

## 辐照金皇后瓜汁异味成分分析

马永昆<sup>1</sup> 周珊<sup>2</sup> 陈计峦<sup>1</sup> 胡小松<sup>1</sup>

(1. 中国农业大学 食品科学与营养工程学院,北京 100083; 2. 中科院生态环境研究中心,北京 100085)

**摘要** 采用固相微萃取 SPME 方法对 1,3 和 5 kGy <sup>60</sup>Co 辐照处理的冷冻金皇后瓜汁挥发成分进行萃取富集,并结合 GC-MS 联机检测,发现金皇后瓜汁辐照后酯类挥发物峰面积由未辐照处理前的 75.15%,分别减少到 25.05%,14.47%和 14.02%,而辐照金皇后瓜汁中的醇类和酮类则有一定程度的增加。金皇后瓜汁经不同辐照剂量处理后产生了较多的 C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub> 醇和醛类,它们是不饱和脂肪酸的氧化产物,不稳定,多呈脂肪味,它们峰面积的变化较大,香气阈值较低,是构成金皇后瓜汁辐照异味的重要成分。

**关键词** 金皇后瓜汁; SPME; 辐照; 异味成分

中图分类号 TS 201.2

文章编号 1007-4333(2004)03-0074-04

文献标识码 A

## Analysis of off-flavour compounds in Golden Empress melon juice after irradiation treatment

Ma Yongkun<sup>1</sup>, Zhou Shan<sup>2</sup>, Chen Jiluan<sup>1</sup>, Hu Xiaosong<sup>1</sup>

(1. Food Science and Nutritional Engineering College, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2. Research Center for Eco-environmental Science of China Academy Science, Beijing 100085, China)

**Abstract** Golden Empress melon was treated with 1, 3 and 5 kGy <sup>60</sup>Co irradiation. The changes of volatile compounds in the melon juice were detected with a combination method of GC-MS and solid phase microextraction (SPME). The results showed that the esters peak area of nonirradiated Golden Empress melon juice decreased from 75.15% to 25.05%, 14.47% and 14.02% following 1, 3 and 5 kGy irradiation treatments respectively. However, the contents of alcohols, aldehydes and ketones increased. More alcohols and aldehydes with C<sub>6</sub>—C<sub>9</sub> were detected in the juice after irradiation treatment. These compounds supposed from the polyunsaturated fatty acids oxidation had fatty flavour with low threshold values. The proportions in total peak areas were variable. It was believed that these compounds were responsible for the off-flavour of the irradiated melon juice.

**Key words** Golden Empress melon juice; SPME; irradiation; off-flavor

哈密瓜 (*C. melon*. L. var. *reticulatus*, Hami melon) 品质最重要的评价指标之一是其独特的香气,但哈密瓜属热敏性瓜果,加热数分钟即产生煮熟的南瓜味。Ravetto 等报道采用 4 kGy 剂量 <sup>60</sup>Co 辐照的美国成熟蜜瓜产生了明显的异味<sup>[1]</sup>;鲜榨苹果汁经 3~5 kGy 辐照风味没有较大变化,其在冻结状态下 15 kGy 辐照风味也没有改变;2003 年 Yoo 研究认为橙汁辐照生成的异味成分是二甲基二硫醚和二甲基三硫<sup>[2]</sup>。不同食品因其组成成分和香气成分不同,辐照会增加或减少其挥发物,引起香气品质

的变化,甚至降低产品的接受程度。国内外有关果果汁辐照产生异味的成分的研究报道较少。本研究采用固相微萃取 (SPME) 提取挥发物成分,结合 GC-MS 联机检索方法确定哈密瓜汁辐照后挥发物的组成,并对哈密瓜汁辐照异味成分进行了的分析。

### 1 材料与方法

#### 1.1 试验仪器设备

<sup>60</sup>Co 中试设备 (中国农业科学院原子能技术中心);

收稿日期: 2004-04-01

作者简介: 马永昆,博士研究生,主要从事食品非热力加工技术的研究。

固相微萃取装置1套(美国SPELCO公司生产);

