

基于感官组学分析鉴定无花果提取物 关键特征风味物质

王新惠¹, 何峰², 李瑞丽¹, 王翰书², 梁淼¹, 张逸寒², 潘文亮^{2,*}, 张峻松^{1,*}

(1. 郑州轻工业大学食品与生物工程学院, 河南 郑州 450000;

2. 河北中烟工业有限责任公司技术中心, 河北 石家庄 050051)

摘要: 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱 (headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 联用技术、气相色谱-嗅闻 (gas chromatography-olfactometry, GC-O) 技术结合香气活性值 (odor activity value, OAV) 及香气重组与缺失实验确定无花果提取物的关键特征风味成分。结果表明, 无花果提取物经HS-SPME-GC-MS与GC-O共鉴定出31种化合物, 其中异丁酸、 γ -丁内酯、芳樟醇、壬醛、香兰素、糠醛等18种化合物为无花果提取物重要香气成分 (OAV>1); 重组实验表明重组样品与无花果提取物的感官属性评价结果接近, 表现为果香、甜香、烘焙香、焦糖香等典型的风味特征, 略带酸香、膏香、奶香, 具有明显的无花果提取物风味特征; 缺失实验进一步明确了 γ -己内酯、棕榈酸乙酯、苯甲醇、芳樟醇、香兰素、苯甲醛、4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮、5-羟甲基糠醛、甲基环戊烯醇酮为无花果提取物关键特征风味物质。该研究结果可为无花果特征风味香原料的开发及品质控制提供理论基础。

关键词: 无花果提取物; 气相色谱-质谱; 气相色谱-嗅闻; 香气重组与缺失实验; 关键特征风味物质

Identification of Key Aroma Compounds in Fig Extract through Sensomics Approach

WANG Xinhui¹, HE Feng², LI Ruili¹, WANG Hanshu², LIANG Miao¹, ZHANG Yihan², PAN Wenliang^{2,*}, ZHANG Junsong^{1,*}

(1. School of Food and Biological Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450000, China;

2. Technical Center, Hebei Tobacco Industry Co. Ltd., Shijiazhuang 050051, China)

Abstract: In this study, headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) and gas chromatography-olfactory (GC-O) were applied to identify and analyze the volatile aroma compounds of the ethanol extract of figs. Its key characteristic flavor compounds were analyzed by odor activity (OAV) and aroma recombination and omission tests. The results showed that a total of 40 volatile aroma components were identified, of which 18 compounds, such as isobutyrate, γ -butyl lactone, aromatic camphor, nonaldehyde, vanillin and furfural, were important aroma components in the fig extract (OAV > 1). The aroma recombination experiments showed that the sensory properties of the recombined samples, which had typical aroma characteristics such as fruity, sweet, baked and burnt sweet with slight sour, ointment-like and milky, were similar to those of the fig extract. Furthermore, the aroma omission experiments identified gamma-hexanoate, ethyl palmitate, phenmethanol, aromatic camphor, vanillin, benzaldehyde, 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furan, 5-hydroxymyrfuran, and methyl cyclopentanone as key characteristic flavor compounds of the fig extract. The findings of this study provide a theoretical basis for the development and quality control of fig characteristic flavorings.

Keywords: fig extract; gas chromatography-mass spectrometry; gas chromatography-olfactometry; aroma recombination and omission experiment; key characteristic flavor substances

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230429-286

中图分类号: TS202.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2024) 04-0225-07

收稿日期: 2023-04-29

基金项目: 河北中烟工业有限责任公司重点项目 (HBZY2023A039)

第一作者简介: 王新惠 (1998—) (ORCID: 0009-0003-5128-252X), 女, 硕士研究生, 研究方向为香精香料。

E-mail: w18623822487@163.com

*通信作者简介: 潘文亮 (1974—) (ORCID: 0009-0009-3230-4555), 男, 高级工程师, 硕士, 研究方向为香精香料。

E-mail: pw13003@163.com

张峻松 (1971—) (ORCID: 0000-0002-5990-0834), 男, 教授, 博士, 研究方向为香精香料。

E-mail: 13283712413@163.com

引文格式:

王新惠, 何峰, 李瑞丽, 等. 基于感官组学分析鉴定无花果提取物关键特征风味物质[J]. 食品科学, 2024, 45(4): 225-231.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230429-286. <http://www.spkx.net.cn>

WANG Xinhui, HE Feng, LI Ruili, et al. Identification of key aroma compounds in fig extract through sensomics approach[J].

Food Science, 2024, 45(4): 225-231. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230429-286.

<http://www.spkx.net.cn>

无花果为桑科榕属植物, 富含蛋白质、多酚、维生素、膳食纤维等, 不仅营养丰富、味道甘甜, 同时具有润肺、改善脾胃、治疗咽喉肿痛等药用价值, 是优质的食疗保健性水果^[1-2]。作为一种香味原料, 无花果常以浸膏、精油、酊剂等形式存在于食品、日化等领域。目前国内外有关无花果的研究主要集中在有效成分提取工艺的优化^[3-5]、挥发性成分的提取分析方法及应用^[6-8]、相关制品感官品质的影响因素等方面^[9-11]。如研究人员利用气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用技术鉴定无花果超临界提取物中的19种化合物, 发现主要成分有长链有机酸、香豆素和苯丙烷类化合物^[7]。邓星星等^[11]采用GC-MS、电子鼻及感官评价, 检测出无花果及其果酒的挥发性成分分别为28种和21种, 共有成分8种, 自制果酒不仅保留了无花果的挥发性成分, 且有新的挥发性成分产生。

