

# 低温放电等离子体处理对赭曲霉毒素 A 降解效果及对无核白葡萄干品质的影响

张文乐,张绍君,王艺诺,周嘉佳,李圣杰,汤雅楠,丁梦楠,王英\*

(新疆农业大学 食品科学与药学学院,新疆 乌鲁木齐 830052)

**摘要:** 为研究低温放电等离子体对赭曲霉毒素 A (ochratoxins A, OTA) 的降解效果及对无核白葡萄干品质的影响,以赭曲霉毒素 A 为目标毒素,分析低温放电等离子体在不同处理时间、不同电压和不同初始浓度下对目标毒素的降解效果,并评估低温放电等离子体处理对无核白葡萄干中的理化指标及色差和香气成分的影响。结果表明:低温放电等离子体不同处理条件对 OTA 的降解效果明显,不同处理条件均使得赭曲霉毒素 A 降解率达 90.00% 以上,以 75 kV 低温放电等离子体处理 5 min 后,50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  OTA 的降解率高达 99.21%。低温放电等离子体处理对无核白葡萄干的理化性质、蛋白浓度、色差均未出现显著影响( $P>0.05$ ),无核白葡萄干的香气成分也得到了良好的保持。因此,低温放电等离子体对赭曲霉毒素 A 具有较明显的降解效果,并且不会对无核白葡萄干的品质产生影响。

**关键词:** 低温放电等离子体;赭曲霉毒素 A;降解效果;理化性质;香气成分

## Degradation Effect of Ochratoxin A by Low Temperature Discharge Plasma Treatment and Its Effect on the Quality of Seedless White Raisins

ZHANG Wenle, ZHANG Shaojun, WANG Yinuo, ZHOU Jiajia, LI Shengjie, TANG Yanan,  
DING Mengnan, WANG Ying\*

(College of Food Science and Pharmacy, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, Xinjiang, China)

**Abstract:** To study the degradation effect of ochratoxin A (OTA) by low temperature discharge plasma and its effect on the quality of seedless white raisins, OTA was taken as the target toxin, the degradation effect of low temperature discharge plasma on the target toxin under different treatment times, different voltages and different initial concentrations was analyzed, and the effects of low temperature discharge plasma treatment on the physicochemical indexes, color difference and aroma components in seedless white raisins were evaluated. The results showed that different treatment conditions of low temperature discharge plasma had a significant effect on the degradation of OTA, and different treatment conditions resulted in a degradation rate of over 90.00% for OTA. The degradation rate of 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  OTA was as high as 99.21% when OTA was treated with 75 kV low temperature discharge plasma for 5 min. There were no significant effects noted in physicochemical properties, protein concentration and color difference of seedless white raisins treated by low temperature discharge plasma ( $P>0.05$ ), and the aroma components of seedless white raisins were also well maintained. Therefore, low temperature discharge plasma treatment has a significant degradation effect on OTA, and will not affect the quality of seedless white raisins.

**Key words:** low temperature discharge plasma; ochratoxin A; degradation effect; physicochemical properties; aroma components

引文格式:

张文乐,张绍君,王艺诺,等. 低温放电等离子体处理对赭曲霉毒素 A 降解效果及对无核白葡萄干品质的影响[J]. 食品研究与开发, 2024, 45(6): 16-22.

基金项目:国家自然科学基金项目(32060574);新疆维吾尔自治区高校科研计划项目(XJEDU2020Y015)

作者简介:张文乐(1998—),男(汉),硕士研究生,研究方向:食品营养与安全。

\*通信作者:王英(1984—),女,副教授,博士,研究方向:食品营养与安全。

ZHANG Wenle, ZHANG Shaojun, WANG Yinuo, et al. Degradation Effect of Ochratoxin A by Low Temperature Discharge Plasma Treatment and Its Effect on the Quality of Seedless White Raisins[J]. Food Research and Development, 2024, 45(6): 16-22.

中国是世界上葡萄干的主要出口国之一,尤其是新疆吐鲁番、哈密等地生产的绿色葡萄干,一直是国内外市场上的热销产品<sup>[1]</sup>。吐鲁番葡萄干因其果肉柔软、含糖量高的优异品质驰名中外,备受消费者喜爱。葡萄干中含有丰富的营养物质,是新疆主要的干果品种之一<sup>[2]</sup>。无核白葡萄干是易感染赭曲霉菌的农产品之一,真菌毒素对葡萄干具有极高的亲和性。在葡萄干的种植、加工和贮藏过程中,极易发生真菌毒素的感染导致其次级代谢产物的产生,其中以赭曲霉毒素最为突出<sup>[3]</sup>。赭曲霉毒素是由曲霉属和青霉属的一些真菌产生的次级代谢毒素,已测得葡萄干中赭曲霉毒素包括A、B、C、D等7种结构类似的化合物,其中赭曲霉毒素A(ochratoxin A, OTA)污染最为普遍、毒性最强,严重危害人体健康<sup>[4]</sup>。试验表明,OTA具有严重的肾毒性、肝毒性、神经毒性以及免疫毒性<sup>[5]</sup>。因此,找到一种成本低廉、操作方便、安全有效、环境友好且不会对无核白葡萄干品质产生影响的赭曲霉毒素降解方法,确保葡萄干的食物安全,已成为我国葡萄干产业发展中亟待解决的关键问题。

