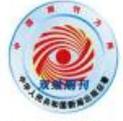


全国中文重点核心期刊 · 第三届国家期刊奖百种重点期刊

食品与发酵工业

FOOD AND FERMENTATION INDUSTRIES

F&F 2017.02
第43卷



ISSN0253-990X

模拟移动床色谱分离技术



上海兆光色谱分离技术有限公司

地址：上海市张江高科技园区郭守敬路351号

联系人：王兆光

手机：13901778416

电话：021-68561199

传真：021-61304288

邮箱：13901778416@139.com

http://www.zhaoguang.com.cn

ISSN 0253-990X



9 770253 990175

02>

FOOD AND FERMENTATION INDUSTRIES

食品与发酵工业

第四十三卷

第二期

二〇一七年

中国期刊方阵期刊
 第三届国家期刊奖百种重点期刊
 中国科技核心期刊
 中文核心期刊
 中国学术期刊综合评价数据库来源期刊
 中国科学引文数据库(CSCD)核心库来源期刊
 科技部万方期刊数据库来源期刊
 RCCSE 中国核心学术期刊(A)
 《食品科学技术文摘》(FSTA) 收录期刊
 《化学文摘》(CA) 收录期刊

《食品与发酵工业》编辑委员会

(以下按姓氏笔划为序)

编委会主任: 蔡木易

顾问委员: 贾志忍 梁仲康 齐庆中 石维忱
 王延才 吴秋林 赵亚利 朱念琳

编委会委员: 蔡木易 陈峰 陈坚 陈卫
 丁钢强 培国成 高晓冬 胡小松
 两凤超 江连洲 江正强 金征宇
 励建荣 刘东红 昭福平 罗云波
 李斌 李诚 李华 李宁
 李勇 林洪 孟宪军 邱树毅
 饶平凡 任发政 孙宝国 孙远明
 王浩 王莉 王敬 王硕
 王兴国 吴永宁 谢明勇 徐宝财
 徐岩 薛长湖 严斌 岳田利
 张和平 赵改名 赵国华 郑宝东
 周光宏 朱蓓薇 邹慰君

主管单位: 中国轻工业联合会

主办单位: 中国食品发酵工业研究院

全国食品与发酵工业信息中心

出版者: 《食品与发酵工业》编辑部

地址: 北京酒仙桥中路24号院6号楼

邮编: 100015

电话: (010)53218338 53218337

传真: (010)53218336

邮箱: ffeo@vip.sina.com

网址: http://www.spfjgy.com

投稿网址: http://www.spfj.cbpt.cnki.net

主编: 王浩

执行主编: 李志军

副主编: 林红华

责任编辑: 贾永杰

编辑: 卢仁 刘芳

英文编辑: 毕群 霍秀岩

出版日期: 2017年2月25日

国际刊号: ISSN 0253-990X

国内刊号: CN 11-1802/TS

印刷装订: 北京百善印刷厂

订购处: 全国各地邮局

邮发代号: 2-331

国外代号: M 350

海外总发行: 中国国际图书贸易集团有限公司

广告经营许可证: 京朝工商广字第8006号

食品与发酵工业

Shipin yu Fajiao Gongye

· 专题论述 ·

“一带一路”战略下我国食品工业发展的机遇与挑战 刘洁, 姜志杰, 王涛, 等 1

· 研究报告 ·

- 不同麦芽品种的脂质氧化性能差异分析 黄沐霞, 余晓红, 尹范, 等 5
- 磷脂对大豆乳清蛋白乳化特性的影响 蔡天翔, 李扬, 李爽, 等 13
- 脂肪酶文脉聚集体的制备及其催化合成月桂酸淀粉酯的研究 陈海龙, 田颖洁, 李丹, 等 21
- 茴香醚对雨生红球藻 (*Haematococcus pluvialis* LUGU) 虾青素
 积累和脂肪酶合成的影响 丁爽, 尚敏敏, 余旭玉, 等 26
- 中间代谢产物对白色链霉菌 ϵ -聚赖氨酸合成的影响 杨永娟, 曹天舒, 熊琦, 等 33
- 细菌纤维素管的发酵条件优化及结构性能研究 汤卫军, 贾士德 39
- 大豆低聚糖中抗氧化肽的分离纯化及结构鉴定 刘文颖, 谷瑞娟, 曹军, 等 44
- 发酵肉胆碱盐结合肽的分离纯化及初步鉴定 谭月英, 李成光, 韦斌, 等 49
- 绿原酸对果汁加热过程中 5-羟甲基糠醛形成的影响 裴珂瑜, 黄才欢, 欧仕强 56
- 加工方式对羊乳中类胰岛素生长因子 I 浓度的影响 徐建亚, 倪晓林, 王平凯, 等 62
- surfactin 高产菌株的等高通量筛选及其高通量筛选 李光, 唐小玲, 韦璇, 等 67
- 小麦粉理化性质与发酵面团的得变关系 宋晓然, 李艳, 史志杰 73
- 传统东北酸菜自然发酵过程中乳酸菌与营养物质同步分析 马欢欢, 石晓然, 林洋, 等 79
- 大蒜提取物对铜绿假单胞菌生物膜形成的影响 丁紫荣, 唐黄莹, 胡志洋, 等 85
- 南极真菌红色素与红曲红色素稳定性比较 刘杰, 董龙光, 郭正东, 等 90
- 不同品种马铃薯混配粉面团流变学特性及对馒头品质的影响 孙继志, 李华堂, 李旭光 95

