

不同干燥温度下橘皮的干燥特性及香味变化

许克静¹, 黄珂², 梁淼², 杨金初^{1*}, 刘前进¹, 赵声辰¹, 杜佳¹, 席高磊¹, 张峻松^{2*}

(1. 河南中烟工业有限责任公司, 河南郑州 450001)(2. 郑州轻工业大学食品与生物工程学院, 河南郑州 450001)

摘要: 为研究不同干燥温度下橘皮的干燥特性及挥发性香味成分变化情况。以橘皮为原料, 分析了不同干燥温度下橘皮含水量变化及干燥速率的变化规律, 确定了最优的橘皮干燥动力学模型, 并考察了干燥温度对橘皮挥发性香味成分的影响。结果表明: 橘皮干燥过程主要发生降速干燥, 干燥温度越高, 干燥所用时间越短, *Page* 模型可较优地描述橘皮的干燥过程; 橘皮水分有效系数随温度的升高由 $9.35 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 逐渐增大至 $30.17 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 之间, 干燥活化能为 17.37 kJ/mol ; 干燥后的橘皮色泽及挥发性香味成分变化明显, 色差值随干燥温度的升高而增加, 其中, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 色差值为 10.53, $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 色差值 36.84; 挥发性香味成分总量及柠檬烯含量随着干燥温度的升高呈现逐渐上升的趋势, 当干燥温度由 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 挥发性香味成分总量从 4.67 mg/g 提高到 26.88 mg/g , 柠檬烯含量从 1.98 mg/g 提高到 22.75 mg/g 。因此, 该研究为橘皮再加工产业发展提供了重要数据支撑。

关键词: 橘皮; 干燥动力学; 挥发性香味成分; 干燥模型; 气相色谱-质谱法 (GC-MS)

文章编号: 1673-9078(2022)02-256-265

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.2.0435

The Drying Characteristics and Aroma Changes of Orange Peel at Different Drying Temperatures

XU Kejing¹, HUANG Ke², LIANG Miao², YANG Jinchu^{1*}, LIU Qianjin¹, ZHAO Shengchen¹, DU Jia¹, XI Gaolei¹, ZHANG Junsong^{2*}

(1. Henan China Tobacco Industry Co. Ltd., Zhengzhou 450001, China)

(2. School of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to study the drying characteristics and changes in volatile aroma components of orange peel at different drying temperatures, orange peel was used as the raw material for examining the change in its moisture content and the changing trend of its drying rate. The optimal model of the drying kinetics of orange peel was determined, and the effect of drying temperature on the volatile aroma components of orange peel was also investigated. The results showed that the drying process of orange peel was mainly a process with a declining drying rate. The higher the drying temperature, the shorter the drying time. The *Page* model could better describe the drying process of orange peel. With the increase of temperature, the effective coefficient of moisture of orange peel gradually increased from $9.35 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ to $30.17 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, with the drying activation energy as 17.37 kJ/mol . After being dried, the color and volatile aroma components of orange peel changed significantly, and the color difference value increased with the increase of drying temperature. Among them, the color difference at $30 \text{ }^\circ\text{C}$ was 10.53, and the color difference at $90 \text{ }^\circ\text{C}$ was 36.84. The total amount of volatile aroma components and the content of limonene showed a gradual upward trend with the increase of drying temperature. When the drying temperature increases from $30 \text{ }^\circ\text{C}$ to $90 \text{ }^\circ\text{C}$, the total amount of volatile aroma components increases from 4.67 mg/g to 26.88 mg/g , the content of limonene increased from 1.98 mg/g to 22.75 mg/g . Therefore, this study provides important data support for the development of the orange peel reprocessing industry.

引文格式:

许克静, 黄珂, 梁淼, 等. 不同干燥温度下橘皮的干燥特性及香味变化[J]. 现代食品科技, 2022, 38(2): 256-265

XU Kejing, HUANG Ke, LIANG Miao, et al. The drying characteristics and aroma changes of orange peel at different drying temperatures [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(2): 256-265

收稿日期: 2021-04-21

基金项目: 天然植物微粉增香技术的开发及应用研究 (2019410001340081)

作者简介: 许克静(1988-), 男, 博士, 工程师, 研究方向: 烟草香精的开发与应用, E-mail: 2083142327@qq.com

通讯作者: 杨金初(1987-), 男, 高级工程师, 研究方向: 卷烟香精香料, E-mail: yjinchu@163.com; 共同通讯作者: 张峻松(1971-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 烟草化学, E-mail: 2083142327@qq.com

Key words: citrus peel; drying kinetics; aroma components; drying model; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

柑橘 (*Citrus reticulata* Blanco), 属芸香科类植物^[1], 是我国重要的经济作物, 产量居我国果品之首^[2]。橘皮作为柑橘加工副产物, 占柑橘原料的 30%~40%^[3,4], 具有“理气健脾、燥湿化痰”的功效^[5]。利用干燥脱水技术, 开发橘皮干制产品是延长食品货架期^[6]、实现橘皮再利用的有效途径。

香味成分是构成橘皮风味的主要因素^[7], 同时也是影响橘皮及其加工产品内在品质的重要指标。橘皮中含有芳香族化合物、萜类、醛类、酮类及酯类等挥发性香味成分, 其中萜类物质的种类及含量较多^[8], 而 *d*-柠檬烯含量占萜类物质 90%以上。在橘皮干燥脱水过程中, 干燥的温度及时间对橘皮香味成分, 特别是 *d*-柠檬烯的含量有较大的影响。周明等^[9]研究了不同热风干燥温度对总黄酮、橙皮苷含量的影响。丁胜华等^[10]研究了不同热风干燥温度对酚酸类物质与抗氧化能力的影响。周菲菲等^[11]采用 HPLC 法探究不同干燥方式 (日晒、热风干燥) 以及不同热风干燥温度对茶枝柑果皮中的黄酮含量的影响。徐明月^[12]比较了不同干燥方式下橘皮中主要生物活性成分和抗氧化活性 (总酚、总黄酮、橙皮苷) 的差异性。国内外关于橘皮干燥脱水技术的研究大多关注其非挥发成分, 而关于干燥前后橘皮挥发性香味成分差异性的探究少有报道。

