

张 丽,薛妍君,刘腾飞,等. HS-SPME-GC/MS 测定不同温度真空干燥对芥菜香气的影响[J]. 江苏农业科学,2015,43(12):313-319.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.12.100

# HS-SPME-GC/MS 测定不同温度真空干燥 对芥菜香气的影响

张 丽<sup>1,2</sup>, 薛妍君<sup>3</sup>, 刘腾飞<sup>2</sup>, 董明辉<sup>2</sup>, 郁志芳<sup>3</sup>, 杨代凤<sup>2</sup>

(1. 苏州市职业大学教育与人文学院,江苏苏州 215104);2. 江苏太湖地区农业科学研究所农产品质量认证中心,江苏苏州 215155;  
3. 南京农业大学食品科技学院,江苏南京 210095)

**摘要:**在不同温度(50、60、70、80、90 ℃)、真空度为 0.1 MPa 条件下真空干燥芥菜,利用顶空固相微萃取结合 GC-MS 检测真空干燥对芥菜香气物质的影响。结果表明,反式-2-壬烯-1-醇等醇类新增,叶醇和 1-戊烯-3-醇相对含量明显升高;异戊醛等醛类和甲基壬基甲酮等酮类消失,二正戊醛等醛类和 3-甲基-2-庚酮等酮类新增;真空干燥丰富了芥菜中酸类化合物成分,2-溴代环庚烷等烷烃类化合物消失;芥菜干制产品二甲硫醚和二甲基二硫的相对含量大幅提高;与其他处理相比,80 ℃真空干燥提高了醇类化合物的含量,较好地保留了醛类和脂类化合物,烷烃类化合物的种类增加,合成了具有焙烤香气的吡嗪类化合物。样品载样量为 50 g、真空度为 0.1 MPa、80 ℃干燥 140 min,获得的芥菜干制品具有较好的香气。

**关键词:**真空干燥;野生芥菜;香气物质;HS-SPME-GC/MS;干制产品;温度

**中图分类号:** TS255.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)12-0313-07

近年来,随着生活水平的提高和健康意识的增强,人们的消费结构也随之改变,在蔬菜上表现为消费品种的多元化,尤其对具有保健功效的野生蔬菜需求量不断增加,要求也逐步提高。芥菜气味清香甘甜,味道鲜美至极,被誉为“野菜之上品”<sup>[1]</sup>,但是,芥菜生长受季节性限制明显,采摘期和贮藏期较短,食用价值也被大大降低,经济效益得不到充分发挥<sup>[2]</sup>。脱水干制是延长芥菜货架期的有效途径,而香气是衡量芥菜品质的重要指标,但干制过程极易造成芥菜香气物质的改变

或者流失。笔者前期研究热风干燥、微波干燥和真空冷冻干燥对芥菜香气影响的试验结果表明,芥菜经不同干燥工艺处理,香气成分的保留率存在较大差异,热风干燥的芥菜产品有较浓郁的烘烤香气,微波干燥香气物质大量流失,真空冷冻干燥获得的芥菜产品香气保留率高,且真空干燥由于物料在干燥过程中受热温度低,食品中不稳定物质的褐变、氧化及变质等减少,所得干制品一般很好保留了原物料应有的色泽和营养成分。另外,真空干燥的物料易形成多孔组织,使产品的复水性和咀嚼性明显优于其他干燥方式<sup>[3]</sup>。李瑜等研究发现,真空干燥比热风干燥更利于保留蒜片的特征化合物硫代亚磺酸酯<sup>[4]</sup>。

芥菜中各种挥发性及半挥发性化合物共同作用,形成芥菜的特征滋气味体系<sup>[5]</sup>。笔者利用顶空固相微萃取结合气质联用(GC-MS)建立了野生芥菜挥发性物质的检测方法,鉴定出野生芥菜的主要挥发性物质<sup>[6]</sup>。本试验通过研究不

收稿日期:2015-03-25

基金项目:江苏省农业科技自主创新资金[编号:CX(13)5076]。

作者简介:张 丽(1986—),女,山西灵石人,博士,助理研究员,主要从事农产品保鲜加工及质量控制研究。

通信作者:杨代凤(1968—),女,江苏扬州人,硕士,副研究员,主要从事农产品质量安全与控制研究。E-mail:519666711@qq.com。

[9]宗树林,侯跃亮,杜传印,等. 余热共享密集烤房的开发[J]. 中国烟草科学,2010,31(4):56-58.

[10]王建安,武圣江,郭 燕,等. 纳米涂料对密集烤房烘烤性能及烟叶质量的影响[J]. 云南农业大学学报:自然科学版,2011,26(3):400-404.

[11]吴中华,高体仁,夏开宝,等. QJ-II 型密集式自控烟叶烘烤设备的研究与开发[J]. 中国烟草科学,2006(4):9-12.

[12]聂荣邦. 烤烟新式烤房研究 I. 微电热密集烤房的研制[J]. 湖南农业大学学报,1999(6):22-24.

[13]潘建斌,王卫峰,宋朝鹏,等. 热泵型烟叶自控密集烤房的应用研究[J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版,2006,34(1):25-29.

[14]王亚辉,张树堂,杨雪彪,等. 利用自动化加热排湿设备改造传统烤房[J]. 湖南农业大学学报:自然科学版,2006,32(1):25-28.

