

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240812003

# 不同乳酸菌发酵对红枣山茱萸复合酵素 香气成分的影响

刘仪璇<sup>#</sup>, 李晓雷<sup>#</sup>, 胡航伟, 张楠楠, 游新侠<sup>\*</sup>, 谢亚敏, 申少华, 魏梦婷, 耿甜蕊

(郑州科技学院食品科学与工程学院, 郑州 450064)

**摘要:** **目的** 探究不同乳酸菌对药食同源植物酵素品质的影响, 进而筛选出差异香气物质。**方法** 本研究选取红枣、山茱萸为原料, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法比较 5 种乳酸菌(植物乳杆菌、鼠李糖乳杆菌、干酪乳杆菌、嗜酸乳杆菌、嗜热链球菌)制备红枣山茱萸复合酵素挥发性风味物质的差异。**结果** 共鉴定出 58 种挥发性物质, 以酸类、醛类、酯类更为丰富, 其中, 植物乳杆菌(*Lactobacillus plantarum*, ZW)发酵样品中含有 52 种有机化合物。主成分分析和正交偏最小二乘判别分析均实现了乳酸菌发酵样品和未发酵(non-fermented Jiaosu, NFJ)样品的明显区别。满足变量重要性投影(variable importance for the projection, VIP)>1 和  $P<0.05$  条件下, 共筛选出 16 种差异挥发性香气成分。其中, 乙酸乙酯、丙酸可作为 NFJ 样品的特征标记物。**结论** 本研究为药食同源原料的品质提升和新产品开发提供了重要思路。

**关键词:** 山茱萸; 酵素; 乳酸菌; 风味化合物; 主成分分析

## Effects of different lactic acid bacteria fermentation on aroma components of jujube-Cornus officinalis composite Jiaosu

LIU Yi-Xuan<sup>#</sup>, LI Xiao-Lei<sup>#</sup>, HU Hang-Wei, ZHANG Nan-Nan, YOU Xin-Xia<sup>\*</sup>,  
XIE Ya-Min, SHEN Shao-Hua, WEI Meng-Ting, GENG Tian-Rui

(College of Food Science and Engineering, Zhengzhou University of Science and Technology, Zhengzhou 450064, China)

**ABSTRACT:** To explore the influence of different lactic acid bacteria on the Jiaosu quality of medicinal and edible plants, and then screen out different aroma substances. **Methods** In this paper, jujube and *Cornus officinalis* were selected as raw materials, and the differences of volatile flavor compounds of jujube-Cornus officinalis composite Jiaosu prepared by 5 kinds of lactic acid bacteria (*Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus rhamnosus*, *Lactobacillus casei*, *Lactobacillus acidophilus*, *Streptococcus thermophilus*) were compared based on headspace solid phase micro-extraction gas chromatography-mass spectrometry. **Results** A total of 58 kinds of volatile substances were

**基金项目:** 河南省 2024 年大学生创新创业训练计划项目(202412746044)、郑州科技学院 2024 年大学生创新创业训练计划项目(DC202444)

**Fund:** Supported by the Henan Province 2024 College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program Project (202412746044), and Zhengzhou University of Science and Technology's 2024 College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program Project (DC202444)

<sup>#</sup>刘仪璇、李晓雷为共同第一作者

<sup>#</sup>LIU Yi-Xuan and LI Xiao-Lei are Co-first Authors

**\*通信作者:** 游新侠, 硕士, 副教授, 主要研究方向为植物基发酵食品开发。E-mail: youxin\_8301@126.com

**\*Corresponding author:** YOU Xin-Xia, Master, Associate Professor, College of Food Science and Engineering, Zhengzhou University of Science and Technology, Zhengzhou 450064, China. E-mail: youxin\_8301@126.com

identified, among which acids, aldehydes and esters were more abundant, furthermore, 52 kinds were contained in *Lactobacillus plantarum* (ZW) fermentation sample. Principal component analysis and orthogonal partial least squares discriminant analysis could distinguish the fermented and non-fermented Jiaosu (NFJ) samples of lactic acid bacteria. A total of 16 different volatile aroma components were screened under the conditions of variable importance for the projection (VIP)>1 and  $P < 0.05$ . Among them, ethyl acetate and propionic acid could be used as characteristic markers of NFJ samples. **Conclusion** This study will provide an important idea for improving the quality of homologous raw materials of medicinal and edible plants and developing new products.

**KEY WORDS:** *Cornus officinalis*; Jiaosu; lactic acid bacteria; flavor compounds; principal component analysis

## 0 引言

红枣(*Ziziphus jujuba* Mill.)是鼠李科的一种,因其口感清爽松脆、风味极佳、营养价值高而深受消费者的青睐。我国红枣种植历史悠久,在世界红枣贸易中占据重要地位。此外,红枣还具有好的药用价值和抗炎特性,由于它富含维生素、花青素、多酚和其他抗氧化成分<sup>[1]</sup>。山茱萸(*Cornus officinalis*)是山茱萸科落叶乔木的果实,主要分布于中国、日本、韩国等亚洲地区<sup>[2]</sup>。山茱萸作为一种药食同源植物在我国广泛得以应用,可加工成果酒、果醋、果酱、饮料等,它的主要活性成分是酚类、环烯醚萜苷类和多糖<sup>[3-4]</sup>,这些物质具有保护神经、抗糖尿病、抗氧化、抗菌、抗病毒、抗炎、抗癌等功能作用<sup>[5-8]</sup>。然而,新鲜水果采后在贮藏过程中容易受到微生物侵染出现腐烂变质,并伴随着果皮变色、果实衰老、脱水和组织软化的现象,导致可食用性和营养品质迅速下降<sup>[9-10]</sup>。因此,为减少资源的不必要浪费,迫切需要实施科学有效的加工策略,在保留红枣、山茱萸营养价值的同时,还能够促进产品风味的协调。

发酵被认为是一种延长食品保质期和改善食品原料风味的有效加工技术<sup>[11]</sup>,在食品领域的研究中得以普遍应用。近年来,嗜酸乳杆菌(*Lactobacillus acidophilus*)、干酪乳杆菌(*Lactobacillus casei*)、瑞士乳杆菌(*Lactobacillus helveticus*)、鼠李糖乳杆菌(*Lactobacillus rhamnosus*)等乳酸菌(lactic acid bacteria, LAB)作为一种发酵剂,已被证明对水果发酵制品的品质有积极的影响,特别是这些益生菌在改善挥发性风味物质、植物化学成分和色泽属性方面具有显著优势,进一步提高了产品的抗氧化能力和生物利用率<sup>[12-15]</sup>。当前,对于 LAB 发酵果蔬产品的开发研究不断深入。杨彬彦等<sup>[16]</sup>确定了蓝莓酵素制备的最适条件为酵母菌、干酪乳杆菌、植物乳杆菌的接种量分别是 0.1%、0.47%、2%,发酵温度 31℃,发酵时间 41.5 h,初始总可溶性固形物含量 12°Bx,料液比 1:5 (g:mL)。梁红敏等<sup>[17]</sup>以巨峰葡萄为原料,探究 4 种不同 LAB 对葡萄酵素发酵过程品质变化的影响。结果表明,4 种 LAB 制备葡萄酵素的总酚含量、超氧化物歧化酶(superoxide dismutase, SOD)酶活力随着发酵时间先增加后减少,这与抗氧化能力评价指标的

变化趋势是相似的。SUO 等<sup>[18]</sup>研究植物乳杆菌和戊糖乳杆菌发酵对菠萝蜜汁理化性质、抗氧化活性、感官性质和代谢特征的影响。结果表明,LAB 发酵显著改变了菠萝蜜汁的滋味特征,并提高了总多酚、总黄酮的含量。综上所述,目前围绕不同 LAB 对混合水果酵素香气特性的研究较少,尤其是围绕山茱萸复合发酵制品相关报道。

本研究基于顶空固相微萃取-气相色谱-质谱技术(headspace solid phase micro-extraction gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)对不同 LAB 制备红枣山茱萸复合酵素的挥发性风味物质进行鉴定,并结合化学计量学方法对酵素香气成分的差异性进行比较,旨在为药食同源植物的品质提升和乳酸菌资源的合理应用提供重要研究支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

