

不同冷凍乾燥松露醬油粉末之研究

鄭智遠 陳淑德*

國立宜蘭大學 食品科學系

（接受刊載日期：中華民國一一一年三月十日）

本研究之目的以傳統式棚板式冷凍乾燥 (FD)、紅外線冷凍乾燥 (IRFD) 及微波冷凍乾燥 (MWFD) 對製備白松露黑豆醬油粉末的影響，並分析其香氣變化和品質。結果顯示添加30%白松露固態發酵產物於黑豆醬油中，使用FD、IRFD及MWFD乾燥分別需要340、270和240 min，MWFD屬於恆率乾燥，動力學模式線性關係為 $y = -0.0045x + 0.9671$ ，而FD和IRFD的乾燥動力學呈現Henderson and Pabis模式分別為 $y = 1.119e^{-0.009x}$ 及 $y = 1.1355e^{-0.011x}$ 。在香氣方面，透過GC-MS偵測含硫化合物，其中二甲基二硫醚在三者乾燥產物中無顯著差異，但以IRFD具有最高的白松露特徵香氣bis(methylthio)methane (BMTM)。GC-IMS分析顯示不同冷凍乾燥後的醬油粉與松露固態發酵產物之香氣較為相近，與純黑豆醬油及乾燥前之松露醬油粉有明顯差異。在顏色方面，以IRFD具有最高的明亮度值為 79.65 ± 1.74 ，FD次之為 76.48 ± 1.21 ，MWFD最低為 52.39 ± 0.49 。整體而言，白松露黑豆醬油使用IRFD及MWFD可縮短冷凍乾燥的時間且保有松露的香氣。

關鍵字：松露，醬油，冷凍乾燥，香氣。

Study on Freeze-drying of Truffle Soy Sauce Powder

Chih-Yuan Cheng and Su-Der Chen*

Department of Food Science, National Ilan University, I-Lan, Taiwan, R.O.C.

(Accepted for publication: March 10, 2022)

The objective of this research was to prepare white truffle-flavored liquid black bean soy sauce powders by traditional freeze-drying (FD), infrared freeze-drying (IRFD) and microwave freeze-drying (MWFD), and then they were analyzed aroma and quality. The results show that the aroma of the powder made by adding more than 30% white truffle solid-state fermented product was significantly different from that of pure soy sauce powder. The moisture content, water activity and bulk density of this truffle black bean soy sauce powder were 5.93%, 0.05 and 0.488 g/mL, respectively. The results show that drying using FD, IRFD and MWFD required 340, 270 and 240 minutes, respectively. MWFD belonged to constant rate drying, and the kinetic mode was $y = -0.0045x + 0.9671$, while the drying kinetics of FD and IRFD followed Henderson and Pabis model as $y = 1.119e^{-0.009x}$ and $y = 1.1355e^{-0.011x}$, respectively. In terms of aroma, sulfur-containing compounds were detected by GC-MS. Among them, dimethyl disulfide (DMDS) had no significant difference in the three dried products. IRFD had the highest characteristic aroma (BMTM) of white truffle. GC-IMS analysis showed that the aromas of different truffle freeze-dried soy sauce powders and truffle solid-state fermented product were similar, and were significantly different from pure black bean soy sauce and truffle soy sauce mixture. In terms of color, IRFD has the highest brightness value of 79.65 ± 1.74 , followed by FD with 76.48 ± 1.21 , and MWFD with the lowest value of 52.39 ± 0.49 . The white truffle and black bean soy sauce powders dried by IRFD and MWFD could shorten the freeze drying time and retain the aroma of truffles.

Key words: Truffles, Soy sauce, Freeze-drying, Aroma.

前言

義大利白松露因具有獨特且誘人的香氣，因此是世界上許多高檔餐廳中最常用的松露之

一，通常生長於義大利、巴爾幹半島以及瑞士和法國東南部含水量高且結構良好的土壤中，故較其他品種的松露培養難度大⁽¹⁾。需要培養於偏微鹼性的石灰土，土質需鬆軟易排水，生

* Corresponding author. E-mail: sdchen@niu.edu.tw

DOI: 10.6578/TJACFS.202209_60(3).0002

長過程需要與橡樹等植物根進行共生，大約需要七至十年才有機會收成，而菌種生長是否良好與環境溫度及pH有關，白松露最適溫度為20及25℃，最佳pH值為5^(2,3)。

為解決子實體收穫耗時的問題因此也發展出以液態發酵的方式進行菌絲體的生產，葉⁽⁴⁾透過液態發酵的方式並且分別添加葡萄糖及麥精作為碳源及氮源進行灰白松露(*Tuber borchii*)的菌絲體生產更高的總三萜。徐和陳⁽⁵⁾分別使用大豆、小麥、燕麥、糙米、白薏仁及紅薏仁等穀物進行白松露液態發酵獲得菌絲體。但液態發酵後，發酵液的分離和乾燥處理等步驟需耗費許多時間和成本。陳和徐⁽⁶⁾申請發明專利，透過固態發酵的方式生產松露菌絲體，徐⁽⁷⁾採用混合基質，以大豆和紅薏仁以1:3的比例下進行三週的白松露固態發酵，可以分別得到2.34及192.13 mg/g的總多酚及類黃酮。但不論松露進行液態發酵或固態發酵所產生的發酵產物，並無法產生含硫化合物的香氣。

Splivallo等⁽⁸⁾的專利透過添加胺基酸前驅物於發酵基質中進行液態發酵，即能有效生成松露香氣，當中指出若是添加50 mM之甲硫胺酸能在黑松露當中誘導產出大量的二甲基二硫醚(Dimethyl Disulfide, DMDS)和三甲基三硫醚(Dimethyl Trisulfide, DMTS)，若添加異白胺酸則可生成2-甲基丁醛和2-甲基丁醇，添加白胺酸可誘導產生3-甲基丁醛和3-甲基丁醇。Vahdatzadeh & Splivallo⁽⁹⁾添加20 mM甲硫胺酸於春季白松露(*T. borchii*)液態發酵中能有效使DMDS的含量明顯高於對照組，並證實特定胺基酸能經由艾莉希代謝途徑(Ehrlich pathway)產生松露當中的特徵香氣。

陳⁽¹⁰⁾將大豆及紅薏仁以1:3之比例配製固態發酵基質，再分別添加0.1 M之甲硫胺酸、白胺酸及異白胺酸，進行四週的白松露(*T. magnatum*)固態發酵，發現其發酵產物中分別可以提升其含硫化合物、3-甲基丁醛及2-甲基丁醛，故藉由添加胺基酸前驅物於白松露固態發酵基質，亦能經由固態發酵達到生物合成轉換而產生特殊的香氣化合物。

黃⁽¹¹⁾以大豆及紅薏仁進行固態發酵之白松露固態發酵產物添加甲硫胺酸，透過本身酵素進行香氣合成作用，反應得到之含硫化合物以3-甲硫基丙醛為主，其生成動力學屬於零次反應，另外DMDS及DMTS會因為高溫反應而有大量生成的情形，說明除了本身所含酵素會進行香氣轉換外，高溫所導致的梅納反應也能使其含硫化合物DMTS含量上升。

醬油是一種傳統的調味品，其賦予食品鹹味以及鮮味的來源^(12,13)，此由於醬油中富含單醣、胺基酸以及有機酸^(14,15)所致。為增加醬油風味的多樣性和提升其價值，開始研發出添加菇蕈類的醬油，如：香菇醬油⁽¹⁶⁾、褐蘑菇風味醬油⁽¹⁷⁾及杏鮑菇醬油⁽¹⁸⁾等，也有添加烏龍茶葉所釀造的醬油⁽¹⁹⁾。此外將食用菌的子實體或菌絲體與醬油混合也可開發保健醬油，趙和林⁽²⁰⁾添加液態發酵之北冬蟲夏草菌絲體採可使醬油具有蟲草多醣。另外將靈芝子實體經過萃取後與醬油進行勾兌可生產出富有靈芝多醣的醬油⁽²¹⁾，李等⁽²²⁾使用液態發酵生產蛹蟲草並在醬油釀造過程加入，也可獲得具有蟲草多糖和蟲草素的醬油，此可增添醬油本身的風味也賦予醬油機能性。

一般而言，市售的醬油大多以液態的方式流通販售⁽¹⁴⁾，而為了擴大醬油的應用性及方便性，可透過噴霧乾燥可以將它製成固態的醬油粉末⁽²³⁾。但醬油粉的發展因其容易吸濕、結塊且具黏性等問題而受到影響，主要造成的原因為醬油當中含有一些低分子量的鹽及糖類，而這些糖類的玻璃轉化溫度較低，因此當低於環境溫度時，會由於表面張力的驅動造成顆粒結塊的產生，因此在噴霧乾燥中需要添加賦形劑去改善這些狀況。常見的賦形劑為麥芽糊精⁽¹⁴⁾，除了麥芽糊精外也可額外添加乳清蛋白⁽¹²⁾或是透過調整噴霧乾燥的操作條件⁽²⁴⁾來穩定醬油粉的品質。

