

李光杏干制过程护色剂优化及非酶褐变分析

曹家乐, 迟岩, 孙静瑶, 张兵, 王馨, 杨海燕

(新疆农业大学食品科学与药学院, 新疆乌鲁木齐 830052)

摘要: 为了改善李光杏传统干制过程中的色泽及探讨非酶褐变有关主要物质变化规律。以新疆李光杏为研究试材, 分析研究柠檬酸、植酸、L-半胱氨酸对李光杏干制品色泽的影响, 在单因素试验的基础上, 以 L^* 值为指标, 通过 Box-Behnken 试验, 确定最适浸渍浓度, 研究了复合护色剂处理的李光杏干制过程中抗坏血酸、总酚、游离氨基酸、还原糖含量和 L^* 值的变化, 并采用相关性分析对非酶褐变参数进行分析。结果表明, 各影响因素主次顺序为: 植酸>L-半胱氨酸>柠檬酸, 最佳复配工艺为 0.60%柠檬酸、0.06%植酸、0.20% L-半胱氨酸, 此条件下李光杏干制品 L^* 值实际为 42.18 ± 0.22 , 护色效果好; 干制结束后, 杏干的抗坏血酸、还原糖、总酚、游离氨基酸含量相比于鲜果下降了 85.68%、36.53%、64.00%、23.03%; 相关性分析表明, 还原糖和游离氨基酸对 L^* 值的直接作用最强, 其次是抗坏血酸、总酚。综上所述, 复配无硫护色剂能够有效抑制李光杏干制过程中的美拉德反应和抗坏血酸氧化, 改善李光杏干制品色泽。

关键词: 李光杏; 干制; 非酶褐变; 相关性分析

文章编号: 1673-9078(2021)04-189-198

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.4.0884

Optimization of Color Retaining Agent and Non-enzymatic Browning Analysis of Liguang Apricot Drying Process

CAO Jia-le, CHI Yan, SUN Jing-yao, ZHANG Bing, WANG Xin, YANG Hai-yan

(College of Food Science and Pharmaceutics, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China)

Abstract: To improve the color and lustre of Liguang apricot during the traditional drying process and explore the change law of main substances related to non-enzymatic browning, the Liguang apricot produced in Xinjiang Province was taken as the material for study. The effect of citric acid, phytic acid and L-cysteine on the color and lustre of dried Liguang apricot was analyzed and studied. On the basis of the single factor experiment, the optimum concentration of the soaking liquid was determined through the Box-Behnken experiment, with L^* value as the indicator. The content of ascorbic acid, total phenols, free amino acid and reducing sugar and the variation of L^* value during the drying process of the Liguang apricot which had been processed with compound color fixative were studied. Also, the non-enzymatic browning parameters were analyzed through correlation analysis. The results showed that the impact degree of the factors was as follows: phytic acid > L-cysteine > citric acid, and the best compound effect came from the following concentration combination: 0.60% of citric acid, 0.06% of phytic acid and 0.20% of L-cysteine. The measured value of L^* was 42.18 ± 0.22 with a good color protection effect; after drying, the contents of ascorbic acid, reducing sugars, total phenols, and free amino acids of dried apricot slices decreased by 85.68%, 36.53%, 64.00%, and 23.03% respectively, compared with fresh fruits. In conclusion, the compound sulfur-free color fixative can effectively inhibit the Maillard reaction and the oxidation of ascorbic acid of Liguang apricot during its drying process and improve the color and lustre of the dried Liguang apricot.

Key words: Liguang apricot; dried; nonenzymatic browning; correlation analysis

引文格式:

曹家乐,迟岩,孙静瑶,等.李光杏干制过程护色剂优化及非酶褐变分析[J].现代食品科技,2021,37(4):189-198

CAO Jia-le, CHI Yan, SUN Jing-yao, et al. Optimization of color retaining agent and non-enzymatic browning analysis of liguang apricot drying process [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(4): 189-198

收稿日期: 2020-09-22

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFD1002300)

作者简介: 曹家乐 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全

通讯作者: 杨海燕 (1962-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 农产品加工与综合利用

新疆是世界杏属植物起源中心之一, 是我国杏的主产区^[1]。李光杏皮光滑无毛, 外表光亮鲜美, 肉质酸甜多汁, 既可以鲜食又可以加工, 是新疆主栽品种之一^[2]。李光杏由于采收期集中, 货架期短, 采后易腐且储运性差, 因此对李光杏进行干制加工来延长果

实的贮藏期。然而,李光杏在脱水干制过程中极易发生褐变,严重影响了李光杏干制品货架期和商品价值。褐变可分为酶促褐变和非酶促褐变。传统鲜杏干制采用硫熏蒸或亚硫酸盐浸泡,抑制鲜杏干制过程中的褐变,但过量使用含硫物质对人类健康具有潜在危害^[3]。因此,研究无硫护色技术对提高李光杏干制品食用安全性具有重要意义。

多酚氧化酶(PPO)是果蔬中重要的内源酶,主要促使多酚物质的邻羟基氧化生成邻醌,进一步与多酚或蛋白质发生缩合反应,引起色泽变化。热烫预处理可钝化果蔬中存在的氧化酶,抑制酶促褐变,还可起到灭菌灭虫,进而提高干制品的品质^[4,5]。非酶促褐变的主要原因包括抗坏血酸降解反应、多酚类物质氧化聚合反应、美拉德反应以及焦糖化反应等^[6,7]。其中,抗坏血酸、总酚、还原糖等关键组分直接或间接参与非酶褐变反应,这些成分的含量和活性决定了非酶促褐变的反应程度和速率。目前,对于李光杏干制过程中非酶褐变相关物质种类和含量变化与褐变关系的研究鲜有报道。

本试验以李光杏为研究试材,探索复配无硫护色剂对李光杏干制过程中褐变的抑制作用,并利用相关性分析其干制过程中引起褐变的主要因素相关程度,为李光杏干制和贮藏过程有效抑制褐变提供一定的参考价值。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

李光杏:2020年7月购于新疆乌鲁木齐市九鼎农产品果蔬批发市场,筛选出成熟度一致、无病虫害、无机械伤、形状均一的果实,置于温度为 (4 ± 1) ℃、相对湿度为90%的冷库中备用。

柠檬酸、植酸、L-半胱氨酸(均为食品级),浙江一诺生物科技有限公司;Folin-酚试剂、亮氨酸,北京索莱宝科技有限公司;甲醇、草酸、氢氧化钠、酒石酸钾钠、3,5-二硝基水杨酸等(均为分析纯),天津市大茂化学试剂厂。

