

# 贮藏过程中夏橙汁香气成分变化

郭莉<sup>1</sup>, 吴厚玖<sup>1</sup>, 王华<sup>1</sup>, 郑炯<sup>2</sup>, 黄学根<sup>1</sup>, 谈安群<sup>1</sup>

(1. 中国农业科学院-西南大学柑桔研究所, 柑桔学重庆市重点实验室, 重庆 400712;

2. 西南大学食品科学学院, 重庆 400715)

**摘要:**为探明贮藏对夏橙汁香气成分的影响,通过冷藏(5℃)、室温、加速贮藏(30、40、50℃)灭菌夏橙汁,分别于2、4、6周取样,采用固相微萃取-气相色谱-质谱法分析香气成分,内标法半定量。结果表明:夏橙汁在贮藏过程中,柠檬烯、 $\alpha$ -月桂烯、芳樟醇、辛醛、癸醛、丁酸乙酯等对香气有重要贡献的成分的含量有所下降;冷藏6周后各类成分含量下降缓慢,加速贮藏6周后烯炔类下降显著,但醇类、酮类及酯类等总含量下降不显著; $\alpha$ -松油醇、 $\beta$ -松油醇、糠醛、4-乙烯基愈创木酚等对橙汁品质有反作用的成分较对照组均有增加。故要保持夏橙汁固有的香气,应严格控制贮藏温度,其中以冷藏条件为最佳。

**关键词:**夏橙汁;贮藏;香气成分;固相微萃取-气相色谱-质谱法

## Analysis of Aromatic Components in Valencia Orange Juice during Storage

GUO Li<sup>1</sup>, WU Hou-jiu<sup>1</sup>, WANG Hua<sup>1</sup>, ZHENG Jiong<sup>2</sup>, HUANG Xue-gen<sup>1</sup>, TAN An-qun<sup>1</sup>

(1. Institute of Citrus Research, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Southwest University, Chongqing Key Laboratory of Citrus Science, Chongqing 400712, China; 2. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

**Abstract:** In order to understand the effect of storage temperature on the aromatic components in it, Valencia orange juice was sterilized and stored at 5℃, room temperature or accelerated storage temperatures (30, 40 and 50℃). The aromatic components were analyzed after 2, 4 weeks and 6 weeks by solid phase micro extraction-gas chromatography-mass spectrometry method and semi-quantified by internal standard method. The results showed that the important aromatic components that contributes to juice flavor declined, such as limonene,  $\alpha$ -myrcene, linalool, octanal, decanal, ethyl butyrate, etc. The contents of five classes of aromatic components decreased slowly after 6 weeks of storage at refrigerated temperature. The contents of hydrocarbons decreased significantly after 6 weeks of storage at accelerated storage temperature; however, no obvious decrease was observed in the contents of alcohols, ketones or esters. The contents of  $\alpha$ -terpineol,  $\beta$ -terpineol, furfural and 4-vinylguaiacol, having negative effect on the quality of orange juice, increased comparing with the control group. This study suggests that strict temperature control during storage is necessary to keep the intrinsic aroma of Valencia orange juice and that cold storage is the best choice.

**Key words:** Valencia orange juice; storage; aromatic components; solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS)

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)22-0293-05

橙汁是世界第一大果汁饮料,据2010年7月21日统计结果表明,全球年产橙汁1600余万吨,2009—2010年度我国鲜橙产量635万吨,其中仅有20万吨用于生产橙汁<sup>[1]</sup>,可见我国橙汁市场开发空间巨大。橙汁香气是橙汁品质的重要指标之一,主要为烯炔类、醇类、醛类及酯类等,其影响因素很多,在贮藏过程中,某些香气成分会减弱,还可能产生一些异味成分,因此研究香气成分在贮藏过程中的变化,有助于防止香气的损失,或通过添加某些风味成分使橙汁风

味更接近鲜榨汁,为橙汁品质评价提供参考。加工过程中夏橙汁香气成分的变化已有报道<sup>[2]</sup>,但截止目前未见有对夏橙汁贮藏过程中香气成分变化的报道。本实验以重庆忠县产伏令夏橙为原料,就不同贮藏温度和时间对橙汁香气成分变化进行研究,采用固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)提取橙汁香气成分,气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)进行分离鉴定,内标法进行半定量分析。

