

超声波辅助-醇沉法对浓缩杨梅汁进行脱糖

孙文娟¹, 张 慜¹, 毛培成², 范东翠¹

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 海通食品集团股份有限公司, 浙江 慈溪 315300)

摘要: 采用超声波辅助法对浓缩杨梅汁进行脱糖, 通过单因素试验与正交试验对脱糖工艺进行优化, 以期确定杨梅汁脱糖的最佳工艺条件。结果表明, 对总糖脱除率影响因素的主次顺序为: 乙醇加入量>超声波功率>醇沉时间>超声时间。根据各因素不同水平均值多重结果比较得知, 超声波辅助法对浓缩杨梅汁进行脱糖的最佳工艺参数为: 30 mL 稀释杨梅汁中体积分数 85% 乙醇溶液的加入量为 110 mL, 超声功率 200 W, 超声时间 45 min, 醇沉时间 5.2 h。

关键词: 浓缩杨梅汁; 脱糖; 超声波辅助; 总糖脱除率

中图分类号: TS 275.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673—1689(2013)12—1281—06

Study on Ultrasonic-Assisted Desugar of Red Bayberry Juice Concentrated

SUN Wen-juan¹, ZHANG Min¹, MAO Pei-cheng², FAN Dong-cui¹

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Haitong Food Group Company, Cixi 315300, China)

Abstract: In this manuscript, the process of ultrasonic-assisted desugar of the concentrated red bayberry juice was studied. The single factor test and the orthogonal test were used to study the effect of 85% ethanol content, ultrasonic power, ultrasonic treatment time and alcohol precipitation time on the removal rate of the total sugar in the red bayberry juice. The results showed that the primary and secondary factors are as follows: 85% ethanol content > ultrasonic power > alcohol precipitation time > ultrasonic treatment time. The optimum process parameters were as follows: 85% ethanol content for 110 mL/30 mL bayberry juice dilution; ultrasonic power for 200 W; ultrasonic treatment time for 45 minutes; alcohol precipitation time for 5.2 hours.

Keywords: Bayberry juice concentrated, desugar, ultrasonic-assisted, removal rate of total sugar of red bayberry juice

杨梅, 主要分布在我国长江以南, 以浙江、江苏、福建等省为主要产区, 素有“江南珍品”之称。方忠祥、龚洁强等^[1]分析了不同种类杨梅的营养成分,

结果见表 1。除了水分以外, 杨梅主要含碳水化合物, 还含有丰富的花色苷和类黄酮成分, 具有较强的抗氧化和抗衰老作用, 杨梅自古以来被劳动人民

收稿日期: 2013-01-20

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAD27B03-3)。

* 通信作者: 张 慜(1962—), 男, 浙江平湖人, 工学博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事农产品加工与贮藏研究。

E-mail: min@jiangnan.edu.cn

用于食疗。近代医学进一步证实杨梅具有抗菌、抗肿瘤、防治便秘等症的功效,同时对高血压、心血管病等具有一定的疗效^[2]。

表 1 每 100 g 鲜杨梅的营养成分

Table 1 Nutritional composition of bayberry fruits

营养成分的量与单位	全国代表值	浙江分省值
食部质量分数/%	82	84
能量/kJ	117	92
水分质量分数/%	91.4	93.6
蛋白质质量/g	0.6	0.8
脂肪质量/g	0.2	0.1
膳食纤维质量/g	1.0	0.8
碳水化合物质量/g	5.7	4.4
灰分质量/g	0.3	0.3
胡萝卜素质量/ μg	40	20
视黄醇质量/ μg	7	3
硫胺素质量/mg	0.1	0.1
VE 质量/mg	1.32	0.81
钾质量/mg	26	168
钠质量/mg	22.3	-
钙质量/mg	6	10
镁质量/mg	4	10
铁质量/mg	2.1	1.7
锰质量/mg	0.03	0.43
锌质量/mg	0.35	0.26
铜质量/mg	0.04	0.03
磷质量/mg	8	9
硒质量/ μg	4.13	0.43

