

真空冷冻-热风联合干燥对草莓品质的影响

张莉会^{1,2}, 刘杜娟¹, 廖李¹, 汪超², 安可婧³, 乔宇¹

(1. 湖北省农业科学院农产品加工与核农技术研究所, 湖北武汉 430064)

(2. 湖北工业大学生物工程与食品学院, 湖北武汉 430064)

(3. 广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 广东广州 510642)

摘要:以草莓为原料, 研究真空冷冻干燥与不同时间、温度热风联合干燥对其品质的影响。从干燥后草莓的色泽、花色苷、硬度、气味、挥发性物质、水分流动性等指标比较热风干燥阶段中热风温度和时间对草莓的品质影响。结果表明: 真空冷冻干燥结合 60℃ 2.5 h、70℃ 2 h、80℃ 1.5 h 热风干燥条件下, 能较好的维持草莓的色泽, 减少花色苷的损失, 且硬度适中。结合电子鼻和 GC-MS 对挥发性风味物质的分析, 真空冷冻干燥结合 80℃ 1.5 h 热风干燥条件下, 草莓中的挥发性物质保存的较好。通过低场核磁测定发现, 真空冷冻与 80℃ 1.5 h 热风联合干燥, 水分流动性较弱, 与冻干样品接近, 草莓结构保留较好。因此, 真空冷冻干燥结合 80℃ 1.5 h 热风干燥在保持草莓色泽及其营养品质、挥发性成分等方面均有较好的优势。

关键词: 草莓; 真空冷冻干燥; 热风干燥; 联合干燥

文章编号: 1673-9078(2018)04-188-197

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.04.029

Effects of Vacuum Freezing Combined with Hot Air Drying on the Quality of Strawberry

ZHANG Li-hui^{1,2}, LIU Du-juan¹, LIAO Li¹, WANG Chao², AN Ke-jing³, QIAO Yu¹

(1. Institute for Farm Products Processing and Nuclear-agricultural Technology, Hubei Academy of Agricultural Sciences,

Wuhan 430064, China)(2. Hubei University of Technology, Bioengineering and Food Institute, Wuhan 430064, China)

(3. Sericultural & Agri-Food Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510610, China)

Abstract: The effects of vacuum freezing combined with hot air drying at different time and temperature on the quality of strawberry were investigated in this study, and the effects of the temperature and time of hot air on the quality of strawberry were compared with those of dried strawberry, such as color, anthocyanins, hardness, odor, volatile matter and moisture fluidity. Results showed that vacuum freezing combined with hot air drying (60℃ for 2.5 h, 70℃ for 2 h or 80℃ for 1.5 h) could better maintain the color of strawberry and reduce the loss of anthocyanin, and the hardness was moderate. According to the analysis of volatile flavor compounds by electronic nose and GC-MS, the volatile substances in strawberry were better preserved by vacuum freezing combined with hot air drying at 80℃ for 1.5 h. In addition, the results of low field nuclear magnetic resonance showed that the vacuum freezing combined with hot air drying at 80℃ for 1.5 h resulted in weaker moisture fluidity, which was similar to that of the lyophilized samples, and the structure of strawberry was well preserved. Consequently, vacuum freezing combined with hot air drying at 80℃ for 1.5 h had better advantages in maintaining the color, nutrition quality and volatile components of strawberry.

Key words: strawberry; vacuum freeze drying; hot air drying; combined drying

草莓为草本浆果植物, 柔软多汁, 酸甜可口, 富含 Vc、花色苷和酚类等营养物质, 具有较高营养、保

收稿日期: 2017-11-15

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFD0400900、2017YFD0400904); 农业部公益性行业 (农业) 科研专项-浆果贮藏与产地加工技术集成与示范 (201303073)

作者简介: 张莉会 (1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 果蔬贮藏与加工

通讯作者: 乔宇 (1981-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 农产品加工与贮藏

健和药用价值^[1]。由于草莓的季节性周期短和贮存困难等诸多原因, 难以储藏, 而采用干制加工, 能够延长其保存期, 便于贮藏和运输, 对缓解产销矛盾具有重要意义^[2]。

草莓干燥常用的方式有热风干燥、微波干燥和真空冷冻干燥等, 但是草莓采用单一干燥会产生一些弊端^[3], 如热风干燥以热空气为干燥介质, 将热量传递给湿物料, 物料表面的水分立即汽化, 并通过表面的气膜向气流主体扩散, 与此同时, 由于物料表面水分

汽化的结果,使物料内部和表面之间产生水分梯度差,物料内部的水分因此以气态或液态的形式向表面扩散,会导致产品颜色变化大,收缩度大,复水性低^[4];草莓采用真空冷冻干燥,虽然复水快、质量轻、色泽品质较好,但能源消耗高。将热风干燥和真空冷冻干燥结合起来,这些弊端就会大大减少,不仅能提高果蔬的干燥效率和货架期,还能改善果蔬的品质,增加经济效益,相比传统的干燥方式大有优势。因此,如何将两种方式有效结合起来,寻找合适的转换点,降低能耗成本,而品质最接近于冻干产品,这对企业乃至整个行业的发展,都具有很重要的现实意义^[5]。目前国内外公认最优方案是先冻干处理到一定含水率,待物料骨架形成,再进行热风干燥,将FD解析段省去,从而节约干燥时间,同时产品不会发生严重变形变色。本实验以草莓为原料,应用先真空冷冻干燥再热风干燥技术对草莓进行处理,通过测定色泽、硬度、花色苷、挥发性物质等指标进行品质评定,确定关键环节合理的加工工艺参数和方法旨在为该技术在草莓加工上的应用和产业化发展提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料

草莓:由湖北省农业科学院经济作物研究所提供,品种为晶玉。

1.1.2 仪器与设备

DHG-9123A 电热恒温鼓风箱,上海精宏试验设备有限公司;Scientz-18ND 真空冷冻干燥机,德国 Martin Charist 公司;PQ-001 低场核磁共振分析仪,上海纽迈电子科技有限公司;GC-MS7890A 气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司;FOX4000 电子鼻,法国阿尔法莫斯仪器有限公司;Ta.XT 2i/50 质构仪,英国 Stable Micro System 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 工艺流程

原材料→取缔→清洗→真空冷冻干燥→热风干燥→成品

1.2.2 操作要点

新鲜草莓经过清洗后按下表 1 进行真空冷冻-热风联合干燥处理,将预处理好的物料先装盘预冻处理后,进行真空冷冻干燥,到一定水分含量(30%)后,进行热风干燥至最终成品。冻干燥参数:主干燥-10℃,121 pa,5 h;后干燥 30℃,77 pa,8 h。单一真空冷冻干燥参数:主干燥-10℃,121 pa,5 h;后干燥 30℃,77 pa,11 h。

