

# 直链淀粉-番茄红素复合物的光稳定性及降解动力学研究

孙世东, 赵文红\*, 任顺成\*

河南工业大学粮油食品学院, 河南 郑州 450001

**摘要:**为了研究直链淀粉-番茄红素复合物(ALCs)的光稳定性及其降解动力学行为,以番茄红素标准品为对照,研究了ALCs分别在紫外光、自然光和避光条件下其番茄红素含量、保留率、抗氧化活性的变化规律。研究发现:ALCs的复合指数和复合率分别为 $15.53\% \pm 1.01\%$ 和 $83.97\% \pm 0.16\%$ ;避光条件下ALCs中番茄红素的含量和抗氧化活性最高,且降解最缓慢;避光处理10 h后ALCs中番茄红素保留率和对DPPH的清除率分别达 $87.49\% \pm 0.06\%$ 和 $34.65\% \pm 0.05\%$ ,均显著高于对照组番茄红素标准品的保留率( $84.31\% \pm 0.42\%$ )和清除率( $20.86\% \pm 0.13\%$ )( $P < 0.01$ );避光条件下,ALCs中番茄红素的降解符合二级动力学模型,其半衰期( $T_{1/2}$ )和十分之一衰期( $T_{9/10}$ )分别为99.41 h和15.00 h,显著优于对照组的69.55 h和10.54 h。直链淀粉-番茄红素复合物具有良好的光稳定性,能有效延缓其中番茄红素的降解,较好地保持番茄红素含量和抗氧化活性。

**关键词:**直链淀粉;番茄红素;复合物;光稳定性;降解动力学

中图分类号:TS201.2

文献标志码:A

文章编号:1673-2383(2023)04-0026-09

DOI:10.16433/j.1673-2383.2023.04.004

## Photostability and degradation kinetics of amylose-lycopene complexes

SUN Shidong, ZHAO Wenhong\*, REN Shuncheng\*

College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China

**Abstract:** To evaluate the photostability and degradation kinetics of amylose-lycopene complexes (ALCs), the lycopene content, retention rate and antioxidant activity were investigated under UV, natural light and darkness, respectively. The study found that the complexation index of the ALCs was  $15.53\% \pm 1.01\%$  and its encapsulation efficiency was  $83.97\% \pm 0.16\%$ . Lycopene content and antioxidant activity in ALCs were highest in darkness and degraded most slowly. Meanwhile, the retention rate of lycopene in ALCs reached  $87.49\% \pm 0.06\%$  and the clearance rate of DPPH by ALCs was  $34.65\% \pm 0.05\%$ , which were significantly higher than those of  $84.31\% \pm 0.42\%$  and  $20.86\% \pm 0.31\%$  in lycopene standards (lycopene), respectively ( $P < 0.01$ ). Furthermore, the degradation behavior of lycopene in ALCs accorded with second-order reaction kinetics. The lifetimes of ALCs with  $T_{1/2}$  and  $T_{9/10}$  were 99.41 hours and 15.00 hours, which were significantly longer than those of lycopene of 69.55 hours and 10.54 hours, respectively. The results showed that ALCs was effective in enhancing lycopene stability and maintaining the lycopene content and antioxidant activity.

**Key words:** amylose; lycopene; complexes; photostability; degradation kinetics

番茄红素(lycopene)是一种天然色素,属于类胡萝卜素的一种<sup>[1]</sup>,含有多不饱和的异戊二烯

收稿日期:2022-06-14

基金项目:“十三五”国家重点研发计划(2016YFD0400200);广东省天然产物绿色加工与产品安全重点实验室开放基金(KL-2018-18)

作者简介:孙世东(1995—),男,河南驻马店人,硕士研究生,研究方向为食品化学与营养。

\*通信作者:赵文红,博士,副教授,E-mail:zhwh2010@126.com;任顺成,博士,教授,E-mail:sren@163.com。

结构,具强抗氧化活性<sup>[2]</sup>。研究发现番茄红素具有清除过氧自由基<sup>[3]</sup>、高效猝灭单线态氧<sup>[4-5]</sup>、增强免疫力<sup>[6]</sup>、预防心血管疾病<sup>[7]</sup>和多种癌症<sup>[8]</sup>等生理功能。

由于番茄红素易受到光、pH 值、氧、热等因素的影响产生降解而造成损失<sup>[9-11]</sup>,从而限制了其工业化的广泛应用。目前,常见的番茄红素制剂包括包合物<sup>[12]</sup>、微胶囊<sup>[13]</sup>、脂质体<sup>[14]</sup>和微乳<sup>[15]</sup>等。相比较而言,包合物制备作为一种包埋技术,不仅可以改善番茄红素的稳定性,还可以提高其在水基体系中的分散性<sup>[16]</sup>。Wang 等<sup>[17]</sup>制备了番茄红素- $\beta$ -环糊精包合物,发现在 50 °C 保持 210 min 后,包合物稳定性显著高于番茄红素。摆玉芬<sup>[18]</sup>研究建立了番茄红素-羟丙基环糊精包合片,在日光照射 6 h 后,番茄红素晶体几乎完全降解,而包合片中番茄红素保留率为 65%。直链淀粉作为一种亲水胶体,在热处理过程中的特殊结构行为而被广泛用作封装功能性小分子的壁材<sup>[19-21]</sup>。

