

桉树烟熏液的制备工艺研究

王 路¹, 刘 辉¹, 谌素华¹, 王维民^{1,*}, 王小明^{1,2}

(1. 广东海洋大学食品科技学院, 广东湛江 524025;

2. 广东省华海糖业发展有限公司, 广东湛江 524132)

摘 要:以桉树枝为原料制备干馏液, 采用单因素和正交实验对桉树枝干馏液制备过程中影响因素进行优化, 以酚类物质、羰基化合物和 3,4-苯并芘含量为衡量指标, 并对干馏液的成分进行了分析。结果表明:干馏温度为 400℃, 电压 220V, 粒径 2.00cm 的条件下制得的烟熏液品质最佳, 酚类物质含量:15.56mg/mL, 3,4-苯并芘:20.73μg/mL, 羰基化合物:16.55g/100mL。

关键词:桉树枝, 干馏, 酚类物质, 羰基化合物, 多环芳烃

Study on preparing technique of Eucalyptus smoked liquid

WANG Lu¹, LIU Hui¹, CHEN Su-hua¹, WANG Wei-min^{1,*}, WANG Xiao-ming^{1,2}

(1. College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524025, China;

2. Guangdong Province Huahai Sugar Industry Development Co., Ltd., Zhanjiang 524132, China)

Abstract: The Eucalyptus in Zhanjiang as the raw material, and the single factor tests and orthogonal test were used to study the influencing factor of dry distillation, method with phenolic compounds, carbonyl compounds and B(a)p as index, analysing the ingredients of dry distillation liquid. Considering the factors and index, the results showed that temperature 400℃, voltage 220V, particle size 2.00cm, in the final smoked liquid: phenolic substances content 15.56mg/mL, 3,4-benzopyrene 20.73μg/mL, carbonyl compounds 16.55g/100mL.

Key words: Eucalyptus; dry distillation; phenolic compounds; carbonyl compounds; pahs

中图分类号: TS201.1

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2012)08-0274-04

桉树是桃金娘科(Myrtaceae)桉树属(Eucalyptus)树种的总称。由于桉树具有成活率比较高、生长速度快、适应性比较强等特点, 现在我国南方地区广泛种植, 是主要的速生木材品种。桉木中含有多种醇类及酚类化合物(如 2,6-二甲氧基酚、2-甲氧基苯酚)等^[1], 桉树叶还用于提取桉叶油及黄酮^[2]等, 木材热解过程中挥发出大量的酚类、醇类、酮类及有机酸等物质, 这些是构成烟熏液的主要风味成分, 木材热解还会产生甲醛、苯并芘等有害物质, 这些风味成分和有害物质的生成主要受温度、粒径、升温速率、pH 等因素的影响, 目前桉树主要用于造纸行业、建筑行业, 但产生的零碎木材却没有得到合理的利用, 尚未发现用桉树制备烟熏液的报道。相关桉树的研究主要集中于提高生物油产率^[3], 对如何控制生物油中关键成分含量的研究较少。食用香料香精工业国际组织(International Organization of the Flavour Industry, 简称 IOFI)规定了桉树可以作为制备烟熏液的植物木材^[4], 这为充分利用桉树资源提供了新的途径。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

桉树 采于湛江市湖光岩后山, 经干燥、粉碎、过筛分级后备用; 异辛烷、二甲基亚砜 广州化学试剂厂; 2,4-二硝基苯肼(2,4-DNPH)、愈创木酚 国药化学试剂有限公司; 2,6-二氯醌氯亚胺 四川成都西亚试剂有限公司, 以上均为分析纯; 3,4-苯并芘标准品, 东京化成工业株式会社。

722s 分光光度计 上海精密科学仪器有限公司; UV751-GD 紫外分光光度计 上海欣益仪器仪表厂; 精密 pH 计 德国赛多利斯; GZX-9246MBE 数显鼓风干燥箱 上海博讯实业有限公司医疗设备厂; KDM 型恒温电热套 山东鄄城华鲁电热仪器有限公司; RT-34 型连续投料粉碎机等。

