

杨梅澄清汁及浓缩汁中花色苷热降解动力学的研究

辛修锋, 余小林^{*}, 胡卓炎, 余 恺

(华南农业大学食品学院, 广州 510642)

摘 要: 杨梅花色苷易受温度、pH 值等因素的影响而发生降解, 是导致产品外观品质变劣的主要原因。本文研究了杨梅澄清汁及浓缩汁内花色苷在不同 pH 值和不同加热温度下的热稳定性。花色苷降解动力学数据的分析结果表明: 杨梅花色苷热降解属动力学一级反应, 随着 pH 值和温度的升高, 杨梅花色苷降解的半衰期 ($t_{1/2}$) 和热降解活化能 (E_a) 显著下降, 即花色苷的降解速度增大; 同一处理条件下, 浓缩果汁的 $t_{1/2}$ 明显低于澄清汁。而反应速率常数 k 和 E_a 值大于澄清果汁, 说明澄清汁花色苷的热稳定性优于浓缩汁。

关键词: 花色苷; 热降解动力学; 杨梅澄清汁; 浓缩汁

中图分类号: TS255.44; TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2007)9-0251-05

辛修锋, 余小林, 胡卓炎, 等. 杨梅澄清汁及浓缩汁中花色苷热降解动力学的研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(9): 251- 255.

Xin Xiufeng, Yu Xiaolin, Hu Zhuoyan, et al. Thermal degradation kinetics of anthocyanins in *Myrica rubra* juice and concentrate[J]. Transactions of the CSAE, 2007, 23(9): 251- 255. (in Chinese with English abstract)

0 引 言

杨梅 (*Myrica rubra*) 是中国南方特有水果之一, 主产区在浙江、福建及广东等地。杨梅果实色泽鲜艳、风味独特、柔软多汁、营养丰富, 适合加工果汁和果酒等产品。杨梅果实鲜艳的色泽来源于其富含花色苷。花色苷是花色素与糖以糖苷键结合而成的一类化合物, 广泛存在于植物的细胞液中, 是植物最主要的水溶性色素之一, 根据花色苷的种类不同, 可使果实呈现红、紫红或蓝紫色等。花色苷性质极不稳定, 易受温度、pH 值、抗坏血酸、金属离子、光等^[1-5]因素的影响而发生降解。因此, 杨梅果实加工品如杨梅汁、杨梅酒等在加工和贮藏过程中的颜色劣化, 成为影响该类产品品质的主要因素。不少研究者对杨梅花色苷的稳定性进行了研究^[6-8]。本文在前人已有研究的基础上, 着重探讨了 pH 值和温度对杨梅果汁花色苷稳定性的影响, 并比较了杨梅澄清汁和浓缩汁花色苷热降解稳定性的差异, 旨在为杨梅果实的深加工及有效控制花色苷降解提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 原料及处理方法

收稿日期: 2006-08-07 修订日期: 2007-04-16

作者简介: 辛修锋(1980-), 男, 研究方向为食品加工工艺。广州华南农业大学食品学院, 510642。Email: xinxiufeng@126.com

^{*}通讯作者: 余小林(1955-), 女, 主要从事农产品贮藏与加工方面的研究。广州 华南农业大学食品学院, 510642。

Email: yuxiaolin2002@163.com

新鲜杨梅采自广东省清远市, 品种为荸荠种, 成熟度为完熟。原料经挑选、清洗、打浆、过滤(100 目滤布)得原果汁。将原果汁用高岭土(5 g/L)和硅藻土(5g/L)进行两次澄清处理, 离心分离后得杨梅澄清汁。离心机转速 5000 r/min、离心时间 20 min。杨梅浓缩汁则用真空冷冻干燥机进行浓缩, 真空度(10±2) Pa、冷阱温度(-49±2)℃。澄清汁从可溶性固形物 10.5°Brix 浓缩至 42.6°Brix, 浓缩体积比约为 4:1。

1.2 主要仪器设备

WZ-103 型手持糖度计、FD-1C 型冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司); SV-1141 型分光光度计(韩国 Sinco 公司)、电热恒温水浴槽(上海一恒科学仪器有限公司)、S-25 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司)、TGL-5 型台式高速冷冻离心机(上海安亭科学仪器厂)等。

