

HS-SPME-GC-MS 在水果产品挥发性物质检测中的研究进展

Research progress of HS-SPME-GC-MS in the detection of volatile substances in fruit products

庞纪伟^{1,2} 殷菲胧¹ 刘云芬¹ 曲德智²

PANG Ji-wei^{1,2} YIN Fei-long¹ LIU Yun-fen¹ QU De-zhi²

梁园丽¹ 谢冬娣¹ 廖玲燕¹ 帅良¹

LIANG Yuan-li¹ XIE Dong-di¹ LIAO Ling-yan¹ SHUAI Liang¹

(1. 贺州学院食品与生物工程学院广西康养食品科学与技术重点实验室, 广西 贺州 542899;

2. 广西科技大学生物与化学工程学院, 广西 柳州 545006)

(1. Food and Biological Engineering, Guangxi Key Laboratory of Health Care Food Science and Technology, Hezhou University, Hezhou, Guangxi 542899, China; 2. College of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou, Guangxi 545006, China)

摘要:从顶空固相微萃取—气质联用(HS-SPME-GC-MS)技术在水果产品挥发性物质检测中的应用角度,阐述其在水果风味检测中的重要地位和意义。简要概述了顶空固相微萃取—气质联用技术的原理和特点,重点概括了其在不同种类的新鲜水果、贮藏保鲜后的水果以及果汁、果酒、果茶等水果加工产品中挥发性物质的研究进展,同时对顶空固相微萃取—气质联用技术在水果风味检测中的发展方向进行了展望。

关键词:顶空固相微萃取—气质联用;挥发性物质;水果;贮藏保鲜;分析检测

Abstract: From the perspective of the application of headspace solid-phase microextraction-mass spectrometry coupled with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) technology in the detection of volatile substances in fruit products, this paper discusses its important position and significance in fruit flavor detection. This paper briefly outlines the principles and characteristics of headspace solid-phase

microextraction-mass spectrometry coupled with gas chromatography-mass spectrometry, and highlights the progress of its research on volatile substances in different kinds of fruit raw materials, stored and preserved fruits as well as fruit processed products such as fruit juice, fruit wine, and fruit tea, and also provides an outlook on the research direction of headspace solid-phase microextraction-mass spectrometry coupled with gas chromatography-mass spectrometry in fruit flavor detection.

Keywords: headspace solid-phase microextraction-mass spectrometry coupled with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS); volatiles components; fruits; storage preservation; analysis and detection

水果的独特风味、外观颜色以及营养价值是评判其质量的基本功能特性,浓郁的水果芳香是影响消费者个人偏好的主要因素之一^[1]。游离态的挥发性化合物及非游离态的糖苷键合类化合物是水果中香气物质的主要存在形式,游离态的香味物质研究可以为水果的加工利用提供理论依据,键合态挥发性物质可以在一定条件下发生断裂^[2],变为游离态以强化水果的香气。因此,键合态香气物质释放技术可增强水果及其产品在加工和贮藏中的损失。而食物的特征香气通常是数十种或数百种复杂的挥发性分子共同作用的结果,主要为在痕量水平上发现的疏水性物质^[3]。水果中的挥发性化合物成分复杂且种类繁多,主要由酯、醇、醛、酮、内酯、萜类组成^[4],不同

基金项目:国家自然科学基金项目(编号:31860457);贺州学院教授科研启动基金(编号:HZUJS202104);广西高等教育本科教学改革工程项目(编号:2021JGZ160)

作者简介:庞纪伟,男,广西科技大学在读硕士研究生。

通信作者:廖玲燕(1986—),女,贺州学院助理研究员,硕士。

E-mail: 31586603@qq.com

帅良(1986—),男,贺州学院教授,博士。

E-mail: shuailiang1212@163.com

收稿日期:2022-06-07 **改回日期:**2022-09-21

的水果有其特定的香气,并且会对新鲜水果和加工过的水果产品的感官品质产生直接影响^[5]。多种挥发性化合物组成的复杂混合物构成水果中的香气成分,在植物生长过程中不断变化,并通过多种生化途径,由大量非挥发性植物前体形成挥发性化合物^[6-7]。对水果中的关键挥发性成分进行准确的分析鉴定,并确定其相关代谢途径中的酶以及控制这些酶的关键基因是一项复杂而困难的工作。目前,提取水果中挥发性物质的技术有溶剂辅助萃取法(SAFE)、同时蒸馏萃取法(SDE)、溶剂萃取法(SD)、顶空固相微萃取法(HS-SPME)、超临界流体萃取法(SFE)、静态顶空(S-HS)以及搅拌棒吸附萃取(SBSE)技术等。每种提取方法均有其优缺点,可以通过多种提取技术联用进行优势互补,对样品中的挥发性物质进行完整性的分析。对提取的挥发性组分进行鉴定的方法有气相色谱—质谱联用技术(GC-MS)、气相—离子迁移谱技术(GC-IMS)、气相色谱—质谱—嗅闻技术(GC-MS-O)、气相—火焰离子化检测—嗅闻技术(GC-FID-O)等。近年来,随着高新技术的不断发展,在对水果挥发性物质检测方面较为普遍的方法是采用多种技术联合分析,如SAFE-GC-MS-O^[8-9]、SPME-GC-MS/GC-FID-O^[10-11]、SPME-PFPD-GC-MS-O^[12]等。

顶空固相微萃取—气质联用(HS-SPME-GC-MS)技术是一种提取鉴定食品中香气物质的方法,可以完成对食品中的复杂挥发性物质提取、定性定量分析,操作简单,具有灵敏度高、不需要溶剂、成本低等特点,被广泛应用于挥发性物质检测方面,且在普通水果中的挥发性成分检测方面已趋于成熟。研究拟概述 HS-SPME-GC-MS 技术的原理及特点,对该技术在水果原料及其贮藏中以及在果汁、果酒、果茶等水果加工产品中的挥发性物质成分检测中的应用进行总结,并对其在水果产品分析上的发展方向进行探讨,了解水果的贮藏保鲜、水果的加工产品中香气对产品的影响,以期为水果延长保质产品提供新思路。

