

冻干扇贝肉玻璃化转变温度与状态图研究*

石启龙 林雯雯 赵 亚 韩爱琴
(山东理工大学农业工程与食品科学学院, 淄博 255049)

摘要: 采用静态称量法研究了 25℃ 下冻干扇贝肉(包括纯扇贝肉(PS)和按总固形物质量分数添加 5% 麦芽糊精的扇贝肉(PS-MD))的吸附等温线;采用差示扫描量热法测定了 PS 和 PS-MD 的玻璃化转变温度 T_g 和冻结点温度 T_f 。分别采用 Gordon-Taylor 方程和 Clausius-Clapeyron 方程拟合 T_g 和 T_f 数据,构建扇贝肉的状态图,探讨添加麦芽糊精(MD)对扇贝肉贮藏稳定性的影响。结果表明,扇贝肉的水分吸附等温线呈 J 型,描述扇贝肉水分吸附特性的适宜模型为 GAB 模型。扇贝肉的平衡干基含水率随水分活度 a_w 的增加而增加。 a_w 一定时,平衡干基含水率随 MD 添加而降低,尤其是当 $a_w > 0.62$ 时更明显。添加 MD 降低了扇贝肉的 GAB 单分子层干基含水率,其值由 0.082 2 g/g 降低至 0.071 6 g/g。扇贝肉的 T_g 随含水率升高而降低,PS 湿基含水率由 2.81% 增加至 21.96% 时, T_g 由 -4.25℃ 降低至 -60.92℃;PS-MD 湿基含水率由 2.11% 增加至 19.72% 时, T_g 由 1.32℃ 降低至 -51.41℃。扇贝肉的 T_f 随着固形物含量的增加而降低。根据扇贝肉的状态图,PS 和 PS-MD 最大冷冻浓缩溶液时的玻璃化转变温度 T'_g 分别为 -70.99℃ 和 -54.58℃,与之对应的溶质含量分别为 76.7% 和 82.0%,非冻结水含量分别为 23.3% 和 18.0%。

关键词: 扇贝 麦芽糊精 吸附等温线 玻璃化转变温度 状态图
中图分类号: TS201.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2014)08-0225-06

引言

近年来,水分活度 a_w 作为评估食品安全贮藏标准的局限性越来越受到学者们的重视,因此提出了玻璃化转变理论,其特征温度称为玻璃化转变温度 T_g ^[1-2]。Bhandari 等对 T_g 的概念及其与食品加工和贮藏稳定性的关系进行了详细阐述^[3-4]。玻璃化转变理论的重要应用是状态图,它包含了平衡状态和非平衡状态的信息,描述了不同含水率的食物在不同温度下所处的物理状态^[5]。状态图不仅可以确定食品加工过程中适宜温度和含水率,还可以预测食物的贮藏稳定性^[5-6]。随着对玻璃化转变理论和状态图认识的不断深入,状态图方面的研究也逐渐增多。目前主要集中在果蔬方面^[7-12],而以蛋白质为主要成分的水产品报道较少^[13-16],尤其是贝类产品的状态图尚未见报道。

扇贝是扇贝属双壳类软体动物的代称,鲜扇贝含水率高,常温下极易腐败变质。对于高水分扇贝产品(如鲜扇贝),冻藏是保持其质量的主要方法,冻藏过程中冰晶体形成的数量在很大程度上取决于贮藏温度。对于冻藏食品,最大冷冻浓缩溶液时的

玻璃化转变温度 T'_g 是保持其贮藏品质非常重要的参数^[2]。冷冻干燥是扇贝脱水主要方法,干燥过程中由于含水率下降,扇贝肉会经历橡胶态到玻璃态转变过程;同时 a_w 也会随着含水率 X_w 降低而下降。因此,为了最大限度地保持冻干扇贝肉的贮藏稳定性、选择适宜的包装材料和确定最适贮藏条件,需要深入研究扇贝肉 $a_w - X_w - T_g$ 关系以及添加麦芽糊精(MD)对扇贝肉贮藏稳定性的影响。

