

蓝莓原料加工软糖的工艺优化及加工过程中花色苷损失研究

卢清琛^{1,2,3}, 刘帮迪^{1,3,4,*}, 李岚欣^{1,3}, 柯泽华^{2,3}, 童颖^{2,4}, 杨雪峰^{3,5}

(1. 农业农村部规划设计研究院, 北京 100125; 2. 河北工程大学, 河北 邯郸 056038; 3. 农业农村部产地初加工重点实验室, 北京 100121; 4. 杭州创灶莓满科技有限公司, 浙江 杭州 311200; 5. 浙江蓝美生物技术有限公司, 浙江 绍兴 312000)

摘要:以8倍浓缩蓝莓汁、冻干蓝莓粉为主要原料研制一款软糖,通过正交试验对工艺参数进行优化,并明确了原料中花青素在软糖加工中的主要损失因素。结果表明,软糖最佳配方及制作工艺为:浓缩蓝莓汁与冻干蓝莓粉体积比8:1,卡拉胶与琼脂质量比5:4,白砂糖添加量30%,葡萄糖添加量3%,柠檬酸添加量0.15%,熬糖温度80℃。该条件下制得的产品感官评分为90分,总花青素保留率为82.05%,软糖花青素含量高,口感好,色泽均匀,呈橙红色,甜而不腻,具有明显水果风味。研究还发现蓝莓浓缩汁和蓝莓果粉中的天竺葵素和矮牵牛素对高温加工环境十分敏感。熬糖加工温度是影响蓝莓浓缩汁和蓝莓果粉中花青素损失率最主要的因素。

关键词:蓝莓;软糖;加工;工艺优化;花青素

Study on Technological Optimization and Anthocyanin Loss during Processing of Soft Candy Using Blueberry Raw Materials

LU Qing-chen^{1,2,3}, LIU Bang-di^{1,3,4,*}, LI Lan-xin^{1,3}, KE Ze-hua^{2,3}, TONG Ying^{2,4}, YANG Xue-feng^{3,5}

(1. Academy of Agricultural Planning & Engineering, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China; 2. Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 3. Key Laboratory of Agro-Products Primary Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100121, China; 4. Hangzhou Chuangzaomeiman Technology Co., Ltd., Hangzhou 311200, China; 5. Zhejiang Lanmei Biotechnology Co., Ltd., Shaoxing 312000, China)

Abstract: A soft candy was developed using eight times concentrated blueberry juice with freeze-dried blueberry powder as main raw materials. The technological parameters were optimized by orthogonal tests, and the main factors of anthocyanin loss in raw materials during processing were determined. The optimal formula suggested the volume ratio between concentrated blueberry juice and freeze-dried blueberry powder was 8:1, the mass ratio of carrageenan to agar was 5:4 with additions of 30% granulated sugar, 3% glucose, and 0.15% citric acid. Using the optimal formula and a sugar-boiling temperature of 80 °C, the products achieved sensory scores of 90 points with a total anthocyanins fudge retention rate of 82.05%. The soft candy processed by the optimal technology has high anthocyanin content, good taste with even color showing orange-red, and is sweet but not greasy with obvious fruit fla-

基金项目:农业农村部规划设计研究院自主研发项目(QX202114)

作者简介:卢清琛(1999—),女,汉族,在读硕士研究生,研究方向:果蔬加工与保鲜技术。

*通信作者:刘帮迪,工程师,研究方向:果蔬贮藏保鲜、果蔬基料加工技术、果蔬功能性物质。

vor. It was also found that geranium and petunia in concentrated blueberry juice and blueberry powder were very sensitive to processing environment at high temperature, which indicated the processing temperature was the most important factor affecting the anthocyanin loss rate of both ingredients.

Key words: blueberry; soft candy; process; technology optimization; anthocyanins

中图分类号:TS246.5+6 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.1009-6221.2022.10.007

花青素是总酚类化合物的主要组成部分,属黄酮类化合物^[1],是一种生物分子,由类黄酮核心(2-苯基-1-苯并吡喃)和不同的糖基组成。天然花青素在植物体中主要决定果实的颜色,在蓝莓、草莓、树莓、桑葚等浆果中普遍存在^[2]。目前,存在于植物中的常见天然花青素有:天竺葵色素、矢车菊色素、飞燕草色素、芍药色素、牵牛花色苷和锦葵色素^[3],分别约占自然界中花青素含量的50%、12%、12%、12%、7%和7%^[4]。花青素是公认的对人体有益的植物源生物活性物质,大量研究发现花青素具有预防阿尔茨海默病、抗氧化、保护心脏、抑制炎症反应、预防代谢性疾病、改善视力等效果^[5-6],并且可以用于辅助治疗心血管疾病^[7]和癌症^[8]。目前,国内外市场上的花青素主要来源为从蓝莓、黑加仑、桑葚、葡萄、越橘、紫薯和黑枸杞等各种植物中提取。

色泽是食品的主要品质参数之一,它影响着消费者对食品的接受度^[9]。由于合成着色剂的安全问题、消费者安全意识的增强以及天然着色剂的商业可用性,人们对植物衍生提取物的利用需求增加^[10]。花青素在结构上的多样性为不同的食品应用提供了广泛的颜色特性。在食品工业中,花青素被用作糕点和糖果产品的色素,也用于饮料、果冻和果冻型甜点的着色。McCann等^[11]指出一些偶氮染料可能对儿童健康有害,欧盟委员会强制对这些添加剂进行管理。为了替代红色、橙色和黄色等化学合成色素,可选择亲水花青素作为天然色素用于食品染色^[12]。

针对花青素的保健性能,花青素类功能性食品也应运而生。Acosta等^[13]研究发现,富含花青素的水果饮料能抑制健康人群中高碳水化合物饮食后血糖浓度的上升。但花青素具有不稳定性,Syamaladevi等^[14]指出,花青素对温度敏感,受高温影响易降解,且降解程度与温度成正比。同时金属离子和pH等其他因素对花青素也会产生很大的影响^[15]。李冠臻^[16]指出,紫苏花青素在酸性条件下稳定性好,中性和碱性条件下花青素受到破坏,稳定性差。孙鹏尧等^[17]研究发现,在紫甘薯饮料的pH为2.2、3.0、4.0时,花青素较稳定,随着pH的升高,花青素的稳定性逐渐下降。