1 HS-SPME-GC-MS 简介

1990 年加拿大 Waterloo 大学 Pawliszyn 教授及其研究小组提出了固相微萃取(SPME)技术,是近年来应用广泛的一种操作简单,集采样、萃取、浓缩、进样于一体、无需溶剂的新型绿色环保样品前处理和富集技术^[13]。顶空固相微萃取(HS-SPME)属于固相微萃取中的一种,其萃取过程是将纤维头暴露在样品顶空,根据相似相溶的原理,利用涂有吸附剂的萃取纤维头,对分布在样品顶部空间和吸附剂之间的易挥发或难挥发性物质进行富集,在这样一种方式下,样品中的待测物质通过扩散、传质在顶部空间和样品之间达到平衡,从而完成萃取。萃取过程

包括两个步骤:① 被分析组分从液相中先扩散到气相中,② 被分析组分从气相中转移到萃取固定相,其中第一步为萃取的控制关键,所以导致挥发性物质萃取比半挥发性物质更容易^[14]。纤维头及涂层是 HS-SPME 的重要组成部分,从最初的熔融石英纤维棒到新型搅拌棒、纳米颗粒和叶片状固相微萃取载体,提高了仪器的萃取速率和效率,在灵敏度检测方面也有较大的提升。随着该技术的迅速发展,智能 SPME 纤维头以其具有高通量样品制备,针对每种涂层萃取头,自动应用正确的参数等优点也被广泛应用。涂层的选择对目标物的富集和分析有直接影响,目前 SPME 涂层包括商业化涂层、基于溶胶—凝胶、电化学和静电纺丝技术涂层和其他涂层(离子液体、金属—有机骨架材料、纳米复合材料等)。这些涂层在挥发性物质检测中的应用各有优缺点,新型涂层能够提高现有商用涂层的萃取效率、灵敏度、热稳定性和机械稳定性等性能,是 SPME 体系中极具前途的吸附剂材料。在对水果中挥发性物质的检测中多采用 65 μm 聚二甲基硅氧烷—二乙烯基苯(PDMS/DVB)萃取纤维头和 50/30 μm 聚二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS)三相萃取头,为了更加快速、准确地检测水果中的挥发性物质,选择对目标分析物有较强的萃取富集能力、有合适的结构和涂层厚度,保证快速吸附、快速脱附且具有高稳定性、热稳定性、耐溶剂、耐酸碱的涂层依旧是 HS-SPME 研究的重要方向。

气相色谱法(GC)具有选择性高、灵敏度高、分离效能高、分析速度快、应用范围广等特点,但其是以气体为流动相,且其难以对化合物进行定性分析,大约只有 15%~20% 的有机物能用气相色谱法进行分析,而质谱(MS)是唯一可以确定分子式的方法,其具有灵敏度高、定性能力强的特点^[15]。气质联用(GC-MS)技术结合了两种仪器的优点,气相色谱成为质谱仪的“分离进样器”,质谱仪则作为“检测器”。GC-MS 技术既有色谱的分离功能又有质谱的鉴别功能,具有高灵敏度、高准确性、高选择性、高效率、应用范围广的特性,随着全二维气相色谱技术与高分辨质谱技术的发展与应用,GC-MS 已成为鉴别和分析未知挥发性和半挥发性有机化合物的首选技术之一。

HS-SPME-GC-MS 技术集萃取、分离、定量和定性于一身,可以对样品进行准确的分析,近年来已被广泛应用于食品的挥发性成分分析中,HS-SPME-GC-MS 的简要技术路线如图 1 所示。

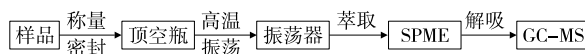


图 1 HS-SPME-GC-MS 简要技术路线图

Figure 1 Brief technical roadmap for HS-SPME-GC-MS

2 HS-SPME-GC-MS 在水果挥发性成分检测中的应用

通过 HS-SPME-GC-MS 技术可以准确地分析水果中的挥发性物质和不同品种水果特有风味的鉴别,水果中的酯类、醛类、醇类、酚类、醚类、酮类、萜类、内酯类以及羰基类化合物是构成水果花香、果香、青香、甜香味的主要挥发性成分。且不同品种、成熟度、贮藏方式、产地的水果挥发性化合物成分和含量差别较大。应用 HS-SPME-GC-MS 技术不仅可以对水果中的挥发性风味物质进行检测分析,还可以对同种水果进行区分鉴定,为水果销售、贮藏保鲜及加工提供依据。

2.1 新鲜水果

2.1.1 水果原料特征风味分析 Yang 等^[16]采用 HS-SPME 结合 GC-MS 技术在 85 个苹果品种的果肉中共检测出 70 种挥发性成分,包括酯类、醇类、醛类、酸类、酮类等化合物,苹果中的乙酸己酯、(E)-2-己烯醛、草蒿脑、2-甲基丁酯乙酸、1-己醇和乙酸丁酯是最丰富的挥发性化合物,且苹果品种间的香气特征成分存在显著差异。陈铭中等^[17]研究发现,生鲜香蕉的香气组分以酯类、醛类和酮类为主,而冷冻干燥后的香蕉粉以酯类和酮类为主,醛类占比较低,且生鲜香蕉与两种真空冷冻干燥香蕉粉的挥发性组分差异较大。张云峰等^[18]发现,采收期游离态威代尔葡萄果实香气经定性分析测得 87 种香气物质,其中香气化合物总含量主要由高级醇类、萜烯类、C₆类香气化合物构成,且葡萄后熟期香气化合物总含量随贮藏时间的延长不断增加。Liu 等^[19]在白桃“湖景蜜露”(HJML)与黄桃“金源”(JY)两个品种的桃中共鉴定出 102 种挥发性物质,其中(E)-2-壬烯醛、1-戊醇和苯乙烯 3 种气味活性化合物在 HJML 中含量丰富,而(Z)-3-己烯基乙酸酯、辛醛、壬醛和 3,5-辛二烯-2-酮 4 种挥发性物质在 JY 中被认为具有更强的香蕉、柑橘类和蜂蜜气味。两个品种的桃挥发性物质含量和种类差异显著,且白桃具有独特的香气。Braga 等^[20]在巴西黄百香果中鉴定出 44 种挥发性化合物,其中 β-蒎烯、对伞花烃、柠檬烯、(Z)-β-罗勒烯、(E)-β-罗勒烯、γ-萜品烯、α-萜品油烯和(E)-4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯萜烯这些化合物被认为是黄色百香果中最重要的风味来源。Li 等^[21]通过 HS-SPME-GC/MS 和转录组测序技术(RNA-Seq)对百香果成熟过程中挥发性物质的形成进行分析,发现醇酰基转移酶(AATs)可能在酯类中起重要作用,苯丙氨酸解氨酶(PAL)为百香果中的 VOCs 的形成提供了底物。在百香果中期果实/变色阶段,挥发性物质积累水平和基因表达水平发生变化,是挥发性物质形成的关键阶段,有利于果实成熟过程中芳香化合物的形成。几种常见水果的挥发性物质见表 1。

