

# 浓缩砀山酥梨清汁质量控制技术研究

## ——贮存中褐变的研究

潘 见<sup>1</sup>, 杨 毅<sup>1,\*</sup>, 谢慧明<sup>1</sup>, 张 浩<sup>1</sup>, 张廷玉<sup>2</sup>, 尤逢惠<sup>1</sup>

(1. 农产品生物化工教育部工程研究中心, 安徽 合肥 230009

2. 安徽丰原砀山梨业有限公司, 安徽 砀山 235300)

**摘 要:** 本文研究了浓缩砀山酥梨清汁贮存褐变的动力学和贮存条件对褐变的影响。70° Brix 的浓缩砀山酥梨清汁分别在 4、30、37、50℃ 贮存 50 d, 以  $A_{440}$ 、 $T_{625}$ 、5-HMF (5-羟甲基糠醛) 作为褐变的检测指标。研究结果表明褐变遵循两阶段复合型反应动力学模型, 随着温度的升高褐变速度加快, 反应的活化能为 3.55 kCal/mol。5-HMF 的浓度与  $A_{440}$  成正相关, 光照对褐变无显著影响, 但空气对贮存前期褐变影响显著。

**关键词:** 浓缩砀山酥梨清汁; 贮存; 褐变; 5-HMF (5-羟甲基糠醛)

Study on Quality Control of Clarified Dangshan Pear Juice Concentrates during Storage Browning

PAN Jian<sup>1</sup>, YANG Yi<sup>1,\*</sup>, XIE Hui-ming<sup>1</sup>, ZHANG Hao<sup>1</sup>, ZHANG Ting-yu<sup>2</sup>, YOU Feng-hui<sup>1</sup>

(1. Engineering Research Center of Bio-process, Ministry of Education, Hefei 230009, China

2. Anhui BBKA Dangshan Pear Industry Co. Ltd., Dangshan 235300, China)

**Abstract:** This work was focused on the study of kinetics of browning and the facts affecting browning in clarified 70° Brix Dangshan pear juice concentrates. The effects on being stored at 4°C, 30°C, 37°C, 50°C over 60 days were investigated respectively. Colour development was measured by browning index ( $A_{440}$ ),  $T_{625}$  and 5-HMF. Browning levels of Dangshan pear juice concentrates increase with the increase of both time and temperature, according to two stages combined reaction kinetics. Activation energy of the clarified Dangshan pear juice concentrates is 6.88 kCal/mol. The relationship between 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) concentration and browning index  $A_{440}$  is positive. Effect of light on browning is negligible, while effect of air is significant before storage.

**Key words** clarified Dangshan pear juice concentrates; storage; browning; 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF)

中图分类号: TS255.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)04-0052-04

梨、柑橘和苹果是我国三大水果产品, 随着近年来多条浓缩果汁生产线的引进投产, 梨被大量用于浓缩汁的生产<sup>[1-2]</sup>。浓缩果汁在贮存期间的褐变主要是非酶促褐变, 包括焦糖化、VC 的降解和美拉德反应<sup>[3-4]</sup>。美拉德反应是还原糖和氨基酸之间经过三个阶段反应, 伴随 5-HMF (5-羟甲基糠醛) 的积累, 进而经复杂缩合形成黑色素, 是浓缩苹果、梨汁贮存期间的褐变主要原因<sup>[4, 8]</sup>。

色值 ( $T_{440}$ ) 是浓缩果汁的重要质量指标, 褐变导致色值的下降和褐变指数 ( $A_{440}$ ) 的上升。对浓缩砀山梨汁的贮存褐变动力学、贮存中 5-HMF 的变化及光照、空

气等因素对褐变的影响进行研究, 使果汁贮运期限的预测成为可能<sup>[4, 9]</sup>, 从而制定合理的果汁贮运计划, 确保色值合格。

Hande、A P Buedo、M G Roig 等学者<sup>[4-11]</sup>对浓缩苹果、桃和柑橘汁的贮存中褐变动力学及相关因素的影响进行了研究, 国内的有关研究未见报道。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料

70° Brix 浓缩砀山酥梨清汁由安徽砀山丰原梨业有限公司提供, 生产工艺流程如下:

收稿日期: 2006-04-30

\*通讯作者

基金项目: 安徽省“十五”二期重点攻关项目 (040130443)

作者简介: 潘见 (1955-), 男, 教授, 研究方向为农产品加工及贮藏。

砀山酥梨→清洗→破碎(4~5mm)→压榨→前巴氏杀菌、预浓缩(85~94℃, 1min, 浓缩至20° Brix)→酶解(45~50℃, 加淀粉酶, 果胶酶)→澄清→超滤(20nm)→

表1 浓缩砀山酥梨清汁的基本指标  
Table 1 Initial characteristics of pear juice concentrates

项目	指标
白利糖度	70.5° Brix
可滴定酸	1.22g/L
pH 值	4.64
5-HMF	0.12mg/L
甲醛数	12.6(ml 0.1mol NaOH/100ml)
L-苹果酸	0.95g/L
葡萄糖	23.0g/L
果糖	56.5g/L
蔗糖	8.4g/L
D-山梨醇	35.2g/L
脯氨酸	10mg/L
总酚	160mg/L
色值 $T_{440nm}$	83%
褐变指数 $A_{440nm}$	0.08
透光率 $T_{625nm}$	99.6%

注: 除白利糖度外, 其余指标均以11.5° Brix计。

大孔树脂吸附→浓缩(70° Brix)。主要指标见表1。

## 1.2 仪器与试剂

生化培养箱 上海精宏 SHP-250, 40W 环形; 日光灯 佛山照明 YH40; 阿贝折光仪 日本 ATAGO 3T; 紫外-可见分光光度计 岛津 UV1700。

HPLC 系统: Waters515 泵, Waters2487 检测器, Symmetry Shield C<sub>18</sub>(5μm, 3.9×150mm) 柱, Empower 处理软件。

5-HMF(纯度>99%) Sigma 公司; 磷酸二氢钾(分析纯)、己腈(分析纯) 西陇化工。

## 1.3 贮存

将浓缩砀山酥梨清汁装入玻璃瓶中, 装满, 加盖密封, 分别在4、30、37、50℃生化培养箱中贮存50d。

在37℃培养箱内安装40W 环形日光灯一只, 将装有浓缩梨汁的50ml 透明玻璃瓶放在灯管下10cm 处, 照度62000lx, 在该条件下贮存50d 以考察光照对褐变的影响。透明玻璃瓶瓶壁(单层)对可见光的透光率为400nm: 87%, 500nm: 89%, 600nm: 88%。

将20ml 浓缩梨汁装入50ml 玻璃瓶中, 放入50℃培养箱中, 每天振摇一次, 贮存50d, 考察空气对褐变的影响。

定期测量测定  $A_{440}/T_{440}$ 、 $T_{625}$  和 5-HMF, 每个样品重复测量3次。

## 1.4 $A_{440}/T_{440}$ 、 $T_{625}$ 的测量

参照 GB/T18963—2003 方法<sup>[10]</sup>。使用折光仪 将浓缩汁试样用水稀释至可溶性固形物为11.5° Brix 后, 用

1cm 石英比色皿, 以蒸馏水为参比, 在440nm 和625nm 波长下, 使用分光光度计测定其透光率和吸光度, 并将  $A_{440}$  作为褐变指数。

## 1.5 5-HMF(羟甲基糠醛)的测量

参考 A Ibarz<sup>[7]</sup> 的方法。流动相 pH3.0 磷酸二氢钾: 己腈(85:15), 流速1.0ml/min, 检测波长280nm。样品经稀释后, 过0.45μm 微孔滤膜, 进样10μl。

## 1.6 统计分析

变量分析和模型拟合用 Origin7.0 软件运算进行; 样品的平均值的检验用 Turkey 检验, 显著性判定为  $p < 0.05$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 褐变指数 $A_{440}$ 变化动力学研究

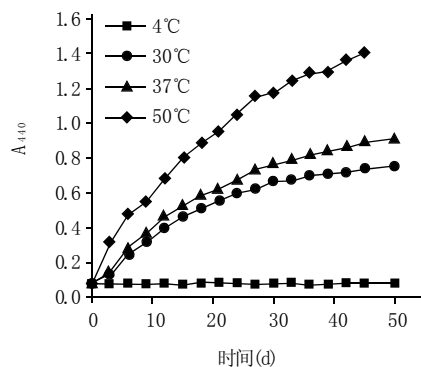


图1 梨汁在不同温度贮存中  $A_{440}$  的变化  
Fig.1 Change of  $A_{440}$  of pear juice at different storing temperatures

