

刘青松, 刘传彝, 王振, 等. 干燥方式对苹果果胶含量及品质特性的影响 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(8): 88–96. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023050157

LIU Qingsong, LIU Chuanben, WANG Zhen, et al. Influence of Drying Methods on Apple Pectin Content and Quality Characteristics[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(8): 88–96. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023050157

· 研究与探讨 ·

干燥方式对苹果果胶含量及品质特性的影响

刘青松¹, 刘传彝¹, 王 振¹, 钟政昌^{1,2,3,*}

(1. 西藏农牧学院食品科学学院, 西藏林芝 860000;

2. 西藏野生生物资源评价与利用实验室, 西藏林芝 860000;

3. 西藏特色农牧资源研发省部共建协同创新中心, 西藏林芝 860000)

摘 要:目的: 研究不同干燥方式对三种类型苹果果胶 (WSP、NSP、CSP) 处理后, 其含量及品质特性变化。方法: 采用热风干燥 (60、75、90 °C)、真空冷冻干燥 (-50 °C)、自然晾晒干燥方法对苹果果胶干燥处理, 研究干燥方式对苹果的褐变度及对三种类型苹果果胶含量、蛋白质含量、总糖含量、抗氧化能力及果胶结构的影响。结果: 60 °C 热风干燥下苹果片的褐变度最小。三种不同类型果胶的含量不同, WSP 含量最多, 变幅为 58.06%~77.09%, NSP 次之, 变幅为 30.57%~54.98%, CSP 含量最少, 变幅为 14.64%~27.06%, 其中以 60 °C 热风干燥处理后的三种类型果胶含量最多。三种不同类型果胶的总糖含量也不同, WSP、CSP 和 NSP 总糖含量变幅分别是 34.56%~6.92%、11.02%~4.04%、15.46%~8.75%。其中以 75 °C 热风干燥下的 WSP 的总糖含量为最高; 90 °C 热风干燥下的 NSP 和 CSP 的总糖含量为最高。三种不同类型果胶的蛋白质含量不同, WSP、NSP、CSP 变幅分别是: 2.92%~5.73%、1.39%~4.27%、1.50%~5.40%。傅里叶红外光谱分析表明, 不同干燥条件下苹果果胶的结构差异不大。干燥方式对果胶的抗氧化能力具有显著的影响, WSP 和 NSP 的抗氧化能力变幅分别为 91.27%~78.54%、8.15%~2.14%, CSP 的抗氧化能力很弱。其中以 90 °C 热风干燥下的 WSP 和 NSP 抗氧化能力为最强, 分别是 91.27%、8.15%, 冷冻干燥下的 WSP 和 NSP 抗氧化能力为最弱, 分别是 78.54%、2.14%。结论: 不同干燥方式处理苹果后, 苹果中的 3 种不同类型果胶含量、性质存在差异性。60 °C 热风干燥的苹果果胶最佳, 所得苹果果胶含量、总糖含量、蛋白质含量、抗氧化能力分别是 50.69%、15.27%、3.61%、31.33%。该研究可为苹果果胶的提取工艺和不同类型的果胶的抗氧化能力研究提供理论支持, 也可为进一步研究不同干燥方法对果胶含量的影响提供一定的参考。

关键词: 果胶, 抗氧化能力, 还原力, 干燥方式

中图分类号: TS255.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)08-0088-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023050157



本文网刊:

Influence of Drying Methods on Apple Pectin Content and Quality Characteristics

LIU Qingsong¹, LIU Chuanben¹, WANG Zhen¹, ZHONG Zhengchang^{1,2,3,*}

(1. College of Food Science, Tibet Agriculture and Animal Husbandry College, Nyingchi 860000, China;

2. Tibet Wildlife Resources Evaluation and Utilization Laboratory, Nyingchi 860000, China;

3. Tibet Characteristic Agriculture and Animal Husbandry Resources Research and Development Provinces and Ministries to Build Collaborative Innovation Center, Nyingchi 860000, China)

Abstract: Objective: To study the content and quality characteristics of three types of apple pectin (WSP, NSP, CSP) treated by different drying methods. Methods: Apple pectin was dried by hot air drying (60, 75, 90 °C), vacuum freeze

收稿日期: 2023-05-16

基金项目: 西北农林科技大学西藏农牧学院联合基金项目 (2452020045); 高原特色资源创新利用与发展研究 (2023-XYQ-006)。

作者简介: 刘青松 (1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 果蔬加工, E-mail: 1662264382@qq.com。

* 通信作者: 钟政昌 (1975-), 男, 硕士, 教授, 研究方向: 果蔬加工, E-mail: zhongzhengchang@xza.edu.cn。

dryingn ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) and natural drying. The effects of different drying methods on the browning degree of apple and the pectin content, protein content, total sugar content, antioxidant capacity and pectin structure of three types of apples were studied. Results: The browning degree of apple slices was the smallest under hot air drying at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. The content of three different types of pectin was different. The content of WSP was the most, ranging from 58.06% to 77.09%, followed by NSP, ranging from 30.57% to 54.98%, and the content of CSP was the least, ranging from 14.64% to 27.06%. Among them, the content of three types of pectin after hot air drying at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ was the most. The total sugar content of WSP, CSP and NSP was 34.56%~6.92%, 11.02%~4.04% and 15.46%~8.75%, respectively. The total sugar content of WSP dried at $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ was the highest. The total sugar content of NSP and CSP under hot air drying at $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ was also the highest. The protein content of three different types of pectin was different. The range of WSP, NSP and CSP was 2.92%~5.73%, 1.39%~4.27% and 1.50%~5.40%, respectively. Fourier transform infrared spectroscopy analysis showed that there was little difference in the structure of apple pectin under different drying conditions. The drying method had a significant effect on the antioxidant capacity of pectin. The antioxidant capacity of WSP and NSP ranged from 91.27% to 78.54% and 8.15% to 2.14%, respectively. The antioxidant capacity of CSP was very weak. Among them, the antioxidant capacity of WSP and NSP under $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ hot air drying was the strongest, which was 91.27% and 8.15%, respectively. The antioxidant capacity of WSP and NSP under freeze drying was the weakest, which was 78.54% and 2.14%, respectively. Conclusion: After apples were treated by different drying methods, the contents and properties of three different types of pectin in apples were different. The apple pectin dried at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ was the best, and the apple pectin content, total sugar content, protein content and antioxidant capacity were 50.69%, 15.27%, 3.61% and 31.33%, respectively. This study would provide theoretical support for the extraction process of apple pectin and the antioxidant capacity of different types of pectin, and also provide some reference value for further study on the effect of different drying methods on pectin drying.

