

红树莓果汁澄清剂的选择及澄清工艺的优化

饶炎炎¹,冯建文^{1,2},公丽凤³,刘 畅¹,田智丽¹,王金玲^{1,*}

(1.东北林业大学林学院,黑龙江哈尔滨 150040;

2.黑龙江省农业科学院园艺分院,黑龙江哈尔滨 150040;

3.黑龙江省农业广播电视学校,黑龙江哈尔滨 150100)

摘 要:以红树莓果汁为实验材料,选用壳聚糖、明胶、PVPP、果胶酶、皂土五种澄清剂对红树莓果汁进行单因素试验,以红树莓果汁的透光率为指标对比五种澄清剂的澄清效果;从中选择澄清效果较好的澄清剂,再通过正交优化试验筛选出红树莓果汁最佳的澄清工艺条件。结果表明,在单因素试验中,5种澄清剂对红树莓果汁都具有一定程度的澄清和脱色作用,壳聚糖和明胶的对红树莓果汁的澄清效果较好,PVPP和皂土次之,果胶酶的澄清效果不佳;通过正交优化试验和验证试验得出壳聚糖在质量浓度 1.8 g/L、澄清温度 40 ℃、澄清时间 36 h 的条件下澄清效果最佳,可以得到清澈透明且均一稳定,透光率达 96.7% 的红树莓果汁。该工艺可为红树莓资源的综合开发利用提供参考。

关键词:红树莓果汁,澄清剂,澄清工艺

Selection of Red Raspberry Juice Clarifier and Optimization of Its Clarification Process

RAO Yan-yan¹, FENG Jian-wen^{1,2}, GONG Li-feng³, LIU Chang¹, TIAN Zhi-li¹, WANG Jin-ling^{1,*}

(1.School of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China;

2.Horticultural Institute of Heilongjiang Agricultural Academy, Harbin 150040, China;

3.Heilongjiang Agricultural Radio and Television School, Harbin 150100, China)

Abstract: Using red raspberry juice as the experimental material, the single factor test of red raspberry juice was performed using five clarifying agents: chitosan, gelatin, PVPP, pectinase and bentonite. Using the transmittance of red raspberry juice as the index, the clarification effect of five clarifiers was compared, and the best clarification conditions of red raspberry juice were selected by orthogonal optimization test. The results showed that in the single-factor test, five clarifiers had a certain degree of clarifying and decolorizing effects on red raspberry juice, chitosan and gelatin had better clarifying effect on red raspberry juice, PVPP and bentonite were the second, and the clarification effect of pectinase was not good. Chitosan had the best clarification effect at a mass concentration of 1.8 g/L, a clarification temperature of 40 ℃ and a clarification time of 36 h through orthogonal optimization tests and verification tests. A clear, transparent and uniform red raspberry juice with a light transmission of 96.7% was obtained. The process can provide reference for the comprehensive development and utilization of red raspberry resources.

Key words: red raspberry juice; clarifier; clarification process

中图分类号: TS201.1

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2018)24-0209-08

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2018.24.036

引文格式: 饶炎炎, 冯建文, 公丽凤, 等. 红树莓果汁澄清剂的选择及澄清工艺的优化[J]. 食品工业科技, 2018, 39(24): 209-215, 221.

红树莓属于蔷薇科悬钩子属,果实柔嫩多汁,香味宜人,口感独特,有很高的营养和药用价值^[1]。其中含有益于人体的花青素、黄酮、多酚、鞣花酸、有机酸和超氧化物歧化酶等活性成分^[2-4],具有抗氧化、

抗菌、抗炎症、抗肿瘤、抗肥胖、降血脂、防癌、保护心血管和神经系统的功效^[5],被誉为“第三代水果”。目前国内外对红树莓的研究主要集中于活性物质和其提取物的功能性^[6-8]及以红树莓为原料的果汁饮

收稿日期: 2018-04-23

作者简介: 饶炎炎(1993-),女,硕士研究生,主要从事功能食品精深加工方面的研究, E-mail: belongyan12@163.com。

* 通讯作者: 王金玲(1975-),女,博士,副教授,主要从事生物活性物质方面的研究, E-mail: wangjinling08@163.com。

基金项目: 哈尔滨市应用技术与开发项目(2017RAYXJ012)。

料。红树莓果汁色泽清亮、果味浓郁,但加工、贮藏与销售过程中易出现浑浊、分层、沉淀、失色等现象^[9],严重影响红树莓果汁的感官品质,导致商品价值降低。

传统的离心、板框过滤等方法很难得到高澄清度的红树莓果汁,并且在贮存过程中极易发生二次沉淀^[10],找出最佳澄清工艺成为生产红树莓澄清汁的关键之一。目前果汁澄清通常是采用微滤、酶处理或者使用澄清剂,澄清剂可以去除部分容易引起浑浊、沉淀的成分,使果汁获得良好的感官指标和稳定性。目前国内外常用的澄清剂如皂土、硅藻土、明胶、硅溶胶、聚乙烯吡咯烷酮(PVPP)、壳聚糖或者它们联合使用^[11-12]。李萌萌^[13]等研究使用 SC-II 澄清剂在温度 42 ℃、添加量 0.04%、反应 1 h 条件下,红树莓原汁的澄清度和浊度分别为 73.6% 和 3.16 NTU,澄清效果理想。使用上述常见澄清剂可以优化澄清梨汁、黑莓汁等,但优化红树莓果汁的澄清工艺却鲜有报道。

本试验以红树莓果汁为对象,选用明胶、壳聚糖、PVPP、果胶酶、皂土作为澄清剂,通过单因素和正交优化试验筛选出最佳的澄清剂及工艺条件,旨在提高红树莓果汁的感官品质及贮藏稳定性,有利于红树莓资源的综合开发利用。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

红树莓果(秋福) 红树莓采自黑龙江省尚志市,速冻处理(-15~-20 ℃)后运回东北林业大学食品科学与工程实验室冻藏;壳聚糖(90%脱乙酰度)、明胶 青岛云宙生物科技有限公司;果胶酶(100 U/mg) 德国三颗星食品物料公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVPP) 山东优索化工科技有限公司;皂土 烟台帝伯仕商贸有限公司,上述澄清剂均为食品级;硫酸铜、葡萄糖、酚酞、氢氧化钠、酒石酸、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH) 均为国产分析纯。

