

热烫处理对黑莓果汁营养成分和多酚氧化酶活力的影响*

田金辉 许时婴 王 璋

(江南大学食品学院,无锡,214036)

摘 要 黑莓榨汁前采用蒸汽热烫处理,可以明显提高果汁中功能性成分——花色苷和总酚的含量,并且可以使导致果汁褐变和品质下降的主要内源酶多酚氧化酶失活,热烫 3 min,压榨得到果汁的花色苷和总酚含量达到最高值,当热烫时间 2 min,黑莓中的多酚氧化酶已完全失活。随着热烫时间延长,果汁出汁率有所下降。添加 0.05% Vc 进行护色处理,不能促进花色苷和总酚的溶出。黑莓榨汁前最佳的蒸汽热烫处理时间为 3 min。

关键词 黑莓汁,热烫,花色苷,总酚,多酚氧化酶

黑莓(blackberry)原产于北美洲,为蔷薇科悬钩子属(Rubus)多年生藤本植物,营养丰富,富含维生素,氨基酸种类齐全,另外还含有锌、硒等多种矿物质和其他微量元素^[1]。1986 年,江苏省中国科学院植物研究所首次从美国引进黑莓进行种植栽培(hull 和 chester 品种)。黑莓富含多酚类物质和花色苷色素,能有效地消除体内自由基,具有很高的抗氧化活性,将其加工制成果汁有着广阔的前景。但是果汁加工过程中破碎取汁,酶解脱胶,热处理,果汁浓缩都会对总酚和花色苷含量和抗氧化活性产生影响。因此在取汁前需要进行热烫处理,可以更大限度地提取花色苷色素,有效增加果汁的抗氧化活性。而且在储存过程中,果汁色泽的下降也低于不经过热烫处理的果汁^[2,3]。在果蔬中存在的多酚氧化酶会导致花色苷类色素的降解和酚类氧化聚合,成为醌类深色物质,引起果汁的褐变^[4]。

文中主要研究了蒸汽热烫处理对果汁品质的影响,尤其是对果汁中花色苷和多酚类物质的影响,以及热烫时间对多酚氧化酶活力的影响,并确定了最佳的蒸汽热烫处理时间;同时,实验了若添加一定浓度的 V_C,是否会起到护色的作用。

1 材料与方 法

1.1 材 料

黑莓,购于江苏省白马镇新得力食品有限公司,于 -20℃ 冻藏。所用试剂均为分析纯。

1.2 原料成分分析

采用国家标准分析测定方法(GB5009.3-2003

~ GB5009.7-2003, GB5009.10-2003)测定原料的基本成分。包括水分含量、粗蛋白、总脂肪、灰分、粗纤维、还原糖。总果胶、水溶性果胶(间羟基联苯比色法);总糖(苯酚-硫酸比色法);可滴定酸度(直接滴定法);pH 值(320-S pH 计,梅特勒-托利多仪器上海有限公司)。

1.3 花色苷含量的测定

采用 pH 示差法^[2,5]。

样品处理:称取 4 g 左右果浆于 100 mL 烧杯中,以料液比 1:10 加入 1% HCl-甲醇溶液,40℃ 恒温水浴浸提 1 h,抽滤,将残渣加少量 HCl-甲醇溶液洗涤,转移至烧瓶中,再次浸提 1 h,反复提取 4 次,合并滤液于 250 mL 圆底烧瓶,40℃ 真空旋转蒸发(ZX98-1 旋转蒸发仪,上海有机化学研究所),以 1% HCl-H₂O 定容至 50 mL。分别取 1.0 mL 提取液,以 pH 1.0 [0.2 mol/L KCl:0.2 mol/L HCl=25:67(v/v)]和 pH 4.5 [1 mol/L NaAc:1 mol/L HCl:H₂O=100:60:90(v/v)]的缓冲液定容至 10 mL。平衡 2 h,然后在最大吸收波长 510nm 处测定吸光度(以 1% HCl-H₂O 溶液定容至 10 mL,在 400~600 nm 范围进行波长扫描)。

