

基于 GC-IMS 技术分析加工关键单元对 NFC 比谢克幸甜瓜汁风味的影响

武东昕^{1,2}, 孟新涛², 马燕², 张婷², 张平², 潘俨^{2*}

(1. 新疆农业大学食品科学与药学院, 新疆乌鲁木齐 830052)

(2. 新疆农业科学院农产品贮藏加工研究所, 新疆乌鲁木齐 830091)

摘要: 采用气相离子迁移谱 (Gas chromatography-ion mobility spectroscopy, GC-IMS) 技术, 分析加工关键单元操作对 NFC (not from concentration, NFC) 比谢克幸甜瓜汁风味物质变化的影响, 从而为其生产加工提供一定理论指导。以市售的新鲜比谢克幸厚皮甜瓜为实验材料, 经过鲜榨、灭酶、均质、超声和灭菌 5 个操作单元加工获得 NFC 比谢克幸甜瓜汁。每个操作单元处理后取瓜汁样品, 经 GC-IMS 技术定性分析风味物质, 构建不同加工单元的瓜汁挥发性物质三维、二维地形图与指纹图谱及 PCA 分析。结果表明, 从 NFC 比谢克幸甜瓜汁中共检出挥发性物质 35 种 61 个, 其中醛类物质 7 种, 醇 9 种, 烃类 10 种, 酮类 5 种, 酯类 4 种。灭酶对瓜汁风味物质影响最大, 使瓜汁产生挥发性异味物质苯甲醛等, 同时促进丙酸乙酯等瓜汁主要呈香物质的形成。灭酶后甜瓜汁风味与其他加工单元操作处理后的瓜汁有明显差异。甜瓜汁主要呈香物质为醛类与酯类, 其他加工关键单元操作对瓜汁中风味物质具有一定影响, 可为控制 NFC 比谢克幸瓜汁制备过程中的加工参数、提高瓜汁的品质提供理论基础。

关键词: 气相离子迁移色谱 (GC-IMS); 加工关键单元; 比谢克幸瓜汁; 风味物质

文章编号: 1673-9078(2021)10-220-229

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.10.0159

Effects of Key Processing Units on the Flavor of NFC Bisekxing Melon Juice Based on GC-IMS Analysis

WU Dong-xin^{1,2}, MENG Xin-tao², MA Yan², ZHANG Ting², ZHANG Ping², PAN Yan^{2*}

(1.College of Pharmacy and Food Science, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China)(2.Institute of Agro-production Storage and Processing, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Urumqi 830091, China)

Abstract: The influence of key processing unit operations on the changes in the flavor compounds of NFC (not from concentration, NFC) Bisekxing melon juice by gas chromatography-ion mobility spectroscopy (GC-IMS), so as to provide certain theoretical guidance for its processing. Using the commercially available fresh thick-skinned muskmelon as the experimental material, NFC Bisekxing melon juice was processed through five operation units, fresh squeezing, enzyme inactivation, homogenization, ultrasound treatment and sterilization. GC-IMS was used to analyze qualitatively the flavor substances in the melon juice samples obtained after the processing step of each operation unit, and three-dimensional and two-dimensional topographic maps and fingerprints of the melon juice samples were constructed along with PCA analyses. The results showed that a total of 61 volatile substances belonging to 35 kinds of volatile substances were detected in the NFC Bisekxing melon juice, including 7 kinds of aldehydes, 9 kinds of alcohols, 10 kinds of hydrocarbons, 5 kinds of ketones, and 4 kinds of esters. Enzyme inactivation exerted the greatest impact on the flavor substances of melon juice, causing the melon juice to produce odor substances

引文格式:

武东昕,孟新涛,马燕,等.基于 GC-IMS 技术分析加工关键单元对 NFC 比谢克幸甜瓜汁风味的影响[J].现代食品科技,2021,37(10): 220-229

WU Dong-xin, MENG Xin-tao, MA Yan, et al. Effects of key processing units on the flavor of NFC bisekxing melon juice based on GC-IMS analysis [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(10): 220-229

收稿日期: 2021-02-10

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFD0400700; 2017YFD0400702; 2017YFD0400702-4)

作者简介: 武东昕 (1995-), 女, 研究生在读, 研究方向: 果蔬贮藏与加工, E-mail: wdx7666@163.com

通讯作者: 潘俨 (1979-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 农产品贮藏保鲜, E-mail: panyan1509@163.com

such as benzaldehyde, while promoting the formation of main aroma substances such as ethyl propionate. The flavor of melon juice after enzyme inactivation was significantly different from that of melon juice treated by other processing units. The main aroma substances of melon juice were aldehydes and esters. Other key processing unit operations had a certain influence on the flavor substances in melon juice. These results provide a theoretical basis for controlling the processing parameters in the preparation of NFC Bisekxing melon juice and improving the quality of melon juice.

Key words: gas chromatography-ion mobility spectroscopy (GC-IMS); key processing units; Bisekxing melon juice; flavor compounds

新疆厚皮甜瓜地方品种比谢克幸 (Bisekxing), 俗称“老汉瓜”, 种植于新疆南疆地区, 年产量 500 余 t。该甜瓜品种具有果肉清香可口、口感软绵、柔软多汁、营养丰富等特点^[1]。但比谢克幸瓜采后后熟快、鲜食期短、易软腐, 难以贮运外销, 又缺少有效的加工转化增值途径, 成为这一品种甜瓜难以规模发展并形成特色产业的“短板”^[2]。该品种可食比例高, 果肉出汁率高、色泽独特、汁液少渣、酸甜适口、而且香气清爽浓郁、风味品质突出, 与目前新疆厚皮甜瓜主栽品种的脆甜度高、香气浅淡、香型单一等鲜食品质明显不同^[3], 是适宜开发 NFC (Not from Concentration, NFC) 果汁高端加工产品的优质材料。果汁加工的榨汁、酶解、澄清、杀菌等操作单元对果汁香气成分的合成与分解有不同程度的影响, 会导致果汁特征风味减弱甚至品质劣变^[4]。而包括比谢克幸的多数品种甜瓜、果汁风味物质普遍存在热敏性^[5], 热加工易造成果汁营养和风味品质的劣质化^[6], 是目前甜瓜果汁一类产品开发和生产控制的技术难点。为此, 需要建立甜瓜果汁香气物质的检测识别方法, 评价和明确影响果汁加工风味品质形成和劣变的关键环节, 指导工艺优化。

