

酚酸增强杨梅清汁贮藏期间色泽稳定性

楼乐燕, 陈虹吉, 尹培, 沈清, 陈健初*, 叶兴乾, 刘东红

(浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 馥莉食品研究院, 浙江省农产品加工技术研究重点实验室,
浙江省食品加工技术与装备工程中心, 浙江 杭州 310058)

摘要:为增强杨梅清汁中花色苷的稳定性, 向杨梅清汁中添加单宁酸、阿魏酸、芥子酸、绿原酸、丁香酸5种不同的酚酸作为辅色剂, 分别在4、25、37℃条件下进行21 d货架期贮藏实验, 每3 d对杨梅清汁进行花色苷含量、色泽、抗氧化活性及理化指标的检测。结果表明: 5种酚酸均能对杨梅清汁颜色稳定起到增强作用, 降低其花色苷的降解速率, 延长降解反应的半衰期, 减缓杨梅清汁的褐变速率, 提高抗氧化活性; 其中添加单宁酸和芥子酸辅色效果最好, 在4℃贮藏温度下半衰期分别可长达154.033 d和157.533 d, 较对照组分别延长76.151 d和79.651 d, 但单宁酸对杨梅清汁的透光率影响较大, 容易引起浑浊。因此, 芥子酸最适合作为杨梅清汁的辅色剂。

关键词: 杨梅花色苷; 酚酸; 辅色作用; 透光率; 抗氧化活性

Enhanced Color Stability of Clear Chinese Bayberry Juice during Storage by Phenolic Acid

LOU Leyan, CHEN Hongji, YIN Pei, SHEN Qing, CHEN Jianchu*, YE Xingqian, LIU Donghong

(Fuli Institute of Food Science, Zhejiang Key Laboratory for Agro-food Processing, Zhejiang R & D Center for Food Technology and Equipment, College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: In order to enhance the stability of anthocyanins in it, Chinese bayberry juice was added separately with five different phenolic acids (tannic acid, ferulic acid, sinapic acid, chlorogenic acid, syringic acid) as copigments and then stored at 4, 25 or 37 °C for 21 days. The anthocyanin concentration, color, antioxidant capacity and physicochemical indexes were measured every 3 days. Results showed that each of these phenolic acids could enhance the color stability, reduce the degradation rate of anthocyanins, extend the half-life of degradation, slow down the browning rate, and improve the antioxidant capacity of Chinese bayberry juice. Tannic acid and sinapic acid was the most effective copigments among the five phenolic acids. The half-life was 154.033 and 157.533 days for anthocyanins in Chinese bayberry juice with the addition of tannic acid and sinapic acid, 76.151 and 79.651 days longer than that of the control sample at 4 °C, respectively. However, tannic acid had a greater influence on the light transmittance, and it could result in turbidity easily. Therefore, sinapic acid is the most suitable copigment for Chinese bayberry juice.

Keywords: Chinese bayberry anthocyanins; phenolic acid; copigmentation; transmittance; antioxidant capacity

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180413-178

中图分类号: TS278

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2019) 09-0220-08

引文格式:

楼乐燕, 陈虹吉, 尹培, 等. 酚酸增强杨梅清汁贮藏期间色泽稳定性[J]. 食品科学, 2019, 40(9): 220-227. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180413-178. <http://www.spkx.net.cn>

LOU Leyan, CHEN Hongji, YIN Pei, et al. Enhanced color stability of clear Chinese bayberry juice during storage by phenolic acid[J]. Food Science, 2019, 40(9): 220-227. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180413-178. <http://www.spkx.net.cn>

杨梅 (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) 为杨梅科 (*Myricaceae*) 杨梅属 (*Myrica*) 常绿乔木植物, 是我国

亚热带特有的优良经济树种和生态树种^[1]。杨梅果实的可食率达到90%以上, 除了富含糖、有机酸和多种维生素

收稿日期: 2018-04-13

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项 (2017YFD0400704)

第一作者简介: 楼乐燕 (1994—) (ORCID: 0000-0002-7172-7632), 女, 硕士研究生, 主要从事新型果蔬汁加工研究。

E-mail: 21613035@zju.edu.cn

*通信作者简介: 陈健初 (1964—) (ORCID: 0000-0001-9363-558X), 男, 教授, 博士, 主要从事传统食品加工研究。

E-mail: jc@zju.edu.cn

等营养成分外,还含有花色苷和类黄酮等活性成分,有益人体健康^[2]。然而杨梅成熟期集中、采后呼吸旺盛,导致杨梅不易于保鲜,故将其加工成杨梅制品成为一种缓解杨梅销售压力、减少杨梅采后损失、提高杨梅产品附加值的重要手段。其中杨梅汁作为一种果蔬汁,不仅色泽艳丽、酸甜可口,而且能保留花青素、抗坏血酸等生物活性化合物,具有一定的保健功能,市场发展潜力较大。色泽是杨梅汁感官品质的重要指标之一。杨梅汁的主要呈色物质为花色苷,是一类由花色素与糖以糖苷键结合而形成的类黄酮物质^[3]。但是花色苷极不稳定,易受pH值、温度、光照等的影响而降解^[4],生成无色的查耳酮或其同分异构体 α -二酮^[5],从而导致杨梅汁在加工贮藏过程中发生褐变^[6],失去诱人色泽,影响产品外观,极大地限制了产品的销售流通。Fang Zhongxiang等^[7]研究加工和贮藏条件对杨梅汁色泽品质的影响时发现,巴氏杀菌和漂烫处理后的果汁总酚、花色苷含量均比SO₂处理组有明显的升高,Yu Yong等^[8]研究发现高压处理后的杨梅汁相比对照组花色苷、抗坏血酸及色泽稳定性都显著增强。郎娅等^[9]以花色苷含量和澄清效果为主要评价指标比较不同澄清剂对杨梅汁的澄清效果,发现硅藻土对花色苷损失影响最小,且能达到较好的澄清效果。故关于如何加深杨梅汁颜色及提高其花色苷的稳定性成为近年的研究热点。