总花色苷(Total anthocyanins:TAcy)计算:

$$TAcy(mg/100g) = \Delta T_{OD} / [29.6 \times W \times 10]$$

$$\Delta T_{OD} = \Delta OD \times D_V \times V_F; \Delta OD = T_{ODpH1.0} - T_{ODpH4.5}$$

D_V:稀释体积;V_F:稀释倍数;W:样品质量,g;
T_{OD}:总消光值。

1.4 总酚含量的测定^[6]

1.4.1 总酚含量标准曲线的制作

准确称取 0.5 g 真空干燥至恒重的没食子酸,用 10 mL 乙醇溶解,以水定容至 100 mL,分别移取 0、

第一作者:硕士研究生。

* 江苏省科技攻关计划(农业)项目(BE2004345)资助

收稿日期:2005-10-12,改回日期:2006-02-27

1.0、2.0、3.0、5.0、10.0 mL 到 100 mL 容量瓶中,以水定容。这些溶液中没食子酸的浓度分别为 0、50、100、150、250、500 mg/L。从上述不同浓度的标准溶液中各移取 1.0 mL 至 100 mL 容量瓶,加入 60 mL 去离子水,加入 5 mL Folin-Ciocalteu 试剂,在 0.5~8 min 内,加入 15 mL 20% Na_2CO_3 溶液,混匀定容。将上述标准溶液在 20℃ 下避光放置 2 h 后,在 765 nm 波长下测定吸光值。标准曲线方程: $y = 0.0013x - 0.0019$, $R^2 = 0.9994$ 。

1.4.2 样品中总酚含量的测定

取 1 mL 提取液(处理方法同花色苷含量测定)加入 100 mL 容量瓶中,并加入 60 mL 去离子水,混合;加入 5 mL Folin-Ciocalteu 试剂,混合;在 0.5~8 min 内,加入 15 mL 20% Na_2CO_3 溶液,混合,定容,在 20℃ 下放置 2 h 后,在 765 nm 波长下测定吸光值。

总酚(Total polyphenolics: TP)含量(以没食子酸计)按以下方法计算:

$$\text{TP}(\text{mg}/100\text{ g}) = \frac{C \times V}{10^3 \times m} \times 100$$

C ——没食子酸浓度; V ——提取液的总体积;
 m ——样品质量。

1.5 果汁品质指标

出汁率:重量法,果汁与原料的质量百分比。

可溶性固形物:阿贝折光仪。

色泽:使用 WSC-S 测色色差计(上海精密科学仪器有限公司)测定果汁的 L^* , a^* 值。 L^* 代表果汁的亮度, L^* 值越大亮度越大; a^* 代表果汁的红色, a^* 值越大越偏向于红色^[7]。

1.6 多酚氧化酶活力测定^[4,8]

采用分光光度法(T722 可见光分光光度计,上海精密仪器有限公司)测定多酚氧化酶活力。

1.6.1 多酚氧化酶的提取与测定方法

将 100 g 冷冻黑莓和 200 mL 的 -20℃ 丙酮混合打浆,以少量丙酮洗涤组织捣碎机,迅速抽滤,将所得滤饼(丙酮粉)冷风吹干。将丙酮粉转移至烧杯中,加入 0.1 mol/L pH 7.4 磷酸盐缓冲液 200 mL,磁力搅

拌器上搅拌 30 min。取 100 mL 于 4℃ 进行冷冻离心(GL-20B 冷冻离心机,上海安亭科学仪器厂),离心力为 $11\,176 \times g$,离心 30 min,上清液即为粗酶液。

比色杯中加入定量的一定 pH 值缓冲液 + 定量的底物(20 mmol/L 儿茶酚,以缓冲液配制) + 0.2 mL 粗酶提取液,以等体积缓冲液代替粗酶提取液作为空白,在 400 nm 测定 OD 值随时间的变化,每 10 s 计数,至 2 min。

