

干燥方式对香菇中甲醛含量的影响

刁恩杰¹, 丁晓雯^{2,*}, 章道明²

(1. 山东农业大学食品科学与工程学院, 山东 泰安 271018; 2. 西南大学食品科学学院, 重庆 400716)

摘 要: 研究热风干燥、真空干燥、冷冻干燥对减少干香菇中甲醛含量的影响。结果表明, 经过钝化香菇酶的前处理后, 无论采用热风干燥、真空干燥还是冷冻干燥, 都可以使干香菇中的甲醛含量降到 35mg/kg 以下, 以冷冻干燥所得干香菇产品的感官品质和复水性最好。香菇干燥的最佳工艺: 微波钝化香菇酶 2min, -30℃处理 10h, 25℃真空干燥 5h, 干香菇的甲醛含量可降到 20.18mg/kg, 所得产品有良好的品质, 复水率达到 8.29g/g 干样。

关键词: 香菇; 甲醛; 干燥

Effects of Drying Methods on Formaldehyde Content and Quality of Edible Mushroom *Lentinula edodes*

DIAO En-jie¹, DING Xiao-wen^{2,*}, ZHANG Dao-ming²

(1. College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China;

2. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract: Edible mushroom *Lentinula edodes* (shiitake mushroom) was treated with hot-air drying, vacuum drying and vacuum freeze drying respectively, and their effects on formaldehyde content and quality of the edible fungus were studied. Results showed that the formaldehyde content in shiitake mushroom subjected to enzyme inactivation followed by each of these drying treatments was reduced to below 35 mg/kg, and vacuum freeze dried shiitake mushroom exhibited the best sensory quality and the highest rehydration rate. The optimum production process of dried shiitake mushroom was based on vacuum drying for 5 h after 2 min microwave treatment for enzyme inactivation followed by freeze treatment at -30 °C for 10 h. The product obtained using the optimal process exhibited a mushroom formaldehyde content reduced to 20.18 mg/kg and a rehydration rate up to 8.29 g/g dry basis, and was good in sensory quality.

Key words: mushroom; formaldehyde; drying

中图分类号: TS255.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)02-0070-04

香菇中含有甲醛^[1-4], Iwawi 等^[5]认为香菇中的甲醛是经酸解香菇菌酸形成的。Fujimoto 等^[6]在上述基础上进一步研究发现, 香菇子实体采收后在香菇酶的作用下, 其中的甲醛含量会逐渐增加, 由此认为香菇中的甲醛是在香菇生长发育过程中逐步产生的, 是香菇的正常生理代谢产物。

甲醛是对人体健康非常有害的化学物质^[7-8], 香菇中含有较高的甲醛, 尤其是干制品。本实验研究香菇中甲醛在干制过程中的含量变化以及影响因素, 为降低干制香菇的甲醛含量, 对香菇的功能性质和安全性给出科学的解释, 旨在为解决国内外有关香菇的贸易争端有提供重要依据。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

鲜香菇 重庆市北碚区天生农贸市场。

乙酰丙酮 成都化学试剂厂; 甲醛 重庆北碚精细化工厂; 所用试剂均为分析纯。

UV2450 分光光度计 日本岛津公司; 热风干燥箱 上海跃进医疗器械厂; 真空干燥箱 上海科学技术有限公司; TD-1 真空冷冻干燥机 北京博医康技术公司。

1.2 方法

1.2.1 香菇中甲醛含量的测定

采用乙酰丙酮法^[9-14]。

1.2.1.1 甲醛标准曲线的绘制

分别吸取 10 μg/mL 的甲醛标准溶液 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0mL 于 10mL 容量瓶中, 加入乙酰丙酮溶液 1.0mL, 加水定容至 10.0mL, 混合均匀, 置 40℃水浴中保温 30min, 取出冷却至室温。以空白为参比, 于波长 435nm 处, 用 1cm 比色皿进行比

