

doi:10.11937/bfyy.20171612

纳他霉素复配丙酸钙对油菜冰箱贮藏期的品质及风味物质的影响

张 鹏¹, 叶盛德², 朱艳华³, 李江阔¹

(1. 国家农产品保鲜工程技术研究中心(天津), 天津市农产品采后生理与贮藏保鲜重点实验室, 天津 300384;

2. 浙江新银象生物工程有限公司, 浙江 天台 317200; 3. 沈阳农业大学 食品学院, 辽宁 沈阳 110866)

摘 要:以油菜为试材,放置于冰箱内贮藏并进行纳他霉素复配丙酸钙(Nata+CP)处理,通过测定失重率、叶绿素含量等指标,并结合顶空固相微萃取-气质联用和电子鼻2种手段对油菜不同贮藏期的品质和风味物质进行研究。结果表明:纳他霉素复配丙酸钙能够有效抑制油菜失重率的上升($P<0.05$),显著延缓油菜绿色色泽、硬度、可溶性固形物含量、维生素C含量和叶绿素含量的下降速率($P<0.05$)。油菜共检出46种风味物质,包括醇类、酯类、醛类、醚类、烃类和其它。油菜的挥发性成分主要由醇类和醛类组成,其中,叶醇和青叶醛是油菜风味的主要贡献物质。综合来看,冰箱贮藏期间油菜的风味物质成分含量变化表现为醇类和醚类增加,酯类和醛类减小,烃类无明显变化规律。Nata+CP明显抑制了醇类物质的增加、酯类和醛类的减小,并且增强了醚类物质的增多。电子鼻LDA的分析方法可以对油菜不同贮藏期风味物质差异进行较好的判别区分。

关键词:纳他霉素复配丙酸钙;油菜;品质;风味物质

中图分类号:S 634.309⁺.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2018)02-0146-10

油菜(*Brassica napus* L.)属十字花科芸薹属芸薹种白菜亚种的一个变种,又名青菜、小白菜等,原产于我国,栽培历史悠久,种植地域广^[1]。油菜具有叶表面积大、含水量高、组织脆嫩等特点,在采摘后易发生褪绿黄化、失水萎蔫和霉变腐烂等问题^[2],损耗十分严重,是一种比较难以保鲜的蔬菜。低温保鲜是我国农产品中应用最为广泛的保鲜方法,冰箱保鲜法是低温保鲜法的一种。在冷藏链中,家用冰箱是最小的冷藏单位,也是冷

藏链的终端。随着经济发展和人民生活水平的提高,冰箱已大量进入普通家庭,对冷藏链的建设起了很好的促进作用^[3]。

纳他霉素(Natamycin)是一种高效、广谱的真菌抑制剂,几乎对所有真菌具有抑制或灭活作用^[4-5],能有效抑制霉菌和酵母的生长,阻止丝状霉菌中黄曲霉素的生成,微量使用即可起作用^[6-7],已应用在葡萄、樱桃、冬枣上^[8-10]。丙酸钙(Calcium propionate)是世界卫生组织(WHO)和联合国粮农组织(FAO)批准使用的安全可靠的食物与饲料用防霉剂。丙酸钙与其它脂肪一样可以通过代谢被人畜吸收,并供给人畜必需的钙,丙酸钙可以抑制腐败菌的生长,其抑菌作用主要是抑制腐败微生物体内 β -丙氨酸的合成。 β -丙氨酸是泛酸的前体物质,因泛酸、COA、ACP的合成不能顺利进行,使细菌体内物质代谢发生紊乱,从而对细菌的生长、繁殖起到抑制作用^[11]。现已在牛

第一作者简介:张鹏(1981-),女,博士,助理研究员,研究方向为果蔬贮运保鲜。E-mail:zhangpeng811202@163.com

责任作者:李江阔(1974-),男,博士,副研究员,研究方向为农产品安全与果蔬贮运保鲜新技术。E-mail:lijkuo@sina.com

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2015BAD16B0903)。

收稿日期:2017-08-03

肉保鲜上得以应用^[12]。

目前在油菜保鲜方面,王剑功等^[3]研究了不同浓度1-甲基环丙烯处理对油菜保鲜效果的影响。郭玉花等^[13]研究了纳米气调包装对油菜保鲜效果的影响。尚鲜见纳他霉素复配丙酸钙对油菜保鲜效果的研究,该试验将纳他霉素复配丙酸钙技术与冰箱保鲜相结合,探讨其对油菜贮藏品质及风味物质的影响,旨在为油菜冰箱保鲜新工艺提供技术依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试材料:供试“四季青”小油菜均购自天津市红旗农贸综合批发市场,购买当天运至实验室并立即进行筛选,去除病虫害和变色、带机械伤的残次菜,选取无机械损伤(已切除根须)、成熟度一致、着色均匀的油菜备用。

供试试剂:纳他霉素(浙江新银象生物工程有限公司);丙酸钙(津市江天化工技术有限公司)。

供试仪器:3-30K 高速冷冻离心机(德国 Sigma 公司);PAL-1 便携式手持折光仪(日本 Atago 公司);TA.XT.Plus 物性仪(英国 SMS 公司);DVB/CAR/PDMS 固相微萃取萃取头(手动,50/30 μm ,高度交联,灰色平头/SPME 萃取头和固相微萃取手柄,美国 Supleco 公司);TU-1810 紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);PC-420D 数字型磁力加热搅拌装置(美国 Corning 公司);Trace DSQ GC-MS 气相色谱-质谱联用仪(美国 Finnigan 公司);PEN3 型便携式电子鼻(德国 Airsense 公司);美的冰箱 BCD-403WTPZV(合肥美的公司)。

