

谷朊粉及其主要组分对果糖吸湿的抑制作用

王双双, 李斌, 李晶*

(华中农业大学食品科学技术学院, 湖北武汉 430070)

摘要: 为改善果糖因其强吸湿性而导致的结块和潮解现象, 通过绘制吸湿曲线, 吸湿等温线, 宏观形态分析, 接触角测定以及低场核磁等表征手段, 考察谷朊粉(Wheat Gluten, WG)添加量对果糖冻干品吸湿特性的影响, 并比较了谷朊粉中两种主要成分: 麦醇溶蛋白和麦谷蛋白的作用差异。结果表明, 谷朊粉显著降低了冻干果糖样品的平衡吸湿率(Equilibrium Moisture Content, EMC), 在25℃、75%相对湿度下果糖与谷朊粉比例为10:0、3:7、2:8的EMC分别为36.33%、16.00%、14.61%; 随着谷朊粉比例的增加, 样品的结块程度减弱, 接触角由11.3°增大到94.8°。Peleq模型可以准确描述果糖-蛋白体系的水分吸附过程; 相较于麦醇溶蛋白, 添加麦谷蛋白的样品EMC更低, 结块量更小, 且麦谷蛋白的接触角(88.2°)大于麦醇溶蛋白(64.6°); 低场核磁结果显示, 与麦醇溶蛋白相比, 麦谷蛋白对降低水分自由度产生了更有效的影响。以上结果表明, 谷朊粉及其主要组分对果糖的吸湿有显著的抑制作用, 相较于麦醇溶蛋白, 麦谷蛋白抑湿效果更突出。

关键词: 谷朊粉; 果糖; 冷冻干燥; 吸湿特性

文章编号: 1673-9078(2023)01-185-195

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.1.0305

Inhibition of Fructose Hygroscopicity by Wheat Gluten and Its Main Components

WANG Shuangshuang, LI Bin, LI Jing*

(College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: In order to improve the agglomeration and deliquescence of fructose owing to its strong hygroscopicity, the effect of adding wheat gluten (WG) on the hygroscopic properties of freeze-dried fructose were investigated using characterization methods, including hygroscopic curves and isotherms, macroscopic morphological analysis, determination of contact angles, and low-field NMR. Subsequently, the differences in the effects of the two main components of WG, gliadin and glutenin, were compared. The results showed that the addition of WG considerably reduced the equilibrium moisture content (EMC) of the freeze-dried fructose samples. Under conditions of 25 °C and 75% relative humidity, the EMCs were 36.33%, 16.00% and 14.61% when the respective mass ratios of fructose to WG were 10:0, 3:7, and 2:8. As the proportion of WG increased, the degree of agglomeration of the sample decreased, whilst the contact angle increased from 11.3 ° to 94.8 °. The Peleg model accurately described the water adsorption process of the fructose-protein system. The EMC of the sample with the addition of glutenin was lower, with a smaller amount of agglomeration compared to that of gliadin. Furthermore, the contact angle of glutenin (88.2 °) was greater than that of gliadin (64.6 °). Low-field NMR results showed that glutenin was more effective at reducing the degree of moisture freedom compared to gliadin. These results demonstrate that WG and its main components have a significant inhibitory effect on the hygroscopicity of fructose, and that glutenin is more effective compared to gliadin for the inhibition of moisture absorption.

Key words: wheat gluten; fructose; freeze-dried; hygroscopic properties

引文格式:

王双双,李斌,李晶.谷朊粉及其主要组分对果糖吸湿的抑制作用[J].现代食品科技,2023,39(1):185-195

WANG Shuangshuang, LI Bin, LI Jing. Inhibition of fructose hygroscopicity by wheat gluten and its main components [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(1): 185-195

收稿日期: 2022-03-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(31871844)

作者简介: 王双双(1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 胶体物性和营养学, E-mail: 3468320875@qq.com

通讯作者: 李晶(1985-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 胶体物性和营养学, E-mail: lijingfood@mail.hzau.edu.cn

果糖是一种主要存在于水果和蜂蜜中的小分子糖,具有强吸湿性,在运输、储藏和销售过程中易受到环境等因素的影响出现结块和潮解现象,严重影响果糖以及富含果糖的产品的感官、质量和货架期^[1-3]。为了改善食品体系的物理性质和稳定性,人们经常在食品体系中添加防吸湿剂。防吸湿剂已被证明可以与食品争夺水分,能够消除表面摩擦,改变晶体的晶格结构或抑制其生长从而起到防潮屏障的作用^[4,5]。现在国内外常用的防吸湿剂有二氧化硅、亚铁氰化钾、硅铝酸钠、磷酸三钙、硬脂酸镁、碳酸镁、氧化镁等^[6-8]。但是他们大多是无机化合物或者是小分子有机物,在某些条件下可能具有毒性或者对人体器官及环境造成伤害^[9]。因此,近年来研究者们将目光投向了生物大分子物质,比如多糖和蛋白质^[10,11]。

已有研究表明在小分子糖以及富含小分子糖的产品中添加少量的蛋白质,有可能改变它们的性能。比如蔗糖和白蛋白混合物的玻璃化转变温度随白蛋白含量的增加而增加^[12];乳清分离蛋白(WPI)的加入,能够改变蜂蜜粉颗粒亲水-疏水中心的平衡,从而降低蜂蜜粉的吸水量;另外,添加WPI可能会改变蜂蜜粉的吸附等温线类型^[13,14]。

谷朊粉是一种从小麦中提取的混合蛋白质,其主要成分为麦醇溶蛋白($3 \times 10^4 \sim 7.5 \times 10^4$ u)和麦谷蛋白($5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ u)^[15]。由于谷朊粉组成中含有较多的非极性氨基酸(Gln、Pro、Cys等)和较少的带电残基,使其具有较强的疏水性。课题组前期研究发现,在果粉中加入谷朊粉可以降低样品的吸湿性,而果粉吸湿的一个主要原因就是含有高占比的小分子糖。我们比较了果粉中常见的小分子糖葡萄糖、果糖和蔗糖的吸湿特性,发现蔗糖和葡萄糖在11%~75%的相对湿度下几乎不发生吸湿,而果糖吸湿现象显著。所以本研究以果糖为对象,探究谷朊粉抑制果糖冻干品吸湿的影响规律,并进一步探究其主要成分在抑制果糖吸湿方面的差异。

1 材料与方法

1.1 原料

果糖(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;谷朊粉(食品级),华丰粉业有限公司;氯化锂(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;醋酸钾(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;氯化镁(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;碳酸钾(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;溴化钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;碘化钾(分析纯),国药集

团化学试剂有限公司;氯化钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;盐酸(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;二氯甲烷(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;五氧化二磷(分析纯),美国Aladdin工业公司。

1.2 主要仪器设备

BSA124S-CW电子分析天平,德国Sartorius公司;BL310电子天平,德国Sartorius公司;HD2010W电动搅拌机,上海司乐仪器有限公司;UB-7数显pH计,美国DENVER INSTRUMENT;H1850R高速离心机,湖南湘仪实验仪器公司;干燥器($\Phi 210$ mm),武汉华威化工仪器有限公司;DHG-9240A电热恒温鼓风干燥箱,武汉德力祥仪器设备有限公司;LGJ-30FD冷冻干燥机,北京松源华兴科技发展有限公司;OCA15EC接触角测定仪,德国Dataphysics公司;NMI20-015V-I低场核磁共振仪,上海纽迈科技有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 麦醇溶蛋白的制备

