

D101 树脂对澄清柚汁脱苦的工艺条件优化

Optimization on conditions of debittering of clarified pommelo juice by D101 resin

唐 辉 钟瑞敏 肖仔君

TANG Hui ZHONG Rui-min XIAO Zi-jun

(韶关学院英东食品科学与工程学院, 广东 韶关 512005)

(YingDong Institute of Food Science and Technology, Shaoguan University, Shaoguan, Guangdong 512005, China)

摘要:利用大孔树脂 D101 对澄清柚汁的脱苦工艺条件进行优化。以柚皮苷和柠檬苦素的脱苦率、Vc 损失率、感官评价为研究指标,选择树脂添加量、树脂作用时间、吸附温度、柚汁 pH 值为条件因素进行单因素改进和正交优化试验。结果表明,采用 D101 树脂对柚汁进行脱苦的最佳工艺条件为:树脂添加量 1.7%,树脂作用时间 18 min,吸附温度 30 ℃,柚汁 pH 值 3.5,该条件下,实际测出柚汁的脱苦率为 69.91%、Vc 损失率为 25.62%。

关键词:大孔树脂;柚汁;脱苦

Abstract: The debittering conditions of pommelo juice were improved and optimized by D101 macroporous resin. The single-factor experiments and orthogonal experiments were evaluated by debittering rate of naringin and limonoids, the loss rate of Vc and the sensory evaluation, and were studied with various factors, including different amount of resin, debittering temperature, debittering time, pH value and so on. The results of best debitterize conditions by D101 macroporous resin were as follows: the resin usage was 1.7%, adsorption time was 18 min, adsorption temperature was 30 ℃ and juice's pH was 3.5. Under these conditions, the debittering rate of pommelo juice was 69.91%, the loss of Vc was 25.62%.

Keywords: macroporous resin; pommelo juice; debittering

柚子(*Citrus grandis*)属柑橘类果实,不仅含有人体所需的多种营养素和活性物质,而且具有较高的药用保健价值^[1,2]。柚子属于季节性水果,耐贮存性能差,对其进行深加工以延长销售时间,同时赋予更高的附加值,已成为业内共识^[3,4]。

柚汁在制作过程中会出现过度苦味现象,严重影响风味

和口感。研究^[5,6]表明,柚汁中主要苦味物质为柠檬苦素与柚皮苷,类柠檬苦素中最重要苦味源是柠檬碱,其在水溶液中的苦味阈值为 1.0 μg/mL,柚皮苷是一类黄酮化合物,在水溶液中的苦味阈值为 20 μg/mL。钟晓婷等^[7]研究发现,过度脱苦会引起柚汁中 Vc 含量大幅下降,大大降低营养价值。如何减少这些苦味物质而又不至于改变柚汁的风味和营养价值是柚汁加工过程中的关键环节。

去除柚汁中苦味物质的方法主要有:β-环糊精屏蔽脱苦、酶法脱苦、吸附脱苦等^[8]。β-环糊精包埋脱苦时间长,效率低,苦味物质容易重新析出,效果并不显著^[9]。柚苷酶价格昂贵且活性较低,目前用于商业生产的柚苷酶产品还不够成熟^[10]。大孔树脂属多孔性交联聚合物,性能稳定,无毒,比表面积高,有良好的吸附能力,价格便宜且可循环使用^[11]。笔者在预试验中尝试用普通大孔树脂色谱柱进行脱苦,虽然脱苦效果很好,但柚汁的风味很差,几乎没有柚子的风味,所以还要用特制的大孔树脂色谱柱进行脱苦才可以既保证脱苦率又保证柚子汁的风味。笔者^[12]前期研究发现,非极性大孔树脂 D101 较极性大孔树脂 HPD450 具有更高的脱苦效果。本研究拟在前期研究^[12]基础上剔除对脱苦影响不明显的摇床转速因素,选择树脂添加量、脱苦时间、脱苦温度、柚汁 pH 值为试验因素进行单因素和正交优化试验,以柚汁的脱苦率为评价指标,进一步研究 D101 大孔树脂对柚汁中苦味物质的脱除。为更好地保留其营养物质,增加 Vc 的损失率作为评价指标。旨在将柚汁中的苦味减少到可接受范围,并尽可能的保留其营养物质,从而为解决柚汁加工的关键工艺提供试验依据。