1.2 试验仪器与设备

JZ-350 色彩色差计,深圳市金准仪器设备有限公司;AL204 电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;UV-1200 紫外可见分光光度计,上海美谱达仪器有限公司;KQ-250DE 数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 工艺流程

鲜杏→分拣→冲洗→漂烫→冷却→护色→沥水→干制→成品→品质测定

1.3.2 操作要点

(1)漂烫、护色:通过预实验筛选出热烫温度为90℃、时间3min;护色液体积为李光杏的2倍,浸渍时间4h。

(2)沥干:将李光杏置于沥水篮中至无明显液滴落为止。

(3)干制:采用传统露天干制,直至杏果实质量损失率为80%,在此过程中,质量每损失10%时取样,液氮速冻,置于-40℃冰箱保藏,备用。

1.3.3 单因素试验

分别以0.20%、0.40%、0.60%、0.80%、1.00%的柠檬酸,0.02%、0.04%、0.06%、0.08%、0.10%的植酸,0.05%、0.10%、0.20%、0.30%、0.40%的L-半胱氨酸为单因素进行试验,研究各单因素对热烫后的李光杏干制过程中 L^* 值的影响,确定各单因素的最佳范围。

1.3.4 李光杏护色的响应面优化试验

响应面试验基于单因素试验结果,分别选取柠檬酸、植酸、L-半胱氨酸浓度3个影响因素进行考察,以 L^* 值为响应值,设计三因素三水平试验,进行响应面分析,优化李光杏干制防褐变工艺条件,各因素和水平见表1。

表1 Box-Behnken 试验因素水平表

Table 1 Level table of Box-Behnken experimental factors

水平	试验因素		
	A: 柠檬酸 浓度/%	B: 植酸 浓度/%	C: L-半胱氨酸 浓度/%
-1	0.40	0.04	0.10
0	0.60	0.06	0.20
1	0.80	0.08	0.30

1.3.5 指标测定

1.3.5.1 无硫杏干色泽的测定

参照吴松霞等^[8]的方法稍作修改,对李光杏干制品围绕赤道部位取六个点,进行参数 L^* 值的测定,取其平均值。

1.3.5.2 抗坏血酸含量的测定

参照2,6-二氯酚靛酚滴定法测定^[9]。

1.3.5.3 还原糖含量的测定

参照3,5-二硝基水杨酸比色法^[10]。由标准曲线 $y = 0.5109x - 0.0045 (R^2 = 0.9991)$,计算待测样品还原糖含量,结果以干基表示。

1.3.5.4 总酚含量的测定

参照 Folin-Ciocalteu 比色法^[11]。根据标准曲线 $y = 0.1199x - 0.0094 (R^2 = 0.9994)$ ，计算待测样品总酚含量，结果以干基表示。

1.3.5.5 游离氨基酸总量的测定

参照茚三酮显色法^[12]。并由已建立的标准曲线 $y = 0.0709x + 0.0015 (R^2 = 0.9996)$ ，计算待测样品游离氨基酸总量，结果以干基表示。

1.4 数据统计分析

每个指标平行测定三次，采用 Origin 2019 软件作图，利用 SPSS 22.0 软件进行相关性分析和差异显著性分析， $p < 0.05$ 表示差异显著，并用 Design ExPert 10 软件对李光杏干制无硫护色参数进行优化。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验结果及分析

2.1.1 柠檬酸对李光杏干制品 L* 值的影响

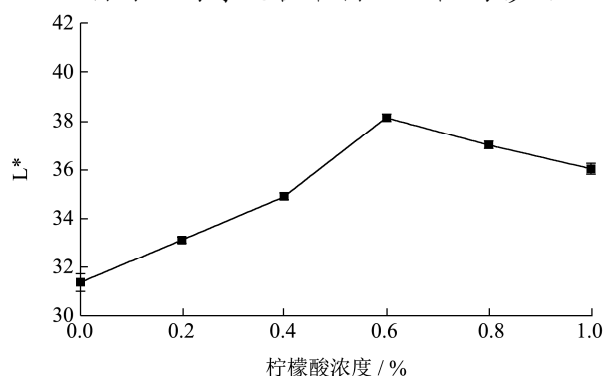


图1 柠檬酸对李光杏干制品 L* 的影响

Fig.1 The effect of citric acid on the L* of dried Liguang apricot products

由图 1 可知，随着柠檬酸浓度的增大，李光杏干制品 L* 值呈先上升后下降的趋势。对比 CK 组 (L* 值为 31.37)，0.60% 柠檬酸处理显著抑制了李光杏干制过程中的褐变 ($p < 0.05$)，其 L* 值为 38.11，李光杏干制品色泽 (L* 值) 升高 21.49%。这与张芳^[13]等研究结果一致，张芳等的试验结果显示：0.60% 柠檬酸可显著降低杏脯色差值，且与 CK 组相比，下降了 11.93%。这可能是由于柠檬酸通过降低 pH，使溶液氧溶解度降低而兼有抗氧化性。Zhou^[14]等通过 CD 光谱证实由于酸性条件下 PPO 的 β -转角和无规则卷曲含量增加，从而使 PPO 的构象变化，抑制褐变。Queiroz^[15]等研究发现其促进羰氨反应中的缩合物水解，破坏了李光杏干制过程中褐变物质的反应。当柠檬酸浓度高于 0.60% 时，其 L* 值显著下降 ($p < 0.05$)，这可能是由于对金属离子螯合作用减弱。综合考虑，柠檬酸溶液浓

