

文章编号 :1009-038X(2001)04-0363-05

破碎温度对番茄浆流变性质与果胶分子结构的影响

罗昌荣, 麻建国, 许时婴
(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘 要: 对在不同破碎温度下所得番茄浆的动态流变性质以及果胶物质相对分子质量的分布和大小进行了研究. 结果表明, 随着破碎温度的增加, 番茄浆中果胶物质的平均相对分子质量增加. 但当破碎温度为 90 ℃ 时, 果胶物质的平均相对分子质量却有所下降. 在 80 ℃ 和 85 ℃ 破碎时, 番茄浆具有相当大的贮能模量, 而在 75 ℃ 和 90 ℃ 破碎时, 贮能模量值较小. 贮能模量值对振荡频率具有一定的依赖性, 故番茄浆表现出弱凝胶特性. 贮能模量 G' 和损耗模量 G'' 交汇点的位置随着破碎温度的升高向低频区移动. 这说明破碎温度越高, 大分子物质被保留得愈多, 体系呈较强的弹性; 破碎温度越低, 体系中大分子物质被保留得越少, 体系呈较强的粘性.

关键词: 番茄; 破碎温度; 果胶; 贮能模量; 损耗模量

中图分类号: TS201.7

文献标识码: A

Effect of Breaking Temperature on the Rheological Properties and Pectin Molecular Structure of Tomato Pulp

LUO Chang-rong, MA Jian-guo, XU Shi-ying
(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: The rheological properties, the size and distribution of pectin molecular weight of tomato pulps broken at different temperatures were investigated. The average molecular weight of pectic substances in tomato pulps increased with the increasing breaking temperatures, while the value decreased when tomato was broken at 90 ℃. Dynamic shear data revealed that tomato pulps broken at 80 ℃ and 85 ℃ had relatively high storage moduli. The values were lower when tomatoes were broken at 75 ℃ and 90 ℃. Storage modulus was dependent on oscillatory frequencies to some extent. Therefore the pulps exhibited weak gel properties. The positions of crossover point of storage moduli and loss moduli moved toward low frequencies with the increase of breaking temperature. It reflected that the higher the temperature was, the more macromolecular substances were retained in tomato pulp, and the more obvious was the elastic properties, and *vice versa*.

Key words: tomato; breaking temperature; pectin; storage modulus; loss modulus

番茄营养丰富, 味道鲜美, 色泽亮红, 是许多加工食品中非常宝贵的原料, 全球食品工业对番茄的

需求量一直居高不下. 成熟的番茄可以加工成一系列的产品, 例如番茄浆、番茄酱、番茄汁、番茄粉、番

茄汤料以及番茄沙司等^[1,2]. 对于这些番茄制品来说,最重要的就是它们的色泽和稠度. 因为番茄制品色泽和稠度的好坏是评价产品等级与产品质量的主要指标,而番茄制品的稠度取决于其中的果胶分子的含量和番茄浆颗粒的大小. 作者主要研究了不同破碎温度下番茄浆的流变性质与果胶分子结构之间的关系.

1 材料与方法

1.1 仪器与设备

单道打浆机,江苏靖江食品机械制造厂制;HL-3 恒流泵,上海沪西分析仪器厂制;GL-20B 冷冻离心机,上海安亭科学仪器厂制;81-2 型磁力恒温搅拌器,上海县曹行无线电元件厂制;高级恒温水浴锅,TA1000 流变仪,TA 公司制造.

1.2 实验方法

1.2.1 番茄浆的制备 将色泽鲜红、成熟的番茄(1856 品种,山东寿光蔬菜养殖基地)清洗干净,把腐烂和带有霉菌斑点以及成熟度不够的番茄拣选出去,然后用单道打浆机进行打浆,打浆机的筛网孔径为 0.6 mm. 然后用蠕动泵使番茄浆迅速通过不同温度的油浴(通过高温油浴的时间为 1 min 左右),使番茄浆的出口温度分别为 75、80、85、90℃,然后用冰浴将其迅速冷却到室温. 用玻璃瓶密闭保存,放入 4℃ 冰箱中冷藏备用.