表 1 真空冷冻-热风联合干燥

Table 1 Treatment methods by Vacuum freezing-hot air drying

处理组	1	2	3	4	5
处理方式	单一冻干	冻干+60℃ 2.5 h 热风	冻干+60℃ 5 h 热风	冻干+60℃ 7.5 h 热风	冻干+70℃ 2 h 热风
处理组	6	7	8	9	10
处理方式	冻干+70℃ 4 h 热风	冻干+70℃ 6 h 热风	冻干+80℃ 1.5 h 热风	冻干+80℃ 3 h 热风	冻干+80℃ 4.5 h 热风

1.3 指标测定与方法

1.3.1 色泽的测定

采用 HunterLab-D25LT 型色差仪,重复 5 次测量草莓干制品表面的 L*、a*、b*值,L*为明暗值,a*为红或绿值,b*为黄或蓝值,ΔE 表示色差。

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0)^2 + (a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2} \quad (1)$$

$$h^0 = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad (2)$$

式中:L*、a*、b*表示草莓干燥产品的色泽值;L₀、a₀、b₀为冻干草莓的色泽值;ΔE 表示色差;h⁰为色相,接近 0°或 360°表示为红色。

1.3.2 花色苷的测定

参考陈杭君等^[6,7]的方法,取 5 g 样品,加入 5 g 水,加入 20 mL 1% HCL-80%乙醇溶液,静置 24 h,

提取至提取液无色,过滤后备用。采用 pH 差示法测其花色苷的含量,取 2 mL 提取液于 25 mL 比色管中,用 pH 1.0 缓冲液(0.2 mol/L KCL-0.2 mol/L HCL)稀释至 10 mL 刻度线处,另取 2 mL 提取液于 25 mL 比色管中,用 pH 4.5 缓冲液(1 mol/L NaAC-1mol/L HCL-H₂O)稀释至 10 mL 刻度线处,在 510 nm 处测量吸光度值。根据式(3)计算总花色苷含量。

$$C = \frac{(A_0 - A_1) \times V \times M \times DF}{(\varepsilon \times m)} \quad (3)$$

式中:A₀-被测样品溶液分别在 pH 1.0 时 510 nm 处的吸光值;A₁-被测样品溶液分别在 pH 1.0、pH 4.5 时 510 nm 处的吸光值;V-被测样品提取液总体积,单位/mL;DF-稀释倍数;M-484.82 g/mol(矢车菊-3-葡萄糖苷(cy-3-glu)的相对分子质量);ε-24825 L/(mol·cm)(矢车菊-3-葡萄糖苷(cy-3-glu)的在 510 nm 处的摩尔消光系数);m-样品质量(g)。

1.3.3 硬度的测定

取大小相近的样品,采用 TA-XT2i 物性测定仪测定。参数设置为:探头型号:剪切探头 P2,测试模式:压缩,目标模式:应变,操作类型:Return to start,触发模式:应力,等待时间:0 s,测试前速度 2 mm/s,测试速度 1.00 mm/s:测试后速度:10.00 mm/s,测试距离:10 mm,触发应力:5 g,取点频率:200 pps。样品的硬度,由计算机直接输出,单位/N。每个样品重复测量 5 次,最后去掉最大值,去掉最小值,其他数据取平均值。

1.3.4 电子鼻的测定

准确称取 1 g 的样品,装入 5 mL 电子鼻自动进样瓶中,封盖后将进样瓶于 45 °C 平衡 10 min 后,一洁净空气为载气,流速 150 mL/min,进样体积 2500 μ L,1 s 进样完毕,注射针温度 55 °C,数据采集时间 120 s,传感器清洗时间 1080 s,为保证结果可靠性,每个样品做 4 个平行。

1.3.5 风味物质的测定

称取 5 g 样品于 20 mL 螺口样品瓶中,加入 10 g 蒸馏水,于 40 °C 磁力搅拌器上加热平衡 10 min 后,使用 DVB/CAR/PDMS 50/30 μ m (二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷)萃取头,顶空吸附 40 min 后,将萃取头插入 GC 进样口,解吸 5 min。

色谱条件:弹性石英毛细管柱 HP-5 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m),He 流量 1.0 mL/min,不分流进样,进样口温度 250 °C。起始柱温 40 °C 保持 3 min,然后以 5 °C/min 的升温速率升温到 250 °C,保持 5 min。

质谱条件:接口温度 280 °C,离子源温度 230 °C,四极杆温度 150 °C;离子化方式:电子轰击电离(EI);电子能量 70 eV,质量范围 35~350 U。

定性分析:经气相色谱分离,不同组分形成其各自的色谱峰,用气相色谱-质谱联用仪进行分析鉴定。分析结果运用计算机谱库(NIST05/WILEY7.0)进行初步检索,再结合文献,确认挥发性物质的各个化学组成。

1.3.6 低场核磁的测定

自旋-自旋弛豫特性分析:将样品取出,置于永久磁场中心位置的射频线圈中心检测,利用 CPMG 脉冲序列测定样品的自旋-自旋弛豫时间(T_2)。

CPMG 试验参数: $P90(\mu s)=17$, $P180(\mu s)=3400$, $TD=1120160$, $SW(KHz)=200$, $D3(\mu s)=80$, $TR(ms)=3000$, $RG2=3$, $NS=8$, $Echo\ Time(\mu s)=100$, $Echo\ Count=15000$,使用 PQ001 分析软件及 CPMG 序列采集样品 T_2 信号,每个样品重复 3 个平行。