[15]余金龙,谭方利,邓世雄. 烤房纳米功能涂料在烟叶烘烤中的应用效果[J]. 中国烟草科学,2009,30(5):29-33,40.

[16]宋朝鹏,张钦松,杨 超,等. 纳米涂料在烟叶烘烤中的应用前景[J]. 作物杂志,2009(1):8-10.

[17]肖纯栋,张晨杰,谢启源. 香烟头引燃不同密度的聚氨酯泡沫实验研究[J]. 建筑安全,2011(3):53-56.

[18]谭效磊,苏建东,杨举田,等. 智能化可移动密集烤房应用效果研究[J]. 山东农业科学,2014,46(5):52-54.

[19]殷 红,张 平. 聚氨酯板式密集烤房的应用效果分析[J]. 安徽农业科学,2013,41(4):1745-1747.

[20]王伟伟,滕春富,刘中庆,等. 潍坊密集烤房全自动化装备研发应用现状[J]. 山东农业科学,2012,44(5):116-119.

[21]付安海,谭青涛,杨举田,等. 自动加煤密集式烤房控制系统的比较研究[J]. 现代农业科技,2009(1):281-282.

同真空干燥温度对芥菜香气的影响,为寻找芥菜最佳干燥工艺、提高芥菜综合利用效率提供理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

野生芥菜采自南京郊外,挑选成熟度一致、无机械损伤且无病虫害的芥菜作为试验材料。

### 1.2 主要仪器设备

Trace GC-MS 气相色谱-质谱联用仪、Tri-Plus 自动进样器,美国 Thermo 公司生产;50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS 萃取头,美国 Supelco 公司生产;DZF-6 000 真空干燥箱,上海和呈仪器制造有限公司生产;FW100 型万能粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司生产;HH-6 型数显恒温水浴锅,国华电器有限公司生产;DJ300 型精密电子天平,上海精密科学仪器有限公司生产;GL-20G-II 型高速离心机,上海安亭科学仪器厂生产;XW-80 A 微型漩渦混合仪,上海沪西分析仪器厂生产;15 mL 萃取瓶,安捷伦科技有限公司生产。

### 1.3 试验方法

1.3.1 真空干燥 将准备好的芥菜样品分成 5 份,每份 50 g,均匀平摊于托盘中,分别置于 50、60、70、80、90  $^{\circ}\text{C}$  的真空干燥箱中,真空度迅速达到 0.1 MPa 开始计时,每隔 20 min 取样称质量,直至样品恒质量。

1.3.2 顶空固相微萃取 (SPME) 操作方法<sup>[6]</sup> 将 50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头在气相色谱仪进样口 270  $^{\circ}\text{C}$  老化 1 h;准确称取芥菜 2.0 g 于 15 mL 萃取瓶中,用聚四氟乙烯衬里的硅橡胶垫密封,置于 50  $^{\circ}\text{C}$  水浴锅中平衡 20 min,50  $^{\circ}\text{C}$  萃取 40 min;萃取吸附结束,将萃取头插入 GC-MS 进样口 250  $^{\circ}\text{C}$  解析 3 min。

1.3.3 GC-MS 分析条件 色谱柱:HP-5MS 色谱柱,规格为 30 m  $\times$  0.25 mm,0.25  $\mu\text{m}$ 。升温程序:初温 35  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 2 min,以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速度上升到 80  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 1 min;以 8  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  上升至 180  $^{\circ}\text{C}$ ,保留 1 min;以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  上升至 250  $^{\circ}\text{C}$ ,保留 2 min;进样口温度 250  $^{\circ}\text{C}$ 。载气为 He 气,柱流量 1 mL/min,不分流进样。质谱条件:电子能量为 70 eV,检测温度为 240  $^{\circ}\text{C}$ ,离子源温度为 200  $^{\circ}\text{C}$ ,电离方式 EI,灯丝电流为 150  $\mu\text{A}$ ,质量扫描范围 33~540  $m/z$ 。

1.3.4 图谱解析 通过对总离子色谱图峰的分析,经计算机与 NIST Library 和 Wiley Library 质谱库匹配,挑选出匹配度和反匹配度大于 800、最大值为 1 000 的信号峰,根据相对分子质量、化学式及分子结构确定峰物质名称,按峰面积归一化法计算含量。

1.3.5 数据统计 采用 Excel 2007 对数据进行处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同真空温度对芥菜芳香成分的影响

由图 1、表 1 可见,与芥菜鲜样相比,真空干燥芥菜制品的香气成分种类和总含量均有所下降,下降幅度与真空干燥温度有关;90  $^{\circ}\text{C}$  芥菜制品的香气物质种类数最少,为 47 种,香气种类损失 17 种,其次为 50  $^{\circ}\text{C}$ ,香气损失 14 种;真空 80  $^{\circ}\text{C}$  干燥芥菜所得终产品有效香气得率最高,为 90.75%,共分离鉴定有效香气组分 66 种,较芥菜鲜样多 2 种。不同真空