1.2 试验方法

将冰箱冷藏设置为 5 $^{\circ}\text{C}$ 杀菌处理,冰箱至少提前 1 d 开启,试验前期通过不同复配浓度对油菜感官品质的影响进行初筛,确定最佳复配浓度,在此基础上研究该复配方式对油菜贮藏品质及风味物质的影响。将符合要求的试材进行扎捆处理,每捆约为 200 g,有序摆放至冰箱冷藏室内。随后做以下 2 个处理:1)冰箱自带雾化器内不加任何物质,作为对照,记作 CK;2)冰箱自带雾

化器内加入复配方式为 1.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 纳他霉素 + 2.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 丙酸钙(1.0 g 纳他霉素与 2.5 g 丙酸钙同时溶解于 1 L 蒸馏水中),作为处理组,记作 Nata+CP。模拟家用冰箱,每天开启 6 次冰箱门(间隔为 2 h,每次持续 10 s,喷雾器将喷雾保鲜液 10 s,每次喷雾体积 $(2.00 \pm 0.35) \text{ mL}$,喷雾部位为整个冰箱冷藏室)。试验每 2 d 测定 1 次各项指标,每处理 3 次重复。

1.3 项目测定

1.3.1 失重率

采用差重法测定。用电子天平称出试样前后的质量。失重率($\%$) = $(G_0 - G)/G_0$ 。式中: G_0 ,新鲜试样起始质量,g; G ,试验过程中测量的试样质量,g。

1.3.2 色差

采用 CW-700d 分光测色计测定,每次选择距油菜叶部上边缘 2 cm 处测定,每组重复 10 次,取平均值计算。

1.3.3 硬度

采用英国产质构分析测量仪(TA.XT.plus,英国)测定,P/2 柱头($\Phi = 2 \text{ mm}$),测前速率为 5.0 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$,测试速率为 2.0 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$,穿刺深度为 2 mm,其中油菜选取距跟部 2 cm 部位,茎块厚度 $(2.0 \pm 0.5) \text{ mm}$ 切成大小一致边长 1 cm 的方形进行测定^[14],每组重复 10 次,取平均值计算,单位为 N。

1.3.4 可溶性固形物(TSS)含量

采用 PAL-1 便携式手持折光仪测定。油菜匀浆液用 3 层纱布过滤后测定,每个处理重复测定 10 次,然后取其平均值,单位为 $\%$ 。

1.3.5 维生素 C 含量

采用李军^[15]的钼蓝比色法测定。将油菜进行匀浆,取其匀浆液 30 g,精确至 0.001 g,加入草酸-EDTA 溶液定容至 100 mL,滤纸过滤后,吸取 10 mL 上清液于 50 mL 的容量瓶中,加入 1 mL 偏磷酸-醋酸溶液、2 mL 5% 硫酸,摇匀后,加入 4 mL 钼酸铵溶液,用蒸馏水定容至 50 mL,静置 15 min 后在 705 nm 下测定吸光度,每处理 3 次重复,取其平均值。

1.3.6 电子鼻检测

采用 PEN3 型便携式电子鼻,将油菜 $(12.00 \pm$

0.20)g 分别放入 300 mL 烧杯中用保鲜膜封口,常温下放置 5 min 后采用顶空吸气法进行电子鼻检测分析。测定条件为:传感器清洗时间 220 s,样品准备时间 5 s,自动调零时间 10 s,样品测试时间 50 s,自动稀释 0,样品测定间隔时间 1 s,进样流量 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,内部流量 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。为了消除漂移现象,能更好地保证测量数据的精确度和稳定性,要求每次使用前后,传感器都要进行清洗和标准化,清洗时间 30 min。为了保证试验数据的精确度和稳定性,选取测定过程中 44~46 s 的数据用于后续分析。统计分析 10 个不同选择性传感器的 G/G_0 值。按照上述方法,每处理重复测定 6 次。

1.3.7 风味物质的检测

色谱条件:HP-INNOWAX 色谱柱($30 \text{ m} \times 250 \mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$);程序升温:40 ℃保留 3 min,然后以 $4 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 120 ℃,再以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 210 ℃,保留 5 min。传输线温度为 250 ℃。载气为 He,流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,不分流。质谱条件:连接杆温度 280 ℃,电离方式为 EI,离子源温度 200 ℃,扫描范围 35~350 amu。

采用气相色谱-质谱分析(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)和顶空固相微萃取(head space solid phase microextraction, HS-SPME)联用法测定。油菜匀浆后离心($10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 10 min),使用 4 层纱布过滤,取 8 mL 上清液装进带有磁力转子的 15 mL 顶空瓶内,在水浴锅内(56 ℃)加热 15 min,随后在顶空瓶加 2.5 g NaCl 拧紧瓶盖,置于磁力加热搅拌器上(转速为 $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),之后将固相微萃取头插入顶空瓶的顶空部分(离液面约 1 cm 处)于 50 ℃ 吸附 30 min 后拔出萃取头,立即插入 GC-MS 进样口热解吸 5 min。

1.4 数据分析

通过使用 Excel 2003、SPSS Statistics 17.0 软件对油菜数据进行统计和差异显著性分析;使用电子鼻 Winmuster 分析软件对检测到的风味进行分析;通过查阅文献^[16-17]及检索 NIST/WILEY 标准谱库,用峰面积归一法测算油菜中风味物质的相对含量。

2 结果与分析

2.1 纳他霉素复配丙酸钙对油菜冰箱贮藏期间品质的影响

失重率是评价油菜感官品质的重要指标,失水作用会严重破坏蔬菜的外观品质,同时影响蔬菜的生理变化,改变蔬菜的成熟与衰老进程,由表 1 可以看出,在整个贮藏期间,各处理油菜的失重率呈逐渐上升的趋势,Nata+CP 明显抑制了油菜失重率的上升($P < 0.05$),贮藏 2、4、6 d, Nata+CP 比 CK 的失重率分别降低了 0.88%、0.78%、1.67%。可见纳他霉素复配丙酸钙处理能够较好地保持油菜的水分。

