

响应面法优化灰枣超微粉制备工艺及其粉体性能表征

丁华¹, 魏佳², 林丽静³, 刘义军³, 张平^{2*}

(1. 新疆农业大学食品科学与药学学院, 新疆乌鲁木齐 830052) (2. 新疆农业科学院农产品贮藏加工研究所, 新疆农产品加工与保鲜重点实验室, 新疆乌鲁木齐 830091) (3. 中国热带农业科学院农产品加工研究所, 农业农村部热带作物产品加工重点实验室, 海南省果蔬贮藏加工重点实验室, 广东湛江 524001)

摘要: 该研究以新疆干制灰枣为原材料, 采用响应面法设计优化实验, 结合超微粉碎技术, 研究预处理时间、乙醇浓度、料液比和超微粉碎时间对灰枣超微粉粒径、理化特性和表观性能的影响。结果表明: 灰枣超微粉最佳预处理工艺条件为料液比 1:3 (g/mL), 预处理时间 53 h, 乙醇浓度 60% (V/V), 超微粉碎时间为 4 min, 在此条件下所得粉体粒径为 28.47 μm 。超微粉碎后灰枣超微粉的总糖、还原糖和蔗糖含量分别降低了 42.22%、39.06% 和 74.78%, 氨基酸和蛋白质溶出率显著提高 ($p < 0.05$)。超微粉碎后粉体亮度增强, 休止角、滑角、堆密度增大。润湿时间缩短了 41.99%, 表明粉体润湿性提升; 灰枣超微粉持水力和膨胀力分别下降了 60.30%、56.28%, 表明超微粉碎使粉体水合能力降低。经扫描电镜、傅立叶红外光谱分析可知, 超微粉碎后粉体主要结构及基团未发生较大改变。与传统制粉工艺相比, 该法所得灰枣超微粉不添加辅料, 粉体品质较好且有利于控糖人群的需求, 具有广阔的应用前景。

关键词: 灰枣; 超微粉碎; 响应面法; 理化特性; 性能表征

文章编号: 1673-9078(2023)01-238-246

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.1.0218

Optimization of Superfine Comminution Technology and Properties of Zizyphus Jujube using Response Surface Methodology

DING Hua¹, WEI Jia², LIN Lijing³, LIU Yijun³, ZHANG Ping^{2*}

(1.College of Food Science and Pharmacy, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China)

(2.Institute of Agricultural Products Storage and Processing, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Xinjiang Key Laboratory of Agricultural Products Processing and Preservation, Urumqi 830091, China)

(3.Agricultural Products Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Key Laboratory of Tropical Crop Products Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Hainan Key Laboratory of Storage and Processing of Fruits and Vegetables, Zhanjiang 524001, China)

Abstract: Xinjiang jujube was used as the raw material and optimized using response surface methodology in combination with superfine comminution technology to investigate the effects of pretreatment time, ethanol concentration, material-to-liquor ratio, and superfine comminution time on particle size, physical and chemical properties, and apparent properties of superfine jujube powder. The optimal preparation conditions were as follows: material-to-liquor ratio of 1:3 (g/mL), pretreatment time of 53 h, alcohol concentration of 60% (V/V), and comminution time of 4 min. The powder particle size was 28.47 μm under these conditions. After superfine comminution, the total sugar, reducing sugar, and sucrose contents decreased by 42.22%, 39.06%, and 74.78%, respectively, in superfine jujube powder. The dissolution rate of amino acids and proteins increased significantly ($p < 0.05$). The brightness, angle of repose, slip angle, and bulk density were also increased after superfine comminution. Additionally, the wetting time was shortened by 41.99%, indicating that the wettability of the powder was improved. The water-holding capacity and swelling

引文格式:

丁华,魏佳,林丽静,等.响应面法优化灰枣超微粉制备工艺及其粉体性能表征[J].现代食品科技,2023,39(1):238-246

DING Hua, WEI Jia, LIN Lijing, et al. Optimization of superfine comminution technology and properties of zizyphus jujube using response surface methodology [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(1): 238-246

收稿日期: 2022-03-01

基金项目: 新疆红枣产业技术体系专项资金项目 (XJCYTX-01)

作者简介: 丁华 (1994-), 女, 在读硕士, 研究方向: 农产品加工与贮藏, E-mail: 2359868373@qq.com

通讯作者: 张平 (1964-), 博士, 研究员, 研究方向: 农产品贮藏与加工, E-mail: zhangpingyys@163.com

capacity of the superfine jujube powder decreased by 60.30% and 56.28%, respectively, suggesting that superfine comminution reduced the hydration capacity of the powder. The main structure and functional groups of the superfine jujube powder were only slightly changed according to scanning electron microscope analysis and Fourier-transform infrared spectroscopy. Compared with the traditional pulverizing process, the superfine jujube powder obtained using this method was of higher quality and free of additional materials, which is beneficial for patients who require blood glucose monitoring. We developed an efficient method with broad application prospects for preparing superfine jujube powder.

Key words: jujube; superfine comminution; response surface methodology; physicochemical property; performance characterization

灰枣 (*Ziziphus jujuba* Mill.) 是新疆南部地区主栽的枣树品种之一^[1], 其产量高, 品质好, 深受消费者喜爱, 由于缺乏精深加工技术, 仅有少量灰枣被加工成各种食品、食品原料^[2]、食品添加剂和香料^[3,4], 干制枣仍是灰枣主要产品销售类型, 产品附加值和经济效益较低, 阻碍了灰枣产业的发展。枣粉作为新型干制加工产品, 含水量低, 可以有效延长贮藏期。此外, 枣粉的加工不受枣果的形态和大小的影响, 原料利用率高。

枣粉添加到饮料、甜品、功能食品中, 可以赋予香味, 提升营养价值, 最大限度地保留其天然性和人体所需的营养成分^[5]。目前, 枣粉制备方式主要分为干法粉碎和湿法粉碎。灰枣中较高的糖含量易导致枣粉制备过程中粉体粘黏, 阻塞设备, 因此, 对粉体前处理要求比较严格。湿法粉碎通过添加大量辅料虽然可以获得成粉效果好的产品, 但营养物质损耗较大, 产品质量不佳。灰枣富含糖类不适用于儿童、尤其是患有高血糖的老年人食用^[6]。醇法预处理可以降低灰枣中部分糖和枣浆粘性, 减少辅料的添加, 保持枣粉优良的品质和风味。

