doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.04.033

# 芒果玻璃化转变与状态图研究\*

赵金红<sup>1,2</sup> 朱明慧<sup>1,2</sup> 温 馨<sup>1,2</sup> 姜云栋<sup>1,2</sup> 康佳琪<sup>1,2</sup> 倪元颖<sup>1,2</sup> (1.中国农业大学食品科学与营养工程学院,北京100083; 2.中国农业大学国家果蔬加工工程技术研究中心,北京100083)

摘要:研究了 25℃下芒果的吸附等温线,实验数据采用 GAB 模型进行非线性拟合,结果表明芒果的吸附等温线呈 "J"型,其单分子层干基含水率为0.107 g/g。芒果的状态图由冻结曲线、玻璃化转变温度曲线和最大冻结浓缩状态 组成,其中冻结温度和玻璃化转变温度由差示扫描量热仪(DSC)测量得到。冻结温度和玻璃化转变温度的实验数 据,分别采用 Clausius - Clapeyron 方程和 Gordon - Taylor 方程进行非线性拟合。实验结果显示,最大冻结浓缩状态 时的固形物湿基质量分数为 84%,在此状态下的玻璃化转变温度为 - 52.9℃。状态图的建立能够预测芒果贮藏过 程的稳定性,并且能够提供最适干燥或冷冻加工条件。

关键词:芒果 玻璃化转变 状态图 差示热量扫描仪

中图分类号: TS255.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2015)04-0226-07

# **Glass Transition and State Diagram of Mango**

Zhao Jinhong<sup>1,2</sup> Zhu Minghui<sup>1,2</sup> Wen Xin<sup>1,2</sup> Jiang Yundong<sup>1,2</sup> Kang Jiaqi<sup>1,2</sup> Ni Yuanying<sup>1,2</sup>

(1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. National Engineering Research Center for Fruit and Vegetable Processing, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Sorption isotherms of freeze-dried mango (variety Tainong No. 1) were determined at 25 °C and the data were modeled by GAB model. A J-shaped sorption isotherm of mango was presented and the GAB monolayer moisture contents were observed to be 0.107 g/g. The unfreezable and freezable water contained in freeze-dried mango was examined to develop the state diagram. The state diagram of mango was developed using glass transition line (glass transition temperature vs solids content), freezing curve (initial freezing point vs solids content) and maximal-freeze-concentration condition. Freezing points and glass transition temperature were measured by differential scanning calorimetry (DSC) as a function of water content. Freezing points were fitted according to the Clausius - Clapeyron model and the parameter E was determined as 0.071 by using non-linear optimization technique. Glass transition was fitted to Gordon – Taylor model. The constants  $T_{s}$  and k were estimated as 15.7 °C and 4.42, respectively. Glass transition increased with the increase of solids content, which was due to the plasticizing effect of water in mango solids. Freezing points decreased as total solids content increased. The maximal-freezeconcentration condition was calculated to be at a solid content of 84% with characteristic temperature of end point of freezing  $(T'_m)$  being  $-32.8^{\circ}$  and characteristic glass transition temperature  $(T'_{e})$  being  $-52.9^{\circ}$ C. These characteristics revealed that the quantities of unfreezable water were 0.16 g/g indicating the amount of reactive water. The state diagram of mango can be used in evaluating the storage stability as a function of temperature and moisture content. Moreover, it can also be used to design drying and freezing processes.

Key words: Mango Glass transition State diagram Differential scanning calorimetry

作者简介:赵金红,博士生,主要从事低温果蔬加工研究,E-mail: oriental123@126.com

收稿日期:2014-06-17 修回日期:2014-07-25

<sup>\*&</sup>quot;十二五"国家科技支撑计划资助项目(2011BAD39B00)

通讯作者:倪元颖,教授,博士生导师,主要从事果蔬加工、天然产物提取与功能食品开发研究, E-mail: niyuany@163.com

#### 引言

新鲜芒果含有大量水分和糖分,采后极易腐烂 变质,贮藏期较短。芒果中所含的生物活性物质具 有抗氧化的作用<sup>[1]</sup>,可以预防心血管病和癌症等疾 病<sup>[2]</sup>。然而,在加工或贮藏过程中,这些生物活性 物质可能会出现损失。目前,国内外通常采用干燥 或冷冻技术保藏芒果,但是在这2种加工过程中,容 易形成无定形态<sup>[3]</sup>,导致芒果贮藏时的不稳定性。 因此,在加工或贮藏过程中,需要保持食品的品质以 及营养成分的稳定性,避免物料从玻璃态(稳定)向 橡胶态转变。

