

包装技术与工程

不同包装橙汁贮藏期间物理品质的变化

刘春芝¹, 许洪高¹, 高彦祥², 李绍振¹

(1. 北京汇源饮料食品集团有限公司研发中心, 北京 101305; 2. 中国农业大学, 北京 100083)

摘要: 以纸铝塑复合包装、普通 PET 瓶和充氮 PET 瓶包装的橙汁为研究对象, 监测其物理指标, 如褐变度、可溶性固形物、pH 值、表观黏度及流变特性, 在不同温度下贮藏 24 周过程中的动态变化。结果表明, 试验周期内不同包装橙汁褐变度的变化符合一级动力学模型; 橙汁的流体性质均属于假塑性流体; pH 值随贮藏时间延长而降低; 可溶性固形物含量在 4 ℃ 和 20 ℃ 下无显著变化 ($P>0.05$), 而在 37 ℃ 和 55 ℃ 下呈上升趋势。研究表明, 纸铝塑复合包装可以保持橙汁物理品质相对稳定, 而从节约成本和携带方便等方面考虑, 充氮 PET 瓶仍是较优的包装方式。

关键词: 包装; 橙汁; 褐变度; 流变特性; pH

中图分类号: TS487; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)15-0001-05

Physical Quality Changes of Different Packaged Orange Juice during Storage

LIU Chun-zhi¹, XU Hong-gao¹, GAO Yan-xiang², LI Shao-zhen¹

(1. R&D Center, Beijing Huiyuan Beverage and Food Group Co. Ltd., Beijing 101305, China; 2. China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: The changes of browning degree, total soluble solid, pH, apparent viscosity and rheological behavior of orange juices packaged in laminated paperboard packages, general PET bottles, and nitrogen filled PET bottles under different temperature for 24 weeks were monitored. The results indicated that browning degree of orange juices from different packages follows first-order kinetics models; orange juices during storage are pseudoplastic fluids; pH value decreases with storage time; total soluble solid content in orange juices stored at 37 ℃ and 55 ℃ has on a rising trend, while it has little different in orange juices stored at 4 ℃ and 20 ($P>0.05$). It was concluded that laminated paperboard packages can keep the physical quality of orange juices better, while from cost saving and being easy to carry points of view, PET bottle with filling nitrogen is still the optimum package means for orange juice.

Key words: package; orange juice; browning index; rheological property; pH

橙汁杀菌后,在贮藏过程中发生的褐变主要为非酶褐变。在橙汁贮藏过程中,影响非酶褐变的因素很多,主要有贮藏温度、pH 值、包装材料以及系统物质构成等^[1]。果汁饮料产品的包装材料有玻璃瓶、纸铝塑复合材料、金属罐、聚合塑料(PET, PE, PP)等^[2-3]。不同包装材料因自身分子结构和加工工艺及所用助剂不同,从而使透氧率、透光性、阻湿性等表现出较大差异,继而影响橙汁贮藏期间的品质^[4]。通

过对橙汁流变学特性的研究,可了解橙汁的组成、内部结构等,用量化的指标来表征橙汁的物理特性,通过流变特性参数及其变化评价橙汁优劣,在提高产品的稳定性等方面都有重要意义^[5-9]。目前国内外对不同包装橙汁流变学特性的研究报道不多。笔者探讨贮藏温度和包装对橙汁褐变、流变学特性、pH 等的影响规律,为控制橙汁物理品质和实际生产、贮运提供科学依据和技术参考。

收稿日期: 2012-07-06

基金项目: 国家“863”计划项目(2010AA10Z301)

作者简介: 刘春芝(1979—),女,湖北人,硕士,北京汇源饮料食品集团有限公司研发中心工程师,主要研究方向为果蔬贮藏与加工。

1 试验

1.1 材料与试剂

橙汁由北京汇源饮料食品集团有限公司提供。丙酮(分析纯),北京化学试剂公司。

1.2 仪器与设备

UV-2450 紫外-可见分光光度计,日本岛津公司;TDL-5 高速离心机,上海安亭科学仪器厂;AR1500ex 流变仪,美国 TA 仪器公司;LR-01 数显折光仪,Masselli 公司;510 型 pH 计,EUTECH 仪器公司。