1.2.2 线性粘弹区的确定 采用动态法测定流变性质,首先必须确定线性粘弹区. 因为只有在线性粘弹区范围内,样品的结构才不至于被破坏. 采用 4 cm 平行板测定流变性质,测定温度为 20℃,振荡频率固定在 1 Hz,进行扫描,复合模量 G^* 恒定的振幅区为线性粘弹区.

1.2.3 流变性质的动态测定 在线性粘弹区范围内,选定一剪切应力,然后固定该剪切应力,振荡频率为 1~25 Hz,对不同破碎温度下所得的番茄浆采用 TA1000 流变仪分别测定其储能模量 G' 、损耗模量 G'' 随振荡频率的变化.

1.2.4 果胶样品的制备 称取在不同破碎温度下制得的番茄浆 100 g,然后添加无水乙醇 400 mL 于番茄浆中,添加无水乙醇的同时进行搅拌,使番茄浆充分分散. 在 6 000 r/min 的条件下离心 20 min,沉淀用 80% 乙醇洗两遍,离心收集沉淀. 用吹风机将沉淀吹干,去除残留的乙醇. 然后将沉淀重新分散于 50 mL 的蒸馏水中,在 60℃ 下保温 30 min,然后在 6 000 r/min 下离心 20 min,将所得上清液用

120 mL 无水乙醇对果胶进行沉淀,在 7 200 r/min 条件下离心 20 min,所得沉淀用 80% 乙醇洗两遍,离心收集沉淀. 将所得沉淀用吹风机吹干,去除残留的乙醇. 将所得沉淀溶解于 20 mL 0.1 mol/L 的 NaNO_3 溶液中,溶液经微孔膜(0.45 μm)过滤后进 HPLC 色谱柱.

1.2.5 HPLC 法测定果胶相对分子质量及相对分子质量分布

1) 色谱条件如下:色谱柱为 Ultrahydrogel Linear $\times 2(7.8\text{ mm} \times 300\text{ mm})$;流动相:0.1 mol/L NaNO_3 ,体积流量为 0.9 mL/min,柱温为 45℃,池温为 37℃,进样量为 20 μL .

2) 标准样品保留时间与相对分子质量的关系:徐斐^[3]根据若干个已知相对分子质量的葡聚糖在相同色谱条件下测得的保留时间,得到如下关系式,其线性相关系数为 0.9992.

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

3) 果胶相对分子质量大小计算方法:

$$M = \sum M_i x_i$$

$$x_i = A_i / A$$

其中: M 为果胶的平均相对分子质量,
 M_i 为每一组分的相对分子质量,
 x_i 为每一组分峰面积占总峰面积的比例,
 A_i 为每一组分的峰面积,
 A 为总峰面积.

2 结果与讨论

2.1 不同破碎温度对番茄浆中果胶物质相对分子质量大小和分布的影响

从图 1 可以看出,采用 2 根串联的 Ultrahydrogel 柱可以很好地分离番茄浆中的果胶物质.

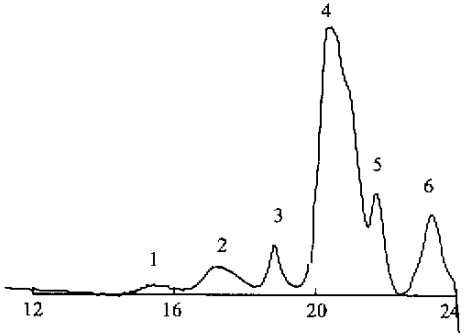


图 1 番茄浆中果胶物质的 HPLC 图
Fig.1 The HPLC profile of pectin in tomato pulp

根据 HPLC 图 ,表 1 给出了不同破碎温度下番茄浆中果胶分子的平均相对分子质量.

