

娄世豪, 孙小晶, 李丹丹, 等. 干燥方式对山楂总黄酮含量及抗氧化性质的影响 [J]. 食品工业科技, 2025, 46(1): 121-129. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024010036

LOU Shihao, SUN Xiaojing, LI Dandan, et al. Effects of Different Drying Methods on Total Flavonoids Content and Antioxidant Activity of Hawthorn[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(1): 121-129. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024010036

· 研究与探讨 ·

干燥方式对山楂总黄酮含量及抗氧化性质的影响

娄世豪¹, 孙小晶¹, 李丹丹^{1,2,*}, 赵晨晨¹, 修建华³

(1. 河北科技大学食品与生物学院, 河北石家庄 050000;

2. 河北省山楂产业技术研究院, 河北承德 067000;

3. 河北省山楂加工技术创新中心, 河北承德 067000)

摘要: 本研究采用热风干燥、真空冷冻干燥及热风联合液氮干燥对山楂进行处理, 利用亚硝酸钠-硝酸铝-氢氧化钠显色法、高效液相色谱法和自由基清除能力实验研究不同干燥方式对山楂粉样品的总黄酮得率、总黄酮组分和含量及抗氧化活性的影响。结果表明, 热风干燥、真空冷冻干燥和热风联合液氮干燥的山楂粉样品色差值分别为 20.60、17.70、20.05; 山楂总黄酮得率分别为 64.59、71.48、60.77 mg/g; 对 DPPH 自由基清除率分别是 19.56%、30.14%、18.50%; 对 ABTS⁺ 自由基清除率分别是 51.81%、75.08%、48.68%; 以及对羟自由基清除率分别是 48.98%、55.77%、36.04%; 真空冷冻干燥处理的山楂粉样品中总黄酮得率较高, 具有较强的抗氧化活性, 且与其它样品具有显著性差异 ($P < 0.05$); 同时高效液相色谱对山楂总黄酮进行定性和定量分析结果表明, 三种干燥方式得到的黄酮类物质均包含芦丁、金丝桃苷、杨梅素、槲皮素、芹菜素、异鼠李素, 但其含量不同, 真空冷冻干燥样品中总黄酮总含量达到了 308.65 mg/g, 与其他样品具有显著性差异 ($P < 0.05$)。除此以外, 三种抗氧化方式和六种组分含量之间也存在线性关系。综上考虑, 真空冷冻干燥处理山楂, 是提取山楂总黄酮的推荐方法, 可以有效减少对山楂的总黄酮含量及抗氧化活性的影响。

关键词: 山楂, 总黄酮, 干燥方式, 抗氧化活性, 扫描电镜, 高效液相色谱

中图分类号: TS210.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2025)01-0121-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2024010036



本文网刊:

Effects of Different Drying Methods on Total Flavonoids Content and Antioxidant Activity of Hawthorn

LOU Shihao¹, SUN Xiaojing¹, LI Dandan^{1,2,*}, ZHAO Chenchen¹, XIU Jianhua³

(1. College of Food and Biology, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000, China;

2. Hebei Hawthorn Industrial Technology Research Institute, Chengde 067000, China;

3. Hebei Hawthorn Processing Technology Innovation Center, Chengde 067000, China)

Abstract: To explore the effect of different drying methods on total flavonoids components and content and antioxidant activity of hawthorn, three drying techniques were selected including hot air drying, vacuum freeze drying and hot air combined liquid nitrogen drying. The total flavonoids yield, total flavonoids fraction and content of hawthorn powder samples were determined using sodium nitrite-aluminum nitrate-sodium hydroxide colorimetric method and high-performance liquid chromatography (HPLC). The antioxidant capacity of each sample was assessed using the free radical scavenging ability experiment. The results showed that the color difference values of hawthorn powder samples dried by hot air drying, vacuum freeze drying and hot air combined liquid nitrogen drying were 20.60, 17.70 and 20.05, respectively.

收稿日期: 2024-01-05

作者简介: 娄世豪 (2000-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工技术, E-mail: 1798490853@qq.com。

* 通信作者: 李丹丹 (1981-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 农产品加工及贮藏, E-mail: 81536487@qq.com。

The yields of hawthorn total flavonoids were 64.59, 71.48 and 60.77 mg/g, respectively. The scavenging ability against DPPH radical was 19.56%, 30.14%, and 18.50%, respectively. The free radical scavenging rates for ABTS⁺ were 51.81%, 75.08%, and 48.68%, respectively. And the hydroxyl radical scavenging rates were 48.98%, 55.77%, and 36.04%, respectively. The total flavonoids yield and antioxidant activity were the highest in the vacuum freeze dried hawthorn powder samples, which were significantly different from those extracted by other drying methods ($P < 0.05$). The qualitative and quantitative analysis of total flavonoids of hawthorn by high performance liquid chromatography showed that the total flavonoids obtained by the three methods contained rutin, hyperoside, myricetin, quercetin, apigenin, isorhamnetin, but their contents were different, and the total flavonoids content of the vacuum freeze dried samples was the highest, reaching 308.65 mg/g, which was significantly different from that of the other samples ($P < 0.05$). In addition to this, there was also a linear relationship between the three antioxidant modes and the content of the six components. In conclusion, vacuum freeze drying treatment of hawthorn is a recommended method for extracting total flavonoids from hawthorn, which can effectively reduce the effect of processing on the content and antioxidant activity of the total flavonoids from hawthorn.

Key words: hawthorn; total flavonoids; drying method; antioxidant activity; scanning electron microscopy; high performance liquid chromatography

山楂属于蔷薇科山楂属,其一直备受世界各地研究人员的关注^[1]。研究表明,山楂具有促进消化、调节血脂、降血糖^[2-4]的功效,且对调节免疫、抗炎等也具备一定作用^[5-7]。此外,山楂的果实、叶、核、根和种子等诸多部位^[8]含有黄酮类、低聚黄烷类、有机酸类、三萜类、木脂素类、甾体类和有机胺类等成分^[9-10]。其中,黄酮类化合物具有抗动脉粥样硬化、抗氧化、抗菌等作用^[11-13],已被证实存在的黄酮类化合物组分主要有表儿茶素、金丝桃苷、原儿茶酸、芦丁、槲皮素、异槲皮素、山奈酚、牡荆素和木犀草素。山楂的价格优势明显,且本身具有优异的抗氧化效果,成为研究热点。