不過由於噴霧乾燥所形成的高溫會導致產品品質有所影響，因此冷凍乾燥是一種替代方案。冷凍乾燥是將樣品進行冷凍後，再置於真空環境的乾燥腔體內，當乾燥腔體的壓力低於水的三相點(0℃, 4.55 torr)，固態冰會透過昇華轉變為水蒸氣，達到低溫乾燥之效果。樣品凍結時所形成的冰晶能作為支撐，維持其結構，冰晶經由昇華後離開樣品會使原本的位置形成空隙，致使其復水性良好，加上其乾燥過程維持低溫，可避免氧化等化學劣變，因此被認為是最能維持產品品質的乾燥方式。Bhatta等⁽²⁵⁾指出雖然冷凍乾燥後對蔬果中維生素等生物化合物有些許損失，但相比與其他乾燥方式，能有較佳的保留量，因此雖然其價格相對昂貴，但仍是目前許多高品質產品所採用的方法。

冷凍乾燥過程為使冰晶昇華因此需提供熱能，然而為避免樣品融化因此導致乾燥速率會因此而受到阻礙，此外樣品厚度、物料溫度及腔體壓力等皆會影響冷凍乾燥的速率。羅等⁽²⁶⁾

將蘋果厚度增加，乾燥時間也需要增加才能下降至相同水分含量。傳統是藉由加熱棚板後將熱量藉由熱傳至樣品表面，在透過質傳進行傳遞，乾燥初期表面的冰晶升溫較快容易昇華，然而當冰晶移除後孔洞形成，熱更難傳遞進入樣品內部，導致乾燥效率低落，乾燥時間較長，此可藉由紅外線及微波改善熱傳阻礙的發生，進而提升乾燥速率。

紅外線輻射加熱乾燥是利用紅外線加熱器發射紅外線到物料上，經物料吸收後轉為熱能，達到加熱的一種方式，紅外線其波長介於 $0.76\sim 1,000\ \mu\text{m}$ 的電磁波，由於農產品中在 $2.5\sim 100\ \mu\text{m}$ 下的中紅外線和遠紅外線輻射中能量吸收的效率最高，因此大多採用遠紅外線為主，其波長大約為 $4\sim 1,000\ \mu\text{m}$ ⁽²⁷⁾。

Wang等⁽²⁸⁾結合冷凍乾燥及中紅外線進行香菇的冷凍乾燥，不僅可降低乾燥所需的時間，也可使含硫化物香氣較高。Qiu等⁽²⁹⁾將食用玫瑰花(*Rosa rugosa*)紅外線冷凍乾燥(IRFD)，可縮短乾燥時間外，且與新鮮樣品風味特徵相似。

微波為頻率在 $300\ \text{MHz}$ 至 $300\ \text{GHz}$ 的電磁波，一般食品常用的頻率為 915 及 $2,450\ \text{MHz}$ ，其原理是穿透食品後被極性水分子和離子吸收，因快速震動摩擦而升溫進而使水分蒸發達到乾燥的目的⁽³⁰⁾。由於可直接穿透至樣品，能使整個樣品均勻且快速的加熱，對於最終產品更能保留香氣及顏色等品質⁽³¹⁾。微波冷凍乾燥的研究包括草莓⁽³²⁾、甘藍⁽³³⁾、馬鈴薯片⁽³⁴⁾及海參等⁽³⁵⁾，皆可縮短傳統凍乾的時間外，也能保持較佳的品質。

目前在香氣分析上較常使用的方法有氣相層析質譜儀、頂空固相微萃取串連氣相層析質譜儀等技術，例如：Gao等⁽³⁶⁾透過GC-MS分析中式醬油在發酵和熱處理過程中揮發性香氣成分的變化，亦或是透過香氣萃取稀釋分析法(aroma extract dilution analysis, AEDA)搭配GC-MS判斷不同種類醬油的關鍵香氣化合物⁽³⁷⁾。另外有文獻透過風味描述性官能品評、風味定量描述感官品評等不同品評方式，建立屬於台灣的純釀醬油描述語及分辨不同釀造方法之差異性⁽³⁸⁾。也有利用操作較為簡單且再現性良好的電子鼻，但其也具有精準度低且感應器易飄移等缺點。而GC-IMS相較於GC-MS具有儀器成本低且能避免耗時、操作複雜等問題，此外樣品不須前處理且分析過程不會過度加熱，因此對於樣品原有的風味能盡可能的保留，減少處理步驟對於樣品的影響^(39, 40)。

GC-IMS搭配主成分分析被廣泛的運用於監控製程、配方及儲藏條件下香氣的變化及差異。如不同基質對於紅麴黴發酵的風味影響⁽⁴¹⁾、香菇柄在不同擠壓條件下的風味差異⁽⁴²⁾，雞湯在反覆燉煮後其風味變化⁽³⁹⁾，不同包裝條件及時間對糙米香氣的影響⁽⁴⁰⁾。新興GC-IMS資料庫尚未完善，較無法鑑定出所有化合物，但分析上能有助於了解製程及配方上香氣的整體變化趨勢。

由於松露具有迷人香氣，在台灣餐飲及食品市場中已漸漸加入食品的調味料中如：松露粉、松露醬、松露橄欖油及松露醬油等。本研究以宜蘭在地生產的有機黑豆和黑米作為發酵基質，進行白松露固態發酵及製備黑豆醬油，將白松露固態發酵產物與黑豆醬油混合，並研究不同的冷凍乾燥方法(以傳統棚板、紅外線和微波作為熱源)製備松露醬油粉，並進行香氣和品質分析。

材料與方法

一、材料

松露菌株為義大利白松露，又稱為紳士塊菌(*Tuber magnatum*)購自台灣大學森林環境暨資源學系胡弘道教授實驗室。黑豆、黑米和黑豆麴購自紀元農莊(宜蘭，臺灣)。馬鈴薯葡萄糖洋菜培養基(potato dextrose agar, PDA)、馬鈴薯液體培養基(potato dextrose broth, PDB)購自Difco Co. (Sparks, MD, USA)、3, 5-二硝基水楊酸(3, 5-Dinitrosalicylic acid)購自PanReac(巴塞隆納，西班牙)、酒石酸鉀鉉購自日本試藥工業株式會社(日本)。

二、設備

$25\ ^\circ\text{C}$ 恆溫震盪培養箱(LM-600R, Yihder Technology Co., Ltd., Taipei, Taiwan)、高溫蒸氣直立式滅菌釜(TM-329, Tomin Medical Equipment Co., Ltd., USA)、烘箱(DCM45, Channel, Taiwan)、電子精秤(HDW-15L, 衡新技量科技有限公司, 臺灣)、水平式無菌操作台(4HT-24, 臺灣)、氣相層析質譜儀(Varian Saturn GC/MS 2200, U.S.A.)、固相微萃取纖維($50/30\ \mu\text{m}$ DVB/CAR/PDMS)、毛細管柱DB-5MS($60\ \text{m} \times 0.25\ \text{mm}$ I.D., $0.25\ \text{mm}$ film thickness; Supelco, U.S.A.)、氣相色譜離子遷移譜儀(Gas Chromatography Ion Mobility Spectrometer (GC-IMS), Flavour

Spec®, G.A.S. Dortmund, Germany), 氣相層析分離管柱capillary column (OV-5 (5% - diphenyl, 95% - dimethylpolysiloxane), non-polar, 長度為20 m)。高壓食品殺菌機(琨泰國際有限公司, 型號:HPP 600 MPa/6.2L)、棚板式冷凍乾燥機(FD-80-4B, 頤華科技股份有限公司, 臺灣)、高速粉碎機(RT-04, 珂化有限公司, 臺灣)、立體顯微鏡(SMZ745T, 聖川實業有限公司, 臺灣)。全光譜吸收光判讀儀(BMG SPECTRO star Nano, 岑祥股份股份有限公司, 臺灣)。全光譜吸收光判讀儀(BMG SPECTROstar NANO, 岑祥股份有限公司, 臺灣)、水活性測定儀(HC2-AW, Rotronic Instruments Ltd, Switzerland)、色差儀(ColorLite sph900, ColorLite GmbH, Lindau, Germany)、紅外線熱輻射式冷凍乾燥(型號TYFDR-45010, 台溢實業股份有限公司, 臺灣)、微波冷凍乾燥機是由實驗室自行組裝之機器, 整體設備包含微波爐、玻璃真空乾燥皿、真空馬達、冷凝腔體、壓縮機、真空度監測計及微波控制器(可控制輸出功率及作用時間)、桌上型水冷式脈衝噴霧超微粉機(RT-UF26APW, 榮聰精密科技有限公司, 臺灣)。

