

不同干燥方式对玫瑰茄水提物成分及活性的影响

涂宗财^{1,2}, 张 璆¹, 王 辉¹, 张 露¹, 沙小梅¹, 陈丽莉¹, 张秋婷¹, 张 兰¹

(1.南昌大学 食品科学与技术国家重点实验室, 江西 南昌 330047; 2.江西师范大学生命科学学院, 江西 南昌 330022)

摘 要: 通过比较热风干燥和喷雾干燥的不同干燥温度及冷冻干燥对玫瑰茄水提物(aqueous extraction from roselle, AER)中活性成分含量及其抗氧化活性的影响, 确定AER的最佳干燥方法。结果表明: 真空冷冻干燥的AER中总黄酮、总多酚、花青素和多糖含量分别为 $(85.24 \pm 1.51) \mu\text{g/mL}$ 、 $(188.88 \pm 0.95) \mu\text{g/mL}$ 、 $(6.51 \pm 0.05) \mu\text{g/mL}$ 、 $(0.850 \pm 0.043) \text{mg/mL}$; ABTS⁺清除力、NO₂⁻清除力和还原能力分别为 $(28.92 \pm 1.25)\%$ 、 $(84.78 \pm 4.24)\%$ 和 0.713 ± 0.001 , 均高于热风干燥和喷雾干燥, 喷雾干燥的样品质量优于热风干燥。综合样品的活性成分含量和抗氧化活性来看, 真空冷冻干燥是AER的最佳干燥方法, 喷雾干燥次之, 热风干燥最差。干燥方法和温度对AER活性成分含量和抗氧化活性有较大的影响。

关键词: 玫瑰茄水提物; 干燥方式; 活性成分; 抗氧化活性

Effect of Drying Methods on Chemical Composition and Bioactivity of Aqueous Extract from Roselle

TU Zong-cai^{1,2}, ZHANG Qiu¹, WANG Hui¹, ZHANG Lu¹, SHA Xiao-mei¹, CHEN Li-li¹, ZHANG Qiu-ting¹, ZHANG Lan¹

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China;

2. College of Life Science, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

Abstract: This study aimed to investigate the impacts of different drying methods including spray drying, hot air-drying at different temperatures and freeze-drying on the chemical composition and antioxidant activity of aqueous extracts from roselle (AER) so as to obtain the optimum drying method. The contents of flavonoids, polyphenols, anthocyanidins and polysaccharides from AER from freeze-dried samples were $(85.24 \pm 1.51) \mu\text{g/mL}$, $(188.88 \pm 0.95) \mu\text{g/mL}$, $(6.51 \pm 0.05) \mu\text{g/mL}$, $(0.850 \pm 0.043) \text{mg/mL}$, respectively. The antioxidant activity showed that the radical scavenging activity against ABTS⁺ and NO₂⁻ and the reducing power were $(28.92 \pm 1.25)\%$, $(84.78 \pm 4.24)\%$ and 0.713 ± 0.001 , respectively, for freeze-drying samples which were higher than those of spray dried and hot air-dried samples. The efficacy of spray drying was shown to be better than that of hot air-drying. Considering the active components and antioxidant activity, the best method to dry AER was freeze-drying followed by spray drying and hot air-drying. Drying temperature and method demonstrated significant impact on the active constituents and antioxidant ability.

Key words: aqueous extracts from roselle; drying methods; active constituents; antioxidant properties

中图分类号: TS201.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)21-0047-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201321010

玫瑰茄(*Hibiscus sabdariffa* L.), 又名洛神花、洛神葵、山茄等, 广泛生长在热带和亚热带地区, 在中国广东、广西、云南、福建、台湾等地区均有栽培, 且具相当生产规模。玫瑰茄花萼可药食两用, 含有丰富的VC、VE、氨基酸、酚酸类、类黄酮类、花青素等营养物质, 研究发现玫瑰茄水提物(aqueous extraction from roselle, AER)有抗癌、抗高血糖、抗血脂、抗炎症、改善消化系统等药理作用^[1-2]。同时, 因其独特的风味和色泽, 被广泛应用于制作饮料、果脯、果汁、汽水、酒等产品, 且

颇受消费者喜欢。因此, AER的市场价值较高和应用范围较广。但是, AER中的活性成分如多酚、黄酮、花青素等在其加工和保存过程中极易发生变性或失活, 其中干燥是影响其活性的主要工艺之一。

