

谷朊粉对菠萝果粉水分吸附特性的影响

刘 飞¹, 王文凤², 刘洋洋¹, 邹 颖¹, 彭芍丹^{1*}, 周 伟¹, 李积华^{1,3}

1. 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, 广东湛江 524001; 2. 云南农业大学热带作物学院, 云南普洱 665000; 3. 中国热带农业科学院, 海南海口 571101

摘 要: 为探究谷朊粉 (wheat gluten, WG) 抑制菠萝果粉吸湿行为的作用机制, 给菠萝果粉的加工及贮藏提供理论指导, 采用静态称量法绘制 4 种不同 WG 添加量 (0、10%、20%、30%) 菠萝果粉的水分吸附等温线。选用 7 个经典数学模型对吸附实验数据进行非线性拟合, 以决定系数 (R^2) 和均方根误差 (RMSE) 为评价指标, 筛选出拟合度最高的模型并确定其数学表达式, 进而推算菠萝果粉的安全贮藏水分。通过水与物料的结合能分析, 绘制出样品平衡水分含量 (equilibrium moisture content, X_{eq}) 与结合能的关系图, 从热力学角度阐述 WG 对菠萝果粉水分吸附特性的影响。结果表明, 在 25 °C 室温条件下的水分吸附过程中, 样品 X_{eq} 会随着水分活度 (a_w) 的升高而升高, 而且 WG 添加量越高的样品, 其升高幅度越小。在 0.753 的 a_w 下, 4 种样品的 X_{eq} 分别为 0.2068、0.1921、0.1763、0.1530 g/g。菠萝果粉的水分吸附等温线属于 III 型等温线, Peleg 模型对其拟合效果最好, 其次分别是 GAB、Henderson、Mod-BET、Oswin 模型, 而 Halsey、Smith 模型的拟合效果较差。Peleg 模型对所有样品拟合的 R^2 均在 0.995 以上, RMSE 为 0.0112~0.0137。模型拟合验证结果表明, Peleg 模型预测值与实测值有较高的线性关系, 能较准确地反映菠萝果粉的 X_{eq} 。根据食品安全贮藏水分理论, 利用上述拟合模型表达式推算出 4 种样品的相对安全水分分别为 0.1421、0.1308、0.1168、0.1017 g/g, 绝对安全水分分别为 0.0803、0.0721、0.0615、0.0501 g/g。此外, 结合能分析结果表明, 水与物料的结合能随着 X_{eq} 的升高而下降, 同时 WG 的添加可有效降低结合能, 从而降低物料对水分子的吸附能力。当 X_{eq} 为 0.20 g/g 时, WG 添加量每增加 10%, 物料与水的结合能平均下降 0.0396 kJ/mol。

关键词: 菠萝果粉; 谷朊粉; 水分吸附等温线; 模型拟合; 结合能

中图分类号: S432.1 文献标志码: A

Effects of Wheat Gluten on Moisture Sorption Isotherms Properties of Pineapple Powder

LIU Fei¹, WANG Wenfeng², LIU Yangyang¹, ZOU Ying¹, PENG Shaodan^{1*}, ZHOU Wei¹, LI Jihua^{1,3}

1. Agricultural Products Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences / Key Laboratory of Tropical Crop Products Processing of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Zhanjiang, Guangdong 524001, China; 2. College of Tropical Crop, Yunnan Agricultural University, Pu'er, Yunnan 665000, China; 3. Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou, Hainan 571101, China

Abstract: The study was aimed to explore the mechanism of inhibiting the hygroscopic behavior of wheat gluten (WG) on pineapple powder, and provide theoretical guidance for the processing and storage of pineapple powder. The moisture sorption isotherms of four WG added amounts (0, 10%, 20% and 30%) of pineapple powder were determined by the gravimetric method. Seven classical mathematical models were used to fit the sorption experimental data. By comparison of the determination coefficients (R^2) and the root mean square errors (RMSE) of the estimate, the model with the highest fitting degree was ascertained and its mathematical expression was determined. Then the safe storage moisture

收稿日期 2024-10-30; 接受日期 2024-11-12

基金项目 海南省自然科学基金项目 (No. 321QN0928, No. 321MS0797); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (No. 1630122024019)。

作者简介 刘 飞 (1993—), 男, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 农产品加工与贮藏。*通信作者 (Corresponding author): 彭芍丹 (PENG Shaodan), E-mail: peony@catas.cn。

of pineapple powder was calculated. By the analysis of binding energy between water and materials, the relationship of equilibrium moisture content versus binding energy was plotted, and the effect of WG on moisture sorption isotherms properties of pineapple powder was explained from a thermodynamic perspective. In the process of moisture sorption at room temperature (25 °C), the equilibrium moisture content increased with the increase of water activity (a_w), and higher the amount of WG would lead to smaller increase. At an a_w of 0.753, the equilibrium moisture content of the four samples was 0.2068, 0.1921, 0.1763 and 0.1530 g/g, respectively. The moisture sorption isotherm of pineapple powder belongs to type III isotherm, the Peleg model had the best fitting effect, followed by GAB, Henderson, Mod-BET and Oswin model, the fitting effect of Halsey and Smith model were poor. The R^2 fitted by Peleg model for all samples were above 0.995, and the RMSE between 0.0112–0.0137. The model fitting verification results showed that the predicted value of Peleg model had a high linear relationship with the experimental value, which could reflect the equilibrium moisture content of pineapple powder more accurately. According to the theory of food safety storage moisture, the relative safe moisture content of the four samples was 0.1421, 0.1308, 0.1168 and 0.1017 g/g, and the absolute safe moisture content was 0.0803, 0.0721, 0.0615 and 0.0501 g/g, respectively, by the above fitting model expression. In addition, the results of binding energy analysis showed that the binding energy of water and materials decreased with the increase of equilibrium moisture content, and the addition of WG could effectively reduce the binding energy, thus reducing the adsorption capacity of materials to water molecules. Under the equilibrium moisture content of 0.20 g/g, the binding energy of the material and water decreased by 0.0396 kJ/mol on average for every 10% increase of WG addition.