三、試驗方法

1. 菌株之培養與預活化

白松露即為紳士塊菌菌株(*Tuber magnatum*), 以馬鈴薯葡萄糖洋菜培養基(potato dextrose agar, PDA)平板於25℃恆溫培養箱培養, 每月繼代一次。預活化則將約15 g白松露固態發酵產物接種於裝有150 mL PDB培養液的500 mL具有擋板錐形瓶中, 在25℃、120 rpm下進行搖瓶培養3天。

2. 白松露固態發酵產物製備

取黑豆和黑米之基質比例為1:1, 配製每包太空包500 g, 基質比水之比例為6:4, 並添加0.3% L-甲硫胺酸當作前驅物, 滅菌釜121℃滅菌1 hr, 冷卻, 接種10 mL以預活化3天之紳士塊菌的菌液於25℃恆溫培養箱下培養四週, 收取固態發酵產物。

3. 白松露固態發酵產物超高壓殺菌

為避免白松露固態發酵產物的香氣因利用滅菌釜高溫殺菌而影響香氣和品質, 故以超高壓(HPP) 500 MPa, 5 min, 進行非熱殺菌⁽⁷⁾, 滅菌完成的樣品先進行冷凍備用。

4. 黑豆醬油之製備

參考紀元農莊釀造醬油之方法並進行修

改, 將黑豆麴清洗後入甕, 麴與水以1:5的比例混合, 在25℃下發酵。每天進行攪拌。在發酵兩週後添加黑米粥(將黑米與水以1:1煮成黑米飯, 再將飯與水以1:2煮成粥)進行第二階段發酵, 於第18天後完成發酵, 以殺菌釜121℃滅菌20 min後裝瓶備用。

5. 不同冷凍乾燥松露醬油粉末之製備

將已經HPP滅菌且冷凍的松露固態發酵產物先由高速磨粉機磨粉後, 和黑豆醬油重量比例為3:7倒入燒杯中進行攪拌混合, 並以每份100 g裝入夾鏈袋中(樣品厚度約0.2 cm), 在-18℃下冷凍24 hr備用。

(a) 棚板式冷凍乾燥

將冷凍的松露醬油樣品放入棚板式冷凍乾燥機進行冷凍乾燥, 棚板溫度設定為35℃, 冷凝腔體溫度設定為-78℃, 真空壓力為0.1 torr以下, 並於每小時取出, 以測量樣品的重量及溫度, 以繪製乾燥及升溫曲線。

(b) 紅外線熱輻射式冷凍乾燥

將冷凍的松露醬油樣品放入熱輻射式冷凍乾燥機進行冷凍乾燥, 腔體最高溫設定為50℃, 真空壓力為0.1 torr以下, 樣品最高溫度設定為45℃, 功率設定為8 (即紅外線功率50 W, 加熱10 (相當於1 s), 暫停200 (相當於20 s)), 並於每小時取出測量重量及溫度, 以繪製乾燥及升溫曲線。

(c) 微波冷凍乾燥

將冷凍的松露醬油樣品放入微波冷凍乾燥機進行冷凍乾燥, 真空壓力為0.1 torr以下, 微波功率設定為20 W, 每20 min取出測量樣品的重量及溫度, 以繪製乾燥曲線。

6. 松露醬油粉末品質分析

(a) 水分含量測定

精秤3 g粉末, 置於105℃的烘箱中乾燥至恆重, 計算其水分含量, 進行3重複。

(b) 水活性測定

將約3 g樣品放入水活性測定儀測定水活性, 三重覆後進行計算。

(c) 產率

冷凍乾燥產物的產率計算為每次乾燥實驗後收集的粉末量與進料溶液中固體初始量之比。

(d) 顏色

以色差儀測定樣品之L*, a*, b*值, L*值代表白度介於0-100之間, 0為完全黑色, 100為完全白色; a*代表紅綠度, 正值

為紅，負值為綠； b^* 值代表黃藍度，正值為黃，負值為藍。進行三重複。

(e) 假密度測定

參考Wang等⁽²⁴⁾的方法，將醬油粉倒入量筒中，並將其計算為量筒中所含樣品重量(g)與所佔體積的比值。

7. 香氣分析

(a) 氣相層析-離子遷移譜分析(Gas Chromatography Ion Mobility Spectrometer, GC-IMS)

頂空氣相層析-離子遷移譜分析，稱重1 g 樣品，然後轉移到20 mL 的頂空瓶中。於53℃以500 rpm 的速度處理14 min 後，使用加熱的注射器在85℃自動將600 μL 頂空注入OV-5 (5%-diphenyl, 95%-dimethylpolysiloxane) (20 $m \times 0.53$ mm ID)毛細管柱中。注入過程中攜帶的氣體為氮氣(純度為99.99%)，氮氣處於以下程序設定的流量以攜帶樣品：2 mL/min 升至152 mL/min 維持至5 min 30 s ，然後上升至302 mL/min 維持至13 min ，13 min 後下降至22 mL/min ，直到20 min 後停止。將分析物在60℃的色譜柱中分離，然後在45℃的IMS電離室中電離。漂移氣流的恆定流量設定為150 mL/min 。

(b) 氣相層析質譜儀(Gas Chromatography Mass Spectrometry, GC-MS)

參考Diaz等⁽⁴³⁾和黃⁽¹¹⁾的方法將1 g 樣品置入20 mL 頂空樣品瓶，加入10 ppm 正丁醇100 μL 作為內標，並利用有PTFE/white silicone隔膜之蓋子蓋緊在53℃下平衡5 min 後以50/30 μm DVB/CAR/PDMS的固相微萃取纖維暴露於樣品上方13.6 min 使其吸附揮發性有機化合物。吸附完成之纖維置於GC-MS注射口在200℃下進行熱脫附10 min 不開分流，使用DB-5 (60 $m \times 0.25$ mm I.D., 0.25 mm film thickness; Supelco, U.S.A.)的毛細管柱分析揮發性有機化合物，烘箱初始溫度為40℃，先以每分鐘10℃升至60℃再以每分鐘增加3℃升至200℃，移動相為氮氣，流速為1.0 mL/min 。質譜儀以transfer line 280℃、離子源170℃並以70 eV 電子束進行離子化，掃描範圍為40-650 m/z 。

四、數據統整和統計分析

實驗數據以平均值(mean)及標準差(standard deviation)表示。數據使用Statistical Product and Service Solutions

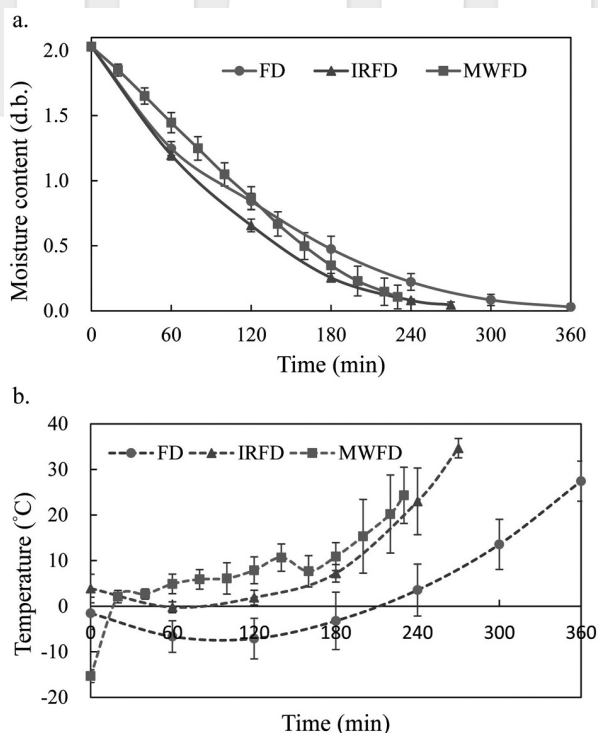
(SPSS, SPSS INC. 宏德國際軟體諮詢顧問股份有限公司) 20.0統計套裝軟體進行統計分析，以單因子變異數分析(One-Way ANOVA)分析及多元全距檢定分析(Duncan's Multiple Range Test)，以顯著水準 $\alpha=0.05$ 比較其差異顯著性。GC-IMS數據分析則是採用其內建軟體Laboratory Analytical Viewer (LAV)以及其插件(plugin)進行分析統計，項目包含reporter, gallery以及動態主成分分析(dynamic principal component analysis)。

