

文章编号 :1009-038X(2003)05-0019-06

低质量分数结冷胶的流变性质

宗 迪 , 钟 芳 , 麻建国
(江南大学 食品学院 江苏 无锡 214036)

摘 要 :以低质量分数(0.01%~0.25%)结冷胶(gellan gum)为研究对象,研究了结冷胶溶胶(质量分数为0.01%~0.04%)的流变性质,考察了 Ca^{2+} 质量分数及胶质量分数对结冷胶凝胶(0.05%~0.25%)的凝胶强度的影响以及 Ca^{2+} 与 K^{+} 在促进凝胶的协同作用.结果表明,质量分数为0.01%~0.04%的结冷胶溶胶的流变学类型接近 Cross 模型,该体系具有剪切稀化性、触变性及屈服应力,且三者均随结冷胶质量分数的增大而增大.动态测量结果表明,上述溶胶是以弹性为主的粘弹性体系,弹性所占比例随结冷胶质量分数的增大而增大.结冷胶凝胶(质量分数为0.05%~0.25%)的凝胶强度随胶质量分数的增大而增大,随 Ca^{2+} 质量分数的增大呈先增大后减小的变化规律, Ca^{2+} 的最适用量为200~280 mg/kg. Ca^{2+} 与 K^{+} 对促进结冷胶凝胶无协同作用.

关键词 :结冷胶;流变性;凝胶强度;剪切稀化;触变性;屈服应力;粘弹性

中图分类号 :TS 201.7

文献标识码 :A

Study on the Rheological Properties of Thin Gellan Gum Solution/Gel

ZONG Di , ZHONG Fang , MA Jian-guo

(School of Food Science and Technology , Southern Yangtze University , Wuxi 214036 , China)

Abstract : The rheological properties of gellan gum sol-gels (0.01%~0.04%), the effect of Ca^{2+} concentration and gum concentration on the strength of gellan gum gel-gels (0.05%~0.25%), and the synergistic effect of Ca^{2+} and K^{+} on inducing gellan gum gelation were studied in this paper. The results indicated that all gellan gum sol-gels (0.01%~0.04%) followed Cross model under shear rate ramp. The sol-gels possessed thixotropy property and yield stress which increased with the increase of gum concentration. Higher shear-thinning degree and larger area of these thixotropy coops were found in more concentrated gellan gum sol-gel (from 0.01% to 0.04%). Dynamic rheological measurements of the system suggested that all the sol-gels were more elastic than viscous and $\text{tg}\delta$ decreased as the gum concentration increased. Ca^{2+} was added to induce the gel net work of gellan gum, and optimal Ca^{2+} concentration was about 200~280 mg/kg when gum concentration was 0.05%~0.25%. Higher concentration of gellan gum could result in more strengthened gel-gel. No synergistic effect was found for K^{+} and Ca^{2+} to induce gellan gum gel.

Key words : gellan gum ;rheological properties ;gel strength ;shear-thinning ;thixotropy ;yield stress ;viscoelastic

收稿日期 2003-03-25 ; 修回日期 2003-04-17.

作者简介:宗迪(1976-),男,陕西咸阳人,食品科学硕士研究生.

万方数据

早在 1978 年,美国科学家就发现了结冷胶,它是由伊乐藻假单胞菌(*Pseudomonas elodea*)经需氧发酵产生的能形成凝胶的多糖,由 4 个糖分子(D-葡萄糖、D-葡萄糖醛酸、D-葡萄糖及 L-鼠李糖)组成的重复单元聚合而成,其中第一个葡萄糖分子是以 $\alpha(1\rightarrow3)$ 糖苷键与前一单元的鼠李糖分子连在一起,其余糖分子之间以 $\alpha(1\rightarrow4)$ 糖苷键相连接^[1]。

