

臭氧对橙皮果脯品质及抗氧化活性的作用

林婷婷¹, 陈嘉澍², 黄桂颖^{1,2}, 辛燕萍³, 曾晓房¹, 陈海光¹, 叶绍环⁴, 张焜³, 冯卫华¹, 黄德仙⁵

(1. 仲恺农业工程学院 轻工食品学院, 广东广州 510225) (2. 国家中药现代化工程技术研究中心中药材产地加工分中心, 广东广州 510225) (3. 五邑大学化工工程学院, 广东江门 529020)

(4. 紫金华丰国际食品企业有限公司, 广东河源 517400) (5. 广东十记果业有限公司, 广东梅州 514049)

摘要: 本研究探讨了不同浓度臭氧水前处理对橙皮果脯营养价值和抗氧化能力的影响。经低、中和高三个浓度的臭氧水清洗处理 15 min 后, 新鲜橙皮被制备成橙皮果脯。以未处理组与臭氧水处理组做对比, 测定了橙皮果脯的还原性 Vc、黄酮、总色差与抗氧化值。结果显示: 还原性 Vc、黄酮、总色差以及还原力、DPPH·清除率、·OH 清除率、O₂⁻清除率和 ABTS⁺清除率从高到低均依次为: 中浓度 (9.10 mg/L) 处理组>低浓度 (13.78 mg/L) 处理组>高浓度 (22.23 mg/L) 处理组>未处理组。中浓度臭氧水处理组橙皮果脯与未处理组的对比, Vc 含量从 1.25 mg/g 提升到 1.40 mg/g, 黄酮含量从 0.57 mg RE/g 提升到 0.68 mg RE/g, 总色差从 34.88 下降到 28.80。臭氧水处理对橙皮果脯的营养价值和颜色都有显著的保护作用 ($p<0.05$), 对其抗氧化活性也有显著的提高 ($p<0.05$)。其中, 橙皮果脯的抗氧化能力与加工过程中橙皮里 Vc 和黄酮含量变化存在着极显著的正相关。可见, 短期的臭氧水处理对橙皮果脯的品质及抗氧化活性均有良好的作用。

关键词: 臭氧; 橙皮; 果脯; 品质; 抗氧化

文章编号: 1673-9078(2020)09-109-116

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.9.0087

Effects of Ozone Treatment on the Quality and Antioxidant Activity of Preserved Orange Peel

LIN Ting-ting¹, CHEN Jia-shu², HUANG Gui-ying^{1,2}, XIN Yan-ping³, ZENG Xiao-fang¹, CHEN Hai-guang¹,
YE Shao-huan⁴, ZHANG Kun³, FENG Wei-hua¹, HUANG De-xian⁵

(1.School of Light Industry and Food, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)

(2.Field-Processing of TCM Branch, National Engineering Research Center for Modernization of Traditional Chinese Medicine, Guangzhou 510225, China) (3.School of Chemical Engineering, Wuyi University, Jiangmen 529020, China)

(4.Zijin Huafeng International Food Enterprise Co., Ltd., Heyuan 517400, China)

(5.Guangdong Shiji Fruit Industry Co., Ltd. Meizhou 514049, China)

Abstract: The effects of ozone treatment at different concentrations on the nutritional quality and antioxidant capability of preserved orange peel were examined. After 15 minutes of the treatment with ozone at three low, medium and high concentrations, the fresh orange peels were processed into preserved orange peels. Comparison was made between the untreated group and the ozone treated group on the Vc content, flavonoids content, total color difference and antioxidant activity. The results showed the decreasing order for the Vc content, flavonoids content, total color difference as well as the reducing power, DPPH· scavenging rate, ·OH scavenging rate, O₂⁻ scavenging rate, and ABTS⁺ scavenging rate of preserved orange peel as: ozone treatment at the medium concentration (9.10 mg/L)> ozone at the low concentration (13.78 mg/L)>

引文格式:

林婷婷,陈嘉澍,黄桂颖,等.臭氧对橙皮果脯品质及抗氧化活性的作用[J].现代食品科技,2020,36(9):109-116

LIN Ting-ting, CHEN Jia-shu, HUANG Gui-ying, et al. Effects of ozone treatment on the quality and antioxidant activity of preserved orange peel [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(9): 109-116

收稿日期: 2020-02-01

基金项目: 紫金华丰国际食品企业有限公司科技特派员工作站建设项目 (2016A090922010); 江门市创新研究团队项目 (2018630100180019806); 潮州市科技计划项目重大科技专项 (2018ZD04); 广东省研究生创新创业项目 (2017QTLXXM24); 广东省科学技术厅专业镇中小微企业服务平台建设项目 (2012B091400024)

作者简介: 林婷婷 (1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 粮食、油脂及植物蛋白工程

通讯作者: 黄桂颖 (1980-), 女, 博士, 研究方向: 天然活性物质

ozone at the high concentration (22.23 mg/L) > the untreated samples. Compared with the untreated samples, the Vc content increased from 1.25 mg/g to 1.40 mg/g, the flavonoid content increased from 0.57 mg RE/g to 0.68 mg RE/g, and the total color difference value decreased from 34.88 to 28.80. Ozone water treatment had significant effects on the nutritional value and color of preserved orange peels ($p < 0.05$), and the product antioxidant activity was also significantly improved ($p < 0.05$). Among them, there is a significant positive correlation between the antioxidant capability and the contents of Vc and flavonoids of preserved orange peel. Accordingly, a short-term treatment with ozone benefits the quality and antioxidant activity of preserved orange peel.

