

远红外处理延缓松花粉脂质的氧化作用

刘其耸¹, 石丽花¹, 赵巧丽², 闪月², 李进伟²

(1. 烟台新时代健康产业有限公司, 山东烟台 264006) (2. 江南大学食品学院, 江苏无锡 214122)

摘要: 以松花粉为原材料, 研究远红外加热对其杀菌效果、灭酶效果、脂质氧化性能和营养品质的影响, 并分析了灭菌破壁松花粉在加速氧化过程中色泽、过氧化值和挥发性成分的变化。结果表明, 远红外加热可显著降低松花粉中微生物含量, 且加热温度越高, 作用时间越长, 灭菌效果越显著。松花粉在 100 °C 加热 15 min 或 110 °C 加热 10 min 即可达到灭菌要求, 此时, 脂肪酶灭活率、类胡萝卜素损失率、游离脂肪酸含量和过氧化值分别为 55.21%、40.67%、1.95 mg/kg、0.46 meq/kg 或 61.65%、39.83%、2.27 mg/kg、0.45 meq/kg; 此外, 在此作用条件下, 松花粉的基本组成成分和氨基酸含量未发生明显损失。在加速氧化过程中, 远红外灭菌破壁松花粉 (FI-100-15 和 FI-110-10) 的色泽未发生明显变化, 过氧化值、己醛和己酸含量略有增加, 但变化趋势较小。表明在 100 °C 加热 15 min 或 110 °C 加热 10 min 的作用条件下, 远红外灭菌不仅可有效杀灭松花粉中的微生物, 还可延缓脂质氧化速度, 提高其储藏稳定性, 是一种潜在的松花粉灭菌方式。

关键词: 远红外辐照; 松花粉; 脂质氧化; 挥发性成分; 营养品质

文章编号: 1673-9078(2020)04-63-72

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.4.009

Lipid Oxidation Deferring of Pine Pollen by Far-infrared Heating

LIU Qi-song¹, SHI Li-hua¹, ZHAO Qiao-li², SHAN Yue², LI Jin-wei²

(1. Yantai New Era Health Industry Co., Ltd., Yantai 264006, China)

(2. Food College, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The effects of far-infrared heating on bactericidal effect, enzyme-inhibiting effect, lipid oxidation and nutritional quality of pine pollen were investigated. The changes of color, peroxide value and volatilization of sterilization wall-breaking pine pollen during accelerated oxidation were also analyzed. The results showed that far-infrared heating significantly reduced the microbial content in the pine pollen, and the higher the heating temperature, the longer the action time, the more significant the sterilization effect. The sterilization requirements of pine pollen was achieved by heating at 100 °C for 15 min or 110 °C for 10 min. Under these conditions, the inactivation rate of lipase, the loss rate of carotenoids, free fatty acid content and peroxide value were 55.21%, 40.67%, 1.95 mg/kg, 0.46 meq/kg or 61.65%, 39.83%, 2.27 mg/kg, 0.45 meq/kg, respectively. In addition, no significant losses of essential nutrients and amino acids of pine pollen were observed. In the process of accelerated oxidation, the color of far-infrared sterilization wall-breaking pine pollen (FI-100-15 and FI-110-10) changed insignificantly, while the peroxide value, hexanal and hexanoic acid contents increased slightly. It indicated that far-infrared treatment at 100 °C for 15 min or 110 °C for 10 min could effectively inhibit microorganisms in pine pollen, delay the lipid oxidation rate and improve its storage stability, it can be regarded as a potential sterilization method of pine pollen.

Key words: far-infrared heating; pine pollen; lipid oxidation; volatile component; quality

引文格式:

刘其耸, 石丽花, 赵巧丽, 等. 远红外加热对松花粉脂质氧化及其品质的影响[J]. 现代食品科技, 2020, 36(4): 63-72

LIU Qi-song, SHI Li-hua, ZHAO Qiao-li, et al. Effects of far-infrared heating on the lipid oxidation and qualities of pine pollen [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(4): 63-72

松花粉 (Pine pollen), 又名松黄、松花, 是松属植物马尾松、油松和云南松等同属植物的单性花花粉,

收稿日期: 2019-10-15

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (31571878)

作者简介: 刘其耸 (1982-), 男, 工程师, 研究方向: 农产品加工与综合利用

通讯作者: 李进伟 (1972-), 男, 教授, 研究方向: 油脂与植物蛋白工程

为我国传统药食兼用的花粉品种, 具有花源单一、品质纯净、口感清香等特点, 并于 2014 年列入国家中药材标准^[1-3]。研究表明, 松花粉富含蛋白质、脂肪、维生素、微量元素等营养成分和黄酮、多糖、植物甾醇、核酸、胆碱、类胡萝卜素等多种生物活性物质, 具有增强机体免疫力、调节血糖和血脂代谢、抑制前列腺增生、改善胃肠道功能、抗疲劳、抗肿瘤、抗炎症和

抗氧化等众多保健功效,素有“超级微型浓缩营养库”,“绿色宝库中的黄金粉”等美誉^[4-13],具有较大的开发价值,目前已被广泛应用于保健品、药品、化妆品等领域。但由于松花粉花粉壁组成成分能抗酸、碱、腐蚀等,降低了花粉颗粒的消化利用率,极大地限制了松花粉的开发和利用。为提高营养成分的生物利用率,松花粉往往需要进行破壁处理^[14]。然而,破壁后的松花粉极易受微生物污染,此外,花粉中的脂质也极易与脂肪酶、空气等接触而发生水解或氧化反应,导致脂质酸败,从而降低了松花粉的感官品质和营养价值。因此,寻求合适的灭菌技术,以达到高效灭菌的同时维持松花粉原有的理化特性,其对保证松花粉的储藏品质,延长市场供应期意义重大。

远红外加热是利用远红外辐射元件发射出的远红外线(3~1000 μm)辐射物料,远红外线被物料吸收后,产生共振现象,因其原子、分子的振动和转动产生热能使物料升温,进而达到物料灭菌和干燥的目的。远红外加热迅速、热效率高、操作简单、吸收均一、营养损失小,兼有杀菌和降低酶活的作用,已被广泛用于谷物、水果、蔬菜、茶叶、海产品和肉制品等的干燥^[15]。Elmesery 等^[16]研究发现,与热风干燥相比,远红外干燥所需干燥时间短、能耗低,所得产品品质较好。Wanyo 等^[17]采用热风对流和远红外加热对茶叶进行干燥,结果发现远红外加热能够改善桑叶茶的色泽和抗氧化性能,且远红外加热所得桑叶茶中茶多酚含量高于热风干燥,表明远红外加热是一种有效保护茶叶抗氧化活性成分的干燥方法。An 等^[18]发现远红外加热有助于姜根茎中酚类和挥发性物质的保留。Erdogdu 等^[19]发现远红外加热可有效杀灭黑胡椒籽中大肠杆菌、蜡样芽胞杆菌、霉菌及酵母,但对挥发性油及其色泽无明显影响。Moon 等^[20]研究发现远红外干燥对海参表面的损伤远低于热风干燥。Zhao 等^[21]研究了香菇热风干燥和远红外干燥过程中水分动态分配和微观结构的形成,与热风干燥相比,远红外干燥的水分扩散和蒸发速率较快,耗时短,干制品含水量低,香菇制品均匀多孔,品质优良。然而,目前还未见远红外加热用于松花粉杀菌的相关报道。