结冷胶在极低的用量下(质量分数为 0.05%)即可形成澄清透明的凝胶。其在食品中的用量通常为 0.1%~0.3%,为琼脂和卡拉胶用量的 1/3~1/2。1990 年美国 FDA 批准其应用于食品中,我国于 1996 年批准其应用于食品中^[2]。

自发现结冷胶以来,众多学者对其性质进行了研究,结果表明,结冷胶凝胶能力受阳离子类型、阳离子浓度及其自身浓度的影响,二价阳离子比一价阳离子促进结冷胶凝胶的能力强,其中 Ca^{2+} 比 Mg^{2+} 有效;二价阳离子使结冷胶形成热不可逆性凝胶,一价阳离子使结冷胶形成热可逆性凝胶^[3]。在阳离子存在时,在 pH 4.0~8.0 时结冷胶形成的凝胶的强度,几乎不随 pH 变化^[4]。低酰基结冷胶形成的凝胶脆,加之形成凝胶所需的胶质量分数低,因此有利于风味物质的释放^[5]。

以上研究结果大都是在模拟体系(质量分数大于等于 0.4%^[3~5])中进行的,这一数值远远高于其在食品体系中的实际用量。因此,作者研究了质量分数为 0.01%~0.04%的结冷胶溶胶的流变性质和 Ca^{2+} 对质量分数为 0.05%~0.25% 结冷胶凝胶强度的影响以及 Ca^{2+} 与 K^{+} 二者对其凝胶强度的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

结冷胶:美国 Kelco 公司生产;KCl:食品级,市售;无水 CaCl_2 :食品级,市售。

1.2 主要仪器

TA.XT2i 物性测试仪:英国 Stable microsys 公司制造;AR-1000 流变仪:英国 TA Instrument 公司制造。

1.3 实验方法

1.3.1 低质量分数结冷胶溶胶流变性质

1) 结冷胶溶胶的制备:称一定量的结冷胶粉末在室温下将其分散在 50 mL 去离子水中(盛于 50 mL 烧杯中),在电炉上加热至沸腾并不断搅拌,直至结冷胶粉末完全溶解形成透明、澄清的溶液(用大约 80 mL 的去离子水补偿由于蒸发而损失的质

量),再将预先称好的 CaCl_2 添加到热的结冷胶溶液中并充分搅拌,在室温下自然冷却得结冷胶溶胶。采用的结冷胶质量分数为 0.01%~0.04%,钙离子质量分数为 200 mg/kg^[6]。

2) 剪切稀化程度的测定及屈服应力的测定:采用 AR-1000 流变仪对质量分数为 0.01%~0.04% 的结冷胶溶胶(每千克溶胶中含 200 mg Ca^{2+})应用稳态转动(steady state flow)程序进行测定。夹具为 6 cm,锥板 1°,测定参数为 25 °C,剪切速率 $\dot{\gamma}$ 为 0.05~15 s^{-1} ^[7]。

3) 触变性的测定^[6]:采用 AR-1000 流变仪,对质量分数为 0.01%~0.04% 的结冷胶溶胶(每千克溶胶中含 200 mg Ca^{2+}),调节温度为 25 °C,采用两步 steady state flow 程序使剪切速率先从 0.05 s^{-1} 增加到 15 s^{-1} ,之后立即以同样的变化速率从 15 s^{-1} 下降到 0.05 s^{-1} ,记录整个过程的粘度或剪切应力的变化情况^[7]。

4) 结冷胶溶胶的粘弹性测定:采用 AR-1000 流变仪的振荡程序(Oscillation procedure)测定不同质量分数的结冷胶溶胶的粘弹性随振荡频率的变化。频率扫描条件为:温度 25 °C,频率范围 0.01~10 Hz,控制应变为:对质量分数为 0.04%,0.03% 和 0.02% 的结冷胶溶胶取 1.5% strain;对质量分数为 0.01% 的结冷胶溶胶取 3% strain(已采用应变扫描确定此应变处于样品的线性粘弹区)。