本课题组前期基于淀粉的回生特性制备得到了直链淀粉-番茄红素复合物(amylose-lycopene complexes, ALCs),并对其复合结构进行了初步分析<sup>[22]</sup>,但该复合物的光稳定性尚不清楚。作者以番茄红素标准品为对照,通过测定 ALCs 在不同光条件下番茄红素含量,分析比较对番茄红素保留率的影响,进而对其抗氧化活性变化规律及降解动力学行为进行研究,评价其光稳定性,研究淀粉基复合制剂对番茄红素的保护作用,以期对番茄红素稳定制剂的开发、番茄红素在食品领域的应用提供参考。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验材料

直链淀粉(标准品,来源于马铃薯)、番茄红素(纯度为 90%):上海源叶生物科技有限公司; DPPH(纯度为 96%):上海麦克林生化科技有限公司;盐酸(纯度为 36.5%)、氢氧化钠、二甲基亚砜、丙酮、无水乙醇:天津科密欧仪器试剂有限公司;氮气(纯度为 98%):郑州新丰化学试剂有限公司;ALCs 和蒸馏水实验室自制。以上试剂均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

UV1800-BPC 型紫外分光光度计:上海美普达仪器设备有限公司;JXDC-10 型氮气吹扫仪:

上海净信科技仪器有限公司;YM-120S 型超声波仪:广东洁盟电器有限公司;DZF-6050 型真空干燥箱:上海齐欣科学仪器有限公司;MS-H280-Pro 型磁力搅拌器:美国 SCI LOGEX 公司;紫外灯管:广东冠迪电器有限公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 ALCs 的制备

参照 Lv 等<sup>[23]</sup>的制备方法,并稍做修改。称取番茄红素 15 mg 溶于 15 mL 二甲基亚砜中备用;取直链淀粉 300 mg,用 0.4 mL 无水乙醇分散后加入 30 mL 蒸馏水溶解;将直链淀粉溶液置于 95 °C 水浴 5 min 后降温至 50 °C;加入预制番茄红素溶液于 500 r/min 搅拌 2 h,程序降温后放入冰箱冷藏 6 h;样品于 1 500 r/min 离心 30 min 后真空干燥沉淀,即得直链淀粉-番茄红素复合物。所有过程需避光、无氧氮气保护操作。

#### 1.3.2 ALCs 复合指数和复合率的测定

##### 1.3.2.1 ALCs 复合指数的测定

复合指数是衡量直链淀粉与番茄红素发生复合程度的重要指标,通过碘与未复合的直链淀粉反应,间接体现出直链淀粉与番茄红素的复合程度。采用碘量法<sup>[24]</sup>测定 ALCs 的复合指数。称取 0.1 g 样品分散于 1 mL 乙醇中,加入 9 mL NaOH(1 mol/L),于 100 °C 水浴锅热处理 10 min,定容至 1 mg/mL,记为 A。取 2 mL A,依次加入 3 mL NaOH(0.09 mol/L)、50 mL 水、1 mL 乙酸(1 mol/L)和 1 mL 试验用碘液,定容至 100 mL,放置 15 min 后在 680 nm 处测吸光度。

$$\text{复合指数} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: $A_0$ 为直链淀粉的吸光度; $A_1$ 为 ALCs 的吸光度。

##### 1.3.2.2 ALCs 的番茄红素复合率的测定

番茄红素复合率为 ALCs 中番茄红素的质量与初始制备中使用的番茄红素质量之比。为了测量番茄红素的质量,将真空干燥后的粉末状复合物(5 mg)分散在 10 mL  $H_2O$  中。将样品涡旋 10 min,然后添加 10 mL 丙酮,并将其放入超声仪中超声 20 min 以将番茄红素转移至有机相,直至水层无色。合并有机相,并用无水硫酸钠脱水。使用紫外分光光度计在 447 nm 处测定有机相的吸光度。

$$\text{番茄红素复合率} = \frac{c_1 \times V \times w_2}{w_0 \times w_1 \times 1\,000} \times 100\%, \quad (2)$$

式中: $w_0$ 是制备 ALCs 时加入的番茄红素质量,

mg;  $w_1$  是 ALCs 的质量, mg;  $w_2$  是真空干燥后 ALCs 的质量, mg;  $c_1$  是 ALCs 中番茄红素的含量,  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;  $V$  是用于提取番茄红素的丙酮的体积, mL。

### 1.3.3 ALCs 中番茄红素含量和保留率测定

参照罗树伟等<sup>[25]</sup>使用的方法,并稍做修改。分别配制 0、2.5、5、7.5、10、15  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的番茄红素丙酮溶液,采用紫外分光光度计测定其在 447 nm 处的吸光度,每个试验重复 3 次,对试验结果取平均值,绘制含量-吸光度图,并进行线性拟合,得到标准曲线方程。称取一定量复合物样品于若干试管中,分别置于避光、自然光、紫外光下,每隔一定时间取样 5 mg。将取出的样品置于试管中加入 10 mL 丙酮,经超声萃取 5 min 后以 1 500 r/min 离心 15 min,取上清液测定其在 447 nm 处的吸光度,根据标准曲线的回归方程计算得到其中的番茄红素含量后,依照公式(3)计算番茄红素保留率。

$$\text{番茄红素保留率} = \frac{C_t \times V_t}{C_0 \times V_0} \times 100\%, \quad (3)$$

