张钟元,朱翠平,李大婧,等. 不同干燥方式对牛蒡片多酚含量及抗氧化能力的影响[J].江苏农业学报,2018,34(1):172-178. doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2018.01.025

不同干燥方式对牛蒡片多酚含量及抗氧化能力的影响

张钟元¹, 朱翠平^{1,2}, 李大婧^{1,2}, 刘春泉¹,江宁¹, 王晓燕^{1,2}, 聂梅梅^{1,2} (1.江苏省农业科学院农产品加工研究所,江苏 南京 210014; 2.南京农业大学食品科技学院,江苏 南京 210095)

摘要: 本文研究热风干燥(Hot air drying, AD)、真空微波干燥(Vacuum microwave drying, VMD)、真空冷冻干燥(Vacuum freeze drying, VFD)、热风联合真空微波干燥(Hot air combined vacuum microwave drying, AD&VMD)、真空冷冻联合真空微波干燥(Freezing combined vacuum microwave drying, VFD&VMD)5种干燥方式对干制牛蒡片干燥时间、能耗、总酚含量、多酚组分及抗氧化能力的影响。结果表明:VFD和AD干燥牛蒡片所需时间和能耗明显高于其他干燥方式,相比于单一干燥方式,联合干燥方式更利于单咖啡酰基奎宁酸的保留,其中VFD&VMD干燥所得牛蒡片中5-咖啡奎宁酸和绿原酸含量最高,VFD干燥更利于双咖啡酰基奎宁酸的保留。抗氧化能力方面,VFD干燥所得牛蒡片的清除 DPPH*、ABTS*、和铁还原能力均最强,VFD&VMD干燥所得牛蒡片抗氧化能力仅次于 VFD干燥所得样品,显著高于 AD、VMD、AD&VMD 干燥所得样品。

关键词: 牛蒡片; 干燥方式; 多酚组分; 抗氧化能力

中图分类号: S631.9 文献标识码: A 文章编号: 1000-4440(2018)01-0172-07

Effect of different drying methods on the polyphenols and antioxidant activities of burdock roots slices

ZHANG Zhong-yuan¹, ZHU Cui-ping^{1,2}, LI Da-jing^{1,2}, LIU Chun-quan¹, JIANG Ning ¹, WANG Xiao-yan^{1,2}, NIE Mei-mei^{1,2}

(1.Institute of Farm Product Processing, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China; 2.College of Food and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Effects of five drying methods including hot air drying (AD), vacuum microwave drying (VMD), vacuum freeze drying (VFD), hot air combined vacuum microwave drying (AD&VMD) and freezing combined vacuum microwave drying (VFD&VMD) on drying time, energy consumption, polyphenols content, phenolic compounds and antioxidant activities of burdock roots slices were analyzed. The results showed that VFD and AD dried products had the longer drying time and the higher energy consumption. The combination drying methods were more benefit for caffeoylquinic acid retention compared with the unity drying methods. Specially, VFD&VMD dried products had the highest content of 5-caffeoylquinic acid and chlorogenic acid, VFD dried products had the highest content of dicaffeoylquinic acid. For antioxidant activities, VFD dried products exhibited the strongest DPPH⁺⁺ and ABTS⁺⁺ scavenging ability, reducing power, followed by VFD&VMD, AD, VMD and AD&VMD.

收稿日期:2017-06-01

基金项目:江苏省产学研合作前瞻性联合研究项目(BY2015073-02) 作者简介:张钟元(1983-),女,辽宁丹东人,博士,助理研究员,主要 从事果蔬加工与综合利用方面的研究。(Tel)025-84391570;(E-mail)zzyszy2012@163.com

通讯作者:刘春泉,(E-mail)liuchunquan2009@163.com

Key words: burdock roots slices; drying methods; phenolic compounds; antioxidant activities

