

直链淀粉-番茄红素复合物的热稳定性及降解动力学变化

孙世东, 赵文红*

(河南工业大学粮油食品学院, 河南郑州 450000)

摘要: 为评价直链淀粉-番茄红素复合物 (Amylose-Lycopene Complexes, ALCs) 的热稳定性, 以番茄红素标准品为对照, 研究了 ALCs 在 50、70、90、110 和 130 °C 系列环境温度下其番茄红素的含量、保留率和抗氧化活性变化规律; 并进一步研究了其热降解动力学过程。研究发现: ALCs 的热稳定性优于对照组, 对其中的番茄红素具有保护作用。在 50 °C (4 h) 和 130 °C (1 h) 时, ALCs 中的番茄红素含量分别为 12.55 μg/mL 和 11.06 μg/mL, 均显著高于标准品中的 10.80 μg/mL 和 8.43 μg/mL ($p < 0.05$); 随环境温度升高和处理时间的增加, ALCs 中的番茄红素保留率和抗氧化活性逐渐降低, 但显著优于番茄红素标准品对照组。在 90 °C 下处理 10 h 后, ALCs 中番茄红素保留率和抗氧化活性分别降至 66.59% 和 23.83%, 均显著优于对照组的 44.19% 和 4.81% ($p < 0.05$)。ALCs 中番茄红素的热降解行为符合方程 $1/C_t - 1/C_0 = kt + b$, 其降解速率常数 k 与温度呈正相关, 半衰期和十分之一衰期与温度呈负相关。结果表明: 直链淀粉-番茄红素复合物具有良好的热稳定性, 可对其中的番茄红素起到有效的保护作用, 其番茄红素热降解过程符合二级降解动力学模型。

关键词: 直链淀粉; 番茄红素; 复合物; 热稳定性; 降解动力学

文章编号: 1673-9078(2022)12-8-15

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.12.0820

Changes in Thermal Stability and Degradation Kinetics of Amylose-lycopene Complexes

SUN Shidong, ZHAO Wenhong*

(College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: To investigate the thermal stability of amylose-lycopene complexes (ALCs), the changes in the lycopene content, retention rate, and antioxidant activity of ALCs were investigated at 50 °C, 70 °C, 90 °C, 110 °C, and 130 °C, respectively, with lycopene standard as the control, and the thermal degradation kinetics were further investigated. The results showed that the thermal stability of ALCs was better than that of the control group, and they protected the present lycopene. The contents of lycopene in ALCs with treatment conditions of 50 °C (4 h) and 130 °C (1 h) were 12.55 μg/mL and 11.06 μg/mL, respectively, which were significantly higher than 10.80 μg/mL and 8.43 μg/mL of lycopene standard ($p < 0.05$). The lycopene retention, and antioxidant activity of ALCs decreased gradually with increasing ambient temperature and treatment duration, although they were significantly better than those of the lycopene standard control. After treatment at 90 °C for 10 h, the lycopene retention rate and antioxidant activity of ALCs decreased to 66.59% and 23.83%, respectively, which were significantly better than 44.19% and 4.81% in the control group ($p < 0.05$). Furthermore, the thermal degradation behavior of lycopene in ALCs accorded with the equation $1/C_t - 1/C_0 = kt + b$. The degradation rate constant k showed a positive correlation with temperature, while degradation half-life and one-tenth-life showed a negative correlation with temperature. These results suggest that ALCs may effectively protect lycopene with excellent

引文格式:

孙世东, 赵文红. 直链淀粉-番茄红素复合物的热稳定性及降解动力学变化[J]. 现代食品科技, 2022, 38(12): 8-15

SUN Shidong, ZHAO Wenhong. Changes in thermal stability and degradation kinetics of amylose-lycopene complexes [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(12): 8-15

收稿日期: 2022-06-28

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFD0400200); 广东省天然产物绿色加工与产品安全重点实验室开放基金 (KL-2018-18)

作者简介: 孙世东 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品功能因子, E-mail: 3149027330@qq.com

通讯作者: 赵文红 (1982-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品化学与营养, E-mail: zhwh2010@126.com

thermal stability. The thermal degradation process of lycopene in ALCs accords with the second-order degradation kinetic model.

Key words: amylose; lycopene; compound; thermal stability; degradation kinetics

番茄红素 (Lycopene) 是来源于植物性食物的一种类胡萝卜素, 广泛存在于番茄、番石榴和西瓜等植物果实中^[1]。它是一种含有多不饱和键的异戊二烯类化合物, 这种特殊的结构赋予了番茄红素极强的抗氧化活性^[2]。研究表明, 番茄红素具有高效猝灭单线态氧^[3,4]、抗癌抑癌^[5,6]、清除过氧自由基^[7]、预防心血管疾病^[8,9]、调节细胞间通讯^[10]及增强免疫力^[11]等多种生理功能。番茄红素因易受光、氧和热等因素的影响而产生降解损失^[12-14], 从而极大地限制了其工业化应用。

淀粉为精制谷物的主要成分, 其在人体中的消化吸收与健康密切相关^[15]。淀粉摄入过多、消化过快会使血糖失衡, 不利于人体健康^[16]。所以亟需设计和推广能够减缓淀粉消化速率的食物, 因此抗性淀粉^[17]应运而生。已有文献研究表明^[18,19]淀粉-配体复合物的螺旋构象可降低直链淀粉的水解速率, 进而能调控糖代谢相关疾病, 具有抗消化性。且直链淀粉作为一种良好的壁材, 在保护功能性分子方面已得到广泛的应用。Jeong 等^[20]研发的白藜芦醇环直链淀粉包合物能够有效保持白藜芦醇的抗氧化活性; 周小理等^[21]制备的苦荞直链淀粉-黄酮复合物具有抗消化性。

