

细胞壁多糖对真空冷冻干燥再造型苹果脆片质构的影响

杜茜茜^{1,2}, 易建勇², 毕金峰^{2*}, 马有川², 赵圆圆²

(¹ 大连工业大学食品学院 辽宁大连 116034

² 中国农业科学院农产品加工研究所 农业农村部农产品加工综合性重点实验室 北京 100193)

摘要 细胞壁多糖作为果蔬干物质的主要成分,是决定干制果蔬质构形成的物质基础。为探究植物细胞壁多糖物质对真空冷冻干燥再造型苹果脆片质构的影响,采用分步提取法获得苹果细胞壁的不同多糖组分,即醇不溶性物质(AIR)、可溶性膳食纤维(SDF)和不溶性膳食纤维(IDF),通过调节这3种细胞壁多糖组分在苹果脆片中的相对含量,探讨其对苹果脆片质构的影响。结果表明,添加细胞壁多糖组分使脆片硬度提高0.56%~214.13%,脆度下降21.67%~65.14%,其中,同时添加2%IDF和2%SDF(2I-2S)使得脆片的硬度提高214.13%,脆度降低52.89%。添加细胞壁多糖可显著提高脆片的玻璃化转变温度,降低吸湿性和振荡破损率。相比其它两种多糖,添加SDF组分的脆片具有疏松多孔的网状结构。结论:细胞壁多糖组分是调控真空冷冻干燥再造型苹果脆片质构形成的重要因素。

关键词 真空冷冻干燥苹果脆片; 细胞壁多糖; 玻璃化转变温度; 质构; 多孔结构

文章编号 1009-7848(2022)01-0144-11 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.01.016

水果和蔬菜富含多种营养成分和活性物质,它们是维持人体膳食平衡、增强机体免疫力的重要食品成分。苹果中富含大量的膳食纤维、多酚、维生素等,苹果脆片作为一种新型健康零食,具有营养丰富、口感酥脆、方便即食、易于储运等优势,近年来市场发展迅速^[1-2]。真空冷冻干燥利用真空状态下水分的升华达到物料干燥,可最大限度保持果蔬脆片的营养物质和天然风味,是目前制备果蔬脆片的重要干燥方式^[3-5]。

质构特征是果蔬脆片的核心感官品质,决定其酥脆口感,显著影响消费者的感官接受度。真空冷冻干燥过程中冰晶在原位直接升华,水分脱除后细胞壁物质保留组织的刚性框架,形成均匀的多孔结构,孔的大小和孔壁的物质组成是物料质构和口感的形成基础^[6-7]。然而,果蔬原料在打浆、破碎和再造型等加工过程中细胞破裂并发生汁液重组,失去基质间的胶黏状态,导致冻干果肉表现出硬度低和易碎的产品特征^[8-9]。此外,冻干食品在低水分含量下属于高度无定形结构,易吸湿增塑,

从稳定的玻璃态过渡到不稳定的橡胶态,这种相变直接与变质反应速率的增加和结构崩溃有关^[10]。为避免食品的刚性损失和质地的劣化变软,蛋白质、抗性淀粉、糖类等生物聚合物与果浆重组被用来改变冻干果蔬干物质组成,提高共混物体系的玻璃化转变温度,发挥结构支撑作用,降低产品的吸湿性,提高贮藏稳定性^[11-12]。细胞壁多糖物质是构成冻干果蔬刚性结构的基本组成成分,形成不同的交联网络结构,影响冻干后脆片产品的力学特性和吸湿特性^[13]。调控冻干果蔬脆片干物质组成及其相互聚集作用,是改善脆片质地的有效方法。目前,基于小分子糖渗透和聚合物添加对质构的影响较为明晰^[11,14],而以细胞壁多糖作为研究的物质基础,在果蔬脆片质构形成中的影响,特别是细胞壁物质不同组分对质构的贡献有待进一步探讨。

本研究采用分步提取法,分别获得苹果细胞壁的醇不溶性物质、不溶性膳食纤维和可溶性膳食纤维多糖组分,通过调节这3种细胞壁多糖组分在再造型苹果脆片中的相对含量,探究这些组分及其与金属离子相互作用在质构形成中的作用,以及细胞壁物质基础对冻干再造型苹果脆片微观结构和吸湿特性的影响。

收稿日期: 2021-01-03

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目(2016YFD0400700,2016YFD0400704)

作者简介: 杜茜茜(1995—),女,硕士生

通信作者: 毕金峰 E-mail: bjfcaas@126.com

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

富士苹果 (*Malus domestica*), 幸福荣耀 (北京) 超市有限公司, 选择成熟度一致, 大小均一, 无机械损伤和病虫害的苹果为试验原料。

GalA·H₂O、3-苯基苯酚、三氟乙酸, Sigma-Aldrich 公司; 其它试剂均为国产分析纯级。

1.2 仪器与设备

ZX-015YTHG 高温热泵烘干机, 东莞市正旭新能源设备科技有限公司; SB25-12DTn 超声波清洗机, 宁波新芝生物科技股份有限公司; ICS-3000 离子色谱仪, 美国戴安公司; UV-1800 紫外分光光度计, 日本岛津公司; CL50 蔬菜水果处理机, 法国 Robot Couple 公司; MCKZ-JD6 电器两用蒸饭柜, 滨州市美厨厨业有限公司; ULT1386-3-V41 超低温冰箱 (-80 °C), 赛默飞科技有限公司; LG-1.0 真空冷冻干燥机, 沈阳航天新阳速冻设备制造有限公司; VolScan Profiler 300 食品体积测定仪、TA-HD plus 物性测试仪, 英国 Stable Micro System 公司; P14F0114 动态水分吸附仪, 英国 SMS 公司; DSC 8000 差示量热扫描仪, 美国 PE 公司; SU8010 电子扫描显微镜, 日本日立公司; YC-80 旋转混匀仪, 杭州米欧仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 细胞壁多糖组分的分级提取 醇不溶性物质 (Alcohol-insoluble residue, AIR) 的制备参照 Peng 等^[5]的方法并稍作修改: 苹果去皮、去核后切成厚 2 mm 的薄片, 用高温热泵烘干机在 60 °C 下干燥至恒重, 干燥苹果片制成粉末后与 6 倍体积 95% 乙醇溶液混合后均质, 悬浮液抽滤, 残余物用 95% 乙醇洗涤 2 次并抽滤, 得到白色粉末状固体, 烘干至恒重得到 AIR 干物质。

