

贮藏温度对蓝莓汁单个花色苷降解的影响

邹波¹, 徐玉娟¹, 吴继军¹, 傅曼琴¹, 肖更生¹, 卢少文^{1,2}

(1. 广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所/农业部功能食品重点实验室/广东省农产品加工重点实验室, 广东广州 510610) (2. 广东药学院食品科学学院, 广东广州 510002)

摘要: 为了探讨贮藏温度对蓝莓汁花色苷降解的影响, 本文研究了蓝莓汁在 4、25、37 °C 贮藏 120 期间色泽的变化以及贮藏期间总花色苷和单个花色苷的变化规律, 并在此基础上研究了花色苷的降解动力学。结果表明, 在 4 °C 下蓝莓汁颜色保存较好, 25、37 °C 变化较大, 而贮藏期间总花色苷和单个花色苷呈下降趋势。与零级动力学模型相比, 总花色苷和单个花色苷在 25、37 °C 下的降解更符合一级动力学模型, 4 °C 总花色苷的降解与零级和一级动力学模型拟合系数小, 单个花色苷中有 4 种符合一级动力学模型, 且温度越高, 花色苷的一级降解动力学常数越大, 降解速度越快, 半衰期越短。含有半乳糖苷的花色苷, 其半衰期较阿拉伯糖苷的花色苷略长。总之, 蓝莓汁色泽的改变与花色苷的降解密切相关, 在较低温度下贮藏, 可以明显减少花色苷的损失。

关键词: 蓝莓汁; 贮藏; 花色苷; 动力学; 降解

文章编号: 1673-9078(2015)12-256-262

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.12.038

Effect of Storage Temperature on Single Anthocyanin Degradation in Blueberry Juice

ZOU Bo¹, XU Yu-juan¹, WU Ji-jun¹, FU Man-qin¹, XIAO Geng-sheng¹, LU Shao-wen^{1,2}

(1. Sericultural & Agri-Food Research Institute Guangdong Academy of Agricultural Sciences/ Key Laboratory of Functional Foods, Ministry of Agriculture/ Guangdong Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Guangzhou 510610, China)

(2. School of Food Science, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510002, China)

Abstract: Changes in color as well as total and single anthocyanin content of blueberry juice during 120 days of storage at 4 °C, 25 °C, and 37 °C were determined. Additionally, kinetics of total and single anthocyanin degradation was investigated. The results indicated that the color of blueberry juice was stable at 4 °C but not at 25 °C and 37 °C. Total and single anthocyanin contents decreased during storage, following first-order reaction kinetics more efficiently than zero-order reaction kinetics at 25 °C and 37 °C. Low-fitting coefficients of zero and first-order kinetic model of total anthocyanins were found in blueberry juice at 4 °C. The degradation of 4 single anthocyanins followed first-order reaction kinetics at 4 °C. When the temperature increased, the first-order kinetic constant of anthocyanins increased as well, the degradation was faster, and the half-life decreased. Moreover, we found that the half-life of anthocyanin linked to galactose was higher than that linked to arabinoside. Collectively, the color stability of blueberry juice was closely associated with the anthocyanin decay. The lower the storage temperature of blueberry juice, the less the extent of anthocyanin degradation.

Key words: blueberry juice; storage; anthocyanin; kinetics; degradation

花色苷(Anthocyanins)是花色素(anthocyanidins)的糖苷及酰基糖苷衍生物, 广泛存在于花朵、水果和蔬菜中, 并赋予这些植物鲜艳的色泽^[1]。植物中的花色素主要有六种, 分别为天竺葵素、矢车菊素、飞燕

收稿日期: 2015-02-26

基金项目: 农业部公益性行业(农业)科研专项(201303073); 广东省科技计划项目(2012A020100005, 2013B020203001); 河源市扬帆计划灯塔盆地国家现代农业示范区科技人才工程项目

作者简介: 邹波(1986-), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向: 农产品加工及贮藏

通讯作者: 徐玉娟(1974-), 女, 博士, 研究员, 研究方向: 农产品深加工

草素、锦葵素、芍药色素、矮牵牛花素。自然界中游离的花色素很少见, 主要以花色苷的形式存在^[1]。作为一种纯天然的水溶性色素, 花色苷不仅可以赋予食品诱人的色泽, 还是一种有效的功能因子, 其抗氧化能力强, 可有效清除自由基, 改善视力, 预防慢性疾病的发生, 尤其能降低心血管疾病的发病率^[2,3]。蓝莓作为一种健康的水果, 具有多种生理活性, 这主要归功于果实中含有丰富的花色苷, 相对于其他水果, 蓝莓花色苷种类繁多, Del 等^[2]从野生蓝莓中鉴定出 21 种花色苷, 其中有 15 种糖苷化的花色苷和 5 种糖苷-酰基化的花色苷。

