

基于 SPME – GC – MS 的超高压处理黑莓汁香气分析\*

马永昆 白洁 魏本喜 张龙 马善丽 蒋家奎

(江苏大学食品与生物工程学院, 镇江 212013)

【摘要】 采用固相微萃取与气相色谱-质谱仪(GC-MS)联用检测,对超高压处理前、后黑莓清汁香气成分进行分析 and 感官评价。结果表明:经超高压处理的黑莓清汁香气种类与原汁相同,但不同成分的含量略有变化,300 MPa处理 10 min 的黑莓清汁醇类、酯类含量减少了 4.8% 和 11.1%,醛类、酮类含量增加了 12.06% 和 14.59%;400 MPa处理 10 min 后,其内的醇类、酯类、醛类含量增加 4.9%、26.86% 和 9.9%;而 200、500 和 600 MPa 处理 10 min 的黑莓清汁醇类、酯类、醛类含量均无显著变化。感官评定表明,400 MPa 处理 10 min 能较好地保留黑莓清汁典型浓郁的香气,且与GC-MS检测分析结果一致。

关键词: 黑莓清汁 香气 超高压处理 固相微萃取 气质联用  
中图分类号: TS255.44; O521+.9 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2011)07-0170-06

Aromatic Compounds in Blackberry Juice after Ultrahigh Pressure Treatment by SPME – GC – MS

Ma Yongkun Bai Jie Wei Benxi Zhang Long Ma Shanli Jiang Jiakui  
(School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract

The aromatic compounds in blackberry juice before and after ultrahigh pressure (UHP) treatment were evaluated by sensory evaluation and analyzed by combining SPME with GC – MS method. The results showed that after UHP, the categories of aromatic compounds in blackberry juice were the same as those in original samples, however, the content had a little change after UHP treatment. The alcohols and esters contents were decreased by 4.8% and 11.1% respectively after 300 MPa, 10 min treatment. While the contents of aldehydes and the ketones were respectively increased by 12.06% and 14.59%; and the alcohols, esters and aldehydes contents were increased by 4.9%, 26.86% and 9.9% after 400 MPa, 10 min treatment. But the concentrations of them were not changed significantly after 200 MPa, 500 MPa and 600 MPa, 10 min treatment. The sensory evaluation results demonstrate that blackberry juice under 400 MPa, 10 min treatment has its typical flavor, and matches well with the GC – MS analysis results.

Key words Blackberry juice, Aromatic compounds, Ultra high pressure treatment, Solid-phase microextraction (SPME), GC – MS analysis

引言

黑莓香气品质是判断和评价黑莓清汁产品的关键指标之一。黑莓香气成分保留得较好意味着产品的新鲜度、感官质量较好。国外对黑莓香气成分的研究虽早有报道<sup>[1~3]</sup>,但不同品种和地域的黑莓香

气不完全相同,因此研究国内黑莓主栽品种的香气成分有助于了解黑莓鲜果特点,开发黑莓深加工产品。此外,黑莓属热敏性水果,经短暂热杀菌,其香气成分就会发生改变,从而影响感官品质。用超高压技术杀菌钝酶,不仅对食品的营养成分破坏少,而且对风味、色泽等感官品质的破坏程度小<sup>[4]</sup>。近年

收稿日期: 2010-08-09 修回日期: 2010-10-13  
\* 国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2007AA100405)和江苏高校优势学科建设工程资助项目  
作者简介: 马永昆,教授,博士生导师,主要从事超高压非热加工及农产品加工技术研究,E-mail: mayongkun@ujs.edu.cn

来,国内外研究结果表明超高压处理能较好地保留果汁的香气成分<sup>[5~7]</sup>。本文用超高压技术对黑莓清汁杀菌钝酶,并采用 SPME - GC - MS 联用对超高压处理前、后的黑莓清汁主要香气成分进行检测分析,结合感官方法进行评价,为利用超高压技术加工高品质的黑莓清汁提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

