

不同胶体对黑莓果汁 花色苷稳定性的影响研究

麦日艳古·亚生¹, 蒋耀英², 刘小莉², 努尔古丽·热合曼¹, 范琳琳^{2,*}
(1.新疆师范大学生命科学学院, 新疆乌鲁木齐 830054;
2.江苏省农业科学院农产品加工所, 江苏南京 210014)

摘要:本文探讨了黄原胶、果胶、羧甲基纤维素钠(CMC)、海藻酸钠、壳聚糖等5种常用胶体对黑莓果汁在储藏期内稳定性的影响,分别测定了各体系的pH、色泽、花色苷含量和流变性质的变化。结果表明,5种胶体对黑莓果汁花色苷储藏期间pH影响较小,能够维持体系呈酸性环境。加入一定浓度(低于0.075%)的胶体可以减缓黑莓果汁花色苷的降解,其中加入0.05% CMC或0.10%黄原胶,储藏2周内花色苷降解速率低于未加胶体组,色差 ΔE 值最小。流变学测定显示CMC或黄原胶通过提高黑莓果汁花色苷体系的黏度和储能模量使体系稳定;同时,扫描电子显微镜结果显示,黄原胶、CMC等胶体能与黑莓果汁花色苷体系相互作用,形成片状或多孔状结构。CMC或黄原胶是黑莓果汁花色苷理想的辅色素之一。
关键词:黑莓花色苷,胶体,辅色,稳定性

Effects of Different Colloids on the Stability of Anthocyanins in Blackberry Juice

MAIRIYANGU Yasheng¹, JIANG Yaoying², LIU Xiaoli², NURGUL Rahman¹, FAN Linlin^{2,*}
(1.College of Life Sciences, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China;
2.Institute of Agricultural Products Processing, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: In this study, the effects of different colloids (xanthan gum, pectin, CMC, sodium alginate and chitosan) on the stability of anthocyanin from blackberry juice during processing and storage were investigated by measuring the pH values, color, anthocyanin contents and rheological properties. The results demonstrated that the degradation rates of blackberry juice anthocyanins were decreased with the addition of xanthan gum, pectin, CMC, sodium alginate and chitosan at a certain concentration (less than 0.075%). Therein the color and stability were obviously enhanced with 0.05% CMC or 0.10% xanthan addition, which was confirmed by the lowest ΔE value and lower degradation rate. The rheology results showed that the viscosities and storage modulus of juices were increased in the presence of CMC or xanthan. Additionally, some sheet and porous structures were observed by SEM, suggesting the co - pigmentations between anthocyanins and colloids, which consequently resulted in the deduced molecular movement and the enhanced stability of anthocyanins. It is noted that CMC or xanthan is one of the best co-pigments for blackberry anthocyanins.

Key words: blackberry anthocyanin; colloid; copigmentation; stability

中图分类号:TS201.1 文献标识码:A 文章编号:1002-0306(2021)05-0011-08
doi:10.13386/j.issn1002-0306.2020040185

引文格式:麦日艳古·亚生, 蒋耀英, 刘小莉, 等. 不同胶体对黑莓果汁花色苷稳定性的影响研究[J]. 食品工业科技, 2021, 42(5): 11-17, 25.

MAIRIYANGU Yasheng, JIANG Yaoying, LIU Xiaoli, et al. Effects of Different Colloids on the Stability of Anthocyanins in Blackberry Juice[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(5): 11-17, 25. (in Chinese with English abstract) <http://www.spagykj.com>

花色苷是一种广泛存在于自然界中、由高等植物次生代谢产生的水溶性色素,属于黄酮类化合物,在植物的细胞液中存在,使植物呈现一系列颜色,还有增香、抗氧化、降血脂等功效^[1]。花色苷结构具有

收稿日期:2020-04-16
作者简介:麦日艳古·亚生(1993-),女,硕士研究生,研究方向:应用微生物,E-mail:1321225880@qq.com。
* 通信作者:范琳琳(1986-),女,博士,助理研究员,研究方向:特色浆果的深加工及综合利用,E-mail:fanlinlin@jaas.ac.cn。
基金项目:江苏省自然科学基金青年基金(BK20170599);江苏省农业科技自主创新资金计划(CX(18)2017)。

C6-C3-C6 碳骨架,以图 1 所示的 2-苯基-苯并吡喃阳离子(即黄烺盐离子)为基本结构。花色苷是花色苷上被部分水解的糖基产生的糖苷配基^[2]。正是由于花色苷分子上各基团种类、数目、位置的不同形成了花色苷种类的多样性。

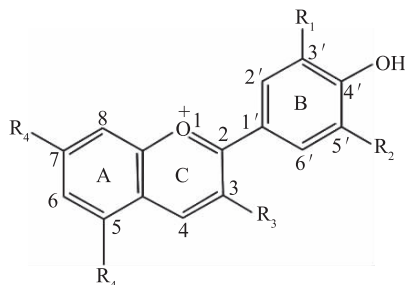


图 1 2-苯基-苯并吡喃阳离子结构

Fig.1 The structure of flavylium cation

注: $R_1, R_2 = H, OH$ 或 OCH_3 ,

$R_3 = H$ 或糖基, $R_4 = OH$ 或糖基。

由于其含阳离子的结构构型,天然的花色苷在 pH、光照、温度和金属离子等外界条件的影响下极不稳定,非常容易水解或去糖基开环,使其产品在颜色、风味和功能上产生一定变化^[3-4]。植物花色苷在自然条件下可以通过其内部的分子间辅色作用而使自身性质保持稳定,从而保证了花色苷产品的品质^[5]。辅色作用能够增强花色苷的稳定性,使花色苷发生增色效应^[6]。目前在生产过程中采用的稳态化制备技术主要是添加有机酸、黄酮、多糖或糖蛋白等辅色素,或者利用微胶囊、脂质体和生物工程技术^[7-9]。

