

张 丽, 刘腾飞, 薛妍君, 等. 冷冻干燥温度对荠菜挥发性成分的影响[J]. 江苏农业学报, 2015, 31(4): 915-923.
doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2015.04.033

冷冻干燥温度对荠菜挥发性成分的影响

张 丽¹, 刘腾飞², 薛妍君³, 杨代凤², 董明辉², 汝 骅¹, 郁志芳³

(1. 苏州市职业大学, 江苏 苏州 215104; 2. 苏州市农业科学院, 江苏 苏州 215155; 3. 南京农业大学, 江苏 南京 210095)

摘要: 为研究不同冷冻干燥温度对荠菜挥发性物质的影响, 采用不同温度(5 ℃、10 ℃、15 ℃和20 ℃)对荠菜进行冷冻干燥处理, 利用顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术对荠菜中的挥发性物质进行检测。结果显示: 与其他处理组相比, 10 ℃冷冻干燥处理产品中挥发性成分种类最多, 为53种, 其中醇类物质如叶醇、1-戊烯-3-醇、苯乙醇和1-己醇含量较其他处理组高, 酯类物质如亚硝酸异戊酯、乙酸叶醇酯、正己酸乙酯、二氢猕猴桃内酯和3-己烯酸乙酯等相对含量较高, 酮类物质如甲基庚烯酮和3-甲基-2-庚酮含量较高。酸类物质种类在10 ℃冷冻干燥产品中最为丰富, 新鲜荠菜中的3-氨基-2,3-二氢苯甲酸和2-甲基-4-戊烯酸在10 ℃冷冻干燥产品中得到了较好的保留, 10 ℃冷冻干燥处理荠菜中醛类物质和烃类物质损失相对较小。综上所述, 在本试验条件下, 在-20 ℃冷冻6 h, 冷阱温度-85 ℃, 真空度0.5 MPa, 加热板温度10 ℃, 干燥时间14 h能够较好地保留荠菜的挥发性成分。

关键词: 冷冻干燥; 荠菜; 挥发性成分; 气相色谱-质谱联用

中图分类号: TS255.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2015)04-0915-09

Effect of freeze-drying temperature on volatile components of *Capsella bursa-pastoris* L.

ZHANG Li¹, LIU Teng-fei², XUE Yan-jun³, YANG Dai-feng², DONG Ming-hui², RU Hua¹, YU Zhi-fang³

(1. Suzhou Vocational University, Suzhou 215104, China; 2. Suzhou Academy of Agricultural Sciences, Suzhou 215155, China; 3. Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: The wild *Capsella bursa-pastoris* L. was freeze-dried at 5 ℃, 10 ℃, 15 ℃ and 20 ℃, respectively, and the combination of head space-solid-phase micro-extraction and gas chromatography (HS-SPME-GC-MS) was used to detect the volatile components. As many as 53 types of volatile components were detected at 10 ℃, among which, alcohols including cis-3-hexen-1-ol, 1-pentene-3-alcohol, benzene ethanol and 1-hexanol, esters including amyl nitrate, acetic acid leaf alcohol ester, ethyl caproate, two hydrogen actinidia lactone and 3-hexenoic acid ethyl ester, ketones including methyl heptenone and 3-methyl-2-heptanone presented higher contents than those treated at other temperatures. Acids in 10 ℃ dried products were the most abundant, and 3-amino-2,3-two hydrogenation of benzoic acid and 2-methyl-4-pentenoic acid in fresh samples were maintained to the greatest contents. The losses of aldehydes and hydrocarbon were relatively small in 10 ℃ dried products. In conclusion, the flavor of *C. bursa-pastoris* L. was well maintained under the following conditions:

sample loading 50 g, pre-freezing at -20 ℃ for 6 h, cold trap at -85 ℃, vacuum degree at 0.5 MPa, freeze-drying at 10 ℃ for 14 h.

Key words: freeze drying; *Capsella bursa-pastoris* L.; volatile component; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

收稿日期: 2015-02-26

基金项目: 江苏省农业科技自主创新基金项目[CX(13)5076]

作者简介: 张 丽(1986-), 女, 山西灵石人, 博士, 助理研究员, 研究方向农产品加工与质量安全。(Tel) 0512-66507863; (E-mail) slim188@126.com

通讯作者: 郁志芳, (E-mail) yuzhifang@njau.edu.cn

荠菜(*Capsella bursa-pastoris* L.), 十字花科荠菜属, 营养丰富, 具有较高的营养价值和医疗保健功效^[1]。荠菜富含多种氨基酸, 气味呈现特有的草叶清香和蔬果香气, 味道鲜美至极。在常温下荠菜的贮藏期较短, 影响其风味和食用价值^[2]。采用合适的干燥技术, 将荠菜加工成干制品, 既可满足不同的消费需求, 又能有效延长荠菜产品的供应时间。

