

HS-SPME-GC-MS/MS 结合 ROAV 值鉴定新疆库车小白杏的关键香气物质

赵彩, 孙金奎, 李甜, 史学伟, 程卫东, 王斌*

(石河子大学食品学院, 新疆石河子 832000)

摘要: 该研究优化了顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用技术 (Headspace Solid Phase Microextraction with Gas Chromatography Coupled to Tandem Mass Spectrometry, HS-SPME-GC-MS/MS) 联用技术检测新疆库车小白杏挥发性化合物组成的方法, 并基于相对香气活性值 (Relative Odor Activity Value, ROAV) 鉴定其关键性香气物质, 对小白杏呈香属性指纹进行分析。结果表明: 使用 50/30 μm 聚二乙烯基苯/碳吸附剂/聚二甲基硅氧烷 (Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS) 的萃取纤维, 萃取温度为 65 $^{\circ}\text{C}$, 萃取时间为 50 min 时, 萃取效率最高。在该条件下, 共鉴定出小白杏中含有的 46 种挥发性物质, 其中醇类物质含量最高 (34.57%), 其次是酯类 (33.77%) 和醛类物质 (24.77%)。ROAV 分析表明, β -紫罗兰酮、 γ -癸内酯、二氢- β -紫罗兰酮、芳樟醇、月桂烯以及 α -紫罗兰酮为关键香气物质 (ROAV>1), 赋予了小白杏浓郁的果香、花香以及木香。呈香属性指纹分析表明, 与吊干杏相比, 小白杏的青草香、果香、椰子香、柑橘香以及花香更为强烈, 只有木香较弱。该研究确定了新疆库车小白杏中含有的关键香气成分, 可为探索具有小白杏风味的产品研发提供参考依据。

关键词: 小白杏; 顶空固相微萃取 (HS-SPME); 相对香气活性值 (ROAV); 关键香气物质; 香气指纹

文章编号: 1673-9078(2023)08-228-236

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.8.0995

Identifying Key Aroma Compounds of Xiaobai Apricots in Kuqa Region, Xinjiang using HS-SPME-GC-MS/MS Coupled with Relative Odor Activity Value

ZHAO Cai, SUN Jinkui, LI Tian, SHI Xuwei, CHENG Weidong, WANG Bin*

(Food College, Shihezi University, Shihezi 832000, China)

Abstract: Headspace solid-phase microextraction gas chromatography-coupled to tandem mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS/MS) was optimized to detect volatile compounds in Xinjiang Xiaobai apricots from Kuqa, Xinjiang. Key aroma compounds were identified based on relative odor activity values (ROAV) to analyze the aroma fingerprint of Xiaobai apricots. The results suggested that the optimum extraction conditions involved using a 50/30 μm extraction fiber coated with divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS), an extraction temperature of 65 $^{\circ}\text{C}$, and an extraction time of 50 min. Among the 46 volatile substances detected, alcoholic compounds had the highest content (34.57%), followed by esters (33.77%), and aldehydes (24.77%). Based on the ROAV analysis, β -Ionone, γ -decalactone, dihydro- γ -ionone, linalool, β -myrcene, and α -ionone were identified as the key aroma substances (ROAV>1) responsible for the fruit, flower, and wood aromas of the apricots. In the aroma fingerprint, the fragrances of grass, fruit, coconut, citrus, and flowers of Xiaobai apricots were stronger than those of Diaogan apricots; however, the wood fragrance of

引文格式:

赵彩,孙金奎,李甜,等.HS-SPME-GC-MS/MS 结合 ROAV 值鉴定新疆库车小白杏的关键香气物质[J].现代食品科技,2023,39(8):228-236

ZHAO Cai, SUN Jinkui, LI Tian, et al. Identifying key aroma compounds of Xiaobai apricots in Kuqa region, Xinjiang using HS-SPME-GC-MS/MS coupled with relative odor activity value [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(8): 228-236

收稿日期: 2022-08-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31960465); 兵团重点领域科技攻关计划项目 (2020AB014); 兵团财政科技计划资助 (2022DB006); 七师科技计划项目 (2022B01); 石河子大学青年创新人才培育计划 (CXB202004)

作者简介: 赵彩 (1995-) 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学, E-mail: 2811499397@qq.com

通讯作者: 王斌 (1985-) 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品微生物, E-mail: binwang0228@shzu.edu.cn

Xiaobai apricots was weaker. This study identified the key aroma components in Xiaobai apricots from the Kuqa region of Xinjiang. These findings may guide the future development of Xiaobai apricot-flavored products.

Key words: Xiaobai apricots; headspace solid-phase microextraction (HS-SPME); relative odor activity value (ROAV); key aroma compounds; aroma fingerprint

杏 (*Prunus armeniaca* L.), 为蔷薇科 (Rosaceae) 李亚科 (Prunoideae) 杏属 (*Armeniaca* Mill) 植物^[1]。作为一种美味的水果, 杏受到全世界消费者的喜爱, 尤其在地中海、南非以及北美等地^[2]。杏起源于中国新疆, 适宜的气候和优越的地理环境使得新疆杏子的年产量居全国之首^[3]。在众多杏种资源中, 小白杏是新疆南疆地区种植最为广泛的杏子品种之一, 其果皮呈鹅黄色、大小适中、皮薄肉厚、味甜多汁。并且小白杏具有极高的营养价值, 平均每颗杏果中含有约 25% 的蛋白质, 50% 的粗脂肪以及丰富的维生素、有机酸和糖类等^[4]。

小白杏除了滋味可口、营养丰富, 还具有非常独特且浓郁的香气。这些香气来源于杏果中所含有的挥发性物质。先前的研究已从新疆主要种植的 14 种杏子品种中共检测出 208 种挥发性化合物, 包括 39 种醇类、25 种醛类、80 种酯类、21 种酮类、27 种萜烯类以及其他浓度较低的香气物质^[5]。周围等^[6]也分析了 6 种杏中所含有的挥发性成分, 在组成和含量上具有较大的差异。事实上, 大多数的挥发性物质因其含量较低、香气阈值较高而不易被人体嗅觉器官所感知。只有少数呈香性较强的挥发性成分才能被人体感知到, 这类物质被称为关键香气成分, 其含量越高, 香气越浓郁。