Keywords: pineapple powder; wheat gluten; moisture sorption isotherm; model fitting; binding energy

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2025.03.019

菠萝[*Ananas comosus* (L.) Merr]又名凤梨、黄梨,为多年生常绿草本植物,含有丰富的膳食纤维、维生素、蛋白质和铁、磷、钙、镁、钾等营养物质,是我国重要的热带水果资源。尽管目前我国菠萝的年产量大,但主要作为鲜食,深加工产品较少^[1]。同时由于菠萝的收获期比较集中,果实水分含量较高,储存期短,再加上保存条件和深加工能力等因素的限制,菠萝采后如无法及时销售,将给果农带来严重的经济损失^[2]。近年来出现的一系列大规模菠萝滞销事件也深刻反映了菠萝产业发展存在的问题^[3]。因此,大力推进供给侧结构性改革,提升菠萝深加工水平,对实现菠萝产业高质量发展具有重要意义^[4]。果粉是一种有效的水果加工利用形式,用途非常广泛,可作为食品配料起到调味、调色、增加营养成分等作用^[5]。将菠萝加工成果粉,能够降低水分含量,延长保质期,较好地保持菠萝的营养成分,并减轻包装运输成本。果粉加工不仅可解决菠萝不耐储存,收获后损失严重的问题,而且可以扩大菠萝深加工市场,满足各个领域对果粉市场的需求^[6]。

干燥是果粉加工的主要操作单元,对果粉的品质有重要影响。果粉的干燥方式主要有喷雾干燥、热风干燥、真空冷冻干燥、真空干燥等^[7]。喷雾干燥由于成本低廉、生产周期短、连续化程

度高等优点,在果粉加工中应用最广泛^[8]。喷雾干燥得到的菠萝果粉中的小分子糖含量较高,而且主要为玻璃态,在这种状态下由于固体基质的移动性受到很大限制,理化性质很稳定^[9]。但此状态下的糖类吸湿性很强,物料吸湿后含水率升高,无定形糖便以橡胶态的形式存在,基质分子流动性加速,物料会发生粘结、塌陷和结块等现象,严重影响产品的品质及货架期^[10]。因此,如何在果粉的生产流通过程中有效抑制其吸湿结块,是亟需解决的技术瓶颈问题。MUZAFFAR等^[11]将大豆分离蛋白添加至酸角果汁中并进行喷雾干燥,发现大豆分离蛋白显著提高果粉的出粉率和粉末特性,同时降低其粘结指数和吸湿性。ADHIKARI等^[12]的研究表明,在蔗糖溶液中加入少量的酪蛋白酸钠和水解乳清蛋白分离物后进行干燥可降低粉末的粘性,他们认为这归因于蛋白质分子在干燥过程中优先迁移到液滴-空气界面,并在干燥时形成蛋白质薄膜,从而降低了颗粒间的粘性。SYDYKOV等^[13]对白蛋白和蔗糖混合物的玻璃化转变特性进行了研究,发现白蛋白的存在能在一定程度上降低蔗糖分子的塑化作用,从而提高混合物的玻璃化转变温度,抑制混合物的吸湿行为。

谷朊粉(wheat gluten, WG)是一种从小麦中提取的天然植物蛋白,因其良好的乳化性、延展性和成膜性,在食品工业中被广泛用作品质改

良剂^[14]。WG 的蛋白质组成中非极性氨基酸占比较高,且带电残基较少,使其具有较好的疏水特性^[15-16],研究表明将 WG 添加到高糖食品基质中,可有效降低混合体系对水分子的吸附作用,从而抑制食品的吸湿行为^[17-18]。本研究以 WG 作为吸湿抑制剂,以麦芽糊精作为喷雾干燥助剂,采用喷雾干燥工艺制备菠萝果粉^[19],测定不同 WG 添加量(0、10%、20%、30%)菠萝果粉的水分吸附等温线。选取 7 个经典数学模型,对水分吸附实验数据进行模型拟合,通过统计学参数(R^2 和 RMSE)分析,比较不同数学模型的拟合效果,获得描述菠萝果粉及其混合体系吸湿行为的最优模型。利用模型方程结合食品安全贮藏水分理论,推导得出菠萝果粉的安全贮藏水分。基于水分吸附热力学理论,采用结合能方程分析菠萝果粉在水分吸附过程中的结合能变化,探究 WG 对菠萝果粉吸附水分子能力的影响,为果粉的加工贮藏及新型吸湿抑制剂的开发提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 植物材料 供试材料菠萝品种为巴厘,购于湛江市霞山区三和果蔬批发市场,产自广东省湛江市徐闻县。

1.1.2 主要试剂 谷朊粉,食品级,蛋白质含量 77.5%,封丘县华丰粉业有限公司生产;麦芽糊精(MD20),食品级,DE 值 16~20,秦皇岛骊骅淀粉股份有限公司生产;氯化锂、醋酸钾、氯化镁、碳酸钾、硝酸镁、亚硝酸钠、氯化钠、氯化钾、硝酸钾,均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;五氧化二磷、麝香草酚,均为分析纯,购自美国 Aladdin 工业公司。

1.1.3 仪器设备 DFRP 喷雾干燥塔(无锡市大峰喷雾设备有限公司)、ATAGO PAL-1 糖度计(日本 ATAGO 株式会社)、CPA2250D 电子分析天平(德国 Sartorius 科学仪器有限公司)、KERN MRS 120-3 快速水分测定仪(上海岛韩实业有限公司)、MJ-BL25B3 打浆机(广东美的生活电器制造有限公司)、GYB40-10S 高压均质机(上海东华高压均质机厂)、LRH-250A 恒温恒湿培养箱(广东泰宏科学仪器股份有限公司)。

1.2 方法

1.2.1 样品制备 新鲜成熟的菠萝经去皮、切块、打浆并真空抽滤 2 次,取菠萝清汁。用糖度计测

出清汁的可溶性固形物含量,并按可溶性固形物质量比 1:1 的比例加入喷雾干燥助剂麦芽糊精,搅拌使其完全溶解,再分别加入可溶性固形物质量 0、10%、20%、30% 的 WG,继续搅拌均匀。随后,将所有样品使用高压均质机在 50 MPa 的工作压力下处理 10 min 后喷雾干燥。喷雾干燥塔工作参数设置为:进风温度 160 °C,出风温度 80 °C,进料流速 40 mL/min。