1 材料与方 法

1.1 试剂与仪器

蜜柚:采购于韶关市场;

基金项目:韶关市科技项目(编号:2012CX/K129);韶关学院大学生创新创业项目(编号:Syxcxy2014-051)

作者简介:唐辉(1983—),女,韶关学院讲师,硕士。

E-mail:lokeytang@163.com

通讯作者:肖仔君

收稿日期:2014-12-29

大孔树脂: D101型, 沧州宝恩化工有限公司;

柚皮苷标准品、柠檬苦素标准品: 纯度均在 99.8% 以上, 广州市齐云生物技术有限公司;

振荡培养箱: SPX-250B-D型, 上海博讯事业有限公司医疗设备厂;

可见分光光度计: Spectrumlab 22c型, 上海棱光技术有限公司;

快速漩涡振荡器: MM-2型, 江苏省姜堰市沈高康健生化器具厂;

手持糖度仪: B80型, 上海文畅精密量仪有限公司。

1.2 方法

1.2.1 榨汁工艺

柚子→去皮去囊衣→榨汁(加入 0.2% 柠檬酸、50% 蒸馏水)→酶解(果胶酶 0.3%、酶解温度 45℃、酶解时间 2 h)→钝酶(85℃、15 min)→用三足式离心机过滤(添加 0.3% 硅藻土助滤)→澄清型柚汁→冷冻(-18℃ 冷冻冰柜)→待用(脱苦、调配)

1.2.2 大孔树脂的活化方法 参照文献[11]。

1.2.3 各种衡量指标的测定方法

(1) 柚皮苷的测定: 参照文献[13], 运用戴维斯(Davis)方法, 图 1 为柚皮苷标准曲线, $R^2=0.9996$ 。

(2) 柠檬苦素的测定: 参照文献[14], 柠檬苦素标准曲线见图 2, $R^2=0.9995$ 。

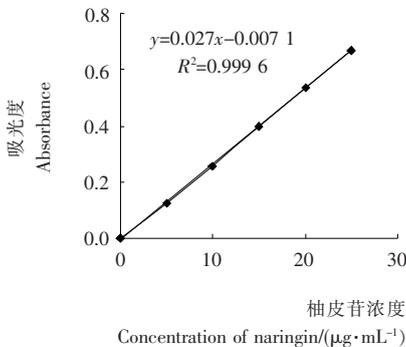


图 1 柚皮苷标准曲线

Figure 1 Standard curve of naringin

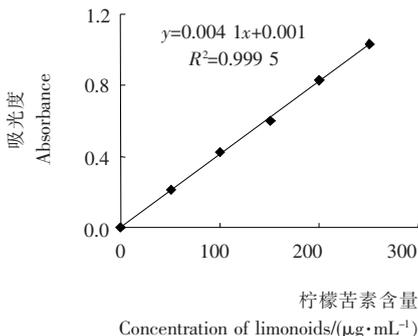


图 2 柠檬苦素标准曲线

Figure 2 Standard curve of limonoids

(3) 脱苦率: 参照文献[12], 此脱苦率计算方法综合考虑了柠檬苦素在水中的阈值为柚皮苷的 20 倍, 将柚皮苷赋予权重为 1, 则柠檬苦素为 20。按脱苦率式(1)计算:

$$T = \frac{(C_{\text{柚}} - C_1) + (C_{\text{柠}} - C_2) \times 20}{C_{\text{柚}} + C_{\text{柠}} \times 20} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

T ——柚汁中苦味物质的脱苦率, %;

$C_{\text{柚}}$ ——未脱苦原柚汁中的柚皮苷含量, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

C_1 ——脱苦后柚汁中柚皮苷含量, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

$C_{\text{柠}}$ ——未脱苦原柚汁中的柠檬苦素的含量, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

