

枸杞色泽与其类胡萝卜素含量和组成的相关性

米 佳, 禄 璐, 戴国礼, 何昕孺, 李晓莺, 闫亚美*, 秦 垦*

(国家枸杞工程技术研究中心, 宁夏 银川 750002)

摘 要: 类胡萝卜素是枸杞的一类主要特征性功效成分。常规的分析测定方法为有机溶剂提取后用比色法和高效液相色谱法分别进行总含量和组分分析, 该方法步骤繁琐、周期长、成本较高。本研究旨在以枸杞表面不同颜色特征值为指标, 通过对枸杞类胡萝卜素组成与枸杞色泽的相关性分析, 建立一种枸杞类胡萝卜素含量和组成的快速判断方法。以9份不同种质枸杞材料果实为样本, 采用CM-5分光测色仪分别对其颜色进行量化分析, 并进行枸杞颜色特征值与类胡萝卜素及各组分含量的相关性分析。结果表明: 不同种质枸杞表皮颜色特征值差异显著, 果皮红度(a)和类胡萝卜素总含量呈显著性正相关($P<0.05$), 色度角(h)和类胡萝卜素总含量呈极显著负相关($P<0.01$)。与各组分的相关性分析发现枸杞果皮亮度(L)、 h 和玉米黄素含量呈显著性正相关, a 值和饱和度(c)与玉米黄素双棕榈酸酯的含量呈显著性正相关($P<0.05$)。故可采用测色仪检测枸杞的色泽并对比枸杞中类胡萝卜素和各组分的含量高低, 较便捷地分析评价枸杞类胡萝卜素含量及组分。本方法具有零有机溶剂、简单、便捷的优势, 可为枸杞优质选育及质量评价提供理论依据和技术参考。

关键词: 枸杞; 颜色特征值; 类胡萝卜素; 玉米黄素双棕榈酸酯

Correlations between Skin Color and Carotenoid Contents in Wolfberry

MI Jia, LU Lu, DAI Guoli, HE Xinru, LI Xiaoying, YAN Yamei*, QIN Ken*

(National Wolfberry Engineering Research Center, Yinchuan 750002, China)

Abstract: Carotenoids is one of the major classes of functional components in wolfberry. Total carotenoid content and composition are generally analyzed by colorimetry and high performance liquid chromatography (HPLC) after organic solvent extraction; however, these methods are complicated, time-consuming and expensive. The paper aims to analyze the relationship between skin color characteristics with carotenoid composition in wolfberry for the purpose of establishing a quick method for estimating the carotenoid composition and contents of wolfberry. The color of nine different accessions was quantitatively analyzed with a CM-5 colorimeter, and the relationships between the color values and carotenoid contents were discussed. The results showed that the color of wolfberry peel differed obviously among accessions. Total carotenoid content was correlated significantly positively with redness (a) but negatively with chromaticity (h) ($P<0.05$). Brightness (L) and h were positively correlated with zeaxanthine content, and a and saturation (c) were positively correlated with zeaxanthin dipalmitate content. Accordingly, the content and composition of carotenoids in wolfberry could be conveniently determined by instrumental measurement of skin color. The method was simple and without the use of organic solvent and could provide a theoretical and technical basis for wolfberry breeding and quality evaluation.

Keywords: wolfberry; color value; carotenoids; zeaxanthin dipalmitate

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201805013

中图分类号: S567.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2018) 05-0081-06

引文格式:

米佳, 禄璐, 戴国礼, 等. 枸杞色泽与其类胡萝卜素含量和组成的相关性[J]. 食品科学, 2018, 39(5): 81-86. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201805013. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2017-01-04

基金项目: 宁夏农林科学院科技创新先导资金项目(NKYQ-16-04; NKYJ-15-16; NKYZ-16-05; JLC201601);

宁夏自治区一二三产业融合项目(YES-16-0506); 宁夏自治区育种专项(2013NYYZ0102)

第一作者简介: 米佳(1989—), 女, 实习研究员, 硕士, 研究方向为枸杞加工与贮藏. E-mail: lorna0102@126.com

*通信作者简介: 闫亚美(1982—), 女, 副研究员, 博士, 研究方向为枸杞加工与贮藏. E-mail: yanyamei@163.com

秦垦(1971—), 男, 研究员, 学士, 研究方向为枸杞栽培与育种. E-mail: qinken7@163.com

MI Jia, LU Lu, DAI Guoli, et al. Correlations between skin color and carotenoid contents in wolfberry[J]. Food Science, 2018, 39(5): 81-86. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201805013. <http://www.spkx.net.cn>

