

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2019.11.027

3-咖啡酰奎尼酸对水果干燥过程中 5-羟甲基糠醛形成和色度的影响

Effect of 3-O-caffeoylquinic acid on 5-hydroxymethylfurfural
formation and color in dried fruits

周康宁¹ 郑洁¹ 欧仕益¹ 裴珂晗^{1,2}

ZHOU Kang-ning¹ ZHENG Jie¹ OU Shi-yi¹ PEI Ke-han^{1,2}

(1. 暨南大学食品科学与工程系, 广东 广州 510632; 2. 株洲千金药业股份有限公司, 湖南 株洲 412000)

(1. Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China;
2. Zhuzhou Qianjin Pharmaceutical Co., Ltd., Zhuzhou, Hunan 412000, China)

摘要:采用 3-咖啡酰奎尼酸(3-CQA)浸泡 4 种水果片(苹果、雪梨、杏果和三华李),在 70 ℃ 条件下干燥,研究干燥后水果中 5-HMF 的含量和色度变化。结果表明,经干制后,不同水果 5-HMF 的含量不同,表现为三华李>杏果>苹果>雪梨,与 4 种水果中糖的含量和组成有关。在水果干燥过程中,3-CQA 显著促进 5-HMF 的形成,且促进作用与浸泡时间和加热时间呈正相关;3-CQA 增加水果褐变程度,表现为 L^* 值降低, C^* 值增加;干燥前对水果片进行热烫处理可降低水果 5-HMF 含量和褐变程度。

关键词:5-羟甲基糠醛;3-咖啡酰奎尼酸;绿原酸;水果干燥;色度;美拉德反应

Abstract: This research is aimed to investigate the effect of 3-O-caffeoylquinic acid (3-CQA) on 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) formation and color parameters during drying of four kinds of fruit crisps (apple, pear, apricot and plum). Results showed that the amount and composition of carbohydrate caused that different fruits produced different amount of 5-HMF: plum>apricot>apple>pear. Soaking of fruit crisps with 3-CQA significantly increased the 5-HMF formation and HMF content is positively related to soaking and drying time. 3-CQA also promoted the browning during fruit drying via decreasing L^* but increasing C^* values. However, blanching decreased the formation of 5-HMF and the browning during fruit drying.

Keywords: 5-HMF; 3-O-caffeoylquinic acid; chlorogenic acid; fruit drying; color parameters; Maillard reaction

基金项目:国家自然科学基金(编号:31371745,31671957)

作者简介:周康宁,女,暨南大学在读硕士研究生。

通信作者:裴珂晗(1993—),女,株洲千金药业股份有限公司二级研究员,硕士。E-mail:644726259@qq.com

收稿日期:2019-04-23

干燥是水果行业的传统加工方式,通过控制水果中的水分含量,抑制酶和微生物引起的食品腐败,延长水果的货架期^[1]。水果含有丰富的还原糖、抗坏血酸、色素和酚类等物质,在干燥过程中会通过美拉德反应、己糖脱水反应等形成 5-HMF^[2-3],或发生酶促褐变、色素降解、抗坏血酸氧化等反应造成水果颜色加深,影响产品品质^[4]。

5-HMF 是食品中常见的内源性污染物,对人体黏膜、横纹肌和内脏具有刺激和损伤作用^[5],具有基因毒性和遗传毒性^[6],广泛存在于干制水果、咖啡、烘焙制品中。同时,绿原酸含量丰富的水果如李子,其干果制品 5-HMF 的含量很高,且不同水果的干果制品中 5-HMF 含量差异也很明显^[7]。绿原酸是一类由奎尼酸和数目不等的咖啡酸经酯化反应缩合而成的酚酸^[8],在菠萝、草莓、蓝莓等水果中已发现 71 种绿原酸及其衍生物^[9-10]。其中,单咖啡酰奎尼酸(包括 3-咖啡酰奎尼酸、4-咖啡酰奎尼酸和 5-咖啡酰奎尼酸)在水果、蔬菜和咖啡中的含量占绿原酸总量的 67% 以上^[11]。3 种单咖啡酰奎尼酸中,3-咖啡酰奎尼酸(3-CQA)在水果中含量最高。前期研究发现:在糖酸反应体系中,绿原酸对 5-HMF 的影响与 pH 有关,在 pH 为 2.80 和 3.70 时,绿原酸抑制 5-HMF 生成,而在 pH 为 4.70 和 5.70 时,绿原酸对 5-HMF 的形成有促进作用^[12];在葡萄糖/天冬酰胺体系中,绿原酸可以通过促进 3-脱氧奥苏糖的形成来促进果糖脱水体系和果糖/天冬氨酸体系中 5-HMF 的生成^[13];在果汁加热体系中绿原酸也对 5-HMF 的形成有促进作用^[14]。

试验拟以新鲜水果为原料,采用浸泡的方式添加绿原酸,探讨热风干燥过程中 3-CQA 对不同干制水果中 5-HMF 形成和色度的影响,为水果热加工制品中 5-HMF 和褐变的控制提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

苹果、雪梨、杏果、三华李:市售;

5-HMF:纯度≥98%,北京百灵威科技有限公司;

