

# 干燥方式对红枣片动力学及挥发性成分的影响

李瑞丽<sup>1</sup>, 尹冬辰<sup>1</sup>, 王新惠<sup>1</sup>, 许利平<sup>2</sup>, 张峻松<sup>1</sup>, 高阳<sup>2\*</sup>

(1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450000; 2. 浙江中烟工业有限责任公司, 浙江 杭州 310008)

**摘要:** 采用热风干燥 (HAD)、真空冷冻干燥 (VFD) 和微波真空干燥 (MVD) 对红枣片进行干燥处理, 结合顶空固相微萃取-气相色谱-质谱 (HS-SPME-GC-MS) 和电子鼻对红枣片挥发性成分进行了分析, 并对比了 3 种干燥方式对红枣片色泽、动力学和挥发性成分的影响。结果表明, HAD 和 MVD 对红枣片色泽影响较大, VFD 能够更好地保持原始色泽; Page 模型为预测红枣片 3 种干燥方式干燥特性最适合的数学模型; 干燥对红枣片挥发性成分种类及相对含量影响显著, 其中干燥前后相同的挥发性成分有 20 种。挥发性物质主要有酸类、酯类、醇类、醛类、酮类、烃类、杂环类和其他类化合物, 干燥过后红枣片中酸类和烃类挥发性成分相对含量显著增加, 醛类和杂环类物质相对含量显著降低。干燥后红枣片香气特征与新鲜红枣片有较大的区别, HAD 样品和 MVD 样品香味特征较为接近, MVD 样品的焦甜香特征更为明显。MVD 干燥效率较高、能耗较低、周期较短, 更适于制备干燥红枣片。

**关键词:** 红枣; 干燥方式; 动力学; 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱; 电子鼻; 中药现代化技术

**中图分类号:** O657.63; TS255.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 02-0297-08

## Effect of drying methods on kinetics and volatile components of red jujube slices

LI Ruili<sup>1</sup>, YIN Dongchen<sup>1</sup>, WANG Xinhui<sup>1</sup>, XU Liping<sup>2</sup>, ZHANG Junsong<sup>1</sup>, GAO Yang<sup>2\*</sup>

(1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450000, Henan, China; 2. Zhejiang China Tobacco Industry Co., Ltd., Hangzhou 310008, Zhejiang, China)

**Abstract:** Red jujube slices were dried through hot air drying (HAD), vacuum freeze drying (VFD) and microwave vacuum drying (MVD). The volatile components of red jujube slices were then analyzed using headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) and electronic nose, followed by investigation on the effects of drying methods on the color, kinetics and volatile components of dry jujube slices. The results showed that HAD and MVD displayed greater effect on the color of red jujube slices, while VFD better maintained the original color. Page model was found to be the most suitable mathematical model for predicting the drying characteristics of three drying methods. Drying also showed significant influence on the types and relative contents of volatile components in red jujube slices. A total of 20 volatile components, including acids, esters, alcohols, aldehydes, ketones, hydrocarbons, heterocyclic substances and other compounds, were identical in red jujube slices before and after drying, while the relative contents of acids and hydrocarbons increased significantly after drying, and aldehydes and heterocyclic substances decreased significantly. Meanwhile, the aroma characteristics of the dried red jujube slices were different from those of fresh, with similar aroma characteristics between HAD and MVD, and a more prominent caramel aroma of red jujube slices dried by MVD. Compared with HAD and VFD, MVD exhibited higher drying efficiency, lower energy consumption and less time consuming, thus more suitable for red jujube slices drying.

**Key words:** red jujube; drying method; kinetics; HS-SPME-GC-MS; electronic nose; modernization technology of traditional Chinese medicine

收稿日期: 2022-06-25; 定用日期: 2022-09-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220590

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (81903507); 河南省科技攻关项目 (182102310647)

作者简介: 李瑞丽 (1978—), 女, 副教授, E-mail: lily03091@126.com。联系人: 高阳 (1982—), 男, 高级工程师, E-mail: 321290976@qq.com。

红枣是一种鼠李科枣属水果,原产于中国,种植范围广,是中国重要的经济作物<sup>[1-2]</sup>,但因其货架期短、收获后易腐烂变质,失去商业价值<sup>[3-5]</sup>。近年来,将红枣进行干燥处理制成红枣片,可达到降低红枣的水分以及便于运输的目的<sup>[6-7]</sup>。

干燥方式的不同会对红枣的水分<sup>[8]</sup>和挥发性成分<sup>[9]</sup>产生显著影响。目前,常用热风干燥(HAD)<sup>[10]</sup>和真空冷冻干燥(VFD)<sup>[11]</sup>技术对红枣进行干制。HAD技术干燥红枣可改善口感、缩短干燥时间,而较高的温度则会影响红枣外部感官品质;VFD技术能保持红枣片的营养与药用价值,对风味影响较小,但VFD技术成本较高<sup>[12]</sup>。目前,随着果蔬加工的发展,多种干燥技术组合逐渐取得优势<sup>[12]</sup>。微波真空干燥(MVD)是随着干燥技术而发展起来的一项新的组合干燥技术<sup>[13]</sup>,其兼备微波瞬时加热和真空低温的特点<sup>[14]</sup>,干燥速度快,目前已广泛应用于蔓越莓<sup>[15]</sup>、龙眼<sup>[16]</sup>、甘薯<sup>[17]</sup>等果蔬产品的加工。但目前对红枣MVD的干燥动力学及其干燥后挥发性成分的研究鲜有报道。

本研究拟采用HAD、VFD两种常用的干燥技术与MVD对红枣片进行干燥处理,对比不同干燥技术对红枣片干燥动力学和挥发性成分的影响,以期对红枣产品的精深加工和贮藏提供基础参考,为红枣的机械化干燥提供指导。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

腾冠红枣,新郑市红枣食品有限公司。为确保实验结果的可靠性,随机挑选出完整、无病害的红枣样品用于后续实验;红枣的平均质量为 $(6.12 \pm 0.29)$  g/个,长度为 $(33.5 \pm 1.32)$  mm,直径为 $(20.17 \pm 0.76)$  mm,干基含水率为 $31\% \pm 1\%$ 。

7890B-5977B 气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司;PEN 3.5 型便携式电子鼻传感器,德国 Airsense 公司;手动 SPME 萃取头(50/30  $\mu$ m DVB/CAR/PDMS),美国 Supelco 公司;DHG-9023A 鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;FD-1-50 型真空冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司;RWBA-08S 微波真空干燥箱,南京苏恩瑞干燥设备有限公司;ADCI 型全自动测色色差计,北京辰泰克仪器技术有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品前处理

