

不同护色剂对荔枝原浆色泽与多酚的影响

程丽娜^{1,2}, 徐玉娟¹, 唐道邦¹, 肖更生^{1,2,*}, 吴继军¹, 李俊¹

(1. 广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 广东省农产品加工重点实验室, 广东 广州 510610;

2. 华南农业大学食品学院, 广东 广州 510642)

摘要: 为了优选荔枝原浆护色剂配方, 考察添加不同质量分数的柠檬酸、D-异抗坏血酸钠、焦亚硫酸钠3种护色剂在60℃模拟体系热处理24h后对荔枝原浆色泽和多酚的影响, 进行三因素三水平正交试验。结果表明: 荔枝多酚保留率越高、明度值越大, 护色效果越好。护色剂对荔枝原浆明度值和多酚保留率影响的主次顺序为: 焦亚硫酸钠>D-异抗坏血酸钠>柠檬酸, 且D-异抗坏血酸钠、焦亚硫酸钠对多酚保留率影响效果显著, 而柠檬酸影响不显著。综合优选0.1%柠檬酸、0.075g/L D-异抗坏血酸钠、0.25g/L焦亚硫酸钠为护色剂配比。对此护色剂配比进行验证, 荔枝原浆热处理60h内多酚保留率与明度值二者变化相关性极显著。

关键词: 荔枝原浆; 柠檬酸; D-异抗坏血酸钠; 焦亚硫酸钠; 色泽; 多酚

Effects of Different Color Inhibitors on Color and Polyphenols of Litchi Puree

CHENG Li-na^{1,2}, XU Yu-juan¹, TANG Dao-bang¹, XIAO Geng-sheng^{1,2,*}, WU Ji-jun¹, LI Jun¹

(1. Guangdong Key Laboratory of Agricultural Product Processing, Sericulture and Farm Product Processing Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510610, China;

2. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: In order to optimize the formula of litchi puree browning inhibitor, litchi puree was treated by citric acid, D-sodium erythorbate and sodium pyrosulfite with various concentrations and dried at 60 °C for 24 h to observe the effect on color preserving and polyphenols. The results of orthogonal tests showed that the higher retention of polyphenols resulted in the higher lightness value and the better color preserving effect. Among these inhibitors, the inhibition order was sodium pyrosulfite, D-sodium erythorbate and citric acid. The best formula was composed of 0.1% citric acid, 0.075 g/L D-sodium erythorbate and 0.25 g/L sodium pyrosulfite. A highly significant correlation between changes in polyphenol retention and lightness was observed for litchi puree treated with the optimized blend of three browning inhibitors during 60 h of heat treatment.

Key words: litchi puree; citric acid; D-sodium erythorbate; sodium pyrosulfite; color; polyphenols

中图分类号: TS255

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)06-0042-05

荔枝(*Litchi chinensis* Sonn)是无患子科(Sapindaceae)荔枝属(*Litchi*)常绿乔木^[1], 享有“果中之王”的美誉^[2]。广东省荔枝品种多, 产量高, 是全国主要荔枝产地, 其中淮枝是加工主要品种之一^[3-4]。鲜荔枝在常温下极易因微生物和酶的作用而发生各种不同的物理、化学变化而腐烂变质, 难以久藏, 货架期较短。加工是延长荔枝保存期, 提高经济效益的有效途径, 目前主要荔枝加工产品有果干、罐头、饮品等。荔枝粉作为一种新型荔枝加工产品, 可以直接食用或作为其他加工产品原料。目前市场上销售的荔枝粉都是由澄清荔枝汁为原料制成, 产

品存在荔枝风味保留性差、得率低、成本高等问题。例如黄卉等以荔枝汁为原料, 喷雾干燥制得荔枝半固体饮料^[5]。以荔枝原浆为原料经干燥制得的果粉, 保留了荔枝果肉纤维、能最大程度保留风味及营养成分, 是一种荔枝深加工新产品。

多酚是分子中具有多个羟基酚类植物成分的总称。特定酚类物质的氧化和其他化学转变能影响新鲜和加工植物食品的口感及表现状态。荔枝中含有大量的多酚类物质, 多酚具有抗氧化、延缓衰老、预防心血管疾病和癌症等多种生物活性^[6-8], 多酚氧化是荔枝褐变的重要因

