

不同杀菌方式对香椿芽菜品质特性的比较分析

程菁菁, 王赵改, 史冠莹, 张乐, 王晓敏, 蒋鹏飞, 赵丽丽, 王旭增

(河南省农业科学院农副产品加工研究中心, 河南郑州 450002)

摘要: 为探究杀菌方式对香椿芽菜品质特性的影响, 采用超高压技术 (Ultra High Pressure, UHP)、微波联合紫外杀菌技术 (Microwave-Ultraviolet, MW-UV) 以及传统热杀菌技术对香椿芽菜进行处理, 通过感官评价及菌落总数比较不同方式的杀菌效果, 然后测定亚硝酸盐和生物活性成分含量、色泽、香气成分种类及相对含量来综合评价杀菌方式对香椿芽菜品质的影响。结果表明, UHP 杀菌效果最好 (菌落总数 0.92 cfu/g), 其次是 MW-UV (1.28 cfu/g), 巴氏效果最差 (6.80 cfu/g); UHP 处理组样品各指标值均优于其他方式, 但对主体香气成分中萜烯类化合物影响显著, 相对含量降低 28.16%; MW-UV 处理组色泽劣变严重, 但其香气成分与对照组最接近; 巴氏杀菌较好地保留香椿芽菜原有色泽及香气成分, 但对生物活性成分的损失率较大 (总多酚、总黄酮、总生物碱损失率分别为 6.94%、18.39%、3.61%); 高压蒸汽灭菌 (High-Pressure Steam Sterilization, HPSS) 处理后, 香椿芽菜的各项指标值均劣于其他样品。综合对比, UHP 技术和 MW-UV 技术优于传统巴氏杀菌和 HPSS 方式, 能较好的保持香椿芽菜的品质。

关键词: 香椿; 杀菌方式; 超高压; 微波联合紫外; 气相色谱-质谱法 (GC-MS); 风味

文章篇号: 1673-9078(2020)01-58-68

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.1.009

A Comparative Study on Quality Characteristics of *Toona sinensis* Sprouts by Different Sterilization Methods

CHENG Jing-jing, WANG Zhao-gai, SHI Guan-ying, ZHANG Le, WANG Xiao-min, JIANG Peng-fei, ZHAO Li-li, WANG Xu-zeng

(Agricultural Products Processing Center, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: To explore the effects of different sterilization methods on quality characteristics of *Toona sinensis* sprouts, *Toona sinensis* sprouts were treated by Ultra High Pressure (UHP) technology, Microwave-Ultraviolet (MW-UV) technology and traditional thermal sterilization technology. The sterilization effects of different methods were compared by sensory evaluation and total plate counts (TPC). Then the effects of different sterilization methods on the quality of *Toona sinensis* sprouts were evaluated comprehensively by determining the contents of nitrite and bioactive substances, color, volatile components and their relative contents. The results showed that UHP had the best germicidal efficacy (TPC were 0.92 cfu/g), followed by MW-UV (1.28 cfu/g), and Pasteurization was the worst (6.80 cfu/g). After UHP treatment, the index values were better than those of other methods, but the effect of UHP treatment on terpenes in the main aroma components of *Toona sinensis* sprouts was significant, and the relative content decreased by 28.16%. After MW-UV treatment, the color deterioration of *Toona sinensis* sprouts was more serious, but the aroma components were closest to those of the control group. Pasteurization could preserve the original color and volatile components of *Toona sinensis*, but the losses of the bioactive components were higher (the loss rates of polyphenols, flavones and alkaloids were 6.94%, 18.39%, 3.61% respectively). The indicator values of *Toona sinensis* sprouts treated by High-Pressure Steam Sterilization (HPSS) were inferior to those of other samples. Collectively, UHP and MW-UV technologies are superior to the traditional pasteurization and HPSS methods, which can better maintain the qualities of *Toona sinensis* sprouts.

Key words: *Toona sinensis*; sterilization methods; ultra high pressure (UHP); microwave-ultraviolet (MW-UV); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); flavor

收稿日期: 2019-08-09

基金项目: 河南省科技创新杰出人才杰出青年计划项目 (184100510010); 河南省农业科学院杰出青年科技基金项目 (2019JQ06); 河南省农业科学院优秀青年科技基金项目 (2018YQ24)

作者简介: 程菁菁 (1989-), 女, 助理研究员, 研究方向: 农产品贮藏与加工

通讯作者: 王赵改 (1980-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 农产品贮藏与加工

香椿 (*Toona sinensis*) 别名香椿芽、香桩头、大红椿树、椿天等, 是我国传统的特色优质木本蔬菜^[1]。香椿嫩芽不仅含有钙、磷、钾、钠、维生素 C、维生素 E、胡萝卜素和性激素等物质, 具有极高的食用价值, 而且富含黄酮、皂苷、生物碱等多种生物活性成分, 具有一定的药用价值^[2-4]。新鲜香椿营养丰富、含水量高, 在运输流通环节极易腐败变质, 从而造成很大的经济损失和资源浪费, 因此, 将香椿嫩芽经过烫漂、冷却、沥水、调味或炒制、包装、杀菌后, 制成即食性香椿芽菜, 既延长产品货架期, 亦保留香椿特有风味, 目前在市场上的销量逐年增加。

杀菌是香椿菜品加工过程中最后一道工序, 也是影响香椿菜品品质的关键。在实际生产中, 往往采用传统加热方式进行灭菌, 这不仅会导致香椿芽菜颜色失绿变暗, 营养成分流失, 而且香椿强烈而刺激的特征气味容易消失, 严重影响香椿芽菜的感官品质与商品价值。因此, 采用新型非热杀菌技术改良传统热杀菌技术, 改善市售香椿芽菜颜色褐变及风味散失问题, 具有一定实际意义。

UHP 技术是一种典型的非热杀菌技术^[5], 食品经 UHP 处理后达到杀菌、酶失活、化学改性、降低氧化还原反应速率等延缓品质劣变的目的^[6]。近年来, UHP 技术已广泛应用于肉制品、奶制品、面制品等食品行业中^[7], 得到广泛认可。但 UHP 技术在果蔬酱菜中的应用尚处于起步阶段, 缺乏较为系统的研究, 就香椿而言, 赵芳等人^[8]对比了 UHP 技术和臭氧杀菌、紫外线杀菌对香椿贮藏期品质的影响, 结果表明 UHP 杀菌效果优于其他两种方式, 且对 Vc 的保留率最高, 但其并未深入研究 UHP 技术对香椿芽菜风味成分、功能活性成分等品质特性的影响。

