

# 不同杀菌方式的甜玉米饮料挥发性风味成分分析

程媛<sup>1,2</sup>, 吴继军<sup>1</sup>, 刘忠义<sup>2</sup>, 余元善<sup>1</sup>, 徐玉娟<sup>1</sup>, 肖更生<sup>1</sup>

(1. 广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所; 农业部功能食品重点实验室; 广东省农产品加工重点实验室, 广东广州 510610) (2. 湘潭大学化工学院, 湖南湘潭 411105)

**摘要:** 本文采用固相微萃取-气质联用技术 (SPME-GC-MS) 对生鲜玉米汁、常压杀菌、中温杀菌、高温杀菌、超高压 (UHP)、超高温瞬时杀菌 (UHT) 处理甜玉米汁饮料样品进行风味检测。结果显示 D-柠檬烯、月桂烯等是生鲜甜玉米汁饮料中的主要风味成分。D-柠檬烯有似鲜花的清淡香气, 月桂烯具有什锦水果香, 其含量均随热杀菌强度增加而逐渐降低, 在生鲜甜玉米汁饮料中最高, 分别为 14.18 mg/L 和 2.71 mg/L。二甲基硫醚具有“甜玉米清香”, 是热杀菌甜玉米汁饮料的标志性成分, 在生鲜甜玉米汁和超高压处理甜玉米汁样品中均未检出, 其只出现在经过热杀菌处理的甜玉米汁饮料中, 高温杀菌处理组含量最高可达 32.48 mg/L, 中温杀菌组、UHT 组、常压杀菌组含量分别为 15.07 mg/L、11.43 mg/L、9.16 mg/L。研究结果还表明不同杀菌方式样品的萜烯、醇类、醚类等风味成分有显著区别, 非热杀菌和低强度热杀菌能较好地保持甜玉米汁饮料的原有风味, 热杀菌产生的二甲基硫醚等风味物质能赋予热杀菌甜玉米汁饮料独特的清香味。

**关键词:** 甜玉米汁; 杀菌; 风味物质; 固相微萃取-气质联用

文章编号: 1673-9078(2019)05-281-288

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.5.039

## Analysis of Volatile Compounds in Sweet Corn Beverage with Different Sterilizations

CHENG Yuan<sup>1,2</sup>, WU Ji-jun<sup>1</sup>, LIU Zhong-yi<sup>2</sup>, YU Yuan-shan<sup>1</sup>, XU Yu-juan<sup>1</sup>, XIAO Geng-sheng<sup>1</sup>

(1. Sericultural & Agri-Food Research Institute Guangdong Academy of Agricultural Sciences; Key Laboratory of Functional Foods, Ministry of Agriculture; Guangdong Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Guangzhou 510610, China) (2. College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

**Abstract:** A combination of solid phase microextraction (SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to study the effects of different sterilizations [fresh corn beverage, treated atmospheric pressure sterilization, medium temperature sterilization, high temperature sterilization, ultra high pressure (UHP) and ultra-high temperature instantaneous sterilization (UHT)] on the aroma substances in sweet corn beverage. In this experiment, D-limonene and myrcene were the main flavor components in fresh sweet corn beverage. D-limonene had a delicate, flower like fragrance, and myrcene was provided with fruit aroma. The contents of D-limonene and myrcene in fresh corn beverage were 14.18 mg/L and 2.71 mg/L, respectively. After sterilization, the content of D-limonene and myrcene decreased. Dimethyl sulfide is an essential hallmark component of heat-sterilized corn beverage, which was not detected in fresh corn beverage and UHP group. Dimethyl sulfide has “sweet corn fragrance” and dimethyl sulfide only appeared in heat sterilization. Among the treated sweet corn beverages, the content of dimethyl sulfide in the high temperature sterilization treatment group was up to 32.48 mg/L, and the contents were 15.07 mg/L, 11.43 mg/L and 9.16 mg/L in the medium temperature sterilization group, UHT group and atmospheric pressure sterilization group, respectively. The results also showed that the sweet corn flavor components such as terpenes, alcohols and ethers for different sterilization methods were significantly different. Non-thermal sterilization and low-intensity heat sterilization can better maintain the original flavor of sweet corn, and heat sterilization beverage produced a flavoring substance such as dimethyl sulfide to impart a unique fragrance to the heat-sterilized sweet corn beverage.

**Key words:** sweet corn juice; sterilization; aroma flavor; headspace solid-phase micro-extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry

收稿日期: 2018-04-02

基金项目: 广东省科技项目 (2016B020203003); 广东省自然科学基金项目 (2015A030312001)

