

超高压和热杀菌对草莓浊汁及清汁品质的影响^{*}

曹霞敏, 毕秀芳, 李仁杰, 董 鹏, 胡小松, 廖小军

(国家果蔬加工工程技术研究中心, 农业部果蔬加工重点开放实验室,
中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘要: 研究超高压(常温下, 550 MPa, 处理 5 min)、热处理(中心温度 90 ℃, 处理 1 min)及高温短时杀菌(110 ℃, 处理 8.6 s)对草莓浊汁和清汁品质的影响。结果表明: (1) 经超高压处理后, 草莓浊汁的黏度、果胶含量和浊度无显著变化, 悬浮稳定性显著增加; 而热处理和高温短时杀菌处理后, 浊汁的黏度和果胶含量显著减小, 浊度增大, 悬浮稳定性降低, 但高温短时杀菌组好于热处理组; (2) 草莓浊汁和清汁经超高压处理后 Vc 分别损失 11.09% 和 13.59%, 而热烫结合超高压处理后分别损失 7.75% 和 10.73%; 热处理和高温短时杀菌组浊汁和清汁中 Vc 的损失率高于超高压组, 分别为 28.86%~38.89% 和 20.38%~29.02%; (3) 超高压处理对草莓浊汁和清汁的单体花色苷、聚合色度及总酚含量、DPPH 和 FRAP 抗氧化活性没有显著影响; 热处理和高温短时杀菌处理后草莓浊汁中的花色苷总量分别损失了 3.89%~4.63% 和 7.46%~8.02%, 而清汁中分别损失了 5.97%~6.02% 和 8.09%~9.20%; 聚合色度和聚合色度百分比增加, 总酚含量无显著变化, 抗氧化活性显著降低; (4) 超高压处理对草莓浊汁和清汁的亮度 L^* 、红值 a^* 、黄值 b^* 、彩度 C^* 及色调角 h_{ab} 均没有显著影响; 而热处理和高温短时杀菌处理使 L^* 值和 a^* 值均显著减小。

关键词: 超高压; 草莓; 浊汁; 清汁; 品质

中图分类号: O521.9; TS255.3

文献标志码: A

doi: 10.11858/gywlxb.2014.05.019

1 引 言

草莓是一种重要的浆果, 果实色泽鲜红, 柔嫩多汁, 甜酸适口, 可鲜食或速冻保藏, 亦可加工成果汁、果酱、果酒等产品。草莓含有丰富的抗氧化物质, 如花色苷^[1]、多酚^[2]和 Vc^[3]等, 赋予其较强的抗氧化功能。

近年来在世界草莓大会的带动下, 我国草莓产业发展迅猛, 据农业部统计数据显示, 2010 年我国草莓的播种面积为 11.7 万公顷, 产量达 200 万吨。尽管草莓资源丰富, 但当前我国草莓消费仍以原产品、冷冻草莓或脱水草莓等初级加工产品为主, 深加工产品少, 加工能力有限。其主要原因是, 草莓中的热敏性成分在传统热加工过程中易遭到破坏, 造成草莓颜色改变、香气逸散、味道损失和营养破坏; 需要加入色素、稳定剂和防腐剂等食品添加剂, 以保持其颜色和改善口感, 从而使草莓产品的食用价值大大降低。因此, 开发草莓加工新工艺和新技术以及提高其深加工产品的品质尤为重要。

超高压技术(High Hydrostatic Pressure, HHP)是一项重要的食品非热加工技术, 能杀死食品中存

^{*} 收稿日期: 2013-12-20; 修回日期: 2014-03-26

基金项目: 国家科技支撑计划(2012BAD31B05); 国家高技术研究发展计划(SQ2010AA1000692003)

作者简介: 曹霞敏(1986—), 女, 博士研究生, 主要从事果蔬非热加工研究. E-mail: caoxiamin@163.com

通讯作者: 廖小军(1966—), 男, 博士, 教授, 主要从事果蔬加工、非热加工技术研究. E-mail: liaoxjun@hotmail.com

在的致病菌和腐败菌的营养体,保证食品的安全和延长产品的货架期,同时有效避免热杀菌过程中的品质破坏。本研究主要比较超高压和热杀菌对草莓浊汁和清汁品质的影响,为超高压技术在草莓汁产业化应用中提供理论依据和技术支持。

2 材料与方法

2.1 原料与试剂

成熟草莓(童子 1 号),2012 年 1 月 3 日采摘于天翼生物工程有限公司,放入 4 °C 冷库中保藏待用,原料中可溶性固形物含量为 5.2 °Brix,可滴定酸为 0.752%,pH 值为 3.60。

色谱纯甲酸(Honeywell 公司,韩国),色谱纯甲醇、乙腈、抗坏血酸标准品(Sigma-Aldrich 上海贸易有限公司,上海);Folin-Ciocalteu 试剂(北京拜尔迪生物公司);花青素标准品,由草莓原料纯化制备而得;其它试剂均为分析纯(北京化学试剂公司)。

2.2 仪器与设备

JYL-610 九阳料理机,九阳股份有限公司;TDL-5-A 高速离心机,上海一恒科技有限公司;TA-AR550 流变仪,美国 TA 仪器公司;UV-762 紫外分光光度计,上海精密科学仪器有限公司;Hunter Lab 全自动色差仪,Hunter 公司;WAY-2S 数字阿贝折射仪,上海精密科学仪器有限公司;Orion 868 pH 计,美国 Thermo Orion 公司;751GPD 自动滴定仪,瑞士万通公司;LC-20AT 高效液相色谱仪,日本岛津公司;反向 ODS-C₁₈ 柱,Venusil ASB-C₁₈ 柱(250×4.6 nm, 5 μm),美国 Agela 公司;Alltech Alltima TM C18,(4.6×250 mm,5 μm),美国 Waters 公司;超高压设备 HHP-650,包头科发新型高技术食品机械有限责任公司,处理釜最大容量为 7 L,以水为传压介质,可进行自动保压计时及卸压操作。