Key words: ozone; orange peel; preserved fruit; quality; antioxidant

橙 (*Citrus sinensis* L.), 为芸香科柑橘亚属植物果实, 主产区在美洲各国和我国江西、广东和广西一带。橙的外皮含有黄酮、Vc 和精油等功能成分, 具有一定的抗氧化活性及优化体内代谢的能力, 被广泛用于疾病的防治与药物的制备, 橙类果皮也作为健康食品被开发制备成各种果脯蜜饯。目前橙类果皮果脯的研究大都集中在低糖工艺的优化上, 关键工艺对果脯营养成分及抗氧化活性的影响研究较少。

影响果脯品质和功能活性的主要工艺为前处理、脱苦、渗糖和干燥。前处理的清洗过程容易导致水果的营养和功能成分流失, 但可以去除异物和一部分微生物以延长水果的保质期, 是果脯加工必须实行的工艺操作为了稳定果脯的品质, 保护果脯中的营养物质, 前处理技术的革新吸引了很多研究人员的关注。近年来, 臭氧技术被应用于水果的清洗中, 臭氧处理不仅有利于有机磷农药的降解, 而且对微生物有较好的抑制作用^[1]。橙经电离产生臭氧水清洗后, 保质期得到很好的延长^[2]。随着技术的发展, 电离水制备臭氧技术体现了更多的优点。由于水电离法制备臭氧具有原料简单、工艺简便安全、产物无二次污染, 且可满足工业化应用、设备占地面积小、应用范围广的特色, 正逐渐应用于食品中^[3]。目前水电离法制备臭氧水处理对果品营养成分及功能活性影响的研究未见报道。基于营养成分和功能活性成分的比重是评价新一代健康果脯品质的重要指标, 减少水果营养成分与功能物质损失的果脯加工工艺的改良是未来健康食品的重要发展方向。本文尝试把新型的水电离臭氧装置应用于陈皮果脯加工的前处理清洗过程中, 分析臭氧对橙皮果脯的营养成分和抗氧化活性的影响, 为橙类果皮果脯整体工艺优化和设备研发提供必要数据基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

甜橙、蔗糖: 市售。

2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH)、2,2'-Azin-bis-(3-ethylbenzothiazoline)-6-sulfonic acid (ABTS)、福

林-酚试剂, 均为分析纯, 美国 Sigma 公司; 羧甲基纤维素钠、苯酚、芦丁、亚硝酸钠、三氯乙酸、过氧化氢、水杨酸、邻苯三酚、过硫酸钾等, 均为分析纯, 上海源叶生物科技有限公司; 抗坏血酸和 2,6-二氯酚靛酚等, 均为分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 硝酸铝、铁氰化钾、三氯化铁、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、硫酸亚铁等, 均为分析纯, 天津市福晨化学试剂厂。

1.2 仪器与设备

臭氧气液混配机: HPSJ-25, 武汉威蒙环保科技有限公司; 色彩色差仪: CR-400, 柯尼卡美能达(中国)投资有限公司。

1.3 方法

1.3.1 果脯制作过程

(1) 工艺流程

原料选择→前处理(臭氧处理)→去肉、去白囊和切分→脱苦→渗糖→烘干

(2) 操作要点

原料挑选: 选用同一批次新鲜无腐烂, 果皮颜色金黄、色泽均匀、表面无破损的江西脐橙。

前处理(臭氧清洗处理): 臭氧清洗处理的浓度与时间参考杨震峰和 Tiwari 等的方法^[4,5]。对照组用清水对整个橙子浸泡 15 min 后, 流动清水洗去其表面附着物。臭氧处理组分别用低、中、高三种浓度的臭氧水对整个橙子浸泡 15 min, 分别用清水洗去其表面附着物。

其中, HPSJ-25 臭氧气液混配机为武汉威蒙环保科技有限公司的专利设备, 臭氧为超纯水经电离产生, 其低、中和高浓度分别被固定为 9.10、13.78 和 22.23 mg/L。

去肉、去白囊和切分: 将清洗后的甜橙果肉取出, 去除果皮内部的白囊衣, 把橙皮切成 2 cm×2 cm 大小的正方形。同一前处理方式的橙皮片, 混合均匀待进一步制备。

脱苦: 将处理好的橙皮置于 4% (m/m) 的 NaCl

溶液中煮沸 15 min。将橙皮取出,投入清水中浸泡 1 h,再把橙皮取出烘干,温度控制在 60 ℃左右,烘烤期间进行 2 次翻盘,果脯水分含量降到 20%以下时即取出,干燥过程约 4 h。

渗糖:采用微波渗糖技术。将 50% (m/m) 的复合糖液(蔗糖:葡萄糖质量比为 3:2)、0.2%柠檬酸、0.4%羧甲基纤维素钠的渗糖溶液煮沸,放入橙皮,用 40% 的火力微波(320 W)渗糖 50 min,再常温常压浸糖 40 min,取出橙皮,适当挤压除去橙皮中的糖液,并用滤纸沥干表面多余的糖液。

烘干:将浸糖后的橙皮放在托盘上,置于鼓风干燥箱中 60 ℃干燥 1.5 h。

1.3.2 营养成分的测定

每个关键工艺制备后,均抽样(去白囊)进行相应的营养成分测定,方法如下:

(1) 总糖的测定

总糖含量按照国家标准 GB/T 15672-2009 中规定的“苯酚/硫酸法”进行测定。

(2) 水分含量的测定

水分含量的测定采用失重法,参照《GB 5009.3-2016 食品安全国家标准》。

(3) 还原型 Vc 含量的测定

还原型 Vc 含量按照国家标准 GB 5009.86-2016 中规定的“二氯酚靛酚滴定法”进行测定。表示为每克干样品中 Vc 标准样品当量 (mg/g 样品干重)。