作者简介: 程媛 (1992-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品工程

通讯作者: 吴继军 (1976-), 男, 研究员, 硕士, 研究方向: 果蔬深加工

甜玉米汁饮料是以乳熟期的甜玉米为原料,经过取汁、均质、脱气、密封和灭菌等工艺,经过加糖、加水和增稠剂等调配后制得的一种新型营养保健型饮料,其几乎含有甜玉米所有的营养成分,能降低血清胆固醇,调和开胃和降脂,对防治动脉硬化和高血压等心血管疾病,均有辅助治疗作用<sup>[1]</sup>。二甲基硫醚( $\text{Me}_2\text{S}$ )和硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ )是具有“甜玉米香气”的易挥发含硫化合物,是甜玉米汁饮料的特征性风味成分之一。Flora等<sup>[2]</sup>在甜玉米中鉴定出二甲基硫醚,并发现它是对香气贡献最多的成分。不同的加工工艺会改变甜玉米饮品的风味成分,特别是热杀菌方式,会对其特征性风味成分产生重大影响。但目前国内外关于玉米的研究主要集中于玉米穗挥发物<sup>[3]</sup>、玉米籽粒<sup>[4,5]</sup>和种植地区、品种、成熟度对风味物质的影响<sup>[2]</sup>,对于相关产品挥发物的研究也多集中在罐装<sup>[6,7]</sup>、冷冻<sup>[8]</sup>和新鲜甜玉米产品<sup>[9]</sup>、玉米饼等<sup>[10]</sup>。关于玉米汁及其发酵产品的风味研究也较多<sup>[1,4,11-13]</sup>,但对常用杀菌标准条件下的甜玉米汁风味物质报道较少。

天然的甜玉米汁饮料是低酸性食品,制备过程中必须高温灭菌,使其达到商业灭菌状态。而含硫化合物是嗅感风味物质,加工工艺不同,致使甜玉米饮品的口感与风味也不尽相同。本研究以甜玉米汁饮料为原料,采用常压 100 °C 杀菌、105 °C 中温杀菌、121 °C 高温杀菌、126 °C 超高温瞬时杀菌及超高压杀菌等杀菌技术对其进行杀菌,应用气相色谱-质谱(GC-MS)分析不同杀菌方式的甜玉米汁饮料的主要挥发性风味成分,以明确不同杀菌方式对其香气和风味的影响,旨在为甜玉米汁饮品加工工艺的选择提供基础数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

供试甜玉米品种为粤甜 3 号,由广东省农业科学院作物研究所提供;福临门白砂糖购于超市;食用柠檬酸(食品级),潍坊英轩实业有限公司;标准品:2-戊酮,二甲基硫醚、D-柠檬烯、苯乙醇、癸醛、对乙炔基愈疮木酚、(E)-壬烯醛、正己酸乙酯、1-辛醇、庚醛、 $\beta$ -蒎烯、 $\alpha$ -蒎烯、壬醛、硬脂酸、甲位紫罗兰酮、月桂烯、棕榈酸乙酯、亚油酸乙酯,购自 Adamas Reagent Co. Ltd.

### 1.2 仪器与设备

BYGY-05 静态超高压设备,温州滨一机械科技有限公司;LDZX-30KBS 立式压力蒸汽灭菌器,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;LLJ-206J 全营养破壁料

理机,江门市贝尔斯顿电器有限公司;60-6S 高压均质机,上海东华高压均质机厂;75  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS(Gray/plain Hub)固相微萃取纤维头,美国 SUPELCO 公司;手动 SPME 进样器,美国 SUPELCO 公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限公司;Agilent 6890N/5975B 气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司;YC-021 实验型管板组合式超高温杀菌机,上海雅程仪器设备有限公司;PB-10 Sartorius 普及型 pH 计,德国赛多利斯股份公司;22-340 糖度计,UK Bellingham+Stanley Co. Ltd.

### 1.3 方法

#### 1.3.1 甜玉米汁饮料工艺流程

原料验收→剥苞叶→去丝脱粒→预煮→软化水预煮→水混合打浆→调配均质→杀菌→灌装冷却→成品

采摘乳熟期的甜玉米穗,此时期甜玉米营养物质累积丰富,水分含量可达 70%,适口性好,风味也最佳。预煮软化组织,提高出汁率,减少微生物负荷,使多酚氧化酶、过氧化物酶失活<sup>[13]</sup>。按生产标准使用软化水,加入预煮水中混合打浆,以蔗糖、柠檬酸进行调配,制成 25% 的甜玉米汁饮料,可溶性固形物含量为 9.10°Brix, pH 值为 6.80。采用不同杀菌方式,在超净工作台灌装到预先高温消毒的玻璃瓶中,采用已杀菌瓶盖密封,贴上标签,即为成品。

#### 1.3.2 杀菌方法<sup>[2,7]</sup>

常压杀菌:100 °C 煮沸 60 s;中温杀菌:105 °C 蒸汽杀菌 15 min;超高压(UHP, ultra-high pressure):600 MPa 保压 15 min;高温杀菌:杀菌公式为 10'~15'~20/121 °C;超高温瞬时灭菌(UHT, Ultra High Temperature treated),杀菌条件为 126 °C, 4 s。

#### 1.3.3 挥发性风味物质的测定

##### 1.3.3.1 萃取方法<sup>[2]</sup>

纤维萃取头于 270 °C 老化 1 h,取甜玉米汁饮料 5 mL 置于固相微萃取瓶(SPME)热平衡 15 min,顶空萃取 30 min。将纤维头插入气-质联用仪,于 250 °C 解吸 5 min,启动软件采集数据。

##### 1.3.3.2 分析条件

采用 GC-MS 分析检测,色谱条件:J&W DB-5 ms 石英毛细色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ );升温程序:起始柱温 32 °C,以 5 °C/min 升至 150 °C,保持 2 min;再以 10 °C/min 升至 250 °C,保持 3 min;后运行时间 10.00 min;载气(He)流速 1.0 mL/min,不分流。质谱条件:电子轰击(EI)离子源;电子能量 70 eV;传输线温度 280 °C;离子源温度 230 °C;母离子  $m/z$  285;激活电压 1.5 V;质量扫描范围  $m/z$  30~450。