目前无花果的研究主要围绕药理、保鲜技术、成分分析等^[12], 无花果提取物作为天然香原料, 其组成成分较为复杂, 关于无花果提取物香气活性化合物鲜有报道。为鉴定特征香气成分, 气相色谱-嗅闻(gas chromatography-olfactometry, GC-O)技术、香气活性值(odour activity value, OAV)及香气重组缺失等是找出关键特征风味成分的重要方法。如蔡莉莉等^[13]以感官为导向, 通过GC-MS分析确定了葫芦巴内酯和香兰素为3种市售枫槭浸膏烤甜香的关键致香成分。刘子豪等^[14]利用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术(headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)、GC-O等分析鉴定得知姑娘果特征香气成分为2-甲基丁酸甲酯、甲硫基丙醛和己醛。李瑞丽等^[15]通过HS-SPME-GC-MS分析香荚兰提取物挥发性香气成分, 利用嗅觉阈值、OAV及香气重组实验明确了香兰素、愈创木酚、乙酸等14种化合物为香荚兰特征风味物质。因此, 本研究通过HS-SPME-GC-MS对无花果提取物进行成分分析, 结合GC-O、OAV确定对无花果提取物具有重要贡献的特征风味物质, 并通过香气重组和缺失实验明确无花果提取物关键特征风味物质。旨在为无花果特征风味天然香原料的开发及质量控制提供理论基础, 也为无花果相关产品的风味品质研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

无花果购于云南昆明新泰商贸有限公司。

无水乙醇 天津市富宇精细化工有限公司; 乙酸苯酯(98%)、乙酸(99.5%)、异丁酸(99%)、羟基丙酮(98%)、2,3-丁二醇(98%)、糠醛(99%)、糠醇(标准品)、2-乙酰基呋喃(98%)、5-甲基糠醛(99%)、苯甲醛(98%)、吡咯-2-甲醛(98%)、甲基环戊烯醇酮(99%)、苯甲醇($\geq 98\%$)、 γ -己内酯(98%)、4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮(98%)、芳樟醇(标准品)、反式-2-壬烯醛(97%)、2-乙酰基吡咯(98%)、2-丙酰呋喃(97%)、癸醛(标准品)、DL-苹果酸二乙酯(98%)、5-羟甲基糠醛(98%)、香兰素(99%)、香叶基丙酮(标准品)、邻苯二甲酸二甲酯(98%)、二氢猕猴桃内酯(标准品)、棕榈酸乙酯(97%)、油酸乙酯(标准品)、正构烷烃 北京百灵威科技有限公司; 壬醛(96%)、2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮(95%)、亚麻酸乙酯($\geq 98\%$) 上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 仪器与设备

7890B-5977B GC-MS联用仪(配有ODP-2嗅觉检测器端口) 美国Agilent公司; 手动SPME进样器、50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头 美国Supelco公司; PEN 3.5型便携式电子鼻传感器 德国Airsense公司; B13-3智能恒温定时磁力搅拌器 上海司乐仪器有限公司; EL-204电子天平 瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司; HZ-2电热恒温水浴锅 北京市医疗设备总厂; DLSB-10/25低温冷却液循环泵 郑州凯鹏实验仪器有限公司; RE-52AA旋转蒸发器 上海亚荣生化仪器厂; SHB-3循环水多用真空泵 郑州杜甫仪器厂。

1.3 方法

1.3.1 无花果提取物的制备

采用热风干燥法制备无花果干, 取无花果干果片为原料, 打碎成粉, 采用80%乙醇溶液以料液比为1:5进行热浸提, 回流提取3 h后, 减压过滤除去滤渣, 减压旋蒸除去乙醇, 得到无花果浸膏^[16]。

1.3.2 HS-SPME前处理

参考黄贵元等^[17]的方法,并稍作修改。将萃取头在气相色谱进样口于250℃老化10 min。取0.5 g无花果提取物和1 μL 0.2 μg/μL的乙酸苯酯置于40 mL顶空瓶中,加盖密封,60℃平衡30 min,然后在持续加热和搅拌(200 r/min)条件下,插入萃取头,吸附50 min后,立即取出萃取头并插入GC进样口,250℃解吸3 min。

1.3.3 GC-MS条件和GC-O分析

GC条件:HP-5MS色谱柱(60 m×0.25 mm, 0.25 μm);DB-WAX毛细管色谱柱(30 m×0.25 μm, 0.25 μm);载气:He气;恒流模式2.0 mL/min;升温程序:50℃保持2 min,以5℃/min速率升至180℃,保持5 min,以10℃/min升至250℃,保持5 min;不分流进样;进样口温度250℃;传输线温度280℃。

MS条件:离子源温度:230℃;四极杆温度:150℃;电离电压:70 eV;传输线温度:280℃;质量扫描范围 m/z 30~550^[17]。

定性定量分析:根据NIST17质谱库检索、标准品保留时间、保留指数、香气描述对香气化合物进行定性,采用内标法建立各化合物的标准曲线,对OAV>1的化合物进行定量分析^[18]。

GC-O分析:采用检测频率(detection frequency, DF)法,由8位实验人员对经色谱柱分离出的物质进行嗅闻,统计每种物质的出现频率,记录出现的次数,记为DF值,并筛选频率大于50%的成分为关键风味物质进行分析^[19]。

