



张丽华,陈云莉,石勇,等.植物乳杆菌发酵对红枣汁挥发性香气成分的影响[J].轻工学报,2025,40(2):13-22.

ZHANG L H, CHEN Y L, SHI Y, et al. Effects of *Lactobacillus plantarum* fermentation on volatile aroma components of jujube juice[J]. Journal of Light Industry, 2025, 40(2): 13-22. DOI: 10.12187/2025.02.002

植物乳杆菌发酵对红枣汁挥发性香气成分的影响

张丽华^{1,2}, 陈云莉¹, 石勇³, 李顺峰⁴, 查蒙蒙¹, 李昌文^{1,2}, 纵伟^{1,2}, 王小媛^{1,2}

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 河南省冷链食品质量安全控制重点实验室, 河南 郑州 450001;
3. 好想你健康食品股份有限公司, 河南 郑州 451150;
4. 河南省农业科学院 农产品加工研究中心, 河南 郑州 450002

摘要: 采用电子鼻和顶空固相微萃取-气质联用(HS-SPME-GC-MS)技术,结合香气活度值(OAV)和正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)模型,研究植物乳杆菌 CICC 20022(*Lactobacillus plantarum* CICC 20022)发酵对红枣汁挥发性香气成分的影响。结果表明:相较于未发酵红枣汁,发酵红枣汁含有较多萜类、含硫化合物、芳香族化合物和有机硫化物,这些化合物赋予其更加浓郁的花果香。在未发酵红枣汁和发酵红枣汁中分别鉴定出 48 种和 42 种挥发性香气成分,总质量浓度分别为 4 479.54 $\mu\text{g/L}$ 和 6 943.14 $\mu\text{g/L}$;发酵红枣汁中的酸类化合物质量浓度明显增加,其中癸酸质量浓度提高了 193.68%,而酯类化合物种类明显减少,并新生成棕榈酸异丙酯、柠檬醛、橙花基丙酮等具有愉悦香气的化合物。具有花香味的大马士酮对发酵红枣汁香气特征的贡献最大,而苯甲醛、癸酸、苜醇、壬酸、大马士酮、月桂酸和己酸是发酵红枣汁的 7 种关键差异挥发性香气成分,其中苜醇和月桂酸可为发酵红枣汁增添独特的花果香。因此,采用植物乳杆菌发酵能够提升红枣汁的整体风味,并赋予其花果香。

关键词: 植物乳杆菌;发酵;红枣汁;挥发性香气成分;OPLS-DA 模型

中图分类号: TS255.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-1553(2025)02-0013-10

0 引言

红枣是药食同源食品的典型代表,在我国已有 4000 多年的栽培历史,现有栽培面积约 $1.5 \times 10^6 \text{ hm}^2$,产量约 $9.00 \times 10^6 \text{ t}$,除少量品种被鲜食外,其余大部分品种被制成干制品销售^[1-2]。然而,干制红枣为

果品初级加工,产品附加值较低,既不利于枣农收入增加,也限制了红枣产业的现代化发展。近年来,红枣汁逐渐兴起,除可直接饮用外,还是生产饮料、酸奶、果酒、果冻、焙烤食品和功能食品的优质原料^[3]。发酵红枣汁是植物源益生菌产品的研究热点之一,乳酸菌发酵不仅能将红枣中结合态酚酸转

收稿日期:2023-12-26;修回日期:2024-02-17;出版日期:2025-04-15

基金项目:河南省科技攻关项目(242102110100);河南省重点研发专项项目(241111111800)

作者简介:张丽华(1982—),女,河南省博爱县人,郑州轻工业大学教授,博士,主要研究方向为果蔬加工与安全控制技术。
E-mail: zhanglihua82828@163.com

通信作者:李顺峰(1982—),男,河南省中牟县人,河南省农业科学院副研究员,博士,主要研究方向为农产品加工技术。
E-mail: lishunfeng2000@163.com

化为游离态酚酸,提高酚酸的生物利用度和抗氧化活性^[4-6],还能释放更多的香气成分^[7]。

研究^[8-10]表明,红枣的香气成分因产地、品种、加工方式等的不同而存在较大差异。袁静宇等^[11]采用乳酸菌混合发酵不同品种的红枣汁,发现和田大枣和赞皇大枣枣汁中含有更丰富的总酚和苹果酸,且具有较高的综合接受度和感官品质。而相同菌株发酵产生的香气成分也会有一定的差异,这可能是因为发酵基质中营养成分的差异会影响益生菌的生长过程,最终导致发酵产品品质存在一定差异^[12]。X. X. Zhao 等^[13]研究发现,乳酸菌发酵红枣-枸杞复合果汁的挥发性香气成分包括酸类、酯类、醛类、酮类、醇类和其他类化合物 6 类,其中含醛类化合物较高的乳酸菌菌株 LP9-2 发酵的红枣-枸杞复合果汁,保留了红枣典型的香气。此外,徐铭阳等^[14]研究发现,不同菌株会对发酵红枣汁的品质产生一定影响,所筛选出的适合红枣汁发酵的植物乳杆菌(*Lactobacillus plantarum*)菌株 MY-12,可改善红枣汁原本的甜腻风味。相关研究^[15,17-18]表明,植物乳杆菌 CICC 20022 能改善发酵红枣汁的理化特性和感官风味,是常见的益生菌菌株之一,但针对该菌株发酵红枣汁中挥发性香气成分的研究尚未见报道。

基于此,本文拟采用电子鼻和顶空固相微萃取-气质联用(HS-SPME-GC-MS)技术,结合香气活度值(OAV)和正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)模型,对植物乳杆菌 CICC 20022 发酵红枣汁中的挥发性香气成分进行分析,并确定差异挥发性香气成分,以期对红枣加工产品香气品质的提升提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

新疆骏枣,郑州丹尼斯超市;植物乳杆菌 CICC 20022,中国工业微生物菌种保藏管理中心;Amberlite XAD-2 大孔吸附树脂(20~60 目),北京慧德易科技有限公司; β -D-葡萄糖苷酶(300 U/g)、果胶酶(100 000 U/g)、纤维素酶(5000 U/g),江苏锐阳生物科技有限公司;环己酮、NaCl、HCl、NaOH 等,均为分析纯,天津大茂化学试剂厂;MRS 肉汤培养基,北

