文章编号:1000-5773(2013)06-0936-06

动态高压微射流对菠萝汁维生素C、总酚含量及其抗氧化性的影响*

李　俶,李　倩,徐金龙,刘成梅,王召君

(南昌大学食品科学与技术国家重点实验室,江西南昌　330047)

摘要:以鲜榨菠萝汁为原料,研究了动态高压微射流(DHPM)对菠萝汁中维生素C、总酚含量及其抗氧化活性的影响。结果显示,经过不同压力DHPM处理后,菠萝汁中维生素C含量显著减少,压力为30 MPa时维生素C损失最多;经DHPM不同压力处理后菠萝汁中总酚含量呈现不同程度的降低,经DHPM 60 MPa处理后,菠萝汁中总酚含量最低,为0.383 mg/mL;经不同压力DHPM处理后的菠萝汁的总抗氧化能力和FRAP抗氧化活性与未经处理的鲜榨菠萝汁相比均下降。

关键词:菠萝汁;动态高压微射流;维生素C;总酚;抗氧化活性

中图分类号:TS255.1;O521.9　　**文献标识码**:A

1　引　言

菠萝又名凤梨,是目前华南外销水果之一,现已成为华南主产区农村经济的一大支柱产业[1]。菠萝营养丰富,抗坏血酸的含量是苹果的5倍,又富含朊酶,能帮助人体转化蛋白质;在菠萝的果肉中,含有丰富的果糖、葡萄糖、氨基酸、有机酸、蛋白质、粗纤维、钙、磷、铁、胡萝卜素、烟酸等多种营养物质[2]。近年来,中国国内市场对菠萝汁的需求量剧增,2003年,全球菠萝果汁的贸易比例增至11.56%,在菠萝的出口加工中,约有2/3的菠萝原料用于菠萝汁加工。果汁饮料是果肉状的液态食品,由于是用苹果、橙子、菠萝、葡萄等多汁的浆果中提取出来的果汁制造而成,因此其内含有较粗的果肉沉淀物,这些沉淀物的存在大大影响了果汁的外观和口感[3]。果汁的均质是果汁生产中不可缺少的一步,使果汁中果肉的体积变小,分散更均匀,增加果汁的粘质和口感。均质处理是果汁产品前处理中非常重要的一环。果汁均质技术可归纳为高剪切均质、高压阀式均质和超声波均质。

动态高压微射流(Dynamic High-Pressure Microfluidization,DHPM)是一种新兴的高压均质技术,该技术建立在高压微射流均质机基础上,集输送、混合、超微粉碎、加压、膨化等多种单元操作于一体,液体物料在振荡中,被分成两股或更多股细流,然后在极小空间进行强烈的垂直撞击或Y型撞击,在撞击的过程中瞬间释放出大部分能量,产生巨大的压力降[4],高压微射流均质机之所以对物料起着良好的超细化处理效果,是因为提供了足够强大的作用力场[5]。这种动态高压均质技术目前在医药、生物、化工和食品等领域应用于乳化均质、湿法超微化、大分子改性、灭菌等工艺中。

李汴生等[6]研究发现,静高压处理鲜榨菠萝汁会降低其维生素C的含量。而Suárez-Jacobo等[7]利用超高压均质处理澄清菠萝汁发现,在100～300 MPa压力范围内,超高压均质处理后的果汁与未处

* **收稿日期**:2012-09-25;**修回日期**:2012-12-09

基金项目:国家重点实验室目标导向项目(SKLF-MB-201004)

作者简介:李　俶(1971—),女,博士,副教授,主要从事天然产物的提取与应用,E-mail:liti@ncu.edu.cn

通讯作者:刘成梅(1963—),男,博士,教授,主要从事食品加工新技术研究,E-mail:food@ncu.edu.cn

理果汁总酚和维生素 C 含量没有显著性的差异;Ferrari 等[8]研究发现,利用 400 MPa 静高压处理石榴汁可以提高其总酚含量;曾庆梅等[9]研究发现,一定范围的静高压处理可以提高梨汁中多酚氧化酶的活性;而刘伟等[10-12]研究发现,DHPM 处理虽然对梨汁多酚氧化酶和蘑菇多酚氧化酶有激活作用,但可以降低木瓜蛋白酶的活性。