表 1 常见水果的主要香气成分

Table 1 The main aroma components of common fruits

水果品种	挥发性物质种类	主要挥发性物质
苹果	酯类、醛类、醇类、酸类、酮类等	乙酸己酯、乙酸丁酯、3-甲基丁酯、乙酰甲基甲醇、香叶醇和丁酸乙酯等
香蕉	酯类、醇类、酮类、羰基化合物等	乙酸丁酯、乙酸戊酯、异戊酸异戊酯、丁子香酚、榄香素、黄樟素等
桃	醇类、醛类、内酯类等	乙酸己酯、乙酸-(2 反)-己烯酯、苯甲醛、叶醇、己醇、辛醇等
葡萄	酯类、醛类、醇类、萜类等	甲酸乙酯、乙酸乙酯、己酸乙酯、橙花醇乙酸酯、乙酸苯乙酯、芳樟醇、香叶醇、橙花醇等
百香果	酯类、萜类、醇类、酮类等	丁酸乙酯、己酸乙酯、乙酸乙酯和 β-紫罗兰酮等
梨	酯类、醇类、醛类等	乙酸乙酯、丙酸乙酯、己醇、己醛、丁酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸己酯等
荔枝	烯类、醇类、醛类、酯类、萜类等	萜烯、乙酸香茅酯、橙花醇、右旋大根香叶烯、α-香柠柠檬烷、α-姜黄烯、α-姜烯和 α-金合欢烯等
猕猴桃	醛类、酯类、醇类、酮类、萜烯类等	丁酸甲酯、丁酸乙酯、(Z)-2-己烯醛、(E)-2-己烯醛、己醛、苯甲酸甲酯等

2.1.2 水果贮藏过程中的风味变化 水果风味物质种类和含量会随着贮藏时间、贮藏温度和采后保鲜处理等方式发生变化,不同的贮藏因素会对水果中的香气种类和含量产生较大的差别,其中低温贮藏对水果成熟过程中挥发性物质合成及转化的影响明显高于其他影响因素。王毓宁等^[22]研究发现,冷藏的冠玉枇杷果实挥发性物质的种类和含量随着贮藏时间会发生变化,己醛的相对含量降低,(E)-2-己醛含量显著增加。冷藏过程中,冠玉枇杷果实的酸味明显下降,蔗糖含量显著减少,主要香气成分己醛和(E)-2-己醛是枇杷采后贮藏品质评价的重要指标。张鹏等^[23]发现,经不同气调处理方法后冷藏 30 d 的“砂蜜豆”甜樱桃中共检出 56 种挥发性物质,其中(E)-2-己烯醛、己醛、苯甲醛、A,4-二甲基-3-环己烯-1-乙醛、(E)-2-己烯醇、芳樟醇、苯甲醇、正己醇、α-松油醇含量较高,己醛、(E)-2-己烯醛和(E)-2-己烯醇是甜樱桃的主要风味物质,各气调方式处理对甜樱桃在整个贮后货架期间的挥发性物质影响存在显著性差异。周立华等^[24]通过 HS-SPME-GC-MS 在冷冻前后的欧李果中共检出 95 种香气成分,其中,冷冻前检出 64 种,冷冻后检出 65 种,乙酸-3-甲基-3-丁烯-1-醇酯和梨醇酯为欧李果的主体香气成分,说明冷冻不会改变欧李果的加工特性,还可以增加果实的成熟香气。辛明等^[25]研究发现,常温(25 ℃)和低

温(6℃)贮藏的百香果果汁中香气成分均以酯类为主,其次为醇类、酮类、醛类、烯炔类、烷烃类、酸类等,且酯类物质在两种贮藏条件下相对含量较高的均是丁酸乙酯、正己酸乙酯、丁酸己酯、乙酸乙酯和己酸己酯,低温贮藏并不影响百香果的主要香气成分组成,但影响香气成分的比例。陶淑华等^[26]发现,低温贮藏的猕猴桃果实中酯类物质的种类和相对含量有所降低,但醛酮类物质种类和相对含量保持了较高的水平,表明低温可以很好地保持猕猴桃果实的特征风味。

随着对水果中挥发性物质研究的深入,科研学者^[21,25]已将水果香气物质形成机理与酶(LOX、AAT、ADH、HPL等)活性的变化相联系起来,并逐步对相关酶的关键基因进行分析,以探究水果中挥发性物质受哪些代谢途径的影响,哪些酶基因会在水果成熟过程中发生变化从而影响挥发性物质的生成,然后通过相关酶基因的克隆和表达,形成水果的关键香气物质,弥补果实风味的损失,提高果实的品质。

