

变温压差膨化干燥对冬枣总黄酮和水溶性糖含量的影响

何新益, 黄宗海, 刘金福

(天津农学院 食品科学系, 天津市农产品加工科技创新与成果转化基地, 天津 300384)

摘要: 研究了变温压差膨化干燥对冬枣中总黄酮和水溶性糖含量的影响。比较了超声波—微波辅助乙醇法和乙醇法提取冬枣总黄酮的效果, 采用水提法提取冬枣中水溶性糖, 参照 Fenton法比较了膨化前后冬枣黄酮的清除羟基自由基能力, 采用 Sephadex G-150凝胶层析法测定冬枣水溶性糖分子量分布。结果表明: 微波—超声波辅助乙醇法提取总黄酮优于乙醇法。冬枣在膨化前后总黄酮和水溶性糖含量发生了显著的变化。冬枣鲜果、预干燥冬枣和膨化冬枣中黄酮含量分别为 1.59%、0.71%、0.38%, 膨化冬枣清除羟基自由基能力较冬枣鲜果下降。冬枣鲜果、预干燥冬枣和膨化冬枣中水溶性总糖分别为 45.23%、55.84%、44.34%, 还原糖分别为 38.91%、47.29%、38.56%。Sephadex G-150凝胶层析结果表明, 冬枣鲜果中含有较多的大分子多糖, 而膨化枣中含有较多的小分子糖。

关键词: 冬枣; 黄酮; 水溶性糖; 变温压差膨化

中图分类号: S665.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-3268(2010)10-0100-05

Effects of Explosion Puffing Drying at Modified Temperature and Pressure on Total Flavonoids and Water Soluble Saccharides of Winter Jujube (*Zizyphus jujube* Mill)

HE Xin-yi HUANG Zong-hai LIU Jin-fu

(Department of Food Science, Tianjin Agricultural University, Tianjin Agricultural Products Processing Scientific Innovation and Achievement Transform Base, Tianjin 300384, China)

Abstract: Effects of explosion puffing drying at modified temperature and pressure on total flavonoids and water soluble saccharides of winter jujube (*Zizyphus jujube* Mill) were studied in this paper. The total flavonoids extraction methods (alcohol assisted by ultrasonic wave, microwave and alcohol) were compared. Water soluble saccharides were extracted by hot water. The ability of eliminated the hydroxyl free radical of total flavonoids from puffing and un-puffing winter jujube was compared according to Fenton method. Water soluble saccharides was isolated by Sephadex G-150 gel filtration. The results showed that the flavonoids extracted by alcohol assisted by ultrasonic wave, microwave was superior to that extracted by alcohol. The contents of total flavonoids and water soluble saccharides of winter jujube changed obviously during the explosion puffing drying. The total flavonoids content of fresh fruit, pre-dry and puffing dry winter jujube were 1.59%, 0.71%, 0.38% respectively. Ability of eliminated the hydroxyl free radical of puffing dry winter jujube was lower than that of fresh winter jujube. Water soluble saccharides and reduce sugar contents of fresh fruit, pre-dry and puffing dry winter jujube were 45.23%, 55.84%, 44.34% and

收稿日期: 2010-05-10

基金项目: 天津市农业科技合作项目 (0804160)

作者简介: 何新益 (1974-) 男, 湖南郴州人, 副教授, 博士, 主要从事农产品深加工研究。E-mail: hedevid@163.com

38.91%, 47.29%, 38.56%, respectively. There were more high molecule saccharides in fresh winter jujube fruits and more low molecule saccharides in puffing dry winter jujube by Sephadex G-150 gel filtration showed.

Key words: Winter jujube (*Zizyphus jujube* Mill); Flavonoids; Water soluble saccharides; Explosion puffing drying at modified temperature and pressure

枣鲜果及干枣营养价值均很高,干枣中不仅含糖、蛋白质、粗纤维、有机酸,还含有磷、钾、钙、镁等矿物质和丰富的维生素^[1,2]。红枣富含黄酮类活性物质,对心血管系统有较强的生理活性,具有防治高血压、血管硬化以及抗自由基、降低血清胆固醇等作用^[3]。

