

不同超高压处理压力对哈密瓜汁香气的影响

马永昆¹ 周日兴² 胡小松¹

1(中国农业大学食品科学与营养工程学院,北京,100083)

2(北京沙漠贵族食品有限公司,北京,100088)

摘 要 采用固相微萃取方法对不同超高压处理的哈密瓜汁的香气进行富集,并经 GC-MS 联机检索分析,发现超高压处理对哈密瓜汁中的酯类、醇类、醛类和酮类都有影响,其中超高压处理哈密瓜汁的酯类减少了 5 种且峰面积减少了约 10%,而醛类和酮类增加。500MPa/20 min 处理的哈密瓜汁与 400MPa/20 min 处理的哈密瓜汁相比,酯的种类和峰面积变化不大,酮的种类没有变化,但增加了 3 种不饱和醛。2 种超高压条件处理的哈密瓜汁酯类的特征香气成分未变,但醇类和醛类的特征香气成分变化较大。感官评定表明:超高压处理的哈密瓜汁的香气减弱,青鲜气增强,这与哈密瓜汁香气成分检测的结果相符合。

关键词 固相微萃取 哈密瓜 超高压处理 香气 分析

哈密瓜(*Cucumis melon*. var. *reticulatus*. Hamimelon)最重要的品质评价指标之一就是其独特的香气。1987 年潘晶明等采用冷冻收集法、吸附法提取了新疆网纹香甜瓜的头香,用 GC-MS 联机分离得到 47 种成分,其中酯类占 41 种^[1]。2001 年 Beaulieu 等用固相微萃取(SPME)方法分析了甜瓜 muskmelon 的香气,得到了 138 成分,主要是酯类和醛类^[2]。由于哈密瓜属热敏性瓜果,榨取的哈密瓜汁经 100℃ 加热 1~3 min 即产生似煮熟的南瓜味,使其失去了加工的价值。近年来,日本、美国的学者采用超高压加工技术对热敏性果蔬汁的香气进行了研究。1995 年 Sebastiano Porretta 等发现,经超高压处理后的番茄汁中的正己醛、顺-3-己烯醛含量明显增加,并产生脂肪氧化的酸败气味^[3],令人无法接受。1994 年 Ioannis Zebetakis 等采用不同超高压处理草莓,发现 200~400 MPa 处理的草莓较好地保持了其香气,再增加压力则己酸酯会水解,酮类会减少,草莓的整体风味有改变^[4]。1999 年 Lambert 等发现 200MPa/20 min 和 500MPa/20 min 处理的草莓香气成分与未经超高压处理的草莓的

香气成分无显著的差异,仅香气的浓度略有变化,而没有新的香气成分产生^[5]。Hidenobu Sumitani 等用超高压方法处理桃,发现桃子内的苯甲醛含量增加,乙酸酯类减少,而 γ -癸内酯的含量则变化不大^[6]。

文中采用固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)提香、GC-MS 联机检索的方法在分析确定了哈密瓜原汁香气及特征成分的基础上,对 2 种不同超高压条件处理的哈密瓜汁的香气进行了比较分析。

1 试验仪器、材料和方法

1.1 试验仪器

600 MPa 超高压装置 1 套,固相微萃取装置(美国 SUPELCO 公司),HP/6890/5973 GC-MS 气谱质谱仪,HL-60 榨汁机,pH38 型数显酸度计,手持糖度计。

1.2 试验材料

哈密瓜试验品种选用新疆产金皇后甜瓜(*C. melon*. var. *reticulatus*. golden empress),充分成熟,可溶性固形物达到 12° Brix, pH 5.6~5.8,无腐烂变质。

1.3 样品处理方法

第一作者:博士研究生,副教授。

收稿时间 2003-09-04

1.3.1 金皇后甜瓜汁 SPME 萃取

新鲜金皇后甜瓜用 100 mg/kg 漂白粉漂洗消毒后清水冲洗,手工去皮,要求蒂部和开花部位切去 2~4 cm,再纵切、去籽并将种腔清理干净后切成 3cm×4 cm 瓜块,用榨汁机榨汁(<30 s),200 目绢布过滤去除泡沫,取 8 mL 瓜汁加入到 15 mL 顶空瓶中,添加 2.1 g NaCl 分析纯盐,放在 40℃ 加热台上加热平衡 10 min,用 PDMS 萃取针插入顶空瓶离瓜汁液面 1.5 cm,40℃ 萃取 30 min,磁力搅拌速度 100 r/min。