利用干燥动力学对对果蔬干燥过程进行研究, 可以为干燥过程提供较优的解决方案、操作条件和过程控制^[13], 如陈思奇等^[14]选择 Page 模型刺梨果实的干燥过程, 王凤贺等^[15]比较了 9 种油茶籽热风干燥特性数学模型。因此, 本研究以橘皮为研究对象, 通过分析橘皮干燥过程中含水量变化及干燥速率的变化规律, 确定了橘皮在不同条件下的干燥动力学模型及参数, 并考察了不同干燥温度对橘皮挥发性香味成分的影响规律, 旨在明确橘皮的干燥特性及不同干燥温度下挥发性香味成分变化, 为橘皮再加工产业发展提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器与试剂

柑橘 (品种秭归伦晚脐橙, 采收期 2 月-5 月), 购买于江西赣南; 苯甲酸苄酯 (质量分数≥98%), 百灵威科技有限公司; SB-3200DT 超声萃取仪, 宁波新芝生物科技有限公司; 7890B/5977A 气相色谱-质谱联用仪, 美国 Agilent 公司; EL204 电子天平,

Mettler-Toledo 仪器 (上海) 有限公司; DHG-9023A 电热鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司。ADCI-60-C 全自动测色色差计, 北京辰泰仪器技术有限公司。

1.2 方法

1.2.1 柑橘皮热风干燥

选取色泽尺寸均一的柑橘, 手工去皮后将其裁剪成尺寸约为 2 cm×4 cm 的片状。准确称取 100 g 橘皮, 平铺于称量皿内, 置于预先设置好温度 (30、50、70、90 °C) 的烘箱内, 进行柑橘皮干燥试验。分别在 0、5、20、40、60、120、180、240、300、360、420、480、540、600、660 min 时加盖取出样品并快速称重 (精确至 0.01 g), 每组试验重复 3 次, 取平均值。干燥结束后, 采用 ADCI-60-C 全自动测色色差计测量柑橘色泽变化, 根据柑橘皮特性, 选择 *L* 值, *b* 值和 ΔE 值进行评估。其中 *L* 值为亮度值, *b* 值为黄蓝值; ΔE 为总色差值, ΔE 越小说明样品在干燥过程中色泽变化越小, 计算公式如下:

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

式中:

L_0, a_0, b_0 —新鲜柑橘皮的色泽值;

L, a, b —干燥后柑橘皮的色泽值。

1.2.2 干燥特性参数的计算

1.2.2.1 干基含水率的计算

根据公式(2)计算样品中干基含水率 M :

$$M = \frac{m_t - m_d}{m_d - m} \quad (2)$$

式中:

m_t —干燥 t min 时样品及称量皿的总质量, g;

m_d —烘干至恒重时样品及称量皿的总质量, g;

m —称量皿的质量, g。

1.2.2.2 相对含水率的计算

根据公式(3)计算样品中相对含水率 MR :

$$MR = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} \quad (3)$$

式中:

MR —表示在某一时刻原料中未被干燥去除的水分;

M_t — t 时刻原料的干基含水率;

M_e —平衡干基含水率;

M_0 —初始干基含水率。

1.2.2.3 干燥动力学方程拟合

采用食品干燥动力学的经验和半经验模型[方程(4)~(9)]对相对含水率变化曲线进行动力学拟合。此处选取常用的模型 Lewis 模型^[15]、Page 模型^[16]、二项分布指数函数模型^[17]、Henderson & Pabis 模型^[18]、Wang and Singh 模型^[19]、Logarithmic 模型^[20]。

Lewis 模型:

$$MR = \exp(-kt) \quad (4)$$

Page 模型:

$$MR = \exp(-kt^n) \quad (5)$$

二项分布指数函数模型:

$$MR = a \exp(-kt) + (1-a) \exp(-kat) \quad (6)$$

Henderson & Pabis 模型:

$$MR = a \exp(-kt) \quad (7)$$

Wang and Singh 模型:

$$MR = 1 + at + bt^2 \quad (8)$$

Logarithmic 模型:

$$MR = b + a \ln t \quad (9)$$

式中:

MR —橘皮相对含水率;

t —橘皮的干燥时间;

k —干燥速率常数;

a, n, b —公式参数。

对于不同干燥条件下的橘皮,采用 Origin 2019 软件根据上述 6 种干燥动力学模型对相对含水率变化曲线进行拟合求值,获得干燥速率常数 k 及待定系数 a, n 。通过决定系数 (R^2), 卡方值 (χ^2) 判定模型拟合度,其中 R^2 越接近 1、 χ^2 越小表明模型拟合程度越高。 R^2, χ^2 计算公式如下:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (MR_{cak,i} - MR_{exp,i})^2}{\sum_{i=1}^n (\overline{MR} - MR_{exp,i})^2} \quad (10)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (MR_{exp,i} - MR_{cak,i})^2}{N - Z} \quad (11)$$

式中:

$MR_{cak,i}$ —第 i 个相对含水率的模型预测值;

$MR_{exp,i}$ —第 i 个相对含水率的实验观测值;

\overline{MR} —相对含水量实验值的平均值;

N —实验值个数;

Z —参数个数。

1.2.2.4 水分有效扩散系数

利用 Fick 第二扩散定律来描述橘皮干燥过程水分扩散特性,忽略干燥过程中物料的收缩。Vega-gálvez^[21]提出水分有效扩散系数满足如下简化方

程(12):

$$\ln MR = \ln \frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2 D_{eff} t}{4L^2} \quad (12)$$

式中:

D_{eff} —有效水分扩散系数, m^2/s ;

t —干燥时间, s ;

L —样品厚度一半, m ;

本实验对象的柑橘皮厚度平均为 $6 \times 10^{-3} m$ 。

1.2.2.5 活化能

利用阿伦尼乌斯公式计算反应活化能,公式如下:

阿伦尼乌斯公式:

$$D_{eff} = D_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (13)$$

式中:

D_0 —前因子, m^2/s ;

Ea —干燥过程的活化能, kJ/mol ;

T —绝对温度, K ;

