



杨鹏飞,吴薇,孙海峰,等.基于GC-MS结合多元统计的2种工艺提取脐橙挥发性成分差异分析[J].轻工学报,2025,40(4):1-9.
YANG P F, WU W, SUN H F, et al. Analysis of the differences in volatile components of navel oranges extracted by two processes based on GC-MS combined with multivariate statistics [J]. Journal of Light Industry, 2025, 40 (4): 1-9. DOI:10.12187/2025.04.001

基于GC-MS结合多元统计的2种工艺提取脐橙挥发性成分差异分析

杨鹏飞¹, 吴薇¹, 孙海峰², 刘龔章¹, 尚紫博¹, 薛晶晶¹, 许志杰³, 宋梦坤⁴

1. 郑州轻工业大学 烟草科学与工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 深圳烟草工业有限责任公司 技术研发中心, 广东 深圳 518000;
3. 贝尔香精香料(上海)有限公司, 上海 201615;
4. 湖北中烟工业有限责任公司 技术中心, 湖北 武汉 430040

摘要: 通过旋转锥体柱(SCC)和水蒸气蒸馏(SD)工艺提取脐橙挥发性成分,采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术测定挥发性成分种类和含量,通过感官评价,结合多元统计分析方法识别判定2种工艺获得的主要差异挥发性成分。结果表明,SCC提取的挥发性成分提取率显著高于SD,SCC提取的挥发性成分具有较强的果香、甜香、花香和青香,而SD提取的挥发性成分则表现出更强的脂香和木香。2种工艺提取的挥发性成分种类和含量存在明显差异,共提取出110种挥发性成分,其中,SCC工艺97种,SD工艺68种;以 $P < 0.05$ 且变量重要性投影(VIP) > 1 为依据筛选出33种差异挥发性成分,其中月桂烯、棕榈油酸、(E)- β -罗勒烯、棕榈酸乙酯等与木香和脂香相关性较强,(Z)-橙花叔醇、 α -松油醇、D-柠檬烯、巴伦西亚橘烯等则与果香、花香、甜香相关性较强,说明SCC可高效提取该类成分从而保留脐橙新鲜自然的香味。

关键词: 脐橙;挥发性成分;旋转锥体柱;水蒸气蒸馏;多元统计分析

中图分类号: TS202.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-1553(2025)04-0001-09

0 引言

脐橙为芸香科柑橘属乔木植物,全球种植面积广泛且需求量大,具有芳香浓郁的独特风味和口感^[1]。挥发性成分作为脐橙香味成分的主要来源,其种类和含量是评判脐橙品质优劣的重要指标,更是脐橙精加工的重点研究内容。除食用外,脐橙全果或果皮中提取的挥发性成分是常用果香香原料

之一,在食品、烟草、化妆品行业应用广泛,具有重要的经济价值^[2-3]。

脐橙挥发性成分多通过水蒸气蒸馏(SD)^[4]、溶剂浸提(SE)^[5]、冷榨(CP)^[6]、微波提取(ME)^[7]等工艺获取。其中,SD、SE和ME工艺需长时间机械施压或高温浸泡蒸煮,脐橙中萜烯和醛类等热敏性香味成分易发生氧化变质,导致副产物的产生^[8],但SD工艺具有操作简单、设备成本低廉等优点,广

收稿日期:2024-07-03;修回日期:2024-08-24;出版日期:2025-08-15

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(81903507);中国烟草总公司重大科技项目(110202201053(SJ-03))

作者简介:杨鹏飞(1987—),男,河南省洛阳市人,郑州轻工业大学副教授,博士,主要研究方向为香精香料和天然产物化学。

E-mail: pf_yang@zzuli.edu.cn

通信作者:宋梦坤(1994—),男,河南省郑州市人,湖北中烟工业有限责任公司高级工程师,主要研究方向为香精香料和质量

控制。E-mail: smkun@xf.hbtobacco.cn

泛应用于挥发性成分提取;CP 工艺在室温下操作,所提取的香气成分更接近于天然的新鲜甜橙果香,但存在提取率低等缺陷^[9]。旋转锥体柱(SCC)是近年新兴的可用于瓜果原浆汁挥发性成分分离富集的技术,该技术在较低操作温度下运行,兼具传质效率高、物料停留时间短等优点,特别适用于从大量水溶液中富集香味物质^[10]。目前,该技术已应用于酒类生产加工^[11]和菠萝、香菜等果蔬香气分离富集^[12],但在脐橙挥发性成分提取富集及与其他工艺的对比分析方面鲜见报道。

鉴于此,本研究通过 SCC 和 SD 工艺提取脐橙挥发性成分,使用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术测定挥发性成分的种类和含量,通过感官描述评价脐橙精油风味组成,运用指纹图谱及相似度相关性分析 2 种工艺之间存在的区别,使用主成分分析(PCA)、聚类分析(CA)和正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)分析筛选关键差异挥发性成分,进一步结合 Pearson 相关性明确不同香气成分与香气属性之间的关系,从而为 SCC 技术在高品质脐橙特征风味香原料的制备及其果味附加产品的开发应用提供参考,进而为脐橙附加产品的开发利用提供新思路。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

鲜脐橙,采集于广西富川瑶族自治县;纯净水,娃哈哈集团有限公司;二氯甲烷(色谱纯),山东禹王和天下新材料有限公司;2,6-二氯甲苯(纯度 $\geq 99\%$),北京百灵威科技有限公司; C_7-C_{30} 正构烷烃(体积分数 $\geq 99.6\%$),北京百灵威科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

2500Y 型高速多功能粉碎机,永康市铂欧五金制品有限公司;8890-5977B 型 GC-MS 联用仪,美国安捷伦科技有限公司;DLSB-5-20 型低温冷却液循环泵,郑州长城科工贸有限公司;HH-S2 型数显恒温水浴锅,江苏金怡仪器科技有限公司;ZDHW 型调温电热套,北京中兴伟业仪器有限公司;PL 203 型电子天平,梅特勒-托利多公司;YL-1000 L 型旋