2.2 果汁中的香气成分

Zhang等^[27]将检测到的挥发性物质通过标记差异性挥发性有机物对非浓缩(NFC)橙汁和浓缩(FC)橙汁进行鉴别,该方法对两种果汁中的特征性挥发物质鉴别合格率在98%以上,将挥发性标记物与果汁感官特性和品质相联系,通过判断标记性挥发性物质含量的变化为橙汁的鉴别提供了新方法。Liu等^[28]采用HS-SPME/GC-MS对不同品种的苹果汁挥发性特征进行分析,并对混浊的苹果汁和不合格的苹果汁进行表征,以便根据品种对苹果汁进行有效分类;并对挥发性化合物的化学计量进行分析,为选择不同品种的苹果果实用于生产具有更好香气的果汁提供依据。Zhou等^[29]在甜橙汁和柑橘汁中共鉴定出32种常见的挥发性物质,其中甜橙汁的特征挥发性物质有20种,柑橘汁的特征挥发性物质有9种,且由于挥发性物质在两种果汁中的浓度不同,可以通过判断特征性挥发性物质检测两种果汁是否混合,建立了一种高效实用的鉴别非浓缩(NFC)橙汁的方法。周琦等^[30]将宽皮柑橘汁与甜橙汁中的香气成分的差异性进行对比,通过HS-SPME-GC-MS对柑橘汁样品中香气成分进行定性和定量,采用香气活度值计算特征香气,并利用主成分分析进行比较和区分。研究结果表明,16种柑橘汁中共检出77种香气成分,其中甜橙汁中特有香气物质14种,宽皮柑橘汁中特有香气物质7种,两类柑橘汁中萜类化合物的种类和含量均最多,但甜橙汁中的酯类和醇类化合物的种类和含量远高于宽皮柑橘汁。康明丽等^[31]在不同成熟度的大叶尾张蜜柑果汁中共检出37种挥发性风味成分,主要包括酯类、酮类、醛类、醇类和烃类,充分成熟的大叶尾张蜜柑可以保持其香气特征。周琦等^[32]在18个品种的温州蜜柑汁中共检出60种香气成分,其中有

29种为特征香气,别罗勒烯、2-己烯醛、L-香芹酮、十二醛、紫苏醛、茅醇和百里酚为少数品种特征性成分,特征香气成分在不同种类的温州蜜柑中分布具有特征性。袁源等^[33]采用HS-SPME-GC-MS结合保留指数(RI)法验证,对喷雾干燥加工的百香果果粉挥发性成分进行定性,采用峰面积归一化法进行相对定量分析,喷雾干燥所得果粉复溶果汁与原果汁对比分析后,两者风味成分基本类似,比例有较大变化。经热处理后的果粉仍具有主要风味成分,与原果汁风味相似,说明喷雾干燥所得百香果果粉基本可以保持原有风味。

果汁在一定程度上保留了新鲜水果的风味、营养。中国每年对果汁的需求都在增长,市场中果汁品种繁多,不同的原料和加工技术的果汁风味不同,口感和营养也不同。目前对于果汁的鉴别大多是基于果汁之间的代谢物、同位素比、荧光信号等相对丰度差异,通过HS-SPME-GC-MS技术对果汁中的挥发性物质差异来鉴别果汁的真伪研究较少,而这是果汁类加工产品鉴别的一条新思路。

2.3 果酒中的香气成分

酿造工艺和原料对果酒的滋味和风味有很大的影响。Jakub等^[34]在34种欧洲苹果酒中鉴定出58种化合物,由于使用不同的原料和技术,手工生产的苹果酒与大型生产商生产的苹果酒之间存在差异,最显著差异来源有高级醇、酯和辛酸,说明在苹果酒生产企业中使用传统生产技术可以有效地保留当地苹果酒特有的感官品质。Wang等^[35]对26种商业玫瑰红葡萄酒中的51种挥发性化合物进行定量发现,酯类是主要的香气挥发物,且 β -大马酮、3-甲基乙酸丁酯、己酸乙酯和3-MHA是构成玫瑰红葡萄酒的重要挥发性物质,使玫瑰红葡萄酒产生特有的风味。宋晶晶等^[36]通过比较3种加工工艺对葡萄蒸馏酒挥发性香气成分的影响,经检测3种配制葡萄蒸馏酒及基酒有72种挥发性物质,其中酯类、醇类、酸类和醛类4类化合物是影响枸杞甘草配制葡萄蒸馏酒香气的重要成分,对应的香气化合物为辛酸乙酯、癸酸乙酯、己酸乙酯、月桂酸乙酯、异戊醇、苯乙醇、辛酸,且枸杞甘草浸提液配制葡萄蒸馏酒为枸杞甘草配制葡萄蒸馏酒的最佳加工工艺。商滢等^[37]以‘媚丽’葡萄酒为试验材料,通过改变不同萃取条件探究其对葡萄酒挥发性成分的影响,其最适萃取条件为不经超声处理,3000 r/min离心5 min,添加1 g NaCl,萃取温度30℃,该条件有利于提高‘媚丽’葡萄酒香气检测的准确性,为葡萄酒风味物质的提取条件优化提供了思路。周文杰等^[38]在新疆库勒勒香梨酒中共鉴定出51种香气物质,其中醇类化合物15种、酯类19种、醛类5种、酮类4种、酚类2种、酸类3种以及其他化合物3种。付勋等^[39]在玫瑰香橙果酒中鉴定出52种挥发性成分,包含醇类物质13种,酯类物质17种,羧酸类

物质 7 种, 酮类物质 2 种。其中构成玫瑰香橙果酒挥发性风味成分的主要基础物质有乙酸乙酯、乙酸异戊酯、异戊醇、十一酸乙酯、辛酸、癸酸乙酯、苯乙醇等。

果酒中的香气物质复杂, 通过 HS-SPME-GC-MS 技术检测成品酒中的挥发性成分, 可以分析不同原料、酿造技术、菌种等对果酒风味的影响, 如研究人员通过 HS-SPME-GC-MS 技术检测蓝莓果酒^[40]、软儿梨果酒^[41]、大果山楂酒^[42]、三华李果酒^[43]、桑椹酒^[44]等果酒中的挥发性物质来判别果酒的品质。随着酿酒技术的不断发展, 复合果酒成为果酒行业的新趋势, 可以通过 HS-SPME-GC-MS 技术来判别果实原料对复合果酒的影响, 从而对原料进行最佳配比, 进而提升果酒品质, 提高经济效益。