DK-S 电热恒温水浴锅 上海森信试验仪器有限公司;BS 200S-WEI 电子天平 北京赛多利斯仪器系统有限公司;DL-6M 榨汁机 湖南星科科学仪器有限公司;VBR80 手持糖度计 上海医联控温仪器厂;EL20-K 精密 pH 计 广州市怡华新电子仪器有限公司;FW100 分析天平 北京赛多利仪器系统有限公司;722 型可见分光光度计 上海光谱仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 红树莓果汁的制备 速冻的红树莓果实在室温下自然解冻后,准确称取一定质量的红树莓,按 1:3 (g/mL)加入去离子水,放入榨汁机进行榨汁。用 4 层纱布进行自然沉降过滤,得到红树莓果汁。

1.2.2 澄清剂的配制 1% 壳聚糖溶液:准确称取 1.0 g 壳聚糖溶于 100 mL 的 0.2% 柠檬酸溶液中,加热煮沸至完全溶解,冷却后定容至 100 mL 容量瓶中备用。

1% 明胶溶液:准确称取 1.0 g 明胶于 50 mL 蒸馏

水,浸泡 24 h 后,40 ℃ 水浴溶解,冷却后定容至 100 mL 容量瓶中备用;

1% PVPP 溶液:取 1.0 g PVPP 溶于 50 mL 蒸馏水中,然后定容至 100 mL 容量瓶中备用;

1% 果胶酶溶液:准确称取 1.0 g 果胶酶,加入 50 mL 40~50 ℃ 蒸馏水溶解,配制成 1% 的溶液备用;

10% 皂土溶液(悬浮液):准确称取 10.0 g 皂土于 50 mL 蒸馏水中,在 60 ℃ 下膨胀 12 h,之后稀释成 10% 的皂土悬浮液备用^[14]。

1.2.3 红树莓果汁透光率测定波长的确定 用可见分光光度计在 400~800 nm 测定红树莓果汁在不同波长下的透光率,试验设 3 个稀释倍数,即将红树莓果汁稀释 10、20、30 倍,分别以蒸馏水作空白对照。

1.2.4 不同澄清剂的单因素澄清实验

1.2.4.1 壳聚糖处理 量取 1.2.1 中制备的红树莓果汁 50 mL 于 100 mL 锥形瓶中,分别设定质量浓度为 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8、2.0 g/L;澄清温度为 0、20、30、40、50 ℃;澄清时间为 18、24、30、36、42 h。在自然的 pH、澄清温度 20 ℃ 条件下,添加壳聚糖 1.0 g/L,恒温水浴振荡 3 min 使红树莓果汁与澄清剂混合均匀并静置 24 h 后,取上清液测定透光率。

1.2.4.2 明胶处理 量取 1.2.1 中制备的红树莓果汁 50 mL 于 100 mL 锥形瓶中,分别设定质量浓度为 0、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.12、0.14、0.16、0.18、0.20 g/L;澄清温度为 0、20、30、40、50 ℃;澄清时间为 18、24、30、36、42 h。在自然的 pH、澄清温度 20 ℃ 条件下,添加明胶 0.1 g/L,恒温水浴振荡 3 min 使红树莓果汁与澄清剂混合均匀并静置 24 h 后,取上清液测定透光率。

1.2.4.3 PVPP 处理 量取 1.2.1 中制备的红树莓果汁 50 mL 于 100 mL 锥形瓶中,分别设定质量浓度为 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 g/L;澄清温度为 0、20、30、40、50 ℃;澄清时间为 18、24、30、36、42 h。在自然的 pH、澄清温度 20 ℃ 条件下,添加 PVPP 0.5 g/L,恒温水浴振荡 3 min 使红树莓果汁与澄清剂混合均匀并静置 24 h 后,取上清液测定透光率。

1.2.4.4 果胶酶处理 量取 1.2.1 中制备的红树莓果汁 50 mL 于 100 mL 锥形瓶中,分别设定质量浓度为 0、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.10 g/L;澄清温度为 0、20、30、40、50 ℃;澄清时间为 18、24、30、36、42 h。在自然的 pH、澄清温度 20 ℃ 条件下,添加果胶酶 0.05 g/L,恒温水浴振荡 3 min 使红树莓果汁与澄清剂混合均匀并静置 24 h 后,取上清液测定透光率。

1.2.4.5 皂土处理 量取 1.2.1 中制备的红树莓果汁 50 mL 于 100 mL 锥形瓶中,分别设定质量浓度为 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 g/L;澄清温度为 0、20、30、40、50 ℃;澄清时间为 18、24、30、36、42 h。在自然的 pH、澄清温度 20 ℃ 条件下,添加皂土 5.0 g/L,恒温水浴振荡 3 min 使红树莓果汁与澄清剂混合均匀并静置 24 h 后,取上清液测定透光率。

1.2.5 澄清剂的正交试验 在单因素实验基础上,选取澄清效果较好的澄清剂,以透光率(%)为考察指标筛选出最佳的澄清剂及工艺条件;同时测定总酸、总糖、可溶性固形物和 DPPH·清除能力,研究各因素对红树莓果汁成分与抗氧化能力的影响。

1.2.5.1 壳聚糖正交试验 根据单因素实验结果,采用 $L_9(3^4)$ 正交表进行正交实验,因素水平表设计见表 1。

表 1 壳聚糖正交试验因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal array design for chitosan

水平	因素		
	A 质量浓度 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	B 澄清温度 ($^{\circ}\text{C}$)	C 澄清时间 (h)
1	1.4	35	34
2	1.6	40	36
3	1.8	45	38

1.2.5.2 明胶正交试验 根据单因素实验结果,采用 $L_9(3^4)$ 正交表进行正交实验,因素水平表设计见表 2。

表 2 明胶正交试验因素水平表

Table 2 Factors and levels of orthogonal array design for gelatin

水平	因素		
	A 质量浓度 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	B 澄清温度 ($^{\circ}\text{C}$)	C 澄清时间 (h)
1	0.16	25	34
2	0.18	30	36
3	0.20	35	38

1.2.6 红树莓果汁指标的测定

1.2.6.1 透光率的测定 取红树莓澄清果汁上清液,以蒸馏水做空白对照,采用 722 型可见分光光度计在 400~800 nm 波长范围内的最适波长下测定红树莓果汁的透光率。