收稿日期: 2011-12-16

基金项目: 广东省科技计划项目(2011A080803011; 2009A020101002); 农业部公益性行业(农业)科研专项(200903043-8-1)

作者简介: 程丽娜(1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品化学与营养。E-mail: lindacheng0125@126.com

*通信作者: 肖更生(1965—), 男, 研究员, 硕士, 研究方向为农产品深加工。E-mail: gshxiao@yahoo.com.cn

素之一。荔枝深加工中,基本都存在荔枝褐变问题,为了获得高品质荔枝果粉,本实验探讨了柠檬酸、*D*-异抗坏血酸钠、焦亚硫酸钠对荔枝原浆色泽和多酚保留率的影响,并优化了护色剂组合,为荔枝果粉干燥加工保持原色和功能性成分多酚类物质提供优化配方。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鲜冻荔枝品种为“淮枝”,购于广州市从化市场,并于购买当日剪枝清理后,以新鲜、果形完整、无损伤、无褐变的荔枝装箱,−20℃冷库保存备用。

柠檬酸、*D*-异抗坏血酸钠、焦亚硫酸钠(均为食品级)、福林酚、20%碳酸钠、90%丙酮均为分析纯。

1.2 仪器与设备

榨汁搅拌机 广东美的精品电器制造有限公司; UV-2450分光光度计 日本Shimadzu公司; SC-80C全自动色差计 北京康光仪器有限公司; DHG-9240A电热恒温鼓风干燥箱 上海精宏实验有限公司; ALC-210.4分析天平 赛多利斯科学仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品准备

工艺流程:荔枝→去壳去核→打浆→均质→护色→60℃烘箱模拟体系24h→样品。

操作要点:荔枝去壳去核后,每次约取100g果肉高速打浆5min,混合后均质,各称取50.00g至玻璃瓶中,加入不同剂量预先配制好的护色剂至不同浓度梯度,每个梯度3个平行,玻璃棒搅匀,拧紧瓶盖以保证体系封闭,放置于60℃的电热恒温鼓风干燥箱模拟干燥处理。

1.3.2 单因素试验

设定各单因素试验水平为:护色剂质量分数梯度为柠檬酸0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%(*m/m*);*D*-异抗坏血酸钠0.015、0.030、0.045、0.060、0.075g/L;焦亚硫酸钠0.05、0.10、0.15、0.20、0.25g/L。

1.4 指标测定及分析

1.4.1 色泽测定

采用自动色差计直接测定,以*L*值(明度值)作为色差考察指标。

1.4.2 多酚测定方法

采用Folin-Ciocalteu法。多酚与Folin-Ciocalteu(FC)试剂发生特异性反应,反应产物在765nm有最大吸收,且吸光度与多酚的量在一定浓度范围内呈线性关系。

1.4.2.1 多酚标准曲线的建立

酚类物质标准曲线的建立按照参考文献[9]并做部分改进:精密称量0.2g没食子酸定容至1000mL的容量瓶,得到0.2mg/mL的标准溶液。在10mL容量瓶加入7mL

的纯水,在分别加入上述溶液0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5mL(即质量浓度梯度为10、20、40、60、80、100μg/mL的没食子酸溶液),加入0.5mL的FC,立即漩涡振荡摇匀30s左右,充分接触,1min后8min之前加入20% NaCO₃溶液1.5mL,定容至10mL,避光反应2h。在765nm处测吸光度。用水代替没食子酸做空白溶液,每个梯度做3个平行。再以吸光度(*A*)对没食子酸质量浓度(*C*)做回归处理,得回归方程: $y=0.0086x-0.0012(R^2=0.999)$ 。

1.4.2.2 样品中荔枝多酚的测定

荔枝原浆多酚的提取按照参考文献[10]并做部分改进。首先称取2.00g处理后的样品,加入4mL 90%的预冷丙酮(1:2(g/mL)),浸提1.5h,4℃冷冻离心15min,得游离酚溶液。

精密吸取处理后的样品溶液0.2mL于含有7mL蒸馏水的10mL容量瓶中,按照1.4.2.1节方法测定吸光度(*A*),由回归方程计算供试液中多酚含量,按下式计算多酚保留率:

多酚含量=*CD* (以没食子酸含量计)

$$\text{多酚保留率}/\% = \frac{x}{y} \times 100$$

式中:*C*为供试液中没食子酸质量浓度/(μg/mL);*D*为多糖的稀释因子;*x*为所测样品的多酚含量;*y*为初始原浆的多酚含量。

多酚的稀释因子*D*的计算:从50g浆液中取2.00g样品,而4mL丙酮质量为3.29g,0.2mL酚提取液质量为0.18g,所以*D*为734.7。

1.4.3 统计分析

统计分析SPSS 17.0软件。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 柠檬酸对护色效果的影响

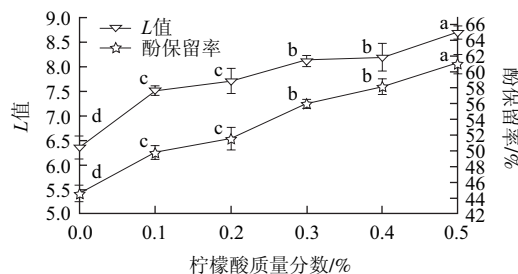


图1 柠檬酸对护色效果的影响

Fig.1 Effect of citric acid on color of litchi puree

如图1所示,柠檬酸质量分数越大,其*L*值与酚的保留率都越大,通过统计分析得出*L*值与酚的保留率都可分为4类,空白组(*d*类)单独为一类,说明柠檬酸具有护色效果。0.1%与0.2%的为一类(*c*类),0.3%与0.4%的为

一类(b类), 两两之间差异不显著, 0.5%的为单独一类, 护色效果最好, 且功能性成分酚的保留量最多。综合以上考虑, 选取0.3%为正交试验的中间值, 即选择0.1%、0.3%、0.5%三个质量分数梯度作为正交试验的3个水平。

2.1.2 焦亚硫酸钠对护色效果的影响

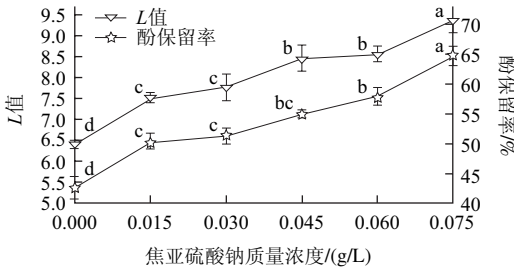


图2 焦亚硫酸钠对护色效果的影响
Fig.2 Effect of sodium pyrosulfite on color of litchi puree

如图2所示, 焦亚硫酸钠质量浓度越大, 其L值与酚的保留率都越大。通过统计分析得出L值与酚的保留率都可分为4类, 空白组(d类)单独为一类, 说明焦亚硫酸钠具有护色效果。0.015g/L与0.030g/L为一类(c类), 0.045g/L与0.060g/L为一类(b类), 两两之间差异不显著, 0.075g/L为单独一类(a类), 与其他各组差异显著, L值最大, 酚保留最多。其中酚类物质的0.045g/L组为b、c类, 所以综合以上考虑, 选取0.045g/L为正交试验的中间值, 即选择0.15、0.045、0.075g/L三个质量浓度梯度作为正交试验的三个水平。

2.1.3 D-异抗坏血酸钠对护色效果的影响

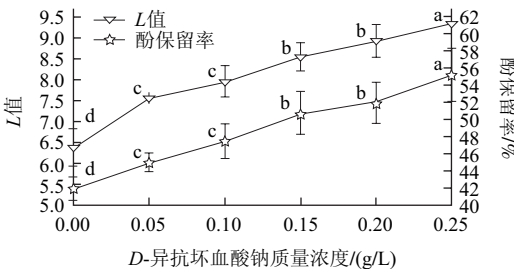


图3 D-异抗坏血酸钠对护色效果的影响
Fig.3 Effect of D-sodium erythorbate on color of litchi puree