新鲜牛蒡根营养丰富,但组织中含有大量纤维使其在生长后期及贮藏过程中极易纤维化而变

空心,这一变化不但影响食用口感,并且使牛蒡营 养价值显著降低。对牛蒡根进行干燥处理,可以 有效延长其货架期、降低贮运成本及丰富脱水产 品市场种类。但牛蒡根中的热敏感性多酚类化合 物极易在干燥处理过程中氧化和降解,降低干制 牛蒡片的抗氧化能力。已有研究结果表明,干燥 方式对多酚组成及抗氧化能力影响显著。卢可可 等[1]研究发现恒温热风干燥后香菇中游离酚和结 合酚含量损失较大,从而导致其抗氧化能力显著 降低。陈玮琦等[2]研究不同干燥方式对苹果幼果 干酚类物质及其抗氧化性的影响,结果表明真空 冻干处理样品酚类物质含量最高,抗氧化能力最 强。热干燥过程中由于较高温度和氧气存在导致 多酚类物质被热分解,从而影响其抗氧化活 性[3-4]。联合干燥是将2种或2种以上的干燥方式 以串连或并联的方式组合,在不同的脱水阶段选 择适宜的干燥方式,以此实现高效干燥过程,产出 高品质的产品。目前联合干燥方式对物料多酚及 抗氧化能力的影响的研究尚不多见。

本研究采用热风干燥、真空微波干燥、真空冷冻 干燥、热风联合真空微波干燥、真空冷冻联合真空微 波干燥 5 种方式对牛蒡片进行干燥,分析不同干燥 方式生产的干制牛蒡片的多酚组成及抗氧化能力的 差异,旨在探讨联合干燥方式对牛蒡片的多酚组成 及抗氧化能力的影响,为牛蒡综合开发利用提供理 论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜牛蒡(品种为柳川黄肌牛蒡)购于徐州市牛蒡种植基地,储藏于 4 % 冰箱备用;分析纯乙醇、Na₂CO₃、NaOH、NaNO₂、A1(NO₃)₃、苯酚、没食子酸,购于北京化学试剂公司; Folin 酚试剂购于 Sigma-Aldrich 上海贸易有限公司。

1.2 仪器与设备

数显 101A-2 型电热鼓风干燥箱(上海浦东荣本科学仪器有限公司生产),VMD-1 型真空微波干燥设备(南京孝马机电设备厂生产),FD-1A-50 冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司生产),MP2002 电子天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司生产),TU-1810 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司生产),TG16-WS 台式高速

离心机(长沙湘仪离心机仪器有限公司生产), Agilent 1100HPLC/MS(SL)联用仪(美国 Agilent 公司生产), DW-86L828型超低温保存箱(青岛海尔股份有限公司生产)。

1.3 方法

1.3.1 干燥方式 热风干燥(Hot air drying, AD): 将预处理后的牛蒡片放入电热鼓风干燥箱中70℃ 干燥至水分含量为5%以下;真空微波干燥(Vacuum microwave drying, VMD):将预处理后的牛蒡片放入 真空微波干燥设备中8 W/g干燥至水分含量为5% 以下;真空冷冻干燥(Vacuum freeze drying, VFD); 将预处理后的牛蒡片放入真空冷冻干燥设备中(绝 压 20 Pa、加热板温度 25 ℃、冷阱温度-58 ℃)干燥 至水分含量为5%以下;热风联合真空微波干燥 (Hot air & vacuum microwave drying, AD&VMD):将 预处理后的牛蒡片放入电热鼓风干燥箱中(70℃) 干燥 30 min 后真空微波干燥(8 W/g)至水分含量为 5%以下。真空冷冻联合真空微波干燥(Vacuum freeze&vacuum microwave drying, VFD&VMD):将预 处理后的牛蒡片真空冷冻干燥至水分含量为60%, 真空微波干燥(8 W/g)至水分含量为5%以下。

