

文章编号:1673-1689(2008)03-0028-05

## 水分含量对西兰花玻璃化转变温度的影响

张素文<sup>1</sup>, 张 愨<sup>\*1</sup>, 孙金才<sup>2</sup>

(1. 食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学, 江苏无锡 214122; 2. 浙江海通食品有限公司, 浙江慈溪 315300)

**摘 要:** 在低温贮藏和冻干加工中, 玻璃化转变温度是一个非常重要的参数。用差示扫描量热仪测量得到不同含水量西兰花和调理西兰花的玻璃化转变温度  $T_g$ 。研究发现水分质量分数较高时 ( $\geq 35\%$ ), 西兰花和调理西兰花发生的是部分玻璃化转变, 不同含水量西兰花的部分玻璃化转变温度  $T_g'$  基本相同, 水分对其影响较小。而水分质量分数较低时 ( $< 35\%$ ), 西兰花可以实现完全玻璃化转变, 含水量对西兰花的完全玻璃化转变温度  $T_g$  影响很大,  $T_g$  随着含水量的减少而升高; 拟合得到  $T_g$  随水分变化的公式。

**关键词:** 玻璃化转变温度; 西兰花; 调理食品; 差示量热扫描仪; 部分玻璃化转变温度

**中图分类号:** TS 255.1

**文献标识码:** A

## Effect of Water Content on the Glass Transition Temperature of Broccoli

ZHANG Su-wen<sup>1</sup>, ZHANG Min<sup>\*1</sup>, SUN Jin-cai<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Ministry of Country, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Zhejiang Haitong Food Company, Cixi 315300, China)

**Abstract:** The glass-transition temperature plays an important role in freeze-dried processing and cryopreservation. In this manuscript, the glass-transition temperature of broccoli and frozen presented broccoli with different water content was higher than 35%, the partial glass transition appeared. The partial glass transition temperature ( $T_g'$ ) of broccoli with different moisture content was basically the same. When moisture content was lower than 35%, broccoli could achieve complete glass transition. The water content greatly affect the  $T_g'$ .  $T_g'$  increased with the decrease of moisture content. The formulas of  $T_g'$  was fitted by using the moisture of broccoli as the independent variable.

**Key words:** glass transition temperature; *Broccoli*; frozen presented food; differential scanning calorimetry; partial glass transition temperature

西兰花 (*Broccoli*), 又名茎椰菜、花椰菜、绿花 菜、青花菜, 属十字花科芸薹属甘蓝种<sup>[1]</sup>。它不仅

收稿日期: 2007-07-02.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20776062).

作者简介: 张素文 (1979-), 女, 河南漯河人, 营养与食品卫生硕士研究生.

\* 通讯作者: 张愨 (1962-), 男, 浙江平湖人, 工学博士, 教授, 博士生导师, 主要从事农副产品加工与贮藏研究.

Email: min@jiangnan.edu.cn

营养丰富,而且富含葡萄糖异硫氰酸盐,具有较高的抗癌保健功能<sup>[2]</sup>,市场价值高。西兰花采后常温储藏一到两天,花蕾开放,颜色发黄,品质劣化,失去市场价值<sup>[3]</sup>。西兰花价格随季节变化幅度大,出口额大,是速冻蔬菜的主要代表。采用速冻和冻干贮藏能够长期有效地保持西兰花的固有风味和新鲜度,可以大大提高其商品价值。而玻璃化转变温度是衡量速冻和冻干产品稳定性的重要参数。

目前,有关食品材料的玻璃化转变温度的测定都对应的是固定水分的原料<sup>[4]</sup>,而在实际的贮藏和加工中,原料水分往往是变化的,这是否对其玻璃化转变温度有影响还有待于验证。

开发冷冻调理产品是我国冷冻食品工业发展的主要方向。西兰花是调理食品的重要原料,盐和糖是调理食品的重要调味料,因此研究食盐和糖溶液的渗透处理对西兰花玻璃化转变温度的影响十分必要。