国内外关于高压均质对果汁中生物活性物质影响的研究报道已经很多,而目前关于动态高压微射流(DHPM)均质处理对果汁中生物活性物质的影响的研究却很少。本工作对动态高压微射流(DHPM)处理对菠萝果汁中维生素 C、总酚含量及其抗氧化活性的影响进行基础研究,为果汁加工中的均质工序提供一定的参考。

2　材料与方法

2.1　材料与试剂

都乐金菠萝,产地夏威夷,购于江西省南昌市。维生素 C 标准品(>99.9%),中国药品生物制品鉴定所; 没食子酸标准品(>99.9%),上海晶纯实业有限公司; 硫酸亚铁对照品,中国药品生物制品鉴定所; TPTZ(>99%),上海晶纯实业有限公司;福林酚试剂,上海蓝季科技发展有限公司; DPPH (>97%),上海晶纯实业有限公司;无水碳酸钠、乙二胺四乙酸二钠、固蓝盐 B、浓硫酸 、磷酸三钠、钼酸铵、浓盐酸、三氯化铁、醋酸钠等均为分析纯。

2.2　仪器与设备

M-7125 动态高压微射流均质机,美国 Microfluidic 公司;T6 新世纪型紫外-可见分光光度计,北京普析通用仪器有限公司;AR1140 型电子天平,Oahus 公司;数显恒温水浴锅、离心机等。

2.3　方法

2.3.1　样品的制备

将菠萝鲜果去皮打浆、抽滤、去除果渣,取清液 3 000 r/min 离心 20 min 后,于 4 ℃冷藏备用。果汁通常的均质压力为 10 ～30 MPa,但对于纤维较多的果肉,压力通常高达 50 MPa,所需的压力因水果种类而异。因动态高压微射流均质机在 10 MPa 处理压力以内不是很稳定,故将离心后的菠萝汁用 M-7125 动态高压微射流均质机分别在 20、30、60 MPa 压力下处理 3 次。收集处理后的样品溶液在4 ℃储存,备用。

2.3.2　不同压力 DHPM 处理后菠萝汁中总酚含量的测定[13]

没食子酸标准曲线的绘制:精密称量 0.200 0 g 没食子酸,用 5 mL 乙醇溶解,定容至 50 mL,分别移取 0.50、1.00、1.50、2.50、5.00 到 50 mL 容量瓶中,用去离子水定容。从上述不同浓度的标准溶液中分别移取 0.10 mL 加入到 50 mL 容量瓶中,再分别加入 30 mL 去离子水,混合;加入 2.5 mL 福林酚试剂,混合;在 5～8 min 内,加入 2 mL 7.5 %的碳酸钠溶液,混合,定容。将上述标准溶液在 20 ℃条件下避光放置 2 h 后,以无水乙醇为空白参比,在 760 nm 波长处测定吸光度。以标准样品质量浓度为横坐标、吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

样品的测定:准确移取 0.10 mL 处理的菠萝汁溶液于 50 mL 容量瓶中,按照上述操作进行,在 760 nm波长处测定吸光度,并根据回归方程计算菠萝汁中总酚的含量(以没食子酸计)。

2.3.3　不同压力 DHPM 处理后菠萝汁中维生素 C 含量的测定

采用分光光度法测定果汁中还原型维生素 C 的含量(GB/T 5009.159－2003)。

抗坏血酸标准曲线的绘制。抗坏血酸标准储备溶液:精密称取 0.200 0 g 抗坏血酸,加 20 mL 乙酸溶液(2 mol/L)溶解后移入 100 mL 棕色容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。抗坏血酸标准使用溶液:用移液管精密吸取 5.0 mL 上述抗坏血酸标准储备溶液于 100 mL 棕色容量瓶中,加 5mL 乙酸溶液(2 mol/L),用水稀释至刻度,混匀。精密吸取 0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.5、2.0 mL 抗坏血酸标准使用溶液,置于 10 mL 比色管中,各加 0.3 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液(0.25 mol/L)、0.5 mL 乙酸溶液(0.5 mol/L)、1.25 mL 固蓝盐 B 溶液(2 g/L),加水稀释至刻度,混匀。室温下放置 20 min 后,以零

938 高 压 物 理 学 报 第 27 卷

管为参比，于波长 420 nm 处测量吸光度，以标准各点吸光度绘制标准曲线。

样品的测定：将处理后的菠萝汁样品稀释 10 倍，取稀释后的样液于 10 mL 比色管中，按照上述操作进行，在 420 nm 波长处测定吸光度，并按照回归方程计算菠萝汁中维生素 C 的含量（以抗坏血酸计）。

