

成晨亚琼, 赵鹏涛, 王晓宇, 等. 苹果汁褐变及抗氧化剂护色机理研究进展 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(18): 447-455. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021080291

CHENG Chenyaqiong, ZHAO Pengtao, WANG Xiaoyu, et al. Research Progress in the Browning Mechanism of Apple Juice and Their Color Protection Mechanism by Antioxidants[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(18): 447-455. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021080291

· 专题综述 ·

苹果汁褐变及抗氧化剂护色机理研究进展

成晨亚琼¹, 赵鹏涛^{1,2,3}, 王晓宇^{1,2,3,*}, 王升楠¹, 赵擎豪¹, 杜国荣³, 黄 科³, 程玉文⁴

(1. 陕西师范大学食品工程与营养科学学院, 陕西西安 710119;

2. 西部果品高值利用教育部工程研究中心, 陕西西安 710119;

3. 西安文理学院生物与环境工程学院, 陕西西安 710065;

4. 宁波市跨境电子商务促进中心, 浙江宁波 315000)

摘 要: 苹果汁作为我国苹果的主要加工产品, 在加工和贮藏过程中易发生褐变反应, 造成颜色不稳定、品质劣变, 导致商业价值降低。如何有效利用抗氧化剂解决苹果汁的褐变问题是果汁加工行业面临的重要难题。本文综述了苹果汁褐变机理的研究现状, 阐述了四种常用抗氧化剂: 苹果多酚、抗坏血酸、二氧化硫和谷胱甘肽的护色作用机理, 并对比分析了各抗氧化剂的优缺点, 进而提出采用多种抗氧化剂协同护色可以弥补单独使用存在的问题, 提高抗氧化效果, 以期苹果汁褐变问题的解决提供思路。

关键词: 苹果汁, 褐变, 抗氧化剂, 苹果多酚, 协同护色

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)18-0447-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021080291

本文网刊:



Research Progress in the Browning Mechanism of Apple Juice and Their Color Protection Mechanism by Antioxidants

CHENG Chenyaqiong¹, ZHAO Pengtao^{1,2,3}, WANG Xiaoyu^{1,2,3,*}, WANG Shengnan¹, ZHAO Qinghao¹, DU Guorong³, HUANG Ke³, CHENG Yuwen⁴

(1. School of Food Engineering and Nutritional Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China;

2. Engineering Research Center of High Value Utilization of Western China Fruit Resources, Ministry of Education, Xi'an 710119, China;

3. School of Biological and Environmental Engineering, Xi'an University, Xi'an 710065, China;

4. Cross Border E-commerce Promotion Center, Ningbo 315000, China)

Abstract: As the main processing product of apple in China, juice contributed great to the value-added of the industry. However, browning reaction is easy to occur during processing and storage, resulting in color instability, quality deterioration and reduced commercial value. Therefore, using antioxidants effectively to solve the browning problem of apple juice is an important issue faced by juice processing industry. In this paper, the progress of the apple juice browning mechanism is reviewed, and the action mechanism of four common antioxidants including apple polyphenols, ascorbic acid, sulfur dioxide and glutathione are also described. Moreover, the advantages and disadvantages of each antioxidant are compared and analyzed, further putting forward the use of synergistic color protection can make up for the problems of independent use and improve the antioxidant effect to provide an idea for solving the browning problem of apple juice.

Key words: apple juice; browning; antioxidants; apple polyphenols; synergistic anti-oxidation

收稿日期: 2021-08-26

基金项目: 陕西省重点研发计划(2020ZDLNY05-08); 西安市科技项目(CXY1531WL27)。

作者简介: 成晨亚琼(1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 葡萄酒化学, E-mail: 772890352@qq.com。

* 通信作者: 王晓宇(1979-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 葡萄酒化学, E-mail: wangxiaoyu@snnu.edu.cn。

我国苹果资源极为丰富,产量达 4000 多万吨,占世界总产量的 52%,果品产业经济效益显著^[1]。目前,苹果汁是我国苹果加工的主要方向,其中非浓缩还原苹果汁具有低温鲜榨、无菌灌装、冷链储运等特点,能极大保留苹果的营养价值而受到广大群众的喜爱。但在加工和贮藏过程中,因多种外在因素,如温度、pH 和光照等的影响,苹果汁容易发生氧化反应而产生褐变,不仅会导致苹果汁颜色和香气劣变、储藏期缩短,还会降低其营养价值和商业价值^[2]。因此,抑制苹果汁的褐变非常关键^[3]。

当前,国内外学者对使用抗氧化剂抑制果汁氧化褐变的机理和方法进行了广泛的研究,但对苹果汁的抗氧化研究较少。抗坏血酸、二氧化硫和谷胱甘肽是国内外广泛使用的食品添加剂^[4-5],具有抑制氧化酶活性和护色的作用,主要作抗氧化剂用于果汁和酿酒工艺中。除此之外,苹果中天然含有的内源抗氧化剂——苹果多酚,具有较强的自由基清除能力^[6-8],现已应用于食品加工和营养保健等多个领域^[9-12]。

近年来,果汁加工生产中主要使用单一抗氧化剂来达到护色的效果,但普遍存在护色剂稳定性较差,甚至转变为促褐变剂的问题。多种护色剂之间的协同护色效果显著,但对其协同性的研究还相对缺乏,且大多基于实验室水平。本文将从苹果汁的氧化褐变机理、常用抗氧化剂的作用机理以及抗氧化剂协同护色技术研究思路展开系统综述,旨在为苹果汁的褐变问题解决提供理论依据和新思路。

1 苹果汁氧化褐变反应

苹果汁中的氧化反应主要分为酶促褐变和非酶促褐变,二者实质是苹果中酚类物质的氧化。苹果中富含酚类物质,但不同的酚类物质反应途径和机制各不相同,例如儿茶素、没食子酸、咖啡酸等,既可通过酶促褐变又可经非酶途径褐变^[13],进而加深果汁颜色。酶促褐变主要发生在前期,而非酶褐变长时间存在,且两种反应所造成的褐变程度及反应产物也不同。

1.1 酶促褐变机理

酶促褐变是在有氧条件下,多酚氧化酶催化多酚反应生成醌类物质^[14],并进一步聚合成黑色素,促使苹果汁的色值变低的复杂反应,反应中各物质的特征见图 1^[15]。

