

高静压和热杀菌对桃汁香气成分的影响

徐增慧, 贾建会, 吕晓莲, 彭义交, 田旭, 郭宏

(北京市食品研究所, 北京 100162)

摘要:比较高静压和热杀菌处理后对桃汁香气成分的影响。未处理前桃汁的香气成分主要包括乙酸、3-甲基戊醇、丙二醇甲醚醋酸酯、苯甲醛等。高静压处理后酯类成分含量增加, 其中乙酸丁酯、邻苯二甲酸二丁酯的含量相对未处理条件下分别增加了516.67%和40.91%, 苯甲醛和壬醛各增加了219.78%和130.55%, 新增了3,4-二甲基-2-己酮等4种酮类物质以及邻苯二甲酸二乙酯等酯类物质, 醇类物质损失明显。热杀菌加剧了桃汁主要香气成分的变化, 乙酸丁酯含量下降, 丙二醇甲醚醋酸酯、乙酸、3-甲基戊醇、苯甲醇等物质未检出, 而2-癸烯-1-醇(油醇气味)成分的增加, 使热杀菌后桃汁风味变差。可见, 高静压比热杀菌更能有效保持桃汁的风味。

关键词: 高静压; 热杀菌; 桃汁; 香气

Effect of High Hydrostatic Pressure and Heat Sterilization on Volatile Components in Peach Juice

XU Zeng-hui, JIA Jian-hui, LÜ Xiao-lian, PENG Yi-jiao, TIAN Xu, GUO Hong

(Beijing Food Research Institute, Beijing 100162, China)

Abstract: In this paper, the effect of high hydrostatic pressure (HHP) and heat sterilization treatments on volatile components in peach juice was investigated. The major volatile components in untreated peach juice were acetic acid, 1-pentanol, 3-methylmethoxy-2-propyl acetate and benzaldehyde. The esters exhibited the increase after HHP treatment, which were acetyl butyl ester and dibutyl phthalate with the content increase by 516.67% and 40.91%, benzaldehyde and nonanal with the content increase by 219.78% and 130.55%. Meanwhile, HHP treatment revealed the occurrence of new compounds such as 3, 4-dimethyl-2-hexanone and diethyl phthalate and an obvious loss of alcohols. Heat sterilization led to dramatic change of volatile components in peach juice, which exhibited the content decrease of acetyl butyl ester, and complete loss of 1-methoxy-2-propyl acetate, acetic acid, 3-methyl-pentanol and benzyl methanol. However, the increased 2-decen-1-ol (oil flavor) damaged the flavor of peach juice. All of these results indicated that HHP could retain better flavor of peach juice than heat sterilization.

Key words: high hydrostatic pressure; heat sterilization; peach juice; volatile components

中图分类号: TS255.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)05-0025-04

桃子是我国的主要水果品种, 含有多多种香味成分和丰富的营养物质, 而制成的桃汁饮料的特征香气和滋味也深受消费者的欢迎^[1]。桃汁多采用热加工方法, 但由于要依靠高温来保证其安全性和货架期, 会不可避免的对其感官品质和营养物质带来损害^[2]。

随着生活水平的提高, 消费者对食品品质的要求越来越高, 安全、营养、高品质的食品将会更加受到消费者青睐。非热加工技术由于避免了高温作用对食品的影响, 能够最大限度地保持食品原有的品质(风味、营养和色泽等)和功能性。高静压(high hydrostatic pressure, HHP)技术, 也可称为超高压技术,

是目前新兴起的非热加工方式的一种, 是指在室温或温和的热条件下利用100~1000MPa压力进行杀菌、钝化酶活性的非热杀菌技术^[3], 其主要特点是避免了热加工对果汁带来的营养成分和风味的破坏和损失。但是由于HHP可以促进或者抑制酶反应和化学反应, 因此会间接的改变风味物质的含量, 从而导致风味发生变化^[4]。

本研究应用气相色谱-质谱(GC-MS)分析桃汁中的主要风味物质, 并且将高静压处理与热杀菌对桃汁的风味的影响进行比较, 以此为高静压在桃汁加工中的应用提供理论依据。

收稿日期: 2011-12-13

基金项目: 北京市科技计划项目(D101105046610001)

作者简介: 徐增慧(1985—), 女, 助理工程师, 硕士, 研究方向为果蔬汁加工、非热加工。

E-mail: xuzenghui@hotmail.com

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

桃(品种为二十四号),产地为北京平谷。

100 μm 聚二甲基硅氧烷 美国 Supelco 公司。

GT6G7 螺旋式榨汁机 浙江轻工机械厂;离心机德国 West fallia 公司;手动 SPME 进样器、PDMS 萃取头 美国 Supelco 公司;GC-MS-QP2010 气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司。