新鲜山楂由于具有季节性特点,采摘后易变软腐烂,不宜长期保存。这一特性不利于山楂果实的运输与加工生产,而通过脱水加工将新鲜山楂制备成山楂干是山楂常见的贮藏方式^[14-15],可以达到长期贮藏的目的。山楂果实的干燥方法主要包括热风干燥、真空冷冻干燥和联合干燥等。热风干燥操作简单、加工成本低,是目前使用最广泛的一类干燥方式^[16-17]。真空冷冻干燥可以很好地维持物料原始形态,保护物料中的营养物质和活性成分不被破坏,从而获得较高质量的干燥物料^[18-19]。此外,液氮具有独特的性质,常温时易于汽化,且伴随着大量的吸热,由于化学惰性,不会对生物活性产生破坏,因此利用液氮干燥物料的工艺在食品加工中开始被应用^[20-21]。研究发现,干燥方式会改变物料的性质及内部结构,进而对其提取的总黄酮含量、组成及其生物活性产生影响。以往研究更集中于探究单一干燥方式对山楂中各种物质成分及含量的影响,例如水分、总酚、总黄酮、总有机酸和维生素等,缺少干燥方式对山楂总黄酮组分及功能性质的影响及理论探究,同时也缺少联合干燥方式对山楂总黄酮提取效果的研究。故采用热风干燥、真空冷冻干燥及热风联合液氮干燥三种方式对山楂进行处理,研究干燥方式对其提取效果和抗氧化活性产生的影响。

本研究采用三种干燥方式,对新鲜山楂进行处

理,并通过讨论不同处理方式对山楂黄酮活性物质提取率、组分及抗氧化活性的影响,对山楂干燥方式及其相关产业提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

新鲜大金星山楂 市售;芦丁、金丝桃苷、杨梅素、槲皮素、芹菜素、异鼠李素 标准品(HPLC \geq 98%),上海宝曼生物科技有限公司;2,2-联氮-双-3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸(ABTS)、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH) 上海源叶生物有限公司;亚硝酸钠、氢氧化钠、无水乙醇 分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;硝酸铝、邻苯三酚 分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;95%乙醇 河北康来生物科技有限公司;过硫酸钾、硫酸亚铁、水杨酸、甲酸 分析纯,天津市大茂化学试剂厂;甲醇/乙腈 色谱纯(纯度 \geq 98%),安徽天地高纯溶剂有限公司;液氮 石家庄市西三教实用气体有限公司。

FW100 高速万能粉碎机、101-OAB 型电热鼓风干燥箱 天津市泰斯特仪器有限公司;CSIENTZ-10ND 冷冻干燥机 西蒙国际公司;XL 30 ESEM 型扫描电子显微镜 荷兰 FEI 公司;KQ5200DE 型数控超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司;TDL-5-A 离心机 上海安亭科学仪器厂;V-5000 分光光度计 上海元析仪器有限公司;SQP 电子天平 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;R201C 恒温水浴锅 巩义市英峪予华仪器厂;SHZ-D(III)循环水式多用真空泵 巩义市科瑞仪器有限公司;LC-20AT 高效液相色谱仪 岛津企业管理(中国)有限公司(具 SPD-20A 可变波长紫外检测器);EPOCH 2 微孔板分光光度计 美国伯腾仪器有限公司;CR-400 型彩色色差计 北京奥依克光电仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 不同干燥方式山楂粉的制备 取新鲜山楂清洗,风干表面水分后去籽、切片,厚度为 4~6 mm,单层放置于托盘中。分别经热风干燥、真空冷冻干燥

和热风联合液氮干燥的方式处理后得到三种不同的山楂样品。各干燥方式处理的样品水分含量均低于 8%。

a.热风干燥:电热鼓风干燥箱中 60 °C 连续干燥 24 h^[22]。

b.真空冷冻干燥:-20 °C 冰箱中预冻 12 h,将预冻后的样品放置于真空冷冻机中,在-50 °C,5 Pa 的条件下,真空冷冻干燥 24 h^[23]。

c.热风联合液氮干燥:在 50 °C 电热鼓风干燥箱中干燥 6 h,使样品处于半干状态,将其放置于泡沫箱中并添加液氮,干燥 7~8 min^[24]。

取热风干燥和真空冷冻干燥的山楂干样品分别投入高速万能粉碎机中粉碎,每次打粉 10 s,每次间隔 1 min,共打粉 3 次,过 60 目筛;热风联合液氮干燥的山楂干样品放在液氮环境中进行粉碎,每次打粉 10 s,每次间隔 1 min,共打粉 3 次,过 60 目筛,得到不同干燥处理的山楂粉。

1.2.2 山楂粉色差测定 分别取三种不同干燥方式得到的山楂粉样品适量,放置于透明自封袋中,使用色差仪进行测定。色差测定以白板为标准,测定各试验组样品的亮度 L^* 、红绿色 a^* 、黄蓝色 b^* 、 ΔE 。

1.2.3 山楂粉微观结构观察 分别取三种不同干燥方式得到的山楂粉样品,进行扫描电镜观察。取样品粘于样盘的双面胶上,喷金后分别在放大倍数为 500 倍和 1000 倍的条件下进行观察比较^[25]。

1.2.4 山楂总黄酮的提取及得率测定 精确称量 1.0 mg 的山楂粉置于三角瓶中,加入料液比为 1:30 g/mL 的 60% 乙醇,在 60 °C 的条件下超声 30 min,超声功率为 100 W。将超声过后的溶液在 3000 r/min 的条件下,离心 10 min,测定上清液的体积,得到山楂总黄酮粗提液。

取山楂总黄酮粗提液,按照 1:3(g/mL)的比例,加入预处理后的大孔树脂中,在室温的情况下静态吸附 1 h,将吸附后的样液于 50 °C 下旋蒸 40 min,随后在温度为-50 °C,真空度为 25 Pa 的条件下冻干,得到山楂总黄酮固体样品。

参考 Sun 等^[26]的方法并略作修改。精密量取芦丁标准溶液 0、1.0、2.0、3.0、4.0 和 5.0 mL,分别置于 50 mL 容量瓶中,分别加入 5% NaNO₂ 溶液 1.0 mL、10% Al(NO₃)₃ 溶液 1.0 mL、4% NaOH 溶液 10.0 mL,并用 95% 乙醇定容,混匀静置 15 min,以不加芦丁溶液作空白液,在波长 510 nm 处测定吸光度,以吸光度为纵坐标,浓度为横坐标作曲线,得到标准曲线方程($Y=12.16X-0.00151, R^2=0.99995$)。

准确吸取 1 mL 提取液于 50 mL 容量瓶中,根据上述的操作步骤,测定其在 510 nm 处的吸光值,并根据标准曲线计算浓度,山楂总黄酮得率(mg/g)计算如下式。

$$\text{山楂总黄酮得率(mg/g)} = \frac{C \times N \times V}{M} \quad \text{式(1)}$$

式中:C 表示山楂总黄酮质量浓度,mg/mL;N 表示稀释倍数;V 表示提取液体积,mL;M 表示样品的质量,g。

1.2.5 山楂总黄酮组分及含量测定 采用高效液相色谱(HPLC)外标法^[27],测定制备的山楂中总黄酮的组成及其含量。

1.2.5.1 溶液配制 样品溶液的制备:取山楂总黄酮的冻干样品,加入甲醇配制成 10 mg/mL 的溶液,再将样品溶液通过 0.22 μm 微孔滤膜过滤,4 °C 保存待测。

