

玻璃化转变对食品稳定性的影响

赵学伟, 毛多斌

(郑州轻工业学院食品与生物工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 本文首先简要介绍玻璃化转变对黏度、扩散和反应速率的影响, 而后从物理稳定性、化学稳定性和生物学稳定性三个方面详细论述了玻璃化转变对食品稳定性的影响。在玻璃化转变温度附近温度降低使黏度增大, 但小分子物质的扩散系数不再进一步减小。食品可能因发生玻璃化转变而丧失稳定性, 但玻璃化转变并不能成为衡量食品稳定性的唯一标准, 发生玻璃化转变也不意味着食品稳定性立即丧失。根据玻璃化转变可以较好地预测食品的物理稳定性, 而难以有效预测食品的化学和生物学稳定性。

关键词: 玻璃化转变; 食品稳定性; WLF 方程

Effects of Glass Transition on Food Stability

ZHAO Xue-wei, MAO Duo-bin

(School of Food and Biological Engineering, Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Effects of glass transition on the viscosity, diffusivity and reaction rate were discussed briefly. Then its respective effects on physical, chemical and biological stability of food were reviewed extensively. Viscosity increased when temperature decreased in the vicinity of glass transition temperature (T_g), but diffusivity coefficient of small molecular materials did not decrease further. Although food might lose their stability when glass transition took place, but glass transition alone could not be considered as the only generic rules established for food stability criteria. The food would not necessarily lose stability at T_g even if there did occur the glass transition. Physical stability can be predicted with confidence based on glass transition, while chemical and biological stability can hardly be predicted just according to glass transition.

Key words glass transition; food stability; WLF equation

中图分类号: TS201.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)12-0539-08

食品保藏的一个重要目的在于维持食品的稳定性, 稳定性丧失会导致食品品质劣变。20 世纪 50 年代人们发现水分含量与食品腐败之间存在很大关系; 80 年代 Labuza 及其研究小组就水分活度对食品稳定性的影响进行了系统的研究^[1]。玻璃化转变理论来源于高分子物理领域, 上世纪 60 年代开始应用于食品和生物材料的研究, 由于 Levine 和 Slade 的出色工作, 该理论从 80 年代开始在食品科研领域得到广泛应用^[2]。

玻璃化转变是指无定形物质因受热而从玻璃体到过冷液体的转变或因冷却而从过冷液体到玻璃体的转变; 玻璃体硬且脆, 储存模量在 10^9 Pa 左右, 过冷液体对于聚合物来说是具有黏弹性的橡胶体, 而对于低分子物质来说是黏流体^[3]。玻璃化转变是一种与时间、温度有关的二级相变, 发生玻璃化转变时, 热特性和力学特性、介电特性等发生明显变化, 可以根据这些变化测定玻璃化转变温度, 差示扫描量热法(DSC)是最为常见

的玻璃化转变温度测定方法^[2-4]。玻璃化转变是一个与 α -松弛有关的松弛过程^[2-3]。已提出了多种理论试图从分子水平上解释玻璃化转变时各种特性发生变化的原因, 其中自由体积理论的应用较为广泛, 但目前对玻璃化转变的机理仍然不是十分清楚^[2]。水分由于其塑化作用而使整个食品体系的玻璃化转变温度降低, 因此, 除温度因素外水分含量的变化也是导致玻璃化转变的一个重要因素。

1 玻璃化转变对黏度、扩散以及反应速率的影响

无定性物质从玻璃态进入橡胶态时黏度急剧减小, 从 10^{12} Pa/s 降低到 10^3 Pa/s^[5]。在 $T_g \sim T_g + 100^\circ\text{C}$ 范围内, 通常用 WLF 方程(式 1)表示温度变化对黏度的影响, 而 $T < T_g$, $T > T_g + 100^\circ\text{C}$ 时通常用 Arrhenius 方程(式 2)表示^[6]。

收稿日期: 2006-10-18

作者简介: 赵学伟(1969-), 男, 副教授, 博士, 研究方向为谷物食品加工。

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_g}\right) = \frac{-C_1(T-T_g)}{C_2+(T-T_g)} \quad (1)$$

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

式中, η 为黏度; η_g 为 $T=T_g$ 时的黏度; T 为温度; T_g 为玻璃化转变温度; R 为气体常数; A 、 C_1 、 C_2 为常数; E_a 为活化能。

Peleg认为Fermi分布函数的形式(式3)更能准确玻璃化转变时力学特性的变化^[7]。

$$Y = \frac{Y_g}{1 + \exp\left(\frac{T-T_c}{b}\right)} \quad (3)$$

式中, Y 为硬度参数(如储存模量); Y_g 为处于玻璃态时的硬度参数; T_c 为 $Y(T_c) = Y_g/2$; b 为常数。

黏度越小, 分子活动能力越强, 导致扩散系数越大, 扩散系数(D)与温度的关系也可以用WLF方程的形式(式4)表示^[8]。

$$\ln\left(\frac{D}{D_g}\right) = \frac{-C_{1D}(T-T_g)}{C_{2D}+(T-T_g)} \quad (4)$$

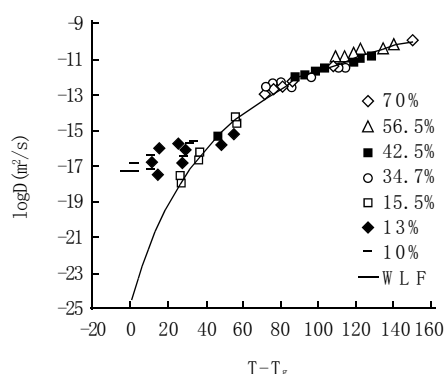


图1 不同含水量的蔗糖溶液中荧光素的平移扩散系数^[3]
Fig.1 Translational diffusion coefficients of fluorescein in sucrose solutions of different water contents^[3]

近来的研究表明, 在玻璃化转变温度附近, 黏度变化不再对小分子物质的扩散系数产生明显影响^[2-3, 9]。对荧光素在蔗糖溶液中扩散系数的研究表明: 对于含水量为10%、13%的溶液, 在 $(T-T_g) < 20^\circ\text{C}$ 时, 黏度随温度降低继续下降, 而平移扩散系数不再进一步降低, 测量值明显高于根据WLF方程的预测值(见图1), 说明WLF方程已不再适用^[3]。在 T_g 附近, 是扩散分子周围的局部黏度而不是整个体系的黏度决定扩散的快慢^[9], 此时, Arrhenius方程比WLF方程更能准确描述温度变化对扩散系数的影响^[2]。