以西兰花为研究对象,着重测量了不同水分的西兰花和调理西兰花的玻璃化转变温度  $T_g$ ,并探讨其影响机理。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试材与仪器

西兰花品种为绿岭、中青2号,自无锡市青山市场购得。

DSC-1型差示扫描量热仪,美国Perkin-Elmer公司制造。温度标定,采用环戊烷降温过程中的 $-135.06\text{ }^\circ\text{C}$ 相转变以及纯净水的熔融(均采用外推起始温度)进行两点标定;热焓标定,采用纯净水的熔融焓( $333.88\text{ J/g}$ )标定,标定速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。样品冲洗气体为高纯度氦气(纯度 $>99.999\%$ ),体积流量 $30\text{ mL}/\text{min}$ 保持不变。样品皿为PE标准液体铝皿(美国Perkin-Elmer公司制),样品量为 $6\sim 15\text{ mg}$ ,精确到 $\pm 0.01\text{ mg}$ 。另带有一台压片机,用以密封液体铝皿。

### 1.2 西兰花的退火温度 $T_n$ 的选取

DSC(differential scanning calorimeter)是测定玻璃化转变温度的最常用仪器之一,玻璃化转变是一种低强度变化(即吸、放热量少)的过程,表现在DSC曲线上就是发生玻璃化转变的台阶较小,容易发生误判。

使玻璃化转变的台阶增大的最主要方式就是退火,通过退火使冰晶充分结晶,物质体积膨胀而自由体积收缩到最小。发生玻璃化转变时自由体积变化大,热焓值的阶跃程度相对较大,DSC曲线

的台阶就比未退火处理的要明显得多。

针对高水分西兰花退火温度  $T_n$  的选择,从文献<sup>[4]</sup>得知,冷冻西兰花花茎的部分玻璃化转变温度  $T_g'$  为 $-26.5\text{ }^\circ\text{C}$ ,花序的  $T_g'$  为 $-11.5\text{ }^\circ\text{C}$ ,且花序体积小,降温速率快,这样就可以只测量西兰花茎的  $T_g'$ ,并把  $T_n$  设为 $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 。而低水分西兰花退火温度  $T_n$  的选择,首先对含水率最低西兰花的退火温度  $T_n$  进行选择,在 $-80\sim -25\text{ }^\circ\text{C}$  选取3个退火温度,确定合适的  $T_n$  后,再依次选取其它样品的  $T_n$ 。

### 1.3 扫描程序

利用DSC-1型差示扫描量热仪对高水分西兰花花茎的  $T_g'$  进行测定<sup>[5]</sup>。取样 $10\sim 15\text{ mg}$ ,测定条件为:1)温度由 $30.00\text{ }^\circ\text{C}$ 降到 $-90.00\text{ }^\circ\text{C}$ ,降温速率为 $20.00\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,并保持 $2\text{ min}$ ;2)从 $-90.00\text{ }^\circ\text{C}$ 升到 $15.00\text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速率为 $10.00\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,保持 $2\text{ min}$ ;3)由 $15.00\text{ }^\circ\text{C}$ 降到 $-25.00\text{ }^\circ\text{C}$ ,降温速率为 $10.00\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ;4)在 $-25.00\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 $30\text{ min}$ ;5)从 $-25.00\text{ }^\circ\text{C}$ 降到 $-90.00\text{ }^\circ\text{C}$ ,降温速率为 $5.00\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,保持 $2\text{ min}$ ;6)由 $-90.00\text{ }^\circ\text{C}$ 升到 $15.00\text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速率为 $3.00\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。每个样品测两次。

利用DSC-1型差示扫描量热仪测定低水分西兰花花茎的  $T_g$ ,取样 $10\sim 15\text{ mg}$ ,扫描程序1),2),3),6)与上面相同;而4),5)中退火温度  $T_n$  随样品不同而变化,且干的西兰花花茎扫描程序最高温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ ,每个样品测两次。