气相离子迁移谱 (GC-IMS) 技术^[7]相比于气质色谱法 (Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 对挥发性物质具有较高的检测准确度及灵敏度, 样品无需前处理, 有效避免了挥发性物质的前处理流失, 并提高检测速度^[8]。作为一种痕量物质检测手段^[9], 该技术检测限极低并可区分同分异构体^[10]; IMS 技术不仅用于空气质量^[11]以及医疗^[12]检测, 在果蔬^[13]、肉禽、水产等农产品的复杂挥发性物质组分检测方面已有广泛应用^[14], 但未见 GC-IMS 技术在 NFC 果汁分析中的应用。因此, 本文旨在通过 GC-IMS 检测 NFC 比谢克幸瓜汁加工过程中经过鲜榨、灭酶、均质、超声、灭菌 5 个加工关键单元的香气成分种类变化, 建立不同加工单元 NFC 比谢克幸甜瓜汁风味品质的特征指纹图谱^[15], 结合 PCA 分析风味物质变化情况, 明确影响加工风味品质的关键单元, 以期为 NFC 比谢克幸甜瓜汁加工工艺的研发优化和生产质量控制提供鉴别评价的方法及标准。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

于 2020 年 7 月 1 日采自新疆喀什地区伽师县, 采收新鲜、成熟度均匀的比谢克幸甜瓜, 运输至新疆农业科学院试验冷库, 预冷至果实中心温度 5~10 °C, 可溶性固形物含量 8%~12%。

2-戊酮 (2-Pentanone)、2-己酮 (2-Hexanone)、2-庚酮 (2-heptanone)、2-辛酮 (2-Octanone)、2-壬酮 (2-nonanone) 等所有分离用有机溶剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

UHT-TS 高温/超高温瞬时杀菌机, 英国 Armfiel 公司; 分散机, 德国 IKA 公司; 超声波细胞粉碎机, 宁波新芝科技股份有限公司; 低温展示柜超净工作台, 青岛海尔特特种电冰柜有限公司; 气相离子迁移谱联用仪, 德国 G.A.S 公司。

1.3 GC-IMS 测定条件

顶空气相瓶内的孵化温度为 35 °C、孵化时间 10 min。色谱柱温度 35 °C、运行时间 20 min, 载气的流速梯度设置为 0~2 min 为 2.00 mL/min, 2~5 min 由 2.00 mL/min 升高至 50.00 mL/min, 5~10 min 增至 100.00 mL/min, 之后 10~15 min 保持 100.00 mL/min。顶空进样针温度 40 °C、进样量 1000 μL。

2-戊酮 (2-Pentanone)、2-己酮 (2-Hexanone)、2-庚酮 (2-heptanone)、2-辛酮 (2-Octanone)、2-壬酮 (2-nonanone) 作为标准品建立标准曲线, 确定样品中风味物质的保留时间。

1.4 NFC 甜瓜汁样品制备

将比谢克幸瓜清洗干净, 去皮、去籽后果肉切成小块, 用于榨汁, 120 目筛网过滤, 70 °C 灭酶 85 s, 均质 3 min, 超声波细胞粉碎机进一步破碎, 85 °C 杀菌 85 s, 灌装。收集每个加工环节之后的瓜汁样品, 备用。每份样本 3 个重复, 用于 GC-IMS 分析。

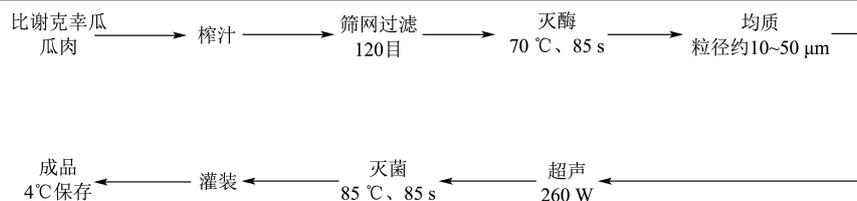


图 1 NFC 比谢克幸瓜汁制备流程图

Fig.1 Flow diagram of NFC Bisekxing melon juice production

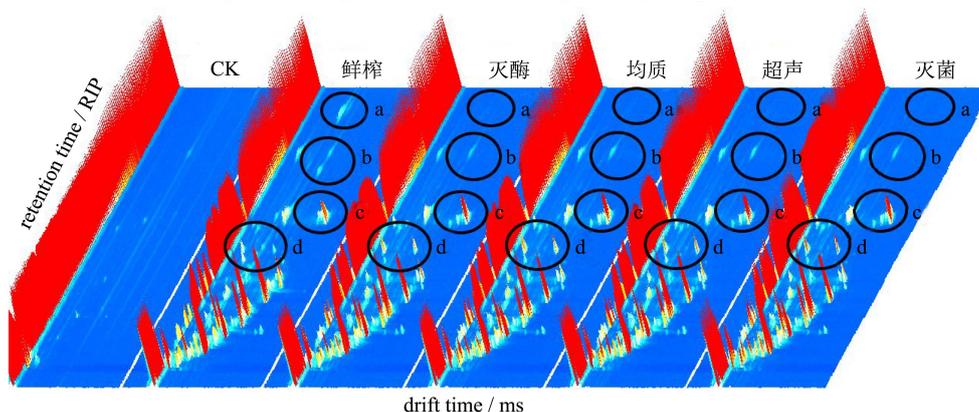


图 2 不同加工单元中 NFC 比谢克幸甜瓜汁挥发性物质的 GC-IMS 三维地形图

Fig.2 3D topographic plots of Flavor Compounds in NFC Bisekxing melon juice in different processing units

1.5 检测方法

以空气作 CK 参考对照, 利用 GC-IMS 检测鲜榨、灭酶、均质、超声、灭菌五个加工单元操作中 NFC 比谢克幸瓜汁香气成分。

1.6 数据处理

使用设备自带的 LAV (Laboratory Analytical Viewer) 分析软件, 通过 GC-IMS Library Search 检索 2014NIST 数据库和 IMS 数据库对特征风味物质定性分析, 使用 LAV 中 Reporter 和 Gallery 程序构建挥发性有机物的差异图谱和指纹图谱; 使用 dynamic PCA plug-ins 程序完成 PCA 分析。

2 结果与分析

2.1 不同加工关键单元 NFC 比谢克幸甜瓜汁

挥发性成分的 3D 差异动态分析

图 2 是通过分析软件 LAV 中的插件程序 Reporter 制作的在不同加工单元操作下 NFC 比谢克幸瓜汁挥发性成分的 3D 动态图。图中 X 轴表示 IMS 迁移时间(单位: ms), Y 轴表示保留时间(单位: s), 左侧红色垂直线表示反应离子峰 (Reaction ion peak, RIP)。RIP 右侧每一点代表一种挥发性有机物, 以蓝色为背景, 通过颜色的变化反应挥发性化合物含量, 浅蓝色为低

含量, 红色为高含量。由图可以看出, 鲜榨、灭酶、均质、超声和灭菌 5 个加工单元操作对瓜汁中挥发性物质存在一定影响, 部分化合物浓度呈升高或降低趋势, 并有新化合物出现。总体而言, 灭酶后瓜汁香气成分变化较为明显, 出现了新的物质 (图 2c 所示), 但在后续其他的加工操作中变化不大, 可能是因为灭酶的温度较高, 在钝酶的同时促使瓜汁中挥发性物质发生了一定反应, 使得部分化合物分解产生了新的化合物^[16]。