收稿日期: 2011-09-26

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(XDJK2010C085); 重庆市自然科学基金项目(cstc2011jjA80032)

作者简介: 郭莉(1980—),女,助理研究员,硕士,研究方向为柑橘加工及生物技术。E-mail: guolifood@163.com

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

2011年产伏令夏橙(可溶性固形物含量11.6%)购于重庆忠县。

Braun 4161 榨汁机 博朗(上海)国际贸易有限公司; 2010 气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司; 固相微萃取装置 美国 Supelco 公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 样品准备

橙汁加工工艺流程: 鲜果 清洗 拣选 压榨 过滤 杀菌 灌装。

灌装后的贮藏温度分别为冷藏(5 °C)、室温、加速贮藏(30、40、50 °C), 每2周分析一次, 样品褐变严重时终止。贮藏前橙汁样品作为对照组。

#### 1.2.2 样品预处理

精确移取5mL 1.2.1节制备的橙汁样品于25mL SPME 专用样品瓶中, 加入内标物环己酮, 用聚四氟乙烯隔垫密封, 40 °C 平衡 15min, 将 50/30 μm DVB/CAR/PDMS (2cm) 萃取头通过密封垫插入样品瓶, 顶空吸附 30min, 缩回纤维头后拔出萃取头, 将萃取头插入 GC-MS 进样口, 250 °C 解析 5min, 启动仪器采集数据。

#### 1.2.3 GC-MS 分析

色谱条件: 石英毛细色谱柱 Rtx-5MS (30m × 0.25mm, 0.25 μm); 载气为 He, 流速 1.0mL/min, 分流比为 2:1 (V/V); 进样口温度 250 °C; 升温程序为 40 °C 保持 3min, 以 4 °C/min 升至 160 °C, 再以 10 °C/min 升至 220 °C, 保持 5min。

质谱条件: 电子轰击(electron impact, EI)离子源; 检测器电压 830eV; 离子源温度 250 °C; 接口温度 250 °C; ACQ 方式为 Scan; 扫描速率 666u/s; 扫描质量范围  $m/z$  40 ~ 350。

#### 1.2.4 定量分析

通过仪器所配置的 Nist 08.LIB 和 Nist 08s.LIB 谱库进行自动检索, 结合相似度并参考有关文献色谱保留指数, 进行定性, 采用内标法半定量计算各香气成分的含量<sup>[3]</sup>。

$$\text{香气成分含量} (\mu\text{g/mL}) = \frac{\text{组分峰面积} \times \text{内标物质量} / \mu\text{g}}{\text{内标物质量} \times \text{样品量} / \text{mL}}$$

## 2 结果与分析

### 2.1 夏橙汁在贮藏过程中的香气成分鉴定

通过谱库检索, 结合相似度及参考文献, 共检测出 62 种香气成分, 主要为柠檬烯、-月桂烯、芳樟

醇、-松油醇、萜品-4-醇、正己醛、-松油醇、辛醛等。其中, 对照组香气成分最为丰富, 随着贮藏时间及贮藏温度的增加, 香气成分含量及种类均有所下降, 对香气有反作用的-、-松油醇、糠醛、4-乙炔基愈创木酚含量增加。

对照组中柠檬烯含量为 283.48 μg/mL, 各种贮藏条件贮藏后含量均有所下降, 这与乔宇<sup>[4]</sup>研究后发现柠檬烯在贮藏 20d 后辐照处理样品峰面积下降一致。5 °C 贮藏 6 周后柠檬烯含量降为 262.80 μg/mL, 下降了 7.30%; 室温贮藏 6 周后下降 13.92%, 差异不明显, 但是 50 °C 加速贮藏 2 周即下降 27.41%, 这表明温度和时间对柠檬烯的含量变化均有影响, 前者更显著。David 等<sup>[5]</sup>研究了商业化包装和不同贮藏条件对脐橙挥发性香气成分变化的影响, 对新鲜脐橙, 包装且 5 °C 贮藏 0、3、6 周, 13 °C 贮藏 4d 和 20 °C 贮藏 3d 的脐橙分别进行取样分析, 结果表明, 包装贮藏使脐橙中对风味产生一定影响的柠檬烯含量大幅下降。柠檬烯含量下降, 主要是由于在酸性条件下部分柠檬烯通过水合、水解等反应生成-、-松油醇<sup>[6]</sup>。Ahmed 等<sup>[7]</sup>研究发现在调配橙汁饮料时, 柠檬烯含量达到 190mg/L 时, 风味最佳, 本实验中柠檬烯含量在 5 个不同温度下贮藏 6 周后均能达要求, 但是 50 °C 加速贮藏 6 周后色泽已为深褐色, VC 损失率达 1 倍之多, 其经氧化分解会产生糠醛等对香气有反作用的成分。

