

两种乳杆菌发酵西瓜汁挥发性风味物质的研究

陈中, 徐柳柳, 林伟锋

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

摘要: 本文研究了嗜酸乳杆菌 (LA) 和植物乳杆菌 (LP) 发酵西瓜汁 (以黑美人西瓜为例) 挥发性风味物质, 并与西瓜原汁挥发性风味物质进行了比较分析。通过采用静态-顶空固相微萃取 (HS-SPME) 的方法, 利用气质联用仪 (GC-MS) 来测定分析西瓜原汁、发酵 10 h、24 h、48 h 西瓜汁的挥发性风味物质变化。实验研究共分离鉴定出 124 种挥发性风味物质, 其中醇类 29 种, 醛类 19 种, 酮类 13 种, 酸类 22 种, 烃类 11 种, 酯类 17 种, 其他类 13 种。无论是西瓜原汁还是发酵汁, 醇类物质都是主要的挥发性风味物质, 在原汁中相对含量高达 51%。酸类物质随着发酵的进行不断增加, 是发酵后期阶段的主要挥发性风味物质。嗜酸乳杆菌发酵西瓜汁产生的挥发性风味物质较原汁的变化大于植物乳杆菌较原汁的变化, 在后期都产生了一些刺激性气味较强的物质, 所以最佳发酵时间应控制在 24 h 左右。

关键词: 嗜酸乳杆菌; 植物乳杆菌; 西瓜汁; 挥发性风味物质

文章编号: 1673-9078(2016)3-291-299

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.3.045

Study on the Volatile Flavor Compounds of Watermelon Juice Fermented by Two *Lactobacillus* Species

CHENG Zhong, XU Liu-liu, LIN Wei-feng

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The volatile flavor compounds of watermelon juice (Black Beauty watermelon) fermented by *Lactobacillus acidophilus* (LA) and *Lactobacillus plantarum* (LP) were studied and compared to those of natural watermelon juice in this paper. The samples were prepared by using static-headspace solid phase microextraction (HS-SPME) method and the volatile flavor compounds of watermelon natural juice and 10-, 24-, and 48-hour fermented juice samples were measured by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). One hundred twenty-four types of volatile flavor compounds were isolated and identified, including 29 alcohols, 19 aldehydes, 13 ketones, 22 acids, 11 hydrocarbons, 17 esters, and 13 other flavor compounds. Alcohols were the main volatile flavor compounds in natural watermelon juice and fermented juice. Their relative contents were up to 51% in the natural juice. The acid content increased continuously over the fermentation process and became the main volatile flavor compounds in the late stage of fermentation. The changes in the volatile flavor compounds between the natural watermelon juice and the juice fermented by LA were significant when compared to those between the natural watermelon juice and the juice fermented by LP. Some strong pungent substances were produced in the late stage of fermentation. Thus, the best fermentation time should be controlled at around 24 hours.

Key words: *Lactobacillus acidophilus*; *Lactobacillus plantarum*; volatile flavor compounds; watermelon juice

西瓜素有“瓜中之王”之称, 它甘甜多汁, 具有清热解毒、生津止渴等功效, 故在炎热的夏季备受欢迎。我国西瓜产量占世界总产量的 70% 以上, 是西瓜生产大国^[1]。目前西瓜主要以鲜食为主, 其相关产品开发较少, 工业化程度不深, 这样很容易因运输、保藏方面的限制造成了资源浪费, 给瓜农带来巨大的经济损失。为此国内外研究者开始将目光投向于西瓜的产品开发中。国外工作者主要研究的是西瓜的功效特

收稿日期: 2015-05-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31271924)

作者简介: 陈中, 男, 副教授, 研究方向: 食品科学与工程。

性^[2-3]、工艺处理对西瓜活性物质的影响^[4]、西瓜幼苗栽培条件优化^[5-6]等研究。在国内, 肖守华等^[7]研究过不同囊色的小型西瓜的风味物质, 何聪聪等^[8]尝试用不同方法来确定西瓜汁的香气活性物质, 刘殿锋等^[9]研究了西瓜发酵乳饮料的工艺条件, 但目前益生菌发酵西瓜汁的风味物质研究还属空白。

目前分析食品风味物质的方法有很多种, 如蒸馏萃取法、静态-顶空固相微萃取法、直接溶剂萃取法等。静态-顶空固相微萃取法是比较常用的一种风味物质的测定方法, 它避免了溶剂萃取带来的试剂污染的问题, 具有高灵敏度和强选择性等优点^[10]。近些年人们

越来越倾向将 HS-SPME 与 GC-MS 联用来测定食品中风味物质, 此方法方便、快捷。

嗜酸乳杆菌 (LA) 和植物乳杆菌 (LP) 是比较常见的肠道益生菌, 它们在改善肠道微生物环境, 帮助人体在食物消化、营养吸收等方面起到了举足轻重的作用^[11]。本研究利用这两种乳杆菌来分别发酵西瓜汁, 通过 GC-MS 来测定、分析西瓜汁风味物质的变化。将果蔬汁加工与发酵行业结合起来, 使最终产品不仅具有西瓜汁的营养物质, 还结合了乳杆菌特有的风味及营养价值, 这为西瓜行业 (尤其是无籽西瓜) 的深加工利用提供了理论支持。

