

# 不同剂量率辐照对酵母抽提物自由基和挥发成分的影响

耿胜荣, 熊光权, 夏和舟, 廖涛, 李新

(湖北省农业科学院农产品加工与核农技术研究所, 湖北省农产品辐照加工中心, 湖北武汉 430064)

**摘要:** 酵母抽提物 (Yeast extract, YE) 经 60、480 Gy/min 剂量率钴源和 12000 Gy/min 剂量率加速器辐照后, 采用 GC-MS 测定挥发成分, 并与五种目标氨基酸辐照挥发成分进行对比研究, 探索酵母抽提物挥发物质的组成及氨基酸来源; 通过 ESR 技术测定进一步分析自由基与剂量率的关系, 研究剂量率对减少辐照损伤的作用和机理。结果表明, YE 辐照挥发成分 6 种最主要的成分为丙酮、乙酸、二甲基二硫、甲苯、2,6-二甲基吡嗪和苯甲醛, 并且随照后时间的延长呈先增加后减少趋势; 挥发成分由甲硫氨酸、丙氨酸和苯丙氨酸辐照降解生成; 8 kGy 相同剂量辐照, 三种处理的 YE 挥发成分产生量: 60 Gy/min > 480 Gy/min > 加速器。辐照 YE 自由基峰呈双连峰, 峰型随剂量率和剂量的增加而变化; 60 Gy/min 钴源辐照时, 自由基浓度 (A) 与吸收剂量 (D) 的关系为:  $A=4363.5D+4873.9$ ,  $R^2=0.9826$ ; 8 kGy 相同剂量辐照, 三种处理的 YE 自由基浓度: 480 Gy/min < 加速器 < 60 Gy/min。可见, 高剂量率辐照可减少酵母抽提物自由基浓度, 降低酵母抽提物辐照挥发成分的产生量。

**关键词:** 酵母抽提物; 剂量率; 辐照; 自由基; 挥发成分

文章编号: 1673-9078(2014)6-168-173

## Effect of Different Dosage Rates on Radical Content and Volatile Compounds of Irradiated Yeast Extract

GENG Sheng-rong, XIONG Guang-quan, XIA He-zhou, LIAO Tao, LI Xin

(Institute for Farm Products Processing and Nuclear-Agricultural Technology, Hubei Academy of Agricultural Sciences, Hubei Innovation Center of Agricultural Science and Technology, Wuhan 430064, China)

**Abstract:** Yeast extract (YE) was irradiated respectively by  $\gamma$ -rays with dosage rate of 60 and 480 Gy/min and electron beams of 12000 Gy/min. The volatile compounds from irradiated YE and five kinds of target amino acid-water solutions were detected by gas chromatograph-mass spectrometer-computer (GC-MS), the composition of YE volatile compounds and their amino acid source were investigated. The radical characteristics of irradiation YE were researched by electron spin resonance (ESR) and the mechanism of dosage rate on reducing irradiation damage was studied. Results showed that the six same volatile compounds from three irradiation treatments were acetone, acetic acid, methyl disulfide, toluene, 2,6-dimethyl-pyrazine and benzaldehyde. The number of volatile compounds and YE content increased during the first 14 days and then decreased during 14~35 days after irradiation. The essential constituents of amino acids were Met, Ala and Phe from YE degradation. The order of volatile content of YE with same absorbed dosage was: 60 Gy/min  $\gamma$ -rays > 480 Gy/min  $\gamma$ -rays > electron beams. The ESR spectrum of YE was a double peak and the peak changed with dosage and dosage rate. YE irradiated by 60 Gy/min  $\gamma$ -rays was detected by ESR and showed that the ESR signal intensity was positively correlated with absorbed dosage and the linear fitting equation was:  $A=4363.5D+4873.9$ ,  $R^2=0.9826$ . The sequence of ESR signal intensity of YE with same absorbed dosage was: 480 Gy/min  $\gamma$ -rays < electron beams < 60 Gy/min  $\gamma$ -rays. Therefore, high dosage rate irradiation can produce low radical intensity and reduce the volatile content production.