· 生产与科研经验 ·

- 整粒高粱酿造浓香型白酒新工艺——
 高粱预处理及产酒发酵研究 毛洪川, 许向前, 陈兆明, 等 101
- 以豆粕粉为氮源的枯草芽孢杆菌液态发酵生产纳豆激酶 董尧山, 高丽, 何加宁, 等 109
- 不同加热处理对浆水挥发性成分变化的影响 李多佳, 肖建民, 魏琦, 等 115
- 杀菌方式对酶法去皮全果橙汁挥发性风味的影响 王瑞, 黄林华, 马玉翠, 等 122
- 不同干燥方法对冬瓜皮活性成分的影响 陈月华, 李磊, 符敏, 等 129
- 不同预处理方式对豆浆品质特性的影响 张碧莹, 胡蕊蕊, 朱奇, 等 134

杀菌方式对酶法去皮全果橙汁挥发性风味的影响

王珺, 黄林华, 马亚琴, 龚华亭, 吴厚玖*

(西南大学 柑桔研究所, 中国农业科学院柑桔研究所, 国家柑桔工程技术研究中心, 重庆 400712)

摘要 采用顶空固相微萃取-气相色谱联用对不同杀菌方式处理酶法去皮甜橙全果的挥发性风味进行分析, 共鉴定出 46 种挥发性风味物质, 主要为苧烯 (72.28% ~ 78.09%)、巴伦西亚橘烯 (10.23% ~ 17.00%)、 α -蒎烯 (0.98% ~ 1.11%)、 α -人参烯 (0.62% ~ 1.35%)、(E)-2-己烯 (0.42% ~ 0.73%)、异戊醛 (0.61% ~ 1.42%)、芳樟醇 (0.79% ~ 1.26%)、丁酸乙酯 (0.49% ~ 2.59%)、香叶基丙酮 (0.07% ~ 0.14%) 等。超高压灭菌、热灭菌和对照 3 种处理的挥发性风味成分分别为 34 种、34 种和 38 种。超高压杀菌条件下新检出 2-癸二烯醛、香叶醇、1-癸醇、诺卡酮等风味物质; 热杀菌条件下新检出 α -水芹烯、 α -萜荳茄油烯、乙酸辛酯、D-香芹酮等风味物质。

关键词 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱法; 去皮柑桔全果; 挥发性风味

去皮柑桔全果 (whole-peeled citrus fruit) 是指通过去除柑桔果实的外果皮以及紧贴其内的中果皮即果肉表面的外露囊衣而得到的整个裸果球。整个过程中, 果实的处理过程尽可能少, 与鲜切水果相比较, 去皮柑桔全果的外观状态与鲜果更相近, 处理后的柑桔裸果球包装杀菌后可直接食用, 也可做成柑桔全果罐头, 还可分散成为橙汁胞, 添加到果粒类饮品之中, 或者直接打浆做汁等, 实现全年原料或产品周年供应, 也叫最少加工 (minimally processed, MP) 产品^[1-2]。果实外果皮去除的传统方法有手工去除法、热力学法、酸碱法和酶法等, 其中以酶法最热门^[3-6]。通过酶法去皮后的柑桔裸果球经过杀菌后可成为去皮柑桔全果罐头, 具有食用方便、可周年供应的特点, 且去皮全果也可分散成为橙汁胞, 添加到果粒类饮品之中, 市场潜力巨大。

挥发性风味是构成和影响果实品质、加工质量的重要因素^[7]。固相微萃取 (solid-phase microextraction SPME) 作为一种比较成熟的样品前处理技术, 由美国 Supelco 公司于 1993 年将其商品化^[8-9]。与传统提取技术相比, 其优点在于不需有机溶剂, 灵敏度高、成本低、所需样品量少, 重现性及线性好, 操作简单、方便快捷, 现已广泛应用于提取食品基质中挥

发性和半挥发化合物^[10-12]。气相色谱-质谱联用 (gas chromatography and mass spectrometry, GC/MS) 作为一种常规检测手段已被广泛用于挥发性成分的分析, 常采用质谱检索和保留指数结合分析确保成分鉴定的准确性。

固相微萃取结合气质联用在柑桔挥发性风味的报道有很多, 但大部分集中在柑桔汁、柑桔果皮或者柑桔精油等方面^[13-16], 关于去皮柑桔全果的挥发性风味研究却鲜有报道。本试验旨在通过顶空固相微萃取 (headspace SPME, HS-SPME) 与气质联用 (GC/MS) 法对酶法去皮后柑桔全果的挥发性风味成分分析, 并探讨杀菌方式对柑桔去皮全果挥发性风味的影响, 为今后去皮柑桔全果罐头精深加工和应用开发提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

奥林达夏橙采自中国农业科学院柑桔研究所国家果树种质重庆柑桔圃 (东经 106°18′、106°56′、北纬 29°39′、10°3′); C₅ ~ C₂₀ 正构烷烃 (标品); 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司; 环己酮 99.5% (分析纯); 美国 Sigma-Aldrich 公司; 高阻隔蒸煮袋; 格来纳塑料科技 (苏州) 有限公司; 移液枪; 德国 Eppendorf 公司; 烧杯、玻璃棒、过滤纱布 (300 目); 成都思为科学仪器有限公司。

1.2 仪器与设备

7890B/5977A 气相色谱-单四级杆质谱仪、HP-5MS 石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm), 美