蔗糖、葡萄糖、果糖:分析纯,上海晶纯生化科技股份有限公司;

3-CQA:纯度≥98%,湖南怀化盛德生物科技有限公司;

3,5-二硝基水杨酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

甲醇、苯酚、碳酸钙、酒石酸钾钠、无水亚硫酸钠:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

乙腈:色谱纯,美国 Mallinckrodt Baker 公司;

盐酸(分析纯)、甲酸(色谱纯):天津市科密欧化学试剂有限公司;

液相用水:华润怡宝食品饮料(深圳)有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

高效液相色谱仪:LC-20AT 型,配备 SPD-M20A 光电二极管阵列检测器,日本 Shimadzu 公司;

离子色谱仪:ICS-2500 型,配备 ED50A 脉冲安培检测器,美国 Dionex 公司;

真空干燥箱:DZX-6020B 型,上海福玛实验设备有限公司;

低速离心机:KDC-12 型,安徽中科中佳科学仪器有限公司;

紫外-可见分光光度计:UV-9600 型,北京瑞利分析仪器有限公司;

恒温振荡器:SHA-BA 型,江苏省金坛市医疗仪器厂;

台式数控超声波清洗仪:KQ-500D 型,东莞市科桥超声波设备有限公司;

二两装高速中药粉碎机:111 型,瑞安市永历制药机械有限公司;

全自动白度计:WS-3C 型,北京康光仪器有限公司;

集热式磁力加热搅拌器:DF-II 型,常州市伟嘉仪器制造公司;

旋转蒸发仪:N-1100 型,上海爱朗仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 水果组分的测定 分别取 4 种新鲜水果(苹果、雪梨、杏果和三华李)可食部分 150 g,加水匀浆后,测定水果中的 5-HMF、3-CQA 和糖含量。

1.2.2 不同浸泡时间下 3-CQA 对苹果干燥体系中 5-HMF 形成的影响 将新鲜苹果切成直径为 3.0 cm,厚度为 1 mm 的小圆片,取 300 片苹果片在 1 500 mL

5 mmol/L 3-CQA 溶液中分别浸泡 0,15,30,45,60,90,120 min。苹果片浸泡后吸干水分,将其均分为两组,一组直接提取测定其中的 3-CQA,一组置于 70 °C 恒温干燥箱中干燥 24 h。

提取测定:取烘干或浸泡的苹果片 3 片粉碎后加入 30 mL 甲醇,超声波提取 30 min,3 500 r/min 离心 20 min,取上清液,重复 3 次。40 °C 旋转蒸发收集上清液,将浓缩物用水溶解,经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后,测定水果体系中 5-HMF 和 3-CQA 含量。

1.2.3 苹果干燥过程中 5-HMF、3-CQA 和水分含量变化

将新鲜苹果切成直径为 3.0 cm,厚度为 1 mm 的小圆片后,400 片苹果片分为两组:空白组直接置于 70 °C 恒温鼓风干燥箱中分别干燥 1,2,3,4,5,6,12,18,24 h;3-CQA 组在 1 000 mL 5 mmol/L 3-CQA 溶液中浸泡 30 min 后置于 70 °C 恒温鼓风干燥箱中干燥。待其冷却后,称重,按式(1)计算水分含量,并对苹果片中的 5-HMF 和 3-CQA 进行提取测定。

$$W = \frac{m_i - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

W——水分含量,%;

m_0 ——苹果片总质量,g;

m_1 ——苹果片中干物质质量,g;

m_i ——干燥后苹果片质量,g。

1.2.4 不同处理条件下 3-CQA 对 4 种干制水果中 5-HMF 形成和色度的影响 将新鲜水果(苹果、雪梨、杏果和三华李)切成直径为 3.0 cm,厚度为 1 mm 的小圆片,每组 50 片,分别用以下 4 种方式处理:

① 处理 A:沸水热烫 120 s,置于 250 mL 去离子水中浸泡;

② 处理 B:直接放入 250 mL 去离子水中浸泡;

③ 处理 C:沸水热烫 120 s,置于 250 mL 5 mmol/L 的 3-CQA 溶液中浸泡;

④ 处理 D:直接放入 250 mL 5 mmol/L 3-CQA 溶液中浸泡。

按各处理浸泡 30 min 后,吸干水分,将水果片置于 70 °C 恒温干燥箱中干燥 6 h,取出冷却至室温,用色度仪测定其色度参数,并测定水果片中的 5-HMF 和 3-CQA 含量。

1.2.5 分析方法

(1) 还原糖含量的测定:参照文献[15],采用 3,5-二硝基水杨酸法对新鲜水果中的还原糖进行测定,根据实际样品情况,修改如下。

新鲜水果还原糖的提取:取 2.00 g 水果在 50 mL 锥形瓶中匀浆,加入 0.30 g 无水碳酸钙和 20 mL 去离子水,在 80 °C 以 150 r/min 振荡 30 min。待其冷却后,

3 500 r/min离心 20 min,取上清液定容至 25 mL,得到还原糖提取液。

取 1 mL 提取液、1 mL 去离子水和 1.5 mL DNS 试剂,加入 25 mL 具塞比色管,混合均匀后,沸水浴加热 5 min,冷却至室温,定容至 25 mL,在 540 nm 处测定吸光度。采用不同浓度的葡萄糖标准溶液绘制标准曲线。

