

苹果浓缩汁二次混浊主要成分分析*

慕菁华¹, 蔡同一², 曲昆生³, 于同泉¹

1 (北京市农业新技术应用重点实验室, 北京, 102206) 2 (中国农业大学食品学院, 北京, 100085)

3 (山东烟台安德利果汁股份有限公司, 山东烟台, 264100)

摘 要 通过比较正常果汁和二次混浊果汁的主要化学成分, 研究 2 种果汁主要成分的区别, 以揭示果汁二次混浊的主要成分。结果表明: 二次混浊果汁总酚、黄烷醇类酚的聚合体, 即缩合单宁含量高于正常果汁, 而小分子酚类含量低于正常果汁。二次混浊果汁可溶性蛋白质含量高于正常果汁; 二次混浊果汁金属离子 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量高于正常果汁。

关键词 苹果, 浓缩汁, 混浊

对苹果浓缩汁的混浊, 过去一直是围绕后混浊进行研究, 后混浊是指将苹果浓缩汁贮藏一段时间后出现的混浊^[1]。Neubert^[2]指出, 澄清苹果汁的沉淀物主要包含根皮色素、铁、和铜。随后许多学者进一步证实了苹果汁的混浊物中含蛋白质、多酚、碳水化合物和一些二价离子如钙、镁、铁、和铜^[3~5]。Heatherbell^[6]同时指出, 在混浊物中也发现了来自淀粉衍生物或阿拉伯糖的碳水化合物。Johnson 等人^[4]第一次指出, 苹果汁混浊的产生可能是由于一些简单的酚类如儿茶素、表儿茶素聚合形成原花青定, 同蛋白质相互作用形成的。

而二次混浊是在具体的生产过程中, 将冷冻苹果浓缩汁复原后又出现的混浊, 故称二次混浊, 是检测浓缩果汁稳定性的指标。具体是指按果汁工艺的要求, 将苹果浓缩汁在 -18°C , 冷冻 8~10 h, 稀释到 11.5°Brix, 然后加热煮沸, 冷却到室温后出现的混浊或沉淀。所以和后混浊是不同的, 但 2 种混浊都是果汁不稳定性体现, 故本实验遵循后混浊的研究思路研究了经二次混浊处理果汁的相关化学成分, 用于揭示所研究的苹果浓缩汁二次混浊的主要成分, 以期来控制二次混浊提供数据。

1 实验材料与方法

1.1 试 材

苹果浓缩汁: 由山东烟台北方安德利果汁股份有限公司提供。

1.2 试 剂

香草醛、正丁醇、盐酸、考马斯亮蓝 G-250、牛血

清蛋白(BSA), AR, 北京化学试剂公司; 乙酸乙酯、甲酸、甲醇, 液谱用, 北京化学试剂公司; 儿茶素、单宁酸、单宁, 生化试剂, Sigma 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 化学法测定酚类^[7]

总酚含量测定采用 PB 法, 黄烷醇类多酚含量的测定采用香草醛-盐酸法(Vanillin-HCl), 缩合单宁含量的测定采用正丁醇-盐酸法(Butanol-HCl)。

1.3.2 HPLC 法测定酚类

见参考文献[8]。

1.3.2.1 样品予处理方法

取 50 mL 的果汁, 加入 25 mL 乙酸乙酯于锥形瓶中, 摇床混合, 萃取 10 min, 分液漏斗分离, 再用 25 mL 的乙酸乙酯萃取 2 次, 取上清液混合, 在 -18°C 冷冻 2 h, 脱水, 用脱脂棉过滤, 然后旋转蒸发干燥 5~10 min, 用体积分数为 2% 甲酸的甲醇溶解蒸发物, 洗入 10 mL 容量瓶, 并用体积分数 2% 甲酸的甲醇定容到 10 mL, 上柱前用 0.2 μm 的膜过滤, 进样量选择 15 μL 。

