

doi:10.12301/spxb202300246

文章编号:2095-6002(2024)03-0159-12

引用格式:肖亚冬,杨慧珍,李大婧,等.3种超声方式对蓝莓蜡质层和细胞结构及真空冷冻干燥特性的影响[J].食品科学技术学报,2024,42(3):159-170.



XIAO Yadong, YANG Huizhen, LI Dajing, et al. Effect of three ultrasonic methods on wax layer, cell structure and vacuum freeze-dried properties of blueberry[J]. Journal of Food Science and Technology, 2024,42(3):159-170.

3种超声方式对蓝莓蜡质层和细胞结构及真空冷冻干燥特性的影响

肖亚冬^{1,2}, 杨慧珍¹, 李大婧^{1,2,*}, 聂梅梅²,
杨亦雯², 王迪³, 刘春菊², 牛丽影², 杨润强¹

(1.南京农业大学食品科技学院,江苏南京 210095;

2.江苏省农业科学院农产品加工研究所,江苏南京 210014;

3.南京市产品质量监督检验院,江苏南京 210019)

摘要:蓝莓表皮蜡质成分严重阻碍其真空冷冻干燥过程中的水分扩散。以新鲜蓝莓为原料,分析3种超声方式对蓝莓蜡质层和内部细胞结构的影响,结合蓝莓脆品质特性和干燥特性,探究适宜蓝莓真空冷冻干燥的超声预处理方式。气相色谱-质谱联用结果表明:不同超声处理对蓝莓表皮蜡质组成和含量影响不同,其中间歇式超声处理后蓝莓表皮蜡质组成和总相对含量变化最大,与对照组相比总相对含量减少了35%。微观结构分析结果表明:探头式和间歇式超声处理后蓝莓表皮的蜡质分布疏松,表皮裸露;连续式超声处理后蓝莓表皮蜡质晶体结构由管状变为片状。探头式和间歇式超声处理对蓝莓内部细胞结构破坏较大,使其形成大尺寸微通道,并且探头式超声处理后,蓝莓细胞膜渗透率显著高于其他处理方式($P < 0.05$)。不同超声处理后蓝莓的 T_2 弛豫曲线均整体向左移动,峰面积和信号幅值减小;3种超声处理方式明显改善了真空冷冻干燥蓝莓干燥速率,连续式和探头式超声处理显著改善了真空冷冻干燥蓝莓的脆性,分别提高了38.25%、40.09%。连续式超声处理获得的真空冷冻干燥蓝莓维生素C和花青素保留率显著提高,分别为 $86.17\% \pm 0.18\%$ 和 $71.30\% \pm 1.88\%$ 。综合比较,连续式超声处理是较优的蓝莓真空冷冻干燥预处理方式。

关键词:蓝莓;超声;蜡质;真空冷冻干燥;细胞膜渗透率;质构

中图分类号: TS255.3

文献标志码: A

蓝莓,亦为越橘,属于杜鹃花科(Ericaceae)越橘属(*Vaccinium* spp.),富含维生素、花色苷等营养物质。2020年,我国蓝莓栽培面积和产量分别达到了6万 hm^2 和13.16万 $\text{t}^{[1]}$ 。蓝莓表皮薄,含水率高,易受机械损伤和微生物污染,不易贮存^[2]。真

空冷冻干燥(vacuum freeze-drying, VFD)能较好保持蓝莓营养物质含量,维持物料原有的色、香、味及形^[3]。然而,蓝莓表皮覆盖着一层由亲脂性化合物组成的蜡质晶体,严重阻碍了其干燥过程中的水分蒸发^[4]。因此,常在干燥前对蓝莓进行预处理以缩

收稿日期:2023-04-26

基金项目:江苏省农业自主创新基金项目(CX(21)2026);江苏省重点研发(现代农业)重点及面上项目(BE2020338)。

Foundation: Project of Jiangsu Province Agricultural Independent Innovation Fund (CX(21)2026); Jiangsu Key R&D (Modern Agriculture) Key and General Projects (BE2020338).

第一作者:肖亚冬,女,助理研究员,博士,主要从事果蔬加工方面的研究。

*通信作者:李大婧,女,研究员,博士,主要从事果蔬加工与营养健康方面的研究。

短干燥时间。

超声波作为一种典型的预处理技术在果蔬加工中应用广泛,其具有的空化和机械效应等作用能够破坏细胞结构,使果蔬细胞内部形成微通道,促进水分流通与扩散^[5]。Fan等^[6]发现,超声处理后胡萝卜真空冷冻和红外冷冻干燥时间分别减少了15.04%和20.45%, β -胡萝卜素的保留率提高了22.7%以上。Bromberger Soquetta等^[7]研究表明,探头式和连续式超声处理后甜菜的热风干燥时间均缩短了20%以上,且探头式超声处理后,红根甜菜的干燥时间最短、品质最好。Fava等^[8]研究证实,超声预处理能够破坏樱桃番茄的蜡质层。超声技术不仅可以缩短干燥时间,而且对于干制品的形态、色泽和营养价值影响较小^[9]。近年来,超声波在蓝莓加工中的应用主要集中在渗透脱水^[10]和干燥前预处理^[11-12]等方面。其中,Liu等^[13]发现,超声波预处理和碱液辅助超声处理均可显著提高蓝莓VFD速率。但从蓝莓外部或内部结构变化方面探究超声处理提高干燥速率的研究较少。

本研究采用探头式、连续式、间歇式3种超声方式对蓝莓进行预处理,分析蓝莓表皮蜡质组分及含量、表皮及内部微观结构变化,结合内部水分状态与分布及营养品质变化,探究不同超声方式对蓝莓结构与品质的影响,以期获得适合蓝莓预处理的超声方式,并阐明超声预处理方式对蓝莓组织结构的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

蓝丰蓝莓,南京盒马超市,挑选果实完整,成熟度及大小一致的蓝莓,置于4℃冰箱中备用。

食用纯碱(纯度 $\geq 99\%$),南京甘汁园糖业有限公司;三氯甲烷(纯度 $\geq 99\%$)、二甲苯(纯度 $\geq 99\%$)、乙醇(纯度 $\geq 95\%$)、浓盐酸(纯度36%~38%)、浓硫酸(纯度 $\geq 98\%$)等,国药集团化学试剂有限公司;L-抗坏血酸(纯度 $\geq 99\%$),上海源叶生物科技有限公司;N,O-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺BSTFA(纯度 $\geq 99\%$)、吡啶(纯度 $\geq 99.5\%$),上海麦克林生化科技有限公司;酒精醋酸福尔马林(FAA)混合固定液(纯度 $\geq 99\%$),武汉塞维尔生物科技有限公司。

