

花青素在小浆果加工过程中的稳定性

徐妍,于泽源*,李兴国

(东北农业大学,黑龙江哈尔滨 150030)

摘要:在总结 pH、光照、温度、金属离子及自身化学结构等对花青素理化性质影响的基础上,对小浆果加工中影响花青素稳定性的各项工艺环节进行了系统探讨,以期为提高小浆果加工制品中花青素的稳定性,并维持其营养价值提供技术参考。

关键词:花青素,稳定性,小浆果,加工

Anthocyanidin stability of small berry during the processing

XU Yan, YU Ze-yuan*, LI Xing-guo

(Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: Based on the influence of the physical and chemical properties of Anthocyanidin with pH, light, temperature, metal ions and their chemical structures, systemic reviewed some key point of small berry during the processing which affect stability of anthocyanidin, in order to improve the stability of products anthocyanin in small berry, and maintain its nutritional value to provide a technical reference.

Key words: Anthocyanidin; stability; small berry; processing

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)04-0442-04

花青素(Anthocyanidin)以糖苷的形式存在于植物细胞液中,易溶于水、甲醇、乙醇等极性溶剂,呈红、蓝、紫色。花青素基本碳骨架为 $C_6-C_3-C_6$, 是类黄酮物质中的一类,具有 3,5,7-三羟基-2-苯基苯并吡喃阳离子结构,其中的羟基在 pH 较低的细胞溶液中以阳离子的形式存在,因而具有较强的抗氧化能力^[1]。花青素 C_3 位结合一分子葡萄糖,即生成单糖苷,也可以在 C_3 、 C_5 位同时结合葡萄糖,生成双糖,便形成花色苷(Anthocyanidins)。根据取代基团或糖配基的种类不同而分类,最常见的六种主要花色苷为天竺葵素(Pelargonidin)、矢车菊素(Cyanidin)、飞燕草素(Dulphinidin)、芍药素(Peonidin)、锦葵素(Malvidin)和牵牛花素(Petunidin)。在一般的水果(苹果、荔枝)中,花青苷只存在于果皮中,而在小浆果(穗醋栗、树莓、越橘等)中则在果皮和果肉中均有。不同颜色果实中的花青苷组成不同。黑莓(Cy-3-葡萄糖苷、芸香糖苷)、越橘(花翠素、锦葵花素、矮牵牛素、Cy-3 阿拉伯糖苷)、穗醋栗(红)(Cy-3-木糖甙芸香糖苷、3-葡萄糖苷-芸香糖苷)、穗醋栗(黑)(花青素、Dp-3-葡萄糖苷、Cy-3 芸香糖苷)、醋栗(Cy-3-葡萄糖苷)、树莓(Cy-3-葡萄糖苷、3-槐糖苷)^[2]。富含花青素的食物对健康十分有利,具有抗癌症^[3]、抗氧化^[4]等多种生物活性。随着人们对营养需求的增强,对果品的营养成分的更加关注,在小

浆果加工过程中最大程度的保持花色苷的含量,成为今后生产中的一个重要环节。

1 花青素稳定性的影响因子

花青素对植物红蓝色泽起重要作用,其对 pH、光照、温度、金属离子等的变化都很敏感,不同品种、地域和栽培条件也会影响花青素的稳定性。

1.1 pH

花色苷在低 pH 条件下表现稳定,随着 pH 的上升,迅速降解,使花色苷被裂解成花色素基元及糖基两部分。

1.2 光照

花青素是一种感光色素,光照对其稳定性有一定影响。如固体蓝莓花色苷,室温避光条件下,半衰期为 16d;室温自然光条件下,半衰期为 9d。可见,蓝莓花色苷在光照条件下不稳定,特别是紫外光会使其分解或氧化^[4]。

1.3 温度

花青素热稳定性差,长时间加热会使花青素变为呈无色的查尔酮式结构从而褪色。花色苷化合物在 100℃ 以上条件下很容易发生脱糖苷反应。对于食品加工领域,有学者提出在 100℃,加热的时间低于 12min,花色苷的损失可忽略不计^[5],所以提倡高温瞬时加热。聂芊^[6]研究的笃柿色素的热稳定性动力学,为笃柿产品在生产中对温度的控制提供了参考依据。

1.4 金属离子

不同的金属离子对花色苷稳定性的影响不同,某种金属离子对不同的花色苷稳定性的影响也有差异。花青素遇金属容易变色,可能由于金属离子的水解作用强烈,使溶液呈较强的酸性;另一种可能是