(2) 总糖含量的测定:参照文献[16],修改如下,取 2 mL 新鲜水果提取物,加入 2 mL 2 mol/L HCl 和 1 mL 去离子水,80 °C 水浴加热 20 min。冷却后用 2 mol/L NaOH 中和,定容至 10 mL,按照 1.2.5(1)测定还原糖的方法测定新鲜水果中的总糖含量。

(3) 糖组分含量的测定:称取 2.00 g 果肉加入 2 mL 去离子水,在研钵中研磨,将研磨液倒入 15 mL 离心管中,再加入 2 mL 去离子水对果肉进行研磨,重复 3 次,超声波提取 30 min,3 500 r/min 离心 20 min,取上清液定容至 10 mL,得到新鲜水果糖组分提取液^[17]。取 2 mL 提取液,用 0.1 mol/L NaOH 调节 pH 至 10.0,采用离子色谱法测定果汁体系中的蔗糖、葡萄糖和果糖含量:色谱柱为 AminoPac® PA-10(2 mm×250 mm,5 μm);检测器为 ED50A 脉冲安培检测器;洗脱条件:0.24 mol/L NaOH 作为流动相,流速 0.2 mL/min,柱温 30 °C。分别选取蔗糖、葡萄糖和果糖标准溶液,采用同样方法测定并绘制标准曲线。

(4) 5-HMF 测定:采用 HPLC 法^[18]。色谱柱为 Zorbax® SB-Aq C₁₈(4.6 mm×250 mm,5 μm);检测器为 SPD-M20A 光电二极管阵列检测器;洗脱条件:流动相为纯水,流速 0.6 mL/min,柱温 40 °C,检测波长 284 nm。采用不同浓度的 5-HMF 标准溶液绘制标准曲线。

(5) 3-CQA 含量的测定:采用 HPLC 法^[19]。色谱柱为 Zorbax® SB-Aq C₁₈(4.6 mm×250 mm,5 μm);检测器为 SPD-M20A 光电二极管阵列检测器;洗脱条件:流动相为 1.0% 甲酸—水溶液与乙腈的混合液(体积比 91:9),流速 0.5 mL/min,柱温 40 °C,检测波长 324 nm。采用上述方法选用 3-CQA 标准溶液进行测定并绘制标准曲线。

(6) 色度测定:利用全自动白度计对水果干燥体系样品的色度参数 L^* , a^* , b^* 值进行测定,分别按式(2)~

(4) 计算样品色彩饱和度、色调角和色度差^[20-21]。

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}, \quad (2)$$

$$H^\circ = \tan^{-1}(b^*/a^*), \quad (3)$$

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}, \quad (4)$$

式中:

C^* ——色彩饱和度;

H° ——色调角;

ΔE ——色度差;

L^* ——样品的亮度;

a^* ——样品的红绿值;

b^* ——样品的黄蓝值。

1.2.6 数据分析 每处理重复 5 次。试验数据采用 SPSS 21.0 软件进行方差分析,并在 $P < 0.05$ 水平下进行 Duncans 显著性差异分析。

2 结果与分析

2.1 4 种新鲜水果中 5-HMF、3-CQA 和糖组分含量

如表 1 所示,4 种新鲜水果中均未检测到 5-HMF,但都含有 3-CQA,含量从低到高依次为雪梨、苹果、杏果、三华李。其中,三华李的 3-CQA 含量约为雪梨的 3 倍。在糖组分方面,总糖含量从高到低依次为苹果、杏果、雪梨和三华李。各水果中还原糖占总糖比例均超过 50%,最高为三华李(77%)。进一步对比 4 种水果的糖组分:杏中蔗糖和葡萄糖含量最高,果糖含量最低;雪梨中葡萄糖和蔗糖含量最低;苹果中果糖含量最高,同时含有较高的葡萄糖和蔗糖;三华李中果糖和葡萄糖含量相当。

2.2 不同浸泡时间下 3-CQA 对水果干燥过程中 5-HMF 形成的影响

糖类是影响 5-HMF 形成的重要因素之一,在单糖中仅有果糖和葡萄糖能够形成 5-HMF,且果糖烯醇化速度比葡萄糖更快^[22]。因此,选用果糖含量最高且 3-CQA 含量较低的苹果为后续研究对象,研究在不同浸泡时间下,3-CQA 对苹果干燥过程中 5-HMF 形成的影响。

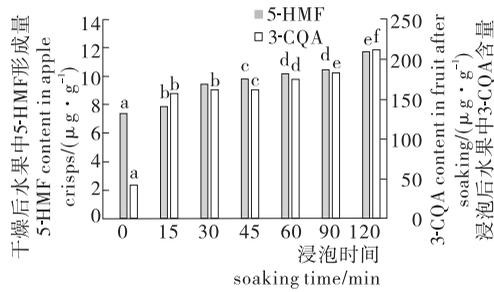
由图 1 可知,苹果经干燥后会生成 5-HMF,且经 3-CQA 浸泡会促进 5-HMF 的形成。浸泡时间越长,渗入苹果细胞间隙或细胞内部的 3-CQA 越多,苹果干燥体系

