

辉光放电等离子体(GDP)对苹果汁中 棒曲霉素(PAT)降解效果及对风味物质的影响

李昭弟 王婷 李琬 唐宏升 龙海涛 许卫兵 蒲陆梅
(甘肃农业大学理学院 兰州 730000)

摘要 棒曲霉素(PAT)是苹果汁中最常见的真菌毒素,对消费者健康和经济发展有很大危害,本文研究了辉光放电等离子体(Glow discharge plasma, GDP)对苹果汁中 PAT 的降解作用及对苹果汁风味物质的保护作用。结果表明:当直流电压为 550 V、电流范围为 10~90 mA 时, GDP 处理苹果汁 15 min 时 PAT 降解率达到 92.89%,在 30 min 内,可溶性固形物和酚类物质无明显变化,电导率、氧化还原电位、色值略升高, pH 略有降低;20 min 后利用气相色谱质谱联用仪(Gas chromatography and mass spectrometry, GC-MS)可在苹果汁中检测出 38 种风味物质,其中包括酯类 8 种,醇类 7 种,醛酮类 20 种和 3 种其他类,且比原苹果汁增加了苯乙酮和 6,10-二甲基-5,9-十一双烯-2-酮,前者具有似甜香味,后者具有香精油的味道,使苹果汁味道更加鲜美。该研究结果可为 GDP 降解苹果汁中 PAT 和对苹果汁风味物质的保护作用提供依据。

关键词 辉光放电等离子体, 苹果汁, 降解, 棒曲霉素, 风味物质

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0048

引用该文:

李昭弟,王婷,李琬,等.辉光放电等离子体(GDP)对苹果汁中棒曲霉素(PAT)降解效果及对风味物质的影响[J].辐射研究与辐射工艺学报,2023,41(6):060403. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0048.

LI Zhaodi, WANG Ting, LI Wan, *et al.* Degradation of patulin and effect of flavor component in apple juice by glow discharge plasma(GDP)[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2023, 41(6): 060403. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0048.



Degradation of patulin and effect of flavor component in apple juice by glow discharge plasma (GDP)

LI Zhaodi WANG Ting LI Wan TANG Hongsheng LONG Haitao XU Weibing PU Lumei
(College of Science, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT Patulin is the most common mycotoxins present in apple juice, and is very harmful to consumer health and economic development. Herein, we investigated the degradation of patulin and promotion of flavor component in apple juice by glow discharge plasma (GDP). The results showed that when the DC voltage was 550 V and the current range was 10–90 mA, the degradation rate of Patulin in apple juice reached 92.89% after treatment

基金资助: 国家自然科学基金(31860472)资助

第一作者: 李昭弟,女,1996年9月出生,2021年于甘肃农业大学获得学士学位,现为甘肃农业大学硕士研究生,化学专业

通信作者: 蒲陆梅, 博士生导师, E-mail: pulm@gsau.edu.cn

收稿日期: 初稿 2023-05-30; 修回 2023-08-12

Supported by National Natural Science Foundation of China (31860472)

First author: LI Zhaodi (female) was born in September 1996, and obtained her bachelor's degree from Gansu Agricultural University in 2021. Now she is a graduate student at Gansu Agricultural University, majoring in chemistry

Corresponding author: PU Lumei, doctoral supervisor, E-mail: pulm@gsau.edu.cn

Received 30 May 2023; accepted 12 August 2023

by glow discharge plasma for 15 min. After 30 min of GDP treatment, no significant change in the soluble solids and phenols of apple juice was observed, while the electrical conductivity, redox potential, and the color value of apple juice increased, with a slight decrease in pH. After 20 min of GDP treatment, 38 compounds were detected in apple juice by gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS), including 8 esters, 7 alcohols, 20 aldehydes and ketones, and 3 others. Two new components, viz. acetophenone and 6,10-dimethyl-5,9-undecene-2-one were detected compared with the control; both are sweet and fragrant essential oils, which could make the apple juice taste more delicious. The results of this study can provide the basis for applying GDP in the degradation of patulin and promotion of flavor components in apple juice.

KEYWORDS Glow discharge plasma, Apple juice, Degradation, Patulin, Flavor component

CLC TL99

苹果汁是在世界各地所有果汁中消费最频繁的一种。苹果的很大一部分是为了每年加工成果汁，苹果汁有其独特的风味和品质^[1]。苹果汁主要由葡萄糖、蔗糖、果糖组成，糖在果汁中占8%~12%^[2]，而蔗糖可以快速转化为人体容易吸收的葡萄糖和果糖。其次苹果汁中含有苹果酸、抗氧化性强的维生素C、多酚化合物等物质，具有吸收氨基酸、减脂、抗衰老、防癌和预防心血管疾病等功效^[3]，现在有大量科学研究表明，苹果汁会加速肠道蠕动，若肠道不正常蠕动时，苹果汁会在肠道内产生气体来加速肠道蠕动，当肠道受到食物刺激时，可以饮用苹果汁达到减轻刺激的目的^[4]。苹果汁具有改善人类健康的潜力，例如，有助于预防心血管疾病、糖尿病、炎症和癌症，它们可以提高免疫力，对抗压有积极作用，并且含有许多对人体有益的成分^[5-6]。因此，苹果汁越来越受到生产商的关注。

苹果汁中通常检测到棒曲霉素(Patulin, PAT)，PAT的化学名称为4-羟基-4H-呋[3,2-c]吡喃-2(6H)-酮，属于酮类化合物，是由青霉菌、曲霉菌和丝衣霉菌^[7]等许多丝状真菌产生的霉菌毒素，是一种强效致癌物，引起人类健康问题和食品安全问题。PAT的化学结构如图1所示，PAT水溶性好和热稳定性高，很容易在普通食品加工中进入和积累^[8]，因此难以通过热处理去除。许多研究表明，PAT具有诱变、基因毒性、免疫毒性、致畸和细胞毒性等作用，因此，世界卫生组织确定了果汁中PAT的最高允许水平是50 μg/L，如果苹果汁中PAT超过这个限值会对消费者健康带来巨大危害。一般来说，消除PAT的方法包括物理法、化学法以及生物法，但是它们都具有安全性问题、营养质量可能损失、化学危害、功效有限和成本高等缺点，不能理想地降解或去除食品中的PAT^[9]。

因此，急需寻找一个新颖的、效果良好的非热技术去除苹果汁中的PAT，并确定这些技术在商业水平上的实际应用和对苹果汁风味物质的保护。

辉光等离子体(Glow discharge plasma, GDP)是一种新兴的电化学高级氧化技术，它是在高压电的作用下产生的羟基自由基、氢离子、过氧化氢等高活性的粒子，这些粒子进攻有机物的特定基团，破坏有机物中的相应化学键，进行一系列的化学反应，最终将其降解为二氧化碳与水^[10]。利用GDP降解生物毒素是一种绿色环保的技术，不会对环境造成二次污染。迄今为止，有关GDP降解水体中有机污染物^[11]的研究较多，但对食品中PAT降解的报道较少。因此，本文研究了GDP对苹果汁中PAT的降解效果及对苹果汁风味物质的保护作用，研究结果为GDP去除苹果汁中PAT和苹果汁风味物质的保护作用提供依据。

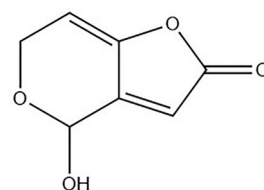


图1 棒曲霉素化学结构式
Fig.1 Chemical structure of patulin

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

无水硫酸钠，分析纯，天津市大茂化学试剂厂；棒曲霉素标准品，北京泰乐祺科技有限公司；苹果(红富士)，甘肃省天水县；乙腈，色谱纯，山东禹王和天下新材料有限公司；生化试剂福林酚，源叶生物科技有限公司；冰乙酸，色谱纯，天津市大茂化学试剂厂；甲基紫，分析纯，上海

中泰化学试剂有限公司；没食子酸，分析纯，上海中泰化学试剂有限公司；

DH1722A-6型直流稳压稳流电源，北京大华无线电仪器厂；FL 2200-2液相色谱系统，中国浙江福立分析仪器有限公司；UV-1780紫外可见分光光度计，岛津仪器(苏州)有限公司；RE-2000B旋转蒸发器，上海亚荣生化仪器厂；GCMS-QP2020NX型气相色谱质谱仪，日本京都株式会社岛津制作所。图2为接触辉光放电等离子体实验装置示意图。