(4) 黄酮含量的测定

黄酮含量按照标准 NY/T 2010-2011 中规定的“分光光度计法”进行测定。表示为每克干样品中芦丁当量 (mg/g 样品干重)。

$$X = \frac{C \times V \times N}{M \times 10^3} \times 100$$

式中: X 为黄酮含量, mg RE/g; C 为标准曲线计算待测样品的浓度, g/mL; M 为待测橙皮样品质量, g; V 为测定液体积, mL; N 为原液稀释倍数。

(5) 色度的测定

色度的测定采用色差计法^[6],将经臭氧处理橙皮的平均 L, a 和 b 作为标准,用色差计测量成品的 L (亮度), a (红/绿差异) 和 b (黄/蓝差异),同一个被测样选取 3 处测量后取平均值,据色差公式: $\Delta E = \Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2$ 计算, $\Delta L = L$ 样品 - L 标准, $\Delta a = a$ 样品 - a 标准, $\Delta b = b$ 样品 - b 标准。色差值越小则成品与新鲜果的颜色越接近。

1.3.3 抗氧化活性的测定

每个关键工艺制备后,均抽样进行相应的抗氧化活性的测定,方法如下:

果脯制备过程中,橙皮样品提取液:将样品按照 1:15 (m/V) 的料液比,用 80%乙醇提取 2 h,得到样品提取液用于抗氧化活性的测定。

(1) 还原力的测定

参考 TAI 等^[7]的方法,并稍作修改。取 1 mL 待测液与 2.5 mL 磷酸盐缓冲液 (0.2 mol/L, pH 6.6) 于 10 mL 离心试管中,加入 2.5 mL 1%铁氰化钾,混匀后置于 50 ℃恒温水浴锅中反应 20 min,取出,加入 2.5 mL 三氯乙酸 (10%, m/V),摇匀在 3500 r/min 离心 10 min。吸取 2.5 mL 上清液,向其中加入 2.5 mL 蒸馏水和 0.5 mL 三氯化铁溶液 (0.1%, m/V),于 700 nm 波长处静置 10 min 测定吸光度,与样品空白组做对比。

(2) DPPH·清除率的测定

参考 LUO 等^[8]的方法,并稍作修改。取 2 mL 待测液于 10 mL 试管中,加入 2 mL 的 DPPH-无水乙醇溶液 (0.2 mmol/L),混匀后避光反应 30 min,在 517 nm 处测定相应吸光值。DPPH·清除率按下面公式计算。

$$\text{DPPH} \cdot \text{清除率} / \% = \left(1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0} \right) \times 100\%$$

式中: A_0 为无水乙醇代替样品的吸光值; A_1 为样品液的吸光值; A_2 为无水乙醇代替 DPPH·的吸光值。

(3) ·OH 清除率的测定

参考邵佩等^[9]的方法,并稍作修改。取 1 mL 待测液于 1 mL 试管中,依次加入 1 mL 硫酸亚铁溶液 (9 mmol/L) 和 1 mL 水杨酸-乙醇溶液 (9 mmol/L),混匀后加入 1 mL 过氧化氢溶液 (8.8 mmol/L),再混匀后置于 37 ℃水浴锅中反应 30 min,在 510 nm 处测定相应吸光值。

$$\cdot\text{OH} \text{清除率} / \% = \left(1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0} \right) \times 100\%$$

式中: A_0 为蒸馏水代替样品的吸光值; A_1 为样品液的吸光值; A_2 为蒸馏水代替过氧化氢溶液的吸光值。

(4) $\text{O}_2^{\cdot-}$ 清除率的测定

测定采用邻苯三酚自氧化法^[10]。取 10 mL 试管,加入 3 mL Tris-HCl 缓冲溶液中 (50 mmol/L, pH 8.2),放入 25 ℃水浴中预热 20 min,分别加入 1 mL 待测液和 0.6 mL 邻苯三酚溶液 (30 mmol/L),混匀后在 25 ℃中预热 5 min,后加入 0.5 mL HCl 溶液 (1 mol/L),于 420 nm 处测定相应的吸光值。 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 清除率计算公式如下:

$$\text{O}_2^{\cdot-} \text{清除率} / \% = \left(1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0} \right) \times 100\%$$

式中: A_0 为蒸馏水代替样品的吸光值; A_1 为样品液的吸光值; A_2 为蒸馏水代替邻苯三酚溶液的吸光值。

(5) ABTS⁺清除率的测定

参考RE等^[11]的方法,并稍作修改。配制ABTS⁺储备液:用2.45 mmol/L 过硫酸钾溶液溶解ABTS,配成7 mmol/L ABTS⁺作为储备液,避光条件下静置16 h。配制ABTS⁺测定液:用10 mmol/L 磷酸盐缓冲液(pH 7.4)稀释ABTS⁺储备液,使其吸光度在734 nm波长处达到0.700±0.020。测定:取4 mL ABTS⁺测定液加入40 μL 待测液,振荡30 s后静置15 min,于734 nm 波长处测定相应的吸光度。ABTS⁺清除率计算公式如下:

$$\text{ABTS}^+ \text{清除率}/\% = \left(1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0}\right) \times 100\%$$

式中: A_0 为蒸馏水代替样品的吸光值; A_1 为样品液的吸光值; A_2 为蒸馏水代替ABTS⁺的吸光值。

1.3.4 数据处理与统计分析

所有试验均重复三次,结果表示为平均值±标准偏差。应用SPSS 软件对所有数据进行方差分析,应用Pearson correlation test 进行变量之间的相关性分析。 $p < 0.05$ 表示显著, $p < 0.01$ 表示极显著。