京奥博星生物技术有限责任公司。

1.2 主要仪器与设备

MC99-3 型自动液相色谱分析层析仪,上海沪西分析仪器厂有限公司;SAAB-57330U 型 SPME 手动进样手柄、50/30UM DVB/CAR 型聚二甲基硅氧烷(PDMS)萃取针,上海安谱实验科技股份有限公司;7890-5977A 型气相色谱-质谱联用(GC-MS)仪,美国安捷伦公司;HC-3618R 型高速冷冻离心机,安徽中科中佳科学仪器有限公司;BPH-9272 型精密恒温培养箱,上海一恒科学仪器有限公司;HH-S4 型数显恒温水浴锅,江苏省金坛市医疗仪器厂;SW-CJ-IBV 型超净工作台,上海浦东荣丰科学仪器有限公司;LDZX-50KBS 型立式压力蒸汽灭菌器,上海申安医疗器械厂;ZWS-Y2-D1T 型脉冲强光杀菌仪,常州市兰诺光电科技有限公司;PEN3.5 型便携式电子鼻,德国 Aisence 公司;FE28 型 pH 计,瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;JY92-2 D 型超声波仪,宁波新芝生物科技有限公司;78-2 型双向磁力加热搅拌器,常州国华电器有限公司;SUS304 小型高速粉碎机,永康市博欧五金制品有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 菌种活化 将植物乳杆菌 CICC 20022 以 1%接种量接入 MRS 肉汤培养基中,于 37 ℃ 条件下扩大培养两代(48 h)后,于 4 ℃、6000 r/min 条件下离心 10 min,弃上清液,用无菌水洗涤沉淀,即得菌悬液(活菌数为 7.00 log CFU/mL),备用。

1.3.2 发酵红枣汁制备 将骏枣清洗去核切块后,置于 50 ℃ 干燥箱中干制 8 h,使其水分含量低于 5%,冷却后,采用小型高速粉碎机粉碎至粉末状;将红枣粉和水按 $m(\text{红枣粉/g}):V(\text{水/L})=1:10$ 混合,采用文献[16]中报道的方法,用混合酶($m(\text{果胶酶}):m(\text{纤维素酶})=1:2$)酶解 4 h,离心后取 400 mL 上清液,经脉冲强光灭菌(1.0 Hz、600 J、10 次)后,即得红枣汁,平均分成两份,其中一份按 3%接种量接种菌悬液,并于 37 ℃ 条件下发酵 48 h;另一份不做发酵处理,作为对照组。

1.3.3 挥发性香气成分提取 分别准确量取 20 mL 未发酵红枣汁和发酵红枣汁,置于 25 mL 顶空

瓶中,加入 3.6 g NaCl 以促进香气成分挥发,再加入 50 μL 内标物 环己酮(溶于乙醇,质量浓度为 0.946 mg/mL),旋紧盖帽;将顶空瓶置于 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中平衡 30 min 后,插入经 250 $^{\circ}\text{C}$ 老化 60 min(载气压力 20.68 kPa)的萃取针,使其距离被吸附物表面 0.5 mm,静置吸附 30 min;将萃取针收回针管并拔出,立即进样,在 GC 进样口保持 5 min 以进行解析。

1.3.4 电子鼻检测 分别准确吸取 20 mL 未发酵红枣汁和发酵红枣汁置于 50 mL 顶空瓶中,瓶盖用聚四氟乙烯隔垫密封,常温下静置 5 min 后,立刻进行电子鼻检测。利用电子鼻自带的 Win Muster 软件对数据进行主成分分析(PCA)和传感器区别贡献率分析(LoA)。电子鼻检测参数设置为:预进样时间 5 s,自动归零时间 5 s,采样时间 60 s,清洗时间 90 s,内部空气流量 0.3 L/min,进样流量 0.3 L/min^[19]。电子鼻传感器性能描述见表 1。

1.3.5 GC-MS 检测 1)GC-MS 条件。参考陈亦欣等^[20]的方法。

GC 条件:载气为 He,无分流模式;进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$;色谱柱初始温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从 40 $^{\circ}\text{C}$ 升温至 180 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从 180 $^{\circ}\text{C}$ 升温至 240 $^{\circ}\text{C}$,保持 4 min。

MS 条件:离子源为 EI,温度为 230 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度为 150 $^{\circ}\text{C}$,质量扫描范围为 30~550 amu。

2)定性方法。采用 GC-MS 仪分离鉴定挥发性香气成分,通过标准品进样,检索 NIST 库并结合保留指数进行定性,以确定挥发性香气成分。

3)定量方法。采用内标法进行定量分析,通过

表 1 电子鼻传感器性能描述

Table 1 Performance description of electronic nose sensors

传感器	型号	性能描述
S1	W1C	对芳香族化合物敏感
S2	W5S	对氮氧化合物敏感
S3	W3C	对氨和芳香族化合物敏感
S4	W6S	主要对氢化物敏感
S5	W5C	对烯烃和芳香族化合物敏感
S6	W1S	对甲基类化合物敏感
S7	W1W	对萜类和含硫化合物敏感
S8	W2S	对醇类、醛酮类化合物敏感
S9	W2W	对芳香族化合物和有机硫化物敏感
S10	W3S	主要对烷烃敏感

比较待测组分特征离子峰(基峰)面积与内标物(环己酮)峰面积的比值,计算待测组分的质量浓度^[21],具体公式如下:

$$C=\frac{RM}{V}$$

式中, C 为挥发性香气成分质量浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$, R 为挥发性香气成分特征离子峰面积与内标物峰面积比值, M 为内标物质量/ μg , V 为红枣汁样品体积/ mL 。

采用归一化法计算挥发性香气成分的相对含量,具体公式如下:

$$W_i=\frac{f_iA_i}{\sum f_iA_i}\times 100\%$$

式中, W_i 为组分 i 的相对含量/ $\%$, A_i 为组分 i 的峰面积, f_i 为组分 i 的质量校正因子。

1.3.6 OAV 计算 OAV 越大,对红枣汁挥发性香气成分的贡献越大,其计算公式如下:

$$OAV=\frac{\rho}{T}$$

式中, ρ 为红枣汁样品挥发性香气成分质量浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$, T 为红枣汁样品挥发性香气成分在水中的气味阈值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ 。

1.4 数据分析

采用 Excel 2019 和 IBM SPSS 25 进行数据整理和分析,用 Origin 2019 软件绘制雷达图,用 MetaBo-Analyst 5.0 绘制热图,用 SIMCA-P 14.1 绘制 OPLS-DA 的 2D 得分图、测试验证图及变量投影重要性(VIP)得分图。