可溶性膳食纤维 (Soluble dietary fiber, SDF) 和不溶性膳食纤维 (Insoluble dietary fiber, IDF) 的制备参照 Wang 等^[6]的方法并稍作修改: 将得到的细胞壁物质 AIR 与稀盐酸溶液 (固液比=1:40) 混合, 调节溶液 pH 值至 2.0, 70 °C 水浴超声条件下浸提 2 h, 趁热抽滤, 得到的滤饼用热水洗涤至中性条件, 冻干至恒重得到 IDF。合并滤液和洗涤热水, 用旋转蒸发仪浓缩液体, 冻干至恒重得到 SDF。

1.3.2 样品制备 富士苹果用蔬菜水果处理机切成厚度为 2 mm 的薄片, 蒸汽热烫 120 s 并打成匀浆, 加入不同细胞壁多糖组分后用分散机混合均匀, 将苹果浆倒入长宽高为 2 cm×2 cm×1.4 cm 的硅胶模具中。细胞壁多糖组分的添加方法见表 1。

表 1 真空冷冻干燥再造型苹果脆片的配方和添加物质量分数

Table 1 The formula and additive mass fraction of vacuum freeze-dried restructured apple chips

样品	AIR/ %	IDF/ %	SDF/ %	CaCl ₂ / %	果浆/ %
对照组					100
1AIR	1				
2AIR	2				
4AIR	4				
1IDF		1			
2IDF		2			
4IDF		4			
2I-0.5S		2	0.5		
2I-1S		2	1		
2I-2S		2	2		
2S-0Ca			2	0	
2S-0.5Ca			2	0.5	
2S-1Ca			2	1	

注: 细胞壁多糖组分及钙离子的添加量以果浆的质量分数计 (%)。

1.3.3 真空冷冻干燥 完成入模的苹果浆在 -80 °C 冰箱预冻 24 h 后真空冷冻干燥。冷阱温度为 -40 °C, 真空度为 60 Pa, 一次干燥隔板温度为 25 °C, 二次干燥隔板温度为 60 °C。物料干燥至水分含量低于 4%, 并置于干燥器中均湿 48 h 后测定各项指标。

1.3.4 半乳糖糖醛酸含量和中性糖组成测定 细胞壁多糖组分的糖醛酸含量参照 Peng 等^[5]的方法, 采用分光光度法, 以 GalA·H₂O 作为标准物质测定。

细胞壁多糖组分的中性糖测定参照曹风等^[7]的方法并稍作修改: 称取约 10 mg 样品于水解管中, 加入 4 mol/L 的三氟乙酸 4 mL, 每个样品充氮 1 min, 于 120 °C 烘箱内水解 1.5 h, 冷却后氮吹至干, 用超纯水复溶, 并定容至 10 mL, 稀释至合适

浓度,过 0.2 μm 滤膜后进样。分析柱为 CarboPac PA20,流动相 A 为超纯水,流动相 B、C 分别为 0.25 mol/L 氢氧化钠和 1 mol/L 醋酸钠,流速 0.5 mL/min,进样体积 10 μL ,柱温 35 $^{\circ}\text{C}$,检测器为脉冲安培检测器。

1.3.5 表观密度的测定 冻干样品用天平精确称量其质量 M ,之后放入食品体积测定仪中测得其体积 V ,测量重复 6 次后取平均值。表观密度按公式(1)计算。

$$\rho_a = \frac{M}{V} \quad (1)$$

式中, ρ_a ——样品的表观密度(g/cm^3); M ——样品质量(g); V ——样品体积(cm^3)。

1.3.6 硬脆度 参考 Peng 等^[15]的方法,硬脆度测定采用 TA. HD plus 物性测试仪。采用 P / 0.25S 球形探头,设置测试条件为:前期测试速度 2.0 mm/s,检测中速度 1.0 mm/s,后期检测速度 2.0 mm/s,触发力和穿透距离分别为 10 g 和 30.0 mm。其中,果蔬脆片硬度采用测试过程中力的最大峰值表示(单位:g);脆性采用测试过程中峰的个数表示(单位:个)。每个处理做 10 次平行,去除最大值和最小值后取平均值。

1.3.7 状态图 水分吸附测定采用宋慧慧等^[18]的方法并稍作修改:称量样品(20~30 mg)置于动态水分吸附仪中,放置在温度 25 $^{\circ}\text{C}$,氮气流速 200 sccm、相对湿度(Relative humidity, RH)0%的环境下,干燥至质量恒重。环境 RH 以 10%增量自 0%升至 90%,设置每一阶段的 dm/dt 值(m ——样品质量,mg; t ——时间,min)为 0.005%/m,此时质量几乎不随时间而变化,样品达到吸湿平衡【此时环境相对湿度可以视为样品的水分活度(a_w),质量变化即为样品的水分含量(W_e)】,设定自动记录样品质量时间间隔为 1 min。以水分活度为横坐标,以不同水分活度下平衡水分含量为纵坐标,绘制吸附等温线。

称取 6.0 mg 苹果粉末于铝盘中,敞口放置在使用凡士林密封的盛有饱和盐溶液(LiCl, CH_3COOK , MgCl_2 , K_2CO_3 , NaBr)的扩散皿中,室温下对应 RH 的范围在 11.3%~57.6%之间,48 h 后取出铝盘,加盖密封,随即用于玻璃化转变温度的测定。

样品的玻璃化转变温度(Glass transition temperature, T_g)采用差示量热扫描仪进行测定^[19];试验中一个空铝盘被用作参照,取吸附平衡 48 h 后的苹果粉末进行 T_g 测定,仪器扫描程序为:以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从 30 $^{\circ}\text{C}$ 冷却到 -70 $^{\circ}\text{C}$,平衡 5 min,同样的速度加热到 100 $^{\circ}\text{C}$ 。采用仪器自带软件分析热流密度曲线,得到初始点、中点及终点的玻璃化转变温度,取其中点处的温度作为玻璃化转变温度 T_g 。

1.3.8 模型拟合 为了预测样品的水分吸附行为,采用 BET 模型(式 2)对吸附曲线进行拟合,样品的 T_g 在水分活度 0.113~0.576 之间进行测定^[20]。

$$\frac{a_w}{(1-a_w)W_e} = \frac{1}{W_0C} + \frac{C-1}{W_0C} \times a_w \quad (2)$$

式中, a_w ——水分活度; W_e ——平衡时的干基含水率(g 水/ g 干基); W_0 ——单层水分吸附值(g 水/ g 干基); C ——吸附热相关的能量常数。

