

超高压处理对橙囊胞香气成分的影响

施卢晋¹, 孙金才^{*2}, 陈珊¹, 娄永江¹

(1. 宁波大学 海洋学院, 浙江 宁波 315200; 2. 浙江海通食品集团有限公司, 浙江 宁波 315200)

摘要: 为了了解橙囊胞经超高压处理后香气成分产生的变化及其原因, 采用气相色谱-质谱联用分析法检测分析其中的香气成分。结果表明: 橙囊胞的主要香气成分为柠檬烯、凡伦橘烯、人参烯、丁酸乙酯、葵醛、香芹酮、芳樟醇和松油醇, 其中柠檬烯占 62.68%, 是最主要的香气成分。超高压处理后, 香气成分发生变化, 醇类质量分数变化相对较少, 烯类和酯类的种类和数量都明显减少, 其中柠檬烯经 500 MPa 高压处理 5 min 后质量分数下降了 89.8%, 而醛酮类则都增加, 其中香芹酮经 300 MPa 处理 15 min 后质量分数增加了 13 倍, 上述影响作用跟高压造成的温度升高有关, 同时结果也表明, 300 MPa 超高压处理 5 min 的样品更接近对照样品的风味。

关键词: 超高压; 橙囊胞; 香气成分

中图分类号: TS 255.4 文献标志码: A 文章编号: 1673—1689(2014)05—0504—06

Influence of High Hydrostatic Pressure Processing on the Aroma Compounds of Orange Cyst

SHI Lujin¹, SUN Jincal^{*2}, CHEN Shan¹, LOU Yongjiang¹

(1. College of Marine Science, Ningbo University, Ningbo 315200, China; 2. Zhejiang Haitong Food Group Co., Ltd. Ningbo 315200, China)

Abstract: In order to understand the changes of aroma components in orange cyst after high hydrostatic pressure processing, analysis of aroma components was carried out by Gas - Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). The results showed that the main flavour compounds in orange cyst were limonene, fanlun orange vinyl, ginseng squalene, ethyl butyrate, sunflower aldehyde, carvone, linalool and terpineol. The mass fraction of limonene reached 62.68%, which was the main flavour components in orange cyst. Ultra high pressure treatment had significantly changed the flavour compounds, the relative contents of alcohols in orange cyst slightly decreased while the numbers and species of alkenes and esters decreased obviously. Results showed that the contents of limonene dramatically decreased by 89.8% after high hydrostatic pressure processing of 500 MPa for 5 min. However, the numbers and species of aldehydes and ketones both increased with the contents of carvone increasing by 13 times after high hydrostatic pressure processing of 300 MPa for 15 min. These all related to the increasing of temperature caused by the effects of ultra high pressure, meanwhile, the results also showed that sample could keep its flavour compounds

收稿日期: 2013-10-13

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2011AA100802)。

* 通信作者: 孙金才(1966—), 男, 浙江慈溪人, 教授级高级工程师, 主要从事农产品加工及贮藏方面的研究。E-mail: sunjincai66@126.com

after high hydrostatic pressure processing of 300 MPa for 5 min.

Keywords: high hydrostatic pressure, orange cyst, aroma compounds

橙子由于其可口的味道而备受消费者喜爱,虽然它的保鲜期短,但是它富含各种营养成分,同时口感新鲜,使其成为世界上消费最多的水果之一。橙子在加工过程中颜色会变深,营养成分也会有一定的损失,而非热力加工技术在保持产品新鲜度的同时又可以保持营养成分,因此它对开发新鲜、自然、安全的果汁具有重要意义。就目前的非热力杀菌技术而言,超高压技术是最为成熟的,它可以在较低温度下杀死微生物^[1-2]、延长货架期、抑制酶活性或直接灭酶^[3-4]、改变生物大分子的结构^[5]、保持果汁原有色泽^[6],又能有效保持果汁的新鲜度和原有的营养成分^[7],对营养成分中的还原型维生素 C 保留率达 94.92%^[8],因此能够在较大限度上满足广大需求人群对果汁自然、安全、新鲜的要求。作者以南非进口脐橙为实验对象,研究超高压处理对橙囊胞饮料中香气成分的影响,以期开发高品质饮料提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