**Key words:** yeast extract; dosage rate; irradiate; radical; volatile

酵母抽提物 (yeast extract, YE) 是一种以面包酵

收稿日期: 2014-01-07

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11105048); 湖北省农产品辐照工程技术中心

作者简介: 耿胜荣 (1979-), 女, 硕士, 助理研究员, 主要从事高分子辐射改性及机理研究

母、啤酒酵母或葡萄酒酵母为原料, 采用自溶法或加酶水解工艺, 经分离、脱色而成的粉状、膏状产品, 是优质干鲜食品调味料和微生物培养基的重要原料。由于含有大量蛋白质、氨基酸、维生素和矿物质, YE 极易被微生物污染而变质。为保证食品安全性和较好的口感, YE 常采用辐照灭菌法杀灭有害微生物。然

而, YE 中的蛋白质、氨基酸等营养成分在辐照过程中发生辐照降解反应, 产生小分子挥发成分, 呈现不愉快的气味, 一定程度上影响消费者对它的接受程度<sup>[1]</sup>。辐照 YE 不愉快挥发成分的生成, 其微观过程在于电离辐射将能量传递给 YE 中的氨基酸和蛋白分子, 引起·OH、H·、eaq·、HO<sub>2</sub>·、O<sub>2</sub><sup>-</sup>·、RCH·CO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NH<sub>3</sub><sup>+</sup>·C·(R)CO<sub>2</sub><sup>-</sup>等自由基的产生<sup>[2]</sup>, 自由基间、自由基与分子间、分子内、分子间进行多级反应, 最终累积为氨基酸和蛋白分子的交联、断裂及其他变化<sup>[3]</sup>。自由基是挥发成分的中间产物, 在辐照能量与挥发成分间起着桥梁作用。我国辐照设备在食品灭菌方面的早期阶段, 以保证食品卫生学安全为目标的辐照生物学效应研究和应用较多, 关于食品品质和营养方面的辐照化学效应的关注不足, 关于 YE 的研究报道重在风味、成分、产品开发、技术改进等<sup>[4-6]</sup>, 辐照灭菌工艺优化研究少有报道。随着经济和食品加工业的大力发展, 大型钴源、高速电子加速器的逐步兴建和投入使用。由于剂量率、能量传递介质、传递速度和穿透力都发生变化, 必将形成新的化学效应<sup>[2]</sup>。因此, 建立适应于新设备的高剂量率条件下的短时食品辐照灭菌工艺迫在眉睫。

本研究以风靡全球的调味品主要原料-YE 为试验对象, 借助食品风味物质常用分析检测的方法-固相微萃取技术 (solid phase microextraction, SPME) 和气相色谱-质谱联用技术 (Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)<sup>[7-9]</sup>, 分析 YE 辐照灭菌后的挥发成分组成、挥发成分的氨基酸来源以及挥发成分在照后贮藏期的变化, 并结合电子自旋共振技术 (electron spin resonance, ESR)<sup>[10]</sup>, 测定辐照后 YE 中长寿命自由基含量, 研究剂量率-自由基和挥发成分间的关系, 分析剂量率效应对 YE 辐照风味物质的影响, 为建立适应高剂量率大型辐照设备的 YE 灭菌工艺提供理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂与仪器

LM808 试剂级酵母浸膏和安琪酵母自溶粉, 湖北安琪酵母有限公司产; L-甲硫氨酸和 L-苯丙氨酸, BR 级, 国药集团化学有限公司; 丙氨酸, 纯度大于 98%, biosharp 分装; 亮氨酸, 纯度大于 98.5%, biosharp 分装; L-谷氨酸, 纯度大于 99%, Genview 分装。

钴源 1: 装源量 33 万居里, 湖北省辐照实验中心; 钴源 2: 装源量 253 万居里, 深圳市金鹏源辐照技术有限公司; 加速器: 10 MeV, 15 KW, 深圳戈瑞辐照科

技有限公司; 电子顺磁共振波谱仪: JES-FA200, 日本电子株式会社; 7890A/5975C 气相色谱质谱联用仪、SPME 手动进样手柄、75 μm CAR/PDMS 纤维头、40 mL 顶空采样瓶, 美国 Agilent 公司; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 郑州长城科工贸有限公司。

### 1.2 实验设计

YE 挥发成分组成及变化: 向 40 mL 顶空采样瓶中封装 4 g 酵母浸膏共 12 份, 经钴源 1 辐照 8 kGy 后, 放置在 4 °C 冰箱中贮藏, 采用 SPME 和 GC-MS 每 7 d 检测挥发成分;

YE 挥发成分来源: 向 15 个采样瓶中分别称取苯丙氨酸、甲硫氨酸、亮氨酸、丙氨酸和谷氨酸各 2 mg, 每种氨基酸 3 个平行, 加双蒸水 2 mL 配制成 1 mg/mL 的溶液, 经钴源 1 辐照 8 kGy 后, 采用 SPME 和 GC-MS 立即测定挥发成分;

