

高能电子束辐照对食醋香气成分的影响

王超¹,付诗鸣¹,李攀恒¹,胡东彬²,李磊³,潘际林³,
钟晓凌¹,胡勇^{1*},徐沁怡¹,郑梦玲¹

(1. 湖北工业大学 生物工程与食品学院 湖北省食品发酵工程技术研究中心,
武汉 430068; 2. 镇江丹和醋业有限公司, 江苏 镇江 212344;
3. 武汉爱邦高能技术有限公司, 武汉 436000)

摘要:以未灭菌的原醋作为对照,经过不同剂量(1,3,6 kGy)的高能电子束辐照后,通过电子鼻和顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用仪观察其香气成分的变化。结果表明,当辐照剂量为3 kGy时,原醋的灭菌效果较好,虽然辐照改变了挥发性风味物质的种类与含量,但通过电子鼻分析,此变化未明显改变传感器响应。

关键词:食醋;香气;高能电子束;电子鼻;气相色谱-质谱联用

中图分类号:TS264.22

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1000-9973.2020.06.003

文章编号:1000-9973(2020)06-0010-04

Effect of High-energy Electron Beam Irradiation on the Aroma Components of Vinegar

WANG Chao¹, FU Shi-ming¹, LI Pan-heng¹, HU Dong-bin², LI Lei³, PAN Ji-lin³,
ZHONG Xiao-ling¹, HU Yong^{1*}, XU Qin-yi¹, ZHENG Meng-ling¹

(1. Research Center of Food Fermentation Engineering and Technology in Hubei Province, School of Biological Engineering and Food, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;
2. Zhenjiang Danhe Vinegar Industrial Co., Ltd., Zhenjiang 212344, China; 3. Wuhan Aibang High-energy Technology Co., Ltd., Wuhan 436000, China)

Abstract: The unsterilized raw vinegar is used as the control. After irradiation with high-energy electron beam with different doses (1, 3, 6 kGy), the changes of aroma components are observed by electronic nose and headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometer. The results show that when the irradiation dose is 3 kGy, the raw vinegar has better sterilization effect. Although the irradiation changes the type and content of volatile flavor components, the change doesn't significantly alter the sensor response through electronic nose analysis.

Key words: vinegar; aroma; high-energy electron beam; electronic nose; gas chromatography-mass spectrometry

传统固态醋,也被称为谷物醋,是中国使用最广泛的调味品之一。据记载,醋的生产可以追溯到数千年前^[1]。目前,中国各地通过传统发酵技术来酿造醋,由于独特的发酵工艺和原料以及当地环境的影响,中国不同地方的醋有其独特的风味和功能。其中镇江香醋

是江苏镇江的地方传统名产^[2],其色浓而味鲜,香而微甜,酸而不涩,并以“香醋摆不坏”而著称^[3]。

众所周知,食品在出厂前需要进行灭菌操作,以防止微生物的滋生^[4]。近几年,冷杀菌技术逐渐广泛应用于食品工业。冷杀菌技术也称为非热杀菌技术,主

收稿日期:2019-11-20

* 通讯作者

基金项目:湖北工业大学博士启动基金(BSQD10036);大学生创新创业训练计划(201810500077)

作者简介:王超(1996-),男,硕士研究生,研究方向:食品发酵;

胡勇(1980-),男,副教授,博士,研究方向:食品发酵。

要包括超高压杀菌、微波杀菌、辐照杀菌等^[5,6]。与传统的加热杀菌相比,在杀菌过程中,食品的温度升温很小或不升温,可以有效避免高温对食品的营养、风味、质地、色泽的不良影响,充分保留食品的营养成分和原有风味。

目前,食醋行业的原醋一般经过 100 °C 蒸煮 30 min 达到灭菌效果。冷杀菌技术在食醋中尚未有工业化应用。高能电子束就是冷杀菌技术的一种,利用其 γ 射线或电子射线对物质具有穿透性的特点,对食品进行辐照处理,可以有效杀死食品中的寄生昆虫和致病菌,具有提高食品的卫生质量和延长食品的保藏期的效果。本实验通过对未灭菌的原醋进行不同剂量的高能电子束辐照,利用电子鼻系统和顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用仪 (headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 检测其挥发性香气成分的变化,为今后冷杀菌技术在食醋灭菌工艺中的应用提供了理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