Key words: pectin; antioxidant capacity; reducing power; drying methods

苹果(*Malus domestica* Bork.)是我国第一大宗水果,也是世界性果品,深受大众喜爱^[1]。苹果的营养价值极高,含有多种维生素、抗氧化剂以及果胶,居世界四大水果之首^[2]。苹果渣中的果胶含量很高^[3]。而苹果果胶具有胶凝、增稠、改善质构、乳化和稳定剂的作用^[4-5]。目前果胶生产工艺主要为预处理、提取、果胶干燥等步骤。研究表明干燥方式的不同对果胶的提取及性质有着很大的影响^[6-8]。Li等^[9]采用不同干燥方法干燥山楂果胶发现,不同的干燥条件会影响果胶的分子量、GalA含量、酯化度(DE)和凝胶化能力。Xin等^[10]经热风干燥(40 、 50 、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$)、真空干燥(40 、 50 、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$)、冷冻干燥、喷雾干燥(160 、 190 、 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$)处理甜菜果胶,干燥条件影响了甜菜果胶的表观粘度和活化能。Dong等^[11]用真空微波干燥技术在 0 、 25 、 45 、 65 和 85 kPa 等不同真空度下干燥鲜脐橙皮,与传统的热风干燥相比,果胶的提取率明显提高,提取的果胶甲氧基化程度增加,但平均分子量和表观粘度下降。刘江等^[12]采用热风干燥、真空干燥、冷冻干燥及喷雾干燥等干燥方法对柠檬果胶进行干燥处理,不同干燥方法干燥后的果胶各指标均存在显著性差异。目前所做的研究大多是有关其它水果中果胶的研究,我国苹果种质资源丰富,针对干燥方式对苹果原料中的果胶含量及其结构的报道较少,这限制了苹果种质资源的开发、苹果加工制品品质的提升以及苹果副产物的开发利用。

基于此,为明确干燥方式对苹果果胶的含量及品质的影响,本实验对热风干燥、冷冻干燥、自然晾晒等条件下的果胶产品相关理化指标进行研究,为苹果果胶的提取及干燥提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

‘糖心’苹果 西藏林芝市商业果园中采收期采收,果实采摘后立即送至实验室,选择大小均匀及无机械损伤的果实放置于 $0\sim 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度 $85\%\sim 90\%$ 的冷库中贮藏;无水乙醇、丙酮、己二胺四乙酸(EDTA)、乙酸钾、NaCl溶液、四硼酸钠、D-半乳糖醛酸、葡萄糖、唑啉、牛血清蛋白、考马斯亮蓝、浓硫酸、浓盐酸、苯酚、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)

以上所有试剂都是分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

DHG 电热恒温鼓风干燥机 上海一恒科学仪器有限公司;TF-FD-1 真空冷冻干燥设备 上海拓纷机械设备有限公司;UV-6100S 紫外分光光度计 上海元析仪器有限公司;HWS-24 恒温水浴锅 上海齐欣科学仪器有限公司;HY-4 振荡器 常州未来仪器制造有限公司;HW85-2 磁力搅拌器 金坛市盛蓝仪器制造有限公司;ReadMax1900 光吸收型全波长酶标仪 上海闪谱生物科技有限公司;STARTER pH计 上海奥豪斯仪器有限公司;IS50 傅里叶红外光谱仪 成都百乐科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 苹果预处理 选取外观完整且无机械损伤的新鲜苹果用 $90\sim 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水煮 $10\sim 30\text{ min}$,使其中的果胶酶钝化,防止果实中的果胶过度水解,再用 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温水反复漂洗,洗去原料(果皮表面)中的糖分、色素等(主要使得果胶酶钝化,其次,洗去表面的一些泥土、污染物)^[13]。

1.2.2 苹果片样品制备 取预处理完成的鲜苹果,切

成厚薄(1 cm)均匀大小一致的苹果片,分别采用3种不同的干燥方式对苹果片进行干燥,直至含水量小于2%停止干燥。热风干燥,用电热恒温鼓风干燥箱分别设置不同的干燥温度(60、75、90℃);真空冷冻干燥,先将苹果片在-80℃的超低温冰冻柜中预冻12 h,再将预冻好的样品放置于真空冷冻干燥机中(真空度约为7 Pa、冷阱温度-50℃、时间为12 h);自然晾晒,将切好的苹果片一片一片的摆放于托盘中,然后置于阳光下进行晾晒。

1.2.3 褐变度的测定 褐变度的测定参考孙曼兮等^[14]的方法略有修改。经不同干燥方式处理后的苹果片打磨成粉,过60目筛,称取2 g样品按料液比1:10(g/mL)加入95%的乙醇匀浆后,以4℃、12000 r/min离心10 min,取上清液,使用紫外分光光度计测定其在420 nm处的吸光度,以 $A_{420\text{ nm}}$ 表示其褐变度。

1.2.4 细胞壁物质的制备 细胞壁物质的制备参考曹风等^[15]的方法,稍作修改。取干燥后的苹果片100 g,用粉碎机打磨成粉,加入500 mL 95%乙醇,均质机均质10 min后浸泡2 h,抽滤,滤渣用300 mL 95%乙醇均质10 min后浸泡1 h后进行抽滤,滤渣再用300 mL 丙酮浸泡1 h抽滤,最终得到的滤渣放置于40℃烘箱中干燥至恒重,即得细胞壁物质(Alcohol-insoluble residue, AIR)。

1.2.5 果胶组分的制备 果胶的制备过程参考王蓉蓉等^[16]的方法。取2 L蒸馏水,加入10 g AIR搅拌煮沸10 min,冷却后进行抽滤,滤液置于旋转蒸发仪中进行浓缩,浓缩后的滤液蒸馏水透析48 h(每4 h换水一次),冻干得水溶性果胶(Water-soluble pectin, WSP); WSP萃取残渣中加入2 L 0.05 mol/L EDTA溶液(含0.1 mol/L 乙酸钾, pH6.5), 28℃磁力搅拌6 h,抽滤,浓缩,透析48 h(前24 h用0.1 mol/L的NaCl溶液,后24 h用蒸馏水),冻干得螯合性果胶(CDTA-soluble pectin, CSP); CSP滤渣中再加入2 L 0.05 mol/L 碳酸钠溶液(含0.02 mol/L 四硼酸钠), 28℃恒定搅拌6 h,抽滤,浓缩,蒸馏水透析48 h,冻干得碱溶性果胶(Na_2CO_3 -soluble pectin, NSP)。

1.2.6 果胶含量的测定 苹果中WSP、CSP、NSP果胶含量测定的方法:参照中华人民共和国农业行业标准NY/T 2016-2011《水果及其制品中果胶含量的测定》。标准曲线 $y=0.0036x+0.0043$, $R^2=0.9995$ 。