以谷朊粉为原料,参考Peng等^[16]的方法提取麦醇溶蛋白。首先对谷朊粉进行脱脂,将谷朊粉和二氯甲烷按料液比1:10(m/V)混合,室温下400 r/min机械搅拌3 h,抽滤除去二氯甲烷;待得到的粉末完全干燥,再次重复此步骤。用70%乙醇溶液与处理过的谷朊粉混合,料液比为1:10(m/V),以400 r/min的转速搅拌3 h,然后在4℃下10 000 g离心10 min,收集上清液,将上清液在4℃条件下放置12 h,进行第二次离心。40℃旋蒸除去乙醇,剩余的浓缩液冷冻干燥即得麦醇溶蛋白。

1.3.2 麦谷蛋白的制备

脱脂过程同麦醇溶蛋白。将脱脂后的谷朊粉以固液比1:30与蒸馏水混合,18℃恒温搅拌调节pH值至12,静置1 h,离心取上清液。在上清液中加入无水乙醇使溶液的乙醇体积分数至65%,然后调节pH值至7,4℃静置24 h,离心取沉淀,冷冻干燥得麦谷蛋白^[17]。

1.3.3 冻干样品的制备

将谷朊粉或麦醇溶蛋白(Gliadin, Gli)、麦谷蛋白(Glutenin, Glu)与果糖(Fructose, Fru)溶液混合,使其质量比分别为0:10、2:8、3:7和10:0。所有样品均在-20℃冰箱预冻24 h,然后在真空度 < 1 Pa的条件下冷冻干燥48 h。将冻干样粉碎并放置在装有

P₂O₅的真空干燥器中，以防样品进一步吸湿。

1.3.4 吸湿曲线的测定

取一定质量 (M_0) 不同比例的冻干样品，置于干燥至恒重的称量瓶 (M_1) 中，将装有样品的称量瓶敞口放置于盛有不同饱和溶液的干燥器内，温度控制在 25 °C。分别在 0、3、6、12、24 h 取样称量，然后每隔 24 h 记录装有样品的称量瓶的质量 (M_2)，直至达到平衡，以样品吸湿率 (D , %) 作为时间的函数绘制吸湿曲线。

$$A = \frac{M_2 - M_1 - M_0}{M_0} \quad (1)$$

1.3.5 吸湿等温线的绘制

当样品质量变化小于 0.000 3 g 时，认为样品在该温度和相对湿度 (Relative Humidity, RH) 下达到了平衡状态。根据样品达到平衡时的吸湿率绘制吸湿等温线。常用的吸湿等温线拟合模型如下：

表 1 拟合实验数据的数学模型

Table 1 Mathematical model fit for the experimental data

模型	数学表达式
BET	$M = m_0 C a_w / [(1 - a_w) \{ 1 - C \ln(1 - a_w) \}]$
GAB	$M = m_0 C K a_w / [(1 - K a_w)(1 + (C - 1) K a_w)]$
Ferro-Fontan	$M = [A / \ln(B / a_w)]^{1/C}$
Simth	$M = A + [B \ln(1 - a_w)]$
Henderson	$M = [-\ln(1 - a_w) / A]^{1/B}$
Oswin	$M = A [a_w / (1 - a_w)]^{1/B}$
Peleg	$M = K_1 a_w^{n_1} + K_2 a_w^{n_2}$

1.3.6 表观形态分析

将达到吸湿平衡的样品置于黑色背景下，用数码相机记录形态差异，从表观上比较样品的分散、粘结程度。

1.3.7 接触角的测定

接触角测量仪用于确定样品的亲疏水性。将直径 15 mm、厚度约 1 mm 的样品压片固定在样品台上，选择座滴法并结合软件仪器拟合液滴的外观轮廓确定样品的接触角。每个样品平行测量 6 次取平均值。

1.3.8 低场核磁共振 (LF-NMR) 分析

称取 0.26 g 样品置于核磁管中并放入探头线圈中心，先用 FID 序列校准，再用 CPMG 序列进行扫描获得样品的横向弛豫时间 T_2 。检测设置参数为：质子共振频率 SF21 MHz，采样率 200 kHz，重复间隔时间 TW 3 000 ms，重复扫描次数 NS32 次，回波时间 TE 0.30 ms，回波个数 NECH 10 000 个。每个样品均进行 3 次重复试验取平均值。

1.4 数据处理与分析

利用 Excel 计算处理数据，通过 Origin 2018 软件绘图。

2 结果与讨论

2.1 谷朮粉对果糖吸湿特性的影响

2.1.1 吸湿曲线

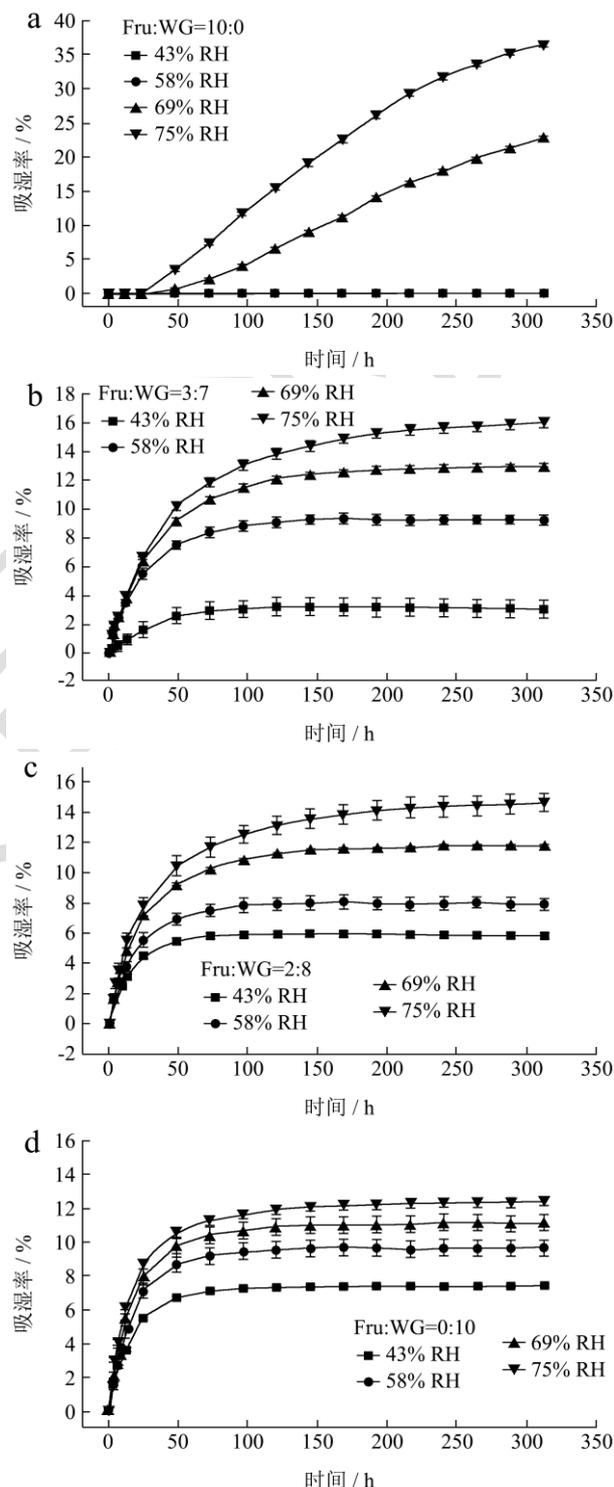


图 1 不同配比果糖-谷朮粉的吸湿曲线

Fig.1 Moisture absorption curves of Fru-WG powder with different proportions

将果糖与谷朮粉比例分别为 0:10、2:8、3:7 和 10:0

的冻干粉末在 25 °C，相对湿度 43%~75%的环境中放置 14 d，所得的吸湿曲线如图 1 所示。从图中可以看出随着所处环境相对湿度的增加所有样品的平衡吸湿率 (EMC) 增大。在吸湿初始阶段，各体系中的水分含量急剧增加，随着时间的延长吸湿速度逐渐减小，最终达到吸湿平衡。选取 75%相对湿度下的吸湿数据进行分析，果糖与谷朊粉质量比为 10:0、2:8、3:7 和 0:10 样品的平衡吸湿率分别为 36.33%、16.00%、14.61% 和 12.39%，谷朊粉的加入对于果糖的吸湿有良好的抑制效果，在其他相对湿度下具有同样趋势。

