

盐渍对三华李多酚类化合物含量与组成、抗氧化活性和生物可及性的影响

陈春莲¹, 于佳雯¹, 杨宇哲¹, 郭卓钊², 黄妙云², 黄菁¹, 杨瑞丽^{1*}

¹华南农业大学食品学院 广州 510642

²广东康辉集团有限公司 广东潮州 515638)

摘要 以三华李鲜果及其盐渍凉果胚为原料,研究盐渍加工对三华李游离酚和结合酚的含量组成、抗氧化活性及生物可及性的影响。结果表明:三华李鲜果游离酚和结合酚分别为 14.81 mg GAE/g DW 和 9.25 mg GAE/g DW,盐渍加工显著降低三华李游离酚的含量(65.90%),显著提高结合酚的含量(45.84%),改变了三华李单体酚类化合物的含量和分布,降低表儿茶素、槲皮苷、槲皮素己糖苷和原花青素 B2 等单体酚的含量,提高对羟基苯甲酸、绿原酸和隐绿原酸等的含量。盐渍显著降低三华李游离酚的 DPPH 和 ABTS 抗氧化活性,提高了结合酚的 DPPH 抗氧化活性。鲜果与盐胚多酚的生物可及性分别为 49.50%和 34.80%。研究结果为相关凉果产品的加工提供一定的理论依据。

关键词 三华李; 盐渍; 多酚; 抗氧化活性; 生物可及性

文章编号 1009-7848(2023)08-0208-11 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.08.022

蔷薇科的三华李(*Prunus salicina* Lindl.)最早种植在广东省韶关市翁源县三华镇^[1],目前已在华南地区特别是广东省大量种植^[2]。三华李富含多酚类化合物,其总酚含量明显高于桃、柑桔和西瓜等水果^[3]。多酚类化合物按存在形态可分为游离态和结合态。游离态酚易溶于水或极性溶剂,主要存在于细胞的液泡之中,结合态酚通过共价键和离子键与纤维素、蛋白、木质素等大分子紧密结合,主要存在于细胞壁基质中^[4-5]。Arranz 等^[6]发现苹果、桃等水果中游离酚仅占总酚的 13.00%~14.39%。目前,已从李子中鉴定出十几种酚类化合物,主要有新绿原酸、绿原酸、表儿茶素和花青素 B2 等^[7-8]。

多酚类化合物具有良好的抗氧化活性,Antonio 等^[9]研究发现李子及其李干中的酚类物质具有良好的抗氧化活性。然而,目前的研究报道大多基于有机溶剂提取后评价多酚的生理功能活性,未充分考虑酚类物质在人体中的消化吸收的情况。人体消化吸收过程会经历一个复杂的环境体系变化,在胃肠道的不同消化酶、pH 值及食物其它成

分作用下,食物中的酚类物质从食物基质中的释放能力不同,部分还可能会发生水解、氧化和还原等反应,降解成为小分子或者异构化形成新的物质,这导致人体消化后吸收的酚类物质含量可能与其在食物基质中的含量有较大差异,酚类物质的生物可及性是多酚发挥人体健康效应的前提^[10]。

凉果是以各种鲜果为主要原料,先将果品盐腌,然后脱盐、晒干,再加配料蜜制晒干而成的干态或半干态制品^[11]。凉果是我国流传广泛、历史悠久的一类休闲食品,具有特殊的口感和风味,深受广大消费者的喜爱,整个凉果行业年销售收入约 200 亿元。广式凉果是我国凉果的主要品种,在国内占有约 70%的凉果市场^[12]。由于三华李有机酸含量高,因此不太适合鲜食,通常将其加工为广式凉果^[1]。目前,关于三华李凉果加工的研究主要集中在加工工艺的改善^[13-14],而盐渍加工对三华李酚类化合物含量、组成、抗氧化活性以及生物可及性的影响还未见报道。本试验以三华李鲜果及盐胚为材料,采用 UPLC-Q-Exactive Orbitrap/MS 分析盐渍加工对三华李多酚含量与组成的影响,通过模拟体外消化模型对比研究三华李鲜果及盐胚消化过程中酚类物质的释放及生物可及性变化,为三华李凉果加工和评估其营养价值提供一定的理

收稿日期: 2022-08-22

基金项目: 广东省扬帆计划项目(2017YT05H077);国家自然科学基金项目(31871800)

第一作者: 陈春莲,女,硕士生

通信作者: 杨瑞丽 E-mail: rlyang77@scau.edu.cn

论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

三华李来自广东康辉集团有限公司。采用分组采样,从不同果树随机采摘三华李,单果重约 25 g。采摘完成后,置于冷藏条件下运送至实验室。盐渍果坯用同一批三华李鲜果加工制得。将采摘后的三华李洗净,按果重加入 25% 的食盐,室温条件下自然盐渍 2 月后洗净晒干得到果坯。新鲜与盐渍三华李果肉冷冻干燥后储存在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱。

标准参考物质包括新绿原酸、绿原酸、隐绿原酸、原儿茶酸、阿魏酸、咖啡酸、对羟基苯甲酸、儿茶素、原花青素 B2、表儿茶素、*p*-香豆酸、芦丁、异槲皮苷、槲皮苷、槲皮素,上海源叶生物科技有限公司(纯度 $\geq 98\%$);水溶性维生素 E(Trolox),Sigma Aldrich 公司;乙腈、甲酸,色谱级,美国 Fisher 公司;DPPH、没食子酸、ABTS、福林酚,分析纯级,上海阿拉丁生化科技公司;氢氧化钠、盐酸、乙酸乙酯、碳酸钠,分析纯级,天津市大茂化学试剂厂。

1.2 主要设备与仪器

冷冻离心机,德国 Eppendorf 公司;数显恒温水浴锅,国华仪器制造有限公司;恒温摇床,常州金坛精达仪器制造有限公司;精密 pH 计,香港希玛仪器仪表有限公司;R100-旋转蒸发器,BUCHI 步琦实验室设备贸易(上海)有限公司;Q Exactive-超高效液相-质谱联用仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;VersaMAS-多功能酶标仪,美国 Molecular Devices 公司。