杨梅深加工是开发利用杨梅资源和增加果农经济收入的有效途径。目前,杨梅的加工产品主要有杨梅果脯、杨梅凉果、杨梅罐头、杨梅酒和杨梅汁等,国内外还未见关于研究和生产脱味杨梅汁、粉的报道。这里指的脱味主要包括脱去杨梅本身含有的异味、酸味和甜味等。作者欲研究得到的脱味杨梅汁、粉富含花色苷,不含任何风味和异味,在不同 pH 环境下可以显示不同颜色,可以直接代替其他色素加入其他产品中,如加入葡萄酒中防止褐变和改善色泽,而且具有保健价值;还可以作为进一步提炼天然杨梅红色素的原料。

杨梅中糖类物质主要有葡萄糖和果糖,还有其他醇不溶性多糖类。糖具有甜味,且提供能量,加入其他产品会改变产品配方中甜味成分的比例,还会

增加热量;再者糖分具有吸湿性,影响脱味杨梅汁、粉的贮藏性,要制得脱味浓缩杨梅汁、粉,就有必要先对原料进行脱糖。一般植物中多糖类物质多以与蛋白质及核酸相结合的方式存在,杨梅浓缩汁中的部分多糖可能与蛋白质、多酚类物质等结合,为了使最终糖含量达到最低,需要彻底脱除多糖等醇不溶性糖。作者研究了超声波辅助、乙醇沉淀脱除多糖的方法,因为所有糖类物质都是要脱除的对象,故研究中以总糖脱除率为指标。后续还需进一步研究单糖等低分子糖类的脱除方法。

超声波辅助脱糖的主要原理^[3]是超声波产生的空化效应。超声空化是指液体中的微小泡核在超声波作用下被激活,表现为泡核的振荡、生长、收缩乃至崩溃等一系列动力学过程。另外,超声波的许多次级效应如热效应、溶化、扩散、击碎、化学效应、生物效应、凝聚效应等也能加速植物有效成分在溶剂中的扩散释放,促进植物有效成分与溶剂混和,有利于萃取色素和多糖的提取,同时可以避免高温对有效成分花色苷等的破坏^[4-5]。

研究中以浓缩杨梅汁为原料,用苯酚-硫酸法^[6]测定总糖含量,通过单因素试验和正交试验考察乙醇加入量、超声波功率、超声时间、醇沉时间对杨梅汁总糖脱除率的影响,旨在筛选出浓缩杨梅汁脱糖的最佳工艺条件,为脱味杨梅汁、粉的开发利用和实际生产提供参考^[7-12]。

1 材料与方法

1.1 主要材料

冷冻浓缩杨梅汁,浙江海通食品集团提供。其基本制作流程为:原料验收→进料→挑选→清洗→去核打浆→储罐暂存→分离→储罐暂存→杀菌→真空浓缩→成品罐暂存→过滤吸附→计量灌装→急冻冻藏。

所用试剂:无水乙醇、浓硫酸、葡萄糖、苯酚等,均为分析纯;蒸馏水。

葡萄糖标准溶液的配制:精密称取 105 °C 干燥至恒重的 D-无水葡萄糖 0.0500 g,置于 500 mL 容量瓶中,加水溶解并稀释至刻度摇匀,得 100 $\mu\text{g/mL}$ 的储备溶液,备用。

质量分数 5% 苯酚溶液的配制:精密称取重蒸馏苯酚 12.5 g,加适量水溶解后,转移至 250 mL 容量瓶中定容至刻度,摇匀后置于棕色瓶,备用。

1.2 仪器与设备

AL204 型分析天平,梅特勒-托利多公司制造;旋转蒸发仪,广州仪科实验室技术有限公司(德国 IKA)制造;SHB-A 循环水式多用真空泵,上海豫康科教仪器设备有限公司制造;KQ-250DB 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司制造。

