

庞文倩, 刘春菊, 李大婧, 等. 热压加工过程中紫玉米花色苷的热降解动力学及色泽变化[J]. 江苏农业学报, 2023, 39(7): 1583-1592.

doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2023.07.015

热压加工过程中紫玉米花色苷的热降解动力学及色泽变化

庞文倩^{1,2}, 刘春菊^{1,2}, 李大婧², 李越^{1,2}, 赵邯^{1,2}, 牛丽影², 吴海虹², 白冰¹, 陈艳萍³, 袁建华³, 朱野⁴

(1. 沈阳农业大学食品学院, 辽宁 沈阳 110161; 2. 江苏省农业科学院农产品加工研究所, 江苏 南京 210014; 3. 江苏省农业科学院粮食作物研究所, 江苏 南京 210014; 4. 睢宁秋歌农业发展有限公司, 江苏 南京 210014)

摘要: 为了解热压加工过程中紫玉米花色苷含量及色泽的稳定性, 主要分析在不同温度下随着加热时间的延长, 紫玉米花色苷含量及色泽指标[亮度(L^*)、红绿度(a^*)、黄蓝度(b^*)、总色差(ΔE)]的变化, 并建立动力学模型研究其热降解动力学, 分析花色苷含量与色泽指标的相关性。结果表明, 热压加工过程中紫玉米的花色苷含量、 a^* 呈下降趋势, L^* 、 b^* 、 ΔE 呈上升趋势; 紫玉米花色苷的热降解符合一级反应动力学模型, 色泽的变化符合零级反应动力学模型, 随着加热温度的升高(70~120 ℃), 紫玉米花色苷含量及色泽指标的反应速率常数(k)增大, 半衰期($t_{1/2}$)减小, 加热 30 min, 花色苷含量、 L^* 、 a^* 、 b^* 、 ΔE 的表现活化能(E_a)分别为 23.61 kJ/mol、26.10 kJ/mol、19.44 kJ/mol、17.20 kJ/mol、12.54 kJ/mol。通过建立紫玉米花色苷含量及色泽指标的动力学模型, 对花色苷含量及色泽指标的实测值、预测值进行验证, 结果显示, 其决定系数(R^2)>0.900 0, 表明紫玉米花色苷含量及色泽指标动力学模型有效。紫玉米花色苷含量与 L^* 、 b^* 、 ΔE 呈显著负相关($r=-0.90$ 、 -0.92 、 -0.90), 与 a^* 呈显著正相关($r=0.84$)。可根据本研究结果对紫玉米在热压加工过程中花色苷含量及色泽指标的变化进行预测, 再根据预测结果调整加工方案。

关键词: 紫玉米; 花色苷; 色泽; 温度; 模型; 动力学

中图分类号: S513.01 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2023)07-1583-10

Thermal degradation kinetics of anthocyanins and color change in purple corn during hot pressing process

PANG Wen-qian^{1,2}, LIU Chun-ju^{1,2}, LI Da-jing², LI Yue^{1,2}, ZHAO Han^{1,2}, NIU Li-ying², WU Hai-hong², BAI Bing¹, CHEN Yan-ping³, YUAN Jian-hua³, ZHU Ye⁴

(1. College of Food Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China; 2. Institute of Agro-product Processing, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China; 3. Institute of Food Crops, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China; 4. Suining Autumn Agricultural Development Co., Ltd., Nanjing 210014, China)

Abstract: To explore the stability of anthocyanins and color in purple corn during hot pressing process, this study

收稿日期: 2022-09-11

基金项目: 江苏省农业科技自主创新基金项目[CX(20)1002]; 江苏省苏北科技专项项目(XZ-SZ202128)

作者简介: 庞文倩(1996-), 女, 河南信阳人, 硕士, 主要从事食品加工与安全方面的研究。(E-mail) 1482045863@qq.com

通讯作者: 刘春菊, (Tel) 025-84391922, (E-mail) cjlou0306@163.com

analyzed the changes of anthocyanins and color indices (L^* , a^* , b^* , ΔE) of purple corn with the extension of time at different temperatures, established their kinetic models to conduct specific studies on the thermal degradation kinetics, and analyzed the correlation between anthocyanin content and color indices. The results showed that

the content of anthocyanins and the a^* value decreased, the L^* value, the b^* value and the ΔE value increased during the heating process. The thermal degradation kinetics of anthocyanins conformed to the first order reaction kinetics, and the change of color conformed to the zero-order reaction kinetics. With the increase of temperature (70–120 °C), the reaction rate constant (k) of anthocyanins and color increased, the half-life ($t_{1/2}$) decreased. After heating for 30 min, the apparent activation energy (E_a) of anthocyanin content, L^* , a^* , b^* , ΔE were 23.61 kJ/mol, 26.10 kJ/mol, 19.44 kJ/mol, 17.20 kJ/mol, 12.54 kJ/mol. The kinetic models of anthocyanin content and color indices of purple corn were established, and the predicted value and measured value were verified. It was found that the determination coefficients were greater than 0.900 0, which showed the effectiveness of the models. The anthocyanin content of purple corn was negatively correlated with the L^* value, the b^* value and the ΔE value ($r=-0.90, -0.92, -0.90$), was positively correlated with the a^* value ($r=0.84$). According to the results of this study, the changes of anthocyanin content and color indices in purple corn during the heating process could be predicted, and then the processing scheme could be adjusted according to the predicted results.

Key words: purple corn; anthocyanins; color; temperature; model; kinetics

紫玉米 (*Zea mays* L.) 中含有复杂多样的花青素,是天然存在的水溶性生物活性黄酮类化合物,自然状态下花青素与糖苷通过糖苷键连接形成花色苷。在食品工业中,花色苷被广泛用于改善食品颜色^[1],赋予许多水果、蔬菜、花卉和加工产品颜色特征,使其呈现红色、紫色和蓝色等多样的色彩^[2]。除了作为着色剂外,花色苷还具有许多潜在的功效,它们是有有效的抗氧化剂,能够清除体内的自由基、预防心血管堵塞、炎症、某些癌症、糖尿病和肥胖等^[3]。