C_2 ——脱苦后柚汁中柠檬苦素的含量, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

20——柠檬苦素苦味阈值权重倍数。

(4) V_c 的测定: 根据 GB 6195—1986, V_c 含量采用 2,6-二氯酚靛滴定法测定。 V_c 损失率按式(2)计算:

$$S_{V_c} = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

S_{V_c} —— V_c 损失率, %;

C_1 ——脱苦后柚汁中 V_c 的含量, $\text{mg}/100\text{g}$;

C_2 ——脱苦后柚汁中 V_c 的含量, $\text{mg}/100\text{g}$ 。

(5) 可溶性固形物的测定: 运用手持折光仪法[15]。

1.2.4 单因素试验设计

(1) 树脂添加量单因素试验: 分别取 D101 树脂添加量为 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 在树脂作用时间 5 min、吸附温度 40℃、柚汁 pH 3.5 的条件下进行脱苦, 考察树脂添加量对柚汁脱苦率、 V_c 损失率的影响, 每个水平重复 3 次。

(2) 树脂作用时间单因素试验: 在树脂添加量 2%、吸附温度 40℃、柚汁 pH 3.5 的条件下, 分别作用 5, 10, 15, 20, 25 min, 考察树脂作用时间对柚汁脱苦率、 V_c 损失率的影响, 每个水平重复 3 次。

(3) 吸附温度单因素试验: 选择吸附温度分别为 20, 30, 40, 50℃, 在树脂添加量为 2%、树脂作用时间 15 min、柚汁 pH 3.5 的条件下进行脱苦, 考察吸附温度对柚汁脱苦率、 V_c 损失率的影响, 每个水平重复 3 次。

(4) 柚汁 pH 值单因素试验: 调整柚汁 pH 值分别为 2.5, 3.5, 4.5, 5.5, 在树脂添加量为 2%、树脂作用时间 15 min、吸附温度 30℃ 的条件下进行脱苦, 考察柚汁 pH 值对柚汁脱苦率、 V_c 损失率的影响, 每个水平重复 3 次。

1.2.5 正交优化试验 在单因素试验的基础上选择对脱苦率和 V_c 损失率影响较大的因素进行正交优化试验, 并以脱苦率、 V_c 损失率为评价指标。

1.2.6 验证实验 以优化试验结果进行 3 次脱苦验证实验, 测定脱苦率、 V_c 损失率, 加糖调配其可溶性固形物并进行感官评价。以验证试验结果的可靠性。

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果

2.1.1 树脂添加量对脱苦率、Vc 损失率的影响 由图 3 可知,树脂添加量对脱苦率、Vc 损失率都有明显影响。随着树脂添加量的增加,脱苦率、Vc 损失率都呈明显增加趋势。当树脂添加量达 2% 左右时,柚汁脱苦率的增加趋势放缓,继续增加树脂添加量,柚汁的脱苦率只有少量增加。Vc 损失率在树脂添加量达到 2% 以上时,有一个明显的增加坡度。因此,树脂添加量过多会使其营养成分损失较多,但过少的添加量并不能达到较好的脱苦效果^[5]。这可能与 D101 的吸附性能有关,D101 属于非极性树脂,对柚皮苷和柠檬苦素的吸附是发生在其颗粒活性位点所构成的表面上,影响其吸附效率的主要因素为树脂的比表面积与孔径的大小,树脂添加量越多,比表面积越大,对果汁中柚皮苷和柠檬苦素等苦味物质的吸附位点也越多,脱苦效果就越好,但当柚汁中苦味物质被吸附到一定程度时,即便再增加树脂添加量,脱苦率也呈缓慢增加的趋势。另一方面,D101 对营养物质 Vc 的吸附率较苦味物质的吸附低,这也可能与其吸附性能有关^[16]。因此,本试验选择树脂的最佳添加量为 2%。