2 结果与讨论

2.1 电子鼻检测结果分析

电子鼻检测结果如图 1 所示。由图 1a)可知,传感器 W1S、W1W、W2S 和 W2W 对发酵红枣汁挥发性香气成分的响应较显著,这与胡贝多等^[22]采用不同益生菌发酵红枣汁得出的研究结果较一致。对照组与发酵红枣汁所得的风味轮廓大致相同,但响应程度差异明显。发酵红枣汁的香气更浓郁,其中 W1W 和 W2W 传感器的响应程度较高,表明发酵红枣汁中含有较多的萜类、含硫化合物、芳香族化合物和有机硫化物,而挥发性香气成分的差异也主要集

中于这些化合物,其赋予发酵红枣汁更加浓郁的花果香。

由图 1b)可知,第 1 主成分贡献率为 99.66%,第 2 主成分贡献率为 0.31%,累积贡献率为 99.97%,

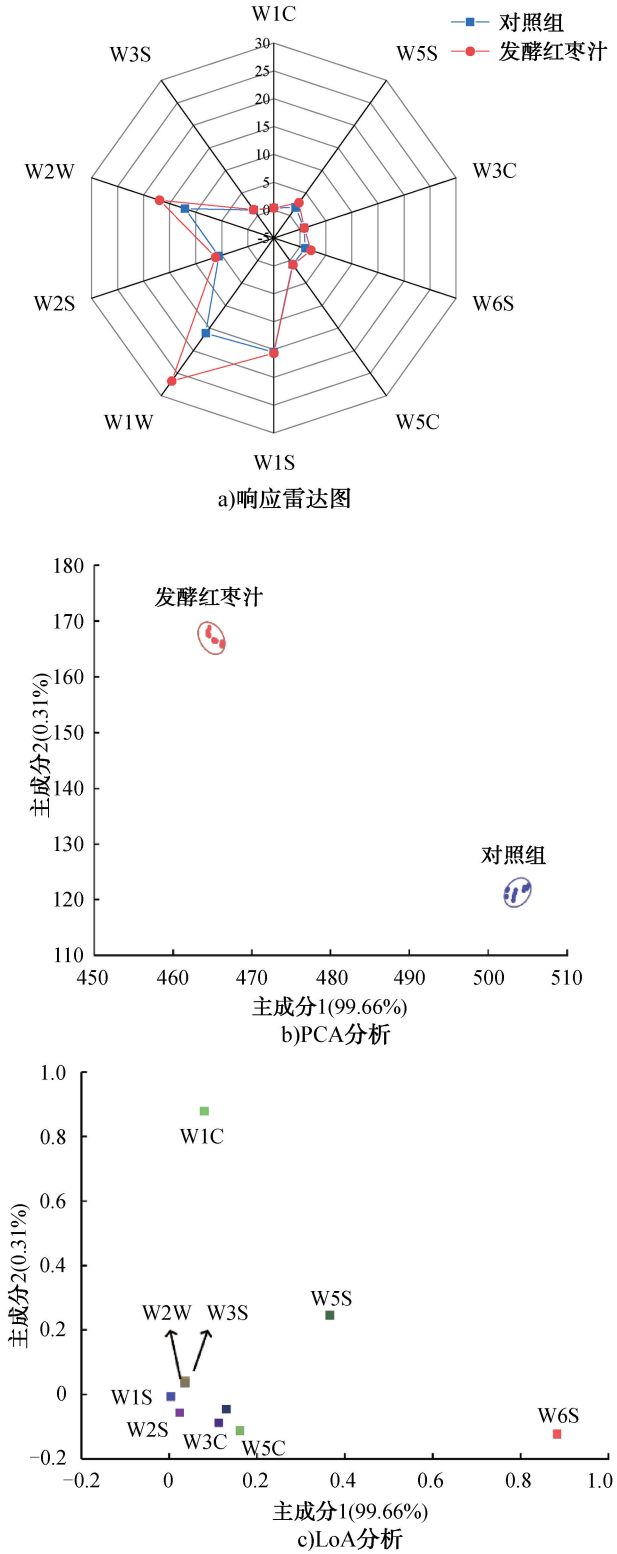


图 1 电子鼻检测结果

Fig. 1 Results of electronic nose analysis

大于 95.00%,基本可解释原变量的所有变异信息^[23]。其中,对照组和发酵红枣汁的第 1、2 主成分差异较明显,表明两组红枣汁的风味差异较大。

LoA 分析主要是对传感器的分析能力进行研究,离原点越远,表明该传感器分析挥发性香气成分的贡献率越大。由图 1c)可知,第 1 主成分起主要作用,这与上文 PCA 分析所得结论一致。其中 W1C、W5S 和 W6S 传感器在当前条件下的贡献率较大。

2.2 GC-MS 检测结果分析

不同红枣汁挥发性香气成分的总离子流图及相对含量见图 2。由图 2a)和 b)可知,前 15 min 挥发性香气成分的响应值较高,15~25 min 范围内,挥发

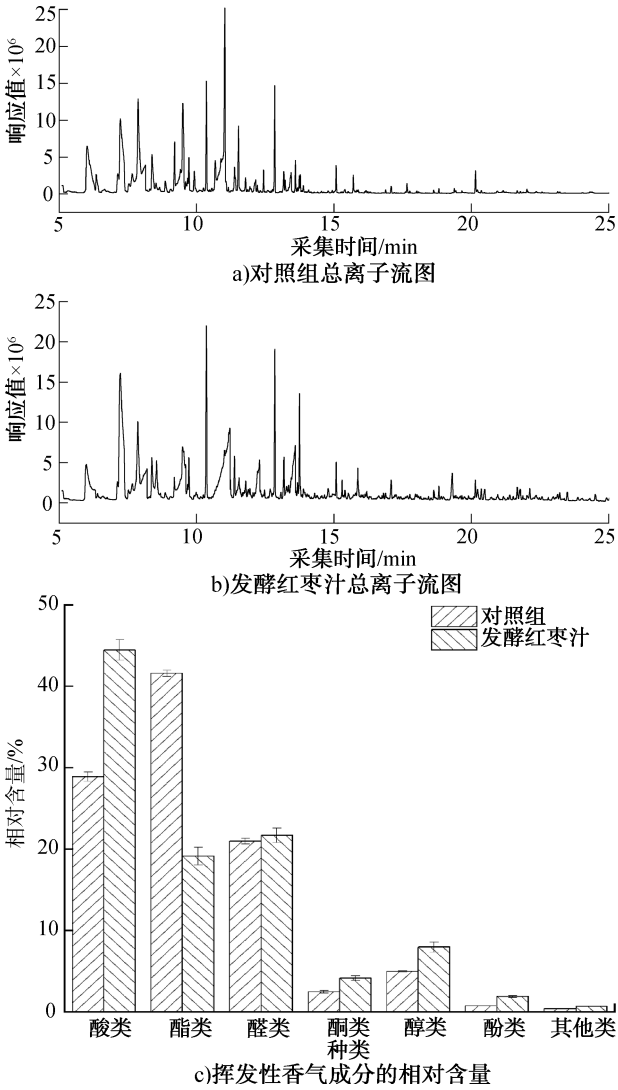


图 2 不同红枣汁中挥发性香气成分的总离子流图及相对含量

Fig. 2 Total ion chromatogram and relative content of volatile aroma components in different jujube juices