枸杞是中国传统的药食两用植物资源, 含有多种活性物质, 如黄酮、类胡萝卜素、多糖等^[1-2]。类胡萝卜素是枸杞中重要的活性成分之一^[3], 具有预防老年黄斑性病变、抗氧化、抗肿瘤、改善视力等作用^[4-6], 也被作为色素和抗氧化剂添加在食品中^[7]。枸杞中的类胡萝卜素含量为干果的0.03%~0.50%^[8], 约有10多种, 除少量的玉米黄素和 β -胡萝卜素外, 97%以上的类胡萝卜素都是以酯化形式存在^[5], 其中含量最多的是玉米黄素双棕榈酸酯, 约占总类胡萝卜素含量的80%以上, 其次为 β -隐黄质双棕榈酸酯及其异构体, 含量约为4.8%, 此外还有玉米黄素双棕榈酸酯异构体等^[9]。

类胡萝卜素可以呈现出不同的颜色, 玉米黄素呈现黄-橙色, β -隐黄质呈现橙色, β -胡萝卜素呈现橙色^[10-12]。研究发现, 红果枸杞和黄果枸杞中含有丰富的类胡萝卜素^[13], 且黄果枸杞中的类胡萝卜素含量显著低于红果枸杞^[14]。枸杞类胡萝卜素的分析目前主要是通过溶剂(如石油醚、丙酮、四氢呋喃、乙醚、正己烷等)提取后用紫外分光光度计或高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)进行含量检测^[9,15-16], 不仅提取步骤繁琐, 且操作过程中有机溶剂对人体的伤害较大, 而色泽的测定相对简单快速。研究表明, 类胡萝卜素的含量和组成与果实的色泽有一定的相关性^[17-19], 目前关于枸杞类胡萝卜素及其色泽的相关性研究较少, 因此本研究对不同枸杞的颜色进行量化分析, 并测定其类胡萝卜素的含量和组成, 通过对枸杞类胡萝卜素组成与枸杞色泽的相关性分析, 建立一种枸杞类胡萝卜素含量和组成的快速判断方法。较便捷地分析评价枸杞类胡萝卜素的含量及组成。本方法具有零有机溶剂、简单、便捷的优势, 可为枸杞优质选育及质量评价提供理论依据和技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鲜枸杞采自银川国家枸杞工程技术研究中心种质资源圃, 经国家枸杞工程技术研究中心种质资源室鉴定。取样时, 随机选择样树不同位置, 选取果实大小及成熟度相对一致的果实约50 g, 一部分样品用于快速测定色泽, 一部分样品用液氮速冻后放入-80℃冰箱中备用。

玉米黄素(HPLC纯度97%)、 β -胡萝卜素(HPLC纯度99%)、 β -隐黄质(HPLC纯度97%)、玉米黄素双

棕榈酸酯(HPLC纯度98%) 瑞士CaroteNature公司; 甲醇、乙腈、甲基叔丁基醚(色谱纯) 美国Thermo Fisher Scientific公司; 二氯甲烷(色谱纯) 美国Mreda Technology公司; 其他试剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

CM-5分光测色仪 日本柯尼卡美能达控股株式会社; 1260 HPLC系统(G1311C四元泵、G1329B自动进样器、G1316A TCC监测器、G1315D二极管阵列检测器) 美国安捷伦科技有限公司; YMC-C₃₀色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μ m) 日本YMC公司; BS 224 S分析天平 德国赛多利斯公司; TU1810紫外-可见分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司。

1.3 方法

1.3.1 枸杞颜色特征值的测定

采用CM-5分光测色仪进行枸杞颜色特征分析。测定时使用反射模式, 每种枸杞样品选取5个果实, 以白色校正瓷砖为背景, 测量枸杞表面亮度(L)、红度(a)和黄度(b), 根据式(1)、(2)计算饱和度(c)和色度角(h)。其中 L 值表示亮度, 黑色亮度最低, 白色亮度最高, 其间分布着不同的灰色; a 值表示从红色到绿色之间的色彩指数, 红色为正值, 绿色为负值; b 值表示从蓝色到黄色之间的色彩指数, 蓝色为负值, 黄色为正值; c 值代表色彩饱和度, c 值越大则颜色的鲜艳度越高; h 值表示色度角, 为0°~360°之间的颜色角, 0°~90°为红色、橙色和黄色, 90°~180°为黄色、黄绿色和绿色, 180°~270°为绿色、青色和蓝色, 270°~360°为蓝色、紫色、洋红色和红色^[20-21]。

$$c = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (1)$$

$$h = \arctan \frac{b}{a} \quad (2)$$

1.3.2 类胡萝卜素的提取及总含量的测定

称取鲜果样品5 g左右, 加3粒二丁基羟基甲苯(butylated hydroxytoluene, BHT)后加液氮研磨, 用10 mL四氢呋喃超声提取10 min, 过滤后收集滤液, 滤渣用相同提取工艺提取至无色, 合并滤液后, 加20 g无水硫酸钠脱水过滤, 于35℃浓缩蒸干。然后用二氯甲烷溶解并定容至25 mL, -80℃保存备用。