对照品溶液的制备:分别称取适量芦丁、金丝桃苷、杨梅素、槲皮素、芹菜素、异鼠李素,加入甲醇溶液定容到 10 mL 容量瓶中,得到浓度为 0.3 mg/mL 的对照品溶液,备用。准确量取上述对照品溶液各 5 mL,混匀,分别添加一定量的甲醇溶液,得到一定浓度梯度的混合对照品溶液。

1.2.5.2 色谱条件 色谱柱:Silversil-C₁₈(250×4.6 mm,5 μm);流动相:0.1% 甲酸水(A)-乙腈(B),梯度洗脱,洗脱程序如表 1 所示;流速:1.0 mL/min;柱温:25 °C;进样量:20 μL;运行波长 360 nm。

表 1 梯度洗脱程序
Table 1 Gradient elution program

时间(min)	A 0.1%甲酸水(%)	B乙腈(%)
0~10	90	10
10~11	40	60
11~12	50	50
12~13	55	45
13~14	70	30
14~15	80	20
15~16	90	10
16~20	90	10

取 20 μL 不同浓度对照品溶液后注入高效液相色谱仪,测定。以对照品溶液浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,计算回归方程:其中芦丁为 $Y=2.76 \times 10^7 X + 10291$,金丝桃苷为 $Y=4.98 \times 10^7 X + 30018$,杨梅素为 $Y=5.98 \times 10^7 X - 60000$,槲皮素为 $Y=8.16 \times 10^7 X - 23927$,芹菜素为 $Y=6.74 \times 10^7 X - 4763$,异鼠李素为 $Y=8.02 \times 10^7 X - 17180$,且 R^2 均大于 0.999。

1.2.6 山楂总黄酮抗氧化活性的测定

1.2.6.1 DPPH 自由基清除能力测定 参考孙小晶等^[28]的方法并略微修改。配制浓度为 0.25 mmol/L 的 DPPH 标准溶液。取 250 mg 样品加入 100 mL 乙醇配制成 2.5 mg/mL 溶液,梯度稀释为 0.5、1.0、1.5、2.0 mg/mL。取 2 mL 的样品溶液和 2 mL 的 DPPH 溶液,摇匀后在室温避光条件下放置 30 min,在 517 nm 处测定其吸光度值 A_1 ;分别以无水乙醇代替 DPPH 溶液和样品溶液,在 517 nm 波长下测定吸光度值 A_2 、 A_0 ;以 V_C 作为阳性对照组,根据公式(2)计算 DPPH 自由基的清除率:

$$\text{DPPH自由基清除率}(\%) = \left(1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0}\right) \times 100 \quad \text{式(2)}$$

式中: A_1 表示 2 mL 样品溶液+2 mL DPPH 的吸光度; A_2 表示 2 mL 样品溶液+2 mL 无水乙醇的吸光度; A_0 表示 2 mL 无水乙醇+2 mL DPPH 的吸光度。

1.2.6.2 ABTS⁺自由基清除能力测定 参考 Long 等^[29]的方法并略微修改。称取适量 ABTS 试剂及 $K_2S_2O_8$, 加蒸馏水溶解并于 50 mL 容量瓶中定容, 浓度分别为 7、2.45 mmol/L, 置于室温(25 ℃)下暗反应 12~16 h, 得到 ABTS 母液。取母液 1 mL 后, 加入蒸馏水将其稀释至 48~50 倍, 得到在 734 nm 处吸光度为 0.7±0.2 的工作液。取 250 mg 样品加入 100 mL 乙醇溶解为 2.5 mg/mL 的溶液, 梯度稀释为 2.0、1.5、1.0、0.5 mg/mL 的样品。

取 200 μL 样品溶液, 加入 5 mL 的 ABTS 工作液, 混合均匀, 室温静置 6~8 min, 在 734 nm 处检测其吸光度值 A_i ; 用蒸馏水代替 ABTS 工作液, 测得吸光度值 A_j ; 用蒸馏水代替样品溶液, 测得吸光度值 A_c , 用 V_c 作为阳性对照, 根据公式(3)计算 ABTS⁺自由基清除率:

$$\text{ABTS}^+\text{自由基清除率}(\%) = \left(1 - \frac{A_i - A_j}{A_c}\right) \times 100 \quad \text{式(3)}$$

式中: A_i 表示 200 μL 样品溶液+5 mL ABTS 的吸光度; A_j 表示 200 μL 样品溶液+5 mL 蒸馏水的吸光度; A_c 表示 200 μL 蒸馏水+5 mL ABTS 的吸光度。

1.2.6.3 羟自由基清除能力测定 参考付美玲等^[30]的方法并略微修改。取 250 mg 样品加入 100 mL 乙醇溶解为 2.5 mg/mL 的溶液, 梯度稀释为 2.0、1.5、1.0、0.5 mg/mL 的样品。

取 0.5 mL 的 9 mmol/L 水杨酸-乙醇溶液, 依次加入 0.5 mL 样品溶液、0.5 mL 9 mmol/L 硫酸亚铁溶液, 最后加入 4.5 mL 8.8 mmol/L H_2O_2 溶液, 混合均匀, 放入 37 ℃ 水浴锅中水浴 30 min, 4500 r/min 离心 10 min, 取上清液打入 96 孔酶标板中, 使用酶标仪在 510 nm 处测定吸光度值 A_1 , 用蒸馏水代替硫酸亚铁溶液测定吸光度值 A_2 , 蒸馏水代替样品溶液测定吸光度值 A_3 , 用 V_c 作为阳性对照, 根据公式(4)计算羟自由基清除率:

$$\text{羟自由基清除率}(\%) = \left(1 - \frac{A_1 - A_2}{A_3}\right) \times 100 \quad \text{式(4)}$$

式中: A_1 表示 0.5 mL 水杨酸-乙醇+0.5 mL 样品溶液+0.5 mL 硫酸亚铁+4.5 mL H_2O_2 的吸光度; A_2 为 0.5 mL 水杨酸-乙醇+0.5 mL 样品溶液+0.5 mL 蒸馏水+4.5 mL H_2O_2 的吸光度; A_3 表示 0.5 mL 水杨酸-乙醇+0.5 mL 蒸馏水+0.5 mL 硫酸亚铁+4.5 mL

H_2O_2 的吸光度。

1.3 数据处理

每组实验重复 3 次, 所得结果表示为平均值±标准差。数据采用 Origin 21 统计分析, 并用 SPSS 25 软件进行处理, 采用 ANOVA 进行 Turkey 多重比较分析($P < 0.05$), 相关性分析采用 Pearson 法。