不同杏品种所含有的关键香气成分差异较大, 这些关键性香气构成了该品种的特征性香气指纹。对小白杏中挥发性化合物进行定性和定量分析是找出其关键性香气物质的关键。然而, 想要得到理想的分析结果, 前提是对这些挥发性物质进行提取浓缩和富集。顶空固相微萃取 (Headspace Solid Phase Microextraction, HS-SPME) 属于固相微萃取技术的一种, 该技术集萃取、浓缩、进样于一体^[7], 与传统的液-液萃取等其他萃取技术相比, 更加快速简便、准确有效。本文采用 HS-SPME 与气相色谱-质谱 (Gas Chromatography Coupled to Tandem Mass Spectrometry, GC-MS/MS) 结合的技术对小白杏中所含有的挥发性化合物进行提取与分析, 将影响 HS-SPME 萃取效率的各因素进行条件优化, 以期获得最佳的萃取条件和萃取效果。根据相对香气活性值 (Relative Odor Activity Value, ROAV) 鉴定出关键性香气物质, 并对小白杏呈香属性指纹进行分析, 为后续探索具有小白杏风味的产品研发提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

实验所用小白杏于 2021 年 6 月采自新疆库车县牙哈镇杏园。采用五点取样法, 于果园的东西南北中五个方位选取五棵杏树, 分别从杏树的上、中、下部位随机采摘成熟 (可溶性固形物质量分数为 13.7%~15.8%)、大小均一且无病虫害的新鲜小白杏。共收获 300 颗小白杏, 放置于泡沫保温箱中, 随后被立即送往实验室。

1.2 仪器与试剂

ME104E 电子分析天平, 美国 Mettler Toledo; DF-101S 恒温磁力搅拌器, 河南予华; 8890-7000 D 气相色谱-三重四级杆质谱联用仪, 美国 Agilent; 手动 SPME 进样器 (50/30 μ m DVB/CAR/PDMS, 75 μ m CAR/PDMS, 100 μ m PDMS), 美国 Supelco。

2-辛醇 (纯度 GC $\geq$ 98%), Sigma-Aldrich 上海贸易有限公司; 氯化钠和氯化钙 (分析纯), 天津市北联精细化学品开发有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 顶空固相微萃取条件优化

准确称取 5.0 g 杏肉于 20 mL 顶空瓶中, 依次加入 1.0 g 氯化钠, 5 mL 饱和氯化钙溶液, 1 μ L 2-辛醇溶液 (用正己烷稀释 3 倍后作为内标) 和磁力转子后, 将顶空瓶密封, 将磁力搅拌器转速设置为 300 r/min。选择三种常见涂层类型的萃取纤维, 即三重混合涂层: 聚二乙烯基苯/碳吸附剂/聚二甲基硅氧烷 (Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS), 灰色, 50/30 μ m; 双重混合涂层: 碳吸附剂/聚二甲基硅氧烷 (Carboxen/Polydimethylsiloxane, CAR/PDMS), 黑色, 75 μ m 以及单一涂层: 聚二甲基硅氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS), 红色, 100 μ m。分别设置四个平衡萃取温度 (35、45、55、65 $^{\circ}$ C) 和四个萃取时间 (30、40、50、60 min), 平衡时间设置为 10 min。萃取完成后, 立刻将萃取头插入 GC-MS/MS 进样口, 230 $^{\circ}$ C 下解析 5 min。

1.3.2 GC-MS 条件

选择 HP-Innowax (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 石英毛细管色谱柱。进样口温度设置为 230 ℃, 载气为氮气 (纯度 99.999%), 流量为 1.0 mL/min, 进样采用不分流模式。升温程序为初始温度 40 ℃, 保持 5 min; 先以 2 ℃/min 升温至 68 ℃, 然后以 3 ℃/min 升温至 180 ℃, 最后以 16 ℃/min 升温至 230 ℃, 保持 1 min。

MS 条件采用 EI 电离模式, 电子能量为 70 eV, 离子源温度 270 ℃, 质量扫描范围为 30~350。

1.3.3 挥发性化合物的定性与定量

将所测样品中分离出的未知物与 NIST17. L 数据库进行检索比对, 初步筛选出匹配度大于 75 的化合物。利用数据库中每种化合物的保留指数 (Retention Index, RI) 进一步确定小白杏中所含有的挥发性成分。

小白杏中挥发性化合物的含量计算如下:

$$C_1 = \frac{S_1}{S_0} \times C_0 \quad (1)$$

式中:

C_1 ——目标化合物的含量, μg/kg;

S_1 ——目标化合物的峰面积;

S_0 ——内标的峰面积;

C_0 ——内标的含量, μg/kg。

1.3.4 关键香气化合物的分析

根据以下公式^[8]计算香气活性值 (Odor Activity Value, OAV):

$$OAV = \frac{C}{T} \quad (2)$$

式中:

OAV——香气活性值;

C ——挥发性化合物的含量, μg/kg;

T ——该挥发性化合物的香气阈值, μg/L。

根据计算结果, 规定 OAV 最大的香气化合物其相对香气活性值 (ROAV) 为 100, 其他挥发性化合物的 ROAV 计算如下^[9]:

$$ROAV_i = \frac{C_i}{C_{\max}} \times \frac{T_{\max}}{T_i} \times ROAV_{\max} \quad (3)$$

式中:

C_i ——挥发性化合物的含量, μg/kg;

T_i ——该挥发性化合物的香气阈值, μg/L;

$C_{\max}$ ——OAV 最大的香气化合物的含量, μg/kg;