本实验的镇江香醋取自镇江丹和醋业有限公司。实验样品为原醋(未经灭菌处理)、高能电子束辐照后的醋样(辐照剂量分别为 1, 3, 6 kGy); 2-辛醇(内标)、氯化钠: 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

PEN3 便携式电子鼻系统 德国 Airsense 公司; 7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪 美国安捷伦公司; 固相微萃取 (SPME) 手动进样手柄及萃取头 美国 Supelco 公司; 恒温磁力搅拌水浴锅 常州市金坛友联仪器研究所。

1.3 实验方法

1.3.1 样品菌落总数的测定

参考 GB 4789. 2—2016《食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定》。

1.3.2 电子鼻对醋液的特征响应

PEN3 电子鼻能够通过传感器对简单或复杂的有机蒸汽混合物产生不同的响应。PEN3 电子鼻 10 个传感器对应挥发性风味物质见表 1^[7,8]。

1.3.2.1 样品预处理

取各组样品 1 mL 于顶空瓶内,用蒸馏水稀释一定倍数后密封,在 40 °C 恒温水浴锅中富集 30 min,用于电子鼻检测。

1.3.2.2 检测条件

样品测定间隔 1 s,清洗时间 100 s,自动调零时间 10 s,样品准备时间 5 s,样品测定时间 150 s,内部空气流量 400 mL/min,进样流量 400 mL/min。

1.3.2.3 数据处理

电子鼻测定结果利用 WinMuster 软件进行分析,包括主成分分析 (PCA) 等^[9]。传感器性能描述见表 1。

表 1 传感器性能描述

Table 1 The description of sensor performance

传感器	传感器名称	性能描述
S1	W1C	对芳香成分,苯类
S2	W5S	灵敏度大,对氮氧化物很敏感
S3	W3C	对芳香成分灵敏,氨类
S4	W6S	主要对氢化物有选择性
S5	W5C	短链烷烃芳香成分
S6	W1S	对甲基类灵敏
S7	W1W	对硫化物灵敏
S8	W2S	对醇类、醛酮类灵敏
S9	W2W	对芳香成分,对有机硫化物灵敏
S10	W3S	对长链烷烃灵敏

1.3.3 GC-MS 测定样品风味

1.3.3.1 样品预处理

采用顶空采样进行样品处理^[10]。取各组样品 10 mL 于 40 mL 顶空瓶中,加入 40 μ L 提前配制好的内标(2-辛醇)和氯化钠。顶空瓶中放入转子后盖上盖子,固定在 40 °C 恒温磁力搅拌水浴锅中,插入萃取头于顶空瓶内。样品预平衡 20 min 后,将纤维头推下后继续萃取 20 min,然后收起纤维头,将 SPME 萃取头插入 GC 进样口,于 250 °C 解吸 4 min。

1.3.3.2 检测条件

a. 色谱条件^[11,12]

色谱柱: DB-WAX 毛细管色谱柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m); 以氦气为载气 (流速为 0.9 mL/min); 进样口温度设定为 250 °C,不分流。升温程序: 起始温度 40 °C, 3 min, 阶段一: 以 5 °C/min 升温至 120 °C, 阶段二: 以 10 °C/min 升温至 200 °C, 保持 5 min, 阶段三: 以 30 °C/min 升温至 260 °C, 保持 6 min。

b. 质谱条件

电子离子 (EI); 离子源温度 230 °C; 四极杆温度 150 °C; 接口温度 280 °C; 电子能量 70 eV, 质量扫描范围 33~450 amu。