1.2.6.2 理化指标的测定 总糖(以葡萄糖计):菲林试剂滴定法,参照 GB/T 15038-2006^[15];总酸(以柠檬酸计):酸碱滴定和电位滴定法,参照 GB/T 15038-2006;可溶性固形物含量:折光法,参照 GB/T 12143-2008^[16]。

1.2.6.3 DPPH·清除率的测定 参考 Cengiz^[17] 的测定方法,并稍作修改。取 2.0 mL 样品溶液于 10.0 mL 比色管中,加 2.0 mL 0.1 mmol/L DPPH 溶液(无水乙醇配制),以等体积的无水乙醇代替样品液作空白组,以等体积的无水乙醇代替 DPPH 作对照组。在避光条件下放置 30 min 后,在波长 517 nm 处测定吸光值。

$$\text{清除率}(\%) = \left(1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0}\right) \times 100$$

式中: A_0 为空白组的吸光值; A_1 为待测组的吸光值; A_2 为对照组的吸光值。

1.3 数据处理

每个实验重复三次,试验结果分析时取平均值 $\pm$ 标准差。使用 Excel 2013、Origin Pro 8.5、正交实验设

计助手(II3.1)、SPSS 19.0 进行试验数据分析与作图。

2 结果与分析

2.1 红树莓果汁透光率测定波长的确定

由图 1 可以看出,稀释 10 倍、20 倍和 30 倍的红树莓果汁的透光率在 680 nm 以前逐渐增大,当测定波长超过 680 nm,其透光率均达到 90% 以上并逐渐趋于稳定,由此确定测定红树莓果汁透光率的最适波长为 680 nm。

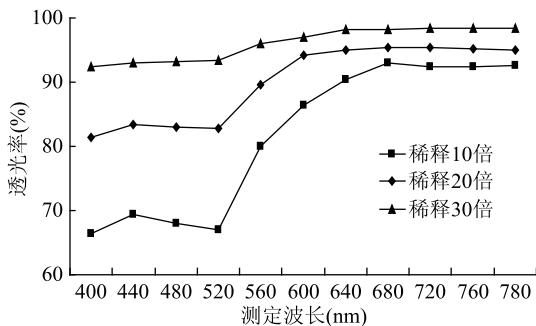


图 1 不同稀释倍数的红树莓果汁在不同波长下的透光率
Fig.1 Light transmittance of red raspberry juice with different dilution times at different wavelengths

2.2 壳聚糖对红树莓果汁的澄清效果

由图 2A 可知,在浓度区间 0~1.8 g/L 内,红树莓果汁的透光率随着浓度的增加逐渐增大;当浓度为 1.8 g/L 时透光率达到最大值为 $90.2\% \pm 0.264\%$,这是因为壳聚糖过少时,不能使果汁中所有果胶、纤维素等物质完全被絮凝沉淀,澄清效果不明显;此后随浓度增加透光率略有减小,这是因为壳聚糖过多时导致壳聚糖本身形成一种胶体溶解悬浮在果汁中使透光率下降^[18]。由图 2B 可知,随着温度的升高红树莓果汁的透光率逐渐增大,在温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 时,果汁的透光率达到最大值为 $86.1\% \pm 0.086\%$;此后随温度的上升透光率略有减小,这是因为壳聚糖为直链多糖,高温可能导致壳聚糖分解,降低了壳聚糖溶液的絮凝效果,从而影响到壳聚糖澄清果汁的效果^[19]。由图 2C 可知,随着时间的延长红树莓果汁的透光率逐渐增大,当澄清时间达到 36 h 时,透光率达到最大值为 $85.8\% \pm 0.200\%$;此后随时间的延长透光率开始减小,其原因是壳聚糖与果汁中果胶等带负电荷物质相互作用,产生絮凝沉淀物的沉降速度有限,沉降需要一定的时间。若絮凝沉淀物在果汁中停留时间过长,会造成沉淀物的部分重新溶解,导致果汁再次产生轻微浑浊^[20]。

综合考虑,壳聚糖的较佳澄清条件为添加量 1.8 g/L、澄清温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 、澄清时间 36 h。

2.3 明胶对红树莓果汁的澄清效果

由图 3A 可知,随着浓度的增加红树莓果汁的透光率而逐渐增大,这是因为明胶能与果汁中单宁等带负电荷物质充分作用,显著提高果汁的澄清度^[21];当浓度为 0.16 g/L 时透光率达到最大值为 $88.9\% \pm 0.014\%$;当浓度在 0.16 g/L 以上,透光率逐渐减小。由图 3B 可知,在温度区间 0~30 $^{\circ}\text{C}$ 内,红树莓果汁的透光率随着温度的上升逐渐增大,在温度 30 $^{\circ}\text{C}$ 时,