新疆和田大枣(食品级,郑州市二七区侯寨农副产品批发市场);山茱萸(食品级,康美药业股份有限公司);果胶酶(食品级,酶活力 100000 U/g,江苏锐阳生物科技有限公司);植物乳杆菌 CICC 20272、鼠李糖乳杆菌 CICC 20255、干酪乳杆菌 CICC 20994、嗜酸乳杆菌 CICC 22162、嗜热链球菌 ATCC 19258(北京生物保藏中心);德氏乳杆菌(*De man, rogosa, and sharpe*, MRS)肉汤培养基(北京陆桥技术股份有限公司);2-辛醇(纯度≥99.5%,CAS: 123-96-6,上海源叶生物科技有限公司)。

### 1.2 仪器与设备

FA1004 分析天平(精度为 0.0001 g,上海越平科学仪器有限公司);XY-8608 破壁机(广东德玛仕智能厨房设备有限公司);LDZX-50KBS 立式高压蒸汽灭菌锅(上海申安医疗器械厂);65 μm PDMS/DVB 顶空固相微萃取头(美国 Supelco 公司);TSQ8000 三重四极杆气相色谱质谱联用仪(美国赛默飞世尔科技公司);SW-CJ-2FD 超净工作台(苏州安泰空气技术有限公司);MJX-250B-Z 电热恒温培养箱(上海博讯实业有限公司);HWS24 恒温水浴锅(上海恒一科学仪器有限公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 红枣山茱萸复合酵素的制备

##### (1) 工艺流程

红枣、山茱萸→清洗→切块、去核→加水打浆→酶解→过滤→灭菌→冷却→接种乳酸菌→恒温发酵→酵素成品

##### (2) 操作要点

新鲜的红枣、山茱萸, 事先切块去核, 加水后快速匀浆。在红枣山茱萸混合物中加入 50 mg/L 果胶酶, 置于 45 °C 恒温水浴锅中酶解 2 h, 通过 4 层纱布进行过滤, 收集澄清液待用<sup>[19]</sup>。挑取 5 种 LAB 的单菌落依次接种到灭菌的 MRS 肉汤培养基中, 37 °C 培养 24 h, 达到对数生长期。将培养物在 4 °C 下 8000 r/min 离心 5 min, 弃去上清液, 并用 0.9% 无菌生理盐水洗涤 2 次, 保留沉淀物。最后, 通过无菌水调整菌悬液浓度至 8 log CFU/mL。发酵前, 红枣山茱萸混合液在 85 °C 下巴氏杀菌 15 min, 冷却至室温, 将不同 LAB 的菌悬液以 2% 的接种量(V/V)分别加入到灭菌的混合液中, 置于恒温箱中 37 °C 发酵 48 h, 获得红枣山茱萸复合酵素<sup>[20]</sup>。将植物乳杆菌、鼠李糖乳杆菌、干酪乳杆菌、嗜酸乳杆菌、嗜热链球菌发酵制备的红枣山茱萸复合酵素依次标记为 ZW、SLT、GL、SS、SR, 灭菌后未发酵的红枣山茱萸混合液标记为 NFJ。

#### 1.3.2 挥发性风味物质测定

挥发性有机化合物的测定, 参考已报道方法<sup>[21-22]</sup>, 并稍作修改。具体如下, 称取 5 g 酵素样品置于 20 mL 顶空瓶中, 加入 1.5 g 氯化钠、10  $\mu$ L 2-辛醇(内标物, 质量浓度为 5  $\mu$ g/L)涡旋 30 s 充分混合。待测样品随顶空瓶置于水浴锅中 50 °C 平衡 20 min, 随后, 插入 PDMS/DVB 固相微萃取头在相同温度下富集 30 min。计时结束后, 手动将萃取头插入气相色谱进样口, 于 250 °C 下解吸 5 min。待测挥发性成分在 DB-5MS 毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25  $\mu$ m)中实现不同组分的分离。高纯氮气作为载气, 流速为 1.0 mL/min, 采用不分流进样模式。气相色谱的程序升温条件为: 初始温度 40 °C 保持 5 min, 然后以 4 °C/min 线性升温至 120 °C, 再以 6 °C/min 线性升温至 250 °C, 保持 5 min。质谱分析条件为: 扫描范围 35~350  $m/z$ , 离子源和四极杆温度分别是 230 °C、250 °C, 电离电压 70 eV。利用 NIST 14 标准谱库对不同保留时间检测到的挥发性有机化合物进行鉴定, 选取相似度匹配大于 85% 的结果。根据内标物(2-辛醇)出峰情况对样品中挥发性成分的含量进行定量分析。

### 1.4 数据处理

每组实验重复测试 3 次, 结果用平均值 $\pm$ 标准偏差表示。使用 SPSS 24.0 软件单因素方差分析的邓肯检验进行样品之间显著性比较, 当  $P < 0.05$  时表示组间存在显著性差异。通过 Origin 2019 软件进行样品香气组成的主成分分析(principal component analysis, PCA), 使用 SIMCA 13.0 软件

进行正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares discrimination analysis, OPLS-DA)。

## 2 结果与分析

### 2.1 LAB 发酵前后对红枣山茱萸复合酵素挥发性风味物质的影响

风味决定了水果及其制品的总体感官特征, 同时影响消费者的喜好程度<sup>[23]</sup>。HS-SPME-GC-MS 是一种先进、成熟的技术, 已广泛应用于食品中挥发性成分的定性和定量分析<sup>[24-25]</sup>。由表 1 可知, 共鉴定出挥发性风味物质 58 种, 包括酸类 16 种、醛类 9 种、酯类 9 种、醇类 7 种、酮类 7 种、其他类 10 种。在 NFJ 样品中发现 33 种, 经 LAB 发酵后 ZW 样品有 52 种、SLT 样品有 46 种、GL 样品有 37 种、SS 样品有 51 种、SR 样品有 48 种, 与 NFJ 样品相比, 在 LAB 发酵样品中醇类、醛类、酯类、酮类化合物的种类明显增加, 这表明微生物的代谢活动对酵素产品的风味物质组成有较大影响。

酯类可以通过两种主要途径形成: 一是由微生物催化的酶促反应, 如酵母、霉菌和细菌; 另外是有机酸与醇类的非酶促酯化<sup>[26]</sup>。本研究中酯类化合物共鉴定出 9 种, 其中 NFJ 样品含有 6 种, ZW 样品 7 种、SLT 样品 4 种、GL 样品 3 种、SS 样品 7 种、SR 样品 4 种。酯类中以乙酸乙酯含量最高, 它是乙醇和乙酸在醇酰基转移酶作用下合成的具有明显果香和酒香的化合物。有报道表明, 较高含量的乙醇和乙酸总是伴随着较高含量的乙酸乙酯<sup>[27]</sup>。而另一项研究中, 发现这些物质之间并未存在线性关系<sup>[28]</sup>。戊酸甲酯、月桂酸乙酯是 NFJ 样品中所特有的。而不同 LAB 发酵的样品, 十二烷酸甲酯均显著高于 NFJ 样品( $P < 0.05$ ), 以 SS 样品中含量最多。酸类是红枣山茱萸复合酵素样品中最丰富的风味物质, 大多数酸类化合物经 LAB 发酵后含量明显提高, 这与刘倩等<sup>[29]</sup>比较植物乳杆菌发酵前后诺丽果酵素中酸类风味物质含量变化的结果是相似的, 特别是乙酸、2-甲基丙酸、2-甲基丁酸、月桂酸、戊酸、己酸、庚酸含量明显增加, 表明 LAB 发酵对酸类物质的积累有促进的影响。其中, LAB 发酵后新形成的 2-甲基丙酸和戊酸, 利于产品呈现水果味。醇类主要是由酮类还原、氨基酸代谢和脂肪酸降解形成的<sup>[30]</sup>, 也是发酵水果制品中重要风味物质。然而, 乙醇作为异型发酵细菌(如植物乳杆菌、鼠李糖乳杆菌)的关键发酵产物, 在本研究中尚未发现。同样, PENG 等<sup>[31]</sup>关于 LAB 发酵苹果汁的研究中也有类似的结果。在 NFJ 样品中, 醇类仅含有 1 种, 而 ZW 样品有 7 种、SLT 样品有 6 种、GL 样品有 6 种、SS 样品有 7 种、SR 样品有 7 种。在不同 LAB 发酵红枣山茱萸复合酵素中, SS 样品的苯乙醇含量最高(2024.67  $\mu$ g/kg), 且与 GL 样品之间差异显著( $P < 0.05$ ), 但在 NFJ 样品中未检出。醛类被