温度干燥对芥菜制品各类香气物质的影响效果不同,一般来说,高温处理的香气变化较大。

### 2.2 不同真空温度对芥菜醇类物质的影响

由表 1 可见,90  $^{\circ}\text{C}$  真空干燥处理对芥菜醇类化合物尤其是小分子醇破坏程度最大,相对含量由 26.65% 下降至 14.83%;50、70  $^{\circ}\text{C}$  芥菜干制品醇含量分别为 22.94%、23.94%,较芥菜鲜样分别减少 3.71、2.71 百分点;80  $^{\circ}\text{C}$  产品醇类化合物总量不降反升,在 5 种温度处理中含量最高,达到 31.53%。由表 2 可见,5 种醇在真空干燥过程中消失,分别是 3-甲基-丁醇、顺-2-戊烯-1-醇、1-辛醇、2-(苯基亚甲基)庚醇和四氢吡喃-2-甲醇,而 2-乙基己醇、反式-2-己烯-1-醇、1-己醇和苯乙醇也只在个别干制品中检测到,其余全部损失;2,6-二甲苯环己醇在真空干燥过程中损失率也很高,除 70、80  $^{\circ}\text{C}$  干制品与芥菜鲜样含量差异较小外,其他处理损失率均超过一半;真空干燥过程产生许多新醇或使某些醇类化合物含量升高,反式-2-己烯-1-醇为真空干燥过程中普遍生成的醇,在 5 种干制品均被检出;4-甲基环己醇、2-甲基环戊醇、1-甲基环庚醇、薄荷醇也是真空干燥新产生的醇类,但只存在于少数处理产品中;叶醇和 1-戊烯-3-醇相对含量在真空干燥过程中明显升高,成为真空干制产品最主要的醇类化合物,其中叶醇在 60~80  $^{\circ}\text{C}$  真空干制产品中含量较高,在 90  $^{\circ}\text{C}$  产品中相对最低,1-戊烯-3-醇随真空干燥温度的升高含量逐渐下降。2-(苯基亚甲基)庚醇有轻微脂蜡花香;反式-2-己烯-1-醇是常用食用香料,具有脂肪和紫罗兰香气<sup>[7]</sup>,呈强烈未成熟果实气味;苯乙醇有柔和而持久的玫瑰香气;叶醇有强烈的新鲜草叶清香;1-戊烯-3-醇有果香、蔬菜香及辣根气味<sup>[8]</sup>,这些都对芥菜整体芳香特征有积极贡献。

### 2.3 不同真空温度对芥菜醛类物质的影响

由表 1 可见,醛类化合物种类以 90、60  $^{\circ}\text{C}$  处理的下降幅度较大,二者较芥菜鲜样都减少了 5 种;其次为 70  $^{\circ}\text{C}$  产品,醛种类由 18 种下降为 15 种;80  $^{\circ}\text{C}$  芥菜干制产品的醛种类最丰富,与芥菜鲜样数量相同,均为 18 种;醛类化合物含量在真空失水过程中有不同程度的损失,90  $^{\circ}\text{C}$  芥菜干制产品的醛保留率最小,损失接近 50%,70  $^{\circ}\text{C}$  的次之,损失率为 22.94%;50、60、80  $^{\circ}\text{C}$  干制品的醛类物质含量与芥菜鲜样差异较小,且以 60  $^{\circ}\text{C}$  的最好。由表 2 可见,异戊醛、巴豆醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、癸醛、2-甲基十一醛等部分含量较低的醛在真空加热过程中全部消失,这些物质极有可能在加热过程中转化为其他醛类化合物,如 50、60  $^{\circ}\text{C}$  产品中新检出的 2-苯基巴豆醛可能是以巴豆醛为合成前体,而正戊醛可能由异戊醛转化而来;2-甲基正丁醛是真空过程中新增的醛类,在各处理中均被检出,含量与加热温度成正比;正己醛、青叶醛和苯甲醛含量受真空加热温度影响相对较大,其中,正己醛和苯甲醛在 70、80  $^{\circ}\text{C}$  芥菜干制产品中保留率较高,随着加热温度的升高和加热时间的延长,相对含量下降,青叶醛含量在 50、60  $^{\circ}\text{C}$  低温干制品中呈明显上升趋势,50  $^{\circ}\text{C}$  产品中青叶醛含量高达 10.03%,这较好地解释了低温干制产品草叶香气浓郁的现象。