总类胡萝卜素含量测定: 取提取液0.5 mL, 用石油醚定容到5 mL, 紫外-可见分光光度计测定其在460 nm波长处的吸光度 A ^[22]。同法制备不同浓度的 β -胡萝卜素标准溶液, 绘制所得标准曲线为: $y = 0.0198x + 0.0964$,

$R^2=0.9934$, x 为吸光度, y 为类胡萝卜素含量/ $(\mu\text{g/mL})$, 并由此计算类胡萝卜素的总含量。

1.3.3 HPLC法检测枸杞中的类胡萝卜素

1.3.3.1 色谱条件

流动相A相: $V(\text{甲醇}):V(\text{乙腈}):V(\text{水}):V(\text{三乙胺})=81:14:5:0.08$, B相: $V(\text{甲基叔丁基醚}):V(\text{二氯甲烷})=1:1$; 梯度洗脱, 洗脱程序: 0 min, 84% A, 16% B; 22 min, 83% A, 17% B; 40 min, 45% A, 55% B; 55 min, 25% A, 75% B; 60 min, 84% A, 16% B; 70 min, 84% A, 16% B; 流速1 mL/min; 检测波长450 nm; 柱温25 $^{\circ}\text{C}$, 进样量20 μL 。

1.3.3.2 类胡萝卜素标准曲线的绘制

精确称取玉米黄素标品0.59 mg、 β -胡萝卜素标品0.71 mg、 β -隐黄质标品0.36 mg, 玉米黄素双棕榈酸酯标品0.1 mg, 以二氯甲烷溶解配制成玉米黄素对照品2.36 $\mu\text{g/mL}$ 、 β -隐黄质对照品1.44 $\mu\text{g/mL}$ 、 β -胡萝卜素对照品1.42 $\mu\text{g/mL}$ 、玉米黄素双棕榈酸酯对照品2.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标样。按上述色谱条件测定, 进样量分别为5、10、15、20、25、30 μL , 以质量浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 进行线性回归, 得到标准曲线: 玉米黄素 $y=4412.5x-10.344$, $R^2=0.9983$, 在0.0118~0.0708 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 范围内线性关系良好; β -隐黄质 $y=10299x-16.889$, $R^2=0.9988$, 在0.0072~0.0432 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 范围内线性关系良好; β -胡萝卜素 $y=7927.4x-19.833$, $R^2=0.9960$, 在0.0071~0.0426 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 范围内线性关系良好; 玉米黄素双棕榈酸酯 $y=5717.2x-58.705$, $R^2=0.9999$, 在0.0020~0.4000 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 范围内线性关系良好。

1.4 统计分析

采用SPSS 21.0软件, 对数据进行单因素方差分析和简单相关性分析; 用SIMCA-P 11.5软件对数据进行回归分析。以 $P<0.05$ 表示差异显著, 以 $P<0.01$ 表示差异极显著。

2 结果与分析

2.1 枸杞色泽

表1 不同枸杞颜色特征值

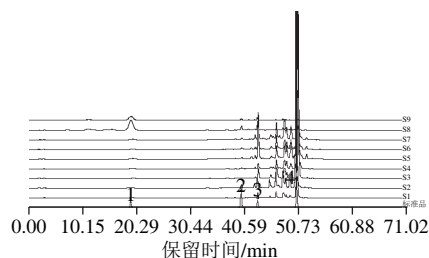
Table 1 Color values of different varieties of wolfberry

样品编号	品种(系)名称	L	a	b	c	$h/ (^{\circ})$
S1	宁杞1号	32.65 \pm 2.15 ^a	32.28 \pm 1.51 ^b	46.17 \pm 2.99 ^d	56.33 \pm 3.31 ^{de}	55.04 \pm 3.00 ^c
S2	宁杞7号	43.11 \pm 0.42 ^c	43.42 \pm 0.75 ^c	39.35 \pm 1.67 ^{bc}	58.63 \pm 1.61 ^{de}	42.18 \pm 1.70 ^{ab}
S3	大麻叶枸杞	37.49 \pm 0.04 ^{bc}	31.94 \pm 0.25 ^b	52.82 \pm 0.95 ^c	61.73 \pm 1.23 ^d	58.84 \pm 0.65 ^d
S4	截萼枸杞	36.22 \pm 0.11 ^b	31.77 \pm 0.34 ^b	48.13 \pm 0.87 ^d	57.67 \pm 1.11 ^{de}	56.57 \pm 0.76 ^{cd}
S5	架杞	40.49 \pm 0.68 ^{bc}	38.56 \pm 0.73 ^d	36.80 \pm 1.04 ^{abc}	53.31 \pm 1.19 ^{abcd}	43.66 \pm 1.35 ^b
S6	中国	37.04 \pm 0.13 ^{bc}	32.38 \pm 0.38 ^b	52.66 \pm 1.04 ^c	61.82 \pm 1.72 ^d	58.41 \pm 0.80 ^d
S7	15-32	42.24 \pm 0.39 ^{bc}	42.91 \pm 0.68 ^c	39.38 \pm 0.85 ^{bc}	58.25 \pm 0.95 ^{de}	42.54 \pm 1.07 ^{ab}
S8	黄果3-13	57.14 \pm 0.78 ^d	11.98 \pm 0.50 ^d	37.03 \pm 1.77 ^{abc}	38.93 \pm 1.77 ^a	72.07 \pm 1.50 ^f
S9	黄果变种	46.89 \pm 0.54 ^d	20.44 \pm 0.53 ^b	40.40 \pm 1.06 ^c	45.28 \pm 1.16 ^b	63.16 \pm 1.20 ^f