度选用 0.60% 时护色效果最好。

2.1.2 植酸对李光杏干制品 L* 值的影响

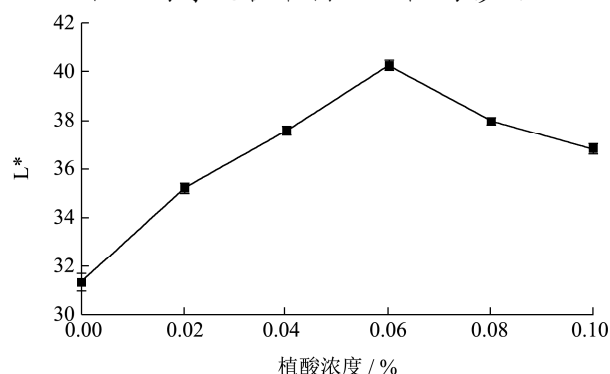


图2 植酸对李光杏干制品 L* 的影响

Fig.2 The effect of phytic acid on the L* of dried Liguang apricot products

由图 2 可知，随着植酸浓度的增大，李光杏干制品 L* 值呈先上升后下降的趋势，对比 CK 组 (L* 值为 31.37)，0.06% 植酸处理显著抑制了李光杏干制过程中的褐变 ($p < 0.05$)，其 L* 值为 40.28，李光杏干制品色泽 (L* 值) 升高 28.40%。这与李凤霞^[16]等研究结果相似，李凤霞等的研究发现：0.12% 植酸处理苹果果脯，其感官评价与 L* 值均显著上升。这可能是由于李光杏中金属离子较少，低浓度植酸基本螯合完全。黄艳斌^[17]等研究表明其能够螯合促进氧化作用的微量金属离子，且络合物不能活化氧分子，使双键的加成反应和过氧化物的形成难以实现，以阻断醛、酮等产物。傅释仪等^[18]研究发现植酸能够很好抑制抗坏血酸氧化，抑制褐变。当植酸浓度增大到 0.08% 时，其 L* 值为 37.96，相比浓度为 0.04% 处 (L* 值为 37.56) 差异不显著 ($p > 0.05$)，可能是因为 pH 过低，导致细胞膜通透性增加甚至破坏。综合考虑，植酸浓度选用 0.06% 时护色效果最好。

2.1.3 L-半胱氨酸对李光杏干制品 L* 值的影响

由图 3 可知，随着 L-半胱氨酸浓度的增大，李光杏干制品 L* 值呈先上升后下降的趋势，对比 CK 组 (L* 值为 31.37)，0.20% 植酸处理显著抑制了李光杏干制过程中的褐变 ($p < 0.05$)，其 L* 值为 38.28，李光杏干制品色泽 (L* 值) 升高 22.03%，可能是由于 L-半胱氨酸阻止了酚类的聚合从而抑制褐变。孔维宝^[19]等研究认为 L-半胱氨酸直接消除醌与其他物质的反应，来抑制褐变；Ali^[20]等研究发现荔枝经过 0.25% 的 L-半胱氨酸处理后，其褐变指数显著降低，并认为产生此变化趋势的原因与相关氧化酶有关；后期可从 L-半胱氨酸抑制机理开展试验，进行验证。当 L-半胱氨酸浓度高于 0.20% 时，其 L* 值逐渐下降，0.30% L-半胱氨酸处理组 L* 值为 36.17，与最优处理差异显著 ($p < 0.05$)，

可能有由于其造成李光杏组织破坏,使L*值下降。Ye等^[21]研究发现适当浓度L-半胱氨酸保护莲藕脯的组织,从而使褐变度降低,当浓度大幅度增加,莲藕脯的组织遭到破坏,褐变度增加。综合考虑,L-半胱氨酸浓度选用0.20%时护色效果最好。

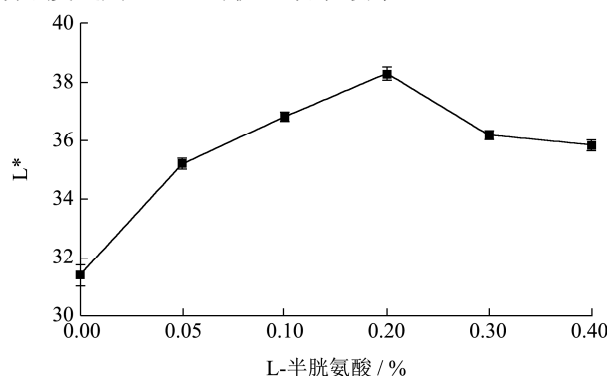


图3 L-半胱氨酸对李光杏干制品L*的影响

Fig.3 The effect of L-cysteine on the L* of dried Liguang apricot products

2.2 响应面试验

2.2.1 响应面优化设计及结果

采用 Box-Behnken 试验设计原理对李光杏复配无硫护色剂进一步优化,整个试验共进行 17 次,并利用 Design-Export 10 软件进行数据分析,李光杏复配无硫护色剂优化见表 2。

2.2.2 因素与李光杏干制品色泽(L*值)模型的建立

采用 Design Export 10 软件对表 3 中的数据进行拟合分析,拟合所得李光杏干制品 L*值(Y)与柠檬酸(A)、植酸(B)和 L-半胱氨酸(C)的实际回归方程如下:

$$Y=42.13+0.10A+0.78B-0.11C+0.50AB-0.13AC+0.15BC-0.84A^2-2.46B^2-1.37C^2$$

表 2 Box-Behnken 试验设计与结果

Table 2 Design and results of Box-Behnken experiments

试验号	因素			Y: L*值
	A	B	C	
1	-1	-1	0	38.48±0.31
2	1	-1	0	37.58±0.21
3	-1	1	0	39.08±0.24
4	1	1	0	40.17±0.19
5	-1	0	-1	39.72±0.30
6	1	0	-1	40.28±0.15
7	-1	0	1	39.82±0.24
8	1	0	1	39.88±0.24
9	0	-1	-1	37.83±0.18
10	0	1	-1	39.05±0.20
11	0	-1	1	37.25±0.22
12	0	1	1	39.07±0.28
13	0	0	0	42.19±0.18
14	0	0	0	41.99±0.24
15	0	0	0	42.15±0.21
16	0	0	0	42.06±0.27
17	0	0	0	42.25±0.16

表 3 Box-Behnken 试验结果方差分析

Table 3 Variance analysis of Box-Behnken test results

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	45.81	9	5.09	461.24	<0.0001	**
A	0.082	1	0.082	7.43	0.0295	*
B	4.85	1	4.85	439.60	<0.0001	**
C	0.092	1	0.092	8.38	0.0232	*
AB	0.99	1	0.99	89.71	<0.0001	**
AC	0.063	1	0.063	5.66	0.0489	*
BC	0.090	1	0.090	8.15	0.0245	*
A ²	2.96	1	2.96	267.75	<0.0001	**
B ²	25.54	1	25.54	2313.92	<0.0001	**
C ²	7.85	1	7.85	711.10	<0.0001	**
残差	0.077	7	0.011			
失拟项	0.034	3	0.011	1.07	0.4561	
纯误差	0.043	4	0.011			
总和	45.89	16				
R ²			0.9983			
R ² _{Adj}			0.9962			

