

热风干燥对不同原料中类胡萝卜素保留率的影响

聂梅梅^{1,2}, 张钟元¹, 刘春泉^{1,2,3}, 李大婧^{1,2,3}

(1. 江苏省农业科学院农产品加工研究所, 江苏南京 210014)

(2. 南京农业大学食品科技学院, 江苏南京 210095) (3. 国家蔬菜加工技术研发分中心, 江苏南京 210014)

摘要: 采用高效液相联合大气压化学电离串联质谱方法, 对胡萝卜、黄椒、甘薯、西兰花中主要类胡萝卜素进行定性、定量分析, 研究了热风干燥对4种原料中类胡萝卜素保留率的影响。结果表明: 4种原料中共有12种类胡萝卜素, α -胡萝卜素、 β -胡萝卜素、叶黄素是主要类胡萝卜素。热风干燥后类胡萝卜素基质环境变化明显, 其中胡萝卜、黄椒变化较明显, 西兰花变化不明显。4种原料中的类胡萝卜素保留率具有一致性, 都是随热风温度的升高呈逐渐降低的趋势。热风干燥的胡萝卜中叶黄素的保留率较高, 范围在81.52%~86.21%, 西兰花中 β -胡萝卜素的保留率较高, 范围在74.02%~78.21%, 均显著高于另外3种原料($p<0.05$)。甘薯中 β -胡萝卜素的保留率较低, 范围在27.90%~35.22%。黄椒中的类胡萝卜素保留率范围在40%~50%。由此可见, 类胡萝卜素基质环境变化与其保留率相一致, 热风温度为60℃时, 西兰花中类胡萝卜素保留率较高。

关键词: 胡萝卜; 甘薯; 热风干燥; 类胡萝卜素; 保留率

文章编号: 1673-9078(2019)03-177-185

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.3.027

Effect of Hot Air Drying on Retention Rate of Carotenoids in Different Raw Materials

NIE Mei-mei^{1,2}, ZHANG Zhong-yuan¹, LIU Chun-quan^{1,2,3}, LI Da-jing^{1,2,3}

(1. Institute of Agro-product Processing Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

(2. College of Food and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

(3. National Research and Development Center for Vegetable Processing, Nanjing 210014, China)

Abstract: The effect of hot air drying conditions on the retention rate of carotenoids in fresh carrot, yellow pepper, sweet potato and broccoli were investigated by high performance liquid chromatography atmospheric with a C_{30} column and diode array detection coupled with atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry technique. Twelve carotenoids were identified in these materials, particularly α -carotene and β -carotene and lutein. The environment of carotenoid matrix changed significantly after hot air drying, especially carrot and yellow pepper, but not broccoli. The retention rates of carotenoids in these materials were consistent, and all of them showed a decreasing trend with the increase of hot air temperature. The retention rate of lutein in the dried carrot was higher than that of the other three materials ($p<0.05$), ranging from 81.52% to 86.21%. The retention rate of β -carotene in broccoli was higher than that in other three materials ($p<0.05$), ranging from 74.02% to 78.21%. The retention rate of lutein in yellow pepper was in the range of 40%~50%. The retention rate of β -carotene in sweet potato was low, ranging from 27.90% to 35.22%. These results collectively indicate that the matrix environmental change of carotenoid was consistent with its retention rate after hot air drying, when the hot air temperature was 60℃, the carotenoids retention rate of broccoli was high.

Key words: carrot; sweet potato; hot air drying; carotenoid; retention rate

收稿日期: 2018-10-31

基金项目: 江苏省现代农业-重点及面上项目 (BE2018382); 国家自然科学基金基金青年基金项目 (31601470); 江苏省自然科学基金青年基金项目 (BK20160581)

作者简介: 聂梅梅 (1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 农产品加工与贮藏

通讯作者: 李大婧 (1976-), 女, 博士, 研究员, 研究方向: 果蔬加工与综合利用

脱水是常见的蔬菜加工方式之一。在我国, 90%脱水蔬菜加工企业采用常压热风干燥的方式进行生产, 其生产设备简易、成本低、应用广泛^[1]。脱水蔬菜具有质量轻、使用方便、包装简便、货架期长等优点, 已成为现代生活中的方便食品。

类胡萝卜素是一类广泛存在于自然界的天然色素的总称, 广泛存在蔬菜、水果中, 其中在黄色、橙色和深绿色等深色蔬菜和水果中含量较高。类胡萝卜素

在预防及治疗眼病,预防心脑血管、肿瘤等慢性疾病,提高机体免疫力等方面发挥着重要的作用^[2,3]。蔬菜中类胡萝卜素含量丰富,是膳食中补充类胡萝卜素的重要来源。蔬菜在脱水过程中,其细胞结构和功能发生变化,造成一些营养素的损失。研究发现,经热风干燥后,南瓜中类胡萝卜素损失率达 50%以上^[4],台湾芒果中 β -胡萝卜素损失约 40%^[5],番茄的抗氧化活性显著降低^[6]。一方面因为类胡萝卜素具有热不稳定性,分子结构中的共轭双键,使其在加热或干燥过程中发生降解和异构^[7]。另外,不同的果蔬由于细胞形态、细胞壁组分及色素母细胞(类胡萝卜素存储细胞器)结构不同,使类胡萝卜素基质环境呈现差异^[8,9],可能会影响类胡萝卜素在加工过程中的稳定性。有研究发现胡萝卜、甘薯的细胞壁组成比例不同,导致类胡萝卜素体外生物利用率存在差异^[8]。不同蔬菜在热风干燥过程中的基质环境变化对类胡萝卜素保留率影响的研究尚未见报道。

因此本文分别选用根菜类、果菜类、五谷杂粮类和叶菜类中富含类胡萝卜素的原料,即胡萝卜、黄椒、甘薯和西兰花作为研究对象。分析其在热风干燥前后不同原料中类胡萝卜素含量,采用过碘酸雪夫染色法研究热风干燥对类胡萝卜素基质环境的影响,为脱水蔬菜中类胡萝卜素的高效利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