分子辅色技术源于植物花色苷在自然生化条件下的稳定呈色机制,是改善并稳定含花色苷食品颜色的一种安全且行之有效的办法^[10]。常用于花色苷辅色的辅色素主要有类黄酮、有机酸、氨基酸、生物碱、金属离子等^[11],其作用方式主要包括分子内辅色、分子间辅色、自身交联和金属络合4种^[10]。为探究花色苷与辅色素之间的辅色效应,许多研究者在模拟花色苷溶液方面做了相应的研究^[12-13]。Zhang Bo等^[14]在红葡萄酒模拟溶液中添加羟基苯甲酸类化合物,发现花色苷表现出红移和增色效应。Malaj等^[15]研究了对香豆酸、香草酸及丁香酸对锦葵色素-3-葡萄糖苷的辅色作用时,发现这3种有机酸均能显著增强花色苷溶液的色泽强度及稳定性。刘松等^[16]发现单宁酸对黑米色素、红树莓色素和甘蓝红色素3种物质中提取的天然色素都有辅色效果。

由于杨梅的产地主要集中在中国江浙一带且杨梅成熟期短、保鲜技术落后,目前国内外对杨梅清汁中花色苷的辅色研究较少,仅有的研究也停留在花色苷模拟溶液^[17],没有考虑辅色剂对杨梅清汁贮藏期间的色泽稳定性及品质的影响。酚酸作为常用的辅色剂,且具有较强的生物活性,常见的苯甲酸型酚酸有丁香酸、香草酸等,常见的肉桂酸型酚酸有芥子酸、阿魏酸、对香豆酸等,还有不属于以上两种类型的缩合酸如绿原酸、单宁酸等^[18]。故本实验选取几种具有代表性的酚酸对杨梅清汁进行辅色研究,通过加速货架期实验,结合花色苷保

留率、CIELab色彩空间及杨梅清汁的一些基础理化指标来对辅色作用进行评价,以便为生产色泽更加稳定的杨梅清汁提供理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

杨梅(荸荠种)采购自浙江省宁波慈溪市,立即冷藏至-18℃冰箱备用。

绿原酸(纯度95%)、芥子酸(纯度98%)、丁香酸、阿魏酸(纯度99%)、单宁酸、果胶酶(30 000 U/g)上海阿拉丁生化科技股份有限公司;中性蛋白酶(20万U/g)江苏锐阳生物科技有限公司;磷酸氢二钠、柠檬酸(均为分析纯)国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

HH-10数显恒温搅拌水浴锅 金坛市科杰仪器厂;UV-2550紫外分光光度计、PB-10型pH计 日本岛津公司;Color Flex EZ全自动色差计 美国Hunt Lab颜色管理公司。

1.3 方法

1.3.1 杨梅清汁的制备

杨梅粗汁加工流程:杨梅解冻→打浆→4层纱布粗滤→蛋白酶酶解、灭酶、离心过滤→果胶酶酶解、灭酶,离心过滤→杨梅粗汁,-18℃冰箱冷藏备用。

将杨梅粗汁解冻,用0.22 μm孔径的醋酸纤维膜过滤,得到透光率较高的杨梅清汁,避光放置备用。

1.3.2 添加酚酸进行辅色处理

参考Zhang Bo等^[19]的方法结合实际成本问题,按花色苷与辅色剂物质的量1:20的比例在杨梅清汁中添加5种不同的酚酸:单宁酸、阿魏酸、芥子酸、绿原酸、丁香酸,酚酸先在极少量的无水乙醇中溶解。对照组为不添加辅色剂的杨梅清汁。混合均匀后分装至玻璃小瓶中,于65℃水浴30 min灭菌,灭菌后迅速冷却。

1.3.3 加速货架期实验

将对照组和辅色处理的杨梅清汁分别置于4℃冰箱及25、37℃恒温培养箱中贮藏21 d,每3 d测定各理化指标。

1.3.4 指标的测定

1.3.4.1 花色苷质量浓度的测定

花色苷质量浓度的测定采用贾娜等^[20]的pH示差方法并稍作修改。取两个10 mL容量瓶各加入1 mL的杨梅清汁,分别用pH 1.0的缓冲液($V(0.2 \text{ mol/L KCl}) : V(0.2 \text{ mol/L HCl}) = 25:67$)和pH 4.5缓冲液($V(1 \text{ mol/L NaCOOH}) : V(1 \text{ mol/L HCl}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 10:6:9$)定容,在冰箱中避光静置2 h。分别在520 nm和700 nm波长处测吸光度 A ,花色苷质量浓度按式(1)计算,结果以每升溶液中所含矢车菊3-葡萄糖苷质量计。

$$\text{花色苷质量浓度}/(\text{mg/L}) = \frac{A \times M \times \text{DF} \times 1000}{\varepsilon \times l} \quad (1)$$

式中: $A = (A_{520\text{nm}} - A_{700\text{nm}})_{\text{pH}1.0} - (A_{520\text{nm}} - A_{700\text{nm}})_{\text{pH}4.5}$, M 为矢车菊3-葡萄糖苷的摩尔质量(449.2 g/mol); DF 为稀释倍数(10); ε 为矢车菊3-葡萄糖苷的摩尔消光系数(26 900 L/(mol·cm)); l 为比色皿的光程,单位为cm。

花色苷保留率按式(2)进行计算。

$$\text{花色苷保留率}/\% = \frac{\rho_t}{\rho_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: ρ_0 、 ρ_t 分别为贮藏0、 t d时的花色苷质量浓度/(mg/L); t 为贮藏时间/d。