2.3 实验方法

2.3.1 草莓浊汁和清汁加工工艺

草莓汁加工工艺流程:(1) 新鲜草莓在流动水中清洗、去萼,每个切 4 片;(2) 草莓片经蒸汽热烫 1 min 后迅速冷却;(3) 冷却后的草莓片以 4:1 加入蒸馏水进行打浆,增加出汁率;(4) 草莓浆在 4800 r/min 转速下离心 10 min,4 层纱布过滤,得到草莓原汁(pH 值 3.61,5.2 °Brix,TA 含量为 0.748%),500 g 草莓鲜果可得 388 mL 草莓原汁;(5) 草莓原汁加入蔗糖和蒸馏水调配成 10 °Brix 的草莓浊汁,果汁含量为 50%,pH 值 3.6,可滴定酸含量为 0.363%;(6) 草莓原汁加入 50×10⁻⁶ 的果胶酶 pectin smash XXL(诺维信生物有限公司,中国)在 45 °C 水浴中酶解 60 min。(7) 酶解后的草莓汁在 4800 r/min 转速下离心 10 min,4 层纱布过滤,得到草莓清汁(pH 值为 3.60,5.0 °Brix,可滴定酸含量为 0.736%),500 g 草莓可得 400 mL 清汁原汁;(8) 酶解离心得到的草莓汁加入蔗糖和蒸馏水调配成 10 °Brix 的草莓清汁,果汁含量为 50%,pH 值为 3.62,可滴定酸含量 0.358%;(9) 经过调配得到的草莓浊汁和清汁灌装进 EVOH 瓶并手工拧紧;(10) 杀菌。杀菌分为 3 种情况:(1) 超高压杀菌(HHP),经过前期预实验,发现在 550 MPa 压力下处理 5 min 即可杀灭全部微生物,保证果汁安全,因此选用 550 MPa/5 min 为杀菌条件进行品质的评价;(2) 热处理杀菌(Thermal Process, TP),中心温度达到 90 °C 保持 1 min;(3) 高温短时杀菌(High Temperature Short Time, HTST),110 °C/8.6 s,流速 17.4 L/h。

2.3.2 流变特性的测定

使用旋转流变分析仪对草莓清汁和浊汁流变学特性进行测定。实验选用的夹具为锥头式同心圆筒(定子半径(r_d)为 15.00 mm,转子半径(r_z)为 14.00 mm,浸没高度(h)为 42.00 mm,间隙(d)为 5.920 μm)。测定时使样品刚刚没过转子,测定温度 25 °C,采用循环水系统控制。样品测定采用稳态剪切模式,设定剪切速率在 10 min 内由 5 s⁻¹ 指数增加到 500 s⁻¹。

2.3.3 果胶含量的测定

果胶含量的测定参考 Blumenkrantz 等^[4]的方法。(1) 提取:取 5 mL 草莓浊汁加入 100 mL 95% 的乙醇,在沸水浴中加热 30 min,重复 3 次;用滤纸过滤,收集沉淀,置于原三角瓶中,加入 40 mL 蒸馏水,在 50 °C 水浴中加热 30 min,以溶解水溶性果胶,过滤并用少量水洗涤沉淀和滤纸,滤液移入 100 mL 容量瓶中,加水定容至刻度,吸取 1 mL 果胶溶液于 20 mL 刻度试管中,按标曲方法测定。(2) 标准曲线的制备:将 0.15 g 间苯基苯酚用 0.5% 的氢氧化钠溶液定溶至 100 mL,得到 0.15% 的间苯基苯酚溶液;

将 0.38 g 四硼酸钠溶于 80 mL 浓硫酸;于 6 只 20 mL 刻度试管内分别加入 0、20、40、80 和 120 $\mu\text{g/mL}$ 的半乳糖醛酸标准溶液 1 mL,然后加入 6 mL 的 0.0125 mol/L 的浓硫酸-四硼酸钠溶液,立即放入冰水浴中,振荡后于沸水浴中 5 min,然后再放入冰水浴中冷却;加入 0.1 mL 的 0.15% 间苯基苯酚溶液,振荡后,在 5 min 内用分光光度计测定 520 nm 处消光值;空白样品中加入的反应试剂为 0.5% 氢氧化钠溶液;绘制标准曲线。

2.3.4 浊度的测定

样品摇匀后置于比色杯中,使用 Hunter Lab 全自动色差仪,用 D65 光源在 TTRAN 总透射模式下测定浊度,用去离子水校正。

2.3.5 悬浮稳定性的测定

采用张文佳^[5]的方法并略作改动,对草莓浊汁的悬浮稳定性进行测定。首先将 10 mL 草莓汁以 3000 r/min 的转速离心 10 min,取 2 mL 上清液,使用分光光度计测定其在 660 nm 处的吸光值,并采用去离子水作为空白样品。

2.3.6 单体花青素含量的测定

花青素含量的测定参考 Cao 等^[6]的方法。(1) 提取:取 50 mL 果汁,加入 100 mL 0.1% HCl 的无水甲醇溶液,在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下静置提取 4 h,在 12000 r/min 转速下离心 10 min,4 层纱布过滤,得到花青素提取液。(2) HPLC 测定:提取液过 0.45 μm 有机膜待上样。流动相 A 为 5% 甲酸-水、流动相 B 为甲醇;洗脱程序为:0 min 85% 流动相 A+85% 流动相 B、15 min 70% 流动相 A+30% 流动相 B、20 min 70% 流动相 A+30% 流动相 B、30 min 50% 流动相 A+50% 流动相 B、33 min 20% 流动相 A+80% 流动相 B、35 min 85% 流动相 A+15% 流动相 B、40 min 85% 流动相 A+15% 流动相 B,温度 30 $^{\circ}\text{C}$,进样量 20 μL ,流速 1 mL/min。

2.3.7 聚合色素的测定

聚合色素的测定参考 Cao 等^[6]的方法,草莓汁用蒸馏水稀释至 520 nm 的吸光度在 0.5~1.0 之间。将 1 mL 浓度为 0.9 mol/L 的焦亚硫酸钾溶液与 3 mL 稀释后的样品混合均匀,避光保持 30 min 后,测定 700、520 和 420 nm 的吸光值,根据公式计算色密度 ψ_{CD} 、聚合色度 ψ_{PC} 和聚合色度百分比 ψ_{PPC} 。

$$\psi_{\text{CD}} = [(A_{420} - A_{700}) + (A_{512} - A_{700})] \cdot N \quad (1)$$

$$\psi_{\text{PC}} = [(A_{420} - A_{700}) + (A_{512} - A_{700})] \cdot N \quad (2)$$

$$\psi_{\text{PPC}} = (\psi_{\text{PC}} / \psi_{\text{CD}}) \times 100\% \quad (3)$$