胡萝卜、黄椒、甘薯和西兰花,购于南京市孝陵卫集贸市场,严格挑选无机械损伤、大小、形状均一的果实或块根。

叶黄素、 β -胡萝卜素和玉米黄质(纯度>90%)标准品,美国 Sigma 公司;甲基叔丁基醚(methyl tert-butyl ether, MTBE)、甲醇(均为色谱级),美国天地公司;乙酸乙酯、正己烷、二氯甲烷、丙酮、乙醇、氢氧化钾等(均为分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

安捷伦 1200 液相色谱仪、6530 精确质量数四级杆-飞行时间质谱仪(6530 Q-TOF),美国安捷伦科技有限公司;SHZ-D(III)循环水式真空泵,上海东玺制冷仪器设备有限公司;RE52CS 旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;D10 氮气吹扫仪,杭州奥盛仪器有限公司;BS224S 电子分析天平,北京赛多利斯科学仪器有限公司;H-2050R 冷冻离心机,湖南长沙湘仪离心机仪器有限公司;HH-8 数显恒温水浴锅,上海红星

仪器有限公司;FD-1A-50 真空冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司;HZQ-F100 全温度震荡培养箱,太仓市华美生化仪器厂;数显 101A-2 型电热恒温鼓风干燥箱,上海新苗医疗器械制造有限公司;IKAT18 数显分散机,艾卡广州仪器设备有限公司。

1.3 方法

1.3.1 原料干燥处理方式

将原料洗净,其中甘薯和胡萝卜去皮,均切成 7±1 mm 片状(西兰花取花头部分),以料液比 3:7,加入 0.7%柠檬酸溶液,待水沸腾后将胡萝卜、甘薯、黄椒、西兰花放入其中分别烫漂 5、3、3、1 min。取出沥干。

准确称取胡萝卜、甘薯、黄椒各 200.0 g,西兰花 100.0 g,采用热风干燥方法,风速 1 m/s,物料均匀铺成一层,干燥至含水率 5%左右(按国家标准 GB 5009.3-2010 测定其中水分含量)。具体条件如下:

(1)热风干燥:温度 60 °C,胡萝卜、甘薯、黄椒、西兰花干燥时间依次为 7 h, 7 h, 4.5 h, 1.5 h。

(2)热风干燥:温度 70 °C,胡萝卜、甘薯、黄椒、西兰花干燥时间依次为 6 h, 6 h, 4 h, 1 h。

(3)热风干燥:温度 80 °C,胡萝卜、甘薯、黄椒、西兰花干燥时间依次为 5 h, 5 h, 3.5 h, 0.5 h。

1.3.2 过碘酸雪夫(Periodate schaffer staining, PAS)染色

将样品洗净,切成 1 cm³ 的方块,置于 10 mL 圆底离心管中,加入 5 mL FAA 固定液固定,制成石蜡切片,脱蜡后,用蒸馏水冲洗,浸入 0.5%高碘酸水溶液中,氧化 10 min,流水冲刷 10 min,蒸馏水洗 2 min×3 次,浸入 Schiff 试剂中反应 20 min,流水冲刷 10 min。苏木素染核 1 min,经过常规透明、脱水、封固后,对切片进行全扫描,用 Panoramic Viewer 分析图像。

1.3.3 类胡萝卜素的提取与分析

1.3.3.1 类胡萝卜素提取

将胡萝卜、甘薯、西兰花打浆处理,分别称取 4.0、4.0、3.0 g 匀浆于磨口锥形瓶中,加入 30 mL 正己烷-乙醇-丙酮(2:1:1, V/V/V)混合提取溶液,在 37 °C 恒温箱中静置过夜浸提,每个样品提取 3 次,收集上层溶液,旋转蒸发,氮气吹干,用正己烷溶液复溶,经 0.45 μ m 滤膜过滤后置于超低温冰箱,待高效液相色谱-二极管阵列检测-串联质谱(high performance liquid chromatography atmospheric-diode array detection-mass spectrometry, HPLC-DAD-(APCI) MS/MS)分析。

将黄椒打浆处理,称取 4.0 g 黄椒匀浆于磨口锥形瓶中,前处理同上,经旋转蒸发后,加入 2 mL 40% KOH-甲醇振荡 1 min,加入 2 mL 去离子水振荡 1 min,

加入 26 mL 正己烷:二氯甲烷 (5:1, *V/V*) 混合溶液 3000 r/min 离心 5 min, 取上清液旋转蒸发, 氮气吹干, 用甲醇-乙酸乙酯 (1:2, *V/V*) 混合溶液复溶, 经 0.45 μm 滤膜过滤后置于超低温冰箱, 待 HPLC-DAD-(APCI) MS/MS 分析。

1.3.3.2 HPLC-DAD-(APCI) MS/MS 条件

HPLC 条件: 色谱柱为 YMC-C₃₀ (4.6 mm×250 mm, 5 μm) 色谱柱; 柱温: 25 $^{\circ}\text{C}$; 检测器 DAD, 波长 450 nm, 流动相: A: 水:甲醇:MTBE=5:70:25 (*V/V/V*); B: 水:甲醇:MTBE=5:10:85 (*V/V/V*); 进样 20 μL ; 线性梯度洗脱, 流速 0.6 mL/min, 梯度洗脱程序: 0~4.5 min 95%~80% A; 4.5~12.5 min 80%~50% A; 12.5~18 min 50%~25% A; 18~24 min 25%~5% A; 24~30 min 5% A。

MS 条件: 流速 10 $\mu\text{L}/\text{min}$; 离子源: APCI+; *m/z* 扫描范围: 80~1000; 毛细管电压: 2500 V; 干燥气体: 5 L; 雾化气体: 20 psi; 气化温度: 350 $^{\circ}\text{C}$; 蒸汽温度: 400 $^{\circ}\text{C}$; 电晕电流: 4 μA 。

1.3.3.3 类胡萝卜素组分分析

类胡萝卜素的定性定量分析, 有标准品的类胡萝卜素对照标准品保留时间的一致性分析鉴定, 用外标法建立的回归方程 (表 1) 对样品类胡萝卜素各组分定量分析; 无标准品的组分, 利用 DAD 在波长 200~600 nm 范围和质谱扫描结果及相关文献资料进行鉴定。定量分析时, 利用替换计算法^[13], 即在叶黄素前洗脱的类胡萝卜素组分用叶黄素标准曲线定量; α -胡萝卜素用 β -胡萝卜素标准曲线定量。

