

基于HS-SPME-GC-MS和化学计量学对不同产地红枣香气成分的分析

胡航伟, 张仁堂, 张楠楠, 梁辰, 游新侠, 孔欣欣, 朱玲, 闫信想, 刘云国

Analysis of Aroma Components of Red Jujube from Different Origins Based on HS-SPME-GC-MS and Chemometrics

HU Hangwei, ZHANG Rentang, ZHANG Nannan, LIANG Chen, YOU Xinxia, KONG Xinxin, ZHU Ling, YAN Xinxiang, and LIU Yunguo

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023050125>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于HS-SPME-GC/MS指纹图谱及化学计量学的野坝子蜂蜜鉴别

Research on *Elsholtzia rugulosa* Hems L. Honey via HS-SPME-GC/MS Fingerprint and Chemometrics Analysis

食品工业科技. 2020, 41(3): 221-227 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.03.037>

红枣白兰地中香气成分的顶空固相微萃取条件优化

Optimization of extraction conditions for SPME-GC-MS analysis of volatile components in jujube brandy

食品工业科技. 2018, 39(7): 249-254,291 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.07.044>

HS-SPME-GC-O-MS联用法分析红枣发酵饮料易挥发性成分条件的优化

Optimization of volatile compounds in Chinese jujube fermented beverages by headspace solid phase micro-extraction and gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry

食品工业科技. 2017(04): 54-62 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.04.002>

不同产地红茶香气品质的SPME/GC-MS分析

SPME/GC-MS Analysis of Aroma Quality of Black Tea from Different Producing Areas

食品工业科技. 2021, 42(9): 228-235 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020060025>

基于电子鼻和ATD-GC-MS技术分析茉莉花茶香气成分的产地差异

Origin Difference Analysis of Aroma Components in Jasmine Tea Based on Electronic Nose and ATD-GC-MS

食品工业科技. 2021, 42(15): 234-239 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020080064>

三种红枣香气成分的分析及模块香精的调配

Analysis of aromas about three kinds of jujube and preparation of module flavor

食品工业科技. 2018, 39(12): 222-226,237 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.12.039>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

胡航伟, 张仁堂, 张楠楠, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 和化学计量学对不同产地红枣香气成分的分析 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(6): 265–271. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023050125

HU Hangwei, ZHANG Rentang, ZHANG Nannan, et al. Analysis of Aroma Components of Red Jujube from Different Origins Based on HS-SPME-GC-MS and Chemometrics[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(6): 265–271. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023050125

· 分析检测 ·

基于 HS-SPME-GC-MS 和化学计量学对不同产地红枣香气成分的分析

胡航伟¹, 张仁堂², 张楠楠¹, 梁辰³, 游新侠¹, 孔欣欣¹, 朱玲¹, 闫信想¹, 刘云国^{3,*}

(1. 郑州科技学院食品科学与工程学院, 河南郑州 450064;

2. 山东农业大学食品科学与工程学院, 山东泰安 271018;

3. 临沂大学生命科学学院, 山东临沂 276000)

摘要: 为了比较不同产地红枣的挥发性风味特征, 采用顶空固相微萃取结合气相色谱质谱技术对 5 个产地 (新郑、灵宝、榆林、和田、德州) 枣果的挥发性香气成分进行分析。结果表明: 共鉴定出化合物 51 种, 其中, 新疆和田大枣中所含挥发性化合物的种类最多。结合多元统计学分析, 不同产地红枣的整体挥发性风味物质的差异得以很好区分。在满足预测变量重要性投影 >1 、 $P<0.05$ 的条件下, 从红枣样品中筛选出 13 种差异性特征香气物质, 包括己酸甲酯、癸酸甲酯、己醛、苯甲醛等, 赋予红枣独特的杏仁味、甜味、水果味。本研究结果明确了不同产地红枣香气品质的化学物质基础, 为红枣产地溯源研究提供一种新思路, 进一步对枣果资源的合理加工利用提供科学依据。

关键词: 红枣, 化学计量学, 固相微萃取, 风味物质, 地理来源

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)06-0265-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023050125



本文网刊:

Analysis of Aroma Components of Red Jujube from Different Origins Based on HS-SPME-GC-MS and Chemometrics

HU Hangwei¹, ZHANG Rentang², ZHANG Nannan¹, LIANG Chen³, YOU Xinxia¹, KONG Xinxin¹, ZHU Ling¹, YAN Xinxiang¹, LIU Yunguo^{3,*}

(1. College of Food Science and Engineering, Zhengzhou University of Science and Technology, Zhengzhou 450064, China;

2. College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China;

3. College of Life Sciences, Linyi University, Linyi 276000, China)

Abstract: To compare the volatile flavor characteristics of red jujube from different origins, volatile aroma components of jujube fruit from five origins (Xinzheng, Lingbao, Yulin, Hotan and Dezhou) were analyzed by headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography mass spectrometry. The results showed that a total of 51 compounds were identified, among which the most volatile compounds were contained in Xinjiang Hotan jujube. Combined with multivariate statistical analysis, the differences in the overall volatile flavor substances of red jujube from different origins could be well distinguished. Under the conditions of satisfying the variable importance in projection >1 and $P<0.05$, 13 differential characteristic aroma substances, including methyl caproate, methyl decanoate, hexanal, and benzaldehyde, were screened out from red jujube samples, which imparted unique almond, sweet, and fruity flavors to red jujube. The results of this study clarify the chemical substance basis of the aroma quality of red jujube from different origins, provide a new

收稿日期: 2023-05-12

基金项目: 山东省重点研发计划 (医用食品专项计划) (2019YYSP026)。

作者简介: 胡航伟 (1997-), 男, 硕士, 研究方向: 果蔬加工及贮藏、食品风味化学, E-mail: hhwf1314@163.com。

* 通信作者: 刘云国 (1977-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 农产品精深加工及贮藏保鲜, E-mail: yuoliu@163.com。

idea for the origin tracing study of red jujube, and further provide a scientific basis for the rational processing and utilization of jujube fruit resources.