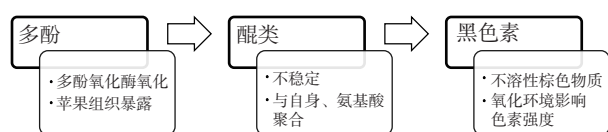


图 1 酶促氧化物质的特征

Fig.1 Characteristics of enzymatic oxidizing substances

研究表明,多酚氧化酶是一种含 Cu^{2+} 的金属酶,分为单酚酶即酪氨酸酶、双酚氧化酶即儿茶酚氧化酶以及漆酶,通常指的多酚氧化酶是儿茶酚氧化酶和漆酶^[16]。多酚氧化酶作为催化酶促褐变发生的动力

基础,是控制反应发生的关键,现有研究中多对抑制氧化酶活性的方法进行研究。酚类物质也是影响酶促反应发生的重要因素,下文中具体叙述。

1.2 非酶促褐变机理

非酶促褐变主要发生在苹果汁的生产贮藏过程中,包括美拉德反应、焦糖化反应、抗坏血酸氧化分解反应以及多元酚氧化缩合反应,不仅会引起氨基酸、蛋白质等营养物质含量的减少,产生有害物质,还会引起颜色、风味等感官品质下降^[17]。美拉德反应和焦糖化反应在苹果汁中主要形成糠醛及类黑精色素来影响果汁的品质。抗坏血酸具有酸性和还原性的特点,在体系中氧化分解后能够与游离氨基酸反应生成红色素及黄色素^[18],但在苹果中含量低且加工过程中损失量大,因此不作为非酶褐变的主要原因。多元酚氧化缩合反应中,苹果富含多种酚类物质,且所含的酚类物质化学性质活泼,易形成苯醌进而发生多种反应,是导致苹果汁褐变发生的主要原因^[19]。

1.3 苹果汁中的酚类物质在褐变过程中的作用

苹果汁中常见的酚类物质有儿茶素、表儿茶素、绿原酸、根皮素、槲皮素、原花青素等,这些酚类物质积极参与酶促反应及非酶促反应被氧化成醌类物质,并进一步聚合形成呈色物质使苹果汁发生褐变,但酚类物质的种类和含量不同对褐变程度的影响也不同。董新玲^[7]测定了绿原酸、儿茶素、表儿茶素和根皮苷在模拟果汁中发生的非酶褐变,结果表明随着时间的延长,果汁白度和亮度降低,体系变黄,儿茶素和绿原酸呈色微红,表儿茶素呈色偏绿,而根皮苷自身褐变能力较弱。同时发现在苹果汁中表儿茶素和绿原酸含量最高^[19-20]。表 1 总结了苹果汁氧化褐变过程中影响苹果汁褐变的主要酚类物质的氧化反应及其醌类衍生物的特性。

绿原酸主要是在多酚氧化酶和氧气的催化下反应生成绿原酸 p-醌,并可以进一步聚合,且该产物可促进其他酚类物质的氧化。少量的儿茶素、表儿茶素会参与酶促褐变,主要发生非酶褐变形成邻苯醌类化合物再进一步聚合生成茶黄素或茶红素类物质。表儿茶素可在香蕉匀浆液中的酶作用下氧化聚合成表儿茶素的三聚体;在过氧自由基的作用下可以形成原花青素。儿茶素可以在加热的条件下发生自氧化形成茶黄素。根皮苷是苹果中的特征多酚,其化学性质稳定无自身聚合反应发生,主要是在多酚氧化酶作用下逐渐由微黄色变为橙红色的氧化产物 POP2^[29]。原花青素 B_2 具有多电子的羟基结构,极易发生氧化反应,每分子具有八个酚羟基可以捕获 8 个氧自由基,通过加成反应生成稳定呈色物质。槲皮素可以在水相环境中失去两电子而自身被氧化为醌类衍生物^[30]。此外,汪晓谦^[31]研究了红肉苹果和非红肉苹果的抗氧化能力,发现总酚和总花青素含量与多酚的抗氧化能力成正比,因此也被用作评价苹果汁品质的重要指标^[32]。在实际生产中可通过选择苹果的品种及成熟

表 1 影响苹果汁颜色的主要多酚及其特性苹果中对颜色起主要作用的多酚及其特性
Table 1 Main polyphenols affecting the color of apple juice and their characteristics

酚类物质	结构式	苹果中的含量(mg/g)	主要的变色反应	氧化后呈现的颜色	文献
绿原酸		≤ 1.37		暗橙色	[8,21]
表儿茶素		0.010~0.074		黄绿色	[7,22-23]
儿茶素		0.22~1.01		亮黄色	[7,21,23]
根皮苷		0.050~0.39		橙色	[7,8,22,24]
原花青素B ₂		0.09~0.64		黄色	[25-27]
槲皮素		0.012~0.05		绿色	[22,28]

度来控制苹果汁中所含多酚的种类和含量抑制褐变。果汁中温度和 pH 的升高也会促进多酚物质的分解,而发生褐变,例如苹果中的叶绿素、花色苷等色素物质,其化学性质不稳定,氧化分解后会生成不良的有色物质^[18],加剧果汁颜色的劣变^[33-35]。

1.4 影响苹果汁褐变的环境因素

温度是影响苹果汁褐变发生的主要原因之一。在苹果汁加工中,控制苹果原料的加工温度可以很好地抑制酶促褐变并保留苹果所含的营养物质和风味品质。非酶促反应中,温度升高在 30 ℃ 以上会促进美拉德反应的发生速率^[36],同时也会间接影响酶促褐变,当温度达到氧化酶最适温度时就会促进氧化反应发生。在苹果汁的杀菌环节中常采用热杀菌,例如巴氏杀菌和超高温瞬时杀菌等工艺,不仅可以起到杀菌作用也抑制了酶促褐变反应的发生^[37-38]。在 pH 的影响下,非酶褐变中当 pH 大于 3 时抗坏血酸不稳定易分解发生褐变。在酶促褐变中,pH 对酶活性产生的直接影响可以抑制酶促褐变反应的发生。氧气作为酶促反应发生的必要条件,空气中的分子态氧气在多酚与多酚氧化酶接触时,促进形成易褐变的羟基醌。采取抗氧化剂或真空包装等措施能够把果汁中氧气及时去除,同时满足褐变抑制需求,降低果汁褐变的程度。