1.3.4.2 杨梅清汁花色苷降解动力学

花色苷降解动力学的计算参考张丽霞^[21]的方法并稍作修改,根据花色苷的残留率,按公式(3)计算一级动力学反应速率常数(k)。

$$\ln \frac{\rho_t}{\rho_0} = -kt \quad (3)$$

花色苷降解的半衰期($T_{1/2}$ /d)按式(4)计算。

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4)$$

式中: k 为一级动力学反应速率常数/(mg/(mL·d))。

1.3.4.3 色差的测定

采用全自动色差计测定。于反射模式下测定样品的 L^* 、 a^* 、 b^* 值,每个样品设置3个组^[22]。 L^* 值从100到0表示由白色变为黑色, a^* 值由小到大代表颜色从绿变红, b^* 值由小到大代表颜色从蓝变黄。 C^* 值表示色彩的饱和度,具体按式(5)计算;总色差(total color difference, TCD)表示总的颜色变化大小,按式(6)计算。将色差值用Photoshop软件还原成色块,作成直观的颜色图^[23]。

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (5)$$

$$\text{TCD} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (6)$$

式中: ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 分别表示贮藏 t 与0 d时 L^* 、 a^* 、 b^* 的差值。

1.3.4.4 透光率的测定

测定前将杨梅清汁摇匀,取3 mL,以蒸馏水为参比溶液,将紫外分光光度计设置成透光率模式,在720 nm波长处测定透光率。

1.3.4.5 抗氧化活性测定

采用1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)法测定杨梅清汁的抗氧化能力,参考程焕^[24]的方法并稍作修改,称取16 mg DPPH试剂,加无水乙醇定容至500 mL,得到DPPH溶液贮存在棕色试剂瓶中,避光保存备用。

取40 μL 杨梅清汁加入4.5 mL的DPPH溶液,振荡将其充分混合,室温避光反应30 min后取出在517 nm波长处测定吸光度(A_1),空白中加入40 μL 无水乙醇溶液,测定吸光度(A_0),每个样品重复测定3次。DPPH自由基清除率按式(7)进行计算。

$$\text{DPPH自由基清除率}/\% = \frac{100 \times (A_1 - A_0)}{A_0} \quad (7)$$

1.3.4.6 可溶性固形物含量、可滴定酸质量分数、pH值的测定

可溶性固形物(total soluble solid, TSS)含量采用手持式糖度计进行测定,单位为 $^{\circ}\text{Brix}$ 。

可滴定酸(titratable acidity, TA)质量分数采用手动滴定法测定,取1 mL杨梅清汁用0.03 mol/L的氢氧化钠溶液滴定至终点,TA质量分数根据公式(8)计算。

$$\text{TA质量分数}/\% = \frac{100 \times c \times V_1 \times K}{V} \quad (8)$$

式中: c 为氢氧化钠溶液浓度(0.03 mol/L); V_1 为滴定消耗氢氧化钠溶液体积/mL; V 为杨梅清汁的体积/mL; K 为柠檬酸折算系数(0.064)。

pH值采用pH计直接测定,用pH值为4.01、6.86和9.81的标准缓冲液来进行仪器校准。

1.4 数据统计与分析

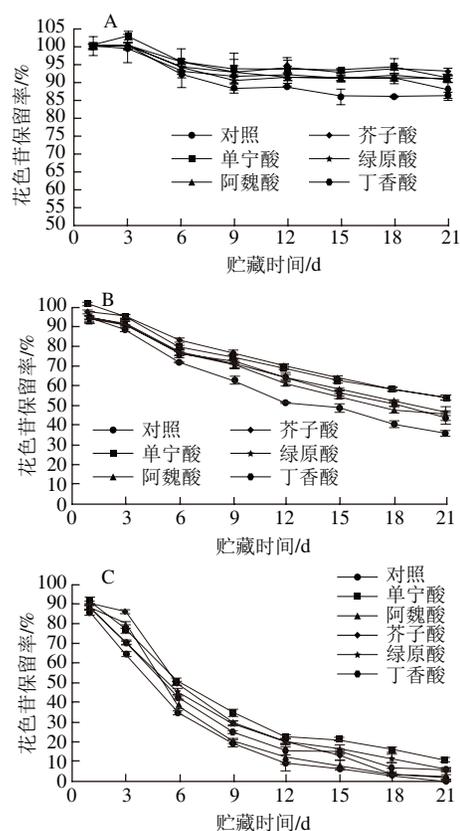
每个样品设3个平行,实验数据均采用Excel 2016和SPSS软件进行分析,采用单因素方差分析(One-way analysis of variance, ANOVA)和邓肯氏(Duncan's)差异分析, $P < 0.05$ 表示差异显著。

2 结果与分析

2.1 酚酸辅色对杨梅清汁贮藏期间花色苷稳定性的影响

杨梅清汁中花色苷的含量不仅会影响果汁的色泽,更是评价果汁营养价值的一个重要指标。图1显示了在不同的贮藏温度条件下,不同酚酸对杨梅清汁花色苷稳定性的影响。由图1可知,相比25 $^{\circ}\text{C}$ 和37 $^{\circ}\text{C}$,在4 $^{\circ}\text{C}$ 贮藏温度下,杨梅清汁花色苷稳定性最好,贮藏21 d后,该温度下除丁香酸辅色组及对照组,其余酚酸辅色后的杨梅清汁花色苷保留率均在90%以上(图1A)。由图1B、C可知,25 $^{\circ}\text{C}$ 和37 $^{\circ}\text{C}$ 的贮藏温度下,杨梅清汁花色苷的破坏加速,辅色作用相比4 $^{\circ}\text{C}$ 有所减弱,推测可能是由于贮藏温度升高破坏了辅色反应形成的非共价键^[25]。其中25 $^{\circ}\text{C}$ 贮藏条件下,对照组在第12天时花色苷保留率仅为51%,第21天时花色苷保留率降为36.18%,单宁酸和芥子酸辅色组在第21天时花色苷保留率分别为54.16%和54.30%,保留率均达50%以上,显著高于对照组