由表3分析结果表明,模型 $p < 0.0001$,说明该模型差异性极显著;失拟项 $P = 0.4561 > 0.05$,即模型失拟项不显著;相关系数 $R^2 = 0.9983$,调整相关系数 $R^2_{Adj} = 0.9962$,说明该模型拟合相关性较好,可用于李光杏干制过程色泽的分析。显著性分析结果表明: B (植酸)、交叉项 AB 及二次项 A^2 、 B^2 、 C^2 对李光杏干制品色泽影响极显著 ($p < 0.01$), A (柠檬酸)、C (L-半胱氨酸)、交叉项 AC、BC 对试验结果有显著性影响 ($p < 0.05$)。交互作用强弱: $AB > BC > AC$; 各因素对李光杏干制品色泽强弱的影响为: B (植酸) $>$ C (L-半胱氨酸) $>$ A (柠檬酸)。

2.2.3 响应面图分析

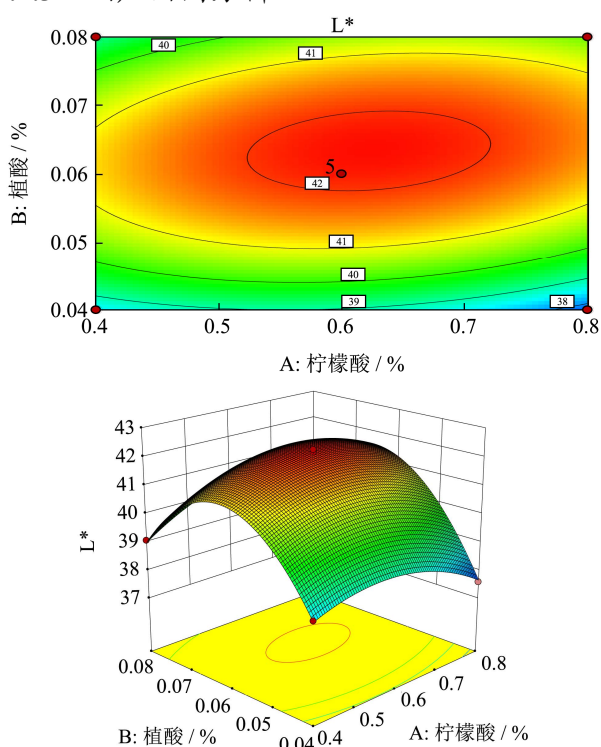


图4 柠檬酸浓度与植酸浓度对李光杏色泽 (L^*) 的响应面图

Fig.4 The response surface plot of citric acid concentration and phytic acid concentration on the color of Liguang apricot (L^*)

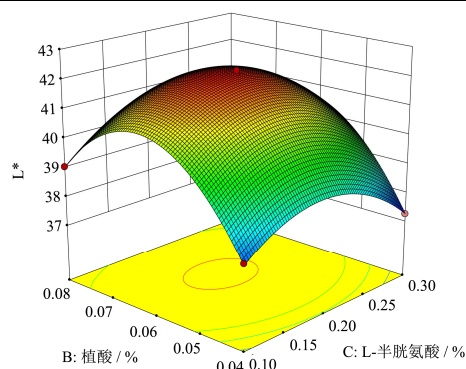
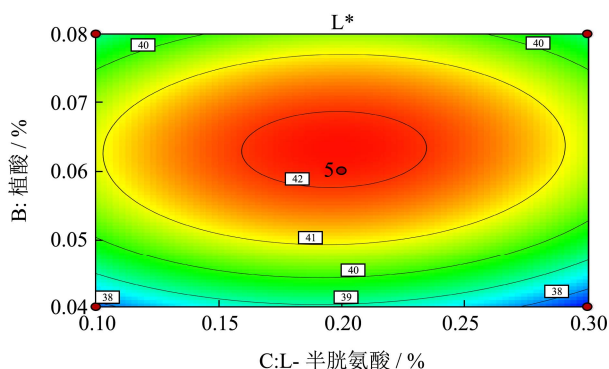


图5 植酸浓度与L-半胱氨酸浓度对李光杏色泽 (L^*) 的响应面图

Fig.5 Response surface plot of phytic acid concentration and L-cysteine concentration on the color of Liguang apricot (L^*)

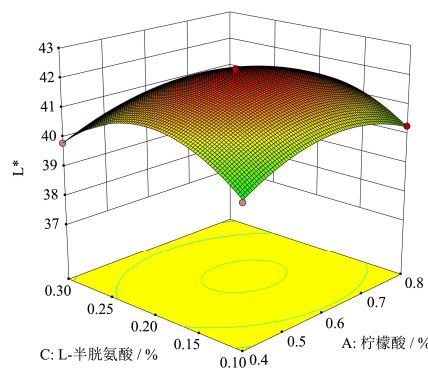
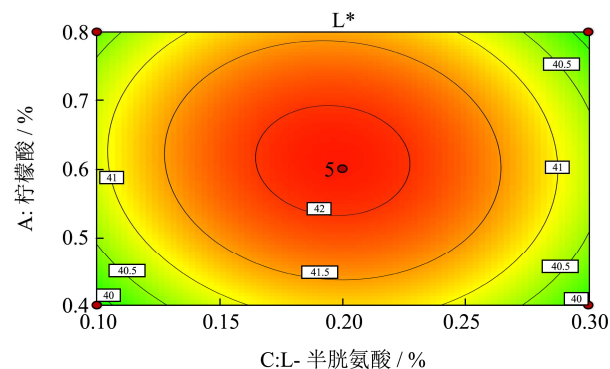


图6 柠檬酸浓度与L-半胱氨酸浓度对李光杏色泽 (L^*) 的响应面图

Fig.6 Response surface plot of citric acid concentration and L-cysteine concentration on the color of Liguang apricot (L^*)

响应面图可以直观反映各因素与响应值之间的关系及因素间的交互作用。图4~6显示柠檬酸(A)、植酸(B)、L-半胱氨酸(C)之间的交互作用对李光杏干制品色泽 (L^*) 的影响。其中图4与图5的曲面相对陡峭,表明因素的交互作用较强,与方差分析结果相同。

2.2.4 最佳工艺验证试验

通过对回归方程进行分析并求解,得到李光杏干制护色的最优工艺:柠檬酸浓度为 0.62%,植酸浓度为 0.06%,L-半胱氨酸浓度为 0.20%,预测李光杏 L* 值为 42.20,考虑到实际生产的情况,将各参数修正为:柠檬酸浓度 0.60%,植酸浓度 0.06%,L-半胱氨酸浓度 0.20%,采用上述条件进行 3 次重复试验,得到 L* 值为 42.18±0.22,与预测值接近,可见回归模型能很好地预测李光杏干制后的 L* 值。