目前工业上常用高温短时杀菌、超高温瞬时杀菌等热处理来确保食品的安全性<sup>[6-7]</sup>。然而热处理存在损害农产品营养品质、降解效率低、实践应用受到限制等问题<sup>[8-9]</sup>。低温等离子体作为一种新兴的非热灭菌技术,具有对食品品质影响小和无二次残留的优点<sup>[10-11]</sup>,是极具发展潜力的新兴技术,在食品行业显示了巨大的应用潜力<sup>[12]</sup>。低温离子体是一种具有多种离子、电子以及激发态的原子等活性物质的电离气体,特性是在常压下即可产生且温度较低,在食品加工方面受到较大关注<sup>[13-14]</sup>。等离子体中的活性物质能使分子键断裂,形成低毒或无毒的小分子物质从而降解真菌毒素<sup>[15]</sup>。研究证明,低温等离子体能灭活榛子<sup>[16]</sup>、花生<sup>[17]</sup>中的黄曲霉菌,并能够降解脱氧雪腐镰刀菌烯醇、雪腐镰刀菌烯醇、伏马菌素B<sub>2</sub>和OTA<sup>[18]</sup>,因此,低温等离子体在降解真菌毒素中的效果已得到确认,但其在应用中普遍存在处理量较小和降解机制不明确的问题。建立一种大容量、高效率、安全无残留降解无核白葡萄干中赭曲霉毒素的方法,将有助于解决长期困扰我国葡萄干生产和出口中赭曲霉毒素污染问题,推动干果产业的发展。

Li等<sup>[19]</sup>和Wang等<sup>[20]</sup>报道了一种放电稳定均匀、具有较大等离子体产生区域的低温气相沿面放电

备,其一体式的特殊结构能够降低传输损耗,提高活性物质产量,可有效降解水溶液中的染料。在此基础上,本研究采用改进的低温气相沿面放电等离子体设备,发现采用外敷铝箔作为接地电极的情况下仍能触发丝状放电,产生大量活性物质,能够有效灭活赭曲霉毒素A。

鉴于此,本研究采用以空气为工作气体的低温放电等离子体降解OTA,研究等离子体在不同处理时间、不同电压和不同初始浓度下对目标毒素的降解效果,并评估低温放电等离子体处理对无核白葡萄干的理化指标及色差和香气成分的影响,以期低温等离子体处理技术在无核白葡萄干赭曲霉毒素降解中的应用提供理论支撑,为干果中真菌毒素的降解提供新思路。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

无核白葡萄干:北园春干果市场。无核白葡萄干大小均一,无机械损伤,无病害或腐烂。无核白葡萄干为当年采摘,洗净烘干备用。

赭曲霉毒素A(纯度99.8%):山西点灿贸易有限公司;乙腈(色谱纯)、葡萄糖、淀粉、酚酞、盐酸、硫酸铜、亚甲基蓝、酒石酸钾钠、草酸(均为分析纯):天津市致远化学试剂有限公司;硫代硫酸钠、碘化钾、三氯甲烷、氢氧化钠(均为分析纯):天津市北联精细化学品开发有限公司;无水碳酸钠(分析纯):天津市光复科技发展有限公司;异丙醇(分析纯):天津市永晟精细化工有限公司。

### 1.2 仪器与设备

低温等离子体空气常压实验反应器(DBD-50):美国泰克公司;紫外可见分光光度计(CN61M-752):北京海富达科技有限公司;超高效液相色谱仪(LC20A)、Inert Sustain C18色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm):日本岛津(中国)有限公司;气相色谱-质谱联用仪(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)(7890B-5977):中国安捷伦科技有限公司;手持式色差计(NR10QC):深圳市三恩时科技有限公司;水分活度测定仪(AW-60):靖江市中诺仪器仪表有限公司;快速水分测定仪(FK-16A):厦门弗布斯检测设备有限公司;电子分析天平(FA2004C)(精度0.000 01 g):山东欧莱博仪器有限公司。

## 1.3 试验方法

## 1.3.1 低温放电等离子体处理

低温放电等离子体反应器系统示意图如图 1 所示。

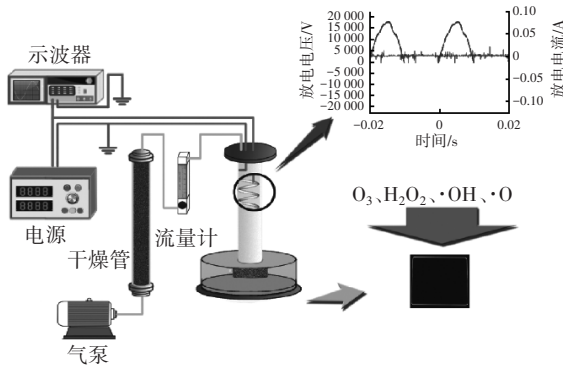


图 1 低温等离子体反应器系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of low temperature plasma reactor system

该系统由交流(10 kHz)电源、等离子体发生器和处理室组成,因处理物质与之前研究不同故将液态物质处理装置修改为固态物质处理装置<sup>[21]</sup>。将待处理物置于处理室曝气器周围(单层),螺旋电极(高压电极)与接地电极之间产生丝状放电,从而产生大量臭氧(O<sub>3</sub>)、过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、羟自由基(·OH)以及激发态粒子等活性物质处理无核白葡萄干<sup>[22]</sup>,并采用郭东权等<sup>[23]</sup>的方法对乙腈中 OTA 进行处理,探究不同因素对 OTA 降解效果影响。