黑莓:购于江苏省溧水县白马镇,品种为赫尔(HULL),其可溶性固形物含量为 7.6%,pH 值 2.7,无腐烂变质。

果胶酶:Pectinex XXL 果胶酶(北京诺维信生物公司)。

1.2 试验仪器

超高压装置,3 L 智能化超高压食品处理装置一套(江苏大学与包头科发新型高新技术食品机械有限公司共同研制);固相微萃取装置,萃取纤维头 100 $\mu$ mDVB/CAR/PDMS(美国 Supelco 公司);HP6890/5973 型气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司);PC-420 型电热磁力搅拌器(美国 Corning 公司);HR-1843 型飞利浦榨汁机;手动式塑料薄膜封口机(浙江省永嘉水电机械厂)。

1.3 试验方法

1.3.1 黑莓清汁制备方法

制备步骤:黑莓→常温解冻→破碎、打浆→果胶酶酶解(45℃,60 min)→离心(5 000 r/min,15 min)→过滤→聚乙烯袋包装→置于冰箱备用(4℃)。

1.3.2 黑莓清汁超高压处理

确定试验处理的压力条件为 200、300、400、500 和 600 MPa,保压时间为 10 min,温度为 25℃,对应样品编号为 A<sub>200</sub>、A<sub>300</sub>、A<sub>400</sub>、A<sub>500</sub> 和 A<sub>600</sub>,空白样品编号为 A<sub>0.1</sub>。超高压设备有效体积 3 L,升压速率 100 MPa/min,温度增加速率 3℃/(100 MPa),解压时间 12 s,保压过程中最大压差不超过 10 MPa,腔内油温 20~22℃。处理后的样品放在 4℃下保藏,待检,时间不超过 24 h。

1.3.3 黑莓清汁 SPME 萃取

取 5 mL 过滤后的黑莓清汁入 15 mL 顶空瓶中,添加 2 g 分析纯 NaCl,放在 40℃加热平台上加热平衡 10 min,用 PDMS 萃取针插入顶空瓶中,使之与黑莓清汁液面保持 1.5 cm 距离,40℃萃取 30 min,磁力搅拌速度 900 r/min。

1.3.4 GC - MS 参数条件及分析

色谱柱:DB-1701 柱(14% 氰丙基苯基、86% 甲基硅烷,30 m×0.25 mm,0.25  $\mu$ m)。

色谱条件:SPME 萃取头解析 10 min,进样口温度 250℃,载气为高纯氦气,流量 1 mL/min,不分流。程序升温:起始温度 40℃,保持 2 min,以 6℃/min 的速度升至 140℃,再以 5℃/min 的速度升至 220℃,保持 5 min。

质谱条件:5973 型四极杆质谱仪,接口温度 280℃,电子轰击(EI)离子源,电子能量为 70 eV;电子倍增器电压为 1 353 V;离子源温度为 230℃;四极杆温度为 150℃;质量扫描范围 33~350 amu。

定性、定量方法:数据收集用 HP 化学工作站软件对照 NIST98 库进行,成分先由谱库初步鉴定,再结合保留时间、质谱和相关文献进行定性。采用气相色谱峰面积归一化法定量。

1.3.5 感官评定

由 12 名经过感官培训的食品专业人员组成,以未经超高压处理的黑莓清汁 A<sub>0.1</sub> 为对照样,利用 Kramer 排序分析法对经过超高压处理的样品香气按照由弱到强排序。

2 结果与分析

2.1 黑莓清汁香气成分总离子流图

黑莓清汁经不同超高压条件处理后,经 GC - MS 检测得到总离子流图如图 1 所示。

2.2 黑莓清汁主要香气成分分析

结合表 1,黑莓清汁香气主要由醇、醛、酯、酮等 30 种成分构成,根据 Guadagni 的香气值理论<sup>[8]</sup>,即水果香气成分含量高且阈值低的成分很可能是水果的特征香气。2-庚醇、芳樟醇、乙酸乙酯、己醛、2-己烯醛及 2-反-己烯醇等含量高,且阈值小,它们的阈值分别为 3、6、5、4.5、17  $\mu$ g/kg,2-反-己烯醇阈值未见报道<sup>[9]</sup>。因此,它们是黑莓的主要香气成分。这些成分与 Georgilopoulos<sup>[1]</sup>、Du Xiaofen<sup>[10]</sup> 等检测到的黑莓关键香气基本相同,呈现特有的青香、花香、果香、酯香和柔和的甜香<sup>[11]</sup>,构成了黑莓特有的香气。