1.3.2 样品超高压处理

将鲜榨金皇后甜瓜汁装到 6 袋 100 mL 的复合袋中热封口,确定试验处理条件为 400 MPa/20 min 和 500 MPa/20 min。超高压设备有效体积 3L,升压速度 100 MPa/min,解压时间 12s,腔内油温 20~22℃。处理后的样品在 2~10℃ 2h 内测定。

2 GC-MS 参数条件及分析

使用 HP6890/5973 GC-MS,采用 DB-5 (5%交联苯甲基硅烷酮)柱(30m,0.25 mm i.d. 0.25μm 厚),SPME 纤维头插入进样

孔,250℃ 解吸 1 min,跑样时间取 30 min。纤维头在插孔上保持 5 min 去杂质,进样孔采用无裂口(孔)模式,通 99.9995% 氦气 1 min,再调流速 40cm/s 供 GC 柱流动相。箱体初温 50℃、1 min,按 5℃/min 升至 100℃,再按 10℃/min 升至 250℃,保持 9 min。HP5973 四极质谱仪采用 70ev 电子离子化模式,离子源温度 200℃,四极温度 106℃,连续扫描范围 33~350 m/z。数据收集用 HP 化学工作站软件对照 NIST 库进行,成分先由谱库初步鉴定,再结合保留时间、质谱、实际成分和保留指数对大多数成分进一步确定。

3 结果与讨论

3.1 金皇后甜瓜汁香气成分特点的分析

采用 SPME 方法经 GC-MS 联机检索在金皇后甜瓜汁中检测到 45 种成分(见表 1),它们由酯类、醇类、酸类、醛类和呋喃(酮)构成,其中酯类有 33 种,金皇后甜瓜汁香气成分的峰面积占 83.31% 的酯类,醇类占 7.62% 和醛类占 0.24%,这些成分呈现出的似蜜香、花香、果香、醇香和清新香气混合组成了金皇后甜瓜独特的香气。

表 1 金皇后甜瓜汁香气成分

化学名称	保留时间/min	峰面积/%	化学名称	保留时间/min	峰面积/%
醇类(4种)			2,3-丁二醇二乙酸酯	8.38	0.29
乙醇	1.14	1.90	3-甲硫基丙酸乙酯	9.40	0.16
壬醇	1.35	0.43	3-甲基-2-三甲基苯甲酸酯	28.84	0.18
顺-3-己烯醇	6.74	4.83	己酸乙酯	6.74	4.83
顺-3-壬烯醇	10.81	0.46	乙酸己酯	7.10	9.38
酯类(33种)			乙酸庚酯	9.75	0.17
乙酸甲酯	1.23	2.06	乙酸苯甲酯	11.14	3.95
乙酸乙酯	1.44	11.66	苯甲酸乙酯	13.01	0.25
2-甲基丙酸甲酯	1.77	1.07	乙酸-2-苯乙酯	13.26	0.80
乙酸丙酯	1.95	1.56	丁二酸-2-甲基丙酯	16.80	0.06
丁酸甲酯	2.02	1.92	异丁酸苯氧基乙酯	18.10	0.03
2-甲基丙酸乙酯	2.34	1.56	邻苯二甲酸二乙酯	18.34	0.15
2-甲基乙酸丙酯	2.50	8.19	邻苯二甲酸二丁酯	21.38	0.10
2-甲基丁酸甲酯	2.54	4.94	1,2-苯二甲酸丁酯	22.25	0.10
丁酸乙酯	2.82	5.53	酸类(4种)		
乙酸丁酯	3.00	4.36	2,2-二甲基丙酸	14.96	0.12
戊酸甲酯	3.14	0.09	2-甲基-3-氧合丁酸	15.30	0.17
2-甲基丁酸乙酯	3.54	4.06	4-甲基-3-三甲基苯甲酸	25.76	0.19
3-甲基乙酸丁酯	4.01	0.74	草酸	26.35	0.21