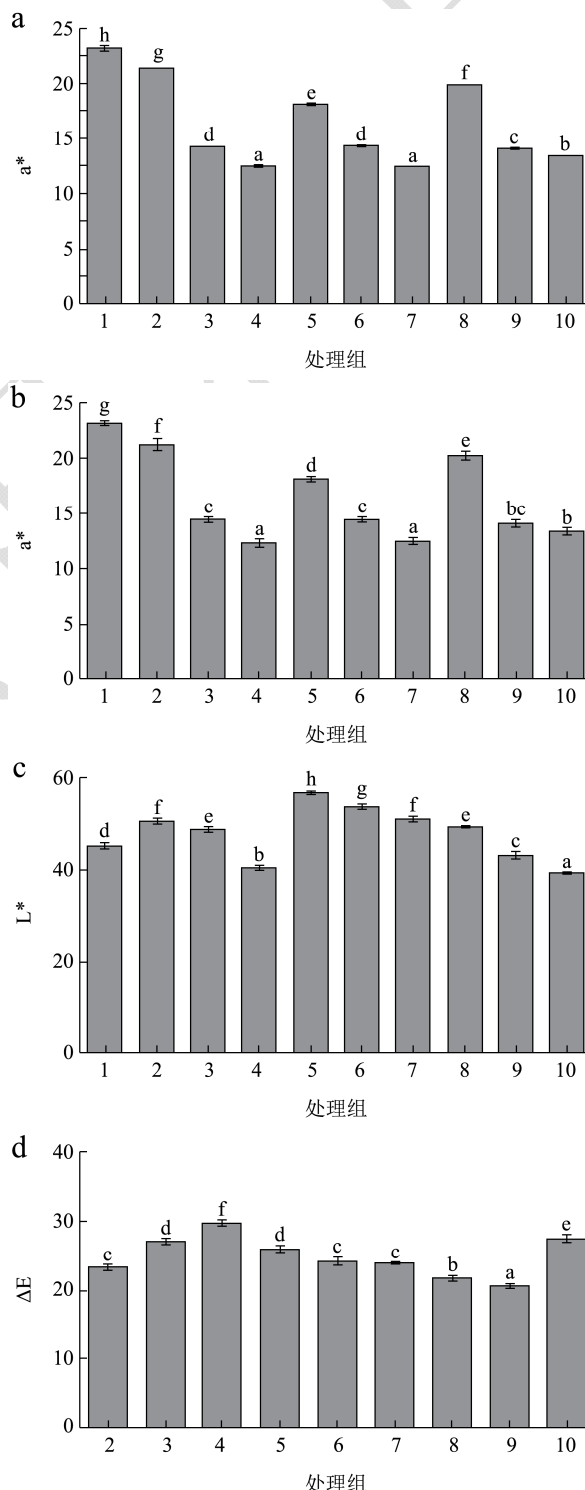
1.4 统计分析

试验数据为 3 次重复试验的平均值,用 SPSS.19 软件进行“one-wayANOVA”差异显著性分析。 $p<0.05$ 表示差异显著, $p<0.01$ 表示差异极显著。

2 结果与讨论

2.1 真空冷冻-热风联合干燥对草莓色泽的影响

响



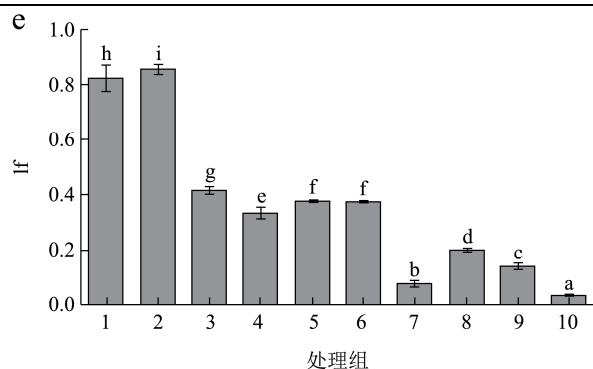


图1 真空冷冻-热风联合干燥对草莓色泽参数的影响

Fig.1 Effects of vacuum freezing-hot air drying on the color parameters of strawberry

注: a~i 不同字母代表差异性显著 ($p<0.05$)。

干燥产品的色泽是衡量干燥产品品质的最直观判断标准, 直接影响产品被消费者接受的程度^[9]。有研究表明 L*值代表亮度, 与果蔬的褐变有关, a*代表红-绿色, 其值越大表明越红; b*代表黄-蓝色, 其值越大表明越黄^[10], 其中红绿值 a*是评价样品干燥后草莓是否仍为红色的一个重要指标^[11], 而 ΔE 越小表明联合干燥后的样品与单一冻干样品的颜色越接近, 色差越小, 色泽越好^[12]。如图1是真空冷冻与热风联合干燥时间对草莓色泽参数的影响, 由图1a、c、e可知, 在同一温度下, a*值、L*值、h°值均随着干燥时间的延长而减小, 且差异显著 ($p<0.05$), 由此可见, 相同温度下随着时间的延长, 草莓产品的红色逐渐减弱, 亮度逐渐降低, 色泽品质变差^[13]。草莓在不同温度热风干燥条件下, 干燥时间越短, 色泽越好, 经真空冷冻联合 60 °C 2.5 h、70 °C 2 h、80 °C 1.5 h 热风干燥的草莓色泽较好, a*值分别为 21.30、18.14、19.83。由图1b、c可知, 真空冷冻与热风干燥后的草莓 b*值均显著小于直接冻干草莓 ($p<0.05$), 各处理组样品的 L*值相比较而言, 60 °C 2.5 h、80 °C 1.5 h、80 °C 3 h 三个处理组亮度较高。综合 a*、b*、L*、 ΔE 、h°考虑, 冻干+60 °C 2.5 h 和冻干+80 °C 1.5 h 热风干燥样品的色泽维持较好, 与单一冻干的样品最为接近, 因此, 冻干+60 °C 2.5 h 和冻干+80 °C 1.5 h 热风干燥条件能较好地保持草莓的色泽。

2.2 真空冷冻-热风联合干燥对草莓花色苷的影响

花色苷是一种存在植物中的天然色素, 草莓的红色主要与花色苷有关, 由图2可知, 随着温度的升高, 花色苷含量呈下降趋势, 且在相同温度下随着时间的延长, 花色苷的含量逐渐降低, 这与草莓产品的 a*值

的变化趋势一致, 表明草莓色泽随干燥温度的变化, 部分原因是由于热敏性的花色苷在高温条件下被降解, 同时高温和氧气的存在促进了多酚氧化酶的活性, 发生褐变, 使得草莓的营养物质损失^[14]。不同干燥时间、温度下, 草莓花色苷含量差异显著 ($p<0.05$), 其中 2、3、5 号样品中花色苷含量显著高于其他处理组 ($p<0.05$), 即冻干+60 °C 2.5 h、冻干+60 °C 5 h 和冻干+70 °C 2 h 热风干燥这三个条件下处理的样品花色苷含量较高, 而冻干+80 °C 1.5 h 热风干燥次之。