R —摩尔气体常数, $J/mol \cdot K$ 。

采用以 $\ln D_{eff}$ 为纵坐标, $1/T$ 为横坐标作图,可通过直线的斜率 ($-Ea/R$) 计算反应活化能 Ea 。

1.2.3 干燥前后橘皮挥发性香味成分的变化分析

为有效萃取橘皮中的香味成分,根据预实验优化结果,确定样品前处理条件如下:取新鲜橘皮及不同温度干燥后的橘皮样品,用粉碎机粉碎,制备得到橘皮粉。准确称取 0.5 g 橘皮粉置于 50 mL 锥形瓶中,加入内标(苯甲酸苄酯)的甲醇溶液 10 mL,超声 35 min,过 0.45 μm 有机膜,进行 GC-MS 分析,分析条件如下:

(1) 色谱条件

色谱柱: HP-5MS (60 m \times 250 μm \times 0.25 μm); 进样口温度: 280 $^{\circ}C$; 分流比: 5:1; 载气: He; 流速: 1.0 mL/min; 升温程序: 初始温度 50 $^{\circ}C$ (2 min), 4 $^{\circ}C/min$ 到 280 $^{\circ}C$ (20 min)。

(2) 质谱条件

电子轰击离子源 (EI) 源电子能量: 70 eV; 质量扫描范围: 30 u~550 u; 离子源温度: 230 $^{\circ}C$; 四极杆温度: 150 $^{\circ}C$, 传输线温度: 280 $^{\circ}C$, 溶剂延迟: 7 min。

1.2.4 数据处理

实验数据采用 Excel 2010、Origin 2019 进行处理分析,采用外标标准曲线法进行定量分析,利用 NIST 2014 标准质谱图检索确定挥发性成分的种类。

2 结果与讨论

表 1 不同干燥温度及不同数学模型的待定系数及评价指标

Table 1 The undetermined coefficients and evaluation indexes of different drying temperatures and different mathematical models

数学模型	参数和评价指标	不同干燥温度/°C			
		30	50	70	90
Lewis 模型	k	4.27×10^{-3}	6.10×10^{-3}	10.98×10^{-3}	25.61×10^{-3}
	R ²	0.98	0.98	0.98	0.99
	χ^2	2.34×10^{-3}	2.29×10^{-3}	2.13×10^{-3}	1.00×10^{-3}
Page 模型	k	1.11×10^{-3}	3.29×10^{-3}	14.14×10^{-3}	54.83×10^{-3}
	n	1.24	1.12	0.09	0.79
	R ²	0.99	0.98	1.00	1.00
二项分布指数函数模型	k	5.87×10^{-3}	7.64×10^{-3}	11.84×10^{-3}	107.24×10^{-3}
	a	9.00×10^{-5}	428.00×10^{-5}	4913.00×10^{-5}	18771.00×10^{-5}
	R ²	0.99	0.99	0.98	1.00
Henderson & Pabis 模型	k	4.44×10^{-3}	6.07×10^{-3}	6.07×10^{-3}	21.72×10^{-3}
	a	1.04	1.00	0.91	0.89
	R ²	0.98	0.98	0.99	0.99
Wang and Singh 模型	k	2.26×10^{-3}	2.48×10^{-3}	1.29×10^{-3}	4.40×10^{-4}
	a	-3.12×10^{-3}	-4.07×10^{-3}	-5.15×10^{-3}	-5.75×10^{-3}
	R ²	1.00	0.99	0.88	0.45
Logarithmic 模型	k	2.30×10^{-4}	17.70×10^{-4}	162.00×10^{-4}	600.90×10^{-4}
	a	-0.23	-0.24	-0.21	-0.17
	R ²	0.37	0.43	0.371	0.25
	b	1.61	1.54	1.29	1.01
	χ^2	0.09	0.09	0.08	0.08

2.1 温度对橘皮干燥过程的影响

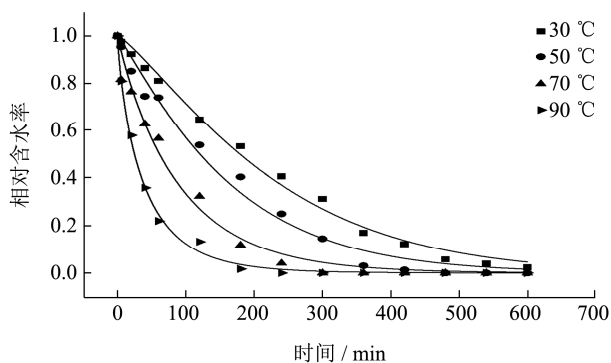


图 1 不同干燥温度下橘皮相对含水率随时间变化曲线

Fig.1 The relative moisture content of citrus skins changes over time at different drying temperatures

新鲜橘皮的初始含水率较高（稳定在 70%左右），保持烘箱风速恒定，在此条件下考察了温度对橘皮脱水干燥过程的影响，图 1 是不同干燥温度下，橘皮相对含水率随时间变化曲线。由图可见，随着干燥时间

的延长，橘皮相对含水率逐渐降低，干燥过程使得橘皮中的水分含量不断减少，并且干燥前期水分比下降速率快于后期，这是由于干燥后期干燥过程传质阻力加大，干燥过程推动力减小引起的^[13]。另外，干燥温度对水分比的变化影响显著，随着温度的提高，水分损失的速度加快，达到干燥终止的时间缩短；例如，温度从 30 °C 升高至 90 °C 时，橘皮中相对含水率降至恒定的时间逐渐缩短（从 660 min 降低至 240 min）。升高干燥温度加大了物料内外的温度差，促进了水分从物料组织结构内部向表面的迁移及蒸发，从而缩短了干燥时间。

为进一步考察干燥温度对失水速度的影响，对图 1 的相对含水率变化曲线求微分，获得了橘皮干燥脱水速率随时间变化曲线（如图 2），30 °C 和 50 °C 时，橘皮的干燥过程可分为 2 个阶段，即干燥初期的物料升速干燥阶段和后期的降速干燥阶段。前 20 min 内，物料经受热干燥脱水速度逐渐提高，干燥速率达到最大值后进入降速干燥阶段。而干燥温度为 70 °C 和

90 °C时,橘皮的干燥过程仅表现为降速干燥阶段,可能是由于干燥温度较高,物料与干燥环境接触后因表面自由水的快速散失即达到了最大干燥速度,且最大干燥速度较低温干燥温度时显著提高,随后一直保持降速干燥过程,与徐明月等^[12]的研究结果一致,直至水分散失殆尽,物料含水率与干燥环境达到水分平衡,干燥速率趋于零。

