，相似度越高。结果表明 HHP 荔枝汁与 Fresh 荔枝原汁样品的欧几里得距离最近，表明两者相似度最高，TP 荔枝汁与 Fresh 荔枝原汁样品的欧几里得距离较远，说明 TP 处理导致荔枝汁挥发性化合物发生较大变化。经两种前处理的荔枝发酵汁与发酵前距离较远，说明发酵对荔枝汁挥发性成分有明显影响，该结果与 GC-IMS 差异图一致。

2.2.3 GC-IMS 指纹图谱

采用软件内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库对物质进行定性分析，从 Fresh、TP、HHP、F-TP 和 F-HHP 五个处理组共检出 105 种挥发性物质，其中 70 种被鉴定，包括 14 种酮类，14 种醇类，12 种酯类，10 种醛类，9 种萜烯类，3 种吡嗪类，2 种醇类，2 种烃类，4 种其他。为了全面直观地分析不同处理对荔枝汁挥发性物质影响差异，采用 Gallery Plot 插件生成离子迁移色谱指纹图，如图 3 所示，图中每行代表一个样品中所含的挥发性物质，每列代表不同样品中的同一挥发性物质的对比，深红色代表物质浓度高，数字表示未经鉴定的物质。

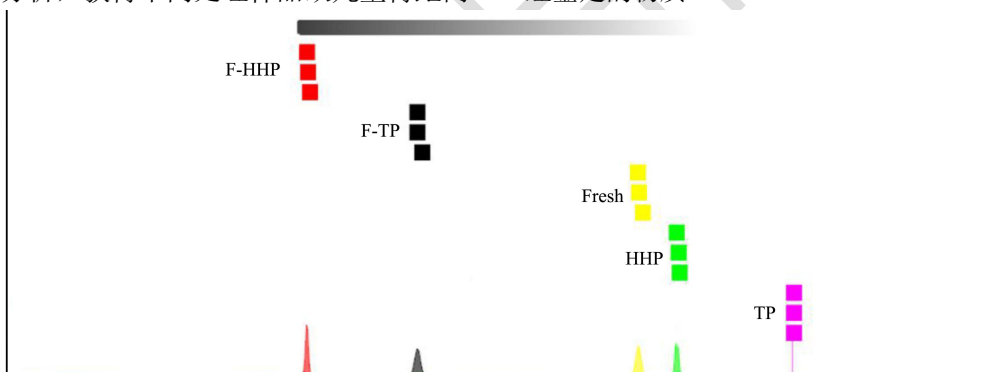


图 2 不同样品的最近邻算法欧几里得距离图

Fig.2 Euclidean distance diagram of nearest neighbor algorithm for different samples