### 1.3.4 定性定量方法

定性: 通过检索 NIST Library 和 WileyLibrary 谱图库并结合已发表文献<sup>[4,12-18]</sup>对质谱图进行解谱, 以匹配度和纯度大于 85% 作为鉴定结果; 定量: 将 222  $\mu\text{L}$  0.1 g/L 的内标物 2-戊酮<sup>[9,14]</sup>加到 5 mL 甜玉米汁样品中, 按内标法计算各组分含量, 每组重复试验三次。

$$Ci/(\text{mg/L}) = \frac{A_i}{A_s} \times fi \times \frac{ms}{m}$$

式中:  $A_i$  为待测组分的峰面积;  $A_s$  为内标物的峰面积;  $fi$  为相对质量校正因子;  $ms$  为内标物质量;  $m$  为试样质量;  $Ci$  为样品某组分含量。

### 1.4 数据分析

数据分析采用 IBM SPSS Statistics 19 软件进行方差分析, Origin 8.5 制图。

## 2 结果与分析

### 2.1 甜玉米汁饮料挥发性风味成分种类及其含量

用 GC-MS 分析鲜榨玉米汁、UHT、常压杀菌样、

中温杀菌样、高温杀菌样、UHP 样的风味成分结果见表 1, 分别鉴定出 43、55、53、46、43、56 种化合物。其中, 经过热杀菌处理的样品中萜烯、含硫化合物、芳烃、酯类等致香成分较生鲜汁分别增加了 15、2、15、8 种, 冷杀菌处理组中, UHP 处理样品中醛、醇、酸含量比生鲜汁明显减少, 酯、萜烯、芳烃、酮类物质相应增加。 $\text{Me}_2\text{S}$  是甜玉米的特征性风味成分, 其嗅觉阈值为 ppb 级别<sup>[15]</sup>, 仅在热处理组中检出, 其中高温杀菌、中温杀菌和 UHT 处理组含量较高分别为 32.48 mg/L、15.07 mg/L 和 11.43 mg/L, 常压杀菌组次之为 9.16 mg/L。这是由于形成  $\text{Me}_2\text{S}$  的前体物质 S-甲基蛋氨酸硫盐 (MMS, S-Methyl-methionine Sulfonium salt) 是一种热不稳定化合物, 在温度高于 100  $^{\circ}\text{C}$  和接近 pH 中性的条件下迅速降解形成  $\text{Me}_2\text{S}$ <sup>[15,16]</sup>。RonG<sup>[9]</sup>、Lewis F<sup>[2]</sup> 等人认为  $\text{Me}_2\text{S}$  是甜玉米产品的重要风味成分, 吴建平<sup>[17]</sup>、刘春泉<sup>[6]</sup> 等人的研究发现二甲基硫醚是漂烫、杀菌后的甜玉米中相对含量最高的物质, 高温杀菌组中检出二甲基二硫含量为 0.52 mg/L。冷杀菌处理组未检测到  $\text{Me}_2\text{S}$ , 原因是 MMS 是一种不活泼的前驱体, 通常情况下较稳定, 遇热容易分解, 而生鲜样和 UHP 组样品未进行漂烫, 预煮等热处理操作, 结果与 Bills 等人<sup>[15]</sup> 的研究一致。

表 1 不同杀菌方式处理的甜玉米汁风味成分及其含量

Table 1 The contents and aromatic compounds identified in sweet juice treated by different sterilization techniques

种类	化合物	Ci 含量/(mg/L)					
		生鲜玉米汁	常压杀菌	中温杀菌	高温杀菌	UHP	UHT
1. 烷烃类	十四烷	0.13±0.01	0.42±0.17	0.83±0.24	0.26±0.04	0.32±0.05	0.26±0.06
	十五烷	0.20±0.02	0.15±0.01	0.33±0.06	0.17±0.11	0.32±0.26	0.26±0.02
	二十烷	0.12±0.01	0.18±0.14	0.17±0.09	2.93±0.28	0.11±0.06	0.53±0.13
	十六烷	0.04±0.005	0.07±0.01	0.09±0.008	0.07±0.03	0.30±0.20	0.26±0.10
	二十八烷	0.31±0.14	0.21±0.11	0.14±0.02	0.10±0.04	0.11±0.02	0.09±0.005
	十二烷	0.07±0.007	0.16±0.03	0.11±0.03	0.23±0.01	0.39±0.36	0.78±0.11
	十七烷	0.15±0.01	0.12±0.01	-	-	0.30±0.18	0.11±0.06
2. 醇类	乙醇	4.60±0.49	1.29±0.16	0.79±0.12	0.57±0.07	11.97±1.58	1.74±0.08
	1-辛醇	1.37±0.11				3.84±0.26	-
	己醇	8.62±1.21					7.50±1.08
	异戊醇						6.70±1.09
	庚醇	1.72±0.43				2.31±0.76	0.39±0.04
	1-癸醇					2.44±0.28	
	顺-3-壬烯-1-醇	6.56±0.63					
3. 醛类	苯乙醇	0.26±0.03					
	壬醛	2.85±0.13	1.50±0.09	1.99±0.17	2.18±0.08	1.89±0.14	1.00±0.24
	(E)-壬烯醛	3.10±0.23	0.14±0.03	0.09±0.01	0.07±0.02	0.22±0.06	0.23±0.01
	癸醛	0.46±0.09	0.26±0.02	0.15±0.01	-	0.44±0.04	0.35±0.04