($P < 0.05$)；而此时阿魏酸、绿原酸和丁香酸辅色组的保留率分别为45.05%、47.04%和43.93%。说明这5种酚酸均对杨梅清汁产生辅色效应，增加了花色苷的稳定性，且单宁酸和芥子酸对花色苷的辅色作用较为显著。随着贮藏温度升高，花色苷降解速率加快，5种酚酸辅色效果减弱，在37℃下贮藏6d，对照组花色苷保留率降为35.27%，单宁酸、阿魏酸、芥子酸、绿原酸和丁香酸辅色组花色苷保留率分别为50.64%、38.41%、49.22%、45.37%和42.77%。



A. 4℃; B. 25℃; C. 37℃。图3~5同。

图1 酚酸对杨梅清汁贮藏期间花色苷保留率的影响

Fig. 1 Effects of phenolic acids on anthocyanin retention in Chinese bayberry juice during storage

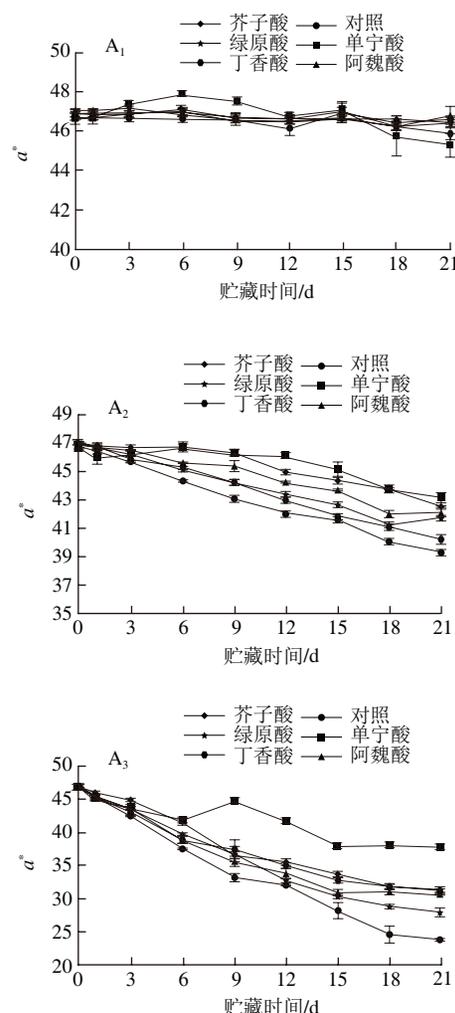
如表1所示，在25℃和37℃加速实验条件下，杨梅清汁花色苷降解动力学与一级反应拟合的决定系数较高， R^2 均在0.95以上。在4℃贮藏温度下，花色苷降解速率常数 k 最小，半衰期 $T_{1/2}$ 最大，且贮藏温度越高， k 越大， $T_{1/2}$ 越短。3种不同的贮藏温度下，与对照组相比，添加酚酸辅色的杨梅清汁花色苷的 k 均下降， $T_{1/2}$ 变长，其中单宁酸和芥子酸辅色组的花色苷稳定性提高较为显著。在4℃贮藏温度下，对照组的 $T_{1/2}$ 为77.882d，单宁酸和芥子酸辅色组 $T_{1/2}$ 分别达154.033d和157.533d，分别较对照组延长76.151d和79.651d，辅色效果十分明显。