式中:A 为吸光值,N 为稀释倍数。

2.3.8 Vc 含量的测定

Vc 含量的测定参考 Tiwari 等^[7]的方法。(1) 提取:取 50 mL 果汁,加入 200 mL 2.5% 偏磷酸溶液,在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下静置提取 2 h,在 12000 r/min 转速下离心 10 min,4 层纱布过滤,得到 Vc 提取液。(2) HPLC 测定:提取液过 0.45 μm 有机膜待上样,流动相为浓度 25 mmol/L 的 KH_2PO_4 (用磷酸调节 pH 值至 3.0),洗脱条件为采用 95% KH_2PO_4 和 5% 乙腈等速洗脱,温度 30 $^{\circ}\text{C}$,进样量 20 μL ,流速 1 mL/min。

2.3.9 总酚含量的测定

参照 Cao 等^[6]的方法,采用 Folin-ciocalteu's 法测定总酚含量,并略作修改。样品测定:Folin-ciocalteu 试剂用蒸馏水按 1:9 (体积比) 稀释,将样品稀释后取 0.8 mL 与 2 mL 稀释的 Folin-ciocalteu 试剂混合后,加入 1.8 mL 7.5% 的 Na_2CO_3 溶液,常温下保持 1 h,用分光光度计测定 765 nm 处的吸光值,总酚含量以每毫升样品中含有相当于微克焦性没食子酸表示。焦性没食子酸标准曲线的制备:配制浓度为 4.55、9.10、18.20、27.30、36.40 和 45.50 $\mu\text{g/mL}$ 的焦性没食子酸溶液,将 0.8 mL 不同浓度的焦性没食子酸与 2 mL Folin-ciocalteu 试剂在常温下反应 1 h,用分光光度计测定 765 nm 处的吸光值,制备标准曲线。

2.3.10 抗氧化活性的测定

(1) DPPH 自由基清除能力

DPPH 溶于有机溶剂,在 517 nm 处有最大吸收。试样与 $\cdot\text{DPPH}$ 发生反应生成黄色物质,在

517 nm处吸光值降低,根据加入试样前、后吸光值的变化计算试样对 $\cdot$ DPPH的清除率^[5]。

DPPH溶液配制:0.1001 g $\cdot$ DPPH用甲醇溶解定容至50 mL。取7 mL定容至250 mL,最终浓度即为0.14 mmol/L。样品测定:4 mL $\cdot$ DPPH溶液中加入100 μ L样品,常温避光条件下放置15 min后,测定其吸光值,以甲醇溶液为对照。

(2) 铁离子还原能力

采用铁离子还原法(FRAP)测定样品的铁还原能力^[5],以每毫升样品相当于微克Vc表示。其基本原理为: Fe^{3+} -三吡啶-三吡嗪(TPTZ)可被试样中还原物质还原为 Fe^{2+} 而呈现蓝色,并于593 nm处有最大吸收值,根据吸光度的大小,计算出试样抗氧化活性的强弱。

样品测定:取100 μ L样品加入到4 mL TPTZ工作液(该工作液由25 mL pH值为3.6的醋酸盐缓冲液、2.5 mL浓度为10 mmol/L的TPTZ溶液以及2.5 mL浓度为20 mmol/L的 FeCl_3 组成)于37 $^{\circ}\text{C}$ 反应10 min后,测定其在593 nm处的吸光值。样品的铁还原能力以每毫升样品相当于微克Vc的铁还原能力表示。

Vc标准曲线:配制含量为17.61、35.23、105.68、140.90和176.13 $\mu\text{g/mL}$ 的Vc溶液,分别取100 μL 与TPTZ工作液在相同条件下反应,制作标准曲线。

2.3.11 颜色的测定

使用Hunter Lab全自动色差仪,样品摇匀后在反射和透射模式下分别测定浊汁和清汁的 L^* (亮度)、 a^* (红值)、 b^* (黄值),根据公式计算色调角 h_{ab} 、彩度 C^* 和总色差 ΔE

$$h_{ab} = \arctan(b^*/a^*) \quad (4)$$

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (5)$$

$$\Delta E = [(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2]^{1/2} \quad (6)$$

2.4 数据统计

所有实验均重复进行3次。图片及表格利用Excel, OriginPro7.5软件进行绘制,不同处理方法间的数据采用多重比较方法,显著水平为0.05,并用标记字母法进行标记。各平均数间凡有一个相同字母的即为差异不显著,凡无相同字母的即为差异显著。

3 结果与分析

3.1 超高压和热杀菌对草莓汁流变特性的影响

3.1.1 流变特性的变化

由图1可知,在所有处理条件下,草莓浊汁的黏度均随剪切速率的增大而减小,呈剪切变稀的趋势,为假塑性流体。比较图1(a)和图1(b)发现,经热烫前处理的草莓汁黏度高于未烫组,这是因为热烫破坏了细胞壁,促进了果肉中果胶等物质的溶出,使黏度增加。

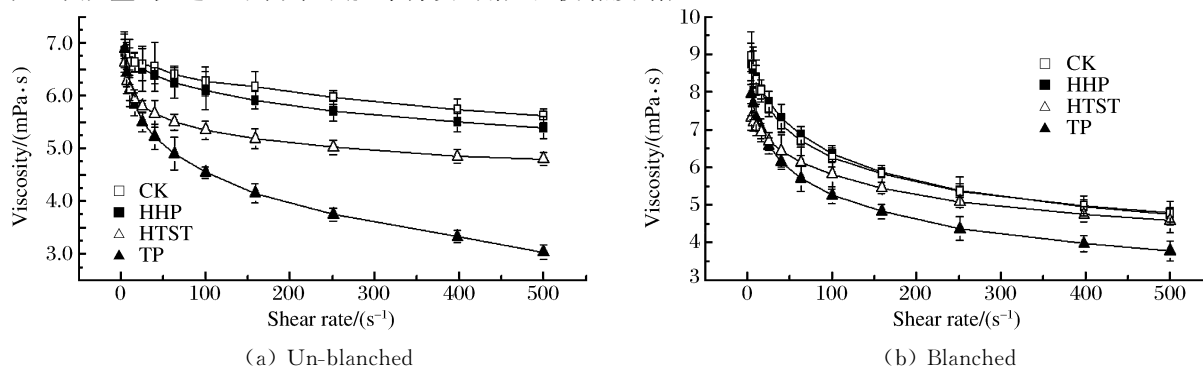


图1 超高压和热杀菌对草莓浊汁流变特性的影响

Fig. 1 Effect of HHP, TP and HTST on viscosity of cloudy strawberry juice

图1(a)显示,未热烫的草莓浊汁经 HHP 处理后,黏度呈增加趋势,而经 TP 和 HTST 处理后,黏度显著减小($P<0.05$)。该结论与前人研究结果一致,Polydera 等^[8]研究发现,经过 HHP 处理(500 MPa/15 min)的橙汁在处理及贮藏过程中,其表观黏度均略高于热处理样品;张文佳^[5]发现,经 HHP 处理(100~600 MPa/5~20 min/室温)后树莓汁的黏度均增加,并认为可能是高压增加了果胶物质从细胞壁向果汁中的溶出和/或高压的压缩作用。TP 和 HTST 处理使草莓浊汁的黏度降低,其原因可能是在高温条件下发生了果胶的 β -消除反应,导致果胶链的断裂降解。