收稿日期: 2009-03-23

作者简介: 刁恩杰(1977—), 男, 讲师, 硕士, 研究方向为食品质量与安全控制。E-mail: dej110@163.com

* 通信作者: 丁晓雯(1963—), 女, 教授, 博士, 研究方向为食品安全与功能食品。E-mail: xiaowend2001@yahoo.com

色, 测定吸光度, 绘制标准曲线。

甲醛标准曲线的回归方程为 $y=0.0147x + 0.0105$, $R^2=0.9996$ 。式中: y 为吸光度; x 为甲醛含量/ μg 。

1.2.1.2 香菇中甲醛含量的测定

将香菇打成细末, 称取 5.000g 于 500mL 蒸馏瓶中, 加入体积分数 10% 磷酸溶液 10mL, 玻璃珠数粒, 加蒸馏水至约 200mL, 连接冷凝装置。冷凝管下口插入盛有 20mL 蒸馏水且置于冰浴的 100mL 烧杯中。加热蒸馏, 收集蒸馏液至约 80~90mL, 放至室温, 移入 100mL 容量瓶中, 用蒸馏水定容。

取定容的样品蒸馏液 5.00mL 于 10mL 容量瓶中, 余下步骤与 1.2.1.1 节相同。根据测定的吸光度, 查标准曲线计算出香菇中甲醛的含量。

1.2.2 香菇的干燥

1.2.2.1 热风恒温干燥

将 2.0kg 鲜香菇放入电热干燥箱中, 在 45℃ 条件下干燥至香菇水分质量分数约 13% 即完成干燥, 保存干燥的香菇用于测定其中的甲醛含量并进行感官评定和复水率测定。

复水率: 将一定质量(m_1 /g)的干香菇放入 5℃ 左右的水中浸泡 30min, 取出香菇沥干水分称其质量(m_2 /g)。

$$\text{复水率}/(\text{g/g 干样}) = \frac{m_2}{m_1}$$

1.2.2.2 热风变温干燥

将 2.0kg 鲜香菇放入电热干燥箱中, 45℃ 烘 3~4h; 然后控制升温 1℃/h, 达 50℃ 时烘 4~5h, 然后再升温 1℃/h, 达 55℃ 烘 8~9h; 再将温度以相同的速度升到 65℃, 烘至水分质量分数约 13% 即完成干燥。

1.2.2.3 香菇前处理后变温干燥

将鲜香菇分成 A、B、C、D 四组, 分别进行如下前处理: A: 80℃ 干燥 30min; B: 100℃ 干燥 30min; C: 100℃ 烫漂 2min, 沥干; D: 微波处理 2min。将经过上述前处理的香菇冷却到室温后放入 45℃ 烘箱中每隔 1h 升高 2℃ 直至 65℃, 干燥至水分质量分数为 13% 左右即完成干燥。

1.2.2.4 真空恒温干燥

将鲜香菇在 0.09MPa, 50℃ 的真空干燥箱中干燥至含水量约 13% 即完成干燥。

1.2.2.5 香菇前处理后真空恒温干燥

将鲜香菇分成 A、B、C 三组, 分别进行如下前处理: A 组: 微波处理 2min; B 组: 沸水烫漂 2min; C 组: 100℃ 干燥 30min。将经过上述前处理的香菇在 0.09MPa, 50℃ 的真空干燥箱中干燥至水分质量分数为

约 13% 即完成干燥。

1.2.2.6 冷冻干燥

将鲜香菇在 -30℃ 冻结 9h, 然后在 10Pa、25℃ 左右干燥 8~9h。

1.2.2.7 香菇前处理后冷冻干燥

将鲜香菇分成 A、B、C 三组, 分别进行如下前处理: A 组: 沸水烫漂 2min 后沥干水分; B 组: 100℃ 干燥 30min; C 组: 微波处理 2min。将经上述处理的香菇于 -30℃ 冻结 9h, 在 10Pa、25℃ 左右干燥 8~9h。

1.2.3 香菇酶的提取^[15]

将 2kg 鲜香菇切细, 加入 3.5L、0.2mol/L(pH6.8) 的磷酸缓冲溶液, 粉碎均匀, 于 5500r/min 离心 30min。取上清液, 加入 75% 饱和硫酸铵沉淀蛋白, 加水溶解沉淀, 经透析得到香菇酶。

香菇经以上方法干燥后测定其中的甲醛含量和复水率, 并进行感官评定。上述实验和测定至少重复 3 次, 所得实验数据用 Excel 2003 版进行处理。

2 结果与分析

2.1 热风干燥对香菇品质的影响

对鲜香菇采用热风恒温干燥、热风变温干燥以及钝化酶后热风变温干燥的方式进行处理, 测定所得干香菇的甲醛含量和复水率并进行感官评定, 确定热风干燥对香菇品质的影响。结果见表 1。