2.3 李光杏干制过程中非酶褐变反应研究

2.3.1 李光杏干制过程色泽 (L*) 的变化

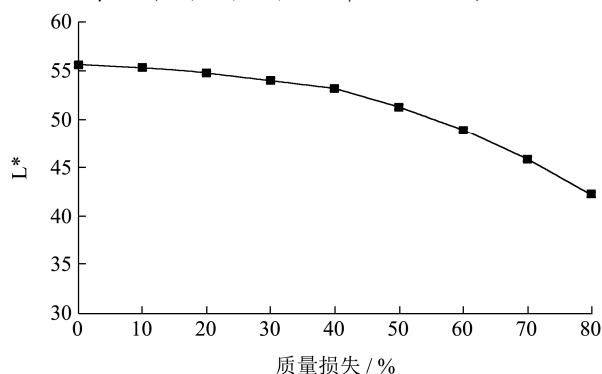


图 7 不同质量损失下李光杏 L* 的变化

Fig.7 Changes of Liguang apricot L* under different mass losses

由图 7 可知,在李光杏干制过程中,其 L* 值呈现出下降的趋势,至干制结束,其 L* 值 42.18,相比于鲜杏 L* 值 55.57,李光杏在干制过程中 L* 下降了 24.10%。毕家钰^[22]等人用 0.90%植酸、0.30%柠檬酸组成的复合护色液浸渍香蕉片 20 min,褐变抑制率达 84.40%,与本试验结果不一致,这可能是由于品种不同,护色剂对干制过程中非酶促褐变抑制趋势不一致。Pham^[23]等研究认为酸性条件下,抗坏血酸、还原糖分解成糠醛化合物及 5-HMF 促进褐变; Gao^[24]等研究表明多酚物质自身缩合氧化是苹果切片褐变的主要原因;后期可进行李光杏干制过程非酶褐变分析,以进行验证。干制过程中随着质量损失的增大,褐变显著增加,主要是因为干制后期,褐变产物的累计,导致明显的褐变。

2.3.2 李光杏干制过程抗坏血酸的变化

在非酶褐变反应动力学中,抗坏血酸作为其氧化褐变的一种呋喃前体,其含量变化是褐变反应的特定参数之一^[25]。因此,分析鲜杏干制过程抗坏血酸含量的变化,对于研究非酶褐变有着重要意义。由图 8 可知,在李光杏干制过程中,抗坏血酸含量呈下降的趋势,当干制结束时,其抗坏血酸含量为 1.39 mg/100 g,相比于鲜杏,其抗坏血酸含量下降了 85.68%,王威^[26]

等人研究发现完熟期赛买提杏晒干后抗坏血酸含量是鲜杏的 9.99%,与本试验相似,这可能因为抗坏血酸易被氧化成双羰基化合物,进一步形成有色物质。徐亦秀^[27]研究认为抗坏血酸有氧分解进一步生成还原酮,进而参与美拉德反应的中间及最终阶段,无氧分解形成糠醛,形成褐色物质。

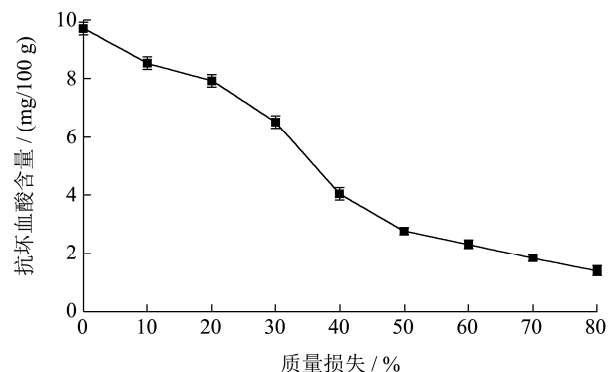


图 8 不同质量损失下李光杏抗坏血酸的变化

Fig.8 Changes of anti-chemical blood acid of Liguang apricot under different mass losses

2.3.3 李光杏干制过程还原糖的变化

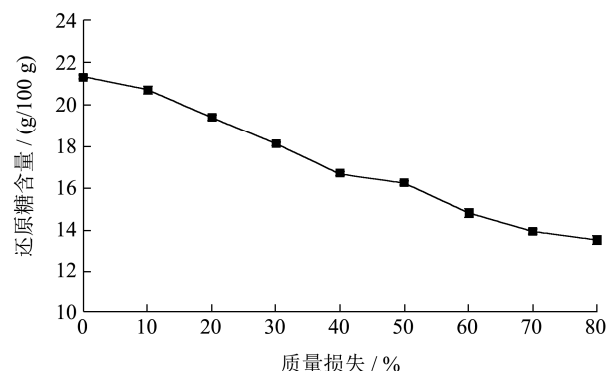


图 9 不同质量损失下李光杏还原糖的变化

Fig.9 Changes of reducing sugar of Liguang apricot under different mass losses

游离还原糖与游离氨基酸之间的羰氨反应是果蔬加工品非酶褐变的影响因素之一^[28,29]。由图 9 可知,在李光杏干制过程中,还原糖呈现下降的趋势,干制前后,其含量分别为 21.30 g/100 g、13.52 g/100 g,降低了 36.53% ($p < 0.05$),在质量损失 40%、50%时,还原糖含量分别为 16.67 g/100 g、16.22 g/100 g,变化相对较小,李琼^[30]等研究发现鲜杏中还原糖含量为 20.10 g/100 g,自然晒制条件下还原糖含量降至 11.45 g/100 g,下降幅度 42.99%,干制过程一段时间含量变化较为平稳。这可能是由于还原糖在干制过程分解参与美拉德反应,且一段时间内蔗糖水解与美拉德反应处于动态平衡。鲍若晗^[31]证实还原糖含量下降可能参与羰氨反应,升高是由多糖在酸性条件下水解所引起的。干制后期,还原糖含量趋于平衡,可能是由于糖

类与氨基酸化合物生成糖胺，导致 pH 降低抑制反应进行。

2.3.4 李光杏干制过程总酚的变化

酚类物质能够有效清除自由基，防止组织发生氧化^[32]，是果蔬中的次生代谢产物之一。由图 10 可知，李光杏在脱水干制过程中总酚含量总体呈下降的趋势，干制结束时总酚含量为 0.27 mg/g，相比于鲜杏的 0.75 mg/g，其下降了 64.00%。徐玉娟^[33]等用热泵干制龙眼，发现至干制结束，总酚从 3.34 mg/g 下降至 2.54 mg/g，降低了 23.94%。这可能是由于干制方法和品种不同，进而使酚类物质促进 5-HMF 的重要前体 3-脱氧葡萄糖的形成速率不同。Wilke^[34]等证实多酚物质中的原花青素 B₁ 易水解为儿茶素与表儿茶素，在美拉德反应中作为促氧剂生成 D-葡萄糖酮，进而引起色泽变化。当质量损失 40%、50% 时，总酚含量分别为 0.36 mg/g、0.42 mg/g，其含量显著增加 ($p < 0.05$)。李晓丽^[35]等研究发现无核白葡萄脱水过程中质量损失 40%~50% 阶段总酚突然增加，并开始出现褐变现象，与本研究结果相同。干制后期，总酚含量下降趋势趋于平缓，可能是由多酚物质中多酚氧化缩合的主要物质含量降低。