本文研究扇贝肉的吸附等温线及数学模型,扇贝肉 T_g 和冻结点温度 T_f 的测定,状态图的构建以及添加 MD 对扇贝肉水分吸附特性、 T_g 和状态图的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜扇贝购于淄博海盛水产品批发市场。氯化锂、醋酸钾、六水氯化镁、碳酸钾、六水硝酸镁、亚硝酸钠、氯化钠、氯化钾、二水氯化钡、麝香草酚和五氧化二磷(P_2O_5)等均为分析纯(AR);麦芽糊精(DE 15)为食品级。

1.2 主要试验仪器

SJ203A-250 型多功能搅拌机(浙江苏泊尔股

收稿日期: 2013-08-31 修回日期: 2013-09-25
* 国家自然科学基金资助项目(31171708)和山东理工大学青年教师发展支持计划资助项目(110033)
作者简介: 石启龙,副教授,主要从事果蔬和水产品加工与贮藏工程研究,E-mail: qilongshi@sdu.edu.cn

份有限公司);DW-FL253 型低温冰箱(中科美菱低温科技有限责任公司);FD-1B-80 型冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司);SPX-250B-Z 型生化培养箱(上海博迅实业有限公司);DHG-9623A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);Q100 型差示扫描量热仪(DSC)(美国 TA 公司);LabSwift 型水分活度测定仪(瑞士 Novasina 公司);PL203 型分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 样品准备

新鲜扇贝清洗、去壳、去内脏后分成 2 份,一份按总固形物质量分数 5% 添加麦芽糊精(PS-MD),另一份为纯扇贝肉(PS)。将 2 份扇贝肉样品分别用搅拌机搅匀,然后置于-40℃低温冰箱中冷冻 24 h,将冷冻后的样品(PS 和 PS-MD)置于冻干机中(冷阱温度-80℃,相对压力-1.2 Pa)干燥 72 h。冻干后的扇贝肉研成粉末并置于底部含有 P₂O₅ 的干燥器中放置 14 d。

1.3.2 吸附等温线确定与模型拟合

分别称取 1.000 g 扇贝肉粉末(PS 和 PS-MD)于称量瓶中,然后将其置于底部盛有不同饱和盐溶液的干燥器中,密封后置于温度(25±1)℃的恒温箱中平衡 7~28 d。25℃时,氯化锂、醋酸钾、六水氯化镁、碳酸钾、六水硝酸镁、亚硝酸钠、氯化钠、氯化钾和二水氯化钡等 9 种饱和盐液的平衡相对湿度见文献[17]。对于 $a_w > 0.75$ 的样品,在干燥器中放置 1 个盛有适量麝香草酚的小烧杯,以防止样品平衡过程中微生物生长繁殖。为获得 $a_w > 0.90$ 的样品,称取 3.000 g 扇贝粉放于称量瓶内,然后取适量(计算得到)蒸馏水加入样品中,将称量瓶密封后放在干燥器中,置于 4℃冰箱中平衡 24h^[7,12,15]。平衡后的样品测定 X_w 、 a_w 和 T_g 。

a_w 与含水率的关系采用 GAB 模型^[18] 和 BET 模型拟合^[19], 方程表达式为

$$X_{ws} = \frac{X_m CKa_w}{(1 - Ka_w)(1 - Ka_w + CKa_w)} \tag{1}$$

$$X_{ws} = \frac{X_m Ca_w}{(1 - a_w)[1 + (C - 1)a_w]} \tag{2}$$

式中 X_{ws} ——干基含水率, g/g
 X_m ——单分子层干基含水率, g/g
 C 、 K ——模型参数

模型拟合精度采用均方根误差(RMSE)和决定系数(R^2)确定。 R^2 越高、RMSE 越低,模型拟合精度越高。

1.3.3 玻璃化转变温度 T_g 测定与模型拟合

采用 DSC 对不同含水率样品的 T_g 进行测定。

DSC 仪器温度和灵敏度校准方法见文献[12,15]。称取 5~10 mg 样品密封于坩埚内,置于 DSC 样品池内,以空坩埚作为对照。50 mL/min 高纯 N₂ 作为载气,采用液氮冷却样品。