1.3 实验方法

1.3.1 杨梅澄清果汁及浓缩汁理化指标的测定

总酸度测定用酸碱中和滴定法(GB 12293-1990); 总抗坏血酸含量测定用 2,4-二硝基苯肼法(GB 12392-1990); 总糖及还原糖含量测定用 3,5-二硝基水杨酸比色法^[9]; 可溶性固形物含量测定用手持糖度计测定。

1.3.2 杨梅澄清汁及浓缩汁花色苷相对含量测定

采用差异 pH 值法^[6], 即取杨梅澄清汁及浓缩汁各 1 mL, 用 pH 1.0 与 pH 4.5 的缓冲溶液分别稀释至 20 mL 与 60 mL, 即稀释倍数为 20 倍和 60 倍。室温暗处放置 30 min, 以蒸馏水为对照, 测定 λ_{\max} 510 nm 下的

吸光值 (A),按下式计算花色苷相对含量。

$$C(g/L) = \Delta A \times n \times M/\epsilon$$

式中 $\Delta A = A_{(pH1.0)} - A_{(pH4.5)}$; n ——稀释倍数(澄清汁为 20、浓缩汁为 60); M ——矢车菊花色苷-3-葡萄糖苷(Cy-3Gl)的相对分子质量(445.2); ϵ ——Cy-3Gl 的摩尔吸光系数(29600) ^[10]

1.3.4 杨梅花色苷热降解动力学解析

用 10 mol/L HCl 和 10 mol/L NaOH 溶液将杨梅澄清汁及浓缩汁的 pH 值分别调整为 1.0、3.1、4.5 后,用蒸馏水调整为相同的体积。分别吸取调整后果汁 20mL 装入具塞试管中,旋紧试管盖子后分别放入 55℃、65℃、75℃、85℃、95℃ 水浴中加热,热处理时间为 5 h,期间每隔 0.5 h 或 1 h 取出 3 支试管放入冰水中急速冷却,测定 510 nm 下的吸光值 (A),计算花色苷的相对含量和残留率。

$$\text{花色苷残留率}(\%) = C_t/C_0 \times 100 = (\Delta A/\Delta A_0) \times 100$$

式中 C_t 、 C_0 ——热处理后和处理前花色苷的相对含量。

根据花色苷残留率,按以下公式计算一级动力学反应的速率常数(k)。

$$\ln(C_t/C_0) = -k \times t$$

式中 t ——热处理时间。

花色苷降解的半衰期($t_{1/2}$) 用下式计算:

$$t_{1/2} = -\ln 0.5 \times k^{-1}$$

花色苷热降解活化能(E_a) 根据 Arrhenius 方程 $k = K_0 \times \exp(-E_a/RT)$ 进行计算。当方程两边同时取对数时,得 $\ln k = \ln K_0 - E_a/RT$,因而可求出花色苷热降解的活化能 E_a (kJ/mol)。

式中 k ——热降解速率常数; R ——气体常数; K_0 ——频率常数; T ——温度, K。

以上各项测定均重复 3 次,取其平均值。

2 结果与分析

2.1 杨梅澄清汁及浓缩汁的理化指标

杨梅澄清汁及浓缩汁的主要理化指标如表 1 所示。从表 1 可知,杨梅澄清汁中花色苷相对含量为 25.04 mg/(100 g),浓缩汁的花色苷相对含量为 95.84 mg/(100 g),是澄清汁的 3.8 倍,此倍数与浓缩体积比相近。

表 1 杨梅澄清汁及浓缩汁的理化指标

Table 1 Physical and chemical characteristics of *Myrica rubra* juice and concentrate

理化指标	澄清汁	浓缩汁
可溶性固形物/°Brix	10.5	42.6
pH 值	3.1	2.9
总酸(以柠檬酸计)/g · (100 g) ⁻¹	1.168	4.64
总糖/g · (100 g) ⁻¹	8.87	34.15
还原糖/g · (100 g) ⁻¹	3.36	13.28
总抗坏血酸/mg · (100 g) ⁻¹	11.28	41.67
花色苷含量(以 Cy-3Gl 计)/mg · (100 g) ⁻¹	25.04	95.84

