

乳清蛋白对以麦芽糊精为助剂桑葚汁喷雾干燥性能影响

石启龙 王瑞颖 赵 亚 刘彦爱
(山东理工大学农业工程与食品科学学院, 淄博 255000)

摘要: 桑葚富含多酚类物质,具有一定的营养与保健功能。多酚类物质在加工及贮藏过程中非常不稳定,喷雾干燥法微胶囊包埋是保护生物活性成分常采用的方法。但是,果汁喷雾干燥过程中极易出现黏壁现象,导致粉末回收率较低。基于此,研究不同比例乳清分离蛋白(WPI)与麦芽糊精(MD)对喷雾干燥桑葚粉理化特性的影响。结果表明,进料液中以少量WPI取代MD能显著提高桑葚粉的回收率,WPI较高的表面活性与良好的成膜性是使桑葚粉回收率提高的主要原因。随着进料溶液中WPI质量分数的增加,桑葚粉含水率增加;水分活度、堆积密度、粒径、水溶性指数和玻璃化转变温度呈降低趋势,而吸湿性则无明显变化。随着进料溶液中WPI质量分数的增加,桑葚粉L值、b值增加,a值降低,色差ΔE增加。桑葚粉的总酚含量与清除自由基能力随进料溶液中WPI质量分数的增加呈降低趋势。当进料溶液中桑葚汁/MD/WPI质量比为65:(34.5~30.0):(0.5~5.0)时,既能有效解决黏壁问题,又能较好地抑制桑葚汁中多酚类成分降解,使桑葚粉具有较高的抗氧化能力。

关键词: 桑葚汁; 乳清分离蛋白; 麦芽糊精; 喷雾干燥; 玻璃化转变温度; 理化特性

中图分类号: TS201.1; TS255.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2017)09-0337-07

Effect of Whey Protein Isolate as Complementary Drying Aid of Maltodextrin on Spray Drying Behavior of Mulberry Juice

SHI Qilong WANG Ruiying ZHAO Ya LIU Yan' ai
(School of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

Abstract: Mulberry is rich in polyphenols with characteristics of nutritional qualities and bioactive phytonutrients. However, the capacity and health benefit potential are limited due to their weak stability during processing and preservation. Spray drying encapsulation was well-established and widely utilized for protecting bioactive substances such as polyphenols. However, undesirable phenomena such as stickiness on the drier chamber wall arose during spray drying of sugar-rich solution such as fruit juice. Furthermore, powder recovery was decreased owing to stickiness issue during spray drying. Therefore, effect of different total solid ratios of whey protein isolate (WPI) and maltodextrin (MD) in the feed solution on physical and chemical properties of spray dried mulberry juice powders was investigated. The results showed that the powder recovery of spray dried mulberry juice powders was significantly increased when MD in the feed solution was replaced by small amount of WPI. The reason can be attributed to the high surface activity and excellent film-forming properties of WPI. The moisture content of spray dried mulberry juice powders was increased with the increase of WPI mass fraction in the feed solution. However, water activity, bulk density, particle size, water solubility index and glass transition temperature were decreased with the increase of WPI mass fraction in the feed solution. The hygroscopicity of mulberry juice powders was not significantly influenced by WPI/MD ratio in the feed solution. The color parameters of spray dried mulberry juice powders such as L, b and ΔE were increased with the increase of WPI mass fraction in the feed solution. Whereas, opposite behavior was observed for parameter a. The total phenol content and DPPH scavenging capacity of spray dried mulberry juice powders were decreased with the increase of WPI mass fraction in the feed solution.

Key words: mulberry juice; whey protein isolate; maltodextrin; spray drying; glass transition temperature; physical and chemical properties

引言

桑葚 (*Morusnigra*) 为多年生木本植物桑树的成熟果实,富含碳水化合物、蛋白质、维生素、矿物质和脂肪酸等营养成分^[1]。桑葚也含有丰富的花色苷、白藜芦醇等多酚类化合物和多糖等活性物质,具有抗氧化、清除自由基等保健功能^[2]。但桑葚采收期较短,采收季节温度较高,采后极易腐烂变质,导致其营养价值与保健功能丧失。此外,桑葚中的多酚类化合物在加工及贮藏过程中非常不稳定,容易发生氧化、分解等反应,导致其功能特性部分甚至完全丧失^[2-3]。

微胶囊技术是将固体小颗粒、液体或气体包埋在一层膜中形成球状微胶囊的一种技术。喷雾干燥是将液态产品转化成粉末广泛采用的方法,同时也是一种微胶囊加工的方法^[4]。对于含糖或酸丰富的果汁,喷雾干燥过程中会伴随黏壁问题,导致粉末回收率低。此外,在高温或高湿条件下贮藏时,粉末还容易出现聚集与结块等现象^[5-6]。这主要是由于果汁中低分子量糖类(如葡萄糖、果糖、蔗糖等)含量较高,这些糖分子的玻璃化转变温度 T_g 较低,喷雾干燥过程中,糖分子处于橡胶态,流动性增强,导致黏壁现象发生^[7]。目前,添加高分子质量的干燥助剂,如麦芽糊精(Maltodextrin, MD)、阿拉伯胶、淀粉是解决黏壁问题常采用的方法^[8]。这些干燥助剂具有较高的 T_g 值,进而提高了混合体系的 T_g ,避免了黏壁现象。但是,这种方法较高的干燥助剂用量,导致果汁原有风味被干燥剂掩盖,这不仅增加成本,而且影响到消费者的购买^[9-10]。