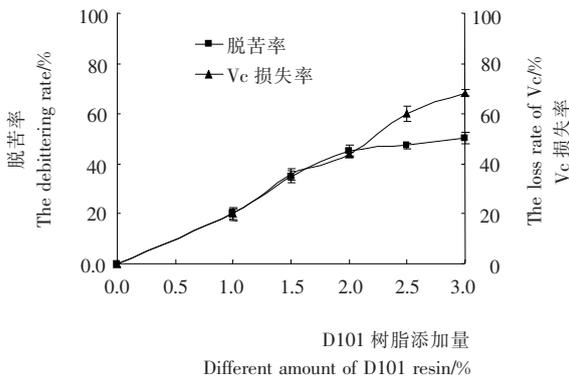


图 3 D101 树脂添加量对脱苦率、Vc 损失率的影响作用
Figure 3 Effects of including different amount of D101 resin on the debittering rate and the loss rate of Vc

2.1.2 树脂作用时间对脱苦率、Vc 损失率的影响 由图 4 可知,树脂作用时间对脱苦率、Vc 损失率均有影响,随着树脂作用时间的增加,柚汁脱苦率、Vc 损失率呈增加趋势。脱苦率的增加趋势在开始时较急剧,当作用时间达到 15 min 左右时,转为缓慢增加趋势。Vc 损失率的增加趋势在开始时也较为急剧,10 min 左右开始趋于平缓,但总体变化不大,变化量在 10% 左右。由此可知,若树脂作用时间过长,Vc 等营养物质的损失将增加,会影响果汁的营养价值,此外柚汁的一些酸性营养成分与树脂长时间接触,亦会被大量吸附,导致柚汁 pH 值发生改变,易引发柚汁沉淀^[6]。但树脂作用时间若过短,则柚汁中苦味物质脱除效果不佳。这可能是由于树脂作用时间长,柚汁与树脂接触更充分,从而使柚皮苷

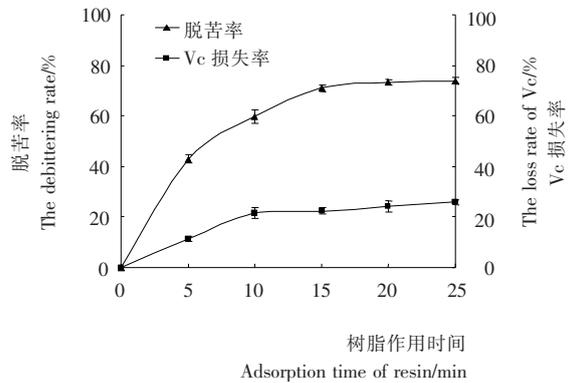


图 4 树脂作用时间对脱苦率、Vc 损失率的影响
Figure 4 Effects of adsorption time of resin on the debittering rate and the loss rate of Vc

和柠檬苦素在树脂中进行充分的粒扩散和膜扩散,使树脂吸附能力提高,但是如果吸附时间过长,吸附达到一定的程度,吸附量并不会显著增加,且延长了操作周期,增加了成本^[17]。综合考虑,本试验确定树脂的最佳作用时间为 15 min 左右。

2.1.3 吸附温度对脱苦率、Vc 损失率的影响 由图 5 可知,吸附温度对 Vc 损失率影响较明显,对脱苦率稍有影响。吸附温度从 20 °C 变化至 50 °C 时,脱苦率稍有增加,但趋势缓慢。Vc 损失率变化趋势明显,当吸附温度高于 30 °C 时,Vc 损失率急剧增加。Vc 损失率影响较明显可能是由于 Vc 的热稳定性较低,随温度升高,Vc 热分解作用增强^[15]。吸附温度对脱苦率也稍有影响,说明苦味物质在树脂上吸附是吸热过程,升温有利于吸附^[16]。但温度升高不利于产品品质的保证,从图 5 可以看出,在 30 °C 前 Vc 损失率增加的趋势较平缓,为了尽可能避免 Vc 损失率出现骤增现象,本试验选择最佳吸附温度为 30 °C。

2.1.4 柚汁 pH 值对脱苦率、Vc 损失率的影响 由图 6 可知,柚汁 pH 值对脱苦率的影响很小。当 pH 值从 2.5 变化至 5.5 时,脱苦率变化趋势呈直线,说明柚汁 pH 值对脱苦