1.3.2 凝胶强度的测定 凝胶的制备与结冷胶溶胶的制备基本相同。采用的结冷胶质量分数为 0.05%~0.25%, Ca^{2+} 质量分数为 60~360 mg/kg,室温为 28 °C。每个样品做 3 个平行样。用 TA.XT2i 物性测试仪测定所形成凝胶的强度。夹具 P 0.5,测定参数为:前速度(Pre-speed)8.0 mm/s;速度(speed)4.0 mm/s;后速度(Post-speed)8.0 mm/s;距离(distance)20.0 mm。取使凝胶破碎所需的最大力为凝胶强度的数值,单位为 g。

1.3.3 Ca^{2+} 与 K^{+} 的协同作用的测定 凝胶的制备与结冷胶溶胶的制备基本相同,不同之处在于冷却时室温为 25 °C。固定结冷胶质量分数为 0.1%, Ca^{2+} 质量分数为 240 mg/kg。加入 KCl 使 K^{+} 最终质量分数为 0,120,240,1200,2400,3600 mg/kg。对所形成的凝胶进行凝胶强度的测定。

2 结果与讨论

2.1 剪切稀化程度、屈服应力及触变性的测定

大多数的食品胶在受到剪切力作用时都表现为剪切变稀,其中有一些溶胶还具有屈服应力(如

瓜儿豆胶)或具有触变性(如海藻酸钠)。食品胶体各异的流变学性质决定了其在食品中的特殊用途。为了确定结冷胶适用的食品体系,作者对质量分数为 0.01%~0.04% 的结冷胶溶胶的流变性质进行了研究,结果见图 1~4。从图 1~4 中不同质量分数的结冷胶溶胶的剪切应力与剪切速率的变化曲线可以看出,随着剪切速率的增加,对 4 种质量分数的结冷胶溶胶而言,所需的剪切应力都遵循相同的变化规律,即增大→平衡→减小→平衡,推测其所属的流变学类型应为 Cross 模型。Cross 模型所描述的是具有两个类牛顿区的假塑性体系。将曲线与 Cross 模型拟合,得到各种质量分数的结冷胶溶胶的 K, n , 屈服应力值为 σ_0, η_0 和 η_∞ , 见表 1。在 Cross 模型 $(\eta_a - \eta_\infty) / (\eta_0 - \eta_\infty) = 1 / [1 + (K * \gamma)^n]$ 中, η_0 为零剪切时的表观粘度; η_∞ 为当剪切速率 $\gamma \rightarrow \infty$ 时的粘度,即最终粘度; K 为稠度指数; n 为流动指数。

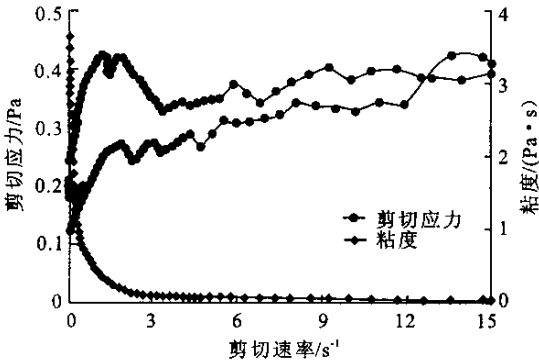


图 1 0.01% 结冷胶溶胶的触变及剪切稀化曲线
Fig. 1 The thixotropic and shear-thinning curve of 0.01% gellan gum

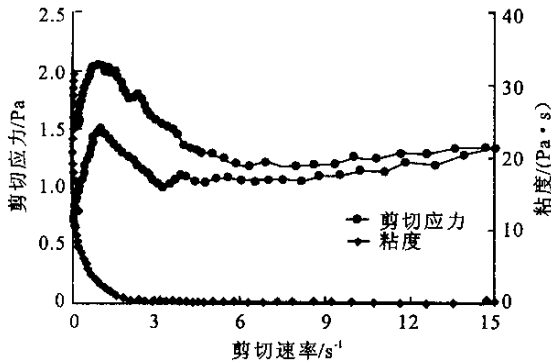


图 2 0.02% 结冷胶溶胶的触变及剪切稀化曲线
Fig. 2 The thixotropic and shear-thinning curve of 0.02% gellan gum