1.3 方法

1.3.1 游离酚和结合酚的提取 参考 Li 等^[15]的方法稍加修改。准确称量三华李鲜果或盐坯冻干粉 (0.50 ± 0.01)g,添加到 15 mL 的 80% 甲醇(含 1% 甲酸)中,超声处理 30 min,4 000 r/min、 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 离心 20 min 收集上清液。合并上清液,于 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 蒸发浓缩后,用甲醇定容至 10 mL,得到游离酚组分。提取游离酚后的残渣进行先碱后酸水解,甲醇萃取后的残渣用 15 mL 的 3 mol/L NaOH (10 mmol/L EDTA 和 1% VC)处理,充入氮气于 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴提取 4 h,然后用 6 mol/L HCl 酸化至 $\text{pH}=2$,4 000 r/min 离心 10 min。将上清液用乙酸乙酯萃

取 3 次,合并萃取液。碱解后的残渣用 15 mL 盐酸 (2 mol/L) 在 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下水解 1 h,调至 $\text{pH}=2$,同上述条件进行离心、萃取。将碱水解和酸水解的乙酸乙酯提取物混合,旋转蒸发后用甲醇定容至 10 mL 得结合酚组分,贮存在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱备用。

1.3.2 总酚含量的测定 参考牡丹丹等^[16]的方法测定总酚含量。在 96 孔板中添加 25 μL 三华李样品多酚提取液或没食子酸的标准溶液和 125 μL 福林酚试剂,静置 10 min 后加入 125 μL Na_2CO_3 (10 g/mL),室温避光反应 30 min 后在波长 765 nm 处测定吸光度。以毫克没食子酸当量(GAE)/克干重(DW)表示多酚含量。

1.3.3 UPLC-Q-Exactive Orbitrap/MS 分析单体酚的组成与含量 参照 Li 等^[15]的方法用 UPLC-Q-Exactive Orbitrap/MS 对酚类物质进行定性和定量分析。液相条件:采用 Agilent PoroShell HPH-C18 色谱柱 (2.1 mm \times 150 mm,4 μm) 分离酚类物质;柱温设置为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$;流动相 A 和 B 分别为超纯水(含 1% 甲酸)和乙腈(含 1% 甲酸);流速 0.3 mL/min;进样体积 5 μL ;梯度洗脱:0~3 min 95%~85% A,3~11 min 85%~70% A,11~15 min 70%~50% A,15~21 min 50%~10% A,21~22 min 10%~95% A。质谱条件:采用负离子模式,保护气体(N_2): 3 013.50 kPa,辅助气体(N_2): 1 004.50 kPa,毛细管电压 3 200 V,毛细管温度 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$,扫描范围 100~1 500 m/z 。根据保留时间、一级和二级质谱信息进行定性分析,根据标准工作曲线进行定量分析。

1.3.4 抗氧化活性测定 依据 Yang 等^[17]的方法进行 DPPH 自由基清除能力和 ABTS 自由基清除能力测定,样品的抗氧化活性以水溶性维生素 E 当量(mg TE)/g DW 表示。

1) DPPH·清除能力测定 加 100 μL DPPH (0.35 mmol/L) 和 100 μL 样品多酚提取液或水溶性维生素 E 标准溶液混匀,室温避光反应 30 min,在波长 519 nm 处测定吸光度。

2) $\text{ABTS}^{\cdot+}$ 清除能力测定 5 mL ABTS (7.0 mmol/L) 和 88 μL $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (140 mmol/L) 混合避光静置 12 h 后,用 80% 甲醇稀释使混合物在波长 734 nm 处的吸光值为 0.7 ± 0.02 制备 ABTS 工作液。加入 200 μL ABTS 工作液与 20 μL 样品或水溶性维生素 E 标准溶液于 96 孔板中混匀,室温避

光反应 6 min,于波长 734 nm 处测定吸光度。

1.3.5 多酚生物可及性测定 依照 Mulet-Cabero 等^[18]的方法,通过模拟体外胃肠消化测定三华李鲜果和盐胚酚类物质的生物可及性。根据表 1 配置各阶段消化液。模拟口腔消化:准确称量冷冻干燥的样品粉末 0.50 g 于离心管,加入 2.1 mL 模拟唾液 (SSF),0.3 mL α -淀粉酶 (1 500 U/mL),15 μ L CaCl_2 (0.3 mol/L)和 585 μ L 蒸馏水后混匀,于 37 $^{\circ}\text{C}$ 避光振荡 5 min。模拟胃消化:在口腔消化液中加入 4.5 mL 模拟胃液(SGF),0.96 mL 胃蛋白酶 (1 500 U/mL),3 μ L CaCl_2 (0.3 mol/L),0.12 mL HCl(1 mol/L)和 417 μ L 蒸馏水,混匀并在 37 $^{\circ}\text{C}$ 下

进行避光振荡 2 h,振荡结束后取样。模拟肠消化:在胃消化液中加入 6.6 mL 模拟肠液(SIF),3.0 mL 胰酶 (800 U/mL),1.5 mL 胆盐,24 μ L CaCl_2 (0.3 mol/L),0.09 mL NaOH (1 mol/L) 和 786 μ L 蒸馏水,混合后 37 $^{\circ}\text{C}$ 避光振荡 2 h,振荡结束后取样。在上述取得三华李的胃消化液和肠消化液中加入 HCl 调节 pH 至 2,离心 (4 $^{\circ}\text{C}$,10 000 r/min)10 min,取上清液存放在-20 $^{\circ}\text{C}$ 备用。按下列公式计算生物可及性。