1 材料与方法

1.1 原料

黑美人西瓜 (选取八九成熟, 无虫眼、腐烂的瓜, 产自江西信丰)

1.2 仪器

固相微萃取头, 75 μm CAR/PDMS, 美国 supelco 公司; 气相色谱-质谱联用仪, DSQ II, 美国 Thermo 公司; 三合一自动进样器, 澳大利亚 SGE 公司; 恒温培养箱, 上海福玛实验设备有限公司; 榨汁机, 中山市海盘电器有限公司; EP186 电磁炉, 佛山市美的的家用电器。

1.3 实验方法

1.3.1 样品处理

将西瓜清洗干净后, 取囊打汁。将果汁等量地封装在大小相等的已灭好菌的容器中, 迅速加热至 80 $^{\circ}\text{C}$, 并置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 的水中维持 3 min。用保鲜膜封好容器口, 用流水将其迅速冷却。在无菌室内超净工作台上分别向其中接入嗜酸乳杆菌 (LA) 和植物乳杆菌 (LP), 使初始活菌数为 10^7 cfu/mL, 在 37 $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养箱中发酵。

1.3.2 样品制取

分别取 8 mL 西瓜原汁以及由嗜酸乳杆菌 (LA) 和植物乳杆菌 (LP) 发酵 10 h、24 h、48 h 的发酵汁于 20 mL 的顶空瓶中, 并向其中加入 1g 无水硫酸钠, 便于分析。45 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴 20 min, 用 75 μL 聚二甲基硅氧烷纤维自动进样针插入顶空瓶中, 提取 40 min, 并进行不断加热和搅拌并在 260 $^{\circ}\text{C}$ 解析 3 min。针头在进样前都要在 260 $^{\circ}\text{C}$ 下老化 1 h。

1.3.3 分析条件

样品通过 TR-WAX 弹性石英毛细色谱柱 (30

m \times 0.25 mm \times 0.25 mm) 进行分离, 色谱柱 40 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 min, 之后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度慢慢升至 120 $^{\circ}\text{C}$, 120 $^{\circ}\text{C}$ 维持 2 min, 然后以 7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$, 并在 220 $^{\circ}\text{C}$ 下维持 5 min, 注射温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 分流比 20:1。

质谱条件: 电子轰击。电离能量, 电压, 扫描范围和扫描速度分别为: 70 eV, 350 V, m/z 35-350 和 3.00 scan/秒, 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$ 。扫描方式: 全扫描。

1.3.4 数据分析

根据 GC-MS 得到的谱图, 使用 Thermo 公司开发的 Xcalibur 软件 (版本 2.0) 对比 NIST08 标准谱库进行检索, 确定出挥发性风味物质。仅当匹配度纯度 > 800 的鉴定结果才予以报道, 并采用峰面积归一化法算出各成分的峰面积, 确定其相对含量^[12]。

2 结果与讨论

2.1 不同西瓜汁样品中挥发性风味物质的成分分析

西瓜原汁中共鉴定出 54 种挥发性风味物质, 其中醛类 17 种, 醇类 14 种, 烃类 9 种, 酮类 5 种, 酸类 4 种, 其他类 5 种 (见表 2)。各组分占挥发性成分分别为醇类 51%, 醛类 27%, 烃类 10%, 酮类 8.55%, 酸类 0.53%, 其他类 2.92% (见表 1)。

经嗜酸乳杆菌发酵的西瓜汁中, 随着发酵的进行, 相较于原汁, 挥发性风味物质的种类先减少后增多, 在发酵 48 h 后达到 59 种。其中种类变化较明显的是醛类, 酸类和酯类。在发酵 48 h 后, 醛类由 17 种减少到 3 种, 酸类由 4 种增加到 14 种, 新出现酯类 10 种 (见表 2)。各组分相对含量变化较明显的是醇类, 醛类, 酸类和酯类。随着发酵的进行, 醇类和醛类的相对含量不断减小, 酸类和酯类的相对含量不断增加。在发酵 48 h 后, 醇类由 51% 减少到 17%, 醛类由 27% 减少到 5%, 而酸类由 0.53% 增加到 36.65%, 酯类增加了 21% (见表 1)。

经植物乳杆菌发酵的西瓜汁中, 随着发酵的进行, 相较于原汁, 挥发性风味物质种类也呈现先减少后增多的规律, 在发酵 48 h 后达到 55 种。其中种类变化明显的是醛类, 酸类和酯类。在发酵 48 h 后, 醛类由 17 中减少到 2 种, 而酸类由 4 种增加到 10 种, 新出现酯类 8 种 (见表 2)。各组分相对含量变化较明显的是醇类, 醛类, 酮类和酸类。随着发酵的进行, 醇类和醛类的相对含量不断减小, 而酮类和酸类的相对含量不断增加。在发酵 48h 后, 醇类由 51% 减少到 32%,

醛类由 27%减少到 5%，而酮类由 8.55% 增加到 24%，酸类由 0.53%增加了 22%（见表 1）。

实验研究共分离鉴定出 124 种有效风味物质，其中醇类 29 种，醛类 19 种，酮类 13 种，酸类 22 种，烃类 11 种，酯类 17 种，其他类 13 种。对比西瓜汁及发酵汁的挥发性风味物质可发现，嗜酸乳杆菌发酵西瓜汁产生的挥发性风味物质较原汁的变化大于植物乳杆菌较原汁的变化。无论是原汁还是发酵汁，醇类物质都是主要的挥发性风味物质，在原汁中甚至达到了 51%。随着发酵的进行，醇类的相对含量逐渐减小，

