

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2025.10.003

程玉娇, 杨飞扬, 杜克林, 等. 溶解氧对热杀菌橙汁贮藏风味品质的影响研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2025, 47(10): 27-38.

溶解氧对热杀菌橙汁贮藏风味品质的影响研究

程玉娇^{1,2}, 杨飞扬¹, 胡国伟³, 杜克林¹, 肖天鹏³,
洪敏^{1,2}, 罗远莉⁴, 郭莉^{1,2}, 吴厚玖^{1,2}, 黄林华^{1,2}1. 西南大学柑桔研究所, 重庆 400712; 2. 国家柑桔工程技术研究中心, 重庆 400712;
3. 上海康识食品科技有限公司, 上海 201103; 4. 重庆市渝东南农业科学院, 重庆 涪陵 408000

摘要: 以不同溶氧量的橙汁为研究对象, 采用固相微萃取结合气相色谱—质谱/脉冲火焰检测器进行定性和定量分析, 建立挥发性物质之间的相关性, 探究溶氧量对经热杀菌处理的橙汁在贮藏 30 d 风味品质的影响。结果表明: 贮藏 18 d 内, 溶氧组(CK 组)橙汁中溶氧量呈显著下降趋势($p < 0.05$), 在不同处理组的橙汁中共鉴定出 68 种挥发性物质, 包括 7 种挥发性硫化物。在贮藏末期, CK 组中挥发性物质的种类和含量均低于脱氧组(DEO 组), 且贮藏期间 *d*-柠檬烯、芳樟醇与 α -松油醇含量呈负相关, 且差异有统计学意义($p < 0.05$)。利用气味活性值筛选出 40 种风味活性组分, 溶解氧促使异味组分(α -松油醇、4-萜烯醇、甲硫醚)的产生和香气(β -月桂烯、*d*-柠檬烯、香叶醇、正癸醇)的丢失, DEO 组橙汁中煮土豆(3-甲硫基丙醛)异味增加。正交偏最小二乘法判别分析结合变量投影重要性筛选出 14 种橙汁贮藏期间与风味品质变化相关的标识物。

关键词: 溶解氧; 橙汁; 贮藏; 风味; 热杀菌

中图分类号: TS255.44; S666 文献标识码: A

文章编号: 1673-9868(2025)10-0027-12

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effect of Dissolved Oxygen on Storage Flavor Quality of Thermal Sterilized Orange Juice

CHENG Yujiao^{1,2}, YANG Feiyang¹, HU Guowei³,
DU Kelin¹, XIAO Tianpeng³, HONG Min^{1,2}, LUO Yuanli⁴,
GUO Li^{1,2}, WU Houjiu^{1,2}, HUANG Linhua^{1,2}1. Citrus Research Institute, Southwest University, Chongqing 400712, China;
2. National Citrus Engineering Research Center, Chongqing 400712, China;
3. Shanghai Kanshi Food Technology Co., Ltd, Shanghai 201103, China;
4. Southeast Chongqing Academy of Agricultural Sciences, Fuling Chongqing 408000, China

收稿日期: 2024-10-31

基金项目: 重庆市科技局技术创新与应用发展项目(2024TIAD-LDX0079); 西南大学涪陵研究院共建项目(FLYJY202407); 中央高校基
本科研业务费项目(SWU-KQ22057)。

作者简介: 程玉娇, 博士, 副研究员, 主要从事食品风味化学、食品感官科学研究。

通信作者: 黄林华, 副教授, 硕士研究生导师。

Abstract: Orange juice with different dissolved oxygen contents was studied. Solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry/pulsed flame photometric detector was used for qualitative and quantitative analysis to establish the correlation between volatiles, and to explore the effect of dissolved oxygen content on the flavor quality of orange juice after thermal sterilization during 30 days of storage. The results showed that the dissolved oxygen content in the orange juice of the CK group showed a decreasing trend within 18 days of storage ($p < 0.05$). A total of 68 volatiles, including 7 volatile sulfur compounds, were identified in orange juice from different treatment groups. At the end of storage, the kinds and contents of volatiles in CK group were lower than those in DEO group. During storage, the contents of limonene and linalool were negatively correlated with α -terpinol content, and the differences were significant ($p < 0.05$). Forty flavor active components were screened by odor activity values. Dissolved oxygen promoted the production of odor components (α -terpineol, 4-terpineol and dimethyl sulfide) and the loss of aroma (β -myrcene, limonene, geraniol, decanol). Deoxygen group improved the odor of cooked potato (methional) in orange juice. 14 markers related to the flavor quality changes of orange juice during storage were screened out by orthogonal partial least square discriminant analysis combined with the importance of variable projection.

Key words: dissolved oxygen; orange juice; storage; flavor; heat sterilization treatment

柑橘是芸香科柑橘属植物, 品种繁多, 主要包括橙类、宽皮柑橘类、柚类、柠檬类等, 在巴西、中国、欧盟、墨西哥、埃及、美国等地区广泛种植^[1]。橙类是最主要的柑橘品种, 全球橙类产量可达 4 881.9 万 t^[2], 果汁是其主要的加工形式, 也是全球消费量最多的品类之一。据美国农业部 (United States Department of Agriculture, USDA) 数据统计^[2], 2023 年全球浓缩橙汁产量达 149.8 万 t, 因其风味独特, 营养价值丰富, 广受消费者的喜爱。

风味是衡量橙汁品质的重要指标之一, 也是影响橙汁感官品质的重要方面。近年来众多研究者针对橙汁风味进行了研究。Feng 等^[3]采用气相色谱—质谱 (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS) 结合气味活性因子分析 (Aroma Extract Dilution Analysis, AEDA) 对甜橙果汁进行研究, 发现丁酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、辛醛、癸醛和乙醛是关键橙汁风味组分。Bazemore 等^[4]利用嗅辨仪 (Olfactory, O) 发现乙醛、己醛、辛醛、癸醛、橙花醛、香叶醛、顺-3-己烯醛、丁酸乙酯、2-甲基丙酸乙酯、芳樟醇、1-辛烯-3-酮、月桂烯、*r*-蒎烯和柠檬烯是鲜榨橙汁的主要风味组分。橙汁在贮藏过程中, 因贮藏时间、温度等因素的影响, 导致其风味品质发生变化^[5], 如在 4 °C 贮藏 15 d, 橙汁中大部分萜烯类物质含量呈降低趋势, 且 α -松油醇是其重要的异味组分; 在高温 37 °C 贮藏条件下, 橙汁中 8 种萜烯类物质含量呈现上升趋势, 且 4-萜烯醇、4-乙炔基愈创木酚和对-乙炔基愈创木酚是导致橙汁风味劣变的重要组分^[6]。