食品的玻璃化转变也对其中发生的化学反应产生影响。当反应速率不是取决于反应物的浓度, 而是取

于反应物碰撞结合的几率时, 反应物的扩散速率成为影响反应速率的决定性因素, 这时的反应称为扩散限制性反应。低水分食品和冷冻食品体系中发生的一些反应为扩散限制反应。根据玻璃化转变的自由体积理论, 扩散限制性反应的速率常数(k)也可以表示为WLF方程的形式, 见式5^[10]。

$$\ln\left(\frac{k}{k_g}\right) = \frac{C_{1k}(T-T_g)}{C_{2k}+(T-T_g)} \quad (5)$$

通常用WLF方程描述玻璃态时温度对反应速率的影响。但有研究表明WLF方程不能准确描述冷冻食品体系中的温度对反应速率常数的影响, 应当对WLF方程进行改进, 考虑冷冻浓缩对反应物浓度的影响^[11]。Arrhenius方程改进后可用于预测冷冻状态下的脂肪氧化速率^[12], 也可直接采用Arrhenius方程模拟玻璃态时的非酶褐变反应速率^[13]。

Peleg等认为温度对有些反应的速率的影响既不能用Arrhenius方程也不能用WLF方程表示, 提出如下经验模型^[14]。该方程能够模拟冷冻食品体系中的温度对反应速率的影响^[11]。

$$Y = \ln\{1 + \exp[c(T-T_c)]\}^m \quad (6)$$

式中, Y 为速率参数; c 、 T_c 、 m 为常数。

2 玻璃化转变对物理稳定的影响

2.1 结晶

结晶是影响食品稳定性的一个重要现象, 是否出现结晶, 以及晶体的大小和形状都对食品的稳定性的产生影响。例如: 巧克力中脂肪的结晶影响巧克力的外观; 冰激凌中蔗糖的结晶影响其口感; 淀粉回生是面包老化的主要原因, 而淀粉回生也就是淀粉的重结晶。

不论是玻璃态还是橡胶态, 无定性物质都是处于非平衡态, 具有过渡到平衡态(结晶体)的趋势。处于玻璃态时, 分子的移动和重排受到限制, 结晶十分缓慢; 而处于橡胶态时由于黏度降低, 自由体积增大, 分子扩散加快, 结晶易于发生。结晶包括晶核形成和晶核生长两个过程, 两者共同决定结晶的速率。温度越接近熔融温度(T_m), 成核速率越低, 但由于黏度降低使晶核生长速率增大; 温度越接近 T_g , 成核速率越快, 但是由于黏度大使晶核生长较慢, 所以结晶速率在温度为 T_m 和 T_g 之间的某个值时达到最大值^[15]。

$T-T_g$ 决定结晶速率的大小, 温度对完成结晶所用时间的影响可以用WLF方程表示^[16]。但是, 有研究发现玻璃化转变未必能够有效防止异麦芽糖的结晶^[17]。

2.2 粘结和结块

食品粉体是由颗粒组成的。在储存过程中, 由于吸湿或温度升高, 当接触的颗粒之间形成由无定形物质

(如糖、脂肪等)构成的“液桥”时粘结现象发生;粘结是结块的初始阶段,“液桥”进一步结晶导致结块^[18]。粘结和结块是同一现象的不同阶段,难以进行严格区分。出现粘结和结块对粉体的流动性产生不良影响。不论是由于吸湿还是由于受热,黏度降低到一定程度时就发生粘结和结块,粘结和结块为等黏度现象。粘度达到 $10^6 \sim 10^8 \text{ Pa/s}$ 时发生粘结现象^[19]。

导致粘结的原因有多种^[20]。根据玻璃化转变理论,粘结和结块都是由于颗粒表面吸水塑化造成的。颗粒之间形成“液桥”的前提条件是颗粒表面发生塑化并相互接触;塑化程度和接触时间都受黏度的影响,而黏度在玻璃化转变时发生急剧变化;如果储藏温度低于 T_g ,颗粒处于玻璃态,由于粘度高,塑化和接触所需时间很长,在短时间内难以形成粘结和结块;如果温度高于 T_g ,黏度急剧降低,使接触时间减少,粘结和结块容易发生^[18]。所以颗粒表面发生塑化导致黏度降低是粘结和结块的主要原因。水分含量升高导致 T_g 降低,粘结和结块温度也随之降低(见图2)。

不同物质的粘结和结块温度不同,随分子量增大而提高。对于无定性蔗糖-果糖混合物(7:1)来说,粘结温度为 $T_g+10 \sim 20^\circ\text{C}$ ^[21]。温度高于玻璃化转变的起始温度时喷雾干燥乳糖开始结块^[22]。对于同一种物质,采用不同的测量方法测得的粘结温度也存在差异。可以用WLF方程表示温度对粘结和结块时间的影响^[18-21]。 $T-T_g$ 决定粘结速率的大小,不论是通过改变温度或改变环境的相对湿度,只要 $T-T_g$ 相同,粘结速率就相同;尽管 $T-T_g$ 不同,只要时间充分,也能达到相同的粘结程度^[23]。

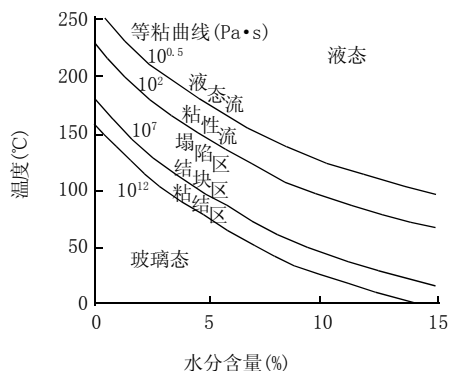


图2 不同温度和水分含量条件下麦芽糊精(M100)的黏度及其物理稳定性

Fig.2 Viscosity and physical stability of maltodextrin (M100) at different temperatures and water contents^[15]

