

王 威,张 谦,许 静,等. 赤霞珠葡萄果酱贮藏期间花色苷的动力学研究[J]. 江苏农业科学,2018,46(18):204-207.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.18.052

赤霞珠葡萄果酱贮藏期间花色苷的动力学研究

王 威¹,张 谦²,许 静¹,李 琮¹,洪晶阳¹,周 彤¹,周筱宣¹,李焕荣¹

(1. 新疆农业大学食品科学与药学院,新疆乌鲁木齐 830052; 2. 新疆农业科学院农产品贮藏加工研究所,新疆乌鲁木齐 830091)

摘要:以赤霞珠葡萄为原料,研究不同配料方式、预处理、浓缩工艺制作的葡萄果酱在贮藏过程中花色苷的稳定性,并构建花色苷降解动力学模型。结果表明,选用果皮和果汁配料、未经微波处理、常压浓缩工艺制作的果酱其花色苷较稳定,采用其他工艺制作的果酱花色苷稳定性相对较差,花色苷损失率较高;在贮藏过程中,葡萄果酱花色苷的降解符合一级反应动力学模型。

关键词:赤霞珠;葡萄;果酱;花色苷;稳定性;贮藏

中图分类号: TS255.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)18-0204-04

葡萄果实中富含的花色苷主要集中在葡萄果皮中,花色苷含量高低与葡萄果皮颜色呈正相关,并在果实成熟时积累量达到峰值^[1],而温度、光、pH 值、糖类、抗坏血酸、氧气等外界因素可促使葡萄花色苷的降解,进而在贮藏过程中破坏花色苷的功能性作用,降低其营养价值,影响其保健功能。赤霞珠葡萄含有丰富的花色苷^[2],是非常好的葡萄果酱及葡萄汁原料,以其为原料制作的葡萄果酱色泽艳丽、花色苷含量高,酸甜适口,老少皆宜。

目前,有关葡萄果酱花色苷功能活性的研究报道相对较多,有关温度、pH 值、糖类、抗坏血酸等因素对花色苷稳定性影响的研究有少量报道^[3-6],而葡萄果酱贮藏过程中花色苷自身降解变化的研究鲜见报道。本试验采用化学反应动力学原理建立葡萄果酱花色苷降解情况与贮藏时间关系数学模型,研究贮藏期间葡萄果酱花色苷的稳定性,推导其降解动力学方程,初步建立葡萄果酱花色苷降解的动力学模型,为有效控制花色苷的降解提供理论依据。

收稿日期:2017-02-23

基金项目:新疆维吾尔自治区科技厅重大科技专项(编号:201130102-4)。

作者简介:王 威(1988—),男,河南商丘人,硕士,从事农产品深加工与综合利用研究。E-mail:614677267@qq.com。

通信作者:李焕荣,教授,从事农产品深加工与综合利用研究。
E-mail:lhrgjw@sina.com。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京:科学出版社,2004.
- [2] 阚晓溪,王志鑫,杨乾栩,等. 瑞香狼毒醇提物的抗肿瘤活性研究[J]. 中国中药杂志,2013,38(8):1219-1225.
- [3] 张 薇,程政红,刘云国,等. 植物挥发性物质成分分析及抑菌作用研究[J]. 生态环境,2007,16(5):1455-1459.
- [4] Ma Q G, Liu W Z, Wu X Y, et al. Diterpenoids from *Euphorbia fischeriana*[J]. Phytochemistry,1997,44(4):663-666.