2 结果与分析

2.1 不同处理对橙皮果脯品质的影响

2.1.1 橙皮果脯总糖含量

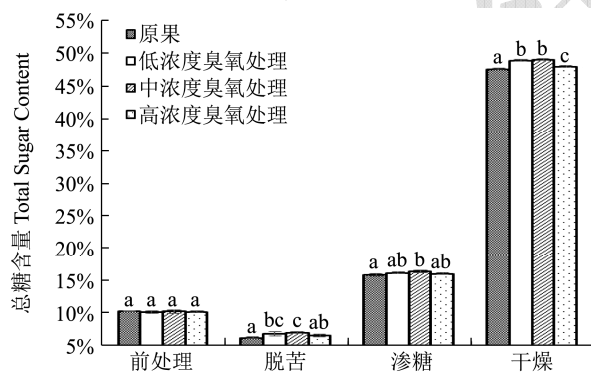


图1 不同臭氧处理对橙皮果脯总糖含量的影响

Fig.1 Changes of total sugar content in orange peel treated by different concentration of ozone

注: 结果为平均值±标准偏差 (n=3); 同一工艺数值上不同字母表示差异显著 ($p < 0.05$), 下同。

由图1可知,四种处理的橙皮果脯在加工过程中总糖含量的变化总趋势大致相同。前处理工艺中臭氧对制品总糖含量影响不显著 ($p < 0.05$),可能是处理时间过短(15 min)。脱苦工艺中臭氧均显著引起制品总糖含量升高 ($p < 0.05$),低、中浓度臭氧处理的制品总糖含量差异均不显著 ($p < 0.05$),高浓度臭氧处理低于低、中浓度处理;臭氧浓度太高(浓度 ≥ 22.23 mg/L)

则引起糖类物质进一步氧化,总糖含量降低。

渗糖工艺中臭氧(浓度9.10~13.78 mg/L)造成橙皮组织细胞壁氧化分解,渗糖更易而总糖含量显著提高 ($p < 0.05$);臭氧浓度太高(浓度 ≥ 22.23 mg/L)引起橙皮组织中糖类物质氧化而总糖含量低,渗糖处理后制品总糖也低于低、中臭氧浓度处理的制品。干燥工艺使果脯水分含量大量减少,从而提升了果脯中的总糖含量 ($p < 0.01$),说明臭氧处理对橙皮果脯总糖没有破坏作用。四种处理的橙皮果脯干燥后含糖量均低于50%,属于低糖果脯^[12]。

2.1.2 橙皮果脯黄酮含量

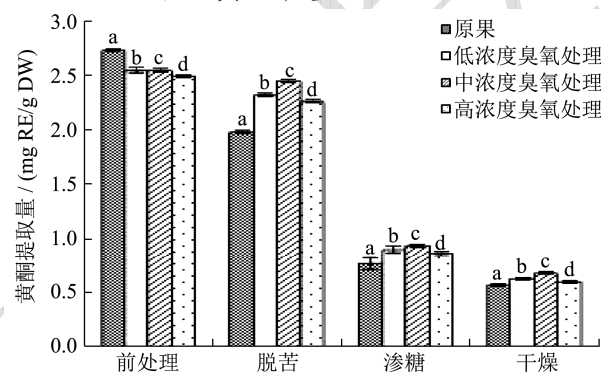


图2 不同臭氧处理对橙皮果脯的黄酮含量变化

Fig.2 Changes of flavonoids content in orange peels treated by different concentration of ozone

由图2可知,四种处理的橙皮果脯在加工过程中黄酮含量变化总趋势大致相同,四种处理的制品的黄酮含量极显著下降 ($p < 0.01$);前处理中臭氧处理的橙皮中黄酮含量显著低于对照 ($p < 0.05$),说明臭氧对橙皮的黄酮含量影响较大,臭氧处理可能使黄酮被氧化造成黄酮含量下降^[13]。干燥与渗糖工艺相比,四种处理的橙皮果脯的黄酮含量极显著上升 ($p < 0.01$)。

在同一个工艺中臭氧处理浓度(浓度9.10~13.78 mg/L之间)越高,制品的黄酮含量越高,但臭氧浓度过高(浓度 ≥ 22.23 mg/L),黄酮含量又显著下降 ($p < 0.01$)。经前处理、脱苦、渗糖和干燥处理后,最终果脯的黄酮含量从原果处理的0.57 mg RE/g提升到中浓度臭氧处理的0.68 mg RE/g。可能臭氧处理促使组织细胞中的不溶性结合态多酚物质解离,造成可溶性黄酮含量升高^[14],Bortolin 等也报道臭氧处理的辣椒表皮中总酚含量呈上升趋势^[15];但高浓度臭氧又促使可溶性黄酮氧化,因而高浓度臭氧处理的果脯的黄酮含量显著下降 ($p < 0.05$)。

2.1.3 橙皮果脯还原型Vc含量

还原型Vc通过提供电子以中和自由基,起到抗氧化作用,还原型Vc容易在加工过程中被氧化而失去还原能力^[16]。由图3可知,四种处理的橙皮果脯制

品在加工过程中还原型 Vc 含量的变化总趋势大致相同。臭氧处理或清水清洗,脱苦都引起橙皮还原型 Vc 含量下降达到幅度最大 ($p<0.01$),渗糖次之 ($p<0.01$)。即在橙皮果脯加工中,脱苦和渗糖是控制还原型 Vc 稳定的主要环节。经前处理、脱苦、渗糖和干燥处理后,最终果脯的 Vc 含量从原果处理的 1.25 mg/g 提升到中浓度臭氧处理的 1.40 mg/g。