在色差指标方面, a^* 值代表红绿值,正值代表红色,负值代表绿色,并且 a^* 为负值时,值越低,绿色越强。由表 1 可知,油菜的 a^* 为负值,且贮藏期间呈缓慢上升的趋势,即随着贮藏期的延长,油菜绿色强度逐渐减弱。贮藏 2 d 时, Nata+CP 油菜 a^* 值为 -2.21, CK 为 -2.12, Nata+CP 油菜 a^* 值低于 CK,差异显著($P < 0.05$),其它贮藏期也存在这个规律。表明纳他霉素复配丙酸钙处理能够抑制油菜绿色强度的减弱。

油菜硬度变化是反映其贮藏品质的重要指标之一。由表 1 可知,各处理油菜茎部的硬度呈下降的趋势。整个贮藏期间, Nata+CP 比 CK 均能够显著抑制油菜硬度的降低($P < 0.05$),贮藏 6 d 时, CK 能够保持油菜硬度初值的 75.14%,而 Nata+CP 则能够保持 88.40%。说明纳他霉素复配丙酸钙处理在油菜硬度保持方面存在积极作用。

可溶性固形物(TSS)含量变化是果蔬贮藏物质变化的综合体现,也是衡量果蔬贮藏品质的重要指标之一。由表 1 可知,贮藏期间各处理油菜 TSS 含量均呈下降趋势。贮藏 6 d 时, Nata+CP 油菜 TSS 含量为 2.17%,比 CK 高 0.09 个百分点,差异显著($P < 0.05$),说明纳他霉素复配丙酸钙处理的油菜糖分等消耗速度缓慢, TSS 损失相对较小,有利于保持油菜营养成分不流失。

维生素 C 又称抗坏血酸,一般在新鲜果蔬中大量存在,是人体必需的营养物质,其含量也是果蔬抗衰老和逆境的一个指标^[18]。由表 1 可以看

出,整个贮藏过程中,各处理的油菜维生素 C 含量均呈下降趋势,这可能是由于贮藏过程中随着呼吸作用及病原菌的侵染,维生素 C 被分解^[19]。在贮藏前 2 d,CK 与 Nata+CP 均有一个快速下降的过程,由 $21.27 \text{ mg} \cdot (100\text{g})^{-1}$ 分别下降到 $12.34 \text{ mg} \cdot (100\text{g})^{-1}$ 和 $16.46 \text{ mg} \cdot (100\text{g})^{-1}$, Nata+CP 与 CK 相比明显抑制了维生素 C 含量的降低($P<0.05$)。贮藏末期 CK 与 Nata+CP 分别能够保持维生素 C 含量初值的 29.71% 和 57.36%。综上所述,纳他霉素复配丙酸钙处理能够抑制油菜维生素 C 含量的降低。

叶绿素是衡量蔬菜品质的一个重要指标,其

含量的降低直接影响蔬菜的品质。由表 1 可知,随着贮藏时间的延长,油菜叶绿素含量均呈下降的趋势,与 CK 相比,Nata+CP 的叶绿素含量下降平缓。贮藏 2 d 时,CK 叶绿素含量有一个快速下降的过程,由 $3.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $3.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而 Nata+CP 则降至 $3.41 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,说明 Nata+CP 能够明显抑制油菜叶绿素含量的下降($P<0.05$)。贮藏末期,与初值相比,CK 和 Nata+CP 分别保持其含量的 77.26% 和 92.42%。此结果与色差保持一致,可见纳他霉素复配丙酸钙处理能够抑制油菜叶绿素含量下降。

表 1 纳他霉素复配丙酸钙对油菜贮藏期间品质的影响

Table 1 Effect of natamycin combined with calcium propionate on the quality of rape refrigerator during storage

贮藏时间 Storage time /d	组别 Group	失重率 Weight-loss ratio /%	色差 a* (D65)	硬度 Firmness /N	可溶性固形物含量 TSS content /%	维生素 C 含量 Vitamin C content /($\text{mg} \cdot (100\text{g})^{-1}$)	叶绿素含量 Chlorophyll content /($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
0	初值 Initial value	0.00±0.00	-2.22±0.10	5.43±0.36	2.30±0.00	21.27±0.58	3.43±0.14
2	CK	5.83±0.12a	-2.12±0.05a	4.37±0.22a	2.20±0.00a	12.34±0.44a	3.08±0.05a
	Nata+CP	4.95±0.09b	-2.21±0.02b	5.04±0.23b	2.22±0.04a	16.46±0.68b	3.41±0.07b
4	CK	10.68±0.29a	-2.01±0.04a	4.33±0.34a	2.15±0.05a	8.70±0.88a	2.82±0.05a
	Nata+CP	9.90±0.22b	-2.16±0.06b	5.03±0.27b	2.17±0.00a	13.18±0.34b	3.18±0.09b
6	CK	15.53±0.44a	-1.99±0.09a	4.08±0.31a	2.08±0.00a	6.32±0.39a	2.65±0.02a
	Nata+CP	13.86±0.32b	-2.15±0.07b	4.80±0.25b	2.17±0.05b	12.20±0.46b	3.12±0.06b

注:同列数据后不同小写字母表示差异达显著水平($P<0.05$)。

Note: Different lowercase letters denote difference level of significance($P<0.05$) in the same time the same precedence data.