粉末颗粒的发粘行为(粘附或聚集)均与其表面特性有关,而表面特性则受到颗粒表面组成的影响^[5]。因此,采用蛋白质对喷雾后雾滴的表面改性是一种避免黏壁的新型方式。JAYASUNDERA 等^[9, 11-12]研究表明,蛋白质能提高葡萄糖、果糖与蔗糖等高糖溶液模拟体系喷雾干燥粉末的回收率。蛋白质的优先迁移特性与良好的成膜特性是确保避免黏壁现象的关键。此外,不同蛋白质具有不同功能特性,进而导致糖类粉末回收率差异。乳清分离蛋白(Whey protein isolate, WPI)因其具有起泡性、乳化性与成膜性等功能而广泛应用于食品及医药行业^[13]。与模拟体系相比,果汁中除了含有糖外,还含有多酚类化合物和有机酸等成分,导致果汁在喷雾干燥过程中的传热、传质更为复杂。对于富含低分子量质量糖与多酚的食品体系,采用蛋白质对雾滴表面改性方式抑制黏壁问题鲜有报道,同时对多酚含量变化规律缺乏系统、深入研究。基于此,本文采

用 WPI 作为雾滴表面改性剂,探讨进料液中不同 WPI 固形物比例对以 MD 为干燥助剂的桑葚汁喷雾干燥效率与粉末理化特性的影响,为富含糖与多酚类化合物果蔬汁的喷雾干燥提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料与试剂

新鲜桑葚,购于淄博果品批发市场。桑葚经榨汁、过滤、均质后,贮藏于 -78℃ 超低温冰箱中待用。采用高效液相色谱法分析桑葚汁中糖类组成及含量,得到果糖与葡萄糖质量浓度分别为 4.55 g/mL 与 4.72 g/mL。麦芽糊精(DE 15),购于山东西王集团有限公司;乳清分离蛋白,购于上海权旺生物科技有限公司,MD 与 WPI 均为食品级;甲醇、异丙醇、福林酚、碳酸钠、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)等均为分析纯。

1.2 主要试验仪器

AL 204 型分析天平,梅特勒-托利多有限公司;B-290 型喷雾干燥机,瑞士 BUCHI 公司;FD-1B-80 型冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司;DZF-6050 型真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;Lab Swift 型水分活度测定仪,瑞士 Novasina 公司;GL-20G-II 型冷冻离心机,上海安亭科学仪器厂;Mastersizer 3000 型激光粒度仪,英国 Malvern 公司;WSC-S 型色差计,上海仪电物理光学仪器有限公司;UV-2012PCS 型紫外可见分光光度计,尤尼柯仪器有限公司;Q2000 型差示扫描量热仪(DSC),美国 TA 公司。

1.3 试验方法

桑葚汁进料量为 400 g,进料液的总固形物质量分数为 10%。为探讨 WPI 对以 MD 为助剂的桑葚汁喷雾干燥效果的影响,进料溶液中 WPI 质量分数(以总固形物含量计)范围为 0~35%。进料溶液中,桑葚汁、MD 与 WPI 质量分数见表 1。

通过磁力搅拌器控制进料液温度(50±1)℃,

表 1 进料液中桑葚汁、MD 与 WPI 质量分数

Tab.1 Mass fractions of mulberry juice, maltodextrin and whey protein isolate in feed solution %

试验序号	桑葚汁	MD	WPI
1	65	35.00	0
2	65	34.75	0.25
3	65	34.50	0.50
4	65	34.00	1.00
5	65	32.50	2.50
6	65	30.00	5.00
7	65	25.00	10.00
8	65	15.00	20.00
9	65	0	35.00

喷雾干燥进口与出口温度分别为 $(150 \pm 1)^\circ\text{C}$ 与 $(80 \pm 1)^\circ\text{C}$ ，空气流速为 $36\text{ m}^3/\text{h}$ ，抽气率为 100%。喷雾干燥后将粉末收集到预先称量的收集瓶中，立即密封并贮藏于底部置有过量硅胶粒的干燥器中，粉末立即进行相关指标分析。

1.4 指标分析

1.4.1 回收率

桑葚粉末回收率计算公式为

$$R_p = \frac{M_p}{M_j + M_m + M_w} \times 100\% \quad (1)$$

式中 R_p ——回收率，%
 M_p ——收集瓶中回收桑葚粉质量，g
 M_j ——进料液中桑葚汁固形物质量，g
 M_m ——进料液中麦芽糊精固形物质量，g
 M_w ——进料液中乳清分离蛋白固形物质量，g

1.4.2 含水率

采用真空干燥法^[14]。桑葚粉置于 70°C 、 -0.09 MPa 干燥至质量恒定。桑葚粉湿基含水率为

$$M_c = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100\% \quad (2)$$

式中 M_c ——湿基含水率，%
 M_i ——干燥前桑葚粉质量，g
 M_f ——干燥后桑葚粉质量，g

1.4.3 水分活度

采用水分活度仪测定样品的水分活度 a_w ，样品测定温度为 25°C 。

1.4.4 堆积密度

称量 2.0 g 桑葚粉放入 10 mL 的量筒中，将其置于涡流振荡器上振荡 2 min ，读取量筒中粉末的体积。桑葚粉的质量与最终体积之比即为桑葚粉的堆积密度 B_d ^[15]。

1.4.5 粒径

将桑葚粉分散于异丙醇中，然后通过激光粒度分析仪测定粉末粒径，结果用 $D_{[4,3]}$ 表示。

1.4.6 吸湿性

取 1.0 g 桑葚粉于称量瓶中，置于底部放有饱和氯化钠溶液 (25°C 时，相对湿度为 75.29%) 的干燥器里，并将干燥器置于 25°C 平衡 7 d 。粉末的吸湿性指数 H_{yg} 为：每 100 g 干物质所吸收水分的质量 (单位： $\text{g}/(100\text{ g})$)^[16]。