1.2 仪器与设备

UP400S型固定式超声仪,德国Hielscher Ultra-

sonics公司;KQ-S1000VDE型三频数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;Agilent 5977A-7890A型气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦科技有限公司;FE20型实验室pH计,上海梅特勒-托利多仪器有限公司;Mesomr23-060H-I型核磁共振仪,苏州纽迈分析仪器股份有限公司;EVO-LS10型扫描电子显微镜,德国卡尔·蔡司股份公司;BLK-FD-0.5型真空冷冻干燥机,江苏博莱客冷冻科技发展有限公司;CM-700d1型全自动色差仪,日本柯尼卡美能达公司;Brookfield CT-3型质构仪,美国Brookfield公司;H3-16KP型台式高速冷冻离心机,湖南可成仪器设备有限公司;Nikon Eclipse E100型正置光学显微镜,日本尼康公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

选择大小一致的蓝莓清洗、沥干后,采用3种不同超声方式进行预处理,以质量分数2%的食用纯碱辅助超声处理。3种超声方式分别为探头式超声、连续式超声和间歇式超声,后两者均属于水浴式超声,具体超声处理条件如下。

1)探头式超声:在固定式超声仪中进行,脉冲比0.8,功率400W,时间25min,温度55℃。

2)连续式超声:采用三频数控超声波清洗器进行实验,温度55℃,频率80kHz,功率700W,时间30min。

3)间歇式超声:采用三频数控超声波清洗器进行实验,温度65℃,频率45kHz,功率800W,间歇比1.5,间歇次数2,时间8min。其中,间歇比=(超声作用时间+停止时间)/超声作用时间,间歇比1.5表示超声作用4min,停止2min。

1.3.2 蓝莓表皮蜡质组成成分及含量分析

参考Chu等^[14]的方法并稍加修改,分别取30颗新鲜和不同超声处理的蓝莓样品,用30mL氯仿重复提取2次,提取液合并后于氮气下吹干氯仿,加入50 μ L BSTFA和200 μ L吡啶,70℃衍生40min,再经氮气吹去BSTFA和吡啶。每个样品再加入1mL氯仿溶解,用孔径0.22 μ m的微孔滤膜过滤后,用于气相色谱-质谱分析。

气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析:DB-1MS毛细管柱(30mm \times 0.25mm \times 0.25 μ m),柱流速(氮气)1.0mL/min。柱温70℃开始,以10℃/min升至200℃,保持2min;以3℃/min升至290℃,保持

2 min;最后以 2 °C/min 升至 310 °C,保持 20 min。进样口、MS 传输线、离子源温度分别是 230、250、270 °C,分流比 10:1,全扫描模式 m/z 为 50~650, EI 离子源为 70 eV。

将所得图谱与 NIST14 数据库比对并结合参考文献进行蜡质组分鉴定,采用气相色谱峰面积归一法对蓝莓表皮蜡质成分相对含量进行计算。

1.3.3 蓝莓表皮微观结构的分析

参照 Chu 等^[15]方法,选择未处理与不同超声处理组的蓝莓样品,在果实中央切取面积为 1 cm²的果皮。将其置于载玻片上,于超低温冰箱 -80 °C 下冷冻 24 h,之后进行真空冷冻干燥。将干燥好的蓝莓果皮切片固定在电镜样品台中并使用离子溅射仪喷镀金属膜 40 s,制成扫描电镜切片样品,移入扫描电子显微镜下观察及拍照,放大倍数 4 000 倍。

1.3.4 蓝莓内部微观结构的分析

采用过碘酸-雪夫(periodic acid-Schiff, PAS)染色法观察蓝莓内部微观结构。将蓝莓切成 1 cm 厚的薄片,于 8 mL FAA 固定液中固定,制成石蜡切片。切片脱蜡至水中进行水洗,然后加入雪夫试剂中避光染色 30 min,流水冲洗 5~10 min。用苏木素染核 3~5 min,经分化、反蓝后用流水冲洗。依次用无水乙醇和二甲苯脱水 5 min,之后用中性树胶封片。采用光镜扫描切片并采集图像,利用 CaseViewer 进行分析。

1.3.5 细胞膜渗透率的测定

参考刘建志^[16]的方法,将不同超声处理组及未处理组的蓝莓果实切成 1 mm 薄片,称取 2 g 于锥形瓶中,加入 20 mL 去离子水后封口,静置 2 h 后使用电导率仪测定电导率记为 P_1 ,然后将其煮沸 10 min,测定电导率 P_2 ,细胞膜渗透率 P 计算见式(1)。

$$P = \frac{P_1 - P_0}{P_2 - P_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中, P_0 , 去离子水的初始电导率, $\mu\text{s}/\text{cm}$; P_1 , 活组织提取液的电导率, $\mu\text{s}/\text{cm}$; P_2 , 组织被杀死后的提取液电导率, $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

1.3.6 水分弛豫时间的测定

采用低场核磁共振(low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)技术对超声处理前后蓝莓中的水分状态和含量变化进行测定^[17]。将不同超声处理组及未处理组的蓝莓放入 60 mm 的 LF-NMR 专用试管中,随后放入低场核磁射频线圈中心进行测定。主要参数:重复激发间隔时间 4000 ms,回波时

间 0.4 ms,回波个数 1 500,采样频率 200 kHz,累加次数 16。

1.3.7 蓝莓真空冷冻干燥速率的测定

将经 3 种不同超声方式预处理后的蓝莓样品置于 -20 °C 环境下完全冻结,之后进行真空冷冻干燥。真空冷冻干燥参数为冷阱温度 -40 °C,真空下压力 20 Pa,以蓝莓水质量分数小于等于 8% 为干燥终点。干燥程序:第一阶段干燥温度 0 °C、时间 2 h,第二阶段干燥温度 5 °C、时间 2 h,第三阶段干燥温度 10 °C、时间 2 h,第四阶段干燥温度 20 °C、时间 2 h,第五阶段干燥温度 30 °C、时间 2 h,第六阶段干燥温度 40 °C、时间 2 h,第七阶段干燥温度 50 °C、时间 12 h。

1) 水质量分数按照 GB 5009.3—2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》中直接干燥法进行测定^[18]。

2) 干燥速率测定参考宋慧慧等^[19]的方法。干燥速率(drying rate, DR)表示蓝莓的脱水速率,单位为 $\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$,计算见式(2)。

$$DR = \frac{w_{t_1} - w_{t_2}}{t_1 - t_2} \quad (2)$$

式(2)中, w_{t_1} 和 w_{t_2} 为干燥过程中 t_1 和 t_2 时蓝莓的干基含水率, g/g 。

1.3.8 VFD 蓝莓品质指标的测定

1.3.8.1 色泽的测定

采用全自动色差仪对蓝莓色泽进行测定,其中 L^* 代表亮度; a^* 代表红度; b^* 代表黄度,干燥前后的总色差值 ΔE 计算见式(3)。

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0)^2 + (a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2} \quad (3)$$

式(3)中, L_0 、 a_0 、 b_0 为新鲜蓝莓色泽的测定值; L^* 、 a^* 、 b^* 为干燥后蓝莓色泽的测定值。

1.3.8.2 质构的测定

采用质构仪对蓝莓进行全质构分析(texture profile analysis, TPA)。参考 Liu 等^[13]方法,选用 TA11/1000 探头,测前速率 5.00 mm/s,测试速率 1.00 mm/s,测后速率 5.00 mm/s,形变量 30%,触发力 0.049 N。平行测定 5 次,取其平均值。

