

# 贮藏条件对超高压处理蓝莓汁酚类物质及抗氧化活性的影响

王行, 马永昆, 于立志, 马辉, 邓娜娜, 张海宁

(江苏大学食品与生物工程学院, 江苏镇江 212013)

**摘要:** 以经超高压处理(400 MPa/10 min)的鲜榨蓝莓汁为对象, 研究其5周内4℃、25℃、37℃贮藏条件下总酚、总黄酮、花色苷含量和抗氧化能力的变化。结果表明: 随贮藏时间的延长, 在以上三个贮藏温度下, 总酚含量和抗氧化能力均呈显著下降趋势( $p < 0.05$ ), 总黄酮含量无显著变化, 花色苷含量显著下降( $p < 0.05$ ), 且其降解过程符合一级反应动力学模型, 其反应的活化能  $E_a$  为 55.75 kJ/mol; 抗氧化能力与总酚和花色苷含量显著相关。4℃贮藏条件下抗氧化能力与总黄酮含量无显著相关, 25℃、37℃下则呈负相关。此外颜色分析显示不同储藏温度下蓝莓汁  $a^*$ 值、 $b^*$ 值、 $C$ 值随贮藏时间的延长上升,  $L^*$ 值下降, 37℃下贮藏4周后蓝莓汁的色差  $\Delta E > 2$ , 已对其感官质量造成影响。由此表明低温短时贮藏有利于保持蓝莓汁中酚类物质含量及抗氧化活性。

**关键词:** 超高压; 蓝莓汁; 贮藏; 酚类物质; 抗氧化

文章编号: 1673-9078(2014)1-101-107

## Effects of Storage Condition on Phenolics and Antioxidant Activity of High Hydrostatic Pressure Treated Blueberry Juice

WANG Xing, MA Yong-kun, YU Li-zhi, MA Hui, DENG Na-na, ZHANG Hai-ning

(School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** The changes of total phenolics content, total flavonoids content, anthocyanins content, and antioxidant activity presented in blueberry juice treated with high hydrostatic pressure (HHP) (400 MPa/10 min) were investigated during storage for 5 weeks at 4 °C, 25 °C and 37 °C. The results showed that total phenolics content and antioxidant capacity were significantly decreased ( $p < 0.05$ ). In addition, total flavonoid content had less change, while anthocyanins content reduced obviously ( $p < 0.05$ ). The degradation of anthocyanins was followed pseudo-first-order reaction kinetics model with activation energy ( $E_a$ ) of 55.75 kJ/mol. Total phenol content, anthocyanins content, and antioxidant capacity were highly correlated. No significant correlation existed between flavonoids and antioxidant capacity at 4 °C, while it was negatively correlated at 25 °C and 37 °C. Moreover, color analysis showed that the blueberry juice under different storage temperatures, had increasing  $a^*$ ,  $b^*$  and  $C$  values with the extension of storage time, but  $L^*$  value reduced. The chromatic aberration of blueberry juice ( $\Delta E$ ) was more than two after 4 weeks of storage at 37 °C which illustrated the quality and sensory of the juice had been influenced. The study indicated that low temperature and short storage time could help preserve phenolics content and the antioxidant activities of blueberry juice.

**Key words:** high hydrostatic pressure; blueberry juice; storage; phenolics; antioxidant

蓝莓除富含 Vc、VE、矿物质外, 还含有丰富的酚类物质, 如黄酮类、单宁、花色苷等, 具有很强的抗氧化活性<sup>[1]</sup>。酚类物质是植物次生代谢产物, 影响着果汁和果酒的风味、颜色, 花色苷是蓝莓汁中重要的酚类物质, 它决定着果实的红色、紫色和蓝色色

收稿日期: 2013-09-06

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目 (PAPD)

作者简介: 王行 (1985-), 女, 硕士研究生, 研究方向超高压非热加工及农产品加工技术

通讯作者: 马永昆 (1963-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向超高压非热加工及农产品加工技术

调, 在众多的浆果中, 蓝莓具有最高的抗氧化活性, 与其酚类物质含量密切相关<sup>[2-3]</sup>。

鲜榨蓝莓汁可充分保留蓝莓原果的营养成分和色香味, 为延长其保持期, 需要对其杀菌处理。目前果汁普遍采用 80 °C 以上的热处理进行杀菌, 但杀菌的同时常伴随着营养物质的破坏<sup>[4]</sup>, 并造成酚类物质的大量流失, 蓝莓属于热敏性浆果, 热处理更易造成其营养成分的损失, 因而引发非热加工技术的发展。超高压 (HHP) 技术作为一种非热加工手段, 压力仅作用于氢键, 离子键和疏水键等非共价键, 对维生素、色素和风味物质等小分子化合物的共价键无影响, 从

而保持了食品原有的营养、色泽和风味<sup>[5]</sup>。将超高压技术应用于鲜榨蓝莓汁杀菌灭酶的同时可最大限度的保留其酚类物质,且加工过程易控制、温度变化小。对果汁而言,除加工单元操作外,贮藏条件亦影响其品质及酚类物质含量。目前对蓝莓汁的研究主要集中在不同加工工艺及杀菌对其品质的影响,有关贮藏条件对蓝莓汁酚类物质含量和抗氧化活性影响的研究未见报道。为此本文以超高压杀菌处理的鲜榨蓝莓汁为对象,研究 4℃、25℃、37℃ 贮藏条件对其色泽、酚类物质含量和抗氧化活性的影响,分析超高压处理后蓝莓汁不同贮藏条件货架期的品质变化,以期对超高压处理蓝莓汁的加工和贮藏提供理论和实践依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