1.3 方案

1.3.1 样品准备

从生产线上取同一批次的 1 L 纸铝塑复合包装的无菌冷灌装 100% 橙汁,在无菌操作台上分装至 500 mL 无菌 PET 瓶中,封盖密封;同时分装至相同瓶数的 500 mL 无菌 PET 瓶中,封盖前充入高纯氮气。将 3 种包装橙汁分别在 4, 20, 37, 55 °C 等温度下避光保存,试验周期为 24 周。

1.3.2 取样方案

在不同贮藏时间分别随机取样后立即进行相关指标测定,所有样品准备 2 个平行,并对每一个指标进行 3 次重复检测。考虑到 37 °C 和 55 °C 贮藏条件下样品的相关指标变化较快,每隔 1~2 周取样一次,测至 10~14 周结束;4 °C 和 20 °C 贮藏条件下的样品每隔 2~4 周取样一次,测至 24 周结束。

1.4 物理指标及测定方法

1.4.1 褐变度的测定

5 mL 样品加等体积丙酮,振荡,4 000 r/min 离心 15 min,经滤纸过滤得到上清液,在波长 420 nm 下测吸光度值 A_{420} 。 A_{420} 即褐变指数,值越大表明褐变越严重,用 UV-2450 型紫外-可见分光光度计测定^[10]。

1.4.2 表观黏度及流变性的测定^[9,11]

采用 AR1500ex 流变仪进行测定,转子选用 PLATE SST ST 60 mm,对

数模式。参数设定:剪切速率 4~500 s^{-1} ,温度 25 °C,采样周期 10 s,3 s^{-1} 预剪切持续 10 s,执行平衡 2 min。

1.4.3 可溶性固形物的测定^[12]

可溶性固形物参考 GB/T 12143—2008,采用数显折光仪测定。

1.4.4 pH 值的测定

pH 值采用 pH 计测定。

1.5 数据分析

试验数据采用 Excel 2007 和 SPSS11.5 软件处理。数据分析采用 SPSS11.5 作单因素方差分析,显著性水平为 0.05,采用 Excel 软件作图。

2 结果与分析

2.1 橙汁的物理指标分析

贮藏前橙汁样品的褐变度(A_{420})为 0.174 ± 0.001 ,pH 为 3.68 ± 0.04 ,可溶性固形物(°Brix)为 11.53 ± 0.03 ,表观黏度为 (6.92 ± 1.24) mPa·s。

2.2 褐变度的变化

国内外普遍采用 A_{420} 表示果汁加工和贮藏中的褐变状况,并被认为是果汁非酶褐变的指标,这是因为非酶褐变反应所产生的色素在 420 nm 处有非常强的吸光值,吸光值越大,褐变反应就越严重^[13]。在 4, 20, 37, 55 °C 贮藏条件下橙汁的褐变度见图 1。褐变度随贮藏时间延长显著上升($P < 0.05$),且贮藏温度越高褐变速率越快,说明橙汁非酶褐变程度加重。与

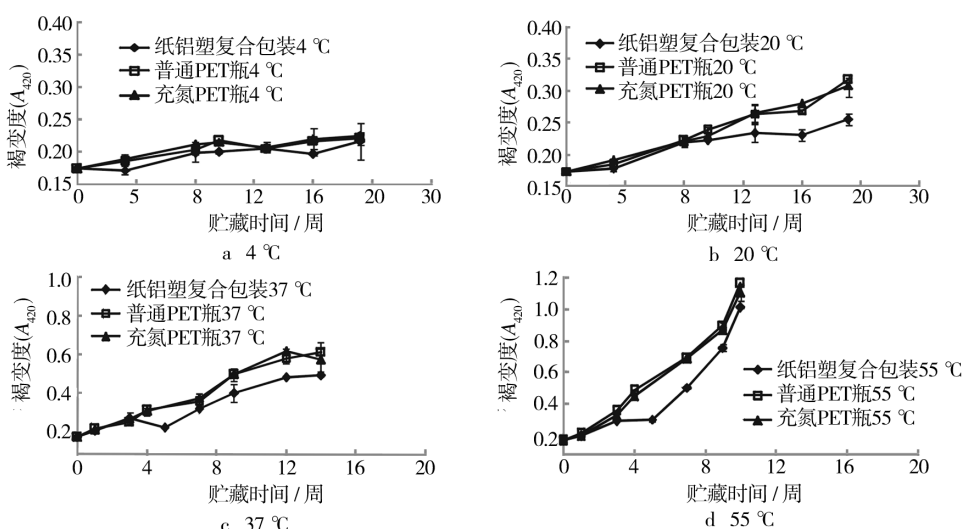


图 1 不同包装橙汁贮藏过程中褐变度的变化

Fig. 1 Changes of browning degree in orange juice from different packages during storage