表 1 热风干燥对香菇品质的影响
Table 1 Effect of hot-air drying on shiitake mushroom quality

干燥方式	甲醛含量/ (mg/kg)	复水率/ (g/g 干样)	颜色	香味	外观	组织
45℃ 恒温	158.86	4.86	浅褐色	浓	干皱	紧密
45~65℃ 变温	154.73	4.92	浅褐色	浓	干皱	紧密
80℃ 30min 处理后 45~65℃ 干燥	32.60	4.77	褐色	浓	干皱	紧密
100℃ 30min 处理后 45~65℃ 干燥	22.30	4.70	浅褐色	浓	干皱	紧密
微波 2~3min 处理后 45~65℃ 干燥	21.82	5.90	浅褐色	浓	干皱	紧密
100℃ 烫漂 2min 后 45~65℃ 干燥	23.94	4.33	褐色	一般	干皱	变形紧密

目前, 我国还没有香菇中甲醛限量的国家标准出台。我国质检总局与日方磋商后, 暂定香菇中甲醛含量的标准为鲜香菇 $\leq 63\text{mg/kg}$ 、干香菇 $\leq 300\text{mg/kg}$ ^[16]。由上述实验结果可知: 无论采用热风恒温还是变温干燥, 只要在干燥前未经钝化酶的处理, 干燥后香菇中甲醛含量虽然没有超过当前的限量标准, 但都较高, 达到 150mg/kg 以上; 而经过钝化酶处理后再干燥的香菇, 其甲醛含量明显降低, 均不超过 35mg/kg。因此有必要将香菇中酶对甲醛产生的影响进行研究。

将经过灭酶处理的鲜香菇匀浆液与提取得到的香菇酶反应一定时间, 测定反应液中甲醛含量, 并与不加

香菇酶的鲜香菇匀浆液对照组的甲醛含量比较,测定结果见表2。

表2 香菇酶对香菇中甲醛含量的影响

Table 2 Effect of enzymes in shiitake mushroom on formaldehyde formation

反应时间/min	甲醛含量/(mg/kg)	
	对照组	实验组
0	14	20
30	16	38
60	18	53

由表2可知,加入香菇酶的实验组香菇匀浆,在反应30、60min后其甲醛含量由20mg/kg分别增加到38mg/kg和53mg/kg;而未加入香菇酶的对照组中甲醛含量在反应相同的时间后,其甲醛含量由14mg/kg仅分别增加到16mg/kg和18mg/kg。这说明香菇酶对香菇中甲醛的产生起着重要作用。

经不同方式钝化酶前处理的香菇,干燥后颜色呈浅褐色或褐色,除经过漂烫处理的香菇香味比较淡外,其他处理的香菇味都很浓,但干香菇外观干皱,组织紧密。复水率在4.33~5.90g/g干样,比较差。

2.2 真空干燥对香菇品质的影响

对鲜香菇采用直接真空干燥和先经过钝化酶的前处理再真空干燥的方法进行处理,测定其中的甲醛含量、复水率并进行感官评定,确定真空干燥对香菇品质的影响。结果见表3。

表3 真空干燥对香菇品质的影响

Table 3 Effect of vacuum drying on shiitake mushroom quality

干燥方式	甲醛含量/(mg/kg)	复水性/(g/g干样)	颜色	香味	外观	组织
50℃, 0.09MPa	43.48	6.16	褐色	浓	干皱变形	紧密
100℃干燥30min处理后, 0.09MPa 50℃干燥	23.12	6.37	浅褐色	浓	干皱	紧密
微波处理2min后, 0.09MPa 50℃干燥	18.29	6.94	褐色	浓	轻微干皱	紧密
100℃烫漂2min后, 0.09MPa 50℃干燥	20.03	5.74	褐色	一般	干皱变形	紧密

由表3可知,即使不采用钝化酶的前处理,对鲜香菇采用真空干燥处理可使香菇中甲醛含量明显降低。与热风干燥比较,真空干燥的香菇中甲醛含量由158.86mg/kg

降低到43.48mg/kg,降低了3.6倍。这可能是在真空条件下,香菇酶在较短的时间钝化失活,从而抑制甲醛的产生。经过钝化酶前处理的鲜香菇在真空干燥后,其甲醛含量比不经灭酶处理的更低,与相同处理的热风干燥的香菇中甲醛含量基本相同。该结果进一步证明了香菇中甲醛含量与香菇酶的活性有密切关系。