通过制备复合制剂可以增强番茄红素的稳定性。Wang 等^[22]制备了番茄红素-β-环糊精包合物, 发现在 50 °C 下保持 210 min, 番茄红素的热降解显著高于包合物; 刘会晓等^[23]制备了番茄红素纳米脂质体, 发现无氧避光储藏 30 d 后其中番茄红素保留率为 80%。此外, 还有番茄红素与淀粉类、蛋白类和脂类等结合制成的复合物制剂^[24-26]。本课题组为提升番茄红素的储藏和加工稳定性, 选用安全可食用的直链淀粉为原料, 由于直链淀粉具有特殊的螺旋空腔结构, 可通过外力作用 (热、溶剂、超高压等处理) 使其分子内氢键发生作用, 链状结构旋转, 形成疏水性左手螺旋空腔^[27], 一些配体 (如碘^[28]、脂质^[29]和线性醇^[30]等) 可以通过此过程与直链淀粉复合并形成复合物。在前期研究中基于直链淀粉的回生特性制备了直链淀粉-番茄红素复合物 (Amylose-Lycopene Complexes, ALCs)^[31], 并对其结构特性进行表征, 但对该复合物的热稳定性尚不明晰。本文即通过环境温度下 ALCs 中番茄红素的含量和抗氧化活性变化, 分析比较环境温度及时间对其保留率的影响, 并进一步研究了其热降解动力学模型。通过研究 ALCs 的热稳定性变化规律, 为番茄红素稳定制剂的开发及其加工应用提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

直链淀粉 (土豆来源)、番茄红素标准品, 上海源叶生物科技有限公司; 二甲基亚砜、丙酮、盐酸 (质量分数 36.5%)、氢氧化钠, 均为分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司; 氮气 (体积分数 98%), 郑州新丰化学试剂有限公司; 蒸馏水和 ALCs 实验室自制。

1.2 仪器与设备

UV1800-BPC 型紫外分光光度计, 上海美普达仪器设备有限公司; JXDC-10 型氮气吹扫仪, 上海净信科技仪器有限公司; YM-120 S 型超声波仪, 广东洁盟电器有限公司; DZF-6050 型真空干燥箱, 上海齐欣科学仪器有限公司; MX-S 型涡旋振荡器、MS-H280-Pro 型磁力搅拌器, 美国 SCI LOGEX 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 直链淀粉-番茄红素复合物的制备

参照 Lv 等^[32]的制备方法, 并作修改。称取番茄红素 15 mg 溶于 15 mL 二甲基亚砜中在 50 °C 保温备用; 直链淀粉 300 mg 用 0.4 mL 无水乙醇分散, 加 30 mL 蒸馏水溶解并于 95 °C 水浴 5 min 后降温至 50 °C; 加入番茄红素溶液后以 500 r/min 混合搅拌 2 h, 程序降温至 4 °C 后在 1 500 r/min 离心 30 min, 真空干燥沉淀, 即得直链淀粉-番茄红素复合物 (ALCs)。过程需避光、无氧氮气保护操作。

1.3.2 直链淀粉-番茄红素复合物中番茄红素的含量测定

采用番茄红素标准品, 建立其吸收-浓度标准曲线, 进行番茄红素含量的计算。分别配置 0、2.5、5.0、7.5、10.0 和 15.0 μg/mL 的番茄红素丙酮溶液, 并用紫外分光光度计测定其在 447 nm 处的吸光度, 经线性拟合得番茄红素含量标准曲线方程为 $y=0.156 5x-0.011 3$ ($R^2=0.999 9$)。称取样品 5 mg 溶于 10 mL 丙酮中, 避光经超声萃取 5 min 后以 1 500 r/min 离心 15 min, 取上清液测定其在 447 nm 的吸光度, 根据标准曲线的回归方程计算其中的番茄红素含量。

1.3.3 直链淀粉-番茄红素复合物的热稳定性

称取一定量复合物样品于若干试管中, 分别置于 50、70、90、110 和 130 °C 下, 每隔一定时间取样 5 mg。

将取出的样品置于试管中加入 10 mL 丙酮，用混匀仪处理 3 min，避光 4 °C 超声处理 5 min，1 500 r/min 离心处理 15 min，取上清液于比色皿中，使用紫外可见光谱仪测量其在 447 nm 的吸光度值。根据吸光度值计算番茄红素含量，绘出各温度下直链淀粉-番茄红素复合物中番茄红素含量及保留率随时间的变化图，并进行降解动力学分析。

$$D = \frac{C_t \times V_t}{C_0 \times V_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

D ——番茄红素保留率，%；

C_0 ——ALCs 中番茄红素的初始含量， $\mu\text{g/mL}$ ；

C_t ——不同时间点测定的 ALCs 中番茄红素含量， $\mu\text{g/mL}$ ；

V_0 ——ALCs 初始样品萃取番茄红素的丙酮体积，mL；

V_t ——不同时间点测定 ALCs 中番茄红素时萃取的丙酮体积，mL。

1.3.4 直链淀粉-番茄红素复合物 DPPH 自由基清除率测定

抗氧化活性的评价参考 Zhou 等^[33]的方法，采用 DPPH 清除法进行测定。将 ALCs 和番茄红素标准品分别置于 50、70、90、110 和 130 °C 下，每隔一定时间取样 5 mg，经 10 mL 丙酮超声浸提得到其中的番茄红素；量取 1 mL 浸提液加入到 3 mL DPPH (0.01 mmol/L) 溶液中，避光反应 30 min 后在 517 nm 处测定吸光度。测定完成后计算复合物的 DPPH 清除率。计算公式如下：

$$E = \frac{A_2 - A_1}{A_0} \quad (2)$$

式中：

E ——DPPH 清除率，%；

A_0 ——DPPH 溶液 (DPPH 溶液:丙酮=3:1) 的吸光度；

A_1 ——无水乙醇与 ALCs 丙酮溶液 (3:1) 的吸光度；

A_2 ——反应后 DPPH 溶液和 ALCs 溶液的混合物的吸光度。

1.3.5 直链淀粉-番茄红素复合物的热降解动力学

参考 Aliyu 等^[34]的测定方法，并稍作修改。对 ALCs 中番茄红素的含量变化规律代入零级、一级和二级降解动力学方程式拟合，以探究直链淀粉-番茄红素复合物的热降解动力学特征。各级反应动力学方程式见以下公式 (3)、(4) 和 (5)。

$$C_0 - C_t = kt + b \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = kt + b \quad (4)$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = kt + b \quad (5)$$