基于此,本文以松花粉为试材,研究远红外加热温度对松花粉的灭菌效果、灭酶效果、脂质氧化性能和营养成分的影响,确定了远红外加热的最适作用条件,并跟踪检测了灭菌破壁松花粉在加速氧化过程中色泽、过氧化值和挥发性成分的变化,旨在为远红外加热在松花粉杀菌中的应用提供技术支持。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

原松花粉,超高温瞬时灭菌破壁松花粉(UHT-PP)、⁶⁰Co 辐照破壁花粉(⁶⁰Co)、电子束辐照破壁松花粉(EB-8 和 EB-10 kGy),均由山东烟台新时代健康产业有限公司提供; β -胡萝卜素,购自百灵威试剂有限公司;C₁₃ 脂肪酸甲酯、己醛、己酸、氨基酸标准品,购自 Sigma 公司;正己烷、石油醚等,均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

GX30B 面板式远红外杀菌箱,上海奥析科学仪器有限公司;YQ100-1 气流粉碎机,上海赛山机械公司;UVmini-1240 紫外分光光度计,日本岛津公司;TSQ 三重四级杆气质联用仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;5810 R 离心机,德国艾本德公司;LS-POP 激光粒度分析仪,珠海欧美克粒度仪器有限公司;HerathermIGS 180 恒温培养箱,赛默飞有限公司;FE 28 酸度计、卤素水分快速测定仪,梅特勒-托利多有限公司;WH-610D 磁力搅拌器,德国维根斯公司;SQP 分析天平,赛多利斯科学仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 松花粉远红外处理

参考 Wang 等^[22]的方法。称取 40 g 松花粉,均匀平铺于已经灭菌的托盘中,单层厚度约为 1 cm,在远红外加热温度为 90、100 和 110 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下分别作用 5、10、15、20、25 和 30 min,采用红外测温仪检测物料温度,待物料温度上升至设定温度后开始计时。灭菌处理后的松花粉采用双层 PE 袋密封包装,室温储存待测。

1.3.2 松花粉加速氧化实验

将远红外灭菌的松花粉采用气流粉碎机破壁,装入 150 mL 自封袋中,置于 40 $^{\circ}\text{C}$ 恒温烘箱内加速氧化,并在第 0、1、3、5、8、12、16、20、25、30 d 取样,常温下冷却,进行各项指标测定。

1.3.3 微生物检验

松花粉中细菌总数、霉菌酵母数及大肠杆菌的测定分别参照 GB 4789.2-2016、GB 4789.3-2015 和 GB 4789.3-2016 的方法进行。

1.3.4 松花粉品质指标分析

松花粉粒径大小通过 LS 激光粒度分析仪测定;水分、蛋白质、脂肪和灰分含量的测定分别按照 GB 5009.3-2016、GB 5009.5-2016、GB 5009.6-2016、GB 5009.4-2016 中的方法进行;总糖含量采用蒽酮-比色

法测定; 类胡萝卜素含量参照文献^[23]的方法测定; 脂肪酶活力参照文献^[24]方法测定; 过氧化值参照 GB 5009.227-2016 中的硫代硫酸钠滴定法测定; 游离脂肪酸含量参照文献^[25]的方法测定; 氨基酸含量参照 GB/T 5009.124-2016 中的方法测定; 色泽参照 GB/T 5525-2008 中的方法测定。

1.3.5 显微结构观察

采用光学显微镜观察松花粉的外观结构, 放大倍数为 200 倍。

1.3.6 挥发性成分分析

采用顶空固相微萃取技术对样品风味物质进行提取: 将萃取头在气相色谱的进样口老化, 老化温度 250 °C, 载气流量 0.8 mL/min, 老化时间 2 h。取 0.8 g 样品在 50 °C 吸附 30 min, 250 °C 解吸 5 min, 采用 GC-MS 测定挥发性氧化产物。

气相色谱条件: DB-wax 色谱柱, N₂ 为高纯载气, 流量 1.0 mL/min; 进样口温度 250 °C; 程序升温为 45 °C 保持 2 min, 以 3 °C/min 升至 180 °C, 维持 5 min,

再以 10 °C/min 升至 240 °C, 保留 7 min。质谱条件: 电子轰击离子源 (EI), 离子源温度 240 °C, 四极杆温度 150 °C, 传输线温度 240 °C, 电子能量 70 eV, 电子倍增器电压 1500 V, 扫描质量范围 33~400 AMU。

挥发性化合物的鉴定基于外标法及与 WILEY 8.0 和 NIST 14 谱库进行比对, 仅对正反相似度均大于 800 (最大值 1000) 的鉴定结果予以分析, 相对百分含量采用面积归一化法计算。

1.4 数据处理

试验数据采用 SPSS 13.0 软件进行统计及分析, 显著性检验取 95% 置信区间。实验结果采用 Origin 8.0 软件进行图像绘制与曲线拟合。

2 结果与分析

2.1 远红外加热对松花粉微生物的影响

表 1 远红外加热对松花粉中微生物的影响

Table 1 Effects of far-infrared heating on the bactericidal effect of pine pollen

辐照时间/min	菌落总数/(CFU/g)			霉菌酵母数/(CFU/g)			大肠杆菌/(MPN/100 g)		
	90 °C	100 °C	110 °C	90 °C	100 °C	110 °C	90 °C	100 °C	110 °C
0	1×10 ⁵	1×10 ⁵	1×10 ⁵	3×10 ⁴	3×10 ⁴	3×10 ⁴	2700	2700	2700
5	14091	14002	13982	3020	1658	1189	1042	502	371
10	5092	2031	1909	469	295	82	532	112	24
15	1712	486	363	236	85	52	101	18	nd
20	878	221	150	94	51	24	36	nd	nd
25	448	125	71	53	23	nd	25	nd	nd
30	350	nd	nd	31	nd	nd	nd	nd	nd