2.2 温度及 pH 值对杨梅澄清汁及浓缩汁花色苷稳定性的影响

图 1 及图 2 分别表示杨梅澄清汁和浓缩汁在 pH 1~ 4.5 和 55~ 95℃ 条件下加热不同时间,果汁花色苷残留率的变化。

由图 1 和图 2 可知,杨梅澄清汁和浓缩汁花色苷热稳定性较差,在同一 pH 值条件下,随着温度的升高,花色苷的降解速度增加,即残留率明显降低。同一温度条件下,随着 pH 值的增大,花色苷的降解程度增大。如 75℃ 时,杨梅澄清汁在 pH 1.0、3.1、4.5 条件下热处理 5 h,其花色苷残留率分别为 68.5%、56.5%、50.6%。此外,通过对比图 1 和图 2 可知,杨梅浓缩汁花色苷的热稳定性劣于澄清汁。如 55℃ 处理 5 h, pH 3.1 的澄清汁花色苷残留率为 56.5%,而浓缩汁仅为 36.8%。

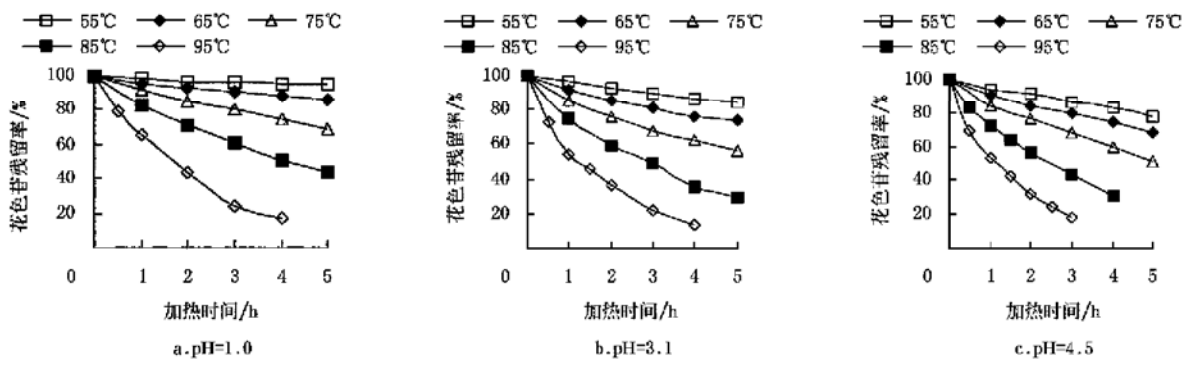


图 1 不同 pH 值、温度和加热时间对杨梅澄清汁(10.5°Brix) 花色苷残留率的影响

Fig. 1 Changes of *Myrica rubra* juice(10.5°Brix) anthocyanins residual rate with different pH values, heating temperatures and times