黑莓,别名露莓,属于多年生藤本植物,为蔷薇科悬钩子属,原产于北美洲。黑莓果实中富含各种氨基酸、维生素、矿物质和花色苷,是人体摄入维生素 K、维生素 E 等维生素和钾、钙、硒、锌等矿物质的良好来源^[10]。黑莓中的花色苷大多数为矢车菊类花色苷,包括矢车菊-3-O-葡萄糖苷、矢车菊-3-O-木糖苷、矢车菊-3-O-半乳糖糖苷、矢车菊-3-O-阿拉伯糖苷、矢车菊-3-O-芸香糖苷等,含量最高的为矢车菊-3-O-葡萄糖苷,约占花色苷总量的 85%^[11]。

黑莓中不仅富含花色苷和各种营养成分,而且拥有独特的风味和色泽,能使其加工属性增加,除制成黑莓酱外,常常将其制成黑莓清汁,或将其发酵制成黑莓果酒^[12]。但在黑莓果汁的加工和储藏过程中,由于黑莓果汁会发生色泽变化、产生部分沉淀、果汁会由清澈变浑浊等问题,给黑莓果汁的品质和生物活性带来一定的影响^[13]。这些问题主要是由于花色苷的变化带来的。因此,通过改变影响黑莓果汁中花色苷稳定性的因素,或者通过辅色作用可以提高黑莓果汁的稳定性和营养价值^[14-17]。

目前发现的可作为黑莓花色苷的辅色素有生物碱、多糖、氨基酸、有机酸及类黄酮等。因为多糖的结构中有一个富含电子的 π 平面结构,所以成为了备受关注的辅色素之一。王银娟等^[18]研究发现以黄原胶、羧甲基纤维素钠(耐酸性型 CMC)作为稳定剂,蓝莓果汁中的单体花色苷不易发生氧化降解反应,

果汁色泽稳定性较高。Howard 等^[19]研究发现,果汁自然 pH 下,添加 3% β -环糊精能提高野樱桃果汁花色苷的贮藏稳定性,在 25 和 4 $^{\circ}C$ 贮藏 8 个月后,花色苷的保存率分别为 81% 和 95%,不同酯化程度的果胶对提高模拟体系中黑加仑花色苷的储藏稳定性有显著作用^[20],当果胶作用于蓝莓花色苷时,基于两分子间氢键和静电作用力的非共价结合机制提高了花色苷的稳定性^[21-22]。可见,多糖类食品胶体可作为花色苷重要的辅色素。多糖胶体也是果汁加工中常用的配料。由于不同植物来源的花色苷结构和含量各异,多糖与花色苷的共色效应也各有不同。目前鲜有关于多糖胶体对黑莓花色苷辅色作用及储藏稳定性的研究。因此,本文拟以黑莓果汁花色苷为研究体系,通过考察加工条件下花色苷含量、色差变化、流变学特性等,分析不同胶体(多糖)对花色苷稳定性的影响,解析其分子间的辅色作用,探索胶体稳定花色苷的分子机制,为提高黑莓果汁在加工储藏过程中的稳定性提供可行的方法。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

黑莓 来自江苏省南京市溧水县黑莓种植基地;果胶酶(6×10^4 U/g)、果浆酶(4×10^4 U/g) 宁夏盛实业集团有限公司;羧甲基纤维素钠 CMC(耐酸高粘 FVH 9) 重庆力宏精细化工有限公司;黄原胶 山东阜丰发酵有限公司;果胶 乔富食品配料销售有限公司;壳聚糖 南京松冠生物科技有限公司;海藻酸钠 青岛南山生物科技有限公司;盐酸(AR) 南京化学试剂股份有限公司;无水乙酸钠、氯化钾 AR,西陇科学股份有限公司。

UV1600 型紫外分光光度计 南京菲勒仪器有限公司;3 nh 台式分光测色仪 深圳市三恩时科技有限公司;EVOLS10 扫描电子显微镜 德国卡尔·蔡司公司;HAAKE MARS 流变仪 拉贝姆(北京)科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 黑莓清汁的制备 将冷冻保存($-20^{\circ}C$)的黑莓放置在(4.0 ± 2.0) $^{\circ}C$ 冷藏条件下,解冻 10 h,直至黑莓内无冰渣后,将黑莓放入料理机中进行匀浆至无颗粒存在,得到黑莓果浆。将果胶酶和果浆酶以 1:1 的比例组成复合酶,按照 0.3% 的质量比加入到黑莓果浆中^[23],于 45 $^{\circ}C$ 、120 r/min 条件下酶解 2 h。酶解结束后,黑莓果浆于 5000 r/min 条件下离心 10 min,得到黑莓清汁。

1.2.2 含不同浓度、不同种类胶体的黑莓果汁的制备 将 1.0 g CMC、黄原胶、果胶、壳聚糖、海藻酸钠分别分批加入到 100 mL 的蒸馏水中,在 40 $^{\circ}C$ 的恒温水浴锅内搅拌到光滑无颗粒后,保鲜膜封口,于室温下溶胀,即为 1.0% 的胶体溶液。将配好的 1.0% 胶体溶液,分别添加到制备好的稀释至 30% 的黑莓清汁中振荡摇匀,配制成不同终浓度(0%、0.05%、0.075%、0.10%、0.15%、0.20%、0.25%、0.30%) 的溶液,每个浓度配制 3 个平行。配制完成后,80 $^{\circ}C$ 、20 min 进行杀菌处理,杀菌结束后室温冷却,每隔一

周对不同种类的黑莓果汁取样观察,并测定 pH、花色苷含量、降解率、色差等。

1.2.3 pH 测定 采用 FE28 型 pH 计对配制的黑莓果汁进行 pH 的测定。先后将 pH 计的电极浸泡于 pH4.01、pH7、pH9.21 的校准缓冲液中进行校准,校准结束后开始测定黑莓果汁的 pH。将电极放入被测溶液中,按“读数键”开始测量,屏幕中的数值即为黑莓果汁的 pH。每隔 1 周对配制的黑莓果汁的 pH 进行测定,每个样品做 3 个平行实验,以确保结果的准确性。