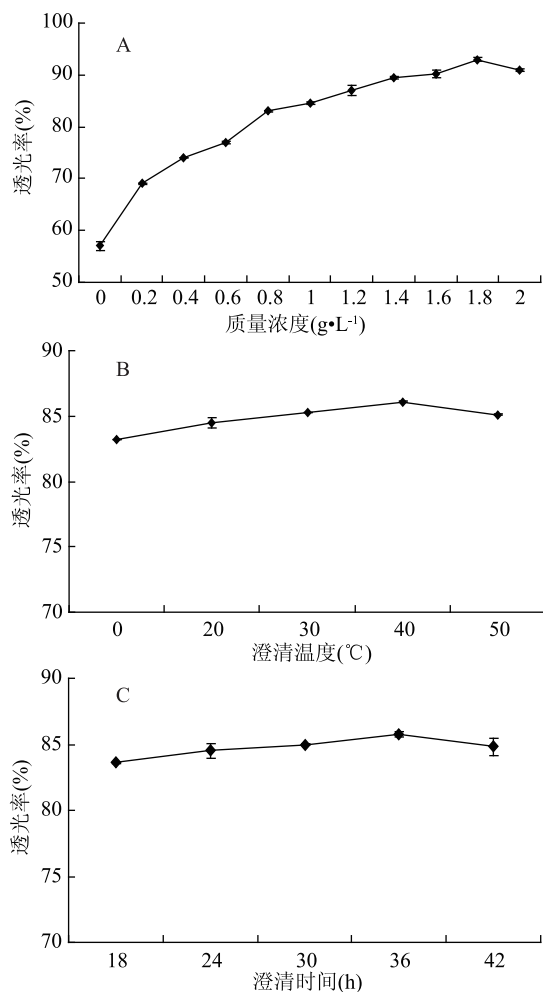


图2 壳聚糖对红树莓果汁透光率的影响

Fig.2 Effects of chitosan on transmittance of red raspberry juice

果汁的透光率达到最大值为 $85.3\% \pm 0.050\%$, 这是因为随着温度的升高, 明胶的分子运动速度加快, 红树莓果汁的透光率逐渐升高^[10]; 当温度超过 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 红树莓果汁的透光率略微减小。由图 3C 可知, 随着时间的延长红树莓果汁的透光率而逐渐增大, 这是因为明胶与单宁相互作用需要一定的时间, 澄清时间太短, 果汁中还残留大量单宁物质, 所以透光率较低^[10]; 当澄清时间达到 36 h 时, 果汁的透光率达到最大值为 $83.9\% \pm 0.020\%$; 当澄清时间超过 36 h, 红树莓果汁的透光率略微减小。

综合考虑, 明胶的较佳澄清条件为添加量 0.16 g/L 、澄清温度 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、澄清时间 36 h。

2.4 PVPP 对红树莓果汁的澄清效果

由图 4A 可知, 随着浓度的增大红树莓果汁的透光率逐渐增加, 当浓度为 0.7 g/L 时, 果汁透光率达到最大值为 $71.0\% \pm 0.200\%$, 其原因是 PVPP 能通过羰基与果汁中多酚类等物质形成氢键络合物, 吸附蛋白质和多酚类物质, 得到澄清度较高的红树莓果汁^[22]; 当浓度再增加时透光率几乎不变。由图 4B 可知, 随着温度的升高, 红树莓果汁的透光率逐渐增大, 当温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 透光率达到最大值为 $72.4\% \pm 0.100\%$; 当温度超过 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 果汁透光率明显减小, 说明澄清温度过低或过高都会对 PVPP 的澄清效果有

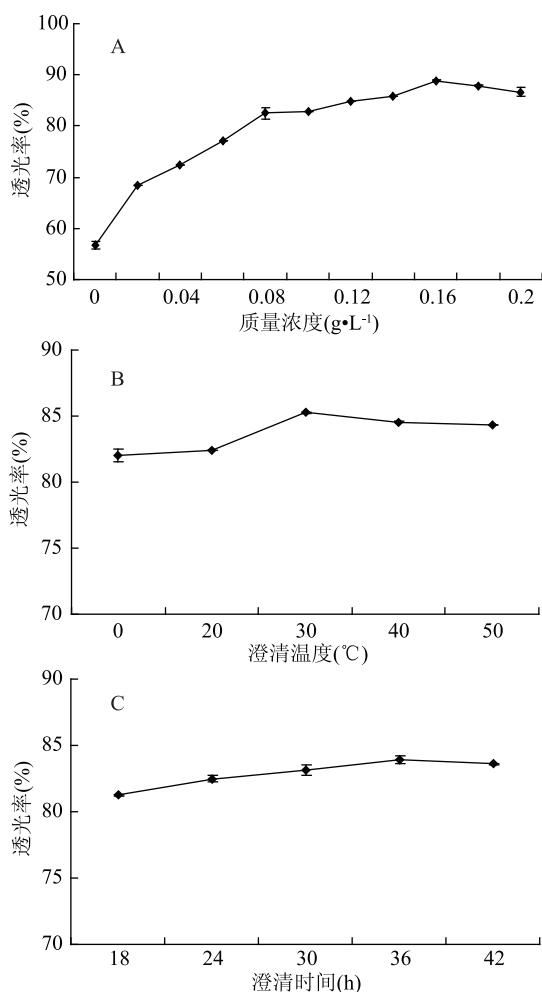


图3 明胶对红树莓果汁透光率的影响

Fig.3 Effects of gelatin on transmittance of red raspberry juice

一定的影响, 这与胡静^[23]的研究结果一致。由图 4C 可知, 澄清时间在 18~36 h 范围内, 红树莓果汁的透光率随着时间的延长而逐渐增大, 当澄清时间在 36 h 时, 果汁的透光率达到最大值为 $72.0\% \pm 0.043\%$; 此后随着时间的延长透光率略有减小, 其原因是 PVPP 与果汁中多酚类等物质形成较稳定的氢键络合物, 澄清时间对果汁的透光率影响较小^[22]。

综合考虑, PVPP 的较佳澄清条件为添加量 0.7 g/L 、澄清温度 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、澄清时间 36 h。

2.5 果胶酶对红树莓果汁的澄清效果

由图 5A 可知, 随着果胶酶浓度的增大红树莓果汁的透光率逐渐增加, 这是因为果胶酶过少时, 只能分解果汁中部分果胶, 达不到最佳澄清效果^[24]; 当浓度达到 0.06 g/L 时, 果汁透光率达到最大值为 $65.2\% \pm 0.010\%$; 当浓度再增加时透光率逐渐减小。由图 5B 可知, 随着温度的上升红树莓果汁的透光率逐渐增加, 当温度在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 果汁的透光率达到最大值为 $65.2\% \pm 0.045\%$; 当温度超过 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 果汁的透光率略有减小。这说明果胶酶活性在一定的范围内随着温度的升高而增大, 当温度过高时, 果胶酶的活性受到抑制, 甚至引起变性而丧失其活性, 致使透光率相应降低^[25]。由图 5C 可知, 随着时间的延长红树莓果汁透光率逐渐增大; 当澄清时间在 36 h 时, 果汁