$T_{\max}$ ——OAV 最大的香气化合物的香气阈值, μg/L;

$ROAV_{\max}$ ——OAV 最大的香气化合物的 ROAV 值。

关键香气化合物的判定依据为: $ROAV \geq 1$, 该挥发性物质对小白杏整体风味有重要贡献, 判定为关键性香气化合物; $0.1 \leq ROAV < 1$, 该挥发性物质对小白杏整体风味有修饰作用, 判定为修饰性化合物; $ROAV$

< 0.1 , 该挥发性物质对小白杏整体风味无贡献, 判定为潜在性香气化合物^[8]。

1.3.5 小白杏呈香属性指纹分析

小白杏的香气分析由一个专业的感官评定小组进行, 该小组包括 10 位成员 (5 名男性和 5 名女性, 年龄 22~31 岁)。小组成员通过多次 (至少三次) 感官评估会议分析小白杏的香气特征, 选择六个香气术语 (即青草香、果香、椰子香、柑橘香、花香和松香) 来描述杏子的风味特征。小组成员使用三点评分法 (0 分, 不能感知; 1 分, 香味较弱; 2 分, 香味显著; 3, 香味强烈) 对每个杏子样品的气味强度进行评分。

1.4 数据处理

使用 SPSS 26.0 软件进行数据处理, 每组实验进行三次, 结果以平均值±标准差表示。使用 Origin 2018 进行绘图。

2 结果与讨论

2.1 顶空固相微萃取条件优化

2.1.1 DVB/CAR/PDMS (50/30 μm, 灰色) 涂层纤维的萃取条件优化

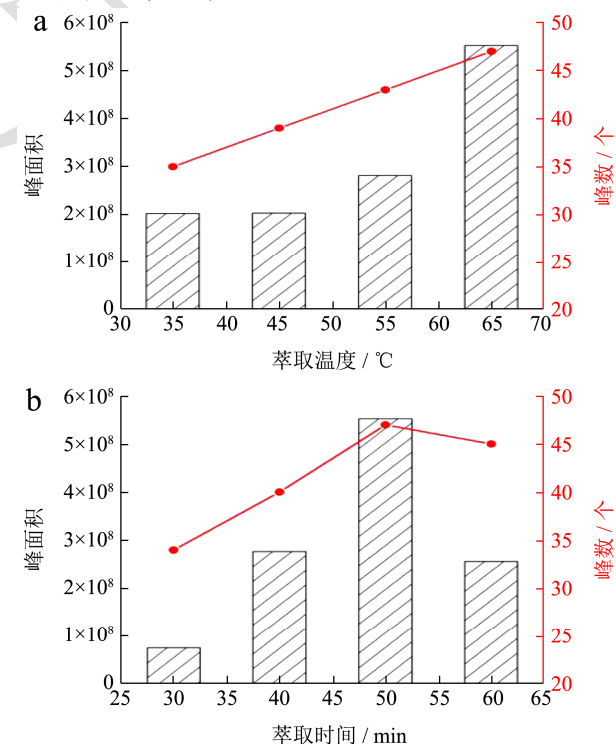


图1 DVB/CAR/PDMS 涂层纤维萃取温度 (a) 与萃取时间 (b) 的优化

Fig.1 Optimization of extraction temperatures (a) and times (b) by DVB/CAR/PDMS coated fiber

使用 50/30 μm DVB/CAR/PDMS (灰色) 涂层的萃取纤维, 设置四种不同的平衡萃取温度 (35、45、55、65 $^{\circ}\text{C}$), 在这四种温度下平衡样品 10 min, 接着在相同条件下萃取 50 min。萃取完成后, 将萃取头插入 MS 系统进行解析。结果如图 1a 所示, 随着温度升高, 峰面积增大, 峰个数增多。当温度为 65 $^{\circ}\text{C}$ 时, 峰面积和峰个数达到最大。这表明, 升温可以加快分子热运动, 挥发性物质更容易释放出来, 萃取效率增加^[10]。

选择 65 $^{\circ}\text{C}$ 为平衡萃取温度, 设置四种不同的萃取时间 (30、40、50、60 min), 研究萃取时间对萃取效果的影响。当萃取时间为 30 min 和 40 min 时, 峰面积和峰个数远远低于 50 min。当萃取时间为 60 min 时, 峰面积和峰个数又急速下降 (图 1b)。这可能是由于当萃取时间为 50 min 时, 该萃取纤维 (DVB/CAR/PDMS, 50/30 μm) 的吸附量已经达到饱和, 继续延长萃取时间, 导致萃取纤维的解析作用大于吸附作用, 从而降低了萃取效率。萃取纤维对挥发性物质的吸附是一个动态变化的过程, 只有当样品量、萃取纤维和顶空部分这三者之间达到动态平衡, 才能保证吸附量达到最大^[11]。综合考虑, 当使用 50/30 μm DVB/CAR/PDMS (灰色) 涂层的萃取纤维时, 最佳的萃取条件为平衡萃取温度 65 $^{\circ}\text{C}$, 萃取时间 50 min。