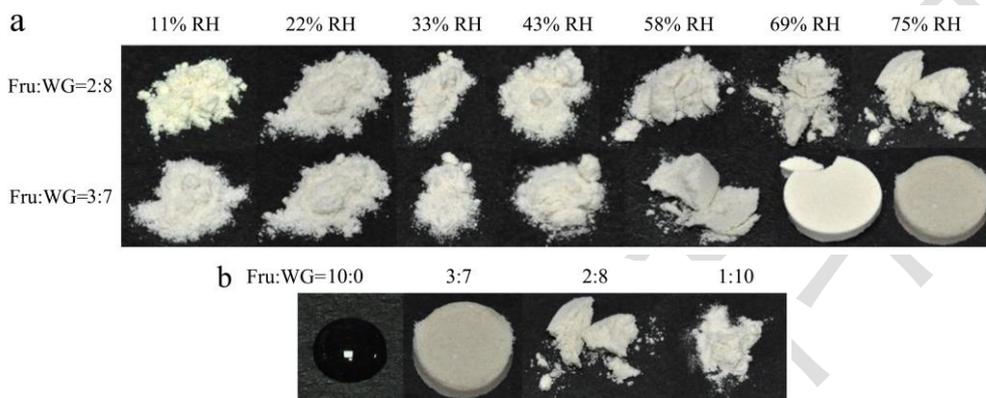


图 2 冻干果糖-谷朊粉在不同相对湿度下的表现形态图片

Fig.2 Apparent photos of the morphology of Fru-WG at different relative humidity

2.1.3 接触角结果分析

通过接触角的测定，发现在果糖中加入谷朊粉可以增加样品的疏水性。纯果糖的接触角为 11.3° 而加入谷朊粉后，样品的接触角大于 60°；并且随着谷朊粉添加量的增加样品的接触角达到 94.8°；相较于纯的果糖，混合样品的接触角显著增加，疏水性增强。这可能是因为谷朊粉中的疏水性氨基酸增加了整个体系对外界水分的阻隔作用。

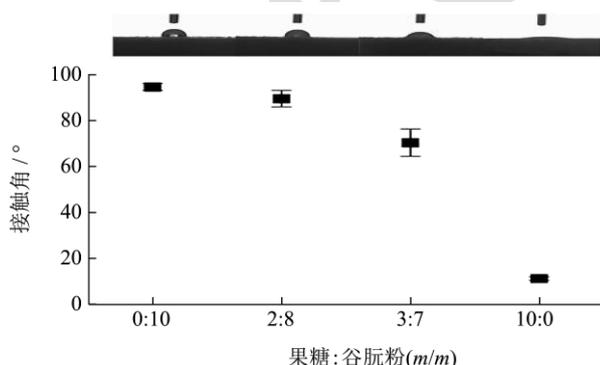


图 3 不同配比果糖-谷朊粉的接触角

Fig.3 Contact angle of Fru-WG with different proportions

2.2 麦醇溶蛋白和麦谷蛋白抑制果糖吸湿性的比较

2.1.2 表现形态分析

图 2 展示了不同配比的果糖和谷朊粉在 11%~75%相对湿度下的表现形态图片。观察图 2a 可知冻干样品在低于 33%的相对湿度下均可以维持细腻的粉末状态；湿度为 43%时开始聚集；58%时形成容易粉碎的结块；当相对湿度上升至 69%时，形成比较大的结块；在 75%相对湿度下，形成有粘性的，不易破碎的团块。同时，可以观察到谷朊粉添加量的增加能够明显的改善样品的结块情况，由图 2b 可知，在高相对湿度下，效果更加显著。

2.2.1 吸湿曲线

果糖与麦醇溶蛋白和麦谷蛋白配比为 0:10、2:8、3:7 的样品在 58%、69%和 75%相对湿度下的吸湿行为如图 4 所示。从图 4a 中可以看出，在 3 个相对湿度下纯麦谷蛋白的平衡吸湿率 (EMC) 均低于纯麦醇溶蛋白。在 58% RH 下，麦谷蛋白和麦醇溶蛋白的 EMC 分别为 6.30%和 6.73%；RH 上升至 69%时，两者差距增大至 0.98%，而在 75% RH 下，麦醇溶蛋白和麦谷蛋白的 EMC 差距缩小为 0.72%。当果糖与麦醇溶蛋白、麦谷蛋白的质量比为 2:8 时，在 58%的相对湿度下，添加麦谷蛋白的样品吸湿率低于添加麦醇溶蛋白的样品；当相对湿度为 69%时，吸湿曲线几乎重合，达到吸湿平衡时仅相差 0.02% (添加麦谷蛋白的样品略高于添加麦醇溶蛋白的样品)；而当 RH 上升至 75%时，添加麦谷蛋白的样品吸湿率超过添加麦醇溶蛋白的样品，且随着储存时间的延长，差距逐渐减小。当果糖与两种蛋白的比例为 3:7 时，趋势与只含有蛋白的样品相同，为添加麦谷蛋白的样品平衡含水量低于添加麦醇溶蛋白的样品，并且在 69% RH 下，两者差距达到最大值 0.68%。