1.3.2.2 酚类测定方法

双泵, 流速 1.0 mL/min, 柱温 $30\sim40^{\circ}\text{C}$, 监测波长 280 nm, 洗脱液 A 采用体积分数为 1% 甲酸双蒸水, 洗脱液 B 采用甲醇, $V(A):V(B) = 85:15\sim0:100$, 梯度洗脱 30 min。

1.3.3 可溶性蛋白质的测定

采用 Bradford 法^[9]。

1.3.4 定性实验

1.3.4.1 淀粉的定性检验

1 mL 碘液滴到盛在试管中的 10 mL 果汁上, 不混合, 观察界面颜色。兰色证明有淀粉残留。

1.3.4.2 果胶定性实验

第一作者: 博士, 副教授。

* 国家“十五”科技攻关计划资助项目(No. 2001BA501A)

收稿日期: 2006-09-05, 改回日期: 2007-03-15

2 体积的乙醇(含 1% HCl)与 1 体积的稀释到 11.5°Brix 的浓缩果汁混合,15min 后观察有胶体形成,证明果汁含果胶。

1.3.4.3 阿拉伯糖的定性检验

将浓缩果汁加热到 80℃,若加热后的浊度小于加热前的浊度,则证实有阿拉伯糖存在。

1.3.5 金属离子的测定

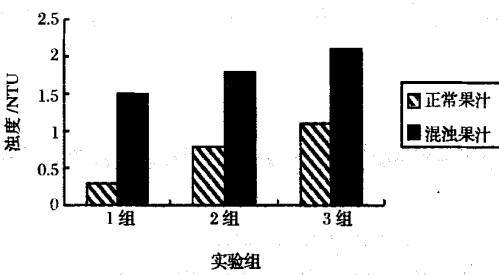
取 25mg 的苹果浓缩汁,加入质量分数为 70%高氯酸:浓 H₂SO₄:浓 HNO₃ 体积比=3.5:1.0:15 的氧化剂湿法消化 30min,然后用质量分数 1% H₂SO₄ 稀释,再用原子吸收光谱测定。

1.3.6 数据分析方法

采用 SPSS11.0 for Windows 软件处理。

2 结果与分析:

2.1 正常苹果浓缩汁和二次混浊苹果浓缩汁的浊度变化



(1 组,2000-08;2 组,2000-10;3 组,2001-01)

图 1 正常果汁和二次混浊苹果汁的浊度

本实验选择了无二次混浊的正常苹果浓缩汁和有二次混浊的果汁 2 种,每一种果汁稀释到 11.5°Brix 后,分别测定浊度,选择了不同生产日期的 6 个批次的果汁,同一生产时期生产的 2 种果汁作为一组,共做了 3 组,每一批次做 5 次平行。

