

# 不同处理方法对番茄汁挥发性组分的影响\*

刘 凌 崔明学 张京健

(中国食品发酵工业研究院,北京,100027)

**摘 要** 运用 TCT-GC-MS 联用仪检测纳滤浓缩、冷冻浓缩、真空蒸发浓缩以及超滤澄清处理对番茄汁挥发性成分的影响。实验结果表明,冷冻浓缩番茄样品存留了番茄原汁中主要挥发性成分的 18.32%,纳滤浓缩样品中存留了 16.08%,真空蒸发样品中存留了 6.05%,截留相对分子质量为 10 万的超滤澄清液存留了番茄原汁中原有挥发性成分的 76.12%;协调性分析结果表明,与纳滤和真空蒸发处理比较而言,超滤澄清和冷冻浓缩处理对番茄汁协调性的影响较小;与其他浓缩样品相比较,番茄汁的主要挥发性成分己烯醛和己醛在冷冻浓缩的番茄样品中保留的最高。

**关键词** 番茄汁,纳滤浓缩,冷冻浓缩,真空蒸发浓缩,超滤,TCT-GC-MS

运用新方法、新技术生产高质量番茄汁是当今番茄加工研究的重要方向之一<sup>[1]</sup>。传统番茄汁浓缩工序多采用真空蒸发浓缩,而在加热与抽真空时都会引起产品风味物质的损失。新的番茄浓缩工艺包括超滤浓缩、纳滤浓缩、反渗透浓缩和冷冻浓缩工艺等<sup>[2]</sup>。近年来国外膜浓缩番茄汁的研究倾向于将超滤澄清与反渗透或纳滤浓缩相结合,膜处理后再对超滤截留物与反渗透浓缩液进行高压混合与均质,以此来解决直接反渗透浓缩番茄原汁时由于膜通量低、加工时间长所造成的番茄汁品质降低与成本增加等问题<sup>[3,4]</sup>。冷冻浓缩是低温操作,因而不易引起挥发性成分损失和热敏性成分变性,可最大限度地保持食品物料的营养和风味,同时能防止操作中微生物的增殖。

番茄具有明显的特征香气,加热、真空、氧化都会引起其挥发性组分的改变,文中考察了纳滤浓缩、界面渐进冷冻浓缩、真空蒸发浓缩和超滤澄清对番茄挥发性成分的影响,以求深入了解这些加工单元对番茄汁香气的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

番茄原汁:将市售成熟红番茄切成小块后,放入打浆机中打浆,浆料用 400 目筛网过滤去除皮、籽和大的悬浮物后备用。

4-庚酮:Sigma 公司,纯度为 96.0%(GC)。

第一作者:博士,教授级高级工程师。

\* 国家科技部科研院所技术开发专项资金资助项目(No. SC-STE-2001-JKZX-007)

收稿时间:2005-01-17

### 1.2 试验设备与仪器

纳滤装置:丹麦 DDS 公司生产的板式膜设备,选用 NaCl 的截留率为 50% 的纳滤膜;超滤装置:自制的超滤膜浓缩设备,由中空纤维超滤膜组、循环泵、平衡罐等组成,采用天津市膜天膜工程技术有限公司生产的截留相对分子质量为 10 万超滤膜组件;界面渐进冷冻浓缩装置:由国产超级恒温槽、调速搅拌机和不锈钢料桶等组成<sup>[5]</sup>;真空蒸发装置:由国产旋转式蒸发器、真空泵等组成。

TCT-GC-MS 联用仪。其中热脱附仪型号:CPG-4010 PTI/TCT (Chrompack 公司);GC 型号:TraceTM2000GC (CE Instrument 公司);MS 型号:Voyager MS (Finnigan, Thermo-Quest)。

### 1.3 分析样品的制备

#### 1.3.1 真空蒸发

浓缩在 50℃ 及 0.085 MPa 真空下进行。将 500 mL 4°Brix 的番茄原汁浓缩到 16.25°Brix。

#### 1.3.2 界面渐进冷冻浓缩

一次处理 150 mL 番茄原汁,搅拌速度为 1 700 r/min,冷媒温度 -13℃,在此条件下将 150 mL 4°Brix 番茄原汁浓缩到 16.3°Brix。