1.2.4 黑莓果汁中花色苷含量的测定 黑莓果汁中花色苷含量的测定参考 Ronald 等^[24]的方法。分别配制 pH1.0 缓冲液(将 0.2 mol/L KCl 与 0.2 mol/L HCl 以 25:67 (V/V) 的比例配制)和 pH4.5 缓冲液(将 1 mol/L NaAc、1 mol/L HCl 与 H₂O 以 100:60:90 (V/V/V) 的比例配制)。取 1 mL 配置好的含胶体黑莓果汁,分别用 pH1.0 缓冲液和 pH4.5 缓冲液定容至 10 mL,摇匀,避光放置 2 h 后,用紫外分光光度计分别测定在 510 和 700 nm 处的吸光度。取 1 mL 蒸馏水,操作同上,作为对照组。每组做三个平行实验。花色苷含量(g/L)按照下列公式计算:

$$\text{花色苷含量}(\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{A \times \text{MW} \times \text{DF}}{\varepsilon \times l} \times 1000$$

式中: $A = (A_{510} - A_{700})_{\text{pH}1.0} - (A_{510} - A_{700})_{\text{pH}4.5}$; MW 为矢车菊素-3-葡萄糖苷分子量 449.2; DF 为稀释倍数; ε 为矢车菊素-3-葡萄糖苷的摩尔消光系数(取 26900); l 为比色皿光程(1 cm)。

花色苷的降解率按照以下公式计算:

花色苷降解率(%) = (起始花色苷的含量 - 储藏后花色苷的含量) / 起始花色苷的含量 × 100

1.2.5 黑莓果汁色差的测定 使用校正后的 3 nh 台式分光测色仪测定配制好的黑莓果汁,测定其 L^* 、 a^* 、 b^* 值。分析比较加入不同种类、不同浓度的胶体的黑莓果汁色泽的稳定性。 L^* 表示黑莓果汁的亮度; a^* 表示黑莓果汁的红绿值; b^* 表示黑莓果汁的黄蓝值。根据计算得出的色差值 ΔE 来判断黑莓果汁色泽的稳定性。色差值 ΔE 采用下列公式计算^[25]:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

式中: ΔL^* 为含胶体的黑莓果汁测得的 L^* 值与黑莓清汁测得的 L^* 值的差值; Δa^* 为含胶体的黑莓果汁测得的 a^* 值与黑莓清汁测得的 a^* 值的差值; Δb^* 为含胶体的黑莓果汁测得的 b^* 值与黑莓清汁测得的 b^* 值的差值。

1.2.6 储能模量和损耗模量的测定 按照 1.2.2 方法配制含不同浓度(1.0%)羧甲基纤维素钠(CMC)和(0.3%和 1.0%)黄原胶的黑莓果汁,采用 HAAKE MARS 流变仪,选择振荡模式,温度 25 °C,进行频率扫描,范围为 0.1~100 Hz,测定果汁样品的储能模量、损耗模量随着频率增加的变化。

1.2.7 扫描电子显微镜观察 采用扫描电子显微镜观察样品的形貌,分析含不同种类胶体的黑莓果汁微观结构的变化。具体操作为,分别配制含 1.0% 羧甲基纤维素钠(CMC)和 1.0% 黄原胶的黑莓果汁样

品,并真空冷冻干燥 48 h。将冻干的样品粘附在具有双面导电性的铝箔纸上,喷金镀膜,在扫描电子显微镜下观察,加速电压为 10.0 kV。

1.3 数据处理

所有样品重复测定 3 次,并利用 SPSS 20.0 软件进行数据处理及统计分析。采用 Origin 2019b 进行图像处理。

2 结果与分析

2.1 不同胶体浓度对黑莓果汁 pH 的影响

不同胶体对储藏过程中黑莓果汁的 pH 的影响结果如图 2 所示。

由图 2(a)可知,随黄原胶浓度的增加,黑莓果汁的 pH 呈上升趋势,且储藏三周后,相同浓度下,黑莓果汁的 pH 变化无明显差异。图 2(b)显示的是不同果胶浓度对黑莓果汁 pH 的影响,图中可以看出加入不同浓度果胶的黑莓果汁的 pH 变化较小,维持在 2.9~3.0 之间,这与果胶可提高花色苷稳定性的研究结果一致^[26]。CMC 浓度对黑莓果汁 pH 的影响如图 2(c)所示。黑莓果汁的 pH 随 CMC 浓度的增加而缓慢增加,但三周之内同浓度下 pH 的变化较小。这可能是由于 CMC 在溶液中呈弱碱性,浓度增加引起果汁 pH 的暂时上调,待溶液稳定后, pH 变化不明显。海藻酸钠浓度对黑莓果汁 pH 的影响如图 2(d)所示。由图可知,黑莓果汁的 pH 随海藻酸钠的浓度增加而缓慢增加,三周之内的 pH 的变化较小。壳聚糖浓度对黑莓果汁 pH 的影响如图 2(e)所示。由图 2(e)可知,黑莓果汁的 pH 随壳聚糖的浓度增加而减小,当壳聚糖浓度为 0.25% 时,黑莓果汁的 pH 达到最小值,随后黑莓果汁的 pH 开始上升,三周之内 pH 的变化较小。在酸性条件下,黑莓花色苷的稳定性较好,随着 pH 的升高,花色苷开始降解^[4]。五种胶体添加到黑莓果汁体系中,能够维持体系呈酸性环境,有利于花色苷的稳定。

2.2 胶体浓度对黑莓果汁中花色苷含量的影响

储藏期间胶体种类和浓度对黑莓清汁花色苷含量的影响,结果如图 3 所示。由图 3(A~E)可见,随着胶体添加浓度的升高,黑莓果汁的花色苷含量在储藏过程中呈下降趋势,说明在储藏期间花色苷可能发生了降解。研究也表明由于储藏温度、光照等条件的变化,花色苷在储藏期间易发生降解^[18]。为说明储藏过程中胶体对花色苷的影响,计算了添加胶体后花色苷的降解率,如表 1 所示。从表 1 中可以看出,在黑莓果汁中加入低浓度(小于 0.075%)、不同种类的胶体后,花色苷降解率低于对照组;而当胶体浓度大于 0.1% 后,含 CMC、果胶、海藻酸钠、壳聚糖的果汁花色苷降解率高于对照组。由此可见,胶体浓度过高会导致花色苷降解较快。胶体在果汁体系中除了稳定果汁状态外,还赋予果汁较好的口感。研究表明,亲水胶体对果汁稳定性的保护作用,主要是由于胶体增加了体系分子运动的阻力,降低了分子间相互作用机会,减缓了花色苷聚合物和其他物质的缩合反应,提高了花色苷的稳定性^[17]。但考虑到储藏条件和胶体浓度对花色苷稳定性的共同作