2.1.2 CAR/PDMS (75 μm , 黑色) 涂层纤维的萃取条件优化

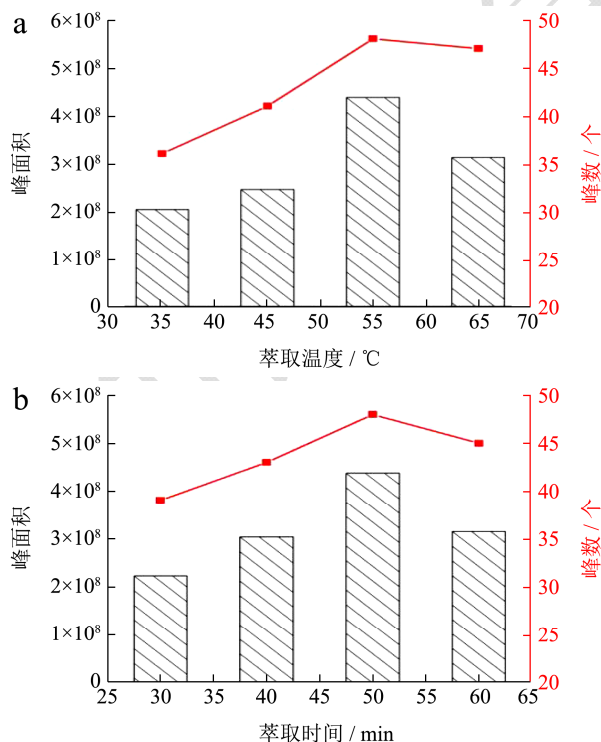


图2 CAR/PDMS 涂层纤维萃取温度 (a) 与萃取时间 (b) 的优化
Fig.2 Optimization of extraction temperatures (a) and times (b) by CAR/PDMS coated fiber

使用 75 μm CAR/PDMS (黑色) 涂层的萃取纤维, 设定萃取时间为 50 min, 研究不同平衡萃取温度 (35、45、55、65 $^{\circ}\text{C}$) 对萃取效率的影响 (图 2a)。结果表明, 随着温度的升高, 峰面积与峰个数先增大后降低。当萃取温度为 55 $^{\circ}\text{C}$ 时, 峰面积和峰个数均达到峰值。造成这种现象的原因在于当使用 75 μm CAR/PDMS 涂层的萃取纤维时, 温度过高会降低萃取纤维涂层的分配系数, 从而减小了挥发性物质的吸附量, 同时分子质量较小的易挥发性成分再次从萃取纤维头上解析出来^[12], 最终导致萃取效率降低。因此, 选择 55 $^{\circ}\text{C}$ 为最佳平衡萃取温度, 设定不同萃取时间 (30、40、50、60 min), 研究其对萃取效果的影响 (图 2b)。结果表明, 当萃取时间为 50 min 时, 萃取效果最高, 峰面积和峰个数最大。综合考虑, 当使用 75 μm CAR/PDMS (黑色) 涂层的萃取纤维时, 最佳的萃取条件为平衡萃取温度 55 $^{\circ}\text{C}$, 萃取时间 50 min。

2.1.3 PDMS (100 μm , 红色) 涂层纤维的萃取条件优化

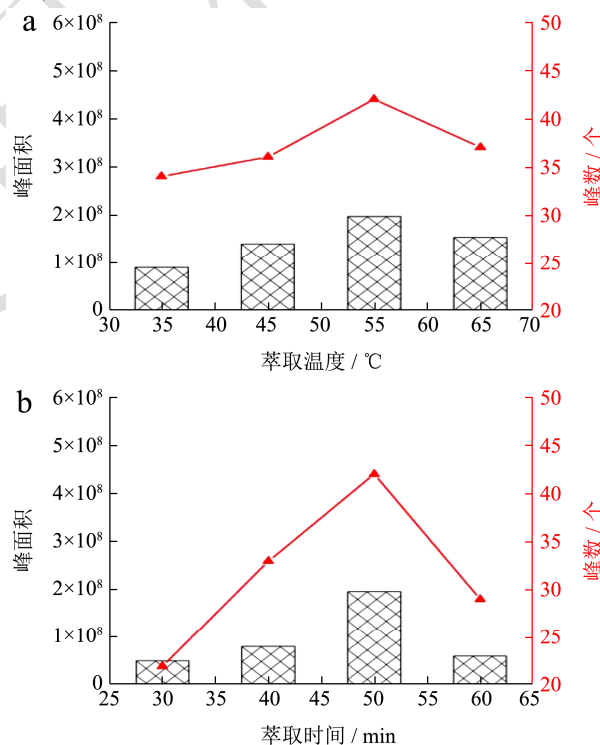


图3 PDMS 涂层纤维萃取温度 (a) 与萃取时间 (b) 的优化
Fig.3 Optimization of extraction temperatures (a) and times (b) by PDMS coated fiber

图 3a 研究了使用 100 μm PDMS (红色) 涂层的萃取纤维在四种平衡萃取温度 (35、45、55、65 $^{\circ}\text{C}$) 下对萃取效率的影响。当温度从 35 $^{\circ}\text{C}$ 升至 65 $^{\circ}\text{C}$ 时, 峰面积和峰个数呈现先逐渐增加后降低的趋势, 当温度为 55 $^{\circ}\text{C}$ 时, 峰面积和峰个数达到最大, 故选择 55 $^{\circ}\text{C}$ 为最适温度。图 3b 研究了当平衡萃取温度为 55 $^{\circ}\text{C}$ 时,

四种萃取时间（30、40、50、60 min）对萃取效率的影响。当萃取时间为 50 min 时，峰面积和峰个数达到最大，故选择 50 min 为最适萃取时间。综合考虑，当使用 100 μm PDMS（黑色）涂层的萃取纤维时，最佳的萃取条件为平衡萃取温度 55 $^{\circ}\text{C}$ ，萃取时间 50 min。