式中:  $C_0$  是 ALCs 中番茄红素的初始含量,  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;  $C_t$  是不同时间点测定的 ALCs 中番茄红素含量,  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;  $V_0$  是 ALCs 初始样品萃取番茄红素的丙酮体积, mL;  $V_t$  是不同时间点测定 ALCs 中番茄红素时萃取的丙酮体积, mL。

### 1.3.4 ALCs 对 DPPH 的清除率测定

参考 Zhou 等<sup>[26]</sup>的方法进行测定。将 ALCs 和番茄红素标准品分别置于避光、自然光、紫外光下,每隔一定时间取样 5 mg,经 10 mL 丙酮超声浸提得到其中的番茄红素;量取 1 mL 浸提液加入 3 mL 0.01 mmol/L 的 DPPH 溶液中,避光反应 30 min 后在 517 nm 处测定吸光度。测定完成后计算复合物的 DPPH 清除率。计算公式如下:

$$\text{清除率} = \frac{A_2 - A_1}{A_0} \times 100\%, \quad (4)$$

式中:  $A_0$  为 DPPH 混合溶液(DPPH 无水乙醇溶液与丙酮的体积比为 3:1)的吸光度;  $A_1$  为无水乙醇与 ALCs 丙酮溶液(体积比 3:1)的吸光度;  $A_2$  为反应后 DPPH 溶液和 ALCs 溶液(体积比 3:1)的混合物的吸光度。

### 1.3.5 ALCs 中番茄红素降解动力学模型构建

参考 Aliyu 等<sup>[27]</sup>使用的测定方法,依照阿伦尼乌斯方程进行降解动力学模型构建。依据 ALCs 中番茄红素的含量变化分别代入零级、一级和二级降解动力学方程式进行拟合,以探究直链淀粉-番茄红素复合物的降解动力学行为特

征。零级、一级和二级反应动力学方程式分别见公式(5)、(6)和(7)。

$$y_0 = C_0 - C_t = kt + b, \quad (5)$$

$$y_1 = \ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = kt + b, \quad (6)$$

$$y_2 = \frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = kt + b, \quad (7)$$

式中:  $C_0$  是 ALCs 中番茄红素的初始含量,  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;  $C_t$  为不同时间点 ALCs 中番茄红素的相对含量,  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;  $t$  为不同时间点, h;  $k$  为降解常数,  $\mu\text{g}/(\text{mL}\cdot\text{h})$ 。

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

### 1.3.6 数据处理

使用 SPSS 24.0 进行统计学处理,采用 Origin 2018 和 Microsoft Excel 2019 软件作图。各项指标以平均值  $\pm$  标准差表示;试验组与对照组计量资料采用配对  $t$  检验,定性数据比较采用  $\chi^2$  检验。

## 2 结果与分析

### 2.1 ALCs 的复合效果分析

直链淀粉-番茄红素复合物的复合效果用复合指数和复合率表示。将 447 nm 处的吸光度与不同番茄红素浓度作图,并进行线性拟合得标准曲线  $y = 0.1565x - 0.0113$  ( $R^2 = 0.9999$ )。利用标准曲线和公式(1)和(2),计算可得 ALCs 的复合指数和复合率分别为  $15.53\% \pm 1.01\%$  和  $83.97\% \pm 0.16\%$ 。Jafari 等<sup>[28]</sup>使用改性淀粉封装番茄红素,发现复合指数介于 21.01%~29.73% 之间。Ranveer 等<sup>[29]</sup>利用蔗糖和明胶包合番茄红素,发现其复合率在 63.90%~82.20% 之间。

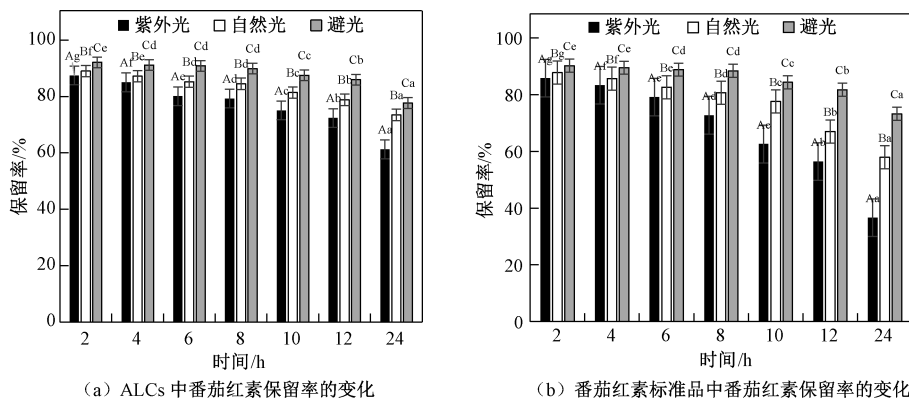
直链淀粉-配体复合物的包合效果取决于配体的碳链长短<sup>[30]</sup>。Chen 等<sup>[31]</sup>制备了莲子直链淀粉-棕榈酸复合物,发现长脂肪酸链可能太长而无法被直链淀粉完全包埋。Zhou 等<sup>[32]</sup>研究发现饱和脂肪酸与直链淀粉的复合效果明显优于不饱和脂肪酸,其原因是饱和键的存在导致了空间位阻的形成,抑制两者的复合。番茄红素是由 8 个异戊二烯单元组装而成的四萜,由于番茄红素的特殊结构,使其不能完全进入到直链淀粉的螺旋空腔中<sup>[33]</sup>。结果表明,番茄红素存在进入直链淀粉螺旋空腔中的行为,即直链淀粉包合番茄