1.2 方法

1.2.1 桃汁的制备

将桃洗净切块后进行榨汁,边榨汁边加入质量分数为 0.1% 异抗坏血酸钠溶液,防止果汁在制备过程中发生褐变。经 4 层纱布过滤后,1000r/min 离心后加入柠檬酸,使 pH 值在 3.7~4.0 之间后,分装于容量为 100mL 经紫外灭菌的 PE 袋中,抽真空密封后置于冷库中,2h 后进行固相微萃取制备样品进行香气成分测定。

1.2.2 高静压处理

将袋装的果汁置于高静压釜中,设定好处理压力及保压时间参数,于室温(25℃)条件下采用压力为 600MPa,保压 15min,卸压后将样品取出,置于冷库中,2h 后进行固相微萃取制备样品进行香气成分测定。

1.2.3 热杀菌处理

将袋装果汁置于水浴中,待中心温度升至 90℃后开始计时,2min 后将样品取出,用冷水冲洗降至常温后置于冷库中,2h 后进行固相微萃取制备样品进行香气成分测定。

1.2.4 香气成分的测定

1.2.4.1 样品的制备

采用固相微萃取的方法制备样品:取 7g 果汁于 15mL 螺口玻璃样品瓶中,将 1.5g NaCl 溶入果汁中,放入磁力转子,用四氟乙烯隔热密封,40℃水浴恒温 20min 后,插入 SPME 顶空取样 30min 后,将萃取头插入 GC-MS 进样口,于 250℃解析 5min 后分析所吸附成分。

1.2.4.2 GC-MS 条件

色谱柱:DB-1701(30m \times 0.32mm, 0.25 μm);程序升温:起始温度 40℃,保持 3.0min,以 5℃/min 的速度升温至 150℃,保持 1min 后,以 15℃/min 升温到 270℃保持 5min。检测器(FID)温度为 280℃,进样口温度 250℃,载气为氮气。不分流进样。离子源温度 230℃,电离方式 EI,离子能量 70eV,全扫描模式:扫描质量范围为 30~400u。

定性:利用 GC-MS 进行定性,通过计算机检索与 NIST2000 质谱库提供的标准质谱图对照,选择匹配度大于 800 的鉴定结果。

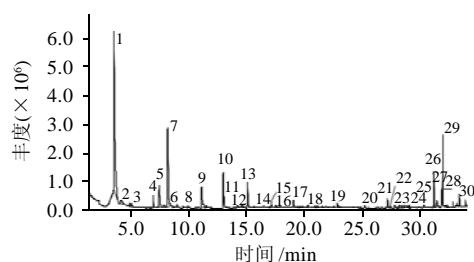
定量:各待测物含量以其峰面积与内标物峰面积之比表示。

1.3 统计分析

实验数据采用 Microcal Origin 7.5(美国 Microcal 公司)软件进行分析,所有实验均重复 3 次。

2 结果与分析

2.1 桃汁中主要特征香气成分



图中峰号对应成分见表 1。

图 1 GC-MS 测定桃汁中的风味物质的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of volatile components in peach juice determined by GC-MS

从图 1 和表 1 可以看出,未经处理的桃汁共分离出 30 种成分,占总质量分数的 100%,主要香气成分由酸、醇、酯类构成,其桃汁的主要成分依次为:乙酸(31.78%)、3-甲基戊醇(23.09%)、丙二醇甲醚醋酸酯(5.66%)、苯甲醛(5.66%)、邻苯二甲酸二丁酯(5.45%)、*r*-顺式 5-(3-己烯基)二氢-2-呋喃酮(4.09%)以及 2-乙基己醇(3.76%)。桃汁的风味与糖、酸含量及糖酸比有关^[5]。为了提高高静压的杀菌效果,并使桃汁适合消费者的口感,调整了桃汁的 pH 值,所以本实验中乙酸含量较高。其次含量较高的是酯类物质,这主要体现了桃果实的甜香气味。本实验中苯甲醛的含量很高,Horvat 等^[6]也表明己醛、(E)-2-己醛和苯甲醛,芳樟醇等是成熟桃的主要芳香物质,而醛类物质具有青草味^[7],并且其含量随着果实的成熟而减少^[8]。

