

# 热协同超高压加工的鲜榨桃汁在贮藏过程中的稳定性变化

周婧琦<sup>1</sup>, 赵光远<sup>2</sup>, 张培旗<sup>2</sup>, 白艳红<sup>2</sup>

(1. 漯河市食品工业学校, 河南 漯河 462000) (2. 郑州轻工业学院食品与生物工程学院, 河南 郑州 450002)

**摘要:** 通过 HPLC 等方法分析用热协同超高压加工的鲜榨桃汁中酚类和 Vc 等物质在贮藏中的变化, 发现果汁在贮藏中发生的非酶褐变主要是由酚类的氧化聚合而引起, 可通过低温贮藏加以控制。聚原花色素、表儿茶素、绿原酸和 Vc 的损失以及果汁的褐变随贮藏时间的延长和温度的升高而加剧。果汁颜色变化先快后慢, L\*值降低, a\*值升高, b\*值变化较小。氨基酸也参与了褐变反应, 但 Maillard 反应不显著。缩合单宁的平均聚合度随贮藏时间的延长和温度的升高而变大。粒径分析表明贮藏过程中有新的颗粒产生。

**关键词:** 鲜榨桃汁; 热协同超高压; 非酶褐变; 多酚; Vc

中图分类号: TS275.5; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2008)06-0548-04

## Color Stability of Fresh Peach Juice Prepared by Heating at High Pressure during Storage

ZHOU Jing-qi<sup>1</sup>, ZHAO Guang-yuan<sup>2</sup>, ZHANG Pei-qi<sup>2</sup>, BAI Yan-hong<sup>2</sup>

(1. Luohe Food Industry School, Luohe 462000, China)

(2. School of Food and Biology Engineering, Zhengzhou Light Industry College, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** Contents of several compounds (polyphenols, Vc, etc.) in fresh peach juice made by heating at high pressure during 120-day storage were analyzed by HPLC. It was found that the oxidation and polymerization of polyphenols mainly accounted for the non-enzymatic browning of peach juice during the storage, which could be avoided by low-temperature storage of the juice. The non-enzymatic browning of the juice was enhanced and the loss of polymeric proanthocyanidin, epicatechin, chlorogenic acid and Vc in the juice increased by increasing the storage time and temperature. During the storage of the juice, L\* value decreased, a\* value increased and b value changed little. Free amino acids also contributed to the browning of juice. Besides, the mean degree of polymerization for polymeric proanthocyanidin increased as improving the storage time and temperature. The size distribution analysis showed that new particles formed during the storage of juice.

**Key words:** fresh peach juice; heating combined with high pressure; non-enzymatic browning; polyphenol; Vc

鲜榨桃汁属于混浊桃汁, 目前混浊桃汁加工过程中不同程度地存在三大技术难题: 色泽稳定性的保持、混浊稳定性的保持、营养素的损耗。果汁的褐变主要包括发生在加工过程中的酶促褐变及在随后贮藏过程中的非酶褐变。能引起非酶褐变的主要反应有四种类型, 即 Maillard 反应、焦糖化反应、抗坏血酸降解及酚类化合物的氧化聚合<sup>[1]</sup>。由于不同果蔬汁所用原料、加工工艺及成分互不相同, 故四种非酶褐变在不同果汁中存在的种类与程度各不相同<sup>[1,2]</sup>。

桃清汁在生产过程中的澄清及防止后混浊和二次

收稿日期: 2008-01-17

作者简介: 周婧琦(1981-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向: 食品工程

通讯作者: 赵光远(1973-), 男, 博士, 副教授。研究方向: 生物技术与农产品深加工

混浊等的工艺, 除去了桃中大量的原花青素、绿原酸、表儿茶素等酚类, 而桃混汁却富含这些营养保健成分。所以, 桃混汁在化学成分特别是酚类物质方面与桃清汁存在较大的差别, 而酚类是很活泼的物质, 故桃混汁中的非酶褐变不完全等同于清汁。桃清汁及其浓缩汁在贮藏过程中的色泽稳定性的研究已有较多报道, 虽然混浊苹果汁贮藏过程中色泽稳定性有报道<sup>[3]</sup>, 但用热协同超高压加工的鲜榨桃汁贮藏过程中色泽稳定性的研究却未见报道。

