

文章编号 :1009-038X(2000)03-0236-04

碳水化合物对浓缩橙汁的玻璃化 转变温度和粘度的影响*

徐 斐 , 戴 军 , 王 璋 , 许时婴
(无锡轻工大学食品学院 , 江苏无锡 214036)

摘 要 :研究了浓缩橙汁中的碳水化合物组成以及它们对产品的玻璃化转变温度和粘度的影响。由压榨工艺和酶法工艺制备的浓缩橙汁在含量较少的大分子碳水化合物的组成上存在明显差异,而在含量占优势的低分子量化化合物的组成上却很相似。两种橙汁的玻璃化转变温度相近,但酶法工艺所制得橙汁的粘度明显高于前者。添加平均相对分子质量为 3 600 的麦芽糊精 M040 能提高浓缩橙汁的玻璃化转变温度,但幅度不大,而产品的粘度却能显著上升。

关键词 :浓缩橙汁 ; 碳水化合物 ; 玻璃化转变 ; 粘度

中图分类号 :S666.4

文献标识码 :A

Effects of Carbohydrates on Glass Transition Temperature and Viscosity of Concentrated Orange Juice

XU Fei , DAI Jun , WANG Zhang , XU Shi-ying

(School of Food Science and Technology , Wuxi University of Light Industry , Wuxi 214036)

Abstract : The composition of carbohydrates in concentrated orange juices (COJ) and its effects on glass transition temperature and viscosity of the products were investigated. Concentrated orange juices obtained by two different treatments were different in the constituents of high molecular weight (Mw) carbohydrates, which were the minorities of the total solids of COJ. However, they resembled in the constituents of low Mw compounds, which were overwhelming majorities of the total solids of COJ. This made that the two kinds of juices were similar in glass transition temperature, but viscosity of COJ produced by enzymatic process was higher than that of COJ produced by squeezing. Maltodextrin M040 with an average molecular weight of 3600 was added to increase the glass transition temperature of COJ, but the increasing extent was not significant, however, the viscosity of COJ increased obviously.

Key words : concentrated orange juice ; carbohydrates ; glass transition ; viscosity

许多食品中的物理化学变化是受其体系中分子流动性的大小控制的。将一种食品进行冷却时,

其中的无定形区会在某一温度下由橡胶态转变为玻璃态,此变化即为玻璃化转变^[1]。对于冷冻食品

* 收稿日期 :1999-11-09 ; 修订日期 :2000-03-04.

作者简介 :徐斐 (1972 年 10 月生),女,江西南昌人,工学博士。

体系,发生这一变化时的温度称为最大冷冻浓缩时的玻璃化转变温度(T_g')。当温度低于 T_g' 时,食品体系中的分子流动性以及许多引起质量劣变的反应都受到有效的抑制^[1-3]。浓缩橙汁的 T_g' 随其组成成分的不同而不同,通常在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间^[1-3]。而它的储藏温度一般为 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$,远高于其 T_g' 。因此,在浓缩橙汁的储藏过程中,产品的风味和色泽会逐渐发生劣变,使品质下降。当提高储藏温度或延长储藏时间,这些变化会加剧。曾有人研究发现,对于由麦芽糊精、赖氨酸和木糖组成的食品模拟体系,体系的储藏温度与其玻璃化转变温度的差值($\Delta T = T_{\text{储}} - T_g'$)越大,非酶褐变速率就越快^[4]。若能提高食品体系的玻璃化转变温度,那么在同一储藏温度下 ΔT 下降,非酶褐变的速率亦随之减慢。因此,有人往蔗糖水溶液中添加各种大分子胶(一般为多糖或蛋白质),试图提高整个三元体系(大分子:小分子糖:水)的 T_g' ,得到的效果是显著的^[5]。作者对橙汁中的碳水化合物进行了分析,探讨了碳水化合物组成对浓缩橙汁的玻璃化转变温度的影响,并在橙汁中添加了相对分子质量约在 3 600 左右的麦芽糊精 M040,试图提高产品的玻璃化转变温度,以缩小 ΔT ,降低分子流动性,进而抑制浓缩橙汁在储藏过程中发生的褐变等不良反应。

1 材料与方法

1.1 材料

浓缩压榨橙汁 压榨工艺制备,冷冻储藏^[5];浓缩酶法橙汁 酶法工艺制备,冷冻储藏^[5];麦芽糊精 M040 Grain Processing Corp 提供。