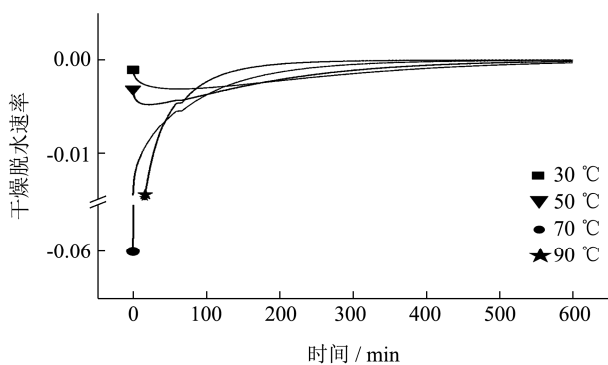


图2 不同温度下橘皮干燥脱水速率随时间变化曲线

Fig.2 The drying rate of citrus peels at different temperatures changes over time

2.2 干燥模型拟合

采用经验和半经验的干燥动力学方程(4)~(9)对不同温度下的橘皮干燥过程进行模型拟合,以相关系数 R^2 和卡方值 χ^2 检验模型的适用性,其中 R^2 表示变量间的密切关系, χ^2 表示偏离程度。一般来说,相关系数 R^2 越接近1、 χ^2 越小,表明模型拟合程度越高。

通过对表1中6种模型 R^2 值对比可知,柑橘皮热风干燥Page模型、Lewis模型、二项分布指数函数模型、Henderson & Pabis模型的决定系数 R^2 均在可接受数值的范围内,不同条件下的拟合相关系数 $R^2 > 0.97$,表明橘皮的干燥过程可用多种模型描述;另外,Wang and Singh模型在较低的干燥温度下拟合度较高。综合来看,Page模型拟合后 R^2 介于0.98~1.00之间,拟合程度较高, χ^2 介于 3.30×10^{-4} ~ 2.24×10^{-3} 均优于其他模型,故确定Page模型为预测不同温度下橘皮热风干燥特性最适合的数学模型。与前人研究结果相符,张其圣等^[22]确立了柑橘皮渣热风干燥数学模型为Page模型。徐明月等^[23]确定中短波红外干燥最佳数学模型为Page模型。干燥速率常数 k 随干燥温度逐渐增大,也表明了升高干燥温度加快了橘皮内水分的脱除。

2.3 橘皮干燥水分有效扩散系数及活化能

水分扩散系数反映的是物料在一定干燥条件下的水分散失能力^[24]。根据公式(12)将橘皮在不同干燥条

件下的 $\ln MR$ 与时间 t 作图并进行线性拟合(如图3所示),计算获得了不同温度下橘皮的水分有效扩散系数,结果列于表2。可见,各干燥条件下的线性拟合度较高, R^2 均高于0.90。当干燥温度由30 °C升高至90 °C时,橘皮干燥过程的有效扩散系数从 $9.35 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 提高至 $30.17 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 范围内,水分有效系数随温度的升高呈现增大的趋势。其中,干燥温度为90 °C时的水分有效扩散系数最大,约为30 °C时的4倍、50 °C时的3倍、70 °C时的2倍。这是由于较高温度的干燥温度一方面使得水分子能量提高,跃迁频率增大所致^[25],另一方面高温也降低了原料内部水分的黏度,减小了传质扩散阻力。

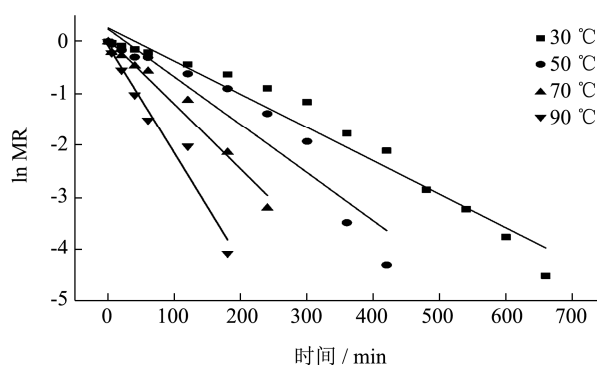


图3 $\ln MR$ 与时间 t 的关系曲线

Fig.3 The relationship curve between $\ln MR$ and time t

表2 不同温度下橘皮有效水分扩散系数

Table 2 Effective water diffusion coefficient of citrus peel at different temperatures

温度/°C	斜率 k	R^2	有效水分扩散系数 $D_{eff}/10^{-8}(\text{m}^2/\text{s})$
30	-6.41×10^{-3}	0.96	9.35
50	-9.23×10^{-3}	0.90	13.47
70	-12.52×10^{-3}	0.97	18.27
90	-20.68×10^{-3}	0.96	30.17

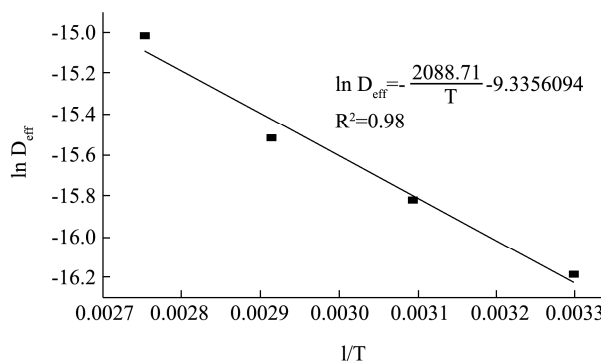


图4 有效水分扩散系数相对于干燥温度的函数图

Fig.4 The effective moisture diffusion coefficient as a function of drying temperature

根据上述水分有效扩散系数数据,通过阿伦尼乌斯方程(13),对不同温度下的 $\ln D_{eff}$ 对 $1/T$ 的曲线进行

线性拟合,结果如图4所示,由曲线斜率计算了干燥过程的活化能,该值反映了样品脱出水分的难易程度。经计算可知烘箱干燥条件下柑橘皮的活化能为 17.37 kJ/mol。该值介于文献报道的橘皮干燥活化能范围内(10.39~28.10 kJ/mol)^[12]。

2.4 干燥温度对橘皮挥发性香味成分的影响

表3 不同温度对橘皮色泽的影响

Table 3 The influence of different temperatures on the color of citrus

citrus			
温度/°C	L	b	ΔE
30	50.32	52.38	10.53
50	58.24	57.87	15.25
70	47.82	41.04	24.22
90	25.31	13.22	36.84