超微粉碎技术作为一种新型粉体加工技术, 粉碎后粒径在 0.1~100 μm 之间^[7-9]。超微粉碎后物料粒径降低, 溶解性、吸附能力和分散能力等得到改善, 口感提升、营养物质溶出率增加等^[10-13], 被广泛应用于食品加工等行业。相关研究表明, 超微粉碎后的的花椒籽黑种皮超微粉增亮了饼干色泽, 增加了多酚、黄酮的溶出率^[14], 葡萄籽超微粉加入曲奇饼干中不仅没有明显改变粉体中挥发性香气化合物的种类, 反而增加了粉体中香气化合物的释放^[15], 菠萝皮渣超微粉碎后流动性有效提高^[16], 这表明超微粉碎技术可以改变物料溶解性和提高营养物质的溶出等。

本文在不添加辅料的前提下, 通过优化干法超微粉碎工艺, 制备灰枣超微粉体, 并对其理化特性及表观性能进行分析, 旨在为灰枣超微制粉工艺提供新的理论依据和参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

灰枣购于新疆乌鲁木齐市北园春干果批发市场。

乙醇, 广东光华科技有限公司; 苯酚, 美国 Sigma 公司; 硫酸, 广州光华科技股份有限公司, 以上均为分析纯。

1.2 仪器与设备

WGLL-230BE 电热鼓风干燥箱, 吴江超宇烘箱制造有限公司; WZJ6 振动式超微粉碎机, 济南倍力粉技术工程有限公司; S-4800 扫描电子显微镜, 日本日立公司; EL204-IC 电子天平, 瑞士梅特勒-托利多公司; Thermo Nicolet iN10 傅里叶显微红外光谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司; HH.601 恒温水浴锅金坛市恒丰仪器制造有限公司; UV-1780 紫外-可见分光光度计, 日本岛津公司。

1.3 测定指标及方法

1.3.1 样品制备

参照刘慧君^[17]方法有所改动。称取一定量的灰枣片 (m_0), 将其浸泡在 80% (V/V) 乙醇中 (料液比 1:3 g/mL), 每隔 12 h 换液 1 次, 72 h 后过滤除去乙醇。灰枣片于 50 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 48 h, 干燥后的灰枣片使用万能粉碎机粉碎 2 min, 得到灰枣粗粉。灰枣粗粉在振动式超微振荡粉碎机中粉碎 6 min, 获得灰枣超微粉 (m_1), 并根据公式 1 计算灰枣粉得率 (ω , %).

$$\omega = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.2 灰枣粉粒径的测定

参照林丽静等^[16]方法, 测定灰枣超微粉粒径。称取灰枣超微粉溶解于 100 mL 蒸馏水中, 磁力搅拌器搅拌 100 s, 吸取 5 mL 溶液滴入激光粒度仪中测定灰枣超微粉粒径。测定条件: 灰枣超微粉溶液折射率为 1.60, 分散介质为水, 介质折射率为 1.33, 分析模式为 polydis, 遮光比为 8%~15%, 截断下限为 5%, 截断上限为 10%, 重复测定 3 次。

1.3.3 灰枣粉色差的测定

灰枣超微粉色泽采用 X-Rite 色差计测定, L^* 表示明度指数、 a^* 值表示绿色到红色变化、 b^* 值表示蓝色到黄色的变化^[18]。

1.3.4 灰枣粉总糖的测定

参照刘佳梦等^[19]方法。采用苯酚-硫酸法。

1.3.5 还原糖、蔗糖测定

根据 GB 5009.7-2016 第一法：直接滴定法^[20]。

(1) 还原糖测定

吸取 5.0 mL 碱性酒石酸铜甲液及 5.0 mL 碱性酒石铜乙液，置于 150 mL 锥形瓶中，加蒸馏水 10 mL，加入玻璃珠，从滴定管加入比预测体积小 1 mL 的试样溶液至锥形瓶中，控制在 2 min 内加热至沸，保持沸腾以 1 滴/2 s 的速度滴定，直至蓝色刚好退去为滴定终点，记录消耗葡萄糖标准溶液的总体积，测定三次平行，取平均值。

试样中还原糖的含量计算公式为：

$$X = \frac{m_3}{m_2 \times F \times \frac{V}{250}} \times 100 \quad (2)$$

式中：

X ——试样中还原糖的含量，g/100 g；

m_3 ——碱性酒石酸铜溶液相当于葡萄糖的质量，mg；

m_2 ——试样质量，g；

V ——定容消耗试样溶液体积，mL；

250——定容体积，V；

F ——系数，0.80。

(2) 蔗糖测定

吸取处理后的样液两份各 50 mL，分别置于 150 mL 容量瓶中瓶中，一份加入 5 mL 6 mol/L 盐酸溶液，68 °C~70 °C 水浴中加热 15 min，取出迅速冷却至室温，加入两滴 0.1% 甲基红乙醇溶液，用 20% 氢氧化钠溶液中和至中性，加蒸馏水至刻度，混匀，另一份直接用蒸馏水稀释到 100 mL。按照直接滴定测定三次平行，取平均值。

试样中蔗糖的含量计算公式为：

$$X' = \frac{\frac{250}{V_1} \times \frac{250}{V_2}}{m \times \frac{50}{250}} \times 1000 \quad (3)$$

式中：

X' ——试样中蔗糖含量，g/100 g；

m ——试样质量，g；

V_1 ——标定前体积，mL；

V_2 ——标定后体积，mL；

50、250——定容体积，mL；

1.3.6 水解氨基酸测定

根据 GB 5009.124-2016 中的方法测定^[21]。

1.3.7 蛋白质测定

依照杜马斯燃烧定氮法进行测定^[22]。

1.3.8 粉体堆积密度的测定

参考褚飞洋^[23]方法，略有改动。称取 10.00 g 枣粉 (m) 至 50 mL 量筒中，振实，直至量筒内物料体积不变，读取物料体积 (V)，每个样品平行测定 3 次。堆积密度表示为 ρ (g/mL)。