注: “nd”表示未检出。

不同远红外加热温度对松花粉带菌量的影响见表 1。由表 1 可知, 松花粉的带菌状况均超标(云南省食品安全企业标准 Q/XYS 0001 S-2011 规定松花粉及松花粉制品中菌落总数≤10000 CFU/g, 霉菌酵母数≤100 CFU/g, 大肠菌群≤90 MPN/100 g)。远红外加热对松花粉的灭菌效果极为显著, 且加热温度越高, 作用时间越长, 灭菌效果越好。远红外在 100 °C 加热 15 min 或 110 °C 加热 10 min 时, 松花粉中菌落总数, 霉菌酵母数和大肠杆菌数均已达标, 此时菌落总数、霉菌酵母数和大肠菌群的灭活率分别达到 99.51%、99.71%、99.33%或 98.09%、99.73%、99.11%, 而采用 90 °C 的远红外加热则需 25 min 才能达到灭菌要求。唐祥荣等^[26]在研究远红外对中药丸散的灭菌效果时也发现其杀菌作用显著, 杂菌的灭活率为 91.7%~99.9%, 霉菌的灭活率为 86.0%~99.9%。表明

采用远红外辐照进行松花粉杀菌在技术上可行。

2.2 远红外加热对松花粉脂肪酶活性的影响

本课题组前期研究发现, 松花粉存储期间由于发生脂肪酶促氧化反应而产生了异味。因此, 灭活松花粉中的脂肪酶对延缓松花粉脂质酶促氧化至关重要。由图 1 可知, 松花粉中脂肪酶活力随着作用时间的延长而下降, 下降程度随着加热温度的升高而加大。当作用时间低于 10 min 时, 脂肪酶活力迅速降低, 在 10 min 时, 90、100、110 °C 远红外加热对应脂肪酶的失活率分别为 48.32%、48.95%和 61.65%; 当作用时间超过 10 min 后, 脂肪酶活力降幅逐渐减缓, 在 110 °C 作用 30 min 后, 脂肪酶灭活率达到 86.58%。脂肪酶的失活温度为 60 °C~80 °C, 长时间远红外处理会一定程度降低待灭菌物料的水分活度,

进而降低脂肪酶的失活速率。表明远红外加热可有效降低松花粉中脂肪酶活性，延缓脂质氧化速度，提高松花粉的储藏稳定性。

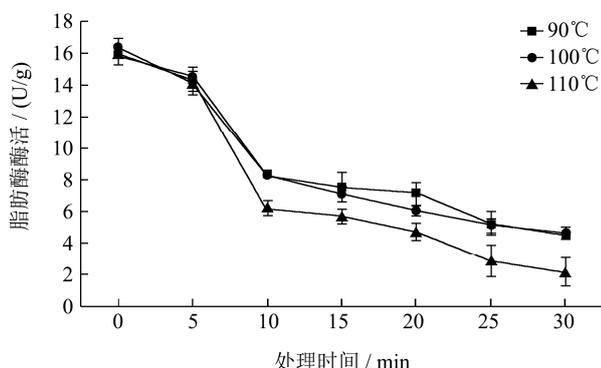


图1 远红外加热对松花粉脂肪酶活性影响

Fig.1 Effects of far-infrared heating on the lipase activity of pine pollen

2.3 远红外加热对松花粉类胡萝卜素含量的影响

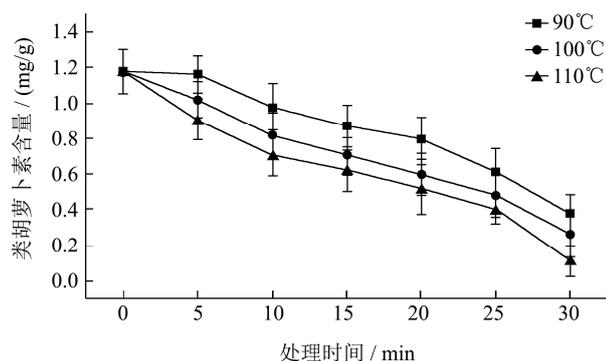


图2 远红外加热对松花粉类胡萝卜素含量的影响

Fig.2 Effects of far-infrared heating on the carotenoid content of pine pollen

类胡萝卜素是一类重要的天然色素的总称，对人体健康大有裨益。由图2可知，远红外加热对松花粉中类胡萝卜素含量存在显著影响。随着作用时间的延长，松花粉中类胡萝卜素含量逐渐降低，且降低程度与加热温度呈正相关。当作用时间从5 min增至30 min时，90、100、110 °C远红外加热对应类胡萝卜素含量分别从1.16、1.01、0.90 mg/g下降至0.37、0.25、0.11 mg/g，损失率分别高达68.10%、75.24%和87.78%。由此可知，采用远红外加热松花粉时，需严格控制加热条件，以保证在最大程度杀灭松花粉中微生物的同时又尽可能少的破坏产品原有的营养成分。

2.4 远红外加热对松花粉氧化性能的影响

2.4.1 游离脂肪酸

松花粉中含有一定量的以不饱和脂肪酸为主的脂肪，在外界因素（光、热等）作用下，不饱和脂肪酸易发生氧化、分解反应，致使产生的游离脂肪酸含量增加，引起松花粉酸败^[27]。由图3可知，松花粉中游离脂肪酸含量随着作用时间的延长呈先增大后减小趋势，且加热温度越高，游离脂肪酸含量越高。当作用时间为5 min时，90、100和110 °C远红外加热对应松花粉中游离脂肪酸含量分别达到最大值2.42、2.55和2.65 mg/kg。这可能是由于作用初期，远红外加热导致脂类物质降解产生的游离脂肪酸含量增加；当作用时间超过5 min后，游离脂肪酸含量的降低可能与脂肪酶活性降低有关。

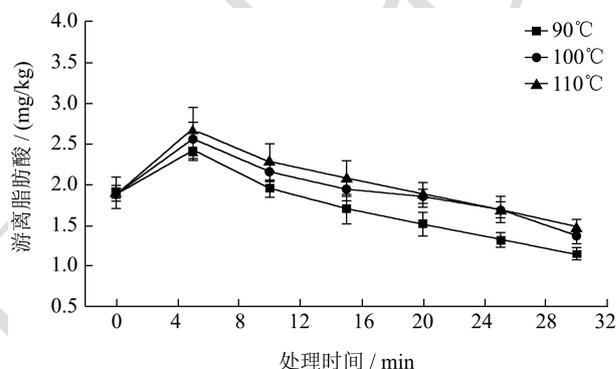


图3 远红外加热对松花粉中游离脂肪酸含量的影响

Fig.3 Effects of far-infrared heating on free fatty acids of pine pollen

2.4.2 过氧化值

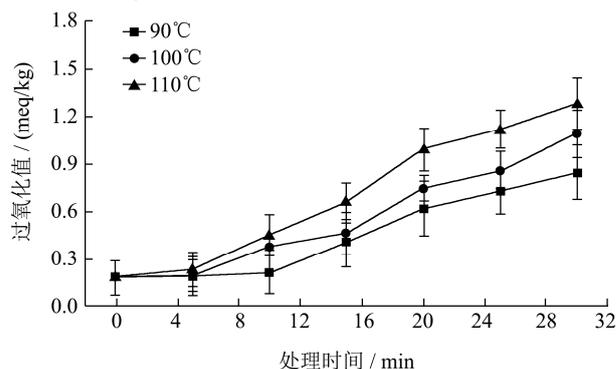


图4 远红外加热对松花粉过氧化值的影响

Fig.4 Effects of far-infrared heating on peroxide values of pine pollen

过氧化值是松花粉储藏品质的敏感指标，过氧化值越高，松花粉的储藏稳定性越差，反之，储藏稳定性越好。由图4可知，松花粉的过氧化值随着作用时间的延长逐渐增大，且增大程度随着加热温度的升高而加大。当作用时间小于5 min时，不同加热温度下松花粉的过氧化值基本保持不变，这可能是由于花粉壁的保护作用导致该加热条件不足以引起松花粉中脂