1.2 实验方法

1.2.1 桉树基本成分的测定 水分的测定: 参见 GB/T5009.3-2003; 灰分的测定: 参见 GB/T5009.4-2003; 纤维素的测定: 浓硫酸水解法^[5]; 半纤维素的测定: 盐酸水解法^[5]; 木质素的测定: 浓硫酸法^[5]。

1.2.2 桉树烟熏液的成分分析

1.2.2.1 酚类物质的测定 根据修正的吉布斯法(QB/T1122-2007), 在 25mL 的比色管中加入 5mL

收稿日期: 2011-08-12 * 通讯联系人

作者简介: 王路(1984-), 男, 在读硕士, 研究方向: 食品加工及贮藏。

pH=8.3 的硼酸-氯化钾缓冲溶液,然后分别加入 5mL 一系列浓度的愈创木酚标准溶液,空白用蒸馏水代替,加入 1mL 质量分数为 0.6% 的 NaOH 溶液,调节 pH 为 9.8;取 1mL 2,6-二氯醌氯亚胺乙醇液,用蒸馏水稀释到 15mL,在混合液中立即加入 1mL 稀释了的显色剂,混匀,在室温下放置 25min 形成色泽后,在 560nm 处测其吸光度。以愈创木酚浓度(X)为横坐标,吸光度(Y)为纵坐标做标准曲线,建立的回归方程为: $Y = 0.0491X + 0.009$, $R^2 = 0.9985$;烟熏液稀释后,取 5mL 样品按上述步骤操作,在 560nm 处测其吸光度,烟熏液中酚的含量以 2,6-二甲氧基酚计。因此可将愈创木酚的浓度换算成 2,6-二甲氧基酚的浓度。如式(1)所示。

$$C = C_0 \times \frac{M_1}{M_2} \quad \text{式(1)}$$

其中: C - 以 2,6-二甲氧基酚表示的酚含量 (mg/mL); C_0 - 以愈创木酚表示的酚含量 (mg/mL); M_1 - 2,6-二甲氧基酚的相对分子质量; M_2 - 愈创木酚的相对分子质量。

1.2.2.2 羰基化合物的测定 根据修正的-修正兰谱-克拉克法 (QB/T1122-2007),用无羰基甲醇配制 2-丁酮标准溶液,在 50mL 比色管中加入 1mL 2,4-DNPH,然后加入 1mL 不同浓度的 2-丁酮的标准溶液,空白用无羰基甲醇代替。向每支试管中均加入 0.05mL 浓盐酸,充分摇匀,置于 60℃ 水浴中反应 30min,加热完成后,立即用流水冷却,均加入 5mL KOH 无羰基甲醇溶液,最后用无羰基甲醇稀释至 25mL,摇匀。在室温下反应 15min,然后于 430nm 处测定其吸光度,以吸光度(Y)为纵坐标,2-丁酮浓度(X)为横坐标,做标准曲线,回归方程为: $Y = 0.2029X - 0.0149$, $R^2 = 0.9964$;烟熏液稀释后,取 1mL 样品按上述步骤操作,于 430nm 处测定其吸光度。一般烟熏液中羰基化合物的含量以庚醛计,两者之间的换算关系如式(2)所示。

$$C = C_0 \times \frac{M_1}{M_2} \quad \text{式(2)}$$

其中: C - 以庚醛计羰基化合物的含量 (g/100mL); C_0 - 以 2-丁酮计羰基化合物的含量 (g/100mL); M_1 - 庚醛的相对分子质量; M_2 - 2-丁酮的相对分子质量。

1.2.2.3 3,4-苯并芘 (B(a)P) 的测定 根据萃取-紫外分光光度法^[6],配制不同浓度的 3,4-苯并芘标准溶液: 100、200、500、1000、2000、2500、4000、5000ng/mL,然后在 383nm 处测定吸光度,以 3,4-苯并芘浓度(X)为横坐标,吸光度(Y)为纵坐标,做标准曲线,回归方程为: $Y = 0.0001X + 0.0046$, $R^2 = 0.9998$ 。

1.3 实验设计

称取桉树木块 20g,以酚类物质、羰基化合物和 3,4-苯并芘为指标,分别考察温度 250、300、350、400、450℃,粒径 0.045、0.09、1、2、3cm,以及干馏电压 100、130、160、190、220V 的条件下,对桉树烟熏液品质的影响,并设计 $L_9(3^4)$ 正交实验,以确定桉树烟熏液制备的最佳条件。