根据所得吸光度-时间曲线的直线部分计算斜率,从而计算酶的活力。

酶活力定义为:每分钟增加吸光值 1 个单位为 1 个酶活单位,即:

$$\text{酶活力} = k \times 60 / V$$

式中: k 为直线斜率; V 为粗酶液体积。

1.6.2 多酚氧化酶最适 pH 的测定

配制 0.2 mol/L pH 3.6、4.0、4.6、5.0、5.6 的醋酸-醋酸钠缓冲液, 0.2 mol/L pH 6.0、6.5、7.0、7.5、8.0 的磷酸盐缓冲液。1.2 mL, 20 mmol/L 儿茶酚溶液 + 1.6 mL 一定 pH 的缓冲液 + 0.2 mL 粗酶提取液,在 400 nm 测定 OD 值随时间的变化。计算不同 pH 值下多酚氧化酶的活力。

1.6.3 热烫处理对黑莓多酚氧化酶活力的影响

将黑莓进行不同时间的热烫处理,迅速冷却,于 -20℃ 冻结,以同样的测定方法测定多酚氧化酶的残余活力,研究热烫处理对多酚氧化酶活力的抑制作用。

1.7 黑莓汁加工工艺流程

冷冻黑莓 → 低温解冻 → 蒸汽热烫(或添加护色剂) → 压榨
→ 粗滤 → 渣汁分离
→ [汁 → 均质 → 脱气 → 灭菌 → 黑莓混汁
渣]

选择不同的热烫时间,采用热电偶测定黑莓果实在热烫过程中中心温度的变化(XDM-16 数字显示巡回检测仪,上海自动化仪表六厂)。

2 结果与讨论

2.1 原料的基本成分

表 1 黑莓基本成分

黑莓成分	水分	粗蛋白	总脂肪	灰分	粗纤维	总果胶	水溶性果胶	总糖	还原糖	可滴定酸	pH 值	总花色苷 /mg·(100g) ⁻¹	总酚 /mg·(100g) ⁻¹
含量/%	86.74	1.34	0.089	0.22	6.238	0.694	0.334	7.74	3.51	1.408	2.96	88.09	441.8
以干重计 /g·(100g) ⁻¹	—	10.10	0.67	1.66	47.04	5.23	2.52	58.37	26.47	—	—	664.33	3331.82

由表 1 可以看到,黑莓中粗纤维和果胶类物质含量较高,可以作为很好的膳食纤维来源,并含有丰富的有机酸,脂肪含量极低,还含有极其丰富的多酚类物质和花色苷类色素,因而黑莓是一种具有很高抗氧化活性和清除自由基功能的水果。

2.2 热烫处理对出汁率的影响

手动螺旋榨汁机压榨,根据重量法计算果汁出汁率。

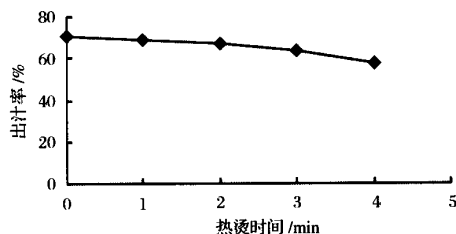


图 1 热烫时间对出汁率的影响

从图 1 可以发现,随着热烫时间的延长,出汁率呈下降趋势,热烫达到 4 min 时,出汁率已经低于 60%。导致出汁率下降的原因可能是,解冻的黑莓在热烫过程中不可避免地有部分汁液损失,以及大量果胶物质的溶出使果汁的粘度增大,压榨变得困难。

2.3 热烫处理与添加 0.05% Vc 对果汁色泽的影响

色泽是果汁的重要质量指标之一,直接影响最终产品的外观可接受性,并且可以间接反映出色素在压榨过程中的溶出量。

表 2 热烫处理以及添加 Vc 对果汁色泽的影响

	可溶性固性物/Brix	L *	a *
直接压榨	7.2	11.9	32.24
添加 0.05% Vc 压榨	7.2	12.58	23.68
蒸汽热烫 1 min	7.2	10.65	21.34
蒸汽热烫 2 min	7.3	9.88	17.19
蒸汽热烫 3 min	7.4	6.73	10.61
蒸汽热烫 4 min	7.4	4.08	9.12