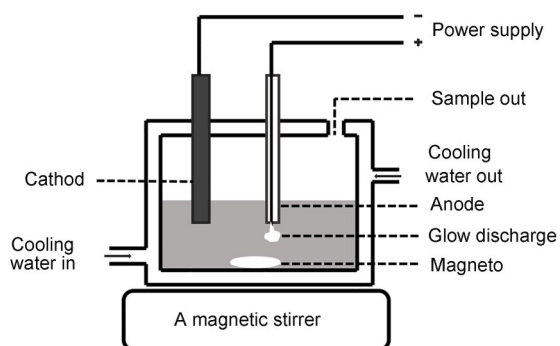


图2 实验装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of the experimental apparatus

1.2 方法

1.2.1 苹果汁的制备

挑选成熟无霉变的苹果鲜果，经清洗、沥干、去萼、去蒂、切分后在0.1%食盐水中浸泡5 min，榨汁后4层纱布过滤，52 °C下用0.05 g/L果胶酶解(简称灭酶)2 h，最后在4 °C环境下8 000 r/min离心15 min后取上清液，于4 °C下冷藏备用。

1.2.2 PAT标准储备液及标准液的制备

将10 mg PAT溶解于100 mL乙腈中，得到100 mg/L的PAT标准储备液，并储藏于-20 °C备用。用pH=4的乙酸溶液将100 mg/L PAT标准储备液分别稀释成浓度为3 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L和20 mg/L PAT标准液，用HPLC进行检测，绘制标准曲线。峰面积与PAT浓度的线性关系： $y=96.891 6x-68.070 89$ ($R^2=0.999$)。

1.2.3 PAT的提取与净化

取10 mL苹果汁样品于50 mL离心管中，加入10 mL乙酸乙酯，涡旋5 min，使其充分混匀后转入125 mL梨形分液漏斗中静置分层。将水层再用乙酸乙酯重复提取两次，弃去水层，合并乙酸乙酯提取液。加入5 mL碳酸钠溶液(14 g/L)，立即涡旋5 min使其充分摇匀，静置分层，净化操作尽可能在2 min之内完成。再加入5 mL乙酸乙酯提

取碳酸钠水层一次，弃去水层，合并乙酸乙酯提取液，加入200 μ L冰乙酸，在40 °C水浴中用旋转蒸发器减压蒸发至干，用2 mL乙酸溶解残留物，再加入3 mL乙腈，混合后待净化，在净化液中加入20 μ L的乙酸，最后于40 °C下用氮气缓缓吹至近干。加入pH=4.0的乙酸缓冲液溶定容至1 mL，涡旋30 s溶解残留物，过0.25 μ m滤膜，收集滤液于进样小瓶中以备进样。

1.2.4 PAT的测定方法

按照GB5009.185—2016《中华人民共和国国家标准》测定^[12]，条件稍作修改。色谱柱：Ultimate XB-C18反相柱；柱温是30 °C；流动相比例是乙腈：水(10:90, V/V)；流动相洗脱流速为1 mL/min；检测器为紫外检测器(DAD)，波长276 nm；样品进样量为20 μ L。

1.2.5 GDP降解苹果汁中的PAT

取50 mL含有15 mg/L PAT的苹果原汁于三口烧瓶中，在直流电压为550 V、电流范围为10~90 mA的条件下用GDP处理30 min；进行PAT的提取与含量测定；调节苹果汁pH=4和pH=5，在相同条件下进行PAT的提取与含量测定；每组重复三次，研究GDP在不同pH条件下对苹果汁中PAT的降解作用，降解率 η 的计算公式如(1)式。

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中： C_0 表示溶液中PAT的初始浓度，mg/L； C_e 表示溶液中PAT的平衡浓度，mg/L；

1.2.6 苹果汁风味物质与总酚含量测定

风味物质的测定：采用顶空固相微萃取(HS-SPME)技术提取苹果汁中的挥发性成分^[13]。称取1.5 g NaCl置于顶空瓶中，加入8 mL降解的苹果汁，最后加入50 μ L浓度为0.081 6 mg/mL的2-甲基-3-庚酮作为内标物，用聚四氟乙烯隔垫密封。45 °C下平衡15 min，保持45 °C顶空萃取30 min后，插入GC进样口以不分流模式解吸附5 min，240 °C下进行解吸。GC使用色谱柱为DB-5毛细管柱，升温程序为40 °C保持3 min，以3 °C/min升至90 °C保留时间为0 min，以6 °C/min升至240 °C保留时间为5 min，载气(He)流速为1.2 mL/min，手动进样，不分流模式。MS使用电子电离离子源，电子能量70 eV，质谱接口温度250 °C，离子源温度250 °C，质量扫描范围(m/z)为35~450 kg/C，检测器电压350 V，扫描频率为1 Hz，溶剂延迟时间4 min。采用内标法进行定性定量分析，风味物质的相对

含量按照公式(2)进行计算。

$$\rho = \frac{A_i}{A_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中： A_i 表示各组分析物质的峰面积； A_s 表示所有物质的总峰面积。

总酚含量的测定：采用福林-肖卡法测定，参照丁明等^[14]的方法，取不同体积的100 mg/L没食子酸标准溶液，用蒸馏水补充至1 mL，加5 mL福林试剂，涡旋涡旋使其充分摇匀，1 min后加入7.5%的碳酸钠溶液4 mL，涡旋使其充分混匀，蒸馏水定容至10 mL后置于水浴锅中，75 °C条件下反应10 min。立即冷却后测定765 nm处吸光度，用蒸馏水反应试管作为空白，调零，绘制标准曲线；样品测定取1 mL样液代替没食子酸标准溶液，其他测试条件同标准曲线的制备方法，测定样品的吸光度，按标准曲线计算样品中没食子酸的含量。

1.2.7 苹果汁理化指标的测定

可溶性固形物：参考JK Banach等^[15]的方法测定；电导率：DDS-11A数显电导率仪测定；氧化还原电位与pH：pHS-3C型酸度计测定；颜色：使用色度仪对苹果块和苹果汁进行颜色分析，数据在实验室系统中进行测量；并使用白色标准($L=93.97$ 、 $a=0.88$ 和 $b=1.21$)进行校准。测量参数 L (亮度)、 a (红色)和 b (黄色)，计算色度(h)、色调(T)和总色差(ΔE)比较处理和未处理的样品，公式(3)~(5)。所有的分析都进行了三次。

$$h = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (3)$$

$$T = \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \quad (4)$$

$$\Delta E = \sqrt{L^2 + a^2 + b^2} \quad (5)$$

1.2.8 羟基自由基浓度测定

采用张乃东^[16]的研究方法测定羟基自由基浓度的变化，分别配制0 mmol/L、0.001 mmol/L、0.002 5 mmol/L、0.005 mmol/L、0.010 mmol/L、0.015 mmol/L、0.020 mmol/L、0.025 mmol/L的甲基紫标准溶液，测定580 nm下吸光度，以甲基紫浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制标准曲线： $y=0.3018x-0.3323$ ($R^2=0.999$)；用GDP处理无PAT与含15 g/L PAT的0.01 mmol/L甲基紫溶液，其中溶剂为2 g/L Na_2SO_4 的去溶解氧水溶液，以0 min的处理液为参比，测定580 nm处吸光度，根据上述标准曲线计算出GDP处理后羟基自由基的浓度。

1.2.9 数据分析

所有实验均设三个重复，数据均为平均±标准差。数据间的显著性差异($p<0.05$)通过单因素方差分析，所有图表均使用OriginPro 2021进行整理。

2 结果与分析

2.1 GDP对苹果汁中PAT的降解作用

图3显示了10 mg/L的PAT标样、空白苹果汁和含10 mg/L苹果汁的色谱图，苹果汁本身的物质成分对PAT的测定干扰甚小，苹果汁中加PAT标准品的峰形与吸收强度基本保持不变，说明试验采用测定PAT的方法合适，能够准确灵敏的检测苹果汁中的PAT^[17]。