2.2 纳他霉素复配丙酸钙对油菜冰箱贮藏期间风味物质的影响

蔬菜的风味由其含有的不同芳香物质以及含量决定的,蔬菜中的芳香物质是由不同挥发性物质组成的混合物,主要包括醛类、醇类、萜类、酮类、酯类和含硫化合物等^[20],这些物质有的气味较弱,有的气味强烈,有的甚至无味,只有当它们混合成为一个整体时才具有某一蔬菜的芳香特征^[21]。

如表 2 所示,贮藏 0、2、4、6 d 的油菜共检出 46 种风味物质,贮藏 0 d 检出 30 种化合物,贮藏 2 d 检出 22~23 种化合物,贮藏 4 d 检出 21~27 种化合物,贮藏 6 d 检出 15~20 种化合物,其中醇类化合物 4~6 种、酯类化合物 2~4 种、醛类化合物 4~6 种、醚类化合物 2~3 种、烃类化合物 1~5 种、其它 3~8 种。可见,随着贮藏时间的延长,

油菜成熟衰老程度增加,贮藏 6 d 的化合物种类明显少于贮藏 0 d。

由表 3 可以看出,在各贮藏时期均存在的有 1-戊烯-3-醇、顺-2-戊烯-1-醇、叶醇、3-丁烯基异硫氰酸酯、青叶醛、苯甲醛、苯乙醛、二甲基二硫醚、二甲基三硫醚、1-氰基-2-丁烯、苯丙腈、4,5-二甲基噻唑,其中,1-戊烯-3-醇有水果香味,叶醇有着青香、药草香、绿叶香香气特性,3-丁烯基异硫氰酸酯属于异硫氰酸酯类化合物,是辛辣味的来源^[22],青叶醛具捣碎的草莓和葡萄叶散发出的强烈青草气味,苯甲醛具有类似苦杏仁的香味^[23],苯乙醛具有类似风信子的香气,稀释后具有水果的甜香气。由表 3 可知,挥发性物质相对含量较高的有叶醇和青叶醛,可见油菜的挥发性成分主要由醇类和醛类组成,其中,叶醇和青叶醛占总挥发性成分的 40.01%~57.60%,是油菜风味的主要贡献物质。

表2 纳他霉素复配丙酸钙处理油菜贮藏期间挥发性物质种类的变化

Table 2 Changes of volatile compounds in rape cabbage treated with natamycin combined with calcium propionate during storage

种类 Species	贮藏 0 d	贮藏 2 d		贮藏 4 d		贮藏 6 d	
	Storage of 0 day	Storage of 2 days		Storage of 4 days		Storage of 6 days	
	初值 Initial value	CK	Nata+CP	CK	Nata+CP	CK	Nata+CP
醇类 Alcohol	6	4	4	6	5	4	6
酯类 Estes	4	2	3	2	2	2	3
醛类 Aldehydes	6	5	6	5	5	4	4
醚类 Ethers	3	2	2	2	2	2	2
烃类 Hydrocarbon	3	2	3	5	2	2	1
其它 Others	8	7	5	7	5	3	4
合计 Total	30	22	23	27	21	17	20

表3 纳他霉素复配丙酸钙对油菜冰箱贮藏期间风味物质的影响

Table 3 Effects of natamycin combined with calcium propionate on flavor substances in rape during refrigerator storage %

编号 Number	化学名称 Chemical name	化学式 Chemical formula	贮藏 0 d 相对含量		贮藏 2 d 相对含量		贮藏 4 d 相对含量		贮藏 6 d 相对含量	
			Relative amount at storage of 0 day		Relative amount at storage of 2 days		Relative amount at storage of 4 days		Relative amount at storage of 6 days	
			初值 Initial value		CK	Nata+CP	CK	Nata+CP	CK	Nata+CP
醇类 Alcohol										
1	1-戊烯-3-醇 1-Penten-3-ol	C ₅ H ₁₀ O	0.44		0.95	0.88	1.67	1.32	1.27	0.89
2	顺-2-戊烯-1-醇 2-Penten-1-ol, (Z)-	C ₅ H ₁₀ O	1.10		1.25	1.22	1.19	1.18	1.14	1.13
3	反-3-己烯醇 3-Hexen-1-ol, (E)-	C ₆ H ₁₂ O	0.53		—	—	0.53	—	—	—
4	叶醇 3-Hexen-1-ol, (Z)-	C ₆ H ₁₂ O	9.66		11.32	10.08	15.05	12.54	27.66	21.78
5	反式-2-癸烯醇 2-Decen-1-ol, (E)-	C ₁₀ H ₂₀ O	0.24		—	—	—	—	—	—
6	苯乙醇 Phenylethyl Alcohol	C ₈ H ₁₀ O	0.10		—	—	—	—	0.10	—
7	(E)-2-己烯-1-醇 2-Hexen-1-ol, (E)-	C ₆ H ₁₂ O	—		0.29	—	—	0.32	—	—
8	正己醇 1-Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	—		—	0.27	—	—	—	0.29
9	异辛醇 1-Hexanol, 2-ethyl-	C ₈ H ₁₈ O	—		—	—	0.73	—	—	1.88
10	2-金刚烷醇 2-Adamantanol, 4-bromo-	C ₁₀ H ₁₅ BrO	—		—	—	0.44	—	—	—
11	2-乙基-1-己醇 1-Hexanol, 2-ethyl-	C ₈ H ₁₈ O	—		—	—	—	1.14	—	—
12	Z, E-2, 13-十八碳二烯-1-醇 Z, E-2, 13-Octadecadien-1-ol	C ₁₈ H ₃₄ O	—		—	—	—	—	—	0.16
合计 Total			12.07		13.81	12.45	19.61	16.50	30.17	26.13
酯类 Ester										
1	一硫代羧酸单甲酯 Monomethyl carbonotrithioate	C ₂ H ₄ S ₃	2.00		—	—	—	—	—	0.50
2	环戊烷甲酸庚酯 Cyclopentanecarboxylic acid, heptyl ester	C ₁₃ H ₂₄ O ₂	0.13		—	—	—	—	—	0.18
3	3-丁烯基异硫氰酸酯 1-Butene, 4-isothiocyanato-	C ₅ H ₇ NS	3.81		2.89	3.44	1.33	1.71	0.91	1.52
4	1-羟基-2, 4, 4-三甲基戊-3-基 2-甲基丙酸酯 Propanoic acid, 2-methyl-, 2, 2-dimethyl-1-(2-hydroxy-1-methylethyl) propyl ester	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	0.97		—	—	0.34	—	—	—
5	E-2-甲基-3-十四碳烯-1-醇乙酸酯 E-2-Methyl-3-tetradecen-1-ol acetate	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	—		0.46	—	—	0.37	—	—