图1(b)显示,热烫后草莓浊汁经 HHP 处理后,黏度无显著变化,该变化趋势与未热烫组不一致。分析其原因为:在未热烫的草莓浊汁中存在 PME 酶活,PME 脱除果胶的甲基,使高甲氧基果胶变成低甲氧基果胶,暴露出来的羟基与 Ca^{2+} 发生交联,增加了体系的黏度;而在经热烫后的草莓中的 PME 已被钝化。另外,热烫后草莓浊汁经 TP 和 HTST 处理后黏度也发生下降。

比较图1中两组热处理的结果可以发现,TP 处理组的黏度均显著低于 HTST 组,这是因为 TP 处理组时间长于 HTST,说明热处理时间的增加不利于果汁黏度的保持。

3.1.2 果胶含量的变化

未烫和热烫处理后草莓浊汁中的半乳糖醛酸果胶含量分别为 30.38 和 44.46 mg/100 mL,与黏度的趋势一致,说明热烫有利于果胶的溶出。由图2可知,经 HHP 处理后,草莓浊汁中的果胶含量无显著变化,而热处理则使果胶显著减少,并且 TP 组比 HTST 组果胶含量略低。这是因为热处理一方面可以促进果胶从细胞壁中溶出,另一方面加快了果胶的降解,在达到 β -消除反应所需温度(85℃)后,果胶的降解量随处理时间的延长而增加。

3.1.3 浊度的变化

由图3可见,经 HHP 处理后,未烫和热烫两种果汁的浊度均未发生显著变化,而 TP 和 HTST 处理均使浊度增大($P<0.05$)。这可解释为热处理使果汁中的果胶、蛋白质等大分子物质发生聚集所致。

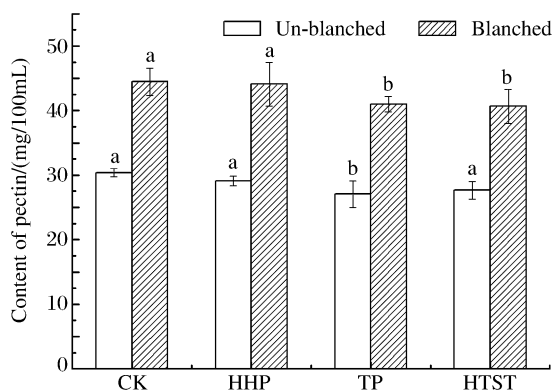


图2 超高压和热杀菌对草莓浊汁中果胶含量的影响

Fig. 2 Effect of HHP, TP and HTST on pectin of cloudy strawberry juice

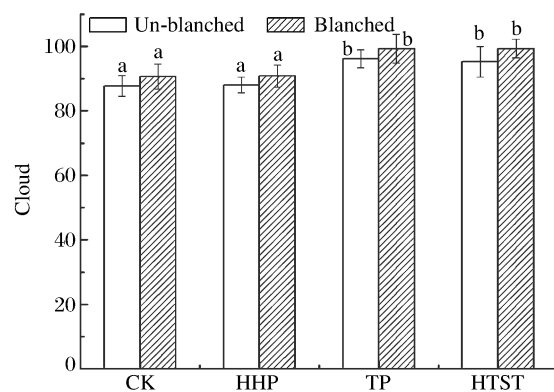


图3 超高压和热杀菌对草莓浊汁浊度的影响

Fig. 3 Effect of HHP, TP and HTST on cloud of cloudy strawberry juice

3.1.4 悬浮稳定性的变化

HHP 对草莓浊汁悬浮稳定性的影响如图4所示。悬浮度是影响消费者对果汁类产品接受度的主要因素,消费者一般不希望果汁出现分层或乳化的状态,即希望果汁有稳定的浑浊度。由于离心过程能够将果汁的浑浊度分为可沉淀部分和保留于原汁中的稳定部分,因此果汁离心后在 660 nm 处的吸光值可用来预测其在贮藏期间的浑浊稳定性。由图4可知,经 HHP 处理后,未烫和热烫两种草莓浊汁的悬浮稳定性均显著增加($P<0.05$)。果汁、果浆及浓缩果汁在贮藏期间保持其悬浮组分的能力主要取决于其中的总果胶物质含量及体系中各组分的状态^[9],高压的作用使果汁体系中的物质均匀分布,果胶与蛋白质等大分子间的非共价键,如盐桥、金属键、分子间作用力等被破坏,分子量变小,说明高压有利于果汁稳定性的提升。有文献报道称 700 MPa 以上的压力或 HHP 与温度的结合处理条件(如 500 MPa/60℃)可获得稳定悬浮度的橙汁产品^[10]。

另外,与 HHP 组相比,TP 和 HTST 热处理组浊汁的悬浮稳定性显著降低,主要是因为果胶、蛋白质等大分子物质的聚集使分子量变大,在离心过程中更易沉淀下来。

3.2 超高压和热杀菌对草莓汁抗氧化物质及活性的影响

3.2.1 Vc 含量的变化

表 1、表 2 分别为超高压和热杀菌对草莓浊汁和清汁抗氧化物质及活性的影响。由表 1 和表 2 可知,未烫和热烫两种草莓浊汁经 HHP 处理后,其 Vc 含量分别损失了 11.09%和 7.75%,清汁中分别损失了 13.59%和 10.73%。一般认为,高压对小分子物质没有影响,本研究中发现的 Vc 降解可能是果汁中的残存氧气所致。HHP 处理对 Vc 含量的影响主要取决于果汁中 Vc 与氧气含量的摩尔分数,降低初始氧含量能够降低 Vc 的降解^[11]。例如,在缓冲溶液中可发现大量 Vc 在绝热升温或升压的过程中,在较低压力(如 100 MPa)时通过需氧途径发生降解。当需氧降解消耗掉溶液中的大部分溶解氧后,处理压力的上升或保压时间的延长对 Vc 的降解便不再有影响^[11]。此外,Taoukis 等^[12]报道称,添加糖类(如 10%的蔗糖)因为能够降低样品中的溶解氧含量,因而能够对 Vc 的降解起到保护作用。Sánchez-Moreno 等^[13]发现,经 400 MPa/40 ℃/1 min HHP 处理后,橙汁中 Vc 损失量小于 9%;经 400 MPa/20 ℃/30 min 的 HHP 处理后,草莓中的 Vc 保存率为 88.68%。