芒果的状态图可以用来预测食品贮藏时的稳定 性,并且能够为芒果的冷冻和干燥加工提供适合的 温度和湿度条件<sup>[4-6]</sup>。状态图描述了食品不同状态 与物料含水率和温度之间的关系。状态图包括冻结 曲线、玻璃化转变温度曲线和最大冻结浓缩状态,一 般使用差示扫描量热法(DSC)进行实验数据的测 量。近期,Rahman 将状态图进行了更新<sup>[7-8]</sup>,增加 了较多的微观区域(Micro-regions),并包含了新的 术语。

玻璃化转变温度的概念已经广泛应用在聚合物、材料学、医药和食品科学领域。玻璃化转变是二级相变,物质不放出潜热,没有相变发生,其宏观上在物料的物理、力学、电学、热以及其他性质上,表现为一种不连续性或变化<sup>[5,7,9]</sup>。当食品在玻璃化转变温度以下贮藏时,体系的分子扩散速率较小。相反,当贮藏温度大于玻璃化转变温度时,体系处于橡胶态,一些分子的流动性增大,导致食品中一些不良反应的发生<sup>[10-11]</sup>。

由于食品中的成分较复杂,因此与纯溶液相比, 关于食品状态图的研究相对较少。据文献报道,完 整状态图(包括玻璃化转变温度曲线和冻结曲线) 目前只应用在少数几种水果中<sup>[5,9,12-16]</sup>,关于芒果 完整状态图的研究,国内外至今未见报道。

本文通过研究玻璃化转变温度曲线(玻璃化转 变温度与固形物质量分数的关系)、冻结曲线(初始 冻结温度与固形物质量分数的关系)和最大冻结浓 缩状态(最大冻结浓缩状态下的冻结终点温度(*T'<sub>n</sub>*)、玻 璃化转变温度(*T'<sub>s</sub>*)和固形物湿基质量分数(*X'<sub>s</sub>*)), 建立芒果的状态图,并研究芒果的吸附等温线。

# 1 材料与方法

### 1.1 原料与试剂

新鲜芒果:购买于北京金五星批发市场,挑选成 熟度一致(完熟期)、无机械损伤的果实备用,品种 为台农一号。

实验所用试剂:氯化锂、醋酸钾、六水氯化镁、碳酸钾、六水硝酸镁、亚硝酸钠、氯化钠、氯化钾、硝酸钾、五氧化二磷,均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

DSC-60型差示扫描量热仪,日本岛津公司; LGJ-12型冷冻干燥机,北京松源华兴科技发展有限公司;LRH-250F型恒温试验箱,深圳市澳德玛电子科技有限公司;电热鼓风干燥箱,南京腾飞干燥设备有限公司。

# 1.3 实验方法

#### 1.3.1 样品制备

新鲜芒果的含水率采用直接干燥法,在110℃ 下干燥24h至质量恒定。

将样品切割成1 cm×1 cm×0.5 cm 的芒果丁, 然后将样品在 – 60℃下完全冻结,再进行冷冻干燥 处理。冻干条件为压力10 Pa,温度 – 45℃,持续时 间48 h。将冻干后的样品打成粉末,在底部装有 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的干燥器内静置14 d,使其达到近似完全干燥 的样品。为了获得0.12~0.94 不同水分活度的样 品,称取冻干后的芒果粉末3~5 mg于DSC 铝盘内 (敞口),接着将其放置在装有不同饱和盐溶液的密 闭容器中,然后再置于温度(25 ± 2)℃的恒温箱中 平衡24 h<sup>[9,17]</sup>。25℃时,饱和盐溶液氯化锂、醋酸 钾、六水氯化镁、碳酸钾、六水硝酸镁、亚硝酸钠、氯 化钠、氯化钾和硝酸钾的平衡相对湿度分别为 0.12、0.23、0.33、0.44、0.52、0.61、0.75、0.85 和 0.94<sup>[15]</sup>。样品干基含水率可以根据样品在平衡前 后的质量差计算得到。