2.3 结构塌陷

低水分食品或冷冻食品在水分含量增加或温度升高时导致原有结构丧失,称为结构塌陷。在食品干燥(如冷冻干燥、热风干燥)和储藏(如冻藏)过程中都有结构塌陷现象发生。结构塌陷导致空隙度和体积减小,对产

品的外观、质构、复水性都产生影响。结构塌陷也是玻璃化转变的结果^[24]。由于温度或水分过高而进入于橡胶态,黏度减小,不能支持自身重量而发生结构塌陷^[25]。结冻干麦芽糊精的结构塌陷温度比玻璃化转变的起始温度高 $30 \sim 70^\circ\text{C}$ ^[26]。结构塌陷温度高于粘结和结块温度,随水分含量升高而降低(见图2)。

在高水分物料的热风干燥初期,物料因水分较高而处于橡胶态,容易发生结构塌陷,塌陷速率与 T_g 有关^[27]。可以根据玻璃化转变理论解释温度对热风干燥和冷冻干燥产品孔隙度(与结构塌陷有关)的影响,干燥温度高于 T_g 时容易发生结构塌陷^[28];草莓、苹果和梨的内部结构特性及其干物质的玻璃化转变温度决定在冻干后的收缩程度^[29]。但是,一些研究发现热风干燥温度较低时收缩反而明显(结构塌陷明显)^[30];冷冻干燥中也存在不能用玻璃化转变解释的干后收缩的现象^[31];为此,Rahman研究指出,表面张力、结构特性、周围的气压以及水分转移机理对干燥过程中物料内孔洞的形成也起重要作用,毛细作用是导致塌陷的主要作用力^[32]。

微胶囊包埋物的释放是另一种与结构塌陷有关的现象。包埋基质结构塌陷导致包埋物快速释放,塌陷完成后释放速度降低;释放速率与 $T-T_g$ 有关,遵循WLF方程^[24]。喷雾干燥奶粉中乳糖的结晶导致风味包埋物的释放,释放速率与相对湿度以及 $T-T_g$ 有关^[33]。但有研究表明,包埋物开始释放时的温度与包埋基质、包埋物的理化特性有关^[34]。可以看出,除玻璃化转变外,还有其他因素影响包埋物的释放。

关于玻璃化转变与粘结和结块、结构塌陷的关系,可以总结出以下四点(见图2):随水分含量的增加粘结温度、结块温度和塌陷温度降低,与水分含量对 T_g 的影响趋势相同,曲线相互平行,说明可以根据 T_g 对这些现象做出预测;在水分含量相同时,粘结温度<结块温度<结构塌陷温度;平均分子量增加,使 T_g 增大,也使粘结、结块、塌陷温度增大;粘结、结块、结构塌陷在 $T-T_g$ 达到一定值时发生,速率由 $T-T_g$ 决定,且遵循WLF方程。

2.4 干燥裂纹

通过干燥降低谷物的水分,使其在室温条件下处于玻璃态可以提高储藏稳定性。在稻谷干燥过程中,如果干燥温度较低,使稻谷始终处于玻璃态,则长时间干燥也不会导致裂纹出现;如果干燥温度较高,稻谷进入橡胶态,则干燥时间超过一定值后将导致裂纹出现,整米率大幅度降低^[35]。在高温干燥过程中,由于稻谷对水分扩散的限制作用,谷粒表面的水分较低而进入玻璃态,内部的水分较高仍处于橡胶态;处于不同相态的内外层,由于其热膨胀系数不同而导致裂纹产生^[36]。通过缓苏使稻谷颗粒内外层的水分达到平衡可以减少裂纹

的发生。如果缓苏温度较低,稻谷由橡胶态进入玻璃态;由于稻谷内外层的水分不同,进入玻璃态时内外层之间存在水分梯度,如果水分梯度达到一定程度将导致裂纹出现^[37]。

干燥后的物料在存放的过程中,从周围环境中吸湿,表层发生膨胀,使处于玻璃态的内层受到拉应力,产生内部裂纹,向外扩展导致开裂^[27]。

2.5 质构变化

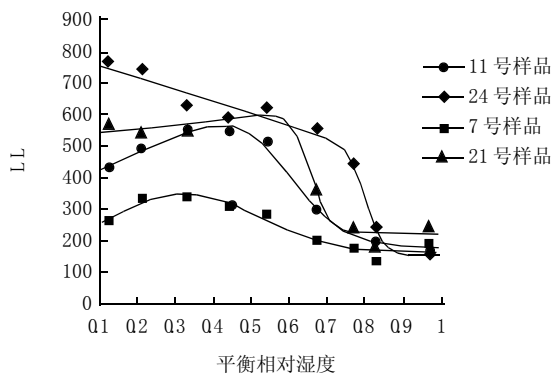


图3 吸湿对4种小米挤压膨化产品脆性的影响^[39]

Fig.3 Effects of moisture adsorption on crispness of 4 foxtail millet extrudates^[39]

低水分食品(如土豆片、谷物早餐、挤压食品等)由于吸湿使水分含量升高,达到某临界值时脆性大幅度降低。通常认为这是由于发生了玻璃化转变造成的,水分含量升高使玻璃化转变温度降低,在室温下发生玻璃化转变^[25]。但是,室温下干面包脆性丧失时的水分为9%~10%,这时仍处于玻璃态^[38]。关于玉米饼^[39]和小米挤压膨化产品^[40](见图3,图中LL为质构曲线的线型距离,反映脆性大小)的研究也发现脆性丧失在食品处于玻璃态时即可发生。 β -松弛在温度低于 T_g 发生,玻璃态时的脆性丧失可能是 β -松弛造成的^[38]。

在较低的水分范围内,水分含量增加对质构起硬化作用^[38-40],通常认为这是由于水分的抗塑化效应引起的,即在低水分范围内,虽然增加水分使玻璃化转变温度降低,但由于阻碍了聚合物分子链的活动,使硬度增大^[41]。一般采用Peleg方程(式3)或其改进形式表示温度(或水分含量)变化对质构特性的影响,而不是采用WLF方程^[39]。