Key words: red jujube; chemometrics; solid phase micro-extraction; flavor substances; geographical origin

枣(*Ziziphus jujuba* Mill.), 鼠李科枣属, 是我国重要经济果树, 栽培历史悠久, 在全球范围内分布于热带、亚热带和暖温带地区^[1-4]。我国枣的产区主要集中于北方, 包括河南、河北、山东、陕西、山西、新疆、宁夏等地。其中, 新疆枣树种植面积约 44.5 万公顷, 已成为我国最大的枣果产区^[5-6]。枣果因其含有丰富的营养物质, 包括糖类、脂肪酸、氨基酸、矿物质、维生素、类黄酮及其糖苷类等, 在日常消费中需求量很大, 被视为是一种功能性食品^[7-8]。据报道, 枣中的多糖物质具有保肝活性和免疫调节作用; 此外, 枣果实还具有一定的抗氧化能力^[9-10], 食用方便, 深受消费者的喜爱。但由于种植区域、气候条件、土壤环境等影响, 导致枣果的品质出现明显的不同。

香气是评价红枣品质的重要指标之一。目前, 已经在红枣中发现了 50 多种芳香化合物。其中, 乙酸、己酸、辛酸、己醛、(E)-2-己烯醛、(Z)-2-庚烯醛和苯甲醛是红枣中常见的香气化合物^[11-13]。当前, 关于红枣品质评价的研究, 多围绕着干制方式、包装材料、烘烤温度、加工过程变化等方面。Wojdyło 等^[14] 研究对流干燥、真空微波干燥、对流-真空微波干燥、冷冻干燥 4 种方式对不同品种枣果品质的影响。结果发现, 冷冻干燥、真空微波干燥处理后枣果的生物活性物质含量和感官评价得分更高。Fu 等^[15] 分析不同干制成熟期枣果组成成分的变化。其中, 不同时期枣果的糖分、脂肪酸、有机酸和氨基酸含量差异显著。主成分分析的结果也能对不同成熟期枣果进行很好地区分。解云等^[16] 采用电子鼻和电子舌技术测定红枣中香气和滋味成分。结果发现, 电子鼻技术能够对样品风味物质进行很好区分。马林界^[17] 以骏枣为实验原料, 比较 4 种包装方式在 4 ℃ 和常温贮藏条件下其香气变化的规律。结果发现, 铝箔包装的红枣贮藏品质更好, 4 ℃ 贮藏有利于枣果挥发性物质的保留。刘宇星^[18] 研究不同烘制方式对骏枣香气成分的影响, 发现温度过高会引起脂肪酸过度降解, 形成不良风味。值得注意的是, 在 60 ℃ 下烘制对骏枣果实品质的影响较小。由此可见, 针对不同产地红枣香气成分差异的报道较少。顶空固相微萃取技术是一种广泛应用于食品风味分析的非溶剂选择性萃取方法, 气相色谱-质谱由于其通用性和较强的定性和定量评价能力, 集化合物的分离、鉴定于一体, 已成功应用在食品风味鉴定和香气检测^[19]。基于此, 将该技术应用到不同产地红枣香气成分评价是可行的。

本研究以河南新郑、河南灵宝、陕西榆林、新疆和田、山东德州 5 个产地的红枣为实验原料, 采用顶空固相微萃取-气相色谱质谱技术(headspace solid

phase micro-extraction gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)解析其挥发性风味物质的组成。应用化学计量学方法, 如主成分分析(principal component analysis, PCA)、正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares discrimination analysis, OPLS-DA), 来深入了解风味特征的变化, 筛选出区别红枣地理来源的特征挥发物, 从而实现红枣样品的区分。旨在为市售红枣的品质鉴别和产地溯源提供一定的研究支撑, 进一步推动枣果产业高质量发展。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

红枣 5 个产地分别是河南新郑大枣、河南灵宝大枣、陕西榆林大枣、新疆和田大枣、山东德州大枣, 由当地销售商提供; 2-辛醇、氯化钠 纯度均 >99.5%, 上海源叶生物科技有限公司。

65 μm PDMS/DVB 顶空固相微萃取头 美国 Supelco 公司; TSQ 8000 三重四级杆气相色谱质谱联用仪 赛默飞世尔科技公司。

1.2 实验方法

1.2.1 顶空固相微萃取 枣果挥发性化合物的提取, 使用手动顶空固相微萃取装置进行, 参考 Liu 等^[20] 的方法, 稍作修改。切分、去核后的枣果, 经高速破碎机处理, 准确称取 2 g 粉碎后的枣果样品置于 20 mL 顶空瓶, 加入 2 mL 饱和氯化钠溶液、2 μL 2-辛醇(1 mg/mL, 内标物)后密封。在 50 ℃ 恒温水浴条件下平衡 40 min, 随后, 插入 65 μm PDMS/DVB 萃取纤维头富集 30 min。萃取后, 将进样针插入气相色谱质谱仪的进样口, 并于 250 ℃ 下解吸 5 min。

