

蓝靛果汁加工过程中褐变机理及防控技术

Browning mechanism of indigo juice during processing prevention and control technology

马永强^{1,2} 李 丹^{1,2} 杨晨曦^{1,2} 薛清卓^{1,2} 韩春然^{1,2}

MA Yongqiang^{1,2} LI Dan^{1,2} YANG Chenxi^{1,2} XUE Qingzhuo^{1,2} HAN Chunran^{1,2}

(1. 黑龙江省谷物食品与谷物资源重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150028;

2. 哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150028)

(1. Key Laboratory of Cereal Food and Cereal Resources in Heilongjiang Province, Harbin, Heilongjiang 150028, China; 2. School of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin, Heilongjiang 150028, China)

摘要:目的:探究蓝靛果汁在加工过程中的褐变反应机理。方法:测定蓝靛果汁在杀菌过程中褐变度、维生素 C (V_C) 含量、5-羟甲基糠醛(5-HMF)含量的变化,并进行动力学模型拟合;优化蓝靛果汁褐变抑制工艺条件,并测定优化后蓝靛果汁在 4, 25, 37 °C 下贮藏 30 d 过程中微生物、理化、感官指标的变化。结果:褐变度、 V_C 含量、5-HMF 含量变化分别符合联合、一级、零级反应动力学模型。最优褐变抑制工艺条件为葡萄糖氧化酶添加量 0.21%、作用温度 39 °C、作用时间 45 min, 此条件下果汁非酶褐变抑制率为 95.13%。蓝靛果汁在 4 °C 下测试指标变化相对迟缓,贮藏末期,其菌落总数 < 100 CFU/mL, 可溶性固形物、总酚、花色苷、 V_C 、还原糖含量相对较高,分别为 14.15%、262.02 g/100 g、380.50 mg/L、65.37 mg/L、9.62 g/100 g, 感官评分为 82.3 分,具有蓝靛果的果香与果味、颜色均一、质地均匀。结论:试验方法显著抑制了蓝靛果汁在贮藏期间的褐变。

关键词: 蓝靛果汁; 非酶促褐变; 褐变机理; 防控技术

Abstract: Objective: Indigo fruit juice is prone to browning during processing. **Methods:** A kinetic model was fitted by determining the changes in browning degree, vitamin C (V_C) content, and 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) content of indigo fruit juice during the sterilization process. **Results:** The optimal conditions were obtained by single factor and response surface optimization test, and the changes of microbiological, physicochemical and

sensory indexes of the optimized indigo juice were measured during storage at 4, 25 and 37 °C for 30 days. The results showed that the changes in Browning degree, V_C and 5-HMF content were consistent with the joint, first-order and zero-order reaction kinetics models, respectively. The optimal conditions of single factor and response surface optimization were as follows: dosage 0.21%, temperature 39 °C, time 45 min, and inhibition rate of non-enzymatic Browning was 95.13% under these conditions. At 4 °C, the juice test indexes of indigo juice changed relatively slowly. At the end of storage, the total number of colonies was less than 100 CFU/mL, and the contents of soluble solids, total phenols, anthocyanins, V_C and reducing sugars were relatively high. They were 14.15%, 262.02 g/100 g, 380.50 mg/L, 65.37 mg/L and 9.62 g/100 g, respectively, with sensory scores of 82.3 points, with the fruit aroma and fruit taste, uniform color and uniform texture of indigo fruit. **Conclusion:** Through experiments, the browning of indigo juice during storage was significantly inhibited.

Keywords: indigo juice; non-enzymatic browning; browning mechanism; prevention and control technology

蓝靛果(*Lonicera caerulea* L.)属茜草目忍冬科忍冬属,常见名称有山茄子果、羊奶子等,是一种新兴的野生浆果^[1]。果实呈细长椭圆形或圆柱形,颜色为蓝紫色,果皮通常涂有白色涂层,长度约 2~3 cm、宽度约 0.5~1 cm,果实重量约 0.5~2.0 g,可直接食用,略苦涩^[2]。具有较强的耐低温特性,果树能够在-40 °C 下生存而不受损坏,花朵能在-7 °C 下绽放,且不受土壤酸度变化及病虫害的影响,具有较强的适应能力^[3]。蓝靛果中含有丰富的花色苷、黄酮、维生素 C(V_C)和矿物质等,具有较高

基金项目: 黑龙江省应用技术与开发计划项目(编号: GA20B301)

作者简介: 马永强,男,哈尔滨商业大学教授,硕士。

通信作者: 韩春然(1970—),女,哈尔滨商业大学教授,博士。

E-mail: 13704809512@yeah.net

收稿日期: 2023-07-28 **改回日期:** 2023-10-30

的食用价值和药用价值^[4]。其果汁在热杀菌过程中,由于温度较高,多酚氧化酶(polyphenol oxidase, PPO)已达到失活水平,因而主要发生的褐变为非酶促褐变。研究^[4-5]表明,果汁在杀菌过程中发生的非酶促褐变反应主要为美拉德反应和 V_C 氧化分解反应。5-羟甲基糠醛(5-HMF)是美拉德反应和 V_C 氧化分解反应的中间产物,通常用其含量来衡量果汁的非酶促褐变程度。从杀菌过程中两种反应物比较来看,单糖作为美拉德反应的反应物,由于受到多糖分解的影响,其含量变化难以用来判断美拉德反应程度。因此,可将 V_C 含量变化作为衡量 V_C 氧化分解反应程度的标志物。

研究拟分析蓝靛果汁在热杀菌过程中褐变度、V_C 含量和 5-HMF 含量的变化,并基于这些变化确定蓝靛果汁在热杀菌过程中的非酶促褐变反应类型;同时运用动力学模型对褐变度、V_C 含量和 5-HMF 含量在热杀菌过程中的动态变化进行拟合分析,以期为提高蓝靛果产品品质提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

草酸、碳酸氢钠、亚甲蓝:分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;

2,6-二氯酚靛酚:分析纯,上海蓝季科技发展有限公司;

亚铁氰化钾:分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;

硫酸铜、酒石酸钾钠:分析纯,天津市化工三厂有限公司;

葡萄糖氧化酶:食品级,上海鑫泰实业有限公司;