紫玉米采后不能继续从植株上摄取营养物质,组织中的营养物质随呼吸作用被消耗,导致玉米品质逐渐下降^[4]。热压加工处理能有效抑制营养物质的呼吸作用,保证其优良的品质。在自然状态下,植物细胞中的花色苷受到温度、光照等的影响几乎可以忽略不计^[5],但是在热压加工过程中,紫玉米花色苷对热敏感,易发生降解,色泽也随之发生变化。张军娜等^[6]研究发现,40~80 °C 的温度对紫玉米花色苷的稳定性有显著影响,花色苷的热降解符合一级反应动力学模型,其决定系数(R^2)=0.994 8。Ha 等^[7]研究对黑樱桃、番茄进行75~95 °C加热处理30~150 s 时其花色苷品质的变化,发现随着温度的升高,黑樱桃、番茄花色苷的含量均有不同程度的减少,花色苷的热降解符合一级反应动力学模型。Kim 等^[8]研究发现,在高温高压条件下,将紫薯于 121 °C 加热 10 min,其花色苷含量减少为原来的 1/2,可能由于高温条件促使紫薯花色苷热降解速率提高,花色苷的热降解符合一级反应动力学模型。因此,研究热压

加工过程中紫玉米花色苷的热降解动力学及色泽变化,对于进一步开展花色苷及色泽的稳态化处理具有重要的意义。

本研究拟以紫玉米作为研究对象,在常压加工条件(0 MPa、70~90 °C)、高压加工条件(0.1 MPa、100~120 °C)下测定紫玉米花色苷含量及色泽指标的变化,通过建立热降解动力学模型,确定反应级数,计算动力学参数,并模拟、预测紫玉米花色苷含量及色泽指标在不同温度下的变化,同时验证各指标预测模型的有效性,确定紫玉米花色苷含量与色泽指标的相关性,以期为紫玉米在食品工业中的应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

供试材料紫玉米品种为苏科糯 1505,由江苏省农业科学院提供,采摘时为八分熟,去除苞叶和穗丝后,清洗干净,选取色泽、形状相似且无机械损伤、无病虫害、品质良好样品的作为试验材料。

本试验所用试剂为无水乙醇、盐酸、氯化钾、无水乙酸钠等,均为国产分析纯产品。

1.2 仪器与设备

手提式高压蒸汽杀菌器,购自上海申安医疗器械厂;DK-8D 型电热恒温水槽,购自上海一恒科技有限公司;CM-700d1 型分光测色仪,购自上海精密科学仪器有限公司;ELX-808IU 酶标仪,购自美国伯腾仪器有限公司;A-11-B-S025 型研磨机,购自德国 IKA 集团/艾卡(广州)仪器设备有限公司;TG16-WS 型台式高速离心机,购自长沙湘仪离心机仪器

有限公司;FE20 pH 计,购自上海梅特勒-托利多仪器有限公司;JY 92-II 超声波粉碎机,购自宁波新芝生物科技股份有限公司;JA-3003 型千分之一天平,购自上海舜宇恒平科学仪器有限公司;DC/BD-379H 海尔电冰柜,购自海尔集团海尔电冰箱有限公司。

1.3 试验设计

分别在常压加工(0 MPa、70~90 ℃)、高压加工(0.1 MPa、100~120 ℃)条件下将紫玉米加热 10 min、15 min、20 min、25 min、30 min,对紫玉米进行随机取粒,用分光测色仪测定色泽[亮度(L^*)、红绿度(a^*)、黄蓝度(b^*)、总色差(ΔE)],将取下的紫玉米粒用研磨机碾磨成均匀的粉末状,用 pH 示差法^[9]测定紫玉米花色苷的吸光度,计算花色苷含量。

1.4 试验方法

1.4.1 花色苷含量的测定方法 本试验用 pH 示差法^[9]对紫玉米的花色苷含量进行测定,取 1 g 紫玉米粒粉末,以 20 ml 99% 无水乙醇-0.2 mol/L 盐酸混合液(体积比为 3:2)为提取剂,用 400 W 超声提取 30 min,在 50 ℃ 恒温水槽中水浴浸提 60 min,再于 4 ℃ 将提取液离心 10 min (8 000 r/min),分别用 pH 值=1.0 的氯化钾缓冲液、pH 值=4.5 的无水乙酸钠缓冲液将上清液稀释 10 倍,在常温下避光平衡 15 min,再于波长 525 nm、700 nm 处测定花色苷吸光度(D),相关公式如下:

$$C = \frac{D \times MW \times DF \times 1\ 000}{\varepsilon \times L} \quad (1)$$

$$OD = (OD_{525} - OD_{700})_{pH=1.0} - (OD_{525} - OD_{700})_{pH=4.5} \quad (2)$$

$$P = (1 - OD/OD_0) \times 100\% \quad (3)$$

式中: C 为热压加工过程中的花色苷含量,mg/L; OD 为热压加工后的花色苷吸光度; OD_0 为热压加工前的花色苷吸光度; OD_{525} 为波长 525 nm 处的花色苷吸光度; OD_{700} 为波长 700 nm 处的花色苷吸光度; MW 为矢车菊素-3-*O*-葡萄糖苷的相对分子质量,449.2; DF 为稀释因子; ε 为消光系数,26 900 L/(mol·cm); L 为光程,1.0 cm; P 为热降解率。

1.4.2 色泽指标的测定方法 用 CM-700d1 型分光测色仪对紫玉米的色泽指标(L^* 、 a^* 、 b^* 、 ΔE)进行测定^[10],以热压加工前的紫玉米作为色差测定的空

白样,基于 L^* 、 a^* 、 b^* 计算紫玉米的总色差, ΔE 代表紫玉米整体色泽的变化, ΔE 越小,说明热压加工过程对紫玉米色泽的影响越小,相关公式:

$$\Delta E = [(L^* - L_0)^2 + (a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2]^{1/2} \quad (4)$$

式中: L_0 、 a_0 、 b_0 分别为热压加工前紫玉米的亮度、红绿度、黄蓝度; L^* 、 a^* 、 b^* 分别为热压加工后紫玉米的亮度、红绿度、黄蓝度。

1.5 指标动力学模型的建立

1.5.1 零级和一级反应动力学模型 在热压加工过程中,温度会对食品中大部分组织成分产生不利影响,在温度的影响下,紫玉米中的花色苷易发生降解,色泽易发生变化,这些降解反应基本符合零级或一级反应动力学模型,即 $n=0$ 或 1^[11]。

零级反应动力学模型:

$$f(t) = f(t_0) - kt \quad (5)$$

一级反应动力学模型:

$$f(t) = f(t_0) \exp(-kt) \quad (6)$$

对公式(6)取对数得到:

$$\ln f(t) = \ln f(t_0) - kt \quad (7)$$

式中: t 为加工时间,min; $f(t_0)$ 为热压加工前的指标; $f(t)$ 为热压加工 t 时的指标; k 为不同加工条件下的反应速率常数,min⁻¹。