冷冻干燥对热敏性物质特别适用, 产品活性成分、营养成分、色泽、芳香物质的保留率极高, 基本接近鲜品, 在食品工业具有广泛的应用^[3]。华平等^[4]研究发现冷冻干燥较好地保持了百合原有的色泽、质地和营养成分, 终产品具有速溶和快速复水等优点。冷冻干燥可以有效防止乌龙茶挥发性成分的损失和热敏感物质的氧化变质, 从而更好地保留茶叶的新鲜度、保留挥发性成分和营养成分^[5]。

挥发性成分作为衡量荠菜品质的重要指标, 荠菜中各种挥发性及半挥发性化合物共同作用形成了其特征滋气味体系^[6]。本研究采用不同的冷冻干燥温度对新鲜荠菜进行干制处理并对终产品的挥发性成分物质进行分析和比较, 为寻找荠菜最佳干燥工艺及提高荠菜综合利用效率提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

荠菜采自南京郊外, 挑选成熟度一致、无机械损伤且无病虫害的荠菜作为试验材料, 经除杂、清洗, 剪除根部后沥干水分备用。无水乙醇、丙酮、浓硫酸、冰醋酸、四水合铝酸铵、偏磷酸、二水合草酸、乙二胺四乙酸二钠等均为分析纯。

1.2 仪器与设备

Trace GC-MS 气相色谱-质谱联用仪购自美国 Thermo 公司, Tri-Plus 自动进样器购自美国 Thermo 公司, 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头购自美国 Supelco 公司, 15 ml 萃取瓶购自安捷伦科技有限公司, 冷冻干燥机购自西班牙 Telstar 公司, HH-6 型数显恒温水浴锅购自国华电器有限公司, UV-2802 型紫外-可见分光光度计购自尤尼柯(上海)仪器有限公司, GL-20G-II 型高速离心机购自上海安亭科学仪器厂, DJ300 型精密电子天平购自上海精密科学仪器有限公司, FW100 型万能粉碎机购自天津市泰斯特仪器有限公司, XW-80A 微型漩涡混合仪购自上海沪西分析仪器。

1.3 方法

1.3.1 冷冻干燥 称取上述备用荠菜 50 g, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预冻 6 h, 设置冷阱温度为 $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$, 真空度 0.5 MPa, 加热板温度取 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4 个水平^[7]。样品冻干至恒质量, 干燥过程结束, 并将干制品及时转移至干燥器中保存。

1.3.2 挥发性成分分析^[8] 将 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头在气相色谱仪进样口老化, 老化温度 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、时间 1 h。将荠菜鲜样切成 1 cm 长的小段, 随机取样于液氮中研磨成细粉状, 将荠菜干制品使用不锈钢粉碎机粉进行粉碎, 每次粉碎 15 s, 间隔 30 s, 粉碎时间为 60 s。准确称取荠菜粉末 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后置于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中平衡 20 min, 用 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 萃取 40 min, 萃取吸附结束后将萃取头插入 GC-MS 进样口 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 解析 3 min。

色谱柱: HP-5MS 色谱柱 ($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}$, $0.25\text{ }\mu\text{m}$); 升温程序: 初温 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度上升到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min; 再以 $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上升至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保留 1 min; 最后以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上升至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保留 2 min; 进样口温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 载气为 He 气, 柱流量 $1\text{ ml}/\text{min}$, 不分流进样。

质谱条件: 电子能量 70 eV, 检测温度 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, 离子源温度 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 连接线温度 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, 电离方式 EI, 灯丝电流 $150\text{ }\mu\text{A}$, 质量扫描范围 (m/z) $33\sim 540$ 。

