

热处理对桃浊汁流变 及果胶结构特性的影响

王淑珍^{1,2}, 刘璇², 毕金峰², 宁喜斌^{1,*}, 薛玉洁^{1,2}

(1.上海海洋大学食品学院, 上海 201306;

2.中国农业科学院农产品加工研究所, 农业部农产品加工综合性重点实验室, 北京 100193)

摘要:本研究采用不同热处理鲜榨桃浊汁, 考察了桃浊汁流变学及果胶结构的变化特性。处理方式包括: 65 ℃、30 min, 95 ℃、5 min 的巴氏杀菌和 110 ℃、3 s 的高温瞬时杀菌(UHT)。结果表明: 与未处理相比, 热处理 65 ℃、30 min 处理后桃浊汁的粘度增大, 95 ℃、5 min 和 UHT 处理之后粘度减小; 与未处理相比, 三种热处理下浊度发生了显著性变化($p < 0.05$), 悬浮稳定性没有显著的变化($p > 0.05$), 桃浊汁中果胶酯化度显著增大, 由 82.87% 升至 96.17% ($p < 0.05$), 分子量在 UHT 处理之后由 267.17 kDa 增至 331.08 kDa, 桃浊汁的浊度和悬浮稳定性与果胶的分子量、酯化度以及果胶甲基酯酶(PME)酶活间均表现出不同程度的相关性。果胶的特征官能团在发生了变化, 其中 COO^- 的振动增强。SEM 结果表明热处理后果胶微观形态为均一的网络结构, PME 酶活由 0.041 U/mL 降至 0.018 U/mL。热处理使桃浊汁流变学特征指标、果胶结构发生了变化, 为鲜榨桃浊汁加工技术研发和品质提升提供依据。

关键词: 热处理, 桃浊汁, 流变学, 果胶, 结构

Effects of heat treatment on the rheological properties and structure characteristics of pectin in cloudy peach juice

WANG Shu-zhen^{1,2}, LIU Xuan², BI Jin-feng², NING Xi-bin^{1,*}, XUE Yu-jie^{1,2}

(1.College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2.Institute of Agro-Products Processing Science and Technology, CAAS,

Key Laboratory of Agro-Products Processing, Ministry of Agriculture, Beijing 100193, China)

Abstract: In this study, fresh squeezed peach juice were investigated for changes of rheological properties and pectin structure induced by different heat treatments, including pasteurization at 65 ℃ for 30 min, 95 ℃ for 5 min and ultra high temperature treatment(UHT) of 110 ℃ for 3 s. Compared with the untreated peach juice, after heat treatment(60 ℃, 30 min) the viscosity of peach juice has increased, after heat treatment(95 ℃, 5 min and UHT) the viscosity of peach juice has decreased; Compared with the untreated peach juice, after the three heat treatments, peach juice turbidity has increased ($p < 0.05$), peach juice suspension stability did not show significant change ($p > 0.05$), the degree of esterification of pectin in peach juice showed significantly increments, from 82.87% to 96.17% ($p < 0.05$), the molecular weight has increased after the ultra high temperature treatment(UHT), from 267.17 kDa to 331.08 kDa. The relationship between the two stability indexes of peach juice and the two indexes of pectin and the PME enzyme showed different degrees of correlation. The characteristic functional group of pectin was changed, significant response of COO^- , vibration suggested enhancement of the degree of esterification of pectin. Scanning electron microscope analyses indicated that the morphology of peach pectin appeared uniform network structure. Moreover, PME activity were inactivated from 0.041 U/mL to 0.018 U/mL. The rheological properties and structure of pectin were changed by heat sterilization, which provided guidance for the development of cloudy peach juice processing technology and quality properties.

Key words: heat treatment; cloudy peach juice; rheology; pectin; structure

中图分类号: TS255.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2017)12-0044-07

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2017.12.009

我国是桃种植和生产大国, 约占世界桃产量的一半以上。桃味美多汁, 含有糖类、蛋白质、果胶、膳食纤维和多种维生素等营养物质^[1]。由于受采摘成

熟度、微生物和内源酶等的影响, 不耐贮运。桃加工业可有效缓解鲜销压力, 延长供应货架期, 拉动桃产业经济效益增值, 并延长产业链^[2]。我国桃加工以

收稿日期: 2016-11-04

作者简介: 王淑珍(1991-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学, E-mail: 13166338068@163.com。

* 通讯作者: 宁喜斌(1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品安全、微生物学, E-mail: xbning@shou.edu.cn。

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目(2016YFD0400302)。

制汁和罐头加工为主,桃汁产品形式有高浓度的浊汁、清汁以及低浓度的桃汁饮料等。随着人们生活水平和健康意识的提升,高品质、纯天然、营养丰富、少加工且极大保留新鲜果蔬汁风味的鲜榨汁越来越受到消费者的青睐^[3]。然而,鲜榨桃浊汁主要的问题之一是其混浊稳定性较难保持,货架期内容易分层,影响其感官品质。前期研究报道,影响浊汁混浊稳定性的主要物质是蛋白质、果胶、纤维素等大分子,以及酚类、单糖类小分子物质的存在。其中果胶、酚类、单糖类为主要的可溶性成分^[4]。但是果胶因为其复杂的结构,易与其它物质发生交联聚合反应^[5],导致果汁的稳定性发生变化。