真空干燥的香菇感官性状比热风干燥的要好一些,但颜色为褐色,且不如热风干燥的香菇香味较浓郁,复水率在5.74~6.16g/g干样,也高于热风干燥处理。

2.3 冷冻干燥对香菇品质的影响

采用直接真空冷冻干燥和先钝化酶处理再冷冻干燥的方法对香菇进行干燥处理,测定其甲醛含量和复水率并进行感官评定,确定冷冻干燥对香菇品质的影响。结果见表4。

由表4可知,未经钝化酶处理的香菇经冷冻干燥后其甲醛含量仍然很高,达到123.26mg/kg;而经钝化酶处理后再冷冻干燥的香菇中甲醛含量比较低,都不超过25mg/kg。这可能是因为直接冷冻过程中香菇酶的活性只是被低温抑制,在升华干燥过程中酶的活性被部分激活,从而促进了香菇在干燥过程中甲醛的产生。

从结果分析可知,香菇只要在干燥前经过钝化酶处理后,无论采用热风干燥、真空干燥还是真空冷冻干燥,所得的干香菇中甲醛含量都保持在一个较低的水平,一般不超过30mg/kg。经过真空冷冻干燥的干香菇在感官上明显优于热风干燥的和真空干燥的,其外观饱满、组织疏松,呈浅褐色,复水率在7.95~9.40g/g干样,均优于真空干燥和热风干燥的。

2.4 香菇真空冷冻干燥工艺条件正交试验

通过对上述3种干燥方式对香菇处理结果的比较可以得出:真空冷冻干燥后的干香菇其品质优于真空干燥和热风干燥,因此进一步对真空冷冻干燥处理香菇的工艺条件进行优化。

在真空冷冻干燥过程中,影响香菇中甲醛含量和感官性状的主要因素包括鲜香菇前处理方式、冷冻时间和升华时间。以甲醛含量和感官品质为考核指标,采用 $L_9(3^4)$ 正交试验确定冷冻干燥香菇的最佳干燥工艺条件。正交试验因素水平见表5,试验结果、测定的甲醛含量和感官评分及其方差分析见表6~8。

表4 真空冷冻干燥对香菇品质的影响

Table 4 Effect of vacuum freeze drying on shiitake mushroom quality

干燥方式	甲醛/(mg/kg)	复水率/(g/g干样)	颜色	香气	外观	组织
-30℃, 9h, 25℃真空干燥	123.26	9.40	浅褐色	淡	饱满	很疏松
100℃烫漂2min, -30℃, 9h, 25℃真空干燥	18.46	8.56	浅褐色	淡	饱满轻微变形	很疏松
微波处理2min, -30℃, 9h, 25℃真空干燥	16.04	9.13	浅褐色	淡	饱满	很疏松
100℃ 30min, -30℃, 9h, 25℃真空干燥	22.28	7.95	浅褐色	一般	轻微干皱	很疏松

表5 真空冷冻香菇干燥工艺正交试验因素水平表
Table 5 Factors and levels in orthogonal array design for optimizing vacuum freeze drying process

水平	因素		
	A 前处理方式	B 冷冻时间/h	C 升华时间/h
1	100℃热烫 2min	8	7
2	微波 2min	9	6
3	100℃干燥 30min	10	5

表6 真空冷冻香菇干燥工艺正交试验结果
Table 6 Process factors and levels in orthogonal array design arrangement and test results

试验号	A	B	C	D	甲醛含量/(mg/kg)	感官综合评分
1	1	1	1	1	22.48	16
2	1	2	2	2	21.08	16
3	1	3	3	3	20.15	16
4	2	1	2	3	20.38	16
5	2	2	3	1	19.70	16
6	2	3	1	2	18.63	16
7	3	1	3	2	23.34	15
8	3	2	1	3	22.71	15
9	3	3	2	1	21.29	15

表7 香菇中甲醛含量的方差分析结果
Table 7 Analysis of variance for formaldehyde content of dried shiitake mushroom with various drying conditions