质发生氧化反应；当作用时间超过 5 min 后，过氧化值迅速增加，且以 110 °C 处理增加最为显著；当作用时间为 30 min 时，过氧化值增至 1.28 meq/kg，达到初始值的 7 倍左右。这可能是由于加热过程中，红外线的能量更多地向物料分子或原子的振动能量转化，进而导致物料温度升高，促使松花粉内的脂质不断氧化生成氢过氧化物。陈团伟等^[28]在研究远红外烘烤对咸酥花生品质影响时也发现了类似结果。表明远红外加热虽可在一定程度上促进松花粉中脂质氧化，但远远低于行业标准 (≤ 20 meq/kg)，可用于松花粉的灭菌。

2.5 远红外加热破壁松花粉的外观和显微结构

综合分析远红外加热对松花粉的灭菌效果、脂肪酶活性、脂质氧化及类胡萝卜素含量的影响，选择 100 °C 加热 15 min 和 110 °C 加热 10 min 的条件作为松花粉的最适灭菌条件。将按照此条件灭菌后的松花粉进行气流破壁处理，得到相应的灭菌破壁松花粉，分别标记为 FI-100-15 和 FI-110-10。观察灭菌破壁松花粉的外观和微观结构，由图 5 可知，与原松花粉相比，远红外灭菌破壁松花粉的色泽未发生显著变化，但粘附性增强，流体性质基本丧失。通过光学电镜观察其外观形态，可见原松花粉由一个呈椭圆或近圆的主体和两个气囊组成，经破壁处理后，松花粉的结构完整性被破坏，气囊和主体部分均已破碎脱落。

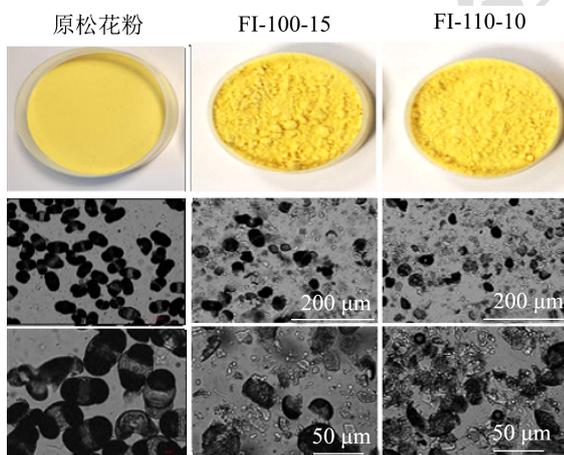


图 5 原松花粉与远红外灭菌破壁松花粉的外观与显微结构 (200×)

Fig.5 The appearances and microstructure of wall-breaking pine pollen by far-infrared sterilization

2.6 远红外灭菌破壁松花粉的营养成分分析

采用 100 °C 加热 15 min 和 110 °C 加热 10 min 的条件处理松花粉，分析其基本成分和氨基酸含量。由表 2 可知，FI-100-15 和 FI-110-10 破壁松花粉的粒径和水分含量均显著低于原松花粉 ($p < 0.05$)，灰分、粗

蛋白和总糖含量与原松花粉无显著差异 ($p > 0.05$)，而粗脂肪含量均显著高于原松花粉 ($p < 0.05$)。这可能是由于原松花粉具有坚韧的细胞壁，极大地限制了松花粉中粗脂肪的浸提释放率，而远红外灭菌破壁松花粉由于其细胞壁受到破坏，更有利于浸提时粗脂肪的溶出^[29]。张丽梅等^[30]在分析破壁松花粉的营养成分时发现，不同破壁松花粉粗脂肪含量处于 8.57%~10.66% 之间，与本研究测得的粗脂肪含量较接近。

表 2 远红外灭菌破壁松花粉的基本组成成分

Table 2 The main components of wall-breaking pine pollen by far-infrared sterilization

指标项目	原松花粉	远红外灭菌破壁松花粉	
		FI-100-15	FI-110-10
粒径/ μm	46.73 \pm 1.14 ^a	30.17 \pm 1.14 ^b	28.26 \pm 1.17 ^c
水分/%	7.17 \pm 0.25 ^a	4.07 \pm 0.11 ^b	3.97 \pm 0.16 ^c
灰分/%	3.26 \pm 0.07	3.46 \pm 0.07	3.39 \pm 0.02
粗蛋白质/%	10.84 \pm 0.13	10.37 \pm 0.13	10.51 \pm 0.24
粗脂肪/%	1.89 \pm 0.03 ^c	8.49 \pm 0.03 ^a	7.83 \pm 0.07 ^b
总糖含量/%	17.85 \pm 0.23	18.05 \pm 0.23	17.92 \pm 0.18

注：同行标有不同字母表示组内差异显著 ($p < 0.05$)，标有相同字母表示组内差异不显著 ($p > 0.05$)，下同。

表 3 远红外灭菌破壁松花粉的氨基酸组成和含量

Table 3 The compositions and contents of amino acids of wall-breaking pine pollen by far-infrared sterilization (mg/g)