1.2.2 水分吸附实验 将喷雾干燥样品置于底部盛有 P_2O_5 粉末的密封干燥器内,脱水至水分含量低于 3%,备用。精确称取 1.0~1.1 g 样品放入质量恒定的干燥称量瓶中,将敞口的称量瓶和盖子一并放入 9 个底部盛有不同饱和盐溶液的干燥器内,并在 a_w 高于 0.75 的干燥器内加入 0.2 g 左右的麝香草酚,用于抑制霉菌生长^[20]。干燥器密封后放入 25 °C 恒温恒湿培养箱中平衡。9 种饱和盐溶液及其 a_w 分别为:LiCl, 0.110; CH_3COOK , 0.225; $MgCl_2$, 0.328; K_2CO_3 , 0.427; $Mg(NO_3)_2$, 0.529; $NaNO_2$, 0.670; NaCl, 0.753; KCl, 0.843; $BaCl_2$, 0.901^[21]。

平衡过程中,每隔 24 h 对装有样品的称量瓶进行精确称重,当前后 2 次的质量差不超过 3 mg 时,认为样品的 a_w 与环境相对湿度近乎一致,此时即为水分吸附平衡状态,每种样品平行实验 3 次^[22]。以 a_w 为横坐标,以 X_{eq} 为纵坐标,绘制水分吸附等温线。

1.2.3 水分吸附等温线模型拟合 本实验选用 7 个经典的吸湿等温线数学模型,对水分吸附实验数据进行拟合,通过分析统计学参数 R^2 和 RMSE,评价各模型的拟合效果;选择最适模型绘制拟合曲线,并将模型预测值与实测值进行对比验证。利用上述模型方程,推算出样品的安全贮藏水分。7 个模型及其数学表达式分别为:Mod-BET, $X_{eq}=X_0Ca_w/(1-a_w)[1-C\ln(1-a_w)]$; GAB, $X_{eq}=X_0CKa_w/[(1-Ka_w)(1-Ka_w+CKa_w)]$; Henderson, $X_{eq}=[-\ln(1-a_w)/A]^{1/B}$; Oswin, $X_{eq}=A[a_w/(1-a_w)]^{1/B}$; Peleg, $X_{eq}=Aa_w^C+Ba_w^D$; Smith, $X_{eq}=A+B\ln(1-a_w)$; Halsey, $X_{eq}=(-A/\ln a_w)^{1/B}$ 。其中, X_{eq} 是平衡水分含量; X_0 是单分子层水分含量; A、B、C、D、K 均为各模型常数^[23]。

1.2.4 结合能分析 基于热力学关系,结合能是指在一定温度下食品物料中 1 mol 水从液态变为气态,除去气化潜热之外所额外消耗的能量,其反映固体基质与水分子间结合力的大小^[24]。结合

能计算公式:

$$Q = -RT \ln(P_0/P_1) = -RT \ln a_w \quad (1)$$

式中, Q 为水与物料的结合能, J/mol; R 为摩尔气体常量, 8.319 kJ/(mol·K); T 为绝对温度, K; P_0 为湿物料上方平衡水蒸气的分压, Pa; P_1 为游离水的饱和蒸气压, Pa; a_w 为水分活度, 在一定温度下, 其数值等同于 P_0/P_1 。

1.3 数据分析

采用 Matlab 7.0 软件对水分吸附实验数据进行非线性回归分析及模型拟合, 采用 Origin 9.0 软件作图, 所有实验均平行 3 次并取平均值。

2 结果与分析

2.1 菠萝果粉的水分吸附等温线

由 0、10%、20%、30% WG 添加量的菠萝果粉在 25 °C 下的水分吸附等温线 (图 1) 可知, 4 种样品的 X_{eq} 随着 a_w 的增加而增加, 并且当 a_w 低于 0.67 时曲线上升较平缓, 当 a_w 高于 0.67 时曲线上升明显加快, 说明此条件下的水分吸附效率更高。依据国际理论与应用化学联合会 (IUPAC) 的分类方法, 菠萝果粉的水分吸附等温线呈“J”型, 可归类为Ⅲ类等温线, 符合高糖分物料吸附等温线的典型特征^[25]。这与枣^[26]、芒果^[27]、橙子^[28]和火龙果^[29]的吸附等温线类似。多分子层吸附理论^[30]可用于描述此现象, 即 a_w 较低时, 环境中可自由活动的水分子数量较少, 此时物料的水分吸附以单分子层吸附为主, 吸附过程较为缓慢; 当 a_w 升高, 已吸附在物料表面的水分子在氢键和范德华力作用下, 开始吸附环境中的游离水分子, 形成多分子层水分吸附, 导致物料 X_{eq} 迅速增加。因此, 菠萝果粉贮藏期间的 a_w 应控制在 0.67 以下, 避免产品因水分大量吸附导致的发粘、结块、风味损失等品质劣变。

在同一 a_w 下, WG 添加量越高的样品 X_{eq} 越低, 而且所有样品在低 a_w 下的曲线上升较平缓, 当 a_w 低于 0.427 时 4 条曲线几乎重合, 在高 a_w 下曲线斜率增大, 样品间的差距更明显。当 a_w 为 0.328 时, 4 种样品的 X_{eq} 分别为 0.0382、0.0340、0.0279、0.0231 g/g, 即 WG 添加量每增加 10%, X_{eq} 平均仅下降 0.0050 g/g, 而当 a_w 为 0.753 时, 4 种样品的 X_{eq} 分别为 0.2068、0.1921、0.1763、0.1530 g/g, 即 WG 添加量每增加 10%, X_{eq} 平均下降 0.0179 g/g, 说明 WG 在高 a_w 下的吸湿抑制效果更