目前,我国软糖的研究主要为从天然植物中提取一些营养保健因子,将其进行复合或者与其他物质一起添加到糖果中,从而起到一定的保健功能^[18]。针对花青素具有的优良功能特性,也可将其作为食品营养强化剂应用于软糖生产中。随着科技的发展和与生活水平的提高,天然食品添加剂的研发利用已是主流趋势。在目前的食品研发中,花青素是一种广受欢迎且有消费共识的植物源水溶性天然色素,可以作为食用天然色素取代人工色素应用于软糖生产研究中,满足人们对食品健康安全的要求。花青素所带来的经济效益十分可观。本文以蓝莓浓缩果汁与果粉为主要原料,优化生产工艺,研发出一款口感好、果香浓郁、花青素含量高的功能性软糖。同时针对花青素在加工过程中的不稳定性,对软糖的制备工艺流程进行了优化。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

1.1.1 材料与试剂

8倍浓缩蓝莓汁(简称浓缩果汁),浙江蓝美股份有限公司;冻干蓝莓粉(简称果粉),美国加州浓缩果汁厂;葡萄糖,潍坊英轩实业有限公司;柠檬酸、琼脂粉、卡拉胶,宏大生物科技有限公司;市售白砂糖、甲酸(色谱纯)、甲醇(色谱纯)、盐酸,美国Sigma-Aldrich公司;无水乙醇(分析纯)、正丁醇(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、硝酸铝、亚硝酸钠、芦丁,天津欧博凯化工有限公司;纤维素酶,上海麦克林生化科技有限公司;矢车菊素、飞草燕素等花色苷标准品(纯度>99%),IsoReag公司。

1.1.2 仪器与设备

DZKW-S-4电热恒温水浴锅,北京市永光明医疗仪器有限公司;LDO-9240A电热恒温鼓风干燥箱,上海龙跃仪器设备有限公司;Agilent 1260-6470液相色谱仪,安捷伦科技(中国)有限公司;JJ224BF电子天平,常熟市双杰测试仪器厂;AS 60/220.R2电子天平,RADWAG公司;MIX-200球磨仪,上海净信实业发展有限公司;KQ5200E超声清洗仪,昆山舒美仪器有限公司;BSM-120.4电子分析天平,上海卓精电子

科技有限公司 ;TCL-16B 高速台式离心机 ,赛默飞世尔科技公司 ;UV-6000 紫外分光光度计 ,上海元析仪器有限公司 ;CS-3 电子万用炉 ,兴化市宏业电热电器厂 ;JP03D-800 型料理机 ,九阳股份有限公司 ;不粘锅、软糖模具 ,市售。

1.2 方法

1.2.1 工艺流程

原料称量→复配凝胶剂溶解→熬糖→添加果汁及果粉→调酸→熬胶→入模→干燥→冷却→定型→成品

1.2.2 操作要点

1.2.2.1 原料称量

将柠檬酸(变量)、浓缩果汁(变量)、2%果粉、30%白砂糖、3%葡萄糖、复配凝胶剂(琼脂:卡拉胶=4:5)在电子天平上称量好后备用。

1.2.2.2 复配凝胶剂的制备

注意溶胀时间 琼脂加自身 20 倍水进行溶胀 1 h ,卡拉胶加自身 30 倍水在 80 ℃恒温水浴锅中进行溶胀 1 h ,溶胀同时注意搅拌胶体 ,避免表面形成胶膜。将溶胀好的复配凝胶剂(琼脂:卡拉胶=4:5)放在 80 ℃的恒温水浴锅中进行保温备用。

1.2.2.3 熬糖

熬糖过程中注意温度稳定 ,温度设定为(100±10)℃ ,不停搅拌 ,熬制时间为 20 min。

1.2.2.4 熬胶

在糖浆中加入复配凝胶剂 ,注意搅拌 ,与糖液充分混合 ,熬煮至透明 ,可溶性固形物含量达到 80%时即可停止。

1.2.2.5 其他

冷却、干燥时注意定型好后 ,将其放入电子鼓风干燥箱中烘干以去除部分水分 ,干燥温度约 45 ℃ ,且不得超过 65 ℃。

1.2.3 单因素试验设计

1.2.3.1 浓缩果汁与果粉添加比例的筛选

浓缩果汁原料中花青素含量和花青素类型通常比喷雾干燥果粉高 ,并且浓缩果汁中含有部分有机酸 ,较低的 pH 对花青素具有保护作用 ,在制作软糖时更容易保留花青素 ,但通常浓缩果汁的原料成本较高 ,产业中常将浓缩果汁和果粉混合使用进行加工。固定白砂糖添加量 30% ,葡萄糖添加量 3% ,柠檬酸添加量 0.15% ,熬糖温度 80 ℃ ,考察不同浓缩果汁与果粉体积比(6.5:1、7:1、7.5:1、8:1、8.5:1)对软糖感官品质和花青素保留率的影响。

1.2.3.2 柠檬酸添加量的筛选

花青素在低 pH 下更稳定 ,柠檬酸酸味明显 ,添

加过多会导致软糖风味变差。固定白砂糖添加量 30% ,葡萄糖添加量 3% ,浓缩果汁与果粉体积比 7.5:1 ,熬糖温度 80 ℃ ,考察不同柠檬酸添加量(0.10%、0.15%、0.20%、0.25%、0.30%)对软糖感官品质和花青素保留率的影响。

1.2.3.3 熬糖温度的筛选

由于花青素遇高温易降解 ,所以对熬糖温度进行筛选。固定白砂糖添加量 30% ,葡萄糖添加量 3% ,浓缩果汁与果粉体积比 7.5:1 ,柠檬酸添加量 0.15% ,考察不同熬糖温度(40、60、80、100、120 ℃)对软糖感官品质和花青素保留率的影响。

1.2.4 正交试验设计

为优化软糖的工艺配方 ,以熬糖温度(A)、柠檬酸添加量(B)、浓缩果汁与果粉体积比(C)为主要影响因素 ,以感官评分和花青素保留率为考察指标 ,进行 $L_9(3^4)$ 正交试验 ,筛选出最佳基础配方。正交试验因素与水平设计见表 1。

表 1 软糖配方正交试验因素水平表
Table 1 Factor level of orthogonal test of fudge formula

水平	因素		
	A 熬糖温度/℃	B 柠檬酸添加量/%	C 浓缩果汁与果粉体积比
1	60	0.10	7:1
2	80	0.15	7.5:1
3	100	0.20	8:1

1.2.5 感官品质评价方法

邀请 50 名专业人员组成感官评定小组 ,分别对各组软糖的组织状态、色泽、口感、滋味及气味 4 个指标进行综合性评价。软糖感官评价标准参考周艳等^[19]的方法并略有改动 ,具体见表 2。