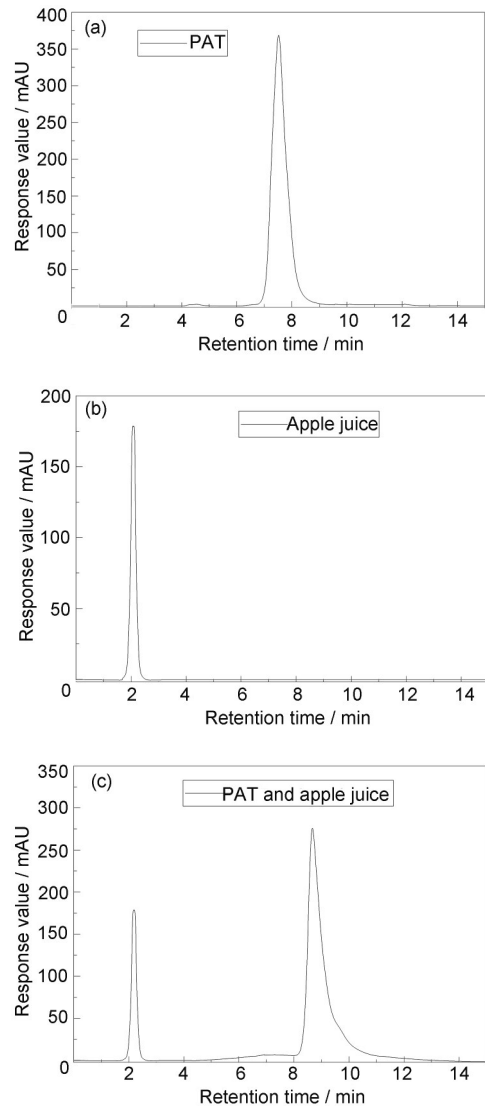


图3 PAT和苹果汁的高效液相色谱图
Fig.3 High performance liquid chromatography of patuli and apple juice

2.2 pH对GDP降解PAT降解率的影响

苹果汁的酸度会影响消费者口感，衡量酸度的指标是pH，监测苹果汁的pH非常重要，商品苹果汁的pH一般为3.0~5.0，本文研究了pH对GDP降解苹果汁中PAT的影响，结果如图4所示。

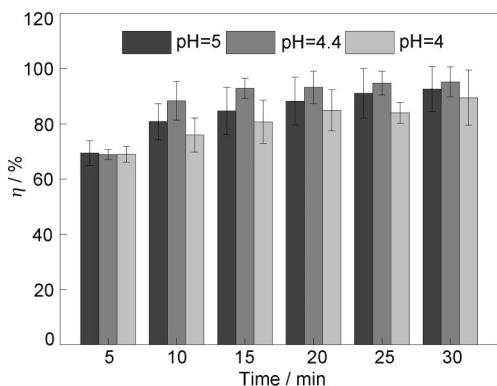


图4 pH对苹果汁中棒曲霉素降解率的影响
Fig.4 Effects of pH on degradation rate of patulin in apple juice

GDP处理5 min时，pH为5、4.4和4时的降解率无显著差别，降解率分别为69.45%、68.89%、69.00%；随着GDP处理时间的增加，pH=4.4的降解率均高于相同处理时间下其他pH苹果汁中PAT的降解率；GDP处理10 min时，pH=4.4的降解率达到88.36%，之后降解效果并没有显著增加，当处理时间达到30 min时，未检测到PAT，这与孙艳等^[9]报道的结果一致，根据中国国家标准，苹果产品中PAT的标准为50 μg/kg。由此表明，GDP处理苹果汁中PAT后，PAT在可接受标准范围内；原苹果汁pH下降解效果更好，降解率高达95.20%，表明原苹果汁pH条件下降解效果优于其他pH条件；据报道，紫外线照射(UV-C)可降低果汁中69.47%

的PAT（初始浓度为200 μg/L）^[18]，也有报道称，脉冲光降解(PL)6 min时，PAT降解率为96.27%^[7]，但均低于GDP所能达到的降解率。

2.3 GDP对苹果汁风味物质和总酚含量的影响

2.3.1 GDP对苹果汁风味物质的影响

风味是严重影响果汁质量感知和消费者偏好的感官特征之一^[19]，因此，在加工过程中保留果汁的风味物质是很重要的。表1是苹果汁风味物质的定性定量分析结果，GDP处理15 min后，苹果汁中2-甲基丁醇、正己醇和正己醛的相对含量分别增加了1.09%、1.48%和2.62%，说明GDP处理后对苹果汁中挥发性化学成分含量的影响较小。GDP处理20 min后比原苹果汁增加了苯乙酮与6,10-二甲基-5,9-十一双烯-2-酮两种新成分，前者具有似甜香味^[20]，后者具有香精油的味道^[21]，使其苹果汁味道更加鲜美。与超高压处理(HHP)相比^[22-24]，非热等离子体是新兴的处理技术。采用GC-MS法测定了苹果汁中的风味物质，图5显示了经GDP处理前后苹果汁的气相色谱-质谱总离子流色谱图主要结果表明：这些风味物质主要由碳氢化合物、酯、醇、醛、酸和其他类组成，GDP处理前苹果汁中酯类相对含量占67.83%，醇类相对含量占6.59%，醛酮类相对含量占21.39%，其他类风味物质相对含量占4.07%，在所有风味物质中，酯类的定量组分最高；从GDP处理20 min时苹果汁中分离出酯类8种，醇类7种，醛酮类20种，其他类风味化合物3种，物质成分与含量变化无显著变化，酯类的定量组分仍然最高。据报道，热杀菌的风味物质变化明显高于非热等离子体处理^[25-26]。

表1 苹果汁风味物质定性定量分析结果
Table 1 Qualitative and quantitative analysis results of Flavor Substances in apple juice

序号 No.	CAS号 CAS No.	化合物 Compounds	分子式 Chemical formula	相对分子质量 Relative molecular mass	相对含量 Relative content / %				
					0	5	10	15	20
醇类 Alcohols									
1	71-36-3	正丁醇 1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	74.12	-	-	-	-	0.3
2	78-70-6	芳樟醇 Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	0.09	0.13	0.17	-	-
3	111-87-5	辛醇 1-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	130.23	-	0.11	-	0.05	-
4	34995-77-2	反-A,A-5-三甲基-5-乙烯基四氢化-2-咪喃甲醇 Tetrahydro- $\alpha,\alpha,5$ -trimethyl-5-vinylfuran-2-methanol	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170.25	-	0.04	-	-	-

