无核白葡萄热风干燥过程中总酚与抗氧化活性的变化

张利娟，师俊玲*
(西北农林科技大学食品科学与工程学院，陕西 杨凌 712100)

摘 要：为了评价褐变的发生对葡萄营养与功能活性的影响，跟踪考察无核白葡萄在30℃热风干燥过程中的色度、总酚含量及DPPH自由基清除能力、$ABTS^{+}$·清除能力和还原能力等抗氧化活性的变化。结果表明：无核白葡萄在干燥的第8天开始出现明显的褐变，之后随着干燥时间的延长褐变程度不断加深，表现为红值(*a**)上升，亮度值(*L**)、黄值(*b**)和色彩饱和度(*c**)下降；干燥过程中，葡萄果实中总酚含量和抗氧化活性均呈总体下降趋势，但在第8天时有突然增大，之后又迅速下降；第8天时总酚含量的突然增大与葡萄开始褐变和红值(*a**)峰值的出现时间相吻合；整个干燥过程中的总酚含量与3种抗氧化活性评价结果之间呈极显著正相关。这些现象说明，无核白葡萄中总酚是赋予其抗氧化活性的主要物质，褐变程度的加深会导致葡萄中总酚含量和抗氧化活性的下降。

关键词：无核白；热风干燥；总酚；抗氧化活性；颜色

Changes in Total Polyphenol Content and Antioxidant Activity of Thompson Seedless Grapes during Hot-Air Drying

ZHANG Li-juan，SHI Jun-ling*
(College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract：Browning is an unavoidable problem during hot-air drying of Thompson seedless grape. In order to evaluate the influence of browning on nutritive and functional properties of raisin, we investigated the changes in color, total phenol content, and antioxidant properties such as DPPH, $ABTS^{+}$· scavenging capacity and reducing power during hot-air drying (30 ℃) of Thompson seedless grapes. The browning of Thompson seedless grapes started on the 8^{th} day of drying and then became serious with increasing drying time; as a result, an increase in *a** value and a decrease in *L** value, *b** value and *c** value were observed. Total polyphenol content showed an overall decrease despite the sudden increase on the 8^{th} day followed by a dramatic decrease. This increase on the 8^{th} day corresponded to the time of appearance of browning and *a** peak. During the entire drying process, total polyphenol content was extremely significantly positively correlated with DPPH, $ABTS^{+}$· scavenging capacity and reducing power. This finding indicates that total polyphenols are mainly responsible for the antioxidant activity of Thompson seedless grapes, and the observed decrease in total polyphenol content and antioxidant activity is related to aggregated browning.

Key words：thompson seedless；hot-air drying；polyphenol；antioxidant activity；color
中图分类号：TS255.42 文献标志码：A 文章编号：1002-6630(2013)05-0055-05

葡萄中含有大量的酚类物质[1]。研究[2-4]表明，酚类物质具有较高的抗氧化活性，对癌症和心脑血管等疾病具有一定的预防作用。葡萄中的多酚主要集中在果皮和籽粒中[5]，抗氧化活性与总酚含量高度相关[6]。

葡萄干是葡萄的一种主要的加工方式。无核白是我国用于葡萄干加工的主要葡萄品种[7]。用其生产的绿葡萄干因其具有诱人的绿色和良好的口味而受到消费者的青睐。传统的葡萄生产技术(晾房阴干)[7]因其生产周期长而严重地限制了葡萄干的生产效率。为此，葡萄干的工业化生产更倾向于干燥效率更高的热风干燥或太阳晒干，但是这些干燥方法都难以避免果实褐变的产生[8-10]。那么，褐变的产生对葡萄的营养与保健功能有无不利影响？据报道[11]，红色葡萄品种中的多酚含量通常高于绿色品种。葡萄干的抗氧化活性主要来源于多酚物质[12]和一些与非酶褐变有关的物质[4]。干燥过程通常会导致酚类物质发生一定程度的氧化和聚合反应[13-14]，从而降低其含量与抗氧化活性[15]。