-月桂烯是链状单萜碳水化合物, 是香料的重要原料, 具有令人愉快的、清淡的香脂气味<sup>[8]</sup>。-月桂烯的变化趋势同柠檬烯相同, 随着时间和温度的升高, -月桂烯含量降低, -月桂烯含量从对照组的 36.86 μg/mL 下降为 5 °C 贮藏 6 周后 22.83 μg/mL, 下降了 38.06%, 室温贮藏 6 周后下降 47.86%, 损失率较高。

-、-松油醇通常被认为对橙汁香气有负面作用, -松油醇表现出辛辣的、木讷的味道<sup>[6]</sup>。-松油醇在对照组中为 20.83 μg/mL, 5 °C 贮藏两周后升高至 25.46 μg/mL, 上升了 22.22%, 50 °C 加速贮藏 2 周后上升了 169.23%, 从贮藏 4 周开始各贮藏温度条件下-松油醇含量均略有下降, 5 °C 贮藏 4 周后-松油醇含量低于贮藏前。-松油醇在对照组中含量为 7.18 μg/mL, 5 °C 贮藏两周后升至 8.95 μg/mL, 上升了 24.65%, 50 °C 加速贮藏 2 周后上升了 122.56%, 变化趋势同-松油醇, 但低于 30 °C 贮藏 6 周, 比贮藏 4 周略有回升。-、-松油醇这种先升后降的趋势, 可能是由于在贮藏前期柠檬烯降解生成-、-松油醇使这两种成分增加, 贮藏 2 周后, 5 °C、室温、30、40、50 °C 随着贮藏温度增加, 柠檬烯含量分别减少 0.1、7.97、19.94、22.64、24.36 μg/mL, -、-松油醇合计分别增加 6.40、6.41、12.99、29.35、44.05 μg/mL, 柠檬烯下

表1 夏橙汁在贮藏过程中的香气成分含量  
Table 1 Changes of aromatic components in Valencia orange juice during storage

