

# 热和紫外辐照对红莓花色苷稳定性的影响

张 燕 谢玫珍 廖小军

(中国农业大学食品科学与营养工程学院,北京,100083)

**摘 要** 研究了热和紫外辐照对红莓花色苷提取物稳定性的影响。结果表明,红莓花色苷受热(45~75℃)影响发生降解,其含量及红值均发生显著下降,75℃受热 10 h 条件下,花色苷残留率仅为 74.93%,红值保留率为 83.03%,色泽变化( $\Delta E$ )为 2.461 6。并发现红莓花色苷受热降解的反应符合一级反应动力学,其相关系数为 0.984 7。通过对降解自由能的比较发现,红莓花色苷( $E_0=8.33 \times 10^4$  kJ/mol)比杨梅花色苷( $E_0=343.464$  kJ/mol)有更好的热稳定性。254 nm 下的紫外辐照也会影响红莓花色苷的稳定性,但其表现的降解趋势与受热降解不同。

**关键词** 红莓,花色苷,热和紫外辐照,稳定性

花色苷广泛存在于植物的叶片、花朵及果实中,是被研究者认为最具有利用价值和应用前景的天然色素。但结构的不稳定性限制了它的工业应用和发菜<sup>[1]</sup>。国内赵新淮等人研究了黑加仑果渣内花色苷的热降解反应<sup>[2]</sup>,陈勇等人对紫苏花色苷热稳定性进行了研究<sup>[3]</sup>,励建荣等人研究了杨梅汁内花色苷的热降解动力学<sup>[4]</sup>。这些花色苷由于来源不同,其稳定性也有较大的差异。

红莓中含有丰富的花色苷(含量为 0.45~0.60 mg/g)<sup>[5]</sup>主要由矢车菊-3-槐糖苷(Cy-3-sophoside),矢车菊-3-葡萄糖苷(Cy-3-glucoside)组成,部分品种中含有飞燕草素和天竺葵素<sup>[6]</sup>。

文中着重对温度和紫外辐照 2 个对影响红莓花色苷稳定性的因素进行了研究,分析了热和紫外辐照对红莓花色苷降解和色值改变的影响。

## 1 材料与设备

### 1.1 材 料

红莓果实经组织捣碎机破碎,用含有 0.01% HCl 的体积分数 80%乙醇水溶液以 1:4(g:mL)物料比提取 30 min,后将提取液 4 800 r/min 离心 15 min,取上清液备用。

### 1.2 仪 器

色差计,SC-80C(北京康光);分光光度计,762 型分光光度计(上海陵光)。

## 2 试验方法

### 2.1 测定方法

#### 2.1.1 花色苷总含量的测定

利用花色苷及黄酮的结构特性,当 pH 为 1.0 时 510 nm 处 2 者均有最大吸收峰,而当 pH 为 4.5 时,花色苷转变为无色查尔酮形式,在 510 nm 处无吸收,用示差法计算溶液中总花色苷含量<sup>[1]</sup>。如下:

$$C(\text{mg/g}) = (A_0 - A_1) \times V \times n \times M / (\epsilon \times m) \quad (\text{湿重})$$

式中: $A_0$ 、 $A_1$ —分别为 pH 1.0、pH 4.5 时花色苷在 510 nm 下的吸光值; $V$ —提取液总体积(mL); $n$ —稀释倍数; $M$ —cy-3-glu 的相对分子质量(449); $\epsilon$ —cy-3-glu 的消光系数,其值为 29 600; $m$ —样品质量(g)。

#### 2.1.2 花色苷残留率

$$\text{残留率}/\% = (C_{\text{处理前}} - C_{\text{处理后}}) / C_{\text{处理前}} \times 100$$

#### 2.1.3 颜色测定

采用 CIE1976  $L^* a^* b^*$  表色系统来反映花色苷受热和紫外辐照影响后的色泽变化情况,系统中  $L^*$  反映样品的亮度, $\pm a^*$  反映样品的红值和绿值, $\pm b^*$  反映样品的黄值和蓝值。总色差  $\Delta E$  由下式求得:

$$\Delta E = (\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2})^{1/2}$$

其中  $\Delta a^* = a^* - a_0^*$ ,  $\Delta b^* = b^* - b_0^*$ ,  $\Delta L^* = L^* - L_0^*$ ,  $a_0^*$ ,  $b_0^*$ ,  $L_0^*$  分别为对照样品的 3 个对应值<sup>[7]</sup>。

## 2.2 实验设计

#### 2.2.1 热对红莓花色苷稳定性的影响

分别用 45、55、65、75℃ 恒温处理红莓花色苷提取液,每 2 h 取样 1 次,冷却后分别用 pH 1.0、pH 4.5 的缓冲液定容至 50 mL,用示差法测花色苷的总含量,计算其残留率并观测其在 pH 1.0 处的色值变化。