2 结果与分析

2.1 不同干燥方式山楂粉色差

如表 2 所示, L^* 表示亮度, 其中真空冷冻干燥样品的 L^* 值为 77.14±2.03, 大于其他两组样品, 且具有显著差异($P < 0.05$), 表示样品偏白; a^* 表示红绿色, 其中热风干燥样品的 a^* 值较大, 为 11.37±0.62, 与其他两种方式样品具有显著差异($P < 0.05$), 表明红色较为明显; b^* 表示黄蓝色, 其中热风联合液氮干燥样品的 b^* 值最大, 为 22.70±1.51, 黄色最为明显, 与其他两种方式样品具有显著差异($P < 0.05$); ΔE 为总色差, 其中热风干燥样品 ΔE 最大, 与热风联合液氮干燥样品无显著差异($P > 0.05$), 分别为 20.60±2.02 和 20.05±1.72, 真空冷冻干燥样品为最小, 为 17.70±1.51, 与其他两种样品差异显著($P < 0.05$), 其差值越大, 则色差越为明显。由于不同干燥处理的样品, 干燥方式存在温度的差异, 对山楂粉中色素产生影响。另外由于在干燥过程中, 真空冷冻干燥处于一定湿度的环境中, 会在物料表面形成一层保护薄膜, 减少美拉德反应, 使得 ΔE 值最小, 表明该种干燥方式相对于其他方式更能保护山楂的原有色泽^[31]。且在干燥过程中, 样品受水分、氧气和温度等条件的影响, 产生的酶促褐变也导致了不同样品色差的差别^[32]。

表 2 山楂粉的色差

Table 2 Color difference of hawthorn powder

干燥方式	L^*	a^*	b^*	ΔE
热风干燥	74.30±1.31 ^c	11.37±0.62 ^a	21.51±1.27 ^b	20.60±2.02 ^a
真空冷冻干燥	77.14±2.03 ^a	10.90±0.51 ^b	19.18±1.12 ^c	17.70±1.51 ^b
热风联合液氮干燥	75.24±1.33 ^b	10.95±0.52 ^b	22.70±1.51 ^a	20.05±1.72 ^a

注: 同列不同字母表示差异显著($P < 0.05$)。

2.2 不同干燥方式山楂粉微观结构

不同干燥方式处理样品的微观结构如图 1 所示。在放大 1000 倍的条件, 其中热风干燥表面最为粗糙, 是由于高温干燥使得山楂干几乎没有空隙, 细胞结构排列致密, 结构明显变形, 反映了热风干燥的山楂干硬度较大, 同时细胞收缩、组织变形等也会导致部分抗氧化物质的损失; 而热风联合液氮干燥样品表面小颗粒物质最多, 可能与干燥过程中添加液氮导致周围水蒸气遇冷凝结, 使得山楂中水分在挥发时受阻, 水分挥发速率减小, 在其粉碎时部分表面水分形成冰晶粘附其它小颗粒有关。在放大 500 倍的条件, 可以看到, 真空冷冻干燥样品表面较为光滑, 而热风以及热风联合液氮干燥样品分布杂乱, 可能原因是真空干燥样品的空隙分布和颗粒大小较为

均匀。另外真空冷冻干燥样品的微观结构表现出团状, 其他干燥方式的样品微观结构中分布较为松散, 产生这种结果是由于真空冷冻干燥时的真空环境, 由于隔离空气而使样品保持更好的特性。刘钊含等^[23]对百香果皮的干燥研究中也提出与之类似的结论。

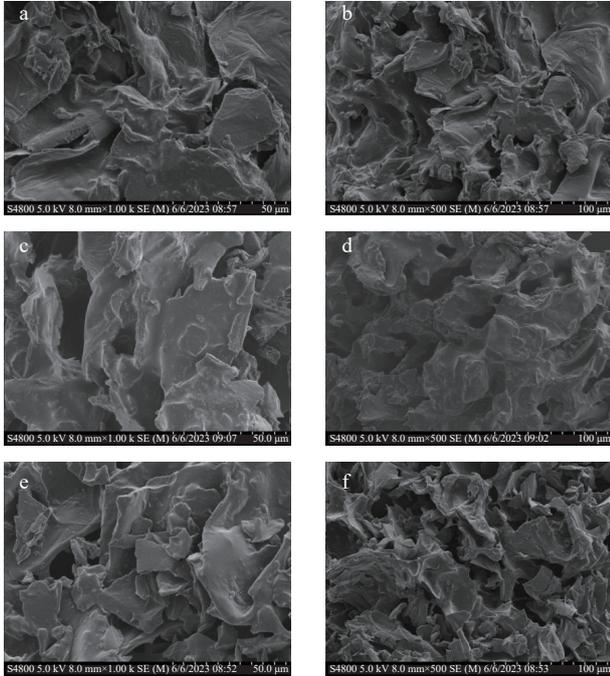


图 1 山楂粉微观结构的观察

Fig.1 Observation of the microstructure of hawthorn powder
注: a、c、e 分别为热风干燥、真空冷冻干燥、热风联合液氮干燥, 1000×; b、d、f 分别为热风干燥、真空冷冻干燥、热风联合液氮干燥, 500×。

2.3 不同干燥方式山楂总黄酮得率

不同干燥方式对山楂总黄酮得率的影响如图 2 所示。三种不同干燥方式处理提取山楂总黄酮得率由高到低为真空冷冻干燥、热风干燥和热风联合液氮干燥, 分别是 71.48 ± 3.23 、 64.59 ± 3.57 及 60.77 ± 3.04 mg/g, 且三种样品具有显著性差异 ($P < 0.05$)。由于添加液氮进行干燥时, 可能造成山楂内部空隙瞬间闭合, 对山楂粉与提取液的接触产生不良影响, 另外微观结构中, 经液氮处理的山楂粉颗粒间互相吸引易于形成固体大颗粒, 减少与提取液的接触面积, 都可能导致热风联合液氮干燥提取山楂总黄酮的结果低于其他两种干燥方式。虽然热风干燥是目前应用

比较广泛的干制方法, 但是由于黄酮类特有的羟基结构, 在高温条件下很容易被氧化分解, 使得热风干燥的黄酮类物质的得率低于真空冷冻干燥。而真空冷冻干燥的方式使山楂略微膨大, 比表面积增大, 增加了山楂粉与提取液的接触面积, 从而使山楂总黄酮得率显著提高, 其结果与微观结构相对应。与此同时, 真空条件会影响氧化酶的反应, 进而避免了总黄酮的损失^[33]。