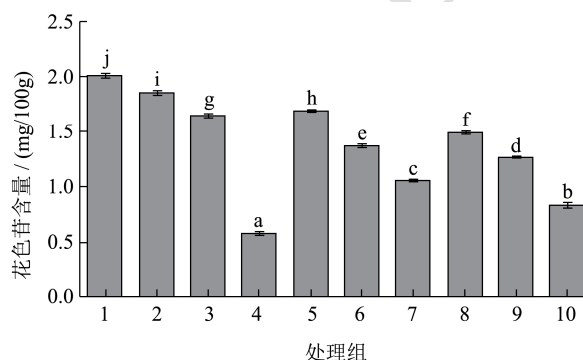


图2 真空冷冻-热风联合干燥对草莓花色苷的影响

Fig.2 Effects of vacuum freezing-hot air on the anthocyanins of strawberry

注: a~j 不同字母代表差异性显著 ($p<0.05$)。

2.3 真空冷冻-热风联合干燥对草莓硬度的影响

响

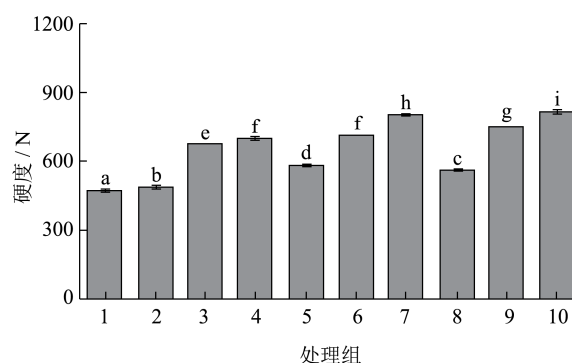


图3 真空冷冻-热风联合干燥对草莓硬度的影响

Fig.3 Effects of vacuum freezing-hot air drying on the hardness of strawberry

注: a~i 不同字母代表差异性显著 ($p<0.05$)。

硬度是一定变形率下样品对于压缩的抵抗力, 与果蔬组织结构直接相关, 是评价果蔬质地品质的最重要的指标之一^[15]。由图3可知, 1号样品(单一冻干)的硬度为 474.31 N, 显著低于真空冷冻与热风联合干燥 ($p<0.05$), 分析其原因是热风干燥时, 表面温度较内部高, 使草莓内部水分转移到表面速度较慢, 随着

表面水分的蒸发迁移,细胞收缩在表面迅速形成一层干硬膜;而真空干燥可缩短干燥时间、加快蒸发,能有效降低物料表面温度,使产品品质有所改善,产品硬度较低。在相同温度下,热风干燥干燥时间越长,草莓硬度越大,温度越高,硬度越大,这可能是由于热风干燥时长时间的高温处理,细胞结构破坏程度较大,内部结构较紧密,水分散失较快,从而硬度较高。综合看来,在冻干+60℃7.5 h、冻干+70℃4 h和冻干+80℃1.5 h热风干燥条件下产品硬度分别为705.04 N、708.32 N和751.25 N,产品硬度比较适中;而其他硬度较小产品,作为休闲食品食用,质构过于松软,口感并不好,也不利于贮藏运输;硬度较高的产品不易于食用。

2.4 真空冷冻-热风联合干燥对草莓电子鼻的影响

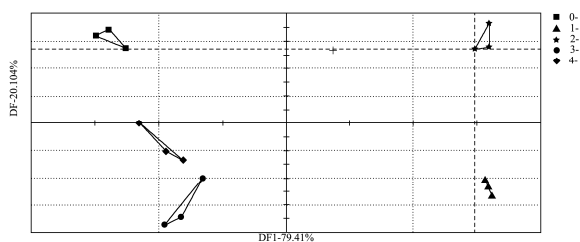


图4 真空冷冻与60℃不同时间热风联合干燥对草莓电子鼻的影响

Fig.4 Effects of vacuum freezing- hot air drying (60℃) on the electronic nose of strawberry with different time

注: 0: 鲜样; 1: 冻干; 2: 冻干+60℃2.5 h热风; 3: 冻干+60℃5 h热风; 4: 冻干+60℃7.5 h热风。

电子鼻能模拟人的嗅觉系统,利用气体传感器阵列的响应曲线来识别样品气味,并对样品整体气味进行判别,是一种操作简单、快速、准确的无损分析技术而被广泛应用^[16]。DFA分析是在进行PCA分析之后,对电子鼻传感器所感应的挥发性物质的响应信号进一步优化处理,将数据之间的差异性扩大进而能够更好地反映不同储藏时间下挥发性物质的变化情况。

由图4可以看出随着热风干燥时间的延长,草莓的气味能被电子鼻明显的区别,即热风干燥时间对草莓的挥发性物质有显著($p<0.05$)的影响。与鲜样相比,冻干+60℃7.5 h和冻干+60℃5 h热风干燥样品的挥发性物质与其最接近,保留较好;冻干+60℃2.5 h热风干燥样品次之,直接冻干样品与鲜样差异较大,即在冻干+60℃5 h和冻干+60℃7.5 h热风干燥条件下样品的挥发性物质保存较好。

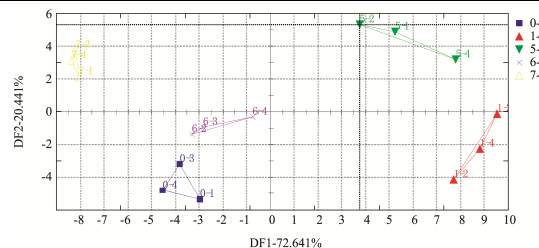


图5 真空冷冻与70℃不同时间热风联合干燥对草莓电子鼻的影响

Fig.5 Effect of vacuum freezing and 70℃ drying combined with hot air on strawberry electronic nose at different times

注: 0: 鲜样; 1: 冻干; 5: 冻干+70℃2 h热风; 6: 冻干+70℃4 h热风; 7: 冻干+70℃6 h热风。

由图5可知,随着热风干燥时间的延长,草莓的气味差异显著($p<0.05$)。与鲜样相比,冻干+70℃4 h热风干燥样品的挥发性物质保留最好,即与鲜样最为接近,其次是冻干+70℃6 h热风干燥样品,冻干+70℃2 h热风干燥和直接冻干样品的挥发性物质保留较差,即在冻干+70℃4 h热风干燥条件下样品的挥发性物质保存较好。

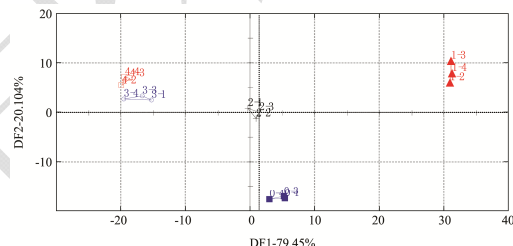


图6 真空冷冻与80℃不同时间热风联合干燥对草莓电子鼻的影响

Fig.6 Effect of vacuum freezing and 80℃ drying combined with hot air on strawberry electronic nose at different times