氨基酸	原松花粉	远红外灭菌破壁松花粉	
		FI-100-15	FI-110-10
天冬氨酸 Asp	9.2 \pm 0.40 ^a	8.71 \pm 0.40 ^c	8.99 \pm 0.41 ^b
谷氨酸 Glu	13.27 \pm 0.82	13.18 \pm 0.82	13.04 \pm 0.60
丝氨酸 Ser	3.77 \pm 0.09	3.93 \pm 0.09	3.84 \pm 0.36
组氨酸 His	2.45 \pm 0.38 ^b	3.14 \pm 0.38 ^a	3.17 \pm 0.28 ^a
甘氨酸 Gly	4.93 \pm 0.13 ^c	5.65 \pm 0.13 ^a	5.25 \pm 0.17 ^b
苏氨酸 Thr	3.11 \pm 0.24	4.24 \pm 0.24	4.15 \pm 0.27
精氨酸 Arg	7.21 \pm 1.50	8.77 \pm 1.50	8.55 \pm 1.89
丙氨酸 Ala	5.29 \pm 0.70	7.11 \pm 0.70	7.02 \pm 0.01
酪氨酸 Tyr	2.90 \pm 0.47 ^c	4.56 \pm 0.47 ^b	4.71 \pm 0.55 ^a
半胱氨酸 Cys-s	0.30 \pm 0.02 ^c	1.05 \pm 0.02 ^a	0.81 \pm 0.02 ^b
缬氨酸 Val	5.62 \pm 0.18 ^c	6.19 \pm 0.18 ^a	5.78 \pm 0.23 ^b
蛋氨酸 Met	2.17 \pm 0.19 ^a	1.68 \pm 0.19 ^b	1.30 \pm 0.29 ^c
苯丙氨酸 Phe	3.84 \pm 0.12 ^c	4.51 \pm 0.12 ^b	4.69 \pm 0.18 ^a
异亮氨酸 Ile	4.68 \pm 0.33 ^c	5.95 \pm 0.33 ^a	5.04 \pm 0.29 ^b
亮氨酸 Leu	6.23 \pm 0.11 ^c	8.34 \pm 0.11 ^a	7.60 \pm 0.19 ^b
赖氨酸 Lys	6.20 \pm 0.49 ^c	7.04 \pm 0.49 ^a	6.98 \pm 0.53 ^b
脯氨酸 Pro	9.14 \pm 1.07 ^a	7.25 \pm 1.07 ^b	7.30 \pm 1.40 ^b
必需氨基酸总量	31.85 ^c	37.95 ^a	35.54 ^b
总量	90.52 ^c	101.3 ^a	98.22 ^b

氨基酸是构成蛋白质的基本组成单位,也是人体必需的重要营养元素。由表3可知,原松花粉经远红外灭菌破壁处理后,除天冬氨酸、谷氨酸、蛋氨酸和脯氨酸含量略有降低外,其他氨基酸含量均有所增加。此外,与原松花粉相比,FI-100-15和FI-110-10破壁松花粉中各必需氨基酸含量和氨基酸总量均呈增加趋势,且以FI-100-15变化更为显著($p<0.05$)。表明100℃和110℃远红外加热松花粉,其营养价值损失不大。

表4 远红外灭菌破壁松花粉在加速氧化过程中色泽的变化

Table 4 Changes of color in the process of accelerated oxidation of wall-breaking pine pollen by far-infrared sterilization

远红外灭菌破壁松花粉	储藏天数/d	Hunter 颜色值			
		L*	a*	b*	ΔE
原松花粉		84.73±0.10	-0.47±0.05	34.35±0.03	
FI-100-15	0	84.31±0.02	0.39±0.04	35.45±0.08	1.46±0.01 ^j
	1	84.64±0.06	0.36±0.03	35.12±0.03	1.14±0.02 ^m
	3	87.26±0.03	-1.19±0.01	33.90±0.01	2.67±0.03 ^h
	5	87.64±0.07	-1.41±0.03	33.35±0.04	3.22±0.02 ^a
	8	85.26±0.03	-0.44±0.03	35.79±0.04	1.53±0.04 ^{ij}
	12	84.64±0.06	0.43±0.05	34.66±0.03	0.96±0.03 ⁿ
	16	84.43±0.01	0.47±0.03	35.26±0.07	1.34±0.06 ^k
	20	87.16±0.09	-1.16±0.03	34.05±0.03	2.54±0.05 ^e
	25	87.46±0.03	-1.25±0.02	33.57±0.01	2.94±0.09 ^b
	30	84.99±0.07	-0.31±0.01	35.55±0.04	1.24±0.04 ^l
FI-110-10	0	84.11±0.03	0.60±0.03	35.31±0.03	1.57±0.03 ⁱ
	1	84.01±0.02	0.61±0.01	35.60±0.03	1.80±0.08 ^g
	3	86.98±0.01	-1.06±0.03	34.15±0.05	2.33±0.03 ^f
	5	87.34±0.03	-1.20±0.04	33.74±0.09	2.78±0.03 ^c
	8	85.06±0.05	-0.23±0.03	35.00±0.01	0.77±0.06 ^o
	12	84.59±0.03	0.62±0.07	34.46±0.04	1.10±0.04 ^m
	16	84.47±0.01	0.51±0.03	35.03±0.03	1.22±0.05 ^l
	20	87.23±0.03	-0.91±0.02	33.67±0.03	2.63±0.03 ^d
	25	87.64±0.09	-1.20±0.01	33.09±0.04	3.25±0.09 ^a
	30	87.85±0.02	-1.24±0.03	34.13±0.01	3.22±0.08 ^a

注: ΔE 值越大说明其色泽变化越大,当ΔE<1.5时,说明样品与对照组无差异;1.5<ΔE<3.0时稍有差异;3.0<ΔE<6.0时有差异;ΔE>6.0时有显著差异。同一列中标有不同字母表示组间显著性差异($p<0.05$),标有相同字母表示组间差异不显著($p>0.05$)。

由表4可知,与原松花粉相比,FI-100-15和FI-110-10破壁松花粉的总色差ΔE在0.96~3.25范围内变化,说明储藏期间远红外灭菌破壁松花粉与原松花粉的色泽稍有差异,但变化不显著,且色差变化与储藏时间无明显规律性,表明远红外灭菌破壁松花粉中的黄色素相对较稳定。

2.8 远红外灭菌破壁松花粉在加速氧化过程中过氧化值的变化

2.7 远红外灭菌破壁松花粉在加速氧化过程中的色泽变化

色泽是松花粉品质的外观体现,也是影响消费者接受性的主要指标之一,检测远红外灭菌破壁松花粉在加速氧化过程中的色泽变化有助于评估松花粉的质量。

过氧化值可以反映脂质的氧化程度。由图6可知,随着储藏时间的延长,FI-100-15和FI-110-10破壁松花粉的过氧化值均不断升高,且以FI-110-10变化更为显著。说明破壁导致松花粉中脂质等内容物与空气接触发生了氧化反应,且加热温度越高作用效果越明显。此外,在储藏前期(前12d),FI-100-15和FI-110-10的过氧化值增幅较大,分别从1.20 meq/kg和1.81 meq/kg迅速增至2.32 meq/kg和3.06 meq/kg,说明破壁松花粉在储藏前期较不稳定,易发生脂质氧化反应;随着储藏时间的进一步延长,FI-100-15和

FI-110-10 的过氧化值增幅逐渐减缓,这可能是由于脂质发生了次级氧化反应,过氧化物进一步分解生成了挥发性小分子酮醛酸等。丁超等^[31]研究发现经过远红外加热的稻谷在储藏期内(0~12个月)过氧化值未发生显著变化。表明远红外加热可在一定程度上减缓松花粉储存期间的脂质氧化。