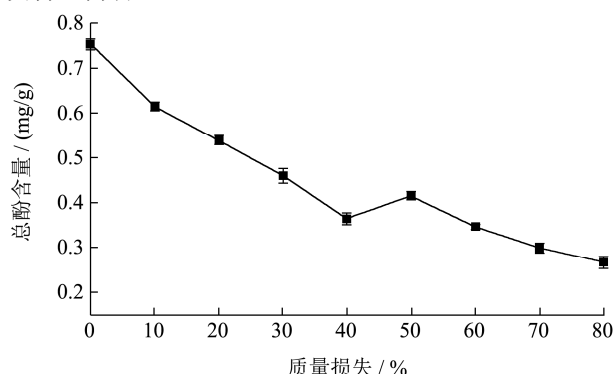


图 10 不同质量损失下李光杏总酚含量的变化

Fig.10 Changes of total phenolic content of Liguang apricot under different mass losses

2.3.5 李光杏干制过程游离氨基酸的变化

游离氨基酸参与美拉德反应、抗坏血酸的氧化褐变反应以及多酚类物质的缩合反应^[36]，是探究李光杏干制期间非酶褐变的重要指标。由图 11 可知，李光杏在干制过程中，游离氨基酸总量呈下降的趋势，至干制结束，李光杏干制品游离氨基酸总量为 39.33 mg/100 g，相比于鲜杏的 51.10 mg/100 g，其下降了 23.03%。张哲^[37]等研究发现新鲜龙眼果肉经热风干制后游离氨基酸的含量显著下降 ($p < 0.05$)，质量分数从 8.70% 降到 2.52%，下降了 71.03%。这可能是由于其参与了美拉德反应。胡云峰^[38]等研究也认为游离氨基酸大部分与还原糖发生了美拉德反应。在质量损失

40%、50% 时，其含量分别为 44.75 mg/100 g、41.36 mg/100 g，下降幅度较大，这可能是由于这一阶段蛋白质水解速率减慢。曹一菲^[39]等研究水煮藕带非酶褐变时认为抗坏血酸前期的大量消耗，促使了接下来的美拉德反应；后期可进行干制过程游离氨基酸总量变化机理的试验，探究其变化的具体原因。干制后期，游离氨基酸含量趋于平缓，可能是因为大量产物积累，致使反应受阻。

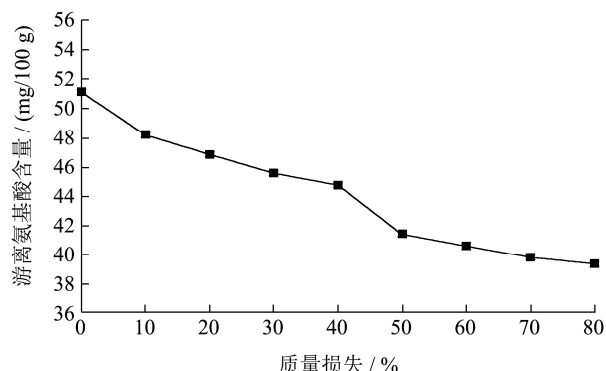


图 11 不同质量损失下李光杏游离氨基酸含量的变化

Fig.11 Changes of free amino acid content of Liguang apricot under different mass losses

2.4 相关性分析

以 X₁ (抗坏血酸)、X₂ (还原糖)、X₃ (总酚)、X₄ (游离氨基酸) 为自变量，以 L* 值为因变量，对复合护色剂对李光杏干制品褐变的各因素进行相关性分析。

表 4 各因素间的相关系数

Table 4 Correlation coefficients among various factors

因素	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y
X ₁	1	0.984**	0.949**	0.978**	0.862**
X ₂		1	0.964**	0.977**	0.908**
X ₃			1	0.945**	0.817**
X ₄				1	0.879**

注：* 和 ** 表示差异性显著 ($p < 0.05$) 和极显著 ($p < 0.01$)。

由表 4 可知，李光杏干制过程中，抗坏血酸 (X₁)、还原糖 (X₂)、总酚 (X₃)、游离氨基酸 (X₄) 含量均与 L* 值 (Y) 极显著相关 ($p < 0.01$)，其中，还原糖 (X₂) 对李光杏干制品的 L* 值显著性明显高于其他因素，其次是游离氨基酸 (X₄)、抗坏血酸 (X₁)、总酚 (X₃)，表明在李光杏干制过程中，美拉德反应和抗坏血酸氧化引起的非酶褐变主要的。这与陈思奇^[40]等研究刺梨果糕不同干燥温度条件发生非酶褐变的主要原因是美拉德反应的结果基本一致。

3 结论

通过单因素并结合响应面试验得出李光杏干制过程中无硫护色剂最佳复配条件为0.60%柠檬酸、0.06%植酸、0.20% L-半胱氨酸,植酸对李光杏干制品色泽(L*值)影响最大,其次是L-半胱氨酸、柠檬酸,在此条件下,李光杏干制品预测L*值42.20,实际为42.18±0.22,相对误差为0.05%,误差较小,说明该模型能够较好的预测实际值;通过复合无硫护色剂处理,李光杏干制品抗坏血酸含量为1.39 mg/100 g、还原糖含量为13.52 g/100 g、总酚含量为0.27 mg/g、游离氨基酸含量为39.33 mg/100 g,并利用相关性分析得出干制过程中对非酶褐变影响的顺序为还原糖>游离氨基酸>抗坏血酸>总酚。这为今后更有针对性研究无硫护色剂抑制李光杏干制过程中色泽的变化提供一定的理论依据。