表 2 软糖感官品质评价标准
Table 2 Sensory evaluation criteria for soft candy

项目	评价标准	评分/分
组织状态 (25 分)	糖体不完整 ,质地较均匀 ,弹性差	0~9
	糖体完整 ,质地均匀 ,弹性较差	10~19
	糖体完整 ,质地均匀 ,富有弹性	20~25
色泽 (25 分)	色泽不均匀 ,光泽度差	0~9
	色泽不均匀 ,有一定光泽	10~19
	色泽均匀 ,富有光泽	20~25
口感 (25 分)	口感较细腻 ,咀嚼性差 粘牙	0~9
	口感较细腻 ,咀嚼性一般 稍粘牙	10~19
	口感细腻 ,咀嚼性好 不粘牙	20~25
滋味及气味 (25 分)	甜味很腻或很淡 无水果风味 或异味明显	0~9
	甜味较腻或较淡 水果风味较淡	10~19
	甜而不腻 具有明显水果风味	20~25

1.2.6 花青素含量的测定

利用液相色谱串联质谱(LC-MS/MS)进行分析测定。液相色谱条件为色谱柱:ACQUITY BEH C₁₈(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm);流动相:含0.1%甲酸的超纯水、含0.1%甲酸的甲醇;洗脱梯度:0.00 min B相比例为5%, 6.00 min增至50%, 12 min增至95%,保持2 min, 14 min降至5%,平衡2 min;流速:在柱温为40℃和进样量为2 μL的条件下,流速为0.35 mL/min。取出材料样本研磨后涡旋混匀,移取50 μL样本溶解于950 μL提取液(50%的甲醇水溶液,含0.1%盐酸)中,涡旋处理,超声5 min,转速12 000 r/min,离心3 min,用微孔滤膜(孔径0.22 μm)过滤上清液,最后将过滤样品置于进样瓶中,利用LC-MS/MS进行分析。样本中花青素含量按照下列公式进行计算。

$$\text{花青素含量}(\mu\text{g/mL}) = \frac{C \times V_1}{V_2 \times 1\,000\,000}$$

式中: C 为样本中积分峰面积比值代入标准曲线得到的浓度值(ng/mL); V_1 为提取时所用溶液的体积(μL); V_2 为移取的样本体积(mL)。

此外,对最终样品花青素保留率也进行了讨论,公式如下:

$$\text{花青素保留率}(\%) = \frac{\text{原料中花青素总含量} - \text{最终糖果样品中花青素总含量}}{\text{原料中花青素总含量}} \times 100$$

1.2.7 数据处理

每组试验平行测定3次,结果取平均值,使用Excel 2019软件对单因素试验数据及其结果进行分析,结果以 $\bar{x} \pm s$ 表示。

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果

食品感官是食品可接受度、商品销售性评价的关键指标。根据图1~3可知,3个单因素试验结果均出现感官评分的峰值。由图1可见,当浓缩果汁与果粉体积比为7.5:1时,软糖感官评分达到最高值(98分),当浓缩果汁比例过小时,无明显水果风味,当浓缩果汁比例过大时,软糖变黏,评分迅速降低。由图2可见,当柠檬酸添加量在0.15%时,软糖感官评分达到最高值(97分),柠檬酸添加过少时,口味甜腻,但添加过量会导致软糖口味过酸,滋味不佳。由图3可见,感官评分随熬糖温度升高到80℃时达到最大值(96分),温度过低时,甜味较淡,咀嚼性一般,而温度过高时,口味微苦,感官评分急剧下降。

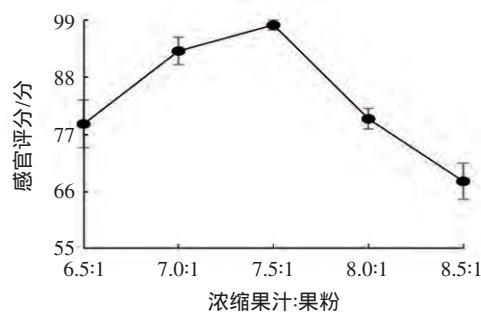


图1 浓缩果汁与果粉体积比对软糖感官评分的影响
Fig.1 Effects of the ratio of concentrated juice to fruit powder on the sensory score of soft candy

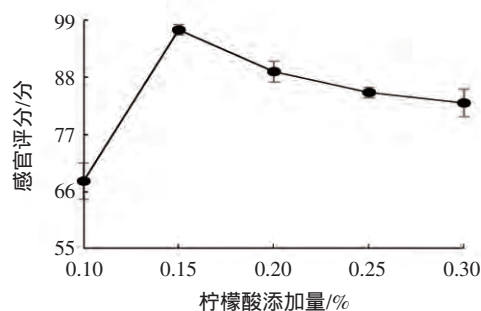


图2 柠檬酸添加量对软糖感官评分的影响
Fig.2 Effects of the amount of citric acid on the sensory score of soft candy

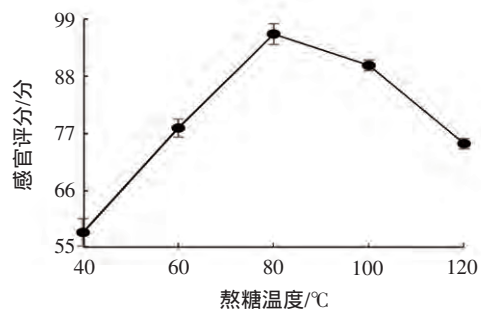


图3 熬糖温度对软糖感官评分的影响
Fig.3 Effects of sugar-boiling temperature on the sensory score of soft candy

根据图4可知,浓缩果汁与果粉的体积比值越大,花青素保留率就越高,当浓缩果汁与果粉体积比为7.5:1时保留率达到82.11%,接近峰值,之后数值虽有上浮,但波动幅度极小。由图5可知,随着柠檬酸添加量的增大,花青素含量也随之增加,通过添加柠檬酸进行调酸有利于花青素的稳定性。当柠檬酸添加量为0.15%时,花青素保留率达到83.72%,接近峰值,之后数值虽有上浮,但波动幅度不大。由图6可知,花青素保留率随着温度升高到80℃时达到最大值(84.23%),之后因高温而导致花青素降解,含量迅速降低,降解过程一般由共价键的断裂与加热引起的氧化造成。