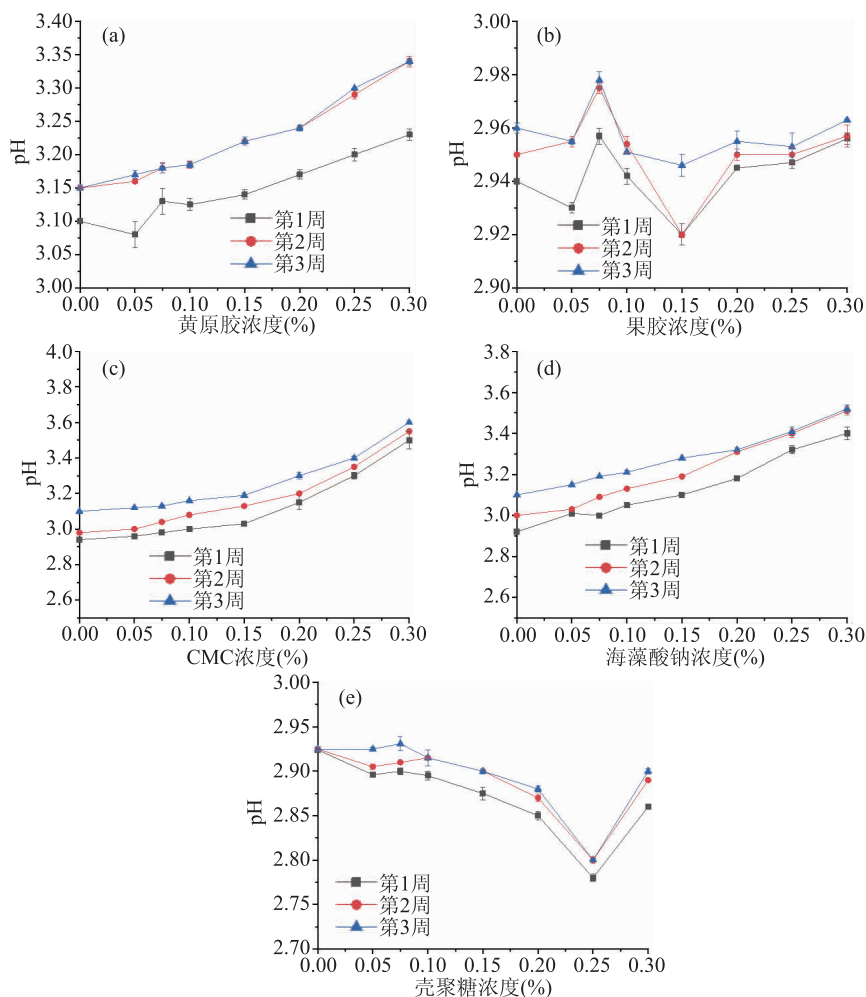


图2 不同胶体及其浓度对黑莓果汁 pH 的影响

Fig.2 Effects of colloids and its concentrations on pH values of blackberry juice

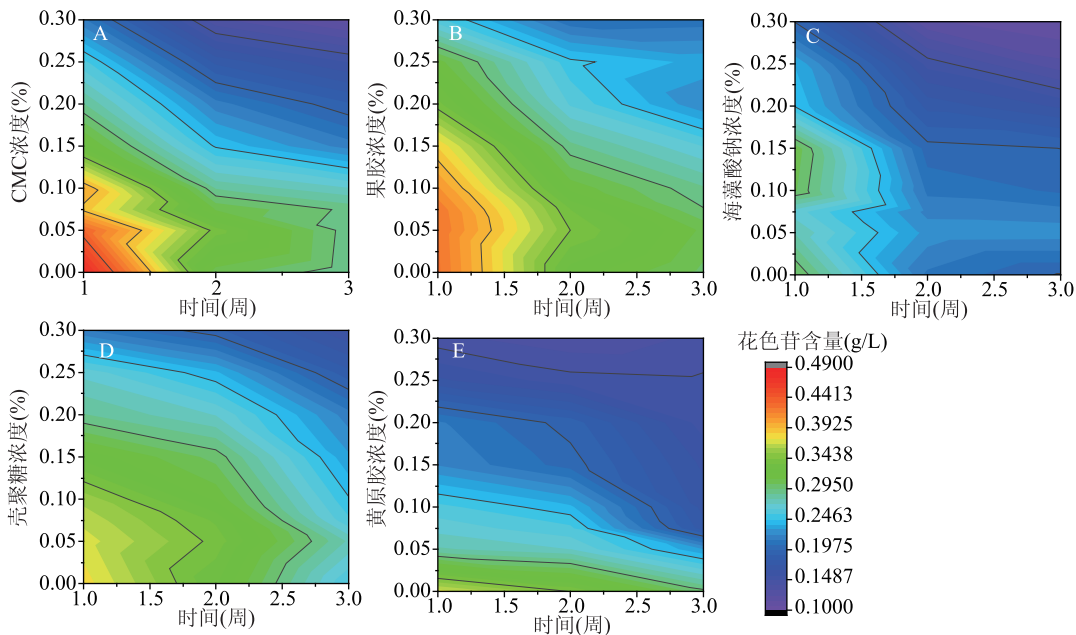


图3 储藏时间内不同胶体浓度对黑莓果汁花色苷含量的影响

Fig.3 Effects of colloid concentrations on the anthocyanin content in blackberry juice during storage

注:A:CMC;B:果胶;C:海藻酸钠;D:壳聚糖;E:黄原胶。

用,优化合适的种类和浓度的胶体对稳定体系有重要参考价值。本实验综合考虑胶体在储藏过程中对

降解率的影响,选择 CMC 和黄原胶进行进一步验证。同时,这两种胶体也是黑莓果汁中常用的稳定

表 1 储藏时间内胶体浓度对花色苷降解率的影响(%)
Table 1 Effects of colloid concentrations on anthocyanin degradation rate in blackberry juice during storage(%)