2.2 不同加工关键单元 NFC 比谢克幸甜瓜汁

挥发性成分的 2D 差异动态分析

利用 GC-IMS 技术得到的不同加工单元操作下 NFC 比谢克幸瓜汁挥发性物质的 2D 形态图 (图 3), 可以直观比较不同加工单元操作 NFC 比谢克幸瓜汁风味物质的变化差异。并使用软件 LAV, 将图 3 中特征挥发性物质变化较显著的信号点转换为数据, 直观区分不同加工单元操作下光谱点的变化。挥发性风味物质位于漂移时间 8.00~14.00 ms, 保留时间 0~1100 s 的地形图区域。当峰强度相同而漂移时间不同时, 由于挥发性化合物浓度不同以及载气流量不同, 使得同一种化合物被依次分离, 从而产生一个或多个信号点, 分别代表同一种挥发性化合物的单体、二聚体。可以看出, 不同加工单元操作下 NFC 比谢克幸瓜汁 GC-IMS 谱图信息各不相同, 从左到右依次为 CK、鲜

榨汁、灭酶汁、均质汁、超声汁、灭菌汁。

图3中不同加工单元操作中同一字母标记处,信号点强弱不同,信号峰强度有明显改变,说明挥发性风味物质含量在不同的加工单元操作中存在一定的差异。a区域中,经灭酶处理后鲜榨瓜汁中的物质消失; b区域中出现了新的风味物质,同时部分风味物质含量降低; c区域中风味物质含量经灭酶环节后明显降低及消失,在后续均质、超声、灭菌环节后没有明显变化, d区域特征风味物质含量经灭酶处理后明显降低,在均质、超声、灭菌环节后没有明显改变。总体而言,瓜汁在经过灭酶处理后,在后续均质、超声、灭菌处理后特征风味物质含量变化不明显。这说明灭酶环节对 NFC 比谢克幸瓜汁中风味物质的影响相对较大,可通过指纹图谱进行不同加工关键单元操作后瓜汁中挥发性风味物质对比,从而进一步研究瓜汁中挥发性风味物质的变化情况。

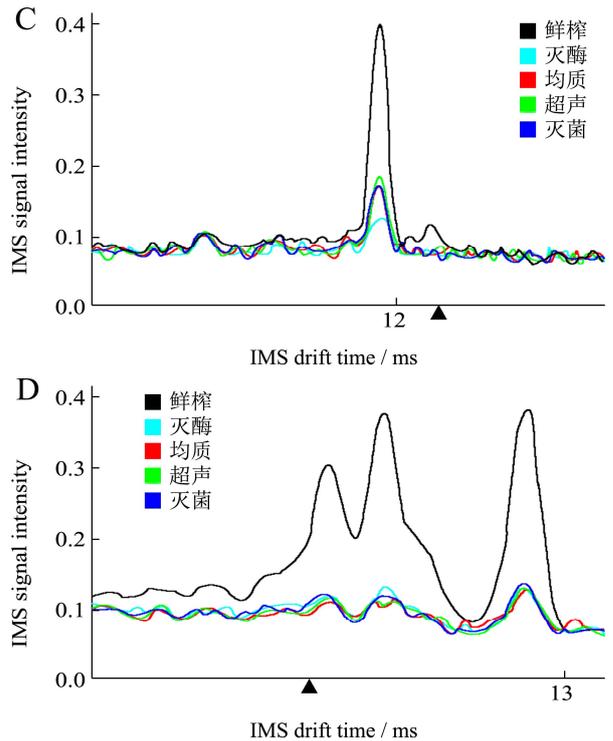
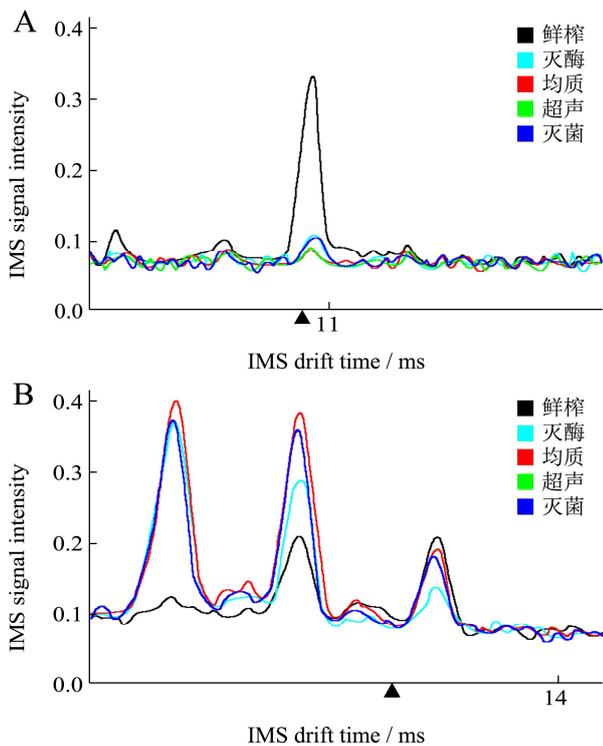
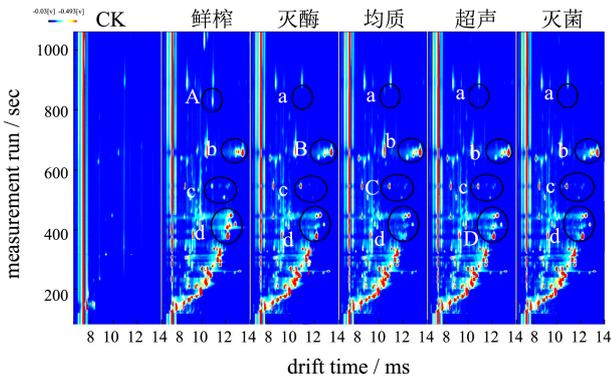


图3 不同加工单元中NFC比谢克幸甜瓜汁挥发性物质的GC-IMS二维地形图

Fig.3 2D topographic plots of Flavor Compounds in NFC Bisekxing melon juice in different processing units

注: 图 A、B、C、D 分别对应第一幅图中的 A、B、C、D。

0.0[V] 0.537[V]