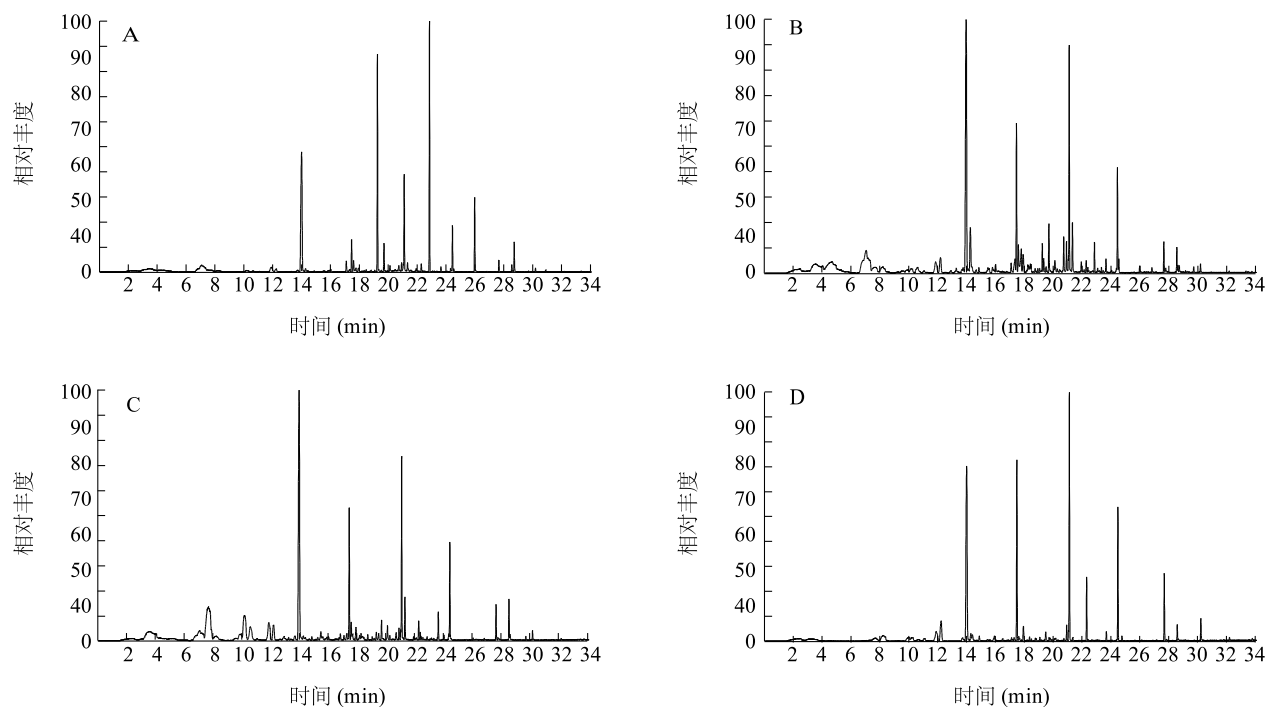
通过对总离子色谱图峰的分析, 经计算机与 NIST Library 和 Wiley Library 质谱库匹配, 挑选出正反匹配度均大于 800(最大值 1 000) 的信号峰, 根据相对分子质量、化学式及分子结构确定峰物质名称。按峰面积归一化法计算百分含量。

1.3.3 数据统计 采用 Excel 2007 对数据结果进行处理。

2 结果与分析

2.1 不同冷冻干燥温度对荠菜芳香成分的影响

本试验采用固相微萃取结合顶空进样, 利用 GC/MS 方法检测不同冷冻干燥温度对荠菜挥发性成分的种类和相对含量的影响, 利用 GC/MS 得到总离子色谱峰与 NIST Library 和 Wiley Library 质谱库匹配, 按峰面积归一化法计算相对含量。图 1 是不同冷冻干燥温度处理下荠菜的 GC-MS 总离子色谱图。



A:5 °C ; B:10 °C ; C: 15 °C ; D: 20 °C。

图1 不同冷冻干燥温度下荠菜的 GC-MS 总离子色谱图

Fig.1 Total ion chromatogram of volatile components in *Capsella bursa-pastoris* L. freeze-dried at different temperatures by GC-MS

不同冷冻干燥温度处理下荠菜各挥发性成分种类及相对含量见表1,结果显示,5 °C 和 20 °C 冷冻干燥制品挥发性成分物质种类最少,分别为 42 种和 40 种,芳香物质相对含量分别为 90.66% 和 83.41%,10 °C 冻干荠菜挥发性成分种类最多,为 53 种,与荠菜鲜样相比,减少 11 种。

表1 不同冷冻干燥温度处理下荠菜挥发性成分种类及相对含量

Table 1 The varieties and relative amounts of volatile components identified in *C. bursa-pastoris* samples freeze-dried at different temperatures

挥发性物质类型	鲜样		5 °C		10 °C		15 °C		20 °C	
	种类	含量(%)	种类	含量(%)	种类	含量(%)	种类	含量(%)	种类	含量(%)
醛类	18	27.03	19	45.73	18	29.15	19	24.44	14	20.37
醇类	12	26.65	6	22.86	8	40.69	8	23.27	5	16.89
烃类	11	7.98	2	0.36	4	1.68	2	0.89	3	1.47
酸类	3	3.68	5	5.20	8	10.75	6	6.00	6	4.59
酯类	6	3.25	1	1.21	5	3.29	4	1.36	1	0.99
酮类	2	1.71	3	1.63	5	3.87	3	3.58	4	4.38
其他	12	21.00	6	13.67	5	5.79	6	27.64	7	34.72
总计	64	91.30	42	90.66	53	95.22	48	87.18	40	83.41