結果與討論

一、不同冷凍乾燥方法對白松露醬油粉之乾燥製程影響

由於傳統棚架式冷凍乾燥的乾燥時間非常長，故擬改以紅外線及微波作為熱能進行冷凍乾燥，試圖縮短乾燥時間。將黑豆醬油添加30%經HPP殺菌過後的白松露固態發酵產物，並以100 g 分裝冷凍後，再分別採用熱輻射式冷凍乾燥機(IRFD)、棚板式冷凍乾燥機(FD)及微波冷凍乾燥機(MWFD)進行冷凍乾燥，在乾燥過程中，固定時間下取出樣品秤重和量測溫度，以繪製乾燥曲線及升溫曲線。

圖一a、b分別為松露醬油粉在不同冷凍乾燥方式下的乾燥曲線及升溫曲線，可以FD、IRFD和MWFD分別需要360、270及230 min ，故以FD所需的乾燥時間最長，而使用IRFD及MWFD分別可節省約90及130 min 的乾燥時間。說明使用紅外線及微波作為冷凍乾燥的熱源能有效節省乾燥時間。在升溫曲線方面可以發現FD在120 min 以前表面溫度是呈現先下降後上升的情形，IRFD在60 min 以前其表面溫度也是先下降後上升，從表面溫度上升的速度可以看到使用IRFD能縮短表面溫度上升的時間，這是由於紅外線是直接照射於樣品表面，進而吸收升溫，然而FD須先加熱棚板再傳導至樣品，因此效率較差。MWFD在乾燥的過程中因為持續的供給微波能源，因此表面溫度會呈現持續上升的情形。隨著乾燥的進行，各乾燥方法的樣品表面溫度皆有上升的趨勢，對照乾燥曲線可以發現此時的水分也呈現線性下降的趨勢，當樣品接近乾燥終點時，乾燥曲線較為趨緩，而表面溫度會有急遽上升的情形，IRFD及MWFD大約落在180 min ，而FD由於表面冰晶昇華後會導致孔洞的產生，進而影響熱傳遞的速率，因此大約在240 min 後表面溫度才開始有急遽上升的情形。



圖一 100 g松露黑豆醬油在不同冷凍乾燥方式下的(a)乾燥和(b)升溫曲線

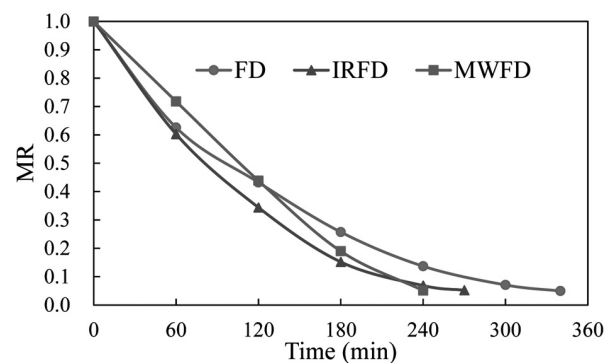
Fig. 1. The (a) drying and (b) temperature curves of 100 g truffle black soybean soy sauce during different freeze-drying.

透過紅外線或是微波皆可以不需透過介質傳遞直接將熱能傳遞至樣品，進而加快乾燥的效率。Wu等⁽⁴⁴⁾使用IRFD進行蛹蟲草(*Cordyceps militaris*)乾燥相似，當溫度設定為50°C時只需要約375 min即可完成乾燥，相較於傳統凍乾需要約450 min減少許多時間。Lao等⁽⁴⁵⁾將羽衣甘藍酸奶熔體(kale yoghurt melts)透過IRFD進行只需要約375 min，而傳統凍乾需要約400 min。Qiu等⁽²⁹⁾使用紅外線冷凍乾燥進行食用玫瑰花的乾燥，在乾燥時間方面，兩者分別需要約325及400 min。綜合上述本實驗之結果與前人研究相比有相同的趨勢，使用紅外線作為熱源可提升產品之乾燥效率。

陳等⁽⁴⁶⁾使用1 W/g的微波冷凍乾燥進行猴頭菇的乾燥只需要1 h相比傳統冷凍乾燥的22 h明顯縮短許多。黃⁽⁴⁷⁾使用70 W微波冷凍乾燥牛樟芝子實體只需1 h即可完成乾燥，相比傳統凍乾的36 hr已有顯著的提升效率。段和張⁽³³⁾指出微波冷凍乾燥會導致樣品溫度經歷三個階段，分別是預凍段、昇華段以及解析段，其中冰晶昇華階段在傳統冷凍乾燥持續較久。與本實驗的結果有相同之趨勢，會在預凍段時樣品會微微降溫，接著溫度會持續的升高，且FD

的升溫時間較IRFD及MWFD長。Chen等⁽⁴⁸⁾也指出冷凍蘋果切片經由微波乾燥時，其升溫趨勢會與乾燥速率有相關，第一階段溫度呈現快速升溫，但重量損失很低，第二階段溫度穩定增加且趨於穩定，乾燥速率也呈現線性增加，最後階段溫度會快速上升而乾燥速率極低，此與本實驗也有相同的趨勢。

為了瞭解水分乾燥和時間之關係，並推導適合之乾燥動力學模型，因此先透過乾燥曲線推算三種不同冷凍乾燥方式到達10%水分含量時需要多少時間，並且以無因次水分含量和時間進行作圖(圖二)，無因次水分含量以 $(M - M_e) / (M_i - M_e)$ 表示，其中M、 M_e 和 M_i 分別為隨時間變化的水分含量、平衡時的水分含量及初始水分含量，全部皆以乾基表示，且假設 M_e 的值很小可忽略，因此整體公式可簡略為水分比率



圖二 100 g松露黑豆醬油在不同冷凍乾燥方式下無因次水分含量的變化

Fig. 2. The changes of the dimensionless moisture content of 100 g truffle black soybean soy sauce during different freeze-drying.

(moisture ratio, MR)的公式可為 $MR = M/M_i$ 。

乾燥牽涉熱量傳送和質量傳送兩部分，在乾燥初期，熱可以提供水分蒸發，且水氣也可傳送至食品外，故會呈現恒率乾燥的情形，然而在乾燥後期常因為食品靠外圍的組織因為水分蒸發而成為空洞，造成熱傳導的阻力加大，而無法持續迅速將熱傳至食品內部含水分的部分，使其吸熱而成水蒸氣，故造成乾燥速率減緩的情形。Doymaz等⁽⁴⁹⁾曾整理實驗數據所做的幾種常見的乾燥動力學的公式，此是將MR和乾燥時間(t)的實驗，常見的乾燥動力學模型有Lewis： $MR = \exp(-kt)$ ，Henderson and Pabis： $MR = a \exp(-kt)$ ，Logarithmic： $MR = a \exp(-kt) + c$ ，Page： $MR = a \exp(-kt^n)$ 和Parabolic： $MR = a + bt + ct^2$ 等模型，其中a、b、c和k皆為常數。其中並未出現只有恒率乾燥的線性乾燥動力學模型：

表一 不同冷凍乾燥方式之乾燥模型推導

Table 1. Derivation of drying models for different freeze-drying methods

Model Name	Model	Dry Method	Equation	R ²
Lewis	MR = exp(-kt)	FD	$y = e^{-0.008x}$	0.9882
		IRFD	$y = e^{-0.011x}$	0.9883
		MWFD	$y = e^{-0.01x}$	0.9053
Henderson and Pabis	MR = a exp(-kt)	FD	$y = 1.119e^{-0.009x}$	0.9917
		IRFD	$y = 1.1355e^{-0.011x}$	0.9924
		MWFD	$y = 1.3465e^{-0.012x}$	0.9312
Linear	MR = kt + b	FD	$y = -0.0026x + 0.8368$	0.9104
		IRFD	$y = -0.0034x + 0.8644$	0.9186
		MWFD	$y = -0.004x + 0.9643$	0.9860

MR=a+kt。

表一為將MR與時間作圖，並透過不同乾燥模型進行匹配，首先是線性方程式，公式為MR=a+kt，FD、IRFD及MWFD經過運算後所得的R²分別為0.9104、0.9186及0.9860。使用Lewis方程式進行運算，公式為MR = exp(-kt)，三種乾燥方法之R²分別為0.9882、0.9883及0.9053。使用Henderson and Pabis方程式進行運算，公式為MR = a exp(-kt)，三種乾燥方式之R²分別為0.9917、0.9924及0.9312。綜合上述運算之結果可以發現，MWFD之乾燥曲線較符合線性，而FD及IRFD則較符合Henderson and Pabis，此說明MWFD屬於恆率乾燥期，乾燥速度快，而沒有傳統棚板式冷凍乾燥的熱傳障礙。因為傳統冷凍乾燥過程，由於靠近樣品表面的冰晶吸熱而昇華，所造成空洞組織的熱傳導係數更較原來固態冰晶低，而阻礙將棚板的熱傳至樣品內部，則延長乾燥時間，呈現減率乾燥期。