## 1.3.2 不同因素对 OTA 降解效果影响

## 1.3.2.1 不同处理时间对赭曲霉毒素 A 降解效果的影响

取 50 μg/mL 的赭曲霉毒素 A 溶液 50 μL 滴于盖玻片上,待液体干燥后选取低温放电等离子体处理时间为 0、3、5、10 min,放电电压为 25 kV。将处理后载玻片使用 2 mL 乙腈洗脱 24 h 吸出用于超高效液相色谱(ultra-performance liquid chromatography, UPLC)测定赭曲霉毒素 A 含量并计算降解率,研究不同处理时间对 OTA 降解效果的影响。

## 1.3.2.2 不同赭曲霉毒素 A 初始浓度对其降解效果的影响

取 10、30、50 μg/mL 的赭曲霉毒素 A 溶液 50 μL 滴于盖玻片上,待液体干燥后于放电电压为 25 kV 的低温放电等离子体下分别处理 5 min。将处理后载玻片使用 2 mL 乙腈洗脱 24 h 吸出用于 UPLC 测定赭曲霉毒素 A 含量并计算降解率,研究不同赭曲霉毒素 A 初始浓度对 OTA 降解效果的影响。

## 1.3.2.3 不同放电电压对赭曲霉毒素 A 降解效果的影响

取 50 μg/mL 的赭曲霉毒素 A 溶液 50 μL 滴于盖

玻片上,待液体干燥后于放电电压为 25、50、75 kV 的低温放电等离子体下分别处理 5 min。将处理后载玻片使用 2 mL 乙腈洗脱 24 h 吸出用于 UPLC 测定赭曲霉毒素 A 含量并计算降解率,研究不同放电电压对 OTA 降解效果的影响。

## 1.3.3 OTA 降解效果的测定

## 1.3.3.1 超高效液相色谱仪测试条件

将处理后样品以岛津液相系统测定赭曲霉毒素 A 含量。色谱柱 C18 柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm),或等效柱;柱温 30 °C;流动相 A:冰乙酸+水(2+100),流动相 B:乙腈;等度洗脱条件:A-B(50+50);流速 1 mL/min;进样量 10 μL;激发波长 333 nm;发射波长 460 nm。

## 1.3.3.2 赭曲霉毒素 A 降解率计算方法

按以下公式计算赭曲霉毒素 A 降解率。

$$a = (1 - c/c_0) \times 100 \quad (1)$$

式中: $a$  为赭曲霉毒素 A 的降解率,%; $c$  为样品处理后赭曲霉毒素 A 的浓度,μg/mL; $c_0$  为样品中赭曲霉毒素 A 的初始浓度,μg/mL。

## 1.3.4 理化指标的测定

还原糖、总糖含量的测定采用斐林试剂滴定法<sup>[24]</sup>;可滴定酸含量的测定参照张辉等<sup>[25]</sup>方法;单宁含量的测定采用高锰酸钾滴定法<sup>[25]</sup>;L-抗坏血酸(vitamin C, Vc)含量的测定采用 2,6-二氯酚靛酚法<sup>[24]</sup>;水分活度采用水分活度仪测定<sup>[26]</sup>;褐变度采用紫外分光光度计法测定<sup>[26]</sup>;水分含量采用水分测定仪测定<sup>[27]</sup>;香气成分的测定采用高效气相色谱与质谱联用法<sup>[27]</sup>。

## 1.3.5 色差的测定及计算方法

色差值测定采用色差仪,每个样品测定重复 10 次,取平均值。其中色差值用  $\Delta E^*_{ab}$  表示,使用白色校准板进行校准。在白色背景下测量  $L^*$ (亮度)、 $a^*$ (绿色/红色)和  $b^*$ (蓝色/黄色),读数一式 3 份。根据下列公式计算确定色度( $C^*$ )、色相角( $H^*$ )和总色差( $\Delta E^*_{ab}$ )。

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (2)$$

$$H^* = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (3)$$

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (4)$$

## 1.3.6 芳香物质的测定

## 1.3.6.1 挥发性化合物的富集

采用顶空固相微萃取(head space solid phase micro extraction, HS-SPME)的方式富集挥发性化合物。挥发性物质的定性及定量通过参考质谱数据库 NIST14 和 NIST14s,采用匹配度和保留时间对挥发物进行定性。

取(25±1) g 无核白葡萄干用 25 mL 水浸泡过夜后匀浆,称取样品 10 g,取 2 g 氯化钠放入 20 mL 顶空瓶内,平衡 30 min 后,40 °C 萃取 40 min。

### 1.3.6.2 GC-MS 条件

电子电离源的电子能量为 70 eV, 进样口温度 260 °C, 离子源温度 230 °C, 四极杆温度 150 °C。辅助加热温度 250 °C, 扫描范围 35~550 a.m.u。不分流进样, 载气为氦气, 流量 1 mL/min, 升温程序: 40 °C 保持 5 min, 3 °C/min 升至 120 °C 保持 5 min, 10 °C/min 升至 250 °C, 保持 10 min。