红素形成了复合物。

## 2.2 ALCs 含量变化分析

为了研究 ALCs 中番茄红素的光稳定性,课

题组以番茄红素保留率为指标,观察 ALCs 在紫外光、自然光和避光条件下其番茄红素含量变化,结果见图 1。



注:大写字母不同表示组间具有显著性差异, $P < 0.05$ ;小写字母不同表示组内具有显著性差异, $P < 0.05$ 。

图 1 不同光处理条件下 ALCs 的番茄红素保留率变化

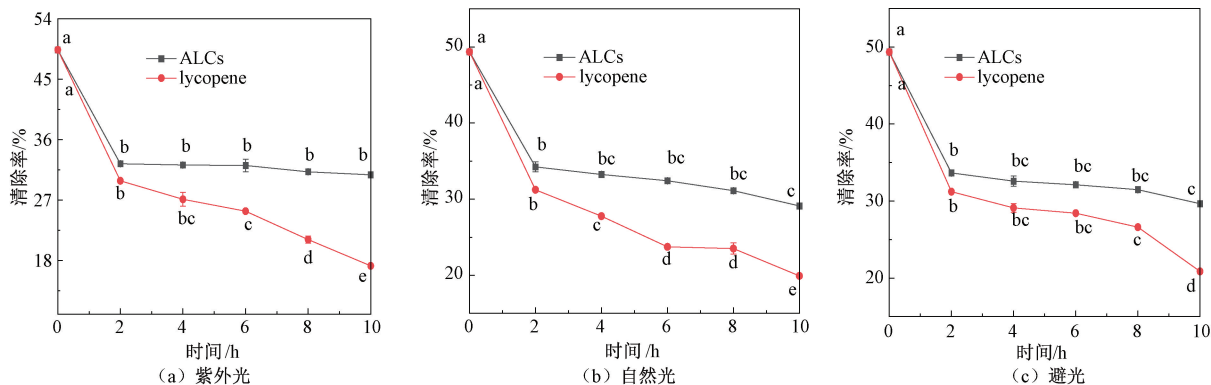
Fig. 1 Change in lycopene retention of ALCs under different light treatment conditions

由图 1(a)可知,在 3 种光条件下,随处理时间延长,ALCs 的番茄红素保留率呈逐渐降低趋势,光处理 24 h 后 ALCs 的番茄红素保留率为  $61.23\% \pm 0.64\%$  (紫外光)、 $73.43\% \pm 0.24\%$  (自然光)、 $77.67\% \pm 0.34\%$  (避光),紫外光处理下 ALCs 的番茄红素保留率最低;对照组的番茄红素保留率(图 1(b))也表现出相同的降低趋势,光处理 24 h 后对照组的番茄红素保留率分别为  $36.59\% \pm 0.26\%$  (紫外光)、 $57.88\% \pm 0.18\%$  (自然光)、 $73.19\% \pm 0.18\%$  (避光),紫外光处理下对照组的番茄红素保留率最低。综上可知,在 3 种光条件下,随处理时间的延长,复合物中的番茄红素逐渐损失,ALCs 的番茄红素光稳定性顺序为避光>自然光>紫外光。由此可见,紫外光对复合物中番茄红素的稳定性影响较大,因此,复合物在保存时应避免紫外光长时间照射,尽可能地避

光保存。但复合物中番茄红素保留率显著优于对照,这可能与 ALCs 的包合型复合结构有关。与番茄红素标准品相比,ALCs 中的番茄红素可进入到直链淀粉的疏水螺旋空腔中,还可与直链淀粉分子链缠绕形成双螺旋结构<sup>[34-36]</sup>,因此形成复合物可保护其中的番茄红素免受损失。以往的研究也表明包合番茄红素可有效延缓番茄红素的降解损失。袁翠英等<sup>[37]</sup>制备的番茄红素微乳在自然光条件下处理 100 h 后番茄红素保留率为 95%,优于未包埋的番茄红素;张倩倩<sup>[38]</sup>研究发现多孔淀粉-番茄红素微胶囊在低温避光环境下 25 d 后其保留率仍达 40%。

## 2.3 ALCs 的抗氧化活性变化分析

为研究 ALCs 的抗氧化活性的稳定性,测定了 ALCs 和番茄红素标准品在紫外光、自然光和避光条件下的抗氧化活性,结果见图 2。



注:小写字母不同表示组内具有显著性差异, $P < 0.05$ 。

图 2 不同光条件下 ALCs 的抗氧化活性

Fig. 2 Antioxidant properties of ALCs under different light conditions

由图 2 可知,在 3 种光条件下,ALCs 和番茄红素标准品的 DPPH 清除率均呈下降趋势,且表现出比对照组强的抗氧化活性。由图 2(a)可知,在紫外光条件下 ALCs 和对照组的 DPPH 清除率从最初的  $49.35\% \pm 0.00\%$  (0 h) 分别显著降至  $32.75\% \pm 0.03\%$  和  $13.92\% \pm 0.05\%$  (10 h) ( $P < 0.01$ )。结果表明,紫外光条件下 ALCs 能更好地保持抗氧化活性。Hajikhani 等<sup>[39]</sup>研究发现紫外光处理对聚乳酸纳米纤维包裹的番茄红素的抗氧化活性影响较小,与本研究结果相一致。由图 2(b)可知,在自然光条件下 ALCs 和番茄红素标准品的 DPPH 清除率从最初的  $49.35\% \pm 0.00\%$  (0 h) 分别显著降至  $29.11\% \pm 0.32\%$  和  $19.92\% \pm 0.09\%$  (10 h) ( $P < 0.01$ )。结果表明,自然光条件下 ALCs 能更好保持抗氧化活性。由图 2(c)可知,在避光条件下 ALCs 和番茄红素标准品的 DPPH 清除率从最初的  $49.35\% \pm 0.00\%$  (0 h) 分别显著降至  $34.65\% \pm 0.05\%$  和  $20.86\% \pm 0.13\%$  (10 h) ( $P < 0.01$ )。结果表明,避光条件下 ALCs 能更好保持抗氧化活性。