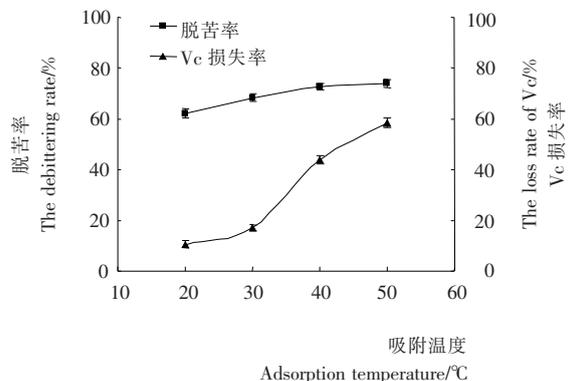


图 5 吸附温度对脱苦率、Vc 损失率的影响作用
Figure 5 Effects of adsorption temperature of resin on the debittering rate and the loss rate of Vc

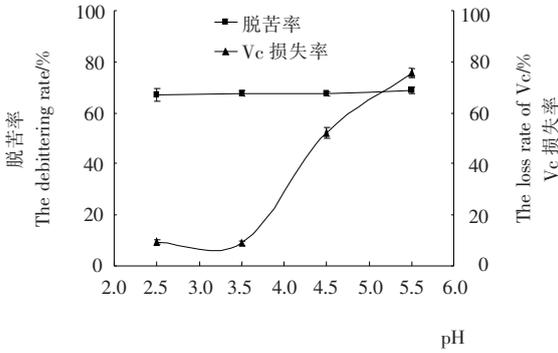


图 6 柚汁 pH 值对脱苦率、Vc 损失率的影响

Figure 6 Effects of Pommelo Juice's pH on the debittering rate and the loss rate of Vc

率影响不明显。但 pH 值的改变对 Vc 损失率有较大的影响,当柚汁 pH 值低于 3.5 时,Vc 损失率较低,尤其当柚汁 pH 值为 3.5 左右时,Vc 损失率有很小幅度的降低,当其值高于 3.5 时,随着 pH 值的增加,Vc 损失率急剧上升。柚汁 pH 值为 3.5 即为榨汁后柚汁的 pH 值,为了尽可能减少 Vc 的损失率,且从经济角度考虑,柚汁脱苦时的 pH 值最佳条件定为损失率最低点即 pH 值为 3.5。

2.2 正交试验结果与分析

通过单因素试验结果可知,D101 树脂添加量、树脂作用时间、吸附温度、柚汁 pH 值对柚汁 Vc 的损失率均有不同程度的影响,但对柚汁脱苦率有影响的因素主要是树脂添加量、树脂作用时间、吸附温度。为了进一步优化脱苦工艺条件,以树脂添加量、树脂作用时间、吸附温度为研究因素,以脱苦率、Vc 损失率为评价指标,设计三因素三水平的正交试验,试验过程中柚汁的 pH 值确定为 3.5。正交试验因素水平见表 1,试验设计方案及结果见表 2。

表 1 正交试验的因素水平表

Table 1 The table of factor and level of orthogonal experiments

水平	A 树脂添加量/%	B 树脂吸附时间/min	C 吸附温度/℃
1	1.7	12	25
2	2.0	15	30
3	2.3	18	35

由表 2 可知,脱苦率的极差结果 R 值中 $R_B > R_A >> R_C$,Vc 损失率的极差结果 R 值中 $R_A >> R_C > R_B$,考虑柚汁脱苦率越大越好,脱苦优方案为 $A_3B_3C_2$,考虑 Vc 的损失率越小越好,脱苦优方案为 $A_1B_1C_1$ 。但由表 3、4 可知,对柚汁脱苦率影响最大的因素是树脂作用时间,且影响显著($P < 0.05$),但其对 Vc 损失率影响较小,为了提高其脱苦率且 Vc 损失率较低,应取 B_3 为脱苦作用时间的最佳水平。对柚汁 Vc 损失率影响最大的因素是树脂添加量,影响显著($P < 0.05$),为了更好地保留 Vc 的含量,树脂添加量的最佳水平