收稿日期:2011-03-11 *通讯联系人

作者简介:徐妍(1987-),女,在读硕士研究生,研究方向:小浆果贮藏加工。

基金项目:农业部公益性行业科技专项(nyhyzx07-028)。

金属离子和花色苷之间发生螯合反应。在酸果蔓制品^[7]中,金属离子使花色苷的颜色稳定性提高,但在护色的同时也应注意避免金属-单宁络合物的出现。

1.5 自身化学结构

游离的花青素很不稳定,在植物中主要以糖苷及花色苷的形式存在。游离的花青素所带的官能团的数目、连接位置与种类等,都会影响到其稳定性。羟基越多颜色越易发生紫移,花色苷的糖基化和酰基化一般也都具有紫移效应^[8];而甲氧基化却导致红移。此外,C₃位糖基化对颜色影响不大,但可使其结构更加稳定;C₅位上进一步糖基化则会对某些植物色泽有显著影响,如:导致花色更浓;糖结合到B环羟基上可使红色更亮丽。不同糖基对花色苷稳定性呈现的趋势:葡萄糖>半乳糖>阿拉伯糖^[9]。同时,约有65%的花色苷以酰化形式存在,花色苷一旦发生脱酰反应,溶于中性或弱酸性溶液中其色泽很快就会消失。多酰化花色苷比单酰化花色苷稳定;咖啡酸对花色苷稳定程度最高,阿魏酸、香豆酸次之^[10]。

1.6 其他组分因素

植物花色素含有一个或多个酚羟基,易被氧化剂氧化而导致花色苷降解和变色^[11]。在生产中,热处理时花色素遇抗坏血酸很容易分解褪色^[12]。花青素可通过共着色作用和辅色剂来增强其稳定性。早在1931年Robinson^[13]发现把某些无色的有机物添加到花色苷溶液中时,会产生共着色作用。钟瑞敏^[14]实验表明,芦丁在38℃恒温条件下表现良好的抗热辅色效果。

2 影响小浆果花青素稳定性的加工技术环节

小浆果是一类富含花青素的新型水果,由于其不耐贮存,所以现在小浆果多用于加工。目前的冷冻果加工已经比较成型,但国内在果汁、果酒加工方面还不是很成熟,国外的加工技术虽已成型,但产品中花青素的含量极少,必须通过有效的措施进行改良。

2.1 果汁加工

在国际市场上,果汁都是以浓缩汁的形式进行交易,因为浓缩汁不仅具有低的水分活度,且有相当高的稳定性。在加工中,需要注意的操作单元有以下几点。

2.1.1 破碎 破碎可增加果汁与浆果固体部分的接触,强化色素的溶解。许多果实破碎后、取汁前还要进行热处理,从而抑制多种酶的活性,使产品不发生变色等不良变化,同时有利于可溶性的花青素的提取。1983年诺和诺德公司瑞士子公司确立的最佳果浆酶解工艺(OME),大幅度提高了出汁率和榨汁效率^[15]。

2.1.2 压榨或浸提 小浆果类一般采用热榨,保证了果汁的质量,同时加入一些疏松剂可提高出汁率。此外热浸也较为常用,选用有机酸溶液作为浸提液有利于护色。常用的有机酸有柠檬酸、苹果酸等,一般生产上都用柠檬酸,浓度为0.5%~1%^[15]。

2.1.3 酶解 采用酶(纤维素酶、果胶酶)处理的水果汁的色泽,往往要比没有用酶处理的更稳定^[16]。蓝莓浓缩汁酶解过程中,可先加0.1%的果胶酶,然后在50℃条件下恒温2h,会促进花色素浸出^[17]。

2.1.4 加胶 不加胶的浓缩汁在贮存后期单体花色苷会发生降解反应,生成醌类物质,并进一步生成聚合物,最终导致果汁褐变。在蓝莓汁中添加0.4g/L黄原胶和0.8g/L耐酸性纤维素钠(CMC),可使果汁保持较好的色泽稳定性和浑浊稳定性^[17]。

2.1.5 脱气 又称去氧,可以减少或避免果汁的氧化,减少其色泽的破坏及养分的损失,并防止马口铁罐的氧化腐蚀等。由于花青素具有易被氧化的特性,可通过向果汁中充入惰性气体(如氮)进行置换脱气,也可用生物葡萄糖氧化酶进行去氧^[18]。

2.1.6 糖酸调节 佟琳琳^[19]研究发现,越橘果实的花色苷含量在一定范围内随着糖酸比的增加而增加。有实验表明,果糖、阿拉伯糖、乳糖和山梨糖的护色作用比葡萄糖、蔗糖和麦芽糖更强,然而在有低浓度糖存在下的果汁中的花色苷会加速降解或变色^[20]。