为了预测玻璃化转变温度与水分活度之间的关系,利用公式(3)进行线性拟合^[21]。

$$T_g = Y a_w + Z \quad (3)$$

式中, Y 和 Z ——拟合模型的常数; T_g ——发生玻璃化转变的中间温度($^{\circ}\text{C}$)。

1.3.9 微观结构 参考 Yi 等^[22]的方法切取苹果片断面进行微观结构分析,取苹果脆片断面粘在样品台的导电胶上,喷金处理,再利用扫描电子显微镜在 40 倍下拍照、分析。

1.3.10 振荡破碎率 破碎试验在旋转混匀仪上进行,角设定范围为 0 $^{\circ}$,转速设定为 15 r/min。冻干的苹果脆片放置在一个高 143 mm、口径 67 mm 的铝盖直筒瓶中,并将两个直筒瓶固定在旋转面板的左右两侧,仪器旋转时随之做圆周运动,每隔 10 min 称量一次产生碎屑的质量,总振荡破碎时间为 60 min。振荡结束后按公式(4)计算振荡破碎率^[23]。

$$P(\%) = \frac{M_t}{M} \times 100 \quad (4)$$

式中, P ——碎屑百分比; M ——初始苹果脆块的质量(g); M_t —— t 时刻碎屑的质量(g)。

1.3.11 统计分析 结果的显著性检验使用方差分析(ANOVA)和Duncan 多范围检验,显著性为 95%,使用 Origin 9.0 进行数据的绘图及拟合分析。

2 结果与分析

2.1 细胞壁多糖组分的结构表征

细胞壁多糖组分 AIR、IDF 和 SDF 的中性糖和糖醛酸的物质的量比例如表 2 所示。其中, SDF 组分糖醛酸的物质的量百分比最高, 达到 53.32%, 同时其半乳糖和鼠李糖含量丰富, 说明水溶性果胶是构成 SDF 的主要组分。此外, SDF 中含有较多的葡萄糖, 表明苹果原料中可能存在一定含量的淀粉^[24]。

IDF 组分木糖、葡萄糖、阿拉伯糖等中性糖物质的量比明显高于 SDF 组分, 说明 IDF 中包含较多木葡聚糖(Xyloglucan)、葡萄糖醛酸阿拉伯糖基木聚糖(Glucuronoarabinoxylan)等半纤维素, 以及纤维素组分。IDF 的糖醛酸含量高达 47.49%, 加上较高含量的阿拉伯糖、半乳糖、鼠李糖, 表明 IDF 中仍存在较多富含 RG-I 支链结构的果胶组分, 这些果胶与纤维素和半纤维素紧密结合而难溶于

水^[15,25]。

AIR 组分占到苹果干物质的 11.70% (数据未列出), 其中包含 IDF 和 SDF 组分, 因此, 其糖醛酸和中性糖物质的量比是两者的综合体现。综合分析 AIR、SDF 和 IDF 三者的单糖组分, IDF 和 SDF 中均富含果胶组分, 可通过计算果胶结构单糖比例(R1、R2、R3)分析其分子线性度信息^[26]。由表 2 可知, SDF 的糖比例 1 为 IDF 的 5.54 倍, 表明 SDF 中果胶的半乳糖醛酸聚糖(HG)结构单元远高于 IDF。此外, IDF 的糖比例 2 和糖比例 3 分别为 SDF 的 2 倍和 1.76 倍, 表明不溶性纤维中所含的果胶具有更多的支链结构, 且支链包含较多阿拉伯聚糖和半乳聚糖侧链, 这与 SDF 中含有更多的 HG 单元一致。IDF 和 SDF 在内部多糖组分及其结构上的差异, 是造成两者对质构影响差异的基础。

表 2 细胞壁多糖组分的成分分析

Table 2 Composition analysis of cell wall polysaccharide fraction

成分		AIR	IDF	SDF
单糖组分	岩藻糖	0.61 ± 0.02	2.50 ± 0.11	0.07 ± 0.01
	鼠李糖	1.06 ± 0.09	3.96 ± 0.16	1.88 ± 0.06
	阿拉伯糖	4.23 ± 0.14	12.14 ± 0.29	0.90 ± 0.22
	半乳糖	2.98 ± 0.01	10.34 ± 0.22	5.17 ± 0.06
	葡萄糖	49.98 ± 2.02	9.44 ± 2.04	37.92 ± 0.09
	木糖	4.00 ± 0.17	14.13 ± 0.17	0.75 ± 0.02
	糖醛酸	37.15 ± 1.59	47.49 ± 1.10	53.32 ± 0.32
糖比例	R1	-	1.10	6.09
	R2	-	0.08	0.04
	R3	-	5.68	3.23

注: AIR 为醇不溶性组分; IDF 为不溶性膳食纤维; SDF 为可溶性膳食纤维; 单糖和半乳糖醛酸含量数据显示为单糖的物质的量百分比; 糖比例按如下公式计算: $R1 = \text{GalA}/\text{Fuc} + \text{Rha} + \text{Gal} + \text{Xyl}$, $R2 = \text{Rha}/\text{GalA}$, $R3 = (\text{Ara} + \text{Gal})/\text{Rha}$, 其中 GalA、Fuc、Rha、Gal、Xyl、Ara 分别代表半乳糖醛酸、岩藻糖、鼠李糖、半乳糖、木糖和阿拉伯糖。

2.2 细胞壁多糖组分对苹果脆片表观密度的影响

不同细胞壁多糖添加量的苹果脆片的表观密度如图 1 所示。表观密度通过计算物料的质量体积比得到, 其中体积包含了物料体积和开口、闭口孔隙体积, 在一定程度上反应了多孔物体的紧实度和多孔性。从图 1 可知, 随着 AIR、IDF 和 SDF

组分的添加, 所有处理组脆片的表观密度较对照组均呈现上升趋势, 可能是由于细胞壁多糖组分的加入一方面增大了单位体积内样品的干物质含量, 另一方面未显著增加果浆的体积, 由此冻干后物料的密度显著提高。添加 AIR、IDF 和 SDF 组分苹果脆片的密度均随添加量的增加而增加, 而添加可溶性膳食纤维和钙离子(S-Ca)组的脆片密度