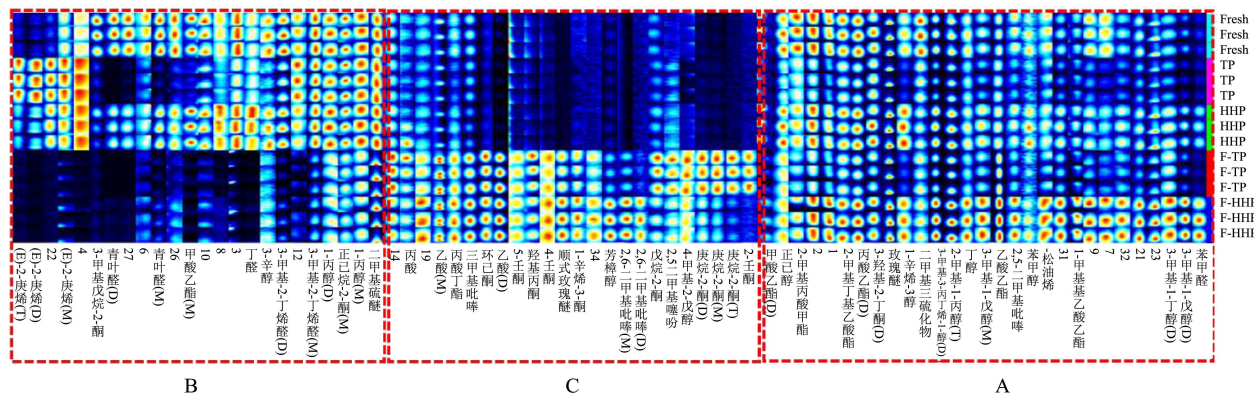


图 3 不同样品中挥发性化合物的指纹图谱

Fig.3 Fingerprints of volatile compounds in different samples

注：部分挥发性化合物在不同的漂移时间存在单倍体、二聚体和三聚体，分别用 M、D 和 T 表示。

由图3可知, HHP处理荔枝汁与Fresh荔枝汁的图谱较为相似, 而TP荔枝汁与Fresh荔枝汁的图谱差异较大。观察图中A区发现, 经TP前处理后, 荔枝汁中丙酸乙酯、2-甲基丙酸甲酯、2-甲基丁基乙酸酯、苯甲醇、1-辛烯-3-醇、正己醇、玫瑰醚、3-羟基-2-丁酮等挥发性成分含量普遍降低, 导致发酵后的F-TP样品中上述化合物含量仍保持较低水平, HHP前处理样品挥发性物质得到较好保留, 且其中 γ -松油烯、乙酸乙酯、2,5-二甲基吡嗪、苯甲醛、3-甲基-1-丁醇等具有芳香的物质经发酵后含量进一步提高。从B区可以看出, F-HHP和F-TP样品的部分挥发性化合物较之发酵前含量有所降低, 且多为醛类, 有研究者指出高浓度的醛类会引起不良风味^[17], 值得注意的是, 二甲基硫醚经发酵后含量有所降低, 该化合物是荔枝汁在热处理等加工过程中产生蒸煮味、刺激味等异味的重要因素^[18], 因此发酵可改变因热杀菌产生的异味, 这与许龄方^[19]研究诺丽果经发酵后二甲基硫醚含量降低的结论相似。C区为F-HHP和F-TP样品共同新增的挥发性物质, 且F-HHP具有更为丰富的芳樟醇、丙酸丁酯等具有花果香的清甜香气^[20,21], 2,6-二甲基吡嗪(包括单倍体和

二聚体)、三甲基吡嗪等具有奶香的愉悦香气^[21], 以及荔枝中具有最高香气活性值(OAV值)和“荔枝香”的顺式-玫瑰醚^[22], 对荔枝发酵果汁香气具有一定贡献。

由此可见, HHP处理荔枝汁与新鲜荔枝汁挥发性化合物更接近, TP处理导致挥发性化合物损失较多, 尤其是具有花果香的愉悦性香气。荔枝汁经发酵后, 挥发性成分发生较大变化, 发酵可减轻荔枝汁中的蒸煮味, 赋予荔枝发酵汁新的愉悦性风味。此外, 相较于TP前处理荔枝发酵汁, HHP前处理有利于保留荔枝发酵汁更多的愉悦性香气。该结果与差异图和最近邻算法距离图分析一致。由于GC-IMS谱库限制, 荔枝汁中典型香气物质香茅醇、香叶醇^[22]等部分化合物未能完全鉴定。因此, 需结合GC-MS进行下一步分析。

2.3 各组样品中挥发性化合物的GC-MS分析

对五个样品的挥发性成分进行GC-MS分析, 共检出51种挥发性化合物, 包括19种萜类、11种醇类、7种烃类、5种醛类、3种酮类、2种酯类、1种酸类和3种其他, 以萜类和醇类为主, 具体挥发性化合物种类和含量见表2。