Riog 等人研究的结论一致^[14]。Zerdin 等人的研究也 加快^[15]。

发现氧阻隔包装橙汁 25 ℃下比 4 ℃下褐变速度显著 拟合结果见表 1,相比二级模型和零级模型,一

表 1 不同动力学模型对不同贮藏温度下橙汁褐变度的拟合结果

Tab.1 Reaction rate constants of browning degree in orange juice at different storage temperature

包装形式	贮藏温度 /℃	零级反应		一级反应		二级反应	
		k_0	R^2	k_1	R^2	k_2	R^2
纸铝塑包装	4	0.001 7	0.804 3	0.009	0.800 2	0.046 9	0.794 6
	20	0.003 4	0.919 2	0.015 7	0.907 3	0.075 8	0.891 9
	37	0.024 0	0.937 1	0.075 4	0.923 5	0.255 0	0.879 0
	55	0.076 4	0.874 2	0.170 6	0.970 8	0.467 0	0.969 3
普通 PET 瓶	4	0.001 9	0.822 3	0.009 7	0.820 1	0.049 1	0.807 6
	20	0.005 8	0.971 0	0.024 8	0.979 1	0.108 5	0.970 7
	37	0.032 5	0.978 8	0.091 4	0.967 5	0.279 3	0.906 2
	55	0.093 1	0.969 0	0.184 1	0.974 0	0.459 2	0.920 1
充氮 PET 瓶	4	0.001 9	0.831 4	0.009 5	0.818 7	0.048 0	0.813 5
	20	0.005 6	0.989 3	0.024 1	0.993 9	0.105 3	0.985 7
	37	0.032 0	0.960 2	0.093 5	0.950 1	0.282 8	0.902 6
	55	0.090 5	0.970 9	0.185 5	0.993 2	0.477 6	0.921 4

级模型可以较好地对 4,20,37,55 ℃贮藏条件下橙汁的褐变度变化规律进行拟合,相关系数在 0.794 6~0.993 9 之间。从表 1 中可以看出,随贮藏温度升高速率常数都呈上升趋势,说明随贮藏温度升高褐变加重;并且相同贮藏温度下,褐变度变化的速率常数由低到高依次为纸铝塑复合包装、充氮 PET 瓶包装和普通 PET 瓶包装橙汁,说明纸铝塑复合包装橙汁的褐变程度最轻,其次是充氮 PET 瓶包装橙汁。这 2 个结论也正好印证了图 2 的结论,与李云康的研究结果相一致^[16]。

根据 Arrhenius 公式 $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$, 用 $\ln k$ 对 $1/T$ 作线性分析,用线性方程计算反应活化能 E_a ,参数见表 2。

表 2 不同包装橙汁褐变度的 Arrhenius 方程参数

Tab.2 Arrhenius parameters for browning degree in orange juice from different packages

包装形式	动力学模型	k_0 /周 ⁻¹	E_a / (kJ · mol ⁻¹)	R^2
纸铝塑包装	$n=1$	3.88×10^6	46.23	0.966 0
普通 PET 瓶	$n=1$	3.03×10^6	45.11	0.990 2
充氮 PET 瓶	$n=1$	3.75×10^6	45.66	0.987 8

普通 PET 瓶包装橙汁褐变的活化能比纸铝塑复合包装和充氮 PET 瓶包装橙汁的活化能低,说明在贮藏过程中普通 PET 瓶包装橙汁褐变活性较高,褐色素形成的速率快;相反纸铝塑复合包装橙汁褐变的