#### 2.2.2 紫外辐照对花色苷稳定性的影响

第一作者:博士(廖小军副教授为通讯作者)。

收稿时间:2004-10-25

将红莓花色苷提取液置于冰水混合物中(避免长时间照射产热引起的降解),放在 254nm 紫外灯下,让光线与液面呈 90 度垂直照射。每 2 h 取样 1 次,用示差法测花色苷的总含量,计算残留率并观测其在 pH 1.0 处的色值变化。

以上试验均重复 3 次。

### 3 结果与分析

#### 3.1 热对红莓花色苷稳定性的影响

如图 1 所示,红莓花色苷,随受热时间和受热强度的变化发生不同程度的降解。在较低温度时,随受热时间的延长,花色苷缓慢降解,在 45℃ 下,花色苷仍有 98.68% 的残留。随温度升高,花色苷降解的速率增大,当温度升至 75℃ 时,经 10 h 的受热处理,则仅有 74.93% 的花色苷残留。对生产具有指导意义的是,在 75℃ 下受热 1 h,仍有 97.42% 红莓花色苷存留。

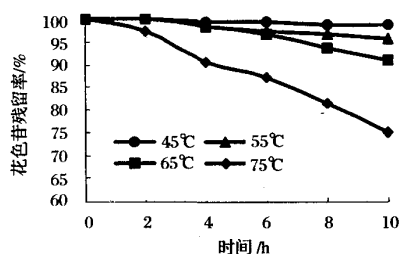


图 1 花色苷残留率与时间的关系

根据 Arrhenius 方程( $C/C_0 = e^{-kt}$ ,  $\ln(C/C_0) = -kt$ ;  $k = K_0 e^{-E_0/RT}$ ;  $\ln k = \ln K_0 - E_0/RT$ , 其中  $k$  为热降解表观速率常数;  $C$  为处理后溶液中花色苷含量;  $C_0$  为处理前溶液中花色苷含量;  $K_0$  为频率常数;  $R$  为气体常数;  $T$  为温度(K);  $E_0$  为热降解表观活化能(KJ/mol), 计算并分析本实验结果, 得到的红莓花色苷热降解活化能  $E_0$  为  $8.33 \times 10^4$  kJ/mol (pH1.0 下, 如表 1 所示), 远远大于励建荣等人求得的杨梅汁内花色苷热降解活化能  $E_0$  (在未充氮处理下, pH1.0 时, 其活化能为 343.464 kJ/mol)<sup>[4]</sup>, 表明红莓中的花色苷具有较好的热稳定性, 这可能与红莓中含有的大量的鞣花酸、黄酮和 Mn、Se 等辅色素有关。如图 2 所示, 红莓花色苷的降解表观常数与温度之间表

表 1 不同温度下花色苷热降解表观速率  $k$  和活化能  $E_0$

温度/℃	$k$	$R^2$	$E_0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln k_0$
45	0.001 8	0.971	$8.33 \times 10^4$	25.20
55	0.004 6	0.999		
65	0.008 5	0.915		
75	0.026 5	0.971		

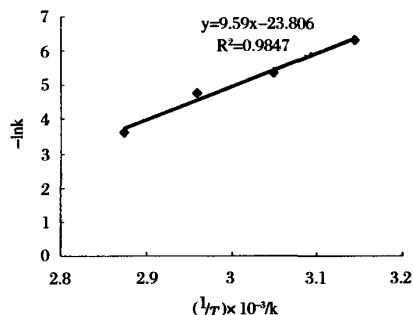


图 2 花色苷降解表观速率常数与温度的关系  
表现出良好的线性相关性, 相关系数达 0.984 7, 表明红莓花色苷的热降解反应遵循一级反应动力学。

#### 3.2 热对红莓花色苷色泽的影响

对红莓花色苷提取液色泽随温度变化进行分析。如图 3 所示, 花色苷的红值随加热时间延长不断减小, 随温度升高其色值变化的趋势越快。但对应溶液中花色苷的含量变化, 同样条件下花色苷含量的损失远高于其红值的损失, 75℃ 下受热 10 h, 含量降低 25.07%, 颜色损失了 16.97%。△E 从整体上反映被测物的色泽变化情况, 在本试验所研究的时间范围内, 红莓花色苷受热影响色泽的变化非常显著, 如图 4 所示, 75℃ 受热 10 h 后, 产生了 5.010 0 的色差, 而相同受热时间时, 45℃ 处理的样品仅有 0.599 1 的色差。

