

干燥方法对番石榴活性物质含量及抗氧化能力的影响

闫旭^{1,2}, 刘璇², 毕金峰², 易建勇², 周林燕², 周沫², 张佰清^{1,*}

(1.沈阳农业大学食品学院, 辽宁 沈阳 110866;

2.中国农业科学院农产品加工研究所, 农业部农产品加工综合性重点实验室, 北京 100193)

摘要: 为研究干燥方式、工艺参数对番石榴活性物质含量及抗氧化能力的影响, 采用热风干燥、热风-红外联合干燥、真空干燥和真空冷冻干燥技术, 比较其对番石榴总酚、黄酮、抗坏血酸含量、清除1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)自由基能力、清除2,2'-联氮-二(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐(2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid)diammonium salt, ABTS)自由基能力和铁离子还原能力(ferric reducing antioxidant power, FRAP)以及抑制亚油酸过氧化能力的影响。结果表明, 与鲜果相比, 干燥后番石榴总酚含量显著增加, 黄酮和抗坏血酸含量显著降低($P<0.05$), 抗氧化能力显著降低。真空干燥和真空冷冻干燥得到的总酚、抗坏血酸含量较高, 清除自由基及FRAP较高。热风干燥得到的番石榴干制品抑制亚油酸过氧化能力较高。随干燥温度升高, 热风和热风-红外联合干燥后的黄酮保留量增加, 抗坏血酸含量、清除自由基及FRAP降低。综合来看, 真空冷冻干燥和中低温热风干燥(60℃和75℃)得到的番石榴干制品抗氧化能力较高。Spearman相关性分析表明, DPPH、ABTS、FRAP法测定的抗氧化能力及抗氧化效能综合指数分别与总酚含量的相关系数较高, 且DPPH自由基清除能力、抗氧化效能综合指数与总酚含量呈显著正相关($P<0.05$), 说明多酚可能是番石榴干制品主要抗氧化物质。

关键词: 番石榴; 干燥方法; 活性物质; 抗氧化能力

Effects of Different Drying Methods on Bioactive Compounds and Antioxidant Capacity of Guava

YAN Xu^{1,2}, LIU Xuan², BI Jinfeng², YI Jianyong², ZHOU Linyan², ZHOU Mo², ZHANG Baiqing^{1,*}

(1. College of Food Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China;

2. Key Laboratory of Agro-products Processing, Ministry of Agriculture, Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

Abstract: The aim of this study is to investigate the effects of drying methods and parameters on bioactive compounds and antioxidant capacity of guava. Different drying methods, including hot air drying (HAD), hot air combined with infrared radiation drying (HA-IRD), vacuum drying (VD) and vacuum freeze drying (FD), were compared in terms of bioactive compounds (phenols, flavonoids and ascorbic acids) and antioxidant capacity. The antioxidant capacity was evaluated by 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) and 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid)diammonium salt(ABTS) radical scavenging capacity, ferric ion reducing power (FRAP) and inhibition of linoleic acid peroxidation. The results showed that, the content of total phenols in guava increased significantly after drying, while the content of flavonoids and ascorbic acids decreased significantly. VD and FD samples showed higher content of both total phenols and flavonoids, and higher antioxidant capacity in terms of free radical scavenging capacity and ferric ion reducing power. HAD samples showed higher inhibition of linoleic acid peroxidation. As the drying temperature increased, the content of flavonoids increased, whereas the content of ascorbic acids decreased as well as free radical scavenging capacity and ferric ion reducing power in HAD and HA-IRD samples. Overall, FD and HAD (60℃ and 75℃) samples represented higher antioxidant capacity. According to the results of Spearman correlation analysis, high correlation coefficient values were found between either antioxidant capacity (DPPH, ABTS and FRAP assays) or antioxidant potency composite index (ACI) and total phenolic

收稿日期: 2015-10-14

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201303077-03)

作者简介: 闫旭(1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向为果蔬加工技术。E-mail: joyceyan2015@163.com

*通信作者: 张佰清(1966—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品工程技术开发与应用。E-mail: sybaiqingxl@sina.com

content. Furthermore, DPPH radical scavenging capacity and ACI proved to have a significantly positive correlation with total phenolic content ($P < 0.05$), which suggested that polyphenols were the major antioxidant compounds in dried guava.

Key words: guava; drying methods; bioactive compounds; antioxidant capacity

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201617010

中图分类号: TS201.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 17-0057-08

引文格式:

闫旭, 刘璇, 毕金峰, 等. 干燥方法对番石榴活性物质含量及抗氧化能力的影响[J]. 食品科学, 2016, 37(17): 57-64.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201617010. <http://www.spkx.net.cn>

YAN Xu, LIU Xuan, BI Jinfeng, et al. Effects of different drying methods on bioactive compounds and antioxidant capacity of guava[J]. Food Science, 2016, 37(17): 57-64. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201617010. <http://www.spkx.net.cn>

番石榴 (*Psidium guajava* L.) 又名芭乐、鸡屎果, 是桃金娘科番石榴属植物, 原产美洲热带地区, 现已在广东、广西、福建、海南等地广泛种植^[1]。研究表明, 番石榴富含酚类物质、抗坏血酸等有利于人体健康的功能活性成分^[2-3], 并具有降低低密度胆固醇功效^[4]。研究显示, 增加膳食中酚类物质的摄入, 可提高血浆抗氧化水平, 通过抑制氧化应激, 进而降低癌症、心血管、糖尿病等退行性疾病的发病率^[5]。黄酮是一类具有C6—C3—C6骨架结构的酚类物质, 广泛存在果蔬中, 能够高效清除自由基, 防御组织受损^[6]。此外, 番石榴抗坏血酸含量很高, 抗坏血酸通过抑制氧化, 有效降低多种慢性疾病的发生机率^[3]。有研究表明果蔬中各活性成分通过协同增效作用, 发挥更显著的生理作用, 如酚类物质间的协同作用, 酚类物质与抗坏血酸间的协同作用等^[7]。