样品果胶含量测定:吸取1.0 mL样品溶液于15 mL玻璃试管中,加入0.25 mL 吡啶乙醇溶液,显色方法同标准溶液的操作一致。果胶含量计算公式如下所示:

$$A(\%) = \frac{C \times V \times N}{M \times 10^3} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

式中:A—实验样品中的果胶含量(以半乳糖醛酸计);C—根据标准曲线计算得出的半乳糖醛酸浓

度(mg/L);V—果胶样品溶液的总体积(mL);N—样品溶液的稀释倍数;M—果胶样品的质量(mg)。

1.2.7 果胶总糖含量的测定 果胶中总糖含量的测定参考王文卿^[17]的方法,采用苯酚-硫酸法。标准曲线 $y=0.0081x-0.0111$, $R^2=0.9991$ 。

1.2.8 果胶蛋白质含量的测定 果胶中蛋白质含量的测定参考何子扬^[18]的方法采用考马斯亮蓝法。标准曲线 $y=0.0031x-0.0075$, $R^2=0.9991$ 。

果胶样品的蛋白含量测定:准确称取适量果胶样品,配成一定浓度的溶液,取样品溶液1.0 mL进行测定,操作与标准曲线的制作方法相同,同时取蒸馏水做空白调零。取样品的吸光值对照标准曲线即可得出果胶样品的蛋白质含量。

1.2.9 果胶红外光谱分析 采用傅里叶红外光谱仪进行扫描,溴化钾先于60℃烘干,取1 mg不同干燥条件下制备的WSP(CSP或NSP样品)与150 mg溴化钾于玛瑙研钵中混匀研磨,压成片状进行分析,扫描分辨率设置为 4 cm^{-1} ,累计扫描64次,扫描波数范围 $4000\sim500\text{ cm}^{-1}$ 。

1.2.10 果胶的抗氧化能力测定

1.2.10.1 清除DPPH自由基的能力 参考文献[19],操作步骤略有修改。分别取浓度为0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 mg/mL WSP(CSP、NSP)样品液2 mL加入试管中,然后向其中分别加入2 mL 0.1 mol/L 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)无水乙醇溶液,振荡使其混合均匀,并且在室温下暗反应放置20 min,最后在517 nm处测其混合液的吸光度值。以2 mL超纯水和2 mL无水乙醇混合液作为空白调零,以抗坏血酸溶液做阳性对照,平行测定三次。清除率公式如下:

$$\text{DPPH自由基清除率}(\%) = \left(1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0}\right) \times 100 \quad \text{式(2)}$$

式中, A_1 —2 mL样品液+2 mL DPPH溶液; A_2 —2 mL样品液+2 mL无水乙醇; A_0 —2 mL DPPH溶液+2 mL超纯水。

通过式(2)可分别计算出不同浓度的果胶溶液和抗坏血酸溶液DPPH自由基清除率,然后使用IBM SPSS Statistics 26软件拟合的曲线计算出它们的 IC_{50} 。用 IC_{50} 的大小衡量果胶和抗坏血酸溶液的清除能力,即 IC_{50} 的值越小,其清除能力越强。

1.2.10.2 还原能力测定 方法参考文献[20]。分别取浓度为0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 mg/mL WSP(CSP、NSP)样品液1 mL,加入到试管中,按顺序加入2.5 mL 0.20 mol/L 磷酸缓冲液(pH=6.6),2.5 mL质量分数为1%的铁氰化钾溶液,振荡混合均匀,置于50℃恒温水浴锅中20 min,再向各个试管中加入2.5 mL质量分数为10%三氯乙酸溶液,振荡混合均匀后以4000 r/min离心10 min,取上清液2.5 mL,

加入超纯水 2.5 mL 和 0.5 mL 质量分数为 0.1% FeCl_3 溶液,振荡混合均匀,静置 10 min,于 700 nm 处测定其吸光度,其中以超纯水代替样品作为空白调零,以抗坏血酸溶液做对照组,平行测 3 次。通过 OD 值的大小来评价还原力的强弱,吸光值越大,还原能力越强。

1.3 数据处理

所有实验设置 3 次重复,采用 Excel 软件对测定数据进行整理统计,计算平均值、标准差;运用 Origin 2017 进行作图;采用 SPSS 26 对数据进行单因素方差分析, $P < 0.05$ 表示差异显著。

2 结果与分析

2.1 干燥方式对苹果片褐变度的影响

褐变度是反映干燥品质的重要参数^[21]。由图 1 可知,经过不同干燥方式处理后的苹果片,90 °C 热风干燥的褐变度最大;经自然晾晒处理后的苹果片褐变度最小;干燥方式之间差异显著($P < 0.05$)。经热风干燥处理的苹果片随温度的增加,褐变度显著($P < 0.05$)增加,这可能是由于长时间高温的烘制,苹果片中所含的多酚氧化酶(PPO)活性逐渐降低,加剧样品褐变反应的发生^[22-23]。多酚氧化酶(PPO)是果蔬酶促褐变的主要酶,PPO 的活性受品种、温度、pH 及抑制剂等因素影响,当温度高于 55 °C, PPO 活性降低,说明 PPO 不耐高温^[23]。其原因是温度较高(90 °C)的干燥导致更多的褐变反应,特别是美拉德反应产物的积累^[24]。具体来说,随着水分的转移,多酚变得浓缩,即使多酚氧化酶在热效应下失去活性,也可能发生自氧化聚合,而当水分活性随高温迅速下降时,还原糖与氨基酸之间的美拉德反应成为主要的褐变反应,但与此同时,果胶也发生了降解,包括中性糖分支解体、 β -消除、主链断裂等过程^[25]。同冷冻干燥方式处理的样品相比,60 °C 热风干燥的样品褐变度更小,能较好的保持苹果片的表观品质。

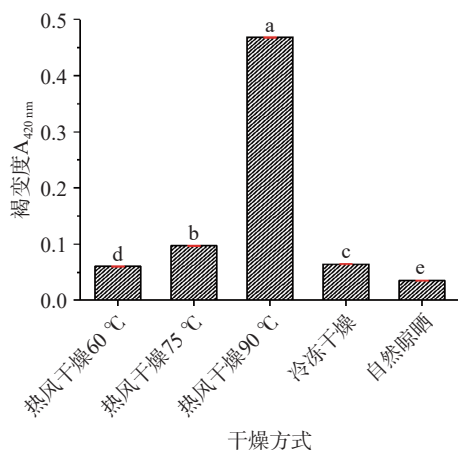


图 1 干燥方式对苹果片褐变度的影响

Fig.1 Effect of drying method on browning degree of apple slices

注:同一类指标进行单因素方差分析,不同小写字母代表有显著差异, $P < 0.05$,图 2、图 5~图 8 同。

2.2 干燥方式对苹果果胶含量的影响

半乳糖醛酸是果胶的主要组成单元,因此可用其含量来衡量果胶在整个细胞壁物质中的所占的比例。由图 2 可知,不同的干燥方式下所提取的果胶组分,都表现了水溶性果胶(WSP)含量最高,碱溶性果胶(NSP)含量其次,螯合性果胶(CSP)含量最低。三种不同类型果胶的含量也不同,WSP 含量最多,NSP 次之,CSP 含量最少,这与已发表过的研究相同。