1.2.2 气相色谱-质谱条件 以氦气(纯度>99.99%)作为载气, 流速 1 mL/min, 采用不分流模式。待分析物通过 DB-5MS 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)实现挥发性化合物的分离。程序升温条件为: GC 色谱初始柱温 40 ℃, 保持 3 min; 接着, 以 4 ℃/min 线性升高到 120 ℃, 再以 6 ℃/min 线性升高到 240 ℃, 并保持 5 min。

质谱数据在 EI 电离源、电子能量 70 eV 的模式下获得, 扫描范围 35~550 m/z。离子源和四极杆温度分别 230、250 ℃。

1.2.3 化合物的定性与定量 挥发性化合物的鉴定是基于与 NIST 2014 文库中纯标准品的质谱和保留时间的比较来确定的。本研究选取香气成分的相似度 ≥ 80% 进行分析, 以 2-辛醇作为内标物(浓度为 1 mg/mL), 枣果中挥发性香气物质的含量计算公式如下:

$$\text{挥发性组分含量}(\mu\text{g}/\text{kg}) = \frac{\text{化合物峰面积} \times \text{内标物的含量}}{\text{内标物峰面积}}$$

1.3 数据处理

样品的每组实验重复测试 3 次,结果用平均值±标准差来表示。通过 SPSS 24 进行单因素方差分析,并通过邓肯多重检验来表示组间显著性差异 ($P<0.05$)。结合 PCA、OPLS-DA,对不同产地红枣的香气物质进行差异性分析。

2 结果与分析

2.1 不同产地红枣挥发性风味物质分析

由表 1 可知,5 个产地红枣样品中共鉴定出 51 种化合物,包括 8 种醇类、12 种酯类、14 种醛类、3 种酸类、5 种酮类、6 种烷烃类、1 种烯烃类和 2 种其他类。其中,醛类、酯类和醇类化合物在红枣中更为丰富。不同产地红枣样品中挥发性风味物质的组成和含量存在明显差异,其中,陕西榆林大枣、河南新郑大枣、河南灵宝大枣、山东德州大枣、新疆和田大枣分别鉴定出 24 种、19 种、17 种、25 种、34 种挥发物。

酯类,与水果味特性有关,多是通过醇类和有机酸的非酶酯化形成的^[21-22]。它们中多数以甲酯的形式存在,在不同产地红枣样品中公有的酯类化合物有 2 种,分别是己酸甲酯(62.43~220.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、庚酸甲酯(15.09~125.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。另外,癸酸甲酯被报道对灰枣的香气有重要贡献^[23]。醇类多是由葡萄糖代谢、氨基酸脱羧或多不饱和脂肪酸氧化降解形成

的^[24],通常呈现果香味和花香味。在陕西榆林大枣、河南新郑大枣、河南灵宝大枣、山东德州大枣、新疆和田大枣中分别含有 5 种、3 种、2 种、3 种、4 种。其中,1-辛烯-3-醇赋予枣果脂肪味、花香味和蘑菇味,且在河南新郑大枣中含量最高(124.66 $\mu\text{g}/\text{kg}$),它可能是由于脂肪酸氧化产生的^[25]。值得注意的是,反式-2-癸烯醇、十六醇是新疆和田大枣中特有的醇类,而 2-乙基-1-癸醇、2-乙基己醇和 2-甲氧基乙醇是陕西榆林大枣中所特有的醇类。醛类被认为可能是由于芳香前体的氧化降解产生,如脂肪酸水解、糖苷水解和美拉德反应^[26]。在陕西榆林大枣、河南新郑大枣、河南灵宝大枣、山东德州大枣、新疆和田大枣中分别含有 10 种、6 种、7 种、8 种、11 种。其中,苯甲醛呈现出苦杏仁味、焦糖味、麦芽味的香气特征;(E)-2-辛烯醛呈现坚果味、脂肪味。这些挥发性化合物在红枣的香气呈现中起着重要作用。有研究表明,(E)-2-己烯醛和苯甲醛被认为是红枣中的主要香气活性物质,尽管苯甲醛的含量较低,但是发挥了香气叠加或协同作用,使红枣的整体香气更容易被感知^[27]。通常来说,酮类化合物多是由还原糖和氨基酸降解或不饱和脂肪酸氧化产生的^[28]。特别是,新疆和田大枣中酮类的含量最高。从红枣样品中,共检测到酸类化合物 3 种,其中,乙酸的含量最为丰富。低分子质量的羧酸有助于枣果的酸味及刺激性气味^[29],尤其是乙酸,对于红枣的香气贡献较大,这与张富县等^[30]报道的结果是相似的。