花色苷化学性质活泼, 不稳定, 易受 pH、温度、光照、氧气、抗坏血酸、酶、金属离子等因素的影响, 在加工及贮藏过程中易降解, 引起食品色泽的变化, 造成食品品质的下降^[4]。目前关于热处理、pH 值、抗坏血酸等因素对花色苷影响的研究较多, Kechinski 等^[5]研究了 40~80 °C 热处理对蓝莓汁花色苷的影响, 发现随着温度的升高, 蓝莓汁花色苷的降解也随着加快。添加抗坏血酸, 可以使加热过程中的蓝莓汁花色苷降解速度增加^[6]。以上这些研究主要集中于定量分析总花色苷的降解规律, 未关注单个花色苷的降解。食品中花色苷的种类很多, 其在加工及贮藏过程中的损失也不尽相同, 研究单个花色苷的降解规律, 可以更好的为果蔬汁保质期的预测提供科学依据。近年来, 单个花色苷的研究引起了学者们的关注, 如 Hou 等^[1]从黑米中鉴定出 4 种花色苷, 并研究了 pH 值和热处理对其降解规律的影响。与大多数果蔬相比, 蓝莓的花色苷成分复杂, 具有 10 种及更多种类的花色苷, 植物界中主要的六种花色素中, 蓝莓含有五种, 因此研究蓝莓单个花色苷的降解, 具有一定的代表意义。目前仅有 Fracassetti 等人^[7]研究了蓝莓冻干粉中单个花色苷在室温和热处理下的变化。蓝莓冻干粉是食品加工的半成品, 可用于果酱、果冻、果汁的后续加工, 而果汁则作为食品加工的终端产品, 与冻干粉不同的是, 果汁属于液态食品, 其单个花色苷的降解与固态食品会有一定的差异, 迄今尚无文献报道蓝莓汁中单个花色苷成分在贮藏期间的动态变化规律。

本文主要研究蓝莓汁在不同的温度下贮藏四个月期间单个花色苷的降解动力学, 以期探索单个花色苷在果汁体系的变化规律, 为预测蓝莓汁的货架期及花色苷的变化机理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

市售蓝莓(新西兰), -20 °C 冻藏; Folin-Ciocalteu 试剂, 上海源叶生物科技有限公司; 飞燕草素半乳糖苷, 矢车菊素半乳糖苷, 飞燕草素阿拉伯糖苷, 矮牵牛花素半乳糖苷, 矢车菊素阿拉伯糖苷, 芍药色素阿拉伯糖苷, 矮牵牛花素阿拉伯糖苷, 锦葵素半乳糖苷, 锦葵素葡萄糖苷, 锦葵素阿拉伯糖苷购于日本 Funakoshi 公司; 乙腈(HPLC), 美国 Tedia 公司; 磷酸(HPLC), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 其它试剂均为国产分析纯。

1.2 主要仪器设备

HOP-5型切割型湿法粉碎机, 无锡赫普轻工设备技术有限公司; UV-1800型分光光度计, 日本岛津公司; PB-10型pH计, 赛多利斯公司; PX-250B-Z型生化培养箱, 上海博讯实业有限公司医疗设备厂; 无菌操作台, 苏净集团苏州安康空气技术有限公司; Biofuge Stratos Sorvall型台式高速冷冻离心机, Thermo Fisher Scientific 公司; HWS24型电热恒温水浴锅, 上海一恒科技有限公司; UltraScan VIS型全自动色差仪, 美国HunterLab 公司; LC-20A高效液相色谱仪, 日本岛津公司。

1.3 试验方法

1.3.1 蓝莓汁的制备

冷冻蓝莓(15 kg)室温自然解冻, 湿法粉碎机粉碎, 加入果胶酶(0.2 g/kg), 45 °C 水解 60 min, 一层纱布过滤, 8000 r/min 离心 5 min, 取上层液体, 100 °C 灭菌 2 min 后在超净工作台分装, 置于 4、25、37 °C 贮藏, 分别取 0、5、10、20、30、45、60、90、120 d 时的蓝莓汁, 用于各项指标的测定。

1.3.2 色差的测定

取贮藏期间的蓝莓汁样品, 因在贮藏期间样品会产生沉淀, 取样时将样品摇匀, 再采用全自动色差仪测定, 色差值以 L^* (光泽度)、 a^* (红色/绿色)、 b^* (黄色/蓝色) 表示, 总色差 ΔE^* 计算如下^[8]:

$$\Delta E^* = ((L^* - L_0)^2 + (a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2)^{1/2} \quad (1)$$

1.3.3 总花色苷的测定

蓝莓汁在室温下 4500 r/min 离心 15 min, 弃沉淀, 上清液中总花色苷含量采用示差法^[9]测定: 样品分别用 pH1.0 的 KCl (0.025 mol/L) 缓冲液和 Ph 4.5 的 CH₃COONa (0.4 mol/L) 稀释相同的倍数, 混匀, 室温下避光静置 15 min, 测定每个样品在 510 nm 和 700 nm 波长下的吸光值, 样品中总花色苷含量以矢车菊素葡萄糖苷表示, 计算如下:

$$A = (A_{510} - A_{700})_{pH1.0} - (A_{510} - A_{700})_{pH4.5} \quad (2)$$

$$\text{总花色苷含量(mg/L)} = A \times M_w \times DF \times 1000 / (\epsilon \times l) \quad (3)$$

式(3)中 M_w 为矢车菊素葡萄糖苷的分子量(449.2 g/mol), DF 为样品的稀释倍数, ϵ 为矢车菊素葡萄糖苷的摩尔消光系数(26900 L/mol cm)。