不同剂量率 (60 Gy/min、480 Gy/min 钴源和 120000 Gy/min 加速器) 辐照试验: 向 40 mL 顶空采样瓶中封装 4 g 酵母浸膏, 共 12 瓶。浸膏样品经钴源 1、钴源 2 和加速器分别辐照 8 kGy 后, 4 °C 冰箱中贮藏, 于第 7 d 时测定挥发成分, 以未辐照样品为对照; 用自封口袋封装 2 g 每份酵母浸粉, 共 12 份, 以同样的方法辐照, 未辐照样品为对照, 于第 7 d 采用 ESR 测定自由基含量;

不同剂量辐照试验: 用自封口袋封装 2 g 每份酵母浸粉, 共 18 份, 经钴源 1 辐照 0~16 kGy 后, 于第 7 d 测定自由基含量。

以上试验均重复 3 次, 取平均值。

### 1.3 辐照处理

剂量率受源强、源板排列方法、受照物体离源的距离、物质密度等多因素影响。当采用静态辐照时, 剂量率是固定不变的, 但实际生产中以动态辐照为主。本实验采用动态悬挂的方式辐照样品, 每个剂量梯度采用 2 支硫酸亚铁剂量计跟踪总吸收剂量, 并根据辐照公司给出样品的有效辐照时间, 并用总吸收剂量除以辐照时间, 计算动态平均剂量率。

剂量率计算结果: 钴源 1 辐照的三个样品在约 140 min 内平均吸收剂量为 8.50 kGy, 平均剂量率为 60 Gy/min; 钴源 2 辐照的三个样品在约 20 min 内平均吸收剂量为 8.90 kGy, 平均剂量率为 480 Gy/min; 加速器辐照样品时间为 4 s, 吸收剂量为 8.01 kGy, 平均剂量率约为 12000 Gy/min。

剂量跟踪: 钴源 1 辐照样品的吸收剂量分别为: 4.48、6.60、8.73、13.20、17.26。钴源 2 辐照样品的吸

收剂量分别为：8.83 kGy。加速器辐照样品的吸收剂量  
剂量 8.08 kGy。

### 1.4 ESR 工作条件

初始场 H0313.894 mT，中心磁场=323.894 mT，磁  
场扫宽 20 mT，扫描时间 60 s，微波频率 9052.252 MHz，  
微波功率 0.998000 mW，测量温度为室温。分裂因子  
 $g=0.07145 \times \gamma(\text{MHz})/H(\text{mT})$ ，其中： $\gamma$ -微波频率（单位：  
MHz），H-共振场（单位：mT）。H 共振场为最高峰与  
最低峰对应磁场的中心位置。 $\Delta H$  为峰-峰对应磁场的间  
距。

### 1.5 顶空固相微萃取、气相色谱及质谱条件

见文献<sup>[11]</sup>。

### 1.6 数据分析

ESR 实验数据：取 3 次平均值采用 Origin 8.0 和  
Excel 软件作图；GC-MS 实验数据：通过 NIST08 标  
准谱图库检索，匹配度在 80% 以上的确认为化合物成  
分。

## 2 结果与讨论

### 2.1 YE 辐照挥发成分组成、贮藏期的变化及

来源分析

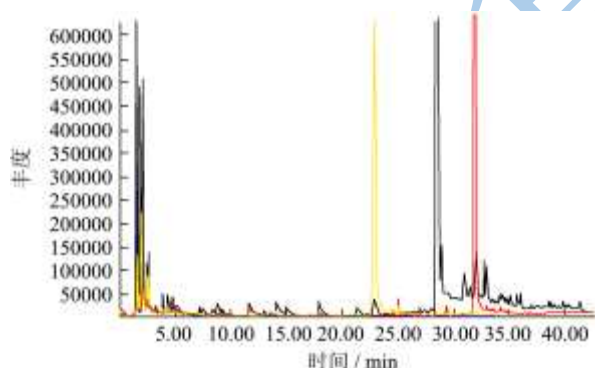


图 1 辐照 YE 不同贮藏期挥发成分色谱图

Fig.1 GC-MS spectrum of YE at different time after irradiated

YE 经 60 Gy/min 剂量率的钴源辐照 8 kGy 后，贮  
藏期间间隔 7 d 测定 YE 挥发成分变化（表 1）。YE 贮  
藏 0 d 检测出 5 种挥发成分，其中乙酸含量最高，其  
次是丙酮。异丁醛和苯甲醛含量相近，二甲基二硫含  
量较低，未检测出含氮化合物。贮藏 7 d 后检测出 9  
种挥发成分，邻苯二甲酸二乙酯含量最高，其次是异  
戊醛，二甲基二硫含量有所增加，未检测出含氮化  
合物。贮藏 14 d 后检测出 21 种挥发成分，邻苯二甲