认为对果汁的香气起着至关重要的作用,通常具有令人愉悦的焦糖、坚果等气味,不饱和脂肪酸的氧化降解是醛类形成的主要原因<sup>[32-33]</sup>。在 NFJ 样品中鉴定出 5 种,己醛含量最高,其次是糠醛、5-甲基糠醛、苯乙醛,而苯甲醛中最低。苯乙醛属于 Strecker 醛类的一种,主要由苯丙氨酸降解产生,具有蜂蜜味和花香味<sup>[34]</sup>。与 NFJ 样品相比,不同 LAB 发酵显著提高了产品中苯乙醛的含量( $P<0.05$ ),以 ZW 样品中最高。其含量的增加可能与 LAB 发酵促进苯丙氨酸代谢有关,苯丙氨酸在转氨酶的作用下与丙酮酸转化为苯丙酮酸,然后苯丙酮酸经过转氨作用生成苯乙醛<sup>[35]</sup>。值得注意的是,经不同 LAB 发酵后,红枣山茱萸复合酵素中新产生了 4 种醛类,其中, (*E*)-2-己烯醛含量最高,赋予产品苹果味、青草味的香气特性。有报道表明,醛类化合

物在食品基质中受微生物的影响很容易被还原成醇类或氧化成酸类<sup>[36]</sup>,这也可能是酸类和醇类含量增加的潜在原因。酮类化合物因其较低阈值和持久的香气,进而在食品风味改善中发挥重要作用<sup>[37]</sup>。在 NFJ 样品中仅含有 3 种,而 ZW 样品有 7 种、SLT 样品有 7 种、GL 样品有 4 种、SS 样品有 7 种、SR 样品有 4 种。LAB 发酵过程增加了酮类物质的产生,包括 2-庚酮、环己酮和反式大马士酮,这些酮类被认为具有草药味、水果味甚至花香味,可能为发酵制品提供更宜人的香气。重要的是,经 LAB 发酵的样品形成了特定的挥发性化合物,包括乙苯、2-甲基吡嗪、柠檬烯和 2-甲基吡咯烷,可能是因为脂类自动氧化或由氨基酸的存在引发的 Strecker 降解的结果,这与 PAN 等<sup>[38]</sup>研究 LAB 共发酵枣浆风味物质的变化基本一致。

表 1 不同乳酸菌发酵红枣山茱萸复合酵素挥发性有机化合物组成  
Table 1 Composition of volatile organic compounds of jujube-Cornus officinalis composite Jiaosu fermented by different lactic acid bacteria

| 序号 | 类别 | 中文名称               | 英文名称                         | 分子式                                            | CAS 号       | 化合物含量/(μg/kg)               |                             |                              |                              |                              |                             |
|----|----|--------------------|------------------------------|------------------------------------------------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
|    |    |                    |                              |                                                |             | NFJ                         | ZW                          | SS                           | SR                           | SLT                          | GL                          |
| 1  |    | 乙酸                 | acetic acid                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>   | C64-19-7    | 351.67±29.09 <sup>c</sup>   | 1370.99±113.60 <sup>b</sup> | 1263.99±174.62 <sup>b</sup>  | 1674.77±110.06 <sup>a</sup>  | 1417.67±60.16 <sup>b</sup>   | 1339.1±90.66 <sup>b</sup>   |
| 2  |    | 丙酸                 | propanoic acid               | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>   | C79-09-4    | 2015.22±182.37 <sup>a</sup> | 596.26±63.17 <sup>b</sup>   | 524.03±52.45 <sup>bc</sup>   | 411.20±9.96 <sup>bc</sup>    | 440.10±25.96 <sup>bc</sup>   | 369.60±19.40 <sup>c</sup>   |
| 3  |    | 2-甲基丙酸             | 2-methyl-propanoic acid      | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>   | C79-31-2    | ND                          | 327.95±22.27 <sup>bc</sup>  | 357.95±41.79 <sup>b</sup>    | 420.27±7.45 <sup>a</sup>     | 234.47±11.87 <sup>d</sup>    | 309.77±29.14 <sup>c</sup>   |
| 4  |    | 丁酸                 | butanoic acid                | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>   | C107-92-6   | 326.67±63.45 <sup>b</sup>   | 541.48±43.79 <sup>a</sup>   | 406.06±79.46 <sup>b</sup>    | 581.10±46.82 <sup>a</sup>    | 399.47±22.76 <sup>b</sup>    | 392.90±19.35 <sup>b</sup>   |
| 5  |    | 2-甲基丁酸             | 2-methyl-butanoic acid       | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | C116-53-0   | 570.67±44.84 <sup>d</sup>   | 1032.67±84.51 <sup>a</sup>  | 945.67±76.36 <sup>a</sup>    | 817.33±22.14 <sup>b</sup>    | 743.33±21.57 <sup>bc</sup>   | 676.67±52.79 <sup>cd</sup>  |
| 6  |    | ( <i>E</i> )-2-辛烯酸 | ( <i>E</i> )-2-octenoic acid | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>  | C1871-67-6  | 205.67±16.01 <sup>a</sup>   | 136.94±10.09 <sup>c</sup>   | 83.05±3.12 <sup>d</sup>      | 171.67±9.07 <sup>b</sup>     | 196.33±22.90 <sup>a</sup>    | 188.33±8.08 <sup>ab</sup>   |
| 7  |    | 山梨酸                | sorbic acid                  | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>   | C110-44-1   | 260.00±30.76 <sup>a</sup>   | ND                          | ND                           | ND                           | ND                           | ND                          |
| 8  | 酸类 | 辛酸                 | octanoic acid                | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>  | C124-07-2   | 121.00±22.61 <sup>c</sup>   | 332.33±39.50 <sup>cd</sup>  | 431.67±63.82 <sup>b</sup>    | 565.67±58.82 <sup>a</sup>    | 379.00±22.07 <sup>bc</sup>   | 282.33±17.62 <sup>d</sup>   |
| 9  |    | 癸酸                 | decanoic acid                | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | C334-48-5   | 5745.00±305.00 <sup>b</sup> | 7475.00±680.61 <sup>a</sup> | 6032.67±548.45 <sup>ab</sup> | 6735.33±433.60 <sup>ab</sup> | 6634.00±566.49 <sup>ab</sup> | 5423.67±346.40 <sup>b</sup> |
| 10 |    | 壬酸                 | nonanoic acid                | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>  | C112-05-0   | 332.48±28.99 <sup>a</sup>   | 183.96±14.43 <sup>b</sup>   | 154.24±8.41 <sup>b</sup>     | 339.33±17.56 <sup>a</sup>    | 310.33±32.01 <sup>a</sup>    | 300.33±42.62 <sup>a</sup>   |
| 11 |    | 苯甲酸                | benzoic acid                 | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>   | C65-85-0    | 1529.50±129.73 <sup>a</sup> | 506.76±44.08 <sup>c</sup>   | 598.53±55.71 <sup>bc</sup>   | 711.00±12.53 <sup>b</sup>    | 610.67±28.57 <sup>bc</sup>   | 568.00±15.72 <sup>c</sup>   |
| 12 |    | 月桂酸                | dodecanoic acid              | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> | C143-07-7   | 541.33±16.80 <sup>d</sup>   | 1346.67±161.66 <sup>a</sup> | 1125.67±148.74 <sup>b</sup>  | 1162.33±53.82 <sup>b</sup>   | 1149.00±53.11 <sup>b</sup>   | 787.33±49.22 <sup>c</sup>   |
| 13 |    | 戊酸                 | pentanoic acid               | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | C109-52-4   | ND                          | 47.22±10.43 <sup>d</sup>    | 75.17±3.86 <sup>c</sup>      | 126.33±18.34 <sup>a</sup>    | 70.67±6.11 <sup>c</sup>      | 98.00±16.52 <sup>b</sup>    |
| 14 |    | 己酸                 | hexanoic acid                | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>  | C142-62-1   | 218.00±7.55 <sup>d</sup>    | 642.00±31.43 <sup>b</sup>   | 794.00±69.31 <sup>a</sup>    | 557.67±26.76 <sup>bc</sup>   | 452.00±30.51 <sup>c</sup>    | 502.33±27.30 <sup>c</sup>   |
| 15 |    | 庚酸                 | heptanoic acid               | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>  | C111-14-8   | 112.06±8.85 <sup>c</sup>    | 984.48±11.41 <sup>a</sup>   | 1029.90±30.60 <sup>a</sup>   | 779.67±56.01 <sup>b</sup>    | 1027.67±67.47 <sup>a</sup>   | 1076.67±90.00 <sup>a</sup>  |
| 16 |    | 3-甲基癸酸             | decanoic acid, 3-methyl-     | C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> | C60308-82-9 | 115.67±10.02 <sup>a</sup>   | ND                          | ND                           | ND                           | ND                           | ND                          |