成分	对照	贮藏2周					贮藏4周					贮藏6周					
		5	室温	30	40	50	5	室温	30	40	50	5	室温	30	40	50	
- 蒎烯	4.52	3.65	3.15	2.90	2.81	2.11	2.17	1.64	1.19	0.87	0.49	1.95	1.01	0.77	0.74	—	
- 月桂烯	36.86	26.83	26.32	25.98	25.24	24.91	24.98	24.42	20.64	20.69	18.15	22.83	19.22	16.80	16.71	14.97	
- 水芹烯	5.68	5.62	5.35	5.27	5.13	5.11	3.25	3.18	2.51	1.64	1.32	2.54	2.05	1.87	1.45	1.15	
1- 丁氧基-2- 己烯	6.78	6.12	5.57	5.90	5.19	4.75	6.03	6.42	4.66	4.25	4.88	5.91	3.12	3.65	4.20	1.58	
- 松油烯	3.04	2.81	2.56	2.78	3.67	3.61	2.54	2.48	2.64	3.12	3.48	2.48	2.24	2.45	2.87	2.89	
4- 萜烯	3.33	3.28	2.73	2.71	2.57	2.48	2.64	2.70	2.12	2.47	2.52	2.21	2.06	1.99	—	—	
柠檬烯	283.48	283.38	275.51	263.54	260.84	259.12	272.41	258.75	246.25	230.31	205.78	262.80	244.03	220.49	218.13	204.84	
罗勒烯	5.96	5.26	4.82	4.61	2.24	2.26	4.90	4.10	1.56	0.84	0.83	4.77	1.20	0.81	0.98	0.96	
- 松油烯	4.67	4.19	3.94	4.00	4.15	4.22	3.31	3.52	3.01	3.09	2.69	3.83	3.04	2.67	2.79	2.74	
异松油烯	8.66	5.42	4.36	4.44	5.33	6.82	2.58	3.04	2.76	3.69	4.18	2.91	2.77	2.68	3.37	5.48	
2- 甲基-1- 苯丙烯	5.80	4.28	5.01	4.64	4.71	5.46	0.48	0.80	0.48	0.91	1.49	0.46	0.47	0.53	0.66	1.97	
4- 乙酰基-1- 甲基环己烯	1.07	1.06	0.76	0.76	0.87	1.04	—	—	—	—	—	0.55	—	—	—	—	
可巴烯	0.93	0.62	0.57	0.60	0.59	0.57	0.59	0.41	—	—	—	0.55	0.37	—	—	—	
石竹烯	0.59	0.42	0.41	0.44	0.48	0.46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
杜松烯	0.19	0.20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
- 古芸烯	0.58	0.56	0.55	0.57	0.54	0.54	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
- 金合欢烯	0.12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
蛇麻烯	0.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
巴伦西亚橘烯	7.81	7.38	6.98	7.32	7.43	7.33	5.57	5.25	4.76	4.94	4.93	5.81	5.02	4.79	4.84	4.65	
- 芹子烯	1.11	1.03	1.03	1.02	0.99	0.98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
- 杜松烯	0.65	0.51	0.49	0.54	0.54	0.52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
4- 甲基-2,4- 二苯基-2- 戊烯	—	0.51	—	0.55	0.56	0.53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
4- 甲基-2,4- 二苯基-1- 戊烯	0.40	—	0.63	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
乙醇	25.95	39.93	38.54	36.33	42.80	41.66	35.45	37.66	36.13	38.09	37.01	32.48	32.48	31.68	30.36	30.22	
正辛醇	5.66	4.21	3.13	3.17	3.88	4.37	3.08	2.08	2.00	2.26	2.84	2.97	1.99	2.09	2.31	—	
- 芳樟醇	34.51	34.31	25.07	25.97	23.29	14.36	22.84	22.53	18.48	13.40	5.52	22.38	17.34	14.96	9.49	1.71	
- 松油醇	7.18	8.95	7.96	10.28	14.20	15.98	5.37	6.97	7.45	10.58	11.07	6.19	7.76	8.48	9.00	8.90	
马鞭草醇	1.43	0.84	0.62	0.77	—	0.42	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
萜品-4- 醇	16.11	19.41	14.42	16.99	17.77	15.62	11.08	11.72	10.66	10.30	9.26	13.34	11.46	10.44	9.57	7.39	
三甲基苯甲醇	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.49	0.99	—	—	0.53	0.75	—	
- 松油醇	20.83	25.46	26.46	30.72	43.16	56.08	19.55	25.07	28.03	39.44	52.35	19.21	26.13	29.04	37.06	48.47	
顺式香芹醇	3.03	3.07	1.97	3.18	4.27	5.21	1.38	1.58	1.60	2.15	2.64	2.20	2.38	2.14	2.75	2.13	
橙花醇	3.31	3.58	1.23	2.82	2.63	1.21	2.19	2.28	1.71	1.32	0.51	2.96	2.11	1.74	0.79	—	
- 香茅醇	3.21	2.40	1.86	2.07	1.90	1.38	1.49	1.50	1.24	0.94	0.60	1.92	1.36	1.16	0.68	—	
正癸醇	0.66	0.51	0.32	0.36	0.38	0.41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
紫苏醇	0.62	0.48	0.38	0.47	0.46	0.40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
糠醛	—	—	—	—	3.89	15.97	—	—	—	17.32	21.48	—	—	—	—	9.09	34.51
正己醛	13.22	14.59	10.74	11.34	11.30	11.51	7.60	7.92	6.25	—	—	—	—	—	—	—	
庚醛	2.51	2.33	2.31	2.22	1.83	1.93	1.01	0.97	1.14	1.55	1.58	1.04	0.85	0.83	0.78	1.22	
辛醛	8.05	7.48	—	—	—	—	5.80	—	—	—	—	5.44	—	—	—	—	
- 甲苯甲醛	1.33	2.69	—	—	0.65	0.84	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.23	
壬醛	1.62	1.55	0.82	0.80	0.57	0.44	0.68	—	—	—	—	0.30	—	—	—	—	
癸醛	2.41	1.88	0.88	1.08	1.04	0.91	1.17	0.81	0.75	0.62	0.30	1.05	0.63	0.43	—	—	
紫苏醛	1.27	1.19	0.53	0.60	0.61	0.58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
环戊基乙酮	—	0.38	0.34	0.40	0.42	0.67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2- 呋喃基甲基酮	—	—	—	—	0.84	1.58	—	—	—	—	—	1.05	—	—	—	1.73	
2- 甲基环己酮	1.13	1.41	1.27	1.30	1.34	1.26	0.94	0.91	0.84	0.96	0.95	1.05	1.00	1.06	1.09	1.11	
6- 苄烯酮	1.13	1.88	1.80	1.81	1.71	1.73	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
香芹酮	1.65	1.86	1.59	1.74	1.86	1.98	1.33	1.30	0.78	0.88	1.08	1.03	0.96	0.89	0.88	1.15	
异胡椒酮	0.74	1.03	0.55	0.66	0.65	0.59	0.71	0.68	—	—	—	0.46	0.42	—	—	—	
乙酸乙酯	6.35	6.29	4.88	4.10	4.46	3.57	5.52	—	—	—	—	3.59	—	—	—	—	
苯甲酸-3- 己烯酯	0.64	0.68	0.85	0.94	0.95	1.08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

