

# 超滤对血橙果汁中抗氧化成分及总抗氧化能力的影响

苏学素<sup>1</sup>, 焦必宁<sup>2</sup>, 陈宗道<sup>1</sup>, Alfredo Cassano<sup>3</sup>, Enrico Drioli<sup>3</sup>

(1. 西南农业大学食品学院, 重庆 400716; 2. 中国农业科学院柑桔研究所, 西南农业大学研究院, 重庆 400712;

3. Research Institute on Membrane Technology, IIM-CNR, c/o University of Calabria, 87030 Rende (CS), Italy)

**摘要:** 采用管式聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜,探讨了超滤对血橙果汁中抗氧化成分及总抗氧化能力的影响。结果表明,其对维生素C和花青素类成分的保存率约为85%左右,对几种酚酸和类黄酮组分(除槲皮素外)的保存率均在90%以上。同未杀菌的血橙原汁相比,巴氏杀菌汁的总抗氧化能力(TAA)损失率为23%,而超滤澄清汁仅为10%左右,主要与维生素C和花青素含量损失有关。

**关键词:** 血橙汁; 超滤; 抗氧化成分; 总抗氧化能力

中图分类号: TS275.5

文献标识码: B

文章编号: 1002-6819(2004)02-0185-04

## 0 引言

大量研究证据表明,天然果蔬汁如柑橘汁富含维生素C、维生素E、β胡萝卜素、酚酸及类黄酮等抗氧化成分,具有防止心血管疾病和抑制癌症发生等生理作用<sup>[1-3]</sup>。血橙是重要的甜橙品种,具有色泽鲜艳,风味浓郁,汁液充足,营养丰富等特点,既适鲜食,用于加工生产果汁亦具有广阔的发展前景,因此深受国内外广大消费者喜爱。

利用传统工艺和设备加工的血橙汁有煮熟味浓、色泽劣变以及营养素和芳香成分逸散等缺点<sup>[4]</sup>。超滤是近年来在食品工业中得到广泛应用的一项新技术,具有无相变、能耗低、操作简单和较好保持原果汁风味和营养成分等优点,在国外已广泛用于果蔬汁的生产,我国也已报道了超滤技术在苹果、柑橘、葡萄和猕猴桃等果汁澄清中的应用,研究了超滤对果蔬汁营养和芳香成分的影响<sup>[5-9]</sup>。但超滤对柑橘汁中抗氧化成分及其抗氧化能力的影响尚不清楚,国内未见有报道,国外报道也很有限。本研究采用管式聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜,探讨了超滤对血橙果汁中抗氧化成分及抗氧化能力的影响。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料

未杀菌的鲜榨血橙汁由意大利 Pamalat 公司提供,于-18℃冷冻柜中冻藏待用。

### 1.2 仪器及设备

实验型超滤中试装置示意图见图1,由意大利

Verind SpA 公司提供,采用 Koch 公司 PVDF 管式和卷式两种膜组件,截留分子质量均为 15 ku,膜面积分别为 0.23 m<sup>2</sup> 和 0.186 m<sup>2</sup>。

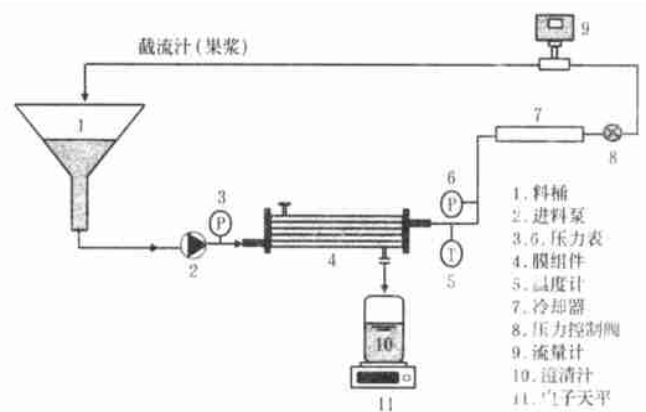


图1 超滤流程示意图

Fig 1 Flow chart of ultrafiltration

分析测定仪器: 美国 Waters2690 型高压液相色谱系统,包括柱温箱、Phenomenex C<sub>18</sub> 反向色谱柱(5 μm, 250 mm × 4.6 mm)、自动进样系统、996 二极管阵列检测器、ZMD 质谱仪和 2010 色谱工作站;日立 160 紫外可见分光光度计;Orian 公司 EA 920 型 pH 计。