表 1(续)

| 序号 | 类别 | 中文名称         | 英文名称                         | 分子式                                            | CAS 号       | 化合物含量/(μg/kg)               |                              |                              |                             |                              |                             |
|----|----|--------------|------------------------------|------------------------------------------------|-------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
|    |    |              |                              |                                                |             | NFJ                         | ZW                           | SS                           | SR                          | SLT                          | GL                          |
| 17 |    | 己醛           | hexanal                      | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O               | C66-25-1    | 2026.18±164.65 <sup>c</sup> | 6461.26±314.04 <sup>a</sup>  | 4160.81±201.06 <sup>cd</sup> | 4975.33±575.88 <sup>b</sup> | 4341.33±149.43 <sup>bc</sup> | 3585.33±157.91 <sup>d</sup> |
| 18 |    | (E)-2-己烯醛    | (E)-2-hexenal                | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O               | C6728-26-3  | ND                          | 64.97±7.51 <sup>c</sup>      | 159.47±10.14 <sup>b</sup>    | 216.00±16.70 <sup>a</sup>   | 187.00±22.27 <sup>ab</sup>   | 170.67±28.68 <sup>b</sup>   |
| 19 |    | (E)-2-庚烯醛    | (E)-2-heptenal               | C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O               | C18829-55-5 | ND                          | 0.21±0.02 <sup>b</sup>       | 0.47±0.06 <sup>b</sup>       | 5.47±1.12 <sup>a</sup>      | 5.77±1.17 <sup>a</sup>       | ND                          |
| 20 |    | 5-甲基糠醛       | 5-methyl furfural            | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>   | C620-02-0   | 10.56±0.68 <sup>a</sup>     | ND                           | ND                           | ND                          | ND                           | ND                          |
| 21 | 醛类 | 苯甲醛          | benzaldehyde                 | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O                | C100-52-7   | 2.37±0.04 <sup>c</sup>      | 2.63±0.44 <sup>bc</sup>      | 2.44±0.39 <sup>bc</sup>      | 3.80±1.23 <sup>ab</sup>     | 4.37±1.02 <sup>a</sup>       | 3.73±0.42 <sup>abc</sup>    |
| 22 |    | 2-壬烯醛        | 2-nonenal                    | C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O               | C2463-53-8  | ND                          | 0.21±0.03 <sup>b</sup>       | 0.17±0.04 <sup>b</sup>       | 0.36±0.12 <sup>a</sup>      | 0.18±0.03 <sup>b</sup>       | 0.14±0.05 <sup>b</sup>      |
| 23 |    | (E)-2-辛烯醛    | (E)-2-octenal                | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O               | C2548-87-0  | ND                          | 5.47±0.85 <sup>c</sup>       | 3.55±0.15 <sup>c</sup>       | 63.5±7.45 <sup>b</sup>      | 76.63±5.25 <sup>a</sup>      | ND                          |
| 24 |    | 苯乙醛          | phenylacetaldehyde           | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O                | C122-78-1   | 5.62±0.34 <sup>c</sup>      | 28.39±2.52 <sup>a</sup>      | 26.13±3.54 <sup>a</sup>      | 14.23±2.67 <sup>b</sup>     | 13.17±1.80 <sup>b</sup>      | 14.10±2.15 <sup>b</sup>     |
| 25 |    | 糠醛           | furfural                     | C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>   | C98-01-1    | 141.50±4.52 <sup>a</sup>    | 65.35±8.57 <sup>b</sup>      | 49.03±2.85 <sup>c</sup>      | 53.30±8.13 <sup>bc</sup>    | 50.40±6.75 <sup>bc</sup>     | 43.87±2.06 <sup>c</sup>     |
| 26 |    | 戊酸甲酯         | pentanoic acid methyl ester  | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>  | C624-24-8   | 1.60±0.17 <sup>a</sup>      | ND                           | ND                           | ND                          | ND                           | ND                          |
| 27 |    | 十二烷酸甲酯       | dodecanoic acid methyl ester | C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> | C111-82-0   | 234.85±22.10 <sup>d</sup>   | 607.88±20.28 <sup>a</sup>    | 607.48±80.92 <sup>a</sup>    | 460.46±28.60 <sup>b</sup>   | 523.07±4.72 <sup>b</sup>     | 386.62±33.21 <sup>c</sup>   |
| 28 |    | 癸酸甲酯         | decanoic acid methyl ester   | C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> | C110-42-9   | 280.52±17.82 <sup>b</sup>   | 722.45±37.98 <sup>a</sup>    | 588.00±52.43 <sup>a</sup>    | ND                          | ND                           | ND                          |
| 29 |    | 苯甲酸甲酯        | benzoic acid methyl ester    | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>   | C93-58-3    | 98.47±7.70 <sup>c</sup>     | 338.78±18.79 <sup>a</sup>    | 276.21±32.94 <sup>b</sup>    | 378.73±15.14 <sup>a</sup>   | 332.22±16.94 <sup>a</sup>    | 242.86±11.57 <sup>b</sup>   |
| 30 | 酯类 | 辛酸乙酯         | ethyl caprylate              | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | C106-32-1   | ND                          | 8.81±0.07 <sup>a</sup>       | 9.42±1.30 <sup>a</sup>       | ND                          | ND                           | ND                          |
| 31 |    | 乙酸乙酯         | ethyl acetate                | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>   | C141-78-6   | 991.00±70.41 <sup>a</sup>   | 721.67±8.39 <sup>c</sup>     | 787.33±28.59 <sup>b</sup>    | 289.47±11.15 <sup>c</sup>   | 320.50±19.95 <sup>c</sup>    | 419.33±31.52 <sup>d</sup>   |
| 32 |    | 癸酸乙酯         | ethyl caprate                | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> | C110-38-3   | ND                          | 9.36±0.78 <sup>a</sup>       | 9.85±0.96 <sup>a</sup>       | ND                          | ND                           | ND                          |
| 33 |    | 己酸甲酯         | hexanoic acid methyl ester   | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>  | C106-70-7   | ND                          | 6.74±1.04 <sup>b</sup>       | 8.24±0.80 <sup>a</sup>       | 7.30±0.90 <sup>ab</sup>     | 8.10±0.30 <sup>a</sup>       | ND                          |
| 34 |    | 月桂酸乙酯        | ethyl laurate                | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> | C106-33-2   | 35.33±3.06 <sup>a</sup>     | ND                           | ND                           | ND                          | ND                           | ND                          |
| 35 |    | 1-己醇         | 1-hexanol                    | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O               | C111-27-3   | ND                          | 379.67±38.42 <sup>a</sup>    | 357.33±62.31 <sup>ab</sup>   | 335.67±14.57 <sup>ab</sup>  | 389.33±18.15 <sup>a</sup>    | 273.00±9.85 <sup>b</sup>    |
| 36 |    | 苯乙醇          | phenylethyl alcohol          | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O               | C60-12-8    | ND                          | 1584.00±242.40 <sup>ab</sup> | 2024.67±488.74 <sup>a</sup>  | 1617.67±91.31 <sup>ab</sup> | 1626.00±127.39 <sup>ab</sup> | 1508.00±110.08 <sup>b</sup> |
| 37 |    | 1-辛烯-3-醇     | 1-octen-3-ol                 | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O               | C3391-86-4  | 55.74±3.72 <sup>de</sup>    | 58.08±6.74 <sup>cd</sup>     | 47.33±4.18 <sup>c</sup>      | 75.40±3.47 <sup>ab</sup>    | 84.53±4.23 <sup>a</sup>      | 67.27±8.65 <sup>bc</sup>    |
| 38 | 醇类 | (E)-2-己烯-1-醇 | (E)-2-hexen-1-ol             | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O               | C928-95-0   | ND                          | 12.20±1.96 <sup>bc</sup>     | 14.74±3.34 <sup>ab</sup>     | 17.43±0.78 <sup>a</sup>     | ND                           | 9.57±2.86 <sup>c</sup>      |
| 39 |    | 糠醇           | furfuryl alcohol             | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>   | C98-00-0    | ND                          | 5.56±1.65 <sup>a</sup>       | 5.78±0.48 <sup>a</sup>       | 5.57±0.71 <sup>a</sup>      | 5.27±1.86 <sup>a</sup>       | ND                          |
| 40 |    | 2-乙基-1-己醇    | 2-ethyl-1-hexanol            | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O               | C104-76-7   | ND                          | 542.21±33.44 <sup>a</sup>    | 446.33±55.71 <sup>b</sup>    | 336.33±22.37 <sup>c</sup>   | 348.00±25.53 <sup>c</sup>    | 243.67±11.24 <sup>d</sup>   |
| 41 |    | 苯甲醇          | benzyl alcohol               | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O                | C100-51-6   | ND                          | 159.67±17.79 <sup>a</sup>    | 169.00±43.21 <sup>a</sup>    | 71.67±6.51 <sup>b</sup>     | 94.00±6.24 <sup>b</sup>      | 67.00±5.57 <sup>b</sup>     |