1.4.7 水溶性指数

参考 CORTÉS-ROJAS 等^[17] 方法，略作改动。取 1.0 g 桑葚粉于 100 mL 蒸馏水中，搅拌均匀， 37°C 水浴 30 min ，将混合液 $10\,000\text{ r/min}$ 下离心 15 min ，上清液转移至预先称量的烧杯中，置于 105°C 干燥箱中至质量恒定。水溶性指数计算式为

$$W_s = \frac{W_d}{W_p} \times 100\% \quad (3)$$

式中 W_s ——水溶性指数，%
 W_p ——桑葚粉质量，g
 W_d ——上清液中固体质量，g

1.4.8 色差

桑葚粉色泽采用色差计测定，通过 CIELAB 表色系统测定其 L 、 a 、 b 值。由于喷雾干燥纯桑葚汁不能得到粉末，故用冷冻干燥纯桑葚汁作为对照。色差 ΔE 计算式为

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2} \quad (4)$$

式中 L 、 a 、 b ——喷雾干燥桑葚粉的值
 L_0 、 a_0 、 b_0 ——冷冻干燥纯桑葚汁所得桑葚粉的值

1.4.9 总酚含量

参考 KRISHNAIAH 等^[18] 方法，略作改动。称量 0.5 g 桑葚粉于 10 mL 甲醇中， $10\,000\text{ r/min}$ 离心 10 min ，取上清液 0.5 mL ，加入 2.5 mL 福林酚试剂混匀，静置 5 min ，加入 2.0 mL 75 g/L 碳酸钠溶液，蒸馏水定容至 25 mL ，暗处常温放置 2 h ， 760 nm 下测定其吸光度。总酚含量以每 100 g 样品中所含没食子酸质量 (毫克) 计算 (单位： $\text{mg}/(100\text{ g})$)。

1.4.10 清除自由基能力

参考 BRAND-WILLIAMS 等^[19] 方法，略作改动。称量 0.05 g 桑葚粉于 30 mL 甲醇中， $10\,000\text{ r/min}$ 离心 10 min 。 1.0 mL 上清液与 3.0 mL 0.0625 mmol/L DPPH 溶液混合，置于暗处常温放置 1 h ， 515 nm 下测定其吸光度。清除自由基能力采用有效浓度 (EC_{50}) 表示，即减少初始 DPPH 浓度 50% 时所需样品的量 (单位： mg/mL)。

1.4.11 玻璃化转变温度

采用 DSC 测定 T_g 。称量 $5.0 \sim 10.0\text{ mg}$ 样品，以空铝盘作为对照，载气为 50 mL/min 高纯 N_2 。DSC 扫描程序采用双扫描^[15]。分析热流密度曲线，取中点温度作为样品的玻璃化转变温度。

1.5 统计分析

喷雾干燥试验平行 2 次，指标测定平行 2 次，结果表示为平均值 $\pm$ 标准偏差。分别采用 SPSS 19.0 软件与 Origin Pro 8.5 软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 回收率

进料溶液中不同 MD/WPI 质量比对桑葚汁喷雾干燥粉末回收率 R_p 的影响如图 1 所示，图中不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$)，下同。

当进料溶液中干燥助剂仅含有 MD 时 (即桑葚

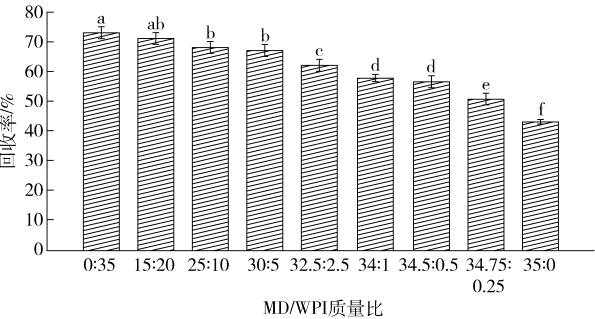


图1 进料溶液中 MD/WPI 质量比对桑葚粉回收率的影响
Fig.1 Effect of MD/WPI mass ratio in feed solution on powder recovery of mulberry juice powders

汁/MD 质量比为 65:35,以总固形物含量计), R_p 为 43.17%,未达到 BHANDARI 等^[7]提出的成功喷雾干燥的标准($R_p \geq 50\%$)。但是,当进料溶液中 MD 被少量 WPI 取代时, R_p 显著增加。例如,进料溶液中 MD 分别被 0.25 份(MD/WPI 质量比 34.75:0.25)与 0.5 份(MD/WPI 质量比 34.5:0.5)WPI 取代时, R_p 显著提高至 51.00%与 56.63% ($P < 0.05$)。

表 2 进料液中不同 MD/WPI 质量比对喷雾干燥桑葚粉含水率、水分活度、堆积密度、粒径、吸湿性与水溶性指数的影响
Tab.2 Effect of MD/WPI mass ratio in feed solution on moisture content (M_c), water activity (a_w), bulk density (B_d), particle size ($D_{[4,3]}$), hygroscopicity (H_{yg}) and water solubility index (W_s) of mulberry juice powders