2.1.7 浓缩 常规的方法有冷冻浓缩和反渗透浓缩,二者营养损失较小,但浓缩程度受限。沙棘浓缩汁是采用新型的真空薄膜离心式蒸发器,温度约为40℃,能完全保留沙棘汁的营养成分,使其不会受到明显的破坏^[21]。蓝莓浓缩汁在50℃时进行真空浓缩,浓缩时间短,浓缩果汁的品质好^[17]。早期的报道表明花青素遵循一级反应动力学^[22],近期研究表明果汁中的花青素在60℃时仍然稳定^[23]。浓缩过程会破坏花色苷稳定的三级结构,所以应添加辅色素对其进行保护。

2.1.8 灭菌 浓缩汁在灌装前采用高温瞬时灭菌(UHT),保持果汁新鲜,减少营养损失。桑葚果汁杀菌工艺实验^[24]表明,微波杀菌优于其他杀菌工艺。灭菌过程中可能发生热降解反应,反应产物还可能进一步反应形成黑精(melanoidin),而黑精是一类很难定义的棕褐色的络合物,是果汁中常见的一种沉淀物^[25],因此灭菌时应控制热降解反应的发生。

2.2 果酒的酿造

葡萄酒已成为消费者所喜爱的饮品之一,有报道称,饮品中红酒的抗氧化活性高于绿茶、果蔬汁^[26]。由于一些小浆果(如黑加仑、蓝莓)中的抗氧化成分含量优于葡萄,所以对于生产高生物活性果酒,小浆果将成为最佳选择。果酒在酿造过程中,发酵温度、氧、酵母菌以及其他物质的添加都会对花青素的稳定性产生影响。

2.2.1 发酵温度 在果酒的酿造过程中,浸渍与发酵是同时进行的。浸渍温度影响着颜色的稳定性,温度越高,色素和单宁的浸出率越大,进而稳定性色素就越容易形成。在蓝莓果酒^[17]主发酵过程中,活化酵母之后采用高温23~26℃发酵可使果皮中多种成分充分溶解,强化了酒的色泽及活性成分。

2.2.2 氧气 在酒的成熟阶段,需要利用氧化作用,以促进单宁与花色苷的缩合,使涩味等不良风味物质氧化,并对花色苷也起到了稳定的作用。而在后发酵中,如有氧的参与却极易发生氧化褐变,影响产品品质。生产中,可以向贮酒容器内充入二氧化碳或干冰,国外报道称^[27],发酵前对未破碎的果实进行

低温处理,可提高花青素在发酵液中的扩散度。另外,二氧化硫会抑制酚类物质酶促氧化反应,防止棕色色素的生成。二氧化硫同时还参与许多化学反应,形成结合态二氧化硫,在很大程度上就失去了防腐性^[27]。天然小浆果酸度较高^[28],故可利用自身所含高(柠檬)酸作为防腐剂,但后发酵的时间不宜过长,且应在避光阴凉处进行后发酵。

2.2.3 酵母菌 在人工接种酵母菌前一般用硫处理,既可保证人工发酵的成功,又能加速果酒澄清,改善果酒色泽。另外,酵母菌的类型对花色苷的稳定性也有一定程度的影响^[29],固化酵母在果酒发酵中对花色苷的稳定性要高于游离酵母,并且可向固化酵母中添加 SiO₃、Al₂O₃ 等强化剂^[30];也可使用活化干酵母^[31]进行酒精发酵。

2.2.4 其他物质 小浆果中果胶含量比较高,故而制出的果酒大多为胶体溶液,在销售过程中,易出现失光、浑浊,甚至沉淀现象,影响果酒的感官质量,采用合适的澄清剂能够使酒液澄清透明。蓝莓果酒^[32],在室温 18~20℃ 条件下进行下,用蛋清粉与皂土(1.5%)制备成的下胶液作为澄清处理剂,能减少氧化物质和氧化酶的活性。在黑加仑发酵酒中^[33]壳聚糖与硅藻土的组合,能够达到最佳澄清效果。康乃尔大学的科学家发现一种能够防止果酒与果汁褐变的天然物质——蜂蜜^[34],用量为 1%~10%。蜂蜜桑椹酒^[35]就利用了蜂蜜的这一特性,并加入壳聚糖 0.6g/L + PVPP 1.0g/L 以增强澄清效果。