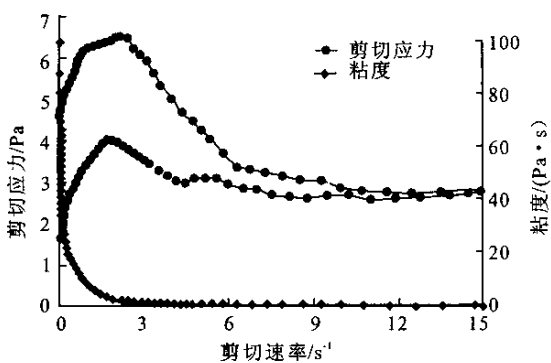


图 3 0.03% 结冷胶溶胶的触变及剪切稀化曲线
Fig. 3 The thixotropic and shear-thinning curve of 0.03% gellan gum

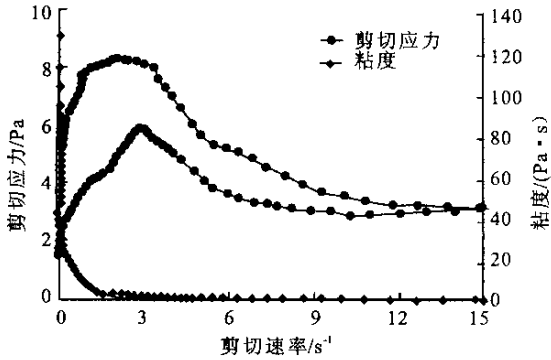


图 4 0.04% 结冷胶溶胶的触变及剪切稀化曲线
Fig. 4 The thixotropic and shear-thinning curve of 0.04% gellan gum

由表 1 可见:随着结冷胶质量分数的增大,流动指数 n 增大(仅在 0.04% 时有些异常,而其与 0.03% 的也很接近),即溶胶越偏离牛顿流体,剪切变稀程度越大。同时 σ_0, η_0 随结冷胶溶胶质量分数的增大也逐渐增大,但 η_∞ 的数值却很接近,都接近于水的粘度。根据这一结果,可以预测,在胶体食品中添加一定质量分数的结冷胶能有效地悬浮分散相粒子,使体系承受较大的剪切而不立即产生明显的流动和粒子的上浮或下沉,而当剪切力超过屈服应力时,溶胶可在较低的剪切速率 ($< 15 \text{ s}^{-1}$) 即成为水样流体,具有良好的口感。

表 1 不同质量分数结冷胶溶胶的流变学参数

Tab.1 Rheological parameters of gellan gum					
结冷胶 质量分数/ %	K	n	$\sigma_0 /$ Pa	$\eta_0 /$ (Pa·s)	$\eta_\infty /$ (Pa·s)
0.01	14.37	1.032	0.405	6.041	2.794×10^{-3}
0.02	15.76	1.156	1.997	44.37	7.351×10^{-8}
0.03	11.44	1.205	6.391	107.0	4.368×10^{-9}
0.04	11.21	1.188	8.279	128.0	3.222×10^{-9}

从图 1~4 还可看出,结冷胶溶胶具有触变性,

质量分数越大,触变环面积越大,粘度在恢复的过程中所需的时间越长.因此,在使用结冷胶作为稳定剂时,应避免食品胶体在贮藏过程中经受长时间的剪切而导致质构破坏.