2.4 花果茶中的香气成分

花果茶是由水果搭配花卉和茶叶精制而成的, 是一种类似于茶的饮料, 各种不同的水果和花卉、茶叶复合搭配使花果茶营养成分丰富, 具有舒缓情绪、调和脾胃、滋养肠道、排毒养颜的功效。香气是决定花果茶品质和风味的重要因素之一, 而加工工艺、加工原料会对其香气成分造成不同程度的影响, 如以文冠果叶为原料加工而成的两种果茶, 其挥发性物质种类和主要香气成分有明显差别, 文冠果茶的主要香气成分为醇类、醛类和酮类, 而文冠果金花茶的主要香气物质为醛类和酮类^[45]。丁心等^[46]采用喷雾干燥技术对柠檬速溶果茶粉的条件进行优化, 并通过柠檬精油对其进行增香, 得到了最佳工艺参数, 为速溶果茶粉的加工提供了参考。也有学者^[47]发现酵母的提取物可以降低茶的苦涩味和柠檬酸的酸味, 这不仅避免了果茶香味物质的损失, 还提升了果茶的口感。孙伶俐等^[48]以柠檬果茶为研究对象, 分析冲泡后的果茶中游离态和键合态挥发性物质含量, 发现两种形态的挥发性物质在一定程度上互补, 建立了一种 HS-SPME-GC-MS 检测柠檬果茶中挥发性化合物的方法, 为柠檬果茶加工生产提供了思路。杨颖等^[49]对 3 种香型的枇杷果茶进行研究, 发现不同香型的枇杷有其独特的香气, 赋予枇杷果茶不同的饮用体验, 不仅提高了枇杷的产业利润, 还满足了消费者对枇杷果茶的需求。随着消费者对健康生活的新需求, 中国新茶饮产业发展迅速, 花果茶作为一种营养价值高且健康的产品受到了广大消费者的青睐, 复合果茶加工工艺复杂, 在原料选择与加工贮藏过程中应减少其香气的损失, 并通过合理的技术手段对其进行增香, 使其满足消费者对果茶风味与滋味的要求。

2.5 其他水果加工产品

王冬等^[50]用 HS-SPME-GC-MS 技术在无核白葡萄干中检测出 43 种主要的葡萄干香气。谢辉等^[51]在晒干和晾干两种方式干燥的无核白鸡心葡萄干中分别检测出 48, 54 种香气成分, 葡萄干中的香气物质主要为醛类、酮

类、酯类和醇类等, 两种方式干燥的葡萄干的香气含量存在差异。郭亚娟等^[52]在 22 个品种的荔枝果干中共检出 105 种挥发性物质, 其中 22 个品种荔枝所共有的物质有 12 种。荔枝干中主要挥发性物质由烃类、醇类、醛类、酮类和酯类组成, 不同品种的荔枝干挥发性物质在种类和含量上存在差异。邓媛元等^[53]在 3 种干燥方式干燥的龙眼果干中共检出 44 种挥发性物质, 其中热风干燥 17 种、真空冷冻干燥 34 种、热风—真空冷冻联合干燥 23 种, 干燥方式对龙眼果干中的挥发性物质种类和含量产生了影响。李兴武等^[54]在脆红李鲜果和果脯中共鉴定出 63 种香气成分, 其中脆红李鲜果 36 种、常规渗糖 35 种、真空渗糖 42 种、微波渗糖 38 种、超声波渗糖 33 种, 表明脆红李果脯中保留了脆红李鲜样中部分酯类香气物质, 但脆红李果脯中的醛类、酸类、酮类、烷类含量较脆红李鲜样增加较多。

HS-SPME-GC-MS 技术除了在新鲜水果、果汁、果酒中被广泛应用外, 也可以将其应用到果脯、果干等水果加工产品中。经日晒或烘干的果干, 新鲜水果经过一系列工艺制成的果脯均可以在一定程度上减少水果的营养及微量元素的流失, 但是不同的加工工艺或处理方式会使水果产品中的挥发性物质种类和含量发生变化, 通过 HS-SPME-GC-MS 技术可以快速地检测出与鲜果的差异, 利用电子鼻、电子舌等仪器对这些产品的风味和滋味进行综合分析, 以保证水果干制品的风味。

3 结论与展望

顶空固相微萃取—气质联用技术是一种绿色、高效、灵敏度高的分析检测技术, 该技术在水果及其加工产品中的应用已趋于成熟, 并且在风味检测方面受到了广大科学家的青睐, 然而由于水果中的挥发性及半挥发性物质成分复杂、种类繁多, 因此该技术在水果及其加工产品领域的应用发展还有一些亟待解决的问题: ① 单一的萃取头及萃取条件在水果挥发性物质检测中的应用受到了很大的限制, 应选择不同的萃取头, 优化萃取条件等方法提高对样品的分析效果。② 由于顶空固相微萃取仪器的特殊性不适用于检测固体样品中的难挥发性组分, 而大多数水果都是有硬度的, 所以在对其进行检测时应多关注与其他检测技术结合进行分析, 如顶空固相微萃取—气相色谱—嗅闻—质谱^[55]、固相微萃取—脉冲火焰光度检测—气相色谱—嗅闻—质谱^[12]等使检测的范围更加广泛, 结果更加准确。③ 顶空固相微萃取—气质联用技术可以重点从检测水果鲜果向水果贮藏保鲜过程中挥发性物质损失检测方面发展, 通过研究水果挥发性物质的形成及代谢途径, 对相关酶基因进行分析、克隆, 合成水果特征香气, 达到贮藏保鲜的效果, 提高果实的品质。顶空固相微萃取—气质联用技术将在水果产品挥发性物