注: 0: 鲜样; 1: 冻干; 2: 冻干+80℃1.5 h热风; 3: 冻干+80℃3 h热风; 4: 冻干+80℃4.5 h热风。

由图6可知,热风干燥时间不同,草莓的气味也存在差异。各处理组中,80℃1.5 h+冻干号样品的挥发性物质保留最好,其次是冻干+80℃3 h和冻干+80℃4.5 h热风干燥样品,且两组处理挥发性物质的保留差别不大,直接冻干样品的挥发性物质保留最差,即在冻干+80℃1.5 h热风干燥条件下样品的挥发性物质保存得较好。

综上所述,在冻干+60℃7.5 h、冻干+70℃4 h、冻干+80℃1.5 h热风干燥条件下样品的挥发性物质保存得较好,冻干条件下挥发性物质保存较差。

2.5 真空冷冻-热风联合干燥对草莓风味物质的影响

表2 真空冷冻-热风联合干燥对草莓挥发性物质的影响

Table 2 Effects of vacuum freezing-hot air drying on the volatile components of strawberry

挥发性物质相对峰面积($\times 10^6$)	鲜样	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
甲酸乙酯	-	-	-	-	5.03	-	-	-	-	-	-
甲酸癸酯	1.68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.89
乙酸乙酯	94.70	-	-	44.50	-	-	-	-	-	-	-
乙酸丁酯	-	-	-	19.00	-	-	-	-	-	-	-
乙酸辛酯	85.80	2.34	50.00	-	-	-	-	-	-	-	-
乙酸壬酯	1.01	-	-	-	-	-	-	-	15.40	-	-
乙酸苯甲酯	1.37	-	-	-	-	-	-	-	-	3.16	-
乙酸-3-己烯酯	3.17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
丙酸-2-辛基酯	0.22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
丙酸-2-甲基-癸酯	-	-	13.40	21.70	-	28.30	62.80	-	-	-	-
丙酸-2-甲基-辛酯	-	-	-	45.70	-	-	252.00	-	-	-	11.00
丁酸甲酯	-	-	-	-	-	-	-	-	65.80	-	50.20
丁酸乙酯	0.31	-	-	-	-	-	-	-	-	12.80	-
丁酸丁酯	-	-	-	58.10	-	-	18.20	-	0.64	-	-
丁酸己酯	45.30	-	-	24.10	-	6.15	9.54	-	-	-	-
丁酸辛酯	10.60	-	27.60	-	33.50	132.00	-	-	-	-	-
丁酸壬酯	-	-	-	-	4.15	-	-	6.07	-	17.70	-
丁酸癸酯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
丁酸-1-甲基辛酯	-	-	-	-	-	-	33.50	-	-	-	-
丁酸-1-甲基己酯	-	-	-	-	-	-	11.70	-	-	-	-
丁酸-3-甲基丁酯	-	-	12.40	-	-	-	-	-	-	-	-
丁酸-3-甲基辛酯	-	-	-	-	-	-	82.80	-	4.86	-	-
丁酸-3-己烯酯	1.91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
丁酸异戊酯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
异戊酸辛酯	2.44	-	6.05	-	18.60	-	-	-	-	-	3.67
己酸甲酯	6.46	-	-	-	-	-	-	2.14	145.00	87.10	830.00
己酸乙酯	129.00	4.46	-	-	13.80	15.30	41.90	-	48.40	-	30.40
己酸丁酯	0.19	-	-	258.00	-	3.87	-	-	6.03	-	-
己酸戊酯	-	-	-	-	-	32.30	-	-	-	-	-
己酸己酯	19.30	-	14.90	45.00	-	-	56.70	-	-	-	-
己酸辛酯	-	-	-	47.80	-	154.00	-	-	33.70	1.20	20.80
己酸癸酯	--	-	-	-	-	-	-	4.71	-	23.90	82.10
己酸-3-戊酯	0.34	-	-	-	-	-	-	-	-	2.75	-
己酸-3-己烯基酯	0.85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
己酸异戊酯	-	-	2.69	-	-	-	8.73	-	-	-	-
癸酸甲酯	0.41	-	-	4.50	-	-	-	-	11.90	-	1.66
癸酸乙酯	2.94	-	6.41	-	30.90	8.35	80.00	-	-	-	-
癸酸己酯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
辛酸甲酯	5.83	-	-	-	-	-	-	-	6.17	3.91	-
辛酸乙酯	26.50	-	-	-	8.28	22.80	27.70	-	2.44	-	-
1-丁醇-3-甲基乙酸酯	-	-	60.70	-	1.64	-	15.60	-	16.70	-	14.90

转下页

接上页												
辛酸	-	-	-	-	29.40	-	21.80	-	-	-	-	4.71
己酸	0.84	6.47	57.80	80.60	421.00	390.00	40.00	-	24.40	-	-	-
α -金合欢烯	0.96	-	-	22.20	19.00	-	23.10	-	226.00	92.40	26.6	-
2-庚酮	-	6.47	0.55	-	32.50	-	0.78	-	-	-	-	-
乙烯醛	14.40	-	-	-	2.42	-	-	-	-	-	-	-
2-己烯醛	-	-	-	-	-	95.80	9.20	-	-	-	-	-
2-辛烯醛	-	-	21.00	-	7.46	10.30	-	-	-	5.95	3.00	-
戊醛	-	-	-	-	-	-	-	-	45.30	-	10.4	-
己醛	-	-	5.63	24.70	2.48	52.00	1.18	-	-	5.32	-	-
辛醛	-	-	4.87	21.30	-	-	-	-	34.40	-	22.20	-
癸醛	-	-	37.20	224.00	-	22.50	-	-	18.10	5.83	12.00	-
壬醛	60.50	-	-	31.20	26.70	52.80	34.00	-	40.40	48.80	-	-
糠醛	-	231.00	39.50	60.10	15.40	28.20	-	-	127.00	159.00	45.20	-
苯甲醛	-	16.20	62.10	113.00	39.50	69.20	64.30	-	25.40	59.40	32.90	-
苯乙醛	-	6.92	52.40	-	15.30	-	-	2.75	134.00	44.30	40.00	-
苯甲醇	-	-	-	10.70	7.78	14.40	14.20	-	-	-	-	-
1-己醇	-	-	-	-	-	19.00	-	-	93.10	56.80	-	-

顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用技术检测到的挥发性物质由表 2 所示, 草莓在真空冷冻与热风联合干燥条件下共检测出 60 种物质。将所得挥发性物质进行分类, 主要有酯类、醛类、醇类、酮类以及其他种类较少的物质, 如酸类和烯类物质, 如表 2 所示。从相对含量看, 草莓经真空冷冻与不同时间温度热风联合干燥后挥发性风味成分均主要为酯类物质, 酯类是由脂质氧化产生的游离脂肪酸与醇之间相互作用产生的^[17], 其中短链脂肪酸酯(C1~C10)具有水果的甜香味, 而长链脂肪酸酯有轻微油脂味^[18-20]。新鲜草莓有 22 种酯类物质和 2 种醛类化合物, 主要为乙酸己酯、乙酸辛酯和丁酸己酯以及壬醛, 而鲜样中的大部分酯类在直接真空冷冻干燥过程中损失了, 酯类化合物的种类减少为 2 种, 分别为乙酸辛酯和己酸乙酯, 但生成了新的醛类物质, 糠醛、苯甲醛和苯乙醛, 这可能是 Strecker 降解过程中产生的^[21], 其中苯甲醛的苦杏仁香气等物质可能是导致草莓散发柔和、浅淡和令人愉快气味的主要原因^[22]; 冻干+60℃热风干燥 2.5 h、5 h 和 7.5 h 的草莓酯类物质分别为 9 种、10 种和 8 种, 均多于直接冷冻干燥草莓, 其中冻干+60℃5 h 热风干燥的草莓酯类物质主要是乙酸己酯、丙酸-2-甲基-辛酯和丁酸丁酯, 相比直接冻干草莓增加了乙酸己酯、乙酸丁酯、丁酸丁酯等 8 种酯类化合物, 还检测出了 6 种醛类物质, 较直接冻干的草莓相比, 苯乙醛完全损失, 但增加了己醛、辛醛、癸醛和壬醛, 其中辛醛具有的脂肪和水果香气, 壬醛具有的脂肪和柑橘样的风味, 醛类化合物的增加一方面是由于酯类在高温下进

一步分解、氧化生成香气成分; 另一方面是由于热风干燥过程的温度比冻干温度高, 使得美拉德反应向着更为复杂的方向进行, 产生大量醛类、酮类等物质^[23]。冻干+70℃4 h 热风干燥的草莓酯类物质种类最多, 为 13 种, 主要是丙酸-2-甲基-癸酯、丙酸-2-甲基-辛酯、丁酸-3-甲基辛酯、己酸乙酯、己酸己酯和癸酸乙酯等, 其中癸酸乙酯有近似于葡萄的水果香, 己酸乙酯具有菠萝-香蕉型水果香气类似的甜的味道^[24], 并检测到了 4 种醛类物质, 与直接冻干草莓相比增加了 2-己烯醛和壬醛; 冻干+80℃1.5 h 热风干燥下草莓酯类物质种类最多, 为 13 种, 主要为己酸甲酯, 并检测到了 7 种醛类化合物, 主要为糠醛和苯甲醛。有研究表明^[25], 热风温度对芥菜中醛类物质的影响具有两重性, 且经干燥后的产品醛类含量相比鲜样有所增加。低级醛有刺激性气味, C8 以上高级醛有水果香味, 而 C13 以上的长链醛类物质阈值较高, 对食物的贡献较低^[26]。其次还有醇类物质如苯甲醇、1-戊醇等, 酮类物质如 1-庚酮、苯乙酮, 烯类物质如 α -金合欢烯、3-萜烯等也对草莓的香味有影响。由于冻干+80℃1.5 h 热风干燥的草莓酯类化合物和醛类化合物种类最多, 因此这个条件能较好的保持草莓的风味物质。

综上所述, 可以看出冻干 80℃+1.5 h 热风干燥条件下处理的样品在以上所测的指标中都为最佳, 因此对冻干+80℃1.5 h 热风干燥、冻干+80℃3 h、冻干+80℃4.5 h 热风干燥样品进行了水分流动性的测定。

2.6 真空冷冻-热风联合干燥对草莓的水分流

动性的影响

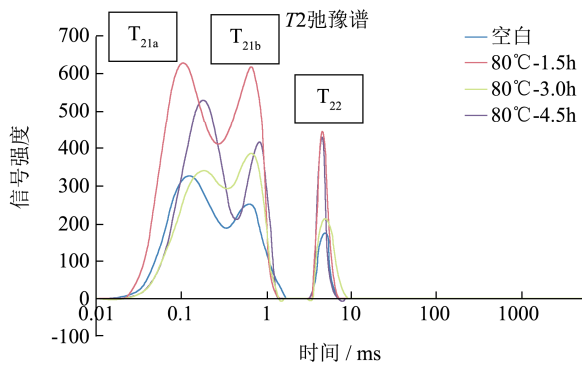


图7 样品 T₂分布及峰面积对比

Fig.7 T₂ distribution and peak area comparison of samples

T₂ 弛豫时间反映了样品内部氢质子所处的化学环境，与氢质子所受的束缚力及其自由度有关，而氢质子的束缚程度又与样品的内部结构有密不可分的关系。横向弛豫时间（T₂）越短，说明样品中水分的自由度越小，与非水组分结合更紧密；T₂ 越长，水分自由度越大^[27]。三个峰分别代表不同弛豫时间的质子分布，峰面积代表该组分质子含量。

图 7 为草莓在真空冷冻结合 80 ℃不同时间热风联合干燥条件下水分的 T₂ 反演图，图中每个曲线上面都有 3 波峰，代表着样品中水分存在的 3 种形态。T₂₁（0~10 ms）表示深层结合水；T₂₂（10~100 ms）表示弱结合水，流动性介于深层结合水和自由水之间；T₂₃（100~1000 ms）表示自由水^[28-30]。如图 7 所示，T₂₁ 的峰为主峰，其信号幅值占总信号的 90%左右；表明在草莓中，水分的主要存在形态为弱结合水。从图中还可以看出，80 ℃干燥的草莓水分形态及分布差异显著（ $p<0.05$ ），冻干+80 ℃1.5 h 热风干燥、冻干+80 ℃4 h 热风干燥的草莓与对照组 T₂₂ 峰值时间无显著差异（ $p<0.05$ ），均为 4.406 ms，小于冻干+80 ℃3 h 热风干燥（5.569 ms）；冻干+80 ℃1.5 h 热风干燥草莓的 A₂₁ 显著大于（ $p<0.05$ ）其他时间，而其 A₂₂ 较小。从峰比例来看，样品的结合水比例均较大，说明样品中水的自由程度都很低，表现出来的横线弛豫时间很小。结果表明，四个样品中水分都主要以结合水形式存在，水的自由程度都很低，表现出来的横线弛豫时间很小，且样品冻干+80 ℃1.5 h 热风干燥的结合水比例略小于其他组样品。