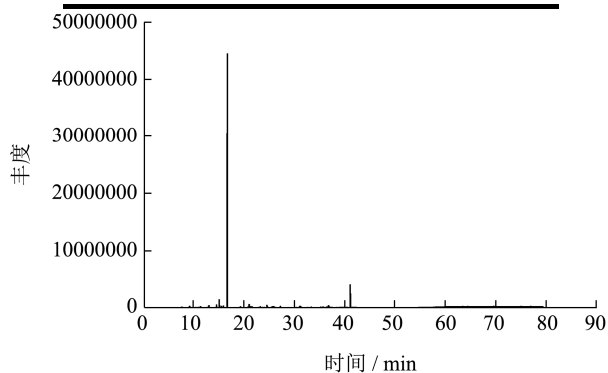


图5 新鲜橘皮的总离子流图

Fig.5 Total ion current diagram of fresh citrus

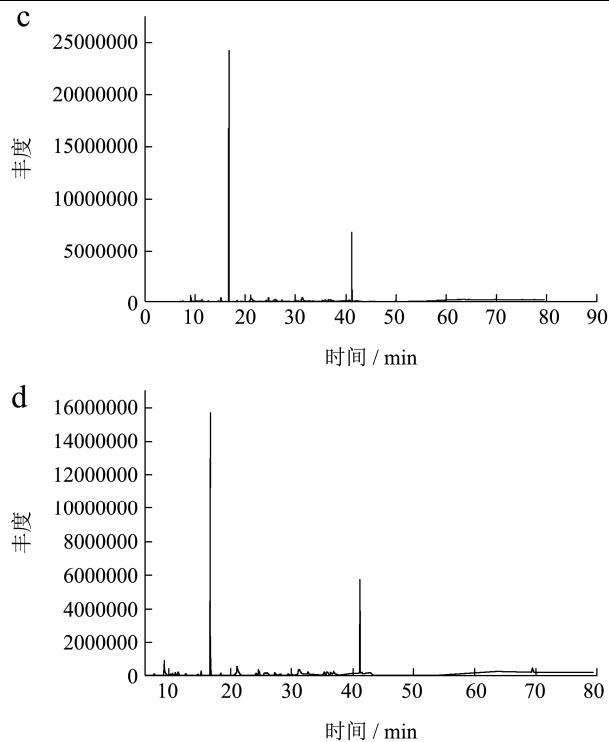
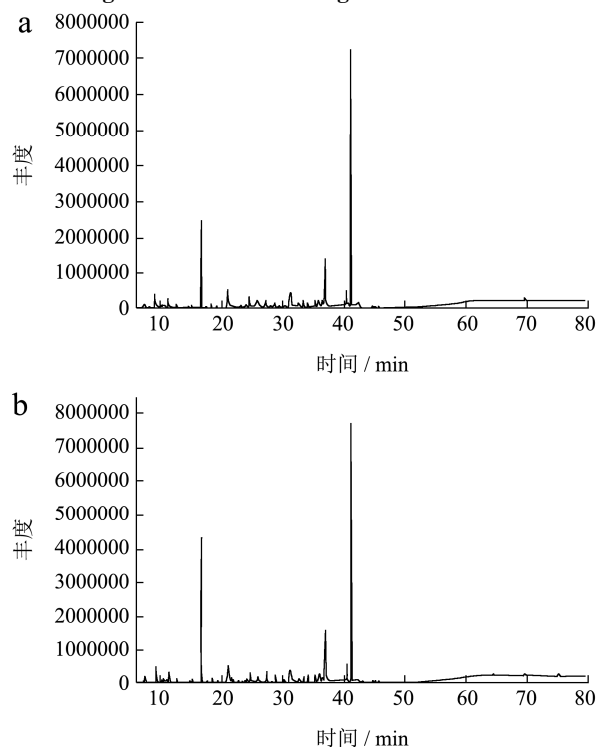


图6 (a) 30 °C烘烤条件下橘皮的总离子流图; (b) 50 °C烘烤条件下橘皮的总离子流图; (c) 70 °C烘烤条件下橘皮的总离子流图; (d) 90 °C烘烤条件下橘皮的总离子流图

Fig.6 (a) The total ion current of orange peel under 30 °C baking condition; (b) The total ion current of orange peel under the baking condition of 50 °C; (c) The total ion current diagram of orange peel under the baking condition of 70 °C; (d) The total ion current of orange peel under the baking condition of 90 °C

干燥前后橘皮的色泽及挥发性香味发生了明显的变化,利用色差仪考察了不同温度干燥后样品的色泽,根据柑橘皮特性,选择L值,b值和ΔE值进行评估。结果如表3所示,其L值随烘干温度升高逐渐降低,表明随着烘烤温度的升高,橘皮颜色逐渐偏暗,黑色程度逐渐升高,这可能主要是由于发生Maillard反应所致。b值随温度升高呈逐渐降低趋势,随烘干温度的升高,黄色程度加深。ΔE值随干燥温度的升高而升高,其中,30 °C色差值为10.53,90 °C色差值36.84,可能是橘皮发生酶促棕色褐变,类胡萝卜素降解,色泽物质降解,抗坏血酸氧化等反应,从而导致总色差增加^[26]。

另外,温度对橘皮挥发性香味成分的影响如表4所示,由表可见,新鲜橘皮(干基)中挥发性香味成分共有15种,其中含量较高的物质为烯烃类,共有7种。d-柠檬烯是最主要的特征成分^[27],与前人研究结果相一致^[10,28],具有新鲜的类柠檬香气^[29],其含量可达62.85 mg/g,其他烯烃类成分有(+)-α-蒎烯、桉烯、

月桂烯、 α -水芹烯、3-萜烯、顺-3-甲基-2-戊烯、巴伦西亚橘烯；脂肪族醛类 2 种，分别是辛醛（轻微油脂、蜂蜜样香气）、壬醛（强烈的油脂气味和甜橙气息，量多有毒性）。醇类 2 种：糠醇（具有特殊的苦辣味）、芳樟醇（柔和、愉快而持久的玫瑰香味）。酮类 3 种：2,3-二氢-3,5 二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮、4-亚甲基-3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮、4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮（烤甜香），以及酸类物质棕榈酸。