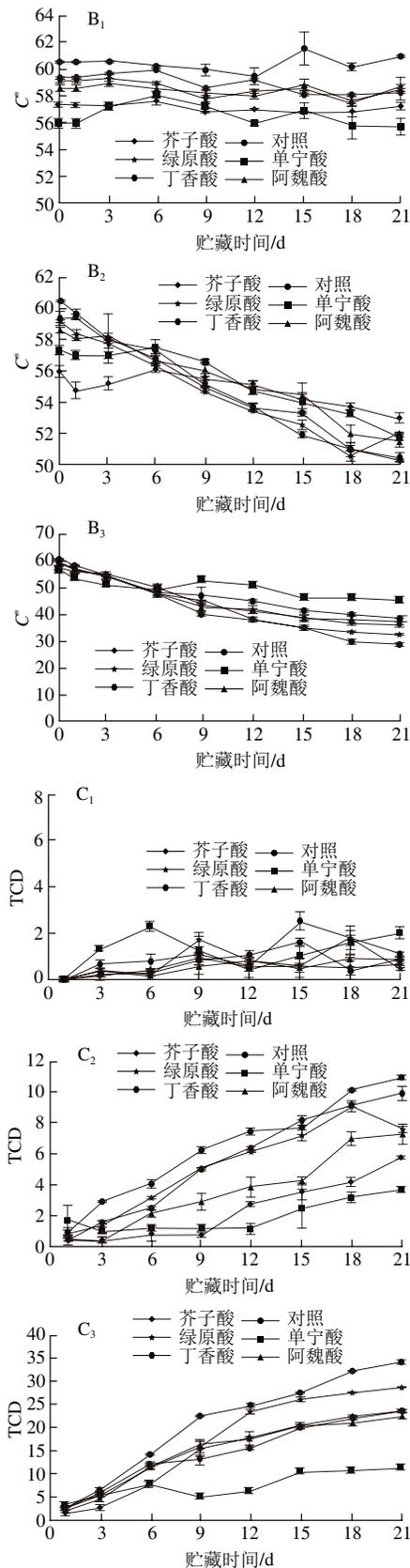
表1 酚酸辅色的杨梅清汁花色苷降解动力学参数

Table 1 Degradation kinetic parameters of anthocyanins in Chinese bayberry juice

贮藏温度/℃	组别	k (mg/(mL·d))	R^2	$T_{1/2}/d$
4	对照	0.009	0.790	77.882
	单宁酸	0.005	0.683	154.033
	阿魏酸	0.006	0.642	119.508
	芥子酸	0.004	0.626	157.533
	绿原酸	0.006	0.751	121.605
	丁香酸	0.006	0.790	108.304
25	对照	0.050	0.990	13.919
	单宁酸	0.030	0.980	22.876
	阿魏酸	0.039	0.990	17.593
	芥子酸	0.030	0.993	23.497
	绿原酸	0.036	0.993	19.254
	丁香酸	0.038	0.994	18.241
37	对照	0.187	0.986	3.703
	单宁酸	0.119	0.988	5.835
	阿魏酸	0.167	0.968	4.143
	芥子酸	0.129	0.962	5.373
	绿原酸	0.132	0.997	5.259
	丁香酸	0.151	0.992	4.590

2.2 酚酸辅色对杨梅清汁贮藏期间色泽稳定性的影响





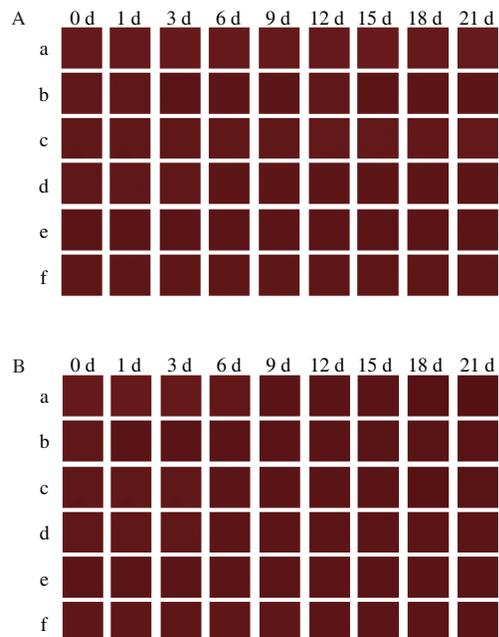
A~C.分别表示 a^* 、 C^* 值和TCD; 下标1~3.分别表示贮藏温度4、25、37 °C。

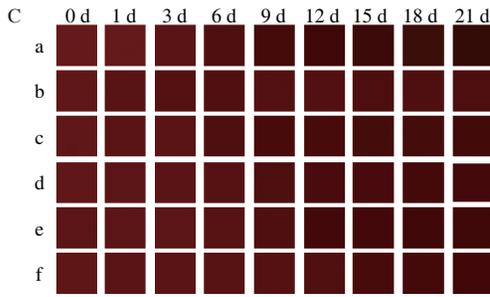
图2 酚酸对杨梅清汁贮藏期间色泽稳定性的影响

Fig. 2 Effects of phenolic acids on color stability of Chinese bayberry juice during storage

由图2A可知,在贮藏过程中,杨梅清汁的 a^* 值整体呈下降趋势。在4 °C贮藏温度下,酚酸辅色的杨梅清汁 a^* 值与对照组无显著差异($P>0.05$) (图2A₁);而在加速实验条件下,酚酸辅色的杨梅清汁红度 a^* 值下降速率小于对照组 (图2A₂、A₃),说明辅色作用使得杨梅清汁保持 a^* 值长时间稳定的能力增强。由图2B可知,对于色彩饱和度 C^* 值,加入酚酸后略微下降,贮藏期间的整体变化呈下降趋势;且在加速实验条件下,对照组的 C^* 值快速下降,逐渐低于酚酸辅色组,说明加入酚酸后,杨梅清汁的色彩饱和度变得更加稳定。为了概述颜色的变化,通过计算TCD来研究辅色后的杨梅清汁在贮藏过程中的颜色差异。由图2C可知,在4 °C贮藏21 d期间,杨梅清汁的TCD变化没有明显的规律,呈现上下波动的状态,可能是低温条件下,短时间内杨梅清汁颜色保持稳定;在25 °C及37 °C贮藏温度下,杨梅清汁TCD随着贮藏时间的延长呈现增大的趋势,且对照组的TCD变化最明显,说明相比而言对照组杨梅清汁的色泽最不稳定,而5种酚酸对杨梅清汁的颜色稳定性均有增强作用。

为了更直观地展现杨梅清汁色泽的变化,将色差值由Photoshop软件转换为色块图。在4 °C贮藏温度下,颜色变化较为缓慢 (图3A),无法用肉眼看出明显差别。在25 °C贮藏温度下,可以看出,与第0天的色块相比,贮藏后期的杨梅清汁色块有褐变的趋势 (图3B);原因是随着贮藏时间的延长,花色苷发生降解生成棕褐色物质^[26]。而在37 °C贮藏温度下可以明显看出,对照组的杨梅清汁在贮藏期间变化最大,第21天时颜色变为暗黑色 (图3C)。单宁酸辅色组的杨梅清汁颜色变化最小,在贮藏后期还能保持较好的色泽,芥子酸辅色组次之。





a~f.分别表示对照、单宁酸辅色、阿魏酸辅色、芥子酸辅色、绿原酸辅色、丁香酸辅色。

图3 杨梅清汁在不同温度贮藏期间的颜色样片

Fig. 3 Color swatches for Chinese bayberry juice during storage at different temperatures