第一作者: 硕士, 实验师 (吴厚玖研究员为通讯作者, E-mail: wu-houjiu@cric.cn)。

基金项目 “十二五” 国家科技支撑计划项目 (2012BAD31B10); 公益性行业 (农业) 科研专项 (201303076-07); 国家现代农业柑桔产业技术体系 (CARS-27-05B); 中央高校基本科研业务费专项 (XDJK2015C092)

收稿日期: 2016-04-14, 改回日期: 2016-10-26

国 Agilent 公司; 顶空固相微萃取操作台、手动顶空固相微萃取进样器、50/30 μm 二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲甲基硅氧烷萃取头(DVB/CAR/PDMS) , 美国 Supelco 公司; 全自动超高压杀菌机 RLG-600 , 温州贝诺机械有限公司; 立式真空封口机 DZ-400 , 上海宜星包装机械有限公司; WBL25B26 榨汁机、WK2102T 电磁炉(锅具) , 广东美的精品电器制造有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 制备样品

经过酶法去皮后得到柑桔全果, 进行 3 min 流水冲洗干净后滤干。将挑选大小、重量相近的果球以单袋单果的形式装入高阻隔蒸煮袋中, 开始抽真空(真空度 0.06 MPa , 真空时间 6 s , 封口时间 2.5 s , 封口温度中)。样品分成 3 等份, 分别进行超高压(400 MPa 10 min) 热杀菌(100 $^{\circ}\text{C}$ 5 min) 和不杀菌处理(对照)。所有处理后的样品用榨汁机粉碎, 300 目过滤纱布过滤, 分别得到 3 种处理方式下的橙汁样品(下称全果酶法去皮未杀菌、全果酶去皮超高压杀菌、全果酶法去皮热杀菌)。

3 种橙汁样品分别按以下步骤进行萃取挥发性成分: 取 5 mL 果汁, 加入 20 mL 螺口萃取瓶中, 40 $^{\circ}\text{C}$ 平衡 15 min 后取出, 准确加入 1 μL (环己酮) 标品于萃取瓶中, 插入 SPME 萃取头于萃取瓶中, 并置于 40 $^{\circ}\text{C}$ 萃取 30 min , 缩回萃取头上机解析 5 min。每种样品检测 3 次, 取 3 个质谱图数据平均值。

1.3.2 色谱条件

色谱柱: HP-5MS 石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm ,

0.25 μm); 升温程序: 起始温度 40 $^{\circ}\text{C}$, 以 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 100 $^{\circ}\text{C}$, 再以 0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 102 $^{\circ}\text{C}$, 接着以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 140 $^{\circ}\text{C}$, 最后以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min; 进样口解析温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 不分流进样; 载气(He) 流速 1 mL/min。

1.3.3 质谱条件

EI 离子源; 电子能量 70 eV; 传输线温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$; 四级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$; 质量扫描范围 m/z 40 ~ 350。

1.3.4 定性和定量分析

定性分析: 各化合物经计算机检索安捷伦系统配置的图谱库(NIST 11. LIB) 相匹配, 并用 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{20}$ 正构烷烃作为标准, 在相同的程序升温条件下, 以其保留时间计算得到相应保留指数, 综合图谱库相似度、保留指数和有关文献报道进行定性。采用的保留指数的线性升温公式:

$$RI = 100n + \frac{100(t_x - t_n)}{t_{n+1} - t_n} \quad (1)$$

式中, t_{n+1} 和 t_n 分别代表组分及碳数为 $n+1$ 和 n 的正构烷烃保留时间; t_x 为被测组分保留时间, 且 $t_{n+1} > t_x > t_n$ 。

定量分析: 采用内标法半定量, 各样品挥发性风味物质含量计算公式:

$$\text{挥发性风味含量}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{\text{组分峰面积} \times \text{内标物质量}}{\text{内标物峰面积} \times \text{样品质量}} \quad (2)$$

2 结果与分析

2.1 总离子色谱图

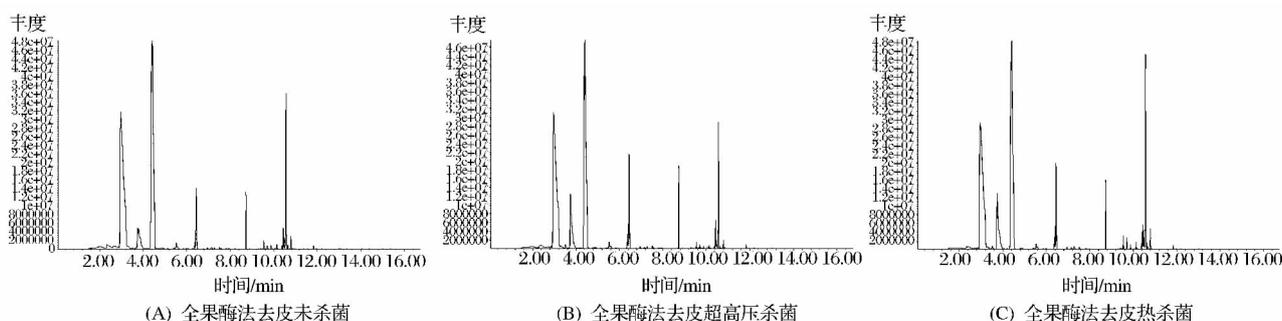


图 1 不同处理方式下的去皮柑桔全果挥发性成分总离子图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile components of whole peeled citrus fruits with different treatments