### 1.3 超滤工艺试验

首先比较两种膜组件在超滤过程中果汁通量衰减、超滤前后果汁可溶性固形物和维生素C含量、pH值及澄清度的变化,确定适宜血橙汁超滤澄清的膜组件。然后采用筛选出的管式超滤膜在报道的最佳工作条件下(温度20℃,跨膜压差(TMP)为0.085 MPa,进料速率(Q)为800 L/h)对血橙汁进行超滤澄清<sup>[10]</sup>,于膜处理至体积浓缩比率(volume concentration ratio, VCR为物料的原始体积与截留汁体积之比)为6时,分别取原汁和澄清汁测定主要抗氧化成分含量及总抗氧化能力(total antioxidant activities, TAA),并同巴氏杀菌汁(100℃杀菌30s)总抗氧化能力作比较,研究超滤对血橙汁总抗氧化能力的影响。

膜处理结束后,首先清水冲洗30min,再用0.1% NaOH或0.1% Ultrasil 10或WA 30溶液在40℃和

收稿日期: 2003-01-28 修订日期: 2003-12-30

基金项目: 国家“十五”农产品加工重大专项(2001BA501A08); 中国-意大利国际合作项目(2002-2005); 中国农业科学院和意大利全国研究理事会(CNR)合作项目(2001-2003)

作者简介: 苏学素(1965-),女,重庆合川人,讲师,博士生,从事食品化学及膜分离技术在食品加工中的应用研究。重庆市北碚区西南农业大学食品学院,400716

通讯作者: 焦必宁(1964-),男,安徽怀宁人,副研究员,从事农产品贮藏加工研究。重庆市北碚区中国农业科学院柑桔研究所,400712. Email: bljiao@163.net

0.03 MPa 下进行循环清洗 1 h, 用清水冲洗。这样基本上可使膜渗透通量恢复到原来水平。

### 1.4 测定方法

可溶性固形物 (TSS) 用手持折光仪测定, 澄清度用日立分光光度计在 620 nm 处测其透光度表示, 以蒸馏水为空白。pH 值用 EA 920 型 pH 计测定。果汁中不同抗氧化成分如维生素 C、花青素、酚酸及类黄酮, 均用高效液相色谱仪参照 Galaverna 等报道的方法测定<sup>[11]</sup>。总抗氧化能力采用 Re 等报道的 ABTS/过二硫酸钾体系测定<sup>[12]</sup>, 即 ABTS [ (2, 2'-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid), 2, 2'-连氮-双-(3-乙基苯并噻唑-6-磺酸) ] 与过二硫酸钾反应生成 ABTS<sup>•+</sup> 阳离子, 再加入待测样品或纯抗氧化成分标样。在 734 nm 处测定该自由基混合物的吸光度。其吸光度下降程度与样品或抗氧化成分标样的抗氧化能力相关。为便于比较, 以 TEAC 值 (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity) 为活性单位, 其定义为 1 mmol/L 某种抗氧化剂相当于 trolox 浓度 (mmol/L)。根据测定结果计算成分保存率, 即澄清汁的某种抗氧化成分含量与原果汁的原来含量之比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 两种膜组件超滤效果的比较

表 1 表明两种膜组件对血橙汁的可溶性固形物、酸基本不截留, 维生素 C 的透过率为 85% 以上, 澄清汁的透光率都在 96% 以上, 两者无显著差异。从图 2 果汁通量衰减曲线中可以看出, 管式膜组件的初始水通量略低于卷式组件, 且下降迅速, 但 20 min 以后, 通量下降趋势平缓, 较长时间稳定在 19 kg/(m<sup>2</sup>·h) 以上, 为初始水通量的 71%; 与此同时, 卷式组件仅为 14 kg/(m<sup>2</sup>·h) 左右, 仅为初始的 47%。上述结果说明, 管式组件的抗污染能力明显优于卷式组件, 适用于固形物含量高、粘度大的柑橘汁种类。因此采用管式 PVDF 超滤膜对血橙汁进行超滤澄清, 研究超滤对血橙汁中抗氧化成分和总抗氧化能力的影响。

表 1 两种膜组件对血橙汁的可溶性固形物、pH、维生素 C 含量和澄清度的影响

Table 1 Effect of two membrane configurations on TSS, pH and transmittancy of blood orange juice

	TSS/%		pH		透光率/%		维生素 C 含量 /mg·kg <sup>-1</sup>	
	原液	澄清液	原液	澄清液	原液	澄清液	原液	澄清液
管式	12.6	12.1	3.23	3.22	0.7	97.8	671.1	577.2
卷式	12.4	11.8	3.25	3.25	0.7	96.9	658.9	600.0