2.3 超高压处理对黑莓清汁香气成分的影响

2.3.1 醇类、醛类

2-反-己烯醇,2-己烯醛具有青香、醛香、热带水果香,是黑莓的主要香气成分。它们是亚麻酸经脂氧化酶、裂解酶等酶的作用体系,导致 C12~C13 位双键裂解,产生 3-顺-己烯醛,后又分别在氧化酶、异构酶的作用下合成 3-顺-己烯醇,2-反-己烯醛,其反应机理如图 2 所示<sup>[11]</sup>。经超高压处理后,3-顺-己烯醇含量变化不大,2-反-己烯醛含量减少,这可能是由于超高压处理过程对氧化酶影响不大,但对异构酶的活性影响较大,从而使产物减少,随着 2-反-

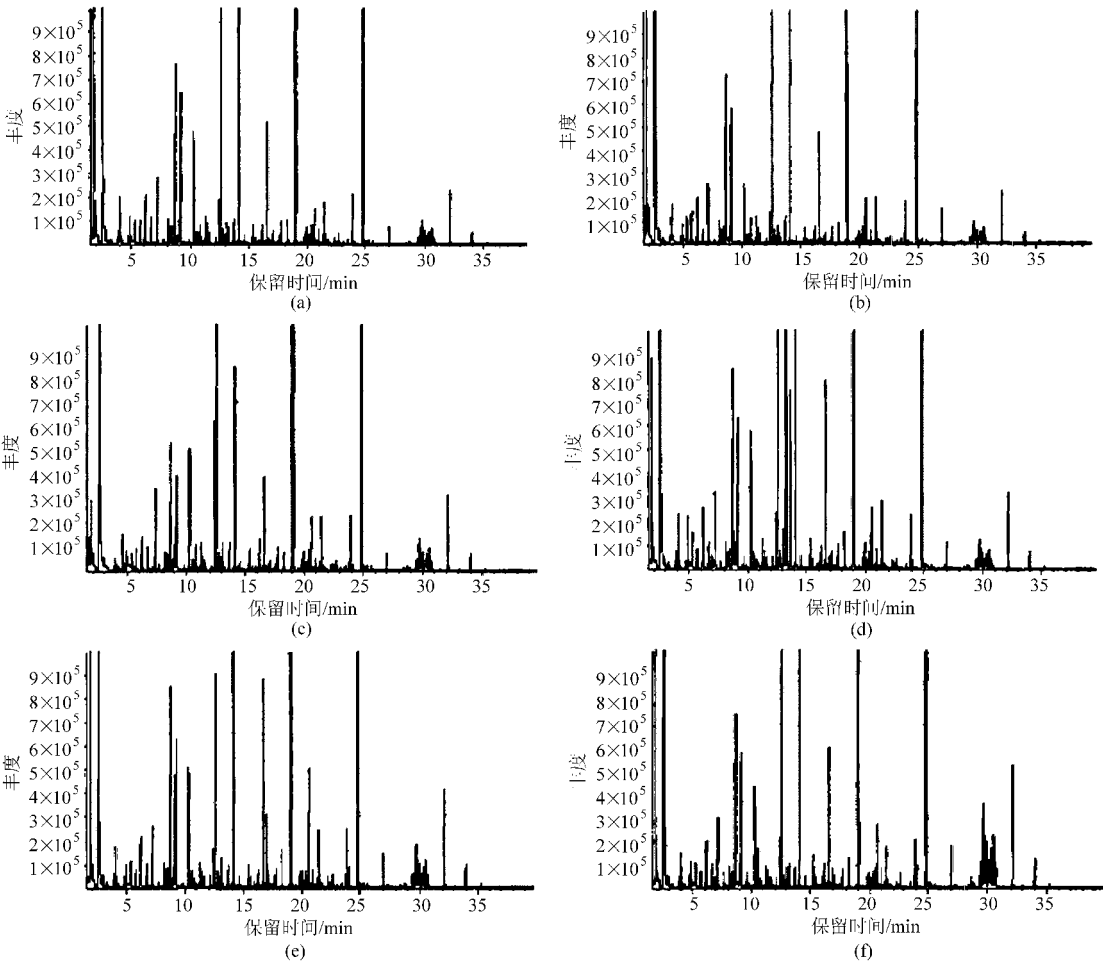


图 1 超高压处理前后黑莓清汁香气成分总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of GC – MS of untreated and ultrahigh pressure treated blackberry juices

(a) 样品 A<sub>0.1</sub> (b) 样品 A<sub>200</sub> (c) 样品 A<sub>300</sub> (d) 样品 A<sub>400</sub> (e) 样品 A<sub>500</sub> (f) 样品 A<sub>600</sub>

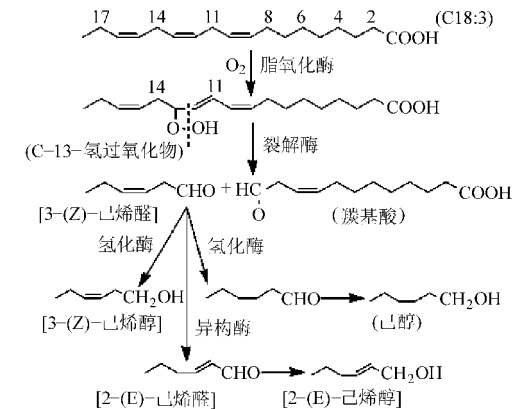


图 2 从亚麻酸生成 C6 和 C9 的烯醛、烯醇合成途径

Fig.2 Biosynthetic pathways of C6 and C9 unsaturated aldehydes and alcohols from linolenic acid