这一现象在嗜酸乳杆菌发酵汁中最明显，在 48 h 时降到了 17%。在原汁中，醛类的相对含量为 27%，经发酵 48 h 后，两种菌发酵汁中醛类的相对含量明显减少，均下降到 5%。同时，酸类的相对含量明显增加，嗜酸乳杆菌发酵汁中达到 36.65%，植物乳杆菌发酵汁中达到 22%，说明发酵过程产酸较多，且嗜酸乳杆菌的产酸能力大于植物乳杆菌。在原汁中，并未检测到酯类物质的存在，随着发酵的进行，酯类物质的种类及相对含量不断增加。

表 1 不同发酵阶段西瓜汁中挥发性成分类别及其相对含量

Table 1 Types and contents of the volatile compounds in watermelon juice at different fermentation stages

化合物类别	化合物种数	原汁	相对含量/%					
			LA (10h)	LA (24h)	LA (48h)	LP (10h)	LP (24h)	LP (48h)
醇类	29	51	41.72	40.30	17	47	46	32
醛类	19	27	11	2.80	5	4	3	5
酮类	13	8.55	14.13	16	8.15	30	27.65	24
酸类	22	0.53	5.72	9.55	36.65	9	10.35	22
烃类	11	10	9.58	1.55	7.60	5.85	6.40	7.42
酯类	17	/	14.30	18	21	0.15	0.85	3
其他类	13	2.92	3.55	11.80	4.60	4	5.75	6.58

表 2 不同发酵阶段西瓜汁中挥发性风味物质的种类数量

Table 2 Number of the types of volatile compounds in the watermelon juice at different fermentation stages

种类	种数	原汁	LA (10h)	LA (24h)	LA (48h)	LP (10h)	LP (24h)	LP (48h)
醇类	29	14	12	15	15	15	15	16
醛类	19	17	7	4	3	3	1	2
酮类	13	5	3	4	4	7	7	7
酸类	22	4	7	6	14	6	6	10
烃类	11	9	4	2	5	7	7	6
酯类	17	0	5	3	10	1	5	8
其他类	13	5	7	9	8	5	6	6
合计	124	54	45	43	59	44	47	55

2.2 不同西瓜汁样品中主要挥发性风味物质的分析

2.2.1 西瓜原汁中主要挥发性风味物质的分析

从表 3 中可以看出，在西瓜原汁中，醇类是第一类主要挥发性风味物质。其中顺-3-壬烯-1-醇的相对含量最高，达到 29.51%，占总醇的 58%。其次是 (3E,6Z)-3,6-壬二烯醇，相对含量为 12.15%，占总醇的 24%。1-壬醇也是醇类物质中含量较高的一种醇，相对含量为 3.11%，占总醇的 6%。其他醇类物质如正己醇和 (6E)-6-壬烯-1-醇，其相对含量分别为 1.09% 和 1.43%。

醛类是西瓜原汁中第二类主要挥发性风味物质。其中己醛的相对含量最高，达到 9.72%，占总醛的 36.45%。戊醛、壬醛、(6E)-6-壬烯醛、(Z)-2-壬烯醛、反顺-2,6-壬二烯醛的相对含量都在 1% 以上，分别为 1.63%、1.12%、1%、1.27%、1.12%。

酮类是西瓜原汁中第三类主要挥发性风味物质，共检测出 5 种酮类物质。其中甲基庚烯酮的相对含量最高，达到 7%，占总酮的 80.82%。香叶基丙酮的相对含量仅次于甲基庚烯酮，是唯一一种在原汁和发酵汁中都出现的酮类物质。

烃类是西瓜原汁中第四类主要挥发性风味物质，共检测 4 种烷烃类物质和 2 种烯烃类物质。其中相对含量较高的为亚硝基甲烷和 1-甲基-5-(1-甲基乙烯基)

-环己烯, 分别为 0.61% 和 0.53%。

2.2.2 嗜酸乳杆菌发酵汁中主要挥发性风味物质的分析

西瓜汁在嗜酸乳杆菌发酵作用下, 挥发性风味物质的种类及含量都发生了变化。在西瓜原汁中, 相对含量最高的醇类物质为顺-3-壬烯-1-醇, 随着发酵时间的延长, 其含量依次减少, 分别为 21.22%、17.43% 和 5.72%, 减少率为 80.72%。其次, (3E,6Z)-3,6-壬二烯醇的相对含量也随着发酵时间的延长依次减少, 分别为 9.22%、8% 和 2.31%, 减少率为 81.09%。1-壬醇在发酵 10 h、24 h 和 48 h 的相对含量分别为 3.92%、3.91% 和 1.53%, 减少率为 51.60%。正己醇、(6E)-6-壬烯-1-醇的相对含量在发酵 10 h、24 h 后出现小幅增长, 48 h 后又分别减少至 0.75% 和 0.58%。其他醇类物质的相对含量也在发酵过程中出现了波动性变化, 如存在于原汁中的反-2-戊烯-1-醇和正戊醇仅在嗜酸乳杆菌发酵 24 h 后才被检测到, 在发酵过程中出现了新的醇类物质, 分别是 4-氨基-1-戊醇、4-甲基-5-癸醇以及乙醇, 而曾在原汁中检测到的 1-壬烯-3-醇、(2E,6Z)-2,6-壬二烯醇以及 4-乙基-1,4-二甲基-2-环己烯-1-醇都未在发酵汁中出现 (见表 3)。