表 1 4 种水果中 5-HMF、3-CQA 和糖组分的含量[†]

Table 1 Contents of 5-HMF, 3-CQA and carbohydrates in four kinds of fruits ($n=5$)

样品	5-HMF/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	3-CQA/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	总糖/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	还原糖/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	葡萄糖/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	果糖/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	蔗糖/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
苹果	—	42.0±2.6 ^b	120.2±1.5 ^d	84.4±2.6 ^c	14.7±0.1 ^b	29.9±1.5 ^c	46.6±0.2 ^c
雪梨	—	29.9±0.0 ^a	62.7±1.7 ^b	44.8±1.2 ^{ab}	8.3±0.3 ^a	15.7±0.7 ^b	23.5±0.1 ^a
杏果	—	49.3±0.8 ^c	97.5±5.8 ^c	47.0±2.3 ^b	19.1±0.9 ^c	12.5±0.5 ^a	72.2±3.1 ^d
三华李	—	89.6±0.6 ^d	53.7±3.1 ^a	41.5±0.3 ^a	14.3±0.3 ^b	14.8±0.3 ^b	30.8±1.5 ^b

† “—”表示未检测到;同列字母不同代表样品间存在显著性差异($P < 0.05$)。



字母不同代表不同处理间 5-HMF 或 3-CQA 含量存在显著差异 (P<0.05)

图 1 不同浸泡时间下 3-CQA 对苹果干燥过程中 5-HMF 形成的影响

Figure 1 Effect of soaking with 3-CQA solution at different time on 5-HMF formation in apple crisps after drying at 70 °C for 24 h (n=5)

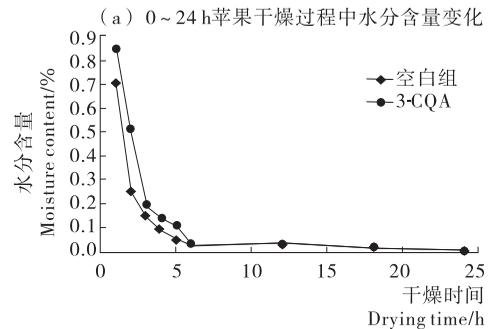
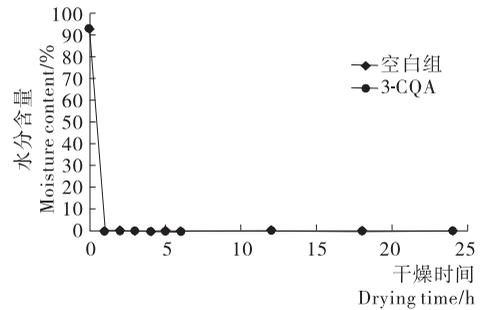
生成的 5-HMF 也逐渐增多。这一现象表明:3-CQA 对 5-HMF 形成的促进作用与其浸泡时间呈正相关。同时,延长浸泡时间使得 3-CQA 与多酚氧化酶间作用更加充分,生成的大量醌型 3-CQA 可能通过 Strecker 降解来促进 5-HMF 的生成^[23-24]。

2.3 干燥过程苹果中 5-HMF、3-CQA 和水分含量变化

在苹果干燥过程中,水分含量随着干燥时间的延长而减少,5-HMF 含量随着干燥时间的延长而增加。由于己糖脱水生成 5-HMF 时,会产生 2 分子以上的水,因此,在低水分含量体系中,含水量增高抑制 5-HMF 形成,而含水量降低则促进 5-HMF 生成^[25]。苹果干燥 1 h 后,水分含量由 92.8% 下降至 0.9% 左右(见图 2),体系中开始有 5-HMF 生成(见图 3)。当干燥 6 h 后,体系中水分含量趋近于 0(见图 2),5-HMF 生成速率减缓。3-CQA 的添加促进了干燥体系中 5-HMF 的形成:空白组干燥 12 h 后苹果片中 HMF 含量达 (2.9±0.1) μg/g 的 5-HMF,而 3-CQA 组为 (5.7±0.1) μg/g(见图 3);随着加热时间的延长,3-CQA 越促进体系中 5-HMF 的形成。此外,在苹果干燥过程中,3-CQA 随着干燥时间的延长而减少(见图 4),是由于 3-CQA 具有热不稳定性^[26],在苹果干燥过程中发生了热降解。前 1 h,3-CQA 含量发生骤降,随着干燥时间的延长,其减少速率下降。

2.4 不同处理条件下 3-CQA 对水果干燥过程中 5-HMF 形成和色度变化的影响

2.4.1 5-HMF 形成 4 种水果均含有大量的游离还原糖,因此,在水果干燥过程中,果糖等己糖会脱水形成 5-HMF,蔗糖会水解成葡萄糖和果糖,它们进一步脱水形成 5-HMF^[27]。经检测,4 种水果经 70 °C 干燥后均产生了 5-HMF,三华李果干中产生的 5-HMF 含量最高,其次为杏果、苹果和雪梨(表 2)。糖类是 5-HMF 形成的重要反应底物,且在蔗糖、葡萄糖和果糖中,果糖烯醇化速度