表 2 正交试验设计及结果

Table 2 Orthogonal experiment design and experimental result

编号	A	B	C	空列	脱苦率/%	Vc 损失率/%
1	1	1	1	1	61.26	18.38
2	1	2	2	2	63.97	31.00
3	1	3	3	3	68.30	24.75
4	2	2	1	3	69.39	38.85
5	2	3	2	1	72.77	40.44
6	2	1	3	2	66.22	43.50
7	3	3	1	2	74.24	46.69
8	3	1	2	3	68.97	43.50
9	3	2	3	1	68.21	49.75

脱苦率	k_1	64.51	65.48	68.30	67.41	
	k_2	69.46	67.19	68.57	68.14	
	k_3	70.47	71.77	67.58	68.89	
	R	5.96	6.29	0.99	1.48	

Vc 损失率	k_1	24.71	35.13	34.64	36.19	
	k_2	40.93	39.87	38.31	40.40	
	k_3	46.65	37.29	39.33	35.70	
	R	21.94	4.74	4.69	4.70	

表 3 柚汁脱苦率的方差分析表

Table 3 Analysis of Variance table on the debittering rate

差异源	偏差平方和	自由度	均方	F	P	显著性
A	61.091	2	30.545	18.762	0.051	
B	63.411	2	31.706	19.474	0.049	显著
C	1.580	2	0.790	0.485	0.673	

误差 e	3.256	2	1.628			
总和	129.338	8				

表 4 柚汁 Vc 损失率的方差分析表

Table 4 Analysis of Variance table on the loss rate of Vc

差异源	偏差平方和	自由度	均方	F	P	显著性
A	776.986	2	388.493	19.427	0.049	显著
B	33.784	2	16.892	0.845	0.542	
C	36.561	2	18.281	0.914	0.522	

误差 e	39.995	2	19.997			
总和	887.326	8				

取中间值 A_1 。吸附温度对脱苦率及 Vc 损失率的影响结果

一致,影响不显著($P>0.05$),从节约能源考虑,取 C_2 为最佳的因素水平。综合考虑脱苦率和 Vc 损失率的试验结果,最适宜的工艺参数为 $A_1B_3C_2$,即树脂添加量为 1.7%,脱苦时间为 18 min,吸附温度为 30 ℃。

2.3 验证实验结果

为了进一步验证正交试验结果,进行了 3 次平行验证实验,实验在 D101 树脂添加量 1.7%,树脂作用时间 18 min,吸附温度 30 ℃,柚汁 pH 值 3.5 的条件下进行,以脱苦率、Vc 损失率为指标,结果表明,3 次实验平均脱苦率为 69.91%,平均 Vc 损失率为 25.62%。

3 结论

通过单因素试验和正交试验,得到 D101 大孔树脂对澄清柚汁脱苦率的最佳工艺条件为树脂添加量 1.7%,树脂作用时间 18 min,吸附温度 30 ℃,柚汁 pH 值 3.5。该条件下实际测得的脱苦率为 69.91%,Vc 损失率为 25.62%,脱苦效果较理想,且 Vc 损失率较低。

因本研究为实验室研究,效果较理想,接下来可将其应用于中试实验。另外,在中试实验和大规模生产中,此种摇床接触式大孔树脂脱苦存在生产效率低的问题,因此可考虑采用加压式树脂柱层析法等脱苦方式。

参考文献

- 张韵冰. 中国柑桔属植物——新种[J]. 植物研究, 1991, 11(2): 5~7.
- Mitchell D H, Pearce R M. Removal of bitter naringin and limonin from citrus juices containing the same: US, 4514427 [P]. 1985—04—30.
- 蒋新祥瑞,周灿芳,万忠,等. 2010 年广东柑桔产业发展现状分析

[J]. 广东农业科学, 2011, 24(5): 15~17.