1.3.2 水分含量测定 采用 GB 5009.3-2010 食品中水分的测定方法。

干基含水率= $(M_s-M_s)/M_s$

式中: M_t :物料 t 时刻对应的质量;Ms:绝干物料质量。

1.3.3 能耗率测定 干燥过程所消耗的能量用能 耗率表示,其中干燥过程中单位时间所消耗的能量 用功率表测定。

1.3.4 多酚的测定 多酚含量采用 Folin-Ciocalteus (FC)法测定^[5]。准确称取 1 g 样品加 20 ml 30%乙醇,超声波 240 W、40 ℃、30 min 下提取,制得牛蒡片粗提取液,取各提取液 1 ml,加蒸馏水补充至 6 ml,加入稀释 1 倍的 Folin-酚试剂 1 ml,充分震荡后静置 3~4 min,再分别加入 3 ml 7.5% 碳酸钠溶液,终体积为 10 ml,摇匀置于 25 ℃恒温水浴中避光反应 1 h,以蒸馏水为空白做对照,于 765 nm 条件下测定吸光度。酚含量以相当没食子酸毫克数表示。

没食子酸标准曲线:配制浓度为 2 μg/ml、4 μg/ml、6 μg/ml、8 μg/ml和 10 μg/ml的没食子酸溶

液,吸取 1 ml 上述溶液于试管中,按照样品测定方法操作,测定吸光值,重复 3 次。根据标准曲线,计算样品中总酚含量。

1.3.5 2,2-diphenyl-2-picryl-hydrazyl (DPPH) 清除能力测定 采用分光光度法进行样品测定,取稀释不同浓度的牛蒡片粗提物 100 μ l 加入 100 μ l 0.2 mmol/L DPPH 溶液,混匀后于室温下避光反应 30 min 后,测定其在 517 nm 处的吸光值。以无水乙醇做空白,加入 100 μ l 无水乙醇的 DPPH 溶液做对照,做一系列提取物浓度梯度试验。牛蒡片提取物清除 DPPH 自由基能力用 IC_{50} 表示,即为当清除率 (I)达到 50%时提取物的浓度。

清除率(I) = (A_0 - A_1)/ A_0 ×100%

其中 I 为清除率; A_0 为不加清除剂的吸光值, A_1 为加入清除剂后的吸光值。用抗坏血酸当量表示抗氧化能力(Ascorbic acid equivalent antioxidant capacity, AEAC)。

AEAC (mg/g) = V_c 的 IC_{50} (mg/ml)/样品的 IC_{50} (mg/ml)× 10^3

1.3.6 铁离子还原能力(Ferric reducing ability of power, FRAP)的测定 准确量取 50 μ l 的牛蒡片粗 提液,加入 150 μ l 三吡啶三吖嗪(tripyridyl-triazine, TPTZ)工作液(由 0.3 mol/L pH 3.6 的醋酸缓冲液 25 ml, 10 mmol/L TPTZ 溶液 2.5 ml, 20 mmol/L FeCl₃溶液 2.5 ml 组成),混匀后 37 $^{\circ}$ C反应 10 min,以甲醇为空白,测定混合液在 593 nm 处的吸光值[6]。 V_c 标准溶液:配置浓度为 20 mg/ml、40 mg/ml、60 mg/ml、80 mg/ml、100 mg/ml、120 mg/ml、140 mg/ml和 160 mg/ml的 V_c 标准溶液,分别取 50 μ l 与 150 μ l TPTZ 工作液在相同条件下反应,测定 吸光值。

FRAP(mg/g) = 样品吸光值对应的 V_c 浓度 (mg/ml)/样品此时的浓度 $(mg/ml) \times 10^3$

1.3.7 2, 20-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline)-6-sulfonic acid (ABTS) 自由基清除能力测定 将 ABTS 溶解于 20.00 mmol/L、pH 为 4.5 的醋酸缓冲液中得到 7.00 mmol/L 的 ABTS 贮液,取 5 ml ABTS 与 5 ml 2. 45 mmol/L过硫酸钾混合,在室温(20 ℃)避光反应 12~16 h,用之前稀释 55 倍,使溶液在 734 nm 吸光值在 0.700 ± 0.002 ,以此得到 ABTS 贮液,该工作液现配现用。取 20 μ l 样品+180 μ l ABTS 工作液,室温避光反应 60 min。以蒸馏水为空白对照。自由