(1) 含非冻结水样品的 T_g 测定

由于无定形粉末第 1 次扫描过程中会出现熔释放,熔释放峰的出现导致样品的 T_g 较难检测,即使样品已经处于玻璃态^[7]。因此,为了增加 T_g 检测的准确度和灵敏度,扇贝肉 DSC 程序采用双扫描程序,参照文献[12,15]并略作改动。其程序为:以 10℃/min 冷却至-60℃,在此温度下维持 2 min;平衡后以 10℃/min 加热至 70℃,在此温度下平衡 2 min;平衡后以 10℃/min 冷却至-60℃,在此温度下维持 2 min;平衡后再以 10℃/min 加热至 100℃。采用 DSC 软件分析热流密度曲线,得到初始 T_{gi} 、中点 T_{gm} 和终点 T_{ge} 的玻璃化转变温度,样品玻璃化转变温度取其中点值 T_{gm} 。

(2) 含冻结水样品的 T_g 测定

对于含冻结水样品,为了得到最大冷冻浓缩溶液时的玻璃化转变温度 T'_g 和消除放热峰,获得准确的玻璃化转变温度,需进行退火处理^[5,20]。退火程序确定方法参照文献[11-12]并略作改动。样品快速冷却至-100℃,平衡 2 min,然后以 10℃/min 加热至 60℃,分析热流密度曲线,得到冻结终点温度 T'_m 。DSC 扫描程序为:10℃/min 由 20℃ 冷却至-100℃,在此温度下维持 2 min;平衡后以 10℃/min 加热至($T'_m - 1$)℃,在此温度下退火 30 min;然后以 10℃/min 由($T'_m - 1$)℃ 冷却至-100℃,在此温度下维持 2 min;最后以 10℃/min 由-100℃ 加热至 40℃。采用 DSC 软件分析热流密度曲线,得到初始 T_{gi} 、中点 T_{gm} 和终点 T_{ge} 的玻璃化转变温度,样品玻璃化转变温度取其中点值 T_{gm} 。

T_{gm} 采用 Gordon-Taylor 方程进行拟合^[21]

$$T_{gm} = \frac{X_s T_{gs} + kX_w T_{gw}}{X_s + kX_w} \tag{3}$$

式中 T_{gs} ——溶质的玻璃化转变温度,℃
 T_{gw} ——水的玻璃化转变温度,取-135℃
 X_s ——溶质湿基含量,%
 X_w ——湿基含水率,%
 k ——模型参数

1.3.4 冻结点 T_f 测定与模型拟合

采用 DSC 测定不同含水率扇贝肉的 T_f ,方法见文献[8,11-12]。扇贝肉的 T_f 采用 Clausius-Clapeyron 方程进行拟合^[22]

$$\delta = -\frac{\beta}{\lambda_w} \ln \frac{1 - X_s}{1 - X_s + EX_s} \tag{4}$$

其中 $E = \frac{\lambda_w}{\lambda_s} \quad \delta = T_w - T_F$

式中 δ ——冻结点降低值
 T_w ——水的冻结点,℃
 β ——水冻结常数,取 1 860 kg·K/(kg·mol)
 λ_w ——水的分子质量
 λ_s ——溶质分子质量
 E ——水与溶质的分子质量比

1.4 统计分析

采用 Matlab 7.1 和 Origin 7.5 软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 吸附等温线及模型拟合

温度 25℃ 时,扇贝肉(PS 和 PS-MD)的吸附等温线如图 1 所示。可以看出,扇贝肉的吸附等温线呈 J 型。扇贝肉的平衡干基含水率随 a_w 增加而增加。相同 a_w 时,平衡干基含水率随 MD 的添加而降低,尤其 $a_w > 0.62$ 时,降低效果更明显。这可能由于 MD(DE 15)中亲水基团羟基较少,导致吸湿性较低的缘故。Kurozawa 等研究了添加 MD 对鸡肉蛋白水解物吸附等温线的影响,得到了相似的结论^[23]。

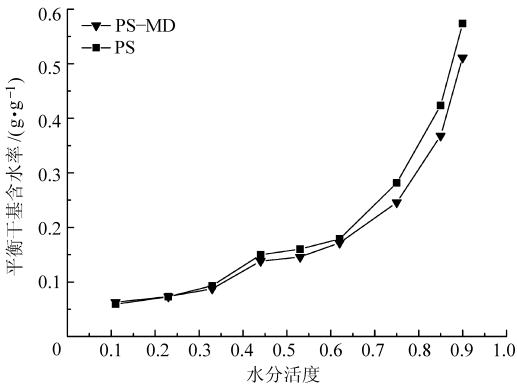


图 1 扇贝肉的吸附等温线

Fig.1 Moisture sorption isotherms of scallop muscle containing maltodextrin (PS-MD) and maltodextrin-free (PS)