目前,枣主要以鲜食为主,或晒成干果,而且枣果在采后常温下货架期较短,贮藏后期易发生腐烂、酒软、褐变,严重制约了枣业的发展。采收后的红枣总产量的95%以上被制成干枣,使其适宜于贮藏和后续加工^[4]。而干燥过程会使鲜枣的营养成分发生变化^[5,6]。如何在干燥过程中尽量保持营养成分,对红枣深加工具有重要的现实意义。

变温压差膨化干燥属于食品干燥技术,其基本原理是:将经过预处理并除去部分水分的果蔬原料,放在相对低温(80~135℃)膨化罐中升温加压,使物料处于相对高温高压状态,保温一段时间后瞬间泄压,随着压力罐内压力瞬间达到真空状态(表压-0.098MPa),物料内部水分瞬间汽化蒸发,并在真空状态下维持加热脱水一段时间,直至物料达到安全含水率(7%)以下,从而使果蔬干燥物料形成均匀的蜂窝状膨化结构,进而生产出口感酥脆、色香味良好的新型天然果蔬膨化食品^[7,8]。

作者前期应用变温压差膨化干燥技术研究冬枣膨化工艺,得到的较优膨化工艺参数为:冬枣预干燥含水率30%~45%(湿基),膨化温度100~110℃,抽真空度70~80℃,抽真空处理100~120min。枣在膨化过程中,物料长时间处于较高的温度下,枣的有效活性成分如黄酮和水溶性糖的含量和组成可能发生变化。因此,本研究以冬枣为原料,应用超声波-微波辅助乙醇法提取枣原料和膨化枣黄酮,采用乙醇法提取枣原料和膨化枣中水溶性总糖和还原糖,比较枣在膨化前后黄酮和可溶性糖组成和含量的变化,以期对膨化枣的营养评价提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

冬枣原料:市售,购自天津市红旗批发大市场;

芦丁标准品:Sigma公司;乙醇、亚硝酸钠、硝酸铝、水杨酸钠、硫酸亚铁等均为分析纯。HHS21-N14电热恒温水浴锅,购自中国天津华北实验仪器有限公司;CW-2000超声微波协同萃取仪,购自中国上海新拓微波溶样测试技术有限公司;GZX-9070MBE数显鼓风干燥箱,购自上海博迅实业有限公司;WFJ200可见分光光度计,购自尤尼柯(上海)仪器有限公司;QDPH-20果蔬膨化设备,购自天津勤德新材料科技有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 膨化冬枣的制备 生产工艺流程:原料选择→清洗→去核→预干燥→均湿→变温压差膨化干燥→冷却→分级→包装→贮藏→成品。预干燥:预干燥是膨化的关键工艺,预干燥产品的含水率和产品品质对最终产品质量影响很大。经过试验并参考文献[7],确定预干燥温度在50~60℃,干燥3~4h后枣含水率达30%~45%(湿基)。

均湿:均湿前原料一般要进行密封,可采用食用塑料密封袋密封。枣一般均湿条件为10℃以下24~36h。

变温压差膨化:取经过预干燥的果蔬样品,均匀摆放于钢丝盘上,装到膨化罐里密封,通过蒸汽管道间接加热,使膨化罐温度慢慢升至所需膨化温度100~110℃,在此之前将真空罐的真空气度降至-0.098~-0.01MPa,原料到达膨化温度保持5~10min后,开启泄压阀,原料瞬间膨胀并被抽真空,同时关闭蒸汽进汽管道,并将蒸汽管道中通入冷却水,将温度降至70~80℃,在此温度下抽真空处理100~120min,然后关闭泄压阀,停止抽真空,通入冷却水将温度降至20~25℃,维持5~10min后,打开通气阀门,恢复常压后开罐取出样品。

1.2.2 冬枣粉的制备 冬枣鲜果经清洗后去核,经冷冻干燥,其含水率9.42%(以湿基计),粉碎,得冬枣鲜果粉,待用;预干燥冬枣,其含水率38.10%,经粉碎,得预干燥粉,待用;冬枣膨化产品,其含水率5.86%,经粉碎,得冬枣膨化粉,待用。

1.2.3 冬枣黄酮的超声波-微波辅助乙醇法^[9,10] 分别准确称取5g冬枣鲜果粉、预干燥粉、膨化

粉,按 1:20(m/V)加入无水乙醇,微波加热至 60℃下,超声波处理 15 min的条件下进行提取。提取液真空抽滤,收集滤液,加 80%乙醇定容于 250 mL容量瓶中,得冬枣黄酮提取液,待测。