续表

序号 No.	CAS号 CAS No.	化合物 Compounds	分子式 Chemical formula	相对分子质量 Relative mole- cular mass	相对含量 Relative content / %				
					0	5	10	15	20
5	15356-70-4	DL-薄荷醇 D,1-menthol	C ₁₀ H ₂₀ O	156.27	0.06	-	-	-	-
6	5989-33-3	顺-Alpha,Alpha-5-三甲基-5-乙 基四氢呋喃-2-甲醇 Cis-alpha,alpha,5-trimethyl-5-vinyl- tetrahydrofuran-2-methanol	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170.25	-	-	-	0.10	0.09
7	137-32-6	2-甲基丁醇 2-methyl-1-butano	C ₅ H ₁₂ O	88.15	2.34	3.29	3.11	3.43	3.67
8	111-27-3	正己醇 1-Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	102.17	3.76	5.09	5.21	5.24	5.49
9	104-76-7	2-乙基乙醇 2-Ethylhexanol	C ₈ H ₁₈ O	130.23	0.19	0.18	-	-	-
10	03913-2-8	2-丁基-1-辛醇 2-Butyl-1-octanol	C ₁₂ H ₂₆ O	186.33	0.04	-	-	-	-
11	619-1-2	二氢香芹醇 Dihydrocarvol	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	-	0.10	-	-	-
12	6909-21-3	[1S,3R,5S,6R,(-)-胡萝卜 素-5-醇 [1S,3R,5S,6R,(-)]-Carane-5-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	0.11	-	-	-	-
总计 Total					6.59	8.94	8.49	8.82	9.55
醛类 Aldehyde									
1	66-25-1	正己醛 Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100.16	6.17	6.41	6.06	8.79	3.48
2	6728-26-3	反式-2-己烯醛 Trans-Hex-2-enal	C ₆ H ₁₀ O	98.14	0.13	-	-	-	-
3	112-31-2	癸醛 Decyl aldehyde	C ₁₀ H ₂₀ O	156.27	0.32	0.21	0.13	0.17	0.24
4	15764-16-6	2,4-二甲基苯甲醛 2,4-Dimethylbenzaldehyde	C ₉ H ₁₀ O	134.18	-	0.06	-	0.04	-
5	112-54-9	十二醛 Dodecyl aldehyde	C ₁₂ H ₂₄ O	184.32	-	0.04	0.06	0.04	-
6	17540-75-9	6-溴吲哚-3-甲醛 -Bromo indole-3-formaldehyde	C ₁₈ H ₃₀ O	262.43	-	-	-	-	0.05
7	1620-98-0	3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲 醛 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzal- dehyde	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	234.33	-	-	0.08	-	-
8	124-13-0	正辛醛 Octanal	C ₈ H ₁₆ O	128.21	-	-	0.16	0.09	0.08
9	23074-10-4	5-乙基-2-糠醛 5-Ethyl-2-furfural	C ₇ H ₈ O ₂	124.14	-	-	0.05	0.14	-
10	2548-87-0	E-2-辛烯醛 (E)-2-Octenal	C ₈ H ₁₄ O	126.20	-	-	-	0.33	0.28
11	20407-84-5	反-2-十二烯醛 (E)-dodec-2-enal	C ₁₂ H ₂₂ O	182.30	-	-	-	-	0.71
12	529-20-4	2-甲基苯甲醛 2-Methylbenzaldehyde	C ₈ H ₈ O	120.15	-	-	-	0.08	-
13	620-23-5	3-甲基苯甲醛 3-Methyl-benzaldehyd	C ₈ H ₈ O	120.15	-	-	-	-	0.21
14	124-19-6	壬醛 1-Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	142.24	-	0.37	-	-	-
15	505-57-7	2-己烯醛 hex-2-enal	C ₆ H ₁₀ O	98.14	13.18	13.71	12.01	10.47	7.58
16	620-2-0	5-甲基呋喃醛 5-Methyl furfural	C ₆ H ₆ O ₂	110.11	-	0.86	1.74	2.98	5.72
17	28785-6-0	4-丙基苯甲醛 4-Propylbenzaldehyde	C ₁₀ H ₁₂ O	148.20	-	0.04	0.06	-	-
18	75853-51-9	13-甲基十四醛 13-Methyltetradecanal	C ₁₅ H ₃₀ O	226.40	0.08	-	-	-	-
总计 Total					19.88	21.7	20.35	23.13	18.35

续表

序号 No.	CAS号 CAS No.	化合物 Compounds	分子式 Chemical formula	相对分子质量 Relative mole- cular mass	相对含量 Relative content / %				
					0	5	10	15	20
酯类 Esters									
1	123-86-4	乙酸丁酯 Butyl acetate	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.16	10.92	10.27	9.98	8.79	5.55
2	624-41-9	2-甲基丁基乙酸酯 2-Methylbutyl acetate	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.18	25.34	24.51	22.94	20.81	13.01
3	105-66-8	丁酸丙酯 Propyl butyrate	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.18	1.07	0.92	0.78	0.69	13.01
4	109-21-7	丁酸丁酯 Butyl butyrate	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	—	—	2.20	1.44	1.08
5	25415-84-3	丁酸2-乙基己酯 2-Ethylhexyl butanoate	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200.32	—	—	0.22	—	—
6	2438-20-2	丙酸2-甲基丁酯 2-Methylbutyl propionate	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	—	0.07	—	—	—
7	109-21-7	丁酸丁酯 Butyl butyrate	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	3.26	2.41	—	—	—
8	5048-26-0	乙酸5-己烯基酯 5-Hexen-1-ol, 1-acetate	C ₈ H ₁₄ O ₂	142.20	0.18	0.15	—	—	—
9	142-92-7	乙酸正己酯 Hexyl acetate	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	15.52	11.40	—	7.89	5.28
10	590-1-2	丙酸丁酯 Butyl propionate	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.18	0.39	0.39	0.35	0.39	—
11	628-63-7	乙酸戊酯 Amyl acetate	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.18	1.45	1.40	1.25	1.13	0.9
12	37064-20-3	2-甲基丁酸丙酯 2-Methyl-butanoic acid propylester	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	0.32	0.21	0.17	—	—
13	539-90-2	丁酸异丁酯 Isobutyl butyrate	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	—	0.08	—	—	—
14	112-32-3	甲酸辛酯 1-octylformate	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.24	—	—	0.09	—	—
15	37064-20-3	2-甲基丁酸丙酯 2-Methylbutyric acid propyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	—	1.02	—	—	—
16	2445-69-4	异丁酸异戊酯 2-Methylpropanoic acid 2-methyl- butyl ester	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.24	—	0.18	—	—	—
17	6846-50-0	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸 酯 Bisobutyric acid 2,2,4-trimeth- yl-1,3-pentanedyl	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	286.41	0.13	—	—	—	—
18	110-27-0	肉豆蔻酸异丙酯 Isopropyl myristate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270.45	0.50	0.23	0.19	0.24	0.28
19	15706-73-7	3-甲基丁酸丁酯 Butyl 2-methylbutyrate	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.24	1.45	—	—	—	—
20	51115-64-1	丁酸-2-甲基丁酯 2-Methylbutyl butyrate	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.24	0.21	—	—	—	—
21	626-77-7	己酸丙酯 Caproic acid propyl ester	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.24	0.43	0.15	—	—	—
22	68039-26-9	2-甲基丁酸戊酯 2-Methyl-butanoic acid pentylester	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.26	0.06	—	—	—	—
23	02349-7-7	异丁酸己酯 Hexyl isobutyrate	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.26	0.07	—	—	—	—
24	2639-63-6	丁酸己酯 Hexyl butyrate	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.26	2.58	—	0.21	0.12	—
26	10032-15-2	异戊酸己酯 Hexyl 2-methylbutyr- ate	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186.29	1.99	0.14	0.13	—	—
27	626-77-7	己酸丙酯 Caproic acid propyl ester	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.24	—	—	0.12	—	—

续表

序号 No.	CAS号 CAS No.	化合物 Compounds	分子式 Chemical formula	相对分子质量 Relative mole- cular mass	相对含量 Relative content / %				
					0	5	10	15	20
28	77-68-9	3-羟基-2,2,4-三甲基戊基异丁酸酯 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	216.32	0.07	0.05	0.04	-	-
29	2601-13-0	2-甲基丁基己酸酯 2-Methylbutyl caproate	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186.29	0.11	-	-	-	-
30	4887-30-3	辛基己酸酯 Caproic acid octyl ester	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.37	0.12	-	-	-	-
31	6378-65-0	己酸己酯 Hexyl hexanoate	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200.32	0.98	-	-	-	-
32	84-69-5	邻苯二甲酸二异丁酯 Diisobutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.34	0.28	0.05	0.04	0.05	-
33	84-74-2	邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.34	0.07	-	-	-	-
34	70969-70-9	己酸-3,5,5-三甲基-2-乙基酯 2- Ethylhexyl 3,5,5-trimethylhexanoate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270.45	0.33	-	-	-	-
35	609-8-5	甲基丙二酸二乙酯 Diethyl methylmalonate	C ₈ H ₁₄ O ₄	174.19	-	-	0.04	-	-
总计 Total					67.83	53.94	38.75	41.55	39.11
酮类 Ketones									
1	585-74-0	3-甲基苯乙酮 3-Methylacetophenone	C ₉ H ₁₀ O	134.18	-	-	-	-	0.18
2	118-93-4	2-羟基苯乙酮 2-Hydroxyacetophenone	C ₈ H ₈ O ₂	136.15	-	-	-	-	0.29
3	93-55-0	苯丙酮 Propiophenone	C ₉ H ₁₀ O	134.18	-	-	-	-	0.11
4	98-86-2	苯乙酮 Acetophenone	C ₈ H ₈ O	120.15	-	0.07	0.18	0.33	0.73
5	13019-20-0	2-甲基-3-庚酮 2-methylheptan-3-one	C ₈ H ₁₆ O	128.21	-	-	-	-	1.6
6	110-93-0	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-Methyl-5-hepten-2-one	C ₈ H ₁₄ O	126.20	-	-	-	0.06	-
7	37112-31-5	左旋葡萄糖酮 Levoglucone	C ₆ H ₆ O ₃	126.11	-	-	0.05	0.06	-
8	93-55-0	苯丙酮 Propiophenone	C ₉ H ₁₀ O	134.18	-	-	-	0.06	-
9	689-67-8	6,10-二甲基-5,9-十一双烯-2-酮 6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2- one	C ₁₃ H ₂₂ O	194.31	-	0.04	0.03	0.04	0.06
10	10396-80-2	2,6-二(叔丁基)-4-羟基-4-甲基-2,5- 环己二烯-1-酮 2,6-Di(tert-butyl)-4-hydroxy-4- methyl-2,5-cyclohexadien-1-one	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	236.35	0.62	0.24	0.16	0.11	0.11
11	81944-8-3	反式-3-丁内酯-4,5- 二氢异苯并呋喃-1(3H)-酮 Trans-3-butanolactone-4,5-dihy- droisobenzofuran-1(3H)-one	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	190.24	0.89	0.85	0.22	-	-