表 1 类胡萝卜素的标准曲线

Table 1 Standard curve of carotenoids

标准品	回归方程	相关系数	检测限/ng
叶黄素	$Y_1 = 28.142 X_1 + 104.14$	0.9991	1
玉米黄质	$Y_2 = 6.1693 X_2 - 32.140$	0.9991	20
β -胡萝卜素	$Y_3 = 12.790 X_3 + 9.600$	0.9990	1

注: Y_1 、 Y_2 、 Y_3 分别为叶黄素、玉米黄质、 β -胡萝卜素的峰面积; X_1 、 X_2 、 X_3 分别为其对应的进样量 (ng)。

1.3.4 类胡萝卜素保留率测定

总类胡萝卜素含量为鉴定的主要类胡萝卜素含量的总和, 计算公式:

$$\text{类胡萝卜素的保留率} / \% = \frac{C}{C_0} \times 100$$

式中: C_0 为鲜样中类胡萝卜素含量 ($\mu\text{g}/\text{g}$); C 为热风干燥后原料中类胡萝卜素含量 ($\mu\text{g}/\text{g}$); 均以干质量计。

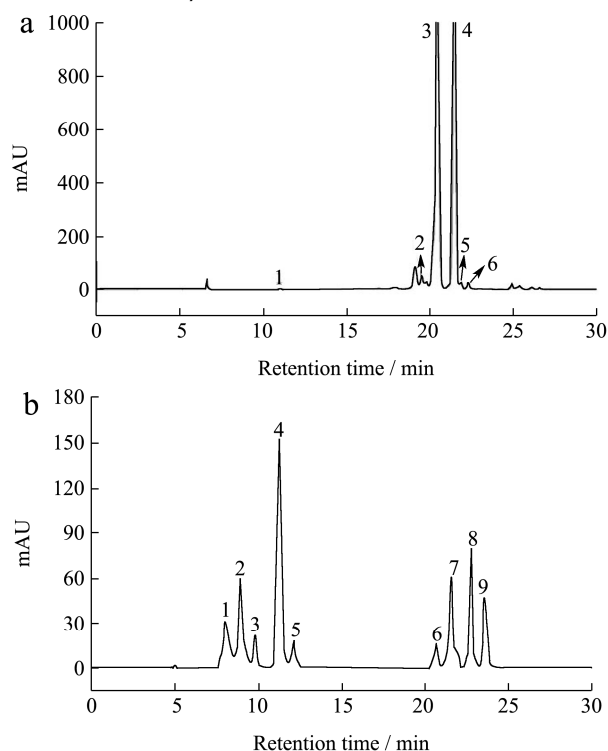
1.4 数据统计分析

所有实验重复 3 次。用 origin 8.5 软件作图, SPSS 17.0 软件分析数据, 对实验结果进行单因素试验统计分析及其组间差异的 Duncan's 多重比较。

2 结果与分析

2.1 主要类胡萝卜素的鉴定

本实验用 HPLC-DAD-MS/MS 分析法, 检测了胡萝卜、黄椒、甘薯和西兰花中类胡萝卜素的组成, 通过比对保留时间、紫外-可见光谱及质谱离子碎片特性 (质荷比 *m/z*) 等指标及对比相关文献报道^[10-12]鉴定分离出来的化合物, 共鉴定出 12 种类胡萝卜素。类胡萝卜素鉴定结果如图 1 和表 2 所示。鲜胡萝卜中有 6 种类胡萝卜素, 顺式和反式类胡萝卜素各 3 种, 分别是叶黄素、13-顺式- β -胡萝卜素和 α -胡萝卜素、 β -胡萝卜素、9'-顺式- α -胡萝卜素、9-顺式- β -胡萝卜素 (图 1a); 鲜黄椒中共 9 种类胡萝卜素, 含 2 种顺式类胡萝卜素和 7 种反式类胡萝卜素, 分别是新黄质、新色素和花药黄质、叶黄素、玉米黄质、13-顺式- β -胡萝卜素、 α -胡萝卜素、 β -胡萝卜素和 9-顺式- β -胡萝卜素 (图 1b); 甘薯鲜样中鉴定出 6 种类胡萝卜素, 顺式和反式类胡萝卜素各 3 种, 分别是叶黄素、13-顺式- β -胡萝卜素、 α -胡萝卜素、9-顺式- α -胡萝卜素、 β -胡萝卜素、9'-顺式- α -胡萝卜素 (图 1c); 鲜西兰花中含 6 种类胡萝卜素, 为 1 种顺式类胡萝卜素和 5 种反式类胡萝卜素, 分别是新黄质和紫黄质、叶黄素、 α -胡萝卜素、 β -胡萝卜素、9-顺式- β -胡萝卜素 (图 1d)。



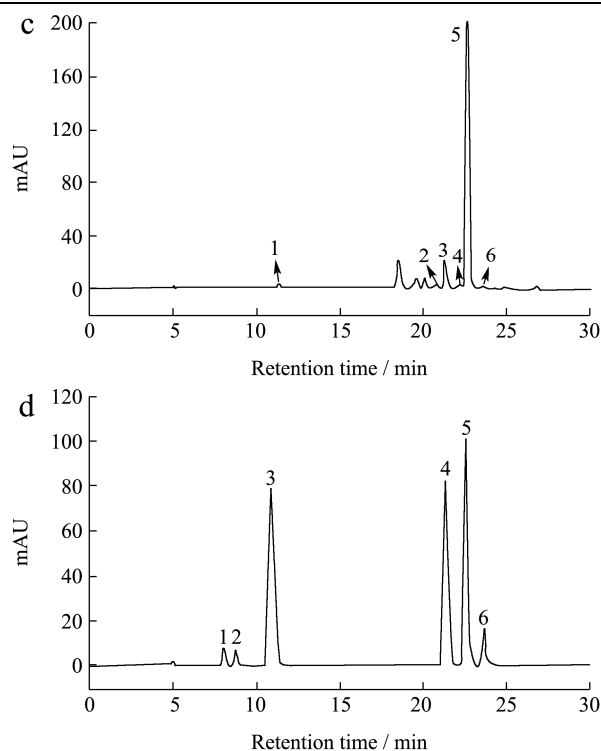


图1 胡萝卜、黄椒、甘薯、西兰花中类胡萝卜素 HPLC

Fig.1 HPLC of carotenoids in fresh carrot, yellow pepper, sweet potato and broccoli