1.3.4 HPLC 测定单个花色苷的含量

蓝莓汁室温下 4500 r/min 离心 15 min, 取上层液体, 0.22 μm 滤膜过滤, 用于 HPLC 分析。仪器为 LC-20AT (日本岛津); 色谱柱: Wondasil C18 柱(250 × 4.6 mm, 5 μm, 日本岛津); 流动相 A 为 4% 的磷酸溶液, 流动相 B 为乙腈。梯度洗脱程序如下: 0~10 min, 8% B; 10~55 min, 8%~18% B; 55~55.01 min, 18%~70% B; 55.01~60 min, 70% B, 60~60.01 min,

70%~8% B; 60.01~66 min, 8% B; 每个样品之间平衡 5 min, 进样量 20 μ L, 流速 1 mL/min, 检测波长 520 nm, 柱温 40 $^{\circ}$ C。外标法定量分析单个花色苷的含量, 称取一定量的标准品, 分别用甲醇溶解, 然后配置成混标, 甲醇稀释至不同浓度, HPLC 分析, 制作标曲, 标曲浓度范围为 2.5-100 mg/L。

1.3.5 降解动力学分析

食品中绝大多数的营养成分在贮藏过程中会发生降解, 其降解基本符合零级或一级反应动力学模型。式 (4) 为零级反应动力学模型^[10], 式 (5) 为一级反应动力学模型^[5]。

$$C_t = C_0 - kt \quad (4)$$

$$C_t = C_0 \times \exp(-kt) \quad (5)$$

式中, C_t 为贮藏第 t 天时花色苷的含量, C_0 为 0 天时花色苷的含量, k 为动力学常数。

花色苷降解一半时所需要的时间称为降解的半衰期 ($t_{1/2}$), 由式 (4) 可得, 零级反应的半衰期为:

$$t_{1/2} = C_0 / (2k) \quad (6)$$

由式 (5) 可得一级反应的半衰期为:

$$t_{1/2} = -\ln 0.5 / k \quad (7)$$

温度对降解速率的影响主要与动力学常数相关, 阿仑尼乌斯 (Arrhenius) 总结了大量实验结果, 提出了阿仑尼乌斯方程^[5]:

$$k = k_0 \times e^{-E_a/RT} \quad (8)$$

注: k_0 为频率常数, min^{-1} ; E_a 为活化能, J/mol; R 为气体常数, 8.314 J/(mol K); T 为绝对温度, K。

1.3.6 数据分析

试验结果以平均值 \pm 标准差表示, 动力学拟合采用 Origin 8.5 (OriginLab 公司) 进行线性拟合。

2 结果与讨论

2.1 蓝莓汁贮藏前后色泽的变化

蓝莓汁在 120 d 贮藏期间色泽的变化如图 1 所示, 在贮藏 45 d 时, 不同温度下的 L^* 略有增加, 果汁亮度亦增加, 其中 37 $^{\circ}$ C 变化较为明显, 之后保持稳定。 a^* 在贮藏期间呈现波段上升的趋势, 果汁色泽向红色偏移。 b^* 在贮藏期间亦呈现波段上升的趋势, 且随着温度的升高, b^* 变化越大, 这说明果汁色泽在贮藏期间向黄色偏移。在 25 $^{\circ}$ C 贮藏下, 总色差 ΔE^* 先升高,