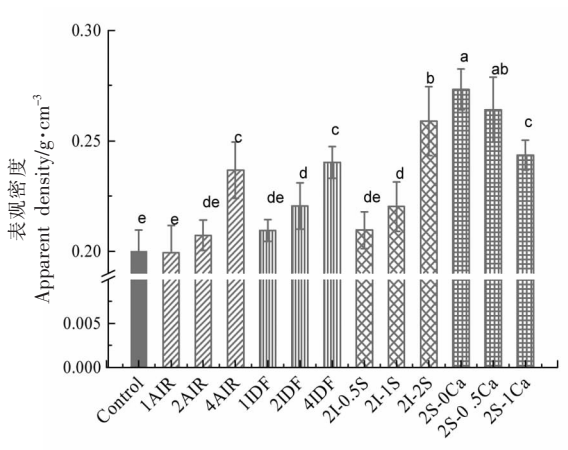


图1 细胞壁多糖组分对真空冷冻干燥再造型苹果脆片表观密度的影响

Fig.1 Effects of different cell wall polysaccharide fraction on the apparent density of vacuum freeze-dried restructured apple chips

虽然都高于对照组,但密度却随着钙离子浓度的增加呈下降趋势,这可能是由于体系中果胶与钙离子相互作用的空间结构受到钙离子浓度的影响,钙离子浓度过高时,不利于蓬松的网络结构的形成^[27]。

2.3 细胞壁多糖对苹果脆片质构的影响

细胞壁多糖组分对苹果脆片硬脆度的影响如图2所示。AIR、IDF和SDF添加后脆片硬度提高了0.56%~214.13%,在相同浓度下它们对硬度的提升作用为I-S>IDF>AIR顺序。其中,同时添加

2%IDF和2%SDF(2I-2S)对脆片质构的影响最为显著,硬度增加214.13%。不同程度硬度的增加与3种细胞壁多糖的结构差异有很大关系,纤维素分子质量大,易于结晶而形成微纤维,是细胞壁刚性的主要贡献者,由此也可能对脆片硬度有显著影响,果胶在天然细胞壁中通过将纤维素、半纤维素胶粘,起到维系细胞整体性以及提供黏弹性的作用,其支链的阿拉伯糖和半乳糖等也可与半纤维素、纤维素共价结合,形成的交联网络在受到剪切力时,缠结不易被破坏^[8]。此外,细胞壁多糖与其它组分(蛋白质、淀粉、酚类)的相互作用也贡献了基质抵抗外界机械压力的能力^[28]。研究表明,果胶多糖水平的增加与连接区数量的增加直接相关,HG主链中离解的羧基(-COOH)可通过钙离子等二价阳离子相互交联,“蛋壳”模型是描述这种结合的经典模型^[12]。同时可以看出,S-Ca处理组中钙离子质量分数的升高降低了脆片硬度的增加,钙离子质量分数为0.5%和1%时,苹果脆片的硬度值急剧下降。钙离子的质量分数较低时,可显著提升复合物的胶凝性、内聚性和黏弹性,然而高钙离子浓度则不利于上述作用,导致脆片硬度值显著降低^[27]。

脆片崩解过程中峰的个数反映脆度。与对照组相比,添加细胞壁多糖后脆片的脆度下降了21.67%~65.14%。AIR处理组的脆度值随添加量的升高呈增加趋势,可能是高添加量条件下,体系密

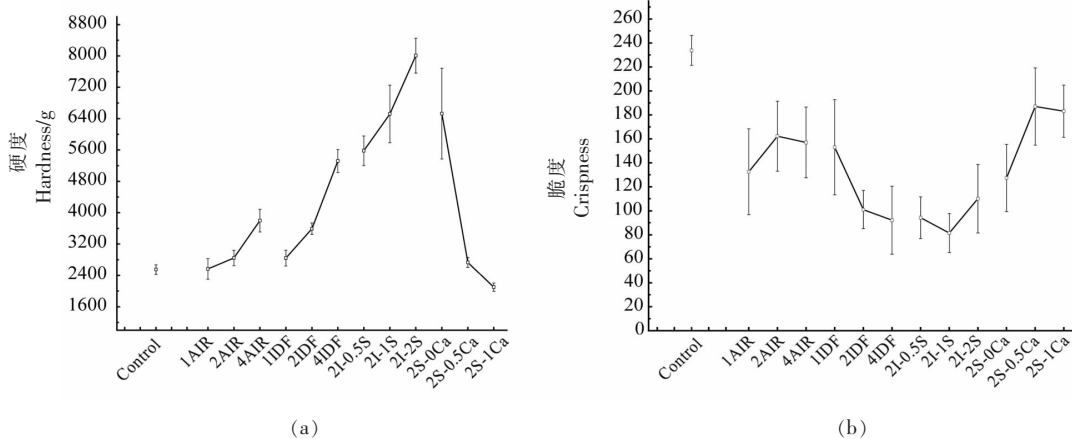


图2 细胞壁多糖组分对真空冷冻干燥再造型苹果脆片质构特性的影响

Fig.2 Effects of different cell wall polysaccharide fraction on the texture characteristics of vacuum freeze-dried restructured apple chips

度增加,使得物性测试仪探测到更多的断裂峰。当添加 4% 的不溶性膳食纤维 (4IDF) 或同时添加 IDF 和 SDF(I-S) 时,脆片脆度值最低。研究表明,果胶的存在有利于果蔬脆片多孔结构的形成,这得益于果胶在基质中与其它多糖组分的结合作用和其自身的黏弹性^[29],此外,钙离子在低浓度下可与果胶形成良好的连续型凝胶体系结构,高浓度时则转变为颗粒型结构^[27],导致更多崩解峰的孔隙可被物性测试仪探头检测到,体现为脆度的升高。

2.4 状态图分析

状态图描述了固体食品不同相和水分含量在

水分活度基础上的函数关系图,当食品在不同温度和水状态下加工或存放时,它可以用来表示食品的质量稳定性^[30]。通过状态图,可以获得不同水分下材料的相变和关键控制点,已经被广泛应用于干制果蔬食品加工品质及其贮藏稳定性评估^[10,31]。

图 3 为添加不同细胞壁多糖组分后苹果脆片的状态图,图中拟合的 BET 吸附曲线用来预测水分含量和水分活度之间的关系。根据 Brunauer^[32]对固体基质吸附种类的分类,可以将所有样品的吸附曲线定义为 III 型典型曲线,这可由表 3 中 BET 参数 C 值 (0.155–0.654) < 2 确定,与在其它