溶解氧对果汁品质也具有重要的影响, 在橙汁^[7]、荔枝汁^[8]、刺梨汁^[9]等果汁上已有相关报道。橙汁中的抗坏血酸在溶解氧的作用下形成脱氧抗坏血酸, 不仅降低了橙汁的营养品质, 而且含有 α -二羰基的脱氧抗坏血酸, 易与含有氨基的蛋氨酸等物质发生 Strecker 降解反应, 形成具有煮土豆味的 3-甲硫基丙醛等异味物质^[10], 加速了橙汁风味的劣变。溶解氧也易氧化橙汁中的酚类物质, 导致褐变现象的出现。因此, 在橙汁加工过程中会有“脱氧”工艺, 以此降低溶解氧对橙汁品质的影响。然而, 针对橙汁贮藏过程中溶解氧对其风味品质的影响还未有全面的探究。

为了明确贮藏期间溶解氧对热杀菌橙汁风味品质的影响规律, 本研究拟通过不同溶解氧含量 (以下简称“溶氧量”) 的橙汁为研究对象, 利用固相微萃取 (Solid Phase Microextraction, SPME) 结合 GC-MS/脉冲

火焰检测器(Pulsed Flame Photometric Detector, PFPD)对贮藏期间的橙汁风味品质进行定性和定量分析, 气味活性值(Odor Activity Value, OAV, 以 V_{OA} 表示)筛选橙汁中特征风味组分并探究溶解氧对橙汁风味品质的影响, 最后通过多元数据统计分析探究橙汁风味品质与贮藏期之间的关系, 明确溶解氧是否影响橙汁贮藏风味品质, 且为优化橙汁加工工艺提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

1.1.1 材料

甜橙(*Citrus sinensis*)购买于重庆市北碚区歇马镇宜客乐超市。

1.1.2 试剂

$C_5 \sim C_{20}$ 正构烷烃, 美国 Honeywell 公司; 环己酮(纯度 99%)、甲基乙基硫醚(纯度 96%)、二异丙基二硫醚(纯度 98%), 上海阿拉丁公司。

1.2 仪器与设备

S9 溶氧仪, 梅特勒托利多(上海)有限公司; Agilent 7890B GC-5977A MS 气相色谱—质谱联用仪、DB-5 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μ m), 美国安捷伦科技有限公司; OI 5380 PFPD 脉冲火焰光度检测仪, 美国 OI 公司; 全果锥式压榨机, 江苏拜杰有限公司; 50/30 μ m 二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷萃取头(Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS), 美国 Supelco 公司; DF101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 上海力辰科技有限公司; WAY-2S 阿贝折光仪, 上海精密科学仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品制备

将购买的甜橙果实用清水冲洗干净, 自然晾干, 用刀将甜橙果实切成两半, 使用全果锥式压榨机进行压榨, 纱布过滤(100 目)制得鲜榨橙汁。将鲜榨橙汁样品置于灭菌锅中, 于 95 $^{\circ}$ C 下保持 30 s 杀菌, 随后装瓶, 将杀菌后的果汁倒置 5 min, 随后将瓶装果汁放置于冰水中进行冷却至室温。将瓶装橙汁分为两组: 一组未做任何处理, 为溶氧组(CK 组); 另一组利用超声波细胞粉碎机对瓶中橙汁进行脱气处理, 为脱氧组(DEO 组)。随后将不同处理组的橙汁样品放置于 40 $^{\circ}$ C 条件下进行贮藏, 分别在 0、7、18、30 d 取样进行指标测定。

1.3.2 溶解氧的测定

采用 S9 溶氧仪测定, 将电极棒插入待测橙汁样品中, 读取仪器显示值, 即为溶解氧浓度。

1.3.3 挥发性组分的测定

参考文献[11]的方法, 略作修改。将 5 mL 橙汁样品置于 20 mL 顶空瓶中, 加入转子、1.80 g 氯化钠、内标环己酮 5.0 μ L(9.423 mg/mL)、甲基乙基硫醚 5 μ L(8.42 mg/mL)和二异丙基二硫醚 5 μ L(0.943 mg/mL)混匀, 采用聚四氟乙烯材质的隔垫进行密封。将顶空瓶置于 40 $^{\circ}$ C 水浴中平衡 20 min, 再采用 2 cm 的 50/30 μ m DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头插入顶空瓶中吸附 30 min。

GC-MS/PFPD 的测定: 将萃取完成的固相微萃取纤维置于 GC 进样口, 200 $^{\circ}$ C 解析 5 min, 挥发性组分经 DB-5 色谱柱分离后进入 MS 和 PFPD 检测器中进行测定。柱温设定程序: 初始温度为 35 $^{\circ}$ C, 保持 6 min, 按 7 $^{\circ}$ C/min 升至 210 $^{\circ}$ C, 保持 9 min。载气为氦气, 流速为 1.5 mL/min。传输线温度 280 $^{\circ}$ C。m/z 扫描范围为 33~500 amu。PFPD 检测器温度为 250 $^{\circ}$ C, PMT 电压为 498 V, 载气和燃气分别为氦气、空气和氢气。每个样品重复 3 次。

1.3.4 定性和定量分析

参考文献[10, 12]中的方法, 橙汁中挥发性非硫化物的定性分析可通过线性保留指数(Linear Retention Index, LRI)与已发表文献中的 LRI 进行匹配, 也可通过匹配 NIST11、W10N14 库中 MS 质谱图进行, 挥发性硫化物(Volatile Sulfur Compounds, VSCs)可通过 PFPD 和 LRI 进行。挥发性非硫化物的定量分析主要通过内标环己酮进行, VSCs 可通过内标甲基乙基硫醚和二异丙基二硫醚进行。

1.3.5 气味活性值(OAV)的计算

OAV 是挥发性物质的浓度与感官阈值的比值, 通常当 $V_{OA} \geq 1$ 时, 表明该挥发性物质对整体风味呈现具有影响。

1.3.6 数据处理

化学工作站 F.01.01.2317 对挥发性组分进行定性分析, 采用 Origin 7.5 绘图和 Unscrambler 10.4 软件进行多元数据统计分析。