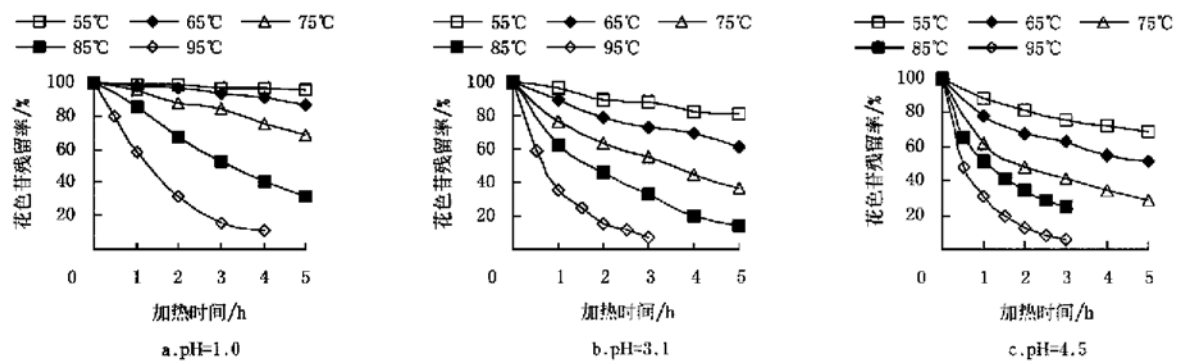


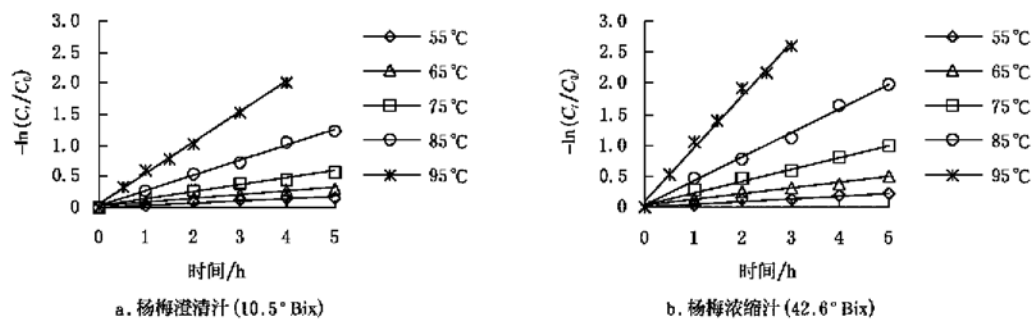
图 2 不同 pH 值、温度和加热时间对浓缩杨梅汁(42.6°Bix) 花色苷残留率的影响

Fig. 2 Changes of *Myrica rubra* juice concentrate(42.6°Bix) anthocyanins residual rate with different pH values, heating temperatures and times

2.3 杨梅澄清汁及浓缩汁花色苷热降解动力学解析

以 pH=3.1 为代表, 根据图 1b 和图 2b 中花色苷残留率与热处理时间的关系做 $-\ln(C_t/C_0) - t$ 图, 得图 3。由图 3 可知, 澄清汁和浓缩汁的 $-\ln(C_t/C_0)$ 与热

处理时间(t) 之间均呈现很好的线性关系, 相关系数 r (表 2) 均大于 0.96, 说明杨梅花色苷的热降解反应符合一级反应动力学规律。

图 3 pH=3.1 时杨梅澄清汁(10.5°Bix) 及浓缩汁(42.6°Bix) 花色苷热处理过程中 $-\ln(C_t/C_0)$ 与时间的关系Fig. 3 Changes of $-\ln(C_t/C_0)$ for anthocyanins in *Myrica rubra* juice(10.5°Bix) and concentrate(42.6°Bix) with time at pH3.1 and different temperatures表 2 不同温度及 pH 值条件下杨梅澄清汁及浓缩汁花色苷热降解速率常数 k 、半衰期 $t_{1/2}$ 及活化能 E_a 的变化Table 2 Effects of temperature and pH value on k , $t_{1/2}$ and E_a values of anthocyanin degradation in *Myrica rubra* juice and concentrate

可溶性 固形物 /°Bix	pH 值	温度 /°C	k /h ⁻¹	$t_{1/2}$ /h	Ea /kJ·mol ⁻¹	可溶性 固形物 /°Bix	pH 值	温度 /°C	k /h ⁻¹	$t_{1/2}$ /h	Ea /kJ·mol ⁻¹
10.5	1.0	55	0.0098(0.9693)	70.73	94.66(0.9988)	42.6	1.0	55	0.0101(0.9951)	68.63	102.40(0.9981)
		65	0.0279(0.9858)	24.84				65	0.0289(0.9793)	23.98	
		75	0.0731(0.9979)	9.48				75	0.0741(0.9922)	9.35	
		85	0.1652(0.9992)	4.20				85	0.2377(0.9971)	2.92	
		95	0.45(0.9971)	1.54				95	0.5799(0.9970)	1.20	
	3.1	55	0.0336(0.9956)	20.63	67.69(0.9923)		3.1	55	0.0442(0.9904)	15.68	73.55(0.9983)
		65	0.0612(0.9923)	11.33				65	0.0937(0.9937)	7.40	
		75	0.1114(0.9952)	6.22				75	0.1925(0.9960)	3.60	
		85	0.245(0.9980)	2.83				85	0.3898(0.9980)	1.78	
		95	0.4936(0.9986)	1.40				95	0.8486(0.9960)	0.82	
4.5	55	0.0475(0.9932)	14.59	61.21(0.9920)	4.5	55	0.0716(0.9812)	9.68	65.86(0.9927)		
	65	0.0822(0.9960)	8.43			65	0.1273(0.9798)	5.44			
	75	0.1406(0.9958)	4.93			75	0.2343(0.9763)	2.96			
	85	0.2827(0.9976)	2.45			85	0.5426(0.9845)	1.28			
	95	0.5447(0.9983)	1.27			95	0.927(0.9951)	0.75			