收稿日期：2011-12-21
基金项目：国家现代农业(葡萄)产业技术体系建设专项(nycytx-30-ch-03)
作者简介：张利娟(1984—)，女，硕士研究生，研究方向为食品生物技术。E-mail：zhanglijuan_1514@126.com
*通信作者：师俊玲(1972—)，女，教授，博士，研究方向为食品生物技术。E-mail：sjlshi2004@yahoo.com.cn

为了探讨褐变对无核白葡萄干中多酚物质的含量和抗氧化活性的影响，本实验跟踪检测无核白葡萄在30℃恒温干燥过程中的总酚含量、色度和抗氧化活性的变化，以及三者之间的关系，从而为无核白葡萄干的生产加工提供理论依据和实践基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

无核白葡萄，购自杨凌水果市场，葡萄颗粒、色泽较均匀一致，品质成熟，健康、无病虫害及腐烂果。

Trolox、Folin-Ciocalteu试剂、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)、ABTS 美国Sigma公司；其他试剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

CR-400色差计 日本柯尼卡美能达公司；UVmini-1240紫外-可见分光光度计 日本岛津公司；HC-3018R高速冷冻离心机 安徽中科中佳科学仪器有限公司；DW-FL90-40℃冰箱 中科美菱；KQ-700DE型数控超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司；BT25S电子天平 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司；CS1013型电热鼓风干燥箱 重庆试验设备厂；DK-S26型电热恒温水浴锅 上海森信实验仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 白葡萄干燥

取健康无核白葡萄(直径(14.19±1.20)mm；长度(21.00±1.42)mm；含水量(76.55±1.30)%)，去梗，选取颜色一致的果粒置于滤纸上，在30℃条件下热风干燥。干燥过程中每48h取样，分析各项指标，每次检测设3个重复。

1.3.2 指标测定方法

含水量：采用恒质量法，按照GB 5009.3—2010《食品安全国家标准 食品中水分的测定》方法测定。

色度：采用CR-400色差计对白葡萄颗粒的色度进行测定，获得L^*、a^*、b^*3个值。其中L^*是亮度值，从0～100对应从黑到白；a^*是红值，从负到正对应从绿到红；b^*为黄值，从负到正对应从蓝到黄；c^*为色彩饱和度，根据a^*、b^*检测结果按照下式进行计算。

$$c^*=\sqrt{a^{*2}+b^{*2}}$$

1.3.3 总酚含量和抗氧化活性的检测

样品处理：参考Zhao Bin等[16]的方法，略有修改。取样研磨至匀浆状，加入80%乙醇(用量根据当时所取样品含水量和原鲜果含水量折算为鲜果质量的50倍，即相当于每克鲜果所得样品中加入50mL)，20℃、250W超声波辅助提取30min，过滤，取滤液即为样品液，立即放入－40℃保存，所有样品取完后同时分析。每个指标的分析均设3次重复。

总酚含量的测定：参考Yi等[17]的方法，样品液加量0.8mL，测定反应体系在765nm波长处的吸光度。以没食子酸为标准物质，结果以没食子酸当量(GAE)表示(μmol GAE/100g鲜果)。

$ABTS^{+}\cdot$清除能力的测定：参考Chun等[18]的方法，于具塞试管中加入ABTS工作液3mL，样品液1mL，摇匀，25℃避光反应30min，734nm波长处测定吸光度。以Trolox为标准物质，结果以Trolox当量(TE)表示(μmol TE/100g鲜果)。

DPPH自由基清除能力的测定：参考Enayat等[19]的方法，于具塞试管中加入0.6mmol/L DPPH溶液0.5mL，样品液3mL，摇匀，25℃避光反应30min，517nm波长处测定吸光度。以Trolox为标准物质，结果以Trolox当量(TE)表示(μmol TE/100g鲜果)。

还原能力的测定：参考Babbar等[20]的方法，将样品用量调整为2.5mL，在700nm波长处测定吸光度。以抗坏血酸为标准物质，结果以抗坏血酸当量(AAE)表示(mg AAE/100g鲜果)。