己烯醛的减少,2-反-己烯醇的生成量也减少,仅在 400 MPa 处理后变化不大。

芳樟醇具有芳香、浆果香,是黑莓重要的呈味物质,黑莓清汁中的芳樟醇经超高压处理后含量变化较大,200、400、500 和 600 MPa 处理后分别增加 6.5%、15.04%、18.12% 和 13.77%。芳樟醇常与糖苷类物质结合<sup>[12]</sup>,超高压处理过程能激活糖苷酶

的活性,从而使黑莓清汁中的芳樟醇得到释放<sup>[13]</sup>。有些醇类物质,虽不是黑莓清汁的主要香气成分,但对黑莓香气的形成起重要作用:如具有花香与浆果香的 α-萜品醇,具有醇甜香的乙醇,它们经 400、500、600 MPa 处理后,含量都明显增加,但 300 MPa 处理后含量减少,分别减少 17.96% 和 11.55%。可见,合适的超高压处理条件对黑莓醇类香气的保留有重要作用。

己醛具有青香和果香味,与果实的成熟特征香气密切相关,经 400、600 MPa 处理后,己醛含量分别增加 8.6% 和 10.75%;200、300、500 MPa 处理后,含量基本不变,可见超高压处理对己醛整体影响不大,仍能保持黑莓的青鲜气。

苯甲醛具有苦杏仁味,含量过高会影响黑莓清汁的甜香、果香味,产生不利的影响。苯甲醛是由苦杏仁苷、李苷在 β-糖苷酶作用下产生的,李苷、苦杏仁苷多存在于蔷薇科植物中,因此黑莓清汁中存在苯甲醛。经 300 MPa 处理后苯甲醛的含量增加近 72.2%,仅 400 MPa 处理后,变化不明显。这可能是由于超高压处理促使存在于果蔬组织中的苯甲醛溶