桃汁的加工技术相对成熟,其中杀菌处理是保证果汁货架期安全品质的必要且重要的操作单元。目前主要采用了巴氏杀菌和高温瞬时杀菌(UHT),两种杀菌处理可有效杀灭微生物和钝化酶的活性,延长果汁货架期品质。然而,以流变学为基础及果胶变化为核心内容,以热杀菌为主要手段的鲜榨桃浊汁沉降稳定性品质形成机理报道较少。果汁的流变特性、浊度、悬浮稳定性的指标可用于表征果汁稳定性品质^[6]。果胶在食品工业中主要作为增稠剂和稳定剂使用,粘度是衡量果胶增稠或稳定效果的一个重要指标,果胶的浓度,理化性质(酯化度、分子量等)与浊汁的流变特性等稳定性品质指标密切相关^[7]。果汁流变性指标与果汁感官、口感等食用品质直接相关,其变化特性对鲜榨果汁加工技术改进、创新具有重要的指导意义。

本研究以中国北方的白桃主栽品种为原料制备鲜榨桃浊汁,采用传统巴氏杀菌和UHT处理,研究鲜榨桃浊汁流变学、沉降稳定性等特征指标、果胶结构及与其相关的果胶甲基酯酶(PME)酶活性变化,为鲜榨桃浊汁加工技术创新和品质提升提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

晚24号桃 采于北京市平谷区,外观完整且无机械损伤;苹果果胶(DE:70%~75%) 诺维信(中国)生物技术有限公司;氢氧化钠、无水乙醇 均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

HR1876榨汁机 飞利浦公司;3K15离心机 德国Sigma公司;UV1800紫外可见分光光度计 日本岛津公司;稳定性分析测试仪 法国Formulation公司;Physica MCR301流变仪 奥地利安东帕有限公司;ICS-300 Bio-LC system离子色谱 美国戴安公司;Tensor27傅立叶红外光谱 德国Bruker公司;1100 HPLC 安捷伦科技(中国)有限公司;S-570扫描电子显微镜 日本日立公司。

1.2 实验方法

1.2.1 原料制备 新鲜的桃清洗,切块,液氮速冻,置于-40℃下保存。冷冻的桃块解冻,榨汁,使用60目滤布过滤,分装,得到桃浊汁样品,于4℃下冷藏^[2]。

1.2.2 杀菌方式 巴氏杀菌:温度为65℃,时间为30 min;温度为95℃,时间为5 min;UHT杀菌:温度

为110℃,时间为3 s;空白组为CK。水循环使其降温到室温,待测。

1.2.3 果胶的提取方法 醇不溶性物质(AIR)的提取:量取果汁100 mL,加入95%乙醇600 mL静置。将提取液放入100℃沸水浴中煮20 min,冷却至室温用G4砂芯漏斗(孔径5~15 μm)过滤。不溶物依次用煮沸95%乙醇冲洗、氯仿与甲醇混合液(V:V=1:1)冲洗、最后用丙酮冲洗脱得到白色、均一的粉末,于35℃烘箱中干燥到恒重^[8]。

水溶性(WSP)果胶的提取:量取0.5 g AIR,在60 mL 40℃蒸馏水中混合30 min。混合液在10000 r/min条件下离心25 min,分离上清液和沉淀。沉淀重新在60 mL 40℃蒸馏水中混合1 h,离心。将两次离心后的上清液混合后抽滤去除杂质,透析48 h,冻干后放置在干燥器中备用^[9]。

1.2.4 浊度的测定 3000 r/min,5 min离心后的桃浊汁取上清液,将上清液充分混匀后,以蒸馏水为对照,在660 nm处测定桃浊汁的OD值^[10]。

1.2.5 悬浮稳定性的测定 将3000 r/min,5 min离心后的桃浊汁,弃沉淀取上清液,将上清液用5000 r/min离心15 min,在660 nm处测定OD值^[10]。

1.2.6 稳定性动力学曲线的测定 利用稳定性分析测试仪(AGS)进行分析,将产品放入20 mL的测量池内将样品池放入稳定性分析测试仪(LAB)内进行测量,测量参数是:温度为室温,扫描参数是每1 h扫描1次,完成样品池从底到顶部的测量称为1次扫描,一共扫描20 h^[11]。

1.2.7 果汁流变的测定 采用应变控制流变仪(Physica MCR301 Anton Paar)进行测定,锥板直径为50 mm,锥角1°。吸取1 mL果胶溶液到流变仪平板上,调整锥板和平板间距到0.047 mm,然后静置5 min使果胶溶液温度平衡后进行测定。剪切速率范围为0~100 s⁻¹^[12]。

1.2.8 果胶分子量的测定 准确称取桃浊汁果胶0.01 g溶于0.1 mol/L的NaNO₃溶液中(1 mg/mL),经过24 h充分溶解后,在注射进入配有TSKG-4000 PWXL凝胶色谱柱的高效液相色谱仪之前过0.22 μm水系膜。高效液相色谱仪配有多角度激光检测器、紫外分光光度计及示差检测器3个检测器。利用高效体积排除色谱法测定果胶的分子量。洗脱液为0.1 mol/L NaNO₃溶液,含有0.04%叠氮化钠作为抑菌剂,洗脱流速为0.5 mL/min。果胶溶液折光指数dn/dc=0.135 mL/g^[13]。

1.2.9 果胶酯化度的测定 准确称取桃浊汁果胶0.1 g,用1 mL乙醇湿润,加入1 g NaCl,用超纯水溶解并定容到100 mL。充分溶解后用酚红作为指示剂,用0.1 mol/L NaOH滴定至颜色变成粉红色(pH=7.5),保持30 s不变色。记录所用NaOH的体积为V₁。然后向溶液中加入15 mL 0.25 mol/L NaOH,在室温下搅拌30 min后加入15 mL 0.25 mol/L 盐酸溶液,然后用0.1 mol/L NaOH滴定至粉红色,保持30 s不变色。记录所用NaOH的体积,记为V₂^[14]。酯化度(DE)的计算参考公式,公式为:DE(%)=100

$$\times V_2 / (V_1 + V_2)$$

1.2.10 PME 酶活性的测定 粗酶液提取:5 mL 桃浊汁与 10 mL 0.2 mol/L 的 Tris-HCl 缓冲液(pH = 7.5, 含 0.1 mol/L 的 HCl)混合,在 4 °C 下静置 12 h,在 10000 r/min,4 °C 下离心 10 min,上清液为 PME 酶提取液^[15]。

