

真空干燥雪莲果粉玻璃化转变温度与贮藏稳定性研究^{*}

石启龙 赵亚 马占强

(山东理工大学农业工程与食品科学学院, 淄博 255049)

摘要: 采用差示扫描量热法测定了真空干燥雪莲果粉(YP)和按总固形物质量比为1:1添加麦芽糊精的雪莲果粉(YP-MD)玻璃化转变温度 T_g ,分别采用GAB模型和Gordon-Taylor方程拟合水分吸附和 T_g 数据,构建YP和YP-MD的状态图,探讨添加麦芽糊精(MD)对雪莲果粉临界水分活度和临界含水率的影响。结果表明,雪莲果粉的 T_g 随着含水率升高而降低,YP的湿基含水率由5.95%增加至30.88%时, T_g 由15.8℃降低至-72.6℃;YP-MD的湿基含水率由5.11%增加至27.66%时, T_g 由30.5℃降低至-53.5℃。添加MD显著增加了雪莲果粉的 T_g 。温度25℃时,YP和YP-MD的临界干基含水率为0.0455 g/g和0.0723 g/g,临界水分活度为0.12和0.27。因此,添加MD能显著增加雪莲果粉的临界含水率和临界水分活度,从而提高雪莲果粉的贮藏稳定性。

关键词: 雪莲果粉 真空干燥 麦芽糊精 玻璃化转变温度 贮藏稳定性

中图分类号: TS201.7; TQ028.6⁺73

文献标识码: A

文章编号: 1000-1298(2014)02-0215-05

引言

食品保藏的目的是最大限度地保持其质量特性,因此了解影响食品稳定性的因素及控制反应速率的措施对于评估食品贮藏稳定性至关重要。20世纪80年代以来,水分活度作为一种评价食品贮藏稳定性的方法得到了食品界的广泛认可^[1]。近年来,水分活度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^[2]。玻璃化转变是指非晶态聚合物(包括晶态聚合物的非晶态部分)从玻璃态到橡胶态或橡胶态到玻璃态的转变,其特征温度称为玻璃化转变温度^[1]。根据玻璃化转变理论,当体系温度低于玻璃化转变温度时,食品处于玻璃态,体系黏度较高,各种受分子扩散运动控制的变化反应减慢,其稳定性最强。反之,当体系温度高于玻璃化转变温度时,食品处于橡胶态,热膨胀系数增大,自由体积增大,黏度降低,比热容增加,各种受分子扩散运动控制的变化反应加快^[1-3]。

水分活度和玻璃化转变理论均可用于预测食品的贮藏稳定性。根据水分活度理论,食品在(或低于)其单分子层含水率时贮藏最稳定;而玻璃化转变理论则认为,食品在(或低于)其玻璃化转变温度时贮藏稳定性最高^[4-5]。Rahman指出这2种理论都存在各自的缺陷,应侧重于将这2种保藏理论结

合,以得到更加明确的机理来解释产品在加工及贮藏过程中所发生的各种不利的化学变化^[6]。近年来,随着对水分活度和玻璃化转变理论认识的不断深入,将这2种理论结合以预测食品贮藏稳定性方面的报道也逐渐增多^[4-5,7-11]。

雪莲果(*Smallanthus sonchifolius*)属低热量食品,但是采后极易出现果寡糖水解、褐变和腐烂等现象,不仅导致采后巨大的经济损失,而且限制了雪莲果产业的可持续发展^[12-15]。果蔬富含葡萄糖、果糖、蔗糖等成分,这些糖类的玻璃化转变温度较低且吸湿性较高,致使粉末加工及贮藏过程中极易发粘、结块,成为制约果蔬粉产业发展的瓶颈^[16]。解决这一问题的途径之一是添加相对分子质量较高的干燥助剂,如淀粉、麦芽糊精(MD)等^[17]。果蔬粉干燥过程中,随着含水率降低,产品经历橡胶态到玻璃态转变过程,同时水分活度也会随着含水率降低而下降。

本文研究雪莲果粉的玻璃化转变温度及添加MD对其玻璃化转变温度的影响,探讨雪莲果粉水分活度、含水率、玻璃化转变温度间的关系以及添加MD对雪莲果粉贮藏稳定性的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

雪莲果购于淄博果品批发市场。氯化锂、醋酸钾、六水氯化镁、碳酸钾、六水硝酸镁、亚硝酸钠、氯

收稿日期: 2013-08-15 修回日期: 2013-09-27

^{*} 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,主要从事果蔬与水产品加工及贮藏工程研究,E-mail: qilongshi@sdu.edu.cn

