

不同加热条件对中草药糖果中总酚和主要功效成分含量及抗氧化性的影响

殷倩倩, 何志勇*, 陈洁, 曾茂茂 (江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 江苏无锡 214122)

摘要 [目的]探讨在模拟糖果加工过程中加热对中草药糖果中总酚含量、抗氧化性及主要功效成分含量的影响。[方法]以罗汉果、乌梅、桔梗作为原料,提取浓缩得到中草药提取物。将各中草药提取物分别加入溶解的糖液中,在100、110、120、130和140℃时分别加热0、10、20、30、40、60、120及180 min,对经过不同热处理过程的样品,测定总酚含量(TPC)、抗氧化性[(ABTS自由基清除能力和亚铁还原能力(FRAP)]及主要功效成分含量。[结果]在模拟糖果热加工过程中,由于美拉德反应产物的生成及部分结合态多酚化合物的释放,中草药中总酚含量、抗氧化性明显升高,而由于功效成分的热分解,其主要功效成分含量明显降低。140℃加热180 min后,罗汉果、乌梅、桔梗糖浆中TPC分别增长了约2.2、3.4及3.3倍,而ABTS自由基清除能力及FRAP分别增长了3.1~7.0倍和4.2~4.5倍,主要功效成分罗汉果苷V、苦杏仁苷、桔梗皂苷D含量损失率分别为34.76%、48.44%及44.14%。[结论]该研究为中草药糖果的工业化生产提供了指导依据。为减少中草药糖果中功效成分的损失,提高其抗氧化性等品质,中草药糖果加热温度应控制在120~130℃,加热时间少于120 min。

关键词 中草药;加热;总酚含量;抗氧化性;功效成分

中图分类号 TS245.9 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2018)16-0167-05

Effects of Heating on the Total Phenolic Content, Antioxidant Activities and Main Functional Component of Chinese Herbs

YIN Qian-qian, HE Zhi-yong, CHEN Jie et al (State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122)

Abstract [Objective] To determine the effects of heating on the total phenolic content (TPC), antioxidant activities and content of the main functional component in Chinese herbs during simulated candy processing. [Method] Using momordica grosvenori, ebony and platycodon as materials to get the extract. Mixed extract with sugar solution well and heated at 100, 110, 120, 130 or 140 °C, the heating time was 0, 10, 20, 30, 40, 60, 120 or 180 min. Then determine the total phenolic content (TPC), antioxidant activity (ABTS scavenging activity and FRAP) and the content of main functional component. [Result] Heating can increase the TPC and antioxidant activity of Chinese herbs significantly. Meanwhile, content of the main functional component decreased by heating. Upon heating at 140 °C for 180 min, the TPC of momordica grosvenori, ebony and platycodon increased about 2.2 times, 3.4 times and 4.3 times, respectively, compared to the unheated sample, while the ABTS scavenging activities and FRAP increased about 3.1~7.0 times and 4.2~4.5 times, respectively, and content of functional component decreased by 34.76%, 48.44% and 44.14%, respectively. [Conclusion] This study provided guidance for the industrial production of Chinese herbal candy. In the industrialized production of Chinese herbal candy, the heating temperature should be controlled at 120~130 °C and the time should be less than 120 min, in order to reduce the loss of functional component and improve the antioxidant activity of the candy.

Key words Chinese herbs; Heating; Total phenolic content; Antioxidant activity; Functional component

在我国,人们使用中草药来预防或者治疗疾病已有几千年的历史。流行病学研究表明,中草药具有抗炎、抗动脉粥样硬化、抗肿瘤、抗菌和抗病毒等活性^[1-2],这些功能部分归功于它们的抗氧化及自由基消除能力^[3]。如今,由于环境污染日益严重,越来越多的人患有呼吸系统疾病,因此,具有清热解毒、清咽利喉功能的中草药,如金银花、菊花、罗汉果等,已引起广泛关注。