美国惠普公司榨汁机:FL1963 型,温州福菱科技发展有限公司;

紫外可见分光光度计:UV-5200 型,上海元析仪器有限公司;

台式高速离心机:TD5A 型,湖南凯达科学仪器有限公司;

高压蒸汽灭菌器:LDZX-50FBS 型,上海申安医疗器械厂;

无菌工作台:SW-CJ-ECU 型,苏州净化设备有限公司;

精密酸度计:PHS-2F 型,上海雷磁仪电科学仪器有限公司;

高效液相色谱仪:1200 型,美国 Agilent 公司;

电热恒温培养箱:DHP-9082 型,上海百典设备有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 褐变度测定 称取蓝靛果汁,以水为空白,测定

420 nm 处吸光值^[6]。

1.2.2 V_C 含量测定 采用 2,6-二氯酚靛酚滴定法^[7]。

1.2.3 5-HMF 含量测定 参照牛丽影等^[8]的方法并修改。称取 1 mg 5-HMF 标准品,用甲醇定容得 100 mg/L 标准液。分别吸取 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 mL 标准液于 10 mL 容量瓶中定容,即得 1, 2, 3, 4, 5 mg/L 的标准液,用 0.45 μm 微孔滤膜过滤。以浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标,得标准曲线为 $y = 89.042x + 31.112$, $R^2 = 0.9995$ 。取蓝靛果汁用超纯水稀释 100 倍,取 10 mL 蓝靛果汁与甲醇按 $V_{\text{果汁}} : V_{\text{甲醇}} = 1 : 1$ 溶解,6 000 r/min 离心 10 min,用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,得待测样液。HPLC 测定条件:色谱柱为 ODS Lichrospher C₁₈ (150 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相为甲醇—水 ($V_{\text{甲醇}} : V_{\text{水}} = 1 : 9$);柱温 35 ℃;进样量 20 μL;流速 0.8 mL/min。

1.2.4 动力学模型拟合分析 采用零级、一级和联合反应动力学模型对杀菌过程中蓝靛果汁褐变度、V_C 含量及 5-HMF 含量的变化进行拟合分析。

零级反应:

$$C = C_0 + k_0 t, \quad (1)$$

一级反应:

$$C = C_0 \exp(k_1 t), \quad (2)$$

联合反应:

$$C = \frac{k_0}{k_1} - \left(\frac{k_0}{k_1} - C_0 \right) \exp(-k_1 t), \quad (3)$$

式中:

C ——任意时间指标测定值;

C_0 ——该指标的起始值;

t ——时间, min;

k_0 ——零级动力学反应常数;

k_1 ——一级动力学反应常数。

温度对褐变指数的影响符合阿内尼乌斯(Arrhenius)等式:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (4)$$

式中:

k ——平衡常数;

k_0 ——指数系数;

E_a ——活化能, kJ/mol;

R ——气体常数, 8.314 kJ/(mol·K);

T ——绝对温度, K。

两边同时取对数可得:

$$-\ln k = \ln k_0 + \frac{E_a}{RT}. \quad (5)$$

取 353, 363, 373 K 时模型的反应常数 k 值, 以 $-\ln k$ 为纵坐标, $1/T$ 为横坐标, 绘制曲线其斜率即为 E_a/R , 可求得 E_a 值。

1.2.5 非酶促褐变的控制

(1) 单因素试验:在葡萄糖氧化酶添加量为 0.20%, 30 ℃ 水浴 45 min, 并于 80 ℃ 杀菌 10 min 下, 分别考察葡萄糖氧化酶添加量(0.05%, 0.10%, 0.15%, 0.20%, 0.25%)、作用温度(10, 20, 30, 40, 50 ℃)及作用时间(15, 30, 45, 60, 75 min)对蓝靛果汁褐变抑制率的影响。

(2) 响应面试验:利用 Box-Behnken 进行响应面设计, 以褐变抑制率为响应值, 考察葡萄糖氧化酶添加量、作用温度及作用时间对蓝靛果汁褐变抑制效果的影响。

1.2.6 蓝靛果汁贮藏期间品质变化 经优化后蓝靛果汁加工过程为蓝靛果→酶促褐变复合抑制剂→打浆→过滤、离心→降酸→脱涩→过滤→葡萄糖氧化酶→杀菌→罐装。分别测定蓝靛果汁在 4, 25, 37 ℃ 下贮藏 30 d 后微生物指标、理化指标和感官指标的变化。

(1) 微生物指标:参照 GB 4789.2—2022。

(2) 总酸含量:采用 pH 计电位滴定法。

(3) 总酚含量:参照李雨浩等^[9]的方法。

(4) 花色苷含量:采用 pH 示差法^[10]。

(5) 还原糖含量:参照 GB/T 5009.7—2016 中直接滴定法。

(6) L^* 、 a^* 、 b^* :采用色差仪测定, 按式(6)计算总色差(ΔE)。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (6)$$

(7) 感官评定:感官评定小组共 10 人(男女各半), 按表 1 从口感、香气、色泽及组织状态 4 个方面对蓝靛果汁进行感官评价。

1.2.7 数据分析 所有试验均平行 3 次, 以平均值±标准差表示, 使用 SPSS 26.0 软件进行显著性分析, 使用 Design-Expert 13 进行响应面设计, 采用 origin 2021 绘图。

2 结果与分析

2.1 杀菌过程中非酶促褐变机理分析

2.1.1 褐变度、 V_C 含量、5-HMF 含量的变化 由图 1(a)

可知, 随着杀菌温度和时间增加, 蓝靛果汁褐变度逐渐增加。80 ℃ 下加热 50 min, 果汁褐变度从 0.292 增加到 0.502; 90 ℃ 下加热 50 min, 果汁褐变度从 0.292 增加到 0.552; 100 ℃ 下加热 50 min, 果汁褐变度从 0.292 增加到 0.724。结合表 2 可知, 80 ℃ 下的相关系数均 > 0.98, 90 ℃ 下零级和联合反应的相关系数较大, 100 ℃ 下联合反应的相关系数大于零级反应的。整体来看, 联合反应动力学模型能更好地拟合蓝靛果汁在 3 个杀菌温度下的褐变度变化。根据 k 值可知, 温度越高, k 值越大, 褐变反应速率越快, 褐变度越大, 与 Carabasa 等^[11]的研究结果一致。根据 Arrhenius 方程计算得到活化能为 44.17 kJ/mol。