二酯含量最高，其次是乙酸和丙酮。检测出二甲基  
二硫、亚硫酸丁基烷基酯两种含硫成分，2, 5-二甲  
基吡嗪、2, 6-二甲基吡嗪两种含氮化合物。贮藏 21 d 检  
测出 10 种挥发成分，种类和含量均呈先升后降的趋  
势，以 14 d 时最高。如图 1，从挥发物本身来看，贮  
藏前期以低沸点物质为主，无高沸点物质。贮藏中后  
期以高沸点物质为主，低沸点物质与贮藏前期相比有  
所减少。

表 1 60 Gy/min 钴源辐照后 YE 挥发物成分及贮藏期的变化

Table 1 Volatile compounds and volatile changes of YE irradiated by 60 Gy/min  $\gamma$ -rays

出峰 时间	挥发成分	峰面积( $\times 10^7$ )			
		0 d	7 d	14 d	21 d
1.596	丙酮	514.30	20.65	611.85	106.65
1.719	乙酸甲酯	0	0	0	32
1.821	异丁醛	79.15	36.50	95.50	29.05
1.858	甲基环丁烷	0	0	0	0
2.077	乙酸	717.35	0	862.20	557.40
2.494	异戊醛	0	136.70	151.55	141.25
3.864	二甲基二硫	14.65	24.80	42.20	57.35
4.318	甲苯	0	25.80	74.05	36.25
5.014	2,3-丁二醇	0	0	149.65	0
9.089	2,5-二甲基吡嗪	0	0	5	0
9.143	2,6-二甲基吡嗪	0	0	46.40	0
11.78	苯甲醛	58.30	24.15	113.60	8.50
31.169	邻苯二甲酸二乙酯	0	7421.45	25905.50	5408.50

YE 富含氨基酸和蛋白质，其辐照主要挥发成分  
检出丙酮、乙酸、苯甲醛、含硫化合物和含氮化合物，  
因此，推测在被辐照过程，YE 中的含脂肪链氨基酸、  
含硫氨基酸和含氮氨基酸发生辐射分解反应，YE 的  
辐照挥发成分来源于这些氨基酸。根据前人文献和本  
项目前期研究，本实验选择表 2 中的五种氨基酸作为  
可能来源氨基酸，并将五种目标氨基酸的水溶液以及  
YE 进行同等条件的辐照试验，比较主要挥发成分（见  
表 2）。在五种氨基酸中，仅苯丙氨酸辐照产生苯甲  
醛，故苯丙氨酸对于苯甲醛的产生有独立的贡献。甲  
硫氨酸的辐照挥发成分中检出了四种含硫化合物，其  
中二甲基二硫在 YE 辐照挥发成分中有检出，甲硫氨  
酸是五种氨基酸中唯一检出含硫化合物的氨基酸，因  
此对于二甲基二硫等成分具有独立的贡献。亮氨酸、  
丙氨酸和谷氨酸辐照挥发成分中均有检出邻苯二甲  
酸二乙酯，辐照 YE 挥发成分在贮藏后期邻苯二甲  
酸二乙酯大幅度上升，推测与这三种氨基酸的辐解  
产物有关。亮氨酸和谷氨酸仅产生邻苯二甲酸二乙  
酯，对于其他成分无贡献。丙氨酸除产生邻苯二甲