為了解在減率乾燥期時物品的擴散係數(D_{eff})，因此參考⁽⁴⁹⁾使用Fick's second law： $\ln(MR) = \ln(8/\pi^2) - (\pi^2/4) ((D_{eff} \times t)/L^2)$ ，其中L為樣品厚度的一半，若將ln(MR)和時間t作線性迴歸，斜率為 $-(\pi^2 D_{eff}/(4L^2))$ ，故可進行計算求得擴散係數(表二)，本實驗中樣品為100 g，厚度約為0.2 cm，FD、IRFD及MWFD三者的擴散係數分別為 3.12×10^{-6} 、 3.93×10^{-6} 及 $3.76 \times$

10^{-6} ，三者的R²分別為0.9629、0.9632及0.8559，由於MWFD在乾燥過程中皆屬於恆率乾燥，因此R²較低，不適用此公式進行擴散係數的計算，不過可以看到IRFD及MWFD兩者的擴散係數皆大於FD，說明了透過改變熱源的供給方式可以有效的改善傳統凍乾的熱傳問題，加速其乾燥效率。進而縮短乾燥時間。

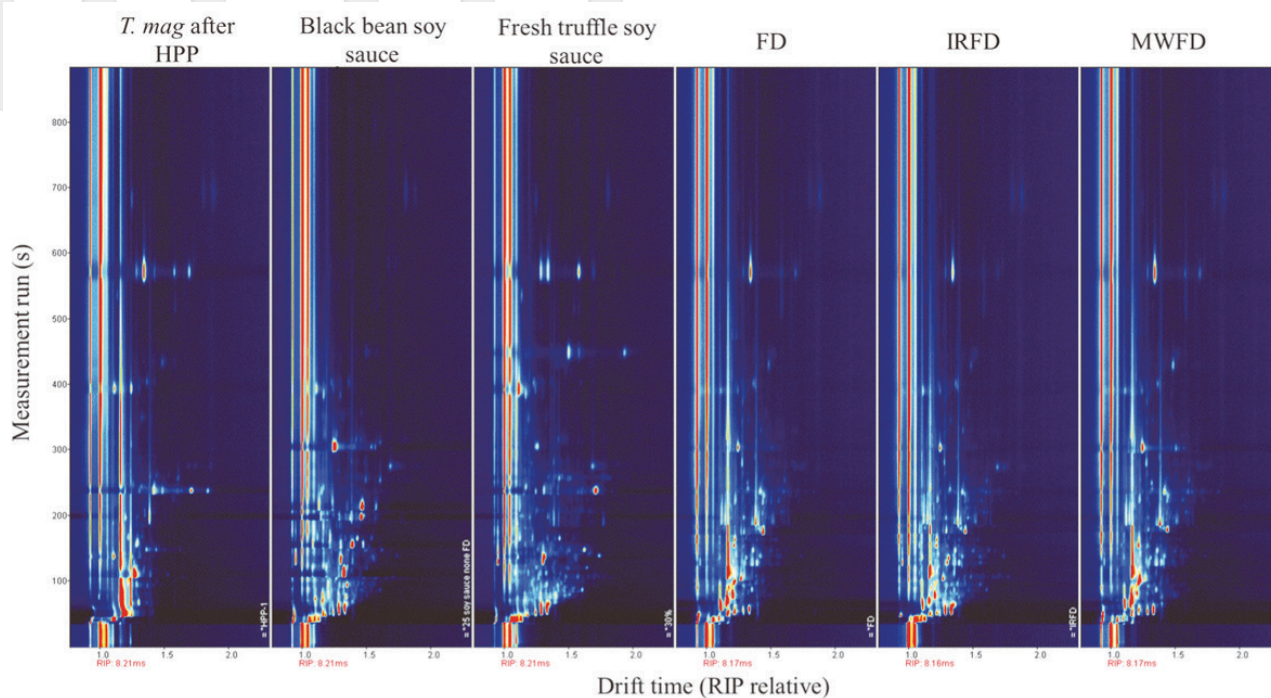
二、不同冷凍乾燥方法對白松露醬油粉香氣之影響

將三種不同冷凍乾燥方式所製成的松露醬油粉以GC-IMS進行香氣的分析，並與單純的白松露固態發酵產物、黑豆醬油以及未乾燥的松露黑豆醬油進行比較。圖譜當中每個化合物會以紅點的方式呈現，當顏色呈現黃色或紅色表示濃度較高，反之呈現淡藍色或是深藍色表示化合物濃度較低甚至沒有。圖三為不同冷凍乾燥方式之松露醬油粉香氣指紋圖譜，其中松露固態發酵產物與黑豆醬油兩者在混合前香氣有明顯不同，將其混合後及未乾燥前的松露醬油的香氣指紋圖譜則較接近黑豆醬油，此次配方是將30%松露固態發酵產物和70%黑豆醬油混合，故醬油香氣較松露固態發酵產物濃厚。經過不同冷凍乾燥方式乾燥後的松露醬油粉，其圖譜輪廓大致相同，其中FD及MWFD有幾個區域

表二 不同冷凍乾燥方式之水分擴散率

Table 2. Moisture diffusivity for different freeze-drying methods

Dry Method	Linear equation	R ²	Moisture diffusivity (D _{eff}) (×10 ⁻⁶)
FD	$y = -0.0077x - 0.21$	0.9629	3.12
IRFD	$y = -0.0097x - 0.21$	0.9632	3.93
MWFD	$y = -0.0093x - 0.21$	0.8559	3.76



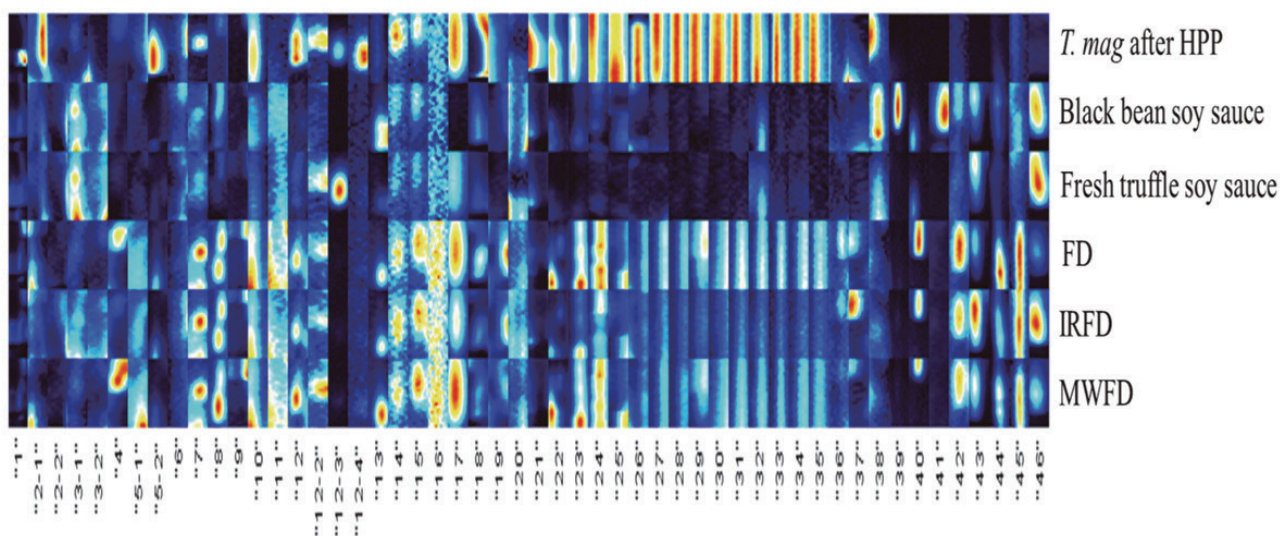
圖三 不同冷凍乾燥方法的松露醬油粉末之香氣化合物指紋圖譜

Fig. 3. Aroma fingerprints of truffle soy sauce powders by different freeze-drying method.

