

臭氧氧化、涂膜及其结合法清除榴莲果肉表面臭味

马 勇, 刘水琳, 冯彦博

(渤海大学化学化工与食品安全学院, 辽宁 锦州 121013)

摘 要: 采用臭氧氧化、可食膜掩蔽、臭氧氧化+可食膜掩蔽3种方法, 清除榴莲果肉表面臭味, 并利用电子鼻定量检测除臭效果。将密封榴莲果肉样品的系统开0、8、16个小孔, 减小榴莲果肉的裸露面积, 使榴莲臭味形成3种质量浓度梯度, 电子鼻信号曲线能较快地达到平稳状态, 用于建立偏最小二乘(partial least squares, PLS)法分析模型。主成分分析表明, 3种不同孔数处理后样品的响应值有明显差异; PLS法建立的榴莲果肉臭味气体相对含量模型表明, 以榴莲果肉臭味气体相对含量建立的PLS法分析线性拟合曲线的相关系数为0.997, 16孔样品的榴莲果肉臭味气体相对含量的平均相对误差小于10%, 即电子鼻可以准确地测定榴莲果肉臭味气体的相对含量; 硬脂酸膜(膜液质量浓度为硬脂酸2.70 g/L+甘油45.00 g/L+大豆分离蛋白90.00 g/L)掩蔽榴莲臭味的效果最佳; 臭氧氧化+可食膜掩蔽方法清除榴莲果肉表面臭味的效果最好。

关键词: 臭氧氧化; 可食膜; 榴莲臭味; 电子鼻; 偏最小二乘模型

Eliminating Durian Pulp Odor by Oxidation, Coating and Their Combination

MA Yong, LIU Shuilin, FENG Yanbo

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Food Safety, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

Abstract: In this study, ozone oxidation, edible film masking and their combination were applied to eliminate the odor of durian pulp. The effects of these treatments were quantitatively detected by using electronic (E)-nose PEN3. Punching 0, 8 and 16 holes in the samples from three groups reduced respectively the exposed areas of durian pulp to form three odor concentrations. The signal curves of the durian samples used to establish PLS model reached a steady level much faster. The result of principal component analysis (PCA) showed that there were much significant differences between the response values of these three treatments. A model for detecting the relative content of durian pulp odor was established by PLS, and it turned out that the correlation coefficient of the PLS linear fitting curve established on the basis of the relative content of durian pulp odor was 0.997, and that the average relative error for the relative content of the samples with 16 punched holes was lower than 10%, proving that it is feasible to accurately detect the relative content of durian pulp odor by E-nose. The results showed that stearic acid membrane made from 2.70 g of stearic acid, 45.00 g of glycerinum and 90.00 g of SPI in one liter of the mixed liquor was the most effective in masking the odor. The combination of ozone oxidation and edible film masking was the most effective way of eliminating durian pulp odor.

Key words: ozone oxidation; edible film; durian odor; E-nose; PLS model

中图分类号: TS255.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2015)14-0218-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201514042

榴莲, 又称韶子, 台湾地区俗称“金枕头”^[1-2]。近年来, 我国广东、广西和台湾南部等地区也有少量引种栽培^[3]。榴莲营养极为丰富^[4-5], 深受消费者青睐。但是, 榴莲果肉具有难闻的、特殊的“臭味”, 使部分消费者产生“恶臭”感^[6-7], 望而生畏。全世界多个国家都禁止在公共场所携带或食用^[8-9]。榴莲果肉的“臭味”

成分主要是挥发性含硫化合物, 包括二烯丙基三硫醚(26.83%)、二烯丙基二硫醚(10.8%)和二烯丙基四硫醚(5.48%)等。目前, 国内外针对于消除臭味物质主要有4类方法, 包括化学消臭法、物理消臭法、感觉消臭法和生物消臭法^[10]。马勇等^[11]采用化学法清除榴莲果肉表面臭味, 但随着时间的延长, 榴莲果肉内部的臭

收稿日期: 2014-10-27

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(31201370); 辽宁省食品安全重点实验室开放课题(LNSAKF2011027)

作者简介: 马勇(1960—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品资源开发与利用。E-mail: mayong0416@163.com