#### 1.3.3 纳滤浓缩

采用丹麦 DDS 公司生产的板式膜浓缩设备,NaCl 脱除率为 50% 的纳滤膜进行浓缩。将 4 000 mL 4°Brix 的番茄原汁浓缩,得到截留液 342 mL 9.75°Brix,透过液 3 630 mL 1.1°Brix。

#### 1.3.4 超滤澄清

用中空纤维超滤装置处理 3 900 mL 4°Brix 的番茄原汁,得到 3 300 mL 3.6°Brix 的超滤透过液。

分别将上述冷冻浓缩液,纳滤浓缩液,真空蒸发

浓缩液加蒸馏水回调到与原汁相同的折光度(4.0° Brix),得到原汁,复原的冷冻浓缩汁,复原的纳滤浓缩汁,复原的真空蒸发浓缩汁,超滤透过液 5 个样品,用于 TCT-GC-MS 检测。

1.4 番茄汁挥发性成分的定性定量检测

1.4.1 GC 检测样品制备

首先用 1 mL 移液管将 1 mL 蒸馏水移入磨口试管中,再用 5  $\mu$ L 定量取样器吸取 5  $\mu$ L 4-庚酮移入磨口试管,充分振荡,制得内标标准液。内标标准液 4-庚酮的比重为  $d_4^{20}$  0.814。以上操作在室温 20℃ 下进行。

对 5 个待吹扫捕集样品取样,向每个样品中加入配制好的内标标准液 4-庚酮溶液 5  $\mu$ L,每个样品含 4-庚酮 20.35  $\mu$ g(见表 1)。把样品放进吹扫捕集装置捕集 30 min,使样品中的挥发性成分充分富集到检测管中。各样品中 4-庚酮浓度见表 1。

表 1 GC 检测样品的制备

样品编号	样品名称	取样量 /g	4-庚酮浓度 /mg·kg <sup>-1</sup>
1	番茄原汁	16.42	1.24
2	冷冻浓缩回调液	19.18	1.06
3	纳滤回调液	17.75	1.15
4	旋转蒸发浓缩回调液	17.08	1.19
5	超滤透过液	21.53	0.95

1.4.2 仪器工作条件<sup>[6]</sup>

TCT:系统压力 20 kPa;进样口温度 250℃,冷阱温度 -100℃(3 min);脱附温度 250℃(10 min);冷阱进样时温度 260℃。

GC:色谱柱: DB-5 毛细管柱:60 m×0.32 mm(d)×0.5  $\mu$ ;程序升温:40℃保持 3 min 后,以 6℃/min 的速率升到 250℃,保持 3 min;柱后温度 270℃,保持 5 min。

MS:EI 电源,70 eV;质量范围 29~350 u;接口温度 250℃,源温度 200℃灯丝发射电流 150  $\mu$ A。

2 结果与讨论

2.1 番茄挥发性成分含量分析

各样品的 TCT-GC-MS 定性和定量检测结果如表 2 所示。番茄原汁中己烯醛己醛含量较高,占挥发性成分总量的 57%,有必要作为番茄汁的主要目标组分重点分析。同时鉴于己烯醛己醛这 2 种组分在总离子流图上的色谱峰相互重叠,笔者对这 2 种组分做加和处理,即视为同一组分进行含量分析和协调性分析。