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4)$$

1.3.9 休止角的测定

将玻璃漏斗固定在一定高度，取粉体适量，倒入玻璃漏斗，使其自由下落，在桌面上形成一个粉体堆成的圆锥体，测量这个圆锥体的高度 (H) 和直径 (D)^[23]。每个样品平行测定 3 次。休止角表示为 α° 。

$$\alpha \approx \arctg\left(\frac{H}{D}\right) \quad (5)$$

1.3.10 滑角的测定

参考褚飞洋^[23]方法。将平板伸入托盘中，将粉体撒落在的托盘中，直到埋没平板，然后将托盘缓缓降低，平板与式样托盘完全分离，此时用测角器测定留在平板上粉体所形成的角度。玻璃平板提起的高度为 H ，平板长为 L ^[23]。每个样品平行测定 3 次。滑角表示为 β° 。

$$\beta \approx \frac{\arcsin H}{L} \quad (6)$$

1.3.11 润湿性的测定

依次将 50 mL 蒸馏水、0.10 g 灰枣粉加入到直径为 10 cm 的培养皿中，测定粉末被水完全润湿的时间^[23]。每个样品平行测定 3 次。

1.3.12 膨胀力的测定

准确称取 5.00 g 粉末于量筒中，记录体积 V_1 ，再向量筒中加入 50 mL 蒸馏水，搅拌均匀后在室温下静置 24 h，记录体积 V_2 ^[23]。每个样品平行测定 3 次。膨胀力表示为 p 。

$$p = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \quad (7)$$

1.3.13 持水能力的测定

准确称取 1.00 g (m_1) 样品于 100 mL 烧杯中，加入 50 mL 蒸馏水，电磁搅拌 30 min 后，2 000 r/min 下离心 30 min，除去上层的水分后重量为 m_2 ^[23]。每个样品平行测定 3 次。持水力表示为 C (g/g)。

$$C = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (8)$$

1.3.14 扫描电镜结构

取适量粉体置于粘有胶带的样品台上，平铺均匀，并吹走多余的粉末样品，将样品台置于真空喷镀仪内进行真空喷金处理后，采用扫描电镜 (SEM) 观察，

并进行图谱采集。

1.3.15 傅立叶红外光谱

称取约 1.00 mg 灰枣, 与 100 mg 干燥的溴化钾混合, 于玛瑙研钵中研磨均匀, 压成透明圆片, 使用红外光谱仪扫描, 探测 4 000~500 cm^{-1} 范围内的吸收波长。

1.4 单因素实验设计

1.4.1 料液比对灰枣超微粉粒径的影响

按照 1.3.1 的方法制备灰枣超微粉, 研究料液比 (1:2、1:3、1:4、1:5、1:6) 对粉超微粉粒径的影响。

1.4.2 预处理时间对灰枣超微粉粒径的影响

按照 1.3.1 的方法制备灰枣超微粉, 研究预处理时间 (36、48、60、72、84 h) 对粉超微粉粒径的影响。

1.4.3 乙醇浓度对灰枣超微粉粒径的影响

按照 1.3.1 的方法制备灰枣超微粉, 研究乙醇浓度 (V/V) (50%、60%、70%、80%、90%) 对粉超微粉粒径的影响。

1.4.4 超微粉碎时间对灰枣超微粉粒径的影响

按照 1.3.1 的方法制备灰枣超微粉, 研究超微粉碎时间 (2、4、6、8、10 min) 对粉超微粉粒径的影响。

1.5 响应面分析实验

在单因素试验基础上, 以灰枣超微粉粒径为指标, 选取料液比、预处理时间、乙醇浓度这三个因素进行响应面试验, 对灰枣超微粉制粉条件进行优化, 实验因素见下表 1。

表 1 响应面试验因素水平表

Table 1 Response surface test factor level table

水平	因素		
	A 料液比	B 预处理时间 h	C 乙醇浓度(V/V)%
-1	1:3	36	60
0	1:4	48	70
1	1:5	60	80

1.6 数据分析

采用 Microsoft Excel 2010 进行数据统计分析, 采用 SPSS Statistics 21.0 软件对结果进行分析并利用 Duncan 法比较平均值 ($p>0.05$, 不显著; $p<0.05$, 显著; $p<0.01$, 极显著), 利用 Design-Expert 8.0.6 软件进行响应面优化实验。

2 结果分析

2.1 单因素实验结果

2.1.1 料液比对灰枣超微粉粒径及得率的影响

料液比增加导致内容物溶出率提高进而造成灰枣超微粉的得率及粒径呈下降趋势^[24,25] (图 1)。料液比在 1:2 时粉体得率较高, 为 33.87%, 粉体粒径为 58.86 μm 。在料液比 1:3 时粒径为 49.95 μm , 得率为 27.30%。料液比 1:3~1:5 之间灰枣超微粉得率较高、粒径较小。随着料液比的增加在制粉的过程中粉体粘壁现象消失。料液比 1:2~1:6 之间制粉过程没有出现粘壁现象, 但是料液比为 1:2 所制得灰枣超微粉放置 1 h 后出现吸潮、板结的现象。上述结果表明料液比越大, 结块、吸潮越少。基于上述原因, 选择 1:3 为实验条件。

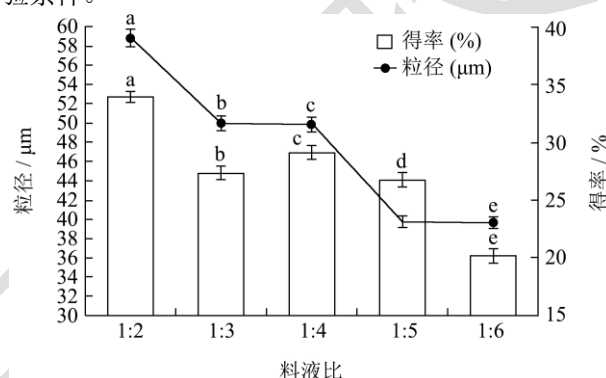


图 1 料液比对灰枣超微粉粒径及得率的影响

Fig.1 Effect of solid-liquid ratio on particle size and yield of Huizao jujube ultrafine powder