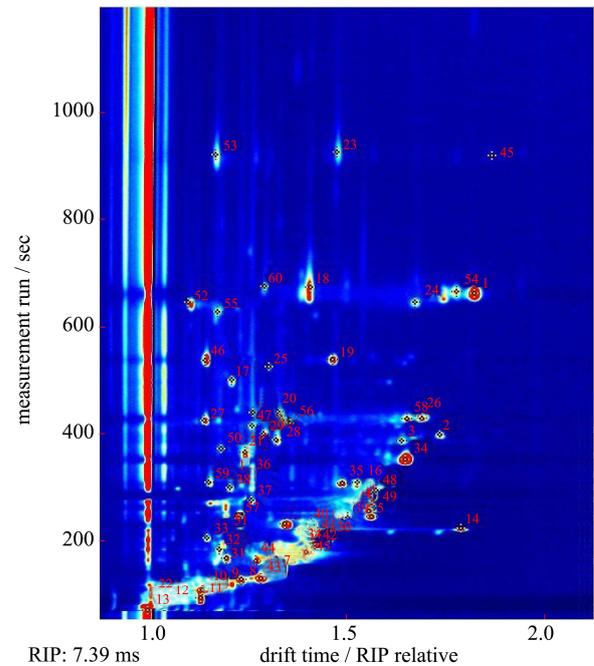


图4 NFC比谢克幸甜瓜汁挥发性化合物信号峰位置点

Fig.4 Signal peak location of volatile compound in NFC Bisekxing melon juice

2.3 不同加工关键单元 NFC 比谢克幸瓜汁挥

发性化合物定性分析

通过软件 GC-IMS library searcher 1.0.3 中的数据库 2014NIST 对 NFC 比谢克幸瓜汁特征风味物质进行定性分析, 以 C₄~C₉ 六种正酮做标准曲线用于保留指数计算, 通过离子迁移保留指数以及漂移时间, 计算每种挥发性物质的保留指数, 对挥发性风味物质进行了定性识别。如图 4 所示, 其横坐标代表挥发性物质迁移时间, 纵坐标代表挥发性物质保留时间, 每一个数字代表一种定性出的挥发性风味物质。结果显示, NFC 比谢克幸瓜汁挥发性风味物质共定性识别出 61 个 (35 种) 挥发性物质, 部分挥发性风味物质存在单

体和二聚体, 这种情况是由于在离子漂移检测到检测器的过程中, 离子与漂移气体的分子逆流碰撞, 且因为离子的大小形状不同而产生不同的漂移速度, 导致不同漂移时间的离子被单独检测。同时当质子亲和力和及信号强度不同时, 也会发生质子转移从而形成单体离子, 而在较高的浓度下, 也可能形成二聚体甚至多聚体, 以及发生高度质子化的聚合物离子^[17]。其中单体、二聚体的 CAS 号以及化学式均相同, 仅物质形态不同。表 1 为样品中挥发性物质鉴定表, 且图 4 中编号与表 1 中物质一一对应, 并在表 1 对化合物中英文名称、CAS 号、分子式、保留指数、保留时间以及漂移时间进行表示。结果显示 NFC 比谢克幸瓜汁中挥发性物质包括 7 种醛类, 9 种醇类, 10 种烃类, 5 种酮类, 4 种酯类。

表 1 NFC 比谢克幸瓜汁在不同关键加工单元操作的物质定性分析信息

Table 1 The information on identified compounds of NFC Bisekxing melon juice under different processing units

编号	化合物英文名称	化合物中文名称	CAS#	分子式	保留指数	保留时间/s	漂移时间/ms
1	Octanal	辛醛 (单体)	124-13-0	C ₈ H ₁₆ O	128.2	1003.4	1.8245
2	Isoamyl acetate	乙酸异戊酯 (单体)	123-92-2	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	871.9	3.9857
3	1-Hexanol	正己醇 (单体)	111-27-3	C ₆ H ₁₄ O	102.2	864.5	1.6435
4	1-pentanol	戊醇	71-41-0	C ₅ H ₁₂ O	88.1	766.7	1.5355
5	2,3,3-Trimethyl-pentane	异辛烷	560-21-4	C ₈ H ₁₈	114.2	747.7	1.5659
6	3-Methyl-3-buten-1-ol	3-甲基-3-丁烯-1-醇	763-32-6	C ₅ H ₁₀ O	86.1	733.2	1.3484
7	ethyl acetate	乙酸乙酯	141-78-6	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	603.4	1.3393
8	Propanol	丙醇	71-23-8	C ₃ H ₈ O	60.1	556.1	1.2389
9	Dibenzo[b,e]fluoranthene	二苯并[a, e]苯并菲	2997-45-7	C ₂₄ H ₁₄	302.4	532.5	1.1917
10	Propanal	丙醛 (单体)	123-38-6	C ₃ H ₆ O	58.1	494.4	1.1415
11	Ethanol	乙醇 (单体)	64-17-5	C ₂ H ₆ O	46.1	446.4	1.137
12	Ethanol	乙醇 (二聚体)	64-17-5	C ₂ H ₆ O	46.1	443.9	1.0518
13	Isoamyl acetate	乙酸异戊酯	123-92-2	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	873	1.2937
14	Methyltrimethoxysilane	甲基三甲氧基硅烷	1185-55-3	C ₄ H ₁₂ O ₃ Si	136.2	724.1	1.7925
15	Benzene	苯	71-43-2	C ₆ H ₆	78.1	662.7	1.4016
16	Meso-2,3-butanediol	2,3-丁二醇 (单体)	5341-95-7	C ₄ H ₁₀ O ₂	90.1	805.9	1.5309
17	alpha-Pinene	2-蒎烯 (单体)	80-56-8	C ₁₀ H ₁₆	136.2	943.3	1.3085
18	Octanal	辛醛 (二聚体)	124-13-0	C ₈ H ₁₆ O	128.2	1008.6	1.412
19	Benzaldehyde	苯甲醛 (单体)	100-52-7	C ₇ H ₆ O	106.1	949.6	1.4685
20	Heptanal	庚醛 (二聚体)	111-71-1	C ₇ H ₁₄ O	114.2	898.1	1.3306
21	(Z)-3-hexen-1-ol	叶醇	928-96-1	C ₆ H ₁₂ O	100.2	849	1.2487
22	Propanal	丙醛 (二聚体)	123-38-6	C ₃ H ₆ O	58.1	480.2	1.0174
23	1-Hexanol	正己醇 (二聚体)	111-27-3	C ₆ H ₁₄ O	102.2	871.3	1.3349
24	Limonene	柠檬烯	138-86-3	C ₁₀ H ₁₆	136.2	996	1.6768
25	alpha-Pinene	2-蒎烯 (单体)	80-56-8	C ₁₀ H ₁₆	136.2	943.3	1.3085
26	Heptanal	庚醛 (单体)	111-71-1	C ₇ H ₁₄ O	114.2	893.1	1.69
27	cyclohexanone	环己酮 (二聚体)	108-94-1	C ₆ H ₁₀ O	98.1	888.0	1.00