表 3(续)
Table 3(Continued)

编号 Number	化学名称 Chemical name	化学式 Chemical formula	贮藏 0 d 相对含量		贮藏 2 d 相对含量		贮藏 4 d 相对含量		贮藏 6 d 相对含量	
			Relative amount at storage of 0 day		Relative amount at storage of 2 days		Relative amount at storage of 4 days		Relative amount at storage of 6 days	
			初值	Initial value	CK	Nata+CP	CK	Nata+CP	CK	Nata+CP
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯										
6	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	—	—	0.63	—	—	0.45	—	
N-苄基-2-氨基肉桂酸酯甲酯										
7	N-Benzyl-2-aminocinnamate, methyl ester	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂	—	—	0.49	—	—	—	—	
合计 Total			6.91	3.35	4.56	1.67	2.08	1.36	2.20	
醛类 Aldehyde										
1	正己醛 Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	0.29	0.21	0.15	1.22	0.30	—	—	
2	异戊烯醛 2-Butenal,3-methyl-	C ₅ H ₈ O	0.15	—	—	0.15	—	—	—	
3	青叶醛 2-Hexenal, (E)-	C ₆ H ₁₀ O	28.14	21.47	25.32	21.02	20.96	16.28	19.33	
4	反式-2,4-庚二烯醛 2,4-Heptadienal, (E,E)-	C ₇ H ₁₀ O	0.49	—	—	—	—	0.28	—	
5	苯甲醛 Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	1.48	0.96	1.04	0.58	0.63	0.42	0.59	
6	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	C ₈ H ₈ O	2.66	1.74	2.16	1.44	1.45	0.76	0.94	
2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-甲醛										
7	1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde, 2,6,6-trimethyl-	C ₁₀ H ₁₆ O	—	0.44	—	—	—	—	0.31	
8	反-2-辛烯醛 2-Octenal, (E)-C ₈ H ₁₄ O	—	—	0.11	—	—	—	—	—	
β-环柠檬醛										
9	1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde, 2,6,6-trimethyl-	C ₁₀ H ₁₆ O	—	—	0.32	—	0.45	—	—	
合计 Total			33.21	24.82	29.10	24.41	23.79	17.74	21.17	
醚类 Ethers										
1	二甲基二硫醚 Disulfide,dimethyl	C ₂ H ₆ S ₂	0.18	0.21	0.33	0.31	0.54	0.96	1.36	
2	二甲基三硫醚 Dimethyl trisulfide	C ₂ H ₆ S ₃	0.32	0.32	0.34	0.37	0.48	0.73	1.06	
3	正庚烷甲基硫醚 Heptane,1-(methylthio)-	C ₈ H ₁₈ S	1.87	—	—	—	—	—	—	
合计 Total			2.37	0.53	0.67	0.68	1.02	1.69	2.42	
烃类 Hydrocarbon										
1	2,3-二甲基-1-戊烯 1-Pentene,2,3-dimethyl-	C ₇ H ₁₄	1.67	—	—	—	—	—	—	
2	1,2-环氧环己烷 7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane	C ₆ H ₁₀ O	0.76	—	—	—	—	—	—	
3	1-氰基-2-丁烯 3-Pentenitrile	C ₅ H ₇ N	3.19	3.02	4.37	4.30	3.71	4.52	4.26	
4	3-壬基-环己烯 Cyclohexene,3-nonyl-	C ₁₅ H ₂₈	—	0.45	—	0.29	0.41	—	—	
5	2-甲基-1,5-庚二烯顺反异构体混和物 2-Methyl-1,5-heptadiene (c,t)	C ₈ H ₁₄	—	—	1.40	2.41	—	—	—	
3,4-双(1,1-二甲基乙基)-2,2,5,5-四甲基-己烷										
6	Hexane,3,4-bis(1,1-dimethylethyl)- 2,2,5,5-tetramethyl-	C ₁₈ H ₃₈	—	—	0.63	—	—	0.32	—	
7	2,3-二甲基-1-己烯 2,3-Dimethyl-1-hexene	C ₈ H ₁₆	—	—	—	0.53	—	—	—	

表 3(续)

Table 3(Continued)

