

不同品种梨汁中糖和有机酸含量测定及相关性分析

高海燕¹,王善广²,廖小军¹,胡小松¹

(1. 中国农业大学 食品科学与营养工程学院,北京 100083;2. 国家农产品保鲜工程技术研究中心,天津 300384)

摘要:利用反相高效液相色谱法测定了不同品种梨汁中的糖和有机酸含量,并应用 SAS 统计软件对各种糖和有机酸含量之间的相关性进行了分析。结果表明,梨汁中的糖主要为果糖、葡萄糖和蔗糖,其中果糖和葡萄糖含量较高;不同品种梨汁中果糖、葡萄糖及总可溶性糖含量变异较小,相对稳定,果糖与葡萄糖、总可溶性糖之间表现出显著的相关性;有机酸有苹果酸、柠檬酸、琥珀酸、莽草酸、酒石酸、奎宁酸、乳酸和富马酸,以苹果酸含量最高;不同品种梨汁中各有机酸含量差别较大,其中琥珀酸与乳酸、富马酸,莽草酸与柠檬酸、奎宁酸的含量之间表现出极显著的相关性。

关键词:梨汁;可溶性糖;有机酸;相关性

中图分类号:TS255.44 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-7091(2004)02-0104-04

Study on Determination and Correlation of Soluble Sugars and Organic Acids in Pear Juice from Different Cultivars

GAO Hai-yan¹, WANG Shan-guang², LIAO Xiao-jun¹, HU Xiao-song¹

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

2. National Engineering and Technology Research Center for Agricultural Products Freshness Protection, Tianjin 300384, China)

Abstract: The contents of sugars and organic acids in pear juice from different cultivars were determined by reverse phase HPLC. The correlations among different sugars and organic acids were analyzed using SAS statistic software. The results showed that the main soluble sugars were fructose, glucose and sucrose. The contents of fructose and glucose were higher than other soluble sugars in pear juice. The contents of fructose, glucose and whole soluble sugars were steady in pear juice, and there were notable correlation between fructose and glucose, fructose and whole soluble sugar. The main organic acids in pear juice included malic acid, citric acid, succinic acid, shikimic acid, tartaric acid, quinic acid, lactic acid and fumaric acid. The content of malic acid as 1.14 - 3.09 g/L was the highest in pear juice. Moreover, there were notable differences among the contents of organic acids in pear juices from different cultivars. There were definitely positive correlation between succinic acid and lactic acid, succinic acid and fumaric acid. The same situation existed between shikimic acid and citric acid, as well as quinic acid.

Key words: Pear juice; Soluble sugar; Organic acid; Correlation

梨是我国继苹果、柑橘之后的第三大水果^[1],品种资源丰富。许多品种梨的耐贮性能较差,及时进行加工制汁,既能提高梨果的商品价值,又能避免鲜贮烂果的损失^[2]。糖和有机酸是果汁中主要的

风味营养物质,其含量高低与果汁制品的品质有密切的关系^[3]。因此,糖和有机酸含量的测定是国内外果汁生产企业极为关注的问题之一^[4,5]。目前,测定糖和有机酸含量的方法主要有常规化学滴定

收稿日期:2003-11-10

基金项目:国家 863 项目(2002AA245081)

作者简介:高海燕(1975-),女,山西临汾人,博士研究生,主要从事农产品加工与贮藏工程方面的研究工作,胡小松为通讯作者。

法、比色法、荧光法、薄层色谱法、气相色谱法和液相色谱法,相比之下,液相色谱法简便、迅速、灵敏度高,在食品分析领域得到了广泛的应用。本试验采用反相高效液相色谱法,对几种梨汁中糖和有机酸的种类和含量进行了测定,分析了各糖、各有机酸含量之间的关系,旨在建立我国梨汁的质量标准体系提供依据。

1 材料和方法

1.1 仪器、试剂

仪器:高效液相色谱系统,德国 KNAUER 公司产 K-1001 型输液泵、K-1500 溶剂混合器、K-2301 型示差检测器、K-2501 型可变波长紫外检测器;奥德赛斯公司 AT-150 型柱温箱;万分之一电子天平;奥立龙 Model 868 型酸度计;北京长风仪器仪表公司 2000 型超纯水器。