转下页

接上页							
3.醛类	庚醛	5.89±0.24	1.43±0.10	1.06±0.12	0.32±0.09	1.48±0.25	1.78±0.05
	反-2-辛烯醛	1.05±0.15	-	-	-	0.10±0.01	0.49±0.04
	2-甲基苯甲醛					3.48±0.24	
	5-羟甲基糠醛		0.51±0.06	0.84±0.13	1.42±0.13		0.27±0.01
4.酯类	酞酸二乙酯	-	0.37±0.02	0.57±0.01	0.69±0.07	0.20±0.03	0.28±0.02
	棕榈酸甲酯	-	1.84±0.06	3.75±0.35	2.47±0.14	0.40±0.07	0.35±0.01
	棕榈酸乙酯	0.14±0.03	0.57±0.03	0.64±0.02	1.62±0.20	2.18±0.13	1.07±0.11
	反式油酸甲酯		3.51±0.33	3.47±0.14		0.65±0.13	1.04±0.12
	苯甲酸乙酯	0.06±0.01	0.38±0.09	0.43±0.05	0.40±0.10	0.32±0.08	0.05±0.004
	硬脂酸甲酯	-	0.30±0.09	-	-	0.28±0.15	0.10±0.009
	油酸甲酯	0.76±0.11	1.41±0.23	0.29±0.08	0.22±0.07	0.65±0.13	0.45±0.18
	油酸乙酯	0.94±0.13	-	-	-	-	0.46±0.10
	亚油酸乙酯	2.39±0.13	0.10±0.01	-	-	3.15±1.02	1.58±0.15
	正己酸乙酯	1.62±0.21	0.35±0.05	-	-	0.32±0.04	0.46±0.17
	2-甲基丙酸酯					1.43±0.59	
	14-甲基十五烷酸甲酯	0.10±0.05	0.39±0.06	1.26±0.02	3.40±0.13	0.21±0.012	0.23±0.01
	丁酸丁酯						2.03±0.46
	(Z)-十六烯酸甲酯		0.24±0.04	0.34±0.05	2.08±0.43		
十四酸甲酯		0.22±0.03	0.32±0.02	0.56±0.03	0.65±0.06	0.15±0.06	
5.萜烯类	$\beta$ -蒎烯	-	1.60±1.02	1.67±0.14	1.97±0.03	-	1.07±0.07
	松油烯	-	0.58±0.26	0.53±0.17	0.63±0.12	-	0.32±0.04
	蒎品油烯	-	1.34±0.16	1.69±0.06	1.64±0.29	-	0.78±0.11
	香茅烯	-	0.57±0.07	0.47±0.15	-	0.37±0.05	0.35±0.02
	$\alpha$ -蒎品烯	0.10±0.03	0.56±0.13	0.63±0.02	0.76±0.06	0.32±0.11	0.35±0.08
	左旋- $\beta$ -蒎烯	-	0.69±0.16	1.37±0.21	2.30±0.11	12.41±1.34	0.39±0.05
	蒎烯	0.82±0.12	2.34±0.13	2.55±0.14	2.92±0.19	0.59±0.17	1.19±0.27
	ALPHA-蒎烯		0.57±0.03	0.53±0.17			
	(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯	-	1.44±1.22	1.65±0.37	2.30±0.52	-	0.80±0.03
	蒎品烯	1.39±0.16	1.84±0.03	2.35±0.12	2.86±0.21	1.67±0.05	1.46±0.04
	1-石竹烯	-	0.08±0.004	0.22±0.06	0.27±0.02	-	-
	罗勒烯		0.25±0.01				0.21±0.08
	2-蒎烯	-	1.79±0.79	1.31±0.55	2.90±0.09	1.19±0.35	0.80±0.32
	D-柠檬烯	14.18±1.15	8.39±0.53	7.38±0.96	6.62±1.09	5.12±0.94	8.06±0.63
	3-亚甲基-6-环己烯	-	0.61±0.17	0.38±0.27	0.59±0.38	-	0.41±0.08
	2,4-二甲基苯乙烯	0.57±0.04	0.33±0.03	0.58±0.06	0.50±0.10	-	-
	2,4-二甲基-1-庚烯					4.68±0.38	
	环辛四烯	0.14±0.02	0.36±0.23	0.33±0.13	0.37±0.07	0.59±0.07	0.34±0.11
	2-甲基-1-苯丙烯	-	0.62±0.17	0.46±0.007	0.43±0.009	-	-
	月桂烯	2.71±0.17	15.75±0.36	21.36±2.07	26.14±2.54	9.60±0.78	10.15±0.83
茨烯	-	0.07±0.02	0.12±0.01	0.10±0.02	-	-	
柠檬烯	-	0.22±0.13	0.27±0.04	0.29±0.09	0.19±0.08	-	
苏合香烯	0.14±0.03	0.27±0.07	0.29±0.08	1.09±0.18	1.32±0.75	0.37±0.06	
$\alpha$ -水芹烯	0.21±0.08	0.73±0.09	0.77±0.02	0.59±0.08	0.58±0.05	0.47±0.06	

