

大枣浓缩汁贮藏过程中非酶褐变动力学研究

Kinetic study of non-enzymatic browning in Chinese jujube concentrate during storage

韩希凤 李书启 乔镜澄 孙越

HAN Xi-feng Li Shu-qi Qiao Jing-cheng Sun Yue

(天津天狮学院, 天津 301700)

(Tianjin Tianshi College, Tianjin 301700, China)

摘要:在 4, 26, 37 °C 条件下对大枣浓缩汁进行 7 个月的贮藏, 并分别用零级、一级动力学模型对产品中与非酶褐变相关的指标还原糖、抗坏血酸(Vc)、羟甲基糠醛(HMF)随贮藏时间的变化进行拟合分析。结果表明: 还原糖含量的动态变化零级模型拟合度优于一级的, Vc 含量的动态变化一级模型拟合度优于零级的。4, 26, 37 °C 贮藏条件下, 大枣浓缩汁中的 HMF 和 A_{420} 变化呈线性关系, 同时颜色参数(A_{420} 、 L^* 、Chroma 值)是 HMF 的函数, 具有相关性, 可用一级动力学方程表示。26, 37 °C 贮藏过程中大枣浓缩汁的颜色参数及还原糖、Vc 含量变化显著($P < 0.05$), 明显高于 4 °C 贮藏, 低温有利于大枣浓缩汁的贮藏。

关键词: 大枣浓缩汁; 非酶褐变; 动力学; 贮藏

Abstract: Changes of qualities related to non-enzymatic browning in Chinese jujube concentrate at different storage temperatures (4 °C, 26 °C and 37 °C) for 7 months were evaluated. Changes of reducing sugar, vitamin C, 5-hydroxymethylfurfural (HMF) were fitted with zero-order, first-order models respectively. The results showed that the fit of the zero-order model was superior to the first-order model to explain the kinetic changes of reducing sugar, and the fit of the first-order model was superior to the zero-order model to explain the kinetic changes of Vc. At 4 °C, 26 °C or 37 °C, a correlation between HMF formation and A_{420} was observed, and color conditions (A_{420} , L^* , Chroma) could be expressed by first-order equations as functions of HMF. Higher storage temperature (26 °C and 37 °C) had significant effects ($P < 0.05$) on changes of color conditions (A_{420} , L^* , Chroma), reducing sugar, vitamins C in Chinese jujube concentrate, significantly higher than 4 °C storage, could be protect well during lower temperature storage.

Keywords: Chinese jujube concentrate; non-enzymatic browning; kinetics; storage

大枣是中国药食兼用特有的果品之一, 含有丰富的蛋白质、糖类、矿物质及多种维生素, 素有“活维生素丸”之美誉。大枣浓缩汁不仅可作为饮料, 也是酿酒和保健品生产的原料, 已成为大枣深加工的主要产品之一。在常温或低温条件下长时间贮藏时, 引起大枣浓缩汁变色的主要原因是非酶褐变。非酶褐变包括美拉德(maillard)反应、焦糖化反应、Vc 氧化分解和酚类物质氧化缩合 4 种反应机制。4 种反应机制共同的中间产物——羟甲基糠醛(hydroxymethyl furfural, HMF), 与氨基化合物再经缩合、聚合等反应生成类黑色素, 致使果汁颜色变深, 营养成分损失。因此, 常将 HMF 作为非酶褐变及程度的评价指标^[1]。一般情况下, 在 150 ~ 200 °C 的高温条件下才能发生焦糖化反应, 在本研究温度(< 40 °C)条件下发生的几率较小。因此, 大枣浓缩汁贮藏过程中非酶褐变机制主要研究 Maillard 反应和 Vc 氧化分解。

近年来, 国内外有关果蔬制品在贮藏过程中的非酶褐变动力学的研究较多^[2-4], 然而有关大枣浓缩汁在贮藏过程中非酶褐变动力学研究未见报道。本试验在 4, 26, 37 °C 3 种贮藏温度条件下, 对大枣浓缩汁中与非酶褐变相关因子的变化进行研究, 并应用相关动力学模型进行拟合, 探讨大枣浓缩汁贮藏期间的非酶褐变, 以指导大枣浓缩汁的贮藏, 提高产品品质。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

大枣(*Zizyphus jujube Mill*)产于山东省乐陵市, 2013 年 9 月采收, 采收后当天运至实验室于 -18 °C 冰箱中贮藏。

HMF 标准品: 分析纯, 北京百灵威化学技术有限公司;

葡萄糖: 分析纯, 天津化学试剂厂;