性香气成分的响应值偏低。由图 2c) 可知,对照组和发酵红枣汁中,酸类、酯类和醇类化合物的相对含量差异较明显。

不同红枣汁中挥发性香气成分种类及质量浓度见表 2。由表 2 可知,对照组和发酵红枣汁中的挥发性香气成分分别为 48 种和 42 种,总质量浓度分别为 4 479. 54 $\mu\text{g/L}$ 和 6 943. 14 $\mu\text{g/L}$ 。经植物乳杆菌 CICC 20022 发酵后,红枣汁中挥发性香气成分的种类略有减少,但质量浓度明显增加。对照组的主要挥发性香气成分为酯类化合物,占总质量浓度的 41. 60%,这与艾乃吐拉·马合木提等^[24]的研究结果较一致。发酵红枣汁中的主要挥发性香气成分为酸类化合物,占总质量浓度的 44. 46%。其中,癸酸

作为新鲜红枣汁的主要香气成分之一^[25],经发酵后其质量浓度显著提高了 193. 68%,这使得发酵红枣汁的果香更加浓郁。酸类化合物质量浓度的增加可能与发酵过程中碳水化合物在微生物的作用下转化为有机酸类化合物有关。与对照组相比,发酵红枣汁中酯类化合物的种类明显减少。王银等^[26]也发现,乳杆菌发酵红枣汁中的酯类化合物种类较少,而酸类、醇类、酮类和醛类化合物种类却有所增加。在发酵过程中,烃类化合物尤其是不饱和烯烃会氧化分解为醇类、醛类、酮类、酸类等对发酵产品品质有重要贡献的风味成分^[27]。其中,红枣中的氨基酸和糖类在发酵过程中被微生物转化为醇类化合物,而亚麻酸等脂肪酸氧化降解产生其他挥发性化合物,

表 2 不同红枣汁中挥发性香气成分种类及质量浓度

Table 2 Types and mass concentration of volatile aroma components in different jujube juices $\mu\text{g/L}$

种类	化合物名称	对照组	发酵红枣汁	种类	化合物名称	对照组	发酵红枣汁
酸类	庚酸	222. 12±18. 82	314. 00±30. 43		月桂酸甲酯	24. 37±1. 66	ND
	己酸	136. 68±3. 81	226. 25±25. 75		十三烷酸乙酯	3. 60±0. 15	ND
	辛酸	392. 58±10. 31	1162. 44±9. 02		肉豆蔻脑酸甲酯	18. 11±0. 49	ND
	壬酸	94. 48±4. 25	266. 22±31. 41		棕榈油酸甲酯	7. 18±0. 03	ND
	癸酸	195. 04±2. 33	572. 79±47. 53		棕榈酸甲酯	15. 34±1. 43	ND
	十一酸	39. 00±2. 63	25. 07±7. 82	醛类	肉豆蔻醛	2. 75±0. 02	ND
	月桂酸	48. 01±2. 94	136. 25±3. 38		十三醛	8. 14±0. 15	ND
	肉豆蔻酸	8. 28±2. 13	117. 08±4. 41		苯甲醛	742. 48±5. 36	1 227. 22±45. 29
	棕榈酸	116. 99±2. 81	85. 80±11. 26		2,4-二甲基苯甲醛	109. 22±10. 99	192. 14±8. 92
	硬脂酸	35. 45±4. 33	143. 70±13. 85		柠檬醛	ND	34. 27±3. 16
酯类	棕榈油酸	5. 56±0. 67	37. 41±2. 11		壬醛	30. 25±5. 59	36. 51±6. 79
	辛酸甲酯	80. 47±12. 91	63. 71±11. 70		正癸醛	18. 32±1. 64	16. 34±0. 96
	庚酸甲酯	17. 55±2. 09	21. 79±0. 30		3,5-二甲基苯甲醛	23. 08±1. 06	ND
	苯甲酸乙酯	101. 17±5. 23	57. 68±5. 53		十五醛	4. 98±0. 07	ND
	己二酸二异丙酯	2. 10±0. 13	17. 65±2. 98		香叶基丙酮	8. 41±0. 30	ND
	柠檬酸三丁酯	ND	128. 68±21. 41	酮类	大马士酮	92. 36±8. 86	239. 54±25. 16
	壬酸乙酯	71. 47±1. 35	72. 67±4. 42		苯乙酮	9. 13±2. 57	15. 08±3. 82
	癸酸乙酯	105. 07±6. 90	56. 80±9. 81		(+)-香柏酮	ND	7. 11±0. 92
	月桂酸乙酯	67. 11±4. 20	22. 79±0. 24		橙花基丙酮	ND	27. 26±1. 26
	肉豆蔻酸乙酯	21. 45±2. 67	32. 11±4. 17	醇类	2-乙基-1-己醇	155. 14±3. 03	138. 48±27. 32
	邻苯二甲酸二正丁酯	8. 13±0. 55	30. 66±0. 44		苜醇	67. 87±3. 38	341. 33±23. 34
	棕榈酸乙酯	32. 85±0. 23	24. 28±2. 41		香叶醇	ND	31. 28±0. 43
	辛酸乙酯	861. 69±28. 84	762. 54±39. 25		(+)-雪松醇	ND	42. 39±7. 25
	棕榈酸异丙酯	ND	37. 59±0. 06		2,4-二叔丁基苯酚	10. 92±1. 83	37. 59±6. 41
	庚酸乙酯	348. 36±9. 51	ND	酚类	2,6-二叔丁基对甲酚	ND	22. 11±1. 20
	3-苯丙酸甲酯	24. 09±1. 70	ND		2-甲氧基-5-丙-2-烯苯酚	21. 72±0. 45	71. 07±10. 68
	3-苯丙酸乙酯	43. 40±15. 44	ND	其他类	十六烷基二甲基叔胺	ND	37. 02±0. 89
	壬酸甲酯	6. 22±0. 09	ND		1,2,-二氢-1,4,6-三甲基萘	16. 98±0. 20	10. 42±0. 51
	十一酸乙酯	3. 86±0. 02	ND				