酶活性测定:5 mL 酶液与 20 mL 1% 果胶溶液(含有 0.1 mol NaCl)混合,调至 pH = 7.5.加入 0.5 mL 0.05 mol/L 的 NaOH 计时,记录 pH 计读数回到 7.5 所需要的时间 $t^{[15]}$ 。酶活性计算公式为: $PMEU = 0.5 \text{ mL} \times 0.05 \text{ mol/L} / (5 \text{ mL} \times t)$ 注:(PMEU)代表 PME 酶活力单位。

1.2.11 果胶结构的测定 将干燥的桃浊汁果胶与溴化钾(KBr)以质量比 1:250 混匀研磨后压片,利用 Tensor27 傅里叶红外光谱 FT-IR 对加压前后的桃浊汁果胶进行红外扫描。参数设定为:扫描分辨率 4 cm^{-1} ,累计扫描 64 次。红外光谱扫描波数范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ^[16]。

1.2.12 果胶微观结构的观察 果胶显微形态观察采用日立 S-570 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEMS)进行观察。经过粘台和喷金等步骤后,在加速电压为 12 kV 的条件下用 SEM 对果胶样品进行观察。

1.3 统计分析

所有实验均重复三次,实验数据用平均数 $\pm$ 标准差(mean $\pm$ SD)表示,用 SPSS 12.0.1 统计软件进行方差分析,采用 Duncan 新复极差法进行显著性检验,以 $p < 0.05$ 为显著性检验标准,用 Origin 8.0 作图。

2 结果与讨论

2.1 热处理对于桃浊汁浊度和稳定性的影响

3 种热处理方式对桃浊汁浊度的影响如图 1 所示,与未处理的桃浊汁相比,UHT 处理之后差异不显著,(65 °C 30 min 和 95 °C 5 min)处理之后有显著性的变化($p < 0.05$)。经巴氏杀菌(65 °C,30 min)处理的果汁的浊度最高,即此时果汁最浑浊。可能随着温度的升高,桃浊汁中物质分子热运动加快,增强了果胶、蛋白质、酚类物质等大小分子间交互作用,聚合形成大颗粒,使沉淀加速,与 Kirby A 分析一致^[17]。

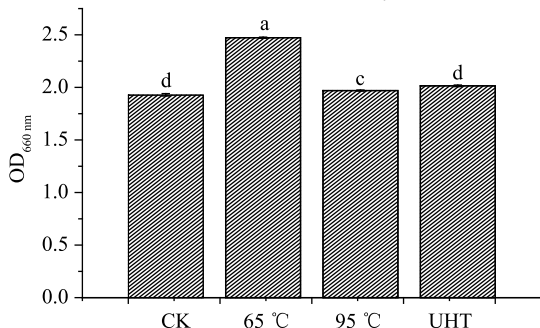


图1 热处理对于桃浊汁浊度的影响

Fig.1 Effect of heat treatment on turbidity of cloudy peach juice

注:图上小写字母不同表示差异显著($p < 0.05$);图2同。

而在 95 °C 和 UHT 处理下,随着温度的增高,果胶、蛋白质等大分子之间的联结可能在高温条件下又发生了分解。此外,较高的温度处理加速了大颗粒的沉降,与 65 °C 30 min 处理相比,桃浊汁的浊度降低^[6]。

3 种热处理方式对于桃浊汁的悬浮稳定性的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出经过热处理,桃浊汁悬浮稳定性除 95 °C 处理与 UHT 处理存在显著性差异外($p < 0.05$),其他处理间并无显著变化($p > 0.05$)。UHT 处理温度相对较高,可能造成了一些大颗粒的加速沉降,与未处理的桃浊汁相比,UHT 处理之后悬浮稳定性有所降低,这与热处理对上述桃浊汁浊度影响的结果是一致的,桃浊汁的悬浮稳定性主要是受果汁中果胶、果胶的酯化度以及相对分子质量等因素的影响^[18]。因此,需要进一步研究处理温度与时间对果胶的酯化度以及相对分子质量的影响,以更好地解释热杀菌对桃浊汁悬浮稳定性的影响。

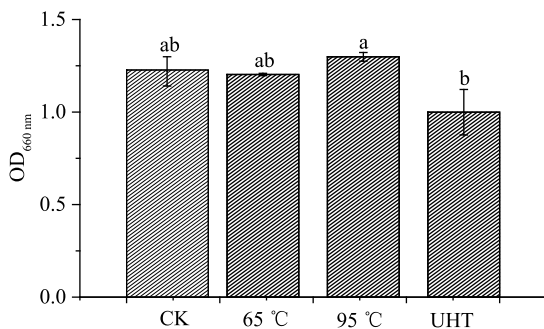


图2 热处理对于桃浊汁悬浮稳定性的影响

Fig.2 Effect of heat treatment on the suspension stability of cloudy peach juice

3 种热处理方式对于桃浊汁的整体稳定性动力学曲线的影响如图 3 所示,曲线斜率越大说明光强值变化越大,说明样品越不稳定。由图 3 可知,与对照组对比,UHT 处理后桃浊汁的稳定性有所下降,而 65 °C、95 °C 处理后稳定性没有发生显著的变化。得出的结论与图 2 悬浮稳定性得出的结论相一致。由于整体稳定性动力学曲线数据难以用数字来具体表征,本文采用 OD 值来分析相关性。