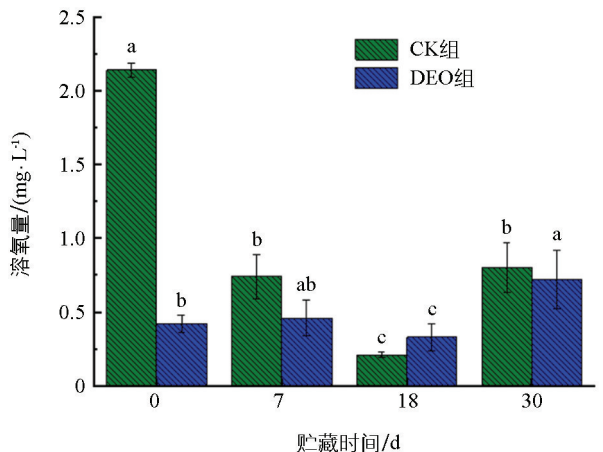
2 结果与分析

2.1 贮藏期间橙汁中溶解氧变化和挥发性组分的定性分析

贮藏期间橙汁中溶解氧发生了显著变化, 如图 1。在贮藏初期, CK 组和 DEO 组橙汁中溶氧量分别为 (2.14 ± 0.05) mg/L 和 (0.42 ± 0.06) mg/L; 贮藏 18 d 时, CK 组橙汁中溶氧量下降明显, 与贮藏初期差异有统计学意义($p < 0.05$)。DEO 组橙汁中溶氧量在第 7 d 时略有上升, 与贮藏初期差异无统计学意义($p > 0.05$); 在 18 d 时, DEO 组溶氧量下降, 且变化有统计学意义($p < 0.05$)。在贮藏末期, CK 组和 DEO 组橙汁中溶氧量均呈上升趋势, 这可能与包装材料的透氧性有关。结果与蔡德萍^[7]研究结果基本一致。

利用固相微萃取(SPME)对贮藏期间橙汁样品中挥发性组分进行萃取和浓缩, DB-5 色谱柱上进行分离, 结合 GC-MS/脉冲火焰检测器(PFPD)进行检测。通过 LRI、MS、PFPD 和标品(Std) 4 种不同方式, 对橙汁中检测到的色谱峰进行定性分析, 结果如表 1。在橙汁中共鉴定出 68 种挥发性组分, 包括 18 种醇类、16 种萜烯类、13 种醛类、7 种挥发性硫化物(VSCs)、5 种酯类、3 种酮类和 6 种其他类。7 种 VSCs, 即甲硫醇、甲硫醚、二硫化碳、二甲基二硫醚、3-甲基噻吩、二甲基三硫醚和 3-甲硫基丙醛, 仅在 PFPD 检测器上检测到, 常被报道是导致柑橘汁风味劣变的重要异味组分^[12-13], 其余 61 种挥发性非硫化物可通过 MS 检测器检测到。

贮藏初期, 在 CK 组和 DEO 组橙汁中分别检测到 54 种、52 种挥发性物质, 且二硫化碳和正己酸乙酯仅在 CK 组中检测到, 这主要与超声脱氧处理有关。随着贮藏时间的延长, CK 组和 DEO 组橙汁中挥发性物质的种类也呈现出不同的变化。在贮藏末期, CK 组中挥发性物质种类减少, 而 DEO 组中挥发性物质种类增多, 其中 β -石竹烯、 β -古巴烯、香叶醇、3-甲基噻吩、二甲基三硫醚和 3-甲硫基丙醛仅在 DEO 组检测到。贮藏末期 DEO 组中 3-甲硫基丙醛(煮土豆味)的出现, 表明了蛋氨酸与脱氢抗坏血酸之间的 Strecker 降解反应并非是橙汁中 3-甲硫基丙醛产生的主要途径。



小写字母不同表示 $p < 0.05$, 差异有统计学意义。

图 1 贮藏期间溶氧组(CK 组)和脱氧组(DEO 组)橙汁中的溶氧量

表 1 贮藏期间溶氧组(CK 组)和脱氧组(DEO 组)的橙汁中挥发性组分的定性分析

序号	化合物(英文)	化合物(中文)	LRI- 计算值	LRI- 保留值	定性方式	分类
1	α -thujene	α -侧柏烯	934	938	LRI, MS	萜烯类
2	β -myrcene	β -月桂烯	991	992	LRI, MS	萜烯类
3	phellandrene	水芹烯	1 006	1 007	LRI, MS	萜烯类
4	3-carene	3-萜烯	1 009	1 009	LRI, MS	萜烯类
5	terpinene	松油烯	1 019	1 012	LRI, MS	萜烯类
6	<i>d</i> -limonene	<i>d</i> -柠檬烯	1 042	1 032	LRI, MS	萜烯类
7	(<i>Z</i>)- β -ocimene	罗勒烯	1 048	1 043	LRI, MS	萜烯类
8	γ -terpinene	γ -松油烯	1 063	1 061	LRI, MS	萜烯类
9	terpinolene	萜品油烯	1 088	1 090	LRI, MS	萜烯类
10	copaene	古巴烯	1 381	1 376	LRI, MS	萜烯类
11	β -caryophyllene	β -石竹烯	1 427	1 417	LRI, MS	萜烯类
12	β -copaene	β -古巴烯	1 437	1 432	LRI, MS	萜烯类
13	γ -selinene	γ -芹子烯	1 491	—	MS	萜烯类
14	valencene	巴伦西亚橘烯	1 500	1 490	LRI, MS	萜烯类
15	(+)-delta-cadinene	Δ -杜松烯	1 522	1 519	LRI, MS	萜烯类
16	3, 7(11)-selinadiene	3, 7(11)-芹二烯	1 528	1 541	LRI, MS	萜烯类
17	ethanol	乙醇	664	668	LRI, MS	醇类
18	(<i>Z</i>)-3-hexen-1-ol	顺-3-己烯-1-醇	862	858	LRI, MS	醇类
19	1-hexanol	正己醇	867	870	LRI, MS	醇类
20	benzaldehyde	苯甲醛	965	960	LRI, MS	醛类
21	1-octanol	辛醇	1 075	1 072	LRI, MS	醇类
22	linalool	芳樟醇	1 105	1 100	LRI, MS	醇类
23	myrcenol	月桂烯醇	1 122	1 117	LRI, MS	醇类
24	(<i>E</i>)- <i>p</i> -mentha-2, 8-dien-1-ol	(<i>E</i>)-对-薄荷-2, 8-二烯-1-醇	1 126	1 122	LRI, MS	醇类
25	3-terpinen-1-ol	3-松油烯-1-醇	1 140	1 137	LRI, MS	醇类
26	β -terpineol	β -松油醇	1 155	1 144	LRI, MS	醇类
27	terpinen-4-ol	4-萜烯醇	1 188	1 179	LRI, MS	醇类
28	α -terpineol	α -松油醇	1 203	1 195	LRI, MS	醇类
29	trans-carveol	反式-香芹醇	1 223	1 217	LRI, MS	醇类
30	citronellol	香茅醇	1 228	1 233	LRI, MS	醇类
31	carveol	香芹醇	1 236	1 222	LRI, MS	醇类
32	geraniol	香叶醇	1 252	1 256	LRI, MS	醇类
33	1-decanol	正癸醇	1 272	1 263	LRI, MS	醇类
34	<i>p</i> -1(7), 8(10)-menthadien-9-ol	对-1(7), 8(10)-薄荷二烯-9-醇	1 294	—	MS	醇类
35	γ -eudesmol	γ -桉叶醇	1 640	1 631	LRI, MS	醇类
36	hexanal	正己醛	802	801	LRI, MS	醛类
37	furfural	糠醛	820	829	LRI, MS	醛类