1.3.4 OAV测定

OAV为各化合物在提取物中的质量浓度与嗅觉阈值的比值;OAV>1,表示该物质对总体香气有贡献,一般来说,OAV越大表示该物质对总体的香气贡献越大^[20]。

1.3.5 无花果提取物及香气重组样品感官评价

经DF法和OAV分析筛选出对无花果提取物整体风味有重要贡献的物质(OAV>1),按其利用内标标准曲线法在提取物中测定的实际浓度进行香气重组。

参照GB/T 10220—2012《感官分析方法学总论》^[21],组织8位专业人员组成感官评价小组(评价小组人员均具有良好的气味感知能力和感官评价经验),对无花果提取物样品及重组样品的香气轮廓进行定量描述性感官分析。实验在25℃室温条件下进行,依据评价标准(表1),对样品进行香气评价,采用十分制。结果取8位感官评价员打分的平均值。

表1 嗅香评价标准

香韵	0分	1~2分	3~5分	6~8分	9~10分
甜香	无	稍有	有	较强	强烈
果香	无	稍有	有	较强	强烈
烘焙香	无	稍有	有	较强	强烈
焦糖香	无	稍有	有	较强	强烈
奶香	无	稍有	有	较强	强烈
酸香	无	稍有	有	较强	强烈
膏香	无	稍有	有	较强	强烈

1.3.6 香气缺失实验

为深入评价OAV>1香气活性化合物的贡献,参考文献[22]进行香气缺失实验。缺失模型即从重组样品中对其一组化合物或单个化合物进行缺失,共设计16个缺失模型。采用3点检验^[23]进行评价,为评价人员提供2个重组模型和1个缺失模型,所有的样品随机编码,要求评价人员在每组样品中选择差异较大的样品,确定缺失模型和重组模型之间差异的显著性。

1.3.7 电子鼻分析条件

精确称量0.1 g样品,加入40 mL吹扫捕集瓶中,拧紧瓶盖,于室温放置20 min后开始用电子鼻检测。传感器清洗时间为120 s;归零时间为5 s;样品准备时间为5 s;样品采集时间为60 s,载气为洁净空气,载气和样品气体流量均为400 mL/min,每个样品重复测定3次。PEN 3.5型电子鼻由10个加热型金属氧化物传感器阵列、气体流量控制系统及分析控制软件组成,10根传感器描述如表2所示^[17]。

表2 PEN3.5 电子鼻传感器敏感物质

陈列序号	传感器	敏感物质
S1	W1C	对芳香化合物敏感
S2	W5S	对氮氧化物敏感
S3	W3C	对氨和芳香族化合物敏感
S4	W6S	对氢敏感
S5	W5C	对烯烃和芳香族化合物敏感
S6	W1S	对烷烃敏感
S7	W1W	对萜类和含硫化合物敏感
S8	W2S	对醇类、部分芳香族化合物敏感
S9	W2W	对芳香族化合物和有机硫化物敏感
S10	W3S	对烯烃敏感

1.4 数据处理与分析

所有实验均重复9次,实验结果以 $\bar{x} \pm s$ 表示。采用Origin 2019软件绘制香气轮廓雷达图;采用Excel和SPSS 22.0统计软件进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 HS-SPME-GC-MS结合GC-O鉴定无花果提取物特征风味物质

利用HS-SPME-GC-MS分析无花果提取物,共鉴定出挥发性香气成分40种,主要包括酸类4种、醇类3种、酯类12种、醛类7种、酮类4种、呋喃类8种、其他类2种。评价人员通过GC-O共感知到31种,结果如表3所示。赵巨堂等^[16]采用HS-SPME-GC-MS法对无花果浸膏进行香气成分分析,发现其主要香气成分有芳樟醇氧化物、糠醛、苯甲醇、高级脂肪酸等化合物,且含量较高,这可能是对无花果提取物特征风味有重要贡献的香气化合物。

酯类化合物是一类重要的香气活性化合物,大多具有水果香气,可赋予无花果提取物果香、花香和甜香。 γ -内酯类化合物是果香的重要香气物质^[24],广泛存在于水果、葡萄酒、奶制品等多种食品^[25-26]。其中 γ -丁内酯具有微弱的好闻的淡奶油芳香, γ -己内酯具有椰香、甜香,一些高级脂肪酸乙酯,如棕榈酸乙酯、亚麻酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯等,均具有微弱的脂香味和奶油香。其中, γ -己内酯DF值最高(DF=7), γ -丁内酯(DF=4)、棕榈酸乙酯(DF=5)具有较高的DF值,这些化合物对无花果提取物的整体香气轮廓具有重要贡献。

呋喃类是无花果提取物中另一类重要的香气活性化合物,其种类和含量均较高。其中糠醛、5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛、2-乙酰基呋喃、4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮的检测频率较高(DF \geq 4),且这些化合物均具有甜香、焦糖及焙烤特征香气。有研究报道^[27],含糖丰富的食品在热加工过程中会产生大量的糠醛和5-羟甲基糠醛、2-乙酰基呋喃、4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮等焦糖香物质,表明焦糖香物质的形成均与糖类物质有关,无花果是一种含糖量丰富的果实,因此,在无花果提取物中检测到这类物质含量较多。

醛类化合物中苯甲醛(DF=6)具有苦杏仁、坚果香,在香精香料中常用来配制花香香精;壬醛(DF=4)具有油脂气息,可为果汁等产品贡献花香和果香;反式-2-壬烯醛(DF=4)具有花香和果香;香兰素(DF=5)具有奶香、花香,共同构成了无花果提取物丰富的果香、甜香、烘焙香等特征香气^[27]。酸类化合物主要呈酸香,其存在可以使风味更加饱满,可为无花果提取物提供酸香香韵,如异丁酸(DF=5)。

