

佛尔酮和其他化合物 在控制苹果虎皮病中的作用

引言

虎皮病是苹果的一种生理紊乱，发生在冷藏一段时期后对此病敏感品种的果皮上。早期采收和贮藏在通风不良条件下的果实最容易发生生理紊乱。通常，苹果从冷库中取出后在较高温度下放几天才出现病症。Brooks等用浸过油的纸包苹果减少了虎皮病，他们推测这是由于在虎皮病发生过程中某种挥发性物质在其中起了作用。Smock报导了抗氧化剂二苯胺和乙氧基喹能控制虎皮病。Huelin和Coggiola提出，二苯胺是通过抑制 α -法尼烯(α -farnesene)的氧化而控制了虎皮病。Anet指出，不同成熟期采收和贮藏在不同通风条件下的果实，虎皮病的发病情况与果实中 α -法尼烯的氧化产物缀合三烯(Conjugated trienes)的数量密切相关的。现在，许多国家商业上都应用二苯胺和乙氧基喹来控制虎皮病，但另一些国家的卫生部门不批准使用这两种化合物。因此，我们对可能的代替方法进行了研究。

以前曾发现佛尔酮(Phorone 2,6-二甲基庚二烯-2,5-酮-4)能减少苹果的两种生理紊乱，即低温伤害和果心发红的发病率。本文报导了应用佛尔酮控制苹果虎皮病的研究工作，同时对佛尔酮和二苯胺及已发现的能影响虎皮病的其他化合物的作用进行了比较。本工作还包括了几种在合成和结构上与佛尔酮类似的化合物。

实验

“Granny Smith”苹果是在新南威尔士Orange和Forbes的果园中采摘的。试验进行了4年(1974~1977)，贮藏试验每次用25个果实，随机取样，分五组，试样四组，对照一组，每组5个。注射时，对照用0.2ml酒精。各种化合物一般用20 μ 克分子(溶于0.2ml酒精中)。果实予冷后，将皮下注射器的针头通过萼片插入果心进行注射。样品放在盘中，贮藏在0℃下，盘子二边用一层聚乙烯薄膜遮住以提供适应虎皮病发生的条件。薰蒸时，把果实放在密封的0.04mm厚的聚乙烯袋中，在苹果上面放4只培养皿，每只培养皿加0.25g佛尔酮。试验所用化合物都为实验室用的试剂。大部份试验中用的佛尔酮是“Aldrich”牌的(注明纯度为95%)，但在1977年我们用真空分馏法进行了提纯。

在未处理果实的指示样品已显示出一定程度的虎皮病后，把试验样品放到20℃中(密封袋开)，7天后鉴定果实的发病情况。 α -法尼烯

和三烯氢过氧化物的测定是在果实从低温取出时按Anet的方法进行的。5个苹果一组用分光镜级的乙烷洗涤提取，将每份提取液过滤，适当稀释并用Varian Techtron分光光度计(635型)进行UV光谱测定。在235nm(特定吸收2900)测定 α -法尼烯，在不同吸收率的281和290nm(特定吸收2500)测定三烯氢过氧化物。 α -法尼烯和三烯氢过氧化物的数量以果皮的 μ 克分子/ m^2 表示。

结果和讨论

4年试验中有3年发生了虎皮病，对此进行了研究。初步的试验(1974)表明，与单注射酒精的对照(55%发病)相比，每果实注射20 μ 克分子佛尔酮显著($P<0.001$)减少了虎皮病14%发病。1976和1977年，佛尔酮对减少虎皮病非常有效(表1)，其效果与二苯胺类似。同时发现佛尔酮的效果还取决于其用量：每果实用5 μ 克分子，发病率从对照的70%降为38%；用10 μ 克分子，降为36%，用20 μ 克分子，降为15%而用40 μ 克分子则不发生虎皮病。有几

