

4 种柑桔汁的缓冲能力与氮及灰分的二元线性回归关系

吴继军, 陈卫东, 肖更生, 徐玉娟, 温靖, 余元善

(广东省农业科学院 蚕业与农产品加工研究所, 广东 广州 510610)

摘要: 果汁含量是果汁的一项重要指标,但目前果汁含量检测方法还不完善,即使有一些检测方法,检测手段也比较繁琐、费时,同时费用较高。对于同一种果汁而言,果汁缓冲能力与果汁的含量呈线性相关关系,但同一类水果不同品种之间缓冲能力是否存在差异以及缓冲能力与水果的那些内在指标密切相关还不清楚。作者选择了南丰蜜桔、砂糖橘、皇帝柑和平远脐橙 4 种柑桔类水果,制备了相应的柑桔汁,并分别采用检测添加柠檬酸后 H^+ 浓度变化的方法检测了其果汁的缓冲系数,采用凯氏定氮法检测了其果汁中氮含量,采用灰化法检测了其灰分质量分数,结果显示这 4 种柑桔汁缓冲系数与氮含量和灰分呈二元线性相关,回归方程的建立能为利用缓冲能力检测果汁含量的方法提供理论依据。

关键词: 柑桔;缓冲系数;灰分;氮

中图分类号: S 666 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673—1689(2014)04—0387—05

Binary Linear Regression Relationship Between Buffering Capacity of Four Citrus Juices with Nitrogen and Ash

WU Jijun, CHEN Weidong, XIAO Gengsheng, XU Yujuan, WEN Jing, YU Yuanshan

(Sericultural & Agri-Food Processing Research Institute of Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510610, China)

Abstract: Although juice content is important when assessing the quality of juice drink, there are no published methods to determine it, particularly simple ones for routine inspection of juice drinks. Buffering coefficient is one of the characteristic index of fruit juice, which has a linear relationship with juice content. However, if there are differences between different varieties of the same fruit and if there are some ingredient closely related to buffering capacity is not clear. The buffering coefficient, ash and nitrogen in four citrus cultivars, Nanfen, Shatang, Huangdi, and Qicheng were detected. Citric acid was added to pure citrus dilutions in distilled water containing 100%, 80%, 60%, 40%, 20% citrus juice. The pH of the dilutions was measured to obtain a linear model for the molar H^+ concentration as a function of the added citric acid (g/L) amount. The slope was conducted and defined as buffering coefficient. Nitrogen content was detected by using kjeldahl

收稿日期: 2014-01-20

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAD31B03); 广州市珠江科技新星项目(2011J2200020)。

作者简介: 吴继军(1976—), 男, 江西南昌人, 研究员, 主要从事果蔬加工研究。E-mail: wujijun@126.com

method and ash content was detected by using ashing method. Results show that the buffering coefficient has binary linear regression relationship with nitrogen and ash. The relationship can be expressed as, buffering coefficient = $50.83N + 2088A + 2331$, where N is nitrogen content in unit of mg/100 g and A is ash content in unit of mg/g.

Keywords: citrus, buffering coefficient, ash, nitrogen

果汁风味鲜美,具有很高的营养价值。果汁的营养价值与果汁含量密切相关。德国果汁工业协会从 1982 年开始,通过大量样品的测试、研究后制定了统一的果汁有效组分的分析方法,并规定了橙汁、苹果汁、葡萄汁、梨汁、杏汁等 11 种水果原汁参数标准值和允许误差范围(RSK 值)^[1]。中国目前制定了橙汁、柑汁、桔汁^[2]检测标准,通过测定钾、总磷、氨基酸态氮、L-脯氨酸、总 D-异柠檬酸和总黄酮 6 种组分,检测果汁含量。山楂汁饮料检测则通过测定山楂汁中 4 种组分(钾、总磷、氨基酸态氮、总黄酮)的实际含量及其在山楂汁中的配比,能够确定山楂汁中的果汁含量^[3]。此外国外还有一些根据果汁特征成分鉴别方法的研究^[4-10]。