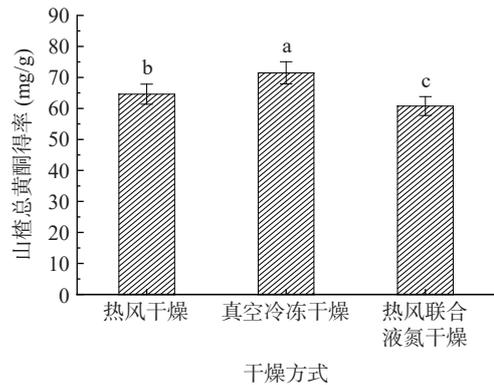


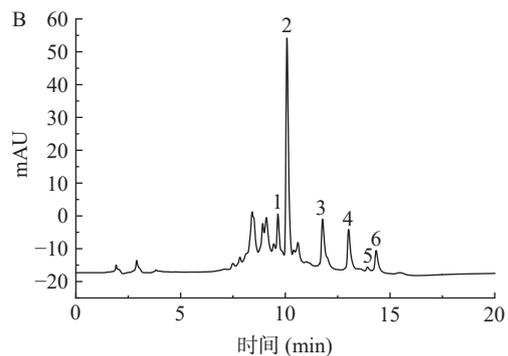
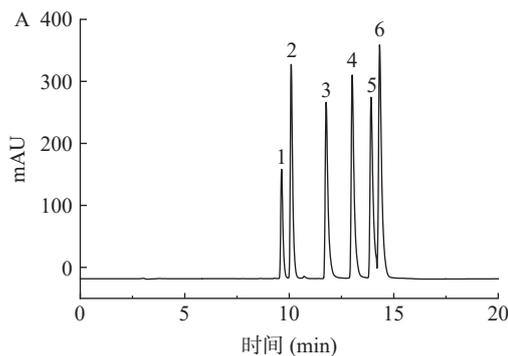
图 2 山楂总黄酮得率的测定

Fig.2 Determination of total flavonoid yield in hawthorn

注: 不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

2.4 不同干燥方式山楂总黄酮组成及含量

混合对照品的色谱图见图 3, 干燥处理的样品黄酮类物质组分如表 3 所示。通过对山楂不同干燥方式处理的组分及含量进行比较, 分析不同干燥方式对山楂总黄酮的组分影响。由表 3 可知, 经三种干燥方式处理后的山楂样品均包含芦丁、金丝桃苷、杨梅素、槲皮素、芹菜素和异鼠李素这六种黄酮组分, 含量最高的是芦丁和金丝桃苷。其中真空冷冻干燥方法中芦丁、金丝桃苷、杨梅素、槲皮素、芹菜素和异鼠李素这六种黄酮组分含量分别为 80.21 ± 0.40 、 138.58 ± 0.76 、 46.68 ± 0.23 、 28.27 ± 0.14 、 4.54 ± 0.41 、 10.37 ± 0.10 mg/g, 与另外两组样品的黄酮组分含量具有显著差异 ($P < 0.05$), 而热风联合液氮干燥方法中杨梅素、槲皮素和异鼠李素三种组分含量显著高于热风干燥 ($P < 0.05$)。真空冷冻干燥中黄酮活性物质总含量为 308.65 ± 0.24 mg/g, 远大于热风联合液氮干燥及热风干燥两种方式, 且具有显著性差异 ($P < 0.05$)。另外热风联合液氮干燥方法的黄酮活性物质



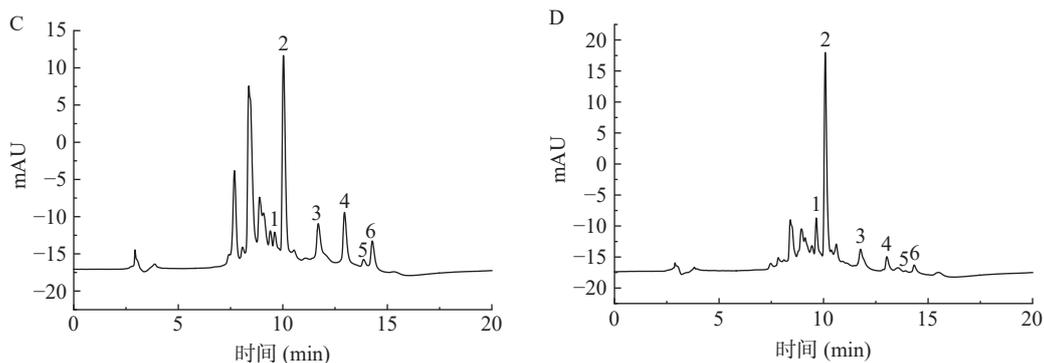


图3 山楂总黄酮混合对照品(A)、真空冷冻干燥样品(B)、热风联合液氮干燥样品(C)、热风干燥样品(D)色谱图

Fig.3 Chromatogram of hawthorn total flavonoids mixed reference material (A), vacuum freeze dried sample (B), hot air combined with liquid nitrogen dried sample (C) and hot air dried sample (D)

注: 1.芦丁, 2.金丝桃苷, 3.杨梅素, 4.槲皮素, 5.芹菜素, 6.异鼠李素。

表3 山楂总黄酮的组成及含量

Table 3 Composition and content of total flavonoids in hawthorn

化合物名称	真空冷冻干燥 (mg/g)	热风联合液氮干燥 (mg/g)	热风干燥 (mg/g)
芦丁	80.21±0.40 ^a	33.43±0.25 ^c	34.65±0.27 ^b
金丝桃苷	138.58±0.76 ^a	64.60±0.39 ^c	67.64±0.40 ^b
杨梅素	46.68±0.23 ^a	10.24±0.11 ^b	8.42±0.12 ^c
槲皮素	28.27±0.14 ^a	6.07±0.13 ^b	3.10±0.11 ^c
芹菜素	4.54±0.41 ^a	0.87±0.04 ^c	2.11±0.10 ^b
异鼠李素	10.37±0.10 ^a	4.09±0.02 ^b	3.35±0.14 ^c
总含量	308.65±0.24 ^a	119.30±0.14 ^b	119.27±0.11 ^b

注: 同行不同字母表示显著差异($P < 0.05$)。

总含量为 119.30 ± 0.14 mg/g, 略高于热风干燥, 但无显著差异($P > 0.05$)。热风干燥由于在处理过程中, 持续时间较长, 使得物料和氧气接触并发生反应, 造成山楂总黄酮的氧化和各组分含量的降低。而真空冷冻干燥处于真空状态, 避免了与氧气的接触, 减少了黄酮类物质的氧化。热风联合液氮干燥由于前期存在烘干, 接触氧气产生氧化, 而在后期由于液氮的加入, 使山楂内部气孔的瞬间闭合, 隔绝了一部分氧气, 减少了黄酮类物质的氧化分解^[34]。