表 1 感官评价标准

Table 1 The standard of sensory evaluation

项目	描述	评分
口感	果味明显, 酸甜合适, 口感丰富, 涩味适度	23~30
(30 分)	果味一般, 略酸或略甜, 口感欠佳, 涩味微弱	15~22
	果味不明显, 酸甜不合适, 口感不协调, 涩味略重	8~14
	无果味, 过酸或过甜, 口感较差, 涩味较重	1~7
香气	果香明显, 无异味, 气味协调	23~30
(30 分)	果香较淡, 略有异味, 气味略差	15~22
	果香寡淡, 有异味, 气味较差	8~14
	无果香, 有明显异味, 气味不协调	1~7
色泽	颜色为紫红色, 光泽度好	16~20
(20 分)	颜色存在偏差, 光泽度较好	11~15
	颜色不均一, 略有光泽	6~10
	颜色暗淡, 光泽度差	1~5
组织状态	质地均匀, 澄清, 底部无沉淀,	16~20
(20 分)	有分层但不明显, 稍浑浊, 底部少量沉淀	11~15
	有分层但明显, 较浑浊, 底部沉淀较多	6~10
	质地不均匀, 浑浊, 底部沉淀多	1~5

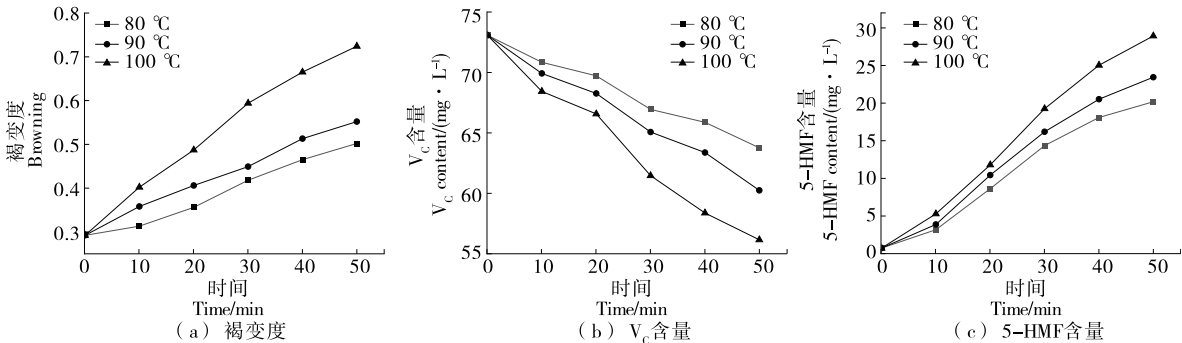


图 1 不同杀菌条件下蓝靛果汁褐变度、 V_C 含量、5-HMF 含量的变化

Figure 1 Changes of browning degree, V_C and 5-HMF content in indigo juice under different sterilization conditions

表 2 不同杀菌条件下蓝靛果汁褐变度、V_C含量、5-HMF 含量的动力学参数

Table 2 The kinetic parameters of browning degree, V_C content and 5-HMF content of *Lonicera edulis* juice under different sterilization conditions

反应级数	温度/℃	褐变度		V _C 含量		5-HMF 含量	
		反应常数	R ²	反应常数	R ²	反应常数	R ²
n=0	80	k ₀ =0.004	0.982	k ₀ =-0.184	0.987	k ₀ =0.422	0.975
	90	k ₀ =0.005	0.994	k ₀ =-0.249	0.992	k ₀ =0.484	0.983
	100	k ₀ =0.009	0.987	k ₀ =-0.343	0.982	k ₀ =0.594	0.991
n=1	80	k ₁ =0.011	0.986	k ₁ =-0.03	0.990	k ₁ =0.034	0.855
	90	k ₁ =0.014	0.961	k ₁ =-0.04	0.992	k ₁ =0.034	0.865
	100	k ₁ =0.020	0.901	k ₁ =-0.05	0.998	k ₁ =0.035	0.885
联合	80	k ₀ =0.002, k ₁ =-0.007	0.981	k ₀ =-0.076, k ₁ =-0.002	0.983	k ₀ =0.492, k ₁ =0.006	0.971
	90	k ₀ =0.007, k ₁ =0.005	0.994	k ₀ =-0.255, k ₁ =-9.053×10 ⁻⁵	0.989	k ₀ =0.569, k ₁ =0.007	0.982
	100	k ₀ =0.015, k ₁ =0.012	0.997	k ₀ =0.118, k ₁ =0.007	0.981	k ₀ =0.646, k ₁ =0.003	0.989

通常认为反应活化能范围为 40~400 kJ/mol,因此,当温度≥80 ℃时,蓝靛果汁易发生非酶促褐变反应。

由图 1(b)可知,随着杀菌时间的增加,蓝靛果汁中 V_C含量呈下降趋势,且杀菌温度越高,V_C含量下降越明显。80 ℃下,果汁中 V_C损失 12.74%;90 ℃下,果汁中 V_C损失 17.56%;100 ℃下,果汁中 V_C损失 23.16%。由表 2 可知,一级反应动力学模型对应的相关系数大于零级和联合反应动力学模型的,说明一级反应动力学模型能更好地拟合蓝靛果汁在 3 个杀菌温度下 V_C含量的变化。相应的反应常数 k 分别为-0.003,-0.004,-0.005,说明温度越高,V_C降解速率越快,与曹少谦等^[12]的研究结果一致。根据 Arrhenius 方程计算得到活化能为 27.96 kJ/mol。当活化能<40 kJ/mol 时,说明反应速率非常大^[13]。因此,当温度≥80 ℃时,蓝靛果汁中的 V_C氧化分解反应很容易发生。