从图1可以看出, 梨汁的褐变指数( $A_{440}$ )随着温度的升高和时间的延长而上升, 其相应的色值在降低。

在 A Ibarz、Hande 等人的研究中, 果汁的非酶促褐变反应模型有0级、1级、抛物线型和两阶段复合型等<sup>[4, 7-8, 11-12]</sup>, 数学表达式分别如下:

$$0 \text{ 级: } A = A_0 + Kt$$

$$1 \text{ 级: } A = A_0 e^{kt}$$

$$\text{抛物线: } A = (A_0^{1/2} + Kt)^2$$

$$\text{两阶段复合型: } A = Kc - (Kc - A_0) e^{(-k_1 t)}$$

上述4个数学表达式中:  $A$  为  $A_{440}$ ,  $A_0$  为开始时的  $A_{440}$ ;  $K$  (包括  $Kc$ 、 $Kt$ ) 为褐变速度常数;  $t$  为时间(d)。

Hande<sup>[4]</sup> 等对苹果浓缩汁的贮存褐变的研究结果是在20、37、50、64℃下其非酶促褐变反应符合0级反应规律; 但在4℃下, 其褐变变化的动力学级数难以判定。A Ibarz<sup>[7]</sup> 认为梨汁的褐变有关指标符合两阶段复合型模型, 而 Beveridge<sup>[12]</sup> 对梨汁的研究结果是褐变可用0级反应模型描述。在 Buedo<sup>[11]</sup> 的研究中, 浓缩桃汁的褐变反应动力学模型是抛物线型的。

表2 浓缩梨汁在褐变模型中的褐变速度常数和回归系数  
Table 2 Regression coefficients ( $R^2$ ) and rate constants ( $k$ ) of browning reactions assayed in pear juice concentrates

温度(°C)	类型	$R^2$	$K(d^{-1})$
4	0级	0.0575	0.0001
	1级	0.0556	0.0011
	抛物线	0.0002	0.0601
	复合型	0.1158	Kc:0.083 Kt:0.080
30	0级	0.8007	0.0170
	1级	0.1837	0.0522
	抛物线	0.4551	0.0145
	复合型	0.9954	Kc:0.840 Kt:0.046
37	0级	0.8425	0.0204
	1级	0.1680	0.0559
	抛物线	0.5024	0.0163
	复合型	0.9980	Kc:1.039 Kt:0.041
50	0级	0.8513	0.0346
	1级	0.3256	0.0708
	抛物线	0.4669	0.0235
	复合型	0.9959	Kc:1.612 Kt:0.042

将图1的数据分别按照0级、1级、抛物线型和两阶段复合型反应模型进行拟合,拟合结果见表2,可认为砀山酥梨浓缩汁在30、37、50℃下,其 $A_{440}$ 的变化符合0级和两阶段复合型反应模型( $R^2 > 0.80$ );比较0级和两阶段复合型的回归系数,实验数据更加符合两阶段复合型模型( $R^2 > 0.99$ )。两阶段复合型模型将褐变的进程分为两个阶段:第一阶段为颜色的形成阶段,遵循0级动力学模型;第二阶段是颜色的破坏阶段,遵循1级动力学模型<sup>[7]</sup>。

但在4℃下,砀山酥梨浓缩汁褐变指数 $A_{440}$ 的变化动力学级数难以判定。

## 2.2 褐变的活化能

温度对美拉德反应的影响符合阿内尼乌斯(Arrhenius)等式:

$$k = K_0 e^{-E_a/RT}$$

式中,  $K$  为平衡常数;  $K_0$  为指数系数;  $E_a$  为活化能(kCal/mol);  $R$  为气体常数(1.987Cal/mol);  $T$  为温度K。

两边同时取对数可得:

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT,$$

$$-\ln k = -\ln k_0 + E_a/RT$$

取303、310、323k(30、37、50℃)时0级反应模型的反应常数 $k$ 值,以 $-\ln k$ 为纵坐标,  $1/T$ 为横坐标,作Arrhenius表(表3),求得斜率( $E_a/R$ ),计算得70° Brix浓缩砀山酥梨清汁贮存中 $A_{440}$ 变化的活化能 $E_a=3.55$ kCal/mol,这结果明显小于Hande<sup>[4]</sup>对苹果(21~32kCal/mol)和A

Ibarz<sup>[7]</sup>对梨汁(15kCal/mol)的实验结果。这与我们在研究中发现的浓缩砀山酥梨清汁在相同贮存条件下的褐变速度明显高于苹果汁和其他品种的梨汁的现象是一致的。

表3 阿内尼乌斯表  
Table 3 Arrhenius table

$-\ln k$	4.0745	3.8922	3.3639
$1/T$	0.003300	0.003226	0.003096

## 2.3 透光率( $T_{625}$ )的变化

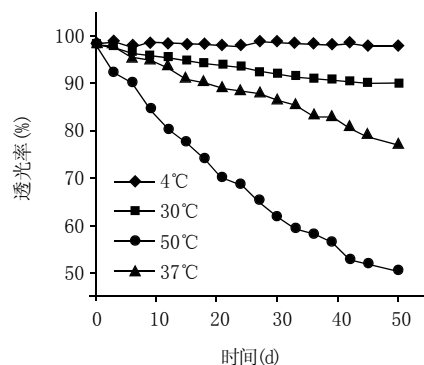


图2 透光率 $T_{625}$ 在不同温度贮存时的变化

Fig.2 Changes of  $T_{625}$  of pear juice at different storage temperatures

透光率( $T_{625}$ )是表示果汁中颗粒物 的形成并产生浑浊的指标,由图2可以看出,4℃时,透光率几乎无变化;30、37和50℃贮存时,透光率的下降与贮存时间成反比关系,随着时间的增加,透光率线形下降,且温度越高,下降速度越快。

## 2.4 羟甲基糠醛的含量变化及其与色值的关系

在4℃下,5-HMF 的量45d无显著变化,这个结果与Hande对70° Brix的浓缩苹果汁在5℃下贮存4个月5-HMF的无显著变化和Solomon等对于橘子汁在8℃下贮存52d的5-HMF含量无显著变化的结论<sup>[4]</sup>是一致的。在30、37和50℃贮存时,HMF的含量在贮存中显著上升,在50℃贮存时HMF的含量高达52.6mg/L,为30℃时的50倍。Fahrettin Gogus<sup>[6]</sup>,HuË seyin Bozkurt<sup>[13]</sup>等对果汁中HMF增加的反应动力学按下式进行了描述,

$$n \neq 1 \quad C^{(1-n)} - C_0^{(1-n)} = (1-n)Kt$$

式中,  $C$  为时间  $t$  时的浓度;  $C_0$  为时间=0时的浓度;  $n$  为反应级数;  $k$  为速度常数;  $t$  为时间。

按照上式计算得到反应级数和速度常数,如表4所示。结果显示该等式能够良好的描述5-HMF在30、37和50℃下的动力学变化( $R^2 > 0.98$ ),反应级数 $n$ 随温度的升高而降低,速度常数 $k$ 则随温度的升高而升高。

5-HMF和色值之间的相关系数如表4所示,在37、50℃下,HMF的含量与 $A_{440}$ 的值是显著相关的,但在

表5 光照、空气对褐变的影响  
Table 5 Effects of light and air on pear juice browning

37℃ 贮存条件	A <sub>440</sub>				50℃ 贮存条件	A <sub>440</sub>			
	9d	15d	30d	45d		9d	15d	30d	45d
无光照	0.375	0.525	0.768	0.892	有空气	0.629	0.886	1.178	1.399
有光照	0.373	0.521	0.766	0.897	无空气	0.552	0.808	1.174	1.401
p	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05	p	<0.05	<0.05	>0.05	>0.05

表4 5-HMF 含量变化的反应级数、反应常数，  
和 A<sub>440</sub> 之间的相关系数

Table 4 Reaction orders, rate constants (mg HMF/100g sample/  
days) and R<sup>2</sup> values for HMF accumulation, correlationship  
between browning A<sub>440</sub> and HMF