表 1(续)

| 序号 | 类别  | 中文名称          | 英文名称                        | 分子式                                           | CAS 号       | 化合物含量/(μg/kg)              |                             |                             |                             |                             |                           |
|----|-----|---------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|-------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
|    |     |               |                             |                                               |             | NFJ                        | ZW                          | SS                          | SR                          | SLT                         | GL                        |
| 42 |     | 6-甲基-5-庚烯-2-酮 | 6-methyl-5-hepten-2-one     | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O              | C110-93-0   | ND                         | 8.12±1.06 <sup>d</sup>      | 12.10±2.13 <sup>d</sup>     | 42.67±2.08 <sup>a</sup>     | 34.00±4.36 <sup>b</sup>     | 28.33±4.16 <sup>c</sup>   |
| 43 |     | 2-庚酮          | 2-heptanone                 | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O              | C110-43-0   | ND                         | 24.20±1.30 <sup>a</sup>     | 23.44±6.15 <sup>a</sup>     | 25.00±5.29 <sup>a</sup>     | 15.33±3.06 <sup>b</sup>     | ND                        |
| 44 |     | 反式大马士酮        | trans-damascenone           | C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O             | C23726-93-4 | ND                         | 1.45±0.02 <sup>c</sup>      | 1.58±0.03 <sup>c</sup>      | 31.67±3.21 <sup>a</sup>     | 23.00±7.55 <sup>b</sup>     | ND                        |
| 45 | 酮类  | 2-辛酮          | 2-octanone                  | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O              | C111-13-7   | 1.17±0.16 <sup>c</sup>     | 1.38±0.13 <sup>bc</sup>     | 1.37±0.09 <sup>bc</sup>     | 1.69±0.19 <sup>ab</sup>     | 1.94±0.12 <sup>a</sup>      | 1.48±0.41 <sup>bc</sup>   |
| 46 |     | 3-庚酮          | 3-heptanone                 | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O              | C106-35-4   | ND                         | 7.03±0.98 <sup>ab</sup>     | 3.72±0.25 <sup>c</sup>      | 7.33±0.71 <sup>a</sup>      | 6.07±0.96 <sup>b</sup>      | ND                        |
| 47 |     | 环己酮           | cyclohexanone               | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O              | C108-94-1   | 4.36±0.30 <sup>d</sup>     | 4.44±0.07 <sup>d</sup>      | 4.45±0.14 <sup>d</sup>      | 23.33±5.51 <sup>c</sup>     | 52.67±4.04 <sup>a</sup>     | 35.67±5.69 <sup>b</sup>   |
| 48 |     | 乙偶姻           | acetoin                     | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  | C513-86-0   | 163.33±16.80 <sup>f</sup>  | 382.33±15.50 <sup>d</sup>   | 240.67±24.34 <sup>e</sup>   | 785.67±8.14 <sup>b</sup>    | 861.33±31.66 <sup>a</sup>   | 739.33±9.07 <sup>c</sup>  |
| 49 |     | 愈创木酚          | guaiacol                    | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  | C90-05-1    | ND                         | 132.07±2.55 <sup>a</sup>    | 75.51±8.12 <sup>b</sup>     | ND                          | ND                          | ND                        |
| 50 |     | 柠檬烯           | limonene                    | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>               | C5989-27-5  | ND                         | 394.12±27.86 <sup>a</sup>   | 376.05±37.77 <sup>a</sup>   | 359.33±16.26 <sup>a</sup>   | 261.33±18.77 <sup>b</sup>   | ND                        |
| 51 |     | 苯乙烯           | styrene                     | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>                 | C100-42-5   | 111.61±12.52 <sup>c</sup>  | ND                          | ND                          | 235.33±18.04 <sup>a</sup>   | ND                          | 206.67±28.04 <sup>b</sup> |
| 52 |     | 2-甲基吡咯烷       | 2-methyl pyrrolidine        | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N              | C765-38-8   | ND                         | 3275.30±118.04 <sup>a</sup> | 2826.96±306.20 <sup>b</sup> | 2288.97±144.59 <sup>c</sup> | 2443.20±122.29 <sup>c</sup> | ND                        |
| 53 | 其他类 | 2-甲基吡嗪        | 2-methylpyrazine            | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>  | C109-08-0   | ND                         | 385.58±16.99 <sup>a</sup>   | 379.98±31.19 <sup>a</sup>   | 325.17±9.46 <sup>b</sup>    | 311.87±35.03 <sup>b</sup>   | ND                        |
| 54 |     | 2-乙基-5-甲基吡嗪   | 2-ethyl-5-methylpyrazine    | C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> | C13360-64-0 | 77.76±4.54 <sup>b</sup>    | 51.32±1.40 <sup>c</sup>     | 48.20±9.41 <sup>c</sup>     | 115.70±5.60 <sup>a</sup>    | 111.30±22.67 <sup>a</sup>   | 71.20±3.63 <sup>b</sup>   |
| 55 |     | 2-乙酰吡咯        | 1-(1h-pyrrol-2-yl)-ethanone | C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO              | C1072-83-9  | 68.38±7.13 <sup>d</sup>    | 572.93±15.99 <sup>a</sup>   | 373.59±36.75 <sup>b</sup>   | 343.13±26.53 <sup>b</sup>   | 336.03±27.26 <sup>b</sup>   | 232.03±19.55 <sup>c</sup> |
| 56 |     | 乙苯            | ethylbenzene                | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>                | C100-41-4   | ND                         | 9.69±1.14 <sup>c</sup>      | 5.14±0.89 <sup>d</sup>      | 11.70±0.82 <sup>b</sup>     | 16.67±1.31 <sup>a</sup>     | ND                        |
| 57 |     | 丁基羟基甲苯        | butylated hydroxytoluene    | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O             | C128-37-0   | 1125.55±41.25 <sup>a</sup> | 670.11±11.22 <sup>b</sup>   | 706.05±53.65 <sup>b</sup>   | 483.10±33.82 <sup>c</sup>   | 441.20±15.78 <sup>c</sup>   | ND                        |
| 58 |     | 3,5-二甲氧基苯酚    | 3,5-dimethoxyphenol         | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> | C500-99-2   | ND                         | 19.33±4.73 <sup>c</sup>     | ND                          | 31.67±4.04 <sup>a</sup>     | ND                          | 24.57±1.25 <sup>b</sup>   |