生物可及性(%)=

$$\frac{\text{体外消化后样品中的总酚含量}}{\text{体外消化前样品中的总酚含量}} \times 100$$

表 1 模拟唾液 (SSF),模拟胃液 (SGF)和模拟肠液 (SIF)的组成成分

Table 1 Composition of simulant salivary fluid (SSF), simulated gastric fluid (SGF) and simulated intestinal fluid (SIF)

成分	浓度/mol·L ⁻¹	SSF/mL	SGF/mL	SIF/mL
KCl	0.50	15.10	6.90	6.80
KH ₂ PO ₄	0.50	3.70	0.90	0.80
NaHCO ₃	1.00	6.80	12.50	42.50
NaCl	2.00	-	11.80	9.60
MgCl ₂ (H ₂ O) ₆	0.15	0.50	0.40	1.10
(NH ₄) ₂ CO ₃	0.50	0.06	0.50	-

1.4 数据分析

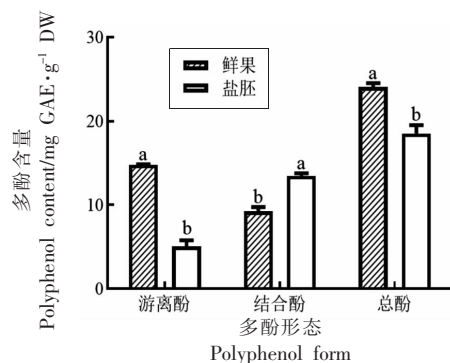
所有试验数据均录入 Microsoft Excel 软件中,使用 SPSS 26.0 软件分析数据,通过单因素方差分析数据差异,试验结果均以均数 \pm 标准误差表示,用 GraphPad Prism 8.0 软件做图,其中不同字母 $P < 0.05$ 表示差异有统计学意义。

2 结果与分析

2.1 盐渍加工对三华李多酚含量和分布的影响

三华李鲜果和盐胚的总酚含量如图 1 所示。盐渍后三华李的游离酚和总酚含量显著下降,而结合酚含量则显著增加。与加工前鲜果的游离酚 (14.81 mg GAE/g DW)相比,盐渍加工后的游离酚含量 (5.05 mg GAE/g DW)降低了 65.90%。盐渍后三华李结合酚的含量从 9.25 mg GAE/g DW 增加到 13.49 mg GAE/g DW。

盐渍是一种常见的食品加工方法,其原理是



注:不同小写字母表示组间差异显著 ($P < 0.05$)。

图 1 盐渍加工对三华李游离酚和结合酚含量的影响

Fig.1 Effect of salt-curing processing on the free and bound phenol contents of Sanhua plum

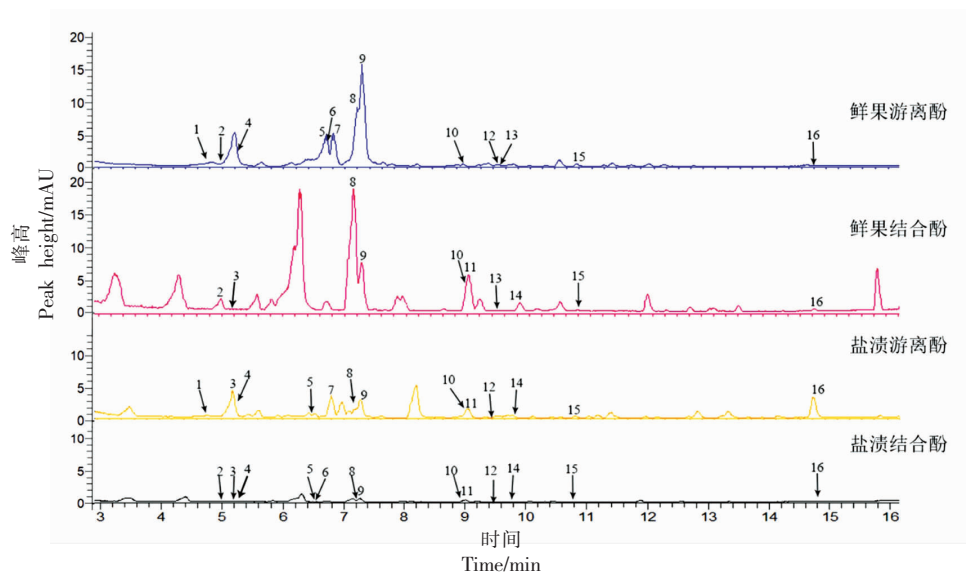
在高渗透压条件下抑制微生物的生长和繁殖,同时为食品原料赋予新的风味。由于食品原料中多酚的种类、存在方式不同,盐腌加工对其影响也不同。盐渍过程中的高渗透压环境可能是加工后的三华李中游离酚含量显著降低的原因,与盐渍山

植总酚含量减少结果相似^[19]。盐渍加工能显著提高结合酚含量,可能是由于盐渍改变了酚类化合物存在的基质环境,使其更容易被萃取。

2.2 盐渍加工对三华李单体酚含量与组成的影响

采用 UPLC-Q-Exactive Orbitrap/MS 质谱定性、定量测定了鲜果和盐胚的单体酚组成与含量,如图 2、表 2 和表 3 所示,在三华李酚类提取物中共鉴定新绿原酸、儿茶酸、对羟基苯甲酸、绿原酸、儿茶素、隐绿原酸、原花青素 B2、咖啡酸、表儿茶素、*p*-香豆酸、芦丁、阿魏酸、槲皮苷、异槲皮苷、槲皮素和槲皮素己糖苷共 16 种酚类物质(图 2)。部分单体物质的 MS/MS 光谱图如图 3 所示。其中鲜果游离酚中新绿原酸含量最高 (152.81 ± 5.36)mg/100 g DW,其次是表儿茶素和槲皮苷 (25.61 ± 0.13), (6.22 ± 0.11)mg/100 g DW,结合酚中儿茶素