显著, 这可能是由于 WG 在喷雾干燥过程中与菠萝果粉形成了包埋体系, 减少了果粉表面水分吸附点位的暴露, 并且 WG 对果粉中小分子糖类的塑化抑制作用, 提高了体系的玻璃化转变温度, 从而降低样品吸湿效率, 此外, WG 良好的疏水特性也阻碍了混合体系对水分的吸附^[13, 16]。

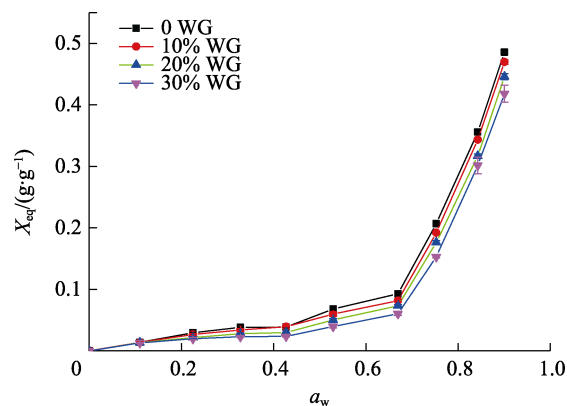


图1 菠萝果粉的水分吸附等温线

Fig. 1 Moisture sorption isotherms of pineapple powder

2.2 水分吸附等温线的模型拟合

选用 7 个经典数学模型, 对不同 WG 添加量的 4 种菠萝果粉样品在 a_w 为 0.110~0.909 范围内的吸附等温线数据进行拟合。通过比较统计学参数 R^2 和 RMSE 来检验各模型的拟合效果, R^2 的数值越接近 1, RMSE 的数值越接近 0, 说明模型的拟合效果越好。结果如表 1 所示, Peleg 模型在 4 种样品中的 R^2 值分别为 0.9955、0.9951、0.9964、0.9955, 在所有模型中均最大; 同时 RMSE 值最小, 分别为 0.0136、0.0137、0.0112、0.0119。由此可知, Peleg 模型的拟合效果最好, 其次分别是 GAB、Henderson、Mod-BET、Oswin 模型, 而 Halsey 和 Smith 模型对 4 种样品的 R^2 值均小于 0.98, 拟合效果较差。

Peleg 模型拟合曲线如图 2 所示, 4 种样品的曲线均呈“J”型, 其中 WG 添加量越高的样品, 曲线位置越低, 与吸附等温线相符, 说明 Peleg 模型拟合曲线能较好地反映样品水分吸附行为。将表 1 中的 Peleg 模型常数代入其数学表达式, 得到拟合模型方程如式 (2)~(5) 所示。通过方程可求出特定 X_{eq} 下样品的 a_w 。

$$X_{eq0} = 0.8254a_w^{5.979} + 0.05184a_w^{0.4423} \quad (2)$$

$$X_{eq10} = 0.8250a_w^{6.144} + 0.04418a_w^{0.3816} \quad (3)$$

$$X_{eq20} = 0.8009a_w^{6.202} + 0.03242a_w^{0.3010} \quad (4)$$

$$X_{eq30} = 0.7858a_w^{6.323} + 0.01985a_w^{0.08075} \quad (5)$$

式中, X_{eq0} 、 X_{eq10} 、 X_{eq20} 和 X_{eq30} 分别为 0、10%、20%和 30% WG 添加量样品的平衡水分含量, g/g; a_w 为水分活度值。

表 1 菠萝果粉水分吸附等温线模型参数
Tab. 1 Model parameters of moisture sorption isotherms of pineapple powder

模型 Model	参数 Parameter	0 WG	10% WG	20% WG	30% WG
Mod-BET	X_0	0.4510	0.5688	0.9693	3.5810
	C	0.1718	0.1206	0.0596	0.0138
	R^2	0.9831	0.9815	0.9829	0.9777
	RMSE	0.0228	0.0231	0.0210	0.0228
GAB	X_0	1.0150	0.8787	0.3810	0.7762
	C	0.0484	0.0485	0.0921	0.0390
	K	0.8270	0.8416	0.8738	0.8657
	R^2	0.9904	0.9891	0.9907	0.9873
	RMSE	0.0184	0.0189	0.0166	0.0184
Henderson	A	3.4160	3.4220	3.4520	3.4680
	B	0.5554	0.5347	0.5094	0.4813
	R^2	0.9874	0.9861	0.9885	0.9854
	RMSE	0.0197	0.0173	0.0173	0.0184
Oswin	A	0.0699	0.0637	0.0554	0.0473
	B	1.1170	1.0840	1.0400	0.9936
	R^2	0.9828	0.9812	0.9827	0.9777
	RMSE	0.0230	0.0233	0.0212	0.0227
Peleg	A	0.8254	0.0442	0.0324	0.0199
	B	0.0518	0.8250	0.8009	0.7858
	C	5.9790	0.3816	0.3010	0.0808
	D	0.4423	6.1440	6.2020	6.3230
	R^2	0.9955	0.9951	0.9964	0.9955
	RMSE	0.0136	0.0137	0.0112	0.0119
Smith	A	-0.0459	-0.0463	-0.0471	-0.0473
	B	-0.2044	-0.1970	-0.1859	-0.1743
	R^2	0.9218	0.9123	0.9047	0.8877
	RMSE	0.0490	0.0503	0.0497	0.0510
Halsey	A	0.0540	0.0533	0.0519	0.0507
	B	0.9750	0.9497	0.9142	0.8783
	R^2	0.9778	0.9766	0.9780	0.9730
	RMSE	0.0261	0.0260	0.0239	0.0250

2.3 模型拟合验证

将 4 种样品的水分吸附实验实测值与 Peleg 模型的预测值进行比较,验证该模型的拟合效果。根据模型表达式及模型参数,可得到菠萝果粉的 Peleg 模型,进而求出样品在 9 个不同 a_w 下 X_{eq} 的模型预测值。以预测值为横坐标,实测值为纵