2.2 高静压对桃汁香气成分的影响

从表 1 可以看出,高静压处理后的桃汁鉴定出 34 种成分,占总质量分数的 99.8%。

与未处理的桃汁的风味物质含量相比,高静压处理后的桃汁乙酸含量降低最为明显,仅保留了原来乙酸含量的 13.59%,酯类物质增加幅度明显:乙酸丁酯和邻苯二甲酸二丁酯的含量分别增加了 516.67% 和 40.91%,其中乙酸丁酯具有明显的菠萝、香蕉果香,因此,可以表明高静压处理后明显增强了桃汁的果香气味。Sumitani 等^[9]也观察到 HHP 处理后的桃汁的主要酯类包括甲酯、乙酯、乙酸己酯等。相关研究表明,高静压造成酯类成分的变化可能与高压对酯的两方面影响有关:一方面是高压对果汁中分解酯的酶有激活或钝化作用^[10];另一方面是酯在高压下发生水解而减少^[11]。

表1 高静压和热处理后桃汁香气成分的变化

Table 1 Comparison of volatile components in peach juice subjected to HHP and heat sterilization treatments

峰号	香气成分名称	分子式	相对分子质量	保留时间/min	含量/%		
					未处理	高静压	热杀菌
1	乙酸(acetic acid)	C ₂ H ₄ O ₂	60	3.642	31.78	4.32	—
2	异戊醇(1-butanol, 3-methyl)	C ₅ H ₁₂ O	88	4.233	1.84	—	—
3	乙酸丁酯(acetic acid, butyl ester)	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	5.108	1.26	7.77	6.01
4	三甲基氟硅烷(trimethylsilyl fluoride)	C ₃ H ₉ FSi	92	7.025	1.63	2.59	2.80
	1-甲基环丙基乙醇(ethanol, 1-(methylenecyclopropyl))	C ₆ H ₁₀ O	98	7.508	—	—	10.79
5	丙二醇甲醚醋酸酯(1-methoxy-2-propyl acetate)	C ₆ H ₁₂ O ₃	132	7.525	5.66	—	—
	1-甲基丁基过氧化氢(hydroperoxide, 1-methylbutyl)	C ₅ H ₁₂ O ₂	104	7.525	—	12.31	—
6	3-己烯-1-醇(3-hexen-1-ol)	C ₆ H ₁₂ O	100	7.942	0.85	0.81	1.22
	2-癸烯-1-醇(2-decen-1-ol)	C ₁₀ H ₂₀ O	156	8.250	—	—	20.81
	反式-2-己烯-1-醇(2-hexen-1-ol, (E)-)	C ₆ H ₁₂ O	100	8.267	—	21.01	—
7	3-甲基戊醇(1-pentanol, 3-methyl)	C ₆ H ₁₄ O	102	8.242	23.09	—	—
8	乙二醇丁醚(ethanol, 2-butoxy)	C ₆ H ₁₄ O ₂	118	9.050	0.78	0.95	—
	3,4-二甲基-2-己酮(2-hexanone, 3, 4-dimethyl-)	C ₈ H ₁₆ O	128	9.708	—	—	2.27
	2-丁酮(2-butanone)	C ₄ H ₈ O	72	9.900	—	0.66	—
9	苯甲醛(benzaldehyde)	C ₇ H ₆ O	106	11.167	5.66	18.17	11.88
	2-乙基-己醛(hexenal, 2-ethyl-)	C ₈ H ₁₆ O	128	9.708	—	0.79	—
	2-乙基-2-己烯醛(2-hexenal, 2-ethyl-)	C ₈ H ₁₄ O	126	11.592	—	0.83	0.49
10	2-乙基己醇(1-hexanol, 2-ethyl-)	C ₈ H ₁₈ O	130	13.025	3.87	1.34	2.83
11	甲氧基苯基肟(oxime-, methoxy-phenyl-)	C ₈ H ₉ NO ₂	151	13.108	0.82	2.49	—
12	壬醛(nonanal)	C ₉ H ₁₈ O	142	14.608	0.36	0.83	—
13	苯甲醇(benzyl alcohol)	C ₇ H ₈ O	108	15.125	3.76	—	—
	二氢-5-甲基-5-乙基-2-(3H)呋喃酮(2(3H)-furanone, 5-ethenyldihydro-5-methyl-)	C ₇ H ₁₀ O ₂	126	15.683	—	0.69	—
14	μ己内酯(2(3H)-furanone, 5-ethyldihydro-)	C ₆ H ₁₀ O ₂	114	16.500	0.33	0.55	—
	六甲基环三硅氧烷(cyclotrisiloxane, hexamethyl-)	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222	17.550	—	0.74	—
15	1-壬醇(1-nonanol)	C ₉ H ₂₀ O	144	17.175	0.95	—	—
16	乙酸卡比醇酯(ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-, acetate)	C ₈ H ₁₆ O ₄	176	17.933	0.24	—	—
17	苯并噻唑(benzothiazole)	C ₇ H ₅ NS	135	19.067	1.36	2.14	2.95
18	十二烷(dodecane)	C ₁₂ H ₂₆	170	20.342	0.35	—	—
19	十四烷(tetradecane)	C ₁₄ H ₃₀	198	22.842	0.54	1.05	0.94
	十五烷(pentadecane)	C ₁₅ H ₃₂	212	22.842	—	1.68	1.45
20	十六烷(hexadecane)	C ₁₆ H ₃₄	226	25.200	0.24	0.95	1.18
	十七烷(heptadecane)	C ₁₇ H ₃₆	240	25.208	0.42	0.99	1.27
21	丙位癸内酯(2(3H)-furanone, 5-hexyldihydro-)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	27.175	0.90	1.07	1.44
	氯乙酸正丙酯(cyclohexanecarboxylic acid, propyl ester)	C ₅ H ₉ ClO ₂	136	27.283	—	—	0.15
23	δ-癸内酯(δ-decalactone)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	27.775	0.30	0.30	—
	壬内酯(nonalactone)	C ₉ H ₁₆ O ₂	156	27.783	—	—	0.48
24	正十二烷酸(dodecanoic acid)	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	28.158	0.29	0.19	0.43
	邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate)	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222	28.608	—	0.23	0.36
	十八烷(octadecane)	C ₁₈ H ₃₈	254	28.800	—	—	0.39
	5-1-甲基丙基壬烷(nonane, 5-(1-methylpropyl)-)	C ₁₃ H ₂₈	184	28.875	—	0.15	—
	十四醇(tetradecanal)	C ₁₄ H ₂₈ O	212	28.942	—	0.09	—
	苯甲酸-2-乙基己酯(benzoic acid, 2-ethylhexyl ester)	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	234	29.042	—	0.24	0.48
	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮(2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-)	C ₁₈ H ₃₆ O	268	30.283	—	0.42	—
25	正十四碳酸(tetradecanoic acid)	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	30.275	0.35	—	—
26	邻苯二甲酸二异丁酯(1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl)ester)	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	31.158	4.09	4.80	9.70
27	十四甲基六硅氧烷(hexasiloxane, tetradecamethyl-)	C ₁₄ H ₄₂ O ₅ Si ₆	458	31.408	1.23	—	0.70
28	棕榈酸(hexadecanoic acid)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	31.808	1.27	0.84	1.40
	2,6-双甲硅氧基, 苯甲酸三甲基硅酯(benzoic acid, 2,6-bis[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester)	C ₁₆ H ₃₀ O ₄ Si ₃	370	31.417	—	—	0.90
	2-甲基十二烷(dodecane, 2-methyl-)	C ₁₃ H ₂₈	184	31.492	—	0.13	—
	正十九烷(nonadecane)	C ₁₉ H ₄₀	268	31.492	—	—	0.16
29	邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate)	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	31.917	5.45	7.68	16.09
30	二十碳烷(eicosane)	C ₂₀ H ₄₂	282	32.800	0.33	—	—