主要试剂:木糖、葡萄糖、果糖、蔗糖、水苏糖、棉子糖、草酸、酒石酸、奎宁酸、苹果酸、莽草酸、抗坏血酸、乳酸、乙酸、柠檬酸、富马酸、琥珀酸等标样均为色谱纯(购自 SIGMA 公司);乙腈、甲醇为国产色谱纯;磷酸、磷酸氢二钾为分析纯;超纯水(自制)。

1.2 梨汁的制备

适时采收不同品种的梨果,在 0℃下分别贮藏 20 d 后,经以下工艺流程制成梨原汁待测:原料—选果—破碎—榨汁—澄清—过滤—原汁—冷冻贮藏。

1.3 测定方法

1.3.1 糖的测定 色谱条件:示差检测器,色谱柱 PRONTOSIL120-10-amino(10 μm,4.6 mm i.d.×250 mm),流速 1.5 mL/min,进样体积 20 μL,柱温 30℃,流动相 80%乙腈和 20%的超纯水溶液。

标准溶液的配制:准确称取木糖、果糖、蔗糖、葡萄糖、棉子糖、水苏糖各 100 mg,用超纯水溶解并定容到 25 mL 容量瓶中。将上述溶液配制成不同浓度的混标,经 0.45 μm 滤膜过滤后,上机绘制各种糖的标准曲线。

样品的测定:取待测梨汁样品 10 mL,用超纯水定容到 100 mL,经 0.45 μm 膜过滤后在上述条件下进行测定,用外标法定量,每个样品重复 3 次,取其平均值。

1.3.2 有机酸的测定 色谱条件:紫外检测器,色谱柱 PRONTOSIL120-10-C₁₈(10 μm,4.6 mm i.d.×250 mm),流速 0.5 mL/min,进样体积 20 μL,检

测波长 210 nm,柱温 30℃,流动相含有 3%甲醇和 0.01 mol/L K₂HPO₄ 缓冲液(pH 2.55 用磷酸调配)。

标准溶液的配制:准确称取酒石酸、苹果酸、乳酸、乙酸、抗坏血酸、奎宁酸、莽草酸各 125 mg,富马酸 25 mg,草酸 50 mg,琥珀酸 375 mg,柠檬酸 250 mg,用流动相溶解并定容至 50 mL 棕色容量瓶中。上述溶液配制成不同浓度的混标,用 0.45 μm 的滤膜过滤后,上机绘制各种有机酸的标准曲线。各种糖和有机酸的回归方程及线性相关系数列于表 1。

表 1 回归方程、相关系数和检出限

标样	回归方程	相关系数	检出限 (mg/L)
草酸	$C = -0.0891 + 1.846 \times 10^{-5} A$	0.999 9	0.04
酒石酸	$C = -0.0879 + 1.14 \times 10^{-4} A$	0.999 6	0.09
奎宁酸	$C = 0.0568 + 4.07 \times 10^{-4} A$	1.000 0	0.30
苹果酸	$C = -0.2998 + 2.983 \times 10^{-4} A$	0.999 9	0.50
莽草酸	$C = -0.0036 + 5.469 \times 10^{-6} A$	1.000 0	0.01
抗坏血酸	$C = -0.0019 + 2.464 \times 10^{-5} A$	0.999 8	0.03
乳酸	$C = 0.3574 + 6.898 \times 10^{-4} A$	1.000 0	0.54
醋酸	$C = -0.0345 + 4.915 \times 10^{-4} A$	1.000 0	0.73
柠檬酸	$C = 0.0158 + 4.936 \times 10^{-4} A$	0.999 9	0.50
富马酸	$C = -0.0007 + 4.164 \times 10^{-6} A$	0.999 9	0.02
琥珀酸	$C = 0.225 + 1.05 \times 10^{-3} A$	1.000 0	2.00
木糖	$C = -298.60 + 3.727 \times 10^{-2} A$	0.999 3	3.21
果糖	$C = -185.46 + 2.797 \times 10^{-2} A$	0.999 2	3.67
葡萄糖	$C = -144.81 + 3.255 \times 10^{-2} A$	0.999 7	3.28
蔗糖	$C = -101.75 + 4.101 \times 10^{-2} A$	0.999 9	4.17
棉子糖	$C = -22.27 + 1.918 \times 10^{-2} A$	0.999 9	4.32
水苏糖	$C = -11.22 + 2.854 \times 10^{-2} A$	0.999 8	5.24