2 常见的苹果汁抗氧化剂

2.1 苹果多酚

苹果多酚是苹果中具有苯环并结合多个羟基化学结构的总称,其类型、结构和含量与苹果汁的颜色、风味和香气密切相关^[39-40]。苹果中的多酚主要包括酚酸类和类黄酮类等,其中绿原酸、根皮苷等含量极高是主要的酚类物质。贺金娜^[41]对红富士苹果中的绿原酸、表儿茶素及根皮苷的抗氧化性进行了研究,发现其抗氧化性与人工合成抗氧化剂 TBHQ 无差异,且绿原酸和根皮苷的抗氧化效果高于抗坏血酸。张影陆等^[42]研究发现,在酶促氧化反应过程中,绿原酸的聚合度相对于儿茶素聚合度的增加程度更大,说明绿原酸更易与酶发生反应,是多酚氧化酶催化的较适底物,对果汁的口感和产品稳定性的影响更大。以表 1 中绿原酸酶促反应为例,在绿原酸酶促反应过程中,苹果多酚的酚羟基与氧化应激产生的自由基反应,形成了相对稳定的半醌式自由基结构,从而阻止了绿原酸醌类物质的形成,发挥了抗氧化作用^[39]。综上,苹果多酚作为一种天然抗氧化剂,在苹果汁的加工工艺中,可以通过原料环节的甄选来控制潜在的促褐变酚类物质,改变氧化速率,影响褐变反应发生的程度。

作为苹果内源性的抗氧化剂,苹果多酚在其他

果蔬汁加工中也有应用。有研究提到绿原酸可以显著提高草莓果汁的稳定性^[43]。张舒翼等^[44]研究发现根皮苷添加于低酯果胶中,果胶的抗氧化性与根皮苷的添加量呈正比,说明根皮苷具有提高果汁抗氧化性的能力。孙建霞^[45]研究了苹果多酚对胡萝卜汁的护色作用,发现苹果多酚浓度为 0.10 g/100 mL 时可以很好地保护 β -胡萝卜素,果汁护色效果最佳。若加入的苹果多酚超出某一临界量时,虽然高质量浓度具有一定的活性诱发效应,但苹果多酚及其氧化产物均具有酸性,导致溶液的酸性增大,抗氧化作用降低,使得胡萝卜汁发生褐变^[46]。选择合适的添加量与苹果汁抗氧化效果和最终效益密切相关。

2.2 抗坏血酸

抗坏血酸是一种结构类似葡萄糖的多羟基化合物,其分子中的烯醇式羟基极易解离释放 H^+ ,被氧化成脱氢抗坏血酸。抗坏血酸与脱氢抗坏血酸之间存在可逆反应,且两者具有相同的生理功能。但在一定条件下,脱氢抗坏血酸可继续反应,水合形成 2,3-二酮古洛糖酸,脱水、脱羧后形成糠醛,再形成褐色素,此时反应不可逆。

抗坏血酸通过逐级供给电子而转变为半脱氢抗坏血酸和脱氢抗坏血酸的过程,有效清除了体内的自由基。其抗氧化作用主要通过三个途径:将醌还原成酚、与金属离子螯合、直接被 PPO 氧化竞争。以表 1 中绿原酸酶促反应为例,抗坏血酸抑制绿原酸酶促氧化反应通过:a.烯醇式羟基中的 H^+ 使绿原酸醌类产物还原为绿原酸及羟基绿原酸;b.抗坏血酸与多酚氧化酶中的 Cu^{2+} 发生螯合反应;c.与多酚氧化酶发生氧化还原反应。抗坏血酸抗氧化特性机制具体如图 2。

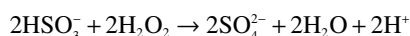
抗坏血酸的使用浓度也会影响其抗氧化效果。抗坏血酸及其钠盐在添加量少时表现出较好的抗氧化性,但超出某一临界量后不仅会促进氧化褐变,还会直接影响苹果汁的风味。因此,作为抗氧化剂时抗坏血酸的规定加入量为原料的千分之五^[47]。根据原料的不同,将适宜质量分数的抗坏血酸加入到产品中,可起到有效的抗氧化和抑菌等作用。此外,与上述抗氧化剂相比,抗坏血酸的护色效果及稳定性低于二氧化硫和谷胱甘肽^[48],但在抗氧化剂的选择上抗坏血酸适用的原料更广泛,对人体而言更健康。HERBIG 等^[49]报道,抗坏血酸在食品中的稳定性差,易氧化分解与游离氨基酸反应生成色素加深体系颜色^[50],且抗坏血酸加入果汁后,反应生成的中间产物 H_2O_2 会破

坏花色苷的吡喃环,生成无色的酯类降解物,加热后分解聚合形成棕褐色的沉淀,因此多种抗氧化剂的协同护色是未来的研究方向。

2.3 二氧化硫

二氧化硫作为主要的抗氧化剂^[51],通常以焦亚硫酸钾、焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠等亚硫酸盐的形式应用于食品加工中,但其添加方式和添加量对果汁的品质有着明显的影响。我国国标明确规定了二氧化硫可作为抗氧化剂、防腐剂和漂白剂等

的添加量,合适的添加量能起到抑菌、增酸、溶解和抗氧化等作用,而过量或长期使用会危害人体健康^[5,52]。二氧化硫添加到苹果汁中涉及多种复杂的生化反应,主要机制总结为:抑制氧化酶活性;所形成的亚硫酸盐与体系中的氧反应生成硫酸和硫酸盐,消耗体系中的含氧量。Danilewicz^[53]进一步说明,二氧化硫与邻二酚氧化产生的醌类物质发生了还原反应,抑制醌类的聚合,从而降低褐变的程度。此外二氧化硫的抗氧化性还取决于二氧化硫在氧化过程中还原过氧化物的能力^[54]。式(1)为亚硫酸抗氧化特性反应式^[51]:



2.4 谷胱甘肽

谷胱甘肽(glutathione, GSH)是一种由谷氨酸、半胱氨酸及甘氨酸缩合形成的三肽化合物^[55],其所含有的活性硫醇成分赋予了自身抗氧化活性。YIN 等^[56]推测谷胱甘肽存在两种形式,包括还原型的谷胱甘肽和谷胱甘肽二硫化物(glutathionedisulfide, GSSG)。研究发现,在谷胱甘肽过氧化物酶(glutathione peroxidase, GSH-Px)催化下 GSH 可以转化为 GSSG 和水,而 GSSG 也可以在谷胱甘肽还原酶(glutathionereductase, GR)作用下,以 NADPH 辅因子转化为 GSH,共同构成图 3 中 GSH 的还原系统^[57]。徐菁苒等^[48]研究发现 GSH 抑制苹果汁褐变能力优于抗坏血酸和 L-半胱氨酸,在食品工业中常作为单酚保护剂、褐变抑制剂和风味调节剂,具有作为苹果汁护色剂的研究潜力。