味还会逐渐地散发出来。此外,对如何消除榴莲臭味的报道少见。

可食膜是以天然可食性物质为原料,通过不同分子间互相作用形成具有网络结构的薄膜^[12-13],即指通过包裹、浸渍、涂布等形式覆盖于食品表面(或内部)的一层薄层,它可阻止水分、气体(O_2 、 CO_2 等),并对食品起到保护作用^[14-15]。可食膜具有绿色环保、无毒可降解、提高食品的保质期和质量、营养价值丰富等优点^[16]。可食膜一般分为3类:多糖膜、脂质膜和蛋白膜。蛋白膜和多糖膜可有效阻隔 O_2 、 CO_2 ,但由于具有亲水性,导致其阻水性有限;脂质膜具有疏水基团,能有效阻止水分的传递,但其机械性能低于蛋白膜和多糖膜。为综合利用各成膜物质的优点,近些年发展了以脂类与蛋白及多糖组合形成的复合膜。这种复合膜通常以脂类作为阻水组分,而蛋白或多糖在发挥自身具有的阻隔性能的同时,作为脂质的支持介质,保持膜的完整性^[17-18]。

本实验分析了3种可食膜对榴莲中挥发性硫化物的阻隔能力,臭氧氧化、可食膜掩蔽、臭氧氧化+可食膜掩蔽3种方法清除榴莲臭味的效果;建立了电子鼻定量检测榴莲臭味的模型;既消除榴莲果肉表面臭味,又保留果肉内部榴莲特有的风味,方便于榴莲这种气味独特的水果进入更多的市场。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

金枕榴莲果肉 市售;大豆分离蛋白(soy protein isolate, SPI)、硬脂酸(食品级) 南京甲冠化工有限公司;甘油(食品级) 河南通商进出口有限公司;羧甲基纤维素钠(carboxymethyl cellulose, CMC-Na, 食品级) 上海恒生化工有限公司;海藻酸钠(食品级) 青岛胶南明月海藻集团有限公司;明胶(食品级) 山东汶泽生物科技有限公司。

1.2 仪器与设备

PEN3型便携式电子鼻 德国Airsense公司;DZF-6020型真空干燥箱 上海精宏实验设备有限公司;NPF100W型臭氧发生器 山东绿邦光电设备有限公司;PHS-2F型pH计 上海仪电科学仪器股份有限公司。

1.3 方法

1.3.1 膜液的制备

1.3.1.1 硬脂酸膜

SPI+甘油加水稀释至100 mL,用1 mol/L NaOH溶液调至pH 10于80℃水浴中搅拌30 min,加入硬脂酸,NaOH溶液调至pH 10,于80℃水浴中搅拌30 min,0.1 MPa脱气20 min,即为硬脂酸膜液^[19]。

1.3.1.2 CMC-Na膜

SPI+甘油加水稀释至100 mL,加入CMC-Na于80℃水浴中搅拌20 min,80 W微波处理1 min,−0.09 MPa条件下脱气,即为CMC-Na膜液^[20]。

1.3.1.3 海藻酸钠膜

明胶加水稀释至50 mL,溶胀30 min,加入海藻酸钠+CMC-Na,再加水稀释至100 mL,搅拌,加入甘油,于50℃水浴中搅拌30 min,320 W微波处理2 min,−0.95~−0.90 MPa条件下脱气,即为海藻酸钠膜液^[21]。

以上3种膜均按表1比例配制^[19-22]。

表1 膜液成分、质量浓度配方

Table 1 Composition and mass concentrations of membrane-forming solutions

膜液编号	硬脂酸膜(硬脂酸+甘油+SPI)	CMC-Na膜(CMC-Na+甘油+SPI)	海藻酸钠膜(海藻酸钠+CMC-Na+甘油+明胶)
1	0.20+5.00+10.00	0.20+2.50+5.00	3.00+1.00+0.20+0.50
2	0.60+15.00+30.00	0.60+7.50+15.00	9.00+3.00+0.60+1.50
3	1.00+25.00+50.00	1.00+12.50+25.00	15.00+5.00+1.00+2.50

1.3.2 样品处理

1.3.2.1 臭氧处理

称取0.25 g榴莲果肉于小称量瓶中,置于200 mL烧杯中,通入臭氧2 min(流速0.6 m³/h),然后取出称量瓶,挥去残存臭氧;用黏纸将称量瓶封口,在黏纸上打孔(16个),孔径均为0.9 mm,从而减小榴莲果肉臭味气体的散发速率,保证电子鼻对臭味气体的检测在短时间内达到平稳状态;将称量瓶置于广口瓶中,用黏纸将广口瓶密封30 min以富集臭味气体,测定广口瓶内臭味气体相对含量。为保持榴莲果肉在实验过程中裸露于空气的时间一致,需将样品同时密封在称量瓶中,每隔15 min对一个样品进行打孔、密封处理,间隔期间称量瓶中榴莲果肉臭味的富集、散失忽略不计。