转下页

接上页							
6.含硫类	二甲基硫醚	-	9.16±0.56	15.07±1.61	32.48±1.96	-	11.43±1.49
	二甲基二硫	-	-	-	0.52±0.19	-	-
7.芳烃类	1,2,3,4-四甲基苯	0.10±0.06	0.37±0.13	0.32±0.08	0.65±0.42	0.58±0.16	0.35±0.02
	间二甲苯	-	0.05±0.13	0.11±0.02	0.08±0.02	2.57±0.90	0.11±0.06
	1-甲基-2-异丙基苯	-	-	-	-	-	1.93±0.17
	邻乙基甲苯	-	-	-	-	1.11±0.41	-
	3-乙基邻二甲苯	0.59±0.05	-	-	-	0.33±0.21	0.31±0.03
	1,3-二甲基-4-乙基苯	-	0.15±0.05	-	-	1.62±1.27	0.34±0.04
	3,5-二甲基吡啶	-	1.12±0.12	1.39±0.10	0.68±0.14	0.67±0.13	0.64±0.05
	2,6-二叔丁基对甲酚	-	0.13±0.04	0.13±0.05	0.05±0.01	-	-
	萘	-	0.40±0.15	0.29±0.14	0.28±0.09	0.22±0.14	0.20±0.04
	桉	-	-	0.61±0.12	0.71±0.08	-	-
	对乙烯基愈疮木酚	-	0.17±0.02	0.91±0.11	1.44±0.13	0.22±0.05	0.06±0.006
	1,3-二叔丁基苯	0.23±0.07	1.34±0.16	1.37±0.30	1.62±0.53	1.93±0.16	1.05±0.13
	2-乙基对二甲苯	0.05±0.03	-	-	-	0.46±0.15	-
	5-乙基-3,5-二甲基苯	0.07±0.03	-	-	-	0.24±0.02	2.37±0.23
	2,6-二叔丁基苯酚	-	-	-	-	0.40±0.07	-
间乙基甲苯	-	-	-	-	1.27±0.11	-	
甘菊蓝	-	-	-	-	0.13±0.06	-	
8.酸类	棕榈酸	2.20±0.18	1.80±0.15	1.77±0.17	1.56±0.07	0.57±0.14	3.34±0.46
	乙酸	-	0.67±0.09	0.55±0.18	-	-	-
	油酸	7.54±0.27	0.72±0.03	0.35±0.01	-	-	-
	芥子酸	4.37±0.13	0.84±0.12	0.55±0.13	-	-	1.38±0.15
	洋橄榄油酸	3.24±0.12	0.68±0.10	0.32±0.007	-	-	1.39±0.14
	硬脂酸	-	-	-	-	0.38±0.02	0.19±0.05
9.酮类	甲位紫罗兰酮	0.69±0.04	-	-	-	0.37±0.05	0.26±0.11
	苯乙酮	-	-	-	-	0.70±0.11	0.28±0.02

注：“-”表示未检出。

将不同杀菌方式的甜玉米汁挥发物种类进行比较,结果见图1。6种杀菌方式的甜玉米汁饮料共确定烃类、醛类、醇类、酯类、酸类、酮类、萜烯类、醚类和芳烃9大类香气成分,包括各杀菌处理组特有的香气成分。生鲜汁和UHP组特有的酮类,分别占总风味物质的2.67%和2.26%。不同种类挥发性成分含量的变化趋势不同,烃类物质含量随热处理强度呈增加趋势,但其阈值较高,对甜玉米汁风味贡献很小,故不做详细分析。

醇类物质只有乙醇在各杀菌组中均有检出,在UHP组含量最多,达11.97 mg/L,高压条件下会使一些以糖苷类结合的醇类香气成分得到释放<sup>[19]</sup>。生鲜汁、UHT、UHP、煮沸、中温和高温杀菌组中乙醇含量分别占总风味成分的24.49%、20.79%、22.63%、1.99%、1.09%和0.58%。1-辛醇具有果味和花香,只存在于非热杀菌处理组中,UHP组比生鲜汁含量增加

了2.8倍;1-癸醇仅在UHP组检出,长链饱和醇如庚醇,可产生清香、木香等香味,其含量随热处理温度增加而降低,与压力呈正相关。苯乙醇具有玫瑰香气,使玉米汁呈现芬芳的香气,仅在生鲜汁中检出。醇类化合物含量随杀菌温度升高而降低,酸类、酮类与其变化规律相似,热杀菌处理组含量较生鲜汁明显减少,这可能是由于在强热条件下,醇和酸反应产生酯,与酯类含量在热处理组中逐渐增加相一致。吴建平<sup>[17]</sup>等人研究了不同品种玉米的挥发性成分,发现烫漂后醛、醇、酮类含量显著下降。

醛类物质变化规律同醇、酸类物质相似,含量随热处理强度呈递减趋势,但其呈香物质种类较多且阈值低,对甜玉米汁饮料风味起重要作用。壬醛具有强烈的甜橙气息,是各处理组中整体含量较高的物质,分别占生鲜汁、UHT、UHP、常压、中温、高温杀菌处理组醛类含量的21.34%、24.27%、24.83%、39.06%、