1.3.8.3 维生素 C 含量的测定

VFD 蓝莓中维生素 C(vitamin C, Vc)含量采用磷钼酸法测定。

1) Vc 标准曲线绘制。取 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0 mL 标准抗坏血酸溶液

(0.25 mg/mL)置于10 mL样品瓶中,分别加入蒸馏水至体积为1 mL,摇匀。加入2 mL草酸(0.05 mol/L) - EDTA(0.2 mmol/L)和0.5 mL偏磷酸-乙酸溶液,然后再加入1 mL硫酸[V(硫酸):V(蒸馏水)=1:19]和2 mL质量分数5%钼酸铵溶液,在760 nm处测定吸光度,以吸光度为纵坐标,Vc质量浓度为横坐标绘制标准曲线。其中偏磷酸-乙酸溶液配制方法为取3.00 g偏磷酸加入48 mL冰乙酸溶液[V(冰乙酸):V(蒸馏水)=1:5]中,溶解后定容至100 mL,冷藏保存。

2) 样品中Vc测定。称取VFD蓝莓样品0.5 g,加入10 mL草酸(0.05 mol/L) - EDTA(0.2 mmol/L)溶液研磨提取,4 000 r/min,离心5 min。取上清液0.5 mL,加蒸馏水0.5 mL,其余操作参照标准曲线绘制方法(即加草酸-EDTA)。最后对照标准曲线,计算样品中Vc含量。Vc保留率以VFD蓝莓样品中含量与干燥前样品中含量的比值表示。

1.3.8.4 花青素含量的测定

花青素测定采用pH示差法^[20]。称取VFD蓝莓样品1 g,以酸乙醇(质量分数60%乙醇+盐酸,pH值为3)为提取剂,料液比1:20(g/mL),样品溶解后,在40℃水浴下提取120 min,提取液4 000 r/min离心20 min。取上清液,分别用pH值为1.0的氯化钾缓冲液和pH值为4.5的无水乙酸钠缓冲液稀释10倍,避光平衡60 min后,在520 nm和700 nm波长处测定稀释液的吸光度。花青素保留率以VFD蓝莓样品中花青素的含量与干燥前样品中的比值表示。

1.4 数据处理

每组实验平行测定3次,结果以平均值±标准偏差表示。分别采用Origin 9.0软件和SPSS 25.0软件进行绘图和方差分析,Duncan检验法进行显著性分析,显著水平设置为 $P < 0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 不同超声处理对蓝莓表皮蜡质组分及含量的影响

蓝莓经不同超声处理后其表皮蜡质成分及含量变化见表1。由表1可知,新鲜蓝莓表皮中共检测出35种有机化合物,分别为酯类、醇类和烷烃类,其中相对含量酯类占79%,烷烃类仅占3%。不同超声处理均减少了蓝莓表皮的蜡质成分种类及含量,

表明超声处理对蓝莓表皮蜡质具有降解作用。其中探头式和连续式超声处理后蓝莓表皮中检测到33种化合物,而间歇式超声处理共检测到31种化合物。探头式、连续式和间歇式超声处理后蓝莓蜡质的总相对含量分别为79%、73%和65%,表明间歇式超声对蓝莓表皮蜡质组成和含量影响较大。由表1可知,蓝莓表皮中醇类化合物相对含量减少最多的是连续式超声处理组,减少了9个百分点;酯类化合物相对含量在间歇式超声处理组减少最多,为29个百分点,减少量分别为探头式、连续式超声处理的2.23倍和1.61倍;不同超声处理后烷烃类化合物的变化最小。3种超声处理对蓝莓蜡质成分及含量的影响由大到小依次为间歇式、连续式、探头式。

2.2 不同超声处理对蓝莓表皮蜡质微观结构的影响

浆果表皮的蜡质晶体具有强疏水性,阻碍了其干燥过程中的水分扩散,延长了浆果的干燥时间。不同超声处理对蓝莓表皮蜡质层微观结构的影响见图1。由图1(a)可知,未超声处理的蓝莓表皮蜡质晶体呈管状结构,分布紧密,可对蓝莓果实起到一定保护作用。超声波因其空化和机械效应,能够破坏蓝莓表皮蜡质层,从而提高蓝莓的干燥速率与干制品品质。由图1可以看出,不同超声处理后蓝莓表皮的蜡质晶体结构均发生变化。其中,连续式超声处理后,其蜡质结构由管状变为片状;探头式和间歇式超声处理后,蓝莓蜡质分布疏松,表皮出现不同程度的裸露。

结合蓝莓表皮蜡质组成和相对含量变化分析可知,不同超声处理下蓝莓表皮蜡质的成分、含量和晶体结构均发生了变化,间歇式超声处理后蓝莓蜡质的总相对含量最小,比鲜样减少了35%,同时探头式和间歇式超声处理使蓝莓表皮蜡质晶体分布更加疏松,表皮裸露。这可能是由于超声波的机械效应导致的,超声波通过介质在物料间传播,该过程存在正负相位的交替周期,从而改变了介质分子的密度并生成气泡,这些气泡在声波的影响下可保持持续振动,达到去除物料表皮蜡质的作用^[21]。果蔬表皮蜡质主要由亲脂性化合物构成,温度变化会造成果蔬表面蜡质融化重构,进而影响果蔬表皮角质层化合物的组成及其厚度^[22],超声波作用过程中,会产生一定的热作用,导致蓝莓表皮蜡质发生不同程度的变化。同样,前人在对红枣的干燥研究中发现,经热超声处理后,红枣表皮出现裂纹和孔洞,显著提高了其后期干燥速率^[23]。李原等^[24]研究证实,提高

表1 超声方式对蓝莓表皮蜡质成分及含量的影响

Tab.1 Effects of ultrasonic methods on composition and content of wax in blueberry epidermis