**Tab.1 Relative contents and aromatic compounds identified in different ultrahigh pressures treated blackberry juice**

出释放,也可能是由于 300 MPa 比其他压力更有效  
地激活了糖苷酶活性,从而水解糖苷类物质,使黑莓  
清汁中以糖苷类结合的苯甲醛释放的结果<sup>[14]</sup>。其  
可能的反应机理如图 3 所示。

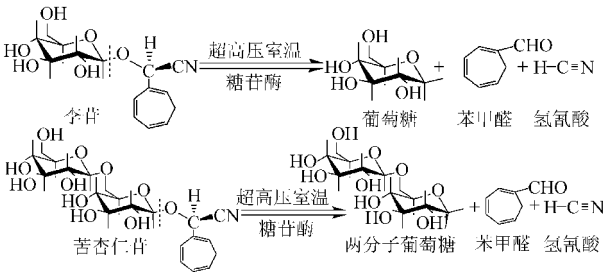


图3 超高压处理条件下苯甲醛生成机理

Fig.3 Formation mechanism of benzaldehyde under ultrahigh pressure treatment

乙酸乙酯含量均减少,其中 300 MPa 处理后乙酸乙酯含量下降最多,达 12.5%。一般较低压力,如 300 MPa 处理对 POD、PPO、LOX 酶等有激活作用<sup>[15]</sup>,这些酶激活后会破坏某些香气成分,使其发生降解,导致香气损失,而 400 MPa 处理时可使这些酶失活,避免香气物质的降解。此外,较高压力处理还可使糖苷键结合的小分子香气释放,从而增加黑莓果汁的香气种类和浓度,同时酸、醇等物质也可能加速合成反应,生成一些酯类香气等<sup>[16]</sup>。但总体来说,超高压处理有利于黑莓清汁中多数酯的保留。

2-丁酮、β-大马酮多呈现醚香、青香、热带水果香,它们赋予黑莓特有的果香气。经 300、400 MPa 处理后,黑莓清汁的 2-丁酮含量分别增加 14.3% 和 9.3%,200、500 和 600 MPa 处理后均减少,但 β-大马酮则受超高压处理影响不大。

2.4 超高压处理对黑莓清汁感官变化的影响

5 种超高压处理的黑莓清汁经 12 名评价员品评,香气排序结果及结果分析如表 2 所示。

依据评定员数 12 和样品数 5,查表得出 5% 显著水平下的临界值上段为 25 ~ 47;下段为 28 ~ 44<sup>[17]</sup>。通过上段检验样品间的显著差异性,根据表 2,由于  $R_{\max} = 44 < R_{A400} = 47$ ;  $R_{\min} = 28 > R_{A300} = 23$ ,所以在 5% 显著水平,5 个不同超高压压力处理的黑莓清汁香气有显著差异。通过下段检验样品间的差异程度,可知  $R_{\max} = 44 < R_{A400} = 47$ ;  $R_{\min} = 28 > R_{A300} = 23$ ;  $R_{\min} = 28 < R_{A200} < R_{A500} < R_{A600} < R_{\max} =$

表 2 不同超高压处理黑莓清汁感官评定结果

Tab.2 Results of organoleptic evaluation of blackberry juice treated by different ultrahigh pressures

| 评价员<br>序号 | 样品编号             |                  |                  |                  |                  |
|-----------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|           | A <sub>200</sub> | A <sub>300</sub> | A <sub>400</sub> | A <sub>500</sub> | A <sub>600</sub> |
| 1         | 4                | 1                | 5                | 2                | 3                |
| 2         | 5                | 3                | 1                | 4                | 2                |
| 3         | 1                | 4                | 5                | 3                | 2                |
| 4         | 3                | 1                | 4                | 5                | 2                |
| 5         | 2                | 1                | 4                | 3                | 5                |
| 6         | 3                | 1                | 4                | 2                | 5                |
| 7         | 1                | 5                | 2                | 4                | 3                |
| 8         | 3                | 1                | 4                | 2                | 5                |
| 9         | 5                | 1                | 3                | 2                | 4                |
| 10        | 1                | 2                | 5                | 4                | 3                |
| 11        | 3                | 1                | 5                | 2                | 4                |
| 12        | 1                | 2                | 5                | 4                | 3                |
| 样品秩和      | 32               | 23               | 47               | 37               | 41               |

