长波紫外造成货架椪柑汁挥发性风味组分的变化

李贵节^{1,2},程玉娇²,谭祥²,易若琨^{1*},王珺²,敖翔³,余波³,张万超^{4*}

(1.重庆第二师范学院重庆市功能性食品协同创新中心,重庆 400067)(2.西南大学柑桔研究所,重庆 400712)
 (3.四川省丹橙现代果业有限公司,四川眉山 620299)(4.重庆市药物种植研究所,重庆 408435)

摘要:研究了长波紫外线(ultraviolet-A, UVA)对非浓缩还原椪柑汁货架风味品质影响。PET 瓶装椪柑汁于 25 ℃货架上施以 UVA 照射 30 d,同时以避光存放椪柑汁为对照。分别对 0 d、避光 30 d 和 UVA 照射 30 d 椪柑汁,采用顶空固相微萃取-气相色谱-质 谱/脉冲火焰光度检测联用法分析其挥发性物质的组成和含量差异,通过气味活性值(odor active value,OAV)筛选受 UVA 显著影响 的风味组分,确定 UVA 照射对货架果汁整体风味的作用。结果显示,0 d、避光和 UVA 照射椪柑汁中分别检出 43、51 和 53 种挥发 物。对避光和 UVA 照射终了样品中浓度存在显著差异的物质,筛选出 OAV≥1 的关键风味成分共 22 种,包括芳樟醇、苯乙醛、甲硫 醚等 6 个醇、6 个醛、4 个烃、3 个挥发性硫化物、2 个酯及 1 个酮类物质;其中花香气味强度(以 OAV 计)0 d(583)>避光(456)>UVA (400) 照射,不良风味强度反之(83、135 和 284),并得到感官评价基本验证。此外,UVA 还加速异味物质甲硫醚的生成。综上所 述,UVA 影响椪柑汁风味组分浓度变化,加速风味品质劣变。

关键词: 椪柑汁; 长波紫外线; 挥发性硫化物; 气味活性值; 风味劣变 文章篇号: 1673-9078(2022)05-261-269

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.5.0953

Changes in Volatile Flavor Components of On-shelf Ponkan Juice

Resulting from Ultraviolet A Irradiation

LI Guijie^{1,2}, CHENG Yujiao², TAN Xiang², YI Ruokun^{1*}, WANG Jun², AO Xiang³, YU Bo³, ZHANG Wanchao^{4*}

(1. Chongqing Collaborative Innovation Center for Functional Food, Chongqing University of Education, Chongqing

400067, China) (2.Citrus Research Institute, Southwest University, Chongqing 400712, China)

(3. Sichuan Dancheng Modern Fruit Industry Co. Ltd., Meishan 620299, China)

(4. Chongqing Institute of Medicinal Plant Cultivation, Chongqing 408435, China)

Abstract: Herein, the effects of ultraviolet A (UVA) irradiation on the flavor proprieties of on-shelf not-from-concentrate (NFC) Ponkan juice were evaluated and compared with those under dark storage. Polyethylene terephthalate-bottled NFC Ponkan juice was stored at 25 °C and subjected to UVA irradiation for 30 days. Bottles of Ponkan juice stored in the dark were used as controls. Volatile compound composition and contents of Ponkan juice were analyzed by headspace solid-phase microextraction with gas chromatography-mass spectrometry/pulsed flame photometric detection at day 0 and 30 days after storage in the dark or exposure to UVA. The odor active value (OAV) was used to screen flavor components significantly affected by the UVA irradiation, and the overall flavor of the on-shelf juice was evaluated. Overall, 43, 51 and 53 volatile compounds were detected in juice samples collected on day 0, day 30 after storage in the dark, and day 30 after UVA exposure,

引文格式:

李贵节,程玉娇,谭祥,等.长波紫外造成货架椪柑汁挥发性风味组分的变化[J].现代食品科技,2022,38(5):261-269

LI Guijie, CHENG Yujiao, TAN Xiang, et al. Changes in volatile flavor components of on-shelf ponkan juice resulting from ultraviolet a irradiation [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(5): 261-269

通讯作者:易若琨(1989-),女,博士,讲师,研究方向:功能性食品,E-mail:yirk@cque.edu.cn;共同通讯作者:张万超(1991-),男,助理研究员,硕士, 研究方向:药食同源植物,E-mail:boystory@163.com

收稿日期: 2021-08-26

基金项目:重庆市教育委员会科学技术研究项目(KJQN201801613);国家自然科学基金青年科学基金项目(32101891);重庆市基础研究与前沿探索项目 (cstc2019 jcy j-bshX0104);国家柑桔工程技术研究中心开放课题(NCERC2019004);高端外国专家项目(WQ20135000161)

作者简介: 李贵节(1983-),男,博士,副教授,研究方向: 果蔬风味与营养,E-mail: liguijie@cric.cn; 共同第一作者: 程玉娇(1990-),女,博士后,研 究方向: 食品风味与感官评价,E-mail: chengyujiao1@cric.cn

现代食品科技

Modern Food Science and Technology

2022, Vol.38, No.5

respectively. Among the components showing significant concentration differences after dark storage and UVA irradiation, a total of 22 key flavor components with $OAV \ge 1$ were identified, which included six alcohols (such as linalool), six aldehydes (such as phenylacetaldehyde), four hydrocarbons, three volatile sulfur compounds (such as dimethyl sulfide), two esters, and one ketone. Moreover, the odor intensities (in terms of OAVs) of floral flavor components from the three samples were as follow: day 0 (583)> day 30 in the dark (456)> day 30 of UVA irradiation (400), whereas those of off-flavor components showed the opposite order (83, 135, and 284, respectively). Sensory evaluation further verified the detected changes in the odor attributes of on-shelf juice, including enhanced dimethyl sulfide production rate upon UVA exposure. In conclusion, UVA irradiation speeds up flavor deterioration of Ponkan juice by modifying the compositions and concentrations of flavor components.