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 材料

哈密瓜实验品种选用新疆产金皇后甜瓜(*C. melon*. L. var. *reticulatus*, Golden Empress),充分成熟,可溶性固形物达到12%,pH 5.6~5.8,无腐烂变质。

## 1.3 样品处理方法

1)金皇后甜瓜汁 SPME 萃取。取液氮冷冻的金皇后甜瓜块用自来水解冻后榨汁,取8 mL 瓜汁加入到15 mL 顶空瓶中,添加2.1 g NaCl,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<sup>-1</sup>。辐照后样品的挥发物成分萃取条件、方法同上。

2)样品辐照处理。将金皇后瓜汁过滤并分装到6袋150 mL 的复合袋中热封口,采用<sup>60</sup>Co 辐照,组样品设计的辐照剂量为1,2,3,4和5 kGy。

## 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(30 m,0.25 mm i. d. 0.25 μm 厚),SPME 纤维头插入进样孔,250 解吸1 min,跑样时间30 min。纤维头保持5 min 去杂质,进样孔采用无裂口(孔)模式,通99.99%氦气1 min,再调流速40 cm s<sup>-1</sup>供GC柱流动相。箱体初温50 ,按5 ·min<sup>-1</sup>升至100 ,再按10 ·min<sup>-1</sup>升至250 ,保持9 min。HP5973 四极质谱仪采用70 eV 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(质荷比 *m/z*)。数据收集用HP化学工作站软件对照NIST库进行,由谱库初步鉴定成分,再结合保留时间、质谱、实际成分和保留指数对成分确定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 速冻金皇后甜瓜汁香气成分分析

采用SPME方法经GC-MS联机检索,速冻金皇后瓜汁由酯类、醇类、酸类、醛类构成(表1),其相对峰面积分别为75.15%,4.66%,2.56%和1.31%,这些成分呈现出的花香、果香、醇香和清鲜

香气混合组成了速冻金皇后瓜汁特有的香气。

表1 速冻金皇后瓜汁中鉴定的挥发成分

Table 1 Volatile compounds identified in squeezed fast frozen Golden Empress melon juice

化学名称	保留时间/ min	相对峰 面积/%
<b>醇类</b>		
1-己醇	4.82	0.38
环戊醇	7.90	0.12
2-乙基己醇	8.77	0.25
苯甲醇	8.95	0.10
1-辛醇	9.94	0.22
壬二烯醇	10.84	1.31
6顺-壬烯醇	13.06	2.28
<b>酯类</b>		
乙酸乙酯	1.86	31.3
2-甲基丙酸乙酯	3.02	0.24
2-甲基丁酸甲酯	3.24	5.66
丁酸乙酯	3.58	4.55
乙酸丁酯	3.80	4.07
2-甲基丁酸乙酯	4.45	4.02
2-甲基丁醇乙酸酯	5.03	9.96
乙酸丙酯	5.81	0.35
3顺-己烯醇乙酸酯	8.18	2.24
乙酸己酯	8.35	6.84
2,3-丁二醇二乙酸酯	9.69	1.91
乙酸辛酯	11.13	0.19
1,3-丙二醇二乙酸酯	11.60	0.10
苯基乙酸甲酯	12.83	2.36
乙酸癸酯	21.15	0.08
2-甲基丙酸己酯	24.03	0.22
十六酸甲酯	32.82	0.04
邻苯二甲酸二丁酯	33.26	0.84
异丙基棕榈酸酯	33.81	0.18
<b>酮类</b>		
6-甲基-5-庚烯-2-酮	7.65	0.09
2-壬酮	7.76	0.08
4-氢-呋喃酮	12.20	0.15
4-癸酮	24.54	0.12
6,10-二甲基-5,9-十一烯-2-酮	26.26	0.69
2,6,6-三甲基-3-丁烯-2-酮	26.96	0.11
4-氢-苯丙呋喃酮	27.76	0.07
<b>醛类</b>		
2,4-对三甲基苯甲醛	11.25	0.04
2-反-6顺-壬二烯醛	12.41	1.15
2-反-壬烯醛	12.63	0.60
12-反-十四醛	12.97	0.06
癸醛	14.51	0.57
十八醛	25.18	0.05
4,8,12-十四三烯醛	31.94	0.09