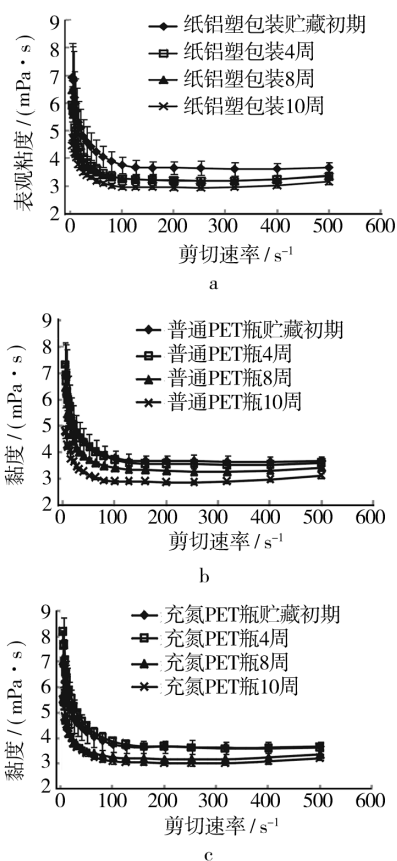


图 2 在 37 ℃下贮藏不同包装橙汁表观黏度的变化

Fig.2 Effect of storage time on apparent viscosity in orange juice from different packages at 37 ℃

活化能高,说明褐变活性较低,褐色素形成的速率慢。

2.3 表观黏度的变化及流变特性

橙汁在贮藏期间的剪切应力符合幂定律公式:

$$y = Kx^n$$

式中: y 为剪切应力(Pa); K 为浓度系数; x 为剪切速率(s^{-1}); n 为流动特性指数。

贮藏在 37 °C 下橙汁流变学特性曲线的回归方程见表 3, 相关系数 R^2 在 0.994 5~0.997 7 之间, 流动

表 3 不同包装橙汁在 37 °C 贮藏条件下

流变特性曲线的回归方程、相关系数及流动特性指数

Tab.3 Regression equation, correlation coefficients, rheological parameter in orange juice from different packages at 37 °C

包装形式	贮藏时间/周	乘幂回归方程	相关系数 R^2	流动特性指数 n
纸铝塑包装	0	$y = 0.0083x^{0.8468}$	0.9974	0.8468
	4	$y = 0.0066x^{0.8638}$	0.9969	0.8638
	8	$y = 0.0064x^{0.8641}$	0.9945	0.8641
	10	$y = 0.0051x^{0.8982}$	0.9977	0.8982
普通 PET 瓶	0	$y = 0.0083x^{0.8468}$	0.9974	0.8468
	4	$y = 0.0084x^{0.8379}$	0.9969	0.8379
	8	$y = 0.0075x^{0.8450}$	0.9953	0.8450
	10	$y = 0.0053x^{0.8860}$	0.9970	0.8860
充氮 PET 瓶	0	$y = 0.0083x^{0.8468}$	0.9974	0.8468
	4	$y = 0.0099x^{0.8139}$	0.9967	0.8139
	8	$y = 0.0063x^{0.8696}$	0.9954	0.8696
	10	$y = 0.0058x^{0.8816}$	0.9973	0.8816

特性指数 n 均小于 1, 说明橙汁贮藏期间的流体性质均属于假塑性流体。在 4, 20, 55 °C 下贮藏的橙汁流体性质也类似。从表 3 中可以看出, 随着贮藏时间的延长, 浓度系数 K 值随之降低, 与图 2 表观黏度曲线相符合。

37 °C 贮藏条件下纸铝塑复合包装、普通 PET 瓶包装和充氮 PET 瓶包装在不同贮藏阶段表观黏度与剪切速率的关系见图 2, 可以看出在贮藏初期、4 周、8 周和 10 周, 橙汁都具有剪切稀化现象, 即随着剪切速率的增大, 流体的表观黏度减小, 这也说明橙汁具有假塑性。橙汁中含有大分子的果胶, 在橙汁内部可形成一定结构, 当剪切速率较小时, 其结构不能完全被破坏, 其表观黏度值较大; 随着剪切速率增大, 其结构被破坏的程度增大, 表观黏度降低, 故表现为表观黏度随剪切速率增大而减小的剪切稀化状态^[17]。另外, 从图 2 还可以看出, 橙汁在贮藏初期有较高的表观黏度, 随着贮藏时间的延长橙汁的表观黏度也随之下降。