综上,紫外光、自然光和避光条件下 ALCs 存在抗氧化活性降低现象,但降低比例不同。在不同光条件下,10 h ALCs 的 DPPH 清除率分别降低了 33.64% (紫外光)、41.01% (自然光)、29.79% (避光),避光条件下降幅最小。此外,

ALCs 的抗氧化活性强于番茄红素标准品。结果表明,自然光对 ALCs 的抗氧化活性影响最大,直链淀粉与番茄红素复合后,能更好保持其抗氧化活性。制剂化后的 ALCs 可有效保持其抗氧化稳定性,这可能与储藏过程中复合物对番茄红素的保留有关。柴星星等<sup>[40]</sup>发现番茄红素纳米分散体的抗氧化活性与其番茄红素含量相关;Cefali 等<sup>[41]</sup>比较分析不同品种番茄的抗氧化活性,发现不同品种番茄的番茄红素含量越高,其抗氧化能力越强。究其原因,直链淀粉是淀粉分子中的线性组分,具有特殊的螺旋结构,在施加的外力(热处理、溶剂处理、超高压等)作用下,其分子内氢键相互作用、链状结构旋转,形成了疏水性的左手螺旋空腔结构,这时番茄红素便可借助疏水作用力进入直链淀粉螺旋空腔与其复合<sup>[42]</sup>,进而达到对番茄红素有效的保护作用。本研究发现 ALCs 在 3 种光条件下保留更高的番茄红素含量,因而具有良好的抗氧化活性。高丽<sup>[43]</sup>研究发现番茄红素在室内暗处 10 h 后吸光度无显著变化,而在室外日光下的样品吸光度下降为原始的 25%。

#### 2.4 ALCs 中番茄红素的降解动力学分析

依据 1.3.3 中方法,根据标准曲线回归方程计算 ALCs 中番茄红素的含量。在紫外光、自然光和避光条件下测定的番茄红素含量见表 1。

表 1 ALCs 和番茄红素标准品在紫外光、自然光和避光条件下其番茄红素的含量变化

Table 1 Change in the lycopene content of ALCs and lycopene standards under different

时间/h	light treatment conditions					
	紫外光		自然光		避光	
	ALCs	lycopene	ALCs	lycopene	ALCs	lycopene
0	14.38±0.00	14.38±0.00	14.38±0.00	14.38±0.00	14.38±0.00	14.38±0.00
2	12.57±0.23	12.33±0.23	12.80±0.34	12.61±0.34	13.24±0.14	12.96±0.14
4	12.22±0.06	11.97±0.06	12.53±0.12	12.31±0.12	13.10±0.12	12.86±0.12
6	11.52±0.21	11.38±0.21	12.25±0.09	11.87±0.09	13.06±0.09	12.76±0.09
8	11.39±0.07	10.46±0.07	12.15±0.23	11.59±0.23	12.92±0.13	12.70±0.13
10	10.79±0.15	8.99±0.35	11.70±0.13	11.15±0.13	12.58±0.13	12.12±0.13
12	10.40±0.13	8.11±0.45	11.33±0.17	9.63±0.21	12.35±0.11	11.75±0.21
24	8.80±0.12	5.26±0.35	10.56±0.03	8.32±0.03	11.17±0.13	10.52±0.03

参照 1.3.5 中方法对 ALCs 中番茄红素的含量变化规律进行零级、一级、二级反应动力学方程拟合。在不同光处理条件下 ALCs 和对照组中番茄红素的拟合降解动力学方程见图 3。ALCs 在紫外光、自然光和避光条件下的降解动力学拟合方程的  $R_{y0}^2 < R_{y1}^2 < R_{y2}^2$ , 二级动力学拟合  $R^2$  均为最大,符合二级反应动力学模型,降解速率与番

茄红素的初始浓度的平方成正比;而番茄红素标准品(对照组)在紫外光条件下的降解动力学拟合,一级动力学拟合  $R^2$  最大为 0.9865,符合一级反应动力学模型,降解速率与番茄红素的初始浓度的一次方成正比,与 Lee 等<sup>[44]</sup>的研究结果一致;对照组在自然光和避光条件下的降解动力学拟合,二级动力学拟合  $R^2$  最大,符合二级降解。