干燥加工是传统保存食品的方法, 能够抑制微生物繁殖, 降低果蔬内源酶活性, 从而延长商品货架期^[8]。Vinson等^[9]比较了多种水果干燥前后酚类物质及重要营养指标的变化, 并以李子干制品为例, 研究了食用水果干制品对人体健康的影响, 实验得到食用水果干制品能够显著提高人体血浆抗氧化水平, 有效抑制脂蛋白过氧化, 最终提出水果干制品可作为酚类抗氧化活性及纤维素等营养素的良好摄入来源。但热加工易造成物质共价键断裂, 并会加速氧化反应, 导致多酚、抗坏血酸等热敏活性物质发生降解^[10], 因此有必要掌握干燥加工对活性物质的影响, 进而优化干燥条件, 调控产品品质。目前已有热风干燥、真空干燥、冷冻干燥、热泵干燥等应用于番石榴干燥加工的研究报道^[11-13], 集中于干燥工艺条件的优化及干燥方式对番石榴色泽、硬度等物理指标的影响, 鲜少有文献涉及干燥方法对番石榴活性物质及抗氧化能力影响的研究, 进行干燥加工对活性因子影响的研究能为开发番石榴保健食品或功能型添加剂提供一定参考。

本实验采用热风干燥、热风-红外联合干燥、真空干燥和真空冷冻干燥技术, 探讨了干燥方法对番石榴

活性物质 (总酚、黄酮和抗坏血酸) 含量的影响, 并以1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)、2,2'-联氮-二 (3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸) 二铵盐 (2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt, ABTS)、铁离子还原能力 (ferric reducing antioxidant power, FRAP) 法及亚油酸过氧化抑制率测定的抗氧化能力为基础, 综合评价了干燥方法对番石榴抗氧化能力的影响。通过对活性物质含量和抗氧化能力的相关性分析, 初步说明番石榴干制品的抗氧化活性来源, 以期生产高品质番石榴干制品和建立品质评价体系提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

番石榴: 产地福建, 购于北京小营果品批发市场。挑选九分成熟度, 大小、形状相近的番石榴。单果质量 (208.76 ± 15.00) g。

福林-酚试剂 (当量为2 N)、DPPH、ABTS、2,4,6-三吡啶三嗪 (2,4,6-tri-2-pyridinyl-1,3,5-triazine, TPTZ)、水溶性维生素E (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid, Trolox) 美国Sigma公司; 甲醇 (色谱级) 美国Fisher Scientific公司; 一水没食子酸、亚硝酸钠、六水合三氯化铝、三氯化铁、抗坏血酸、过硫酸钾、无水碳酸钠、偏磷酸、三水合磷酸氢二钾、硫氰酸铵、氯化亚铁、吐温-20、亚油酸、磷酸, 均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

Robot Coupe CL50切片机 法国罗伯特公司; DHG-9123A恒温鼓风干燥箱 上海精宏实验设备有限公司; 红外干燥箱 泰州圣泰科红外科技有限公司; VO 200真空干燥箱 德国Mettler公司; Alpha 1-4 LD plus真空冷冻干燥设备 德国Christ公司; UV-1800紫外分光光度计 日本岛津公司; 2489高效液相色谱仪 美国

Waters公司; DE-100g型万能高速粉碎机 衢州普润日用品有限公司。

1.3 方法

1.3.1 原料前处理

番石榴去皮, 切分成厚度6 mm片状, 挑选果实中间部位的薄片, 再四分切得扇形薄片。

1.3.2 干燥处理

热风干燥 (hot air drying, HAD): 取果片单层平铺于干燥箱托盘, 使其载物量为 (2.00 ± 0.2) kg/m²。果片分别在60、75、90 °C, 风速2.5 m/s条件下进行热风干燥, 干燥至恒质量。

热风-红外联合干燥 (hot air combined with infrared radiation drying, HA-IRD): 取果片单层平铺于干燥箱托盘, 使其载物量为 (2.07 ± 0.2) kg/m²。果片分别在60、75、90 °C, 风速2.1 m/s, 红外辐照距离80 mm条件下进行干燥, 干燥至恒质量。红外辐射由干燥箱顶部3根功率450 W的红外灯管提供, 红外辐射波长1.0~4.0 μm。

真空干燥 (vacuum drying, VD): 取果片单层平铺于干燥箱托盘, 使其载物量为 (1.97 ± 0.3) kg/m²。果片在托盘加热板温度75 °C、稳定时压力5 700 Pa条件下, 干燥至恒质量。

真空冷冻干燥 (vacuum freeze drying, FD): 取果片单层平铺于冻干托盘, 置超低温冰箱 (-80 °C) 预冻6 h后, 在冷阱温度-50 °C, 真空压力22 Pa的真空冷冻干燥条件下, 干燥至恒质量。

各干燥条件所用干燥时间和干制品含水率见表1。

表1 不同干燥条件下干燥时间和干制品含水率
Table 1 Drying time and moisture content of dried samples under different drying conditions

干燥方法	干燥条件	干燥时间/h	含水率/%
HAD	温度60 °C、风速2.5 m/s	8.5	7.68±0.28
	温度75 °C、风速2.5 m/s	6.3	5.48±0.45
	温度90 °C、风速2.5 m/s	5.0	3.82±0.67
HA-IRD	温度60 °C、风速2.1 m/s、功率1 350 W、辐照距离80 mm	4.0	6.47±0.55
	温度75 °C、风速2.1 m/s、功率1 350 W、辐照距离80 mm	2.7	5.69±0.19
	温度90 °C、风速2.1 m/s、功率1 350 W、辐照距离80 mm	2.5	2.48±0.34
VD	温度75 °C, 稳定时压力5 700 Pa	9.7	6.13±0.63
FD	冷阱温度-50 °C, 真空压力22 Pa	30.0	5.24±0.99