续表 1

化学名称	保留时间/min	峰面积/%	化学名称	保留时间/min	峰面积/%
2-甲基乙酸丁酯	4.06	11.79	醛类(2种)		
丁酸丙酯	4.42	0.10	壬醛	9.50	0.18
戊酸乙酯	4.47	0.31	庚醛	10.80	0.06
乙酸戊酯	4.75	1.06	其他2种		
己酸甲酯	4.97	1.71	2-氢-4-羟基呋喃酮	3.65	0.10
甲硫基乙酸乙酯	6.35	0.05	2-甲基-4-羟基呋喃	5.67	0.06

占酯类峰面积 55.8% 的乙酸酯类对构成金皇后甜瓜浓郁的酯香气起关键作用。顺-3-壬烯醇、顺-3-己烯醇呈现强烈的青叶香和黄瓜的青鲜香,甲硫基乙酸乙酯和 3-甲硫基丙酸乙酯只在成熟金皇后甜瓜中检测到,呈柔和的黄瓜和水果的青香气,它们是金皇后甜瓜清鲜气的主要特征成分,也是许多甜瓜的特征风味物质^[7]。上述二类香气成分

按一定浓度比例混合即呈现出成熟金皇后甜瓜浓郁、香甜、清爽的特有香气。

根据 Guadagni 的香气值理论和已知化合物的香气阈值^[8~11],成熟金皇后甜瓜香气成分中峰面积大且香气阈值低的成分对甜瓜香气的影响较大,它们很可能是金皇后甜瓜的特征香气(见表 2)。

表 2 甜瓜中香气成分的香气阈值

化学成分	香气阈值/ng·mL ⁻¹	化学成分	香气阈值/ng·mL ⁻¹
乙酸乙酯	5	乙酸己酯	2
2-甲基丙酸乙酯	0.1	2-甲基乙酸丙酯	65
丁酸乙酯	1	乙酸丁酯	66
2-甲基丁酸乙酯	0.3	甲硫基乙酸乙酯	25
2-甲基乙酸丁酯	11	3-甲硫基丙酸乙酯	7
己酸乙酯	1	顺-6-壬烯醛	0.005
反-3-顺-6-壬二烯醛	3	顺-6-壬烯醇	1
顺-3-己烯醇	3.6	壬醛	0.1

3.2 不同超高压处理压力对金皇后甜瓜汁香气成分的影响

3.2.1 超高压对金皇后甜瓜汁酯类的影响

超高压处理后金皇后甜瓜汁的总酯峰面积明显减少,酯的种类减少了 5 种,且各种酯的峰面积都有不同的变化(见表 2、表 3),这说明不同超高压压力处理可能对合成或分解这些酯类的酶有激活或使其不同程度失活的作用,如 400MPa/20 min 处理金皇后甜瓜汁

的甲硫基乙酸乙酯的含量为 500MPa/20 min 处理金皇后甜瓜汁的 18 倍,丁酸苯甲酯含量仅为后者处理的 41%,而 3-甲硫基丙酸乙酯、苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、己酸甲酯等含量则完全相同。同时超高压处理使金皇后甜瓜汁的特征成分仅减少了 1~2 种,且其峰面积相应减少了约 10%,但 2 种不同超高压压力处理对其香气阈值低的特征成分则影响不大,它们仍占总酯峰面积的 80%左右。

表 3 400MPa 处理金皇后甜瓜汁香气成分

化学名称	保留时间/min	峰面积/%	化学名称	保留时间/min	峰面积/%
醇类(6种)			2,3-丁二醇二乙酸酯	8.78	0.20
乙醇	1.05	5.68	1,2-丙二醇二乙酸酯	9.11	0.11
2-甲基丁醇	2.18	0.62	乙酸-2,4-己烯酯	9.60	0.06
2-乙基己醇	8.02	0.17	3-甲硫基丙酸乙酯	9.77	0.33
顺-3-壬烯醇	11.20	0.59	反-6-壬烯醛	9.82	0.39
反-3-顺-6-壬二烯醇	11.29	0.84	乙酸苯甲酯	11.44	0.54