化钠、硫酸铵、氯化钾、二水氯化钡、麝香草酚和五氧化二磷等均为分析纯(AR);麦芽糊精(DE 15)为食品级。

1.2 主要试验仪器

DZF-6050 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);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

采用真空干燥法得到雪莲果粉末^[18],按雪莲果粉与 MD 的总固形物质量比为 1:1 加入 MD 并混匀(YP-MD),以不添加 MD 的雪莲果粉作为对照组(YP)。将雪莲果粉置于底部含有五氧化二磷的干燥器中放置 21 d,得到近似绝干的样品。

分别称取 1.000 g 雪莲果粉(YP 和 YP-MD)于称量瓶中,然后将其置于盛有不同饱和盐溶液的干燥器中,密封后放于温度(25±1)℃恒温箱中平衡 7~56 d。温度 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、硫酸铵、氯化钾和二水氯化钡等饱和盐液的平衡相对湿度分别为 11%、23%、33%、43%、53%、65%、75%、81%、85% 和 90%^[19]。为获得水分活度大于 0.90 的样品,称取 1.000 g 雪莲果粉放于称量瓶内,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℃ 冷藏柜中平衡 24 h^[3,11]。

水分活度与含水率关系采用 GAB 模型拟合^[20]

$$X_{ws} = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \tag{1}$$

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

1.3.2 玻璃化转变温度测定与模型拟合

采用 DSC 对不同含水率样品的玻璃化转变温度 T_g 进行测定。采用钢(熔点 156.6℃, ΔH_m 28.44 J/g)和蒸馏水(熔点 0℃, ΔH_m 333 J/g)对仪器进行温度和灵敏度校准。称量后样品(5~15 mg)密封于坩埚内,放于 DSC 样品池内,以空坩埚作为对照。高纯 N₂ 作为载气(50 mL/min),液氮用于样品的冷却。

(1) 含非冻结水样品的 T_g 测定

含非冻结水样品的 DSC 扫描程序为:10℃/min

由 20℃ 冷却至 -100℃,在此温度下维持 10 min,平衡后以 10℃/min 加热至 60℃。采用 DSC 软件分析热流密度曲线,得到初始(T_{gi})、中点(T_{gm})、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 T_g 和消除放热峰,获得准确的 T_g ,需进行退火处理^[21-22]。根据文献[3,5,11]方法,通过预试验(确定冻结终点温度 T'_m),确定 DSC 扫描程序为:10℃/min 由 20℃ 冷却至 -100℃,在此温度下维持 10 min,平衡后以 10℃/min 加热至 -30℃,在此温度下退火 30 min,然后以 10℃/min 由 -30℃ 冷却至 -100℃,在此温度下维持 10 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})、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^[23]

$$T_{gm} = \frac{X_s T_{gs} + k X_w T_{gw}}{X_s + k X_w} \tag{2}$$

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

1.4 统计分析

采用 Origin 7.5 软件对试验数据进行非线性回归分析。

2 结果与分析

2.1 含非冻结水样品 T_g 的测定与模型拟合

利用 Universal Aanalysis 软件分析升温过程中雪莲果粉的 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对应的温度为其玻璃化转变温度 T_g ,雪莲果粉(YP)典型的 DSC 曲线如图 1 所示。

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。这与 Syamaladevi、Shi 等所报道的木莓、双孢蘑菇的热流密度曲线基本一致^[5,11]。当 a_w 为 0.11~0.81 时,YP 和 YP-MD 的 DSC 曲线均符合这一规律(图略)。YP 和 YP-MD 的 T_g 随含水率变化如图 2 所示。可以看出, T_g 随着含水率的增加而降低。YP 的湿基含水率由 5.95% 增加至 30.88% 时, T_{gm} 由 15.8℃ 降低至 -72.6℃;YP-MD 的湿基含水率由 5.11% 增加至 27.66% 时, T_{gm} 由

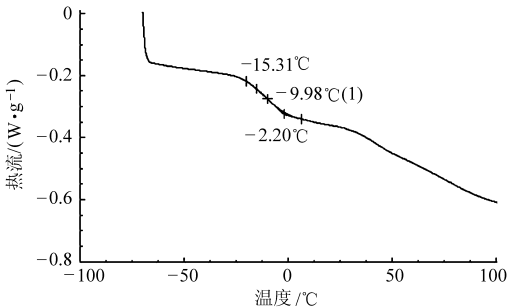


图1 含非冻结水 YP 的 DSC 曲线($a_w = 0.33$)