参考文献

- [1] 谢辉,艾尼瓦尔·肉孜,王乔,等.新疆杏产业发展现状分析及前景展望[J].中国果树,2019,2:108-112
XIE Hui, Enivar Rouzi, WANG Qiao, et al. Analysis and prospect of Xinjiang apricot industry development status [J]. China Fruits, 2019, 2: 108-112
- [2] 范新光.杏果实采后品质特性及近冰温冷藏技术研究[D].北京:中国农业大学,2018
FAN Xin-guang. Analysis of apricot postharvest quality and study of near freezing temperature storage on apricot [D]. Beijing: China Agricultural University, 2018
- [3] Hamzaoglu F, Türkyılmaz M, Özkan M. Effect of SO₂ on sugars, indicators of Maillard reaction, and browning in dried apricots during storage [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2018, 98(13): 4988-4999
- [4] 范东翠,张敏,王玉川,等.不同预处理对甜玉米粒干燥品质的影响[J].食品与生物技术学报,2014,33(11):1154-1159
FAN Dong-cui, ZHANG Min, WANG Yu-chuan, et al. Effects of different pretreatments on the quality of dried sweet corn kernels [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2014, 33(11): 1154-1159
- [5] Dibanda R F, Akdowa E P, Rani P A, et al. Effect of microwave blanching on antioxidant activity, phenolic compounds and browning behaviour of some fruit peelings [J]. Food Chemistry, 2020, 302(1): 125308
- [6] Zhang X C, Tao N P, Wang X C, et al. The colorants, antioxidants, and toxicants from nonenzymatic browning reactions and the impacts of dietary polyphenols on their thermal formation [J]. Food & Function, 2015, 6(2): 345-355
- [7] Lung Marianne N, Ray Colin A. Control of Maillard reactions in foods: strategies and chemical mechanisms [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(23): 4537-4552
- [8] 吴松霞,邵海燕,刘瑞玲,等.苹果多酚处理对鲜切芋艿品质的影响[J].食品科学,2019,40(13):245-251
WU Song-xia, GAO Hai-yan, LIU Rui-ling, et al. Effects of different concentrations of apple polyphenols on quality of fresh-cut taro (*Colocasia esculenta* (L.) Schott) [J]. Food Science, 2019, 40(13): 245-251
- [9] Chomkitichai W, Faiyue B, Rachtanapun P, et al. Enhancement of the antioxidant defense system of post-harvested 'Daw' longan fruit by chlorine dioxide fumigation [J]. Scientia Horticulturae, 2014, 178: 138-144
- [10] 杨泉女,周权驹,吴松健,等.3,5-二硝基水杨酸法与酶法测定甜玉米还原糖和蔗糖含量的比较[J].中国农业科技导报,2017,19(11):125-131
YANG Quan-nv, ZHOU Quan-ju, WU Song-jian, et al. Comparison of 3,5-dinitrosalicylic acid method and enzymatic method in the determination of sugar and sucrose content in sweet corn [J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2017, 19(11): 125-131
- [11] 李巨秀,王柏玉.福林-酚比色法测定桑椹中总多酚[J].食品科学,2009,30(18):292-295
LI Ju-xiu, WANG Bai-yu. Folin-ciocalteu colorimetric determination of total polyphenols in mulberry fruits [J]. Food Science, 2009, 30(18): 292-295
- [12] 曹建康.果蔬采后生理生化实验指导[M].北京:中国轻工业出版社,2013
CAO Jian-kang. Experimental Guidance on Postharvest Physiology and Biochemistry of Fruits and Vegetables [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2013
- [13] 张芳,康三江,苟丽娜,等.无硫杏脯褐变控制技术研究[J].食品研究与开发,2017,38(23):100-104
ZHANG Fang, KANG San-jiang, GOU Li-na, et al. Study on browning control technology of apricot without sulphite [J]. Food Research and Development, 2017, 38(23): 100-104
- [14] Zhou L, Liao T, Liu W, et al. Inhibitory effects of organic acids on polyphenol oxidase: from model systems to food systems [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2019: 1-28
- [15] Queiroz C, Silva A J R D, Lopes M L M, et al. Polyphenol oxidase activity, phenolic acid composition and browning in cashew apple (*Anacardium occidentale*, L.) after processing [J]. Food Chemistry, 2010, 125(1): 128-132
- [16] 李凤霞,雷清玉,盛红叶,等.工艺参数对苹果果脯护色效果