式中：

C_0 ——ALCs 中番茄红素的初始含量， $\mu\text{g/mL}$ ；

C_t ——不同时间点时番茄红素的相对含量， $\mu\text{g/mL}$ ；

T ——不同时间点，h；

k ——速率常数， $\mu\text{g}/(\text{mL}\cdot\text{h})$ 。

经降解动力学拟合后根据以上公式计算其速率常数 k ， $\mu\text{g}/(\text{mL}\cdot\text{h})$ 、半衰期 $T_{1/2}$ ， h 和十分之一衰期 $T_{9/10}$ ， h 等热降解动力学参数。

1.3.6 数据分析

实验数据使用 SPSS 24 进行统计学处理，并采用 Origin 2018 和 Microsoft Excel 2019 作图。各项指标以均值±标准差表示；实验组与对照组采用配对 t 检验，定性数据比较采用 X^2 检验。 $p < 0.05$ 认为差异具有统计学意义。

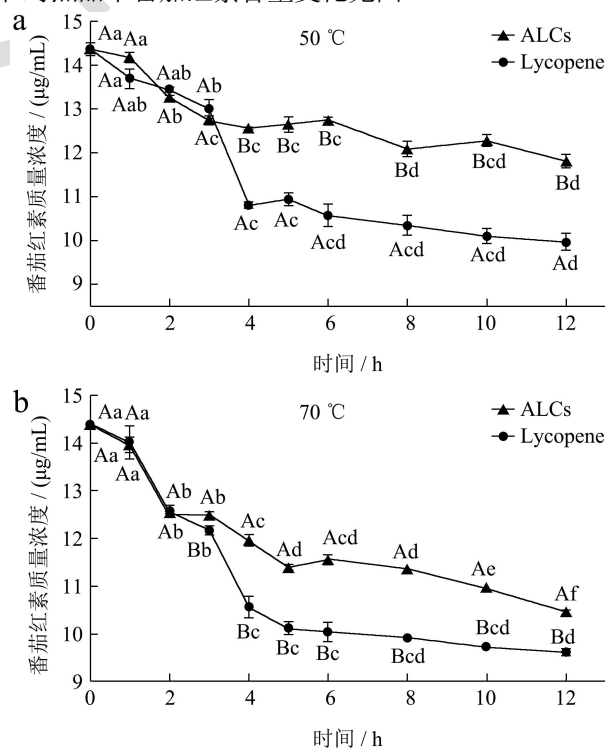
2 结果与分析

2.1 ALCs 热稳定性研究

为了研究不同温度环境下 ALCs 的热稳定性，以番茄红素标准品为对照，研究 ALCs 经 50、70、90、110 和 130 °C 处理后其番茄红素含量及其保留率的变化。

2.1.1 复合对 ALCs 稳定性的影响

以番茄红素标准品为对照，研究直链淀粉与番茄红素复合对其稳定性的影响。不同温度环境下 ALCs 和对照品中番茄红素含量变化见图 1。



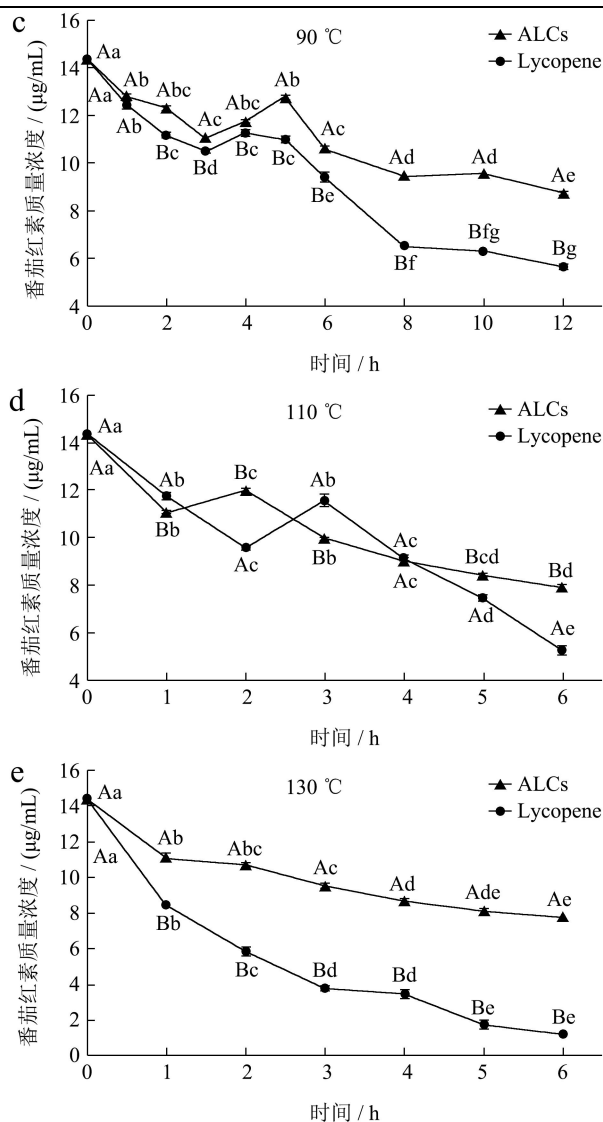


图1 ALCs和番茄红素标准品在不同温度环境下其番茄红素含量的变化

Fig.1 Changes of lycopene content in ALCs and lycopene standard at different temperature