单一添加焦亚硫酸钠对护色效果的影响如图3所示, D-异抗坏血酸钠质量浓度越大, 其L值与酚的保留率都越大。通过统计分析得出, L值与酚的保留率都可分为4类, 空白组(d类)单独为一类, 说明D-异抗坏血酸钠具有护色效果。0.05g/L与0.10g/L为一类(c类), 0.15g/L与0.20g/L为一类(b类), 两两之间差异不显著, 0.25g/L为单独一类(a类), 与其他各组差异显著, L值最大, 酚保留最多。综合以上考虑, 选取0.15g/L为正交试验的中间值, 即选择0.05、0.15、0.25g/L三个质量浓度梯度作为正交试验的三个水平。

2.2 正交试验

表1 正交试验因素水平表
Table 1 Factors and levels of orthogonal tests

水平	因素		
	A柠檬酸/%	B D-异VC钠/(g/L)	C焦亚硫酸钠/(g/L)
1	0.1	0.015	0.05
2	0.2	0.045	0.15
3	0.3	0.075	0.25

表2 正交试验设计及直观分析结果
Table 2 Design and intuitive analysis results of orthogonal tests

水平	A	B	C	Y_1 酚保留率/%	Y_2 L值
1	1	1	1	41.62	7.56
2	1	2	2	51.76	8.88
3	1	3	3	57.41	9.68
4	2	1	2	73.85	8.97
5	2	2	3	59.54	9.67
6	2	3	1	66.13	9.26
7	3	1	3	61.04	9.58
8	3	2	1	62.99	9.23
9	3	3	2	57.02	9.53
K_1	26.125	26.111	26.048		
K_2	27.8893	27.7763	27.3802		
K_3	28.3421	28.4692	28.9283		
k_1	8.7083	8.7037	8.6827		
k_2	9.2964	9.2588	9.1267		
k_3	9.44739	9.4897	9.6428		
极差R	0.7391	0.7861	0.9601		
主次顺序	$C>B>A$				
优水平	A_3	B_3	C_3		
优组合	$A_3B_3C_3$				
K_1	196.6979	187.3159	182.5187		
K_2	200.6997	194.0845	197.9554		
K_3	201.249	217.246	218.1724		
k_1	65.56595	62.43864	60.83955		
k_2	66.89989	64.69485	65.98515		
k_3	67.08298	72.41535	72.72413		
极差R	1.51703	9.97671	11.88457		
主次顺序	$C>B>A$				
优水平	A_3	B_3	C_3		
优组合	$A_3B_3C_3$				

表3 正交试验酚保留率方差分析结果
Table 3 Variance analysis of orthogonal tests for phenolic retention

方差来源	偏差平方和	自由度	均方	F值	F_{α}	显著性
A^{Δ}	4.114	2	2.057141	0.262405	$F_{0.05(2,4)}=6.94$	
B	164.2	2	82.11568	10.47453	$F_{0.01(2,4)}=18.0$	*
C	213.1	2	106.567	13.59351		*
e	15.68	2				
e^{Δ}	19.79	4				
总和	416.95					

通过单因素试验结果及分析, 设计正交试验因素(表1), 结果如表2所示。如图4所示, 9组实验的L值与酚保

留率值皆与空白组差异显著。说明护色剂对功能性成分酚的保留皆效果显著, A、B、C三种护色剂具有协同增效作用。对L值统计分析, 其中第3、5、7、9组为(a类), 护色效果最好, 虽然它们之间差异不显著, 但是第3组的L值最大, 明度值最高, 说明护色效果相对来说最好。对酚保留率统计分析表明, 第3组为单独一类(a类), 与其他各组差异显著, 说明酚的保留效果最好。综合考虑, 正交试验中第3组影响最显著。

由表2直观分析结果得到复合护色最优组合为A₃B₃C₃。由表3酚保留率方差分析得出, B、C护色剂在护色效果中影响显著; A虽具有增效作用, 但是无显著性。所以A(柠檬酸)取0.1%水平质量分数, 既可以减小酸度, 增强口感, 又减少了用量, 降低成本。综合考虑, 选择A₁B₃C₃为最优复合护色剂组合, 即0.1%柠檬酸、0.075g/L D-抗坏血酸钠、0.25g/L焦亚硫酸钠。