为了得到水分活度大于 0.94 的样品,利用注射 器将蒸馏水(预先计算好)直接加入到装有芒果粉 末的称量瓶中,然后将称量瓶密封放入干燥器中,在 4℃下平衡 24 h<sup>[16,18]</sup>。

# 1.3.2 DSC 测量

采用 DSC - 60 型差示扫描量热仪测量芒果玻 璃化转变温度。首先通过铟(熔点 156.5℃, $\Delta H_m$  = 28.5 kJ/kg)和蒸馏水(熔点 0℃, $\Delta H_m$  = 334 kJ/kg) 来校正仪器的温度和热量,由于分析样品时用到液 氮进行冷却,因此需要使用 N<sub>2</sub>(300 mL/min)通人 "dry"入口。样品(3~5 mg)使用密封铝盘进行压 样,空的铝盘作为参照。

1.3.2.1 含非冻结水样品的玻璃化转变

参照 Shi 等<sup>[18]</sup>的方法稍作修改,采用 DSC 双扫 描程序测量含非冻结水样品的玻璃化转变温度  $T_{g}$ : 所有样品以 5℃/min 的速度从室温(25℃)降至 -90℃,保持 10 min,然后以 5℃/min 的速度升温至 60℃。再重复以上步骤,从 60℃以 5℃/min 的速度 降至 - 90℃,然后再以 5℃/min 的速度升温至 60℃。采用双扫描程序的目的是为了减少样品在第 1次扫描中释放的焓值,通过第 2 次扫描后,能够比 较清楚地观察到玻璃化转变的台阶<sup>[18-20]</sup>。

1.3.2.2 含冻结水样品的玻璃化转变

含有冻结水的样品,其在发生玻璃化转变和生成冰晶的过程较复杂。首先需要采用 DSC 扫描程序初步了解芒果的热流曲线,并找到  $T_s$ 和冻结终点温度( $T'_m$ )的位置。初步扫描程序为:样品从室温以 5℃/min 的速度降至 – 90℃,保持 10 min,然后再以 5℃/min 的速度从 – 90℃升至 40℃<sup>[5]</sup>。

然后再进一步采用在 $(T'_m - 1)$  °C 退火 30 min 的 处理方法测量玻璃化转变温度,目的是为了达到最 大冻结浓缩状态以及避免反玻璃化现象的出现,同 时也为了使玻璃化转变的台阶增大,提高测量的准 确性。退火程序为:样品从室温以 5°C/min 的速度 降至 -90°C,再以 5°C/min 的速度升至  $T'_m$  - 1,保持 30 min; 然后以 5°C/min 的速度升至 40°C。这与文 献[5]、[9]、[21]采用的测量程序相似。

冻结温度 $(T_F)$ 定义为冰晶熔融吸热峰的峰值 温度,而冻结终点或者冰晶熔融初始温度 $(T'_m)$ 由冰 晶熔融吸热曲线的基线与吸热曲线左边的交点得 到<sup>[9]</sup>。

#### 1.3.3 水分活度与热转变的拟合

水分活度和干基含水率的关系可以用 Guggenheim - Anderson-de Boer(GAB)模型表达,即

$$M_{w} = \frac{X_{m}CKa_{w}}{(1 - Ka_{w})(1 - Ka_{w} + CKa_{w})}$$
(1)  
式中  $M_{w}$ ——物料的平衡干基含水率,g/g  
 $a_{w}$ ——物料的水分活度

 $X_m$ ——单分子层吸附饱和干基含水率,g/g

C、K——热力学比例常数(方程参数)

食品的玻璃化转变温度可以用 Gordon - Taylor 方程模拟<sup>[15, 19]</sup>,即

$$T_{gm} = \frac{X_s T_{gs} + k X_w T_{gw}}{X_s + k X_w}$$
(2)

式中 X<sub>s</sub>——固形物湿基质量分数,%

 $X_w$ ——湿基含水率,g/g

食品的冻结温度随含水率的变化可以采用 Clausius - Clapeyron 方程模拟<sup>[16, 20]</sup>,即

$$\Delta = T_w - T_F = -\frac{\beta}{\lambda_w} \ln \frac{1 - X_s}{1 - X_s + EX_s}$$
(3)  
$$E = \lambda_w / \lambda_c$$

式中 Δ---冻结温度降低值,℃

$$T_F$$
——样品的冻结温度, ℃

 $T_w$ ——水的冻结温度,℃

β----水的冻结常数,取1860 kg·K/(kg·mol)