本实验通过研究比较冷冻干燥和不同干燥温度下热风干燥、喷雾干燥对AER中活性成分含量和抗氧化活性的影响, 寻求一种比较有利于减少活性成分失活和变性的干燥方式, 以期为今后玫瑰茄产品的生产和活性物质的高效利用及后续研究提供参考。

收稿日期: 2012-09-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(21276118)

作者简介: 涂宗财(1965—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食物资源的高效利用与开发。E-mail: tuzc_mail@yahoo.com.cn

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

玫瑰茄花萼 江西靖安县宏达食品有限公司。

2,2'-氨基-二(3-乙基-苯并噻唑啉磺酸-6)铵盐(ABTS) 美国Sigma公司; 铁氰化钾、三氯乙酸、三氯化铁、苯酚、亚硝酸钠、碳酸钠等均为分析纯。

1.2 仪器与设备

T6新世纪紫外分光光度计 北京普析通用仪器有限公司; 真空冷冻干燥机 美国Labconco公司; KQ5200DE超声清洗仪 昆山市超声仪器有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱 上海森信实验仪器有限公司; MDR-离心喷雾塔 无锡市喷雾塔有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品的制备

将干燥的玫瑰茄花萼粉碎, 过100目筛。以1:20(*m/V*)的料液比加蒸馏水, 50℃水浴静提1.5h后4000r/min离心10min, 抽滤上清液, 将得到滤液分别进行热风干燥、喷雾干燥和冷冻干燥。其中, 热风干燥温度为40、50、60、70、80、90℃; 喷雾干燥的进风温度为220℃, 流量分别为24.0、20.5、16.1、13.4、10.6、8.6mL/min, 出风温度为85、90、95、100、105、110℃; 干燥样品于4℃条件下保存, 备用。分析测试前, 配制成5mg/mL的溶液。

1.3.2 总黄酮含量的测定^[3-4]

采用NaNO₂-Al(NO₃)₃-NaOH法测定样品中总黄酮含量, 按常规方法以试剂空白为参比溶液, 对样品溶液在400~800nm波长间进行紫外光谱扫描, 结果并没有出现最大吸收峰。为消除样品溶液颜色对黄酮的显色反应的干扰, 改用蒸馏水代替Al(NO₃)₃的碱性样品溶液为参比溶液, 对样品溶液进行紫外光谱扫描, 结果显示在510nm波长处有最大吸收峰, 并同芦丁样品以水为参比溶液扫描的最大吸收峰相同。因此可以以碱性样品溶液作为参比溶液测定AER样品中总黄酮含量。

1.3.3 多糖含量的测定

采用苯酚-硫酸法测定多糖含量^[5]。

1.3.4 花青素含量的测定

采用pH示差法测定花青素含量^[6]。

1.3.5 总多酚含量的测定

采用Folin-Ciocalteu法测定总多酚含量^[7]。

1.3.6 抗氧化活性的测定

1.3.6.1 ABTS⁺·清除能力的测定

ABTS⁺·的配制: 7mmol/L ABST和2.45mmol/L的过硫酸钾溶于水中, 混匀后避光放置12~16h后用pH7.4磷酸盐缓冲液(PBS)将ABTS溶液稀释至吸光度为0.70±0.02($\lambda=734\text{nm}$ 处)。取80 μL 10倍稀释的样品溶液

与3920 μL ABTS溶液混匀, 暗处反应6min后, 于波长734nm处测其吸光度^[8-9]。ABTS⁺·的清除能力按式(1)计算。

$$\text{ABTS}^+\cdot\text{清除率}/\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: A_0 为ABTS⁺·溶液加样品溶剂的吸光度; A 为ABTS⁺·溶液加样品溶液反应后的吸光度。

1.3.6.2 还原力的测定

先后取0.6mL样品溶液、1.4mL蒸馏水、2.0mL磷酸盐缓冲溶液(0.2mol/L pH6.6)和2.0mL 1%的铁氰化钾($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)于10mL离心管中混合均匀, 50℃水浴20min后, 加入2.0mL 10%的三氯乙酸溶液, 4000r/min离心10min, 取上清液2.0mL, 加入2.0mL蒸馏水和0.4mL 0.1%的 FeCl_3 溶液, 混合均匀, 50℃条件下反应10min, 最后于波长700nm处测吸光度^[10-11]。吸光度越高表示样品还原力越强。