注: C—质量浓度; A—峰高

样品的测定:取待测梨汁样品 5 mL,用流动相定容到 100 mL,经 0.45 μm 膜过滤后进行测定,用外标法定量,每个样品重复 3 次,取其平均值。

1.3.3 果汁 pH 值 pH 计法

2 结果与分析

2.1 梨汁中可溶性糖的种类、含量及各糖之间的相关性分析

利用 HPLC 法测定的梨汁中糖的组成及含量。由表 2 可知,梨汁中检测到的可溶性糖有木糖、果糖、葡萄糖、蔗糖、棉子糖及水苏糖,总可溶性糖含量为 122.5~147.1 g/L。其中,果糖和葡萄糖为主要的可溶性糖,含量分别在 57.2~87.32 g/L 和 56.72~76.62 g/L 之间;其次是蔗糖,含量为 0.538~2.643 g/L;木糖、棉子糖和水苏糖含量很低。从供试梨汁各糖的变异情况来看,总可溶性糖、葡萄糖、果糖的变化很小,变异系数分别为 5.261%,

9.907%, 13.4%, 而且相互之间含量比值的变异系数也较小, 因此, 梨汁中果糖与葡萄糖的含量及比值可以作为判断检验梨原汁质量优劣和真伪的重要指标; 另外, 产地对同一品种梨汁中总可溶性糖和果糖的影响相对较小, 而品种之间这些糖的差别较大。

利用 SAS 统计分析软件对表 2 的结果进行了

各糖之间及其与总可溶性糖含量之间的相关性分析, 从表 3 可见, 果糖与葡萄糖、木糖与蔗糖之间呈显著负相关; 木糖、果糖与总可溶性糖呈显著正相关, 水苏糖与总可溶性糖呈显著负相关。综合考虑各指标的变异情况, 果糖与葡萄糖, 果糖与总可溶性糖之间的相关性具有重要的意义。

表 2 梨汁中糖的种类和含量测定结果

果汁样品	木糖 (mg/L)	果糖 (g/L)	葡萄糖 (g/L)	蔗糖 (g/L)	棉子糖 (g/L)	水苏糖 (mg/L)	总可溶 性糖 (g/L)	果糖/ 葡萄糖	果糖/ 总糖	葡萄糖/ 总糖
鸭梨 河北	169.80	58.68	76.62	0.538	0.486	6.638	136.5	0.766	0.430	0.561
天津	81.14	57.20	63.07	1.962	0.206	12.580	122.5	0.907	0.467	0.515
慈梨 天津	152.60	87.32	58.25	1.034	0.324	0	147.1	1.499	0.594	0.396
山东莱阳(套袋)	0	61.99	61.61	1.742	0.935	0	126.3	1.006	0.491	0.488
山东莱阳	143.20	76.88	62.42	0.792	2.582	0	142.8	1.232	0.538	0.437
长把梨 山东莱阳	28.64	69.77	57.33	1.435	1.113	0	129.7	1.217	0.538	0.442
山东蓬莱	0	70.47	56.72	1.574	0.868	7.370	129.6	1.242	0.544	0.438
雪花梨 天津	79.96	70.41	58.63	1.638	1.330	0	132.1	1.201	0.533	0.444
酥梨 天津	133.60	75.62	58.06	1.667	1.169	0	136.6	1.302	0.554	0.425
爱宕梨 山东蓬莱	131.10	57.65	71.74	1.273	0.202	0	142.5	0.804	0.405	0.503
三巴梨 山东莱阳	39.13	78.05	59.20	1.574	0.868	0	139.9	1.318	0.558	0.423
香水梨 山东莱阳	47.30	68.60	65.87	2.643	0.258	0	137.4	1.041	0.499	0.479
平均值	83.87	69.38	62.46	1.529	0.835	2.216	134.3	1.128	0.512	0.463
最小值	0	57.20	56.72	0.538	0.202	0	122.5	0.766	0.405	0.396
最大值	169.80	87.32	76.62	2.643	2.582	12.580	147.1	1.499	0.594	0.561
标准偏差	60.91	9.295	6.188	0.574	0.681	4.240	7.065	0.223	0.056	0.047
变异系数(%)	72.62	13.40	9.907	37.55	81.56	191.40	5.261	19.81	10.89	10.20