注: a (胡萝卜): 1.叶黄素、2.13-顺式- β -胡萝卜素、3. α -胡萝卜素、4. β -胡萝卜素、5.9'-顺式- α -胡萝卜素、6.9-顺式- β -胡萝卜素; b (黄椒): 1.新黄质、2.新色素、3.花药黄质、4.叶黄素、5.玉米黄质、6.13-顺式- β -胡萝卜素、7. α -胡萝卜素、8. β -胡萝卜素、9.9-顺式- β -胡萝卜素; c (甘薯): 1.叶黄素、2.13-顺式- β -胡萝卜素、3. α -胡萝卜素、4.9-顺式- α -胡萝卜素、5. β -胡萝卜素、6.9'-顺式- α -胡萝卜素; d (西兰花): 1.新黄质、2.紫黄质、3.叶黄素、4. α -胡萝卜素、5. β -胡萝卜素、6.9-顺式- β -胡萝卜素。

2.2 类胡萝卜素的含量

表2 胡萝卜、黄椒、甘薯、西兰花中主要类胡萝卜素的鉴定

Table 2 Identification of carotenoids in fresh carrot, yellow pepper, sweet potato and broccoli

化合物	分子式	保留时间/min	吸收峰/nm	质荷比 (m/z)
新黄质	$C_{40}H_{56}O_4$	8.174	418, <u>440</u> , 470	601.4, 583.4, 565.4, 547.4
新色素	$C_{40}H_{56}O_4$	9.266	398, <u>422</u> , 448	601.4, 583.4, 565.4, 547.4
花药黄质	$C_{40}H_{56}O_3$	9.990	416, <u>446</u> , 472	585.4, 567.4, 549.4, 493.4
紫黄质	$C_{40}H_{56}O_4$	9.905	422, <u>444</u> , 470	601.4, 583.4, 565.4, 547.4, 221.4
玉米黄质	$C_{40}H_{56}O_2$	12.080	420, <u>450</u> , 477	586.4, 569.4, 551.4, 533.4
叶黄素	$C_{40}H_{56}O_2$	11.262	420, <u>444</u> , 472	551.4, 569.4, 533.4
α -胡萝卜素	$C_{40}H_{56}$	20.782	420, <u>445</u> , 475	537.4, 481.4, 444.4
β -胡萝卜素	$C_{40}H_{56}$	21.891	422, <u>450</u> , 480	537.4, 444.4
9-顺式- α -胡萝卜素	$C_{40}H_{56}$	21.025	420, <u>445</u> , 470	553.4, 535.4

转下页

表3为胡萝卜、黄椒、甘薯和西兰花中各类胡萝卜素的含量,不同原料中类胡萝卜素的含量有所不同,而且差异显著 ($p<0.05$)。其中新黄质、新色素、花药黄质、玉米黄质仅在黄椒中检测出,在其余3种原料中因含量较低而未检测到,含量分别为 28.69 ± 3.60 、 44.90 ± 36.53 、 18.97 ± 15.31 、 16.40 ± 2.22 $\mu\text{g/g}$ (以干重计,下同)。紫黄质只在西兰花中被检测出,含量为 8.88 ± 5.96 $\mu\text{g/g}$ 。在胡萝卜、黄椒、甘薯、西兰花中都含有叶黄素、 α -胡萝卜素、 β -胡萝卜素,但含量不同,且呈显著性差异 ($p<0.05$)。胡萝卜中 α -胡萝卜素和 β -胡萝卜素为主要类胡萝卜素,含量依次为 1085.25 ± 40.24 、 1569.05 ± 50.68 $\mu\text{g/g}$,与其余3种原料相比,含量较高,且差异显著 ($p<0.05$);黄椒中新色素、玉米黄质、叶黄素、和 α -胡萝卜素含量较高,其中叶黄素含量为 165.47 ± 3.5 $\mu\text{g/g}$,与其余3种原料相比,含量较高,且差异显著 ($p<0.05$),分别是西兰花、胡萝卜中叶黄素含量的1.5倍和9.5倍;甘薯中叶黄素含量较低,仅为 0.37 ± 0.01 $\mu\text{g/g}$,而 β -胡萝卜素及其近似衍生物是其主要类胡萝卜素,含量占总类胡萝卜素的90%。西兰花中叶黄素、 α -胡萝卜素和 β -胡萝卜素为主要类胡萝卜素,其中,叶黄素含量较高, β -胡萝卜素次之,含量分别为 110.92 ± 6.77 、 97.16 ± 8.15 $\mu\text{g/g}$ 。

在4种原料中共鉴定出8种主要全反式类胡萝卜素,其中胡萝卜3种^[13],黄椒7种,甘薯3种^[14],西兰花5种,这与文献报道结果一致,但黄椒鉴定结果与文献^[15,16]稍有差异,本实验未鉴定出紫黄质、 β -隐黄质和一些含氧类胡萝卜素的顺式异构体,但发现了新色素,可能由于黄椒品种及成熟期的不同导致所含类胡萝卜素种类具有差异性。有研究发现,西兰花的花头中紫黄质、叶黄素、 β -胡萝卜素为其主要类胡萝卜素,含量占54.7%^[17],与本研究略有不同,可能由于西兰花的品种与成熟度不同所致。

接上页

9'-顺式- α -胡萝卜素	C ₄₀ H ₅₆	22.855	416、 <u>452</u> 、477	553.4、535.4
9-顺式- β -胡萝卜素	C ₄₀ H ₅₆	23.150	420、 <u>452</u> 、480	537.4、444.4
13-顺式- β -胡萝卜素	C ₄₀ H ₅₆	18.550	420、 <u>444</u> 、475	537.4、444.4

注：下划线数据为化合物的最强吸收峰。

表3 胡萝卜、黄椒、甘薯、西兰花中类胡萝卜素的组分及含量

Table 3 Components and contents of carotenoids in fresh carrot, yellow pepper, sweet potato and broccoli ($\mu\text{g/gDW}$)