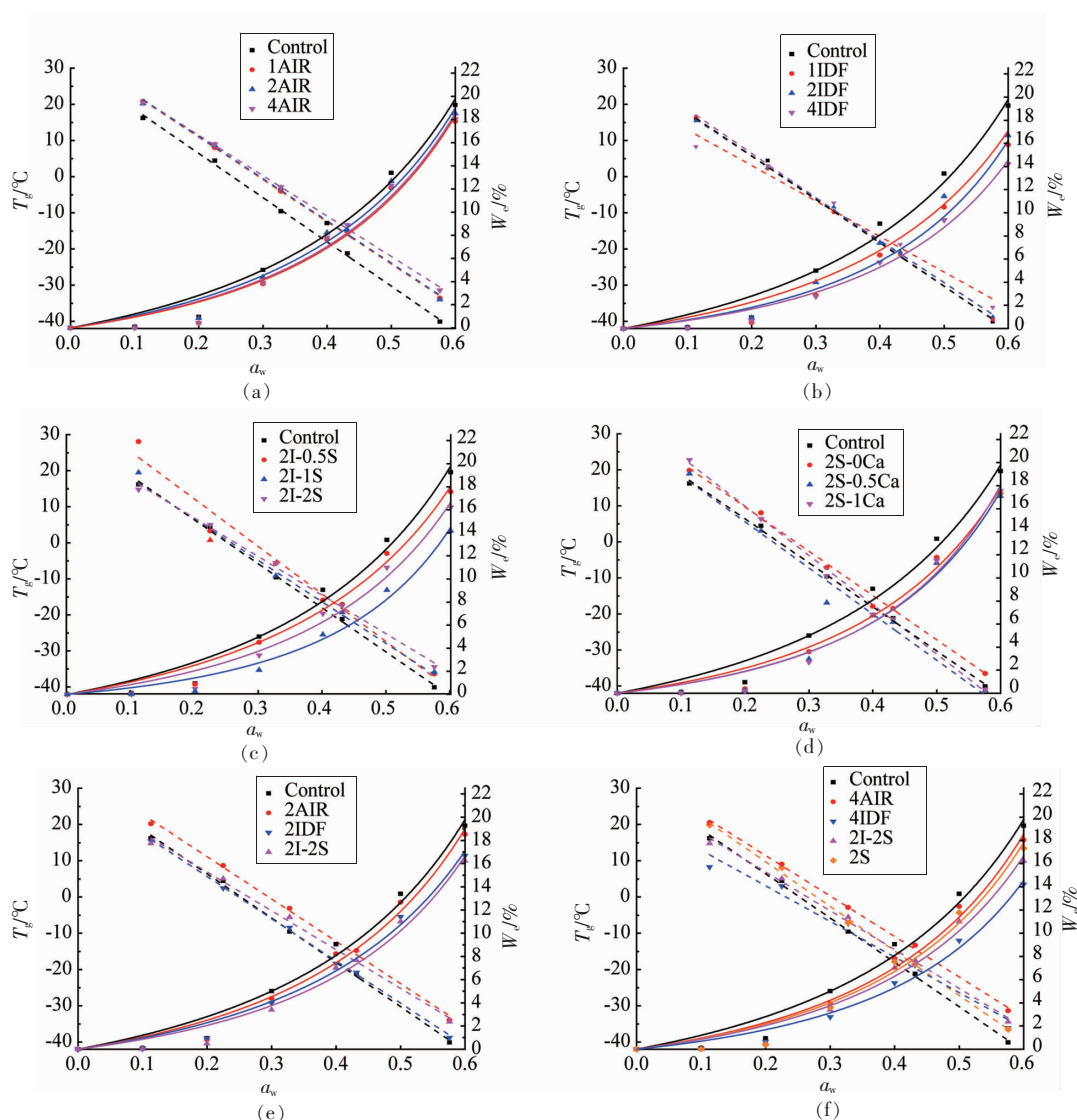


图 3 细胞壁多糖组分对真空冷冻干燥苹果脆片水分含量-水分活度- T_g 相关关系的影响

Fig.3 Effects of different cell wall polysaccharide fraction on the relationships between water content -water activity - T_g of vacuum freeze-dried apple chips

水果中观察到的结果一致。在恒定温度下,添加细胞壁多糖组分在整个 a_w 为 0.113~0.576 范围内均降低了苹果脆片的吸湿性,且与添加的细胞壁多糖组分的含量相关。AIR 不同添加量对脆片吸湿性的影响差异不显著, IDF 和 I-S 组分可显著降低脆片的水分吸附能力,且 4IDF 处理组吸湿性的降幅超过 2I-2S 组。其中原因一方面可能与样品中强疏水性 IDF 组分的相对含量有关,另一方面,可能是 4IDF 处理组中较低的表现密度对应脆片较低的比表面积,限制了水分结合位点的数量,导致水分吸附能力降低^[33]。

玻璃化转变温度涉及食品在“玻璃态”与“橡胶态”之间的转变,当 T_g 低于环境温度则不利于食品的贮藏,容易导致食品质量下降,例如:氧化变质、营养物质降解、结构塌陷等^[21]。由图 3 可知,

随着水分活度的增加,苹果脆片的 T_g 线性下降,这归因于水分的迁移和增塑作用,增大了聚合物的自由体积^[33-34],同等水分活度下,细胞壁多糖组分的添加,提高了脆片的 T_g 。AIR 添加后脆片 T_g 显著升高,且添加量越大温度越高。IDF 和 I-S 处理的样品与对照组相比, T_g 在低水分活度时较低,在高水分活度时升高优势明显。细胞壁多糖添加后脆片 T_g 升高,一方面与多糖作为生物大分子具有较高的 T_g 有关,另一方面,添加这些大分子后形成的分子间作用力降低了体系的流动性,宏观上体现为 T_g 的升高。钙离子添加在高水分活度状态时降低了样品的 T_g ,而已有文献表明,钙离子与基质内成分发生相互作用强化了网络结构,降低了体系中物质的流动性,通过抗塑化作用提高了体系的玻璃化转变温度^[35]。

表 3 真空冷冻干燥再造型苹果脆片水分含量-水分活度- T_g 数据拟合的 BET (W_0, C) 和线性 $T_g(Y, Z)$ 模型的参数
Table 3 Parameters of BET (W_0, C) and linear (Y, Z) models fitted to water content -water activity- T_g data of vacuum freeze-dried restructured apple chips