兔眼蓝莓,江苏省溧水县,于-20℃冻藏保存备用;PC-3型果胶酶,天津利华酶制剂技术有限公司;儿茶素、DPPH,购自Sigma公司;福林酚试剂,上海荔达生物科技有限公司;AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、NaNO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O等均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 仪器与设备

HR2826型飞利浦打浆机,珠海飞利浦家用电器有限公司;Avanti Centrifuge J-25型冷冻离心机,Beckman公司;UHPF-800Mpa-3L型超高压设备,江苏大学与包头科发机械公司共同研制;UV-1600紫外可见分光光度计,北京瑞利分析仪器公司;DC-P3全自动测色色差计,北京兴光测色仪器公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 蓝莓汁的制备方法 及储藏设计

蓝莓冻果在4℃避光条件下解冻12h,为保证实验样品一致性,所有实验的蓝莓汁一次打浆得到,制得的果浆添加0.35% (m/V)的果胶酶,置于40℃水浴中酶解1.5h,酶解的果浆以6000 r/min,离心10 min,取上清液经4层纱布过滤,滤液分装于特制高压袋中密封包装。

预实验400 MPa/10 min<sup>[6-7]</sup>处理蓝莓汁,检测菌落总数,霉菌和酵母菌,未检出微生物,说明该处理杀菌效果显著。采用此处理条件的蓝莓汁随机分为3组,分别于4℃、25℃、37℃条件下贮藏。

#### 1.3.2 蓝莓汁颜色分析<sup>[8]</sup>

采用L\*、a\*、b\*表色系统以反射模式测定样品,样品颜色由L\* (亮度)、a\* (红色/绿色)和b\* (黄色/蓝色)三坐标空间定义,Chroma=[(a\*)<sup>2</sup>+(b\*)<sup>2</sup>]<sup>1/2</sup>; ΔE=[(L\*-L<sub>0</sub>\*)<sup>2</sup>+(a\*-a<sub>0</sub>\*)<sup>2</sup>+(b\*-b<sub>0</sub>\*)<sup>2</sup>]<sup>1/2</sup>。

#### 1.3.3 总酚含量的测定<sup>[9]</sup>

取1 mL蓝莓汁,加入到25 mL容量瓶中,加入9 mL蒸馏水,再加入1 mL福林酚试剂(10%),混匀后加5 mL浓度为5%的碳酸钠溶液,混匀后室温放置1 h,加蒸馏水定容至25 mL,在765 nm处测定吸光度,结果用没食子酸当量(GAE)表示。没食子酸标准曲线y=0.4894x+0.0125 (R<sup>2</sup>=0.9969),蓝莓汁中总酚含量按照以下公式计算:吸光度值A=0.4894×总酚含量+0.0125。

#### 1.3.4 总黄酮含量的测定<sup>[10]</sup>

向10 mL试管中加入1 mL稀释10倍的蓝莓汁样品、1 mL乙醇和0.3 mL 0.5 mol/L NaNO<sub>2</sub>。5 min后向混合液中加入0.3 mL 0.3 mol/L AlCl<sub>3</sub>,并保持10 min。最后加入2 mL 1 mol/L NaOH和4 mL蒸馏水,在510 nm处测定吸光度,结果用儿茶素等价值(CE)表示。儿茶素标准曲线y=0.0061x-0.0025 (R<sup>2</sup>=0.9982),蓝莓汁中总黄酮含量按照以下公式计算:吸光度值A=0.0061×总黄酮含量-0.0025。

#### 1.3.5 花色苷

花色苷含量测定<sup>[11]</sup>采用pH示差法。取两个10 mL容量瓶,各加入1.0 mL的样品,分别用pH 1.0的缓冲液(0.2 mol/L KCl:0.2 mol/L HCl=25:67 (V/V))和pH 4.5的缓冲液(1 mol/L NaAc:1 mol/L HCl:H<sub>2</sub>O=100:60:90 (V/V/V))定容后混匀,在冰箱中(4℃)静置2 h,分别测定pH 1.0和pH 4.5缓冲液中样品在510 nm和700 nm波长下的吸光度,按式(1)计算蓝莓汁中的花色苷含量(结果以矢车菊-3-葡萄糖苷计):

$$\text{蓝莓汁中花色苷含量 (mg/L)} = \frac{A \times M_w \times D_f \times 1000}{\varepsilon \times l} \quad (1)$$

注:A=(A<sub>510</sub>-A<sub>700</sub>) pH 1.0-(A<sub>510</sub>-A<sub>700</sub>) pH 4.5, D<sub>f</sub>为稀释倍数,ε为矢车菊-3-葡萄糖苷的摩尔消光系数(26900 L/mol·cm),l为比色皿的光程长度(1.0 cm),M<sub>w</sub>为分子量(以矢车菊-3-葡萄糖苷计算,M<sub>w</sub>=449.2 g/mol)。