在果酒的熟化过程中,自身产生的聚合色素对 pH 不敏感,相对的还能抑制二氧化硫、抗坏血酸以及光的脱色。辅色剂也是使花青素稳定的有效成分。在欧洲,接骨木果广泛应用于红酒、果酱的着色。最常用的两个品种为 *S.nigra* 和 *S.canadensis*,近期研究发现,后一种提取的天然色素较前一种具有更高的光热稳定性^[36]。

3 展望

花青素的高抗氧化特性及其它的功能必将受到消费者的欢迎,传统的食品加工工艺往往难以满足对其功能性的需求,在食品加工制造过程中应最大程度地保留功能性因子的活性,生产出富含花青素的产品。然而,现有的小浆果产品中花青素的含量极微^[37],应通过新的加工技术与方法对现有条件进行改良。除注意各产品对工艺、原料等特有需求外,在加工过程中,首先应避免与铁、铜等金属容器和工具接触,注意调控温度、光照、pH、氧气及糖酸等条件;其次,应慎用过氧化氢和亚硫酸钠^[38]等物质,同时通过添加辅色剂来提高花青素的色泽及稳定性;最后,加工品种的选择也很重要。由于花青素本身可以做为其辅色素,因此花青素含量越高的品种可能具有越好的稳定性。黑莓生产中可选用野生黑莓^[39]或矮丛黑莓^[40]等花青素含量较高的品种。另外,还可以尝试一些新的加工方式,如喷雾干燥法、微胶囊造粒技术、果蔬汁粉加工技术等,都可能成为将来小浆果加工新的发展趋势。小浆果加工通过技术的改良,获得的高花青素产品必将成为将来功能

性食品的一大热点,从而促进小浆果及其各类产品的生产与销售。

参考文献

- [1] Kong JM, Chia LS, Goh NK, et al. Analysis and biological activities of anthocyanins[J]. *Phytochem*, 2003, 64: 923-933.
- [2] 关军锋. 果实品质生理[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [3] Wang Li-Shu, Stoner Gary D. Anthocyanins and their role in cancer prevention [J]. *Science Direct*, 2008, 269: 281-290.
- [4] 石光, 张春枝, 陈莉, 等. 蓝莓花色苷稳定性研究[J]. *食品与发酵工业*, 2008, 34(2): 97-99.
- [5] Markaks. Anthocyanins as food colors[M]. New York, 1982.
- [6] 聂芊. 笃柿色素热稳定性的动力学研究[J]. *哈尔滨商业大学学报*, 2003, 19(6): 697-699.
- [7] Ozela E F. Copigmentation of Anthocyanins/Markakis P. Anthocyanins as food Colors[M]. New York: Academic Press Inc, 1982: 41-65.
- [8] 刘邻渭. 食品化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 116-121.
- [9] K Trošt, A Golc - Wondra, M Prošek, et al. Anthocyanin degradation of blueberry - aronia nectar in glass compared with carton during storage [J]. *Journal of Food Science*, 2008, 73(8): S405-S411.
- [10] MATSUFUJIH, KIDOH, MISAWA H, et al. Stability to light, heat, and hydrogen peroxide at different pH values and DPPH radical scavenging activity of acylated anthocyanins from red radish extract [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(9): 3692-3701.
- [11] 安田齐. 花色苷的生理生物化学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1989: 16-20.
- [12] 周家春. 食品工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [13] Robinson G, Robinson R. A survey of anthocyanins [J]. *International Biochem*, 1931, 25(5): 1687-1750.
- [14] 钟瑞敏, 姚宝书. 辅助色素对花色苷的稳定性应用研究(II): 与食用葡萄色素的辅色效果[J]. *食品研究与开发*, 1996, 17(4): 17-20.
- [15] 尹明安. 果品蔬菜加工工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [16] 任雁, 张惟广. 花色苷的研究进展[J]. *中国食品添加剂*, 2006, (4): 71-77.
- [17] 王淑贞. 果品保鲜贮藏与优质加工新技术[M]. 北京: 中国农业出版社, 2009.
- [18] 高福成, 郑建仙. 食品工程高新技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009: 17.
- [19] 佟琳琳. 越橘果实花色苷的动态分析和提取工艺研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2006.
- [20] Houghton J D, Hendry G A. Natural Food Colourant[M]. New York: Springer, 1995.
- [21] 许牡丹, 毛跟年. 食兼用饮料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 86.
- [22] Cemeroglu B, Velioğlu S, İş i k, S. Degradation kinetics of anthocyanins in sour cherry juice and concentrate[J]. *Journal of Food Science*, 1994, 59(6): 1216-1218.

(下转第 449 页)