表 3 梨汁中各糖含量之间及其与总糖的关系

因素	木糖	果糖	葡萄糖	蔗糖	棉子糖	水苏糖	总可溶性糖
木糖	1.000 0						
果糖	0.111 0	1.000 0					
葡萄糖	0.486 1	-0.644 9*	1.000 0				
蔗糖	-0.620 6*	-0.187 4	-0.303 2	1.000 0			
棉子糖	-0.036 1	0.369 7	-0.354 3	-0.325 9	1.000 0		
水苏糖	-0.028 9	-0.499 2	0.205 8	0.009 9	-0.340 2	1.000 0	
总可溶性糖	0.623 2*	0.568 9*	0.187 5	-0.431 9	0.097 3	-0.564 9*	1.000 0

注: *0.05水平上显著, **0.01水平上显著

2.2 梨汁中有机酸的种类、含量及各有有机酸之间的相关性分析

由表 4 可见, 从不同产地及品种的梨汁中所检测到的有机酸有苹果酸、柠檬酸、琥珀酸、莽草酸、酒石酸、奎宁酸、乳酸和富马酸, 抗坏血酸可能由于加工中的损失未检测到。在梨汁中, 以苹果酸和柠檬酸为主要有机酸, 苹果酸含量最高, 为 1.14~3.09 g/L, 占总有机酸含量的 42%~72%, 变异系数较小 (26.5%), 柠檬酸含量 0.12~1.99 g/L, 占总有机酸含量的 4.0%~46%, 变化范围较大; 梨汁中的次要有机酸为奎宁酸和琥珀酸, 含量分别为 0.09~0.26 g/L 和 9.89~612 mg/L, 分别占有有机酸总量的 3%~16% 和 0.8%~17%; 酒石酸、莽草酸、乳酸和富马酸的含量则相对较低; 梨汁中有机酸含量变

化相对较大的为琥珀酸、富马酸、乳酸、柠檬酸和奎宁酸。梨原汁有机酸总量为 2.65~4.85 g/L, 变异系数 19.0%, pH 值为 3.97~4.83, 变异系数很小。各有有机酸的含量在不同品种间差别较大, 产地的影响相对较小。

利用 SAS 统计分析软件对表 4 的结果进行了各有有机酸之间及其与总有机酸含量和 pH 值之间的相关性分析。从表 5 可看出, 各有有机酸含量都与 pH 值和总有机酸含量存在不同程度的相关, 其中, 富马酸含量与 pH 值呈极显著正相关, 奎宁酸、莽草酸和琥珀酸与 pH 值呈显著相关性; 苹果酸含量与总有机酸含量呈极显著正相关, 说明苹果酸在梨汁的有机酸中起主要作用。在各有有机酸之间, 琥珀酸与乳酸相关系数为 0.875 0, 达到极显著水平; 琥珀酸与

富马酸、柠檬酸与莽草酸、奎宁酸与莽草酸之间也表现出极显著相关性; 柠檬酸与奎宁酸、富马酸与乳酸、琥珀酸与奎宁酸之间的相关性也达到显著。

表 4 梨汁有机酸含量和 pH 值测定结果

mg/L

果汁样品	酒石酸	奎宁酸 ($\times 10^3$)	苹果酸 ($\times 10^3$)	莽草酸	乳酸	柠檬酸 ($\times 10^3$)	富马酸	琥珀酸	有机酸总量 ($\times 10^3$)	pH 值
鸭梨 河北	71.1	0.27	1.78	57.0	0	1.44	2.10	48.48	3.13	4.29
天津	48.1	0.25	1.14	85.7	13.1	1.11	9.14	148.00	2.81	4.59
慈梨 天津	54.6	0.09	1.84	98.5	37.7	1.14	3.29	56.10	3.31	4.55
山东莱阳(套袋)	26.9	0.44	1.76	125.0	36.2	0.12	1.46	152.00	2.65	4.77
山东莱阳	34.2	0.16	2.03	71.2	89.8	0.83	3.29	458.00	3.68	4.68
长把梨 山东莱阳	44.7	0.17	2.13	62.6	0	0.65	0.81	9.89	3.08	4.25
山东蓬莱	33.9	0.23	3.09	95.8	0	0.81	0.50	18.40	4.28	3.97
雪花梨 天津	53.3	0.58	1.81	173.0	108.0	0.26	10.1	612.00	3.61	4.83
酥梨 天津	55.9	0.40	1.64	138.0	48.5	0.29	3.78	226.00	2.80	4.73
爱宕梨 山东蓬莱	49.5	0.15	1.30	83.2	50.0	1.45	0.74	49.20	3.13	4.29
三凹梨 山东莱阳	47.0	0.22	2.37	63.7	49.2	1.99	0.55	110.00	4.85	4.22
香水梨 山东莱阳	58.7	0.21	2.25	97.6	36.9	1.09	0.99	29.90	3.78	4.36
平均值	48.2	0.26	1.90	95.9	39.1	0.88	3.06	160.00	3.45	4.46
最小值	26.9	0.09	1.14	57.0	0	0.12	0.50	9.89	2.65	3.97
最大值	71.1	0.58	3.09	173.0	108.0	1.99	10.1	612.00	4.85	4.83
标准偏差	12.2	0.14	0.53	34.5	34.3	0.56	3.28	190.00	0.68	0.27
变异系数(%)	25.3	53.4	26.5	36.0	87.6	62.7	107.0	119.0	19.0	6.0