转锥体柱蒸馏装置,梨园食品机械有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 工艺条件调整 参照孙正光等^[10]方法,对 SCC 工艺条件进行调整:将 27.00 kg 鲜脐橙(全果)粉碎并加入 95.00 kg 纯净水,搅拌均匀后作为原料泵入 SCC 设备的储料罐中。原料预热后从锥体顶部进入蒸馏塔内,其中,塔底温度 99.7 ℃,塔顶温度 101.4 ℃,保持主塔内效率为 5%,运行 14 min,挥发性成分在塔顶经冷凝后收集,残渣从塔底部排除,最终得到 6.72 kg 油露提取液。取 0.50 kg 油露提取液,静置分液后收集精油,经无水硫酸钠干燥后称取精油质量,计算提取率;取 1 mL 精油,加入 50 μ L 2,6-二氯甲苯(0.645 4 mg/mL)内标溶液,通过 GC-MS 联用仪进行挥发性成分分析。

参照李欣等^[13]方法,对 SD 工艺条件进行调整:取 1.00 kg 鲜脐橙(全果)并加入 3.50 kg 纯净水搅碎,置于圆底烧瓶后进行 SD 提取,温度 130 ℃、时间 4 h,得到 0.13 kg 油露提取液。取 0.05 kg 油露提取液,静置分液后收集精油,后续处理同上。

1.3.2 精油提取率计算 精油提取率的计算公式如下:

$$\text{精油提取率} = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%$$

式中, m_1 为精油质量/kg, m_2 为脐橙质量/kg。

1.3.3 感官评价 感官评价组成员包括 9 名女性和 4 名男性,在正式实验前均接受培训并通过嗅觉测试。评价小组结合文献[14-15]确定脐橙精油的 6 个感官描述词分别为果香、甜香、花香、青香、脂香和木香,评分采用 10 分制,0 分代表未感受到此气味属性,9 分代表此气味最强烈,最终用 13 名成员打分的平均值表示样品中各香气属性的强度。

1.3.4 GC-MS 检测条件 采用课题组前期对瓜果挥发性成分的检测分析条件^[10]:DB-5 MS 毛细管柱(60 m $\times$ 250 μ m $\times$ 0.25 μ m);进样口温度 280 ℃;载气氦气(纯度 99.999%),流速 1.0 mL/min;进样模式为不分流进样;进样量 1.0 μ L。升温程序:初始温度 40 ℃,以 1.5 ℃/min 的速率升温至 140 ℃,保持 15 min,再以 3 ℃/min 的速率升温至 200 ℃,最后以 5 ℃/min 的速率升温至 280 ℃。扫描模式为

Scan;传输线温度为 280 ℃;离子源温度为 230 ℃;四极杆温度为 150 ℃;离子源为 XTR-EI 源,电子能量为 70 eV;溶剂延迟时间为 10 min;扫描质量范围(m/z)为 35~650 amu。

1.4 数据分析与处理

1.4.1 定性分析 将正构烷烃混合标准样品进行 GC-MS 分析,根据其保留时间计算两种工艺下脐橙挥发性成分的保留指数^[10],并与 NIST 网站查询的保留指数(± 15)进行比较,通过质谱数据库给出的匹配度(80)对化合物进行定性筛选分析。保留指数计算公式为

$$RI = 100n + 100 \times \frac{T_t - T_{in}}{T_{t(n+1)} - T_{in}}$$

式中, RI 为保留指数; n 和 $n+1$ 分别为在色谱分离过程中前后洗脱的正构烷烃碳原子数; T_{in} 和 $T_{t(n+1)}$ 分别为相应正构烷烃的保留时间/min; T_t 为样品中各挥发性成分的保留时间/min, $T_{in} < T_t < T_{t(n+1)}$ 。

1.4.2 定量分析 本实验采用的是与内标物峰面积比较得到的相对含量,实验重复 5 次,结果表示为(平均值 $\pm$ 标准差)。

1.4.3 统计分析 采用中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012,130723 版本)进行指纹图谱相似度计算;利用 Origin 2018 和 TBtools 进行绘图;使用 SPSS 27.0 进行独立样本 T 检验;利用 R 语言进行主成分分析和聚类分析;采用 SIMCA 14.1 进行 OPLS-DA 分析。

2 结果与分析

2.1 2 种工艺挥发性成分提取率对比分析

通过对 2 种工艺的脐橙挥发性成分提取率进行计算得出,SCC 工艺的提取率为 1.793%,显著高于 SD 工艺提取率(0.721%),这与旋转锥体柱的提取原理有关^[16],在锥体柱高速旋转条件下,离心力的作用使脐橙悬浮液于锥体表面形成液膜,极大地增加了逆流蒸汽与脐橙悬浮液的接触面积,从而提高了蒸汽对脐橙挥发性成分的提取率。

2.2 感官评价结果分析

图 1 为 2 种工艺提取的脐橙挥发性成分香气轮廓图。由图 1 可知,SCC 提取的挥发性成分具有强

烈的果香和甜香,且花香和青香也相对较强;而 SD 提取的挥发性成分则表现出更强的脂香和木香,略有蒸煮异味。2 种工艺提取的挥发性成分香气属性不同,推测可能与其所含的成分种类和含量差异有较大关系,因此需结合仪器与多元统计分析对其进行进一步分析验证。

2.3 2 种工艺提取的脐橙挥发性成分对比分析

依据挥发性成分色谱峰的保留时间、峰强度等相关参数建立 2 种工艺提取的挥发性成分的 GC-MS 指纹图谱见图 2a)。由图 2a)可知,2 种工艺提取的挥发性成分其种类及含量存在差异。利用中药色谱指纹图谱相似度评价系统进行指纹图谱相似度计算,结果见图 2b)。由图 2b)可知,平行重复组内呈正相关($R^2 > 0.6$),表明 2 种工艺的稳定性均较好,具有较高的重现性;2 种工艺处理组间呈负相关,表明 2 种工艺提取的挥发性成分存在较大差异。