由图 1(c)可知,果汁中 5-HMF 含量随杀菌温度和时间增加逐渐增加,且温度越高增加的速度越快。当杀菌温度为 80 ℃时,5-HMF 增加了 27.03%;当杀菌温度为 90 ℃时,5-HMF 增加了 31.56%;当杀菌温度为 100 ℃时,5-HMF 增加了 39.18%。由表 2 可知,零级反应动力学模型对应的相关系数大于一级和联合反应动力学模型的,说明零级反应动力学模型能更好地拟合蓝靛果汁在 3 个杀菌温度下 5-HMF 含量的变化,与 Marisa 等^[14]的研究结果一致。相应的反应常数 k 分别为 0.422,0.484,0.594,说明温度越高,5-HMF 生成速率越快。根据 Arrhenius 方程计算得到 5-HMF 反应的活化能为 18.66 kJ/mol。

2.1.2 蓝靛果杀菌过程中褐变度与 5-HMF 含量的线性关系 褐变度和 5-HMF 含量是果汁品质的两项重要指标,同时,5-HMF 含量变化反映了果汁在加工过程中非酶褐变的程度。由表 3 可知,蓝靛果汁在 80,90,100 ℃的

杀菌过程中,褐变度与 5-HMF 含量的变化呈良好的线性关系,相关系数分别为 0.987,0.986,0.992,且热处理温度越高,相关系数越接近 1。因此,可以根据 5-HMF 含量的变化情况预测此温度下褐变度的变化。

据报道^[15],303 mg 的 V_C会降解产生 217 mg 的 5-HMF。蓝靛果汁在 80,90,100 ℃下杀菌时,V_C降解产生的 5-HMF 分别为 6.67,9.19,12.12 mg/L,但 5-HMF 实际的生成量分别为 19.46,22.72,28.21 mg/L。因此,V_C降解产生的 5-HMF 与实际产生的 5-HMF 含量分别相差 12.79,13.53,16.09 mg/L,可能是糖在酸催化条件下降解所致。因此,认为蓝靛果汁在杀菌过程中主要发生的是美拉德反应,其次是 V_C氧化分解反应。

2.2 单因素试验

由图 2(a)可知,随着葡萄糖氧化酶添加量的增加,褐变抑制率先逐渐增加后趋于平稳。当葡萄糖氧化酶添加量为 0.20%时,褐变抑制率逐渐趋于平稳,可能是因为蓝靛果汁中溶解的氧和葡萄糖几乎被耗尽,继续添加葡萄糖氧化酶对褐变度的影响不再明显^[16]。考虑成本问题,选择最适的葡萄糖氧化酶添加量为 0.20%。

由图 2(b)可知,随着作用温度的增加,褐变抑制率先增加后降低,当作用温度为 40 ℃时,褐变抑制率最高为 72.28%。当作用温度>40 ℃时,褐变抑制率降低,主要

表 3 蓝靛果杀菌过程中褐变度与 5-HMF 的相关性

Table 3 The correlation between browning degree and 5-HMF of indigo juice during sterilization

温度/℃	回归方程	R ²
80	y=93.88x-25.85	0.987
90	y=114.3x-33.787	0.986
100	y=67.616x-20.486	0.992

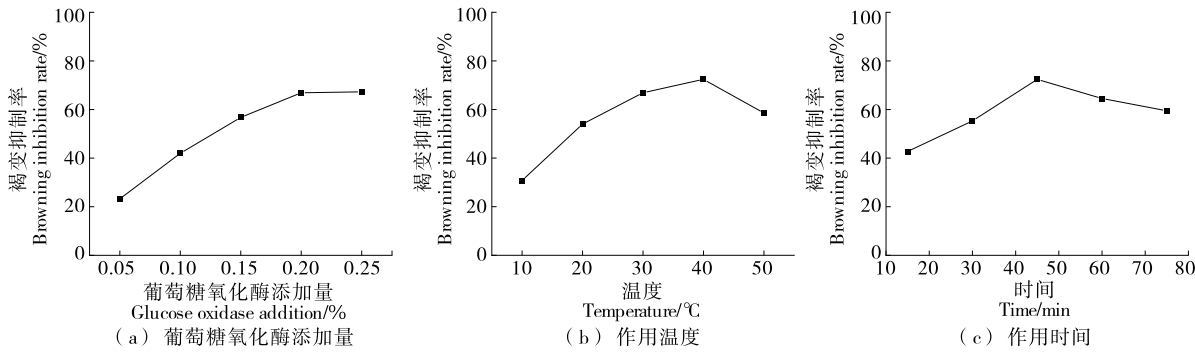


图 2 葡萄糖氧化酶、温度、时间对褐变抑制率的影响

Figure 2 Effect of glucose oxidase, temperature and time on browning inhibition rate

是因为随着作用温度的升高,葡萄糖氧化酶活性逐渐降低^[17]。温度过高或过低均不利于葡萄糖氧化酶发挥抑制褐变的作用,因此选择最适的作用温度为 40 ℃。

由图 2(c)可知,随着作用时间的增加,褐变抑制率先增加后降低,当作用时间为 45 min 时,褐变抑制率最高,为 72.28%。随着作用时间的增加,褐变抑制率反而降低,可能是因为作用 45 min 时,蓝靛果汁中的溶解氧和葡萄糖已被葡萄糖氧化酶充分除去,继续延长作用时间,蓝靛果汁中溶解的氧和葡萄糖含量甚微,且增加了果汁在 40 ℃下作用的时间,导致时间超过 45 min 时褐变度会略微增加^[18],褐变抑制率降低。因此,选择最适的作用时间为 45 min。

2.3 响应面试验

2.3.1 响应面试验设计及结果 以单因素试验为基础,考察葡萄糖氧化酶添加量、作用温度、作用时间 3 个因素及各因素之间的交互作用对蓝靛果汁褐变抑制率的影响,确定葡萄糖氧化酶最佳处理条件。试验因素水平见表 4,试验设计及结果见表 5。

2.3.2 回归模型的建立及显著性分析 采用 Design-Expert 13.0 软件对试验数据进行拟合分析,得到蓝靛果汁褐变抑制率的二次多项回归方程为:

$$Y = 72.26 + 0.793\ 8A - 0.848\ 7B - 0.112\ 5C - 0.215AB - 0.157\ 5AC + 0.442\ 5BC - 2.66A^2 - 3.02B^2 - 2.00C^2$$
 (7)

表 4 褐变抑制试验设计因素水平表

Table 4 Table of design factors for browning inhibition test

水平	A 葡萄糖氧化酶添加量 / %	B 作用温度 / °C	C 作用时间 / min
-1	0.15	35	40
0	0.20	40	45
1	0.25	45	50