2.1.2 超微粉碎时间对灰枣粉粒径及得率的影响

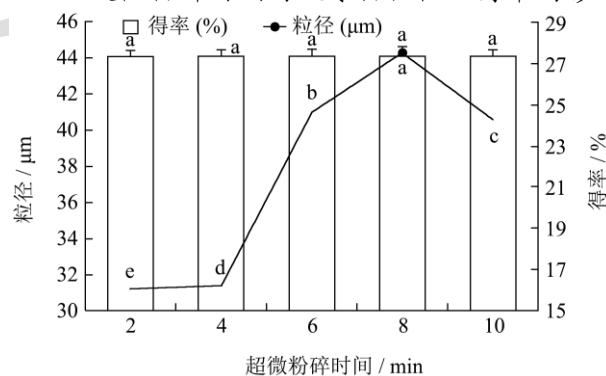


图 2 超微粉碎时间对灰枣粉粒径及得率的影响

Fig.2 Effect of superfine grinding time on particle size and yield of Huizao jujube ultrafine powder

由图 2 可知, 灰枣粉粒径随着粉碎时间的延长呈现出先增加后降低的趋势。在超微粉碎 6 min 粒径突增, 8 min 时达到最大值, 这可能是由于粉碎时间延长, 机器中辊子摩擦产热大于制冷单元带走的热量, 造成粉体过热、粘连, 使得粒径增加^[26]。由于本实验要求粒径越小越好, 因此粉碎时间选择 4 min, 该超微粉碎时间下粉体粒径为 31.41 μm 。

2.1.3 乙醇浓度对灰枣超微粉粒径及得率的影响

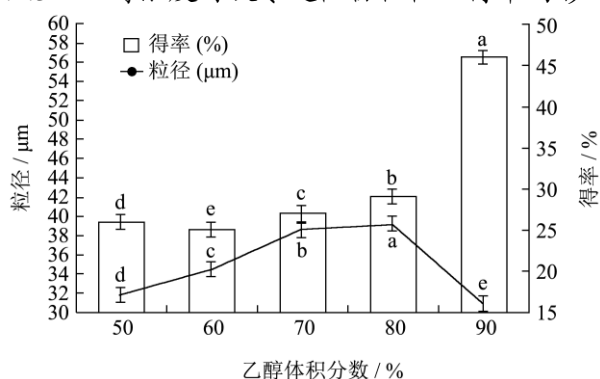


图3 乙醇浓度对灰枣粉粒径及得率的影响

Fig.3 Effect of ethanol concentration on particle size and yield of Huizao jujube powder

随着乙醇浓度的增高，粉体得率增加，乙醇浓度在 50% (V/V)~80% (V/V) 时粉体粒随乙醇浓度增大，乙醇浓度为 90% (V/V) 时粒径降低 (图 3)。乙醇浓度在 50% (V/V)~80% (V/V) 时制备的灰枣超微粉在放置过程中出现吸潮、板结的现象不明显。乙醇浓度为 90% (V/V) 时，粉体放置 1 h 后出现板结、吸潮现象严重，这可能是由于乙醇浓度升高，灰枣中内容物溶出率逐渐减少，导致吸潮现象加重^[27]。综合考虑选取乙醇浓度为 80% (V/V) 为实验条件。

2.1.4 预处理时间对灰枣超微粉粒径及得率的影响

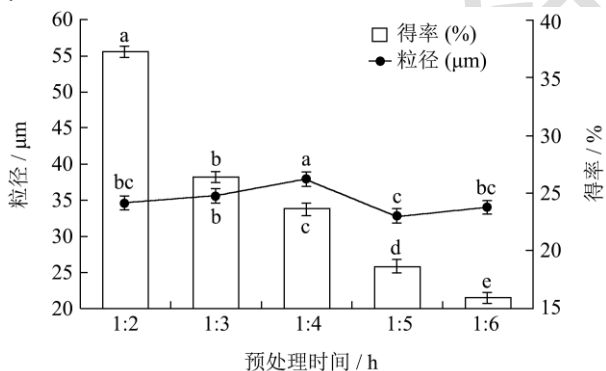


图4 预处理时间对灰枣粉粒径及得率的影响

Fig.4 Effect of pretreatment time on particle size and yield of Huizao jujube powder

粉体得率随着预处理时间增加而降低，粒径随着预处理时间的增加呈现出先上升后下降的趋势 (图 4)。预处理时间为 36 h 时得率值最高是 37.27%，此时粒径为 34.64 μm。84 h 时得率最低为 15.92%，此时粒径为 33.99 μm。随着预处理时间延长，得率减少、粒径增加，这可能是预处理时间增加，溶出物质增多导致得率降低，超微粉碎过程中摩擦产生的热量使粒径增加^[28,29]。基于上述原因，综合考虑 36 h 为最佳实验条件。

2.2 响应面实验结果

2.2.1 建立回归模型及方差分析

根据单因素实验结果得出，超微粉碎时间对灰枣超微粉影响较小，因此在响应面实验中不作为设计因素。根据 Box-Behnken 中心组合实验设计原理，选取乙醇浓度、料液比、预处理时间 3 个因素进行响应面优化分析。试验设计与结果见表 2。

表 2 Box-Behnken 试验设计及结果

Table 2 Box-Behnken design with experimental results

试验号	液料比	预处理时间/h	乙醇体积分数 (V/V)/%	粒径 Y/nm
1	0	0	0	36.57
2	-1	1	0	38.35
3	-1	0	1	33.09
4	0	-1	-1	38.53
5	0	-1	1	30.53
6	0	0	0	33.09
7	-1	-1	0	36.18
8	1	0	1	34.83
9	0	0	0	31.01
10	1	-1	0	27.05
11	0	0	0	27.37
12	0	1	-1	31.46
13	0	1	1	32.45
14	1	0	-1	33.59
15	0	0	0	31.82
16	1	1	0	31.52
17	-1	0	-1	32.52