表 1 不同产地红枣挥发性风味物质

Table 1 Volatile flavor substances of jujube from different origins

序号	中文名称	英文名称	分子式	CAS#	枣果中化合物含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)				
					陕西榆林	河南新郑	河南灵宝	山东德州	新疆和田
醇类									
Alcohols									
1	4-氨基-1-戊醇	4-Amino-1-pentanol	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}$	C927-55-9	69.09±11.38 ^c	4.60±1.46 ^c	621.53±92.87 ^a	311.18±19.91 ^b	383.25±22.02 ^b
2	2-甲氧基乙醇	2-Methoxy-ethanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	C109-86-4	56.02±2.89 ^a	—	—	—	—
3	1-辛烯-3-醇	1-Octen-3-ol	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	C3391-86-4	23.85±2.11 ^c	124.66±0.59 ^a	29.64±1.21 ^e	115.72±6.22 ^a	86.18±10.87 ^b
4	1-正-丁基环己醇	1-Butyl-cyclohexanol	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	C5445-30-7	—	37.12±2.31 ^a	—	35.33±7.90 ^a	—
5	2-乙基己醇	2-Ethyl-1-hexanol	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	C68526-83-0	6.29±0.79 ^a	—	—	—	—
6	反式-2-癸烯醇	(E)-2-Decen-1-ol	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	C18409-18-2	—	—	—	—	5.74±0.04 ^a
7	2-乙基-1-癸醇	2-Ethyl-1-decanol	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$	C21078-65-9	1.38±0.16 ^a	—	—	—	—
8	十六醇	1-Hexadecanol	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$	C36653-82-4	—	—	—	—	4.39±0.09 ^a
酯类									
Esters									
1	戊酸甲酯	Methyl valerate	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	C624-24-8	—	—	—	—	15.62±0.15 ^a
2	己酸甲酯	Hexanoic acid methyl ester	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	C106-70-7	62.43±2.35 ^d	220.07±37.08 ^a	117.03±8.54 ^c	168.80±22.21 ^b	173.68±10.85 ^b
3	庚酸甲酯	Heptanoic acid methyl ester	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	C106-73-0	15.43±1.15 ^c	24.13±2.66 ^{bc}	15.09±0.28 ^c	28.93±9.69 ^b	125.14±10.70 ^a
4	苯甲酸甲酯	Benzoic acid methyl ester	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	C93-58-3	21.02±1.90 ^a	—	—	—	12.59±0.44 ^b
5	8-羟基-辛酸甲酯	8-Hydroxy-octanoic acid methyl ester	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$	C20257-95-8	—	—	—	—	4.68±0.03 ^a
6	(Z)-3-辛烯酸甲酯	(Z)-3-Octenoic acid, methyl ester	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$	C69668-85-5	—	—	—	6.74±1.03 ^a	—
7	辛酸甲酯	Octanoic acid methyl ester	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	C111-11-5	10.71±0.74 ^b	14.33±2.07 ^b	—	27.27±8.48 ^a	9.98±0.35 ^b
8	2-乙酸辛酯	2-Octanol, acetate	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	C2051-50-5	—	—	—	2.24±0.14 ^a	—