将红枣洗净、擦干、去核,切成厚度约 5 mm 的红枣片(FRD),在 $(4 \pm 1)$  °C下保存。

#### 1.2.2 干燥处理

HAD: 温度为 60 °C,风速为 2.0 m/s。VFD: 冷

阱温度为-45 °C,真空度为 20 Pa。MVD: 微波温度为 60 °C,功率为 70 W,真空度为-0.1 MPa。在 3 种干燥条件下,每隔一段时间称取一次质量,干燥至质量不再变化<sup>[18]</sup>。

### 1.2.3 干燥参数计算

#### 1.2.3.1 干基含水率

干基含水率通过式(1)计算:

$$h/\% = \frac{m_t - m_d}{m_d - m} \times 100 \quad (1)$$

式中:  $h$  为干基含水率,%;  $m_t$  为物料和称量皿在  $t$  时刻的总质量, g;  $m_d$  为干燥至恒重时物料和称量皿的总质量, g;  $m$  为称量皿的质量, g。

#### 1.2.3.2 水分比

水分比通过式(2)计算:

$$MR = \frac{h_t}{h_0} \quad (2)$$

式中: MR 为水分比;  $h_0$  为初始干基含水率,%;  $h_t$  为在  $t$  时刻的干基含水率, %。

### 1.2.4 色泽测定

剥离干燥后样品的表皮,经粉碎后过 80 目筛,通过全自动测色色差计测量  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  和  $\Delta E$  即可对红枣片色泽进行表征。 $\Delta E$  计算方法如式(3)所示:

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0)^2 + (a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2} \quad (3)$$

式中:  $L_0$ 、 $a_0$ 、 $b_0$  为鲜枣的明度、红绿值、蓝黄值;  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  为红枣片的明度、红绿值、蓝黄值;  $\Delta E$  为色差综合评价指标。

### 1.2.5 顶空固相微萃取

萃取方法按 LIU 等<sup>[19]</sup>的方法并稍作修改,将样品粉碎后称取 2 g 放入 40 mL 顶空瓶中,在 50 °C 下孵热 40 min,将预先老化的萃取头(50/30  $\mu$ m DVB/CAR/PDMS)插入顶空瓶中,在 50 °C 下萃取 30 min,再将萃取头插入 GC 进样口,解吸 3 min,注入 GC-MS 进样端。

### 1.2.6 挥发性化合物的测定

参照文献[20]对挥发性化合物进行测试。GC 条件: 色谱柱为 HP-5MS 石英毛细管柱(60 m  $\times$  250  $\mu$ m  $\times$  0.25  $\mu$ m); 进样口温度 250 °C; 升温程序为初始温度 40 °C,保持 3 min,以 5 °C/min 升至 120 °C,然后以 10 °C/min 升至 200 °C,保持 5 min; 载气为氦气,流量为 1.0 mL/min; 采用不分流模式进样。MS 条件: 采用 EI 电离源,电子能量为 70 eV,离子源温度为 230 °C; 四极杆温度为 150 °C; 传输线温度为 250 °C; 采集为全扫描模式,  $m/z$  采集范围为 35~550。利用 GC-MS 标准谱库对挥发性风味物质进行检索定性分析,保留匹配度  $\geq 85\%$  的结果。

1.2.7 电子鼻分析

将样品粉碎后称取 2.0 g 置于顶空瓶中, 密封, 利用装有 10 个便携式电子鼻传感器装置进行检测, 记录 1 min 内的响应。

1.2.8 数据分析

采用峰面积归一化法计算样品中各挥发性成分的相对含量, 实验数据采用 Excel 和 SPSS 软件进行分析, 利用 Origin 软件绘图, 便携式电子鼻传感器数据利用 WinMuster 软件进行分析。上述所有实验均重复 3 次, 数据以“平均值 ± 标准差”表示。

2 结果与讨论

2.1 干燥方式对红枣片色泽的影响

色泽是评价干制产品的重要指标之一<sup>[21]</sup>。不同干燥方式下枣片色泽分析结果见表 1。

表 1 干燥方式对干燥后红枣片色泽的影响

Table 1 Effect of drying methods on the color of dried red jujube slices

样品	色泽参数			
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$
FRD	40.85±0.66 <sup>c</sup>	18.17±1.16 <sup>a</sup>	21.51±0.47 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>
HAD	62.99±0.64 <sup>a</sup>	14.67±0.72 <sup>b</sup>	26.77±0.61 <sup>a</sup>	18.87±0.94 <sup>a</sup>
VFD	56.77±1.05 <sup>b</sup>	14.92±0.65 <sup>b</sup>	25.08±1.37 <sup>b</sup>	14.06±0.66 <sup>b</sup>
MVD	62.62±1.57 <sup>a</sup>	13.84±0.45 <sup>b</sup>	26.28±0.47 <sup>ab</sup>	19.07±1.12 <sup>a</sup>

注: 同一列不同字母表示显著差异 ( $P < 0.05$ )。

由表 1 可知, 干燥后红枣片的  $L^*$  和  $b^*$  均显著高于 FRD,  $a^*$  显著低于 FRD, 说明干燥后的红枣片色泽明亮程度和黄色程度显著增加, 红色程度显著降低, 这与司旭等<sup>[22]</sup>对树莓干燥后色泽的变化研究结果一致;  $\Delta E$  反映的是红枣片干燥前后的色泽差异, 由表 1 可以看出, VFD 的  $\Delta E$  最小, 说明 VFD 色泽保留最好, 更接近于 FRD; HAD 和 MVD 的  $\Delta E$  无显著差异, 且与 VFD 和 FRD 差异显著, 这说明与 VFD 相比, HAD 和 MVD 对 FRD 的颜色变化较明显, 原因可能是 FRD 在干燥过程中暴露在较高温度时发生的褐变反应导致颜色加深, 而在 VFD 中由于

处在低温褐变反应程度减小, 这有助于保持 FRD 的原始颜色<sup>[23]</sup>。

2.2 干燥动力学分析

3 种干燥方式的干燥曲线如图 1 所示。由图 1a 可见, 在干燥过程中, FRD 的 MR 呈急速下降后逐渐趋于平缓的变化趋势, 干燥进行至 60 min 时, HAD 去除了红枣片水分的 79%, MVD 去除了红枣片水分的 95%; 干燥至水分平衡时, HAD 和 MVD 所用时间分别为 360 和 235 min, 即与 HAD 相比, MVD 的干燥效率提升了 53.19%。由图 1b 可见, VFD 的干燥时间为 1890 min, 约是 HAD 和 MVD 的 5 倍和 8 倍。3 种干燥方式中, VFD 的干燥效率显著低于 HAD 和 MVD。