1.3.3 指标测定

1.3.3.1 总酚含量的测定

样液提取参考Thaipong等^[14]方法, 稍有改动。样品 (鲜果研碎取5 g, 干品粉碎取2 g) 加入80%甲醇溶液20 mL, 使用高速搅拌器混匀, 于4 °C避光提取12 h后, 10 000 r/min离心15 min, 取上清液作为待测液, 4 °C保存, 24 h内测定。总酚含量测定采用福林-酚法^[15], 取0.3 mL稀释后的提取液, 加入2.5 mL福林-酚试剂 (用前稀释10倍), 混匀后加入2 mL 7.5 g/100 mL的Na₂CO₃

溶液, 保鲜膜封口后在50 °C水浴条件下反应5 min, 于760 nm波长处测定吸光度。以没食子酸 (gallic acid, GAE) 为参比绘制标准曲线, 总酚含量以每克干基质量的GAE当量表示, 单位为mg GAE/g。

1.3.3.2 总黄酮含量的测定

总黄酮含量测定采用氯化铝-亚硝酸钠比色法^[16], 取1 mL提取液加入4 mL蒸馏水。混匀后加入0.3 mL 5 g/100 mL的NaNO₂溶液, 反应5 min后加入0.3 mL 10 g/100 mL的AlCl₃溶液, 静置6 min, 再加入2 mL 1 mol/L的NaOH溶液, 加蒸馏水补至10 mL。溶液彻底混匀后, 在510 nm波长处测定吸光度。以芦丁 (rutin, RE) 为参比绘制标准曲线, 总黄酮含量以每克干基质量的RE当量表示, 单位为mg RE/g。

1.3.3.3 抗坏血酸含量的测定

抗坏血酸含量测定采用高效液相色谱法。取样品 (鲜果研碎取5 g, 干品粉碎取2 g) 加入15 mL 2%的偏磷酸溶液, 使用高速搅拌器充分混匀, 10 000 r/min离心15 min后, 取上清液, 过0.45 μm滤膜, 进样检测。色谱柱为Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈柱 (4.6 mm×250 mm, 5 μm)。流动相A为V (磷酸缓冲液): V (甲醇)=98:2, 流动相B为甲醇。洗脱条件为0~9 min, B相为0%; 9~9.1 min, B相由0%增加到80%; 9.1~14 min, B相保持80%; 14~14.1 min, B相由80%降至0%; 14.1~20 min, B相保持0%。检测波长245 nm, 柱温30 °C, 流速0.5 mL/min, 进样量10 μL。其中磷酸盐缓冲溶液的配制: 2.28 g三水合磷酸氢二钾溶于500 mL去离子水, 滴加磷酸调pH值至3.2~3.5, 再用去离子水定容至1 000 mL。以抗坏血酸标准品为参比, 结果以每百克干基质量的抗坏血酸含量表示, 单位为mg/100 g。

1.3.3.4 抗氧化活性

样液提取参照总酚含量测定的样液提取条件。

DPPH自由基清除能力的测定参照文献[17]。取2 mL稀释后的提取液加入4 mL 100 μmol/L的DPPH工作液, 混匀后置于暗处30 min, 在517 nm波长处测定吸光度。

ABTS⁺清除能力的测定参照文献[17]。将2.45 mmol/L的过硫酸钾与7 mmol/L的ABTS溶液按体积比1:1的比例混匀, 30 °C避光静置16 h, 得ABTS储备液。使用前用80%甲醇稀释, 使其在734 nm波长处的吸光度为0.700±0.020, 得ABTS工作液。取0.4 mL稀释后的提取液加入3.6 mL ABTS工作液, 混匀后静置6 min, 在734 nm波长处测定吸光度。

FRAP的测定参照文献[14]。将pH 3.6、300 mmol/L的醋酸缓冲液 (3.1 g三水合醋酸钠和16 mL醋酸溶于1 L蒸馏水)、10 mmol/L TPTZ溶液 (用40 mmol/L HCl配制)、20 mmol/L的FeCl₃溶液按体积比10:1:1的比例混匀, 37 °C保温30 min, 得FRAP工作液。取0.3 mL稀释后

的提取液加入5.7 mL FRAP工作液,混匀置于暗处30 min后,在593 nm波长处测定吸光度。

以上3种测定抗氧化能力的方法,均以Trolox溶液为参比绘制标准曲线,番石榴鲜果及干品的抗氧化能力以每克干基质量的Trolox当量表示,单位为 $\mu\text{mol TE/g}$ 。

抑制亚油酸过氧化能力的测定,取0.5 mL稀释后的提取液(10 mg/mL)加到具塞试管,向其中加入2.5 mL亚油酸乳浊液(0.02 mol/L、pH 7.0),再添加2 mL磷酸缓冲液(0.2 mol/L、pH 7.0),充分混匀后密封,置于37 °C避光保存。加速氧化7 d后,取样测定氧化程度^[18]。参考Rumbaoa等^[19]方法,稍有改动,利用硫氰酸铁法评价亚油酸氧化程度。取0.1 mL待测液,加入4.7 mL 75%的乙醇溶液,混匀后再加入0.1 mL 30 g/100 mL的 NH_4SCN 和0.1 mL 20 mmol/L的 FeCl_2 溶液(FeCl_2 溶液用3.5% HCl配制),反应3 min后,在500 nm波长处测定吸光度(A),以80%甲醇代替提取液作空白对照,按式(1)计算亚油酸过氧化抑制率。

$$\text{过氧化抑制率}/\% = \left(1 - \frac{A_{\text{样品}}}{A_{\text{空白}}}\right) \times 100 \quad (1)$$

抗氧化效能综合指数的测定参考Seeram等^[20]方法,作适当修改。以DPPH自由基、 ABTS^+ 清除能力、FRAP及抑制亚油酸过氧化能力为基础,赋予相同权重0.25。按照公式(2)计算抗氧化效能综合指数。综合指数越高,表示抗氧化能力越高。