MW-UV 技术一方面利用紫外线照射消灭食品表面微生物, 另一方面利用微波原理快速杀灭食品内部微生物, 两者结合起来杀菌时间短、能耗低。Pervin Basaran^[9]等人利用紫外照射结合真空微波处理榛子, 可以很好地保持榛子的色泽、水分含量以及感官属性, 同时减少霉菌的产生。靳志强^[10]等人研究表明, 与单一处理相比, MW-UV/O₃ 组合处理能发挥协同作用, 有效降低霉变玉米的霉菌孢子数量和黄曲霉毒素 B₁ 含量, 且不会引起玉米品质的显著改变。

基于上述两点, 本文采用 UHP 技术、MW-UV 技术对香椿芽菜进行处理, 与传统热杀菌技术 HPSS 和巴氏杀菌比较, 探讨不同杀菌方式对香椿芽菜品质特性的影响, 旨在为改进香椿芽菜杀菌工艺, 提高产品品质提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

红油香椿嫩芽, 取自河南省登封市三一香椿示范基地。

大豆油、食盐、味精, 食用级; 胰蛋白胨、酵母浸膏, 北京奥博星生物技术有限责任公司; 葡萄糖, 烟台市双双化工有限公司; 琼脂, 北京索莱宝科技有限公司; 所有指标测定所用化学试剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

G70F20CN3L-C2(BO)微波炉, 广东格兰仕微波炉制造有限公司; HPP-12L 超高压杀菌设备, 山东蓬能机械科技有限公司; YXQ-LS-75SII 立式压力蒸汽灭菌器, 上海博讯实业有限公司医疗设备厂; CQXX4234 色差仪, 美国 HUNTERLAB 公司; MA150C-000230V1 水分测定仪, 北京赛多利斯仪器系统有限公司; ME204E 万分天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; GENESYS 10S UV-VIS 紫外分光光度计, 赛默飞世尔科技公司; GHP-9160 隔水式恒温培养箱, 上海一恒科学仪器有限公司; CZORE8 菌落计数器, 杭州迅数科技有限公司; 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪、HP-5MS 毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25μm)、顶空固相微萃取手持式手柄、50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头、40 mL 顶空瓶, 美国安捷伦公司。

1.3 方法

1.3.1 香椿芽菜制备

选取品质良好、长度大约 15 cm 的香椿嫩芽清洗干净, 沥干水分, 制作香椿芽菜, 工艺如下:

新鲜香椿→烫漂 (30 s) →冷却→沥干水分→切碎→调味 (20% 熟油、2% 食盐、1.5% 味精) →搅拌均匀→真空包装 (以 100 g/袋计) →杀菌→冷却→指标测定

1.3.2 香椿芽菜杀菌处理

不同杀菌处理的样品均来自同一批香椿。将包装好的香椿芽菜分别进行不同方式的杀菌处理, 以菌落总数和感官评价为标准, 最终确定的杀菌条件如表 1 所示, 同时以未进行杀菌处理的香椿芽菜为对照。

1.3.3 微生物检测

选取菌落总数作为微生物检测指标, 根据 GB4789.2-2016《食品安全国家标准食品微生物学检验菌落总数测定》的相关规定操作。

1.3.4 指标测定

1.3.4.1 颜色测定

采用色差仪直接测定。

1.3.4.2 总黄酮测定

采用分光光度法,参考陈从瑾^[11]的方法,结果以芦丁计。

1.3.4.3 总多酚测定

采用福林酚比色法^[12],结果以没食子酸计。

1.3.4.4 总皂苷的测定

采用分光光度法^[13],结果以人参皂苷计。

1.3.4.5 亚硝酸盐测定

GB 5009-2016 第二法分光光度法。

1.3.5 挥发性风味物质分析^[14]

顶空固相微萃取条件:取香椿芽菜液氮研磨,称取 1.0 g 于 40 mL 带有硅胶垫的棕色顶空瓶中,密封后于 40 °C 水浴平衡 15 min,插入萃取头,在 40 °C 水浴条件下萃取 30 min,萃取头离样品约 1 cm,拔出萃取头立即插入气相色谱仪进样口中,解析 5 min,同时开始采集数据进行 GC-MS 分析。

色谱条件:HP-5MS 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),升温程序:起始温度 40 °C,保持 3 min,以 5 °C/min 速率升温至 150 °C,保持 2 min,以 8 °C/min 速率升温至 220 °C,保持 5 min,进样口温度 250 °C,载气 He,流速 1.0 mL/min,无分流比。

质谱条件:电子电离源,扫描方式全扫描,离子源温度 230 °C,四级杆温度 150 °C,辅助加热器温度 250 °C,溶剂延迟 3 min,质量扫描范围 m/z 40~800,检索图库为 NIST08.LIB。

1.4 数据分析

所得数据采用 SPSS 25.0 和 Excel2010 进行分析,作图采用 Origin 9.0。

2 结果与讨论

2.1 不同杀菌方式对香椿芽菜的杀菌效果比较

如图 1 所示,未杀菌的香椿芽菜菌落总数高达 14.00 cfu/g,经过不同杀菌处理的香椿芽菜菌落总数明显降低($p<0.05$)。UHP、MW-UV、HPSS 以及巴氏杀菌处理后,香椿芽菜菌落总数分别为 0.92、1.28、2.00、6.80 cfu/g,且相互之间具有显著性差异($p<0.05$),其中,UHP 杀菌效果最好,巴氏杀菌效果最差。

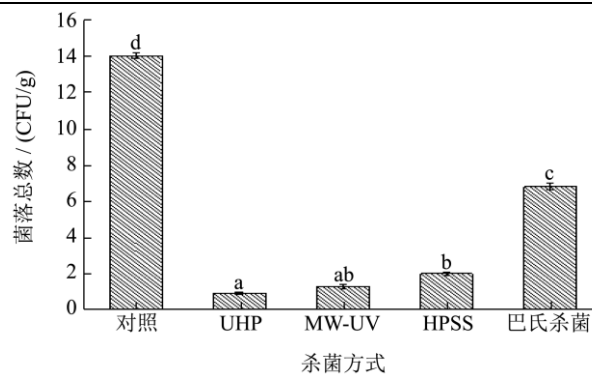


图 1 不同杀菌方式对香椿芽菜菌落总数的影响

Fig.1 Effect of different sterilization methods on total aerobic bacteria (TAB) of *Toona sinensis*