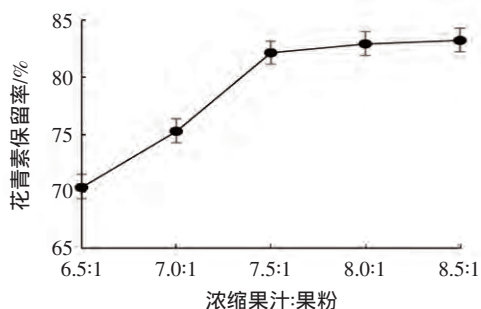


图4 浓缩果汁与果粉体积比对花青素保留率的影响
Fig.4 Effects of the ratio of concentrated juice to fruit powder on anthocyanin retention

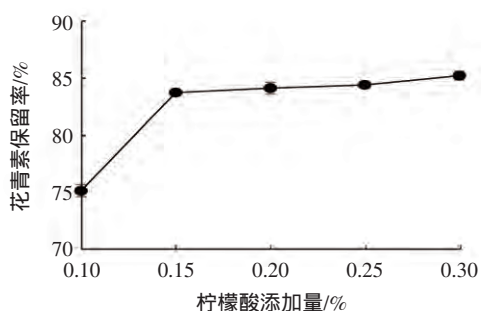


图5 柠檬酸添加量对花青素保留率的影响
Fig.5 Effects of the amount of citric acid on anthocyanin retention

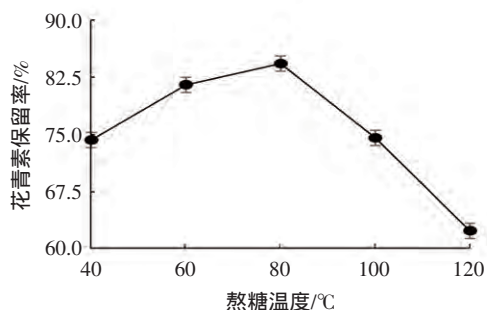


图6 熬糖温度对花青素保留率的影响
Fig.6 Effects of sugar-boiling temperature on anthocyanin retention

通过综合考虑,选择浓缩果汁与果粉体积比 7:1、7.5:1、8:1,柠檬酸添加量 0.10%、0.15%、0.20%,熬糖温度 60、80、100 °C作为正交试验水平。

2.2 正交试验结果

由表 3 可知,影响软糖感官评分的各因素排序为 $A > C > B$,即熬糖温度对软糖品质的影响最大,其次是浓缩果汁与果粉的体积比,最后是柠檬酸添加量,最优工艺配方组合为 $A_2B_2C_3$,即白砂糖添加量 30%,葡萄糖添加量 3%,浓缩果汁与果粉体积比 8:1,柠檬酸添加量 0.15%,熬糖温度为 80 °C。影响软糖花青素保留率的各因素排序为 $A > C > B$,即熬糖温度对花青素保留率的影响最大,其次是浓缩果汁与果粉的体积比,最后是柠檬酸添加量。软糖的最佳工艺配方组

合为 $A_1B_3C_3$,即白砂糖添加量 30%,葡萄糖添加量 3%,浓缩果汁与果粉体积比 8:1,柠檬酸添加量 0.2%,熬糖温度为 60 °C。

通过综合考虑分析,选定软糖的最佳工艺配方为:白砂糖添加量 30%,葡萄糖添加量 3%,浓缩果汁与果粉体积比 8:1,柠檬酸添加量 0.15%,熬糖温度为 80 °C。

表 3 软糖配方的正交试验结果
Table 3 Orthogonal experimental analysis results of fudge formula

序号	因素			感官评分/分	花青素保留率/%
	A	B	C		
1	1	1	1	60	79.09
2	1	2	2	73	80.72
3	1	3	3	80	83.35
4	2	1	2	88	74.56
5	2	2	3	90	82.05
6	2	3	1	89	73.59
7	3	1	3	82	65.83
8	3	2	1	90	56.10
9	3	3	2	63	63.14
k_1	71.00	76.67	79.67		
感官	k_2	89.00	84.33	74.67	
评分	k_3	78.30	77.33	84.00	
	R	18.00	7.66	9.33	
花青	k_1'	81.05	73.16	69.59	
素保	k_2'	76.73	72.96	76.63	
留率	k_3'	61.69	73.36	77.08	
	R'	19.36	0.40	7.49	

2.3 加工工艺对软糖花青素组成及保留率的影响

利用 LC-MS/MS 对软糖原料中花青素组成及成品软糖花青素含量进行分析测定,结果如表 4 所示。对加工糖果的浓缩果汁与果粉的混合原料进行花青素检测分析,发现浓缩蓝莓果汁与果粉的混合原料中总花青素含量达到 984.441 mg/kg,矢车菊素、飞燕草素、芍药花色素、天竺葵素、锦葵色素和矮牵牛素 6 类花青素族群花色苷均被检出,其中锦葵色素类含量为所有花色苷种类中最高的,其含量达到 338.857 mg/kg,天竺葵素类花色苷为所有花色苷含量中最低的,仅有 20.660 mg/kg。原料中花青素占比最多的 10 种花色苷分别是:锦葵色素-3,5-O-二葡萄糖苷(225.990 mg/kg)、芍药花色素-3,5-O-二葡萄糖苷(117.452 mg/kg)、矢车菊素-3-O-葡萄糖苷(48.956 mg/kg)、锦葵色素-3-O-葡萄糖苷(43.642 mg/kg)、飞燕草素-3-O-葡萄糖苷(37.385 mg/kg)、矮牵牛素-3-O-葡萄糖(34.159 mg/kg)、

矮牵牛素-3,5-O-二葡萄糖苷(32.958 mg/kg)、飞燕草素-3,5-O-二葡萄糖苷(31.635 mg/kg)、锦葵色素-3-O-5-O-(6-O-对香豆酰)-二葡萄糖苷(24.924 mg/kg)、矢车菊素-3-O-丙二酰葡萄糖苷(23.635 mg/kg)。

对单因素和正交试验结果综合评价最高的软糖、熬糖加工温度高(对照组 1)、柠檬酸添加量少(对照组 2)及浓缩果汁添加比较低(对照组 3)的软糖进行花青素组成及含量的定性定量分析和对比。

对照组 1 是根据最优试验组的制备工艺对熬糖温度进行调整至 120 ℃,与最优试验组相比,当软糖制备工艺条件温度过高时,加工软糖花青素总含量损失达到 371.116 mg/kg,主要损失的花色苷为天竺葵素和矮牵牛素,损失率分别达到 77.56%和 55.29%,可以看出高温使天竺葵素和矮牵牛素类花青素迅速降解。含量最高的 10 种花色苷的损失率为 19.29%~41.48%;此外,在高温加工过程中 14 个花色苷出现大量损失,达到无法检出的水平。