2.2 不同冷冻干燥温度对荠菜中醇类物质的影响

4 种冷冻干燥温度下荠菜制品中的醇类化合物种类较集中,主要为 1-戊烯-3-醇、叶醇、反式-2-己

烯-1-醇、反式-2-壬烯-1-醇、2,6-二甲基环己醇等。其中,仅反式-2-壬烯-1-醇为冷冻干燥过程中的新增醇,其余均为荠菜中原有的醇类化合物。叶醇相对

含量在冷冻干燥产品中比荠菜鲜样高,10 ℃冷冻干燥产品叶醇含量最高,为 22.68%,与荠菜鲜样相比增加了 15.84%,其次为 5 ℃产品,叶醇相对含量 10.54%。冷冻干燥处理造成了反式-2-己烯-1-醇和 2,6-二甲基环己醇含量的降低,15 ℃和 20 ℃处理组 2 种醇含量损失比其他两组多。1-戊烯-3-醇在 10 ℃和 15 ℃冷冻干燥产品中含量升高,在 5 ℃和 20 ℃产品中含量降低,新鲜荠菜中含有的 3-甲基-

丁醇、2-乙基己醇、四氢吡喃-2-甲醇、辛醇、2-(苯基亚甲基)庚醇则在冷冻干燥过程中全部消失,苯乙醇和 1-己醇也只在 10 ℃和 15 ℃制品中检出(表 2)。醇类化合物在冷冻干燥产品中种类和含量的下降可能与冷冻干燥时间过长有关,虽然加热板温度较其他干燥方式低,但长时间受热对醇类物质尤其是小分子低沸点醇的保留有不利影响^[9]。

表 2 不同冷冻干燥温度下荠菜醇类物质相对含量

Table 2 Relative amounts of alcohol compounds in *C. bursa-pastoris* L. freeze-dried at different temperatures

序号	化合物名称	保留时间 (min)	相对含量(%)				
			鲜样	5 ℃	10 ℃	15 ℃	20 ℃
1	3-甲基-丁醇	3.21	0.39	—	—	—	—
2	1-戊烯-3-醇	7.56	0.74	0.27	1.54	1.07	0.68
3	4-甲基环己醇	8.44	—	—	1.06	0.66	—
4	顺-2-戊烯-1-醇	10.82	0.85	0.49	—	—	—
5	叶醇	12.91	6.84	10.54	22.68	9.23	7.99
6	反式-2-己烯-1-醇	14.50	4.91	3.59	4.38	2.95	2.13
7	1-己醇	14.54	0.93	—	0.89	0.64	—
8	2-乙基己醇	14.93	1.04	—	—	—	—
9	四氢吡喃-2-甲醇	19.91	0.71	—	—	—	—
10	1-辛醇	20.07	0.30	—	—	—	—
11	反式-2-壬烯-1-醇	20.59	—	1.07	1.82	1.23	0.81
12	2,6-二甲基环己醇	21.18	8.42	6.9	7.63	7.34	5.28
13	苯乙醇	21.32	1.05	—	0.69	0.15	—
14	2-(苯基亚甲基)庚醇	21.46	0.47	—	—	—	—

2.3 不同冷冻干燥温度对荠菜中醛类物质的影响

由表 3 显示,冷冻干燥对荠菜中醛类物质的保留效果最好,除 20 ℃冷冻干燥产品中醛种类较荠菜鲜样减少外,其他处理组醛类物质种类数与荠菜鲜样相同或略有增多。5 ℃冷冻干燥制品中醛类物质相对含量最高,这与青叶醛在 5 ℃干制品中相对含量的大幅升高有关,青叶醛含量高达 22.11%,这也是低温冷冻干燥产品呈现清新的草叶香气的主要原因。10 ℃冷冻干燥处理组醛类物质相对含量也呈现上升趋势,由 27.03% 升高到 29.15%,15 ℃和 20 ℃冷冻干燥处理组终产品总醛含量则分别较荠菜鲜样减少 2.59% 和 6.66%。

大部分醛类物质含量在冷冻干燥过程中有所

损失,中间温度处理(10 ℃和 15 ℃冷冻干燥处理组)损失率较小。荠菜在冷冻干燥过程中消失的醛有巴豆醛、(E,E)-2,4 庚二烯醛、癸醛等,巴豆醛是重要的有机合成中间体,在干燥过程中可作为某些芳香化合物的前体物质,癸醛具有柑橘香和花香气^[10],但这些醛一般在新鲜样品中含量较低。与荠菜鲜样相比,在冷冻干燥过程中共产生 6 种新醛,如 2-甲基正丁醛、正戊醛、2-甲基 2-戊烯醛、2-苯基巴豆醛,其中,2-苯基巴豆醛在 5 ℃冷冻干燥处理组产品中含量显著高于其他处理组,其所呈现的蜜甜香、可可、红茶似香气对于干制品芳香体系的建立有积极作用^[11]。正己醛、青叶醛、苯甲醛、苯乙醛为冷冻干燥产品中主要的醛类化合物,