采用 GAB 和 BET 模型拟合扇贝肉水分吸附数据,通过回归分析得到模型统计参数(表 1)。可以看出,GAB 模型的 R^2 为 0.996 0~0.996 5, RMSE 为 0.011 01~0.011 98。BET 模型的 R^2 为 0.970 6~0.975 1, RMSE 为 0.027 66~0.029 43。与 BET 模型相比,GAB 模型具有较高的 R^2 和较低的 RMSE 值。因此,描述扇贝肉水分吸附特性的适宜模型为 GAB 模型。

单分子层水分占据着非水组分的大多数亲水基团的第一层位置,以此方式与离子或离子基团缔合

表 1 吸附模型拟合的评价参数值

Tab.1 Estimated parameters of different models for sorption isotherms

模型	样品	模型参数			模型评价参数	
		$X_m/(g \cdot g^{-1})$	C	K	R^2	RMSE
GAB	PS	0.082 2	12.96	0.953 6	0.996 5	0.011 98
	PS-MD	0.071 6	28.11	0.954 9	0.996 0	0.011 01
BET	PS	0.061 4	11.68		0.975 1	0.029 43
	PS-MD	0.054 7	36.56		0.970 6	0.027 66

的水是结合最紧的一种邻近水,而且在单分子层含水率以下,食品能最大限度地保持其稳定性^[2]。25℃ 时,扇贝肉的 GAB 单分子层含水率 X_m 随 MD 添加而降低,PS 和 PS-MD 的 X_m 分别为 0.082 2 g/g 和 0.071 6 g/g。

2.2 含非冻结水样品 T_g 的测定与模型拟合

采用 Universal Aanalysis 软件分析升温过程中扇贝肉 DSC 曲线,热流密度曲线的基线变化前后曲线切线与基线的交点所对应的温度为 T_g ,纯扇贝肉(PS)典型的 DSC 曲线如图 2 所示。

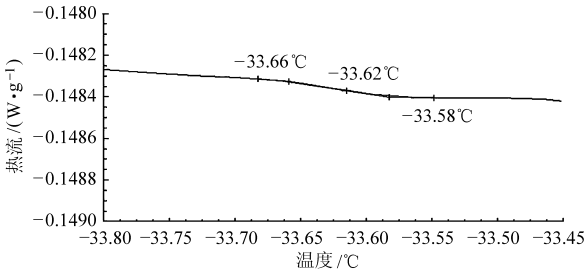


图 2 含非冻结水 PS 的 DSC 曲线($a_w = 0.33$)

Fig.2 Typical DSC thermogram for PS containing un-freezable water ($a_w = 0.33$)

可以看出,样品的 DSC 曲线仅出现玻璃化转变、未出现冰溶解峰,说明样品中仅含非冻结水。Syamaladevi 等采用 DSC 测定了木莓、双孢蘑菇和竹荚鱼的 T_g ,得到了相似的结论^[11-12,15]。 a_w 为 0.07~0.75 时,PS 和 PS-MD 的 DSC 曲线均符合这一规律(图略)。不同含水率样品的 T_g 如表 2 所示。可以看出,由于水对基质无定形组分的塑化作用影响, T_g 随着含水率的增加而降低。PS 湿基含水率由 2.81% 增加至 21.96% 时, T_{gm} 由 -4.25℃ 降低至 -60.92℃;PS-MD 湿基含水率由 2.11% 增加至 19.72% 时, T_{gm} 由 1.32℃ 降低至 -51.41℃。扇贝肉的 T_g 随着 MD 的添加显著升高($p < 0.05$)。例如, a_w 为 0.62 时,PS 和 PS-MD 的 T_{gm} 分别为 -57.67℃ 和 -49.63℃。体系 T_g 与平均分子质量呈正相关^[2],由于 MD 分子质量较高,添加到扇贝肉中导致体系平均分子质量增加,因此分子自由体积减小,体系黏度增加,从而引起 T_g 增加。

表 2 含非冻结水 PS 和 PS - MD 的玻璃化转变温度
Tab.2 Glass transition temperature of PS and PS - MD containing un-freezeable water