基清除能力用 Trolox 等价抗氧化能力表示,单位: mg/g。

1.3.8 液相分析条件 色谱柱为 Zorbax SB-C18 反相色谱柱(4.6 mm×250.0 mm,5 μ m), DAD 检测器(检测波长为 280 nm), 柱温 35 $^{\circ}$ C,以含 0.1% 乙酸的水为流动相 A,含 0.1% 乙酸的乙腈为流动相 B,进样量 20 μ l,控制流速为 0.5 μ ml/min,按照如下梯度洗脱: 0~5.0 μ min 9%~15% B,5.1~10.0 μ min 15%~20% B,10.1~15.0 μ min 20%~25% B,15.1~18.0 μ min 25%~30% B,18.1~20.0 μ min 30%~32% B,20.1~25.0 μ min 32%~9% B。

1.3.9 质谱分析条件 采用电喷雾负离子源,扫描范围为 $100\sim1~000~m/z$,干燥气体 10~L/min,干燥气体温度 350~C;雾化气体 30~Psi,毛细管电压 3.0~kV。

1.3.10 牛蒡多酚组分定性定量分析方法 通过比较某一特征峰与时间的曲线面积、保留时间、出峰顺序、相应色谱峰的 ESI-MS 质谱图特征碎片离子的相对分子质量的信息对色谱峰进行结构解析。对于有标样的组分,对照保留时间的一致性进行确定,基于外标法构建的回归方程对样品多酚各组分含量进行量化分析。因无法购买到 5-咖啡酰奎宁酸和 1,3-咖啡酰奎宁酸标准品,对其定量时参考相对应同分异构体,5-咖啡酰奎宁酸采用绿原酸标准曲线定量,1,3-咖啡酰奎宁酸采用 3,5-二咖啡酰奎宁酸标准曲线定量。

1.4 统计分析

单因素试验指标的差异采用 SAS 统计软件中ANOVA 方差分析,由 Tukey 分析均值差异的显著性,显著水平P<0.05。应用 SPSS20.0 (SPSS Inc., Chicago,IL)作相关性分析,P<0.05 表示显著差异,P<0.01 表示极显著差异。

2 结果与分析

2.1 不同干燥方式对牛蒡片干燥时间及能耗的影响

由表1可见,VFD干燥时间最长,为16.30 h,耗能最大,每干燥1 kg水,需要消耗102.80 KW·h电能。VMD干燥时间最短,为0.48 h,能耗较小。2种联合干燥方式所需时间适中,耗能适中,其中AD&VMD与单一AD干燥相比,干燥时间缩短90.0%,耗能降低80.1%,VFD&VMD与单一VFD干燥相比,干燥时间缩短53.9%,耗能降低57.9%。

表 1 不同干燥方式对牛蒡片干燥时间及能耗率影响

Table 1 Effect of drying methods on the drying time, drying energy consumption of burdock root slices

干燥方式	干燥时间 (h)	能耗率 [(KW・h)/kg]
AD	$8.30 \pm 0.35 \mathrm{b}$	84.40±0.58b
VMD	$0.48 \pm 0.03 \mathrm{e}$	$10.30 \pm 0.32e$
VFD	16.30±0.50a	102.80±0.80a
AD&VMD	$0.83 \pm 0.09 \mathrm{d}$	$16.80{\pm}0.60{\rm d}$
VFD&VMD	7.52±0.18c	43.28±0.90c

AD:热风干燥;VMD:真空微波干燥;VFD:真空冷冻干燥;AD&VMD: 热风联合真空微波干燥;VFD&VMD:真空冷冻联合真空微波干燥。 同一列数据后不同小写字母表示差异显著(P<0.05)。