注：不同小写字母表示组内显著性差异， $p < 0.05$ ；不同大写字母表示组间显著性差异， $p < 0.05$ 。a、b、c、d、e分别表示ALCs在50、70、90、110、130 °C条件下番茄红素含量变化。

与番茄红素标准品相比，ALCs在各温度环境处理下有利于其番茄红素稳定性。如图1所示，在50 °C处理4 h时，ALCs中的番茄红素含量为12.55 µg/mL，显著高于对照组；在70 °C处理5 h时复合物和对照品中番茄红素的含量分别为11.39 µg/mL和10.11 µg/mL；在110 °C处理6 h时其含量分别为9.43 µg/mL和7.92 µg/mL ($p < 0.05$)。研究表明：与对照组相比，直链淀粉和番茄红素的复合可对番茄红素起到保护作用，改善长时间热处理对复合物中番茄红素的影响，延缓其中番茄红素的降解损失。这可能是由于复合物为直链淀粉与番茄红素形成的包合型复合物有关。与番茄红素标准

品直接暴露在环境中不同，复合物中的番茄红素可进入到直链淀粉的疏水螺旋空腔中，或与直链淀粉分子链缠绕形成稳定的双螺旋结构^[35-37]，因此可保护其中的番茄红素免受热降解损失。且同一温度下处理前期降解损失较后期快，是由于空间位阻的存在和番茄红素碳链的长度，使得一部分番茄红素被截留在分子间螺旋结构缝隙中，一部分进入到分子内螺旋腔。番茄红素不能完全进入到直链淀粉的螺旋空腔中，而暴露在环境中的部分番茄红素直接降解，使得前期降解速率较快。孙新虎等^[38]制备的番茄红素β-环糊精包合物对番茄红素稳定性起到有效的改善作用。全莉婵等^[39]研发了水分散型番茄红素微乳，发现温度与番茄红素稳定性呈负相关。

2.1.2 热处理时间和时间对ALCs番茄红素稳定性的影响

依照1.3.3项下公式(1)计算得到ALCs中番茄红素保留率，研究处理时间和时间对ALCs番茄红素稳定性的影响见图2。

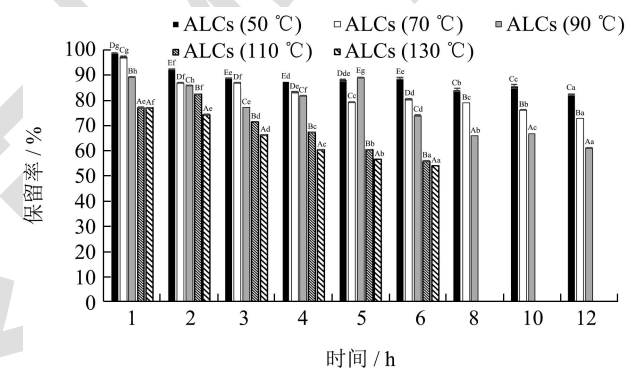


图2 ALCs不同处理时间下其番茄红素保留率的变化

Fig.2 Changes of lycopene retention rate of ALCs under different treatment times

注：不同大写字母表示组间显著性差异， $p < 0.05$ ；不同小写字母表示组内显著性差异， $p < 0.05$ 。

由图2可知，各温度环境下，随处理时间延长，ALCs的番茄红素保留率均呈下降趋势。样品处理3 h后ALCs中番茄红素保留率分别为87.83% (50 °C)、86.03% (70 °C)和75.49% (90 °C)；继续处理12 h时，其番茄红素保留率分别显著降低至80.89% (50 °C)、70.86% (70 °C)和58.34% (90 °C) ($p < 0.05$)。结果表明：复合物的受热时间越长、热处理温度越高，稳定性越低，番茄红素含量损失加剧。朱军敏^[40]将番茄红素微囊在40 °C储存30 d，其番茄红素残存率明显高于在60 °C下的储存，其研究表明环境温度影响番茄红素制剂的热稳定性。Baenas等^[41]将番茄汁在96 °C下处理30 s后番茄红素活性降低了60%，与本研究结果相符。

值得注意的是，在本研究的中高温(90 °C和

110 °C) 条件下, ALCs 中番茄红素含量呈先升高后降低趋势。其中, 在 90 °C 处理 5 h 时, 其中番茄红素含量异常上升至 12.79 μg/mL ($p < 0.05$), 继续处理其含量均呈持续下降。Sun 等^[42]研究认为顺式构型的番茄红素与反式构型相比, 其溶液吸光度升高。因此, 高温 (90 °C 和 110 °C) 处理条件下, 番茄红素受热后吸收强度增强的现象可能与其构型转变有关^[43], 吸收强度为假性增加。本研究进一步对此样品进行紫外可见光谱全扫描 (图 3b) 可见: 与番茄红素对照品 (图 3a) 相比, 高温 (90 °C 和 110 °C) 处理条件下复合物中的番茄红素分别在 364 nm 和 310 nm 处出现了新的吸收峰。该处为番茄红素顺式峰的吸收位置^[12]。结果表明: 复合物和标准品中番茄红素在中高温环境 (90 °C 和 110 °C) 下会发生构型转变和降解损失。