表 5 响应面试验设计及结果

Table 5 Response surface design model and results

试验号	A	B	C	褐变抑制率 / %
1	0	-1	-1	92.56
2	-1	1	0	93.04
3	0	1	-1	84.73
4	-1	0	-1	86.47
5	0	0	0	92.74
6	0	0	0	88.58
7	0	1	1	85.97
8	1	0	1	84.86
9	1	0	-1	92.92
10	0	0	0	89.03
11	0	0	0	82.85
12	0	-1	1	88.54
13	0	0	0	90.57
14	-1	0	1	85.23
15	1	1	0	87.91
16	1	-1	0	84.32
17	-1	-1	0	93.15

由表 6 可知,模型 $P < 0.000\ 1$ (极显著),失拟项 $P = 0.133\ 3 > 0.05$ (不显著),方程拟合度和相关性较好,误差较小,模型合理。总决定系数为 0.999 2,精确可信;校正系数为 0.998 2,说明预测值与实际值高度一致,可采用该模型预测未知条件下葡萄糖氧化酶添加量、作用温度及作用时间对果汁非酶褐变抑制率的影响。根据 F 值可知,影响蓝靛果汁褐变抑制率的因素顺序为作用时间 < 葡萄糖氧化酶添加量 < 作用温度。一次项 A、B,交互项 AB、BC,二次项 A^2 、 B^2 和 C^2 均极显著 ($P < 0.01$),一次项 C、交互项 AC 为显著水平 ($P < 0.05$)。

2.3.3 各因素交互作用分析 如图 3 所示,各因素的交互作用均显著,与表 6 结果一致。

表 6 回归模型方差分析[†]

来源	平方和	自由度	平方差	F 值	P 值	显著性
模型	106.57	9	11.84	965.51	<0.000 1	* *
A	5.04	1	5.04	411.00	<0.000 1	* *
B	5.76	1	5.76	469.93	<0.000 1	* *
C	0.10	1	0.10	8.26	0.023 9	*
AB	0.18	1	0.18	15.08	0.006 0	* *
AC	0.10	1	0.10	8.09	0.024 9	*
BC	0.78	1	0.78	63.87	<0.000 1	* *
A ²	29.86	1	29.86	2 434.79	<0.000 1	* *
B ²	38.35	1	38.35	3 127.22	<0.000 1	* *
C ²	16.77	1	16.77	1 367.17	<0.000 1	* *
残差	0.09	7	0.01			
失拟项	0.06	3	0.02	3.41	0.133 3	
纯误差	0.02	4	0.01			
总离差	106.65	16				

[†] “*” 差异极显著 ($P<0.01$); “*” 差异显著 ($P<0.05$); $R^2=0.999\ 2$; $R_{adj}^2=0.998\ 2$ 。

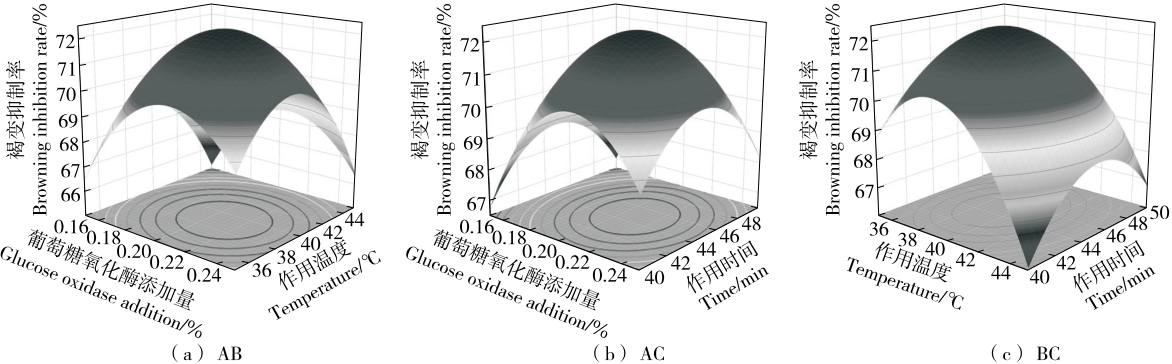


图 3 各因素交互作用的响应面

Figure 3 Response surface of the interaction of each factor

在贮藏期间的品质。

由图 4(b)可知,蓝靛果汁中可溶性固形物含量在贮藏前 5 d 下降较快。此后随着贮藏时间的增加,含量下降较缓慢。4℃下贮藏时可溶性固形物含量变化范围为 14.15%~15.00%;25℃时为 14.06%~15.00%;37℃时为 14.01%~15.00%。直至贮藏终点,蓝靛果汁中可溶性固形物含量为 4℃>25℃>37℃,但均保持在 14.00% 以上的较高水平,表明 3 个温度下贮藏 30 d,果汁中可溶性固形物的稳定性较好,可能是因为杀菌过程中将果汁中与水解有关的酶钝化,使得可溶性固形物的含量波动范围较小^[19]。

由图 4(c)可知,随着贮藏时间的延长,果汁中总酸含量呈上升趋势。贮藏初始,总酸含量为 6.08 g/L,4℃下贮藏至结束时总酸含量为 6.19 g/L,整体变化不明显;25、

2.3.4 工艺验证 根据软件对数据进行响应面结果分析,预测蓝靛果汁最优非酶促褐变抑制工艺条件为葡萄糖氧化酶添加量 0.207 8%、作用温度 39.25℃、作用时间 44.74 min,此条件下预测果汁褐变抑制率为 95.13%。考虑实际可操作性,选取葡萄糖氧化酶添加量为 0.21%、作用温度为 39℃、作用时间为 45 min,该条件下得到的蓝靛果汁褐变抑制率为 95.03% ($n=3$),与理论预测值基本一致,说明所建模型有效可行,可以对蓝靛果汁非酶促褐变抑制剂进行优化、分析和预测。

2.4 蓝靛果汁贮藏期间品质变化

2.4.1 微生物指标变化 蓝靛果汁经杀菌处理后,于 4、25、37℃下贮藏 30 d 过程中,菌落总数均未超过 100 CFU/mL,符合 GB 7101—2022 中微生物限量要求。