3 玻璃化转变对化学稳定性的影响

3.1 非酶褐变反应

非酶褐变反应(NBR)又称美拉德反应,是对食品品质产生影响的常见化学反应,非酶褐变在中低水分食品体系和冷冻食品体系中都有发生。在温度低于 T_g 时,由于黏度大,反应物的扩散受到限制,非酶促褐变反应

速率较低^[42]。但是,在温度升高到 T_g 时非酶褐变的反应速率并不立即增大。无定形糖体系中非酶褐变在温度达 $T_g+20\sim75^\circ\text{C}$ 时反应速度明显增加^[42]。在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、环糊精(MD)体系中,温度达到 $T_g+(20\sim40)^\circ\text{C}$ 时反应速率才明显增大^[43]。另一方面,在温度低于玻璃化转变温度时非酶褐变仍可发生,尽管速度很慢。MD和PVP基质中赖氨酸与木糖的非酶褐变在温度降低到 $T_g-40^\circ\text{C}$ 时仍可缓慢进行^[44]。糊化淀粉、PVP、MD体系中葡萄糖和赖氨酸非酶褐变在温度远低于 T_g 仍可发生,是 T 而不是 $T-T_g$ 控制非酶褐变速度^[45]。在冻干海藻糖、麦芽糖、PVP体系中的非酶褐变反应也在温度远低于 T_g 时发生;另外,PVP基质的 T_g 比海藻糖和麦芽糖基质的 T_g 要高得多,但PVP基质中NBR的速率更快,这说明玻璃态基质内发生的NBR,其速率不仅仅取决于基质的 T_g ^[13]。介电分析(用于研究 α -松弛以及玻璃态时发生的 β -松弛等)结果表明,PVP和MD体系介电性能的不同并不能完全解释两种体系内NBR速率的不同^[46]。Kawai等最近研究指出,反应物与基质分子之间的氢键作用对NBR速率也产生影响;基质的 T_g 越高、氢键作用越强,NBR速率越低^[13]。

在PVP体系中PVP分子量大小、 T_g 、结构塌陷等因素都影响赖氨酸的损失速度,而PVP分子量大小、 T_g 对褐色素生成速率产生影响^[47]。基质的结构特性如孔隙度^[48]、密度^[49]以及结晶^[50-51]都可对NBR速率产生影响。不同干燥方式所得产品由于吸水性、表面结构不同,非酶褐变速率也不同^[51]。所以,除玻璃化转变外,还有其他因素对NBR速率产生影响。

可以用WLF方程描述水分和温度对非酶褐变反应速率的影响^[52]。但是,喷雾干燥和冷冻干燥的乳糖-海藻糖基质中赖氨酸与木糖发生美拉德反应的速率与温度的关系符合Arrhenius方程,虽然也可以用WLF方程表示,但常数 C_1 、 C_2 超出通常的取值范围^[53]。在玻璃化转变温度附近,PVP、MD体系中的非酶褐变速率明显提高^[44],但是,可以用Arrhenius方程近似表示温度对反应速率的影响,即使在玻璃化转变温度范围内^[42-44]。

所以,食品体系中影响美拉德反应速率的因素较多,除 $T-T_g$ 外,反应物的种类和浓度、水分活度、温度、pH值、基质的种类、反应体系的均匀性等都可以对美拉德反应速率产生影响,DSC测得的宏观上的玻璃化转变不是控制NBR速率的决定性因素^[44]。

3.2 脂肪氧化反应

对于处于玻璃态的脂肪包埋物和低水分食品,水分、氧气的扩散进入将导致脂肪发生氧化。虽然玻璃化转变并不能完全阻止水、氧气这样小分子物质的扩散进入^[54],但是,玻璃化转变可以导致食品结构特性(如结晶度、空隙度等)发生变化,从而对脂肪氧化产生影

响。包埋于乳糖-凝胶基质内的亚油酸甲酯在温度高于 T_g 时发生氧化反应,且随 $T-T_g$ 增大反应速度加快,这是由于玻璃化转变导致结构塌陷造成的;温度升高引起的结晶可以加剧氧的扩散,乳糖结晶导致包埋物释放,也可加速脂肪氧化^[55]。

M100 麦芽糊精包埋基质处于玻璃态时,其中的柑橘油仍可发生氧化反应,且随水分含量增高反应速率增大;在环境相对湿度为75%时,基质虽然处于橡胶态,但氧化稳定性反而较高,这是由于基质结构塌陷形成致密结构,阻碍氧气进入造成的^[56]。关于不同分子量麦芽糊精包埋基质内亚麻籽油氧化的研究表明,对于DE40体系,水分活度(A_w)从0.15增大到0.3、0.4时,虽然体系已进入橡胶态,但脂肪氧化速率反而明显降低^[57]。桔皮油采用牧豆胶包埋后,在环境相对湿度为62.8%时氧化稳定性最高,而此时体系处于橡胶态^[58]。可以看出,并没有玻璃化转变可以控制脂肪氧化的直接证据。

由于冷冻使可结晶组分(如:脂肪、水分、蔗糖)发生相变,Arrhenius方程通常难于准确描述温度对冷冻食品体系内脂肪氧化速率的影响,但改进后的Arrhenius方程可以更好地模拟葵花籽油的氧化速率^[12]。

3.3 水解反应

冷冻麦芽糊晶体系中对硝基苯磷酸二钠(DNPP)的水解速率与 $T-T_g$ 有关^[59]。含有蔗糖转化酶的普鲁兰-蔗糖(2:1)体系处于玻璃态时,蔗糖的水解作用不明显, $T-T_g$ 约大于20℃时水解速率快速提高;对于普鲁兰-蔗糖-甘油体系, $T-T_g$ 约大于40℃时水解速率明显提高; $T-T_g$ 决定水解速率大小^[60]。但有研究显示,PVP体系中蔗糖发生酸水解的速率与 T_g 或 $T-T_g$ 没有直接关系,影响水解速率的主要因素是pH值^[61]。淀粉或预糊化淀粉体系处于玻璃态时,蔗糖酸水解仍然发生^[62]。