标准抗坏血酸: 分析纯, 上海永叶生物科技有限公司。

分光光度计: UV2550 型, 日本岛津公司;

基金项目: 天津天狮学院校级课题(编号: K13003)

作者简介: 韩希凤(1978—)女, 天津天狮学院讲师, 硕士。

E-mail: hanxf07@163.com

收稿日期: 2014-11-09

阿贝折光仪:WAY-2S型,上海精密科学仪器有限公司;
高速离心机:TDL-5-A型,上海一恒科技有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 大枣浓缩汁的制备 采用旋转蒸发器于真空状态下制成70°Brix大枣浓缩汁,250 mL玻璃瓶分装后,分别于4, 26,37℃避光贮存,每隔30 d,取样测定,每组重复3次。70°Brix大枣浓缩汁在检测指标前,用蒸馏水还原至10°Brix后测定各项指标。

1.2.2 A_{420} 的测定 用分光光度计测定。 $A_{420} > 0.8$ 的样品,按照一定比例稀释后再进行测定。每个处理重复3次。

1.2.3 HMF含量的测定 分光光度法^[5]。

1.2.4 Vc含量的测定 2,6-二氯酚靛酚法(2,6-D滴定法)^[6]。

1.2.5 颜色指标的测定 用全自动测色色差计测定。亮度 L^* 值表示亮度,正值越大,表示光泽越好,光亮度越大;Chroma值[$\text{Chroma} = (a^2 + b^2)^{1/2}$]表示彩度,代表颜色的饱和度,其值越大,代表色泽越深^[7]。二者是观测果蔬制品颜色变化的常用参数。

1.2.6 还原糖的测定 斐林试剂法^[8]。

2 结果与分析

2.1 HMF与 A_{420} 变化的动力学分析

由图1、2可知,大枣浓缩汁在不同温度下连续贮藏7个月的过程中,4℃条件下 A_{420} 值和HMF变化不显著($P > 0.05$),而26℃和37℃条件下, A_{420} 值和HMF含量随贮藏时间的延长变化显著($P < 0.05$),说明较高的贮藏温度促进了大枣浓缩汁中HMF的形成。在贮藏过程中,大枣浓缩汁的HMF和 A_{420} 值随贮藏时间和温度的变化趋势基本相似。在4,26,37℃贮藏过程中,大枣浓缩汁HMF和 A_{420} 的变化存在线性关系,相应的回归方程和相关系数 R^2 见表1。由表1可知,4,26,37℃贮藏时,HMF和 A_{420} 之间的相关系数

R^2 分别是0.823,0.922,0.899。这与Wang等^[9]研究胡萝卜汁在贮藏过程中非酶褐变时得出的结论相似,即在一定的贮存温度下,HMF含量和 A_{420} 值的变化存在线性关系。可用 A_{420} 值的变化来表征大枣浓缩汁体系中非酶褐变的程度。

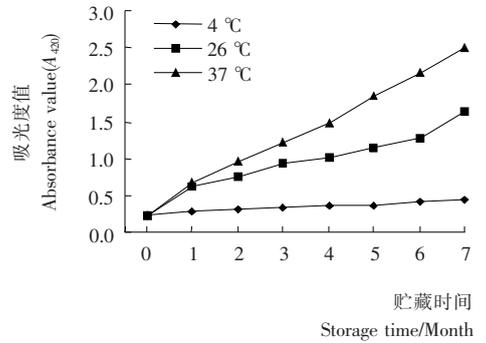


图1 不同贮存温度下大枣浓缩汁中 A_{420} 的变化
Figure 1 Changes of A_{420} in Chinese jujube concentrate at different temperature

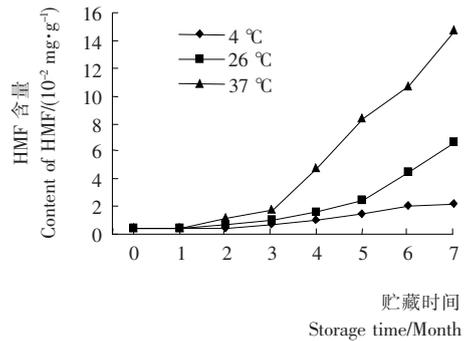


图2 不同贮存温度下大枣浓缩汁中HMF的变化
Figure 2 Changes of HMF in Chinese jujube concentrate at different temperature

表1 大枣浓缩汁贮藏过程中HMF含量与 A_{420} 、 L^* 、Chroma的相关性分析[†]

Table 1 Correlations between HMF and A_{420} , L^* , Chroma for Chinese jujube concentration during storage