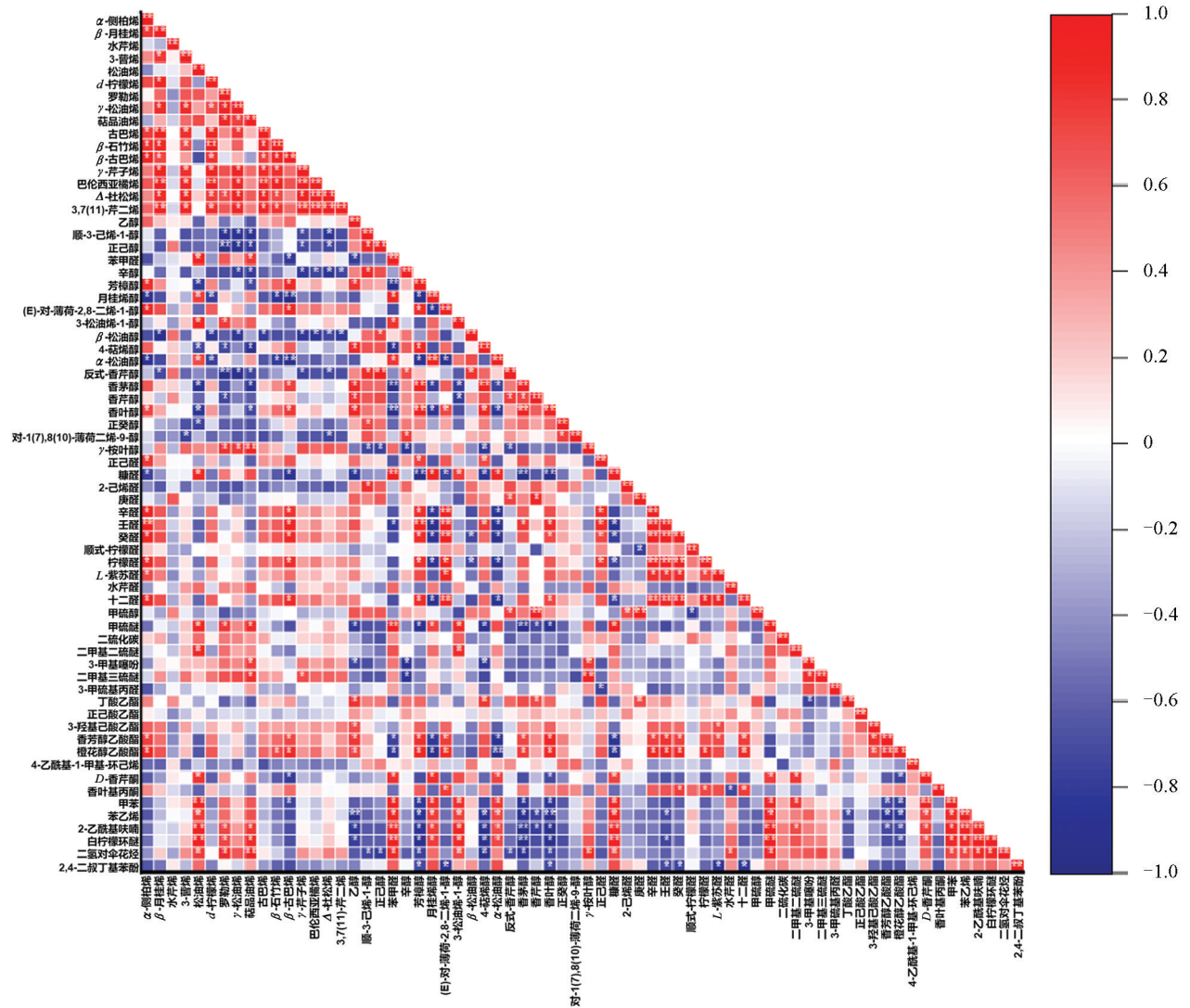
续表 1

序号	化合物(英文)	化合物(中文)	LRI- 计算值	LRI- 保留值	定性方式	分类
38	2-hexenal	2-己烯醛	856	854	LRI, MS	醛类
39	heptanal	庚醛	903	903	LRI, MS	醛类
40	octanal	辛醛	1 005	1 006	LRI, MS	醛类
41	nonanal	壬醛	1 107	1 104	LRI, MS	醛类
42	decanal	癸醛	1 207	1 209	LRI, MS	醛类
43	cis-neral	顺式-柠檬醛	1 240	1 248	LRI, MS	醛类
44	citral	柠檬醛	1 269	1 254	LRI, MS	醛类
45	<i>L</i> -perillaldehyde	<i>L</i> -紫苏醛	1 280	1 271	LRI, MS	醛类
46	phellandral	水芹醛	1 284	1 276	LRI, MS	醛类
47	dodecanal	十二醛	1 410	1 409	LRI, MS	醛类
48	methanethiol	甲硫醇	449	425	LRI, PFPD, Std	VSCs 类
49	dimethyl sulfide	甲硫醚	457	514	LRI, PFPD, Std	VSCs 类
50	carbon disulfide	二硫化碳	470	553	LRI, PFPD, Std	VSCs 类
51	dimethyl disulfide	二甲基二硫醚	727	725	LRI, PFPD, Std	VSCs 类
52	3-methylthiophene	3-甲基噻吩	785	774	LRI, PFPD, Std	VSCs 类
53	dimethyl trisulfide	二甲基三硫醚	927	910	LRI, PFPD, Std	VSCs 类
54	methional	3-甲硫基丙醛	976	963	LRI, PFPD, Std	VSCs 类
55	ethyl butyrate	丁酸乙酯	806	804	LRI, MS	酯类
56	ethyl hexanoate	正己酸乙酯	999	1 002	LRI, MS	酯类
57	ethyl 3-hydroxyhexanoate	3-羟基己酸乙酯	1 131	1 126	LRI, MS	酯类
58	citronellyl acetate	香芳醇乙酸酯	1 348	1 357	LRI, MS	酯类
59	neryl acetate	橙花醇乙酸酯	1 376	1 364	LRI, MS	酯类
60	4-acetyl-1-methylcyclohexene	4-乙酰基-1-甲基-环己烯	1 134	1 130	LRI, MS	酮类
61	<i>D</i> -carvone	<i>D</i> -香芹酮	1 250	1 255	LRI, MS	酮类
62	geranylacetone	香叶基丙酮	1 448	1 448	LRI, MS	酮类
63	toluene	甲苯	772	773	LRI, MS	其他类
64	styrene	苯乙烯	892	893	LRI, MS	其他类
65	acetylfuran	2-乙酰基呋喃	910	914	LRI, MS	其他类
66	limetol	白柠檬环醚	972	975	LRI, MS	其他类
67	<i>p</i> -cymenene	二氢对伞花烃	1 092	1 089	LRI, MS	其他类
68	2, 4-di- <i>tert</i> -butylphenol	2, 4-二叔丁基苯酚	1 504	1 514	LRI, MS	其他类