注：—表示未检出。

苯甲醛和壬醛比未处理条件下各增加了 219.78% 和 130.55%。Sumitani 等^[9]和 Horvat 等^[6]的研究也表明用高静压处理桃后苯甲醛、戊醛和壬醛含量增加。众所周知, 苯甲醛可以通过糖苷、苦杏仁苷和洋李苷等产生^[12]。苦杏仁苷包含一分子葡萄糖和一分子苯乙氰醇, 它们均可以通过 β -葡萄糖酶和苯乙氰醇裂解酶的作用产生苯甲醛^[13]。因此苯甲醛可能是由于升压过程中破坏了水果组织造成酶解反应产生的。

另外, 高静压处理后新增了反式-2-己烯-1-醇、3,4-二甲基-2-己酮以及2-丁酮等3种酮类物质, 以及邻苯二甲酸二乙酯、苯甲酸-2-乙基己酯等酯类物质, 酯类物质和酮类物质的增加表明经高静压处理后桃汁的特征香味得到了增强^[1], 水果香气和甜香气更加浓郁丰富。同时, 醇类物质损失明显: 2-乙基己醇含量下降, 异戊醇、3-甲基戊醇、1-壬醇、苯甲醇未检出, 表明了高静压处理使桃汁的青鲜香气减少。因此上述结果证明, 高静压处理可以增强桃汁的果香气味, 避免了由于青鲜气味带来的青涩不愉悦的口感。