2.2.2 响应面实验结果

在表 3 中，采用 Design-Expert V8.0.6 对表 2 的响应面试验结果进行分析，除去不显著项得到 Y 的二次多项回归方程为： $Y=32.38+1.05 \times A+0.40 \times B+1.02 \times C+0.91 \times A \times B+0.98 \times A \times C+2.01 \times B \times C+4.34 \times A^2-0.090 \times B^2-3.07 \times C^2$ 。

表 3 为粉体粒径方差分析结果。由表 3 知，模型显著 ($p < 0.05$)，失拟项 ($p > 0.05$) 不显著，二次模型适用本实验。灰枣超微粉粒径回归模型中因素 A^2 、 C^2 对结果影响极显著 ($p < 0.01$)，因素 BC 对粉体粒径影响显著 ($p < 0.05$)，A、B、C、AB、AC 和 B^2 因素对粉体粒径影响不显著 ($p > 0.05$)，失拟性检验表明拟合性好，粉体粒径二次回归方程决定系数 $R^2=0.9173$ ，说明响应值的变换有 91.73% 来自所选的三个变量，变异系数为 4.29%，该模型重复性良好；由 F 值可知，各因素对灰枣超微粉体粒径显著性影响

从大到小为：液料比>乙醇浓度>预处理时间。

表 3 粒径回归模型

Table 3 Particle size regression model

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	155.35	9	17.26	8.63	0.004 8	**
A	8.88	1	8.88	4.44	0.073 1	
B	1.26	1	1.26	0.63	0.454 2	
C	8.32	1	8.32	4.16	0.080 8	
AB	3.35	1	3.35	1.67	0.236 8	
AC	3.82	1	3.82	1.91	0.209 4	
BC	16.2	1	16.2	8.1	0.024 8	*
A ²	79.49	1	79.49	39.73	0.000 4	**
B ²	0.034	1	0.034	0.017	0.899 8	
C ²	39.62	1	39.62	19.8	0.003	**
残差	14.01	7	2			
失拟项	11.46	3	3.82	6.01	0.057 9	
纯误差	2.54	4	0.64			
总离差	169.36	16				

注：**为 $p < 0.01$ ，差异极显著；*为 $p < 0.05$ ，差异显著。

2.2.3 响应面曲图分析

响应面图是响应值在各试验因素交互作用下得到的结果构成的一个三维空间曲面^[30]。响应面越陡峭对灰枣超微粉粒径影响越大，两者呈相关。由(图 5A1)和(B1)可知，预处理时间与液料比的交互影响对灰枣超微粉粒径的影响，固定条件为乙醇浓度为 70% (V/V)，预处理时间轴上的响应值差值为 3.48，液料比轴上响应差值为 4.96，液料比的差值大于预处理差值，相比而言液料比轴更陡峭，液料比因素对粒径影响更大；(图 A2)和(B2)为乙醇浓度与液料比交互影响对灰枣超微粉粒径的影响，固定实验条件为预处理时间为 48 h，乙醇浓度的响应差值大于液料比响应差值，相对液料比陡峭，液料比因素对粒径影响更大；(图 5A3)和(B3)为乙醇浓度与预处理时间的交互影响对灰枣超微粉粒径的影响，其中实验固定条件为料料比为 4:1 (g/mL)，乙醇浓度轴上响应差值为 3.64，预处理时间轴上响应值为 3.96，预处理时间响应值大

于乙醇浓度响应值，相比而言预处理时间更陡峭，预处理时间因素对粒径影响更大。故影响粉体粒径因素从大到小排序为：液料比>乙醇浓度>预处理时间，得出的结论与方差分析结果一样。

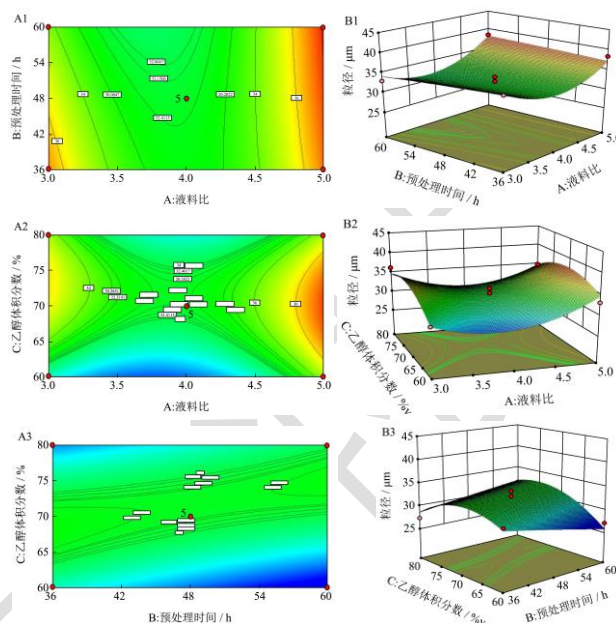


图 5 各因素交互作用对灰枣超微粉粒径影响的响应面及等高线图

Fig.5 Response surface and contour map of the interaction of various factors on the particle size of Huizao jujube ultrafine powder

2.2.4 验证试验结果

通过 Design-Expert 8.0.6 分析预测响应值的最优工艺，经软件预测得到最优工艺条件为液料比 3.45:1 (g/mL)，预处理时间是 53.54 h，乙醇浓度为 60.25% (V/V)，在此条件下粒径为 26.34 μm；为方便实验开展，将实验条件优化为液料比 1:3 (g/mL)，预处理时间 53 h，乙醇浓度 60% (V/V)，超微粉碎时间 4 min，在此实验条件下测得粒径为 28.47 μm，与预测值相应偏差为 8.08%，表明本模型能够较好的预测灰枣超微粉多粒径，此工艺条件合理。

2.3 超微粉碎对灰枣超微粉品质指标的影响

表 4 超微粉碎前后糖类及蛋白质含量变化

Table 4 Changes in sugar and protein content before and after ultra-micro-grinding