2.5 不同干燥方式的山楂总黄酮抗氧化活性

不同干燥方式处理的山楂总黄酮对自由基清除率的影响如图4所示, 在浓度范围内, 除阳性对照外, 三组样品的山楂总黄酮抗氧化活性呈现上升的趋势, 达到 2.5 mg/mL 时, 所有样品的自由基清除率均最高。真空冷冻干燥样品对 DPPH、ABTS⁺和羟自由基的清除率均最大, 分别为 $30.14\% \pm 3.01\%$ 、 $75.08\% \pm 3.75\%$ 、 $55.77\% \pm 2.78\%$, 热风干燥样品为 19.56% 、 51.81% 、 48.98% , 热风联合液氮干燥样品为 18.50% 、 48.68% 、 36.04% , 具有显著性差异($P < 0.05$)。相同浓度的提取液对自由基清除率效果低于相同浓度的V_C。在相同浓度下, 真空冷冻干燥样品的抗氧化活性最高, 可能原因是热风干燥受温度影响, 对于本身果胶含量较高的山楂其组织破坏更大, 而热风联合液氮干燥的方式在热风干燥的基础上添加液氮导致内

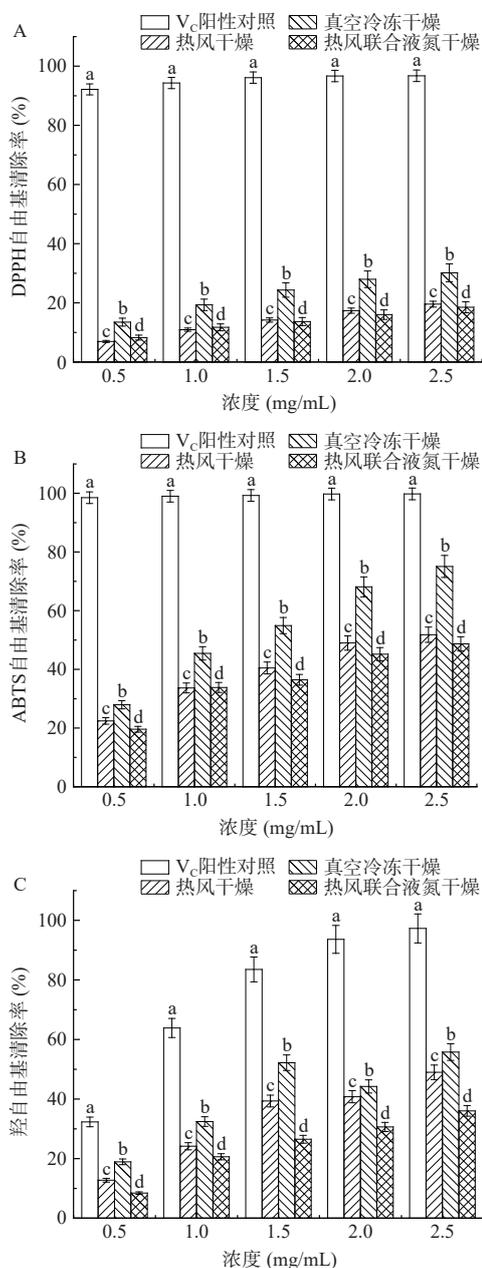


图4 山楂总黄酮抗氧化活性的测定

Fig.4 Determination of antioxidant activity of hawthorn total flavonoids

注: 不同字母表示相同浓度下不同处理方式有显著差异($P < 0.05$)。

部空隙闭塞,影响山楂内部活性物质的溶出,导致其自由基清除率略低于热风干燥;而真空冷冻干燥则是在低温低压环境下,不仅避免了山楂内部组织破坏,而且抑制了水解酶的活性,有利于活性成分的保存,从而自由基清除率要高于其他干燥方式^[35]。此外,左亚峰等^[36]在研究干燥对合欢花药材的抗氧化活性影响时也指出,真空冷冻干燥样品的抗氧化活性远远大于其他干燥方式。且山楂中存在的维生素等物质,由于不同干燥处理的温度差异,随山楂总黄酮提取时其含量也不同,也可能对其抗氧化的效果产生一定的影响^[37]。

2.6 相关性分析

不同干燥方式处理后山楂六种黄酮化合物含量及抗氧化活性的相关性分析见表 4。由表可知,山楂总黄酮对抗氧化活性的效果与总黄酮中六种组分含量都呈现正相关。其中 DPPH 自由基清除率与槲皮素含量呈显著相关($P<0.05$);杨梅素、槲皮素和异鼠李素与 ABTS⁺自由基清除率相关性大于 0.999,表明 ABTS⁺自由基清除率会随着杨梅素、槲皮素和异鼠李素三种组分含量的增加而加强;对于羟自由基清除率,相关性最大的是芹菜素,表明芹菜素的含量和羟自由基清除率有密切联系;除此以外,三种抗氧化方式和六种组分含量之间的相关系数均较高,也证明了总黄酮的组分含量与抗氧化能力都具有一定的关系。结合高效液相色谱和相关性分析的结果,真空冷冻干燥得到的黄酮类化合物组分总含量最高,其抗氧化效果最好。相关性分析表明,山楂黄酮化合物含量可以较好地反映其抗氧化活性。

表 4 不同干燥方式山楂黄酮化合物含量及其抗氧化活性的相关性分析

Table 4 Correlation analysis of flavonoids content and antioxidant activity of hawthorn in different drying methods

指标	DPPH 自由基清除率	ABTS ⁺ 自由基清除率	羟自由基清除率
芦丁含量	0.980	0.996	0.921
金丝桃苷含量	0.977	0.994	0.926
杨梅素含量	0.991	1.000*	0.894
槲皮素含量	0.998*	0.999*	0.863
芹菜素含量	0.869	0.918	0.997
异鼠李素含量	0.993	1.000*	0.884

注: *表示在 0.05 水平显著相关。

3 结论

本研究以山楂为原料,采用超声辅助乙醇进行处理,得到山楂黄酮类物质,测定了山楂粉的色差和微观结构,以及黄酮类物质的组分和抗氧化活性,评价干燥方式对山楂黄酮类物质提取率、组分含量及抗氧化活性的影响。结果显示,热风干燥、真空冷冻干燥和热风联合液氮干燥的山楂粉样品色差值及其山楂黄酮样品对三种自由基的清除率都具有显著差异性($P<0.05$),且相关性分析表明,黄酮化合物成分含量与抗氧化活性呈正相关。与过往研究对比,证

实了热风干燥作为普遍的干燥方式,对比真空冷冻干燥等干燥方式,对研究山楂以及其它植物的活性物质并无明显优势。但本研究在实验中添加了液氮作为新的干燥技术,相对单一的热风干燥而言,山楂中活性物质黄酮的提取有一定的提升,表明液氮的添加对热风干燥可以起到辅助作用,对于山楂干的保存也可以作为一种新的干燥方式。未来研究中,考虑液氮具有快速干燥的特点,可以作为真空冷冻干燥的预冻处理,液氮联合真空冷冻干燥,以作为一种新的干燥方式。