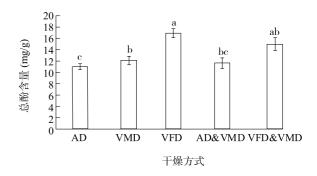
2.2 不同干燥方式对牛蒡片多酚含量的影响

从图 1 中可以看出,不同干燥方式对牛蒡片中总酚含量影响显著。干燥所得样品中总酚含量依次为 VFD>VFD&VMD > VMD>AD&VMD>AD,与 VFD 样品相比,AD、VMD、AD&VMD 干燥后产品中总酚含量分别减少了 30.13%、23.23%、26.33%,而 VFD&VMD 干燥后产品中总酚含量与 VFD 无显著差异。这是因为 VFD 条件下,热不稳定的多酚不易与氧接触,且在低温下干燥,因此酚类物质保留较好^[7]。 VFD&VMD 干燥前期 VFD 干燥利于酚类物质保留,后期 VMD 干燥缩短干燥时间,因此总酚含量较高。

2.3 牛蒡片多酚各组分鉴定

图 2 为 HPLC-DAD 分析得到的牛蒡片中多酚组成,通过分子量(一级质谱)以及特征结构碎片(二级质谱)对其中 4 个主峰进行鉴定,并比对绿原

酸及 3,5-二咖啡酰奎宁酸标准品保留时间,获得鉴定结果如表 2 所示。



AD:热风干燥;VMD:真空微波干燥;VFD:真空冷冻干燥; AD&VMD:热风联合真空微波干燥;VFD&VMD:真空冷冻联合真空微波干燥。不同小写字母表示差异显著。

图 1 不同干燥方法对牛蒡片总酚含量的影响

Fig.1 Effect of drying methods on the polyphenolic content of dried burdock root slices

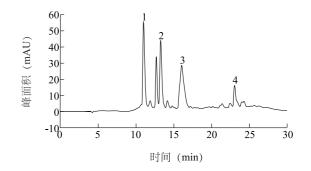


图 2 牛蒡多酚 HPLC 图 (检测波长 280 nm)

Fig.2 HPLC chromatograms of burdock root polyphenols (280 nm)

表 2 牛蒡片多酚组分鉴定

Table 2 Identification of burdock root polyphenols

峰号	保留时间 (min)	相对分子质量 [M-H]-MS (m/z)	碎片离子 [M-H]-MS-MS (m/z)	吸收峰 (nm)	牛蒡多酚种类
1	10.970	353	191,179	240,300,328	5-咖啡酰奎宁酸
2	13.217	353	191,179,173,135	240,300,328	绿原酸
3	16.031	515	353,191,179,135	240,300,330	1,3-二咖啡酰奎宁酸
4	23.021	515	353, 191, 179, 161, 135	240,300,330	3,5-二咖啡酰奎宁酸

峰 2 碎片离子 m/z 为 191 是奎宁酸 192 在质谱 负模式条件下失去一个氢离子而得,碎片离子 m/z 为 179 是由咖啡酸在质谱负模式条件下失去一个氢离子而得,准分子离子 m/z 为 353 = 192+180-18-1, 3 个离子碎片与 Clifford 等^[8] 报道的 3-咖啡酰奎宁

酸离子碎片一致,因此判断峰2为3-咖啡酰奎宁酸,即绿原酸,并通过对照标准品保留时间,确定该化合物为绿原酸。

峰 1 中碎片离子 m/z 为 191,是奎宁酸 192 在 质谱负模式条件下失去了一个量数为 1 的氢离子碎 片,可以判断峰 1 为绿原酸顺式异构体。比对 Niranjan 等^[9]的研究结果,确定峰 1 为 5-咖啡酰奎 宁酸即新绿原酸。