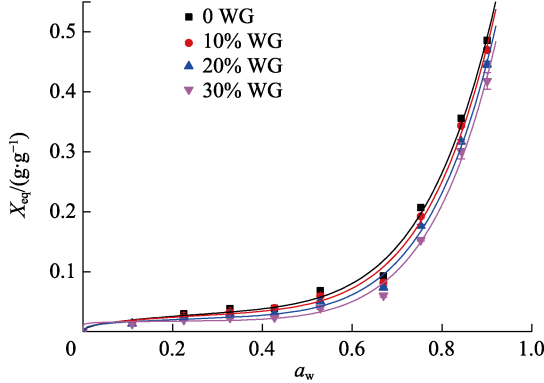


图 2 菠萝果粉水分吸附等温线的 Peleg 模型拟合曲线
Fig. 2 Peleg model fitting curves of moisture sorption isotherms of pineapple powder

坐标作图,结果如图 3 所示。4 组数据的预测值与实测值呈较高的线性关系,数据点基本分布在 1:1 线附近,说明 Peleg 模型能准确预测菠萝果粉的 X_{eq} ,这对产品的加工和贮藏具有一定的指导意义。

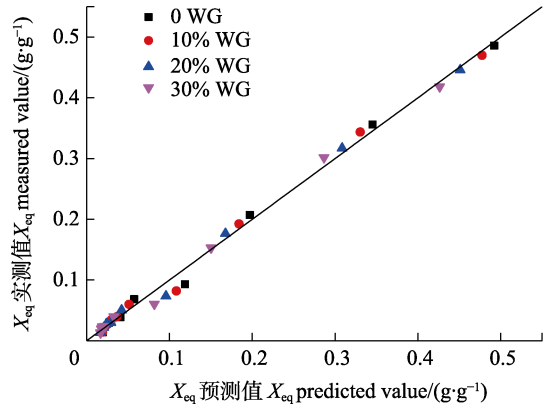


图 3 菠萝果粉 X_{eq} 实测值与 Peleg 模型预测值的关系

Fig. 3 Plot of experimental versus predicted equilibrium moisture content for pineapple powder

2.4 安全贮藏水分

水分活度 (a_w) 是决定食品货架期长短的一个重要指标,对食品在贮藏过程中微生物的生长繁殖具有重要影响^[31]。研究表明,当 a_w 低于 0.7 时,食品中细菌、霉菌及酵母菌的生长受到抑制;当 a_w 低于 0.6 时,绝大多数微生物都无法生存。因此,可以将 a_w 为 0.7 时的菠萝果粉水分含量称为相对安全水分, a_w 为 0.6 时的水分含量称为绝对安全水分^[32]。通过式 (2)~(5) 的等温线拟合模型方程,求出 4 种不同 WG 添加量的菠萝果粉在 25 ℃ 条件下的相对安全水分和绝对安全水分,结果如表 2 所示。

表 2 菠萝果粉相对安全水分与绝对安全水分比较 (25 ℃)
Tab. 2 Relative safe moisture and absolute safe moisture of pineapple powder (25 ℃)

指标 Index/(g·g ⁻¹)	0 WG	10% WG	20% WG	30% WG
相对安全水分	0.1421	0.1308	0.1168	0.1017
绝对安全水分	0.0803	0.0721	0.0615	0.0501

2.5 水与物料的结合能

根据式 (1) 的结合能计算公式, 结合等温线模型拟合方程, 可求得不同 X_{eq} 下菠萝果粉与水的结合能。由表 3 和图 4 可知, 随着 X_{eq} 的升高, 结合能逐渐下降。说明菠萝果粉在低含水率下水分蒸发所消耗的能量更大, 同时束缚环境中水分子的能力增强, 更容易发生水分吸附; 而在高含水率条件下, 物料对水分子束缚力减弱, 更易发生失水。当 X_{eq} 低于 0.20 g/g 时, 水与菠萝果粉的结合能较大, 此时物料的吸湿风险较高, 因此需要更严苛的贮藏条件。

通过对比 4 种样品的结合能数据可知, 在相同 X_{eq} 下, WG 添加量越大结合能越小。当 X_{eq} 为 0.20 g/g 时, 结合能分别为 0.6959、0.6619、0.6200、0.5770 kJ/mol, 即 WG 添加量每增加 10%, 物料与水的结合能平均下降 0.0396 kJ/mol。这是由于 WG 与菠萝果粉中的小分子糖结合, 减少了物料颗粒表面水分吸附位点的数量, 从而减弱了物料与水分子的相互作用力, 导致结合能下降。这说明 WG 可在一定程度上抑制菠萝果粉吸湿, 降低产品的贮藏难度。

表 3 菠萝果粉在不同 X_{eq} 下的结合能
Tab. 3 Binding energy of pineapple powder at different moisture content kJ/mol

$X_{eq}/(g \cdot g^{-1})$	0 WG	10% WG	20% WG	30% WG
0.05	1.7529	1.6051	1.4245	1.2687
0.10	1.1057	1.0426	0.9682	0.8911
0.15	0.8535	0.8098	0.7577	0.7040
0.20	0.6959	0.6619	0.6200	0.5770
0.25	0.5813	0.5534	0.5175	0.4812
0.30	0.4913	0.4679	0.4359	0.4042
0.35	0.4172	0.3972	0.3681	0.3399
0.40	0.3543	0.3370	0.3102	0.2846
0.45	0.2996	0.2845	0.2595	0.2362
0.50	0.2513	0.2381	0.2145	0.1931
0.55	0.2079	0.1965	0.1741	0.1543
0.60	0.1686	0.1587	0.1374	0.1190

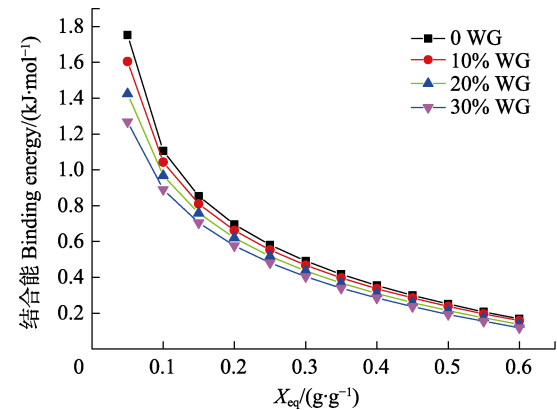


图 4 菠萝果粉在不同 X_{eq} 下的结合能
Fig. 4 Binding energy of pineapple powder at different moisture content