转下页

接上页

28	1-Hexanol	正己醇(二聚体)	111-27-3	C ₆ H ₁₄ O	102.2	865.1	1.3251
29	Isoamyl acetate	乙酸异戊酯(二聚体)	123-92-2	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	871.9	1.7393
30	ethyl propanoate	丙酸乙酯(单体)	105-37-3	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	703.9	1.4596
31	1-Butanol	正丁醇	71-36-3	C ₄ H ₁₀ O	74.1	643.3	1.2001
32	Pentanal	正戊醛(单体)	110-62-3	C ₅ H ₁₀ O	86.1	715.7	1.4298
33	ethyl propanoate	丙酸乙酯(二聚体)	105-37-3	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	703.9	1.1527
34	1-Hexanol	正己醇(单体)	111-27-3	C ₆ H ₁₄ O	102.2	840.2	1.6509
35	2-Hexanone	2-己酮(单体)	591-78-6	C ₆ H ₁₂ O	100.2	804.7	1.4923
36	Hexanal	己醛	66-25-1	C ₆ H ₁₂ O	100.2	818	1.2665
37	1-pentanol	戊醇	71-41-0	C ₅ H ₁₂ O	88.1	777.9	1.265
38	2-Hexanone	2-己酮(二聚体)	591-78-6	C ₆ H ₁₂ O	100.2	797.2	1.2093
39	2-Hexanone	2-己酮(单体)	591-78-6	C ₆ H ₁₂ O	100.2	746	1.5055
40	Pentanal	正戊醛(二聚体)	110-62-3	C ₅ H ₁₀ O	86.1	733.3	1.415
41	Pentanal	正戊醛	110-62-3	C ₅ H ₁₀ O	86.1	715.7	1.4298
42	Anal	正戊醛(单体)	110-62-3	C ₅ H ₁₀ O	86.1	687.8	1.4239
43	Butanal	正丁醛(单体)	123-72-8	C ₄ H ₈ O	72.1	558.6	1.2874
44	Butanal	正丁醛(二聚体)	123-72-8	C ₄ H ₈ O	72.1	633.2	1.2741
45	Propyl hexanoate	己酸丙酯	626-77-7	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.2	1101.6	1.8703
46	Benzaldehyde	苯甲醛(二聚体)	100-52-7	C ₇ H ₆ O	106.1	949.6	1.1475
47	2-heptanone	2-庚酮(二聚体)	110-43-0	C ₇ H ₁₄ O	114.2	882.5	1.2664
48	Hexanal	己醛	66-25-1	C ₆ H ₁₂ O	100.2	792.3	1.5779
49	1-methylcyclohexene	1-甲基环己烯	591-49-1	C ₇ H ₁₂	96.2	763.7	1.5722
50	2-hexenol	反式-2-己烯-1-醇	2305-21-7	C ₆ H ₁₂ O	100.2	854.2	1.1881
51	2,3-pentanedione	2,3-戊二酮	600-14-6	C ₅ H ₈ O ₂	100.1	716.7	1.2045
52	cyclohexanone	环己酮(单体)	108-94-1	C ₆ H ₁₀ O	98.1	888.3	1.1449
53	Alpha-Pinene	2-蒎烯(二聚体)	80-56-8	C ₁₀ H ₁₆	136.2	930.6	1.2132
54	Octanal	辛醛(单体)	124-13-0	C ₈ H ₁₆ O	128.2	1005	1.7797
55	Limonene	柠檬烯	138-86-3	C ₁₀ H ₁₆	136.2	988.7	1.1779
56	1-Hexano	正己醇(二聚体)	111-27-3	C ₆ H ₁₄ O	102.2	885.2	1.3614
57	Hexan-2-one	2-己酮(二聚体)	591-78-6	C ₆ H ₁₂ O	100.2	743.4	1.2319
58	1-Hexanol	正己醇(单体)	111-27-3	C ₆ H ₁₄ O	102.2	890.8	1.6563
59	Meso-2,3-butanediol	2,3-丁二醇(二聚体)	5341-95-7	C ₄ H ₁₀ O ₂	90.1	806.2	1.1552
60	Limonene	柠檬烯	138-86-3	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1009.3	1.2957
61	2-heptanone	2-庚酮(单体)	110-43-0	C ₇ H ₁₄ O	114.2	897.3	1.2672

注: 标注序号与信号峰位置点中化合物顺序一致。

2.4 不同加工关键单元 NFC 比谢克幸瓜汁挥发性物质指纹图谱的差异分析

根据 GC-IMS 技术软件 LAV 中的插件程序 Gallery Plot 生成的不同加工关键单元操作 NFC 比谢克幸瓜汁风味物质指纹图谱(见图 5), 能够直观的观察比较不同加工关键单元操作风味物质的动态变化差异情况。图中每一行代表一个加工关键操作单元瓜汁

样品中所含有的挥发性物质, 每个加工单元重复三次, 每一列是不同加工关键操作单元样品之间同一种挥发性物质的动态变化情况。其中图谱颜色由深至浅表示代表挥发性物质的含量由高到低。以图 5 为基础, 选择瓜汁在鲜榨、灭酶、均质、超声、灭菌 5 个连续加工单元操作处理过程中峰强度值变化明显的 8 种特征标记物质, 建立如图 6 所示的 NFC 比谢克幸瓜汁在不同加工关键单元操作的 8 种特征标记物质含量差异图。

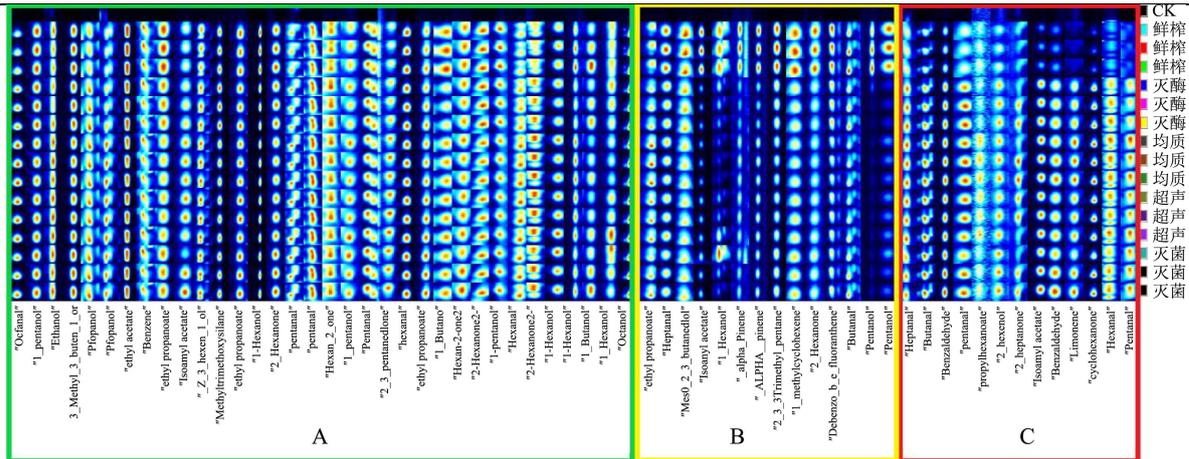


图5 NFC 比谢克幸瓜汁在不同加工单元操作的特征风味指纹图谱

Fig.5 The gallery plots of NFC Biseixing melon juice under different processing units