2.2 最佳涂层纤维的选择

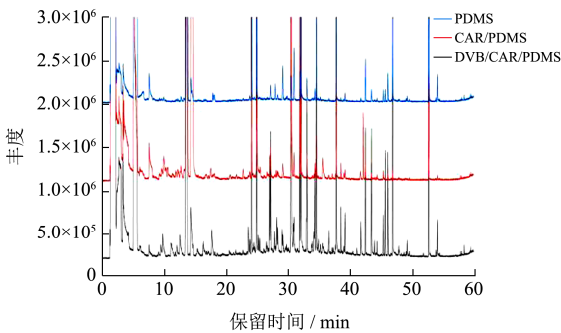


图 4 三种涂层的萃取纤维所测挥发性化合物的离子流图

Fig.4 Ion chromatogram of volatile compounds measured by

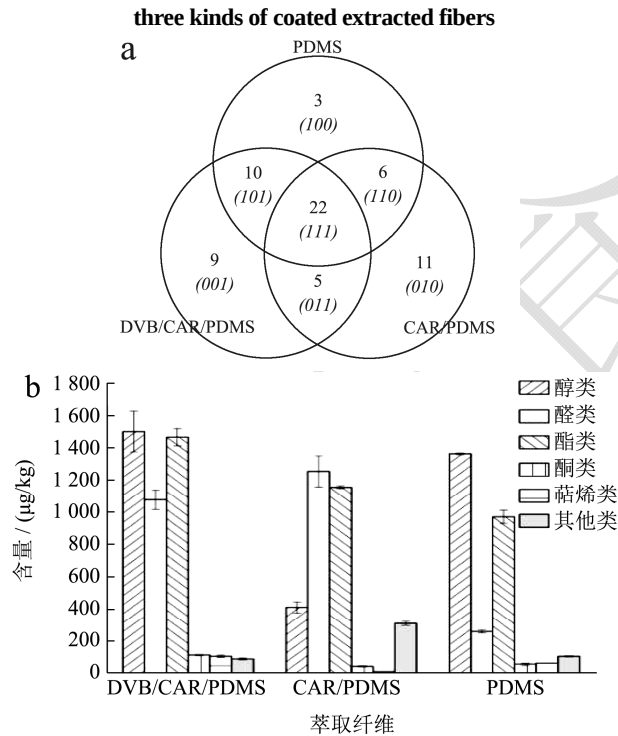


图 5 三种涂层萃取纤维所提取的挥发性化合物的韦恩图分析 (a) 与含量 (b)

Fig.5 Venn diagram analysis (a) and content (b) of volatile compounds extracted from three extraction fibers

不同涂层的萃取纤维，其吸附和解析能力不同，只有选择适合待测样品的萃取纤维才能得到最佳的检测结果^[13]。本文选择了三种常见的萃取纤维即 50/30 μm DVB/CAR/PDMS（灰色），75 μm CAR/PDMS（黑色）与 100 μm PDMS（红色）对小白杏中挥发性化合物进

行提取，并结合 GC-MS/MS 进行分析。离子流图（图 4）表明三种涂层纤维所萃取到的挥发性化合物在种类和浓度上有很大的差异。其中，共有 22 种挥发性物质被这三种涂层的萃取纤维同时萃取出来。9 种化合物仅被 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取，11 种化合物仅被 75 μm CAR/PDMS 萃取，3 种化合物仅被 100 μm PDMS 萃取（图 5a）。不同涂层的萃取纤维所提取到的挥发性化合物的类型也不同。在 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 所萃取的化合物中醇类物质含量最高，其次是酯类化合物，这与 100 μm PDMS 涂层的萃取结果相同。当使用 75 μm CAR/PDMS 萃取纤维时，醛类化合物含量最高，酯类化合物其次（图 5b）。综合考虑，使用 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 进行小白杏中挥发性化合物的提取时，萃取效果最好，最佳的萃取条件为平衡萃取温度 65 $^{\circ}\text{C}$ ，萃取时间 50 min。

2.3 小白杏中挥发性化合物的分析

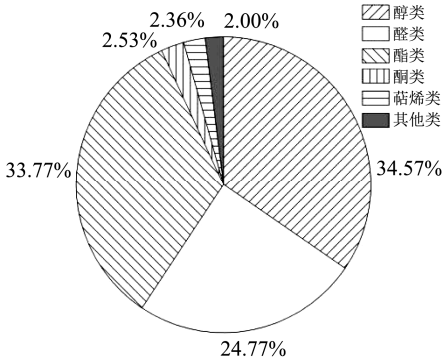


图 6 不同种类的挥发性化合物的百分比图

Fig.6 Percentage diagram of different types of volatile compounds

采用 HS-SPME-GC-MS/MS 分析了小白杏中挥发性化合物的组成，共鉴定出 46 种挥发性化合物：包括 8 种醇类，8 种醛类，13 种酯类，5 种酮类，7 种萜烯类和 5 种其他类化合物（表 1）。其中，醇类物质最为丰富（34.57%），其次为酯类（33.77%）和醛类物质（24.77%）。酮类，萜烯类和其他类挥发性物质占比非常少，总计仅为 6.89%（图 6）。

如表 1 所示，在醇类物质中，含量最高的为芳樟醇（1011.72 $\mu\text{g/kg}$ ），其次为 α -松油醇（470.74 $\mu\text{g/kg}$ ），其他醇类化合物含量都相对较低。另外，芳樟醇作为一种天然香料，也广泛存在于其他新鲜的水果，如苹果^[14]、芒果^[15]和西柚^[16]中。在醛类物质中，苯甲醛的含量最为丰富（957.34 $\mu\text{g/kg}$ ），其次是(E)-2-己烯醛（69.73 $\mu\text{g/kg}$ ）、糠醛（19.22 $\mu\text{g/kg}$ ）以及正己醛（11.31 $\mu\text{g/kg}$ ）。此外，兔耳草醛含量最低，仅为 0.45 $\mu\text{g/kg}$ 。苯甲醛也是日本杏子品种中主要的挥发性

物质, 含量为 305.40 $\mu\text{g/kg}$ ^[17], 与本文的小白杏相比, 含量较低。在 C6 化合物中, 正己醛和(E)-2-己烯醛是杏子中重要的香气化合物, 赋予其草本的香气^[18]。酯类和内酯类化合物是使杏子具有果香味的主要物质^[19]。在酯类化合物中, 2-糠酸乙酯的含量最高, 为 1 076.16 $\mu\text{g/kg}$ 。而 γ -癸内酯是小白杏中最丰富的内酯类物质, 含量为 276.13 $\mu\text{g/kg}$ 。在先前的研究中, 富士苹果中的酯类物质也是主要的香气组分^[20]。