还原型谷胱甘肽作为抗氧化剂,其半胱氨酸的残基部分是生物化学性质及抗氧化的作用位点^[58]。巯基作为亲核中心具有丰富的电子,能够与邻羟基醌类化合物结合,形成无色稳定的 2-S-谷胱甘酞咖啡酸来阻碍醌类化合物之间的缩合反应,有效地抑制褐变^[59]。以表 1 绿原酸酶促反应为例,谷胱甘肽能够与绿原酸中醌类化合物反应,阻断绿原酸的氧化反



图 2 抗坏血酸抗氧化特性机制示意图

Fig.2 Schematic diagram of antioxidant mechanism of ascorbic acid

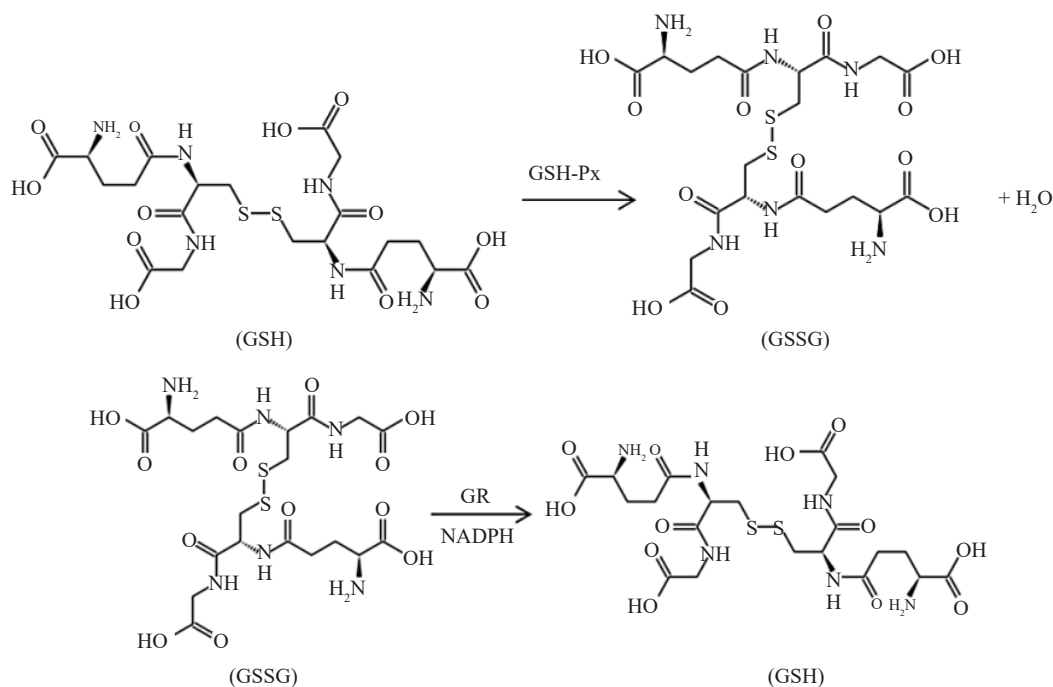


图 3 还原型谷胱甘肽与氧化型谷胱甘肽的氧化还原反应

Fig.3 Redox reaction between reduced glutathione (GSH) and oxidized glutathione (GSSG)

应^[60]。同时,谷胱甘肽还可以与醛类化合物结合,抑制多酚氧化酶活性^[61]。然而谷胱甘肽对于酶促氧化反应和非酶促氧化反应的作用是不同的。酶促褐变反应发生在添加谷胱甘肽之前,无法抑制多酚的氧化,但是可以对酶促氧化产生的醌类物质进行抑制,改善氧化环境,抑制非酶促氧化反应^[62]。谷胱甘肽作为抗氧化剂可以与多种氧化物质反应控制氧化反应的进程,在实际操作中需注意谷胱甘肽的添加时间,有效合理地选择对不同褐变反应起作用的添加剂。谷胱甘肽抗氧化机制具体如图 4。

谷胱甘肽的添加量对苹果汁品质也有影响。DU 等^[63]研究了不同浓度谷胱甘肽对罐装苹果汁褐变的影响,发现 0.08% 谷胱甘肽处理过的苹果汁中,对多酚氧化酶活性的抑制率可达 99.8%,褐变程度显著降低。谷胱甘肽在苹果汁中可以作为抗氧化剂使用,关于苹果汁加工使用的信息仍然很少,还需要进一步的研究来确定生产不同类型苹果汁所需的谷胱甘肽

添加方式及浓度,以期达到更好的护色效果。谷胱甘肽也被用于果酒加工过程中的护色和抗氧化。WEBBER 等^[64]的研究结果表明添加 20 mg/L 的谷胱甘肽可以明显降低储藏到 12 个月时起泡酒的颜色指数。XU 等^[62]通过研究不同浓度的谷胱甘肽对苹果酒品质的影响说明了谷胱甘肽对苹果酒的护色效果显著。

3 抗氧化剂协同护色

协同作用是指多种抗氧化剂共同使用,相比使用单一抗氧化剂的抗氧化效果更好。已有研究证明,生物抗氧化剂复合使用时具有协同作用^[65-67]。协同作用效果的比较方法有加和法、直接比较法、响应曲面法等^[68],一般优先选用比色法测定果汁色度来判断抗氧化剂的护色效果。表 2 为上述四种抗氧化剂的抗氧化特性及其协同护色特点。

目前关于苹果多酚、亚硫酸盐、谷胱甘肽及抗坏血酸对苹果汁护色的协同作用研究相对较少,但从相

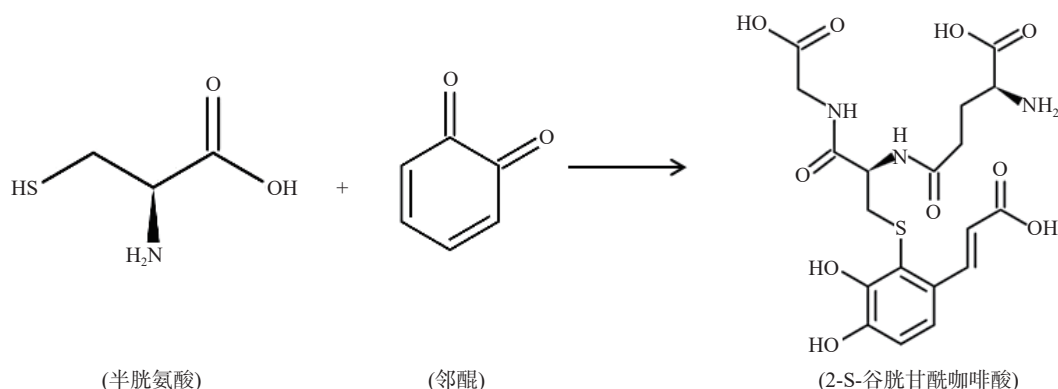


图 4 谷胱甘肽抗氧化特性机制

Fig.4 Antioxidant mechanism of glutathione (GSH)