随着发酵的进行, 醛类挥发性风味物质的种数和相对含量都出现了大幅下降。在原汁中相对含量较高的己醛、戊醛都未被检测到, 而在发酵过程中出现了新的醛类物质, 如丁二醛。

在嗜酸乳杆菌发酵作用下, 除香叶基丙酮之外, 原汁中的酮在发酵汁中都没有出现。其中 3-羟基-2-丁酮是发酵汁中相对含量最高的, 不同的发酵阶段分别占总酮的 79.42%、78.79% 以及 80.01%。发酵过程中出现了新的酮类物质, 如 4-羟基-2-金刚烷酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮和 7,9-二-叔丁基-1-氧杂螺[4.5]癸-6,9-二烯-2,8-二酮。

随着发酵的进行, 酸类物质的相对含量不断增加, 成为越来越重要的挥发性风味物质。其中乙酸的相对含量出现了较大波动, 发酵 24 h 后其含量为总酸类物质的 61.58%, 而发酵 48 h 后含量减少至 12.54%。在发酵 48 h 后, 体系中出现了很多新的酸类物质, 如壬酸、正辛酸、正癸酸等含量较低的酸类物质, 还有肉豆蔻酸和十二酸等含量均在 2% 以上的酸类物质。棕榈酸 (十六酸) 在发酵汁中的相对含量呈递增趋势, 发酵 48 h 后达到了总酸类物质的 51.72%。

酯类物质是仅存在于发酵汁中的一类挥发性风味物质, 且相对含量随发酵时间的增加呈递增趋势。在嗜酸乳杆菌发酵下, 出现了相对含量较高的乙酸乙酯, 在 24 h 达到最大值。三 (2-乙基丁酸)-1,2,3-丙三酯

和甲基硫代磺酸甲酯也呈现出相似的规律变化。酯类物质同酸类物质一样, 在发酵 48 h 后出现了一些新物质, 如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基酯和 2-乙基己基酯等。

烃类物质在发酵汁中的相对含量呈波动性变化, 在 24 h 达到最低, 随后又呈增长趋势, 但均低于原汁中的含量。环丙基戊烷在发酵 10 h 后仍能检测到, 但在后期发酵过程中未出现。二十七烷、2,6,10-三甲基十五烷及 2,6,10,14-四甲基十五烷都是在发酵 48h 后才出现。

2.2.3 植物乳杆菌发酵汁中主要挥发性风味物质的分析

植物乳杆菌发酵西瓜汁, 醇类为主要的挥发性风味物质。相对含量最高的为顺-3-壬烯-1-醇, 随着发酵时间的延长, 其相对含量分别为 24.14%、23.13% 和 15.15%, 减少率为 49%, 相比于嗜酸乳杆菌的 80.72% 小很多。同时, 随着发酵时间的延长, (3E,6Z)-3,6-壬二烯醇的相对含量分别为 10.3%、9.7% 和 6%, 减少率为 50.6%, 同样比嗜酸乳杆菌的 81.09% 小很多。1-壬醇的含量相比原汁略微增加, 发酵 48h 后相对含量为 3.21%。在原汁中存在但经嗜酸乳杆菌发酵后消失的醇类物质, 如 (2E,6Z)-2,6-壬二烯醇和 4-乙基-1,4-二甲基-2-环己烯-1-醇, 却在植物乳杆菌的发酵汁中可被检测到。同时, 在植物乳杆菌发酵汁中出现了新的醇类物质, 如 1-戊烯-3-醇、1-甲基-2-十五烯醇、2,6-二甲基-5,7-辛二烯-3-醇及 2-亚甲基 5 α -胆甾烷醇, 而这些挥发性物质在原汁和嗜酸乳杆菌发酵汁中均未出现。

酮类物质是植物乳杆菌发酵汁中第二类主要挥发性风味物质。在发酵过程中, 出现了新的酮类物质, 如丙酮、2,3-丁二酮、2-庚酮、2-十一酮和环己酮-15 冠-5, 而这些物质并未出现在原汁和嗜酸乳杆菌发酵汁中。在酮类物质中, 相对含量最高的是 3-羟基-2-丁酮, 发酵 10 h 及 24 h 后均占总酮的 55% 以上, 发酵 48 h 后更是达到了 68%。甲基庚烯酮是存在于原汁中而在嗜酸乳杆菌发酵汁中所没有的, 但在植物乳杆菌发酵汁中仍然存在, 其相对含量呈减少趋势, 发酵 48 h 后与原汁相比减少量达到 53%。

酸类物质也是植物乳杆菌发酵汁中重要的挥发性风味物质。乙酸是植物乳杆菌发酵汁中相对含量最高的酸类物质, 随着发酵时间的延长, 其相对含量分别为 6.71%、8.93% 和 9.32%, 发酵 48 h 后占总酸含量的 92%。发酵汁中出现了一些新的酸类物质, 如 2,2-[氧双 (2,1-亚乙二氧基)] 双-乙酸、硬脂酸 (十八酸)、油酸、棕榈酸 (十六酸)。在植物乳杆菌发酵汁和原汁