样品	湿基含水率/%	a_w	$T_{gi}/^{\circ}\text{C}$	$T_{gm}/^{\circ}\text{C}$	$T_{ge}/^{\circ}\text{C}$
PS	2. 81	0. 07	- 4. 30	- 4. 25	- 4. 17
	5. 60	0. 11	- 14. 59	- 14. 50	- 14. 43
	6. 79	0. 23	- 23. 66	- 23. 63	- 23. 48
	8. 53	0. 33	- 33. 66	- 33. 62	- 33. 58
	9. 93	0. 44	- 42. 60	- 42. 52	- 42. 48
	12. 72	0. 53	- 51. 89	- 51. 86	- 51. 77
	14. 95	0. 62	- 57. 70	- 57. 67	- 57. 56
	21. 96	0. 75	- 60. 96	- 60. 92	- 60. 88
PS - MD	2. 11	0. 07	1. 25	1. 32	1. 38
	5. 92	0. 11	- 8. 61	- 8. 57	- 8. 53
	6. 83	0. 23	- 15. 82	- 15. 75	- 15. 70
	8. 06	0. 33	- 25. 90	- 25. 86	- 25. 89
	9. 56	0. 44	- 36. 64	- 36. 56	- 36. 50
	11. 61	0. 53	- 43. 37	- 43. 32	- 43. 36
	14. 66	0. 62	- 49. 66	- 49. 63	- 49. 58
	19. 72	0. 75	- 51. 49	- 51. 41	- 51. 39

采用 Gordon - Taylor 方程对 PS 和 PS - MD 的 T_{gm} 数据进行非线性拟合,模型参数值如表 3 所示。 T_{gs} 随 MD 的添加而增加, k 值则随 MD 的添加略有升高。本试验所得扇贝 k 值与竹荚鱼 k 值 ($k = 5. 01$) 接近^[15],但高于金枪鱼 k 值 ($k = 2. 89$)^[13]。这可能由于样品组成成分及 T_g 测定方法不同导致。

表 3 Gordon - Taylor 模型参数值
Tab.3 Parameters of Gordon - Taylor model fitted to experimental data

样品	$T_{gs}/^{\circ}\text{C}$	k	R^2
PS	10. 47	4. 189	0. 998 2
PS - MD	19. 59	4. 199	0. 996 5

2.3 含冻结水样品 T_g 的测定

含冻结水样品 ($a_w > 0. 75$) 典型的 DSC 曲线如图 3 所示。与菠萝^[7]、柿子^[24]、双孢蘑菇^[12]和竹荚鱼^[15]等相似,非退火处理扇贝肉的热力学曲线出现了 1 个明显的反玻璃化峰 (Devitrification peak) (图 3)。这主要是由于快速冷却导致溶液出现部分冷冻浓缩,在升温过程中,水分子的流动性导致无定形基质中水分的再结晶^[7,22]。通过 DSC 分析,得到 PS 和 PS - MD 的 T'_m 分别为 $- 27. 93^{\circ}\text{C}$ 和 $- 25. 11^{\circ}\text{C}$, 因此 PS 和 PS - MD 的退火温度分别为 $- 29^{\circ}\text{C}$ ($T'_m - 1. 07$) 和 $- 27^{\circ}\text{C}$ ($T'_m - 1. 89$)。未经退火处理扇贝肉中的反玻璃化峰可通过退火处理消除,而且经 $- 27^{\circ}\text{C}$ 退火 30 min 后的热流密度曲线会出现清晰的玻璃化转变。含冻结水 PS 和 PS - MD 的 T_g 测定结果如表 4 所示。可以看出,随着含水率增加,扇

贝肉的 T_g 值趋于稳定。这主要是由于样品在玻璃化转变过程中吸收的热量与冰溶解潜热相比差异太大的缘故^[7,24]。Telis 等分别对菠萝、双孢蘑菇、竹荚鱼和柿子的玻璃化转变温度进行了研究,得到了相似的结论^[7,12,15,24]。

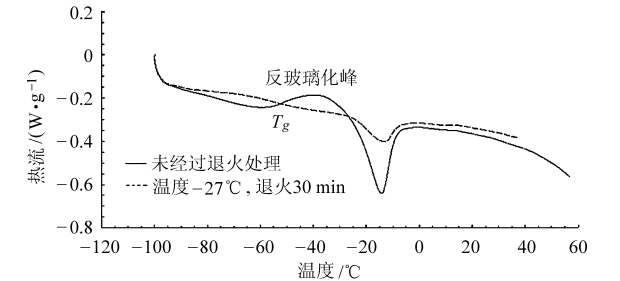


图 3 含冻结水 PS - MD 的 DSC 曲线 ($a_w = 0. 90$)
Fig.3 Typical DSC thermograms for YP - MD containing freezeable water ($a_w = 0. 90$)