1.3.2.2 可食膜掩蔽

称取0.25 g榴莲果肉于称量瓶中,吸取膜液0.12 mL,滴加到榴莲果肉上,流延成膜;用黏纸将称量瓶封口,在黏纸上打孔(16个);将称量瓶置于广口瓶中,用黏纸将广口瓶密封30 min以富集臭味气体,测定广口瓶内臭味气体相对含量。

1.3.2.3 臭氧氧化+可食膜掩蔽

称取0.25 g榴莲果肉于小称量瓶中,置于200 mL烧杯中,通入臭氧2 min(流速0.6 m³/h),然后取出称量瓶,挥去残存臭氧;吸取膜液0.12 mL,滴加到榴莲果肉上,流延成膜;用黏纸将称量瓶封口,在黏纸上打孔(16个);将称量瓶置于广口瓶中,用黏纸将广口瓶密封30 min以富集臭味气体,测定广口瓶内臭味气体相对含量。

1.3.2.4 对照组

称取0.25 g榴莲果肉于称量瓶中,用黏纸封口,在黏纸上打孔(16孔),孔径均为0.9 mm。将称量瓶置于广口瓶中,用黏纸将广口瓶密封30 min以富集臭味气体。

1.3.2.5 电子鼻建模

称取0.25 g榴莲果肉于称量瓶中;用黏纸封口,在黏纸上打孔(0、8、16孔),其他同1.3.2.1节;0、8、16孔每个水平23个平行样,取每个水平中20个平行样用于偏最小二乘(partial least squares, PLS)法分析建模,3个平行样用于PLS模型验证。

1.3.3 电子鼻检测

在室温条件下,采用顶空抽样的方法用电子鼻检测。电子鼻实验参数:采样时间间隔1.0 s,清洗时间100.0 s,零点调节时间5.0 s,连接样品时间5.0 s,测量时间480.0 s,进样流量300 mL/min。

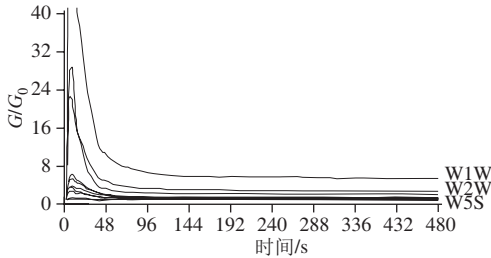


图1 0孔处理传感器响应图

Fig.1 Sensor response of hole 0

从图1可知,样品在478~480 s之间信号曲线较为平稳,本实验用稳定状态下478~480 s之间的平均信号作为分析的时间点。采用电子鼻进行主成分分析(principal component analysis, PCA)和PLS分析。

通过0、8、16孔的分组方式,输入经不同孔数处理的样品的相对含量(0、0.8、1.6)。由于榴莲是一种含有多挥发性成分的物质,很难制备出臭味气体浓度一定的标准样品,所以此处输入的相对含量是根据0、8、16孔3种孔数所成规律而设定的臭味气体含量,即0、0.8、1.6为榴莲果肉经0、8、16孔处理后释放出臭味气体的相对含量,用PLS进行回归分析,建立各孔数PLS相对含量模型。臭味气体的相对含量越低,说明对榴莲果肉臭味的清除效果越好。

2 结果与分析

2.1 电子鼻检测分析

2.1.1 PCA

一般情况下,2个主成分总贡献率之和超过70%~85%,说明其代表的信息更全面^[23-24]。由图2所示,通过PCA得出,第1主成分和第2主成分的总贡献率

达到99.49%,所以这2个主成分已基本代表了样品的主要信息。

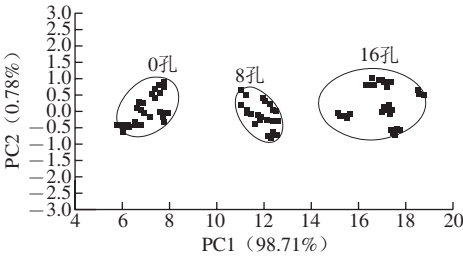


图2 0、8、16孔榴莲挥发性成分的PCA图

Fig.2 PCA charts of durian volatile substances with different numbers of punched holes