贮存温度(℃)	HMF 的增加与 A <sub>440</sub> 的关系				
	n	k	R <sup>2</sup>	r	p
30	1.19	0.06	0.989	0.80	>0.05
37	1.05	0.06	0.990	0.82	<0.05
50	0.62	0.23	0.999	0.83	<0.05

30℃时 HMF 的含量与 A<sub>440</sub> 的值是非显著相关的。

## 2.5 光照、空气对褐变影响的研究

由表5可见，在37℃贮存45d条件下，光照对浓缩梨汁的褐变无显著影响(p>0.05)，这个结果与Olga<sup>[14]</sup>的光照对桔子汁的研究结果是一致的；在50℃贮存45d条件下，空气对浓缩梨汁的在贮存初期(15d)的褐变速度有加速作用(p<0.05)；但随贮存时间的延长(>30d)，空气对褐变无显著影响(p>0.05)。

## 3 结 论

3.1 梨汁的褐变指数 A<sub>440</sub> 随着温度和时间的增加而上升。在30、37、50℃条件下，A<sub>440</sub> 的变化符合0级和复合型反应模型；比较0级和复合型的回归系数，实验数据更加符合复合型模型。

3.2 反应常数K随温度的升高而升高，在0级模型中，在30℃时为0.01702，在37℃时为0.02042在50℃时为0.03462，50℃时是30℃时的2倍。

3.3 以0级反应常数K计算褐变反应活化能，E<sub>a</sub>=6.88 kCal/mol。

3.4 HMF含量的变化随着温度和时间的增加而上升，在37℃和50℃与褐变指数 A<sub>440</sub> 成正相关。

3.5 光照对褐变无显著促进作用；空气对褐变在初期

有促进作用。

3.6 低温、隔绝空气有利于贮运中产品品质的保持。

## 参考文献：

- [1] 李秀根, 杨健. 我国梨果业生产现状、存在问题及发展对策[J]. 果农之友, 2003(11): 5-7.
- [2] 易法海. 中国果业发展的现状、前景与对策[J]. 中国食品与营养, 2003(8): 4-6.
- [3] 王坤范, 刘立梅. 桃带肉果汁饮料在贮藏中非酶促褐变原因的研究[J]. 食品与发酵工业, 1996(5): 49-53.
- [4] BURDURLU H S, KARADENIZ F. Effect of storage on nonenzymatic browning of apple juice concentrates[J]. Food Chemistry, 2003, 80: 91-97.
- [5] 李林. 蔗汁美拉德反应及其抑制研究[D]. 南宁: 广西大学, 2001.
- [6] GOGUS F, BOZKURT H, EREN S. Kinetics of Maillard reactions between the major sugars and amino acids of boiled grape juice[J]. Lebensm-Wiss u-Technol, 1998, 31: 196-200.
- [7] IBARZ A, PAGAN J, GARZA S. Kinetic models for colour changes in pear puree during heating at relatively high temperatures[J]. Journal of Food Engineering, 1999, 39: 415-422.
- [8] COHEN E, BIRK Y, MANNHEIM C H, et al. A Rapid method to monitor quality of apple juice during thermal processing[J]. Lebensm-Wiss u-Technol, 1998, 31: 612-616.
- [9] 许兴才. 浓缩苹果清汁在贮藏过程中的颜色变化动力学[J]. 食品科学, 1997, 18(6): 17-22.
- [10] GB/T18963-2003 浓缩苹果清汁标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [11] BUEDO A P, ELUSTONDO M P, URBICAIN M J. Amino acid loss in peach juice concentrate during storage[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2001(1): 281-288.
- [12] BEVERIDGE T, HARRISON J E. Nonenzymatic browning in pear juice concentrate at elevated temperatures[J]. Journal of Food Science, 1984, 49(5): 1335-1340.
- [13] Hu E seyin Bozkurt a, Sami Erena. Nonenzymic browning reactions in boiled grape juice and its models during storage[J]. Food Chemistry, 1999, 64: 89-93.
- [14] SOLOMON O. Effect of oxygen and fluorescent light on the quality of orange juice during storage at 8℃[J]. Food Chemistry, 1999, 53: 363-368.

《中国学术期刊文摘(英文版)》收录期刊