贮藏过程中未降解的花色苷占原有花色苷总量的比例,称为花色苷残留率,按式(2)计算:

$$\text{花色苷残存率(\%)} = C_t / C_0 \times 100 \quad (2)$$

注:C<sub>0</sub>、C<sub>t</sub>为0和t时刻的花色苷相对含量,mg/L。

采用一级动力学反应方程描述花色苷含量的变化

与贮藏时间之间的关系,按式(3)计算:

$$\ln(C_t / C_0) = -kt \quad (3)$$

注: k 为降解速率常数, week<sup>-1</sup>; t 为贮藏时间, week。

花色苷降解半衰期 (t<sub>1/2</sub>) 按式(4)计算:

$$t_{1/2} = -\ln 0.5 \times k^{-1} \quad (4)$$

温度对反应速率常数会有一定的影响作用,符合阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程:

$$k = k_0 e^{-E_a / RT} \quad (5)$$

注: k<sub>0</sub> 为频率因子; E<sub>a</sub> 为反应活化能 (kJ/mol); R 为气体常数 (8.314 J/mol·K); T 绝对温度 (K)。以 -lnk 对 1/T 作图经线性回归解得直线的斜率为 E<sub>a</sub>/R, 从而求出反应活化能 E<sub>a</sub>。

### 1.3.6 DPPH 自由基清除率<sup>[12]</sup>

将 100 μL 稀释 10 倍的样品加入到 4 mL 6.25×10<sup>-5</sup> mol/L DPPH 乙醇溶液中,反应 30 min 后,于 517 nm 处测定吸光度,用同样体积的乙醇代替样品加入到 DPPH 乙醇溶液中作为对照。DPPH 清除能力按式(6)计算:

$$\text{清除率} / \% = (1 - A_{\text{sample}} / A_{\text{control}}) \times 100 \quad (6)$$

注: A<sub>sample</sub> 为加入样品所测吸光度; A<sub>control</sub> 为加入乙醇所测吸光度。

### 1.3.7 铁还原力<sup>[13]</sup>

取蓝莓汁 0.1 mL,依次加入 2 mL 磷酸缓冲液(pH 7.8, 0.25 mol/L), 2 mL 铁氰化钾溶液 (0.25%), 然后置于 60 °C 水浴中反应 25 min, 再加入 1 mL 三氯乙酸溶液 (9%), 冷却至室温后, 分别移取 1 mL 反应液至两支 10 mL 具塞比色管中, 其中一支用双蒸水定容至 10 mL 做参比, 另一支加入 1.6 mL 三氯化铁溶液 (0.05%), 再用双蒸水定容至 10 mL, 混匀静置 20 min 后, 在 691 nm 处测定吸光度 A, A 值越大说明还原能力越强, 即总抗氧化能力越强。

## 1.4 数据处理

所有试验结果数据采用 SPSS17.0 软件进行统计分析, 实验重复三次, 结果用 x±s 表示, 其中蓝莓汁酚类物质含量与抗氧化能力的关系运用 Pearson 相关性分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 颜色分析