1 材料与方法

1.1 试验材料

选取果实色泽明亮、无病虫害的欧亚种葡萄(*Vitis vinifera* L.)赤霞珠为试验材料。

1.2 主要仪器设备

TU-1810 型紫外-可见分光光度计,由北京普析通用仪器有限公司生产;GL-20G-II 型高速冷冻离心机,由上海安亭科学仪器厂生产;BC/BD-146HCD 型冷柜,由山东青岛海尔集团生产;KQ-250DE 型数控超声波清洗器,由江苏省昆山市超声仪器有限公司生产;AL204-1C 型电子天平,由梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产;DHG-9123A 型电热恒温鼓风干燥箱,由上海一恒科技有限公司生产。

1.3 试验方法

1.3.1 工艺流程 原料选择→清洗→不同配料方式(全果、果汁+果皮、果汁)→不同热处理方式(未微波处理、微波处理)→打浆→不同浓缩方式(常压熬制浓缩、减压蒸馏熬制浓缩)→装袋、灭菌→冷却。本试验 12 个处理:(1)未微波处理、常压熬制浓缩、全果;(2)未微波处理、减压蒸馏熬制浓缩、全果;(3)微波处理、常压熬制浓缩、全果;(4)微波处理、减压蒸馏熬制浓缩、全果;(5)未微波处理、常压熬制浓缩、果汁+果皮;(6)未微波处理、减压蒸馏熬制浓缩、果汁+果皮;(7)微波处理、常压熬制浓缩、果汁+果皮;(8)微波处理、减压蒸馏熬制浓缩、果汁+果皮;(9)未微波处理、常压熬制浓缩、果汁;(10)未微波处理、减压蒸馏熬制浓缩、果汁;(11)微

- [5] Wang H B, Chen W, Zhang Y Y, et al. Four new diterpenoids from the roots of *Euphorbia fischeriana*[J]. Fitoterapia,2013,91:211-216.
- [6] 王 宁. 瑞香狼毒化学成分与杀虫活性研究进展[J]. 青海农林科技,2005(3):23-24,27.
- [7] 孙丽君. 蒙药材瑞香狼毒的化学成分及生物活性研究[D]. 呼和浩特:内蒙古医学院,2010.
- [8] Zhang C, Zhou S S, Feng L Y, et al. *In vitro* anti-cancer activity of chamaejasmenin B and neochamaejasmin C isolated from the root of *Stellera chamaejasme* L.[J]. Acta Pharmacologica Sinica,2013,34(2):262-270.

波处理、常压熬制浓缩、果汁;(12)微波处理、减压蒸馏熬制浓缩、果汁。

1.3.2 花色苷含量的测定 采用 pH 值示差法^[7-10]测定:分别移取 1 mL 样液 2 份,以 1 mL 蒸馏水为空白样作对照,分别用 pH 值为 1.0、4.5 的缓冲液定容至 10 mL,暗处平衡 2 h,用分光光度计分别测定波长 520、700 nm 处的吸光度,计算花色苷含量,公式为

$$D = (D_{520 \text{ nm, pH } 1.0} - D_{700 \text{ nm, pH } 1.0}) - (D_{520 \text{ nm, pH } 4.5} - D_{700 \text{ nm, pH } 4.5});$$

$$C = D \times MW \times DF \times 1000 / (\varepsilon \times l)。$$

式中: $D_{520 \text{ nm, pH } 1.0}$ 、 $D_{700 \text{ nm, pH } 1.0}$ 、 $D_{520 \text{ nm, pH } 4.5}$ 、 $D_{700 \text{ nm, pH } 4.5}$ 分别为 pH 值 1.0、4.5 时波长 520、700 nm 处的吸光度; C 为花色苷含量, mg/L; D 消除样液混浊影响的为吸光度; ε 为矢车菊色素-3-葡萄糖苷的消光系数, 值为 26 900; DF 为稀释因子; MW 为矢车菊色素-3-葡萄糖苷的分子摩尔质量, 为 449.2 g/mol; l 为光程, 为 1 cm。