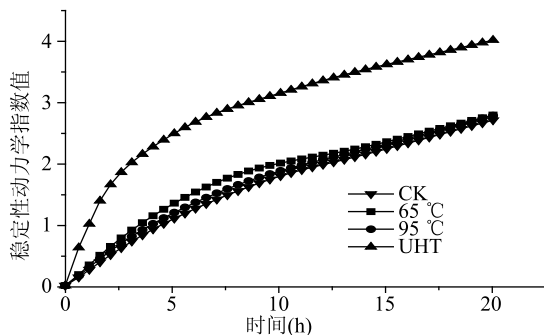


图3 热处理桃浊汁后 20 h 的整体稳定性动力学曲线

Fig.3 The overall stability dynamics curve of cloudy peach juice after 20 h by heat treatment

2.2 热处理对于桃浊汁流变特性的影响

图 4 可以看出,不同热处理方式下果汁的流变特性曲线。同一种处理方式而言,剪切应力随剪切

速率的增大而增大。Herschel-Buikley 模型在研究流变学特性中使用最广泛,胡珊珊、方亮等^[19-20]在研究果汁的流变特性结果表明,果汁的流变特性可以用 Herschel-Buikley 模型更好的拟合。本文将桃浊汁的流变特性数值用 Herschel-Buikley 模型 $\tau = \tau_0 + kr^n$ 进行拟合^[20], Herschel-Buikley 式中, τ_0 为屈服应力 (Pa); τ 为剪切应力 (Pa); k 为稠度系数 ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$); r 为剪切速率 (s^{-1}); n 为流态特性指数。复相关系数 R^2 表示方程的拟和精度。结果如表 1 所示。

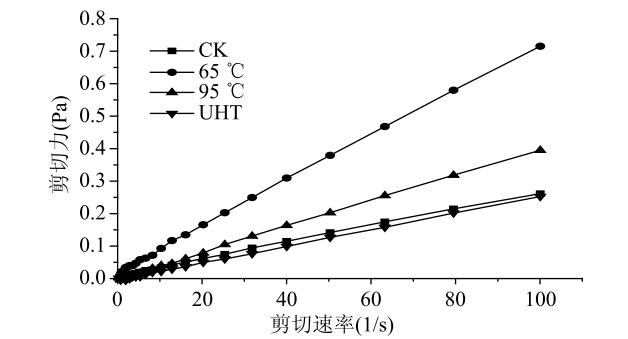


图 4 热处理对于桃浊汁流变特性的影响

Fig.4 Effect of heat treatment

on rheological properties of cloudy peach juice

表 1 热处理对于对桃浊汁的流变特性参数值的影响

Table 1 Effect of heat treatment

on the rheological properties of cloudy peach juice

组别	τ_0	k	n	R^2
CK	0.00497	0.00442	0.88690	0.9996
65 °C	0.01366	0.01002	0.94242	0.9993
95 °C	0.00338	0.00433	0.98372	0.9988
UHT	0.00208	0.00244	1.01139	0.9987

表 1 可以得到, Herschel-Buikley 模型 $R^2 \geq 0.99$, 说明 Herschel-Buikley 可以很好地模拟桃浊汁的流变特性。吴其咩等^[21]指出 Herschel-Buikley 模型中 k 值越大,说明流体越黏稠。 τ_0 屈服应力是促使物质变形或流动的最小应力,对于流体即使使流体发生剪切变形的应力,这与流体体系中大分子物质的大小有关。有研究表明屈服应力的大小与物质的浓度有较大关系,溶液浓度越大,屈服应力越大^[22]。在同一公式的拟合下,与未处理的桃浊汁相比,桃浊汁溶液的 k 值和 τ_0 值在 65 °C 下明显增大, n 值增大,但是随着温度的升高,流体黏稠系数 k 和屈服应力 τ_0 下降。表明桃浊汁的粘度在 65 °C 下达到最大值,在 95 °C 和 UHT 处理条件下,粘度又呈现下降趋势。这可能是由于热处理促进了分子间的热运动,促进了颗粒分子的热运动,减弱了分子间的相互作用,溶液体积发生膨胀,使得每一分子平均占有的体积增大,导致桃浊汁的粘度随着温度继续增大而有所下降。张兆琴等^[23]研究橙皮果胶流变学性质影响因素也得出了相似的结果。陈金^[24]指出影响果汁粘稠性主要因素由果胶分子之间的相互作用,以及果胶分子链接而成的三维结构。因此,基于桃浊汁表观稳定性及流变特性指标的变化趋势,有必要对果胶的结构进行进一步探索,探索桃浊汁表观特性变化的微观

分子基础。热处理对于桃浊汁粘度曲线的影响如图 5 所示,与 65 °C 相比, 95 °C、UHT 处理下桃浊汁粘度又有所减小。此外,由图中数据变化特征可以看出,在同一杀菌方式下,剪切速率从低到高的时候,桃浊汁的粘度急剧下降。说明在一定的温度范围内,桃浊汁表现出假塑性流体特征^[25],表明桃浊汁为假塑形流体。由图 4 可以看出,热处理方式的变化并没有改变桃浊汁的流体类型。