编号 Number	化学名称 Chemical name	化学式 Chemical formula	贮藏 0 d 相对含量 Relative amount at storage of 0 day	贮藏 2 d 相对含量 Relative amount at storage of 2 days		贮藏 4 d 相对含量 Relative amount at storage of 4 days		贮藏 6 d 相对含量 Relative amount at storage of 6 days	
			初值 Initial value	CK	Nata+CP	CK	Nata+CP	CK	Nata+CP
8	3-甲基-1-戊烯 1-Pentene, 3-methyl-	C ₆ H ₁₂	—	—	—	0.72	—	—	—
合计 Total			5.62	3.47	6.4	8.25	4.12	4.84	4.26
	其它 Others								
1	苯丙腈 Benzenepropanenitrile	C ₉ H ₉ N	6.91	7.19	3.14	4.36	5.16	2.72	1.34
	D-吡喃葡萄糖-1-硫代-1-(N-羟基苯丙亚胺酸酯)								
2	α-D-Glucopyranose, 1-thio-, 1-(N-hydroxybenzenepropanimide)	C ₁₅ H ₂₁ NO ₆ S	1.01	0.38	—	0.66	0.37	—	—
	4,5-二甲基噻唑								
3	Thiazole, 4,5-dimethyl-	C ₅ H ₇ NS	8.84	9.09	10.72	9.27	9.03	7.45	6.63
	4-乙基-5-甲基噻唑								
4	4-Ethyl-5-methylthiazole	C ₆ H ₉ NS	0.56	—	—	0.71	—	—	—
	2-乙基呋喃(Furan, 2-ethyl-)								
5	2-Ethylfuran	C ₆ H ₈ O	1.22	1.21	0.52	5.96	2.7	—	—
	甲氧基-苯基-肟基								
6	Oxime-, methoxy-phenyl-	C ₈ H ₉ NO ₂	1.41	15.16	12.39	—	8.80	10.32	9.27
	2,3-二氢呋喃 2,3-Dihydrofuran								
7	2,3-Dihydrofuran	C ₄ H ₆ O	0.14	0.31	0.11	0.09	—	—	—
	2-甲基-5-己烯腈								
8	5-Hexenenitrile, 2-methyl-	C ₇ H ₁₁ N	2.69	2.63	—	2.02	—	—	0.41
合计 Total			22.78	35.97	26.88	23.07	26.06	20.49	17.65

注:“—”表示未检出。

Note: ‘—’ denotes that flavor substances are not detected.

从检测出的醇类物质及其含量来看,油菜在醇类化合物中主要风味物质为叶醇,其相对含量达到10%以上,其次为1-戊烯-3-醇和顺-2-戊烯-1-醇,此3种物质的相对含量之和占总醇类物质的91.08%以上。由表3可以看出,与初值相比,各处理油菜在贮藏期间醇类物质呈上升的趋势,Nata+CP在各贮藏时间均比CK相对含量低,贮藏末期,CK此3种化合物含量之和为30.07%,而Nata+CP此3种化合物之和为23.80%。其中醇类主要贡献物质叶醇同样呈上升的趋势,与CK相比Nata+CP在各贮藏时间明显抑制了叶醇相对含量的上升,贮藏末期,Nata+CP比CK叶醇相对含量低5.88个百分点。

从检测出酯类物质及含量来看,油菜在酯类化合物中主要风味物质为3-丁烯基异硫氰酸酯,其相对含量占总酯类物质相对含量的55.14%~86.27%。由表3可知,与初值相比,各处理油菜在贮藏期间酯类物质呈下降的趋势,Nata+CP

在各贮藏时间均比CK相对含量高,贮藏末期,CK的3-丁烯基异硫氰酸酯的相对含量为0.91%,Nata+CP的相对含量则为1.52%。综上所述,与CK相比,Nata+CP处理能够有效抑制油菜酯类物质相对含量的降低。

从检测的醛类物质及含量来看,油菜在醛类化合物中主要风味物质为青叶醛,其相对含量达到15%以上,其次为苯乙醛和苯甲醛,此3种物质的相对含量之和占总醛类物质的94.39%~98.54%。由表3可知,与初值相比,各处理油菜在贮藏期间醛类物质呈降低的趋势,Nata+CP在各贮藏时间均比CK相对含量高,贮藏末期,CK此3种化合物含量之和为17.46%,而Nata+CP此3种化合物之和为20.86%。其中醛类主要贡献物质青叶醛同样呈下降的趋势,与CK相比Nata+CP在各贮藏时间明显抑制了青叶醛相对含量的下降,贮藏末期,Nata+CP比CK青叶醛相对含量高3.05个百分点。

从检测出的醚类物质及含量来看,油菜在醚类化合物中主要风味物质为二甲基二硫醚、二甲基三硫醚。由表3可知,与初值相比,各处理油菜在贮藏期间醚类物质呈上升的趋势,Nata+CP在各贮藏时间均比CK相对含量高,贮藏末期,CK此2种物质的相对含量为1.69%,Nata+CP的相对含量则为2.42%。综上所述,与CK相比,Nata+CP能够增强油菜醚类物质相对含量的上升。从检测出烃类物质及含量来看,油菜在烃类化合物中主要风味物质为1-氰基-2-丁烯,由表3可知,该种物质在整个贮藏期间没有明显的变化规律。

综合来看,冰箱贮藏期间油菜的风味物质成分含量变化表现为醇类和醚类增加,酯类和醛类减小,烃类无明显变化规律。醇类物质随着贮藏期的延长,含量呈升高趋势,这可能是由于随着油菜的衰老,部分脂肪酸通过脂氧合酶直接氧化形成了醇类,醛类也可能在脱氢酶的作用下^[24-25],形成相应的醇类,而导致醇类含量逐渐增加,醛类含量相应减少,酯类物质也可能发生水解等反应生成醇类物质而导致醇类物质含量增加,酯类物质含量下降^[26-27],二甲基二硫醚和二甲基三硫醚是由于芥子苷酶的作用,一些芥子苷被分解所得^[22],这可能是Nata+CP在贮藏期间提高并保持了芥子苷酶的活性,使得油菜中芥子苷被分解,醚类物质含量相应上升。Nata+CP的醇类物质的含量要低于CK,醛类、酯类物质的含量高于CK,这说明处理组在一定程度上延缓了油菜的衰老。