之后有所下降, 37 $^{\circ}$ C 下色差变化最为明显, 这可能与温度越高花色苷越不稳定有关。

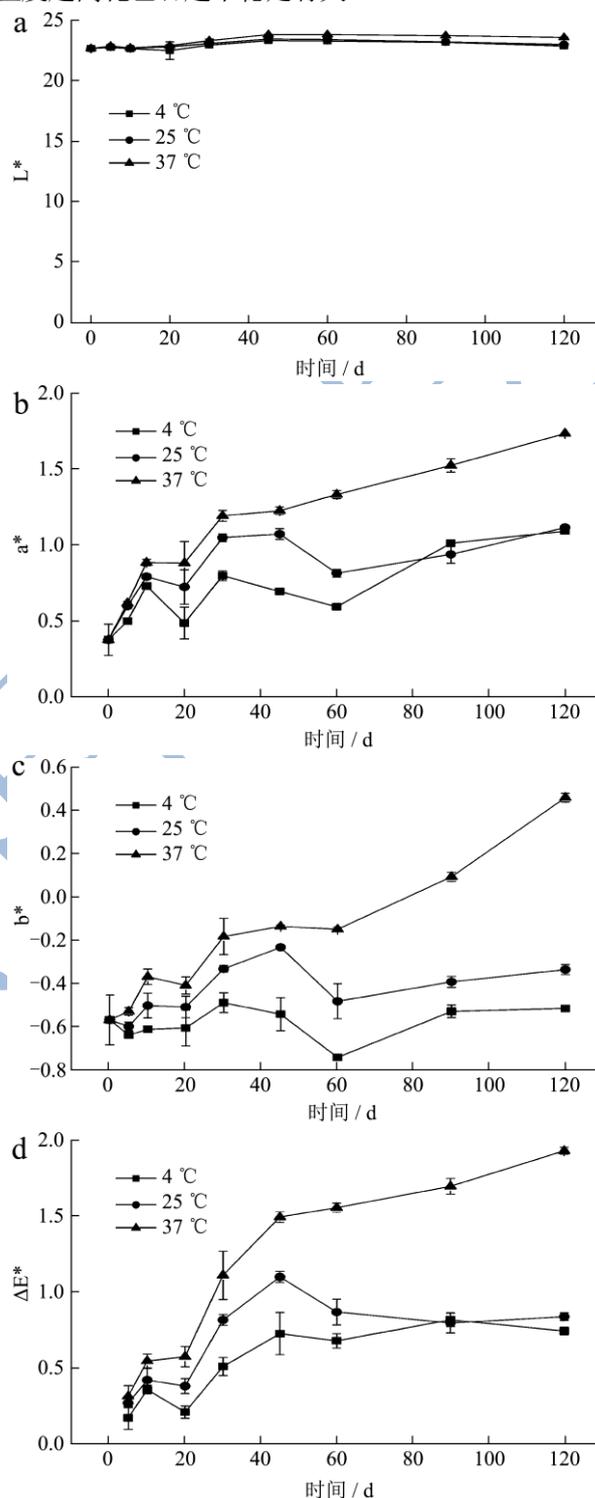


图 1 蓝莓汁贮藏期间色泽的变化

Fig.1 Changes in the blueberry juice color during storage

2.2 蓝莓汁贮藏过程中总花色苷和单个花色苷的变化

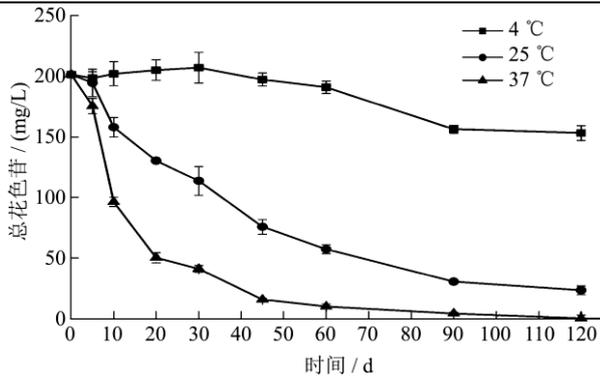


图2 蓝莓汁贮藏过程中总花色苷的变化

Fig.2 Changes in the total anthocyanin content in blueberry juice during storage

蓝莓汁总花色苷的变化如图2所示, 4 °C下, 总花色苷在前30 d较为平稳, 之后下降较明显, 从90 d到120 d之间又趋于平稳, 贮藏120 d后, 总花色苷的保留率为76.02%。25 °C和37 °C贮藏条件下, 蓝莓汁总花色苷先急剧下降, 之后下降速度降低, 在25 °C贮藏120 d后, 总花色苷的保留率仅为11.23%, 37 °C贮藏120 d后, 几乎检测不到花色苷。这些结果说明, 蓝莓汁色泽的变化主要与花色苷的降解相关, 总花色苷的降解随着贮藏温度的升高明显增加。

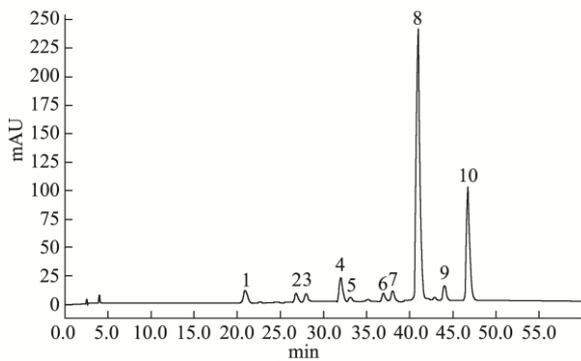


图3 蓝莓汁(0 d)单个花色苷的HPLC图(520 nm)

Fig.3 HPLC profile of single anthocyanin in blueberry juice at day 0 (520 nm)

注: 1.飞燕草素半乳糖苷, 2.矢车菊素半乳糖苷, 3.飞燕草素阿拉伯糖苷, 4.矮牵牛花素半乳糖苷, 5.矢车菊素阿拉伯糖苷, 6.芍药色素阿拉伯糖苷, 7.矮牵牛花素阿拉伯糖苷, 8.锦葵素半乳糖苷, 9.锦葵素葡萄糖苷, 10.锦葵素阿拉伯糖苷。

为了进一步研究蓝莓汁单个花色苷的变化, 我们测定了花色苷的组成及含量。从图3中我们可以看出, 0 day时蓝莓汁中可检测到10种花色苷, 这10种花色苷的含量范围为1.56~91.04 mg/L, 总含量为163.56 mg/L, 略低于示差法测得的含量, 究其原因, 可能是不同的花色苷单体的摩尔消光系数存在差异, 示差法以矢车菊素葡萄糖苷来衡量总花色苷的含量, 而在本实验中未检测出矢车菊素葡萄糖苷, 从而会导致两种

检测方法的的结果有一定的差别。在这10种花色苷中, 锦葵素半乳糖苷含量最高(91.04 mg/L), 占总花色苷的55.66%, 其次是锦葵素阿拉伯糖苷(40.19 mg/L), 占24.57%, 两者之和占总花色苷的80%, 其它种类的花色苷含量较少, 均低于10 mg/L。单个花色苷在贮藏期间的变化如图4所示, 在4 °C贮藏条件下, 单个花色苷呈现缓慢下降的趋势, 而在25 °C和37 °C贮藏条件下, 单个花色苷先急剧下降, 之后下降速度降低, 在37 °C贮藏120 d后, 10种花色苷均检测不到。以上结果表明, 单个花色苷的降解亦随着贮藏温度的升高明显增加。