橘皮经热风干燥后，与新鲜橘皮相比，挥发性香味成分总量及柠檬烯含量整体表现为不同程度的降低。如干燥温度为 30 °C 时，柠檬烯含量为 1.98 mg/g，挥发性香味成分总量为 4.67 mg/g，当温度升高到 90 °C 时，柠檬烯含量升高至 22.75 mg/g，挥发性香味

成分总量升高至 26.88 mg/g。可能是由于柠檬烯不稳定，挥发性强，干燥过程中柠檬烯散失所致。同时发现，随着干燥温度的升高，挥发性香味成分总量及柠檬烯含量呈现逐渐上升的趋势，这可能是由于橘皮中的柠檬烯不稳定^[30,31]，挥发性强，易挥发散失，不同的干燥温度下橘皮干燥速度及最终干燥时间不同，干燥过程影响了柠檬烯散失行为^[32]，如 30 °C 干燥时间（11 h）较长，柠檬烯散失较多，90 °C 干燥时间（3 h）较短，柠檬烯散失较短。另一方面，可能与不同干燥速率影响了样品的微观组织结构^[33]，使得高温干燥后样品内挥发性香味成分萃取效率提高有关。因此，干燥温度、干燥速度及时间是影响橘皮香味成分的重要因素。

表 4 不同温度对柑橘香味成分的影响

Table 4 Effects of different temperatures on citrus aroma components

序号	保留时间/min	中文名称	含量/(mg/g)				
			新鲜橘皮(干基)	30 °C	50 °C	70 °C	90 °C
1	10.21	糠醇	0.28	0.22	0.37	0.32	0.34
2	12.64	2-羟基-2-环戊烯-1-酮	-	0.17	0.44	-	-
3	13.10	(+)- α -蒎烯	0.42	0.09	0.10	0.09	0.13
4	14.59	桉烯	0.53	0.09	0.11	0.12	0.12
5	15.15	月桂烯	1.40	0.39	0.40	0.42	0.48
6	15.34	2-乙基-5-丙基环戊酮	-	0.07	-	-	-
7	15.63	正辛醛	0.29	-	-	0.05	-
8	15.77	α -水芹烯	0.09	-	-	-	-
9	16.01	3-萜烯	0.40	0.08	0.11	0.10	0.10
10	16.71	<i>d</i> -柠檬烯	62.85	1.98	5.31	22.51	22.75
11	17.61	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮	0.11	0.04	0.29	0.16	0.08
12	19.35	芳樟醇	0.29	0.08	0.12	0.15	0.13
13	21.08	2,3-二氢-3,5 二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮	0.57	0.31	0.53	1.14	0.88
14	23.30	正癸醛	0.35	0.11	0.13	0.20	0.21
15	23.32	环癸醇	-	-	-	0.16	-
16	23.77	2,3-二氢苯并呋喃	-	0.18	0.21	0.21	0.30
17	24.09	4-亚甲基-3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮	0.15	-	0.24	-	-
18	24.17	5-羟甲基糠醛	-	0.23	0.39	0.65	0.91
19	24.18	顺-3-甲基-2-戊烯	0.25	-	-	-	-
20	33.42	巴伦西亚橘烯	-	0.56	0.63	0.31	0.42
21	35.37	反式-1,2 二苯乙烯	-	-	-	0.61	-
22	38.08	正癸酸	-	-	0.73	-	-
23	38.36	正己酸乙酯	-	-	0.29	-	-
24	45.70	棕榈酸	0.15	0.07	0.11	0.09	0.04
小计			68.12	4.67	10.50	27.29	26.88

除柠檬烯外，糠醇、2,3-二氢-3,5 二羟基-6-4(H)-吡喃-4-酮、4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮经不同温度干燥后均升高；另外，2,3-二氢苯并呋喃和 5-羟甲

基糠醛在各干燥温度下均检出，而新鲜样品中未发现该物质。这可能是由于在烘烤过程中发生 Maillard 和 Strecker 降解所致。据文献报道，5-羟甲基糠醛，具有

焦香气味及糖果味,这类物质与食物的褐变及香气的形成均有关^[34]。2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮,有报道指出其无香气^[35],4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮具有非常典型的烤甜和焦甜香气^[36]。

综上所述,低干燥温度(30℃)时,橘皮颜色与新鲜橘皮更接近,色差值最小,但橘皮中挥发性香味成分总量和柠檬烯含量最少。而高干燥温度(90℃)时,橘皮颜色与新鲜橘皮相差最大,色差值最大,但橘皮中挥发性香味成分总量和柠檬烯含量最高。

3 结论

研究表明,橘皮干燥过程主要发生降速干燥,干燥温度越高,干燥所用时间越短,Page模型可以较优的描述橘皮干燥的过程。橘皮水分有效系数随温度的升高由 $9.35 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 逐渐增大至 $30.17 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 之间,干燥活化能为 17.37 kJ/mol 。干燥后的橘皮色泽及香味变化明显,色差值随干燥温度的升高而增加,其中,30℃色差值为10.53,90℃色差值36.84;挥发性香味成分总量及柠檬烯含量随着干燥温度的升高呈现逐渐上升的趋势,当干燥温度由30℃升高至90℃时,挥发性香味成分总量从4.67 mg/g提高到26.88 mg/g,柠檬烯含量从1.98 mg/g提高到22.75 mg/g。

参考文献

- [1] 杨晓明.柑橘亚科植物系统发育基因组学及野生枸橼、宜昌橙谱系地理学研究[D].武汉:华中农业大学,2017
YANG Xiaoming. Phylogenetics of citrus subfamily plants and pedigree geography of wild citron and Yichang orange [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2017
- [2] 谢金峰.我国柑桔产业结构调整战略研究[D].重庆:西南农业大学,2003
XIE Jinfeng. Research on my country's citrus industrial structure adjustment strategy [D]. Chongqing: Southwest Agricultural University, 2003
- [3] 毕金峰.柑橘变温压差膨化干燥工艺优化研究[J].中国农业大学学报,2008,5:40-47
BI Jinfeng. Optimization of puffing drying process for citrus with variable temperature and pressure difference [J]. Journal of China Agricultural University, 2008, 5: 40-47
- [4] 张文林.基于柑橘皮渣及果胶的新型微纳材料材料研制及其应用研究[D].重庆:西南大学,2017
ZHANG Wenlin. Development and application of new micro-nano materials based on citrus peel and pectin [D]. Chongqing: Southwest University, 2017
- [5] Inafuku-teramoto S, Suwa R, Fukuzawa Y, et al.