样品	BET(W_0, C)			$T_g(Y, Z)$		
	W_0	C	R^2	Y	Z	R^2
对照组	15.988	0.654	0.977	-116.786	34.261	0.998
1AIR	19.141	0.414	0.975	-111.636	33.762	0.998
2AIR	17.280	0.524	0.979	-116.749	34.477	0.996
4AIR	18.768	0.436	0.975	-122.247	30.866	0.998
1IDF	21.043	0.298	0.980	-116.543	28.984	0.999
2IDF	15.156	0.548	0.982	-98.176	22.709	0.971
4IDF	17.250	0.339	0.985	-122.247	30.866	0.998
2I-0.5S	14.788	0.636	0.977	-131.839	38.562	0.968
2I-1S	17.219	0.421	0.967	-115.263	29.738	0.985
2I-2S	30.758	0.155	0.980	-107.086	28.328	0.995
2S-0Ca	18.627	0.413	0.974	-122.873	34.276	0.997
2S-0.5Ca	29.906	0.212	0.975	-128.049	31.193	0.971
2S-1Ca	25.141	0.258	0.976	-136.864	37.304	0.997

注: R^2 为方程的确定系数,检验拟合优度。

2.5 微观结构分析

添加不同细胞壁多糖组分的再造型苹果脆片的微观结构如图 4 所示。再造型苹果脆片(Control)呈现不规则的疏松组织结构,在添加了 AIR 和 IDF 的处理组中也观察到了类似的微观结构,包括不规则的孔隙结构和堆积方式等,这可能是由于纤维素类多糖仅具有较弱的缠结作用^[36]。随

着多糖含量增加,可观察到有效视野范围内干物质密度随之增加,这与图 1 中苹果脆片的表观密度一致。图像表明,同时添加 IDF 和 SDF 以及 SDF 单独存在时,能观察到典型的蜂窝状多孔结构(图 4 中 2I-1S、2I-2S、2S-0Ca 中方框部位所示),这种结构接近于果蔬直接冻干形成的均匀的蜂窝状多孔结构(Control-FD),说明 SDF 是形成

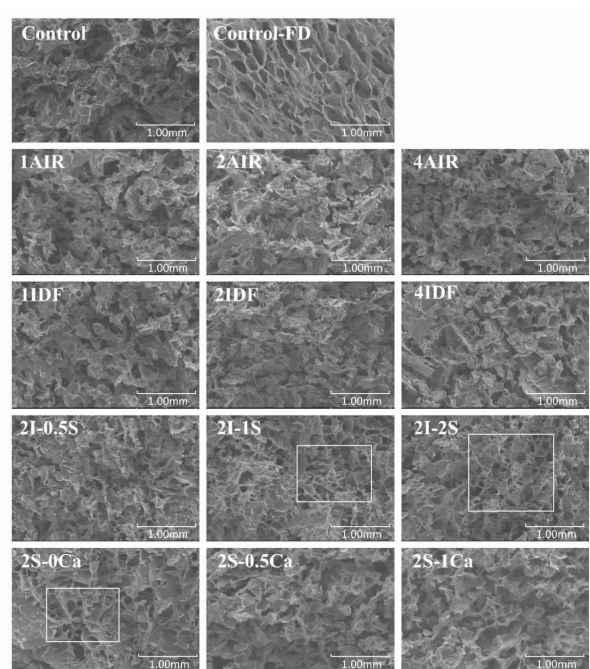


图 4 细胞壁多糖组分对真空冷冻干燥再造型苹果脆片微观结构的影响

Fig.4 Effects of cell wall polysaccharide fraction on the microstructure of vacuum freeze-dried restructured apple chips

蜂窝状多孔结构必不可少的物质基础。随着 SDF 含量的增加,孔的排列更加有序、均匀,各细胞室之间的边界变得清晰,这也是产品结构更脆的原因(图 2),这可能是由于细胞壁多糖组分中的果胶与纤维度之间形成稳定的分子间缔合结构,充当分子间交联位点以形成凝胶网络,冻干脱除水后,形成多孔结构框架所致^[37]。

2.6 振荡破碎率

添加不同细胞壁多糖组分对真空冷冻干燥再造型苹果脆片振荡破碎率的影响如图 5 所示。较高的脆度使得果蔬脆片在运输过程中容易破碎,感官品质和商品价值降低^[38]。通过制造持续、均匀的振荡,模拟产品运输过程造成的物理崩解,可比较不同样品组的振荡破损率。由图 5 可知,添加 AIR、IDF、SDF 和 2S-0Ca 组均显著降低了样品的破碎率,这与细胞壁多糖脆度下降一致。同时添加 2%SDF 和 1%钙离子(2S-1Ca)时,样品易碎程度超过对照组(44.37%),达到 49.50%,表明添加 SDF 和钙离子在降低脆度(图 2)的同时增加了由

振荡引发的破损率。整体来看,破碎率的变化趋势与苹果脆片的硬度变化呈负相关,而与脆度变化呈正相关(图 2)。

2.7 外观

添加不同细胞壁多糖组分的真空冷冻干燥再造型苹果脆片外观如图 6 所示。由图 6 可知,添加细胞壁多糖组分对冻干苹果脆片的色泽没有带来肉眼可见的变化,所有处理组样品与对照组表面颜色相近。有意思的是,添加多糖组分的 2I-1S、2I-2S 及 2I-0Ca 处理组的苹果脆片表面出现明显

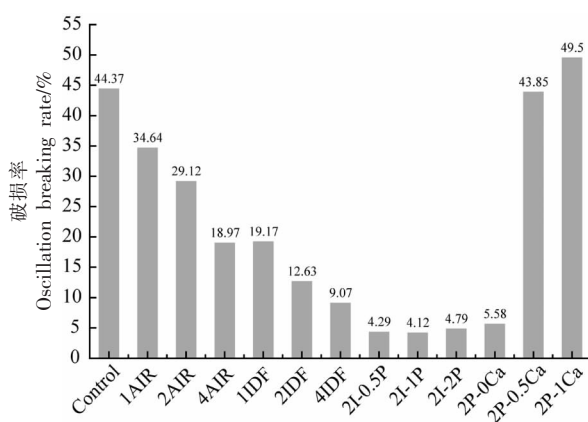


图 5 细胞壁多糖组分对真空冷冻干燥再造型苹果振荡破碎率的影响

Fig.5 Effects of cell wall polysaccharide fraction on oscillation breaking rate of vacuum freeze-dried restructured apple chips