化合物	胡萝卜	黄椒	甘薯	西兰花
新黄质	-	28.69 $\pm$ 3.60	-	31.30 $\pm$ 4.40
新色素	-	44.90 $\pm$ 36.53	-	-
花药黄质	-	18.97 $\pm$ 15.31	-	-
紫黄质	-	-	-	8.88 $\pm$ 5.96
玉米黄质	-	16.40 $\pm$ 2.22	-	-
叶黄素	17.39 $\pm$ 1.58 ^c	165.47 $\pm$ 3.5 ^a	0.37 $\pm$ 0.01 ^c	110.92 $\pm$ 6.77 ^b
α -胡萝卜素	1085.25 $\pm$ 40.24 ^a	37.56 $\pm$ 1.53 ^b	18.21 $\pm$ 1.17 ^c	14.65 $\pm$ 0.35 ^d
β -胡萝卜素	1569.05 $\pm$ 50.68 ^a	52.68 $\pm$ 4.31 ^d	234.21 $\pm$ 6.60 ^b	97.16 $\pm$ 8.15 ^c
9-顺式- α -胡萝卜素	-	-	1.18 $\pm$ 0.05	-
9'-顺式- α -胡萝卜素	7.55 $\pm$ 0.38	-	0.73 $\pm$ 0.01	-
9-顺式- β -胡萝卜素	2.49 $\pm$ 1.83 ^c	5.38 $\pm$ 0.53 ^b	-	18.88 $\pm$ 1.24 ^a
13-顺式- β -胡萝卜素	14.07 $\pm$ 4.20 ^a	0.76 $\pm$ 0.22 ^c	4.16 $\pm$ 3.61 ^b	-

注：同行肩标不同小写英文字母表示同种类胡萝卜素含量差异显著 ($p<0.05$)，数据表示为平均值 $\pm$ 标准差。

2.3 热风干燥对类胡萝卜素含量和保留率的影响

热风干燥后4种原料中类胡萝卜素的含量和保留率如表4和表5所示。经热风干燥后4种原料中类胡萝卜素含量和保留率显著下降 ($p<0.05$)，且随着温度的升高，4种原料中类胡萝卜素保留率呈现下降趋势。经热风干燥后，胡萝卜中 α -胡萝卜素和 β -胡萝卜素的含量均显著下降 ($p<0.05$)，即保留率存在一定的差异性。其中叶黄素保留率较高， α -胡萝卜素次之， β -胡萝卜素较低。经不同热风温度干燥的胡萝卜片，叶黄素保留率范围在81.52%~86.21%，但其含量较低，含量范围在14.17~15.63 $\mu\text{g/g}$ ，且不同干燥温度间其差异不显著。 α -胡萝卜素的保留率在60 $^{\circ}\text{C}$ 时较高，为59.71%，且随着干燥温度的升高，其保留率存在下降的趋势，表现显著性差异 ($p<0.05$)。随着温度升高， β -胡萝卜素保留率大体上呈下降趋势，由于热风温度梯度取点较少缘故，其趋势不明显。这与文献研究胡萝卜经过热风干燥后，其中 β -胡萝卜素保留率趋势一致^[18]。此外，热风干燥的胡萝卜片中9-顺式- α -胡萝卜素和9-顺式- β -胡萝卜素的含量和保留率呈现增加的趋势，表明热风干燥的过程中产生了异构体，这与文献^[19,20]报道一致。这是因为类胡萝卜素具有不稳定性，

分子结构中一系列共轭键的存在，导致其在食品加热或干燥过程中含量和种类极易发生变化^[7]。

黄椒中各类胡萝卜素的保留率存在一定的差异性，黄椒中类胡萝卜素经热风干燥后，其含量均显著下降 ($p<0.05$)，各种类胡萝卜素保留率基本保持在40%~50%左右。其中9-顺式- β -胡萝卜素保留率较高，但其含量较低。叶黄素的保留率在45~50%之间。 β -胡萝卜素的保留率较低，范围在27.90%~35.22%之间，且 β -胡萝卜素保留率随着热风温度的升高呈现下降的趋势，且不同干燥温度间差异显著 ($p<0.05$)。

与甘薯鲜样中类胡萝卜素含量相比，经过热风干燥后甘薯中 α -胡萝卜素和 β -胡萝卜素的含量均显著下降 ($p<0.05$)，同时二者的保留率存在一定的差异性， α -胡萝卜素的保留率略高于 β -胡萝卜素的保留率，范围分别在54%~69%和32%~54%之间，但 β -胡萝卜素含量较高，在60 $^{\circ}\text{C}$ 时 β -胡萝卜素的含量为126.47 $\mu\text{g/g}$ ，是 α -胡萝卜素含量的9.95倍。 α -胡萝卜素的保留率在不同温度梯度间差异不显著，而 β -胡萝卜素的保留率在不同温度梯度间表现为差异显著 ($p<0.05$)。研究表明干燥温度与干燥时间与类胡萝卜素损失率成正比^[21]。而文献未检测到热风干燥后甘薯中 β -胡萝卜素含量^[22]，这可能是由于甘薯种类差异引起热风干燥时间不同导致。

表4 热风干燥后胡萝卜、黄椒、甘薯、西兰花中类胡萝卜素的含量 ($\mu\text{g/g DW}$)Table 4 The content of carotenoids after hot air drying in carrot, yellow pepper, sweet potato and broccoli ($\mu\text{g/g DW}$)