2 种工艺提取的脐橙挥发性成分分析结果见表 1。由表 1 可知,2 种工艺检测出的挥发性成分共有 110 种;SCC 检测出 97 种挥发性成分,包括单萜类 43 种、倍半萜类 21 种、二萜类 5 种、脂肪族类 28 种;SD 检测出 68 种挥发性成分,包括单萜类 27 种、倍半萜类 15 种、二萜类 2 种、脂肪族类 24 种。与 SD 相比,SCC 提取的挥发性成分种类更丰富。

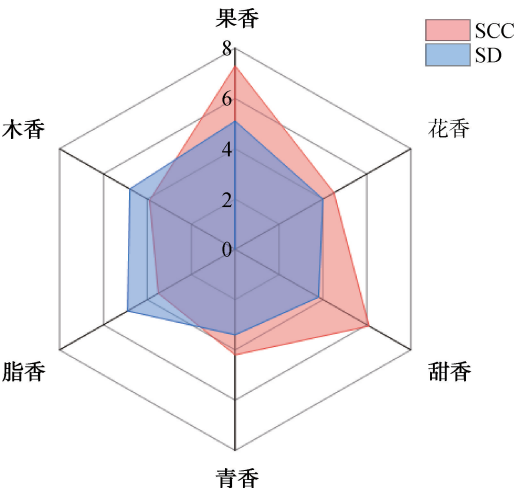


图 1 2 种工艺提取的脐橙挥发性成分香气轮廓图
Fig. 1 Aroma profiles results of volatile components extracted from navel oranges via two processes

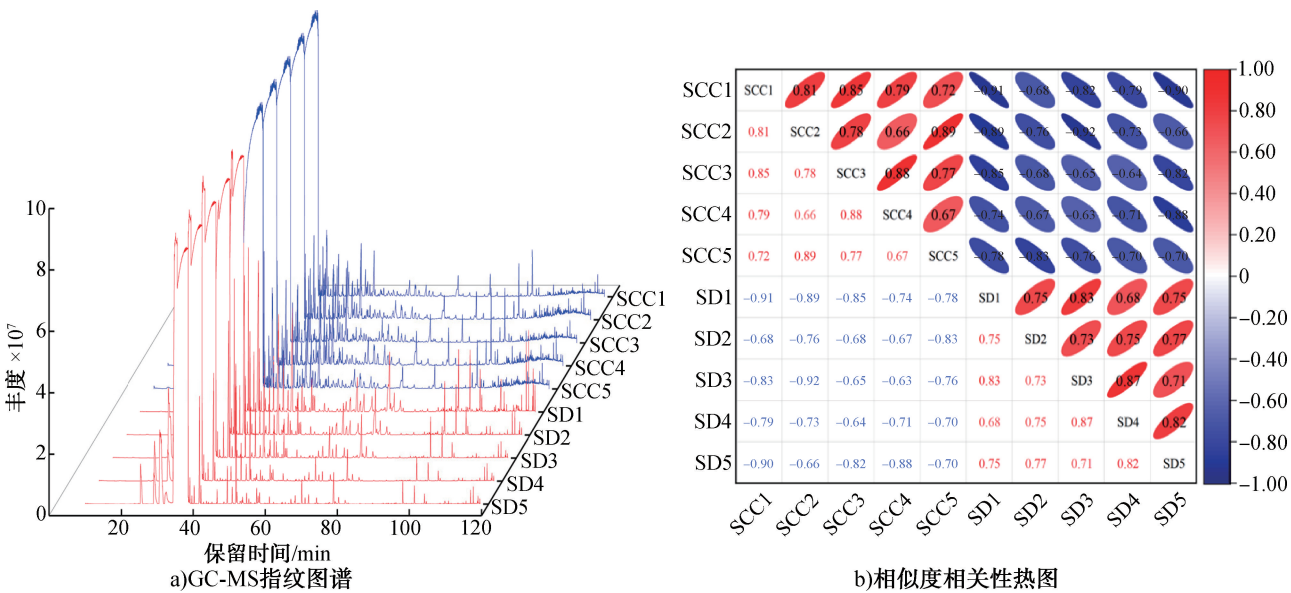


图 2 2 种工艺提取的脐橙挥发性成分 GC-MS 指纹图谱及其相似度相关性热图
Fig. 2 GC-MS fingerprints and similarity correlation heat map of volatile components extracted from navel oranges via two processes