2.4.2 理化指标变化 由图 4(a)可知,果汁褐变度随贮藏时间的增加而增加,且贮藏温度越高,褐变度增加越快。4、25℃下贮藏 30 d 时,果汁褐变度分别为 0.216、0.247;37℃下贮藏 20 d 时,果汁褐变度为 0.231,贮藏 30 d 时,果汁褐变度为 0.289,褐变明显,肉眼可见。因此,4℃下贮藏更有利于减少果汁的褐变反应,提高果汁

37℃下贮藏至结束时总酸含量分别为 6.31、6.39 g/L,含量变化主要体现在贮藏后期。整体来看,3 个贮藏条件下总酸含量变化范围较小,说明蓝靛果汁在贮藏过程中总酸处于相对稳定状态。

由图 4(d)可知,随着贮藏时间的延长,蓝靛果汁中总酚含量逐渐下降,且温度越高总酚含量下降越明显。4、25、37℃下贮藏至结束,蓝靛果汁中总酚含量分别由 463.09 g/100 g 降至 262.02、245.35、207.58 g/100 g。3 个贮藏条件下,蓝靛果汁中总酚含量下降均显著,但相对来说 4℃更有利于总酚的保留。总酚含量逐渐降低可能是果汁中溶解的氧在贮藏期间形成了氧自由基,导致酚类物质发生自身氧化,或与蛋白质发生了聚合反应^[20]。

由图 4(e)可知,随着贮藏时间的延长,蓝靛果汁中花色苷含量逐渐减少。贮藏初始,蓝靛果汁中花色苷含量

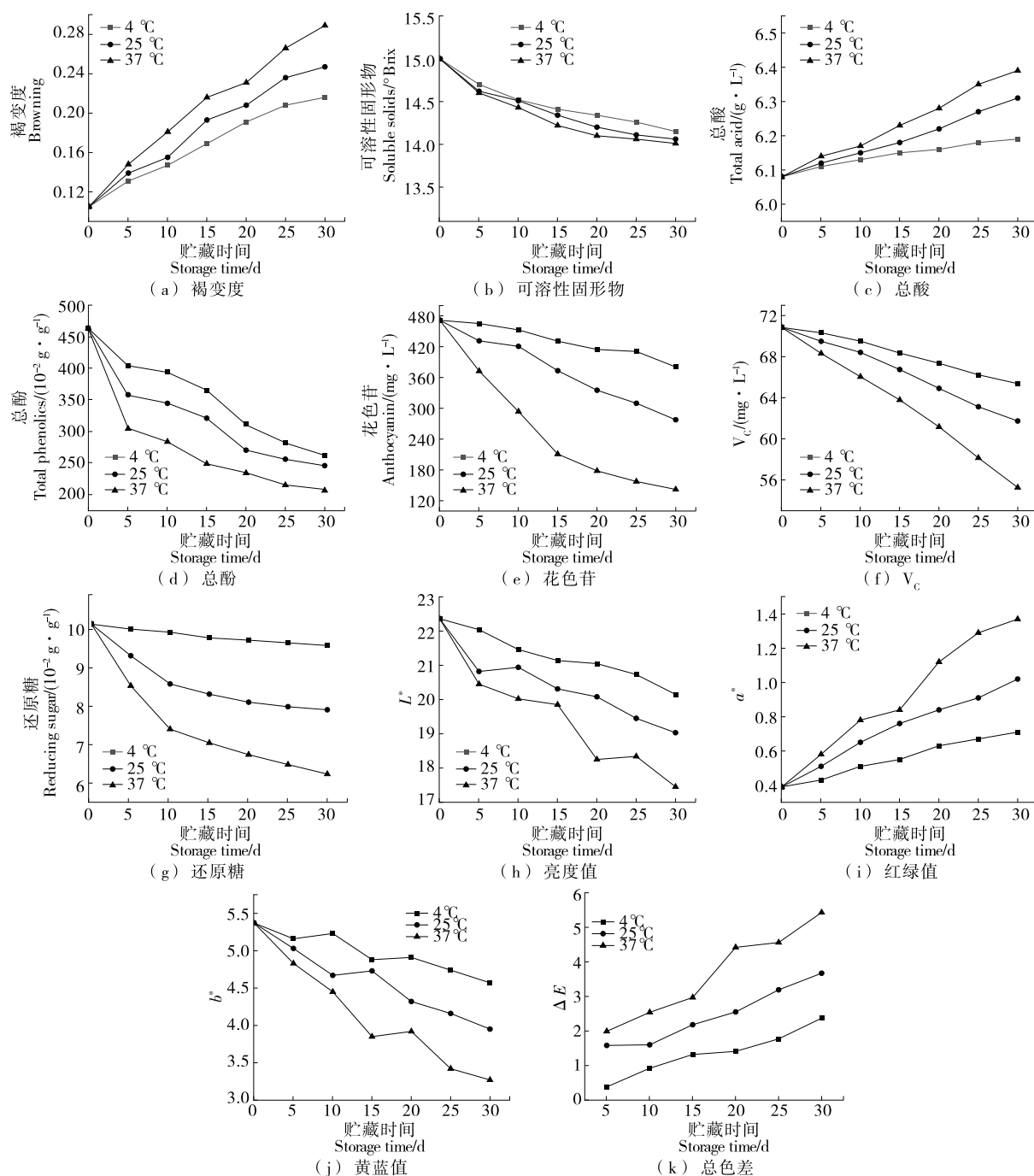


图 4 蓝靛果汁贮藏期间理化指标及色泽的变化

Figure 4 Changes in physicochemical indexes and color of indigo juice during storage

为 471.34 mg/L,贮藏第 30 天,4,25,37 °C 下的花色苷含量分别为 380.50,277.64,142.04 mg/L,均明显降低,且贮藏温度越高,花色苷含量下降越明显,主要是因为花色苷在温度较高的条件下不稳定,易分解所致。整体来看,4 °C 的贮藏条件对于蓝靛果汁中花色苷含量的保留更加有利。