酯外, 还有一重要辐照产物乙醛, 乙醛可进一步转化为乙酸, 因此, YE 辐照挥发成分中的乙酸和乙醛可来源于丙氨酸。丙氨酸还检出 1, 3-二嗪和吡嗪两种含氮化合物, 可进一步转化为 YE 辐照挥发成分中的 2, 5-二甲基吡嗪和 2, 6-二甲基吡嗪。在五种氨基酸中的仅丙氨酸辐照挥发成分里检出含氮化合物, 故丙氨酸对于吡嗪类物质有独立的贡献。综上所述, 在表 2 罗列的 9 种重要 YE 辐照挥发成分中, 乙酸、甲基吡嗪、2, 5-二甲基吡嗪、2, 6-二甲基吡嗪来源于丙氨酸; 丙酮、二甲基二硫、甲苯来源于甲硫氨酸; 苯甲醛来源于苯丙氨酸; 邻苯二甲酸二乙酯来源于亮氨酸、丙氨酸和谷氨酸。因此, YE 辐照挥发成分最基本的来源氨基酸有甲硫氨酸、丙氨酸和苯丙氨酸, 可能有亮氨酸和谷氨酸的参与。挥发成分的氨基酸来源明确, 将更有利于寻找减少挥发异味的措施和解决方法<sup>[12]</sup>。

表 2 五种目标氨基酸和 YE 经 8 kGy 60 Gy/min 钴源辐照后挥发成分对比

Table 2 Volatile compounds from five target amino acids and YE irradiated by 60Gy/min  $\gamma$ -rays

出峰时间	挥发成分	酵母抽提物及氨基酸				
		YE	Phe	Met	Leu	Ala
1.436	乙醛					+
2.077	乙酸	+				
1.585	丙烯醛			+		
1.596	丙酮	+				
1.483	甲硫醇			+		
3.864	二甲基二硫	+		+		
8.918	3-甲硫基丙醛			+		
11.897	二甲基三硫			+		
3.784	1,3-二嗪					+
3.891	吡嗪					+
5.912	甲基吡嗪	+				
9.089	2,5-二甲基吡嗪	+				
9.143	2,6-二甲基吡嗪	+				
4.318	甲苯	+		+		
11.780	苯甲醛	+	+			
31.169	邻苯二甲酸二乙酯	+			+	+

## 2.2 辐照剂量率对 YE 挥发成分的影响

YE 经不同剂量率钴源和加速器辐照 8 kGy 后贮藏 7 d 检测到的主要挥发成分如下表 3。挥发成分集中在前 10 min 出峰, 尤其是前 5 min。未辐照 YE 总含量  $1.30 \times 10^9$ , 60 Gy/min 钴源辐照 YE 总含量  $29.10 \times 10^9$ , 480 Gy/min 钴源辐照 YE 总含量  $5.55 \times 10^9$ , 电子加速器辐照 YE 总含量  $2.91 \times 10^9$ ; 辐照处理 YE

挥发物数量和含量均以 60 Gy/min 最多, 其次是 480 Gy/min, 电子加速器最少。YE 未辐照前含有乙酸、丙酮和少量的异丁醛。辐照后丙酮大量增加, 异丁醛和乙酸也有增加。新产生的成分中, 异戊醛, 甲苯, 苯甲醛, 2, 6-二甲基吡嗪是含量较多的成分。三者有 6 种共同成分: 丙酮、乙酸、二甲基二硫、甲苯、2, 6-二甲基吡嗪和苯甲醛, 其中以本底物质丙酮和乙酸含量较高。60 Gy/min 辐照 YE 有大量高沸点物质邻苯二甲酸二乙酯产生, 具体原因有待进一步贮藏试验分析。可见, 8 kGy 相同吸收剂量的三种辐照处理, 挥发成分含量由低到高依次是加速器、480 Gy/min 和 60 Gy/min。

表 3 不同剂量率钴源和加速器辐照 8 kGy 后 YE 挥发物成分

Table 3 Volatile compounds from YE irradiated 8kGy by different dose rates  $\gamma$ -rays and electron beams

出峰时间	挥发成分	峰面积( $\times 10^7$ )			
		CK	60 Gy/min	480 Gy/min	Electron beams
1.596	丙酮	57.39	61.19	169.65	108.61
1.821	异丁醛	2.56	9.55	18.18	
1.960	2-丁酮				79.06
2.077	乙酸	69.87	86.25	96.29	54.20
2.494	异戊醛		15.16	26.30	
2.596	2-甲基丁醛				11.48
3.864	二甲基二硫		4.22	12.13	4.49
4.318	甲苯		7.41	29.30	8.93
5.014	2,3-丁二醇		14.97	21.24	
5.912	甲基吡嗪			6.74	
9.089	2,5-二甲基吡嗪		0.50	8.88	
9.143	2,6-二甲基吡嗪		4.64	16.63	1.24
9.362	4,6-二甲基吡嗪				15.56
11.780	苯甲醛		11.36	34.69	5.65
13.465	2-乙基-6-甲基-吡嗪			4.12	
16.909	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪			8.30	1.64
16.984	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪				0.95
31.169	邻苯二甲酸二乙酯		2590.55	32.22	