- Polymethoxyflavones, synephrine and volatile constitution of peels of citrus fruit grown in Okinawa [J]. The Japanese Society for Horticultural Science, 2011, 80(2): 214-224
- [6] Yang W, Yu J, Pei F, et al. Effect of hot air drying on volatile compounds of *Flammulina velutipes* detected by HS-SPME-GC-MS and electronic nose [J]. Food Chemistry, 2016, 196: 860-866
 - [7] 范刚.柑橘及其加工制品中游离态和键合态挥发性物质的研究[D].武汉:华中农业大学,2010
FAN Gang. Study on free and bonded volatile substances in citrus and its processed products [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2010
 - [8] Cuihua L, Yunjiang C, Hongyan Z, et al. Volatile constituents of wild citrus *Mangshanyegan* (*Citrus nobilis* Lauriro) peel oil [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(10): 2617-2628
 - [9] 周明,徐明生,陈金印,等.‘修水化红’甜橙皮热风干燥动力学及其品质特性分析[J].食品科学,2020,41(11):141-149
ZHOU Ming, XU Mingsheng, CHEN Jinyin, et al. Hot-air drying kinetics and quality characteristics of "Xiushui Huahong" sweet orange peel [J]. Food Science, 2020, 41(11): 141-149
 - [10] 丁胜华,王蓉蓉,李高阳,等.干燥温度对橙皮干燥动力学、酚类物质及抗氧化特性的影响[J].中国食品学报,2016,16(11):137-144
DING Shenghua, WANG Rongrong, LI Gaoyang, et al. Effects of drying temperature on orange peel drying kinetics, phenolics and antioxidant properties [J]. Chinese Journal of Food Science, 2016, 16(11): 137-144
 - [11] 周菲菲,肖更生,林羨,等.干燥条件对茶枝柑果皮黄酮和精油成分的影响[J].食品工业科技,2015,36(11):287-291
ZHOU Feifei, XIAO Gengsheng, LIN Xian, et al. The effect of drying conditions on the flavonoids and essential oil components of Chazhi orange peel [J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(11): 287-291
 - [12] 徐明月.干燥条件对柑橘皮化学成分影响的研究[D].上海:上海海洋大学,2016
XU Mingyue. The effect of drying conditions on the chemical composition of citrus peel [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2016
 - [13] 赵丹丹,陈冬,彭郁,等.枸杞热风干燥过程动力学模型及品质分析[J].中国食品学报,2018,18(3):114-124
ZHAO Dandan, CHEN Dong, PENG Yu, et al. Drying kinetics models and qualities analysis of Lycium during hot air drying [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science

- and Technology, 2018, 18(3): 114-124
- [14] 陈思奇,顾苑婷,王霖岚,等.刺梨不同干燥模型建立及综合品质分析[J].食品科学,2020,41(3):47-54
CHEN Siqi, GU Yuanting, WANG Linlan, et al. Drying modeling and comprehensive quality analysis of *Rosa roxburghii* Tratt fruit [J]. Food Science, 2020, 41(3): 47-54
- [15] 王凤贺,丁冶春,陈鹏泉,等.油茶籽热风干燥动力学研究[J].农业机械学报,2018,49(S1):426-432
WANG Fenghe, DING Yechun, CHEN Pengxiao, et al. Hot-air drying kinetics of camellia seeds [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery, 2018, 49(S1): 426-432
- [16] Simal S, Femenia A, Garau M C, et al. Use of exponential, Page's and diffusional models to simulate the drying kinetics of kiwi fruit [J]. Journal of Food Engineering, 2005, 66(3): 323-328
- [17] 梁淼,侯佩,芦昶彤,等.金钱草多糖对片烟干燥动力学特性的影响[J].云南农业大学学报(自然科学),2019,34(1):70-77
LIANG Miao, HOU Pei, LU Changtong, et al. The effect of *Lysimachia chinensis* polysaccharides on the drying kinetics characteristics of sheet tobacco [J]. Journal of Yunnan Agricultural University (Natural Science), 2019, 34(1): 70-77
- [18] 高鹤,易建勇,毕金峰,等.番木瓜中短波红外干燥特性[J].食品科学,2015,36(7):30-35
GAO He, YI Jianyong, BI Jinfeng, et al. Drying characteristics of papaya with medium and short wave infrared [J]. Food Science, 2015, 36(7): 30-35
- [19] 孟岳成,王君,房升,等.熟化红薯热风干燥特性及数学模型适用性[J].农业工程学报,2011,27(7):387-392
MENG Yuecheng, WANG Jun, FANG Sheng, et al. Hot-air drying characteristics and mathematical model applicability of matured sweet potatoes [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2011, 27(7): 387-392
- [20] 杨爱金,毕金峰,韩庆典,等.工艺参数对苹果变温压差膨化干燥过程中水分扩散的影响[J].核农学报,2013,27(4):443-451
YANG Aijin, BI Jinfeng, HAN Qingdian, et al. Effect of process parameters on water diffusion during puffing and drying process of apples with variable temperature and pressure difference [J]. Journal of Nuclear Agriculture, 2013, 27(4): 443-451
- [21] Vega-gálvez A, Miranda M, Díaz L P, et al. Effective moisture diffusivity determination and mathematical modelling of the drying curves of the olive-waste cake [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(19): 7265-7270
- [22] 游敬刚,张其圣,余文华,等.柑橘皮渣热风干燥特性及数学模型研究[J].食品与发酵科技,2010,46(2):51-55
YOU Jinggang, ZHANG Qisheng, YU Wenhua, et al. Hot-air drying characteristics and mathematical model of citrus peels [J]. Food and Fermentation Technology, 2010, 46(2): 51-55
- [23] 徐明月,郑金铠,毕金峰,等.柑橘皮中短波红外干燥特性和品质研究[J].中国食品学报,2017,17(8):64-73
XU Mingyue, ZHENG Jinkai, BI Jinfeng, et al. Study on the drying characteristics and quality of citrus peel by medium and short wave infrared [J]. Chinese Journal of Food Science, 2017, 17(8): 64-73
- [24] 杨兴胜.苹果片干燥微观模型研究与干燥特性分析[D].杨凌:西北农林科技大学,2019
YANG Xingsheng. Study on the drying micro-model of apple slices and analysis of drying characteristics [D]. Yangling: Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, 2019
- [25] Torki Harchegani M, Ghasemi Varnamkhasti M, Ghanbarian Davoud, et al. Dehydration characteristics and mathematical modelling of lemon slices drying undergoing oven treatment [J]. Journal of Technology & Science, 2016, 52(2): 281-289
- [26] Ghanem N, Mihoubi D, Kechaou N, et al. Microwave dehydration of three citrus peel cultivars: effect on water and oil retention capacities, color, shrinkage and total phenols content [J]. Industrial Crops & Products, 2012, 40: 167-177
- [27] 张涵,鲁周民,王锦涛,等.4种主要柑橘类香气成分比较[J].食品科学,2017,38(4):192-196
ZHANG Han, LU Zhoumin, WANG Jintao, et al. Comparison of four main citrus aroma components [J]. Food Science, 2017, 38(4): 192-196
- [28] 曹甜,刘晓艳,丁心,等.柠檬烯的研究与应用进展[J].农产品加工,2017,16:51-54
CAO Tian, LIU Xiaoyan, Ding Xin, et al. Research and application progress of limonene [J]. Agricultural Products Processing, 2017, 16: 51-54
- [29] 邓敏.柑橘皮渣超临界 CO₂ 萃取及其 d-柠檬烯潜在利用价值研究[D].重庆:西南大学,2020
DENG Min. Supercritical CO₂ extraction of citrus peel residue and its potential utilization value of d-limonene [D]. Chongqing: Southwest University, 2020
- [30] 李娅男.D-柠檬烯纳米乳的制备与应用研究[D].北京:北京化工大学,2013
LI Ya'nan. Preparation and application of D-limonene nanoemulsion [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013