2.4 T_F 的测定与模型拟合

扇贝肉的 T_F 测定结果如表 4 所示。可以看出, PS 和 PS - MD 的 T_F 均随着溶质含量的增加而降低。PS 溶质含量由 30. 15% 增加至 70. 25% 时, T_F 由 $- 0. 30^{\circ}\text{C}$ 下降至 $- 22. 02^{\circ}\text{C}$; PS - MD 溶质含量由 31. 52% 增加至 73. 11% 时, T_F 由 $- 0. 07^{\circ}\text{C}$ 降低至 $- 16. 11^{\circ}\text{C}$ 。采用 Clausius - Clapeyron 方程对 T_F 数据进行非线性拟合,得到 PS 和 PS - MD 的模型参数 E 分别为 0. 094 和 0. 060。本试验所得 E 值与金枪鱼 ($E = 0. 082$)^[13]、鱿鱼 ($E = 0. 071$)^[25] 和竹荚鱼 ($E = 0. 112$)^[15] 较为接近。根据 E 值计算得到 PS 和 PS - MD 中固形物的有效分子质量分别为 191. 49 和 300. 00。因此,进一步证实添加 MD 能显著增加体系的平均分子质量,从而引起体系 T_g 的增加。

表 4 含冻结水 PS 和 PS - MD 的玻璃化转变温度和冻结点
Tab.4 Glass transition temperature and freezing point of PS and PS - MD containing freezeable water

样品	湿基含水率/%	a_w	$T_{gi}/^{\circ}\text{C}$	$T_{gm}/^{\circ}\text{C}$	$T_{ge}/^{\circ}\text{C}$	$T_F/^{\circ}\text{C}$
PS	29. 75	0. 840	- 62. 42	- 63. 38	- 62. 33	- 22. 02
	36. 45	0. 900	- 64. 70	- 64. 62	- 64. 51	- 19. 70
	54. 91	0. 945	- 57. 98	- 57. 84	- 57. 72	- 2. 81
	60. 07	0. 963	- 61. 44	- 61. 37	- 61. 29	- 1. 44
	69. 85	0. 975	- 62. 91	- 62. 70	- 62. 55	- 0. 30
PS - MD	26. 89	0. 840	- 54. 30	- 54. 16	- 54. 13	- 16. 11
	33. 82	0. 900	- 56. 41	- 56. 34	- 56. 28	- 13. 45
	55. 42	0. 962	- 57. 44	- 57. 25	- 57. 17	- 2. 83
	59. 94	0. 970	- 58. 30	- 58. 12	- 58. 02	- 1. 84
	68. 48	0. 980	- 60. 51	- 60. 43	- 60. 36	- 0. 07

2.5 扇贝肉的状态图

扇贝肉的状态图如图 4 所示。图中 AB、FI 分别代表 PS 的冻结曲线和玻璃化转变曲线,C 点为最大

冷冻浓缩溶液点, PS 的冻结终点温度即 $T'_{m1} = -27.93^{\circ}\text{C}$, 与此对应的溶质质量分数为 76.7%, 此时对应的湿基含水率 (23.3%) 为非冻结水含量。将 C 点垂直外推至玻璃化转变曲线 (G 点), 从而得到 PS 最大冷冻浓缩溶液时的玻璃化转变温度 (T'_{g1}), 其值为 -70.99°C 。