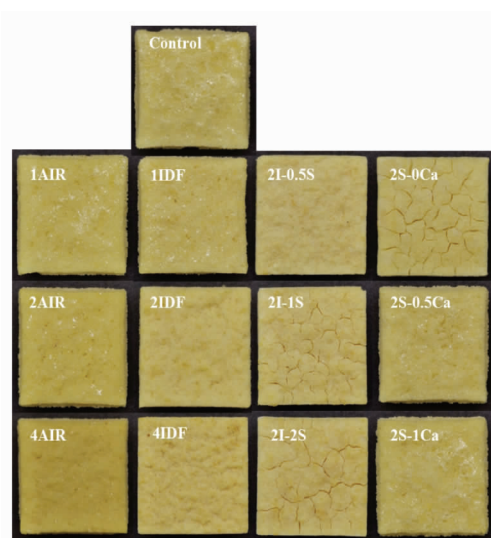


图 6 真空冷冻干燥再造型苹果脆片的表现图像
Fig.6 Appearance image of vacuum freeze-dried restructured apple chips

的裂缝。推测其原因可能是这几个产品的硬度值最高,产品组织结构刚性较强,缺乏柔韧性,水分脱出过程中,物料收缩应力差将物料表面撕裂。

3 结论

苹果的细胞壁物质主要由结构多糖分子组成,这些物质均为醇不溶性物质,按水溶性区分,可将其分为可溶性纤维和不溶性纤维。在冻干脱除水分之后,它们作为孔隙壁的物质基础支撑着多孔结构的刚性框架,其组成与比例在质构形成中起决定性作用。总体上,添加细胞壁多糖组分可显著提高再造型苹果脆片的硬度,降低产品脆度,减弱产品的持水性和吸湿性,同时增加体系的 T_g 。IDF组分以纤维素、半纤维素和结合态果胶为主,该组分的主要作用是为多孔结构提供刚性骨架;SDF组分包含大量水溶性果胶,它们通过自身及与纤维素、半纤维素形成交联,从而提高刚性结构的柔韧性,是再造型苹果脆片形成典型的蜂窝状均匀多孔结构的必要条件,对调控果蔬脆片的质构起到决定性作用。研究证实,细胞壁多糖组分的种类和比例是果蔬脆片质构形成的重要物质基础,其中可溶性膳食纤维和不可溶性膳食纤维因物质组成差异而对质构的影响不同,通过改变脆片的细胞壁多糖组成,可作为调控果蔬脆片质构的有效手段。

参 考 文 献

- [1] 肖敏, 易建勇, 毕金峰, 等. 不同聚合度糖渗透对苹果片干燥特性及品质的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(9): 53-58.
XIAO M, YI J Y, BI J F, et al. Effect of sugars with different degrees of polymerization on apple hot-air drying behavior and physical characteristics of instant controlled pressure drop dried apple chips [J]. Food Science, 2017, 38(9): 53-58.
- [2] HUANG L, ZHANG M, MUJUMDAR A S, et al. Comparison of four drying methods for re-structured mixed potato with apple chips[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 103(3): 279-284.
- [3] GONZÁLEZ C M, LLOSCA E, QUILES A, et al. Water sorption and glass transition in freeze-dried persimmon slices[J]. Effect on Physical Properties and Bioactive Compounds[J]. LWT, 2020, 130: 109633.
- [4] ZHANG L, QIAO Y, WANG C, et al. Influence of high hydrostatic pressure pretreatment on properties of vacuum-freeze dried strawberry slices [J]. Food Chemistry, 2020, 331: 127203.
- [5] JIA Y, KHALIFA I, HU L, et al. Influence of three different drying techniques on persimmon chips' characteristics: A comparison study among hot-air, combined hot-air-microwave, and vacuum-freeze drying techniques [J]. Food and Bioproducts Processing, 2019, 118: 67-76.
- [6] RATTI C. Hot air and freeze-drying of high-value foods: A review[J]. Journal of Food Engineering, 2001, 49(4): 311-319.
- [7] ZHANG L, LIAO L, QIAO Y, et al. Effects of ultrahigh pressure and ultrasound pretreatments on properties of strawberry chips prepared by vacuum-freeze drying[J]. Food Chemistry, 2020, 303: 125386.
- [8] LAHAYE M, FALOURD X, LAILLET B, et al. Cellulose, pectin and water in cell walls determine apple flesh viscoelastic mechanical properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 232: 115768.
- [9] NIAMNUY C, DEVAHASTIN S, SOPONRONNARIT S. Some recent advances in microstructural modification and monitoring of foods during drying: A review[J]. Journal of Food Engineering, 2014, 123: 148-156.
- [10] HOU H, CHEN Q, BI J, et al. Understanding appearance quality improvement of jujube slices during heat pump drying via water state and glass transition [J]. Journal of Food Engineering, 2020, 272: 109874.
- [11] MARTÍNEZ-NAVARRETE N, SALVADOR A, OLIVA C, et al. Influence of biopolymers and freeze-drying shelf temperature on the quality of a mandarin snack[J]. LWT, 2019, 99: 57-61.
- [12] YANG X, LI A, LI X, et al. An overview of classifications, properties of food polysaccharides and their links to applications in improving food textures [J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 102: 1-15.
- [13] LI Q, XU R, FANG Q, et al. Analyses of microstructure and cell wall polysaccharides of flesh tissues provide insights into cultivar difference in mealy patterns developed in apple fruit [J]. Food