Fig.1 Typical DSC thermogram for YP containing un-freezable water($a_w = 0.33$)

30.5℃降低至-53.5℃。 T_g 随着含水率的增加而降低的原因是水对基质无定形组分的塑化作用^[24]。添加 MD 能显著($p < 0.05$)增加雪莲果的 T_g 。例如,含水率为 27.66% 时,YP 和 YP-MD 的 T_{gm} 分别为 $(-64.2 \pm 1.3)^\circ\text{C}$ 和 $(-53.5 \pm 1.3)^\circ\text{C}$ 。一般来说,平均分子量越大,分子自由体积越小,体系黏度越高,从而 T_g 也越高^[1]。YP 中添加 MD 导致体系的平均分子量增加,所以增加了体系的 T_g 。

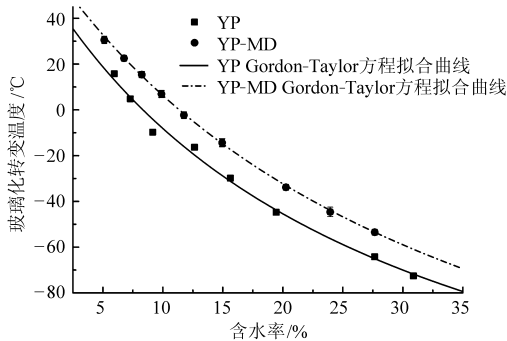


图2 YP 和 YP-MD 的玻璃化转变温度与含水率关系

Fig.2 Relationship between glass transition temperature and water content for YP and YP-MD

采用 Gordon-Taylor 方程对 YP 和 YP-MD 的 T_{gm} 数据进行非线性拟合,模型参数如表 1 所示。 T_{gs} 随着 MD 的添加而增加, k 值则随着 MD 的添加略有降低。本试验 k 值与 Syamaladevi、Fabra 和 Moraga 等报道的树莓、葡萄柚和猕猴桃的 k 值接近^[5,8,25]。

表1 Gordon-Taylor 模型参数

Tab.1 Parameters of Gordon-Taylor models fitted to experimental data

样品	Gordon-Taylor 方程		
	T_{gs}	k	R^2
YP	55.13	4.491	0.992 0
YP-MD	66.90	3.862	0.998 5

2.2 含冻结水样品 T_g 的测定

含冻结水样品典型的 DSC 曲线如图 3 所示。可以看出,热力学曲线出现了 1 个明显的反玻璃化

峰 T_d 。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^[26]。采用退火处理可消除反玻璃化峰,而且会出现清晰的玻璃化转变。

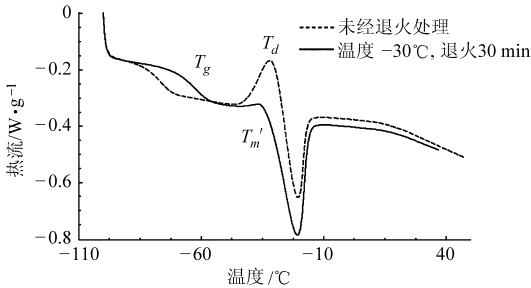


图3 含冻结水 YP-MD 的 DSC 曲线($a_w = 0.92$)

Fig.3 Typical DSC thermograms for YP-MD containing freezable water ($a_w = 0.92$)

含冻结水 YP 和 YP-MD 的 T_g 测定结果如表 2 所示。可以看出, T_g 随着含水率增加而降低,但是含水率越高,其值越趋于稳定。这主要是由于与冰溶解潜热相比,样品在玻璃化转变过程中吸收的热量可忽略不计^[26]。这与 Shi、Telis 等报道的结论基本吻合^[3,11,26]。含非冻结水 YP 和 YP-MD 的 T_g 数据可用于雪莲果粉干燥过程温度的选择及雪莲果浆的贮藏条件的确定。