注:ND 表示未检测到。

这共同赋予发酵红枣汁新鲜的醇香风味^[22,28-29]。高级醇是其他香气成分的良好溶剂,其阈值较低,对整体香气的形成具有较大贡献^[30]。较明显的是,发酵红枣汁中辛酸的质量浓度较高,但对发酵红枣汁的风味几乎无贡献,香叶醇、大马士酮等成分的质量浓度远低于辛酸等成分,却对发酵红枣汁的风味形成具有一定贡献,这可能与其香气阈值大小及香气成分之间存在掩盖作用相关^[29]。同时,在发酵红枣汁中也检测到了棕榈酸异丙酯、柠檬醛、橙花基丙酮、香叶醇、(+)-雪松醇、苯乙酮等对照组中未检测到的挥发性香气成分,而这些新生成的化合物多具有令人愉悦的香气^[31]。辛酸乙酯具有玫瑰花香和橙子香气,与对照组相比,发酵红枣汁中未检测到该成分,这可能是由于植物乳杆菌 CICC 20022 在发酵过程中会产生有机酸,而辛酸乙酯在酸性条件下易发生水解反应,最终导致其质量浓度降低至检测限以下^[32]。此外,发酵红枣汁中的苯甲醛质量浓度高于对照组,而该成分具有重要的呈香作用^[33]。

2.3 挥发性香气成分 OAV 分析

为确定发酵红枣汁中挥发性香气成分的贡献程度,基于表 2 所示具有显著香气特征的挥发性香气成分,其香气特征及 OAV 见表 3。由表 3 可知,对照组中有 8 种挥发性香气成分的 OAV 大于 1.00,包括酸类 3 种、酯类 2 种、醛类 2 种和酮类 1 种。其中癸酸乙酯、月桂酸乙酯和大马士酮的 OAV 均大于 10.00,

被认为是新鲜红枣汁的主要挥发性香气成分;其次是壬酸、己酸、苯甲醛和壬醛的 OAV 均大于 1.00,同样对新鲜红枣汁的香气特征具有重要贡献。发酵红枣汁中有 12 种挥发性香气成分的 OAV 大于 1.00,包括酸类 4 种、酯类 2 种、醛类 3 种、酮类 1 种和醇类 2 种。其中,壬酸、癸酸乙酯、月桂酸乙酯、壬醛、大马士酮和香叶醇的 OAV 均大于 10.00,明显高于其他挥发性香气成分,这些成分为发酵红枣汁增添了苹果香、清香、甜玫瑰等积极香气,丰富了发酵红枣汁的风味。柠檬醛和香叶醇属于发酵红枣汁中新生成的成分,其 OAV 均大于 1.00,是发酵红枣汁重要的挥发性香气成分。两组红枣汁中,大马士酮的质量浓度均不高(见表 2),阈值为 0.002 μg/L,但 OAV 分别高达 46 180.00 和 119 770.00,是对红枣汁香气特征贡献最大的成分。张丽华等^[35]在研究不同处理对发酵红枣汁键合态香气成分释放的影响中也发现,大马士酮的 OAV 远高于其他香气成分。由文献[23,36-37]可知,大马士酮是红枣果酒及其果汁的重要香气成分,对产品的整体风味起着关键作用。

2.4 差异挥发性香气成分的确定

为研究植物乳杆菌发酵对红枣汁中差异挥发性香气成分的影响,对两组红枣汁进行了 OPLS-DA 分析,并结合 OAV,以确定两组红枣汁中挥发性香气成分组成及关键差异成分。不同红枣汁中挥发性香气成分的 OPLS-DA 分析及关键差异成分筛选结果

表 3 不同红枣汁中挥发性香气成分的香气特征及 OAV

Table 3 Aroma characteristics and OAV of volatile aroma components in different jujube juices					
化合物名称	CAS 号	香气特征	阈值/(μg·L ⁻¹)	OAV	
				对照组	发酵红枣汁
己酸	142-62-1	蜡质味	36	3.80	6.28
癸酸	334-48-5	桃子样乳脂香气	130	1.50	4.41
壬酸	112-05-0	蜡质味	20	4.72	13.31
月桂酸	143-07-7	椰子油味	100	<1.00	1.36
癸酸乙酯	110-38-3	甜苹果味	5	21.01	11.36
月桂酸乙酯	106-33-2	花香、清香	2	33.56	11.40
苯甲醛	100-52-7	果香、杏仁香	350	2.12	3.51
柠檬醛	5392-40-5	柠檬香味	28	—	1.22
壬醛	124-19-6	脂肪、青草味	1	1.08	36.51
大马士酮	23726-93-4	花香、玫瑰味	0.002	46 180.00	119 770.00
苜醇	100-51-6	茉莉香	100	<1.00	3.41
香叶醇	106-24-1	甜玫瑰香气	1	—	31.28

注:香气特征描述来自网站 <http://www.thegoodscentcompany.com>;阈值数据来源于文献[34];OAV>1.00 时,表示该成分对样品香气有贡献;—表示未检测到。

如图 3 所示。由图 3a) 可知,OPLA-DA 模型可明显区分两组红枣汁。 R^2 表示模型的拟合程度, Q^2 表示 X 对 Y 的预测能力;置换检验时,两线交点即为原模型的 R^2 或 Q^2 ,若所有 R^2 或 Q^2 左侧值均低于右侧原始值,且 Q^2 回归线与横坐标交叉或小于 0,则模型有效,无过拟合现象^[38]。由图 3b) 可知,进行 200 次交叉验证后,其 $R^2 = (0.0, 0.675)$, $Q^2 = (0.0, -0.223)$,两条回归线斜率相对较大, Q^2 回归线与横坐标相交,且截距为负,表明模型无过拟合现象,结果可靠,可用于判别分析发酵对红枣汁挥发性香气成分的影响。根据 OPLA-DA 模型,利用 VIP 可筛选出能表征不同红枣汁风味差异的挥发性香气成分,其中 $VIP > 1.00$ 的成分是体现样本间差异的主要标志性成分,而 $VIP < 1.00$ 的成分对样本区分的影响较小^[39]。由图 3c) 可知,共筛选出 15 种 $VIP > 1.00$ 的差异挥发性香气成分,分别是辛酸(VIP 为