注:字母不同表示差异性显著, $p<0.05$ 。

2.2 不同杀菌方式对香椿芽菜亚硝酸盐含量的影响

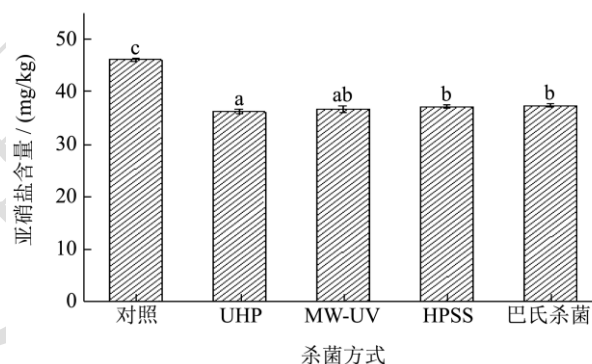


图 2 不同杀菌方式对香椿芽菜亚硝酸盐含量的影响

Fig.2 Effect of different sterilization methods on nitrite content of *Toona sinensis*

注:字母不同表示差异性显著, $p<0.01$ 。

图 2 所示的不同杀菌处理后香椿芽菜的亚硝酸盐含量,经分析,经过不同杀菌处理后香椿芽菜亚硝酸盐含量均显著降低($p<0.01$),其中 UHP 处理亚硝酸盐含量最低(36.21 mg/kg)。这可能是由于:①杀菌处理杀灭了绝大多数细菌,抑制硝酸还原酶的活力,从而阻止硝酸盐还原成亚硝酸盐^[15];②UHP 处理使植物细胞内的有机化合物释放,有机酸具有还原性,会与 NO^2 发生氧化还原反应,从而进一步降低样品中的亚硝酸盐含量^[16,17]。MW-UV 处理亚硝酸盐含量(36.695 mg/kg)略高于 UHP 处理,但显著低于巴氏杀菌和 HPSS 处理组($p<0.01$)。

2.3 不同杀菌方式对香椿芽菜色泽的影响

L 值代表样品的亮度,由表 1 看出,与对照比较,

不同杀菌处理的香椿芽菜亮度均有所下降, UHP 和巴氏杀菌处理组色泽相对最亮, MW-UV 处理组色泽最暗, 且样品之间差异显著 ($p<0.05$); a 值代表红绿, a 值越小, 绿色损失越小, 经过不同方式杀菌处理后, 香椿芽菜 a 值显著增大 ($p<0.05$), 不同杀菌处理样品

绿色损失从小到大依次为 UHP<MW-UV<巴氏杀菌<HPSS; b 值代表蓝黄, b 值越小, 黄色损失越大, 不同杀菌处理使 b 值显著降低 ($p<0.05$), 其中 UHP 和巴氏杀菌处理黄色损失最小, HPSS 黄色损失最大。

表 1 不同杀菌方式对香椿芽菜色泽的影响

Table 1 Effect of different sterilization methods on color difference of *Toona sinensis*

色差	对照	UHP	MW-UV	HPSS	巴氏杀菌
L*	41.263±0.26 ^c	40.530±0.35 ^b	39.617±0.37 ^a	40.12±0.15 ^{ab}	40.72±0.24 ^b
a*	-3.77±0.04 ^a	-3.42±0 ^b	-1.047±0.04 ^c	0.947±0.02 ^e	-0.713±0.04 ^d
b*	22.13±0.11 ^d	20.687±0.33 ^c	20.117±0.38 ^b	19.36±0.1 ^a	20.737±0.18 ^c

注: 字母不同表示差异性显著, $p<0.05$ 。表 2 同。

表 2 不同杀菌方式对香椿芽菜生物活性成分的影响

Table 2 Effect of different sterilization methods on essential nutrients of *Toona sinensis*

活性物质/(mg/g)	对照	UHP	MW-UV	HPSS	巴氏杀菌
总多酚	40.81±0.177 ^d	39.295±1.250 ^{bc}	39.147±0.262 ^{bc}	36.765±0.197 ^a	37.977±1.039 ^{ab}
总黄酮	12.538±0.102 ^d	12.64±0.194 ^d	10.633±0.075 ^c	9.638±0.111 ^a	10.232±0.074 ^b
总皂苷	38.322±2.373 ^b	38.45±2.747 ^b	35.892±2.824 ^b	30.983±1.726 ^a	37.951±1.848 ^b
总生物碱	4.236±0.057 ^c	4.237±0.065 ^c	4.137±0.036 ^{bc}	3.821±0.072 ^a	4.083±0.058 ^b

2.4 不同杀菌方式对香椿芽菜品质指标的影响

香椿是一种药食两用的草本蔬菜, 在我国古代曾与荔枝作为南北两大贡品, 深受宫廷贵人的喜爱。现代化学与医学研究表明, 香椿含有多酚、黄酮、皂苷、生物碱、萜类等多种生物活性物质, 在抗肿瘤、抗氧化、驱虫抗菌及调节免疫力等方面都有一定的效果^[18], 从营养学角度考虑, 最大程度地保留食品天然活性成分是提高其品质特性的关键。表 2 显示不同杀菌方式对香椿芽菜主要生物活性成分的影响, 结果表明, 杀菌处理后香椿芽菜生物活性成分的含量发生显著改变 ($p<0.05$)。与对照相比, UHP 处理后香椿芽菜总黄酮、总皂苷、总生物碱含量变化不明显, 总多酚含量略降低 (3.71%), 这和 Santos^[19]的研究结果一致, 可能是因为 UHP 处理破坏了香椿芽菜内在物理结构, 使胞内营养物质释放出来, 从而使其含量增加^[12]; MW-UV 处理对总皂苷、总生物碱含量影响不显著, 总多酚和总黄酮含量分别下降 4.07% 和 15.19%, 这是因为 MW-UV 是一种较温和的热空气加热方式, 有利于皂苷、生物碱等热稳定性较好的活性物质提取^[20,21], 而酚类物质这类热敏性成分在微波加热条件下发生热降解^[22], 从而使其含量降低, 但与传统加热方式处理相比, 降解程度较低^[23]; 巴氏杀菌处理对总皂苷含量

影响不显著, 总多酚、总黄酮、总生物碱损失量仅高于 HPSS, 与对照组相比分别下降 6.94%、18.39%、3.61%; 经过 HPSS 处理后香椿芽菜的四种生物活性成分含量损失最严重, 分别下降 9.91%、23.13%、19.15% 和 9.80%。

2.5 不同杀菌方式对香椿芽菜香气成分的影响

对不同杀菌方式处理的香椿芽菜香气成分进行分析, 通过谱库检索, 保留相似度大于 800 的化合物, 并采用保留指数法计算香椿芽菜香气成分的相对含量, 香气成分总离子图见图 3, 差异香气韦恩图见图 4, 数量变化见表 3, 香气成分种类及相对百分含量比较见图 5, GC-MS 分析结果见表 4。

表 3 不同杀菌方式香椿芽菜香气成分数量的比较

Table 3 Comparison of volatile components in *Toona sinensis* by different sterilization methods