3 讨论

喷雾干燥法制备的果粉因颗粒较小, 且富含易果糖等小分子糖类, 在生产、加工和储存期间极易发生吸湿现象, 对产品的质量安全和功能特性有不同程度的影响, 如吸湿后产品发生结块、潮解, 导致粉末的水化性能和分散性能降低, 使产品感官品质变差和货架期缩短。为了抑制果粉吸湿现象的发生, 常连鑫等^[33]发现在桑葚果粉干燥过程中加入麦芽糊精、乳清分离蛋白、菊糖、海藻糖和阿拉伯胶, 均可在一定程度上降低桑葚果粉的粘壁率, 抑制果粉的吸湿性。LIPASEK 等^[34]以单一易吸湿食品成分 (氯化钠、蔗糖、果糖和柠檬酸) 和二元体系 (与蔗糖、果糖或柠檬酸混合的氯化钠) 作为研究对象, 考察了二氧化硅, 硅酸钙和硬脂酸钙对体系吸湿性的调控作用, 发现硬脂酸钙能够显著改变易吸湿成分的共混物的水分吸收行为; 推测硬脂酸钙是利用其疏水性和覆盖主体粉末颗粒表面的能力, 降低粉末的水分吸附和粉末间的接触从而抑制吸湿。目前最常用的吸湿抑制剂是麦芽糊精, 通常是利用其在吸湿颗粒表面形成防潮屏障以及提高玻璃化转变温度的能力来降低体系的吸湿性和粘性^[5, 35]。但是麦芽糊精在果粉加工过程中的使用, 会降低果粉的香气和口感, 进而影响产品品质^[36]。

上述研究报道可以发现, 果粉的吸湿行为与物料的组成、性质、结构等都有着重要关系, 通过添加吸湿抑制剂可以改变果粉的成分构成、颗粒性和疏水性, 从而抑制其水分吸附^[34]。目前针对果粉吸湿抑制剂的研究主要以多糖类、无机盐和小分子可溶性蛋白质等为主, 作为溶解度极低

的植物蛋白, WG 的吸湿抑制效果及作用机制在现有文献中鲜有报道。魏玉杰等^[18]将 WG、乙基纤维素与苹果浆复配冻干, 发现苹果粉的吸湿性得到了一定的抑制, 同时高自由度水分含量降低, 为 WG 作为食品吸湿抑制剂的研究提供了思路。然而, 喷雾干燥的热带水果果粉因其含糖量较高, 加工方式不同, 粉末特性也与冻干果粉有较大差异^[37], WG 对其吸湿性质有何影响, 有必要进行深入考察。

本研究在鲜榨菠萝果汁中加入不同比例 (0、10%、20%、30%) 的 WG, 喷雾干燥制得菠萝果粉, 并绘制样品在 a_w 为 0.110~0.901 范围内的水分吸附等温线, 考察 WG 对菠萝果粉水分吸附特性的影响。结果发现, 所有样品的水分吸附等温线均呈“J”型, 属于Ⅲ类等温线, X_{eq} 随着 a_w 的增加而增加, 而且在同一 a_w 下, WG 添加量越高, 样品的 X_{eq} 越低。当 a_w 为 0.753 时, 30%WG 添加量样品的 X_{eq} 为 0.1530 g/g, 低于 FONGIN 等^[35]以麦芽糊精作为单一吸湿抑制剂制备的芒果果粉。王勋等^[38]考察了大豆纤维对冻干芒果粉吸湿性的影响, 发现 3%和 4%大豆纤维添加量 (以原料质量计) 的冷冻破碎芒果浆, 经冻干后制成的果粉, 其 24 h 吸湿率分别为 17.52%、17.21%。结合实验结果和上述文献报道可知, WG 具有较好的吸湿抑制效果。

采用 7 个经典数学模型进行水分吸附等温线拟合, 以 R^2 和 RMSE 作为评价指标, 发现 Peleg 模型对所有样品拟合的 R^2 均最大 (0.9951~0.9964), RMSE 均最小 (0.0112~0.0137), 为菠萝果粉水分吸附等温线的最适模型, 这与周颖钿等^[25]的龙眼果粉水分吸附等温线模型拟合结果相似。利用模型方程推算出 4 种样品在常温条件下的相对安全水分分别为 0.1421、0.1308、0.1168、0.1017 g/g, 绝对安全水分分别为 0.0803、0.0721、0.0615、0.0501 g/g, 可为菠萝果粉的贮藏提供数据支持。结合能分析结果表明, 菠萝果粉与水的结合能会随着 X_{eq} 的升高而降低, 说明低水分含量条件下果粉颗粒对环境中水分子的束缚力更强, 更容易吸湿。邱光应等^[32]分析了不同 X_{eq} 下花椒与水的结合能, 也发现高水分条件下的结合能更低。此外, WG 的添加可降低果粉与水的结合能, 当 X_{eq} 为 0.20 g/g 时, WG 添加量每增加 10%, 结合能平均下降 0.0396 kJ/mol, 这从热力学角度为 WG 抑制菠萝果粉水分吸附行为的作用机制提供