罗汉果为葫芦科植物罗汉果的干燥果实,化学成分包括三萜类、黄酮类、多糖及蛋白质、氨基酸等,具有抗氧化、抑菌及提高免疫力等功效,其中,罗汉果苷V为其主要功效成分^[4-5];乌梅为蔷薇科植物梅的干燥近成熟果实,化学成分包括有机酸、黄酮类及萜类等,具有抑菌、镇咳、抗肿瘤、降血脂、抗氧化等药理作用^[6-7],其主要功效成分为苦杏仁苷;桔梗为桔梗科植物桔梗的干燥根,含有皂苷类、多糖及脂肪酸等多种成分,具有祛痰、抗炎及抗肿瘤等多方面的生物活性,其主要功效成分为桔梗皂苷D^[8-9]。

我国有句俗语——“药食同源”,许多中草药被用作香

料、色素,甚至有些被直接作为食品食用。例如,罗汉果常作为甜味剂用于食品加工中,乌梅可用于蜜饯生产,食品加工过程中还常使用中草药作为抗氧化剂,以延长食品货架期。近年来,越来越多的清咽利喉中草药被用于制作润喉糖。

中草药的许多功效成分,如酚酸、黄酮、三萜皂苷等均对热敏感,而这些成分在糖果热加工过程中的保留量对中草药糖果的功效作用至关重要。然而,目前并没有相关报道中草药糖果在热加工过程中功效成分的稳定性。该研究的目的是探讨糖果加工过程中不同加热条件对中草药的总酚含量、抗氧化能力及功效成分含量的影响,以期中草药糖果的工业化生产提供指导依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器 罗汉果、乌梅、桔梗购于北京同仁堂药店(无锡);罗汉果苷V、苦杏仁苷及桔梗皂苷D标准品(百灵威化学试剂有限公司,纯度≥95%);6-羟基-2,5,7,8-四甲基色烷-2-羧酸(Trolox)、2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐(ABTS)、2,4,6-三(2-吡啶基)三嗪(TPTZ)及没食子酸(Sigma化学试剂有限公司);无水乙醇、福林酚试剂、碳酸钠(国药集团化学试剂有限公司,分析纯);乙腈、磷酸(OCEANPAK色谱试剂,HPLC纯)。

油浴锅(金坛市金城国胜实验仪器厂);中药粉碎机(衢

基金项目 国家自然科学基金项目(31771978)。

作者简介 殷倩倩(1993—),女,安徽阜阳人,硕士研究生,研究方向:食品加工与组分变化。*通讯作者,教授,博士,博士生导师,从事食品加工与组分变化研究。

收稿日期 2018-01-31;修回日期 2018-03-06

州普润仪器公司);CBM-20A HPLC 系统(日本岛津);超声波清洗器(上海科导);UV-5300PC 紫外分光光度计(上海元析仪器有限公司);旋转蒸发器(日本东京理化);烘箱(上海一恒科学仪器有限公司);加热磁力搅拌器(德国,IKA)。

1.2 方法

1.2.1 抗氧化性成分提取。将罗汉果、乌梅及桔梗药材烘干并粉碎,分别称取 25.0 g 粉末,用 80%乙醇超声提取(料液比 1:10,室温,30 min),过滤取上清,保留残渣,再将残渣按照上述操作重新提取 2 次,合并 3 次滤液。使用旋转蒸发器将滤液浓缩至 5 mL,4 °C 保存备用。

1.2.2 模拟熬糖过程。糖果配方如下:55 g 白砂糖+45 g 糖浆+25 mL 水,70 °C 加热溶解完全后,再分别加入 5 mL 各中草药提取物,混合均匀。将糖浆倒入耐压瓶,在油浴锅中加热,加热温度分别为 100、110、120、130、140 °C,分别于 0、10、20、30、40、60、120、180 min 取样,样品 4 °C 保存。