2.2 结冷胶溶胶粘弹性的测定

小幅震荡实验是测定物体粘弹性的方法之一,其评价指标为 G' 、 G'' 和 δ ,其中 G' (储能模量)代表弹性部分, G'' (损耗模量)代表粘性部分, δ 为损耗角.其正切 $\text{tg}\delta = G''/G'$ 表征了体系的粘弹特性. $\text{tg}\delta$ 越大则粘性成分占优势,体系表现为流体的特征; $\text{tg}\delta$ 越小则弹性成分占优势,体系表现为固体的特征,一般以 $\text{tg}\delta = 1$ 为界限.采用此法对不同质量分数的结冷胶溶胶在各自所确定的应变下进行频率扫描,测其 G' 和 G'' 结果见图 5.

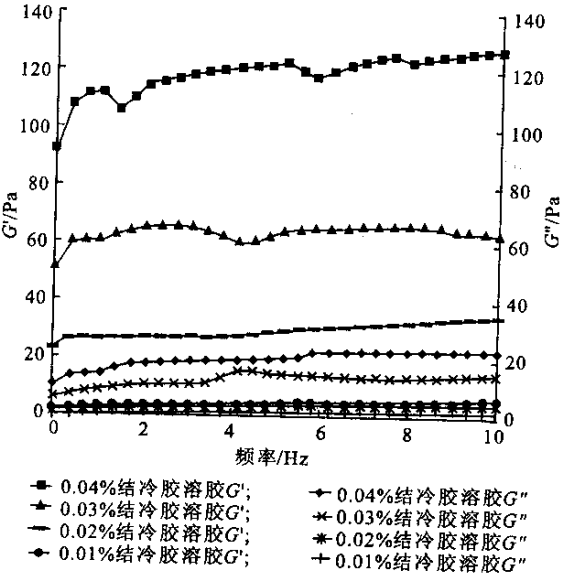


图 5 不同质量分数的结冷胶溶胶的粘弹性
Fig.5 Dynamic viscoelastic profile of gellan gum

对质量分数为 0.01%~0.04% 的结冷胶溶胶来说,4 种体系的 G' 均大于 G'' ,说明 4 种体系均以弹性为主.随着质量分数的增大, G' 和 G'' 均不同程度的增大, $\text{tg}\delta$ 越来越小(见表 2,仅 0.02% 的溶胶有些异常),体系越来越以弹性为主.若继续增大溶胶的质量分数($\geq 0.05\%$),可形成肉眼可见的凝胶.因此,用物性仪研究质量分数为 0.05%~0.25% 的结冷胶凝胶的力学性质.

2.3 Ca^{2+} 质量分数及结冷胶质量分数(0.05%~0.25%)对结冷胶凝胶强度的影响

研究表明:高质量分数($\geq 0.4\%$)结冷胶的凝胶强度随阳离子质量分数的增大呈先增大后减小的变化规律,即存在一个最适的阳离子质量分数范围.胶质质量分数不同,最适阳离子质量分数也有差

异.推测其原因可能是:结冷胶分子的羧基侧链由于静电相互作用而互相排斥,这阻碍了螺旋的紧密结合,也阻碍了螺旋的紧密聚集,而阳离子的介入能屏蔽静电排斥作用^[3],因此随着阳离子质量分数的提高,凝胶强度也随之提高;但过多的阳离子又会阻碍结冷胶双螺旋结构的有序聚集,减弱凝胶,所以当质量分数超过一定限度,又会使凝胶强度下降^[8].

表 2 不同质量分数结冷胶溶胶在 7.262 Hz 时的 G' 、 G'' 和 $\text{tg}\delta$ 值

结冷胶溶胶 质量分数/%	G' /Pa	G'' /Pa	$\text{tg}\delta$
0.01	5.714	2.039	0.3568
0.02	31.97	4.381	0.137
0.03	66.1	13.73	0.2077
0.04	124.1	22.05	0.1776

为了确定低质量分数结冷胶的最适阳离子质量分数,研究了 Ca^{2+} 对低质量分数(0.05%~0.25%)结冷胶的凝胶强度的影响,见图 6.结果表明:在实验选择的结冷胶质量分数范围内,凝胶强度随 Ca^{2+} 质量分数的增大都呈现先增大后减小的趋势,其最适 Ca^{2+} 质量分数为 200~280 mg/kg.