可以用WLF方程表示温度对冷冻浓缩蔗糖体系中碱性磷酸酶催化DNPP水解速率的影响^[63]。但也有研究显示,WLF方程不能准确描述冷冻状态下酶催化的DNPP水解反应速率;冷冻浓缩引起pH值、离子强度、介电常数发生变化,这些变化导致酶的构型发生变化,使反应称为活化能控制的反应而不是扩散控制的反应^[11]。为考虑冷冻浓缩对反应物浓度的影响,对WLF方程进行改进后可以更好地模拟碱性磷酸酶催化DNPP水解的反应速率;另外,统计分析显示,以式6为回归模型也能很好地模拟该水解过程^[11]。可以看出,除玻璃化转变外,还有其他因素对水解反应产生影响。

3.4 降解反应

PVP体系处于玻璃态时,其中VB₁的降解速率受 T_g 的影响较大,随 T_g 升高而减小;在 $A_w > 0.4$ 时, A_w 对速率常数的影响较大,但速率常数反而减小,可能是进入橡胶态而引起的结构塌陷造成的^[64]。与 T_g 相比,

A_w 对PVP体系中阿斯巴甜的降解速率影响更大^[65]。在环糊精溶液热风干燥过程中,WLF方程能更好地描述温度对其中VC热降解速率的影响^[66];但是,冷冻草莓汁储存过程中花青素的损失与 $T-T_g$ (T_g 为最大冷冻浓缩溶液的玻璃化转变温度)没有明显关系,pH值、溶质类型可能对花青素的稳定性产生重要影响^[67]。

总结上面关于化学稳定性的论述可以看出,虽然根据玻璃态与橡胶态时黏度和扩散特性的不同,可以推断处于玻璃态时化学反应速率很低,或者说不可能发生,而进入橡胶态后反应速率将急剧增大,但是,根据现有的研究结果,不能认为处于玻璃态就完全稳定或处于橡胶态时的稳定性比玻璃态时的要低,因为反应物分子的大小、基质空隙度、以及结构塌陷、结晶都对反应速率产生影响^[5]。反应体系的水分含量、水分活度、温度、pH值、反应物浓度及种类也对反应速率产生影响,所以,难以建立反应速率与玻璃化转变的直接联系^[68]。

4 玻璃化转变对生物学稳定性的影响

4.1 酶的热稳定性及酶催化反应

通过对玻璃态海藻糖、PVP和MD基质中乳糖酶的热稳定性(70℃加热)研究表明,PVP、MD基质对酶的保护作用与基质的玻璃化转变温度有关,海藻糖对酶的保护作用更强,但与 T_g 无关^[69]。 β -果糖呋喃糖苷转化酶在PVP和MD基质中90℃受热,温度低于玻璃化转变温度时酶即明显失活,而对于海藻糖体系,处于橡胶态时酶仍然很稳定;增大水分含量使海藻糖发生结晶导致酶失活^[70]。冻干乳清发生玻璃化转变导致乳糖结晶,对美拉德反应起加速作用,从而加速其中的 β -半乳糖苷酶失活^[71]。葡萄糖-6-磷酸脱氢酶在葡萄糖-蔗糖体系中的失活遵循WLF方程;而PVP体系中酪氨酸酶和蔗糖转化酶的失活速率与 $T-T_g$ 的关系不明显;还有研究表明,一些基质处于玻璃态时其中的酶发生失活,且基质的 T_g 越高并非对酶的保护作用越强^[3]。因此,难以根据玻璃化转变预测酶的热稳定性。

在低水分食品或冷冻食品体系中,一些酶(如:碱性磷酸化酶、脂氧合酶、脂酶、蔗糖转换酶)催化的反应可以发生^[2]。低水分含量体系中酶和底物的活动都受到限制;酶构象的变化受到限制,也影响酶的活性,因此,低水分食品中的酶催化反应为扩散限制性反应。冷冻状态下的酶催化反应也为扩散限制性反应,即使是在 T_g 附近^[9]。关于玻璃化转变对酶催化反应速率的影响,可参见本文的“3.3 水解反应”。

4.2 微生物稳定性

通常根据水分活度预测食品的微生物稳定性,但是使用水分活度存在一定的存在缺陷,表现在:在一定的

水分活度下微生物稳定性与溶质的性质和种类有关；水分活度是针对平衡态而言的，而中低水分食品并没有达到平衡状态，水分在不同食品组分之间存在重新分布的趋势。为此，Slade 和 Levine 提出根据玻璃化转变来预测中低水分食品的微生物稳定性，但有研究者对此提出质疑，因为有研究发现：微生物不能在因吸湿而处于橡胶态的干制水果、蔬菜和奶粉上生长^[72]；有的霉菌能够在处于玻璃态的玉米粉、小麦粉^[72]以及面包、麦芽糊精^[9]上生长，虽然在橡胶态时生长的较快。有研究者指出，由于食品体系的不均匀性，或即使处于玻璃态，由于出现相分离，可能使部分区域的水分活度较高，利于微生物生长^[9]。水分对微生物的胁迫与整个体系的水分活度不相关，而与微生物细胞周围的局部水分活度相关^[73]。所以，前人的研究结果并不支持发生玻璃化转变能够有效控制微生物的活性，水分活度仍然是预测微生物活性的一个重要手段。

最近的研究表明，对于高水分的液态均相食品体系，水分活度更能有效预测其中金黄色葡萄球菌的生长；玻璃化转变和水分活度都不能解释根瘤菌在低水分固态食品体系中的存活现象；可以根据 NMR 测得的水分子活动性预测固态和半固态食品体系中构巢霉菌孢子是否萌发^[74]。NMR 测得的水分含量比水分活度更能有效预测微生物的生长繁殖情况^[75]。

另外，细菌孢子在玻璃态时耐热性较强，温度高于玻璃化温度时容易失活；在一定温度下受热，孢子的玻璃化转变温度越高失活速率降低^[10]。不能根据蔗糖、淀粉、蔗糖-淀粉体系的水分活度来预测其中黑曲霉孢子是否萌发，而根据玻璃化转变温度可以做出有效预测^[76]。