1.2.3 总酚含量(TPC)测定。使用福林酚法测定经过不同热处理的中草药糖浆中总酚含量。将 1 mL 样品与 1 mL 福林酚试剂混合,5 min 后加入 3 mL 75% Na₂CO₃ 溶液与 5 mL 去离子水,混合均匀后,75 °C 避光反应 10 min,于 760 nm 处测定吸光度。用没食子酸标准品(10、20、30、40、50 μg/mL)制备标准曲线,样品总酚含量单位为 mg/g。

1.2.4 抗氧化性测定。

1.2.4.1 ABTS 自由基清除能力测定。将 7 mmol/L ABTS 与 2.45 mmol/L 过硫酸钾 1:1 混合,避光反应 12~16 h,得到 ABTS 储液,使用前用磷酸盐缓冲液(pH 7.4)调节吸光度至(0.70±0.20),得 ABTS 工作液。将 0.1 mL 样品与 3.9 mL ABTS 工作液混合,室温下避光反应 10 min,于 734 nm 处测定吸光度。用 Trolox 标准品(100、200、300、400、500、600 和 800 mmol/L)绘制标准曲线,ABTS 自由基清除能力单位为 mmol/g。

1.2.4.2 亚铁还原能力(FRAP)测定。将 0.3 mol/L 醋酸钠缓冲液、10 mmol/L TPTZ 溶液与 20 mmol/L FeCl₃ 以 10:1:1 混合均匀,35 °C 水浴 1 h,得 FRAP 溶液。将 0.2 mL 样品与 0.6 mL 去离子水、6 mL FRAP 溶液混合,35 °C 避光反应 10 min,于 593 nm 处测定吸光度。同样用 Trolox 标准品绘制标准曲线,样品 FRAP 值单位为 mmol/g。

1.2.5 HPLC 测定功能性成分。用岛津 CBM-20A 高效液相色谱仪,X-Bridge C₁₈ 柱(250 mm×4.6 mm,5 μm)测定经过不同热处理程序的中草药糖浆中功能性成分含量。流动相 A 相为纯水,B 相为纯乙腈,梯度洗脱程序如下:0~10 min 内,18%~30% B 相;10~20 min 内,30%~40% B 相;20~21 min 内,40%~18% B 相;21~25 min,18%~18% B 相。流速为 1.0 mL/min,进样量 10 μL,温度为室温。进样前,取 1 mL 样品与 9 mL 无水乙醇混合均匀,静置过夜以除去蛋白、糖等,离心取上清液,再将上清液通过 0.45 μm 针头式滤器,进样。用一定浓度的标准品进样,绘制标准曲线。

2 结果与分析

2.1 标准曲线 没食子酸、Trolox 及罗汉果苷 V、苦杏仁苷、

桔梗皂苷 D 标准品标准曲线方程如表 1 所示。

表 1 没食子酸、Trolox 及罗汉果苷 V、苦杏仁苷、桔梗皂苷 D 标准品标准曲线方程

Table 1 Standard curves equation of gallic acid, trolox, mogroside V, amygdalin and platycodin D