1.3.6.3 在体外模拟胃液条件测样品的NO₂⁻清除能力

准确量取1.6mL样品溶液、1.4mL蒸馏水、2.0mL柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲溶液(pH3.0)和0.1mL 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ NaNO₂于25mL比色管中, 充分混匀后 37℃恒温水浴1h, 取出后立即加入2.0mL 0.4%的对氨基苯磺酸, 摇匀静置3~5min后加入1.0mL 0.2%盐酸萘乙二胺, 最后加入蒸馏水定容至10mL, 静置15min后于538nm波长处测吸光度^[12-13]。按式(2)计算NO₂⁻清除率。

$$\text{NO}_2^-\text{清除率}/\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: A_0 为未加样品时测定的NaNO₂的吸光度; A 为加样品时测定的NaNO₂的吸光度。

1.4 数据统计

实验数据采用SPSS软件进行统计分析, 活性成分含量结果采用Student's-*t*检验法进行显著性检验($P<0.05$)。

2 结果与分析

2.1 干燥方式和干燥温度对AER主要活性成分的影响

干燥方式和干燥温度对AER主要活性成分的影响如表1所示。真空冷冻干燥样品中总多酚、总黄酮、花青素、多糖含量分别为(188.88±0.95) $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、(85.24±1.51) $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、(6.51±0.05) $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、(0.850±0.043)mg/mL, 都高于热风干燥和喷雾干燥样品中主要成分的含量; 喷雾干燥的AER中主要活性成分含量的最高值高于热风干燥。所以对于主要活性成分的保留, 冷冻干燥最优, 喷雾干燥次之, 热风干燥最差。

由表1可知, 喷雾干燥样品中总多酚含量随出风温度升高呈现先升高后降低的趋势, 当出风温度达到105℃时, 总多酚含量达到最高值(181.08±2.52) $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。由于进风温度220℃不变, 进料流量随出风温度的升高而降

低,在流量较低时,物料可以被雾化为粒径较小的液滴,在雾化器中能够迅速干燥成粉;随流量的增大,较多的物料进入雾化器,一方面导致了物料与热空气的传质和传热效率降低;另一方面增加了物料在干燥室内的滞留时间,干燥时间延长,最终导致样品溶液活性成分损失增加^[14]。当温度高于105℃时,由于温度过高而使多酚降解^[15]。喷雾干燥样品中总黄酮含量随出风温度升高呈现先升高后降低的趋势,在100℃时出现最大值(80.76±4.22)μg/mL。喷雾干燥样品中多糖含量随出风温度升高呈现先没有明显变化后有降低的趋势。而花青素含量随出风温度在85~110℃范围内没有明显变化。

表1 AER中主要活性成分的含量
Table 1 Chemical composition of aqueous extracts of roselle

干燥方法	温度/℃	总黄酮含量/(μg/mL)	总多酚含量/(μg/mL)	花青素含量/(μg/mL)	多糖含量/(mg/mL)
喷雾干燥	85	73.09±3.00 ^a	165.26±4.10 ^{abc}	5.87±0.09 ^b	0.776±0.074 ^c
	90	73.09±3.13 ^a	167.04±5.36 ^{bc}	5.89±0.02 ^b	0.777±0.037 ^c
	95	75.22±1.81 ^{abc}	169.27±7.88 ^{cd}	5.91±0.02 ^b	0.784±0.013 ^c
	100	80.76±4.22 ^{cd}	176.40±0.33 ^{de}	5.93±0.04 ^b	0.755±0.030 ^{bc}
	105	77.36±1.81 ^{abc}	181.08±2.52 ^e	5.96±0.09 ^b	0.695±0.043 ^{ab}
	110	73.95±1.81 ^{ab}	177.29±0.32 ^{de}	6.00±0.04 ^b	0.699±0.016 ^a
热风干燥	40	79.70±3.92 ^{bc}	169.94±0.63 ^{cd}	5.71±0.13 ^a	0.680±0.005 ^a
	50	78.85±3.79 ^{abc}	169.53±1.26 ^{cd}	4.94±0.11 ^b	0.683±0.001 ^a
	60	76.93±1.81 ^{abc}	170.38±2.22 ^{cd}	3.44±0.07 ^c	0.687±0.009 ^a
	70	76.72±1.53 ^{abc}	167.26±3.78 ^{cd}	2.13±0.14 ^d	0.709±0.016 ^{ab}
	80	75.22±3.01 ^{abc}	152.56±7.53 ^{ab}	1.17±0.00 ^e	0.655±0.011 ^a
	90	62.23±2.11 ^c	151.89±5.36 ^a	0.33±0.15 ^f	0.564±0.006 ^d
真空冷冻干燥		85.24±1.51 ^d	188.88±0.95 ^f	6.51±0.05 ^e	0.850±0.043 ^c