表 2 四种抗氧化剂的抗氧化特性及其协同护色特点

Table 2 Antioxidant and synergistic anti-oxidation properties of four antioxidants on color protection

抗氧化剂	抗氧化机制	特点
苹果多酚	反应中间物, 竞争性抑制, 抑制氧化酶	天然产物, 易于提取, 绿色健康
亚硫酸盐	抑制氧化酶, 消耗环境氧, 反应中间物	应用广泛, 价格低廉, 残留危害
抗坏血酸	与 Cu^{2+} 螯合, 竞争性抑制, 还原醌为酚	绿色健康, 来源广泛, 稳定性差
谷胱甘肽	稳定醌类, 结合醌类, 抑制氧化酶	绿色健康, 来源广泛, 不易提取
协同护色	相互作用, 多重抑制, 提高耗氧率	效果显著, 降低危害, 性价比高

关研究中发现, 当谷胱甘肽、抗坏血酸混合使用时, 对苹果汁的护色效果大于单一使用任一种抗氧化剂。Sonni 等^[4]对比加入不同抗氧化剂组分: 单一二氧化硫、单一谷胱甘肽及谷胱甘肽复合抗坏血酸对白葡萄酒的颜色影响发现, 由于抗坏血酸可以与多酚氧化酶的辅基结合降低酶的活性, 而谷胱甘肽则阻止了醌的进一步聚合, 当两者复合使用时对酶和中间物产生了双重抑制作用, 所以抗坏血酸和谷胱甘肽组合的护色效果显著。米桂等^[69]通过对抗坏血酸、柠檬酸、蜂蜜和壳聚糖进行复配研究, 发现多种护色剂之间具有一定的协同护色效果。同时, 研究表明谷胱甘肽和二氧化硫在提高耗氧率方面显示出较好的协同作用^[70]。赵光远^[71]将多种抑褐变剂单一或复合使用于浑浊苹果汁加工中研究其护色性能, 结果表明抗氧化剂的协同护色可以达到对酶、醌及底物等的多重抑制作用, 从而加强褐变抑制率。

在抗氧化剂的协同护色的机理方面, 盛雪飞等^[68]解释存在三种机理: 多种抗氧化剂之间的修复再生形成了氧化还原的循环系统; 通过偶联氧化导致抗氧化剂间的电位差降低; 多种抗氧化剂共同作用减少了体

系中的氧气等。此外, 不同护色剂的作用对象不同, 复合使用时可以达到对底物、酶、中间物等物质的多重抑制从而增加护色效果^[71], 具体如图 5。

总体而言, 多种抗氧化剂在反应体系中的协同作用可以优化护色效果, 既可以弥补护色剂添加量不足时护色效果差的缺陷, 又可避免过量使用所带来的危害。值得注意的是, 在实际生产中多种抗氧化剂复配使用时, 需考虑多种实际影响因素, 如护色剂的浓度、反应体系等。

4 结论与展望

尽管苹果汁加工过程中通过对温度、pH 等外在因素的控制可以达到一定的护色效果, 但其氧化机理复杂, 褐变问题依然未得到良好的解决。抑制苹果汁的褐变是一个综合的、多因素控制的问题, 而目前的添加剂使用以单一抗氧化剂为主, 效果差, 问题多, 多种抗氧化剂协同护色可以很好地解决这些问题。本文通过浅析苹果汁的氧化褐变机理和苹果多酚、二氧化硫、谷胱甘肽及抗坏血酸这四种抗氧化剂的护色作用机制, 为研究苹果汁的专用抗氧化剂和护色剂的开发提供了参考。

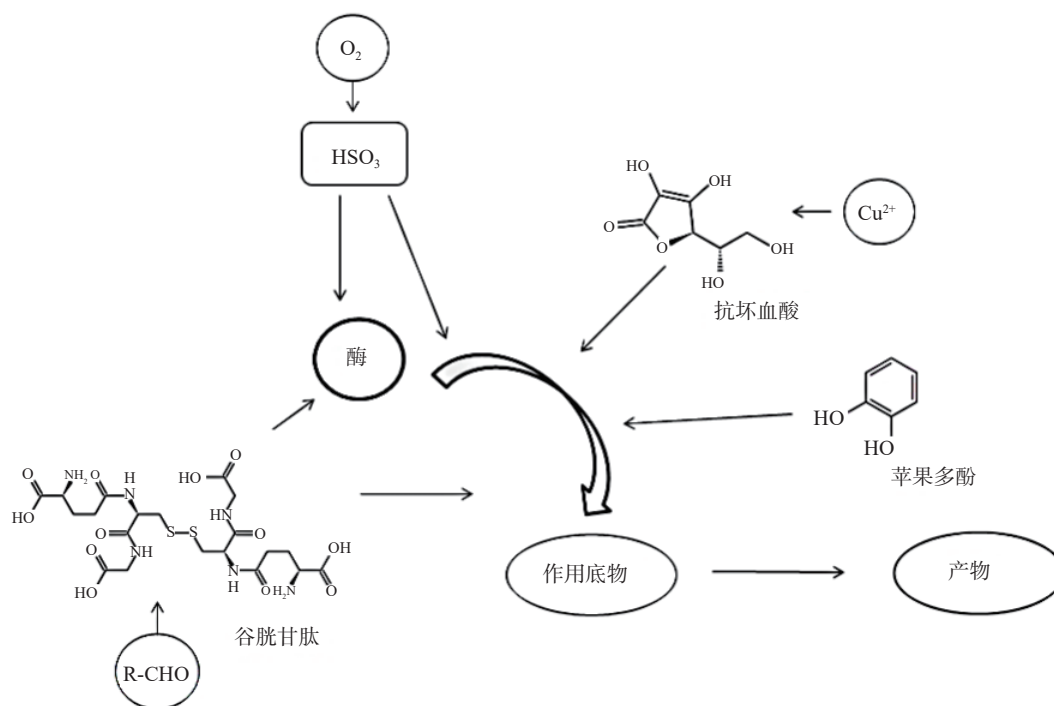


图 5 四种抗氧化剂协同护色抗氧化特性机制

Fig.5 Synergistic anti-oxidation mechanism of four anti-oxidants on color protection