峰 3、峰 4 具有二咖啡酰奎宁酸的光谱特征,其中峰 4 二级质谱图的准分子离子峰[M-H]-的 m/z为 515,离子碎片[M-C₉H₆O₃]-([M-H-162(咖啡酰基)]-)的 m/z为 353 (咖啡酰奎宁酸),离子碎片[M-H-2C₉H₆O₃]-的 m/z为 191,通过对照标准品保留时间,确定该化合物为 3,5-二咖啡酰奎宁酸。峰3 和峰 4 的二级质谱信息相似,是 m/z为 353 的咖啡酰奎宁酸离子碎片经能量更高的碰撞进一步形成m/z 191 和 179 的特征离子碎片,比对文献[10]、[11]可确定峰 3 为 1,3-二咖啡酰奎宁酸。

2.4 不同干燥方式对牛蒡片多酚各组分的影响

从表 3 中可以看出不同干燥方式得到的牛蒡片

多酚物质组成较一致,但各组分间含量差异显著。 VFD&VMD 干燥所得样品中 5-咖啡奎宁酸和绿原酸含量均最高,达3 219.9 μg/g、3 578.4 μg/g,其中绿原酸含量是 VFD 干燥的 1.17 倍,可见联合真空冷冻与真空微波干燥更利于单咖啡酰奎宁酸的保留。这是因为前半段真空冷冻干燥低温利于酚类物质保留,而后半段采用真空微波干燥显著缩短了干燥时间,使酚类物质得到较高保留。VFD 干燥的牛蒡片中1,3-二咖啡酰奎宁酸和 3,5-二咖啡酰奎宁酸含量显著高于其他干燥方式,其中 3,5-二咖啡酰奎宁酸含量是热风干燥的 2.08 倍。这与 Jeng 等[11]的研究结果相似,即双咖啡酰基奎宁酸比单咖啡酰基奎宁酸对热更敏感,前者在低温条件下更稳定,而高温条件下更易降解。

表 3 不同干燥方式对牛蒡片多酚各组分含量的影响

Table 3 Effect of drying methods on the polyphenol content of dried burdock root slices

			干燥方式			
多酚组分	一					
2 PA 21/3	AD	VMD	VFD	AD&VMD	VFD&VMD	
5-咖啡酰奎宁酸 (μg/g)	2 629.6±95.0c	2 535.5±34.0c	2 075.6±46.6d	2 926.7±44.6b	3 219.9±152.0a	
绿原酸 (µg/g)	$2\ 160.7 \pm 18.8 d$	2 157.8±21.5d	3 047.6±54.0b	2 785.1±80.5c	3 578.4±359.9a	
1 3-二咖啡酰奎宁酸 (μg/g)	$1.073.4 \pm 13.8 \mathrm{b}$	662.1±36.6c	1 376.2±59.2a	$1~008.9 \pm 38.0 \mathrm{b}$	1 148.1±204.3 b	
3 5-二咖啡酰奎宁酸 (μg/g)	826.1±33.1b	898.9±337.5b	1 719.5±84.2a	1 044.5±52.1b	1 594.8±8.2a	

AD:热风干燥;VMD:真空微波干燥;VFD.真空冷冻干燥;AD&VMD:热风联合真空微波干燥;VFD&VMD:真空冷冻联合真空微波干燥。同一行数据后不同小写字母表示差异显著(P<0.05)。

2.5 不同干燥方式对牛蒡片抗氧化能力的影响

从表 4 可知,不同干燥方式得到的牛蒡片DPPH⁺⁻清除能力、Fe³⁺还原能力及 ABTS⁺⁻清除能力有显著差异。真空冷冻干燥的牛蒡片清除 DPPH⁺⁻的 *IC*₅₀值最低,为 0.76 mg/ml。AD、VMD、VFD、AD&VMD、VFD&VMD 干燥牛蒡片清除 DPPH⁺⁻自由基的抗氧化能力分别为 5.91 mg/g,dw、6.53 mg/g,dw、10.04 mg/g,dw、6.46 mg/g,dw、8.26 mg/g,dw。铁还原能力依次为: VFD>VFD&VMD>VMD>AD&VMD>AD,其中真空冷冻干燥提取物的铁还原能力最强,为 9.62 mg/g,dw,是AD干燥的 1.37 倍。真空冷冻干燥牛蒡片清除ABTS⁺⁻自由基能力最强,为 36.45 mg/g,dw,真空冷冻联合真空微波干燥其次,是热风干燥的 1.75 倍。