本文用自己加工的鲜榨桃汁, 采用不同的贮藏条件, 在分析与非酶褐变相关的反应物浓度变化的基础上, 揭示桃混汁贮藏期间色泽劣变的原因和机理。

## 1 材料与方法

1.1 主要材料和设备

鲜榨桃汁：自己加工。工艺见方法。

儿茶素、表儿茶素、Vc 和 5-羟甲基糠醛 (HMF) 为 sigma 公司产品。芦丁、根皮苷、绿原酸为 Carl Roth KGD 75 Karlsruhe 21 产品。

主要实验设备：UHP900×2-Z 食品高压处理装置 (包头文天有限责任公司) 由两个 2 L 900 MPa 超高压容器、低压泵、增压器、超高压输出系统、电控系统和温控装置等部件组成。该系统为双向增压结构形式，具有升压速度快、压力稳定等特点，装置可在室温~100 °C 内自动控温；Mastersizer 2000 型激光粒径分析仪 (英国 MALVERN 公司)；Agilent 1100 高效液相色谱仪 (安捷伦科技有限公司)；WSC-S 色差仪 (上海精密科学仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 鲜榨桃汁的生产及贮藏实验

桃在 45 °C 热水中处理 45 min (前热处理器) → 凉至 30 °C 左右 → 在破碎机破碎 40 s (破碎时加组合防褐变剂，含 0.046% Vc 等) → 浆 → 制成汁 (压榨机) → 将果汁装入塑料袋子 (每袋装 40 mL) 真空封口 → 50 °C 协同 320 M 高压处理 → 产品

将同一批次的果汁放置于 4 °C 冰箱与 22 °C 和 40 °C 恒温培养箱中贮藏。在不同贮藏时间分别随机取样，测定桃汁的颜色、褐变指数及基本成分变化。

1.2.2 果汁颜色的测定<sup>[4]</sup>

果汁颜色变化 ( $\Delta E$ ) 计算公式见文献<sup>[1]</sup>。

$$(\Delta E) = \{(L^*_t - L^*_{t_0})^2 + (a^*_t - a^*_{t_0})^2 + (b^*_t - b^*_{t_0})^2\}^{1/2}$$