1.2.4 冬枣黄酮乙醇法 准确称量 5 g冬枣鲜果粉、预干燥粉、膨化粉,按 1:20(m/V)加入无水乙醇,于 60℃回流提取 2次,将提取液用 80%乙醇定容于 250 mL容量瓶中,得冬枣黄酮提取液,待测。

1.2.5 芦丁标准曲线的制备及冬枣黄酮含量测定^[11-12] 准确称取干燥、质量恒定的芦丁标准品,用 60%的乙醇溶解并定容至 50 mL,摇匀得质量浓度为 0.1340 g/L标准溶液。分别取上述芦丁标准溶液 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mL于 5只 50 mL的容量瓶中,准确加入 5%亚硝酸钠溶液 2 mL,摇匀,放置 6 min;加 2.5%硝酸铝溶液 8 mL,摇匀,放置 6 min;加 1 mol/L NaOH 10 mL,摇匀,加 60%乙醇定容至刻度,摇匀,放置 15 min;在 510 nm的波长下测定吸光度(A),以辅料溶液作为空白。

在碱性溶液中, A^{+} 与黄酮类化合物结合成红色螯合物,该种螯合物在 510 nm的波长下有最大的吸收,红色螯合物的吸光度与黄酮含量在一定范围内呈线性关系。以吸光度(A)和芦丁质量 m(mg)进行回归分析,得回归方程为:

$$A = 0.4815m - 0.0047 \quad (R^2 = 0.9998) \quad (1)$$

取冬枣黄酮提取液 5 mL放入 50 mL容量瓶中,准确加入 5%亚硝酸钠 2 mL,摇匀,放置 6 min;然后加 8 mL 2.5%硝酸铝,放置 6 min;再加入 10 mL 1 mol/L NaOH 60%乙醇定容至刻度,放置 15 min;在波长 510 nm处测其吸光度。将吸光度(A)代入式(1)即可求得测试样液中黄酮含量。冬枣中黄酮含量按式(2)计算,以干基计。

$$\text{黄酮含量} = \frac{m \times (250/5) \times 10^{-3}}{5 \times (1-w)} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m为测试样液中黄酮含量(mg); 10^{-3} 为质量换算系数; 5为冬枣粉的取样量(mg); w为冬枣粉湿基的水分含量(%); 250/5为体积换算系数。

1.2.6 膨化前后冬枣黄酮清除羟基自由基试验^[13]

参照 Fenton法, 10 mL容量瓶中分别依次加入 0.5 mL 10 mmol/L水杨酸钠, 0.5 mL 5.5 mmol/L硫酸亚铁和 3 mL 0.05 mol/L (pH=7.4)磷酸缓冲液及 0.5 mL样品溶液,最后加入 1.0 mL 0.2% H_2O_2 ,于 37℃反应 30 min;于 510 nm处测定吸光度。冬枣黄酮对羟基自由基的清除率按式(3)计算:

$$\text{清除率} = \frac{A_0 - (A_1 - A_2)}{A_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: A_0 为空白溶液反应后的吸光度; A_1 为样品溶液反应后的吸光度; A_2 为不加水杨酸钠和样品的吸光度。

1.2.7 冬枣水溶性糖提取及含量测定 精确称取一定量的冬枣鲜果粉、预干燥粉、膨化粉,分别按 1:20(m/V)加入水,于 90~95℃下浸提 2 h;提取 3次,提取液过滤,合并提取液,备用。采用硫酸蒽酮法进行总糖的测定^[14],还原糖的测定采用碱性酮盐法^[14],计算结果以干基计。

1.2.8 水溶性糖的凝胶层析 水溶性糖在凝胶柱 Sephadex G-150上的洗脱体积或保留时间与其分子量密切相关,在一定分子量范围内,洗脱体积与其分子量的对数呈线性关系。将方法 1.2.7制备的冬枣鲜果粉、预干燥粉、膨化粉的水溶性糖提取液冷冻干燥后,分别取样配成 2%的含量(临用前配制),离心 5 min;转速 4000 r/min;取上清液 2.0 mL上柱。流动相为 0.2 mol/L NaCl;流速为 10 mL/h;每 15 min收集 1管,分步收集,硫酸蒽酮法检测总糖,以收集的管数为横轴,以对应的 OD为纵轴作图,得水溶性糖的凝胶层析图谱。