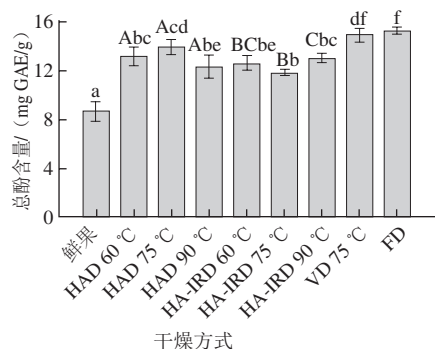
$$\text{抗氧化效能综合指数}/\% = \left(\frac{\text{样品抗氧化能力值}}{\text{该测定方法下抗氧化最高值}}\right) \times \text{权重} \times 100 \quad (2)$$

1.4 数据处理与分析

利用SPSS Statistics 17.0软件进行数据方差分析、Spearman相关性分析^[21],利用Origin 8.0软件绘图。

2 结果与分析

2.1 不同干燥方法对番石榴总酚含量的影响



小写字母不同表示所有干燥条件间比较差异显著($P < 0.05$);大写字母不同表示相同干燥方式不同温度间比较差异显著($P < 0.05$)。下同。

图1 不同干燥方法所得番石榴总酚含量

Fig. 1 Total phenolic contents of guava under different drying methods

由图1可知,番石榴鲜果总酚含量最低,为(8.67±0.83) mg GAE/g。干燥后总酚含量均有不同程度升高,说明干燥加工有助于获取番石榴更高含量的酚类物质。这可能是因为酚类物质常以缩合单宁等大分子物质形式存在,或通过共价键与多糖、蛋白等大分子物质结合,这些多酚不易被福林-酚法的有机溶剂提取出来^[22-23]。干燥加工可能破坏了不可提取酚类化合物结构,一是使缩合单宁发生降解,形成低聚和度的酚类物质,二是破坏共价键、疏水键,使与高分子化合物结合的多酚释放出来,更易被提取出来。以往研究也有相似结果报道,Chang Chinghui等^[24]在进行热风干燥、冷冻干燥对番茄多酚影响的研究中得出,干燥加工会提高番茄总酚含量。

番石榴总酚含量随热风干燥温度的升高呈先升高后显著降低趋势,在75 °C时总酚含量达最高值(13.93±0.64) mg GAE/g,是鲜果的1.61倍,而在90 °C时降至最低值(12.31±0.97) mg GAE/g,这可能由于酚类物质在高温条件(90 °C)发生一定程度的降解与氧化^[25],造成总酚含量下降。与热风干燥的总酚含量变化不同,热风-红外联合干燥后的总酚含量随干燥温度的升高呈现先降低后升高趋势,在90 °C时达最高值(13.05±0.35) mg GAE/g,这可能与干燥时间缩短有关,也可能是高温(90 °C)发生的非酶褐变诱发酚类物质前体向酚类物质转化^[26]。以上结果表明热风干燥、热风-红外联合干燥的相同温度梯度对番石榴酚类物质的影响有差异,这可能是由于两种干燥方式对不同键合态的酚类物质的影响有差异,导致在干燥过程中,各类键合态的酚类物质降解程度和共价键断裂情况有所不同。从本实验结果来看,热风-红外联合干燥在酚类物质保留方面并不具备优势,Sogi等^[27]研究也发现,红外干燥得到的芒果核总酚含量与其他干燥方式相比较低。热风-红外联合干燥是将红外辐射能量部分转换为水分子的热运动动能,在物料内部-表面形成从高到低的温度梯度^[28],该传热方式可能会降低酚类物质稳定性。真空干燥和真空冷冻干燥后的总酚含量相对较高,分别为(14.94±0.54)、(15.32±0.25) mg GAE/g。真空环境在一定程度上隔绝了氧气,减少了酚类物质的氧化,并且真空冷冻干燥是在低温条件下进行,避免热源存在,因而其酚类物质保留率最高^[27]。本研究采用传统有机溶剂提取番石榴酚类物质,仅从总体含量角度描述了干燥加工对酚类物质的影响,而干燥加工对酚单体的影响有待进一步研究。

2.2 不同干燥方法对番石榴总黄酮含量的影响

干燥后的番石榴总黄酮含量均有不同程度下降,这是因为干燥对黄酮和高聚合度的黄酮类化合物具有破坏作用^[29]。对比干燥前后番石榴总酚和总黄酮含量的不

同变化趋势,可推测出番石榴鲜果的酚类物质部分与纤维、多糖大分子物质结合,多以高分子聚合态存在于植物细胞壁,这部分酚类物质不易被甲醇溶剂提取^[30-31]。黄酮类物质常以糖苷配基或糖基化形式存在于植物细胞液泡,易被甲醇等极性溶剂提取^[32],因此测得的番石榴鲜果总黄酮含量较高。

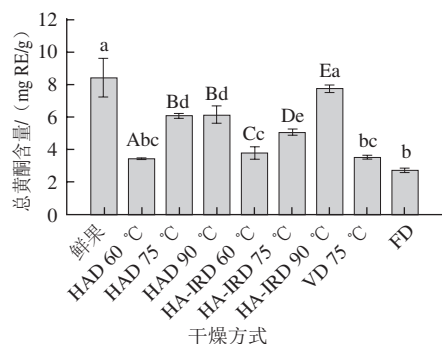


图2 不同干燥方法所得番石榴总黄酮含量

Fig. 2 Total flavonoid contents of guava under different drying methods

由图2可知,热风干燥和热风-红外联合干燥均随干燥温度升高,总黄酮含量升高,且90 °C热风-红外联合干燥后的总黄酮含量最高,为 (7.71 ± 0.21) mg RE/g,是鲜果的91.90%。这可能是因为干燥过程中,细胞壁瓦解,水解酶、氧化酶得以释放,而高温会降低酶活性^[24],并明显缩短干燥时间,因而总黄酮保留率较高。真空冷冻干燥的总黄酮保留量最低,仅为鲜果的32.30%。Horswald等^[33]在干燥方式对野樱梅黄酮影响的研究中也得到,冷冻干燥与热风干燥、真空干燥相比,易造成黄酮类物质的损失。这可能是因为预冻处理形成的冰晶会破坏细胞膜,造成细胞内容物流出,黄酮类物质因羟基基团多而易被氧化^[34],胞内黄酮类化合物在酶作用下发生氧化,结果导致冷冻干燥后的总黄酮含量较低。