南非进口脐橙;DJ14B-D06D 榨汁机:九阳股份有限公司;HPP.M1-600/5 超高压设备:天津华泰森森生物工程有限公司;DZQ400-10 真空包装机:南京星火包装机械有限公司;安捷伦 6890-5975 型气相色谱-质谱联用仪器:美国安捷伦公司制造。

1.2 试验方法

1.2.1 样品制备 将脐橙清洗、沥干水分后,一部分经剥皮、榨汁、过滤制得纯橙汁,另一部分经漂烫和酸碱处理后得到橙囊胞。将制得的橙囊胞和纯橙汁以 6.8:3.2 的比例混合均匀并分组,真空包装冷藏备用,并于当天进行超高压处理。

1.2.2 样品处理与分析 在室温条件下,取适量预先制得的样品在 100、300、500 MPa 等三种压力下分别处理 5、10、15 min,共计 9 组实验,分析每组实验样品中香气成分的变化,并作对照。每组实验重复测量 3 次,取其平均值。

1.3 分析测定

1.3.1 香气成分检测 采用气相色谱-质谱联用分

析法测定香气成分。

色谱条件:HP-5 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气为高纯氮气,分流进样,分流比 10:1,流量 1.0 mL/min;进样口温度 250 ℃;升温程序:60 ℃保留 2 min,3 ℃/min 速率升温至 150 ℃,保留 2 min,8 ℃/min 的速率升温至 230 ℃,保留 5 min。

质谱条件:离子源 EI(70 eV),发热电流 0.25 mA,电子倍增器电压(EM)1 000 V,质量扫描范围 50~500 AMU。接口温度 280 ℃,离子温度 230 ℃。

定量分析:采集的质谱图用计算机谱库(nist02)进行检索,再结合样品保留时间、质谱和文献进一步定量分析。

1.3.2 分析软件 试验数据采用 Excel 2003 和 SAS-9.1 软件分析。

2 结果与分析

2.1 橙囊胞的主要香气成分

橙囊胞的主要香气成分数见表 1。

表 1 橙囊胞的主要香气成分质量分数

Table 1 Percentage of the key aroma compounds in the orange cyst

主要香气成分		质量分数/%
烯类	柠檬烯	62.68
	凡伦橘烯	23.92
	人参烯	1.08
酯类	丁酸乙酯	0.52
醛酮类	葵醛	0.55
	香芹酮	0.30
醇类	芳樟醇	0.95
	松油醇	0.11

对照样品中共检测出 72 种物质,其中醇类 8 种,烯类 19 种,醛酮类 13 种,酯类 10 种,烷烃类 20 种,羧酸类 2 种。主要香气成分有柠檬烯、凡伦橘烯、人参烯、丁酸乙酯、葵醛、香芹酮、芳樟醇和松油醇,占有检测成分的 90.11%。蒋和体^[9]在研究超高压处理对忠县柑橘基地品种园的脐橙橙汁品质影响的研究中发现,对橙汁香气成分起主要作用的是

芳樟醇、柠檬烯、 β -水芹烯、松油烯-4-醇、乙酸乙酯和3-羟基己烯。

2.2 超高压处理对烯类物质的影响

柠檬烯是橙囊胞中最主要的香气成分,由图1可知,对照样品中柠檬烯占总质量分数的62.68%,100 MPa、5 min处理后的样品中的柠檬烯减少了2.9%,300 MPa、5 min处理后的样品和300 MPa、10 min处理后的样品分别增加了2.2%和0.6%,其他高压处理后的样品中柠檬烯均大幅度减少50%以上。研究表明,柠檬烯虽然具有一定的抗氧化活性^[10],在储藏过程中会和空气中的氧气发生氧化反应^[11],尽管反应速度很慢,也会导致柠檬烯的损失。而在高压条件下,氧气浓度虽不变,但空间受压致使局部空间的氧气浓度增加,从而加快了柠檬烯的氧化,柠檬烯作为橙囊胞最主要的香气成分,它的损失对橙囊胞香气品质有很大影响。同时在酸的作用下,柠檬烯容易发生水合反应生成 α -松油醇^[12],而在高压环境下,橙囊胞中柠檬烯的氧化和水合反应速度都会加快,造成柠檬烯的大量损失。凡伦橘烯和人参烯作为重要的烯类香气成分,他们的总体变化趋势有升有降,虽然变化显著,但是没有一定的规律,具体有待进一步研究。烯类物质是橙囊胞中最主要的香气成分,它的损失对其香味和口味都会产生重要影响,其中又尤其以柠檬烯最为显著。