注: 表中小括号内为直线的相关系数 r 值。

不同温度及 pH 值条件下, 杨梅澄清汁及浓缩汁的花色苷热降解速率常数 k 、半衰期 $t_{1/2}$ 及活化能 Ea 的变化见表 2。从表 2 数据可知, 杨梅花色苷热降解速率常数 k 及半衰期 $t_{1/2}$ 受温度、pH 值及果汁浓度的影响。具体表现为: k 值随温度和 pH 值的升高而增大, 相同条件下, 浓缩汁的 k 值均大于澄清汁; 半衰期 $t_{1/2}$ 则随温度和 pH 值的升高而减小; Ea 随着 pH 值的增大而减小, 同一 pH 值条件下, 浓缩汁的 Ea 大于澄清汁。这些结果表明高温下花色苷极易降解, 低 pH 值有利于保持花色苷的稳定性; 浓缩后的杨梅果汁花色苷更易降解。

3 讨 论

3.1 花色苷结构与 pH 值的关系

以上结果充分说明 pH 值对杨梅花色苷稳定性有较大影响。究其机理, 可认为这是由于在不同 pH 值介质中, 花色苷的分子结构呈现不同形式所致。杨梅花色苷主要为矢车菊-3-葡萄糖苷^[6], pH 值小于 2 时, 主要以 2-苯基苯并吡喃阳离子 (AH^+) 的形式存在而呈现红色; 当 pH 值为 4~5 时, 主要以醌型碱 (B) 形式存在, 色泽逐渐由红向蓝色变化; 而当 pH 值大于 6 时, 体系的平衡向着无色的查耳酮 (C) 进行, 同时引起有色型化合物 (AH^+ 、A) 的降低^[8,12]。即 pH 值通过影响花色苷的分子结构存在形式而使其色泽发生变化, 表现出色泽的不稳定性。若同时存在温度的影响作用, 杨梅花色苷的不稳定性则表现得更加明显。

3.2 杨梅花色苷稳定性与果汁浓度的关系

在相同 pH 值及温度条件下, 杨梅浓缩汁花色苷的 k 值均大于澄清汁, 而 $t_{1/2}$ 值小于澄清汁, 说明被浓缩后果汁的花色苷更易降解, 本研究的这一结果与 A. Kirca 等^[2] 和 K. Aysegul 等^[10] 的研究结果一致。分析其机理, 可推测为由于浓缩汁内各成分 (包括花色苷) 浓度的增大, 使体系的反应分子密度增加, 因此反应速率随之增大^[10]; 同时由于抗坏血酸浓度的增大, 对花色苷的降解起到一定的促进作用^[4,7]。此外, 糖的热分解产物发生降解生成的糠醛类化合物对花色苷的降解也起着促进作用^[13]。浓缩果汁中的糖和酸的浓度均大于澄清汁, 在酸和热的作用下, 糖降解程度增大, 生成的糠醛类化合物含量增加, 对花色苷的降解促进作用更大^[13]。在同一处理条件下, 澄清杨梅汁与浓缩杨梅汁的花色苷热降解活化能存在较大差异, 浓缩汁的 Ea 明显大于澄清汁。推测产生差异的原因可能与果汁内主要成分 (如花色苷、