2.3 酚酸辅色对杨梅清汁贮藏期间透光率的影响

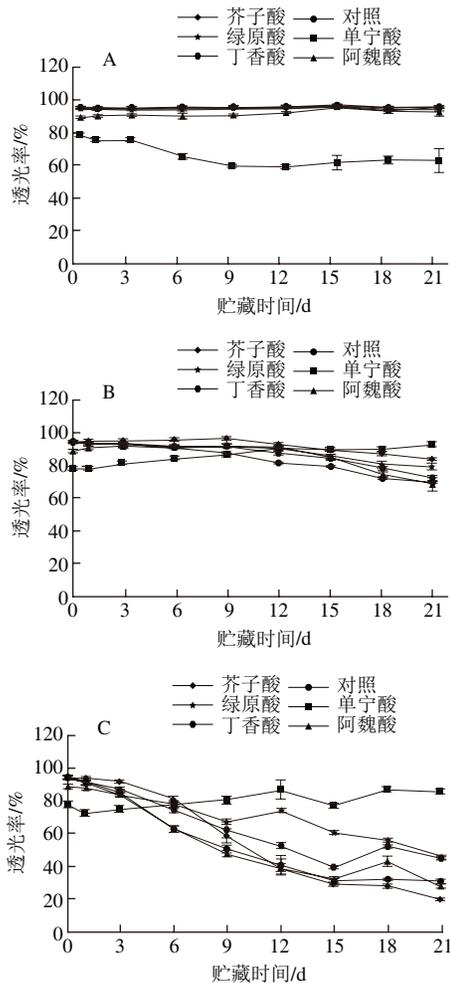


图4 酚酸对杨梅清汁贮藏期间透光率的影响

Fig. 4 Effects of phenolic acids on transmittance of Chinese bayberry juice during storage

透光率是杨梅清汁的重要感官指标之一，直接影响产品的品质。如图4所示，第0天对照组杨梅清汁透光率为95.44%，肉眼观察清澈透明，品质较好。加入芥子

酸、绿原酸、丁香酸辅色后，透光率略有下降，分别为93.72%、94.01%、93.97%；加入单宁酸后，杨梅清汁透光率明显下降至77.73%，出现肉眼可见的浑浊现象；阿魏酸辅色组的透光率也有所下降，下降至88.78%，但肉眼观察差别并不明显。在4℃贮藏期间，透光率基本没有变化（图4A）；而在25℃和37℃贮藏温度下，单宁酸辅色组的透光率有略微的上升趋势（图4B、C），具体原因还有待进一步研究，其余酚酸辅色组及对照组的透光率均呈下降趋势。陈健初^[27]在研究杨梅汁沉淀机理时发现沉淀物主要为蛋白质和酚类物质，方忠祥^[28]研究发现杨梅汁浑浊物主要为蛋白质-多酚类型的浑浊物，且即使没有蛋白质的参与，多酚类物质也可聚合成为足够大的颗粒而产生浑浊和沉淀物质。故推测酚酸辅色导致透光率下降的主要原因可能是贮藏过程微量蛋白和多酚类物质在溶液体系中通过疏水作用力和氢键作用力而相互聚合形成混浊物，或者是酚酸与杨梅汁中本身含有的多酚类物质聚合而产生沉淀。

2.4 酚酸辅色对杨梅清汁贮藏期间抗氧化活性的影响

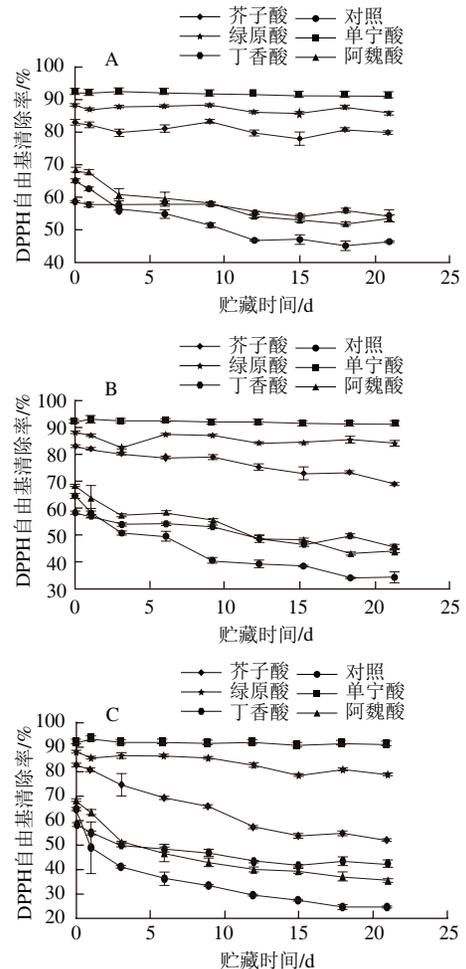


图5 酚酸对杨梅清汁贮藏期间抗氧化活性的影响

Fig. 5 Effects of phenolic acids on antioxidant capacity of Chinese bayberry juice during storage

由图5可知,单宁酸辅色组的DPPH自由基清除率最高,其次为绿原酸辅色组和芥子酸辅色组,而对照组最低。可能是由于酚酸本身也具有较强的抗氧化活性,所以在保留花色苷的同时自身也发挥了抗氧化作用^[17];且单宁酸为没食子酸的聚合物,羟基数目较多,抗氧化活性较其余几种酚酸强^[29]。在4℃低温贮藏21 d后,除对照组DPPH自由基清除率有所降低,从65.06%下降到46.22%,其余各组的抗氧化活性基本没有变化,说明酚酸对杨梅清汁辅色的同时也很好地维持了其抗氧化活性。

2.5 酚酸辅色对杨梅清汁贮藏前后TSS含量、TA质量分数以及pH值的影响

TSS是指液体或流体食品中所有溶解于水的化合物的总称,包括糖、酸、维生素、矿物质等^[30]。TA质量分数是指食品中所有酸性成分的总量;而pH值通常用来表示有效酸度,即被感觉器官所能感受到的酸度。酚酸辅色后的杨梅清汁贮藏期间TSS含量、TA质量分数及pH值变化如表2所示,在4、25℃和37℃贮藏条件下,不同酚酸辅色组的TSS含量、TA质量分数及pH值与对照组相比均无显著性变化,且与0 d相比,贮藏结束后变化均较小,说明酚酸辅色对杨梅清汁TSS含量、TA质量分数以及pH值基本无影响。