注: S1~S7枸杞果实颜色为红色, S8和S9枸杞果实颜色为黄色, 以下分别简称为红果枸杞和黄果枸杞; 同列肩标小写字母不同表示差异显著($P<0.05$)。下同。

表1为不同种质枸杞颜色特征值, 由表1可知, 黄果枸杞(S8和S9)的 L 值显著高于红果枸杞(S1~S7); h 值显著高于红果枸杞, 即黄果枸杞更黄一些, 这与我们肉眼所看到的颜色相同; 红果枸杞的 a 值较黄果枸杞高, 平均为36.18, 显著高于黄果枸杞的平均值16.21; 红果枸杞和黄果枸杞的 b 值差异不显著, 但是不同种质间存在差异; 黄果枸杞较红果枸杞的 c 值低, 即黄果枸杞的鲜艳度显著低于红果枸杞^[23]。

2.2 枸杞类胡萝卜素含量和组成



1.玉米黄素; 2. β -隐黄质; 3. β -胡萝卜素; 4.玉米黄素双棕榈酸酯。

图1 不同枸杞类胡萝卜素的HPLC图

Fig. 1 HPLC chromatograms of carotenoids in different varieties of wolfberry

不同种质枸杞类胡萝卜素的HPLC图如图1所示, 枸杞中主要的类胡萝卜素有玉米黄素、 β -隐黄质、 β -胡萝卜素和玉米黄素双棕榈酸酯, 其含量见表2, 其中S1~S7 7个枸杞样品中均未检测到玉米黄素, S8和S9中有少量的玉米黄素, S5和S6的 β -胡萝卜素的含量显著高于其他种质。S7和S8的 β -隐黄质含量显著高于其他种质的枸杞。黄果枸杞(S8和S9)的玉米黄素双棕榈酸酯和总类胡萝卜素含量显著低于红果枸杞(S1~S7)。

表2 不同枸杞类胡萝卜素组成及其含量

Table 2 Carotenoids contents and constituents of different varieties of wolfberry

样品编号	玉米黄素	β -隐黄质	β -胡萝卜素	玉米黄素双棕榈酸酯	总类胡萝卜素
S1	—	0.26 \pm 0.16 ^{ab}	3.43 \pm 0.43 ^{abc}	28.07 \pm 1.91 ^b	39.74 \pm 1.41 ^b
S2	—	0.45 \pm 0.03 ^{ab}	7.08 \pm 0.11 ^d	59.38 \pm 6.71 ^c	56.47 \pm 3.41 ^c
S3	—	0.22 \pm 0.08 ^a	5.65 \pm 0.42 ^{cd}	39.43 \pm 2.83 ^c	40.06 \pm 2.12 ^b
S4	—	0.32 \pm 0.07 ^{ab}	3.12 \pm 0.17 ^{ab}	34.28 \pm 2.30 ^c	44.63 \pm 2.83 ^{bc}
S5	—	0.51 \pm 0.12 ^b	25.34 \pm 2.83 ^e	29.13 \pm 3.53 ^b	54.76 \pm 1.41 ^c
S6	—	0.50 \pm 0.08 ^b	17.35 \pm 0.42 ^c	50.12 \pm 2.12 ^d	54.22 \pm 1.73 ^c
S7	—	0.82 \pm 0.21 ^c	3.59 \pm 1.01 ^{abc}	55.57 \pm 4.71 ^{de}	50.93 \pm 1.41 ^c
S8	0.98 \pm 0.14 ^b	1.01 \pm 0.14 ^c	4.30 \pm 0.49 ^{bc}	4.40 \pm 0.57 ^a	30.13 \pm 0.85 ^a
S9	0.68 \pm 0.09 ^a	0.38 \pm 0.07 ^{ab}	1.45 \pm 0.07 ^a	1.37 \pm 0.98 ^a	29.66 \pm 2.83 ^a