图(a) 0~24 h 苹果干燥过程中水分含量变化
图(b) 1~24 h 苹果干燥过程中水分含量变化
图(a)中由于干燥 1 h 内水分含量下降明显,添加绘制图(b)展示 1 h 后水分含量变化

图 2 不同干燥时间下苹果水分含量变化

Figure 2 Changes in moisture content in apple after drying at 70 °C for different time

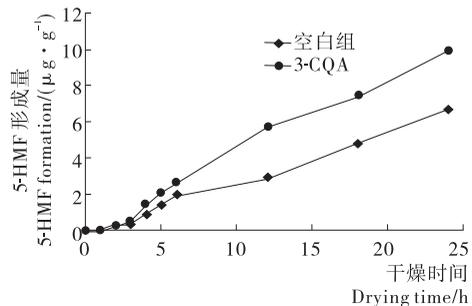


图 3 不同干燥时间下苹果中 5-HMF 的变化
Figure 3 Changes in 5-HMF in apple after drying at 70 °C for different time

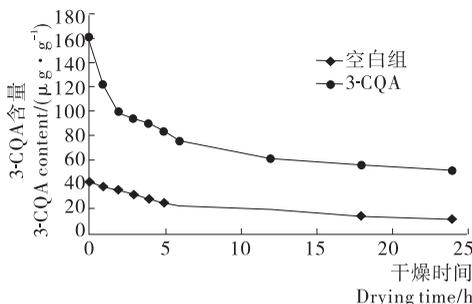


图 4 不同干燥时间下苹果中 3-CQA 的变化
Figure 4 Changes in 3-CQA in apple after drying at 70 °C for different time

最快^[28]。因此,果糖含量最高的苹果直接经去离子水浸泡后干燥产生的 5-HMF 含量约是雪梨的 20 倍。3-CQA

可以促进果汁加热体系中5-HMF的形成^[14];从而,3-CQA含量丰富的三华李直接用去离子水浸泡后干燥产生的5-HMF含量约是雪梨的130倍。同时,经3-CQA浸泡后的水果干燥后形成的5-HMF含量高于未经3-CQA浸泡的水果,如:经3-CQA浸泡的雪梨果干中5-HMF含量是未浸泡雪梨果干的10倍左右;说明3-CQA也能促进水果干燥体系中5-HMF的形成。而经热烫处理的水果片干燥产生的5-HMF远少于未热烫的水果片。以三华李为例,未经热烫且浸泡于去离子水中的水果片干燥生成的5-HMF含量约为经热烫处理组的35倍。由于水果干燥过程中5-HMF主要是通过葡萄糖和果糖在酸性条件脱水产生的,因此,热烫过程水果片中水溶性糖类的流失可能是热烫处理组5-HMF含量降低的原因。

去离子水组经热烫后,水果片中的3-CQA含量降低;而3-CQA组,热烫处理后的水果片对3-CQA的吸收量增多。因为在热烫过程中液泡中的水分子携带一些水溶性物质如3-CQA、糖和无机盐等从细胞内渗透到细胞外^[29],导致水果片中3-CQA流失。而对于3-CQA组,热烫处理的水果片的细胞壁和细胞膜处于失活状态,无法正常控制细胞吸水 and 失水,大量3-CQA进入细胞内部;且热烫处理会使细胞内多酚氧化酶部分或全部失活,阻止了3-CQA的氧化。因此,水果片经热烫处理并浸泡于3-CQA溶液中能够显著增加其内部3-CQA含量。

2.4.2 色度变化 4种水果热风干燥前后的色度参数如表3所示,水果干燥后 L^* 值下降,而 a^* 值、 b^* 值和 C^* 值增加,说明水果在干燥过程中发生了褐变反应^[30]。从

表2 不同处理下3-CQA对水果干燥过程中5-HMF形成的影响[†]

Table 2 Effect of different treatments of 3-CQA on 5-HMF formation in four fruits after drying at 70 °C ($n=5$) $\mu\text{g/g}$

处理	5-HMF 含量				3-CQA 含量			
	苹果	雪梨	杏果	三华李	苹果	雪梨	杏果	三华李
A	0.1±0.0 ^{aB}	0.0±0.0 ^{aA}	0.2±0.0 ^{aC}	0.4±0.0 ^{aD}	2.1±0.0 ^{eF}	1.9±0.1 ^{eE}	8.4±0.2 ^{eG}	3.0±0.1 ^{eF}
B	1.9±0.0 ^{bB}	0.1±0.0 ^{bA}	11.5±0.2 ^{cC}	13.1±0.3 ^{cD}	21.8±0.5 ^{fH}	13.8±0.3 ^{fF}	19.5±0.7 ^{fG}	8.5±0.3 ^{fE}
C	2.0±0.1 ^{cC}	1.0±0.0 ^{cB}	0.5±0.0 ^{bA}	2.3±0.1 ^{bD}	969.4±33.5 ^{hG}	808.9±13.3 ^{hE}	865.6±37.5 ^{hF}	813.0±18.6 ^{hE}
D	2.6±0.1 ^{dB}	1.1±0.1 ^{dA}	14.5±0.1 ^{dC}	18.1±0.5 ^{dD}	75.5±3.1 ^{gG}	42.1±0.3 ^{gE}	54.3±2.1 ^{gF}	44.1±0.4 ^{gE}