2.2 贮藏期间橙汁中挥发性组分的定量分析

采用 3 种内标, 即环己酮、甲基乙基硫醚和二异丙基二硫醚, 分别对橙汁中挥发性非硫化物和挥发性硫化物进行定量分析。与贮藏初期相比, 贮藏 7 d 后 CK 组橙汁中挥发性物质的质量分数升高了 4.95%, 而在 18 d 和 30 d 时分别降低了 4.78% 和 1.77%; 贮藏 7 d 和 18 d 时 DEO 组橙汁中挥发性物质的质量分数分别降低了 12.86% 和 8.03%, 在贮藏 30 d 时升高了 4.29%, 说明溶氧量可以影响橙汁中不同类型挥发性物质质量分数的占比。在贮藏初期, 萜烯类是 CK 组和 DEO 组最主要的挥发性物质

类型, 分别占 62.72% 和 60.67%; 随着贮藏时间延长, 在 18 d 时 CK 组和 DEO 组中萜烯类占比逐渐降低, CK 组醇类和醛类占比逐渐升高, DEO 组酮类占比逐渐升高, 即 CK 组萜烯类占比降至 41.56%, 醇类和醛类占比分别上升至 53.33% 和 3.03%; DEO 组萜烯类占比下降至 42.78%, 酮类占比升至 1.40%。*d*-柠檬烯、 α -松油醇、芳樟醇、4-萜烯醇是橙汁中含量较高的挥发性物质, 对橙汁风味具有重要的影响。相关性分析热图用于展示多个变量之间相关性的强度和方向, 其中相关系数用于衡量两个连续变量之间的线性关系, 其值为 $-1 \sim 1$, -1 表示完全负相关, 1 表示完全正相关, 0 表示没有线性相关。在橙汁贮藏过程中, 各个挥发性物质的相关系数如图 2。



* 表示 $p < 0.05$, ** 表示 $p < 0.01$, 差异有统计学意义。

图 2 贮藏期间溶解组(CK 组)和脱氧组(DEO 组)橙汁中挥发性组分的相关性分析热图

由图 2 可知, *d*-柠檬烯含量分别与 β -月桂烯、 γ -松油烯、 β -古巴烯、 β -石竹烯、 γ -芹子烯、巴伦西亚橘烯、 Δ -杜松烯、3, 7(11)-芹二烯、月桂烯醇、 β -松油醇和 α -松油醇差异有统计学意义($p < 0.05$); α -松油醇含量与 21 种($p < 0.05$)和 3 种($p < 0.01$)挥发性物质差异有统计学意义; 芳樟醇含量与 23 种($p < 0.05$)和 5 种($p < 0.01$)挥发性物质差异有统计学意义; 4-萜烯醇含量与 18 种($p < 0.05$)和 1 种($p < 0.01$)挥发性物质差异有统计学意义。贮藏期间橙汁中 *d*-柠檬烯和芳樟醇发生降解, 形成 α -松油醇, 也是衡量橙汁贮藏品质的重要指标。本研究中, 橙汁中 α -松油醇含量变化与 *d*-柠檬烯和芳樟醇含量呈显著负相关($p < 0.05$), 这与 Pérez-López 等^[14]的研究结果相一致。甲硫醇、甲硫醚和 3-甲

硫基丙醛是柑橘汁中常见的异味组分^[11, 15], 橙汁中甲硫醇含量与反式-香芹醇、香芹醇、2-己烯醛、庚醛呈显著正相关($p < 0.05$), 与顺式-柠檬醛呈显著负相关($p < 0.05$); 甲硫醚和 3-甲基噻吩含量与乙醇呈显著负相关($p < 0.05$), 3-甲硫基丙醛与正己醛呈显著负相关($p < 0.05$)。

2.3 贮藏期间橙汁中风味活性组分分析

为了筛选橙汁中特征风味活性组分, 明确溶解氧对其影响及其在贮藏期间的变化规律, 通过橙汁中各个风味活性组分浓度与感官阈值的比值, 计算其 OAV 值。通常, 当风味组分的 $V_{OA} \geq 1$ 时被认为是橙汁的特征风味活性组分^[16], 结果如表 2。在贮藏期间橙汁中共检测到 40 种挥发性组分, 包括 11 种醛类、10 种醇类、9 种萜烯类、4 种酯类、3 种挥发性硫化物、1 种酮类和 2 种其他类。在贮藏初期, CK 组和 DEO 组橙汁均检测出了 33 种风味活性组分, 其中 β -月桂烯、 d -柠檬烯、芳樟醇、香叶醇、正癸醇、辛醛、壬醛、癸醛和丁酸乙酯是关键的风味活性组分($V_{OA} > 100$); 随着贮藏时间延长, CK 组和 DEO 组的气味活性物质种类呈降低趋势, 且 CK 组的种类多于 DEO 组(贮藏 18 d); 随后 DEO 组的气味活性物质种类呈上升趋势, 且 CK 组的种类少于 DEO 组(贮藏 30 d)。油脂味的癸醛仅在贮藏初期对橙汁的整体风味具有重要影响; 随着贮藏时间的增加, 花香味的芳樟醇风味贡献逐渐降低, 其中 DEO 组降低速率快于 CK 组。贮藏末期 CK 组中呈橘香的辛醛、果香的丁酸乙酯的 OAV 值高于 DEO 组, 而 DEO 组中呈果香的 β -月桂烯、橘香的 d -柠檬烯、花香的香叶醇、油脂味的正癸醇的 OAV 值高于 CK 组。 α -松油醇、4-萜烯醇、甲硫醇、甲硫醚、3-甲硫基丙醛是橙汁中常见的异味组分^[5], 其中贮藏末期 CK 组呈白菜味的 3 种异味组分(甲硫醚、 α -松油醇、4-萜烯醇)的 OAV 值高于 DEO 组, 而 DEO 组仅呈煮土豆味的 3-甲硫基丙醛的 OAV 值高于 CK 组, 表明溶解氧促进了贮藏期间橙汁的风味劣变。