注: —, 未检出。

2.3 枸杞颜色特征值与类胡萝卜素含量和组成的简单相关性分析

枸杞颜色特征值与类胡萝卜素含量、组成的简单相关性分析结果如表3所示, 其中玉米黄素含量和 L 值、

*h*值呈显著性正相关,即枸杞中玉米黄素含量越高,枸杞的亮度越高,色度角也越高。*a*值、*c*值和玉米黄素的含量呈显著负相关,即玉米黄素含量越高,红度越低,黄度也越低。*a*值和*c*值与玉米黄素双棕榈酸酯的含量呈显著性正相关;*a*值和总类胡萝卜素的含量呈显著性正相关,*h*值和总类胡萝卜素的含量呈极显著负相关;*b*值和类胡萝卜素各组分的含量没有显著的相关性。类胡萝卜素显示出的不同颜色与其结构中共轭双键的数量有很大的关系,如黄色类胡萝卜素的*a*值会随着共轭双键数目的降低而降低^[24],而枸杞所含的玉米黄素(双棕榈酸酯)、 β -胡萝卜素和 β -隐黄质,其结构中的共轭双键数目相同^[25],这说明枸杞类胡萝卜素造成枸杞表皮颜色的差异不是因为各组分的结构差异引起的,可能是因为枸杞中类胡萝卜素的组成和含量差异造成的^[26]。

表3 枸杞类胡萝卜素含量和颜色特征值的简单相关性分析
Table 3 Correlation analysis between color values and carotenoids in wolfberry

指标	<i>L</i> 值	<i>a</i> 值	<i>b</i> 值	<i>c</i> 值	<i>h</i> 值
玉米黄素含量	0.73*	-0.73*	0.41	-0.73*	0.73*
β -隐黄质含量	-0.10	0.05	0.19	0.00	-0.36
β -胡萝卜素含量	-0.67	0.33	-0.38	0.29	-0.55
玉米黄素双棕榈酸酯含量	-0.48	0.83*	0.07	0.79*	-0.67
总类胡萝卜素含量	-0.57	0.71*	-0.19	0.69	-0.88**

注:*.相关性显著($P<0.05$);**.相关性极显著($P<0.01$)。

2.4 枸杞类胡萝卜素组成对不同颜色特征值的影响

2.4.1 亮度*L*值

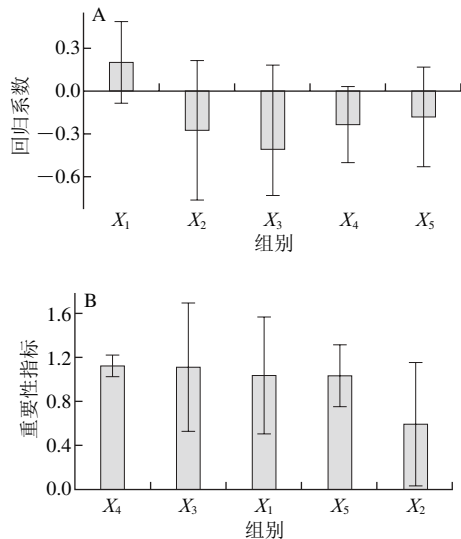


图2 枸杞表皮*L*值的类胡萝卜素含量回归系数(A)及变量投影重要性指标(B)

Fig. 2 Regression coefficient (A) and variable importance value (B) of *L* value against carotenoid contents in wolfberry

由图2A可知,枸杞 β -胡萝卜素的含量与*L*值的负回归系数绝对值最大,其次是 β -隐黄质,相关度的排序为 β -胡萝卜素> β -隐黄质>玉米黄素双棕榈酸酯>玉米黄素>总类胡萝卜素,其中玉米黄素的含量和*L*值呈正相关。图2B的重要性指标直方图中,权重系数依次为玉米黄素双棕榈酸酯> β -胡萝卜素>玉米黄素>总类胡萝卜素> β -隐黄质,与2.3节中简单相关性分析的排序略有不同,但正负相关性结果一致。综合图2A、B可知,玉米黄素双棕榈酸酯的含量和*L*值呈较大的负相关,玉米黄素含量与*L*值是正相关的。

2.4.2 红度*a*值

由图3A可知,枸杞玉米黄素的含量与*a*值的负回归系数绝对值最大,玉米黄素双棕榈酸酯的含量和*a*值正回归系数最大,其次是总类胡萝卜素含量。图3B的重要性指标直方图中,权重系数依次为玉米黄素双棕榈酸酯>玉米黄素>总类胡萝卜素> β -胡萝卜素> β -隐黄质,综合图3A、B可知,玉米黄素双棕榈酸酯、玉米黄素以及总类胡萝卜素含量对枸杞*a*值影响最大,且玉米黄素的含量与*a*值为负相关,与2.3节中简单相关性分析一致。枸杞果皮*a*值和总类胡萝卜素含量呈显著性正相关,与Jama1等^[27]的研究结果及周丹蓉等^[28]报道的果皮肉眼色泽为红色系的品种其类胡萝卜素含量明显高于黄色系品种的研究结果一致。