MD/WPI 质量比	M_c /%	a_w	B_d /(g·mL ⁻¹)	$D_{[4,3]}$ /μm	H_{yg} /(g·(100 g) ⁻¹)	W_s /%
0:35	5.00 ± 0.16 ^a	0.239 ± 0.004 ^b	0.37 ± 0.008 ⁱ	22.6 ± 0.10 ^b	23.72 ± 0.49 ^a	86.80 ± 0.10 ^e
15:20	4.99 ± 0.24 ^a	0.238 ± 0.019 ^b	0.40 ± 0.003 ^b	27.0 ± 0.25 ^e	24.42 ± 0.83 ^a	92.34 ± 1.86 ^d
25:10	4.98 ± 0.22 ^a	0.251 ± 0.007 ^{ab}	0.45 ± 0.007 ^e	28.0 ± 0.06 ^e	23.70 ± 0.41 ^a	95.00 ± 0.52 ^c
30:5	4.86 ± 0.26 ^a	0.261 ± 0.003 ^a	0.55 ± 0.005 ^f	30.1 ± 0.15 ^f	24.09 ± 0.28 ^a	94.94 ± 0.65 ^c
32.5:2.5	4.84 ± 0.29 ^a	0.265 ± 0.014 ^a	0.58 ± 0.007 ^e	34.2 ± 0.20 ^e	23.95 ± 0.68 ^a	95.60 ± 1.49 ^{bc}
34:1	4.67 ± 0.51 ^a	0.261 ± 0.011 ^a	0.62 ± 0.003 ^d	36.8 ± 0.06 ^d	23.96 ± 0.38 ^a	95.78 ± 0.98 ^{bc}
34.5:0.5	4.04 ± 0.07 ^b	0.256 ± 0.014 ^{ab}	0.67 ± 0.011 ^c	39.8 ± 0.06 ^c	24.07 ± 0.29 ^a	97.48 ± 1.14 ^{ab}
34.75:0.25	3.96 ± 0.23 ^b	0.257 ± 0.024 ^{ab}	0.70 ± 0.006 ^b	80.2 ± 2.90 ^b	23.83 ± 0.51 ^a	97.82 ± 0.77 ^{ab}
35:0	3.81 ± 0.05 ^b	0.264 ± 0.005 ^a	0.72 ± 0.002 ^a	87.6 ± 1.15 ^a	23.90 ± 0.94 ^a	99.06 ± 0.34 ^a

注:同一列中不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$),下同。

2.3 水分活度

不同 MD/WPI 质量比对桑葚粉水分活度 a_w 的影响如表 2 所示。 a_w 范围为 0.238 ~ 0.265,这与大多数喷雾干燥果蔬粉的 a_w 基本一致。例如喷雾干燥阿萨伊浆果的 a_w 为 0.137 ~ 0.257^[21-22]。当 WPI 质量分数 0 ~ 10.0%、10.0% ~ 35.0% 时,各处理间桑葚粉的 a_w 无显著差异($P > 0.05$)。

2.4 堆积密度

不同 MD/WPI 质量比对桑葚粉堆积密度 B_d 的影响如表 2 所示。 B_d 随进料液中 WPI 比例增加而降低。当 WPI 质量分数由 0 增加至 35% 时, B_d 由 0.72 g/mL 降低至 0.37 g/mL($P < 0.05$)。这可能是由于粉末含水率与吸湿性不同所致。如前所述,桑葚粉含水率随 WPI 比例增加而增加,同时 WPI 的吸

当进料溶液中 WPI 比例增加至 2.5% 时, R_p 显著提高至 62.23% ($P < 0.05$)。但是,当 WPI 质量分数继续增加至 5.0% ~ 20.0% 时,尽管桑葚粉 R_p 持续提高,但无显著差异($P > 0.05$)。当进料溶液中 MD 全部被 WPI 取代时(桑葚汁/MD/WPI 质量比 65:0:35), R_p 达到 73.04%。

2.2 含水率

不同 MD/WPI 质量比对桑葚粉含水率 M_c 的影响如表 2 所示。 M_c 范围为 3.81% ~ 5.00%,这与 MASTERS^[20] 提出的喷雾干燥产品含水率范围(0 ~ 5.0%)吻合。进料液中 WPI 质量分数小于等于 0.5% 时, M_c 随着 WPI 比例增加呈微弱增加趋势($P > 0.05$);当 WPI 质量分数由 0.5% 增加至 1.0% 时,粉末 M_c 显著增加至 4.67% ($P < 0.05$);当 WPI 质量分数继续增加至 35.0% 时,尽管桑葚粉 M_c 继续增加,但无显著差异($P > 0.05$)。MD 与 WPI 对桑葚粉 M_c 的影响可能与二者的吸湿能力(或持水能力)有关,WPI 的吸湿能力高于 MD^[12]。

湿性高于 MD,所以导致粉末之间黏结能力随着 WPI 比例增加而加剧。这种粉末颗粒间的粘附、聚集导致颗粒间界面空间加大,使相同质量条件下粉末颗粒所占体积加大。堆积密度也可能与桑葚粉的粒径及粒子形态有关,这需要进一步研究。

2.5 粒径

不同 MD/WPI 质量比对桑葚粉粒径的影响如表 2 所示。粒径随进料液中 WPI 比例增加而降低。当 WPI 质量分数由 0 增加至 35% 时, $D_{[4,3]}$ 由 87.6 μm 显著降低至 22.6 μm($P < 0.05$)。这可能是由于进料溶液的黏度随 MD 比例增加而增大,喷雾干燥雾化后液滴的平均直径随料液黏度增加而增大,由此液滴易于聚集,进而导致喷雾干燥后粉末粒径较大^[20]。SHI 等^[15] 与 TONON 等^[16] 分别对蜂蜜、阿萨伊汁进行了喷雾干燥研究,得到了类似结论。

2.6 吸湿性

不同 MD/WPI 质量比对桑葚粉吸湿性 H_{yg} 的影响如表 2 所示。 H_{yg} 范围 23.70 ~ 24.42 g/(100 g), 但是处理间无显著差异 ($P>0.05$)。桑葚粉具有较高吸湿性, 主要原因: 进料溶液中桑葚汁的固形物质质量分数占总固形物的 65%, 同时桑葚中含有大量具有较高吸湿能力的果糖。