1.3.3 反应动力学研究 反应动力学及花色苷损失率计算公式为

$$\ln(C_i/C_0) = -kt;$$

$$\text{花色苷损失率} = (C_0 - C_i)/C_0 \times 100\%。$$

式中: C_0 为花色苷初始含量, mg/L; C_i 为经过 t 时刻后的葡萄果酱花色苷含量, mg/L; k 为葡萄果酱花色苷的降解动力学常数^[11-12]。花色苷降解半衰期($t_{1/2}$)计算公式为:

$$t_{1/2} = -\ln 0.5/k。$$

花色苷降解活化能计算公式为

$$\ln k = \ln K_0 - Ea/RT。$$

式中: k 为热降解速率常数, d^{-1} ; R 为气体常数, 值为 $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; K_0 为频率常数, d^{-1} ; T 为温度, K; Ea 为花色苷降解活化能, kJ/mol。相关指标测定 3 次, 取平均值。

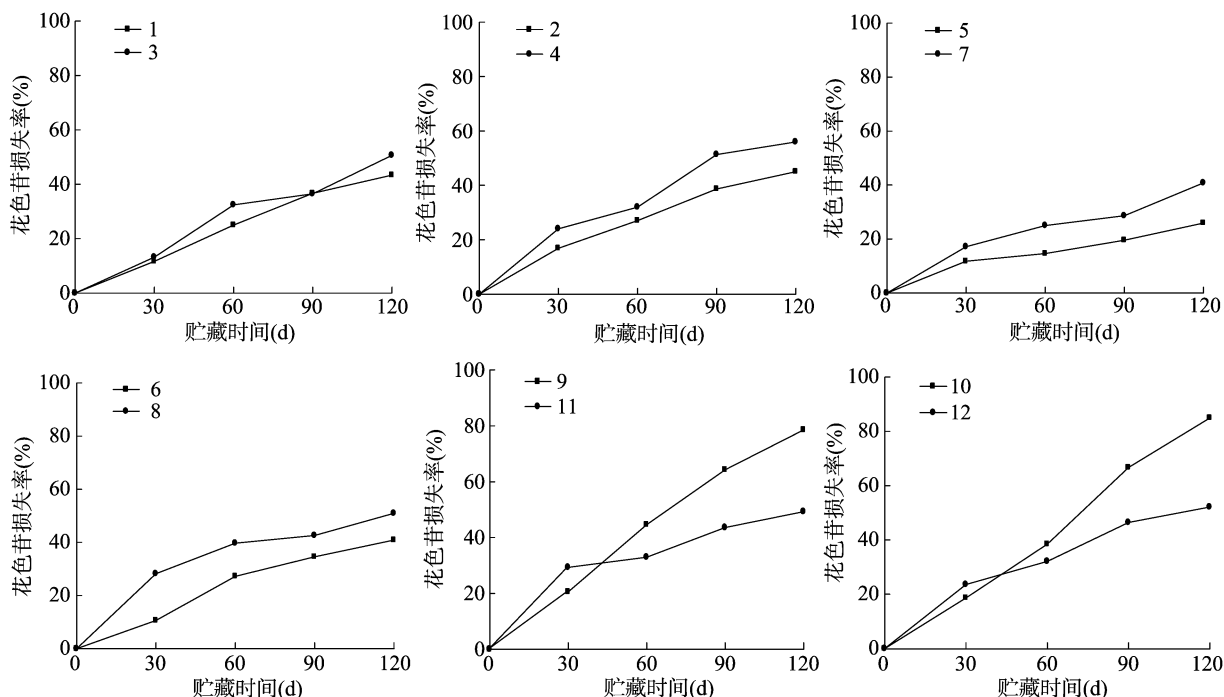
1.4 数据处理

采用统计软件 Microcal Origin 8.0 进行绘图, 采用软件 SPSS 18.0 对数据进行分析。

2 结果与分析

2.1 贮藏期间不同热处理方式下葡萄果酱花色苷损失率的变化

由图 1 可见, 随着贮藏时间的延长, 葡萄果酱花色苷损失率呈增加趋势; 熬制浓缩方式相同、配料为果汁的条件下制作的葡萄果酱在贮藏 120 d 时, 制作前经微波处理的花葡萄果酱花色苷损失率明显低于不经微波处理的; 熬制浓缩方式相同、配料为全果或者果汁+果皮的条件下制作的葡萄果酱在贮藏 120 d 时, 制作前不经微波处理的花葡萄果酱花色苷损失率明显低于经微波处理的, 这可能是因为花色苷主要在果皮中, 微波处理对花色苷结构造成一定程度的破坏。