2.1.2 PLS分析

以测得的榴莲果肉臭味气体的相对含量(实际值)为纵坐标、电子鼻预测值为横坐标,建立PLS线性拟合曲线,0、8、16孔的相对含量拟合的线性方程为: $y=0.9968x+0.0026$,相关系数为0.997,可以认为,建立的0、8、16孔的相对含量与电子鼻输出信号之间的PLS曲线有较好的线性关系。用模型测定3个未知样品(16孔)的相对含量(实际值),与建模样品经16孔处理后测得的臭味气体相对含量(预测值)比较,平均相对误差为6.8%,小于10%,说明模型较准确地测定了未知样品经16孔处理后的臭味气体相对含量,结果见表2。

表2 PLS模型预测榴莲果肉臭味气体相对含量

Table 2 The relative contents of odor from PLS model estimation

样品类别	预测值	实际值	相对误差	平均相对误差
16孔	1.6189	1.5216	6.4	6.8
	1.6146	1.5217	6.1	
	1.5429	1.6644	7.8	

2.2 膜液的选择

表3 3种膜掩蔽后样品臭味气体相对含量

Table 3 The relative contents of odor covered with three different membranes

膜液编号	膜	相对含量
1	硬脂酸膜	1.47
	CMC-Na膜	1.49
	海藻酸钠膜	1.58
2	硬脂酸膜	1.34
	CMC-Na膜	1.36
	海藻酸钠膜	1.45
3	硬脂酸膜	1.22
	CMC-Na膜	1.28
	海藻酸钠膜	1.36

基于每种膜液组成的比例,配制3种不同质量浓度膜液,分别对榴莲样品涂膜,测定样品臭味气体相对含

量, 每种膜液进行3次平行实验。由表3可见, 3种膜液均是随着质量浓度的增加, 涂膜样品的臭味相对含量越来越小。其中硬脂酸膜掩蔽后的榴莲果肉臭味气体的相对含量平均值均最小, 说明硬脂酸膜掩蔽臭味的效果优于CMC-Na膜和海藻酸钠膜; 3种复合膜掩蔽榴莲臭味效果为: 硬脂酸膜>CMC-Na膜>海藻酸钠膜, 3种不同质量浓度膜液均呈现此规律, 可以认为模型能有效比较3种复合膜掩蔽臭味的效果。因此, 本实验选择硬脂酸复合膜。

2.3 膜液质量浓度的选择

表4 硬脂酸膜掩蔽后样品臭味气体相对含量
Table 4 The relative contents of odor in samples covered with stearic acid membranes

膜液编号	硬脂酸+甘油+SPI质量浓度/(g/L)	相对含量/%
1	1.50+25.00+50.00	1.48
2	2.10+35.00+70.00	1.29
3	2.70+45.00+90.00	1.05
4	3.30+55.00+110.00	1.01

由表1、3可见, 由于硬脂酸膜的质量浓度偏低, 掩蔽后样品臭味相对含量分别为1.47%、1.34%、1.22%, 掩蔽榴莲果肉臭味的效果不明显。所以, 在表1基础上增大硬脂酸膜的质量浓度(表4)。由表4可见, 随着硬脂酸膜质量浓度的增大, 涂膜样品的臭味相对含量越来越小。当复合膜液质量浓度增大到硬脂酸3.30 g/L+甘油55.00 g/L+SPI 110.00 g/L时, 榴莲果肉臭味气体相对含量降低的幅度很小, 且膜液黏度较大, 不便于涂膜。因此, 本实验选择质量浓度为硬脂酸2.70 g/L+甘油45.00 g/L+SPI 90.00 g/L的硬脂酸复合膜液。

2.4 不同处理方法清除臭味的效果

各组样品臭味气体相对含量为: 可食膜掩蔽组1.05%、臭氧氧化组1.38%、臭氧氧化+可食膜掩蔽组0.80%、对照组1.62%。可见, 臭氧氧化+可食膜掩蔽法处理后所测得的臭味气体相对含量的平均值最小, 说明臭氧氧化+可食膜掩蔽法清除臭味的效果优于单独可食膜掩蔽处理或单独臭氧氧化处理; 3种不同方法处理后所测得的臭味气体相对含量的平均值均小于对照组, 说明3种不同处理方法均能有效清除榴莲果肉臭味; 3种不同处理方法的清除臭味效果顺序为: 臭氧氧化+可食膜掩蔽法>可食膜掩蔽法>臭氧氧化法。

3 结 论

PCA法能准确区分出不同孔数处理过的榴莲果肉的臭味气体, 第1主成分和第2主成分的总贡献率达到99.49%; 0、8、16孔的相对含量拟合的线性相关系数为0.997, 榴莲果肉的臭味气体相对含量与输出信号间的