中均存在的酸类物质, 如顺-8,11,14-二十碳三烯酸和2,4,6-辛三烯酸, 但在嗜酸乳杆菌发酵汁中未检测到。

酯类物质是在植物乳杆菌发酵汁中新出现的挥发性风味物质, 原汁中并不存在。发酵 10 h 后, 只有苯氨基甲酸酯一种酯类物质。发酵 48 h 后, 出现了新的

酯类物质, 如[4-(甲氧基羰基)苯基]甲基苯甲酸甲酯和2'-己基-1,1'-环丙烷-2-辛酸甲酯, 这与嗜酸乳杆菌发酵汁的情况相同。而13,16-十八碳二烯酸甲基酯、苯氨基甲酸酯以及亚油酸乙酯都是仅存在于植物乳杆菌发酵汁的挥发性风味物质。

表 3 不同发酵阶段西瓜汁的挥发性风味物质

Table 3 Volatile flavor compounds of watermelon juice at different fermentation stages

种类	序号	保留时间/min	中文名称	CAS	相对含量/%						
					原液	LA/10 h	LA/24 h	LA/48 h	LP/10 h	LP/24 h	LP/48 h
醇类	1	1.18	4-氨基-1-戊醇	927-55-9	-	0.90	1.40	-	-	-	1
	2	1.62	顺式-1-环戊烯-3,4-二醇	694-29-1	0.43	0.30	0.44	0.14	0.31	0.42	0.3
	3	1.86	乙醇	64-17-5	-	1.8	3.13	1.5	-	-	-
	4	5.75	反-2-戊烯-1-醇	1576-96-1	0.32	-	0.30	-	0.13	0.22	0.48
	5	5.77	1-戊烯-3-醇	616-25-1	-	-	-	-	0.25	0.25	-
	6	8.59	正戊醇	71-41-0	0.81	-	0.62	-	0.50	0.50	0.41
	7	8.59	3-甲基丁醇	7045-79-6	-	-	-	0.22	-	-	-
	8	9.9	二氢香芹醇	619-01-2	-	-	0.21	-	-	-	-
	9	11.64	正己醇	111-27-3	1.09	1.91	2.11	0.75	3	2.83	2.12
	10	12.4	叶醇	928-96-1	0.66	0.62	0.61	0.23	1	0.86	0.55
	11	14.3	1-壬烯-3-醇	21964-44-3	0.14	-	-	-	-	-	-
	12	14.64	6-甲基-5-庚烯基-2-醇	1569-60-4	0.11	0.09	0.12	-	0.12	0.17	0.24
	13	16.21	1-甲基-2-十五烯醇	-	-	-	-	-	0.31	-	-
	14	16.95	正辛醇	111-87-5	-	-	0.52	-	-	-	-
	15	17.38	2,6-二甲基-5,7-辛二烯-3-醇	29414-56-0	-	-	-	-	-	0.29	0.21
	16	18.69	4-甲基-5-癸醇	213547-15-0	-	0.25	-	-	-	-	-
	17	19.34	1-壬醇	143-08-8	3.11	3.92	3.91	1.53	4.52	4.62	3.21
	18	19.77	顺-3-壬烯-1-醇	10340-23-5	29.51	21.22	17.43	5.72	24.14	23.13	15.15
	19	20.55	(6E)-6-壬烯-1-醇	31502-19-9	1.43	1.54	1.52	0.58	1.63	1.61	1.14
	20	20.75	2-亚甲基 5 α -胆甾烷醇	22599-96-8	-	-	-	-	-	-	0.13
	21	21.21	(3E,6Z)-3,6-壬二烯醇	56805-23-3	12.15	9.22	8	2.31	10.34	9.74	6
	22	21.65	(2E,6Z)-2,6-壬二烯醇	28069-72-9	0.14	-	-	-	0.17	0.18	0.13
	23	24.26	苜醇	100-51-6	0.55	0.72	0.56	0.31	0.82	0.92	0.74
24	27.78	4-乙基-1,4-二甲基-2-环己烯-1-醇	55162-55-5	0.25	-	-	-	0.32	-	-	
25	32.81	9-十六烯醇	64437-47-4	-	-	-	1.42	-	-	-	
26	34.42	1-甲基十五醇	14852-31-4	-	-	-	0.15	-	-	0.32	
27	35.32	2-甲基-1-十六醇	2490-48-4	-	-	-	1.26	-	0.15	-	
28	36.96	3-脱氧雌二醇	2529-64-8	-	-	-	0.59	-	-	-	
29	38.75	植物甾醇	83-46-5	-	-	-	0.44	-	-	-	
醛类	1	1.18	乙醛	75-07-0	0.79	-	-	-	-	-	-
	2	2.18	戊醛	110-62-3	1.63	-	-	-	-	-	-
	3	3.5	己醛	66-25-1	9.72	-	-	-	-	-	-
	4	6.34	庚醛	111-71-7	0.25	-	-	-	-	-	-