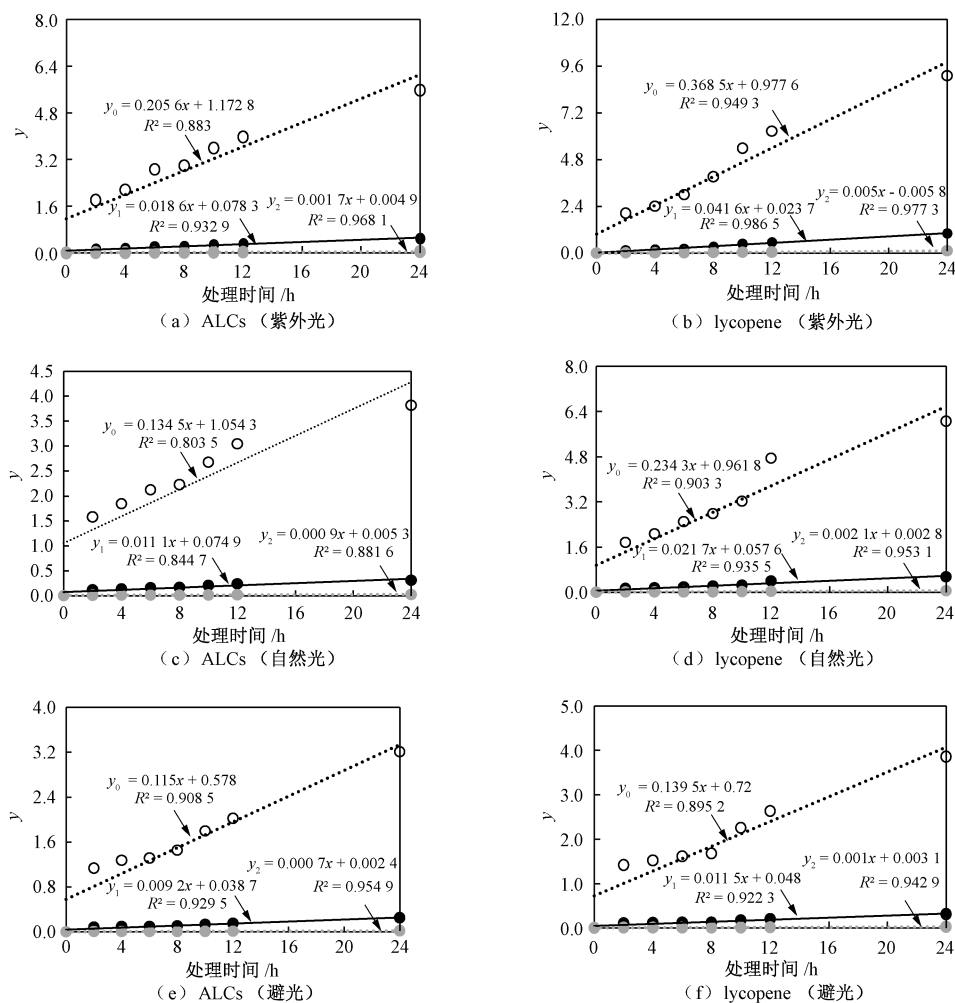


图 3 不同光处理条件下 ALCs 的降解动力学拟合图

Fig. 3 Fitting diagram of degradation kinetics of ALCs under different light treatment conditions

依据方程分别计算得到  $k$ 、 $T_{1/2}$  和  $T_{9/10}$  等动力学参数,结果见表 2。3 种光条件下番茄红素标准品的番茄红素  $T_{1/2}$  从小到大的顺序:紫外光(16.66 h)、自然光(33.14 h)、避光(69.55 h),  $T_{9/10}$  从小到大的顺序:紫外光(2.53 h)、自然光(5.02 h)、避光(10.54 h),紫外光条件下番茄红素标准品的番茄红素降解更快。不同光处理条件下,

与对照组的番茄红素半衰期相比,ALCs 显示出更长的  $T_{1/2}$  和  $T_{9/10}$ 。结果表明,番茄红素与直链淀粉形成复合物后光稳定性增强,且 ALCs 光稳定性顺序:避光>自然光>紫外光。番茄红素的  $T_{1/2}$  和  $T_{9/10}$  短,是由于其在储藏过程中易分解而不残留<sup>[45]</sup>;与之相比,ALCs 延缓其中番茄红素的降解损失,从而延长衰期。这与 ALCs 是番茄红

表 2 不同光处理条件下 ALCs 和番茄红素标准品的降解动力学拟合参数

Table 2 Fitting parameters of degradation kinetics of ALCs and lycopene standard under different light treatment conditions

样品名称	光条件	方程式	$k/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$T_{1/2}/\text{h}$	$T_{9/10}/\text{h}$	反应级数
ALCs	紫外光	$y = 0.0017x + 0.0049$	0.0017	40.93	6.20	二级
	自然光	$y = 0.0009x + 0.0053$	0.0009	77.32	11.71	二级
	避光	$y = 0.0007x + 0.0024$	0.0007	99.41	15.00	二级
lycopene	紫外光	$y = 0.0416x + 0.0237$	0.0416	16.66	2.53	一级
	自然光	$y = 0.0021x + 0.0028$	0.0021	33.14	5.02	二级
	避光	$y = 0.0010x + 0.0031$	0.0010	69.55	10.54	二级

素与直链淀粉形成的包合型复合物相关。与番茄红素标准品完全暴露在环境中不同,ALCs 中的番茄红素一部分进入了直链淀粉的疏水螺旋空腔,一部分与直链淀粉分子链缠绕形成双螺旋,这种复合结构对其中的番茄红素形成空间保护。光条件下需先降解复合物外的直链淀粉,才能降解番茄红素,因此 ALCs 中番茄红素降解较缓慢,制剂化后的 ALCs 具有更良好的储藏稳定性。