醇类是一类阈值较高的挥发性化合物,主要是多不饱和脂肪酸在一系列酶的作用下发生脂质氧化的产物^[28]。其中苯甲醇(DF=5)具有微弱的芳香、花香和果香,芳樟醇的DF值最高(DF=7),香气较为复杂,兼有花香、果香和木香^[29],共同赋予了无花果提取物花香、果香气息,对无花果提取物的整体香气轮廓具有重要贡献。

酮类化合物大多被认为呈脂香和焦香,且随着碳链的增长呈现较强的花香气息^[30],酮类物质主要由脂肪氧化、酯类分解或糖类热解反应形成^[31]。如甲基环戊烯醇酮(DF=6)具有焦糖、坚果香气,为无花果提取物的特征风味做出重要贡献。

表3 HS-SPME-GC-MS及GC-O鉴定结果
Table 3 Results of HS-SPME-GC-MS and GC-O identification

序号	特征风味物质	R ^f		鉴定方法	香气描述	DF
		HP-5MS	DB-WAX			
1	乙酸	619	1462	MS, RI, O, S	酸香	3
2	异丁酸	753	1574	MS, RI, O, S	酸香	5
3	羟基丙酮	674	1317	MS, RI, O, S	焦糖、甜味	3
4	2,3-丁二醇	796	1580	MS, RI, O, S	甜香、奶香、果香	1
5	糠醛	835	1467	MS, RI, O, S	焦糖香	5
6	糠醇	864	1666	MS, RI, O, S	奶香、甜香、焦香	4
7	2-乙酰基呋喃	912	1501	MS, RI, O, S	甜香、坚果香、焦糖香	5
8	γ -丁内酯	916	1640	MS, RI, O, S	花香、果香	4
9	5-甲基糠醛	966	1570	MS, RI, O, S	焦糖香、坚果香	5
10	苯甲醛	961	1508	MS, RI, O, S	苦杏仁、坚果香	6
11	2-吡咯甲醛	1015	2009	MS, RI, O, S	烘烤香气	2
12	甲基环戊烯醇酮	1034	1837	MS, RI, O, S	焦糖、坚果香气	6
13	苯甲醇	1035	1877	MS, RI, O, S	果香、花香	5
14	γ -己内酯	1056	1689	MS, RI, O, S	甜香、药草香	7
15	壬醛	1103	1397	MS, RI, O, S	油脂气息	4
16	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮	1060	2033	MS, RI, O, S	焦糖香、甜香	5
17	芳樟醇	1104	1504	MS, RI, O, S	花香、果香、木香	7
18	反式-2-壬烯醛	1162	1542	MS, RI, O, S	花香、果香	4
19	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮	1162	2264	MS, RI, O, S	焦糖香	3
20	2-乙酰基吡咯	1063	1980	MS, RI, O, S	烘烤香	1
21	2-丙酰基呋喃	1016	1571	MS, RI, O, S	焦糖	3
22	癸醛	1195	1502	MS, RI, O, S	果香、油脂气息	1
23	DL-苹果酸二乙酯	1270	2060	MS, RI, O, S	果香	2
24	5-羟甲基糠醛	1233	2528	MS, RI, O, S	焦糖香、烘烤香	5
25	香兰素	1415	2566	MS, RI, O, S	奶香、花香	5
26	香叶基丙酮	1458	1862	MS, RI, O, S	青香、果香、蜡香	2
27	邻苯二甲酸二甲酯	1466	2325	MS, RI, S	带芳香族气味	1
28	二氢猕猴桃内酯	1525	2354	MS, RI, O, S	香豆素样香气	4
29	棕榈酸乙酯	1978	2288	MS, RI, O, S	微弱蜡香和奶油香气	5
30	油酸乙酯	2164	2476	MS, RI, O, S	花果香气	3
31	亚麻酸乙酯	2173	2542	MS, RI, O, S	果香	2

注: R^f.化合物在非极性柱HP-5MS上的保留指数、化合物在极性柱DB-WAX上的保留指数; MS.经质谱库检索鉴定; O.化合物通过气味描述进行识别; S.与标准品的比较鉴定; RI.经保留指数对比; DF.使用HP-5MS色谱柱对无花果提取物中各成分的检测频率。

2.2 无花果提取物特征风味物质OAV分析结果

OAV是挥发性成分含量与其在食物中检测阈值的比值,能够反映某个香气化合物对整体香气的贡献程度,OAV在0.1~1.0内表明化合物具有修饰整体风味的作用,大于1.0表明该化合物是关键风味物质,可影响样品整体风味,且OAV越大表示对样品的整体风味贡献越大。由表4可知,鉴定出18种香气化合物的OAV大于1。组成无花果提取物的特征风味物质中包括酯类8种、醇类3种、呋喃类8种、醛类6种、酮类3种、酸类2种、杂环类1种。其中酯类、醇类、呋喃类的含量较高,分别占总量的20.94%、18.87%、44.87%。