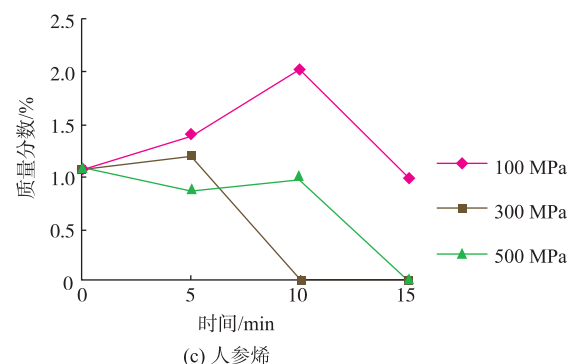
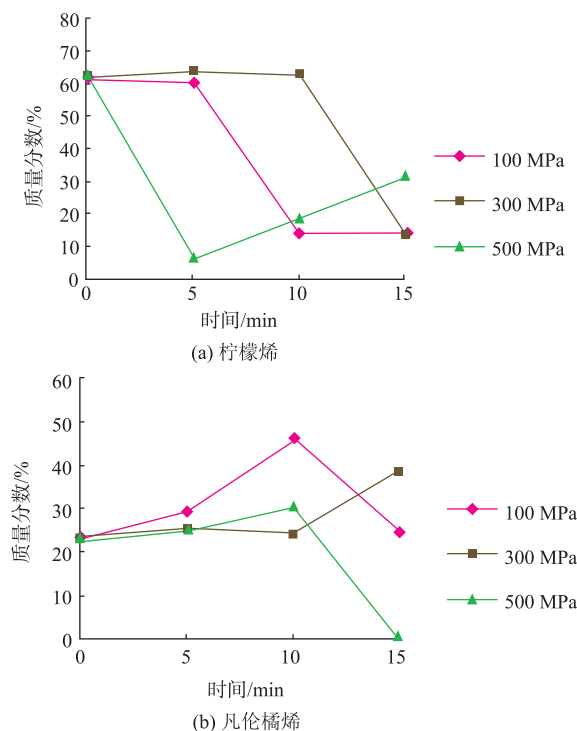


图1 超高压处理对柠檬烯、凡伦橘烯和人参烯质量分数的影响

Fig. 1 Effect of high hydrostatic pressure on contents of limonene, fanlun orange vinyl and ginseng squalene

2.3 超高压处理对酯类物质的影响

酯类物质大多散发愉快的花香果气,橙囊胞香气成分中的主要酯类成分是丁酸乙酯。由图2可知,丁酸乙酯在300 MPa、10 min处理后的样品中增加9.61%,100 MPa高压处理5 min和300 MPa高压处理5 min的样品均减少25%,其他样品中均未检测到丁酸乙酯。超高压处理也使得样品中的酯类物质种数减少,随着时间压力的不同而不同程度减少。在300 MPa为最优值。而在同一压力下,随着时间的增加,酯类种类会减少。可知在300 MPa、5 min时,酯类物质的保留效果最佳。高压条件会给酯类成分的质量分数带来影响。现有的研究表明,高压对果汁中合成酯的酶有一定影响,表现钝化或者是激活作用^[13-14],同时酯类物质在有水分和加压条件下易发生水解反应而减少。