1.5.2 反应半衰期 反应半衰期($t_{1/2}$)是指当紫玉米中的花色苷含量及色泽指标初始值在热压加工过程中因受到温度的影响而逐渐减少到原来的 1/2 时所需的反应时间^[12]。

由公式(5)得到零级反应的半衰期公式:

$$t_{1/2} = f(t_0) / 2k \quad (8)$$

由公式(6)得到一级反应的半衰期公式:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad (9)$$

1.5.3 Arrhenius 方程 利用在 70 ℃、80 ℃、90 ℃、100 ℃、110 ℃、120 ℃ 温度下测得的紫玉米花色苷含量及色泽数据作图,利用动力学模型得到该反应的 Arrhenius 方程^[13]:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (10)$$

式中: k_0 为指前因子; R 为气体常数,取 8.314 × 10⁻³ kJ/(mol·k); E_a 为表观活化能,kJ/mol; T 为绝对温度; k_0 、 E_a 均是反应体系物质本身性质有关的频率常数。

对公式(10)取对数,得到:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

根据上述公式求出热压加工过程中紫玉米花色苷含量及色泽指标对应的反应速率常数(k),取相应的对数 $\ln k$,用 $\ln k$ 与各温度的倒数($1/T$)作图,绘制线性方程,所得方程的斜率、截距分别表示表观活化能(E_a)、指前因子(k_0)^[14],其中 E_a 指在热压加工过程中紫玉米花色苷及色泽在反应过程中所需的表观活化能^[15]。

1.5.4 动力学模型的构建 建立热压加工过程中的花色苷含量及色泽参数的变化模型,可以预测紫玉米在某一加热时间下的花色苷含量及色泽指标。

由公式(5)、公式(10)得到零级反应动力学模型公式:

$$t = \frac{f(t_0) - f(t)}{k_0 \exp(-E_a/RT)} \quad (12)$$

由公式(7)、公式(10)得到一级反应动力学模型公式:

$$t = \frac{\ln f(t_0) - \ln f(t)}{k_0 \exp(-E_a/RT)} \quad (13)$$

1.6 数据处理与统计分析

用 Excel 2016、SPSS 26.0、OriginPro 8.6 软件对数据进行处理分析。

2 结果与分析

2.1 紫玉米花色苷降解动力学模型的构建

2.1.1 热压加工过程中紫玉米花色苷含量的变化

在热压加工过程中,温度能显著影响紫玉米花色苷含量,花色苷是紫玉米的主要呈色物质,其含量会直接影响紫玉米的表观色泽^[16]。如图 1 所示,在常压加工条件(0 MPa、70~90 °C)下加热 30 min 后,花色苷含量由初始的 23.38 mg/L 分别下降到 9.91 mg/L、8.35 mg/L、5.68 mg/L,热降解率分别为 57.61%、64.29%、75.71%;在高压加工条件(0.1 MPa、100~120 °C)下加热 30 min 后,花色苷含量分别下降到 4.56 mg/L、3.01 mg/L、2.12 mg/L,热降解率分别为 80.50%、87.13%、90.93%。这与他人研究紫甘蓝^[17]、红肉桃^[18]、蓝莓^[19]等得到的结果一致。

此外,Rein 等^[20-21]推测,当温度达到一定值时,花色苷发生开环反应并伴随着查尔酮的生成,抑制了花色苷的降解;张海宁等^[22]推测,在高压加工过程中紫玉米花色苷、花青素受到压力的影响并形成

新的化合物,从而导致紫玉米花色苷含量减少。

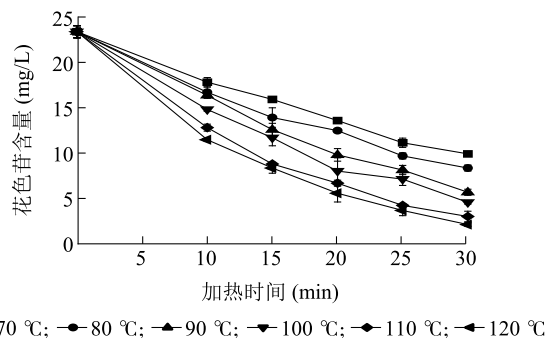


图 1 温度对紫玉米花色苷含量的影响

Fig.1 Effects of temperature on anthocyanin content in purple corn

2.1.2 花色苷含量动力学方程级数的确定 基于试验数据,用 Excel 与公式(5)作线性关系图,得到零级反应动力学线性回归方程;同理,基于试验数据,由公式(6)得到一级反应动力学线性回归方程,详见表 1。通过比较热压加工过程中紫玉米花色苷含量各级反应动力学线性回归方程的决定系数(R^2)来推测紫玉米花色苷含量的反应级数,反应方程的 R^2 越大,代表反应越符合此级数^[23]。由表 1 可知,在 70~120 °C 下,紫玉米花色苷含量一级反应的 R^2 分别为 0.991 5、0.988 5、0.991 3、0.976 9、0.995 7、0.990 3,均大于零级反应的 R^2 (0.990 7、0.986 5、0.979 5、0.968 0、0.963 6、0.979 1)。由此可以得出,热压加工过程中紫玉米花色苷的热降解符合一级反应动力学模型,这与 Ha 等^[7,24-25]的研究结果一致。

表 1 不同温度下花色苷含量的零级、一级反应动力学线性回归方程及决定系数

Table 1 Dynamic linear regression equation and its determination coefficient of zero and first order of anthocyanin content at different temperatures

温度 (°C)	零级反应		一级反应	
	动力学线性 回归方程	决定系数 (R^2)	动力学线性 回归方程	决定系数 (R^2)
70	$Y=0.411\ 9x+1.469\ 5$	0.990\ 7	$Y=0.030\ 6x-0.052\ 4$	0.991\ 5
80	$Y=0.418\ 6x+2.783\ 1$	0.986\ 5	$Y=0.035\ 0x-0.020\ 5$	0.988\ 5
90	$Y=0.516\ 6x+2.538\ 2$	0.979\ 5	$Y=0.051\ 1x-0.158\ 0$	0.991\ 3
100	$Y=0.501\ 0x+4.119\ 1$	0.968\ 0	$Y=0.057\ 0x-0.131\ 0$	0.976\ 9
110	$Y=0.483\ 2x+6.612\ 8$	0.963\ 6	$Y=0.072\ 6x-0.133\ 3$	0.995\ 7
120	$Y=0.467\ 6x+7.792\ 8$	0.979\ 1	$Y=0.084\ 0x-0.194\ 6$	0.990\ 3