4.3 种子储藏稳定性

20 世纪 80 年代，Burke 就提出植物种子的储藏稳定性与细胞质发生玻璃化转变有关。细胞质的玻璃化一方面使细胞内的生物结构在种子脱水过程中的变化降至最低限度，另一方面，降低储藏过程中劣变反应（如：自由基生成、美拉德反应）的速率，另外，玻璃化还可以防止细胞质结晶而引起的 pH 值变化^[71]。干燥耐受型的种子在细胞质进入玻璃态以后仍保持活力，而干燥敏感型的种子在细胞质进入玻璃态之前已丧失活力^[72]。种子能够长期保存而活力不明显丧失的临界储藏温度与其玻璃化转变温度接近或稍低，活力丧失速率在 $T > T_g$ 时是 $T - T_g$ 的函数，并且可以用 WLF 方程的形式表示^[76]。但有研究表明：在储藏温度低于 $T_g +$ 约 40℃ 时，种子内的脂肪氧化反应、美拉德反应以及种子失活速率都很慢，说明种子的老化速率在处于橡胶态时已经明显降低^[77]。以稻谷干燥时的活力退化动力学方程为基础，结合玻璃化转变理论可以建立预测稻谷种子安全干燥的

温度模型^[78]。

5 小 结

食品体系从玻璃态转变到橡胶态导致黏度急剧降低、扩散系数增大，WLF 方程能够描述温度对黏度的影响，但在 T_g 附近黏度变化不再对小分子物质的扩散产生影响，WLF 方程不再适用。

玻璃化转变对食品的物理稳定性的影响较为明显， $T - T_g$ 达到一定程度时，出现粘结、结块、结构塌陷，可以根据玻璃化转变温度有效预测食品的物理稳定性。玻璃化转变可以通过结晶、结构塌陷等改变食品的结构特性，从而对食品的化学乃至生物学稳定性产生影响。对于冷冻食品体系，玻璃化转变通过冷冻浓缩效应对化学和生物学稳定性产生影响。一些化学反应在橡胶态时进行的反而较慢；而一些化学反应在玻璃态时仍然能够发生，尽管速率很低。所以，难以根据玻璃化转变有效预测食品的化学以及生物学稳定性，在评估食品的化学和生物学稳定时，还应同时考虑其他因素的影响。

DSC 测定的玻璃化转变主要反映物质的 α -松弛，在 T_g 附近和在玻璃态时还存在其他松弛现象（如： β -松弛， γ -松弛），这些松弛现象与食品稳定性的关系值得进一步研究。对于扩散限制性反应，分子的反应活性更多地取决于分子周围的反应环境，而食品体系在微观结构上具有不均匀性，玻璃化转变只是反映宏观特性的变化，并不能反映这种不均匀性。在评价食品的稳定性的时，如何同时考虑结构不均匀性产生的影响，也是值得进一步研究的内容。

为了便于试验研究，在研究玻璃化转变对化学稳定性的影响时通常采用模拟体系，如：在研究非酶褐变时，通常以 PVP、MD 为反应基质，以赖氨酸和还原性单糖为反应物；在研究酶催化水解反应时通常以 DNPP 为底物。实际食品体系要复杂得多，影响因素也较多，模拟体系中得到的结论是否适用于实际食品体系，还有待于进一步研究证实。

参考文献：

- [1] RAHMAN M S. State diagram of foods: its potential use in food processing and product stability[J]. Trends Food Sci Technol, 2006, 17: 129-141.
- [2] CHAMPION D, MESTE M L, SIMATO D. Towards an improved understanding of glass transition and relaxations in foods: molecular mobility in the glass transition range[J]. Trends Food Sci Technol, 2000(11): 41-55.
- [3] MESTE M L, CHAMPION D, ROUDAN G, et al. Glass transition and food technology: A critical appraisal[J]. J Food Sci, 2002, 67(7): 2444-2458.
- [4] ROUDAUT G, SIMATOS D, CHAMPION D, et al. Molecular mobility around the glass transition temperature: a mini review[J]. Innovative