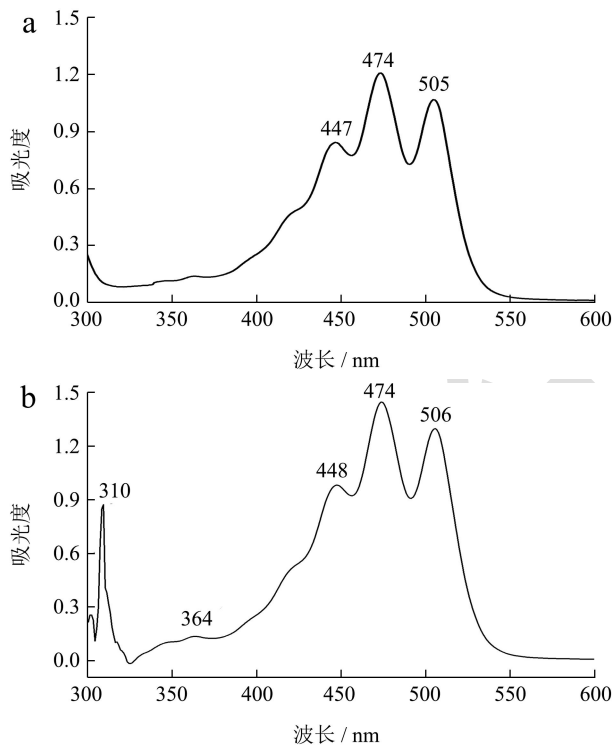


图3 番茄红素 (a) 和经中高温 (90 °C 和 110 °C) 处理的 ALCs 中番茄红素 (b) 紫外可见全波长扫描光谱图

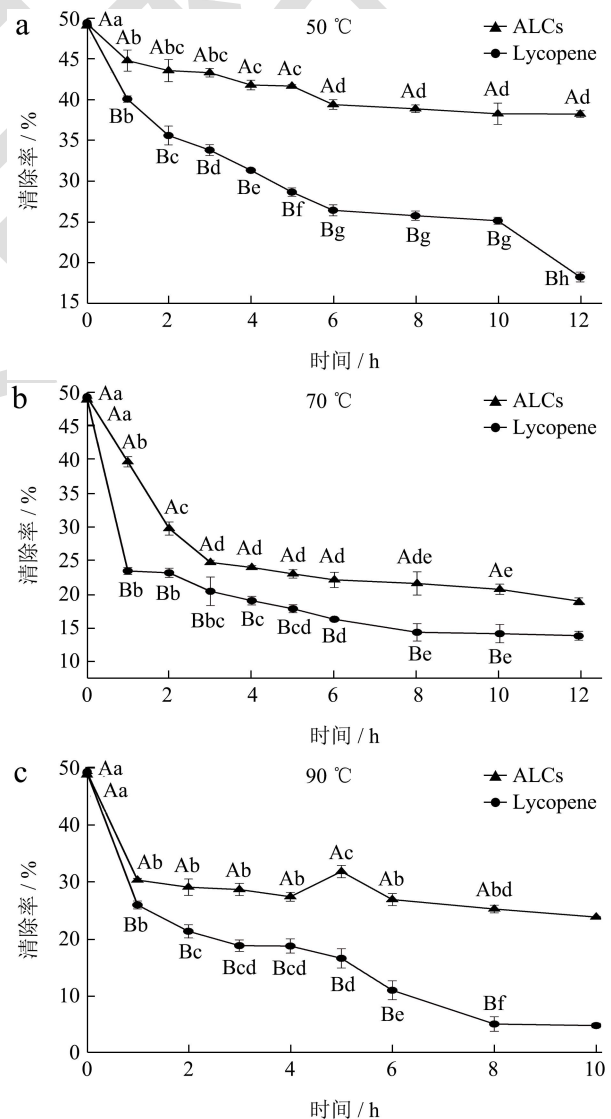
Fig.3 UV-Vis full wavelength scanning spectra of lycopene (a) and lycopene in ALCs treated with medium and high temperatures (90 °C and 110 °C) (b)

2.2 ALCs 的抗氧化活性变化分析

为了研究热处理对 ALCs 抗氧化特性的影响, 测定 ALCs 在 50、70、90、110 和 130 °C 条件下的抗氧化活性变化, 结果见图 4。

由图 4 可知, 在不同热处理条件下, ALCs 和番茄红素标准品的 DPPH 自由基清除率整体均呈下降趋势,

且表现出比对照组强的抗氧化活性。经过不同热处理, ALCs 和对照组番茄红素标准品的 DPPH 自由基清除率从最初的 49.35% (0 h) 分别显著降至 41.63% 和 35.57% (50 °C, 12 h)、18.93% 和 14.42% (70 °C, 12 h)、25.24% 和 4.81% (90 °C, 10 h)、23.73% 和 4.06% (110 °C, 10 h)、25.16% 和 3.55% (130 °C, 6 h) ($p < 0.05$)。结果表明, 在不同热处理条件下 ALCs 表现出更强的 DPPH 自由基清除能力, 即 ALCs 能更好地保持番茄红素的抗氧化活性。这可能与储藏过程中复合物对番茄红素的保留有关。柴星星等^[44]发现番茄红素纳米分散体的抗氧化活性与其番茄红素含量相关。究其原因, 直链淀粉是淀粉分子中的线性组分, 具有特殊的螺旋结构, 在施加外力 (热处理、溶剂处理、超高压等) 的作用下, 其分子内氢键相互作用、链状结构旋转, 形成了疏水性的左手螺旋空腔结构, 这时番茄红素便可借助疏水作用力进入直链淀粉螺旋空腔与其复合^[45,46], 进而达到对番茄红素有效的保护作用。