参考文献

- [1] 束怀瑞, 张世忠. 我国苹果产业 70 年发展历程与展望[J]. 落叶果树, 2021, 53(1): 3-3. [SHU H R, ZHANG S Z. The 70 years' development and prospect of apple industry in China[J]. *Deciduous Fruits*, 2021, 53(1): 3-3.]
- [2] 张静. 非浓缩还原(NFC)鲜榨橙汁品质稳定性研究及品质评价模型的建立[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2020. [ZHANG J. Study on the stability of non-concentrated reduction (NFC) freshly squeezed orange juice and establishment of quality evaluation model[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2020.]
- [3] 王楠, 幸胜平, 肖华志. 苹果汁的褐变控制与澄清技术研究[J]. 落叶果树, 2010(1): 28-31. [WANG N, XING S P, XIAO H Z. Control measures of enzymatic browning in apple juice and its clarification techniques[J]. *Deciduous Fruits*, 2010(1): 28-31.]
- [4] SONNI F, CLARK A C, PRENZLER P D, et al. Antioxidant action of glutathione and the ascorbic acid/glutathione pair in a model white wine[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(8): 3940-3949.
- [5] ARAPITSAS P, GUELLA G, MATTIVI F. The impact of SO₂ on wine flavanols and indoles in relation to wine style and age[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 1-13.
- [6] CHOI S Y, CHUNG M J, SEO W D, et al. Inhibitory effects of *Orostachys japonicas* extracts on the formation of N-nitrosodimethylamine[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(16): 6075-6078.
- [7] 董新玲. 苹果多酚与果汁非酶褐变相关性研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015. [DONG X L. Study of polyphenols correlation with non-enzymatic browning in apple juices[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2015.]
- [8] 李旋, 毕金峰, 刘璇, 等. 苹果多酚的组成和功能特性研究现状与展望[J]. 中国食品学报, 2020, 20(11): 334-346. [LI X, BI J F, LIU X, et al. Research status and prospect on the composition and functional characteristics of apple polyphenols[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2020, 20(11): 334-346.]
- [9] WEYANT M J, CAROTHERS A M, DANNENBERG A J, et al. (+)-Catechin inhibits intestinal tumor formation and suppresses focal adhesion kinase activation in the min/+ mouse[J]. *Cancer Research*, 2001, 61(1): 118-125.
- [10] 孙建霞, 孙爱东, 张晓伟, 等. 苹果中多酚物质的抗氧化性研究[J]. 食品研究与开发, 2005, 26(2): 149-150. [SUN J X, SUN A D, ZHANG X W, et al. Study on the antioxidant performance of apple polyphenols[J]. *Food Research and Development*, 2005, 26(2): 149-150.]
- [11] KASAI H, FUKADA S, YAMAIZUMI Z, et al. Action of chlorogenic acid in vegetables and fruits as an inhibitor of 8-hydroxydeoxyguanosine formation *in vitro* and in a rat carcinogenesis model[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2000, 38(5): 467-471.
- [12] 李昊阳, 夏继桥, 杨连玉, 等. 植物多酚的抗氧化能力及其在动物生产中的应用[J]. 动物营养学报, 2013, 25(11): 2529-2534. [LI H Y, XIA J Q, YANG L Y, et al. Plant polyphenols: Antioxidant capacity and application in animal production[J]. *Chinese Journal of Animal Nutrition*, 2013, 25(11): 2529-2534.]
- [13] FERNANDEZ-ZURBANO P, FERREIRA V, PENA C, et al. Prediction of oxidative browning in white wines as a function of their chemical composition[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1995, 43(11): 2813-2817.
- [14] WU S J. Preparation of canned apple juice using glutathione as an enzymatic and non-enzymatic browning inhibitor[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2017, 41: e12750.
- [15] GACCHE R N, WARANGKAR S C, GHOLE V S. Glutathione and cinnamic acid: Natural dietary components used in preventing the process of browning by Inhibition of polyphenol oxidase in apple juice[J]. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 2004, 19(2): 175-179.
- [16] 刘芳, 赵金红, 朱明慧, 等. 多酚氧化酶结构及褐变机理研究进展[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(6): 113-119. [LIU F, ZHAO J H, ZHU M H, et al. Advances in research of the structure and browning mechanism of polyphenol oxidase[J]. *Food Research and Development*, 2015, 36(6): 113-119.]
- [17] 马霞, 王瑞明, 关凤梅, 等. 果汁非酶褐变的反应机制及其影响因素[J]. 粮油加工, 2002(9): 46-48. [MA X, WANG R M, GUAN F M, et al. Mechanism of non-enzymatic browning of juice and affecting factors[J]. *Cereals and Oils Processing*, 2002(9): 46-48.]
- [18] 周亚平. 苹果浓缩汁非酶褐变影响因素的研究[D]. 青岛: 莱阳农学院, 2006. [ZHOU Y P. Studies of factors influencing non-enzymatic browning of apple juice concentrate[D]. Qingdao: Laiyang Agricultural University, 2006.]
- [19] 章金英. 苹果汁加工工艺中果汁褐变控制[D]. 北京: 中国农业大学, 2004. [ZHANG J Y. Study on the controlling technology of browning in apple juice process[D]. Beijing: China Agricultural University, 2004.]
- [20] SONG Y, YAO Y X, ZHAI H, et al. Polyphenolic compound and the degree of browning in processing apple varieties[J]. *Agricultural Sciences in China*, 2007, 6(05): 607-612.
- [21] 刘伟伟. 苹果酒中酚类物质氧化聚合反应的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2006. [LIU W W. Oxidative polymerization of the phenolic compounds in ciders[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2006.]
- [22] 刘畅, 赵继荣, 王昆, 等. 东北地区不同苹果果实的类黄酮组分及含量分析[J]. 中国林副特产, 2020, 168(5): 29-32. [LIU C, ZHAO J R, WANG K, et al. Analysis of flavonoid components and contents of different apple fruits in Northeast China[J]. *Forest by-Product and Speciality in China*, 2020, 168(5): 29-32.]
- [23] 李大祥, 宛晓春, 杨昌军, 等. 茶儿茶素氧化机理[J]. 天然产物研究与开发, 2006(1): 174-184. [LI D X, WAN X C, YANG C J, et al. Oxidation mechanism of tea catechins[J]. *Natural Product Research and Development*, 2006(1): 174-184.]
- [24] GUYOT S, SERRAND S, QUÉRÉ J M L, et al. Enzymatic synthesis and physicochemical characterization of phloridzin oxidation products (POP), a new water-soluble yellow dye deriving from apple[J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2007, 8(3): 443-450.
- [25] 王皎, 宋新波, 刘成航, 等. HPLC 法测定不同品种苹果中原花青素 B2 的含量[J]. 食品科学, 2012, 33(24): 293-295. [WANG J, SONG X B, LIU C H, et al. HPLC determination of