表 3 样品 T₂分布及峰面积对比

Table 3 T₂ distribution and peak area comparison of samples

样品编号	T _{21a} /ms	T _{21b} /ms	T ₂₂ /ms	A ₂₁
单一冻干	0.11±0.01 ^a	0.54±0.03 ^a	4.41±0.31 ^a	3228.24±14.12 ^a
冻干+80 ℃1.5 h 热风	0.11±0.01 ^a	0.68±0.04 ^b	4.41±0.42 ^a	6807.07±17.25 ^d
冻干+80 ℃3 h 热风	0.17±0.01 ^b	0.68±0.02 ^b	5.57±0.46 ^b	3733.20±7.84 ^b
冻干+80 ℃4.5 h 热风	0.17±0.01 ^b	0.86±0.01 ^c	4.41±0.56 ^a	4442.85±6.53 ^c
样品编号	A ₂₂	A _总	A ₂₁ %	A ₂₂ %
单一冻干	353.88±6.98 ^a	3582.12±10.42 ^a	90.12±0.57 ^c	9.88±0.19 ^b
冻干+80 ℃1.5 h 热风	619.68±10.26 ^d	7426.75±8.19 ^d	91.66±0.42 ^d	8.34±0.15 ^a
冻干+80 ℃3 h 热风	458.78±8.67 ^b	4192.00±14.16 ^b	89.04±0.30 ^a	10.96±0.27 ^d
冻干+80 ℃4.5 h 热风	507.14±5.48 ^c	4949.99±7.42 ^c	89.73±0.53 ^b	10.27±0.14 ^c

注：a-d 不同字母代表差异性显著（ $p<0.05$ ）。

3 结果与讨论

3.1 干燥是一个复杂的过程，容易受温度、含水率、时间、形状等影响，导致干燥过程中发生各种物理、化学或生物化学变化，这些变化都会影响干燥产品的品质^[31]。冷冻干燥虽然对花色苷等营养成分破坏较少，能较好地保持草莓原有的色、香、味及形态，但是这种干燥方式能耗高，直接作为休闲食品口感不佳。真空冷冻联合热风干燥则利用两种干燥方式的优点，在不同干燥阶段采用不同的干燥方法，分别以蒸发或升华等方式除去大部分游离水和结合水。

3.2 草莓在干燥过程中会发生一系列焦糖化反应、美

拉德反应等非酶褐变反应，这些反应直接影响草莓产品的色泽、风味及营养，导致其品质下降。目前国内外脱水果蔬还采用了热风-微波联合干燥^[32]、远红外-热风联合干燥^[33]、真空冷冻-微波联合干燥^[34]等技术，因此草莓干燥技术还存在很大的探索价值，如何减缓干燥过程中所发生的一系列褐变，防止皱缩和营养成分的流失等，都有待研究。

本实验发现，经过真空冷冻与 80 ℃1.5 h 热风联合干燥，能有效减少花色苷、挥发性物质的损失、维持草莓的色泽、且硬度适中，水分流动性较弱，本研究的开展可为草莓干燥处理的选择提供技术支持与数据支撑。

参考文献

- [1] 康明丽,谷进军,郭小磊.大蒜精油-羧甲基纤维素钠复合涂膜提高草莓贮藏效果[J].农业工程学报,2016, 32(146):300-305
KANG Ming-li, GU Jin-jun, GUO Xiao-lei. Application of garlic essential oil-carboxymethylcellulose sodium composite coatings to enhance storage of strawberry [J]. Journal of Agricultural Engineering, 2016, 32(146): 300-305
- [2] 李波,芦菲,刘本国,等.双孢菇片微波真空干燥特性及工艺优化[J].农业工程学报,2010,26(6):380-383
LI Bo, LU Fei, LIU Ben-guo, et al. Microwave vacuum drying characteristics and process optimization of *Agaricus bisporus* [J]. Journal of Agricultural Engineering, 2010, 26(6): 380-383
- [3] 王忠和.中国草莓生产现状及发展建议[J].中国农村小康科技,2008,11:21-22
WANG Zhong-he. China's strawberry production status and development suggestions [J]. China Rural Well-off Technology, 2008, 11: 21-22
- [4] 罗学兵,贺良明.草莓的营养价值与保健功能[J].中国食物与营养,2011,17(4):74-76
LUO Xue-bing, HE Liang-ming. Nutritional value and health function of strawberry [J]. Chinese Journal of Food and Nutrition, 2011, 17(4): 74-76
- [5] 兰伟,刘青.阜阳草莓产业发展现状问题及对策研究[J].安徽农业科学,2015,43(13):295-297
LAN Wei, LIU Qing. Research on current situation, problems and countermeasures of strawberry industry in Fuyang [J]. Anhui Agricultural Sciences, 2015, 43(13): 295-297
- [6] 陈杭君,王翠红,邵海燕,等.不同包装方法对蓝莓采后贮藏品质和抗氧化活性的影响[J].中国农业科学,2013, 46(6):1230-1236
CHEN Hang-jun, WANG Cui-hong, GAO Hai-yan, et al. Effects of different packaging methods on postharvest storage quality and antioxidant activity of blueberry [J]. Chinese Agricultural Science, 2013, 46(6): 1230-1236
- [7] 杨兆艳.pH 示差法测定桑椹红色素中花青素含量的研究[J].食品科技,2007,4:201-203
YANG Zhao-yan. Study on the determination of anthocyanin in mulberry red pigment by pH differential detection method [J]. Food Science, 2007, 4: 201-203
- [8] 王光亚,沈治平,范文得,等.食物成分表(全国代表值)[M].北京:人民卫生出版社,1998
WANG Guang-ya, SHEN Zhi-ping, FAN Wen-de, et al. Food composition table (national representative value) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1998
- [9] 徐雅琴,于泽源,邵铁华.草莓红色素稳定性的研究[J].食品与发酵工业,2000,26(4):13-16
XU Ya-qin, YU Ze-yuan, SHAO Tie-hua. Studies on the stability of strawberry red pigment [J]. Food and Fermentation Industries, 2000, 26(4): 13-16
- [10] 天津轻工业学院,无锡轻工业学院.食品工艺学:上册[M].北京:轻工业出版社,1985
Tianjin Institute of Light Industry, Wuxi Institute of Light Industry. Food Technology: Volume [M]. Beijing: Light Industry Press, 1985
- [11] 韩燕,吴厚久,窦华亭.鲜橙汁冷藏期间色泽变化研究[J].食品科学,2010,31(2):269-272
HAN Yan, WU Hou-jiu, DOU Hua-ting. Changes in the color of fresh orange juice during cold storage [J]. Food Science, 2010, 31(2): 269-272
- [12] 马瑞,张钟元,赵江涛,等.超声辅助烫漂对黄花菜干制品色泽的影响[J].现代食品科技,2016,32(10):233-238
MA Rui, ZHANG Zhong-yuan, ZHAO Jiang-tao, et al. Effect of ultrasound-assisted blanching on the color of dried lily flower [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(10): 233-238
- [13] 张希琴.草莓色素的提取及稳定性研究[J].青岛大学学报,2001,14(1):66-70
ZHANG Xi-qin. Studies on the extraction and stability of strawberry pigment [J]. Journal of Qingdao University, 2001, 14(1): 66-70
- [14] 高福成,刘志胜,李修渠,等.冻干食品[M].北京:中国轻工业出版社,1998
GAO Fu-cheng, LIU Zhi-sheng, LI Xiu-qu, et al. Freeze-dried food [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1998
- [15] ZHANG Li-fen, CHEN Fu-sheng, YANG Hong-shun, et al. Changes in firmness, pectin content and nanostructure of two crisp peach cultivars after storage [J]. LWT-Food Science and Technology, 2010, 43(1): 26-32
- [16] 吴守一,邹小波.电子鼻在食品行业中的应用研究进展[J].江苏理工大学学报:自然科学版,2000,21(6):13-17
WU Shou-yi, ZOU Xiao-bo. Application of electronic nose in the food industry research progress [J]. Journal of Jiangsu University of Technology: Natural Science, 2000, 21(6): 13-17
- [17] AI Jiu. Headspace solid phase microextraction. Dynamics and quantitative analysis before reaching a partition equilibrium