1.3 实验方法

1.3.1 浓缩杨梅汁的脱糖工艺 将-18℃贮藏的浓缩杨梅汁常温解冻后,用蒸馏水稀释 20 倍,使糖类可溶性固形物充分溶解扩散于液体体系,以下的试验中将稀释 20 倍的杨梅汁作为原料。设计不同主要影响因素即体积分数 85%乙醇溶液的添加量、超声波功率、超声时间和醇沉时间,进行超声辅助脱糖,经过超声-醇沉处理后的杨梅汁进行真空抽滤,然后将滤液以 5 000 r/min 离心 10 min,最后将得到的上清液用旋转蒸发仪减压浓缩,得到脱除部分糖类的浓缩杨梅汁。

1.3.2 总糖含量的测定

1)原理:总糖在浓硫酸作用下水解产生单糖,并迅速脱水生成糠醛衍生物,该衍生物在强酸条件下与苯酚缩合,生成橙黄色物质,在波长 490 nm 处和一定浓度范围内,其吸光度与糖浓度呈线性关系,可通过分光光度法测定其含量。

2)标准曲线的绘制:精确吸取葡萄糖标准液 0.0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 mL,分别置于 10 mL 的比色管中,以蒸馏水补至 2.0 mL,依次加入质量分数 5%苯酚溶液 1.0 mL 和浓硫酸 5.0 mL,混匀,在室温放置 30 min 后,于波长 490 nm 处测定吸光度值。以吸光度值为纵坐标、葡萄糖浓度为横坐标绘制标准曲线。

2)样品总糖含量的测定:准确吸取杨梅汁 0.5 mL 加水定容至 250 mL,精确吸取此稀释液 1.0 mL,按标准曲线制备的方法进行总糖浓度的测定。将测得的吸光度值代入标准方程,计算出样品中总糖浓度,最终计算得到总糖量。

总糖的脱除率= $(\text{稀释杨梅汁总糖量}-\text{脱糖后杨梅汁的总糖量})/\text{稀释杨梅汁总糖量}\times 100\%$ 。

1.3.3 单因素试验 以总糖脱除率为指标,主要考察了体积分数 85%乙醇溶液添加量、超声波功率、超声时间、醇沉时间 4 个因素对浓缩杨梅汁总糖脱除率的影响。

1.3.4 正交试验 为了确定在脱糖过程中各因素

的影响程度以及筛选出杨梅汁脱糖的最佳工艺条件,研究中对各单因素进行了正交试验。根据单因素试验结果,选取体积分数 85%乙醇溶液添加量、超声波功率、超声时间和醇沉时间设计四因素三水平 $L_9(3^4)$ 的正交试验,因素水平表见表 2。

表 2 正交试验因素水平表

Table 2 Level of orthogonal experiment

水平	30 mL 稀释杨梅汁乙醇添加量 A/mL	超声功率 B/W	超声时间 C/min	醇沉时间 D/h
1	100	150	35	4.8
2	110	200	40	5
3	120	250	45	5.2