### 1.4 样品处理

取新鲜西兰花,将西兰花花茎洗净切割成 $2\text{ mm}$ 的薄片,放入已称重的一批培养皿中,测其质量。将皿放入 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中,在不同时间内取样 $10\sim 15\text{ mg}$ 的样品,做一个标准铝皿,同时取出其平行样品放在烘箱烘至恒重,测量水分含量。

将西兰花漂烫后,在真空干燥箱中渗透处理 $40\text{ min}$ ,调理液为NaCl和蔗糖的混合溶液(5% NaCl;5% 糖+5% NaCl;糖质量分数以5%递增到30%,食盐质量分数不变)。按同样的方法测量其玻璃化转变温度  $T_g$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高水分西兰花的部分玻璃化转变温度 $T_g'$

根据玻璃化转变的基本理论,可以判定西兰花花茎在水分质量分数较高时( $\geq 35\%$ ),发生的是部分玻璃化转变,最大冷冻浓缩溶液转变为玻璃态,大部分水仍形成小冰晶,所测的玻璃化转变温度是部分玻璃化转变温度  $T_g'$ ,而不是  $T_g$ 。图1所示是

水分质量分数为 90.5% 的西兰花花茎的 DSC 扫描曲线,  $T_g'$  为  $-28.104\text{ }^\circ\text{C}$ 。为了研究水分含量对西兰花花茎  $T_g'$  的影响, 测量了不同水分含量西兰花花茎的  $T_g'$ , 见表 1。由表 1 可以看出, 高水分西兰花花茎的  $T_g'$  随水分的变化不大。这是因为西兰花花茎水分较高, 可以认为西兰花的组织细胞是一个稀溶液体系。目前主要用自由体积来解释玻璃化转变的动力学过程。自由体积理论认为, 所有物质的体积都可以分为已被分子占据的体积和未被占据的自由体积; 从最大冷冻浓缩溶液的形成过程可知, 对于稀溶液, 不管溶液的初始浓度如何, 最终达到的最大冷冻浓缩溶液的浓度  $W_k'$  是相同的, 即最大冷冻浓缩溶液的  $T_g'$  不受最初溶液浓度的影响, 只跟溶液的成分有关。水分变化即初始浓度的变化对  $T_g'$  影响甚微, 这就说明了对于固定物料西兰花,  $T_g'$  是基本相同的。

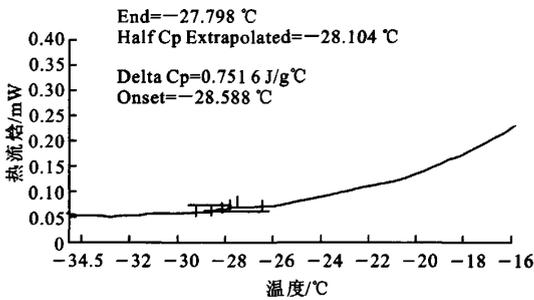


图 1 水分质量分数为 90.5% 的西兰花花茎的部分玻璃化转变温度  $T_g'$   
Fig. 1 Partial glass-transition temperature of broccoli stem with 90.5% water content

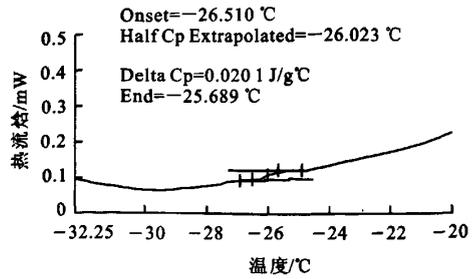


图 2 水分质量分数为 80.16% 的调理西兰花花茎的部分玻璃化转变温度  $T_g'$   
Fig. 2 Partial glass-transition temperature of frozen presented broccoli stem with 80.16% water content