在杏子发育过程中, 前期主要积累醇类、醛类和萜烯类物质, 成熟时则以酮类和酯类物质为主。杏果实中挥发性香气也由己醛和己烯醛等清香型物质转变成酯类等果香型或酮类等花香型化合物^[21]。在杏子成

熟后期, 脂氧化酶活性降低, 这可能与 C6 醛类物质的含量降低有关^[22]。在小白杏中, 二氢- β -紫罗兰酮 (49.96 $\mu\text{g/kg}$) 是最丰富的酮类物质, β -紫罗兰酮 (39.32 $\mu\text{g/kg}$) 其次。而在“Tokaloglu Yalova”杏中, β -紫罗兰酮 (151.00 $\mu\text{g/kg}$) 却是含量最高的酮类物质。在土耳其的杏子品种中, 与其他类的化合物相比, 烯萜类物质含量较低 (104.90~213.60 $\mu\text{g/kg}$)^[23], 在本研究中, 其含量与小白杏中萜烯类物质的总含量相似。小白杏中浓度最高的萜烯类物质为 d-柠檬烯, 其含量为 33.00 $\mu\text{g/kg}$ 。在其他类物质中, 茶螺烷最为丰富 (37.94 $\mu\text{g/kg}$), 该物质是一种螺环氧化物, 具有天然的红茶香气。

表 1 小白杏中挥发性化合物的含量

Table 1 Content of volatile compounds in Xiaobai apricot

化合物	编号	化合物名称	CAS 号	保留指数 (RI)	含量/ $(\mu\text{g/kg})$
醇类	A1	正己醇	111-27-3	1 472	1.61±0.04 ^c
	A2	芳樟醇	78-70-6	1 547	1 011.72±88.58 ^a
	A3	4-萜烯醇	562-74-3	1 602	4.40±0.33 ^c
	A4	正壬醇	143-08-8	1 640	0.96±0.03 ^c
	A5	α -松油醇	10482-56-1	1 690	470.74±36.86 ^b
	A6	2-苯基-2-丙醇	617-94-7	1 773	0.50±0.04 ^c
	A7	4-甲基-1-己醇	818-49-5	1 895	7.88±0.23 ^c
	A8	10-十一炔醇	2774-84-7	2 318	2.54±0.06 ^c
醛类	B1	正己醛	66-25-1	1 083	11.31±0.09 ^c
	B2	(E)-2-己烯醛	6728-26-3	1 216	69.73±3.48 ^b
	B3	糠醛	981-1	1 462	19.22±0.89 ^c
	B4	兔耳草醛	103-95-7	1 466	0.45±0.04 ^c
	B5	正癸醛	112-31-2	1 498	5.35±0.17 ^c
	B6	苯甲醛	100-52-7	1 506	957.34±57.12 ^a
	B7	苯乙醛	122-78-1	1 520	9.11±0.94 ^c
	B8	桃醛	104-67-6	2 259	2.44±0.15 ^c
酯类	C1	乙酸乙酯	141-78-6	896	0.41±0.01 ^d
	C2	5-甲基-2-(1-甲基乙烯基)-4-己烯-1-醇乙酸酯	25905-14-0	1 362	54.47±1.59 ^c
	C3	2-糠酸乙酯	614-99-3	1 628	1 076.16±44.28 ^a
	C4	水杨酸甲酯	119-36-8	1 745	1.75±0.25 ^d
	C5	苯乙酸甲酯	101-41-7	1 750	0.24±0.03 ^d
	C6	γ -庚内酯	105-21-5	1 777	1.70±0.06 ^d
	C7	苯乙酸乙酯	101-97-3	1 793	2.70±0.20 ^d
	C8	γ -辛内酯	104-50-7	1 910	15.81±0.58 ^d
	C9	水杨酸乙酯	118-61-6	2 038	18.73±1.33 ^d
	C10	γ -癸内酯	706-14-9	2 138	276.13±6.09 ^b
	C11	δ -癸内酯	705-86-2	2 194	15.42±0.46 ^d
	C12	对叔丁基苯乙酸甲酯	3549-23-3	2 326	0.89±0.02 ^d
	C13	苯甲酸-2-苯乙酯	94-47-3	2 653	1.22±0.06 ^d

续表 1

化合物	编号	化合物名称	CAS 号	保留指数 (RI)	含量/(μg/kg)
酮类	D1	甲基庚烯酮	110-93-0	1 338	1.86±0.06 ^e
	D2	α-紫罗兰酮	127-41-3	1 627	13.88±0.21 ^c
	D3	脱氢二氢母紫罗兰酮	20483-36-7	1 786	4.90±0.18 ^d
	D4	二氢-β-紫罗兰酮	17283-81-7	1 842	49.96±1.79 ^a
	D5	β-紫罗兰酮	79-77-6	1 940	39.32±1.38 ^b
萜烯类	E1	(±)-2-蒎烯	80-56-8	1 028	14.19±0.96 ^d
	E2	莰烯	79-92-5	1 071	1.62±0.01 ^f
	E3	月桂烯	123-35-3	1 161	22.76±1.30 ^c
	E4	d-柠檬烯	5989-27-5	1 192	33.00±1.95 ^a
	E5	γ-松油烯	99-85-4	1 245	1.67±0.09 ^f
	E6	罗勒烯	13877-91-3	1 250	4.02±0.07 ^e
	E7	α-松油烯	99-86-5	1 513	25.27±1.92 ^b
其他	F1	乙苯	100-41-4	1 129	13.52±0.89 ^c
	F2	间二甲苯	108-38-3	1 143	27.40±2.26 ^b
	F3	对异丙基甲苯	99-87-6	1 230	3.85±0.24 ^d
	F4	1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)苯	1195-32-0	1 414	3.42±0.09 ^d
	F5	茶螺烷	36431-72-8	1 526	37.94±2.90 ^a