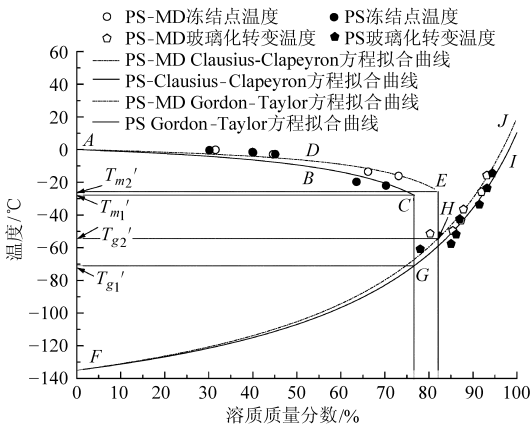


图 4 YP 和 YP-MD 的状态图

Fig.4 State diagram of YP and YP-MD

同样地, AD 、 FJ 分别代表 $PS-MD$ 的冻结曲线和玻璃化转变曲线。 E 点为最大冷冻浓缩溶液点, $PS-MD$ 的冻结终点温度即 $T'_{m2} = -25.11^{\circ}\text{C}$, 与此对应的溶质质量分数为 82.0%, 非冻结水含量为 18.0%。将 E 点垂直外推至玻璃化转变曲线 (H

点), 从而得到 $PS-MD$ 最大冷冻浓缩溶液时的玻璃化转变温度 T'_{g2} , 其值为 -54.58°C 。由此可见, 扇贝肉最大冷冻浓缩溶液时的玻璃化转变温度随着 MD 的添加而显著提高 (增加 16.41°C); 非冻结水含量则随着 MD 的添加而显著降低 (减少 5.3%)。因此, 添加 MD 能显著提高扇贝肉的贮藏稳定性。冻干扇贝肉的水分吸附特性和状态图数据可用于优化扇贝肉的冷冻和干燥条件, 同时可评估不同温度、含水率下脱水扇贝肉的贮藏稳定性。

3 结论

- (1) 扇贝肉水分吸附等温线呈 J 型, 描述扇贝肉水分吸附特性的适宜模型为 GAB 模型。
- (2) 扇贝肉的平衡干基含水率随水分活度 a_w 的增加而增加。 a_w 一定时, 平衡干基含水率随 MD 添加而降低, 尤其是当 $a_w > 0.62$ 时更明显。扇贝肉的单分子层干基含水率随 MD 的添加而降低。
- (3) 扇贝肉的 T_g 随含水率增加而降低, 随着 MD 的添加而升高。 T_f 随固形物含量的增加而降低。
- (4) 扇贝肉最大冷冻浓缩溶液时的玻璃化转变温度随 MD 的添加而显著提高; 非冻结水含量则随 MD 的添加而显著降低。因此, 添加 MD 能显著提高扇贝肉的贮藏稳定性。

参 考 文 献

1 Rahman M S. State diagram of foods; its potential use in food processing and product stability [J]. Trends in Food Science & Technology, 2006, 17(3): 129-141.

2 刘红英, 高瑞昌, 戚向阳. 食品化学[M]. 北京: 中国质检出版社, 2013.

3 Bhandari B R, Howes T. Implication of glass transition for the drying and stability of dried food [J]. Journal of Food Engineering, 1999, 40(1-2): 71-79.

4 Kasapis S. Definition and application of the network glass transition temperature [J]. Food Hydrocolloids, 2006, 20(2-3): 218-228.

5 Sablani S S, Syamaladvi R M, Swanson B G. A review of methods, data, and application of state diagrams of food systems [J]. Food Engineering Reviews, 2010, 2(3): 168-203.

6 Rahman M S. Food stability determination by macro-micro region concept in the state diagram and by defining a critical temperature [J]. Journal of Food Engineering, 2010, 99(4): 402-416.

7 Telis V R N, Sobral P J A. Glass transitions and state diagram for freeze-dried pineapple [J]. LWT-Food Science and Technology, 2001, 34(4): 199-205.

8 Rahman M S, Sablani S S, Al-Habsi N, et al. State diagram of freeze-dried garlic powder by differential scanning calorimetry and cooling curve methods [J]. Journal of Food Science, 2005, 70(2): E135-E141.

9 Moraga G, Martinez-Navarrete N, Chiralt A. Water sorption isotherms and phase transitions in kiwifruit [J]. Journal of Food Engineering, 2006, 72(2): 147-156.

10 Fabra M J, Talens P, Moraga G, et al. Sorption isotherm and state diagram of grapefruit as a tool to improve product processing and stability [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 93(1): 52-58.

11 Syamaladevi R M, Sablani S S, Tang J M, et al. State diagram and water sorption isotherm of raspberry (*Rubus idaeus*) [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 91(3): 460-467.

12 Shi Q L, Wang X H, Zhao Y, et al. Glass transition and state diagram for freeze-dried *Agaricus bisporus* [J]. Journal of Food Engineering, 2012, 111(4): 667-674.