2.3.4 不同压力 DHPM 处理后菠萝汁对铁离子还原能力的测定（FRAP 法）[14]

标准曲线的绘制。准确吸取 2.5 mL 系列浓度为 50、100、200、400、800 μmol/L 的 $FeSO_4$ 溶液，与 2.5 mL 浓度为 10 mmol/L 的 TPTZ 溶液（用 40 mmol/L 盐酸溶液配制）和 25 mL 浓度为 300 mmol/L 醋酸盐缓冲液（pH3.6）混合，升温至 37 ℃，保温 10 min 后，于 593 nm 下读取吸光值。以 $FeSO_4$ 溶液的浓度为横坐标，吸光值为纵坐标，绘制标准曲线。

样品测定。将处理的菠萝汁样品稀释 10 倍，取稀释后的样液 0.2 mL，加入 4.8 mL 的 FRAP 溶液（2.5 mL 浓度为 10 mmol/L 的 TPTZ 溶液和 2.5 mL 浓度为 20 mmol/L 的 $FeCl_3$ 溶液和 25 mL 浓度为 0.3 mol/L 的醋酸缓冲液混合），混匀后在 37 ℃反应 10 min，于 593 nm 处测定吸光度，空白直接用 FRAP 溶液，样品抗氧化活性以达到同样吸光度所需的硫酸亚铁的毫摩尔数表示。

2.3.5 不同压力 DHPM 处理后菠萝汁的总抗氧化能力的测定[15]

标准曲线的绘制：精密称取 0.0500 g 维生素 C 标准品，用水溶解，定容到 50 mL，分别移取 0.50、1.00、1.50、2.50、5.00 mL 到 50 mL 容量瓶中，用去离子水定容。试管中依次加入 1.0 mL H_2SO_4 溶液（3.00 mol/L）、1.0 mL Na_3PO_4 溶液（0.14 mol/L）和 1.0 mL 钼酸铵溶液（0.02 mol/L），加入1.00 mL 标品溶液，再用蒸馏水定容至 5.0 mL，摇匀。加塞于 95 ℃水浴中加热 90 min，以蒸馏水为空白参比，取出冷却后用空白调零，在 695 nm 波长下测量。以维生素 C 溶液的浓度为横坐标，吸光值为纵坐标，绘制标准曲线。

样品的测定：将处理的菠萝汁样品稀释 10 倍，取稀释后的样液 0.1 mL 于 10 mL 的比色管中，按照上述操作进行，在 695 nm 波长处测定吸光度，并按照回归方程计算菠萝汁中维生素 C 的含量（以抗坏血酸计）。

3 结果与分析

3.1 DHPM 不同压力处理对菠萝汁总酚含量的影响

通过没食子酸标准曲线的绘制，得出其线性回归方程为 $y=0.2427x-0.007$，x 为没食子酸含量（mg/mL），y 为吸光度，$R^2=0.9999$。图 1 为 DHPM 不同压力处理对菠萝汁中总酚含量的影响，可以看出，随着处理压力的增加，菠萝汁中总酚含量不断下降。当处理压力为 0、20、30、60 MPa 时，菠萝汁的总酚含量分别是 0.409、0.401、0.387、0.383 mg/mL，由方差分析知，对照组与 20 MPa 处理组相比，总酚含量没有显著性差异，而随着处理压力的增加，对照组与处理组的总酚含量出现显著性差异。Suárez-Jacobo 等[7] 利用超高压处理澄清菠萝汁发现，在 100～300 MPa 范围内，超高压处理后的果汁与未处理的果汁总酚含量没有显著性的差异；而 Ferrari 等[8] 发现，利用 400 MPa 的静高压处理石榴汁可以提高其总酚含量；Patras 等[16] 也有相似的报道，其发现与未处理的草莓汁相比，经 600 MPa 的静高压处理后的草莓汁其总酚含量得到了显著的提高；刘凤霞等[17] 发现，高压脉冲电场处理对大分子物质的定向改性作用，使多酚类物质的分子结构发生可逆或者不可逆的变化，从而导致其理化性质的改变；曾庆梅等[9] 发现，一定范围的高压处理可以提高梨汁中多酚氧化酶的活性；而刘伟等[10-12] 研究发现，DHPM 处理对梨汁多酚氧化酶和蘑菇多酚氧化酶有激活作用。