2.7 水溶性指数

不同 MD/WPI 质量比对桑葚粉水溶性指数 W_s 的影响如表 2 所示。随着进料溶液中 WPI 比例增加, W_s 呈降低趋势, W_s 为 86.80% ~ 99.06%。当进料液中 WPI 质量分数由 0 增加至 1.0% 时, W_s 由 99.06% 显著降低至 95.78%; 当 WPI 质量分数由 1.0% 增加至 10.0% 时, W_s 由 95.78% 降低至 95.00% ($P>0.05$); 而当 WPI 质量分数继续增加至 35.0% 时, W_s 显著降低至 86.80% ($P<0.05$)。CORTES-ROJAS 等^[17] 研究表明, 喷雾干燥所得粉末的溶解能力受到干燥助剂(壁材)种类的影响, 碳水化合物类的溶解能力显著优于蛋白质类。CANO-CHAUCA 等^[23] 以 MD 作为助剂, 对芒果浆喷雾干燥, 所得芒果粉具有良好的水溶解能力 ($W_s>90\%$)。DU 等^[24] 以蛋白质(乳清蛋白浓缩物、蛋清蛋白)作为干燥助剂, 对柿子浆喷雾干燥, 得到柿

子粉溶解能力较差 ($W_s<58\%$)。

2.8 色泽

不同 MD/WPI 质量比对桑葚粉色泽的影响如表 3 所示。喷雾干燥过程中, 进料溶液干燥助剂种类与含量对粉末色泽有重要影响^[25]。桑葚粉的 L 值随着进料溶液中 WPI 比例增加而增加。当 WPI 质量分数由 0 增加至 35% 时, L 值由 15.95 显著增加至 55.87 ($P<0.05$)。与之相反, a 值随进料溶液中 WPI 比例的增加而显著降低。当 WPI 质量分数由 0 增加至 35% 时, a 值由 28.71 显著降低至 20.24 ($P<0.05$)。 b 值则随进料液中 WPI 比例增加呈增加趋势, 当 WPI 质量分数由 0 增加至 5.0% 时, b 值由 7.04 显著增加至 8.44 ($P<0.05$); 当 WPI 质量分数由 10.0% 增加至 35.0% 时, b 值由 9.00 显著增加至 12.96 ($P<0.05$); 而当 WPI 质量分数在 0 ~ 2.5%、0.5% ~ 5.0%、1.0% ~ 10.0% 变化时, WPI 比例对 b 值影响不大 ($P>0.05$)。色差 ΔE 随进料液中 WPI 比例增加而增加, 当 WPI 质量分数由 0 增加至 1.0% 时, ΔE 值由 14.31 显著增加至 18.36; 继续提高 WPI 质量分数至 2.5%, ΔE 值略微增加 ($P>0.05$); 而当 WPI 质量分数提高至 5.0% ~ 35.0% 时, ΔE 值显著增加至 24.66 ~ 38.00。

表 3 进料液中不同 MD/WPI 质量比对桑葚粉色泽参数的影响
Tab.3 Effect of MD/WPI mass ratio in feed solution on color parameters of mulberry juice powders

MD/WPI 质量比	L	a	b	ΔE
0:35	55.87 ± 1.58 ^a	20.24 ± 1.04 ^f	12.96 ± 0.90 ^a	38.00 ± 1.69 ^a
15:20	53.39 ± 0.91 ^b	21.85 ± 0.47 ^{ef}	11.12 ± 0.41 ^b	36.27 ± 0.88 ^b
25:10	42.91 ± 1.52 ^c	22.84 ± 1.13 ^{de}	9.00 ± 0.28 ^c	28.03 ± 1.90 ^c
30:5	36.69 ± 2.58 ^d	24.44 ± 1.47 ^{cd}	8.44 ± 0.47 ^{cd}	24.66 ± 0.35 ^d
32.5:2.5	26.91 ± 1.21 ^e	25.13 ± 0.77 ^c	8.13 ± 0.76 ^{cde}	19.14 ± 0.44 ^e
34:1	21.84 ± 0.34 ^f	26.85 ± 0.75 ^b	7.93 ± 0.25 ^{cde}	18.36 ± 0.22 ^e
34.5:0.5	20.39 ± 1.19 ^f	27.65 ± 1.94 ^{ab}	7.76 ± 0.88 ^{de}	15.30 ± 1.65 ^f
34.75:0.25	18.19 ± 0.25 ^g	28.31 ± 1.45 ^{ab}	7.09 ± 0.95 ^e	14.38 ± 0.35 ^f
35:0	15.95 ± 0.67 ^h	28.71 ± 0.36 ^a	7.04 ± 0.85 ^e	14.31 ± 0.62 ^f

2.9 总酚含量

不同 MD/WPI 质量比对桑葚粉总酚含量的影响如表 4 所示。总酚含量随进料溶液中 WPI 比例增加而降低。进料溶液中助剂分别仅为 MD 或 WPI 时, 桑葚粉的总酚含量分别为 791.42 mg/(100 g) 与 610.82 mg/(100 g)。当 WPI 质量分数由 0 增加至 2.5% 时, 总酚含量由 791.42 mg/(100 g) 显著降低至 727.51 mg/(100 g) ($P<0.05$)。当 WPI 质量分数由 5% 增加至 35% 时, 总酚含量由 718.49 mg/(100 g) 显著降低至 610.82 mg/(100 g) ($P<0.05$)。而当 WPI 质量分数在 0 ~ 1%、0.25% ~ 5.0%、0.5% ~

10.0% 以及 1% ~ 20.0% 变化时, WPI 比例对总酚含量影响不大 ($P>0.05$)。酚类物质与大分子物质结合是影响酚类含量的主要因素^[26]。桑葚粉总酚随 WPI 比例增加而降低的原因可能是桑葚汁喷雾干燥过程中, 酚类物质与 WPI 结合, 进而降低桑葚粉的总酚含量。

2.10 清除自由基能力

不同 MD/WPI 质量比对桑葚粉自由基清除能力的影响如表 4 所示。 EC_{50} 随进料溶液中 WPI 比例增加呈增加趋势, 这意味着桑葚粉清除自由基能力随进料溶液中 WPI 比例增加而减弱。当 WPI 质