表 1 2 种工艺提取的脐橙挥发性成分 GC-MS 分析结果

Table 1 GC-MS analysis results of volatile components extracted from navel oranges via two processes									
化合物名称	相对含量/(mg·kg ⁻¹)		<i>P</i> 值	<i>VIP</i>	化合物名称	相对含量/(mg·kg ⁻¹)		<i>P</i> 值	<i>VIP</i>
	SCC	SD				SCC	SD		
α-蒎烯	3.341±0.322	0.654±0.058	0.021	1.888	桃金娘烯醇	0.037±0.008	—	0.021	0.218
桉烯	1.316±0.114	0.433±0.036	0.034	1.081	4-萜烯醇	0.691±0.042	0.127±0.010	0.024	0.869
β-蒎烯	0.172±0.008	0.145±0.013	0.323	0.169	α-松油醇	1.070±0.084	0.024±0.005	0.003	1.183
月桂烯	2.109±0.083	7.104±0.061	0.000	1.015	香芹醇	1.129±0.105	—	0.002	1.227
3-萜烯	0.161±0.007	0.054±0.004	0.842	0.378	香茅醇	1.359±0.042	0.036±0.010	0.120	1.334
D-柠檬烯	50.774±3.832	20.097±1.921	0.004	6.365	(<i>Z</i>)-柠檬醛	0.376±0.016	0.043±0.012	0.428	0.668
(<i>E</i>)-β-罗勒烯	—	1.073±0.014	0.000	1.313	异蒲勒醇	0.222±0.022	—	0.002	0.544
双戊烯	0.050±0.003	—	0.002	0.259	橙花醇	0.667±0.051	—	0.023	0.945
水芹烯	1.134±0.073	—	0.016	1.233	乙酸芳樟酯	0.013±0.004	—	0.032	0.127
γ-松油烯	1.293±0.058	0.111±0.011	0.017	1.260	(-)-香芹酮	4.476±0.044	0.076±0.002	0.012	2.434
萜品油烯	0.925±0.081	0.045±0.007	0.048	1.084	二氢香芹酮	0.050±0.011	—	0.046	0.254
降冰片烯	0.091±0.010	0.621±0.020	0.000	1.412	香叶醇	0.221±0.019	0.010±0.007	0.264	0.531
3,8-对薄荷二烯	—	0.509±0.096	0.000	1.617	胡薄荷酮	0.011±0.001	—	0.032	0.121
2,6-二甲基-2- <i>E</i> -6-辛二烯	0.012±0.003	—	0.049	0.124	二氧化二戊烯	0.054±0.004	—	0.038	0.269
芳樟醇	3.711±0.191	0.389±0.025	0.001	2.111	(<i>E</i>)-柠檬醛	0.506±0.020	0.042±0.004	0.014	0.789
紫苏烯	0.185±0.016	—	0.033	0.497	乙酸龙脑酯	0.010±0.003	—	0.043	0.111
D-樟脑	0.253±0.012	—	0.039	0.583	<i>L</i> -紫苏醛	0.495±0.003	0.015±0.002	0.331	0.804
对薄荷-1,3,8-三烯	0.324±0.021	0.041±0.006	0.090	0.615	水合香桉烯	0.010±0.005	—	0.014	0.105
别罗勒烯	0.329±0.013	0.010±0.005	0.269	0.655	乙酸松油酯	0.023±0.005	0.023±0.008	0.277	0.000
(+)-氧化柠檬烯	0.043±0.002	0.015±0.003	0.139	0.192	乙酸香茅酯	0.790±0.023	0.026±0.010	0.143	1.014
(-)-樟脑	0.055±0.003	—	0.072	0.272	乙酸橙花酯	1.810±0.058	0.045±0.009	0.076	1.541
(+)-香茅醛	0.590±0.028	0.046±0.003	0.019	0.855	乙酸香叶酯	0.502±0.028	—	0.003	0.821

表1(续)

化合物名称	相对含量/(mg·kg ⁻¹)		<i>P</i> 值	<i>VIP</i>	化合物名称	相对含量/(mg·kg ⁻¹)		<i>P</i> 值	<i>VIP</i>
	SCC	SD				SCC	SD		
<i>L</i> -紫苏醇	0.382±0.016	—	0.050	0.717	正辛醛	—	0.039±0.003	0.038	0.228
单萜类(45种)	81.772±4.266	31.814±2.212			辛醇	0.231±0.017	0.068±0.013	0.518	0.465
β -榄香烯	0.180±0.017	0.042±0.011	0.114	0.427	壬醛	0.844±0.068	0.053±0.004	0.001	1.028
α -可巴烯	0.019±0.001	—	0.054	0.160	壬醇	0.086±0.011	0.069±0.015	0.199	0.112
α -柏木烯	0.018±0.001	—	0.001	0.155	2-丁基-2-环戊烯酮	0.010±0.002	—	0.000	0.114
(-)-异丁香烯	0.014±0.001	0.056±0.009	0.067	0.233	亚戊基-环己烷	0.037±0.012	—	0.005	0.213
β -石竹烯	0.488±0.038	0.027±0.002	0.005	0.785	醋酸辛酯	0.578±0.031	0.014±0.005	0.067	0.870
香叶基丙酮	0.020±0.001	—	0.038	0.164	2-环戊基环戊酮	0.010±0.007	—	0.012	0.098
(<i>E</i>)- β -金合欢烯	0.214±0.020	0.027±0.004	0.015	0.499	癸醛	5.854±0.179	0.296±0.015	0.008	2.734
γ -硒烯	—	0.107±0.021	0.026	0.373	(<i>E</i>)-(3,3-二甲基环己亚基)-乙醛	0.034±0.009	—	0.011	0.207
愈创木烯	—	0.095±0.017	0.047	0.352	(<i>E</i>)-2-癸烯醛	0.185±0.018	0.026±0.013	0.430	0.458
Γ -杜松烯	0.305±0.027	0.021±0.004	0.001	0.615	乙酸环辛酯	0.026±0.010	—	0.007	0.175
巴伦西亚橘烯	1.357±0.115	0.305±0.024	0.020	1.183	癸醇	0.223±0.011	0.015±0.009	0.990	0.528
Δ -杜松烯	0.127±0.012	0.024±0.002	0.039	0.370	十一醛	0.343±0.021	—	0.000	0.678
β -红没药烯	1.198±0.056	—	0.010	1.268	(<i>E</i>)-2,4-癸二烯醛	—	0.007±0.003	0.012	0.090
α -法呢烯	0.100±0.006	0.032±0.004	0.207	0.301	十二醛	1.393±0.042	0.083±0.006	0.002	1.327
β -倍半水芹烯	—	0.066±0.010	0.027	0.295	花生四烯酸	0.014±0.009	—	0.006	0.118
(<i>E</i>)-橙花叔醇	0.252±0.017	—	0.057	0.581	十四醛	0.055±0.005	0.423±0.008	0.000	1.330
(<i>Z</i>)-橙花叔醇	2.130±0.160	—	0.000	1.689	十六醛	0.052±0.022	0.516±0.005	0.000	1.191
榄香醇	0.208±0.017	—	0.039	0.527	正十九烷	0.012±0.001	0.498±0.075	0.000	1.127
石竹素	0.222±0.012	0.054±0.007	0.171	0.474	棕榈油酸	—	0.862±0.031	0.000	1.076
β -甜橙醛	0.638±0.026	—	0.006	0.926	棕榈酸	—	0.791±0.021	0.016	1.031
金合欢醇	2.576±0.177	—	0.002	1.858	棕榈酸乙酯	0.224±0.017	10.372±0.431	0.000	1.547
金合欢醛	0.268±0.013	0.053±0.006	0.049	0.537	(<i>Z</i>)-13-十八碳烯醛	—	0.054±0.010	0.043	0.265
α -甜橙醛	0.686±0.036	0.045±0.003	0.002	0.928	十八烷醛	—	0.301±0.044	0.005	0.630
圆柚酮	0.116±0.010	0.021±0.002	0.009	0.356	亚油酸甲酯	0.088±0.017	—	0.011	0.338
倍半萜类(24种)	11.136±0.228	0.975±0.035			正二十一烷	—	0.511±0.001	0.000	1.121
(<i>S</i>)-顺式-马鞭草烯醇	0.025±0.001	—	0.040	0.183	亚油酸	—	0.669±0.041	0.019	0.947
香叶基香叶醇	0.115±0.010	—	0.006	0.392	亚油酸乙酯	0.011±0.003	0.421±0.007	0.000	1.096
新植二烯	0.297±0.022	—	0.004	0.631	油酸乙酯	0.041±0.013	—	0.037	0.224
西柏烯	0.057±0.003	0.009±0.005	0.065	0.252	正二十二烷	0.064±0.005	0.722±0.007	0.000	1.233
香叶基芳樟醇	0.029±0.002	0.022±0.009	0.028	0.067	正二十三烷	0.333±0.027	0.946±0.039	0.000	1.362
二萜类(5种)	0.523±0.034	0.031±0.006			二十二六烯酸甲酯	0.023±0.001	—	0.054	0.176
正己醛	0.331±0.023	—	0.032	0.666	正二十四烷	0.069±0.014	0.424±0.009	0.000	1.232
(<i>E</i>)-2-己烯醛	0.778±0.032	—	0.021	1.023	脂肪族(36种)	11.949±0.916	18.180±0.852		