λ<sub>w</sub>——水的分子质量

λ,——固体的分子质量

E——水与固体的分子质量比

1.3.4 数据处理

所有指标重复3次测定,数据为测定的平均值。 采用 Origin 8.6 对实验数据进行作图和非线性回归 分析。

# 2 结果与讨论

# 2.1 芒果吸附等温线

实验测得新鲜芒果的湿基含水率为(0.86 ± 0.01)g/g。图1为芒果粉末在 25℃的吸附等温线,吸附实验数据采用 GAB 模型进行非线性拟合,拟合后得到的模型参数和相关系数见表 1。从  $R^2$ 可知,实验数据拟合程度较好。根据水分活度的概念,食品在单分子层含水率或水分活度最稳定<sup>[7]</sup>。因此,在一定的温度下保藏食品时,可用  $X_m$ 作为安全水分活度的衡量标准。表 1 中还列出了其他水果的  $X_m$ 、模型参数和相关系数<sup>[15-16,19]</sup>。



表1 吸附实验数据的模型拟合

#### Tab.1 Model fitting for sorption experimental data

模型(GAB)	冻干	冻干	冻干	冻干
参数	苹果[15]	菠萝[19]	猕猴桃 <sup>[16]</sup>	芒果
$X_m$	0.112	7.190	0.459	0.107
С	2.093	0.012	0.265	1.169
Κ	0.985	0.815	0.827	0.904
$R^2$	0.994	0.991	0.987	0.987

由于芒果含果糖较高,还含有少量的聚合物,因 此芒果的吸附等温线呈"J"型,这与 Telis 等和 Wang 等的实验结果相似<sup>[16,19]</sup>。平衡干基含水率随着水分活度(*a<sub>w</sub>*)增大而增大,在*a<sub>w</sub>*较低时,芒果吸附的干基含水率较小;但当*a<sub>w</sub>*大于0.52时,吸附的干基含水率明显增大。

## 2.2 含有非冻结水样品的玻璃化转变

图 2 是芒果(湿基含水率 0.074 g/g)发生玻璃 化转变附近区域的部分 DSC 热流图,玻璃化转变温 度的初始点 T<sub>si</sub>和终点 T<sub>se</sub>分别由沿曲线边做切线和 基线获得。当芒果含水率较低时(湿基含水率小于 0.140 g/g),从样品的热流图可以看出,仅发生玻璃 化转变,并没有熔融峰出现,此时的玻璃化转变被认 为是含有非冻结水样品的玻璃化转变,如图 2 所示。 一般可用是否出现熔融峰来判断样品是含有非冻结 水还是冻结水。这与文献[6]、[9]、[18]、[21]的 热流曲线图结果相似。



转变温度测量



食品的玻璃化转变温度主要与含水率、食品中 溶质的成分和分子量相关<sup>[22]</sup>。表 2 中列出了芒果 湿基含水率从 0.010 g/g 到 0.140 g/g( $a_u$ 从 0.12 到 0.61)的玻璃化转变温度,分别为初始点( $T_{gi}$ )、中点 ( $T_{gm}$ )和终点( $T_{ge}$ ),本研究采用  $T_{gm}$ 为芒果的玻璃化 转变温度。从表 2 中可以看出,含水率对芒果玻璃 化转变温度的影响,随着湿基含水率从 0.010 g/g 增大到 0.140 g/g,芒果的  $T_{gm}$ 从 18.9°C 降低至 - 38.6°C。芒果玻璃化转变温度随着含水率增大而

表 2 含有非冻结水芒果的玻璃化转变温度

Tab. 2 Glass transition temperature of mango with unfreezable water

湿基含水率/	固形物湿基	$T / ^{\circ}$	T / Y	T / m	
$(g \cdot g^{-1})$	质量分数/%	I gi / G	I <sub>gm</sub> / C	I ge/ C	
0.010	99.0	15.8	18.9	22.0	
0.014	98.6	- 5.1	1.3	7.1	
0.036	96.4	-11.3	- 8.3	- 5.3	
0.074	92.6	- 32. 0	- 28. 7	- 25. 1	
0.086	91.4	- 35.4	- 33. 0	- 30. 6	
0.140	86.0	-41.8	- 38.6	- 35.4	