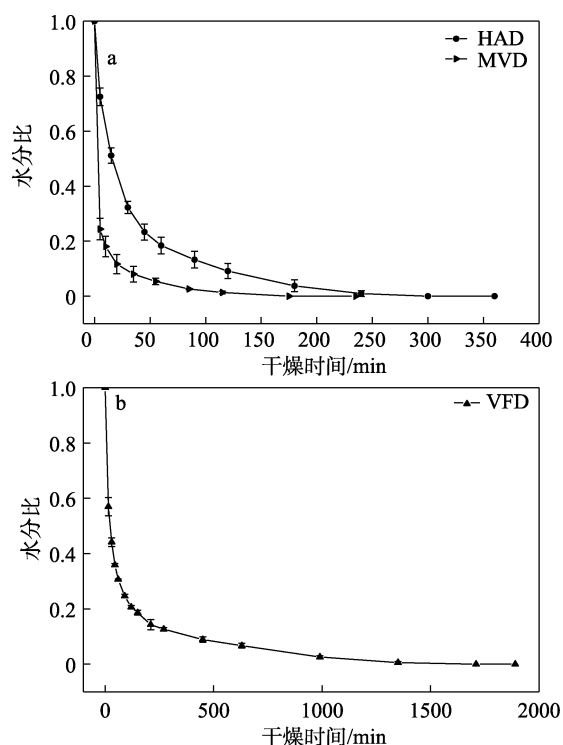


图 1 HAD、MVD 的干燥曲线 (a) 和 VFD 的干燥曲线 (b)  
Fig. 1 Drying curves of HAD and MVD (a) as well as VFD (b)

依据文献<sup>[24-26]</sup>, 选择 3 种薄层干燥模型对已获得的样品干燥数据进行拟合, 拟合结果如表 2 所示。

表 2 干燥模型拟合结果

Table 2 Fitted results of drying models

干燥模型	经验公式	干燥方式	$R^2$	$\chi^2 \times 10^{-3}$	RMSE $\times 10^{-2}$
Page	MR = exp(-kt <sup>n</sup> )	HAD	0.998	0.19	1.19
		VFD	0.997	0.22	1.41
		MVD	0.999	0.05	0.01
Approximation of diffusion	MR = a × exp(-kt) + (1-a) × exp(-kat)	HAD	0.912	9.07	8.69
		VFD	0.912	6.08	7.30
		MVD	0.964	3.31	5.15
Henderson and Pabis	MR = a × exp(-kt)	HAD	0.971	2.96	4.97
		VFD	0.893	7.41	8.05
		MVD	0.955	4.13	5.75

决定系数 ( $R^2$ )、卡方 ( $\chi^2$ ) 及误差平方根 (RMSE) 是评价干燥模型对干燥曲线拟合的优劣的重要指标。 $R^2$  用来评价模型系数拟合优度,  $\chi^2$  和 RMSE 用来预测值和实验值间的变异程度, 如果  $R^2$  值越大,  $\chi^2$  及 RMSE 值越小, 那么干燥模型拟合得越好<sup>[27]</sup>。

由表 2 可以看出, Page 模型对 HAD、VFD 和 MVD 过程拟合效果较好, 所以 Page 模型为预测红枣片 HAD、VFD 和 MVD 干燥特性最适合的数学模型。

### 2.3 干燥方式对红枣片挥发性成分的影响

干燥前、后样品的挥发性成分分析结果见表 3。

表 3 不同干燥处理的红枣片挥发性成分 HS-SPME-GC-MS 分析结果

Table 3 HS-SPME-GC-MS analysis results of volatile components in red jujube slices with different drying methods