通过 HS-SPME 结合 GC/MS 分析上述条件处理后的样品, 再进行谱库检索、保留指数和文献^[17-25], 确定了不同处理条件下奥林达酶去皮全果中主要挥

发性风味, 并采用内标算出具体含量, 见表 1, 各类别总含量见表 2。

表1 不同处理方式下的去皮柑桔全果半定量结果

Table 1 semi quantitative results of whole peeled citrus fruits with different treatments

序号	保留 指数	成分名称	分子式	全果酶法去	全果酶法去皮	全果酶法去	定性方式
				皮未杀菌	超高压杀菌	皮热杀菌	
				含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)			
萜烯类							
1	944	左旋- α -蒎烯 (1S)-2 β β -Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	2.33	2.34	2.48	M、R ^[17]
2	982	β -蒎烯 6 β -dimethyl-2-methylene-Bicyclo[3.1.1]heptane	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.52	0.22	-	M、R ^[18] 、S
3	1011	α -水芹烯. α -Phellandrene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	-	-	0.49	M、R ^[17] 、S
4	1022	α -蒎品烯 1-methyl-4-(1-methylethyl)-1 β -Cyclohexadiene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.33	0.31	0.34	M、R ^[22]
5	1036	D-蒎烯 D-Limonene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	175.22	165.22	182.54	M、R ^[17]
6	1062	γ -蒎品烯 γ -Terpinene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.62	-	-	M、R ^[17]
7	1098	异松油烯 Terpinolene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.64	0.54	0.67	M、R ^[20] 、S
8	1148	反式-氧化蒎烯 trans-Limonene oxide ,	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	0.14	-	0.10	M、R ^[17] 、S
9	1172	1-癸烯 1-Decene	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	0.06	0.12	0.10	M
10	1352	2 β -二甲基-2 β -辛二烯 2 β -dimethyl-2 β -Octadiene	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	-	-	0.06	M
11	1358	α -蒎澄茄油烯 α -Cubebene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	-	-	0.08	M、R ^[20]
12	1384	古巴烯 Copaene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.14	0.10	0.27	M、R ^[20] 、S
13	1396	β -榄香烯 Cyclohexane[1S-(1.alpha., 2.beta., 4.beta.)]-4-bis(1-methylethenyl)-1-ethenyl-1-methyl-2	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	1.25	0.97	2.01	M、R ^[20] 、S
14	1433	石竹烯 Caryophyllene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.52	0.38	0.73	M、R ^[20]
15	1464	别香橙烯 Alloaromadendrene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.67	0.48	1.10	M、R ^[18]
16	1471	蛇麻烯 Humulene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.11	0.09	0.18	M、R
17	1492	δ -芹子烯 δ -Selinene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.78	0.57	1.35	M、R ^[21]
18	1512	巴伦西亚橘烯 [1R-(1.alpha., 7.beta., 8a.alpha.)]-1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a-octa-hydro-1, 8a-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-Naphthalene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	28.22	21.65	42.97	M、R ^[20] 、S
19	1521	喇叭烯 [1aR-(1a.alpha., 7.alpha., 7a.beta., 7b.alpha.)]-1a, 2, 3, 5, 6, 7, 7a, 7b-octahydro-1, 1, 4, 7-tetramethyl-1H-Cycloprop[e]azulene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.59	0.41	1.01	M、R ^[25] 、S
20	1537	α -人参烯 (\rightarrow)- α -Panasinene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	1.85	1.32	3.42	M
21	1680	β -芹子烯 [4aR-(4a.alpha., 7.alpha., 8a.beta.)]-decahydro-4a-methyl-1-methyl-ene-7-(1-methylethenyl)-Naphthalene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.05	-	0.09	M
醛类							
22		异戊醛 3-methyl-Butanal	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	2.21	3.00	1.54	M
23	853	(E)-2-己烯(E)-2-Hexenal	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	1.68	0.89	-	M、R ^[19]
24	1202	癸醛 Decanal	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	0.25	0.44	0.63	M、R ^[20]
25	1297	2, 4-癸二烯醛 2, 4-Decadienal	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	-	0.05	-	M、R ^[22]
26	1403	十三醛 Tridecanal	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$	-	-	0.14	M
27	1830	金合欢基乙醛 5, 9, 13-trimethyl-4, 8, 12-Tetradecatrienal	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}$	-	-	0.08	M、R ^[24]
醇类							
28	1066	1-辛醇 1-Octanol	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	0.57	0.73	0.60	M、R ^[20] 、S
29	1105	芳樟醇 3, 7-dimethyl-1 β -Octadien-3-ol	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	2.92	2.49	2.00	M、R ^[17]
30	1145	反-p-薄荷-2 β -二烯醇 cis-p-Mentha-2 β -dien-1-ol	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	-	-	0.11	M、R ^[17]
31	1226	香茅醇 Citronellol	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	0.21	0.35	0.23	M、R ^[20] 、S
32	1184	4-蒎品醇 Terpinen-4-ol	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	0.33	0.51	0.54	M、R ^[19]
33	1256	香叶醇 Geraniol	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	-	0.11	-	M、R ^[20] 、S
34	1272	1-癸醇 1-Decanol	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$	-	0.06	-	M、R
酯类							
35	798	丁酸乙酯 Butanoic acid, ethyl ester	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	5.99	1.60	1.24	M、R ^[20] 、S
36	1130	辛酸甲酯 Octanoic acid, methyl ester	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	0.18	0.14	0.41	M
37	1133	3-羟基己酸乙酯 Hexanoic acid, 3-hydroxy-, ethyl ester	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$	0.19	-	-	M、R ^[20] 、S
38	1193	辛酸乙酯 Octanoic acid, ethyl ester	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	0.29	0.30	0.49	M、R ^[20] 、S
39	1207	乙酸辛酯 Acetic acid, octyl ester	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	-	-	0.17	M、R ^[23]
40	1375	鸢尾酯 4-tert-Butylcyclohexyl acetate	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$	0.14	0.25	0.17	M
41	1390	癸酸乙酯 Decanoic acid, ethyl ester	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	0.07	0.05	0.11	M、R ^[25]