热烫处理对于果实中的色素类物质的溶出有促进作用,由表 2 可见,随着热烫时间延长, L * 值降低,表示果汁色泽加深,说明有更多的色素物质溶于果汁中,主要为矢车菊色素及其糖苷,以及少量飞燕草色素及其糖苷^[9],但是 a * 值有下降的趋势,这表示果汁的红色呈下降趋势,其原因可能是溶出的色素中含有较多的矢车菊色素,并且花色苷与其他有机物通过缩合形成了比较稳定的色素,并可以与蛋白质、单宁、其他类黄酮和多糖形成较弱的络合物,这种络合物自身不显色,但是它们的存在可以增强色素的颜色,使果汁颜色加深^[8,9]。抗坏血酸通常作为护色剂

应用于果蔬加工,果蔬中的多酚氧化酶催化酚类物质发生 2 类反应,即邻二酚氧化形成邻苯醌和一元酚羟基化,并且进一步通过非酶反应形成黑素,引起褐变,而抗坏血酸可以将初始产物邻苯醌还原成底物,阻止黑素的形成,并且还可以破坏活性部位中的组氨酸而导致多酚氧化酶的失活^[10]。添加 0.05% Vc 进行直接压榨,果汁的亮度略有增加,但红色略有下降,这与 Poei-Langston 和 Wrolstad^[10] 的实验结果相同,这是由于 Vc 与花色苷发生缩合,造成红色下降。因此添加 Vc 对果汁色泽有一定的影响,但是它不能像蒸汽热烫处理一样促使色素充分溶出。

2.4 热烫处理与添加 0.05% Vc 对黑莓汁花色苷含量的影响

黑莓中含有大量的花色苷类色素,但是花色苷极不稳定,在加工过程中往往会由于热和空气氧化而降解,也会在果实中存在的内源酶的作用下而分解,所以需要进行热烫处理,使 PPO 失活,尽量缩短加工时间,如果有条件可以采用管道输送,减少空气中氧的作用。

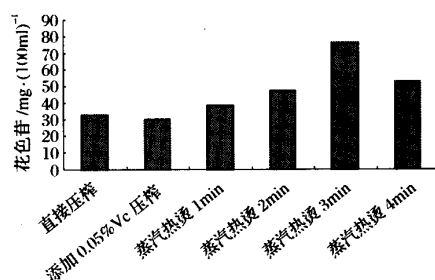


图 2 热烫处理与添加 Vc 对果汁花色苷含量的影响

由图 2 可以看出,添加 0.05% Vc 压榨得到的果汁,其花色苷含量略低于直接压榨的果汁,这是因为 Vc 与花色苷之间会发生相互作用,使花色苷的降解速度加快^[8]。花色苷与 Vc 之间的相互作用主要有 2 种反应机理,一是 Vc 在氧气存在的条件下,氧化形成 H₂O₂,H₂O₂ 通过对花色苷 C-2 位亲核进攻使吡喃环裂解,生成无色的酯和香豆素衍生物,通过进一步分解或聚合,会使果汁产生棕色的沉淀;二是 Vc 直接与花色苷发生缩合反应,而这种缩合反应是花色苷降解的主要原因^[8,10]。因此,Vc 的加入不但对花色苷的提取起不到促进作用,反而会使花色苷发生降解,降低花色苷含量,导致果汁色泽下降。随着热烫时间的增加,花色苷含量相应增加,其原因是热烫处理使花色苷溶出量增加,并且钝化 PPO 活性,减少了由酶促引起的花色苷的降解。当热烫时间达到 4

min, 花色苷含量下降, 其原因是长时间热处理, 花色苷受热分解所致^[15]。由此可见, 热烫 3 min, 花色苷的提取率最高, 而添加 Vc 降低了花色苷的稳定性。

2.5 热烫处理与添加 0.05% Vc 对果汁总酚含量的影响

果汁中的酚类物质主要分 2 类: 酚酸及其化合物和类黄酮类, 热烫处理有助于酚类物质的溶出(见图 3)。但是 Vc 的添加却不能促进酚类物质的溶出, 并且压榨得到的果汁中总酚含量还略低于直接压榨的果汁, 这是因为 Vc 使多酚类物质中的类黄酮类物质发生了缩合和降解^[10]。由于这种花色苷和 Vc 之间的相互作用, 可以同时降低两者在果汁中的含量^[8], 因此使果汁中的总酚含量下降。随着热烫时间的延长, 总酚含量明显提高, 热烫 3 min, 总酚含量达到最大值; 热烫 4 min, 总酚又略有下降, 因此选择热烫时间为 3 min。