变异来源	偏差平方和	自由度	均方差	F值	F _{0.05}	F _{0.01}
A	12.52	2	6.26	417.33**	19.00	99.00
B	6.30	2	3.15	210.00**		
C	0.20	2	0.10	6.67		
误差	0.03	2	0.015			
总变异	19.05	8				

表8 香菇感官指标的方差分析结果
Table 8 Analysis of variance for sensory quality of dried shiitake mushroom with various drying conditions

变异来源	偏差平方和	自由度	均方差	F值	F _{0.05}	F _{0.01}
A	2	2	1	∞*	19.00	99.00
B	2	2	1	∞**		
C	0	2	0	∞**		
误差	0	2	0			
总变异	4	8				

由表7可知,前处理方式和冷冻时间对香菇中甲醛含量的影响具有极显著性,而升华时间不具有显著性。由表8可知,A、B、C三因素对干香菇的感官指标的影响都具有极显著性。结合对上述正交试验的极差分析结果,可以得出真空冷冻干燥处理香菇的最佳工艺条件是微波加热2min钝化酶、冷冻10h、升华

干燥5h。在此条件下进行验证实验,测得干香菇中甲醛含量为20.18mg/kg,复水率8.29g/g干样,色、香、味都较好。

3 结论

为了减少干香菇中甲醛含量,在对鲜香菇进行干燥前,对其进行钝化酶的前处理,可使干香菇中的甲醛含量降到35mg/kg以下;从感官指标和复水率来看,冷冻干燥优于真空干燥和热风干燥。实验得出香菇干燥的最佳工艺为微波钝化香菇酶2min、-30℃处理10h、25℃真空干燥5h,采取该工艺加工的干香菇甲醛含量可降到20.18mg/kg,所得产品有良好的品质,复水率达到8.29g/g干样。

参考文献:

- [1] 吕玉琼,林凯,侯穗波.香菇中甲醛含量的检测报告[J].中国卫生检验杂志,2002,12(6):701.
- [2] 丁晓雯,刁恩杰.半胱氨酸对香菇甲醛含量控制及控制机理[J].食品科学,2006,27(8):133-136.
- [3] 杨雪娇,黄伟,温健昌,等.2005年东莞市食用菌甲醛含量抽查结果分析[J].中国卫生检验杂志,2007,19(2):150-152.
- [4] 李琦,邢志强,李莹,等.保鲜香菇中甲醛含量的分析研究[J].辽宁大学学报:自然科学版,2004,27(2):133-136.
- [5] IWAMI K, YASUMOTO K, MIZUSAWA H, et al. Enzymatic formation of a thermostable 'antithiamine factor' in fresh fruiting bodies of *Lentinus edodes*[J]. Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan, 1982, 56 (10): 905-910.
- [6] FUJIMOTO K, TSURUMI T, WATARI M, et al. The mechanism of formaldehyde formation in shiitake mushroom[J]. Mushroom Science, 1976, 9(1): 385-390.
- [7] 郑健.甲醛与人体健康[J].大学化学,2009,24(1):52.
- [8] 王移兰.甲醛对人体健康的危害[J].职业卫生,2000(2):40-41.
- [9] 宋吉利,赵永福,张燕.食品中甲醛测试方法的探讨[J].中国卫生检验杂志,2005,15(9):1079-1080.
- [10] 刘纯英.乙酰丙酮法测定腐竹中甲醛[J].现代预防医学,2005,32(1):52.
- [11] 周德庆,马敬军,曾名勇.乙酰丙酮法测定水产品中甲醛含量结果不确定度研究[J].海洋水产研究,2003,24(3):55-59.
- [12] 何太喜,范媛媛,张文.糖果中甲醛检测方法的探讨[J].中国卫生检验杂志,2008,18(12):2801-2802.
- [13] 石红,杨伟忠.纺织品中甲醛含量测定精度的研究[J].印染,2005(10):42-44.
- [14] 叶艺娟,周国惠,陈轶男.乙酰丙酮法测定食品中甲醛及前处理方法探讨[J].海峡预防医学杂志,2008,14(4):50-51.
- [15] FUJIMOTO K, TSURUMI T, WATARI M, et al. The mechanism of formaldehyde formation in shii-take mushroom[J]. Mushroom Science, 1976, 9(1): 385-390.
- [16] 柯乐芹,陈景荣,吴学谦,等.干制和贮藏方法对香菇甲醛含量的影响研究[J].中国食用菌,2008,27(3):53-54;56.