注:—表示未检测。

萜烯类为脐橙主要挥发性成分,其中蒎烯、月桂烯、香茅醇、(-)-香芹酮、巴伦西亚橘烯和 α -甜橙醛等多具有令人愉悦的柑橘、草本和木本等香气特征^[17-18]。本研究中,D-柠檬烯是两种工艺提取

的脐橙最主要的挥发性成分,这与以往研究结果一致^[19]。而 SCC 提取的芳樟醇相对含量较高,其具有浓郁甜花香^[20],是脐橙中重要香气物质之一,相关研究也表明,SCC 工艺提取的芳樟醇相对含量比其他方法如微波辅助水蒸气蒸馏和 CP 高 4 倍以上^[21]。萜烯类成分在氧气和高温下容易发生氧化和降解反应,转化为萜烯醇或氧化物,这种变化会产生令人不悦的气味,如药味、木味和蜡味,对感官品质产生负面影响。因此,长时间高温加热的 SD 获得的挥发性成分感官品质相对 SCC 较差,主要表现在蒸煮异味较突出,香气协调性较差。此外,SD 对十四醛、十六醛、棕榈油酸、棕榈酸、十八烷醛、亚油酸、正二十四烷和亚油酸乙酯等脂肪族类成分的提取效果显著高于 SCC,该类成分多具有脂类气息,对感官品质也有一定的负面影响。

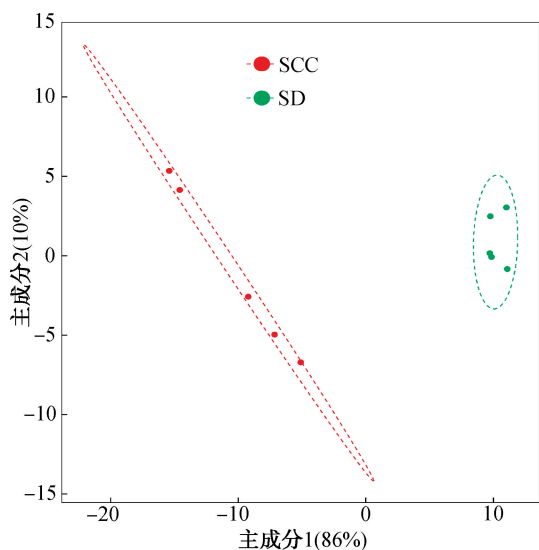
2.4 2 种工艺提取的脐橙挥发性成分差异性分析

为对 2 种工艺提取的挥发性成分进行差异性识别,对所有挥发性成分及其含量进行 PCA、CA 和 OPLS-DA 分析。PCA 分析结果见图 3a)。由图 3a) 可知,主成分 1 和 2 的方差贡献率分别为 86% 和 10%,累积贡献率达 96%,SCC 和 SD 样本组间显著分离^[22],表明 2 种工艺提取的挥发性成分存在较大差异。为进一步验证 PCA 分析结果,对所有样品

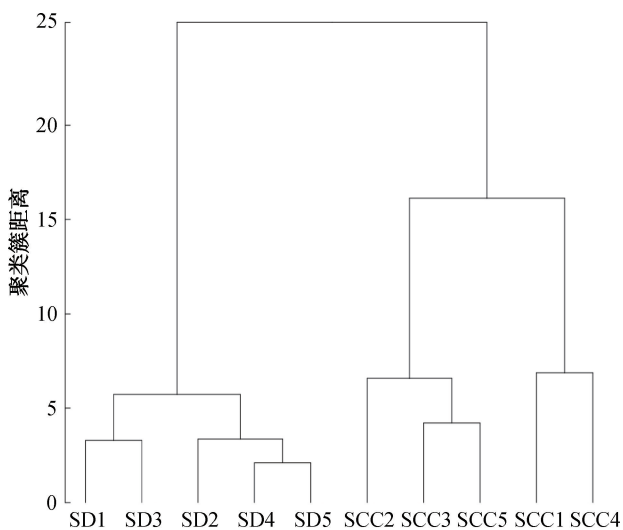
进行聚类分析,结果(见图 3b))与 PCA 分析结果一致,当欧式距离为 20 时,10 个样品聚为两类,可将 2 种工艺进行有效区分。