表 1 破碎温度对番茄浆中果胶平均相对分子质量的影响
Tab.1 Effect of breaking temperature on the average molecular weight of pectin in obtained tomato pulp

破碎温度/℃	平均相对分子质量
75	39 000
80	68 000
85	127 300
90	89 750

从表 1 的数据可知 ,破碎温度对番茄浆中果胶大分子的保留有较大的影响.当破碎温度从 75 ℃ 逐渐升高时 ,番茄浆中果胶的平均相对分子质量也逐渐增大.这可能是随着破碎温度的提高 ,番茄浆中果胶酯酶和聚半乳糖醛酸酶的活性受抑制程度增加 ,从而番茄浆中果胶大分子被酶降解的程度也随之降低 ,因此 ,番茄浆中大分子果胶物质的含量随破碎温度的升高而增加.但当破碎温度超过 90 ℃ 时 ,番茄浆中果胶分子的平均相对分子质量开始下降.这可能是由于当破碎温度超过 90 ℃ 时 ,番茄浆的组织结构受到一定程度的破坏 ,结构变得松散 ,果胶物质之间或果胶物质与其它物质之间的连接变得不象原来那么紧密 ,因此 ,果胶分子有可能被残留的聚半乳糖醛酸酶所降解.番茄在 90 ℃ 破碎时 ,其中的聚半乳糖醛酸酶不会被完全钝化 ,要在 120 ℃ 作用 15 s 时活性才能完全受到抑制^[4].A. Trifiro 等^[5]认为如果破碎温度超过 90 ℃ 时 ,所制备的番茄浆的结构会发生塌陷.

2.2 线性粘弹区的确定

从图 2 可以看出 ,番茄浆的线性粘弹区的范围比较窄 ,当振荡应力大于 0.30 Pa 时 ,复合模量不再处于线性范围.因此 ,当动态测定番茄浆流变性质时 ,振荡应力应小于 0.30 Pa.

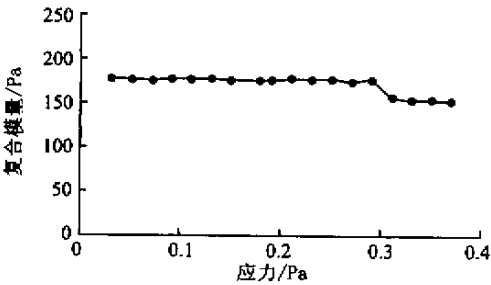


图 2 番茄浆线性粘弹区的测定

Fig. 2 The determination of linear viscoelastic range of tomato pulp

2.3 采用动态法测定不同破碎温度下番茄浆的流变性质

完全弹性的固体或真正的凝胶 ,其贮能模量 G' 值比损耗模量 G'' 值大得多 ,而且基本上不依赖振荡频率^[6].但对于大部分食品体系或生物大分子溶液 ,一般都属于粘弹性流体.对于粘弹性流体 ,其 G' 和 G'' 均不同程度地依赖于振荡频率^[7].从图 3~6 可以看出 ,在本实验的大部分振荡频率范围内 , $G' > G''$,且 G' 与 G'' 都随振荡频率的变化而变化 ,反映了番茄浆弱凝胶的特性.这是由于番茄浆的颗粒之间互相作用 ,形成了网状结构.贮能模量 G' 大于 G'' ,表明番茄浆弹性大于粘性 ,且以弹性为主.