表2 GC-MS鉴定各组样品中的挥发性化合物

Table 2 Identification of volatile compounds in each group by GC-MS

种类	挥发性成分	保留时间/min	含量/($\mu\text{g/mL}$)				
			Fresh	TP	HHP	F-TP	F-HHP
萜类	β -月桂烯	7.68	0.60±0.11	0.63±0.17	1.04±0.14	0.76±0.23	1.24±0.70
	D-柠檬烯	8.26	1.68±0.00	ND	0.99±0.10	1.03±0.34	1.31±0.82
	β -甲醚香茅醇	11.36	0.53±0.23	0.38±0.06	0.39±0.08	0.37±0.21	0.47±0.14
	顺式玫瑰醚	11.60	0.04±0.00 ^b	0.4±0.12 ^b	0.14±0.02 ^b	2.2±0.93 ^a	3.75±0.07 ^a
	反式玫瑰醚	11.87	ND	ND	ND	1.35±0.04	1.67±0.07
	甲醚橙花醇	12.98	1.21±0.34	1.12±0.12	1.62±0.28	ND	ND
	芳樟醇	14.83	0.43±0.06 ^c	0.41±0.01 ^c	0.68±0.06 ^b	1.6±0.10 ^a	3.5±0.03 ^a
	1-石竹烯	15.66	ND	0.05±0.00	ND	ND	ND
	4-萜烯醇	15.78	ND	ND	ND	ND	0.16±0.02
	依兰油烯	17.02	0.11±0.05	0.09±0.02	0.08±0.06	0.07±0.02	0.16±0.04
	α -松油醇	17.17	0.19±0.05 ^c	0.15±0.01 ^c	0.22±0.03 ^c	0.44±0.03 ^b	1.96±0.07 ^a
	β -甜没药烯	17.56	ND	0.32±0.05	ND	ND	ND
	异丁子香烯	17.64	0.57±0.04 ^a	0.32±0.04 ^b	0.4±0.03 ^b	ND	ND
	香茅醇	18.15	5.62±0.85 ^b	3.32±0.15 ^c	7.22±0.29 ^a	3.74±0.28 ^c	7.07±0.04 ^a
	橙花醇	18.61	0.98±0.18 ^b	0.59±0.01 ^c	1.85±0.15 ^a	0.7±0.06 ^{bc}	2.06±0.07 ^a
	异香叶醇	18.75	1.01±0.21 ^c	0.61±0.02 ^d	1.95±0.18 ^b	0.79±0.05 ^{cd}	2.49±0.02 ^a
	1-炉甘石烯	19.08	0.06±0.01	0.04±0.00	ND	ND	ND
	香叶醇	19.25	2.69±0.55 ^b	1.45±0.00 ^c	4.42±0.12 ^a	1.88±0.16 ^c	5.1±0.16 ^a
	L-香芹醇	19.53	ND	ND	ND	ND	0.09±0.01
	总萜			15.71±2.47 ^c	9.89±0.5 ^d	20.98±0.89 ^b	14.91±2.33 ^c