2.4 可溶性固形物的变化

由图 3 可以看出, 在 4 °C 和 20 °C 下, 橙汁的可溶

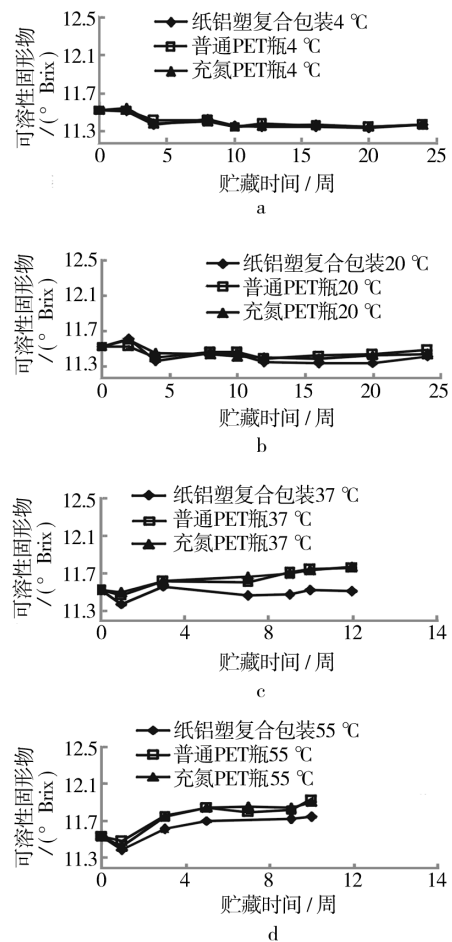


图 3 不同包装橙汁贮藏过程中可溶性固形物含量的变化

Fig. 3 Changes of total soluble solid in orange juice from different packages during storage

性固形物含量无显著变化($P > 0.05$); 而在 37 °C 和 55 °C 下所有样品的可溶性固形物含量呈较平缓的上升趋势, 并且相同贮藏温度下纸铝塑复合包装的橙汁样品的可溶性固形物含量比普通 PET 瓶包装和充氮 PET 瓶包装的橙汁略低。

2.5 pH 值的变化

在不同贮藏温度下橙汁的 pH 值随贮藏时间的延长呈降低趋势, 见图 4。这种变化规律与 Alwazeer 等研究的未杀菌和巴氏杀菌橙汁 15 °C 下贮藏 7 周后 pH 值的变化规律一致^[18]。国外许多研究者将 pH 值下降归因于维生素 C 降解过程中形成羰基化合物^[14]; 而这种变化也可能是还原糖与氨基态化合物发生美拉德反应, 形成的还原醛酮极易氧化成酸性物质, 导致其 pH 值降低^[16]。

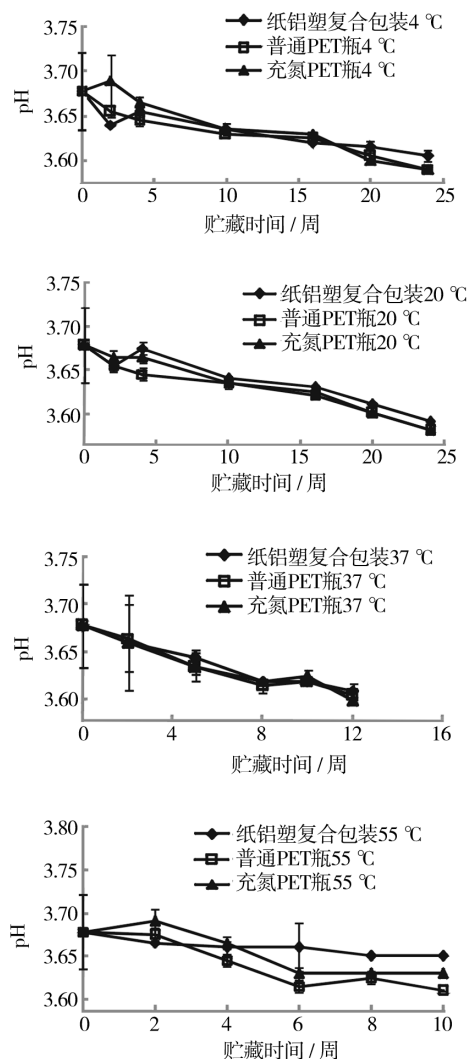


图4 不同包装橙汁贮藏过程中 pH 的变化

Fig. 4 Changes of pH in orange juice from different packages during storage

3 结论

1) 橙汁的褐变度随贮藏时间延长和贮藏温度升高而不断升高,其变化规律符合一级动力学模型。建立了预测不同贮藏温度下橙汁褐变程度的动力学模型。

2) 橙汁的流体性质在贮藏期间均属于假塑性流体,剪切流变曲线遵循幂函数关系式 $y = Kx^n$,且不同包装橙汁的浓度系数 K 和表观黏度随着贮藏时间延长有轻微降低。