## 2.3 辐照剂量率对 YE 中自由基含量和种类的影响

经 60 Gy/min 钴源辐照 0~16 kGy 后, YE 自由基 ESR 图谱和自由基浓度与吸收剂量曲线如下图 2A 和

B. 未辐照 YE 自由基峰面积为 2208.2, 最高 ESR 信号峰高 1734.2, 这说明在本实验辐照前该 YE 经热、光、机械等处理曾产生长寿自由基。吸收剂量 4.48~17.26 kGy 的 YE 自由基图谱线均呈连双峰特征图谱, 可能是 2 个混合峰, 剂量越大, 正峰两连峰越尖锐, 而负峰左边峰减弱, 右边峰增加, 变得尖锐。随着剂量的增加, 峰高逐渐增加, 峰面积增大。峰面积 (A) 与吸收剂量 (D) 的关系为:  $A=4363.5D+4873.9, R^2=0.9826$ 。峰高 (H) 与吸收剂量 (D) 的关系为:  $H=3877.5D+8843.7, R^2=0.718$ 。线性关系较差。可见, 相同射线类型不同剂量辐照, ESR 峰型发生变化, 自由基浓度与吸收剂量的关系以峰面积计算较准确。剂量与自由基种类的关系有待脉冲辐解进一步研究揭示。食品吸收辐射能量后, ESR 信号类型与主要成分和射线类型有关, 主要成分主要包括纤维素类、糖类、蛋白类和油脂类, 但均与吸收剂量呈较好的线性关系<sup>[13-14]</sup>。本研究结果与报道一致。

60、480 Gy/min 钴源和加速器辐照 8 kGy 的 YE 以及未辐照 YE 自由基特征图谱见图 3。未辐照 YE 呈特征单峰图谱, 峰高信号强度为 1726; 60 Gy/min 呈连双峰特谱, 峰高信号强度为 17057.6; 480 Gy/min 呈单峰图谱, 峰高信号强度为 11991.2; 加速器呈连双峰图谱, 峰高信号强度为 13956.6。相同吸收剂量不同辐照方式, 自由基峰峰型不一致, 峰面积以 60 Gy/min 最大, 其次为加速器, 480 Gy/min 最小。未辐照和 60、480 Gy/min 和加速器辐照 8 kGy 的 g 因子分别为 2.0001, 1.9995, 1.9987, 1.9987。可见, 未辐照和 60 Gy/min 的 g 因子略大, 480 Gy/min 和加速器略小, 且相等。可见, 8 kGy 相同吸收剂量的三种辐照处理, 自由基产生浓度由低到高依次为 480 Gy/min、加速器和 60 Gy/min, 并且自由基种类也不尽相同。

结合表 3 分析, 相同吸收剂量辐照处理下, 60 Gy/min 产生的自由基浓度最高, 对应挥发成分含量最高, 为 480 Gy/min 的 5 倍之多, 为加速器的 10 倍; 480 Gy/min 自由基浓度最低, 产生挥发成分含量却为加速器的 2 倍。相同吸收剂量, 理论上产生自由基含量是相同的, 但自由基产生的速度不一致, 导致自由基最终含量和化学物质产量不一致。瞬时自由基浓度越大, 其相互碰撞而淬灭的数量越多, 因而能与分子间的反应的自由基减少, 化学物质产生减少, 故挥发成分产生量 60 Gy/min>480 Gy/min>加速器。李伟明等研究发现 10 kGy 相同吸收剂量电子束辐照食品 ESR 峰面积大于与射线辐照, 分析原因在于剂量率的不一致。未经辐照处理的 YE 出现一个小的共振吸收峰,

这可能是样品在烘干时, 由于温度的效应, 本身会激发一定数量的自由基, 该自由基在常温条件下陷落在物质的晶格中, 当在磁场作用下又会产生电子跃迁<sup>[15-16]</sup>, 根据 ESR 谱图峰形的差异以及信号强度, 可以有有效的甄别样品经过何种方式的辐照处理。