- Chemistry, 2020, 321: 126707.
- [14] AGNIESZKA C, ANDRZEJ L. Rehydration and sorption properties of osmotically pretreated freeze-dried strawberries[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 97(2): 267-274.
- [15] PENG J, BI J, YI J, et al. Characteristics of cell wall pectic polysaccharides affect textural properties of instant controlled pressure drop dried carrot chips derived from different tissue zone[J]. Food Chemistry, 2019, 293: 358-367.
- [16] WANG K, LI M, WANG Y, et al. Effects of extraction methods on the structural characteristics and functional properties of dietary fiber extracted from kiwifruit (*Actinidia deliciosa*)[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 110: 106162.
- [17] 曹凤, 刘璇, 毕金峰, 等. 不同品种苹果果胶含量及结构差异分析[J]. 中国农业科学, 2019, 52(13): 2328-2340.
- CAO F, LIU X, BI J F, et al. Difference analysis of pectin content and structure from various apple cultivars[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2019, 52(13): 2328-2340.
- [18] 宋慧慧, 陈芹芹, 毕金峰, 等. 基于玻璃化转变及流动特性的枸杞粉贮藏稳定性研究[J]. 中国食品学报, 2020, 20(6): 209-218.
- SONG H H, CHEN Q Q, BI J F, et al. Study on storage stability of wolfberry powder based on glass transition and flow characteristics[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(6): 209-218.
- [19] LI X, BI J, CHEN Q, et al. Texture improvement and deformation inhibition of hot air-dried apple cubes via osmotic pretreatment coupled with instant control pressure drop (DIC)[J]. LWT, 2019, 101: 351-359.
- [20] RATHGEBER C, SCHMIT H, HIEBLER S, et al. Application of the modified BET model to concentrated salt solutions with relatively high water activities: Predicting solubility phase diagrams of NaCl + H₂O, NaCl + LiCl + H₂O, and NaCl + CaCl₂ + H₂O[J]. Calphad, 2019, 66: 101633.
- [21] SILVA-ESPINOZA M A, CAMACHO M D M, MARTÍNEZ-NAVARRETE N. Use of different biopolymers as carriers for purposes of obtaining a freeze-dried orange snack[J]. LWT, 2020, 127: 109415.
- [22] YI J, ZHOU L, BI J, et al. Influences of microwave pre-drying and explosion puffing drying induced cell wall polysaccharide modification on physicochemical properties, texture, microstructure and rehydration of pitaya fruit chips[J]. LWT - Food Science and Technology, 2016, 70: 271-279.
- [23] WU J, HAN G, FENG M, et al. Mass-loss effects on the flow behavior in broken argillaceous red sandstone with different particle-size distributions[J]. Comptes Rendus Mécanique, 2019, 347(6): 504-523.
- [24] CARR M E, CECI L N, LOZANO J E. Characterization of starch in apple juice and its degradation by amylases[J]. Food Chemistry, 2004, 87(2): 173-178.
- [25] LIU G, LI X, YAN S, et al. The ratio of chelate-soluble fraction to alcohol insoluble residue is a major influencing factor on the texture of lotus rhizomes after cooking[J]. Food Chemistry, 2019, 279: 373-378.
- [26] CHRISTIAENS S, VAN BUGGENHOUT S, HOUBEN K, et al. Unravelling process-induced pectin changes in the tomato cell wall: An integrated approach[J]. Food Chemistry, 2012, 132(3): 1534-1543.
- [27] 王撼辰, 丑述睿, 崔慧军, 等. 钙离子添加量对苹果果胶-苹果多酚复配物体系流变、凝胶及质构特性的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(24): 46-52.
- WANG H C, CHOU S R, CUI H J, et al. Impacts of calcium ion addition on rheological, gel and textural properties of apple pectin-apple polyphenol compound[J]. Food Science, 2019, 40(24): 46-52.
- [28] MAIDANNYK V A, LIM A S L, AUTY M A E, et al. Effects of lipids on the water sorption, glass transition and structural strength of carbohydrate-protein systems[J]. Food Research International, 2019, 116: 1212-1222.
- [29] GALVEZ-LOPEZ D, LAURENS F, QUÉMÉNER B, et al. Variability of cell wall polysaccharides composition and hemicellulose enzymatic profile in an apple progeny[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2011, 49(5): 1104-1109.
- [30] HOU H, CHEN Q, BI J, et al. Understanding appearance quality improvement of jujube slices during heat pump drying via water state and glass transition[J]. Journal of Food Engineering, 2020, 272:

- 109874.
- [31] LAZOUK M, SAVOIRE R, KADDOUR A, et al. Oilseeds sorption isotherms, mechanical properties and pressing: Global view of water impact[J]. *Journal of Food Engineering*, 2015, 153: 73–80.
- [32] BRUNAUER S, DEMING L S, DEMING W E, et al. On a theory of the van der Waals adsorption of gases[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1940, 62(7): 1723–1732.
- [33] KUNZ C, GIESELER H. Merits and limitations of dynamic vapor sorption studies on the morphology and physicochemical state of freeze-dried products[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2018, 107(8): 2179–2191.
- [34] SHAMBLIN S L, HANCOCK B C, ZOGRAFI G. Water vapor sorption by peptides, proteins and their formulations[J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 1998, 45(3): 239–247.
- [35] CHUANG L, PANYOYAI N, KATOPO L, et al. Calcium chloride effects on the glass transition of condensed systems of potato starch[J]. *Food Chemistry*, 2016, 199: 791–798.
- [36] PIECZYWEK P M, KOZIOŁ A, KONOPACKA D, et al. Changes in cell wall stiffness and microstructure in ultrasonically treated apple[J]. *Journal of Food Engineering*, 2017, 197: 1–8.
- [37] BUERGY A, ROLLAND-SABATÉ A, LECA A, et al. Pectin modifications in raw fruits alter texture of plant cell dispersions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 107: 105962.
- [38] 陈文华, 金敬红, 孙晓明. 果蔬脆片的包装与储藏[J]. *中国野生植物资源*, 2015, 34(4): 77–80.
- CHEN W H, JIN J H, SUN X M, et al. Discuss about the packaging and storage of FVCS[J]. *Chinese Wild Plant Resources*, 2015, 34(4): 77–80.

Effects of Cell Wall Polysaccharides on the Texture of Vacuum Freeze-dried Restructured Apple Chips

Du Qianqian^{1,2}, Yi Jianyong², Bi Jinfeng^{2*}, Ma Youchuan², Zhao Yuanyuan²

¹*School of Food Science and Technology, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning*

²*Key Laboratory of Agro-products Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193*

Abstract Cell wall polysaccharides are the main components of the dry matter of fruits and vegetables and material basis that determines the texture formation of dried fruits and vegetables. In order to explore the influence of cell wall polysaccharides on the textural quality of restructured apple chips produced by vacuum freeze drying, three polysaccharide components of apple cell walls, e.g. alcohol-insoluble residue (AIR), soluble dietary fiber (SDF) and insoluble dietary fiber (IDF) were extracted and then added to the restructured apple chips with various relative contents. The results showed that the hardness of the chips increased by 0.56%–214.13% and the brittleness decreased by 21.67%–65.14% after adding the cell wall polysaccharide components. Moreover, the hardness of chips was increased by 214.13% and the brittleness was reduced by 52.89% after simultaneously adding 2% IDF and 2% SDF. The addition of cell wall polysaccharides can significantly increase the T_g and reduce moisture absorption of chips, while reduce the broken rate of the product. The restructured apple chips with the addition of SDF exerted the porous microstructure as compared with other polysaccharides. Conclusion: The cell wall polysaccharide component is an important factor that regulates the texture formation of the vacuum freeze-dried restructured apple chips.

Keywords vacuum freeze-dried apple chips; cell wall polysaccharide; glass transition temperature; texture; porous structure