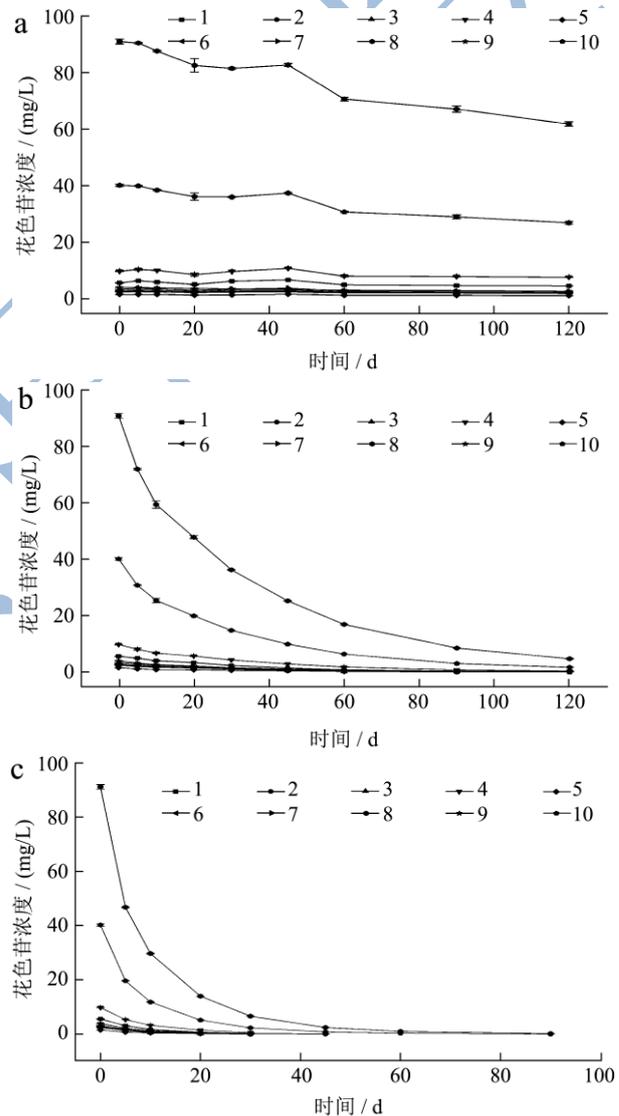


图4 蓝莓汁贮藏过程中单个花色苷的变化

Fig.4 Changes in single anthocyanin content in blueberry juice during storage

注: a: 4 °C, b: 25 °C, c: 37 °C; 1.飞燕草素半乳糖苷, 2.矢车菊素半乳糖苷, 3.飞燕草素阿拉伯糖苷, 4.矮牵牛花素半乳糖苷, 5.矢车菊素阿拉伯糖苷, 6.芍药色素阿拉伯糖苷, 7.矮牵牛花素阿拉伯糖苷, 8.锦葵素半乳糖苷, 9.锦葵素葡萄糖苷,

10. 锦葵素阿拉伯糖苷。

2.3 蓝莓汁贮藏过程中花色苷的降解动力学

假设蓝莓汁中总花色苷的降解符合零级或一级反应动力学, 根据实验数据进行线性回归分析, 所得相关系数如表 1 所示。线性回归系数 R^2 较高的, 说明反应更符合此级数。蓝莓汁总花色苷在室温 (25 °C) 和较高温度 (37 °C) 下的降解更符合一级动力学模型, 其相关系数 R^2 分别为 0.9921 和 0.9861, 而在 4 °C 的贮藏条件下, 一级动力学模拟相关系数只有 0.7871, 而零级动力学模拟, R^2 为 0.8112, 依旧小于 0.9, 这说明总花色苷在 4 °C 下虽然呈现下降的趋势, 但没有明显的规律。因此我们主要研究一级动力学模拟下的总花色苷的降解 (图 5), 由表 2 可知, 总花色苷的半衰期和降解速率常数受贮藏温度的影响, 其中降解速

率常数随着温度的升高而增大, 以上结果表明, 花色苷对温度敏感, 温度越高, 反应速度越快, 花色苷降解的也越多。另一方面, 随着温度的上升, 花色苷的半衰期也逐渐变短, 25 °C 时蓝莓汁总花色苷半衰期约为 36 d, 明显大于 37 °C 时的半衰期 (约 14 d)。Kechinski 等^[5]的研究也表明, 蓝莓汁在 40-80 °C 的热处理条件下, 总花色苷的 $t_{1/2}$ 为 180.5-5.1 h。曹雪丹等^[6]研究发现, 蓝莓汁在 90 °C 加热时, 花色苷的半衰期只有 1.92 h, 表明温度越高, 花色苷降解得越快, 这些研究与我们的结论相似。根据 Wang 等^[11]的报道, 黑莓汁在 25 °C 和 37 °C 贮藏下, 总花色苷的半衰期为 32.1 d 和 11.7 d, 略低于本试验中蓝莓汁花色苷的半衰期, 可能是蓝莓汁中花色苷的种类不同于黑莓汁, 导致蓝莓汁中花色苷对温度的敏感性要低于黑莓汁。