质检测中发挥更大的作用,具有蓬勃的发展前景。

参考文献

- [1] DELPHINE M P, SONIA O, JOSÉ G V. From central to specialized metabolism: An overview of some secondary compounds derived from the primary metabolism for their role in conferring nutritional and organoleptic characteristics to fruit [J]. *Frontiers in Plant Science*, 2019, 10: 835.
- [2] 彭邦远, 丁小娟, 赵泽伟, 等. 水解释放刺梨汁键合态香气化合物及糖基组成解析[J]. *食品与机械*, 2019, 35(7): 13-19.
PENG B Y, DING X J, ZHAO Z W, et al. The analysis of the hydrolysis releases of bound aroma compounds and glycosyl composition in *Rose roxburghii* juice[J]. *Food & Machinery*, 2019, 35(7): 13-19.
- [3] EGEA M B, BERTOLO M R V, OLIVEIRA F J G D E, et al. A narrative review of the current knowledge on fruit active aroma using gas chromatography-olfactometry (GC-O) analysis [J]. *Molecules*, 2021, 26(17): 5 181.
- [4] MUNA E H, ZHANG F J, WU F F, et al. Advances in fruit aroma volatile research[J]. *Molecules*, 2013, 18(7): 8 200-8 229.
- [5] SARAVANAN S, RAFAEL D D S, MURUGAN R, et al. Volatile profiling and UHPLC-QqQ-MS/MS polyphenol analysis of *passiflora leschenaultii* DC. fruits and its anti-radical and anti-diabetic properties [J]. *Food Research International*, 2020, 133: 109202.
- [6] ZHANG W L, CHEN T T, TANG J M, et al. Tracing the production area of citrus fruits using aroma-active compounds and their quality evaluation models [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100(2): 517-526.
- [7] COZZOLINO R, DE GIULIO B, PETRICCIONE M, et al. Comparative analysis of volatile metabolites, quality and sensory attributes of *Actinidia chinensis* fruit [J]. *Food Chemistry*, 2020, 316: 126340.
- [8] JULIANA M G, LAURA J P, ALIRIO G, et al. Chemical studies of yellowtamarillo (*Solanum betaceum* Cav.) fruit flavor by using a molecular sensory approach[J]. *Molecules*, 2016, 21(12): 1 729.
- [9] LINDHORST A C, STEINHAUS M. Aroma-active compounds in the fruit of the hardy kiwi (*Actinidia arguta*) cultivars ananasnaya, bojnica, and dumbarton oaks: Differences to common kiwifruit (*Actinidia deliciosa* 'Hayward') [J]. *European Food Research and Technology*, 2016, 242(6): 967-975.
- [10] ZHU J C, WANG L Y, XIAO Z B, et al. Characterization of the key aroma compounds in mulberry fruits by application of gas chromatography-olfactometry (GC-O), odor activity value (OAV), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and flame photometric detection (FPD) [J]. *Food Chemistry*, 2018, 245: 775-785.
- [11] ZHU J C, XIAO Z B. Characterization of the key aroma compounds in peach by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements and sensory analysis[J]. *European Food Research and Technology*, 2019, 245: 129-141.
- [12] DU X F, SONG M, BALDWIN E, et al. Identification of sulphur volatiles and GC-olfactometry aroma profiling in two fresh tomato cultivars[J]. *Food Chemistry*, 2015, 171: 306-314.
- [13] 张文娟, 周考文. HS-SPME-GC-MS 在食品挥发性物质分析中的应用[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(17): 218-224.
ZHANG W J, ZHOU K W. Application of HS-SPME-GC-MS in the analysis of volatile components in food[J]. *Food Research and Development*, 2021, 42(17): 218-224.
- [14] 苗榕芯, 孙莹, 石长波, 等. 顶空固相微萃取气质联用技术在谷物食品中的应用研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(4): 219-224.
MIAO R X, SUN Y, SHI C B, et al. Application research progress of HS-SPME-GC-MS technology in cereal food[J]. *Food Research and Development*, 2020, 41(4): 219-224.
- [15] 顾宛婷, 彭邦远, 丁筑红. 基于 SPME-GC-MS 与 PCA 的不同萃取头萃取刺梨汁香气成分效果比较[J]. *食品与机械*, 2019, 35(1): 47-53.
GU Y T, PENG B Y, DING Z H. Evaluation of aroma components in *Rosa roxburghii* Tratt juice by SPME-GC-MS and PCA[J]. *Food & Machinery*, 2019, 35(1): 47-53.
- [16] YANG S B, MENG Z P, FAN J, et al. Evaluation of the volatile profiles in pulp of 85 apple cultivars (*Malus domestica*) by HS-SPME combined with GC-MS[J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2021, 15(5): 1-11.
- [17] 陈铭中, 钟旭美, 孔令开, 等. 生鲜香蕉和真空冷冻干燥香蕉粉的品质与挥发性组分的研究[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(20): 161-168.
CHEN M Z, ZHONG X M, KONG L K, et al. Study on the quality and volatile components of fresh bananas and vacuum freeze-dried bananas powder[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(20): 161-168.
- [18] 张云峰, 陈凯, 李景明. HS-SPME-GC-MS 法分析栽培架式对威代尔葡萄果实香气的影响[J]. *食品科学*, 2021, 42(20): 83-90.
ZHANG Y F, CHEN K, LI J M. Influence of training systems on the aroma of Vidal Blanc grapes analyzed by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2021, 42(20): 83-90.
- [19] LIU W J, ZHANG Y Y, MA R J, et al. Comparison of aroma trait of the white-fleshed Peach 'Hu Jing Mi Lu' and the yellow-fleshed peach 'Jin Yuan' based on odor activity value and odor characteristics[J]. *Horticulturae*, 2022, 8(3): 245.
- [20] BRAGA G C, PRADO B A, PINTO J S, et al. Volatile profile of yellow passion fruit juice by static headspace and solid phase microextraction technique[J]. *Ciencia Rural Santa Maria*, 2015, 45(2): 221-228.
- [21] LI C B, XIN M, LI L, et al. Characterization of the aromatic profile of purple passion fruit (*Passiflora edulis* Sims) during