量分数由 0 增加至 2.5% 时, EC_{50} 由 0.83 mg/mL 显著增加至 0.96 mg/mL ($P < 0.05$)。当 WPI 质量分数由 5.0% 增加至 35% 时, EC_{50} 由 1.04 mg/mL 显著增加至 1.17 mg/mL ($P < 0.05$)。而 WPI 质量分数在 0 ~ 1%、0.25% ~ 2.5%、0.5% ~ 5.0%、2.5% ~ 10.0%、5.0% ~ 20.0% 以及 20.0% ~ 35.0% 变化时, EC_{50} 无显著差异 ($P > 0.05$)。

表 4 进料液中不同 MD/WPI 质量比对桑葚粉总酚含量与清除自由基能力的影响

Tab.4 Effect of MD/WPI mass ratio in feed solution on total phenols and radical scavenging activity of mulberry juice powders

MD/WPI 质量比	总酚含量/	EC_{50} /
	(mg · (100 g) ⁻¹)	(mg · mL ⁻¹)
0:35	610.82 ± 20.73 ^e	1.17 ± 0.02 ^a
15:20	676.78 ± 24.71 ^d	1.11 ± 0.06 ^{ab}
25:10	703.27 ± 19.13 ^{cd}	1.06 ± 0.04 ^{bc}
30:5	718.49 ± 42.25 ^{bcd}	1.04 ± 0.05 ^{bcd}
32.5:2.5	727.51 ± 21.52 ^{bcd}	0.96 ± 0.04 ^{cde}
34:1	735.94 ± 5.58 ^{abcd}	0.94 ± 0.08 ^{def}
34.5:0.5	758.51 ± 39.86 ^{abc}	0.94 ± 0.00 ^{def}
34.75:0.25	773.31 ± 18.93 ^{ab}	0.87 ± 0.01 ^{ef}
35:0	791.42 ± 11.96 ^a	0.83 ± 0.05 ^f

2.11 玻璃化转变温度

由于未添加助剂的桑葚汁喷雾干燥过程中黏壁严重,粉末回收率为零。因此,采用冷冻干燥法得到纯桑葚粉末,并对其 T_g 进行了分析,得到 T_g 值为 13.03℃ (图 2)。这意味着单纯桑葚粉(无任何助剂)在室温下(例如 25℃)呈橡胶态。这也进一步阐明了桑葚汁在不添加任何干燥助剂的情况下是无法得到无定形桑葚粉末的原因。

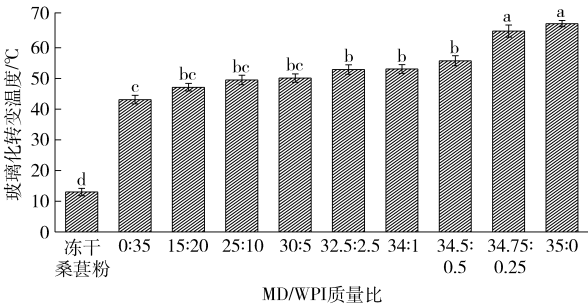


图 2 进料溶液中 MD/WPI 质量比对桑葚粉 T_g 的影响
Fig.2 Effect of MD/WPI mass ratio in feed solution on glass transition temperature of mulberry juice powders

如图 2 所示, T_g 随进料溶液中 WPI 比例的增加而降低。当进料溶液中助剂仅含 MD 时,桑葚粉的 T_g 为 67.88℃;当进料液中 MD 被 0.25 份 WPI 取代时, T_g 降低至 65.44℃ ($P > 0.05$)。而当进料液中 MD 被 0.5 份 WPI 取代时, T_g 由 67.88℃ 显著降低至

55.80℃ ($P < 0.05$)。当 WPI 质量分数由 0.5% 增加至 35% 时, T_g 由 55.80℃ 降低至 43.12℃ ($P < 0.05$)。但是当 WPI 质量分数在 0.5% ~ 20% 以及 5% ~ 35% 变化时, T_g 尽管随 WPI 比例增加而降低,但是无显著差异 ($P > 0.05$)。桑葚粉 T_g 随进料溶液中 MD/WPI 质量比变化的原因可能与 MD、WPI 的 T_g 值有关。MD 与 WPI 的 T_g 分别为 148.46℃ 和 132.12℃^[15]。

3 讨论

喷雾干燥过程中的黏壁行为是一种界面现象,包含颗粒-颗粒(粘附)和颗粒-干燥塔内壁(聚集)^[5]。由于颗粒粘附行为发生在界面处,所以颗粒界面特性对于黏壁行为起到至关重要的作用。

如果进料溶液由桑葚汁与 MD 组成,MD 与果汁溶液具有良好的兼容性(由于 MD 不具有表面活性)^[10]。因此通过雾化器后的液滴表面由 MD 与果汁固形物组成(主要是葡萄糖、果糖、蔗糖等低分子质量的糖类),当雾滴通过传热、传质后形成粉末颗粒时,颗粒表面含有 MD 与桑葚汁中的低分子质量糖类,由于这些糖的 T_g 值较低,所以干燥条件下呈橡胶态,导致分子流动性增强,进而导致黏壁现象(图 3a)。本文研究表明,当进料液中桑葚汁与 MD 固形物质量比为 65:35 时,桑葚粉末回收率为 43.17% (回收率小于 50%)。若想避免黏壁现象,只有提高进料溶液中 MD 比例(例如桑葚汁固形物与 MD 质量比 60:40),使粉末颗粒的 T_g 值增加,进而避免黏壁现象,提高果汁粉的回收率。