种类	化合物	<i>t</i> (保留)/ min	相对含量/%			
			未处理	探头式	连续式	间歇式
醇类	19-去甲基雄烯二醇	5.79	0.013	0.013	0.013	—
	2-(十四氧基)乙醇	19.72	0.013	0.013	0.013	0.013
	8-苯基-1-辛醇	21.13	0.077	0.065	0.039	0.039
	2-(十八氧基)乙醇	23.35	0.013	0.026	0.026	0.013
	叔十六硫醇	24.31	0.013	0.013	0.013	0.013
	2-[(<i>Z</i>)-十八碳-9-烯氧基]乙醇	38.10	5.071	2.968	2.916	2.310
	十八烯醇	47.41	4.761	2.103	0.490	1.832
	齐墩果-9(11),12-二烯-3 β -醇	50.55	2.542	2.361	2.245	2.426
	β -香树脂醇	51.66	5.071	3.432	3.290	3.652
总计			18	11	9	13
酯类	对甲基苯基月桂酸酯	6.51	0.013	0.013	0.013	—
	邻苯二甲酸二己酯	6.99	0.013	—	—	—
	甲基丙烯酸十六烷基酯	11.66	0.065	0.013	0.013	0.013
	(<i>Z</i>)-5,8,11,14,17-二十碳五烯酸乙酯	13.17	0.013	0.013	0.013	—
	三甲基硅烷基癸酸酯	19.90	0.142	0.129	0.142	0.077
	丙烯酸十四酯	25.17	0.013	0.013	0.013	0.013
	1,3-二癸酸甘油酯	27.91	0.129	0.077	0.103	0.052
	15-甲基十七烷酸甲酯	30.08	0.413	0.348	0.413	0.232
	甲基-3,7-二甲基-9-壬-2,4,6,8-四烯酸酯	33.09	0.245	0.245	0.232	0.219
	羟基硬脂酸乙基己酯	39.87	1.832	1.781	1.768	1.265
	1-二十八烷基丙烯酸酯	51.49	35.613	28.439	27.794	19.135
	乙酸羽扇醇酯	51.91	4.723	4.142	3.265	4.103
	苯甲酰氧基硬脂酸乙基己酯	52.72	4.503	4.129	2.077	2.477
	psi-蒲公英甾醇乙酸酯	57.52	0.697	0.658	0.645	0.606
	邻苯二甲酸双十二酯	58.78	30.645	25.381	24.026	22.103
	胆甾烯基丙酸酯	60.66	0.052	—	—	0.013
	3 α ,7 α ,12 α -三羟基-5 β -胆烷醇	62.70	0.039	0.039	0.039	0.026
巨大戟醇-20-棕榈酸酯	63.33	0.181	0.181	0.168	0.116	
总计			79	66	61	50
烷烃类	2,6,10-三甲基十四烷	10.54	0.039	0.039	0.039	0.039
	6-甲基十八烷	15.56	0.013	0.013	0.013	0.013
	2,6,10,15-四甲基十七烷	20.61	0.206	0.142	0.116	0.077
	3-乙基-5-(2-乙基丁基)十八烷	24.58	0.026	0.026	0.026	0.026
	正二十七烷	24.75	0.916	0.748	0.800	0.632
	11-丁基二十二烷	25.53	0.039	0.039	0.039	0.026
	1,2-环氧十八烷	38.51	0.516	0.206	0.245	0.245
	四十四烷	41.60	1.277	1.174	1.265	1.006
总计			3	2	3	2

“—”表示未检出。

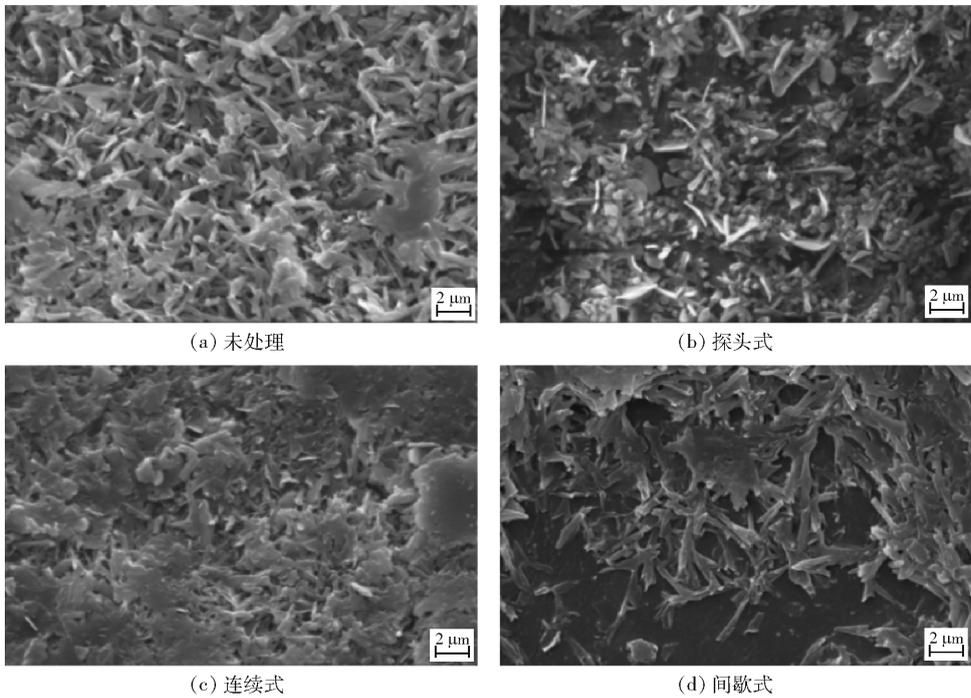


图1 超声方式对蓝莓表皮蜡质微观结构的影响

Fig. 1 Effects of ultrasonic methods on waxy microstructure of blueberry epidermis

蓝莓表皮破坏程度会导致其对水分的阻隔能力下降,进而提高蓝莓 VFD 速率。

2.3 不同超声处理对蓝莓内部微观结构及细胞膜渗透率的影响

超声波作用于果蔬产生的空化和机械效应会使

果蔬内部细胞结构发生变化,且不同超声方式对物料内部结构的影响不同,结果见图2。由图2可知,未经超声处理的蓝莓内部细胞结构结合紧密,细胞间无孔隙;不同超声方式对蓝莓细胞内部结构的破坏程度不同。间歇式[图2(b)]和探头式[图2(d)]超

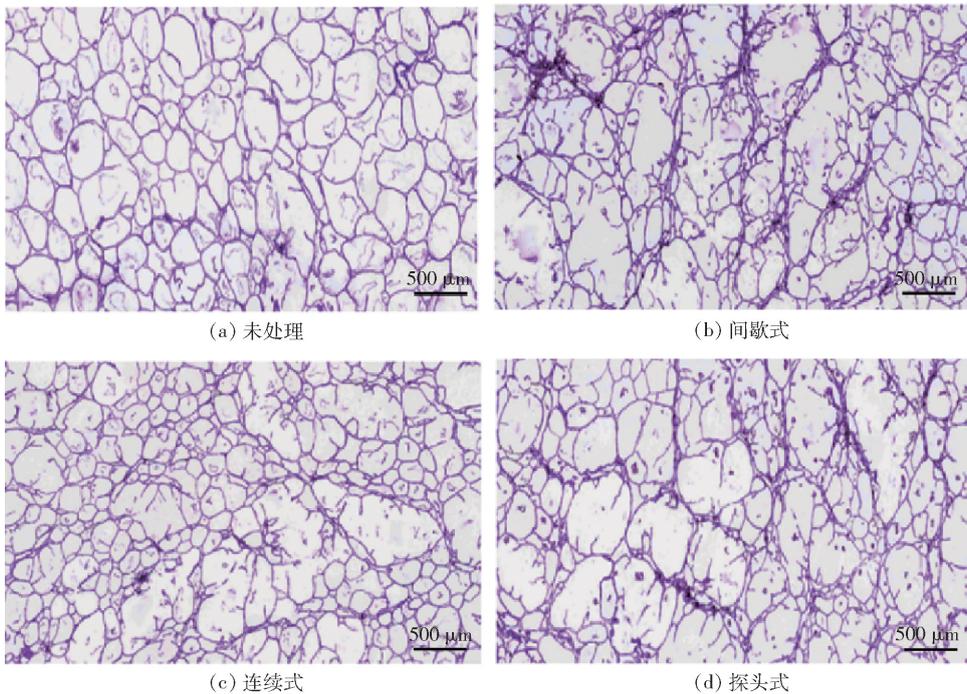
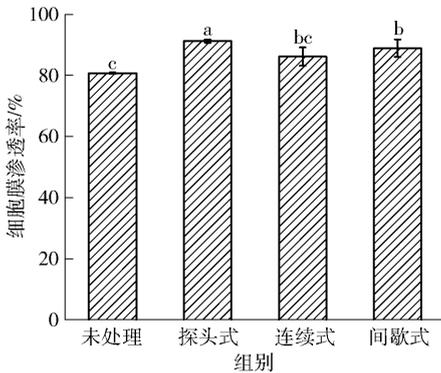