- Food Sci Emerging Technol, 2004(5): 127-134.
- [5] LABUZA T. Literature review on water activity and glass transition [EB]. http://faculty.che.umn.edu/fscn/ted_labuza/PDF_files/Papers/AW_and_Glass_Transition.PDF. 2006.
- [6] LEVINE H, SLADE L. A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products (SHPs) [J]. Carbohydrate Polym, 1986(6): 213-219.
- [7] PELEG M. On modeling changes in food and biosolids at and around their glass transition temperature range [J]. Crit Rev Food Sci Nutri, 1996, 36(1/2): 49-67.
- [8] KAREL M. Temperature-dependence of food deterioration processes [J]. J Food Sci, 1994, 58(6): 2.
- [9] ROOS Y H, LESLIE R B, LILLFORD P J. Water management in design and distribution of quality foods [M]. Lancaster, PA: Technomic, 1999.
- [10] SAPRU V, LABUZA T P. Glass state in bacterial spores predicted by polymer glass-transition theory [J]. J Food Sci, 1993, 58: 445-448.
- [11] TEREFE N S, VAN-LOEY A, HENDRICKX M. Modelling the kinetics of enzyme-catalysed reactions in frozen systems: the alkaline phosphatase catalysed hydrolysis of di-sodium-p-nitrophenyl phosphate [J]. Innovative Food Sci Emerging Technol, 2004(5): 335-344.
- [12] CALLIGARIS S, MANZOCCO L, CONTE L S, et al. Application of a modified Arrhenius equation for the evaluation of oxidation rate of sunflower oil at subzero temperatures [J]. J Food Sci, 2004, 69(8): 361-364.
- [13] KAWAI K, HAGIWARA T, TAKAI R, et al. The rate of non-enzymatic browning reaction in model freeze-dried food system in the glassy state [J]. Innovative Food Sci Emerging Technol, 2005(6): 346-350.
- [14] PELEG M, ENGEL R, GONZOCCO M C, et al. Non-Arrhenius and non-WLF kinetics in food systems [J]. J Sci Food Agric, 2002, 82: 1346-1355.
- [15] RAO M A, HARTEL R W. Phase/state transitions in foods-chemical, structure, and rheological changes [M]. New York: Marcel Dekker, 1998.
- [16] ROOS Y, KAREL M. Crystallization of amorphous lactose [J]. J Food Sci, 1992, 57: 775-777.
- [17] MCPETRIDGE J, RADES T, LIM M. Influence of hydrogenated starch hydrolysates on the glass transition and crystallization of sugar alcohols [J]. Food Res Int, 2004, 37: 409-415.
- [18] AGUILERA J M, DE-VALLE J M, KAREL M. Caking phenomenon in amorphous food powders [J]. Trends Food Sci Technol, 1995(6): 149-155.
- [19] BHANDARI B R, HOWES T. Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods [J]. J Food Eng, 1999, 40: 71-79.
- [20] ADHIKARI B, HOWES T, BHANDAN B R, et al. Stickiness in foods: a review of mechanisms and test methods [J]. Int J Food Properties, 2001, 4(1): 1-33.
- [21] ROOS Y H, KAREL M. Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models [J]. J Food Sci, 1991, 56(1): 38-43.
- [22] LLOYD R J, CHEN D X, HARGREAVES J B. Glass transition and caking of spray dried lactose [J]. Int J Food Sci Technol, 1996, 31: 305-311.
- [23] KYLIE D F, BRONLUND J E, PATERSON A H J. Glass transition related cohesion of amorphous sugar powders [J]. J Food Eng, 2006, 77(4): 997-1006.
- [24] LEVI G, KAREL M. The effect of phase transitions on release of n-propanol entrapped in carbohydrate glasses [J]. J Food Eng, 1995, 24(1): 1-13.
- [25] ROOS Y H. Phase transition in foods [M]. San Diego: Academic Press, 1995.
- [26] ROOS Y H, KAREL M. Phase transition of mixtures of amorphous polysaccharides and sugars [J]. Biotechnol Prog, 1991(7): 49-53.
- [27] MUJUDAR A S. Drying technology in agricultural and food science [M]. Enfield (NH), USA: Science Publishers Inc, 2000.
- [28] LOMBRANA J I, VILLARAN M C. The Influence of pressure and temperature on freeze-drying in an adsorbent medium and establishment of drying strategies [J]. Food Res Int, 1997, 30(3/4): 213-222.
- [29] KHALLOUFI S, RATTIC C. Quality deterioration of freeze-dried foods as explained by their glass transition temperature and internal structure [J]. J Food Sci, 2003, 68(3): 892-903.
- [30] WANG N, BRENNAN J G. Changes in structure, density and porosity of potato during dehydration [J]. J Food Eng, 1995, 24: 61-76.
- [31] SABLAN T S, RAHMAN M S. Pore formation in selected foods as a function of shelf temperature during freeze drying [J]. Drying Technol, 2002, 20(7): 1379-1391.
- [32] RAHMAN M S. Toward prediction of porosity in foods during drying: A brief review [J]. Drying Technol, 2001, 19(1): 1-13.
- [33] SENOSSI A, DUMOULIN E D, BERK Z. Retention of diacetyl in milk during spray-drying and storage [J]. J Food Sci, 1995, 60(5): 894-905.
- [34] DAWN M B, KEITH R C, SHELLY J S. Use of DSC, DVS-DSC, and DVS-fast GC-FID to evaluate the physicochemical changes that occur in artificial cherry durarome® upon humidification [J]. J Food Sci, 2005, 70(2): 109-116.
- [35] YANG W, JIA C C, SIEBENMORGEN T J, et al. Inter-kernal moisture gradients and glass transition temperature in relation to head rice yield variation during heated air drying of rough rice [P]. Netherlands: Proceedings of IDS2000, 2000.
- [36] YANG W, JIA C C, SIEBENMORGEN T J, et al. Relationship of kernel moisture content gradients and glass transition temperatures to head rice yield [J]. Biosystems Eng, 2003, 85(4): 467-476.
- [37] CNOSSEN A G, SIEBENMORGEN T J. The glass transition temperature concept in rice drying and tempering: effect on milling quality [J]. Transactions of the ASAE, 2000, 43(6): 1661-1667.
- [38] ROUDAUT G, DACREMONT C, LE M M. Influence of water on the crispness of cereal based foods-acoustic, mechanical, and sensory studies [J]. J Texture Stud, 1998, 29: 199-213.
- [39] LI Y, KLOEPPEL K M, HSIEH F. Texture of glassy corn cakes as function of moisture content [J]. J Food Sci, 1998, 63(5): 869-872.
- [40] 赵学伟. 小米挤压加工特性研究 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2006.
- [41] SEOW C C, CHEAH P B, CHANG Y P. Antiplasticization by water in reduced-moisture foods [J]. J Food Sci, 1999, 64(4): 576-581.
- [42] KARMAS R, BUERA M P, KAREL M. Effect of glass transition on rates of nonenzymatic browning in food systems [J]. J Agric Food Chem, 1992, 40(5): 873-879.
- [43] LIEVONEN S M, LAAKSONEN T, ROOS Y H. Glass transition and reaction rates: nonenzymatic browning in glassy and liquid systems [J]. J Agric Food Chem, 1998(6): 2778-2784.
- [44] LIEVONEN S M, ROOS Y H. Non-enzymatic browning in amorphous food models: effects of glass transition and water [J]. J Food Sci, 2002, 67(6): 2100-2106.
- [45] SCHEBOR C, BUERA M P, KAREL M, et al. Color formation due to nonenzymatic browning in amorphous glassy anhydrous model systems [J]. Food Chem, 1999, 65: 427-432.
- [46] LIEVONEN S M, ROOS Y H. Comparison of dielectric properties and non-enzymatic browning kinetics around glass transition [J]. Innovative Food Sci Emerging Technol, 2003(4): 297-305.
- [47] BELL L N, TOUMA D E, WHITE K L, et al. Glycine loss and maillard browning as related to the glass transition in a model food system [J]. J