相对含量较高。苯乙醛含量在 4 种冷冻干燥制品中差异不大,苯甲醛有特殊杏仁气味,在 20 ℃ 干

制品中相对含量较荠菜鲜样升高,但在其他 3 种温度处理组产品中均降低。

表 3 不同冷冻干燥温度下荠菜醛类物质相对含量

Table 3 Relative amounts of aldehydes compounds in *C. bursa-pastoris* L. freeze-dried at different temperatures

序号	化合物名称	保留时间 (min)	相对含量(%)				
			鲜样	5 ℃	10 ℃	15 ℃	20 ℃
1	异戊醛	6.76	0.26	1.50	—	1.21	0.73
2	巴豆醛	6.41	0.13	—	—	—	—
3	2-甲基正丁醛	7.08	—	0.93	1.07	0.87	0.45
4	正戊醛	8.16	—	1.56	1.98	1.73	1.22
5	(E)-2-戊烯醛	10.47	1.76	0.52	0.74	0.52	0.27
6	正己醛	11.65	5.28	5.10	4.59	3.73	3.38
7	2-己烯醛,青叶醛	14.04	3.89	22.11	3.44	2.91	2.26
8	顺-4-庚烯醛	15.42	1.99	0.19	1.92	1.08	0.53
9	3-甲硫基丙醛	15.84	—	0.23	0.40	0.19	—
10	庚醛	15.88	0.73	0.44	0.59	0.46	0.12
11	2-甲基-2-戊烯醛	16.11	—	0.13	0.49	0.25	—
12	(E,E)-2,4 己二烯醛	16.21	1.06	0.18	1.05	0.68	0.39
13	苯甲醛	17.54	5.64	4.15	5.47	5.06	6.84
14	正辛醛	18.71	0.19	0.24	0.38	0.11	—
15	2-甲基-3-亚甲基-环戊烷甲醛	18.83	—	0.17	0.24	0.13	—
16	(E,E)-2,4 庚二烯醛	18.95	0.27	—	—	—	—
17	苯乙醛	19.65	0.46	2.53	2.65	2.77	2.41
18	壬醛	20.87	0.92	0.57	1.35	1.02	0.88
19	癸醛	23.21	0.58	—	—	—	—
20	β -环柠檬醛	23.49	0.70	0.40	0.75	0.31	0.19
21	柠檬醛	24.36	1.93	1.22	1.43	0.85	0.70
22	2-苯基巴豆醛	24.65	—	3.56	0.61	0.56	—
23	2-甲基十一醛	24.51	0.58	—	—	—	—
24	6-溴吡啶-3-甲醛	30.77	0.66	—	—	—	—

2.4 不同冷冻干燥温度对荠菜中酯类物质的影响

在 5 ℃ 和 20 ℃ 下,冷冻干燥产品中酯类物质均只有 1 种,前者仅保留了新鲜荠菜中少量乙酸叶醇酯,而后者与荠菜鲜样相比,原有酯类化合物全部消失,生成新的亚硝酸异戊酯。10 ℃ 和 15 ℃ 冷冻干燥产品中酯类化合物种类大致相同,但含量差别很大,上述 2 种干燥条件所得到的干制品都保留了荠菜中典型的酯类化合物乙酸叶醇酯,且 10 ℃ 冷冻干燥产品中乙酸叶醇酯含量为 15 ℃ 的 2 倍,正己酸乙

酯、二氢猕猴桃内酯和 3-己烯酸乙酯为 10 ℃ 和 15 ℃ 冷冻干燥过程中产生的新酯,相对含量以 10 ℃ 冷冻干燥处理组较高,此外,10 ℃ 冷冻干燥产品中还检测到相对含量为 1.06% 的亚硝酸异戊酯(表 4),对丰富产品的芳香组分有较大作用^[12]。

2.5 不同冷冻干燥温度对荠菜中酮类物质的影响

由表 5 可知,5 ℃ 冷冻干燥产品中酮含量与荠菜鲜样相比稍有降低但差别不大,虽然特征酮类化合物 β -紫罗兰酮在冷冻干燥过程中有所损失,但同

时生成了 3,5-辛二烯-2-酮和甲基庚烯酮。10 ℃ 以上冷冻干燥产品中酮含量均较荠菜鲜样升高,且 20 ℃ 冷冻干燥产品中最高,为对照的 2.56 倍, β -紫罗兰酮、3,5-辛二烯-2-酮、5-甲基-4-己烯-3-酮为上述 3 种工艺产品中主要酮类物质,其中 β -紫罗兰酮和 5-