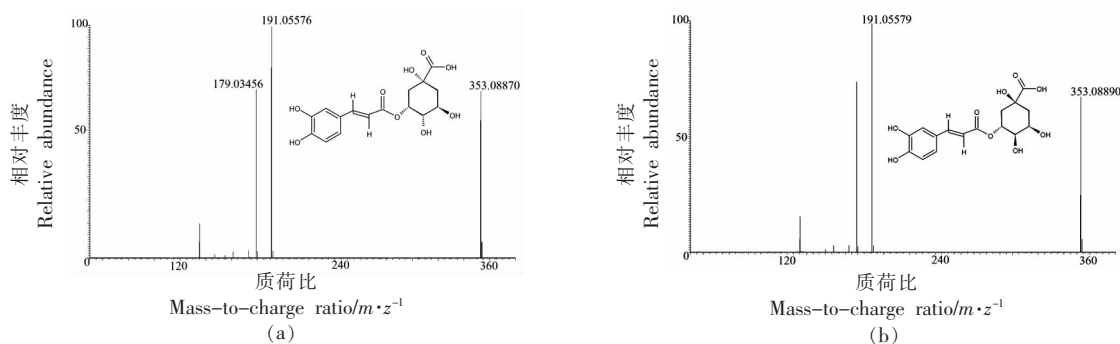
【 (4.51 ± 0.85) mg/100 g DW】和咖啡酸【 (2.63 ± 0.08) mg/100 g DW】含量丰富。鲜果游离酚种类与含量与 Cabrera-Bañegil 等^[20]报道的结果相似。盐胚游离酚中新绿原酸【 (139.78 ± 2.36) mg/100 g DW】、表儿茶素【 (8.65 ± 1.22) mg/100 g DW】、槲皮素【 (4.36 ± 0.08) mg/100 g DW】含量较高,盐胚中结合酚含量丰富的是儿茶素【 (2.34 ± 0.2) mg/100 g DW】和对羟基苯甲酸【 (2.25 ± 0.21) mg/100 g DW】。鲜果中其它游离酚的含量 0.30~4.02 mg/100 g DW,结合酚的含量 0.12~4.51 mg/100 g DW,盐渍加工降低了表儿茶素,原花青素 B2、槲皮苷和槲皮素己糖苷等单体酚的含量,提高对羟基苯甲酸,绿原酸,隐绿原酸,*p*-香豆酸等的含量,绿原酸和隐绿原酸含量的增加可能是盐渍加工过程中新绿原酸结构变化形成了异构体^[21]。



注:1~16 分别表示新绿原酸、原儿茶酸、咖啡酸、绿原酸、隐绿原酸、对羟基苯甲酸、原花青素 B2、儿茶素、表儿茶素、芦丁、*p*-香豆酸、异槲皮苷、槲皮素己糖苷、阿魏酸、槲皮苷、槲皮素。

图 2 三华李总离子流图 (TICs)