注：A 区域风味物质在各加工单元中无明显变化，B 区域风味物质在各加工环节中含量呈减小趋势，C 区域风味物质在各加工环节中含量呈增加趋势。

如图5所示,A 区域中中共有 21 种挥发性物质(9 种物质为二聚体), 其中醛类 4 种, 为辛醛、丙醛、正戊醛、己醛; 醇类 8 种, 为戊醇、乙醇、3-甲基-3-丁烯-1-醇、丙醇、叶醇、正己醇、正丁醇、2-己烯-1-醇; 酯类 3 种, 为乙酸乙酯、丙酸乙酯、乙酸异戊酯; 酮类 3 种, 为己酮、戊二酮、2-己酮; 炔类 2 种, 为苯、甲基三甲氧基硅烷。此 21 种挥发性物质在鲜榨、灭酶、均质、超声和灭菌 5 个瓜汁加工关键单元操作中一直存在且相对含量无明显变化, 说明不同加工关键单元的处理对这些物质没有明显影响。

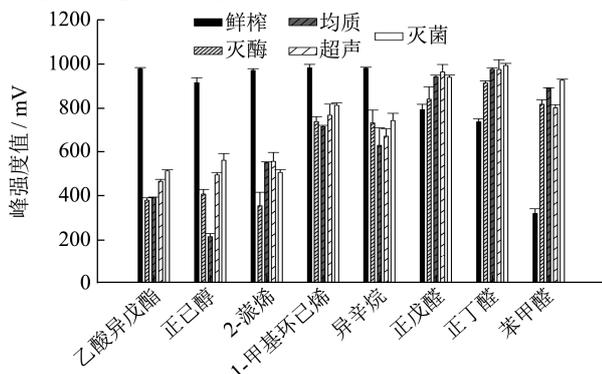


图6 NFC 比谢克幸瓜汁在不同加工单元操作的 8 种特征标记物质含量差异图

Fig.6 Differences in the content of 12 characteristic marker substances in different processing units of NFC Biseixing melon juice

B 区域中共有 12 种挥发性物质, 其中醛类物质 3 种, 为庚醛、正丁醛、正戊醛; 醇类物质 2 种, 为 2,3-丁二醇(内消旋)、正己醇; 酯类物质 2 种, 为丙酸乙酯、乙酸异戊酯; 酮类物质 1 种, 为己酮; 炔类物质 4 种, 为异辛烷、甲基环己烯、二苯并[a,e]苯并菲、2-萜烯。庚醛经过灭酶操作后, 峰值强度从鲜榨汁中

968.80/mV 降低到 827.27/mV, 经均质、超声和灭菌处理后降至 766.32/mV (图 6), 与鲜榨原汁相比, 庚醛在灭酶等操作后峰值相比鲜榨汁下降了 20.90%, 庚醛具有不愉悦的脂肪味^[16], 经灭酶等操作后发生了分解或转化, 对于瓜汁因庚醛含量高而存在不愉悦脂肪味的特性有所改善^[16]。正戊醛在鲜榨汁中峰值强度为 677.54/mV, 经灭酶操作处理后其峰值强度降低至 45.36/mV, 但在后续均质、超声与灭菌操作后没有明显改变, 可能是瓜汁在灭酶环节加热作用下, 醛类物质由于氧化降解从而产生交叉缩合反应^[17], 使得正戊醛含量减少。正己醇具有新鲜的青草味^[18], 其在鲜榨汁中峰值强度为 914.84/mV 经灭酶环节处理后峰值强度下降至 458.20/mV, 降低了 49.91%, 而经过均质环节处理后峰值强度下降至 213.69/mV, 与灭酶汁中正己醇峰值强度相比较下降了 53.32%, 在后续超声处理后峰值强度又上升了 56.58%, 瓜汁在灭酶、均质与超声处理后正己醇的峰值强度变化幅度相对较大, 其中经过灭酶环节可能是由于热处理促进了醇类物质向酯类物质的转化^[19], 而均质操作会使瓜汁中细胞破碎, 导致挥发性物质在加工过程中产生损失, 超声处理后正己醇峰值强度上升的原因可能是由于超声处理使得部分键合态物质被释放, 从而产生新的游离态的芳香物质^[20]。丙酸乙酯具有强烈的果香, 是甜瓜中主要的风味物质, 该物质在加工过程中峰值强度变化较小, 说明此加工单元操作, 对该风味物质有良好的保持作用。己酮在加工过程中含量变化较为明显, 其在鲜榨汁中峰值强度为 985.03/mV, 灭酶后峰值强度降低至 602.84/mV, 下降了 38.80%, 这可能是由于瓜汁经灭酶后形成了内酯类化合物^[21], 而超声后瓜汁峰值强度与均质后果汁中己酮峰值强度相比上升了 8.61%, 这

可能是由于超声作用使得瓜汁中醇类物质氧化从而生成酮^[16]。烃类物质异辛烷、甲基环己烯、二苯并[a,e]苯并菲、2-蒎烯在瓜汁灭酶处理后物质含量变化较为明显,其中异辛烷、甲基环己烯、二苯并[a,e]苯并菲物质含量经灭酶与均质处理后峰值强度有不同程度下降,且均质操作后这三种物质含量下降明显,这是由于均质操作可对瓜汁进行脱气,而脱气会在一定程度上导致瓜汁中芳香物质的损失^[22],2-蒎烯具有松木味,其在灭酶环节峰值强度下降了63.13%,并于后续加工操作中无明显改变,可能是由于热处理对于 β -蒎烯影响较大^[23]。

C区域中共有11种物质,醛类物质5种,为庚醛、正丁醛、苯甲醛、正戊醛、己醛;醇类物质1种,为反式-2-己烯-1-醇;酯类物质2种,为己酸丙酯、乙酸异戊酯;酮类物质2种,为庚酮、环己酮;烃类物质1种,为柠檬烯。该区域中苯甲醛、乙酸丙酯及柠檬烯在加工过程中芳香物质含量变化最为明显,其中苯甲醛具有杏仁味,是果汁中一种挥发性异味物质,其在鲜榨汁中峰值强度为73.20/mV、灭酶汁中峰值强度为809.68/mV、均质汁中峰值强度为986.49/mV、超声汁中峰值强度为867.12/mV、灭菌汁中峰值强度为855.86/mV,根据峰值强度可见,苯甲醛在鲜榨汁中含量极低,经灭酶环节后陡增了90.96%,并于后续加工环节中变化并不明显,可能是由于经过灭酶环节加热后通过亮氨酸、苯丙氨酸等通过strecker降解反应产生^[24]。乙酸丙酯具有果香,其在鲜榨汁中峰值强度为594.59/mV,该物质在瓜汁灭酶、均质操作后无明显变化,在超声后含量增加了29.12%,这可能是由于超声环节使得瓜汁中的醇、醛类等物质转化为了酯类物质^[20]。烃类物质柠檬烯具有柑橘味,其在鲜榨汁中峰值强度为677.54/mV,经灭酶操作后柠檬烯含量升高了16.87%,而在其它加工关键单元操作处理后无明显改变。