3.26)、苯甲醛(VIP 为 2.58)、癸酸(VIP 为 2.27)、庚酸乙酯(VIP 为 2.19)、苊醇(VIP 为 1.94)、壬酸(VIP 为 1.52)、大马士酮(VIP 为 1.41)、柠檬酸三丁酯(VIP 为 1.32)、肉豆蔻酸(VIP 为 1.23)、硬脂酸(VIP 为 1.21)、月桂酸(VIP 为 1.10)、辛酸乙酯(VIP 为 1.09)、己酸(VIP 为 1.08)、庚酸(VIP 为 1.07)和 2,4-二甲基苯甲醛(VIP 为 1.06),这些成分可作为区分两组红枣汁的差异挥发性香气成分。

不同红枣汁差异挥发性香气成分热图如图 4 所示。结合 2.3 分析可知,对照组中的关键差异挥发性香气成分($OAV > 1.00$)有 5 种,分别是苯甲醛、癸酸、壬酸、大马士酮和己酸;发酵红枣汁中的关键挥发性香气成分有 7 种,分别是苯甲醛、癸酸、苊醇、壬酸、大马士酮、月桂酸和己酸,与对照组相比,苊醇和月桂酸为发酵红枣汁增添了独特的花果香。

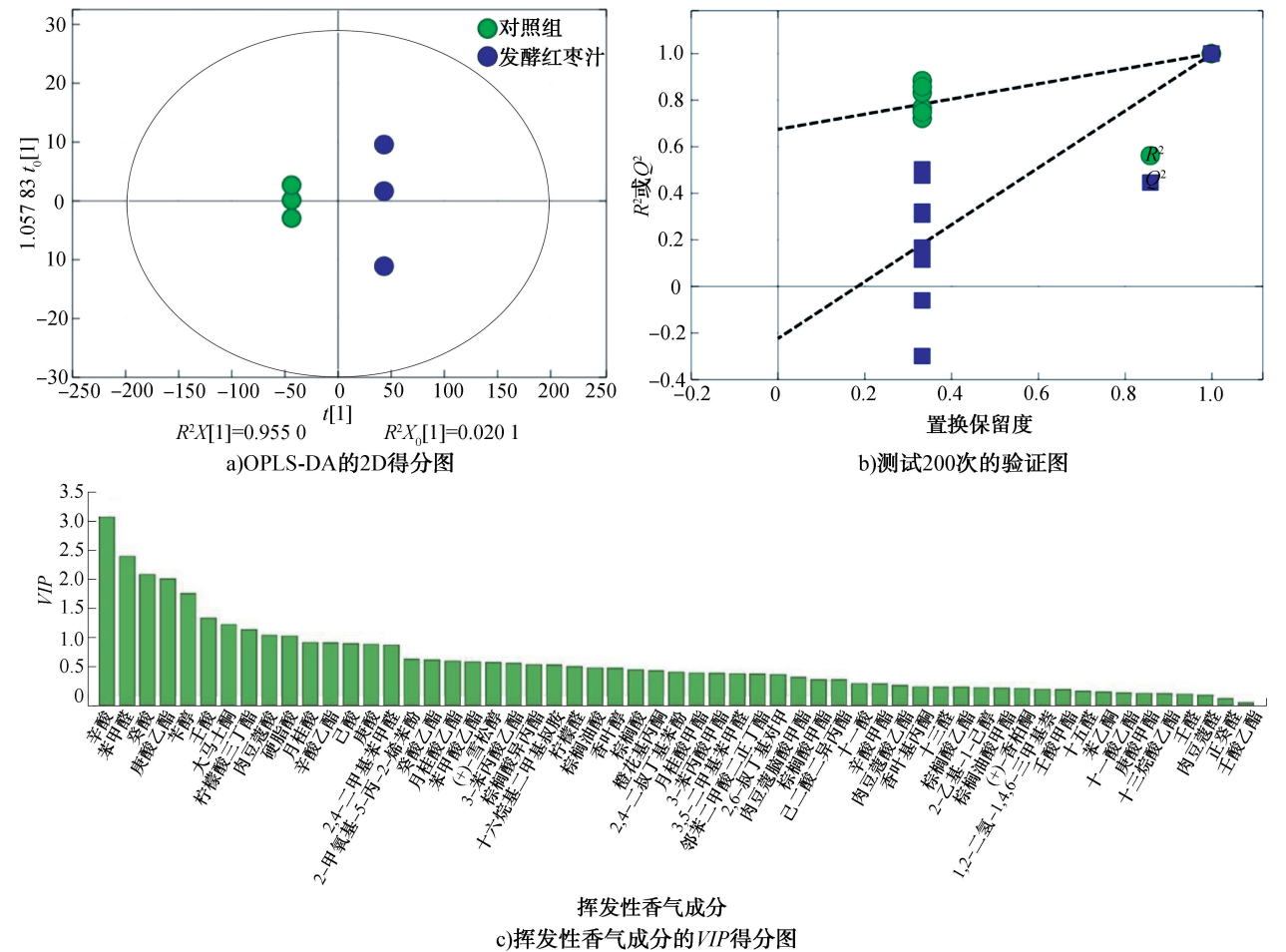


图 3 不同红枣汁中挥发性香气成分的 OPLS-DA 分析及关键差异成分筛选结果

Fig. 3 OPLS-DA analysis of volatile aroma components of different jujube juices and screening results of key differential component