为了研究调理液对西兰花花茎  $T_g'$  影响的机理, 测量了渗透液浓度对西兰花可溶性的糖含量的影响。从图 3 发现, 对西兰花短时间渗透处理后, 可溶性糖含量最多增加了 0.38%, 这是因为蔗糖是小分子糖类, 为非渗透冷冻保护剂, 只改变西兰花细胞间隙细胞溶液的浓度, 对细胞只有轻度脱水作用, 细胞溶液浓度变化很小,  $W_k'$  变化不大, 所以调理西兰花的  $T_g'$  只提高  $2\text{ }^\circ\text{C}$  左右。这与直接把糖加入果汁可以大大影响  $T_g'$  变化是不同的。

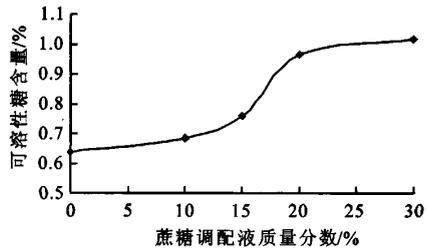


图 3 蔗糖调理液质量分数对西兰花可溶性糖含量的影响 (时间 40 min)  
Fig. 3 Soluble sugar content variance of frozen presented broccoli by influenced sucrose concentration (time 40 min)

表 1 高水分西兰花花茎的部分玻璃化转变温度  $T_g'$   
Tab. 1 Partial glass-transition temperature of broccoli stem with high water content

水分质量分数/%	玻璃化转变温度 $T_g'$ /°C	水分质量分数/%	玻璃化转变温度 $T_g'$ /°C
93.05	-28.329	83.58	-27.807
90.51	-28.104	81.56	-28.019
89.24	-28.511	79.60	-28.028
87.13	-28.027	76.34	-27.826

调理西兰花的水分质量分数较高, 发生的仍然是部分玻璃化转变。对调理西兰花花茎的  $T_g'$  测定发现, 如图 2 所示, 其温度在  $-26.0\text{ }^\circ\text{C}$  左右, 比新鲜西兰花温度提高  $2\text{ }^\circ\text{C}$  左右, 而仅仅渗盐处理的西兰花花茎的  $T_g'$  仍为  $-28\text{ }^\circ\text{C}$ 。测量调理西兰花花茎的  $T_g'$  时发现, 其  $T_g'$  不随调理液浓度的变化而变化。

调理西兰花花茎  $T_g'$  升高, 原因有两个: 1) 调理液对水结晶有抑制作用。首先 NaCl 渗入增加了西兰花细胞内稀溶液的离子的摩尔离子浓度, 调理西兰花冰点下降; 其次, 蔗糖对水氢键有破坏作用。R. Giangiaco<sup>[6]</sup> 在研究水与糖的作用时发现, 低浓度的蔗糖溶液是水与水的平衡状态的“破坏者”。蔗糖的渗入使细胞间隙冰晶的结晶速率减小。冰点下降, 结晶速率减慢, 两者的综合作用使西兰花冻结冰的含量逐渐减少, 最大冷冻浓缩溶液的浓度  $W_k'$  降低,  $T_g'$  提高。2) 蔗糖的  $T_g'$  远远高于水的, 蔗糖代替了一部分水, 其相对分子质量比水的大, 相对水活动比较难, 减小了提供分子链段活

动所需的空 间,从而使体系  $T_g'$  升高。同样,Baroni 和 Hubinger 也观察到新鲜西红柿与短时间渗透处理西红柿的  $T_g'$  差异不大。只用 NaCl 溶液渗透处理时,仅仅使调理西兰花的冰点降低,所以用盐调理的西兰花  $T_g'$  不变。同样的道理,调理西兰花  $T_g'$  不受渗透液浓度的影响而变化。