† 小写字母不同代表同一水果不同处理间存在显著性差异($P<0.05$),大写字母不同代表同一处理不同水果间存在显著性差异($P<0.05$)。

表3 不同处理下3-CQA对水果干燥过程中色度的影响[†]

Table 3 Effect of different treatments of 3-CQA on color parameters in four fruits after drying at 70 °C ($n=5$)

样品	处理	L^*	a^*	b^*	C^*	H°	ΔE
苹果	未处理	48.4±0.1 ^b	9.2±0.3 ^c	12.3±0.3 ^c	15.4±0.5 ^c	1.0±0.0 ^c	—
	A	48.9±0.2 ^{bc}	8.2±0.1 ^a	10.3±0.1 ^a	13.2±0.3 ^a	0.9±0.0 ^b	2.3±0.0 ^c
	B	47.7±0.5 ^b	9.5±0.4 ^c	12.4±0.3 ^c	15.6±0.3 ^c	0.9±0.0 ^b	0.8±0.0 ^a
	C	48.8±0.2 ^{bc}	8.8±0.2 ^b	10.8±0.2 ^b	13.9±0.2 ^b	0.9±0.0 ^b	1.6±0.1 ^b
	D	42.6±0.3 ^a	11.3±0.3 ^d	12.4±0.4 ^c	16.9±0.3 ^d	0.8±0.0 ^a	6.1±0.3 ^d
雪梨	未处理	48.2±0.4 ^c	0.8±0.0 ^b	7.2±0.3 ^a	7.2±0.3 ^a	1.5±0.0 ^b	—
	A	50.4±0.3 ^d	0.6±0.0 ^a	7.1±0.3 ^a	7.1±0.3 ^a	1.5±0.0 ^b	2.8±0.1 ^b
	B	47.2±0.3 ^b	0.8±0.0 ^b	7.2±0.3 ^a	7.2±0.3 ^a	1.5±0.0 ^b	1.0±0.0 ^a
	C	50.2±0.1 ^d	3.3±0.1 ^c	14.2±0.3 ^b	14.5±0.3 ^b	1.3±0.0 ^a	7.7±0.3 ^c
	D	40.5±0.3 ^a	4.9±0.2 ^d	21.6±0.3 ^c	22.2±0.2 ^c	1.3±0.0 ^a	16.9±0.6 ^d
杏果	未处理	38.1±0.3 ^b	9.1±0.1 ^c	13.9±0.3 ^c	14.9±0.2 ^a	0.9±0.0 ^a	—
	A	39.0±0.3 ^c	7.9±0.4 ^b	12.7±0.1 ^a	14.9±0.3 ^a	1.0±0.0 ^b	2.0±0.1 ^b
	B	38.1±0.2 ^b	9.1±0.1 ^c	13.9±0.3 ^c	16.3±0.3 ^b	1.0±0.0 ^b	0.0±0.0 ^a
	C	39.9±0.3 ^c	7.1±0.1 ^a	13.4±0.1 ^b	15.2±0.3 ^a	1.1±0.0 ^c	2.8±0.1 ^c
	D	35.8±0.5 ^a	11.5±0.6 ^d	14.4±0.1 ^d	18.5±0.2 ^c	0.9±0.0 ^a	3.3±0.2 ^d
三华李	未处理	35.7±0.4 ^b	9.4±0.4 ^b	9.4±0.5 ^a	12.3±0.6 ^a	0.8±0.0 ^b	—
	A	38.7±0.3 ^c	8.9±0.1 ^a	10.0±0.3 ^b	13.4±0.3 ^b	1.3±0.0 ^c	3.1±0.1 ^c
	B	35.6±0.2 ^b	9.3±0.4 ^b	9.3±0.4 ^a	13.2±0.2 ^b	0.8±0.0 ^b	0.2±0.0 ^a
	C	38.6±0.1 ^c	9.7±0.1 ^{bc}	9.5±0.4 ^a	13.6±0.1 ^b	0.8±0.0 ^b	2.9±0.1 ^c
	D	34.4±0.2 ^a	10.1±0.4 ^c	9.2±0.3 ^a	13.6±0.4 ^b	0.7±0.0 ^a	1.5±0.1 ^b

† “—”代表未计算;字母不同代表同一水果不同处理间的差异显著($P<0.05$)。

表 3 可知,新鲜苹果和杏果的 H° 均在 55° 左右,其色调呈橙红色;而雪梨接近 90° ,色调为黄色。此外,三华李的 H° 为 40° ,以红紫色为主,是因为其含有大量的花青素。苹果、杏果和三华李经干燥后, H° 变化不大,都集中在 50° 左右,呈现橙红色。