1.3.5 工艺的验证试验 根据正交试验的结果重复进行 3 次试验。

2 结果与分析

2.1 葡萄糖标准曲线方程的建立

以葡萄糖质量浓度($X, \mu\text{g/mL}$)为横坐标,吸光度(Y)为纵坐标,绘制吸光度—葡萄糖质量浓度的关系曲线,其线性回归方程为

$$Y=0.030\ 61+14.222\ 65X, \text{相关系数 } R^2=0.999\ 54.$$

结果表明,葡萄糖质量浓度在 0~0.07 mg/mL 范围内其质量浓度与吸光度具有良好的线性关系,如图 1 所示。

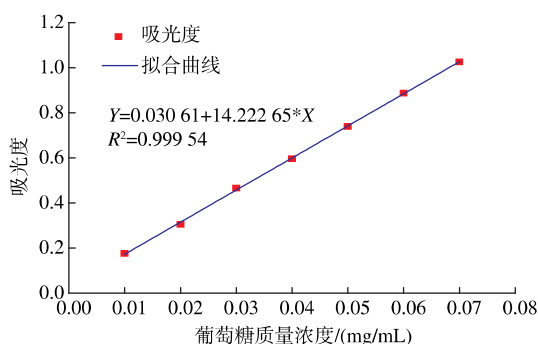


图 1 葡萄糖标准曲线

Fig. 1 Glucose standard curve

2.2 单因素试验

2.2.1 85%乙醇溶液的添加量对浓缩杨梅汁总糖脱除率的影响 准确量取 30 mL 稀释杨梅汁 6 份,分别加入 30、50、70、90、110、130 mL 体积分数 85%乙醇溶液,于超声温度 39~42℃、超声波功率 200 W 下超声处理 40 min,然后醇沉 5 h,经抽滤、离心、浓

缩后测定脱糖杨梅汁的吸光度值,最终计算出总糖脱除率,结果如图2所示。

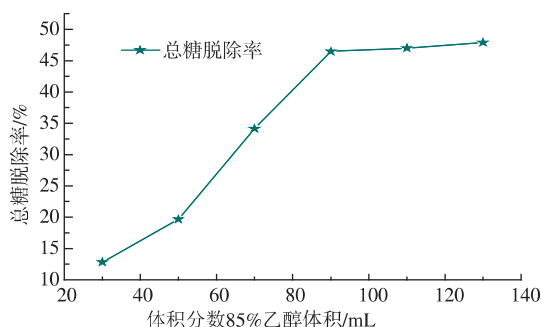


图2 体积分数85%乙醇添加量对杨梅汁总糖脱除率的影响
Fig. 2 Effect of 85% ethanol content on removal rate of total sugar of red bayberry juice

由图2可知,当体积分数85%乙醇溶液添加量达到90 mL时,总糖脱除率达47.01%,在低于此添加量的范围内,随着乙醇添加量的增加,杨梅汁总糖脱除率不断增加,且增加幅度比较明显;当体积分数85%乙醇添加量大于90 mL时,随着乙醇溶液添加量的增加,总糖脱除率趋于平缓。因为若沉淀剂乙醇含量太少,增加了待脱除成分的扩散阻力,不能使醇不溶性糖类充分沉淀;当乙醇用量增加到一定浓度后,由于醇不溶性糖大都被沉淀,即使再增大溶剂用量,总糖脱除率也不会增加。另外,考虑到乙醇用量过多会大大增加抽滤、浓缩等后续工作量,能量消耗较大,造成试剂浪费、试验成本增加。因此,选择每30 mL稀释杨梅汁添加体积分数85%乙醇90~120 mL较适宜。

2.2.2 超声波功率对浓缩杨梅汁总糖脱除率的影响 准确量取30 mL稀释杨梅汁6份,加入110 mL体积分数85%乙醇溶液,于超声温度39~42℃,不同的超声波功率50、100、150、200 W和250 W下超声处理40 min,然后醇沉5 h,经抽滤、离心、浓缩后测定脱糖杨梅汁的吸光度值,最终计算出总糖脱除率,结果如图3所示。由图3可知:随着超声波功率的增大,杨梅汁总糖脱除率呈先上升后下降的趋势。超声波功率为200 W时,总糖脱除率显著高于其他水平;在超声功率为50~200 W的范围内,总糖脱除率呈上升趋势;当超声波功率超过200 W时,随着功率的增加,总糖脱除率呈下降趋势。可能是由于超声波功率过大,容器内会发生局部瞬时升温现象,多糖分子断裂成单糖或寡糖,而单糖和寡糖