对照组 2 是根据最优试验组的制备工艺对柠檬酸添加量进行调整至 0.10%,与最优试验组相比,当软糖制备工艺条件柠檬酸添加量较低时,加工软糖花青素总含量损失达到 246.272 mg/kg,主要损失的花色苷为矮牵牛素和锦葵色素,损失率分别达到 44.11%和 29.48%,可以看出矮牵牛素和锦葵色素类花青素

对 pH 值敏感,柠檬酸的添加对矮牵牛素和锦葵色素类花青素具有保护作用。含量最高的 10 种花色苷的损失率为 9.09%~41.69%,芍药花色素-3,5-O-二葡萄糖苷对 pH 变化较为不敏感,此外,在柠檬酸添加量过低时 20 个花色苷出现大量损失,达到无法检出的水平。

对照组 3 是根据最优试验组的制备工艺对果汁果粉比例进行调整至 6.5:1,与最优试验组相比,当软糖制备工艺条件果汁添加比例较低时,加工软糖花青素总含量损失达到 292.069 mg/kg,主要损失的花色苷为天竺葵素和矮牵牛素,损失率分别达到 75.04%和 47.61%,可以看出天竺葵素和矮牵牛素在浓缩果汁中含量较多。含量最高的 10 种花色苷的损失率为 17.88%~30.17%;此外,在加工过程中 26 个花色苷出现大量损失,达到无法检出的水平。

当软糖制备工艺条件为最优工艺时(即最优试验组)加工软糖花青素总含量损失仅为 175.74 mg/kg,显著低于其他 3 个加工组别,主要损失的花色苷为天竺葵素和矮牵牛素,损失率分别达到 48.40%和 20.18%,最佳工艺条件降低了天竺葵素和矮牵牛素的损失量。含量最高的 10 种花色苷的损失率为 14.00%~28.21%,比其他 3 个组别更低,此外,在高温加工过程中 13 个花色苷出现大量损失,达到无法检出的水平。此工艺条件在一定程度上保留了更多种的花色苷。

表 4 不同加工工艺对软糖花色苷的影响

Table 4 Effect of different processing technologies on anthocyanins of soft sugar

单位 mg/kg

物质	原料	最优试验组	对照组 1	对照组 2	对照组 3
矢车菊素-3-O-葡萄糖苷	48.956±0.015	40.212±0.013	39.512±0.011	39.767±0.011	37.148±0.013
矢车菊素-3-O-槐糖苷	0.792±0.011	0.681±0.024	0.426±0.013	0.541±0.010	0.601±0.018
矢车菊素-3-O-木糖苷	0.490±0.009	0.422±0.011	0.223±0.026	0.343±0.010	0.372±0.017
矢车菊素-3-O-半乳糖苷	2.592±0.013	2.229±0.012	1.535±0.014	1.877±0.006	1.967±0.013
矢车菊素-3-O-芸香糖苷	14.240±0.021	12.247±0.016	9.802±0.011	9.968±0.013	10.805±0.011
矢车菊素-3,5-O-二葡萄糖苷	14.580±0.022	11.321±0.015	10.056±0.012	12.116±0.007	11.063±0.010
矢车菊素-3-O-阿拉伯糖苷	0.755±0.011	0.649±0.019	0.583±0.028	0.584±0.016	0.573±0.008
矢车菊素-3-O-桑布双糖苷	2.701±0.026	2.101±0.015	1.887±0.011	1.890±0.010	2.049±0.012
矢车菊素-3-(6-咖啡酰槐糖苷)-5-葡萄糖苷	0.126±0.022	0.098±0.011	0.067±0.012	0.089±0.019	0.096±0.027
矢车菊素-3-O-阿魏酰槐糖苷-5-葡萄糖苷	0.030±0.013	0.007±0.010	0.006±0.011	0.022±0.010	0.022±0.011
矢车菊素-3-芸香糖苷-5-葡萄糖苷	0.170±0.025	0.102±0.028	0.092±0.006	0.119±0.017	0.129±0.013
矢车菊素-3,5,3'-O-三葡萄糖苷	0.106±0.017	0.064±0.017	0.057±0.008	0.091±0.010	0.080±0.016
矢车菊素-3-O-丙二酰葡萄糖苷	23.635±0.021	20.326±0.011	18.259±0.017	16.545±0.011	17.934±0.028
矢车菊素-3-O-5-O-(6-O-对香豆酰)二葡萄糖苷	1.805±0.019	1.553±0.010	1.069±0.011	1.643±0.010	1.370±0.015
矢车菊素-3-O-桑布双糖苷-5-葡萄糖苷	0.015±0.014	—	—	—	—
飞燕草素-3-O-葡萄糖苷	37.385±0.017	30.452±0.012	22.812±0.010	26.169±0.016	28.861±0.011
飞燕草素-3-O-乙酰基葡萄糖苷	21.653±0.011	18.621±0.021	15.621±0.016	15.157±0.018	17.582±0.020

续表4 不同加工工艺对软糖花色苷的影响
Continue table 4 Effect of different processing technologies on anthocyanins of soft sugar