2.2 加工方式对番茄挥发性成分影响

依据表 2 计算出各样品中挥发性成分的总量、主要挥发性成分己烯醛和己醛含量,并进行比较,结果见表 3。

表 2 番茄汁样品中挥发性成分的定性定量分析结果<sup>1)</sup>

组分名称	保留时间 /min	原 汁 (样品 1)/mg·kg <sup>-1</sup>	冷冻浓缩 (样品 2)/mg·kg <sup>-1</sup>	纳滤浓缩 (样品 3)/mg·kg <sup>-1</sup>	真空蒸发浓缩 (样品 4)/mg·kg <sup>-1</sup>	超滤透过液 (样品 5)/mg·kg <sup>-1</sup>
异丁醇	7.57	0.240 3	0.129 7	0.174 4	0	0.249 1
异戊醛	8.25	0.041	0.049 9	0.061 6	0.010 2	0.163 9
2-甲基-1 丁醇	10.83	0.203 1	0.008 1	0.023 3	0.011	0.064 4
2-甲基-2-丁烯醛	11.02	0.018 2	0.002 7	0	0	0.000 0
己烯醛/己醛	12.91	1.909 3	0.221 2	0.030 8	0.028 9	1.739 5
2-己烯醛	14.76	0.132 8	0.054 9	0.015 4	0.015 6	0.155 5
蒎 烯	17.78	0.026 1	0	0	0.002 3	0.001 4
苯甲醛	18.65	0.018 9	0	0	0	0.001 4
邻伞花烃	20.67	0.039 3	0.01	0.003 4	0.005 1	0.003 8
柠檬烯	20.83	0.009 1	0.002	0	0	0.000 7
1-辛醇	21.83	0.007 2	0.001 3	0.001	0	0.000 9
(z)-2-壬烯醇	22.83	0.015 3	0	0.004 2	0	0.001 5
乙酸辛酯	25.65	0.393 5	0.082	0.047 4	0.052 3	0.034 9
十四酸	28.29	0.039 4	0.017 1	0.027 7	0.017 2	0.019 0
十五酸	40.21	0.016	0.003 7	0	0	0.020 6
9-十六碳烯酸	41.78	0.036 7	0.010 4	0.044 2	0	0.022 0
十六酸	42.10	0.177 3	0.015 9	0.099 3	0.055 7	0.057 3
9-十八碳烯酸	45.88	0.013	0.002 5	0.003 8	0.003 7	0.004 1

1)“0”代表未检出。由于己烯醛和己醛的色谱峰大面积重叠,计量时用二者的和表示。

表3 番茄主要挥发性成分总量、目标香气组分含量比较

样品编号	1	2	3	4	5
挥发性组分总量/mg·kg <sup>-1</sup>	3.3365	0.6114	0.5365	0.2020	2.5411
挥发性组分相对含量/%	100	18.32	16.08	6.05	76.12
己烯醛和己醛含量/mg·kg <sup>-1</sup>	1.9093	0.2212	0.0308	0.0289	1.7395
己烯醛和己醛相对含量/%	100	11.59	1.61	1.51	91.11

从表3可以看出,在3个浓缩样品中,2号冷冻浓缩的样品和3号纳滤浓缩样品分别保留了番茄原汁中主要挥发性成分的18.32%和16.08%。真空蒸发的4号样品中保留的挥发性成分是番茄原汁中挥发性成分的6.05%。超滤澄清液的5号样品中保留了番茄原汁的76.12%。结果表明,冷冻浓缩、纳滤、真空蒸发过程都会造成番茄挥发性组分的较大损失,其中以真空蒸发的损失最为严重;超滤透过液保持了原番茄汁中的绝大部分挥发性成分。由于现行的冷冻浓缩实验装置是敞开体系的,若采用密封操作条件,对挥发性成分的保留应该会优于现在的结果。

己烯醛和己醛类物质是番茄重要的风味成分<sup>[6,7]</sup>,冷冻浓缩对这2种成分的存留率达11.59%,明显高于其他浓缩方法。超滤处理透过液中己烯醛和己醛类含量极高,可视为被完全携带,高于原汁的原因是透过液中去除了大量不溶物质,可溶组分相对含量增加所至。

2.3 加工番茄汁香气协调性的分析

为了探讨香气协调性的变化,笔者曾提出用样品均方偏差值或样品偏差值定量表示的方法<sup>[8]</sup>,即:根据仪器检测结果,首先逐一计算每个样品中各挥发性成分占此样品总挥发成分的百分含量,再对每个样品果蔬汁与原果蔬汁对应成分的百分含量求差,然后对所得差值数组进行数值分析。将差值数组中各项差值的平均平方和定义为样品的均方偏差值,将样品的均方偏差值开平方所得数值定义为样品偏差值,用以描述该样品与原汁间整体香气协调性的变化。样品偏差值为零,表明样品与原汁的香气协调性完全一致的理想状态;样品偏差值越大,表明其与原汁在香气成分百分含量上的总体差异越大。

以上分析的数学表达如下:假设有*j*个检测样品,*j* = 1表示原汁,其他的加工果蔬汁样品依次编号为*j* = 2 ~ *m*;每个样品中检测到的组分*i*按色谱检测时的停留时间依次编号为*i* = 1 ~ *n*;用*X<sub>ij</sub>*表示第*j*个样品第*i*个组分的百分含量。*X<sub>ij</sub>* - *X<sub>i1</sub>*表示第*j*个加工样品、第*i*个组分与原汁相比的差值。