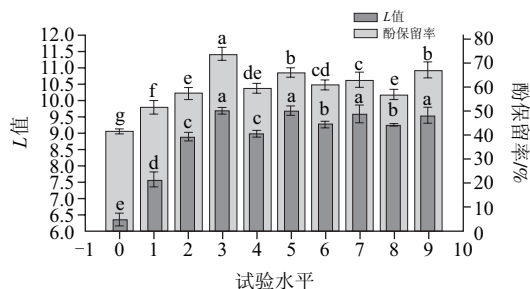


图4 正交试验中L值与酚保留率比较图

Fig.4 L values and phenolic retention rates value of orthogonal tests

2.3 正交试验结果验证

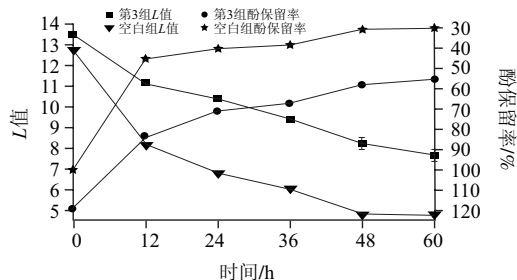


图5 正交试验结果验证

Fig.5 Verification experiments of orthogonal results

通过跟踪测定60h最优护色组与空白组的L值与酚类保留率的变化, 如图5显示, 最优护色组不论是明度还是酚的保留率值, 都明显优于空白组。虽然0h时测定值皆大于空白组, 但后面的热风处理模拟过程中L值、酚保留率值与空白组的差值皆大于0h时, 且用蒸馏水代替荔枝原浆加最优护色组试剂, 测定L值与酚吸光度皆与蒸馏水相同。故L值与酚保留率值皆有意义。D-异抗坏血酸钠和焦亚硫酸钠作为抗氧化剂, 而且焦亚硫酸钠同时也是一种漂白剂, 更在H⁺(柠檬酸释放)作用下, 抗氧化性与漂白

性效果更突出, 所以可能导致了0h的L值与酚保留率皆大于空白组。通过回归分析, 多酚保留率(x)与L值(y)之间满足回归方程: $y=3.402977+0.087325x$ 。

3 讨论

柠檬酸、D-异抗坏血酸钠、焦亚硫酸钠对荔枝原浆具有护色作用, 且3者复合使用, 具有协同效果, L值与酚保留率都明显增大。复合护色的最优组合为0.1%柠檬酸, 0.075g/L D-异抗坏血酸钠、0.25g/L焦亚硫酸钠。护色剂影响的主次顺序: 焦亚硫酸钠>D-异抗坏血酸钠>柠檬酸, 且D-异抗坏血酸钠、焦亚硫酸钠影响效果显著, 而柠檬酸的影响效果不显著。并且实验表明多酚含量的多少与色泽的变化存在一定的关系, 经跟踪测定60h明度值与酚保留率, 二者变化相关性极显著, 且符合回归方程: $y=3.402977+0.087325x$ 。

添加护色剂是果蔬加工中常用的护色方法, 其中柠檬酸、D-异抗坏血酸钠、焦亚硫酸钠是几种常见的护色剂。柠檬酸是金属离子螯合剂, 可以螯合Cu²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺多价金属离子, 这些金属离子通常为酶的作用辅基, 缺乏它们会使酶的催化活性下降^[11]; 抗坏血酸是一种抗氧化剂, 可以清除氧自由基, 因此对于POD、PPO等此类氧化酶有较好的抑制作用^[12], D-异抗坏血酸钠作为抗坏血酸的一种延伸盐, 具有相同作用。通常认为D-异抗坏血酸钠与柠檬酸复合使用效果更佳; 此外, 由于柠檬酸作为酸味剂, 可以使体系的pH值下降, 使酶偏离最适作用pH值, 导致活性下降^[11]。柠檬酸、抗坏血酸等都是较好的酶联抑制剂^[14]。焦亚硫酸钠作为一种抗氧化剂, 柠檬酸电离的H⁺, 使得SO₂释放出来, 增强抗氧化性。荔枝果肉PPO在pH3.0~5.0范围内不稳定, 易失活^[13]。添加1%柠檬酸后原浆pH值为4.43, 而且测定本实验的原浆, PPO与POD活性很低, 因此在荔枝原浆护色工艺中没有设定传统热烫这一流程。低于60℃时, PPO对热稳定, 这是由于PPO的最适温度为55℃, 在该温度范围内, 温度的升高使酶促反应加快; 而高于60℃时, PPO对热开始不稳定^[13], 因此本实验的模拟体系选择60℃的恒温环境。