化合物分类	对照	UHP	MW-UV	HPSS	巴氏杀菌
醇类	3	2	3	2	3
含硫类	1	1	1	1	1
醛类	5	9	5	4	8
烯类	32	32	33	14	32
酯类	2	2	1	0	1
合计	43	46	43	21	45

表 4 不同杀菌方式香椿芽菜的香气成分 GC-MS 分析结果

Table 4 Analysis of volatile components of *Toona sinensis* with different sterilization methods by GC-MS

序号	出峰时间	中文名称	英文名称	分子式	对照	UHP	MW-UV	HPSS	巴氏杀菌
醇类									
1	4.422	1-戊醇	1-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	-	-	-	1.30	-
2	11.271	1-异辛烯-3-醇	1-Octen-3-ol	C ₈ H ₁₆ O	0.84	1.75	1.45	1.42	1.51
3	14.119	(E)-2-辛烯-1-醇	2-Octen-1-ol,(E)-	C ₈ H ₁₆ O	0.09	-	-	-	-
4	14.123	2-癸烯-1-醇	TRANS-2-DECEN-1-OL	C ₁₀ H ₂₀ O	-	-	-	-	0.16
5	14.128	(Z)-2-辛烯-1-醇	(2Z)-2-Octen-1-ol	C ₈ H ₁₆ O	-	0.21	0.14	-	-
6	30.317	A-毕橙茄醇	π Cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.07	-	0.13	-	0.08
含硫类									
7	8.828	2,4-二甲基噻吩	Thiophene,2,4-dimethyl-	C ₆ H ₈ S	5.14	10.95	4.17	1.25	3.58
醛类									
8	5.613	正己醛	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	1.40	4.88	-	4.61	0.61
9	6.27	2-乙基-2-丁烯醛	2-Butenal,2-ethyl-	C ₆ H ₁₀ O	-	-	-	4.65	-
10	10.504	(Z)-2-庚烯醛	(Z)-2-heptenal	C ₇ H ₁₂ O	4.16	11.10	5.62	18.18	6.10
11	12.289	2,4-庚二烯醛,(E,E)-	2,4-Heptadienal,(E,E)-	C ₇ H ₁₀ O	-	0.37	-	-	0.23
12	13.784	(E)-2-辛烯醛	(E)-2-Octenal	C ₈ H ₁₄ O	-	1.22	0.83	-	0.86
13	15.231	壬醛	Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	1.52	2.78	2.11	3.06	2.09
14	18.257	癸醛	Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	-	0.33	0.15	-	0.20
15	18.723	β -环柠檬醛	1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde,2,6,6-trimethyl-	C ₁₀ H ₁₆ O	0.30	0.40	-	-	-
16	19.847	2-癸醛,(Z)-	2-Decenal,(Z)-	C ₁₀ H ₁₈ O	-	0.52	-	-	0.41
17	21.367	2,4-癸二烯醛	(2E,4E)-deca-2,4-dienal	C ₁₀ H ₁₆ O	0.18	-	0.44	-	0.58
18	21.367	反式-2,4-癸二烯醛	trans,trans-2,4-Decadien-1-al	C ₁₀ H ₁₆ O	-	0.59	-	-	-
烯类									
19	9.719	蒎烯	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene,2,6,6-trimethyl-, (π -	C ₁₀ H ₁₆	1.68	0.14	0.20	4.25	2.92
20	9.729	2-蒎烯	π Pinene	C ₁₀ H ₁₆	-	6.51	-	-	-
21	9.755	双环[3.1.1]庚-2-烯,3,6,6-三甲基-	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene,3,6,6-trimethyl-	C ₁₀ H ₁₆	-	-	2.16	-	-
22	12.834	(+)-柠檬烯	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	0.22	4.32	-	-	1.72
23	12.854	(R)-1-甲基-5-(1-甲基乙烯基)环己烯	Cyclohexene, 1-methyl-5-(1-methylethenyl)-,(R)-	C ₁₀ H ₁₆	-	-	0.76	-	-
24	13.485	α -罗勒烯	α -Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	-	-	-	-	0.29
25	13.489	罗勒烯	Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	0.23	0.33	-	-	-

转下页

接上页

26	13.497	3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯	1,3,7-Octatriene,3,7-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₆	-	-	0.30	-	-
27	21.774	雅榄蓝烯	Naphthalene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1S-(1π7π8απ)]-	C ₁₅ H ₂₄	0.55	-	-	-	-
28	21.776	1R,3Z,9S-2,6,10,10-四甲基二环[7.2.0]十一碳-2,6-二烯	1R,3Z,9S-2,6,10,10-Tetramethylbicyclo[7.2.0]undeca-2,6-diene	C ₁₅ H ₂₄	-	-	-	-	0.35
29	21.986	δ-榄香烯	Cyclohexene, 4-ethenyl-4-methyl-3-(1-methylethenyl)-1-(1-methylethyl)-, (3R-trans)-	C ₁₅ H ₂₄	-	0.10	-	0.76	-
30	21.988	榄香烯	πElemene	C ₁₅ H ₂₄	0.76	0.29	1.19	-	1.37
31	22.314	π 萜澄茄油烯	πCubebene	C ₁₅ H ₂₄	0.93	1.20	2.15	4.20	4.20
32	22.408	α-愈创木烯	Azulene, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1S-(1π4π7π)]-	C ₁₅ H ₂₄	1.86	1.40	0.51	-	1.72
33	22.409	π 愈创木烯	Azulene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1S-(1π7π8απ)]-	C ₁₅ H ₂₄	-	-	0.25	-	-
34	22.583	1,4,5,6,7,8,9,9a-八氢-1,1,7-三甲基, [3αr-(3απ7π9απ)]-3a, 7-甲基-3ah-环戊环辛烯	3a,7-Methano-3aH-cyclopentacyclooctene,1,4,5,6,7,8,9,9a-octahydro-1,1,7-trimethyl-, [3aR-(3απ7π9απ)]-	C ₁₅ H ₂₄	0.11	-	-	-	-
35	22.814	(+)-环苜蓿烯	1,2,4-Metheno-1H-indene, octahydro-1,7a-dimethyl-5-(1-methylethyl)-, [1S-(1π2π3απ4π5π7απ8S*)]-	C ₁₅ H ₂₄	0.40	0.18	1.10	-	0.19
36	22.91	依兰烯	Ylangene	C ₁₅ H ₂₄	0.60	0.33	0.60	-	0.60
37	23.031	古巴烯	Copaene	C ₁₅ H ₂₄	7.86	3.65	5.21	7.22	5.28
38	23.279	B-波旁烯	Cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopentene, decahydro-3a-methyl-6-methylene-1-(1-methylethyl)-, [1S-(1π3απ3bπ6απ6bπ)]-	C ₁₅ H ₂₄	0.45	0.34	0.65	-	0.49
39	23.438	β-榄香烯	Cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-, [1S-(1π2π4π)]-	C ₁₅ H ₂₄	1.33	1.01	3.02	3.05	2.18
40	23.853	(-)-异丁香烯	Bicyclo[7.2.0]undec-4-ene, 4,11,11-trimethyl-8-methylene-, [1R-(1R*,4Z,9S*)]-	C ₁₅ H ₂₄	3.59	4.76	-	1.03	-
41	23.853	石竹烯	Bicyclo[7.2.0]undec-4-ene, 4,11,11-trimethyl-8-methylene-	C ₁₅ H ₂₄	-	-	1.70	-	1.41
42	23.924	1H-环丙基蓝烯,1a,2,3,4,4a,5,6,7b-八氢-1,1,4,7-四甲基-	1H-Cycloprop[e]azulene, 1a,2,3,4,4a,5,6,7b-octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-, [1aR-(1aπ4π4aπ7bπ)]-	C ₁₅ H ₂₄	0.43	1.14	0.26	-	0.71
43	23.999	雪松烯	Cedrene	C ₁₅ H ₂₄	-	-	-	-	0.24
44	24.204	反式石竹烯	Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	28.23	22.69	19.92	29.75	23.01