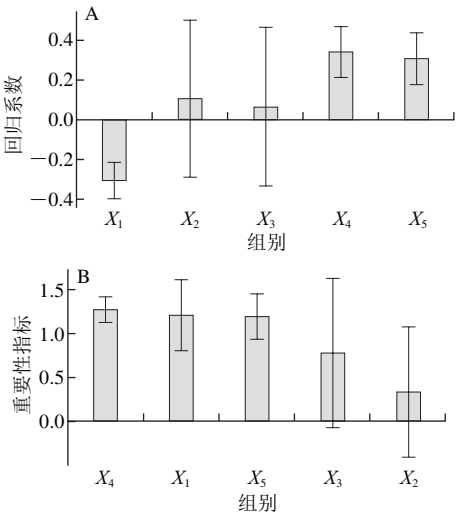


图3 枸杞表皮*a*值的类胡萝卜素含量回归系数(A)及变量投影重要性指标(B)

Fig. 3 Regression coefficient (A) and variable importance value (B) of *a* value against carotenoid contents in wolfberry

2.4.3 黄度*b*值

由图4A可知, β -胡萝卜素的含量与*b*值呈负相关,其他几种组分以及总类胡萝卜素的含量与*b*值呈正相关,但回归系数均较小。图4B的重要性指标直方图中,权重系数依次为 β -胡萝卜素>玉米黄素双棕榈酸酯>玉米

黄素>总类胡萝卜素> β -隐黄质,这与2.3节中的简单相关性分析结果一致;但与Lu Wenhe等^[29]报道的马铃薯中类胡萝卜素含量和黄色值密切相关的结论不一致,这可能是由于两个被试材料的类胡萝卜素组成不同造成的。

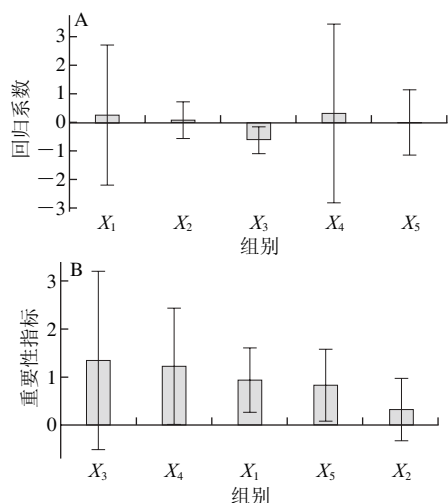


图4 枸杞表皮b值的类胡萝卜素含量回归系数(A)及变量投影重要性指标(B)

Fig. 4 Regression coefficient (A) and variable importance value (B) of b value against carotenoid contents in wolfberry

2.4.4 饱和度c

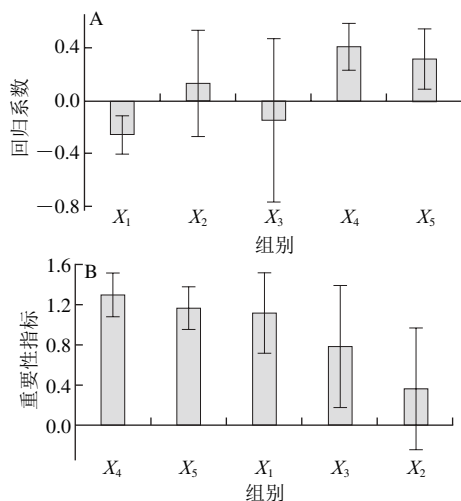


图5 枸杞表皮c值的类胡萝卜素含量回归系数(A)及变量投影重要性指标(B)

Fig. 5 Regression coefficient (A) and variable importance value (B) of c value against carotenoid contents in wolfberry

由图5A可知,枸杞玉米黄素和 β -隐黄质的含量与c值的回归系数为负值。 β -胡萝卜素、玉米黄素双棕榈酸酯和总类胡萝卜素的含量与c值的回归系数为正值。图5B的重要性指标直方图显示,权重系数依次为玉米黄素双棕榈酸酯>总类胡萝卜素>玉米黄素> β -胡萝卜素> β -隐黄质,综合图5A、B可知,玉米黄素双棕榈酸酯的含量对

c值的影响最大,且为正相关,这与2.3节中的简单相关性分析结果一致。

2.4.5 色度角h

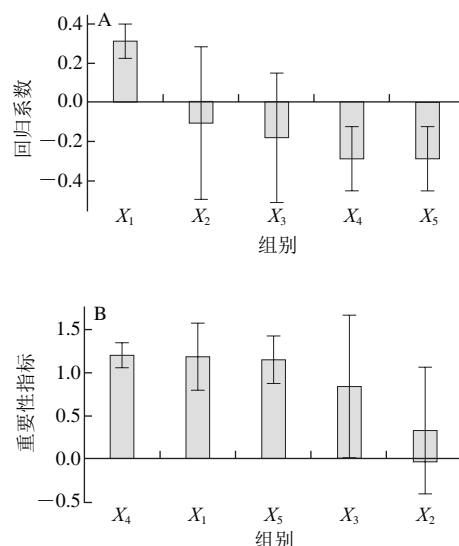


图6 枸杞表皮h值的类胡萝卜素含量的回归系数(A)及变量投影重要性指标(B)