48.18%、54.63%。5-羟甲基糠醛仅在热处理组检出，其含量随热处理强度逐渐增加，这是由于氨基酸与糖加热发生 Strecker 降解反应。反-2-辛烯醛具有黄瓜的清香味，辛醛具有微弱的柑橘味，(E)-壬烯醛具有木清香，癸醛具有果橙香，庚醛有紫苏芳香和玫瑰香，这些呈香物质阈值较低<sup>[20]</sup>，对甜玉米汁饮料的风味起重要的作用。

酯类物质是仅次于萜烯的种类最多的甜玉米汁饮料风味成分，分别占生鲜汁、常压、中温、高温杀菌、UHP 和 UHT 组总体风味的 7.09%、13.52%、12.77%、10.06%、11.23%、9.97%。酯类大多具有水果香气味<sup>[18]</sup>，苯甲酸乙酯呈果香、略似依兰的香气，亚油酸乙酯有降低胆固醇和血脂的作用，可预防或减轻粥样硬化症，这可为甜玉米汁饮料的保健作用提供一定的理论依据。酯类经热杀菌处理总体呈增加趋势，棕榈酸甲酯、棕榈酸乙酯、苯甲酸乙酯、油酸甲酯、14-甲基十五烷酸甲酯在各处理组中均检出。酯类物质含量相对较高，且大多具有芳香气味，赋予甜玉米汁饮料令人愉悦的花果清香，是玉米饮品风味的重要贡献者。

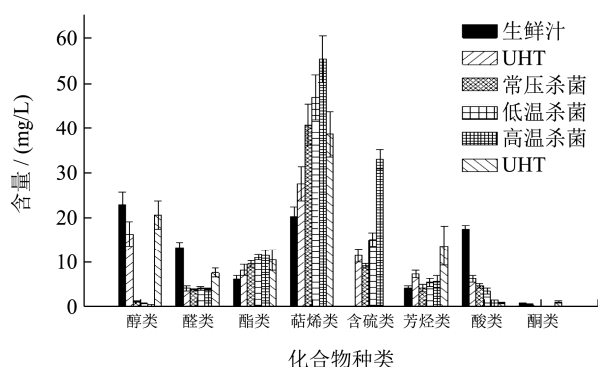


图1 不同杀菌方式处理组的风味物质种类

Fig.1 The classes of flavor compounds in sweet corn juice of different sterilization techniques

萜烯类化合物是所有处理组中含量最高的风味成分，分别占生鲜汁、常压、中温、高温杀菌、UHP 和 UHT 处理组总体风味的 23.85%、54.66%、53.92%、49.55%、41.57%、33.62%。D-柠檬烯有似鲜花的清淡香气，实验发现，其含量随热处理温度强度增加而降低，生鲜甜玉米汁中含量最高达 14.18 mg/L，煮沸、UHT、中温、高温、UHP 处理组含量分别为 8.39、8.06、7.38、6.62、5.12 mg/L。S. Elss 等人<sup>[21]</sup>发现其感官阈值为 0.5 mg/L，Anne Plotto 等人<sup>[22]</sup>研究表明 D-柠檬烯是甜橙和大多数柑橘类水果中最丰富的萜烯化合物，连同其他单萜烯烃占总挥发性化合物含量的 96%。月桂烯是所有处理组中萜烯类化合物含量最高的物质，分别占常压、中温、高温杀菌、UHP 和 UHT 组萜烯类化合物总量的 39.27%、47.40%、49.27%、12.47%、

25.51%、38.38%。萜烯类化合物经热杀菌处理后总体呈上升趋势，这可能是由于萜烯类物质容易氧化，氧化后产物响应值升高，致使峰面积增加。

生鲜汁中烷烃、酸、醇、醛类含量相对较多，经过热杀菌后醇、酸类含量明显减少，出现酯、醚、芳烃、萜烯类等新的化合物。以高温杀菌组为例，萜烯类、含硫类化合物分别比鲜榨汁增加了 32.76 mg/L、33.0 mg/L。挥发性风味的变化及含量的不同，导致了样品风味的差异性，同时表明甜玉米汁饮料经不同方式杀菌后呈现出各具特色的香气类型。