3) 在 4 °C 和 20 °C 下,橙汁的可溶性固形物含量无显著变化($P > 0.05$),而在 37 °C 和 55 °C 下呈较平

缓的上升趋势,并且相同贮藏温度下纸铝塑复合包装橙汁的可溶性固形物含量比普通 PET 瓶包装和充氮 PET 瓶包装橙汁低。不同贮藏温度下,pH 值随贮藏时间的延长而降低。

纸铝塑复合包装可以保持橙汁物理品质相对稳定,而从节约成本和携带方便等方面考虑,充氮 PET 瓶包装仍是较优的包装方式。

参考文献:

- [1] 乔勇进,徐芹,方强,等. 温度、pH 值对梨汁非酶褐变影响的研究[J]. 上海农业学报,2008,24(3):6-9.
QIAO Yong-jin, XU Qin, FANG Qiang, et al. The Effects of Storage Temperature and pH Value on Non-enzymic Browning of Pear Juice[J]. Acta Agriculture Shanghai,2008,24(3):6-9.
- [2] 胡兴军. 国内外食品包装塑料的市场和技术进展[J]. 中国包装,2006,26(3):106-109.
HU Xing-jun. Marketing and Technical Development of Food Packaging Plastic at Home and Abroad[J]. China Packaging,2006,26(3):106-109.
- [3] 陈黎敏,蔡惠平. 饮料包装材料数据库[J]. 包装工程,1999,20(5):47-49.
CHEN Li-min, CAI Hui-ping. The Database of Beverage Packing Material[J]. Packing Engineering, 1999,20(5):47-49.
- [4] 常海潮. 食品软包装安全性简析[J]. 中国包装,2006,26(2):107.
CHAO Hai-cai. Flexible Package for Food Safety Analysis[J]. China Packaging,2006,26(2):107.
- [5] 包海蓉,陈必文,邬瀛洲,等. 浓缩葡萄汁流变特性研究[J]. 食品科学,2004,25(10):70-72.
BAO Hai-rong, CHEN Bi-wen, WU Ying-zhou, et al. Study on the Rheological Properties of Concentrated Grape Juice[J]. Food Science,2004,25(10):70-72.
- [6] 刘畅,王可兴,潘思轶. 果肉性质对酸橙汁流变学特性影响研究[J]. 食品科学,2006,27(10):92-95.
LIU Chang, WANG Ke-xing, PAN Si-yi. Effect of Characterization of Pulp on Rheological Properties of Citrus Aurantium Juice[J]. Food Science,2006,27(10):92-95.
- [7] 王昭,李云康,潘思轶. 浓缩柑橘汁流变特性研究[J]. 食品科学,2006,27(12):99-102.
WANG Zhao, LI Yun-kang, PAN Si-yi. Rheological Property of Concentrated Orange Juice[J]. Food Science,2006,27(12):99-102.

(下转第 20 页)

求,缓冲效果较好。

5 结语

运用 ANSYS/LS-DYNA 软件对一种通用弹药精确空投着陆缓冲新型气囊设计进行了仿真计算分析,通过仿真验证了该气囊的缓冲效果,计算结果也达到了设计的目的和要求。该方法的实现,为我军通用弹药空投以及其他脆值相对较低物资的空投着陆缓冲的设计提供了一种新的思路和方法。

参考文献:

- [1] 方康寿. 无人机回收气囊减震性能的有限元研究[D]. 杭州:浙江大学,2008.
FANG Kang-shou. UAV Recovery of Air Damping Performance of Finite Element Analysis[D]. Hangzhou: Zhejiang University,2008.
 - [2] HIRTH A, HAUFE A, OLOVSSON L. Airbag Simulation with Ls-dyna Past-present-future[R]. The 6th European Ls-dyna Users Conference, Germany,2005:23-46.
 - [3] 乐永祥. 着陆缓冲气囊缓冲过程数值模拟和优化设计研究[D]. 长沙:湖南大学,2010.
LE Yong-xiang. Landing Airbag Cushion Process Numerical Simulation and Optimal Design[D]. Changsha: Hunan University,2010.
 - [4] 都学飞,欧阳效卓,张汪年. EPS 缓冲材料的静态压缩性能的试验研究[J]. 包装工程,2012,33(3):39-45.
DU Xue-fei, OUYANG Xiao-zhuo, ZHANG Wang-nian. Experimental Research on Static Compression Properties of EPS Buffer Material [J]. Packaging Engineering, 2012,33(3):39-45.
 - [5] 王亚伟,杨春信,柯鹏. 货台空投系统气囊缓冲过程仿真[J]. 系统仿真学报,2007,19(14):3176-3179.
WANG Ya-wei, YANG Chun-xin, KE Peng. Airbag Cushion Process Simulation for Cargo Airdrop System[J]. Journal of System Simulation,2007,19(14):3176-3179.
 - [6] 赵德坚. 充气量对充气缓冲包装垫缓冲性能的影响研究[J]. 包装工程,2011,32(13):32-34.
ZHAO De-jian. On Influence of Gas Volume on Cushioning Property of Air Cushion[J]. Packaging Engineering,2011,32(13):32-34.
-
- (上接第 5 页)
- [8] 冯峰. 胡萝卜的流变特性及质地评价研究[D]. 镇江:江苏大学,2007.
FENG Feng. Studies on Rheological Properties and Texture Evaluation of Carrot[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2007.
 - [9] POLYDERA A C, STOFOROS N G, TAOUKIS P S. Quality Degradation Kinetics of Pasteurised and High Pressure Processed Fresh Navel Orange Juice: Nutritional Parameters and Shelf Life [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies,2005,6(1):1-9.
 - [10] 蒋和体,钟林. 超高压处理对橙汁品质影响研究[J]. 食品科学,2009,30(17):24-29.
JIANG He-ti, ZHONG Lin. Influence of Ultra-high Pressure on Quality of Orange Juice[J]. Food Science,2009,30(17):24-29.
 - [11] POLYDERA A C, STOFOROS N G, TAOUKIS P S. Comparative Shelf Life Study and Vitamin C Loss Kinetics in Pasteurised and High Pressure Processed Reconstituted Orange Juice[J]. Journal of Food Engineering, 2003,60(1):21-29.
 - [12] GB/T 12143, 饮料通用分析方法[S].
GB/T 12143, General Analytical Methods for Beverage[S].
 - [13] 李欣. 菠萝浓缩汁储藏过程中非酶褐变的研究[D]. 桂林:广西大学,2007.
LI Xin. Nonenzymatic Browning of Pineapple Juice Concentrates during Storage[D]. Guilin: Guangxi University, 2007.
 - [14] ROIG M G, BELLO J F, RIVERA Z S, et al. Studies on the Occurrence of Non-enzymatic Browning during Storage of Citrus Juice [J]. Food Research International, 1999,32(9):609-619.
 - [15] ZERDIN K, ROONEY M L, VERMUE J. The Vitamin C Content of Orange Juice Packed in an Oxygen Scavenger Material[J]. Food Chemistry,2003,82(3):385-395.
 - [16] 李云康. 柑橘特征糖酸组成及其与果汁褐变关系研究[D]. 武汉:华中农业大学,2006.
Studies on Composition of Sugar and Acid in Different Citrus Cultivars and Relationship between Composition and Non-enzymatic Browning [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University,2006.
 - [17] 路福绥. 果汁的流变特性研究[J]. 食品工业科技,1999,20(2):12-13.
LU Fu-sui. Study on the Rheological Property of Fruit Juice [J]. Science and Technology of Food Industry, 1999,20(2):12-13.
 - [18] ALWAZEER D, DELBEAU C, DIVIES C, et al. Use of Redox Potential Modification by Gas Improves Microbial Quality, Color Retention and Ascorbic Acid Stability of Pasteurized Orange Juice [J]. International Journal of Food Microbiology,2003,89(1):21-29.