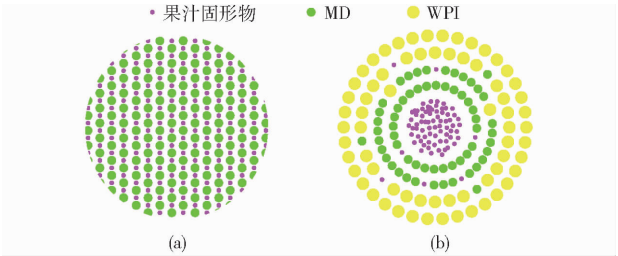


图 3 喷雾干燥过程中 MD、WPI 作用机理
Fig.3 Mechanisms of MD and WPI during spray drying

但是,当进料溶液中 MD 被少量 WPI 取代时(例如 MD/WPI 质量比为 34.75:0.25),桑葚粉回收率显著提高至 51.00%。这主要是由于 WPI 是表面活性物质,且蛋白质-糖溶液体系不能兼容^[27-28]。当进料液中含有 WPI 时,蛋白质优先迁移至空气-桑葚汁溶液的界面,当进料溶液雾化成液滴后,液滴表面富含 WPI,在干燥室内液滴与热空气进行传热、传质,导致粉末表面含有大量的 WPI,而 WPI 具有良好的成膜性,将桑葚汁中的糖分子包埋起来(图 3b)。同时,喷雾干燥过程中液滴内外存在浓度

梯度,导致液滴中溶质迁移(迁移速率与分子质量成反比),导致液滴中小分子质量糖类迁移至雾滴内部,而WPI存在于雾滴表面。雾滴干燥以后,颗粒表面主要由WPI组成(图3b),液滴表面WPI脱水形成蛋白质膜,而WPI的 T_g 值较高,喷雾干燥条件下,颗粒表面呈玻璃态。所以雾滴-雾滴、雾滴-干燥室内部间不容易黏附,进而导致桑葚粉的回收率显著提高。此外,对于粉末 T_g 而言,当进料溶液中助剂仅为MD时,喷雾干燥后桑葚粉的 T_g 为MD-桑葚汁固形物体系的 T_g ,粉末表面的 T_g 与体系的 T_g 值相等(图3a)。而当进料溶液中含有WPI时,桑葚粉的 T_g 为MD-WPI-桑葚汁固形物体系的 T_g ,但是粉末表面的 T_g 为WPI的 T_g ,其值要远高于粉末内部的 T_g (图3b)。因此,尽管随着进料液中WPI含量增加,桑葚粉体系 T_g 降低,但是粉末表面 T_g 是显著增加的,所以导致桑葚粉的回收率显著提高。

4 结束语

为了避免富含糖、多酚的果汁喷雾干燥黏壁与

多酚含量降低等问题,基于液滴表面改性方法,探讨了添加乳清分离蛋白对以麦芽糊精为干燥助剂的喷雾干燥桑葚粉理化特性的影响。进料溶液中以少量乳清分离蛋白取代麦芽糊精,能显著提高桑葚粉的回收率。乳清分离蛋白较高的表面活性(优先迁移至雾滴-空气界面)和良好的成膜特性是导致粉末回收率提高的主要原因。以单独麦芽糊精为干燥助剂时,为了避免桑葚汁喷雾干燥过程中黏壁现象,需要提高麦芽糊精-桑葚汁体系的玻璃化转变温度;而麦芽糊精被少量乳清分离蛋白取代时,为了避免桑葚汁喷雾干燥过程中黏壁现象,仅需乳清分离蛋白覆盖雾滴表面即可。桑葚粉的含水率、 L 值、 b 值与色差 ΔE 随进料液中WPI含量增加而增加;而水分活度、堆积密度、粒径、水溶性指数、 a 值、总酚与清除自由基能力则随WPI含量增加而降低。综合考虑,当进料溶液中桑葚汁/MD/WPI质量比为65:(34.5~30.0):(0.5~5.0)时,既能有效解决黏壁问题,又能较好地抑制桑葚汁中多酚类成分降解,使桑葚粉具有较高的抗氧化能力。

参 考 文 献

- 1 ERCISLI S, ORHAN E. Chemical composition of white (*Morus alba*), red (*Morus rubra*) and black (*Morus nigra*) mulberry fruits [J]. Food Chemistry, 2007, 103(4): 1380-1384.
- 2 TOMAS M, TOYDEMIR G, BOYACIOGLU D, et al. The effects of juice processing on black mulberry antioxidants [J]. Food Chemistry, 2015, 186(1): 277-284.
- 3 MUNIN A, EDWARDS-LÉVY F. Encapsulation of natural polyphenolic compounds: a review [J]. Pharmaceutics, 2011, 3(4): 793-829.
- 4 FANG Z X, BHANDARI B. Encapsulation of polyphenols: a review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2010, 21(10): 510-523.
- 5 BOONYAI P, BHANDARI B, HOWES T. Stickiness measurement techniques for food powders: a review [J]. Powder Technology, 2004, 145(1): 34-46.
- 6 KESHANI S, DAUD W R N, NOUROUZI M M, et al. Spray drying: an overview on wall deposition, process, and modeling [J]. Journal of Food Engineering, 2015, 146: 152-162.
- 7 BHANDARI B R, DATTA N, HOWES T. Problems associated with spray drying of sugar-rich foods [J]. Drying Technology, 1997, 15(2): 671-684.
- 8 VERMA A, SINGH S V. Spray drying of fruit and vegetable juice—a review [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2015, 55(5): 701-719.
- 9 JAYASUNDERA M, ADHIKARI B, ADHIKARI R, et al. The effect of protein types and low molecular weight surfactants on spray drying of sugar-rich foods [J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(3): 459-469.
- 10 FANG Z X, BHANDARI B. Comparing the efficiency of protein and maltodextrin on spray drying of bayberry juice [J]. Food Research International, 2012, 48(2): 478-483.
- 11 JAYASUNDERA M, ADHIKARI B, ADHIKARI R, et al. The effects of proteins and low molecular weight surfactants on spray drying of model sugar-rich foods: powder production and characterization [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 104(2): 259-271.
- 12 JAYASUNDERA M, ADHIKARI B, HOWES T, et al. Surface protein coverage and its implications on spray-drying of model sugar-rich foods: solubility, powder production and characterization [J]. Food Chemistry, 2011, 128(4): 1003-1016.
- 13 卢晓明,王静波,任发政,等. 乳清蛋白在食品工业中的应用[J]. 食品科学, 2010, 31(1): 262-267.
LU Xiaoming, WANG Jingbo, REN Fazheng, et al. Application of whey protein in food industry: a review [J]. Food Science, 2010, 31(1): 262-267. (in Chinese)
- 14 NIELSEN S S. 食品分析[M]. 3版. 杨严俊,等,译. 北京:中国轻工业出版社,2012.
- 15 SHI Q L, FANG Z X, BHANDARI B. Effect of addition of whey protein isolate on spray-drying behavior of honey with maltodextrin as a carrier material [J]. Drying Technology, 2013, 31(13-14): 1681-1692.
- 16 TONON R V, BRABET C, HUBINGER M D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying [J]. Journal of Food Engineering, 2008, 88(3): 411-418.