注: 跨膜压差 TMP = 0.085 MPa, 进料速率 Q = 700 L/h, 温度 T = 20。

由管式 PVDF 超滤膜澄清血橙汁的试验结果 (图 3) 可见, 膜通量随时间的延长和 VCR 值的增大而逐渐下降, 至 VCR 值为 3 时趋于稳定。这是由于随着超滤过程的进行, 料液体积越来越少, 固形物的增多增大了果汁的黏度, 果汁中的大分子物质会不断在膜面堆积和吸

附在膜面或膜孔内, 从而造成浓差极化和凝胶层的形成, 导致膜通量的下降。因此, 在实际生产中, 每运行一定时间之后要对膜及时进行清洗和再生处理。

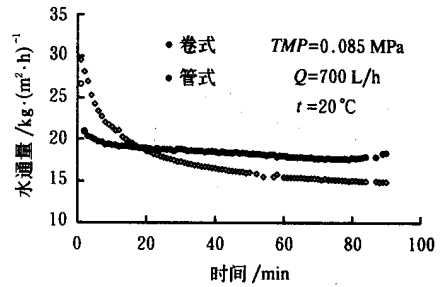


图 2 不同组件形式对血橙汁超滤过程水通量的影响  
Fig. 2 Effect of two membrane configuration on permeate flux during ultrafiltration of blood orange juice

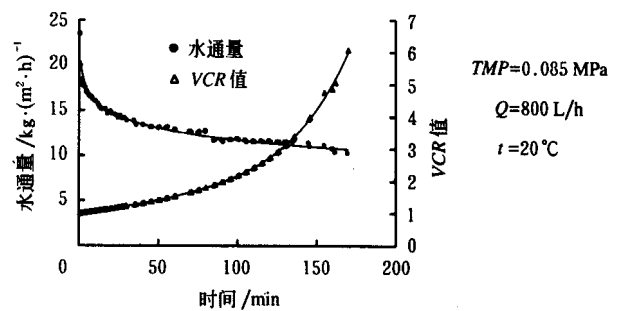


图 3 血橙汁超滤过程水通量和 VCR 值的变化  
Fig. 3 Changes of permeate flux and VCR value during ultrafiltration of blood orange juice

### 2.2 超滤对血橙汁中主要抗氧化成份的影响

据报道血橙汁中抗氧化成份主要为维生素 C、花青素、酚酸及类黄酮等<sup>[13, 14]</sup>。在 20, 跨膜压差 0.085 MPa, 进料速率 800 L/h 下超滤处理至 VCR 值为 6 时, 分别取原液、截留液和澄清液测定果汁中抗氧化成份含量, 表 2 示果汁超滤后抗氧化成份的保存率。由表 2 可见, 超滤对血橙汁中维生素 C 和花青素的影响较其他

表 2 超滤对血橙汁中抗氧化成份的影响

Table 2 Influence of ultrafiltration on antioxidant constituents in blood orange juice mg·L<sup>-1</sup>

	原液	超滤澄清液	保存率 /%
维生素 C	701.0 ± 1.7	599.2 ± 3.1	85.5
花青素总量	60.4 ± 0.2	51.0 ± 0.2	84.4
矢车菊素-3-葡萄糖苷	22.9 ± 0.2	19.6 ± 0.2	83.8
矢车菊素-3-葡萄糖苷-6-丙二酰基	26.5 ± 0.2	22.2 ± 0.2	85.6
橙皮苷	32.4 ± 0.1	31.4 ± 0.1	96.9
柚皮素	46.7 ± 0.1	43.6 ± 0.1	93.3
槲皮素	17.6 ± 0.1	14.4 ± 0.1	81.8
芥子酸	6.6 ± 0.1	6.2 ± 0.1	93.9
咖啡酸	7.1 ± 0.1	6.6 ± 0.1	93.0
阿魏酸	51.9 ± 0.1	48.0 ± 0.1	92.5
p-香豆酸	30.7 ± 0.1	27.7 ± 0.1	90.2

\* 所测样品数为 3。

组分显著, 保存率分别为 85.5% 和 84.4%; 对于黄酮类化合物, 除槲皮素的保存率仅为 81.8% 外, 橙皮苷和柚皮素分别高达 96.9% 和 93.3%; 4 种酚酸的保存率在 90.2% ~ 93.9% 之间。之所以不同成分保存率有所差异, 这可能是与它们的性质有关, 因为维生素 C 和花青素对氧和光敏感, 导致果汁超滤循环过程中有所损失, 也可能与膜材料、操作条件以及不同物质与膜之间发生作用机制有关, 原因有待进一步探讨。