续表 1

序号	保留指数	成分名称	分子式	全果酶法去	全果酶法去皮	全果酶法去	定性方式
				皮未杀菌	超高压杀菌	皮热杀菌	
				含量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)			
酮类							
42	1251	D-香芹酮 D-Carvone	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	-	-	0.12	M、R ^[20] 、S
43	1454	香叶基丙酮(E)-5,9-Undecadien-2-one,6,10-dimethyl-	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$	0.16	0.29	0.18	M、R
44	1822	诺卡酮 Nootkatone	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$	-	0.05	-	M、R ^[23] 、S
其他							
45	1502	2-异丙烯基-4a,8-二甲基-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢萘-2-Isopropenyl-4a,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphthalene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	2.16	5.45	3.89	M、R ^[21]
46	1685	[1AR-(1A α ,4 α ,AA β ,7B α)]-1A,2,3,4,4A,5,6,7B-八氢化-1,1A,7-四甲基-1H-环丙烯并[E]奥[1aR-(1a.alpha.,4.alpha.,4a.beta.,7b.alpha.)]-1A,2,3,4,4A,5,6,7b-octahydro-1,1A,7-tetramethyl-1H-Cycloprop[e]azulene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.07	0.11	0.06	M

注: M 通过质谱鉴定; R: 通过保留指数文献值; S: 通过与标准品的 R 值比较进行鉴定。表格中“-”表示未检出

表 2 不同处理方式下的去皮柑桔全果挥发性风味含量
Table 2 Total volatile flavor of whole peeled citrus fruits with different treatments

类别	全果酶法去皮未杀菌		全果酶法去皮超高压杀菌		全果酶法去皮热杀菌	
	相对含量/%	含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	相对含量/%	含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	相对含量/%	含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
萜烯	92.47	214.04	92.03	194.72	95.02	239.99
醛类	1.79	4.13	2.07	4.37	0.94	2.38
醇类	1.74	4.03	2.01	4.25	1.38	3.48
酯类	2.97	6.88	1.11	2.35	1.02	2.59
酮类	0.07	0.16	0.16	0.34	0.07	0.18
其他	0.96	2.23	2.63	5.56	1.56	3.95
合计	100.00	231.47	100.00	211.59	100.00	252.58

2.2 挥发性风味成分分析

结果表明,从 3 种处理中共鉴定出 46 种挥发性风味物质,其中萜烯类 21 种,醛类 6 种,醇类 7 种,酯类 7 种,酮类 3 种,其他类 2 种。检出的主要成分是萜烯类、醛类、醇类、酯类、酮类等多种含氧化合物。

所有检测样品中,萜烯类含量最高。全果酶法去皮条件下,热杀菌较未杀菌的萜烯含量高 25.96 $\mu\text{g}/\text{g}$,比超高压杀菌多出 45.28 $\mu\text{g}/\text{g}$,这在整体的风味类别中差异明显。未杀菌、超高压杀菌和热杀菌均检出 α -蒎烯(松木味)、 α -蒎品烯(柑橘香味)、D-蒎烯(柚香味)、异松油烯(柠檬气味)、古巴烯(树脂香)、 β -榄香烯(茴香气味)、石竹烯(丁香花气味)、别香橙烯(藿香气味)、蛇麻烯(啤酒香味)、 δ -葑子烯、巴伦西亚橘烯(柑橘香气)、喇叭烯、 α -人参烯。作为全果挥发性风味中含量最高的单萜类物质,D-蒎烯含量均保持在 70% 以上,对去皮果球整体风味有重要作用^[26],但也有学者认为蒎烯降解产物 α -松油醇在含

量高于 2×10^6 会有腐败味道^[27-28],还有报道指出,蒎烯在加工橙汁中的最适浓度为 135 ~ 180 mg/L ^[29],实验中的含量范围为 172.22 ~ 182.54 $\mu\text{g}/\text{g}$,接近最适值的上限,这可能在加工环节中果皮精油过多混入果汁。 α -蒎烯很早被证实对橙风味有积极作用,其含量与果皮精油在果汁油中的比例相关^[30]。巴伦西亚橘烯是一种半萜烯,有轻微的橙香味,含量比例仅次于蒎烯,在柑橘类果汁风味中均有检出,对全果整体风味有重要作用^[31]。 α -蒎品烯为单环单萜类化合物,存在于柑橘精油中,未杀菌、超高压和热杀菌条件下含量分别为 0.33、0.31、0.34 $\mu\text{g}/\text{g}$,这表明 α -蒎品烯受杀菌温度及压力的影响不显著,表现出较为稳定的特性。 α -水芹烯(0.49 $\mu\text{g}/\text{g}$)、2,6-二甲基-2,6-辛二烯(0.06 $\mu\text{g}/\text{g}$)、 α -葑澄茄油烯(0.08 $\mu\text{g}/\text{g}$)仅在热杀菌条件下有检出。 α -水芹烯具有柑桔香、青香、黑胡椒香, α -葑澄茄油烯具有花香、柠檬香气,已被证实多种柑橘果汁中被检测到,对柑桔的风味有贡献^[32],但检出的含量并不高,这可能果实这些成分含量不高有关。在未杀菌条件中独有 γ -蒎品烯(0.62 $\mu\text{g}/\text{g}$)被检出, γ -蒎品烯常与 α -蒎品烯作为混合物同时存在。氧化蒎烯、 β -葑子烯仅在未杀菌与热杀菌条件中有检出,含量均较为接近。