- 吴厚玖. 中国柑桔加工业现状及发展前景[J]. 中国南方果树, 2001, 30(4): 19~20.
- 赖崇德,涂晓赟,张智平,等. 柑橘类果汁苦味物质去除方法的研究进展[J]. 江西科学, 2007, 25(6): 720~725.
- 孙兰萍. 柑桔类果汁苦味物质的脱除研究[J]. 食品工业科技, 2003, 24(1): 97~100.
- 钟晓婷,嵇海峰,许键,等. 瑄溪蜜柚果汁树脂吸附脱苦前后酚类物质含量的测定[J]. 食品工业科技, 2014, 24(2): 136~139.
- 顾苗青,冯赛男,余小林,等. 活性炭—超声波联合处理对蜜柚果汁脱苦效果的研究[J]. 食品与机械, 2013, 29(1): 36~40.
- Chien Po, Shen Fu. Monitoring enzymatic debittering in grapefruit juice by high performance liquid chromatograph[J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2001, 9(2): 115~120.
- 王鸿飞,李和生,董明敏,等. 柚皮苷酶对柑桔类果汁脱苦效果的研究[J]. 农业工程学报, 2004, 20(6): 174~177.
- 吴厚玖,焦必林,壬华,等. 几种树脂对柚苷的吸附作用研究[J]. 食品与发酵工业, 1997, 23(4): 37~39.
- 唐辉,肖仔君,钟瑞敏,等. 大孔树脂对长坝柚汁脱苦工艺的研究[J]. 食品工业科技, 2012, 24(23): 276~280.
- Davis W B. Determination of flavanones in citrus fruits[J]. Analytical chemistry, 1947, 19(7): 476~478.
- 田庆国,丁霄霖. 测定橘核中柠檬苦素类似物的分光光度法[J]. 分析测试学报, 1999, 18(5): 45~47.
- 韩永生,周欣. 固载二氧化氯缓释保鲜剂对巨峰葡萄保鲜效果的研究[J]. 包装工程, 2009, 30(2): 9~11.
- 王重,史作,施荣富,等. 酚醛型吸附树脂 VB12 吸附性能研究[J]. 高分子学报, 2004, 2(1): 67~69.
- 姜志新,湛竟清,宋正孝. 离子交换分离工程[M]. 天津:天津大学出版社, 1992: 154~155.

(上接第 218 页)

- Gupta S, Chatterjee S, Vaishnav J, et al. Hurdle technology for shelf stable minimally processed French beans: a response surface methodology approach [J]. LWT-Food Science and Technology, 2012, 48(2): 182~189.
- 古应龙,杨宪. 南美白对虾温和加工即食制品栅栏因子的优化设置[J]. 食品科技, 2006(4): 68~72.
- Jang J D, Seo G H, Lyu E S, et al. Hurdle effect of vinegar and sake on Korean seasoned beef preserved by sous vide packaging[J]. Food Control, 2006, 17(3): 171~175.
- Carriga M. Bactericidal synergism through bacteriocin and high pressure in a meat model system during storage [J]. Food Microbiology, 2002, 19(5): 509~518.
- Goyeneche R, Rour S, Scala K. Principal component and hierarchical cluster analysis to select hurdle technologies for minimal processed radishes[J]. Food Science & Technology, 2014, 22(2): 522~529.
- Leistner L Gould Grahame W. Hurdle technologies: combina-

tion treatment for food stability', safety and quality (Food engineering series) [M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002.

- 李莹,黄红开,周剑忠,等. 栅栏技术结合 HACCP 体系延长“叫花鸡”货架期的研究[J]. 江西农业学报, 2012, 24(1): 114~116.
- 李宗军. 应用多靶栅栏技术控制羊肉生产与贮藏过程中的微生物[J]. 肉类研究, 2005, 31(2): 127~129.
- 朱玲凤,李高阳,张菊花,等. 高浓度臭氧水对柑橘多菌灵的降解及其精油品质的影响[J]. 食品与机械, 2014, 30(3): 49~53.
- Hawladar M N A, Perera C O, Tian M, et al. Drying of guava and papaya: impact of different drying methods[J]. Drying Technology, 2006, 24(1): 77~87.
- Patsias A, Chouliara I, Badeka A, et al. Shelf-life of a chilled precooked chicken product stored in air and under modified atmospheres: microbiological, chemical, sensory attributes[J]. Food Microbiology, 2006, 23(3): 423~429.