### 1.4 数据分析

所有试验进行 3 次。数据表示为平均值±标准差, 采用 SPSS 19.0 对数据进行统计分析, 用显著性分析 (Tukey's honestly significant difference, Tukey HSD) 检验对数据进行分析。处理结果的差异在  $P < 0.05$  被认为显著, 采用 Origin 2018 软件分析显著性。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同因素对赭曲霉毒素 A 降解效果的影响

#### 2.1.1 OTA 标准曲线

通过 UPLC 法定定得出峰面积, 并且进行标准曲线的绘制如图 2 所示。

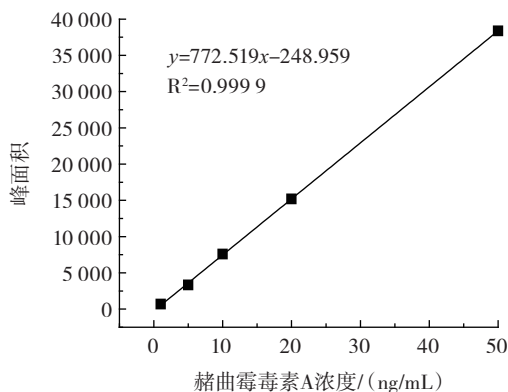


图 2 OTA 标准曲线

Fig.2 OTA standard curve

由图 2 可知, 标准品 OTA 浓度与峰面积呈线性相关 ( $R^2=0.9999$ ), 且线性关系良好, 线性回归方程  $y=772.519x-248.959$  (式中:  $x$  为标准品 OTA 浓度;  $y$  为峰面积)。

#### 2.1.2 不同处理时间对赭曲霉毒素 A 降解效果的影响

不同处理时间对赭曲霉毒素 A 降解效果的影响如图 3 所示。

由图 3 可知, 在试验设定范围内, 随着低温等离子体放电时间的延长, OTA 降解率呈明显上升趋势。处理 3 min 时 OTA 降解率仅  $(81.52 \pm 0.38)\%$ , 在 5 min 时 OTA 在相同条件下的降解率达到  $(90.79 \pm 0.43)\%$ , 在处理 10 min 时 OTA 的降解率为  $(99.12 \pm 0.01)\%$ 。可见, 当放电电压与 OTA 初始浓度一定时, 在 0~10 min 的处理时间内, 处理时间越长 OTA 的降解效果越好, 且

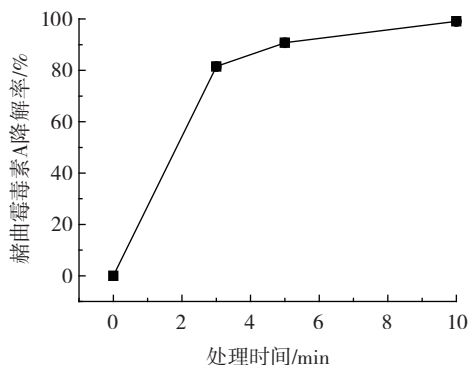


图 3 不同处理时间对赭曲霉毒素 A 降解效果的影响

Fig.3 Effect of different treatment times on the degradation of OTA

处理时间从 3 min 增长至 5 min 时, 处理效果相较于 5 min 增长至 10 min 时降解速率明显提高。

#### 2.1.3 不同赭曲霉毒素 A 初始浓度对其降解效果的影响

不同赭曲霉毒素 A 初始浓度对其降解效果的影响如图 4 所示。

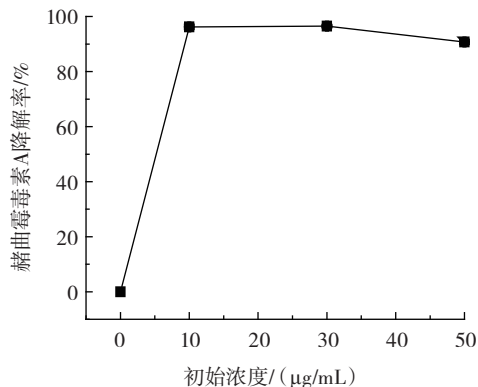


图 4 不同赭曲霉毒素 A 初始浓度对其降解率的影响

Fig.4 Effect of different OTA initial concentrations on its degradation rate

由图 4 可知, 在试验设定范围内, 随着 OTA 初始浓度的增大, OTA 降解率呈先上升后下降趋势。初始浓度为 10、30  $\mu\text{g/mL}$  的 OTA 降解率高达  $(96.26 \pm 0.45)\%$ 、 $(96.52 \pm 0.13)\%$ , 初始浓度为 50  $\mu\text{g/mL}$  的 OTA 在相同条件下的降解率仅为  $(90.79 \pm 0.43)\%$ 。可见, 当放电电压与处理时间一定时, OTA 溶液在 10~50  $\mu\text{g/mL}$  范围内时, OTA 的浓度越低降解效果越好。这与张岩等<sup>[28]</sup>对乙腈中黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 降解的研究相似。