顏色較深，但是可以發現IRFD則有較多淡藍色的區域。

為了瞭解松露香氣是否能夠經由三種不同冷凍乾燥後有所保留，因此進一步套用松露醬油粉的香氣模板進行分析(圖四)，可以發現純黑豆醬油與剛混合但未乾燥的松露黑豆醬油較為接近，表示在液態時醬油的味道較為濃郁而掩蓋了松露固態發酵產物的氣味，所以松露黑

豆醬油未乾燥前，松露固態發酵產物香氣較不明顯，經由冷凍乾燥後所製成粉末後則較能凸顯松露的氣味，圖中則可明顯的看出淡淡的光點，如編號21-35的香氣，這些氣味皆出現於白松露固態發酵產物之中，表示乾燥後能較為明顯的感受到這些氣味，此三種冷凍乾燥方式大致上指紋非常相似。當中FD以編號40、42及44三個氣味較為突出，IRFD在編號37、43及46

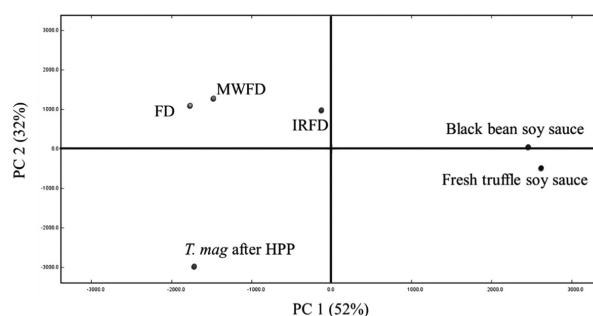


圖四 不同冷凍乾燥方法的松露醬油粉末之特徵香氣化合物指紋圖譜

Fig. 4. The characteristic aroma fingerprints of truffle soy sauce powders by different freeze-drying method.

的香氣上較為突出。MWFD編號以4、13及17的香氣較其他兩者乾燥法突出。

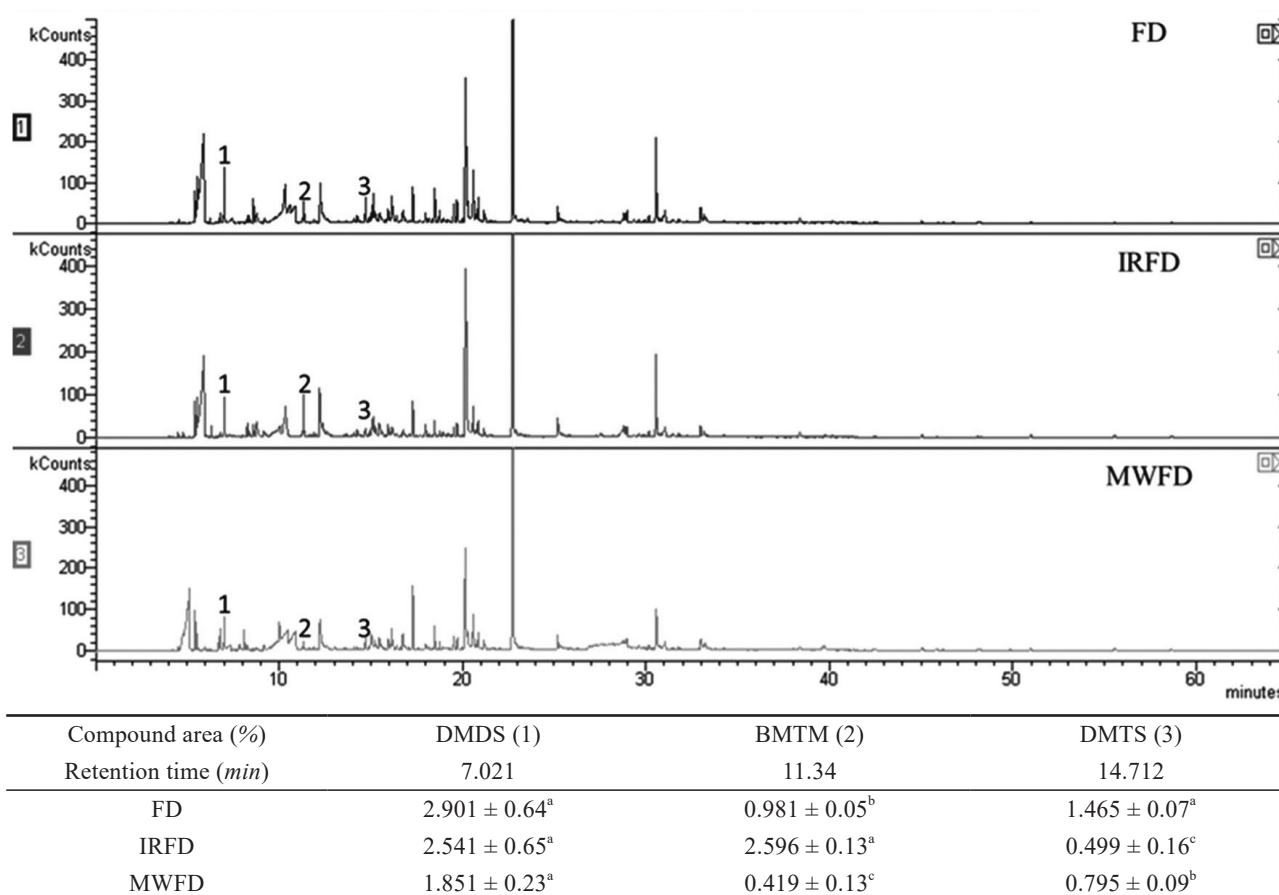
進一步透過主成分分析PCA (圖五) 分析可以將上述各個樣品進行分類，當兩點之間越接近表示其兩者香氣較為相似，圖中可以發現PC1及PC2分別為52及32%合計整體貢獻度為84%，其中白松露固態發酵產物單獨落在第三象限，純黑豆醬油落在第一象限，白松露固態發酵產物與醬油混合後落在第四象限，由圖中可以發現其與純黑豆醬油的香氣十分接近，表示混合但未乾燥前其氣味較為接近黑豆醬油。經由三種不同冷凍乾燥的松露醬油粉末皆落在第二象限，表示經由乾燥後香氣與乾燥前有明顯不同，乾燥過程雖亦可能造成松露醬油的香氣流失和變化，但經由醬油中的水分蒸散，可提升松露的香氣，當中又以FD與MWFD兩者較為接近，而從PCA分析結果也可以知道乾燥白松露醬油粉會與原先未經乾燥的白松露固態發酵產物的香氣輪廓較為接近，此可使白松露醬油粉產品較具特殊松露的香氣。



圖五 不同冷凍乾燥方法的松露醬油粉末之主成分分析

Fig. 5. Principal component analysis of truffle soy sauce powders by different freeze-drying method.

另一方面以GC-MS進行香氣成分的分析，由於在松露發酵過程當中添加甲硫胺酸作為前驅物，因此後續以硫化物作為主要偵測標的，當中以相對面積進行表示，圖六中可以看出三種不同乾燥方式的總離子圖大致上非常相近，經由分析得知DMS在三種冷凍乾燥方式皆無檢



圖六 不同冷凍乾燥方法之松露醬油粉末的GC-MS圖譜

Fig. 6. GC-MS spectra of truffle soy sauce powders by different freeze-drying method.

出，而在DMDS的含量則以FD的 $2.901 \pm 0.64\%$ 最高，IRFD次之，MWFD最低，另外在DMTS的部分也可以看到以FD的 $1.465 \pm 0.07\%$ 最高，MWFD的 0.795 ± 0.09 次之，而IRFD最低，因此推斷在GC-IMS指紋圖譜當中濃度較高的區域可能屬於硫化物的部分，然而可以發現在白松露特徵香氣BMTM的含量是以IRFD的含量最高為 2.596 ± 0.13 ，高於FD及MWFD。

Kraujalyte等⁽⁵⁰⁾使用冷凍乾燥進行速溶紅茶的製作，當中發現比起新鮮紅茶其總揮發性成分由60種下降至55種，但相比較噴霧乾燥的47種來說，雖然冷凍乾燥仍會造成揮發性成分的散失，但保留效果仍較噴霧乾燥好。Cao等⁽⁵¹⁾透過微波冷凍乾燥不僅能縮短傳統冷凍乾所需的時間，另外也能夠提升大麥乾草的風味。

三、不同冷凍乾燥方法對白松露黑豆醬油粉品質之影響

表三為三種不同冷凍乾燥所製成的白松露黑豆醬油粉之品質分析，在水分含量方面，FD與IRFD分別為 8.21 ± 0.04 及 $7.26 \pm 0.08\%$ ，而MWFD的水分含量最高為 $13.49 \pm 0.04\%$ ，雖然三者皆是達乾燥重量後才取出，但由於在MWFD的20 W微波功率針對100 g樣品仍太強，因為冰晶和水的損失因子(ϵ'')分別0.0029和12.48⁽⁵²⁾，故在秤重過程中容易融化，雖然進到乾燥腔體後會

持續抽真空，且壓力能持續下降至0.1 torr，讓其降低至冷凍溫度，並以昇華的方式繼續進行乾燥，但由於反覆凍結及解凍可能導致其結構產生破壞，因此造成乾燥完成取出後在短時間馬上吸濕。在水活性方面以IRFD為最低的 0.344 ± 0.004 ，而MWFD為最高 0.548 ± 0.002 ，它們的水活性都降至0.7以下，可以儲藏。另外FD、IRFD及MWFD三種乾燥法之假密度分別為 0.527 ± 0.020 、 0.505 ± 0.001 及 0.541 ± 0.01 g/mL，表示此冷凍乾燥白松露醬油粉末具有高孔隙，未來作為調味料容易復水。