在零级反应中, x 表示加热时间, Y 表示热压加工前的花色苷含量(C_0)-加热 t 时间后的花色苷含量(C_t);在一级反应中, x 表示加热时间, Y 表示 $-\ln(C_t/C_0)$ 。

2.1.3 花色苷含量动力学参数的计算 根据公式(6)、公式(9)可以计算花色苷含量的反应速率常数(k)及半衰期($t_{1/2}$),结果见表2。在常压加工条件(0 MPa、70 ℃)下,花色苷含量的反应速率常数(k)为0.085 8 min⁻¹,半衰期($t_{1/2}$)为544.65 min⁻¹;在高压加工条件(0.1 MPa 120 ℃)下,花色苷含量的反应速率常数(k)为0.240 2 min⁻¹, $t_{1/2}$ 为194.60 min⁻¹,高压加工条件下花色苷含量的 k 约为常压加工条件下的3倍,而常压加工条件下花色苷含量的 $t_{1/2}$ 约为高压加工条件下的3倍,表明在热压加工过程中,当温度升高时,紫玉米花色苷含量的 k 提高, $t_{1/2}$ 变短,温度对紫玉米花色苷的稳定性有影响。陈伟等^[26]研究发现,在常压加工条件下,当加工温度为90 ℃时,桑葚汁花色苷含量的 k 约为70 ℃时的3倍,当加工温度为70 ℃时,花色苷含量的 $t_{1/2}$ 约为90 ℃时的2倍,本研究结果与之相似。

表2 花色苷含量的反应速率常数、半衰期、表观活化能和指前因子
Table 2 Reaction rate constant, half time, apparent activation energy and pre-exponential factor of anthocyanin content

温度 (℃)	反应速率常数 (min ⁻¹)	半衰期 (min ⁻¹)	表观活化能 (kJ/mol)	指前因子
70	0.085 8	544.65	23.61	336
80	0.102 9	454.12	23.61	336
90	0.141 5	330.37	23.61	336
100	0.163 3	286.23	23.61	336
110	0.205 1	227.94	23.61	336
120	0.240 2	194.60	23.61	336

根据公式(11)得到如下方程: $Y = -2\,840.8x + 5.818\,3$ ($R^2 = 0.993\,1$),求得在热压加工过程中紫玉米花色苷含量的表观活化能(E_a)为23.61 kJ/mol,指前因子(k_0)为336,详见表2。陈伟等^[26]研究桑葚汁时发现,在70~90 ℃加工温度下,桑葚汁的 E_a 为41.1 kJ/mol,相比之下,紫玉米在热压加工过程中花色苷含量变化的表观活化能较低,说明反应容易进行。

2.1.4 花色苷含量动力学模型的验证 为了验证本试验的有效性,以及不同加工温度下紫玉米花色苷含量的实测值与试验的预测值是否存在偏差,将紫玉米花色苷含量的 E_a 、 k_0 和 R 分别代入公式(13),得到公式(14):

$$t = \frac{\ln f(t_0) - \ln f(t)}{3.36 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{-2.83 \times 10^3}{T}\right)} \quad (14)$$

当加工温度为120 ℃时,紫玉米花色苷含量实测值与预测值的关系见图2,对图2中紫玉米花色苷含量的实测值进行拟合分析,所得方程的 $R^2 = 0.999\,5$,大于0.900 0,说明本试验所得数据和拟合模型之间的相关性良好,紫玉米花色苷含量的一级反应动力学模型能够准确地反映不同温度下花色苷含量的变化,证明预测模型可行、有效^[27]。

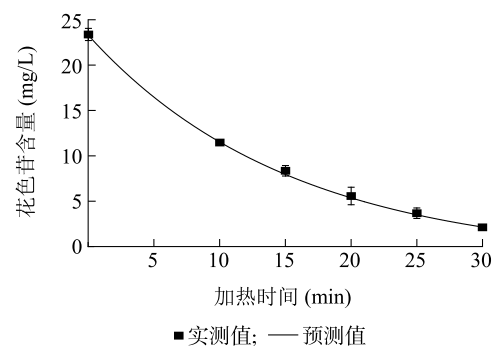


图2 花色苷含量实测值与预测值之间的关系

Fig.2 Relationship between experimental values and predicted values of anthocyanin content

2.2 紫玉米色泽指标变化动力学模型的构建

2.2.1 热压加工过程中紫玉米色泽指标的变化

L^* 代表紫玉米的亮度,随着加工温度的升高,紫玉米的 L^* 现出不同程度的升高,表明紫玉米的亮度增加、颜色变浅。如图3所示,在常压加工条件(0 MPa、70~90 ℃)下,紫玉米 L^* 的提高趋于平稳;在高压加工条件(0.1 MPa、100~120 ℃)下,紫玉米的 L^* 明显高于常压加工条件(0 MPa、70~90 ℃)下的 L^* 。在70 ℃、80 ℃、90 ℃、100 ℃、110 ℃、120 ℃下加热30 min后,紫玉米的 L^* 分别由初始的25.49提高到27.59、27.97、28.61、29.78、30.57、32.06。这与韩燕等^[28]研究煮沸杀菌(95 ℃,1 min)、高温高压杀菌(110 ℃,30 s)对橙汁色泽影响得出的结论相似,经过不同杀菌处理后,橙汁的 L^* 分别由47.56提高到51.18、48.66。

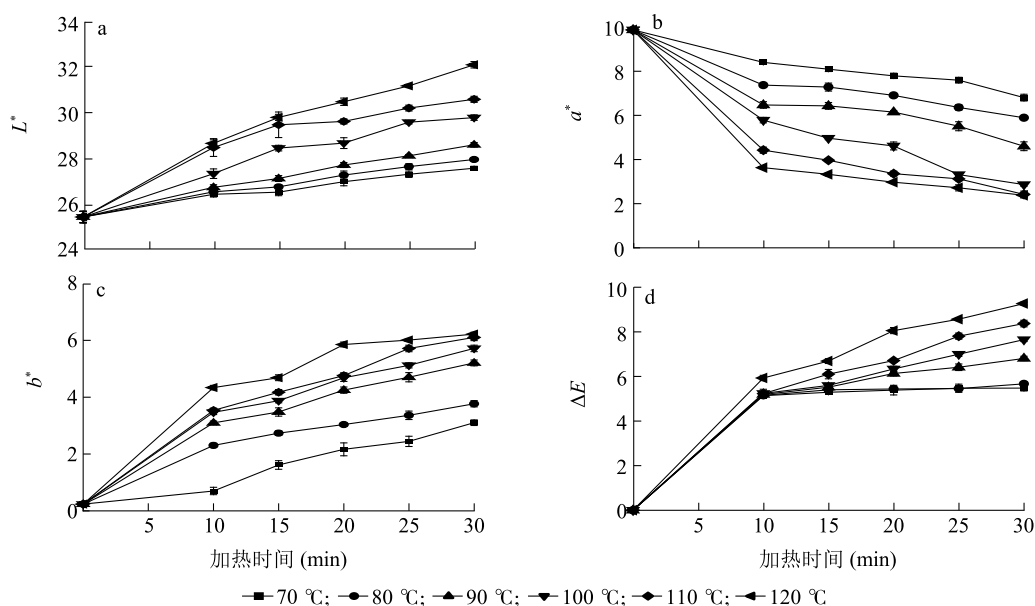
a^* 代表紫玉米的红绿度,随着温度的升高,紫玉米的 a^* 逐渐降低。如图3所示,在常压加工条件(0 MPa、70~90 ℃)下加热30 min后,紫玉米的 a^* 分别由初始的9.872降低到6.624、5.892、