内酯类化合物对样品整体风味的形成具有重要作用,如 γ -己内酯在芒果、杏、桃等多种水果的香气中具有重要贡献作用^[32-36];二氢猕猴桃内酯具有甜香、果香气息^[37];棕榈酸乙酯具有奶油香;苯甲醇和芳樟醇具有果香和花香;5-羟甲基糠醛、甲基环戊烯醇酮和4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮具有焦糖香、烘烤香,这些物质的OAV均大于100,表明这些物质对无花果提取物的风味贡献均较大。其次是苯甲醛、壬醛、香兰素、糠醛、糠醇、2-乙酰基呋喃、5-甲基糠醛、二氢猕猴桃内酯,这些物质的OAV相对较大,同时对风味轮廓的形成起重要作用。其中,香兰素的含量不高(20.31 mg/kg),但因其阈值低(0.578 mg/kg)而被鉴定为特征风味物质,类似的物质有壬醛。除此之外,部分化合物的含量较高,但由于阈值高得到的OAV小于1,如乙酸(900 mg/kg)、2-乙酰基吡咯(170 mg/kg)、2,3-丁二醇(1 000 mg/kg),说明化合物的含量高低并不能代表对样品整体风味的贡献强弱,由此推测这些物质对无花果提取物风味轮廓的形成影响较小。

表4 无花果提取物中关键风味物质的含量、阈值及OAV (n=3)
Table 4 Contents, threshold values and OAV of key flavor substances in fig extract (n = 3)

序号	特征风味物质	定量离子	回归方程	R ²	含量/(mg/kg)	阈值/(mg/kg)	OAV
1	乙酸	60	y=5.463 7x-0.011 8	0.999 0	804.41±0.65	900	0.89
2	异丁酸	43	y=4.756 3x+0.002 1	0.998 0	18.41±0.23	29	0.63
3	羧基丙酮	43	y=5.304 8x-0.002 9	0.990 0	46.14±0.62	50	0.92
4	2,3-丁二醇	45	y=5.008 3x-0.003 5	0.999 6	878.91±0.98	1 000	0.88
5	糠醛	96	y=5.077 6x-0.001 3	0.999 4	308.50±1.07	9	34.27
6	糠醇	98	y=5.040 8x-0.002 6	0.998 5	106.67±0.21	4.5	22.82
7	2-乙酰基呋喃	95	y=5.110 8x-0.007 9	0.999 4	224.60±0.49	15	14.97
8	γ -丁内酯	86	y=4.995 3x+0.006 6	0.999 1	98.50±0.18	50	1.97
9	5-甲基糠醛	110	y=4.990 3x+0.001 8	0.999 7	531.28±0.64	16	33.21
10	苯甲醛	106	y=4.866 6x+0.004 0	0.999 4	163.40±0.13	3.5	46.68
11	2-吡咯甲醛	95	y=4.870 1x+0.000 3	0.999 1	25.22±0.75	65	0.39
12	甲基环戊烯醇酮	112	y=4.824 9x+0.005 2	0.998 9	218.78±0.81	2	109.39
13	苯甲醇	79	y=5.042 x-0.014 7	0.998 6	628.00±0.07	5.5	114.18
14	γ -己内酯	85	y=4.943 9x+0.000 8	0.999 0	983.76±1.23	1.6	614.85
15	壬醛	57	y=4.888 6x+0.000 6	0.999 5	6.06±0.28	0.23	26.34
16	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮	128	y=4.923 1x+0.002 4	0.999 5	587.60±0.46	1.7	345.29
17	芳樟醇	71	y=4.861 4x+0.003 2	0.999 2	178.00±0.35	1	178.00
18	反式-2-壬烯醛	138	y=4.870 1x+0.000 3	0.999 0	19.60±0.91	17	1.15
19	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮	144	y=5.013 3x-0.001 6	0.999 8	198.68±0.65	200	0.99
20	2-乙酰基吡咯	94	y=5.151 4x-0.006 3	0.998 8	158.64±0.59	170	0.93
21	癸醛	57	y=5.063 x+0.000 1	0.999 5	2.60±0.35	3.8	0.68
22	2-丙酰呋喃	95	y=5.127 x-0.000 6	0.998 7	47.42±0.94	—	—
23	DL-苹果酸乙酯	117	y=4.900 2x+0.000 2	0.999 3	8.46±0.07	10	0.85
24	5-羟甲基糠醛	97	y=5.018 x+0.002 8	0.999 6	824.17±1.12	5	164.83
25	香兰素	151	y=4.861 4x+0.000 5	0.998 6	20.31±0.31	0.578	35.14
26	香叶基丙酮	43	y=4.990 0x-0.000 1	0.999 4	4.90±0.58	6	0.82
27	邻苯二甲酸二甲酯	163	y=5.033 9x-0.002 5	0.999 5	158.63±0.97	—	—
28	二氢猕猴桃内酯	43	y=5.020 8x-0.002 1	0.999 7	59.13±1.05	6	9.85
29	棕榈酸乙酯	88	y=5.103 4x-0.007 2	0.999 2	358.00±0.47	1.5	238.67
30	油酸乙酯	71	y=4.899 5x+0.000 9	0.996 3	29.41±0.64	—	—
31	亚麻酸乙酯	79	y=5.162 8x-0.005 4	0.999 5	56.5±0.37	—	—

注:嗅觉阈值引自《化合物嗅觉阈值汇编》;—未检索到。

2.3 香气重组与缺失实验

为进一步证实无花果提取物中的特征香气化合物,将OAV>1的18种物质进行香气重组与缺失实验。由图1可知,重组样品与无花果提取物香气属性相比较,果香、焦糖香、烘焙香等香韵较无花果提取物的得分稍高,重组样品与无花果提取物的香气轮廓相似,表明重组样品成功地模拟了无花果提取物的整体风味特征。