目前总体而言,果汁含量检测方法还不完善,即使有一些检测方法,检测手段也比较繁琐、费时,同时费用较高。

果汁是含有碳水化合物、有机酸、蛋白质、氨基酸、维生素、脂肪酸、无机盐等物质的复合体系,所以具有酸碱缓冲能力,吴继军等^[11-12]发现缓冲系数与果汁含量存在线性相关,该方法简单快速,不受糖、有机酸影响。此后,高海燕、张爱玉、薛美娇、梁多、鲍若晗等研究人员采用该方法对苹果汁、西番莲、葡萄汁、龙眼汁、梨汁、杏汁等果汁进行了研究,发现缓冲系数均与果汁含量呈正比,各种果汁的缓冲系数见表 1。

表 1 不同果汁的缓冲系数

Table 1 Buffering coefficient of different fruit juices

果汁	桑果汁 ^[11]	橙汁 ^[12]	苹果汁 ^[13]	西番莲 ^[14]	葡萄汁 ^[15]	龙眼汁 ^[16]	梨汁 ^[17]	杏汁 ^[18]
缓冲系数	15 860	14 032	6 463	13 218	5 225	35 369	10 359	2 654

以上研究大多针对单一品种的原料开展,同一水果不同品种之间缓冲系数是否存在差异以及缓冲系数与果汁中那些成分密切相关还不清楚。通常食品的缓冲体系由无机缓冲物质和有机缓冲物质组成。因此,设想缓冲系数与无机缓冲盐和有机缓冲成分呈二元线性相关,如无机缓冲物质以灰分为代表,有机缓冲物质以氮为代表,设想模型应符合:缓冲系数 = $A \times \text{灰分} + B \times \text{氮} + C$ 。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

南丰蜜桔、砂糖橘、皇帝柑、平远脐橙:购自水果批发市场;其他试剂均为分析纯;凯氏定氮仪;马弗炉 pH 计等。

1.2 方法

1.2.1 榨汁方法 手工剥取柑桔肉后采用 100 目

滤布榨汁得到柑桔汁。

1.2.2 定氮方法 全自动凯氏定氮仪-凯氏定氮法。

1.2.3 灰分的测定方法 参照 GB 5009.4-2010^[19]。

1.2.4 缓冲系数检测方法 先使用纯水将柑桔汁配成质量分数 20%, 40%, 60%, 80%, 100% 5 种柑桔汁溶液。分别检测每种质量分数的柑桔汁溶液的缓冲系数,在不同质量分数柑桔汁溶液中不断添加柠檬酸,测定添加柠檬酸后的 pH 值,根据 pH 计算出溶液的 H^+ 浓度,取 12~13 组数据,以柑桔汁溶液中柠檬酸质量浓度(g/L)为 Y 轴,以 H^+ 浓度(M)为 X 轴,做线性回归,求的直线的斜率,定义为缓冲系数 K, K 值越大,说明添加同样多的柠檬酸,而 H^+ 浓度变化小,即缓冲能力大, K 值越小,说明添加同样多的柠檬酸,而 H^+ 浓度变化小,即缓冲能力小。以柑桔汁溶液质量分数为 X 轴,以不同质量分数的缓冲系数为 Y 轴,进行线性回归,斜率定义为柑桔果汁的总体平均缓冲系数。

1.3 统计分析

二元线性回归分析,采用统计软件 SPSS 16.0。

2 结果与讨论

2.1 4种不同品种柑桔汁的缓冲系数测定

对市售南丰蜜桔、砂糖橘、皇帝柑、平远脐橙榨取原汁,检测其缓冲系数。取质量分数 20%、40%、60%、80%、100% 5 种柑桔汁溶液 50 mL,在磁力搅拌器连续搅拌下,每次准确滴加 0.2 mL 250.0 g/L 的一水柠檬酸溶液,采用 pH 计记录其 pH 值变化,根据 pH 计算出溶液的 H^+ 浓度,得到结果如图 1 所示。

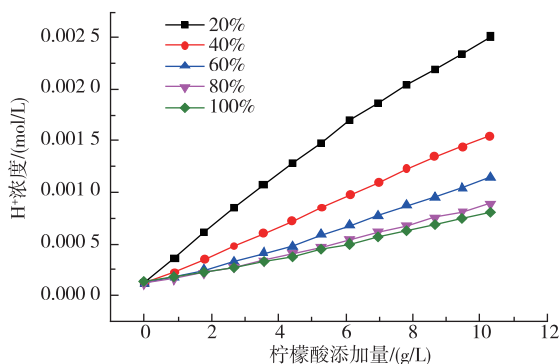


图 1 在不同质量分数南丰蜜桔汁中添加柠檬酸后 H^+ 的变化

Fig. 1 Effect on the molar H^+ concentration when adding citric acid in juices containing 20% ~100% pure Nanfeng citrus juice