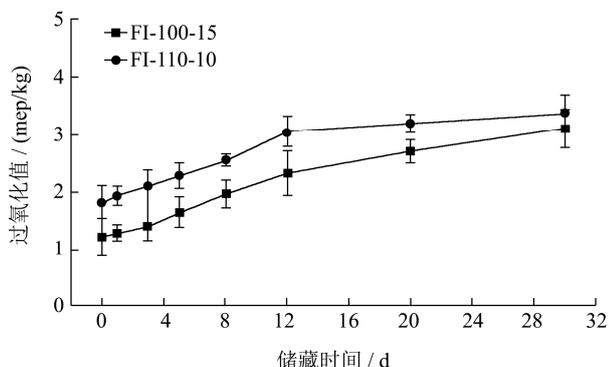


图6 加速氧化期间远红外灭菌破壁松花粉过氧化值的变化
Fig.6 Changes of peroxide value of wall-breaking pine pollen by far-infrared sterilization during accelerated oxidation

2.9 远红外灭菌破壁松花粉在加速氧化过程

中挥发性成分的变化

松花粉中挥发性成分构成复杂,储藏过程中松花粉中脂质降解和美拉德反应会改变松花粉挥发性物质的组成,进而影响松花粉的整体气味。松花粉异味的主要成分为小分子酮醛酸等,是脂质氧化的二级氧化产物,检测其含量变化不仅能反应松花粉的质量变化,也可为异味设定阈值提供数据支持。采用SPEM-GC-MS分析远红外灭菌破壁松花粉在加速氧化30d后挥发性成分的变化,结果见表5。从储藏0d和30d的FI-100-15和FI-110-10破壁松花粉中共分别鉴定出21、22、20和21种挥发性化合物,各挥发性成分的种类和相对含量均以醛类、酸类和醇类为主。在加速氧化过程中,FI-100-15和FI-110-10中醛类、酸类和醇类物质的含量均有所增加,储藏30d后,挥发性物质总量分别增加61.75%和64.49%。此外,与对照组相比,储藏30d的FI-100-15中新产生了2-辛酮和2-庚酮,FI-110-10中仅新产生了2-辛酮。由此可见,加速氧化能促进破壁松花粉中挥发性物质的形成,且远红外加热温度越高越有利于挥发性物质的产生。

表5 远红外灭菌破壁松花粉在加速氧化过程中挥发性成分的变化

Table 5 Changes of volatile components in the wall-breaking pine pollen by far-infrared sterilization during accelerated oxidation (μg/g)

挥发物名称	远红外灭菌破壁松花粉				
	FI-100-15		FI-110-10		
	0 d	30 d	0 d	30 d	
醛类	己醛	0.72±0.02 ^d	1.11±0.05 ^a	0.85±0.01 ^c	0.96±0.07 ^b
	戊醛	0.11±0.02 ^d	0.18±0.01 ^c	0.26±0.04 ^b	0.40±0.18 ^a
	壬醛	1.05±0.15 ^c	1.41±0.18 ^b	0.98±0.07 ^d	1.50±0.21 ^a
	庚醛	0.13±0.05 ^b	0.31±0.13 ^a	0.03±0.01 ^c	0.14±0.05 ^b
	辛醛	0.81±0.17 ^c	1.02±0.28 ^b	0.82±0.14 ^c	1.25±0.23 ^a
	癸醛	0.11±0.05 ^b	0.38±0.07 ^c	0.11±0.02 ^b	0.21±0.01 ^a
	苯甲醛	0.88±0.05	2.27±0.07	0.90±0.02	2.47±0.01
	酸类	乙酸	3.77±0.04 ^c	5.55±0.25 ^a	3.18±0.05 ^d
己酸		2.40±0.04 ^c	7.53±0.25 ^b	2.41±0.15 ^c	8.04±0.29 ^a
戊酸		1.50±0.02 ^b	2.94±0.22 ^a	1.30±0.02 ^c	2.97±0.06 ^a
辛酸		1.25±0.04	3.71±0.15	1.05±0.02	3.72±0.11
庚酸		1.23±0.05	2.64±0.16	0.94±0.02	3.06±0.07
壬酸		1.03±0.15	3.91±0.27	1.09±0.04	3.76±0.10
酮类	2-辛酮	nd	0.27±0.01	nd	0.20±0.02
	2-庚酮	nd	0.61±0.12	nd	nd
	2-壬酮	0.34±0.04	nd	nd	nd

转下页

接上页					
醇类	正己醇	1.21±0.02	6.21±0.04	1.30±0.02	6.28±0.09
	正壬醇	1.27±0.02	3.62±0.08	1.30±0.02	3.60±0.09
	正戊醇	0.54±0.15	1.29±0.21	0.56±0.02	2.46±0.11
	正辛醇	0.76±0.09	2.23±0.16	0.83±0.01	2.87±0.04
	1-辛烯-3-醇	0.29±0.14	3.54±0.27	0.42±0.07	2.67±0.06
2-正戊基呋喃		0.12±0.05 ^c	0.17±0.03 ^b	0.09±0.07 ^d	0.41±0.03 ^a
γ-丁内酯		1.29±0.05 ^c	2.21±0.02 ^a	1.34±0.04 ^b	2.21±0.09 ^a
总挥发性物质		19.40±0.78 ^c	50.73±1.22 ^b	18.33±1.01 ^d	51.62±1.35 ^a

注：“nd”表示未检出。同一行中标有不同字母表示组间显著性差异 ($p < 0.05$)，标有相同字母表示组间差异不显著 ($p > 0.05$)。

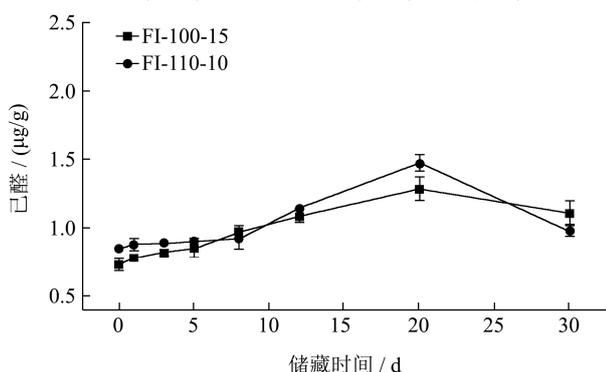


图7 远红外灭菌破壁松花粉储藏期间己醛含量的变化

Fig.7 The changes of hexanal in the wall-breaking pine pollen by far-infrared sterilization during storage

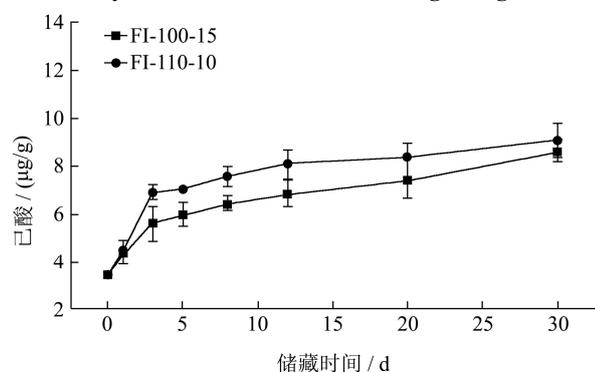


图8 远红外灭菌破壁松花粉储藏期间中己酸含量的变化

Fig.8 The changes of caproic acids in the wall-breaking pine pollen by far-infrared sterilization during storage