4.600, 分别为初始值的 67.10%、59.68%、46.60%;在高压加工条件(0.1 MPa、100~120 ℃)下加热 30 min 后, a^* 分别降低到 2.864、2.420、2.376, 分别为初始值的 29.01%、24.51%、24.07%。宋江峰等^[29]研究发现, 在 70~90 ℃ 对甜玉米果泥处理 30 min 后, a^* 分别由开始的 12.21 下降到 10.62、8.10、3.43, 分别为初始值的 86.98%、66.34%、28.09%, 紫玉米在 100 ℃ 的热降解率与甜玉米果泥在 90 ℃ 的热降解率相近, 说明紫玉米的热稳定性较甜玉米好。紫玉米中的花色苷是其呈色的主要物质, 使紫玉米呈现紫红色, 花色苷含量会直接影响紫玉米的色泽^[30]。由上文中花色苷的热降解规律可知, 热压加工过程中紫玉米花色苷含量降低, a^* 下降。

b^* 代表紫玉米的黄蓝色, 随着温度的升高, 紫玉米的 b^* 逐渐提高。如图 3 所示, 在常压加工条件(0 MPa、70~90 ℃)下加热 30 min 后, b^* 分别由

初始的 0.236 提高到 3.102、3.768、5.206;在高压加工条件(0.1 MPa、100~120 ℃)下加热 30 min 后, b^* 分别提高到 5.716、6.102、6.220。可能由于热压加工过程中的温度使紫玉米发生了美拉德反应或焦糖化反应, 促使 b^* 提高^[31]。

ΔE 结合了 L^* 、 a^* 、 b^* 3 个指标的变化, 可直观反映紫玉米处理前后色泽的变化程度^[32]。Francis 等^[33]曾以 $\Delta E=2$ 作为视觉能否辨别色泽产生变化的界限, 发现当 $\Delta E>2$ 时, 视觉上就可发现色泽的变化。由图 3 可知, 当加热温度为 70 ℃、80 ℃ 时, ΔE 的变化趋于平缓, 加热 30 min 后均大于 2; 加热温度为 90 ℃、100 ℃、110 ℃、120 ℃ 时, ΔE 明显增大, 加热 30 min 后分别为 6.912、7.769、8.502、9.411。由此可知, 温度越高, ΔE 越大, 紫玉米的色泽越浅, 其原因可能是花色苷发生了降解^[34]。



a: 不同加热时间紫玉米的亮度(L^*); b: 不同加热时间紫玉米的红绿度(a^*); c: 不同加热时间紫玉米的黄蓝色(b^*); d: 不同加热时间紫玉米的总色差(ΔE)。

图3 温度对紫玉米色泽指标的影响

Fig.3 Effects of temperature on color indices of purple corn

2.2.2 色泽指标动力学方程级数的确定 参照方法1.5.1得到色泽指标的零级、一级反应动力学线性回归方程及相应的 R^2 。由表 3 可知, 当加热温度为 70~120 ℃ 时, 紫玉米色泽指标 L^* 、 a^* 、 b^* 零级反应的 R^2 均大于一级反应的 R^2 , 因此可以确定, 热压加

工过程中紫玉米色泽的变化符合零级反应动力学模型。

2.2.3 色泽指标动力学参数的计算 由表 3 可知, 紫玉米色泽指标(L^* 、 a^* 、 b^* 、 ΔE)的变化符合零级反应动力学模型, 根据公式(5)、公式(8)可以计算

出色泽指标的 k 、 $t_{1/2}$ 。如表 4 所示,在常压加工条件 (0 MPa、70 ℃) 下, L^* 的反应速率常数 (k) 为 0.210 7 min^{-1} , $t_{1/2}$ 为 241.89 min^{-1} ; 在高压加工条件 (0.1 MPa、120 ℃) 下, L^* 的反应速率常数 (k) 为 0.657 7 min^{-1} , $t_{1/2}$ 为 77.50 min^{-1} , 高压加工条件下 L^* 的反应速率常数约为常压加工条件下 L^* 反应速率常数

的 3 倍, 而常压加工条件下 L^* 的 $t_{1/2}$ 约为高压加工条件下的 3 倍。在高压加工条件下, a^* 、 b^* 、 ΔE 的反应速率常数约为常压加工条件的 2 倍, 而在常压加工条件下, a^* 、 b^* 、 ΔE 的 $t_{1/2}$ 约为高压加工条件的 2 倍, 表明加工温度对色泽的影响很大。

表 3 不同温度下色泽指标变化的零级、一级反应动力学线性回归方程及决定系数

Table 3 Dynamic linear regression equation and its determination coefficient of zero and first order of color change at different temperatures