- Food Sci, 1998, 63(4): 625-628.
- [48] BUERA M P, KAREL M. Effect of physical changes on the rates of nonenzymic browning and related reactions[J]. Food Chem, 1995, 52: 167-173.
- [49] BURIN L, JOUPPILA K, ROOS Y, et al. Color formation in dehydrated modified whey powder systems as affected by compression and T_g [J]. J Agric Food Chem, 2000, 48: 5263-5268.
- [50] MIAO S, ROOS Y H. Nonenzymatic browning kinetics in low moisture food systems as affected by matrix composition and crystallization[J]. J Food Sci, 2005, 70(2): 69-77.
- [51] MIAO S, ROOS Y H. Isothermal study of nonenzymatic browning kinetics in spray-dried and freeze-dried systems at different relative vapor pressure environments[J]. Innovative Food Sci Emerging Technol, 2006, 7(3): 82-194.
- [52] BUERA M P, KAREL M. Application of the WLF equation to describe the combined effects of moisture and temperature on non-enzymatic browning rates in food systems[J]. J Food Process Preserv, 1993, 17: 31-39.
- [53] MIAO S, ROOS Y H. Comparison of nonenzymatic browning kinetics in spray-dried and freeze-dried carbohydrate-based food model systems[J]. J Food Sci, 2003, 69(7): E322-E331.
- [54] TROMP R H, PARKER R, RING S G. Water diffusion in glasses of carbohydrates[J]. Carbohydrate Res, 1997, 303(2): 199-205.
- [55] SHIMADA Y, ROOS Y H, KAREL M. Oxidation of methyl linoleate encapsulated in amorphous lactose-based food model[J]. J Agric Food Chem, 1991, 39: 637-641.
- [56] NELSON K A, LAABUZA T P. Water activity and food polymer science: implications of state on Arrhenius and WLF models in predicting shelf-life[J]. J Food Eng, 1994, 22: 271-289.
- [57] GRATTAUD N, SALAUN F, CHAMPION D, et al. Influence of physical state and molecular mobility of freeze-dried maltodextrin matrices on the oxidation rate of encapsulated lipids[J]. J Food Sci, 2002, 67(8): 3002-3010.
- [58] BERISTAIN C I, AZUARA E, VERNON-CARTER E J. Effect of water activity on the stability to oxidation of spray-dried encapsulated orange peel oil using mesquite gum as wall material[J]. J Food Sci, 2002, 67(1): 206-211.
- [59] KERR W L, LIM M H, REID D S, et al. Chemical reaction kinetics in relation to glass transition temperatures in frozen food polymer solutions[J]. J Sci Food Agric, 1993, 61: 51-56.
- [60] KOUASSI K, ROOS Y H. Glass transition, water, and glycerol effects on sucrose inversion in pullulan-sucrose systems[J]. J Food Sci, 2002, 67(9): 3402-3407.
- [61] BUERA M D P, CHIRIFE J, KAREL M. A study of acid-catalyzed sucrose hydrolysis in an amorphous polymeric matrix at reduced moisture contents[J]. Food Res Int, 1995, 28: 359.
- [62] SCHEBOR C, BUERA M P, CHIRIFE J, et al. Sucrose hydrolysis in a glassy starch matrix[J]. Lebensm-Wiss Technol, 1995, 28: 245-248.
- [63] CHAMPION D, BLOND G, SIMATOS D. Reaction rates at subzero-temperatures in frozen sucrose solutions: a diffusion-controlled reaction[J]. Cryo-Lett, 1997, 18: 251-260.
- [64] BELL L N, WHITE K L. Thiamin stability in solids as affected by the glass transition[J]. J Food Sci, 2000, 65(3): 498-501.
- [65] BELL L N, HAGEMAN M J. Differentiating between the effects of water activity and glass transition dependent mobility on a solid state chemical reaction: Aspartame degradation[J]. J Agric Food Chem, 1994, 42: 2398-2401.
- [66] FRIAS J M, OLIVEIRA J C. Kinetic models of ascorbic acid thermal degradation during hot air drying of maltodextrin solutions[J]. J Food Eng, 2001, 47: 255-262.
- [67] TORREGGIANI D, FORNI E, GUERCILENA, et al. Modification of glass transition temperature through carbohydrates additions: effect upon colour and anthocyanin pigment stability in frozen strawberry juices[J]. Food Res Int, 1999, 32: 441-446.
- [68] ROOS Y H. Thermal analysis, state transitions and food quality[J]. J Therm Anal Cal, 2003, 71: 197-203.
- [69] SCHEBOR C, BUERA M P, CHIRIFE J. Glassy state in relation to the thermal inactivation of the enzyme invertase in amorphous dried matrices of trehalose, maltodextrin and PVP[J]. J Food Eng, 1996, 30: 269-282.
- [70] CARDONA S, SCHEBOR C, BUERA M, et al. Thermal stability of invertase in reduced moisture amorphous matrices in relation to glassy state and trehalose crystallization[J]. J Food Sci, 1997, 62(1): 105-112.
- [71] BURIN L, JOUPPILA K, ROOS Y H, et al. Retention of β -galactosidase activity as related to maillard reaction, lactose crystallization, collapse and glass transition in low moisture whey systems[J]. Int Dairy J, 2004, 14: 517-525.
- [72] CHIRIFE J, BUERA M P. Water activity, water glass dynamics and the control of microbiological growth in foods[J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 1996, 36(5): 465-513.
- [73] HILLS B P, MANNING C E, RIDGE Y, et al. NMR water relaxation, water activity and bacterial survival in porous media[J]. J Sci Food Agric, 1996, 71: 185-194.
- [74] VITTADINI E, CHINACHORI P, LAVOIE J P, et al. Correlation of microbial response in model food systems with physico-chemical and mobility descriptors of the media[J]. Innovative Food Sci Emerging Technol, 2005(6): 21-28.
- [75] LAVOIE J P, LABBE R G, CHINACHORI P. Growth of *Staphylococcus aureus* as related to ^{17}O NMR water mobility and water activity[J]. J Food Sci, 62(4): 861-866.
- [76] SUN W Q. Glassy state and seed storage stability: the WLF kinetics of seed viability loss at $T > T_g$ and the plasticization effect of water on storage stability[J]. Annals of Botany, 1997, 79: 291-297.
- [77] NARAYANA M U M, KUMAR P P, SUN W Q. Mechanisms of seed ageing under different storage conditions for *Vigna radiata* (L.) Wilczek: lipid peroxidation, sugar hydrolysis, maillard reactions and their relationship to glass state transition[J]. J Experimental Botany, 2003, 54: 1057-1067.
- [78] 刘木华, 曹崇文. 稻谷种子安全干燥温度模型研究[J]. 农业工程学报, 2003, 19(3): 174-177.