结合以上结果，对于只含有蛋白质和果糖与蛋白比例为 3:7 的体系，相较于麦醇溶蛋白，麦谷蛋白抑制体系吸湿性效果更佳；而对于果糖与蛋白比例为 2:8

的样品,在中等相对湿度下,含有麦谷蛋白的体系吸湿性较低,在高相对湿度下,含有麦醇溶蛋白的体系吸湿性更低,但整体差异不大。

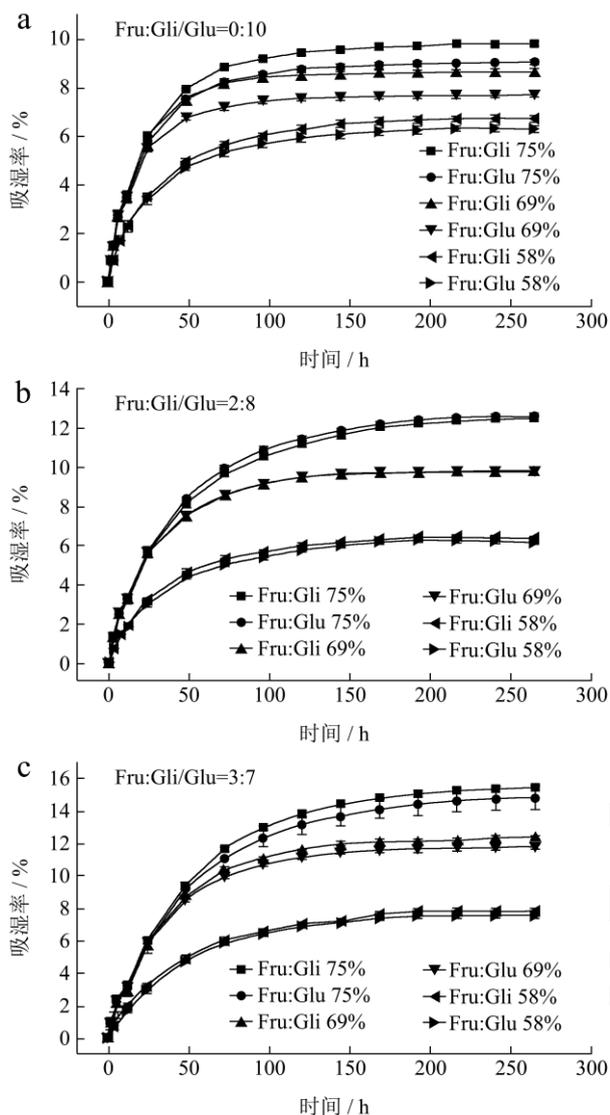


图4 果糖和麦醇溶蛋白或麦谷蛋白配比为0:10、2:8、3:7的吸湿曲线

Fig.4 Moisture absorption curve of fructose and gliadin or glutenin ratio of 0:10, 2:8 and 3:7

2.2.2 吸湿等温线

利用7种经典模型,对25℃下7个相对湿度的吸湿数据进行拟合所得到的拟合相关系数(R^2)如表1和表2所示。经过分析比较,添加麦谷蛋白和麦醇溶蛋白的样品,模型拟合效果顺序为 Peleg>GAB>BET>Simth>Ferro-Fontan>Henderson>Oswin。其中 Peleg、GAB 模型的拟合相关系数均在 0.99 以上,说明这两种模型较适合用于果糖和蛋白体系的研究。

表2 不同比例果糖-麦谷蛋白样品数学模型的拟合相关系数(R^2)

Table 2 Fitting correlation coefficient (R^2) of mathematical models of Fru-Glu samples with different proportion

Model	3:7	2:8	0:10
BET	0.998	0.999	0.985
GAB	0.999	0.999	0.994
Ferro-Fontan	0.984	0.994	0.970
Simth	0.986	0.987	0.989
Henderson	0.960	0.978	0.985
Oswin	0.995	0.983	0.839
Peleg	0.999	0.999	0.995

表3 不同比例果糖-麦醇溶蛋白样品数学模型的拟合相关系数(R^2)

Table 3 Fitting correlation coefficient (R^2) of mathematical models of Fru-Glu samples with different proportion

Model	3:7	2:8	0:10
BET	0.998	0.999	0.979
GAB	0.999	0.999	0.990
Ferro-Fontan	0.982	0.989	0.959
Simth	0.991	0.986	0.980
Henderson	0.965	0.965	0.976
Oswin	0.993	0.994	0.815
Peleg	0.999	0.999	0.992

由于 BET 是基于单层水分概念的模型,常用于评价食品稳定性,对于单分子层水分区间的拟合具有重要意义^[18]。所以将其和拟合效果较好的 Peleg 与 GAB 模型一起进行实测值与预测值的比较,结果如表 3-6 所示。

表4 果糖:麦谷蛋白=2:8 样品的实测值与预测值比较

Table 4 Predicted values compared with measured values of samples of Fru:Glu=2:8

aw	Measured value	Peleg		GAB		BET	
		Predicted value	Relative error/%	Predicted value	Relative error/%	Predicted value	Relative error/%
0.75	0.126 6	0.126 9	0.237 0	0.126 7	0.079 0	0.126 6	0.021 5
0.69	0.098 0	0.097 0	1.020 4	0.097 4	0.612 2	0.097 3	0.714 3
0.58	0.061 7	0.063 2	2.431 1	0.063 5	2.917 3	0.063 7	3.241 5
0.43	0.039 3	0.037 5	4.580 2	0.036 7	6.615 8	0.036 8	6.361 3
0.33	0.024 2	0.025 3	4.545 5	0.024 8	2.479 3	0.024 8	2.479 3
0.22	0.014 7	0.014 3	2.721 1	0.014 7	0.052 4	0.014 6	0.684 9
0.11	0.005 0	0.005 4	8.000 0	0.006 7	34.000 0	0.006 6	32.000 0

表 5 果糖:麦谷蛋白=3:7 样品的实测值与预测值比较

Table 5 Predicted values compared with measured values of samples of Fru: Glu=3:7

aw	Measured value	Peleg		GAB		BET	
		Predicted value	Relative error/%	Predicted value	Relative error/%	Predicted value	Relative error/%
0.75	0.148 1	0.148 4	0.202 6	0.148 0	0.067 5	0.149 8	1.147 9
0.69	0.117 4	0.116 4	0.851 8	0.117 1	0.255 5	0.115 1	1.959 1
0.58	0.075 5	0.076 8	1.721 8	0.076 9	1.854 3	0.075 1	0.529 8
0.43	0.045 2	0.043 8	3.097 3	0.042 7	5.531 0	0.043 3	4.203 5
0.33	0.027 1	0.028 2	4.059 0	0.030 2	11.439 1	0.0291	7.380 1
0.22	0.015 7	0.014 7	6.369 4	0.015 6	0.636 9	0.017 2	9.554 1
0.11	0.003 9	0.004 9	25.641 0	0.006 7	71.794 9	0.007 7	97.435 9

表 6 果糖:麦醇溶蛋白=2:8 样品的实测值与预测值比较

Table 6 Predicted values compared with measured values of samples of Fru: Gli=2:8

aw	Measured value	Peleg		GAB		BET	
		Predicted value	Relative error/%	Predicted value	Relative error/%	Predicted value	Relative error/%
0.75	0.125 2	0.125 4	0.159 7	0.125 4	0.159 7	0.124 4	0.639 0
0.69	0.097 8	0.097 2	0.613 5	0.097 0	0.818 0	0.097 8	0.006 4
0.58	0.063 5	0.064 5	1.574 8	0.065 0	2.362 2	0.066 2	4.252 0
0.43	0.041 6	0.039 9	4.086 5	0.039 0	6.250 0	0.039 9	4.0865
0.33	0.027 1	0.028 6	5.535 1	0.028 2	4.059 0	0.027 5	1.476 0
0.22	0.018 3	0.017 9	2.185 8	0.017 8	2.732 2	0.016 6	9.289 6
0.11	0.008 2	0.008 1	1.219 5	0.008 7	6.097 6	0.007 7	6.097 6

表 7 果糖:麦醇溶蛋白=3:7 样品的实测值与预测值比较

Table 7 Predicted values compared with measured values of samples of Fru: Gli=3:7

aw	Measured value	Peleg		GAB		BET	
		Predicted value	Relative error/%	Predicted value	Relative error/%	Predicted value	Relative error/%
0.75	0.154 8	0.155 4	0.387 6	0.155 5	0.452 2	0.157 3	1.615 0
0.69	0.124 2	0.122 8	1.127 2	0.122 3	1.529 8	0.120 1	3.301 1
0.58	0.077 7	0.079 1	1.801 8	0.079 5	2.264 2	0.0777	0.014 5
0.43	0.044 1	0.043 0	2.494 3	0.043 6	1.133 8	0.044 3	0.453 5
0.33	0.027 0	0.028 1	4.074 1	0.028 0	3.703 7	0.029 7	10.000 0
0.22	0.017 6	0.016 3	7.386 4	0.015 6	11.363 6	0.017 4	1.136 4
0.11	0.006 3	0.007 1	12.698 4	0.006 6	4.761 9	0.007 8	23.809 5