2 结果与分析

2.1 冬枣膨化前后总黄酮含量的变化

采用超声波—微波辅助乙醇法和乙醇法提取冬枣鲜果粉、预干燥粉和膨化粉中总黄酮的结果如图 1所示。

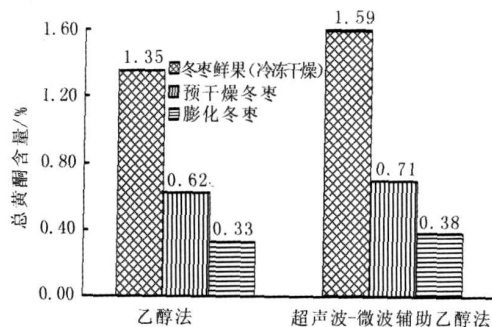


图 1 超声波—微波辅助乙醇法和乙醇法提取冬枣黄酮含量的比较

由图 1可见,超声波—微波辅助乙醇法提取冬枣鲜果粉原料、冬枣预干燥粉、冬枣膨化粉中总黄酮含量分别为 1.59%、0.71%、0.38%;而乙醇法提取冬枣鲜果粉原料、冬枣预干燥粉、冬枣膨化粉中总黄酮含量分别为 1.35%、0.62%、0.33%。这一结果表明,应用超声波—微波辅助乙醇法能够更彻底的提取样

液中的总黄酮,超声波+微波辅助乙醇提取工艺优于乙醇法,具有快捷、方便的特点,能明显缩短提取时间。

另外,从图 1 中可知,冬枣在膨化前后总黄酮含量发生了明显的变化,冬枣鲜果中黄酮含量最高达 1.59%;经过预干燥后冬枣黄酮含量减少,降至 0.71%;冬枣经膨化干燥后黄酮含量仅为 0.38%,较冬枣鲜果降低了 1.21 个百分点。结果表明,冬枣在干燥过程中黄酮发生化学反应,从而降低了其含量,但发生哪些变化还需进一步研究。

2.2 冬枣膨化前后黄酮消除羟基自由基效果比较

将冬枣黄酮提取液参照 Fenton 法,消除羟基自由基作用结果如图 2 所示。

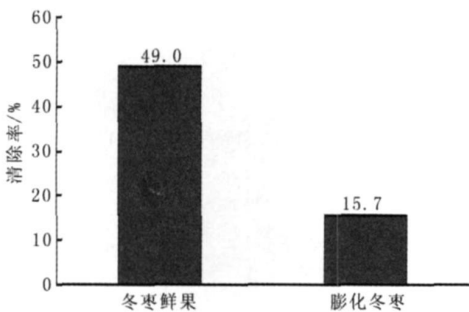


图 2 膨化前后冬枣黄酮消除羟基自由基效果比较
从图 2 可知,冬枣鲜果粉黄酮提取液对羟基自由基的消除率达到 49.0%,而冬枣膨化粉黄酮提取液对羟基自由基的消除率仅为 15.7%。这 2 种提取液消除羟基自由基的能力前者是后者的 3.1 倍,而提取液中黄酮含量前者是后者的 4.0 倍。结果表明,冬枣膨化加工处理后黄酮含量降低,其抗氧化活性也随之降低,这说明枣的抗氧化活性可能与黄酮含量密切相关。

2.3 冬枣膨化前后水溶性糖含量变化

从表 1 可以看出,冬枣鲜果、预干燥冬枣、膨化冬枣中水溶性总糖分别为 45.23%、55.84%、44.34%。冬枣鲜果、预干燥冬枣、膨化冬枣中还原糖含量分别为 38.91%、47.29%、38.56%。从还原糖占水溶性总糖的比例分析,冬枣鲜果、预干燥和膨化冬枣三者相差较小,均在 84%~87%。冬枣鲜果在预干燥过程中,由于鲜枣中糖酶仍具有活性,将鲜果部分不溶性总糖如纤维和果胶降解成小分子,导致预干燥冬枣中水溶性总糖和还原糖增加。变温压差膨化干燥过程中,物料长时间(100~120 min)处于较高的干燥温度(70~80℃)下,冬枣中可溶糖可能发生焦糖化反应而消耗部分水溶性糖或还原糖,从而导致膨化冬枣中水