1—未微波处理、常压熬制浓缩、全果; 2—未微波处理、减压蒸馏熬制浓缩、全果; 3—微波处理、常压熬制浓缩、全果; 4—微波处理、减压蒸馏熬制浓缩、全果; 5—未微波处理、常压熬制浓缩、果汁+果皮; 6—未微波处理、减压蒸馏熬制浓缩、果汁+果皮; 7—微波处理、常压熬制浓缩、果汁+果皮; 8—微波处理、减压蒸馏熬制浓缩、果汁+果皮; 9—未微波处理、常压熬制浓缩、果汁; 10—未微波处理、减压蒸馏熬制浓缩、果汁; 11—微波处理、常压熬制浓缩、果汁; 12—微波处理、减压蒸馏熬制浓缩、果汁。下图同

图1 贮藏期间不同热处理方式下葡萄果酱花色苷损失率的变化

2.2 贮藏期间不同熬制浓缩方式对贮藏期间葡萄果酱花色苷的影响

由图 2 可见, 热处理方式和配料方式相同、熬制浓缩方式不同的条件下, 随贮藏时间延长, 葡萄果酱花色苷损失率呈增加趋势; 热处理方式和配料方式相同的条件下制作的葡萄果

酱在贮藏 120 d 时, 选用常压熬制浓缩方式制得的葡萄果酱花色苷损失率明显低于减压蒸馏熬制浓缩方式, 这可能是因为采用常压熬制浓缩方式熬制时间虽短, 但温度相对较高, 破坏了花色苷结构, 而减压蒸馏熬制浓缩时间虽长, 但温度低, 未对相关物质造成破坏。