对表 3~6 的结果进行计算分析, Peleg、GAB 与 BET 三种模型实测值与预测值的平均相对误差分别为 2.20%~5.99%、3.21%~13.08%、3.69%~17.46%。因此,对于果糖-蛋白样品 Peleg 模型是最优的吸湿等温线模型。

图 5 为果糖与两种蛋白在 25 °C 下 7 个相对湿度的吸湿等温线。如图 5a 和图 5b 所示,各种比例样品的平衡吸湿率随着水分活度 (a_w) 的增加而增加,吸湿等温线随蛋白添加量的增加而下移,并且随着水分活度的增加。此外,数据展示了富糖食物的典型行为:由于与糖溶解相关的溶质-溶剂相互作用的普遍效应,在低 a_w 范围内平衡水分含量缓慢增加,在中高 a_w 时

急剧增加^[19],如富含果糖的蜂蜜、苹果粉^[20]、草莓粉^[21]均表现出类似的吸湿行为。经过对吸湿曲线斜率计算分析,发现只有纯果糖和果糖与麦谷蛋白比例为 3:7 的样品斜率值是一直增大的,其他冻干样品的斜率值皆为先减小后增大。根据 Brunauer 分类^[22],麦谷蛋白和麦醇溶蛋白的吸湿等温线为典型的“S”型,遵循 II 型等温线。纯果糖的吸湿等温线呈“J”型增长,为 III 型等温线,符合单糖的吸湿等温线在 0.1~0.6 a_w 范围内呈长而平的段,在 0.6~0.8 a_w 其含水量快速增加这一结论,关于这一现象 Biliaderis 等^[23]进行过相关报道。果糖与麦谷蛋白质量比为 3:7 的冻干样品与纯果糖体系的吸湿行为一致,仍为 III 型等温线,而添加麦醇溶

蛋白的样品和果糖与麦谷蛋白比例为 2:8 的样品皆表现为 II 型等温线，与只含有蛋白质样品的体系相同。

分别对含有麦醇溶蛋白和麦谷蛋白样品的平衡吸湿率进行分析，发现在 0.11~0.75 a_w 范围内，添加麦醇溶蛋白样品的平衡吸湿率均大于添加麦谷蛋白样品的平衡吸湿率。说明谷朊粉可以抑制果糖的吸湿，麦谷蛋白起主要作用。

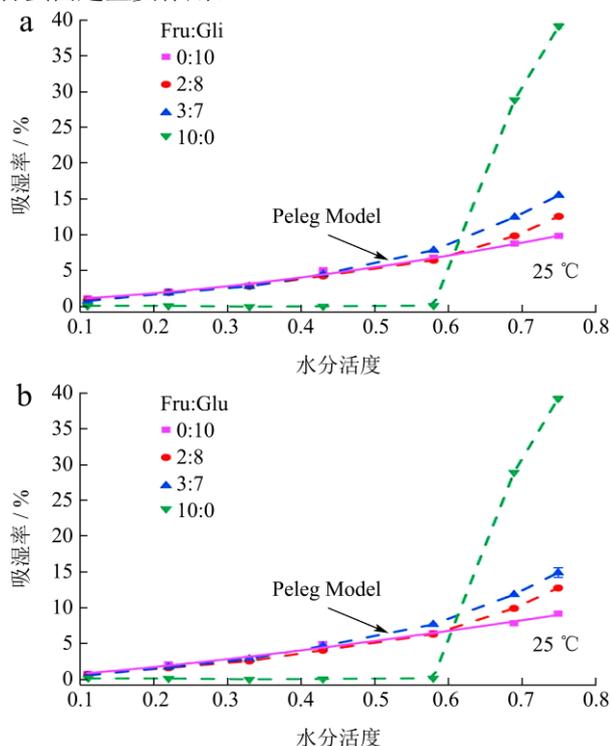


图5 果糖-麦醇溶蛋白和果糖-麦谷蛋白样品的吸湿等温线
Fig.5 Moisture absorption isotherms of Fru-Gli and Fru-Glu samples

2.2.3 表观形态分析

由图 6 可知，纯麦醇溶蛋白在 33% 相对湿度下开始出现的小的聚集块，并且相对于纯的麦谷蛋白，麦醇溶蛋白的粉末颗粒较大，当达到 75% RH 时，样品变成几个较大的聚集块，此时仍然是麦谷蛋白粉末颗粒居多。

比较果糖与麦醇溶蛋白/麦谷蛋白的质量比为 2:8 时，麦醇溶蛋白和麦谷蛋白对果糖吸湿性的影响。发现两个体系均在 43% RH 时出现较明显的结块现象，在 69% 相对湿度下，整个样品形成一个团块，但相较于麦醇溶蛋白，麦谷蛋白的结块较为疏松，且剩余的粉末更加细腻。果糖与蛋白比例为 3:7 时，在 22% 相对湿度下粉末就出现了轻微的聚集现象，相对湿度上升至 69% 时，添加麦醇溶蛋白的样品和添加麦谷蛋白的样品均已形成一个较难破碎的团块，特别是含有麦醇溶蛋白的样品，结块坚硬且具有表面光泽，可能是在吸湿过程中果糖发生了结晶。通过以上结论反映出，麦谷蛋白在吸湿后仍然可以较好的维持粉末状态，对

于果糖的吸湿结块有明显的抑制效果。

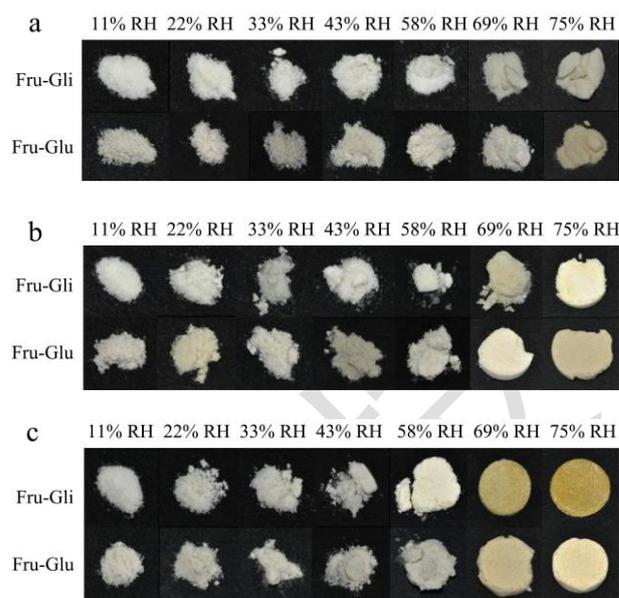


图6 果糖-麦醇溶蛋白和果糖-麦谷蛋白质质量比为 0:10 (a)、2:8 (b)、3:7 (c) 在不同相对湿度下的表现图片

Fig.6 Apparent photos of the samples with mass ratio of Fru-Gli and Fru-Glu of 0:10 (a), 2:8 (b) and 3:7 (c) at different relative humidity