续表 1

成分	对照	贮藏 2 周					贮藏 4 周					贮藏 6 周					
		5	室温	30	40	50	5	室温	30	40	50	5	室温	30	40	50	
酯类	丁酸乙酯	2.35	2.64	2.56	2.93	2.78	2.64	3.75	3.54	4.08	4.51	4.48	1.92	1.66	1.25	2.08	1.97
	乙酸环己酯	3.13	13.00	18.62	18.36	12.32	11.00	5.12	2.96	0.11	0.23	0.16	4.97	1.39	0.23	1.32	3.03
	3-羟基己酸乙酯	5.58	3.59	3.49	3.57	3.77	3.26	2.76	2.65	2.07	2.40	2.48	2.95	2.75	2.53	2.49	2.85
	乙酸辛酯	0.24	0.22	0.15	0.13	0.15	0.14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	乙酸香茅酯	0.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	乙酸橙花酯	0.51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
其他类	戊基环己烷	11.33	10.91	9.82	10.65	9.12	10.65	8.87	8.61	8.63	7.99	8.43	8.27	7.85	8.21	9.06	8.23
	4-乙烯基愈创木酚	0.21	0.25	0.89	0.73	1.61	5.37	0.58	1.57	2.14	3.65	7.34	1.28	2.52	3.57	6.31	12.12
	十四烷	0.39	0.56	0.52	0.57	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	二十一烷	0.14	0.14	0.18	0.14	0.13	0.15	0.91	0.94	0.96	0.83	0.88	0.57	0.53	0.67	0.63	0.63

注：“—”表示未检出。

降趋势和 -、- 松油醇上升趋势相同，- 松油醇上升部分还依赖于芳樟醇的下降<sup>[6,9]</sup>，但在贮藏后期这两种成分自身降低的速度大于其增加的速度，导致这两种成分最终呈现下降趋势。

芳樟醇有花香，对照组中含量为 34.51 μg/mL，5 贮藏 6 周后为 22.38 μg/mL，下降了 35.15%，50 加速贮藏 2 周即下降 58.39%，芳樟醇显著下降主要是芳樟醇在酸的作用下通过一系列环化作用部分转化为 - 松油醇等对风味有反作用的成分<sup>[6,9]</sup>。