1.3.3.3 定性和定量方法

将得到的每个样品的质谱数据与 NIST Library 对照相匹配,结合保留指数、质谱图谱、保留指数等对其挥发性成分定性,利用内标物 2-辛醇进行定量分析,求得各样品中挥发性风味物质的相对含量。

2 结果与分析

2.1 菌落总数的测定

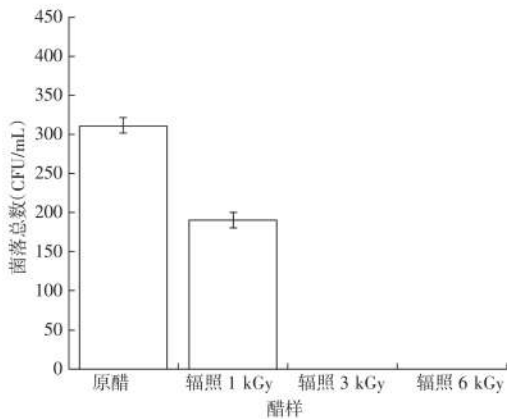


图 1 高能电子束辐照醋的菌落总数测定

Fig. 1 Determination of the total number of colonies of vinegar irradiated by high-energy electron beam

由图 1 可知,原醋通过高能电子束辐照 1 kGy,其菌落总数对比原醋下降了 1/3,而辐照剂量达到 3 kGy 和 6 kGy 时,原醋中无菌落生长,说明高能电子束辐照对原醋具有灭菌作用,同时最佳辐照剂量为 3 kGy。

2.2 电子鼻检测

2.2.1 不同传感器响应值分析

通过取第 130 s 时电子鼻不同感应器对每组样品风味物质中的特征响应值,可以得到变化趋势,见图 2。

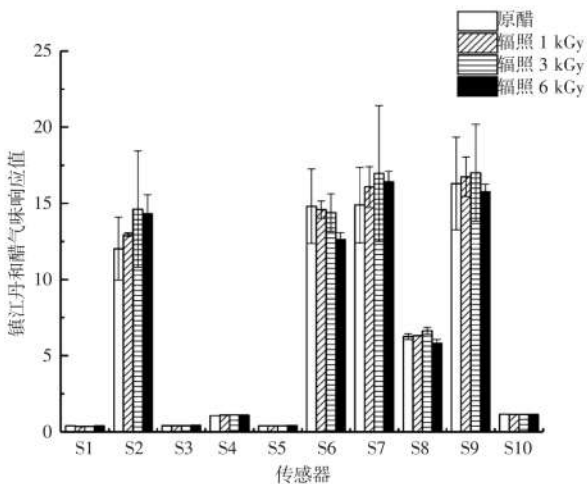


图 2 电子鼻传感器对高能电子束辐照的醋中挥发性物质的响应值

Fig. 2 Response values of electronic nose sensor to volatile components in vinegar irradiated by high-energy electron beam

图 2 中原醋为实验的对照组,由图 2 可知,S1、S3、S4、S5、S10 这 5 个传感器的响应值变化不显著,而 S2、S6、S7、S8、S9 这 5 个传感器的响应值较高,并且这 5 个传感器的实验组和对照组差异明显,说明在后期分析风味上,其参考性较大。

2.2.2 载荷传感器贡献率分析

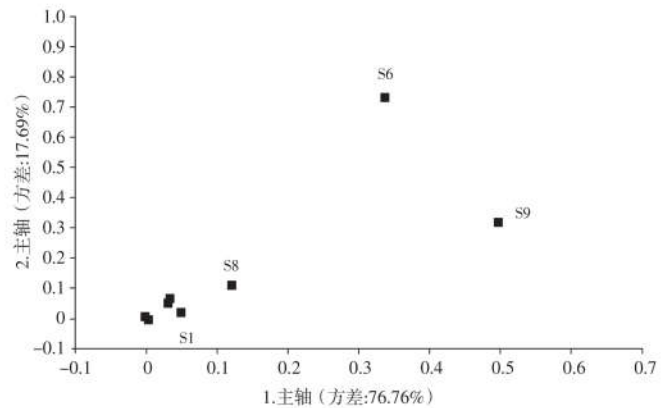


图 3 高能电子束辐照醋的载荷传感器贡献率分析

Fig. 3 Analysis of load sensor contribution rate of vinegar irradiated by high-energy electron beam