表 1 正交实验因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiments design

水平	因素		
	A 温度(℃)	B 电压(V)	C 粒径(cm)
1	300	160	2.00
2	350	190	1.00
3	400	220	0.09

2 结果与讨论

2.1 桉树基本成分的含量

其中,桉树的含水量对于干馏液的产量有一定的影响,为减少干馏液中的水分,需要将物料干燥至含水率 10% 以下。有研究显示,稻草在燃烧过程中,水分含量对 3,4-苯并芘的释放有一定的影响,随水分含量的增加而快速下降,达到 5% 时释放量趋缓^[7]。

表 2 桉树基本成分含量 (%)

Table 2 Elementary compositions content of Eucalyptus (%)

基本成分	水分	灰分	纤维素	半纤维素	木质素
桉树	5.22	2.59	23.25	7.63	59.25

2.2 单因素实验

2.2.1 温度对烟熏液的影响 研究表明,随着温度的升高,纤维素、半纤维素和木质素热解程度增大,酚类物质、3,4-苯并芘和羰基化合物质量浓度均明显增加。由图 1 可知,酚类物质和羰基化合物的含量在终温高于 400℃ 后,开始略微下降,可能由于在 450℃ 时,这类物质的稳定性受到影响。而吴逸民研究得出木质素的热解产物:酚类物质(主要是邻甲氧基苯酚)的浓度随温度的升高而增大^[8],与本实验结果的差异可能是桉树所含木质素等组分多,各组分热解产物间的相互作用引起的。而 3,4-苯并芘的含量在 400℃ 以后却略微增加,高温下,未分解的纤维素可能发生芳环化反应,同时,裂解产生的小分子自由基之间发生聚合反应生成多环芳烃。另外,多环芳烃具有高沸点和低蒸气压的特点,低温下以颗粒状态被吸附在桉木炭上,在高温时随挥发成分析出并被冷凝下来。考虑烟熏液中酚类物质、羰基化合物及 3,4-苯并芘的含量,选择 400℃ 作为制备的温度条件。

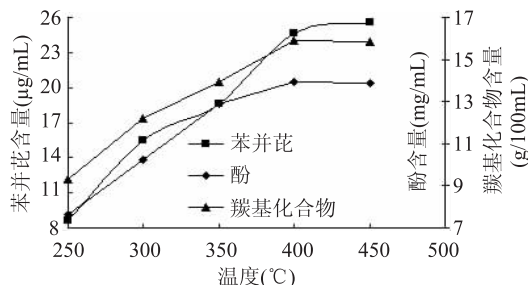


图 1 温度对烟熏液酚、羰基化合物和苯并芘含量的影响

Fig.1 Effect of temperature on phenols,carbonyl compounds and B(a)P content of Eucalyptus fumeol

2.2.2 电压对烟熏液的影响 升高电压有利于挥发性组分的生成,由图 2 可知,当电压较低时,酚类物质和 3,4-苯并芘含量增加缓慢,在电压达到 160V 后,酚类物质的含量急剧增加,而 3,4-苯并芘的含量在 130V 时急剧增加,到 160V 后趋势渐缓。当电压

较低时,升温速率过慢,达不到设定的温度且延长了物料在低温区的停留时间,纤维素和木质素主要产生酚类物质和羰基化合物;升高电压,物料颗粒到达裂解温度的响应时间变短,有利于木质素裂解生成酚类物质。同时,挥发成分在高温区停留的时间增加,纤维素、木质素和半纤维素裂解可能产生一些烃类化合物通过聚合反应生成多环芳烃。而烟熏液中羰基化合物的含量随电压的升高呈上升趋势,可能是因为纤维素的降解温度区间较窄且温度相对较低。随着电压的升高,纤维素热解程度逐渐加深。由此可知,当电压为220V时,烟熏液的质量较好。