作为一种有监督识别方法,OPLS-DA 通过使用不同的预测和正交成分来解释组间和组内差异,并采用正交化消除与类别信息无关的数据,可用于获得最佳分类和建立判别模型。因此,以 110 种挥发性成分为自变量,2 种工艺为因变量,建立 OPLS-DA 模型(见图 4a)),以实现 2 种工艺提取脐橙挥发性成分的有效区分。由图 4a) 可知,此模型中 $R_x^2 = 0.94$, $R_y^2 = 0.97$, $Q^2 = 0.99$,拟合参数较好,表明此模型具有较高的准确性。通过 200 次交叉置换检验验证该模型,结果 $R^2 = (0.0, 0.511)$, $Q^2 = (0.0, -0.523)$ (见图 4b)),说明该模型拟合有效,具有良好的稳定性和预测能力^[23],可用于鉴别 2 种工艺提取挥发性成分的差异分析。

通常认为变量重要性投影(VIP)>1 的成分可作为区分 2 个不同样本中的差异性成分,因此以显著性差异($P < 0.05$)且 $VIP > 1$ 为依据^[24],筛选出 33 种差异挥发性成分,包括单萜类 14 种,倍半萜类 4 种,脂肪族类 15 种。对 33 种具有显著差异的挥发性成分绘制聚类热图,见图 5,由图 5 可知,区域 A 为 SD 提取的相对含量较突出的 16 种化合物,包括正二十四烷、亚油酸乙酯、月桂烯、十六醛、十四醛、



a)主成分得分图



b)聚类分析图

图 3 2 种工艺提取的脐橙挥发性成分主成分得分图和聚类分析图
Fig. 3 PCA score plots and cluster analysis results of volatile components extracted from navel oranges via two processes

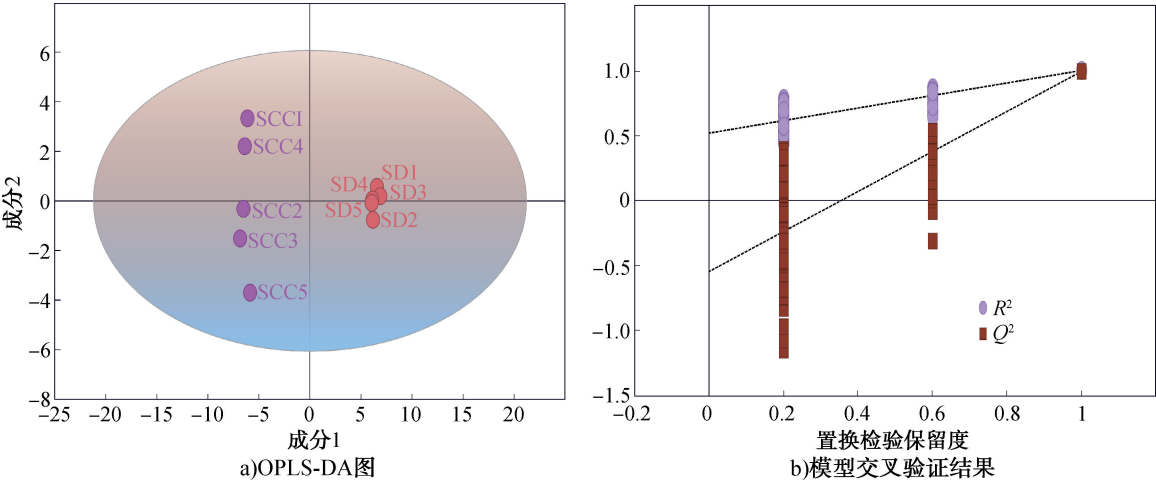


图 4 2 种工艺提取的脐橙挥发性成分 OPLS-DA 与模型交叉验证结果
Fig.4 OPLS-DA results and model cross-validation of volatile components extracted from navel oranges via two processes

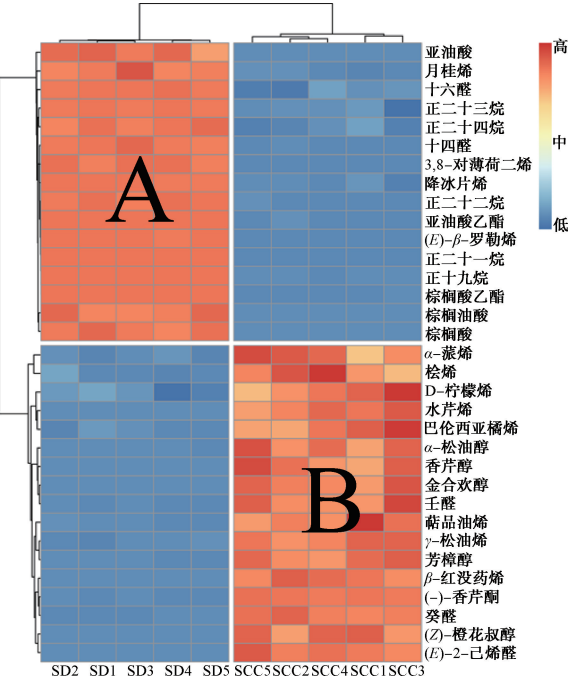


图 5 差异挥发性成分聚类热图
Fig.5 Clustering heatmap of differential volatile components

正十九烷、正二十二烷、3,8-对薄荷二烯、棕榈酸、亚油酸、棕榈油酸、正二十三烷、降冰片烯、(E)-β-罗勒烯、正二十一烷和棕榈酸乙酯;区域 B 为 SCC 提取的相对含量较突出的 17 种化合物,主要以萜烯类化合物为主,包括 γ-松油烯、蒎品油烯、松烯、D-柠檬烯、芳樟醇、(Z)-橙花叔醇、巴伦西亚橘烯、香芹醇、α-蒎烯、水芹烯、α-松油醇、(-)-香芹酮、(E)-2-己烯醛、β-红没药烯、金合欢醇、癸醛和壬醛。