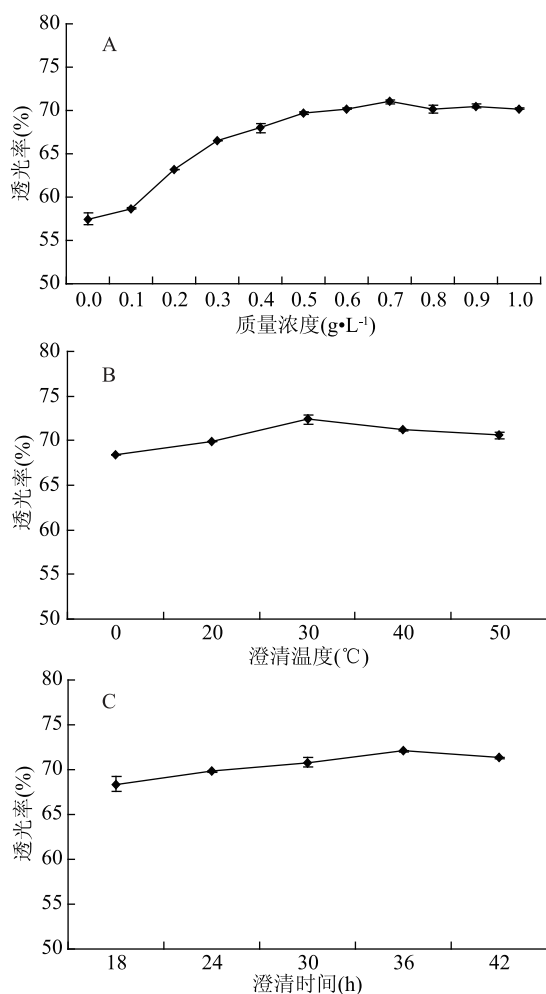


图4 PVPP对红树莓果汁透光率的影响

Fig.4 Effects of PVPP on transmittance of red raspberry juice
的透光率达到最大值为 $65.5\% \pm 0.003\%$; 当澄清时间再延长时果汁透光率略有减小。

综合考虑,果胶酶的较佳澄清条件为添加量 0.06 g/L 、澄清温度 40°C 、澄清时间 36 h 。

2.6 皂土对红树莓果汁的澄清效果

由图 6A 可知,随着皂土浓度的增大红树莓果汁的透光率逐渐增加,当浓度为 7 g/L 时,果汁透光率达到最大值为 $78.5\% \pm 0.026\%$; 这是因为皂土能完全与果汁中的蛋白质、色素、单宁以及一些带正电荷的胶体离子产生凝聚作用,使小颗粒变成大颗粒而沉降,以达到澄清目的^[26]; 当浓度在 7 g/L 以上,透光率明显减小。由图 6B 可知,在温度区间 $0\sim 30^\circ\text{C}$ 内,红树莓果汁的透光率随着温度的上升略微增大; 在温度 30°C 时,果汁的透光率达到最大值 $78.8\% \pm 0.026\%$; 当温度超过 30°C ,果汁的透光率逐渐减小。由图 6C 可知,澄清时间在 $18\sim 36 \text{ h}$ 范围内,红树莓果汁的透光率随着时间的延长而逐渐增大; 当澄清时间 36 h 时,果汁透光率达到最大值为 $80.0\% \pm 0.173\%$; 此后随时间的延长透光率略有减小。

综上所述,皂土的较佳澄清条件为添加量 7 g/L 、澄清温度 30°C 、澄清时间 36 h 。

2.7 红树莓果汁最佳澄清工艺条件的确定

在单因素实验中,皂土、明胶、壳聚糖、PVPP、果

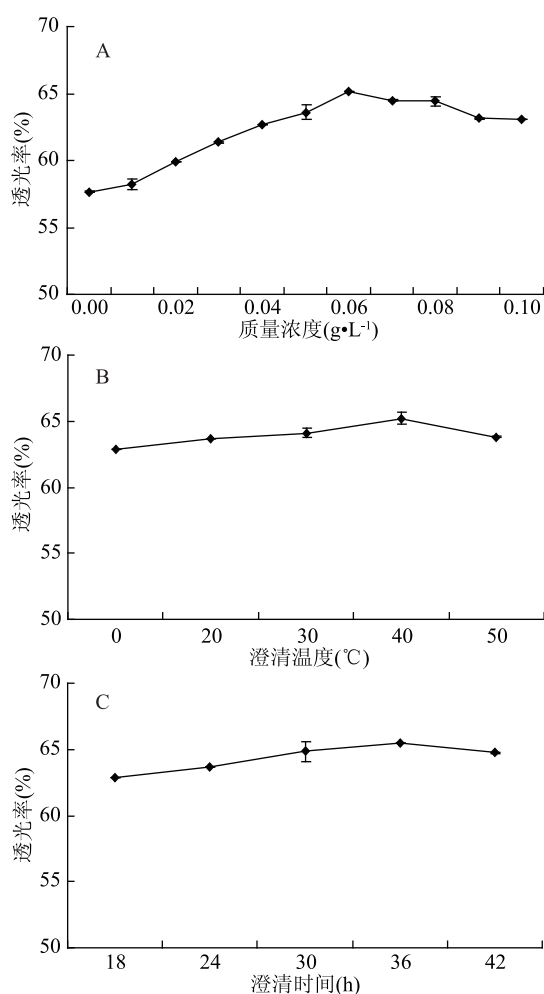


图5 果胶酶对红树莓果汁透光率的影响

Fig.5 Effects of pectinase on
transmittance of red raspberry juice

胶酶五种澄清剂对红树莓果汁均具有一定程度的澄清效果。透光率反映果汁体系的颗粒悬浮情况和浑浊程度,果汁的透光率越高表示澄清效果越好。以红树莓果汁的透光率为指标对比澄清效果,五种澄清剂对果汁澄清效果的影响顺序为壳聚糖 > 明胶 > 皂土 > PVPP > 果胶酶。其中壳聚糖和明胶的最大透光率均在 $84\%\sim 91\%$ 之间, PVPP 和皂土次之 ($70\%\sim 80\%$), 果胶酶最差 ($50\%\sim 66\%$), 所以选择明胶和壳聚糖两种澄清效果较好的澄清剂进行正交优化试验。

2.7.1 壳聚糖的澄清工艺优化 壳聚糖的正交优化试验结果与分析见表 3、表 4。

由表 3 可知,各因素 A (质量浓度)、B (澄清温度)、C (澄清时间) 对澄清效果影响由强到弱的顺序依次为质量浓度 > 澄清时间 > 澄清温度, 方差分析结果与极差分析结果一致; 由表 4 可知,质量浓度对红树莓果汁的澄清影响极显著 ($p < 0.01$), 澄清时间对红树莓果汁的澄清影响显著 ($p < 0.05$), 澄清温度影响最小。红树莓果汁的最佳澄清工艺为 $A_3B_2C_2$, 即质量浓度为 1.8 g/L , 澄清温度为 40°C , 澄清时间为 36 h , 在正交试验中无此组合, 需做验证试验, 其透光率可以达到 $96.7\% \pm 0.053\%$ 。不添加澄清剂时,