表 2 贮藏期间溶氧组(CK 组)和脱氧组(DEO 组)的橙汁中挥发性组分的 OAV 值 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

序号	化合物	阈值 ^w	贮藏 0 d		贮藏 7 d		贮藏 18 d		贮藏 30 d	
			CK 组	DEO 组	CK 组	DEO 组	CK 组	DEO 组	CK 组	DEO 组
2	β -月桂烯	15 ^[17]	559	569	393	254	267	257	420	552
3	水芹烯	40 ^[17]	—	—	4	—	—	2	—	—
4	3-萜烯	770 ^[18]	1	1	2	<1	<1	<1	1	2
5	松油烯	80~85 ^[19]	12~13	10~11	16~17	13	19	20	36	24
6	d -柠檬烯	1 000 ^[17]	102	102	85	65	65	66	64	108
7	罗勒烯	34 ^[20]	11	13	7	6	9	11	18	20
8	γ -松油烯	1 000 ^[17]	1	2	1	<1	<1	<1	2	2
9	萜品油烯	200 ^[17]	6	7	7	6	7	10	14	20
11	β -石竹烯	64 ^[17]	2	2	2	—	—	—	—	2
17	乙醇	100 ^[17]	26	27	28	27	18	14	20	15
18	顺-3-己烯-1-醇	70 ^[21]	3	4	4	6	5	3	2	1
20	苯甲醛	350 ^[17]	—	—	<1	<1	<1	<1	1	<1
21	辛醇	730 ^[22]	6	6	6	7	7	6	6	4
22	芳樟醇	6 ^[17]	1 987	1 874	1 160	1 074	434	301	150	36
26	β -松油醇	6 000 ^{b [23]}	<1	1	2	2	2	2	2	1
27	4-萜烯醇	130 ^[17]	91	94	93	84	76	63	62	45
28	α -松油醇	330 ^[18]	50	67	144	137	180	185	192	141
30	香茅醇	10.6 ^[24]	99	94	88	83	49	42	22	20

续表 2

序号	化合物	阈值 ^w	贮藏 0 d		贮藏 7 d		贮藏 18 d		贮藏 30 d	
			CK 组	DEO 组	CK 组	DEO 组	CK 组	DEO 组	CK 组	DEO 组
32	香叶醇	0.60 ^a [25]	1 302	1 704	1 073	1 104	505	—	—	39
33	正癸醇	0.44 ^a [22]	1 391	1 583	1 107	1 723	1 496	1 384	1 001	1 112
36	正己醛	4.5 ^[17]	73	41	44	22	36	22	33	8
38	2-己烯醛	17 ^[17]	—	—	1	5	2	—	—	—
39	庚醛	3 ^[17]	—	—	10	6	—	—	—	—
40	辛醛	0.7 ^[17]	7 048	5 568	1 980	1 786	2 386	1 091	2 645	1 339
41	壬醛	1 ^[17]	658	587	283	199	202	100	159	77
42	癸醛	0.1 ^[17]	17 472	16 157	—	—	—	—	—	—
43	顺式-柠檬醛	30 ^[21]	26	13	—	—	22	20	12	8
44	柠檬醛	28 ^[24]	32	18	—	—	—	—	—	—
45	L-紫苏醛	56 ^[18]	17	20	13	14	14	13	15	12
47	十二醛	55 ^[26]	2	2	—	—	—	—	—	—
48	甲硫醇	0.02 ^[27]	27	29	394	393	—	—	—	—
49	甲硫醚	0.33 ^[27]	11	20	15	17	31	42	59	52
54	3-甲硫基丙醛	0.2 ^[28]	—	—	—	194	—	181	—	189
55	丁酸乙酯	1 ^[17]	1 060	684	1 392	865	719	378	740	279
56	正己酸乙酯	1 ^[17]	26	—	—	34	—	—	26	—
57	3-羟基己酸乙酯	45 ^c [29]	20	22	15	20	12	10	20	15
59	橙花醇乙酸酯	42 ^[24]	3	3	2	2	1	—	1	1
61	D-香芹酮	271 ^[17]	18	29	38	46	31	62	82	42
64	苯乙烯	3.6 ^[30]	—	—	—	—	31	70	58	49
67	二氢对伞花烃	85 ^[31]	1	2	1	2	2	3	5	5

注: a 表示气味感官阈值的介质是空气; b 表示气味感官阈值的介质是橙汁饮料; c 表示气味感官阈值的介质是 14% 的醇/水溶液; w 表示气味感官阈值的介质是水。

2.4 正交偏最小二乘法判别分析

采用正交偏最小二乘法判别分析(Orthogonal Partial Least Squares Discriminant Analysis, OPLS-DA)的多元数据,解析 CK 组和 DEO 组橙汁在贮藏 30 d 内的风味品质变化规律,并筛选出贮藏期内橙汁中风味变化的关键标识物。图 3a 显示,第 1 主成分和第 2 主成分分别占总变量的 60.7% 和 16.0%。与贮藏初期相比,贮藏 7 d 和 18 d 时的橙汁中挥发性物质变化逐渐变大,而贮藏 30 d 时的橙汁中挥发性物质变化有变小的趋势,这可能与贮藏 30 d 时果肉中挥发性物质的释放有关。双标图(图 3c)可以表明挥发性物质和贮藏时间的关系,贮藏初期橙汁风味的呈现主要与癸醛、十二醛、(E)-对-薄荷-2,8-二烯-1-醇、辛醛、柠檬醛、 α -侧柏烯、橙花醇乙酸酯和芳樟醇有关;贮藏 18 d 的橙汁风味呈现主要与 α -松油醇、糠醛、月桂烯醇、2,4-二叔丁基苯酚和 β -松油醇有关;贮藏 30 d 的橙汁风味呈现主要与水芹醛、3-甲基噻吩、二甲基二硫醚、 γ -桉叶醇和 3-松油烯-1-醇有关。通常变量投影重要性(Variable Importance in Projection, VIP)大于 1 时被认为是筛选标记物的临界值^[32],结果如图 3b,14 个风味标识物被筛选,即 α -松油醇、*d*-柠檬烯、芳樟醇、 β -松油醇、4-萜烯醇、顺式-柠檬醛、 β -月桂烯、辛醛、乙醇、萜品油烯、癸醛、糠醛、香芹醇和反式-香芹醇,可以区分不同贮藏期橙汁风味品质的变化。