甲基-4-己烯-3-酮含量随加热板温度的升高而降低,3,5-辛二烯-2-酮含量随加热板温度的升高而升高。此外,10 ℃ 和 20 ℃ 冷冻干燥产品中甲基庚烯酮含量也较高,3-甲基-2-庚酮则仅在 10 ℃ 冷冻干燥产品中检测到,但其对芳香体系的贡献作用尚不明确。

表 4 不同冷冻干燥温度下荠菜酯类物质相对含量

Table 4 Relative amounts of ester compounds in *C. bursa-pastoris* L. freeze-dried at different temperatures

序号	化合物名称	保留时间 (min)	相对含量(%)				
			鲜样	5 ℃	10 ℃	15 ℃	20 ℃
1	亚硝酸异戊酯	10.69	—	—	1.06	—	0.99
2	异硫氰酸烯丙酯	14.89	0.27	—	—	—	—
3	乙基蒈芦巴内酯	17.22	0.21	—	—	—	—
4	正己酸乙酯	18.17	—	—	0.72	0.53	—
5	乙酸叶醇酯	18.62	1.47	1.21	0.82	0.43	—
6	乙酰乙酸甲酯	19.55	0.34	—	—	—	—
7	4-羟基-3-硝基苯甲酸甲酯	20.93	0.74	—	—	—	—
8	二氢猕猴桃内酯	29.74	—	—	0.33	0.18	—
9	邻苯二甲酸异-4-辛酯	33.80	0.22	—	—	—	—
10	3-己烯酸乙酯	34.26	—	—	0.36	0.22	—

表 5 不同冷冻干燥温度下荠菜酮类物质相对含量

Table 5 Relative amounts of ketone compounds in *C. bursa-pastoris* L. freeze-dried at different temperatures

序号	化合物名称	保留时间 (min)	相对含量(%)				
			鲜样	5 ℃	10 ℃	15 ℃	20 ℃
1	3-甲基-2-庚酮	13.22	—	—	0.38	—	—
2	5-甲基-4-己烯-3-酮	16.24	—	—	0.78	0.57	0.44
3	3,5-辛二烯-2-酮	20.15	—	0.61	0.94	2.02	2.35
4	甲基壬基甲酮	20.76	0.19	—	—	—	—
5	β -紫罗兰酮	28.75	1.52	0.50	1.13	0.99	0.78
6	甲基庚烯酮	17.92	—	0.52	0.64	—	0.81

2.6 不同冷冻干燥温度对荠菜中酸类物质的影响

酸类化合物种类在 10 ℃ 冷冻干燥产品中最为丰富,经 SPME 共分离鉴定有效酸类物质 8 种,比荠菜鲜样增加了 5 种,相对含量也由 3.68% 上升到 10.75%。新鲜荠菜中的 3-氨基-2,3-二氢苯甲酸和 2-甲基-4-戊烯酸在 10 ℃ 冷冻干燥产品中得到了较好的保留,相对含量虽有下降但不明显,己酸、4-己烯酸和乙酸在 10 ℃ 冷冻干燥产品中相对含量较高且高于其他冷

冻干燥处理组,为主要酸类成分。反式-3-己烯酸、辛酸、2-甲基丁酸也普遍存在于 4 种冷冻干燥产品中,除 5 ℃ 冷冻干燥产品中不含 2-甲基丁酸在外,其他均在 4 种冷冻干燥产品中检出。各酸类物质含量在 4 种冷冻干燥产品中呈现出较强的规律性,即 10 ℃ 冷冻干燥产品中含量最高,其次为 5 ℃ 和 15 ℃ 冷冻干燥产品,20 ℃ 冷冻干燥产品中酸含量最低(表 6),这说明,冷冻干燥温度对荠菜中酸类物质的影响较明显。

表 6 不同冷冻干燥温度下荠菜酸类物质相对含量

Table 6 Relative amounts of acid compounds in *C. bursa-pastoris* L. freeze-dried at different temperatures