己醛和己酸已被证实是松花粉脂质氧化过程中产生的代表性挥发性产物，可在一定程度上表征异味的强弱^[32]。因此，后续试验选取己醛和己酸为挥发性物质代表，对其在加速氧化过程中的含量变化进行检测，以进一步表征灭菌破壁松花粉的异味产生情况。由图7可知，远红外灭菌破壁松花粉在储藏期间，己醛含量在0.72~1.46 μg/g 范围内变化，己酸含量在3.40~9.04 μg/g 范围内变化，且随着储藏时间的延长，FI-100-15和FI-110-10破壁松花粉中己醛含量均呈先升高后降低趋势，并在储藏20 d时分别达到最大值1.28 μg/g和1.46 μg/g；而FI-100-15和FI-110-10破壁松花粉中

己酸含量随着储藏时间的延长逐渐增大，且在整个储藏期内，FI-110-10破壁松花粉中己酸含量均高于FI-100-15（图8），说明高温会促进脂质氧化的发生。

分别对比储藏30 d后FI-100-15和FI-110-10破壁松花粉、EB-8和EB-10电子束辐照破壁松花粉、⁶⁰Co辐照破壁松花粉和UHT-PP破壁松花粉中己醛、己酸含量和挥发性物质总量，结果见图9所示。由图9可知，UHT-PP破壁松花粉的中己醛、己酸含量和挥发性物质总量分别为5.73 mg/g、19.01 mg/g和69.4 mg/g，均显著高于远红外加热、电子束辐照和⁶⁰Co辐照破壁松花粉 ($p < 0.05$)。此外，FI-100-15和FI-110-10破壁松花粉中己醛和己酸含量与EB-8和EB-10电子束辐照破壁松花粉差异不显著 ($p > 0.05$)。说明相对于UHT-PP处理，远红外加热对松花粉储藏期间挥发性成分的产生具有一定的抑制作用。

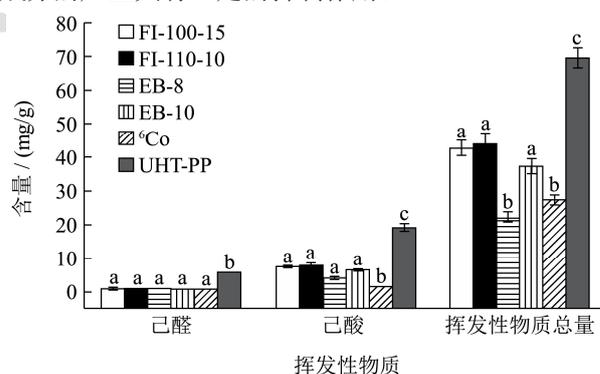


图9 不同方法灭菌破壁松花粉储藏30 d后挥发性物质含量

Fig.9 The content of volatile substances of sterilization wall-breaking pine pollen by different methods after 30 d storage

注：标有不同字母表示组间显著性差异 ($p < 0.05$)，标有相同字母表示组间差异不显著 ($p > 0.05$)。

3 结论

远红外加热能够有效控制松花粉中微生物含量，且加热温度越高，作用时间越长，杀菌效果越显著，在100℃加热15 min或110℃加热10 min，松花粉即

可达到杀菌要求,此时,脂肪酶灭活率、类胡萝卜素损失率、游离脂肪酸含量和过氧化值分别为55.21%、40.67%、1.95 mg/kg、0.46 meq/kg或61.65%、39.83%、2.27 mg/kg、0.45 meq/kg。此外,在此作用条件下,松花粉的基本组成成分和氨基酸含量也未发生明显变化。在加速氧化过程中,FI-100-15和FI-110-10破壁松花粉色泽未发生明显变化,过氧化值、己醛和己酸含量略有增加,但变化趋势较小,具有良好的储藏稳定性,表明远红外加热是一种潜在的松花粉灭菌方式,在100℃加热15 min或110℃加热10 min的作用条件下,远红外加热能做到在保持松花粉原有的营养成分的同时,提高其卫生品质。

参考文献

- [1] 黑育荣,彭修娟,杨新杰.松花粉的有效成分及药理活性研究进展[J].农产品加工,2019,9:94-99
HEI Yu-rong, PENG Xiu-juan, YANG Xin-jie. Research progress on chemical constituents and pharmacological activities of pine pollen [J]. Farm Products Processing, 2019, 9: 94-99
- [2] 朱巧莎,候占群,段盛林,等.松花粉的主要活性成分及其功能的研究进展[J].食品研究与开发,2019,40(9):204-208
ZHU Qiao-sha, HOU Zhan-qun, DUAN Sheng-lin, et al. Research progress of main active components and functions of pine pollen [J]. Food Research and Development, 2019, 40(9): 204-208
- [3] 戴承恩,何小平,郑芬芬,等.松花粉主要活性成分及保健作用的研究进展[J].食品研究与开发,2019,40(8):221-228
DAI Cheng-en, HE Xiao-ping, ZHENG Fen-fen, et al. Research progress on active ingredients and health function of pine pollen [J]. Food Research and Development, 2019, 40(8): 221-228
- [4] Geng Y, Xin L, Sun M, et al. Immunomodulatory effects of sulfated polysaccharides of pine pollen on mouse macrophages [J]. Nt J Biol Macromol, 2016, 4: 846-849
- [5] Guo F, Xue C, Wu C, et al. Immunoregulatory effects of Taishan *Pinus massoniana*, pollen polysaccharide on chicks co-infected with avian leukosis, virus and *Bordetella avium*, early in ovo [J]. Research in Veterinary Science, 2014, 96(2): 260-266
- [6] Geng Y, Xing L, Sun M, et al. Immunomodulatory effects of sulfated polysaccharides of pine pollen on mouse macrophages [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 91: 846-855
- [7] 彭亮,赵鹏,张洁宏,等.松花粉对小鼠润肠通便作用的试验分析[J].云南医药,2016,4:454-456
PENG Liang, ZHAO Peng, ZHANG Jie-hong, et al. Experimental analysis of pine pollen on laxative effect in mice [J]. Medicine and Pharmacy of Yunnan, 2016, 4: 454-456
- [8] Jin X, Cong T, Zhao L, et al. The protective effects of Masson pine pollen aqueous extract on CCl4-induced oxidative damage of human hepatic cells [J]. Int J Clinexp Med, 2015, 10: 17773-17778
- [9] 胡水保,李海龙,陈琳婉,等.玛咖松花粉合剂抗疲劳作用的研究[J].海峡药学,2014,6:42-45
HU Shui-bao, LI Hai-long, CHEN Lin-wan, et al. Studies on the antifatigue function of maca and pine pollen mixture [J]. Strait Pharmacy, 2014, 6: 42-45
- [10] Chu H L, Mao H, Feng W, et al. Effects of sulfated polysaccharide from Masson pine pollen on the proliferation and cell cycle of HepG2 cells [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 55(3): 104-108
- [11] Lee K H, Choi E M. Effect of pine pollen extract on experimental chronic arthritis [J]. Phytotherapy Research, 2009, 23(5): 651-657
- [12] 王桐,于建伟,杨长军,等.松花粉提取物抗炎功效及安全性的研究[J].食品研究与开发,2014,23:21-23
WANG Tong, YU Jian-wei, YANG Chang-jun, et al. The anti-inflammatory effect and safety of pine pollen extract [J]. Food Research and Development, 2014, 23: 21-23
- [13] 于建伟,李明,乔强,等.松花粉提取物抗氧化功效及毒理学研究[J].食品研究与开发,2016,13:23-25
YU Jian-wei, LI Ming, QIAO Qiang, et al. The antioxidant effect and toxicology of pine pollen extract [J]. Food Research and Development, 2016, 13: 23-25
- [14] 李燕梅.松花粉破壁方法的研究进展[J].农业工程技术:综合版,2016,10:65-66
LI Yan-mei. Research progress on the method of wall-breaking of pine pollen [J]. Agricultural Engineering Technology, 2016, 10: 65-66
- [15] 李武强,黄晓鹏,马嘉伟.响应面法优化桔梗切片远红外干燥工艺[J].林业机械与木工设备,2019,47(8):47-51
LI Wu-qiang, HUANG Xiao-peng, MA Jia-wei, et al. Optimization of far infrared drying process of platycodon grandiflorum slice by response surface methodology [J]. Forestry Machinery & Woodworking Equipment, 2019, 47(8): 47-51
- [16] Elmesery H S, Mwithiga G. Performance of a convective,