## 2.2 甜玉米汁饮料重要香气成分分析

对甜玉米汁饮料的主要致香成分进行分析，结果见表 2。由表 2 可知，鲜榨玉米汁呈香化合物含量较高的是 D-柠檬烯、己醇、油酸、庚醛、(E)-壬烯醛、壬醛、月桂烯、亚油酸乙酯，分别占其风味物质总含量的 16.69%、10.15%、8.87%、6.93%、3.65%、3.35%、3.19%、2.81%；常压杀菌组含量较高的是月桂烯、二甲基硫醚、D-柠檬烯、萜品烯、蒎烯、棕榈酸、 $\beta$ -蒎烯，分别占总风味的 21.78%、12.67%、11.60%、3.23%、2.54%、2.49%、2.21%；中温杀菌组按含量高低依次是月桂烯、二甲基硫醚、D-柠檬烯、蒎烯、萜品烯和壬醛，分别占 24.55%、17.32%、8.48%、2.93%、2.70%、2.28%；高温杀菌组含量较高的物质较多，主要有二甲基硫醚、月桂烯、D-柠檬烯、蒎烯、萜品烯、3-羟基-2-丁酮、左旋- $\beta$ -蒎烯，分别占 29.10%、23.42%、5.93%、2.61%、2.23%、2.06%；UHT 组和高温杀菌组含量较高的成分相似，分别为二甲基硫醚、月桂烯、D-柠檬烯、异戊醇、3-羟基-2-丁酮、棕榈酸、萜品烯，所占比例为 13.96%、12.40%、9.84%、8.18%、7.81%、4.08%、1.78%；UHP 组含量较高的物质依次是左旋- $\beta$ -蒎烯、月桂烯、D-柠檬烯、1-辛醇、亚油酸乙酯、间二甲苯、庚醇、棕榈酸乙酯，各占总风味成分的 13.35%、10.33%、5.51%、4.13%、3.39%、2.76%、2.48%、2.34%。萜品烯是存在于芫荽子油、柠檬油、桔萘油和香茅芹油等中的天然香料，用以配制人造柠檬和薄荷精油；己酸乙酯具有菠萝-香蕉复合型香气，柠檬烯具有柑橘和柠檬香气；苏合香烯、苯乙酮具有愉快的芳香气味，二甲基硫醚有甜玉米清香味， $\alpha$ -萜品烯具有薄荷香，对乙烯基愈疮木酚有似丁香的花清香；异戊醇的天然品存在于草莓、椒样薄荷、香茅、桉叶油及朗姆酒等中， $\alpha$ -紫罗兰酮、D-柠檬烯等广泛存在于许多精油中；月桂烯用于玫瑰、橙花、香石竹等化妆香精的调配。这些重要的呈香物质和风味修饰物共同形成了甜玉米饮品浓郁、醇厚的独特风味。

表2 不同杀菌方式的甜玉米饮料特征性风味成分分析

Table 2 Analysis of characteristic aroma components in sweet corn beverage of different sterilization techniques

化合物名称	生鲜汁 浓度/(mg/L)	常压杀菌 浓度/(mg/L)	中温杀菌 浓度/(mg/L)	高温杀菌 浓度/(mg/L)	UHP 浓度/(mg/L)	UHT 浓度/(mg/L)	香气描述
D-柠檬烯	14.18	8.39	7.38	6.62	5.12	8.06	似鲜花的清淡香气
苯甲酸乙酯	0.06	0.38	0.43	0.40	0.32	0.05	香气为果香, 略似依兰的香气
萜品烯	1.39	1.84	2.35	2.86	1.67	1.46	柑橘和柠檬香气
月桂烯	2.71	15.75	21.36	26.14	9.60	10.15	什锦水果和柑橘香
苏合香烯	0.14	0.27	0.29	1.09	1.32	0.37	芬芳的香气味
苯乙酮	-	-	-	-	0.70	0.28	有愉快的芳香气味的
苯乙醇	0.26	-	-	-	-	-	玫瑰香气
正己酸乙酯	1.62	0.35	-	-	0.32	0.46	有水果、酯类香味
(E)-壬烯醛	3.10	0.14	0.09	0.07	0.22	0.23	呈脂肪和肉类香气 并有黄瓜和鸡肉香味
$\alpha$ -萜品烯	0.10	0.56	0.63	0.76	0.32	0.35	薄荷、柑橘香
对乙烯基 愈疮木酚	-	0.17	0.91	1.44	0.22	0.06	似丁香的花清香
柠檬烯	-	0.22	0.27	0.29	0.19	-	柑橘、柠檬的香气
甲位紫罗兰酮	0.69	-	-	-	0.37	0.26	呈木香和桂花似花香, 香气清甜、浓郁
二甲基硫醚	-	9.16	15.07	32.48	-	11.43	甜玉米的香气
酞酸二乙酯	-	0.37	0.57	0.69	0.20	0.28	芳香味
棕榈酸乙酯	0.14	0.57	0.64	1.62	2.18	1.07	牛奶香
癸醛	0.46	0.26	0.15	-	0.44	0.35	具有新鲜的油脂香 稀薄时则有果味香
庚醛	5.89	1.43	1.06	0.32	1.48	1.78	有果子香味
$\beta$ -蒎烯	-	1.60	1.67	1.97	-	1.07	具有树脂和松脂香气
间二甲苯	-	0.05	0.11	0.08	2.57	0.11	有强烈芳香气味的
壬醛	2.85	1.50	1.99	2.18	1.89	1.00	强烈的甜橙气息
反-2-辛烯醛	1.05	-	-	-	0.10	0.49	黄瓜的清香
1-辛醇	1.37	-	-	-	3.84	-	绿茶清香、紫罗兰香

### 3 结论

本研究对五种不同杀菌方式的甜玉米汁饮品的挥发性成分做了初步定量分析。结果表明:(1)甜玉米汁饮料中共检出炔类、硫化物、醛类、酯类、醇类、酮类、酸类、醚类和萜烯类等九大类挥发性风味物质,其中,特征性风味成分二甲基硫醚只出现在经热杀菌处理的样品中,冷杀菌处理样品中未检出;(2)热杀菌处理使甜玉米原汁中含量相对较高的醇、醛、酸类逐渐转变为萜烯类、酯、醚类和芳香系化合物,其含量随热处理强度而增加。(3)不同杀菌方式导致的风味成分的改变影响着终端甜玉米汁产品的品质。经过高温杀菌的产品中  $\text{Me}_2\text{S}$  含量最高,更具有“甜玉米清香风