1.2 分析方法

1.2.1 碳水化合物的初步分析 将 65% 浓缩汁(约 15 g)加水稀释到 12% 左右并高速分散,然后添加无水乙醇至溶液中的乙醇体积分数达到 80%(添加时,须不时地振荡以避免局部乙醇体积分数过高),离心分别得到沉淀和乙醇上清液,沉淀再用 80% 乙醇洗两遍,最后离心收集沉淀,所得上清液与前次合并^[6]。采用酚-硫酸法^[7]分别对浓缩汁及以上得到的沉淀和上清液进行碳水化合物分析。

1.2.2 大分子碳水化合物的分子量分布 浓缩橙汁经乙醇处理,离心所得的沉淀用 0.1 mol/L 的 NaNO_3 溶液(HPLC 的流动相)分散并在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保温 1.0 h,然后定容 50 mL,在 3 500 r/min 下离心 10 min,上清液经微孔膜($0.45\text{ }\mu\text{m}$)过滤后进样。分析条件如下:

柱子:Ultrahydrogel Linear($D\text{ }7.8\text{ mm} \times 300\text{ mm}$)美国 Waters 公司产品。

流动相:0.1 mol/L NaNO_3 ;流速:0.9 mL/min 柱温:45 $^{\circ}\text{C}$ 池温:37 $^{\circ}\text{C}$ 进样量:20 μL 。

R_f (保留时间)与 M_w (相对分子质量)的关系式: $\lg M_w = -0.459R_f + 13.013$

该关系式是根据测定若干个已知相对分子质量物质的保留时间得到的。

1.2.3 低分子量碳水化合物分析 浓缩橙汁经乙醇处理后离心得到上清液,除去上清液中的乙醇,加水(HPLC 的流动相)定容,经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔膜过滤后进样。分析条件如下:

柱子:Sugarpak;流动相:纯水($72\text{ }^{\circ}\text{C}$);柱温:90 $^{\circ}\text{C}$;流速:0.5 mL/min;池温:40 $^{\circ}\text{C}$;进样量:20 μL 。

1.2.4 玻璃化转变温度测定 用液氮作制冷剂,采用差示扫描量热仪(DSC7 型,美国 PE 公司)测定浓缩橙汁的玻璃化转变温度^[8]。扫描过程如下:25 $^{\circ}\text{C} \rightarrow -80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 扫描速率为 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; $-80\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 扫描速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; $-25\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 扫描速率为 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处保持 1 h; $-60\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 扫描速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,取最后扫描的数据。

1.2.5 粘度分析 采用 Haake viscometers(Rotovisco RV 12, HAAKE 公司)旋转式粘度计对浓缩橙汁的粘度进行分析。使用 PK1(0.5°)转子,剪切速率的变化范围为 $0 \sim 128\text{ min}^{-1}$,操作温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与分析

2.1 浓缩橙汁中碳水化合物的初步分析

表 1 中的数据表明,100 g 的 65% 浓缩橙汁中绝大部分固形物是碳水化合物。自然压榨的橙汁中,约 94% 的固形物是碳水化合物,而浓缩酶法橙汁中,只有 87% 的固形物是碳水化合物。造成此差异的原因是两种橙汁的加工工艺不同^[5]或者是由于两种橙汁的碳水化合物的组成不尽相同。浓缩酶法橙汁中含有较多碳水化合物的衍生物,可能造成了测量上的误差。浓缩酶法橙汁以全橙为原料,采用酶法工艺制得,而浓缩压榨橙汁是将橙子去皮,压榨而得。酶法工艺中使用的酶制剂属于碳水化合物水解酶,可有效水解植物细胞壁^[9]。因此,采用该工艺能将原料中某些可溶的但较难释放的非碳水化合物带入产品,使得在等量的 65% 浓缩橙汁中碳水化合物含量的下降;同时它亦能将不可溶的碳水化合物降解为可溶的或可悬浮的带入产品,但大部

表 1 浓缩橙汁的碳水化合物分析
Tab.1 Carbohydrate Contents in Concentrated Orange Juices

样 品	碳水化合物质量分数/%			上清液中碳水化合物占 总碳水化合物的比例/%	沉淀中碳水化合物占总 碳水化合物的比例/%
	浓缩橙汁	乙醇处理后的 的上清液	乙醇处理 后的沉淀		
冷冻浓缩压榨橙汁	61.00±0.58	59.61±0.40	0.42±0.07	97.72	0.69
冷冻浓缩酶法橙汁	56.35±0.41	54.61±0.36	0.91±0.07	96.91	1.61

注 :测量值为两次测量的平均结果

分此类降解产物由于相对分子质量偏大 ,不溶于 80%乙醇溶液中.所以 ,酶法产品的上清液中碳水化合物的含量低于压榨产品 ,但沉淀中碳水化合物的含量却远高于后者.从表 1 的数据还可看出 ,沉淀中的碳水化合物占总碳水化合物的比例很小 ,即大分子的碳水化合物在产品中的含量很少.因此 ,影响产品热力学性质的主要物质还是那些低分子量的碳水化合物.