注：表中最后一列数值表示为平均值±标准差；上标的不同字母表示为显著性差异（ $P<0.05$ ，邓肯检验）。

表 2 小白杏中香气化合物的 ROAV 分析

Table 2 ROAV analysis of aroma compounds in Xiaobai apricot

编号	化合物名称	香气阈值/(μg/L) ^[24]	香气描述 ^[15,25-28]	ROAV
D5	β-紫罗兰酮	0.09	紫罗兰花香	100
C10	γ-癸内酯	1.1	椰子香	57.45
D4	二氢-β-紫罗兰酮	1	紫罗兰花香、木香	11.44
A3	芳樟醇	25	铃兰花香	9.26
E3	月桂烯	1.2	天竺葵花香	4.34
D2	α-紫罗兰酮	2.2	紫罗兰花香	1.44
B1	正己醛	5	青草香	0.52
B5	正癸醛	3	黄瓜味	0.41
B7	苯乙醛	6.3	蜂蜜味	0.33
C8	γ-辛内酯	12	椰子香	0.30
B6	苯甲醛	750.89	樱桃果香	0.29
B8	桃醛	2.1	桃香	0.27
B2	(E)-2-己烯醛	88.5	青草香	0.18
F3	对异丙基甲苯	5.01	汽油味	0.18
C11	δ-癸内酯	31	椰子香	0.11

2.4 小白杏中香气化合物的 ROAV 分析

事实上，并不是所有的挥发性物质都对小白杏的整体风味作出贡献，仅仅依靠物质的含量来判断其重要性的方法具有很大的局限性。香气阈值是描述风味贡献时的一个重要因素，表示人们开始闻到某种挥发性物质的最低浓度。本研究利用 ROAV 表征了对小白

杏风味轮廓起重要贡献的关键香气物质。

小白杏中β-紫罗兰酮的含量虽然与其他香气物质的含量相比较低，但因其具有非常低的香气阈值，因此 OAV 最大。如表 2 所示，根据香气化合物的 ROAV，共筛选出 6 种对小白杏香气具有重要贡献的关键香气物质（ROAV>1）。除 β-紫罗兰酮之外，γ-癸内酯的 ROAV 也非常高（ROAV=57.45），赋予小白杏强烈的

椰子香。其次是二氢- β -紫罗兰酮 (ROAV=11.44)、芳樟醇 (ROAV=9.26)、月桂烯 (ROAV=4.34) 和 α -紫罗兰酮 (ROAV=1.44), 这些物质赋予小白杏果香、花香以及木香等。另外, 有 9 种挥发性物质对小白杏的香气轮廓起修饰作用 ($0.1 < \text{ROAV} < 1$)。它们对小白杏中的青草香、黄瓜味、蜂蜜味、桃香以及果香等也具有一定的贡献。

2.5 小白杏呈香属性指纹分析

选择新疆杏子种植基地另一种受欢迎的品种 (吊干杏) 作对照, 小白杏和吊干杏的香气轮廓由青草香、果香、椰子香、柑橘香、花香和松香这六种香气所描述, 进行呈香属性指纹分析 (图 7)。与吊干杏相比, 小白杏具有更浓郁的青草香、果香、椰子香、柑橘香和花香, 得分更高。值得注意的是, 小白杏在“花香”上的得分几乎满分, 这可能与小白杏中所含有的 β -紫罗兰酮 (ROAV=100) 有关。另外, 吊干杏的“松香”得分比小白杏的得分更高, 但从整体的香气轮廓来说, 松香远远不如其它香气强烈。小白杏中的青草香和柑橘香与其他香型相比, 得分较低。这说明小白杏在成熟期时, 其香气化合物主要由酯类和酮类物质为主。除“花香”以外, 吊干杏的整体香气较弱。

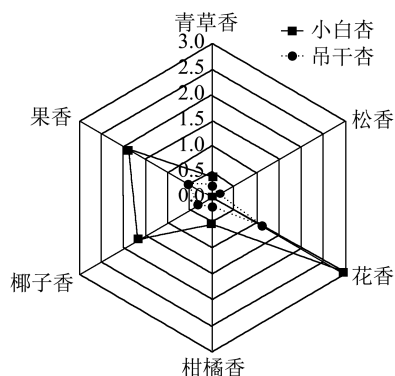


图 7 杏子的呈香属性指纹分析

Fig.7 The aroma fingerprint of apricot

3 结论

在进行小白杏香气提取时, 对三种不同涂层的萃取纤维, 即 DVB/CAR/PDMS (灰色, $50/30 \mu\text{m}$)、CAR/PDMS (黑色, $75 \mu\text{m}$) 和 PDMS (红色, $100 \mu\text{m}$) 进行了条件优化, 最终选择使用 $50/30 \mu\text{m}$ DVB/CAR/PDMS 的萃取纤维, 萃取温度 65°C , 萃取时间 50 min, 此时萃取效率最好, 峰面积最大, 峰个数最多。

采用 HS-SPME-GC-MS/MS 技术鉴定出小白杏中共含有 46 种挥发性物质, 包括 8 种醇类、8 种醛类、13 种酯类、5 种酮类、7 种萜烯类和 5 种其他类化合物。其中醇类物质含量最高 (34.57%), 其次是酯类

(33.77%) 和醛类化合物 (24.77%)。芳樟醇, 苯甲醛, 2-糠酸乙酯, 二氢- β -紫罗兰酮, d-柠檬烯以及茶螺烷分别是含量最为丰富的醇类、醛类、酯类、酮类、萜烯类以及其他类别的化合物。利用 ROAV 表征了小白杏的整体香气轮廓。除 β -紫罗兰酮 (ROAV=100) 之外, γ -癸内酯、二氢- β -紫罗兰酮、芳樟醇、月桂烯和 α -紫罗兰酮的 ROAV 都大于 1, 被认为是关键的香气物质, 这些物质赋予小白杏浓郁的花香、果香以及木香。另外, 本研究分析了小白杏的呈香属性指纹。与吊干杏相比, 小白杏的青草香、果香、椰子香、柑橘香以及花香更为强烈, 只有木香较弱。