醛类也对柑桔挥发性风味的有较大贡献,3 种处理同时检出有异戊醛、癸醛。异戊醛具有令人愉悦的水果香气,癸醛具有强烈的橙香气,天然存在于柑桔、柠檬等精油中,是柑橘中重要的脂肪醛类香气,主要用于配制各种水果型香精。未杀菌与超高压杀菌均检出的(E)-2-己烯广泛存在于茶叶、黄瓜、柑桔、苹果和桃等植物中,具有令人愉悦的绿叶清香和水果香气,但在浓度高于 0.72 mg/L 时会对橙汁风味带来负

面作用^[30]。2,4-癸二烯醛(0.05 μg/g)仅在超高压条件下被检出,具有强烈的油炸香气。而在热杀菌处理检出有十三醛(0.14 μg/g)、金合欢基乙醛(0.08 μg/g)其中,十三醛有甜橘和圆柚似的香气,并带有蜡和油脂的气息。

醇类是柑桔汁挥发性风味的重要组成部分,其形成多与果实中的酯酶有关,在其他风味合成时起溶剂或载体的作用^[33]。3种处理共同检出的有1-辛醇(柠檬气味)、芳樟醇(铃兰香气)、香茅醇(玫瑰香)、4-萜品醇(紫丁香)。1-辛醇天然存在于甜橙油、圆柚油等精油中;芳樟醇是柑橘汁的重要特征香气化合物,呈现花的香味^[26];香茅醇主要存在于芸香油、香茅油和柠檬桉油中;4-萜品醇在多种柑桔果汁中也有被检出^[33],热杀菌含量高于超高压和未杀菌,这与橙汁加热会导致此物质增加的报道一致^[34]。仅热杀菌检出有反- ρ -薄荷-2- β -二烯醇,而香叶醇、1-癸醇仅在超高压杀菌有检出。1-癸醇带有甜的玫瑰脂蜡香,略有甜橙花、铃兰花气息,有鸢尾香后韵和似香茅醇那样的新鲜气息。味觉是花香、脂蜡香,主要是柑橘香味,一般用于制造人造玫瑰油、橙花型和金合欢型香精等。香叶醇无环单萜类挥发性成分,具有温和、甜的玫瑰花气息,味有苦感,是合成玫瑰香油的重要原料。这些醇类物质主要来源于氨基酸代谢和脂质氧化^[35]。

酯类对柑橘风味的贡献在一定程度上反应出风味品质高低。共同检出的有丁酸乙酯、辛酸甲酯、辛酸乙酯、鸢尾酯、癸酸乙酯。在已有的关于柑橘风味的报道中丁酸乙酯是最主要的酯类香气,其阈值很低,只有0.13 μg/L,具有清灵强烈的甜果香,菠萝、香蕉、苹果气息,极易扩散,其广泛应用于食用香精配方中。未杀菌处理检测到3-羟基己酸乙酯,其具有水果香味;热杀菌条件下检测出乙酸辛酯,有较浓的类似橙花和茉莉花香气,乙酸辛酯天然存在于柑橘油、绿茶叶油和位独活油等精油中。乙酸辛酯主要用作溶剂,是中国GB2760—1986规定允许使用的食用香料,主要用以配制桃子、草莓、树莓、樱桃、苹果、柠檬和柑橘类香精。

酮类对柑桔风味也有独特贡献。共同检出的有香叶基丙酮,具有青香、果香、蜡香、木香,并有热带水果香韵,用于香料工业调配苹果、香蕉、生梨、梅子、热带水果等食用香精;热杀菌处理检测出D-香芹酮,其具有茛蒿样气味,有报道在不同品种的柑桔中证实存在^[34,36];超高压杀菌处理检出诺卡酮存在,诺卡酮又

叫圆柚酮,具有愉悦的香气,是葡萄柚的特征香气,在柑桔中也被发现^[37]。

从含量上看,热杀菌萜烯类含量比超高压杀菌高出23.25%,比未杀菌高出12.13%,差异的主要来源于D-苧烯、 β -榄香烯、巴伦西亚橘烯、 α -人参烯、 γ -萜品烯的含量更高,这可能由于加热过程中温度升高加剧挥发性物质的散发以及其他类别物质分解产生;热杀菌醛类含量比超高压杀菌低45.43%,比未杀菌低42.32%,差异的主要来源于异戊醛、(E)-2-己烯、十三醛的含量低很多。癸醛在热杀菌后增加153.16%,异戊醛减少了30.19%,(E)-2-己烯未检出,增加的癸醛可能会为杀菌后的柑桔汁风味造成负面影响;热杀菌醇类含量差异不大,不过芳樟醇在热杀菌后含量降低了31.32%,这有别于文献中巴氏灭菌后芳樟醇浓度会增加的报道^[38],这可能与酶解去皮对全果表皮有影响,杀菌环节的高温持续时间高于巴氏杀菌,可能会导致芳樟醇二次分解,具体增加的机理有待进一步研究。4-萜品醇在热杀菌后,含量增加了63.22%,增加的4-萜品醇属于苧烯的降解产物;在酯类部分,丁酸乙酯在热杀菌后含量减少了79.34%,在超高压杀菌后降低了73.23%,变化最显著,癸酸乙酯也呈下降趋势。但辛酸甲酯、辛酸乙酯、鸢尾酯含量均在热杀菌后有增加,可以认为温度和压力对丁酸乙酯都有影响。D-香芹酮在热杀菌后被检出,据文献报道,当香芹酮含量达到0.5 mg/L以上,橙汁便有特征风味,说明杀菌对香气有促进作用,但过度热处理会减少柑桔汁的主要风味物质,降低柑桔汁的品质^[31]。