转下页

接上页

45	24.395	双环[7.2.0]十一烷, 10, 10-二甲基-2, 6- 双(亚甲基)-[1S-(1R*, 9S*)]	Bicyclo[7.2.0]undecane, 10,10-dimethyl-2,6- bis(methylene)-, [1S-(1R*,9S*)]-	C ₁₅ H ₂₄	1.49	0.66	1.11	-	-
46	24.397	1-甲基-5-亚甲基-8-(1-甲基乙基)-, [s-(E,E)]-1,6-环十二烯	1,6-Cyclodecadiene, 1-methyl-5-methylene- 8-(1-methylethyl)-, [s-(E,E)]-	C ₁₅ H ₂₄	-	-	-	0.78	-
47	24.4	[E]偶氮烯,十氢-1,1,7-三甲基-4-亚甲基, [1A-(1Aπ4Aπ7π7Aπ7Bπ)]-1H 环丙烷	1H-Cycloprop[e]azulene, decahydro-1,1,7-trimethyl -4-methylene-, [1aR-(1aπ4aπ7π7aπ7bπ)]-	C ₁₅ H ₂₄	-	-	0.55	-	0.95
48	24.534	2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)双环[3.1.1]庚-2-烯	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-	C ₁₅ H ₂₄	0.26	0.17	-	-	-
49	24.753	马兜铃烯	(-)-Aristolene	C ₁₅ H ₂₄	-	1.02	-	0.95	-
50	24.756	异喇叭烯	Isoledene	C ₁₅ H ₂₄	2.19	-	3.00	-	1.81
51	24.918	1R,3Z,9S,11,11-三甲基-8-亚甲基二环[7.2.0]十一碳-3-烯	1R,3Z,9s-4,11,11-Trimethyl-8- methylenebicyclo[7.2.0]undec-3-ene	C ₁₅ H ₂₄	-	0.93	-	-	-
52	24.924	胡芦烯-(v1)	Humulen-(v1)	C ₁₅ H ₂₄	2.38	-	2.05	-	1.08
53	25.042	1,4,7-环己三烯, 1,5,9,9-四甲基-, Z,Z,Z-	1,4,7,-Cycloundecatriene, 1,5,9,9-tetramethyl-, Z,Z,Z-	C ₁₅ H ₂₄	-	4.02	-	-	-
54	25.043	ALPHA-律草烯	πCaryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	-	-	3.01	3.46	3.53
55	25.046	Z, Z, Z-1,5,9,9-四甲基-1,4,7, -环十一烷	1,4,7,-Cycloundecatriene, 1,5,9,9-tetramethyl-, Z,Z,Z-	C ₁₅ H ₂₄	4.98	-	-	-	-
56	25.227	香橙烯	Aromadendrene	C ₁₅ H ₂₄	-	0.34	-	-	-
57	25.54	d-杜松烯	Naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7- dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-	C ₁₅ H ₂₄	-	-	-	-	9.57
58	25.615	(-)-g-杜松烯	Naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7- methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-, (1π4aπ8aπ-	C ₁₅ H ₂₄	5.02	0.28	8.16	4.62	6.15
59	25.649	塞舌尔烯	Seychellene	C ₁₅ H ₂₄	0.32	0.55	0.46	-	-
60	25.734	芳姜黄烯	Benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-	C ₁₅ H ₂₂	0.72	0.34	-	-	-
61	25.755	(1E, 6E, 8S)-1-甲基-5-亚甲基-8- (1-甲基乙基)-1,6-环癸二烯	(1E,6E,8S)-1-methyl-5-methylene-8- (1-methylethyl)-1,6-cyclodecadiene	C ₁₅ H ₂₄	-	-	-	-	1.21
62	25.829	(-)-a-雪松烯	1H-Benzocycloheptene, 2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahydro -3,5,5-trimethyl-9-methylene-, (4aS-cis)-	C ₁₅ H ₂₄	-	-	-	-	0.29
63	25.916	β-蛇床烯	Naphthalene, decahydro-4a-methyl-1-methylene-7 -(1-methylethenyl)-, [4aR-(4aπ7π8aπ)]-	C ₁₅ H ₂₄	5.65	2.02	6.77	2.63	3.53
64	26.024	β-马榄烯	1H-Cyclopropa[a]naphthalene, 1a,2,3,3a,4,5,6,7b-octahydro- 1,1,3a,7-tetramethyl-, [1aR-(1aπ3aπ7bπ)]-	C ₁₅ H ₂₄	-	-	0.57	-	-