辛醛和癸醛具有强烈的橘子香味，属于柑橘特征香气成分<sup>[10]</sup>，也是锦橙和葡萄柚皮精油的主要醛类香气成分<sup>[11]</sup>，可作为调配橙汁的重要香气成分指标。对照组辛醛为 8.05 μg/mL，对照组癸醛为 2.41 μg/mL，随着贮藏时间的延长一直呈下降趋势，贮藏温度越高，下降越快，辛醛室温以上贮藏 2 周即未检测出；50 加速贮藏 4 周后，癸醛下降 87.55%，贮藏 6 周后，40 以上高温均未检测出。壬醛有成熟的橘香和玫瑰香味，对照组中含量为 1.62 μg/mL，贮藏过程中均呈下降趋势，贮藏 4 周后仅 5 条件下有检出，5 贮藏 6 周后含量仅为 0.30 μg/mL，表明壬醛随着贮藏时间和温度下降明显。

Elss 等<sup>[12]</sup>发现香芹酮含量 0.5 μg/mL 以上时橙汁或苹果汁便有特征香味。本实验中对照组橙汁香芹酮含量为 1.65 μg/mL，贮藏过程中呈先上升后下降趋势，5 贮藏 2 周后上升 12.73%，冷藏 6 周后下降 37.58%，但是含量均能达到橙汁特征香味阈值。

乙酸乙酯和丁酸乙酯可作为柑橘的重要特征香气<sup>[13-14]</sup>，本实验中夏橙汁乙酸乙酯在对照组中含量为 6.35 μg/mL，冷藏 2 周后仅下降 0.94%，50 加速贮藏 2 周后下降 43.78%，贮藏 4 周后除 5 外，其他条件贮藏后均未检测出乙酸乙酯，表明随着温度和时间的变化，乙酸乙酯分解迅速。丁酸乙酯在对照组中含量为 2.35 μg/mL，

贮藏 2、4 周后发现其含量呈上升趋势。Obenland 等<sup>[15]</sup>曾对新鲜脐橙，包装且 5 贮藏 0、3、6 周，13 贮藏 4d 和 20 贮藏 3d 的脐橙分别进行取样分析，结果表明贮藏使脐橙中丁酸乙酯、己酸乙酯及 4 种未鉴定的香气活性成分含量增加。本实验中冷藏 4 周后丁酸乙酯上升 59.57%，50 加速贮藏 4 周后上升 90.64%，但是贮藏 6 周后丁酸乙酯含量急剧下降，冷藏 6 周后相比贮藏前下降 18.30%。乔宇等<sup>[15]</sup>研究巴氏灭菌和辐照处理锦橙在贮藏过程中香气成分变化时发现，丁酸乙酯在贮藏前期呈上升趋势，在第 15 天达到顶峰，随后急剧下降。

糠醛又名呋喃甲醛，气味类似面包、焦糖，也有人认为是肉桂油和苦杏油的混合气味，虽不直接影响果汁风味，其含量多少与果汁风味的改变有很好的相关性，因此常将其作为果汁品质劣变的指标<sup>[16]</sup>。张弛等<sup>[17]</sup>在巴氏灭菌汁中有检出，Tonder 等<sup>[18]</sup>在柑橘浓缩汁中有检出。本实验在 40 和 50 加速贮藏 2 周后即检测出糠醛，其含量分别为 3.89 μg/mL 和 15.97 μg/mL，加速贮藏 4 周后分别上升为 17.32 μg/mL 和 21.48 μg/mL，贮藏 6 周后分别为 9.09 μg/mL 和 34.51 μg/mL，表明夏橙汁在温度超过 40 贮藏，糠醛含量较高，风味变差。

4-乙烯基愈创木酚是柑橘汁中的主要异味成分之一，4-乙烯基愈创木酚在对照组中含量仅为 0.21 μg/mL，随着贮藏时间和贮藏温度的延长或上升而增加，50 加速贮藏 4 周后达到 7.34 μg/mL，增加了 33.95 倍。Berlinet 等<sup>[19]</sup>对不同包装材料和不同贮藏温度、时间对浓缩橙汁香气成分的影响进行研究，0 贮藏 5 个月后，醛类、酮类、酯类、单萜和倍半萜烯醇都有所下降，增加了糠醛和 4-乙烯基愈创木酚。

Tonder 等<sup>[18]</sup>和 Qiao 等<sup>[20]</sup>通过气相色谱-嗅觉测量法 (gas chromatography-olfactometry, GC-O) 分析指出柠檬烯、- 月桂烯、芳樟醇、辛醛、癸醛和丁酸乙酯等对柑橘香气成分有重要贡献。因此可以通过分析柠檬烯