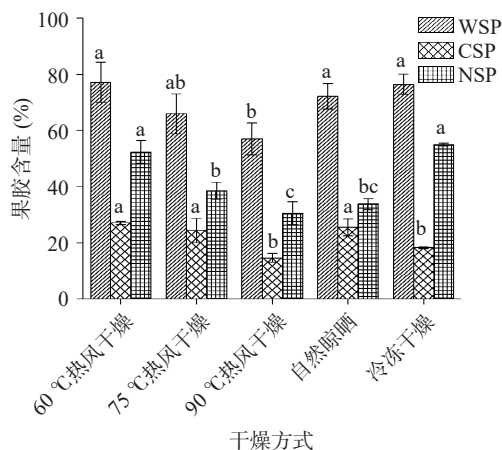


图 2 干燥方式处理下的果胶含量

Fig.2 Pectin content under drying treatment

就 WSP 而言,与 90 °C 热风干燥相比,60 °C 热风干燥、自然晾晒、冷冻干燥显著($P < 0.05$)提高了 WSP 的含量,这是因为在真空冷冻干燥前,物料被快速冷冻,且在冷冻干燥过程中水分保持冻结状态,细胞结构未被破坏^[26]。其中,60 °C 热风干燥 WSP 含量最高为 77.09%,这是因为适当的温度处理(如 60 °C 热风干燥)在干燥过程中加剧了细胞结构的破坏,加强了聚半乳糖醛酶、纤维素酶和相应底物发生反应的几率;纤维素和果胶分子链的缩短,导致可溶性果胶组分含量增加^[26]。

就 CSP 而言,只有冷冻干燥和 90 °C 热风干燥差异不显著($P > 0.05$),CSP 含量最高的是 60 °C 热风干燥方式下干燥的样品,为 27.06%,90 °C 热风干燥含量最低为 14.64%。

就 NSP 而言,冷冻干燥苹果的 NSP 含量最高为 54.98%,90 °C 热风干燥含量最低为 30.57%。

通过单因素方差分析可知,经过 90 °C 热风干燥处理后的样品,3 种果胶组分的含量都是最低的。由于经高温干燥处理后所提取的果胶组分会发生 β -消除反应和酸水解,也会导致果胶物质的降解;但过于高温(如 90 °C 热风干燥),这些反应会受到抑制,酶的活性降低,最终导致可溶性果胶组分含量降低^[25]。结合干燥方式对苹果片褐变度的影响,可以推断,褐变度大的干燥方式将会影响果胶各组分的含量。

2.3 干燥方式对苹果果胶中总糖含量的影响

经不同干燥方式处理后的果胶组分,WSP、CSP、NSP 总糖含量范围分别是 34.56%~6.92%、11.02%~4.04%、15.46%~8.75%。WSP 中总糖含量以 75 °C

热风干燥处理后的样品为最高, CSP、NSP 总糖含量最高的干燥方式均为 90 °C 热风干燥。由表 1 可知, 所有干燥方式下 WSP 和 NSP 总糖含量均比 CSP 多, 90 °C 热风干燥, CSP 总糖含量最高, 这是因为, 长时间高温条件下烘干的苹果片在干燥过程中, WSP 一部分会随着苹果汁液溶出, 另一部分可能转化为 CSP 中的糖类, 同时, 真空冷冻干燥方式下的苹果片水分可以保持冷冻状态, 因此细胞结构被破坏的程度较小, WSP 总糖含量保持较高, CSP 总糖含量最低^[27]。推测导致这一结果的原因可能是, 热风干燥和真空冷冻干燥对苹果的细胞结构的破坏较大, 且干燥温度较高, 糖类物质易溶解, 局部焦糖化反应及美拉德反应程度加深, 使得总糖的损失较大。

表 1 干燥方式处理下的果胶总糖含量

Table 1 Total sugar content of pectin under drying treatment

果胶 类型	总糖含量(%)				
	60 °C 热风 干燥	75 °C 热风 干燥	90 °C 热风 干燥	冷冻干燥	自然晾晒
WSP	29.56±0.98 ^b	34.56±0.22 ^a	27.77±1.10 ^c	27.88±0.21 ^c	26.92±1.00 ^c
CSP	7.72±1.13 ^b	7.43±0.41 ^b	11.02±2.31 ^a	4.04±0.43 ^c	5.54±0.28 ^{bc}
NSP	12.15±1.73 ^b	13.39±0.82 ^b	15.46±0.30 ^a	9.00±0.30 ^c	8.75±0.44 ^c

注: 同一类指标进行单因素方差分析, 不同小写字母代表有显著差异, $P<0.05$, 表 2 同。

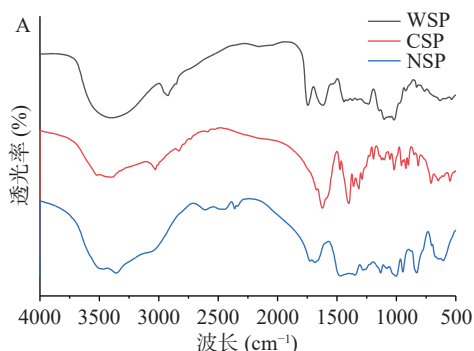
2.4 干燥方式对苹果果胶中蛋白质含量的影响

由表 2 可知, WSP、CSP、NSP 中蛋白质含量最低的均是 75 °C 热风干燥条件下所制备的果胶。WSP 中蛋白质含量最高的为 60 °C 热风干燥, 同其它干燥方式相比, 蛋白质含量差异显著 ($P<0.05$); CSP 蛋白质含量最高的是冷冻干燥这一组, NSP 中蛋白质含量最高的是经自然晾晒处理后所提取的果胶组分。就总体来讲, 所有果胶组分中的蛋白质含量都是比较低的, 这可能由于制备果胶时经过乙醇的沉淀, 丙酮的洗脱, 以及透析处理, 脱去果胶中大部分蛋

表 2 干燥方式处理下的果胶蛋白质含量

Table 2 Pectin protein content under drying treatment

果胶 类型	蛋白质含量(%)				
	60 °C 热风 干燥	75 °C 热风 干燥	90 °C 热风 干燥	冷冻干燥	自然晾晒
WSP	5.73±0.09 ^a	2.92±0.03 ^c	4.23±0.06 ^c	5.05±0.22 ^b	3.71±0.17 ^d
CSP	2.36±0.23 ^c	1.50±0.25 ^c	1.87±0.14 ^d	5.40±0.17 ^a	3.95±0.11 ^b
NSP	2.74±0.30 ^c	1.39±0.31 ^d	4.24±0.15 ^a	3.63±0.07 ^b	4.27±0.13 ^a