单位 mg/kg

物质	原料	最优试验组	对照组 1	对照组 2	对照组 3
飞燕草素-3-O-芸香糖苷	5.392±0.013	4.637±0.011	3.192±0.027	3.774±0.024	4.378±0.017
飞燕草素-3,5-O-二葡萄糖苷	31.635±0.015	24.523±0.014	20.612±0.013	26.317±0.017	24.397±0.011
飞燕草素-3-O-阿拉伯糖苷	1.316±0.012	1.132±0.012	0.779±0.011	0.921±0.011	1.069±0.012
飞燕草素-3-O-桑布双糖苷	6.299±0.027	5.417±0.011	3.729±0.016	4.894±0.010	5.115±0.015
芍药花色苷-3,5-O-二葡萄糖苷	117.452±0.016	101.009±0.015	80.201±0.025	106.776±0.026	96.452±0.017
芍药花色苷-3-(6-p-对香豆酰)-葡萄糖苷	4.726±0.017	4.064±0.025	2.798±0.011	3.308±0.016	3.838±0.010
芍药花色苷-3-O-槐糖苷	1.540±0.014	1.324±0.013	1.176±0.016	—	—
芍药花色苷-3-O-葡萄糖苷	22.658±0.011	19.485±0.014	17.923±0.011	19.529±0.015	15.140±0.012
芍药花色苷-3-O-丙二酰葡萄糖苷	7.001±0.012	6.021±0.015	4.144±0.014	6.301±0.021	4.678±0.010
芍药花色苷-3-O-5-O-(6-O-对香豆酰)-二葡萄糖苷	5.847±0.016	5.028±0.013	4.721±0.014	5.262±0.010	3.907±0.011
芍药花色苷-3-O-芸香糖苷	0.999±0.021	0.859±0.014	0.678±0.014	0.861±0.015	—
芍药花色苷-3-(咖啡酰葡萄糖基葡萄糖苷)-5-葡萄糖苷	0.502±0.023	0.432±0.016	0.340±0.011	0.432±0.018	—
芍药花色苷-3-O-桑布双糖苷-5-葡萄糖苷	0.421±0.012	0.362±0.015	0.321±0.010	0.379±0.021	—
芍药花色苷-3-O-半乳糖苷	2.364±0.017	2.033±0.015	1.826±0.016	2.037±0.009	1.579±0.011
天竺葵素-3-O-葡萄糖苷	3.629±0.011	1.042±0.010	0.717±0.018	3.266±0.011	0.810±0.010
天竺葵素-3,5-O-二葡萄糖苷	4.074±0.016	1.422±0.011	0.979±0.016	3.666±0.017	1.105±0.028
天竺葵素-3-O-桑布双糖苷	0.102±0.021	—	—	—	—
天竺葵素-3-O-槐糖苷	0.096±0.012	—	—	—	—
天竺葵素-3-(6-咖啡酰槐糖苷)-5-葡萄糖苷	0.033±0.016	—	—	—	—
天竺葵素-3-O-丙二酰葡萄糖苷	11.163±0.018	7.652±0.022	2.512±0.018	7.814±0.021	3.241±0.019
天竺葵素-3-O-阿拉伯糖苷	0.320±0.011	—	—	—	—
天竺葵素-3,5,3'-O-三葡萄糖苷	0.023±0.010	—	—	—	—
天竺葵素-3-O-对香豆酰葡萄糖苷	0.285±0.012	—	—	—	—
天竺葵素-3-O-半乳糖苷	0.293±0.013	—	—	—	—
天竺葵素-3-O-阿魏酰葡萄糖基葡萄糖苷-5-葡萄糖苷	0.009±0.016	—	—	—	—
天竺葵素-3-O-芸香糖苷	0.633±0.026	0.544±0.013	0.429±0.026	—	—
锦葵色素-3-O-丙二酰葡萄糖苷	0.471±0.013	0.405±0.010	0.364±0.011	—	—
锦葵色素-3-O-阿拉伯糖苷	3.554±0.011	3.056±0.011	2.409±0.020	2.487±0.016	2.988±0.013
锦葵色素-3-O-(6''-乙酰基葡萄糖苷)-5-葡萄糖苷	8.835±0.010	7.598±0.023	5.271±0.026	6.185±0.012	6.698±0.016
锦葵色素-3-O-半乳糖苷	8.501±0.012	7.311±0.021	5.763±0.017	5.951±0.015	7.026±0.014
锦葵色素-3-O-槐糖苷	0.853±0.015	0.734±0.016	0.579±0.015	—	—
锦葵色素-3-O-对香豆酰葡萄糖苷	21.892±0.013	18.827±0.014	11.076±0.018	15.324±0.016	15.287±0.013
锦葵色素-3-O-5-O-(6-O-对香豆酰)-二葡萄糖苷	24.924±0.018	21.434±0.017	8.966±0.013	17.446±0.018	17.405±0.019
锦葵色素-3-O-芸香糖苷	0.046±0.024	—	—	—	—
锦葵色素-3-O-葡萄糖苷	43.642±0.020	37.532±0.011	30.518±0.015	30.550±0.021	28.170±0.022
锦葵色素-3,5-O-二葡萄糖苷	225.990±0.015	178.660±0.017	132.241±0.016	160.930±0.016	177.225±0.010
锦葵色素-3-O-桑布双糖苷	0.149±0.018	0.128±0.010	0.121±0.012	0.104±0.010	0.096±0.014
矮牵牛素-3-O-葡萄糖	34.159±0.016	24.521±0.015	10.231±0.025	15.785±0.011	24.666±0.016
矮牵牛素-3-O-阿拉伯糖苷	5.743±0.016	4.939±0.023	2.842±0.019	3.520±0.016	5.295±0.018
矮牵牛素-3-O-芸香糖苷	0.929±0.023	—	—	—	—

续表4 不同加工工艺对软糖花色苷的影响
Continue table 4 Effect of different processing technologies on anthocyanins of soft sugar

单位 mg/kg

物质	原料	最优试验组	对照组 1	对照组 2	对照组 3
矮牵牛素-3-O-丙二酰葡萄糖苷	0.038±0.012	—	—	—	—
矮牵牛素-3,5-O-二葡萄糖苷	32.958±0.021	28.344±0.013	21.832±0.016	19.218±0.019	8.112±0.015
矮牵牛素-3-O-对香豆酰葡萄糖苷	4.316±0.013	3.712±0.015	2.555±0.020	3.021±0.017	1.880±0.016
矮牵牛素-3-O-5-O-(6-O-对香豆酰)二葡萄糖苷	6.046±0.012	5.199±0.014	4.712±0.012	4.232±0.013	3.056±0.012
矮牵牛素-3-O-半乳糖苷	9.583±0.015	8.241±0.016	—	6.708±0.012	6.185±0.015
矮牵牛素-3-O-桑布双糖苷	0.131±0.012	—	—	—	—
原花青素 B1	1.823±0.024	1.321±0.023	1.041±0.016	1.276±0.013	—
原花青素 B2	1.847±0.016	1.021±0.012	0.805±0.017	1.293±0.021	0.641±0.016
原花青素 A1	1.267±0.015	1.089±0.016	0.859±0.020	0.887±0.012	—
原花青素 A2	1.532±0.013	0.876±0.020	0.691±0.024	1.073±0.023	—
原花青素 B3	2.708±0.014	2.131±0.016	1.624±0.012	1.896±0.021	1.338±0.016
二氢杨梅黄酮	1.198±0.016	1.030±0.015	0.812±0.019	0.839±0.013	0.647±0.023
异槲皮苷	56.101±0.012	48.247±0.018	36.252±0.016	41.633±0.010	35.232±0.021
山柰酚-3-O-芸香糖苷	32.038±0.012	27.552±0.013	22.228±0.014	27.774±0.019	20.120±0.013
柚皮素	0.168±0.016	0.144±0.016	0.099±0.014	—	0.105±0.016
芦丁	53.880±0.015	46.337±0.012	40.213±0.016	47.479±0.017	33.837±0.013
柚皮素-7-O-葡萄糖苷	0.140±0.018	0.120±0.016	0.107±0.023	0.098±0.021	—
香橙素(二氢山柰酚)	0.022±0.012	0.019±0.018	0.017±0.012	—	—
阿福豆苷	0.114±0.016	0.098±0.014	0.012±0.013	—	—
花青素总含量	984.441	808.701	613.325	738.169	692.372