### 3.2 金皇后甜瓜汁辐照后异味挥发成分分析

辐照处理的金皇后瓜汁都有异味产生,多数感官评定者对 2 kGy 辐照的样品不能接受,并将这种辐照异味描述为“干酪风味”或“乳脂气味”。金皇后甜瓜汁辐照处理后的挥发成分分析检测结果表明:1,3 和 5 kGy 辐照后金皇后甜瓜汁中总酯的相对峰面积分别降到 25.05%,14.47%和 14.02%,且与辐照前相比,多数酯的峰面积都有不同程度的减小(表 2),表现为金皇后瓜汁的酯香气明显减弱,根据酯香气特性分析,它们不是辐照瓜汁的异味成分。辐照金皇后瓜汁中醇、醛、酮种类比未辐照的甜瓜汁多(表 3),其所占的峰面积比未辐照的样品高 10%。随着辐照剂量的增加,尤其是 C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub> 醇和醛的种类

和峰面积变化较大,如壬醛、壬酮、壬醇在不同辐照剂量处理时出现较大的变化,其种类和浓度的变化对甜瓜汁辐照异味有重要的影响。这些醛、醇在一定浓度时才呈现脂肪的气味,且对其香气的描述十分相近。C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub> 醇和醛如庚醛、庚醇、2-己烯醛、2-辛醇、辛醛、壬醇、壬醛、癸醇、2-辛烯醛、2-反-壬烯醇、2,4-壬二烯醛、2,6-壬二烯醇、3-壬酮、2-壬烯醛、3-壬醇等浓度高时多呈现脂肪或乳脂的气味<sup>[3~5]</sup>。它们的香气阈值较小,如 6-顺-壬烯醇 1 μg·kg<sup>-1</sup>、癸醛 0.07 μg·kg<sup>-1</sup>、壬二烯醛 3 μg·kg<sup>-1</sup>、壬醛 0.1 μg·kg<sup>-1</sup>、辛醛 0.082 μg·kg<sup>-1</sup>等,根据 Guadagni 的香气理论和已知化合物的香气阈值<sup>[6~9]</sup>,可以断定这些 C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub> 的醇、醛、酮对金皇后

表 2 不同辐照剂量处理金皇后瓜汁中鉴定的酯挥发成分

Table 2 Esters identified in Golden Empress melon juice with different irradiation dosage

1 kGy 处理		3 kGy 处理		5 kGy 处理	
化学名称	相对峰面积/ %	化学名称	相对峰面积/ %	化学名称	相对峰面积/ %
2-甲基丙酸甲酯	0.20	2-甲基丙酸乙酯	0.20	2-甲基丙酸甲酯	0.47
丙酸乙酯	0.30	2-甲基丁酸甲酯	1.56	丙酸乙酯	0.24
丁酸甲酯	0.32	丁酸乙酯	5.26	丁酸甲酯	0.24
2-甲基丙酸乙酯	1.29	2-甲基丁酸乙酯	3.59	2-甲基丙酸乙酯	0.56
2-甲基丁酸甲酯	10.17	2-甲基丙醇乙酸酯	0.21	2-甲基丁酸甲酯	1.04
丁酸乙酯	2.62	2-甲基丙酸甲酯	0.09	丁酸乙酯	7.22
1-甲基丁酸乙酯	0.09	己酸甲酯	1.06	1-甲基丁酸乙酯	2.59
2-甲基丁酸乙酯	8.60	3-甲基丁酸-2-甲酯	0.59	2-甲基丁酸乙酯	0.07
2-甲基丁醇乙酸酯	0.21	丁酸己酯	0.10	1-甲基丁醇乙酸酯	0.16
丙硫基乙酸甲酯	0.01	2-甲基丙酸庚酯	0.09	2-甲基丙酸-2-甲酯	0.14
丁酸丁酯	0.21	己酸乙酯	0.43	己酸甲酯	0.06
4-甲基戊酸甲酯	0.06	乙酸己酯	0.19	丁酸己酯	0.05
2-甲基丙酸-2-乙酯	0.03	丁酸庚酯	0.10	2-甲基丁酸-2-甲酯	0.14
2-甲基丙酸-2-甲酯	0.11	辛酸乙酯	0.03	己酸乙酯	0.43
2-甲基丙酸辛酯	0.07	二丁基邻苯二甲酸酯	0.97	乙酸己酯	0.21
己酸乙酯	0.46			丁酸丁酯	0.02
乙酸己酯	0.18			戊二酸二丁酯	0.04
丁酸庚酯	0.06			十六酸甲酯	0.16
苯乙酸乙酯	0.05			邻苯二甲酸二丁酯	0.14
2-辛酸乙酯	0.01				