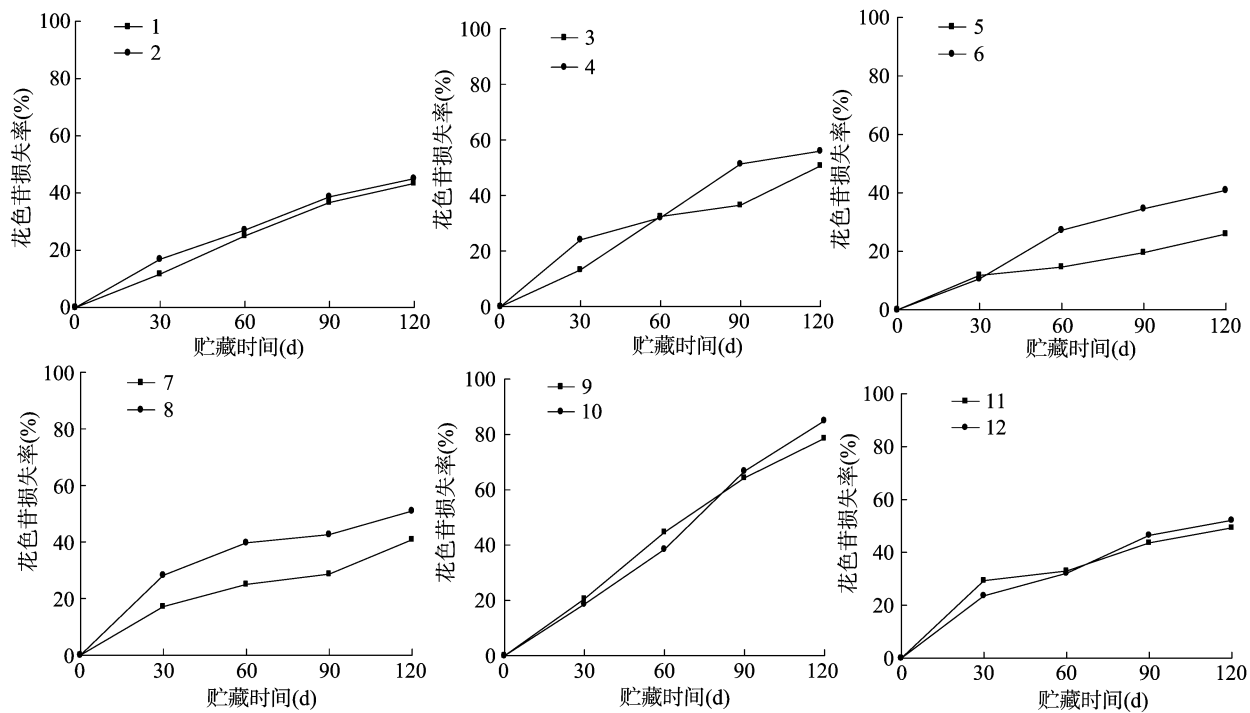


图2 贮藏期间不同熬制浓缩方式下葡萄酱花色苷损失率的变化

2.3 贮藏期间不同配料方式下葡萄果酱花色苷损失率的变化

由图 3 可见,在热处理方式和熬制浓缩方式相同、配料方式不同的条件下,随贮藏时间延长,葡萄果酱花色苷损失率呈

增加趋势;未微波处理、熬制浓缩方式相同的条件下制作的葡萄果酱在贮藏 120 d 时,选用果汁+果皮复合方式制得的葡萄果酱其花色苷损失率明显低于其他配料方式。

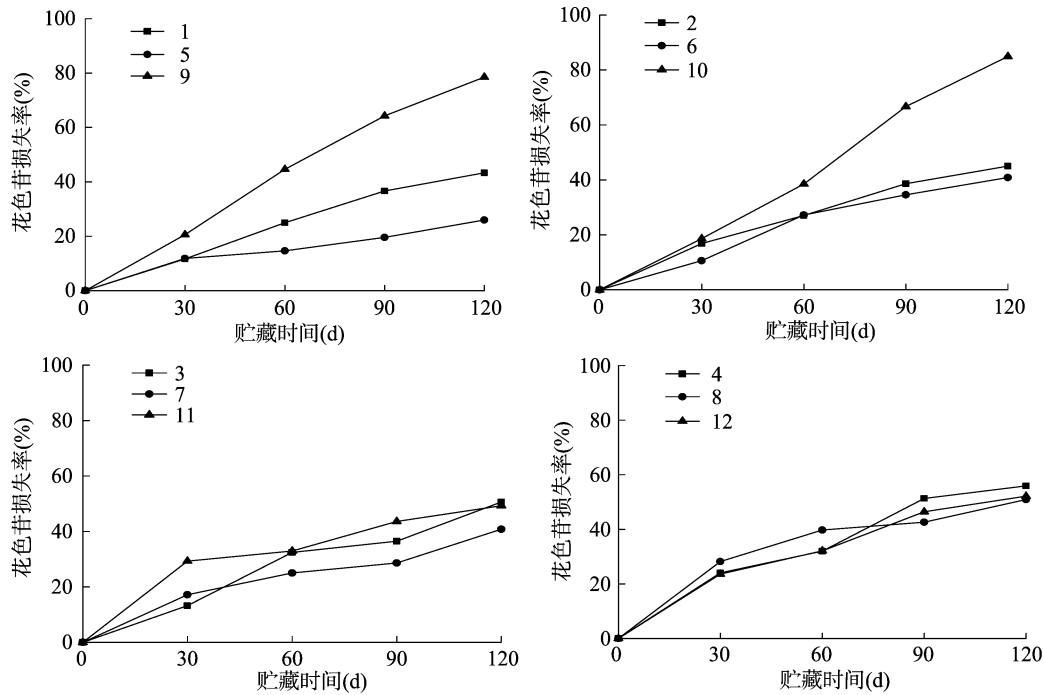


图3 贮藏期间不同配料方式下葡萄果酱花色苷损失率的变化

2.4 贮藏期间葡萄果酱花色苷降解动力学解析

本试验结果表明,贮藏过程中花色苷含量逐渐下降。由图 4 可见,葡萄果酱花色苷贮藏时间 t 与花色苷残留率的 $-\ln(C_t/C_0)$ 拟合度良好,葡萄果酱贮藏期间花色苷降解符合一级动力学模型,可以很好地拟合葡萄果酱花色苷的变化。

活化能代表分子从常态转变为容易发生化学反应的活跃状态所需要的能量,其大小可以反映化学反应发生的难易程度。由表 1 可知,未微波处理、常压熬制浓缩、果汁+果皮的条件下,葡萄果酱花色苷降解速率常数相对最小,为 $1.2773 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$,半衰期相对最大,为 235.673 8 d,活化能相对最高,