2.3 LDA方法对纳他霉素复配丙酸钙处理油菜冰箱贮藏期间的电子鼻分析

线性判别分析(Linear discriminant analysis, LDA)是通过运算法则将采集样品信息投影到某一方向,注重所采集气体的响应值彼此之间的距离以及其在空间中的分布状态^[28]。选取气体相对平缓的44~46 s区间信息为数据分析点,可以得到纳他霉素复配丙酸钙处理油菜冰箱贮藏期间的LDA结果(图1)。由图1可知,LD1的贡献率为74.61%,LD2的贡献率为12.18%,贡献率总和为86.79%,基本能够代表样品的主要信息。结果显示,图1根据不同贮藏期间大致可分为

3个区域,分别为初值、CK-2 d/Nata+CP-2 d/CK-4 d/Nata+CP-4 d、CK-6 d/Nata+CP-6 d,每个区域均能完全分开,说明电子鼻能够区分CK与Nata+CP的油菜在不同冰箱贮藏期时的挥发性物质。初值与各贮藏期间距离均较大,说明各贮藏期间油菜的风味物质与初值相比均有较大的差异,贮藏2 d与贮藏4 d时,CK与Nata+CP的LD1值均呈升高的趋势,LD2均呈升高趋势,说明CK与Nata+CP油菜冰箱贮藏期间芳香性物质变化趋势相近,并且在该阶段,CK与Nata+CP的距离长度相近,说明2个处理挥发性物质变化幅度相近,变化差异相近。贮藏6 d时,CK与Nata+CP LD1值呈降低的趋势,LD2依然呈升高趋势,并且2个处理之间的距离变大,说明Nata+CP与CK在贮藏6 d时挥发性物质变化明显,差异显著。

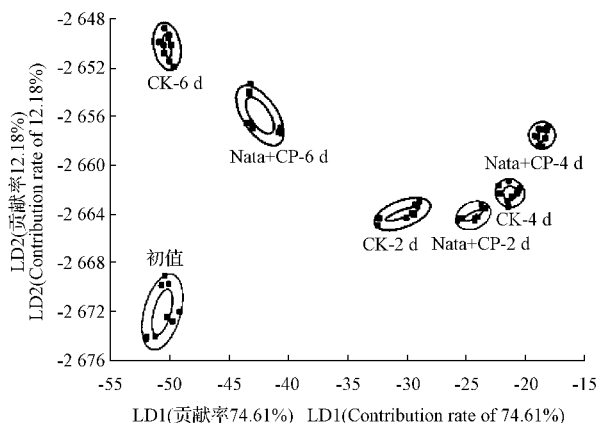


图1 冰箱贮藏期间纳他霉素复配丙酸钙处理油菜挥发性物质的LDA分析

Fig. 1 LDA determination of volatile compounds in rape treated with natamycin combined with calcium propionate during refrigerator storage

3 结论

通过纳他霉素复配丙酸钙对油菜冰箱贮藏期的品质及风味物质的影响表明,在整个贮藏期间,与CK相比,纳他霉素复配丙酸钙能够有效抑制油菜失重率的上升($P < 0.05$)、显著延缓油菜绿色色泽、硬度、可溶性固形物含量、维生素C含量和叶绿素含量的下降速率($P < 0.05$)。油菜共检

出 46 种风味物质,包括醇类、酯类、醛类、醚类、烃类和其它。油菜的挥发性成分主要由醇类和醛类组成,其中,叶醇和青叶醛占是油菜风味的主要贡献物质。冰箱贮藏期间油菜的风味物质成分含量变化表现为醇类和醚类增加,酯类和醛类减小,烃类无明显变化规律。Nata+CP 明显抑制了醇类物质的增加、酯类和醛类的减小,并且增强了醚类物质的增多。说明 Nata+CP 能够很好的保持油菜的风味物质并保持其酶的活性。电子鼻快速无损判别出不同贮藏期间油菜的挥发性成分存在差异,电子鼻试验结果能够区分 CK 与 Nata+CP 油菜在不同冰箱贮藏期时的挥发性物质。初值与各贮藏期间距离均较大,说明各贮藏期间油菜的风味物质与初值相比均有较大的差异,贮藏前期各处理之间距离相对较小,末期距离变大,差异显著。贮藏期间 LD1 呈先升高后降低的趋势,LD2 始终呈升高的趋势。这与油菜的品质变化分析结果一致。