表 1 蓝莓汁贮藏过程中总花色苷和单个花色苷的动力学模型拟合系数

Table 1 Kinetic model fitting coefficients of the total and single anthocyanin in blueberry juice during storage

	零级反应拟合系数 R^2			一级反应拟合系数 R^2		
	4 °C	25 °C	37 °C	4 °C	25 °C	37 °C
总花色苷	0.8112	0.9617	0.3510	0.7871	0.9921	0.9868
1	0.4268	0.7103	0.8401	0.2437	0.9929	0.9975
2	0.7195	0.8368	0.5781	0.8741	0.9896	0.9965
3	0.5025	0.6356	0.6411	0.3349	0.9926	0.9894
4	0.5807	0.8868	0.8269	0.6279	0.9915	0.9962
5	0.4041	0.8731	0.7229	0.8064	0.9757	0.9942
6	0.8999	0.6181	0.5404	0.9636	0.9836	0.9954
7	0.3882	0.4971	0.8503	0.5055	0.9947	0.9989
8	0.9277	0.8896	0.3684	0.9761	0.9790	0.9845
9	0.9814	0.5884	0.4819	0.9872	0.9737	0.9892
10	0.8580	0.9298	0.8356	0.9619	0.9792	0.9844

为深入研究蓝莓汁花色苷的降解规律, 我们对单个花色苷分别进行了零级和一级动力学模拟。由表 1 可知, 在 4 °C 贮藏过程中, 芍药色素阿拉伯糖苷, 锦葵素半乳糖、葡萄糖和阿拉伯糖苷的降解更符合一级动力学模型 ($R^2 > 0.9$), 其他的花色苷在 4 °C 贮藏期间波动下降, 规律不明显, 其零级和一级动力学模拟的相关系数均小于 0.9, 在 25 和 37 °C, 单个花色苷的降解更符合一级反应动力学, 因此我们采用一级动力学模拟研究相关系数较高 ($R^2 > 0.9$) 的单个花色苷的降解规律 (图 5)。锦葵素半乳糖苷和阿拉伯糖苷在 4 °C 时的半衰期为分别 206.91 d 和 199.75 d, 明显高于 25 °C 和 37 °C, 这说明温度是影响花色苷降解的主要原因。此外, 我们发现在 25 °C 和 37 °C 下, 飞燕草素、矢车菊素、矮牵牛花素、锦葵素半乳糖苷的 $t_{1/2}$ 大于对应的结构中含阿拉伯糖苷的花色苷, 这与蓝莓

冻干粉中花色苷的热降解规律相似^[7]。不同的糖苷配体对花色苷稳定性的影响可能与其空间位阻有关, 半乳糖是己糖, 阿拉伯糖是戊糖, 前者的空间位阻大, 因此花色苷的稳定性略强^[4,12]。另一方面, 花色苷的稳定性与其本身羟基数也有关^[4], 从表 2 中我们可以看出, 在糖苷相同的情况下, 飞燕草素的半衰期要低于矢车菊素, 这可能是因为飞燕草素较矢车菊素多一个羟基, 从而更易被氧化。但对于单个花色苷的降解, 不同的文献有着较大的差别, Ichyanagi 等人^[13]的研究则表明, 含有阿拉伯糖苷的花色苷稳定性高于含有半乳糖苷和葡萄糖苷的花色苷。黑米提取物在 90 °C, pH3.0 的条件下, 矢车菊素芸香糖苷的 $t_{1/2}$ 小于矢车菊素葡萄糖苷、矢车菊素-3,5-二葡萄糖苷和芍药色素葡萄糖苷^[1], 而在 80 °C 处理的马拉斯加酸樱桃冻干粉, 其半衰期从大到小为: 矢车菊素芸香糖苷、矢车菊素