#### 2.1.4 不同放电电压对赭曲霉毒素 A 降解效果的影响

不同放电电压对赭曲霉毒素 A 降解效果的影响如图 5 所示。

由图 5 可知, 在试验设定范围内, 随着低温等离子体放电电压的增大, OTA 降解率呈明显上升趋势。放

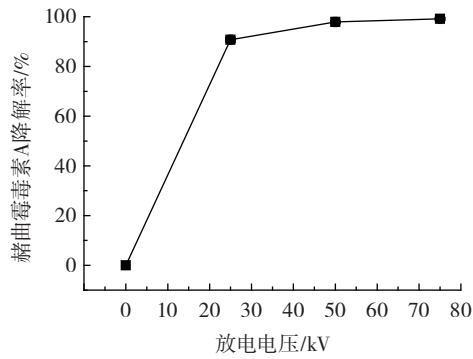


图5 不同放电电压对 OTA 降解率的影响

Fig.5 Effect of different discharge voltages on the degradation rate of OTA

表1 不同时间处理后无核白葡萄干品质的对比

Table 1 Comparison of the quality of seedless white raisins after different time treatments

处理时间/min	可滴定酸含量/(mg/g)	还原糖含量/%	总糖含量/%	单宁含量/%	V <sub>c</sub> 含量/(mg/100g)	褐变度/%	水分活度(A <sub>w</sub> )	水分含量/%
0	4.625±0.082 <sup>a</sup>	27.172±0.018 <sup>a</sup>	73.824±0.441 <sup>a</sup>	0.073±0.003 <sup>a</sup>	7.486±0.216 <sup>a</sup>	0.144±0.001 <sup>a</sup>	0.204±0.001 <sup>a</sup>	4.03±0.16 <sup>a</sup>
3	4.656±0.136 <sup>a</sup>	27.172±0.031 <sup>a</sup>	73.604±0.315 <sup>a</sup>	0.075±0.001 <sup>a</sup>	7.562±0.111 <sup>a</sup>	0.144±0.003 <sup>a</sup>	0.213±0.007 <sup>a</sup>	4.08±0.22 <sup>a</sup>
5	4.688±0.054 <sup>a</sup>	27.182±0.007 <sup>a</sup>	73.609±0.564 <sup>a</sup>	0.073±0.003 <sup>a</sup>	7.343±0.120 <sup>a</sup>	0.145±0.001 <sup>a</sup>	0.191±0.001 <sup>a</sup>	4.00±0.32 <sup>a</sup>

注:同列相同小写字母表示未出现显著性差异,  $P>0.05$ 。

体处理 3、5 min 后,无核白葡萄干的各项品质没有发生改变且均没有显著性差异( $P>0.05$ ),这些结果与用低温等离子体处理黄瓜表面的结果相似<sup>[29]</sup>,说明低温放电等离子体处理不会使食品理化指标发生改变。

### 2.3 不同时间低温放电等离子体处理对无核白葡萄

干电压为 25 kV 时 OTA 降解率为(90.79±0.43)%,放电电压为 50、75 kV 时 OTA 在相同条件下的降解率达到(97.89 ± 0.11)%、(99.21±0.01)%。可见,当处理时间与 OTA 初始浓度一定时,在 25~75 kV 的放电电压范围内,放电电压越大 OTA 的降解效果越好。

### 2.2 不同时间低温放电等离子体处理对无核白葡萄干理化指标的影响

为研究短时间 OTA 快速降解对无核白葡萄干品质的影响,采用低温放电等离子体对无核白葡萄干处理 0、3、5 min。经过 0、3、5 min 低温放电等离子体处理后的无核白葡萄干品质对比见表 1。

由表 1 可知,无核白葡萄干经过低温放电等离子

### 干色泽的影响

经过低温放电等离子体以 25 kV 的放电电压处理 0、3、5 min 后的无核白葡萄干的色泽变化如表 2 所示。对照样品是未经低温放电等离子体处理的无核白葡萄干。

表2 不同时间低温放电等离子体处理后无核白葡萄干色泽的对比

Table 2 Color comparison of seedless white raisins after different times of low temperature discharge plasma treatment

处理时间	L*	a*	b*	C*	H*	$\Delta E^*_{ab}$
0	43.222±0.914 <sup>a</sup>	3.751±0.358 <sup>a</sup>	21.093±0.558 <sup>a</sup>	21.444±0.579 <sup>a</sup>	79.546±0.849 <sup>a</sup>	48.290±0.822 <sup>a</sup>
3	44.526±0.623 <sup>a</sup>	3.877±0.342 <sup>a</sup>	21.584±0.547 <sup>a</sup>	21.750±0.451 <sup>a</sup>	79.528±0.528 <sup>a</sup>	49.072±0.348 <sup>a</sup>
5	43.969±0.384 <sup>a</sup>	3.914±0.257 <sup>a</sup>	21.269±0.530 <sup>a</sup>	21.875±0.598 <sup>a</sup>	79.833±1.155 <sup>a</sup>	49.697±0.719 <sup>a</sup>

注:同列相同小写字母表示未出现显著性差异,  $P>0.05$ 。

由表 2 可知,色度 C\* 从 21.444 升至 21.875,意味着无核白葡萄干的色泽变得饱和。色相角 H\* 从 79.546 增加到 79.833,表明无核白葡萄干经过低温等离子体处理后色相角更加趋近于黄色。总色差  $\Delta E^*_{ab}$  从 48.290 上升至 49.697,这意味着无核白葡萄干的总色差有略微的提升。低温放电等离子体处理无核白葡萄干后色泽指标均有略微的提升,但并未出现显著性差异( $P>0.05$ ),说明无核白葡萄干经过低温放电等离子体处理后仍保持较为良好的色泽,不会随着处理时间的延长而发生改变。