转下页

接上页

	5	7.41	反式-2-己烯醛	6728-26-3	0.71	-	-	-	-	-	-
	6	8.28	2,5-二[(三甲基甲硅烷基)氧基]-苯甲醛	56114-69-3	7.41	8.55	1.72	4.22	3.61	3.12	4.82
	7	9.56	正辛醛	124-13-0	0.55	-	-	-	-	-	-
	8	10.71	反-2-辛烯醛	2548-87-0	0.13	-	-	-	-	-	-
	9	12.58	壬醛	124-19-6	1.12	0.21	0.42	-	-	-	-
	10	12.85	2-甲酰基-3-甲氧基- α -亚甲基-环戊乙醛	5951-57-5	0.32	-	-	-	-	-	-
	11	14.01	(6E)-6-壬烯醛	2277-20-5	1	0.18	-	-	-	-	-
	12	16.21	(Z)-2-壬烯醛	60784-31-8	1.27	-	-	-	-	-	-
	13	17.36	反,顺-2,6-壬二烯醛	557-48-2	1.12	0.34	-	-	0.36	-	-
	14	17.86	2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-羧醛	432-25-7	0.34	0.42	0.33	-	-	-	-
	15	20.75	5-甲基-2-(1-甲基乙基)-4-己烯醛	75697-98-2	0.21	-	-	-	-	-	-
	16	24.38	9,12,15-十八三烯醛	26537-71-3	0.11	-	-	-	-	-	-
	17	1.3	丁二醛	638-37-9	-	0.63	0.52	0.22	-	-	-
	18	16.09	反-2-十二烯醛	20407-84-5	-	0.34	-	-	-	-	-
	19	1.18	3-羟基丁醛	107-89-1	-	-	-	0.43	-	-	-
酮类	1	1.37	4-甲基-2-己酮	105-42-0	0.45	-	-	-	-	-	-
	2	1.38	丙酮	67-64-1	-	-	-	-	0.65	0.93	0.85
	3	2.18	2,3-丁二酮	431-03-8	-	-	-	-	6.72	4.21	2.73
	4	6.26	2-庚酮	110-43-0	-	-	-	-	0.35	0.72	0.35
	5	9.22	3-羟基-2-丁酮	513-86-0	-	10	11	6	16.52	16	16.31
	6	10.42	6-甲基-6-庚烯-2-酮	10408-15-8	0.25	-	-	-	-	-	-
	7	10.89	6-甲基-5-庚烯-2-酮	110-93-0	-	3.83	4.52	1.41	-	-	-
	7	10.97	甲基庚烯酮	110-93-0	7	-	-	-	4.61	4.61	3.32
	8	17.8	2-十一酮	112-12-9	-	-	-	-	0.51	0.62	-
	9	23.87	香叶基丙酮	3796-70-1	0.82	0.52	0.31	0.22	0.45	0.48	0.35
	10	25.52	乙位紫罗兰酮	14901-07-6	0.13	-	-	-	-	-	-
	11	28.11	4-羟基-2-金刚烷酮	26278-43-3	-	-	0.24	-	-	-	-
	12	36.35	环己酮-15冠-5	17454-48-7	-	-	-	-	-	-	0.25
13	36.78	7,9-二叔丁基-1-氧杂螺[4.5]癸-6,9-二烯-2,8-二酮	82304-66-3	-	-	-	0.52	-	-	-	
酸类	1	3.51	3-羟基-2-氯丁酸	135211-08-4	-	-	-	-	0.41	-	-
	2	13.28	蝶呤-6-羧酸	948-60-7	-	0.25	0.63	0.11	0.23	0.13	0.74
	3	14.19	乙酸	64-19-7	-	2	5.12	4.23	6.71	8.93	9.32
	4	17.77	2,2'-[氧双(2,1-亚乙二氧基)]双-乙酸	13887-98-4	-	-	-	-	-	-	0.38
	5	17.94	异丙基五(三甲基甲硅烷)原硅酸	71579-69-6	1	1.22	0.43	1	0.52	0.43	0.42
	6	20.75	顺-8,11,14-二十碳三烯酸	1783-84-2	0.21	-	-	-	0.15	0.23	0.13