样品	总糖/%	还原糖/(g/100 g)	蔗糖/(g/100 g)	蛋白质/(g/100 g)
灰枣果肉	66.38 ± 0.05 ^a	34.83 ± 3.36 ^a	27.60 ± 0.03 ^a	0.26 ± 0.07 ^b
超微粉	38.35 ± 1.08 ^c	21.45 ± 0.04 ^c	6.96 ± 0.23 ^c	0.49 ± 0.37 ^a
市售枣粉	51.97 ± 1.31 ^b	25.57 ± 1.62 ^b	22.54 ± 1.15 ^b	0.22 ± 0.01 ^c

注：表中数据为“平均值±标准差”，同列右肩不同的小写字母表示具有显著差异 ($p < 0.05$)。下表同。

干制灰枣中含有大量的可溶性糖类，在制粉过程中易粘结，不易制粉。醇法可以浸提出灰枣果肉中一

部分糖类。结果表明：与市售枣粉、灰枣果肉相比，醇法所得超微粉体可溶性糖类含量降低，蛋白质溶出

率增加。醇法所得超微粉糖类物质含量较低, 适合低糖人群的需求, 超微粉碎有利于营养物质的溶出^[31]。

采用氨基酸自动分析仪共检测出 15 种氨基酸, 包括 7 种人体必需但不能由人体合成的氨基酸: 赖氨酸、苯丙氨酸、缬氨酸、异亮氨酸、亮氨酸和苏氨酸, 以及儿童所必需氨基酸精氨酸和组氨酸。与灰枣果肉相比, 超微粉碎后粉体中脯氨酸含量降低, 其他几种氨基酸溶出率显著 ($p < 0.05$) 提高, 与赵金梅等^[32]的研究结果相似。醇法工艺所得超微粉体没有改变氨基酸组成, 但是显著提高了氨基酸含量增加, 使得粉体品质更好。

色泽可直接影响消费者的选购欲望, 是食品的重要指标之一。 L^* 值表示超微粉的明亮度, a^* 表示超微粉红色度、 b^* 表示超微粉黄色度、 ΔE 表示超微粉色差。与粗粉和市售粉体比较, 超微粉碎后亮度增加, 红度值增加, 黄度值提高, ΔE (色差) 显著提高 ($p < 0.05$) (表 6)。超微粉碎后粉体颗粒更加圆润均匀, 反射光的面积增大, 亮度增加, 同时色差值达到 26.13, 表明超微粉碎改善了常规制粉后粉体颜色不均、色泽偏暗的不足, 更有利于提高产品的感官品质^[33]。

表 5 超微粉碎前后氨基酸变化 (mg/100 g)

Table 5 Amino acid changes before and after micronization

氨基酸种类	灰枣果肉	超微粉体
天冬氨酸	57.35 ± 1.73 ^b	170.77 ± 37.96 ^a
苏氨酸	19.43 ± 1.57 ^b	62.76 ± 12.15 ^a
丝氨酸	23.27 ± 2.92 ^b	59.34 ± 13.72 ^a
谷氨酸	57.65 ± 6.12 ^b	138.87 ± 33.72 ^a
甘氨酸	20.19 ± 2.68 ^b	71.05 ± 16.09 ^a
丙氨酸	25.51 ± 1.80 ^b	60.15 ± 11.22 ^a
缬氨酸	24.21 ± 3.21 ^b	64.75 ± 6.71 ^a
异亮氨酸	15.75 ± 2.01 ^b	46.23 ± 11.45 ^a
亮氨酸	30.78 ± 2.48 ^b	85.64 ± 13.09 ^a
酪氨酸	9.61 ± 1.94 ^b	35.42 ± 5.97 ^a
苯丙氨酸	46.14 ± 5.59 ^b	71.22 ± 18.96 ^a
组氨酸	6.66 ± 0.85 ^b	24.61 ± 3.51 ^a
赖氨酸	16.07 ± 3.16 ^b	41.78 ± 8.42 ^a
精氨酸	21.6 ± 3.97 ^b	55.74 ± 9.05 ^a
脯氨酸	344.07 ± 27.44 ^a	58.67 ± 3.24 ^b

表 6 超微粉碎前后枣粉色泽的变化

Table 6 Changes in color and shade of date powder before and after ultra-micro crushing

样品	L^*	a^*	b^*	ΔE
粗粉	47.47 ± 2.20 ^c	17.45 ± 1.30 ^a	27.64 ± 2.20 ^b	3.57 ± 0.13 ^b
超微粉	69.96 ± 1.52 ^a	15.97 ± 1.69 ^b	30.17 ± 1.32 ^a	26.13 ± 1.13 ^a
市售枣粉	65.57 ± 1.60 ^b	5.43 ± 1.10 ^c	20.84 ± 1.12 ^c	2.24 ± 0.06 ^c

2.4 超微粉碎对灰枣超微粉理化指标的影响

2.4.1 灰枣粉休止角、滑角、堆积密度的分析

休止角、滑角表示粉体的流动性, 休止角越小, 表示粉体的流动性越好, 反之表示粉体流动较差。由表 7 可知, 随着灰枣超微粉粒径的降低, 灰枣粉的休止角和滑角增大, 主要是由于粉体粒径减小但比表面积增大, 超微粉颗粒之间的摩擦力变大, 从而增加超微粉颗粒间黏着力和引力, 颗粒更为紧密地聚集在一起, 不易分散, 使休止角增大^[23], 超微粉碎后粉体流动性变差, 添加到食品中能够更为紧密的粘结在一起, 不易分散开。堆积密度反映粉体的充填性能, 其值越大, 粉体充填性越好^[18], 同时堆积密度代表着粉体成型的难易程度, 堆积密度越大, 越有利于成型^[34], 有利于添加至各类食品, 以获得成型性较好的产品。