### 2.4 不同时间低温放电等离子体处理对葡萄干挥发性化合物的影响

挥发性物质的定性及定量通过参考质谱数据库,并通过保留时间对挥发性物质进行定性<sup>[30]</sup>,无核白葡

萄干共检测出 31 种挥发性物质,结果如表 3 所示。

由表 3 可知,无核白葡萄干中挥发性成分较为丰富,主要由醛类、酮类、酯类、醇类、酸类、烷烃类以及杂环化合物等组成。不同时间低温放电等离子体处理后无核白葡萄干中香气成分主要为酸类物质、醛类物质、醇类物质、酮类物质组成。其中甲酸、3-甲基丁酸、乙酸、3-甲基丁醛、己醛、(Z)-2-庚醛、3-甲基-2-丁醇、1-己醇、1-辛烯-3-醇 9 种物质为无核白葡萄干的主要风味物质<sup>[27]</sup>。

由表 3 可知,与 0 min 处理的样品相比,3、5 min 处理后无核白葡萄干中的大部分酸、醛、醇和酮类物质的相对含量未出现明显变化。无核白葡萄干经过低温放电等离子体处理后,酸类物质中 3-甲基丁酸、己酸、辛酸出现明显的下降,而甲酸、戊酸、2-乙基己酸出现

表3 低温放电等离子体处理对无核白葡萄干挥发性化合物的效果  
Table 3 Volatile compounds of seedless white raisins treated by low temperature discharge plasma

种类	名称	保留时间/ min	相对含量/%			
			0 min	3 min	5 min	
酸类 物质	甲酸	1.692	8.31	12.43	12.07	
	乙酸	2.401	40.60	45.54	42.57	
	3-甲基丁酸	8.301	3.22	2.73	1.98	
	戊酸	10.081	0	1.79	1.76	
	己酸	15.600	10.47	7.16	6.54	
	庚酸	19.361	0.71	0.86	0.63	
	2-乙基己酸	21.293	0	0.41	0.63	
	辛酸	23.919	0.41	0.40	0	
醛类 物质	3-甲基丁醛	3.329	2.06	2.14	2.03	
	己醛	5.907	6.56	6.65	5.90	
	(Z)-2-庚醛	12.711	4.30	4.11	2.57	
	苯乙醛	17.011	0	0	0.44	
	1-乙基-1H-吡咯-2-羧醛	17.305	0.47	0.54	0.44	
	(E)-2-辛烯醛	17.810	0.47	0.43	0.31	
	壬醛	20.112	0.91	1.62	1.13	
	癸醛	25.063	0	0.40	0	
	醇类 物质	3-甲基-2-丁醇	3.468	3.45	2.16	4.03
		3-甲基-1-丁醇	4.152	0	0.69	0
1-戊醇		5.052	0	0.80	0.50	
1-己醇		8.750	3.70	2.97	2.64	
1-辛烯-3-醇		13.916	4.27	3.05	2.18	
2-乙基-1-己醇		16.456	0.55	0.65	0.63	
(E)-2-辛烯-1-醇		18.389	1.59	1.13	0.78	
2-辛烯-1-醇		18.444	0.67	1.13	0.78	
酮类 物质		6-甲基-5-庚烯-2-酮	14.305	1.47	1.00	0.98
		3,4-二甲基-2,5-呋喃二酮	16.877	1.14	0.94	0.70
	2,6-二叔丁基-4-羟基-4-甲基环己-2,5-二烯-1-酮	38.033	0.34	1.29	1.29	
	5-羟基-2,2,6,6-四甲基-4-丙酰环己烯-4-烯-1,3-二酮	39.609	0.45	0.43	0.45	
其他 物质	甲氧基苯基-胍	10.720	1.84	1.77	2.00	
	3,5,5-三甲基-2-己烯	13.618	1.87	1.97	1.59	
	丁二酸二异丙酯	28.137	0.58	0.42	0.47	

明显上升。其他物质中己醛、(Z)-2-庚醛、1-己醇、1-辛烯-3-醇、(E)-2-辛烯-1-醇、2,6-二叔丁基-4-羟基-4-甲基环己-2,5-二烯-1-酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮、3,4-二甲基-2,5-呋喃二酮发生变化,可能是因为无核白葡萄干经过不同时间低温放电等离子体处理其中各类物质发生相互转换。其他的挥发性化合物均得到了较好地保持,未出现明显变化。