2.2.4 接触角结果分析

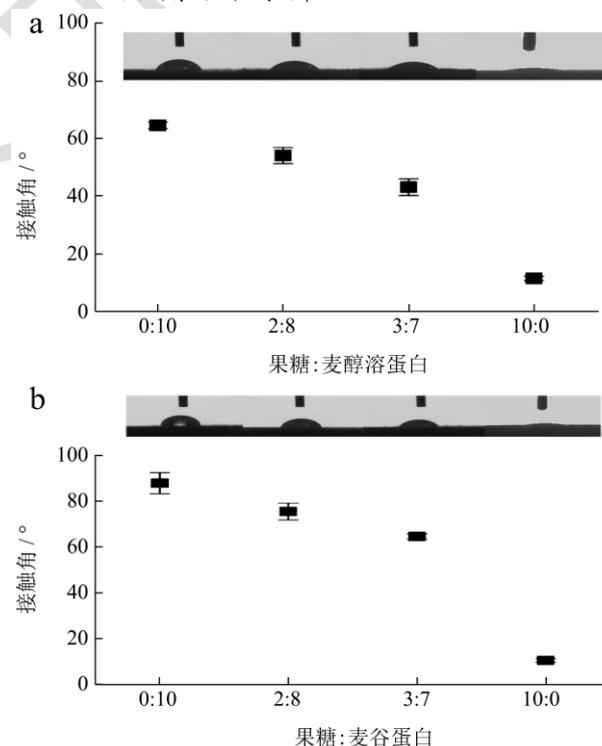


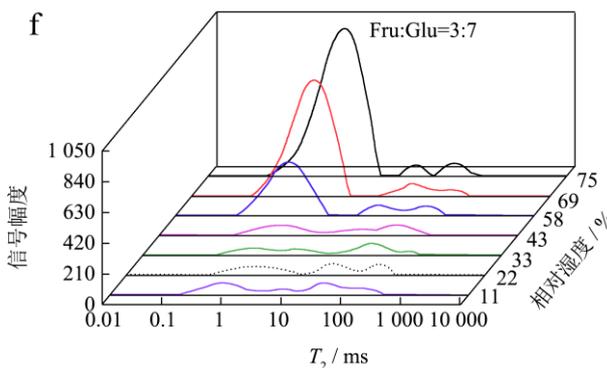
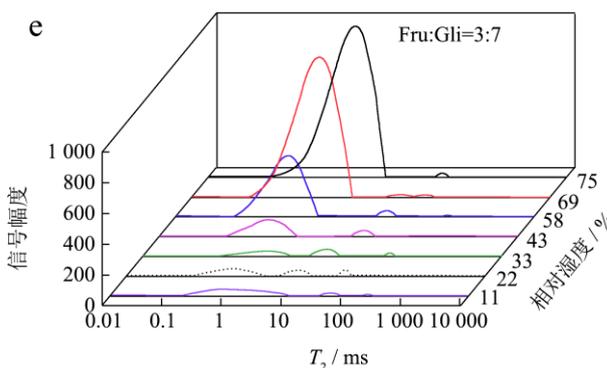
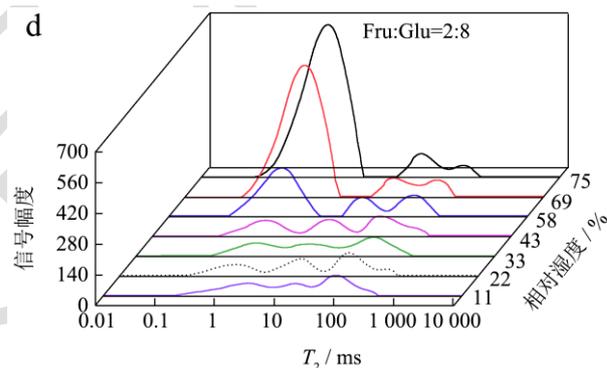
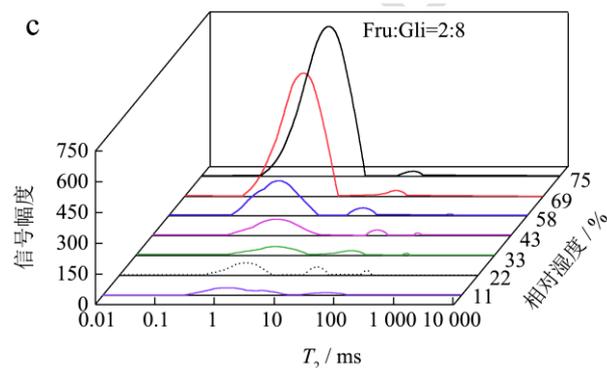
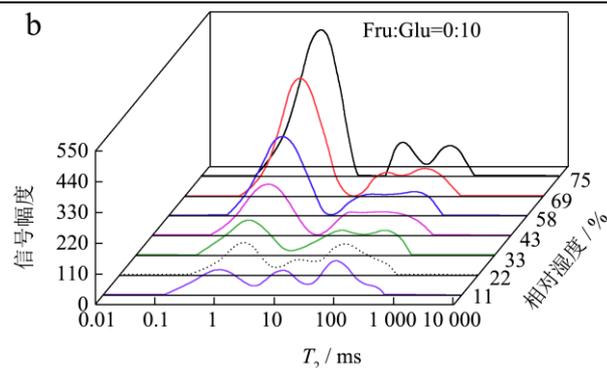
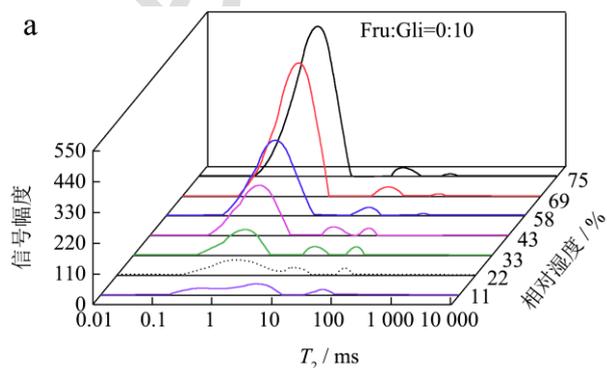
图7 不同配比果糖-麦醇溶蛋白和果糖-麦谷蛋白的接触角
Fig.7 Contact angle of Fru-Gli and Fru-Glu with different proportions

果糖与麦醇溶蛋白/麦谷蛋白质量比为 0:10、2:8、3:7 和 10:0 样品的接触角结果如图 7 所示。从图 7 中

可以看出,两种蛋白的添加均可以增强样品的疏水性,这主要可能是因为麦醇溶蛋白和麦谷蛋白中含有较多的疏水性氨基酸,样品极性降低。另外,麦谷蛋白的接触角(88.2°)大于麦醇溶蛋白(64.6°),即麦谷蛋白疏水性更强,这与阚建全等^[24]的研究结果一致。果糖-麦谷蛋白与果糖-麦醇溶蛋白体系均表现为随着蛋白含量的增加,接触角增大,疏水性增强,且麦谷蛋白对于样品的吸湿性具有更显著的抑制作用。