### 2.3 超滤对血橙汁总抗氧化能力的影响

采用 Re 等报道的 ABTS 方法<sup>[12]</sup>, 测定并比较了原汁、超滤澄清汁和巴氏杀菌果汁的总抗氧化能力(见图 4)。从图 4 可以看出, 同未杀菌的血橙原汁(TAA 值为 8.61)相比, 超滤澄清汁的 TAA 值为 7.91, 仅损失 10% 左右, 但明显高于巴氏杀菌汁(TAA 值为 6.4), 其损失率达 23%。为进一步分析 TAA 的变化原因, 我们测定了果汁中存在的主要抗氧化成分的 TEAC 值, 结果是: 维生素 C 0.99 mmol/L, 花青素 3.40 mmol/L, 橙皮苷 1.02 mmol/L, 柚皮素 0.76 mmol/L, 槲皮素

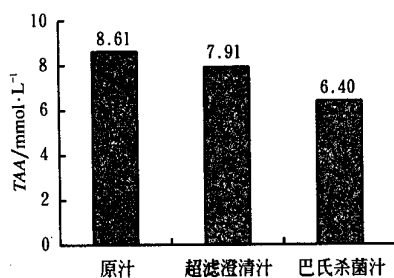


图 4 原汁、超滤澄清汁和巴氏杀菌果汁的 TAA 值比较

Fig 4 Comparison of the total antioxidant activities of the unpasteurized fresh, ultrafiltration clarified, and pasteurized blood orange juice

表 3 血橙原汁和超滤澄清汁总抗氧化能力及各组分的相对贡献率<sup>a</sup>

Table 3 Measured TAA values of blood orange juice and ultrafiltration clarified juice, and calculated TAA from the relative contributions of antioxidants

成分	原汁		超滤澄清汁	
	抗氧化能力 / mmol · L <sup>-1</sup>	相对贡献率 / %	抗氧化能力 / mmol · L <sup>-1</sup>	相对贡献率 / %
维生素 C	3.98	46.2	3.40	43.0
花青素	0.44	5.1	0.37	4.6
橙皮苷	0.06	0.7	0.06	0.8
柚皮素	0.11	1.3	0.11	1.4
槲皮素	0.24	2.8	0.20	2.5
芥子酸	0.03	0.3	0.03	0.4
咖啡酸	0.05	0.6	0.05	0.6
阿魏酸	0.49	5.7	0.46	5.8
P-香豆酸	0.32	3.7	0.29	3.7
TAA 未知	2.89	33.6	2.94	37.1
TAA 计算值 <sup>a</sup>	5.72		4.97	
TAA 实测值	8.61		7.91	

注: a TAA 计算值 =  $\sum TEAC_i \cdot Conc_i$  (mmol/L), Conc<sub>i</sub> 为成分浓度, i 为组分数目。

4.46 mmol/L, 芥子酸 1.32 mmol/L, 咖啡酸 1.34 mmol/L, 阿魏酸 1.89 mmol/L 和 P-香豆酸 2.15 mmol/L, 并据此计算各组分对 TAA 的相对贡献率, 结果见表 3。从表 3 可以看出, 维生素 C 对原汁 TAA 的贡献率为 46.2%, 阿魏酸和花青素类分别为 5.7% 和 5.1%, 这与 Miller 和 Arena 等报道的结果一致<sup>[2,14]</sup>。另外也发现, 果汁中还有一些未知成分对 TAA 的贡献率达到 33.6%, 这有待进一步探讨。

结果也表明, 超滤澄清汁中维生素 C 和花青素类的贡献率分别为 43% 和 4.6%, 比原汁分别下降 6.9% 和 9.8%; 其他组分基本保持稳定, 未知成分的贡献率有所增加。这是由于超滤后维生素 C 和花青素类的含量相对损失较大(表 2), 而且它们对 TAA 的相对贡献率较高。由此可见血橙汁超滤过程中 TAA 的损失主要与维生素 C 和花青素含量损失有关。

### 3 结论

1) PVDF 膜对血橙汁澄清效果良好, 透光率达 96% 以上, 对可溶性固形物、酸截留较低, 管式组件抗污染能力强, 适用于固形物含量高、黏度大的柑橘汁种类。