Fig.2 Total ion chromatograms (TICs) of Sanhua plum



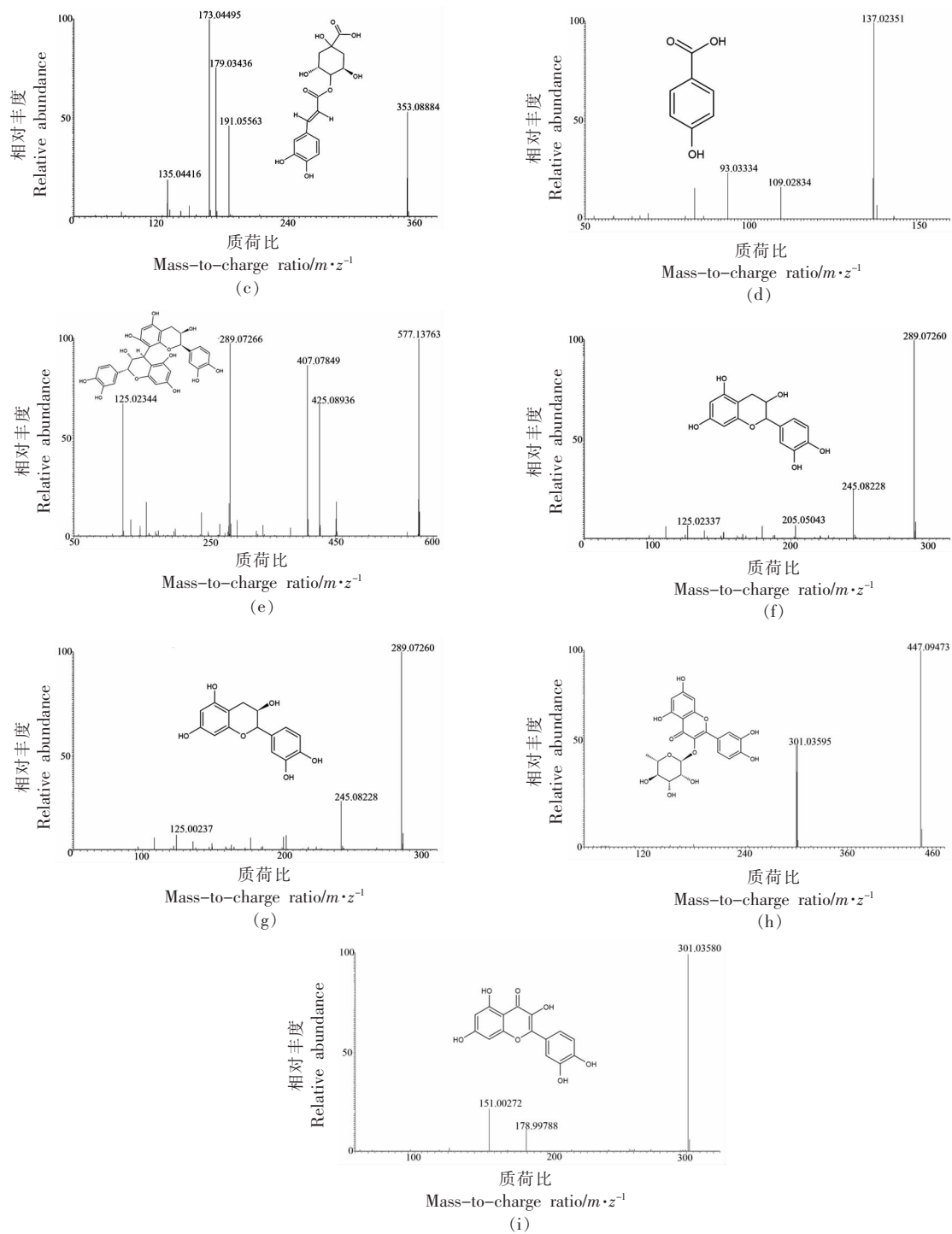


图3 新绿原酸(a)、绿原酸(b)、隐绿原酸(c)、对羟基苯甲酸(d)、原花青素 B2(e)、儿茶素(f)、表儿茶素(g)、槲皮苷(h)、槲皮素(i)的二级 MS/MS 光谱图

Fig.3 Secondary MS/MS spectra of neochlorogenic acid (a), chlorogenic acid (b), cryptochlorogenic acid (c), *p*-hydroxybenzoic acid (d), procyanidin B2 (e), catechins (f), epicatechin (g), quercetrin (h) and quercetin (i)

表 2 单体酚类物质的离子碎片

Table 2 Ionic fragments of monomer phenolic substances

序号	保留时间/min	物质名称	分子式	母离子[M-H] ⁻	二级质谱碎片
1	4.72	新绿原酸	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353.0878	191.0555, 179.0340
2	5.04	原儿茶酸	C ₇ H ₆ O ₄	153.0193	109.0282
3	5.19	咖啡酸	C ₉ H ₈ O ₄	179.0350	135.0438
4	5.25	绿原酸	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353.0878	191.0557
5	6.43	隐绿原酸	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353.0878	173.0449, 191.0556, 135.04426, 179.0556
6	6.43	对羟基苯甲酸	C ₇ H ₆ O ₃	137.0244	93.03320, 109.0283
7	6.70	原花青素 B2	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	577.1352	125.0223, 425.0877, 289.0716, 407.0770
8	7.19	儿茶素	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	289.0718	245.0821, 125.0229, 205.0496
9	7.26	表儿茶素	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	289.0718	245.0815, 125.0230
10	8.92	芦丁	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	609.1461	300.0279, 301.0354
11	9.00	<i>p</i> -香豆酸	C ₉ H ₈ O ₃	163.0401	119.0400
12	9.48	异槲皮苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	463.0882	300.0276
13	9.49	槲皮素己糖苷	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₁	433.0776	301.0347
14	9.78	阿魏酸	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	193.0497	178.0265, 149.0599
15	10.77	槲皮苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	447.0933	301.0346
16	14.61	槲皮素	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	301.0352	151.0037, 178.9986

表 3 多酚 UPLC-MS/MS 定量的校准曲线

Table 3 Calibration curves used for UPLC-MS/MS quantification of polyphenols

序号	物质名称	线性关系	相关系数(R ²)	线性范围/ng·mL ⁻¹
1	新绿原酸	$Y = 152931 + 32889.8X$	0.9998	29.3378~4 991.0279
2	原儿茶酸	$Y = 2696820 + 79339.5X$	0.9997	21.2319~4 986.9283
3	咖啡酸	$Y = 15571200 + 167806X$	0.9985	236.7621~4 986.9893
4	绿原酸	$Y = 200689 + 32153.6X$	0.9999	30.3616~4 993.5346
5	隐绿原酸	$Y = 474713 + 33987.7X$	0.9998	26.1857~4 989.5414
6	对羟基苯甲酸	$Y = 3688590 + 54438.8X$	0.9984	203.6835~4 971.6686
7	原花青素 B2	$Y = 1618130 + 23117.6X$	0.9980	164.9004~4 965.0450
8	儿茶素	$Y = 2492520 + 48679.3X$	0.9993	3.4845~4 980.8747
9	表儿茶素	$Y = 1836930 + 57201X$	0.9997	23.2985~4 988.4856
10	芦丁	$Y = -296555 + 21666.3X$	1.0000	16.7737~5 002.3392
11	<i>p</i> -香豆酸	$Y = 10876200 + 111677X$	0.9941	216.3126~4 940.4997
12	异槲皮苷	$Y = 1468950 + 28914.3X$	0.9997	55.8071~5 000.1724
13	阿魏酸	$Y = 733560 + 46321X$	0.9999	35.6098~4 991.3236
14	槲皮苷	$Y = 3651770 + 37738.5X$	0.9972	155.1640~5 4961.7250
15	槲皮素	$Y = 5001620 + 98119.3X$	0.9989	203.8360~4 988.7292

注:槲皮素己糖苷根据槲皮素进行定量分析。

表4 盐渍加工对三华李单体酚类组成和含量的影响(mg/100 g DW)

Table 4 Effects of salt-curing processing on the content of individual phenolic compounds in free, bound and total fractions (mg/100 g DW)