种结构和合成方法与佛尔酮相类似的化合物，与佛尔酮相比，对控制虎皮病不是无效就是效果差得多。看来，佛尔酮的作用是由该物质特殊性质所决定的。注射用的溶剂(酒精)本身也能减少一些虎皮病，以前的报道也证实了这一点。1975年没有虎皮病的发病资料，那是因为没有一个苹果发病，即使是在0℃下贮藏45周也是如此。在一个试验中佛尔酮作薰蒸用，每25个果实用1g，贮藏26周后对照有98%发病，而处理的发病率仅为5%。Scott和Wills在1976年就已发现这种药物薰蒸处理对控制“Granny Smith”苹果的果心发红十分有效。作者还发现“Aldrich”牌的佛尔酮会使苹果果肉产生一种异味。因此，1977年将提纯了的佛尔酮与商业用品作了比较(表1)。这二种制品对控制虎皮病无明显差异，试味小组鉴定也感觉不出异味程度有什么不同(每次试验中用佛尔酮处理的果实都感觉到了异味)。

注射药物对“Granny Smith”苹果虎皮病的影响。化合物用量都为20μ克分子(溶于0.20酒精中)
表1

| 化 合 物 | 虎 皮 痘 (%) | | |
|-----------------|-----------|---------------|---------------|
| | 1976 | (实验1) 1977 | (实验2) 1977 |
| 未处理 | 99*** | 99 | 97** |
| 酒精(对照) | 55 | 98 | 74 |
| 二丙酮二醇 | | | 69 |
| 2,6-二甲基庚-3,5-二酮 | 63 | | 65 |
| 2,6-二甲基庚-4-酮 | | | 0*** |
| 二苯胺 | | | 77 |
| 庚-1,6-二烯-4-醇 | 50 | | 46** |
| 庚-2,4-二烯-6-酮 | 56 | | 73 |
| 5-羟基-5-甲基庚-3-酮 | | | 48** |
| 异佛尔酮 | 57 | | 49* |
| 苯醛 | | | 0*** |
| 苯 | | | 68 |
| 苯基化氢 | 100*** | | 46** |
| 5-甲基庚-4-烯-3-酮 | | | 46** |
| 佛尔酮 | 11** | 37*** | 76 |
| 佛尔酮(提纯) | | 32*** | |
| 半佛尔酮 | | | 68 |
| 三丙酮二醇 | | | 46** |
| 三丙酮三醇 | | | 76 |

*、**、***，处理与酒精(对照)的显著差异各为5%、1%、0.01%。

1975、1976、1977年测定了苹果果皮中 α -法尼烯和缀合三烯的含量。1975年没有发生虎

皮病，佛尔酮和一种单萜烯的处理也使果实中存在的 α -法尼烯数量同样地减少(表2)。用萘乙酸和脱落酸处理的果实 α -法尼烯的含量与对照相似。以前已指出这两种化合物都能增加虎皮病。但此次试验由于三烯氢过氧化物含量太低，测定不出，而贮藏45周后也没有发生虎皮病，此结果倒有助于证实Anet的观点，即不使 α -法尼烯变成缀合三烯的氧化作用进行，就不会发生虎皮病。

注射药物的苹果中 α -法尼烯的含量(1975)。表中所列数据是在0℃下贮藏3、7、10周后测定的平均值 表2

| 化 合 物 | 用 量 (μ克分子/每个果实) | α -法尼烯含量 (m克分子/m ²) |
|---------------|--------------------|---|
| 对照(酒精) | | 0.63 |
| 脱落酸 | 10 | 0.52 |
| 牻牛儿醇 | 20 | 0.48* |
| 萘乙酸 | 10 | 0.67 |
| 橙花醇 | 20 | 0.45** |
| 佛尔酮 | 20 | 0.43** |
| α -萜品醇 | 20 | 0.42** |

*、**，处理与对照显著差异，其显著性水平各为5%和1%

1976年苹果对虎皮病高度敏感。佛尔酮处理的果实 α -法尼烯的含量最低，未处理的果实 α -法尼烯的含量最高(图1)。所有处理样三烯都很容易测定出来，其中二苯胺处理的三烯含量最低，未处理的三烯含量最高。佛尔酮， α -萜品醇和酒精都能减少 α -法尼烯、缀合三烯和虎皮病。二苯胺对果实中 α -法尼烯的含量几乎没有影响，仅与它的溶剂(乙醇)效果类似。然而，二苯胺实际上抑制了 α -法尼烯的自动氧化作用从而阻止了发病。萘乙酸具有相反的作用，减少了 α -法尼烯却增加了三烯，发病率也较高。