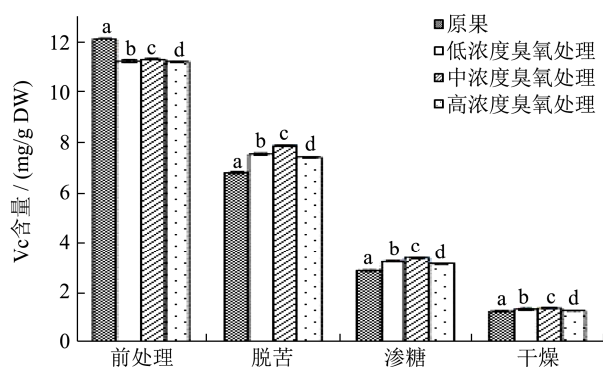


图3 不同臭氧处理对橙皮果脯还原型 Vc 含量的影响

Fig.3 Changes of Vc content in orange peel treated by different concentration of ozone

各处理工艺中,四种处理的橙皮还原型 Vc 含量与黄酮含量的变化相似,也略有差异。该结果与季丽丽等对臭氧处理后西葫芦 Vc 含量变化的研究,孔凡春等对臭氧处理后果蔬中 L-抗坏血酸的变化的研究,以及 ANA 等对臭氧处理的草莓 Vc 含量变化的研究结论相符^[17-19]。此外,由于 Vc 是还原剂,臭氧是氧化剂,在前处理期间,无论臭氧浓度多少,15 min 的处理对还原型的 Vc 来说,损害程度几乎一致的,但仍有一定的差异。相比而言,其他工艺操作对 Vc 的损害程度损害程度更大。

2.1.4 橙皮果脯总色差

由图 4 可知,四种处理的橙皮果脯制品在加工过程中总色差的变化均显著 ($p<0.05$),变化总趋势也大致相同,说明加工工艺对果脯色泽影响很大。不同浓度臭氧处理的橙皮总色差均显著低于对照 ($p<0.05$),橙皮果脯成品总色差大小为:中浓度处理<低浓度处理<高浓度处理<原果。色差值越小则成品与新鲜果的颜色越接近,经前处理、脱苦、渗糖和干燥处理后,最终果脯的总色差从原果处理的 34.88 下降到中浓度臭氧处理的 28.80,臭氧对橙皮果脯有护色作用 ($p<0.05$)。GHANEM 等对热风干燥下橙皮的色泽变化的研究结果,以及宋彦显等对臭氧增加细胞膜的活性,防止发生酶促褐变的研究结果均与本研究结果相符^[20,21]。相对而言,脱苦、渗糖和干燥工艺对总色差有影响,可能因为不当的长时间处理(接触氧气、加热等)会使色素的结构发生变化或色素有可能会遭到

破坏^[22]。

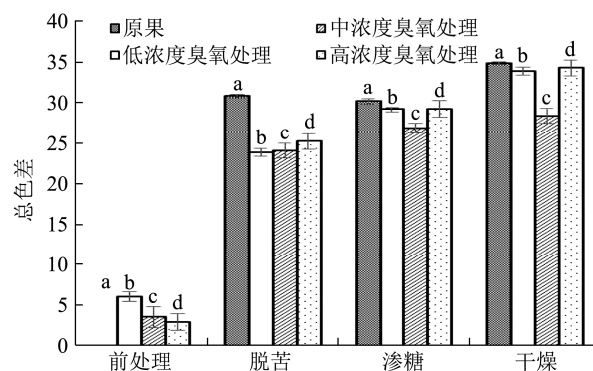


图4 不同臭氧处理对橙皮果脯总色差的影响

Fig.4 Effect of different ozone treatments on total color difference of orange peel

2.2 不同处理对橙皮果脯提取液抗氧化活性的影响

2.2.1 橙皮果脯提取液的铁离子还原力

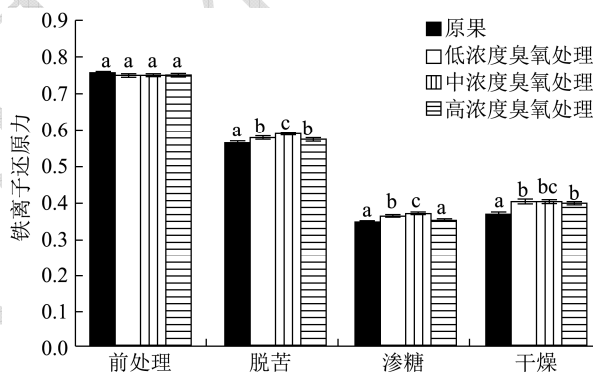


图5 不同臭氧处理对橙皮果脯提取液的铁离子还原力影响

Fig.5 Changes in reducing power of different fruit treatments on orange peel

铁离子还原力是橙皮中的抗氧化物质将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 的能力^[23]。如图 5 所示,四种处理的橙皮果脯在加工过程中其提取液的铁离子还原力的变化总趋势大致相同,四种样品的还原力都在 0.75 左右。即前处理-脱苦-渗糖工艺引起同一制品的铁离子还原力显著下降 ($p<0.05$),干燥又造成其铁离子还原力稍微回升。干燥后抗氧化能力提升主要与游离水含量的降低,导致单位质量的果脯中黄酮含量增加有关。本文对前处理、脱苦、渗糖和干燥期间的橙皮的水分含量进行了测定,结果显示,橙皮中的水分含量分别约为 70%、75%、65%和 20%。

在脱苦、渗糖与干燥工艺中不同浓度臭氧处理的橙皮果脯铁离子还原力显著高于对照 ($p<0.05$),但臭氧浓度过高(浓度 $\geq 22.23 \text{ mg/L}$),铁离子还原力又显著下降 ($p<0.01$)。四种样品的还原力都在 0.4 左右,