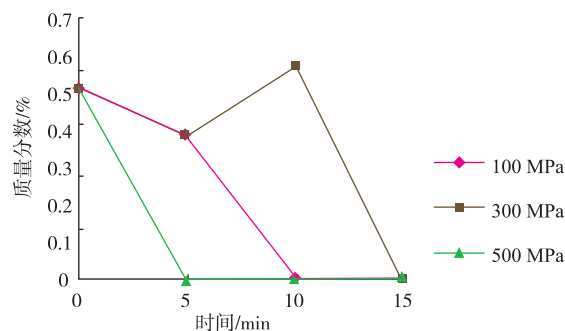


图2 超高压处理对丁酸乙酯质量分数的影响

Fig. 2 Effect of high hydrostatic pressure on content of ethyl butyrate

2.4 超高压处理对醛酮类物质的影响

构成橙囊胞香气成分的醛类物质主要包括葵醛和香芹酮,葵醛具有洋甘菊油香气,香芹酮呈香

芹、苧萝籽和黑面包香味。高压处理使醛酮类质量分数增加,在 300 MPa 高压处理 5 min 的样品中检测到醛酮种类最多,达到 10 种。由图 3 可知,同对照样品相比,高压处理后的样品中葵醛质量分数均增加,其中 500 MPa 处理 15 min 后,样品中葵醛质量分数增加到原来的 1.25 倍。香芹酮是橙汁陈化的指标,经过高压处理,香芹酮被检测到,在 100 MPa 下处理 10 min 的样品中质量分数最高,达到 0.2%。因此,高压处理在加速柠檬烯氧化的同时也会造成香芹酮质量分数的上升,这些都会给橙囊胞的香气带来不良的影响。

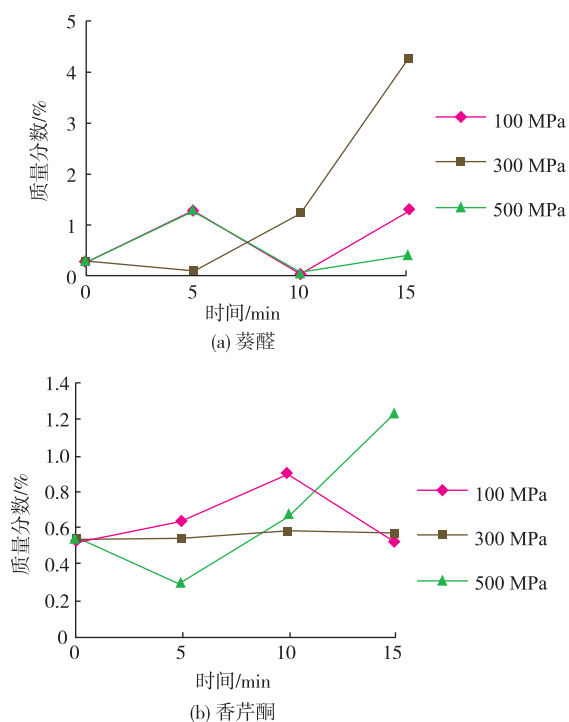


图 3 超高压处理对葵醛和香芹酮质量分数的影响

Fig. 3 Effect of high hydrostatic pressure on contents of sunflower aldehyde and carvone

2.5 超高压处理对醇类物质的影响

构成橙囊胞香气成分的醇类物质主要包括芳樟醇和松油醇,芳樟醇具有铃兰香气,松油醇具有强烈的柚子香气,经高压处理后这 2 种物质的成分均增加。由图 4 可知,在 500 MPa 高压下处理 15 min 后的样品中,芳樟醇和松油醇质量分数都达到最大值,分别为对照样品质量分数的 3.64 倍和 10.2 倍。松油醇是衡量橙囊质变的重要指标,大幅度的增加不利于橙囊胞的香气风味。研究表明,一些有机反应虽然在常压条件下进行缓慢或者不能进行,

但在高压下可以顺利进行这些反应。所以高压更有利于柠檬烯发生水合反应生成 α -松油醇,使其质量分数增加,从而不利于橙囊胞的香气风味。同时超高压处理会激活一些糖苷酶活性,使结合醇类物质分解,而压力增加会导致温度升高,酶活性增强,随着时间的延长反应速率会加快,因而 500 MPa 高压处理 15 min 后的样品中醇类物质增加的最多。