PLS曲线有较好的线性关系; 16孔的相对含量的平均相对误差小于10%, 表明PLS模型可以有效预测榴莲气味未知的相对含量; 硬脂酸膜掩蔽榴莲果肉臭味的效果优于CMC-Na膜和海藻酸钠膜; 硬脂酸膜质量浓度为硬脂酸2.70 g/L+甘油45.00 g/L+SPI 90.00 g/L时的效果最佳; 不同方法清除榴莲果肉臭味效果为: 臭氧氧化+可食膜掩蔽法>可食膜掩蔽法>臭氧氧化法。

参考文献:

- [1] 潘永贵. 榴莲果实采后生理品质变化和贮藏技术[J]. 中国南方果树, 2008, 37(4): 45-47.
- [2] TIMKHUM P, TERDWONGWORAKUL A. Non-destructive classification of durian maturity of 'Monthong' cultivar by means of visible spectroscopy of the spine[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 112: 263-267.
- [3] FOO K Y, HAMEED B H. Textural porosity, surface chemistry and adsorptive properties of durian shell derived activated carbon prepared by microwave assisted NaOH activation[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 187: 53-62.
- [4] 刘冬英, 谢剑锋, 方少瑛, 等. 榴莲的营养成分分析[J]. 广东微量元素科学, 2004, 11(10): 57-59.
- [5] BAI-NGEW S, THERDTHAI N, DHAMVITHEE P. Characterization of microwave vacuum-dried durian chips[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 104: 114-122.
- [6] 张博, 李书倩, 辛广, 等. 金枕榴莲果实各部位挥发性物质成分GC/MS分析[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(1): 130-134.
- [7] OLIVIERI J, QUILQUINI-CHAMBARO A M, HAUSER C. Allergy to durian[J]. Allergy, 2002, 57: 263-263.
- [8] 王鹭. 臭不可闻的水果之王[J]. 国际市场, 2002(8): 45.
- [9] 泰国人对榴莲又爱又怕[J]. 旅游纵览: 行业版, 2011(4): 7.
- [10] 赵劲松. 用槐树为原料制作消臭剂[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2000, 3(1): 47-49.
- [11] 马勇, 刘水琳, 张晓莉, 等. 臭氧消除榴莲果肉臭味的研究[J]. 中国食品学报, 2013, 13(10): 121-125.
- [12] 汪学荣, 阚建全, 陈宗道. 可食性包装膜的研究进展[J]. 食品科技, 2002, 27(4): 4-6.
- [13] 罗学刚. 国内外可食性包装膜研究进展[J]. 中国包装, 1999, 19(5): 102-103.
- [14] 李永馨, 赖照玲, 边宝林, 等. 改性玉米蛋白膜的研究[J]. 中国包装, 1996, 16(2): 68-69.
- [15] MILLER K S, KROCHTA J M. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: a view[J]. Trends in Food Science and Technology, 1997, 7: 228-237.
- [16] 张赞彬, 江娟. 大豆分离蛋白可食膜的生产工艺及性能表征[J]. 食品科学, 2012, 33(6): 100-104.
- [17] 李升峰, 周瑞, 曾庆孝. 含脂大豆分离蛋白复合膜的研究[J]. 武汉工业学院学报, 2001(4): 11-13.
- [18] 王东华, 程发, 张镜吾. 可食膜的力学性能及阻隔性能[J]. 天津农林科技, 2000(2): 5-8.
- [19] 崔永岩, 高留意, 陈公安. 硬脂酸对大豆蛋白质塑料性能的影响[J]. 塑料, 2006, 35(4): 17-20.
- [20] 张民, 秦培军, 刘丁玉. 大豆分离蛋白膜研究[J]. 粮食与油脂, 2010(12): 20-22.
- [21] 李慧, 卢立新, 王利强. 海藻酸钠-羧甲基纤维素钠-明胶共混膜的结构及性能研究[J]. 食品科学, 2010, 31(5): 91-95.
- [22] 雷俊, 杨海燕, 邹平, 等. 大豆分离蛋白膜阻隔性能影响因素的研究[J]. 新疆农业大学学报, 2008, 31(4): 58-61.
- [23] 田怀香, 孙宗宇. 电子鼻在金华火腿香精识别中的应用[J]. 中国调味品, 2008(11): 61-64.
- [24] 朱娜, 毛淑波, 潘磊庆, 等. 电子鼻对草莓采后贮藏早期霉菌感染的检测[J]. 农业工程学报, 2013, 29(5): 266-273.