白质。

此外, Maite 等^[28]的研究结果表明, 不同的干燥工艺对食品的抗坏血酸含量、酚类化合物和抗氧化性能都有影响。

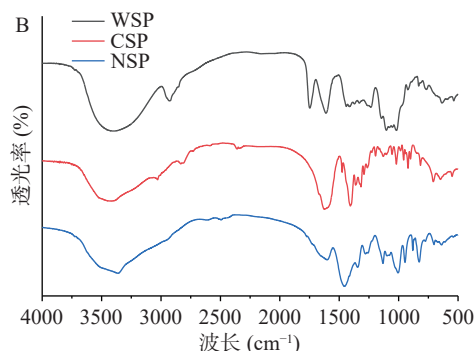
2.5 不同干燥方式下苹果果胶的傅里叶红外光谱分析

傅里叶红外光谱法可鉴别不同干燥方式处理后, 果胶组分的变化情况, 同时也可用来检测酯化度的改变^[29]。因为不同干燥方式处理后的果胶红外光谱图没有明显差异, 图 3 列出经 60、76、90 °C 热风干燥, 冷冻干燥和自然晾晒处理后的 3 种果胶组分的红外光谱图。

红外光谱 3600~2500 cm^{-1} 范围内出现的峰值被观察到羟基(O-H)的拉伸, 这是由于半乳糖醛酸的分子间和分子内氢键振动^[30-32]。在 3000~2700 cm^{-1} WSP 和 NSP 的峰值, 3200~3000 cm^{-1} CSP 的峰值对应于半乳糖醛酸(O-CH₃)的甲酯基团的拉伸, 在 2000~1000 cm^{-1} 范围内出现的峰可表示果胶主要的化学官能团, 这些区域还可用来鉴定果胶的不同种类。1800~1600 cm^{-1} 范围内的峰提供了不同类型果胶的特别信息。WSP 果胶在 1760~1740 cm^{-1} 处对应的峰值为特征带分别为酯羰基(C=O)和羧基(COO⁻)的伸缩振动, 1630~1650 cm^{-1} 处的峰为果胶自由羧基的振动, 通过这两个区域可以确定果胶的酯化程度^[33]。由图 3 可知, WSP 中 O-CH₃ 的峰值逐渐增强, 说明苹果的 WSP 中的 O-CH₃ 键振动是热敏感的。CSP 中甲基酯化羧基出现小峰, 而 NSP 中没有。WSP 和 CSP 这两个波谱范围峰分别是由甲酯化的羰基和未甲酯化的羰基吸收红外光所引起的。此外, Cui 等^[34]研究发现 NSP 的光谱表现出强烈的 C-O 振动, 但游离 COO⁻, 这可能是由于 β -消除反应和甲基酯基团的完全皂化。果胶的酯化度(DM)通常由果胶分子的 C-O 与 COO⁻度的关系来计算。这是由于热处理促进果胶脱水, 诱导其甲酯化所致。由图 3 可以看出, WSP 在 1760~1740 cm^{-1} 处振动幅度最大, 其次是 CSP, NSP 在 1760~1740 cm^{-1} 范围内没有明显的吸收峰, 由此表明 WSP 酯化度最高, NSP 酯化度最低。

2.6 干燥方式对苹果果胶的抗氧化能力的影响

2.6.1 相同干燥方式下 3 种果胶清除 DPPH 自由基的能力 由图 4 可知, 3 种果胶清除能力的差异显著



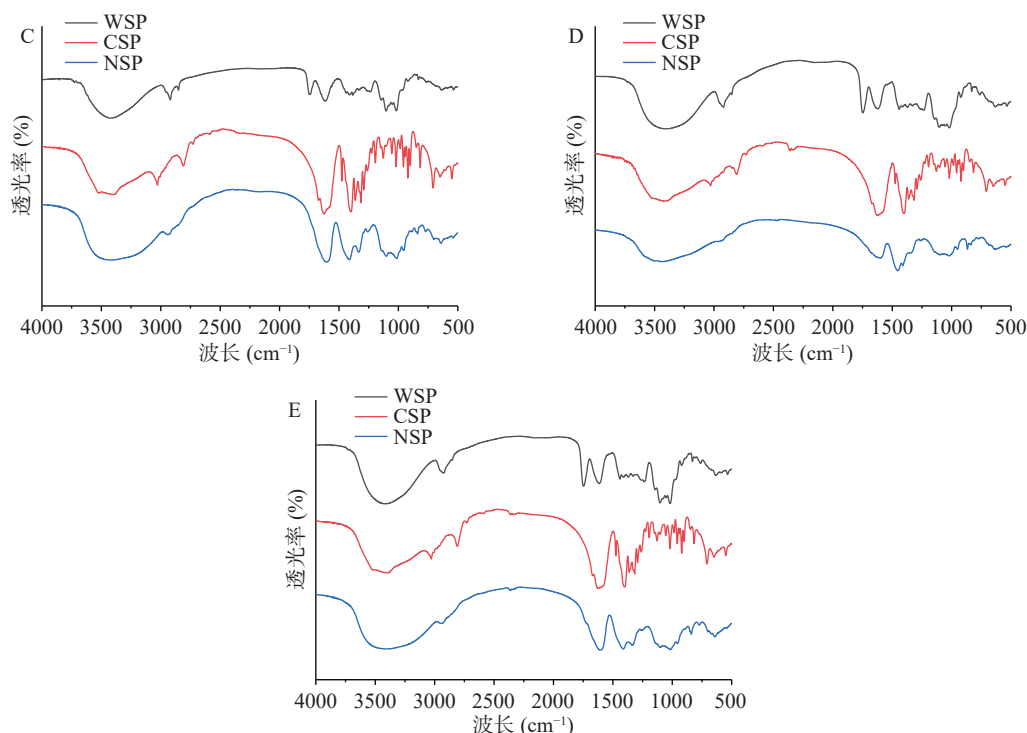


图 3 不同干燥方式下的 WSP、CSP、NSP 傅里叶红外光谱图

Fig.3 Fourier transform infrared spectra of WSP, CSP, and NSP under different drying methods

注: A: 60 °C 热风干燥; B: 75 °C 热风干燥; C: 冷冻干燥; D: 自然晾晒; E: 90 °C 热风干燥。

($P < 0.05$), CSP 和 NSP 的清除能力较低, 其中 CSP 的清除率已经趋向于零, 相同干燥方式下 3 种果胶清除 DPPH 自由基的能力所表现的规律相同, 即 60、75、90 °C 热风干燥、冷冻干燥和自然晾晒条件下 3 种果胶组分清除 DPPH 自由基的能力。90 °C 热风干燥的 WSP 清除 DPPH 自由基的能力最高。