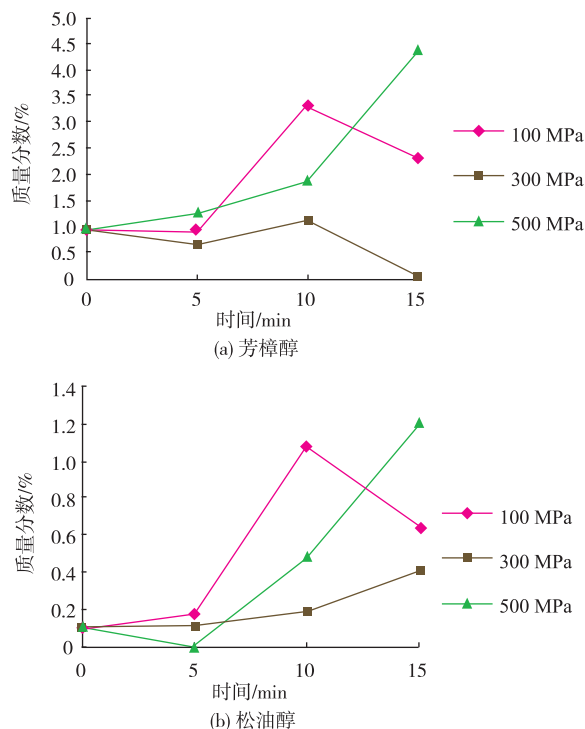


图 4 超高压处理对芳樟醇和松油醇质量分数的影响

Fig. 4 Effect of high hydrostatic pressure on contents of linalool and terpineol

超高压处理过程中,压力每提高 100 MPa,超高压室内温度会提高 2~3 $^{\circ}\text{C}$,600 MPa 高压处理时,温度会提高 12~18 $^{\circ}\text{C}$,温度的升高会造成化合物的分解和氧化^[15],导致酯、烯类物质在种类和数量上有所下降,同时会造成醛酮类物质种类和数量上有所上升。

此外,为了更准确的确定最佳的处理压力和处理时间,作者还对样品中的囊胞破碎率、VC、还原糖、色泽等指标进行了测定。在用 1%甲基蓝测定样品中囊胞破碎率时发现,压力越大,处理时间越长,囊胞破碎率越高,500 MPa 高压处理 15 min 的样品破碎率达到 11.7%;在用 2,6-二氯酚法测定样品中 VC 时发现,随着压力增大,处理时间的延长,样品中 VC 质量分数虽有小幅度减少,但 VC 保留率

保持在 92%~95% 的较高水平;在用直接滴定法测定样品中还原糖质量分数时发现,处理压力和处理时间对还原糖质量分数的影响不显著 ($P>0.05$);在用 TCP2 测色色差计测定样品色泽变化时发现,100 MPa 和 300 MPa 对样品色泽影响不显著 ($P>0.05$),但是当压力达到 500 MPa 时,色泽变暗,说明压力不宜选择 500 MPa。

3 结 语

橙囊胞的主要香气成分为柠檬烯、凡伦橘烯、人参烯、丁酸乙酯、葵醛、香芹酮、芳樟醇和松油醇,其中柠檬烯占 62.68%,是最主要的香气成分。超高压处理后,香气成分发生变化,醇类质量分数变化相对较少,烯类、酯类物质质量分数有所下降,相反醛酮类则增加,这些都与高压造成的温度上升有关。柠檬烯是主要香气成分之一,在未经高压处理的样品中达到 62.68%,高压处理后,在 300 MPa、5 min、300 MPa、10 min 两个样品中分别增加 2.2% 和 0.6%,在 100 MPa、5 min 处理的样品中减少 2.9%,