以南丰蜜桔汁溶液中柠檬酸质量浓度 (g/L) 为 Y 轴,以 H^+ (mol/L) 为 X 轴,进行线性回归,得到 20%~100% 南丰蜜桔汁线性回归方程如表 2 所示。

表 2 不同浓度南丰蜜桔汁的缓冲系数

Tab. 2 Buffer coefficient of different concentrations of Nanfeng drinks

果汁质量分数/%	方程式	R^2	缓冲系数
100	$y=14\ 880x-1.517\ 3$	0.995\ 3	14\ 880
80	$y=13\ 030x-1.065\ 6$	0.996\ 4	13\ 030
60	$y=9\ 779.5x-0.657\ 6$	0.995\ 4	9\ 779.5
40	$y=7\ 040.6x-0.728\ 1$	0.999\ 5	7\ 040.6
20	$y=4\ 307x-0.883\ 3$	0.995\ 0	4\ 307

以南丰蜜桔汁含量为 X 轴,以缓冲系数为 Y 轴,进行线性回归,结果如图 3 所示,得到回归方程为:

缓冲系数=13 568 C +1 666.8 ($R^2=0.994\ 7$),式中

C 表示南丰蜜桔汁质量分数。

据此定义南丰蜜桔汁的平均缓冲系数为 13 568。

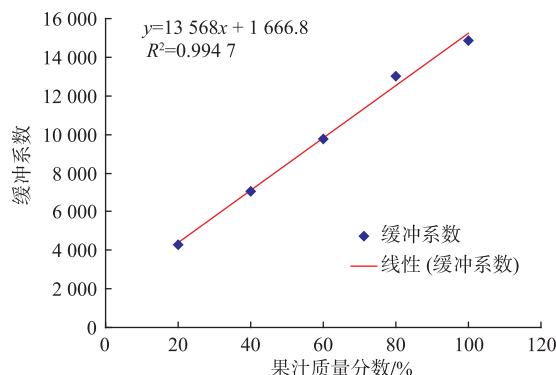


图 2 南丰蜜桔汁果汁含量与缓冲系数的关系

Fig. 2 Linear relationship between buffering coefficient and juice content of Nanfeng citrus juice

2.2 4种柑桔汁缓冲系数与氮及灰分的二元回归分析

采用以上同样方法计算出砂糖橘、皇帝柑、平远脐橙的缓冲系数,同时检测其灰分含量及采用凯氏定氮仪检测其氮含量,每种品种重复 3 次,其结果如表 3 所示。

表 3 4 种柑桔汁的缓冲系数、灰分含量及氮含量检测结果及缓冲系数回归结果

Table 3 Buffering coefficient, ash and nitrogen of four citrus juices and the regression buffering coefficient

样品	氮质量分数/(mg/hg)	灰分/(mg/g)	缓冲系数	缓冲系数回归值	回归值与实测值误差/%
南丰蜜桔 1	79.13	3.47	13 568	13 599	0.225
砂糖橘 1	81.35	2.34	11 551	11 352	-1.723
皇帝柑 1	79.55	2.25	10 997	11 073	0.687
平远脐橙 1	132.39	3.01	15 295	15 345	0.329
南丰蜜桔 2	80.22	3.52	13 750	13 758	0.061
砂糖橘 2	81.75	2.38	11 525	11 456	-0.600
皇帝柑 2	78.90	2.35	11 298	11 248	-0.440
平远脐橙 2	132.00	3.05	15 460	15 409	-0.330
南丰蜜桔 3	82.25	3.57	13 985	13 966	-0.136
砂糖橘 3	81.28	2.25	11 043	11 160	1.064
皇帝柑 3	79.03	2.28	11 015	11 109	0.851
平远脐橙 3	133.58	3.12	15 630	15 635	0.035