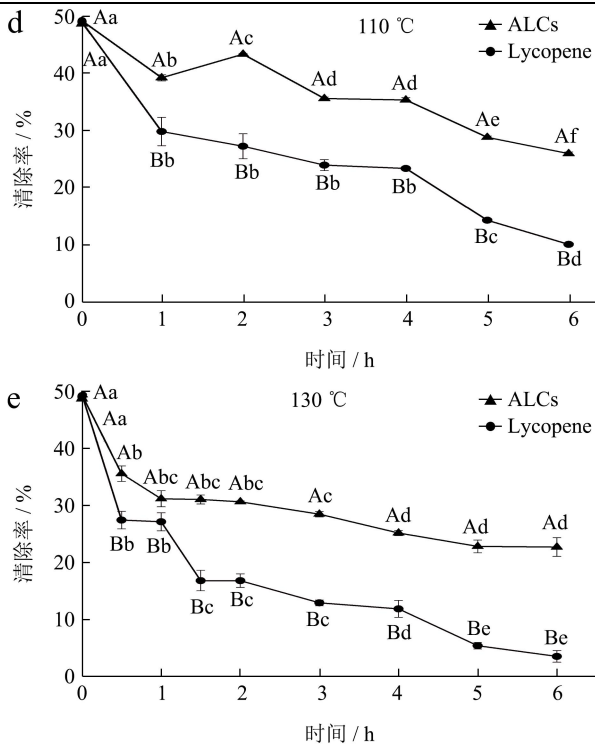


图4 不同热处理条件下 ALCs 的抗氧化特性

Fig.4 Antioxidant properties of ALCs under different heat treatment conditions

注：不同小写字母表示组内显著性差异， $p < 0.05$ ；不同大写字母表示组间显著性差异， $p < 0.05$ 。a、b、c、d、e 分别表示 ALCs 在 50、70、90、110、130 °C 条件下 DPPH 自由基清除率变化。

在 90 °C 和 110 °C 条件下，ALCs 的抗氧化活性在处理期间出现了先升高后降低的趋势，这可能是由于番茄红素在高温下构型发生了转变^[47]，且顺式构型的

番茄红素抗氧化活性更强^[48]。但所有热处理条件下 ALCs 的抗氧化活性均存在降低现象，这与 ALCs 中的番茄红素热降解有关^[30]。综上，番茄红素与直链淀粉复合形成 ALCs 后，能更好保持其抗氧化活性。

2.3 ALCs 中番茄红素的热降解动力学研究

为了研究不同温度环境条件下 ALCs 中番茄红素的热降解变化，参照 1.3.5 项下方法进行零级、一级和二级反应动力学方程拟合，并计算其动力学参数。

ALCs 在不同温度环境条件下，其番茄红素的降解动力学拟合反应动力学方程和回归系数 R^2 见表 1。比较不同温度下最大拟合 R^2 值可知，在 ALCs 中番茄红素在不同温度环境条件下的降解均符合二级反应动力学特征。

基于二级反应拟合方程 $1/C_T - 1/C_0 = kt + b$ ，不同温度环境下 ALCs 的降解反应拟合见图 5。根据公式分别得出其速率常数 k ($\mu\text{g}/(\text{mL}\cdot\text{h})$)、半衰期 $T_{1/2}$ (h) 和十分之一衰期 $T_{9/10}$ (h) 等动力学参数见表 2。由图可见：不同温度下 ALCs 降解动力学常数的排序为 $k_{130} > k_{110} > k_{90} > k_{70} > k_{50}$ ， k_{110} 值为 0.009 2，远大于 90 °C 时的 0.003 4 及 50 °C 时的 0.001 1，结果表明随温度升高，ALCs 中番茄红素的降解程度增大，110 °C 以上高温加工环境加剧其中的番茄红素降解变化；由表 2 可知，随温度环境升高 ALCs 中番茄红素的半衰期呈降低趋势。50 °C 处理条件下 ALCs 的番茄红素 $T_{9/10}$ 为 9.58 h，至 110 °C 时 $T_{9/10}$ 缩短至 1.15 h。结果表明：随温度升高，ALCs 中番茄红素的热降解反应越快。

表 1 不同温度环境条件下 ALCs 中番茄红素的降解动力学线性回归方程和系数 R^2

Table 1 Linear regression equations and coefficients R^2 for the degradation kinetics of lycopene in ALCs under different environmental conditions of temperature

温度/°C	零级		一级		二级	
	方程	R^2	方程	R^2	方程	R^2
50	$C_0 - C_T = 0.1893x + 0.548$	0.77	$\ln(C_T/C_0) = 0.0146x + 0.0388$	0.79	$1/C_T - 1/C_0 = 0.0011x + 0.0027$	0.81
70	$C_0 - C_T = 0.2935x + 0.7821$	0.83	$\ln(C_T/C_0) = 0.0241x + 0.0546$	0.86	$1/C_T - 1/C_0 = 0.0020x + 0.0037$	0.89
90	$C_0 - C_T = 0.412x + 0.9199$	0.83	$\ln(C_T/C_0) = 0.0372x + 0.0573$	0.85	$1/C_T - 1/C_0 = 0.0034x + 0.0031$	0.87
110	$C_0 - C_T = 1.0008x + 1.0591$	0.92	$\ln(C_T/C_0) = 0.0947x + 0.0671$	0.96	$1/C_T - 1/C_0 = 0.0092x + 0.0035$	0.99
130	$C_0 - C_T = 0.9886x + 1.3865$	0.88	$\ln(C_T/C_0) = 0.0953x + 0.0949$	0.93	$1/C_T - 1/C_0 = 0.0094x + 0.0058$	0.97

表 2 不同热处理条件下 ALCs 的热降解动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of thermal degradation of ALCs under different heat treatment conditions

温度/°C	热降解方程式	速率常数 $k/[\mu\text{g}/(\text{mL}\cdot\text{h})]$	半衰期 $T_{1/2}/\text{h}$	十分之一衰期 $T_{9/10}/\text{h}$
50	$1/C_T - 1/C_0 = 0.0011x + 0.0027$	0.0011	63.01	9.58
70	$1/C_T - 1/C_0 = 0.0020x + 0.0037$	0.0020	34.66	5.27
90	$1/C_T - 1/C_0 = 0.0034x + 0.0031$	0.0034	20.39	3.10
110	$1/C_T - 1/C_0 = 0.0092x + 0.0035$	0.0092	7.53	1.15
130	$1/C_T - 1/C_0 = 0.0094x + 0.0058$	0.0094	7.40	1.12