综上所述,真空冷冻干燥处理山楂样品,在保护其原有色泽的基础上,提高了山楂总黄酮的提取率及其组分含量,表现出更好的抗氧化活性。因此,真空冷冻干燥是适合处理山楂的干燥方式。干燥方式的研究对于山楂活性物质的提取有一定的意义,也为其深入研究和应用奠定了基础。

© The Author(s) 2025. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] 董宁光,王燕,郑书旗,等.我国山楂产业现状与发展建议[J].中国果树,2022(10):87-91. [DONG Ningguang, WANG Yan, ZHENG Shuqi, et al. Present situation and development suggestions of hawthorn industry in China[J]. China Fruits, 2022(10): 87-91.]
- [2] 姚晨思,张伟,罗金丽.重构本草——山楂[J].吉林中医药,2023,43(4):455-458. [YAO Chensi, ZHANG Wei, LUO Jinli, et al. Reconstruction of Chinese materia medica-hawthorn fruit[J]. Jilin Journal of Chinese Medicine, 2023, 43(4): 455-458.]
- [3] LIU Cui, HE Qian, ZENG Linlin, et al. Digestion-promoting effects and mechanisms of dashanzha pill based on raw and charred crataegi fructus[J]. Chemistry Biodiversity, 2021, 18(12): 2100705.
- [4] HU Huiming, WENG Jiajun, CUI Can, et al. The hypolipidemic effect of hawthorn leaf flavonoids through modulating lipid metabolism and gut microbiota in hyperlipidemic rats[J]. Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, 2022, 2022: 3033311.
- [5] KIFLE Z D, BELAYNEH Y M. Antidiabetic and anti-hyperlipidemic effects of the crude hydromethanol extract of *Hagenia abyssinica* (Rosaceae) leaves in streptozotocin-induced diabetic mice[J]. Diabetes, Metabolic Syndrome and Obesity: Targets and Therapy, 2020, 13: 4085-4094.
- [6] 宋晓漫,李文林,杨丽丽,等.药食资源山楂果防治 2 型糖尿病成分与作用靶点分析研究[J].食品安全质量检测学报,2021,12(8):3172-3181. [SONG Xiaoman, LI Wenlin, YANG Lili, et al. Study on the ingredients and targets of hawthorn fruit as medicine and food for prevention and treatment of type 2 diabetes[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(8): 3172-3181.]
- [7] 史国玉,武卫红,商庆节,等.药食两用山楂的药理作用及保健应用研究进展[J].现代食品,2020(15):126-128. [SHI Guoyu, WU Weihong, SHANG Qingjie, et al. Research on the pharmacological and health care application of hawthorn[J]. Modern Food, 2020(15): 126-128.]
- [8] WANG Lin, FAN Yifu, LI Bingrui, et al. Maslinic acid sup-