续表 2

种类	挥发性成分	保留时间/min	含量/($\mu\text{g/mL}$)				
			Fresh	TP	HHP	F-TP	F-HHP
醇类	异戊醇	9.13	0.39 \pm 0.03 ^b	0.26 \pm 0.02 ^b	0.43 \pm 0.11 ^b	0.23 \pm 0.19 ^b	0.83 \pm 0.24 ^a
	异戊烯醇	9.71	1.12 \pm 0.14 ^{bc}	0.79 \pm 0.07 ^c	1.26 \pm 0.30 ^b	0.92 \pm 0.14 ^{bc}	2.12 \pm 0.00 ^a
	正己醇	11.67	ND	ND	0.49 \pm 0.24	ND	ND
	反式-2-己烯-1-醇	12.55	ND	0.03 \pm 0.01	ND	ND	ND
	1-辛烯-3-醇	13.28	0.76 \pm 0.04 ^b	0.54 \pm 0.00 ^c	1.91 \pm 0.13 ^a	0.62 \pm 0.07 ^{bc}	2.01 \pm 0.08 ^a
	庚醇	13.40	ND	ND	ND	ND	0.37 \pm 0.05
	2-壬醇	14.41	ND	ND	ND	0.15 \pm 0.01 ^a	0.1 \pm 0.01 ^b
	7-甲基-3-亚甲基-6-辛烯-1-醇	18.41	0.25 \pm 0.10 ^b	0.15 \pm 0.00 ^b	0.39 \pm 0.03 ^a	0.17 \pm 0.03 ^b	0.44 \pm 0.01 ^a
	苜醇	19.65	ND	ND	ND	ND	0.16 \pm 0.00
	对薄荷-1,8-二烯-9-醇	19.70	0.33 \pm 0.11 ^c	0.17 \pm 0.00 ^c	0.67 \pm 0.07 ^b	0.21 \pm 0.02 ^c	1.29 \pm 0.05 ^a
	苯乙醇	20.13	0.12 \pm 0.04 ^c	0.08 \pm 0.00 ^c	0.2 \pm 0.02 ^b	0.11 \pm 0.01 ^c	0.31 \pm 0.02 ^a
	总醇		2.97 \pm 0.39 ^c	2.03 \pm 0.09 ^c	5.35 \pm 0.69 ^b	2.41 \pm 0.47 ^c	7.64 \pm 0.30 ^a
	烃类	十一烷	6.48	0.10 \pm 0.05	ND	0.12 \pm 0.01	0.11 \pm 0.01
(+)-4-萜烯		10.03	0.83 \pm 0.13	0.77 \pm 0.13	0.84 \pm 0.22	0.83 \pm 0.31	1.27 \pm 0.71
3,5,5-三甲基-2-己烯		13.86	ND	0.04 \pm 0.02	0.05 \pm 0.01	ND	ND
3-(甲氧甲氧基)-1-辛烯		16.47	0.07 \pm 0.03	0.05 \pm 0.01	0.07 \pm 0.01	ND	ND
β -胡椒烯		17.34	0.24 \pm 0.09	ND	0.24 \pm 0.07	ND	ND
[S-(R*, S*)]-5-(1,5-二甲基-4-己烯基)-2-甲基-1,3-环己二烯		17.52	0.41 \pm 0.24 ^b	0.42 \pm 0.11 ^b	0.39 \pm 0.12 ^b	0.31 \pm 0.04 ^b	1.06 \pm 0.13 ^a
1-(1,5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基苯		18.21	0.17 \pm 0.03 ^b	0.18 \pm 0.03 ^b	0.29 \pm 0.20 ^{ab}	0.14 \pm 0.05 ^b	0.48 \pm 0.09 ^a
总烃		1.82 \pm 0.58 ^{ab}	1.47 \pm 0.26 ^{ab}	1.99 \pm 0.04 ^{ab}	1.39 \pm 0.23 ^b	2.81 \pm 0.93 ^a	
醛类	2-甲基-2-丁烯醛	8.69	ND	ND	0.56 \pm 0.15	ND	ND
	(E)-(3,3-二甲基亚环己基)-乙醛	8.99	ND	ND	ND	0.22 \pm 0.15	ND
	青叶醛	9.03	0.38 \pm 0.16	ND	ND	ND	ND
	癸醛	14.05	ND	0.06 \pm 0.02	0.08 \pm 0.01	0.08 \pm 0.02	ND
	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	16.91	0.44 \pm 0.07 ^a	0.25 \pm 0.01 ^b	0.28 \pm 0.01 ^b	0.07 \pm 0.01 ^c	0.12 \pm 0.01 ^c
总醛		0.83 \pm 0.23 ^a	0.31 \pm 0.01 ^b	0.92 \pm 0.13 ^a	0.38 \pm 0.17 ^b	0.12 \pm 0.01 ^b	
酮类	2-壬酮	12.20	ND	ND	ND	0.13 \pm 0.09	ND
	甲基壬基甲酮	15.65	ND	ND	ND	0.10 \pm 0.01	ND
	6,10-二甲基-5,9-十一二烯-2-酮	19.36	ND	ND	0.06 \pm 0.01	ND	ND
	总酮		ND	ND	0.06 \pm 0.01 ^b	0.23 \pm 0.10 ^a	ND
酯类	乳酸乙酯	11.43	ND	ND	ND	ND	0.32 \pm 0.25
	3-甲基-2-丁烯酸-3-甲基-2-烯基酯	15.78	0.17 \pm 0.12	0.13 \pm 0.03	0.17 \pm 0.00	0.15 \pm 0.05	0.19 \pm 0.03
总酯		0.17 \pm 0.12 ^{ab}	0.13 \pm 0.03 ^b	0.17 \pm 0.00 ^{ab}	0.15 \pm 0.05 ^{ab}	0.50 \pm 0.28 ^a	
酸类	乙酸	13.37	ND	ND	ND	0.47 \pm 0.11	0.39 \pm 0.19
	总酸		ND	ND	ND	0.47 \pm 0.11	0.39 \pm 0.19
其他	3,6-二氢-4-甲基-2-(2-甲基-1-丙烯基)-2H 吡喃	13.63	ND	ND	ND	0.59 \pm 0.11	0.71 \pm 0.15
	3,6-二甲基-2,3,3a,4,5,7a-六氢苯并呋喃	13.70	ND	0.08 \pm 0.04	0.08 \pm 0.00	ND	ND
	甲氧基苯基胍	17.92	ND	0.07 \pm 0.05	ND	ND	ND
	总其他		ND	0.15 \pm 0.09 ^b	0.08 \pm 0.00 ^b	0.59 \pm 0.11 ^a	0.71 \pm 0.15 ^a
汇总		21.49 \pm 3.80 ^c	13.98 \pm 0.96 ^d	29.55 \pm 1.50 ^b	20.54 \pm 3.02 ^{cd}	43.2 \pm 2.60 ^a	