- [J]. Analytical Chemistry, 1997, 69(16): 3260-3266
- [18] Sabio E, Vidal-Aragon M C, Bernalte M J, et al. Volatile compounds present in six types of dry-cured ham from south European countries [J]. Food Chemistry, 1998, 61(4): 493-503
- [19] SHAHIDI F.肉制品和水产品的风味(2版)[M].北京:中国轻工业出版社,2001
SHAHIDI F. Flavor of Meat Products and Aquatic Products (2nd Edition) [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2001
- [20] PIA L, GUNHILD H. Characterization of volatiles from cultured dairy spreads during storage by dynamic headspace GC/MS [J]. European Food Research and Technology, 2001, 212(6): 636-642
- [21] 刘璇,赖必辉,毕金峰,等.不同干燥方式芒果脆片香气成分分析[J].食品科学,2013,34(22):179-184
LIU Xuan, LAI Bi-hui, BI Jin-feng, et al. Aroma component analysis of mango chips with different drying methods [J]. Food Science, 2013, 34(22): 179-184
- [22] Agnieszka C, Andrzej L. Rehydration and sorption properties of osmotically pretreated freeze-dried strawberries [J]. Journal of Food Engineering, 2010, 97(2): 267-274
- [23] 毕金峰,方芳,丁媛媛,等.菠萝变温压差膨化干燥前后香气成分分析[J].食品与机械,2010,26(3):35-40
BI Jin-feng, FANG Fang, DING Yuan-yuan, et al. Analysis of aroma compositions of pineapple before and after puffing drying [J]. Food and Machinery, 2010, 26(3): 35-40
- [24] 李丹,王颖.金丝小枣酒香气成分分析[J].酿酒科技, 2008, 6:109-111
LI Dan, WANG Jie. Analysis of fragrant aroma of jujube wine [J]. Brewing Technology, 2008, 6: 109-111
- [25] 张丽,薛妍君,汝骅,等.热风干燥对芥菜风味和品质的影响[J].食品工业科技,2015,36(15):194-202
ZHANG Li, XUE Yan-jun, RU Hua, et al. Effect of hot air drying on the flavor and quality of shepherd's purse [J]. Food Industry Science and Technology, 2015, 36(15): 194-202
- [26] Orikasa T, Koide S, Okamoto S, et al. Impacts of hot air and vacuum drying on the quality attributes of kiwifruit slices [J]. Journal of Food Engineering, 2014, 125: 51-58
- [27] 张绪坤,祝树森,黄俭花,等.用低场核磁分析胡萝卜切片干燥过程的内部水分变化[J].农业工程学报,2012, 28(22):282-287
ZHANG Xu-kun, ZHU Shu-sen, HUANG Jian-hua, et al. Changes of internal moisture in carrot slices by low field nuclear magnetic resonance [J]. Journal of Agricultural Engineering, 2012, 28(22): 282-287
- [28] Chen P L, Long Z, Ruan R. Nuclear Magnetic Resonance studies of water mobility in bread during storage [J]. LWT-Food Science and Technology, 1997, 30(2): 178-183
- [29] Lu Z, Seetharaman K H. Nuclear magnetic resonance (NMR) and differential scanning calorimetry (DSC) studies of water mobility in dough systems containing barley flour [J]. Cereal Chemistry, 2013, 90(2): 120-126
- [30] 薛雅萌,赵龙,李保国.低场核磁共振法测定热烫面团水分迁移特性及超微结构分析[J].食品科学,2014,35(19):96-100
XUE Ya-meng, ZHAO Long, LI Bao-guo. Analysis of moisture transport and ultrastructure of hot dough by low-field nuclear magnetic resonance [J]. Food Science, 2014, 35(19): 96-100
- [31] 崔正伟.微波干燥的数学模拟及其在食品加工中的应用[D].无锡:江南大学,2006
CUI Zheng-wei. Mathematical simulation of microwave drying and its application in food processing [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2006
- [32] Therdthai N, Zhou W B. Characterization of microwave vacuum drying and hot air drying of mint leaves(*Mentha cordifolia* Opiz ex Fresen) [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 91: 482-489
- [33] 徐刚,顾震,徐建国,等.胡萝卜热泵-远红外联合干燥工艺研究[J].食品与发酵工业,2009,35(6):96-99
XU Gang, GU Zhen, XU Jian-guo, et al. Study on combined drying process of carrot heat pump and far infrared [J]. Food and Fermentation Industry, 2009, 35(6): 96-99
- [34] 黄略略,张慙.草莓冻干-真空微波联合干燥节能保质研究[J].干燥技术与设备,2010,8(3):105-111
HUANG Lue-lue, ZHANG Min. Studies on the energy-saving and shelf-life preservation of strawberry by freeze-drying combined with vacuum microwave [J]. Drying Technology and Equipment, 2010, 8(3): 105-111