种类	序号	挥发性成分	相对含量/%				香气描述
			FRD	HAD	VFD	MVD	
酸类	1	乙酸	30.46±0.61 <sup>c</sup>	42.40±1.37 <sup>ab</sup>	41.37±0.89 <sup>b</sup>	45.01±2.49 <sup>a</sup>	刺鼻的醋酸味
	2	丙酸	2.34±0.22 <sup>c</sup>	3.27±0.29 <sup>a</sup>	2.79±0.19 <sup>bc</sup>	3.09±0.21 <sup>ab</sup>	刺鼻的酸味
	3	异丁酸	0.38±0.05 <sup>a</sup>	0.37±0.02 <sup>a</sup>	0.34±0.04 <sup>a</sup>	0.38±0.02 <sup>a</sup>	酸奶酪味
	4	丁酸	1.97±0.38 <sup>a</sup>	1.70±0.13 <sup>a</sup>	2.04±0.09 <sup>a</sup>	2.08±0.09 <sup>a</sup>	强烈的酸味
	5	异巴豆酸	—	0.49±0.06	—	—	未描述
	6	缬草酸	—	2.08±0.03 <sup>b</sup>	1.83±0.99 <sup>a</sup>	2.70±0.24 <sup>a</sup>	汗臭味
	7	己酸	19.03±0.88 <sup>a</sup>	14.56±0.38 <sup>b</sup>	18.31±1.32 <sup>a</sup>	15.11±1.67 <sup>b</sup>	脂肪、奶酪味
	8	反式-2-己烯酸	0.59±0.07 <sup>b</sup>	0.11±0.04 <sup>b</sup>	0.81±0.13 <sup>a</sup>	0.49±0.09 <sup>b</sup>	果香、药草香
	9	庚酸	5.21±0.39 <sup>a</sup>	2.63±0.17 <sup>b</sup>	2.91±0.19 <sup>b</sup>	2.63±0.24 <sup>b</sup>	酸味
	10	正辛酸	3.77±0.45 <sup>a</sup>	2.33±0.19 <sup>b</sup>	1.78±0.08 <sup>c</sup>	1.41±0.07 <sup>c</sup>	脂肪味
	11	正癸酸	2.76±0.57 <sup>a</sup>	1.31±0.26 <sup>b</sup>	1.08±0.04 <sup>b</sup>	0.84±0.07 <sup>b</sup>	酸味、果味
	12	月桂酸	0.33±0.05 <sup>ab</sup>	0.37±0.09 <sup>a</sup>	0.23±0.02 <sup>bc</sup>	0.20±0.05 <sup>c</sup>	椰子油味
	13	2-甲基己酸	0.33±0.09	—	—	—	果味、脂肪味
	14	2-己烯酸	0.58±0.08	—	—	—	未描述
	15	壬酸	0.70±0.08 <sup>a</sup>	—	0.61±0.07 <sup>a</sup>	—	蜡质味
	16	异戊酸	—	—	—	1.40±0.05	酸臭味
	小计	68.45±1.18 <sup>c</sup>	71.62±0.86 <sup>b</sup>	74.08±0.83 <sup>a</sup>	75.33±0.70 <sup>a</sup>		
酯类	1	$\gamma$ -丁内酯	0.25±0.01 <sup>c</sup>	0.41±0.05 <sup>b</sup>	0.41±0.06 <sup>b</sup>	0.57±0.12 <sup>a</sup>	奶油香
	2	$\delta$ -戊内酯	—	—	0.24±0.05	—	未描述
	3	$\gamma$ -己内酯	0.81±0.11 <sup>b</sup>	1.10±0.00 <sup>a</sup>	1.24±0.09 <sup>a</sup>	1.19±0.23 <sup>a</sup>	药草香、豆香
	4	辛酸甲酯	0.48±0.07 <sup>b</sup>	—	0.26±0.02 <sup>a</sup>	—	甜的橙子味
	5	磷酸三乙酯	—	0.52±0.01 <sup>b</sup>	0.24±0.05 <sup>a</sup>	—	淡的苹果酒味
	6	辛酸乙酯	—	—	0.20±0.05	—	甜的香蕉味
	7	2-甲基-3,4-戊二烯酸乙酯	—	—	0.15±0.03	—	未描述
	8	$\gamma$ -辛内酯	0.60±0.05 <sup>a</sup>	0.55±0.03 <sup>ab</sup>	0.48±0.02 <sup>bc</sup>	0.42±0.07 <sup>c</sup>	甜的奶油香
	9	癸酸甲酯	0.90±0.10 <sup>a</sup>	1.00±0.05 <sup>a</sup>	0.54±0.02 <sup>b</sup>	0.49±0.05 <sup>b</sup>	果香、花香
	10	癸酸乙酯	—	0.67±0.10 <sup>b</sup>	0.45±0.01 <sup>a</sup>	—	甜的苹果味
	11	月桂酸甲酯	0.48±0.08 <sup>c</sup>	1.44±0.18 <sup>a</sup>	1.07±0.18 <sup>b</sup>	0.79±0.04 <sup>d</sup>	椰子味
	12	二氢猕猴桃内酯	0.06±0.01 <sup>d</sup>	0.17±0.03 <sup>a</sup>	0.13±0.01 <sup>b</sup>	0.10±0.01 <sup>c</sup>	梅子味
	13	月桂酸乙酯	—	0.16±0.01 <sup>b</sup>	0.38±0.08 <sup>a</sup>	0.21±0.05 <sup>b</sup>	花香、清香
	14	己酸甲酯	1.62±0.16 <sup>b</sup>	—	0.26±0.07 <sup>a</sup>	—	菠萝味
	15	庚酸甲酯	0.31±0.05	—	—	—	果香
	16	苯酸甲酯	0.27±0.07	—	—	—	花香、果香
	17	柳酸甲酯	0.20±0.08	—	—	—	似薄荷的香气
	18	苯丙酸甲酯	0.10±0.04	—	—	—	未描述
	小计	6.07±0.21 <sup>a</sup>	6.02±0.08 <sup>a</sup>	6.08±0.20 <sup>a</sup>	3.77±0.35 <sup>b</sup>		
醇类	1	2,3-丁二醇	—	0.99±0.04 <sup>b</sup>	0.37±0.07 <sup>c</sup>	1.56±0.12 <sup>a</sup>	果味、奶油味
	2	1-(4H-吡啶-1-基)乙醇	—	0.25±0.01	—	—	未描述
	3	苯甲醇	—	0.29±0.06	—	—	果香