- proanthocyanidin B2 in different varieties of apples[J]. *Food Science*, 2012, 33(24): 293–295.]
- [26] 张慧文, 张玉, 马超美. 原花青素的研究进展[J]. *食品科学*, 2015, 36(5): 296–304. [ZHANG H W, ZHANG Y, MA C Y, et al. Progress in procyanidins research[J]. *Food Science*, 2015, 36(5): 296–304.]
- [27] 吕丽爽. 天然抗氧化剂低聚原花青素的研究进展[J]. *食品科学*, 2002(2): 147–150. [LÜ L S. Recent advances in oligomeric proanthocyanidins[J]. *Food Science*, 2002(2): 147–150.]
- [28] 吴海舟. 肌内血红蛋白诱导脂质氧化机理及抑制方法研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2017. [WU H Z. Mechanism of hemoglobin-mediated lipid oxidation in muscle and its inhibition[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2017.]
- [29] 王娟, 邓红, 刘芸, 等. 根皮苷氧化物 POP2 的酶促反应体系及其体系结构表征[J]. *中国农业科学*, 2018, 51(1): 182–190. [WANG J, DENG H, LIU Y, et al. Enzymatic reaction system and structural characterization of phloridzin oxidation products POP2 [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2018, 51(1): 182–190.]
- [30] TIMBOLA A K, SOUZA C D D, GIACOMELLI, et al. Electrochemical oxidation of quercetin in hydro-alcoholic solution[J]. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 2006, 17(1): 139–148.
- [31] 汪晓谦. 红肉苹果酚类代谢及其对逆境的响应研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2015. [WANG X Q. Phenolic metabolism of red-fleshed apples and its response to stress[D]. Yangling: Northwest University of Agriculture and Forestry Science and Technology, 2015.]
- [32] 李佩艳. 多酚对浓缩果汁加工中褐变的影响及其控制[D]. 西安: 陕西师范大学, 2005. [LI P Y. Effete and control of browning caused by polyphenols in apple juice concentrate processing[D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2005.]
- [33] 杨秀松. 蓝莓汁生产热烫工艺对多酚氧化酶及多酚类化合物的影响[J]. *化学工程师*, 2012(5): 54–56. [YANG X S. Effect of heat shocking to polyphenoloxidase and polyphenol compounds in production of blueberry juice[J]. *Chemical Engineer*, 2012(5): 54–56.]
- [34] 李根, 路遥, 马寅斐, 等. 热杀菌条件对 NFC 冬枣汁成分及抗氧化活性的影响研究[J]. *中国果菜*, 2021, 41(3): 7–12. [LI G, LU Y, MA Y F, et al. Effects of different heat sterilization conditions on the composition and antioxidant activity of NFC “Dongzao” jujube juice[J]. *China Fruit and Vegetable*, 2021, 41(3): 7–12.]
- [35] 万鹏, 刘亮, 潘思锐, 等. 热处理对荔枝果汁品质的影响[J]. *食品科学*, 2010, 31(7): 22–27. [WAN P, LIU L, PAN S Y, et al. Effect of thermal treatment on quality of litchi juice[J]. *Food Science*, 2010, 31(7): 22–27.]
- [36] 姚森. 果汁褐变机理研究进展[J]. *现代食品*, 2016(12): 4–6. [YAO S. Research progress on the mechanism of fruit juice browning[J]. *Modern Food*, 2016(12): 4–6.]
- [37] 刘伟, 许弯, 胡小琴, 等. 预处理对蓝莓 NFC 果汁品质和风味的影响[J]. *中国食品学报*, 2021, 21(3): 193–202. [LIU W, XU W, HU X Q, et al. Effect of pretreatment on quality and flavor of blueberry nfc juice[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2021, 21(3): 193–202.]
- [38] KOMTHONG P, IGURA N, SHIMODA M. Effect of ascorbic acid on the odours of cloudy apple juice[J]. *Food Chemistry*, 2007, 100(4): 1342–1349.
- [39] CHINNICI F, BENDINI A, GAIANI A, et al. Radical scavenging activities of peels and pulps from cv. Golden Delicious apples as related to their phenolic composition[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(15): 4684–9.
- [40] RONG T, YANG R, YOUNG J C, et al. Polyphenolic profiles in eight apple cultivars using high-performance liquid chromatography (HPLC)[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(21): 6347–6353.
- [41] 贺金娜. 苹果多酚的制备、成分鉴定及其抗氧化性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014. [HE J N. Research on polyphenols from apple: preparation, identification and antioxidant activity[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2014.]
- [42] 张影陆, 徐岩, 刘俊, 等. 果酒模拟体系中单酚酶促氧化聚合的研究[J]. *酿酒科技*, 2007(3): 45–47. [ZHANG Y L, XU Y, LIU J, et al. Polymerization of enzymatic oxidation in model system of wine[J]. *Liquor-Making Science and Technology*, 2007(3): 45–47.]
- [43] 王辉, 田呈瑞, 马守磊, 等. 绿原酸的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2009, 30(5): 341–345. [WANG H, TIAN C R, MA S L, et al. Research progress of chlorogenic acid[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2009, 30(5): 341–345.]
- [44] 张舒翼, 丑述睿, 崔惠军, 等. 酸性条件下根皮苷对低酯果胶流变特性、抗氧化活性及微观结构的影响[J]. *食品科学*, 2020, 41(2): 43–49. [ZHANG Y S, CHOU S R, CUI H J, et al. Effects of phloretin on rheological properties, antioxidant activity and microstructure of low ester pectin under acidic conditions[J]. *Food Science*, 2020, 41(2): 43–49.]
- [45] 孙建霞. 苹果多酚的提取分离及其主要功能活性研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2005. [SUN J X. Studies on extraction and the essential biological activities of apple polyphenols[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2005.]
- [46] 李春美, 谢笔钧. 茶多酚及其氧化产物清除不同体系产生的活性氧自由基的分光光度法研究[J]. *精细化工*, 2000, 17(4): 241–244. [LI C M, XIE B J. Investigation with spectrophotometric method on the radical scavenging effect of tea polyphenol and its oxidant[J]. *Fine Chemicals*, 2000, 17(4): 241–244.]
- [47] 彭忠魁, DUNCAN B, POCOCK K F, 等. 抗坏血酸(维生素 C) 对于白葡萄酒及模式酒氧化褐变的作用[J]. *中外葡萄与葡萄酒*, 2000(1): 52–52. [PENG Z K, DUNCAN B, POCOCK K F, et al. Effect of ascorbic acid (vitamin C) on oxidative browning of white wine and model wine[J]. *Chinese and Foreign Grapes and Wines*, 2000(1): 52–52.]
- [48] 徐菁菁, 毛健, 刘双平, 等. 高产 GSH 果酒酵母的筛选及对苹果酒褐变的抑制[J]. *食品与生物技术学报*, 2018, 37(5): 455–462. [XU J R, MAO J, LIU S P, et al. Study on the screening of high gsh-yielding wine yeast and its effect on wine browning[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2018, 37(5): 455–462.]
- [49] HERBIG A L, RENARD C. Factors that impact the stability of vitamin C at intermediate temperatures in a food matrix[J]. *Food Chemistry*, 2017, 220(1): 444–451.