图2 超声方式对蓝莓内部微观结构的影响

Fig. 2 Effects of ultrasonic methods on internal microstructure of blueberry

声处理后,蓝莓内部细胞结构破损严重,细胞壁断裂,形成较大微通道;连续式[图2(c)]超声处理后,蓝莓内部细胞间的连接断裂,对细胞结构的破坏性小于探头式和间歇式超声处理。

细胞膜渗透率表示细胞膜的通透性及其受破坏的程度,渗透率越大表明细胞膜破损越严重。不同超声方式对蓝莓细胞膜渗透率的影响如图3。由图3可知,探头式超声处理后蓝莓的细胞膜渗透率最高,为 $91.21\% \pm 0.51\%$,与其他超声处理之间有显著性差异($P < 0.05$);连续式和间歇式超声处理后蓝莓的细胞膜渗透率分别为 $86.51\% \pm 3.01\%$ 和 $88.92\% \pm 2.88\%$,两者之间无显著性差异($P > 0.05$)。

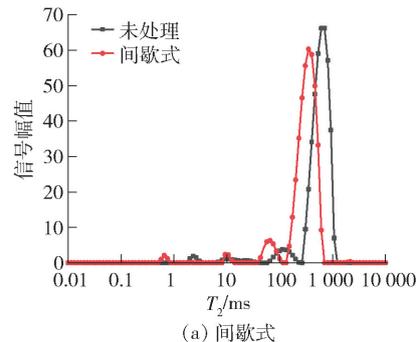


不同字母表示组间数据差异显著($P < 0.05$)。

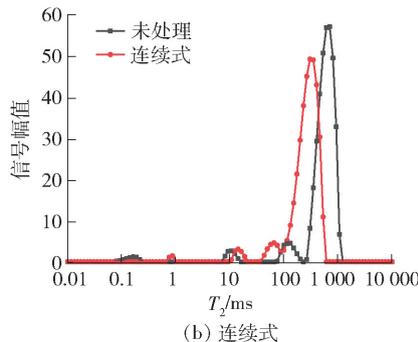
图3 超声方式对蓝莓细胞膜渗透率的影响

Fig. 3 Effects of ultrasonic methods on cell membrane permeability of blueberry

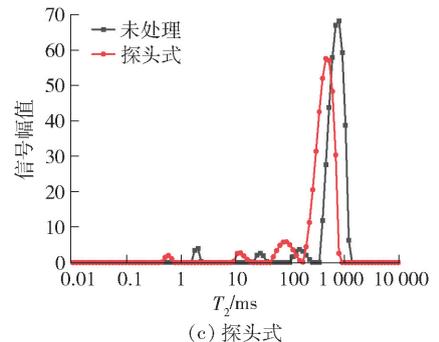
结合蓝莓内部微观结构可知,不同超声方式对蓝莓内部细胞结构的破坏程度不同,进而影响其细胞膜渗透率。其中,探头式超声和间歇式超声处理后,蓝莓内部细胞结构破损严重,出现较大微通道,导致其细胞膜渗透率较大。这主要归因于探头式超声在较小的操作体积下具有较高的空化强度,超声



(a) 间歇式



(b) 连续式



(c) 探头式

图4 超声方式对蓝莓水分状态变化的影响

Fig. 4 Effects of ultrasonic methods on changes of water state of blueberry

能通过介质直接引入物料中,散失的能量较少,尽管频率和功率较小,但对物料的破坏性较大^[25]。Kek等^[26]和 Bromberger Soquetta等^[7]分别对番石榴片和甜菜进行了探头式与连续式超声预处理后发现,探头式超声的超声强度高,且能够提高甜菜热风干燥的速率。然而,细胞膜渗透率较大会导致果蔬营养物质流失严重^[26]。

2.4 不同超声处理对蓝莓水分状态的影响

超声处理能够引起果蔬内部细胞结构变化,从而导致物料中的水分流动和重新分布,且不同超声方式因其作用强度不同,物料内水分变化也不相同。不同超声方式对蓝莓水分状态变化的影响见图4。由于蓝莓不同个体间水分分布及含量差异较大,故该实验无显著性差异分析。由图4可知,蓝莓的 T_2 弛豫曲线主要有3个峰,分别代表蓝莓中水分的不同状态,弛豫时间 T_{21} 为结合水(0.01 ~ 10 ms), T_{22} 为不易流动水(10 ~ 100 ms), T_{23} 为自由水(100 ~ 10000 ms)。不同超声处理后蓝莓的 T_2 弛豫曲线均向左移动,峰信号幅值减小。

图5为不同超声处理后蓝莓水分状态峰面积的变化。由图5可知,超声处理后蓝莓的总峰面积和结合水、自由水对应的峰面积减小,不易流动水峰面积增加。探头式超声处理后,不易流动水和结合水峰面积变化最大,前者峰面积与未处理组相比增加了91.26%,后者减少了5.93%;连续式超声处理后结合水峰面积变化最大,减少了55.48%;间歇式超声处理后的总峰面积减少最多,减少量分别为探头式和连续式超声处理的2.03倍和1.66倍。

由图4、图5可知,超声处理后,蓝莓的 T_2 弛豫曲线整体向左移动,自由水和结合水峰面积均减少,这是因为超声处理改变了果蔬内部的水分分布,且减少了蓝莓的水分含量。Zhao等^[27]研究发现,超声