降低,这是由于水分对基质无定形组分的塑化作 用<sup>[6]</sup>。水是常用的塑化剂,水的 $T_g$ 在 - 139 ~ -135℃范围内,并且对于大多数物料,含水率越高,  $T_g$ 越低<sup>[23]</sup>。台农一号芒果中主要的糖是蔗糖、葡萄 糖和果糖,分别为5.81、1.62 和4.68 g/(100 g)<sup>[24]</sup>。 芒果的玻璃化转变温度和热流曲线与所报道的蔗 糖、葡萄糖和果糖溶液的相似<sup>[21,23,25-26]</sup>。并且,这 与 Syamaladevi等研究覆盆子和 Guizani等研究枣的 实验结果相似<sup>[9,21]</sup>。

由于在一些文献中所采用的玻璃化转变温度为 中点(*T<sub>gm</sub>*),但在另外一些文献中使用的是初始点 (*T<sub>gi</sub>*)。此外,退火温度和时间也不一致。因此,比 较以前文献中报道的玻璃化转变温度值是比较困难 的。出现玻璃化转变的温度范围较大,因此采用初 始点、中点和终点对玻璃化转变温度进行报道更合 理。

### 2.3 含有冻结水样品的玻璃化转变与冻结点

含有冻结水(湿基含水率0.38 g/g)的芒果初始 冻结温度  $T_F$ (-13.0°C)和冻结终点温度  $T'_m$ (-34.9°C),是由 DSC 热流曲线测量得到的,各点 在热流图上的具体位置如图 3 所示(最后升温阶 段)。图4 是图3中玻璃化转变发生时的局部放大 图,分为初始点( $T_{gi}$ )、中点( $T_{gm}$ )和终点( $T_{ge}$ ),本研 究采用  $T_{gm}$ 作为芒果的玻璃化转变温度。由表 3 可 见,随着固形物湿基质量分数从 20% 增加至 78%,  $T_F$ 由 -1.3°C下降至 -21.0°C。当湿基含水率大于 0.71 g/g时,玻璃化转变现象消失, $T_{gi}$ 、 $T_{gm}$ 和  $T_{ge}$ 未 检测到,只有熔融峰出现。如图 5 所示,图 5 为新鲜 芒果的典型 DSC 热流图,新鲜芒果湿基含水率为 0.86 g/g(大于 0.71 g/g),其玻璃化转变温度  $T_{gi}$ 、  $T_{gm}$ 和  $T_{ge}$ 未检测到,与上述实验结果一致。

从表 3 可以看出, T'\_m随固形物质量分数增加而降低, 当固形物湿基质量分数大于 48% 时, T'\_m 的变化较小, 接近于常数。固形物湿基质量分数在 62%~78%之间时, 最大冻结浓缩状态的T'\_m 平均



图 3 芒果含有冻结水的典型 DSC 热流图 Fig. 3 Typical DSC thermogram of mango containing freezable water



图 4 芒果含有冻结水的 DSC 热流图的玻璃化转变 温度测量





图 5 初年亡未的典型 DSC 然而图 Fig. 5 Typical DSC thermogram of fresh mango

表 3 含有冻结水芒果的玻璃化转变温度与冻结点

Tab. 3 Glass transition temperature and freezing point of mango with freezable water

固形物湿基	T / °C	T /°C	T / °C	$T' / \mathcal{C}$	T / °C
质量分数/%	I gi/ C	I <sub>gm</sub> / C	I ge/ C	1 <sub>m</sub> / C	I <sub>F</sub> / C
78	- 64. 6	- 62.7	- 60. 8	- 32. 9	-21.0
75	- 63. 3	- 60. 5	- 58.0	- 30. 7	-21.0
62	- 56. 7	- 54. 0	- 50. 7	- 34. 9	- 13.0
48	- 44. 3	-43.5	- 42. 8	- 39. 1	-7.5
40	- 37. 3	- 36. 1	- 35.0	- 30. 7	- 5.2
29	- 35. 1	- 33. 3	- 31.4	- 25.4	- 3.1
20				- 17.5	- 1. 3

值是 -32.8℃。芒果的  $T'_m$ 在糖的  $T'_m$ 范围内,即葡萄 糖和果糖  $T'_m$ 分别为 - 30℃和 -48℃<sup>[17,21]</sup>。用 DSC 测量含有冻结水样品的玻璃化转变温度时,实际上 是很难达到准确的最大冻结浓缩状态,因此,可通过 状态图(图 6)由  $T'_m$ 确定最大冻结浓缩状态,并得到 特征玻璃化转变温度( $T'_s$ )。