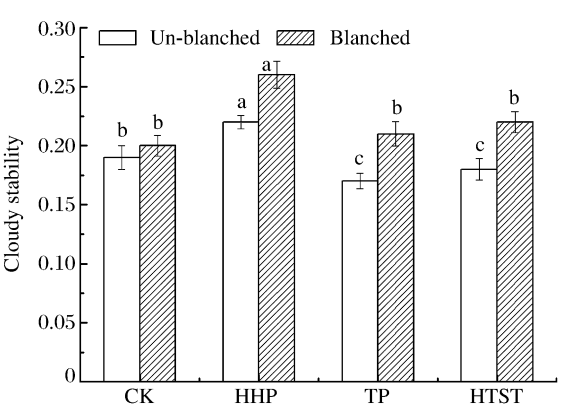


图 4 超高压和热杀菌对草莓浊汁悬浮稳定性的影响
Fig. 4 Effect of HHP,TP and HTST on cloudy stability of cloudy strawberry juice

表 1 超高压和热杀菌对草莓浊汁抗氧化物质及活性的影响

Table 1 Effect of HHP,TP and HTST on antioxidative compounds and antioxidant capacity of cloudy strawberry juice

Processing method	Ascorbic acid /(mg/100 g)	Total phenols	Monomeric anthocyanins/(mg/100 g)			
			Cy-3-glu	Pg-3-glu	Pg-3-rut	Total
CK (Un-blached)	9.91±0.54 ^a	126.26±3.55 ^a	0.98±0.04 ^a	7.57±0.34 ^a	1.17±0.06 ^a	9.72±0.62 ^a
HHP (Un-blached)	8.81±0.39 ^b	127.77±1.07 ^a	0.98±0.05 ^a	7.65±0.41 ^a	1.13±0.03 ^a	9.76±0.43
TP (Un-blached)	7.05±0.24 ^d	127.39±3.25 ^a	0.96±0.03 ^a	7.27±0.31 ^a	1.04±0.05 ^a	9.27±0.31 ^b
HTST (Un-blached)	7.89±0.23 ^c	121.69±1.11 ^a	0.93±0.04 ^a	6.98±0.30 ^b	1.02±0.01 ^a	8.94±0.34 ^b
CK (Blached)	9.03±0.51 ^a	134.33±4.53 ^a	0.93±0.07 ^a	7.23±0.22 ^a	1.09±0.02 ^a	9.25±0.40 ^a
HHP (Blached)	8.13±0.54 ^b	133.48±2.61 ^a	0.94±0.03 ^a	7.25±0.48 ^a	1.10±0.03 ^a	9.29±0.21 ^a
TP (Blached)	6.03±0.39 ^d	130.64±2.47 ^a	0.92±0.05 ^a	7.18±0.17 ^a	1.08±0.04 ^a	8.89±0.18 ^a
HTST (Blached)	6.98±0.38 ^c	126.70±1.94 ^b	0.91±0.03 ^a	7.02±0.29 ^a	1.06±0.03 ^a	8.56±0.25 ^a

Processing method	Antioxidant capacity		Polymeric anthocyanins		
	DPPH	FRAP	ψ_{CD}	ψ_{PC}	$\psi_{PPC}/(\%)$
CK (Un-blached)	72.66±3.28 ^a	35.52±1.62 ^a	1.28±0.02 ^b	0.15±0.04 ^b	11.92±0.40 ^b
HHP (Un-blached)	72.84±2.02 ^a	35.36±2.67 ^a	1.27±0.03 ^b	0.15±0.02 ^b	11.98±0.47 ^b
TP (Un-blached)	67.94±4.13 ^b	33.76±1.09 ^b	1.40±0.01 ^a	0.19±0.01 ^a	13.73±0.59 ^a
HTST (Un-blached)	66.55±5.32 ^b	32.09±0.92 ^b	1.37±0.01 ^a	0.20±0.01 ^a	14.18±0.48 ^a
CK (Blached)	72.77±3.76 ^a	36.99±1.39 ^a	1.36±0.01 ^a	0.16±0.01 ^b	11.91±0.31 ^b
HHP (Blached)	73.38±1.99 ^a	37.13±1.54 ^a	1.36±0.02 ^a	0.16±0.01 ^b	11.94±0.52 ^b
TP (Blached)	65.95±1.19 ^b	33.99±0.97 ^b	1.38±0.01 ^a	0.18±0.01 ^a	13.30±0.39 ^a
HTST (Blached)	64.21±1.06 ^b	33.08±1.21 ^b	1.39±0.02 ^a	0.19±0.02 ^a	14.08±0.44 ^a

Note:(1) Total phenols (Equal to mg gallic acid/100 mL),DPPH (Equal to mg Vc/100 mL),FRAP (Equal to mg Vc/100 mL).
(2) Different letters (a,b,c) in the same column indicate significant differences ($P<0.05$).

表 2 超高压和热杀菌对草莓清汁抗氧化物质及活性的影响

Table 2 Effect of HHP,TP and HTST on antioxidative compounds and antioxidant capacity of clear strawberry juice

Processing method	Ascorbic acid /(mg/100 g)	Total phenols	Monomeric anthocyanins/(mg/100 g)			
			Cy-3-glu	Pg-3-glu	Pg-3-rut	Total
CK (Un-blanchd)	9.20±0.41 ^a	107.46±2.37 ^a	0.92±0.03 ^a	6.52±0.21 ^a	0.82±0.02 ^a	8.26±0.29 ^a
HHP (Un-blanchd)	7.95±0.26 ^b	106.48±2.61 ^a	0.92±0.04 ^a	6.37±0.18 ^a	0.80±0.01 ^a	8.09±0.39 ^a
TP (Un-blanchd)	6.04±0.20 ^d	94.57±2.77 ^b	0.91±0.06 ^a	6.08±0.26 ^b	0.79±0.02 ^a	7.79±0.12 ^b
HTST (Un-blanchd)	6.53±0.36 ^c	88.51±2.82 ^c	0.85±0.02 ^a	5.87±0.22 ^b	0.78±0.02 ^a	7.50±0.19 ^b
CK (Blanchd)	8.95±0.59 ^a	112.59±3.33 ^a	0.87±0.04 ^a	5.89±0.15 ^a	0.79±0.03 ^a	7.54±0.18 ^a
HHP (Blanchd)	7.99±0.61 ^b	113.04±1.16 ^a	0.86±0.03 ^a	5.85±0.26 ^a	0.80±0.02 ^a	7.50±0.33 ^a
TP (Blanchd)	5.47±0.20 ^d	103.55±2.28 ^b	0.78±0.05 ^a	5.73±0.33 ^a	0.78±0.04 ^a	7.09±0.28 ^a
HTST (Blanchd)	6.50±0.28 ^c	101.74±2.11 ^b	0.77±0.05 ^a	5.62±0.28 ^a	0.75±0.05 ^a	6.93±0.23 ^b