不能被乙醇沉淀,从而造成了总糖脱除率下降。因此,确定较佳的超声波辅助脱糖功率为200 W左右。

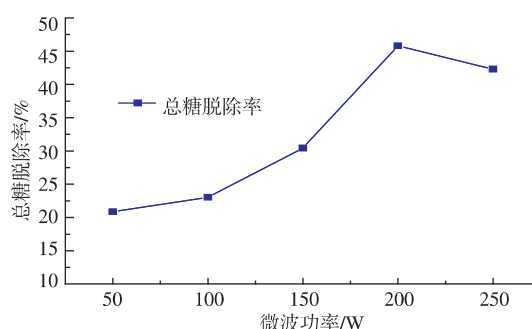


图3 超声波功率对杨梅汁总糖脱除率的影响

Fig. 3 Effect of ultrasonic power on removal rate of total sugar of red bayberry juice

2.2.3 超声处理时间对浓缩杨梅汁总糖脱除率的影响 准确量取30 mL稀释杨梅汁6份,加入110 mL体积分数85%乙醇溶液,于超声温度39~42℃、超声波功率200 W下超声处理10、20、30、40、50、60 min,然后醇沉5 h,经抽滤、离心、浓缩后测定脱糖杨梅汁的吸光度值,最终计算出总糖脱除率,结果如图4所示。

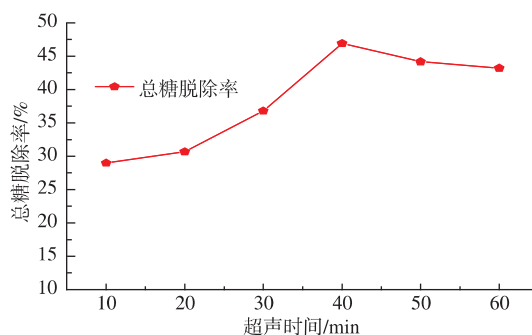


图4 超声处理时间对杨梅汁总糖脱除率的影响

Fig. 4 Effect of ultrasonic treatment time on removal rate of total sugar of red bayberry juice

由图4可知,超声处理时间对浓缩杨梅汁总糖脱除率也有一定的影响。随着超声处理时间的增加,总糖脱除率也逐渐增加,当超声时间达到40 min时,总糖脱除率达到最大值,此后总糖脱除率又有所下降,这可能是因为在一一定的时间范围内,超声时间越长,由于超声波的振动作用和局部瞬时升温,多糖等糖类物质与多酚和蛋白质等的结合被解除,有利于乙醇将其沉淀;超声时间过长,部分多糖物质被分解,反而使得脱糖率降低。最终确

定较适宜的超声时间为 40 min 左右。

2.2.4 醇沉时间对浓缩杨梅汁总糖脱除率的影响
准确量取 30 mL 稀释杨梅汁 6 份,加入 110 mL 体积分数 85%乙醇溶液,于超声温度 39~42 ℃,超声波功率 200 W 下超声处理 40 min,然后分别醇沉 2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5、5.5 h,经抽滤、离心、浓缩后测定脱糖杨梅汁的吸光度值,最终计算出总糖脱除率,结果如图 5 所示。

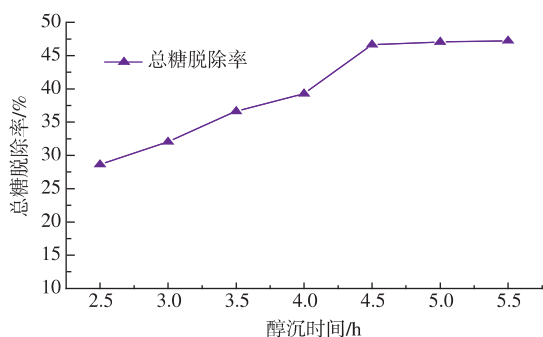


图 5 醇沉时间对杨梅汁总糖脱除率的影响

Fig. 5 Effect of alcohol precipitation time on removal rate of total sugar of red bayberry juice

由图 5 可知:在 2.5~4.5 h 范围内,随醇沉时间的增长,总糖脱除率成上升趋势;大于 4.5 h 后,随着醇沉时间的延长总糖脱除率趋于稳定。为了节省时间,确定醇沉时间为 5 h 左右。