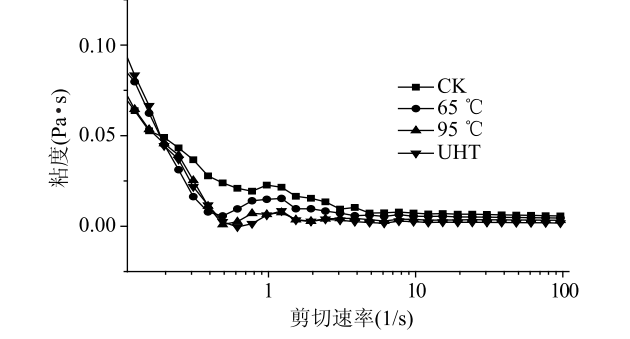


图 5 热处理对于桃浊汁粘度曲线的影响

Fig.5 Effect of heat treatment

on the viscosity curve of cloudy peach juice

2.3 热处理对于桃果胶分子量的大小的影响

Mw 为重均分子量 (Weight-average Molecular Weight), 一般指所有合成高分子化合物的分子量以及大多数天然高分子化合物的分子量都是不均一的,它们是分子量不同的同系物的混合物,按分子重量统计平均的分子量为重均分子量,其值等于每种分子的分子量乘以其重量分数的总和^[26]。由表 2 可以看出,空白组的桃果胶的 Mw 是 (267.17 ± 4.13) kDa,经巴氏杀菌 65 °C、30 min, 95 °C、5 min 处理得到的桃果胶的 Mw 均显著降低,经 UHT 处理得到的桃浊汁中果胶 Mw 却显著增大,为 (331.08 ± 1.75) kDa。2 种巴氏杀菌处理得到的分子量降低,可能是因为本实验中 65 °C 和 95 °C 热处理时间较长,果胶链在加热过程中发生了严重的裂解。Shpigelman A 等^[26]在研究高压和热处理对于果胶的非酶转变中研究也证实了这一点,但是随着温度的升高,果胶分子链之间内部结构又发生了链接, UHT 处理后果胶的分子量发生了变大,这可能与提取的果胶中含有微量的蛋白质,经过短时间的高温发生了重新的聚合有关系。

表 2 热杀菌处理对于桃浊汁果胶分子量大小的影响

Table 2 Effect of heat treatment

on the molecular weight of pectin in cloudy peach juice

组别	Mw (kDa)	Mw/Mn
CK	267.17 ± 4.13^c	1.699 ± 0.01^b
65 °C	100.50 ± 1.65^a	1.326 ± 0.01^a
95 °C	142.80 ± 1.25^b	1.203 ± 0.02^a
UHT	331.08 ± 1.75^d	1.209 ± 0.05^a

注:同列小写字母不同表示差异显著 ($p < 0.05$);表 3 同。

分子量分布由 Mw/Mn 表示,即表示样品的分散度,分子量越宽,分散度就越大。对于窄的分子量分布, Mw/Mn 比值趋于 1,果胶是一个中度分散的大分

子^[27]。与空白组相比,热处理之后果胶的 Mw/Mn 值都有所减小,Mw/Mn 比值更趋于 1,表明热处理使得桃浊汁中的果胶分子量更趋于一致,果胶分子量间的差距变小。

2.4 热处理对于桃果胶酯化度和 PME 酶活性的影响

由表 3 可以看出,经过巴氏杀菌和 UHT 热处理之后的 PME 酶活性显著降低,由原来的 (0.041 ± 0.0041) U/mL 降低到 (0.018 ± 0.0002) U/mL,果胶的酯化度升高,由原来的 (82.87% ± 0.60%) 增强到 (96.17% ± 0.42%)。说明热处理能钝化酶活性,使果胶的酯化度升高。但是在本文中测得桃浊汁的粘度只有在 65 ℃ 增加,而在 95 ℃ 和 UHT 处理后粘度有所下降,这与果胶酯化度升高,粘度增加是相矛盾的。这可能是由于热处理促进了分子间的热运动,促进了颗粒分子的热运动,减弱了分子间的相互作用,溶液体积发生膨胀,使得每一分子平均占有的体积增大,导致桃浊汁的粘度随着温度继续增大而有所下降^[28]。

表 3 热处理对于桃浊汁果胶酯化度和 PME 酶活性的影响
Table 3 Effect of heat treatment on the degree of pectin and PME enzyme in cloudy peach juice

组别	酯化度 (DE)	PME 酶活性 (U/mL)
CK	82.87 ± 0.60 ^b	0.041 ± 0.0041 ^a
65 ℃	93.25 ± 4.27 ^a	0.036 ± 0.0040 ^a
95 ℃	93.92 ± 4.68 ^a	0.034 ± 0.0031 ^a
UHT	96.17 ± 0.42 ^a	0.018 ± 0.0002 ^b

查笑君等^[29]研究表明,PME 酶作用的原理为:PME 酶能作用于果胶,脱去甲氧基生成低甲氧基果胶。果汁中包围在颗粒周围的果胶受到 PME 作用生成低甲氧基果胶,能与多价阳离子作用生成不溶性的果胶盐沉淀,这会导致桃浊汁的稳定性变差。Yeom H W 等^[28]研究表明虽然影响热稳定性的 PME 酶含量不高,但却是导致果汁混浊度丧失的主要原因,果胶酯化度是衡量果汁粘度的主要指标,酯化度增加,桃浊汁粘度增加。

2.5 桃浊汁稳定性与桃果胶指标相关性分析

利用 SPSS 12.0.1 数据分析软件,对桃浊汁的浊度、悬浮稳定性与桃果胶的分子量、酯化度以及 PME 酶进行了 Pearson 线性相关性分析,结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出,桃浊汁浊度与桃果胶分子量

呈现极显著负相关,桃浊汁浊度与果胶酯化度呈现显著正相关,悬浮稳定性与果胶分子量呈现显著负相关,悬浮稳定性与 PME 酶呈现显著正相关。桃浊汁的浊度与桃果胶的分子量呈现显著的负相关,说明随着果胶的分子量的增大,果胶大分子发生了聚集而浊度减小。随着分子量的减小,表明果胶分子内部发生了分解,形成不同的小分子聚合物不均匀地分散在果汁中,导致了桃浊汁的浊度增大^[30]。