由图 4(f)可知,蓝靛果汁中 V_c 含量随贮藏时间的延

长呈下降趋势。贮藏初始,蓝靛果汁中 V_c 含量为 70.84 mg/L。4 °C 下贮藏 30 d 后,蓝靛果汁中 V_c 含量为 65.37 mg/L,变化不明显;25 °C 下贮藏第 20 天,蓝靛果汁中 V_c 含量为 64.91 mg/L,低于 4 °C 下贮藏 30 d 的,贮藏第 30 天,V_c 含量为 61.73 mg/L;37 °C 下贮藏第 15、30 天,V_c 含量分别为 63.78,55.26 mg/L,说明 37 °C 下贮藏 V_c 含量下降较明显。这主要是因为温度越高,V_c 越容

易发生氧化分解,导致其含量不断减少^[21]。因此,4℃下贮藏更有利于保留蓝靛果汁中的营养成分。

由图4(g)可知,蓝靛果汁中还原糖含量随贮藏时间的延长逐渐减少。贮藏初始,蓝靛果汁中还原糖含量为10.18 g/100 g。4℃下,还原糖含量变化不明显,直至贮藏结束时还原糖含量为9.62 g/100 g;25、37℃下贮藏,前期还原糖下降速度较快,后期下降速度缓慢,直至贮藏结束还原糖含量分别为7.93、6.24 g/100 g。初期还原糖下降速度较快主要是因为发生了美拉德反应^[22],后期还原糖下降速度缓慢可能是因为蓝靛果汁中的蔗糖分解成了葡萄糖和果糖,弥补了美拉德反应过程中损失的还原糖^[23]。

由图4(h)~图4(g)可知,贮藏期间,蓝靛果汁的 L^* 和 b^* 值呈下降趋势,说明果汁在贮藏过程中存在褐变现象使颜色变暗; a^* 值呈上升趋势,说明果汁在贮藏过程中红色色调加深,与Bulut等^[24]的研究结果一致。但Chen等^[25]研究发现,贮藏过程中荔枝的 L^* 、 a^* 、 b^* 值均呈下降趋势。贮藏过程中,蓝靛果汁的 a^* 值呈上升趋势可能是因为蓝靛果中含有高含量的花色苷,花色苷会随果汁体系酸碱度的变化而改变,通常在酸性环境下的颜色更趋近红色^[26],与总酸含量的变化规律相符。

由图4(k)可知, ΔE 随贮藏时间的增加逐渐增大,且温度越高 ΔE 变化越明显。4℃下贮藏第5天,蓝靛果汁的 ΔE 为0.38<0.5,说明此时颜色变化不明显,直至贮藏结束时 ΔE 为2.37,颜色变化明显;25、37℃下贮藏时,果汁颜色在初期就有明显变化,直至贮藏结束时 ΔE 分别为3.67和5.43,此时果汁颜色的变化通过肉眼清晰可见。总体来看,4℃更有利于延缓蓝靛果汁在贮藏过程中颜色的改变。

2.4.3 感官指标 在对蓝靛果汁进行感官评价时认为,感官评分<60分则不被大众接受。由图5可知,蓝靛果汁感官评分随贮藏时间的延长呈下降趋势,且不同温度

之间存在显著差异($P<0.05$)。4℃下直至贮藏结束,蓝靛果汁感官评分仍处于较高得分(82.3分),此时保留着果汁本身特有的果味及果香,且颜色均一、质地均匀;25℃下贮藏30 d时,感官评分为74.3分,此时果汁口感略酸、果香较淡、颜色变暗,但质地均匀、无沉淀,能被大众接受;37℃下贮藏20 d时感官评分为63.0分,此时果汁能被大众接受,贮藏30 d时感官评分为48.7分,此时果汁口感过酸、略有异味、颜色变暗、底部略有沉淀,不被大众接受。因此,4℃下贮藏更有利于保持蓝靛果汁的品质。

3 结论

研究了蓝靛果在杀菌过程中非酶促褐变机理、非酶促褐变的抑制及贮藏品质。结果表明,果汁褐变度的变化符合联合反应动力学模型,反应活化能为44.17 kJ/mol;维生素C含量变化符合一级反应动力学模型,反应活化能为27.96 kJ/mol;5-羟甲基糠醛含量变化符合零级反应动力学模型,反应活化能为18.66 kJ/mol,说明可根据5-羟甲基糠醛含量的变化预测果汁非酶促褐变程度。蓝靛果汁褐变抑制效果的最优处理条件为葡萄糖氧化酶添加量0.21%、作用温度39℃、作用时间45 min,该条件下蓝靛果汁的褐变抑制率为95.03%。4℃下贮藏的果汁品质变化相对迟缓,其活性成分保留率高,且具有蓝靛果的果香与果味、颜色均一、质地均匀。后续将对蓝靛果汁的贮藏进行更深入的研究。

参考文献

- [1] MACLEAN A, SILVA Y, JIAO G, et al. Ultrasound-assisted extraction of anthocyanins from haskap berries (*Lonicera caerulea* L.) using a deep eutectic solvent (DES)[J]. Food Technol Biotech, 2021, 59(1): 56-62.
- [2] LIU X X, LU Y, ZHENG M Y, et al. Polyphenols from blue honeysuckle (*Lonicera caerulea* var. *edulis*) berry inhibit lipid accumulation in adipocytes by suppressing lipogenesis[J]. Journal of Ethnopharmacol, 2021, 279: 114403.
- [3] SENICA M, STAMPAR F, MIKULIC-PETKOVSEK M. Blue honeysuckle (*Lonicera caerulea* L. subs. *edulis*) berry; A rich source of some nutrients and their differences among four different cultivars[J]. Scientia Horticulturae, 2018, 238: 215-221.
- [4] PHAM H T, KITYO P, BUVÉ C, et al. Influence of pH and composition on nonenzymatic browning of shelf-stable orange juice during storage[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(19): 5402-5411.
- [5] 尹子迎, 关军锋, 刘金龙. 浓缩果汁及其发酵酒的研究进展[J]. 食品与机械, 2023, 39(4): 225-231.
- YIN Z Y, GUAN J F, LIU J L. Research progress of concentrated fruit juice and its fermented wine[J]. Food & Machinery, 2023, 39