注: NFJ 代表未发酵的红枣山茱萸混合液, ZW 代表接种植物乳杆菌, SS 代表接种嗜酸乳杆菌, SR 代表接种嗜热链球菌, SLT 代表接种鼠李糖乳杆菌, GL 代表接种干酪乳杆菌; 同行不同小写字母表示样品组间差异性显著( $P<0.05$ ), ND 表示未检出。

2.2 红枣山茱萸复合酵素多元统计分析及其差异挥发性风味物质确定

PCA 分析是一种多变量数据分析方法<sup>[39-40]</sup>, 在食品研究中较为常用, 能够实现复杂多样本之间相似性可视化<sup>[41]</sup>。为了进一步直观地比较 LAB 发酵前后红枣山茱萸复合酵素样品香气成分整体的差异, 进行 PCA 分析, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, 前两个主成分 PC1 和 PC2 贡献率分别为 50.9%、25.5%, 累积贡献率达 76.4%, 表明该模型结果是可靠的。NFJ 样品集中在 PC1 反向和 PC2 反向, 与不同 LAB 发酵样品之间得以很好区分, 由此可见, LAB 发酵样品与未发酵样品的风味组成之间存在一定差异。而 SLT 样

品和 SR 样品、ZW 样品和 SS 样品分别位于第 1 象限、第 4 象限, 两两之间的相似度较高。

为了挖掘 LAB 发酵红枣山茱萸复合酵素的特征挥发物, 进一步选择 OPLS-DA 分析, 如图 2 所示。作为判别分析的统计方法, OPLS-DA 结果的  $R^2$  ( $R^2X=0.981$ ,  $R^2Y=0.973$ ) 和  $Q^2$  ( $Q^2=0.932$ ) 值越高, 说明所建立的模型拟合度越好。其中, NFJ 样品与 5 种 LAB 发酵样品均不在同一象限, 从而实现 LAB 发酵前后样品之间的区分。而 ZW 样品、SS 样品均位于第 3 象限, SR 样品、SLT 样品均位于第 2 象限, 这和 PCA 分析结果是一致的。另外, 通过计算样品中挥发性化合物的预测变量重要性投影(variable importance for the projection, VIP), 进一步评估各变量因素对各组样品分

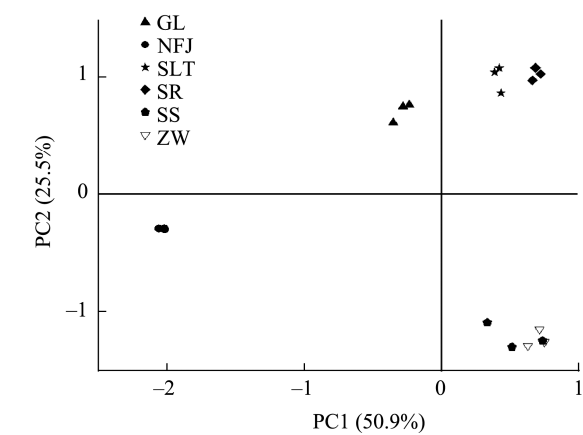


图1 红枣山茱萸复合酵素挥发性化合物的主成分分析  
Fig.1 Principal component analysis of volatile compounds of jujube-Cornus officinalis composite Jiaosu

类和区分的影响程度。一般来说, VIP 值越高, 样品组间香气化合物的差异越大, 对香气类型的鉴别分类越为重要。由表 2 可知, 共筛选出 16 种差异挥发性风味物质(同时满足  $VIP>1, P<0.05$ ), 其中, 酯类 2 种, 酸类 9 种, 己醛的 VIP 值最高, 其次是癸酸、苯乙烯、苯乙醇, 这些物质有助于赋予酵素产品脂肪味、花香味、青草味。由图 3 可知, PC1 和 PC2 的累积贡献率达 77.3%, 其中, 乙酸乙酯、丙酸位于 PC1 反向和 PC2 正向, 与 NFJ 样品的相关性较高; 2-甲基丙酸、乙酸、乙偶姻位于 PC1 正向和 PC2 反向, 与 SLT 样品、SR 样品和 GL 样品的相关性较高; 柠檬烯、己酸、癸酸甲酯、己醛、癸酸位于 PC1 正向和 PC2 正向, 与 SS 样品和 ZW 样品的相关性较高。综合来看, 乙酸乙酯、丙酸可作为 NFJ 样品的特征标记物; 2-甲基丙酸、乙酸、乙偶姻可作为 SLT 样品、SR 样品和 GL 样品的特征标记物。

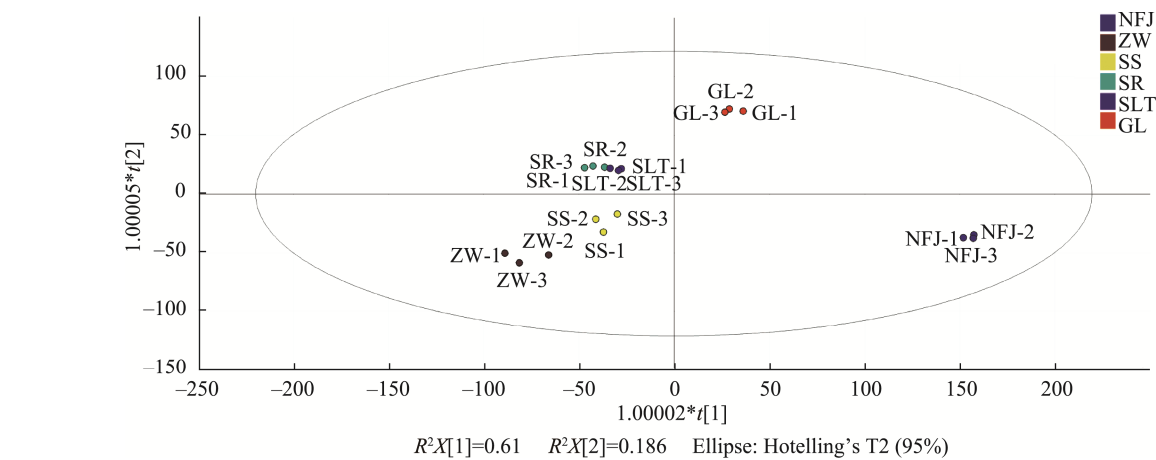


图 2 红枣山茱萸复合酵素挥发性化合物的正交偏最小二乘判别分析  
Fig.2 Orthogonal partial least squares discrimination analysis of volatile compounds of jujube-Cornus officinalis composite Jiaosu