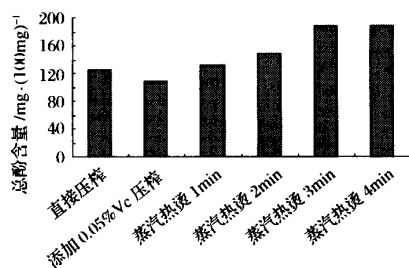


图 3 热烫处理与添加 Vc 对果汁总酚含量的影响

2.6 多酚氧化酶的活力

2.6.1 多酚氧化酶的最适 pH

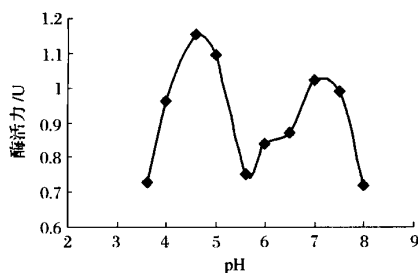


图 4 pH 酶活力关系曲线

由图 4 可以看出, 黑莓中 PPO 在 pH4.6 和 pH7.0 处有 2 个酶活力峰值, 说明黑莓中的多酚氧化酶可能具有 2 种不同的构象。但是在 pH 4.6 处的酶活高于 pH 7.0 下的酶活, 所以选择在 pH 4.6 测定热烫处理对 PPO 活力的影响。

2.6.2 热烫过程中黑莓果实中心温度的变化

多酚氧化酶(PPO)是引起褐变的最重要酶类, 但

表 3 黑莓中心温度随热烫时间的变化¹⁾

时间/min	0	1	2	3	4
中心温度/℃	8.0±0.4	24.6±1.0	53.3±1.6	70.7±2.4	81.35±1.4

1) $n=4$, 取 4 次测定的平均值。

是 PPO 属于非耐热酶, 通常在 60~70℃ 下处理很短时间内就会发生不可逆失活。通过热电偶对果实中心温度的测定结果表明, 当蒸汽热烫时间达到 2~3 min 时, 果实中的 PPO 即可能完全失活。

2.6.3 热烫时间对多酚氧化酶活力的影响

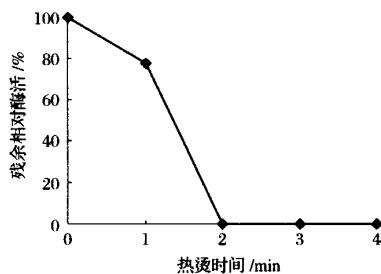


图 5 酶残余活力-热烫时间关系曲线

由图 5 可见, 当热烫时间达到 2 min, 即黑莓中心温度超过 50℃, PPO 的酶残余活力为 0, 因此可以确定当热烫时间达到 2 min, 黑莓中的多酚氧化酶已经完全失活, 说明黑莓中的天然多酚氧化酶对热非常敏感, 在较高温度下会迅速受热失活。

3 结 论

对解冻黑莓进行蒸汽热烫处理, 可以显著提高压榨果汁中花色苷和总酚的含量, 并且可以使内源多酚氧化酶失活, 防止由于内源酶系引起的酶促褐变。而且经过热烫处理得到的果汁比直接压榨的果汁具有更好的色泽, 有更多的色素类物质和酚类物质溶解在果汁中, 使果汁具有更好的品质。选择热烫处理 3 min, 压榨的果汁具有好的色泽和高含量的花色苷、总酚等功能性成分。

参 考 文 献

- 1 郑海燕, 孙醉君, 蔡剑华. 黑莓原汁及其果汁饮料加工[J]. 食品工业科技, 1997(6): 15~17
- 2 Lee J, Durst R W, Wrolstad R E. Impact of Juice Processing on Blueberry Anthocyanins and Polyphenolics: Comparison of Two Pretreatments [J]. J Food Science, 2002, 67: 1 661~1 667
- 3 Margherita Rossi, Elena Giussani, Roberto Moreu. Effect of fruit blanching on phenolic and radical scavenging activity of highbush blueberry juice [J]. Food Research International,