酚类成分		游离酚	结合酚	总酚
新绿原酸	鲜果	152.81 ± 5.36	ND	152.81 ± 5.36
	盐胚	139.78 ± 2.36	ND	139.78 ± 2.36
原儿茶酸	鲜果	0.30 ± 0.02	0.21 ± 0.07	0.51 ± 0.09
	盐胚	ND	0.43 ± 0.07	0.43 ± 0.07
对羟基苯甲酸	鲜果	1.05 ± 0.03	ND	1.05 ± 0.03
	盐胚	ND	2.25 ± 0.21	2.25 ± 0.21
绿原酸	鲜果	1.83 ± 0.09	ND	1.83 ± 0.09
	盐胚	3.17 ± 0.45	0.23 ± 0.00	3.40 ± 0.45
儿茶素	鲜果	2.39 ± 0.11	4.51 ± 0.85	6.90 ± 0.96
	盐胚	0.69 ± 0.18	2.34 ± 0.20	3.03 ± 0.20
隐绿原酸	鲜果	1.11 ± 0.03	ND	1.11 ± 0.03
	盐胚	4.06 ± 0.97	0.16 ± 0.01	4.22 ± 0.98
原花青素 B2	鲜果	4.02 ± 0.05	ND	4.02 ± 0.05
	盐胚	1.57 ± 0.08	ND	1.57 ± 0.08
咖啡酸	鲜果	ND	2.99 ± 0.10	2.99 ± 0.10
	盐胚	0.27 ± 0.02	0.60 ± 0.10	0.87 ± 0.03
表儿茶素	鲜果	25.61 ± 0.13	1.09 ± 0.77	26.70 ± 0.90
	盐胚	8.65 ± 1.22	0.83 ± 0.07	9.48 ± 1.29
<i>p</i> -香豆酸	鲜果	ND	1.48 ± 0.03	1.48 ± 0.03
	盐胚	2.28 ± 0.02	0.38 ± 0.07	2.66 ± 0.09
芦丁	鲜果	2.39 ± 0.06	0.12 ± 0.01	2.51 ± 0.07
	盐胚	0.99 ± 0.22	0.14 ± 0.00	1.13 ± 0.22
阿魏酸	鲜果	ND	0.45 ± 0.01	0.45 ± 0.01
	盐胚	0.17 ± 0.01	0.10 ± 0.02	0.27 ± 0.03
槲皮苷	鲜果	6.22 ± 0.11	0.59 ± 0.07	6.81 ± 0.18
	盐胚	0.69 ± 0.02	0.09 ± 0.00	0.78 ± 0.02
异槲皮苷	鲜果	1.00 ± 0.04	ND	1.00 ± 0.04
	盐胚	1.15 ± 0.08	0.08 ± 0.01	1.23 ± 0.09
槲皮素	鲜果	1.58 ± 0.01	2.19 ± 0.03	3.77 ± 0.04
	盐胚	4.36 ± 0.08	0.31 ± 0.01	0.31 ± 0.09
槲皮素已糖苷	鲜果	6.21 ± 0.05	0.72 ± 0.10	6.93 ± 0.15
	盐胚	ND	ND	ND

注:ND为未检测到。

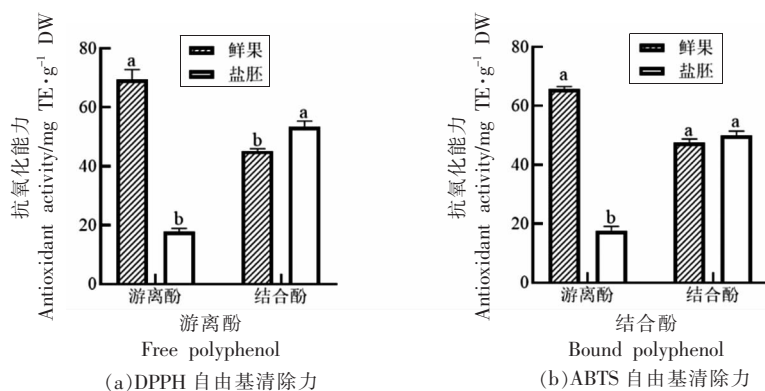
2.3 盐渍加工对三华李酚类物质抗氧化活性的影响

三华李鲜果游离酚具有很好的抗氧化能力,其中三华李鲜果游离酚 DPPH 和 ABTS 抗氧化能力分别是盐胚的 4.32 倍和 3.73 倍。盐胚结合酚的抗氧化能力高于鲜果, DPPH 抗氧化能力是鲜果的 1.18 倍。干盐腌制导致刺山柑的抗氧化活性下降^[19],与本试验游离酚的结果一致,盐渍过程中游离酚的损失会导致其抗氧化剂活性降低。一部分结合酚在盐渍释放后会表现出抗氧化活性^[22],

这可能是盐胚结合酚的抗氧化活性高于鲜果的主要原因。

2.4 盐渍加工对三华李酚类生物可及性的影响

生物可及性是指多酚在消化过程中从食物基质释放出来的可以被小肠吸收的部分占摄入总量的比值,反映了酚类物质在消化过程中的释放情况,是消化吸收最重要的第一步。影响食品中多酚的生物可及性有许多因素,包括加工烹饪方式、食品中其它组分以及在胃肠道消化过程中的释放、吸收、代谢等^[23]。据报道水果多酚的生物可及性高



注:不同小写字母表示组间差异显著($P<0.05$)。

图 4 盐渍对三华李游离和结合酚的 DPPH 自由基和 ABTS 自由基清除力的影响

Fig.4 Effects of salt-curing treatment on DPPH· and ABTS· scavenging ability of free and bound phenolics in Sanhua plum

于蔬菜和豆类等食物^[24-26]。如表 5 所示,三华李鲜果和盐胚中多酚在胃消化阶段的释放量分别为 (20.51 ± 1.56) mg GAE/g DW 和 (9.03 ± 0.15) mg GAE/g DW。进一步经小肠消化后,消化液中的多酚含量相较胃消化阶段减少,其多酚的释放量分别为 (11.91 ± 1.58) mg GAE/g DW 和 (6.64 ± 0.29) mg GAE/g DW。鲜果和盐胚多酚的生物可及性分

别为 49.50% 和 34.80%。与鲜果相比,盐胚的生物利用度有所降低。三华李鲜果多酚的生物可及度与杨桃接近(46.57%~66.45%)^[27]。食物基质的复杂性会影响水果的消化率,从而决定了多酚生物可及性。小肠弱碱性 pH 值和酶的影响,可能使得肠道消化液中酚类物质的含量比胃消化液中的酚类物质含量有一定程度的降低^[28]。

表 5 盐渍加工对三华李体外消化过程中多酚释放量及生物可及性的影响

Table 5 Effects of salt-curing treatment on contents of total phenolics released and their bioaccessibility *in vitro* gastrointestinal digestion