注: 同行不同小写字母表示差异显著 ($p < 0.05$); ND 表示未检出。

对各样品中不同种类挥发性化合物含量进行归类,结果如图4所示,反映了TP、HHP及其发酵汁F-TP、F-HHP与荔枝原汁的挥发性成分的含量差异,Fresh、TP、HHP、F-TP和F-HHP五个样品组挥发性化合物总含量分别为21.49、13.98、29.55、20.54和43.20 $\mu\text{g/mL}$,TP荔枝汁的挥发性化合物总含量相较于新鲜荔枝汁下降了34.96%,这一结果与其他果汁相似,Cheng等^[23]报道了热杀菌处理橙汁的挥发性化合物较处理前下降了52.17%。而经HHP处理后荔枝汁的挥发性化合物则增加了37.50%,类似的结果出现在桑椹汁和梨汁中,Wang等^[24]报道了HHP处理桑椹汁的挥发性化合物总量增加了58.53%;张平等^[5]发现梨汁经超高压处理后挥发性化合物总量增加了25.87%。经乳酸菌发酵后,F-TP和F-HHP样品挥发性化合物总量分别增加了46.93%和46.19%,且F-HHP较F-TP高1.10倍。Chen等^[25]发现经鼠李糖乳杆菌和木葡糖醋酸杆菌共发酵后,TP和HHP前处理雪莲果、荔枝和龙眼混合汁的挥发性化合物总量分别增加了51.40%和56.47%,F-HHP比F-TP高3.47%;张平等^[5]发现经植物乳杆菌发酵后,TP和HHP前处理梨汁挥发性化合物总量分别增加了31.94%和23.88%,且HHP前处理发酵梨汁比热杀菌发酵梨汁高28.62%。