## 2.4 状态图

低含水率的食品和冷冻食品的稳定性与贮藏 期,可以使用状态图来预测<sup>[22]</sup>。状态图定义了生物 物料的物理状态和转变状态的参数。如图 6 所示, 芒果的状态图由玻璃化转变温度曲线、冻结曲线和 最大冻结浓缩状态组成。冻结曲线 *AP*(冻结温度与 固形物质量分数曲线)是由 Clausius – Clapeyron 方 程模拟,采用 Origin 软件非线性拟合得到参数 *E* = 0.071,因此芒果中总固形物的分子量为 253.52。 根据文献报道,苹果、枣、大蒜和覆盆子的 E 值分别 为 0. 238、0. 129、0. 080 和 0. 064<sup>[5,6,12]</sup>。

图 6 中的  $P \le ($ 是由冻结曲线延长到  $P \le )$ ,是 冻结终点温度  $T'_m$ 对应的点,相当于温度 - 32.8°, 再根据式(3)可计算得到固形物湿基质量分数  $X'_s$ 值 为 84%。此时, $X'_s$ 值对应的含水率为非冻结水的含 水率,即 0.16 g/g。在  $P \le \psi$ ,即使芒果处于冻结过 程,也不会有冰晶生成;这主要是由于在  $P \le \psi$ ,样 品已处于最大冻结浓缩状态。



含水率对玻璃化转变温度的影响可以用 Gordon – Taylor 方程描述,经非线性拟合得到GT 方 程参数 $T_{gs}$ 和k分别为15.7°C和4.42。k值与其他 文献报道的水果相似,菠萝为0.21<sup>[19]</sup>、枣为3.2<sup>[5]</sup>、 猕猴桃为5.72<sup>[16]</sup>以及覆盆子为4.73<sup>[9]</sup>。然而,芒 果的 $T_{gs}$ 值低于上述水果的值,这可能是由于不同水 果含有的化学成分不同。实验测得干燥芒果粉的玻 璃化转变温度 $T_{gm}$ 为19.8°C,大于GT 方程拟合得到 的玻璃化转变温度15.7°C。

为了确定芒果最大冻结浓缩状态的玻璃化转变 温度( $T'_{g}$ ),在固形物湿基质量分数 $X'_{s}$ =84%的情况 下,从P点做垂线,与玻璃化转变温度曲线(DG)相 交,交点F即为 $T'_{g}$ 点(-52.9°)。根据文献报道, 菠萝、苹果、李子、猕猴桃、枣和覆盆子的 $T'_{g}$ 值分别 为-51.6、-55.1、-57.5、-57.2、-46.4和 -48°C<sup>[5,9,12,16,19,27]</sup>,芒果的 $T'_{g}$ 值与上述水果相似。 当外界温度低于食品的玻璃化转变温度时,则可以 认为食品处于玻璃态,此时贮藏条件较稳定。

一些文献认为 T'<sub>e</sub>为特征玻璃化转变温度,而另 外一些则认为 T''<sub>e</sub>为特征玻璃化转变温度,T''<sub>e</sub>值为冻 结曲线(AP)延长线与玻璃化转变温度曲线(DG)的 交点<sup>[5-7,16,21-22]</sup>。下一步应该重点研究上述 2 个特 征玻璃化转变温度,在含冻结水样品的加工与贮藏 稳定性方面所具有的真正物理意义。

此外,由于玻璃化转变温度在预测芒果稳定性

时存在一定的局限<sup>[7]</sup>,因此,下一步需要将玻璃化 转变概念和水分活度概念联合,共同预测芒果的稳 定性,这样更加准确。同时,需要更新芒果的状态 图,将 BET -单分子层含水率曲线添加到状态图中, 并增加宏观-微观区域(Macro-micro region)的划分。 根据食品所在的区域,有针对性的预测食品的状态 与稳定性。

# 3 结论

(1) 芒果粉末在 25 °C 的吸附等温线符合 GAB 模型,并且吸附等温线呈"J"形,平衡干基含水率随 着水分活度  $a_w$ 增大而增大。其中,单分子层干基含 水率( $X_w$ )为 0.107 g/g。