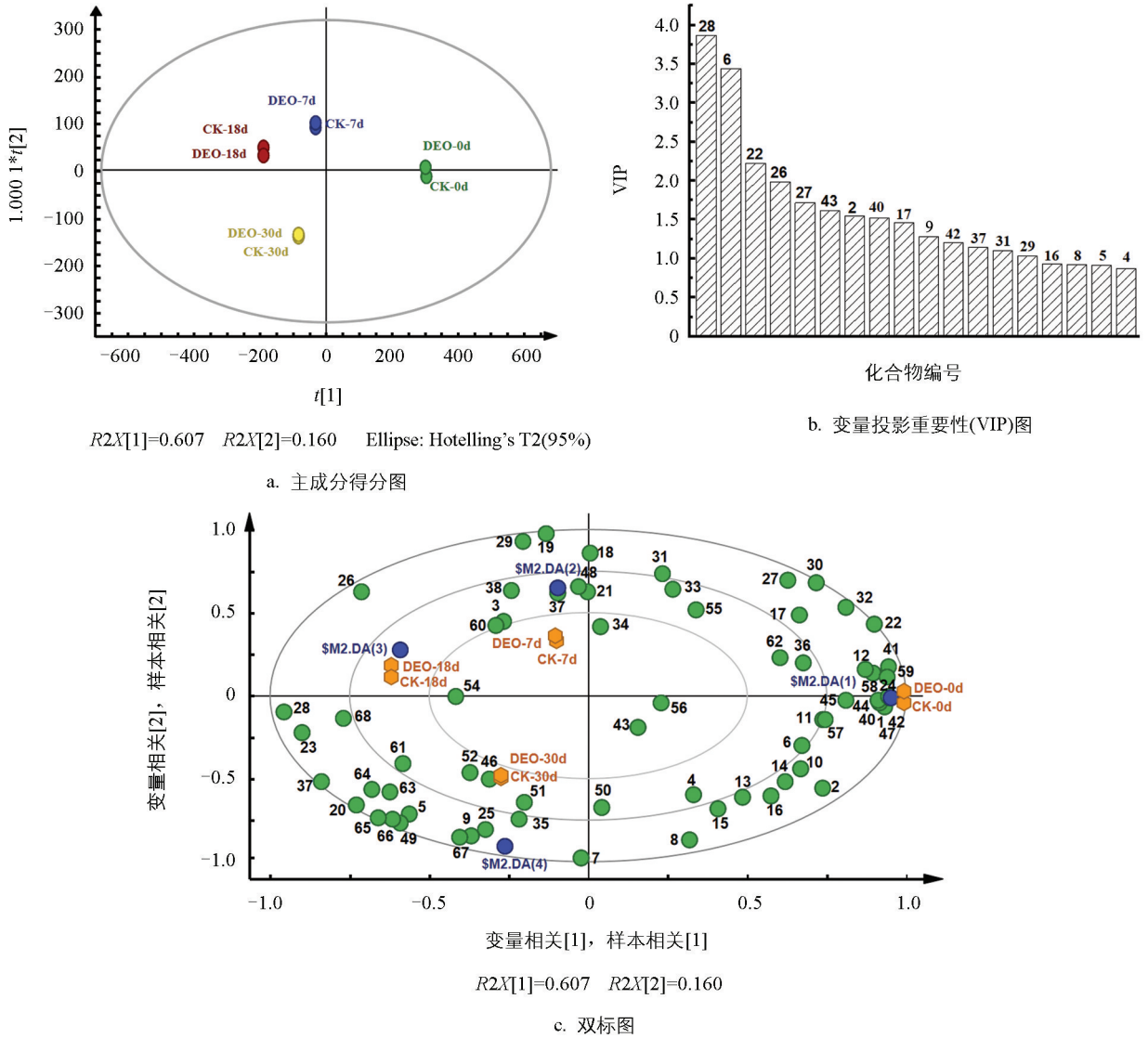


图 3 贮藏期间溶氧组(CK 组)和脱氧组(DEO 组)的橙汁中挥发性组分的 OPLS-DA 分析

3 讨论与结论

研究溶解氧对热杀菌橙汁贮藏风味品质的影响,通过气相色谱 GC 结合质谱 MS 和脉冲火焰检测器 PFPD,共鉴定出 68 种挥发性物质,包括 61 种挥发性非硫化物和 7 种挥发性硫化物。贮藏期橙汁中挥发性物质的种类也呈现不同,在贮藏末期,CK 组中挥发性物质种类比 DEO 少,其中 β -石竹烯、 β -古巴烯、香叶醇、3-甲基噻吩、二甲基三硫醚和 3-甲硫基丙醛仅在 DEO 组中检测到。随着贮藏时间的延长,CK 组挥发性物质含量呈降低的趋势,而 DEO 组挥发性物质含量呈先降低后上升的趋势。橙汁中 *d*-柠檬烯、 α -松油醇和芳樟醇的含量较高,且贮藏期间 *d*-柠檬烯、芳樟醇与 α -松油醇含量呈显著负相关($p < 0.05$)。通过 OAV 值筛选出 40 种对贮藏期间橙汁整体风味具有贡献的挥发性组分,其中贮藏末期 CK 组异味组分甲硫醚、 α -松油醇和 4-萜烯醇的 OAV 值高于 DEO 组,DEO 组中呈果香的 β -月桂烯、橘香的 *d*-柠檬烯、花香的香叶醇、油脂味的正癸醇 OAV 值高于 CK 组。OPLS-DA 结合 VIP 筛选了 14 种与贮藏期间橙汁风味品质发生有关的标识物,因此,溶解氧对热杀菌橙汁贮藏风味品质具有重要影响,对橙汁加工工艺优化和包装形式等方面都具有重要的指导意义。