表2 含冻结水 YP 和 YP-MD 的玻璃化转变温度

Tab.2 Glass transition temperature of YP and YP-MD containing freezable water

YP			YP-MD		
含水率/%	a_w	$T_{gm}/^\circ\text{C}$	含水率/%	a_w	$T_{gm}/^\circ\text{C}$
34.7	0.84	-71.2 ± 1.2	34.5	0.90	-57.3 ± 1.2
41.3	0.90	-72.5 ± 1.5	38.3	0.92	-63.2 ± 1.6
44.5	0.92	-74.2 ± 1.0	42.7	0.94	-65.8 ± 1.4
45.1	0.94	-76.1 ± 1.6	43.3	0.96	-67.3 ± 1.3
48.1	0.96	-78.2 ± 1.2	44.5	0.98	-68.8 ± 1.1
49.3	0.98	-79.2 ± 1.4			

2.3 基于 a_w 和 T_g 理论的雪莲果粉贮藏稳定性

粉末产品的发粘、结块、聚集和重结晶等现象与无定形粉末处于橡胶态有关,因此产品的 T_g 是一个非常重要的参数。产品发生玻璃化转变时的临界干基含水率(CWC)和临界水分活度(CWA)的确定对于粉末产品的贮藏稳定性至关重要。玻璃化转变理论的最大应用是状态图,状态图描述了不同含水率的食物在不同温度下所处的物理状态,它包括了平衡状态和非平衡状态的信息^[21]。状态图有利于预测食品在贮藏过程中的稳定性以及加工过程中适宜温度和产品适宜含水率的确定^[3,8,11]。

石启龙等研究了雪莲果粉(YP 和 YP-MD)在不同温度(15、25、35℃)下的水分吸附特性、最适数

学模型和热力学性质(如净等量吸附热、微分熵、熵焓互补和扩张压力)^[27]。结果表明,GAB模型为描述雪莲果水分吸附特性的最适模型,GAB模型参数如表3所示^[27]。

表3 YP和YP-MD的GAB模型的参数
Tab.3 Parameters of GAB model of YP and YP-MD

样品	模型参数		
	$X_m/(g\cdot g^{-1})$	C	K
YP	0.116 2	4.013 0	0.947 5
YP-MD	0.074 2	11.080 0	0.958 8

模型常数 C 与单分子层吸附热有关,其值范围为 $1 < C < 20$;而模型常数 K 则与多分子层吸附热密切相关,其值范围为 $0.7 \sim 1.0$ ^[5]。雪莲果 X_m 随着 MD 添加而降低, C 值随 MD 添加显著增加,而 K 值随 MD 添加略有增加。

根据 GAB 模型和 Gordon-Taylor 方程,构建 YP 和 YP-MD 的状态图(即 $a_w-X_{ws}-T_g$ 关系图),如图4所示。

可以得出,温度为 25℃ 时,YP 保持玻璃态贮藏时对应的 CWA 和 CWC 分别为 0.12 和 0.044 5 g/g,因此为了保证 YP 处于玻璃态,贮藏环境的最高相对湿度为 12%,YP 的临界干基含水率为 0.044 5 g/g。雪莲果中所含糖类(干基计)主要是果糖(265.3 mg/g)、葡萄糖(63.7 mg/g)、蔗糖(32.7 mg/g)和果寡糖(110.5 mg/g)^[28]。果糖、葡萄糖和蔗糖的玻璃化转变温度较低,其值分别为 5℃、31℃ 和 62℃,而且这

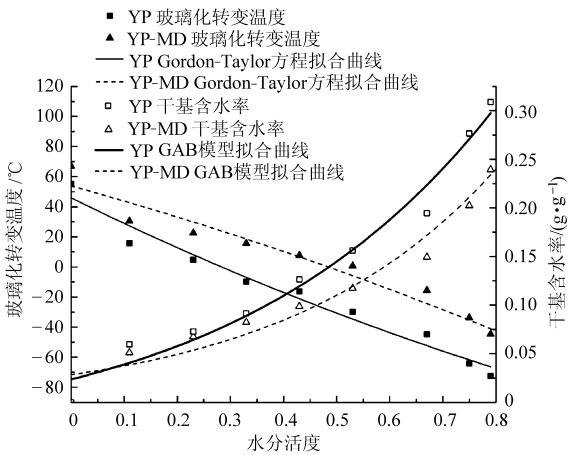


图4 YP和YP-MD的状态图

Fig.4 State diagram of YP and YP-MD

些糖类尤其是果糖的吸湿性较高^[29]。所以当雪莲果粉的贮藏环境相对湿度高于其临界值时,粉末呈橡胶态,其流动性降低,出现发粘、聚集和结块等现象。对于 YP-MD,温度 25℃ 时粉末保持玻璃态贮藏时对应的 CWA 为 0.27、CWC 为 0.072 3 g/g。由此可见,添加 MD 能显著提高 YP 的 CWA 和 CWC,从而提高雪莲果粉的贮藏稳定性。

3 结论

(1)雪莲果粉的 T_g 随着含水率增加而降低,随着 MD 添加而升高。

(2)雪莲果粉的临界含水率和临界水分活度随着 MD 的添加而显著增加,从而提高雪莲果粉的贮藏稳定性。

参 考 文 献

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

2 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.