续表 3

种类	序号	挥发性成分	相对含量/%				香气描述
			FRD	HAD	VFD	MVD	
	4	苯乙醇	—	2.54±0.65 <sup>b</sup>	—	0.65±0.11 <sup>a</sup>	花香, 玫瑰样气息
	5	糠醇	—	—	—	0.17±0.04	焦糖香
		小计	0 <sup>c</sup>	4.08±0.75 <sup>a</sup>	0.37±0.07 <sup>c</sup>	2.39±0.09 <sup>b</sup>	
醛类	1	正己醛	0.83±0.07 <sup>a</sup>	—	—	0.93±0.09 <sup>a</sup>	青草味
	2	糠醛	0.59±0.03 <sup>a</sup>	0.29±0.03 <sup>c</sup>	0.16±0.02 <sup>d</sup>	0.47±0.09 <sup>b</sup>	烤面包味
	3	2-己烯醛	0.39±0.09 <sup>a</sup>	0.09±0.02 <sup>b</sup>	—	0.06±0.01 <sup>b</sup>	青草味
	4	苯甲醛	9.98±0.79 <sup>a</sup>	1.13±0.03 <sup>c</sup>	2.61±0.48 <sup>b</sup>	2.08±0.07 <sup>b</sup>	苦杏仁味
	5	反-2-辛烯醛	0.56±0.13	—	—	—	香蕉味
	6	苯乙醛	—	0.25±0.04	—	—	风信子气息
	7	壬醛	1.92±0.35 <sup>b</sup>	—	—	1.66±0.04 <sup>a</sup>	脂肪、青草
	8	正癸醛	0.34±0.08 <sup>a</sup>	—	—	0.37±0.06 <sup>a</sup>	青草味
	9	2,3-二氢-2,2,6-三甲基苯甲醛	0.23±0.05 <sup>b</sup>	—	0.11±0.01 <sup>a</sup>	—	药草香
		小计	14.84±0.47 <sup>a</sup>	1.76±0.03 <sup>d</sup>	2.88±0.50 <sup>c</sup>	5.57±0.18 <sup>b</sup>	
酮类	1	3-羟基-2-丁酮	3.89±0.11 <sup>b</sup>	4.57±0.33 <sup>b</sup>	5.41±0.33 <sup>a</sup>	5.83±0.53 <sup>a</sup>	甜的奶油香
	2	3-甲基环戊烷-1,2-二酮	—	0.37±0.01 <sup>a</sup>	0.31±0.07 <sup>a</sup>	0.26±0.08 <sup>a</sup>	焦糖香
	3	2-癸酮	—	0.25±0.06	—	—	果香、花香
	4	3-乙基-4-甲基吡咯-2,5-二酮	—	0.39±0.03 <sup>b</sup>	0.30±0.03 <sup>a</sup>	—	未描述
	5	顺-8-氢-4a,7,7-三甲基-2(1H)-萘酮	0.19±0.03 <sup>b</sup>	0.28±0.04 <sup>a</sup>	0.13±0.03 <sup>b</sup>	—	未描述
	6	6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮	0.42±0.09 <sup>a</sup>	—	0.40±0.05 <sup>a</sup>	—	似桂皮香
	7	甲基环戊烯醇酮	—	—	—	0.27±0.05	焦糖香
	8	右旋香芹酮	—	—	—	1.13±0.23	香菜味
		小计	4.50±0.05 <sup>d</sup>	5.86±0.30 <sup>c</sup>	6.55±0.41 <sup>b</sup>	7.49±0.30 <sup>a</sup>	
烃类	1	正十八烷	0.23±0.04 <sup>a</sup>	0.62±0.05 <sup>b</sup>	0.24±0.07 <sup>a</sup>	—	未描述
	2	5-甲基十一烷	—	0.66±0.02	—	—	未描述
	3	正十二烷	—	2.58±0.66 <sup>a</sup>	2.31±0.17 <sup>a</sup>	—	未描述
	4	十三烷	—	0.74±0.12 <sup>b</sup>	2.18±0.48 <sup>a</sup>	1.09±0.03 <sup>b</sup>	未描述
	5	3-甲基十三烷	—	0.78±0.16 <sup>b</sup>	0.53±0.10 <sup>a</sup>	—	未描述
	6	十四烷	—	0.65±0.05 <sup>a</sup>	0.56±0.17 <sup>ab</sup>	0.39±0.04 <sup>b</sup>	未描述
	7	环十四烷	—	—	0.20±0.16 <sup>a</sup>	0.54±0.07 <sup>b</sup>	未描述
	8	3-乙基-2,6,10-三甲基十一烷	—	0.33±0.02	—	—	未描述
	9	正十五烷	—	0.33±0.06	—	—	未描述
	10	十一烷	—	—	1.47±0.41	—	未描述
	11	D-柠檬烯	—	0.11±0.04 <sup>a</sup>	—	0.11±0.00 <sup>a</sup>	柑橘特征香
	12	乙酰基环己烯	—	0.34±0.05 <sup>a</sup>	0.37±0.04 <sup>a</sup>	—	未描述
	13	1-十二烯	—	—	0.26±0.09	—	未描述
	14	1-十三烯	—	0.49±0.05 <sup>b</sup>	0.34±0.05 <sup>a</sup>	—	未描述
	15	(E)-2-十四烯	—	0.61±0.11	—	—	未描述
	16	1-十五烯	—	0.63±0.06	—	—	未描述
	17	壬烯	—	0.78±0.20	—	—	未描述
	18	萘	—	—	—	2.82±0.64	辛辣味
	小计	0.23±0.04 <sup>d</sup>	9.65±0.72 <sup>a</sup>	8.46±0.83 <sup>b</sup>	4.95±0.71 <sup>c</sup>		
杂环类	1	2-戊基呋喃	0.37±0.04	—	—	—	果香
	2	2-乙基-6-甲基吡嗪	4.76±0.95	—	—	—	烤土豆味
	3	2,6-二乙基吡嗪	0.44±0.04 <sup>b</sup>	—	0.17±0.05 <sup>a</sup>	—	坚果味
	4	2,3-二甲基-5-乙基吡嗪	0.29±0.06 <sup>a</sup>	—	—	0.38±0.09 <sup>a</sup>	爆米花味
	5	2,3,5-三甲基吡嗪	—	—	0.29±0.03	—	坚果味

续表 3

种类	序号	挥发性成分	相对含量/%				香气描述
			FRD	HAD	VFD	MVD	
	6	2-乙酰基吡啶	—	—	0.22±0.02	—	爆米花味
	小计		5.86±0.06 <sup>a</sup>	0 <sup>d</sup>	0.68±0.10 <sup>b</sup>	0.38±0.09 <sup>c</sup>	
其他类	1	2,3-二甲基马来酸酐	0.05±0.01 <sup>d</sup>	0.24±0.02 <sup>a</sup>	0.18±0.01 <sup>b</sup>	0.13±0.01 <sup>c</sup>	未描述
	2	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	—	0.31±0.13	—	—	
	小计		0.05±0.01 <sup>c</sup>	0.55±0.12 <sup>a</sup>	0.18±0.01 <sup>b</sup>	0.13±0.01 <sup>bc</sup>	

注：“—”表示未检出，同一行不同小写字母表示差异显著 ( $P<0.05$ )；表中的香气成分描述均来自在线数据库 (<http://www.thegoodscentscompany.com>)。

由表 3 可知，利用 HS-SPME/GC-MS 方法从 FRD、不同方式干燥红枣片样品中共检出 82 种挥发性成分。其中，FRD、HAD、VFD 和 MVD 分别检出 42 种、50 种、49 种和 39 种挥发性成分，干燥后产生的挥发性成分种类共 40 种，其中，HAD 为 27 种，VFD 为 21 种，MVD 为 14 种，此外，干燥前后相同的挥发性成分有 20 种。

每个样品中挥发性成分的种类和相对含量如图 2 所示。

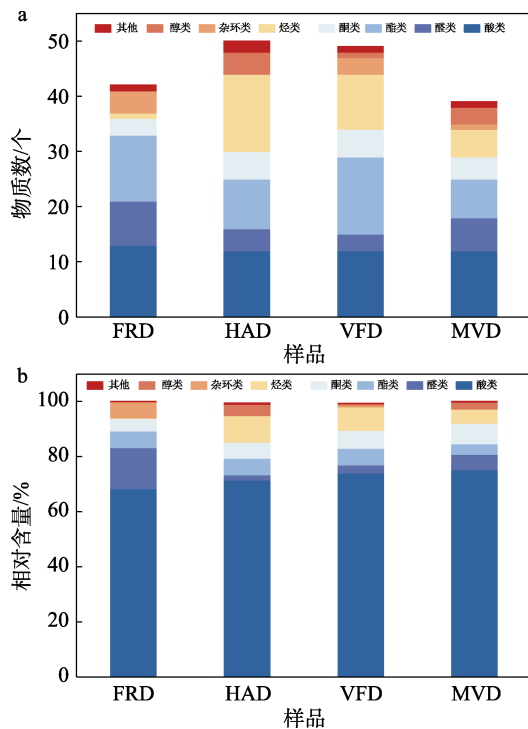


图 2 不同干燥方法红枣片挥发性物质种类数量 (a) 和相对含量 (b)