转下页

接上页

65	26.164	1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-4a,8-二甲基-2-(1-甲基乙基)-[2R-(2π4απ8απ)]-萜	Naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-4a,8-dimethyl-2-(1-methylethyl)-, [2R-(2π4απ8απ)]-	C ₁₅ H ₂₄	7.60	-	9.64	-	-	
66	26.262	π 摩勒烯	πMuurolene	C ₁₅ H ₂₄	-	-	-	1.49	-	
67	26.265	(-)-α-杜松烯	Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1π4απ8απ)-	C ₁₅ H ₂₄	2.21	0.33	1.63	-	2.68	
68	26.42	π-金合欢烯	πFarnesene	C ₁₅ H ₂₄	1.07	0.68	1.04	-	1.80	
69	26.424	3,7-11-三甲基,(Z,E)-1,3,6-10-十二碳四烯	1,3,6,10-Dodecatetraene,3,7,11-trimethyl-,(Z,E)-	C ₁₅ H ₂₄	-	-	-	1.33	-	
70	26.561	Di-epi-π 雪松烯-(I)	Di-epi-πcedrene-(I)	C ₁₅ H ₂₄	0.17	-	-	-	-	
71	26.564	(+)-α-柏木萜烯	Di-epi-πcedrene	C ₁₅ H ₂₄	0.16	0.28	-	-	0.18	
72	26.822	桉双烯酮	Naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-4a,8-dimethyl-2-(1-methylethylidene)-, (4aR-trans)-	C ₁₅ H ₂₄	0.43	0.20	-	-	0.35	
73	26.829	(-)-π 帕纳希森	(-)-πPanasinsen	C ₁₅ H ₂₄	-	-	0.57	-	-	
74	27.044	6-乙烯基-6-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-(1-甲基亚乙基)-(S)-环己烯	Cyclohexene, 6-ethenyl-6-methyl-1-(1-methylethyl)-3-(1-methylethylidene)-, (S)-	C ₁₅ H ₂₄	-	-	0.08	-	0.27	
75	27.246	1,2,3,4,4a,7-六氢-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萜	Naphthalene, 1,2,3,4,4a,7-hexahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-	C ₁₅ H ₂₄	0.68	0.38	1.88	-	1.61	
76	27.347	愈创木烯	πGuaiene	C ₁₅ H ₂₄	-	0.15	-	-	-	
77	27.398	α-杜松烯	Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, [1S-(1π4απ8απ)]-	C ₁₅ H ₂₄	-	-	1.47	-	-	
78	27.565	A-二去氢菖蒲烯	πCalacorene	C ₁₅ H ₂₀	-	-	1.36	-	-	
79	30.75	1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萜	Naphthalene,1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-	C ₁₅ H ₁₈	-	-	-	-	0.07	
酯类										
80	11.436	正己酸乙烯酯	Hexanoic acid,ethenyl ester	C ₈ H ₁₄ O ₂	1.47	2.91	1.64	-	1.83	
81	34.912	1,7-二甲基-4π 异丙烯基-双环[4.4.0]dec-6-en-9π 醇	Bicyclo[4.4.0]dec-6-en-9πol,1,7-dimethyl-4πisopropenyl-	C ₁₇ H ₂₆ O ₂	0.29	-	-	-	-	
82	34.912	双环[4.4.0]DEC-6-烯-9π-OL,1,7-二甲基-4π 异丙烯基	Bicyclo[4.4.0]dec-6-en-9πol,1,7-dimethyl-4πisopropenyl-	C ₁₇ H ₂₆ O ₂	-	1.27	-	-	-	

5种不同处理香椿芽菜香气成分共检测出82种, 对照组、UHP、MW-UV、HPSS和巴氏杀菌处理香椿芽菜分别鉴定出43、46、43、21、45种化合物, 与对照组相比, UHP处理组共检出32种共有化合物, MW-UV处理组共检出27种, 巴氏杀菌处理组共检出28种, HPSS处理组则仅检出13种共有物质(图4)。

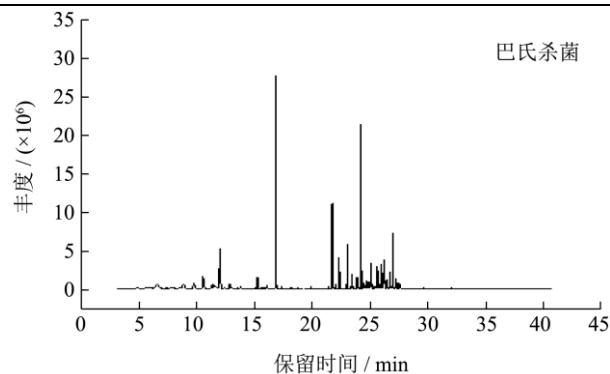
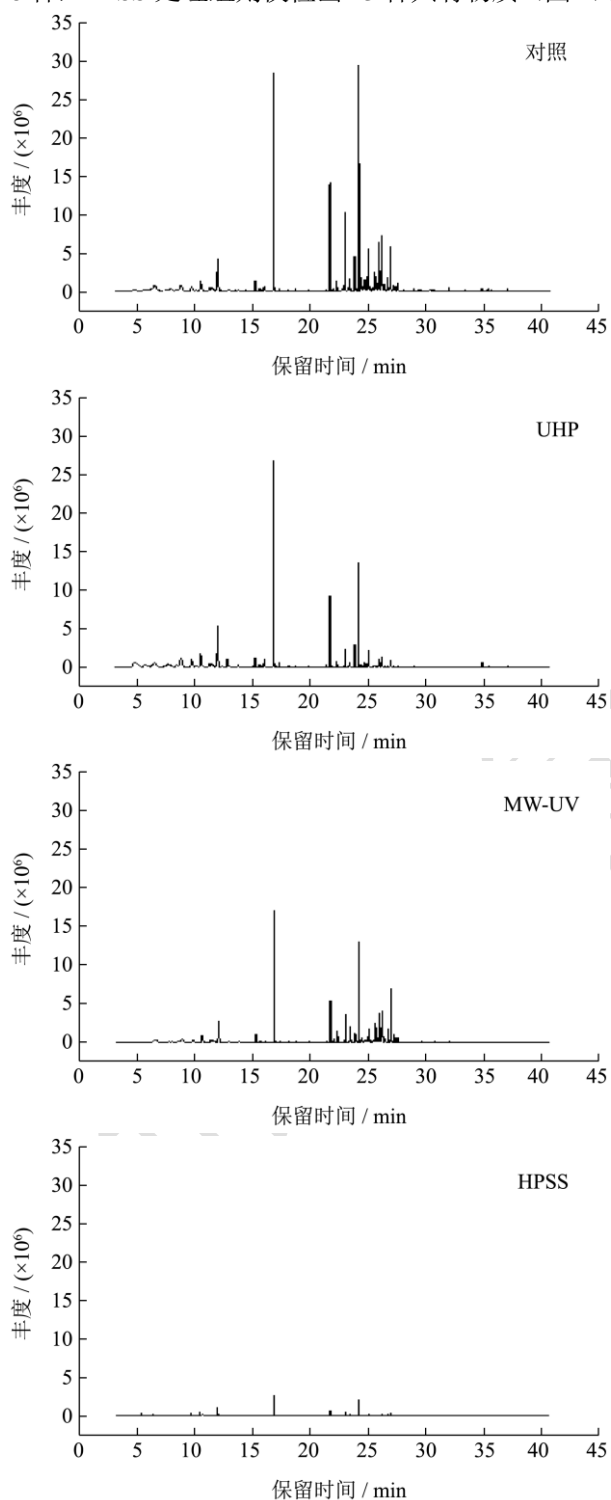