表 1 不同温度储藏期间颜色的变化

Table 1 The changes of color at different storage temperature

时间	贮藏条件/°C	L	a	b	C	ΔE
0 周	4	7.67±0.05 <sup>a</sup>	4.28±0.06 <sup>d</sup>	1.65±0.11 <sup>c</sup>	4.58±0.04 <sup>e</sup>	0 <sup>d</sup>
	25	7.67±0.05 <sup>a</sup>	4.28±0.06 <sup>c</sup>	1.65±0.11 <sup>e</sup>	4.58±0.04 <sup>e</sup>	0 <sup>e</sup>
	37	7.67±0.05 <sup>a</sup>	4.28±0.06 <sup>e</sup>	1.65±0.11 <sup>e</sup>	4.58±0.04 <sup>f</sup>	0 <sup>e</sup>
1 周	4	7.63±0.02 <sup>ab</sup>	4.35±0.05 <sup>cd</sup>	1.75±0.07 <sup>bc</sup>	4.69±0.03 <sup>d</sup>	0.14±0.07 <sup>c</sup>
	25	7.60±0.02 <sup>b</sup>	4.37±0.05 <sup>d</sup>	1.78±0.06 <sup>d</sup>	4.72±0.03 <sup>d</sup>	0.18±0.10 <sup>d</sup>
	37	7.56±0.01 <sup>b</sup>	4.64±0.05 <sup>d</sup>	1.84±0.05 <sup>de</sup>	4.99±0.03 <sup>e</sup>	0.45±0.02 <sup>de</sup>
2 周	4	7.59±0.01 <sup>bc</sup>	4.39±0.04 <sup>bc</sup>	1.79±0.05 <sup>b</sup>	4.74±0.02 <sup>c</sup>	0.20±0.06 <sup>bc</sup>
	25	7.53±0.02 <sup>c</sup>	4.45±0.05 <sup>c</sup>	1.85±0.02 <sup>cd</sup>	4.82±0.04 <sup>c</sup>	0.31±0.09 <sup>c</sup>
	37	7.39±0.02 <sup>c</sup>	4.84±0.06 <sup>c</sup>	2.14±0.12 <sup>cd</sup>	5.30±0.08 <sup>d</sup>	0.81±0.05 <sup>d</sup>
3 周	4	7.55±0.02 <sup>cd</sup>	4.42±0.04 <sup>abc</sup>	1.86±0.03 <sup>b</sup>	4.80±0.03 <sup>b</sup>	0.29±0.08 <sup>ab</sup>
	25	7.47±0.03 <sup>d</sup>	4.54±0.03 <sup>b</sup>	1.90±0.01 <sup>bc</sup>	4.92±0.03 <sup>b</sup>	0.44±0.07 <sup>bc</sup>
	37	6.93±0.05 <sup>d</sup>	5.04±0.04 <sup>b</sup>	2.46±0.04 <sup>c</sup>	5.61±0.02 <sup>c</sup>	1.70±0.65 <sup>c</sup>
4 周	4	7.53±0.02 <sup>d</sup>	4.44±0.04 <sup>ab</sup>	1.90±0.02 <sup>a</sup>	4.83±0.03 <sup>b</sup>	0.34±0.09 <sup>a</sup>
	25	7.41±0.02 <sup>e</sup>	4.59±0.02 <sup>ab</sup>	1.96±0.03 <sup>ab</sup>	4.99±0.01 <sup>a</sup>	0.53±0.07 <sup>ab</sup>
	37	6.23±0.07 <sup>e</sup>	5.16±0.03 <sup>a</sup>	3.08±0.56 <sup>b</sup>	6.02±0.31 <sup>b</sup>	2.24±0.34 <sup>b</sup>
5 周	4	7.51±0.01 <sup>d</sup>	4.50±0.03 <sup>a</sup>	1.93±0.02 <sup>a</sup>	4.90±0.02 <sup>a</sup>	0.40±0.08 <sup>a</sup>
	25	7.38±0.01 <sup>e</sup>	4.62±0.01 <sup>a</sup>	2.01±0.02 <sup>a</sup>	5.04±0.01 <sup>a</sup>	0.58±0.07 <sup>a</sup>
	37	5.57±0.03 <sup>f</sup>	5.24±0.04 <sup>a</sup>	4.46±0.03 <sup>a</sup>	6.88±0.04 <sup>a</sup>	3.64±0.10 <sup>a</sup>

注: 表中小写字母表示的同一贮藏温度不同贮藏时间相互之间有显著差异 (p<0.05)

由表 1 知, 随着贮藏时间延长, 在 4 °C、25 °C、37 °C 贮藏下蓝莓汁的 L\* 值下降, 贮藏 5 周后, 为 7.51±0.01、7.38±0.01、5.57±0.03, 分别下降 2.09%、3.78%、27.38%。在相同的贮藏时间, 贮藏温度越高, L\* 值越低, 即蓝莓汁亮度越暗, 可能是由于在较高的贮藏温度下, 蓝莓汁中还原糖类与氨基化合物经过一系列重排, 脱水, 缩合及聚合反应生成黑褐色物质<sup>[14]</sup>。

在不同的贮藏温度下, 蓝莓汁的 a\* 值、b\* 值、C 值随着贮藏时间延长而上升, 表明在贮藏过程中, 红色度和黄色度加深。4 °C 贮藏条件下相较于 25 °C 和 37 °C, a\* 值、b\* 值变化幅度较小, a\* 值在三个贮藏温度下 5 周后, 为 4.50±0.03、4.62±0.01、5.24±0.04, 分别增加 5.14%、7.94%、22.43%, 在相同的贮藏时间, 温度越高, a\* 值越大, 可能与 Vc 和游离氨基酸反应生成红色素有关<sup>[15-16]</sup>, b\* 值在不同的温度贮藏 5 周后, 为 1.93±0.02、2.01±0.02、4.46±0.03, 分别增加 16.97%、21.82%、170.30%, 在相同的贮藏时间温度越高, b\* 值越大。

色差(ΔE)是蓝莓汁色泽变化的指标之一, 在 4 °C 和 25 °C 贮藏 5 周后 ΔE 的值 0~0.58±0.07 之间, 说明蓝莓汁在这两个温度贮藏 5 周后只产生微小的色泽变化, 色泽稳定性较好。在 37 °C 贮藏 4~5 周后 ΔE 为 2.24±0.34~3.64±0.10, 肉眼已明显感觉到色泽的变化, 即在 37 °C 贮藏 4 周后蓝莓汁色泽已发生巨大变化, 对其感官质量造成影响。

## 2.2 总酚含量

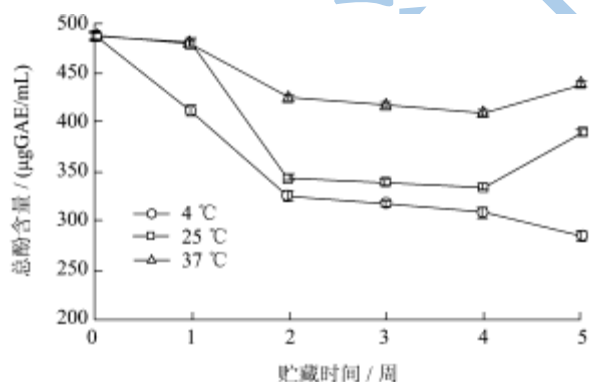


图 1 不同温度贮藏期间总酚含量的变化

Fig.1 The changes of total phenolic content(µg GAE/mL) at different storage temperatures