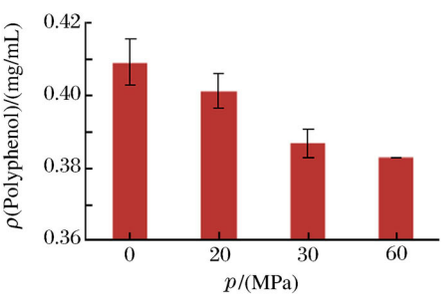


图 1 DHPM 不同压力处理对菠萝汁中总酚含量的影响

Fig. 1 The effect of DHPM treatment on the polyphenol content of pineapple juice

通过文献分析,以上现象的可能原因是:经过 DHPM 处理,提高了菠萝汁中多酚氧化酶的活性,将部分多酚氧化。另外,动态高压微射流处理可能使多酚类物质的分子结构发生变化,进而导致其理化性质发生改变,因此总酚含量减小。

3.2　DHPM 不同压力处理对菠萝汁维生素 C 含量的影响

由抗坏血酸标准曲线的绘制,得出其线性回归方程为 $y=0.007\,4x-0.017\,6$,x 为抗坏血酸含量(μg),y 为吸光度,$R^2=0.998\,8$。图 2 为 DHPM 不同压力处理对菠萝汁中维生素 C 含量的影响,从图中可以看出,菠萝汁经 DHPM 不同压力处理后,其维生素 C 含量整体呈下降的趋势。当处理压力为 0、20、30、60 MPa 时,菠萝汁中维生素 C 的含量分别为 0.301、0.225、0.215 、0.243 mg/mL。由方差分析可知,处理组与对照组相比,其维生素 C 含量存在显著性差异($P<0.05$)。维生素 C 因其分子结构中含连烯二醇的结构,性质极不稳定,温度、湿度、压力、摩擦、微量元素及光和酸等都可对其产生很大影响[6]。Suárez-Jacobo 等[7]用 100～300 MPa 超高压处理澄江菠萝汁发现,处理组与未处理组中维生素 C 的含量并没有显著性变化。李汴生等[6]利用超高压处理鲜榨菠萝汁后发现,超高压处理样品和对照样两者维生素 C 含量有显著性差异($P<0.05$)。

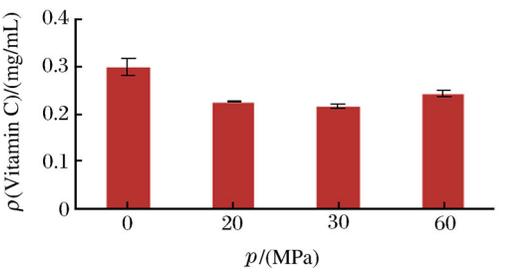


图 2　不同压力 DHPM 处理对菠萝汁维生素 C 含量的影响

Fig. 2　The effect of DHPM treatment on the Vitamin C content of pineapple juice

3.3　DHPM 不同压力处理对菠萝汁铁离子还原能力的影响

通过 $FeSO_4$ 标准曲线的绘制,得出其线性回归方程为 $y=0.001\,8x-0.005\,7$,x 为 $FeSO_4$ 的浓度(μmol/L),y 为吸光度,$R^2=0.998\,3$。图 3 为不同压力 DHPM 处理对菠萝汁铁离子还原能力的影响,从图中可以看出,处理后的菠萝汁对铁离子的还原能力明显减小。处理压力为 0、20、30、60 MPa 时,亚铁离子的浓度分别为 174.83、141.78、140.39、137.06 μmol/L。由 2.1 和 2.2 节中的结果可知,菠萝汁经 DHPM 不同压力处理后其总酚含量和维生素 C 含量都有所减小,说明菠萝汁中植物化学物含量与其抗氧化活性之间有密切的相关性。

3.4　DHPM 不同压力处理对菠萝汁总抗氧化能力的影响

通过维生素 C 标准曲线的绘制,得出其线性回归方程为 $y=8.171\,3x+0.006\,8$,x 为抗坏血酸含量(mg/mL),y 为吸光度,$R^2=0.999\,7$。图 4 为不同压力 DHPM 处理对菠萝汁总抗氧化能力的影响,从图 4 可以看出,菠萝汁经 DHPM 不同压力处理后,其总抗氧化能力减小,也验证了 2.1 节和 2.2 节的结论,DHPM 处理后,菠萝汁中具有抗氧化活性的物质减少,进而其抗氧化能力随之下降。