式中 t 为 120 d。ΔE 越大则表示果汁颜色变化越大。

1.2.3 果汁褐变指数的测定<sup>[5]</sup>

1.2.4 果汁成分分析

酚类的 HPLC 分析：参见文献<sup>[3]</sup>。

原花青素及单体的测定：HCl-香草醛法<sup>[6]</sup>，样品制备同上。

原花青素的测定：正丁醇-HCl 法<sup>[6]</sup>，样品制备同上。

缩合单宁的平均聚合度的测定<sup>[7]</sup>，样品制备同上。

绿原酸的测定：HPLC 法，样品制备同上，上样前经 0.45 μm 膜过滤，取 20 μl 滤液进样。紫外检测器：检测波长 325 nm。其他条件同上。

总糖、蔗糖、还原糖的测定：参见文献<sup>[8]</sup>。

总 Vc 和还原型 Vc 的测定：参见文献<sup>[5]</sup>。

氨基态氮的测定：参见文献<sup>[8]</sup>。

1.2.5 果汁中悬浮颗粒的粒径分析

取袋子顶部果汁，用 Mastersizer 2000 型激光粒径分析仪测定，结果由机带软件自动分析。

2 结果与讨论

2.1 果汁颜色的变化

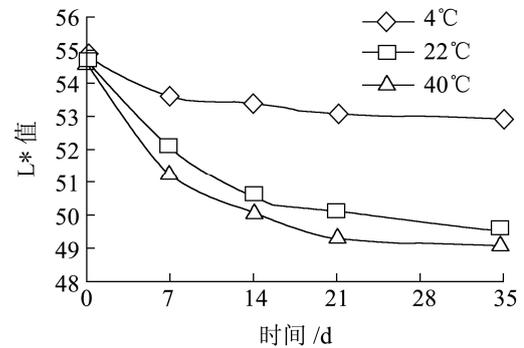


图1 果汁 L\*值随贮藏时间的变化

Fig.1 Effect of storage time on L\*-value of juice

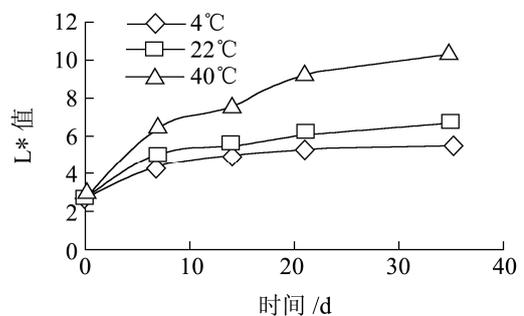


图2 果汁 a\*值随贮藏时间的变化

Fig.2 Effect of storage time on a\*-value of juice

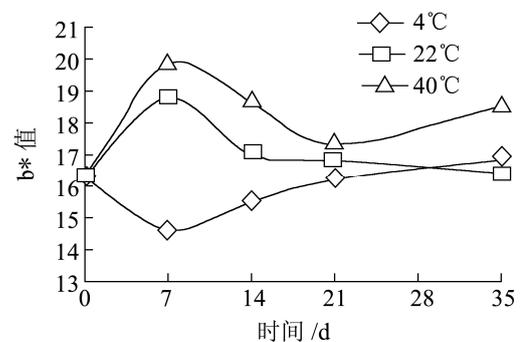


图3 果汁 b\*值随贮藏时间的变化

Fig.3 Effect of storage time on b\*-value of juice

从图 1、图 2 知，随着贮藏时间的延长，在所有贮藏温度下，果汁的 L\* 值下降，颜色变暗；a\* 值增大，颜色变红，且贮藏初期的减小速率大。在每一相同时间点，随着贮藏温度的升高，果汁的 L\* 值下降，颜色变暗；a\* 值增大，颜色变红，且贮藏初期的增加速率大。

从图 3 知，b\* 值变化较复杂，但变化幅度较小。40 °C 下和 22 °C 的果汁 b\* 值总趋势上升，4 °C 下的果汁 b\* 值逐渐降低。

总体来说果汁颜色的总体变化可用 $\Delta E$ 和褐变指数来衡量。经计算,果汁经120 d的贮藏,颜色变化( $\Delta E$ )随贮藏温度的升高而增大,表明温度升高加速了果汁褐变。

## 2.2 果汁成分的变化及非酶褐变的类型

### 2.2.1 Vc的氧化降解

抗坏血酸(Vc)的天然存在形式几乎完全为还原态的L-抗坏血酸(即AA),它的还原性归结于它所含的2,3-烯醇式结构。双电子氧化和脱氢可将L-抗坏血酸转化为L-脱氢抗坏血酸(DHAA)。DHAA所显示的维生素活性几乎与AA相同。AA的降解可分为两种<sup>[1,9]</sup>:(1)有氧降解。果汁在贮藏初期,果汁中及上部顶隙含有氧气,故其AA的降解主要途径是有氧降解;(2)无氧降解,当果汁中的氧气完全消耗或低至某一浓度时,此类降解占主导。酸可催化此类降解。AA降解总伴随着变色反应,故Vc的降解被列为非酶褐变的一种<sup>[1,9]</sup>。

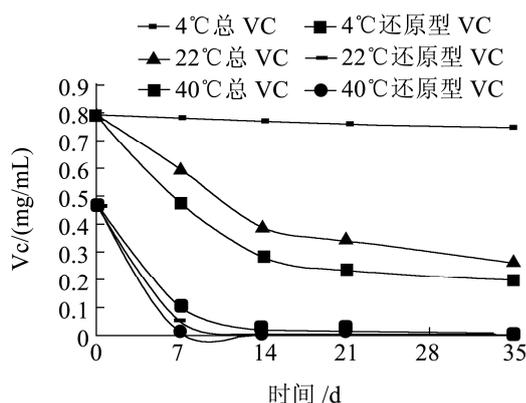


图4 果汁中Vc含量随贮藏时间的变化

Fig.4 Effect of storage time on VC content in juice

由图4知,不管是还原态的L-抗坏血酸(即AA)还是总Vc,它们在贮藏初期的损失速率都高于在后期的损失速率。这是因为贮藏初期AA主要进行有氧降解,贮藏后期无氧降解占主导,而无氧降解的速度常数要比氧化反应小2~3个数量级<sup>[9]</sup>。Vc降解的产物很复杂,在中性和酸性条件下,主要分解产物包括L-木酮糖、草酸、L-苏氨酸、酒石酸、5-羟甲基糠醛(HMF)等<sup>[9]</sup>。