- [50] GAO Y J, NAN H J, HAO Y Q. Studies on quality preservation of fresh-cut apples[J]. *Food Science*, 2006, 27: 254-258.
- [51] PASCAL W H, MIRIAM B, CHRISTIAN D, et al. Influence of ascorbic acid, sulfur dioxide and glutathione on oxidation product formation in wine-like systems[J]. *Bio Web of Conferences*, 2015(5): 02005.
- [52] 陈健敏, 冉梦楠, 王美霞. 亚硫酸盐在食品中的研究进展[J]. *核农学报*, 2021, 35(7): 1639-1647. [CHEN J M, RAN M N, WANG M X. Research progress of sulfites in food[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2021, 35(7): 1639-1647.]
- [53] DANILEWICZ J C. Interaction of sulfur dioxide, polyphenols, and oxygen in a wine-model system: Central role of iron and copper[J]. *American Journal of Enology and Viticulture*, 2007, 58(1): 53-60.
- [54] BOULTON R B, SINGLETON V L, BISSON L F, et al. Principles and practices of winemaking[M]. US: Springer, 1999.
- [55] 王小巍, 张红艳, 刘锐, 等. 谷胱甘肽的研究进展[J]. *中国药理学杂志*, 2019, 17(4): 141-148. [WANG X W, ZHANG H Y, LIU Y, et al. Progress in research of glutathione[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutics*, 2019, 17(4): 141-148.]
- [56] YIN H S, ZHANG R K, XIA M L, et al. Effect of aspartic acid and glutamate on metabolism and acid stress resistance of *Acetobacter pasteurianus*[J]. *Microbial Cell Factories*, 2017, 16(1): 109.
- [57] 苏静, 龚荣. 葡萄酒酿造过程中谷胱甘肽的研究进展[J]. *食品科学*, 2020, 41(7): 283-291. [SU J, GONG R. Recent advances in understanding glutathione during wine-making process[J]. *Food Science*, 2020, 41(7): 283-291.]
- [58] 梁晓芳, 王浩然, 宋春华, 等. 谷胱甘肽的添加对干白葡萄酒的影响[J]. *酿酒科技*, 2019(2): 30-35. [LIANG X F, WANG H R, SONG C H, et al. Effects of glutathione addition on dry white wine[J]. *Liquor-Making Science and Technology*, 2019(2): 30-35.]
- [59] RODRIGUEZ-BENCOMO J J, ANDUJAR-ORTIZ I, SANCHEZ-PATAN F, et al. Fate of the glutathione released from inactive dry yeast preparations during the alcoholic fermentation of white musts[J]. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2016, 22(1): 46-51.
- [60] LAVIGNE V, PONS A, DUBOURDIEU D. Assay of glutathione in must and wines using capillary electrophoresis and laser-induced fluorescence detection: Changes in concentration in dry white wines during alcoholic fermentation and aging[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1139(1): 130-135.
- [61] SONNI F, MOORE E G, CLARK A C, et al. Impact of glutathione on the formation of methylmethine- and carboxymethine-bridged (+)-catechin dimers in a model wine system[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(13): 7410-7418.
- [62] XU J N, QI Y M, Z J, et al. Effect of reduced glutathione on the quality characteristics of apple wine during alcoholic fermentation[J]. *Food Chemistry*, 2019, 300: 125-130.
- [63] DU Y J, DOU S Q, WU S J. Efficacy of phytic acid as an inhibitor of enzymatic and non-enzymatic browning in apple juice[J]. *Food Chemistry*, 2012, 135(2): 580-582.
- [64] WEBBER, V, DUTRA S V, SPINELLI F R, et al. Effect of glutathione during bottle storage of sparkling wine[J]. *Food Chemistry*, 2017, 216: 254-259.
- [65] 刘中立. 生物抗氧化剂作用的微环境效应和协同效应[J]. *有机化学*, 2001(11): 884-889. [LIU Z L. Microenvironmental effects and synergistic effects of bio-antioxidants[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2001(11): 884-889.]
- [66] 左玉, 谢文磊, 王会. 生物抗氧化剂抗氧化作用的研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2006, 32(1): 62-67. [ZUO Y, XIE W L, WANG H. New development of the biological antioxidants[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2006, 32(1): 62-67.]
- [67] LIU R H. Health benefits of fruit and vegetables are from additive and synergistic combinations of phytochemicals[J]. *American Journal of Clinical Nutrition*, 2003(3): 517S.
- [68] 盛雪飞, 彭燕, 陈健初. 天然抗氧化剂之间的协同作用研究进展[J]. *食品工业科技*, 2010(7): 414-417. [SHENG X F, PENG Y, CHEN J C. Research progress in synergistic effect between natural antioxidants[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2010(7): 414-417.]
- [69] 米桂, 李新生, 韩豪, 等. 紫薯酒褐变抑制研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015(12): 4755-4761. [MI G, LI X S, HAN H, et al. Inhibition of browning of purple potato wine[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2015(12): 4755-4761.]
- [70] FRACASSETTI D, COETZEE C, VANZO A, et al. Oxygen consumption in south african sauvignon blanc wines: Role of glutathione, sulphur dioxide and certain phenolics[J]. *South African Journal for Enology and Viticulture*, 2013, 34(2): 156-169.
- [71] 赵光远. 混浊苹果汁的研制及其储藏稳定性的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2005. [ZHAO G Y. Studies on producing cloudy apple juice and storage stability of the products[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2005.]