- 2003, 36: 999~1 005
- 4 Mechanism of Browning in Fresh Highbush Blueberry Polyphenol Oxidase, Chlorogenic Acid and Anthocyanins[J]. J Sci Food Agric, 1997, 74:31~34
- 5 刘云, 冯小黎. 荔枝果皮总花色苷降解的定量测定[J]. 食品研究与开发, 2003, 24(1):82~84
- 6 李春阳, 许时婴, 王璋. 从葡萄废弃物中提取分离多酚类生物活性物质[J]. 食品科技, 2004(6):88~93
- 7 Maarit J Rein, Marina Heinonen. Stability and enhancement of berry Juice color [J]. J Agric Food Chem, 2004, 52: 3 106~3 114
- 8 Owen R Fennema 著, 王璋, 许时婴, 江波, 等译. 食品化学(第三版)[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003. 567~576, 649
- 9 李维林, 善安, 顾嫻. 中国悬钩子属植物的利用价值概述[J]. 武汉植物学研究, 2000, 18(3):237~243
- 10 Poei-Langston M S, Wrolstad R E. Color degradation in an ascorbic acid-anthocyanin-flavanol model system [J]. J Food Sci, 1981, 46:1 218~1 222

Effect of Steam Blanching on the Quality of Blackberry Juice and Polyphenol Oxidase Activity

Tian Jinhui Xu Shiying Wang Zhang

(College of Food Science, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

ABSTRACT When blackberry were processed into juice, steam blanching before pressing can increase the content of anthocyanins and total polyphenolics, and also can deactivate the native polyphenol oxidase of blackberry which can cause the fruit juice browning. When blackberry were blanched for 3 min, the anthocyanins and total polyphenolics content of blackberry juice were the highest. When blackberry were blanched for 2 min, the native polyphenol oxidase of blackberry was fully inactivated. With the blanching time extended, the juice yield decreased. Adding 0.05% Vc to reduce the color loss of the juice can't promote further dissolvent of anthocyanins and polyphenolics. And the optimal steam blanching time of thawed blackberry was 3 min.

Key words blackberry, steam blanching, anthocyanins, total polyphenolics, polyphenol oxidase

政策
法规
标准

农业部新发布 47 项无公害食品标准

中华人民共和国农业部近日颁布了第 604 号公告, 发布了《番茄等级规格》等 202 项标准, 并自 2006 年 4 月 1 日起实施。公告包括《无公害食品 可食用花卉》等 47 项无公害食品标准, 其中 10 项种植业产品标准、10 项渔业产品标准、9 项种植业规范类标准、5 项畜牧业规范类标准、1 项渔业规范类标准、12 项通则类标准(其中 7 项为 NY/T 5344—2006《无公害食品 产品抽样规范》的系列标准)。

此外, 根据本次发布的标准, 拓展的最新《实施无公害农产品认证的产品目录》正在编制中。

信
息
窗

国内研发出酸乳包装新产品

伊利、三元、光明、蒙牛等国内乳制品企业均表示, 将会通过研发更多新颖的包装来提高市场占有率。国内的酸乳包装材料多采用 PP、PS 和 HDPE 等。凝固型酸乳要在灌装后发酵, 因此包装材料要有一定的耐热性, 能够经受 50℃ 的发酵温度。由于 PP、PS 在受热后容易产生塑料味, 因而大都采用玻璃瓶和瓷瓶, 只有极少数企业选择纸杯。“味全优酪乳”虽不是首款采用纸杯作为酸乳包装的乳制品, 但却是国内首款将纸杯用于搅拌型酸乳的产品。据包装企业相关负责人表示, 纸杯装酸乳在发达国家很流行, 味全选择纸杯包装主要是因为纸张具备良好的印刷适性, 能增强产品的货架展示效果, 有助于占据乳制品高端市场, 并且纸材料很环保, 易于降解。