表 7 粉体休止角、滑角与堆积密度

Table 7 Powder angle of repose, slip angle and bulk density

样品	休止角/°	滑角/°	堆积密度/(g/cm ³)
粗粉	0.57 ± 0.02 ^b	21.80 ± 0.01 ^b	31.56 ± 0.63 ^c
超微粉	0.62 ± 0.02 ^a	28.71 ± 1.22 ^a	50.90 ± 2.22 ^a
市售枣粉	0.58 ± 0.39 ^b	20.37 ± 2.45 ^c	33.36 ± 1.36 ^b

2.4.2 灰枣粉溶解时间、膨胀力、持水能力的分析

由表 8 知, 与灰枣粗粉相比, 灰枣超微粉的持水能力降低, 随着超微粉粒径的减小, 灰枣粉的黏性增强, 流动性变差, 使得颗粒之间孔隙减小, 导致滞留水分的能力降低, 从而持水力降低^[23]; 灰枣超微粉的吸湿性与膨胀力降低, 而膨胀力的降低可能是因为超微粉碎后, 粒径降低使得灰枣粉中水溶性成分更容易溶出, 使得超微粉对水分的束缚减小, 粉体的膨胀力减小^[33]; 吸湿性时间缩短可能是因为超微粉碎后粉体粒径降低, 比表面积增大, 根据分子传质理论, 颗粒的内外表面积、颗粒直径和扩散系数都会影响传质速率, 所以超微粉碎后的粉体吸湿性增加。

表 8 溶解时间、膨胀力与持水力

Table 8 Dissolution time, expansion force and water holding capacity

样品	持水能力/(g/g)	吸湿性/s	膨胀力/%
粗粉	9.27 ± 0.16 ^a	14.81 ± 1.65 ^a	4.30 ± 0.29 ^b
超微粉	3.68 ± 0.35 ^c	8.59 ± 0.27 ^c	1.88 ± 0.08 ^a
市售枣粉	8.68 ± 0.32 ^b	13.69 ± 0.35 ^b	4.29 ± 0.36 ^b

2.5 超微粉碎对灰枣粉体微观结构的影响

2.5.1 扫描电镜分析

灰枣粗粉与超微粉体在放大相同倍数 (2 500 倍)

条件下观察微观结构的变化(图6)。灰枣粗粉边缘光滑,无明显棱角,因为粒径较大,无明显的颗粒状,细胞壁破坏较少,结构较为完整(图6a);经扫描电镜观察,超微粉体边缘有明显棱角,呈现圆形颗粒和不规则形状。超微粉碎后细胞壁被破坏,表面结构破损较为严重(图6b),可以明显看到出现团聚现象,这验证了超微粉碎能效降低粉体粒径,从而改变物料的溶出率等^[35]。

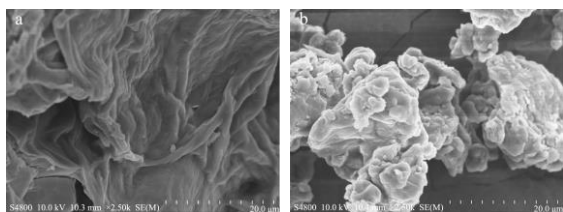


图6 超微粉碎前后粉体扫描电镜图

Fig.6 SEM images of Huizao jujube powder before and after superfine grinding

注: a 灰枣粗粉; b 灰枣超微粉。

2.5.2 傅里叶红外光谱分析

红外光谱可以描述粉末颗粒的分子特征,通过光谱可以检测到新基团的存在。这些基团的存在与粉末的特性密切相关^[36]。灰枣粗粉与灰枣超微粉红外光谱图的出峰位置基本一致,表明没有新的官能团出现,经过超微粉碎后没有出现新的物质(图7)。3460 cm^{-1} 为-OH的伸缩振动峰,在2954 cm^{-1} 附近的吸收峰源于 $-\text{CH}_2$ 或 $-\text{CH}_3$ 上C-H的伸缩振动,糖类在上述波长处有特征吸收,表明粉体中含有糖类物质^[33];1651、1438 cm^{-1} 为羧基官能团产生的吸收峰;1211 cm^{-1} 为葡萄糖吡喃糖环上的C-O-C产生的吸收峰;898 cm^{-1} 为 β 型糖苷键产生的变角振动吸收峰,617 cm^{-1} 为醇结构产生的吸收峰。光谱图中粗粉与超微粉体主要吸收峰值的位置与峰值形状变化不明显,表明超微粉碎后粉体结构与主要成分未发生明显变化^[36]。

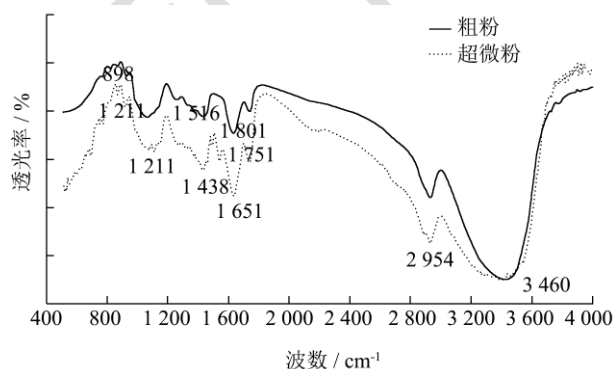


图7 超微粉碎前后枣粉的傅里叶红外光谱图谱

Fig.7 FT-IR spectra of jujube powder before and after superfine grinding

3 结论

通过单因素及响应面实验,结合超微粉碎技术结果表明,最佳醇法预处理工艺条件为:乙醇浓度60%(V/V)、料液比1:3(g/mL)、预处理时间53h,超微粉碎时间4min;各因素对粉体粒径的影响从大到小排序为:液料比>乙醇浓度>预处理时间;醇法所得超微粉体糖类含量降低,蛋白质和氨基酸含量溶出率显著提高,粉体明亮度增加。超微粉体休止角、滑角和堆积密度增加,润湿时间缩短、持水力和膨胀力下降;相对于灰枣粗粉,超微粉碎后粒径降低,粉体结构无明显改变。