续表 3

化学名称	保留时间/min	峰面积/%	化学名称	保留时间/min	峰面积/%
壬 醇	11.64	0.46	丁酸乙酯	11.97	0.17
酯类(28种)			苯甲酸乙酯	13.20	0.08
乙酸乙酯	1.44	30.18	2-甲基丙酸二甲酯	15.10	0.52
2-甲基丙酸甲酯	1.78	0.69	丁酸丁酯	15.44	0.56
乙酸丙酯	1.96	3.08	戊二酸二丁酯	18.19	0.10
2-甲基丙酸乙酯	2.36	1.70	邻苯二甲酸二乙酯	18.19	0.10
2-甲基乙酸丙酯	2.53	4.24	邻苯二甲酸二丁酯	21.48	2.81
丁酸乙酯	2.85	5.83	醛类(3种)		
乙酸丁酯	3.03	2.41	癸醛	8.69	0.06
2-甲基丁酸乙酯	3.59	4.61	反-2-顺-6-壬二烯醛	9.82	0.39
2-甲基乙酸丁酯	4.11	3.45	反-2-壬醛	15.25	0.14
戊酸乙酯	4.53	0.22	酮类(5种)		
乙酸戊酯	4.82	0.22	2-氢-4-羟基-2-呋喃酮	11.24	1.74
己酸甲酯	5.04	0.08	2-甲基-3-己酮	11.97	0.17
甲硫基乙酸乙酯	6.91	2.15	2-癸酮	12.10	0.17
己酸乙酯	7.28	1.54	6,10-二甲基-5,9-癸二稀-2-酮	16.56	0.23
乙酸-3-己烯酯	7.45	0.66	2,2,6-三甲基-3-丁烯-2-酮	17.06	0.16
乙酸己酯	8.02	0.17			

表 4 500MPa 处理金皇后甜瓜汁香气成分

化学名称	保留时间/min	峰面积/%	化学名称	保留时间/min	峰面积/%
醇类(7种)			3-甲基乙酸丁酯	8.83	0.10
乙 醇	1.14	4.81	乙酸-2,4-己二烯酯	9.35	0.11
2-甲基丁醇	2.18	0.73	3-甲硫基丙酸乙酯	9.52	0.35
顺-2-戊烯醇	6.37	0.06	乙酸苯甲酯	11.28	1.29
2-乙基己醇	7.64	0.22	丁酸乙酯	12.84	0.09
壬 醇	8.76	0.07	苯甲酸乙酯	13.13	0.07
顺-3-壬烯醇	11.04	0.48	乙酸-2-苯乙酯	13.36	0.13
顺-6-壬烯醇	11.49	0.59	2-甲基丙酸二甲酯	15.07	0.46
酯类(28种)			丁酸丁酯	15.42	0.40
乙酸乙酯	1.45	28.94	邻苯二甲酸二乙酯	18.44	0.24
乙酸丙酯	1.97	2.76	邻苯二甲酸二丁酯	21.48	2.85
丁酸甲酯	2.04	1.02	醛类(7种)		
2-甲基丙酸乙酯	2.37	2.09	庚 醛	5.77	0.08
2-甲基乙酸丙酯	2.53	4.93	顺-2-戊烯醛	6.37	0.06
丁酸乙酯	2.85	6.80	反-2-辛烯醛	8.36	0.12
乙酸丁酯	3.04	3.06	壬 醛	9.62	0.35
2-甲基丁酸乙酯	3.60	4.93	顺-6-壬烯醛	9.57	0.50
2-甲基乙酸丁酯	4.12	4.77	反-2-顺-6-壬二烯醛	10.97	0.13
戊酸乙酯	4.54	0.34	十二醛	11.27	0.09
乙酸己酯	4.82	0.26	酮类(5种)		
己酸甲酯	5.04	0.08	2-氢-4-羟基-2-呋喃酮	11.24	4.12
己酸乙酯	6.83	1.65	2-甲基-3-己酮	11.85	0.18
乙酸-3-己烯酯	7.08	0.11	2-癸酮	11.98	0.23
丁酸-3-己烯酯	7.40	0.10	6,10-二甲基-5,9-癸二稀-2-酮	16.55	0.24
2,3-丁二醇二乙酸酯	8.48	0.19	2,2,6-三甲基-3-丁烯-2-酮	17.05	0.16