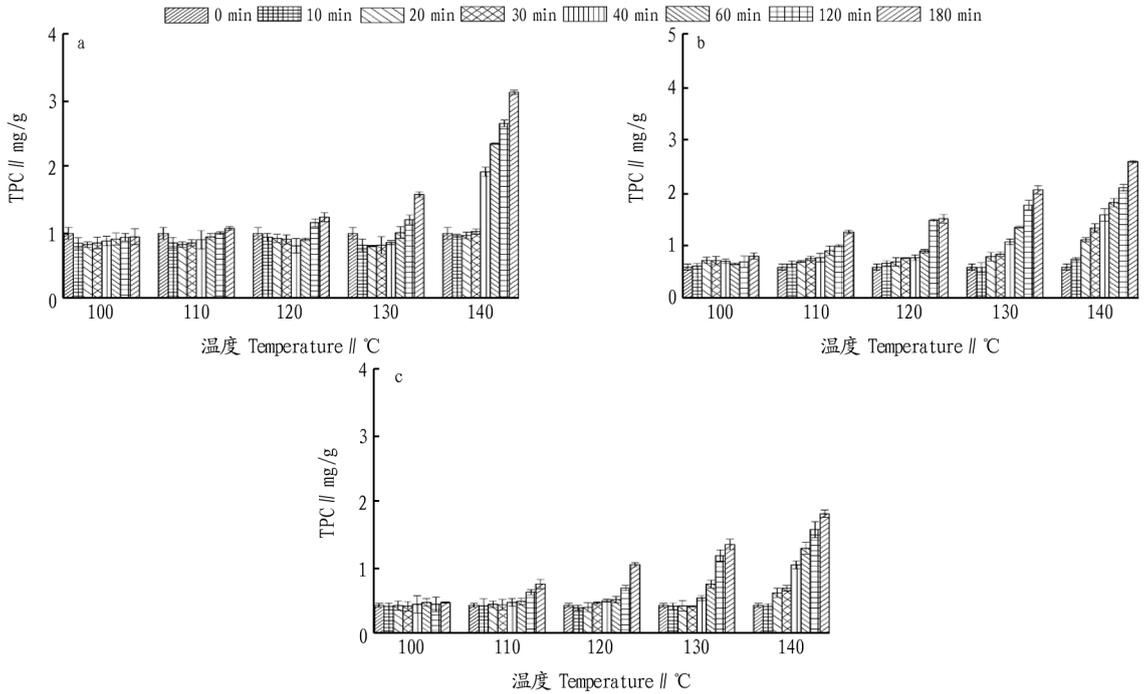
序号 No.	标准品 Standards	标准曲线方程 Standard curve equation	R ²
1	没食子酸	$y=0.012 2x+0.010 1$	0.999 8
2	Trolox(ABTS)	$y=-0.000 6 x+0.658 1$	0.999 0
	Trolox(FRAP)	$y=0.001 3x+0.038 6$	0.999 9
3	罗汉果苷 V	$y=480.35x-117.54$	0.999 3
4	苦杏仁苷	$y=4 716.6x-7 395.3$	0.999 1
5	桔梗皂苷 D	$y=1 604.0x+1 395.9$	0.999 9

2.2 总酚含量(TPC) 由图 1 可知,加热可使中草药糖浆中 TPC 增高。当加热温度较低或加热时间较短时,各中草药糖浆中 TPC 变化不明显,而随着加热温度升高或加热时间延长,TPC 明显增高。由图 1a 可知,当加热温度为 100 和 110 °C,加热时间<60 min 时,罗汉果糖浆中 TPC 变化不明显,而当加热温度为 120、130 及 140 °C,加热 180 min 时,罗汉果糖浆中 TPC 分别从 0.977 mg/g 增至 1.223、1.567 及 3.114 mg/g,最大增长倍数约为 2.2 倍;从图 1b、c 可以看出,当加热温度为 100、110 及 120 °C,加热时间<60 min 时,乌梅及桔梗糖浆中 TPC 同样变化不大,当在 130、140 °C 加热时,TPC 稍有提高,而当加热时间延长,TPC 显著提高,乌梅及桔梗糖浆中 TPC 最大增长倍数分别为 3.4 及 3.3 倍。

2.3 抗氧化性

2.3.1 ABTS 自由基清除能力。从图 2 可以看出,加热可使中草药糖果中 ABTS 自由基清除能力提高。由图 2a 可知,当加热时间<60 min 时,罗汉果糖浆中的 ABTS 自由基清除能力变化不明显,而随着加热时间延长,ABTS 自由基清除能力逐渐升高,当加热 180 min 后,罗汉果糖浆中 ABTS 自由基清除能力最大增长倍数约为 3.1 倍;从图 2b、c 可以看出,乌梅及桔梗糖浆中 ABTS 自由基清除能力在加热 100 °C 时几乎无变化,当温度升高,乌梅糖浆中 ABTS 自由基清除能力随加热时间延长而逐渐升高,而桔梗糖浆中 ABTS 自由基清除能力在加热时间>40 min 后才明显提高,乌梅及桔梗糖浆中 ABTS 自由基清除能力最大增长倍数分别为 3.5 及 7.0 倍。