理论依据。该研究结果对果粉吸湿抑制剂的开发与应用具有一定参考价值。

参考文献

- [1] 王宇婷, 周新, 王喆, 王军. 热带水果生产与保鲜以及加工现状[J]. 热带农业科学, 2023, 43(10): 80-88.
WANG Y T, ZHOU X, WANG Z, WANG J. The current situation of tropical fruit planting, preservation, and processing[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2023, 43(10): 80-88. (in Chinese)
- [2] 金琰, 侯媛媛, 刘海清. 中国菠萝产业市场定位及拓展策略研究[J]. 热带农业科学, 2016, 36(7): 64-67.
JIN Y, HOU Y Y, LIU H Q. Market positioning and development strategy of pineapple industry in China[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2016, 36(7): 64-67. (in Chinese)
- [3] 刘青, 周思理, 邓干然, 李强有, 黄秋燕, 李国杰. 我国菠萝主产区产业发展现状及对策[J]. 现代农业装备, 2024, 45(3): 11-15, 20.
LIU Q, ZHOU S L, DENG G R, LI Q Y, HUANG Q Y, LI G J. The current situation and countermeasures of industrial development in the main pineapple producing areas of China[J]. Modern Agricultural Equipment, 2024, 45(3): 11-15, 20. (in Chinese)
- [4] 杜召来, 刘恩平, 刘海清, 金琰. 海南省菠萝产业发展现状、问题及对策研究[J]. 热带农业工程, 2015, 39(2): 33-39.
DU Z L, LIU E P, LIU H Q, JIN Y. Current situation, issues and countermeasure of pineapple industry in Hainan[J]. Tropical Agricultural Engineering, 2015, 39(2): 33-39. (in Chinese)
- [5] 刘洋洋, 龚霄, 刘义军, 袁源, 刘飞, 李积华, 周伟. 不同加工方式对火龙果果粉理化特性的影响[J]. 热带作物学报, 2021, 42(9): 2689-2695.
LIU Y Y, GONG X, LIU Y J, YUAN Y, LIU F, LI J H, ZHOU W. Effect of different preparation methods on properties of pitaya fruit powder[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2021, 42(9): 2689-2695. (in Chinese)
- [6] WONG C W, PUI L P, NG J M L. Production of spray-dried Sarawak pineapple (*Ananas comosus*) powder from enzyme liquefied puree[J]. International Food Research Journal, 2015, 22(4): 1631-1636.
- [7] 毕金峰, 陈芹芹, 刘璇, 吴昕烨. 国内外果蔬粉加工技术与产业现状及展望[J]. 中国食品学报, 2013, 13(3): 8-14.
BI J F, CHEN Q Q, LIU X, WU X Y. Research on techniques and industry situation and prospect for fruit-vegetable powder processing in domestic and abroad[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2013, 13(3): 8-14. (in Chinese)

- [8] 张厅, 陈思奇, 丁筑红, 王翼, 宋煜婷, 余奕宏, 赵旭海成. 刺梨果汁喷雾干燥制粉工艺优化[J]. 现代食品科技, 2020, 36(12): 168-179, 203.
- ZHANG T, CHEN S Q, DING Z H, WANG Y, SONG Y T, YU Y H, ZHAO X H C. Optimization of the spray-drying and pulverizing process of *Rosa roxburghii* trutt juice[J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(12): 168-179, 203. (in Chinese)
- [9] SANTHALAKSHMY S, BOSCO S J, FRANCIS S, SABEENA M. Effect of inlet temperature on physicochemical properties of spray-dried jamun fruit juice powder[J]. Powder Technology, 2015, 100(274): 37-43.
- [10] JIMENEZ-SÁNCHEZ D E, CALDERÓN-SANTOYO M, HERMAN-LARA E, GASTON-PÉÑA C, LUNA-SOLANO G, RAGAZZO-SÁNCHEZ J A. Use of native agave fructans as stabilizers on physicochemical properties of spray-dried pineapple juice[J]. Drying Technology, 2020, 38(3): 293-303.
- [11] MUZAFFAR K, KUMAR P. Effect of soya protein isolate as a complementary drying aid of maltodextrin on spray drying of tamarind pulp[J]. Drying Technology, 2016, 34(1): 142-148.
- [12] ADHIKARI B, HOWES T, BHANDARI B R, LANGRISH T A G. Effect of addition of proteins on the production of amorphous sucrose powder through spray drying[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 94(2): 144-153.
- [13] SYDYKOV B, OLDENHOF H, SIEME H, WOLKERS W F. Hydrogen bonding interactions and enthalpy relaxation in sugar/protein glasses[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2017, 106: 761-769.
- [14] HERBERT W, PETER K, KATHARINA A S. Chemistry of wheat gluten proteins: qualitative composition[J]. Cereal Chemistry, 2023, 100(1): 23-35.
- [15] FU M, CAO M, DUAN J, ZHOU Q, DONG M, ZHANG T, LIU X, DUAN X. Research on the properties of zein, soy protein isolate, and wheat gluten protein-based films containing cellulose nanocrystals[J]. Foods, 2022, 11(19): 3010.
- [16] ZHANG M, JIA R, MA M, YANG T, SUN Q, LI M. Versatile wheat gluten: functional properties and application in the food-related industry[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2023, 63(30): 10444-10460.
- [17] 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.
- W S S, LI B, LI J. Inhibition of fructose hygroscopicity by wheat gluten and its main components[J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(1): 185-195. (in Chinese)
- [18] 魏玉杰, 杨晓桐, 梁宏闪, 李斌, 李晶. 谷朊粉与乙基纤维素对冻干苹果粉吸湿性的影响[J]. 食品科学, 2023, 44(12): 18-24.
- WEI Y J, YANG X T, LIANG H S, LI B, LI J. Effects of wheat gluten and ethyl cellulose on hygroscopicity of freeze-dried apple powder[J]. Food Science, 2023, 44(12): 18-24. (in Chinese)
- [19] 胡雪梅, 罗芳耀, 李金平, 罗静红, 游勇, 唐月明, 高佳. 无花果果粉喷雾干燥工艺优化及加工适宜性品种筛选[J]. 食品科技, 2023, 48(11): 73-81.
- HU X M, LUO F Y, LI J P, LUO J H, YOU Y, TANG Y M, GAO J. Optimization of spray drying technology of *Ficus carica* linn fruit powder and selection of suitable cultivars for processing[J]. Food Science and Technology, 2023, 48(11): 73-81. (in Chinese)
- [20] 郝发义, 卢立新. 食品水分吸附等温线实验方法研究进展[J]. 包装工程, 2013, 34(7): 118-122.
- HAO F Y, LU L X. Research progress of experimental methods of food moisture adsorption isotherm[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(7): 118-122. (in Chinese)
- [21] CHENG X, LING P, IQBAL M S, LIU F, XU J, WANG X. Water adsorption properties of microalgae powders: thermodynamic analysis and structural characteristics[J]. Journal of Stored Products Research, 2023, 101: 102093.
- [22] 万婕, 夏雪, 周国辉, 刘成梅, 丁月平. 方便米粉的水分吸附和热力学特性[J]. 食品科学, 2019, 40(15): 8-14.
- WAN J, XIA X, ZHOU G H, LIU C M, DING Y P. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of instant rice noodles[J]. Food Science, 2019, 40(15): 8-14. (in Chinese)
- [23] MALLEK-AYADI S, BAHLOUL N, KECHAOU N. Mathematical modelling of water sorption isotherms and thermodynamic properties of *Cucumis melo* L. seeds[J]. LWT- Food Science and Technology, 2020, 131: 109727.
- [24] 李长友, 麦智炜, 方壮东. 粮食水分结合能与热风干燥动力学解析法[J]. 农业工程学报, 2014, 30(7): 236-242.
- LI C Y, MAI Z W, FANG Z D. Analytical study of grain moisture binding energy and hot air drying dynamics[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(7): 236-242. (in Chinese)
- [25] 周颖钿, 黄世鑫, 郑斯文, 朱焱宗, 王凯, 刘旭炜, 赵雷, 胡卓炎. 龙眼果粉的水分吸附特性研究[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(7): 236-241.
- ZHOU Y T, HUANG S X, ZHENG S W, ZHU Y Z, WANG K, LIU X W, ZHAO L, HU Z Y. Study on moisture sorption characteristics of longan powder[J]. Food and Fermentation Industries, 2024, 50(7): 236-241. (in Chinese)
- [26] CHEN Q, BI Y, BI J, ZHOU L, WU X, ZHOU M. Glass transition and state diagram for jujube powders with and without maltodextrin addition[J]. Food and Bioprocess Technology, 2017, 10: 1606-1614.