### 3 结论

通过研究直链淀粉-番茄红素复合物的番茄红素含量、保留率、抗氧化活性及其降解动力学变化,发现 ALCs 的光稳定性顺序为紫外光<自然光<避光。制剂 ALCs 能有效保护其中的番茄红素。处理 24 h 后 3 种光条件下 ALCs 中番茄红素保留率均显著高于标准品对照组。制剂 ALCs 能够保持其抗氧化活性。在不同光处理 10 h 后,ALCs 对 DPPH 清除率显著高于对照组。在 3 种光条件下,ALCs 降解行为均符合二级反应动力学模型;相比于另外两种光条件,在避光条件下 ALCs 中番茄红素的半衰期  $T_{1/2}$  和十分之一衰期  $T_{9/10}$  最大,分别为 99.41 h 和 15.00 h,且显著优于对照组的 69.55 h 和 10.54 h。本研究旨在为番茄红素稳定制剂的开发与应用提供理论支持,拓展番茄红素在医药、食品和化妆品等方面的应用。

#### 参考文献:

- [1] 李长滨,王钊. 胡萝卜中番茄红素的提取、测定和应用研究 [J]. 中国调味品, 2021, 46(12): 172-175.
- [2] 李昌宝,辛明,唐雅园,等. 超声协同复合酶法提取番茄红素及体外模拟消化对抗氧化活性的影响 [J]. 南方农业学报, 2020, 51(6): 1416-1425.
- [3] 陈建平,陈曦,钟赛意,等. 番茄红素对人体血清自由基的清除作用 [J]. 食品工业科技, 2018, 39(24): 309-312, 317.
- [4] TAMURA H, ISHIKITA H. Quenching of singlet oxygen by carotenoids via ultrafast superexchange dynamics [J]. The journal of physical chemistry A, 2020, 124(25): 5081-5088.
- [5] 刘碧凡,吉莹利,王耀东,等. 番茄红素的生物学功能及其在动物生产中的应用 [J]. 动物营养学报, 2019, 31(2): 584-590.
- [6] 陈焱,卢连华,吕志敏,等. 番茄红素增强免疫力和抗氧化作用的研究 [J]. 预防医学论坛, 2018, 24(5): 393-396.
- [7] CHIVA-BLANCH G, JIMÉNEZ C, PINYOL M, et al. 5-*cis*-, *Trans*- and total lycopene plasma concentrations inversely relate to atherosclerotic plaque burden in newly diagnosed type 2 diabetes subjects [J]. Nutrients, 2020, 12(6): 1696.
- [8] PUAH B P, JALIL J, ATTIQ A, et al. New insights into molecular mechanism behind anti-cancer activities of lycopene [J]. Molecules, 2021, 26(13): 3888.
- [9] COOPERSTONE J L, FRANCIS D M, SCHWARTZ S J. Thermal processing differentially affects lycopene and other carotenoids in *cis*-lycopene containing, *tangerine* tomatoes [J]. Food chemistry, 2016, 210: 466-472.
- [10] AFFANDI F Y, VERSCHOOR J A, PAILLART M J M, et al. Low oxygen storage improves tomato postharvest cold tolerance, especially for tomatoes cultivated with far-red LED light [J]. Foods, 2021, 10(8): 1699.
- [11] 朱金芳,王莹,胡强,等. 番茄红素胶束与番茄红素原料稳定性对比研究 [J]. 新疆医科大学学报, 2017, 40(4): 503-508.
- [12] 汪少峰,王海翔,王岁楼. 番茄红素- $\beta$ -环糊精包合物制备工艺的优化 [J]. 食品工业, 2015, 36(9): 61-65.
- [13] NUNES I L, MERCADANTE A Z. Encapsulation of lycopene using spray-drying and molecular inclusion processes [J]. Brazilian archives of biology and technology, 2007, 50(5): 893-900.
- [14] 刘会晓,孙清瑞,熊文慧,等. 番茄红素纳米结构脂质体的制备 [J]. 中国油脂, 2018, 43(3): 65-69, 82.
- [15] AMIRI-RIGI A, ABBASI S. Stability assessment of lycopene microemulsion prepared