注:—表示未检出。

3 讨论

单因素和正交试验是传统的食品加工工艺的优化方法,感官品质是对糖果等加工食品评价的重要因素,许多食品加工工艺的优化研究常采用感官品质作为指标。糖果的加工工艺研究主要采用感官评分为评价标准进行优化。如陈倩倩等^[20]通过正交试验优化了枇杷花叶提取物压片糖果的生产工艺。甘玲等^[21]以感官评分为指标,通过单因素试验和正交试验优选出百香果软糖的最佳配方与制备工艺。但是蓝莓浓缩汁和蓝莓果粉是富含花青素的加工原料,花青素作为一种具有高营养价值和功能价值的天然生物活性物质而备受人们关注^[22],在食品加工过程中如何更有效地保留花青素等生物活性物质已经成为重点研究方向之一^[23]。因此,本研究以糖果中花青素保留率为考察指标进行了单因素试验和正交试验,对蓝莓原料加工软糖的工艺配方进行了优化。通过对软糖感官品质和花青素保留率两个指标进行综合评价,得出本产品的最佳工艺配方为:浓缩果汁与果粉体积比8:1,卡拉胶与琼脂质量比5:4,白砂糖添加量30%,葡萄

糖添加量3%,柠檬酸添加量0.15%,熬糖温度80℃。

花青素的化学性质不稳定,容易受到氧、温度、光、酶、pH和食物基质组成的影响。目前,通过添加各种添加剂或改变加工工艺可以提升花青素的稳定性^[24]。研究表明,有机酸^[25]、酚类化合物、糖类等物质对花青素有良好的稳定效果。在进行火龙果果皮加工时可以添加柠檬酸保护果皮中红色素的稳定性^[26]。代文清^[27]的研究指出,柠檬酸在果汁加工过程中有良好的护色效果。本研究利用柠檬酸调节糖果加工过程中的pH值,使花青素处于较低pH的溶液条件下,最大程度地保留了糖果花青素,但本研究结果也推测pH值可能不是影响花青素在糖果加工过程中损失率的最大因素。Enaru等^[28]的研究指出,温度可能是影响花青素在食品加工过程中稳定性的最大因素。一般情况下,花青素在低温或干燥状态时较稳定,加热会导致变色反应,随着温度的升高或时间的延长,花色苷结构向查尔酮结构方向转化,花青素快速降解和变色。目前提出了两种不同的花青素热降解途径:①花青素首先通过水解反应脱糖化成花青素苷元,然后得到的花青素苷元依次转化为甲醇、查尔酮、 α -二酮,甚

至是苯甲酸衍生物和醛衍生物,②花青素首先开环得到查尔酮,得到的查尔酮进一步转化为香豆素糖苷衍生物,同时失去B环^[29]。本研究结果发现,蓝莓浓缩汁和蓝莓果粉中的天竺葵素和矮牵牛素对高温加工环境十分敏感,在软糖加工过程中大量损失。此外,加工溶液共存物质也是影响花青素降解的重要因素之一^[30]。吴振等^[31]研究指出,蓝莓果汁在杀菌处理时其花青素含量极易受温度的影响,但通过调节浓缩度可保护蓝莓果汁中花青素、多酚、黄酮等活性成分,减少损失。Gomes等^[32]研究表明,温度是对草莓花色苷提取物稳定性影响最显著的变量,但将草莓花青素和菊粉进行压缩时,可以显著提升花色苷稳定性。本研究中,当软糖制备工艺条件中果汁添加比例较低时,加工软糖花青素总含量损失达到292.069 mg/kg,损失率仅次于加工工艺温度过高组,主要损失的花色苷为天竺葵素和矮牵牛素,在加工过程中有26个花色苷出现大量损失,达到无法检出的水平,这个加工条件比柠檬酸添加对花青素影响更大,但不如温度因素的影响。

此外,本研究还存在一些可延伸的部分,例如研究光对花青素稳定性的影响,以及在此条件下对软糖感官品质的影响。后续将进行深入探究,以期对具有保健功效的软糖制备工艺提供新方法和新思路。

4 结论

本研究以蓝莓浓缩果汁与果粉为主要原料,优化生产工艺配方,研发出一款花青素含量高且稳定,口感好,色泽均匀,呈橙红色,甜而不腻,具有明显水果风味的富含花青素的果汁软糖,其最佳工艺配方为:白砂糖添加量30%,葡萄糖添加量3%,浓缩果汁与果粉体积比8:1,柠檬酸添加量0.15%,熬糖温度80℃。该工艺条件下制作的软糖花青素保留率为82.05%。温度是影响蓝莓浓缩汁和蓝莓果粉在软糖加工过程中花青素保留率的最重要因素,其次是浓缩果与果粉体积比,影响最小的是柠檬酸添加量。

参考文献:

[1] KOH J, XU Z M, WICKER L. Blueberry pectin and increased anthocyanins stability under *in vitro* digestion[J/OL]. Food Chemistry, 2020, 302[2022-04-02]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814619314566?via%3Dihub>. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125343.

[2] KHALIFA I, ZHU W, LI K K, et al. Polyphenols of mulberry fruits as multifaceted compounds: Compositions, metabolism, health benefits, and stability—A structural review[J]. Journal

of Functional Foods, 2018, 40: 28–43. DOI: 10.1016/j.jff.2017.10.041.

[3] SMERIGLIO A, BARRECA D, BELLOCCO E, et al. Chemistry, pharmacology and health benefits of anthocyanins[J]. Phytotherapy Research: PTR, 2016, 30(8): 1265–1286. DOI: 10.1002/ptr.5642.

[4] 矫馨瑶,田金龙,司旭,等. 蓝莓花青素的研究进展[J]. 中国果菜,2020,40(5):26–31. DOI: 10.19590/j.cnki.1008-1038.2020.05.005.

[5] GOED V, JIA Z Q, CHEN W, et al. Anthocyanins as promising molecules and dietary bioactive components against diabetes—A review of recent advances[J]. Trends in Food Science & Technology, 2017, 68: 1–13. DOI: 10.1016/j.tifs.2017.07.015.

[6] LI D, WANG P, LUO Y, et al. Health benefits of anthocyanins and molecular mechanisms: update from recent decade [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2015, 57(8): 1729–1741. DOI: 10.1080/10408398.2015.1030064.