| 表 2 红枣山茱萸复合酵素中差异挥发性物质及香气特征描述                                                                                                   |        |            |        |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|------------|--------|------|
| Table 2 Description of differential volatile compounds and aroma characteristics in jujube-Cornus officinalis composite Jiaosu |        |            |        |      |
| 序号                                                                                                                             | 化合物名称  | CAS 号      | VIP 值  | 香气特征 |
| 1                                                                                                                              | 己醛     | C66-25-1   | 2.6566 | 青草味  |
| 2                                                                                                                              | 癸酸     | C334-48-5  | 2.0184 | 脂肪味  |
| 3                                                                                                                              | 苯乙烯    | C100-42-5  | 1.7898 | 香油味  |
| 4                                                                                                                              | 苯乙醇    | C60-12-8   | 1.7168 | 花香味  |
| 5                                                                                                                              | 乙偶姻    | C513-86-0  | 1.7009 | 黄油味  |
| 6                                                                                                                              | 癸酸甲酯   | C110-42-9  | 1.6868 | 发酵味  |
| 7                                                                                                                              | 庚酸     | C111-14-8  | 1.6323 | 奶酪味  |
| 8                                                                                                                              | 辛酸     | C124-07-2  | 1.4996 | 脂肪味  |
| 9                                                                                                                              | 丙酸     | C79-09-4   | 1.4529 | 酸味   |
| 10                                                                                                                             | 乙酸乙酯   | C141-78-6  | 1.4326 | 水果味  |
| 11                                                                                                                             | 己酸     | C142-62-1  | 1.3343 | 脂肪味  |
| 12                                                                                                                             | 乙酸     | C64-19-7   | 1.3043 | 酸味   |
| 13                                                                                                                             | 苯甲酸    | C65-85-0   | 1.3016 | 香油味  |
| 14                                                                                                                             | 丁酸     | C107-92-6  | 1.2978 | 奶酪味  |
| 15                                                                                                                             | 2-甲基丙酸 | C79-31-2   | 1.2903 | 酸味   |
| 16                                                                                                                             | 柠檬烯    | C5989-27-5 | 1.0573 | 柑橘味  |

注: 香气特征描述参考 <http://www.thegoodscentscompany.com/categories.html>。

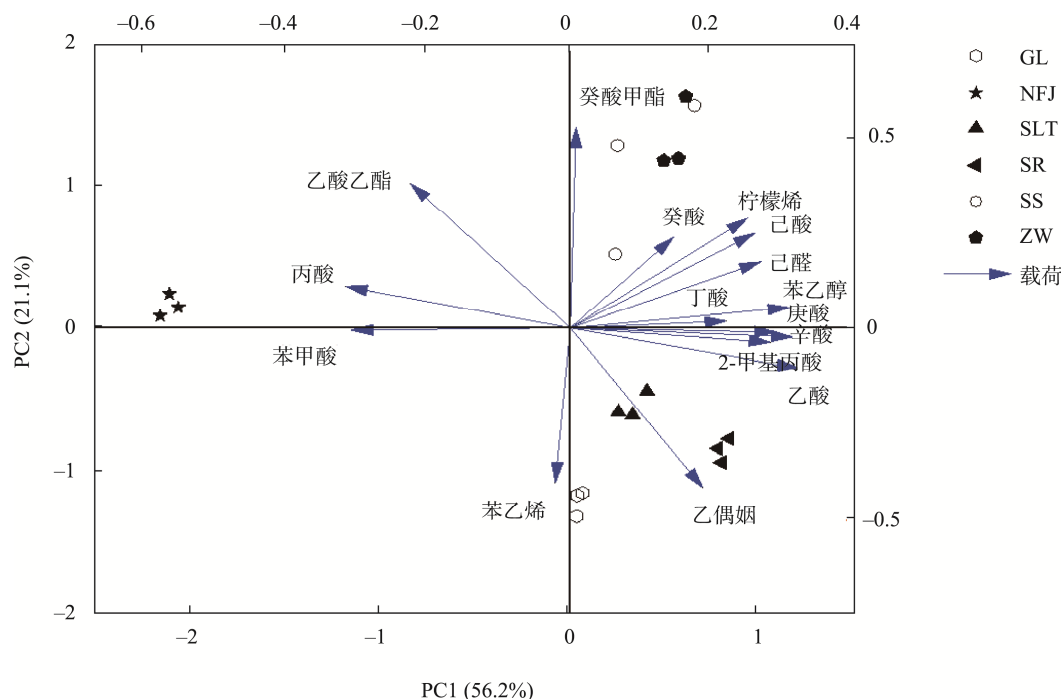


图 3 红枣山茱萸复合酵素差异挥发性物质的载荷图

Fig.3 Load diagram of differential volatiles of jujube-*Cornus officinalis* composite Jiaosu

### 3 结 论

本研究基于 HS-SPME-GC-MS 技术对不同 LAB 发酵前后红枣山茱萸复合酵素挥发性风味物质进行测定, 共鉴定出 58 种挥发性风味化合物, 包括酸类、醛类、酯类、醇类、酮类和其他类。其中 NFJ 样品 33 种, ZW 样品 52 种、SLT 样品 46 种、GL 样品 37 种、SS 样品 51 种、SR 样品 48 种, 显然 LAB 发酵对植物酵素的风味品质和化合物种类有促进作用。通过化学计量学方法, 实现了不同酵素样品的区分, 特别是 NFJ 样品与其他 5 种 LAB 样品的香气成分整体差异较大。进一步分析, 发现 16 种差异特征物, 包括己醛、癸酸、苯乙醇、苯乙炔、乙偶姻、癸酸甲酯等。初步确定 2-甲基丙酸、乙酸、乙偶姻为 SLT 样品、SR 样品和 GL 样品的特征标记物。本研究有望为药食同源的深加工利用提供重要研究思路。

### 参考文献

- [1] BAN ZJ, NIU CY, LI L, *et al.* Exogenous brassinolides and calcium chloride synergically maintain quality attributes of jujube fruit (*Ziziphus jujuba* Mill.) [J]. *Postharvest Biol Technol*, 2024, 216: 113039.
- [2] PARK CH, SATHASIVAM R, KIM TJ, *et al.* Metabolic profiling and secondary metabolite accumulation during fruit development of *Cornus officinalis* Sieb. et Zucc [J]. *Ind Crop Prod*, 2022, 189: 115779.
- [3] FAN SC, LI JN, ZHANG XJ, *et al.* A study on the identification, quantification, and biological activity of compounds from *Cornus officinalis* before and after *in vitro* gastrointestinal digestion and simulated colonic fermentation [J]. *J Funct Foods*, 2022, 98: 105272.
- [4] DONG Y, FENG ZL, CHEN HB, *et al.* *Corni fructus*: A review of chemical constituents and pharmacological activities [J]. *Chin Med*, 2018, 13: 34.
- [5] YANG M, HAO ZY, WANG XL, *et al.* Four undescribed iridoid glycosides with antidiabetic activity from fruits of *Cornus officinalis* Sieb. Et Zucc. [J]. *Fitoterapia*, 2023, 165: 105393.
- [6] YUAN JH, CHENG WP, ZHANG GY, *et al.* Protective effects of iridoid glycosides on acute colitis via inhibition of the inflammatory response mediated by the STAT3/NF- $\kappa$ B pathway [J]. *Int Immunopharmacol*, 2020, 81: 106240.
- [7] ZHOU HX, HU XG, LI N, *et al.* Loganetin and 5-fluorouracil synergistically inhibit the carcinogenesis of gastric cancer cells via down-regulation of the Wnt/ $\beta$ -catenin pathway [J]. *J Cell Mol Med*, 2020, 24(23): 13715–13726.
- [8] BLAGOJEVIC B, AGIC D, SERRA AT, *et al.* An *in vitro* and *in silico* evaluation of bioactive potential of cornelian cherry (*Cornus mas* L.) extracts rich in polyphenols and iridoids [J]. *Food Chem*, 2021, 335: 127619.
- [9] SANG YY, YANG WT, LIU YX, *et al.* Influences of low temperature on the postharvest quality and antioxidant capacity of winter jujube (*Ziziphus jujuba* Mill. cv. Dongzao) [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2022, 154: 112876.
- [10] WANG JJ, YUAN YN, LIU Y, *et al.* Application of chitosan in fruit preservation: A review [J]. *Food Chem X*, 2024, 23: 101589.
- [11] WANG HX, HE XQ, LI JN, *et al.* Lactic acid bacteria fermentation improves physicochemical properties, bioactivity, and metabolic profiles of *Opuntia ficus-indica* fruit juice [J]. *Food Chem*, 2024, 453: 139646.
- [12] LI TL, 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 Chem*, 2021, 339: 127859.
- [13] LI J, ZHAO WT, PAN X, *et al.* Improvement of antioxidant properties of jujube puree by biotransformation of polyphenols via *Streptococcus thermophilus* fermentation [J]. *Food Chem X*, 2022, 13: 100214.
- [14] XU XX, BAO YJ, WU BB, *et al.* Chemical analysis and flavor properties of blended orange, carrot, apple and Chinese jujube juice fermented by selenium-enriched probiotics [J]. *Food Chem*, 2019, 289: 250–258.
- [15] LI HC, FAN LJ, YANG SQ, *et al.* Investigation on the nutrient and quality