### 2.4 不同真空温度对芥菜酯类物质的影响

由表 1 可见,除 80  $^{\circ}\text{C}$  处理的酯类相对含量较芥菜鲜样有

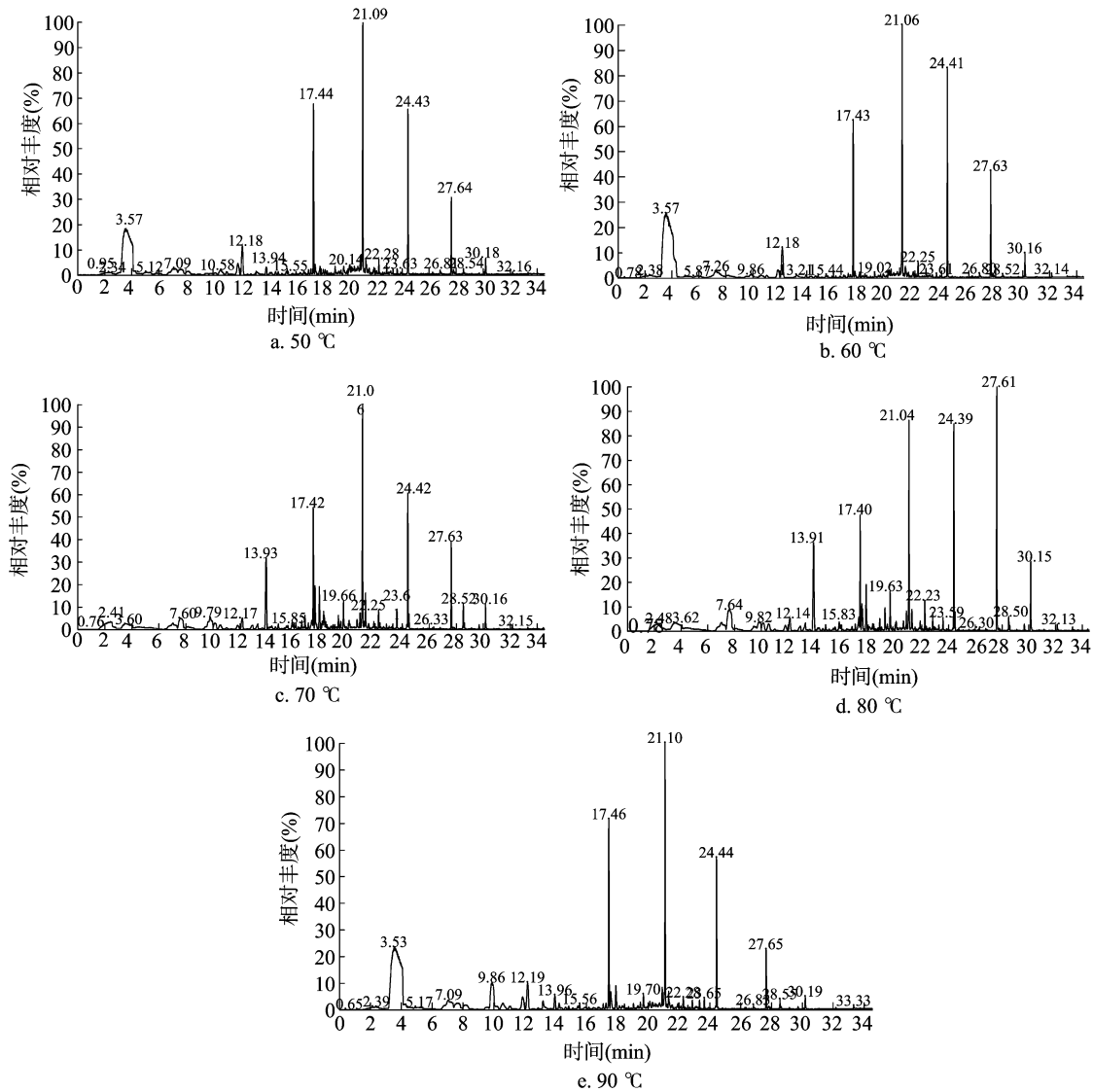


图1 不同真空温度下芥菜的 GC-MS 总离子色谱图

表1 芥菜经不同真空温度处理香气种类及含量分类汇总

香气物质	芥菜鲜样		90 °C		80 °C		70 °C		60 °C		50 °C	
	种类(种)	含量(%)	种类(种)	含量(%)	种类(种)	含量(%)	种类(种)	含量(%)	种类(种)	含量(%)	种类(种)	含量(%)
醇类	12	26.65	5	14.83	9	31.53	5	23.94	7	25.22	6	22.94
醛类	18	27.03	13	13.53	18	24.36	15	20.83	13	26.53	16	24.88
酯类	6	3.25	1	1.17	3	3.88	3	3.20	3	2.12	1	1.35
酮类	2	1.71	4	2.29	4	3.45	3	2.45	4	3.98	2	1.70
酸类	3	3.68	4	2.35	8	7.93	5	5.35	5	4.04	5	3.99
烷烃类	11	7.98	13	8.54	18	13.01	16	8.69	7	5.70	9	6.28
其他	12	21.00	7	43.23	6	6.59	8	25.87	9	16.92	11	23.98
总计	64	91.30	47	85.94	66	90.75	55	90.33	48	84.51	50	85.12

注:表中含量为相对含量。

小幅上升外,其他处理的芥菜干制品中酯类化合物种类和含量均表现为下降趋势,且温度越高、物料受热时间越长,下降趋势越明显;90、50 °C 干制产品酯类相对含量与芥菜鲜样相比,分别下降 64.0% 和 58.5%,种类也由原来的 6 种减少为 1 种。由表 2 可见,亚硝酸异戊酯存在于 60 ~ 90 °C 的干制产品中,是由异戊醇生成,有水果香味<sup>[9]</sup>;乙酸叶醇酯和正己酸乙酯为 60 ~ 80 °C 检芥菜干制产品中的特征酯类,使产品呈香蕉香气和果香;具有新鲜水果香气、刺激性青草气和蔬菜味的顺-3-己烯醇甲酸酯<sup>[10]</sup>则只在 50 °C 产品中检出。

2.5 不同真空温度对芥菜酮类物质的影响

由表 1 可见,50 °C 真空干燥对芥菜中酮类物质影响不大,其他处理表现为种类和含量升高;70 °C 酮种类为 3 种,其他处理为 4 种;酮含量以 60 °C 芥菜干制产品最高,相对含量 3.98%,其次为 80 °C 的产品,相对含量 3.45%,均明显高于