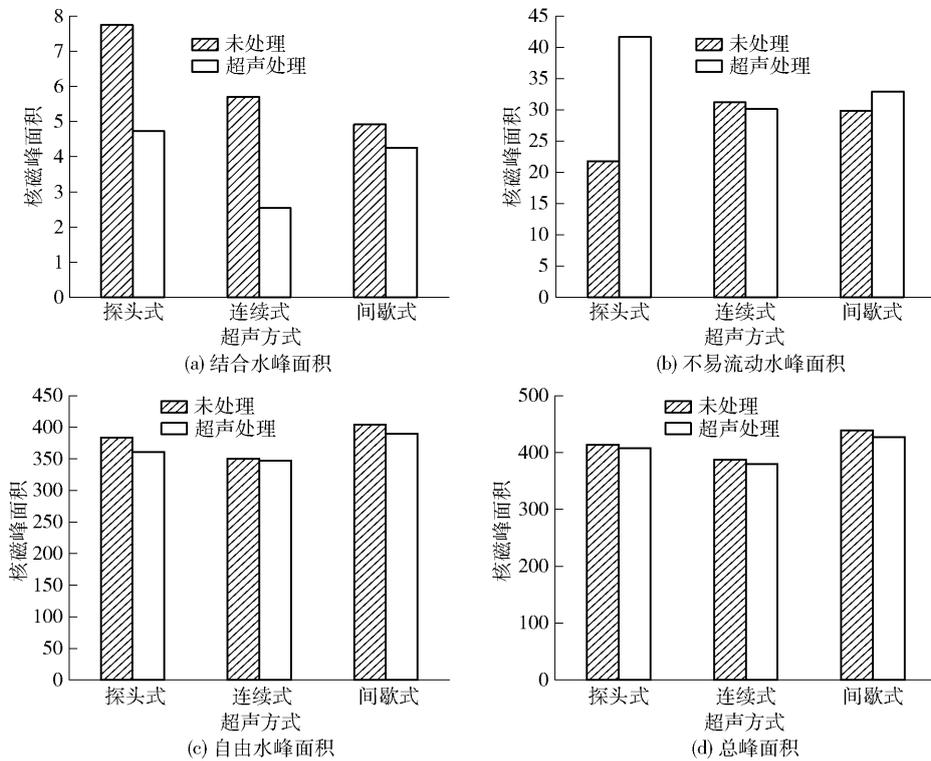


图5 超声方式对蓝莓水分状态峰面积的影响

Fig. 5 Effects of ultrasonic methods on peak area of blueberry water state

处理改变了莲子的细胞结构,导致水分在细胞内重新分布,且减小了莲子内水分的结合力,弛豫曲线整体向左移动,与本研究结果一致。

2.5 不同超声处理对VFD蓝莓干燥速率的影响

干燥速率可直接反应物料的干燥特性。不同超声处理对VFD蓝莓干燥速率的影响如图6。较未处理组,3种超声处理方式明显提高了蓝莓干燥速率。在不同的预处理组中,探头式超声和连续式超声处理的蓝莓较早(18 h)达到恒重,而未处理组和间歇式超声组冻干22 h达到恒重。干燥前8 h,3种超声处理干燥速率均显著高于未处理组,其中连续式超声处理在干燥6 h时干燥速率达到最高,而探头式超声在干燥8 h时干燥速率最高,达到 $2.05 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。

通过蓝莓表皮微观结构的分析发现,连续式超声处理后,其蜡质结构由管状变为片状,而内部微观结构分析发现,连续式超声处理使内部细胞间连接断裂;而探头式超声方式主要通过作用于蓝莓细胞内部结构,使细胞壁断裂,形成微孔道,提高蓝莓细胞膜渗透率,同时使表皮蜡质层疏松,利于表皮裸露,增加VFD过程水分蒸发。结果表明,不同超声处理方式通过对外部和内部的共同作用提高了VFD蓝莓干燥速率。干燥速率结果表明,连续式超

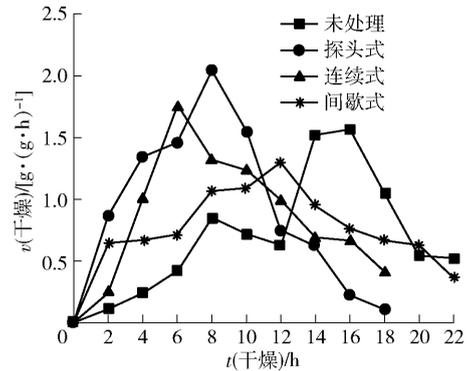


图6 超声方式对VFD蓝莓干燥速率的影响

Fig. 6 Effects of ultrasonic methods on drying rate of VFD blueberry

声处理导致的蓝莓蜡质层的结构变化对其提高干燥速率具有更好的促进作用。

2.6 不同超声处理对VFD蓝莓色泽和质构的影响

色泽是判断预处理工艺对蓝莓品质影响程度最直观的指标。超声方式对VFD蓝莓色泽和质构的影响见表2。由表2可知,不同超声处理对蓝莓色泽有显著性影响($P < 0.05$)。不同超声处理均显著降低了VFD蓝莓的 L^* ,这可能是由于超声处理增加了蓝莓孔隙结构,进而增加了光的散射,其中连续式超声处理获得的VFD蓝莓 L^* 值显著降低,这与

图2 蓝莓内部结构 PAS 染色结果一致。 a^* 值大于0 表示红色,不同超声处理蓝莓 a^* 值无显著差异,且所有数值为正值,表明整体颜色偏红。 b^* 值大于0

表示黄色,小于0 表示蓝色,二者均为绝对值越大,色泽越深。不同超声预处理对 VFD 蓝莓 b^* 值均有增加,其中探头式超声显著提高 VFD 蓝莓 b^* 值。

表2 超声方式对 VFD 蓝莓色泽和质构的影响

Tab. 2 Effects of ultrasonic methods on color and texture of VFD blueberry

组别	L^*	a^*	b^*	脆度/N	硬度/N
未处理	30.46 ± 0.29 ^a	2.44 ± 0.36 ^a	-0.93 ± 0.18 ^d	20.08 ± 0.31 ^b	20.97 ± 0.59 ^b
间歇式	27.26 ± 0.63 ^b	2.41 ± 0.40 ^a	0.28 ± 0.14 ^b	18.44 ± 0.55 ^c	23.64 ± 0.87 ^a
探头式	27.33 ± 0.97 ^b	3.05 ± 0.41 ^a	2.92 ± 0.32 ^a	28.13 ± 0.91 ^a	20.85 ± 0.76 ^b
连续式	22.64 ± 0.77 ^c	2.45 ± 0.28 ^a	-0.22 ± 0.06 ^c	27.76 ± 0.30 ^a	15.11 ± 0.64 ^c

不同字母表示同列数据差异显著($P < 0.05$)。

质构特性为果蔬干制品的重要品质评价指标。连续式超声和探头式超声处理显著改善了 VFD 蓝莓的脆度,经这 2 种超声处理后,VFD 蓝莓脆度分别提高 38.25% 和 40.09%。探头式超声处理与未处理组 VFD 蓝莓硬度不存在显著性差异,间歇式超声获得的 VFD 蓝莓硬度较高,这可能是由于间歇式超声的蓝莓内部干燥速率比其他 2 种超声处理低,干制时间长,造成蓝莓内部水蒸气无法正常向外部扩散,组织内部的细胞基质和可溶性固形物发生融化,无法正常支撑内部结构,形成较大孔隙,这与图 2 结果一致,间歇式超声使蓝莓内部结构破坏严重,因此导致硬度升高,脆度降低^[28]。