续表

序号 No.	CAS号 CAS No.	化合物 Compounds	分子式 Chemical formula	相对分子质量 Relative mole- cular mass	相对含量 Relative content / %				
					0	5	10	15	20
12	10408-15-8	2-甲基-1-庚烯-6-酮 2-Methyl-1-heptene-6-one	C ₈ H ₁₄ O	126.20	-	-	-	-	0.07
13	136230-43-8	10-甲基-3,4,5,8,9,10-六氢-2H-氧辛-2-酮 10-Methyl-3,4,5,8,9,10-hexahydro-2H-oxecin-2-one	C ₈ H ₁₄ O	126.20	-	-	-	-	0.05
14	122-0-9	对甲基苯乙酮 Methylacetophenone	C ₉ H ₁₀ O	134.18	-	-	-	0.08	0.02
总计 Total					1.51	1.2	0.64	0.74	3.22
其他 Others									
1	271-89-6	2,3-苯并呋喃 Benzofuran	C ₈ H ₆ O	118.14	-	-	-	0.48	0.76
2	1197-40-6	2-(呋喃-2-基甲基)呋喃 2,2-Methylenebisfuran	C ₉ H ₈ O ₂	148.16	-	-	0.10	0.06	-
3	13678-51-8	5-甲基-2-糠基呋喃 2-Furfuryl-5-methylfuran	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162.19	-	-	0.05	0.11	0.22
4	13679-43-1	氰化四乙基铵 Tetraethyl ammonium cyanide	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	176.21	-	-	0.03	-	-
5	719-22-2	2,6-二叔丁基苯醌 2,6-Di-tert-butyl-p-benzoquinone	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	220.31	-	-	-	0.05	0.04
6	2460-77-7	2,5-二叔丁基-1,4-苯醌 2,5-Di-tert-butyl-1,4-benzoquinone	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	220.31	-	0.06	0.05	0.04	0.05
7	96-76-4	2,4-二叔丁基苯酚 2,4-Di-tert-butylphenol	C ₁₄ H ₂₂ O	206.32	-	-	-	-	0.12
8	128-37-0	2,6-二叔丁基对甲酚 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	3.72	1.14	0.94	1.27	0.66
9	72917-31-8	Z-亚丁基苯酞 (Z)-Butylidene-phthalide	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	188.22	0.35	0.22	-	-	-
10	10522-34-6	2-甲基壬酯丙酸 Propanoic acid, 2-methyl-, nonyl ester	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214.34	-	0.17	-	-	-
总计 Total					4.07	1.59	1.17	2.09	1.87

2.3.2 苹果汁中总酚含量的影响

酚类是苹果汁中的生物活性物质,在苹果营养和风味及颜色等感官特性的发展中具有重要作用。图6显示为未经GDP处理的苹果汁的总酚含量为(308.6±4.1) mg/mL, GDP处理5 min达到(325.5±9.1) mg/mL,处理30 min时比未处理高1.1 mg/mL,由此得知, GDP应用增加了苹果汁中的总酚含量。总酚含量的变化趋势与多酚氧化酶(PPO)酶活性有关, 较低的PPO活性导致果汁中总酚含量较高, 因为PPO和过氧化物酶(POD)都使用酚类化合物作为抗氧化剂的底物, 随着酶活性的降低, 这些酶消耗的酚类化合物更少^[27]。在

25 min时酚类物质含量的增加与活性粒子无关, 可能是由多酚解聚引起的。GDP处理导致总酚类化合物的增加推测是PPO和POD活性的降低导致的。据研究热超声处理15 min时苹果汁中总酚类物质减少^[28]; 也有报道称, 等离子体处理增加了石榴汁中的酚类含量, 研究表明, 酚类物质的含量随处理时间的增加而增加, 然而, 在他们的研究中, 鞣花单宁的解聚导致鞣花酸的增加, 从而增加总酚含量, 由于咖啡酸与等离子体产生的物质的反应而减少^[29]。也有研究者发现, 在介质阻挡放电等离子体条件下, 由于绿原酸的增加, 导致草莓中酚类化合物略有增加^[30]。

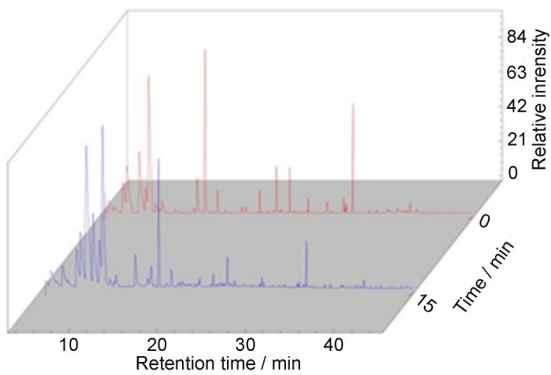


图5 GDP处理苹果汁气相色谱-质谱总离子流色谱图
Fig.5 Total ion chromatogram of GC-MS of GDP treatment apple juice

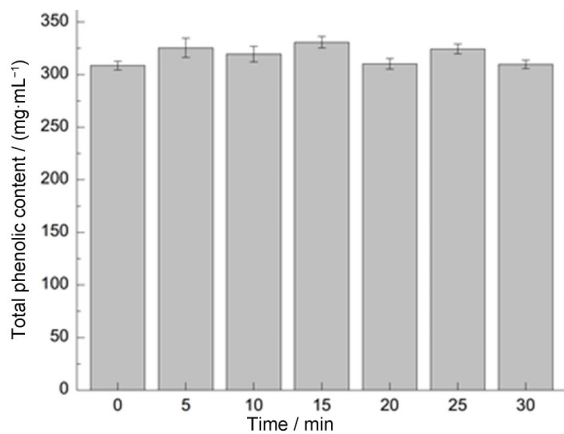


图6 GDP处理对苹果汁总酚含量的影响
Fig.6 Effects of GDP treatment on the total phenolic content of apple juice

2.4 GDP对苹果汁品质的影响

苹果汁品质是评价果汁口感质量和市场营销的基本指标,研究了GDP处理对苹果汁可溶性固形物含量、电导率值、氧化还原电位以及pH的影响,图7显示GDP处理组和未处理组相比,GDP处理后苹果汁中可溶性固形物含量变化不显著($p>0.05$),处理30 min可溶性固形物变化值小于 0.7°Bx 。据报道,经过UV-C处理后,鲜榨白葡萄汁的总可溶性含量与未处理的样品没有显著差异^[31]。这是因为可溶性固形物主要是由糖类物质组成,这类物质的分子内和分子间都存在着氢键,不易受到GDP产生粒子的进攻,所以果汁中的糖类物质不会改变,其可溶性固形物不变^[32]。

在pH=5与pH=4的条件下,电导率在整个处理时间内均没有显著变化,30 min后苹果汁的电导率分别为2.44 ms/cm和2.48 ms/cm,与未处理时苹果汁的电导率2.27 ms/cm、2.23 ms/cm相比,变化不明显;但是在pH=4.4的条件下,随着处理时间的延长,

其电导率逐渐增加,30 min时增加到3.221 ms/cm,导致这一增加的原因初步推测是:GDP处理过程中随着处理时间的延长,溶液中的活性粒子增多,电导率相应提高^[33]。