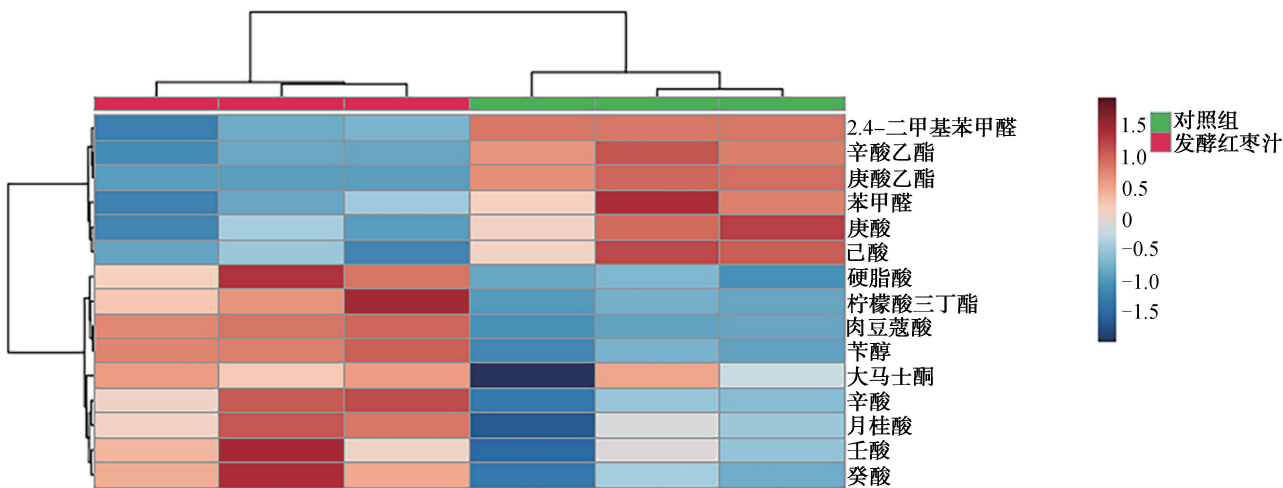


图 4 不同红枣汁差异挥发性香气成分热图

Fig. 4 Heatmap of differential volatile aroma compounds of different jujube juices

3 结论

本文利用电子鼻和 HS-SPME-GC-MS 技术, 结合 OAV、OPLS-DA 模型分析了植物乳杆菌 CICC 20022 发酵对红枣汁中挥发性香气成分的影响, 得到如下结论: 植物乳杆菌发酵对红枣汁挥发性香气成分的种类和质量浓度均有影响, 相较于未发酵红枣汁, 发酵红枣汁的风味变化明显, 其中酸类化合物质量浓度明显增加, 酯类化合物种类明显减少, 同时新增了棕榈酸异丙酯、柠檬醛、橙花基丙酮等挥发性香气成分; 大马士酮对发酵红枣汁的香气特征具有关键作用, 有利于丰富红枣汁的风味; 基于 $VIP > 1.00$ 和 $OAV > 1.00$ 的判断依据, 从发酵红枣汁中筛选出 7 种关键差异挥发性香气成分, 分别是苯甲醛、癸酸、苜蓿醇、壬酸、大马士酮、月桂酸和己酸。上述结论可为进一步改善发酵红枣汁的香气品质提供更全面的理论支撑。由于乳酸菌发酵代谢过程较为复杂, 生产符合大众口味的发酵红枣汁产品仍面临风味不突出、品质不稳定等技术难题, 未来仍需进一步开展发酵红枣汁中乳酸菌与风味成分形成的相关性机制研究工作。

参考文献:

[1] CAI W C, TANG F X, GUO Z, et al. Effects of pretreatment methods and leaching methods on jujube wine quality detected by electronic senses and HS-SPME-GC-

MS[J]. Food Chemistry, 2020, 330: 127330.

[2] LI T L, JIANG T, LIU N, et al. Biotransformation of phenolic profiles and improvement of antioxidant capacities in jujube juice by select lactic acid bacteria[J]. Food Chemistry, 2021, 339: 127859.

[3] RASHWAN A K, KARIM N, SHISHIR M R I, et al. Jujube fruit: A potential nutritious fruit for the development of functional food products[J]. Journal of Functional Foods, 2020, 75: 104205.

[4] 韩雪, 王毕妮, 张富新, 等. 不同乳酸菌发酵对红枣浆游离酚酸及其抗氧化性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(3): 121-127.

[5] XU X X, BAO Y J, WU B B, et al. Chemical analysis and flavor properties of blended orange, carrot, apple and Chinese jujube juice fermented by selenium-enriched probiotics[J]. Food Chemistry, 2019, 289: 250-258.

[6] ZHAO M N, ZHANG F, ZHANG L, et al. Mixed fermentation of jujube juice (*Ziziphus jujuba* Mill.) with *L. rhamnosus* GG and *L. plantarum*-1: Effects on the quality and stability[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2019, 54: 2624-2631.

[7] CAI W C, TANG F X, ZHAO X X, et al. Different lactic acid bacteria strains affecting the flavor profile of fermented jujube juice[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2019, 43: 14095.

[8] 杨智鹏, 赵文, 魏喜喜, 等. 基于气相离子迁移谱的不同产地枣果挥发性有机物指纹图谱分析[J]. 食品科学, 2023, 44(6): 285-291.

[9] 贾宇尧, 石然启, 高京草, 等. 不同品种红枣香气分析与评价[J]. 食品研究与开发, 2023, 44(18): 165-171.

[10] 陈恺, 李琼, 周彤, 等. 不同干制方式对新疆哈密大枣香气成分的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(14): 158-163.