在 4 种水果中,雪梨的色度受不同处理方式的影响最大,而杏果和三华李的色度变化小。水果片经热烫后, L^* 值较高,则亮度高且更加通透,而未经热烫处理的果片 L^* 值较低。此现象可能是因为:① 水果经热烫处理后,多酚氧化酶失活,不能发生酶促褐变^[31]。② 水果经热烫处理后,可溶性糖类部分流失^[29],己糖脱水反应底物减少,以己糖脱水为主的非酶褐变程度降低^[7]。因此,经热烫后的水果片在干燥过程中,褐变程度较低,亮度大。直接浸泡 3-CQA 的水果片,其 L^* 值最低, C^* 值较高。由于此处理下多酚氧化酶未失活且在高浓度的 3-CQA 浸泡下,水果片在浸泡和干燥过程前期中均发生酶促褐变。此外,在干燥过程,3-CQA 会促进水果中己糖脱水^[14],加剧非酶褐变程度。总的来说,在 4 种处理方式中,直接用水浸泡的水果片的色度变化最小,而直接浸泡 3-CQA 溶液的色度变化最大。

3 结论

3-CQA 是水果中含量最高的绿原酸,试验通过模拟水果热风干燥的工业化加工条件,研究了 3-CQA 对水果干燥体系中 5-HMF 形成的影响和色度变化。结果表明:3-CQA 对水果干燥过程中 5-HMF 的形成有促进作用,并增加水果褐变程度;传统果蔬加工过程中的热烫处理在灭酶的同时,对降低干燥过程中 5-HMF 生成量也有显著效果。文章从 3-CQA 和糖的角度解释了不同的水果果干制品中 5-HMF 差异的原因,因此,实际生产可选择绿原酸含量较少的水果作为水果果干制品的原料,并注意加工过程中糖的用量和种类;同时严格控制热烫处理,将绿原酸剩余量作为热烫处理指标之一,优化热烫过程。试验仅模拟了最常见的热风干燥方式进行研究,为了更加全面地对水果干燥过程中的 5-HMF 和色度进行控制,绿原酸在其他干燥方式下对 5-HMF 形成和色度的影响及机制也有待完善。

参考文献

[1] 王海鸥,扶庆权,陈守江,等. 预处理方式对真空冷冻干燥苹果片品质的影响[J]. 食品与机械, 2018, 34(11): 126-130.
 [2] MCNEFF C V, NOWLAN D T, MCNEFF L C, et al. Continuous production of 5-hydroxymethylfurfural from simple and complex carbohydrates [J]. Applied Catalysis A:

General, 2010, 384(1/2): 65-69.

[3] 温超,王紫梦,石星波,等. 食品中丙烯酰胺与 5-羟甲基糠醛的研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(13): 257-264.
 [4] 赖灯妮,江玉琴,田艳,等. 果蔬中的花色苷及其防治 2 型糖尿病作用机制研究进展[J]. 食品与机械, 2018, 34(12): 166-171.
 [5] 王歌,曾睿,邱瑞霞,等. 5-羟甲基糠醛与氨基酸反应形成的风味物质[J]. 食品与机械, 2018, 34(8): 1-4, 84.
 [6] ABRAHAM K, GÜRTLER R, BERG K, et al. Toxicology and risk assessment of 5-hydroxymethylfurfural in food[J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2011, 55(5): 667-678.
 [7] CAPUANO E, FOGLIANO V. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies[J]. LWT-Food Science and Technology, 2011, 44(4): 793-810.
 [8] LI Yan-jing, ZHANG Chen-feng, DING Gang, et al. Investigating the thermal stability of six caffeoylquinic acids employing rapid-resolution liquid chromatography with quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry[J]. European Food Research and Technology, 2015, 240(6): 1 225-1 234.
 [9] UPADHYAY R, MOHAN RAO L J. An outlook on chlorogenic acids-occurrence, chemistry, technology, and biological activities[J]. Critical Reviews in Food Science & Nutrition, 2013, 53(9): 968-984.
 [10] 宋媛,周池虹伶,欧仕益. 三种酚酸对 α -淀粉酶的抑制作用[J]. 食品与机械, 2013, 29(6): 38-40.
 [11] KY C L, LOUARN J, DUSSERT S, et al. Caffeine, trigonelline, chlorogenic acids and sucrose diversity in wild *Coffea arabica* L. and *C. canephora* P. accessions[J]. Food Chemistry, 2001, 75(2): 223-230.
 [12] 吴泰钢,黄才欢,白卫滨,等. 绿原酸对糖酸反应体系中 5-羟甲基糠醛形成的影响[J]. 现代食品科技, 2014, 30(10): 74-79.
 [13] ZHANG Zhen-hua, ZOU Yue-yu, WU Tai-gang, et al. Chlorogenic acid increased 5-hydroxymethylfurfural formation when heating fructose alone or with aspartic acid at two pH levels[J]. Food Chemistry, 2016, 190: 832-835.
 [14] 裴珂晗,黄才欢,欧仕益. 绿原酸对果汁加热过程中 5-羟甲基糠醛形成的影响[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(2): 56-61.
 [15] 李环,陆佳平,王登进. DNS 法测定山楂片中还原糖含量的研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(18): 75-77.
 [16] 吴晓红,陈宝宏,李小华. 柑橘类水果中总酸与总糖的测定[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(9): 144-146.
 [17] 牛景,赵剑波,吴本宏,等. 不同来源桃种质果实糖酸组分含量特点的研究[J]. 园艺学报, 2006, 33(1): 6-11.