2.3 不同干燥方法对番石榴抗坏血酸含量的影响

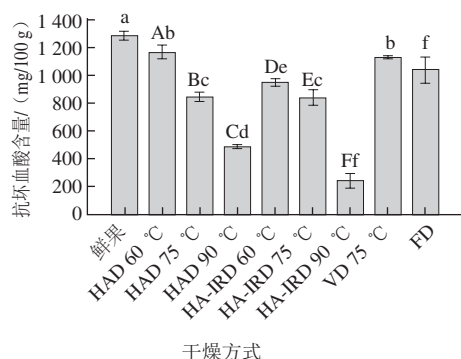


图3 不同干燥方法所得番石榴抗坏血酸含量

Fig. 3 Ascorbic acid contents of guava under different drying methods

干燥后番石榴的抗坏血酸保留率在18.91%~90.13%之间,可见不同干燥条件对番石榴抗坏血酸的影响有

很大差异。由图3可知,60 °C热风干燥得到的抗坏血酸含量最高,为 (1158.28 ± 53.00) mg/100 g。相同温度下,热风干燥的抗坏血酸保留量要高于热风-红外联合干燥,这可能是由于红外辐射会加快抗坏血酸氧化,导致其保留量低。随干燥温度升高,这两种干燥方式的抗坏血酸含量显著降低。虽然高温干燥能够缩短干燥时长,但未对抗坏血酸的保留起到有益影响,可见干燥温度在番石榴抗坏血酸氧化降解中起主导作用。真空干燥和真空冷冻干燥的抗坏血酸保留量较高,分别为 (1127.47 ± 4.80) 、 (1034.16 ± 93.89) mg/100 g,该结果与Verma等^[35]研究结果相似。真空条件在一定程度上降低了干燥环境中氧气浓度,抗坏血酸在低氧条件下发生无氧降解,其降解速率远低于有氧降解^[36],因此真空条件有利于番石榴抗坏血酸保留。

2.4 不同干燥方法对番石榴抗氧化活性的影响

影响抗氧化能力的因素很多,包括各活性物质的含量、分子质量和特征结构等。干燥加工会导致活性物质的降解和氧化,造成含量损失,抗氧化能力相应降低^[34];也可能造成活性物质分子质量和特征结构上的改变,如单宁类或高聚合度的酚类物质分解形成单酚等低聚合度的酚类物质,相应的抗氧化能力可能会降低^[34];酚类物质苯环上羟基化状态也与总抗氧化和清除自由基能力相关^[37];黄酮类化合物的聚合度和糖基化程度也直接影响其抗氧化能力^[6,34]。此外,干燥过程中形成的美拉德反应产物、酚类物质氧化的中间产物也会对抗氧化能力产生影响^[37]。因此,番石榴干燥后的抗氧化能力是包括上述在内的多因素影响下的综合表现。

表2 不同干燥方法所得番石榴DPPH自由基、ABTS⁺·清除能力和FRAP

Table 2 DPPH and ABTS radical scavenging capacity and ferric ion reducing antioxidant power of guava under different drying methods

干燥条件	DPPH自由基清除能力	ABTS ⁺ ·清除能力	FRAP
鲜果	174.44 ± 3.99 ^a	139.28 ± 18.59 ^a	132.79 ± 2.85 ^a
HAD 60 °C	115.05 ± 1.15 ^{Ab}	95.14 ± 5.15 ^{Ab}	91.17 ± 2.88 ^{Ab}
HAD 75 °C	114.67 ± 1.19 ^{Abc}	90.55 ± 3.21 ^{Ab}	90.14 ± 1.26 ^{Abc}
HAD 90 °C	96.86 ± 1.59 ^{Bd}	67.75 ± 3.77 ^{Bc}	58.33 ± 2.02 ^{Bd}
HA-IRD 60 °C	110.19 ± 3.96 ^{Cce}	92.52 ± 2.14 ^{Cb}	86.20 ± 2.31 ^{Cce}
HA-IRD 75 °C	106.00 ± 1.98 ^{Ce}	76.32 ± 1.66 ^{Dc}	78.42 ± 2.70 ^{Df}
HA-IRD 90 °C	94.00 ± 3.09 ^{Dd}	71.37 ± 0.37 ^{Ec}	66.02 ± 1.97 ^{Eg}
VD 75 °C	114.10 ± 2.65 ^{bc}	76.44 ± 2.54 ^c	84.92 ± 2.29 ^c
FD	118.10 ± 1.90 ^b	111.26 ± 4.54 ^d	105.41 ± 3.70 ^b

注:小写字母不同表示所有干燥条件间比较差异显著($P < 0.05$);大写字母不同表示相同干燥方式不同温度间比较差异显著($P < 0.05$)。

由表2可知,番石榴鲜果的抗氧化能力最高,干燥后抗氧化能力均有不同程度降低,其中真空冷冻干燥得到的番石榴DPPH自由基、ABTS⁺·清除能力和FRAP最高,分别为 (118.10 ± 1.90) 、 (111.26 ± 4.54) 、