其他样品中均减少 50% 以上。500 MPa 超高压处理时样品中产生了较多的烷烃类物质,而烷烃类物质是由于烯类发生化学反应产生的不利风味物质,说明压力不宜选择 500 MPa。处理时间越长,烯类、酮类、酯类物质均减少,烷烃类物质增加,因此处理 5 min 较有利于橙囊胞香气成分的保留。此外,在测定样品中囊胞破碎率时发现,压力越大,处理时间越长,囊胞破碎率越高,500 MPa 高压处理 15 min 的样品破碎率达到 11.7%;在测定样品中 VC 质量分数时发现,随着压力增大,处理时间的延长,样品中 VC 质量分数虽有小幅减少,但 VC 保留率保持在 92%~95% 的较高水平;在测定样品中还原糖质量分数时发现,处理压力和处理时间对还原糖质量分数的影响不明显 ($P>0.05$);在用 TCP2 测色色差计测定样品色泽变化时发现,100 MPa 和 300 MPa 对样品色泽影响不显著 ($P>0.05$),但是当压力达到 500 MPa 时,样品色泽变暗。综上所述,在实际生产中,最佳的处理压力是 300 MPa,最佳处理时间为 5 min。

参考文献:

- [1] López-Pedemonte T, Roig-Sagués A, de Lamo S, et al. Reduction of counts of *Listeria monocytogenes* in cheese by means of high hydrostatic pressure[J]. **Food Microbiology**, 2007, 24(1): 59–66.
- [2] 闫雪峰, 赵有斌, 韩清华. 超高压处理对果蔬汁杀菌效果和品质影响的研究现状[J]. 食品研究与开发, 2010, 11: 204–208.
YAN Xuefeng, ZHAO Youbin, HAN Qinghua. The status quo of influence of ultra high pressure processing on fruit and vegetable juice[J]. **Food Research and Development**, 2010, 11: 204–208. (in Chinese)
- [3] 胡友栋. 超高压处理对胡柚汁的杀菌灭酶效果及品质影响[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2009.
- [4] 黄丽, 孙远明, 潘科, 等. 超高压处理对荔枝果汁品质的影响[J]. 农业工程学报, 2007, 2: 259–262.
HUANG Li, SUN Yuanming, PAN Ke, et al. Effect of ultra high pressure treatment on the quality of lychee juice [J]. **Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering**, 2007, 2: 259–262. (in Chinese)
- [5] 田龙. 超高压技术高效提取杜仲叶绿原酸[J]. 食品与生物技术学报, 2008, 6: 69–72.
TIAN Long. Study of on the effective extracting chlorogenic acid from *Eucommia ulmoides* by ultra high pressure extraction[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2008, 6: 69–72. (in Chinese)
- [6] 向晨茜. 超高压处理对鲜榨橙汁品质影响研究[D]. 重庆: 西南大学, 2012.
- [7] Marcos B, Aymerich T, Dolores Guardia M, et al. Assessment of high hydrostatic pressure and starter culture on the quality properties of low-acid fermented sausages[J]. **Meat Science**, 2007, 76(1): 46–53.
- [8] 李汴生, 张微, 梅灿辉. 超高压和热灭菌对鲜榨菠萝汁品质影响的比较[J]. 农业工程学报, 2010, 1: 359–364.
LI Biansheng, ZHANG Wei, MEI Canhui. Comparison of effects of ultra high pressure and heat sterilization on qualities of freshly-squeezed pineapple juice[J]. **Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering**, 2010, 1: 359–364. (in Chinese)
- [9] 蒋和体, 钟林. 超高压处理对橙汁品质影响研究[J]. 食品科学, 2009, 17: 24–29.
JIANG Heti, ZHONG Lin. Influence of ultra high pressure on quality of orange juice [J]. **Food Science**, 2009, 17: 24–29. (in Chinese)