1.4 数据分析

使用SAS8.0软件对数据进行统计学分析，结果表示为$\bar{x}\pm s$。

2 结果与分析

2.1 热风干燥过程中白葡萄含水量的变化

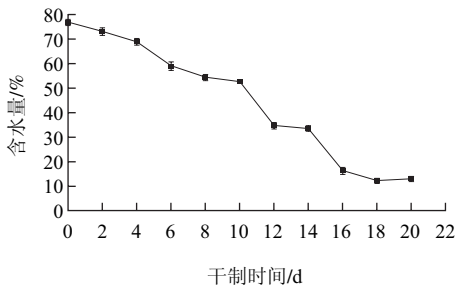


图1 干燥过程中白葡萄含水量的变化

Fig.1 Change in water content during hot-air drying of Thompson seedless grapes

含水量是衡量葡萄干燥过程是否完成的主要指标。图1显示，在干燥过程中，葡萄中的含水量随着干燥时间的延长不断降低，至第18天达到最低值(12.17±1.06)%，符合NY/T 705—2003《无核葡萄干》中有关葡萄干水分含量要求的标准(≤15%)。在干燥过程中，随着果实中含水量的降低，葡萄果皮的饱满度下降，从第4天开始出现明显皱缩；此后，随着干燥时间的延长，皱缩程度不断增大。

2.2 热风干燥过程中白葡萄表面色度的变化

颜色是衡量葡萄干感官品质的重要指标：特级绿葡萄干要求主色调为翠绿色，一级为绿色，二、三级为黄绿色。葡萄表皮的结构与色素都会影响其呈现出来的颜色。色度仪测定的*L**、*a**、*b**值能够更为客观和准确地定量描述这种颜色的变化。新鲜葡萄的表皮光滑，覆盖一层蜡质层，颜色光亮；干燥过程中，表皮的蜡质层在受热的条件下发生溶解或降解；同时，随着水分的不断散失，果实的饱满度下降，表面开始出现皱缩，同时由于褐变的产生，果实的光泽度下降、颜色不断加深。

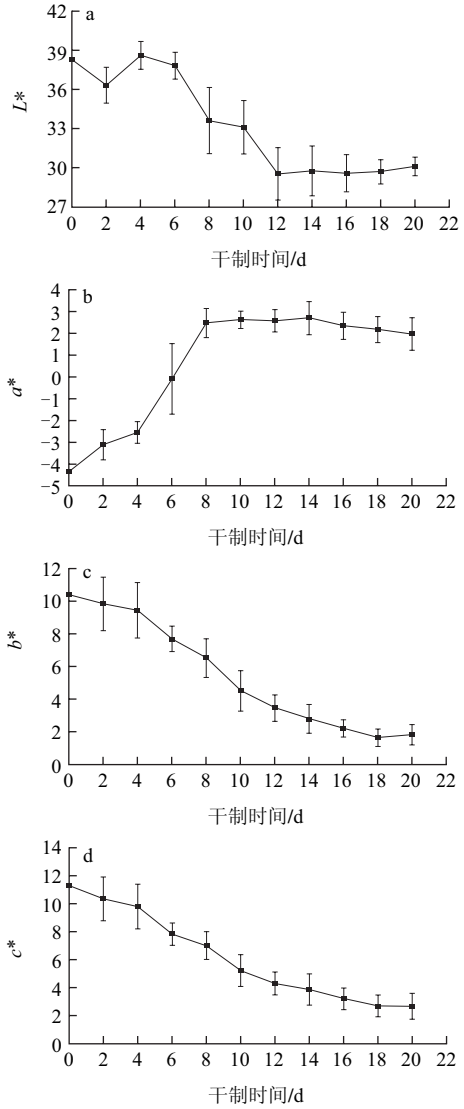


图2 无核白葡萄干燥过程中*L(a)、*a**(b)、*b**(c)、*c**(d)的变化**

Fig.2 Changes in *a(b), *b**(c), *c**(d) and *L**(a) values during hot-air drying of Thompson seedless grapes**

由图2可知，从色度值的变化来看，无核白的*L**在干燥的整个过程中总体呈下降趋势，在12d左右达最小值，此后变化不大；第2天时*L**的突然降低可能是由实验误差引起的(图2a)。从表观来看，新鲜的无核白呈鲜亮的黄绿色，随着干燥时间的延长，果实表面的颜色越来越深，越来越黑；但当颜色深到一定程度时(12d以后)，其变化不明显。