### 2.2.2 果汁中多酚的变化

桃中的多酚有肉桂酸类如绿原酸、黄酮醇类如五羟黄酮与葡萄糖形成的糖苷、二氢查尔酮类如根皮苷,还有原花青素(缩合单宁)及其单体表儿茶素和儿茶素。多酚的重要特征是有苦味和涩味,在饮料和果汁中可形成黄色和棕红色色素及混浊物。桃种类、加工工艺和贮藏条件会影响果汁中多酚的含量<sup>[10]</sup>。近年来

有关桃中的多酚的生物活性的研究逐渐增多。

与酚类有关的褐变反应有三种:(1)酚类的氧化聚合,已被列为非酶褐变的一种。多酚的氧化聚合机制目前并不十分清楚。多酚很易氧化为醌,而醌是强烈的亲电子基,极易与亲核基反应而进行不同的反应,例如自身或与其他多酚进行缩合及聚合反应,形成呈深色的高分子聚合物。酚类的氧化聚合在碱性条件下极易进行,在酸性条件下也能进行,特别是有金属离子存在的条件下<sup>[1]</sup>。(2)缩合单宁在酸或氧的作用下生成不溶于水的红褐色沉淀,称为“红粉”(phlobaphene)<sup>[11]</sup>。(3)无色的原花色苷在酸性条件下受热转化为花色苷,然后再与金属形成有色的络合物<sup>[9]</sup>。

表1 果汁中氨基态氮及多酚含量与贮藏时间的关系

Table 1 Effect of storage time on the contents of free

		amino-acids and phenolics in juice						
时间/d	温度/°C	游离氨基酸	总酚 <sup>a</sup>	原花色素及单体 <sup>b</sup>	原花色素	绿原酸	表儿茶素 <sup>c</sup>	缩合单宁均聚合度
0		84.3	634.0	367.2	124.4	128.0	116.8	1.4
4		82.9	615.8	355.1	122.5	127.3	113.0	1.4
7	22	82.1	609.6	337.6	97.4	118.7	105.2	1.4
40		81.7	567.0	274.0	94.1	108.6	91.2	1.5
4		83.7	582.8	338.6	114.2	126.7	111.4	1.4
14	22	81.6	606.8	300.1	102.6	117.5	96.1	1.6
40		80.4	541.3	235.3	88.1	105.9	86.4	1.7
4		83.5	601.2	337.1	112.7	126.7	110.0	1.4
21	22	81.4	578.6	262.0	95.2	117.2	94.2	1.7
40		80.3	515.5	190.4	86.4	102.2	80.1	1.8
4		83.6	597.7	336.2	115.4	126.6	109.3	1.5
35	22	81.2	553.1	249.0	88.6	113.7	83.1	1.8
40		80.1	502.0	181.6	83.0	97.0	76.7	1.9
保留率/%	4	99.1	94.3	91.6	92.8	98.9	93.6	
	22	96.2	87.2	67.8	71.2	88.8	71.1	
	40	94.8	79.2	49.5	66.7	75.8	65.7	

注: a单位为mg/L, b以未食子酸计, c以儿茶素计。以上数据均为三个数据的平均值。

表1表明所测定的酚类含量都随贮藏时间的延长而减少。在每一相同时间点,随着贮藏温度的升高,果汁的酚类含量都下降。除绿原酸外,表儿茶素、聚原花色素(缩合单宁)的损失先快后慢,与果汁颜色的变化速率一致,而绿原酸的损失与果汁颜色的变化速率不一致(图1~3,表1)。这表明鲜榨桃汁的非酶褐变与绿原酸降解相关性较小。另外表1表明缩合单