以灰分和氮含量为自变量,以缓冲系数为因变量,采用 SPSS 软件进行二元线性回归,回归结果符合二元回归模型,如式 1 所示:

$$\text{缓冲系数} = A \times \text{氮质量分数 (mg/hg)} + B \times \text{灰分 (mg/g)} + C \quad (1)$$

式中: $A=50.83$, 标准差 $SD=1.27$; $B=2\ 088$, 标准差 $SD=55.45$; $C=2\ 331$, 标准差 $SD=167.46$; 回归系数 $R^2=0.997\ 44$ 。

采用该回归方程根据检测的灰分和氮含量进行计算得到理论值与实测值进行比较,结果如表 3 所示,从表中结果可见,理论回归值与实测值误差均小于 2%,误差较小。

3 结 语

实验结果显示 4 种柑桔汁缓冲系数与灰分和氮呈二元线性回归关系,缓冲系数 $=50.83 \times \text{氮质量分数 (mg/hg)} + 2088 \times \text{灰分 (mg/g)} + 2\ 331$ 其中氮质量分数 (mg/hg) 系数 50.83 可代表蛋白质等有机缓冲物质的贡献,灰分 (mg/g) 系数 2088 可代表无机缓冲物质贡献,常数项 $C\ 2\ 331$ 可代表其他具有缓冲能力的物质的贡献。

4 种不同的柑桔品种缓冲系数有一定的差别,因此如需利用缓冲系数推测柑桔果汁含量还需进一步扩大采样量对不同的品种的柑桔的缓冲系数进行研究,确定其缓冲系数范围及分布情况。

参考文献:

- [1] Wallrauch S, Faethe W. Adulteration of Fruit Juice Beverages[M]. New York: Marcel Dekker, Inc, 1988.
- [2] GB/T 12143-2008, 饮料通用分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [3] GB/T 19416-2003, 山楂汁及其饮料中果汁含量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [4] Ehling S, Cole S. Analysis of organic acids in fruit juices by liquid chromatography-mass spectrometry: an enhanced tool for authenticity testing[J]. **Journal of agricultural and food chemistry**, 2011, 59(6): 2229-34.
- [5] Obón J M, Díaz-García M C, Castellar M R. Red fruit juice quality and authenticity control by HPLC [J]. **Journal of Food Composition and Analysis**, 2011, 24(6): 760-771.
- [6] Ogrinc N, Bat K, Kosir I J, et al. Characterization of commercial slovenian and cypriot fruit juices using stable isotopes[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2009, 57(15): 6764-9.
- [7] Juraj Jezek, Milan Suhaj. Application of capillary isotachopheresis for fruit juice authentication[J]. **Journal of Chromatography A**, 2001, 916: 185-189.
- [8] Evelyne Vigneaua, b, Freddy Thomasc. Model calibration and feature selection for orange juice authentication by ^1H NMR spectroscopy[J]. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 2012, 117(1): 22-30.
- [9] Faria M A, Magalhaes A, Nunes M E, et al. High resolution melting of trnL amplicons in fruit juices authentication [J]. **Food Control**, 2013, doi: 10.1016/j.foodcont.2013.02.020.
- [10] Kurz C, Leitenberger M, Carle R, et al. Evaluation of fruit authenticity and determination of the fruit content of fruit products using FT-NIR spectroscopy of cell wall components[J]. **Food Chemistry**, 2010, 119(2): 806-812.
- [11] 吴继军, 肖更生, 陈卫东, 等. 利用缓冲能力检测桑果汁饮料中果汁含量的方法研究[J]. 2003, 24(6): 100-102.
WU Jijun, XIAO Gengsheng, CHEN Weidong, et al. The method to determinate mulberry juice content in mulberry juice[J]. **China Food Science**, 2003, 24(4): 100-102. (in Chinese)
- [12] 吴继军, 肖更生, 陈卫东, 等. 利用缓冲能力检测橙汁饮料中橙汁含量的方法研究[J]. 食品工业科技, 2003(8): 96-97.
WU Jijun, XIAO Gengsheng, CHEN Weidong, et al. The method to determinate orange juice content in orange juice [J]. **China Science and Technology of Food Industry**, 2003, 25(11): 49-51. (in Chinese)
- [13] 高海燕, 赵镭, 吴继红, 等. 利用缓冲容量检测苹果汁饮料中原果汁含量的方法研究[J]. 中国食品学报, 2007, 7(3): 122-126.
GAO Haiyan, ZHAO Lei, WU Jihong, et al. Studies on the determination method of raw juice content in apple juice beverage by buffer capacity[J]. **Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology**, 2007, 7(3): 122-126. (in Chinese)
- [14] 张爱玉, 张秋明, 张展薇, 等. 利用氨基氮含量及缓冲能力检测西番莲果汁饮料中果汁含量的研究[J]. 食品科学, 2004, 25(11): 49-51.
ZHANG Aiyu, ZHANG Qiuming, ZHANG Zhanwei, et al. Study Fruit Juice Content on passion flower by amino nitrogen and