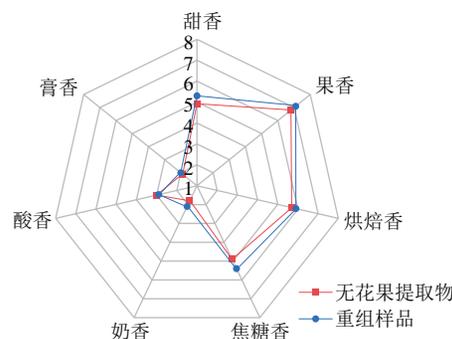


图1 重组样品及无花果提取物的嗅香气轮廓图

Fig. 1 Aroma profile of recombined samples and fig extract

为深入评价OAV>1香气活性化合物的贡献,设计了16个缺失模型,对其中一组化合物或单个化合物进行缺失。如表5所示,所有的评价人员能够识别出缺乏所有酯类物质的模型(模型1),且具有非常高的显著性,说明酯类化合物表现出的果香、甜香在无花果提取物的整体特征风味中发挥了重要作用。除 γ -丁内酯、二氢猕猴桃内酯外(OAV>200)的所有酯(模型1-3)缺失时,与重组模型无显著差异(P>0.05),因此,说明 γ -丁内酯、二氢猕猴桃内酯对整体风味作用不明显。进一步对 γ -己内酯(模型1-1)、棕榈酸乙酯(模型1-2)分别建立缺失模型,发现 γ -己内酯的缺失与重组模型具有极显著差异(P<0.01),棕榈酸乙酯缺失时与重组模型相比具有显著差异(P<0.05),说明 γ -己内酯和棕榈酸乙酯对整体风味具有重要作用。对醇类物质分别做缺失实验,发现芳樟醇(模型2-1)和苯甲醇(模型2-2)的缺失与重组模型相比差异显著(P<0.05),可知芳樟醇和苯甲醇具有的果香、甜香对无花果提取物整体香气具有重要作用。缺失所有醛类(模型3)时与重组模型相比具有极显著差异(P<0.01)。当缺失苯甲醛(模型3-1)时与重组模型相比具有极显著差异(P<0.01),缺失香兰素(模型3-2)时与重组模型相比差异显著(P<0.05),可知这两种物质对整体风味形成具有一定的作用。缺失所有呋喃类化合物(模型4)时与重组模型相比具有高度显著差异(P<0.001)。对OAV>100的化合物分别进行缺失实验,发现缺失5-羟甲基糠醛(模型4-1)时与重组模型相比具有极显著差异(P<0.01),缺失4-羟基-2,5-

二甲基-3(2*H*)-呋喃酮(模型4-2)时与重组模型相比具有显著差异($P < 0.05$),进一步省略糠醛(模型4-3)时与重组模型相比差异不显著($P > 0.05$);此外,缺失除4-羟基-2,5-二甲基-3(2*H*)-呋喃酮、5-羟甲基糠醛、糠醛的所有呋喃类物质(模型4-3和模型4-4)与重组模型相比无显著差异($P > 0.05$),因此,说明4-羟基-2,5-二甲基-3(2*H*)-呋喃酮、5-羟甲基糠醛表现出的焦糖、烘焙香气对无花果提取物香气具有重要作用。缺失甲基环戊烯醇酮(模型5)时与重组模型相比具有显著差异($P < 0.05$),说明甲基环戊烯醇酮对风味影响具有一定的作用。结果表明, γ -己内酯、棕榈酸乙酯、苯甲醇、芳樟醇、香兰素、苯甲醛、4-羟基-2,5-二甲基-3(2*H*)-呋喃酮、5-羟甲基糠醛、甲基环戊烯醇酮是无花果提取物特征风味的重要来源。

表5 无花果提取物完整重组样品的缺失实验

Table 5 Results of omission experiments for complete recombinant samples of fig extract

模型	缺失模型	<i>n</i>	显著性
1	所有酯类	9	***
1-1	γ -己内酯	8	**
1-2	棕榈酸乙酯	7	*
1-3	γ -丁内酯、二氢猕猴桃内酯	5	
2-1	芳樟醇	7	*
2-2	苯甲醇	7	*
3	所有醛类	9	**
3-1	苯甲醛	8	**
3-2	香兰素	6	*
3-3	反式-2-壬烯醛、壬醛	3	
4	所有呋喃类	10	***
4-1	5-羟甲基糠醛	8	**
4-2	4-羟基-2,5-二甲基-3(2 <i>H</i>)-呋喃酮	7	*
4-3	糠醛	4	
4-4	5-甲基糠醛、糠醇、2-乙酰基呋喃	3	
5	甲基环戊烯醇酮	7	*

注:*n*: 10个评价人员每次实验判断正确的个数; *: 差异显著($P < 0.05$); **: 差异极显著($P < 0.01$); ***: 差异高度显著($P < 0.001$)。

2.4 电子鼻分析

电子鼻的10个金属传感器能针对不同气体产生不同响应信号。对 γ -己内酯、棕榈酸乙酯、苯甲醇、芳樟醇、香兰素、苯甲醛、4-羟基-2,5-二甲基-3(2*H*)-呋喃酮、5-羟甲基糠醛、甲基环戊烯醇酮按比例调配后的混合样品与无花果提取物进行电子鼻分析。图2为混合物与无花果提取物的电子鼻雷达图,可以看出,两者在W1W传感器的响应值最大,其次是W2W传感器,这与样品中具有类似萜烯结构香气成分、芳香类化合物有关^[38]。另外两者在W1S、W2S、W5S均有响应,且差别不大。综合来看,无花果提取物相比于混配样品在10个传感器的响应值整体偏低,两者的香气轮廓高度相似,表明混配样品能够很好地反映无花果提取物的香气特征。