2.2 西兰花的完全玻璃化转变温度  $T_g$

从图 4 和图 5 可以看出,西兰花水分降低到一定程度时,玻璃化转变温度突然降低,并随水分质量分数降低而升高。此时西兰花发生的是完全玻璃化转变。V. R. N. Telis, P. J. A. Sobral<sup>[7-8]</sup> 研究冻干和风干西红柿的  $T_g$  时发现,发生玻璃化转变时,水分和细胞溶液的黏度是影响  $T_g$  的重要因素。水分含量低时,西兰花可视作由可溶性成分组成的高浓度溶液,随着冰晶析出,组织溶液的黏度迅速增大,自由体积减小到最小,分子没有足够的空间进行构象调整,高分子链段运动被冻结,西兰花的纤维素、蛋白质等高分子材料失去柔性,成为玻璃样的无定形的固体,实现完全玻璃化转变。所以对于固定物料西兰花,含水率对其的  $T_g$  影响最大。

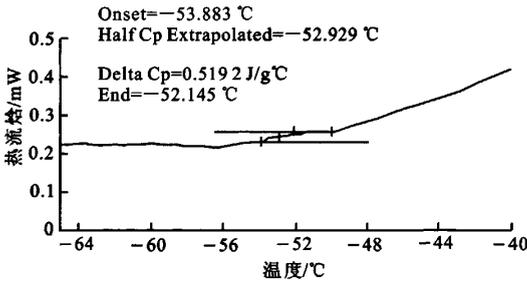


图 4 水分质量分数为 20.53% 的西兰花花茎的完全玻璃化转变温度  $T_g$

Fig. 4 Complete glass-transition temperature of broccoli stem with 20.53% water content

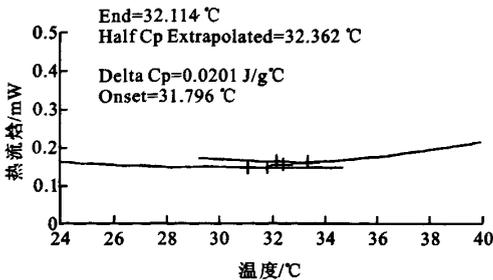


图 5 干西兰花花茎的完全玻璃化转变温度  $T_g$

Fig. 5 Complete glass-transition temperature of dry broccoli stem

自由体积理论认为,水是扩散运动和化学反应的增强者,作为增塑剂影响食品的玻璃化转变温

度。水的  $T_g$  极低,为  $-135\text{ }^\circ\text{C}$ 。一方面水增加了体系的自由体积,降低了体系的黏度;另一方面,水分子与其它成分相比,其相对分子质量比糖、蛋白质、脂肪小得多,活动性强;再者,水分子的氢键作用比较强,与其它成分相溶后,水分子的氢键作用减小了极性集团的氢键作用,使其刚性降低而柔性增强,处于玻璃态的无定形的高大分子链段运动能力增强,故而水分含量增加降低了  $T_g$ 。

西兰花可视为一种能与水共溶的生物高聚物,是蔬菜高聚物的重要代表。根据高聚物理论,西兰花可以假设为水和干物质组成的二元体系,由 Gordon-Taylor<sup>[9]</sup> 方程(1)和实验数据可以得到低水分西兰花  $T_g$  的数学关系式(2):

$$T_g = \frac{X_s T_{gs} + k X_w T_{gw}}{1 + k X_w} \quad (1)$$

$$T_g = \frac{31.87 X_s - 537.38 X_w}{1 + 3.98 X_w} \quad (2)$$

式中:  $X_w$  和  $X_s$  分别代表西兰花水分含量和固体物含量;  $k$  是拟合系数;  $T_g$ 、 $T_{gs}$  和  $T_{gw}$  分别代表西兰花、干物质和水的玻璃化转变温度。

从表 2 和图 6 可以看出,低水分西兰花的完全玻璃化转变温度  $T_g$  随水分质量分数的减少而近似线性增加,由所得的拟合公式(2)计算出的模拟值与实测值十分接近,最大误差仅为  $1.02\text{ }^\circ\text{C}$ ,这样只要知道西兰花的水分质量分数就可以计算出其  $T_g$ ,为西兰花的冻干加工工艺提供了一定的帮助。另外,发现西兰花在水分质量分数为 34.43% 时,就实现完全玻璃化转变,这与一般的食品聚合物在水分质量分数低于 20% 时才会发生完全玻璃化转变不同,这可能与西兰花中纤维素含量较高有关。纤维素的  $T_g$  较高,相应地西兰花在含水量较高时就发生了完全玻璃化转变,这与蔬菜的  $T_g$  比水果的  $T_g$  高是同样的道理。