### 3 讨论与结论

本研究采用低温放电等离子体对 OTA 进行降解,并研究其对无核白葡萄干品质的影响。结果表明,低温放电等离子体不同处理条件对 OTA 的降解效果显

著。随着低温等离子体放电时间的增长 OTA 降解率增高,OTA 经 25 kV 等离子体处理 10 min,50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的 OTA 降解率可达 99.12%;OTA 溶液在 10~50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内时,初始浓度越低 OTA 降解率越高,OTA 经 25 kV 等离子体处理 5 min,10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的 OTA 降解率可达 96.26%;放电电压对 OTA 降解率影响最为明显,随着低温等离子体放电电压的增大,OTA 降解率不断增大,OTA 经 75 kV 等离子体处理 5 min,50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的 OTA 降解率可达 99.21%。低温放电等离子体处理对无核白葡萄干的理化性质、蛋白浓度、色差均未产生显著影响( $P>0.05$ );与 0 min 处理的样品相比,3、5 min 处理后无核白葡萄干中的大部分酸、醛、醇和酮类物质的相对含量未出现明显变化,其中个别酸类物质含量出现明显下降或上升,一些物质有略微的变化,其余挥发性化合物均得到了较好地保持。这些结果表明低温放电等离子体可以有效地降解 OTA,并能保持无核白葡萄干的理化性质及色泽和香气。本研究对低温放电等离子体灭活 OTA 进行探究,后续还需要进一步优化试验过程,并对降解产物进行分析,为低温放电等离子体在食品杀菌中应用及安全性评价提供重要依据。

### 参考文献:

- [1] 樊丁宇,谢辉,闫鹏,等.葡萄干品质指标探讨及因子分析[J].西北农业学报,2012,21(3):137-141.  
FAN Dingyu, XIE Hui, YAN Peng, et al. Qualitative indexes and factor analysis of raisin[J]. Acta Agriculturae Boreali-Occidentalis Sinica, 2012, 21(3): 137-141.
- [2] 赵金海.葡萄干酿制白葡萄酒生产工艺研究[J].农产品加工(学刊),2011(6):76-78.  
ZHAO Jinhai. Production process of brewing white wine by raisins [J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2011(6): 76-78.
- [3] 张晓旭,马丽艳,杨丽丽,等.  $C_{18}$  固相萃取柱-高效液相色谱法测定葡萄干中赭曲霉毒素 A[J].分析实验室,2012,31(7):64-67.  
ZHANG Xiaoxu, MA Liyan, YANG Lili, et al. Determination of ochratoxin A in raisins by SPE-HPLC-FLD[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2012, 31(7): 64-67.
- [4] 吕斐,马民安,王志宏,等.液相色谱-串联质谱法测定葡萄干中赭曲霉毒素 A 含量[J].农产品加工,2016(13):51-54.  
LV Fei, MA Min'an, WANG Zhihong, et al. Determination of ochratoxin A in raisin by LC-MS-MS[J]. Farm Products Processing, 2016 (13): 51-54.
- [5] 贾欣,徐诗涵,梁志宏,等.赭曲霉毒素 A 的微生物脱毒研究进展[J].生物技术通报,2014(12):18-23.  
JIA Xin, XU Shihan, LIANG Zhihong, et al. Bio-detoxification of ochratoxin A by microorganism[J]. Biotechnology Bulletin, 2014 (12): 18-23.
- [6] 李异凡.高压低温处理对牛奶杀菌效果及品质影响的研究[D].杭州:浙江大学,2022.  
LI Yifan. Study on the influence of high pressure and low temperature treatment on sterilization effect and quality of milk[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022.
- [7] 阎若萍,王易芬,涂桂飞,等.工业微波灭菌技术在食品加工领