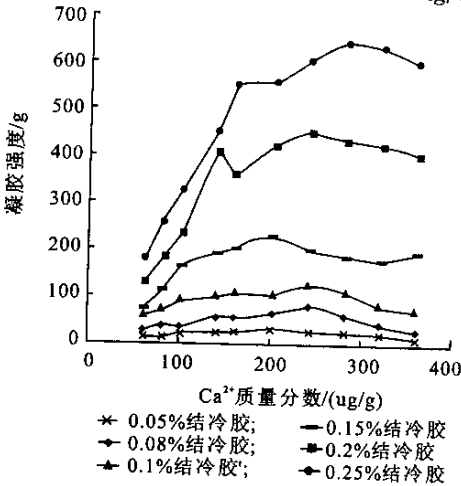


图 6 Ca^{2+} 质量分数及结冷胶质量分数对结冷胶凝胶强度的影响
Fig.6 The effect of Ca^{2+} and gum concentration on gellan gum's gel strength

由表 3 看出:随着结冷胶质量分数的增大,凝胶强度呈现不等的增加,尤其以 0.15%~0.2% 的结冷胶增幅最大.同样随着胶质量分数的增大,最

适 Ca^{2+} 质量分数也在增大 ,只有质量分数 0.15% 的曲线有异常 ,见表 4. 这可能是因为随着胶质量分数的增大 ,形成双螺旋所需的 Ca^{2+} 数量增大 ,从而达到最佳结合的 Ca^{2+} 质量分数也随之增大.

表 3 不同质量分数结冷胶在 Ca^{2+} 为 240 mg/kg 时的凝胶强度及相邻两项的差值

Tab.3 The gel strength of gellan gum containing 240 mg/kg- Ca^{2+} and the margin of the two adjacent items

结冷胶 质量分数/%	Ca^{2+} 为 240 mg/kg 时的 凝胶强度/g	相邻两项之差
0.05	26.9	53.3
0.08	80.2	44.3
0.10	124.5	75.25
0.15	199.75	246.8
0.20	446.55	162.5
0.25	609.05	

表 4 不同质量分数结冷胶凝胶的最适 Ca^{2+} 质量分数
Tab.4 The optimal Ca^{2+} concentration of gellan gum

结冷胶质量分数/%	最适 Ca^{2+} 质量分数/(mg/kg)
0.05	200
0.08	240
0.10	240
0.15	200
0.20	240
0.25	280

2.4 Ca^{2+} 与 K^{+} 协同作用的测定

一价阳离子和二价阳离子诱使低酰基结冷胶凝胶的机理分别为^[9]:

1) 单价金属离子结合到单一—螺旋的表面 ,这样降低了它们的电荷密度 ,减少了聚集时的静电障碍 .双螺旋由强的羧基—阳离子⁺—水—阳离子⁺—羧基的相互作用连接.

2) 二价阳离子通过在相邻两螺旋的一对羧基之间的结合(形成“桥”)促进聚集 ,双螺旋由更强的羧基—阳离子⁺⁺—羧基相互作用连接^[10].

二者的凝胶机理不同 ,但它们诱使结冷胶从无规线团转变成双螺旋 ,接着由双螺旋聚集形成结合区的驱动力都来自阳离子与羧基的结合 .因此当二者共存时 ,一方面有可能由于两者与羧基的竞争结

合而不能形成有序的双螺旋使凝胶强度减弱 ,一方面也可能由于两者与羧基的互补结合而产生协同作用 .作者考察了二者的协同作用 ,见图 7.