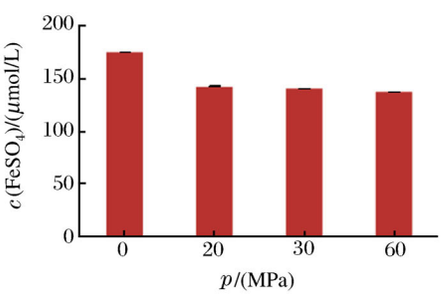


图 3　不同压力 DHPM 处理对菠萝汁对铁离子还原能力的影响

Fig. 3　The effect of DHPM treatment on the ferric reducing/antioxidant power of pineapple juice

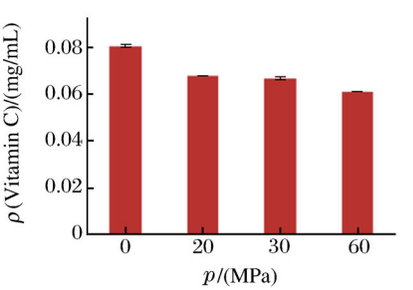


图 4　不同压力 DHPM 处理对菠萝汁总抗氧化能力的影响

Fig. 4　The effect of DHPM treatment on the total antioxidant activity of pineapple juice

4 结 论

(1) 经过不同压力 DHPM 均质后,菠萝汁中总酚和维生素 C 含量均减少,在所有处理压力水平中,经 DHPM 20 MPa 处理的菠萝汁总酚含量损失最低,为 0.401 mg/mL。当处理压力为 30 MPa 时,维生素 C 损失最多。

(2) 不同压力 DHPM 处理后的菠萝汁的总抗氧化能力和 FRAP 抗氧化活性与未经处理的鲜榨菠萝汁相比,都有一定程度的下降。主要是由于 DHPM 处理降低了菠萝汁中维生素 C、多酚等生物活性物质的含量,进而降低了其抗氧化活性。

(3) 经过不同压力 DHPM 处理之后的菠萝汁,其维生素 C 和总酚含量都有所下降,这可能是由于高压均质过程提高了多酚氧化酶的活性,加快了多酚化合物的氧化;也可能是因为高压均质使多酚化合物分子结构发生改变,进而影响了其理化性质;维生素 C 的性质极不稳定,而均质可能使维生素 C 的分子结构发生可逆或者不可逆的变化,而失去了原有的活性。由于菠萝汁中多酚化合物和维生素 C 等生物活性物质的减少,其抗氧化活性也伴随着不同程度的下降。整体来说,DHPM 处理对菠萝汁的品质有一定程度的影响,所以在实际生产运用中,在达到一定均质效果后尽量减少均质的压力,从而降低菠萝汁中生物活性物质的损失。

References:

[1] Dong D C, Li Y P, Liang W H, et al. Developments of pineapple industry in China [J]. Tropical Agricultural Engineering, 2009, 33(4): 13-17. (in Chinese)
董定超, 李玉萍, 梁伟红, 等. 中国菠萝产业发展现状 [J]. 热带农业工程, 2009, 33(4): 13-17.

[2] Cárnara M, Díez C, Torija E. Chemical characterization of pineapple juices and nectars: Principal components analysis [J]. Food Chem, 1995, 54(1): 93-100.

[3] Tang J J. Introduction of the homogenization methods and the relative equipments of milk and fruit nectars [J]. The Magazine Packaging and Food Machinery, 2003, 21(3): 27-29. (in Chinese)
唐静静. 牛奶及果汁的均质及相关设备 [J]. 包装与食品机械, 2003, 21(3): 27-29.

[4] Liu W, Liu J H, Liu C M, et al. Activation and conformational changes of mushroom polyphenoloxidase by high pressure microfluidization treatment [J]. Innovative Food Sci Emerg Technol, 2009, 10(2): 142-147.

[5] Liu W, Li H K, Liu C M, et al. Numerical simulation of microchannel of dynamic high-pressure microfluidization based on fluent [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2012, 26(1): 113-120. (in Chinese)
刘 伟, 李火坤, 刘成梅, 等. 基于 FLUENT 的动态高压微射流内部孔道流场的数值模拟 [J]. 高压物理学报, 2012, 26(1): 113-120.