序号	化合物名称	保留时间 (min)	相对含量(%)				
			鲜样	5 ℃	10 ℃	15 ℃	20 ℃
1	乙酸	4.52	—	—	2.02	—	—
2	3-氨基-2,3-二氢苯甲酸	7.82	1.18	—	0.96	—	—
3	2-甲基-4-戊烯酸	12.10	2.17	1.58	1.99	1.33	1.06
4	2-甲基丁酸	13.24	—	—	0.52	0.34	0.11
5	己酸	16.18	—	1.34	2.08	1.79	1.55
6	反式-3-己烯酸	17.99	—	0.65	1.01	0.87	0.58
7	4-己烯酸	17.69	—	1.28	1.56	1.32	1.1
8	辛酸	21.94	—	0.35	0.61	0.35	0.19
9	N-乙酰谷氨酸	22.33	0.33	—	—	—	—

2.7 不同冷冻干燥温度对荠菜中烃类物质的影响

由表 7 可知,冷冻干燥大大降低了荠菜中烷烃类化合物的种类和含量,5~20 ℃冷冻干燥制得的荠菜产品中烃种类分别为 2 种、4 种、2 种和 3 种,均低于荠菜鲜样中的 11 种,相对含量以 5 ℃冷冻干燥产品中最低,保留率仅为荠菜鲜样的 0.45%,其次为 15 ℃冷冻干燥产品,烃类化合物相对含量为 0.89%,较荠菜鲜样减少了 88.85%。10 ℃冷冻干

燥处理荠菜烃类物质损失相对较小,但含量也仅为荠菜鲜样的 21.05%,大量含烷烃类化合物的流失对荠菜芳香体系产生极大影响。虽然冷冻干燥过程中也有新物质如 5-乙基-2-甲基辛烷生成,但其对挥发性成分整体的弥补作用极微。苯乙烯、2,2,6-三甲基环庚烷、对二氯苯为冷冻干燥产品中保留的烃类化合物,但含量均较荠菜鲜样下降且只存在于部分冷冻干燥产品中。

表 7 不同冷冻干燥温度下荠菜烃类物质相对含量

Table 7 Relative amounts of hydrocarbon compounds in *C. bursa-pastoris* L. freeze-dried at different temperatures

序号	化合物名称	保留时间 (min)	相对含量(%)				
			鲜样	5 ℃	10 ℃	15 ℃	20 ℃
1	对二氯苯	19.15	1.01	0.18	0.41	—	0.53
2	对二甲苯	14.69	0.36	—	—	—	—
3	苯乙烯	15.61	0.85	—	0.77	—	—
4	溴代环庚烷	19.27	0.31	—	—	—	—
5	1-溴-4-甲基环己烷	19.30	0.26	—	—	—	—
6	(-)-柠檬烯	19.44	0.48	—	—	—	—
7	2,2,6-三甲基环庚烷	19.60	1.88	—	0.27	0.58	0.49
8	5-乙基-2-甲基辛烷	22.53	—	0.18	0.23	0.31	0.45
9	2-甲基萘	25.24	0.27	—	—	—	—
10	环十四烷	26.83	0.95	—	—	—	—
11	环十二烷	28.32	1.19	—	—	—	—
12	2,6-二叔丁基苯醌	28.43	0.42	—	—	—	—

2.8 不同冷冻干燥温度对荠菜中其他化合物的影响

由表 8 可知,冷冻干燥产品中的其他化合物组

分主要为含硫化合物,另有少量呋喃和吡嗪类物质。荠菜中原有的乙醇胺、桉叶油素、谷酰胺等在冷冻干

燥产品中均未检出,而有青草香气和果香味的 2-正戊基呋喃也在冷冻干燥过程中消失。2-乙基-3,5-二甲基吡嗪和 2-甲氧基-3-仲丁基吡嗪是冷冻干燥制品中主要的吡嗪类化合物,前者仅存在于 15 ℃ 和 20 ℃ 冷冻干燥产品中,为冷冻干燥过程新增芳香组分,且在高温加热产品中含量较多,后者含量在高于 15 ℃ 冷冻干燥处理组中含量上升,在低温冷冻干燥过程中含量下降。杂环化合物吡嗪主要使产品呈现烘烤香气^[13],产生机理可能与温度有关。含硫化合物主要包括二甲硫醚、二甲基二硫、二甲三硫和二甲基四硫,其中,二甲硫醚为新增硫化物,可能由其他

硫化物裂解产生,15 ℃ 以上冷冻干燥产品中的二甲硫醚含量显著高于其他冷冻干燥产品,其他硫化物在不同温度冷冻干燥产品中体现出同样的规律,即高温冷冻干燥产品中硫化物含量较高,这也是高温冷冻干燥产品气味较低温冷冻干燥产品明显的原因。二甲基二硫在 4 种冷冻干燥产品中的含量均高于芥菜鲜样,二甲基三硫和二甲基四硫则呈现降低趋势。

表 8 不同冷冻干燥温度下芥菜其他挥发性物质相对含量

Table 8 Relative amounts of other volatile compounds in *C. bursa-pastoris* L. freeze-dried at different temperatures