转下页

接上页

	7	21.91	(9Z,12Z,15Z)-9,12,15-三 甲基甲硅烷基十八碳三烯酸	55521-23-8	-	0.22	0.13	0.37	-	-	-
	8	22.39	(±)-3-羟基月桂酸	1883-13-2	-	-	-	0.33	-	-	-
	9	23.77	己酸	142-62-1	0.32	-	-	-	-	-	-
	10	27.78	2,4,6-辛三烯酸	5205-32-3	0.15	-	-	-	-	0.26	0.12
	11	27.95	正辛酸	124-07-2	-	-	-	0.32	-	-	-
	12	28.07	N-苄氧羰基-L-蛋氨酸	1152-62-1	-	0.16	-	-	-	-	-
	13	29.74	壬酸	112-05-0	-	-	-	0.82	-	-	-
	14	31.31	正癸酸	334-48-5	-	-	-	0.91	-	-	-
	15	31.68	硬脂酸(十八酸)	57-11-4	-	-	-	-	-	-	5.31
	16	33.27	苯甲酸	65-85-0	-	1.22	1.81	2	0.95	1	2
	17	34.04	十二酸	143-07-7	-	-	-	2.71	-	-	-
	18	34.07	油酸	112-80-1	-	-	-	-	-	-	1.14
	19	35.93	肉豆蔻酸(十四酸)	544-63-8	-	-	-	4.63	-	-	-
	20	37.65	正十五酸	1002-84-2	-	-	-	0.53	-	-	-
	21	39.02	棕榈酸(十六酸)	57-10-3	-	0.92	1.63	17.31	-	-	2.23
	22	39.5	9-十六碳烯酸	2091-29-4	-	-	-	1.51	-	-	-
	1	1.87	亚硝基甲烷	541-05-9	0.61	-	-	-	1.64	1.81	1.73
	2	7.07	2-(1-甲基丙基)环戊烷	6376-92-7	0.23	-	-	-	-	-	-
	3	13.38	6-甲基十八烷	10544-96-4	0.23	-	-	-	-	-	-
	4	15.02	二十七烷	593-49-7	-	-	-	1.44	-	-	-
烷烃	5	15.14	2,6,10-三甲基十五烷	3892-00-0	-	-	-	0.54	-	-	-
	6	16.95	环丙基戊烷	2511-91-3	0.37	0.52	-	-	0.52	0.54	0.31
	7	18.27	2,6,10,14-四甲基十五烷	-	-	-	-	2.23	-	-	-
	8	33.97	甲基 14-(2-辛基环丙基) 十四烷	52355-42-7	-	0.22	-	-	-	-	-
	1	1.95	4,4-二甲基环戊烯	19037-72-0	0.26	-	-	-	-	-	-
烯烃	2	6.5	1-甲基-5-(1-甲基乙烯基) -环己烯	1461-27-4	0.53	-	-	-	-	-	-
	3	15.53	1,5,5-三甲基-6-亚甲基环己 烯	514-95-4	-	-	0.24	0.25	0.12	0.26	-
	1	2.18	乙酸乙烯酯	108-05-4	-	13.51	16.72	8.53	-	-	-
	2	9.89	5,8-十八碳二烯酸甲基酯	56630-74-1	-	0.17	-	-	-	-	-
	3	9.9	12,15-十八碳二烯酸甲基酯	57156-95-3	-	-	-	-	-	0.23	0.25
	4	12.07	三(2-乙基丁酸)-1,2,3- 丙三酯	56554-54-2	-	0.35	0.83	0.35	-	-	0.22
酯类	5	17.07	3-(三甲基)苯甲酸三 甲基甲硅烷酯	3782-84-1	-	-	-	-	-	0.23	0.24
	6	20.76	13,16-十八碳二烯酸甲基酯	56846-98-1	-	-	-	-	-	0.13	-
	7	26.18	甲基硫代磺酸甲酯	2949-92-0	-	0.12	0.5	0.34	-	0.23	0.42
	8	26.25	(9Z,12Z)-9,12-十八碳二 烯酸 2,3-二(三甲基甲 硅烷氧基)丙基酯	54284-45-6	-	0.13	-	-	-	-	-

转下页

接上页

9	27.01	苯氨基甲酸酯	622-46-8	-	-	-	-	0.13	0.14	0.15
10	29.61	苯甲酸 2-乙基己酯	5444-75-7	-	-	-	0.92	-	-	-
11	30.61	14-甲基-十五烷酸甲酯	5129-60-2	-	-	-	0.23	-	-	-
12	31.53	[4-(甲氧基羰基)苯基] 甲基苯甲酸甲酯	55044-52-5	-	-	-	0.16	-	-	0.11
13	32.37	邻苯二甲酸二乙酯	84-66-2	-	-	-	0.37	-	-	-
14	34.59	邻苯二甲酸丁基酯 2-乙基己基酯	85-69-8	-	-	-	2.22	-	-	-
15	36.34	邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	-	-	-	6.53	-	-	-
16	36.6	亚油酸乙酯	544-35-4	-	-	-	-	-	-	1.32
17	36.87	2'-己基-1,1'-环丙烷-2-辛酸甲酯	56687-68-4	-	-	-	1.43	-	-	0.35
1	3.25	二甲基二硫	624-92-0	-	1.24	2.12	3.93	0.71	2.35	4.24
2	7.78	2-正戊基咪喃	3777-69-3	0.72	0.75	0.83	0.18	0.69	0.71	0.52
3	13.2	3-(4-甲基-3-戊烯-1-基)-咪喃	539-52-6	-	-	0.14	-	-	-	0.53
4	16.2	2-[3-甲基-6-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-亚基]肼	4713-41-1	-	-	0.32	-	-	0.22	-
5	17.74	三环[3.1.0.0 ^{2,6}]己-3-烯-3-腈	103495-51-8	-	-	0.42	0.61	-	-	0.31
6	27.01	苯基-β-D-葡萄糖吡喃糖苷水合物	1464-44-4	0.13	0.15	0.18	0.14	-	-	-
7	28.11	N-苄氧羰基-L-蛋氨酸	1152-62-1	-	0.16	-	-	-	-	-
8	29.18	4-乙基苯酚	123-07-9	-	-	-	-	0.69	0.81	0.65
9	31.71	D-(+)-甘露糖	3458-28-4	-	-	-	0.33	-	-	-
10	31.87	2,4-二叔丁基苯	96-76-4	0.11	0.32	0.74	0.31	0.18	0.31	-
11	33.29	(+)-二苄氧基-L-酒石酸酐	64339-95-3	0.82	-	-	-	-	-	-
12	36.5	八(乙二醇)一(十二烷基)醚	3055-98-9	0.68	0.21	2.25	0.66	0.77	0.92	0.56
13	39.37	十二烷基七聚乙二醇醚	3055-97-8	-	0.64	0.68	0.51	-	-	-