2.3 热杀菌对桃汁香气成分的影响

从表1可以看出, 热杀菌处理后桃汁的鉴定出了27种物质, 占总质量分数的99.57%。

热杀菌后桃汁的香气成分中2-癸烯-1-醇(油醇气味)含量最高, 高达20.81%, 并且未处理或高静压的桃汁并未含有此物质, 这表明热杀菌带给了桃汁不良气味。乙酸和丙二醇甲醚醋酸酯未检出, 乙酸丁酯(菠萝、香蕉果香)下降了12.65%, 这表明果汁的果香气味有损失。同时3-甲基戊醇、苯甲醇等这些具有花香的醇类物质含量也未检出。同高静压处理一样, 邻苯二甲酸二丁酯含量增加, 并且增加幅度明显, 高达195.23%, 同时苯甲醛含量增高, 但是低于HHP处理后的含量, Sumitani 等^[9]的研究表明热处理后桃汁的苯甲醛的含量低于HHP处理后的含量。烷类物质变化不显著。由此表明, 热杀菌不能如高静压处理有效保持桃汁的风味, 之前有学者报道的感官实验也证明了这一点^[14-15]。

3 结 论

通过比较高静压与热杀菌对桃汁香气成分的影响发现, 未处理的桃汁主要含酸、醇、酯类等物质, 高静压处理可以有效的保留或提高桃汁中包括酯类物质在内的特征香味成分等, 同时产生青鲜气味的醇类物质减少; 而热杀菌加剧了果汁的香气成分的变化, 对桃汁的

酯类等成分有破坏或损失, 并且会产生蒸煮油酸等味道。从而证明, 高静压比热杀菌更能有效保持桃汁的风味。

参考文献:

- [1] 张峻松, 张文叶, 谭宏祥, 等. 超高压处理对桃汁挥发性化学成分的影响[J]. 精细化工, 2007, 24(3): 266-268.
- [2] LABOISSIÈRE L H E S, DELIZA R, BARROS-MARCELLINI A M, et al. Effects of high hydrostatic pressure (HHP) on sensory characteristics of yellow passion fruit juice[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2007, 8(4): 469-477.
- [3] 周林燕, 廖红梅, 张文佳, 等. 食品高压技术研究进展和应用现状[J]. 中国食品学报, 2009, 9(4): 165-176.
- [4] OEY I, LILLE M, LOEY V, et al. Effect of high pressure processing on colour, texture and flavour of fruit and vegetable-based food products: a review[J]. Trends in Food Science and Technology, 2008, 19(6): 320-328.
- [5] ESTI M M, MESIA F, SINESIO A, et al. Quality evaluation of peaches and nectarines by electrochemical and multivariate analysis: relationships between analytic measurements and sensory attributes[J]. Food Chemistry, 1997, 60(4): 659-666.
- [6] HORVAT R J, CHAPMAN G W, Jr, ROBERTSON J A, et al. Comparison of the volatile compounds from several commercial peach cultivars [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1990, 38(1): 234-237.
- [7] KAKIUCHI N, OHMIYA A. Changes in the composition and content of volatile constituents in peach fruits in relation to maturity at harvest and artificial ripening[J]. Journal of the Japanese Society for Horticultural Science, 1991, 60(1): 209-216.
- [8] DO J Y, SALUNKHE D K, OLSON L E. Isolation, identification and comparison of the volatiles of peach fruit as related to harvest maturity and artificial ripening[J]. Journal of Food Science, 1969, 34(6): 618-621.
- [9] SUMITANI H, SUEKANE S, NAKATANI A, et al. Changes in composition of volatile compounds in high pressure treated peach[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42(3): 785-590.
- [10] 马永昆, 周日兴, 胡小松. 不同超高压处理压力对哈密瓜汁香气的影响[J]. 食品与发酵工业, 2003, 29(11): 14-19.
- [11] LAMBADARIOS E, ZABETAKIS I. Does high hydrostatic pressure affect fruit esters[J]. LWT Food Science and Technology, 2002, 35(4): 362-366.
- [12] KRINGS U, BERGER R G. Biotechnological production of flavours and fragrances[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1997, 49(1): 1-8.
- [13] CHEETHAM P S J. The use of biotransformations for the production of flavours and fragrances[J]. Trends in Biotechnology, 1993, 11(11): 785-790.
- [14] PARISH M E. Orange juice quality after treatment by thermal pasteurization or isostatic high pressure[J]. LWT Food Science and Technology, 1998, 31(5): 439-442.
- [15] POLYDERA A C, STOFOROS N G, TAOUKIS P S. Comparative shelf life study and vitamin C loss kinetics in pasteurized and high pressure processed reconstituted orange juice[J]. Journal of Food Engineering, 2003, 60(1): 21-29.