葡萄糖苷、矢车菊素葡萄糖基芸香糖苷^[14]。这种差别可能与试验的条件如酸度、温度等有关。

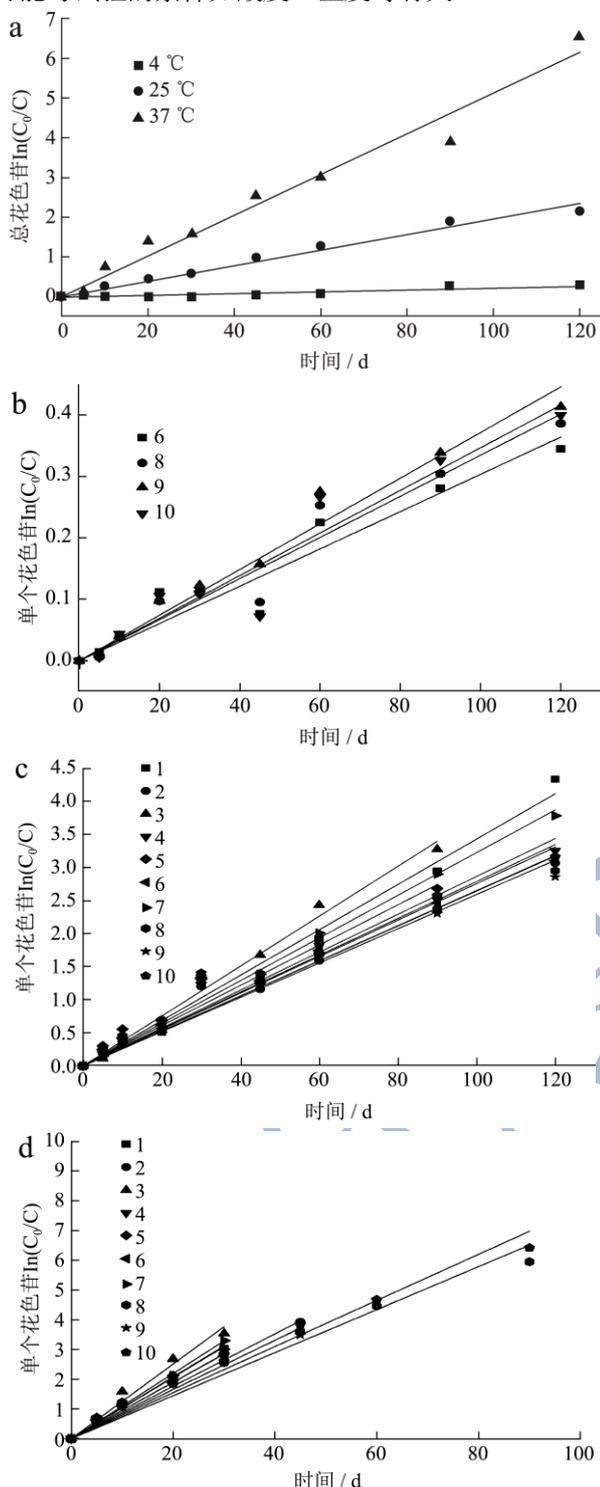


图5 蓝莓汁贮藏过程中总花色苷和单个花色苷的一级降解动力学

Fig.5 First-order degradation kinetic of the total and single anthocyanins in blueberry juice during storage

注: b: 4 °C, c: 25 °C, d: 37 °C。

在本试验中我们发现, 25 °C和37 °C下, 总花色苷的 $t_{1/2}$ 分别为 36.46 d 和 13.86 d, 大于每个单一的花

色苷的 $t_{1/2}$, 究其原因, 可能是因为蓝莓汁中还含有少量的酰基化花色苷, 此类花色苷性质较为稳定, 半衰期较长, Fracasetti 等人^[7]的研究指出, 蓝莓冻干粉在 25 °C 贮藏条件下, 飞燕草素葡萄糖苷的 $t_{1/2}$ 为 131 d, 而乙酰化的飞燕草素葡萄糖苷的 $t_{1/2}$ 为 625 d, 明显高于未酰化的花色苷, 导致总花色苷的降解速率低于单个花色苷的降解速率。

在不同的食品体系中, 花色苷的稳定性也不一样。浓缩果汁中花色苷的降解速度则明显高于非浓缩果汁^[11], 这可能是因为花色苷在溶液中更易与氧气接触, 并且在浓缩果汁中, 花色苷的浓度增加, 果汁中其他的成分如抗坏血酸等的浓度也会增加, 从而加速花色苷的氧化^[6]。

在蓝莓冻干粉中^[7], 总花色苷和单个花色苷的半衰期均明显大于本实验中蓝莓汁花色苷的半衰期, 这可能与流动状态下花色苷更易与其他物质发生化学反应有关。而报道的拉斯加酸樱桃冻干粉^[14]中, 花色苷的降解则明显快于前人报道的黑莓汁^[11]以及本实验中的蓝莓汁, 造成的这种差异可能与食品的组成成分相关, 如酸度、抗坏血酸的浓度以及多价金属离子的存在都对花色苷的稳定性有着一定的影响。酸度高, 对花色苷有一定的保护作用, 而抗坏血酸则能加速花色苷的降解。

活化能 E_a 是指在化学反应中, 反应物达到活化分子所需的最小能量, 在本试验中, 我们发现, 不同的花色苷, 其 E_a 值也不同 (63.75~79.17 kJ/mol), 高于总花色苷 (61.87 kJ/mol)。活化能反映了速率常数的变化, E_a 值越高, 随着温度的上升, 其反应速率增加的也越多, 对温度的升高也更为敏感^[1]。根据前人的报道, 黑莓汁^[11]总花色苷活化能为 58.95 kJ/mol, 而蓝莓冻干粉^[7]总花色苷的活化能为 58.26 kJ/mol, 我们的研究结果与之类似, 高于高学玲报道^[15]的热杀菌 (50.39 kJ/mol) 和微波杀菌 (45.57 kJ/mol) 的蓝莓汁, 这可能与蓝莓的品种和制汁的杀菌方式不同有关。

3 结论

3.1 蓝莓汁在 25 和 37 °C 贮藏 120 d 后, 果汁的色泽向红色和黄色偏移, 而 4 °C 贮藏, 无明显变化。

3.2 蓝莓汁在 4、25、37 °C 贮藏期间, 总花色苷和单个花色苷含量逐渐下降, 并且呈明显的温度效应关系。

3.3 4 °C 花色苷的降解没有明显的规律, 相对于零级动力学, 25 和 37 °C 贮藏条件下总花色苷和单个花色苷的降解更符合一级动力学模型, 且温度越高, 降解速率常数越大, 半衰期越短; 结构中含有半乳糖苷的花色苷, 其半衰期 (25 和 37 °C) 较阿拉伯糖苷的花