续表 1

序号	中文名称	英文名称	分子式	CAS#	枣果中化合物含量(μg/kg)				
					陕西榆林	河南新郑	河南灵宝	山东德州	新疆和田
9	13,16-十八二烯酸甲酯	13,16-Octadecadiynoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₀ O ₂	C56846-98-1	-	-	-	1.57±0.15 ^b	4.60±0.16 ^a
10	壬酸甲酯	Nonanoic acid methyl ester	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	C1731-84-6	-	-	-	1.94±0.10 ^a	-
11	癸酸甲酯	Decanoic acid methyl ester	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	C110-42-9	4.70±0.43 ^c	8.17±1.16 ^b	-	47.55±2.65 ^a	10.49±1.68 ^b
12	月桂酸甲酯	Dodecanoic acid methyl ester	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	C111-82-0	7.87±2.39 ^b	3.48±0.73 ^c	-	14.82±3.00 ^a	8.02±1.55 ^b
	醛类	Aldehydes							
1	己醛	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	C66-25-1	81.79±9.53 ^b	76.88±6.12 ^b	191.71±37.98 ^a	20.40±0.80 ^c	182.56±9.41 ^a
2	2-己烯醛	2-Hexenal	C ₆ H ₁₀ O	C505-57-7	-	-	-	13.94±0.14 ^a	-
3	反式-2-己烯醛	(E)-2-Hexenal	C ₆ H ₁₀ O	C6728-26-3	108.22±25.72 ^c	-	193.71±20.24 ^b	11.87±0.15 ^d	454.88±31.22 ^a
4	庚醛	Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	C111-71-7	34.36±3.19 ^c	18.52±6.30 ^{cd}	108.32±5.90 ^b	-	389.56±26.69 ^a
5	苯甲醛	Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	C100-52-7	118.08±11.38 ^b	56.39±1.06 ^c	432.56±63.49 ^a	37.82±3.16 ^c	136.00±18.24 ^b
6	反式-2-辛烯醛	(E)-2-Octenal	C ₈ H ₁₄ O	C2548-87-0	114.07±19.43 ^b	30.56±3.74 ^c	48.64±9.36 ^c	20.54±3.58 ^c	295.35±38.05 ^a
7	壬醛	Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	C124-19-6	31.90±2.00 ^c	32.16±7.73 ^c	50.04±11.62 ^b	12.67±0.08 ^d	130.50±12.63 ^a
8	反式-2-壬烯醛	(Z)-2-Nonenal	C ₉ H ₁₆ O	C18829-56-6	-	-	-	-	9.28±2.10 ^a
9	月桂醛	Dodecanal	C ₁₂ H ₂₄ O	C112-54-9	7.52±1.85 ^a	-	-	-	-
10	癸醛	Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	C112-31-2	28.32±2.48 ^a	6.29±1.35 ^c	4.48±0.20 ^c	3.85±0.50 ^c	20.58±2.98 ^b
11	(Z)-2-癸烯醛	(Z)-2-Decenal	C ₁₀ H ₁₈ O	C2497-25-8	-	-	-	-	15.35±1.74 ^a
12	反式-2-癸烯醛	(E)-2-Decenal	C ₁₀ H ₁₈ O	C3913-81-3	5.25±0.82 ^a	-	-	-	-
13	十一醛	Undecanal	C ₁₁ H ₂₂ O	C112-44-7	2.49±0.28 ^b	-	-	1.94±0.22 ^c	3.30±0.11 ^a
14	(E)-2-十六烯醛	(E)-Hexadec-2-enal	C ₁₆ H ₃₀ O	C22644-96-8	-	-	-	-	3.15±0.02 ^a
	酸类	Acids							
1	乙酸	Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	C64-19-7	1188.19±24.42 ^a	1060.44±185.58 ^a	244.75±5.49 ^c	183.61±8.08 ^c	472.71±2.81 ^b
2	3-羟基月桂酸	3-Hydroxy dodecanoic acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	C1883-13-2	-	-	-	-	6.48±1.13 ^a
3	17-十八碳炔酸	17-Octadecynoic acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	C34450-18-5	-	-	-	1.75±0.12 ^a	-
	酮类	Ketones							
1	3-羟基-2-丁酮	Acetoin	C ₄ H ₈ O ₂	C513-86-0	-	17.21±0.68 ^a	6.07±0.06 ^b	-	-
2	2,8-二甲基-5-壬酮	2,8-Dimethyl-5-nonanone	C ₁₁ H ₂₂ O	C2050-99-9	-	-	-	-	20.40±0.64 ^a
3	5-甲基-2-己酮	5-Methyl-2-hexanone	C ₇ H ₁₄ O	C110-12-3	-	-	4.76±0.18 ^a	-	-
4	2-壬酮	2-Nonanone	C ₉ H ₁₈ O	C821-55-6	-	5.41±0.55 ^{ab}	4.06±1.15 ^b	9.32±1.23 ^{ab}	15.41±2.49 ^a
5	6,10-二甲基十一烷-2-酮	6,10-Dimethyl-2-undecanone	C ₁₃ H ₂₆ O	C1604-34-8	-	-	-	2.05±0.35 ^b	3.07±0.17 ^a
	烷烃类	Alkanes							
1	反式-1-乙基-3-甲基环己烷	trans-1-Ethyl-3-methylcyclopentane	C ₈ H ₁₆	C2613-65-2	4.87±0.81 ^a	-	-	-	-
2	十一烷	Undecane	C ₁₁ H ₂₄	C1120-21-4	-	6.18±0.44 ^b	10.15±1.49 ^a	7.50±2.93 ^{ab}	-
3	2,6-二甲基十一烷	2,6-Dimethyl-undecane	C ₁₃ H ₂₈	C17301-23-4	-	-	-	-	6.04±0.13 ^a
4	十五烷	Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	C629-62-9	-	-	2.02±0.02 ^b	-	4.59±0.02 ^a
5	2,6,11-三甲基十二烷	2,6,11-Trimethyl-dodecane	C ₁₅ H ₃₂	C31295-56-4	-	2.26±0.03 ^a	-	-	-
6	10-甲基十九烷	10-Methylnonadecane	C ₂₀ H ₄₂	C56862-62-5	0.99±0.04 ^a	-	-	-	-
	烯烃类	Alkenes							
1	(E)-3-二十烯	(E)-3-Eicosene	C ₂₀ H ₄₀	C74685-33-9	-	-	-	-	3.18±0.19 ^a
	其他类	Others							
1	2-戊基呋喃	2-Pentyl-furan	C ₉ H ₁₄ O	C3777-69-3	-	-	-	-	33.83±2.30 ^b
2	1,4-二异丙基苯	1,4-bis(1-Methylethyl)-benzene	C ₁₂ H ₁₈	C100-18-5	-	-	-	-	0.90±0.02 ^a

注: 同行不同小写字母表示不同产地红枣之间风味物质的含量差异性显著($P<0.05$); “-”表示该化合物未检出。

2.2 不同产地红枣化学计量学分析及差异挥发性化合物的确定

PCA 是一种简化数据分析的方法, 通过正交变换将多个变量转化为少数综合变量, 以代表原始变量

的信息, 该方法可以有效地识别数据中“占主导地位”的元素和结构, 消除噪声和冗余, 降低原始复杂数据的维数, 从而更好地揭示复杂数据背后的简单结构^[31-34]。如图 1 所示, 可以直观地显示不同产地红

枣风味物质的差异,当样本之间的距离越近时,差异性越小,而距离越远,则差异性越大。根据 PCA 得分图上样品各点的离散度和聚集分布,可以看出新疆和田大枣(HT)、陕西榆林大枣(YL)分别位于 PC1 和 PC2 正向、PC1 和 PC2 反向,表明其挥发性物质的整体差异较大。同时,前两个 PC 的累积贡献率达 70.5%(PC1 的贡献率 44.9%,PC2 的贡献率 25.6%),证明该结果是可靠的。为进一步验证结论的准确性,本研究以鉴定出的 51 种挥发性风味物质为自变量(X),以不同产地为因变量(Y)进行 OPLS-DA 模型分析。得到模型的自变量拟合指数 $R^2X(cum)$ 值为 0.988,因变量拟合指数 $R^2Y(cum)$ 值为 0.983,模型预测指标 $Q^2(cum)$ 为 0.963,表明该模型的结果是可靠的。从图 2 可以看出,不同产地的红枣样品被成功地区分开,该模型结果与 PCA 分析基本一致。其中,河南灵宝大枣(LB)位于 t[1] 反向和 t[2] 正向区域,新疆和田大枣(HT)位于 t[1] 和 t[2] 反向区域,陕西榆林大枣(YL)位于 t[1] 正向和 t[2] 反向区域,山东德州大枣(DZ)位于 t[1] 和 t[2] 正向区域。而河南