(2)随着固形物湿基质量分数从 78% 减小至20%,冰点温度由 - 21.0℃上升至 - 1.3℃。当固形

物湿基质量分数从 99%降低至 86%时,玻璃化转变 温度由 18.9℃下降至 - 38.6℃。

(3) 从芒果状态图上,可以得到最大冻结浓缩状态下的冻结终点温度( $T'_{m}$ )和玻璃化转变温度( $T'_{g}$ ), 分别为 – 32.8  $\mathbb{C}$  和 – 52.9  $\mathbb{C}$ 。最大冻结浓缩状态时的固形物湿基质量分数( $X'_{s}$ )为84%,对应芒果的非冻结水的湿基含水率(1 –  $X'_{s}$ )为0.16 g/g。

(4) 芒果的状态图既可以用来预测芒果冻藏过 程中的稳定性,也可以预测芒果干燥条件下的稳定 性,并且能提供最优的加工条件。当芒果含有非冻 结水时,芒果的稳定性可以直接由状态图中的玻璃 化转变温度曲线来判断;然而,当芒果含有冻结水 时,芒果的稳定性由特征温度(T'<sub>m</sub>、T'<sub>g</sub>或其他特征 值)来预测。

#### 参考文献

- 1 Pott I, Marx M, Neidhart S, et al. Quantitative determination of β-carotene stereoisomers in fresh, dried, and solar-dried mangoes (Mangifera indica L.) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(16):4527-4531.
- 2 Berardini N, Fezer R, Conrad J, et al. Screening of mango (*Mangifera indica* L.) cultivars of their contents of flavol O- and xanthone C-glycosides, anthocyanins and pectin[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(5): 1563 1570.
- 3 Roos Y H. Characterization of food polymers using state diagrams [J]. Journal of Food Engineering, 1995, 24(3): 339 360.
- 4 Slade L, Levine H. Water and glass transition-dependence of the glass transition on composition and chemical structure: special implications for flour functionality in cookie baking [J]. Journal of Food Engineering, 1995, 24(4): 431 509.
- 5 Rahman M S. State diagram of date flesh using differential scanning calorimetry (DSC) [J]. International Journal of Food Properties, 2004, 7 (3): 407-428.
- 6 Rahman M S, Sablani S S, Al-Habsi N, et al. State diagram of freeze-dried garlic powder by differential scanning calorimetry and cooling curve methods [J]. Journal of Food Science, 2005, 70(2): 135 141.
- 7 Rahman M S. Food stability beyond water activity and glass transition: macro-micro region concept in the state diagram [J]. International Journal of Food Properties, 2009, 12(4): 726 740.
- 8 Rahman M S. Food stability determination by macro-micro region concept in the state diagram and by defining a critical temperature [J]. Journal of Food Engineering, 2010,99(4): 402 - 416.
- 9 Syamaladevi R M, Sablani S S, Tang J M, et al. State diagram and water adsorption isotherm of raspberry (*Rubus idaeus*) [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 91(3): 460 - 467.
- 10 张素文.玻璃态下冻结、冻藏及其后续解冻对西兰花品质的影响研究[D].无锡:江南大学,2007. Zhang Suwen. The study of the influence of freezing, storage and thaw on the quality of glassy broccoli[D]. Wuxi: Jiangnan University,2007. (in Chinese)
- 11 赵黎明. DSC 和脉冲 NMR 研究食品的玻璃化合玻璃化转变温度[J]. 食品科技, 2001(1): 14-16.
- 12 Bai Y, Rahman M S, Perera C O, et al. State diagram of apple slices: glass transition and freezing curves [J]. Food Research International, 2001, 34(2-3): 89-95.
- 13 Kasapis S, Rahman M S, Guizani N, et al. State diagram of temperature vs date solids obtained from the mature fruit [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(9): 3779 - 3784.
- 14 Sa M M, Sereno A M. Glass transitions and state diagrams for typical natural fruits and vegetables [J]. Thermochimica Acta, 1994,246(2): 285-297.
- 15 Sa M M, Figueiredo A M, Sereno A M. Glass transitions and state diagrams for fresh and processed apple[J]. Thermochimica Acta, 1999, 329(1): 31-38.
- 16 Wang H Y, Zhang S Z, Chen G M. Glass transition and state diagram for fresh and freeze-dried Chinese gooseberry [J]. Journal of Food Engineering, 2008, 84(2): 307 - 312.
- 17 Roos Y H, Karel M. Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models [J]. Journal of Food Science, 1991, 56(1): 38 - 43.
- 18 Shi Q L, Wang X H, Zhao Y, et al. Glass transition and state diagram for freeze-dried *Agaricus bisporus* [J]. Journal of Food Engineering, 2012, 111(4): 667-674.