鲜榨甜瓜汁中芳香物质基础主要为醛类和酯类组分^[16]并且在NFC比谢克幸瓜汁加工操作过程中酯、醛类的变化最为显著。而使得瓜汁产生异味的成分较为复杂,主要来自于具有发酵、腐烂味的醛类等物质有关^[25],如本文中经加热处理后产生的挥发性异味成分苯甲醛,这同时说明可适当调整瓜汁灭酶、灭菌相关热处理操作参数,从而更好地保持瓜汁中主要呈香物质。因此,甜瓜加工后瓜汁中的异味不仅来自于原有芳香物质的消失,新生成的芳香物质对瓜汁整体香气具有很大影响^[16]。其中主要呈香物质酯类具有“水果”香味,在香气浓郁的甜瓜果实中其挥发性具有主导性^[26],但不同的酯类物质性质不同,因此会出现酯类

物质含量变化的情况^[27],本文中具有果香味的丙酸乙酯在加工中均质环节后发生了大量逸散,而同样具有果香的乙酸丙酯在瓜汁经过超声处理后促进醇、醛氧化成酯,使得乙酸丙酯瓜汁中含量明显上升,这与易俊杰^[28]在苹果汁热处理过程质量变化的研究所得出的瓜汁中的醇类物质会被酯化为可挥发性酯,从而导致醇类物质含量降低的研究相符。因此,可适当调整瓜汁加工处理均质及超声处理参数,从而降低瓜汁中芳香物质的逸散情况。此外,加工过程中风味物质的变化也可能是加工单元操作使得不同种类风味物质之间发生了转化反应引起的,如醛类向醇类的转化以及醇类向酯类物质的转化等^[29]。

综上所述,构成影响NFC比谢克幸瓜汁风味品质的最主要加工关键单元操作为灭酶环节,故瓜汁加工过程中应严格把控灭酶环节的加工参数,从而避免瓜汁中不愉快风味物质的形成。

2.5 不同加工关键单元 NFC 比谢克幸甜瓜汁

挥发性物质主成分特征分析

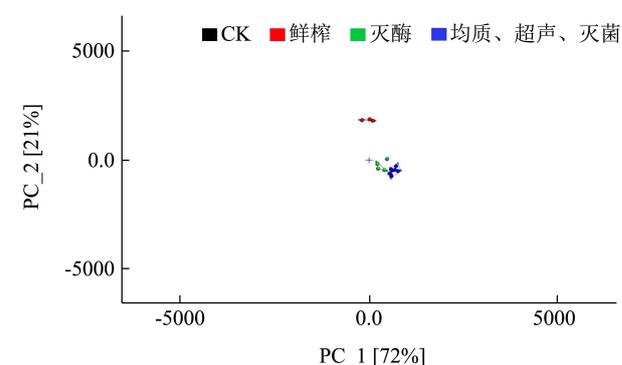


图7 NFC比谢克幸瓜汁在不同加工单元操作的特征风味物质PCA分析图

Fig.7 PCA results for classification analysis of NFC Bixing melon juice under different processing units

依据图5构建的不同加工关键单元操作NFC比谢克幸瓜汁特征风味物质动态变化的离子迁移色谱指纹图谱,采用dynamic PCA plug-ins插件程序进行PCA处理,观察不同加工关键单元操作NFC比谢克幸瓜汁特征风味动态变化特征,更直观地分析不同加工关键单元操作NFC比谢克幸瓜汁的风味物质差异。图7中红色的点为鲜榨汁样品,绿色的点为灭酶汁样品,蓝色的点为均质汁、超声汁、灭菌汁样品。可看出主成分1和主成分2的贡献率之和达到了93%,鲜榨汁与灭酶汁样品特征风味物质可被明显区分,而均质、超声、灭菌样品特征风味物质差异不明显,部分样品间具有轻微折叠。综上可知,NFC比谢克幸瓜汁中的

风味物质在不同加工关键单元操作下,组间和组内样品特征风味具有一定的差异,说明灭酶操作对 NFC 比谢克幸瓜汁风味有较大的影响,与前面指纹图谱所得到的结论一致,而结合指纹图谱以及峰值图可知,灭酶操作影响较大的物质包括乙酸异戊酯、正丁醇、苯甲醛等物质,说明这几种物质在灭酶操作处理中处于主导位置。

3 结论

本研究采用 NFC 瓜汁加工工艺,使用 GC-IMS 技术对不同加工关键单元操作下 NFC 比谢克幸瓜汁中挥发性化合物进行有效的分离、检测,共鉴定出 61 个(35 种)化合物,包括 7 种醛类,9 种醇类,5 种烯类,2 种烷类,5 种酮类,3 种苯类,4 种酯类。GC-IMS 谱图以及 PCA 分析了连续加工关键单元操作下 NFC 比谢克幸瓜汁挥发性化合物的变化情况。结果发现,鲜榨汁中芳香物质丰富,主要呈香物质为醛类、酯类,其中灭酶与超声单元操作下瓜汁中挥发性物质含量变化相对明显。灭酶环节后果汁中醛类物质含量出现上升,如产生了具有苦杏仁味的新的挥发性异味成分苯甲醛,酯类物质含量出现了下降,如含有香蕉和梨子香气的乙酸异戊酯含量明显降低,超声环节后瓜汁含有果香的瓜汁主要呈香物质乙酸丙酯含量明显上升。在其他关键加工单元处理后果汁中风味物质存在一定变化,但影响较小。因此采用 GC-IMS 技术对 NFC 比谢克幸瓜汁加工过程中鲜榨、灭酶、均质、超声、灭菌环节进行风味物质进行分析,对 NFC 比谢克幸瓜汁的品质鉴别及加工操作具有一定的指导作用。