3 结论

(1) 采用顶空固相微萃取-气相质谱联用对不同杀菌方式处理酶法去皮后甜橙果球的挥发性风味进行分析,共鉴定出46种挥发性风味物质,主要为苧烯(72.28%~78.09%)、巴伦西亚橘烯(10.23%~17.00%)、 α -蒎烯(0.98%~1.11%)、 α -人参烯(0.62%~1.35%)、(E)-2-己烯(0.42%~0.73%)、异戊醛(0.61%~1.42%)、芳樟醇(0.79%~1.26%)、丁酸乙酯(0.49%~2.59%)、香叶基丙酮(0.07%~0.14%)等。

(2) 杀菌方式对酶去皮后的甜橙果球挥发性风味种类和含量有重要影响,3种处理的挥发性风味成分分别为34种、34种和38种。超高压杀菌处理萜烯类和酯类含量分别下降9.03%和65.87%,醛类、

醇类和酮类分别增加了 5.70%、5.57% 和 109.22%，新检出 2,4-癸二烯醛、香叶醇、1-癸醇、诺卡酮等风味物质；热杀菌的萜烯类和酮类含量分别增加 12.13% 和 9.44%，醛类、醇类和酯类分别下降 42.32%、13.54% 和 62.35%，新检出 α -水芹烯、 α -蒎烯、 α -蒎烯油烯、乙酸辛酯、D-香芹酮等风味物质。

(3) 酶法去皮全果甜橙作为最少加工产品，既可作为营养丰富、食用便捷的终端产品上市销售，又可作为橙汁胞和橙汁的中间制品，打破季节约束，实现周年供应。通过研究不同杀菌方式对酶法去皮全果甜橙挥发性风味的影响，对进一步开展感官阈值、GC-O 和电子鼻的研究及其全果罐头研制具有参考意义。

参 考 文 献

- [1] AHVENAINEN R. New approaches in improving the shelf life of minimally processed fruit and vegetables [J]. *Trends Food Technology*, 1996, 7(6): 179–187.
- [2] ROSENBERG U, BOGL W. Microwave pasteurization, sterilization, blanching and pest control in the food industry [J]. *Food Technology*, 1987, 41(6): 92–99.
- [3] ADAMS B, KIRK W. Process for enzyme peeling of fresh citrus fruit: US, 5000967 [P]. 1991–3–19.
- [4] MCARDLE R N, CULVER CA. Enzyme infusion: a development technology [J]. *Food Technology*, 1994, 48(11): 85–89.
- [5] PRAKASH S, SINGHAL RS, KULLKARNI PR. Enzymic peeling of Indian grapefruit (*Citrus paradisi*) [J]. *J Sci Food Agric* 2001, 31(10): 1440–1442.
- [6] 曾繁坤, 高海生. 果蔬加工工艺学 [M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1996: 34–36.
- [7] ADAMS S. A-Peeling Citrus New Technology [J]. *Agricultural Research*, 1989, 37(1): 8–9.
- [8] ARTHUR C L, PAWLISZYN J. Solid phase-with thermal desorption using fused silica optical fibers [J]. *Anal Chem*, 1990, 62(19): 2145–2148.
- [9] 高会云, 何娟, 刘德仓. 固相微萃取萃取头的研究进展 [J]. *分析仪器*, 2007(2): 1–6.
- [10] KATAOKA H, LORD H L, PAWLISZYN J. Evolution of solid-phase microextraction technology [J]. *J Chromatogr A*, 2000, 885(1–2): 153–193.
- [11] STASHENKO EE, MARTINEZ J R. Sampling volatile compounds from natural products with headspace/solid-phase microextraction [J]. *J Biochem Biophys Methods*, 2007, 70(2): 235–242.
- [12] RISTICEVIC S, NIRI V H, PAWLISZYN J et al. Recent developments in solid-phase microextraction [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2009, 393(3): 781–795.
- [13] 卢瑟夫. 杀菌和储藏条件对果汁质量的影响 [J]. *饮料工业*, 2015, 18(4): 79–80.
- [14] 王千千. 赣南脐橙皮中精油和黄酮的联合提取与分离 [D]. 无锡: 江南大学, 2014.
- [15] 梁曾恩妮, 付复华, 尚雪波, 等. 磨皮取油后橙皮的二次利用对精油品质的影响 [J]. *食品与机械*, 2015, 31(6): 150–155.
- [16] 刘路, 周琼, 李添宝. 南桔果皮挥发油化学成分分析 [J]. *中国南方果树*, 2014, 43(5): 33–35, 38.
- [17] 尹昌海, 魏远隆, 左海根, 等. GC-MS 结合保留指数分析南丰蜜桔挥发性成分 [J]. *分析实验室*, 2012, 31(11): 58–62.
- [18] 陈文娟, 姚晶, 林鹏程. GC-MS 结合保留指数分析囊谦杜鹃挥发成分 [J]. *河南农业科学*, 2014, 43(7): 126–129.
- [19] 刘素红, 王呈仲, 苏越, 等. 保留指数结合准确质量测定对鱼腥草挥发性成分的定性分析 [J]. *分析测试学报*, 2010, 29(2): 126–130, 135.
- [20] 乔宇. 柑橘汁香气活性化合物的鉴定及其在加工和储藏中的变化 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2008.
- [21] 巩丽丽. 静态顶空进样 GC-MS 结合保留指数分析莪术挥发性成分 [J]. *食品与药品*, 2011, 13(7): 244–246.
- [22] 李悦, 侯滨滨, 静宝元. 葡萄柚精油的气相色谱-质谱分析 [J]. *食品研究与开发*, 2009, 30(12): 128–131.
- [23] 牛丽影, 吴继红, 廖小军, 等. 不同类型橙汁挥发性风味成分的测定与比较 [J]. *中国食品学报*, 2008, 8(1): 119–124.
- [24] 楼舒婷. 黑果枸杞的活性成分和挥发性组分研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [25] 徐世娟, 冒德寿, 李智宇, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱分析赖百当油的挥发性成分 [J]. *光谱实验室*, 2012, 29(4): 2194–2199.
- [26] TONDER D, PETERSEN M A, POLL L et al. Discrimination between freshly made and stored reconstituted orange juice using GC Odour Profiling and aroma values [J]. *Food Chem*, 1998, 61(1–2): 223–239.
- [27] NISPEROS-CARRIEDO M O, SHAW P E. Comparison of volatile flavor components in fresh and processed orange juices [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1990, 38(4): 1048–1052.
- [28] DHARMAWAN J, KASAPIS S, CURRAN P, et al. Characterization of volatile compounds in selected citrus fruits from Asia. Part I: freshly-squeezed juice [J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2007, 22(3): 228–232.
- [29] MOSHONAS M G, SHAW P E. Quantitative determina-