表 2 不同真空温度干燥芥菜香气物质种类及含量

序号	化合物名称	保留时间 ( min )	各香气物质的相对含量( % )					
			鲜样	50 ℃	60 ℃	70 ℃	80 ℃	90 ℃
	醇类							
1	3 - 甲基 - 丁醇	3. 21	0. 39					
2	1 - 戊烯 - 3 - 醇	7. 56	0. 74	7. 13	4. 44	3. 99	3. 79	3. 03
3	4 - 甲基环己醇	8. 44					0. 97	1. 31
4	顺 - 2 - 戊烯 - 1 - 醇	10. 82	0. 85					
5	2 - 甲基环戊醇	11. 82			0. 70			
6	叶醇	12. 91	6. 84	11. 23	12. 44	12. 85	12. 89	8. 53
7	反式 - 2 - 己烯 - 1 - 醇	14. 50	4. 91				3. 19	
8	1 - 己醇	14. 54	0. 93		0. 36		0. 65	
9	2 - 乙基己醇	14. 93	1. 04	0. 34				
10	四氢吡喃 - 2 - 甲醇	19. 91	0. 71					
11	1 - 辛醇	20. 07	0. 30					
12	薄荷醇	20. 31					0. 32	
13	反式 - 2 - 壬烯 - 1 - 醇	20. 67		0. 91	1. 28	1. 39	1. 44	0. 62
14	2, 6 - 二甲基环己醇	21. 18	8. 42	1. 34	3. 47	5. 52	7. 47	1. 34
15	1 - 甲基环庚醇	21. 29		1. 99	2. 53			
16	苯乙醇	21. 32	1. 05				0. 81	
17	2 - ( 苯基亚甲基 ) 庚醇	21. 46	0. 47					
18	1 - 十四烷醇	23. 67				0. 19		
	醛类							
1	巴豆醛	6. 71	0. 13					
2	异戊醛	6. 76	0. 26					
3	2 - 甲基正丁醛	7. 08		0. 43	0. 74	0. 77	0. 91	1. 21
4	正戊醛	8. 16		0. 84	1. 26	1. 69	1. 73	1. 02
5	( E ) - 2 - 戊烯醛	10. 47	1. 76	1. 36	1. 22	0. 78	0. 39	
6	正己醛	11. 65	5. 28	0. 80	1. 54	3. 23	4. 09	2. 08
7	2 - 己烯醛, 青叶醛	14. 04	3. 89	10. 03	9. 61	3. 32	3. 37	1. 64
8	顺 - 4 - 庚烯醛	15. 42	1. 99	1. 29	1. 56	1. 71	1. 83	0. 77
9	庚醛	15. 88	0. 73	0. 34		0. 16	0. 35	0. 20
10	2 - 甲基烯醛	16. 11		0. 37			0. 38	
11	( E, E ) - 2, 4 己二烯醛	16. 21	1. 06	0. 58	0. 65	0. 79	0. 87	0. 28
12	3 - 甲基 - 3 - 环己烯甲醛	16. 74				0. 21	0. 34	
13	苯甲醛	17. 54	5. 64	2. 77	3. 78	4. 45	4. 93	2. 67
14	正辛醛	18. 71	0. 19	0. 30			0. 37	0. 26
15	( E, E ) - 2, 4 庚二烯醛	18. 95	0. 27					
16	苯乙醛	19. 65	0. 46	2. 30	2. 22	1. 42	1. 95	1. 11
17	壬醛	20. 87	0. 92	0. 98	0. 86	0. 84	0. 82	0. 93
18	2 - 甲基 - 3 - 亚甲基 - 环戊烷甲醛	22. 03					0. 12	
19	癸醛	23. 21	0. 58					
20	β - 环柠檬醛	23. 49	0. 70	0. 74	1. 26	0. 18	0. 38	0. 60
21	2 - 乙基 - 2 - 己烯醛	24. 11				0. 19	0. 32	
22	柠檬醛	24. 36	1. 93	0. 92	0. 98	1. 09	1. 21	0. 76
23	2 - 甲基十一醛	24. 51	0. 58					
24	2 - 苯基巴豆醛	24. 65		0. 83	0. 85			
25	6 - 溴吡啶 - 3 - 甲醛	30. 77	0. 66					
	酯类							
1	亚硝酸异戊酯	10. 69			0. 89	1. 88	2. 54	1. 17
2	异硫氰酸烯丙酯	14. 89	0. 27					
3	己酸甲酯	16. 18			0. 46			
4	乙基葫芦巴内酯	17. 22	0. 21					
5	正己酸乙酯	18. 44				0. 63	0. 68	
6	乙酸叶醇酯	18. 62	1. 47		0. 77	0. 69	0. 66	
7	顺式 - 3 - 己烯醇甲酸酯	19. 21		1. 35				