可能是适当浓度的臭氧处理有利于抗氧化物质的释放因而其铁离子还原力升高。此结果与黄酮及含量 Vc 的结果一致,与李丽霞报道的结果相符^[24],即臭氧对果脯铁离子还原力的影响可能与黄酮、Vc 含量相关。臭氧处理、加工处理均可影响制品的铁离子还原力。

2.2.2 橙皮果脯提取液的 DPPH·清除率和·OH清除率

如图 6a 所示,四种处理的橙皮果脯制品在加工过程中其提取液的 DPPH·清除率变化总趋势大致相同,与臭氧处理对橙皮果脯提取液铁离子还原力影响结果一致。禄璐等对黄酮与 DPPH·清除率的关系的研究与本研究结果相符^[25]。说明臭氧处理、加工处理均可影响制品的 DPPH·清除率;臭氧对橙皮果脯制品 DPPH·清除率的影响可能与其黄酮、Vc 含量相关。

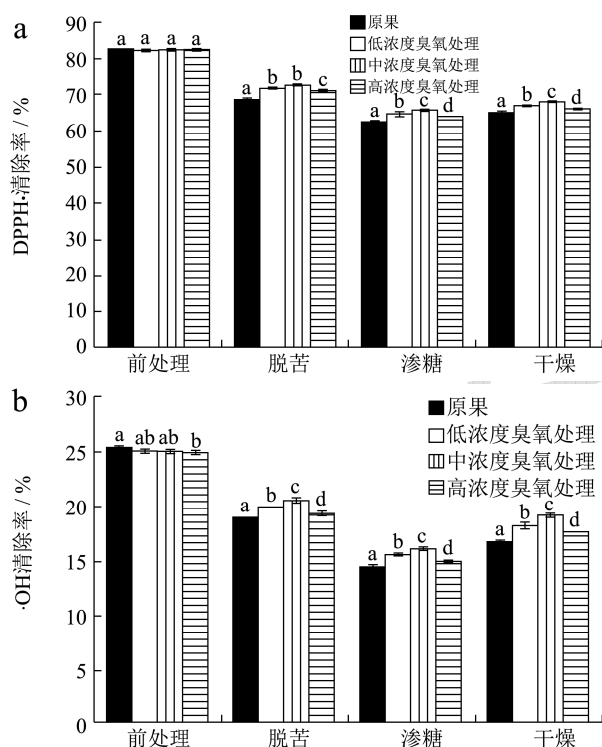


图 6 不同臭氧处理对橙皮果脯提取液 DPPH·清除率和·OH清除率的影响

Fig.6 Changes of DPPH· and ·OH clearing rate of orange peel in different ozone treatments

如图 6b 所示,四种处理的橙皮果脯制品在加工过程中,橙皮提取液的·OH清除率的变化总趋势大致相同。并且与臭氧处理对橙皮果脯提取液铁离子还原力、DPPH·清除率影响结果一致。试验结果说明臭氧处理、加工处理均可影响制品的·OH清除率;而且,臭氧对橙皮果脯制品·OH清除率的影响可能与其黄酮、Vc 含量相关。

2.2.3 橙皮果脯提取液的 O₂⁻清除率和 ABTS⁺清除率

如图 7a 所示,四种处理的橙皮果脯制品在加工过程中,橙皮提取液的 O₂⁻清除率的变化总趋势大致相同。并且与臭氧处理对橙皮果脯提取液铁离子还原力、DPPH·清除率、·OH清除率影响结果一致。李洋等对柑橘抗氧化活性的研究与本研究结果相符^[26,27]。试验结果说明臭氧处理、加工处理均可影响制品的 O₂⁻清除率;而且,臭氧对橙皮果脯制品 O₂⁻清除率的影响可能与其黄酮、Vc 含量相关。

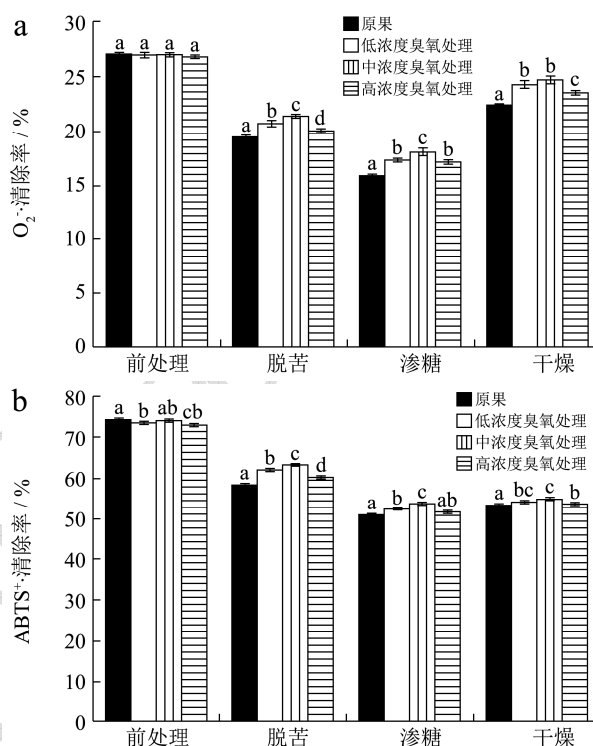


图 7 不同臭氧处理对橙皮果脯提取液的 O₂⁻清除率和 ABTS⁺清除率的影响

Fig.7 Changes of O₂⁻ and ABTS⁺ Clearing Rate of Orange Peel in Different Ozone Treatments