(105.41 ± 3.70) $\mu\text{mol TE/g}$ 。Wojdylo等^[25]也得到冷冻干燥较热风干燥、真空干燥更能高效地保留草莓的自由基清除能力。热风干燥和热风-红外联合干燥均呈现随干燥温度升高, DPPH自由基、ABTS⁺·清除能力和FRAP降低。Wojdylo等^[38]在研究中也得到提高热风干燥温度会降低酸樱桃的抗氧化能力, 这可能与活性成分受到高温破坏有关。相同温度条件下, 热风干燥后的抗氧化能力要总体高于热风-红外联合干燥。60℃热风干燥与真空冷冻干燥在DPPH自由基清除能力和FRAP无显著差异。Katsube等^[39]研究也得出低温热风干燥(干燥温度 $\leq 60^\circ\text{C}$)和冷冻干燥对桑树叶DPPH自由基清除能力无显著差异。

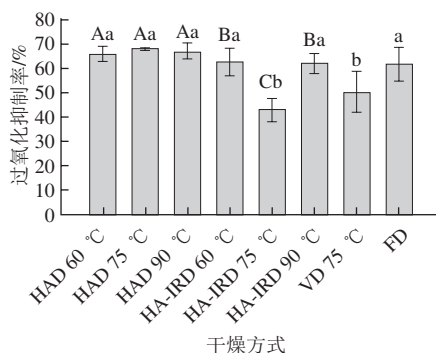


图4 不同干燥方法所得番石榴抑制亚油酸过氧化能力

Fig. 4 Inhibition of linoleic acid peroxidation by guava dried by different drying methods

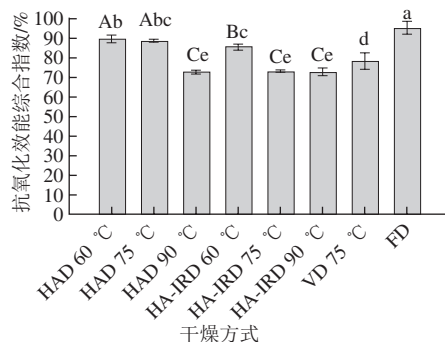


图5 不同干燥方法所得番石榴干制品抗氧化效能综合指数

Fig. 5 ACI of guava dried by different drying methods

从抑制亚油酸过氧化角度来看(图4), 热风干燥得到的干制品抗氧化能力相对较高, 且不同干燥温度间无显著差异。真空干燥和真空冷冻干燥后的亚油酸过氧化抑制率较低, 这与DPPH、ABTS、FRAP法测定的抗氧化能力所得结果不同。这是因为亚油酸体系是复杂的、综合的反应体系, 脂质过氧化会诱发自由基和脂质过氧化物的产生。亚油酸过氧化抑制率不但反映的是活性物质的初级抗氧化能力, 即终结氧化反应链的产生, 如淬灭自由基; 也反映了活性物质的次级抗氧化能力, 即阻断某些氧化产物自由基引发的链式反应, 如螯合金属能力^[40]。此外, 甲醇-水

的粗提液中除酚类物质、抗坏血酸以外, 还有其他具有抗氧化活性的物质, 这些物质可能通过抑制、终止脂质过氧化的启动、发展和清除过氧化物等途径从而抑制亚油酸过氧化。通常难以用单一方法评价活性物质的抗氧化能力, 因此本实验采用抗氧化效能综合指数来评价番石榴干制品抗氧化能力。由图5可知, 真空冷冻干燥的抗氧化效能综合指数最高, 中、低温热风干燥(60、75℃)的抗氧化效能综合指数相对较高。

2.5 活性物质含量与抗氧化能力的相关性分析

表3 番石榴干制品活性物质含量与抗氧化能力之间的相关性分析
Table 3 Correlation coefficient between bioactive components and antioxidant capacity

活性物质	DPPH自由基清除率	ABTS ⁺ ·清除率	FRAP	亚油酸过氧化抑制率	抗氧化效能综合指数
总酚含量	0.738*	0.619	0.690	0.000	0.786*
总黄酮含量	-0.857**	-0.857**	-0.810*	0.310	-0.690
抗坏血酸含量	0.452	0.548	0.571	-0.167	0.452

注: *, 在 0.05 水平上(双侧)显著相关; **, 在 0.01 水平上(双侧)显著相关。

由表3相关性分析结果可知, 番石榴干制品DPPH、ABTS、FRAP法测定的抗氧化能力和抗氧化效能综合指数均与总酚含量的Spearman相关系数较高, 其中DPPH自由基清除能力、抗氧化效能综合指数与总酚含量呈显著正相关($P < 0.05$), 而抗氧化能力与总黄酮含量呈负相关性。由此可得出, 番石榴干制品多酚可能与抗氧化能力具备一定的量效关系, 是主要抗氧化活性基础物质, 且抗氧化能力可能与黄酮类物质以外的酚酸、中低聚合度单宁、木质素等多酚物质关系密切。此外, ABTS⁺·清除能力、FRAP与抗坏血酸含量呈正相关性, 但相关性并不显著。本研究也对活性物质与抗氧化能力进行了线性回归分析, 结果得到总酚、抗坏血酸含量与自由基清除能力、FRAP之间的复相关系数均高于单一活性成分与抗氧化能力的相关系数, 这在某种程度上反映出番石榴干制品多酚与抗坏血酸两者在抑制初级氧化方面可能存在互补作用。由相关性分析结果可推测, 番石榴干制品抗氧化活性物质来源较复杂, 提取液中除多酚外, 植物多糖、皂苷、有机酸、维生素等活性物质通过直接淬灭或抑制自由基、提供质子或电子等方式共同发挥抗氧化效应; 另一方面, 福林-酚比色法测定的是酚类物质总量, 而不同单酚物质的清除自由基和抗氧化活性存在很大差异^[41]。因此, 下一步有必要开展对番石榴酚单体等化学成分的鉴定及其抗氧化能力的研究。