续表 2

序号	化合物名称	保留时间 (min)	各香气物质的相对含量(%)					
			鲜样	50 ℃	60 ℃	70 ℃	80 ℃	90 ℃
8	乙酰乙酸甲酯	19.55	0.34					
9	4-羟基-3-硝基苯甲酸甲酯	20.93	0.74					
10	邻苯二甲酸异-4-辛酯	30.88	0.22					
	酮类							
1	3-甲基-2-庚酮	5.27					0.53	
2	3-戊烯-2-酮	9.53						0.29
3	甲基庚烯酮	17.92				0.46	0.86	0.77
4	5-甲基-4-己烯-3-酮	19.02					0.69	
5	3,5-辛二烯-2-酮	20.15		1.02	1.67	0.66		0.74
6	异佛尔酮	21.52			0.45			
7	甲基壬基甲酮	24.76	0.19					
8	4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮	28.64			0.34			
9	β-紫罗兰酮	28.75	1.52	0.68	1.52	1.33	1.37	0.49
	酸类							
1	N-甲基牛磺酸	2.43					0.34	0.33
2	乙酸	4.52				0.62	0.78	
3	3-氨基-2,3-二氢苯甲酸	7.82	1.18			0.77	0.85	
4	2-甲基-4-戊烯酸	12.10	2.17	1.06	1.21	1.56	1.84	0.79
5	3-甲基丁酸	12.59		0.63	0.68			
6	2-甲基丁酸	13.24		0.63	0.59			
7	己酸	17.38		1.11	1.05	1.22	1.38	0.39
8	4-己烯酸	17.69				1.18	1.39	0.84
9	反式-3-己烯酸	17.99					0.87	
10	辛酸	21.49		0.56	0.51		0.48	
11	N-乙酰谷氨酸	22.33	0.33					
	烃类							
1	三氯甲烷	5.85				0.46	0.54	0.62
2	甲苯	10.58		0.56	0.77	0.73		
3	乙苯	14.60				0.16		
4	对二甲苯	14.69	0.36			0.23	0.71	0.69
5	1-氯十二烷	15.55						0.34
6	苯乙烯	15.61	0.85	0.51	0.64	0.68	0.69	
7	2,2,4,6,6-五甲基庚烷	18.19					0.52	
8	癸烷	18.30		0.79	0.88	1.21	1.44	1.03
9	对二氯苯	19.15	1.01	0.77	1.02	1.31	1.62	1.4
10	溴代环庚烷	19.27	0.31					
11	1-溴-4-甲基环己烷	19.30	0.26				0.17	
12	(一)柠檬烯	19.44	0.48					
13	2,2,6-三甲基环庚烷	19.60	1.88	0.49	0.56	0.29	0.69	0.50
14	萘烷	20.24				0.35	0.11	0.58
15	2,6,10-三甲基十二烷	20.44				0.45	0.68	0.28
16	5-乙基-2-甲基辛烷	20.56					0.51	
17	4-甲基十一烷	20.73						0.44
18	4-甲基壬烷	21.61				0.24	0.60	
19	5-丙基壬烷	21.79				0.47	0.87	
20	2,3-二甲基癸烷	21.88						0.44
21	2,3-二甲基壬烷	22.78					0.74	
22	十二烷	23.04		0.83		0.61	0.94	0.85
23	5-溴-1-丁烯	25.02		0.98	1.19			
24	2-甲基萘	25.24	0.27					
25	十四烷	26.47				0.30	0.70	0.58
26	环十四烷	26.83	0.95	0.76				

续表 2

序号	化合物名称	保留时间 (min)	各香气物质的相对含量(%)					
			鲜样	50 ℃	60 ℃	70 ℃	80 ℃	90 ℃
27	反式石竹烯	27.16				0.34	0.42	
28	环十二烷	28.32	1.19	0.59	0.64	0.86	1.06	0.79
29	2,6-二叔丁基苯醌	28.43	0.42					
	其他化合物							
1	乙醇胺	2.50	0.52					
2	二甲硫醚	3.46		5.32	2.09	22.39	2.61	30.18
3	丙二醇甲醚	7.21				0.62		
4	2-乙基呋喃	8.71	0.93	0.84	0.73	0.69	0.80	
5	二甲基二硫	9.95	4.09	5.58	3.87	0.61		8.19
6	非那西丁	11.06				0.31		
7	二甲基亚砷	12.80				0.24	0.65	
8	$\gamma$ -羟基丁酸钠	13.12		0.73	0.70			
9	甲氧基苯基胂	15.07	0.60	0.42	0.42	0.18	0.33	0.27
10	2,5-二甲基吡嗪	15.70						0.83
11	2,3,5-三甲基吡嗪	16.57		2.77	3.35			
12	烯丙基甲基二硫醚	16.65	1.10					
13	二甲三砷	18.13	6.26	4.25	3.68		1.17	2.27
14	2-正戊基呋喃	18.17	0.52	0.42	0.71			0.32
15	2-乙基-5-甲基吡嗪	18.37		0.40				
16	2-乙基-6-甲基吡嗪	18.89		0.71				
17	桉叶油素	19.48	0.09					
18	戊酸酐	19.73	0.28					
19	2-甲氧基-3-仲丁基吡嗪	22.49	1.86	2.54	1.37	0.83	1.03	1.17
20	二甲基四硫	23.89	4.25					
21	谷酰胺	28.52	0.50					
	总计		91.30	85.12	84.51	90.33	90.75	85.94

芥菜鲜样。由表 2 可见,不同温度干制品酮类成分有较大差异; $\beta$ -紫罗兰酮为芥菜中的特征酮类化合物,有紫罗兰花香气<sup>[11]</sup>,在各组产品中均被检出,但 50、90 ℃ 产品中 $\beta$ -紫罗兰酮含量损失较大,保留率仅分别为芥菜鲜样的 44.74%、32.24%;3,5-辛二烯-2-酮普遍存在于除 80 ℃ 处理的真空干制品中,60 ℃ 干制产品的酮相对含量相对最高,为 1.67%;新鲜芥菜中原有的甲基壬基甲酮由于含量极少,在真空干燥过程中全部消失,但高温促进了 3-甲基-2-庚酮、3-戊烯-2-酮、甲基庚烯酮等酮类物质的合成;异佛尔酮作为 60 ℃ 干制品中特有的酮类化合物,有薄荷香或樟脑气味<sup>[12]</sup>。