- technique [D]. Beijing: China Agricultural University, 2016. (in Chinese)
- 17 李江波, 彭彦昆, 陈立平, 等. 近红外高光谱图像结合 CARS 算法对鸭梨 SSC 含量定量测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(5): 1264 – 1269.
- LI Jiangbo, PENG Yankun, CHEN Liping, et al. Near-infrared hyperspectral imaging combined with CARS algorithm to quantitatively determination soluble solids content in “Ya” pear[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(5): 1264 – 1269. (in Chinese)
- 18 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.
- 19 吕程序, 姜训鹏, 张银桥, 等. 基于变量选择的小麦粗蛋白含量近红外光谱检测[J/OL]. 农业机械学报, 2016, 47(增刊): 340 – 346. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=2016s052&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.S0.052.
- LÜ Chengxu, JIANG Xunpeng, ZHANG Yinqiao, et al. Variable selection based near infrared spectroscopic quantitative analysis on wheat crude protein content [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(Supp.): 340 – 346. (in Chinese)
- 20 刘燕德, 施宇, 蔡丽君, 等. 基于 CARS 算法的脐橙可溶性固形物近红外在线检测[J/OL]. 农业机械学报, 2013, 44(9): 138 – 144. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20130925&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.09.025.
- LIU Yande, SHI Yu, CAI Lijun, et al. On-line NIR detection model optimization of soluble solids content in navel orange based on CARS [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(9): 138 – 144. (in Chinese)
- 21 梁逸曾, 许青松. 复杂体系仪器分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- 22 陈立旦, 赵艳茹. 可见-近红外光谱联合随机蛙跳算法检测生物柴油含水量[J]. 农业工程学报, 2014, 30(8): 168 – 173.
- CHEN Lidan, ZHAO Yanru. Measurement of water content in biodiesel using visible and near infrared spectroscopy combined with Random-Frog algorithm [J]. Transactions of the CSAE, 2014, 30(8): 168 – 173. (in Chinese)
- 23 李倩倩, 田旷达, 李祖, 等. 无信息变量消除法变量筛选优化烟草中总氮和总糖的定量模型[J]. 分析化学, 2013, 41(6): 917 – 921.
- LI Qianqian, TIAN Kuangda, LI Zu, et al. Model of total nitrogen and total sugar in tobacco optimizing after uninformative variable elimination [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(6): 917 – 921. (in Chinese)
- 24 BLUMER A, EHRENFUCHT A, HAUSSLER D, et al. Occam's razor[J]. Information Processing Letters, 1987, 24(6): 377 – 380.
- ~~~~~

(上接第 343 页)

- 17 CORTÉS-ROJAS D F, OLIVEIRA W P. Physicochemical properties of phytopharmaceutical preparations as affected by drying methods and carriers [J]. Drying Technology, 2012, 30(9): 921 – 934.
- 18 KRISHNAIAH D, SARBATLY R, NITHYANANDAM R. Microencapsulation of *Morinda citrifolia* L. extract by spray-drying [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2012, 90(5): 622 – 632.
- 19 BRAND-WILLIAMS W, CUVELIER M E, BERSET C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity [J]. LWT-Food Science and Technology, 1995, 28(1): 25 – 30.
- 20 MASTERS K. Spray drying handbook [M]. Essex: Longman Scientific & Technical, 1991.
- 21 TONON R V, BRABET C, PALLET D, et al. Physicochemical and morphological characterisation of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced with different carrier agents [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2009, 44(10): 1950 – 1958.
- 22 TONON R V, FREITAS S S, HUBINGER M D. Spray drying of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) juice: effect of inlet air temperature and type of carrier agent [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2011, 35(5): 691 – 700.
- 23 CANO-CHAUCA M, STRINGHETA P C, RAMOUS A M, et al. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2005, 6(4): 420 – 428.
- 24 DU J, GE Z Z, XU Z, et al. Comparison of the efficiency of five different drying carriers on the spray drying of persimmon pulp powders [J]. Drying Technology, 2014, 32(10): 1157 – 1166.
- 25 HORUZ E, ALTAN A, MASKAN M. Spray drying and process optimization of unclarified pomegranate (*Punicagranatum*) juice [J]. Drying Technology, 2012, 30(7): 787 – 798.
- 26 LE BOURVELLEC C, RENARD C M G C. Interactions between polyphenols and macromolecules: quantification methods and mechanisms [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2012, 52(3): 213 – 248.
- 27 HAQUE M K, ROOS Y H. Differences in the physical state and thermal behavior of spray-dried and freeze-dried lactose and lactose/protein mixtures[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2006, 7(1/2): 62 – 73.
- 28 ADHIKARI B, HOWES T, BHANDARI B R, et al. Effect of addition of proteins on the production of amorphous sucrose powder through spray drying [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 94(2): 144 – 153.