随着*a**由负值向正值的转变，样品的颜色由绿色变为红色。图2b显示，葡萄表面的*a**在干燥过程中，总体呈上升趋势，至第8天达最大值，之后基本不变；第14天以后稍有降低(图2b)。这与葡萄在干燥过程中表面颜色由绿色变为红褐色的规律基本相符。从表观来看，第4～8天是葡萄开始由绿色变为红褐色的主要时期：在干燥的前4d，葡萄基本能保持其原有黄绿色；从第6天开始，葡萄表皮出现明显褐变现象(果实表面出现不规则红褐色斑块，以果梗端最为显著)；至第8天时，果皮已经变成红褐色，说明其已完全褐变。葡萄加工过程中的褐变主要是酶促褐变[21]。

由果实的*b**和*c**可知，随着干燥过程的进行，*b**不断降低，至18d以后基本趋于平稳；*c**与*b**的变化趋势基本一致。这说明，随着干燥的程度的加深，葡萄的黄色逐渐减退，果实的鲜艳度不断下降。这可能是葡萄干在干燥过程中光泽度不断下降的主要原因。

2.3 各色度指标间的相关性

表1 *L、*a**、*b**和*c**间的相关性**

Table 1 Correlation among *a, *b**, *c** and *L** values**

色值	*L**	*a**	*b**	*c**
*L**	1.00			
*a**	−0.85**	1.00		
*b**	0.95**	−0.89**	1.00	
*c**	0.94**	−0.90**	1.00**	1.00

注：**. 极显著差异($P < 0.01$)。下同。

色差计检测到的*L**、*a**、*b**、*c**值是从不同方面来反映样品的颜色。由表1可知，不同色度指标之间有极显著相关性，其中*a**与其他指标间为极显著负相关，其余均为正相关；*b**与*c**之间相关性最高，相关系数达到1.00。结合干燥过程中的颜色变化可知，随着葡萄果实由绿转红，其亮度、黄色和鲜艳度减退；果实越亮，越偏向黄色和绿色，其鲜艳度就越高。

2.4 热风干燥过程中总酚含量的变化

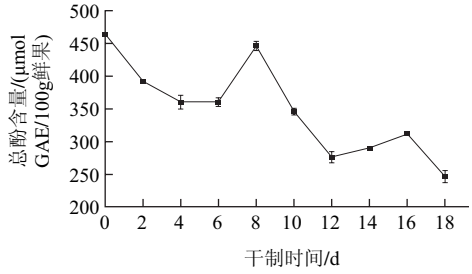


图3 白葡萄中总酚含量在干燥过程中的变化

Fig.3 Change in total polyphenol content during hot-air drying of Thompson seedless grapes

植物酚类化合物是近年天然抗氧化剂研究的热点之一，其酚羟基结构对活性氧等自由基具有很强的清除能力，是构成植物抗氧化功效的重要功能性成分。但是，受其稳定性的影响，加热处理会导致多酚类物质发生氧化、聚合或者分解，从而表现为酚类物质含量的下降。由图3可知，无核白中的总酚含量在干燥过程呈整体下降趋势，但在第8天有突然增加。这与葡萄开始出现明显褐变和红值达到最大值(图2b)的时间相符。由此推测，总酚含量的突然增加可能是造成果实颜色变化的根本原因。突然增大的多酚可能极大地提高了酶促褐变的速度。此时某些酚类物质合成反应的发生可能是导致总酚含量突然增大的主要原因。但是，其中的内在的原因还需要进一步研究。第12～16天中多酚含量的增加趋势与各个色度指标均无明显相关性，导致其含量增加的原因也尚不清楚。