2.6 不同真空温度对芥菜酸类物质的影响

由表 1 可见,真空干燥丰富了芥菜中的酸类化合物成分,但 90 ℃ 高温加热造成总酸含量降低,酸含量损失达 36.14%;50、60 ℃ 芥菜干制产品中酸类化合物的含量基本相同,且与芥菜鲜样无明显差异;80 ℃ 处理的芥菜制品酸含量明显增加。由表 2 可见,2-甲基-4-戊烯酸和己酸为真空干制品中主要的酸类成分,其中,2-甲基-4-戊烯酸有奶酪香气,其含量在高温和长时间加热过程中损失较大,己酸有类似油脂的气味;3-甲基丁酸、2-甲基丁酸、辛酸等多产生于低温处理的芥菜干制产品中,而乙酸、3-氨基-2,3-二氢苯甲酸、反式-3-己烯酸、4-己烯酸含量则在高温处理的干制产品中较多。

2.7 不同真空温度对芥菜烷烃类物质的影响

由表 1 可见,烷烃类物质在 70~90 ℃ 处理条件下含量和

种类均高于芥菜鲜样,但在 50、60 ℃ 芥菜干制产品中有部分损失,这可能与物料长时间受热加剧了烷烃类物质的裂解有关;80 ℃ 真空干制品烷烃化合物的种类最多,为 18 种,较芥菜鲜样增加 7 种,含量也由原来的 7.98% 升高到 13.01%。由表 2 可见,真空干燥过程中消失的烃类化合物有溴代环庚烷、(一)柠檬烯、2-甲基萘和 2,6-二叔丁基苯醌,这些物质在芥菜鲜样中大都含量较低,且性质不稳定,受热易氧化分解;苯乙烯、环十二烷和 2,2,6-三甲基环庚烷在真空加热过程中含量下降,且在 90、50 ℃ 干制产品中含量明显低于其他处理;高温处理的芥菜干制产品烷烃种类丰富,2,6,10-三甲基十二烷、十四烷、萘烷、癸烷、反式石竹烯、十二烷等大量新物质在 70 ℃ 以上处理的产品中被检出。苯乙烯为天然香料,有特殊香味,2,2,6-三甲基环庚烷可用于配制食品香料,均为芥菜的有效芳香成分;反式石竹烯有类似丁香的气味,萘烷有薄荷香气,这对于制品整体香气的协调有积极作用。

2.8 不同真空温度对芥菜其他化合物的影响

由表 1、表 2 可见,杂氧及含硫化合物在不同真空温度处理中变化不同,化合物种类整体表现为降低趋势,相对含量在 50、70、90 ℃ 的干制品中上升,在 80、60 ℃ 干制品中下降;高浓度的硫化物造成产品产生令人不愉快的刺激气味,使产品商品性大大降低,90 ℃ 真空干燥的芥菜产品二甲硫醚和二甲基二硫相对含量与芥菜鲜样相比有大幅提高,尤其是二甲硫醚,其含量占出峰化合物总含量的 30.18%,70 ℃ 干制产品中二甲硫醚含量也很高,相对含量为 22.39%;二甲基三硫、二甲基四硫也是芥菜中主要的含硫化合物,前者相对含量在各

处理产品中有不同程度的降低,且低温产品中二甲基三硫的降低率低于高温产品,后者在真空干燥过程中全部损失,裂解变为小分子硫化物是导致其含量下降的可能原因;部分真空干燥产品中的呋喃类物质含量下降,但同时新增 2,5-二甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪等多种吡嗪类化合物,这些物质具有坚果香气,且香气阈值低,对香气体系有重要的贡献作用<sup>[13]</sup>;新鲜样品中原有的 2-甲氧基-3-仲丁基吡嗪在 60℃ 及以上芥菜干制产品中损失较多。

### 3 结论

本试验在真空度为 0.1 MPa 条件下,采用 50、60、70、80、90℃ 真空干燥芥菜,利用顶空固相微萃取结合 GC-MS 检测真空干燥芥菜中的香气物质,结果表明,真空干燥条件下,反式-2-壬烯-1-醇、4-甲基环己醇、2-甲基环戊醇、1-甲基环庚醇、薄荷醇等醇类新增,叶醇和 1-戊烯-3-醇相对含量在真空干燥过程中明显升高,成为真空干制产品最主要的醇类化合物;异戊醛、巴豆醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、癸醛等在真空加热过程中全部消失,二正戊醛、2-甲基正丁醛在真空过程中新增;新鲜芥菜中原有的甲基壬基甲酮在真空干燥过程中全部消失,促进了 3-甲基-2-庚酮、3-戊烯-2-酮、甲基庚烯酮等的合成;真空干燥丰富了芥菜中酸类化合物成分,2-甲基-4-戊烯酸和己酸为真空干制品中主要的酸类成分;真空干燥过程中消失的烃类化合物有溴代环庚烷、(一)柠檬烯、2-甲基萘和 2,6-二叔丁基苯醌;芥菜干制产品中二甲硫醚和二甲基二硫相对含量大幅提高,同时新增 2,5-二甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪等多种具有焙烤香气的吡嗪类化合物。