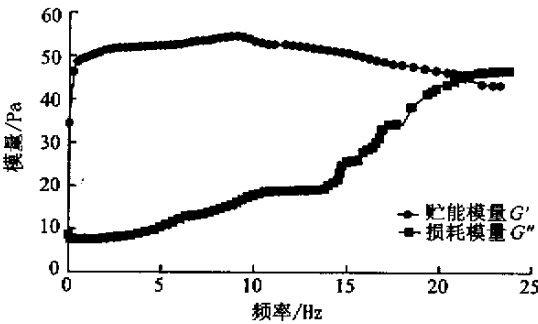


图 3 破碎温度为 75 ℃ 时番茄浆的粘弹振荡图

Fig. 3 The profile of viscoelastic oscillation of tomato pulp broken at 75 ℃

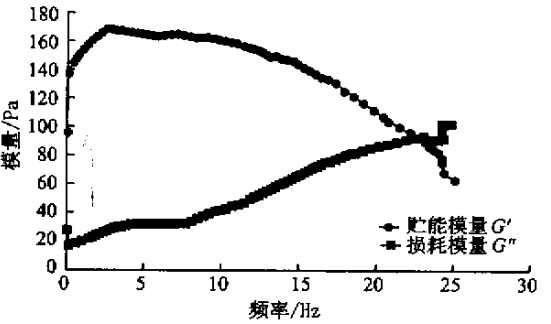


图 4 破碎温度为 80 ℃ 时番茄浆的粘弹振荡图

Fig. 4 The profile of viscoelastic oscillation of tomato pulp broken at 80 ℃

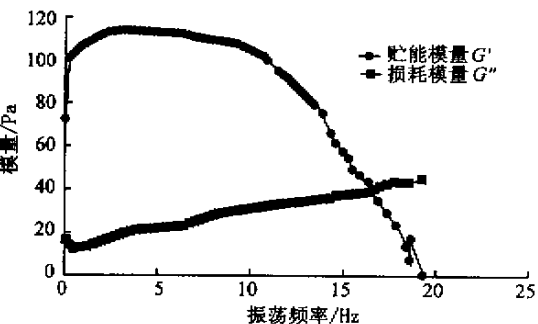


图 5 破碎温度为 85 ℃ 时番茄浆的粘弹振荡图

Fig. 5 The profile of viscoelastic oscillation of tomato pulp broken at 85 ℃

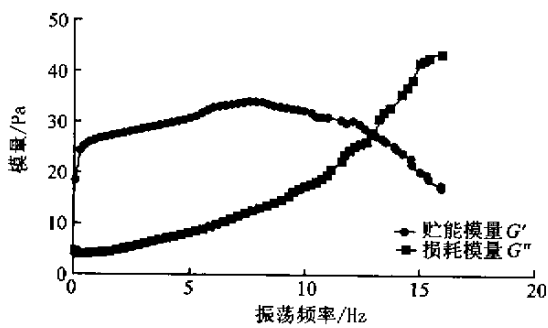


图 6 破碎温度为 90 °C 时番茄浆的粘弹振荡图

Fig.6 The profile of viscoelastic oscillation of tomato pulp broken at 90 °C

从图 3~6 还可以看出,破碎温度对番茄浆的流变性质具有较大的影响.这是由于破碎温度不同,番茄浆中果胶的相对分子质量以及相对分子质量的分布不同,从而番茄浆的流变性质也有所不同. Beresovsky 等人^[8]认为:番茄浆、汁和酱呈现弱凝胶是由于它们的颗粒之间形成网状结构引起的.由于破碎温度不同,番茄浆体系内的酶被钝化的程度也各不相同,即果胶分子被酶降解的程度也各不相同,因而果胶分子的平均相对分子质量和相对分子质量的分布也各不相同.另外,破碎温度不同,番茄浆颗粒的大小和微观结构可能也会有所不同.而流变性质反映了番茄浆颗粒大小、颗粒之间的相互作用以及果胶分子之间的相互作用.

从图 7 可知,当破碎温度为 80 °C 和 85 °C 时,番茄浆随着振荡频率的增加,贮能模量 G' 迅速增加,在频率为 3 Hz 左右时,贮能模量分别达到 170 Pa 和 115 Pa,这是由于番茄浆迅速形成了比较强的网状结构(即比较强的弱凝胶结构).当振荡频率大于 3 Hz 时,贮能模量值开始呈下降趋势.同时也可看出,在 80 °C 和 85 °C 破碎时所得番茄浆具有很大的弹性,其贮能模量 G' 比损耗模量 G'' 约大一个数量级.从表 1 也可以看出,85 °C 破碎时,所得番茄浆果胶相对分子质量比 80 °C 破碎时果胶相对分子质量要大,但 85 °C 破碎所得番茄浆的贮能模量值却比 80 °C 破碎时番茄浆的贮能模量值要小.因此可以认为,番茄浆的网状结构主要是由其中的固态颗粒的相互作用形成的,而果胶分子对网状结构仅起到加固的作用.故 80 °C 破碎时所得番茄浆贮能模量值比 85 °C 破碎所得番茄浆贮能模量值要大.75 °C 和 90 °C 破碎所得番茄浆在外加振荡频率(小于 10 Hz)的作用下,贮能模量 G' 上升的幅度比较小、比较慢,说明番茄浆形成的网状结构比较弱.这可能是由于当破碎温度超过 90 °C 时,番茄浆的组织结构受高温作用,颗粒变软,组织结构变得松散,因此番茄