以上研究不难发现,所有干燥方式中 VFD 所得

牛蒡片各项抗氧化能力均最强,对比各干燥条件下多酚组分发现,VFD干燥条件下双咖啡酰基奎宁酸含量显著高于其他干燥方式。这是因为1,3-二咖啡酰奎宁酸和3,5-二咖啡酰奎宁酸这2种物质具有清除自由基的多个酚羟基基团,供电子能力较强,导致其抗氧化能力提高[12-13]。VFD&VMD干燥所得牛蒡片的抗氧化能力仅次于VFD干燥条件,但在干燥时间和能耗方面具有显著的优势。

2.6 不同干燥方式下牛蒡片多酚组分与抗氧化能力之间相关性分析

将不同干燥方式所得牛蒡片中多酚组分与抗氧 化能力进行相关性分析,结果(表5)表明,3,5-二咖啡酰奎宁酸含量与清除 DPPH⁺⁻ 自由基能力、铁还 原能力及清除 ABTS⁺⁻ 自由基能力均呈显著相关 性,这表明产品中3,5-二咖啡酰奎宁酸含量越高, 产品的抗氧化能力越强,营养价值越高。

表 4 不同干燥方式对牛蒡片抗氧化性的影响

Table 4 Effect of drying methods on the antioxidant activity of burdock root slices

	干燥方式						
_	AD	VMD	VFD	AD&VMD	VFD&VMD		
$\overline{\mathrm{DPPH}^+ \cdot IC_{50}(\mathrm{mg/ml})}$	1.30±0.06a	1.17±0.01b	0.76±0.01c	1.19±0.01b	0.93±0.01c		
DPPH ⁺ (mg/g, dw)	$5.91 \pm 0.28 d$	6.53±0.03e	10.04±0.10a	$6.46 \pm 0.04 c$	$8.26 \pm 0.05 \mathrm{b}$		
FRAP (mg/g, dw)	7.03±0.14d	7.70±0.19c	9.62±0.12a	$7.29{\pm}0.16\mathrm{cd}$	8.98±0.58b		
ABTS ⁺ · (mg/g, dw)	19.32±0.84e	24.91±0.66c	36.45±0.75a	22.17±1.59d	$33.88 \pm 0.90 \mathrm{b}$		

AD: 热风干燥; VMD: 真空微波干燥; VFD: 真空冷冻干燥; AD&VMD: 热风联合真空微波干燥; VFD&VMD: 真空冷冻联合真空微波干燥。同一行数据后不同小写字母表示差异显著(P<0.05)。

表 5 不同干燥方式下牛蒡片多酚各组分与抗氧化的相关性

Table 5 Correlation analysis on evaluation indicators of burdock slices polyphenol components by different drying methods

	x_1	x_2	x_3	x_4	<i>x</i> ₅	x_6	<i>x</i> ₇	<i>x</i> ₈
x_1	1.000							
x_2	0.374	1.000						
x_3	-0.223	0.624	1.000					
x_4	-0.108	0.875	0.755	1.000				
x_5	0.305	-0.748	-0.673	-0.970 **	1.000			
x_6	-0.397	0.693	0.730	0.954 *	-0.992 **	1.000		
<i>x</i> ₇	-0.275	0.741	0.640	0.963 **	-0.991 **	0.978 **	1.000	
x_8	-0.194	0.779	0.592	0.964 **	-0.983 **	0.958 *	0.995 **	1.000

 $x_1 \sim x_8$ 分别表示 5-咖啡奎宁酸含量、绿原酸含量、1,3-二咖啡酰奎宁酸含量、3,5-二咖啡酰奎宁酸含量、DPPH*· IC_{50} 、DPPH*·AEAC、FRAP AEAC、ABTS*·TEAC。*表示显著相关;**表示极显著相关。