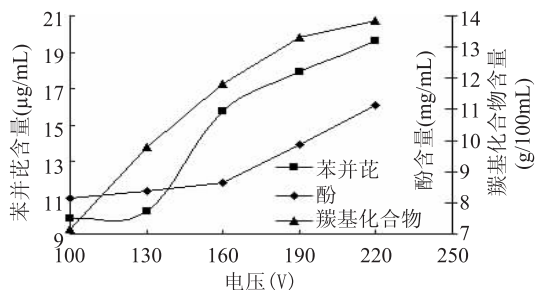


图2 电压对烟熏液酚、羰基化合物和苯并芘含量的影响

Fig.2 Effect of voltage on phenols, carbonyl and B(a)P content of Eucalyptus fumeol

2.2.3 粒径对烟熏液的影响 粒径的变化影响物料的升温速率,由图3可见,粒径较大,颗粒内部升温迟缓,低温区停留的时间长,桉树中的纤维素、木质素主要发生碳化反应,酚类物质和羰基化合物含量缓慢上升,当粒径足够小时,酚类物质和羰基化合物含量不再变化。当粒径由1cm减小到0.09cm时,颗粒升温速率加快,3,4-苯并芘含量急剧上升,但随着粒径的继续减小,则粒径对升温速率的影响可忽略不计,粒径的变化对于热解产物的影响很小,所以酚类化合物、羰基化合物和苯并芘的含量基本不变。

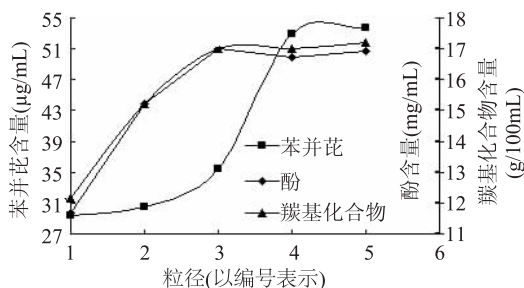


图3 粒径对烟熏液酚、羰基化合物和苯并芘含量的影响

Fig.3 Effect of particle size on phenols, carbonyl compounds and on B(a)P content of Eucalyptus fumeol

注:编号1、2、3、4、5分别表示粒径为3.00、2.00、1.00、0.09、0.045cm。

2.3 正交实验

其中,酚类物质以 k_1 、 k_2 、 k_3 、 R 表示;羰基化合物以 k'_1 、 k'_2 、 k'_3 、 R' 表示;3,4-苯并芘以 k''_1 、 k''_2 、 k''_3 、 R'' 表示;见表3。

由 R 可知,对烟熏液中酚类物质含量影响主次顺序:电压>粒径>温度,最佳组合: $A_3B_1C_1$,即干馏温度为400℃,干馏装置电压选用220V,桉树粒径为

2cm;由 R' 可见,对羰基化合物含量的影响程度是:温度>电压>粒径,最佳组合: $A_3B_1C_2$,即最佳条件是温度选择400℃,干馏装置的电压选择160V,粒径为1cm;由 R'' 可知,对3,4-苯并芘含量影响程度依次为:温度>电压>粒径,最佳条件是: $A_1B_1C_1$,温度选择300℃,干馏装置的电压选择160V,桉树的粒径为2cm。

表3 以酚类物质、羰基化合物和3,4-苯并芘为指标的正交实验结果

Table 3 Result of orthogonal experiments using phenols, carbonyl compounds and B(a)P as index

实验号	A	B	C	酚类物质 (mg/mL)	羰基 化合物 (g/100mL)	3,4- 苯并芘 (μg/mL)
1	1	1	1	11.07	13.43	15.60
2	1	2	2	9.996	12.64	24.60
3	1	3	3	11.88	13.58	32.16
4	2	1	2	9.42	16.42	21.60
5	2	2	3	8.16	12.60	32.04
6	2	3	1	15.25	13.53	32.16
7	3	1	3	9.89	14.61	42.38
8	3	2	1	13.00	15.03	41.04
9	3	3	2	13.40	15.48	49.71
k_1	10.98	10.13	13.11			
k_2	10.94	10.38	10.94			
k_3	12.10	13.51	9.98			
R	1.153	3.382	3.129			
k'_1	13.22	14.82	14.00			
k'_2	14.18	13.43	14.85			
k'_3	15.04	14.19	13.59			
R'	1.824	1.392	1.253			
k''_1	24.12	26.53	29.60			
k''_2	28.60	32.56	31.97			
k''_3	44.38	38.01	35.53			
R''	20.259	11.482	5.926			