在不同pH条件下,随着处理时间增加氧化还原电位是增大的,在30 min时分别达到214 mV、212 mV、223 mV,未处理时苹果汁的氧化还原电位分别为187 mV、199 mV、202 mV。导致这一增加的原因初步推测是:在550 V的电压电下产生高活性的 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 具有强的氧化性,随着处理时间的延长,高活性粒子使其氧化还原电位逐渐提高。

与未处理组相比,在相同pH条件下对苹果汁进行GDP处理,苹果汁pH随着处理时间的延长,酸性增强,是由于强氧化性的粒子将果汁中的物质氧化成酸,导致苹果汁pH下降,酸性增强,与高春燕等^[34]所报道的结论一致。

对苹果汁来说,颜色外观决定了它的适销性,表2显示了经GDP处理的苹果块与苹果汁的颜色分析结果。对照组是未经GDP处理的苹果块与苹果汁。苹果汁产品亮度L值从 62.12 ± 0.02 增加到 69.53 ± 0.01 ,这意味着样品变得更加透亮;色度值从 30.89 ± 0.03 增加到 37.85 ± 0.03 ,表明经处理的样品比未经处理的样品更鲜艳;色调值代表苹果汁的特征颜色,该参数从 95.33 ± 0.01 降至 90.47 ± 0.01 ,根据颜色范围,纯红色对应色调值是90。苹果汁的特征颜色范围从红色到黄色,这取决于水果品种,尽管色调角度发生了变化,但经过处理的苹果汁颜色仍在预期颜色范围内;与对照组相比,苹果块产品亮度L参数值从 70.09 ± 0.03 到增加到 70.31 ± 0.01 ,由于标准差较低,样本之间的最大差异低于0.5%时消费者不会察觉到如此小的差异;对照组苹果块样品的总色差值为 2.04 ± 0.02 ,低于苹果汁样品的总色差 3.32 ± 0.02 ,处理30 min时分别为 1.18 ± 0.01 与 5.83 ± 0.01 ,有研究者对总色差值进行了分类,分别是小于等于0.5为不明显、大于0.5小于等于1.5属于轻度明显、大于1.5小于等于3.0属于可见、大于3.0小于等于6.0属于清晰可见和大于6.0小于等于12.0属于非常可见五类^[35]。GDP处理的苹果汁的 ΔE 在“清晰可见”范围内。有学者也观察到类似的结果,其中混合水果饮料的总颜色差异值($\Delta E>3$)有显著变化^[36-37],通常, $\Delta E>3$ 是人眼感知颜色变化的阈值^[38],尽管经过处理的样品颜色有变化,但这些变化并没有影响GDP处理过程中果汁的特征颜色,由此表明,GDP处理增强了颜色,由于色度和L值的增加,使苹果汁变得更鲜艳、更透亮。

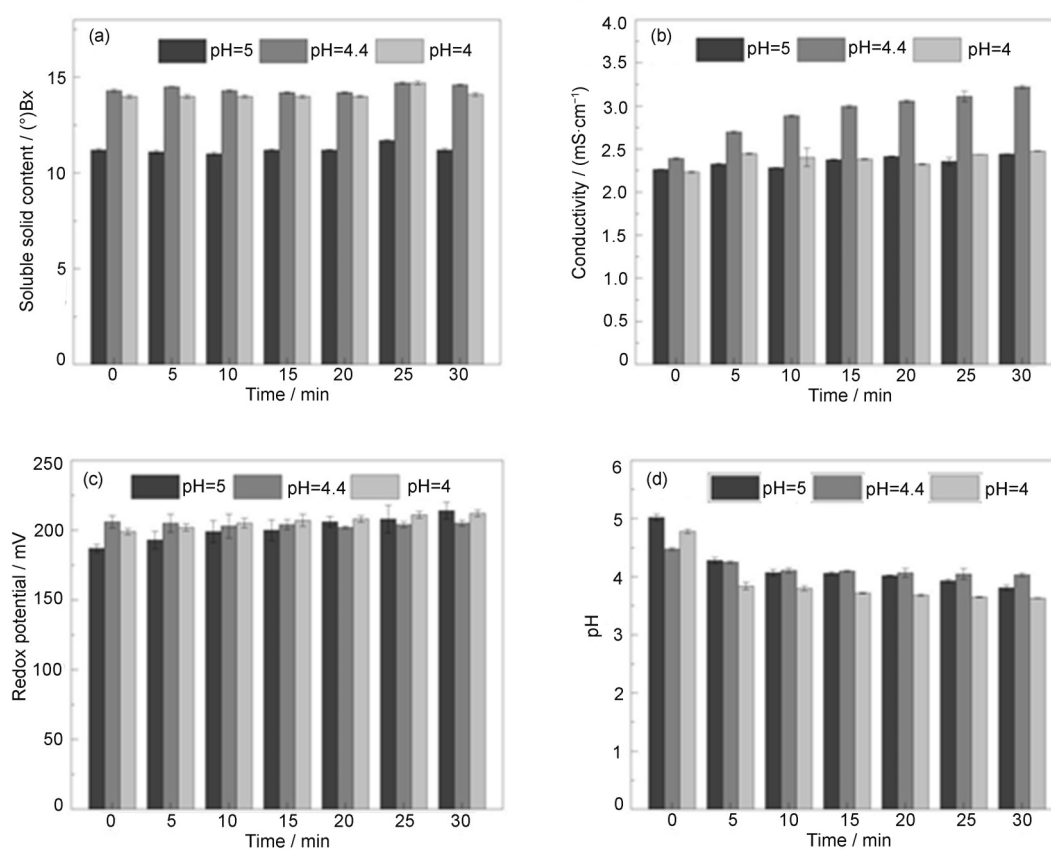


图7 GDP处理对苹果汁品质的影响:(a)可溶性固形物含量;(b)电导率;(c)氧化还原电位;(d)pH
 Fig.7 Effect of GDP treatment on the quality of apple juice: (a) soluble solid content, (b) conductivity, (c) redox potential, and (d) pH

表2 GDP处理对苹果汁颜色的影响
 Table 2 Effect of GDP treatment on the color of apple juice and apple blocks

处理时间 / min	亮度	色调	色度	色差
Processing time	Brightness	Tone	Chrominance	Chromatism
苹果块 Apple chunks				
0	70.09±0.03	94.23±0.01	36.54±0.03	0
5	70.10±0.03	94.16±0.01	36.17±0.02	2.04±0.02
10	70.16±0.02	93.89±0.01	37.69±0.02	2.96±0.01
15	70.19±0.02	93.75±0.02	36.41±0.01	1.18±0.01
20	70.24±0.01	93.65±0.01	39.80±0.01	2.06±0.01
25	70.30±0.02	93.85±0.02	40.82±0.01	1.15±0.01
30	70.31±0.02	93.56±0.01	40.51±0.01	1.18±0.01
苹果汁 Apple juice				
0	62.12±0.02	95.33±0.01	30.89±0.03	0
5	64.90±0.03	94.83±0.01	34.61±0.03	3.32±0.02
10	65.12±0.02	94.09±0.01	35.27±0.03	4.09±0.02
15	65.37±0.01	93.05±0.02	36.46±0.03	4.24±0.01
20	65.73±0.01	92.95±0.01	36.77±0.03	5.47±0.01
25	67.59±0.02	92.82±0.02	37.80±0.03	5.74±0.01
30	69.53±0.01	90.47±0.01	37.85±0.03	5.83±0.01

2.5 GDP降解棒曲霉素的影响机制分析

2.5.1 降解液中·OH浓度

为了探究GDP降解过程中主要起作用的活性离子,本文研究了GDP降解液中·OH浓度的变化,如图8所示。由于甲基紫中的C=C易受·OH攻击,使其褪色,根据该实验原理测定甲基紫吸光度值的变化,从而间接测定辉光放电过程中·OH浓度的变化;与对照组相比含PAT的降解液中·OH的浓度低,可以判断出GDP降解PAT过程中消耗了溶液中大量的·OH,且在25 min之后降解液中的·OH逐渐接近对照组,说明随着GDP处理时间的增加,PAT含量降低,消耗的·OH量减少,结果说明·OH是降解PAT过程中起作用的主要活性粒子,这与马云云等^[41]的研究结果基本吻合。