表2 酚酸对杨梅清汁贮藏前后TSS含量、TA质量分数及pH值的影响
Table 2 Effects of phenolic acids on TSS and TA content and pH of Chinese bayberry juice during storage

贮藏温度/℃	组别	TSS含量/Brix		TA质量分数/%		pH	
		0 d	21 d	0 d	21 d	0 d	21 d
4	对照	8.70±0.06 ^a	8.80±0.00 ^a	0.74±0.03 ^a	0.75±0.02 ^a	3.27±0.01 ^a	3.28±0.01 ^a
	单宁酸	8.87±0.06 ^a	8.80±0.00 ^a	0.74±0.01 ^a	0.72±0.01 ^a	3.28±0.00 ^a	3.27±0.01 ^a
	阿魏酸	8.87±0.06 ^a	8.67±0.06 ^a	0.72±0.01 ^a	0.76±0.01 ^a	3.29±0.01 ^a	3.28±0.00 ^a
	芥子酸	8.77±0.06 ^a	8.77±0.06 ^a	0.76±0.01 ^a	0.74±0.03 ^a	3.27±0.01 ^a	3.28±0.00 ^a
	绿原酸	8.67±0.06 ^a	8.70±0.10 ^a	0.76±0.01 ^a	0.76±0.02 ^a	3.28±0.01 ^a	3.29±0.00 ^a
	丁香酸	8.67±0.06 ^a	8.70±0.10 ^a	0.73±0.03 ^a	0.72±0.02 ^a	3.28±0.00 ^a	3.27±0.01 ^a
25	对照	8.80±0.00 ^a	8.67±0.06 ^a	0.75±0.02 ^a	0.74±0.03 ^a	3.26±0.01 ^a	3.27±0.01 ^a
	单宁酸	8.70±0.10 ^a	8.57±0.10 ^a	0.76±0.01 ^a	0.75±0.03 ^a	3.28±0.01 ^a	3.28±0.01 ^a
	阿魏酸	8.77±0.06 ^a	8.67±0.06 ^a	0.73±0.03 ^a	0.74±0.01 ^a	3.27±0.00 ^a	3.29±0.00 ^a
	芥子酸	8.67±0.06 ^a	8.57±0.06 ^a	0.72±0.03 ^a	0.74±0.02 ^a	3.28±0.01 ^a	3.28±0.01 ^a
	绿原酸	8.70±0.10 ^a	8.77±0.06 ^a	0.74±0.02 ^a	0.74±0.03 ^a	3.28±0.01 ^a	3.29±0.00 ^a
	丁香酸	8.67±0.06 ^a	8.67±0.06 ^a	0.73±0.03 ^a	0.74±0.01 ^a	3.29±0.01 ^a	3.26±0.00 ^a
37	对照	8.87±0.06 ^a	8.47±0.06 ^a	0.75±0.02 ^a	0.74±0.03 ^a	3.28±0.00 ^a	3.29±0.01 ^a
	单宁酸	8.80±0.10 ^a	8.67±0.06 ^a	0.73±0.02 ^a	0.74±0.03 ^a	3.28±0.00 ^a	3.27±0.00 ^a
	阿魏酸	8.80±0.10 ^a	8.57±0.06 ^a	0.74±0.03 ^a	0.74±0.02 ^a	3.28±0.01 ^a	3.29±0.01 ^a
	芥子酸	8.80±0.10 ^a	8.67±0.06 ^a	0.75±0.01 ^a	0.74±0.03 ^a	3.27±0.01 ^a	3.28±0.01 ^a
	绿原酸	8.70±0.10 ^a	8.70±0.10 ^a	0.76±0.03 ^a	0.74±0.01 ^a	3.29±0.01 ^a	3.28±0.00 ^a
	丁香酸	8.67±0.06 ^a	8.67±0.06 ^a	0.74±0.03 ^a	0.74±0.01 ^a	3.28±0.01 ^a	3.29±0.00 ^a

注:对于同一贮藏温度,同列肩标字母相同表示差异不显著($P>0.05$)。

3 结论

利用加速货架期实验探究不同酚酸对杨梅清汁的辅色效果。单宁酸、阿魏酸、芥子酸、绿原酸、丁香酸5种酚酸均对杨梅清汁花色苷具有辅色作用,显著增强了杨

梅清汁贮藏期间色泽稳定性。添加酚酸后的杨梅清汁色泽更加稳定,红度 a^* 值、色彩饱和度 C^* 值和TCD变化均减缓,花色苷降解速率降低,半衰期变长,抗氧化能力增强,TSS含量、TA质量分数和pH值无明显变化。其中,单宁酸和芥子酸对花色苷的辅色效果最好;但单宁酸的添加对杨梅清汁的澄清度影响较大,而芥子酸能对杨梅清汁产生较强的增色效果、提高花色苷的稳定性,且对果汁其余理化指标影响均较小,可以作为一种辅色剂应用于杨梅清汁。而关于实际生产过程中添加酚酸的杨梅清汁的口感、风味等是否被消费者接受仍需进一步研究完善。

参考文献:

- [1] 林怡. 超高压加工技术对杨梅汁品质的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2013: 1.
- [2] FANG Z X, BHANDARI B. Comparing the efficiency of protein and maltodextrin on spray drying of bayberry juice[J]. Food Research International, 2012, 48(2): 478-483. DOI:10.1016/j.foodres.2012.05.025.
- [3] 刘玉芹. 六种紫色蔬菜中花色苷的定性定量分析及抗氧化活性研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2011: 1.
- [4] CASTAÑEDA-OWANDO A, DE LOURDE PACHECO-HERNÁNDEZ M D L, ELENA PÁEZ-HERNÁNDEZ M, et al. Chemical studies of anthocyanins: a review[J]. Food Chemistry, 2009, 113: 859-871. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.09.001.
- [5] FARIA A, FERNANDES I, NORBERTO S, et al. Interplay between anthocyanins and gut microbiota[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(29): 6898-6902. DOI:10.1021/jf501808a.
- [6] 徐亦秀. 杨梅油汁风味劣变和非酶褐变的形成及控制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013: 4.
- [7] FANG Zhongxiang, ZHANG Min, SUN Yunfei, et al. How to improve bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) juice color quality: effect of juice processing on bayberry anthocyanins and polyphenolics[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(1): 99-106. DOI:10.1021/jf051943o.
- [8] YU Yong, LIN Yi, ZHAN Yao, et al. Effect of high pressure processing on the stability of anthocyanin, ascorbic acid and color of Chinese bayberry juice during storage[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 119(3): 701-706. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2013.06.036.
- [9] 郎娅, 季露, 陈纪算, 等. 不同澄清剂对杨梅汁澄清效果的比较[J]. 中国野生植物资源, 2017, 36(2): 28-33. DOI:10.3969/j.issn.1006-9690.2017.02.008.
- [10] REIN M. Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins[D]. Helsinki: University of Helsinki, 2005: 28-29.
- [11] 张波, 祝霞, 盛文军, 等. 红葡萄酒中花色苷辅色化反应研究进展[J]. 中国农业科技导报, 2017, 19(8): 92-104. DOI:10.13304/j.nykdj.2016.640.
- [12] 邹宇晓, 王思远, 刘凡, 等. 花色苷基于分子辅色机制的稳态化制备与应用技术研究进展[J]. 现代食品科技, 2016, 32(6): 328-339. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.6.050.
- [13] ESCRIBANO-BAILÓN M T, SANTOS-BUELGA C. Anthocyanin copigmentation-evaluation, mechanisms and implications for the colour of red wines[J]. Current Organic Chemistry, 2012, 16(6): 715-723. DOI:10.2174/138527212799957977.
- [14] ZHANG Bo, LIU Rui, HE Fei, et al. Copigmentation of malvidin-3-O-glucoside with five hydroxybenzoic acids in red wine model solutions:

- experimental and theoretical investigations[J]. Food Chemistry, 2015, 170: 226-233. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.08.026.
- [15] MALAJ N, DE SIMONE B C, QUARTAROLO A D, et al. Spectrophotometric study of the copigmentation of malvidin 3-*O*-glucoside with *p*-coumaric, vanillic and syringic acid[J]. Food Chemistry, 2013, 141(4): 3614-3620. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.06.017.
- [16] 刘松, 李小定, 姜红, 等. 单宁酸对三种天然色素辅色作用的评价[J]. 食品工业科技, 2015, 36(20): 320-325. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2015.20.057.
- [17] 励建荣, 岑沛霖, 蒋志刚, 等. 单宁对杨梅汁花色苷稳定性的影响[J]. 科技通报, 2001, 17(6): 1-6. DOI:10.3969/j.issn.1001-7119.2001.06.001.
- [18] 乔丽萍, 傅瑜, 叶兴乾, 等. 酚酸生物活性研究进展[J]. 中国食品学报, 2013, 13(10): 144-152. DOI:10.3969/j.issn.1001-7119.2001.06.001.
- [19] ZHANG Bo, HE Fei, ZHOU Pan Pan, et al. The color expression of copigmentation between malvidin-3-*O*-glucoside and three phenolic aldehydes in model solutions: the effects of pH and molar ratio[J]. Food Chemistry, 2016, 199: 220-228. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.12.008.
- [20] 贾娜, 孔保华, 张洪涛. 黑加仑花色苷的提取及抗氧化活性研究[J]. 食品科学, 2011(16): 162-166.
- [21] 张丽霞. 黑莓花色苷降解与辅色及抗氧化活性研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2012: 66-67.
- [22] HOLMAN B W B, PONNAMPALAM E N, VEN DE BEN R J, et al. Lamb meat colour values (HunterLab CIE and reflectance) are influenced by aperture size (5 mm v. 25 mm)[J]. Meat Science, 2015, 100: 202. DOI:10.1016/j.meatsci.2014.10.006.
- [23] SUI X N, BARY S, ZHOU W B. Changes in the color, chemical stability and antioxidant capacity of thermally treated anthocyanin aqueous solution over storage[J]. Food Chemistry, 2016, 192: 516-524. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.07.021.
- [24] 程焕. 杨梅风味特征组分鉴定及变化规律的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017: 25-26.
- [25] BKOWSKA A, KUCHARSKA A Z, OSZMIANSKI J. The effects of heating, UV irradiation, and storage on stability of the anthocyanin-polyphenol copigment complex[J]. Food Chemistry, 2003, 81(3): 349-355. DOI:10.1016/s0308-8146(02)00429-6.
- [26] CEVALLOS-CASALS B A, CISNEROS-ZEVALLOS L. Stability of anthocyanin-based aqueous extracts of Andean purple corn and red-fleshed sweet potato compared to synthetic and natural colorants[J]. Food Chemistry, 2004, 86(1): 69-77. DOI:10.1016/j.foodchem.2003.08.011.
- [27] 陈健初. 杨梅汁花色苷稳定性、澄清技术及抗氧化特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005: 80.
- [28] 方忠祥. 杨梅清汁变色与混浊形成的机理与控制[D]. 无锡: 江南大学, 2007: 86.
- [29] 张华, 周志钦, 席万鹏. 15种柑橘果实主要酚类物质的体外抗氧化活性比较[J]. 食品科学, 2015, 36(11): 64-70. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201511013.
- [30] 王宇明, 钟瑞, 王鲁峰, 等. 加速试验条件下锦橙汁品质劣变关键指标评价[J]. 食品科学, 2012, 33(22): 308-313.