Key words: Ponkan mandarin juice; ultraviolet A; volatile sulfur compounds; odor active value; flavor deterioration

宽皮柑橘(*Citrus reticulata* Blanco)是一类果皮 宽松易剥且风味独特的柑橘品种,主要分布在我国及 东亚、南亚等地区。我国宽皮柑橘产量占全球近 70%, 以椪柑和温州蜜柑为主栽品种^[1]。宽皮柑橘在我国有 着传统的鲜食习惯,少量加工成罐头、果酱和蜜饯等 产品。随着国内宽皮柑橘鲜食市场的饱和,加之杂柑 新品种的不断选育、推广和品种退化等因素,市场将 在相当长一段时间内处于品种更替和结构调整时期。 开发传统鲜食品种的高品质果汁加工生产,既可满足 消费者的随饮需求,还能消化过剩产能、保障果农的 经济效益,对实现我国宽皮柑橘产业升级具有重要的 意义。已有研究表明,椪柑具有良好的加工制汁适宜 性^[2]。

非浓缩还原(not from concentrate, NFC) 汁是当 前市场上品质最好的果汁形式,仅对优选的果实原料 作榨汁、精制和巴氏灭菌等处理,不作任何添加、浓 缩和稀释,从而保持果汁新鲜的色泽、风味和营养品 质^[3]。作为快消饮品,NFC 果汁常在室外货架、自动 贩卖机以及户外智能零售终端售卖,不可避免地受到 日光尤其是其中紫外线的影响。长波紫外线 (ultraviolet-A,UVA)是指波长 320~420 nm、穿透力 强的紫外波段。UVA 能够透过常用的塑料和玻璃包装 材质,与内容物发生光化学作用,从而影响果汁维生 素 C 含量、色泽等品质^[4],尤以风味感官品质最为显 著^[5]。Grant-Preece 等^[6]报道,瓶装葡萄酒在紫外灯照 射下产生明显的"日照"异味。Perez-Cacho等^[7]发现, 暴露于光照下的橙汁会产生蒸煮异味。

风味是衡量柑橘果汁品质的重要指标。近年来对 宽皮柑橘风味的研究逐渐深入。Xiao等^[8]采用气相色谱 -质谱联用在 5 种宽皮柑橘汁中检测到 49 种挥发性组 分,其中壬醛、己醛、芳樟醇等物质对果汁整体风味 具有重要贡献。Feng等^[9]发现芳樟醇、辛醛、α-蒎烯、 d-柠檬烯和(E,E)-2,4-癸二烯醛是宽皮柑橘汁区别于橙 汁风味的关键组分。我们近期采用气质联用结合脉冲 火焰光度检测器在新鲜宽皮柑橘汁中检出 4 种具有特 殊不良气味属性的挥发性硫化物(volatile sulfur compounds, VSCs),即羰基硫、硫化氢、二甲硫醚和二硫化碳,证实了具有低浓度、低嗅觉阈值、化学性质活泼的 VSCs 是影响宽皮柑橘果汁风味的异味组分^[10]。

为了明确 UVA 照射对货架 NFC 椪柑汁挥发性物 质的影响及其对果汁风味的作用,本研究采用顶空固 相微萃取结合气相色谱-质谱/脉冲火焰光度检测联用 法对新制 NFC 椪柑汁、避光存放 30 d 果汁以及 UVA 光照 30 d 果汁作挥发物定性和半定量分析,进而通过 气味活性值(odor activity value, OAVs)探究风味变 化的物质基础,明确 UVA 对货架果汁整体风味的劣 化作用,为进一步发展我国高品质宽皮柑橘汁提供理 论依据和基础研究支撑。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

C₅-C₂₀正构烷烃,美国 Honeywell 公司;环己酮(纯度 99%)、甲基乙基硫醚(ethyl methyl sulfide, EMS;纯度 96%),上海阿拉丁公司。

1.2 仪器设备

Agilent 7890B-5977A 气相色谱-质谱联用仪,配备 RTX-wax 色谱柱(60 m×0.25 mm,id 0.25 µm),美国安捷伦科技有限公司;5380型脉冲火焰光度检测仪,美国 OI 公司;H-100-DWBIA0 惠人榨汁机,上海韩惠人爱家电科技有限公司;Milli-Q超纯水系统,德国 Merck-Millpore 公司;SQP 十万分之一天平,北京赛多利斯科学仪器有限公司;固相微萃取纤维、二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS),美国 Supelco 公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,上海力辰科技有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备和 UVA 照射实验

选取无病害、无损伤、大小和成熟度均一的椪柑 果实,清洗去皮,采用压榨机榨汁,参考我国 NFC 果 汁标准-《非浓缩还原果汁橙汁》团体标准 T/CBIA 006-2019,对柑橘果汁样品作短时巴氏灭菌处理,使 中心温度达到 98 ℃并维持 15 s,随后装入 PET 瓶并 立即冷却。瓶装果汁分别暴露在 UVA(360 nm,25 µW/cm²)辐照下或避光环境中(对照),于 25 ℃放置 30 d。

1.3.2 挥发性组分的提取和测定

将 5 mL 果汁样品置于含有磁子的 20 mL 顶空瓶 中,加入稀释后的内标物质:环己酮 2.5 µL (9.423 mg/mL)和甲基乙基硫醚 1.5 µL (110.56 nmol/L),均 匀混合后加隔垫密封。将顶空瓶置于 40 ℃水浴中平 衡 20 min,用 DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头插入顶 空瓶中,萃取挥发性组分 30 min。