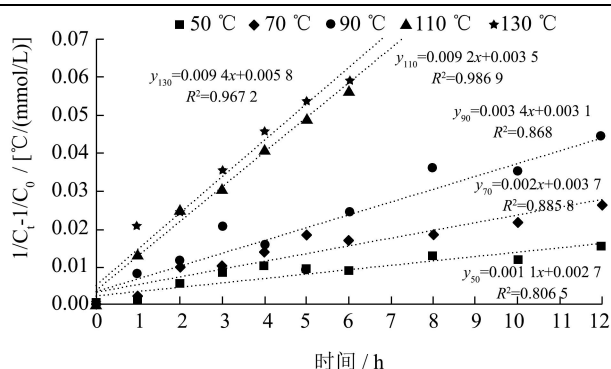


图5 不同温度环境下 ALCs 的二级降解动力学拟合图

Fig.5 Kinetic fitting of secondary degradation of ALCs under different temperature environments

3 结论

本研究表明制剂 ALCs 能改善其中番茄红素的热稳定性。在不同温度处理下, ALCs 中的番茄红素含量均显著高于标准品对照组。处理温度和时间均影响 ALCs 中番茄红素的稳定性。不同温度处理后, ALCs 中番茄红素的保留率和抗氧化活性均有一定程度的下降。值得注意的, 由于顺式构型出现会导致溶液吸光度上升, 呈现含量增多的假性现象。本研究在中高温下即观察到番茄红素基于构型转变出现的番茄红素含量增加变化, 并通过可见吸收分光光谱分析进行了初步验证, 但这一方面尚需进一步的结构分析与确证。此外, 对 ALCs 中番茄红素热降解行为的研究可见符合二级反应动力学特征。番茄红素降解速率常数 k 与处理温度 t 呈正相关, $k_{130} > k_{110} > k_{90} > k_{70} > k_{50}$; 其衰期 $T_{1/2}$ 和 $T_{9/10}$ 均与处理温度 t 呈负相关, 且 110 °C 以上高温加工环境加剧其中的番茄红素降解变化, 50 °C 时的 $T_{9/10}$ 为 9.58 h 缩短至 110 °C 时的 1.15 h。结果表明: 应用 ALCs 制剂进行产品开发时, 加工温度过高会造成其热降解反应加快, 加剧降解损失。本研究探究不同处理时间和温度对 ALCs 中番茄红素热稳定性的影响, 为番茄红素的加工应用提供理论依据。

参考文献

[1] 李长滨,王钊.胡萝卜中番茄红素的提取、测定和应用研究[J].中国调味品,2021,46(12):172-175

[2] 李昌宝,辛明,唐雅园,等.超声协同复合酶法提取番茄红素及体外模拟消化对抗氧化活性的影响[J].南方农业学报,2020,51(6):1416-1425

[3] Tamura H, Ishikita H. Quenching of singlet oxygen by carotenoids via ultrafast super exchange dynamics [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2020, 124(25): 5081-5088

[4] 刘碧凡,吉莹利,王耀东,等.番茄红素的生物学功能及其在动

物生产中的应用[J].动物营养学报,2019,31(2):584-590

[5] Puah B P, Jalil J, Attiq A, et al. Newinsights into molecular mechanism behind anti-cancer activities of lycopene [J]. Molecules, 2021, 26(13): 3888

[6] Mishra S B, Kumari N. Engineering of crystalline nano-suspension of lycopene for potential management of oxidative stress-linked diabetes in experimental animals [J]. Bionanoscience, 2021, 11(2): 345-354

[7] 陈建平,陈曦,钟赛意,等.番茄红素对人体血清自由基的清除作用[J].食品工业科技,2018,39(24):309-312,317

[8] Thies F, Mills L, Moir S, et al. Cardiovascular benefits of lycopene: fantasy or reality? [J]. Proceedings of the Nutrition Society, 2017, 76(2): 122-129

[9] Chiva-Blanch G, C Jiménez, Pinyol M, et al. 5-cis-, trans- and total lycopene plasma concentrations inversely relate to atherosclerotic plaque burden in newly diagnosed type 2 diabetes subjects [J]. Nutrients, 2020, 12(6): 1696

[10] 王记莲.响应面法优化番石榴中番茄红素的提取工艺及其抗氧化活性研究[J].食品科技,2021,46(9):239-245

[11] 陈垚,卢连华,吕志敏,等.番茄红素增强免疫力和抗氧化作用的研究[J].预防医学论坛,2018,24(5):393-396

[12] Cooperstone J L, Francis D M, Schwartz S J. Thermal processing differentially affects lycopene and other carotenoids in cis-lycopene containing, tangerine tomatoes [J]. Food Chemistry, 2016, 210(1): 466-472

[13] Affandi F Y, Verschoor J A, PAILLART M J M, et al. Low oxygen storage improves tomato postharvest cold tolerance, especially for tomatoes cultivated with far-red LED light [J]. Foods, 2021, 10(8): 1699

[14] 朱金芳,王莹,胡强,等.番茄红素胶束与番茄红素原料稳定性对比研究[J].新疆医科大学学报,2017,40(4):503-508

[15] 程冰,李梦琴,赵龙珂,等.马铃薯抗性淀粉对韧性饼干品质及消化性能的控制[J].食品安全质量检测学报,2022,13(12): 3746-3753

[16] Gray G M. Starch digestion and absorption in nonruminants [J]. Journal of Nutrition, 1992, 122(1): 172-177

[17] 张亚楠,毛传武,熊成龙,等.菊粉、抗性淀粉 RS3 及其复合物对小鼠脂肪代谢及肠道菌群的影响[J].上海预防医学,2022,34(1):66-72

[18] Ziba T. Physicochemical properties and digestion resistance of acetylated starch obtained from annealed starch [J]. Polymers, 2021, 13(23): 4141

[19] Annor G A, Marcone M, Corredig M, et al. Effects of the amount and type of fatty acids present in millets on their *in vitro* starch digestibility and expected glycemic index (eGI) [J].