在虎皮病的发病率与果实中缀合三烯的含量之间，从所有化合物得到的结果都显示出一种线性关系(图2)。1977年 α -法尼烯和缀合三烯含量(m克分子/m²)分别是：佛尔酮处理的为0.03和0.06、二苯胺为0.21和<0.002、乙醇为0.08和0.02。佛尔酮和二苯胺完全控制了虎皮病(表1)。

—膨化大豆蛋白食品的制法—

大豆蛋白加入少许酱油(0.1~10%),在温度为80~250℃,压力为1kg/cm²的条件下,挤压处理可以生产出无豆臭的膨化大豆蛋白食品。

在添加酱油的原料大豆蛋白中加水时,适当控制加水量是必要的。

在发明中使大豆除臭的机理尚不清楚,推测系因酱油的低分子香气成分,通过加热、加压与含有豆臭的成分结合,可消除豆臭成分。

此种方法可以在短时间内大量处理大豆蛋白,确实是简便的脱臭方法。

添加酱油消除大豆豆臭,不会给大豆蛋白的加工特性方面带来不良的影响。

酱油价格便宜。酱油添加量为大豆蛋白重量的1~5g。添加量在1g以下,脱臭效果稍差,而添加量超过5%,虽然脱臭效果好,可

是酱油的特征又显得过重,所以添加量在1~5g时,效果最好。如果用酱油风味制品取代酱油,可以收到同样的效果

除添加酱油之外,如果再添加食盐,谷氨酸钠等调味品,则味道更佳。利用这种方法制造的调味大豆蛋白食品无豆臭,具有良好的风味,可以考虑用来制造各种风味食品。例如:在100分脱脂大豆粉中添加3分酱油、20分水、2.5分食盐、1.5分谷氨酸钠,使之混合,然后使用混捏机充分混捏、制成原料,把原料连续提供给直径30mm的挤压成型机,螺旋的转数为220r/min,压缩比为1:3,模径为3mm,进料部位的温度为180℃。在上述条件下挤压成型,便可制成无豆臭的膨化大豆制品

丁纯孝译自(日)专利公报56~945(37775)

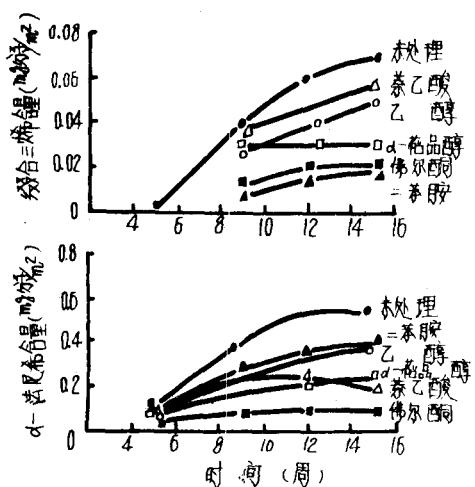


图1 注射药物对贮藏时间“Granny Smith”苹果
羧合三烯和 α -法尼烯含量变化的影响(1976)每点
是4次重复每个果实的平均值。

看来很清楚,是 α -法尼烯的氧化产物而不是 α -法尼烯本身的数量决定了虎皮病的发病情况。1975年没有发生虎皮病,氧化产物也测定不出,但果实中的 α -法尼烯含量仍比其他几年高。不同年份之间的差别可能是由于不敏感品种中存在着较多的天然抗氧化剂之故。Anet曾设想,

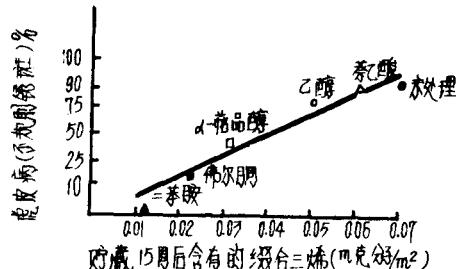


图2 贮藏期间苹果虎皮病与果实的羧合三烯含量的关系(1976)每点是4次重复每个果实的平均值。

如果能发现一种可减少果实中 α -法尼烯含量的化学物质,这种物质就有可能用来减少虎皮病。他指出,低的 α -法尼烯含量在果实中会保持较长时间,这样就推迟了自动氧化作用和虎皮病的发生。我们认为,佛尔酮是通过减少果实中的 α -法尼烯的数量而控制虎皮病的。单萜烯和乙醇也有类似的作用。但是,在减少苹果低温伤害和果心发红中佛尔酮的作用机理还不清楚。有关佛尔酮的生物活性很少有报导,而它的毒性问题却几乎不知道。Mitchell等报导了佛尔