- tion of 46 volatile constituents in fresh, unpasteurized orange juice dynamic gas-chromatography [J]. *J Agric Food Chem*, 1994, 42(7): 1525-1528.
- [30] AHMED E M, DENNISON R A, SHAW P E. Effect of selected oil and essence volatile components on flavor quality of pumpout orange juice [J]. *J Agric Food Chem*, 1978, 26(2): 368-372.
- [31] 郭莉, 吴厚玖, 王华, 等. 加工单元操作对血橙汁香气成分的影响 [J]. *食品科学*, 2015, 36(24): 137-141.
- [32] SHAW P E, MOSHONAS M G. Quantification of volatile constituents in orange juice drinks and its use for comparison with pure juices by multivariate analysis [J]. *Lebensm-Wiss. u-Technol*, 1997, 30(5): 497-501.
- [33] DHARMAWAN J, KASAPIS S, CURRAN P, et al. Characterization of volatile compounds in selected citrus fruits from Asia. Part I: freshly-squeezed juice [J]. *Flavour Fragr J*, 2007, 22(3): 228-232.
- [34] 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.
- [35] PINO J A, MESA J, MUNOZ Y. Volatile components from Mango (*Mangifera indica* L.) cultivars [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(6): 2213-2223.
- [36] JORDAN M J, TILLMAN T N, MUCCI B. Using HS-SPME to determine the effects of reducing insoluble solids on aromatic composition of orange juice [J]. *Lebensm-Wiss. u-Technol*, 2001, 34(4): 244-250.
- [37] SELLI S, CABAROGLU T, CANBAS A. Volatile flavour components of orange juice obtained from the cv. Kozan of Turkey [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2004, 17(6): 789-796.
- [38] BAZEMORE R, ROUSEFF R, NAIM M. Linalool in orange juice: Origin and thermal stability [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(1): 196-199.

Effect of sterilization methods on the volatile flavor of orange juice extracted from peeled fruit by enzyme

WANG Jun, HUANG Lin-hua, Ma Ya-qin, Dou Hua-ting, WU Hou-jiu*

(Citrus Research Institute, Southwest University, Citrus Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, National Citrus Engineering Research Center, Chongqing 400712, China)

ABSTRACT Volatile flavors of whole peeled orange fruit treated with different sterilization methods were analyzed by solid phase micro extraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS). Totally 46 aromatic components were found, and main components included limonene (72.28% - 78.09%), Valencene (10.23% - 17.00%), α -pinene (0.98% - 1.11%), α -panasinsen (0.62% - 1.35%), (E)-2-Hexenal (0.42% - 0.73%), 3-methyl-Butanal (0.61% - 1.42%), linalool (0.79% - 1.26%), ethyl butyrate (0.49% - 2.59%), and Geranylacetone (0.07% - 0.14%). The volatile flavor components obtained from three treatments were 34, 34 and 38 kinds, respectively. 2,4-Decadienal, Geraniol, 1-Decanol, nootkatone were detected from the ultra-high pressure sterilization treatment. α -phellandrene, α -Cubebene, octyl acetate, D-carvone were detected from thermal sterilization treatment.

Key words headspace solid-phase microextraction (HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); whole-peeled orange fruit; volatile flavor