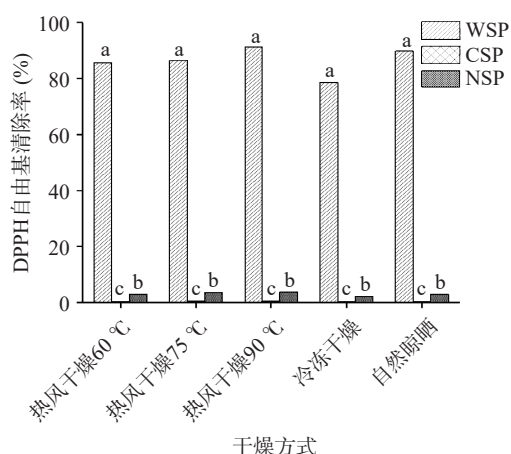


图 4 相同干燥方式下 3 种果胶清除 DPPH 自由基的能力

Fig.4 Ability of three types of pectin to scavenge DPPH free radicals under the same drying method

注: 同一干燥方式下, 3 种果胶清除能力进行单因素方差分析, 不同小写字母代表有显著差异, $P < 0.05$ 。

这是由于干燥处理使绿原酸(CGA)更多地游离于结合条件, 而较少以自由形式降解。相同干燥方式下通过对不同苹果干切片中多酚含量的研究, 苹果干片中的主要酚类化合物为 CGA。绿原酸对 DPPH 的抑制作用最高, 而香豆酸对 DPPH 没有任何抑制

作用^[35]。没食子酸和儿茶素表现出更好的铁还原能力。然而, 60 °C 热风干燥使更多的 CGA 从大分子结合条件中解离, 而较少的 CGA 以自由形式降解。90 °C 热风干燥导致更多的 CGA 降解而不是解离。Liu 等^[36]的研究表明, 不同的干燥方法显著改变了苹果的细胞壁微观结构, 导致与酚类化合物的结合程度较低。Yap 等^[37]研究发现, 高温(80 °C)处理导致木瓜叶片总多酚含量降低, 这是由于酚类化合物的过度热降解造成的。因此在后续的试验中将只考察 WSP 的抗氧化能力。

2.6.2 不同干燥方式下 WSP 清除 DPPH 自由基的能力 将不同干燥方式下制备的 WSP 果胶配制成同一浓度的果胶溶液, 由图 5 可知, 不同干燥方式下

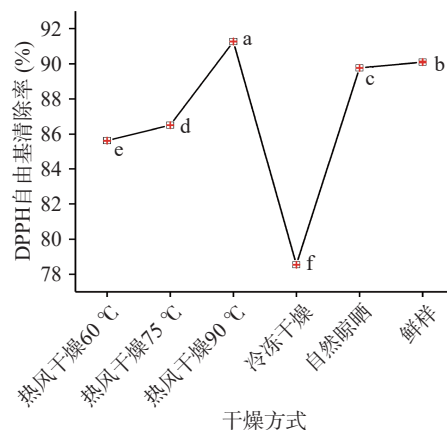


图 5 不同干燥方式下 WSP 清除 DPPH 自由基的能力

Fig.5 Ability of WSP to scavenge DPPH radicals under different drying methods

的果胶,其清除能力差异显著,其中 90 ℃ 热风干燥方式下的清除能力最强为 $91.27\% \pm 0.01\%$, 鲜样的清除能力为 $90.56\% \pm 0.01\%$; 冷冻干燥方式下的清除能力最弱为 $78.54\% \pm 0.01\%$ 。90 ℃ 干燥导致更多的 CGA 降解而不是解离,90 ℃ 果胶溶液中的 CGA 含量减少,因此,后续试验将选取热风干燥 90 ℃ 方式下的 WSP 果胶作进一步研究。

2.6.3 90 ℃ 热风干燥苹果的 WSP 和抗坏血酸清除 DPPH 自由基能力的比较 DPPH 自由基是一种稳定的质子自由基,广泛用于各类天然产物的自由基清除能力的测定。由图 6 可知,WSP 对 DPPH 自由基具有很强的清除作用,在一定的浓度范围内,随着果胶浓度的增大,其清除能力也随之增强,当浓度达到一定程度时,此时再增大果胶的浓度,其清除能力增强的效果就不太明显了。通过计算得到 WSP 果胶和抗坏血酸的 IC_{50} 值分别为 0.1002、0.0059 mg/mL, IC_{50} 值越小,表示清除能力越强。通过 IC_{50} 值与清除率可知,与同浓度的抗坏血酸相比较,WSP 果胶的清除能力是较弱的。

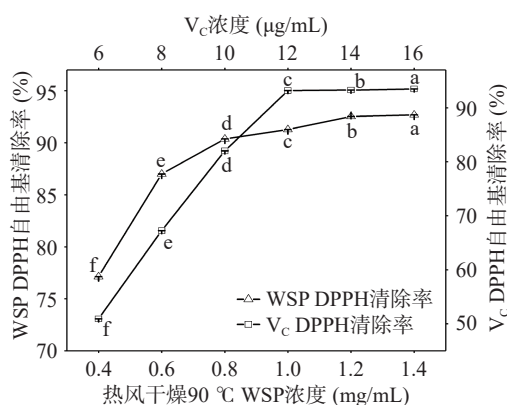


图 6 90 ℃ 热风干燥苹果的 WSP 和抗坏血酸清除 DPPH 自由基的能力

Fig.6 Ability of WSP and ascorbic acid to scavenge DPPH free radicals at 90 ℃ by hot air drying

2.6.4 不同干燥方式下 WSP 的还原能力 由图 7 可知,所有干燥方式下的 WSP 果胶都有一定的还原

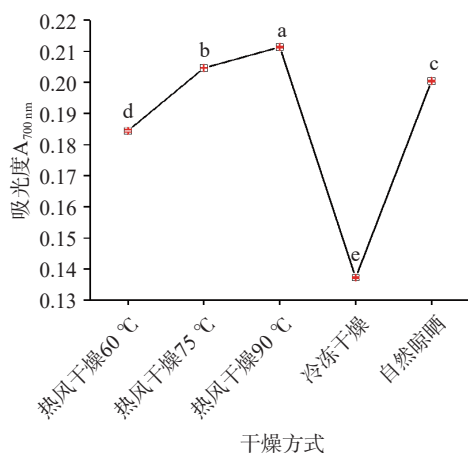


图 7 不同干燥方式下 WSP 的还原能力

Fig.7 Reducing capacity of WSP under different drying methods

能力,同一浓度下 90 ℃ 热风干燥下的 WSP 还原能力最强,与其它干燥方式相比其差异显著,因此,后续试验将选取 90 ℃ 热风干燥方式下的 WSP 果胶作进一步研究。