- infrared and combined infrared-convective heated conveyor-belt dryer [J]. Journal of Food Science and Technology, 2015, 52(5): 2721-2730
- [17] Wanyo P, Siriamornpun S, Meeso N. Improvement of quality and antioxidant properties of dried mulberry leaves with combined far-infrared radiation and air convection in Thai tea process [J]. Food and Bioprocess Technology, 2011, 89(1): 22-30
- [18] An K, Zhao D, Wang Z, et al. Comparison of different irradiation methods on Chinese ginger (*Zingiber officinale* Roscoe): Changes in volatiles, chemical profile, antioxidant properties and microstructure [J]. Food Chemistry, 2015, 197(15): 1292-1300
- [19] Erdogdu S B, Ekiz H İ. Far infrared and ultraviolet radiation as a combined method for surface pasteurization of black pepper seeds [J]. Journal of Food Engineering, 2013, 116(2): 310-314
- [20] Moon J H, Kim M J, Chung D H, et al. Irradiation characteristics of sea cucumber (*Stichopus japonicus* Selenka) using far infrared radiation irradiation and hot air irradiation [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2014, 38(4): 13-22
- [21] Zhao Y Y, Bi J F, Yi J Y, et al. Comparison of dynamic water distribution and microstructure formation of shiitake mushrooms during hot air and far infrared radiation irradiation by low-field nuclear magnetic resonance and scanning electron microscopy [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, 99(6): 2826-2834
- [22] Wang B, Khir R, Pan Z, et al. Effective disinfection of rough rice using infrared radiation heating [J]. Journal of Food Protection, 2014, 77(9): 1538-1545
- [23] Lin W C, Chien J T, Chen B H. Determination of carotenoids in spear shrimp shells (*Parapenaeopsis hardwickii*) by liquid chromatography [J]. J Sci Food Agric, 2005, 53(13): 5144-5149
- [24] Rose D J, Pike O A. A simple method to measure lipase activity in wheat and wheat bran as an estimation of storage quality [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2006, 83(5): 415-419
- [25] Kwom D Y, Rhee J S. A simple and rapid colorimetric method for determination of free fatty acids for lipase assay [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1986, 63(1): 89-92.
- [26] 唐祥荣. 远红外干燥箱对中药丸散的灭菌效果及对崩解度的影响[J]. 中国药学杂志, 1988, 23(9): 530-531
- TANG Xiang-rong. Irradiation effect of far infrared irradiation box on Chinese medicine pill and its effect on disintegration [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Sciences, 1988, 23(9): 530-531
- [27] 杨丹, 罗小虎, 齐丽君, 等. 电子束辐照对稻米储藏特性及品质的影响[J]. 食品与机械, 2017, 33(2): 106-112
- YANG Dan, LUO Xiao-hu, QI Li-jun, et al. Effect of electron beam irradiation on storage quality and physicochemical properties of rice [J]. Food & Machinery, 2017, 33(2): 106-112
- [28] 陈团伟, 康彬彬, 陈绍军, 等. 远红外烘烤咸酥花生的工艺参数优化及品质分析[J]. 农业工程学报, 2010, 26(8): 320-325
- CHEN Tuan-wei, KANG Bin-bin, CHEN Shao-jun, et al. Optimized parameters and quality analysis of salty and crisp peanut by far-infrared roasting [J]. Journal of Agricultural Engineering, 2010, 26(8): 320-325
- [29] 赵霖, 鲍善芬. 松花粉破壁前后显微形态和营养成分的研究[J]. 营养学报, 2001, 23(2): 153-156
- ZHAO Lin, BAO Shan-feng. The study of morphologic observation and nutritional components of natural and broken masson pine pollen [J]. Journal of Nutrition, 2001, 23(2): 153-156
- [30] 张丽梅, 鲍善芬, 宋曙辉. 四种松花粉中营养成分的研究[C]. 营养食品-健康中国高级论坛 II 论文集, 2008
- ZHANG Li-mei, BAO Shan-feng, SUN Shu-hui. Study on nutrients in four pine pollen [C]. Nutritional Foods-Health China Advanced Forum II Proceedings, 2008
- [31] 丁超. 稻谷红外干燥的动力学特性及对稻米储藏品质的影响研究[D]. 江苏: 南京农业大学, 2015
- DING Chao. Study on the dynamics of infrared drying and its effects on rice storage quality [D]. Jiangsu: Nanjing Agricultural University, 2015
- [32] Shan Y, Li J W, Liu Y F, et al. Lipid oxidation stability of ultra-high-temperature short-time sterilization sporoderm-broken pine pollen (UHT-PP) and ⁶⁰Co-irradiation sterilization sporoderm-broken pine pollen (⁶⁰Co-PP) [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, 99(2): 675-684