化合物	胡萝卜				黄椒			
	鲜样	60 °C	70 °C	80 °C	鲜样	60 °C	70 °C	80 °C
新黄质	-	-	-	-	28.69±3.60 ^a	15.12±2.55 ^c	15.20±1.23 ^c	14.35±1.43 ^c
新色素	-	-	-	-	44.90±36.53 ^a	19.62±5.20 ^b	18.15±0.67 ^b	19.08±1.27 ^b
花药黄质	-	-	-	-	18.97±15.31 ^b	10.55±2.16 ^b	10.01±0.98 ^b	9.49±1.22 ^b
紫黄质	-	-	-	-	-	-	-	-
玉米黄质	-	-	-	-	16.40±2.22 ^a	8.92±7.25 ^b	8.69±0.86 ^b	8.73±0.84 ^b
叶黄素	17.39±1.58 ^f	14.99±2.05 ^f	14.17±1.56 ^f	15.63±1.38 ^f	165.47±3.50 ^a	78.48±6.25 ^c	76.06±2.11 ^{cd}	83.23±1.35 ^c
α -胡萝卜素	1085.25±40.24 ^a	647.29±5.69 ^b	619.76±3.34 ^c	515.75±4.41 ^d	37.56±1.53 ^e	15.10±2.3 ^f	10.09±1.37 ^g	11.63±0.75 ^g
β -胡萝卜素	1569.05±50.68 ^a	436.20±8.25 ^c	521.67±11.05 ^b	336.23±6.92 ^d	52.68±4.31 ⁱ	18.54±4.36 ^j	17.03±0.54 ^j	14.71±1.63 ^j
9-顺式- α -胡萝卜素	-	-	-	-	-	-	-	-
9-顺式- β -胡萝卜素	2.49±1.83 ^e	2.48±0.24 ^e	7.17±1.24 ^c	6.37±0.54 ^c	5.38±0.53 ^d	4.88±1.22 ^d	5.28±0.28 ^d	4.94±1.34 ^d
总量	2674.18±32.25 ^a	1100.96±6.15 ^c	1162.77±6.25 ^b	873.98±5.01 ^d	370.05±12.28 ^e	171.21±4.12 ^g	160.51±6.56 ^{gh}	166.16±1.08 ^{gh}
化合物	甘薯				西兰花			
	鲜样	60 °C	70 °C	80 °C	鲜样	60 °C	70 °C	80 °C
新黄质	-	-	-	-	31.30±4.40 ^b	16.40±4.09 ^c	18.38±1.44 ^c	16.34±0.43 ^c
新色素	-	-	-	-	-	-	-	-
花药黄质	-	-	-	-	-	-	-	-
紫黄质	-	-	-	-	8.88±5.96 ^a	5.67±0.23 ^b	6.08±0.94 ^b	5.51±0.98 ^b
玉米黄质	-	-	-	-	-	-	-	-
叶黄素	0.37±0.01 ^g	-	-	-	110.92±6.77 ^b	46.60±2.05 ^e	56.96±2.97 ^d	44.61±1.68 ^e
α -胡萝卜素	18.21±1.17 ^f	12.71±1.65 ^g	10.76±0.51 ^g	9.04±0.99 ^g	-	-	-	-
β -胡萝卜素	234.21±6.60 ^e	126.47±6.25 ^f	88.60±4.37 ^g	74.71±5.76 ^h	97.16±8.15 ^g	71.90±0.54 ^b	81.79±4.53 ^g	52.57±0.37 ⁱ
9-顺式- α -胡萝卜素	1.18±0.05	0.60±0.12	-	-	-	-	-	-
9-顺式- β -胡萝卜素	4.16±3.61 ^d	-	-	-	18.88±1.24 ^a	12.01±1.59 ^b	11.59±0.49 ^b	10.97±1.25 ^b
总量	258.13±4.52 ^f	139.78±3.65 ⁱ	99.36±2.01 ^k	83.75±2.36 ^l	267.14±5.01 ^f	152.58±1.26 ^h	174.80±1.02 ^g	130.01±0.86 ^j

注：同行肩标不同小写英文字母表示不同处理下某种类胡萝卜素含量差异显著 ($p<0.05$)，数据表示为平均值±标准差。

表 5 热风干燥后胡萝卜、黄椒、甘薯、西兰花中类胡萝卜素的保留率 (%)

Table 5 Retention rate of carotenoids after hot air drying in carrot, yellow pepper, sweet potato and broccoli (%)

化合物	胡萝卜				黄椒			
	鲜样	60 ℃	70 ℃	80 ℃	鲜样	60 ℃	70 ℃	80 ℃
新黄质	-	-	-	-	100.00 ^a	52.71±5.62 ^b	53.02±11.43 ^b	50.92±6.22 ^b
新色素	-	-	-	-	100.00 ^a	43.91±3.72 ^b	40.44±6.42 ^b	42.51±1.52 ^b
花药黄质	-	-	-	-	100.00 ^a	55.63±6.24 ^b	52.82±8.91 ^b	50.72±1.34 ^b
紫黄质	-	-	-	-	-	-	-	-
玉米黄质	-	-	-	-	100.00 ^a	54.42±11.20 ^b	53.12±7.90 ^b	53.21±2.63 ^b
叶黄素	100.00 ^a	86.21±5.02 ^b	81.52±9.01 ^b	84.92±8.01 ^b	100.00 ^a	57.70±5.72 ^c	56.00±1.30 ^c	50.32±0.80 ^c
α -胡萝卜素	100.00 ^a	59.71±5.42 ^{bc}	57.21±0.33 ^c	47.52±0.40 ^d	100.00 ^a	40.21±1.30 ^e	39.01±3.72 ^e	37.00±2.00 ^e
β -胡萝卜素	100.00 ^a	27.82±4.31 ^f	33.32±0.80 ^e	21.41±0.40 ^g	100.00 ^a	35.22±1.23 ^e	32.32±1.00 ^e	27.90±1.20 ^f
9-顺式- α -胡萝卜素	100.00 ^a	100.92±0.53 ^a	129.63±0.42 ^b	131.33±7.62 ^b	-	-	-	-
9-顺式- β -胡萝卜素	100.00 ^c	100.72±0.13 ^c	288.02±3.92 ^a	256.01±7.73 ^b	100.00 ^c	90.70±17.41 ^d	98.30±4.11 ^d	91.80±4.62 ^d