(下转第64页)

朱景德：1979. 10 P(z)

江苏省组成罐头食品化学异味分析小组，对本省部分厂生产用水、涂料铁罐装水、罐头产品等，进行了含酚量测定，基本上搞清楚了罐头产生异味的原因。其测定方法采用4—氨基安替比林比色法。即将蒸馏得到的溶液里加入 $\text{NH}_3\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液，将pH调至10后，加入4—氨基安替比林液与铁氰化钾液，生成红色的安替比林染料进行比色定量测定。

经过测定可知：一、各地生产用水含酚量不同。二、罐头含酚量的规律是：素铁罐低于涂料罐；涂料罐低于补料罐；接缝补料低于全罐补料；同一罐中样品低于补料处的含酚量。含酚量高的有异味，含酚量低的没有异味，可见化学异味主要是由补料中的酚引起的。三、不同厂生产的同一种补料罐的含酚量差异也很大，有的有异味，有的无异味，这说明各厂补料后的脱酚水平不一样，所以改进补料工艺也是值得注意的。四、各厂的果蔬罐头采用不补料工艺，含酚量就不要超过国外同类产品。这也告诉我们，为了确保罐头产品无化学异味，今后应严格控制补涂料的种类，并不断提高补料工艺水平。

(Lu) SP8200171(z)

TS255·3

罐桃脱红色素的研究[HY]——范文山
江红栎、李世琦等：浙江省轻工研究所1980.11
P(z)

本实验选用红色素较多的桃子，经10%碱液去皮→劈桃→挖核→2%食盐浸漂→预煮→杀菌，然后用下列方法处理：(1)用一些试剂抑制多酚氧化酶的活力；(2)在装罐糖液中添加葡萄糖氧化酶制剂；(3)用亚硫酸钠浸漂；(4)在装罐糖液中添加维生素C和柠檬酸钠。

实验结果如下：一、使用各种试剂抑制多酚氧化酶的活力来防止色变，柠檬酸、硼酸钠稍有效果；硼酸、苹果酸反而使红色加深；添加0.05%氯化亚锡，桃片与汤汁中出现严重的紫色。

二、用亚硫酸钠浸漂，脱色效果虽较显著，但同时对空罐腐蚀严重不宜采用。

三、添加葡萄糖氧化酶，色变程度虽有减轻，但存在着不同程度的紫变现象也不可用。

四、添加0.05~0.1%维生素C和0.05%柠檬酸钠，可在贮藏过程中褪去红色色素。使桃色黄亮，汤汁清晰，风味亦佳。但如果单独添加维生素C或柠檬酸钠，脱色效果都没有这样显著。说明两种试剂在脱色过程中是相互配合的，柠檬酸钠使从罐壁上溶解下来的锡离子不与花青素结合，而维生素C则使它还原。因为这两种试剂是直接加到糖水中，操作简便，不用增加工序，所加的试剂符合食品卫生要求，产品达到出口标准。因而是现实可行的罐头脱红方法

(Lu) SP8200177(z)

TS202·9

食品营养的强化剂L—赖氨酸[QK]雷爱祖：广西轻工业研究所，P1~2(z)

目前全世界赖氨酸年总产量为50000吨，而用于食品强化营养每年约2000~2500吨。将L—赖氨酸添加到大米、面条、面包及罐头等食品中，不仅可用以强化食品的营养，提高食品中蛋白质的利用率，同时还可用于调节人体内的代谢平衡、促进生长发育、作为乳儿、幼童妊娠期、哺乳期、病后恢复期所必需的物质。

本篇详细列举了国内外以膳食中添加赖氨酸用以促进儿童时期合成增长发育，治疗各种不同程度的营养不良实例，其效果良好。(L)

SP81 QK京0006.6[z]

(上接第59页)

酮能加快菜豆嫩茎的生长，其作用方式与赤霉素类似，而Toole等发现佛尔酮能抑制某些种子的发芽。

钟仲贤译自 Scientia Horticulturae
Vol. 13, No. 1, 9~14, 1980