综上所述,纳他霉素复配丙酸钙处理能够保持冰箱贮藏期间油菜的品质及风味物质,为油菜冰箱保鲜新工艺提供技术依据。

参考文献

- [1] 王治舟. 小白菜硫代葡萄糖苷含量及芳香族硫苷合成相关基因 CYP79A2 的克隆[D]. 杭州:浙江大学,2010.
- [2] 王文生,杨少桢. 果品蔬菜保鲜包装应用技术[M]. 北京:印刷工业出版社,2008:234.
- [3] 王剑功,李江阔,张鹏. 等. 不同浓度 1-甲基环丙烯处理对油菜保鲜效果的影响[J]. 食品科技,2016,41(3):40-45.
- [4] OOSTENDORP J G. Natamycin(R)[J]. Antonie Van Leeuwenhoek,1981,47(2):170-171.
- [5] FENTE C A, VAZQUEZ B I, FRANCO C M, et al. Distribution of fungal genera in cheese and dairies. Sensitivity to potassium sorbate and natamycin[J]. Archiv Für Lebensmittelhygiene, 1995,46(3):49-72.
- [6] DELVES-BROUGHTON J, THOMAS L V, WILLIAMS G. Natamycin as an antimicrobial preservative on cheese and fermented sausages[J]. Food Australia,2006,58(1):19-21.
- [7] PEDERSEN J C. Natamycin as a fungicide intermedia[J]. Applied and Environmental Microbiology,1992,58(3):1064-1066.
- [8] 白鹤,寇晓虹,周志江,等. 纳他霉素对葡萄贮藏品质和生理变化的影响[J]. 农产品加工,2009(8):62-64.
- [9] 姜爱丽,胡文忠,李慧,等. 纳他霉素处理对采后甜樱桃生理代谢及品质的影响[J]. 农业工程学报,2009,25(12):351-356.
- [10] 王建国. 纳他霉素对冬枣的保鲜效应及低温贮藏残留动态[D]. 泰安:山东农业大学,2007.
- [11] 曹效海. 丙酸钙对牦牛肉保鲜效果的研究[J]. 青海大学学报,2005,23(3):14-16.
- [13] 郭玉花,黄振,滕丽军. 等. 纳米气调包装新鲜小油菜保鲜研究[J]. 北方园艺,2008(6):214-216.
- [14] 关文强,陶晓彦,张娜,等. 高湿度冰箱对青菜和西芹的保鲜效果[J]. 农业工程学报,2009,25(4):265-269.
- [15] 李军. 钼蓝比色法测定还原型维生素 C[J]. 食品科学,2000,21(8):42-45.
- [16] 汪正范. 色谱联用技术[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,2007.
- [17] 孙清荣,王方坤. 食品分析与检验[M]. 北京:中国轻工业出版社,2011.
- [18] SHIN Y, LIU R H, NOCK J F, et al. Temperature and relative humidity effects on quality, total ascorbic acid, phenolics and flavonoid concentrations, and antioxidant activity of strawberry[J]. Postharvest Biology and Technology,2007,45(3):349-357.
- [19] 张姣姣,郝晓磊,李喜宏. 等. 不同保鲜处理对槟榔贮藏品质的影响[J]. 保鲜与加工,2016,16(3):16-20.
- [20] 张海英,韩涛,许丽. 等. 果实的风味构成及其调控[J]. 食品科学,2008,29(4):464-469.
- [21] 王建华,王汉忠. 果蔬芳香物质的研究方法[J]. 山东农业大学学报,1996,27(2):219-226.
- [22] 刘大群,华颖. 基于电子鼻与 SPME-GC-MS 法分析不同脱水方式下萧山萝卜干中的挥发性风味物质[J]. 现代食品科技,2014,30(2):279-284.
- [23] 秦玲,蔡爱军,张志雯,等. 两种甜樱桃果实挥发性成分的 HS-SPME-GC/MS 分析[J]. 质谱学报,2010,31(4):228-234.
- [24] 张鹏,邵丹,李江阔,等. 葡萄冷藏时间对贮藏后货架期芳香物质的影响[J]. 食品科学,2016,37(2):218-224.
- [25] 张鹏,李江阔,陈绍慧. 气质联用和电子鼻对 1-MCP 不同处理时期苹果检测分析[J]. 食品与发酵工业,2014,40(9):144-151.
- [26] 也兰春,孙建设,邸葆. 苹果果实香气产生过程中氨基酸和脂肪酸含量及一些相关酶活性的变化[J]. 植物生理与分子生物学学报,2005,31(6):663-667.
- [27] 孙阳. 蓝莓果实香气成分及微体快繁技术的研究[D]. 泰安:山东农业大学,2008.
- [28] 张鹏,王云舒,李江阔. 等. 不同气调方式对甜樱桃贮藏后货架期芳香物质的影响[J]. 食品与发酵工业,2016,42(6):173-181.

Effect of Natamycin Combined With Calcium Propionate on Quality and Flavor of Rape During Refrigerator Storage

ZHANG Peng¹, YE Shengde², ZHU Yanhua³, LI Jiangkuo¹

(1. National Engineering and Technology Research Center for Preservation of Agricultural Products (Tianjin)/Tianjin Key Laboratory of Postharvest Physiology and Storage of Agricultural Products, Tianjin 300384; 2. Zhejiang Silver-Elephant Bio-engineering Co. Ltd., Tiantai, Zhejiang 317200; 3. College of Food Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang, Liaoning 110866)

Abstract: Rape was used as test material, the effects of natamycin combined with calcium propionate treatment on quality and flavor substances of rapes during different storage in refrigerator by measuring the weight loss rate, chlorophyll content and so on, and using the headspace solid-phase microextraction GC-MS and electronic nose technology were studied. The results showed that natamycin combined with calcium propionate could effectively inhibit the increase of weight loss of rape ($P < 0.05$), and significantly decrease the rate of green color, firmness, soluble solids content, vitamin C content and chlorophyll content of rapes ($P < 0.05$). A total of 46 flavor substances were found in rapes, including alcohols, esters, aldehydes, ethers, hydrocarbons and others. The volatile components of rapes were mainly composed of alcohols and aldehydes. Among them, leaf alcohol and almond were the main contributors of rape flavor. On the whole, the content of flavor substances in rapes during the storage of refrigerators was increased by alcohols and ethers, and the esters and aldehydes were reduced and the hydrocarbons did not change obviously. The Nata + CP group significantly inhibited the increase of alcohols, the decrease of esters and aldehydes, and enhanced the increase of ether species. In addition, LDA method could discriminate the difference storage period rapes by electronic nose.

Keywords: natamycin combined with calcium propionate; rape; quality; flavor substances

✧ 资讯信息 ✧

明水县七大菇食用菌发展有限公司

明水县七大菇食用菌发展有限公司坐落在黑龙江省明水县明水镇,是明水县工厂化生产食杏鲍菇、海鲜菇、金针菇等多种食用菌类企业,菌包生产车间、检测检验等设施设备齐全,年产食用菌品 5 000 t 以上,产品远销北方多个大中城市。为保障市场供应,公司正扩建二期工程,新增产能 5 000 t。同步拟建食用菌、蔬菜冷链物流项目,增强市场开拓和保障能力。规划占地 2.5 万 m²。新建速冻库房 6 000 m²,保鲜库房 2 000 m²,常温库房 8 000 m²,综合办公楼 1 500 m² 及其附属配套设施;购置冷藏运输车辆等。