2.2 大分子碳水化合物的分析

将得到的 HPLC 图谱进行分析 ,结果见表 2 和表 3.

表 2 浓缩压榨橙汁的大分子碳水化合物分析表

Tab.2 Carbohydrate macromolecules in COJ produced by squeezing

相对分子质量	图谱对应峰的 峰值相对面积	峰值占总峰 值的比例/%
6.01×10^5	2.4×10^4	4.31
1.24×10^5	6.4×10^4	11.62
2045	4.5×10^4	8.17
96	3.74×10^5	67.38

表 3 浓缩酶法橙汁的大分子碳水化合物分析表

Tab.3 Carbohydrate macromolecules in COJ produced by enzymatic process

相对分子质量	图谱对应峰的 峰值相对面积	峰值占总峰 值的比例/%
1.19×10^5	3.35×10^5	19.79
2195	3.22×10^5	19.04
402	1.0×10^4	0.56
103	8.97×10^5	52.98

将表 2 和表 3 进行比较可看出 ,在大分子碳水化合物的相对分子质量分布上 ,浓缩压榨橙汁和浓缩酶法橙汁之间存在明显差异.后者的相对分子质量在 10^3 ~ 10^6 之间的峰值面积总和(6.57×10^6)远

远高于前者(1.33×10^5),而且在浓缩酶法橙汁中 ,相对分子质量为 60 万左右的部分已消失 ,可见酶法工艺不仅能提高产品中相对分子质量较大部分的含量 ,还能将过高相对分子质量的物质降解.值得注意的是 ,两表中均出现了相对分子质量在 100 左右的部分 ,这可能是因为沉淀中夹带了部分在 80%乙醇中可溶的低分子量成分或者是橙汁中还含有某些能溶于水却不溶于 80%乙醇溶液的小分子非碳水化合物.

2.3 低相对分子质量碳水化合物的分析

将 HPLC 图谱与标准物的图谱相比较 ,得到的结果见表 4.

表 4 上清液中低相对分子质量碳水化合物质量分数的分析

Tab.4 Low M_W Carbohydrate constituents in COJ %					
样品	柠檬酸*	蔗糖	葡萄糖	果糖	合计
浓缩压榨橙汁	7.60	18.51	14.31	13.83	54.25
浓缩酶法橙汁	7.07	14.65	11.80	13.31	46.83

注 :柠檬酸是非碳水化合物 ,因其在橙汁的固形物中含量较高 ,故一并列出

浓缩压榨橙汁和浓缩酶法橙汁经乙醇处理后所得的上清液中的主要成分都是柠檬酸、蔗糖、葡萄糖和果糖.两种橙汁中 4 种物质的质量分数相差不大 ,其总值是前者高于后者.

2.4 浓缩橙汁的粘度分析和 DSC 分析

虽然相对来说 ,浓缩酶法橙汁中大分子碳水化合物的含量远高于浓缩压榨橙汁中的含量 ,但从绝对值来看其含量在两种橙汁中都很低.因此 ,添加麦芽糊精 M040 以提高橙汁中大分子碳水化合物的含量.具体操作如下 ,将酶法橙汁浓缩到适当质量分数 ,用不同添加量的麦芽糊精 M040 使最终固形物质量分数达 65 %左右(添加时 ,应保证 M040 完全溶解).得到一系列 M040 添加量不同的产品 ,与浓缩压榨橙汁和浓缩酶法橙汁一起进行粘度分析和玻璃化转变温度测定.结果见表 5 和表 6.

表 5 浓缩橙汁的玻璃化转变温度

Tab.5 Glass transition temperature of COJ

样品	玻璃化转变 温度/℃	相对误差/ %
浓缩压榨橙汁	- 32.08	1.75
浓缩酶法橙汁	- 32.06	0.33
浓缩酶法橙汁 + 5 % M040	- 32.51	0.56
浓缩酶法橙汁 + 10 % M040	- 32.00	1.03
浓缩酶法橙汁 + 15 % M040	- 29.75	0.78
浓缩酶法橙汁 + 20 % M040	- 28.73	0.81

注 :M040 添加量为 M040 占橙汁的总固形物的百分比.