瓜汁辐照异味的贡献较大。

### 3.3 辐照金皇后甜瓜汁异味产生的机理分析

本研究认为,辐照对金皇后瓜汁中的亚油酸、亚麻酸及其中间产物或终端产物都可能产生直接和间接的作用,这种作用在很大程度上是随机的。甜瓜汁辐照异味形成的过程是:

第 1 步:辐照使甜瓜汁中的水发生辐解, O<sub>2</sub> 被

激活,反应生成的羟基自由基和单线态氧有较强的氧化活性;第 2 步:单线态氧与亚油酸或亚麻酸反应生成氢过氧化物(以亚油酸为例),主要是单线态氧直接联接到亚油酸 9,10,12 和 13 位的不饱和双键上,形成 4 种氢过氧化物,每种氢过氧化物又可以分解为 2 个自由基,并再次与其他脂肪酸、自由基等反应生成醛、酮等羰基化合物及醇、酸等<sup>[10]</sup>。羟



辐照甜瓜汁中的亚油酸通过该反应途径可以产生含 C<sub>6</sub> ~ C<sub>9</sub> 醇、醛和酮,它们的香气阈值较小,是辐照甜瓜异味的重要成分,但它们对甜瓜异味的贡献程度还不清楚,有待深入研究。

### 参 考 文 献

- [1] Josephson E S, Peterson M S. Preservation of food ionizing radiation[M]. Florida: CRC pressinc, 1983. 59
- [2] Yoo S R, Min S, Prakash A, et al. Off-odor sduty with - irradiation orange juice using sensory and volatiles compounds analyses[J]. J Food Sci, 2003, 68(4):1259
- [3] Fenaile F, Visani P, Fumeaux R, et al. Comparision of mass spectrometry-based electronic nose and solid phase microExtraction gas chromatography-mass spectrometry technique to assess infant fomula oxidation[J]. J Agri Food Chem, 2003, 51: 2790 ~ 2796
- [4] Lin J M, Blank I. Odorants generated by thermally induced degradation of Phospholipids[J]. J Food Chem, 2003, 51:4364 ~ 4369
- [5] 王德峰编著. 食用香味料制备与应用手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 151 ~ 302
- [6] 杨荣华. 白柠檬果皮油特征香气成分的评价[J]. 食品与发酵工业, 2000, 3:31 ~ 34
- [7] Horat R J, Senter S D. A research note identification of additional volatile compounds from cantaloupe[J]. J Food Sci, 1987, 52(4):1097 ~ 1098
- [8] Buttery R G, Seifert R M, Louisa C. Additional aroma compounds of honey melon[J]. J Agric Food Chem, 1982, 30:1208 ~ 1211
- [9] Wyllie S G, Leach D N. Aroma volatile of cucumis melo cv. golden crispy[J]. J Agric Food Chem, 1990, 38: 2042 ~ 2044
- [10] 五十虱麻著(日). 食品化学[M]. 刘继生, 奚印慈译. 北京:科学出版社, 1994. 125 ~ 134

www.cnki.net