GC-MS/PFPD 测定条件,参考程玉娇等^[11]方法并 略有修改。将萃取完成的固相微萃取纤维置于 GC 进 样口,200 ℃解析 5 min,挥发性组分经 RTX-wax 色 谱柱分离后进入 MS 和 PFPD 检测器测定。柱温程序: 初始温度为 35 ℃,保持 6 min,按 7 ℃/min 升至 203 ℃,保持 10 min。载气为氦气,流速为 1.5 mL/min。 EI 离子源 70 eV,传输线温度 280 ℃。*m/z* 扫描范围为 33~500 mAu。PFPD 检测器的温度设置为 250 ℃,PMT 电压为 498 V,载气和燃气分别为氦气和氢气。

1.3.3 定性和半定量分析

定性分析:匹配 NIST11 库中 MS 图谱,并比较 文献中的线性保留指数(linear retention index, LRI)。 线性保留指数通过正构烷烃 C5-C20 计算。挥发性硫 组分 VSCs 的定性方式除上述方法外,还通过 PFPD 予以确认。

半定量分析: 非硫挥发物通过环己酮内标作半定量分析, VSCs 通过甲基乙基硫醚内标作半定量分析。 1.3.4 气味活性值计算

气味活性值OAV = <u>气味物质在样品中的浓度</u> 嗅觉阈值 当OAV≥1,表明该气味组分对果汁的整体风味具

□ OAV21, 农劳运 【坏组力为未行的整体风味 有贡献^[12]。 1.3.5 果汁风味感官评定

参考程玉娇等^[13]方法并略有修改。采用 GB/T 16291.2-2010和ISO 5496 AMD1-2018标准对感官评价 员进行培训和筛选,建立感官品评小组。评价小组由 10名西南大学师生组成,包括6名女姓和4名男姓, 年龄为22~38岁。评价小组在室温25℃并保持空气清 新的感官评价室中对椪柑汁样品作感官评价。将50 mL 样品置于100 mL 有盖品评杯中,并标注3位随机数。 评价员采用7点打分法,对杯中果汁的风味属性进行 强度评价,1分为最弱,7分为最强。评价的风味属性 包括:橘香、果香、花香、青草味、蒸煮味、药味-试 剂味、土腥味-陈腐味和硫异味。

1.4 数据处理

每个样品平行测定 3 次。采用化学工作站 F.01.01.2317 对挥发性组分进行定性分析。方差分析 (analysis of variance, ANOVA)和 Duncan 多重检验 使用 SPSS 25.0 完成。绘图采用 OriginPro 2021 和 Excel。

2 结果与讨论



2.1 货架椪柑汁挥发性物质的定性分析

图 Fig.1 GC-MS/PFPD chromatograms of Ponkan juice volatiles

after 30 days UVA irradiation

Table 1 Composition and content of volatiles in Ponkan juices before radiation, dark-deposited, and UVA irradiated for 30 days