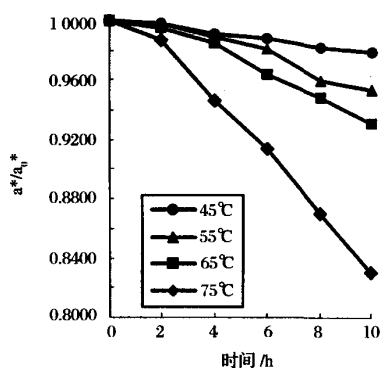


图 3 花色苷红值随时间在不同温度下的变化

从热对花色苷降解的效果进行分析, 在 45℃ ~ 65℃ 的温度范围内, 热对花色苷影响明显小于热强度为 75℃ 时形成的影响。

#### 3.3 紫外辐照对花色苷稳定性的影响

如图 5 所示, 在 254 nm 紫外辐照下, 花色苷随时间延长发生降解, 8 h 降解速率达到最大, 花色苷残留率迅速从 98.05% 降至 95.72%。比较紫外辐照下

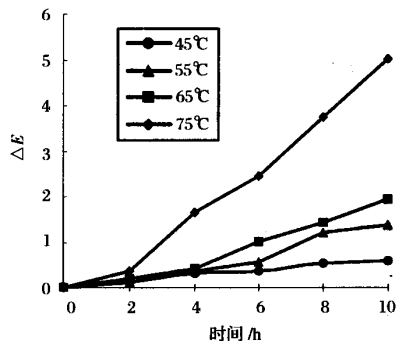


图4 花色苷色泽随时间在不同温度下的变化

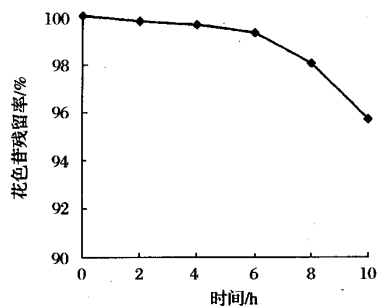


图5 254 nm 紫外辐照下花色苷含量随时间变化

总花色苷含量与其红值变化之间的差异,发现其花色苷含量的损失和其红值的损失率基本相同,分别为2%和3%(见图5、图6)。如图7所示,紫外辐照引起的色差变化也远低于受热影响下花色苷的色泽变化,254 nm下辐照10 h,仅有1.049 7的色差变化。这可能与紫外辐照引起的花色苷的分子间和分子内辅色形成的有色物质有关,这与 Kowska 报道的UV辐照会促进花色苷分子间和分子内辅色生成有色物质的结论相同<sup>[8]</sup>。同时,也表明热和紫外辐照引起的红莓花色苷的降解产物可能是不同的。

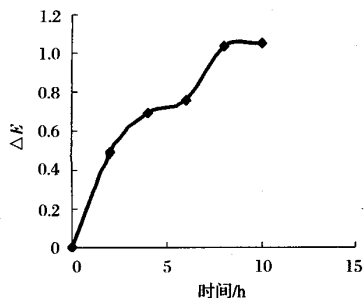


图7 254 nm 紫外辐照下色差随时间的变化

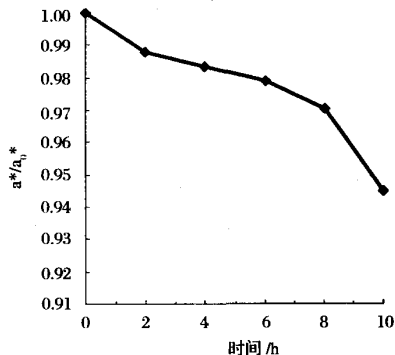


图6 254 nm 紫外线辐照下花色苷红值随时间的变化

### 3 结 论

红莓花色苷对热、紫外辐照皆不稳定,在这2种因素影响下均发生降解。红莓花色苷受热影响的降解符合一级反应动力学,并且其降解的自由能远高于杨梅花色苷降解所需自由能。此外,从其受热和紫外影响发生的含量及颜色的变化分析,红莓花色苷受热影响发生分子内和分子间辅色产生的可能,既有有色物质也有无色物质,而由受紫外影响发生分子内和分子间辅色则可能有更多的有色物质产生。