其他类

3 结论

3.1 本研究通过 HS-SPME 的方法,并结合 GC-MS 联用仪,测定了西瓜原汁以及西瓜发酵汁的挥发性风味物质。实验研究共分离鉴定出 124 种挥发性风味物质,其中醇类 29 种,醛类 19 种,酮类 13 种,酸类 22 种,烃类 11 种,酯类 17 种,其他类 13 种。

3.2 经乳杆菌发酵的西瓜汁,相比原汁,挥发性风味物质的成分和相对含量都发生了较大的变化,且菌种不一样,成分和含量的改变也会不一样。从本研究结果可得出:嗜酸乳杆菌发酵西瓜汁产生的挥发性风味物质较原汁的变化大于植物乳杆菌较原汁的变化,且在发酵后期两种乳杆菌发酵汁中主要挥发性风味物质的种类是不一样的。如嗜酸乳杆菌发酵汁中主要的挥发性风味物质是酸类物质,植物乳杆菌发酵汁中主要

的挥发性风味物质是酮类物质。在发酵后期,产生了刺激性气味较强的物质,如二甲基二硫,在发酵 48 h 后相对含量高达 4% 左右,对发酵西瓜汁的气味产生了不利作用,应控制发酵时间在 24 h 左右。通过对益生菌发酵西瓜汁的挥发性风味物质的研究,可以打破西瓜产品单一局面,大大减少西瓜行业的资源浪费现象,为无籽西瓜的瓜囊利用提供参考价值。

参考文献

- [1] 刘鹏.河北省阜城县漫河西瓜产业发展研究[D].河北农业大学,2013
LIU Peng. Study on Manhe watermelon industry development Fucheng County Hebei Province [D]. Hebei Agricultural University, 2013
- [2] Kim S, Matsushita Y, Fukushima K, et al. Antioxidant

- activity of a hydrothermal extract from watermelons [J]. Food Science and Technology, 2014, 59(1): 361-368
- [3] Hong M Y, Hartig N, Kaufman K, et al. Watermelon consumption improves inflammation and antioxidant capacity in rats fed an atherogenic diet [J]. Nutrition Research, 2015, 35: 251-258
- [4] Rawson A, Tiwari B K, Patras A, et al. Effect of thermosonication on bioactive compounds in watermelon juice [J]. Food Research International, 2011, 44(5): 1168-1173
- [5] Everts K L, Himmelstein J C. Fusarium wilt of watermelon: Towards sustainable management of a re-emerging plant disease [J]. Crop Protection, 2015
- [6] Colla G, Roupael Y, Mirabelli C, et al. Nitrogen-use efficiency traits of mini-watermelon in response to grafting and nitrogen-fertilization doses [J]. Journal of Plant Nutrition & Soil Science, 2011, 174(6): 933-941
- [7] 肖守华,马德源,王施慧,等.不同瓤色小型西瓜成熟果实挥发性风味物质 GC-MS 分析[J].中国园艺文摘,2014,5:1-7
XIAO Shou-hua, MA De-yuan, WANG Shi-hui, et al. Analysis of flavor compounds in different watermelon pulp colour cultivars by solid phase microextraction with GC-MS [J]. Chinese Horticulture Abstract, 2014, 5: 1-7
- [8] 何聪聪,苏柯冉,刘梦雅,等.基于 AEDA 和 OAV 值确定西瓜汁香气活性化合物的比较[J].现代食品科技,2014, 7:279-285
HE Cong-cong, SU Ke-ran, LIU Meng-ya, et al. Identification of Aroma-active Compounds in Watermelon Juice by AEDA and OAV Calculation [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 7: 279-285
- [9] 刘殿锋,吴春昊,任建辉,等.西瓜发酵乳饮料的研制[J].中国酿造,2009,1:161-164
LIU Dian-feng, WU Chun-hao, REN Jian-hui, et al. Development of fermented watermelon-milk drink [J]. China Brewing, 2009, 1: 161-164
- [10] Feng Y, Cai Y, Su G, et al. Evaluation of aroma differences between high-salt liquid-state fermentation and low-salt solid-state fermentation soy sauces from China [J]. Food Chemistry, 2014, 145(7): 126-134
- [11] 张英春,张兰威,王静,等.益生菌功能特性研究[C].中国乳制品工业协会年会,2006:13-15
ZHANG Ying-chun, ZHANG Lan-wei, WANG Jing, et al. Study on the functional properties of probiotic bacteria [C]. China Dairy Industry Association Annual Conference, 2006: 13-15
- [12] 章献,赵勇,刘源,等.2 种韩国泡菜挥发性风味物质分析研究[J].食品与发酵工业,2009,35(1):150-156
ZHANG Xian, ZHAO Yong, LIU Yuan, et al. Analysis of the Volatiles in Two Kinds of Korea Kimchi by Gas Chromatograph-mass Spectrometry with Solid Phase Microextraction [J]. Food and Fermentation Industries, 2009, 35(1): 150-156