样品的均方偏差值

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_{ij} - X_{i1})^2}{n} \quad (1)$$

样品偏差值

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{ij} - X_{i1})^2}{n}} \quad (2)$$

根据以上所述方法,用表2中的试验数据计算出每一个样品中各挥发成分的百分含量,结果见表4。再将表4的各组数值代入式(1)、式(2)得到各样品与原汁比较的差值数组、均方偏差值和样品偏差值(见表5)。

表4 各挥发成分的百分含量 %

组分名称	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5
异丁醇	0.072	0.2121	0.3251	0	0.0980
异戊醛	0.0123	0.0816	0.1148	0.0505	0.0645
2-甲基-1-丁醇	0.0609	0.0132	0.0434	0.0545	0.0254
2-甲基-2-丁烯醛	0.0055	0.0044	0	0	0.0000
己烯醛/己醛	0.5722	0.3618	0.0574	0.1431	0.6845
2-己烯醛	0.0398	0.0898	0.0287	0.0772	0.0612
蒎烯	0.0078	0	0	0.0114	0.0005
苯甲醛	0.0057	0	0	0	0.0005
邻伞花烃	0.0118	0.0164	0.0063	0.0252	0.0015
柠檬烯	0.0027	0.0033	0	0	0.0003
1-辛醇	0.0022	0.0021	0.0019	0	0.0003
(Z)-2-壬烯醇	0.0046	0	0.0078	0	0.0006
乙酸辛酯	0.1179	0.1341	0.0884	0.2589	0.0137
十四酸	0.0118	0.028	0.0516	0.0851	0.0075
十五酸	0.0048	0.0061	0	0	0.0081
9-十六碳烯酸	0.011	0.017	0.0824	0	0.0087
十六酸	0.0531	0.026	0.1851	0.2757	0.0226
9-十八碳烯酸	0.0039	0.0041	0.0071	0.0183	0.0016

表5 番茄汁样品挥发性成分协调性变化的定量分析

组分名称	<i>X<sub>12</sub></i> - <i>X<sub>11</sub></i>	<i>X<sub>13</sub></i> - <i>X<sub>11</sub></i>	<i>X<sub>14</sub></i> - <i>X<sub>11</sub></i>	<i>X<sub>15</sub></i> - <i>X<sub>11</sub></i>
异丁醇	0.140 1	0.253	-0.072	0.026 0
异戊醛	0.069 3	0.102 5	0.038 2	0.052 2
2-甲基-1-丁醇	-0.047 6	-0.017 4	-0.006 4	-0.035 5
2-甲基-2-丁烯醛	-0.001	-0.005 5	-0.005 5	-0.005 5
己烯醛/己醛	-0.210 5	-0.514 8	-0.429 2	0.112 3
2-己烯醛	0.05	-0.011 1	0.037 4	0.021 4
蒎烯	-0.007 8	-0.007 8	0.003 6	-0.007 3
苯甲醛	-0.005 7	-0.005 7	-0.005 7	-0.005 1
邻伞花烃	0.004 6	-0.005 4	0.013 5	-0.010 3
柠檬烯	0.000 5	-0.002 7	-0.002 7	-0.002 5
1-辛醇	0	-0.000 3	-0.002 2	-0.001 8
(Z)-2-壬烯醇	-0.004 6	0.003 2	-0.004 6	-0.004 0
乙酸辛酯	0.016 2	-0.029 6	0.141	-0.104 2
十四酸	0.016 2	0.039 8	0.073 3	-0.004 3
十五酸	0.001 3	-0.004 8	-0.004 8	0.003 3
9-十六碳烯酸	0.006	0.071 4	-0.011	-0.002 3
十六酸	-0.027 1	0.131 9	0.222 6	-0.030 6
9-十八碳烯酸	0.000 2	0.003 2	0.014 4	-0.002 3
样品均方偏差值	0.004 2	0.020 3	0.014 9	0.001 7
样品偏差值	0.064 5	0.142 4	0.122 0	0.040 7