与其他温度处理相比,80℃ 真空干燥有效提高了醇类化合物的含量,较好地保留了醛类和酯类化合物,增加了烃类化合物的种类,合成具有焙烤香气的吡嗪类化合物。因此,样品

载样量为 50 g、真空度为 0.1 MPa、干燥温度为 80℃ 获得的芥菜干制品具有较好的风味和香气,这为后期芥菜干制工艺的开发提供了良好的研究基础。

### 参考文献:

- [1] Cui H L, Li X J, Wang G Q, et al. Acetolactate synthase proline (197) mutations confer tribenuron-methyl resistance in *Capsella bursa-pastoris* populations from China[J]. Pesticide Biochemistry and Physiology, 2012, 102(3): 229-232.
- [2] 张艳芬,姜丽,蒋娟,等. 包装方式对冷藏芥菜的保鲜效果[J]. 江苏农业学报, 2010, 26(5): 1118-1120.
- [3] 张玉先,刘宏云,苗帅,等. 地黄真空干燥试验研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(24): 1-7.
- [4] 李瑜,许时婴. 蒜片热风 and 真空干燥工艺研究[J]. 食品科学, 2008, 29(10): 168-170.
- [5] 郭华,侯冬岩,回瑞华,等. 芥菜挥发性化学成分的分析[J]. 食品科学, 2008, 29(1): 254-256.
- [6] 薛妍君,张丽,冯莉,等. 芥菜芳香成分的固相微萃取条件优化与分析[J]. 食品工业科技, 2015, 36(1): 328-333.
- [7] 何聪聪,苏柯冉,刘梦雅,等. 基于 AEDA 和 OAV 值确定西瓜汁香气活性化合物的比较[J]. 现代食品科技, 2014, 30(7): 279-285.
- [8] 黄明泉,孙宝国,田红玉,等. 叶醇的研究进展[J]. 北京工商大学学报:自然科学版, 2005, 23(2): 1-5.
- [9] 陈双. 中国黄酒挥发性组分及香气特征研究[D]. 镇江:江南大学, 2013.
- [10] 张亚利,胡文利,胡永红. 木瓜属新品系果实的维生素 C、总酚及香气成分分析[J]. 西北林学院学报, 2012, 27(6): 110-114.
- [11] 范远景,王林,董万领,等. SPME-GC/MS 法测定红茶及红茶粉中的挥发性[J]. 现代食品科技, 2012, 28(9): 1231-1235.
- [12] 关旭,刘鑫,李国臣,等. 异佛尔酮的生产、应用及市场前景[J]. 化工科技市场, 2005(8): 5-8.
- [13] 周斌,任洪涛. 烘焙时间对云南小粒咖啡挥发性成分影响的研究[J]. 现代食品科技, 2015, 31(1): 236-244.
- [14] 王宇,李海,李海,等. 黑蒜抗氧化活性研究[J]. 食品研究与开发, 2008(10): 58-60.
- [15] Bae S E, Cho S Y, Won Y D, et al. Changes in S-allyl cysteine contents and physicochemical properties of black garlic during heat treatment[J]. LWT - Food Science and Technology, 2014, 55(1): 397-402.
- [16] Renard C C, Baron A, Guyot S, et al. Interactions between apple cell walls and native apple polyphenol: quantification and some consequences[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2001, 29: 115-125.
- [17] Zheng H Z, Kim Y I, Chung S K. A profile of physicochemical and antioxidant changes during fruit growth for the utilisation of unripe apples[J]. Food Chemistry, 2012, 131(1): 106-110.
- [18] 崔春兰,郑虎哲,顾立众,等. 响应曲面分析法优化苹果渣中多酚类物质的果胶酶辅助提取工艺[J]. 现代食品科技, 2013(9): 2235-2240.
- [19] Kim J S, Kang O J, Gweon O C. Comparison of phenolic acids and flavonoids in black garlic at different thermal processing steps[J]. Journal of Functional Foods, 2013, 5(1): 80-86.
- [20] Kang J R, Lee S J, Kwon H J, et al. Establishment of extraction conditions for the optimization of the black garlic antioxidant activity using the response surface methodology[J]. The Korean Society of Food Preservation, 2012, 4: 577-585.

(上接第 309 页)

STATISTICA 6.0 软件,建立二次多项数学模型,通过响应曲面分析法优化黑大蒜制作工艺,使其大量生成对人体有保健作用的总多酚、还原糖等物质。本研究结果表明,最佳发酵工艺条件为:第一阶段温度 79℃;第二阶段时间 45 h;第四阶段温度 52℃。其他辅助条件为第一阶段湿度 90%,时间 70 h;第二阶段温度 50℃,湿度 90%;第三阶段温度 90℃,湿度 90%,时间 20 h;第四阶段湿度 40%,时间 80 h;第五阶段 25℃,时间 100 h。回归分析和验证试验表明了该响应面法的合理性和可行性。

### 参考文献:

- [1] 罗仓学,苏东霞,陈树雨. 液态黑蒜发酵工艺优化[J]. 农业工程学报, 2013(18): 292-297.
- [2] 祝炳俏,吴海歌,刘媛媛,等. 黑蒜抗氧化活性研究[J]. 食品研究与开发, 2008(10): 58-60.
- [3] Bae S E, Cho S Y, Won Y D, et al. Changes in S-allyl cysteine contents and physicochemical properties of black garlic during heat treat-