No 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 20	D//www.	加入业	中主力	LRI		ウルナン	浓度/(µg/L)			
NO	Rt/min	1七合物	中义名	计算值	参考值	定 性 方 法	0 d	避光 30 d	UVA 30 d	
1	7.4	hydrogen sulfide	硫化氢	536	528	LRI, PFPD	0.10±0.01 ^a	$0.02{\pm}0.00^{b}$	0.01±0.00 ^c	
2	8.2	methanethiol	甲硫醇	668	675	LRI, PFPD	$0.44{\pm}0.04^{c}$	1.28±0.10 ^b	1.80±0.16 ^a	
3	8.3	acetaldehyde	乙醛	703	698	LRI, MS	69.87±2.44 ^a	19.68±0.09 ^c	39.85±4.99 ^b	
4	8.6	carbon disulfide	二硫化碳	721	721	LRI, PFPD	-	-	0.11±0.01	
5	8.8	dimethyl sulfide	甲硫醚	736	734	LRI, MS, PFPD	3.34±0.32 ^c	9.22±0.71 ^b	14.32±1.10 ^a	
6	10.0	acetone	丙酮	814	823	LRI, MS	8.05±1.42 ^c	30.38±4.11 ^b	195.31±76.43 ^a	
7	11.8	ethyl acetate	乙酸乙酯	877	890	LRI, MS	387.62±2.58 ^a	322.87 ± 9.70^{b}	313.28±45.36 ^b	
8	13.0	ethanol	乙醇	923	933	LRI, MS	1413.25±87.86 ^b	1544.92±57.87 ^a	1449.63±145.47 ^b	
9	13.7	ethyl propanoate	丙酸乙酯	949	950	LRI, MS	62.02±6.89 ^a	49.36±1.71 ^b	36.71±11.37 ^c	
10	14.0	ethyl isobutyrate	异丁酸乙酯	958	962	LRI, MS	11.01±0.36 ^a	5.53±0.05 ^b	-	
11	14.2	2-pentanone	2-戊酮	968	964	LRI, MS	-	10.85±0.63	-	
12	15.6	α -pinene	α-蒎烯	1019	1023	LRI, MS	556.50 ± 50.07^{b}	658.86±65.88 ^a	704.93±32.33 ^a	
13	15.7	α -Thujene	α-侧柏烯	1024	1026	LRI, MS	125.93±11.62 ^a	69.92±5.70 ^b	63.06±10.49 ^b	
14	15.9	2-methyl-3-Buten-2-ol	2-甲基-3-丁烯-2-醇	1031	-	MS	-	-	97.07±22.57	
15	16.1	toluene	甲苯	1037	1036	LRI, MS	9.85±0.43°	14.10±0.94 ^b	1419.17±103.40 ^a	
16	16.3	isopropyl butanoate	丁酸异丙酯	1045	1050	LRI, MS	-	10.33±0.23 ^a	9.92±1.81 ^a	
17	16.4	ethyl 2-methylbutanoate	2-甲基丁酸乙酯	1048	1050	LRI, MS	17.17±2.49	-	-	
18	16.8	camphene	莰烯	1064	1068	LRI, MS	15.77±1.86 ^a	$6.38{\pm}0.57^{b}$	7.95±1.36 ^b	
19	17.1	hexanal	正己醛	1077	1078	LRI, MS	53.94±9.59 ^a	16.46 ± 0.86^{b}	76.08±39.14 ^a	
20	17.5	isobutanol	异丁醇	1092	1097	LRI, MS	-	87.26±4.21	-	
21	17.8	β -pinene	β-蒎烯	1105	1109	LRI, MS	387.82±29.62 ^a	359.26±27.74 ^{ab}	334.04±33.49 ^b	
22	18.3	3-Penten-2-one	3-戊烯-2-酮	1126	-	MS	-	-	21.63±5.70	
23	19.1	β -myrcene	β-月桂烯	1160	1161	LRI, MS	1624.58±68.77 ^b	2282.02±230.10 ^a	2090.37±141.78 ^a	
24	19.2	a-phellandrene	α-水芹烯	1165	1167	LRI, MS	75.70±65.6 ^c	124.12±3.92 ^a	105.03±10.22 ^b	
25	19.7	a-terpinene	α-萜品烯	1182	1178	LRI, MS	303.00±31.6 ^b	405.57±19.25 ^a	230.29±56.82 ^c	
26	20.4	d-limonene	d-柠檬烯	1215	1197	LRI, MS	35829.49 ± 2300.48^{b}	42130.83±1753.23 ^a	43437.57±2230.38 ^a	
27	20.6	β -phellandrene	β-水芹烯	1220	1210	LRI, MS	369.07 ± 38.45^{b}	407.12±17.32 ^a	389.61±34.3 ^a	
28	20.9	ocimene	罗勒烯	1236	1235	LRI, MS	-	11.32±0.74 ^b	25.95±6.31 ^a	
29	21.3	y-terpinene	y-松油烯	1255	1245	LRI, MS	5899.10±553.39 ^b	7392.00±277.6 ^a	7531.20±426.73ª	
30	21.8	<i>p</i> -cymene	对伞花烃	1278	1273	LRI, MS	581.66±41.94 ^c	786.86 ± 20.31^{b}	1264.20±216.49 ^a	
31	22.1	terpinolene	萜品油烯	1291	1284	LRI, MS	483.25 ± 59.08^{b}	633.97±5.45 ^a	645.32±52.43 ^a	
32	22.3	cyclopentanol	环戊醇	1300	1304	LRI, MS	5284.77±113.08	-	-	

_				续表1					
N	Rt/min	化合物	中文名	LRI		<u>ار ا</u>	浓度/(µg/L)		
INO				计算值	参考值	- 定性方法	0 d	避光 30 d	UVA 30 d
33	22.6	prenol	异戊烯醇	1313	1316	LRI, MS	-	52.14±3.27 ^a	57.56±4.78 ^a
34	22.9	2,2,6-trimethylcyclohexanone	2,2,6-三甲基环己酮	1330	1329	LRI, MS	-	9.45 ± 0.24^{b}	16.21±1.31 ^a
35	23.1	methylheptenone	甲基庚烯酮	1338	1339	LRI, MS	29.65±3.10°	33.43 ± 0.76^{b}	45.35±1.11 ^a
36	23.2	1-hexanol	1-己醇	1344	1351	LRI, MS	34.76±3.69°	93.47±5.11 ^a	38.34 ± 5.63^{b}
37	23.5	(E)-3-hexen-1-ol	(E)-3-己烯-1-醇	1356	1371	LRI, MS	-	-	6.60±0.70
38	23.9	(Z)-3-hexen-1-ol	(Z)-3-己烯-1-醇	1377	1384	LRI, MS	61.55 ± 7.04^{a}	35.66±3.31 ^b	35.09 ± 8.29^{b}
39	24.3	nonanal	壬醛	1396	1397	LRI, MS	30.12±0.44 ^c	78.21±13.33 ^b	88.11±24.69 ^a
40	24.6	furfural	糠醛	1410	1410	LRI, MS	23.82±0.49	-	-
41	25.0	acetic acid	乙酸	1434	1447	LRI, MS	-	252.56±40.56	-
42	25.8	1-octen-3-ol	1-辛烯-3-醇	1448	1448	LRI, MS	42.51±3.19	-	-
43	26.2	dehydrocampfor	脱氢樟脑	1496	-	MS	-	43.70±1.46 ^b	57.11±3.07 ^a
44	26.3	decanal	癸醛	1502	1493	LRI, MS	1.71±0.35 ^b	-	8.56 ± 4.82^{a}
45	26.9	linalool	芳樟醇	1530	1542	LRI, MS	3070.11 ± 78.23^{a}	$2365.36{\pm}104.99^{b}$	2057.70±242.27 ^c
46	27.1	1-octanol	1-辛醇	1548	1554	LRI, MS	115.30±4.32 ^a	39.13±0.49 ^c	72.60±9.89 ^b
47	27.8	isopulegol	异胡薄荷醇	1585	-	MS	-	15.50±1.14 ^b	19.52±0.91 ^a
48	28.0	fenchol	小茴香醇	1589	-	MS	37.76±1.37 ^c	132.10±4.07 ^b	161.61 ± 14.85^{a}
49	28.2	terpinen-4-ol	4-萜烯醇	1614	1606	LRI, MS	2801.98 ± 77.58^{b}	2858.57 ± 30.18^{b}	3156.32±69.82 ^a
50	28.6	β -terpineol	β -松油醇	1634	-	MS	279.66±10.23 ^c	385.7±3.61 ^b	598.68±26.65 ^a
51	29.0	benzeneacetaldehyde	苯乙醛	1655	1675	LRI, MS	-	-	87.08±26.33
52	29.1	citronellyl acetate	香茅醇乙酸酯	1656	1672	LRI, MS	-	13.16±5.36 ^b	32.33±13.79 ^a
53	29.3	(E)-p-2,8-menthadien-1-ol	反式-对-2,8-薄荷二烯-1-醇	1669	1664	LRI, MS	-	20.10 ± 5.52^{b}	50.19±19.04 ^a
54	29.6	1,8-menthadien-4-ol	1,8-薄荷二烯-4-醇	1690	-	MS	-	61.95±2.26 ^b	171.12±68.93 ^a
55	29.7	α -terpineol	α-萜品醇	1700	1692	LRI, MS	1211.30±65.59 ^c	2141.64±5.99 ^b	2910.29±327.82 ^a
56	30.6	citronellol	香茅醇	1757	1764	LRI, MS	574.15±35.23 ^b	417.98±13.73°	639.65±49.60 ^a
57	30.7	(-)-cis-Isopiperitenol	(-)-顺式异薄荷烯醇	1764	-	MS	-	52.45±4.65 ^b	105.41 ± 25.84^{a}
58	31.3	nerol	橙花醇	1795	1793	LRI, MS	50.31±6.64 ^a	47.82 ± 0.47^{b}	37.01±6.01 ^c
59	31.5	perillaldehyde	(-)-紫苏醛	1811	1810	LRI, MS	131.45±11.9 ^a	-	73.61±4.51 ^b
60	31.8	hexanoic acid	己酸	1828	1840	LRI, MS	-	18.23±9.16	-
61	31.9	trans-carveol	反式香芹醇	1833	1825	LRI, MS	46.88±2.57 ^c	61.96 ± 14.08^{b}	89.02±12.42 ^a
62	32.4	cis-carveol	顺式香芹醇	1859	1852	LRI, MS	68.78±3.67 ^a	29.71±0.07 ^c	47.06±5.25 ^b