3 结论

与鲜样相比, 干燥后番石榴总酚含量显著增加, 总黄酮和抗坏血酸含量显著降低。真空干燥和真空冷冻

干燥得到的总酚和抗坏血酸含量较高,但黄酮保留量较低。相同温度梯度的热风干燥和热风-红外联合干燥处理,对总酚含量的影响存在差异。高温干燥(90℃)后的黄酮保留量较高,但高温会造成抗坏血酸含量显著降低。实验结果表明,干燥加工有助于获取更多番石榴酚类物质,真空和低温的干燥环境更有利于酚类物质和抗坏血酸的保留,高温短时干燥有利于黄酮的保留。

干燥后番石榴DPPH自由基、ABTS⁺·清除能力和FRAP均显著降低。真空冷冻干燥后的自由基清除能力、FRAP最高。随干燥温度升高,热风干燥和热风-红外联合干燥的抗氧化能力降低,90℃高温会严重破坏抗氧化活性。相同干燥温度条件下,热风干燥较热风-红外联合干燥更有利于保留番石榴抗氧化活性。从抑制亚油酸过氧化角度来看,热风干燥后的抗氧化能力相对较高,且干燥温度间无显著差异。通过比较抗氧化效能综合指数可知,真空冷冻干燥和中低温热风干燥(60、75℃)所得番石榴干制品抗氧化能力较高。从有效成分保留及实际生产考虑,中、低温热风干燥(60、75℃)可作为规模化生产番石榴干制品的较优加工手段。

Spearman相关性分析表明,番石榴干制品DPPH、ABTS、FRAP法测定的抗氧化能力和抗氧化效能综合指数分别与总酚含量的相关系数较高,且DPPH自由基清除能力、抗氧化效能综合指数与总酚含量呈显著正相关($P<0.05$);抗氧化能力与总黄酮含量呈负相关性;抗氧化能力与抗坏血酸含量呈正相关,但相关性不显著。这说明多酚可能是番石榴干制品主要抗氧化活性物质,也在一定程度上反映出其提取液具有抗氧化活性的化学组分复杂,此外酚单体化合物对总抗氧化活性的贡献率仍未知,故后续将围绕番石榴酚单体的鉴定及其生物活性等主题开展进一步研究。

参考文献:

- [1] 刘建林,夏明忠,袁颖.番石榴的综合利用现状及发展前景[J].中国林副特产,2006(6):60-62. DOI:10.13268/j.cnki.fbsic.2005.06.036.
- [2] FU L, XU B T, XU X R, et al. Antioxidant capacities and total phenolic contents of 62 fruits[J]. Food Chemistry, 2011, 129(2): 345-350. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.04.079.
- [3] JAWAHEER B, GOBURDHUN D, RUGGOO A. Effect of processing and storage of guava into jam and juice on the ascorbic acid content[J]. Plant Foods for Human Nutrition, 2003, 58(3): 1-12. DOI:10.1023/B:QUAL.0000041161.05123.66.
- [4] JIMÉNEZ-EACRIG A, RINCÓN M, PUIDO R, et al. Guava fruit (*Psidium guajava* L.) as a new source of antioxidant dietary fiber[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(11): 5489-5493. DOI:10.1021/jf010147p.
- [5] PANDEY K B, RIZVI S I. Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease[J]. Oxidative Medicine and Cellular Longevity, 2009, 2(5): 270-278. DOI:10.4161/oxim.2.5.9498.
- [6] HAMINIUK C W I, MACIEL G M, PLATA-OVIEDO M S V, et al. Phenolic compounds in fruits-an overview[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2012, 47(10): 2023-2044. DOI:10.1111/j.1365-2621.2012.03067.x.
- [7] KOK T, BREDA S, MANSON M. Mechanisms of combined action of different chemopreventive dietary compounds[J]. European Journal of Nutrition, 2008, 47(2): 51-59. DOI:10.1007/s00394-008-2006-y.
- [8] MUJUMDAR A S, LAW C L. Drying technology: trends and applications in postharvest processing[J]. Food and Bioprocess Technology, 2010, 3(6): 843-852. DOI:10.1007/s11947-010-0353-1.
- [9] VINSON J A, ZUBIK L, BOSE P, et al. Dried fruits: excellent *in vitro* and *in vivo* antioxidants[J]. Journal of the American College of Nutrition, 2005, 24(1): 44-50. DOI:10.1080/07315724.2005.10719442.
- [10] RAWSON A, PATRAS A, TIWARI B K, et al. Effect of thermal and non thermal processing technologies on the bioactive content of exotic fruits and their products: review of recent advances[J]. Food Research International, 2011, 44(7): 1875-1887. DOI:10.1016/j.foodres.2011.02.053.
- [11] KEK S P, CHIN N L, YUSOF Y A. Simultaneous time-temperature-thickness superposition theoretical and statistical modelling of convective drying of guava[J]. Journal of Food Science and Technology, 2014, 51(12): 3609-3622. DOI:10.1007/s13197-013-0923-0.
- [12] HAWLADER M N A, PERERA C O, TIAN M, et al. Drying of guava and papaya: impact of different drying methods[J]. Drying Technology, 2006, 24(1): 77-87. DOI:10.1080/07373930500538725.
- [13] HAWLADER M N A, PERERA C O, TIAN M. Properties of modified atmosphere heat pump dried foods[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 74(3): 392-401. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2005.03.028.
- [14] THAIPONG K, BOONPRAKOB U, CROSBY K, et al. Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2006, 19(6): 669-675. DOI:10.1016/j.jfca.2006.01.003.
- [15] MARTÍNEZ R, TORRES P, MENESES M A, et al. Chemical, technological and *in vitro* antioxidant properties of mango, guava, pineapple and passion fruit dietary fibre concentrate[J]. Food Chemistry, 2012, 135(3): 1520-1526. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.05.057.
- [16] ALOTHMAN M, BHAT R, KARIM A A. Antioxidant capacity and phenolic content of selected tropical fruits from Malaysia, extracted with different solvents[J]. Food Chemistry, 2009, 115(3): 785-788. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.12.005.
- [17] LU M, YUAN B, ZENG M, et al. Antioxidant capacity and major phenolic compounds of spices commonly consumed in China[J]. Food Research International, 2011, 44(2): 530-536. DOI:10.1016/j.foodres.2010.10.055.
- [18] YEN G C, CHANG Y C, SU S W. Antioxidant activity and active compounds of rice koji fermented with *Aspergillus candidus*[J]. Food Chemistry, 2003, 83(1): 49-54. DOI:10.1016/S0308-8146(03)00035-9.
- [19] RUMBAOA R G O, CORNAGO D F, GERONIMO I M. Phenolic content and antioxidant capacity of Philippine sweet potato (*Ipomoea batatas*) varieties[J]. Food Chemistry, 2009, 113(4): 1133-1138. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.08.088.
- [20] SEERAM N P, AVIRAM M, ZHANG Y, et al. Comparison of antioxidant potency of commonly consumed polyphenol-rich beverages in the United States[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(4): 1415-1422. DOI:10.1021/jf073035s.
- [21] ALI IBEH, BAHRI R, CHAOUACHI M, et al. Phenolic content, antioxidant and allelopathic activities of various extracts of *Thymus numidicus* Poir. organs[J]. Industrial Crops and Products, 2014, 62: 188-195. DOI:10.1016/j.indcrop.2014.08.021.