指标	温度 (℃)	零级反应		一级反应	
		动力学线性回归方程	决定系数 (R^2)	动力学线性回归方程	决定系数 (R^2)
L^*	70	$Y = -0.060\ 5x - 0.297\ 0$	0.972\ 7	$Y = -0.002\ 2x - 0.012\ 5$	0.972\ 6
	80	$Y = -0.073\ 4x - 0.305\ 0$	0.987\ 9	$Y = -0.002\ 7x - 0.013\ 2$	0.987\ 7
	90	$Y = -0.093\ 1x - 0.330\ 0$	0.996\ 6	$Y = -0.003\ 4x - 0.014\ 9$	0.996\ 4
	100	$Y = -0.119\ 3x - 0.901\ 0$	0.941\ 7	$Y = -0.004\ 2x - 0.037\ 5$	0.937\ 9
	110	$Y = -0.095\ 1x - 2.294\ 5$	0.953\ 5	$Y = -0.003\ 2x - 0.087\ 9$	0.950\ 2
	120	$Y = -0.163\ 0x - 1.682\ 0$	0.991\ 3	$Y = -0.026\ 8x - 0.095\ 9$	0.989\ 2
a^*	70	$Y = 0.073\ 8x + 0.659\ 6$	0.932\ 9	$Y = 0.009\ 7x + 0.052\ 3$	0.916\ 9
	80	$Y = 0.077\ 7x + 1.556\ 0$	0.952\ 4	$Y = 0.009\ 9x + 0.174\ 5$	0.907\ 7
	90	$Y = 0.093\ 2x + 2.176\ 4$	0.874\ 3	$Y = 0.016\ 7x + 0.199\ 7$	0.851\ 2
	100	$Y = 0.149\ 8x + 2.568\ 0$	0.971\ 3	$Y = 0.036\ 2x + 0.138\ 4$	0.958\ 8
	110	$Y = 0.097\ 0x + 4.474\ 8$	0.984\ 5	$Y = 0.028\ 9x + 0.492\ 0$	0.967\ 8
	120	$Y = 0.062\ 4x + 5.621\ 6$	0.998\ 0	$Y = 0.021\ 0x + 0.780\ 9$	0.994\ 9
b^*	70	$Y = -0.112\ 8x + 0.486\ 8$	0.968\ 4	$Y = -0.068\ 0x - 0.668\ 1$	0.866\ 3
	80	$Y = -0.071\ 2x - 1.380\ 4$	0.996\ 4	$Y = -0.023\ 8x - 2.064\ 8$	0.988\ 4
	90	$Y = -0.108\ 9x - 1.732\ 4$	0.990\ 6	$Y = -0.026\ 8x - 2.311\ 7$	0.983\ 7
	100	$Y = -0.114\ 9x - 2.037\ 2$	0.991\ 0	$Y = -0.025\ 6x - 2.435\ 6$	0.985\ 8
	110	$Y = -0.133\ 4x - 1.952\ 4$	0.988\ 0	$Y = -0.028\ 1x - 2.442\ 5$	0.984\ 1
	120	$Y = -0.101\ 8x - 3.149\ 2$	0.896\ 8	$Y = -0.019\ 4x - 2.735\ 9$	0.888\ 1
ΔE	70	$Y = -0.003\ 2x - 1.627\ 8$	0.911\ 5	$Y = 0.017\ 5x + 5.084\ 8$	0.915\ 4
	80	$Y = -0.004\ 0x - 1.625\ 3$	0.871\ 8	$Y = 0.022\ 1x + 5.066\ 3$	0.874\ 4
	90	$Y = -0.013\ 8x - 1.527\ 6$	0.982\ 6	$Y = 0.083\ 8x + 4.430\ 1$	0.987\ 1
	100	$Y = -0.019\ 6x - 1.464\ 1$	0.993\ 6	$Y = 0.162\ 3x + 3.704\ 5$	0.991\ 8
	110	$Y = -0.022\ 8x - 1.587\ 9$	0.963\ 7	$Y = 0.083\ 8x + 4.430\ 1$	0.987\ 1
	120	$Y = -0.023\ 8x - 1.449\ 6$	0.986\ 8	$Y = 0.173\ 6x + 4.349\ 4$	0.976\ 6

L^* : 亮度; a^* : 红绿度; b^* : 黄蓝度; ΔE : 总色差。x、Y 见表 1 注。

由公式 (10) 可得, L^* 、 a^* 、 b^* 、 ΔE 的方程分别为 $Y = -3\ 139.700\ 0x + 7.540\ 8$ ($R^2 = 0.989\ 7$)、 $Y = -2\ 338.800\ 0x + 4.685\ 6$ ($R^2 = 0.925\ 3$)、 $Y = -2\ 069.900\ 0x + 3.765\ 1$ ($R^2 = 0.898\ 1$)、 $Y = -1\ 509.00x + 2.68$ ($R^2 = 0.979\ 4$), 求得其 E_a 分

别为 26.10 kJ/mol、19.44 kJ/mol、17.20 kJ/mol、12.54 kJ/mol, k_0 分别为 1 881.00、108.00、43.17、14.58。

2.2.4 色泽指标动力学模型的验证 将紫玉米色泽指标 (L^* 、 a^* 、 b^* 、 ΔE) 的 E_a 、 k_0 、 R 代入公式

(12), 得到如下公式:

表 4 色泽指标对应的反应速率常数、半衰期、表观活化能和指前因子

Table 4 Reaction rate constant, half time, apparent activation energy and pre-exponential factor of color indices

指标	温度 (℃)	反应速率常数 (min ⁻¹)	半衰期 (min)	表观活化能 (kJ/mol)	指前因子
L^*	70	0.210 7	241.89	26.10	1 881.00
	80	0.248 5	205.15	26.10	1 881.00
	90	0.312 0	163.39	26.10	1 881.00
	100	0.429 5	118.39	26.10	1 881.00
	110	0.508 5	100.25	26.10	1 881.00
	120	0.657 7	77.50	26.10	1 881.00
a^*	70	0.108 2	182.36	19.44	108.00
	80	0.148 9	132.56	19.44	108.00
	90	0.175 7	112.35	19.44	108.00
	100	0.233 6	84.52	19.44	108.00
	110	0.248 4	79.48	19.44	108.00
	120	0.249 8	79.01	19.44	108.00
b^*	70	0.095 5	4.94	17.20	43.17
	80	0.117 7	4.01	17.20	43.17
	90	0.165 6	2.84	17.20	43.17
	100	0.182 6	2.58	17.20	43.17
	110	0.195 5	2.41	17.20	43.17
	120	0.199 4	2.36	17.20	43.17
ΔE	70	0.185 4	294.82	12.54	14.58
	80	0.191 8	284.95	12.54	14.58
	90	0.230 4	237.27	12.54	14.58
	100	0.258 9	211.10	12.54	14.58
	110	0.283 4	192.89	12.54	14.58
	120	0.313 7	174.27	12.54	14.58

L^* :亮度; a^* :红绿度; b^* :黄蓝度; ΔE :总色差。

$$t = \frac{f(t_0) - f(t)}{1.88 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-3.14 \times 10^3}{T}\right)} \quad (15)$$

$$t = \frac{f(t_0) - f(t)}{108.00 \exp\left(\frac{-2.33 \times 10^3}{T}\right)} \quad (16)$$

$$t = \frac{f(t_0) - f(t)}{43.17 \exp\left(\frac{-2.06 \times 10^3}{T}\right)} \quad (17)$$

$$t = \frac{f(t_0) - f(t)}{14.58 \exp\left(\frac{-1.51 \times 10^3}{T}\right)} \quad (18)$$