2.2.5 低场核磁共振(LF-NMR)分析

果糖-麦醇溶蛋白、果糖-麦谷蛋白质量比为0:10、2:8、3:7和10:0的样品在7个相对湿度下达到吸湿平衡的 T_2 弛豫时间分布如图8a~8g所示。 T_2 反演图谱中不同信号峰对应不同类型的水分,峰面积的大小与含水量的多少呈正相关^[25]。由图8可知,不同配比样品的 T_2 反演图谱有三个波峰,表明样品内部存在三种状态的水分^[26]。参照已有研究粉末的划分方式^[27],三种状态的水分所对应的横向弛豫时间分别为结合水 T_{21} (峰顶时间 $<10\text{ ms}$),不易流动水 T_{22} ($10\text{ ms}<$ 峰顶时间 $<100\text{ ms}$)和自由水 T_{23} (峰顶时间 $>100\text{ ms}$)。 T_2 弛豫时间反映水分与物质的结合程度,时间越短,说明结合越紧密,流动性越小。如图8g所示,纯果糖样品在11%~58%相对湿度范围内, T_{21} 组分信号强度逐渐增加,直至69%RH, T_{21} 组分弛豫信号突然消失,而 T_{22} 组分信号强度急剧增加,同时其波峰明显右移。这表明随着相对湿度的增加,果糖吸水量增加,并且水分子向更自由的状态迁移,水分子自由度在弛豫时间为176.40 ms时达到了最大值。从图8a、8b中可以看出,只含有麦醇溶蛋白/麦谷蛋白的样品,随着RH增大,水分的变化主要表现为结合水的增加,在75%的相对湿度下结合水信号幅度达到最大值,分别为537.36 (au ms)/g 和 520.71 (au ms)/g,而不易流动水和自由水没有明显变化,这可能是纯麦醇溶蛋白和麦谷蛋白可以在高相对湿度下保持较好粉末状态的原因。图8c、8d和图8e、8f显示,添加麦醇溶蛋白和麦谷蛋白的样品,随着蛋白添加量的增加总峰面积减小,即样品吸水量降低。



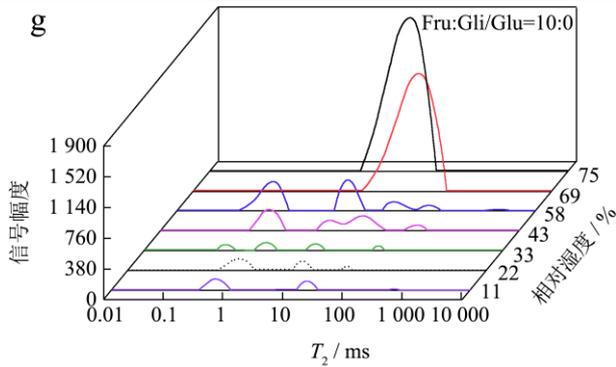


图8 样品在不同相对湿度下的 T_2 弛豫图

Fig.8 T_2 relaxation time distribution curves of samples at different relative humidit

为了更好的展示出样品在吸湿过程中发生的水动态迁移变化, 比较了结合水、不易流动水和自由水所对应的信号峰面积 (A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23}) 占比, 如图 9 所示。从图 9d 可以看出, 在 11%~43% RH 范围内纯果糖粉末中 A_{21} 、 A_{22} 和 A_{23} 占比没有发生明显变化。当 RH 升高到 58% 时, A_{21} 占比升高到 82.8%; 而当 RH 继续上升至 69% 时, A_{21} 下降到 13.8%, 且此时 A_{22} 占比上升到 84.8%, 说明发生了结合水向不易流动水的迁移; 在 75% RH 下, 体系内的水分类型已全部为不易流动水, 解释了吸湿平衡时果糖完全液化的现象。当果糖与麦醇溶蛋白比例为 0:10 和 2:8 时, 从 11% RH 至 75% RH, A_{22} 和 A_{23} 占比逐渐减小, A_{21} 占比一直增大, 这表明体系中的水分不断向结合水方向迁移, 有利于维持粉末样品的流动性和分散性; 在果糖与麦醇溶蛋白质量比为 3:7 的样品中, A_{21} 占比先减小后增大, A_{22} 和 A_{23} 则相反, 说明期间发生了不同状态水之间的渗透、转化。含有麦谷蛋白的样品, 在 11%~43% RH 下 A_{22} 和 A_{23} 占比变化较多, 主要进行着不易流动水和自由水之间的迁移、转化; RH 大于 58% 后, 水分开始向结合水迁移, RH 上升至 75% 时, 结合水占比最大。

另外, 对不同比例的样品在 75% RH 下 T_{21} 组分的峰顶点时间进行了比较。在 75% RH 下, 果糖与麦醇溶蛋白质量比为 0:10、2:8、3:7 样品的 T_{21} 峰顶点时间分别为 0.98 ms、1.38 ms、2.97 ms, 果糖与麦谷蛋白比例为 0:10、2:8、3:7 样品的 T_{21} 峰顶点时间依次为 0.83 ms、1.17 ms、1.82 ms。分别比较不同样品的 T_{22} 和 T_{23} 组分的峰顶点时间得出同样结论, 相较于麦醇溶蛋白, 添加麦谷蛋白样品的峰顶点弛豫时间更短。由此可见, 麦谷蛋白有效减轻了水分向高自由度方向的迁移程度, 而麦醇溶蛋白的影响较小。对其他相对

湿度下的样品进行分析, 具有同样趋势。

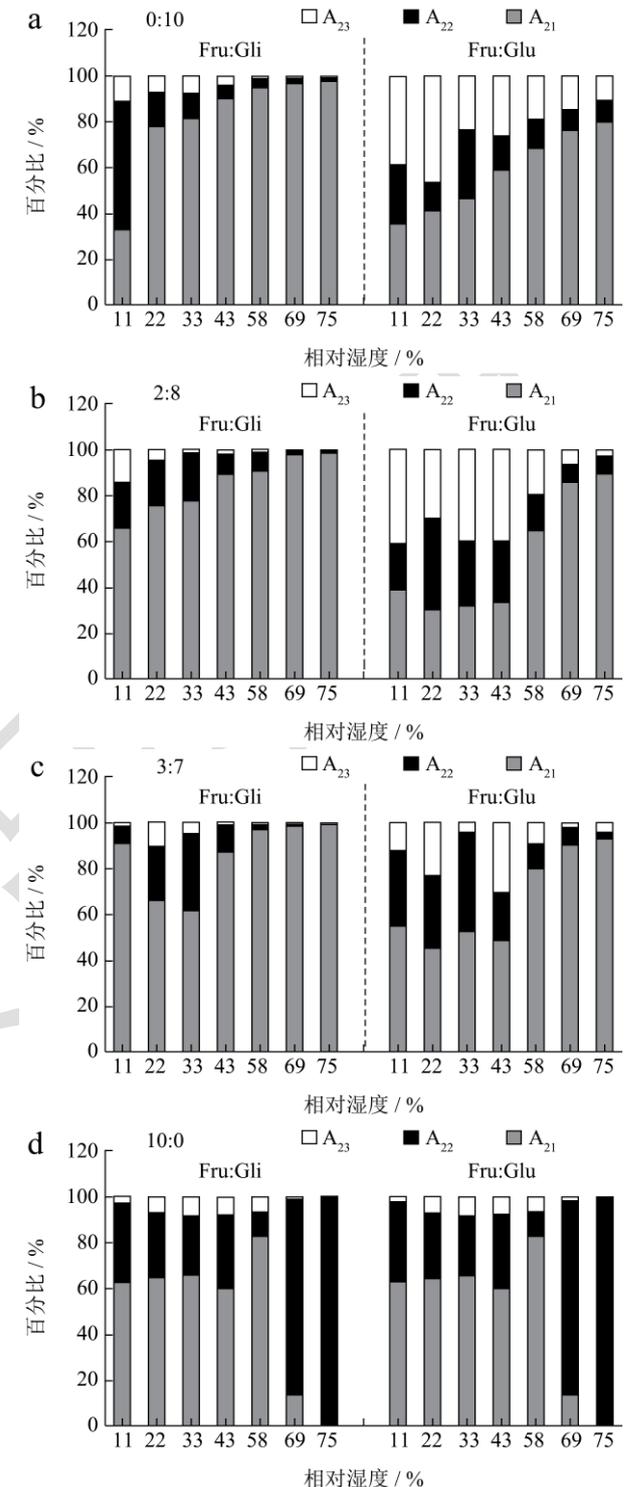


图9 不同配比的果糖与蛋白样品中结合水、不易流动水、自由水对应峰面积比例的变化

Fig.9 Changes of peak area ratio of bound water, immobilized water and free water in Fru-Gli and Fru-Glu samples with different proportions