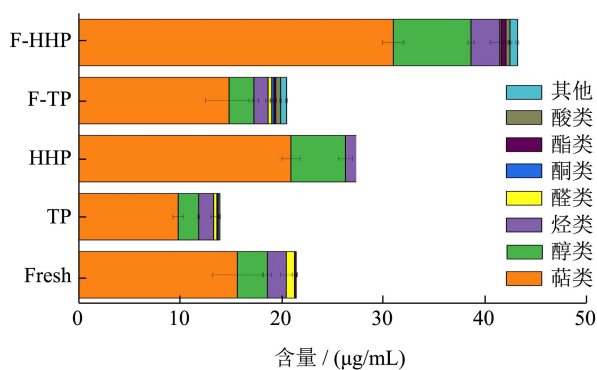


图4 各样品组中不同种类挥发性化合物含量

Fig.4 Contents of different volatile compounds in each sample group

萜类是荔枝汁中主要的挥发性物质,各组样品种类无明显差别,但含量差异显著($p < 0.05$),Fresh荔枝汁中萜类化合物总含量为15.71 $\mu\text{g/mL}$,TP处理后萜类化合物含量减少了37.05%,这可能是由于萜类物质含有不饱和键,受高温影响易发生氧化还原反应^[5];HHP处理后萜类物质含量增加了33.57%,尤其是具有高OAV值的香叶醇、香茅醇、芳樟醇和橙花醇等香气含量分别增加了64.29%、28.38%、56.94%和89.32%,赋予了荔枝汁玫瑰花香、柠檬香、柑橘香^[26],类似的结果也出现在橙汁^[23]和沙棘蜂蜜酒^[20]中,HHP处理促使橙汁中芳樟醇、 α -松油醇、松油烯的含量分别增加了

171.54%、141.33%和51.02%,促使沙棘蜂蜜酒中芳樟醇、香茅醇和反式-橙花醇分别增加了20.80%、25.95%和256.00%。有研究发现^[26]荔枝汁中的香茅醇、香叶醇、芳樟醇、 α -松油醇等萜类物质在含量上键合态比游离态多,上述变化可能是由于HHP处理会激活某些糖苷酶的活性,使荔枝汁中以键合态存在的非挥发性糖苷类得到释放^[27];经乳酸菌发酵后,两种前处理荔枝汁中萜类物质含量均增加,其中芳樟醇、 α -松油醇、顺式玫瑰醚和异香叶醇含量显著增加($p < 0.05$),这与GC-IMS结果一致,新增了反式-玫瑰醚等萜类,Wang等^[28]报道梨汁经乳酸菌发酵后萜类化合物显著增加,且新增了 β -罗勒烯和 γ -松油烯等物质,这可能是由于在发酵过程中,乳酸菌代谢产生的 β -葡萄糖苷酶破坏了糖苷键,促进了萜类物质释放^[29]。由于HHP前处理较好地保留了荔枝汁风味,并产生了更高含量的香气物质,F-HHP样品中萜类化合物含量较F-TP高1.08倍。

醇类是果汁香气的重要来源。与新鲜荔枝汁相比,TP处理荔枝汁醇类物质减少了31.61%,这与其他果汁的情况相同^[30],HHP处理后醇类增加了80.07%,这可能是由于HHP处理激活了某些糖苷酶的活性,使以糖苷键结合的醇类物质释放,其中1-辛烯-3-醇、异戊醇和苯乙醇为荔枝汁中的典型香气物质^[26],适量的醇类可以丰富果汁的风味。崔媛媛等^[20]报道了超高压处理酒样中醇类含量较对照增加了59.35%,尤其是异戊醇和苯乙醇;乳酸菌发酵后,F-TP和F-HHP样品中醇类含量分别增加了18.89%和42.98%,且F-HHP醇类含量比F-TP高2.17倍,新增了2-壬醇,这可能是由于在发酵过程中醛类化合物脱氢还原成醇,或者通过乳酸菌经葡萄糖代谢、氨基酸代谢进一步生成醇类^[28]。类似的结果出现在梨汁^[5]中,经植物乳杆菌发酵后,超高压和热杀菌前处理梨汁中醇的种类和含量都增加。

其他种类的挥发性化合物所占比例较小,其中烃类经不同杀菌和发酵处理后种类减少,含量无显著变化。醛类物质经TP处理后含量降低了62.80%,HHP处理后新增了2-甲基-2-丁烯醛,发酵后该物质消失,可能是由于醛类物质不稳定,热杀菌和发酵过程中易被还原成醇类和酸类^[31]。各处理组样品中酮类和酯类的含量低且无明显变化规律。发酵后新增了乙酸,乙酸在低浓度时能散发出水果的风味,对发酵汁的香气起到平衡的辅助作用^[21],与Chen等^[25]研究的乳酸菌发酵混合果汁的乙酸变化趋势一致。