2.6 热处理对于桃浊汁果胶结构的变化

图 6 是 3 种不同的热处理方式和未处理的果胶的红外扫描图。Zouambia 等^[31]指出 3600~3200 cm⁻¹ 波长范围代表了果胶 -OH 的伸缩振动;3000~2800 cm⁻¹ 波长范围是果胶甲基、亚甲基以及次甲基中 C-H 键的拉伸、对称和反对称的吸收峰;1760~1730 cm⁻¹ 处强的峰为果胶羧羰基和酯羰基中 C=O 的伸缩振动,有研究指出此处的伸缩振动峰表明存在乙酰基。1630~1600 cm⁻¹ 处的峰为果胶羧基中 COO⁻ 的振动引起的;1560~1540 cm⁻¹ 是表征蛋白质含量的峰^[32]。

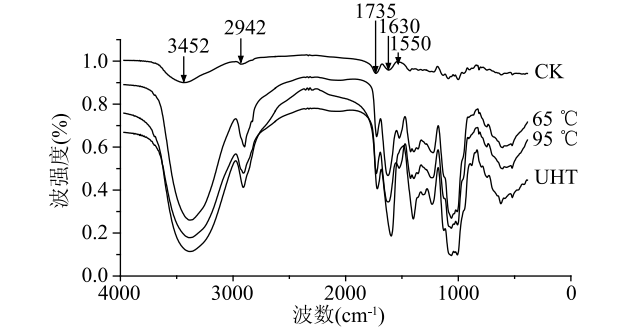


图 6 热处理对于桃浊汁果胶结构的影响
Fig.6 Effect of heat treatment on the structure of pectin in cloudy peach juice

由图 6 可以看出,在 3452 cm⁻¹ 处,热处理与空白组相比,果胶在 3200~3600 cm⁻¹ 处的吸收峰增强,表明 -OH 数量增加,可能是因为随着温度的升高,缔合的氢键断裂。在 2942 cm⁻¹ 处,热处理与空白组对照,强度增强,温度的升高会增强 C-H 键的拉伸。在 1735 cm⁻¹ 处,果胶的羧羰基和酯羰基的 C=O 伸缩振动加强,表明果胶发生一些聚合反应的羟醛缩合反应的概率增强,果胶分子内部间发生了聚合,这可能与果胶的分子量变大有关系。在 1630 cm⁻¹ 处,COO⁻ 的振动增强,碳骨架酯键的断链增强,COO⁻ 含量增加,有可能与果胶的酯化度上升有关,与水结合的程度增加,增强了持水能力。在 1550 cm⁻¹ 处的形

表 4 桃浊汁稳定性与桃果胶指标相关性分析结果

Table 4 Correlation analysis between the indexes of cloudy peach juice stability and peach pectin					
	浊度	悬浮稳定性	分子量	酯化度	PME 酶
浊度	1				
悬浮稳定性	0.406	1			
分子量	-0.828 **	-0.572 *	1		
酯化度	0.513 *	-0.249	-0.136	1	
PME 酶	0.115	0.503 *	-0.469	-0.435	1

注: ** 表明 $p < 0.01$, * 表明 $p < 0.05$ 。

成新的吸收峰,说明果胶分子间的排斥力增加,果胶链充分伸展,使包埋在果胶内的蛋白质被暴露出来,高温可以使蛋白质变性,导致新的吸收峰形成。

2.7 热处理后果胶 SEM 扫描图

由图 7 可以看出,A 图未经过热处理的桃果胶的表面呈片状结构;由 B、C、D 图分别可以看出经过热处理之后,果胶表面呈现坑洼状,果胶受到不同程度的破坏;由 D 图可以看出,经 UHT 处理之后,果胶的结构呈现均一的网络结构,这与果胶的分子量的分散度有关系,UHT 处理后 M_w/M_n 为 (1.209 ± 0.05) 与空白组 (1.699 ± 0.01) 的相比, M_w/M_n 更趋向于 1,表明果胶的分子量的分散度变小^[33],分子之间排列更加的紧密。

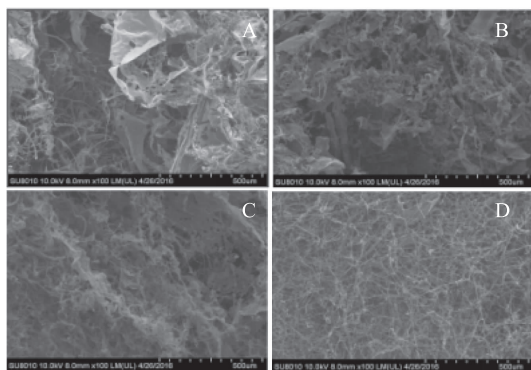


图 7 热处理对于桃浊汁果胶的电镜扫描图的影响(100 ×)

Fig.7 Effect of heat treatment on the electron

microscope scanning of pectin in cloudy peach juice(100 ×)

注:A-CK,B-65 °C,C-95 °C,D-UHT。

3 结论

本文将两种巴氏杀菌和高温瞬时杀菌(UHT)这三种热处理方式与空白组相比,经过热处理之后,桃浊汁热处理 65 °C、30 min 处理后桃浊汁的粘度增大,95 °C、5 min 和 UHT 处理之后粘度减小;与未处理相比,三种热处理下浊度发生了显著性变化,悬浮稳定性没有显著的变化,桃浊汁中果胶分子量增大,酯化度呈现上升的趋势。此外,PME 酶活显著性降低。果胶的特征官能团发生了变化,电镜扫描结果发现桃果胶在加热处理后微观形态会有一些的变化,经 UHT 处理之后,果胶的结构呈现均一的网络结构。相关性分析表明,桃浊汁的浊度和悬浮稳定性与果胶的分子量、酯化度以及 PME 酶活性间均表现出不同程度的相关性。因此,热处理的桃浊汁与未处理相比,热处理不仅改变了桃果胶结构的性质,还较好的保持了桃浊汁的稳定性。