参考文献

- [1] 敬媛媛, 杨婷婷, 马玄, 等. 不同成熟度杏果实采后细胞壁物质代谢规律的研究[J]. 现代食品科技, 2017, 33(5): 103-108.
- [2] Greger V, Schieberle P. Characterization of the key aroma compounds in apricots (*Prunus armeniaca*) by application of the molecular sensory science concept [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(13): 5221-5228.
- [3] 崔宽波, 范新光, 杨忠强, 等. 近冰点贮藏对小白杏采后品质和抗氧化能力的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(3): 238-244.
- [4] 胡东宇, 黄力平, 高健, 等. 新疆小白杏产业高质量发展对策研究[J]. 中国林业经济, 2021, 6: 76-78.
- [5] FENG Jianrong, XI Wanpeng, LI Wenhui, et al. Volatile characterization of major apricot cultivars of southern Xinjiang region of China [J]. Journal of the American Society for Horticultural Science, 2015, 140(5): 466-471.
- [6] 周围, 魏玉梅, 杨敏, 等. 甘肃主栽杏果实品种间香气成分的固相微萃取-气质联用分析[J]. 分析试验室, 2008, 27(8): 40-44.
- [7] 王军喜, 赵莹, 白卫东, 等. 同时蒸馏与固相微萃取法对酱油香气成分提取的比较研究[J]. 中国酿造, 2020, 39(5): 201-206.
- [8] 张秀玲, 汲润, 李凤凤, 等. 发酵工艺对蓝靛果酒功能性及香气成分的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(10): 189-198.
- [9] 严超, 侯丽娟, 赵欢, 等. 3 种不同原料发酵枣酒香气主成分的分析[J]. 酿酒科技, 2017, 3: 49-54.
- [10] 孙丽君, 刘建学, 韩四海, 等. 葡萄蒸馏酒香气成分顶空固相微萃取条件优化[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(20): 182-187.
- [11] 李媛媛, 李德美, 张亚东, 等. 顶空固相微萃取葡萄酒挥发性物质的条件优化[J]. 中国酿造, 2020, 39(6): 138-142.
- [12] XIAO Zuobing, ZHOU Xuan, NIUYunwei, et al. Optimization and application of headspace-solid-phase micro-extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry for the determination of volatile compounds in cherry wines [J]. Journal of chromatography B, 2015, 978: 122-130.

- [13] YE Yuting, WANG Lixia, ZHAN Ping, et al. Characterization of the aroma compounds of Millet Huangjiu at different fermentation stages [J]. Food Chemistry, 2022, 366: 130691.
- [14] ZHAO Pengtao, YANG Yang, WANG Xiaoyu, et al. Evolution of typical aromas and phenolic compounds of a red-fleshed apple throughout different fruit developmental periods in Xinjiang, China [J]. Food Research International, 2021, 148: 110635.
- [15] LIU Haocheng, AN Kejing, SU Siqi, et al. Aromatic characterization of mangoes (*Mangifera indica* L.) using solid phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry and olfactometry and sensory analyses [J]. Foods, 2020, 9(1): 75.
- [16] ZHENG Huiwen, ZHANG Qiuyun, QUAN Junping, et al. Determination of sugars, organic acids, aroma components, and carotenoids in grapefruit pulps [J]. Food Chemistry, 2016, 205: 112-121.
- [17] Miyazawa M, Shirakawa N, Utsunomiya H, et al. Comparison of the volatile components of unripe and ripe Japanese apricot (*Prunus mume* Sieb. et Zucc.) [J]. Natural Product Research, 2009, 23(17): 1567-1571.
- [18] Gokbulut I, Karabulut I. SPME-GC-MS detection of volatile compounds in apricot varieties [J]. Food Chemistry, 2012, 132(2): 1098-1102.
- [19] LIU Bangdi, JIAO Wenxiao, WANG Baogang, et al. Near freezing point storage compared with conventional low temperature storage on apricot fruit flavor quality (volatile, sugar, organic acid) promotion during storage and related shelf life [J]. Scientia Horticulturae, 2019, 249: 100-109.
- [20] 慈志娟,田利光,刘笑宏,等.富士苹果香气物质的研究进展[J].中国果树,2022,3:1-5.
- [21] 章秋平,刘威生.杏果实香气物质的研究进展[J].北方果树, 2020,3:1-4.
- [22] Gómez E, Ledbetter, C A. Development of volatile compounds during fruit maturation: characterization of apricot and plum×apricot hybrids [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1977, 74(4): 541-546.
- [23] Gokbulut I, Karabulut I. SPME-GC-MS detection of volatile compounds in apricot varieties [J]. Food Chemistry, 2012, 132(2): 1098-1102.
- [24] Van Gemert V J. Odor Thresholds Complications of Odor Threshold Values in Air, Water and other Media [M]. London: Longman, 2011.
- [25] 郭丽,杜正花,姚丽鸿,等.铁观音乌龙茶和红茶的香气化学特征分析[J].食品科学,2021,43(10):255-261.
- [26] Czerny M, Christlbauer M, Christlbauer M. Re-investigation on odour thresholds of key food aroma compounds and development of an aroma language based on odour qualities of defined aqueous odorant solutions [J]. European Food Research and Technology, 2008, 228(2): 265-273.
- [27] Giri A, Osako K, Ohshima T. Identification and characterisation of headspace volatiles of fish miso, a Japanese fish meat based fermented paste, with special emphasis on effect of fish species and meat washing [J]. Food Chemistry, 2010, 120(2): 621-631.
- [28] Noguerol-Pato R, González-Barreiro C, Cancho-Grande B, et al. Quantitative determination and characterisation of the main odourants of Menciamonovarietal red wines [J]. Food Chemistry, 2009, 117(3): 473-484.