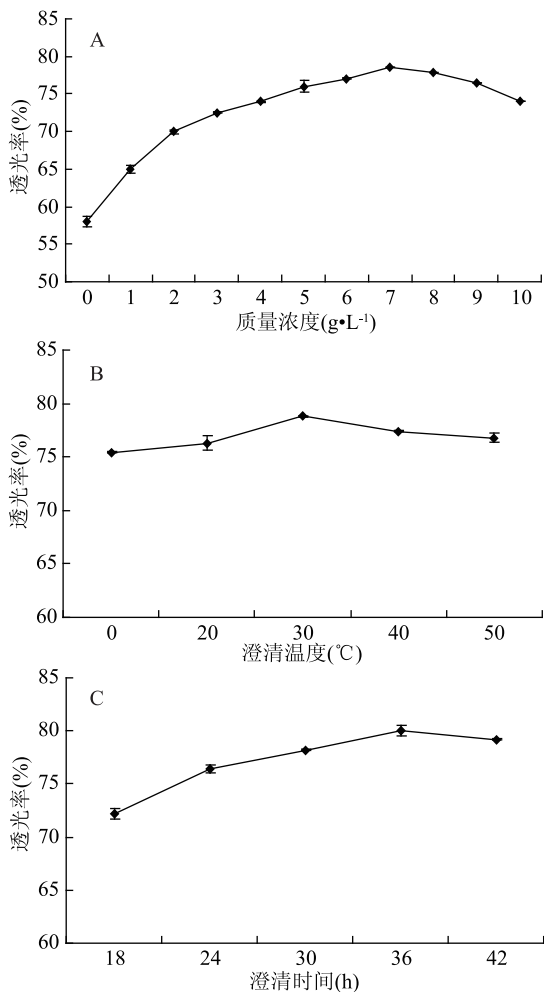


图6 皂土对红树莓果汁透光率的影响
Fig.6 Effects of saponaceous soil on transmittance of red raspberry juice

红树莓原果汁的总糖为 19.5 g/L、总酸为 21.85 g/L、可溶性固形物含量为 8%、DPPH·清除率为88.2%。加入壳聚糖后,果汁的总糖随着质量浓度的增大下降了 9.62 g/L、可溶性固形物含量随着澄清时间的延长减小了 0.6%;果汁的总酸随着质量浓度的增加和澄清时间的延长却略微增加了 1.14 g/L;果汁对 DPPH·的清除能力随着质量浓度的增加而减小了3.5%,这说明壳聚糖对果汁抗氧化能力有一定的影响。

2.7.2 明胶的澄清工艺优化 明胶的正交优化试验结果与分析见表 5、表 6。

由表 5 可知,各因素 A(质量浓度)、B(澄清温度)、C(澄清时间)对澄清效果影响由强到弱的顺序是澄清温度 > 质量浓度 > 澄清时间,方差分析结果

表4 方差分析表
Table 4 Variance analysis table

因素	平方和(SS)	自由度(df)	均方(MS)	F 值	p 值	显著性
A	47.727	2	23.863	111.859	0.009	**
B	0.140	2	0.070	0.328	0.753	
C	9.287	2	4.643	21.766	0.044	*
误差	0.427	2	0.213			

注: * 表示差异显著($p < 0.05$); ** 表示差异极显著($p < 0.01$)。 $F_{0.05}(2,2) = 19.00$, $F_{0.01}(2,2) = 99.00$;表 6 同。

表3 壳聚糖正交试验结果

Table 3 Results of orthogonal experiment of chitosan

试验号	A	B	C	透光率(%)
1	1	1	1	86.4 ± 0.080
2	1	2	3	85.3 ± 0.056
3	1	3	2	87.9 ± 0.077
4	2	1	2	90.0 ± 0.088
5	2	2	1	89.8 ± 0.065
6	2	3	3	87.5 ± 0.079
7	3	1	3	90.9 ± 0.082
8	3	2	1	93.1 ± 0.063
9	3	3	2	92.5 ± 0.067
k ₁	86.533	89.100	89.567	
k ₂	89.100	89.400	90.333	
k ₃	92.167	89.300	87.900	
R	5.633	0.300	2.433	

表5 明胶正交试验结果

Table 5 Results of gelatin orthogonal experiment

试验号	A	B	C	透光率(%)
1	1	1	1	88.5 ± 0.018
2	2	1	3	85.2 ± 0.035
3	3	1	2	81.2 ± 0.020
4	1	2	2	92.8 ± 0.026
5	2	2	1	90.5 ± 0.037
6	3	2	3	89.4 ± 0.015
7	1	3	3	83.7 ± 0.023
8	2	3	2	79.3 ± 0.022
9	3	3	1	80.2 ± 0.017
k ₁	88.333	84.967	86.400	
k ₂	85.000	90.900	84.433	
k ₃	83.600	81.067	86.100	
R	4.733	9.833	1.967	

与极差分析结果一致;由表 6 可知,澄清温度对红树莓果汁的澄清影响极显著($p < 0.01$),质量浓度对红树莓果汁的澄清影响显著($p < 0.05$),澄清时间影响最小。红树莓果汁的最佳澄清工艺为 $A_1B_2C_1$,即质量浓度为 0.16 g/L,澄清温度为 30 ℃,澄清时间为 34 h,在正交试验中无此组合,需做验证试验,其透光率可以达到 $94.2\% \pm 0.015\%$ 。与红树莓原果汁相比,加入明胶后,果汁的总糖随着澄清时间的延长和质量浓度的增加下降了 9.60 g/L,总酸却略微增加了 1.70 g/L,可溶性固形物含量的变化不明显;果汁对 DPPH·的清除能力随着澄清温度的上升和质量浓度

表6 方差分析表
Table 6 Variance analysis table

因素	平方和(SS)	自由度(df)	均方(MS)	F 值	p 值	显著性
A	35.476	2	17.738	26.430	0.036	*
B	147.109	2	73.554	109.601	0.009	**
C	6.736	2	3.368	5.018	0.166	
误差	1.342	2	0.671			