色苷长。

表 2 蓝莓汁贮藏过程中总花色苷和单个花色苷的一级动力学参数

Table 2 First-order kinetic parameters of the total and single anthocyanins in blueberry juice during storage

	t _{1/2} /d			速率常数 k×10 ⁻² /d ⁻¹			E _a /(kJ/mol)
	4 °C	25 °C	37 °C	4 °C	25 °C	37 °C	
总花色苷		36.46	13.86		1.95	5.12	61.87
1		20.21	6.72		3.43	10.31	70.55
2		26.22	7.86		2.64	8.82	77.15
3		18.38	5.52		3.77	12.55	77.04
4		24.85	7.29		2.79	9.51	78.59
5		22.76	6.67		3.05	10.39	78.63
6	228.01	25.15	7.31	0.30	2.76	9.48	79.17
7		21.49	6.32		3.23	10.97	78.41
8	206.91	26.15	9.58	0.34	2.65	7.23	64.31
9	186.33	26.73	8.38	0.37	2.59	8.28	74.35
10	199.75	24.19	8.94	0.35	2.87	7.75	63.75

参考文献

[1] Hou Zhao-hua, Qin Pei-you, Zhang Yan, etc. Identification of anthocyanins isolated from black rice (*Oryza sativa* L.) and their degradation kinetics [J]. Food Research International, 2013, 50(2): 691-697

[2] Del Bo C, Ciappellano S, Klimis-Zacas D, et al. Anthocyanin absorption, metabolism, and distribution from a wild blueberry-enriched diet (*Vaccinium angustifolium*) is affected by diet duration in the sprague-dawley rat [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(4): 2491-7

[3] de Souza V R, Pereira P A, da Silva T L, et al. Determination of the bioactive compounds, antioxidant activity and chemical composition of brazilian blackberry, red raspberry, strawberry, blueberry and sweet cherry fruits [J]. Food Chemistry, 2014, 156: 362-8

[4] Patras Ankit, Brunton Nigel P., O'Donnell Colm, et al. Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation [J]. Trends In Food Science & Technology, 2010, 21(1): 3-11

[5] Kechinski C P, Guimaraes P V, Norena C P, et al. Degradation kinetics of anthocyanin in blueberry juice during thermal treatment [J]. Journal of Food Science, 2010, 75(2): C173-6

[6] 曹雪丹,方修贵,赵凯等.蓝莓汁花色苷热降解动力学及抗坏血酸对其热稳定性的影响[J].中国食品学报,2013,13(3): 47-54

CAO Xue-dan, FANG Xiu-gui, ZHAO Kai, et al. Degradation Kinetics and Effects of Ascorbic Acid on Thermal Stability of Anthocyanins in Blueberry (*Vaccinium Ashei*) Juice [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2013, 13(3): 47-54

[7] Fracassetti D, Del Bo C, Simonetti P, et al. Effect of time and storage temperature on anthocyanin decay and antioxidant activity in wild blueberry (*Vaccinium angustifolium*) powder [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(12): 2999-3005

[8] Yang Zhen-dong, Han Yon-bin, Gu Zhen-xin, etc. Thermal degradation kinetics of aqueous anthocyanins and visual color of purple corn (*Zea mays* L.) cob [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2008, 9(3): 341-347

[9] Giusti M Mónica, Wrolstad Ronald E. Characterization and measurement of anthocyanins by uv-visible spectroscopy. in Current protocols in food analytical chemistry. 2001, John Wiley & Sons, Inc

[10] Remini H, Mertz C, Belbahi A, et al. Degradation kinetic modelling of ascorbic acid and colour intensity in pasteurised blood orange juice during storage [J]. Food Chemistry, 2015, 173: 665-73

[11] Wang Wei-dong, Xu Shi-ying. Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 82(3): 271-275

[12] Trost K, Golc-Wondra A, Prosek M, et al. Anthocyanin degradation of blueberry-aronia nectar in glass compared with carton during storage [J]. Journal of Food Science, 2008, 73(8): S405-411

[13] Ichiyanagi T, Oikawa K, Tateyama C, et al. Acid mediated hydrolysis of blueberry anthocyanins [J]. Chemical & Pharmaceutical Bulletin (Tokyo), 2001, 49(1): 114-117

- [14] Zorić Zoran, Dragović-Uzelac Verica, Pedisić Sandra, etc. Kinetics of the degradation of anthocyanins, phenolic acids and flavonols during heat treatments of freeze-dried sour cherry marasca paste [J]. Food Technology and Biotechnology, 2014, 52(1): 101-108
- [15] 高学玲,刘佳,周巍,等.两种杀菌条件下蓝莓汁储藏品质变化及动力学研究[J].食品与生物技术学报,2013,32(10): 1063-1069
GAO Xue-ling, LIU Jia, ZHOU Wei, et al. Quality Changes and Kinetics of Thermal and Microwave Processed Blueberry Juice During Storage [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2013, 32(10): 1063-1069

现代食品科技