- Journal of Cereal Science, 2015, 64: 76-81
- [20] Jeong H M, Lee Y, Shin Y J, et al. Development of an enzymatic encapsulation process for a cycloamylose inclusion complex with resveratrol [J]. Food Chemistry, 2021, 345(4): 128777
- [21] 周小理,陈杰圣,王士愁,等.不同处理方式对苦荞直链淀粉-黄酮复合物结构及消化性的影响[J].粮食与油脂,2022,35(3): 1-7,21
- [22] Wang H, Wang S, Zhu H, et al. Inclusion complexes of lycopene and β -cyclodextrin: preparation, characterization, stability and antioxidant activity [J]. Antioxidants, 2019, 8(8): 314
- [23] 刘会晓,孙清瑞,熊文慧,等.番茄红素纳米结构脂质体的制备[J].中国油脂,2018,43(3):65-69,82
- [24] 李继荣,袁诚,唐顺之,等.磷脂种类对于番茄红素磷脂复合物的溶解度的影响[J].广东化工,2020,47(1):44-46
- [25] Salvia-Trujillo L, McClements D J. Enhancement of lycopene bio accessibility from tomato juice using excipient emulsions: Influence of lipid droplet size [J]. Food Chemistry, 2016, 210(1): 295-304
- [26] Sengupta A, Chakraborty I, Indira G, et al. An insight into the physicochemical characterisation of starch-lipid complex and its importance in food industry [J]. Food Reviews International, 2022, 5(1): 1-15
- [27] He H, Zheng B, Wang H, et al. Insights into the multi-scale structure and in vitro digestibility changes of rice starch-oleic acid/linoleic acid complex induced by heat-moisture treatment [J]. Food Research International, 2020, 137(1): 109612
- [28] Ai Y, Hasjim J, Jane J. Effects of lipids on enzymatic hydrolysis and physical properties of starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(1): 120-127
- [29] Mariscal-Moreno R M, Figueroa - Cárdenas J D, Santiago - Ramos D, et al. Amylose lipid complexes formation as an alternative to reduce amylopectin retrogradation and staling of stored tortillas [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2019, 54(5): 1651-1657
- [30] Kong L Y, Perez-Santos, Diana M, et al. Effect of guest structure on amylose-guest inclusion complexation [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 97(2): 105188
- [31] Zhao W H, Yan T T, Yin W T. Structural characterization, storage stability, and antioxidant activity of a novel amylose-lycopene inclusion complex [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2021, 45(4): e15493
- [32] Lv R, Qi L, Zou Y X, et al. Preparation and structural properties of amylose complexes with quercetin and their preliminary evaluation in delivery application [J]. International Journal of Food Properties, 2019, 22(1): 1445-1462
- [33] Zhou B, Jin Z, Schwarz P B, et al. Effect of grinding and extraction conditions on the determination of antioxidant activity and phenolic acids in barley [J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2021, 15(48): 3823-3836
- [34] Aliyu A, Kabiruyunusa A, Abdullahi N. Kinetics of the thermal degradation of lycopene in tomatoes [J]. Croatian Journal of Food Science and Technology, 2020, 12(1): 84-89
- [35] 周斌.V型淀粉的结构变化及其对消化性能的影响[J].食品工业,2018,39(10):208-212
- [36] Cervantes-Ramirez J E, Cabrera-Ramirez A H, Morales-Sánchez E, et al. Amylose-lipid complex formation from extruded maize starch mixed with fatty acids [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 246(1): 116555
- [37] Kumar K, Loos K. Morphological characteristics of amylose-poly(tetrahydrofuran) inclusion complexes depending on temperature and concentration [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2020, 221(3): 2000122
- [38] 孙新虎,李伟,丁霄霖.番茄红素- β -环糊精包合物的制备[J].中国食品添加剂,2002,5(1):8-10,18
- [39] 全莉婵,任英杰,宋焯,等.水分散型番茄红素微乳液中番茄红素的稳定性[J].食品科技,2011,36(11):241-245
- [40] 朱军敏.红曲色素和番茄红素微囊的制备及其稳定性研究[D].杭州:浙江工业大学,2018
- [41] Baenas N, Bravo S, Garcia-Alonso F J. et al. Changes in volatile compounds, flavour-related enzymes and lycopene in a refrigerated tomato juice during processing and storage [J]. European Food Research and Technology, 2021, 247: 975-984
- [42] Sun Q R, Li H, Zhang H W, et al. Isomerisation and degradation of lycopene during heat processing in simulated food system [J]. International Food Research Journal, 2014, 21(6): 45-50
- [43] Ma L, Yang C, Jiang X, et al. Sulfur-containing compounds: natural potential catalyst for the isomerization of phytofluene, phytoene and lycopene in tomato pulp [J]. Foods, 2021, 10(7): 1444
- [44] 柴星星,鲍波,朱少平,等.高含量番茄红素纳米分散体的制备及其抗氧化作用的研究[J].食品与发酵科技,2015,2:35-38
- [45] Putseys J, Lamberts L, Delcour J A. Amylose-inclusion complexes: formation, identity and physico-chemical properties [J]. Journal of Cereal Science, 2010, 51(3): 238-247
- [46] 蔡丽明,高群玉.淀粉-脂类复合物的研究现状及展望[J].粮油加工,2007,2:85-87
- [47] Boileau T W, Boileau A C, Erdman J W. Bioavailability of all-trans and cis-isomers of lycopene [J]. Experimental Biology & Medicine, 2002, 227(10): 914-919
- [48] 王海燕.富含顺式番茄红素的番茄粉加工工艺及稳定性研究[D].合肥:合肥工业大学,2020

现代食品科技