- 的影响[J].食品与机械,2020,36(4):207-211,215
- LI Feng-xia, LEI Qing-yu, SHENG Hong-ye, et al. Effects of different processing parameters on the color protecting of candied apple [J]. Food & Machinery, 2020, 36(4): 207-211, 215
- [17] 黄艳斌,李星琪,张洵,等.鲜山药片干制过程中的无硫护色剂配方优化[J].食品工业科技,2014,35(12):324-329
- HUANG Yan-bin, LI Xing-qi, ZHANG Xun, et al. Optimization of non-sulfur color-preservation formulation in the process of the fresh yam slices dried [J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(12): 324-329
- [18] 傅释仪,王维民,谌素华.护色处理对冻结菠萝蜜品质的影响[J].食品科技,2019,44(7):56-61
- FU Shi-yi, WANG Wei-min, SHEN Su-hua. Effect of color protection treatment on quality of frozen jackfruit [J]. Food Science and Technology, 2019, 44(7): 56-61
- [19] 孔维宝,陆健,赵海锋,等.L-半胱氨酸抑制多酚氧化酶的机制研究[J].食品科学,2007,11:66-70
- KONG Wei-bao, LU Jian, ZHAO Hai-feng, et al. Inhibition mechanism of L-cysteine on polyphenoloxidase [J]. Food Science, 2007, 11: 66-70
- [20] Ali S, Khan A S, Malik A U, et al. Postharvest application of antibrowning chemicals modulates oxidative stress and delays pericarp browning of controlled atmosphere stored litchi fruit [J]. Journal of Food Biochemistry, 2019, 43(3): e12746
- [21] Ye J, Zhao L C, Liu X, et al. The processing development of nutritional preserved sugar curing sweet potato [J]. Food Industry, 2009, 6(3): 62-64
- [22] 毕家钰,代曜伊,郑炯.褐变抑制剂对干制香蕉片护色效果的影响[J].食品与机械,2016,32(11):194-197,235
- BI Jia-yu, DAI Yao-yi, ZHENG Jiong. Effect of different browning inhibitors on color preservation of dried banana slices [J]. Food & Machinery, 2016, 32(11): 194-197, 235
- [23] Pham Huong T T, Paul K, Carolien B, et al. Influence of pH and composition on nonenzymatic browning of shelf-stable orange juice during storage [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(19): 5402-5411
- [24] Gao K, Zhou L Y, Bi J F, et al. Research on the nonenzymatic browning reactions in model systems based on apple slices dried by instant controlled pressure drop drying [J]. Drying Technology, 2017, 35(11): 1302-1311
- [25] Paola C, Anna T, Federico P, et al. From ascorbic acid to furan derivatives: the gas phase acid catalyzed degradation of vitamin C [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(25): 17132-17140
- [26] 王威.鲜杏干制过程中褐变机理的研究[D].乌鲁木齐:新疆农业大学,2017
- WANG Wei. Research the mechanisms of browning during dried progress of apricot [D]. Urumqi: Xinjiang Agricultural University, 2017
- [27] 徐亦秀.杨梅浊汁风味劣变和非酶褐变的形成及控制研究[D].无锡:江南大学,2013
- XU Yi-xiu. Study on formation and control of flavour deterioration and non-enzymatic browning of cloudy bayberry juice [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013
- [28] Paravisini L, Peterson D G. Role of reactive carbonyl species in non-enzymatic browning of apple juice during storage [J]. Food Chemistry, 2018, 245: 1010-1017
- [29] Paravisini L, Peterson D G. Mechanisms non-enzymatic browning in orange juice during storage [J]. Food Chemistry, 2019, 289: 320-327
- [30] 李琼,陈恺,许铭强,等.干制条件对杏果中糖含量变化的影响[J].食品与发酵工业,2017,43(5):185-191
- LI Qiong, CHEN Kai, XU Ming-qiang, et al. Effect of drying conditions on sugar content change in apricot [J]. Food and Fermentation Industries, 2017, 43(5): 185-191
- [31] 鲍若晗.小白杏饮料的研制及加工和储藏过程中的非酶褐变的研究[D].杭州:浙江工商大学,2011
- BAO Ruo-han. Preparation of apricot (*Prunus aremeniaca*) nectar and its non-enzymatic browning during processing and storage [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2011
- [32] 朱珍,丁洋,聂莹,等.一氧化氮缓释熏蒸处理对鲜切苹果片品质的影响[J].现代食品科技,2016,32(3):246-251,299
- ZHU Zhen, DING Yang, NIE Ying, et al. Effects of nitric oxide slow-release fumigation treatment on the quality of fresh-cut apple slices [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(3): 246-251, 299
- [33] 徐玉娟,邓彩玲,林羨,等.龙眼高温热泵干制过程中主要活性成分变化研究[J].热带作物学报,2014,35(6):1215-1220
- XU Yu-juan, DENG Cai-ling, LIN Xian, et al. Changes of main active compounds of longan during high temperature heat pump drying process [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2014, 35(6): 1215-1220
- [34] Wilker D, Heinrich A B, Kroh L W. Polyphenolic compounds and the oxidative pathway of the Maillard reaction [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2015, 63: 10973-10979
- [35] 李晓丽,陈计杰,范盈盈,等.无核白葡萄干制过程中酚类物

- 质的变化及其与褐变的关系[J].食品科学,2019,40(7): 27-32
- LI Xiao-li, CHEN Ji-luan, FAN Ying-ying, et al. Relationship between changes of phenolic substances and browning during drying of Thompson seedless grapes [J]. Food Science, 2019, 40(7): 27-32
- [36] 温靖,徐玉娟,肖更生,等.热泵和热风干燥对龙眼干营养品质和褐变反应的影响[J].热带作物学报,2015,36(4): 779-785
- WEN Jing, XU Yu-juan, XIAO Geng-sheng, et al. Effect of heat pump and hot air drying on quality characteristics and browning reaction of dried longan [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2015, 36(4): 779-785
- [37] 张哲,吴光亮,潘德灼,等.龙眼干加工过程氨基酸的动态变化[J].福建农业学报,2014,29(7):682-687
- ZHANG Zhe, WU Guang-liang, PAN De-zhuo, et al. Dynamics of amino acids in arillus longan during drying process [J] Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2014, 29(7): 682-687
- [38] 胡云峰,唐裕轩,李宁宁,等.枸杞热风干制过程中非酶促褐变反应研究[J].保鲜与加工,2018,18(6):125-129
- HU Yun-feng, TANG Yu-xuan, LI Ning-ning, et al. Research on non enzymatic browning reaction in hot air dryingprocessing of *Lycium barbarum* [J]. Preservation and Processing, 2018, 18(6): 125-129
- [39] 曹一菲,严守雷,李洁,等.水煮藕带贮藏期非酶褐变机制[J/OL].食品科学,1-15[2020-09-25].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200610.0925.002.html>.
- CAO Yi-fei, YAN Shou-lei, LI Jie, et al. Mechanism on non-enzymatic browning of boiled lotus sprout during storage [J/OL]. Food Science, 1-15 [2020-09-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200610.0925.002.html>.
- [40] 陈思奇,王旭光,杜勃峰,等.不同干燥温度下刺梨果糕的非酶褐变相关性分析[J].食品科技,2019,44(3):51-56
- CHEN Si-qi, WANG Xu-guang, DU Bo-feng, et al. Non-enzymatic browning path analysis of *Rasa roxburghii* Tratt paste at different drying temperatures [J]. Food Science and Technology, 2019, 44(3): 51-56

(上接第 216 页)

- [22] 王健.方便面片配方与关键工艺研究[D].长沙:湖南农业大学,2011
- WANG Jian. Research on the formulation and key process of convenient noodle [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2011
- [23] 刘鹏,王翹,孙敏,等.双螺杆挤压法生产小米方便粥的工艺优化[J].华南农业大学学报,2021,42(1):125-132
- LIU Peng, WANG Qiao, SUN Min, et al. Optimization of technology for producing millet congee by twin-screw extrusion [J]. Journal of South China Agricultural University, 2021, 42(1): 125-132
- [24] 骆丽君.冷冻熟面加工工艺对其品质影响的机理研究[D].无锡:江南大学,2015
- LUO Li-jun. Mechanism research on the influence of processing technology of frozen cooked noodles on its quality [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015
- [25] Areum J, Heewon K, Shim Jae-Yong, et al. Correlation of thermal conductivity of instant noodles with their textural property for rehydration study [J]. Journal of Texture Studies, 2016, 47(2): 87-91
- [26] Yan W Q, Zhang M, Huang L L, et al. Influence of microwave drying method on the characteristics of the sweet potato dices [J]. Journal of Food Processing & Preservation, 2013, 37(5): 662-669
- [27] 孙帅,崔政伟.微波联合干燥方法的发展趋势及展望[J].食品工业,2013,34(1):158-161
- SUN Shuai, CUI Zheng-wei. Development trend and prospect of microwave combined drying method [J]. Food Industry, 2013, 34(1): 158-161