由图 1 知, 蓝莓汁在 4 °C、25 °C、37 °C 贮藏下 5 周后总酚含量分别减少 41.51%、19.99%、9.78%。在 4 °C 下随着贮藏时间延长总酚含量显著降低 (P<0.05); 在 25 °C 下贮藏 2 周后总酚含量显著降低 (P<0.05), 第 2 周和第 3 周、第 3 周和第 4 周总酚含量无显著差异 (P>0.05), 至第 5 周显著上升 (P<0.05);

在 37 °C 下贮藏 4 周后总酚含量显著降低 (P<0.05), 至第 5 周显著上升 (P<0.05)。总体表明不同贮藏条件总酚含量下降, 因为酚类物质上的羟基易被氧化, 与金属离子反应生成黑色物质, 可能发生酶促褐变和非酶促褐变<sup>[17]</sup>。由于维生素 C 的还原性强于酚类化合物, 维生素 C 氧化分解会先于酚类化合物, 对酚类化合物起到了保护作用。蓝莓汁在 25 °C 和 37 °C 贮藏条件下总酚含量减少量低于在 4 °C 贮藏条件下, 可能是由于在 25 °C 和 37 °C 维生素 C 氧化分解的速度快于 4 °C 下氧化分解速度, 保护了酚类化合物氧化分解。25 °C 和 37 °C 下总酚含量至第 5 周呈显著上升, 可能是由于蓝莓汁在贮藏过程中, 其中某些物质与非特定福林酚试剂反应生成那些减少的物质, 从而明显的提高酚类物质的含量<sup>[14,17]</sup>; 也可能是由于在贮藏后期较高温度下麦拉德反应的加剧, 产生部分还原性产物<sup>[18]</sup>, 造成总酚含量升高。

## 2.3 总黄酮含量

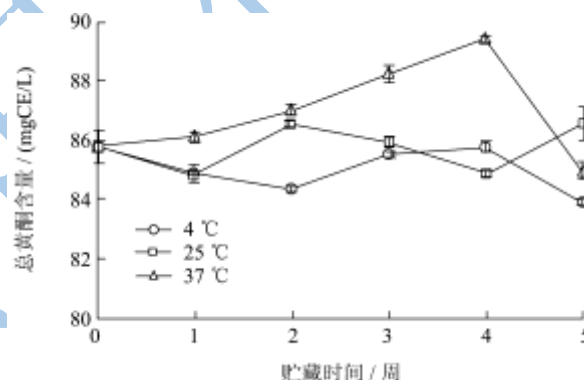


图 2 不同温度贮藏时间总黄酮含量 (mg CE/L) 的变化

Fig.2 The changes of total flavonoid content (mg CE/L) at different storage temperatures

由图 2 知, 在 4 °C、25 °C、37 °C 下贮藏 5 周后蓝莓汁中总黄酮含量分别减少 2.19%、增加 0.91%、减少 0.98%, 在 4 °C 和 25 °C 贮藏条件下蓝莓汁中总黄酮含量变化趋势是先减后增再减, 在 37 °C 下蓝莓汁中总黄酮含量在前 4 周呈上升趋势, 增加 4.22%, 而后呈下降趋势。这可能是由于贮藏初期, 贮藏温度的提高有利于蓝莓汁中总黄酮含量的积累, 但贮藏后期较高的贮藏温度加速了这些活性成分的损失。总体表明, 在 4 °C、25 °C、37 °C 贮藏 5 周后蓝莓汁中总黄酮含量基本稳定, 这与 Garcia-Alonso<sup>[19]</sup>等人的研究结果一致。

## 2.4 花色苷

由图 3 知, 在 4 °C、25 °C、37 °C 下贮藏 5 周后, 花色苷的残存率分别为 76.03%、21.54%、2.32%, 对

应的花色苷含量分别减少 23.97%、78.46%、97.68%，随着贮藏温度的升高花色苷含量显著降低 ( $p < 0.05$ )，可见贮藏温度显著影响着花色苷的含量。

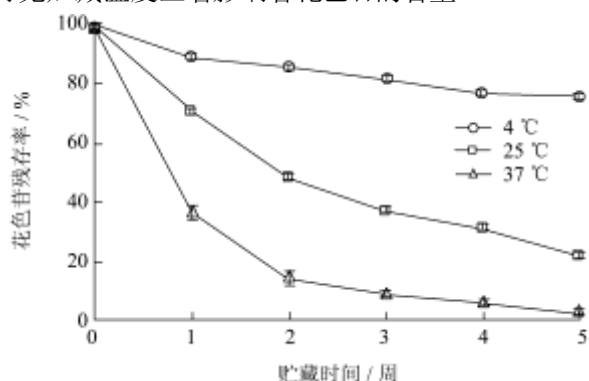


图3 不同温度贮藏期间花色苷残存率 (%)

Fig.3 The changes of anthocyanins residual rate(%) at different storage temperatures