13 Rahman M S, Kasapis S, Guizani N, et al. State diagram of tuna meat: freezing curve and glass transition [J]. Journal of Food Engineering, 2003, 57(4): 321-326.

14 Sablani S S, Kasapis S, Rahman M S, et al. Sorption isotherms and the state diagram for evaluating stability criteria of abalone

- [J]. Food Research International, 2004, 37(10): 915–924.
- 15 Shi Q L, Zhao Y, Chen H H, et al. Glass transition and state diagram for freeze-dried horse mackerel muscle [J]. Thermochimica Acta, 2009, 493(1–2): 55–60.
 - 16 Rahman M S, Al-Belushi R M, Guizani N, et al. Fat oxidation in freeze-dried grouper during storage at different temperatures and moisture contents [J]. Food Chemistry, 2009, 114(4): 1257–1264.
 - 17 Greenspan L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions [J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards: Physics and Chemistry, 1977, 81A(1): 89–96.
 - 18 van den Berg C, Bruin S. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects [M] // Rockland L B, Stewart G F. Water activity: influences on food quality. New York: Academic Press, 1981.
 - 19 Brunauer S, Emmett P, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers [J]. Journal of the American Chemical Society, 1938, 60(2): 309–319.
 - 20 Sunooj K V, Radhakrishna K, George J, et al. Factors influencing the calorimetric determination of glass transition temperature in foods: a case study using chicken and mutton [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 91(2): 347–352.
 - 21 Gordon M, Taylor J S. Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. 1. Non-crystalline copolymers [J]. Journal of Applied Chemistry, 1952, 2(9): 493–500.
 - 22 Rahman M S, Driscoll R H. Freezing points of selected seafoods (invertebrates) [J]. International Journal of Food Science and Technology, 1994, 29(1): 51–61.
 - 23 Kurozawa L E, Park K J, Hubinger M D. Effect of maltodextrin and gum arabic on water sorption and glass transition temperature of spray dried chicken meat hydrolysate protein [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 91(2): 287–296.
 - 24 Sobral P J A, Telis V R N, Habitante A M Q B, et al. Phase transition for freeze-dried persimmon [J]. Thermochimica Acta, 2001, 376(1): 83–89.
 - 25 Rahman M S, Driscoll R H. Freezing points of selected seafoods (invertebrates) [J]. International Journal of Food Science and Technology, 1994, 29(1): 51–61.

Glass Transition Temperature and State Diagram of Freeze-dried Scallop Muscle

Shi Qilong Lin Wenwen Zhao Ya Han Aiqin

(School of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: Moisture adsorption isotherm of freeze-dried scallop, with and without maltodextrin addition (mass fraction of 5% of total solids content), was determined at 25°C by the gravimetric method. Differential scanning calorimetry was used to determine the glass transition temperature (T_g) and freezing point (T_f) of samples equilibrated at various water activities. The state diagram was composed of the glass transition line and freezing curve, which were fitted according to Gordon – Taylor equation and Clausius – Clapeyron equation, respectively. The results showed that the adsorption behavior of scallop displayed J type isotherms. The GAB model satisfactorily described the adsorption behavior of scallop. The equilibrium moisture content in dry basis (EMC) of scallop samples containing maltodextrin (PS – MD) and maltodextrin-free scallop (PS) increased with increasing water activity (a_w). EMC of PS – MD at a given a_w was lower than that of PS especially at a_w higher than 0.62. The monolayer moisture content decreased with maltodextrin addition and the values were observed to be 0.082 2 and 0.071 6 g/g for PS and PS – MD, respectively. T_g decreased with increasing moisture content. T_g decreased from -4.25°C to -60.92°C as moisture content of PS increased from 2.81% to 21.96%. T_g decreased from 1.32°C to -51.41°C as moisture content of PS – MD increased from 2.11% to 19.72%. T_f decreased with increasing solid content. The state diagram yielded maximally-freeze-concentrated solutes at 76.7% and 82.0% solids with the characteristic temperature of glass transition being -70.99°C and -54.58°C for PS and PS – MD, respectively. The corresponding un-freezable water for PS and PS – MD were 23.3% and 18.0%, respectively.

Key words: Scallop Maltodextrin Moisture adsorption isotherm Glass transition temperature State diagram