参考文献

[1] 刘忆冬,童军茂.桃采后的生理研究进展[J].四川食品与发酵,2008,44(6):6-9.
[2] 阮卫红,邓放明,毕金峰,等.桃汁热处理过程中非酶褐变动力学研究[J].食品科学,2014,35(1):50-55.
[3] Lacroix N, Fliss I, Makhlof J. Inactivation of pectin methylesterase and stabilization of opalescence in orange juice by dynamic high pressure[J].Food Research International,2005,38

(5):569-576.

[4] 赵君,张甫生,林晨,等.高静压处理对黄桃罐头微生物和质构的影响[J].食品工业科技,2011(3):96-99.
[5] 彭小燕,木泰华,孙红男,等.超高压处理对甜菜果胶结构及乳化特性的影响[J].中国农业科学,2015(7):1405-1414.
[6] 赵光远,张露,王璋,等.苹果浑浊汁贮藏过程中浑浊稳定性的研究[J].中国食品学报,2007,23(3):220-226.
[7] 田玉霞,乔书涛,仇农学,等.不同分子量级苹果果胶的流变性评价[J].陕西师范大学学报:自然科学版,2010,38(1):104-108.
[8] Roeck A D, Sila D N, Duvetter T, et al. Effect of high pressure/high temperature processing on cell wall pectic substances in relation to firmness of carrot tissue [J]. Communications in Agricultural & Applied Biological Sciences, 2008,72(1):141-146.
[9] 张丽华,韩永斌,顾振新,等.均质压力和稳定剂对复合果蔬汁体态稳定性研究[J].食品科学,2006(1):112-113.
[10] 吴奕兵.超高压均质对胡萝卜汁理化性质及酶和微生物的影响[D].南京农业大学,2009.
[11] 吕长鑫,李萌萌,徐晓明,等.利用 Turbiscan 稳定性分析仪检测紫苏酸性乳饮料乳化稳定性[J].中国食品学报,2014,14(4):239-245.
[12] 彭小燕,木泰华,张苗,等.超高压下 Ca^{2+} 与 Na^{+} 离子对甜菜果胶结构及流变性质的影响[J].中国农业科学,2015(21):4335-4346.
[13] Funami T, Zhang G, Hiroe M, et al. Effects of the proteinaceous moiety on the emulsifying properties of sugar beet pectin[J].Food Hydrocolloids,2007,21(8):1319-1329.
[14] Sogi BSVDS.Extraction and Characterization of Pectin from Apple (*Malus Pumila*. Cv Amri) Peel Waste [J]. International Journal of Food Properties,2004,3(3):693-703.
[15] 张大凤,蔡培原.柑桔属柠檬类果胶酯酶的活性分析[J].食品研究与开发,2007,28(6):57-59.
[16] 田玉霞,乔书涛,仇农学,等.苹果果胶的结构、单糖组分和稳定性研究[J].食品工业科技,2009,30(11):160-163.
[17] Kirby A R, MacDougall A J, Morris V J. Sugar beet pectin-protein complexes.Food Biophysics,2006,1(1):51-56.
[18] 房子舒,易俊洁,张雅洁,等.超高压和高温瞬时杀菌对蓝莓汁品质影响的比较[J].食品与发酵工业,2012,38(12):7-10.
[19] 胡珊珊,王颖,孙剑锋,等.羟丙基木薯淀粉流变特性的研究[J].食品科学,2012(17):73-77.
[20] 方亮,江波,张涛.高压中温协同处理对猕猴桃果汁流变特性影响初探[J].食品与发酵工业,2008,34(3):169-172.
[21] 吴其晔,巫静安.高分子材料流变学[M].北京:高等教育出版社,2005:45-46.
[22] Opazo-Navarrete M, Tabilo-Munizaga G, Vega-Gálvez A, et al.Effects of high hydrostatic pressure (HHP) on the rheological properties of Aloe vera, suspensions (*Aloe barbadensis*, Miller) [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2012, 16(39):243-250.
[23] 张兆琴,梁瑞红,刘伟,等.橙皮果胶流变学性质的影响因素[J].食品研究与开发,2010,31(1):31-35.

- [24] 陈金. 胡柚果汁混浊态丧失的原因探讨及超高压均质处理对其稳定性的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2012.
- [25] 施拉姆. 实用流变测量学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2009: 47-49.
- [26] Shpigelman A, Kyomugasho C, Christiaens S, et al. Thermal and high pressure high temperature processes result in distinctly different pectin non - enzymatic conversions [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 39(39): 251-263.
- [27] 伊芳, 郭丽, 杜先锋. SEC-MALLS-RI 体系测定魔芋胶分子结构特性的研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(36): 22585-22588.
- [28] Yeom H W, Zhang Q H, Chism G W. Inactivation of Pectin Methyl Esterase in Orange Juice by Pulsed Electric Fields[J]. Journal of Food Science, 2002, 67(6): 2154-2159.
- [29] 查笑君, 马伯军, 潘建伟, 等. 果胶酯酶的研究进展[J]. 安

(上接第 33 页)