- presses high glucose-induced inflammation by epigenetically inhibiting TXNIP expression[J]. *Current Medical Science*, 2022, 42(6): 1213-1219.
- [9] 任伟光, 张翠英. 山楂的研究进展与质量标志物的预测研究[J]. *西北药学杂志*, 2023, 38(4): 214-220. [REN Weiguang, ZHANG Cuiying. Research progress and prediction of quality markers of crataegi fructus[J]. *Northwest Pharmaceutical Journal*, 2023, 38(4): 214-220.]
- [10] 贾彬, 麦子盈, 陈启文, 等. 山楂药用价值与上市药品研究进展[J]. *中草药*, 2023, 54(20): 6878-6888. [JIA Bin, MAI Ziyang, CHEN Qiwen, et al. Research progress on medicinal value of crataegi fructus and related marketed drugs[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2023, 54(20): 6878-6888.]
- [11] 刘振强, 孔雪, 易世辰, 等. 山楂预防代谢综合征的作用机制研究进展[J/OL]. *中国食物与营养*, 1-7[2024-10-05]. <https://doi.org/10.19870/j.cnki.11-3716/ts.20230420.001>. [LIU Zhenqiang, KONG Xue, YI Shichen, et al. Progress on the mechanism of action of hawthorn in preventing metabolic syndrome[J]. *Food and Nutrition in China*, 1-7[2024-10-05]. <https://doi.org/10.19870/j.cnki.11-3716/ts.20230420.001>.]
- [12] 胡慧明, 吴茂兰, 翁家俊, 等. 山楂及其方药抗动脉粥样硬化作用及机制研究进展[J]. *江西中医药大学学报*, 2023, 35(1): 119-124. [HU Huiming, WU Maolan, WENG Jiajun, et al. Research progress of hawthorn and its formulas on anti-atherosclerosis effect and mechanism[J]. *Journal of Jiangxi University of Chinese Medicine*, 2023, 35(1): 119-124.]
- [13] 张祺嘉钰, 赵佩媛, 孙静, 等. 山楂的化学成分及药理作用研究进展[J]. *西北药学杂志*, 2021, 36(3): 521-523. [ZHANG Qijia-yu, ZHAO Peiyuan, SUN Jing, et al. Research progress on chemical constituents and pharmacological action of hawthorn[J]. *Northwest Pharmaceutical Journal*, 2021, 36(3): 521-523.]
- [14] 劳风华, 郭婷, 段振华, 等. 干燥方式对冻融大果山楂片品质的影响[J]. *食品工业*, 2020, 41(1): 92-96. [LAO Fenghua, GUO Ting, DUAN Zhenhua, et al. Effect of drying treatment methods on the quality characteristics of freeze-thaw Malus domeri (Bois) Chev slices[J]. *The Food Industry*, 2020, 41(1): 92-96.]
- [15] 王中林. 山楂储藏与常用加工技术[J]. *科学种养*, 2017(3): 58-60. [WANG Zhonglin. Hawthorn storage and common processing technology[J]. *Kexue Zhongyang*, 2017(3): 58-60.]
- [16] MOLDOVAN C, FRUMUZACHI O, MIHAI B, et al. Development of an optimized drying process for the recovery of bioactive compounds from the autumn fruits of *Berberis vulgaris* L. and *Crataegus monogyna* Jacq[J]. *Antioxidants*, 2021, 10(10): 1579.
- [17] 郭婷, 吴燕, 陈益能, 等. 热风干燥温度对大果山楂干燥产品品质的影响[J]. *食品工业*, 2020, 41(8): 184-188. [GUO Ting, WU Yan, CHEN Yineng, et al. Effect of hot air-drying temperature on the product quality for Malus domeri (Bois) Chev[J]. *The Food Industry*, 2020, 41(8): 184-188.]
- [18] 毕金峰, 冯舒涵, 金鑫, 等. 真空冷冻干燥技术与产业的发展及趋势[J]. *核农学报*, 2022, 36(2): 414-421. [BI Jinfeng, FENG Shuhan, JIN Xin, et al. Current status and development trend of freeze drying technology and industry[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2022, 36(2): 414-421.]
- [19] 赵艳雪, 余金橙, 刘士琪, 等. 山楂切片冷冻干燥动力学与品质特性研究[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(2): 53-60. [ZHAO Yanxue, YU Jincheng, LIU Shiqi, et al. Study on freeze drying kinetics and quality characteristics of hawthorn slice[J]. *Food Research and Development*, 2021, 42(2): 53-60.]
- [20] ZHU Zhiwei, LUO Wenhua, SUN Dawen. Effects of liquid nitrogen quick freezing on polyphenol oxidase and peroxide activities, cell water states and epidermal microstructure of wolfberry[J]. *LWT*, 2020, 120: 108923.
- [21] 余世锋. 液氮速冻技术在食品中应用的研究进展[J]. *食品工业*, 2013, 34(1): 150-153. [YU Shifeng. Research progress of the application of liquid nitrogen quick freezing technology in foods[J]. *The Food Industry*, 2013, 34(1): 150-153.]
- [22] 任祥瑞, 刘红开, 赵晓燕, 等. 热风干燥温度对生姜片理化性质的影响[J]. *中国食品添加剂*, 2023, 34(9): 244-250. [REN Xianguai, LIU Hongkai, ZHAO Xiaoyan, et al. Effect of temperature of hot air drying on the physicochemical properties of sliced ginger[J]. *China Food Additives*, 2023, 34(9): 244-250.]
- [23] 刘钊含, 杨同香, 许韩山, 等. 干燥方式对百香果皮理化、功能及抗氧化特性的影响[J]. *食品与机械*, 2023, 39(10): 166-174. [LIU Zhaohan, YANG Tongxiang, XU Hanshan, et al. The influence of drying methods on the physicochemical, functional, and antioxidant properties of passion fruit peel[J]. *Food & Machinery*, 2023, 39(10): 166-174.]
- [24] 王梓桐, 林海. 液氮研磨和机械粉碎对云芝多糖提取的影响[J]. *科技资讯*, 2018, 16(1): 245,247. [WANG Xintong, LIN Hai. Effects of liquid nitrogen grinding and mechanical pulverization on the extraction of polysaccharides from *Ganoderma lucidum*[J]. *Science & Technology Information*, 2018, 16(1): 245,247.]
- [25] 孙小晶, 李丹丹, 李莹, 等. 山楂黄酮纳米微胶囊的制备及特性[J]. *食品研究与开发*, 2023, 44(10): 170-176. [SUN Xiaojing, LI Dandan, LI Ying, et al. Preparation and properties of hawthorn flavonoid nano microcapsules[J]. *Food Research and Development*, 2023, 44(10): 170-176.]
- [26] SUN Xiaojing, FU Meiling, LOU Shihao, et al. Optimization of flavonoids extracted from hawthorn (*Crataegus pinnatifida*) by ultrasonic-assisted deep eutectic solvent[J]. *Food Bioscience*, 2024, 59: 103767.
- [27] YUAN Xujiang, HE Cuimin, XUE Xianmei, et al. Optimisation study on the flavonoid extraction process from *Abrus precatorius* leaves and the comparison of total flavonoid content by HPLC and UV[J]. *Journal of Holistic Integrative Pharmacy*, 2023, 4(2): 119-126.
- [28] 孙小晶, 李丹丹, 李莹, 等. 山楂果实提取物抗氧化能力[J]. *食品工业*, 2022, 43(12): 11-15. [SUN Xiaojing, LI Dandan, LI Ying, et al. Antioxidant capacity of hawthorn fruit extract[J]. *The Food Industry*, 2022, 43(12): 11-15.]
- [29] LONG Xingyao, LI Qin, ZHAO Xin. Free radical scavenging ability of soybean milk fermented by YS4 isolated from yak yoghurt[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, 792(1): 012020.
- [30] 付美玲, 李丹丹, 修建华. 超微粉碎对山楂黄酮类化合物抗氧化活性的影响[J]. *食品研究与开发*, 2022, 43(14): 118-124. [FU Meiling, LI Dandan, XIU Jianhua. Effect of superfine pulverization on the antioxidant activity of hawthorn flavonoids[J]. *Food Research and Development*, 2022, 43(14): 118-124.]
- [31] 吕莹, 陈芹芹, 李旋, 等. 干燥对果蔬加工色泽影响的研究进展[J]. *食品科学*, 2023, 44(13): 368-377. [LÜ Ying, CHEN Qinqin, LI Xuan, et al. Recent progress in research on the effect of drying on the color of processed fruits and vegetables[J]. *Food Science*, 2023, 44(13): 368-377.]
- [32] 刘明宝, 李静, 何方健, 等. 山楂微波干燥过程中环境相对湿度的影响[J]. *江苏农业学报*, 2020, 36(2): 487-493. [LIU Ming-

- bao, LI Jing, HE Fangjian, et al. Effect of environmental relative humidity on microwave drying process of hawthorn[J]. *Jiangsu Journal of Agricultural Sciences*, 2020, 36(2): 487-493.]
- [33] 施英,张超,邱新容,等.不同干燥方式对诺丽果多酚含量及其抗氧化活性的影响[J].*食品工业科技*,2024,45(12):198-204. [SHI Ying, ZHANG Chao, QIU Xinrong, et al. Effects of different drying methods on polyphenol content and antioxidant activity of noni fruit[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2024, 45(12): 198-204.]
- [34] 王红,吴启南,蒋征,等.干燥方式对芡实功能性成分含量及抗氧化活性的影响[J].*食品科学*,2015,36(7):19-25. [WANG Hong, WU Qinan, JIANG Zheng, et al. Effect of drying method on the content of functional components and antioxidant activity of gorgonians[J]. *Food Science*, 2015, 36(7): 19-25.]
- [35] 王沛,吕文平,王洪新.真空冷冻与热风联合干燥对新疆榧榧果肉理化特性的影响[J/OL].*食品与发酵工业*,1-11[2024-10-16].<https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.040110>. [WANG Pei, LÜ Wenping, WANG Hongxin. Effect of vacuum freezing and hot air combined drying on physicochemical properties of Xinjiang quince pulp[J/OL]. *Food and Fermentation Industries*, 1-11 [2024-10-16]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.040110>.]
- [36] 左亚锋,徐秀泉,李巧月,等.不同干燥方法对合欢花药材化学成分及其抗氧化活性影响[J].*天然产物研究与开发*,2024,36(1):125-136. [ZUO Yafeng, XU Xiuquan, LI Qiaoyue, et al. Effects of different drying methods on the chemical composition and antioxidant activity of albiziae flos[J]. *Natural Product Research and Development*, 2024, 36(1): 125-136.]
- [37] 李子煜,吴婷,马帅楠,等.不同干燥方式对西兰花茎和叶品质的影响[J].*食品科学*,2024,45(14):179-188. [LI Ziyu, WU Ting, MA Shuainan, et al. Effect of different drying methods on the quality of broccoli stems and leaves[J]. *Food Science*, 2024, 45(14): 179-188.]