3 结论

利用GC-IMS和GC-MS技术分析比较了热杀菌和超高压前处理荔枝汁及其乳酸菌发酵果汁的挥发性物

质的特征, 结果表明两种前处理方式都具有良好的杀菌效果, 菌落总数、霉菌和酵母菌数量均符合国家限量标准。热杀菌处理导致荔枝汁中丙酸乙酯、2-甲基丙酸甲酯、苯甲醇、1-辛烯-3-醇、正己醇、3-羟基-2-丁酮、香茅醇、香叶醇等挥发性成分损失, 而超高压处理较好地保留且增加了荔枝汁的香气。经乳酸菌发酵后荔枝汁挥发性组分发生较大变化, 芳樟醇、 α -松油醇、顺式玫瑰醚等香气成分含量增加, 新增了反式玫瑰醚、2-壬醇和乙酸, 造成“蒸煮味”异味的二甲基硫醚减轻, 相较于热杀菌前处理荔枝发酵汁, 超高压前处理荔枝发酵汁的挥发性物质含量更丰富, 尤其是愉悦性香气, 保留或赋予了发酵荔枝汁花香、果香, 改善了荔枝发酵汁的香气品质。同时, 两种分析技术的结果存在差异, GC-IMS 检测出较多的酮类、酯类、醇类、醛类和萜类, 多为小分子且含量较低的挥发性物质, 香叶醇、香茅醇和橙花醇等典型“荔枝”香气成分未检出。而 GC-MS 检测出较多的萜类和醇类, 多为大分子且含量高的挥发性物质, 酮类、吡嗪类等物质由于分子量小且含量低难以被检测到。通过两种分析技术联用, 弥补了检测中存在的缺陷, 扩大了挥发性成分的检测范围, 为提升发酵荔枝汁的香气品质提供了更为全面的理论与实践依据。

参考文献

- [1] Yao P F, Gao Y, Simal-Gandara J, et al. Litchi (*Litchi chinensis* Sonn.): a comprehensive review of phytochemistry, medicinal properties, and product development [J]. Food & Function, 2021, 12(20): 9527-9548
- [2] Wang Z, Feng Y, Yang N, et al. Fermentation of kiwifruit juice from two cultivars by probiotic bacteria: Bioactive phenolics, antioxidant activities and flavor volatiles [J]. Food chemistry, 1800, 373(Pt B): 131455
- [3] Wang D W, Wang Y, Lan H B, et al. Enhanced production of gamma-aminobutyric acid in litchi juice fermented by *Lactobacillus plantarum* HU-C2W [J]. Food Bioscience, 2021, 42(5): 101155
- [4] Zhang L H, Zhang M, Mujumdar A S. New technology to overcome defects in production of fermented plant products- a review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 116: 829-841
- [5] 张平, 阮征, 李汴生. 超高压前处理提升植物乳杆菌发酵梨汁的风味品质[J]. 现代食品科技, 2021, 37(12): 230-239, 300
- [6] Wang K W, Xu Z Z. Comparison of freshly squeezed, Non-thermally and thermally processed orange juice based on traditional quality characters, untargeted metabolomics, and volatile overview [J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131430
- [7] Kebede B, Lee P Y, Leong S Y, et al. A chemometrics approach comparing volatile changes during the shelf life of apple juice processed by pulsed electric fields, high pressure and thermal pasteurization [J]. Foods, 2018, 7(10): 169
- [8] Chen D, Pan S X, Chen J, et al. Comparing the effects of high hydrostatic pressure and ultrahigh temperature on quality and shelf life of cloudy ginger juice [J]. Food and Bioprocess Technology, 2016, 9(10): 1779-1793
- [9] Wang X H, Chen F, Ma L J, et al. Non-volatile and volatile metabolic profiling of tomato juice processed by high-hydrostatic-pressure and high-temperature short-time [J]. Food Chemistry, 2022, 371: 131161
- [10] Huang H W, Chen B Y, Wang C Y. Comparison of high pressure and high temperature short time processing on quality of carambola juice during cold storage [J]. Journal of Food Science and Technology-Mysore, 2018, 55(5): 1716-1725
- [11] Liedtke S, Seifert L, Ahlmann N, et al. Coupling laser desorption with gas chromatography and ion mobility spectrometry for improved olive oil characterisation [J]. Food Chemistry, 2018, 255: 323-331
- [12] Arroyomanzanas N, Martingomez A, Juradocampos N, et al. Target vs spectral fingerprint data analysis of Iberian ham samples for avoiding labelling fraud using headspace - gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. Food Chemistry, 2018, 246: 65-73
- [13] Zheng X, Yu Y S, Xiao G S, et al. Comparing product stability of probiotic beverages using litchi juice treated by high hydrostatic pressure and heat as substrates [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2014, 23: 61-67
- [14] Li S, Yang H, Tian H, et al. Correlation analysis of the age of brandy and volatiles in brandy by gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. Microchemical Journal, 2020, 157: 104948
- [15] 陈旋, 祝林虎, 孔梦洁, 等. 杀菌方式对胡柚百香果复合果汁挥发性成分的影响[J]. 华中农业大学学报, 2020, 39(2): 112-121
- [16] 冯花, 王飞权, 张渤, 等. 不同茶树品种白牡丹茶香气成分的 HS-SPME-GC-MS 分析[J]. 现代食品科技, 2021, 37(12): 252-264, 251
- [17] Kopuncova M, Sadecka J, Kolek E, et al. Impact of inert gas atmosphere application on the complex profile of commercial orange juice volatiles during four-month storage [J]. Journal of Food and Nutrition Research, 2018, 57(4): 373-383
- [18] 万鹏, 刘亮, 潘思轶, 等. 热处理对荔枝果汁品质的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(7): 22-27