- [10] 王文渊,韩立路,张芸兰,等. 橘皮柠檬烯的研究与应用进展[J]. 精细与专用化学品,2012,5:46-50.
WANG Wenyuan,HAN Lili,ZHANG Yunlan,et al. The application and study on limonene of orange peel [J]. **Fine and Specialty Chemicals**,2012,5:46-50. (in Chinese)
- [11] 王海翔. 超高压处理对鲜榨橙汁香气的影响及异味控制措施研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2009.
- [12] Pérez-López,A J,Saura D,Lorente J,et al. Limonene,linalool, α -terpineol,and terpinen-4-ol as quality control parameters in mandarin juice processing[J]. **European Food Research and Technology**,2006,222(3-4):281-285. (in Chinese)
- [13] 黄丽,孙远明,陈柏暖,等. 超高压和酶抑制剂联合处理对荔枝果肉中过氧化物酶和果胶甲基酯酶的影响[J]. 高压物理学报,2007,1:89-94.
HUANG Li,SUN Yuanming,CHEN Bainuan,et al. Influence of combined treatment of ultra high pressure and enzyme inhibitors on peroxidase and pectin methyl esterase in litchi pulp[J]. **Journal of High Pressure Physics**,2007,1:89-94. (in Chinese)
- [14] 张海峰,白杰,刘姗姗,等. 超高压对食品中酶的影响[J]. 农业科学研究,2008,1:92-95.
ZHANG Haifeng,BAI Jie,LIU Shanshan,et al. Effect of ultra high pressure on enzymes in food [J]. **Research of Agricultural Science**,2008,1:92-95. (in Chinese)
- [15] 梁茂雨,纵伟,赵光远,等. 超高压处理对猕猴桃香气成分的影响[J]. 食品工业科技,2007,3:72-75.
LIANG Maoyu,ZONG Wei,ZHAO Guangyuan,et al. Effect of ultra high pressure treatment on aroma components of Kiwifruit[J]. **Science and Technology of Food Industry**,2007,3:72-75. (in Chinese)

会 议 信 息

会议名称(中文): 生态修复与节水战略国际学术研讨会

所属学科: 生态学,水利工程,环境生态

开始日期: 2014-07-11

所在城市: 宁夏回族自治区 银川市

主办单位: 中国科技部、美国农业部

承办单位: 种苗生物工程国家重点实验室(宁夏林业研究所) 康奈尔大学 西南大学

组织委员会主席: 高占义 博士 中国科技部-美国农业部农业科技合作农业节水技术领域中方专家、国际灌排委员会主席、中国水利水电科学研究院总工程师 Steven R. Shafer 博士 美国农业部贝茨维尔农业研究中心主任 Rebecca L. Schneider 博士 康奈尔大学自然资源系副教授 李 健 研究员 种苗生物工程国家重点实验室主任

全文截稿日期: 2014-06-01

联系人: 李志刚

联系电话: 15202694486

E-MAIL: lizg001@sina.com

会议网站: http://www.ecologica.cn/stxb/ch/reader/view_news.aspx?id=20140227023917001

会议名称(中文): 第三届生物统计国际研讨会

所属学科: 概率论与数理统计,生物技术与生物工程,生物医学工程学,公共卫生与预防医学

开始日期: 2014-06-27

结束日期: 2014-06-28

所在城市: 四川省 成都市

具体地点: 四川大学华西公共卫生学院

主办单位: 四川大学华西公共卫生学院 国际生物统计学会中国分会(IBS-China) 中国现场统计研究会生物医学统计协会 华盛顿大学生物统计系

协办单位: 中国中医科学院 中华预防医学会卫生统计专业委员会 中华医学会临床流行病学分会 中国卫生信息学会统计教育专业委员会 中国卫生信息学会公共卫生信息专业委员会 中国卫生信息学会医院统计专业委员会 中国卫生信息学会统计理论方法专业委员会 北京大学北京国际数学研究中心 中国概率统计学会 美国统计学会 美国统计学会卫生政策统计分会 美国联邦政府退伍军人事务部统计学家学会

承办单位: 四川大学 中国现场统计研究会 中国健康指标与评估协会 世界中医药学会联合会临床疗效评价专业委员会 美国华盛顿大学生物统计系

全文截稿日期: 2014-05-30

联系人: 李 迪

联系电话: 13628039109

E-MAIL: ibs_china2014@163.com

会议网站: <http://www.ibs-china2014.com/>