- [31] 张璐璐,范刚,何进,等.柠檬烯微生物转化及其相关酶的研究进展[J].食品工业科技,2019,40(12):317-325,30
ZHANG Lulu, FAN Gang, HE Jin, et al. Research progress on microbial transformation of limonene and related enzymes [J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(12): 317-325, 30
- [32] 唐秋实,陈智毅,刘学铭,等.几种干燥方式对金针菇子实体挥发性风味成分的影响[J].食品工业科技,2015,36(10):119-124
TANG Qiushi, CHEN Zhiyi, LIU Xueming, et al. Effects of several drying methods on the volatile flavor components of *Flammulina velutipes* fruiting bodies [J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(10): 119-124
- [33] 徐明月,钟耀广,毕金峰,等.干燥条件对橘皮颜色与结构性能的影响[J].现代食品科技,2016,32(8):197-203,264
XU Mingyue, ZHONG Yaoguang, BI Jinfeng, et al. The effect of drying conditions on the color and structural properties of orange peel [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(8): 197-203, 264
- [34] 吕珊,凌敏,董浩爽,等.烘干温度对大枣香气成分及理化指标的影响[J].食品科学,2017,38(2):139-145
LYU Shan, LING Min, DONG Haoshuang, et al. The effect of drying temperature on the aroma components and physical and chemical indexes of jujube [J]. Food Science, 2017, 38(2): 139-145
- [35] 张玉玉,宋弋,李全宏.食品中糠醛和 5-羟甲基糠醛的产生机理、含量检测及安全性评价研究进展[J].食品科学,2012,33(5): 275-280
ZHANG Yuyu, SONG Yi, LI Quanhong. Research progress on the production mechanism, content detection and safety evaluation of furfural and 5-hydroxymethyl furfural in food [J]. Food Science, 2012, 33(5): 275-280
- [36] 张启东,刘俊辉,柴国璧,等.主流烟气颗粒物水溶性组分中烤甜香成分分析[J].烟草科技,2014,6:54-59
ZHANG Qidong, LIU Junhui, CHAI Guobi, et al. Analysis of roasted sweet aroma components in the water-soluble components of mainstream smoke particles [J]. Tobacco Science & Technology, 2014, 6: 54-59

(上接第 285 页)

- [27] Xu X H, Jiang Z L, Feng F Q, et al. Mechanisms of N(alpha)-lauroyl arginate ethyl ester against *Penicillium digitatum* and *Pectobacterium carotovorum* subsp. *carotovorum* [J]. Journal of Food Science and Technology, 2018, 55(9): 3675-3682
- [28] Dunn L L, Harness M L, Smith D M, et al. Essential oil emulsions as postharvest sanitizers to mitigate *Salmonella* cross-contamination on peppers [J]. Journal of Food Protection, 2019, 82(1): 159-163
- [29] Tangwatcharin P, Khopaibool P. Inhibitory effects of the combined application of lauric acid and monolaurin with lactic acid against *Staphylococcus aureus* in pork [J]. Science Asia, 2012, 38: 54-63
- [30] 王舒媛,王子元,张敏.不同抑菌剂对青稞鲜湿面中蜡样芽孢杆菌的抑制作用研究[J].食品科学,2020,41(13):206-211
WANG Shu'ai, WANG Ziyuan, ZHANG Min. Inhibitory effects of different bacteriostatic agents on bacillus cereus inoculated in fresh wet noodles made from wheat flour blended with highland barley flour [J]. Food Science, 2020, 41(13): 206-211
- [31] Oliveira S P d, Cunha G S P, Prates J P B, et al. Antimicrobial activity of essential oils extracted from clove and lemongrass against pathogenic bacteria isolated from bovine, swine and poultry feces [J]. Semina: Ciências Agrárias, 2019, 40(5): 1937
- [32] Kelsey J A, Bayles K W, Shafii B, et al. Fatty acids and monoacylglycerols inhibit growth of *Staphylococcus aureus* [J]. Lipids, 2006, 41(10): 951-961
- [33] Li M, Ma M, Zhu K X, et al. Delineating the physico-chemical, structural, and water characteristic changes during the deterioration of fresh noodles Understanding the deterioration mechanisms of fresh noodles [J]. Food Chemistry, 2017, 216: 374-381
- [34] Angiolillo L, Conte A, Del Nobile M A. Biotechnological approach to preserve fresh pasta quality [J]. Journal of Food Protection, 2017, 80(12): 2006-2013