2.3 正交试验

由表 3 和表 4 可以看出,第 5 号实验方案($A_2B_2C_3D_1$)总糖脱除率最高,但该实验并不是最优方案。比较影响因素作用主次顺序为: $A > B > D > C$,即体积分数 85%乙醇溶液添加量影响最大,超声波功率次之,然后是醇沉时间,超声时间的影响最小。通过正交试验优化得出的浓缩杨梅汁的最佳脱糖工艺条件为 $A_2B_2C_3D_3$ 。由表 4 方差分析可知,醇沉时间的影响达到显著水平,醇沉时间长,总糖脱除率较大,所以通过正交试验和方差分析可以得出最佳的脱糖条件为:30 mL 稀释杨梅汁添加体积分数 85%乙醇溶液 110 mL,超声功率 200 W,超声时间 45 min,醇沉时间 5.2 h。

2.4 工艺的验证实验结果

为了考察上述工艺的稳定性,在最佳脱糖工艺条件($A_2B_2C_3D_3$)下做了 3 次重复性试验,得到浓缩杨梅汁的总糖脱除率为 49.98%、50.21%、49.99%,

平均脱糖率为 50.06%,RSD 为 0.002 120 3,说明在上述工艺条件下浓缩杨梅汁总糖的脱除率相对比较稳定,达到了优化的目的。

表 3 正交试验结果

Tab. 3 Results of orthogonal experiment

试验号	A	B	C	D	总糖脱除率/%
1	1	1	1	1	36.57
2	1	2	2	2	40.43
3	1	3	3	3	38.18
4	2	1	2	3	48.26
5	2	2	3	1	49.78
6	2	3	1	2	47.21
7	3	1	3	2	43.82
8	3	2	1	3	46.71
9	3	3	2	1	41.36
k_1	38.393	42.883	43.497	42.570	
k_2	48.417	45.640	43.350	43.820	
k_3	43.963	42.250	43.927	44.383	
R	10.024	3.390	0.577	1.813	
主次水平	85%乙醇添加量 > 超声波功率 > 醇沉时间 > 超声时间				
最优水平	A_2	B_2	C_3	D_3	

表 4 正交设计各因素方差分析表

Tab. 4 Orthogonal factors analysis of variance

差异源	平方和	自由度	均方	F 值	显著性
A	432.901	2	216.451	464.468	**
B	50.922	2	25.461	54.632	*
D	23.999	2	12.000	25.749	*
C	0.564	2	0.282	0.605	-
误差	8.388	18	0.466		

注: $F_{0.05}(2,2)=19.00$, $F_{0.01}(2,2)=99$; * 表示差异显著, ** 表示差异极显著, - 表示差异不显著。

3 结 语

1) 超声波辅助浓缩杨梅汁脱糖的影响因素作用主次顺序为:体积分数 85%乙醇加入量影响最大,达到极显著水平;超声功率次之,达到显著水平;醇沉时间也达显著水平,但作用次于超声功率;超声时间最不显著,作用最弱。

2) 通过单因素试验和正交试验,采用超声波辅助醇沉法对浓缩杨梅汁进行脱糖,得出的最佳工艺条件为:每 30 mL 稀释杨梅汁中添加体积分数 85%乙醇溶液 110 mL,超声功率为 200 W,超声时间为