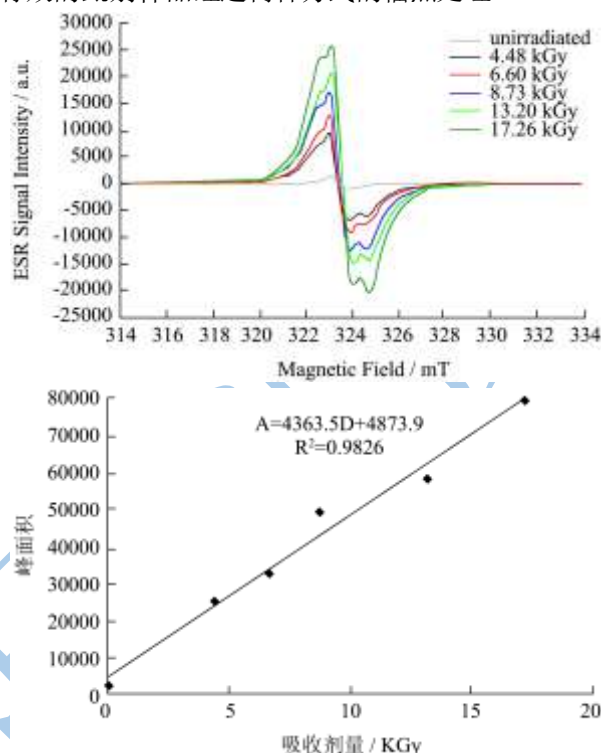


图 2 60 Gy/min 钴源辐照不同剂量后 YE 自由基图谱 (a) 及自由基浓度线性关系 (b)

Fig.2 ESR spectrum(a) and signal-dose curve(b) of YE irradiated by different dosages of 60 Gy/min  $\gamma$ -rays

### 3 结论

酵母抽提物在辐照灭菌过程中蛋白质、氨基酸的分解, 是导致含 YE 食品、肉制品调料、或作为微生物培养基品质劣变的根本原因。本研究结论如下:

3.1 酵母抽提物经 60 Gy/min 钴源辐照 8 kGy 后, 挥发成分组成主要是乙酸、丙酮、多种醛、少量醇类、二甲基二硫和多种含氮物质, 挥发成分含量在贮藏过程中呈先增加后减少的趋势;

3.2 酵母抽提物经不同剂量率 (60、480 Gy/min 钴源辐照和 120000 Gy/min 加速器) 辐照 8 kGy 后, 挥发成分种类不尽相同, 其 6 种共同的挥发成分为: 丙酮、乙酸、二甲基二硫、甲苯、2, 6-二甲基吡嗪和苯甲醛; 挥发成分含量由低到高依次是加速器、480 Gy/min 和 60 Gy/min;

3.3 酵母抽提物辐照灭菌过程中一定有甲硫氨酸、丙氨酸和苯丙氨酸参与辐照分解反应: 甲硫氨酸是含硫类挥发成分的来源, 丙氨酸是含氮类挥发物的主要来

源, 苯丙氨酸是苯甲醛挥发成分的来源; 可能有亮氨酸和谷氨酸的参与。

3.4 酵母抽提物辐照自由基特征图谱呈连双峰, 自由基的种类为 N-O 自由基; 剂量越大, 自由基峰型越尖锐, 自由基浓度与钴源辐射剂量的相关性为  $A=4363.5D+4873.9$ ,  $R^2=0.9826$ ; 剂量率越大, 峰面积越小, 浓度相对越低; 自由基产生浓度由低到高依次为 480 Gy/min、加速器和 60 Gy/min;

3.5 酵母抽提物辐照灭菌时辐照剂量率越大, 自由基含量和挥发成分含量越低; 瞬时自由基浓度越大, 其相互碰撞而淬灭的数量越多, 因而能与分子间的反应的自由基减少, 化学物质产生减少;