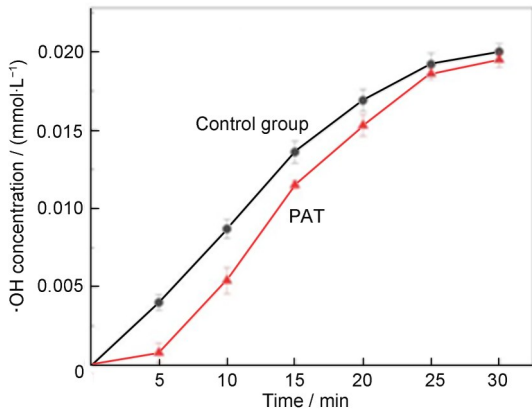
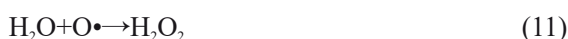


图8 GDP降解液·OH浓度的变化

Fig.8 Change curves of ·OH of degradation solution by GDP

2.5.2 GDP降解机理推断

在GDP降解苹果汁中PAT过程中,GDP产生的高能粒子·OH与含PAT的苹果汁当中的水分子作用,发生一系列电荷转移连锁反应,产生众多·OH与H₂O₂等活性粒子,等离子体区发生的反应如(6)~(11)所示。



由于等离子体中的羟基自由基和其他活性粒子具有高能量,它们通过攻击PAT分子,使分子中化学键断裂,开环,形成小分子羧酸,直至将其最终氧化为二氧化碳和水^[42]。

表1苹果汁风味物质定性定量分析结果显示,未处理时异辛醇与11-甲基十二醛的相对含量分别是0.19%、0.08%,处理20 min后均未检测到这两种物质,但是检测出新物质苯乙酮和6,10-二甲基-5,9-十一双烯-2-酮,进一步发现,前者的C数未发生改变,后者减少两个C原子,生成CO₂,推测是在GDP处理过程中产生的活性自由基(·OH)作用下发生了如图9所示的氧化反应,氧化降解能力主要归因于·OH的高氧化电位(约2.8 eV)^[43-44]。

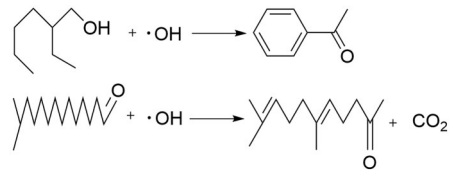


图9 GDP处理中发生的氧化反应

Fig.9 Oxidation reactions occurring in GDP processing

3 结论

辉光放电等离子体可有效降解苹果汁中的PAT,且降解效果显著,GDP处理15 min时降解率高达92.89%;GDP在降解PAT过程中对苹果汁的主要理化指标整体影响不显著($p>0.05$),处理30 min内苹果汁可溶性固形物和pH无显著变化,电导率和氧化还原电位略有升高,色值升高,使其颜色更加鲜艳,酚类物质含量增加,使其营养价值更高;新增的风味物质苯乙酮和6,10-二甲基-5,9-十一双烯-2-酮分别具有似甜香味与精油的味道,有利于香气特征的贡献,使其苹果汁味道更加鲜美;·OH是进攻PAT分子并使其降解的主要活性粒子;GDP降解可用于苹果汁的保鲜及提味;GDP降解苹果汁中PAT的同时还能保护苹果汁风味物质。能为提供安全、健康和营养食品带来新的机遇。

作者贡献声明 李昭弟是本研究的实验设计者和执行人,并负责论文数据采集与分析及论文撰写;王婷、李琬、唐宏升、龙海涛、许卫兵参与实验构思;蒲陆梅是实验负责人,主要负责论文方向的定夺、实验的指导、论文的最终修订、审阅及定稿等。团队所有作者均已阅读并认可该论文最终的所有内容。

参考文献

- 1 Wu H, Yue T L, Xu Z J, et al. Sensor array optimization

- and discrimination of apple juices according to variety by an electronic nose[J]. *Analytical Methods*, 2017, **9**(6): 921-928. DOI: 10.1039/C6AY02610A.
- 2 聂继云, 李志霞, 李海飞, 等. 苹果理化品质评价指标研究[J]. *中国农业科学*, 2012, **45**(14): 2895-2903. DOI: 10.3864/j.issn.0578-1752.2012.14.012.
 - NIE Jiyun, LI Zhixia, LI Haifei, *et al.* Evaluation indices for apple physicochemical quality[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2012, **45**(14): 2895-2903. DOI: 10.3864/j.issn.0578-1752.2012.14.012.
 - 3 佚名. 苹果汁有抗癌作用[J]. *今日中学生*, 2003(10): 43.
 - YI Ming. Apple juice has anti-cancer effects[J]. *Today's Middle School Student*, 2003(10): 43.
 - 4 Zhang H X, Liu X A, Chen T, *et al.* Melatonin in apples and juice: inhibition of browning and microorganism growth in apple juice[J]. *Molecules*, 2018, **23**(3): 521. DOI: 10.3390/molecules23030521.
 - 5 Dickens F, Cooke J. Rates of hydrolysis and interaction with cysteine of some carcinogenic lactones and related substances[J]. *British Journal of Cancer*, 1965, **19**(2): 404-410. DOI: 10.1038/bjc.1965.48.
 - 6 Habanova M, Saraiva J A, Holavicova M, *et al.* Effect of berries/apple mixed juice consumption on the positive modulation of human lipid profile[J]. *Journal of Functional Foods*, 2019, **60**: 103417. DOI: 10.1016/j.jff.2019.103417.
 - 7 Li Y, Cai R, Fu C H, *et al.* Degradation of patulin in apple Juice by pulsed light and its effect on the quality[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2023, **16**(4): 870-880. DOI: 10.1007/s11947-022-02978-y.
 - 8 周俊, 乔坤云, 冯婷, 等. 番茄酱, 果汁及果酒中棒曲霉素的检测与分析[J]. *现代科学仪器*, 2006(1): 113-114. DOI: 10.3969/j.issn.1003-8892.2006.01.043.
 - ZHOU Jun, QIAO Kunyun, FENG Ting, *et al.* Detection and analysis of patulin in tomato sauce, fruit juice, and wine[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2006(1): 113-114. DOI: 10.3969/j.issn.1003-8892.2006.01.043.
 - 9 Diao E J, Hou H X, Hu W C, *et al.* Removing and detoxifying methods of patulin: a review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2018, **81**: 139-145. DOI: 10.1016/j.tifs.2018.09.016.
 - 10 孙艳, 蒲陆梅, 龙海涛, 等. 辉光放电等离子体对苹果汁中棒曲霉素降解作用及对苹果汁品质的影响[J]. *食品工业科技*, 2015, **36**(24): 104-108. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.24.013.
 - SUN Yan, PU Lumei, LONG Haitao, *et al.* Effect of glow discharge plasma on the degradation of patulin in apple juice and its quality[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2015, **36**(24): 104-108. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.24.013.
 - 11 Gai K, Qi H L, Zhang Y Q, *et al.* Degradation of indole in aqueous solution using contact glow discharge plasma [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2010, **40**(3): 615-619. DOI: 10.1007/s10800-009-0036-7.
 - 12 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中展青霉素的测定: GB 5009.185—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
 - National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China, State Food and Drug Administration. National food safety standards Determination of Penicillin Residues in Food: GB 5009.185—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
 - 13 Chen H L, Xiao G S, Xu Y J, *et al.* High hydrostatic pressure and co-fermentation by *Lactobacillus rhamnosus* and *Gluconacetobacter xylinus* improve flavor of Yacon-Litchi-Longan juice[J]. *Foods*, 2019, **8**(8): 308. DOI: 10.3390/foods8080308.
 - 14 丁明, 钟冬莲. 茶油中总酚的测定方法[J]. *浙江农业科学*, 2010, **51**(6): 1369-1371. DOI: 10.16178/j.issn.0528-9017.2010.06.083.
 - DING Ming, ZHONG Donglian. Determination of total phenols in tea oil[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2010, **51**(6): 1369-1371. DOI: 10.16178/j.issn.0528-9017.2010.06.083.
 - 15 Banach J K, Ywica R. A method of evaluating apple juice adulteration with sucrose based on its electrical properties and RCC model[J]. *Sustainability*, 2021, **13**(12): 6716. DOI: 10.3390/su13126716.
 - 16 张乃东, 郑威, 彭永臻. 褪色光度法测定芬顿体系中产生的羟自由基[J]. *分析化学*, 2003, **31**(5): 552-554. DOI: 10.3321/j.issn:0253-3820.2003.05.009.
 - ZHANG Naidong, ZHENG Wei, PENG Yongzhen. Determination of hydroxyl radical in Fenton system by decoloring spectrophotometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2003, **31**(5): 552-554. DOI: 10.3321/j.issn:0253-3820.2003.05.009.
 - 17 Anderson M S, Dutton M F, Harding K. Production and degradation of patulin by *paccilomyces* species, a common contaminant of silage[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1979, **30**(3): 229-232. DOI:

- 10.1002/jsfa.2740300303.
- 18 Chandra S, Patras A, Pokharel B, *et al.* Patulin degradation and cytotoxicity evaluation of UV irradiated apple juice using human peripheral blood mononuclear cells[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2017, **40**(6): e12586. DOI: 10.1111/jfpe.12586.
- 19 Wibowo S, Essel E A, De Man S, *et al.* Comparing the impact of high pressure, pulsed electric field and thermal pasteurization on quality attributes of cloudy apple juice using targeted and untargeted analyses[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2019, **54**: 64-77. DOI: 10.1016/j.ifset.2019.03.004.
- 20 马亚男, 乔欣, 叶耀辉. 木香及其犯火炮制品挥发性成分的顶空进样气相色谱-质谱联用分析[J]. *时珍国医国药*, 2021, **32**(9): 2154-2158.
MA Yanan, QIAO Xin, YE Yaohui. Analysis of volatile components in *Radix Aucklandiae* and its artillery products by headspace gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Lishizhen Medicine and Materia Medica Research*, 2021, **32**(9): 2154-2158.
- 21 Pereira A L F, Almeida F D L, Lima M A, *et al.* Spray-drying of probiotic cashew apple juice[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2014, **7**(9): 2492-2499. DOI: 10.1007/s11947-013-1236-z.
- 22 Butz P, Fernández García A, Lindauer R, *et al.* Influence of ultra high pressure processing on fruit and vegetable products[J]. *Journal of Food Engineering*, 2003, **56**(2/3): 233-236. DOI: 10.1016/S0260-8774(02)00258-3.
- 23 Boulekou S, Mallidis C, Taoukis P S, *et al.* Quality evaluation of slightly concentrated tomato juice produced under high pressure conditions[J]. *Procedia Food Science*, 2011, **1**: 800-804. DOI: 10.1016/j.profoo.2011.09.121.
- 24 Augusto P E D, Ibarz A, Cristianini M. Effect of high pressure homogenization (HPH) on the rheological properties of tomato juice: viscoelastic properties and the Cox-Merz rule[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, **114**(1): 57-63. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2012.07.025.
- 25 Perni S, Liu D W, Shama G, *et al.* Cold atmospheric plasma decontamination of the pericarps of fruit[J]. *Journal of Food Protection*, 2008, **71**(2): 302-308. DOI: 10.4315/0362-028X-71.2.302.
- 26 Ma T J, Lan W S. Effects of non-thermal plasma sterilization on volatile components of tomato juice[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, **12**(12): 3767-3772. DOI: 10.1007/s13762-015-0796-z.
- 27 Robards K, Prenzler P D, Tucker G, *et al.* Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits [J]. *Food Chemistry*, 1999, **66**(4): 401-436. DOI: 10.1016/S0308-8146(99)00093-x.
- 28 Gardner P T, White T A C, McPhail D B, *et al.* The relative contributions of vitamin C, carotenoids and phenolics to the antioxidant potential of fruit juices[J]. *Food Chemistry*, 2000, **68**(4): 471-474. DOI: 10.1016/S0308-8146(99)00225-3.
- 29 Herceg Z, Kovačević D B, Kljusurić J G, *et al.* Gas phase plasma impact on phenolic compounds in pomegranate juice[J]. *Food Chemistry*, 2016, **190**: 665-672. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.05.135.
- 30 Rana S, Mehta D, Bansal V, *et al.* Atmospheric cold plasma (ACP) treatment improved in-package shelf-life of strawberry fruit[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2020, **57**(1): 102-112.
- 31 Unluturk S, Atilgan M R. Microbial safety and shelf life of UV-C treated freshly squeezed white grape juice[J]. *Journal of Food Science*, 2015, **80**(8): M1831-M1841. DOI: 10.1111/1750-3841.12952.
- 32 Montie T C, Kelly-Wintenberg K, Roth J R. An overview of research using the one atmosphere uniform glow discharge plasma (OAUGDP) for sterilization of surfaces and materials[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2000, **28**(1): 41-50. DOI: 10.1109/27.842860.
- 33 孙艳. 辉光放电等离子体降解T-2毒素和棒曲霉素的研究[D]. 兰州: 甘肃农业大学, 2016.
SUN Yan. Study on degradation of T-2 toxin and patulin by glow discharge plasma[D]. Lanzhou: Gansu Agricultural University, 2016.
- 34 高春燕, 田呈瑞, 陈颖. 臭氧处理对苹果汁某些理化性质的影响[J]. *食品工业科技*, 2004, **25**(12): 72-73. DOI: 10.3969/j.issn.1002-0306.2004.12.032.
GAO Chunyan, TIAN Chengrui, CHEN Ying. Effects of ozone treatment on some physical and chemical properties of apple juice[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2004, **25**(12): 72-73. DOI: 10.3969/j.issn.1002-0306.2004.12.032.
- 35 Barba F J, Esteve M J, Frígola A. High pressure treatment effect on physicochemical and nutritional properties of fluid foods during storage: a review[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2012, **11**(3): 307-322. DOI: 10.1111/j.1541-4337.2012.00185.x.
- 36 Castoria R, Mannina L, Durán-Patrón R, *et al.*

- Conversion of the mycotoxin patulin to the less toxic desoxyapatulinic acid by the biocontrol yeast *rhodosporidium kratochvilovae* strain LS11[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, **59**(21): 11571-11578. DOI: 10.1021/jf203098v.
- 37 Chakraborty S, Mahale S, Dhar R, *et al.* Development of a mixed fruit beverage and pulsed light treatment thereof to obtain a microbially safe and enzymatically stable product[J]. *Food Bioscience*, 2022, **45**: 101508. DOI: 10.1016/j.fbio.2021.101508.
- 38 梁建兰, 赵玉华, 常学东. 不同花期板栗花香气成分的变化 [J]. *果树学报*, 2014, **31**(4): 636-641. DOI: 10.13925/j.cnki.gsxb.20130383.
- LIANG Jianlan, ZHAO Yuhua, CHANG Xuedong. Changes of aroma components in chestnut flower at different flowering stage[J]. *Journal of Fruit Science*, 2014, **31**(4): 636-641. DOI: 10.13925/j.cnki.gsxb.20130383.
- 39 马亚云, 龙海涛, 杜明远, 等. 辉光放电等离子体对葡萄汁中棒曲霉素的降解作用[J]. *生物技术进展*, 2019, **9**(2): 191-199. DOI: 10.19586/j.2095-2341.2018.0106.
- MA Yayun, LONG Haitao, DU Mingyuan, *et al.* Degradation of patulin in grape juice by glow discharge plasma[J]. *Current Biotechnology*, 2019, **9**(2): 191-199. DOI: 10.19586/j.2095-2341.2018.0106.
- 40 Hu C, Huang C P, Peng B Z. Study on the mechanism of photocatalytic degradation of patulin in simulated apple juice[J]. *Food Chemistry*, 2023, **426**: 136592. DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.136592.
- 41 Dantas R F, Canterino M, Marotta R, *et al.* Bezafibrate removal by means of ozonation: primary intermediates, kinetics, and toxicity assessment[J]. *Water Research*, 2007, **41**(12): 2525-2532. DOI: 10.1016/j.watres.2007.03.011.
- 42 Li H, Li T F, He S T, *et al.* Efficient degradation of antibiotics by non-thermal discharge plasma: highlight the impacts of molecular structures and degradation pathways[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **395**: 125091. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125091.