表 6 不同剪切速率下浓缩橙汁的粘度

Tab.6 Viscosity of COJ at different shear rates mPa·s

样品	剪切速度/s ⁻¹			
	320	640	960	1280
浓缩压榨橙汁	375.65	333.48	301.26	285.63
浓缩酶法橙汁	475.55	371.65	346.34	309.71
浓缩酶法橙汁 + 5 % M040	559.48	515.52	474.23	451.58
浓缩酶法橙汁 + 10 % M040	615.43	567.47	540.83	533.50
浓缩酶法橙汁 + 15 % M040	1262.82	1043.03	921.81	909.15
浓缩酶法橙汁 + 20 % M040	1662.45	1494.61	1404.03	1356.74

浓缩压榨橙汁和浓缩酶法橙汁的玻璃化转变温度相近 ,而后者的粘度明显高于前者.随着在浓缩酶法橙汁中添加的麦芽糊精 M040 的添加量的增加 ,产品的粘度显著上升 ,玻璃化转变温度亦逐渐升高 ,但升高的幅度有限.食品体系的玻璃化转变属热力学行为 ,受食品体系中的主要组分的性质影响 ,其玻璃化转变温度与整个体系的平均相对分子质量在一定范围内成正比^[1~4] ;而其粘度与少量大分子组分的关系更为密切 ,即少量的高分子物质就能显著影响体系的粘度^[2]. 浓缩压榨橙汁和浓缩酶

法橙汁在大分子碳水化合物组成上存在明显差异 ,而在含量占优势的低分子量碳水化合物组成上却很相似 ,所以两者的玻璃化转变温度基本一致而粘度却有明显差别.即使这样 ,后者的粘度有所上升也能抑制分子流动 ,故可预计后者的储藏性能要优于前者.麦芽糊精 M040 的平均相对分子质量约在 3 600 左右^[10] ,由于其相对分子质量不高 ,所以即使添加量高达 20 % ,也不能大幅度地提高整个体系的平均相对分子质量 ,产品的玻璃化转变温度也仅提高 4 ℃ 左右.可见 ,对于一个低相对分子质量物质含量很高的食品体系 ,仅靠外加大分子物质来提高其玻璃化转变温度 ,是不太可能的.但橙汁中添加了麦芽糊精 M040 后 ,体系粘度有了明显上升 ,尤其是添加量达 15 % 时 ,粘度上升明显 ,所以 ,产品中分子流动性将被显著地抑制 ,橙汁在储藏过程中的褐变反应速率也随之减慢 ,这已在储藏试验中得到初步证实.

3 结 论

低相对分子质量碳水化合物中含量较多的组分(蔗糖、葡萄糖、果糖)及柠檬酸组分对浓缩橙汁的玻璃化转变温度的影响大于含量极少的大分子碳水化合物组分.但是 ,后者对粘度的影响却较前者影响大.这使得酶法工艺制得的橙汁和压榨工艺制得的橙汁的 T_g 相近 ,但前者的粘度高于后者.添加麦芽糊精 M040 能明显增加体系粘度 ,尤其是添加量高时.虽然添加麦芽糊精 M040 提高玻璃化转变温度的效果不大 ,但由于它能提高体系的粘度 ,进而降低体系的分子流动性 ,对浓缩橙汁的储藏性能有所改进.

参考文献

[1] FENNEMA , OWEN R. Food Chemistry[M]. Wisconsin :University of Wisconsin , 1996.
[2] GOFF H D , CALDWELL K B. The Influence of Polysaccharides on the Glass Transition in Frozen Sucrose Solution and Ice Cream[J]. J Dairy Sci , 1993 ,76 :1268~1277
[3] SLADE L ,LEVINE H. Beyond Water Activity :Recent Advances Based on an Alternative Approach to the Assessment of Food Quality Safety[J]. Crit Rev Food Sci Nutr , 1991 (30) :115~360.
[4] ROOS YO H ,HIMBERG M. Nonenzymatic Browning Behavior As Related to Glass Transition of a Food Model at Chilling Temperature[J]. J Agric Food Chem ,1994(42) 893~898
[5] 徐斐 蔡宝玉 陈翠华等.柑桔汁成分对其褐变的影响[J]. 食品工业 ,1999 (2) 8~11
[6] PITIFER L A ,MCLELLAN M R. Analysis of Pectin Content and Degree of Polymerization in Orange Juic[J]. Food Chem , 1994 ,50 :29~32
[7] DUBOIS M ,GILLES K A. Colorimetric Method for Determination of Sugar and Related Substances[J]. Analytical Chemistry , 1956 ,28(3) :350~356
[8] LEVINE H ,SLADE L. Thermal Analysis of Food[M]. London :Elsevier Applied Science , 1990.