胶体	储藏时间 (周)	胶体浓度(%)					
		0	0.05	0.075	0.10	0.15	0.20
CMC	1	10.11 ± 1.21	18.89 ± 2.1	27.22 ± 0.36	24.79 ± 2.31	39.54 ± 4.13	46.24 ± 0.65
	2	42.50 ± 0.56	34.62 ± 1.87	41.97 ± 0.45	46.52 ± 2.12	54.22 ± 3.38	59.39 ± 0.36
	3	46.00 ± 2.11	41.98 ± 1.46	45.23 ± 1.43	49.29 ± 2.21	59.19 ± 10.67	64.39 ± 0.66
果胶	1	18.32 ± 2.06	20.45 ± 9.65	20.87 ± 5.65	23.33 ± 5.09	28.30 ± 2.12	36.73 ± 2.34
	2	39.39 ± 0.54	35.76 ± 2.45	37.25 ± 0.77	40.76 ± 1.21	45.89 ± 2.21	51.13 ± 0.35
	3	43.73 ± 2.25	42.11 ± 0.98	44.71 ± 1.20	46.14 ± 2.10	50.92 ± 0.32	58.35 ± 2.16
海藻酸钠	1	26.54 ± 0.17	34.99 ± 7.17	37.63 ± 0.95	28.91 ± 8.69	27.96 ± 10.34	42.71 ± 1.07
	2	50.46 ± 1.45	46.98 ± 1.48	48.78 ± 1.34	50.51 ± 1.44	53.07 ± 2.98	58.28 ± 2.54
	3	54.03 ± 0.56	47.04 ± 1.67	49.34 ± 1.45	52.25 ± 2.22	53.85 ± 1.07	61.79 ± 1.80
壳聚糖	1	16.43 ± 1.12	18.28 ± 2.76	19.66 ± 3.45	21.58 ± 3.67	28.67 ± 0.78	36.86 ± 2.45
	2	27.88 ± 0.57	25.16 ± 0.45	26.59 ± 2.67	30.26 ± 4.32	34.05 ± 6.89	40.65 ± 2.39
	3	44.09 ± 1.05	39.10 ± 5.77	43.75 ± 8.22	45.67 ± 1.98	49.13 ± 6.43	52.23 ± 5.26
黄原胶	1	32.85 ± 1.34	25.41 ± 5.35	28.87 ± 0.79	31.48 ± 6.24	41.07 ± 5.96	42.75 ± 2.34
	2	45.93 ± 1.67	27.98 ± 0.46	31.66 ± 4.89	36.08 ± 9.25	46.25 ± 3.20	48.51 ± 8.91
	3	67.95 ± 2.34	38.53 ± 3.22	52.90 ± 3.68	46.73 ± 2.90	56.50 ± 2.59	59.16 ± 8.33

剂成分。

2.3 黑莓果汁色泽分析

色泽是评价黑莓果汁稳定性的重要指标^[27-29]。针对上述胶体浓度对花色苷含量的影响结果,对低浓度胶体(浓度为0~0.10%)影响下的黑莓果汁贮藏过程中的色泽进行测定分析。结果如表2和表3所示。其中,*L*^{*}值代表明亮度,*a*^{*}值代表红色和*b*^{*}值代表黄色,Δ*E*表示色差值。Δ*E*值越大,说明体系色泽变化越大,越不稳定。从表2可以看出,同一储藏时间内,与0%组相比,添加黄原胶后,黑莓果汁的*L*^{*}值和*a*^{*}值降低,这是由于储藏期内,黑莓果汁花色苷发生了降解;随着黄原胶浓度的增加,色差Δ*E*值显著降低(*P* < 0.05),但当浓度达到0.10%时,Δ*E*值减小,尤其在储藏第二周和第三周,含0.10%黄原胶

的果汁体系色差Δ*E*值变化最小,分别为16.42 ± 2.05和22.48 ± 0.32,说明此浓度下,黄原胶对黑莓果汁体系色泽起到稳定作用。

从表3可以看出,CMC的添加也引起*a*值降低,说明储藏期内花色苷发生了不同程度的降解。当CMC含量为0.05%时,果汁的Δ*E*变化在第二、第三周期分别为7.18 ± 0.20和9.97 ± 0.18,显著低于其他不同胶体含量的体系(*P* < 0.05),可见,此浓度下,果汁体系在储藏期间的色泽比较稳定,进一步说明CMC对果汁花色苷有较好的稳定保护作用。储藏期内果汁花色苷的降解是不可避免的。从本实验可以看出,在一定胶体浓度(0~0.10%)影响下,果汁体系的色差Δ*E*值随胶体浓度的增加而减小,说明体系色泽变化减小。而且不同胶体及其含量选择对体系色

表 2 含不同浓度黄原胶的黑莓果汁在储藏期间的色泽变化
Table 2 Color changes of blackberry juice with different concentrations of xanthan gum during storage

储藏时间 (周)	胶体浓度	色差变化			
		<i>L</i> [*]	<i>a</i> [*]	<i>b</i> [*]	Δ <i>E</i> [*]
1	黑莓清汁	20.21 ± 0.02	45.32 ± 0.25	30.42 ± 0.09	
	0%	30.62 ± 0.49 ^a	52.41 ± 0.79 ^a	41.18 ± 1.07 ^a	10.89 ± 1.30 ^c
	0.05%	25.60 ± 0.09 ^c	45.57 ± 0.18 ^c	33.24 ± 0.19 ^c	13.25 ± 0.20 ^a
	0.075%	28.72 ± 0.13 ^b	48.32 ± 0.05 ^b	35.30 ± 0.17 ^b	12.15 ± 0.19 ^b
	0.10%	27.34 ± 5.60 ^a	49.43 ± 0.63 ^b	35.93 ± 0.37 ^b	11.08 ± 2.49 ^c
2	0%	28.52 ± 0.17 ^b	40.17 ± 0.68 ^b	19.46 ± 1.70 ^b	21.34 ± 1.56 ^c
	0.05%	16.85 ± 1.58 ^d	29.29 ± 1.43 ^d	14.02 ± 1.08 ^c	29.57 ± 1.83 ^a
	0.075%	20.74 ± 2.39 ^c	32.16 ± 2.22 ^c	15.72 ± 1.93 ^c	26.33 ± 2.68 ^b
	0.10%	34.87 ± 2.70 ^a	47.45 ± 3.03 ^a	32.45 ± 3.13 ^a	16.42 ± 2.05 ^d
3	0%	39.94 ± 0.34 ^a	27.95 ± 1.72 ^b	13.58 ± 2.73 ^b	43.14 ± 2.81 ^a
	0.05%	14.67 ± 1.39 ^c	25.57 ± 0.72 ^b	8.37 ± 0.25 ^b	44.04 ± 0.66 ^a
	0.075%	18.81 ± 2.25 ^c	28.48 ± 1.85 ^b	10.36 ± 1.16 ^b	40.37 ± 2.19 ^b
	0.10%	33.31 ± 1.97 ^b	43.08 ± 1.63 ^a	27.03 ± 0.21 ^a	22.48 ± 0.32 ^c