- [18] ZOU Yue-yu, PEI Ke-han, PENG Xi-chun, et al. Possible adducts formed between hydroxymethylfurfural and selected amino acids, and their release in simulated gastric model[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2016, 51(4): 1 002-1 009.
- [19] MARRUBINI G, APPELBLAD P, GAZZANI G, et al. Determination of free quinic acid in food matrices by hydrophilic interaction liquid chromatography with UV detection[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2015, 44(2): 80-85.
- [20] TOUATIN N, TARAZONA-DÍAZ M P, AGUAYO E, et al. Effect of storage time and temperature on the physicochemical and sensory characteristics of commercial apricot jam[J]. Food Chemistry, 2014, 145(7): 23-27.
- [21] IBARZ A, PAGAN J, GARZA S. Kinetic models for colour changes in pear puree during heating at relatively high temperatures[J]. Journal of Food Engineering, 1999, 39(4): 415-422.
- [22] GÖKMEN V, AÇAR Ö Ç, KÖKSEL H, et al. Effects of dough formula and baking conditions on acrylamide and hydroxymethylfurfural formation in cookies [J]. Food Chemistry, 2007, 104(3): 1 136-1 142.
- [23] BITTNER S. When quinones meet amino acids: Chemical, physical and biological consequences [J]. Amino Acids, 2006, 30(3): 205-224.
- [24] SCHILLING S, SIGOLOTTO C I, CARLE R, et al. Characterization of covalent addition products of chlorogenic acid quinone with amino acid derivatives in model systems and apple juice by high-performance liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2008, 22(4): 441-448.
- [25] FARAH A, DE PAULIS T, TRUGO L C, et al. Effect of roasting on the formation of chlorogenic acid lactones in coffee[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(3): 1 505-1 513.
- [26] PEREZ LOCAS C, YAYLAYAN V A. Isotope labeling studies on the formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) from sucrose by pyrolysis-GC/MS[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(15): 6 717-6 723.
- [27] ANTAL M J, MOK W S L, RICHARDS G N. Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose[J]. Carbohydrate Research, 1990, 199(1): 91-109.
- [28] 钱敏, 白卫东, 赵文红, 等. 不同氨基酸和糖对美拉德反应产物的影响[J]. 食品科学, 2016, 37(13): 31-35.
- [29] 韩涛, 李丽萍, 艾启俊. 漂烫对蔬菜果实质地的影响及低温漂烫作用的机理[J]. 食品工业科技, 2003, 24(2): 89-92.
- [30] 韩希凤, 李书启, 乔镜澄, 等. 大枣浓缩汁贮藏过程中非酶褐变动力学研究[J]. 食品与机械, 2015, 31(3): 131-134.
- [31] 许文文, 曹霞敏, 廖小军. 热烫方式对草莓内源酶与主要品质影响的研究[J]. 中国食物与营养, 2011, 17(8): 25-32.

(上接第 128 页)

5 结论

在自然界中存在一些需要独特鉴赏能力和敏锐观察力才可以发现的天然包装材料。食品包装设计要尽可能体现天然包装材料本身的表现力、保存其自然肌理、最大限度地发挥其属性。

天然包装材料具有朴素、原始、自然的特性,将天然包装材料应用于食品的包装设计中可以为消费者带来丰富的触觉和视觉体验,激励消费者与商品产生共鸣,在情感方面激发消费者的购买欲望。应该充分挖掘不同类型天然包装材料具有的特性,通过不同的方式对其进行搭配组合、再造和挖掘,根据当代的环保理念、民族文化、设计理念和消费者需求设计出具有特色的食品包装。

参考文献

- [1] 李莉, 陈斌. 从“PENTAWARDS”获奖作品看全球食品包装设计创意潮流[J]. 食品与机械, 2017, 33(2): 98-105.
- [2] 陈宗保, 刘林海, 董洪霞. 基于双重增敏剂荧光法测定食品包装材料中痕量双酚 A[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(6): 829-832.
- [3] 张继斌. 基于食品安全的塑料食品包装设计研究[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(22): 44-47.
- [4] 杨洋, 项辉宇, 冷崇杰, 等. 基于 OpenCV 的食品包装缺陷分割方法[J]. 食品与机械, 2017, 33(7): 104-106.
- [5] 王宏, 李松, 董新东. 基于 ANSYSLS-DYNA 的固体食品包装袋空投着陆过程仿真[J]. 火力与指挥控制, 2016, 41(8): 177-180.
- [6] 思雨. 新加坡: 研发环保包装材料延长食品保质期[J]. 中国食品学报, 2016, 16(2): 63.
- [7] 严肖月. 浅述天然材料合理应用于食品包装设计[J]. 西部皮革, 2019, 41(17): 106-107
- [8] 盛存存, 张世娟, 王芳芳, 等. 液相色谱法测定婴幼儿食品包装材料中的脂肪胺[J]. 分析化学, 2016, 44(9): 1 365-1 371.
- [9] 徐微微, 龙泽荣, 鹿毅, 等. 单分散的二氧化硅微球表面印迹壳层的制备及其对食品包装材料中邻苯二甲酸二苯酯的检测[J]. 分析测试学报, 2016, 35(8): 929-936.
- [10] 吴余青, 陈培瑶. 中国古代茶叶包装形态及包装设计的嬗变[J]. 食品与机械, 2017, 33(2): 94-97, 161.