溶性总糖和还原糖下降。

表 1 冬枣膨化前后水溶性糖含量比较

冬枣处理过程	水溶性总糖 /%	还原糖 /%	还原糖占水溶性总糖比例 /%
冬枣鲜果	45.23	38.91	86.02
预干燥冬枣	55.84	47.29	84.68
膨化冬枣	44.34	38.56	86.96

2.4 冬枣膨化前后水溶性糖分布的比较

由图 3 可知,冬枣鲜果水溶性糖的主峰在第 44—46 管,预干燥冬枣水溶性糖的主峰在第 48—50 管,而膨化冬枣水溶性糖的主峰在第 46—48 管。冬枣鲜果在第 10—20 管出现 2 个小峰,而预干燥冬枣和膨化枣在此范围内没有出现峰;在第 56—80 管,膨化枣出现许多的小峰。根据凝胶柱层析的原理,分子大小不同在凝胶受到的阻滞作用有差异,从而造成各组分在凝胶柱中的迁移速度不同得到分离,大分子物质先出峰,小分子物质后出峰。从图 3 中可以看出,冬枣鲜果中含有较多的大分子多糖,而膨化枣中有较多的小分子糖。

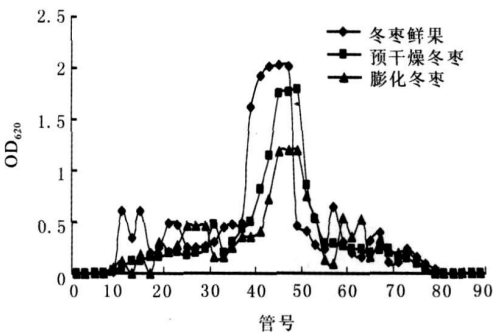


图 3 冬枣膨化前后水溶性糖 Sephadex G-150 层析结果

3 结论

冬枣在膨化前后总黄酮含量发生了明显的变化,冬枣鲜果中黄酮含量最高达 1.59%,预干燥冬枣中黄酮含量降至 0.71%,膨化冬枣中黄酮含量仅为 0.38%,较冬枣鲜果降低了 1.21 个百分点。由于冬枣膨化加工处理后黄酮含量降低,导致其抗氧化活性也随之降低。冬枣膨化过程水溶性总糖和还原糖的含量均发生了变化,水溶性总糖从高到低分别是预干燥冬枣>冬枣鲜果>膨化冬枣。还原糖含量从高到低分别是:预干燥冬枣>冬枣鲜果>膨化冬枣。冬枣鲜果中含有较多的大分子多糖,而膨化枣中有较多的小分子糖。冬枣在干燥过程中黄酮和水溶性糖含量变化机制还需进一步研究。

(下转第 107 页)

基、H₂O₂等有毒物质的产生速度与保护酶系统在高温下的活性共同决定着植物的耐热性^[13]。植物酶促防御系统可以减轻膜脂过氧化程度,保持膜系统的稳定性。不同温度对叶片中CAT活性的影响不同,且不同植物的温度适应性不同,随温度升高植株衰老加剧。高温胁迫可诱导活性氧清除酶系统CAT活性下降,植株体内保护酶系统趋于衰弱或崩溃,衰老速度加快。高温高湿条件下CAT活性基本呈下降趋势,这与郭天财等^[14]、郑飞等^[15]的观点基本一致。

植物表面的温度变化与植物的生长状况联系密切,同时植物蒸腾作用等生理活动的强弱也与其表面温度的变化密切相关,这在有关文献中已经得到了证明^[16]。植物叶表面温度所测结果基本与大田试验相符,本试验结果显示苔景天叶表面温度高于六角景天,这可能与它们的自身气孔不均匀分布结构有关。

参考文献:

- [1] 张杰,胡永红.上海地区屋顶绿化植物调查研究[J]. 生物学杂志, 2006(5): 38-40
- [2] 张杰,胡永红,刘庆华.一次成型轻型屋顶绿化技术[J].西北林学院学报, 2007 22(1): 194-196
- [3] 衡静,李鹏,杨秋生.等.几种屋顶绿化植物对种植基质的适应性研究[J].河南农业科学, 2010(3): 83-85
- [4] 张会歌,张景丽,张杰.漯河屋顶绿化植物选择与配置[J].现代农业科技, 2008(9): 44-46