3 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.

4 Sablani S S, Kasapis S, Rahman M S. Evaluating water activity and glass transition concepts for food stability[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 78(1): 266-271.

5 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.

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 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.

8 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.

9 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.

10 Yu H N, Li Y F. State diagrams of freeze dried colostral whey powders: effects of additives on the stability of colostral whey powders[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 110(1): 117-126.

11 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.

12 Scher C F, Rios A O, Noreña C P A. Hot air drying of yacon (*Smallanthus sonchifolius*) and its effect on sugar concentrations [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2009, 44(11): 2 169 – 2 175.

13 Genta S, Cabrera W, Habib N, et al. Yacon syrup: beneficial effects on obesity and insulin resistance in humans[J]. Clinical Nutrition, 2009, 28(2): 182 – 187.

14 Ojansivu I, Ferreira C L, Salminen S. Yacon, a new source of prebiotic oligosaccharides with a history of safe use[J]. Trends in Food Science & Technology, 2011, 22(1): 40 – 46.

15 Shi Q L, Zheng Y Q, Zhao Y. Mathematical modeling on thin-layer heat pump drying of yacon (*Smallanthus sonchifolius*) slices [J]. Energy Conversion and Management, 2013, 71: 208 – 216.

16 Roos Y H, Karel M, Kokini J L. Glass transitions in low moisture and frozen foods: effect on shelf life and quality[J]. Food Technology, 1996, 50(11): 95 – 108.

17 Bhandari B R, Datta N, Howes T. Problems associated with spray drying of sugar-rich foods[J]. Drying Technology, 1997, 15(2): 671 – 684.

18 马占强, 石启龙. 干燥方法对雪莲果粉品质特性的影响[J]. 食品工业科技, 2013, 34(17): 201 – 205.

19 Greenspan L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions[J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards A: Physics and Chemistry, 1977, 81(1): 89 – 96.

20 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.

21 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.

22 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.

23 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.

24 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.

25 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.

26 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.

27 石启龙, 赵亚, 马占强. 雪莲果吸附等温线及热力学性质[J]. 农业机械学报, 2014, 45(1): 214 – 221.

Shi Qilong, Zhao Ya, Ma Zhanqiang. Moisture sorption isotherm and thermodynamic properties of yacon[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(1): 214 – 221. (in Chinese)

28 武莹. 雪莲果中糖类成分分析及低聚果糖制备工艺路线初探[D]. 北京: 北京中医药大学, 2008.

29 Jayasundera M, Adhikari B, Aldred P, et al. Surface modification of spray dried food and emulsion powders with surface-active proteins: a review[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 93(3): 266 – 277.

Glass Transition Temperature and Storage Stability of Vacuum-dried Yacon Powder

Shi Qilong Zhao Ya Ma Zhanqiang

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

Abstract: Differential scanning calorimetry was used to determine the glass transition temperature (T_g) of vacuum-dried yacon powder with (yacon: maltodextrin total solid mass ratio of 1:1) and without addition of maltodextrin (MD). GAB model and Gordon – Taylor equation were fitted to the sorption isotherms and T_g data, respectively. The state diagram was constructed to clarify the effect of MD on the critical water activity (CWA) and critical water content (CWC) of YP and YP – MD. The results showed that T_g decreased with increasing water content. T_g decreased from 15.8℃ to –72.6℃ as water content of YP increased from 5.95% to 30.88%. T_g decreased from 30.5℃ to –53.5℃ as water content of YP – MD increased from 5.11% to 27.66%. Addition of MD significantly increased the T_g of yacon powders. At temperature of 25℃, the CWC and CWA of YP and YP – MD were 0.045 5 g/g, 0.12, and 0.072 3 g/g, 0.27, respectively. Therefore, the addition of MD could significantly increase the CWC and CWA, and then improved the storage stability of yacon powder.

Key words: Yacon powder Vacuum drying Maltodextrin Glass transition temperature Storage stability