- features of jujube juice fermented by selected *Lactobacillus acidophilus* 6074 [J]. Food Biosci, 2024, 57: 103496.
- [16] 杨彬彦, 党娅, 黎坤怡. 蓝莓酵素复合菌种发酵工艺优化及品质分析[J]. 中国酿造, 2023, 42(12): 165–169.
- YANG BY, DANG Y, LI KY. Optimization of fermentation process and quality analysis of blueberry Jiaosu by mixed strains [J]. China Brew, 2023, 42(12): 165–169.
- [17] 梁红敏, 郭亚芸, 史红梅. 不同乳酸菌发酵葡萄糖素过程中代谢产物及其抗氧化特性分析[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(24): 170–176.
- LIANG HM, GUO YR, SHI HM. Analysis of the metabolic components and antioxidant properties of different lactic acid bacteria during grape fermentation [J]. Food Res Dev, 2021, 42(24): 170–176.
- [18] SUO H, XIAO S, WANG B, *et al.* Insights into physicochemical and sensory properties and metabolomic changes of antioxidant-rich jackfruit juice fermented by lactic acid bacteria [J]. Food Biosci, 2024, 58: 103815.
- [19] ZHAO XX, TANG FX, CAI WC, *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 Sci Technol, 2023, 184: 114884.
- [20] ZHANG C, CHEN XA, GUO XX, *et al.* A novel strategy for improving the antioxidant, iridoid, and flavor properties of Noni (*Morinda citrifolia* L.) fruit juice by lactic acid bacteria fermentation [J]. LWT-Food Sci Technol, 2023, 184: 115075.
- [21] LIU X, ZHANG C, WANG H, *et al.* Ultrasonic treatment maintains the flavor of the melon juice [J]. Ultrason Sonochem, 2023, 92: 106284.
- [22] CHEN C, YAO WQ, YU HY, *et al.* Dynamics of microbial communities associated with flavor formation during sour juice fermentation and the milk fan drying process [J]. J Dairy Sci, 2023, 106(11): 7432–7446.
- [23] GIANNETTI V, MARIANI MB, MANNINO P, *et al.* Volatile fraction analysis by HS-SPME/GC-MS and chemometric modeling for traceability of apples cultivated in the Northeast Italy [J]. Food Control, 2017, 78: 215–221.
- [24] BRESSANELLO D, LIBERTO E, CORDERO C, *et al.* Coffee aroma: Chemometric comparison of the chemical information provided by three different samplings combined with GC-MS to describe the sensory properties in cup [J]. Food Chem, 2017, 214: 218–226.
- [25] 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.
- HU HW, ZHANG RT, ZHANG NN, *et al.* Analysis of aroma components of red jujube from different origins based on HS-SPME-GC-MS and chemometrics [J]. Sci Technol Food Ind, 2024, 45(6): 265–271.
- [26] QUE ZL, JIN Y, HUANG J, *et al.* Flavor compounds of traditional fermented bean condiments: Classes, synthesis, and factors involved in flavor formation [J]. Trends Food Sci Technol, 2023, 133: 160–175.
- [27] LIU TJ, LI Y, YANG YY, *et al.* The influence of different lactic acid bacteria on sourdough flavor and a deep insight into sourdough fermentation through RNA sequencing [J]. Food Chem, 2020, 307: 125529.
- [28] PICO J, BERNAL J, GOMEZ M. Wheat bread aroma compounds in crumb and crust: A review [J]. Food Res Int, 2015, 75: 200–215.
- [29] 刘倩, 袁越, 张杰, 等. 不同菌种发酵对诺丽果酵素的抗氧化性及风味物质的影响[J]. 食品工业科技, 2023, 44(4): 129–137.
- LIU Q, YUAN Y, ZHANG J, *et al.* Effects of different fermentation strains on the antioxidant activities and flavor substances of *Morinda citrifolia* L. (Noni) fruit Jiaosu [J]. Sci Technol Food Ind, 2023, 44(4): 129–137.
- [30] BEZERRA TKA, OLIVEIRA AN, ARAUJO A, *et al.* Volatile profile in goat coalho cheese supplemented with probiotic lactic acid bacteria [J]. LWT-Food Sci Technol, 2017, 76: 209–215.
- [31] PENG W, MENG D, YUE T, *et al.* Effect of the apple cultivar on cloudy apple juice fermented by a mixture of *Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus plantarum*, and *Lactobacillus fermentum* [J]. Food Chem, 2021, 340: 127922.
- [32] WANG D, CAI J, ZHU BQ, *et al.* Study of free and glycosidically bound volatile compounds in air-dried raisins from three seedless grape varieties using HS-SPME with GC-MS [J]. Food Chem, 2015, 177: 346–353.
- [33] CHEN QQ, SONG JX, BI JF, *et al.* Characterization of volatile profile from ten different varieties of Chinese jujubes by HS-SPME/GC-MS coupled with E-nose [J]. Food Res Int, 2018, 105: 605–615.
- [34] MA LJ, GAO MM, ZHANG LQ, *et al.* Characterization of the key aroma-active compounds in high-grade Dianhong tea using GC-MS and GC-O combined with sensory-directed flavor analysis [J]. Food Chem, 2022, 378: 132058.
- [35] ZHAO XH, YANG YX, CUI JX, *et al.* Exploring the role of lactic acid bacteria involved in bread fermentation in improving flavor via intelligent sensory technologies and GC×GC-TOF-MS [J]. LWT-Food Sci Technol, 2024, 199: 116142.
- [36] CAGNO R, FILANNINO P, GOBBETTI M. Lactic acid fermentation drives the optimal volatile flavor-aroma profile of pomegranate juice [J]. Int J Food Microbiol, 2017, 248: 56–62.
- [37] LI Y, LENG WJ, XUE JN, *et al.* A multi-omics-based investigation into the flavor formation mechanisms during the fermentation of traditional Chinese shrimp paste [J]. Food Res Int, 2023, 166: 112585.
- [38] PAN X, ZHANG S, XU XX, *et al.* Volatile and non-volatile profiles in jujube pulp co-fermented with lactic acid bacteria [J]. LWT-Food Sci Technol, 2022, 154: 112772.
- [39] 胡航伟, 张楠楠, 刘凌霄, 等. 乳酸菌发酵蜜桃果酱过程中风味物质变化规律研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(19): 124–132.
- HU HW, ZHANG NN, LIU LX, *et al.* Study on the variation of flavor compounds during fermentation of honey peach jam by lactic acid bacteria [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(19): 124–132.
- [40] 辛秀兰, 张强, 赵新颖, 等. 主成分分析法评价树莓中挥发性香气成分气味活度值[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(2): 395–403.
- XIN XL, ZHANG Q, ZHAO XY, *et al.* Evaluation of the relative odor activity value of volatile aroma components in *Rubus corchorifolius* fruit by principal component analysis [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(2): 395–403.
- [41] PING CY, DENG XQ, GUO ZY, *et al.* Characterizing the flavor profiles of *Linjiangsi* broad bean (*Vicia faba* L.) paste using bionic sensory and multivariate statistics analyses based on ripening time and fermentation environment [J]. Food Chem X, 2024, 23: 101677.

(责任编辑: 于梦娇 蔡世佳)

## 作者简介

刘仪璇, 主要研究方向为乳酸菌发酵食品品质调控。

E-mail: 2972614243@qq.com

李晓雷, 硕士, 主要研究方向为果蔬加工与贮藏、食品风味化学。

E-mail: 2392133865@qq.com

游新侠, 硕士, 副教授, 主要研究方向为植物基发酵食品开发。

E-mail: youxin\_8301@126.com