2.5 热风干燥过程中白葡萄果实抗氧化活性的变化

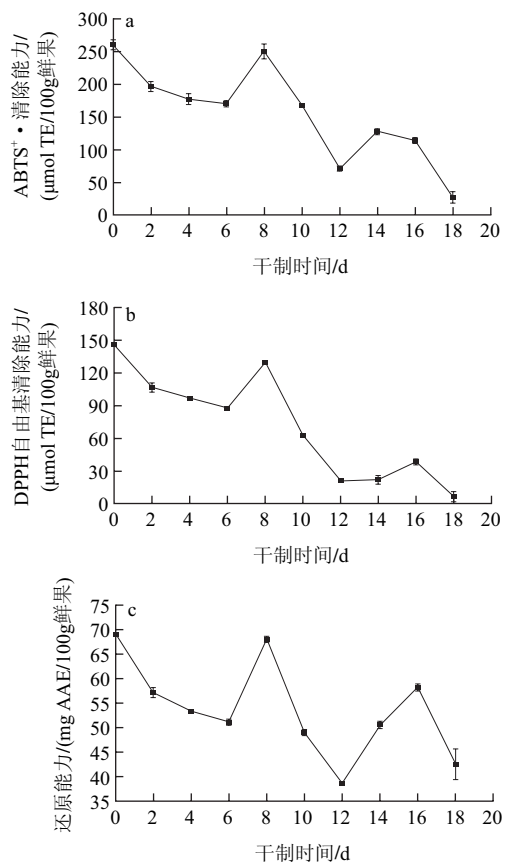


图 4 干燥过程中白葡萄果实抗氧化活性的变化

Fig.4 Changes in antioxidant properties during hot-air drying of Thompson seedless grapes

评价样品体外抗氧化活性的方法有很多，最常用的有ABTS^{+}·、DPPH自由基清除能力和还原能力评价等。其中，ABTS^{+}·能形成稳定的水溶性自由基，而DPPH能形成稳定的醇溶性自由基，二者常被用来评价抗氧化物质清除自由基的能力。还原能力也可作为抗氧化物质潜在抗氧化能力的重要信号。具有还原能力的物质能够还原脂质过氧化过程中产生的中间体，从而表现其抗氧化作用[22]。图4显示，3种抗氧化活性评价结果都与葡萄中总酚含量呈现基本相同的趋势，即总体呈下降趋势，在第8天和第16天左右出现2个峰值。这说明，多酚是无核白葡萄干中主要的抗氧化活性物质。这与前人研究报道相符[12]。总体看来，完全干燥后的葡萄干的多酚含量和抗氧化活性均明显低于鲜果。相对而言，在水分含量达到葡萄干要求后，控制30℃的干燥时间为16d时所得葡萄干产品的多酚含量和抗氧化活性较高。

2.6 总酚含量与抗氧化能力间的相关性

表 2 总酚含量与3种抗氧化能力评价方法间的相关性

Table 2 Correlation between total polyphenol content and antioxidant properties

指标	总酚含量	ABTS^{+}·清除能力	DPPH自由基清除能力	还原能力
总酚含量	1.00			
ABTS^{+}·清除能力	0.98**	1.00		
DPPH自由基清除能力	0.98**	0.95**	1.00	
还原能力	0.89**	0.87**	0.83**	1.00

由表2可知，总酚含量与3种抗氧化能力评价方法彼此之间都具有高度的相关性，这与前人研究报道相符[15,21]。这也与干燥过程中两者变化的一致性相吻合。从而再次证明，酚类物质是无核白葡萄中主要的抗氧化物质组分。在3种抗氧活性评价中，还原能力与其他两者间的相关性相对较弱，这说明ABTS^{+}·、DPPH自由基清除能力更适合用来评价酚类物质的抗氧化能力。

3 结 论

本实验跟踪检测了无核白葡萄在30℃热风干燥过程中的表面色度、总酚含量和抗氧化活性的变化情况。结果发现：无核白葡萄在干燥过程中果皮亮度下降，果实由绿变红，第8天时开始出现明显褐变；此后随着褐变程度的加深，果实中总酚含量和抗氧化活性不断下降。由此说明，褐变程度的加深会导致无核白葡萄中总酚含量和抗氧化活性的降低。果实中总酚含量在整个干燥过程中呈现整体下降趋势，但在褐变刚开始发生时有突然增大现象，其中原因尚无法解释。

参考文献：

[1] PEZZUTO J M. Grapes and human health: a perspective[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56: 6777-6784.

[2] PARKER T L, WANG X H, PAZMINO J, et al. Antioxidant capacity and phenolic content of grapes, sun-dried Raisins, and golden raisins and their effect on *ex vivo* serum antioxidant capacity[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55: 8472-8477.