味”。因此,高温杀菌是改进甜玉米汁饮料风味的最佳杀菌方式。本研究对甜玉米汁饮料的杀菌方式的选择提供了数据支持,但关于其挥发性成分的形成机制还有待进一步探究。

### 参考文献

- [1] Supavitpatana P, Wirjantoro T I, Apichartsrangkoon A, et al. Addition of gelatin enhanced gelation of corn-milk yogurt [J]. Food Chemistry, 2008, 106(1): 211-216
- [2] Flora L F, Wiley R C. Influence of cultivar, process, maturity, and planting date on the dimethyl sulfide and hydrogen sulfide levels in sweet corn [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1974, 22(5): 816-819

- [3] Potter T L, Olson D M, Ni X, et al. A re-examination of corn (*Zea mays*, L.) ear volatiles [J]. *Phytochemistry Letters*, 2015, 14: 280-286
- [4] Hiran P, Kerdchoechuen O, Laohakunjit N. Combined effects of fermentation and germination on nutritional compositions, functional properties and volatiles of maize seeds [J]. *Journal of Cereal Science*, 2016, 71: 207-216
- [5] 马良,王若兰.玉米储藏过程中挥发性成分变化研究[J].现代食品科技,2015,7:316-325  
MA Liang, WANG Ruo-lan. Changes in volatile components of maize during storage [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2015, 7: 316-325
- [6] 刘春泉,宋江峰,刘玉花,等.京甜紫花糯 2 号玉米软罐头加工过程中风味成分变化[J].核农学报,2010,24(3):555-561  
LIU Chun-quan, SONG Jiang-feng, LIU Yu-hua, et al. Flavor composition changes during “Jingtian no. 2” waxy corn soft can processing [J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2010, 24(3): 555-561
- [7] 宋江峰,李大婧,刘春泉,等.甜糯玉米软罐头主要挥发性物质主成分分析和聚类分析[J].中国农业科学,2010,43(10): 2122-2131  
SONG Jiang-feng, LI Da-jing, LIU Chun-quan, et al. Principal components analysis and cluster analysis offlavor compositions in waxy corn soft can [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2010, 43(10): 2122-2131
- [8] 刘玉花,宋江峰,李大婧,等.速冻甜玉米风味物质 HS-SPME/GC-MS 分析[J].食品工业科技,2010,7:95-98  
LIU Yu-hua, SONG Jiang-feng, LI Da-jing, et al. Analysis of volatile flavor compounds of the quickly-frozen sweet corn by HS-SPME/GC-MS [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2010, 7: 95-98
- [9] Buttery R G, Stern D J, Ling L C. Studies on flavor volatiles of some sweet corn products [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 1994, 42(3): 791-795
- [10] Buttery R G, Ling L C. Volatile flavor components of corn tortillas and related products [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 1995, 43(7): 1878-1882
- [11] Peyer L C, Zannini E, Arendt E K. Lactic acid bacteria as sensory biomodulators for fermented cereal-based beverages [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2016, 54: 17-25
- [12] Yasni S, Maulidya A. Development of corn milk yoghurt using mixed culture of *Lactobacillus delbruekii*, *Streptococcus salivarius*, and *Lactobacillus casei* [J]. *Hayati Journal of Biosciences*, 2014, 21(1): 1-7
- [13] Collins J K, Biles C L, Wann E V, et al. Flavour qualities of frozen sweet corn are affected by genotype and blanching [J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 2015, 72(4): 425-429
- [14] Breeden D C, Juvik J A. An extraction method for the determination of dimethyl sulfide in cooked corn [J]. *Journal of Food Composition & Analysis*, 1992, 5(2): 134-138
- [15] Bills D D, Keenan T W. Dimethyl sulfide and its precursor in sweet corn [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2002, 16(4): 643-645
- [16] De Mora S J, Eschenbruch R, Knowles S J, et al. The formation of dimethyl sulphide during fermentation using a wine yeast [J]. *Food Microbiology*, 1986, 3(1): 27-32
- [17] 吴建平,牛丽影,李大婧,等.鲜食糯玉米挥发性成分与感官属性相关性分析[J].食品科学,2016,37(16):94-99  
WU Jian-ping, NIU Li-ying, LI Da-jing, et al. Correlation analysis of volatile components and sensory properties in fresh waxy corn [J]. *Food Science*, 2016, 37(16): 94-99
- [18] Saha B, Bucknall M P, Arcot J, et al. Profile changes in banana flavour volatiles during low temperature drying [J]. *Food Research International*, 2018, 106: 992-998
- [19] Sumitani H, Suekane S, Nakatani Aya, et al. Changes in composition of volatile compounds in high pressure treated peach [J]. *Food Chemistry*, 2000, 71: 51-55
- [20] Wang J, Jin G, Zhang W, et al. Effect of curing salt content on lipid oxidation and volatile flavour compounds of dry-cured turkey ham [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2012, 48(1): 102-106
- [21] Elss S, Kleinhenz S, Schreier P. Odor and taste thresholds of potential carry-over/off-flavor compounds in orange and apple juice [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2007, 40(10): 1826-1831
- [22] Plotto A, Margaria C A, Goodner K L, et al. Odour and flavour thresholds for key aroma components in an orange juice matrix: terpenes and aldehydes [J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2004, 19(6): 491-498