ABTS 在氧化剂的作用下会氧化成绿色的 ABTS⁺,当抗氧化物质存在时,电子会转移到 ABTS⁺上生成 ABTS[·],从而消除 ABTS⁺.^[28]如图 7b 所示,四种处理的橙皮果脯制品在加工过程中,其提取液的 ABTS⁺清除率的变化总趋势大致相同,基本都在 73%左右。并且与臭氧处理对橙皮果脯提取液铁离子还原力、DPPH·清除率、·OH清除率、O₂⁻清除率影响结果一致。试验结果说明臭氧处理、加工处理均可影响制品的 ABTS⁺清除率;臭氧对橙皮果脯制品 ABTS⁺清除率的影响可能与其黄酮、Vc 含量相关。

2.2.4 橙皮果脯总黄酮或 Vc 与其抗氧化活性

总黄酮和 Vc 及抗氧化活性之间的相关性见表 1。不同臭氧处理对橙皮果脯铁离子还原力、DPPH·清除率、·OH清除率及 ABTS⁺清除率的影响均得出一致

的结果,且与其黄酮、Vc含量变化相一致。制品的黄酮、Vc含量分别与其抗氧化能力多呈现极显著的相关性 ($p<0.01$);而“橙皮果脯还原型 Vc 含量”试验结果显示,还原型 Vc 含量测定方法受到黄酮等物质影响,还原型 Vc 含量体现的是黄酮含量变化。结果表明黄

酮含量与其抗氧化能力有着直接关系,而且臭氧处理影响了制品中黄酮含量的变化,从而影响其抗氧化活性。Vc 与 $O_2^{\cdot-}$ 清除率间差异不显著 ($p>0.05$),与其他抗氧化活性测定指标呈显著正相关 ($p<0.01$);说明 Vc 和总黄酮对橙皮果脯的抗氧化活性有重要作用。

表 1 总黄酮或 Vc 与抗氧化活性之间的相关性分析

处理	成分	还原力	DPPH·	·OH	$O_2^{\cdot-}$	ABTS ⁺ ·
原果	黄酮	0.895**	0.938**	0.965**	0.963**	0.924**
	Vc	0.970**	0.992**	0.978**	0.669*	0.997**
9.10 mg/L 臭氧水	黄酮	0.915**	0.919**	0.970**	0.882**	0.916**
	Vc	0.974**	0.992**	0.955**	0.529	0.989**
13.78 mg/L 臭氧水	黄酮	0.884**	0.899**	0.967**	0.900**	0.874**
	Vc	0.974**	0.989**	0.939**	0.528	0.991**
22.23 mg/L 臭氧水	黄酮	0.915**	0.912**	0.961**	0.899**	0.908**
	Vc	0.971**	0.992**	0.961**	0.588*	0.993**

注: *: $p<0.05$; **: $p<0.01$ 。

3 结论

3.1 本研究结果显示臭氧处理与脱苦、渗糖和干燥工艺均对果脯的水分、色度、Vc、黄酮含量以及抗氧化活性的有影响,臭氧处理对橙皮果脯总糖没有破坏作用。臭氧对橙皮果脯提取液的抗氧化活性影响也显著 ($p<0.05$),影响橙皮果脯抗氧化活性的工艺顺序为脱苦>渗糖>干燥>臭氧前处理。经中浓度臭氧处理的橙皮果脯的抗氧化能力(DPPH·、·OH、 $O_2^{\cdot-}$ 和 ABTS⁺·清除率)最强,其黄酮含量保留率是影响其抗氧化活性的主要物质,Vc 含量对果脯的抗氧化活性也有影响。

3.2 本研究对比了臭氧水处理前后橙皮果脯理化性质及其功能活性的变化,结果显示,合适的臭氧水处理技术有利于保护橙皮果脯的营养价值、颜色和抗氧化活性。相对臭氧水处理的影响大小而言,脱苦、渗糖和干燥三个主要工艺对果脯的抗氧化活性的影响更值得关注。为此,臭氧处理应用到果脯加工中,应注意其使用浓度。与此同时,渗糖和干燥两道工序导致果脯制品功能活性的下降不容忽视。此外,干燥工序祛除了游离水,除了有利于果脯保鲜外,对营养物质和功能活性物质也是很好的“浓缩”过程,有利于增加等分量的水果及制品里该类物质的摄入量,因此,干燥技术的改良仍是果脯加工的重要研究方向。

参考文献

- [1] Haya S, Bentahar F, Trari M. Optimization of polyphenols extraction from orange peel [J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2018, 13(34): 1-8
- [2] 黎继烈,彭湘莲,钟海雁,等.臭氧保鲜处理对金橘采后生理的影响[J].中国食品学报,2007,3:112-115
- [3] LI Ji-lie, PENG Xiang-lian, ZHONG Hai-yan, et al. Effects of ozone preservation on postharvest physiology of kumquat [J]. Chinese Journal of Food Science, 2007, 3: 112-115
- [4] 周元全,潘栋梁,王安国. PEM 臭氧生成技术及其在食品工业中的应用[J].食品与机械, 2001,4:39-41
- [5] ZHOU Yuan-quan, PAN Dong-liang, WANG An-guo. PEM ozone generation technology and its application in food industry [J]. Food and Machinery, 2001, 4: 39-41
- [6] 杨震峰,朱克花,陈伟,等. 臭氧处理对黄花梨果实褐变的影响[J]. 食品科学, 2010,18:408-411
- [7] YANG Zhen-feng, ZHU Ke-hua, CHEN Wei, et al. Effect of ozone treatment on fruit browning of Huanghua pear [J]. Food Science, 2010, 18: 408-411
- [8] Tiwari B K, C P O'Donnell, Patras A, et al. Effect of ozone processing on anthocyanins and ascorbic acid degradation of strawberry juice [J]. Food Chemistry, 2009, 113(4): 1119-1126
- [9] 罗树灿,陈小惠,李远志.陈皮液渍无核黄皮果脯加工工艺的研究[J].农产品加工,2017,22:19-23
- [10] LUO Shu-can, CHEN Xiao-hui, LI Yuan-zhi. Study on processing technology of dried seedless yellow peel dried fruit peel [J]. Agricultural Products Processing, 2017, 22: 19-23
- [11] TAI Zhi-gang, CAI Le, DAI Lin, et al. Antioxidant activity and chemical constituents of edible flower of *Sophora viciifolia* [J]. Food Chemistry, 2011, 126(4): 1648-1654