由图 3 可知,每个点代表一个传感器,第一主成分的方差贡献率为 76.76%,第二主成分的方差贡献率为 17.69%,其和为 94.45%(>85%),说明该方法有效^[13]。在 PC1 贡献率上,S9(有机硫化物)贡献最高,而在 PC2 贡献率方面,S6(甲基类)贡献最高,同时 S8(醇类、醛酮类)也有贡献,而其他传感器在载荷贡献率中出现多个重叠现象,且接近于 0,表示其贡献率较小,实际应用时应予以舍弃。通过对传感器进行响应值和载荷传感器贡献率分析可知,每个传感器对样品的响应值不同,同时各传感器在贡献率分析上有明显差异,为了使实验结果更加精确,选择 S6、S8、S9 传感器对辐照处理后的醋中挥发性物质进行 PCA 分析。

2.2.3 PCA 分析

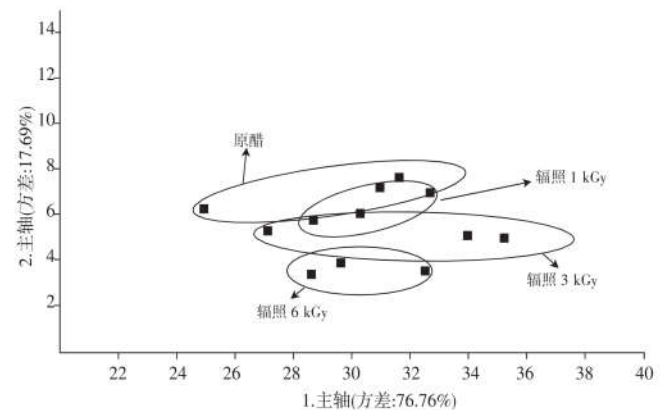


图 4 高能电子束辐照的醋中挥发性物质的主成分分析

Fig. 4 Principal component analysis of volatile components in vinegar irradiated by high-energy electron beam

由图 4 可知,第一主成分的方差贡献率为 76.76%,第二主成分的方差贡献率为 17.69%,其和为 94.45%(>85%),说明此方法有效。在相同的实验条件下,原醋利用不同剂量的高能电子束辐照后,可以得出,辐照剂量为 1 kGy 和 3 kGy 时,与原醋发生重叠,说明三者差异较

小,而随着辐照剂量提高至 6 kGy 时,对比原醋会存在一定的差异性。说明原醋在低剂量的辐照下可以保持原有的香气成分。综上所述,电子鼻可以有效地分析每组样品之间的差异,但是并不能检测出每组样品中具体有哪些风味物质存在差异,因此还需要借助 GC-MS 进一步分析。

2.3 GC-MS 测定

本实验对对照组原醋和高能电子束辐照 1,3,6 kGy 时挥发性香气成分进行 GC-MS 分析,结果见表 2。

表 2 高能电子束辐照的醋中挥发性香气成分气相色谱-质谱分析结果

Table 2 Results of gas chromatography-mass spectrometry analysis of volatile aroma components in vinegar irradiated by high-energy electron beam