图3 不同杀菌方式香椿芽菜香气成分总离子图

Fig.3 Total ionograms of volatile components in *Toona sinensis*

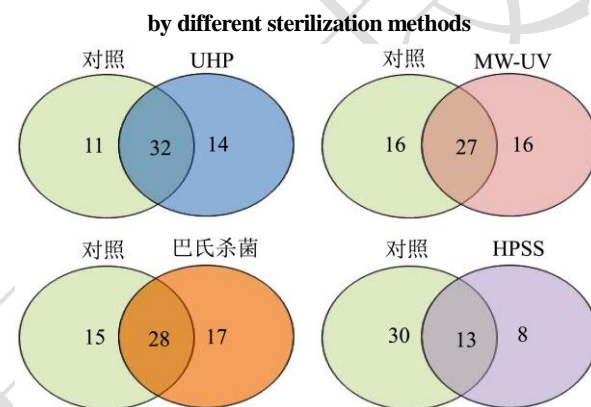


图4 不同杀菌方式香椿芽菜香气成分的差异韦恩图

Fig.4 Venn diagram showing aroma difference among *Toona sinensis* samples by different sterilization Methods

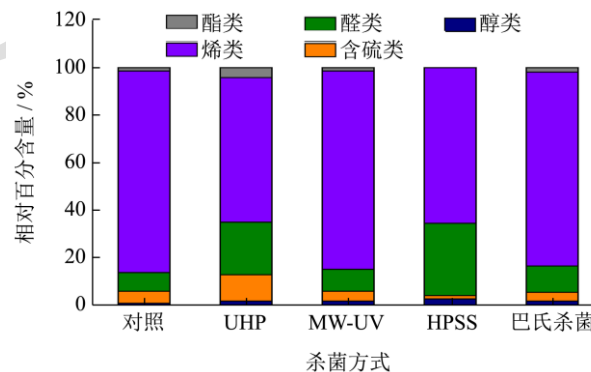


图5 不同杀菌方式香椿芽菜香气成分种类及其相对含量

Fig.5 Varieties and relative contents of volatile components in *Toona sinensis* by different sterilization methods

但经过不同杀菌处理后, 香椿芽菜的挥发性成分发生一定改变, 且不同处理方式的变化有较大差异。在对照组中, 醇类化合物相对含量最多的1-异辛烯-3-醇, 经过不同杀菌处理后这种物质的相对含量均增加, 4个处理组(UHP、MW-UV、HPSS和巴氏杀菌)分别增加108.33%、72.62%、69.05%和79.76%。

对照组样品中共检测出 43 种挥发性组分,以烯类、醛类、含硫类、醇类、酯类化合物为主,其中烯类化合物种类和相对含量最多,共 32 种单体,占有化合物含量的 84.54%,其次为醛类和含硫类,占比分别为 7.56%、5.14%,酯类和醇类共占比 2.75%。醇类化合物中含量最高的物质为 1-异辛烯-3-醇,占有挥发性组分的 0.84%;醛类化合物的主要成分为(Z)-2-庚烯醛,占比 4.16%;含硫类化合物只有 2,4-二甲基噻吩一种物质,占比 5.14%;烯类化合物的主要成分为含有 C₁₅ 的倍半萜烯化合物,共 28 个同分异构体,占比 81.7%;酯类化合物主要为正己酸乙酯,占比 1.47%。上述分析结果表明,构成香椿芽菜特殊香气的风味物质主要为含有 C₁₅ 的倍半萜烯化合物(具有辛香刺激的味道,阈值一般较低,在很多香辛植物中均有发现)、2,4-二甲基噻吩(具有香椿的特殊风味)以及(Z)-2-庚烯醛(具有油脂香、青草香和果香,构成香椿的植物清香气味),同时,醇类和酯类化合物的花香、果香、蔬菜香进一步修饰香椿芽菜的天然风味。

与对照组相比,MW-UV、巴氏杀菌和 HPSS 处理分别使 2,4-二甲基噻吩相对百分含量降低 18.87%、30.35%和 75.68%;UHP 处理增加 113.04%。这是因为 2,4-二甲基噻吩化学性质不稳定,加热处理会使其分解或改变^[24],而 UHP 技术由于常温处理而很好地保留含硫类物质。

(Z)-2-庚烯醛经过不同杀菌处理后相对含量均增加,其中 HPSS 和 UHP 处理增加幅度较大,分别增加 337.02%、166.83%,MW-UV、巴氏杀菌处理增加幅度较小,分别增加 35.10%、46.64%。

萜烯类化合物是香椿芽菜的主体香气成分,经过不同杀菌处理后,烯类化合物均有不同程度减少,其中,UHP 处理使其相对含量降低 28.16%,损失最大;其次是 HPSS,降低 22.49%;MW-UV 处理损失最小,相对含量降低 1.45%,其次是巴氏杀菌,相对含量降低 3.29%。经过 UHP 处理后,烯类化合物损失较多的成分有反式石竹烯、古巴烯、 β -蛇床烯、(-)-g-杜松烯以及蒎烯。这和王海翔等人研究结果相一致^[25-27],其团队发现超高压处理显著降低橙汁香气中柠檬烯的含量,且压力和温度是极显著的影响因素,这可能是因为高温高压条件下萜烯类化合物易发生水合和氧化反应,但反应机理还需做进一步的研究。

酯类化合物一般具有花香、果香,其在果蔬中的含量很少,但具有很高的香气值,因此对于果蔬呈味具有重要贡献,香椿芽菜中酯类化合物主要为正己酸乙酯。由表 3 知,UHP 处理、巴氏杀菌处理、MW-UV 处理后正己酸乙酯含量分别增加 98.33%、

25.04%、11.56%,HPSS 处理后正己酸乙酯消失。

3 结论

3.1 本研究以超高压杀菌技术(UHP)和新型非热联合杀菌技术(MW-UV)处理香椿芽菜,与传统热杀菌方式对比,通过对不同杀菌处理后的香椿芽菜进行菌落总数、色泽、亚硝酸盐含量、总黄酮、总多酚、总皂苷、总生物碱以及香气成分等指标的测定,探究杀菌方式对其品质特性的影响。

3.2 结果表明杀菌后香椿芽菜的色泽均表现出 L 值下降、a 值升高的趋势,但 UHP 处理后样品色泽与对照组最接近($p < 0.05$);四种杀菌方式中,UHP 技术更有利于保留香椿芽菜的黄酮、多酚、生物碱以及皂苷成分,但显著降低香气成分中的萜烯类化合物含量;MW-UV 技术处理后香椿芽菜的色泽变化较大,呈现褐变现象,但经其处理后香椿芽菜的香气成分组成及相对含量与未杀菌对照组的相似度最大。总体而言,UHP 技术和 MW-UV 技术均优于传统巴氏杀菌和 HPSS 方式,但仍需对两种方式的工艺进一步优化与结合才能达到最佳杀菌效果。