变量	温度/°C	回归方程	R^2
HMF, A_{420}	4	$[\text{HMF}] = -2.0803 + 9.0285[A_{420}]$	0.823
	26	$[\text{HMF}] = -2.4282 + 4.9392[A_{420}]$	0.922
	37	$[\text{HMF}] = -3.9275 + 6.6586[A_{420}]$	0.899
HMF, L^*	4	$[L^*] = 80.342 - 0.8807\exp[\text{HMF}]$	0.736
	26	$[L^*] = 76.462 - 2.5127\exp[\text{HMF}]$	0.796
	37	$[L^*] = 72.006 - 4.6711\exp[\text{HMF}]$	0.839
HMF, Chroma	4	$[\text{HMF}] = -14.097 + 1.1804[\text{Chroma}]$	0.936
	26	$[\text{HMF}] = -12.381 + 0.4262[\text{Chroma}]$	0.829
	37	$[\text{HMF}] = 40.599 + 2.3894[\text{Chroma}]$	0.913

[†] 方括号表示各指标的含量。

HMF 的积累与褐变速率有很强的相关性, HMF 积累后不久就可发生褐变^[10]。本试验表明, 在 4, 26, 37 °C 条件下贮藏过程中, 大枣浓缩汁的颜色参数 (A_{420} 、 L^* 、Chroma 值) 变化是 HMF 含量的函数。由表 1 可知, 回归方程的相关系数 (R^2) 均大于 0.7, 表明在贮藏过程中 HMF 含量与大枣浓缩汁的亮度 L^* 值、彩度 Chroma 值、褐变度 A_{420} 值呈现出很好的相关性, 因此可通过抑制非酶褐变过程中 HMF 的产生来防止制品颜色的加深。

2.2 贮藏过程中颜色的变化及动力学分析

颜色是衡量果蔬制品品质的重要指标之一。大枣浓缩汁中含有丰富的碳水化合物、Vc、氨基酸等能在贮藏过程中导致非酶褐变的因子, 从而加深制品的颜色, 影响其感官品质和营养价值。大枣浓缩汁在不同温度下贮藏过程中颜色的变化见图 3、4。

由图 3 可知, 在不同温度下贮藏时大枣浓缩汁的亮度 L^* 值均呈下降趋势, 表明大枣浓缩汁在贮藏过程中随贮藏时间的延长颜色逐渐变暗。4 °C 贮藏过程中, L^* 值虽呈下降趋势, 但变化不显著 ($P > 0.05$); 而 26, 37 °C 条件下 L^* 值显著下降 ($P < 0.05$), 37 °C 下降尤其明显, 表明温度越高大枣浓缩汁的褐变程度越高, 褐变速度越快, 这一结论与 A_{420}

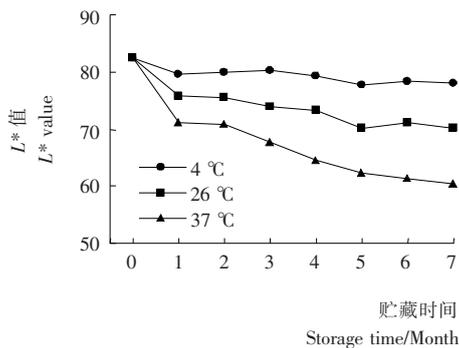


图 3 不同温度下大枣浓缩汁中 L^* 值的变化

Figure 3 Changes of L^* in Chinese jujube concentrate at different temperature

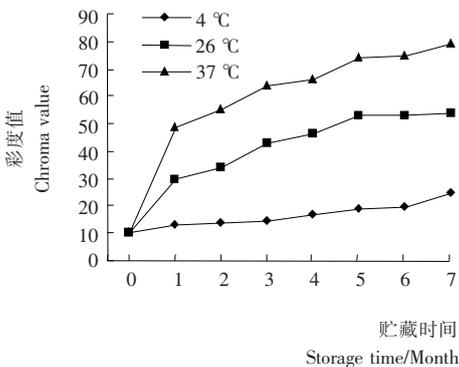


图 4 不同温度下大枣浓缩汁中 Chroma 值的变化

Figure 4 Changes of Chroma in Chinese jujube concentrate at different temperature