Fig. 2 Number of species (a) and relative content (b) of volatile flavor components of red jujube slices by different drying methods

酸类物质是红枣片中主要的挥发性成分，干燥使样品中酸类成分相对含量增加。每个样品中相对含量最高的为乙酸，干燥处理使乙酸相对含量显著增加 ( $P<0.05$ )，这与 SONG 等<sup>[2]</sup>的研究结果一致。

与 FRD 相比，HAD、VFD 和 MVD 中的庚酸、正辛酸和正癸酸的相对含量均有不同程度的减少。不同干燥方式下得到的红枣片中均检测出了缬草酸，而 2-甲基己酸、2-己烯酸仅在 FRD 中检测到。HAD 中检出了少量的异巴豆酸，而 MVD 中则检出了少量的异戊酸，其能赋予红枣片一定的酸香韵。

醛类化合物主要是枣中不饱和脂肪酸的降解产物和自动氧化的产物<sup>[28]</sup>，干燥会使红枣片中醛类物质的相对含量降低，FRD 中醛类物质相对含量为 14.84%±0.47%，经 HAD 干燥后，醛类物质相对含量为 1.76%±0.03%，与 FRD 相比醛类物质相对含量降低了约 88%；经 VFD 干燥后，醛类物质相对含量降为 2.88%±0.50%，与 FRD 相比，醛类物质相对含量降低了约 81%；经 MVD 干燥后，醛类物质相对含量为 5.57%±0.18%，与 FRD 相比，醛类物质相对含量降低了约 62%。因此，与 HAD 和 VFD 相比，MVD 香气更加丰富。FRD 中的醛类物质主要是苯甲醛、壬醛和正己醛。其中，壬醛和正己醛具有明显的青草香气，苯甲醛是由苯丙氨酸代谢生成，具有类似于苦杏仁味。正己醛、壬醛和正癸醛只在 FRD 和 MVD 中检出，且相对含量相差不大，而 2-己烯醛在 FRD 中的相对含量与 HAD 和 MVD 差异显著，说明只有 FRD 具有浓郁的青草味特征。糠醛具有烤面包味，在 FRD 中的相对含量最大，为 0.59%±0.03%，而在干燥后相对含量下降明显。苯乙醛具有令人愉悦的风信子气息，只在 HAD 中检出。

MVD 中酯类物质相对含量最低，VFD 中酯类物质种类最多，FRD 中酯类主要有己酸甲酯、癸酸甲酯和  $\gamma$ -己内酯，己酸甲酯、癸酸甲酯具有菠萝味、果香、花香， $\gamma$ -己内酯具有药草香和豆香。此外，一些具有果香的挥发性成分如庚酸甲酯、苯酸甲酯等仅在 FRD 中检测到。干燥后，酯类挥发性成分的变化存在明显差异， $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -己内酯、月桂酸甲酯和二氢猕猴桃内酯在干燥样品中的相对含量显著高于 FRD，能赋予红枣片更丰满的奶香、果香。

各处理样品中均有相对含量较高的 3-羟基-2-

丁酮,这与陈恺等<sup>[29]</sup>对测定新疆哈密大枣干燥后的香气成分结果一致。干燥后的样品中均含有 3-甲基环戊烷-1,2-二酮,能赋予干制样品焦糖香。甲基环戊烯醇酮(焦糖香)和右旋香芹酮(香菜味)只在 MVD 中检测到,能使 MVD 样品中的焦甜香特征香气更加明显。

烃类物质香气阈值较高,对香味贡献不大,干燥会使烃类物质种类及含量显著增加,HAD 中烃类种类最多,MVD 中烃类种类较少。在 FRD 中并未检出醇类物质,而 HAD 中检出的醇类物质种类最多,主要为具有花香、玫瑰样气息的苯乙醇。干燥样品中均检出了 2,3-丁二醇,具有令人愉悦的果味、奶油味。杂环类物质干燥后相对含量降低,其香气阈值较低,对香气有一定的贡献<sup>[29]</sup>,主要能赋予爆米花味、坚果味,其中,FRD 中杂环类物质相对含量最高,VFD 中杂环类挥发性成分种类最多,但 MVD 中醛类成分种类高于 HAD 和 VFD,但干燥会使杂环类物质相对含量显著降低。

#### 2.4 电子鼻分析

电子鼻对香气十分敏感,能够感受到微小的香气变化<sup>[30]</sup>。利用电子鼻装置对 FRD、HAD、VFD 和 MVD 的香气进行分析。在这些传感器中,W1C(对芳香族化合物敏感)、W5S(对氮氧化物敏感)、W3C(对氨和芳香族化合物敏感)、W6S(对氢敏感)、W5C(对碳氢化合物、芳香族化合物敏感)、W1S(对环境中的甲烷敏感)、W1W(对硫化物、吡嗪、许多萜烯如柠檬烯敏感)、W2S(对乙醇、一些芳香族化合物敏感,范围广)、W2W(对芳香族成分、硫化物敏感)、W3S(对甲烷和一些高浓度化合物敏感)<sup>[31]</sup>。

图 3 为红枣片电子鼻雷达图和主成分分析。由图 3a 可以看出,FRD 在 W1W 传感器的响应值最大,这与 FRD 中吡嗪类以及 2-己烯醛、反-2-辛烯醛和壬醛等具有类似萜烯结构香气成分的相对含量较高有关<sup>[32]</sup>。HAD 和 MVD 的 W1W 传感器响应值接近,而远低于 VFD,可能是因为 HAD 和 MVD 中的类萜烯类成分相对含量接近,而吡嗪类相对含量低于 VFD。此外,FRD 中含有较多的芳香类化合物,如苯酸甲酯、苯丙酸甲酯、苯甲醛和 2,3-二氢-2,2,6-三甲基苯甲醛等,这是 W2W 传感器的响应值较高的主要原因。

以电子鼻对不同干燥方式红枣片香气的响应结果进行了主成分分析,结果见图 3b。由图 3b 可知,主成分分析第一主成分和第二主成分之和为 99.98%,说明其能够很好地表明整体实际情况<sup>[33]</sup>。在主成分分析的结果中,具有相似香味特征的样品会重叠在一起或距离比较接近<sup>[34]</sup>。可以看出,各红枣片能被很好地区分开来,说明电子鼻可以有效区分 4 个样品的挥发性风味物质差异。FRD 与 HAD、