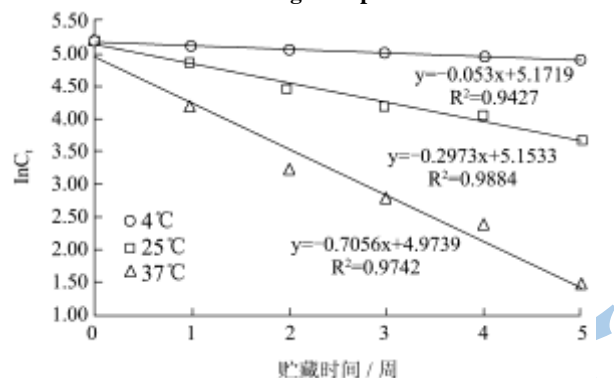


图4 不同温度贮藏期间花色苷降解

Fig.4 Degradation of anthocyanins at different storage temperatures

贮藏过程中花色苷含量显著下降 ( $p < 0.05$ )，在贮藏  $t$  周时的花色苷含量  $C_t$  取对数后再与贮藏时间  $t$  作图，两者关系如图 4 所示。由图 4 知，不同贮藏温度下蓝莓汁花色苷含量的  $\ln C_t$  与贮藏时间  $t$  之间呈现

表3 不同温度贮藏期间 DPPH 自由基清除率的变化和铁还原力的变化

Table 3 Changes in DPPH scavenging capacity and ferric reducing antioxidant power stored at different temperatures

贮藏时间/周	DPPH			铁还原力		
	4 °C	25 °C	37 °C	4 °C	25 °C	37 °C
0	79.62±0.04 <sup>a</sup>	79.62±0.04 <sup>a</sup>	79.62±0.04 <sup>a</sup>	0.58±0.01 <sup>a</sup>	0.58±0.01 <sup>a</sup>	0.58±0.01 <sup>a</sup>
1	77.19±0.09 <sup>b</sup>	74.24±0.06 <sup>c</sup>	76.16±0.06 <sup>b</sup>	0.49±0.01 <sup>b</sup>	0.52±0.00 <sup>b</sup>	0.51±0.01 <sup>b</sup>
2	76.24±0.04 <sup>c</sup>	73.80±0.10 <sup>d</sup>	73.37±0.02 <sup>c</sup>	0.48±0.01 <sup>b</sup>	0.47±0.01 <sup>c</sup>	0.45±0.00 <sup>c</sup>
3	71.68±0.04 <sup>d</sup>	69.41±0.09 <sup>e</sup>	72.24±0.06 <sup>d</sup>	0.47±0.01 <sup>c</sup>	0.42±0.00 <sup>d</sup>	0.41±0.00 <sup>d</sup>
4	68.85±0.04 <sup>f</sup>	75.48±0.06 <sup>b</sup>	66.47±0.03 <sup>f</sup>	0.43±0.01 <sup>d</sup>	0.40±0.01 <sup>e</sup>	0.38±0.00 <sup>f</sup>
5	70.72±0.05 <sup>e</sup>	67.08±0.07 <sup>f</sup>	68.32±0.10 <sup>e</sup>	0.42±0.01 <sup>e</sup>	0.40±0.00 <sup>f</sup>	0.30±0.00 <sup>e</sup>

注：表中大小写字母表示的同一贮藏温度不同贮藏时间相互之间有显著差异 ( $p < 0.05$ )。

由表 3 知，蓝莓汁在不同温度下贮藏 5 周后，铁还原力显著下降 ( $p < 0.05$ )，分别下降 27.59%、31.03%、48.28%，贮藏温度越高，随着贮藏时间的延长蓝莓汁

良好的线性关系，相关系数  $R^2$  分别为 0.9427、0.9884 和 0.9742，可见在贮藏过程中蓝莓汁中花色苷降解符合一级反应动力学模型。

不同贮藏温度贮藏期内花色苷降解速率常数  $k$ ，半衰期  $t_{1/2}$ ，活化能  $E_a$  如表 2 所示。由表 2 知： $k$  值随着贮藏温度的升高而增大，半衰期  $t_{1/2}$  随着贮藏温度的升高而减小，印证在较高的温度条件下导致花色苷降解速率比在较低温度条件下增加更大的比例， $E_a$  为 55.75 kJ/mol。

表 2 不同贮藏温度下蓝莓汁花色苷降解动力学参数

Table 2 Kinetics parameters of anthocyanins degradation in blueberry juice at different storage temperatures

贮藏温度/°C	$k/\text{week}^{-1}$	$T_{1/2}/\text{week}$	$E_a/(\text{kJ}/\text{mol})$
4	0.053(0.9427)	13.08	55.75(0.9995)
25	0.279(0.9884)	2.48	
37	0.705(0.9742)	0.98	

注：表内括号所示为直线相关系数  $R^2$  值

## 2.5 抗氧化能力

不同贮藏条件下蓝莓汁的 DPPH 自由基清除率和铁还原力变化结果见表 3。由表 3 知，4 °C、25 °C、37 °C 蓝莓汁 DPPH 自由基清除率分别降低 11.83%、15.75%、14.19%。在 4 °C 和 37 °C 贮藏条件下，前 4 周蓝莓汁 DPPH 自由基清除率显著下降 ( $p < 0.05$ )，至第 5 周显著上升 ( $p < 0.05$ )；25 °C 下贮藏 3 周蓝莓汁 DPPH 自由基清除率显著下降 ( $p < 0.05$ )，第 4 周显著上升 ( $p < 0.05$ )，至第 5 周显著下降 ( $p < 0.05$ )，DPPH 自由基清除率出现最低值。不同贮藏温度贮藏 4 周后 DPPH 自由基清除率又出现上升的原因可能是由于麦拉德反应产物的抗氧化性，提高了蓝莓汁的 DPPH 自由基清除率。