综上,醇法所得灰枣超微粉在对粉体结构无明显改变的基础上改善了粉体性能,能更好的加入各种食品中,具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 王超,吕文秀,高京草,等.不同产地灰枣和骏枣干果风味研究[J].果树学报,2021,38(11):1921-1929
- [2] Hanen najjaa, Abdelkarim Ben Arfa, Walid Elfalleh, et al. Jujube (*Zizyphus lotus* L.): Benefits and its effects on functional and sensory properties of sponge [J]. Plos One, 2020, 15(2): 1-14
- [3] Salam A, Ibrahim, Amira A Ayad, et al. Date fruit: a review of the chemical and nutritional compounds, functional effects and food application in nutrition bars for athletes [J]. Institute of Food Science and Technology, 2020, 56(4): 1503-1513
- [4] Masmoudi M, Yaich H, Borchani M, et al. Chemical, physical and sensory characteristics of biscuits enriched with jujube (*Zizyphus lotus* L.) flour and fiber concentrate [J]. Journal of Food Science and Technology, 2020, 58: 1411-1419
- [5] 崔连贞.红枣粉加工应用的研究进展[J].农产品加工,2021, 527(9):94-96
- [6] Wang C, Cheng D, Cao J, et al. Antioxidant capacity and chemical constituents of Chinese jujube (*Zizyphus jujuba* Mill.) at different ripening stages [J]. Food Science and Biotechnology, 2013, 22(3): 639-644
- [7] 涂政,林家正,褚飞洋,等.不同粒径超微红茶粉体冷藏特性及降脂功效[J].食品科学,2022,43(5):111-117
- [8] 陈标妹,蔡庆群,陈木水,等.不同粒径丹参超微粉理化性质的比较研究[J].现代中药研究与实践,2019,33(5):43-47
- [9] 邓雯,杨泽锐,程翔燕,等.不同粒径黄芪超微粉理化性质的研究[J].中国现代中药, 2017,19(8):1187-1192

- [10] 吴敬涛.食品原料超微粉碎后性能的变化[J].中国粉体技术,2017,23(6):96-100
- [11] 郭妍婷,黄雪,陈曼,等.超微粉碎技术在食品加工中的应用[J].仲恺农业工程学院学报,2017,30(3):60-64
- [12] 孙长花,钱建亚.超微粉碎技术在食品工业中的应用及进展[J].扬州大学烹饪学报,2005,23(2):57-60
- [13] 周禹含,毕金峰,陈芹芹,等.超微粉碎对冬枣粉芳香成分的影响[J].食品工业科技,2014,35(3):52-58
- [14] 杨沫.花椒籽黑种皮超微粉品质特性及在饼干中应用研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2017
- [15] 林丽静,黄晓兵,龚霄,等.超微粉碎对菠萝皮渣理化特性的影响[J].农产品加工,2016,22:19-21,24
- [16] 杨宇迪,程湛,满媛,等.葡萄籽超微粉添加对曲奇饼干香气的影响[J].食品科学,2017,38(20):103-111
- [17] 刘慧君.龙眼肉多糖超微粉碎-酶解辅助提取及其理化特性与生物活性[D].广州:华南农业大学,2018
- [18] 夏晓霞,寇福兵,薛艾莲,等.超微粉碎对枣粉理化性质、功能特性及结构特征的影响[J].食品与发酵工业,2022,48(12), 37-45
- [19] 刘佳梦,林丽静,刘义军,等.基于主成分分析的不同品种龙眼干品质综合评价[J].保鲜与加工,2021,21(5):127-133
- [20] GB 5009.5-2016,食品安全国家标准食品中还原糖的测定[S]
- [21] GB 5009.124-2016,食品安全国家标准食品中氨基酸的测定[S]
- [22] 霍丽娜.杜马斯燃烧法和凯氏定氮法测定奶粉和粮食中氮及蛋白质含量研究分析[J].福建分析测试,2021,30(6):38-42
- [23] 褚飞洋.超微红茶粉物化和降血脂降血糖功能特性分析及其在冰淇淋加工中的应用[D].重庆:西南大学,2018
- [24] 翟晓娜,汪涛,梁亮,等.菜籽粕蛋白的碱溶酸沉工艺优化及其活性研究[J].食品工业科技,2022,43(9):164-171
- [25] 李利晓,夏延斌.酶法预处理硫酸软骨素原料除杂工艺优化[J].食品科学,2012,33(24):142-146
- [26] 黄琼,谢向机,林嘉丽,等.洛神花总黄酮提取工艺及其稳定性研究[J].保鲜与加工,2021,21(2):102-108
- [27] 孟桥,那治国,王鑫,等.响应面法优化黑木耳蛋白质的提取工艺[J].食品工业,2021,42(2):129-134
- [28] 张明,熊永星,孟晓峰,等.蒸汽爆破耦合超微粉碎技术对灵芝子实体粉体品质及理化特性的影响[J].食品科技,2021, 46(12): 69-76
- [29] 薛山,肖夏,刘伯虎,等.双响应面结合 Matlab 法优化菠萝皮渣高抗氧化活性多酚的提取工艺[J].保鲜与加工,2020, 20(6):63-71
- [30] 朱爽,宋莉莎,张佰清,等.大麦超微粉的营养品质及物理特性分析[J].现代食品科技, 2022,38(1):93,289-295
- [31] 赵金梅,孙蕊,巩丽莉,等.干燥方式对沙枣花品质和挥发性风味成分的影响[J].食品科学,2020,1(22):265-270
- [32] 赵学旭,武蕊,衣春敏,等.沙棘果渣粉的超微冷冻粉碎制备及其理化性质与结构特性[J].现代食品科技,2022,38(5): 87-95
- [33] 王崇队,张明,杨立风,等.牡丹花蕊超微粉体制备工艺及理化特性[J].食品工业,2021,42(10):140-144
- [34] 岳杰.九里明超微粉对仔猪生长性能的影响及其机理初探[D].湛江:广东海洋大学,2015
- [35] 王立东,肖志刚.气流粉碎对玉米淀粉结构及理化性质的影响[J].农业工程学报,2016,32(24):276-281
- [36] 陈如.超微粉碎对苹果全粉及其膳食纤维物化性质的影响[D].杨凌:西北农林科技大学,2017