- [8] LUO Wei, ZHAO Mou-ming, YANG Bao, et al. Identification of bioactive compounds in *Phyllanthus emblica* L. fruit and their free radical scavenging activities [J]. Food Chemistry, 2009, 114(2): 499-504
- [9] 邵佩,张昭,王琳,等.膨大剂处理对猕猴桃多酚含量及抗氧化活性的影响[J].现代食品科技,2018,34(5):32-40
SHAO Pei, ZHANG Zhao, WANG Lin, et al. Effects of bulking agent treatment on kiwifruit polyphenol content and antioxidant activity [J]. Modern Food Science and Technology, 2018, 34(5): 32-40
- [10] 牟建楼,王颖.响应面法优化灵芝枣饮料工艺及其抗氧化性研究[J].中国食品学报,2013,13(11):21-27
MOU Jian-lou, WANG Jie. Response surface methodology to optimize the technology of *Ganoderma lucidum* jujube beverage and its antioxidant activity [J]. Chinese Journal of Food Science, 2013, 13(11): 21-27
- [11] Re R, Pellegrini N, Proteggente A, et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay [J]. Free Radical Biology and Medicine, 1999, 26(9): 1231-1237
- [12] Huo Y, Li B Q. Boundary/finite element modeling of three-dimensional electromagnetic heating during microwave food processing [J]. Journal of Heat Transfer, 2005, 127(10): 1159-1166
- [13] 张晓娇,孙立权,罗爱芹,等.响应面法优化金花葵花水溶性黄酮和总多糖提取工艺[J].食品工业科技,2019,40(15):135-142
ZHANG Xiao-jiao, SUN Li-quan, LUO Ai-qin, et al. Optimization of the extraction process of water-soluble flavonoids and total polysaccharides from sunflowers and sunflowers by response surface methodology [J]. Food Industry Science and Technology, 2019, 40(15): 135-142
- [14] 王欢.柚子皮低糖果脯加工工艺研究[D].武汉:武汉轻工大学,2015
WANG Huan. Study on the processing technology of grapefruit peel low-preserved candies [D]. Wuhan: Wuhan University of Light Industry, 2015
- [15] Bortolin R C, Caregnato F F, Divan Junior A M, et al. Chronic ozone exposure alters the secondary metabolite profile, antioxidant potential, anti-inflammatory property, and quality of red pepper fruit from *Capsicum baccatum* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 129: 16-24
- [16] Valko M, Leibfritz D, Moncol J, et al. Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease [J]. The International Journal of Biochemistry & Cellbiology, 2007, 39(1): 44-84
- [17] 季丽丽,梁芸志,陈存坤,等.不同浓度臭氧气体处理对采后西葫芦贮藏品质的影响[J].食品安全质量检测学报,2017, 8(8):3185-3191
JI Li-li, LIANG Yun-zhi, CHEN Cun-kun, et al. Effects of different concentrations of ozone gas treatment on storage quality of postharvest zucchini [J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2017, 8(8): 3185-3191
- [18] 孔凡春,沈群,刘月,等.臭氧处理对果蔬中 L-抗坏血酸和还原糖的影响[J].食品科技,2003,10:88-90
KONG Fan-chun, SHEN Qun, LIU Yue, et al. Effects of ozone treatment on L-ascorbic acid and reducing sugar in fruits and vegetables [J]. Food Science and Technology, 2003, 10: 88-90
- [19] Pérez Ana G, Sanz C, Ríos José J, et al. Effects of ozone treatment on postharvest strawberry quality [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(4):1652-1656
- [20] Ghanem RN, Bonazzi C, Kechaou N, et al. Effect of air-drying temperature on kinetics of quality attributes of lemon (*Citrus limon* cv. Lunari) Peels [J]. Dry Technol, 2015, 33(13): 1581-1589
- [21] 宋彦显,闵玉涛,李靖靖.低糖果脯护色技术研究进展[J].包装与食品机械,2012,30(4):41-44
SONG Yan-xian, MIN Yu-tao, LI Jing-jing. Research progress of low candy preserved color protection technology [J]. Packaging and Food Machinery, 2012, 30(4): 41-44
- [22] 曹湛慧,杨志娟,杨冰莲.橙子皮的脱色工艺条件的优化[J].食品工业,2015,36(9):109-112
CAO Zhan-hui, YANG Zhi-juan, YANG Bing-lian. Optimization of decolorization process conditions of orange peel [J]. Food Industry, 2015, 36(9): 109-112
- [23] 黄智,肖南.超声与微波辅助提取陈皮中橙皮苷及其抗氧化性研究[J].食品工业科技,2017,38(8):250-255
HUANG Zhi, XIAO Nan. Ultrasound and microwave assisted extraction of hesperidin from tangerine peel and its antioxidant properties [J]. Food Industry Science and Technology, 2017, 38(8): 250-255

(下转第 25 页)