和芳樟醇的稳定性, 或者  $\alpha$ -松油醇和 4-乙炔基愈创木酚的增长来判断橙汁的品质。

## 2.2 夏橙汁在贮藏过程中的香气成分变化

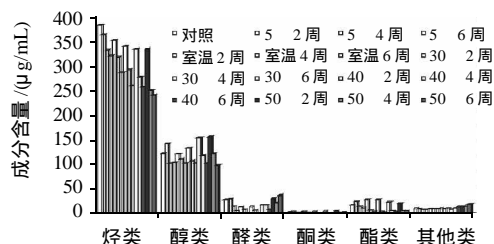


图1 不同贮藏温度和时间条件下夏橙汁香气成分的变化

Fig.1 Content change of each class of aromatic compounds in Valencia orange juice during storage

由图1可知, 烃类成分含量随着贮藏温度和时间延长, 呈下降趋势, 这主要由于柠檬烯的水合水解, 以及  $\alpha$ -月桂烯等烃类含量均呈下降趋势。

醇类成分除室温贮藏外, 均呈先上升后下降趋势, 这主要是  $\alpha$ -松油醇和  $\beta$ -松油醇含量增加明显, 虽然其他醇类成分由于一系列酶的作用发生氧化反应含量有所下降, 到后期,  $\alpha$ -、 $\beta$ -松油醇含量由于柠檬烯等的水合反应完成, 含量亦不再增加, 故整体醇类成分表现含量下降, 室温贮藏醇类成分含量均呈下降趋势, 可能是由于芳樟醇含量下降速度大于松油醇的上升速度, 其机理有待研究。

醛类成分 5 和 50 加速贮藏后含量呈先上升后下降趋势, 这与周海燕<sup>[3]</sup>的研究结果一致。这可能是由于冷藏前期, 正己醛、 $\alpha$ -甲基苯甲醛有所增加, 50 加速贮藏前期增加了大量糠醛, 贮藏后期及其它温度贮藏下, 正己醛、壬醛、葵醛、紫苏醛等含量发生分解转化而有所下降, 橙汁所特有的香气也有所淡化。

酮类成分呈先上升后下降趋势, 2-甲基环己酮、6-苄烯酮以及香芹酮含量先上升后下降, 异胡椒酮在加速贮藏 4 周后未检测出, 这些均影响酮类成分总含量贮藏后期的下降。

酯类成分通常具有果香或花香气味, 是柑橘类水果重要的香气成分, 贮藏 2 周时有所上升, 主要是乙酸环己酯的变化, 随后均呈下降趋势, 周海燕研究发现酯类成分在贮藏中呈下降趋势<sup>[3]</sup>。本实验中乙酸香茅酯、乙酸橙花酯在贮藏后均未检出, 乙酸乙酯、乙酸辛酯等贮藏 2 周后均分解转化有所降低, 乙酸乙酯除冷藏外, 贮藏 4 周后均未检测出。

## 3 结论

夏橙汁在贮藏过程中, 柠檬烯、 $\alpha$ -蒎烯、 $\alpha$ -月桂烯、芳樟醇、辛醛、葵醛、丁酸乙酯等是对香气有重要贡献的成分, 其含量有所下降, 对橙汁品质有反作用的  $\alpha$ -、 $\beta$ -松油醇在贮藏初期含量上升, 糠醛、

4-乙炔基愈创木酚在高温加速贮藏下含量增加显著, 橙汁品质下降较快。

夏橙汁在 5 条件下贮藏 6 周, 烯烃类、醇类、醛类、酮类、酯类含量下降慢,  $\alpha$ -、 $\beta$ -松油醇等对香气有反作用的成分在贮藏初期上升也较低; 室温和加速贮藏下烯烃类、醇类、酯类下降显著, 但醛类高温贮藏时有升高, 主要是产生了异味成分糠醛。故要保持夏橙汁固有的香气, 应严格控制贮藏温度, 其中以冷藏条件为最佳。