3.2.2 超高压对金皇后甜瓜汁醇、醛、酮类
的影响

400MPa/20 min 处理和 500MPa/20 min
处理的金皇后甜瓜汁中酮的种类都是相同的

5种,其中4种酮的峰面积相同或接近,而后者处理的金皇后甜瓜汁2-氢-4-羟基-2-呋喃酮的峰面积为前者的2.4倍,这一变化对甜瓜整体香气的影响还有待研究。后者处理金皇后甜瓜汁中的不饱和醛比前者处理的增加了4种,相应的峰面积增加了1.09%,其中不饱和醛峰面积增加了0.42%,同时后者处理的金皇后甜瓜汁增加了3种由己烯醇合成的不饱和己烯酯。这说明500MPa/20 min处理比400MPa/20 min处理更有效地激活了金皇后甜瓜汁中亚油酸和亚麻酸生成C5、C7、C8、C9醛和合成己烯酯的复合酶系统^[13]。400MPa/20 min处理金皇后甜瓜汁的青鲜香气主要由顺-3-壬烯醇、反-3-顺-6-壬二烯醛、甲硫基乙酸乙酯和反-2-顺-6-壬二烯醛构成,而500MPa/20 min处理金皇后甜瓜汁的青鲜香气则主要由顺-2-戊烯醇、顺-3-壬烯醇、顺-6-壬烯醇、顺-2-戊烯醛、反-2-辛烯醛、顺-6-壬烯醛、反-2-顺-6-壬二烯醛和甲硫基乙酸乙酯等构成。超高压处理直接导致了金皇后甜瓜汁中的青鲜气比未超高压处理金皇后甜瓜汁的青鲜气浓郁,并且400MPa/20 min处理金皇后甜瓜汁的青鲜气呈现得柔和,而500MPa/20 min处理金皇后甜瓜汁的青鲜气则强烈浓郁。

4 结 论

超高压处理的金皇后甜瓜汁香气与未经超高压处理的金皇后甜瓜汁的香气有差异,

经超高压处理后的金皇后甜瓜汁的香气减弱,青鲜气则变得突出,400MPa/20 min处理样的香气更接近鲜榨哈密瓜汁的香气,而经500MPa/20 min处理的金皇后甜瓜汁似有未成熟金皇后甜瓜的香气且呈现的甜香气不协调,这与金皇后甜瓜原汁和金皇后甜瓜汁超高压处理后的分析检测结果相符。采用感官评定与香气检测分析结合评定超高压处理产品的香气质量是可行且有效的方法。

参 考 文 献

- 1 潘晶明,刘奎钊,许洪民等. 香料香精化妆品, 1987(2):30~36
- 2 Jhon C B, Cassy C G. J Agri Food Chem, 2001, 49:1345~1352
- 3 Sebastiano P, Alessandra B, Claudio G et al. Food Chemistry, 1995, 52:35~41
- 4 Ioannis Z, Athanasios K, Estibalitz O et al. Food Chemistry, 2000, 71:51~55
- 5 Lambert Y, Demazeau G, Largeteau A et al. Food Chemistry, 1999, 67:7~16
- 6 Hidenobu S, Achiko S, Aya N et al. J. Agric Food Chem, 1994, 42:785~790
- 7 Wyuie S G, David N L. J Agric Food Chem, 1992, 40:253~256
- 8 Horat R J, Senter S D. J Food Sci, 1987, 52(4):1097~1098
- 9 Ron G B, Richard M S, Louisa C. J Agric Food Chem, 1982, 30:1208~1211
- 10 Wyuie S G, David N L. J Agric Food Chem, 1990, 38:2042~2044
- 11 杨荣华. 食品与发酵工业, 2000, 26(3):31~34
- 12 丁耐克编著. 食品风味化学. 北京:中国轻工业出版社, 1996. 15~154



美国农业部预测 2003 年中国苹果浓缩汁产量将创历史新高

美国农业部预测,由于生产能力扩大,加工成本持续保持低水平,中国的苹果浓缩汁的产量在2003~2004年榨季将达到49.5万t,与2002年相比增加25%。欧洲交易显示,这个新估计比中国的预测(38万t)更接近于最终的现实产量。