45 min, 醇沉时间为 5.2 h。试验不仅为浓缩杨梅汁脱糖工艺提供了理论依据, 而且为杨梅的综合开

发、利用打下了一定的基础。单糖等低分子糖类的脱除方法有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] 方忠祥. 杨梅清汁变色与混浊形成的机理与控制[D]. 无锡: 江南大学, 2007.
- [2] 夏其乐, 程绍南. 杨梅的营养价值及其加工进展[J]. 中国食物与营养, 2005(6): 21-22.
XIA Qi-le, CHENG Shao-nan. The nutrition value and processing evolvement of bayberry[J]. **FOOD and Nutrition in China**, 2005(6): 21-22. (in Chinese)
- [3] 张昌军, 原方圆, 邵红兵. 超声波法在提取多糖类化合物中的应用研究[J]. 化工时刊, 2007, 21(2): 54-56.
ZHANG Chang-jun, YUAN Fang-yuan, SHAO Hong-bing. Application of extracting polysaccharide compound by ultrasonic method[J]. **Chemical Industry Times**, 2007, 21(2): 54-56 (in Chinese)
- [4] 郑利琴, 张慙. 微波与超声波提取杨梅汁多酚类物质的对比研究[J]. 食品与生物技术学报, 2010, 29(4): 514-520.
ZHENG Li-qin, ZHANG Min. Comparison study on the microwave and ultrasonic wave extraction polyphenol from bayberry juice[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2010, 29(4): 514-520. (in Chinese)
- [5] Tiwari B K, Patras A, Brunton N, et al. Effect of ultrasound processing on anthocyanins and color of red grape juice[J]. **Ultrasonics Sonochemistry**, 2010, 17: 598-604.
- [6] 郭雷, 吕明生, 王淑军, 等. 苯酚-硫酸法测定樱桃酒中总糖[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(6): 130-132.
GUO Lei, LV Ming-sheng, WANG Shu-jun, et al. Determination of total sugar from cherry wine by phenol-sulfuric acid method [J]. **Food Research and Development**, 2010, 31(6): 130-132. (in Chinese)
- [7] 余文娟, 许明敏, 潘丽辉, 等. 蝉花多糖超声波辅助提取工艺的优化[J]. 湖北农业科学, 2012, 51(20): 4598-4600.
YU Wen-juan, XU Ming-min, PAN Li-hui, et al. Optimization of ultrasonic-wave assisted method for extraction polysaccharide from cordyceps cicadae[J]. **Hubei Agricultural Sciences**, 2012, 51(20): 4598-4600. (in Chinese)
- [8] 郎艳婷, 刘波, 张振宇, 等. 超声波法提取西兰花多糖的工艺研究[J]. 特产研究, 2012(2): 43-46.
LANG Yan-ting, LIU Bo, ZHANG Zhen-yu, et al. Study on ultrasonic extraction technique of broccoli polysaccharide[J]. **Special Wild Economic Animal and Plant Research**, 2012(2): 43-46. (in Chinese)
- [9] 陈红, 张波, 刘秀奇, 等. 超声波辅助提取水溶性大豆多糖及纯化工艺[J]. 食品科学, 2011, 32(6): 139-142.
CHEN Hong, ZHANG Bo, LIU Xiu-qi, et al. Ultrasonic-Assisted extraction and purification of Water-Soluble polysaccharides from soybean dregs[J]. **Food Sciences**, 2011, 32(6): 139-142. (in Chinese)
- [10] Hromadkova Z, Ebringerova A, Valachovic P. Ultra-sound-assisted extraction of water-soluble polysaccharides from the root of valerian (*Valeriana officinalis* L.)[J]. **Ultrasonics Sonochemistry**, 2002, 9(1): 37-44.
- [11] 岳贤田. 超声波辅助提取桔子皮中多糖的研究[J]. 中国农机化, 2011(6): 131-133.
YUE Xian-tian. Extraction of polysaccharides with supersonic wave from Orange peel [J]. **Chinese Agricultural Mechanization**, 2011(6): 131-133. (in Chinese)
- [12] 李粉玲, 蔡汉权, 陈桐滨, 等. 超声波辅助提取木棉花多糖[J]. 湖北农业科学, 2012, 51(6): 1214-1218.
LI Fen-ling, CAI Han-quan, CHEN Tong-bin, et al. Supersonic wave assisted polysaccharide extraction from bombax flower[J]. **Hubei Agricultural Sciences**, 2012, 51(6): 1214-1218. (in Chinese)