- buffer determination[J]. **China Food Science**,2004,25(11):49-51. (in Chinese)
- [15] 薛美娇,吴朝霞,徐亚平,等. 利用氨基态氮含量及缓冲能力检测葡萄汁饮料中原果汁含量的方法研究[J]. 食品工业科技,2011,32(4):386-388.
- XUE Meijiao,WU Chaoxia,XU Yaping,et al. Relationship between buffer capacity and original juice content in grape juice beverage[J]. **China Brewing**,2010,223(10):136-138. (in Chinese)
- [16] 梁多,戴远威,叶其蓝,等. 利用溶液缓冲能力测定龙眼汁饮料中原汁含量的方法研究[J]. 食品工业科技,2007,27(3):212-213.
- LIANG Duo,DAI Yuanwei,YE Qilan,et al. Method to determinate longan juice content in longan juice drink [J]. **China Science and Technology of Food Industry**,2007,28(3):212-213. (in Chinese)
- [17] 高海燕,周晓慧,吴继红,等. 利用缓冲容量检测梨汁饮料中的果汁含量[J]. 食品与发酵工业,2005,31(11):101-104.
- GAO Haiyan,ZHOU Xiaohui,WU Jihong,et al. Determination of raw pear juice content in pear juice beverage by buffer capacity[J]. **China Food and Fermentation Industries**,2005,31(11):101-104. (in Chinese)
- [18] 鲍若晗,陈杰,孟岳成,等. 杏汁饮料缓冲系数测定及缓冲盐对其影响的研究[J]. 食品科技,2011,36(10):57-61.
- BAO Ruohan,CHEN Jie,MENG Yuecheng,et al. Buffer coefficient measurement of apricot juice and effects made by buffer salt [J]. **China Food Science and Technology**,2011,36(10):57-61. (in Chinese)
- [19] GB 5009.4-2010,食品安全国家标准食品中灰分的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2010.

会议信息

会议名称(中文): 真菌基因组学学术讨论会

会议名称(英文): Fungal Genomics Symposium

所属学科: 动植物微生物学,遗传与发育生物学

开始日期: 2014-05-10

结束日期: 2014-05-11

所在城市: 云南省 昆明市

具体地点: 云南大学

主办单位: 中国菌物学会

承办单位: 中国科学院昆明植物研究所和云南大学生物资源保护与利用重点实验室

联系人: 冯邦 博士

联系电话: 15887852693

E-MAIL: fengbang@mail.kib.ac.cn

会议网站: http://www.msconfungi.org.cn/templates/T_Contents/index.aspx?nodeid=8&page=ContentPage&contentid=600

会议背景介绍: 新一代测序技术及生物信息学的迅速发展推动了生物学研究的变革。近年来,真菌基因组研究发展势头迅猛,已成为科学前沿领域。为促进及提高国内真菌基因组研究水平,拟于2014年5月在春暖花开的美丽春城昆明举办“真菌基因组学培训班暨学术讨论会”。本次培训班将邀请法国、加拿大三名知名专家及国内真菌基因组研究知名专家,通过理论讲解与上机实践相结合,帮助与会者较快地了解和把握真菌基因组学的基础知识、最新进展和发展态势,熟悉基因组研究中常用分析方法、遇到的普遍问题及其解决方案。培训班结束后,紧接着将举行为期两天的学术讨论会,针对中国已有的真菌基因组研究成果进行交流,促进合作。诚邀相关科研人员及在读研究生积极参加本次培训班及学术讨论会。培训期间学员需自备笔记本电脑,以便上机实践。