参考文献

- [1] 周翔宇.中国香椿属的研究[D].南京:南京农业大学,2005
ZHOU Xiang-yu. Studies on the genus *Toona* from China [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2005
- [2] 扶雄,张伟,朱思明,等.香椿叶多酚的提取分离及其体外对糖尿病关键酶活性的抑制作用[J].现代食品科技,2014,30(7):10-15,62
FU Xiong, ZHANG Wei, ZHU Si-ming, et al. Inhibitory activities of phenols from *Toona sinensis* leaves on key enzyme linked to type 2 diabetes *in vitro* [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30 (7): 10-15, 62
- [3] 黄诗琪,冯卫华,于立梅,等.香椿多酚抑菌特性研究 [J].食品科技,2013,38(11):212-216
HUANG Shi-qi, FENG Wei-hua, YU Li-mei, et al. Antimicrobial properties of polyphenol in *Toona sinensis* [J]. Food Science and Technology, 2013, 38(11):212-216
- [4] 赵二劳,冯冬艳,武宇芳,等.香椿叶提取物抗氧化及抑菌活性研究[J].河南工业大学学报,2013,34(6):69-72
ZHAO Er-lao, FENG Dong-yan, WU Yu-fang, et al. Study on antioxidant and antibacterial activities of extracts from *Toona sinensis* leaves [J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2013, 34(6): 69-72
- [5] Muhammad Kamran Khan, Khalil Ahmad, Sadia Hassan, et al. Effect of novel technologies on polyphenols during food

- processing [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2018, 45: 361-381
- [6] Dietrich Knorr, Volker Heinz, Roman Buckow. High pressure application for food biopolymers [J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics*, 2006, 1764 (3): 619-631
- [7] Zhi Yang, Sahraoui Chaib, Qinfen Gu, et al. Impact of pressure on physicochemical properties of starch dispersions [J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 68: 164-177
- [8] 赵芳,孙晓健,于鹏飞,等.不同冷杀菌技术对香椿贮藏期品质的影响[J].*食品研究与开发*,2018,39(4):188-192
ZHAO Fang, SUN Xiao-jian, YU Peng-fei, et al. Effects of different cold sterilization technology on quality change in *Toona sinensis* during storage [J]. *Food Research and Development*, 2018, 39(4): 188-192
- [9] Pervin Basaran,Ümran Akhan. Microwave irradiation of hazelnuts for the control of aflatoxin in producing *Aspergillus parasiticus* [J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2010, 11(1): 113-117
- [10] 靳志强,王顺喜.微波、紫外线与臭氧组合技术对霉菌及其毒素的协同影响[J].*西北农林科技大学学报(自然科学版)*,2018,46(4):147-154
JIN Zhi-qiang WANG Shun-xi. Synergistic effects of microwave, ultraviolet and ozone combination on mold spores and aflatoxin [J]. *Journal of Northwest A & F University (Natural Science Edition)*, 2018, 46(4): 147-154
- [11] 陈从瑾.香椿有效成分的提取纯化和生物活性研究[D].长沙:中南林业科技大学,2010
CHEN Cong-jin. Study on extraction, purification and activity of effective ingredients from *Toona Sinensis* (A. Juss.) Roem [D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2010
- [12] Huang Shi-qi, Ma Yan-li, Zhang Cheng-ting, et al. Bioaccessibility and antioxidant activity of phenolics in native and fermented *Prinsepia utilis* Royle seed during a simulated gastrointestinal digestion *in vitro* [J]. *Journal of Functional Foods*, 2017, 37: 354-362
- [13] 王昌禄,栾颖,陈志强,等.薄层分离-分光光度法测定楝科植物中三萜皂苷含量[J].*安徽农业科学*,2008,36(14):5708-5710,5712
WANG Chang-lu, LUAN Ying, CHEN Zhi-qiang, et al. Determination of triterpene saponins in melia plants by thin layer chromatography-spectrophotometry [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2008, 36(14):5708-5710, 5712
- [14] 杨慧,王赵改,史冠莹,等.烫漂时间对香椿嫩芽颜色及挥发性风味成分的影响研究[J].*核农学报*,2017,31(7):1339-1348
YANG Hui, WANG Zhao-gai, SHI Guan-ying, et al. Effects of blanching time on color and volatile components of *Toona sinensis* buds [J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2017, 31(7): 1339-1348
- [15] 马延岩.泡菜发酵过程中亚硝酸盐生成及降解机理研究[J].*食品科技*,2013,38(10):277-280
MA Yan-yan. The formation and degradation mechanism of nitrite in pickle [J]. *Food Science and Technology*, 2013, 38(10): 277-280
- [16] 刘晓英.泡菜中有机酸对亚硝酸盐降解作用及机理的初步研究[D].济南:山东农业大学,2013
LIU Xiao-ying. Research on nitrite degradation by organic acids in pickle fermentation [D]. Jinan: Shan Dong Agricultural University, 2013
- [17] Rodrigo Scherer, Ana Cecília Poloni Rybka, Cristiano Augusto Ballus, et al. Validation of a HPLC method for simultaneous determination of main organic acids in fruits and juices [J]. *Food Chemistry*, 2012, 135(1): 150-154
- [18] 刘常金.香椿[M].天津:天津科学技术出版社,2015
LIU Chang-jin. *Toona sinensis* [M]. Tianjin: Tianjin Science and Technology Publishing House, 2015
- [19] Santos M C, Salvador Â C, Domingues F M, et al. Use of high hydrostatic pressure to increase the content of xanthohumol in beer wort [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2006, 9: 2478-2485
- [20] 刘金璐,雷永平,王晓林,等.刺玫果总皂苷的提取方法及抗氧化活性研究 [J].*江苏农业科学*,2018,46(24):204-208
LIU Jin-lu, LEI Yong-jun, WANG Xiao-lin, et al. Study on extraction methods and antioxidant activity of total saponins from *Rosa davurica* Pall. fruit [J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2018, 46(24): 204-208
- [21] Xie Dao-tao, Wang Ya-qin, Kang Yun, et al. Microwave-assisted extraction of bioactive alkaloids from *Stephania sinica* [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 130(10): 173-181
- [22] Slađana Žilić, Burçe Ataç Mogol, Gül Akıllıoğlu, et al. Effects of extrusion, infrared and microwave processing on mallard reaction products and phenolic compounds in soybean [J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 2014, 94(1): 45-51

(下转第 155 页)