参考文献

- [1] 罗云波,生吉萍.园艺产品贮藏加工学:贮藏篇[M].2 版,北京:中国农业大学出版社,2010:85
LUO Yun-bo, SHENG Ji-ping. Horticultural Product Storage and Processing: Storage [M]. 2 Edition, Beijing: China Agricultural University Press, 2010: 85
- [2] 李超,杨英,郑贺云,等.新疆“老汉瓜”类甜瓜品种表型遗传多样性分析[J].新疆农业科学,2020,57(9):1650-1661
LI Chao, YANG Ying, ZHENG He-yun, et al. Analysis of phenotypic genetic diversity of "old man melon" melon varieties in Xinjiang [J]. Xinjiang Agricultural Sciences, 2020, 57(9): 1650-1661
- [3] 杜娟,热比古丽·哈力克,沙吾提·阿布拉江,等.设施老汉瓜采后干制技术研究[J].农产品加工,2020,498(4):30-32
DU Juan, Rebiguli-Halik, Shawuti-Abulajiang, et al. Research on post-harvest drying technology of old man melonsin facilities [J]. Farm Products Processing, 2020, 498(4): 30-32
- [4] 皋香.菠萝蜜主要风味成分及其在果汁加工中的变化研究[D].海口:海南大学,2014
GAO Xiang. Research on the main flavor components of jackfruit and their changes in juice processing [D]. Haikou: Hainan University, 2014
- [5] 侯思涵.超高压对哈密瓜汁中关键酶、氨基酸及理化指标影响的研究[D].石河子:石河子大学,2018
HOU Si-han. Study on the effect of ultra-high pressure on key enzymes, amino acids and physical and chemical indicators in cantaloupe juice [D]. Shihezi: Shihezi University, 2018
- [6] 马永昆,陈计峦,胡小松,等.超高压鲜榨哈密瓜汁加工工艺技术的研究[J].食品工业科技,2004,4:75-77
MA Yong-kun, CHEN Ji-luan, HU Xiao-song, et al. Research on processing technology of ultra-high pressure fresh squeezed cantaloupe juice [J]. Food Industry Science and Technology, 2004, 4: 75-77
- [7] 徐淑武.离子迁移谱检测技术原理及其应用中的问题研究[D].上海:华东师范大学,2004
XU Shu-wu. Research on the principles of ion mobility spectroscopy detection technology and problems in its application [D]. Shanghai: East China Normal University, 2004
- [8] Cumerasr, Figueras E, Davis C E, et al. Review on ion mobility spectrometry (part 1: current instrumentation) [J]. The Analyst, 2015, 140(5): 1376-1390
- [9] Eiceman G A, Karpas Z. Ion Mobility Spectrometry [M]. USA: CRC Press, 1994
- [10] Eiceman G A. Gas phase studies on terpenes by ion mobility spectrometry using different atmospheric pressure chemical ionization techniques [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2005, 2(46): 19-28
- [11] 孙燕桥,郭欣,侯晨.气相色谱-离子迁移谱联用技术用于舱室空气质量检测的可行性[J].分析仪器,2013,6:57-60
SUN Yan-qiao, GUO Xin, HOU Chen. Feasibility of gas chroma-tography-ion migration spectrometry for the detection of cabin air quality [J]. Analytical Instruments, 2013, 6: 57-60
- [12] 詹萍,李卫国,马永光,等.风味指纹图谱研究现状及其在食品中的应用[J].食品工业,2014,35(4):175-179
ZHAN Ping, LI Wei-guo, MA Yong-guang, et al. Study on flavor fingerprint and its application in food [J]. Food Industry, 2014, 35(4): 175-179

- [13] 李亚会,龚霄,任芳,等.基于气相离子迁移谱分析不同贮藏条件下番荔枝的风味变化[J].食品工业科技,2019,40(18): 263-266
LI Ya-hui, GONG Xiao, REN Fang, et al. Flavor changes of *Annona squamosa* L. under different storage conditions by GC-IMS [J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(18): 263-266
- [14] 林琅,牛云蔚,马军,等.离子迁移谱在食品安全快速检验中应用研究进展[J].粮食与油脂,2013,26(11):4-7
LIN Lang, NIU Yun-wei, MA Jun, et al. Research progress in the application of ion mobility spectroscopy in rapid food safety inspection [J]. Cereals and Oils, 2013, 26(11): 4-7
- [15] Guo Y, Chen D, Dong Y F, et al. Characteristic volatiles fingerprints and changes of volatile compounds in fresh and dried *Tricholoma matsutake* singer by HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS [J]. Journal of Chroma-tography: B, 2018, 1099: 46-55
- [16] 孙钰清.多酚对热加工甜瓜汁异味生成的抑制作用研究[D].北京:中国农业科学院,2020
SUN Yu-qing. The inhibitory effect of polyphenols on the peculiar smell of heat-processed melon juice [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2020
- [17] Sascha Liedtke, Luzia Seifert, Norman Ahlmann, et al. Coupling laser desorption with gas chromatography and ion mobility spectrometry for improved olive oil characterization [J]. Food Chemistry Volume, 2018, 255: 323-331
- [18] Fagerston I S. Thermal degradation of carbohydrates; a review [J]. J Agric Food Chem, 1969, 17(4): 747-750
- [19] Obando J M, Moreno E, García J, et al. Climacteric or non-climacteric behavior in melon fruit: 1. Aroma volatiles [J]. Postharvest Biology and Technology, 2008, 49: 27-37
- [20] Yahyaoui F E, Wongs-Aree C, Latchã A, et al. Molecular and biochemical characteristics of a gene encoding an alcohol acyl-transferase involved in the generation of aroma volatile esters during melon ripening [J]. Febs Journal, 2002, 269(9): 2359-2366
- [21] 林雯雯.超声处理对鲜榨橙汁香气物质的影响及其机理研究[D]杭州:浙江大学,2015
LIN Wen-wen. The effect of ultrasonic treatment on the aroma of freshly squeezed orange juice and its mechanism [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015
- [22] 王万厚,母智深.UHT 热处理对牛奶中风味物质的影响[J].中国乳品工业,2012,40(4):36-38,50
WANG Wan-hou, MU Zhi-shen. Effect of UHT heat treatment on flavor substances in milk [J]. China Dairy Industry, 2012, 40(4): 36-38, 50
- [23] Jordan M J, Goodner K L, Laenc A J. Deaeration and pasteurization effects on the orange juice aromatic fraction [J]. LWT - Food Science and Technology, 2003, 36(4): 391-396
- [24] 柳中,阚建全,李银聪,等.不同方法提取的海南黑、白胡椒香气物质 GC-MS 比较分析[J].食品工业科技,2012,33(2): 175-179
LIU Zhong, KAN Jian-quan, LI Yin-cong, et al. Comparative analysis of aroma substances of Hainan black and white pepper extracted by different methods by GC-MS [J]. Food Industry Science and Technology, 2012, 33(2): 175-179
- [25] Schonberg A, Moubacher R. The strecker degradation of α -amino acids [J]. Chemical Reviews, 1952, 50(2): 261-277
- [26] 马永昆.热力、非热力处理对哈密瓜汁香气、酶和微生物的影响[D].北京:中国农业大学,2005
MA Yong-kun. Effects of thermal and non-thermal treatments on the aroma, enzymes and microorganisms of cantaloupe juice [D]. Beijing: China Agricultural University, 2005
- [27] YU Wei-song, ZHANG Yi-zhi, LIN Ying-nan, et al. Differential sensitivity to thermal processing of two muskmelon cultivars with contrasting differences in aroma profile [J]. LWT, 2021, 138: 110769
- [28] Kumazawa K, Masuda H. Effect of pH on the thermal stability of potent roasty odorants, 3-mercapto-3-methylbutyl esters, in coffee drink [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51: 8032-8035
- [29] Yi J, Kebede B T, Grauwet T, et al. Comparing the impact of high-pressure processing and thermal processing on quality of “Hayward” and “Jintao” kiwifruit purée: untargeted headspace fingerprinting and targeted approaches [J]. Food & Bioprocess Technology, 2016, 9(12): 1-11