3 结论

不同干燥方式干燥牛蒡片所需时间和耗能趋势相同,且差异显著,依次为 VFD>AD>VFD&VMD>AD&VMD>VMD。利用 C30-HPLC-DAD-MS/MS 分析方法共鉴定出牛蒡片中 4 种咖啡酸的衍生物,即5-咖啡奎宁酸、绿原酸、1,3-二咖啡酰奎宁酸和 3,5-二咖啡酰奎宁酸。相比于单一干燥方式,联合干燥方式更利于单咖啡酰基奎宁酸的保留,其中VFD&VMD干燥所得牛蒡片中 5-咖啡奎宁酸和绿原酸含量最高,VFD干燥所得牛蒡片中 1,3-二咖啡酰奎宁酸和 3,5-二咖啡酰奎宁酸含量最高;VFD干燥所得牛蒡片的清除 DPPH+、ABTS+、和铁还原能力均最强,VFD&VMD干燥所得牛蒡片抗氧化能力仅次于 VFD 干燥所得样品,显著高于 AD、VMD、AD&VMD 干燥所得样品。

参考文献:

- [1] 卢可可,郭晓晖,李富华,等.不同热风干燥方式对香菇多酚组成及其抗氧化活性的影响[J].现代食品科技,2015,31(9):185-191.
- [2] 陈玮琦,郭玉蓉,张 娟,等.干燥方式对苹果幼果干酚类物质及其抗氧化性的影响[J].食品科学,2015,36(5):33-37.
- [3] PIGA A, DEL CARO A, CORDA G. From plums to prunes: influence of drying parameters on polyphenols and antioxidant activity [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51 (12): 3675-3681.
- [4] 朱翠平,张钟元,李大婧,等.不同干燥方式对牛蒡脆片品质的 影响[J].江苏农业科学,2017,45(7):181-184.
- [5] 李 静,聂继云,毋永龙.Folin-Ciocalteus 法测定马铃薯中的总 多酚[J].中国马铃薯,2014,28(1):27-30.
- [6] JIANG D Q, GUO Y, XU D H, et al. Antioxidant and anti-fatigue effects of anthocyanins of mulberry juice purification (MJP) and mulberry marc purification (MMP) from different varieties mulberry fruit in China [J]. Food and Chemical Toxicology, 2013, 59

- (9):1-7.
- [7] DATTA S, DAS A, BASFORE S, et al. Value addition of fruits and vegetables through drying and dehydration [M]. India: Springer, 2015.
- [8] CLIFFORD M N, JOHNSTON K L, KNIGHTS, et al. Hierarchical scheme for LC-MS n identification of chlorogenic acids[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(10):2900-2911.
- [9] NIRANJAN A, BARTHWAL J, LEHRIA, et al. Development and validation of an HPLC-UV-MS-MS method for identification and quantification of polyphenols in *Artemisia pallens* L. [J]. Acta Chromatographica, 2009, 21(1):105-116.
- [10] WEISZG M, KAMMERER D R, CARLE R. Identification and quantification of phenolic compounds from sunflower (*Helian*-

- thus annuus L.) kernels and shells by HPLC-DAD/ESI-MS [J]. Food Chemistry, 2009, 115(2):758-765.
- [11] KRIZMAN M, BARICEVIC D, PROSEK M. Determination of phenolic compounds in fennel by HPLC and HPLC-MS using a monolithic reversed-phase column[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2007, 43(2):481-485.
- [12] JENG T L, LAI C C, LIAO T C, et al. Effects of drying on caffeoylquinic acid derivative content and antioxidant capacity of sweet potato leaves[J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2015, 23 (4):701-708.
- [13] XIANG Z, NING Z. Scavenging and antioxidant properties of compound derived from chlorogenic acid in South-China honeysuckle
 [J].LWT-Food Science and Technology, 2008, 41(7):1189-1203.

(责任编辑:陈海霞)