在顏色方面以IRFD所製成的白松露醬油粉末亮度值最高為 79.65 ± 1.74 ，而FD次之為 76.48 ± 1.21 ，MWFD最低為 52.39 ± 0.49 ，紅色值則是以MWFD最高為 9.68 ± 0.02 ，FD次之為 7.52 ± 0.41 ，IRFD最低為 6.40 ± 0.05 。從照片也可以明顯看出MWFD的顏色最深(表三)。此亦說明針對100 g的冷凍白松露醬油，利用20 W微波功率的MWFD的功率可能仍太大，且隨著冷凍乾燥的進行，樣品的介電特性會隨著水分含量的改變，會導致乾燥後期能量過大，進而影響松露醬油粉的顏色，而IRFD雖然採用的紅外線功率為50 W，但因其程序控制為每加熱1 s會暫停20 s因此由升溫曲線當中可以看到，樣品初期溫度的升溫是較和緩的，相比MWFD雖然較低溫，但由於微波啟動後則持續供應，導致樣品表面溫度在乾燥初期則呈現明顯上升。

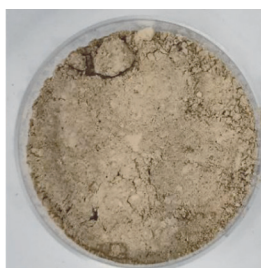
Lao等⁽⁴⁵⁾將羽衣甘藍酸奶熔體(kale

表三 不同冷凍乾燥方式之松露醬油粉之水分含量、水活性、假密度及色澤分析

Table 3. Moisture content, water activity, bulk density and color analysis of truffle soy sauce powders by different freeze-drying method

Drying method		FD	IRFD	MWFD
Moisture (%)		8.21 ± 0.04^b	7.26 ± 0.08^c	13.49 ± 0.04^a
Water activity		0.398 ± 0.002^b	0.344 ± 0.004^c	0.548 ± 0.002^a
Bulk density (g/mL)		0.527 ± 0.020^a	0.505 ± 0.001^a	0.541 ± 0.01^a
Color	L*	76.48 ± 1.21^b	79.65 ± 1.74^a	52.39 ± 0.49^c
	a*	7.52 ± 0.41^b	6.40 ± 0.05^c	9.68 ± 0.02^a
	b*	23.93 ± 0.66^a	21.91 ± 0.13^b	23.24 ± 0.22^a

Picture



Means \pm S.D. (n = 3) in each row followed by different letters were significantly difference ($p < 0.05$).

yoghurt melts)使用FD與IRFD進行冷凍乾燥後測定其色澤，在亮度值方面兩者無顯著差異。陳等⁽⁴⁶⁾分別使用FD與MWFD進行猴頭菇的乾燥，在亮度值方面兩者分別為65.91及53.05，其中微波凍乾會低於傳統凍乾，Duan等⁽⁵³⁾發現當香菇隨著微波冷凍乾燥的進行，明亮度會呈現下降的情形，而且隨著功率提升會造成更明顯的下降。Duan等⁽⁵⁴⁾發現雖然傳統凍乾比起微波冷凍乾燥需耗費更多的時間，然而樣品具有較高的亮度，透過階段性的調降功率，不僅可以達到快速乾燥外也能使樣品的明亮度與傳統凍乾相比無顯著差異。根據前人的研究經驗發現，使用IRFD及MWFD都可以提升白松露黑豆醬油的乾燥速率，然而微波功率過高會導致樣品的明亮度下降，與本實驗結果有相同趨勢。

結 論

將100 g冷凍白松露黑豆醬油分別使用FD、IRFD及MWFD進行凍乾，並繪製乾燥曲線，了解乾燥實際所需的時間，並推算其乾燥模型，以IRFD及MWFD較FD可分別節省90及130 min。且在乾燥動力學模型上，FD及IRFD較符合Henderson and Pabis方程式，而MWFD較符合線性方程式，乾燥過程皆處於恆率期，而在減率期的水分擴散率方面IRFD會高於FD，說明透過紅外線作為熱源可以避免熱傳阻礙，使乾燥效率提升。水分方面FD、IRFD及MWFD的白松露黑豆醬油粉末分別為 8.21 ± 0.04 、 7.26 ± 0.08 及 $13.49 \pm 0.04\%$ ，其水活性方面分別為 0.398 ± 0.002 、 0.344 ± 0.004 及 0.548 ± 0.002 。白松露黑豆醬油粉末的顏色以IRFD具有最大明亮度值為 79.65 ± 1.74 ，而MWFD最低為 52.39 ± 0.49 。白松露黑豆醬油粉末的香氣分析，以GC-IMS分析得知未乾燥的松露醬油粉與純黑豆醬油氣味較為接近，而冷凍乾燥後的香氣與純松露固態發酵產物之香氣則較為接近。進一步以GC-MS分析其含硫化合物，在DMS方面三者乾燥方式皆無偵測到，而在DMDS方面三者無顯著性差異，白松露特徵香氣BMTM則以IRFD最高。整體而言，白松露黑豆醬油使用IRFD及MWFD可縮短冷凍乾燥的時間且保有松露的香氣。

謝 誌

感謝科技部MOST 109 2221-E-197-019「不同冷凍乾燥方法對松露醬油粉之香氣影響」計畫之經費支持。紀元農莊吳慶忠先生提供黑豆醬油

配方和製程資料，國立宜蘭大學生物技術和動物科技學系陳裕文教授提供GC-IMS設備分析香氣，國立宜蘭大學米食亮實驗室提供超高壓設備以供松露固態發酵產物殺菌，農產加值打樣中心提供紅外線冷凍乾燥設備。

參 考 文 獻

- (1) C. Bach, P. Beacco, P. Cammaletti, Z. Babel-Chen, E. Levesque, F., Cotton, C. Todesco, B. Robin and C. Murat: First production of Italian white truffle (*Tuber magnatum Pico*) ascocarps in an orchard outside its natural range distribution in France. *Mycorrhiza*, **31**(3): 383-388 (2021).
- (2) 鄭達鴻：酸鹼值對液態深層醱酵生產義大利白松露多醣體之影響及其抗氧化特性研究。明新科技大學化學工程與材料科技系碩士學位論文。新竹，臺灣 (2015)。
- (3) 胡弘道、王亞男、劉啟福：溫度及pH對臺灣塊菌與印度塊菌菌落在洋菜培養基上生長之效應。中華林學季刊，**41**(1): 43-58 (2008)。
- (4) 葉瓊文：應用義大利白松露內生菌與灰白松露生產胞外多醣體和總三萜之研究與其代謝物之鑑定。國立中興大學化學工程學系博士學位論文。臺中，臺灣 (2015)。
- (5) 徐翌玲、陳淑德：紳士塊菌液態發酵穀物之抗氧化性研究。台灣農業化學與食品科學，**55**(3, 4): 153-164 (2017)。
- (6) 陳淑德、徐翌玲：松露固態發酵產物及其製造方法。中華民國專利號：I659100 (2019)。
- (7) 徐翌玲：紳士塊菌發酵穀物的製程和抗氧化性質之研究。國立宜蘭大學食品科學系碩士學位論文。宜蘭，臺灣 (2016)。
- (8) R. Splivallo and C. Maier: Production of natural truffle flavours from truffle mycelium. U.S. Patent No. 9,277,760 Apr. 8, 2016.
- (9) M. Vahdatzadeh and R. Splivallo: Improving truffle mycelium flavor through strain selection targeting volatiles of the Ehrlich pathway. *Sci. Rep.*, **8**: 9304 (2018).
- (10) 陳茗萱：紳士塊菌固態發酵產物之安全性評估及揮發性有機化合物研究。國立宜蘭大學食品科學系碩士學位論文。宜蘭，臺灣 (2018)。
- (11) 黃翊庭：白松露特徵香氣合成及松露醬在鹽麴米麵包之研究。國立宜蘭大學食品科學系碩士學位論文。宜蘭，臺灣 (2019)。
- (12) W. Wang, Y. Jiang and W. Zhou: Characteristics of soy sauce powders spray-dried using dairy whey proteins and maltodextrins as drying aids. *J. Food Eng.*, **119**: 724-730 (2013).
- (13) N, X. Hoang, S. Ferng, C, H. Ting, R. Y. Y. Chiou and C, K. Hsu: Optimizing the initial moromi fermentation conditions to improve the quality of soy sauce. *LWT*, **74**: 242-250 (2016).
- (14) W. Wang and W. Zhou: Characterization of spray-dried soy sauce powders using maltodextrins as carrier. *J. Food Eng.*, **109**: 399-405 (2012).
- (15) W. Wang and W. Zhou: Water adsorption and glass transition of spray-dried soy sauce powders using maltodextrins as carrier. *Food Bioproc. Tech.*, **6**: 2791-2799 (2013).
- (16) 李盛晏、王廣耀：香菇保健醬油的生產工藝。中國調味品，**9**: 34-36 (2006)。