注:同时间不同胶体浓度处理对比,不同字母表示差异显著(*P* < 0.05);表3同。

表3 含不同浓度 CMC 的黑莓果汁在储藏期间的色泽变化

Table 3 Color changes of blackberry juice with different concentrations of CMC during storage

储藏时间 (周)	胶体浓度	色差变化			
		L^*	a^*	b^*	ΔE^*
1	黑莓清汁	23.21 ± 0.33	54.01 ± 0.45	42.12 ± 0.17	
	0%	27.74 ± 0.14 ^a	52.66 ± 0.19 ^a	43.41 ± 0.35 ^a	4.91 ± 0.15 ^b
	0.05%	27.38 ± 0.10 ^a	51.96 ± 0.03 ^b	42.88 ± 0.08 ^a	4.89 ± 0.89 ^b
	0.075%	27.85 ± 0.06 ^a	51.42 ± 0.07 ^b	42.55 ± 0.09 ^{ac}	5.33 ± 0.02 ^b
2	0.10%	28.52 ± 0.17 ^a	51.23 ± 0.19 ^b	42.45 ± 0.34 ^a	6.01 ± 0.11 ^a
	0%	26.81 ± 0.09 ^a	47.89 ± 1.10 ^b	44.78 ± 0.09 ^b	7.99 ± 0.35 ^a
	0.05%	26.79 ± 0.93 ^a	52.17 ± 0.22 ^a	46.18 ± 1.01 ^a	7.18 ± 0.20 ^b
	0.075%	27.03 ± 0.35 ^a	51.89 ± 0.53 ^a	46.60 ± 0.20 ^a	7.70 ± 0.23 ^{ab}
3	0.10%	27.60 ± 0.13 ^a	52.08 ± 0.09 ^a	47.6 ± 0.04 ^a	8.80 ± 0.85 ^a
	0%	20.18 ± 0.56 ^a	36.23 ± 0.17 ^d	28.35 ± 0.65 ^c	22.70 ± 0.35 ^a
	0.05%	20.56 ± 0.62 ^a	45.23 ± 0.67 ^a	38.23 ± 0.56 ^a	9.97 ± 0.18 ^d
	0.075%	21.48 ± 0.32 ^a	43.27 ± 0.09 ^b	37.12 ± 1.11 ^a	11.98 ± 0.67 ^c
	0.10%	20.23 ± 0.24 ^a	40.24 ± 0.73 ^c	35.12 ± 0.06 ^b	15.74 ± 0.89 ^b

泽的影响较大。关于胶体与花色苷分子相互作用机理有待进一步探讨。

2.4 储能模量和耗能模量的测定

为进一步解释胶体对花色苷的稳定性作用机理,选取稳定作用较好的黄原胶和 CMC 进行流变学性质的测定^[30]。本实验为模拟黑莓果汁实际状态,分别配制了含低浓度(0.3%)和高浓度(1.0%)胶体的黑莓果汁,并进行流变学试验。其储能模量、耗能模量随着频率增加的变化如图 4 所示。 G' 为储能模量,用来表示黑莓果汁中弹性成分的大小,而 G'' 为损耗模量,用来表示黑莓果汁中粘性成分的大小^[31]。由图 4 可知,在一定限度内,黑莓果汁中含黄原胶的

浓度越高,其储能模量就越高;含同一浓度黄原胶,低频率下储能模量都大于其损耗模量,差值随黄原胶的浓度而变大;这与黑莓浓缩汁动态流变特性的研究一致^[32]。在同频率情况下,含 1.0% 黄原胶的黑莓果汁的储能模量和损耗模量基本都大于含 0.3% 黄原胶的黑莓果汁。这表明了含高浓度黄原胶的黑莓果汁的线性粘弹性主要是由它的弹性性质决定的。随着频率的增加,损耗模量大于储能模量,说明胶体分子之间出现相互作用,形成凝胶结构^[33],有利于花色苷的稳定。同一浓度不同种类的胶体,黄原胶的储能模量和损耗模量都要高于 CMC,储能模量随频率的增大差值增大,耗能模量反之。

2.5 扫描电子显微镜分析

采用扫描电子显微镜观察含胶体的黑莓果汁冻干样品,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,含 1.0% CMC 胶体的黑莓果汁在扫描电子显微镜观察下整体呈现片状结构,而含 1.0% 黄原胶胶体的黑莓果汁除了片状结构外还有些许的网状结构。含高浓度黄原胶的黑莓果汁中分散着相对分子质量较大的多糖分子,且黄原胶的分子链呈现的是僵直的螺旋状态,大量非共价键存在于黄原胶分子的内部和分子之间。在溶液静止时,内部的主链和侧链相互缠绕,分子之间相互交联,将形成无序的网状结构,维持体系的稳定性^[34]。