美国农业部认为,对于一些中国出口厂商来说,世界需求较高,而美国反倾销税率较低,这意味着加工厂商将生产更多的果汁用于出口。苹果浓缩汁的出口猛增,部分原因是2002年11月15日美国贸易法院裁决豁免了5家中国苹果浓缩汁厂商的关税。

业内人士认为,2002年共加工了280万t鲜果,主要用于生产浓缩汁。

中国的苹果浓缩汁进口有限,主要进口高酸度果汁用于与本地果汁的勾兑。随着中国食品饮料业的发展,高品质饮料产品的需求上升,苹果浓缩汁的进口量也会略有增加。

Effect of Ultra High Pressure Treatment on Flavour Compounds of Hami Melon (*Cucumis melo* L.) Juice

Ma Yongkun¹ Zhou Rixing² Hu Xiaosong¹

¹(College of Food Science and Nutritional Engineering , China Agricultural University , Beijing , 100083)

²(Beijing Desert Noble Food Co. , Ltd , Beijing , 100088)

ABSTRACT The paper studied the difference of flavor compounds in Hami melon juice before or after ultra high pressure (UHP) treatment by combining solid phase micro-extraction with GC-MS method. It was discovered that UHP processing changed the peak areas and varieties of their esters, alcohols, aldehydes and ketones. A decrease of 5 esters and 10% peak areas of esters after UHP treatment were observed while the varieties and peak areas of aldehydes and ketones were increased. Overall characteristic esters of Hami melon juice at 500 MPa/20min and 400MPa/20min treatment were basically unchanged, but 3 unsaturated aldehydes were not found in latter case, which contributed substantially to the overall green notes perception of Hami melon juice. The organoleptic results demonstrated that UHP process reduced the esters varieties and their flavor strength, increased the green notes, both of which matched well with the flavor analysis results of the Hami melon juice.

Key words solid phase micro-extraction, Hami melon, *cucumis melo*, ultra high pressure treatment, flavour analysis



河南新郑电力集团麦滋尔糖业公司 30 万 t 淀粉糖项目奠基

河南新郑电力(集团)麦滋尔糖业有限公司 30 万 t 淀粉糖项目工程于 2003 年 9 月 28 日举行了奠基仪式。

新郑麦滋尔糖业公司 30 万 t 淀粉糖项目预计投资 1.7 亿元,一期工程建设规模 15 万 t/a。项目主要产品为啤酒专用糖浆,并附带有其他淀粉糖系列产品,2004 年 3~4 月投产。该公司淀粉糖项目由乐开淀粉糖业发展有限责任公司进行设计。土建由郑州粮食学院建筑设计院进行设计。



添加剂柠檬苦素诞生

柠檬苦素及其类似物在柑橘属中含量丰富,主要存在于柑橘类果实的核、内果皮和囊衣等部位,含量在 1% 左右,迄今在柑橘属中已分离出 36 种柠檬苦素类似物和 17 种葡萄糖配糖体。

目前,美国、日本已取得采用柠檬苦素类似物制作药物、功能性保健食品和饮料的专利。随着对柑橘柠檬苦素类似物生理活性的阐明,国外对柠檬苦素类化合物的大规模的提取分离以及作为功能性食品添加剂的应用研究已有成功先例。中国食品发酵工业研究院刘凌博士表示,在不远的将来,柠檬苦素类似物将作为功能性食品添加剂或抗癌药物而商业化。

美国制成防止啤酒氧化失鲜的瓶盖

日前,美国加州阿拉米达市的一家公司与生产啤酒瓶盖的企业合作,针对啤酒瓶内混入了氧气,会逐渐将酒香成分氧化,使啤酒失去原有香味的问题,共同开发出了能防止啤酒氧化失鲜的瓶盖。

这种能防止啤酒氧化失鲜的瓶盖,内带一种类似血红蛋白的物质,它具有与肺叶血红蛋白相似的作用,能够结合任何一个与之相遇的氧分子。因此,啤酒瓶盖内所带的血红蛋白能吸收混入啤酒瓶中的氧,使啤酒不会因为氧化而失鲜。