宁的聚合度随贮藏时间的延长和温度的升高而变大。

### 2.2.3 果汁中氨基态氮的变化

果汁中氨基态氮的含量随贮藏时间的延长而减少。在每一相同时间点,随着贮藏温度的升高,果汁的氨基态氮含量都下降(表1)。由于果汁中总糖变化不显著(结果未列出),可能美拉德反应比较微弱。另外,氨基酸会与Vc降解形成的DHAA以及二羰基化合物一起参与Strecker降解<sup>[9]</sup>。氨基酸还与酚类氧化产生的醌反应而参与酚类的氧化降解<sup>[1]</sup>。由于Maillard反应不显著,果汁中游离氨基酸主要由于参与了Vc及酚类的降解而损失。

### 2.2.4 果汁中新颗粒的产生

表2 贮藏时间对果汁悬浮颗粒粒度分布的影响

Table 2 Effect of storage time on particle size distribution of juice

粒度/ $\mu\text{m}$	颗粒体积百分比/%	
	0 d	35 d
0.138	0.00	1.39
0.158	0.00	4.19
0.209	0.21	7.58
0.240	0.79	8.73
0.138-0.240	1.10	21.44
0.275-0.479	21.10	40.64
0.550-2.188	52.37	37.72
2.512-19.953	25.35	0.01
22.909	0.07	0.00
平均粒径/ $\mu\text{m}$	2.014	0.943

注:贮藏温度为22℃。

由表2可知随着贮藏时间的延长,果汁中逐渐产生了原来并不存在的更小的新颗粒,如果汁中开始并不存在0.138  $\mu\text{m}$ 和0.158  $\mu\text{m}$ 的颗粒,贮藏结束时0.138  $\mu\text{m}$ 和0.158  $\mu\text{m}$ 颗粒的含量分别为1.39%和4.19%。这些颗粒的产生可能是由酚类物质氧化聚合和原花青素聚合度增大所产生。由表1也可发现缩合单宁的平均聚合度随贮藏时间延长而增大。

## 3 结论

鲜榨桃汁在贮藏中发生的非酶褐变主要是由酚类的氧化降解而引起,可通过低温贮藏加以控制。果汁贮藏中颜色变化先快后慢,逐渐变红和变暗。果汁的褐变主要由酚类氧化聚合和Vc的降解所引起,氨基酸也参与了褐变反应,但Maillard反应不显著。果汁的褐变以及表儿茶素、聚原花色素、绿原酸、Vc的降解随贮藏时间的延长和温度的升高而加剧。缩合单宁的平均聚合度随贮藏时间的延长和温度的升高而变大,粒径分析表明贮藏过程中有新的颗粒产生。

## 参考文献

- [1] 陈清泉.果汁非酶素性褐变及其抑制方法(下)[J].食品工业.1992,24(1):45-53
- [2] Roig MG, 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,1999,32:609-619
- [3] 赵光远,纵伟,姚二民.混浊苹果汁储藏过程中色泽稳定性的研究[J].食品科学,2006,27(8):93-97
- [4] 赵光远,王璋,许时婴.混浊苹果汁加工过程中的酶促褐变及其防止的研究[J].食品工业科技,2003,(10):57-61
- [5] 赵光远,王璋,许时婴,混浊苹果汁生产工艺改进的研究[J].无锡轻工大学学报,2004,23(5):42-49
- [6] 慕菁华,蔡同一,倪元颖等.活性炭对苹果汁中多酚和混浊物的吸附研究[J].食品与发酵工业,2000,29(4):11-14
- [7] Larry G B, Martin L P, Jeffery E B. Vanillin assay for proanthocyanidins (condensed tannins): modification of the solvent for estimation of the degree of polymerization [J]. J.Agric Food Chem.1982, 30:1087-1089.
- [8] 大连轻工业学院等合编.食品分析[M],北京:轻工业出版社,1999:173,174-178,232-234
- [9] Owen R.Fennema 著[美国],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,2003:47-48,469,467,472,471-472,575,472
- [10] George A S, Ronald E W, David A H. Influence of processing and storage on the phenolic composition of apple juice [J]. J.Agric Food Chem.1990, 38:1572-1578.
- [11] 石碧,狄莹.植物多酚[M].北京,科学出版社,2000:18,21-23