### 参 考 文 献

- Osawa Y. Anthocyanins as Food Colors[M]. New York: Academic Press, 1982. 85
- 赵新淮,刘宏芳. 黑加仑果渣红色素的稳定性及热降解动力学[J]. 食品工业科技,1998,3:8~9
- 陈 勇,赵春芬,孙 清等. 紫苏色素稳定性的初步研究[J]. 中国食品添加剂,1998,3:4~8
- 励建荣,岑沛霖, Joyce D C. 杨梅汁内花色苷热降解动力学研究[J]. 科技通报,2002,18(1):1~5
- 王彦辉 张清化. 树莓优良品种与栽培技术[M]. 北京,金盾出版社,2003.8
- Matthew J. Boyles Ronald E W. Anthocyanin component of red raspberry juice: influences of cultivar, processing, and environmental factors[J]. Journal of Food Science, 1998, 58 (5): 1 135~1 141
- Choi M H, Kim G H, Lee H S. Effect of ascorbic acid retention on juice color and pigment stability in blood orange (*Citrus sinensis*) juice during refrigerated storage[J]. Food Research International, 2002, 35: 753~759
- Anna Bakowska. The effect of heating, UV irradiation, and storage on stability of the anthocyanin - polyphenol copigment complex[J]. Food Chemistry, 2003, 81: 349~355

Effect of Thermal and Ultraviolet Irradiation on the Stability of Red Raspberry Anthocyanin

Zhang Yan Xie Meizhen Liao Xiaojun

(Food Science and Nutritional Engineering College, China Agricultural University, Beijing, 100083, China)

**ABSTRACT** Effect of thermal(45~75℃)and ultraviolet (254nm) irradiation on the stability of red raspberry anthocyanin were investigated. The results indicated that after heating 10 hours at 75℃ , the content and red intensity of red raspberry anthocyanin decreased significantly to 74.93% and 83.03% respectively, and the total color difference (ΔE) was 2.4616. According to Arrhenius equation, red raspberry anthocyanin degradation fits the first-order rate reaction under thermal treatment. Compare with the thermal degradation activity (E<sub>0</sub>) of waxberry anthocyanin, red raspberry anthocyanin had a higher thermal degradation activity(E<sub>0</sub>). Red raspberry anthocyanin was also degraded under ultraviolet irradiation (254nm) with a different mode of thermal degradation.

**Key words** red raspberry, anthocyanin, thermal and ultraviolet irradiation, degradation

行业动态

2004 年全国味精、啤酒和软饮料产量

2004 年全国味精产量

地区	产量 t	占全国产量的比例 /%	地区	产量 t	占全国产量的比例 /%
天津	11 526	1.0	河北	75 858	6.6
辽宁	42 703	3.27	吉林	3 918	0.34
上海	29 512	2.57	江苏	140 946	12.26
浙江	104 030	9.05	安徽	12 535	1.06
福建	89 604	7.8	山东	273 808	23.83
河南	161 593	14.06	湖北	13 844	1.2
湖南	8 121	0.707	广东	102 572	8.92
广西	3 990	0.35	重庆	29 038	2.53
四川	13 660	1.19	甘肃	339	0.03
宁夏	24 236	2.11	新疆	7 328	0.638
合计	1 149 161				

2004 年全国啤酒产量 × 10<sup>4</sup> kL

地区	2004 年产量	2003 年产量	地区	2004 年产量	2003 年产量
北京	138.45	123.51	天津	17.17	17.33
河北	126.92	114.79	山西	17.45	17.14
内蒙古	51.29	43.54	辽宁	171.58	149.38
吉林	86.65	81.54	黑龙江	243.24	202.33
上海	59.16	43.40	江苏	146.15	115.90
浙江	215.47	201.68	安徽	129.84	122.02
福建	145.17	137.27	江西	48.41	45.31
山东	374.73	321.70	河南	150.13	112.55
湖北	118.56	113.33	湖南	43.96	42.21
广东	253.68	213.79	广西	46.76	40.33
海南	8.77	5.82	重庆	46.21	45.10
四川	107.36	90.12	贵州	13.84	12.00
云南	20.05	18.67	西藏	3.89	3.29
陕西	61.92	53.72	甘肃	29.58	23.85
青海		0.19	宁夏	9.07	6.29
新疆	24.59	23.38	总计	2 910.05	2 540.48

2004 年全国软饮料产量

地区	软饮料产量 t	地区	软饮料产量 t	地区	软饮料产量 t
广东	5 571 353	浙江	5 539 645	上海	2 199 106
河北	1 553 650	江苏	1 371 911	山东	1 276 437
北京	1 270 693	湖北	1 031 958	四川	959 211
河南	957 899	辽宁	905 895	福建	903 702
天津	862 949	吉林	816 181	陕西	710 122
重庆	449 420	广西	360 973	江西	354 310
湖南	350 659	云南	312 500	海南	261 868
安徽	240 066	黑龙江	200 277	贵州	176 828
山西	175 142	新疆	119 416	甘肃	117 813
内蒙古	59 990	青海	10 158	西藏	4 154
总计	29 120 000				