荔枝褐变主要源自多酚类物质的酶促和非酶促氧化、降解^[15-16]。荔枝多酚作为一种抗氧化性物质, 具有一定的清除DPPH活性^[17]。多酚保留率作为实验重要指标之一, 具有价值意义。而经测定原浆中游离酚占总酚96.63%, 结合酚仅占3.37%, 所以本实验把荔枝中主要酚(游离酚)的含量作为试验参数, 且酚保留率越高, 说明护色效果越好。

色泽测定采用Lab系统, L值为明度值, a值为红或绿, b值为蓝或黄。由于保持荔枝原浆的颜色, 所以选择明度值为实验色差的分析指标。L值越大, 说明越白, 即

护色效果越好。

单因素与正交试验结果显示, L 值越大, 对应酚保留率也越大, 护色效果越好, 与理论分析符合。通过本实验的研究, 对于进一步利用荔枝原浆在最大程度保护颜色的基础上获得各种高品质深加工产品提供理论指导。

参考文献:

- [1] 王宗泽. 新编拉汉英植物名称[M]. 北京: 航空工业出版社, 1996: 425.
- [2] 李辉, 林河通, 赵云峰, 等. 荔枝果实加工新技术研究进展[J]. 包装与食品机械, 2008(6): 7-11.
- [3] 陈厚彬. 中国荔枝现状和发展分析[J]. 世界热带农业信息, 2008(6): 3-6.
- [4] 王国莉. 广东省荔枝生产发展现状[J]. 中国农学通报, 2004(6): 358-361.
- [5] 黄卉, 刘欣, 赵力超, 等. 喷雾干燥荔枝固体饮料制备工艺及配方研究[J]. 食品与发酵工业, 2006(10): 160-164.
- [6] ROMERO I, PAEZ A, FERRUELO A, et al. Polyphenols in redwine inhibit the proliferation and induce apoptosis of *NZ*-CaP cells[J]. *BJU International*, 2002, 89(9): 950-954.
- [7] STOCLET J C, CHATAIGNEAU T, NDIAYE M, et al. Vascular protection by dietary polyphenols[J]. *European Journal of Pharmacology*, 2004, 500(1/3): 299-313.
- [8] HAKIMUDDIN F, PALIYATH G, MECKLING K. Selective cytotoxicity of a red wine flavonoid fraction against MCF-7 cells[J]. *Breast Cancer Research and Treatment*, 2004, 85(1): 65-79.
- [9] VERNON L, SINGETON R O. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent[J]. *Methods in Enzymology*, 1999, 299: 152-178.
- [10] HE Xiangjiu, RH Liuhai. Phytochemicals of apple peels: isolation, structure elucidation, and their antiproliferative and antioxidant activities[J]. *Agric Food Chem*, 2008, 56(21): 9905-9910.
- [11] 程建军, 任运宏, 扬咏丽, 等. 果蔬酶褐变控制的研究进展[J]. 东北农业大学学报, 2000, 31(4): 406-410.
- [12] PRESTAMO G, MANZANO P. Peroxidases of selected fruits and vegetables and the possible use of ascorbic acid as an antioxidant[J]. *Hort Science*, 1993, 28(1): 48-50.
- [13] 刘春丽, 杨跃寰, 陈欲云. 荔枝果肉多酚氧化酶酶学性质研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(2): 646-648.
- [14] 黄丽, 孙远明, 陈柏暖, 等. 超高压和酶抑制剂联合处理对荔枝果肉中过氧化物酶和果胶甲基酯酶的影响[J]. 高压物理学报, 2007(1): 89-94.
- [15] 将世云, 宁正祥, 师玉忠. 荔枝果皮变色机理的研究[J]. 食品科学, 1999, 20(4): 18-20.
- [16] 许晓春, 吴振先, 陈维信, 等. 荔枝果皮褐变机理研究进展[J]. 保鲜与加工, 2004, 4(1): 8-10.
- [17] 熊何健, 郑建华, 吴国宏, 等. 荔枝多酚的分离制备及清除DPPH活性[J]. 食品科学, 2006, 27(7): 86-88.