Fig. 6 Regression coefficient (A) and variable importance value (B) of h value against carotenoid contents in wolfberry

由图6A可知,枸杞玉米黄素的含量与h值的回归系数为正值。其他几个组分和h值的回归系数为负值。图6B的重要性指标直方图显示,权重系数依次为玉米黄素双棕榈酸酯>玉米黄素>总类胡萝卜素> β -胡萝卜素> β -隐黄质,与2.3节中的简单相关性分析的正负相关性结果一致,但重要度排序略有不同,综合图6A、B可知,玉米黄素双棕榈酸酯含量和h值呈负相关,玉米黄素含量和h值呈正相关,与Ruiz等^[30]的研究结果一致。

3 结论

本研究结果表明,枸杞果实的颜色与其类胡萝卜素的种类和含量有关。枸杞表皮色度角与总类胡萝卜素含量呈极显著负相关,黄果枸杞的色度角显著高于红果枸杞,而总类胡萝卜素含量显著低于红果枸杞。枸杞红度越高,其总类胡萝卜素含量越高。对枸杞色泽和类胡萝卜素组分含量的相关性分析表明亮度和色度角越高,玉米黄素的含量越高;红度和饱和度越高,玉米黄素双棕榈酸酯的含量越高。枸杞类胡萝卜素的组分测定方法繁琐复杂,而色泽的测定则相对简单快速,本实验通过研究枸杞表皮色泽和类胡萝卜素及其组分含量之间的关系,探索了通过检测枸杞表皮的颜色值快速分析枸杞类胡萝卜素及其组分含量的方法,为枸杞优质育种和质量评价提供技术参考。

参考文献:

- [1] ZHANG Qiuyun, CHEN Weiwei, ZHAO Jianhua, et al. Functional constituents and antioxidant activities of eight Chinese native goji genotypes[J]. Food Chemistry, 2016, 200: 230-236. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.01.046.
- [2] SHING C L, LUO Z, WU D T, et al. Comparison and characterization of compounds with antioxidant activity in *Lycium barbarum* using high-performance thin layer chromatography coupled with DPPH bioautography and tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Science, 2016, 81(6): 1378-1384. DOI:10.1111/1750-3841.13327.
- [3] WANG C C, CHANG S C, INBARAJ B S, et al. Isolation of carotenoids, flavonoids and polysaccharides from *Lycium barbarum* L. and evaluation of antioxidant activity[J]. Food Chemistry, 2010, 120: 184-192. DOI:10.1016/j.foodchem.2009.10.005.
- [4] ZHAO Liuqing, QIU Zhiqiang, BRINDHA N, et al. Development of a rapid, high-throughput method for quantification of zeaxanthine in Chinese wolfberry using HPLC-DAD[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 47: 51-57. DOI:10.1016/j.indcrop.2013.02.008.
- [5] 李赫, 陈敏, 马文平, 等. 不同成熟期枸杞中类胡萝卜素含量的变化规律[J]. 中国农业科学, 2006, 39(3): 599-605. DOI:10.3321/j.issn:0578-1752.2006.03.024.
- [6] WONG J C, KAPLAN H S, HAMMOND B R. Lutein and zeaxanthin status and auditory thresholds in a sample of young healthy adults[J]. Nutritional Neuroscience, 2016, 3: 1-7. DOI:10.1179/1476830514Y.0000000138.
- [7] PEETHAMBARAN D, BIJESH P, BHAGYALAKSHMI N. Carotenoid content, its stability during drying and the antioxidant activity of commercial coriander (*Coriandrum sativum* L.) varieties[J]. Food Research International, 2012, 45: 342-350. DOI:10.1016/j.foodres.2011.09.021.
- [8] HARUNOBU A, NORMAN R F. A review of botanical characteristics, phytochemistry, clinical relevance in efficacy and safety of *Lycium barbarum* fruit (Goji)[J]. Food Research International, 2011, 44: 1702-1717. DOI:10.1016/j.foodres.2011.03.027.
- [9] INBARAJ B S, LU H, HUNG C F, et al. Determination of carotenoids and their esters in fruits of *Lycium barbarum* Linnaeus by HPLC-DAD-APCI-MS[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2008, 47: 812-818. DOI:10.1016/j.jpba.2008.04.001.
- [10] BUNGHEZ I R, MARIUS A S, MARIAN N, et al. Obtaining of carotenoid extract from *Lycium Chinense* and characterization using spectrometrical analysis[J]. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2012, 7: 523-528.
- [11] KUANG L H, IKUO M, HIROSHI O, et al. Flower colors and pigments in hybrid tuberose (*Polianthes*)[J]. Scientia Horticulturae, 2001, 88(3): 235-241. DOI:10.1016/S0304-4238(00)00213-2.
- [12] KHOO H E, PRASAD K N, KONG K W, et al. Carotenoids and their isomers: color pigments in fruits and vegetables[J]. Molecules, 2011, 16: 1710-1738. DOI:10.3390/molecules16021710.
- [13] 李招娣. 枸杞类胡萝卜素生物合成途径关键基因的克隆及功能表达[D]. 天津: 天津大学, 2015: 1-2.
- [14] 罗青, 米佳, 张林锁, 等. 枸杞及不同果蔬中类胡萝卜素含量及抗氧化活性研究[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(24): 39-42. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2015.24.010.
- [15] 曹有龙, 刘兰英, 李晓莺, 等. 枸杞鲜果类胡萝卜素超声提取工艺优化及光稳定性[J]. 食品研究与开发, 2014, 35(5): 20-22. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2014.05.006.
- [16] KARIOTI A, BERGONZI C, BILIA A. Quality control of *Lycium barbarum* fruits: a valuable source of carotenoids[J]. Planta Medica, 2013, 79(13): SL58. DOI:10.1055/s-0033-1351884.
- [17] ARIAS R, LEE T C, LOGENDRA L, et al. Correlation of lycopene measured by HPLC with the L^* , a^* , b^* color readings of a hydroponic tomato and the relationship of maturity with color and lycopene content[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(5): 1697-1702. DOI:10.1021/jf990974e.
- [18] MARTINS G F, FABIB J P, MERCADANTE A Z, et al. The ripening influence of two papaya cultivars on carotenoid biosynthesis and radical scavenging capacity[J]. Food Research International, 2016, 81: 197-202. DOI:10.1016/j.foodres.2015.11.027.
- [19] 卢新坤, 林旗华, 陆修闽, 等. 不同蜜柚果肉颜色类胡萝卜素成分及含量比较[J]. 福建农业学报, 2012, 27(7): 723-727. DOI:10.3969/j.issn.1008-0384.2012.07.012.
- [20] 高莉红. 姜黄素的合成、染发及其染发机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013: 25-26.
- [21] LI Xin, LU Min, TANG Dongqin, et al. Composition of carotenoids and flavonoids in narcissus cultivars and their relationship with flower color[J]. PLoS ONE, 2015, 10(11): e0142074. DOI:10.1371/journal.pone.0142074.
- [22] 雷建武, 米佳, 罗青, 等. 枸杞中类胡萝卜素及体外抗氧化活性研究[J]. 食品工业, 2015, 36(12): 5-8.
- [23] 章园, 宋江峰, 何美娟, 等. 黄玉米籽粒发育过程中类胡萝卜素与色泽的变化[J]. 食品科学, 2015, 36(19): 77-82. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201519014.
- [24] MELÉNDEZ-MARTÍNEZ A J, BRITTON G, VICARIO I M, et al. Relationship between the color and the chemical structure of carotenoid pigments[J]. Food Chemistry, 2007, 101: 1145-1150. DOI:10.1016/j.foodchem.2006.03.015.
- [25] CARERIA M, FURLATTINIA L, MANGIAA A, et al. Supercritical fluid extraction for liquid chromatographic determination of carotenoids in *Spirulina Pacifica* algae: a chemometric approach[J]. Journal of Chromatography A, 2001, 912: 61-71. DOI:10.1016/S0021-9673(01)00545-3.
- [26] 戴雄泽, 王利群, 陈文超, 等. 辣椒果实发育过程中果色与类胡萝卜素的变化[J]. 中国农业科学, 2009, 42(11): 4004-4011. DOI:10.3864/j.issn.0578-1752.2009.11.030.
- [27] JAMAL A, MAHA S, MOHAMED N A, et al. Evolution of pigments and their relationship with skin color based on ripening in fruits of different Moroccan genotypes of apricots (*Prunus armeniaca* L.)[J]. Scientia Horticulturae, 2016, 207: 168-175. DOI:10.1016/j.scientia.2016.05.027.
- [28] 周丹蓉, 叶新福, 方智振, 等. 李果实色泽与花色苷、类黄酮和类胡萝卜素含量的关系研究[J]. 福建农业学报, 2015, 30(1): 33-37. DOI:10.3969/j.issn.1008-0384.2015.01.008.
- [29] LU Wenhe, HAYNES K. Carotenoid content and color in diploid potatoes[J]. Journal of the American Society for Horticultural Science, 2001, 126(6): 722-726.
- [30] RUIZ D, EGEA J, TOMÁS-BARBERÁN F A, et al. Carotenoids from new apricot (*Prunus armeniaca* L.) varieties and their relationship with flesh and skin color[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53: 6368-6374. DOI:10.1021/jf0480703.