- 19 Telis V R N, Sobral P J A. Glass transitions and state diagram for freeze-dried pineapple[J]. LWT-Food Science and Technology, 2001,34(4): 199 - 205.
- 20 石启龙,林雯雯,赵亚,等. 冻干扇贝肉的玻璃化转变温度及状态图[J]. 农业机械学报,2014,45(8): 225-230. Shi Qilong, Lin Wenwen, Zhao Ya, et al. Glass transition temperature and state diagram of freeze-dried scallop muscle[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2014,45(8): 225-230. (in Chinese)
- 21 Guizani N, Al-Saidi G S, Rahman M S, et al. State diagram of dates: glass transition, freezing curve and maximal-freezeconcentration condition[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 99(1): 92 - 97.
- 22 Rahman M S. State diagram of foods: its potential use in food processing and product stability [J]. Trends in Food Science and Technology, 2006, 17(3): 129 141.
- 23 Roos Y H. Water activity and physical state effects on amorphous food stability[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 1993,16(6): 433-447.
- 24 Liu F X, Fu S F, Chen F, et al. Physico-chemical and antioxidant properties of four mango (Mangifera indica L.) cultivars in China [J]. Food Chemistry, 2013, 138(1): 396 - 405.
- 25 Ablett S, Izzard M J, Lillford P J, et al. Calorimetric study of the glass-transition occurring in fructose solutions [J]. Carbohydrate Research, 1993, 246(1): 13 22.
- 26 Simperler A, Kornherr A, Chopra R, et al. Glass transition temperature of glucose, sucrose and trehalose: an experimental and in silicon study [J]. Journal of Physical Chemistry, 2006, 110(39): 19678 19684.
- 27 Telis V R N, Sobral P J D, Telis-Romero J. Sorption isotherm, glass transitions and state diagram for freeze-dried plum skin and pulp[J]. Food Science and Technology International, 2006, 12(3): 181 187.

#### (上接第193页)

- 16 Nimit Nipattummakul, Islam I Ahmed, Ashwani K Gupta, et al. Hydrogen and syngas yield from residual branches of oil palm tree using steam gasification [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(6):3835 - 3843.
- 17 Skoulou V, Swiderski A, Yang W, et al. Process characteristics and products of olive kernel high temperature steam gasification (htsg) [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(8):2444 - 2451.
- 18 Prakash Parthasathy, Sheeba Narayanan K. Hydrogen production from steam gasification of biomass: influence of process parameters on hydrogen yield—a review[J]. Renewable Energy, 2014, 66:570-579.
- 19 闫桂焕,孙荣峰,许敏,等. 生物质固定床两步法气化技术[J]. 农业机械学报,2010,41(4):101-104. Yan Guihuan, Sun Rongfeng, Xu Min, et al. Two-step gasification technology of biomass in fixed bed[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010,41(4):101-104. (in Chinese)
- 20 Ahmed I, Gupta A K. Syngas yield during pyrolysis and steam gasification of paper [J]. Applied Energy, 2009, 86(9):1813-1821.
- 21 Onkar Singh. Applied thermodynamics [M]. 3rd ed. New Delhi: New Age International Publishers, 2009.
- 22 Ahmed I I, Gupta A K. Sugarcane bagasse gasication:global reaction mechanism of syngas evolution [J]. Applied Energy, 2012, 91(1):75-81.
- 23 李琳娜,应浩,涂军令,等.木屑高温水蒸气气化制备富氢燃气的特性研究[J].林产化学与工业,2011,31(5):18-24. Li Linna,Ying Hao,Tu Junling, et al. High-temperature steam gasification of sawdust for production of hydrogen-rich gas[J]. Chemistry and Industry of Forest Products,2011,31(5):18-24. (in Chinese)
- 24 García-bacaicoa P, Mastral J F, Ceamanos J, et al. Gasification of biomass/high density polyethylene mixtures in a downdraft gasifier[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(13):5485 - 5491.