对图 1 的数据表明,对于各组的 2 种果汁的浊度差异显著($t_1=1.5>0.374$ 、 $t_2=2.6>0.234$ 、 $t_3=3.2$

>0.193)。

正常苹果浓缩汁和有二次混浊的果汁,从最初的浊度上就可预测产生二次混浊的可能性。从本实验的数据看,有二次混浊现象的果汁浊度大于正常果汁。

2.2 正常苹果浓缩汁和二次混浊苹果浓缩汁的酚类含量

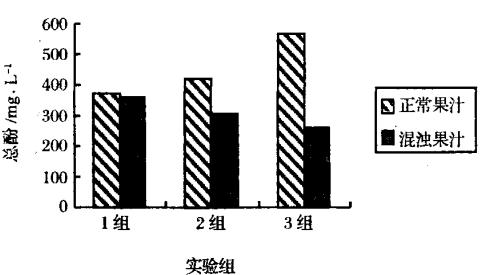


图 2 正常果汁和二次混浊果汁的总酚含量

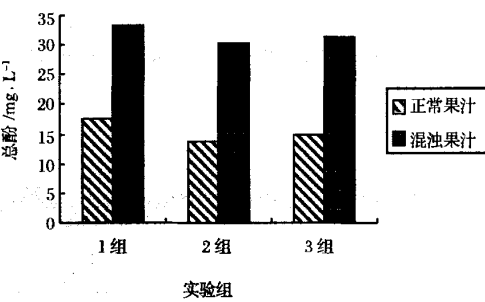


图 3 正常果汁和二次混浊的黄烷醇类酚含量

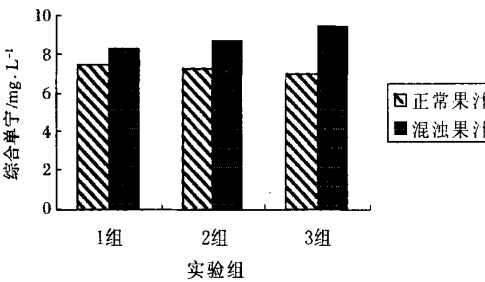


图 4 正常果汁和二次混浊果汁缩合单宁的含量(Butanol-HCl)

表 1 两种果汁小分子酚的含量 mg/L

	名 称						
	儿茶素	表儿茶素	绿原酸	阿魏酸	根皮苷	原花青定 B ₂	其他酚
混浊	0.04	2.91	112	0.4	4.84	8.05	2.3
正常	0.067	4.72	113	0.43	5.15	6.91	0.4

上述测定的数据均为浓缩果汁稀释到 11.5°Brix 后测定的数值。经过图 2 中的数据分析,3 个组次的 2 种果汁的总酚含量差异显著($t_1=6.538>0.011$ t_2

$=6.255>0.101$ 、 $t_3=2.678>0.228$),混浊果汁的总酚含量大于正常果汁;从图 3 可知,黄烷醇类酚含量混浊果汁大于正常果汁,差异显著($t_1=3.250>$

0.190、 $t_2=2.667>0.228$ 、 $t_3=2.810>0.218$);从图4显示混浊果汁的缩合单宁的含量大于正常果汁,差异显著($t_1=18.807>0.034$ 、 $t_2=36.239>0.017$ 、 $t_3=6.629>0.095$)。

无论啤酒、白酒还是果汁,造成混浊的原因都和酚类物质有关。但苹果中的酚类物质大体有4种,肉桂酸衍生物、黄烷类,黄烷醇及其糖苷、二氢查尔酮及其糖苷和缩合单宁。PB法测定的总酚包括了所有具氧化还原性的酚类,因此从图2的数据看,二次混浊果汁总酚量高于正常果汁。Vanillin-HCl法测定的酚类主要是黄烷醇类酚的单体和聚合体,如儿茶素、表儿茶素及其聚合的单宁类,儿茶素、表儿茶素属于黄烷醇类单体,它们与饮料的混浊有关^[10],尤其是聚合体。图3证实混浊果汁的此类酚含量大于正常果汁,但本方法不能区分单体和聚合体。Butanol-HCl法测定的酚类是缩合单宁含量,主要是儿茶素、表儿茶素的多聚体。单宁从化学结构上分为水解单宁和缩合单宁。缩合单宁是羟基黄烷类单体组成的缩合物,其不同的分子质量在水中的溶解度不同,有报道^[10]这是和混浊有直接关系的一类多酚。从本实验的结果看(见图4),混浊果汁的缩合单宁含量大于正常果汁。本实验HPLC法果汁于处理采用的乙酸乙酯萃取的酚类是小分子的酚,洗脱条件的选择是进一步分离酸性的酚类,所以测定的是小分子的酚类物质。从表1可见,混浊果汁内,表儿茶素,根皮苷酚含量小于正常果汁,而原花青定B₂和其他酚类的含量高于正常果汁。其他酚类是指未确定的化合物,相对出峰较迟,极性性较弱。有文献表明^[10],表儿茶素、原花青定B₂这些物质是形成混浊的物质。所以正常果汁在贮藏过程中也有发生混浊的可能性,当这些物质氧化或聚合到一定程度,就形成混浊或沉淀。