化合物	甘薯				西兰花			
	鲜样	60 ℃	70 ℃	80 ℃	鲜样	60 ℃	70 ℃	80 ℃
新黄质	-	-	-	-	100.00 ^a	52.41±6.82 ^b	58.71±6.70 ^b	52.20±6.90 ^b
新色素	-	-	-	-	-	-	-	-
花药黄质	-	-	-	-	-	-	-	-
紫黄质	-	-	-	-	100.00 ^a	63.82±9.71 ^b	68.51±11.41 ^b	62.10±5.81 ^b
玉米黄质	-	-	-	-	-	-	-	-
叶黄素	-	-	-	-	100.00 ^a	51.31±0.92 ^c	51.42±2.71 ^c	48.71±1.72 ^c
α -胡萝卜素	100.00 ^a	69.80±5.00 ^b	64.82±3.11 ^b	54.61±6.02 ^{bc}	-	-	-	-
β -胡萝卜素	100.00 ^a	54.12±4.21 ^c	37.82±1.90 ^d	31.93±2.51 ^{ef}	100.00 ^a	74.02±0.51 ^b	78.21±4.72 ^b	77.62±8.50 ^b
9-顺式- α -胡萝卜素	100.00 ^a	51.12±7.00 ^c	51.42±5.50 ^c	43.52±8.00 ^c	-	-	-	-
9-顺式- β -胡萝卜素	100.00 ^c	54.63±0.59 ^{ef}	35.51±0.80 ^f	28.51±2.10 ^g	100.00 ^c	63.62±4.80 ^e	61.40±3.21 ^e	58.11±3.70 ^e

注：同行肩标不同小写英文字母表示不同处理下同种类胡萝卜素保留率差异显著 ($p<0.05$)，数据表示为平均值±标准差。

西兰花经过热风不同温度梯度干燥后,其各种类胡萝卜素的保留率显著下降($p<0.05$)。其叶黄素在不同热风温度的保留率均低于 β -胡萝卜素的保留率。其中叶黄素和 β -胡萝卜素的保留率与热风干燥温度梯度没有较好的相关性,但总体上随着温度的升高其保留率下降。二者在70℃时保留率较高,分别为51.42%和78.21%。

2.4 热风干燥类胡萝卜素基质环境的影响

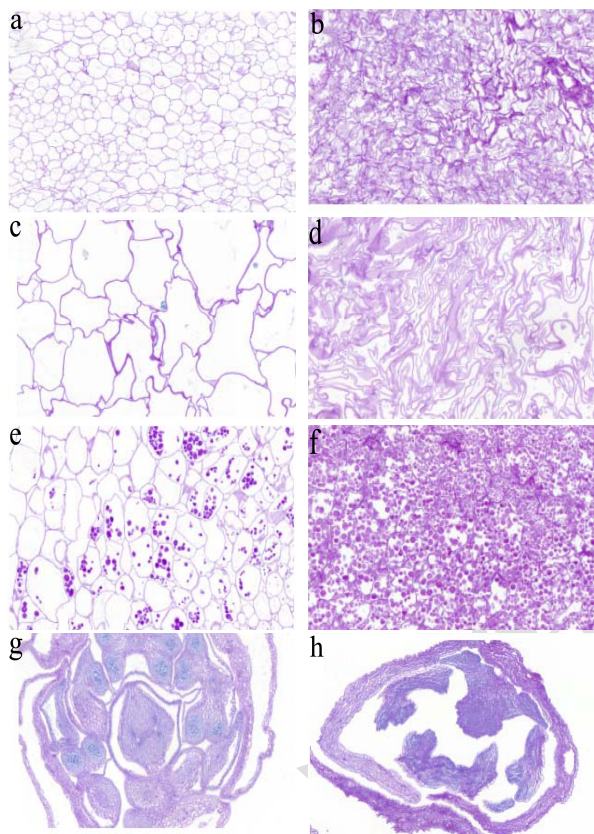


图2 胡萝卜、黄椒、甘薯、西兰花的PAS染色图($\times 20$)

Fig.2 PAS staining of carrot, yellow pepper, sweet potato and broccoli

注: a和b分别为鲜胡萝卜和热风干燥后PAS染色图, c和d分别为鲜黄椒和热风干燥后PAS染色图, e和f分别为鲜甘薯和热风干燥后PAS染色图, g和h分别为鲜西兰花和热风干燥后PAS染色图。

选用热风干燥温度为60℃,比较4种原料在此温度干燥前后的类胡萝卜素基质环境的变化。不同原料细胞形态和结构有差异性,可以看出,4种原料鲜样细胞形态大小各异,细胞与细胞间相互粘连(图2),其细胞大小依次为黄椒>甘薯>胡萝卜>西兰花。经热风干燥后,4种原料类胡萝卜素基质环境变化明显,细胞结构出现不同程度的皱缩,其中胡萝卜、黄椒细胞壁破坏明显,细胞明显皱缩;而甘薯细胞收缩后内部聚集大量淀粉颗粒;西兰花热风干燥后虽细胞变小,

但整体变化不明显。

经PAS染色后可看出,热风干燥后的胡萝卜细胞壁组织降解,导致其主要类胡萝卜素- β -胡萝卜素的保留率比其余3种原料显著降低($p<0.05$)。黄椒经热风干燥后叶黄素保留率高于 α -胡萝卜素和 β -胡萝卜素,这是因为叶黄素、玉米黄质和新黄质积累在聚球蛋白中,而积累在质体中的类胡萝卜素具有更高的光和热稳定性,所以,叶黄素类的类胡萝卜素在这些结构中能更好地保护其免受光和热破坏^[23]。而甘薯中淀粉含量高,在预处理中淀粉水解程度低,彼此交联形成致密的网状结构,且在干燥中糊化不完全,淀粉膨胀和组织膨大受限,同时在物料表面形成一层较厚的硬壳^[24],因此甘薯中 α -胡萝卜素和 β -胡萝卜素保留率高于胡萝卜和黄椒,呈显著性差异。本研究中,西兰花中类胡萝卜素主要分布在叶绿体中,并且西兰花的细胞较小,细胞壁比例较高,其组织破坏需要更多的机械力,这可能会使其在加工过程中更倾向于细胞间的分离,结构较难被破坏,并且经脱水处理后西兰花细胞变化不明显,表明其组织结构也并未受较大影响,所以其类胡萝卜素保留率较高。