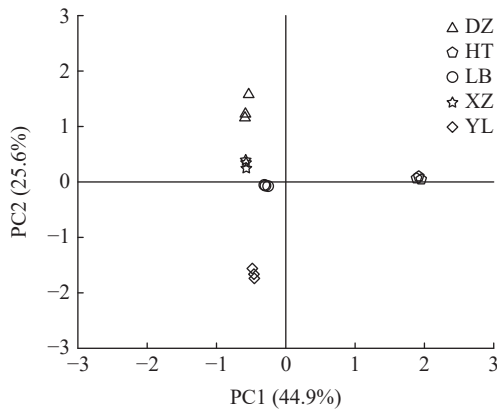
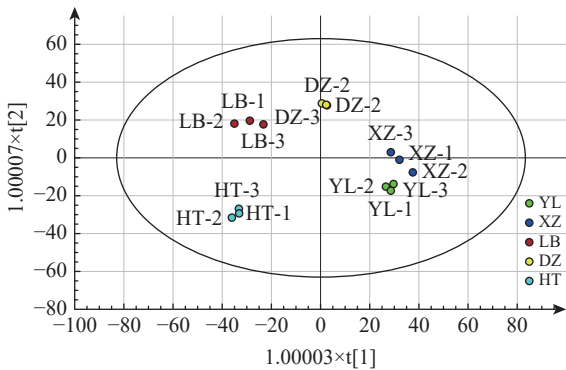


图 1 不同产地红枣挥发性风味物质主成分分析

Fig.1 Principal component analysis of volatile flavor substances in jujube from different origins

注:YL、XZ、LB、DZ、HT 分别代表陕西榆林大枣、河南新郑大枣、河南灵宝大枣、山东德州大枣、新疆和田大枣,图 2~图 3 同。



$R^2X[1]=0.491$ $R^2X[2]=0.285$ Ellipse: hotelling's T^2 (95%)

图 2 不同产地红枣挥发性物质正交偏最小二乘判别分析

Fig.2 Orthogonal partial least squares discriminant analysis of volatile substances in jujube from different origins

新郑大枣(XZ)的 3 次平行样品之间分散程度明显,并距离陕西榆林大枣(YL)样品较近,说明两样品之间的香气成分较为相似。

在同时满足预测变量重要性投影(variable importance for the projection, VIP)>1.0, $P<0.05$ 的条件下,从不同产地鉴定的挥发性有机物中,共筛选出 13 种差异挥发物(见表 2),包括己酸甲酯、庚醛、庚酸甲酯等,这些化合物赋予红枣独特的脂肪味、柑橘味、甜味等。根据筛选出的差异挥发性物质,绘制出不同产地红枣的 PCA 载荷图(见图 3)。前两个 PC 的累积贡献率为 71.1%,其中,4-氨基-1-戊醇、己醛、苯甲醛位于 PC1 正向和 PC2 反向区域,与河南灵宝大枣(LB)的相关性较高;1-辛烯-3-醇、己酸甲酯、癸酸甲酯位于 PC1 反向和 PC2 正向区域,与山东德州大枣(DZ)、河南新郑大枣(XZ)的相关性较高;2-甲氧基乙醇、乙酸位于 PC1 和 PC2 反向区域,与陕西榆林大枣(YL)的相关性较高;壬醛、庚醛、庚

表 2 红枣中差异挥发性化合物及香气特征描述

Table 2 Description of differential volatile compounds and aroma characteristics in red jujube

序号	化合物名称	CAS#	VIP值	香气描述
1	乙酸	C64-19-7	3.070	酸味 ^a
2	苯甲醛	C100-52-7	2.400	杏仁味,焦糖味 ^a
3	己酸甲酯	C106-70-7	2.196	水果味,甜味 ^a
4	4-氨基-1-戊醇	C927-55-9	2.047	-
5	反式-2-己烯醛	C6728-26-3	1.855	苹果味 ^a
6	庚醛	C111-71-7	1.800	脂肪味,柑橘味 ^a
7	反式-2-辛烯醛	C2548-87-0	1.694	坚果味,脂肪味 ^a
8	1-辛烯-3-醇	C3391-86-4	1.595	蘑菇味 ^a
9	己醛	C66-25-1	1.575	青草味,脂肪味 ^a
10	2-甲氧基乙醇	C109-86-4	1.286	-
11	庚酸甲酯	C106-73-0	1.102	甜味,水果味 ^b
12	癸酸甲酯	C110-42-9	1.024	酒味 ^a
13	壬醛	C124-19-6	1.006	脂肪味,柑橘味 ^a

注:a表示香气描述参考<http://www.flavornet.org/flavornet.html>; b表示香气描述参考<http://www.thegoodscentcompany.com/categories.html>;“-”表示未查询到。