- [11] 袁静宇,张毅.乳酸菌混合发酵对不同品种红枣油汁品质的影响[J].食品工业科技,2023,44(16):187-194.
- [12] 张丽华,查蒙蒙,李顺峰,等.益生菌发酵果蔬汁研究进展[J].轻工学报,2021,36(4):29-36.
- [13] ZHAO X X,TANG F X,CAI W C,et al. Effect of fermentation by lactic acid bacteria on the phenolic composition, antioxidant activity, and flavor substances of jujube-wolfberry composite juice[J]. LWT-Food Science and Technology, 2023, 184: 114884.
- [14] 徐铭阳,李崎,郑飞云,等.适于红枣汁发酵的乳酸菌的筛选及其发酵特性分析[J].食品与发酵工业,2023,49(21):66-73.
- [15] 张蕾,赵婷,刘光全,等. API 50CH 鉴定系统在乳杆菌属鉴定中的应用[C]//中国微生物学会.中国微生物学会微生物资源专业委员会成立大会暨学术研讨会.北京:2009:65-72.
- [16] GUO J J,YAN Y L,WANG M,et al. Effects of enzymatic hydrolysis on the chemical constituents in jujube alcoholic beverage fermented with *Torulaspora delbrueckii* [J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 97: 617-623.
- [17] ZHANG L H,ZHA M M,LI S F,et al. Changes on some quality characteristics of jujube juice with enzymatic hydrolysis prior to *Lactobacillus plantarum* fermentation [J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2022, 16(4): 3196-3207.
- [18] ZHANG L H,TANG P X,LI S F,et al. Sodium alginate-based wall materials microencapsulated *Lactobacillus plantarum* CICC 20022: Characteristics and survivability study [J]. Food Science and Biotechnology, 2022, 31(11): 1463-1472.
- [19] XU J N,QI Y M,ZHANG J,et al. Effect of reduced glutathione on the quality characteristics of apple wine during alcoholic fermentation [J]. Food Chemistry, 2019, 300: 125130.
- [20] 陈亦欣,陈虹吉,叶兴乾,等.酶解和酸解处理对杨梅汁键合态香气释放的影响[J].中国食品学报,2021,21(2):299-307.
- [21] 陈琪,庄建取,陈舒唱,等.干制前处理方法对库买提杏干主要香气物质的影响[J].食品科学技术学报,2021,39(5):145-155.
- [22] 胡贝多,刘鑫磊,战相君,等.益生菌发酵对红枣汁抗氧化活性、营养品质及香气的影响[J].中国酿造,2020,39(2):44-50.
- [23] 马腾臻,官鹏飞,史肖,等.红枣发酵酒香气成分分析及感官品质评价[J].食品科学,2021,42(4):247-253.
- [24] 艾乃吐拉·马合木提,尚德军,魏帅.红枣格瓦斯香气成分的研究[J].食品科技,2014,39(6):76-79.
- [25] WANG L,WANG Y,WANG W,et al. Comparison of volatile compositions of 15 different varieties of Chinese jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) [J]. Journal of Food Science and Technology, 2019, 56(3): 1631-1640.
- [26] 王银,田真,杨晨晨,等.基于顶空气相色谱-离子迁移谱对乳杆菌及产香酵母发酵红枣汁的香气成分分析[J].食品与发酵工业,2022,48(3):266-272.
- [27] RAEISSI S, DIAZ S, ESPINOSA S, et al. Ethane as an alternative solvent for supercritical extraction of orange peel oils [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2008, 45(3): 306-313.
- [28] 任晓宇,锁然,裴晓静,等.红枣白兰地中特征风味物质的感官组学[J].食品科学,2019,40(4):199-205.
- [29] 吴凯,覃业优,蒋立文,等.不同质量分数食盐腌渍艳红辣椒的风味物质分析[J].食品科学,2021,42(24):175-182.
- [30] 蒋咏梅,黄祖新,李欣,等.红曲酿造料酒香酿汁的工艺优化及其挥发性香气成分剖析[J].福建轻纺,2023(9):7-12.
- [31] 袁晶,康三江,曾朝珍,等.益生菌发酵对苹果浆理化性质、抗氧化活性及挥发性风味的影响[J].食品安全质量检测学报,2023,14(18):288-295.
- [32] 王家利,杨晓清,陈亮,等.红树莓果与发酵酒香气成分变化[J].中国酿造,2013,32(3):61-66.
- [33] 任婧楠,潘思轶,王可兴,等.树莓及其加工制品中香气化合物的研究进展[J].食品科学,2013,34(11):363-368.
- [34] GEMERT L J V. Odour thresholds: Compilations of odour threshold values in air, water and other media [M]. Netherlands: Oliemans Punter & Partners BV, 2011.
- [35] 张丽华,刘世豪,靳学远,等.不同处理对发酵红枣汁键合态香气释放的影响[J].精细化工,2023,40(12):2714-2722.
- [36] 王鹏,陈彦雄,赵圆圆,等.基于模糊数学感官评价和混料设计对利口葡萄酒配方优化[J].食品与发酵科技,2022,58(2):52-61.
- [37] WU L,ZHANG Q,ZANG H M,et al. Evaluation of volatile aroma components in blueberry peel, pulp and juice by odor activity value method [J]. Food Industry Technology, 2020, 41(1): 195-200.
- [38] HUANG H, YU P H, ZHAO X, et al. HS-SPME-GC-MS analysis of volatile components of congou black tea processed from Baojing Huangjincha 1 from different harvesting seasons [J]. Food Science, 2020, 41(12): 188-196.
- [39] WU W P, PAN L Y, HU Q P, et al. Multi-indicative component analysis of different species of *Terminalia* L. based on multivariate statistical analysis [J]. Natural Product Research and Development, 2021, 33(1): 23-33.

Effects of *Lactobacillus plantarum* fermentation on volatile aroma components of jujube juice

ZHANG Lihua^{1,2}, CHEN Yunli¹, SHI Yong³, LI Shunfeng⁴, ZHA Mengmeng¹,
LI Changwen^{1,2}, ZONG Wei^{1,2}, WANG Xiaoyuan^{1,2}

1. College of Food and Biological Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Henan Key Laboratory of Cold Chain Food Quality and Safety Control, Zhengzhou 450001, China;

3. Haoxiangni Health Food Co., Ltd., Zhengzhou 451150, China;

4. Research Center of Agricultural Processing Science and Technology, Henan Academy of Agricultural Sciences,
Zhengzhou 450002, China

Abstract: Electronic nose and head space-solid phase microextraction-gas chromatography mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) combined with the odor activity values (OAV) and orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) model were used to study the effects of *Lactobacillus plantarum* CICC 20022 fermentation on volatile aroma compounds in jujube juice. The results showed that fermented jujube juice contained more terpenes, sulfur compounds, aromatic compounds and organosulfur than unfermented jujube juice, and these compounds contribute to the juice a more intense floral and fruity aroma. There were 48 and 42 volatile aroma compounds identified with the total mass concentrations of 4 479.54 $\mu\text{g/L}$ and 6 943.14 $\mu\text{g/L}$ for unfermented and fermented jujube juice, respectively. The mass concentration of acid compounds in fermented jujube juice increased significantly, with decanoic acid increasing by 193.68%, while the types of ester compounds were decreased significantly, and new compounds such as the isopropyl palmitate, citral and nerolidol acetone with floral and fruity aromas were formed in fermented jujube juice. The floral flavour of damascone made the most significant contribution the fragrance of fermented jujube juice. The seven main different volatile aroma components were benzaldehyde, capric acid, benzyl alcohol, nonanoic acid, damastone, lauric acid and caproic acid. Therefore, fermentation with *L. plantarum* could enhance the overall flavor of jujube juice and imparted a floral and fruity aroma to it.

Key words: *Lactobacillus plantarum*; fermentation; jujube juice; volatile aroma component; OPLS-DA model

[责任编辑:杨晓娟]