注:同一列字母不同表示差异显著($P < 0.05$)。

热风干燥样品中总多酚含量随干燥温度升高呈现先略有升高后降低的趋势,在90℃时出现最低值(151.89±5.36)μg/mL,可能原因是当40~60℃时抑制了多酚氧化酶和过氧化物酶的活性而不被氧化,温度升高到70℃以上时酚类物质受热降解^[15-17];热风干燥样品中总黄酮含量随干燥温度的升高逐渐降低;热风干燥样品中花青素含量随干燥温度的升高有明显降低的趋势,且样品溶液的颜色随着干燥温度的升高逐渐变成褐色,可能是因为花青素的受热不稳定性导致花青素在高温下降解^[6];热风干燥样品中多糖含量在干燥温度为40~70℃时含量升高,当高于70℃时含量减少,可能是因为温度升高使碳水化合物部分被降解。

2.2 干燥方式和干燥温度对AER抗氧化活性的影响

真空冷冻干燥的AER样品的ABTS⁺·清除能力、NO₂⁻清除能力和还原力分别为(28.92±1.25)%、(84.78±4.24)%、0.713±0.001,其抗氧化活性比喷雾干燥和热风干燥样品的活性都高。喷雾干燥和热风干燥样品的抗氧化活性最高值没有明显差异。

由图1可知,随喷雾干燥出风温度的升高,样品的ABTS⁺·清除能力、NO₂⁻清除能力和还原力呈现先升高后降低的趋势,这同总黄酮、花青素和总多酚含量的变

化呈现出一定的相关性;喷雾干燥样品的ABTS⁺·清除能力与总黄酮、总多酚和花青素相关性为0.432~0.756,NO₂⁻清除能力与总黄酮、总多酚和花青素相关性为0.616~0.738,还原力与总黄酮、总多酚和花青素相关性为0.778~0.939。而抗氧化活性同多糖含量的相关性并不大,可能原因是喷雾干燥样品间多糖含量没有明显差异及多糖本身抗氧化性较弱。

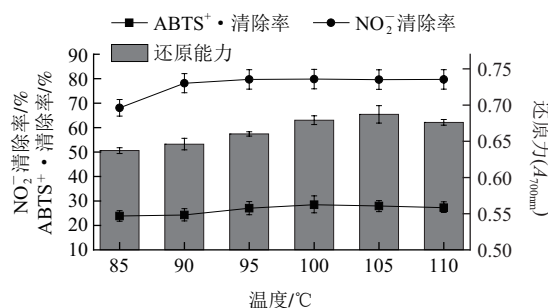


图1 喷雾干燥不同出风温度对样品抗氧化能力的影响

Fig.1 Effect of spray-drying at different air-out temperatures on the antioxidant activities of samples

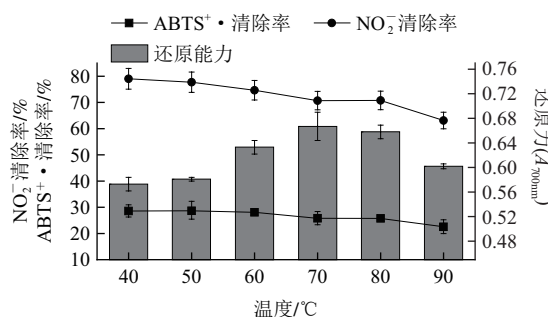


图2 热风干燥不同温度对样品抗氧化能力的影响

Fig.2 Effect of different hot air-drying temperatures on the antioxidant activities of samples

由图2可知,随热风干燥温度的升高,样品的ABTS⁺·和NO₂⁻清除能力逐渐降低;还原能力随温度的升高呈现先升高后降低的趋势,在70℃时达到最大0.667±0.023,可能是多糖、花青素、总多酚、总黄酮物质含量的综合作用而致。热风干燥样品的ABTS⁺·清除能力与总黄酮、总多酚和花青素相关性为0.652~0.855,NO₂⁻清除能力与总黄酮、总多酚和花青素相关性为0.824~0.960,还原力与总黄酮、总多酚和花青素相关性为0.316~0.404。然而样品的3种抗氧化活性间没有表现很好的相关性,这可能是由于它们的反应机理不同^[18]。

3 结论

3.1 随出风温度的升高,喷雾干燥样品中总多酚、总黄酮含量都呈现先升高后降低的趋势,而花青素和多糖含

量没有明显变化;热风干燥样品中花青素和总黄酮含量随干燥温度的升高而降低,总多酚、多糖含量呈现先升高后降低的趋势。3种干燥方式以真空冷冻干燥最优,喷雾干燥次之,热风干燥最差。