- 域的研究进展[J]. 食品工业科技, 2018, 39(8): 302-308.
- YAN Ruoping, WANG Yifen, TU Guifei, et al. Development of industrial microwave sterilization technology in food processing[J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(8): 302-308.
- [8] HOSSEINI S I, FARROKHI N, SHOKRI K, et al. Cold low pressure O<sub>2</sub> plasma treatment of *Crocus sativus*: An efficient way to eliminate toxicogenic fungi with minor effect on molecular and cellular properties of saffron[J]. Food Chemistry, 2018, 257: 310-315.
- [9] BAO X W, WANG Z R, ZHANG W L, et al. Modeling the effect of initial cell concentration and soluble solids on the plasma inactivation of yeast in apple juices[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 151: 112227.
- [10] SIDDIQUE S S, HARDY G E St J, BAYLISS K L. Cold plasma: A potential new method to manage postharvest diseases caused by fungal plant pathogens[J]. Plant Pathology, 2018, 67(5): 1011-1021.
- [11] 周煜, 蔡瑞, 岳田利, 等. 低温等离子体在食品中杀灭微生物与降解真菌毒素研究进展[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(14): 209-218.
- ZHOU Yu, CAI Rui, YUE Tianli, et al. Research progress of cold plasma in killing microorganisms and degrading mycotoxins in food [J]. Food Research and Development, 2020, 41(14): 209-218.
- [12] CHIZOBA EKEZIE F G, SUN D W, CHENG J H. A review on recent advances in cold plasma technology for the food industry: Current applications and future trends[J]. Trends in Food Science & Technology, 2017, 69: 46-58.
- [13] 张文乐, 岳田利, 周嘉佳, 等. 沿面放电等离子体对苹果汁中耐高渗酵母的杀灭效果[J]. 食品科学, 2021, 42(19): 164-169.
- ZHANG Wenle, YUE Tianli, ZHOU Jiajia, et al. Inactivation of *Zygosaccharomyces rouxii* in apple juice by surface discharge plasma [J]. Food Science, 2021, 42(19): 164-169.
- [14] 潘春青, 岳田利, 王铁成, 等. 气体沿面放电低温等离子体对扩展青霉孢子杀灭效果[J]. 食品科学, 2017, 38(21): 1-7.
- PAN Chunqing, YUE Tianli, WANG Tiecheng, et al. Killing effect of low-temperature plasma generated by gas phase surface discharge on *Penicillium expansum* spores[J]. Food Science, 2017, 38(21): 1-7.
- [15] 朱士臣, 陈小草, 柯志刚, 等. 低温等离子体技术及其在水产品加工中的应用[J]. 中国食品学报, 2021, 21(10): 305-314.
- ZHU Shichen, CHEN Xiaocao, KE Zhigang, et al. Non-thermal plasma technology and its applications in aquatic products processing[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(10): 305-314.
- [16] DASAN B G, MUTLU M, BOYACI I H. Decontamination of *Aspergillus flavus* and *Aspergillus parasiticus* spores on hazelnuts via atmospheric pressure fluidized bed plasma reactor[J]. International Journal of Food Microbiology, 2016, 216: 50-59.
- [17] DEVI Y, THIRUMDAS R, SARANGAPANI C, et al. Influence of cold plasma on fungal growth and aflatoxins production on groundnuts[J]. Food Control, 2017, 77: 187-191.
- [18] OUF S A, BASHER A H, MOHAMED A A H. Inhibitory effect of double atmospheric pressure argon cold plasma on spores and mycotoxin production of *Aspergillus niger* contaminating date palm fruits[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2015, 95(15): 3204-3210.
- [19] LI J, WANG T C, LU N, et al. Degradation of dyes by active species injected from a gas phase surface discharge[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2011, 20(3): 034019.
- [20] WANG T C, QU G Z, REN J Y, et al. Organic acids enhanced decoloration of azo dye in gas phase surface discharge plasma system [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 302: 65-71.
- [21] WANG Y, WANG Z R, YUAN Y H, et al. Application of gas phase surface discharge plasma with a spray reactor for *Zygosaccharomyces rouxii* LB inactivation in apple juice[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2019, 52: 450-456.
- [22] WANG Y, WANG T C, YUAN Y H, et al. Inactivation of yeast in apple juice using gas-phase surface discharge plasma treatment with a spray reactor[J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 97: 530-536.
- [23] 郭东权, 王娴, 董威杰, 等. 电子束辐照对玉米品质及赭曲霉毒素 A 降解效果的探讨[J]. 中国粮油学报, 2018, 33(5): 76-81.
- GUO Dongquan, WANG Xian, DONG Weijie, et al. Effects of electron beam irradiation on corn quality and degradation of ochratoxin A[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2018, 33(5): 76-81.
- [24] 姚娜娜, 车凤斌, 张婷, 等. 不同预处理对提高大果沙棘热风干燥效果的对比分析[J]. 现代食品科技, 2020, 36(8): 211-219, 22.
- YAO Nana, CHE Fengbin, ZHANG Ting, et al. Comparative analysis of different pretreatment on improving hot air drying effect of seabuckthorn(*Hippophae rhamnoides* L.)[J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(8): 211-219, 22.
- [25] 张辉, 王倩, 张政, 等. 不同贮温对巴旦木贮期品质的影响[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(8): 185-188.
- ZHANG Hui, WANG Qian, ZHANG Zheng, et al. Effects of different storage temperature on the quality of almond[J]. Food Research and Development, 2016, 37(8): 185-188.
- [26] 陈明俊, 舒启琼, 徐建飞, 等. 抗褐变马铃薯品种(系)鉴定与筛选[J]. 作物学报, 2020, 46(8): 1208-1216.
- CHEN Mingjun, SHU Qiqiong, XU Jianfei, et al. Identification and selection for anti-browning potato varieties(lines)[J]. Acta Agronomica Sinica, 2020, 46(8): 1208-1216.
- [27] 张文娟, 黄瑞彬, 徐秀娟, 等. 新疆葡萄干挥发性成分差异化信息分析研究[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(3): 4-9.
- ZHANG Wenjuan, HUANG Ruibin, XU Xiujian, et al. Analysis of the differences of volatile components in Xinjiang raisins[J]. Food Research and Development, 2016, 37(3): 4-9.
- [28] 张岩, 王安妮, 肖军霞, 等. 低温射频等离子体降解乙腈中黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 的效果与途径分析[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(2): 80-85, 91.
- ZHANG Yan, WANG Anni, XIAO Junxia, et al. Effect and pathway analysis of aflatoxins B<sub>1</sub> in degradation of acetonitrile-dissolved by low temperature radio frequency plasma[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2015, 30(2): 80-85, 91.
- [29] 孙艳, 张志伟, 王世清. 常压低温等离子体对黄瓜表面大肠杆菌杀菌效果及品质的影响[J]. 粮油食品科技, 2018, 26(1): 61-67.
- SUN Yan, ZHANG Zhiwei, WANG Shiqing. Effect of atmospheric pressure low temperature plasma on sterilization rate of *Escherichia coli* on sliced cucumber surface and quality attributes[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2018, 26(1): 61-67.
- [30] 李杰, 王雨, 刘欢, 等. 7 个桃品种品质测定及挥发性香气成分分析[J]. 江西农业学报, 2021, 33(8): 46-52.
- LI Jie, WANG Yu, LIU Huan, et al. Quality determination and volatile aroma components analysis of seven peach varieties[J]. Acta Agriculturae Jiangxi, 2021, 33(8): 46-52.