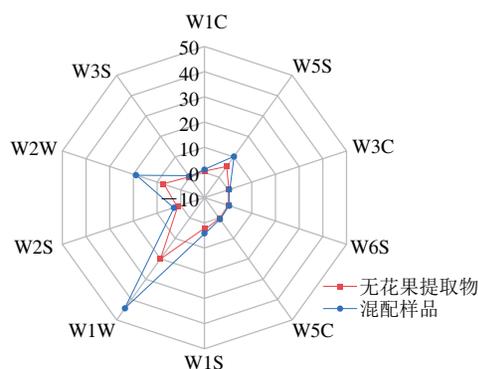


图2 混配样品及无花果提取物的电子鼻数据雷达图

Fig. 2 Radar plot of electronic nose data for mixed samples and fig extract

3 结论

本研究利用HS-SPME-GC-MS、GC-O分析、DF法结合OAV、香气重组缺失实验对无花果提取物的香气成分进行分析。GC-MS与GC-O共鉴定出31种化合物,结合OAV确定18种重要风味物质。经重组实验验证,重组样品与无花果提取物的香气轮廓相似度高,呈现果香、甜香、烘焙香、焦糖香等典型的风味特征,略带酸香、膏香、奶香,具有明显的无花果提取物风味特征。采用缺失实验进一步明确无花果提取物关键特征风味物质,结果表明 γ -己内酯、棕榈酸乙酯、苯甲醇、芳樟醇、香兰素、苯甲醛、4-羟基-2,5-二甲基-3(2*H*)-呋喃酮、5-羟甲基糠醛、甲基环戊烯醇酮为无花果提取物的关键特征风味物质。通过电子鼻对9种关键特征风味物质的混配样品和无花果提取物进行对比分析,发现两者的香气轮廓具有高度相似性,表明混配样品能够很好地反映无花果提取物的香气特征。上述实验结果明确了无花果提取物的特征风味成分,可为无花果特征风味的香原料的开发及质量控制提供理论支撑,同时为无花果风味相关产品的研究提供参考。

参考文献:

- [1] 古丽尼沙·卡斯木, 木合塔尔·扎热, 张东亚, 等. 基于因子分析的无花果引进品种果实品质性状综合评价[J]. 食品科学, 2018, 39(1): 99-104. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201801015.
- [2] 王新茗, 贾传青, 王晓, 等. 无花果热风干燥过程中水分变化及其品质研究[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(11): 71-78. DOI:10.12161/j.issn.1005-6521.2022.11.010.
- [3] 王振斌, 刘加友, 马海乐, 等. 无花果多糖提取工艺优化及其超声波改性[J]. 农业工程学报, 2014, 30(10): 262-269. DOI:10.3969/j.issn.1002-6819.2014.10.033.
- [4] 潘悠优, 花佩, 王允祥, 等. 无花果多糖提取、分离纯化及生物活性的研究进展[J]. 食品科学, 2016, 37(17): 289-295. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201617048.
- [5] SHAHINUZZAMAN M, YAAKOB Z, SANI N A, et al. Optimization of extraction parameters for antioxidant and total phenolic content of *Ficus carica* L. Latex from white genoa cultivar[J]. Asian