注: LRI 值由正构烷烃 C5-C20 计算,参考值查自风味物质数据库 https://www.vcfonline.nl/VcfCompoundSearch.cfm 和 http://www.odour.org.uk/index.htmL; ^{a,b,c}: 同一化合物在不同样品中含量的显著性差异(p<0.05); -: 未检出或浓度低于内标定量限。

采用顶空固相微萃取分别对初始巴氏灭菌果汁(0 d)、灭菌后避光存放 30 d 果汁和 UVA 照射 30 d 果汁 中的挥发性组分进行萃取浓缩,经 60 m 长 wax 柱分 离,再通过并联 MS 和 PFPD 检测。以照射 30 d 椪柑 汁为例,其挥发性组分的 MS 总离子流和挥发性硫化 物 VSCs 的 PFPD 色谱图如图 1 所示。由于 VSCs 含 量极低, MS 仅能检出甲硫醚, 因此需配合硫检测器 PFPD 以实现对挥发性物质的全面检测。采集图 1 中 各峰质谱信息并与 NIST11 库匹配,分析硫检测器信 号,同时计算各物质 LRI 并与文献值比较,对 3 个样 品中挥发性组分进行准确定性分析,结果如表1所示。 共检出 62 种挥发性物质,包括醇类(23 种)、萜烯类 (14种)、醛类(7种)、酯类(6种)、酮类(5种)、 VSCs(4种)及其它(3种)物质。有研究报道^[14], 芳樟醇、α-萜品醇、4-萜烯醇、壬醛、癸醛、香芹酮、 柠檬烯、α-蒎烯是宽皮柑橘汁中最为重要的风味物质。 由于宽皮柑桔汁品种的差异,香芹酮未在本研究中检 出,而上述研究提及的其余7种风味物质均在椪柑果 汁中检测到。0d、避光 30d 和 UVA 照射 30d 椪柑汁 中分别检测到 43、51 和 53 种物质,表明货架存放过 程中产生了新的挥发性成分,非避光环境下生成物质 更多。其中,环戊醇、1-辛烯-3-醇、2-甲基丁酸乙酯 和糠醛只在新鲜 NFC 椪柑汁中检出; 而二硫化碳、2-甲基-3-丁烯-2-醇、(E)-3-己烯-1-醇、3-戊烯-2-酮和苯 乙醛只在 UVA 照射果汁中检出。