当加工温度为 120 ℃ 时,紫玉米色泽指标的实测值与预测值间的关系见图 4, L^* 、 a^* 、 b^* 、 ΔE 的实测值与预测值之间的 R^2 分别为 0.996 8、0.995 4、0.990 3、0.970 2, R^2 均大于 0.900 0, 说明零级反应动力学模型能够真实地反映不同温度下色泽的变化, 温度和色泽之间的预测模型可行、有效。

2.3 紫玉米各指标间的相关性分析

为了解热压加工过程中紫玉米花色苷含量与色泽指标的相关性, 对花色苷含量与色泽指标进行相关性分析。如图 5 所示, 紫玉米花色苷含量与 L^* 、 b^* 、 ΔE 呈显著负相关 ($r = -0.90$ 、 -0.92 、 -0.90), 与 a^* 呈显著正相关 ($r = 0.84$)。卢媛等^[35]研究发现的糯玉米籽粒花色苷含量与色泽的相关性与本试验结果一致。在其他物料的研究中, Fang 等^[36]报道, 杨梅汁的花色苷含量与 a^* 呈高度正相关 ($r = 0.91$); 黄晓杰等^[37]研究发现, 桑葚果浆花色苷含量与 L^* 、 a^* 、 ΔE 呈正相关, 与 b^* 呈负相关, 可能因为物料不同, 使得相关性有差异。

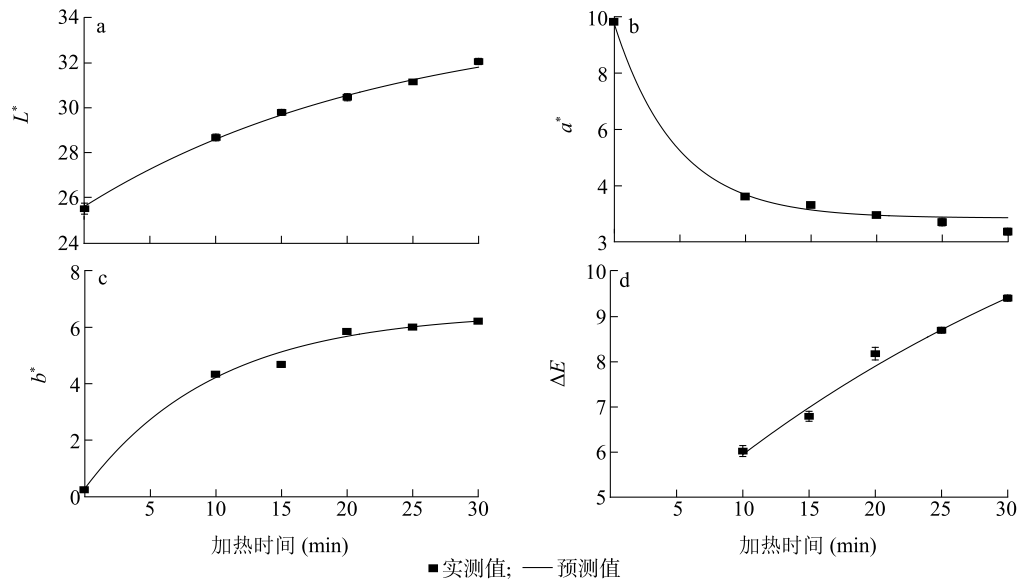
3 结 论

本研究通过分析 70 ℃、80 ℃、90 ℃、100 ℃、110 ℃、120 ℃ 6 个不同温度下紫玉米花色苷含量及色泽指标随时间的变化发现, 在高压加工 (0.1 MPa、100~120 ℃) 条件下, 紫玉米花色苷含量及色泽指标的热降解率较常压加工 (0 MPa、70~90 ℃) 条件下的高, 温度升高会使紫玉米花色苷、色泽的稳定性降低, 因此在紫玉米加工过程中应避免高温长时间的加工, 减少花色苷的热降解和色泽的变化^[38]。紫玉米花色苷含量的变化符合一级反应动力学模型, 色泽指标 (L^* 、 a^* 、 b^* 、 ΔE) 的变化符合零级反应动力学模型, 通过构建紫玉米花色苷含量、色泽指标的动力学模型, 经验证发现, 热压加工过程中各指标的实测值与预测值的 R^2 均大于 0.900 0, 证明模型有效。紫玉米花色苷含量与色泽指标的相关性较高, 花色苷含量与 L^* 、 b^* 、 ΔE 呈显著负相关 ($r = -0.90$ 、 -0.92 、 -0.90), 与 a^* 呈显著正相关 ($r = 0.84$)。

基于热降解动力学模型, 可根据加热时间计算出紫玉米花色苷含量及色泽指标, 发现花色苷含量

与色泽指标的相关性高,因此,可以用色差仪实时测定色泽指标替代测定花色苷含量,为紫玉米的实际

加工提供指导。



a:不同加热时间紫玉米的亮度(L^*);b:不同加热时间紫玉米的红绿度(a^*);c:不同加热时间紫玉米的黄蓝度(b^*);d:不同加热时间紫玉米的总色差(ΔE)。

图4 色泽指标实测值与预测值之间的关系

Fig.4 Relationship between experimental values and predicted values of color indices

花色苷含量	-0.90	0.84	-0.92	-0.90
*	L^*	-0.94	0.91	0.93
*	*	a^*	-0.94	-0.84
*	*	*	b^*	0.89
*	*	*	*	ΔE

L^* :亮度; a^* :红绿度; b^* :黄蓝度; ΔE :总色差。*表示显著相关($P<0.05$)。

图5 紫玉米各指标之间的相关性

Fig.5 Correlation matrix between parameters in purple corn

参考文献:

- [1] LI J, LI X D, ZHANG Y, et al. Identification and thermal stability of purple-fleshed sweet potato anthocyanins in aqueous solutions with various pH values and fruit juices [J]. Food Chemistry, 2013, 136(3/4):1429-1434.
- [2] CASTANEDA-OVANDO A, PACHECO-HERNANDEZ M D L, PAEZ-HERNANDEZ M E, et al. Chemical studies of anthocya-