表 5 梨汁中各有机酸含量之间及其与总有机酸含量和 pH 值的关系

因素	酒石酸	奎宁酸	苹果酸	莽草酸	乳酸	柠檬酸	富马酸	琥珀酸	pH 值	总有机酸
酒石酸	1.000 0									
奎宁酸	-0.004 1	1.000 0								
苹果酸	-0.434 3	-0.132 4	1.000 0							
莽草酸	-0.023 9	0.799 9**	-0.120 5	1.0000						
乳酸	0.120 5	0.443 7	-0.041 1	0.573 9	1.000 0					
柠檬酸	0.329 4	-0.639 9*	-0.004 0	-0.720 4**	-0.160 4	1.000 0				
富马酸	0.119 9	0.545 1	-0.574 9	0.571 2	0.623 9*	-0.363 9	1.000 0			
琥珀酸	-0.026 1	0.629 2*	-0.108 4	0.582 8	0.875 0***	-0.423 5	0.778 5**	1.000 0		
pH 值	0.180 0	0.600 7*	-0.580 4	0.589 6*	0.526 1	-0.533 9	0.735 9**	0.667 0*	1.000 0	
总有机酸	-0.039 3	-0.186 5	0.699 6**	-0.288 6	0.264 0	0.557 3	-0.351 8	0.053 2	-0.527 4	1.000 0

注: *0.05水平上显著, **0.01水平上显著, ***0.001水平上显著

3 讨论

梨汁中含有的可溶性糖有木糖、果糖、葡萄糖、蔗糖、棉子糖和水苏糖, 其中果糖和葡萄糖为主要的可溶性糖, 果糖和葡萄糖的比例与含量可以作为判断梨汁品质的特征性指标。梨汁中含有的有机酸有苹果酸、柠檬酸、琥珀酸、莽草酸、酒石酸、奎宁酸、乳酸和富马酸, 其中苹果酸含量最高; 各有机酸的含量在不同品种间差别较大, 而产地对同一品种梨汁有机酸的影响相对较小, 但同一品种梨汁各有机酸之间是否存在一定的比例关系, 各有机酸含量在品种间的差异是否存在相似性, 这都有待进一步的研究。各有机酸之间存在一定的相关性, 有机酸的含量和比例能否作为判别不同品种梨汁的特征性指标也有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 方成泉, 林盛华, 李连文, 等. 我国梨生产现状及主要对策[J]. 中国果树, 2003, (1): 47-50.
- [2] 樊黎生, 王金华, 林向东, 等. 不同浓缩工艺下砂梨汁中 Vc 与 V_A 原的变化[J]. 湖北工学院学报, 2001, 16(2): 54-56.
- [3] 王常糯. 天然果汁的分析现状[J]. 云南大学学报, 1999, 21(S2): 110-111.
- [4] 崔雨林, 戴蕴青, 韩雅珊. 高效液相色谱法测定水果及其果汁中的几种有机酸[J]. 北京农业大学学报, 1995, 21(1): 39-43.
- [5] 杜朋. 果蔬汁饮料工艺学[M]. 北京: 农业出版社, 1992. 529-535.
- [6] 李金旭, 石晶. 高效液相色谱法测定果酸[J]. 分析化学, 1993, 21(8): 878-881.
- [7] 刘云惠. 高效液相色谱内标法分离和测定植物中的单糖[J]. 色谱, 2000, 18(6): 556-558.