保留指数	时间 (min)	香气成分	质量浓度(μg/L)			
			原醋	辐照 1 kGy	辐照 3 kGy	辐照 6 kGy
		酸类(2种)				
645	4.4988	乙酸	159.4	1897.0	325.0	1972.7
1029	15.4553	己酸	5.9	3.1	1.8	5.5
		醇类(2种)				
782	7.5995	2,3-丁二醇	44.9	67.9	38.3	70.9
1117	19.0573	苯乙醇	41.5	27.8	6.7	3.0
		酯类(9种)				
893	9.3036	乙酸异戊酯	101.0	101.5	70.2	32.4
—	17.1627	乳酸异戊酯*	0.6	1.2	0.8	0.4
1166	20.9752	苯甲酸乙酯	5.7	9.5	5.2	—
1179	21.4833	丁二酸二乙酯	18.5	23.7	16.5	27.4
1239	23.6798	苯乙酸乙酯	7.0	10.7	7.2	5.2
1253	24.1524	乙酸苯乙酯	43.8	59.3	48.7	38.2
1290	25.4481	壬酸乙酯	0.9	—	—	—
—	24.6402	甲酸苯乙酯*	—	3.1	2.7	3.0
—	11.7461	甲氧基乙酸乙酯*	—	11.7	6.2	8.8
		醛类(1种)				
1200	22.2715	癸醛	2.4	—	—	—
		酮类(1种)				
—	27.8759	大马士酮*	0.4	—	—	—
		酚类(2种)				
1189	21.8542	2-甲氧基-4-甲基苯酚	1.7	—	—	—
1275	24.9182	4-乙基-2-甲氧基苯酚	1.5	—	—	—
		萜类(1种)				
—	25.193	1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萜*	4.8	—	—	—
		其他(1种)				
—	27.0155	1-(1-甲基乙烯基)-2,3,4,5-四甲基苯*	2.2	—	—	—

注:“*”为乳酸异戊酯、甲酸苯乙酯、甲氧基乙酸乙酯、大马士酮、1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萜、1-(1-甲基乙烯基)-2,3,4,5-四甲基苯 6 种成分无参考的保留指数,仅参考 NIST 数据库鉴定。

由表 2 可知,实验组和对照组共检测出挥发性香气成分 19 种,即酸类 2 种、醇类 2 种、酯类 9 种、醛类 1 种、酮类 1 种、酚类 2 种、萜类 1 种、其他物质 1 种。其中原醋样品检测出 17 种香气成分,辐照(1 kGy)样品检测出 12 种,辐照(3 kGy)样品检测出 12 种,辐照

(6 kGy)样品检测出 11 种。与对照组(原醋)相比,经过高能电子束辐照后,酸类、醇类无明显变化,酯类物质的种类有变化,而醛类、酮类、酚类、萜类未检测出,说明高能电子束辐照对原醋挥发性香气成分存在影响。同时为了确定香气成分的准确性,计算了每种成分的保留指数,由于乳酸异戊酯、大马士酮、1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萜、1-(1-甲基乙烯基)-2,3,4,5-四甲基苯 4 种成分无参考的保留指数,因此对以上 4 种物质采用 CAS 号进行查询。

原醋中所占比例较大的风味物质是乙酸、2,3-丁二醇、苯乙醇、乙酸异戊酯、丁二酸二乙酯、乙酸苯乙酯,其中酯类物质很丰富,尤其是乙酸异戊酯、乙酸苯乙酯,其质量浓度分别达到 101.0,43.8 μg/L,这与 Guerrero E D 等^[14]的结果相似。并且还存在着少量的醛类、酮类、酚类及萜类物质,共同促进食醋独特的风味^[15]。经过不同剂量(1,3,6 kGy)的高能电子束辐照后,原醋的香气成分含量变化不规律,其中乙酸异戊酯、乳酸异戊酯、苯乙酸乙酯、乙酸苯乙酯随着辐照剂量的增加,其含量呈下降的趋势,并且原醋中的醛类、酚类及萜类等物质的香气成分有所损失,但却检测出其他酯类物质,比如甲酸苯乙酯和甲氧基乙酸乙酯,说明在辐照的过程中,损失的香气成分可能转换为其他的酯类或者酸类物质,导致乙酸、己酸、丁二酸二乙酯等含量的上升。当辐照的剂量达到 6 kGy 时,在样品中未检测到苯甲酸乙酯,表明高剂量的高能电子束辐照对原醋的香气成分会造成一定的影响。