47,所以 5 个样品可划分为 3 个组: A<sub>400</sub>、A<sub>600</sub>、A<sub>500</sub>、A<sub>200</sub>、A<sub>300</sub>。

以上分析可看出:在 5% 的显著水平上,经 400 MPa、10 min 处理的 A<sub>400</sub> 样品香气最强,A<sub>600</sub>、A<sub>500</sub> 和 A<sub>200</sub> 样品香气次之,300 MPa、10 min 处理的 A<sub>300</sub> 样品香气最弱,且 A<sub>600</sub>、A<sub>500</sub> 和 A<sub>200</sub> 样品香气强度上无显著性差异。

3 结束语

黑莓清汁香气成分主要由醇、酯、醛、酮等 30 种成分组成,主要的香气成分为 2-庚醇、芳樟醇、乙酸乙酯、己醛、2-己烯醛及 2-反-己烯醇等。超高压处理对黑莓香气种类没有影响,但对不同成分的含量有影响,经 400 MPa 处理能较好地保留黑莓清汁的香气,这与黑莓清汁感官评价及其香气检测分析的结果一致。因此,采用超高压处理黑莓清汁较佳条件是压力 400 MPa、保压时间 10 min。

参 考 文 献

1 Georgilopoulos D N, Gallois A N. Aroma compounds of fresh blackberries (*Rubus laciniata* L. ) [J]. Z Lebensm Unters Forsch, 1987, 184(5): 374 ~ 380.

2 Dimitris N Georgilopoulos, Annie N Gallois. Flavor compounds of a commercial concentrated blackberry juice [J]. Food Chemistry, 1988, 28(2): 141 ~ 148.

3 Keith Klesk. Aroma comparison of “Marion” (*Rubus sp.* L. ) and “Thornless evergreen” (*R. laciniatus* L. ) blackberries [D]. Oregon State University, 2003.

4 Yuste J, Capellas M, Pla R, et al. High pressure processing for food safety and preservation: a review [J]. Rapid Methods and Automation in Microbiology, 2001, 9(1): 1 ~ 10.