从上述酚类不同方法测定结果表明:各组混浊果汁的总酚、缩合单宁含量高于正常果汁,而小分子的酚类包括黄烷醇类单体酚类含量低于正常果汁。

2.3 正常苹果浓缩汁和二次混浊苹果浓缩汁的蛋白质含量

图5的结果表明,3个组次的混浊果汁的可溶性蛋白质含量大于正常果汁,差异显著($t_1=2.367>0.254$ 、 $t_2=2.464>0.245$ 、 $t_3=2.164>0.276$)。

2.4 正常苹果浓缩汁和二次混浊苹果浓缩汁的金属离子含量

金属离子在果汁中,一方面可催化酚类的氧化和聚合,另一方面可以和蛋白质或果胶形成复合物,形

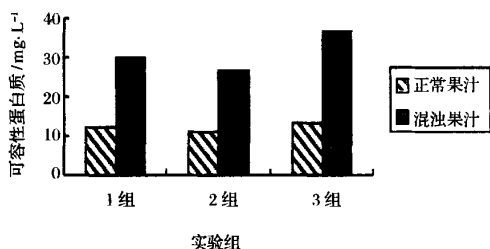


图5 两种果汁可溶性蛋白质含量((Bradford)成混浊或沉淀。从表2可见相对正常果汁,混浊果汁的金属离子K、Ca、Mg、Fe含量高。

表2 两种果汁金属离子的含量

	金属离子含量/mg·g ⁻¹	
	正常汁	混浊汁
K	6.05	6.30
Ca	0.28	0.31
Mg	0.22	0.25
Cu	0.0014	0.0015
Fe	0.013	0.16

2.5 两种果汁的碳水化合物定性检验结果

正常和二次混浊的果汁,经定性检验,均未发现淀粉、果胶和阿拉伯糖。

3 讨论

关于混浊物的研究,过去的方法是收集混浊物,进行化学成分分析^[4],随着果汁加工手段的进步,二次混浊果汁的混浊物很难收集,也增加了研究的难度,故本实验偏重于比较正常果汁和二次混浊果汁的不同的成分含量,用于推断二次混浊的主要成分。本实验的试材研究表明,二次混浊和果汁的酚类含量、可溶性蛋白质含量以及金属离子的含量有关,相应的二次混浊果汁的含量都显著高于正常果汁。

4 结论

(1) 二次混浊果汁总酚、黄烷醇类酚的聚合体即缩合单宁含量高于正常果汁,而小分子酚类含量低于正常果汁。

(2) 二次混浊果汁可溶性蛋白质含量高于正常果汁。

(3) 二次混浊果汁金属离子K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺含量高于正常果汁。

参考文献

- 1 Beveridge T. Haze and cloud in apple juices[J]. Critical

- Reviews in Food Science and Nutrition,1997,37:75~91
- 2 Neubert A M,Veldhuis,M K. Clouding and sedimentation in clarified apple juice[J]. Fruit Prod, 1944,23:324
- 3 Letzig E,Nurnberger H. The chemical composition of sediments from stored apple juice[J]. Nahrung, 1963,7:518~528
- 4 Johnson G,Donnelly B J,Johnson D K. The chemical nature and precursors of clarified apple juice sedimen[J]. J of Food Science,1968,33:254~257
- 5 Heatherbell D A . Haze and sediment formation from starch degradation products in apple wine and clarified apple juice[J]. Confructa,1976a, 21 (3): 36~42
- 6 Heatherbell,D A Haze and sediment formation in clarified apple juice and apple wine. I. the role of pectin and starch [J]. Food-Technology-in-New-Zeland,1976b, 11 (5) :9, 11
- 7 石 碧,狄 莹. 植物多酚[M]. 北京:科学技术出版社, 2001
- 8 张 欣. 苹果浓缩汁后混浊技术的研究[D]. 北京:中国农业大学,1999
- 9 汪家政. 蛋白质技术手册[M]. 北京:科学技术出版社, 2000
- 10 Spanos G A,Wrolstad R E. Heatherbell D A. Influence of processing and storage on the phenolic composition of apple juice[J]. J Agric Food Chem,1990,38:1 572~1 579