VFD 和 MVD 相距甚远,这说明干燥处理使红枣片的挥发性风味物质发生了改变,导致红枣片呈现出不一样的香味特征,这与 HS-SPME/GC-MS 结果相对应。MVD 和 HAD 相距较近,与 VFD 距离较远,表明 MVD 和 HAD 的风味较为接近,这可能与 VFD 中含有较多的酯类物质有关。总体来看,电子鼻可以很好地表征不同干燥红枣片的风味特征差异。

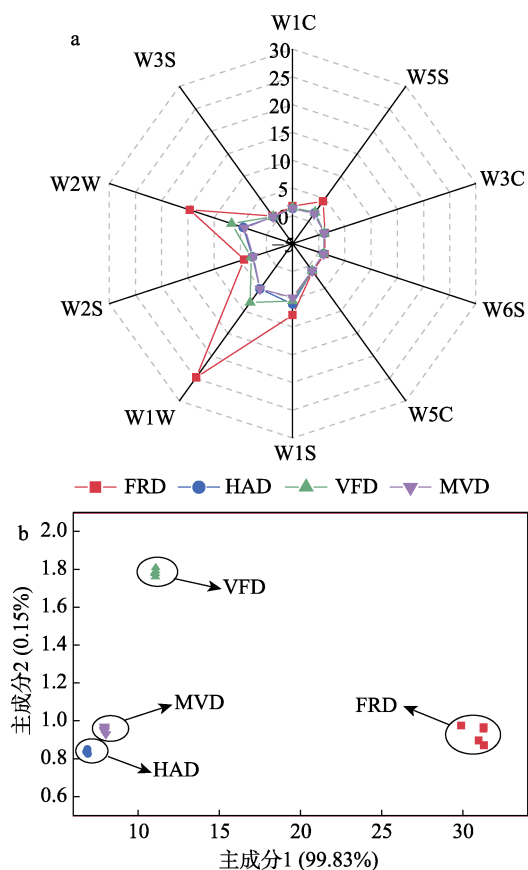


图 3 红枣片电子鼻雷达图(a)和主成分分析图(b)  
Fig. 3 E-nose radar diagram (a) and principal component analysis diagram (b) of red jujube slices

### 3 结论

HAD 和 MVD 会使红枣片颜色加深,VFD 对红枣片色泽保留较好,更接近于原样。MVD 速率最快,前 60 min 去除了红枣片 95%的水分,其次是 HAD,干燥时间为 360 min,VFD 用时最长,约是 HAD 和 MVD 时间的 5 倍和 8 倍。Page 模型是描述红枣片 HAD、VFD 和 MVD 的最优干燥动力学模型。不同干燥方式会对红枣片挥发性成分的相对含量产生显著影响,干燥会使红枣片中酸类、烃类挥发性成分相对含量显著增加,而醛类和杂环类挥发性成分相对含量显著降低。此外,HAD 共检测出 50 种挥发性成分;其次为 VFD,共检测出 49 种挥发性成分;MVD 共检出 39 种挥发性成分,干燥前后相同的挥发性成分有 20 种,HAD 中烃类物质种类最多,VFD



中酯类和杂环类挥发性成分种类最多, MVD 中烃类挥发性成分种类较少, 但醛类挥发性成分种类高于 HAD 和 VFD。电子鼻结果表明, 干燥会使红枣片的风味发生变化, 主成分分析结果显示, HAD 和 MVD 具有相似的风味特征。综合来看, VFD 能够更好地保留红枣片色泽、风味, 接近原样; 但 VFD 时间长, 能耗远高于 HAD 和 MVD。在干燥温度一致(60 °C)的情况下, MVD 干燥效率比 HAD 提高了 53.19%; MVD 处理后红枣片的焦甜香突出, 香气丰富感更强。因此, 制备干燥红枣片宜选用 MVD 方式。