的变化趋势是一致的。

由图 4 可知, 在不同温度下贮藏大枣浓缩汁的彩度值 Chroma 值均呈上升趋势, 说明大枣浓缩汁的颜色随贮藏时间的延长逐渐加深。在 4 °C 下连续贮藏 7 个月后, Chroma 值虽呈增加趋势, 但增加不显著 ($P > 0.05$), 而 26, 37 °C 条件下 Chroma 值显著增加 ($P < 0.05$), 37 °C 下增加尤为明显, 表明温度越高大枣浓缩汁的褐变程度越高, 褐变速度越快, 颜色越深, 越不利于大枣浓缩汁品质的保存。这一结论与还原糖、Vc 的变化相符。

2.3 贮藏过程中还原糖、Vc 的变化及动力学分析

图 5 为在 37 °C 连续贮藏 7 个月的过程中, 大枣浓缩汁中 HMF 含量与还原糖含量的变化。前 3 月内, HMF 含量增加较为缓慢, 之后, HMF 含量迅速增加; 而大枣浓缩汁还原糖含量的变化 3 月前是逐渐升高的, 3 月后, 还原糖含量的下降速率很快, 似乎与 HMF 的迅速增加有一定的关系。但因大枣浓缩汁中的营养成分丰富, 含有多种与非酶褐变有关的物质如 Vc、多酚类化合物等, 都可能对其褐变产生影响, 需要进一步的试验进行验证。

由图 6 可知, 贮藏过程中, 大枣浓缩汁中 Vc 含量在不同温度下随贮藏时间的延长显著下降 ($P < 0.05$), 在 4, 26,

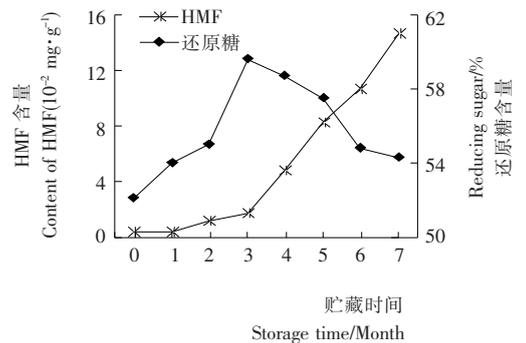


图 5 37 °C 贮存下大枣浓缩汁 HMF 和还原糖含量的变化

Figure 5 Changes of HMF and reducing sugar in Chinese jujube concentrate at 37 °C during storage

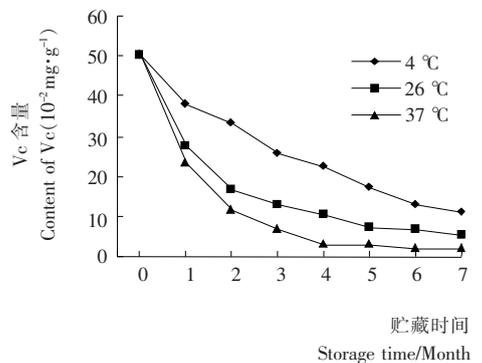


图 6 不同贮存温度下大枣浓缩汁中 Vc 的变化

Figure 6 Changes of Vc in Chinese jujube concentrate at different temperature

37 ℃下连续贮藏 7 个月后, Vc 含量损失量分别是 93.27%, 99.09%, 99.81%, 说明贮存 7 个月后, 大枣浓缩汁中的 Vc 几乎完全消失; 37 ℃下, 前 2 个月内 Vc 含量下降速度很快, 4, 26 ℃条件下相对滞后一些, 4 ℃下最慢, 说明高温会促进 Vc 的氧化分解。Vc 在果蔬制品褐变颜色的形成中扮演了重要的角色, 但由于 Vc 对热非常敏感, 在加工中损失率很高, 因此在前 4 个月为大枣浓缩汁褐变颜色形成的重要因素之一, 而后随贮藏时间的延长, Vc 含量几乎为零, 不再是导致果蔬制品颜色加深的主要原因。

在不同温度下连续贮藏过程中, 大枣浓缩汁中的还原糖、Vc 含量随贮藏时间的变化分别用零级动力学模型和一级动力学模型进行分析, 见表 2。还原糖变化用零级动力学模型进行拟合的相关系数 R^2 在 0.615 5~0.935 2, 用一级动力学模型进行拟合的 R^2 在 0.579 1~0.923 1, 表明在贮藏过程中大枣浓缩汁中还原糖的动态变化用零级动力学模型的拟合程度要优于一级动力学模型的。Vc 含量变化用零级动力学模型进行拟合的 R^2 在 0.505 8~0.822 7, 用一级动力学模型进行拟合的 R^2 在 0.872 9~0.933 3, 表明大枣浓缩汁贮藏过程中 Vc 的动态变化用一级动力学模型的拟合程度要优于零级动力学模型的。不管是零级还是一级动力学模型拟合中, 大枣浓缩汁中还原糖和 Vc 含量变化的反应常数均随着温度的增加而增加, 表明大枣浓缩汁贮藏过程中还原糖、Vc 损失的速度与温度具有很大的相关性, 这与刘凤霞等^[1]研究热破碎番茄浆在贮藏过程中的总糖、Vc 变化的结论是一致的。