与 SD 相比,SCC 可提取出较多具有天然柑橘类果香气息的萜烯类成分,其中 D-柠檬烯、芳樟醇具有特殊的柑橘风味香气并且带有甜嫩花香,γ-松油烯和蒎品油烯具有花果香,且带有清淡的香脂气味,金合欢醇带有令人愉快、温和而细腻的铃兰特征的花香气味,且香气持久^[25]。而 SD 提取过程中因长时间高温蒸煮致使热敏性化学成分发生分解,造成易溶于水或易发生水解的物质损失,同时过热会使原料焦化,产生对整体果香香韵贡献不大的烷烃类、脂肪酸及其缩酯类化合物^[26-27]。

进一步以 33 种差异挥发性成分相对含量结合感官评价结果进行 Pearson 相关性分析,结果见图 6,其中,* 代表相关性显著($P<0.05$),** 代表相关性极显著($P<0.01$)。由图 6 可知,(Z)-橙花叔醇、α-松油醇、D-柠檬烯、巴伦西亚橘烯等与果香、花香、甜香呈显著正相关,与木香和脂香呈显著负相关;月桂烯、棕榈油酸、(E)-β-罗勒烯、棕榈酸乙酯等与木香和脂香呈显著正相关,与果香、花香、甜香呈显著负相关,相关性分析与来自挥发性有机化合物感官风味特征查询网站(<http://www.the-good-scents-company.com>)的检索结果一致。

3 结论

本研究使用感官描述、GC-MS 及多元统计方法对比分析 2 种工艺提取的脐橙挥发性成分的风味特征及成分差异,发现,SCC 的提取率显著高于 SD,且

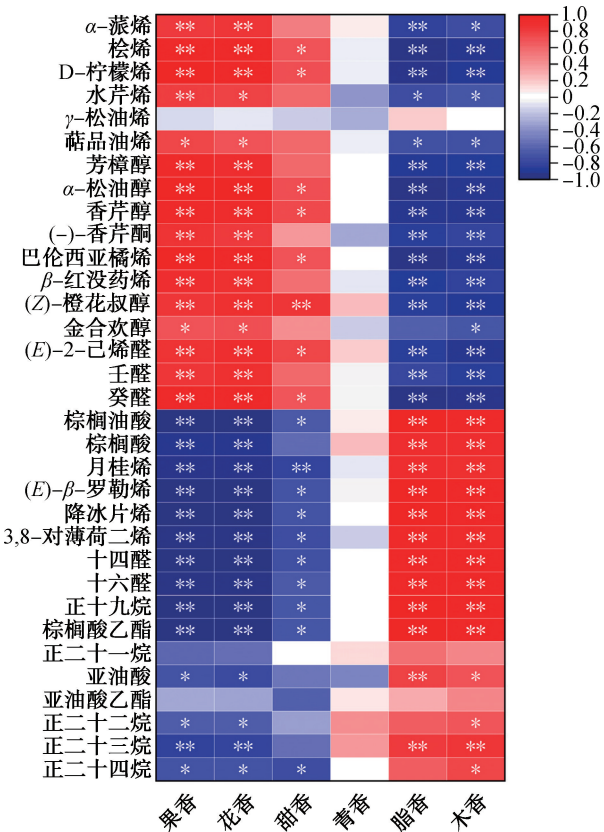


图 6 差异挥发性成分与感官评价 Pearson 相关性热图

Fig. 6 Pearson correlation heatmap between differential volatile components and sensory evaluation

SCC 提取的挥发性成分具有较强的果香、甜香,花香和青香,而 SD 提取的挥发性成分则表现出更强的脂香和木香。2 种工艺提取的挥发性成分种类和含量存在明显差异;OPLS-DA 可有效区分 2 种工艺下挥发性成分差异,以 $P<0.05$ 且 $VIP>1$ 为依据,筛选出 33 种差异挥发性成分,其中 SD 提取的相对含量较突出的挥发性成分有 16 种,以烷烃类及饱和脂肪酸为主,SCC 提取的相对含量较突出的挥发性成分有 17 种,以萜烯类化合物为主;Pearson 相关性分析表明,(Z)-橙花叔醇、 α -松油醇、D-柠檬烯、巴伦西亚橘烯等与果香、花香、甜香相关性较强,月桂烯、棕榈油酸、(E)- β -罗勒烯、棕榈酸乙酯等与木香和脂香相关性较强。后续将进一步对 SCC 相关提取工艺参数(塔内效率、温度等)进行研究,为旋转锥体柱工艺技术应用用于脐橙精加工提供支撑。

参考文献:

[1] 李晋,张琛,刘红,等. 近红外光谱联合化学计量学在

柑橘类水果质量无损检测方面的最新研究及应用进展[J]. 食品与发酵工业,2024,50(5):367-379.

[2] 车金鑫,郭虹雨,陈珂琴,等. 柑橘废弃物利用的研究进展[J]. 食品与发酵工业,2022,48(20):300-306.

[3] 崔佳韵,梁建芬. 柑橘属植物果皮精油抑菌作用研究进展[J]. 粮油食品科技,2018,26(1):35-39.

[4] SHAW D,TRIPATHI A D,PAUL V,et al. Valorization of essential oils from citrus peel powder using hydro-distillation [J]. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2023,32: 101036.

[5] BARANSE O, JESUS E, MARIA M G. Deterpenation of citrus essential oils using glycerol-based deep eutectic solvents[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2018,63(7): 2384-2393.

[6] RUSSO M, RIGANO F, ARIGO A, et al. Coumarins, psoralens and polymethoxyflavones in cold-pressed citrus essential oils: A review [J]. Journal of Essential Oil Research,2021,33(3): 221-239.

[7] SONG Z L, WEI X X, XIE M M, et al. Study on the microwave extraction process and product distribution of essential oils from citrus peel [J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification,2022,171: 108726.

[8] MANDE P, SEKAR N. Comparison of chemical composition, antioxidant and antibacterial activity of *Callistemon citrinus* skeels (bottlebrush) essential oil obtained by conventional and microwave-assisted hydrodistillation [J]. Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy,2020,54(3): 230-244.