Processing method	Antioxidant capacity		Polymeric anthocyanins		
	DPPH	FRAP	φ _{CD}	φ _{PC}	φ _{PPC} /(%)
CK (Un-blanchd)	65.98±3.76 ^a	27.63±1.29 ^a	0.85±0.01 ^b	0.02±0.007 ^a	2.59±0.08 ^b
HHP (Un-blanchd)	65.32±2.75 ^a	26.98±0.53 ^a	0.85±0.01 ^b	0.02±0.006 ^a	2.65±0.09 ^b
TP (Un-blanchd)	60.14±1.19 ^b	24.77±0.88 ^b	0.88±0.09 ^b	0.03±0.005 ^a	2.93±0.09 ^a
HTS (Un-blanchd)	57.51±0.88 ^b	23.98±1.21 ^b	0.93±0.05 ^a	0.03±0.003 ^a	3.01±0.12 ^a
CK (Blanchd)	66.92±2.16 ^a	27.98±0.86 ^a	0.95±0.01 ^a	0.02±0.003 ^a	2.48±0.07 ^b
HHP (Blanchd)	67.58±4.53 ^a	28.05±1.76 ^a	0.95±0.01 ^a	0.02±0.005 ^a	2.57±0.13 ^b
TP (Blanchd)	63.07±1.77 ^a	26.08±1.15 ^b	0.93±0.01 ^a	0.03±0.003 ^a	2.82±0.11 ^a
HTST (Blanchd)	61.57±2.53 ^b	25.89±1.56 ^b	0.90±0.01 ^a	0.03±0.002 ^a	3.03±0.16 ^a

Note:(1) Total phenols (Equal to mg gallic acid/100 mL),DPPH (Equal to mg Vc/100 mL),FRAP (Equal to mg Vc/100 mL).
(2) Different letters (a,b,c) in the same column indicate significant differences (P<0.05).

与 HHP 处理相比,TP 和 HTST 热处理后草莓浊汁和清汁中 Vc 的降解率更大,分别为 28.86%~38.89%和 20.38%~29.02%,说明尽管高压会使部分 Vc 降解,但其保留率显著高于热处理。另外,TP 处理组的 Vc 降解率均高于 HTST 组,这是因为 TP 处理时暴露在氧气中,加快了 Vc 的降解。

3.2.2 花色苷的变化

花色苷是草莓中重要的呈色物质和功能性成分,大部分以单体形式存在,主要有矢车菊素-3-葡萄糖苷(Cy-3-glu)、天竺葵素-3-葡萄糖苷(Pg-3-glu)和天竺葵素-3-芸香苷(Pg-3-rut)等 3 种^[6]。另外,也有研究发现,草莓中天然存在聚合色素 5-carboxypyranopelargonidin 3-glucoside^[14]及单体花色苷与黄酮通过羟基结合形成的聚合体^[15]。

(1) 单体花色苷

HHP 处理对草莓中的 Pg-3-glu、Pg-3-rut、Cy-3-glu 及总量均没有显著影响。这与文献报道相符,即常温下的 HHP 处理对果蔬中的花青素含量只有很小的影响^[16]。Ankit 等^[17]研究发现,在经 400、500 和 600 MPa 超高压处理后的草莓浆中,其花青素含量未发生显著变化。另外,由表 1 发现,HHP 浊汁中花色苷的含量甚至略有增加,这可能是由于高压的均质作用促进了果肉中花色苷的溶出,提高了提取率。已有研究证实,高压能促进葡萄皮中花色苷的提取^[18]。

TP 和 HTST 处理后草莓浊汁中的花色苷总量分别损失了 3.89%~4.63%和 7.46%~8.02%,而清汁中分别损失了 5.97%~6.02%和 8.09%~9.20%。与 Vc 相反,TP 处理组中单体花色苷的损失量均低于 HTST 组,说明温度越高,导入的热量越多,对花色苷的影响越大。

(2) 聚合色素

从表 1、表 2 可以看出,HHP 处理对草莓浊汁和清汁中的色密度 φ_{CD}、聚合色度 φ_{PC} 及其百分比 φ_{PPC} 均没有显著影响;而 TP 和 HTST 处理使 φ_{PC} 和 φ_{PPC} 增加。φ_{PC} 的增加可能是由于温度的作用促进了部

分单体花色苷与果汁中的多酚、蛋白质、果胶等物质发生共价的环加成反应或非共价的氢键结合所致; ϕ_{PPC} 的增大一方面是由于热处理后单体花色苷的降解,另一方面是聚合色素的形成所致。在我们前期研究中发现,70 °C/20 min 的热处理使草莓浆中的聚合色度增加了 12%。另外,由表 1 和表 2 可知,热烫后草莓浊汁和清汁中的聚合色素百分比均高于未热烫组,这也是因为热烫过程中在温度的作用下发生了聚合反应。

3.2.3 多酚的变化

由表 1、表 2 可见,草莓浊汁和清汁中的总酚含量经 HHP、TP 和 HTST 处理后均没有发生显著变化。经 HHP 处理后,测得浊汁中的总酚含量未显著增加,这也是由于高压促进了多酚物质的溶出;与 Vc 及花色苷的变化相反,TP 和 HTST 并未使果汁中的总酚含量降低,这是因为在福林酚方法测定过程中,带有酚羟基的物质(如多酚、蛋白质、氨基酸等)均会在碱性条件下将福林酚试剂(磷钼酸-磷钨酸)还原成深蓝色混合物,通过颜色深浅定量总酚含量。因此,即使多酚物质降解了,若降解产物仍带有酚羟基,则仍可被检测出来^[6]。