的增加而减小了0.5%,但当澄清温度为 25 ℃、质量浓度为 0.16 g/L 时,果汁的 DPPH· 的清除能力(90.7%)大于原果汁的 DPPH· 的清除能力。

3 讨论

化学澄清法是在果汁中添加一定量的澄清剂,使得汁液澄清透明,该法澄清效率高、操作可控性强。王英等^[27]使用皂土澄清黑莓果酒,在皂土用量 0.6 g/L,作用时间为 72 h,搅拌速度为 30 r/min 的条件下透光率为 87.98%,而本文采用皂土澄清红树莓果汁的透光率为 80%。可能是由于红树莓果汁中总酚含量在 350 mg/100 g 以上^[28],少量的皂土对红树莓果汁中酚类物质的吸附能力有限,而加入太多又会引起红树莓果汁的口感粗糙而不细腻,且这些酚类物质在贮存过程中仍会发生自身聚合反应和氧化反应使果汁变得浑浊。谢志镭等^[10]研究皂土澄清黑莓果汁,当皂土添加量达到 0.09 g/dL 时,透光率达到最大值 60.4%,与本文使用皂土澄清红树莓果汁的结论一致,两者的透光率均低于黑莓果酒的透光率。这可能是因为黑莓果在主发酵和陈酿过程中,随着酵母菌和黑莓果原始菌群的生长繁殖,代谢过程中产生的酶分解了多酚等大分子物质,使得酚含量降低,所以黑莓果酒能达到良好的澄清效果。张颖等^[29]使用果胶酶澄清猕猴桃汁,在酶解 pH 为 4.5,酶解时间 3.1 h,酶解温度 45.5 ℃,酶添加量 6.4% 的条件下透光率为 79.25%。而本文采用果胶酶澄清红树莓果汁的透光率为 65.5%。可能是因为果汁的自然 pH 偏酸性,超过了果胶酶的适宜的 pH 范围,抑制了酶的活性,使果胶酶不能有效的分解红树莓果汁中果胶物质。

壳聚糖和明胶均能有效提高红树莓果汁的澄清度。壳聚糖是自然界中能有效地分离饮料中的悬浮颗粒的一种添加剂,此外壳聚糖具有无毒害,易被生物降解的功效。代守鑫^[20]研究壳聚糖澄清新梨 7 号果汁,在壳聚糖用量 0.4 g/L、温度 55 ℃、pH3.5 和时间 60 min 的条件下,透光率达到最大值 77.52%。在本文单因素试验中壳聚糖澄清红树莓果汁时沉降的果泥高度(6.5 cm)高于明胶的果泥高度(5.9 cm);正交优化试验中壳聚糖澄清红树莓果汁的透光率(96.7%)高于明胶的透光率(94.2%)。综上所述壳聚糖对红树莓果汁的澄清效果优于明胶。虽然明胶对红树莓果汁的澄清效果较好,但在实验中发现,明胶澄清后的红树莓果汁略带有一定异味,且随着用量的增加果汁的颜色逐渐变浅,产品失去了树莓汁原有的深红色,说明明胶的添加量太多会引起果汁的变色变味,祁海平^[30]等也认为明胶的用量过大

(>0.5 g/L)会严重影响果汁饮料的感官品质。与其他澄清剂复合使用,能否掩盖明胶的异味并提高其澄清效果,还有待进一步的研究。所以最终确定壳聚糖为红树莓果汁的最佳澄清剂,它解决红树莓果汁在加工、贮藏、销售过程中澄清度的难题,所得的红树莓果汁呈深红色,澄清透明,具有浓郁的红树莓香味。

4 结论

在单因素澄清实验中,壳聚糖和明胶的澄清效果优于其余的澄清剂。根据正交优化试验和验证试验结果分析可知,壳聚糖在浓度 1.8 g/L、澄清温度 40 ℃、澄清时间 36 h 的条件下透光率可以达到 96.7%。加入澄清剂后并不会影响到红树莓果汁的理化性质和抗氧化性。选出适宜的果汁澄清剂,不仅符合饮料工业日趋于功能化、健康化的发展趋势,而且满足消费者对健康的要求。

参考文献

[1] Bobinaite R, Viškelis P, Venskutonis P R. Variation of total phenolics, anthocyanins, ellagic acid and radical scavenging capacity in various raspberry (*Rubus* spp.) cultivars [J]. Food Chemistry, 2012, 132(3): 1495-1501.

[2] Pavlović A V, Papetti A, Zagorac D Č D, et al. Phenolics composition of leaf extracts of raspberry and blackberry cultivars grown in Serbia [J]. Industrial Crops and Products, 2016, 87: 304-314.

[3] Çekiş Ç, Özgen M. Comparison of antioxidant capacity and phytochemical properties of wild and cultivated red raspberries (*Rubus idaeus* L.) [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2010, 23(6): 540-544.

[4] Ludwig I A, Mena P, Calani L, et al. New insights into the bioavailability of red raspberry anthocyanins and ellagitannins [J]. Free Radical Biology and Medicine, 2015, 89: 758-769.

[5] Teng H, Fang T, Lin Q, et al. Red raspberry and its anthocyanins: Bioactivity beyond antioxidant capacity [J]. Trends in Food Science and Technology, 2017, 66: 153-165.

[6] 旷慧,迟超,吕长山,等.红树莓多酚的醇法提取工艺优化[J].食品科学,2016,37(10):88-93.

[7] Chou C H, Liu C W, Yang D J, et al. Amino acid, mineral, and polyphenolic profiles of black vinegar, and its lipid lowering and antioxidant effects *in vivo* [J]. Food Chemistry, 2015, 168.

[8] 刘宽博,王明力,万良钰,等.树莓中主要活性成分及产品研究进展[J].中国南方果树,2016,45(6):178-183.

[9] 刘畅,冯建文,旷慧,等.红树莓柚子复合果汁配方优化

(下转第 221 页)

[8] Huang X J, Li Q, Zhang Y P, et al. Neuroprotective effects of cactus polysaccharide on oxygen and glucose deprivation induced damage in rat brain slices [J]. Cellular and Molecular Neurobiology, 2008, 28: 559-568.

[9] 杨洋, 刘翀, 章记杰, 等. 仙人掌提取物的抑菌作用[J]. 食品工业科技, 2003, 24(5): 40-42.

[10] 高南南, 杨润梅, 俞东平, 等. 仙人掌主要药效学研究[N]. 中医药学, 2004, 32(6): 12.