- ripening by HS-SPME-GC/MS and RNA sequencing [J]. Food Chemistry, 2021, 355: 129685.
- [22] 王毓宁, 马佳佳, 张鹏, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 与电子舌分析冷藏冠玉枇杷的风味特性 [J]. 包装工程, 2020, 41 (23): 11-18.
- WANG Y N, MA J J, ZHANG P, et al. Flavor characteristics of guanyu loquat based on HS-SPME-GC-MS and electronic tongue during cold storage [J]. Packaging Engineering, 2020, 41 (23): 11-18.
- [23] 张鹏, 王云舒, 李江阔, 等. 不同气调方式对甜樱桃贮藏后货架期芳香物质的影响 [J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(6): 173-181.
- ZHANG P, WANG Y S, LI J K, et al. Effect of different atmosphere mode on aroma components of cherry during shelf life after storage [J]. Food and Fermentation Industries, 2016, 42(6): 173-181.
- [24] 周立华, 牟德华, 李艳. HS-SPME 结合 GC-MS 分析冷冻对欧李果香气的影响 [J]. 酿酒科技, 2016(8): 103-108.
- ZHOU L H, MOU D H, LI Y. Analysis of the effects of freezing on the aroma of *Cerasus humilis* by HS-SPME-GC-MS [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2016(8): 103-108.
- [25] 辛明, 李昌宝, 孙宇, 等. 百香果贮藏过程中香气成分及其相关酶活性的变化特征 [J]. 热带作物学报, 2021, 42(5): 1 472-1 484.
- XIN M, LI C B, SUN Y, et al. Variation characteristics of aroma components and related enzyme activities during storage of passion fruit (*Passiflora caerulea* L.) [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2021, 42(5): 1 472-1 484.
- [26] 陶淑华, 陈丽, 蒋镇烨, 等. 低温贮藏对美味猕猴桃布鲁诺果实主要挥发性物质和脂肪酸代谢的影响 [J]. 核农学报, 2020, 34(2): 288-297.
- TAO S H, CHEN L, JIANG Z Y, et al. Effects of lower temperature on flavor components and fatty acid pathway in harvested kiwifruit (*Actinidia deliciosa* cv. Bruno) [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2020, 34(2): 288-297.
- [27] ZHANG J K, LIU H L, SUN R X, et al. Volatolomics approach for authentication of not-from-concentrate (NFC) orange juice based on characteristic volatile markers using headspace solid phase microextraction (HS-SPME) combined with GC-MS [J]. Food Control, 2022, 136: 108856.
- [28] LIU X, DENG J K, BI J F, et al. Cultivar classification of cloudy apple juices from substandard fruits in China based on aroma profile analyzed by HS-SPME/GC-MS [J]. LWT, 2019, 102: 304-309.
- [29] ZHOU Q, LI G J, OU YANG Z, et al. Volatile organic compounds profiles to determine authenticity of sweet orange juice using head space gas chromatography coupled with multivariate analysis [J]. Foods, 2020, 9(4): 505.
- [30] 周琦, 易鑫, 欧阳祝, 等. 气质联用结合多元分析法比较甜橙汁与宽皮柑橘汁的香气成分差异 [J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(1): 250-258.
- ZHOU Q, YI X, OUYANG Z, et al. Comparing the difference of aroma components in sweet orange juice and mandarin juice using GC-MS coupled with multivariate analysis [J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(1): 250-258.
- [31] 康明丽, 潘思铁, 范刚, 等. HS-SPME-GC-MS 法测定不同成熟度蜜柑果汁挥发性成分 [J]. 食品工业科技, 2014, 35(19): 326-330.
- KANG M L, PAN S Y, FAN G, et al. Changes of aroma compounds insatsuma mandsrins orange juice in different maturity [J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(19): 326-330.
- [32] 周琦, 易鑫, 欧阳祝, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用结合多元统计法分析不同品种温州蜜柑汁的香气成分 [J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(10): 248-254.
- ZHOU Q, YI X, OUYANG Z, et al. Analysis of aroma components indifferent satsuma juices by HS-SPME-GC-MS combined with multivariate statistical methods [J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(10): 248-254.
- [33] 袁源, 刘洋洋, 林丽静, 等. HS-SPME-GC-MS 结合保留指数法分析百香果粉的风味成分 [J]. 食品研究与开发, 2017, 38(16): 132-135.
- YUAN Y, LIU Y Y, LIN L J, et al. Analysis of the flavor composition of powder of *passiflora edulia* sims by HS-SPME-GC-MS and retention index [J]. Food Research and Development, 2017, 38(16): 132-135.
- [34] JAKUB N, MARCEL K, KATERINA Š, et al. An HS-SPME-GC-MS method for profiling volatile compounds as related to technology used in cider production [J]. Molecules, 2019, 24(11): 2 117.
- [35] WANG J M, DIMITRA L C, KERRY L W, et al. Chemical and sensory profiles of rosé wines from Australia [J]. Food Chemistry, 2016, 196: 682-693.
- [36] 宋晶晶, 李宁, 佟文杰, 等. 模糊数学评价三种配制新疆葡萄蒸馏酒工艺及香气成分分析 [J]. 现代食品科技, 2020, 37(2): 249-260.
- SONG J J, LI N, TONG W J, et al. The optimization of processing technology based on fuzzy mathematic evaluation and aroma component analysis of grape distilled wine in Xinjiang [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 37(2): 249-260.
- [37] 商滢, 郑茗源, 房玉林, 等. 不同萃取条件对“媚丽”葡萄酒挥发性风味物质释放的影响 [J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2021(6): 35-41.
- SHANG Y, ZHENG M Y, FANG Y L, et al. Effects of different extraction conditions on the release of aroma components from 'Meili' wine [J]. Sino-Overseas Grapevine & Wine, 2021(6): 35-41.
- [38] 周文杰, 张芳, 王鹏, 等. 基于 GC-MS/GC-O 结合化学计量学方法研究库尔勒香梨酒的特征香气成分 [J]. 食品科学, 2018, 39(10): 222-227.
- ZHOU W J, ZHANG F, WANG P, et al. GC-MS/GC-O combined with chemometrics for the screening and identification of aroma