- Journal of Chemistry, 2019, 31(8): 1859-1865. DOI:10.14233/ajchem.2019.21946.
- [6] 戴勇, 张晓霞, 李炎强, 等. 无花果精油香味成分的分析及在卷烟中的应用[J]. 烟草科技, 2003(8): 23-26.
- [7] DENG S B, CHEN J P, CHEN Y Z, et al. Chemical composition analysis of extracts from *Ficus hirta* using supercritical fluid[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 359(1): 1-7. DOI:10.1088/1757-899X/359/1/012020.
- [8] GUI Q W, RONG Z, XIAO H Y. Extraction and the chemical composition analysis of the essential oil flowers of *Ficus hookeriana corneri*[J]. Advanced Materials Research, 2012, 581/582(1): 94-99. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.581-582.94.
- [9] 唐玲. 无花果果酒发酵工艺及其品质研究[D]. 重庆: 西南大学, 2018.
- [10] LACHTAR D, ZAOUAY F, PEREIRA C, et al. Physicochemical and sensory quality of dried figs (*Ficus carica* L.) as affected by drying method and variety[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2022, 46(3): 1-13. DOI:10.1111/JFPP.16379.
- [11] 邓星星, 江英, 马越, 等. 无花果及其果酒挥发性成分的研究[J]. 中国酿造, 2016, 35(3): 98-103. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2016.03.022.
- [12] 龙熙, 田祥坤, 刘晓庚. 基于文献计量分析无花果的研究现状与发展趋势[J]. 食品工业科技, 2019, 40(13): 277-282. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2019.13.046.
- [13] 蔡莉莉, 赵志伟, 席高磊, 等. 3种市售枫槭浸膏关键致香成分感官导向分析[J]. 烟草科技, 2020, 53(11): 36-42. DOI:10.16135/j.issn1002-0861.2020.0252.
- [14] 刘子豪, 王笑园, 傅姚, 等. SPME-GC-MS与SPME-GC-O协同鉴定菇娘果关键香气成分[J]. 食品科学, 2022, 43(20): 296-303. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210726-306.
- [15] 李瑞丽, 田数, 郭春生, 等. 基于感官导向的香荚兰特征风味物质分析及重构[J]. 食品科学, 2023, 44(4): 217-223. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220421-270.
- [16] 赵巨堂. 增香型植物精油、浸膏的筛选及其在卷烟加香中的应用[D]. 南昌: 南昌大学, 2022. DOI:10.27232/d.cnki.gnchu.2022.003595.
- [17] 黄贵元, 赵海娟, 高阳, 等. 基于HS-SPME-GC-MS和电子鼻技术对干枣及其不同提取物挥发性成分分析[J]. 食品科学, 2022, 43(10): 255-262. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210531-368.
- [18] 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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20171106-060.
- [19] TIAN P, ZHAN P, TIAN H L, et al. Analysis of volatile compound changes in fried shallot (*Allium cepa* L. var. *aggregatum*) oil at different frying temperatures by GC-MS, OAV, and multivariate analysis[J]. Food Chemistry, 2021, 345: 128748. DOI:10.1016/J.FOODCHEM.2020.128748.
- [20] LU C, ZHANG Y Y, ZHAN P, et al. Characterization of the key aroma compounds in four varieties of pomegranate juice by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), gas chromatography-olfactometry (GC-O), odor activity value (OAV), aroma recombination, and omission tests[J]. Food Science and Human Wellness, 2023, 12(1): 151-160. DOI:10.1016/J.FSHW.2022.07.033.
- [21] 国家质量监督检验检疫总局. 感官分析 方法学 总论: GB/T 10220—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [22] CHEN S, WANG C C, QIAN M, et al. Characterization of the key aroma compounds in aged Chinese rice wine by comparative aroma extract dilution analysis, quantitative measurements, aroma recombination, and omission studies[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(17): 4876-4884. DOI:10.1021/acs.jafc.9b01420.
- [23] 国家质量监督检验检疫总局. 感官分析方法 三点检验: GB/T 12311—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012: 6.
- [24] 于海燕, 姚文倩, 陈臣, 等. 内酯类化合物在食品中的风味贡献及形成机制[J]. 现代食品科技, 2022, 38(5): 337-349; 55. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.5.0954.
- [25] 聂庆庆, 徐岩, 范文来. 固相萃取结合气相色谱-质谱技术定量白酒中的 γ -内酯[J]. 食品与发酵工业, 2012, 38(4): 159-164. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.2012.04.022.
- [26] 张圆圆, 刘文敬, 张斌斌, 等. 不同类型桃果实内酯芳香物质构成与重要性评价[J]. 中国农业科学, 2022, 55(10): 2026-2037. DOI:10.3864/j.issn.0578-1752.2022.10.012.
- [27] 张玉玉, 宋弋, 李全宏. 食品中糠醛和5-羟甲基糠醛的产生机理、含量检测及安全性评价研究进展[J]. 食品科学, 2012, 33(5): 275-280.
- [28] 李佳霖, 杨焱, 李文, 等. 大球盖菇干制过程香气变化规律及与关键酶促反应的关联性[J]. 食品科学技术学报, 2023, 41(1): 30-42. DOI:10.12301/spxb202200616.
- [29] 范捷, 王秋霜, 秦丹丹, 等. 红茶品质及其相关生化因子研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(3): 246-253. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190217-077.
- [30] 蒋鹏飞, 王赵改, 史冠莹, 等. 不同干燥方式的苦瓜粉品质特性及香气成分比较[J]. 现代食品科技, 2020, 36(3): 234-244. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.3.031.
- [31] 秦丹丹. 干制方式对无花果品质的影响及无花果茶的研制[D]. 太原: 山西大学, 2018.
- [32] 肖作兵, 蒋新一, 牛云蔚. 水果香气物质分析研究进展[J]. 食品科学技术学报, 2021, 39(2): 14-22. DOI:10.12301/j.issn.2095-6002.2021.02.003.
- [33] WILSON C W, SHAW P E, KNIGHT R J. Importance of some lactones and 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone to mango (*Mangifera indica* L.) aroma[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1990, 38(7): 1556-1559. DOI:10.1021/jf00097a028.
- [34] 张波, 韩舜愈, 蒋玉梅, 等. 杏果挥发性风味成分分析[J]. 食品科学, 2008, 29(12): 559-563. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2008.12.130.
- [35] WANG Y J, WANG D, LV Z Z, et al. Analysis of the volatile profiles of kiwifruits experiencing soft rot using E-nose and HS-SPME/GC-MS[J]. LWT-Food Science and Technology, 2023, 173: 1-8. DOI:10.1016/J.LWT.2022.114405.
- [36] 谭凤玲, 詹萍, 王鹏, 等. 基于感官评价及GC-MS结合OPLS-DA分析热杀菌对蜜桃汁呈香品质的影响[J]. 中国农业科学, 2022, 55(12): 2425-2435. DOI:10.3864/j.issn.0578-1752.2022.12.013.
- [37] 徐春晖, 王远兴. 基于GC-MS结合化学计量学方法鉴别3种江西名茶[J]. 食品科学, 2020, 41(20): 141-150. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190925-309.
- [38] 李瑞丽, 尹冬辰, 王新惠, 等. 干燥方式对红枣片动力学及挥发性成分的影响[J]. 精细化工, 2023, 40(2): 297-304. DOI:10.13550/j.jxhg.20220590.