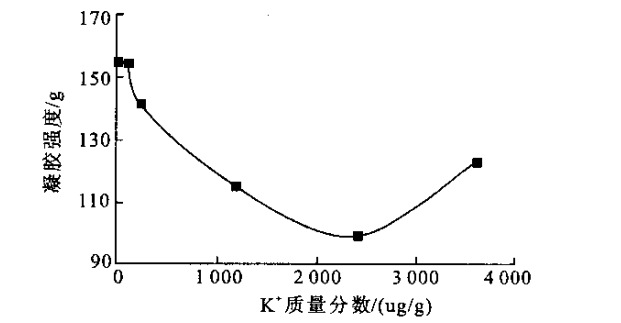


图 7 K^{+} 与 Ca^{2+} (240 mg/kg)对结冷胶凝胶(质量分数 0.1%)的影响

Fig. 7 The effect of K^{+} concentration on the gel strength of 0.1 percent gellan gum containing 240 mg/kg Ca^{2+}

从图 7 可以看出 :没加 K^{+} 时 ,其凝胶强度为 154.1 g ,当体系中 K^{+} 的质量分数为 240 mg/kg 时 ,凝胶强度下降为 140.6 g ,当继续增加 K^{+} 的质量分数为 2 400 mg/kg 时 ,凝胶强度达到最低 ,为 98.9 g ,随后 K^{+} 质量分数增加为 3 600 mg/kg ,凝胶强度又上升 ,达到 123.4 g. 此现象的原因为 :在 K^{+} 质量分数较低时 ,结冷胶上的羧基与 K^{+} 的有限结合不能形成足够量的氢键连接 ,同时又减弱了 Ca^{2+} 在羧基间的桥联 ,因而随着 K^{+} 的加入 ,凝胶强度下降 ,而当 K^{+} 质量分数增大到一定程度时 ,溶液中反过来就主要以 K^{+} 为主体 ,此时随着 K^{+} 的加入 ,凝胶强度又出现上升的趋势 .但由于 Ca^{2+} 的存在 ,二者互相竞争不能形成有序的双螺旋 ,因此二者在促进结冷胶凝胶上无协同作用.

3 结 论

低质量分数结冷胶溶胶(0.01%~0.04%)的流变学类型接近 Cross 模型 ,该体系具有剪切稀化性、触变性和屈服应力 ,且三者均随结冷胶质量分数的增大而增大 ;该体系的粘弹性以弹性为主 ,弹性所占比例也随胶质量分数的增大而增大 . Ca^{2+} 对低质量分数结冷胶的凝胶强度的影响与高质量分数相似 ,都存在一个最适质量分数 ,对质量分数为 0.05%~0.25% 的结冷胶来说 ,此范围为 200~280 mg/kg. Ca^{2+} 与 K^{+} 对促进结冷胶凝胶无协同作用.

参考文献 :

[1] Baird K, Galshek T A, Chang H. Gums and Stabilisers for the Food Industry [M]. Oxford :Oxford University Press ,1992.

479－486.

[2] 卓训文 梁兰兰 . 新型微生物多糖——结冷胶[J]. 粮食与油脂 , 2001 , 9 : 34－35.

[3] Emako Miyoshi , Tomohisa Takaya , Katsuyoshi Nishinari. Rheological and thermal studies of gel-sol transition in gellan gum aqueous solutions[J]. **Carbohydrate Polymers** , 1996 , 30 : 109－119.

[4] Kunio Nakamura , Yutaka Tanaka , Masao Sakurai. Dynamic mechanical properties of aqueous gellan solutions in the sol-gel transition region[J]. **Carbohydrate Polymers** , 1996 , 30 : 101－108.

[5] Sanderson G R , Bell V L , Clark R C , *et al.* Gums and Stabilisers for the Food Industry 4[M]. Oxford : Oxford University Press , 1988. 219－229.

[6] Tang J , Tung M A , Zeng Y. Gelling properties of gellan solutions containing monovalent and divalent cations[J]. **Journal of Food Science** , 1997 , 62(4) : 688－692.