表 2 不同温度下大枣浓缩汁贮藏过程中各指标变化的速率常数和相关系数

Table 2 Reaction rate constants and correlation of different indices for Chinese jujube concentrate during storage

指标	温度/ ℃	零级模型	零级	一级模型	一级
		$K_0 / (\text{mg} \cdot \text{Week}^{-1})$	模型 R^2	$K_1 / (\text{mg} \cdot \text{Week}^{-1})$	模型 R^2
还原糖	4	1.543 7	0.615 5	0.048 6	0.584 2
	26	3.000 1	0.935 2	0.083 3	0.923 1
	37	3.406 9	0.725 9	0.085 8	0.579 1
Vc	4	-2.077 0	0.650 7	-0.878 0	0.872 9
	26	-1.866 1	0.822 7	-0.662 6	0.933 3
	37	-1.569 2	0.505 8	-0.439 7	0.920 0

3 结论

本研究结果表明: 4 ℃连续贮藏时, Vc 含量下降明显 ($P < 0.05$), 前 4 个月下降迅速, 是导致大枣浓缩汁颜色加深的主要原因之一; 但 HMF、 A_{420} 、 L^* 、Chroma 值变化不显著

($P > 0.05$)。26, 37 ℃连续贮藏时大枣浓缩汁的颜色参数及还原糖、Vc 含量变化显著 ($P < 0.05$), 明显高于 4 ℃贮藏, 说明低温有利于大枣浓缩汁的贮藏。大枣浓缩汁贮藏过程中还原糖、Vc、HMF、 A_{420} 变化可以用零级或一级动力学模型进行拟合, 还原糖含量的动态变化零级模型拟合度优于一级的, Vc 含量的动态变化一级模型拟合度优于零级的。4, 26, 37 ℃贮藏条件下, 大枣浓缩汁的 HMF 和 A_{420} 变化存在线性关系, 同时颜色参数 (A_{420} 、 L^* 、Chroma 值) 与 HMF 也具有很好的相关性, 可用零级或一级动力学方程来表示, 表明在一定程度上可以通过控制 HMF 形成来防止大枣浓缩汁在贮藏期间颜色的加深, 改善果蔬制品的品质。

参考文献

- 1 Capuano E, Fogliano V. Acrylamide and 5-Hydroxymethyl furfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies[J]. LWT-Food Science and Technology, 2011, 44(4): 793~810.
- 2 王素雅, 王璋. 香蕉汁贮藏过程中非酶褐变的研究[J]. 食品科学, 2005, 26(12): 81~85.
- 3 Burdurlu H S, Karadeniz F. Effect of storage on non-enzymatic browning of apple juice concentrates[J]. Food Chemistry, 2003, 80(1): 91~97.
- 4 Johnson J, Braddock R J, Chen C S. Kinetics of ascorbic acid loss and nonenzymatic browning in orange juice serum: Experimental rate constants[J]. Journal of Food Science, 1995, 60(3): 502~505.
- 5 李良, 孟淑洁, 陈晓云. 水果蔬菜及其制品中羟甲基糠醛测定的研究[J]. 辽宁农业科学, 2002(4): 12~14.
- 6 韩雅珊. 食品化学实验指导[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 1996: 37~38.
- 7 Sims C A, Balaban M Q, Matthews R F. Optimization of carrot juice color and cloud stability[J]. Food Sci., 1993(58): 1 129~1 131.
- 8 郝再彬. 植物生理实验技术(B册)[M]. 哈尔滨: 哈尔滨出版社, 2002: 115~116.
- 9 Wang Hou-yin, Hu Xiao-song, Chen Fang, et al. Kinetic of analysis of non-enzymatic browning in carrot juice concentrate during storage[J]. European Food Research and Technology, 2006, 223(2): 282~289.
- 10 陈云辉, 徐程, 余小林, 等. 海藻糖对荔枝罐头非酶褐变特性的影响[J]. 食品与机械, 2011, 27(1): 15~18.
- 11 刘凤霞, 张燕, 汪厚银, 等. 热破碎番茄浆贮藏期间非酶褐变动力学分析[J]. 食品科学, 2011, 32(10): 260~265.