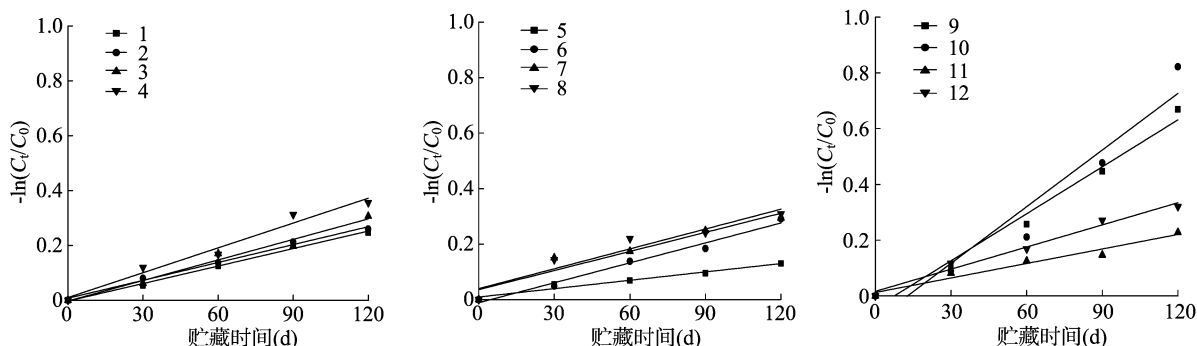


图4 贮藏过程中葡萄果酱花色苷的降解

表1 贮藏期间葡萄果酱花色苷的降解速率常数、半衰期及活化能

处理	相关系数 (R^2)	降解速率常数 ($\times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$)	半衰期 (d)	活化能 (kJ/mol)
1	0.993 9	2.036 0	147.850 5	2.668 4
2	0.991 7	2.370 2	127.001 1	2.626 2
3	0.968 3	2.409 3	124.942 3	2.621 6
4	0.964 6	3.303 4	91.127 0	2.533 9
5	0.951 3	1.277 3	235.673 8	2.798 1
6	0.976 4	2.101 7	143.228 5	2.659 6
7	0.903 0	3.286 0	91.608 7	2.535 3
8	0.892 9	3.430 1	87.760 4	2.523 4
9	0.974 5	4.541 2	66.288 1	2.445 4
10	0.906 1	4.665 6	64.521 0	2.437 9
11	0.949 4	2.086 2	144.289 0	2.661 6
12	0.974 7	3.095 3	97.251 0	2.552 0