[7] T Van Vliet. Effect of concentration on the rheology and serum separation of tomato suspensions[J]. **Journal of Texture Studies** , 2002 , 33 : 91－104.

[8] Tang J , Mao R , Tung M A , *et al.* Gelling temperature , gel clarity and texture of gellan gels containing fructose or sucrose[J]. **Carbohydrate Polymers** , 2001 , 44 : 197－209.

[9] Morris E R. Conformational and rheological transitions of welan , rhamsan and acylated gellan[J]. **Carbohydrate Polymers** , 1996 , 30 : 165－175.

[10] Rodriguez-Hernandez A I , Tecante A. Dynamic viscoelastic behavior of gellan-*t*-carrageenan and gellan-xanthan gels[J]. **Food Hydrocollids** , 1999 , 13 : 59－64.

(责任编辑 : 李春丽 杨 勇)

(上接第 14 页)

参考文献：

[1] Blessin C W. Carotenoids of corn and sorghum I. analytical procedur[J]. **Cereal Chem** , 1962 , 39 : 236－242.

[2] Blessin C W , Brecher J D , Dimler R J. Carotenoids of corn and sorghum V , distribution of xanthophylls and carotenes in hand-dissected and dry-milled fractions of yellow dent corn[J]. **Cereal Chem** , 1963 , 40 : 582－586.

[3] 王 璋. 食品化学[M]. 北京 : 中国轻工业出版社 , 1999. 474－477.

[4] Muralidbara H S , Minn P. Process for recovering xanthophylls from corn gluten[P]. 美国专利 : 005602286A , 1997.

[5] Olmedilla B , Granado F , Blanco I , *et al.* Lutein in patients with cataracts and age-related macular degeneration : a long-term supplementation study[J]. **J Sci Food Agric** , 2001 , 81 : 904－909.

[6] 王业勤 , 李勤生. 天然类胡萝卜素——研究进展、生产、应用[M]. 北京 : 中国医药科技出版社 , 1997.

[7] Jacques P F , Chylack L T. Epidemiologic evidence of a role for the antioxidant vitamins and carotenoids in cataract prevention [J]. **Am J Clin Nutr** , 1991 , 53 : 352－355.

[8] Seddon J M , Ajani U A , Sperduto R D , *et al.* Dietary carotenoids , vitamin A , C , and E , and advanced age-related macular degeneratiot[J]. **J Am Med Assoc** , 1994 , 272 : 1413－1420.

[9] Markus Dchtler , Tobias Glaser , Konra Kohler , *et al.* Combined HPLC-MS and HPLC-NMR on-line coupling for the separation and determination of lutein and zeaxanthin stereo isomers in spinach and in retina[J]. **Anal Chem** , 2001 , 73 : 667－674.

[10] Sadowski R , Wojcik W. Chromatography of chloroplast carotenoids on magnesium oxide thin layer[J]. **Journal of chromatography** , 1983 , 262 : 455－459.

[11] Isaksen M , Francis G W. Silver ion spray reagent for the discrimination of β - and ϵ -end groups in carotenoids on thin-layer chromatogram[J]. **Chromatographic** , 1990 , 29(7/8) : 363－365.

[12] Yecheng Tan , Lane C S. Liquid chromatography/mass spectrometry of carotenoids using atmospheric pressure chemical ionization[J]. **Journal of Mass Spectrometry** , 1996 , 31 : 975－981.

[13] Francisco D V , Octavio Paredes-Lopez. Effects of enzymatic treatments of marigold flowers on lutein isomeric profiles[J]. **J Agric Food Chem** , 1997 , 45 : 1097－1102.

[14] Khachik F , Beecher G R , *et al.* Separation and identification of carotenoids and their oxidation products in the extracts of human plasma[J]. **Anal Chem** , 1992 , 64 : 2111－2122.