- using tomato industrial waste against various processing conditions [J]. *Journal of the science of food and agriculture*, 2017, 97(14): 4922-4928.
- [16] 王擎宇, 王梦遥, 黄慧敏, 等. 果胶/酪蛋白酸钠复合运载体系的构建及对番茄红素的控释机理 [J]. *食品科学*, 2020, 41(19): 83-89.
- [17] WANG H X, WANG S F, ZHU H, et al. Inclusion complexes of lycopene and  $\beta$ -cyclodextrin: preparation, characterization, stability and antioxidant activity [J]. *Antioxidants*, 2019, 8(8): 314.
- [18] 摆玉芬. 番茄红素的协同抗氧化活性及其包合片的稳定性研究 [D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2014.
- [19] JEONG H M, LEE Y, SHIN Y J, et al. Development of an enzymatic encapsulation process for a cycloamylose inclusion complex with resveratrol [J]. *Food chemistry*, 2021, 345: 128777.
- [20] WANG Y Z, ZHANG Y Q, GUAN L, et al. Lipophilization and amylose inclusion complexation enhance the stability and release of catechin [J]. *Carbohydrate polymers*, 2021, 269: 118251.
- [21] ISASCHAR-OVDAT S, SHANI-LEVI C, LESMES U. Capsaicin stability and bio-accessibility affected by complexation with high-amylose corn starch (HACS) [J]. *Food & function*, 2021, 12(15): 6992-7000.
- [22] ZHAO W H, YAN T T, YIN W T. Structural characterization, storage stability, and antioxidant activity of a novel amylose-lycopene inclusion complex [J]. *Journal of food processing and preservation*, 2021, 45(5): e15493.
- [23] LV R, QI L, ZOU Y X, et al. Preparation and structural properties of amylose complexes with quercetin and their preliminary evaluation in delivery application [J]. *International journal of food properties*, 2019, 22(1): 1445-1462.
- [24] CHEN B Y, ZENG S X, ZENG H L, et al. Properties of lotus seed starch-glycerin monostearin complexes formed by high pressure homogenization [J]. *Food chemistry*, 2017, 226: 119-127.
- [25] 罗树伟, 杨秋明, 宋江峰, 等. 叶黄素-甜菊苷复合物的贮藏稳定性研究 [J]. *中国食品添加剂*, 2021, 32(11): 144-152.
- [26] ZHOU B, JIN Z, SCHWARZ P B, et al. Effect of grinding and extraction conditions on the determination of antioxidant activity and phenolic acids in barley [J]. *Journal of food measurement and characterization*, 2021, 15(4): 3823-3836.
- [27] ALIYU A, KABIRUYUNUSA A, ABDULLAHI N. Kinetics of the thermal degradation of lycopene in tomatoes [J]. *Croatian journal of food science and technology*, 2020, 12(1): 84-89.
- [28] JAFARI Y, SABAHI H, RAHAIE M. Stability and loading properties of curcumin encapsulated in *Chlorella vulgaris* [J]. *Food chemistry*, 2016, 211: 700-706.
- [29] RANVEER R C, GATADE A A, KAMBLE H A, et al. Microencapsulation and storage stability of lycopene extracted from tomato processing waste [J]. *Brazilian archives of biology and technology*, 2015, 58(6): 953-960.
- [30] GODET M, TRAN V, COLONNA P, et al. Inclusion/exclusion of fatty acids in amylose complexes as a function of the fatty acid chain length [J]. *International journal of biological macromolecules*, 1995, 17(6): 405-408.
- [31] CHEN B Y, GUO Z B, MIAO S, et al. Preparation and characterization of lotus seed starch-fatty acid complexes formed by microfluidization [J]. *Journal of food engineering*, 2018, 237: 52-59.
- [32] ZHOU Z K, ROBARDS K, HELLIWELL S, et al. Effect of the addition of fatty acids on rice starch properties [J]. *Food research international*, 2007, 40(2): 209-214.
- [33] LIU B G, LI W, ZHAO J, et al. Physicochemical characterisation of the supramolecular structure of luteolin/cyclodextrin inclusion complex [J]. *Food chemistry*, 2013, 141



- (2): 900-906.
- [34] 周斌. V 型淀粉的结构变化及其对消化性能的影响 [J]. 食品工业, 2018, 39(10): 208-212.
- [35] CERVANTES-RAMÍREZ J E, CABRERA-RAMIREZ A H, MORALES-SÁNCHEZ E, et al. Amylose-lipid complex formation from extruded maize starch mixed with fatty acids [J]. Carbohydrate polymers, 2020, 246: 116555.
- [36] KUMAR K, LOOS K. Morphological characteristics of amylose-poly(tetrahydrofuran) inclusion complexes depending on temperature and concentration [J]. Macromolecular chemistry and physics, 2020, 221(13): 2000122.
- [37] 袁翠英, 江发寿. 微乳体系中番茄红素的稳定性研究 [J]. 首都医药, 2010, 17(22): 38-39.
- [38] 张倩倩. 大米多孔淀粉的制备及包埋番茄红素研究 [D]. 银川: 宁夏大学, 2021.
- [39] HAJIKHANI M, EMAM-DJOMEH Z, ASKARI G. Fabrication and characterization of gluten film reinforced by lycopene-loaded electrospun polylactic acid nano-fibers [J]. Food and bioprocess technology, 2020, 13(12): 2217-2227.
- [40] 柴星星, 鲍波, 朱少平, 等. 高含量番茄红素纳米分散体的制备及其抗氧化作用的研究 [J]. 食品与发酵科技, 2015, 51(2): 35-38+96.
- [41] CEFALI L C, CAZEDEY E C L, SOUZA-MOREIRA T M, et al. Antioxidant activity and validation of quantification method for lycopene extracted from tomato [J]. Journal of AOAC international, 2015, 98(5): 1340-1345.
- [42] PUTSEYS J A, LAMBERTS L, DELCOUR J A. Amylose-inclusion complexes: formation, identity and physico-chemical properties [J]. Journal of cereal science, 2010, 51(3): 238-247.
- [43] 高丽. 番茄红素提取及其稳定性的研究 [J]. 中国调味品, 2018, 43(8): 163-166.
- [44] LEE M T T, CHEN B H. Stability of lycopene during heating and illumination in a model system [J]. Food chemistry, 2002, 78(4): 425-432.
- [45] KARASU S, SAGDIC O, ARICI M, et al. Optimization of microencapsulation conditions of tulip petal anthocyanin: storage stability test [J]. Latin American applied research, 2020, 50(3): 221-226.

(责任编辑 金铁成)