2) 超滤膜在保留血橙汁抗氧化成分方面, 对维生素 C 和花青素类成分的保存率约为 85% 左右, 对几种酚酸及类黄酮组分(除槲皮素外)的保存率均在 90% 以上。同未杀菌的血橙原汁相比, 巴氏杀菌汁的 TAA 损失率为 23%, 而超滤澄清汁仅为 10% 左右, 主要与维生素 C 和花青素含量损失有关。

### [参 考 文 献]

- [1] Salalahi J. Anticancer and health protective properties of citrus fruit components [J]. Asia Pacific J Clin Nutr, 2002, 11(1): 79-84
- [2] Miller N J, Rice-Evans C A. The relative contributions of ascorbic acid and phenolic antioxidants to the total antioxidant activity of orange and apple fruit juices and blackcurrant drink [J]. Food Chem, 1997, 60(3): 331-337
- [3] Gardner P T, White T A C, McPhail D B, et al. The relative contributions of vitamin C, carotenoids and phenolics to the total antioxidant potential of fruit juices [J]. Food Chem, 2000, 68(4): 471-474
- [4] Gil-Izquierdo A. Effect of processing techniques at industrial scale on orange juice antioxidant and beneficial health compounds [J]. J Agric Food Chem, 2002, 50(18): 5107-5114
- [5] 蔡同一, 张吉福. 超滤技术在苹果汁澄清上的应用研究 [J]. 食品工业科技, 1989, 10(3): 8-13
- [6] 焦必宁, Calabro V, Drölli E. 用中空纤维超滤膜法澄清橙汁 [J]. 食品科学, 1993, 14(5): 14-18
- [7] 师俊玲, 李元瑞, 程江峰. 超滤在猕猴桃汁澄清中的应用 [J]. 食品工业科技, 1999, 20(1): 20-22
- [8] 蔡同一, 陈银辉, 阎红, 等. 超滤技术对苹果汁加工中主要芳香成分影响的研究 [J]. 农业工程学报, 1994, 10(4): 137-141
- [9] 蔡同一, 燕庆, 倪元颖, 等. 超滤技术对葡萄汁加工中主

- 要芳香成分的影响[J]. 北京农业大学学报, 1995, 21(2): 187- 190
- [10] 苏学素, 焦必宁, Cassano A, 等. 管式聚偏氟乙烯超滤膜澄清血橙汁的应用研究[J]. 中国南方果树, 2003, 32(3): 3-7.
- [11] Galaverna G, Cassano A, Di Silvestro G, et al. Variation of the antioxidant activity in fruit juices during membrane-based clarification and concentration processes [A]. In: Proceedings of the 1st Workshop Italy-China on Membranes and Membrane Processes for Clean Energy and Clean Environment[C]. 2002, Cetraro (CS), Italy.
- [12] Re R, Pellegrini N, Proteggente A, et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay [J]. Free Radical Biology and Medicine, 1999, 26(9- 10): 1231- 1237.
- [13] Rapisarda P, Tomaino A, Lo Cascio R, et al. Antioxidant effectiveness as influenced by phenolic content of fresh orange juice[J]. J Agric Food Chem, 1999, 47(11): 4718- 4723.
- [14] Arena E, Fallico B, Maccrone E. Evaluation of antioxidant capacity of blood orange juice as influenced by constituents, concentration process and storage [J]. Food Chem, 2001, 74(4): 423- 427.

## Influence of ultrafiltration on antioxidants and total antioxidant activity in blood orange juice

Su Xuesu<sup>1</sup>, Jiao Bining<sup>2</sup>, Chen Zongdao<sup>1</sup>, Alfredo Cassano<sup>3</sup>, Enrico Drioli<sup>3</sup>

(1. Food College, Southwest Agricultural University, Chongqing 400716, China; 2. Citrus Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, c/o Research Institute of Southwest Agricultural University, Chongqing 400712, China; 3. Research Institute on Membrane Technology, ITM-CNR, c/o University of Calabria, 87030 Rende (CS), Italy)

**Abstract:** The influence of ultrafiltration on antioxidants and the total antioxidant activity (TAA) in blood orange juice using the tubular polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane was studied in the paper. The results indicated that about 85% of both ascorbic acid (Vc) and anthocyanins content remained during ultrafiltration of blood orange juice. Retention of the other antioxidants such as hydroxycinnamic acids and flavonoids, except for quercetin, were more than 90%. Compared with the fresh blood orange juice, a loss of 23% of TAA in the pasteurized juice was observed, while a loss of 10% in ultrafiltered juice, which was mainly attributed to the loss of ascorbic acid and anthocyanins contents.

**Key words:** blood orange juice; ultrafiltration; antioxidants; TAA