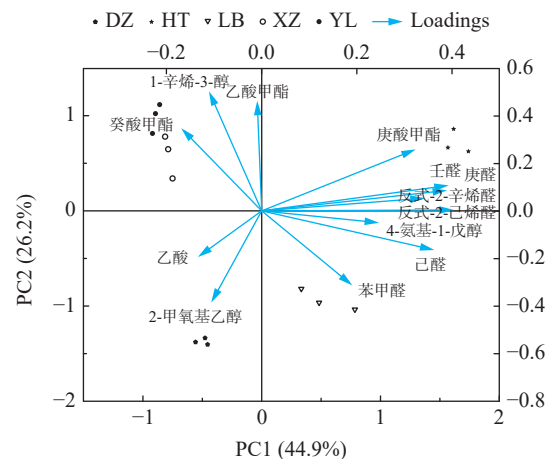


图 3 不同产地红枣差异挥发性物质的载荷图

Fig.3 Load diagram of differential volatiles of jujube from different origins

酸甲酯、反式-2-己烯醛、反式-2-辛烯醛位于 PC1 和 PC2 正向区域,与新疆和田大枣(HT)的相关性较高。综上,1-辛烯-3-醇、己酸甲酯、癸酸甲酯可作为山东德州大枣(DZ)、河南新郑大枣(XZ)的特征标记物,赋予枣果独特的蘑菇味、水果味、甜味;4-氨基-1-戊醇、己醛、苯甲醛可作为河南灵宝大枣(LB)的特征标记物,赋予枣果独特的杏仁味、焦糖味和青草味。

3 结论

本研究采用 HS-SPME-GC-MS 结合化学计量学方法,对 5 个不同产地红枣挥发性香气成分进行了全面分析。在红枣样品中共鉴定出 51 种化合物,其中醛类、酯类和醇类是主要的挥发物。同时,在不同产地的红枣样品中也存在着各自特有的香气成分,如反式-2-癸烯醛仅在陕西榆林大枣中检测到,而戊酸甲酯仅在新疆和田大枣中检测到。通过化学计量学分析,筛选出 13 种差异风味物质(VIP>1, P<0.05),赋予红枣浓郁的柑橘味、甜味、水果味等香气特征。其中,4-氨基-1-戊醇、己醛、苯甲醛可作为河南灵宝大枣的特征标记物,而乙酸、2-甲氧基乙醇可作为陕西榆林大枣的特征标记物。这些结果揭示了 5 个不同产地红枣的挥发物组成和香气特征,为红枣的产地溯源和鉴定提供了有力的依据。

参考文献

- [1] THIOYE B, MANIA S, KANE A, et al. Growth response of different species of *Ziziphus* to inoculation with arbuscular mycorrhizal fungi[J]. *Fruits*, 2017, 72(3): 174-181.
- [2] HUANG J, ZHANG C M, ZHAO X, et al. The jujube genome provides insights into genome evolution and the domestication of sweetness/acidity taste in fruit trees[J]. *PLoS Genetics*, 2016, 12(12): e1006433.
- [3] HUANG J, YANG X T, ZHANG C M, et al. Development of chloroplast microsatellite markers and analysis of chloroplast diversity in Chinese jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) and wild jujube (*Ziziphus acidojujuba* Mill.) [J]. *PLoS One*, 2015, 10(9): e0134519.
- [4] CHEN J, LI Z, MAIWULANJIANG M, et al. Chemical and biological assessment of *Ziziphus jujuba* fruits from China: Different geographical sources and developmental stages[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(30): 7315-7324.
- [5] 周丽, 杨伟志, 王长柱, 等. 新疆红枣优生区研究[J]. *果树学报*, 2015, 32(3): 453-459, 522. [ZHOU Li, YANG Weizhi, WANG Changzhu, et al. Superior production region of Chinese jujube in Xinjiang[J]. *Journal of Fruit Science*, 2015, 32(3): 453-459, 522.]
- [6] WANG L, FU H, WANG W, et al. Analysis of reducing sugars, organic acids and minerals in 15 cultivars of jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) fruits in China[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2018, 73: 10-16.
- [7] LI J W, FAN L P, DING S D, et al. Nutritional composition of five cultivars of Chinese jujube[J]. *Food Chemistry*, 2007, 103(2): 454-460.
- [8] CHEN J, TSIM K. A review of edible jujube, the *Ziziphus jujuba* fruit: A health food supplement for anemia prevalence[J]. *Frontiers in Pharmacology*, 2020, 11: 593655.
- [9] ZHANG J, CHEN J, WANG D Y, et al. Immune-enhancing activity comparison of sulfated ophiopogonopolysaccharide and sulfated jujube polysaccharide[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 52: 212-217.
- [10] ZHAO Z H, LIU M J, TU P F. Characterization of water soluble polysaccharides from organs of Chinese Jujube (*Ziziphus jujuba* Mill. cv. Dongzao)[J]. *European Food Research & Technology*, 2008, 226(5): 985-989.
- [11] SONG J X, CHEN Q Q, BI J F, et al. GC/MS coupled with MOS e-nose and flash GC E-nose for volatile characterization of Chinese jujubes as affected by different drying methods[J]. *Food Chemistry*, 2020, 331: 127201.
- [12] GALINDO A, NOGUERA-ARTIAGA L, CRUZ Z, et al. Sensory and physico-chemical quality attributes of jujube fruits as affected by crop load[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 63(2): 899-905.
- [13] CHEN Q Q, SONG J X, BI J F, et al. Characterization of volatile profile from ten different varieties of Chinese jujubes by HS-SPME/GC-MS coupled with E-nose[J]. *Food Research International*, 2018, 105: 605-615.
- [14] WOJDYLO A, FIGIEL A, LEGUA P, et al. Chemical composition, antioxidant capacity, and sensory quality of dried jujube fruits as affected by cultivar and drying method[J]. *Food Chemistry*, 2016, 207(15): 170-179.
- [15] FU L, YANG J N, SHANG H L, et al. Changes of characteristic sugar, fatty acid, organic acid and amino acid in jujubes at different dry mature stages[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2021, 104: 104104.
- [16] 解云, 陈邵德罡, 蔡文超, 等. 基于电子鼻和电子舌技术对不同品种红枣香气和滋味的差异分析[J]. *中国酿造*, 2022, 41(12): 178-182. [XIE Yun, CHEN Shaodegang, CAI Wenchao, et al. Aroma and taste differences analysis of different varieties of jujubes based on electronic nose and electronic tongue technology[J]. *China Brewing*, 2022, 41(12): 178-182.]
- [17] 马林界. 干制、贮藏及包装材料对红枣香气的影响[D]. 阿拉尔: 塔里木大学, 2022. [MA Linjie. Effects of drying, storage and packaging materials on Chinese jujube aroma[J]. *Aral: Tarim University*, 2022.]
- [18] 刘宇星. 烘制温度对骏枣品质特性及香气含量影响[D]. 石河子: 石河子大学, 2022. [LIU Yuxing. Effects of drying temperature on quality and aroma characteristics of jujube (*Ziziphus jujuba* Mill. cv. Jun Zao)[J]. *Shihezi: Shihezi University*, 2022.]
- [19] GUO Q Y, ADELINA N, HU J T, et al. Comparative analysis of volatile profiles in four pine-mushrooms using HS-SPME/GC-MS and E-nose[J]. *Food Control*, 2022, 134: 108711.
- [20] LIU Y X, LIAO Y X, GUO M R, et al. Comparative elucidation of bioactive and volatile components in dry mature jujube fruit (*Ziziphus jujuba* Mill.) subjected to different drying methods[J]. *Food Chemistry: X*, 2022, 14: 100311.
- [21] GOU M, BI J F, CHEN Q Q, et al. Advances and perspectives in fruits and vegetables flavor based on molecular sensory science[J]. *Food Reviews International*, 2021, 39(6): 1-14.
- [22] WANG Y Q, LI C S, ZHAO Y Q, et al. Novel insight into the formation mechanism of volatile flavor in Chinese fish sauce (Yulu) based on molecular sensory and metagenomics analyses[J]. *Food Chemistry*, 2020, 323: 126839.
- [23] GOU M, CHEN Q Q, QIAO Y N, et al. Comprehensive investigation on free and glycosidically bound volatile compounds in *Ziziphus jujuba* cv. Huizao[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2022, 112: 104665.