Analysis on the Main Components in Hazed Concentrated Apple Juice

Qi Jinghua¹, Cai Tongyi², Qu Kunsheng³, Yu Tongquan¹

1 (Beijing Key Laboratory of New Technology in Agricultural Application, Beijing 102206,China)

2 (College of Food Science, China Agricultural University,Beijing 100085,China)

3 (Anderli Juice Company in Shandong,Yantan 264100,China)

ABSTRACT Main components in hazed concentrated apple juice were analyzed and compared with the normal juice. The main conclusions were as follow: The contents of total phenolic compounds, condensed tannins, soluble protein and metal iron such as K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} in the hazed juice were higher than that in the normal juice, while the contents of small molecular phenolic compounds were lower.

Key words apple, concentrated juice, haze

行
业
动
态

我国饮料酒经济指标创新高

2006年,我国酿酒业保持了健康、稳定的快速发展,通过产品结构、增长方式的调整和转变,各项经济指标在2005年大幅增长的基础上又创历史新高。2006年1~12月份,我国规模以上企业饮料酒总产量为4571.17万千升(不含果露酒),同比增长19.59%。其中啤酒3515.15万千升,累计增长14.70%;白酒397.08万千升,累计增长18.20%;葡萄酒49.51万千升,累计增长18.10%;黄酒63.81万千升,累计增长236.18%;酒精545.62万千升,累计增长44.10%。规模以上企业销售收入2295.01亿元,同比增长28.16%;实现利润180.03亿元,上缴税金317.12亿元,利税合计497.15亿元,同比增长24.04%。

经济指标再创历史新高,得益于酿酒业积极调整、优化产品结构,转变增长方式。产品结构调整的成效在白酒业和名白酒企业尤其明显。比如,全国白酒行业规模以上企业产量实现18.20%的增长,但销售收入和利润分别增长31.08%和34.20%。其中五粮液集团产量同比下降26.84%,但销售收入增长28.09%;茅台集团产量虽然没有大幅增长,但利润达到25.33亿元,同比增长近6亿元,销售收入增长28%;剑南春集团产量仅增长12.35%,销售收入增幅却达43.47%;汾酒集团全年利润增幅达83%,远远超过了6.31%的产量增幅。这些企业在掌握消费心理、捕捉市场需求、优化产品结构、注重营销方式、开发区域市场、生产行销对路的产品等方面更加成熟和理性。

啤酒行业克服能源紧张和国产大麦涨价等不利因素,仍达到了25.79%的利润增长率,比其产量增幅高出十几个百分点。尽管近年来能源价格持续提升,但啤酒企业通过加强管理,降低资源消耗,其单位产品综合能耗逐年下降,制造成本降低,这种趋势越来越明显。2006年进口啤酒大麦约占大麦原料总用量的55%,其全年平均价格与2005年相比有所降低,抵消了国产大麦涨价的不利。随着营销工作的加强以及营销渠道的日渐完善,2006年啤酒业的销售费用比上年降低了1.8%。转变增长方式、深挖潜能使啤酒业各项指标持续攀升,产量更是连续5年居世界首位。

我国酿酒行业是最早由计划经济向市场经济转变的行业之一,新旧体制的改革和行政管理职能的转变,使酿酒行业发生了重大变化。经过十多年的探索,其生产准入体系、流通准入体系正在逐步形成,酒类生产标准化体系、产品质量认证认可体系也在建立、健全,新的酒类管理体系将引领行业健康稳定持续发展。