3 结论

以黑莓果汁花色苷为研究体系,通过测定黑莓果汁在储藏期间 pH、色差、花色苷含量、流变性质等的变化规律,探索了不同胶体(CMC、黄原胶、果胶、壳聚糖和海藻酸钠)对黑莓果汁花色苷稳定性的影响以及胶体稳定花色苷的机制。结果表明,在储藏期间,各胶体对黑莓果汁 pH 影响较小;含有低浓度 0.05%~0.075% CMC 或黄原胶的黑莓果汁花色苷降解率较低,果汁稳定性较好,并且胶体对果汁色泽起稳定作用;通过流变学性质分析,黄原胶和 CMC 的添加增加了果汁的储能模量和耗能模量;扫描电子

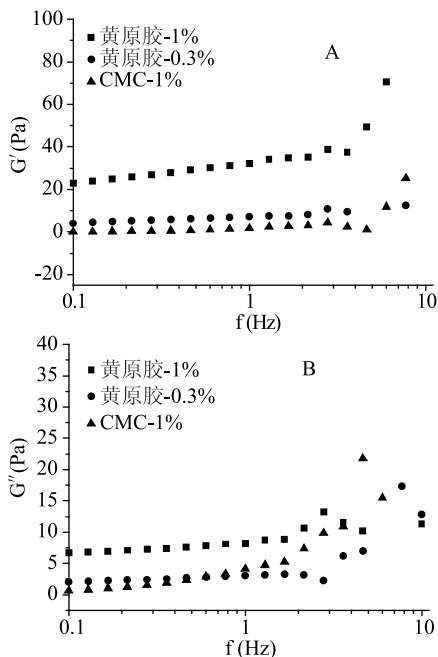


图4 含黄原胶和 CMC 的黑莓果汁
储能模量和损耗模量的变化

Fig.4 Changes in storage modulus and energy dissipation
modulus of blackberry juice containing xanthan gum and CMC

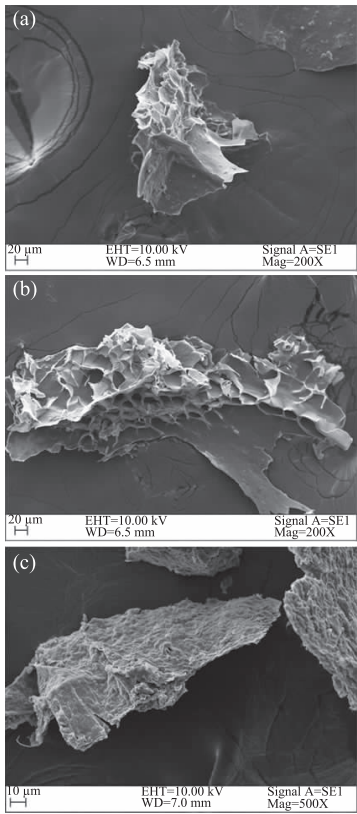


图5 扫描电子显微镜观察结果

Fig.5 Observation result of scanning electron microscope

注:(a)含 1.0% CMC 胶体的黑莓果汁;

(b)含 1.0% 黄原胶胶体的黑莓果汁;(c)黑莓果汁花色苷。

显微镜结果显示,含胶体的果汁体系微观结构呈片状或多孔状网络结构。胶体通过与花色苷分子间的相互作用提高果汁花色苷体系的稳定性。本文初步探讨了不同胶体对黑莓果汁花色苷稳定性的影响,有关其机制尚未深入解析,有待进一步开展研究。

参考文献

[1] 范琳琳,王英,黄自苏,等.外源添加物质对黑莓清汁花色苷稳定性和抗氧化活性的影响[J].食品工业科技,2019,40(4):56-61.

[2] Ana F, Joana O, Fatima F, et al. Molecular binding between anthocyanins and pectic polysaccharides - unveiling the role of pectic polysaccharides structure [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 102:105625.

[3] 朱彤.辅色素及甘露糖蛋白对蓝莓酒发酵过程中花色苷稳定性的比较研究[D].沈阳:沈阳农业大学,2018.

[4] 赵慧.美国黑莓果实中花色苷的提取纯化、稳定性及抗氧化活性研究[D].哈尔滨:东北农业大学,2010.

[5] Hernandez-H J A, Frutos M J. Influence of rutin and ascorbic acid in colour, plum anthocyanins and antioxidant capacity stability in model juices [J]. Food Chemistry, 2015, 173: 495-500.

[6] 夏秀东,王英,刘小莉,等.添加外源阿魏酸和茶多酚对蓝莓渣干粉功能成分的影响[J].江西农业学报,2017,29(2): 74-78.

[7] 李紫薇,刘伟,欧阳艳,等.有机酸和糖对野生櫻桃李花色

苷的辅色作用[J].江苏农业科学,2018,46(13):183-186.

[8] 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.

[9] Chung C, Rojanasasithara T, Mutilangi W, et al. Stabilization of natural colors and nutraceuticals; Inhibition of anthocyanin degradation in model beverages using polyphenols [J]. Food Chemistry, 2016, 212:596-603.

[10] 孙醉君,蔡剑华,殷云龙,等.黑莓的开发价值及其栽培[J].落叶果树,2001(1):18-20.

[11] 徐龙,葛林梅,郜海燕,等.黑莓花色苷提取纯化及抗氧化研究进展[J].浙江农业科学,2014(4):550-554.

[12] 梁红云.黑莓果酒加工工艺及稳定性研究[D].南京:南京农业大学,2015.

[13] He Z, Xu M, Zeng M, et al. Preheated milk proteins improve the stability of grape skin anthocyanins extracts [J]. Food Chemistry, 2016, 210:221-227.

[14] 苏帆.酚酸辅色及微胶囊化对红肉苹果花色苷稳定性的影响[D].西安:陕西师范大学,2017.

[15] 卢锋波.黑莓花色苷提取及其辅色研究[D].南京:南京农业大学,2010.

[16] Chery C, Thunant R, William M, et al. Enhanced stability of anthocyanin-based color in model beverage systems through whey protein isolate complexation [J]. Food Research International, 2015, 76:751-768.

[17] 楼乐燕,岳阳,尹培,等.单宁酸和绿原酸对杨梅花色苷的辅色作用[J].食品与发酵业,2019,45(4):74-80.

[18] 王银娟,许时婴.不同亲水胶体对蓝莓混汁贮存稳定性的影响[J].食品与发酵工业,2006(7):135-139.