- [27] ZHAO J H, LIU F, WEN X, XIAO H W, NI Y Y. State diagram for freeze-dried mango: freezing curve, glass transition line and maximal-freeze-concentration condition[J]. Journal of Food Engineering, 2015, 157: 49-56.
- [28] SORMOLI M E, LANGRISH T A G. Moisture sorption isotherms and net isosteric heat of sorption for spray-dried pure orange juice powder[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 62(1): 875-882.
- [29] MOLINA R, CLEMENTE E, SCAPIM M R D S, VAGULA J M. Physical evaluation and hygroscopic behavior of dragon fruit (*Hylocereus undatus*) lyophilized pulp powder[J]. Drying Technology, 2014, 32(16): 2005-2011.
- [30] BERG C V D. Food-water relations: progress and integration, comments and thoughts[J]. Advances in Experimental Medicine and Biology, 1991, 302: 21-28.
- [31] MALTINI E, TORREGGIANI D, VENIR E, BERTOLO G. Water activity and the preservation of plant foods[J]. Food Chemistry, 2003, 82(1): 79-86.
- [32] 邱光应, 彭桂兰, 吴绍锋, 罗传伟, 杨玲. 花椒吸附等温线及热力学性质[J]. 食品科学, 2015, 36(21): 1-5.
QIU G Y, PENG G L, WU S F, LUO C W, YANG L. Adsorption isotherms and thermodynamic properties of *zanthoxylum bungeanum* seeds[J]. Food Science, 2015, 36(21): 1-5. (in Chinese)
- [33] 常连鑫, 张欣, 朱智壮, 赵亚, 石启龙. 干燥温度与助剂类型对喷雾干燥桑葚粉理化特性的影响[J]. 食品工业科技, 2019, 40(17): 84-89.
CHANG L X, ZHANG X, ZHU Z Z, ZHAO Y, SHI Q L. Effect of drying temperature and type of carriers on the physicochemical properties of spray dried mulberry powders[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(17): 84-89. (in Chinese)
- [34] LIPASEK R A, ORTIZ J C, TAYLOR L S, MAUER L J. Effects of anticaking agents and storage conditions on the moisture sorption, caking, and flow ability of deliquescent ingredients[J]. Food Research International, 2012, 45(1): 369-380.
- [35] FONGIN S, GRANADOS A E, HARNKARNSUJARIT N, HAGURA Y, KAWAI K. 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.
- [36] BEDNARSKA M A, JANISZEWSKATURAK E. The influence of spray drying parameters and carrier material on the physico-chemical properties and quality of chokeberry juice powder[J]. Journal of Food Science and Technology-mysore, 2020, 57(2): 564-577.
- [37] NAZMI I, GÖKCEN I, ONUR T. Influence of different drying techniques on drying parameters of mango[J]. Food Science & Technology, 2017, 37(4): 604-612.
- [38] 王勋, 蔡勇建, 邓欣伦, 赵强忠. 大豆纤维对真空冷冻干燥芒果粉品质的影响[J/OL]. 食品工业科技, (2024-11-04) [2024-11-12]. https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=9g5lTc5ddu1H4XaR2T2nEhZuRvUJSf1F9V31bxdUKYCGAPpmQ7u21vIFKhVILM981xVagli1wWbKdvN_MLIvKc9XYuOz1K7_JN0RZt7HvNvyiJXRYuUySxEhTQbPv7d3zxUz-3naru1NRkA5VCfj2gfttrvqGDVpSx66sqfupWGFIWlcjGXXNAerzkWR6So4&uniplatform=NZKPT&language=CHS.
WANG X, CAI Y J, DENG X L, ZHAO Q Z. Effects of soybean fiber on the quality of vacuum freeze-dried mango powder[J/OL]. Science and Technology of Food Industry, (2024-11-04) [2024-11-12]. https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=9g5lTc5ddu1H4XaR2T2nEhZuRvUJSf1F9V31bxdUKYCGAPpmQ7u21vIFKhVILM981xVagli1wWbKdvN_MLIvKc9XYuOz1K7_JN0RZt7HvNvyiJXRYuUySxEhTQbPv7d3zxUz-3naru1NRkA5VCfj2gfttrvqGDVpSx66sqfupWGFIWlcjGXXNAerzkWR6So4&uniplatform=NZKPT&language=CHS. (in Chinese)