- nins; a review [J]. Food Chemistry, 2009, 113(4): 859-871.
- [3] REN S, GIUSTI M M. The effect of whey protein concentration and preheating temperature on the color and stability of purple corn, grape and black carrot anthocyanins in the presence of ascorbic acid [J]. Food Research International, 2021, 144(5):110350.
- [4] 叶云,何英姿.涂膜保鲜技术应用于果蔬保藏的研究[J].食品科技,2009,34(6):243-246.
- [5] 米聪.紫薯中花色苷的提取纯化及稳定性研究[D].厦门:集美大学,2014.
- [6] 张军娜,黄立新.光照和温度对黑玉米花色苷稳定性的影响[J].现代食品科技,2009,25(11):1282-1285,1257.
- [7] HA H T N, NGUYEN T M. Effect of grafting and harvest stage on the quality of black cherry tomatoes (*Solanum lycopersicum* cv. OG) cultivated in Vietnam [J]. Food Research, 2021, 5(1): 158-166.
- [8] KIM H W, KIM J B, CHO S M, et al. Anthocyanin changes in the Korean purple-fleshed sweet potato, Shinzami, as affected by steaming and baking [J]. Food Chemistry, 2012, 130(4):966-972.
- [9] 杨兆艳. pH 示差法测定桑椹红色素中花青素含量的研究 [J]. 食品科技,2007(4):201-203.
- [10] 闫亚美,冉林武,曹有龙,等.黑果枸杞花色苷含量测定方法研究 [J]. 食品工业,2012,33(6):145-147.
- [11] 曹雪丹,方修贵,赵凯,等.蓝莓汁花色苷热降解动力学及抗

- 坏血酸对其热稳定性的影响[J]. 中国食品学报, 2013, 13(3): 47-54.
- [12] WANG S L, LIANG J Y, TANG Q J, et al. Determination of eritadenine in *Lentinula edodes* fruit bodies using HPLC[J]. Acta Edulis Fungi, 2011, 18(2): 49-56.
- [13] FONSECA S C, OLIVEIRA F A R, BRECHT J K. Modelling respiration rate of fresh fruits and vegetables for modified atmosphere packages: a review[J]. Journal of Food Engineering, 2002, 52(2): 99-119.
- [14] RATKOWSKY D A, OLLEY J, MCMECKIN T A, et al. Relationship between temperature and growth rate of bacterial cultures[J]. Journal of Bacteriology, 1982, 154(1): 1222-1226.
- [15] TENG S S, CHEN B H. Formation of pyrochlorophylls and their derivatives in spinach leaves during heating[J]. Food Chemistry, 1999, 65(3): 367-373.
- [16] 李 华, 康文怀, 陶永胜, 等. 微氧处理对赤霞珠葡萄酒多酚及其品质的影响[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2006(5): 401-404.
- [17] 何晨阳, 王忠博, 范春雪, 等. 紫甘蓝花色苷的热降解动力学研究[J]. 食品工业科技, 2018, 39(4): 33-37, 43.
- [18] 王 露, 孙双勋, 邵焯丹, 等. 红肉桃花色苷的提取纯化及稳定性研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(24): 113-117, 122.
- [19] KECHINSKI C P, GUIMARÃES P V R, NOREÑA C P Z, et al. Degradation kinetics of anthocyanin in blueberry juice during thermal treatment[J]. Journal of Food Science, 2010, 75(2): C173-C176.
- [20] REIN M. Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins[D]. Helsinki: University of Helsinki, 2005.
- [21] 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.
- [22] 张海宁, 王亚超, 马永昆, 等. 超高压加工过程中花色苷降解动力学研究[J]. 食品与生物技术学报, 2016, 35(1): 72-76.
- [23] 郭庆启, 张 娜, 王 硕, 等. 蓝靛果汁维生素 C 热降解动力学的研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(8): 179-182.
- [24] MUCHE B M, SPEERS R A, RUPASINGHE H. Storage temperature impacts on anthocyanins degradation, color changes and haze development in juice of Merlot and Ruby grapes (*Vitis vinifera*) [J]. Frontiers in Nutrition, 2018, 5(1): 103-106.
- [25] DANGLES O, BROUILLARD R. The co-pigmentation case: thermodynamic data from temperature variation and relaxation kinetics [J]. Canadian Journal of Chemistry, 1992, 70(8): 2174-2189.
- [26] 陈 伟, 方 丹, 曹少谦. 桑葚汁花色苷及其色泽热降解动力学研究[J]. 食品科技, 2011, 36(4): 151-154, 158.
- [27] 刘春菊, 钱 旻, 宋江峰, 等. 速冻莲藕片贮藏过程中品质变化动力学模型[J]. 农业工程学报, 2017, 33(6): 301-308.
- [28] 韩 燕, 吴厚玖. 不同杀菌方式对橙汁色泽的影响[J]. 饮料工业, 2012, 15(1): 23-27.
- [29] 宋江峰, 李大婧, 刘春泉. 温度对甜玉米果泥 β -胡萝卜素和色泽变化的影响[J]. 江苏农业学报, 2011, 27(4): 863-867.
- [30] DEYLAMI M Z, RAHMAN R A, TAN C P, et al. Effect of blanching on enzyme activity, color changes, anthocyanin stability and extractability of mangosteen pericarp: a kinetic study[J]. Journal of Food Engineering, 2016, 178: 12-19.
- [31] 郭松年, 董周永, 孙海燕, 等. 石榴汁花色苷热稳定性及其降解动力学研究[J]. 农业工程学报, 2008, 24(3): 256-259.
- [32] 闫圣坤, 李忠新, 王庆惠, 等. 热风干燥过程中小白杏色泽的变化及其动力学研究[J]. 食品与机械, 2017, 33(2): 39-45.
- [33] FRANCIS F J, CLYDESDALE F M. Food colorimetry: theory and applications[J]. Food Colorimetry Theory & Applications, 1975, 30(1): 40-43.
- [34] 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.
- [35] 卢 媛, 俞 尧, 王 慧, 等. 不同颜色糯玉米子粒中花色苷组分及抗氧化活性研究[J]. 玉米科学, 2022, 30(3): 85-93.
- [36] FANG Z X, ZHANG M, SUN Y F, et al. How to improve bayberry (*Myrica rubra* sieb et Zucc.) juice color quality: effect of juice processing on bayberry anthocyanins and polyphenolics[J]. Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(1): 99-106.
- [37] 黄晓杰, 田雪瑛, 郭彦玲, 等. 桑葚果浆中花色苷及其色泽的热降解动力学[J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(5): 77-81.
- [38] 戴意强, 吴 寒, 单成俊, 等. 红茶菌发酵对黑莓汁理化性质的影响[J]. 生物加工过程, 2021, 19(6): 686-692.

(责任编辑: 徐 艳)