[7] HATIER J B, CLEARWATER M J, GOULD K S, et al. The functional significance of black-pigmented leaves: photosynthesis, photoprotection and productivity in ophiopogon planiscapus ‘Nigrescens’ [J/OL]. PLoS ONE, 2013, 8(6)[2022-04-02]. <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0067850>. DOI: 10.1371/journal.pone.0067850.

[8] SMERIGLIO A, BARRECA D, BELLOCCO E, et al. Chemistry, pharmacology and health benefits of anthocyanins[J]. Phytotherapy Research, 2016, 30(8): 1265–1286. DOI: 10.1002/ptr.5642.

[9] KIA E M, GHADERZADEH S, LANGROODI A M, et al. Red beet extract usage in gelatin/gellan based gummy candy formulation introducing *Salix aegyptiaca* distillate as a flavouring agent[J]. Journal of Food Science and Technology, 2020, 57(9): 3355–3362. DOI: 10.1007/s13197-020-04368-8.

[10] FAROOQ S, SHAH M A, SIDDIQUI M W, et al. Recent trends in extraction techniques of anthocyanins from plant materials [J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2020, 14(6): 1–12. DOI: 10.1007/s11694-020-00598-8.

[11] MCCANN D, BARRETT A, COOPER A, et al. Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial[J]. LANCET, 2007, 370: 1560–1567. DOI: 10.1016/S0140-6736(07)61306-3.

[12] BUCHWEITZ M, J. BRAUCH R C, KAMMERER D R. Application of ferric anthocyanin chelates as natural blue food colorants in polysaccharide and gelatin based gels[J]. Food Research International, 2013, 51(1):274–282. DOI: 10.1016/j.foodres.2012.11.030.

[13] ACOSTA M, SMITHMITH L, MILLER R J, et al. Drinks containing anthocyanin-rich blackcurrant extract decrease post-

- prandial blood glucose, insulin and incretin concentrations[J]. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 2016, 38:154–161. DOI: 10.1016/j.jnutbio.2016.09.002.
- [14] SYAMALADEVI R M, ANDERREWS P K, DAVIES N M, et al. Storage effects on anthocyanins, phenolics and antioxidant activity of thermally processed conventional and organic blueberries[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2012, 92(4): 916–924. DOI: 10.1002/jsfa.4670.
- [15] 周理红. 蓝莓花青素的抗氧化活性对比及其稳定性分析[J]. *现代食品科技*, 2020, 36(3): 65–71. DOI: 10.13982/j.mfst.1673–9078.2020.3.009.
- [16] 李冠臻. pH和温度对紫苏花青素稳定性的影响[J]. *辽宁农业科学*, 2018(1):84–85. DOI: 10.3969/j.issn.1002–1728.2018.01.022.
- [17] 孙鹏尧,周芳宁,李喜层,等. 紫甘薯饮料中花青素的稳定性研究[J]. *食品工程*, 2014(3):28–32. DOI: 10.3969/j.issn.1673–6044.2014.03.010.
- [18] 胡虹敏. 黑蒜凝胶糖的开发研究[D]. 天津:天津科技大学, 2015.
- [19] 周艳,赵存朝,史崇颖,等. 核桃软糖的研制[J]. *食品与发酵科技*, 2019, 55(5):60–67.
- [20] 陈倩倩,陆胜民,李建军,等. 枇杷花叶主要功能成分分步提取及其压片糖果工艺配方优化研究[J]. *食品科技*, 2022, 47(1):233–239. DOI: 10.13684/j.cnki.spkj.2022.01.016.
- [21] 甘玲,谢林娟,卢婷凤,等. 百香果软糖制备工艺优化[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(12):139–143, 149. DOI: 10.13386/j.issn.1002–0306.2020.12.022.
- [22] LIU B, FAN X, SHU C, et al. Comparison of non-contact blanching and traditional blanching pretreatment in improving the product quality, bioactive compounds, and antioxidant capacity of vacuum-dehydrated apricot[J/OL]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2019, 43(3)[2022–04–05]. <https://ifst.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jfpp.13890>. DOI: 10.1111/jfpp.13890.
- [23] 张雅丽,刘帮迪,周新群,等. 果蔬制品冻藏技术研究进展[J]. *保鲜与加工*, 2021, 21(10):113–118. DOI:10.3969/j.issn.1009–6221.2021.10.018.
- [24] CHUNG C, ROJANASASITHARA T, MUTILANGI W, et al. Enhanced stability of anthocyanin-based color in model beverage systems through whey protein isolate complexation[J]. *Food Research International*, 2015, 76(3): 761–768. DOI: 10.1016/j.foodres.2015.07.003.
- [25] ZHANG B, LIU R, HE F, 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.
- [26] 徐馨,李霞,丁金龙. 食品添加剂对火龙果皮红色素稳定性的影响[J]. *中国食品添加剂*, 2018(4):141–147. DOI: 10.3969/j.issn.1006–2513.2018.04.023.
- [27] 代文清. 苹果梨黑果腺肋花楸汁贮藏品质变化及体外模拟胃肠消化[D]. 辽宁:渤海大学, 2021. DOI: 10.27190/d.cnki.gjzsc.2021.000363..
- [28] ENARU B, DREȚCANU G, POP T D, et al. Anthocyanins: Factors affecting their stability and degradation[J/OL]. *Antioxidants*, 2021, 10(12)[2022–04–05]. <https://www.mdpi.com/2076–3921/10/12/1967>. DOI: 10.3390/antiox10121967.
- [29] HUANG Y X, ZHOU S Y, ZHAO G H, et al. Destabilisation and stabilisation of anthocyanins in purple-fleshed sweet potatoes: A review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 116:1141–1154. DOI: 10.1016/J.TIFS.2021.09.013.
- [30] CHEN C C, LIN C, CHEN M H, et al. Stability and quality of anthocyanin in purple sweet potato extracts[J/OL]. *Foods*, 2019, 8(9)[2022–04–05]. <https://www.mdpi.com/2304–8158/8/9/393>. DOI: 10.3390/foods8090393.
- [31] 吴振,李红,王勇德,等. 不同热处理温度对蓝莓果汁在冷藏过程中多酚和黄酮含量的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(17):209–215. DOI: 10.13995/j.cnki.11–1802/ts.020573.
- [32] GOMES J, SERRANO C, OLIVEIRA C, et al. Thermal and light stability of anthocyanins from strawberry by-products non-encapsulated and encapsulated with inulin[J]. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, 2021, 20(1): 79–92. DOI: 10.17306/J.AFS.0878.

收稿日期:2022–05–11