参考文献:

- [1] 古广文, 桑文, 林捷新, 等. 梅州市柑桔黄龙病防控实践与思考 [J]. 植物医学, 2023, 2(5): 71-79.
- [2] USDA. Citrus: World Markets and Trade [Z] // AGRICULTURE U S D O. United States Department of Agriculture, 2024.
- [3] FENG S, SUH J H, GMITTER F G, et al. Differentiation between Flavors of Sweet Orange (*Citrus sinensis*) and Mandarin (*Citrus reticulata*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(1): 203-211.
- [4] BAZEMORE R, GOODNER K, ROUSEFF R. Volatiles from Unpasteurized and Excessively Heated Orange Juice Analyzed with Solid Phase Microextraction and GC-Olfactometry [J]. Journal of Food Science, 1999, 64(5): 800-803.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 蔡德萍. NFC 橙汁加工贮藏过程中溶解氧对其品质的影响 [D]. 重庆: 西南大学, 2020.
- [8] 李维. 溶氧量对超高压处理荔枝混合果汁贮藏特性的影响 [D]. 广州: 华南农业大学, 2018.
- [9] 罗昱. 刺梨果汁褐变与风味调控研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2015.
- [10] CHENG Y J, ROUSEFF R, LI G J, 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. 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.
- [12] CHENG Y J, LI G J, WU H J, et al. Identification of Light-Induced Key Off-Flavors in Ponkan Mandarin Juice Using MDGC-MS/O and GC-MS/PFPD [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(47): 14259-14269.
- [13] RUIZ PEREZ-CACHOP, MAHATTANATAWEE K, SMOOT J M, et al. Identification of Sulfur Volatiles in Canned Orange Juices Lacking Orange Flavor [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(14): 5761-5767.
- [14] PÉREZ-LÓPEZ A J, SAURA D, LORENTE J, et al. Limonene, Linalool, A-Terpineol, and Terpinen-4-Ol as Quality Control Parameters in Mandarin Juice Processing [J]. European Food Research and Technology, 2006, 222(3): 281-285.
- [15] 程玉娇, 李贵节, 欧阳祝, 等. 基于气相色谱-质谱/脉冲火焰检测器和主成分分析对不同品种柚汁挥发性风味组分的分析 [J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(10): 255-263.
- [16] CALLEJÓN R M, MORALES M L, FERREIRA A C S, et al. Defining the Typical Aroma of Sherry Vinegar: Sensory and Chemical Approach [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(17): 8086-8095.
- [17] PINO J A, MESA J. Contribution of Volatile Compounds to Mango (*Mangifera indica* L.) Aroma [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2006, 21(2): 207-213.
- [18] TAMURA H, FUKUDA Y, PADRAYUTTAWAT A. Characterization of Citrus Aroma Quality by Odor Threshold Values [M] // TAKEOKA G R, TERANISHI R, WILLIAMS P J, et al. Biotechnology for Improved Foods and Flavors. Washington: American Chemical Society, 1996.
- [19] MOOKDASANIT J, TAMURA H, YOSHIZAWA T, et al. Trace Volatile Components in Essential Oil of Citrus Suda-chi by Means of Modified Solvent Extraction Method [J]. Food Science and Technology Research, 2003, 9(1): 54-61.
- [20] TAMURA H, BOONBUMRUNG S, YOSHIZAWA T, et al. The Volatile Constituents in the Peel and Pulp of a Green Thai Mango, Khieo Sawoei Cultivar (*Mangifera indica* L.) [J]. Food Science and Technology Research, 2001, 7(1): 72-77.
- [21] BUTTERY R G, TERANISHI R, FLATH R A, et al. Fresh Tomato Volatiles-Composition and Sensory Studies [M] // TER-

- ANISHI R, BUTTERY R, SHAHIDI F. Flavor Chemistry: Trends and Developments. Washington: American Chemical Society, 1989.
- [22] PUNTER P H. Measurement of Human Olfactory Thresholds for Several Groups of Structurally Related Compounds [J]. Chemical Senses, 1983, 7(3-4): 215-235.
- [23] OKORNÝ J, VELÍŠEK J, TELEVANTOU M, et al. Prediction of Sensory Quality of Orange Beverage on the Basis of Gas Chromatographic Profiles [J]. Food/Nahrung, 1978, 22(8): 661-667.
- [24] PINO J, TORRICELLA R, ORSI F. Correlation Between Sensory and Gas-Chromatographic Measurements on Grapefruit Juice Volatiles [J]. Nahrung-Food, 1986, 30(8): 783-790.
- [25] COMETTO-MUNIZ J E, CAIN W S, ABRAHAM M H, et al. Trigeminal and Olfactory Chemosensory Impact of Selected Terpenes [J]. Pharmacology Biochemistry and Behavior, 1998, 60(3): 765-770.
- [26] TAMURA H, YANG R H, SUGISAWA H. AromaProfiles of Peel Oils of Acid Citrus [M] //Bioactive Volatile Compounds from Plants. Washington, DC: American Chemical Society, 1993: 121-136.
- [27] GUADAGNI D G, BUTTERY R G, OKANO S. Odour Thresholds of Some Organic Compounds Associated with Food Flavours [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1963, 14(10): 761-765.
- [28] BUTTERY R G, SEIFERT R M, GUADAGNI D G, et al. Characterization of Additional Volatile Components of Tomato [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1971, 19(3): 524-529.
- [29] MOYANO L, ZEA L, MORENO J A, et al. Evaluation of the Active Odorants in Amontillado Sherry Wines during the Aging Process [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(11): 6900-6904.
- [30] ALEXANDER H C, MCCARTY W M, BARTLETT E A, et al. Aqueous Odor and Taste Threshold Values of Industrial Chemicals [J]. Journal AWWA, 1982, 74(11): 595-599.
- [31] MASANETZ C, GROSCH W. Key Odorants of Parsley Leaves (*Petroselinum crispum* Mill. Nym. ssp. Crispum) by Odour-Activity Values [J]. Flavour and Fragrance Journal, 1998, 13(2): 115-124.
- [32] MAIS E, ALOLGA R N, WANG S L, et al. A Comparative UPLC-Q/TOF-MS-Based Metabolomics Approach for Distinguishing *Zingiber officinale* Roscoe of Two Geographical Origins [J]. Food Chemistry, 2018, 240: 239-244.

责任编辑 周仁惠