3.6 减少 YE 辐照挥发成分含量的有效措施是, 保证一定吸收剂量的同时, 提高辐射剂量率。

## 参考文献

- [1] 耿胜荣, 廖涛, 李新等.  $^{60}\text{Co}-\gamma$  不同剂量辐照对明胶特性的影响[J]. 食品科学技术学报, 2013, 31(4): 28-31  
GENG Sheng-rong, LIAO Tao, LI Xin, et al. Effect of different irradiation dosage of  $^{60}\text{Co}-\gamma$  on properties of gelatin [J]. Journal of Food Science and Technology, 2013, 31(4): 28-31
- [2] 施培新. 食品辐照加工原理与技术[M]. 北京: 中国农业出版社, 2004  
SHI Pei-xin. Food irradiation processing principle and technology [M]. Beijing: Chinese Agriculture Press, 2004
- [3] Hampton M B, Morgan P E, Davies M J. Inactivation of cellular caspases by peptide-derived tryptophan and tyrosine peroxides [J]. FEBS Lett., 2002, 527(1-3): 289-292
- [4] 江凌, 田小群, 朱明军, 等. 自溶-酶联技术制备啤酒废酵母抽提物工艺及产物理化参数研究[J]. 现代食品科技, 2008, 24(5): 444-447  
JIANG Lin, TIAN Xiao-qun, ZHU Ming-jun, et al. Study on production and physiochemical characteristics of waste beer yeast extract by autolysis-enzymolysis method [J]. Modern Food Science and Technology, 2008, 24(5): 444-447
- [5] 钱敏, 白卫东, 赵文红, 等. 酵母抽提物中游离氨基酸的测定与分析[J]. 现代食品科技, 2012, 28(7): 878-881  
QIAN Min, BAI Wei-dong, ZHAO Wen-hong, et al. Determination and analysis of free amino acid in yeast extract [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(7): 878-881
- [6] 王琴, 黄嘉玲, 黎奇欣, 等. 酵母抽提物的生产技术进展[J]. 现代食品科技, 2013, 29(7): 1747-1750  
WANG Qin, HUANG Jia-ling, LI Qi-xin, et al. Development of production technology of yeast extracts [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(7): 1747-1750
- [7] Hoz L, Ponezi A N, Milani R F, et al. Iron-binding properties of sugar cane yeast peptides [J]. Food Chemistry, 2014, 142(5): 166-169
- [8] Campagnol P C B, Dos Santos B A, Wagner R, et al. The effect of yeast extract addition on quality of fermented sausages at low NaCl content [J]. Meat Science, 2011, 87(3): 290-298
- [9] Delgado F J, González-Crespo J, Cava R, et al. Characterisation by SPME-GC-MS of the volatile profile of a Spanish soft cheese PDO Torta del Casar during ripening [J]. Food Chemistry, 2010, 118(1): 182-189
- [10] 李伟明, 哈益明, 赵永富, 等. ESR 法定量检测干果类辐照食品[J]. 核农学报, 2011, 25(2): 0281-0285  
LI Wei-ming, HA Yi-ming, ZHAO Yong-fu, et al. Quantitative detection of absorbed dose of irradiated dried fruit by ESR spectroscopy method [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2011, 25(2): 0281-0285
- [11] 廖涛, 李新, 钜晓艳, 等. 顶空固相微萃取与气质联用法分析酵母抽提物辐照挥发性物质[J]. 核农学报, 2013, 27(12): 1858-1864  
LIAO Tao, LI Xin, ZU Xiao-yan, et al. Analysis of volatiles in irradiated yeast extract by headspace solid phase micro-extraction coupled with Gas Chromatography-mass Spectrometry [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2013, 27(12): 1858-1864
- [12] Lin R T, Geng S R, Liu Y M, et al. GC-MS analysis of off-odor volatiles from irradiated pork [J]. Nuclear Science and Techniques, 2007, 18(1): 30-34
- [13] 宋业萍, 王传现, 杨振宇, 等. 电子自旋共振波谱法对鲍鱼的辐照鉴定研究[J]. 卫生研究, 2012, 41(3): 480-484  
SONG Ye-ping, WANG Chuan-xian, YANG Zhen-yu, et al. Identification of irradiated abalone by ESR spectroscopy [J]. Journal of Hygiene Research, 2012, 41(3): 480-484
- [14] 哈益明, 李伟明, 王锋, 等. 电子自旋共振波谱技术检测香辛料类辐照食品的研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2011, 29(1): 37-42  
HA Yi-ming, LI Wei-ming, WANG Feng, et al. Study on detection of irradiated spices by ESR spectroscopy [J]. Radiat Res Radiat Process, 2011, 29(1): 37-42
- [15] 周鑫瑶, 徐芙蓉, 赵小俊, 等. ESR 波谱技术检测辐照农产品[J]. 中国食品学报, 2013, 13(3): 202-207  
ZHOU Xin-yao, XU Fu-rong, ZHAO Xiao-jun, et al.

- Irradiation detection of agricultural production by Electron Spin Resonance (ESR) [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2013, 13(3): 202-207
- [16] 徐广智.电子自旋共振波谱基本原理[M].北京:科学出版社, 1978
- XU Guang-zhi. Basic principle of electron spin resonance spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 1978

现代食品科技