- [19] 许龄方. 诺丽果酒酿造及其风味研究与调控[D]. 广州: 华南理工大学, 2019
- [20] 崔媛媛, 张祯, 李熠, 等. 超高压处理对低醇沙棘蜂蜜酒品质的影响分析[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(24): 173-180
- [21] 余远斌, 舒畅, 肖作兵, 等. GC-MS/GC-O 结合化学计量学方法研究不同产地阿胶的关键香气组分[J]. 现代食品科技, 2016, 32(2): 269-275
- [22] Tang Z S, Zeng X A, Brennan M A, et al. Characterization of aroma profile and characteristic aromas during lychee wine fermentation [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2019, 43(8): e14003
- [23] Cheng C X, Jia M, Gui Y, et al. Comparison of the effects of novel processing technologies and conventional thermal pasteurisation on the nutritional quality and aroma of Mandarin (*Citrus unshiu*) juice [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2020, 64: 102425
- [24] Wang F, Du B L, Cui Z W, et al. Effects of high hydrostatic pressure and thermal processing on bioactive compounds, antioxidant activity, and volatile profile of mulberry juice [J]. Food Science and Technology International, 2017, 23(2): 119-127
- [25] Chen H L, Xiao G S, Xu Y J, et al. High hydrostatic pressure and co-fermentation by *Lactobacillus rhamnosus* and *Gluconacetobacter xylinus* improve flavor of yacon-litchi-longan juice [J]. Foods, 2019, 8(8): 308
- [26] 郝菊芳. 荔枝汁加工中营养和典型香气成分的变化研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2008
- [27] Sumitani H, Suekane S, Nakatani A, et al. Changes in composition of volatile compounds in high pressure treated peach [J]. 1994, 42(3): 785-790
- [28] Wang L, Zhang H, Lei H. Phenolics profile, antioxidant activity and flavor volatiles of pear juice: Influence of lactic acid fermentation using three lactobacillus strains in monoculture and binary mixture [J]. Foods, 2022, 11(1): 11
- [29] 全琦, 刘伟, 左梦楠, 等. 乳酸菌发酵果蔬汁的风味研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(1): 315-323
- [30] Zhao Y, Wang P, Zhan P, et al. Aroma characteristics of cloudy kiwifruit juices treated with high hydrostatic pressure and representative thermal processes [J]. Food Research International, 2021, 139(4): 109841
- [31] 吕真真, 焦中高, 刘慧, 等. 不同制汁方式对石榴酒品质的影响[J]. 果树学报, 2020, 37(12): 1941-1952