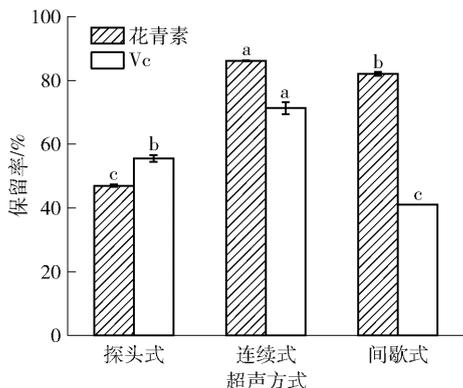
2.7 不同超声处理对 VFD 蓝莓营养物质保留率的影响

花青素和 Vc 为蓝莓中的重要活性物质,不同超声处理后 VFD 蓝莓中花青素和 Vc 含量的变化见图 7。由图 7 可知,连续式超声处理后蓝莓中花青素和 Vc 保留率较高,分别达到 86.17% ± 0.18% 和

71.30% ± 1.88%,与其他处理方式之间有显著性差异($P < 0.05$);探头式超声处理后蓝莓花青素保留率较低,为 46.98% ± 0.68%;间歇式超声处理后蓝莓 Vc 保留率较低,为 41.11% ± 0.13%。不同超声处理对蓝莓营养物质保留率影响不同,可能与超声方式的作用强度有关。超声作用强度越大,对蓝莓内部细胞结构的破坏性就越大,从而增加其细胞膜通透性,导致蓝莓内部营养成分流失,尤其是水溶性物质,如 Vc 和花青素。其中探头式超声处理组的蓝莓细胞膜渗透率较高,因此其蓝莓营养素保留率较连续式超声和间歇式超声低。

3 结 论

研究表明,超声预处理改变了蓝莓表皮蜡质晶体结构,调控了蓝莓内部细胞结构,增加了细胞膜渗透率,改变了蓝莓水分分布状态,进而提高了 VFD 蓝莓干燥速率。其中,探头式和连续式超声处理后蓝莓表皮的蜡质分布疏松,表皮裸露,连续式超声处理后蜡质晶体结构由管状变为片状。探头式超声处理后蓝莓的细胞膜渗透率最高,达 91.21% ± 0.51%。不同超声处理方式通过对蓝莓外部和内部的作用提高 VFD 蓝莓干燥速率,干燥前 8 h,3 种超声处理干燥速率均较未处理组高。不同超声处理显著降低了 VFD 蓝莓的 L^* 值,连续式超声和探头式超声处理显著改善了 VFD 蓝莓的脆度,间歇式超声获得的 VFD 蓝莓硬度较高。此外,不同超声处理对 VFD 蓝莓花青素和 Vc 保留率影响差异显著($P < 0.05$),连续式超声处理后花青素和 Vc 保留率较高。因此,优选连续式超声作为 VFD 蓝莓的预处理方式。



不同小写字母表示组间差异显著($P < 0.05$)。

图7 超声方式对 VFD 蓝莓花青素和 Vc 保留率的影响

Fig. 7 Effects of ultrasonic methods on anthocyanin and Vc retention rate of VFD blueberry

目前,超声处理作为食品加工中热处理的替代技术,在蓝莓汁加工中广泛应用^[29];而在蓝莓干燥产业中还未大规模推广应用。本研究分析了3种超声处理对VFD蓝莓品质的影响,结果表明超声预处理显著改善了VFD蓝莓干燥速率,缩短了干燥时长,有利于降低能耗,且改善了蓝莓色泽和质构特性,特别是连续式超声较其他处理显著提高了VFD蓝莓营养成分保留率。本研究采用三频数控超声波清洗器作为连续式超声处理设备,具有较大处理腔体,有利于在果蔬加工领域推广应用。

参考文献:

- [1] 李亚东, 盖禹含, 王芳, 等. 2021年全球蓝莓产业数据报告[J]. 吉林农业大学学报, 2022, 44(1): 1-12.
LI Y D, GAI Y H, WANG F, et al. Global blueberry industry report 2021 [J]. Journal of Jilin Agricultural University, 2022, 44(1): 1-12.
- [2] KIM J G, KIM H L, KIM S J, et al. Fruit quality, anthocyanin and total phenolic contents, and antioxidant activities of 45 blueberry cultivars grown in Suwon, Korea [J]. Journal of Zhejiang University Science B, 2013, 14(9): 793-799.
- [3] 毕金峰, 冯舒涵, 金鑫, 等. 真空冷冻干燥技术与产业的发展及趋势[J]. 核农学报, 2022, 36(2): 414-421.
BI J F, FENG S H, JIN X, et al. Current status and development trend of freeze drying technology and industry [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2022, 36(2): 414-421.
- [4] CHU W J, GAO H Y, CHEN H J, et al. Effects of cuticular wax on the postharvest quality of blueberry fruit [J]. Food Chemistry, 2018, 239: 68-74.
- [5] NAIK A S, SURYAWANSHI D, KUMAR M, et al. Ultrasonic treatment: a cohort review on bioactive compounds, allergens and physico-chemical properties of food [J]. Current Research in Food Science, 2021, 4: 470-477.
- [6] FAN D C, CHITRAKAR B, JU R H, et al. Effect of ultrasonic pretreatment on the properties of freeze-dried carrot slices by traditional and infrared freeze-drying technologies[J]. Drying Technology, 2021, 39(9): 1176-1183.
- [7] BROMBERGER S M, SCHMALTZ S, WESZ R F, et al. Effects of pretreatment ultrasound bath and ultrasonic probe, in osmotic dehydration, in the kinetics of oven drying and the physicochemical properties of beet snacks [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2018, 42(1): e13393.
- [8] FAVA J, NIETO A, HODARA K, et al. A study on structure (micro, ultra, nano), mechanical, and color changes of *Solanum lycopersicum* L. (cherry tomato) fruits induced by hydrogen peroxide and ultrasound [J]. Food and Bioprocess Technology, 2017, 10(7): 1324-1336.
- [9] 王娟, 肖亚冬, 徐亚元, 等. 不同预处理方式对花椰菜干制品品质影响研究 [J]. 食品工业科技, 2020, 41(24): 36-43.
WANG J, XIAO Y D, XU Y Y, et al. Effect of different pretreatment methods on the quality attributes of dried cauliflower [J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(24): 36-43.
- [10] ZIELINSKA M, MARKOWSKI M. Effect of microwave-vacuum, ultrasonication, and freezing on mass transfer kinetics and diffusivity during osmotic dehydration of cranberries [J]. Drying Technology, 2018, 36(10): 1158-1169.
- [11] CHEN F Y, ZHANG M, DEVAHASTIN S, et al. Comparative evaluation of the properties of deep-frozen blueberries dried by vacuum infrared freeze drying with the use of CO₂ laser perforation, ultrasound, and freezing-thawing as pretreatments [J]. Food and Bioprocess Technology, 2021, 14(10): 1805-1816.
- [12] SPINEI M, OROIAN M. The influence of osmotic treatment assisted by ultrasound on the physico-chemical characteristics of blueberries (*Vaccinium myrtillus* L.) [J]. Ultrasonics, 2021, 110: 106298.
- [13] LIU W C, ZHANG M, MUJUMDAR A S, et al. Effects of chitosan coating on freeze-drying of blueberry enhanced by ultrasound pre-treatment in sodium bicarbonate medium [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 181: 631-643.
- [14] CHU W J, GAO H Y, CHEN H J, et al. Changes in cuticular wax composition of two blueberry cultivars during fruit ripening and postharvest cold storage [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(11): 2870-2876.
- [15] CHU W J, GAO H Y, CAO S F, et al. Composition and morphology of cuticular wax in blueberry (*Vaccinium* spp.) fruits [J]. Food Chemistry, 2017, 219:

- 436-442.
- [16] 刘建志. 振动作用对蜜瓜采后质构特性和延迟损伤影响的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2017:8.
- LIU J Z. Effects of texture parameters and delayed damage by vibration on muskmelon[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2017:8.
- [17] 邓婷婷. 葡萄脆粒组合干燥关键技术及其品质影响的研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2019:41.
- DENG T T. Study on the key technology of combined drying of grape crisp particles and its quality influence[D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2019:41.
- [18] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中水分的测定: GB 5009.3—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [19] 宋慧慧, 陈芹芹, 毕金峰, 等. 干燥方式及碱液处理对鲜枸杞干燥特性和品质的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(15): 197-206.
- SONG H H, CHEN Q Q, BI J F, et al. Effects of different drying methods and alkali pretreatment on drying characteristics and quality of fresh goji berries (*Lycium barbarum*)[J]. Food Science, 2018, 39(15): 197-206.
- [20] 李颖畅. 蓝莓花色苷提取纯化及生理功能研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2008: 19-20.
- LI Y C. Extraction and purification and physiological function of blueberry anthocyanins[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2008: 19-20.
- [21] RODRÍGUEZ Ó, EIM V, ROSSELLÓ C, et al. Application of power ultrasound on the convective drying of fruits and vegetables: effects on quality[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2018, 98(5): 1660-1673.
- [22] 韦玉龙, 于宁, 许铭强, 等. 热风干制对哈密大枣表皮角质层的影响[J]. 现代食品科技, 2016, 32(9): 224-233.
- WEI Y L, YU N, XU M Q, et al. Effect of hot-air drying on the epidermal cuticle of Hami jujube [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(9): 224-233.
- [23] BAO T, HAO X, SHISHIR M R I, et al. Green alternative methods for pretreatment of whole jujube before the drying process[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2022, 102(3): 1030-1039.
- [24] 李原, 毕金峰, 马有川, 等. 打孔和划痕预处理对蓝莓粒真空冷冻干燥特性及品质的影响[J]. 食品科学技术学报, 2023, 41(2): 175-186.
- LI Y, BI J F, MA Y C, et al. Effects of punching and cutting epidermis pretreatment on freeze drying characteristics and qualities of blueberry[J]. Journal of Food Science and Technology, 2023, 41(2): 175-186.
- [25] SANCHETI S V, GOGATE P R. Ultrasound assisted selective catalytic transfer hydrogenation of soybean oil using 5% Pd/C as catalyst under ambient conditions in water[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 38: 161-167.
- [26] KEK S P, CHIN N L, YUSOF Y A. Direct and indirect power ultrasound assisted pre-osmotic treatments in convective drying of guava slices[J]. Food and Bioprocess Processing, 2013, 91(4): 495-506.
- [27] ZHAO Y T, ZHENG Y M, LI Z Y, et al. Effects of ultrasonic pretreatments on thermodynamic properties, water state, color kinetics, and free amino acid composition in microwave vacuum dried lotus seeds[J]. Drying Technology, 2020, 38(4): 534-544.
- [28] 周頔, 王海鸥, 孙艳辉, 等. 不同前处理和冻结方式对苹果片真空冷冻干燥效率及干制品品质的影响[J]. 现代食品科技, 2016, 32(12): 218-224.
- ZHOU D, WANG H O, SUN Y H, et al. Effects of re-processing and freezing methods on the efficiency of vacuum freeze-drying and quality of freeze-dried apple slices [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(12): 218-224.
- [29] 李斌, 谢旭, 孙希云, 等. 国内外蓝莓加工技术与功能性成分研究进展[J]. 食品科学技术学报, 2019, 37(5): 16-22.
- LI B, XIE X, SUN X Y, et al. Research progress on blueberry processing technology and functional components in domestic and abroad[J]. Journal of Food Science and Technology, 2019, 37(5): 16-22.

Effect of Three Ultrasonic Methods on Wax Layer, Cell Structure and Vacuum Freeze-Dried Properties of Blueberry

XIAO Yadong^{1,2}, YANG Huizhen¹, LI Dajing^{1,2,*}, NIE Meimei², YANG Yiwen²,
WANG Di³, LIU Chunju², NIU Liying², YANG Runqiang¹

(1. College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China;
2. Institute of Agro-Product Processing, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China;
3. Nanjing Institute of Product Quality Inspection, Nanjing 210019, China)

Abstract: The waxy composition of blueberry epidermis seriously hinders the diffusion of water during its vacuum freeze-drying (VFD) process. Fresh blueberries were used as raw materials to investigate the effects of three ultrasonic methods on the wax layer and cell structure of blueberries. Combining the crisp quality and drying characteristics of blueberries, the suitable ultrasonic pretreatment methods for vacuum freeze-drying of blueberries was explored in the study. The results of gas chromatography-mass spectrometry analysis showed that three ultrasonic treatments had different effects on the wax composition and content of blueberry epidermis. The wax composition and total relative content of intermittent ultrasonic treatment showed the greatest changes, with a 35% decrease in total relative content compared to the control group. The results of microstructure analysis indicated that, after probe and intermittent ultrasonic treatment, the wax distribution on the blueberry epidermis was loose, and the skin was exposed. After continuous ultrasonic treatment, the wax crystal structure of blueberry epidermis changed from tubular to flaky. Probe and intermittent ultrasonic treatment had significant damage to the internal cellular structure of blueberries, forming large-sized micro-channels. Moreover, after probe ultrasonic treatment, the cell membrane permeability of blueberries was significantly higher than that of other treatment methods ($P < 0.05$). After different ultrasonic treatments, the T_2 relaxation spectra of blueberries shifted to the left as a whole, and the peak area and signal amplitude decreased. Three ultrasonic treatment methods significantly improved the drying rate of VFD blueberries, and the continuous and probe ultrasonic treatment significantly improved the brittleness of VFD blueberries, increasing by 40.12% and 38.27%, respectively. After the continuous ultrasonic pretreatment, the retention rates of vitamin C and anthocyanins in VFD blueberries were significantly increased, reaching $86.17\% \pm 0.18\%$ and $71.30\% \pm 1.88\%$, respectively. By comprehensive comparison, the continuous ultrasonic treatment was an optimal pre-treatment for VFD blueberries.

Keywords: blueberry, ultrasound, wax, vacuum freeze-drying; cell membrane permeability; texture

(责任编辑:张逸群)