### 参考文献:

- [1] ZHANG J S (张峻松), JIA C X (贾春晓), MAO D B (毛多斌), *et al.* Analysis of flavor compounds in natural Chinese jujube perfume produced by biological technology[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2003, 20(2): 82-84.
- [2] SONG J X, CHEN Q Q, BI J F, *et al.* GC/MS coupled with MOS E-nose and flash GC E-nose for volatile characterization of Chinese jujubes as affected by different drying methods[J]. *Food Chemistry*, 2020. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.127201.
- [3] WU Z H (吴忠红), DU J (杜鹃), PAN Y (潘俨), *et al.* Effects of controlled atmosphere on quality of *Zizyphus jujuba* Mill. cv. Junzao during storage[J]. *Science and Technology of Food Industry (食品工业科技)*, 2015, 36(22): 339-343.
- [4] DU L J (杜丽娟), JI X L (冀晓龙), XU F Y (许芳溢), *et al.* Effect of explosion puffing and sun-drying on antioxidants in Chinese jujubes[J]. *Food Science (食品科学)*, 2014, 35(13): 81-86.
- [5] ZHU B M, WEN X S, WEI G D. Effect of pre-treatments on drying characteristics of Chinese jujube (*Zizyphus jujuba* Miller)[J]. *International Journal of Agricultural & Biological Engineering*, 2014, 7(1): 94-102.
- [6] CHU Y P (储亚萍). Overview of research on food vacuum freeze drying technology[J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin (安徽农学通报)*, 2020, 26(18): 193-194.
- [7] LI Y Q (李雁琴), SONG L J (宋丽军), ZHANG L (张丽), *et al.* Comparison of physico-chemistry qualities and antioxidant activity of frozen slices of different varieties of jujube varieties[J]. *Food Research and Development (食品研究与开发)*, 2020, 41(11): 28-33, 65.
- [8] ZHOU M (周明), XU M S (徐明生), CHEN J Y (陈金印), *et al.* Drying kinetics and quality characteristics of 'Xiushui Huahong' sweet orange peel dried by hot air[J]. *Food Science (食品科学)*, 2020, 41(11): 141-149.
- [9] CHEN Q Q, SONG J X, BI J F, *et al.* Characterization of volatile profile from ten different varieties of Chinese jujubes by HS-SPME/GC-MS coupled with E-nose[J]. *Food Research International*, 2018, 105: 605-615.
- [10] LUO D S (罗东升), WANG M (王梅), ZHU Y L (朱玉丽), *et al.* Influence of different drying methods on the quality of the slices of *Zizyphus jujuba*[J]. *Science and Technology of Food Industry (食品工业科技)*, 2017, 38(17): 88-94, 223.
- [11] WEI T (魏婷), GAO C F (高彩凤), SHEN J (沈静), *et al.* Changes in nutritional properties of jujube fruits during different stages of vacuum freeze-drying[J]. *Modern Food Science and Technology (现代食品科技)*, 2017, 33(5): 161-167.
- [12] LIU D C (刘德成), ZHENG X (郑霞), XIAO H W (肖红伟), *et al.* Advances in drying technology and equipment of jujube[J]. *Journal of Agricultural Mechanization Research (农机化研究)*, 2022, 44(1): 8-18.
- [13] LI W X (李维新), WEI W (魏巍), HE Z G (何志刚), *et al.* Intermittent microwave vacuum drying characteristics and dynamics model of sugar ginger[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (农业工程学报)*, 2012, 28(S1): 262-266.
- [14] CHENG X F (程新峰), PAN L (潘玲), LI N (李宁), *et al.* Moisture diffusivity characteristics and model fitting of Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) during microwave vacuum drying[J]. *Science and Technology of Food Industry (食品工业科技)*, 2022, 43(6): 33-40.
- [15] ZIELINSKA M, ZIELINSKA D, MARKOWSKI M. The effect of microwave-vacuum pretreatment on the drying kinetics, color and the content of bioactive compounds in osmo-microwave-vacuum dried cranberries (*Vaccinium macrocarpon*)[J]. *Food & Bioprocess Technology*, 2018, 11(3): 585-602.
- [16] AN K J (安可婧), XU Y J (徐玉娟), WEI L (魏来), *et al.* Study on the drying kinetics of longan with intermittent vacuum-microwave[J]. *Food and Machinery (食品与机械)*, 2018, 34(9): 30-36.
- [17] LAGNIKA C, JIANG N, SONG J F, *et al.* Effects of pretreatments on properties of microwave-vacuum drying of sweet potato slices[J]. *Drying Technology*, 2019, 37(15): 1901-1914.
- [18] QIAN J Y (钱婧雅), ZHANG Q (张茜), WANG J (王军), *et al.* Effects of three drying technologies on drying characteristics and quality attributes of jujube crisps[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (农业工程学报)*, 2016, 32(17): 259-265.
- [19] LIU Y X, SANG Y Y, GUO J Y, *et al.* Analysis of volatility characteristics of five jujube varieties in Xinjiang province, China, by HS-SPME-GC/MS and E-nose[J]. *Food Science & Nutrition*, 2021, 9(12): 6617-6626.
- [20] HUANG G Y (黄贵元), ZHAO H J (赵海娟), GAO Y (高阳), *et al.* Based on HS-SPME/GC-MS and electronic nose technology to analysis of volatile components of dried jujube and its different extracts[J]. *Food Science (食品科学)*, 2022, 43(10): 255-262.
- [21] HOU H N (侯皓男), BI J F (毕金峰), CHEN Q Q (陈芹芹), *et al.* Improvement of physicochemical and nutritional quality of red jujube chips by instant controlled pressure drop[J]. *Modern Food Science and Technology (现代食品科技)*, 2019, 35(11): 161-169.
- [22] SI X (司旭), CHEN Q Q (陈芹芹), BI J F (毕金峰), *et al.* Effects of infrared drying on drying characteristics, quality and antioxidant activity of raspberries[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology (中国食品学报)*, 2016, 16(9): 157-164.
- [23] MA Q C, BI J F, YI J Y, *et al.* Stability of phenolic compounds and drying characteristics of apple peel as affected by three drying treatments[J]. *Food Science and Human Wellness*, 2021, 10(2): 174-182.
- [24] HAN Z H (韩志慧), GUO T (郭婷), HE X Y (何新益), *et al.* Effects of slice processing on hot air drying characteristics of semi-dry original red jujube[J]. *Food Research and Development (食品研究与开发)*, 2013, 34(10): 76-79.
- [25] CHEN Q Q, BI J F, WU X Y, *et al.* Drying kinetics and quality attributes of jujube (*Zizyphus jujuba* miller) slices dried by hot-air and short- and medium-wave infrared radiation[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 64(2): 759-766.
- [26] XIAO M (肖敏), YI J Y (易建勇), BI J F (毕金峰), *et al.* Influence of osmotic treatment using stachyose on qualities of apple chips dried by hot air coupled with instant controlled pressure drop[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology (中国食品学报)*, 2019, 19(8): 138-146.
- [27] LI J H (李佳欢), YANG B (杨斌), REN J Y (任佳媛), *et al.* Effects of hot air drying temperature on drying characteristics and volatile flavor compounds for *Lyophyllum decastes*[J]. *Mycosystema (菌物学报)*, 2021, 40(12): 3304-3319.
- [28] ZHU Q Z (朱庆珍), SUI X P (随新平), WANG Y T (王羽桐), *et al.* Analysis of the effect of roasting on the key aroma compounds of walnut milk[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(12): 2562-2570.
- [29] CHEN K (陈恺), LI Q (李琼), ZHOU T (周彤), *et al.* Effects of drying conditions on aroma compounds of Hami jujube from Xinjiang[J]. *Food Science (食品科学)*, 2017, 38(14): 158-163.
- [30] WU J N (吴靖娜), LU H X (路海霞), CAI S L (蔡水淋), *et al.* Analysis of volatile flavors in smoked abalone using electronic nose and solid phase micro-extraction coupled with GC-MS[J]. *Modern Food Science and Technology (现代食品科技)*, 2016, 32(7): 220-230.
- [31] BAO C L G (包陈力根), GUAN C B (关淳博), XIN M H (辛明航), *et al.* To analyze the effects of roasting on volatile flavor compounds of *Stropharia rugoso-annulate* using HS-SPME-GC-MS and electronic nose[J]. *Food Science (食品科学)*, 2022, 43(14): 1-14.
- [32] CHEN Q Q, SONG J X, BI J F, *et al.* Characterization of volatile profile from ten different varieties of Chinese jujubes by HS-SPME/GC-MS coupled with E-nose[J]. *Food Research International*, 2018, 105: 605-615.
- [33] CONG K P (丛凯平), LI T T (李婷婷), WU C E (吴彩娥), *et al.* Quality comparison and electronic nose analysis of *Camellia oleifera* seed oil extracted by different methods[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(2): 339-345.
- [34] YI Y W (易宇文), LIU Y (刘阳), PENG Y Q (彭毅秦), *et al.* Research on the correlation between electronic nose analysis and sensory evaluation of dongpo pork[J]. *Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业)*, 2018, 44(1): 238-244.