[6] Li B S, Zhang W, Mei C H. Comparison of effects of ultra-high pressure and heat sterilization on qualities of freshly-squeezed pineapple juice [J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(1): 359-363. (in Chinese)
李汴生, 张 微, 梅灿辉. 超高压和热灭菌对鲜榨菠萝汁品质影响的比较 [J]. 农业工程学报, 2010, 26(1): 359-363.

[7] Suárez-Jacobo A, Rüfer C E, Gervilla R, et al. Influence of ultra-high pressure homogenisation on antioxidant capacity, polyphenol and vitamin content of clear apple juice [J]. Food Chem, 2011, 127(2): 447-454.

[8] Ferrari G, Maresca P, Ciccarone R. The application of high hydrostatic pressure for the stabilization of functional foods: Pomegranate juice [J]. J Food Eng, 2010, 100(2): 245-253.

[9] Zeng Q M, Pan J, Xie H M, et al. Effect of high pressure (HP) treatments on polyphenoloxidase (PPO) activity in pear juices [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2004, 18(12): 144-148. (in Chinese)
曾庆梅, 潘 见, 谢慧明, 等. 超高压处理对多酚氧化酶活性的影响 [J]. 高压物理学报, 2004, 18(2): 144-148.

[10] Liu W, Liu J H, Xie M Y, et al. Characterization and high-pressure microfluidization-induced activation of polyphenoloxidase from Chinese pear (Pyrus pyrifolia Nakai) [J]. J Agric Food Chem, 2009, 57(12): 5376-5380.

[11] Liu W, Liu J H, Liu C M, et al. Activation and conformational changes of mushroom polyphenoloxidase by high pressure microfluidization treatment [J]. Innov Food Sci Emerg, 2009, 10(2): 142-147.

[12] Liu W, Zhong Y J, Liu C M, et al. The effect of dynamic high pressure microfluidization on the activity of papain [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2010, 24(2): 129-135. (in Chinese)
刘　伟,钟业俊,刘成梅,等. 动态高压微射流技术对木瓜蛋白酶活性的影响 [J]. 高压物理学报, 2010, 24(2): 129-135.

[13] Ordonez A A L, Gomez J D, Vattuone M A, et al. Antioxidant activities of *Sechium edule* (Jacq.) Swartz extracts [J]. Food Chem, 2006, 97(2): 452-458.

[14] Benzie I F, Strain J J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": the FRAP assay [J]. Analyt Biochem, 1996, 239(3): 70-76.

[15] Amzad Hossain M, Mizanur Rahman S M. Total phenolics, flavonoids and antioxidant activity of tropical fruit pineapple [J]. Food Res Int, 2011, 44(3): 672-676.

[16] Patras A, Brunton N P, da Pieve S, et al. Impact of high pressure processing on total antioxidant activity, phenolic, ascorbic acid, anthocyanin content and colour of strawberry and blackberry purees [J]. Innov Food Sci Emerg, 2010, 10(3): 308-313.

[17] Liu F X, Sun J X, Li J. Review on novel application of electric fields in food processing [J]. Food and Fermentation Industries, 2010, 136(4): 138-142. (in Chinese)
刘凤霞,孙建霞,李　静. 高压脉冲电场技术在食品加工中的应用研究新进展 [J]. 食品与发酵工业, 2010, 136(4): 138-142.

Effects of Dynamic High-pressure Microfluidization Treatment on Vitamin C, the Total Polyphenol Content and the Antioxidant Activity of Pineapple Juice

LI Ti, LI Qian, XU Jin-Long, LIU Cheng-Mei, WANG Zhao-Yun

(*State Key Laboratory of Food Science and technology, Nanchang University, Nanchang* 330047, *China*)

Abstract: The effect of dynamic high-pressure microfluidization (DHPM) treatment on vitamin C, the total polyphenol content and the antioxidant activity of fresh pineapple juice was studied. Results indicated that the vitamin C content decreased after DHPM treatment. Under the pressure of 30 MPa, the loss of vitamin C was most. The total polyphenol content in fresh pineapple juice showed different degree of reduction after DHPM treatment. Under the pressure of 60 MPa, the total polyphenol content was the lowest, which was about 383.19 mg/L. The antioxidant capacity of pineapple juice decreased after the different DHPM pressure treatment compared to the untreated one by phosphomolybdenum method and ferric reducing/antioxidant power assay.

Key words: pineapple juice; dynamic high-pressure microfluidization (DHPM); Vitamin C; total polyphenol content; antioxidant activity