抗坏血酸、有机酸、糖、黄酮类物质等) 含量变化有关。

4 结 论

杨梅花色苷稳定性易受温度及 pH 值的影响, 其热降解反应符合一级反应动力学规律。加热温度达 85℃ 以上时, 花色苷降解迅速; 低 pH 值有利于保持花色苷的稳定性; 在相同 pH 值及温度条件下, 杨梅浓缩汁花色苷的 k 值和 Ea 值大于澄清汁, 而 $t_{1/2}$ 小于澄清汁, 说明浓缩后杨梅果汁的花色苷更易降解。

[参 考 文 献]

- [1] Reyes L F, Cisneros-Zevallos L. Degradation kinetics and colour of anthocyanins in aqueous extracts of purple- and red-flesh potatoes (*Solanum tuberosum* L.) [J]. Food Chemistry, 2007, 100: 885- 894.
- [2] Kirca A, Özkan M, Cemeroglu B. Effects of temperature, solid content and pH on the stability of black carrot anthocyanins [J]. Food Chemistry, 2007, 101: 212- 218.
- [3] Cristina G V, Peter B. Influence of structure on colour stability of anthocyanins and flavylium salts with ascorbic acid [J]. Food Chemistry, 1999, 64: 21- 26.
- [4] Choia M H, Kima G H, Leeb H S. Effects of ascorbic acid retention on juice color and pigment stability in blood orange (*Citrus sinensis*) juice during refrigerated storage [J]. Food Research International, 2002, 35: 753- 759.
- [5] 周 宇, 闫国华, 庞志申, 等. 天然花色苷的资源收集及稳定性测定 [J]. 中国农学通报, 2006, 22(2): 361- 374.
- [6] 陈健初, 苏 平, 叶兴乾. 杨梅花色苷及色泽稳定性研究 [J]. 浙江农业大学学报, 1994, 20(2): 178- 182.
- [7] 陈健初, 叶兴乾, 席吉芳. 抗坏血酸对杨梅花色苷色素稳定性的影响 [J]. 浙江大学学报, 2005, 31(3): 298- 300.
- [8] 励建荣, 岑沛霖, Joyce D C. 杨梅汁内花色苷热降解动力学研究 [J]. 科技通报, 2002, 18(1): 1- 5.
- [9] 张龙翔, 张庭芳, 李令媛. 生化实验方法和技术 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1997: 1- 3.
- [10] Aysegul K, Bekir C. Degradation kinetics of anthocyanins in blood orange juice and concentrate [J]. Food Chemistry, 2003, 81: 583- 587.
- [11] 叶兴乾, 陈健初, 苏 平. 荸荠种杨梅的花色苷组分鉴定 [J]. 浙江农业大学学报, 1994, 20(2): 188- 199.
- [12] 庞志申. 花色苷研究概况 [J]. 北京农业科学, 2000, 18(5): 37- 42.
- [13] 卢 钰, 董现义, 杜景平, 等. 花色苷研究进展 [J]. 山东农业大学学报 (自然科学版), 2004, 35(2): 315- 320.

Thermal degradation kinetics of anthocyanins in *Myrica rubra* juice and concentrate

Xin Xiufeng, Yu Xiaolin^{*}, Hu Zhuoyan, Yu Kai

(College of Food, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Thermal stability of anthocyanins in *Myrica rubra* juice is susceptible for degradation by factors like temperature and pH values. The degradation of anthocyanins led to the change of color, and the product quality is therefore influenced. This paper studied the thermal stability of *Myrica rubra* juice and concentrate under different temperatures and pH values. Results of kinetic study of the degradation process of anthocyanins in *Myrica rubra* juice suggeste that the degradation process is a first order degradation kinetic process. As the increase of temperature and pH value, the half-life degradation of anthocyanins and activation energy for the thermal degradation decrease significantly. Under the same condition, the half-life of concentrate is significantly lower than that of the juice. And the k and E_a values of concentrate are higher than that of the juice. The result indicate that anthocyanins are more stable in juice than in concentrate.

Key words: anthocyanins; thermal degradation kinetics; *Myrica rubra* juice; concentrate