5 Lambert Y, Demazeau G, Largeteau A, et al. Changes in aromatic volatile composition of strawberry after high pressure



- treatment [J]. Food Chemistry, 1999, 67(1): 7 ~ 16.
- 6 Dalmadi I, Polyak-Feher K, Farkas J. Effects of pressure- and thermal-pasteurization on volatiles of some berry fruits [J]. High Pressure Research, 2007, 27(1): 169 ~ 172.
- 7 潘见, 王海翔, 谢慧明, 等. 超高压处理对鲜榨橙汁中主要香气成分的影响[J]. 农业工程学报, 2009, 25(5): 239 ~ 243.  
Pan Jian, Wang Haixiang, Xie Huiming, et al. Effects of ultra high pressure treatment on main flavor compounds in orange juice [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2009, 25(5): 239 ~ 243. (in Chinese)
- 8 马永昆, 刘晓庚. 食品化学[M]. 南京: 东南大学出版社, 2007.
- 9 孙宝国. 食用调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- 10 Du Xiaofen, Chad E Finn, Michael C Qian. Volatile composition and odour-activity value of thornless 'Black Diamond' and 'Marion' blackberries [J]. Food Chemistry, 2010, 119(3): 1 127 ~ 1 134.
- 11 丁耐克. 食品风味化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996.
- 12 Takeo T, Pradip Kumar Mahanta. Production of linalool and geraniol by hydrolytic breakdown of bound forms in disrupted tea shoots[J]. Phytochemistry, 1981, 120(9): 2 145 ~ 2 147.
- 13 张峻松, 张世涛, 毛多斌, 等. 超高压处理对杏汁香气成分的影响[J]. 农业工程学报, 2008, 24(4): 267 ~ 270.  
Zhang Junsong, Zhang Shitao, Mao Duobin, et al. Effect of ultra high pressure treatment on flavor compounds in apricot juice[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2008, 24(4): 267 ~ 270. (in Chinese)
- 14 Sumitani H, Suekane S, Nakatani Aya, et al. Changes in composition of volatile compounds in high pressure treated peach [J]. J. Agric. Food Chem., 1994, 42(3): 785 ~ 790.
- 15 曾庆梅, 潘见, 谢慧明, 等. 超高压处理对多酚氧化酶活性的影响[J]. 高压物理学报, 2004, 18(2): 144 ~ 148.  
Zeng Qingmei, Pan Jian, Xie Huiming, et al. Effect of high pressure (HP) treatments on polyphenol oxidase activity in pear juice [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2004, 18(2): 144 ~ 148. (in Chinese)
- 16 Yamamoto Y, Furuta T, Matsuo J, et al. Cleavage of esters under nearly neutral conditions at high pressure. Chemo- and regioselective hydrolysis in organic solvents[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1991, 56(20): 5 737 ~ 5 738.
- 17 李衡. 食品感官鉴定方法及实践[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1990.
- 18 鲁周民, 郑皓, 赵文红, 等. 发酵方法对柿果醋中香气成分的影响[J]. 农业机械学报, 2009, 40(9): 148 ~ 153.  
Lu Zhoumin, Zheng Hao, Zhao Wenhong, et al. Effect on aroma components in persimmon vinegar of various fermentation ways [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(9): 148 ~ 153. (in Chinese)

(上接第 169 页)

程序设计,清洗过程中可对果蔬等清洗物作适量扰动和翻滚,实现换位清洗,在不影响超声波空化效果的情况下,提高臭氧混合效果和清洗均匀性。

(3)草莓清洗试验表明,本机对草莓品质无影响,灭菌率超过 90%,对敌敌畏、乙酰甲胺磷和乐果等农药的降解率均为 85% 左右,灭菌、去污、降农残效果显著。

### 参 考 文 献

- 1 杨红兵,丁为民,陈坤杰,等. 新型蔬菜清洗机的研制[J]. 农业工程学报,2005,21(1): 92 ~ 96.  
Yang Hongbing, Ding Weimin, Chen Kunjie, et al. Research and development of a new-style washer of vegetable [J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(1): 92 ~ 96. (in Chinese)
- 2 高德,谷吉海,董静,等. 臭氧果蔬保鲜包装技术及试验[J]. 农业机械学报,2006,37(8): 190 ~ 193.  
Gao De, Gu Jihai, Dong Jing, et al. Ozone fruits fresh-keeping packaging technology and experimental research [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2006, 37(8): 190 ~ 193. (in Chinese)
- 3 肖海燕,黄思涵,丘泰球,等. 超声波/臭氧降解有机磷农药的研究进展[J]. 现代食品科学,2007,23(12): 67 ~ 70.  
Xiao Haiyan, Huang Sihan, Qiu Taiqiu, et al. Research progress in degradation of organophosphorus pesticide by ultrasound/ozone [J]. Modern Food Science and Technology, 2007, 23(12): 67 ~ 70. (in Chinese)
- 4 Cao Shifeng, Hu Zhichao, Pang Bin, et al. Effect of ultrasound treatment on fruit decay and quality maintenance in strawberry after harvest [J]. Food Control, 2010, 21(4): 529 ~ 532.
- 5 Cao Shifeng, Hu Zhichao, Pang Bin. Optimization of postharvest ultrasonic treatment of strawberry fruit [J]. Postharvest Biology and Technology, 2010, 55(3): 150 ~ 153.
- 6 杨奇. 超声清洗系统振动的分析[D]. 长沙:长沙理工大学,2007.  
Yang Qi. Analysis on vibration for ultrasonic cleaning system [J]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2007. (in Chinese)