表 2 低水分西兰花的完全玻璃化转变温度  $T_g$

Tab. 2 Complete glass transition temperature of broccoli stem with low water content

水分质量分数/%	玻璃化转变温度 $T_g$ /°C	模拟值
34.43	-81.18	-81.00
20.53	-52.93	-52.73
18.82	-48.42	-49.47
14.28	-40.25	-39.94
11.47	-32.85	-33.06
10.69	-30.52	-30.94
0	31.87	31.87

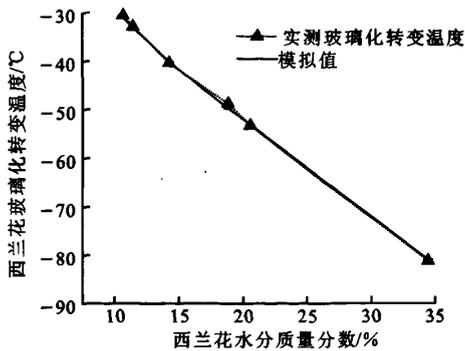


图6 西兰花的完全玻璃化转变温度  $T_g$  和模拟值的比较

Fig. 6 Comparing the calculated value of the broccoli stem  $T_g$  with the data from experiments

### 3 结 语

通过 DSC 测定不同水分西兰花的  $T_g'$  和  $T_g$ , 以及调理西兰花的  $T_g'$ , 发现两者的  $T_g'$  都不随含水量的变化而变化, 调理西兰花的  $T_g'$  比新鲜西兰花的  $T_g'$  高  $2^\circ\text{C}$ , 低水分的西兰花发生的是完全玻璃化转变,  $T_g$  随着水分的降低而升高。文中拟合了低水分西兰花的  $T_g$  计算公式, 并探讨了调理液影响西兰花的  $T_g'$  的机理。

### 参考文献(References):

- [1] 李向阳. 西兰花[M]. 广州: 广东科技出版社, 2001: 1-2.
- [2] COVER C M, HSIEH S J, TRAN S H, et al. Indole-3-carbinol inhibits the expression of cyclin-dependent kinase-6 and induces a G1 cell cycle arrest of human breast cancer cells independent of estrogen receptor signaling[J]. *J Biol Chem*, 1998, 27(3): 380-388.
- [3] 高雪. 青花菜贮藏技术研究概况[J]. *长江蔬菜*, 1998(11): 36-37.  
GAO Xue. Research on the technology of storage and preserving freshness in broccoli[J]. *Vegetables of Yangtze River*, 1998(11): 36-37. (in Chinese).
- [4] Slade L, Levine H. Beyond water activity: recent advances on an alternative approach to the assessment of food quality and safety[J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 1991(30): 115-360.
- [5] Leonard N Bell, Dergham E Touma. Glass transition temperatures determined using temperature-cycling differential scanning calorimeter[J]. *Journal of food science*, 1996(4): 807-810.
- [6] Giangiacomo R. Study of water - sugar interactions at increasing sugar concentration by NIR spectroscopy[J]. *Food Chemistry*, 2006 (96): 371-379.
- [7] Telis V R N, Sobral P J A. Glass Transitions and state diagram for freeze-dried pineapple lebensm[J]. *-Wiss. u. -Technol*, 2001(34): 199-205.
- [8] Telis V R N, Sobral P J A. Glass transitions for freeze-dried and air-dried tomato[J]. *Food Research International*, 2002 (35): 435-443.
- [9] Gordon M, Taylor J S. Ideal copolymer and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers[J]. *J Appl Chem*, 1952(2): 493-500.

(责任编辑: 秦和平, 杨萌)