还是食品行业, 雌二醇的代谢一直是研究的热点^[18]; 法尼基丙酮广泛应用于香料、医药等领域, 可作为花香香精的定香剂, 与微晶纤维素、淀粉、乳糖、聚乙烯吡咯烷酮等制成硬胶囊可治疗胃炎^[19]。而在本样品挥发油中, 应用价值较高, 且含量高的有亚油酸(12.85%)、棕榈酸(9.22%)、肉豆蔻酸(3.03%)、反式-橙花叔醇(2.14%)、月桂酸(2.11%)、雌二醇(1.9%), 占总量的 31.25%。

3 结论

采用水蒸气蒸馏法对张掖祁连山地区窄叶鲜卑花叶挥发油进行了提取, 并通过 GC-MC 法对其挥发油成分进行分析鉴定, 共鉴定出 50 种化合物, 占挥发油组分总含量的 99.99%, 有 38 种为已确定的化合物, 其中, 脂肪酸类物质 5 种, 占挥发油总量的 27.77%, 以亚油酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、月桂酸为主; 烷烃类物质 9 种, 占挥发油总量的 23.91%, 以二十八烷、正二十三烷为主; 萜类物质 10 种, 占挥发油总量的 23.53%, 以植酮、反式-橙花叔醇为主; 酯类物质 5 种, 占挥发油总量的 8.53%, 以邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二异丁酯为主; 其它化合物 14 种, 占挥发油总量的 16.25%。

综上所述, 窄叶鲜卑花叶挥发油可开发医药、食品添加剂、香料、香精等, 是可发掘利用的潜在自然资源。

参考文献

- [1] 陶婷婷, 赖井康雄, 王天志, 等. 窄叶鲜卑花的化学成分[J]. 中国天然药物, 2006(4): 257-259.
- [2] 刘建祥, 吴淑君, 魏孝义, 等. 窄叶鲜卑花的化学成分研究[J]. 热带亚热带植物学, 1999, 7(3): 248-251.
- [3] 汪晓立, 郭继明, 杨勋兵, 等. 柳茶调节脂类代谢作用的研究[J]. 中草药, 1995, 26(9): 473-475.
- [4] 刘昕, 潘兴斌, 王荫堂, 等. 柳茶对小鼠抗氧化性能力及免疫器官影响的实验观察[J]. 兰州医学院学报, 1994, 20(3): 143-145.
- [5] 刘昕, 潘兴斌, 王荫堂, 等. 柳茶提取物对正常小鼠血 SOD, GSH-PX 及 HDA 含量的影响[J]. 中医药学报, 1995

安徽农业科学, 2010, 38(16): 8293-8295.

- [30] Cameron, R. G, Baker, R. A., Grohmann, K. Multiple forms of pectinmethylesterase from citrus peel and their effects on juice cloud stability [J]. Journal of Food Science, 1998, 63(2): 253-256.
- [31] Zouambia Y, Moulai - Mostefa N, Krea M. Structural characterization and surface activity of hydrophobically functionalized extracted pectins[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 78(4): 841-846.
- [32] Kirby A R, MacDougall A J, Morris V J. Atomic force microscopy of tomato and sugar beet pectin molecules [J]. Carbohydrate polymers, 2008, 71(4): 640-647.
- [33] Chen J, Liang R H, Liu W, et al. Degradation of high-methoxyl pectin by dynamic high pressure microfluidization and its mechanism[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 28(1): 121-129.

(6): 35-37.

- [6] 姚莉, 鞠洋. 窄叶鲜卑花促消化作用的实验研究[J]. 中国中西医结合消化杂志, 2009, 17(16): 376.
- [7] 刘昕, 潘兴斌, 窦玉安. 柳茶提取物对小鼠巨噬细胞吞噬功能及对白细胞介素-2 产生的影响[J]. 兰州医学院学报, 1995, 21(4): 201-203.
- [8] 刘昕, 潘兴斌, 李兴玉. 藏药柳茶提取物对 K562 肿瘤细胞生长的影响[J]. 中国病理生理杂志, 2003, 19(2): 253-255.
- [9] 王章伟, 徐向红, 陈笑天, 等. 窄叶鲜卑花地上部分化学成分研究[J]. 中药材, 2014, 37(1): 57-60.
- [10] 陶婷婷. 窄叶鲜卑花化学成分及质量研究[D]. 成都: 四川大学, 2004.
- [11] 谢勇辉, 俞颂华, 余银芳, 等. 窄叶鲜卑花的化学成分及药理活性研究进展[J]. 江西中医药大学学报, 2014(5): 97-100.
- [12] 卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 一部. 北京: 化学工业出版社, 2000: 附录 XD
- [13] 张春娥, 张惠, 刘楚怡, 等. 亚油酸的研究进展[J]. 粮油加工, 2010(5): 18-20.
- [14] 王筱菁, 李万根, 苏杭, 等. 棕榈酸及亚油酸对人成骨肉瘤细胞 MG63 作用的研究[J]. 中国骨质疏松杂志, 2007, 13(8): 542-546.
- [15] 朱亮, 冷洪文, 谭力伟, 等. 降香挥发油对血栓形成血小板 cAMP 和血浆纤溶酶活性的影响[J]. 中成药, 1992, 14(4): 30-31.
- [16] 陈志霞. 不同抗病性茄子根系分泌物对黄萎菌的化感作用及抗病相关基因的表达研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2012.
- [17] A N Hristov. 月桂酸和肉豆蔻酸对泌乳奶牛瘤胃发酵、生产性能和乳脂成分的影响[J]. 中国畜牧兽医, 2011, 38(2): 211.
- [18] 宋玉乔, 廖杰, 刘华伟, 等. 雌二醇在人、比格犬和大鼠的肝微粒体中外代谢比较研究[J]. 药理学, 2012, 47(2): 210-215.
- [19] 许青青, 姜华. 合成法尼基丙酮的优化实验条件[J]. 化学试剂, 2006, 28(1): 59-60.