表3 不同温度贮藏期间 DPPH 自由基清除率的变化和铁还原力的变化

Table 3 Changes in DPPH scavenging capacity and ferric reducing antioxidant power stored at different temperatures

贮藏时间/周	DPPH			铁还原力		
	4 °C	25 °C	37 °C	4 °C	25 °C	37 °C
0	79.62±0.04 <sup>a</sup>	79.62±0.04 <sup>a</sup>	79.62±0.04 <sup>a</sup>	0.58±0.01 <sup>a</sup>	0.58±0.01 <sup>a</sup>	0.58±0.01 <sup>a</sup>
1	77.19±0.09 <sup>b</sup>	74.24±0.06 <sup>c</sup>	76.16±0.06 <sup>b</sup>	0.49±0.01 <sup>b</sup>	0.52±0.00 <sup>b</sup>	0.51±0.01 <sup>b</sup>
2	76.24±0.04 <sup>c</sup>	73.80±0.10 <sup>d</sup>	73.37±0.02 <sup>c</sup>	0.48±0.01 <sup>b</sup>	0.47±0.01 <sup>c</sup>	0.45±0.00 <sup>c</sup>
3	71.68±0.04 <sup>d</sup>	69.41±0.09 <sup>e</sup>	72.24±0.06 <sup>d</sup>	0.47±0.01 <sup>c</sup>	0.42±0.00 <sup>d</sup>	0.41±0.00 <sup>d</sup>
4	68.85±0.04 <sup>f</sup>	75.48±0.06 <sup>b</sup>	66.47±0.03 <sup>f</sup>	0.43±0.01 <sup>d</sup>	0.40±0.01 <sup>e</sup>	0.38±0.00 <sup>f</sup>
5	70.72±0.05 <sup>e</sup>	67.08±0.07 <sup>f</sup>	68.32±0.10 <sup>e</sup>	0.42±0.01 <sup>e</sup>	0.40±0.00 <sup>f</sup>	0.30±0.00 <sup>e</sup>

注：表中大小写字母表示的同一贮藏温度不同贮藏时间相互之间有显著差异 ( $p < 0.05$ )。

的总抗氧化能力越低。

## 2.6 酚类物质与抗氧化指标之间的相关性

表5 蓝莓汁酚类物质和抗氧化指标之间的相关性

Table 5 Linear correlation between total phenol content and different antioxidant effects

酚类物质	抗氧化方法	
	DPPH	铁还原力
4 °C总酚含量	0.861*	0.936**
4 °C黄酮类酚类	0.061	0.445
4 °C花色苷	0.941**	0.987**
25 °C总酚含量	0.477	0.838*
25 °C黄酮类酚类	-0.462	-0.175
25 °C花色苷	0.801	0.988**
37 °C总酚含量	0.825*	0.731
37 °C黄酮类酚类	-0.445	-0.152
37 °C花色苷	0.855*	0.870*

注：\*.显著相关(P<0.05)；\*\*.极显著相关(P<0.01)。

由表5知，酚类物质和不同抗氧化方法之间存在相关性，相关性分析显示4 °C、37 °C贮藏条件下蓝莓汁中总酚含量与DPPH自由基清除率相关性达显著水平，花色苷含量和DPPH自由基清除率分别达极显著、显著水平。一般地，相关性越强，该酚类化合物可能对抗氧化能力贡献越大，由此得出花色苷对DPPH自由基清除率贡献较大，与Komes<sup>[20]</sup>、Ada Brambilla<sup>[21]</sup>等人的研究结果一致。

酚类物质与抗氧化能力Pearson相关性分析显示：4 °C贮藏条件下总酚含量、花色苷含量与铁还原力以及25 °C下花色苷含量与铁还原力亦达极显著相关；25 °C贮藏条件下总酚含量与铁还原力及37 °C下花色苷含量与铁还原力都呈显著相关，相关系数分别为0.838、0.870；此外相关性分析显示4 °C贮藏条件下蓝莓汁中黄酮与抗氧化能力之间无显著相关，而25 °C和37 °C下蓝莓汁中黄酮与抗氧化能力呈负相关，可能是由于在较高的贮藏温度下蓝莓汁中麦拉德反应的褐变产物急剧增加，这些反应产物参与抗氧化反应，因此对分析结果产生一定的干扰。

### 3 结论

随着贮藏时间延长，在4 °C、25 °C、37 °C贮藏条件下总酚含量和抗氧化能力呈显著下降趋势(p<0.05)，总黄酮含量无显著差异，花色苷含量显著下降(p<0.05)，且其降解符合一级反应动力学模型，其反应的活化能E<sub>a</sub>为55.75 kJ/mol；总酚含量、花色苷含量与抗氧化能力都有很高的相关性，总黄酮与抗氧化能力之间无显著相关；不同贮藏温度下a\*值、b\*