茄浆颗粒之间形成的网状结构比较弱,因而表现出的弹性较弱,故贮能模量值较小.另外,由于颗粒的软化以及组织结构的松散,果胶分子之间或果胶分子与其它物质之间的连接变得不象原来那么紧密,果胶分子被残留的聚半乳糖醛酸酶降解成小分子物质,故果胶分子对网状结构的加固作用得以减弱.前面已提到,番茄浆在 90 °C 破碎时,结构会发生塌陷,从而也反映了番茄浆中所形成的网状结构很弱,表现为贮能模量值的下降.从表 1 和图 3 可以看出,在 75 °C 破碎时,由于其中的酶没有被完全钝化,番茄浆中的颗粒(由纤维素、半纤维素和原果胶等物质组成)和果胶分子在内源酶的作用下被降解的程度增大,颗粒之间形成的网状结构也比较弱,而小分子难于形成网状结构,故贮能模量值也比较低.

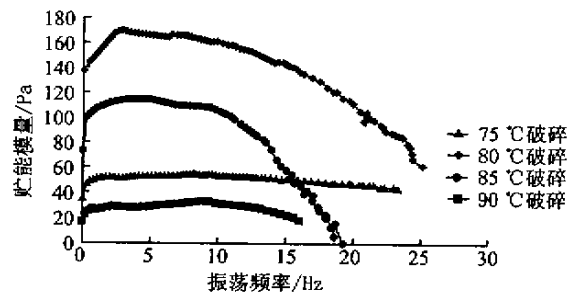


图 7 不同破碎温度下番茄浆的贮能模量随频率的变化

Fig.7 The storage moduli of tomato pulps as a function of frequency

从图 8 可知,随着振荡频率的增加,番茄浆的损耗模量也随之增加.这说明番茄浆的粘性随振荡频率的增加而增大,而弹性随着振荡频率(在高频处)的增加而下降,番茄浆的网状结构被打破,在某一频率处粘性超过弹性占主导地位.番茄在 80 °C 和 85 °C 破碎时,所得番茄浆的损耗模量也比较大,这是因为番茄浆中果胶大分子占的比例较高,所以粘性较大.而在 75 °C 和 90 °C 破碎时,所得番茄浆的损耗模量比较小,也就是说,其粘性比较小.

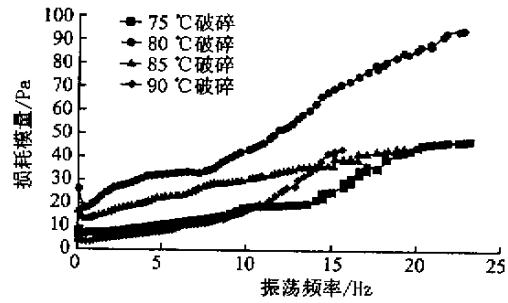


图 8 不同破碎温度下番茄浆的损耗模量随频率的变化

Fig.8 The loss moduli of tomato pulps as a function of frequency

G' 和 G'' 随频率变化曲线的交汇点($G' = G''$)位置反映了体系粘弹性能的特点. 交汇点的频率越低,体系的固态性质越显著^[9]. 从表 2 可知,番茄在热破碎时,贮能模量 G' 和损耗模量 G'' 的交点位置随着破碎温度的升高向低频区移动. 这说明随着破碎温度的升高,体系中的果胶酯酶和聚半乳糖醛酸酶被钝化的程度增加,体系中果胶分子降解的程度下降. 果胶大分子被保留得越多,对番茄浆网状结构的加固作用越明显,弹性越强. 随着破碎温度的降低,体系中的果胶酯酶和聚半乳糖醛酸酶被钝化的程度下降,因而体系中果胶分子被降解的程度增大,果胶分子相对分子质量越小,小分子物质含量增加,果胶分子之间以及果胶分子与其它大分子所形成的网状结构结点变少,弹性下降,粘性也下降.