2.2 果汁挥发性物质的含量差异

采用内标 EMS 和环己酮对 3 类样品中的 62 种挥 发性物质做半定量分析,结果如表1所示。其中,VSCs 的定量原始数据为摩尔浓度(nmol/L),为表格的一致 性换算为质量体积浓度(µg/L)。总体而言,0d果汁 中挥发物总量最低(约 62.25 mg/L), 避光 30 d 略高 (约 66.82 mg/L), UVA 照射 30 d 最高(约 71.39 mg/L),该趋势与定性鉴定物质数量差异一致。3个果 汁中百分含量最高的挥发物均为 d-柠檬烯、y-松油烯、 4-萜烯醇、芳樟醇、β-月桂烯、α-萜品醇和乙醇,共占 3 类样品总含量的 83%、91%和 88%。4-萜烯醇和 α-萜品醇常被认为是贮藏或货架期间果汁品质劣变的标 记物^[15],本研究发现 UVA 显著加速了椪柑汁中 4-萜 烯醇 (0 d→避光 30 d: 2801.98 µg/L→2858.57 µg/L; 0 d→UVA 30 d: 2801.98 µg/L→3156.32 µg/L) 和 α-萜品醇(0 d→避光 30 d: 1211.30 µg/L→2141.64 µg/L; 0 d→UVA 30 d: 1211.30 µg/L→2910.29 µg/L) 在货架 期的升高速率,证实了 UVA 照射引发了椪柑汁品质 的劣化。

分析不同处理样品间各物质的浓度差异显著性, 结果显示: α-萜品醇、甲苯、对伞花烃、β-松油醇、 甲硫醇和甲硫醚等 21 个挥发物浓度显著性升高(0 d< 避光 30 d<UVA 30 d, p<0.05)。甲苯浓度的大幅提升 (约 9.85 µg/L 到约 1.42 mg/L)可能源于塑料瓶 PET 材质的光降解和生产过程中残留甲苯的溶出^[16]。同 时,芳樟醇、橙花醇、丙酸乙酯、异丁酸乙酯和硫化 氢等5个物质浓度呈现显著的降低趋势(0d>避光30 d>UVA 30 d, p<0.05)。已有文献就光照对果汁挥发性 组分和香气物质的影响研究较少。Bacigalupi 等^[17]研 究发现,紫外光照对贮藏橙汁中的 d-柠檬烯、α-蒎烯 和β-月桂烯含量有显著影响,产生具有香菜味和薄荷 味的挥发性成分。本研究未观察到萜烯类成分的类似 变化。吴敏[18]研究了荔枝汁在不同贮藏条件下的香气 成分变化情况,发现 25 ℃避光和紫外照射环境中, 芳樟醇和橙花醇含量均降低,α-萜品醇含量增高,且 紫外线对上述变化起了加速作用,该结果与本研究相 似。尚未有 UV 对宽皮柑桔汁挥发性硫化物含量影响 的报道。

2.3 UVA 照射过程中挥发性硫化物摩尔浓度



图 2 UVA 照射过程中椪柑汁挥发性硫化物的摩尔浓度变化

Fig.2 Changes of molar concentration of volatile sulfur

compounds in Ponkan juice being radiated by UVA

挥发性有机硫化物具有不稳定性,仅知其光照前 后的浓度无法准确把握 UVA 对椪柑汁硫异味的影响 规律。因此,本研究对检出的4个VSCs在UVA处理 第5、10、15、20和25d的含量做跟踪检测,同时以 避光存放果汁为对照,结果如图2所示。图中纵坐标 为VSCs的摩尔浓度(nmol/L),并作截断处理以更清 晰地显示低浓度VSCs的变化情况。对比UVA 和避光 变化曲线可知:紫外照射加速了甲硫醚生成反应的启 动速率,避光组曲线可视作UVA组曲线向后平推5~10 d 而成,且两组的累积浓度均随时间推移不断增高,

Modern Food Science and Technology

30 d 后 UVA 照射组约提高了 4 倍, 避光组提高了近 3 倍。性质活泼的甲硫醇在 UVA 照射下浓度加速上升, 10 d 到达峰值(66.64 nmol/L), 而后逐渐下降并在第 25 d 后趋于稳定(约 38 nmol/L); 在避光条件下甲硫 醇浓度呈现出匀速缓慢上升的特征, 30 d 后从 9.31 nmol/L 增加至 26.71 nmol/L。H₂S 极易挥发,其浓度 随货架存放时间不断降低且受 UVA 的影响并不明显, 30 d 后避光组(0.59 nmol/L) 仅略高于 UVA 组(0.46 nmol/L)。二硫化碳在 UVA 照射条件下基本保持稳定,约 1.4~1.6 nmol/L。甲硫氨酸、S-甲基甲硫氨酸等是产 生 VSCs 的前体物质^[19], UVA 导致果汁中各 VSC 随

光照时间的不同变化可能与前体物质的性质和含量相关,有待进一步研究阐明。果汁中还含有核黄素等光敏成分,有报道显示,葡萄酒和牛奶中的甲硫氨酸在光敏化的核黄素介导下发生氧化反应,生成甲硫基丙醛、二甲基二硫醚和二甲基三硫醚^[20]。椪柑汁经 UVA 照射过程中是否有类似机理的反应,也有待进一步研究证实。