## 参考文献:

- [1] 中国浓缩果汁网. 2009/10季世界各国鲜橙产量及供销最新统计[EB/OL]. (2011-07-03)[2010-07-23]. <http://www.fjc100.cn/news/statistics/2010/7/107231732559359.html>.
- [2] 郭莉, 吴厚玖, 王华, 等. 加工过程中夏橙汁香气成分的SPME-GC-MS分析[J]. 食品科学, 2010, 31(24): 259-263.
- [3] 周海燕. 柑橘果汁特征香气组成及其在贮藏中的变化[D]. 武汉: 华中农业大学, 2006.
- [4] 乔宇. 柑橘汁香气活性化合物的鉴定及其在加工和贮藏中的变化[D]. 武汉: 华中农业大学, 2008.
- [5] OBENLAND D, COLLIN S, SIEVERT J, et al. Commercial packing and storage of navel oranges alters aroma volatiles and reduces flavor quality[J]. Postharvest Biology and Technology, 2008, 47(2): 159-167.
- [6] PETERSEN M A, TENDER D, POLL L. Comparison of normal and accelerated storage of commercial orange juice—Changes in flavour and content of volatile compounds [J]. Food Quality and Preference, 1998, 9(1): 43-51.
- [7] AHMED, E M, DENNISON R A, SHAW P E. Effect of selected oil and essence volatile components on flavor quality of pump out orange juice [J]. J Agric Food Chem, 1978, 26(2): 368-372.
- [8] PHILIP E S, MANUEL G M. Quantification of volatile constituents in orange juice drinks and its use for comparison with pure juices by multivariate analysis[J]. Lebensmittel- u- Technol, 1997, 30(5): 497-501.
- [9] PÉREZ-LÓPEZ A J, SAURA D, LORENTE J, et al. Limonene, linalool,  $\alpha$ -terpineol, and terpinen-4-ol as quality control parameters in mandarin juice processing[J]. Eur Food Res Technol, 2006, 222(3): 281-285.
- [10] NISPEROS-CARRIEDO M O, SHAW P E. Comparison of volatile flavor components in fresh and processed orange juices[J]. J Agric Food Chem, 1990, 38(4): 1048-1052.
- [11] 柴倩. 橘皮精油提取、成分分析及其贮藏加工过程中的品质变化研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2007.
- [12] ELSS S, KLEINHENZ S, SCHREIER P. Odor and taste thresholds of potential carry-over/off-flavor compounds in orange and apple juice[J]. Sciencedirect, 2007, 40(10): 1826-1831.
- [13] BAZEMORE R, GOODNER K, ROUSEFF R. Volatiles from unpasteurized and excessively heated orange juice analyzed with solid phase microextraction and GC-Olfactometry[J]. Journal of Food Science, 1999, 64(5): 800-803.
- [14] 乔宇, 谢笔钧, 张弛, 等. 顶空固相微萃取-气质联用技术分析 3 种柑橘果实的香气成分[J]. 果树学报, 2007, 24(5): 699-704.
- [15] 乔宇, 范刚, 潘思轶, 等. 巴氏灭菌和辐照处理锦橙汁在贮藏过程中香气成分的变化[J]. 湖北农业科学, 2009, 48(11): 2816-2819.
- [16] 任述荣, 赵晋府. 果汁风味劣变因素的研究[J]. 食品与发酵工业, 2002, 28(5): 70-73.
- [17] 张弛, 乔宇, 柴倩, 等. 蜜柑鲜汁与巴氏灭菌汁香气成分比较研究[J]. 食品科学, 2007, 28(8): 372-375.
- [18] TONDER D, PETERSEN M A, POLL L, et al. Discrimination between freshly made and stored reconstituted orange juice using GC odor profiling and aroma values[J]. Food Chem, 1998, 61(1): 223-229.
- [19] BERLINET C, DUCRUET V, BRILLOUET J M, et al. Evolution of aroma compounds from orange juice stored in polyethylene terephthalate (PET)[J]. Food Additives and Contaminants, 2005, 22(2): 185-195.
- [20] QIAO Yu, XIE Bijun, ZHANG Yan, et al. Characterization of aroma active compounds in fruit juice and peel oil of jinchen sweet orange fruit (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) by GC-MS and GC-O[J]. Molecules, 2008, 13(6): 1333-1344.