[3] RAMCHANDANI A G, CHETTIYAR R S, PAKHALE S S. Evaluation of antioxidant and anti-initiating activities of crude polyphenolic extracts from seedless and seeded Indian grapes[J]. Food Chemistry, 2010, 119: 298-305.

[4] WILLIAMSON G, CARUGHI A. Polyphenol content and health benefits of raisins[J]. Nutrition Research, 2010, 30: 511-519.

[5] ARNOUS A, MEYER A S. Comparison of methods for compositional characterization of grape (*Vitis vinifera* L.) and apple (*Malus domestica*) skins[J]. Food and Bioproducts Processing, 2008, 86(2): 79-86.

[6] XU Changmou, ZHANG Yali, CAO Lei, et al. Phenolic compounds and antioxidant properties of different grape cultivars grown in China[J]. Food Chemistry, 2010, 119: 1557-1565.

[7] FANG Y L, ZHANG A, WANG H, et al. Health risk assessment of trace elements in Chinese raisins produced in Xinjiang province[J]. Food Control, 2010, 21(5): 732-739.

[8] LI Lingling, WANG Zhengfu, HU Xiaosong, et al. Drying effects of two air-drying shelters in a pilot test on sultana grapes[J]. Journal of Food Process Engineering, 2010, 33: 162-178.

[9] THAKUR A K, SAHARAN V K, GUPTA R K. Drying of 'Perlette' grape under different physical treatment for raisin making[J]. Journal of Food Science and Technology, 2010, 47(6): 626-631.

[10] LICHTERA A, KAPLUNOVA T, ZUTAHYA Y A, et al. Physical and visual properties of grape rachis as affected by water vapor pressure deficit[J]. Postharvest Biology and Technology, 2011, 59: 25-33.

[11] YANG Jun, MARTINSON T E, LIU Ruihai. Phytochemical profiles and antioxidant activities of wine grapes[J]. Food Chemistry, 2009, 116: 332-339.

[12] MENG Jiangfei, FANG Yulin, ZHANG Ang, et al. Phenolic content and antioxidant capacity of Chinese raisins produced in Xinjiang Province[J]. Food Research International, 2011, 44: 2830-2836.

[13] ARTS I, PUTTE B, HOLLMAN P. Catechin contents of foods commonly consumed in the Netherlands: fruits, vegetables,staple foods, and processed foods[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48: 1746-1751.

[14] KARADENIZ F, DURST R, WROLSTAD R. Polyphenolic composition of raisins[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48: 5343-5350.

[15] BENNETT L E, JEGASOTHY H, KONCZAK I, et al. Total polyphenolics and anti-oxidant properties of selected dried fruits and relationships to drying conditions[J]. Journal of Functional Foods, 2011, 3: 115-124.

[16] ZHAO Bin, HALL C A. Antioxidant activity of raisin extracts in bulk oil, oil in water emulsion, and sunflower butter model systems[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2007, 84: 1137-1142.

[17] YI O S, MEYER A S, FRANKEL E N. Antioxidant activity of grape extracts in a lecithin liposome system[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1997, 74(10): 1031-1037.

[18] CHUN S S, VATTEM D A, LIN Y T, et al. Phenolic antioxidants from clonal oregano (*Origanum vulgare*)with antimicrobial activity against Helicobacter pylori[J]. Process Biochemistry, 2005, 40: 809-816.

[19] ENAYAT S, BANERJEE S. Comparative antioxidant activity of extracts from leaves, bark and catkins of *Salix aegyptiaca* sp.[J]. Food Chemistry, 2009, 116: 23-28.

[20] BABBAR N, HARINDER S O, DEWINDER S U, et al. Total phenolic content and antioxidant capacity of extracts obtained from six important fruit residues[J]. Food Research International, 2011, 44: 391-396.

[21] BREKSA A P, TAKEOKA G R, HIDALGO M B, et al. Antioxidant activity and phenolic content of 16 raisin grape (*Vitis vinifera* L.) cultivars and selections[J]. Food Chemistry, 2010, 121: 740-745.

[22] ZHAO H F, CHEN W F, JIAN L U, et al. Phenolic profiles and antioxidant activities of commercial beers[J]. Food Chemistry, 2010, 119: 1150-1158.