2.4 UVA 对椪柑汁气味活性物质及风味感官

的影响

11 4 44	中文名	与th 艮 UI	嗅闻阈值 ^[21,22] *	气味活性值 OAV			
12/2-92		乙怀偶性	/(µg/L)	0 d	Dark 30 d	UVA 30 d	
<i>p</i> -cymene	对伞花烃	橘香	11.4	51	69	111	
α -terpinene	α-萜品烯	橘香	85	4	5	3	
ethyl isobutyrate	异丁酸乙酯	果香	0.2	55	28	-	
citronellol	香茅醇	果香	62	9	7	10	
ethyl propanoate	丙酸乙酯	果香	10	6	5	4	
linalool	芳樟醇	花香	5.3	579	446	388	
α -terpineol	α-萜品醇	花香	280	4	8	10	
nonanal	壬醛	花香	40	<1	2	2	
benzeneacetaldehyde	苯乙醛	青草味	0.3	-	-	290	
hexanal	正己醛	青草味	5	11	3	15	
1-hexanol	1-己醇	青草味	10	3	9	4	
dimethyl sulfide	甲硫醚	硫磺味	0.12	28	77	105	
methanethiol	甲硫醇	烂白菜	0.2	2	6	9	
hydrogen sulfide	硫化氢	臭鸡蛋	0.01	10	2	2	
decanal	癸醛	陈腐味	0.1	17	-	86	
fenchol	小茴香醇	樟脑味	3	13	44	54	
3-Penten-2-one	3-戊烯-2-酮	刺激性	1.5	-	-	14	
acetaldehyde	乙醛	刺激性	15	5	1	3	
terpinen-4-ol	4-萜烯醇	霉味	1200	2	2	3	
toluene	甲苯	试剂味	500	<1	<1	3	
α -phellandrene	α-水芹烯	药味	40	2	3	3	
perillaldehyde	(-)-紫苏醛	试剂味	30.1	4	-	2	
		橘	香-果香	125	114	128	
、 エ ケ 、 ロ 、			花香	583	456	400	
王要气味属性	生合计	-	青草味	14	12	309	
		ア	良风味	83	135	284	

表 2 照射前、避光和 UVA 照射 30 d 椪柑汁中挥发性风味活性物质的气味强度 Table 2 Characteristic aroma identification and flavor intensity among three Ponkan juice samples

注: *为水溶液中的探知阈值; -未检出。

从表 1 中选取 30 d 处理后 UVA 照射与避光存放 浓度有显著性差异的挥发性物质共 45 种,分别计算其 浓度与嗅觉阈值的比值,得出各物质的气味活性值。

OAV≥1 表明该风味物质对果汁样品的整体风味具有 贡献作用。如某物质在0d、避光30d和UVA照射 30d样品中存在浓度显著性差异,但3类样品的OAV 均小于 1,则该物质浓度变化对不同样品整体风味并 未产生实质性贡献,应予以剔除。 经整理,椪柑汁风 味受 UVA 影响所涉及的气味活性物质共 22 种,如表 2所示,包括6个醛类、6个醇类、4个烃类、3个VSCs、 2个酯类以及1个酮类物质。2.2节所示果汁中含量最 高的7种挥发性成分只有2个物质的浓度变化对果汁 风味有显著影响,分别是芳樟醇和4-萜烯醇;但因其 嗅觉阈值的巨大差异,前者影响强度(以 OAV 计) 远高于后者。VSCs 嗅觉阈值普遍很低,因而其在低 浓度的微小变化也能造成很大的气味贡献,如甲硫醚 等。从气味属性来看,共有橘香、果香、花香、青草 味和不良风味等 5 类属性受 UVA 照射影响,分别对 应于 2、3、3、3 和 11 个物质的 OAV 变化。橘香强 度 0 d<避光 30 d<UVA 照射 30 d,但因果香强度经避 光存放和 UVA 照射逐次降低,其共同构成的柑橘果 汁风味基调(橘香-果香)并未产生显著改变。UVA 照射果汁的花香 OAV 最低, 避光果汁较高, 0d 果汁 最高,可见 UVA 对花香强度的降低作用显著。青草 味(green)在强度较低时给人清新(fresh)的愉悦感 受,但高强度时则带来尖刻(acrid)、刺鼻(pungent) 等不良嗅感。本研究中 UVA 照射通过生成苯乙醛极 大地提升了青草味 OAV。不良风味范围较广,既包括 VSCs 带来的硫异味(臭鸡蛋、烂白菜、洋葱等),也 包括陈腐、发霉、刺激性、药剂味等属性。不良风味 是受 UVA 照射影响最大的气味属性,照射 30 d 果汁 OAV 较 0 d 上升了 340%, 较避光 30 d 果汁升高了 210%。综上所述, UVA 照射对椪柑汁气味活性物质 OAV 的影响导致了果汁不同风味属性的强度变化,照 射 30 d 后花香下降,青草味和不良风味大幅升高。



图 3 照射前、避光和 UVA 照射 30 d 椪柑汁的风味轮廓 Fig.3 Volatile flavor profiles of fresh Ponkan juice and juices

stored in dark and radiated by UVA for 30 days

进一步通过感官评价对整体风味差异作进一步验证,各处理样品的风味轮廓如图 3 所示。3 类样品在橘香上的评分差异不大;果香和花香上 0 d 果汁显著高于其它样品,但避光和 UVA 照射果汁差异不明显,

这可能是由于果汁中未发生显著变化的挥发性物质拥 有较高的花香和果香背景,从而掩盖了变化导致的细 微感官差异;青草味方面,UVA照射果汁远高于避光 和0d果汁,呈现尖利的生青味和不协调感;不良风 味方面,在硫异味、土腥味-陈腐味、药味-试剂味和 蒸煮味评分上,均为UVA照射30d>避光30d>0d, 除药味-试剂味外,UVA照射果汁在其余不良属性上 均与避光果汁存在显著性差异。感官评价结果与OAV 体现的气味强度差异基本相符。

3 结论

采用 UVA 照射 NFC 椪柑汁 30 d 以模拟户外常温 货架存放条件,利用 HS-SPME 结合 GC-MS/PFPD 方 法分析其挥发性物质的组成和含量,比较其与避光放 置 30 d 和货架初期(0 d) 果汁的差异。3 类样品分别 含 53、51 和 43 种挥发性成分, 共计 62 种, 其中 45 种物质在 UVA 照射样品和避光样品中有显著的含量 差异。利用气味活性值(OAV>1)从这些差异物质中 筛选出对果汁风味属性变化有贡献的成分, 共计 22 种,包括醛、醇、挥发性硫化物、酯等6大类,涉及 橘香、果香、花香、青草味和不良风味共5类气味属 性。UVA 照射降低了花香味、显著提高了青草味和不 良风味的气味强度,感官评价结果与之基本相符。 VSCs 是不良风味的重要贡献物质,其中甲硫醚受 UVA 照射加速生成。研究表明, UVA 照射是货架期 NFC 椪柑汁风味品质劣变的重要因素,在果汁产品包 装、货架存放和售卖等产销环节应予以充分考虑和消 除。