[11] G Franz. Polysaccharides in pharmacy applications and future concepts[J]. Plant Medica, 1989, 55: 494-498.

[12] 唐馄, 谢小慧, 陈志达, 等. 仙人掌多糖对大鼠局灶性脑缺血神经保护作用[J]. 医药导报, 2012, 31(9): 1109-1110.

[13] 郑海平, 欧超, 曹骥, 等. 仙人掌多糖主要组分成分分析及其对体外培养免疫细胞的影响[J]. 时珍国医国药, 2012, 23(7): 1653-1656.

[14] 虞旦, 谢娅霏, 苏宁, 等. 新鲜仙人掌多糖的提取及其抗氧化活性研究[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(19): 29-35.

[15] 郭利平. 仙人掌多糖的分离纯化、结构和生物活性研究进展[J]. 中国食品科添加剂(专论综述), 2010: 185-189.

[16] 马世宏, 单承莺, 陈兴芬, 等. 仙人掌提取物在化妆品中的应用[J]. 日用化学科学, 2009, 32(12): 29-33.

[17] 巴媛媛, 王莹, 朴美子. 苯酚-硫酸法测定尼木层孔菌菌丝体多糖含量的条件优化[J]. 食品工业科技, 2011, 32(5):

(上接第 215 页)

[J]. 食品工业科技, 2018, 39(3): 143-147, 152.

[10] 谢志镭, 林露, 严维凌. 不同澄清剂对黑莓果汁澄清效果的影响[J]. 中国食品学报, 2013, 13(4): 132-137.

[11] 苏玥, 李英. 不同澄清剂对木瓜西柚复合果汁澄清效果的研究[J]. 现代食品, 2017(1): 101-103.

[12] 李涛, 赵云. 复合澄清剂澄清菠萝汁的工艺研究[J]. 食品工业科技, 2017, 38(9): 164-167.

[13] 李萌萌, 吕长鑫, 范林林, 等. SC-II 澄清剂对红树莓原汁澄清及红树莓饮料的研究[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(3): 75-81.

[14] 邵晓庆, 贡建民, 艾对元, 等. 不同澄清剂对野草莓果酒澄清效果的比较[J]. 甘肃农业大学学报, 2015, 50(4): 121-127.

[15] GB/T 15038-2006, 葡萄酒、果酒通用分析方法[S].

[16] GB/T 12143-2008, 饮料通用分析方法[S].

[17] Cengiz S, Bektas T, Deniz K, et al. Evaluation of metal concentration and antioxidant activity of three edible mushrooms from mugla, turkey [J]. Food and Chemical Toxicology, 2010, 48(5): 1230-1233.

[18] 李超, 王乃馨, 季同康, 等. 壳聚糖澄清柚子汁效果的研究[J]. 徐州工程学院学报(自然科学版), 2016, 31(2): 84-88.

[19] 卫春会, 罗惠波, 黄治国, 等. 桑椹酒澄清剂的选择与处理工艺优化[J]. 现代食品科技, 2013, 29(4): 812-816.

[20] 代守鑫. 壳聚糖对新梨 7 号果汁澄清效果的影响研究

389-391.

[18] 蒋艳玲, 赵明, 梁功平, 等. 1,25-二羟维生素 D3 对 Haca 细胞增殖活性及基因组 DNA 和增殖相关基因启动子甲基化水平的影响[J]. 中华皮肤科杂志, 2013, 46(12): 885-888.

[19] 杨井, 陶娟, 李延, 等. 缺氧对 Haca 细胞 HIF-1 α , GLUT-1 表达的影响及与细胞增殖的关系[J]. 中国皮肤性病杂志, 2009, 23(10): 621-623.

[20] 白雨鑫, 郭斌, 韩冠英, 等. 罗摩果壳多糖提取工艺优化及其抗氧化活性研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(20): 278-283.

[21] 熊素玉, 姚新奎, 谭小海, 等. 不同温度及 pH 条件对乳酸菌生长影响的研究[J]. 新疆农业科学, 2006, 43(6): 533-538.

[22] 虞旦, 谢娅霏, 苏宁, 等. 新鲜仙人掌多糖的提取及其抗氧化活性研究[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(19): 29-34.

[23] Tcherakian C, Rivaud E, Catherinot E, et al. Pulmonary arterial hypertension related to HIV: is inflammation related to IL-6 the cornerstone? [J]. Revue de Pneumologie Clinique, 2011, 67(4): 250-257.

[24] 杨敏, 黄凤楼, 傅海涛, 等. 原发性胆汁性肝硬化患者外周血 IL-8 及其受体 CXCR1、CXCR2 的表达及临床意义[J]. 临床实验诊断研究, 2014: 362-363.

[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(2): 157-159, 195.

[21] 姚焕章. 食品添加剂[M]. 北京: 中国物资出版社, 2001: 589-643.

[22] 胡国华. 功能性食品胶[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 272-275.

[23] 胡静. 野木瓜发酵酒酒体澄清机制研究[D]. 重庆: 西南大学, 2012.

[24] 刘波. 果胶酶对蓝莓果汁澄清效果的研究[J]. 北方园艺, 2014(3): 127-130.

[25] Liew A G, Sulaiman N M, Aroua M K, et al. Response surface optimization of conditions for clarification of carambola fruit juice using a commercial enzyme [J]. Food Eng, 2007, 81(1): 65-71.

[26] 董彩文, 汤久停, 刘秀妨, 等. 响应面法优化皂土澄清黄秋葵汁工艺条件研究[J]. 粮食与油脂, 2016, 29(8): 61-64.

[27] 王英, 周剑忠, 黄开红, 等. 皂土在黑莓果酒澄清中的应用研究[J]. 中国酿造, 2012, 31(8): 47-51.

[28] 马建勇, 李梦丽, 李春美. 两种不同成熟度树莓营养成分分析及果胶酶对树莓出汁率的影响[J]. 食品工业科技, 2017, 38(6): 213-216, 228.

[29] 张颖, 王波, 肖颜林, 等. 果胶酶提高猕猴桃汁澄清度的研究[J]. 食品与发酵科技, 2015, 5(3): 19-22.

[30] 祁海平, 崔凯凯, 闫志农, 等. 4 种常用澄清剂对黑苦荞饮料品质的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(23): 133-137.