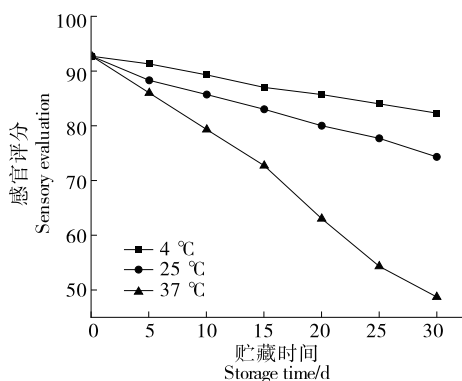


图5 蓝靛果汁贮藏期间感官评分的变化

Figure 5 Changes in sensory scores of indigo juice during storage

- (4): 225-231.
- [6] 王鑫, 魏婧, 马蕊, 等. 蓝莓果汁贮藏中非酶褐变影响因素评价[J]. 食品工业科技, 2019, 40(14): 94-99.
WANG X, WEI J, MA R, et al. Evaluation of the factors affecting nonenzymatic browning in blueberry juice storage[J]. Food Industry Technology, 2019, 40(14): 94-99.
- [7] 孙宇, 张雨涵, 徐皖君, 等. 蓝靛果微波泡沫干燥过程中维生素 C 降解过程模拟[J]. 食品工业科技, 2022, 43(5): 79-86.
SUN Y, ZHANG Y H, XU W J, et al. Evaluation of the factors affecting nonenzymatic browning in blueberry juice storage[J]. Food Industry Technology, 2022, 43(5): 79-86.
- [8] 牛丽影, 胡丽丽, 李大婧, 等. 草莓脯贮藏期间非酶褐变的化学途径分析[J]. 食品科学, 2022, 43(17): 248-254.
NIU L Y, HU L L, LI D J, et al. Analysis of the chemical pathways for non-enzymatic browning during preserved strawberry storage[J]. Food Science, 2022, 43(17): 248-254.
- [9] 李雨浩. 蓝莓复合果汁的研制及贮藏期内品质变化研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2020: 13-18.
LI Y H. Development of blueberry compound juice and quality change during storage period [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2020: 13-18.
- [10] SANDI D, IDOLO I, PETER H, et al. Evaluation of total monomeric anthocyanin, total phenolic content and individual anthocyanins of foam-mat freeze-dried and spray-dried blueberry powder[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2019, 13(2): 1-12.
- [11] CARABASA-GIRIBET M, IBARZ-RIBAS A. Kinetics of colour development in aqueous glucose systems at high temperatures[J]. Journal of Food Engineering, 2000, 44(3): 181-189.
- [12] 曹少谦, 陈伟, 袁勇军, 等. 水蜜桃汁热处理过程中的非酶褐变[J]. 食品科技, 2011, 36(5): 91-94.
CAO S Q, CHEN W, YUAN Y J, et al. Non-enzymatic browning during heat treatment of honey peach juice[J]. Food Technology, 2011, 36(5): 91-94.
- [13] BAŞAK Ö, FERYAL K, HANDE S E. Effect of storage on nonenzymatic browning reactions in carobpekmez[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2010, 45(4): 751-757.
- [14] MARISA R, NAPAPORN C, WALAIORN S. Effect of thermal processing on the quality loss of pineapple juice[J]. Journal of Food Engineering, 2004, 66(2): 259-265.
- [15] 阮卫红. 桃汁加工与贮藏期间非酶褐变及营养品质变化研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2014: 39-47.
YUAN W H. Study on non-enzymatic browning and nutritional quality changes during peach juice processing and storage [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2014: 39-47.
- [16] 许培振, 罗昱, 林梓, 等. 响应面优化葡萄糖氧化酶抑制刺梨果汁褐变工艺[J]. 食品科学, 2016, 37(24): 55-60.
XU P Z, LUO Y, LIN Z, et al. Response surface optimization of glucose oxidase inhibition of Roxxburgh juice browning process [J]. Food Science, 2016, 37(24): 55-60.
- [17] WU S J. Glutathione suppresses the enzymatic and non-enzymatic browning in grape juice[J]. Food Chemistry, 2014, 160(6): 8-10.
- [18] 罗昱. 刺梨果汁褐变与风味调控研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2015: 23-30.
LUO Y. Browning and flavor regulation of Roxburgh rose juice [D]. Guiyang: Guizhou University, 2015: 23-30.
- [19] 蔡天. 控温超声辅助酶解对苹果浊汁稳定性及风味的影响[D]. 锦州: 渤海大学, 2021: 22-27.
CAI T. Effect of temperature-controlled ultrasound-assisted enzymatic digestion on the stability and flavor of apple turbid juice[D]. Jinzhou: Bohai University, 2021: 22-27.
- [20] CAPITÃO C, COUTINHO D, DIAS B, et al. Influence of temperature and light on total phenolic compounds during natural orange juice storage[J]. Annals of Medicine, 2021, 53(S1): S107.
- [21] LU J, LIU X, BI J, et al. Kinetic modelling of non-enzymatic browning and changes of physio-chemical parameters of peach juice during storage[J]. Journal of Food Science & Technology, 2018, 55(2): 1 003-1 009.
- [22] 崔霖芸, 陈哲洪, 谢娟, 等. 野木瓜果汁非酶褐变析因研究[J]. 食品科技, 2017, 42(12): 99-102.
CUI L Y, CHEN Z H, XIE J, et al. Non-enzymatic brown ography of wild papaya juice[J]. Food Technology, 2017, 42(12): 99-102.
- [23] LI M B, LIU Q H, ZHANG W Z, et al. Evaluation of quality changes of differently formulated cloudy mixed juices during refrigerated storage after high pressure processing [J]. Current Research in Food Science, 2021, 4(1): 627-635.
- [24] BULUT L, KILIC M. Kinetics of hydroxymethylfurfural accumulation and color change in honey during storage in relation to moisture content [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2009, 33(1): 22-32.
- [25] CHEN X, WU Q X, CHEN Z S Z, et al. Changes in pericarp metabolite profiling of four litchi cultivars during browning [J]. Food Research International, 2019, 120: 339-351.
- [26] 张海平. 植物乳杆菌 C8-1 发酵对黑果腺肋花楸果汁品质的影响[D]. 北京: 北京林业大学, 2018: 36-46.
ZHANG H P. Effect of Lactobacillus plantarum C8-1 fermentation on the quality of juice juice [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2018: 36-46.