为 2.798 1 kJ/mol,此时花色苷稳定性较好。因此,宜选用果皮+果汁、不经微波处理、常压熬制浓缩制作工艺加工葡萄果酱。

3 结论和讨论

在贮藏过程中,葡萄果酱花色苷降解遵循一级化学反应动力学,这与与邹波等的研究结论^[13-15]一致,但半衰期稍有不同,邹波等认为,在贮藏温度 25 ℃ 的条件下,蓝莓汁总花色苷的降解半衰期约为 36.0 d^[14],黑莓汁总花色苷的降解半衰期为 32.1 d^[16],而本试验葡萄果酱花色苷降解半衰期超过 64 d,这一方面可能是因为采用铝箔袋包装,可达到避光贮藏的目的,另一方面可能是因为葡萄果酱与蓝莓汁、黑莓汁的花色苷种类不同。总体而言,选用葡萄果皮+果汁部分,不经热处理,采用常压熬制浓缩工艺制作的葡萄果酱贮藏期间花色苷稳定性相对最好,此时葡萄果酱花色苷降解速率常数相对最小,为 $1.277 3 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$,半衰期相对最大,为 235.673 8 d,活化能相对最高,为 2.798 1 kJ/mol。

参考文献:

[1] Revilla E, Garcíabeneytez E, Cabello F. Anthocyanin fingerprint of

clones of tempranillo grapes and wines made with them [J]. Australian Journal of Grape and Wine Research, 2009, 15 (1): 70 - 78.

- [2] 刘丽媛,苑伟,刘延琳. 红葡萄酒中花色苷辅助成色作用的研究进展[J]. 中国农业科学, 2010, 43 (12): 2518 - 2526.
- [3] 吕英华,苏平,霍琳琳,等. 桑椹花色苷热降解动力学研究[J]. 蚕桑通报, 2006, 37 (2): 20 - 23.
- [4] 张玉清. 桑椹色素的提取、性质及其应用的研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2007: 33 - 38.
- [5] 刘亮,吴悦,曹少谦. 桑椹花色苷在不同糖体系中的热降解动力学研究[J]. 湖北农业科学, 2011, 50 (5): 1018 - 1022.
- [6] 刘亮,何雄,施能进,等. 维生素 C 与 Cu^{2+} 的耦合氧化对桑椹花色苷的降解作用[J]. 食品科技, 2011, 36 (5): 194 - 198.
- [7] Lee J, Rennaker C, Wrolstad R E. Correlation of two anthocyanin quantification methods: HPLC and spectrophotometric methods [J]. Food Chemistry, 2008, 110 (3): 782 - 786.
- [8] 郭耀东. 葡萄皮花色苷提取纯化技术及稳定性研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2008: 35 - 41.
- [9] 刘旭,杨丽,张芳芳,等. 酿酒葡萄成熟期间果实质地特性和花色苷含量变化[J]. 食品科学, 2015, 36 (2): 105 - 109.
- [10] Mirsaeedghazi H, Emam - Djomeh Z, Ahmadkhaniha R. Effect of frozen storage on the anthocyanins and phenolic components of pomegranate juice [J]. Journal of Food Science and Technology, 2014, 51 (2): 382 - 386.
- [11] 张丽霞,周剑忠,顾振新,等. 黑莓汁花色苷热降解动力学及降解机理[J]. 江苏农业学报, 2011, 27 (5): 1111 - 1116.
- [12] Buchweitz M, Speth M, Kammerer D R, et al. Impact of pectin type on the storage stability of black currant (*Ribes nigrum* L.) anthocyanins in pectic model solutions [J]. Food Chemistry, 2013, 139 (1/4): 1168 - 1178.
- [13] 邹波,徐玉娟,吴继军,等. 贮藏温度对蓝莓汁单个花色苷降解的影响[J]. 现代食品科技, 2015, 31 (12): 256 - 262.
- [14] 张玉丽,高晶,郭片,等. 红提葡萄采后贮藏过程中花色苷的动力学研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34 (20): 353 - 356.
- [15] Wang W D, Xu S Y. Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 82 (3): 271 - 275.