样品	总酚/ mg GAE·g ⁻¹ DW	胃消化释放量/ mg GAE/g ⁻¹ DW	小肠消化释放量/ mg GAE·g ⁻¹ DW	生物可及性/%
鲜果	24.06 ± 0.38	20.51 ± 1.56	11.91 ± 1.58	49.50%
盐胚	19.10 ± 0.18	9.03 ± 0.15	6.64 ± 0.29	34.80%

3 结论

本研究分析了盐渍加工对三华李酚类化合物的组成、含量及抗氧化活性和生物可及性的影响。盐渍加工显著降低三华李游离酚含量,显著提高结合酚含量。从三华李中共鉴定出 16 种酚类化合物,盐渍加工提高了三华李中对羟基苯甲酸,绿原酸和隐绿原酸的含量,降低了表儿茶素、原花青素 B2 和槲皮素己糖苷等的含量。盐渍三华李游离酚的抗氧化活性较鲜果显著降低,结合酚的抗氧化活性升高。与鲜果相比,盐胚多酚的生物利用度有所降低。

参 考 文 献

- [1] AN K, WU J, TANG D B, et al. Effect of carbonic maceration (CM) on mass transfer characteristics and quality attributes of Sanhua plum (*Prunus salicina* Lindl.) [J]. LWT, 2018, 87: 537-545.
- [2] WANG C, DUAN H Y, LIU L, et al. Effect of juicing on nutrition qualities of 'Sanhua' plum (*Prunus salicina* Lindl.) juice from 4 cultivars [J]. Food Science and Technology Research, 2014, 20 (6): 1153-1164.
- [3] CHEN G L, CHEN S G, ZHAO Y Y, et al. Total phenolic contents of 33 fruits and their antioxidant

- capacities before and after *in vitro* digestion[J]. Industrial Crops and Products, 2014, 57: 150–157.
- [4] LEE J, CHAN B L S, MITCHELL A E. Identification/quantification of free and bound phenolic acids in peel and pulp of apples (*Malus domestica*) using high resolution mass spectrometry (HRMS)[J]. Food Chemistry, 2017, 215(15): 301–310.
- [5] PINELO M, ARNOUS A, MEYER A S. Upgrading of grape skins: Significance of plant cell–wall structural components and extraction techniques for phenol release[J]. Trends in Food Science & Technology, 2006, 17(11): 579–590.
- [6] ARRANZ S, SAURA–CALIXTO F, SHAHA S, et al. High contents of nonextractable polyphenols in fruits suggest that polyphenol contents of plant foods have been underestimated[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(16): 7298–7303.
- [7] JAISWAL R, KARAKÖSE H, RÜHMANN S, et al. Identification of phenolic compounds in plum fruits (*Prunus salicina* L. and *Prunus domestica* L.) by high–performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry and characterization of varieties by quantitative phenolic fingerprints[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(49): 12020–12031.
- [8] FADIMU K G I A, ÖZCAN F A J E. The effect of heating temperature on total phenolic content, antioxidant activity, and phenolic compounds of plum and Mahaleb fruits[J]. International Journal of Food Engineering, 2019, 15: 11–12.
- [9] ANTONIO PIGA A D C G. From plums to prunes: Influence of drying parameters on polyphenols and antioxidant activity[J]. Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(12): 3675–3681.
- [10] 杨瑞丽, 郭卓钊, 施奕乔, 等. 青梅酚类物质在体外模拟消化过程中生物接受率和抗氧化活性的变化[J]. 食品与发酵工业, (2022–06–15)[2022–08–22]. https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=uoXi0iIZI07z3NO95D461ID6TbtGCfNjMBsU_LvfPIM8Ss3IhnO6KY26WRLWUgx02xY6U6J5GQw62kOVTCgKB_2qptgUK2xDRXPS8qXJTAsBUKFoGAcI_kRv3VIHJKJq8F xvPZ1r-g=&uniplatform=NZKPT&language=CHS&version=LYDG.
YANG R L, GUO Z Z, SHI Y Q, et al. Changes in bioaccessibility and antioxidant activity of phenolics in *Prunus mume* during simulated digestion *in vitro*[J]. Food and Fermentation Industries, (2022–06–15)[2022–08–22]. https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=uoXi0iIZI07z3NO95D461ID6TbtGCfNjMBsU_LvfPIM8Ss3IhnO6KY26WRLWUgx02xY6U6J5GQw62kOVTCgKB_2qptgUK2xDRXPS8qXJTAsBUKFoGAcI_kRv3VIHJKJq8F xvPZ1r-g=&uniplatform=NZKPT&language=CHS&version=LYDG.
- [11] 杨婉如, 杨婉媛, 陈家广. 广式凉果中二氧化硫去除技术的研究现状[J]. 轻工科技, 2017, 33(4): 3–4.
YANG W R, YANG W Y, CHEN J G. Current research status of sulfur dioxide removal technology in Cantonese style cold fruits[J]. Light Industry Science and Technology, 2017, 33(4): 3–4.
- [12] 王爽, 周爱梅, 杨小斌, 等. 双华李凉果热泵干燥工艺技术研究[J]. 食品工业科技, 2017, 38(12): 227–232.
WANG S, ZHOU A M, YANG X B, et al. Study on the heat pump technology of Shuanghua–plum preserved[J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(12): 227–232.
- [13] 李媛. 基于发酵法的高花色苷三华李果坯保藏工艺研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2017.
LI Y. Study on the process of high anthocyanin content Sanhua plum preservation based on *Lactobacillus* fermentation [D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2017.
- [14] 黄志钰, 沈雪玉, 陈珣琳, 等. 三华李果坯发酵液中腐败真菌分离鉴定、相关抑菌剂效价评定及发酵工艺优化[J]. 食品工业科技, 2021, 42(14): 113–120.
HUANG Z Y, SHEN X Y, CHEN X L, et al. Isolation and identification of spoilage fungi in the fermentation broth of Sanhua plum, evaluation of the potency of related antibacterial agents and optimization of fermentation technology[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(14): 113–120.
- [15] LI W, YANG R L, YING D Y, et al. Analysis of polyphenols in apple pomace: A comparative study of different extraction and hydrolysis procedures[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 147: 112250.
- [16] 杜丹丹, 李建科. Folin–Ciocalteu 比色法测定石榴皮多酚含量条件的优化[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2011, 39(5): 190–196.
DU D D, LI J K. Determination optimization of polyphenols content in pomegranate peel extracts by