2.6.5 90 ℃ 热风干燥方式下的 WSP 和抗坏血酸还原能力的比较 由图 8 可知,WSP 和抗坏血酸在一定的浓度范围内,随着浓度的增加,其还原能力也不断的增强,都是呈现一直上升的趋势。因试验的局限性,在 WSP 浓度为 1.4 mg/mL 时,还原能力达到最大,OD 值为 0.2741;抗坏血酸浓度为 16 μg/mL 时,还原能力最大,OD 值为 0.0885。由此,可推断相同浓度条件下,WSP 还原能力低于抗坏血酸。

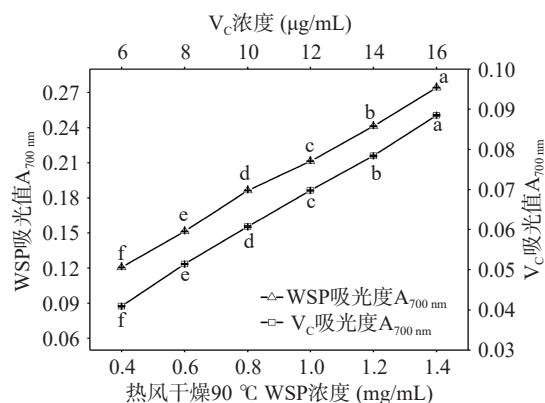


图 8 热风干燥 90 ℃ 的 WSP 和抗坏血酸的还原能力
Fig.8 Reducing capacity of WSP and ascorbic acid at 90 ℃ for hot air drying

由以上 2 项指标的测定结果可知,高温处理有利于多糖活性组分的溶出,由此产生更多的羟基,因为羟基会与 DPPH 自由基发生反应,所以产生的羟基数量越多,其抗氧化能力越强,也说明高温下大分子的适当分解有利于活性的提高及抗氧化能力的增强。因此,90 ℃ 热风干燥下的 WSP 抗氧化能力强,冷冻干燥下的 WSP 抗氧化能力弱,是有依据可循。

3 结论

不同干燥方法对苹果果胶的含量及特性有显著性影响,且对各指标的影响程度不同。FTIR 光谱图表明,不同干燥方法得到的苹果果胶均具有果胶的特征官能团,说明所用干燥方法不会对果胶结构产生影响。同时干燥方式对苹果果胶的抗氧化能力具有显著的影响,高温(90 ℃ 热风干燥)下的 WSP 抗氧化能力最强,其抗氧化能力低于同浓度的抗坏血酸。综上所述,60 ℃ 热风干燥苹果果胶最佳,所得苹果果胶含量、总糖含量、蛋白质含量、抗氧化能力分别是 50.69%、15.27%、3.61%、31.33%。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