表 2 不同破碎温度下所得番茄浆 G' 和 G'' 交汇处的频率

Tab.2 The crossover frequencies of both moduli of tomato pulps broken at different temperature

破碎温度/℃	G' 和 G'' 相交的振荡频率点/Hz
90	13.1
85	16.8
80	21.2
75	22.1

Andrew Walton 认为^[10]在低频区,动态粘弹

数据反映了样品在贮藏时的情况,为了避免汁液分离,要求贮能模量(即弹性模量)与损耗模量(粘性模量)处于相同的数量级或大于损耗模量. 这也说明了, G' 与 G'' 在低频区相交,体系就稳定,就不会发生离浆; G' 与 G'' 在高频区相交,体系就越不稳定,易发生离浆. 这也从另一个方面说明了,破碎温度越高,番茄浆体系中酶的钝化程度越高,体系中果胶分子被酶降解的程度越低,被保留的果胶分子的含量愈多,体系就越稳定.

3 小 结

动态粘弹性测定表明,番茄浆表现出弱凝胶性质. 贮存模量 G' 和损耗模量 G'' 交汇点的位置随着破碎温度的升高向低频区移动. 这说明破碎温度越高,果胶大分子被保留得愈多,体系的弹性越明显;破碎温度越低,体系中果胶大分子被保留得越少,体系的粘性越明显.

破碎温度对番茄浆中果胶大分子的保留具有较大的影响. 破碎温度愈高,果胶大分子被保留得愈多. 但是当破碎温度超过 90℃时,番茄浆的内部结构会发生塌陷,番茄浆颗粒的结构受到一定程度的破坏,结构变得松散,因此,果胶分子有可能被残留的聚半乳糖醛酸酶所降解,故果胶分子的降解程度会增加.

参考文献：

[1] NGUYEN M L , SCHWARTZ S J. Lycopene : chemical and biological properties[J]. **Food Technology** ,1999 , 53(2) 38~45.
[2] SHI JOHN , MAGUER M L , KAKUDA Y. Lycopene degradation and isomerization in tomato dehydration[J]. **Food Res Intl** , 1999 , 32 :15~21.
[3] 徐斐. 酶法全橙汁的研制及其贮藏稳定性的研究[D]. 无锡 : 无锡轻工大学 ,1999.
[4] XU SHI-YING , SHOEMAKER C F , LUH B S. Effect of break temperature on rheological properties and microstructure of tomato juices and paste[J]. **Journal of Food Science** ,1986 , 51(2) :399.
[5] TRIFIRO A , GHERARDI S , ZONI A , *et al.* Quality changes in tomato concentrate production : effects of heat treatments [J]. **Industrie Conserve** ,1998 , 73(1) :30~41.
[6] RAO M A , COOLEY H J. Rheological behavior of tomato pastes in steady and dynamic shear[J]. **J Texture Studies** ,1992 , (23) 415~425.
[7] ROSS-MURPHY S B. Physical techniques for the study of food biopolymers[M]. Glasgow : Blackie Academic & Professional , 1994.
[8] BERESOVSKY N , KOPELMAN I J , MIZRAHI S. The role of pulp interparticle interaction in determining tomato juice viscosity[J]. **J Food Proc Pres** ,1995 , 19 :133~146.
[9] 麻建国. 黄原胶体系的流变性及糖和盐对体系的影响[J]. 无锡轻工大学学报 ,1998 ,17(1) :1~7.
[10] WALTON A. Modern rheometry in characterising the behavior of food[J]. **Food Science and Technology Today** ,2000 ,14 (3) :144~146.