[19] Howard L R, Brownmiller C, Prior R L, et al. Improved stability of chokeberry juice anthocyanins by β -cyclodextrin addition and refrigeration [J]. Journal of Agricultural Food Chemistry, 2013, 61, 693-699.

[20] 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.

[21] Jeewon K, Zhimin X, Louise W. Binding kinetics of blueberry pectin-anthocyanins and stabilization by noncovalent interactions [J]. Food Hydrocolloids, 2020:105354.

[22] Jeewon K, Zhimin X, Louise W. Blueberry pectin and increased anthocyanins stability under *in vitro* digestion [J]. Food Chemistry, 2020:125343.

[23] 范琳琳,王英,程先玲,等.超声辅助酶解制备黑莓清汁工艺及其协同效应[J].食品科学,2019,40(6):304-311.

[24] Ronald E W, Robert W D, Jungmin Lee. Tracking color and pigment changes in anthocyanin products [J]. Trends in Food Science & Technology, 2005, 16(9):423-428.

[25] 许灿,李二虎,王鲁峰,等.土脂环酸芽孢杆菌对玉米果汁饮料挥发性成分及色度的影响[J].现代食品科技,2014,30(6):268-275

[26] Cabrita L, Fossen T, Andersen O M. Colour and stability of

(下转第 25 页)

- [16] 赵春燕. 多孔硅酸镁的制备及吸附性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018: 1-27.
- [17] Cloutumon W, Kitchaiya P, Assawasaengrat P, et al. Adsorption of free fatty acid from crude palm oil on magnesium silicate derived from rice husk[J]. Engineering Journal, 2011, 15(3): 15-26.
- [18] 程昊, 孙黎明, 唐婷范, 等. 多孔硅酸镁的表征及其对糖汁中没食子酸的吸附[J]. 食品工业科技, 2020, 41(9): 8-13.
- [19] 朴金花, 林福兰. 糖品分析实验技术[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2015.
- [20] 周友全, 唐婷范, 程昊, 等. 壳聚糖对蔗糖溶液中单宁酸的吸附性能研究[J]. 食品工业科技, 2020, 41(3): 12-15, 21.
- [21] Xu X, Gao B, Wang W Y, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solutions onto modified wheat residue: Characteristics, kinetic and column studies[J]. Colloids and Surfaces B, 2009, 70

(上接第10页)

- dilution analysis (AEDA) of extracts prepared using solvent-assisted flavor evaporation (SAFE) or headspace solid-phase extraction (HS-SPE) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(19): 3838-3848.
- [31] Jiang B, Xi Z, Luo M, et al. Comparison on aroma compounds in Cabernet Sauvignon and Merlot wines from four wine grape-growing regions in China[J]. Food Research International, 2013, 51(2): 482-489.
- [32] 王轩, 周健, 明红梅, 等. 樱桃果酒酿酒酵母的筛选及香气成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(3): 124-130.
- [33] Zeller A, Rychlik M. Impact of estragole and other odorants on the flavour of anise and tarragon[J]. Flavour and Fragrance

(上接第17页)

- the six common anthocyanin 3-glucosides in aqueous solutions [J]. Food Chem, 2000, 68: 101-107.
- [27] 董月. 蓝莓筛选及蓝莓果酒发酵的研究[D]. 南京: 南京财经大学, 2018.
- [28] 高娟, 张雪林, 杨性民, 等. 杨梅果酒的澄清与降酸工艺研究[J]. 浙江万里学院学报, 2015, 28(4): 91-97.
- [29] 孟翔宇, 赵彦巧, 李钰琨, 等. 玫瑰茄花色苷微胶囊的制备及其稳定性与释放性的评价[J]. 食品工业科技, 2019, 40(14): 174-181.
- [30] 王银娟. 蓝莓混汁的研制及渣的干燥[D]. 无锡: 江南大学, 2006.

(1): 46-52.

- [22] Yu H, Shan H O. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods[J]. Water Research, 2006(40): 119-125.
- [23] 王丽雄, 古梅, 杨亮, 等. 硅酸镁吸附剂的制备及性能表征[J]. 核化学与放射化学, 2013, 35(6): 364-370.
- [24] 何树珍, 于淑娟, 张平军, 等. 色素在黄冰糖中的存在形式[J]. 食品工业科技, 2012, 33(6): 153-155.
- [25] Wang Y, Wang G, Wang H, et al. Chemical-template synthesis of micro/nanoscale magnesium silicate hollow spheres for waste-water treatment[J]. Chemistry-A European Journal, 2010, 16(11): 3497-3503.
- [26] 方娴韵, 俞淑佳, 陈旻婷, 等. 硅酸镁纳米空心球的制备及对蛋白质负载和释放性能的研究[J]. 北京生物医学工程, 2018, 37(6): 589-596.

Journal, 2007, 22(2): 105-113.

- [34] Fontana A R, Bottini, Rubén. QuEChERS method for the determination of 3-Alkyl-2-methoxypyrazines in wines by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Analytical Methods, 2016, 9(12): 3352-3359.
- [35] 段丽丽, 戴得蓉, 周凌洁, 等. 不同酒花葡萄酒香气主成分分析及聚类分析[J]. 食品与机械, 2019, 35(9): 9-14, 25.
- [36] 余欢, 管敬喜, 杨莹, 等. 7株野生葡萄酒酵母对‘桂葡3号’干白葡萄酒香气成分的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(4): 261-268.
- [37] 杨婷, 祝霞, 赵宾宾, 等. 不同酿酒酵母对甜瓜酒香气品质的影响分析[J]. 食品科学, 2015, 36(14): 145-150.

- [31] Romodhane K, Eric D. Dynamic testing rheology and fluorescence spectroscopy investigations of surface to center differences in ripened soft cheeses [J]. International Dairy Journal, 2003, 13: 973-985.
- [32] 田金辉. 黑莓果汁的研制[D]. 无锡: 江南大学, 2006.
- [33] Chen J, Chen W T, Duan F X, et al. The synergistic gelation of okra polysaccharides with kappa-carrageenan and its influence on gel rheology, texture behaviour and microstructures [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 87: 425-435.
- [34] 咸娜. 黄原胶复配及流变学特性和应用研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2017.