综合考虑三种因素对三个指标的影响,酚类物质是烟熏液中最重要呈味物质,羰基化合物主要起成色作用,因此,这两种物质含量越高越好。而苯并芘具有致癌性,在烟熏液中含量越低越好。在400℃和220V时得到的烟熏液中酚类物质、3,4-苯并芘和羰基化合物含量都是最高的;当粒径为2cm时,烟熏液中的酚类物质和羰基化合物是最多的,而此时3,4-苯并芘的含量是最低的。

对照山楂核烟熏香味料酚6~18mg/mL、羰基6~17g/100mL的质量要求^[9],在此条件下制备的桉树烟熏液中酚(15.56mg/mL)、羰基(16.55g/100mL)的含量相对较高;而香菇蒂烟熏液的酚含量高达20.9mg/mL,羰基却低至6.07g/100mL^[10],由此推断,桉树烟熏液在香气和呈味方面比香菇蒂烟熏液稍弱,而在形成色泽方面的能力比香菇蒂烟熏液要好,与山楂核烟熏香味料相当。由于是粗制烟熏液,未经过静置、过滤、精馏等处理,所以3,4-苯并芘的含量略高。

3 结论

3.1 从本研究的内容可知,不同条件对烟熏液中主要组分的影响程度差异明显,电压对酚类物质的影响最大;而温度对羰基化合物和3,4-苯并芘的影响最大;粒径对三个组分的影响相对较小。在一

(下转第280页)

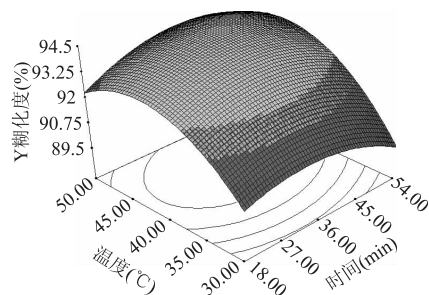


图6 酶作用时间与温度对方便米饭糊化度的影响

Fig.6 Effect of time to temperature on the degree of gelatinization of ready-to-eat rice

淀粉酶对大米中淀粉的水解作用有关,从而消弱了淀粉分子的回生。通过BBD设计和Design Expert软件分析处理数据,得到各因素影响方便米饭糊化度的回归方程能较好地预测实验体系结果,优化出的最佳条件为:复合酶浓度比值(β -淀粉酶/ α -淀粉酶)9:1(U/U)、酶作用温度为44℃和作用时间为50min,在此条件下方便米饭的糊化度达96.20%,与对照组(其值为75.03%)相比,提高了28.22%。该研究为改善方便米饭的生产工艺提供了重要的技术基础。但由于米饭具有黏性,在喷洒酶液过程中不可能使其完全均匀分布于米饭中,因此,在此基础上探讨和研究更高品质的方便米饭将是今后的工作重点。

参考文献

- [1] 刘玮,孙爱景.方便米饭市场现状与发展趋势的糊化度[J].粮食与食品工业,2008,15(3):3-5.
- [2] 徐树来,刘晓东,刘玮.我国方便米饭的发展现状及存在的主要问题[J].农机化研究,2008(10):250-252.
- [3] 熊善柏,赵思明,张声华.方便米饭老化特性研究[J].食品科学,2006,27(12):498-500.
- [4] 谭薇,李珂,卢晓黎.大米糊化特性及回生机理研究[J].食品科学,2008,29(3):167-171.
- [5] 姚岭柏,庞彰,王新亮,等.燕麦米饭抗老化的研究[J].