(上接第 103 页)

参考文献:

- [1] 刘广运.大力推进我国红枣产业化[J].中国林业, 1999 (11): 4-5
- [2] 李淑子,张本.大枣的化学和药理研究概况[J].中草药, 1983(1): 14
- [3] 王蕙,张惠珍.大枣的药理作用及其临床应用[J].中国野生植物资源, 1991(5): 24-25
- [4] 陈锦屏.红枣烘干技术[M].西安:陕西科技出版社, 2000
- [5] 高梅秀,田小卫,刘涛.同品种鲜枣自然干燥试验的研究[J].天津农学院学报, 2008 11(1): 8-9
- [6] 张宝善,陈锦屏,李强.干制方式对红枣VC还原糖和总酸变化的影响[J].西北农林科技大学学报, 2004 32(11): 117-121.
- [7] 毕金峰,魏益民,王枕.等.哈密瓜变温压差膨化干燥工艺优化研究[J].农业工程学报, 2008 24(2): 232-237
- [8] 石启龙,张培正.苹果气流膨化干燥工艺研究[J].食

- [5] 潘娜.谈驻马店市城市屋顶绿化植物的选择[J].现代农业科技, 2009(20): 257.
- [6] 张治安,张美善,蔚荣海.植物生理学实验指导[M].北京:中国科学技术出版社, 2004 9-140
- [7] 刘祖祺,张石城.植物抗性生理学[M].北京:中国农业出版社, 1995
- [8] Levitt A D. Response of plant to environmental stresses [M]. New York: Academic Press, 1990
- [9] 叶陈亮,柯玉琴.大白菜耐热生理研究 II叶片水分和蛋白质代谢与耐热性[J].福建农业大学学报, 1996 25(4): 290-293
- [10] Lin C Y, Chen Y M, Key J L. Solute leakage in soybean seedlings under various heat shock regimes[J]. Plant Cell Physiology 1985 26 1493-1498
- [11] 陈才夫,梁祖铎,王槐三.多年生黑麦草对高温、干旱的生理反应[J].南京农业大学学报, 1988 11(2): 87-92
- [12] 马赛尔 H 斯特普尔斯 R C 作物抗性生理学[M].张永平,译.北京:科学出版社, 1985 148-158
- [13] Chen H H, Shen Z Y, Li P H. Adaptability of crop plant to high temperature tree[J]. Crop Science, 1982 22 719-725
- [14] 郭天财,王晨阳,朱云集.等.后期高温对冬小麦根系及地上部衰老的影响[J].作物学报, 1998 24(6): 957-962
- [15] 郑飞,何钟佩.高温胁迫对冬小麦灌浆期物质运输与分配的影响[J].中国农业大学学报, 1999 4(1): 73-76
- [16] 常兆丰,韩福贵,仲生年.不同沙面地被物增温效应的初步研究[J].干旱区资源与环境 2001 15(2): 55-59

品科学, 2002 22(12): 32-34

- [9] 姜少娟,马养民,孔东宁.等.超声波法提取沙棘果渣中黄酮的最佳工艺研究[J].西北农林科技大学学报:自然科学版, 2006 34(10): 184-188
- [10] Chen X iao, qiang Zhang Y i ng. Ultrasonic associated extraction of water soluble polysaccharides from defatted Korean pine Keme[J]. Journal of Forestry Research, 2007 18(2): 133-135
- [11] 顾熟琴,盛文军,卢大新.热风干燥和微波干燥对油枣总黄酮含量影响的研究[J].食品科学, 2004 25 (11): 154-157
- [12] 苗利军,刘孟军,彭红丽.等.枣果中总黄酮含量分析[J].安徽农业科学, 2008 36(22): 9460-9461.
- [13] 何新益,符绳慧,王磊.水溶性蜂胶的酶解制备工艺优化[J].农业工程学报, 2009 25(2): 280-284
- [14] Zhao Zhi-hui, Liu Meng-jun, Tu Peng-fei. Characterization of water soluble polysaccharides from organs of Chinese Jujube (Ziziphus jujuba Mill cv Dongzao)[J]. Eur Food Res Technol 2008 226 985-989