参考文献

- United States Department of Agriculture. Citrus: World Markets and Trade [Z]. https://apps.fas.usda.gov/psdonline/ circulars/citrus.pdf, 2021.7
- [2] 成娟.湖南地方甜橙及主要宽皮柑橘品种加工制汁适应性的评价[D].长沙:湖南农业大学,2010
 CHENG Juan. Juice processing characteristics of local sweet orange and looseskinned oranges cultivars in Hunan province
 [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2010
- [3] 吴厚玖,孙志高,王华.试论我国柑橘加工业发展方向[J].食品 与发酵工业,2006,4:85-89
 WU Houjiu, SUN Zhigao, WANG Hua. Study on the development of citrus processing industries in China [J]. Food and Fermentation Industry, 2006, 4: 85-89
- [4] Conrad K R, Davidson V J, Mulholland D L, et al. Influence of PET and PET/PEN blend packaging on ascorbic acid and color

in juices exposed to fluorescent and UV light [J]. Journal of Food Science, 2005, 70, 19-25

- [5] Naka T, Sumitani H. Mechanisms of light-induced off-flavor formation sensitized by chlorophylls and pH in citrus juice [J]. Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology-Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi, 2009, 56: 469-474
- [6] Grant-Preece P, Barril C, Schmidtke L M, et al. Light-induced changes in bottled white wine and underlying photochemical mechanisms [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2017, 57(4): 743-754
- Perez-Cacho P R, Rouseff R. Processing and storage effects on [7] orange juice aroma: a review [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(21): 9785-9796
- Xiao Zuobing, Wu Quyang, NiuYunwei, et al. Characterization [8] of the key aroma compounds in five varieties of mandarins by gas chromatography-olfactometry, odor activity values, aroma recombination, and omission analysis [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(38): 8392-8401
- Feng Shi, Suh Joon Hyuk, Gmitter F G, et al. Differentiation [9] between flavors of sweet orange (Citrus sinensis) and mandarin (Citrus reticulata) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(1): 203-211
- [10] Cheng Yujiao, Rouseff R, Li Guijie, et al. Methanethiol, an off-flavor produced from the thermal treatment of mandarin juices: a study of citrus sulfur volatiles [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(4): 1030-1037
- [11] 程玉娇,李贵节,欧阳祝,等.基于GC-MS/PFPD对不同完熟期 克里曼丁橘汁风味组分分析[J].食品与发酵工业,2022,48(6): 241-249

CHENG Yujiao, LI Guijie, OUYANG Zhu, et al. Analysis of aroma compounds in clementine juice at different stages of complete maturity using GC-MS/PFPD [J]. Food and Fermentation Industry, 2022, 48(6): 241-249

- [12] Ines Sellami, Veronika Mall, Peter Schieberle. Changes in the key odorants and aroma profiles of Hamlin and Valencia orange juices not from concentrate (NFC) during chilled storage [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(28): 7428-7440
- [13] 程玉娇.宽皮柑橘果汁中挥发性硫化物和风味活性组分研 究[D].重庆:西南大学,2020

CHENG Yujiao. Study on volatile sulfur compounds and

aroma active volatiles in mandarin juice [D]. Chongqing: Southwest University, 2020

- [14] Tietel Z, Plotto A, Fallik E, et al. Taste and aroma of fresh and stored mandarins [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2011, 91(1): 14-23
- [15] Perez-Lopez A J, Saura D, Lorente J, et al. Limonene, linalool, alpha-terpineol, and terpinen-4-ol as quality control parameters in mandarin juice processing [J]. European Food Research and Technology, 2006, 222(3-4): 281-285
- [16] Coniglio M A, Fioriglio C, Laganà P. Non-intentionally Added Substances. In: Non-intentionally Added Substances in PET-bottled Mineral Water [M]. Switzerland: Springer, Cham, 2020: 43-58
- [17] 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
- [18] 吴敏.包装和贮藏条件对荔枝果汁品质的影响研究[D].广州: 华南农业大学,2016 WU Min. Effect of packaging and storage condition on the quality of litchi juice [D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2016
- [19] 刘成,杜金华,鲍姣.啤酒酿造中二甲基硫、甲基蛋氨酸、二 甲基亚砜含量的变化与控制[J].食品科学,2019,40(24):332-337

LIU Cheng, DU Jinhua, BAO Jiao. Changes and control of dimethyl sulfide, S-methylmethionine and dimethyl sulfoxide contents during beer making [J]. Food Science, 2019, 40(24): 332-337

- [20] Morisaki A, Yamada N, Yamanaka S, et al. Dimethyl sulfide as a source of the seaweed-like aroma in cooked soybeans and correlation with its precursor, S-methylmethionine (Vitamin U) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62: 8289-8294
- [21] Munrnane S S, Lehocky A H, Owens P D. Odor Thresholds for Chemicals with Established Occupational Health Standards [M]. Falls Church, Virginia, USA: American Industrial Hygiene Association, 2013: 22-124
- [22] Van Gemert L J. Odour Thresholds: Compilations of Odour Threshold Values in Air, Water and Other Media [M]. Utrecht, Netherlands: Oliemans Punter & Partners BV, 2011: 209-381