- [22] SAURA-CALIXTO F. Concept and health-related properties of nonextractable polyphenols: the missing dietary polyphenols[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(45): 11195-11200. DOI:10.1021/jf303758j.
- [23] ZURITA J, DÍAZ-RUBIO M E, SAURA-CALIXTO F. Improved procedure to determine non-extractable polymeric proanthocyanidins in plant foods[J]. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 2012, 63(8): 936-939. DOI:10.3109/09637486.2012.681634.
- [24] CHANG C H, LIN H Y, CHANG C Y, et al. Comparisons on the antioxidant properties of fresh, freeze-dried and hot-air-dried tomatoes[J]. *Journal of Food Engineering*, 2006, 77(3): 478-485. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2005.06.061.
- [25] WOJDYŁO A, FIGIEL A, OSZMIAŃKI J, et al. Effect of drying methods with the application of vacuum microwaves on the bioactive compounds, color, and antioxidant activity of strawberry fruits[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(4): 1337-1343. DOI:10.1021/jf80257j.
- [26] QUE F, MAO L, FANG X, et al. Comparison of hot air-drying and freeze-drying on the physicochemical properties and antioxidant activities of pumpkin (*Cucurbita moschata* Duch.) flours[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2008, 43(7): 1195-1201. DOI:10.1111/j.1365-2621.2007.01590.x.
- [27] SOGI D S, SIDDIQ M, GREIBY I, et al. Total phenolics, antioxidant activity, and functional properties of 'Tommy Atkins' mango peel and kernel as affected by drying methods[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(3): 2649-2655. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.05.053.
- [28] 王相友, 林喜娜. 果蔬红外辐射干燥动力学的影响因素综述[J]. *农业机械学报*, 2009(10): 114-120.
- [29] JULKUNEN-TIITTO R, SORSA S. Testing the effects of drying methods on willow flavonoids, tannins, and salicylates[J]. *Journal of Chemical Ecology*, 2001, 27(4): 779-789. DOI:10.1023/A:1010358120482.
- [30] NACZK M, SHAHIDI F. Extraction and analysis of phenolics in food[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1054(1): 95-111. DOI:10.1016/j.chroma.2004.08.059.
- [31] DAI J, MUMPER R J. Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties[J]. *Molecules*, 2010, 15(10): 7313-7352. DOI:10.3390/molecules15107313.
- [32] RISPAIL N, MORRIS P, WEBB K J. Phenolic compounds: extraction and analysis[M]. Netherlands: Springer, 2005: 349-354. DOI:10.1007/1-4020-3735-X_34.
- [33] HORSWALD A, JULIEN H, ANDLAUER W. Characterisation of Aronia powders obtained by different drying processes[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(3): 2858-2863. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.05.103.
- [34] HAGERMAN A E, RIEDL K M, JONES G A, et al. High molecular weight plant polyphenolics (tannins) as biological antioxidants[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998, 46(5): 1887-1892. DOI:10.1021/jf970975b.
- [35] VERMA M, SINGH J, KAUR D, et al. Effect of various dehydration methods and storage on physicochemical properties of guava powder[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2013, 52(1): 528-534. DOI:10.1007/s13197-013-1020-0.
- [36] VERBEYST L, BOGAERTS R, van der PLANCKEN I, et al. Modelling of vitamin C degradation during thermal and high-pressure treatments of red fruit[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2013, 6(4): 1015-1023. DOI:10.1007/s11947-012-0784-y.
- [37] NICOLI M C, ANESE M, PARPINEL M. Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 1999, 10(3): 94-100. DOI:10.1016/S0924-2244(99)00023-0.
- [38] WOJDYŁO A, FIGIEL A, LECH K, et al. Effect of convective and vacuum-microwave drying on the bioactive compounds, color, and antioxidant capacity of sour cherries[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2014, 7(3): 829-841. DOI:10.1007/s11947-013-1130-8.
- [39] KATSUBE T, TSURUNAGA Y, SUGIYAMA M, et al. Effect of air-drying temperature on antioxidant capacity and stability of polyphenolic compounds in mulberry (*Morus alba* L.) leaves[J]. *Food Chemistry*, 2009, 113(4): 964-969. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.08.041.
- [40] MOURE A, CRUZ J M, FRANCO D, et al. Natural antioxidants from residual sources[J]. *Food Chemistry*, 2001, 72(2): 145-171. DOI:10.1016/S0308-8146(00)00223-5.
- [41] SÁNCHEZ-MORENO C, LARRAURI J A, SAURA-CALIXTO F. Free radical scavenging capacity and inhibition of lipid oxidation of wines, grape juices and related polyphenolic constituents[J]. *Food Research International*, 1999, 32(6): 407-412. DOI:10.1016/S0963-9969(99)00097-6.