序号	化合物名称	保留时间 (min)	相对含量(%)				
			鲜样	5 ℃	10 ℃	15 ℃	20 ℃
1	乙醇胺	2.5	0.52	—	—	—	—
2	2-乙基呋喃	8.71	0.93	0.45	1.40	0.93	0.68
3	二甲基二硫	9.95	4.09	5.25	—	7.60	8.74
4	甲氧基苯基胂	15.07	0.60	—	0.41	—	—
5	二甲三硫	18.13	6.26	3.35	1.63	6.17	6.98
6	2-正戊基呋喃	18.17	0.52	—	—	—	—
7	桉叶油素	19.48	0.09	—	—	—	—
8	戊酸酐	19.73	0.28	—	—	—	—
9	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	20.33	—	—	—	4.02	5.39
10	2-甲氧基-3-仲丁基吡嗪	22.49	1.86	0.67	0.75	5.34	4.55
11	二甲基四硫	23.89	4.25	1.27	—	—	3.64
12	谷酰胺	28.52	0.50	—	—	—	—
13	二甲硫醚	3.46	—	2.68	1.60	3.58	4.74
14	烯丙基甲基二硫醚	16.65	1.10	—	—	—	—
	总计	—	91.30	90.66	95.22	87.18	83.41

3 讨论

本研究结果显示,由于冷冻干燥温度均较低,干燥后气味以青草香为主,烘烤或焦香香味较弱。与其他处理组相比,10 ℃ 冷冻干燥处理芥菜挥发性成分种类最多,为 53 种,气味以青草香为主,烘烤或焦香香味较弱。其中醇类如叶醇、1-戊烯-3-醇、苯乙醇和 1-己醇含量较其他处理组高,酯类如亚硝酸异戊酯、乙酸叶醇酯、正己酸乙酯、二氢猕猴桃内酯和 3-己烯酸乙酯等相对含量较高,酮类如甲基庚烯酮和 3-甲基-2-庚酮含量较高。酸类化合物种类在 10 ℃

冷冻干燥产品中最丰富,新鲜芥菜中的 3-氨基-2,3-二氢苯甲酸和 2-甲基-4-戊烯酸在 10 ℃ 冷冻干燥产品中得到了较好的保留,10 ℃ 冷冻干燥处理芥菜醛类物质和烃类物质损失相对较小。综上所述,在本试验条件下,在-20 ℃ 预冻 6 h,冷阱温度-85 ℃,真空度 0.5 MPa,加热板温度 10 ℃,干燥时间 14 h 能够较好地保留芥菜的挥发性成分,这为后期芥菜干制工艺的开发提供了研究基础。

参考文献:

[1] 张艳芬. 低温贮藏期间芥菜品质和生理特性变化研究[D].

- 南京:南京农业大学, 2007.
- [2] 张香美,郝秋娟,赵凤存,等. 三种保鲜剂对芥菜保鲜效果的影响[J]. 食品工业科技, 2009 (3): 295-297.
- [3] 乔晓玲,闫祝炜,张原飞,等. 食品真空冷冻干燥技术研究进展[J]. 食品科学, 2008,29(5): 469-474.
- [4] 华 平,郑艺梅,刘海波. 不同干燥方法对百合品质的影响[J]. 安徽农业科学, 2004,32(2): 312-313.
- [5] 叶乃兴,杨如兴,杨 广,等. 真空冷冻干燥对乌龙茶香气品质的影响[J]. 茶叶科学, 2006,26 (3): 181-185.
- [6] 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.
- [7] 殷锦捷. 绿叶蔬菜真空冷冻干燥实验研究[J]. 吉林大学学报:工学版, 2003(3): 110-112.
- [8] 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 (1): 328-333.
- [9] 郭亚娟,邓媛元,张瑞芬,等. 不同荔枝品种果干挥发性物质种类及其含量比较[J]. 中国农业科学, 2013,46 (13): 2751-2768.
- [10] 乔 宇. 柑橘汁香气活性化合物的鉴定及其在加工和储藏中的变化[D]. 武汉:华中农业大学, 2008.
- [11] 王磊君,李 钢,戚大伟,等. LC-MS/MS法测定人体尿液中氰化氢、苯乙烯和巴豆醛的代谢物[J]. 分析试验室, 2014(8): 955-958.
- [12] 夏 瑞,车宝泉. 气相色谱法分析亚硝酸异戊酯的含量[J]. 中国医刊, 2006(2): 48.
- [13] 董迹芬. 绿茶干燥过程主要挥发性物质的变化规律研究[D]. 杭州:浙江大学, 2013.

(责任编辑:袁 伟)