3 结论

本实验经过高能电子束辐照原醋后,通过电子鼻和 GC-MS 的检测,观察其香气成分的变化,并评价不同剂量(1,3,6 kGy)高能电子束照射对食醋风味的影响。

原醋经过高能电子束辐照后,通过菌落总数的测定发现辐照剂量>3 kGy 时,灭菌效果较好。通过电子鼻检测得出:S2、S6、S7、S8、S9 这 5 个传感器的响应值较高,当辐照剂量为 1 kGy 和 3 kGy 时,与原醋的风味差异较小。并且结合 GC-MS 的测定,发现辐照后的原醋香气成分的含量变化不规律,同时检测出新的酯类物质,比如甲酸苯乙酯和甲氧基乙酸乙酯,但醛类、酚类、萜类成分有所损失,而辐照剂量为 3 kGy 时,虽然改变了挥发性风味物质的种类与含量,但通过电子鼻分析,此变化未明显改变传感器响应值,表明选用辐照剂量为 3 kGy 的高能电子束辐照可用于原醋的杀菌处理。

参考文献:

[1]Yunping Z, Feifei Z, Chengnan Z, et al. Dynamic microbial succession of Shanxi aged vinegar and its correlation with flavor metabolites during different stages of acetic acid fermentation[J]. Scientific Reports,2018,8(1):8612. (下转第 19 页)

甜柿果醋营养丰富,含有大量的活性成分,如多酚类物质,具有一定的抗氧化能力^[17]。将同浓度的甜柿果醋与市售的某品牌柿子醋及维生素 C 进行清除 DPPH· 和 ABTS⁺· 自由基能力的比较。由图 9 可知,当甜柿果醋在体积分数为 20% 时,DPPH· 自由基清除率约为 75%,ABTS⁺· 自由基清除率约为 63%,同比,维生素 C 在 2 μg/mL 时清除率分别约为 30%、10%,表明甜柿果醋具有较强的抗氧化能力。甜柿果醋的 DPPH· 和 ABTS⁺· 自由基清除能力略高于市售的柿子醋,可能是由于柿子品种不同或发酵工艺不同,导致不同柿子醋的抗氧化能力有一定的差异。

3 结论

本文以甜柿为原料,添加高糖低醇碎米甜酒,对果醋的发酵工艺进行优化并对其抗氧化能力进行分析。酒精发酵的最适工艺参数为甜柿果浆、甜米酒和水配比 1:1:1,发酵 4 d,发酵温度 28 °C,酵母接种量 0.1%。醋酸发酵的最佳发酵工艺参数为初始酒精度 7%,发酵温度 30 °C,醋酸菌接种量 6% 和初始 pH 值 5。在此条件下,发酵 12 d 后的甜柿果醋总酸含量可以达到 5.31 g/dL,同时甜柿果醋表现出良好的体外抗氧化能力。本研究开发了甜柿果醋生产新工艺,提高了甜柿和碎米的经济效益。

参考文献:

- [1]袁灵霞,张青林,郭大勇,等.中国甜柿及其在世界甜柿基因库中的地位[J].园艺学报,2011,38(2):361-370.
- [2]杨谷良,李士明,邓昆,等.甜柿果实多酚类物质提取工艺的优化及其抗肺癌细胞生长的活性研究[J].食品工业科技,2018(2):212-216.
- [3]Li P M,Du G R,Ma F W. Phenolics concentration and antioxidant capacity of different fruit tissues of astringent versus non-astringent persimmons[J]. Scientia Horticulturae, 2011, 129(4): 710-714.
- [4]李先明.湖北省柿子产业现状及发展对策[J].安徽农业科学,2015,43(26):47-50.
- [5]吴煜樟,卢红梅,陈莉.果醋的抗氧化成分及功能研究进展[J].中国调味品,2019,44(8):197-200.
- [6]王敏.发酵型果醋饮料的研究现状与发展趋势[J].饮料工业,2016,19(3):76-78.
- [7]严松,任传英,孟庆虹,等.碎米及米糠在食品工业中的综合利用[J].食品科学,2011(S1):132-134.
- [8]王志煌.椰枣果醋的加工工艺及抗氧化活性研究[D].海口:海南大学,2017.
- [9]李华,李勇,吴莹,等. ABTS⁺· 法测定葡萄酒抗氧化活性的研究[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),2009,37(11):90-96.
- [10]韩晓青,王然,吴昊,等.响应面法优化黄金梨果醋发酵条件[J].中国食品学报,2011,11(7):124-132.
- [11]李彩霞,张睿睿.葡萄枸杞复合果醋发酵工艺的研究[J].中国酿造,2018,37(10):186-190.
- [12]Wang Chuyan, Fan Tao, Hu Qingguo, et al. Optimization of fermentation conditions for mulberry fruit vinegar by response surface methodology[J]. Food Science, 2015, 36(23): 233-240.
- [13]刘月梅,白卫东,鲁周民,等.柿子原浆果醋加工工艺研究[J].现代食品科技,2008,24(3):247-249.
- [14]马兆瑞,姚瑞祺,祝战斌.柿子醋人工发酵生产技术的研究[J].保鲜与加工,2015(6):75-77.
- [15]王峰,孙科.响应面法优化血管保健果醋发酵工艺参数[J].中国调味品,2018,43(8):52-57.
- [16]陈曦,李国林,陈梦玉,等.响应面法优化发酵蓝莓果醋发酵工艺条件[J].中国酿造,2018,37(9):73-77.
- [17]罗秀丽,杨颖,陆胜民,等.发酵方式对柿果醋感官与营养品质的影响[J].食品科学,2016,37(19):154-159.
- [10]罗庆,李艳丽,唐诗淼,等.儿茶素对食醋总酚、色率、风味及晚期糖基化产物的影响[J].中国调味品,2018,43(9):4-10.
- [11]李攀恒,郑吴伟,汪超,等. HS-SPME-GC-MS 测定中国四大名醋的香气成分[J].中国酿造,2018,37(4):169-173.
- [12]魏永义,焦駝文,崔广,等.食醋特征香气成分分析研究[J].中国调味品,2010,35(6):99-101.
- [13]郑吴伟,胡梦阳,梁言,等.电子鼻分析镇江香醋发酵和陈酿阶段的气味变化[J].中国酿造,2018,37(10):87-91.
- [14]Enrique Durán Guerrero, Ramón Natera Marin, Remedios Castro Mejías, et al. Stir bar sorptive extraction of volatile compounds in vinegar: validation study and comparison with solid phase microextraction[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1167(1):18-26.
- [15]石芬芬,李文梦,王庭欣.食醋发酵过程中风味物质的研究[J].中国调味品,2017,42(2):159-162.

(上接第 13 页)

- [2]孙宗保,赵杰文,邹小波,等.镇江香醋特征香气成分加工过程中的变化和形成机理分析[J].中国食品学报,2010,10(3):120-127.
- [3]秦伟军.食醋感官特性及提升技术综述[J].中国调味品,2018,43(5):200-206.
- [4]林秀敏,陈楷,蒋佳希,等.食醋浑浊现象的微生物因素分析与探讨[J].食品安全质量检测学报,2017(4):217-221.
- [5]赵芳,孙晓健,于鹏飞,等.不同冷杀菌技术对香椿贮藏期品质的影响[J].食品研究与开发,2018,39(4):188-192.
- [6]蓝尉冰,廖文杰,韩鑫,等.超高压技术在水产调味品应用的现状研究[J].中国调味品,2019,44(6):190-198.
- [7]钱琴莲,李晔,王求娟,等.基于 GC-MS 和电子鼻技术的金枪鱼胰脏酶解气味解析[J].食品科学,2016,37(8):121-126.
- [8]孙莹,彭子宁.电子鼻在调味料工业的应用研究进展[J].中国调味品,2018,43(7):170-172.
- [9]Manuela O Connell, Valdora G, Peltzer G, et al. A practical approach for fish freshness determinations using a portable electronic nose[J]. Sensors and Actuators B (Chemical), 2001, 80(2):149-154.