[9] 白雨佳,张丽荣,黄佳琪,等. 压榨法制备甜橙油的研究[J]. 食品工业,2015,36(7):87-90.

[10] 孙正光,杨晓东,吴薇,等. 基于气味活性值的旋转锥柱处理前后黄瓜特征香味成分分析[J]. 食品与发酵工业,2024,50(18):309-316.

[11] PAREDES D A F, SANCHEZ R J, MORERO B, et al. Enriching the conceptual modelling approach with environmental considerations: Application to the partial dealcoholization of wines [J]. Separation and Purification Technology,2023,308: 122950.

[12] LUO Y, WANG K, ZHUANG H N, et al. Elucidation of aroma compounds in passion fruit (*Passiflora alata* Ait) using a molecular sensory approach [J]. Journal of Food Biochemistry,2022,46(9): e14224.

[13] 李欣,华建新,罗杰洪,等. 不同提取方法对井冈蜜柚皮精油组成与性质的影响[J]. 食品工业科技,2024,45(3):83-97.

[14] SHUI M Z, FENG T, TONG Y Z, et al. Characterization of key aroma compounds and construction of flavor base module of Chinese sweet oranges [J]. Molecules,2019,24(13): 2384-2384.

[15] 刘斐斐,陈晋,陈健乐,等. 基于化学计量学鉴定不同甜橙精油挥发性成分 [J]. 食品科学,2024,45(7):

- 155–163.
- [16] 高阳,赵生,许式强,等. 龙井茶挥发油的旋转锥体柱提取及其应用研究[J]. 食品工业,2015,36(5):120–124.
- [17] 李丽,蒋景龙,胡佳乐,等. 不同品种柑橘果皮精油关键香气物质筛选[J]. 食品工业科技,2023,44(24):259–269.
- [18] 马冬,吕树萍,米兰芳,等. 赣脐 4 号脐橙果实挥发性组分分析[J]. 赣南师范大学学报,2023,44(3):76–82.
- [19] CHENG Y J, HAN L, HUANG L H, et al. Association between flavor composition and sensory profile in thermally processed mandarin juices by multidimensional gas chromatography and multivariate statistical analysis. [J]. Food Chemistry, 2023, 419: 136026.
- [20] 余汉谋,姜兴涛,肖海鸿. 旋转锥体柱技术及其在食品和香精香料行业中的应用进展[J]. 食品工业科技, 2013, 34(24): 372–375.
- [21] NGUYEN H, CAMPI M E, JACKSON R W, et al. Effect of oxidative deterioration on flavour and aroma components of lemon oil[J]. Food Chemistry, 2008, 112(2): 388–393.
- [22] 赵甜甜,张国治,王赵改,等. 两种市售香椿茶主要挥发性成分、抗氧化活性及挥发性成分的对比分析[J]. 轻工学报, 2023, 38(3): 35–45.
- [23] 帖金鑫,张青松,李永生,等. 加拿大烟叶与云南 KRK26 烟叶香气成分差异分析[J]. 轻工学报, 2023, 38(5): 74–82.
- [24] HUANG X W, ZHAO L H, PANG S, et al. Effects of varieties, cultivation methods, and origins of citrus sinensis ‘hongjiang’ on volatile organic compounds: HS-SPME-GC/MS analysis coupled with OPLS-DA[J]. Agriculture, 2022, 12(10): 1725–1726.
- [25] SHAO S X, XU M T, LIN Y P, et al. Analysis of aroma differences of Huang Guanyin oolong tea from different origins based on electronic nose and HS-SPME-GC-MS techniques[J]. Food Science, 2023, 44(4): 232–239.
- [26] 吕先绪,程志魁,王东登,等. 香芋冬瓜果实挥发性香气化合物的固相微萃取优化及解析[J]. 南方农业学报, 2021, 52(11): 3067–3075.
- [27] 刘煜宇,包秀萍,罗海涛,等. 陈香普洱茶净油分子蒸馏工艺的响应面法优化[J]. 食品工业, 2021, 42(9): 102–105.

Analysis of the differences in volatile components of navel oranges extracted by two processes based on GC-MS combined with multivariate statistics

YANG Pengfei¹, WU Wei¹, SUN Haifeng², LIU Yanzhang¹, SHANG Zibo¹,
XUE Jingjing¹, XU Zhijie³, SONG Mengkun⁴

1. College of Tobacco Science and Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Technology R&D Center, Shenzhen Tobacco Industrial Co., Ltd., Shenzhen 518000, China;

3. Bell Flavors & Fragrances (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 201615, China;

4. Technology Center, China Tobacco Hubei Industrial Co., Ltd., Wuhan 430040, China

Abstract: Volatile components of navel oranges were extracted using spinning cone column (SCC) and steam distillation (SD) methods. Qualitative and quantitative analyses were conducted via gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Sensory evaluation combined with multivariate statistical analysis was employed to identify and characterize the key differential volatile components from the two processes. Results showed that the extraction rate of volatile components using SCC was significantly higher than that using SD. Volatile components extracted via SCC exhibited stronger fruity, sweet, floral, and green notes, while those from SD showed stronger fatty and woody notes. Notable differences were observed in the types and contents of volatile components extracted by the two methods, with a total of 110 components identified (97 via SCC and 68 via SD). Based on $P < 0.05$ and variable importance in projection (VIP) > 1 criteria, 33 differential volatile components were identified. Among these, myrcene, palmitoleic acid, (*E*)- β -ocimene, and ethyl palmitate were positively correlated with woody and fatty notes, whereas (*Z*)-nerolidol, α -terpineol, D-limonene, and valencene were positively correlated with fruity, floral, and sweet notes. This indicated that the SCC could efficiently extract these components, thereby preserving the fresh and natural aroma of navel oranges.

Key words: navel orange; volatile component; spinning cone column; steam distillation; multivariate statistical analysis

[责任编辑:王晓波 贾学伟]