3 结论

果糖的平衡吸湿率(EMC)随着谷朊粉添加量的增加而降低,在25℃、75%相对湿度时纯果糖的EMC为36.33%,果糖与谷朊粉质量比为3:7和2:8的冻干样品EMC分别降至16.00%和14.61%,在其他相对湿度中具有同样的趋势;随着相对湿度的增大样品的结块程度逐渐增加,并与谷朊粉的添加量成反比;随着谷朊粉比例的增加接触角由11.3°增大到94.8°;这表明加入谷朊粉可以增强样品对外界水分的抵抗能力。

在果糖:麦谷蛋白/麦醇溶蛋白为3:7的体系中,添加麦谷蛋白的样品平衡含水率低于添加麦醇溶蛋白的样品,当果糖与两种蛋白质质量比为2:8时,两种体系的平衡吸湿率无明显差距,所以在果糖占比较高的体系中,麦谷蛋白的抑湿效果更好;Peleg和GAB模型对于冻干果糖样品具有较好的描述性,其中Peleg模型拟合程度最高,对于平衡吸湿率的预测更为准确;样品达到吸湿平衡时的宏观图片显示,麦谷蛋白和麦醇溶蛋白均可以降低其吸湿性,但麦谷蛋白效果更突出,这可能与麦谷蛋白具有更强的疏水性有关。另外,麦醇溶蛋白和麦谷蛋白的加入能够影响样品中水分的状态,降低吸水量,并减少水分向高自由度方向的迁移程度,相较于麦醇溶蛋白,麦谷蛋白对降低水分自由度产生了更有效的影响。

参考文献

[1] Addo K A, Bi J, Chen Q, et al. Understanding the caking behavior of amorphous jujube powder by powder rheometer [J]. LWT- Food Science and Technology, 2019, 101: 483-490

[2] Hou H N, Chen Q, Bi J F, et al. Glass transition and crystallization of solid model system of jujube slice as influenced by sugars and organic acids [J]. Food Chemistry, 2021, 359(1-2): 129935

[3] Zhang Y, Chen Y, Ma C, et al. Optimal temperature and additives improving stability of apple powder [J]. Nongye Gongcheng Xuebao/Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(22): 323-331

[4] Nurhadi B, Roos Y H. Influence of anti-caking agent on the water sorption isotherm and flow-ability properties of vacuum dried honey powder [J]. Journal of Food Engineering, 2017, 210: 76-821

[5] Chang L S, Karim R, Abdulkarim S M, et al. Storage stability, color kinetics and morphology of spray-dried soursop (*Annona muricata* L.) powder: effect of anticaking agents [J]. International Journal of Food Properties, 2018, 21(1):

1937-1954

[6] Jaya S, Das H, Manet S, et al. Optimization of maltodextrin and tricalcium phosphate for producing vacuum dried mango powder [J]. International Journal of Food Properties, 2006, 9(1): 13-24

[7] Lipasek R A, Taylor L S, Mauer L J. Effects of anticaking agents and relative humidity on the physical and chemical stability of powdered vitamin C [J]. Journal of Food Science, 2011, 76(7): 1062-1074

[8] 陈虎,徐培,迟韵,等.绿茶粉作为抗结剂在食盐中的应用[J].食品科技,2018,43(7):255-260

[9] 张敏燕.魔芋改性产物(KSAP)抗结性能研究[D].武汉:湖北工业大学,2009

[10] Fongin S, Granados A, Harnkarnsujarit N, et al. Effects of maltodextrin and pulp on the water sorption, glass transition, and caking properties of freeze-dried mango powder [J]. Journal of Food Engineering, 2019, 247: 95-103

[11] Fan F H, Roos Y H. Physicochemical properties, structural transformation, and relaxation time in strength analysis for honey powder models [J]. Food Research International, 2019, 122: 137-148

[12] Bulat S, Harri äte O, Harald S, et al. Hydrogen bonding interactions and enthalpy relaxation in sugar/protein glasses [J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2017, 106(3): 761-769

[13] Ganaie T A, Masoodi F A, Rather S A, et al. Exploiting maltodextrin and whey protein isolate macromolecules as carriers for the development of freeze dried honey powder [J]. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2021, 2: 100040

[14] Mutlu C, Ko A, Erba M. Some physical properties and adsorption isotherms of vacuum-dried honey powder with different carrier materials [J]. LWT - Food Science and Technology, 2020, 134: 110166

[15] 何文猛.谷朊粉改性及其在冰淇淋中应用研究[D].无锡:江南大学,2014

[16] Peng D, Jin W, Tang C, et al. Foaming and surface properties of gliadin nanoparticles: Influence of pH and heating temperature [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 107-116

[17] 刘文豪,徐志宏,孙智达,等.麦谷蛋白提取工艺研究[J].现代食品科技,2008,9:888-890

[18] Nurhadi B, Roos Y H. Water sorption and water plasticization behavior of vacuum dried honey [J]. International Journal of Food Properties, 2015, 19(6): 1370-1380

[19] Mosquera L H, Moraga G, Martinez-Navarrete N. Critical

- water activity and critical water content of freeze-dried strawberry powder as affected by maltodextrin and arabic gum [J]. Food Research International, 2012, 47(2): 201-206
- [20] Jakubczyk E, Ostrowska-Ligeza E, Gondek E. Moisture sorption characteristics and glass transition temperature of apple puree powder [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2010, 45(12): 2515-2523
- [21] Moraga G, Martínez-Navarrete N, Chiralt A. Water sorption isotherms and glass transition in strawberries: influence of pretreatment [J]. Journal of Food Engineering, 2004, 62(4): 315-321
- [22] Brunauer S, Deming L S, Deming W E, et al. On a theory of the vander waals adsorption of gases [J]. Journal of the American Chemical Society, 1940, 62(7): 1723-1732
- [23] Goula A M, Karapantsios T D, Achillas D S, et al. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp [J]. Journal of Food Engineering, 2008, 85(1): 73-83
- [24] 王洪伟,武菁菁,阚建全.青稞和小麦醇溶蛋白和谷蛋白结构性质的比较研究[J].食品科学,2016,37(3):43-481
- [25] 吴钊龙,林芳,唐小闲,等.基于 LF-NMR 分析蚕蛹在不同干燥过程中的水分迁移规律[J].现代食品科技,2022,38(3): 237-243,96
- [26] 盘喻颜,段振华,钟静妮.利用低场核磁共振技术分析月柿果片微波间歇干燥过程中的内部水分变化[J].食品工业科技, 2021,42(14):33-39
- [27] 赵茂程,顾盛,汪希伟,等.银杏种子萌发过程低场核磁 T_2 反演谱解译初探[J].农业工程学报,2020,36(15):317-324