3 结论

利用 C_{30} -HPLC-DAD-MS/MS分析方法鉴定了胡萝卜、黄椒、甘薯和西兰花中类胡萝卜素,这4种原料共鉴定出12种类胡萝卜素, α -胡萝卜素、 β -胡萝卜素和叶黄素是主要类胡萝卜素,其中黄椒中类胡萝卜素种类较多,而胡萝卜中总类胡萝卜素含量较高。热风干燥后类胡萝卜素基质环境变化明显,其中胡萝卜变化明显,导致其主要类胡萝卜素- β -胡萝卜素的保留率比其余3种原料显著降低($p<0.05$)。西兰花细胞变化不明显,所以其类胡萝卜素保留率较高。4种原料中的类胡萝卜素保留率具有一致性,都是随干燥温度的升高呈逐渐降低的趋势。其中胡萝卜中的叶黄素的保留率是4种原料中较高的,显著高于另外3种原料($p<0.05$),而其中的 α -胡萝卜素和 β -胡萝卜素的含量最高,显著高于另外3种原料($p<0.05$)。黄椒中的叶黄素保留率较高。西兰花中 β -胡萝卜素的保留率是4种原料中较高的,显著高于另外3种原料($p<0.05$)。从总体趋势上看,热风温度为60℃,干燥后的胡萝卜中类胡萝卜素的含量较高,西兰花中总类胡萝卜素保留率较高。

参考文献

- [1] 赵肖肖,王丹,马越,等.脱水蔬菜研究进展[J].农产品加工(学刊),2013,12(24):39-41

- ZHAO Xiao-xiao, WANG Dan, MA Yue, et al. Research progress of dehydrated vegetables [J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2013, 12(24): 39-41
- [2] Jjm C, Ce W. Bioavailability and bioconversion of carotenoids [J]. Annual Review of Nutrition, 1998, 18(1): 19-38
- [3] Parker R S. Absorption, metabolism, and transport of carotenoids [J]. FASEB Journal Official Publication of the Federation of American Societies for Experimental Biology, 1996, 10(5): 542-551
- [4] 邹宇晓,徐玉娟,张名位,等. 苦菜的干制工艺研究[J]. 广东农业科学, 2006, 3(11): 59-61
- ZHOU Yu-xiao, XU Yu-juan, ZHANG Ming-wei, et al. Study on drying technology of balsam pear [J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2006, 3(11): 59-61
- [5] Chen J P, Tai C Y, Chen B H. Effects of different drying treatments on the stability of carotenoids in Taiwanese mango (*Mangifera indica* L.) [J]. Food Chemistry, 2007, 100(3): 1005-1010
- [6] Kerkhofs N S, Lister C E, Savage G P. Change in colour and antioxidant content of tomato cultivars following forced-air drying [J]. Plant Foods for Human Nutrition, 2005, 60(3): 117-121
- [7] 郑晓冬,吴茂玉,朱凤涛,等. 枸杞及制品中类胡萝卜素与其在加工过程中的稳定性研究进展[J]. 食品工业科技, 2015, 36(9): 360-365
- ZHENG Xiao-dong, WU Mao-yu, ZHU Feng-tao, et al. Research progress of carotenoids and their stability in processing of *Lycium barbarum* and its products [J]. Food Industry Technology, 2015, 36(9): 360-365
- [8] Jeffery J, Holzenburg A, King S. Physical barriers to carotenoid bioaccessibility. Ultrastructure survey of chromoplast and cell wall morphology in nine carotenoid-containing fruits and vegetables [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2012, 92(13): 2594-2602
- [9] Zhang Z Y, Wang X Y, Li Y X, et al. Evaluation of the impact of food matrix change on the *in vitro* bioaccessibility of carotenoids in pumpkin (*Cucurbita moschata*) slices during two drying processes [J]. Food & Function, 2017, 8(12): 4693-4702
- [10] Zhang ZY, Wei QY, Nie MM, et al. Microstructure and bioaccessibility of different carotenoid species as affected by hot air drying: Study on carrot, sweet potato, yellow bell pepper and broccoli [J]. LWT- Food Science and Technology, 2018, 96: 357-363
- [11] 汪小娉,宋江峰,李大婧,等. 真空微波干燥对南瓜片主要类胡萝卜素的影响[J]. 食品科学, 2016, 37(21): 91-96
- WANG Xiao-ping, SONG Jiang-feng, LI Da-jing, et al. Effect of vacuum microwave drying on the main carotenoids of pumpkin [J]. Food Science, 2016, 37(21): 91-96
- [12] 肖亚冬. 含氧类胡萝卜素异构和氧化产物的形成及其稳定性研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2014
- XIAO Ya-dong. Formation of isomerization and oxidation products of oxygenated carotenoids and studies on stability of these compounds [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2014
- [13] Stahl W, Sies H. Bioactivity and protective effects of natural carotenoids [J]. Biochim Biophys Acta., 2005, 1740(2): 101-107
- [14] 后猛,张允刚,王欣,等. 橘红肉甘薯块根类胡萝卜素的变化规律及其与主要经济性状的相关性[J]. 中国农业科学, 2013, 46(19): 3988-3996
- HOU Meng, ZHANG Yun-gang, WANG Xin, et al. Variation laws of carotenoids content in storage root of orange-fleshed sweetpotato and its relationships with major economic traits [J]. Chinese Agricultural Sciences, 2013, 46(19): 3988-3996
- [15] 董彩英. 椒果实类胡萝卜素的积累特点及其与果色的关系研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2009
- DONG Cai-ying. The research of accumulation characteristics of carotenoids in peppers fruits and the relationship between fruit color and carotenoids [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2009
- [16] Cervantes-paz B, Yahia E M, Ornelas-paz J D J, et al. Antioxidant activity and content of chlorophylls and carotenoids in raw and heat-processed Jalapeño peppers at intermediate stages of ripening [J]. Food Chemistry, 2014, 146: 188-196
- [17] Zhang D, Hamauzu Y. Phenolics, ascorbic acid, carotenoids and antioxidant activity of broccoli and their changes during conventional and microwave cooking [J]. Food Chemistry, 2004, 88(4): 503-509
- [18] Hiranvarachat B, Devahastin S, Chiewchan N. *In vitro* bioaccessibility of β -carotene in dried carrots pretreated by different methods [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2012, 47(3): 535-541
- [19] Aman R, Biehl J, Carle R, et al. Application of HPLC coupled with DAD, APci-MS and NMR to the analysis of lutein and zeaxanthin stereoisomers in thermally processed vegetables [J]. Food Chemistry, 2005, 92(4): 753-763

现代食品科技