3.2 喷雾干燥样品的 $ABTS^+$ 清除力、 NO_2^- 清除能力和还原能力随出风温度的升高均呈现先增强后略微降低的趋势;热风干燥样品的 $ABTS^+$ 清除力、 NO_2^- 清除能力随干燥温度的升高而降低,还原能力随干燥温度的升高先增强后降低。真空冷冻干燥样品的抗氧化活性高于其他两种干燥方式的样品。

参考文献:

- [1] WANG Chaujong, WANG Jinming, LIN Wealung, et al. Protective effect of hibiscus anthocyanins against tert-butyl hydroperoxide-induced hepatic toxicity in rats[J]. Food Chemical Toxicology, 2000, 38: 411-416.
- [2] MOHD-ESA N, HERN F S, ISMAIL A, et al. Antioxidant activity in different parts of roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) extracts and potential exploitation of the seeds[J]. Food Chemistry, 2010, 122: 1055-1060.
- [3] 池玉梅, 于生, 郭戎. 差分分光光度法测定猫爪草中总黄酮的含量[J]. 治法方药, 2007, 32(12): 56-58.
- [4] 李敏, 杨建华, 李渊, 等. 酒花黄酮提取工艺和含量测定[J]. 食品科学, 2011, 32(6): 16-19.
- [5] 王锐, 周云, 何帽, 等. 玫瑰茄粗多糖清楚DPPH自由基活性研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27(8): 128-131.
- [6] 涂宗财, 尹月斌, 姜颖, 等. 超声波辅助提取玫瑰茄花青素的工艺优化[J]. 食品研究与开发, 2010, 32(10): 1-4.
- [7] 刘雨潇, 周晓映, 刘峰, 等. 玫瑰茄提取物多酚含量与抗氧化作用研究[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(3): 75-78.
- [8] ARTS M J T J, HAENEN G R M M, VOSS H P, et al. Antioxidant capacity of reaction products limits the applicability of the Trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC) assay[J]. Food and Chemical Toxicology, 2004, 42: 45-49.
- [9] SAMANIEGO-SÁNCHEZ C, INURRETA-SALINAS Y, QUESADA-GRANADOS J J, et al. The influence of domestic culinary processes on the trolox equivalent antioxidant capacity of green tea infusions[J]. Food Composition and Analysis, 2011, 24: 79-86.
- [10] ERCAN B, EKREM K. Evaluation of reducing power and radical scavenging activities of water and ethanol extracts from sumac (*Rhus coriaria* L.)[J]. Food Research International, 2011, 44: 2217-2221.
- [11] GÜLÇİN İ, BURSAL E, SEHİTOĞLU M H, et al. Polyphenol contents and antioxidant activity of lyophilized aqueous extract of propolis from Erzurum, Turkey[J]. Food and Chemical Toxicology, 2010, 48: 2227-2238.
- [12] 李碧婵, 李淼, 王贺祥. 红菇子实体多糖的提取及其抗氧化活性研究[J]. 中国食用菌, 2012, 31(1): 42-45.
- [13] 李桂星, 胡晓丹, 孙红男, 等. 模拟胃液条件下苹果多酚对亚硝酸盐的清除作用[J]. 食品科学, 2011, 32(11): 1-4.
- [14] 刘春泉, 宋江峰, 章英, 等. 甘薯叶提取物喷雾干燥工艺研究[J]. 食品科学, 2011, 32(6): 45-48.
- [15] CHAN E W C, LIM Y Y, WONG S K, et al. Effects of different drying methods on the antioxidant properties of leaves and tea of ginger species[J]. Food Chemistry, 2009, 113: 166-172.
- [16] DANIEL D L, HUERTA B E B, SOSA I A, et al. Effect of fixed bed drying on the retention of phenolic compounds, anthocyanins and antioxidant activity of roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.)[J]. Industrial Crops and Products, 2012, 40: 268-276.
- [17] CIOU J, LIN H H, CHIANG P Y, et al. The role of polyphenol oxidase and peroxidase in the browning of water caltrop pericarp during heat treatment[J]. Food Chemistry, 2011, 127(2): 523-527.
- [18] ANDREA K, MAIKE B, REINHOLD C, et al. Influence of thermal treatment on color, enzyme activities, and antioxidant capacity of innovative Pastelike Parsley products[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60: 3291-3301.