- Folin-Ciocalteu colorimetry[J]. Journal of Northwest A & F University (Nat. Sci. Ed.), 2011, 39(5): 190-196.
- [17] YANG Y Z, LI W, XIAN W Y, et al. Free and bound phenolic profiles of *Rosa roxburghii* Tratt leaves and their antioxidant and inhibitory effects on α -glucosidase[J/OL]. Frontiers in Nutrition, (2022-06-28)[2022-08-22]. DOI: 10.3389/fnut.2022.922496.
- [18] MULET-CABERO A, EGGER L, PORTMANN R, et al. A standardised semi-dynamic *in vitro* digestion method suitable for food - an international consensus[J]. Food & Function, 2020, 11(2): 1702-1720.
- [19] AKSAY O, SELLI S, KELEBEK H. LC-DAD-ESI-MS/MS-based assessment of the bioactive compounds in fresh and fermented caper (*Capparis spinosa*) buds and berries[J]. Food Chemistry, 2021, 337(1): 127959.
- [20] CABRERA-BAÑEGIL M, LAVADO RODAS N, PRIETO LOSADA M H, et al. Evolution of polyphenols content in plum fruits (*Prunus salicina*) with harvesting time by second-order excitation-emission fluorescence multivariate calibration[J]. Microchemical Journal, 2020, 158: 105299.
- [21] HUYNH N, VAN CAMP J, SMAGGHE G, et al. Improved release and metabolism of flavonoids by steered fermentation processes: A review[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2014, 15(11): 19369-19388.
- [22] BLANCAS-BENITEZ F J, MERCADO-MERCADO G, QUIRÓS-SAUCEDA A E, et al. Bioaccessibility of polyphenols associated with dietary fiber and *in vitro* kinetics release of polyphenols in Mexican 'Ataulfo' mango (*Mangifera indica* L.) by-products[J]. Food & Function, 2015, 6(3): 859-868.
- [23] JAKOBEC L, MATIĆ P. Non-covalent dietary fiber - Polyphenol interactions and their influence on polyphenol bioaccessibility[J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 83: 235-247.
- [24] ZHAO G H, ZHANG R F, DONG L H, et al. A comparison of the chemical composition, *in vitro* bioaccessibility and antioxidant activity of phenolic compounds from rice bran and its dietary fibres[J]. Molecules, 2018, 23(1): 202.
- [25] SAURA-CALIXTO F, SERRANO J, GOÑI I. Intake and bioaccessibility of total polyphenols in a whole diet[J]. Food Chemistry, 2007, 101(2): 492-501.
- [26] CHITINDINGU K, BENHURA M A N, MUCHUWETI M. *In vitro* bioaccessibility assessment of phenolic compounds from selected cereal grains: A prediction tool of nutritional efficiency[J]. LWT - Food Science and Technology, 2015, 63(1): 575-581.
- [27] 罗牡康, 贾栩超, 张瑞芬, 等. 杨桃的酚类成分含量及其生物可及性与抗氧化活性[J]. 中国农业科学, 2020, 53(7): 1459-1472.
- LUO M K, JIA X C, ZHANG R F, et al. Phenolic content, bioavailability and antioxidant activity of carambola[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2020, 53(7): 1459-1472.
- [28] PÉREZ-JIMÉNEZ J, DÍAZ-RUBIO M E, SAURA-CALIXTO F. Non-extractable polyphenols, a major dietary antioxidant: Occurrence, metabolic fate and health effects[J]. Nutrition Research Reviews, 2013, 26(2): 118-129.

Effect of Dry Salt-curing Processing on Content and Composition, Antioxidant Activity and Bioavailability of Polyphenolic Compounds in Sanhua Plum (*Prunus salicina* Lindl.)

Chen Chunlian¹, Yu Jiawen¹, Yang Yuzhe¹, Guo Zhuozhao², Huang Miaoyun², Huang Wei¹, Yang Rui^{1*}

¹College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642

²Guangdong Kanghui Group Co. Ltd., Chaozhou 515638, Guangdong)

Abstract This study aimed to investigate effects of dry salt-curing processing on content and composition, antioxidant activity and bioaccessibility of polyphenolic compounds in Sanhua Plum (*Prunus salicina* Lindl.). The free and bound phenols in Sanhua plum were 14.81 mg GAE/g DW and 9.25 mg GAE/g DW, respectively, and salting process significantly reduced 65.90% the free phenol contents, significantly increased 45.84% the bound phenol contents. Salt-curing caused a significant decrease in free phenolic content whereas a significant increase in bound form. The concentration

and distribution of individual phenolic compounds in Sanhua plum were changed by salt-curing processing. The concentration of epicatechin, quercitrin, quercetin-hexoside and procyanidin B2 was decreased, while 4-hydroxybenzoic acid, chlorogenic acid and cryptochlorogenic acid contents were increased after salt-curing. DPPH· and ABTS⁺· antioxidant activities of free phenolics were decreased, while DPPH· antioxidant activities of bound phenolics were increased by dry salt-curing processing. The phenolic bioavailability of fresh and salt-cured plums was 49.50% and 34.80%, respectively. The obtained data provides a theoretical basis for the processing of preserved fruits products.

Keywords Sanhua plum; salt-curing; phenolic; antioxidant activity; bioaccessibility