- characteristics of Korla pear wine[J]. Food Science, 2018, 39(10): 222-227.
- [39] 付勋, 聂青玉. HS-SPME/GC-MS 分析玫瑰香橙果酒中挥发性成分[J]. 中国酿造, 2019, 38(4): 188-191.
- FU X, NIE Q Y. Analysis of volatile components in rose-flavor orange wine by HS-SPME/GC-MS[J]. China Brewing, 2019, 38(4): 188-191.
- [40] 周增群, 朱永峰. 气质联用测定分析橡木片对蓝莓果酒香气的影响[J]. 中国酿造, 2015, 34(4): 150-153.
- ZHOU Z Q, ZHU Y F. Effects of oak chips on the aroma of blueberry wine by GC-MS[J]. China Brewing, 2015, 34(4): 150-153.
- [41] 裴鹏正, 负建民, 贾琦, 等. 软儿梨果酒发酵过程中挥发性风味物质变化分析[J]. 生物技术进展, 2021, 11(6): 758-769.
- PEI P Z, YUN J M, JIA Q, et al. Analysis on changes of volatile flavor compounds in Ruan'er pear wine during fermentation[J]. Current Biotechnology, 2021, 11(6): 758-769.
- [42] 钟平娟, 叶丽芳, 门戈阳, 等. 大果山楂酒发酵过程中抗氧化活性和香气成分分析[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(8): 24-29.
- ZHONG P J, YE L F, MEN G Y, et al. Analysis of antioxidant activity and aromatic components of malus doumeri (Bois) chevalier wine during fermentation [J]. Food Research and Development, 2021, 42(8): 24-29.
- [43] 海金萍, 刘钰娜, 邱松山. 三华李果酒发酵工艺的优化及香气成分分析[J]. 食品科学, 2016, 37(23): 222-229.
- HAI J P, LIU Y N, QIU S S. Optimization of fermentation process of 'Sanhua' plum wine and analysis of its aroma components[J]. Food Science, 2016, 37(23): 222-229.
- [44] 杨芳, 刘铁, 刘燕, 等. 发酵型桑葚果酒主要成分动态变化规律及香气成分分析[J]. 食品与机械, 2018, 34(6): 15-20.
- YANG F, LIU T, LIU Y, et al. Analysis of chemical ingredients changes and aroma compounds in brewing process of mulberry wine[J]. Food & Machinery, 2018, 34(6): 15-20.
- [45] 陈金华, 谭斌, 黄建安. 文冠果茶与文冠果金花散茶的香气分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(13): 4 332-4 339.
- CHEN J H, TAN B, HUANG J A. Analysis of aroma components in *Xanthoceras sorbifolium* leaf tea and *Xanthoceras sorbifolium* leaf Jinhua tea[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(13): 4 332-4 339.
- [46] 丁心, 侯小桢, 章斌, 等. 速溶柠檬果茶粉的喷雾干燥增香工艺研究[J]. 食品工业, 2018, 39(4): 61-64.
- DING X, HOU X Z, ZHANG B, et al. Study on aroma-enhancing process of instant lemon tea powder by spray-drying[J]. The Food Industry, 2018, 39(4): 61-64.
- [47] 李维, 李志刚, 许琦, 等. 酵母抽提物提升四种果茶风味作用研究[J]. 中国食品添加剂, 2021, 32(1): 59-63.
- LI W, LI Z G, XU Q, et al. Yeast extract on enhancing flavor of four fruit tea[J]. China Food Additives, 2021, 32(1): 59-63.
- [48] 孙伶俐, 董婧, 段正超, 等. 柠檬果茶中游离态和键合态挥发性成分分析[J]. 分析试验室, 2020, 39(4): 394-398.
- SUN LL, DONG J, DUAN Z C, et al. Analysis of free and bound volatile components in lemon fruit tea [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2020, 39(4): 394-398.
- [49] 杨颖, 邢建荣, 徐晓丹, 等. 塘栖枇杷果茶营养成分与风味物质分析[J]. 浙江农业科学, 2022, 63(10): 2 302-2 306.
- YANG Y, XING J R, XU X D, et al. Analysis of nutrient components and flavor substances of tangqi loquat fruit tea[J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2022, 63(10): 2 302-2 306.
- [50] 王冬, 朱保庆, 王云鹤, 等. 促干剂处理对无核白葡萄干香气的影响[J]. 食品工业科技, 2013, 34(12): 106-111.
- WANG D, ZHU B Q, WANG Y H, et al. Effect of dry-promoter on the contents of flavours in Thompson seedless raisins[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(12): 106-111.
- [51] 谢辉, 白世践, 张雯, 等. 2 种制干方式对无核白鸡心葡萄干香气的影响[J]. 西北农业学报, 2014, 23(2): 181-186.
- XIE H, BAI S J, ZHANG W, et al. Effect of two dried approaches on aroma of 'Thompson seedless' raisin [J]. Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica, 2014, 23(2): 181-186.
- [52] 郭亚娟, 邓媛元, 张瑞芬, 等. 不同荔枝品种果干挥发性物质种类及其含量比较[J]. 中国农业科学, 2013, 46(13): 2 751-2 768.
- GUO Y J, DENG Y Y, ZHANG R F, et al. Comparison of volatile components from different varieties of dried litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2013, 46(13): 2 751-2 768.
- [53] 邓媛元, 杨婧, 魏振承, 等. 热风—真空冷冻联合干燥对脆性龙眼果干品质及益生活性的影响[J]. 中国农业科学, 2020, 53(10): 2 078-2 090.
- DENG Y Y, YANG J, WEI Z C, et al. Effects of hot air-vacuum freeze combined with drying on physical properties and prebiotic activities of brittle dried longan[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2020, 53(10): 2 078-2 090.
- [54] 李兴武, 章黎黎. 渗糖方式对脆红李果脯品质及香气的影响[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(21): 79-84.
- LI X W, ZHANG L L. Effects of sugar permeability methods on the quality and aroma compounds of preserved fruits of *Prunus salicina*[J]. Food Research and Development, 2017, 38(21): 79-84.
- [55] 李美萍, 李彩林, 王华瑞, 等. 顶空固相微萃取—气相色谱—嗅闻—质谱联用分析红香酥梨的香气成分[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(6): 130-139.
- LI M P, LI C L, WANG H R, et al. Analysis of aroma compounds in red fragrant pear by headspace solid phase micro-extraction and gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry [J]. Food Research and Development, 2020, 41(6): 130-139.