- (17) 李娜：褐蘑菇風味醬油的工藝研究。《中國釀造》，**17**: 76-77 (2008)。
- (18) 李西騰：杏鮑菇醬油生產工藝的研究。《中國調味品》，**39**(11): 75-78 (2014)。
- (19) 王健銘：添加茶葉對釀造醬油品質之影響。國立臺灣海洋大學食品科學系碩士學位論文。基隆。臺灣 (2012)。
- (20) 趙豐麗、林嚴：北冬蟲夏草保健醬油的研製。《中國釀造》，**9**: 75-77 (2006)。
- (21) 江森、劉晗、田禹涵、何云平、江潔：靈芝的研究現況及其在調味品中的應用。《中國調味品》，**8**: 4-8 (2011)。
- (22) 李林波、邊紅杰、崔建東：蛹蟲草保健醬油的工藝研究。《中國調味品》，**41**(7): 100-103 (2016)。
- (23) 劉曉晨、鄭姣姣、李永歌：生產工藝對發酵醬油粉色彩澤影響的研究。《中國調味品》，**41**(11): 114-117 (2016)。
- (24) W. Wang, C. Dufour and W. Zhou: Impacts of spray-drying conditions on the physicochemical properties of soy sauce powders using maltodextrin as auxiliary drying carrier. *CyTA. J. Food*, **13**(4): 548-555 (2015).
- (25) S. Bhatta, T. Stevanovic Janezic and C. Ratti: Freeze-drying of plant-based foods. *Foods*, **9**(1): 87 (2020).
- (26) 羅瑞明、李亞蕾、白傑、周玉霞：蘋果冷凍乾燥過程的優化及最佳工藝條件的確定。《寧夏大學學報(自然科學版)》，**26**(3): 246-250 (2005)。
- (27) 鄭霞、萬江靜、高振江、肖紅偉、潘忠禮、馬海樂、唐明祥、姚雪東：紅外乾燥技術在果蔬加工中的研究現狀與展望。《江蘇農業科學》，**43**(10): 1-6 (2015)。
- (28) H. C. Wang, M. Zhang and B. Adhikari: Drying of shiitake mushroom by combining freeze-drying and mid-infrared radiation. *Food Bioprod. Process.*, **94**: 507-517 (2015).
- (29) L. Qiu, M. Zhang, B. Bhandari and B. Wang: Effects of infrared freeze drying on volatile profile, FTIR molecular structure profile and nutritional properties of edible rose flower (*Rosa rugosa* flower). *J. Sci. Food Agric.*, **100**(13): 4791-4800 (2020).
- (30) M. Maskan: Microwave/air and microwave finish drying of banana. *J. Food Eng.*, **44**: 71-78 (2000).
- (31) E. G. Silva, R. S. Gomez, J. P. Gomes, W. P. Silva, K. Y. Porto, F. D. Rolim, J. E. F. Carmo, R.O. Andrade, I. B. Santos, R. A. A. Sousa, D. D. S. Diniz, M. C. A. Aragão and A. G. Lima: Heat and mass transfer on the microwave drying of rough rice grains: An experimental analysis. *Agriculture*, **11**(1): 8 (2021).
- (32) 李瑞杰、張慤、孫金才：冷凍乾燥與後續真空微波聯合乾燥開發草莓休閒食品。《食品與生物技術學報》，**28**(4): 456-461 (2009)。
- (33) 段續、張慤：甘藍微波冷凍乾燥工藝與殺菌特性。《食品與生物技術學報》，**26**(5): 21-24 (2007)。
- (34) R. Wang, M. Zhang and A. S. Mujumdar: Effect of osmotic dehydration on microwave freeze-drying characteristics and quality of potato chips. *Dry. Technol.*, **28**(6): 798-806 (2010).
- (35) X. Duan, M. Zhang, A. S. Mujumdar and S. Wang: Microwave freeze drying of sea cucumber (*Stichopus japonicus*). *J Food Eng.*, **96**(4): 491-497 (2010).
- (36) X. L. Gao, C. Cui, H. F. Zhao, M. M. Zhao, L. Yang and J. Y. Ren: Changes in volatile aroma compounds of traditional Chinese-type soy sauce during moromi fermentation and heat treatment. *Food Sci. Biotechnol.*, **19**(4): 889-898 (2010).
- (37) S. Kaneko, K. Kumazawa and O. Nishimura: Comparison of key aroma compounds in five different types of Japanese soy sauces by aroma extract dilution analysis (AEDA). *J. Agric. Food Chem.*, **60**(15): 3831-3836 (2012).
- (38) 林巧姿：感官品評分析之運用-醬油風味描述語之建置及風味特性分析。國立高雄餐旅大學餐飲創新研發碩士學位學程碩士論文。高雄。臺灣 (2012)。
- (39) 杜超、戚軍、蔡瑩瑄、張浩、張慶永、劉登勇：反覆燉煮雞湯中揮發性物質的指紋圖譜分析。《食品工業科技》，**41**(21): 246-252 (2020)。
- (40) 王熠瑤、張丞彥、孫俊、常亞飛、呂飛、丁玉庭、周緒霞：基於GC-IMS技術分析糙米儲藏過程中風味物質變化。《食品與發酵工業》，**46**(6): 250-255 (2020)。
- (41) 吾蔚蔚、龍傳南、崔晶晶：基於GC-IMS分析紅曲霉發酵產生的風味物質。《江西科技師範大學學報》，**6**: 65-70 (2002)。
- (42) 林良靜、古汶玉、甘忠宏、方田、馮培琳、高向陽：GC-IMS評價雙螺桿擠壓處理對香菇柄揮發性成分的影響。《食品工業科技》，**41**(18): 257-262 (2020)。
- (43) P. Diaz, E. Ibáñez, F. J. Senorans and G. Reglero: Truffle aroma characterization by headspace solid-phase microextraction. *J. Chromatogr. A*, **1017**(1-2): 207-214 (2003).
- (44) X. F. Wu, M. Zhang and B. Bhandari: A novel infrared freeze drying (IRFD) technology to lower the energy consumption and keep the quality of *Cordyceps militaris*. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, **54**: 34-42 (2019).
- (45) Y. Lao, M. Zhang, S. Devahastin and Y. Ye: Effect of combined infrared freeze drying and microwave vacuum drying on quality of kale yoghurt melts. *Dry. Technol.*, **38**(5-6): 621-633 (2020).
- (46) 陳慶真、陳緻宇、陳淑德：微波冷凍乾燥對猴頭菇品質及抗氧化能力之影響。《台灣農業化學與食品科學》，**51**(3): 133-140 (2013)。
- (47) 黃琮祐：微波冷凍乾燥牛樟芝及微波殺菌牛樟芝固態發酵產物之研究。國立宜蘭大學食品科學系碩士學位論文。宜蘭。臺灣 (2012)。
- (48) A. Chen, G. E. Achkar, B. Liu and R. Bennacer: Experimental study on moisture kinetics and microstructure evolution in apples during high power microwave drying process. *J. Food Eng.*, **292**: 110362 (2021).
- (49) I. Doymaz, A. S. Kipcak and S. Piskin: Microwave drying of green bean slices: Drying kinetics and physical quality. *Czech. J. Food Sci.*, **33**(4): 367-376 (2015).
- (50) V. Kraujalytė, E. Pelvan and C. Alasalvar: Volatile compounds and sensory characteristics of various instant teas produced from black tea. *Food Chem.*, **194**: 864-872 (2016).
- (51) X. Cao, M. Zhang, A. S. Mujumdar, Q. Zhong and Z. Wang: Effect of microwave freeze drying on quality and energy supply in drying of barley grass. *J. Sci. Food Agric.*, **98**(4): 1599-1605 (2018).
- (52) R. P. Singh and D. R. Heldman: Introduction to Food Engineering. 5th edition. pp. 396. ELSEVIER, Netherlands (2013).
- (53) X. Duan, W. C. Liu, G. Y. Ren, L. L. Liu and Y. H. Liu: Browning behavior of button mushrooms during microwave freeze-drying. *Dry. Technol.*, **34**(11): 1373-1379 (2016).
- (54) X. Duan, G. Y. Ren and W. X. Zhu: Microwave freeze drying of apple slices based on the dielectric properties. *Dry. Technol.*, **30**(5): 535-541 (2012).