- [24] YE Y T, WANG L X, ZHAN P, et al. Characterization of the aroma compounds of Millet Huangjiu at different fermentation stages[J]. *Food Chemistry*, 2022, 366: 130691.
- [25] ZHU W H, LUAN H W, BU Y, et al. Flavor characteristics of shrimp sauces with different fermentation and storage time[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2019, 110: 142–151.
- [26] ZHAO Y, WANG Y Q, LI C S, et al. Novel insight into physicochemical and flavor formation in naturally fermented tilapia sausage based on microbial metabolic network[J]. *Food Research International*, 2021, 141: 110122.
- [27] ZHU J C, XIAO Z B. Characterization of the major odor-active compounds in dry jujube cultivars by application of gas chromatography-olfactometry and odor activity value[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(29): 7722–7734.
- [28] ZHANG W T, DONG P, LAO F, et al. Characterization of the major aroma-active compounds in Keitt mango juice: Comparison among fresh, pasteurization and high hydrostatic pressure processing juices[J]. *Food Chemistry*, 2019, 289: 215–222.
- [29] 夏晓霞, 薛艾莲, 寇福兵, 等. 枣加工过程中特征香气物质形成机制研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(23): 288–297. [XIA Xiaoxia, XUE Ailian, KOU Fubing, et al. Formation mechanism of characteristic aroma substances during jujube processing: A review[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 47(23): 288–297.]
- [30] 张富县, 李娜, 李妙清, 等. 三种红枣香气成分的分析及模块香精的调配[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(12): 222–226, 237. [ZHANG Fuxian, LI Na, LI Miaoqing, et al. Analysis of aromas about three kinds of jujube and preparation of module flavor[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2018, 39(12): 222–226, 237.]
- [31] WU J, OUYANG Q, PARK B, et al. Physicochemical indicators coupled with multivariate analysis for comprehensive evaluation of matcha sensory quality[J]. *Food Chemistry*, 2021, 371: 131100.
- [32] RHA C S, JUNG Y S, LEE J D, et al. Chemometric analysis of extracts and fractions from green, oxidized, and microbial fermented teas and their correlation to potential antioxidant and anti-cancer effects[J]. *Antioxidants*, 2020, 9: 1015.
- [33] 冯小丽, 雷飞舟, 许昭, 等. 陕西不同地区稠酒品质特征及挥发性风味成分分析[J]. *中国酿造*, 2023, 42(4): 244–249. [FENG Xiaoli, LEI Feizhou, XU Zhao, et al. Analysis of quality characteristics and volatile flavor components of glutinous millet wines in different regions of Shaanxi[J]. *China Brewing*, 2023, 42(4): 244–249.]
- [34] SONG Y J, GUO T, LIU S J, et al. Identification of *Polygonati rhizoma* in three species and from different producing areas of each species using HS-GC-IMS[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2022, 172: 114142.