根据表 5 对样品偏差值的数值分析结果,加工方法对番茄汁挥发性成分协调性影响从小到大排列为:超滤澄清(0.040 7)<冷冻浓缩(0.064 5)<真空蒸发浓缩(0.122 0)<纳滤浓缩(0.142 4),样品均方偏差值的大小排序也完全一样,且超滤澄清和冷冻浓缩样品的数值明显小于纳滤和真空蒸发样品。表明与纳滤和真空蒸发处理比较而言,超滤澄清和冷冻浓缩处理对番茄汁中各挥发性组分相对含量的影响较小,即香气协调性变化较小。

### 3 结 论

用截流相对分子质量为 10 万的膜超滤作为番茄汁的澄清工序可以很好的保留原汁中的挥发性成分。冷冻浓缩与纳滤浓缩对番茄汁挥发性成分总量的保持优于真空蒸发浓缩。

从总体挥发性成分协调性变化的分析结果来看,与柠檬汁样品相比较而言<sup>[8]</sup>,番茄汁样品的均方偏差值与偏差值较小,也就是说加工对番茄汁协调性的影响小于柠檬汁,但是不同加工方法之间的差异还是显而易见的,本文所研究的几种加工方法对番茄汁挥发性成分协调性影响从小到大排列为:超滤澄清<冷冻浓缩<真空蒸发浓缩<纳滤浓缩。其中超滤澄清和冷冻浓缩处理对番茄香气协调性的保持明显优于纳滤浓缩与真空蒸发浓缩。

与其他浓缩样品相比,番茄汁的主要挥发性成分己烯醛和己醛在冷冻浓缩的番茄样品中的保留率最高。

### 参 考 文 献

- 1 陈 伟,徐宝才.番茄加工新趋势[J].食品科技,2002(12):21~23
- 2 杨新辉,励建荣.番茄制品加工工艺进展[J],食品与发酵工业,2001,27(5):82~83
- 3 Koseoglu S S, Lawson J T, Lusas E W. Vegetable juice produced with membrane technology. Process combining ultrafiltration and reverse osmosis yields fresh - tasting, clarified juices[J]. Food Technol, 1991,45 (1):124, 126~128,130
- 4 Konstantinos B P, Peter C Q, Heracles Petropakisb. Direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane - module configuration. II. The effect of using clarified tomato juice on the process performance[J]. Journal of Membrane Science, 1999,160 :171~172
- 5 刘 凌,宫胁长人.液体食品的渐进冷冻浓缩[J].食品与发酵工业,1999,25(4):31~34
- 6 Robert J M, Ludmila Gimelfarb. Comparison of flavor components in fresh and cooked tomatillo with red plum tomato [M]. In: Contis E T, Ho C-T, Mussinan C J, ed. Food Flavors: Formation, Analysis and Packaging Influence. New York: Elsevier Science, 1998. 295~313
- 7 Tandon K S, Baldwin E A, Shewfelt R L. Aroma perception of individual volatile compounds in fresh tomatoes (*Lycopersicon esculentum*, Mill.) as affected by the medium of evaluation[J]. Postharvest Biology and Technology, 2000, 20: 261~268
- 8 刘 凌,崔明学,薛 毅.运用 GC 检测数据定量评价加工果蔬汁香气协调性变化[J],色谱,2005,32(4)(印刷中)

## The Effect on the Volatile Compounds of Tomato Juice by Various Concentrate Methods

Liu Ling Cui Mingxue Zhang Jingjian

(Chian National Institute of Food and Fermentation Industries, Beijing, 100027, China)

**ABSTRACT** Volatile compounds in tomato juice have been detected by TCT-GC-MS from the concentrate juice using the methods of nanofiltration, freeze concentration, vacuum evaporation and ultrafiltration. Results showed that main volatile compounds remained 18.32%, 16.08% and 6.05% by the freeze-concentration, nanofiltration and vacuum evaporation methods, respectively. In contrast, up to 76.12% of the volatile compounds remained using ultrafiltration method with the membrane of molecular weight cut-off 10 000 Daltons; the harmonious analysis showed that UF clarification and freeze concentration process have less effect on harmony than that of nanofiltration and vacuum evaporation; freeze concentration method is the best in remaining the flavor compounds hexenal and hexanal.

**Key words** tomato juice, nanofiltration, freeze concentration, vacuum evaporation, ultrafiltration, TCT-GC-MS