3.2.4 抗氧化活性的变化

HHP 处理后草莓浊汁和清汁的 DPPH 自由基清除能力和 FRAP 铁离子还原能力两种抗氧化活性没有显著变化,与总酚含量变化一致;同样,Sánchez-Moreno 等^[19]也发现,400 MPa/25 °C/15 min 的 HHP 处理对番茄浆的·DPPH 清除能力没有影响。许文文等^[20]发现 HHP 处理(600 MPa/4 min)对草莓果肉饮料的 DPPH 和 FRAP 能力没有显著影响。

与总酚含量变化不同的是,TP 和 HTST 处理均使草莓汁中的抗氧化能力显著降低。这与果汁中的抗氧化物质花色苷及 Vc 的降解有关。Ankit 等^[17]研究发现热处理使草莓浆的·DPPH 清除能力下降了 25%。

3.3 超高压和热杀菌对草莓汁颜色的影响

表 3 列出了超高压和热杀菌对草莓浊汁和清汁颜色的影响。

表 3 超高压和热杀菌对草莓浊汁和清汁颜色的影响

Table 3 Effect of HHP, TP and HTST on color of cloudy and clear strawberry juice

Strawberry juice	Processing method	L^*	a^*	b^*	C^*	h_{ab}	ΔE
Cloudy juice	CK (Un-blanchd)	28.94±1.26 ^a	40.32±1.31 ^a	45.48±1.49 ^a	60.77±2.65 ^a	0.85±0.04 ^a	—
	HHP (Un-blanchd)	29.3±0.54 ^a	40.25±1.75 ^a	44.29±1.30 ^a	59.85±1.87 ^a	0.83±0.03 ^a	1.20
	TP (Un-blanchd)	27.64±0.99 ^b	38.02±1.02 ^b	45.71±2.72 ^a	59.46±3.19 ^a	0.88±0.04 ^b	2.65
	HTST (Un-blanchd)	27.59±0.91 ^b	36.56±1.30 ^c	44.92±1.90 ^a	57.92±3.76 ^b	0.89±0.02 ^b	4.03
	CK (Blanchd)	26.48±1.02 ^a	40.11±1.56 ^a	46.98±1.87 ^a	61.77±4.01 ^a	0.86±0.02 ^a	—
	HHP (Blanchd)	27.29±0.88 ^a	40.34±1.68 ^a	45.86±1.56 ^a	61.08±2.59 ^a	0.85±0.04 ^a	1.40
	TP (Blanchd)	24.71±0.81 ^b	38.17±0.78 ^b	45.65±1.36 ^a	59.51±3.42 ^a	0.87±0.03 ^a	2.94
	HTST (Blanchd)	22.85±0.70 ^c	35.21±0.65 ^c	42.61±2.17 ^b	55.92±4.27 ^b	0.87±0.03 ^a	6.89
Clear juice	CK (Un-blanchd)	72.42±2.61 ^a	46.99±1.17 ^a	45.12±1.47 ^a	65.15±3.24 ^a	0.77±0.03 ^a	—
	HHP (Un-blanchd)	72.84±3.02 ^a	45.64±1.61 ^a	45.79±1.83 ^a	64.65±2.91 ^a	0.79±0.02 ^a	1.56
	TP (Un-blanchd)	71.1±1.54 ^a	45.55±1.37 ^a	46.24±1.70 ^a	64.91±1.96 ^a	0.79±0.02 ^a	2.25
	HTST (Un-blanchd)	68.86±3.90 ^b	44.95±1.47 ^b	46.1±1.33 ^a	64.39±3.05 ^a	0.80±0.02 ^b	3.41
	CK (Blanchd)	70.33±2.52 ^a	49.46±1.81 ^a	49.77±2.19 ^a	70.17±2.59 ^a	0.79±0.01 ^a	—
	HHP (Blanchd)	71.20±2.15 ^a	49.31±1.63 ^a	49.21±1.60 ^a	69.66±2.73 ^a	0.78±0.03 ^a	1.04
	TP (Blanchd)	68.78±3.14 ^b	47.12±1.97 ^a	49.18±1.47 ^a	68.11±3.92 ^a	0.81±0.02 ^a	2.86
	HTST (Blanchd)	68.91±3.77 ^b	46.78±1.02 ^b	48.89±1.06 ^a	67.67±2.74 ^b	0.81±0.02 ^a	3.15

由表 3 可知,HHP 处理对草莓浊汁和清汁的亮度 L^* 、红值 a^* 、黄值 b^* 、彩度 C^* 及色调角 h_{ab} 均没有显著影响,说明 HHP 能较好地保持草莓汁的颜色。而经 TP 和 HTST 热处理后,草莓浊汁和清汁的

L^* 值和 a^* 值均减小,且热烫后 HTST 处理减小的程度最大,与花色苷的变化相似。张文佳^[5]认为,当 $\Delta E \geq 2$ 时,样品的色泽变化明显可见;而 $\Delta E < 2$ 时,色泽变化肉眼不可见。HHP 组草莓浊汁和清汁的总色差 ΔE 均低于 2,说明 HHP 对草莓汁的颜色影响小。TP 组和 HTST 组草莓汁的 ΔE 均高于 2,说明颜色变化显著。

4 结 论

(1) 流变特性:经 HHP 处理后,草莓浊汁的黏度、果胶含量、浊度无显著变化,悬浮稳定性显著增加;而 TP 和 HTST 处理后,浊汁的黏度和果胶含量显著减小,浊度增大,悬浮稳定性降低,但 HTST 组好于 TP 组。

(2) 抗氧化物质及活性:草莓浊汁和清汁中的 Vc 经 HHP、TP 和 HTST 处理后均有不同程度的损失,但 HHP 组的损失率不到 TP 和 HTST 组的一半;HHP 处理对草莓浊汁和清汁的单体花色苷、聚合色度及总酚含量、DPPH 和 FRAP 抗氧化活性均没有显著影响;而 TP 和 HTST 处理使草莓汁中的单体花色苷和抗氧化活性显著降低,聚合色度和聚合色度百分比增加,总酚含量无显著变化。

(3) 颜色:HHP 对草莓浊汁和清汁的亮度 L^* 、红值 a^* 、黄值 b^* 、彩度 C^* 及色调角 h_{ab} 均没有显著影响;而 TP 和 HTST 处理使 L^* 值和 a^* 值均显著减小,但 TP 组好于 HTST 组。

References:

- [1] Wrolstad R E, Putnam T P, Varseveld G W. Color quality of frozen strawberries: Effect of anthocyanin, pH, total acidity, and ascorbic acid availability [J]. J Food Science, 1970, 35(5): 448-452.
- [2] Koponen J M, Happonen A M, Mattila P H, et al. Contents of anthocyanins and ellagitannins in selected foods consumed in Finland [J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(4): 1612-1619.
- [3] Lu D L, Li G W, Dong Y, et al. Study on the stability of vitamin C in strawberry juice processing and storage [J]. Food Research and Development, 2004, 25(6): 121-123. (in Chinese)
陆道礼, 李国文, 董英, 等. 草莓汁加工贮藏过程中维生素稳定性的研究 [J]. 食品研究与开发, 2004, 25(6): 121-123.
- [4] Blumenkrantz N, Asboe-Hansen G. New method for quantitative determination of uronic acids [J]. Analytic Biochem, 1973, 54: 484-489.
- [5] Zhang W J. Effect of high hydrostatic pressure on the quality of raspberry juice [D]. Beijing: China Agriculture University, 2010. (in Chinese)
张文佳. 高静压对草莓汁品质影响研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2010.
- [6] Cao X M, Zhang Y, Zhang F S, et al. Effects of high hydrostatic pressure on enzymes, phenolic compounds, anthocyanins, polymeric color and color of strawberry pulps [J]. J Science Food Agric, 2011, 91: 877-885.
- [7] Tiwari B K, O'Donnell C P, Patras A, et al. Effect of ozone processing on anthocyanins and ascorbic acid degradation of strawberry juice [J]. Food Chem, 2009, 113(4): 1119-1126.
- [8] Polydera A C, Stoforos N G, Taoukis P S. Quality degradation kinetics of pasteurised and high pressure processed fresh navel orange juice, nutritional parameters and shelf life [J]. Innova Food Science Emerg Tech, 2005, 6: 1-9.
- [9] Chou T D, Kokini J L. Rheological properties and conformation of tomato paste pectins, citrus and apple pectins [J]. J Food Science, 1987, 52(6): 1658-1664.
- [10] Goodner J K, Braddock R J, Parish M E, et al. Cloud stabilization of orange juice by high pressure processing [J]. J Food Science, 1999, 64(4): 699-700.
- [11] Oey I, Verlinde P, Hendrickx M, et al. Temperature and pressure stability of L-ascorbic acid and/or [6s] 5-methyl-tetrahydrofolic acid, a kinetic study [J]. Europ Food Res Tech, 2006, 219: 161-166.
- [12] Taoukis P S, Panagiotidis P, Stoforos N G, et al. High pressure food science, bioscience and chemistry [C]//The Proceedings of the 35th Joint Meeting of the European High Pressure Research Group and Food Chemistry Group of The Royal Society of Chemistry on High Pressure Food Science. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1998: 506-507.

- [13] Sánchez-Moreno C, Plaza L, Elez-Martínez P, et al. Impact of high-pressure and pulsed electric fields on bioactive compounds and antioxidant activity of orange juice and comparison with traditional thermal processing [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53: 4403-4409.
- [14] Andersen M, Fossen T, Torskangerpoll K, et al. Anthocyanin from strawberry (*Fragaria ananassa*) with the novel aglycone, 5-carboxypyranopelargonidin [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(4): 405-410.
- [15] Fossen T, Rayyan S, Andersen M. Dimeric anthocyanins from strawberry (*fragaria ananassa*) consisting of pelargonidin 3-glucoside covalently linked to four flavan-3-ols [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65: 1421-1428.
- [16] Oey I, Van P I, van Loey A, et al. Does high pressure processing influence nutritional aspects of plant based food systems [J]. *Trends Food Science Tech*, 2008, 19(20): 300-308.
- [17] Patrása A, Bruntona N P, Pieve S D. Impact of high pressure processing on total antioxidant activity, phenolic, ascorbic acid, anthocyanin content and colour of strawberry and blackberry purées [J]. *Innovat Food Science Emerg Tech*, 2009, 10(3): 308-313.
- [18] Corrales M, García A F, Butz P, et al. Extraction of anthocyanins from grape skins assisted by high hydrostatic pressure [J]. *J Food Eng*, 2009, 90(4): 415-421.
- [19] Sánchez-Moreno C, Plaza L, de Ancos B, et al. Impact of high pressure and traditional thermal processing of tomato purée on carotenoids, vitamin C and antioxidant activity [J]. *J Science Food Agric*, 2006, 86: 171-179.
- [20] Xu W W, Cao X M, Hu X S, et al. Effects of high hydrostatic pressure processing on microbial inactivation and quality of strawberry nectar [J]. *Food Science*, 2011, 32(23): 28-34. (in Chinese)
- 许文文, 曹霞敏, 胡小松, 等. 超高压对草莓果肉饮料的杀菌效果与品质影响 [J]. *食品科学*, 2011, 32(23): 28-34.

Effect of High Hydrostatic Pressure and Thermal Sterilization on Quality of Cloudy and Clear Strawberry Juice

CAO Xia-Min, BI Xiu-Fang, LI Ren-Jie, DONG Peng,
HU Xiao-Song, LIAO Xiao-Jun

(National Engineering Research Center for Fruit and Vegetables Processing,
Key Laboratory of Fruit and Vegetable Processing, Ministry of Agriculture,
College of Food Science and Nutritional Engineering,
China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Effects of high hydrostatic pressure (550 MPa/5 min/ambient temperature), thermal process (90 °C/1 min) and high temperature with short time (110 °C/8.6 s) treatment on the quality of cloudy and clear strawberry juice were investigated. The viscosity, pectin, cloud and cloudy stability of cloudy juice showed no significant change after HHP treatment, while those of TP and HTST juice significantly decreased. Ascorbic acid in HHP cloudy and clear juice reduced by 11.09% and 13.59%, and it decreased by 7.75% and 10.73% in juices treated by HHP combined with blanching. The loss rates of ascorbic acid in TP and HTST-treated cloudy and clear juice are higher, which are 28.86%-38.89% and 20.38%-29.02%, respectively. Monomeric and polymeric anthocyanins, total phenols, DPPH and FRAP in HHP cloudy and clear juice well retain. The monomeric anthocyanins and antioxidant activity of juices treated by TP and HTST significantly decrease, while the PC and PPC significantly increase, and total phenols do not change. The color parameters including L^* , a^* , b^* , C^* and h_{ab} exhibit no significant change, and the L^* and a^* values of TP and HTST juices significantly decrease.

Key words: high hydrostatic pressure; strawberry; cloudy juice; clear juice; quality