[1] 田路明,曹玉芬,董星光. 苹果梨及其育种利用价值[J]. 中国

- 果树, 2010(1): 60–62. [TIAN Luming, CAO Yufen, DONG Xing-guang. Apple pear and its breeding utilization value[J]. China Fruits, 2010(1): 60–62.]
- [2] 王盼. 苹果新品种的推广与保护建议[J]. 果农之友, 2016(S1): 34–35. [WANG Pan. Suggestions on the promotion and protection of new apple varieties[J]. Fruit Growers' Friend, 2016 (S1): 34–35.]
- [3] 陈雪峰, 詹雪英, 杨大庆. 苹果渣中提取果胶工艺研究[J]. 食品工业科技, 2000(3): 19–21. [CHEN Xuefeng, ZHAN Xueying, YANG Daqing. Research on extracting pectin from apple pomace[J]. Sci Technol Food Ind, 2000(3): 19–21.]
- [4] 肖敏, 易建勇, 毕金峰. 不同干燥方式对苹果片质构的影响及其与果胶性质的关系[J]. 现代食品科技, 2017, 33(7): 157–162. [XIAO Ming, YI Jianyong, BI Jinfeng. Influence of different dehydration processes on the texture and pectin characteristics of apple chips[J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(7): 157–162.]
- [5] HUANG X, LI D, WANG L J, et al. Effect of drying methods on the rheological properties of sugar beet pulp pectin[J]. *International Journal of Food Engineering*, 2017, 13(4): 20160165.
- [6] ZHAO Q, LIU H M, CHENG X C, et al. Effect of drying pretreatment methods on structure and properties of pectins extracted from Chinese quince fruit[J]. *Int J Biol Macromol*, 2019: 137801–137808.
- [7] 刘刚. 果胶的制备及在食品中的应用[J]. 吉林工程技术师范学院学报, 2008(1): 58–60. [LIU Gang. Pectin preparation and application in food[J]. Journal of Jilin Engineering Normal University, 2008(1): 58–60.]
- [8] 高敏, 陆宁. 果胶甲酯酶类添加剂在食品加工中的应用[J]. 中国调味品, 2021, 46(10): 173–177. [GAO Ming, LU Ning. Application of pectin methyl esterase additive in food processing[J]. China Condiment, 2021, 46(10): 173–177.]
- [9] LI Li, WANG Bo, WANG Yuchuan, et al. Effect of drying methods on the characterisation of pectin extracted from dried hawthorn fruit[J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2022, 16(5): 3670–3681.
- [10] XIN Huang, LI Dong, WANG Lijun. Characterization of pectin extracted from sugar beet pulp under different drying conditions[J]. *Journal of Food Engineering*, 2017: 2111–2116.
- [11] DONG Haolan, DAI Taotao, LIANG Lu, et al. Physicochemical properties of pectin extracted from navel orange peel dried by vacuum microwave[J]. *LWT*, 2021: 151112100.
- [12] 刘江, 雷激, 苏菲烟. 干燥方法对柠檬果胶理化性质影响[J]. 食品工业科技, 2020, 41(3): 79–85. [LIU Jiang, LEI Ji, SU Feiyang. Effect of drying method on physicochemical properties of lemon pectin[J]. Sci Technol Food Ind, 2020, 41(3): 79–85.]
- [13] FATMA A, JABRI M, HAMMAMI I, et al. Extraction of pectin from orange peel and study of its protective effect against loperamide-induced impaired gastrointestinal motor functions and oxidative stress in rats[J]. *Journal of Medicinal Food*, 2022, 25(9).
- [14] 孙曼兮, 陈丽娟, 刘刚, 等. 通江段木银耳的干燥工艺[J]. 食品工业, 2017, 38(2): 102–106. [SUN Manxi, CHEN Lijuan, LIU Gang, et al. Drying method of Tongjiang wooden cultivation of *Tremella fuciformis* [J]. Food Ind, 2017, 38(2): 102–106.]
- [15] 曹凤, 刘璇, 毕金峰, 等. 不同品种苹果果胶含量及结构差异分析[J]. 现代食品科技, 2019, 52(13): 2328–2340. [CAO Feng, LIU Xuan, BI Jinfeng, et al. Difference analysis of pectin content and structure from various apple cultivars[J]. Modern Food Science and Technology, 2019, 52(13): 2328–2340.]
- [16] 王蓉蓉, 李高阳, 单杨, 等. 不同品种枣果中果胶含量、中性单糖组成及分子量分布[J]. 中国食品学报, 2018, 18(6): 297–306. [WANG Rongrong, LI Gaoyang, SHAN Yang, et al. Effect of various varieties jujube on the content, neutral monosaccharide composition and molecular weight distribution of pectin[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 18(6): 297–306.]
- [17] 王文卿. 杜仲果胶的分离纯化及结构分析[D]. 长春: 东北师范大学, 2021. [WANG Wenqing. Purification and structural analysis of pectin from *Eucommia ulmoides* Oliver[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2021.]
- [18] 何子杨. 樱桃酒渣果胶的提取、理化性质及制备果冻的研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2021. [HE Ziyang. Study on extraction, physical and chemical properties of pectin from cherry wine residue and preparation of jelly[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2021.]
- [19] ZAHRA N, KHODAIYAN F, YARMAND M S, et al. Almond hulls waste valorization towards sustainable agricultural development: Production of pectin, phenolics, pullulan, and single cell protein[J]. *Waste Management*, 2022, 141: 208–219.
- [20] ZHU Yulian, HE Zongxing, BAO Xingyu, et al. Purification, in-depth structure analysis and antioxidant stress activity of a novel pectin-type polysaccharide from *Ziziphus Jujuba* cv. Muzaoresidue[J]. *Journal of Functional Foods*, 2021, 80: 104439.
- [21] 陈宇昱, 王颖瑞, 周辉, 等. 四种干燥方式对小米椒理化性质及抗氧化能力的影响[J]. 食品工业科技, 2020, 41(19): 45–51, 59. [CHEN Yuyu, WANG Yingrui, ZHOU Hui, et al. Effect of four kinds of drying methods on physicochemical property and antioxidant capacity of peppers[J]. Sci Technol Food Ind, 2020, 41(19): 45–51, 59.]
- [22] 左卫芳. 不同苹果品种果肉褐变差异分析及褐变机理[D]. 泰安: 山东农业大学, 2021. [ZUO Weifang. Analysis of the difference in browning of different varieties of apples and the mechanism of browning[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2021.]
- [23] GAO Kun, ZHOU Linyan, BI Jinfeng, et al. Evaluation of browning ratio in an image analysis of apple slices at different stages of instant controlled pressure drop-assisted hot-air drying (AD-DIC) [J]. *J Sci Food Agric*, 2017, 97(8): 2533–2540.
- [24] LI Xuan, GAO Kun, BI Jinfeng, et al. Investigation of the effects of apple polyphenols on the chromatic values of weakly acidic lysine-fructose maillard system solutions[J]. *LWT*, 2020, 125: 109237.
- [25] SHRESTHA Luna, BORIS Kulig, ROBERTO Moschetti, et al. Optimisation of physical and chemical treatments to control browning development and enzymatic activity on fresh-cut apple slices[J]. *Foods*, 2020, 9(1): 76.
- [26] YU Qingting, LI Xuan, HU Jiaying, et al. The effect of three pectin fractions variation on the browning of different dried apple products[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 134.
- [27] EINHORN-STOLL Ulrike, HERBERT Kunzek. The influence of the storage conditions heat and humidity on conformation, state transitions and degradation behaviour of dried pectins[J]. *Food Hydrocolloids*, 2008, 23(3): 856–866.
- [28] MAITE H, FISSORE D. On the effects of freeze-drying processes on the nutritional properties of foodstuff: A review[J]. *Drying Technology*, 2020, 38(7): 846–868.
- [29] 孙元琳, 崔武卫, 顾小红, 等. 傅里叶变换红外光谱法测定当归果胶多糖的酯化度[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(3): 682–685. [SUN Yuanling, CUI Wuwei, GU Xiaohong, et al. Determination of the esterification degree of pectin polysaccharide from Angelica sinensis by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(3): 682–685.]

nation of degree of esterification in pectic polysaccharides from *Angelica sinensis* (Oliv.) diels by fourier transform infrared spectroscopy[J]. Spectrosc Spectral Anal, 2009, 29(3): 682–685.]

[30] BERMÚDEZ-ORIA Alejandra, GUILLERMO Rodríguez-gutiérrez, ÁFRICA Fernández-prior, et al. Confirmation by solid-state NMR spectroscopy of a strong complex phenol-dietary fiber with retention of antioxidant activity *in vitro*[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 102(C): 105584.

[31] BARTHEL Dana, STEFANIE Fischnaller, DANIELA Eisenstecken, et al. Near-infrared spectroscopy analysis-a useful tool to detect apple proliferation diseased trees?[J]. [Phytopathogenic Mollicutes](#), 2019, 9(1): 79–80.

[32] SAFA Yusra, SAADIA Rashid-tariq, HAQ Nawaz-bhatti, et al. Synthesis and characterization of sugarcane bagasse/zinc aluminium and apple peel/zinc aluminium biocomposites; Application for removal of reactive and acid dyes[J]. Membrane Water Treatment, 2018, 9(5): 301–307.

[33] ZHANG Nawei, GAO Yu, FAN Gang, et al. Combined high-throughput and fractionation approaches reveal changes of polysac-

charides in blueberry skin cell walls during fermentation for wine production[J]. Food Research International, 2022, 162(PA): 112027.

[34] CUI Jiefen, ZHAO Chengying, ZHAO Shaojie, et al. Alkali+cellulase-extracted citrus pectins exhibit compact conformation and good fermentation properties[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 108.

[35] MERCADO-MERCADO Gilberto, LAURA A-de-la-rosa, EMILIO Alvarez-parrilla. Effect of pectin on the interactions among phenolic compounds determined by antioxidant capacity[J]. [Journal of Molecular Structure](#), 2020, 1199: 126967.

[36] LIU D J, LOPEZ-SANCHEZ P, MARTINEZ-SANZ M, et al. Adsorption isotherm studies on the interaction between polyphenols and apple cell walls: Effects of variety, heating and drying[J]. Food Chem, 2019: 28258–28266.

[37] YAP J Y, HII C L, ONG S P, et al. Effects of drying on total polyphenols content and antioxidant properties of *Carica papaya* leaves[J]. [J Sci Food Agric](#), 2020, 100(7): 2932–2937.