值、C值随贮藏时间延长而上升，L\*值下降，贮藏4周后，37 °C下蓝莓汁的ΔE>2，已对其感官质量造成影响。由此可见低温短时贮藏有利于保持蓝莓汁中酚类物质及其抗氧化活性。

### 参考文献

- [1] Nindo C I, Tang J, Powers J R, et al. Viscosity of blueberry and raspberry juices for processing applications [J]. Journal of Food Engineering, 2005, 69(3): 343-350
- [2] Juranic Z, Zizak Z. Biological activities of berries: From antioxidant capacity to anti-cancer effects [J]. Biofactor, 2005, 23: 207-211
- [3] Wilhelmina Kalt, Charles F Forney, Antonio Martin, et al. Antioxidant capacity, Vitamin C, Phenolics, and Anthocyanins after Fresh Storage of Small Fruits [J]. Agric. Food Chem., 1999, 47: 4638-4644
- [4] Rossi M, Giussani E, Morelli R, et al. Effect of fruit blanching on phenolics and radical scavenging activity of highbush blueberry juice [J]. Food Research International, 2003, 36(9): 999-1005
- [5] Butz P, F G A, R L. Influence of ultra high pressure processing on fruit and vegetable products [J]. Journal of Food Engineering, 2003, 56(2): 233-236
- [6] 王寅,陶晓赞,陈健,等.超高压处理对蓝莓汁品质的影响[J].食品工业科技,2013,3(34):49-52  
WANG Yan, TAO Xiao-yun, CHEN Jian, et al. The influence of ultra high pressure treatment on blueberry juice quality [J]. Journal of food science and technology, 2013, 3(34): 49-52
- [7] 梅从笑,方远超.新兴的冷杀菌技术在食品工业中的应用研究[J].江苏食品与发酵,2001,6:31-33  
HAN Cong-xiao, FANG Yuan-chao. Application of cold sterilization in food industry of emerging research [J]. Journal of Food and Fermentation in Jiangsu, 2001, 6: 31-33
- [8] Calvo C. Optical properties, physical characterization and nutrient analysis. In Leo M. L. Nollet (Ed.), Handbook of food analysis (pp. 1-19). 2004, New York: Marcel Dekker
- [9] Singleton V L, Orthofer R, M L R R. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent [M]. San Diego, CA, ETATS-UNIS: Elsevier, 1999
- [10] Peinado J, Lopez De Lerma N, Moreno J, et al. Antioxidant activity of different phenolics fractions isolated in must from Pedro Ximenez grapes at different stages of the off-vine drying process [J]. Food Chemistry, 2009, 114(3): 1050-1055
- [11] Dai J, Gupte A, Gates L, et al. A comprehensive study of

- anthocyanin-containing extracts from selected blackberry cultivars: extraction methods, stability, anticancer properties and mechanisms [J]. *Food and chemical toxicology: an international journal published for the British Industrial Biological Research Association*, 2009, 47(4): 837-47
- [12] Brand Williams, W Cuvelier M E, Berset C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 1995, 28: 25-30
- [13] 时磊.总抗氧化能力、总酚测定方法的优化及在蓝莓葡萄干红酒酿造中的应用研究[D].烟台大学,2010  
SHI Lei. Total antioxidant capacity, total phenol determination method of optimization and its application in blueberries GanGongJiu brewing grape research [D]. YanTai University, 2010
- [14] 迟淼.橙汁在加工贮藏过程中色泽稳定性研究[D].重庆:西南大学,2010  
CHI Miao. Orange juice during processing and storage stability of colour and lustre research [D]. ChongQing: Southwest Qniversity, 2010
- [15] Meda A, Lamien C E, Romito M, et al. Determination of the total phenolic, flavonoid and proline contents in Burkina Fasan honey, as well as their radical scavenging activity [J]. *Food Chemistry*, 2005, 91(3): 571-577
- [16] 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
- ZHAO Guang-yuan, ZONG Wei, YAO Er-min. Cloudy apple juice during storage on the stability of color research [J]. *Journal of Food Science*, 2006, 27 (8): 93-97
- [17] 赵昶灵,李云,陈中坚,等.花色苷的酶降解[J]. *热带亚热带植物学报*, 2011, 19(6): 576-584
- ZHAO Chang-ling, LI Yun, CHEN Zhong-jian, et al. The enzymatic degradation of anthocyanins [J]. *Journal of Tropical and Subtropical Plants*, 2011, 19 (6): 576-584
- [18] Tao Y, Sun D W, Górecki A, et al. Effects of high hydrostatic pressure processing on the physicochemical and sensorial properties of a red wine [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2012, 16: 409-416
- [19] García Alonso F J, Bravo S, Casas J, et al. Changes in Antioxidant Compounds during the Shelf Life of Commercial Tomato Juices in Different Packaging Materials [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2009, 57(15): 6815-6822
- [20] Komes D, Ulrich D, Kovacevic Ganic K, et al. Study of phenolic and volatile composition of white wine during fermentation and a short time of storage [J]. *Vitis*, 2007, 46(2): 77-84
- [21] Ada Brambilla, Roberto Lo Scalzo, Gianni Bertolo, et al. Steam-Blanched Highbush Blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) Juice: Phenolic Profile and Antioxidant Capacity in Relation to Cultivar Selection [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, 56: 2643-2648