(上接第276页)

定的粒径范围内,粒径和升温速率对烟熏液中三种组分的影响规律相似。

3.2 制备桉树烟熏液的最佳条件是:温度400℃,干馏装置电压220V,粒径为2cm。所得的桉树烟熏液中,酚类物质含量为15.56mg/mL,3,4-苯并芘含量为20.73μg/mL,羰基化合物的含量为16.55g/100mL。

参考文献

- [1] 彭万喜,武书彬,吴义强,等.尾巨桉新旧木片苯/醇抽提物的Py-GC/MS分析[J].华南理工大学学报:自然科学版,2009,37(3):67-74.
- [2] 杨东升,谢晓红,罗先群.海南桉叶活性物质的应用研究进展[J].化学与生物工程,2007,24(6):11-14.
- [3] Daniel Mourant, Zhouhong Wang, Min He, et al. Mallee wood fast pyrolysis: Effects of alkali and alkaline earth metallic species on the yield and composition of bio-oil[J]. Fuel, 2011, 90(9): 2915-2922.
- [4] International Organization of the Flavour Industry. IOFI

中国粮油学报,2009,24(1):1-4.

- [6] 王睿,马晓军.几种淀粉酶对即食米饭老化影响的研究[J].中国粮油学报,2007,22(4):114-116.
- [7] 张晖,毛锦生.酶法改善方便米饭复水性的研究[J].西部粮油科技,2000,25(1):30-32.
- [8] 吴雪辉,杨公明,李丽.淀粉酶对方便米饭品质的改良[J].中国粮油学报,2009,10(24):1-5.
- [9] 郑志,张原箕,罗水忠,等.添加剂对方便米饭特性的影响[J].食品科学,2010,31(24):120-123.
- [10] 杨颖.酶法浸泡及微波热风干燥对方便米饭复水时间影响的研究[J].食品科学,2006,27(12):498-500.
- [11] 李瑾,李汴生. α -方便米饭加工工艺及产品品质研究[J].食品工业科技,2008,29(11):305-308.
- [12] 郑志,张原箕,周会喜,等.蒸煮温度对方便米饭特性的影响[J].食品科学,2010,31(3):120-123.
- [13] WARAPORN P, PRISANA S. Optimization of instant jasmine rice process and its physicochemical properties [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 95: 54-61.
- [14] OKAMOTO T, WAKABAYASHI H, NIO N, et al. Method of improving properties of starch-containing food and property-improving agent [P]. US 2007/0110847 A1, May 17, 2007.
- [15] LUANGMALAWAT P, PRACHAYAWARAKORN S, NATHKARANAKULE A, et al. Effect of temperature on drying characteristics and quality of cooked rice [J]. Food Science and Technology, 2008, 41(4): 716-723.
- [16] WU Yue, CHEN Zhengxing, LI Xiaoxuan, et al. Effect of tea polyphenols on the retrogradation of rice starch [J]. Food Research International, 2009, 42: 221-225.
- [17] VANDERPUTTE G E, VERMEYLEN R, GEEROMS J, et al. Rice starches. III. Structural aspects provide insight in amylopectin retrogradation properties and gel texture [J]. Journal of Cereal Science, 2003, 38: 61-68.
- [18] ITURRIAGA L B, MISHIMA B L, ANON M C. A study of the retrogradation process in five argentine rice starches [J]. Food Science and Technology, 2010, 43: 670-674.

guidelines for the preparation of smoke flavourings [S]. IOFI Code of Practice, 1998.

- [5] 熊素敏,左秀凤,朱永义.稻壳中纤维素、半纤维素和木质素的测定[J].粮食与饲料工业,2005(8):40-41.
- [6] 齐邦峰,张会成,陈立仁,等.萃取-紫外分光光度法测定微晶蜡中3,4-苯并芘含量[J].分析测试技术与仪器,2003,9(3):169-172.
- [7] Takashi Korenaga, Xiaoxing Liu, Zuyun Huang. The influence of moisture content on polycyclic aromatic hydrocarbons emission during rice straw burning [J]. Chemosphere - Global Change Science, 2001(3):117-122.
- [8] 吴逸民,赵增立,李海滨,等.生物质主要组分低温热解研究[J].燃料化学学报,2009,37(4):427-432.
- [9] 周洪仁,刘克胜,刘冰,等.QB/T 1122-2007 食品添加剂山楂核烟熏香味料I号、II号[S].中国:中国轻工业出版社,2007.
- [10] 芮汉明,贺丰霞,郭凯.香菇蒂抑菌性烟熏液的干馏工艺的研究[J].食品工业科技,2009,30(2):219-222.