2.3.2 亚铁还原能力(FRAP)。由图 3 可知,加热可使中草药糖浆中 FRAP 升高。从图 3a、c 可以看出,100 °C 加热时,罗汉果及桔梗糖浆中 FRAP 变化不大,当加热温度为 110、120 及 130 °C 时,FRAP 在加热 40 min 后明显升高,而当在 140 °C 加热时,罗汉果及桔梗糖浆中 FRAP 随着加热时间延长逐渐升高,180 min 时达到最大值;从图 3b 可以看出,当加热温度低于 120 °C 时,乌梅糖浆中 FRAP 变化不明显,而当加热温度为 120、130 °C 时,FRAP 在加热 60 min 后明显升高,在 140 °C 加热时,随着加热时间延长,乌梅糖浆中 FRAP 逐渐升高,最大增长倍数约为 4.2 倍。

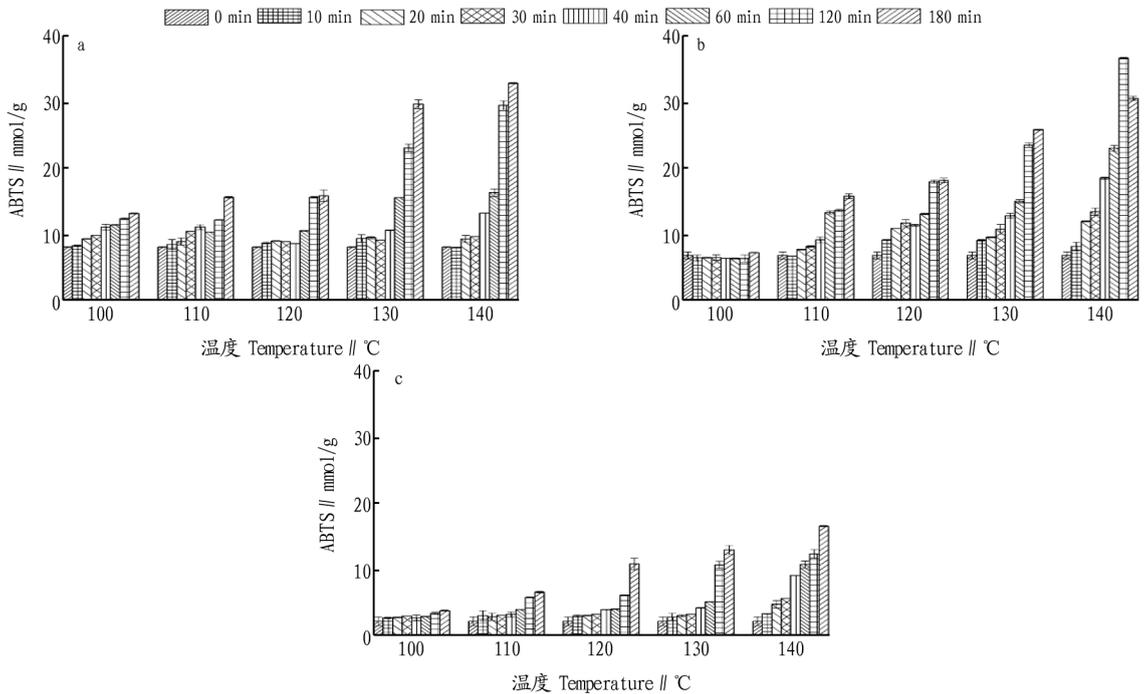


注: a.罗汉果; b.乌梅; c.桔梗

Note: a. *Momordica grosvenori*; b. *Ebony*; c. *Platycodon*

图 1 经过不同加热处理的中草药糖浆中 TPC 变化

Fig.1 The TPC of Chinese herbs from different heating process



注: a.罗汉果; b.乌梅; c.桔梗

Note: a. *Momordica grosvenori*; b. *Ebony*; c. *Platycodon*

图 2 经过不同加热处理的中草药糖浆中 ABTS 自由基清除能力的变化

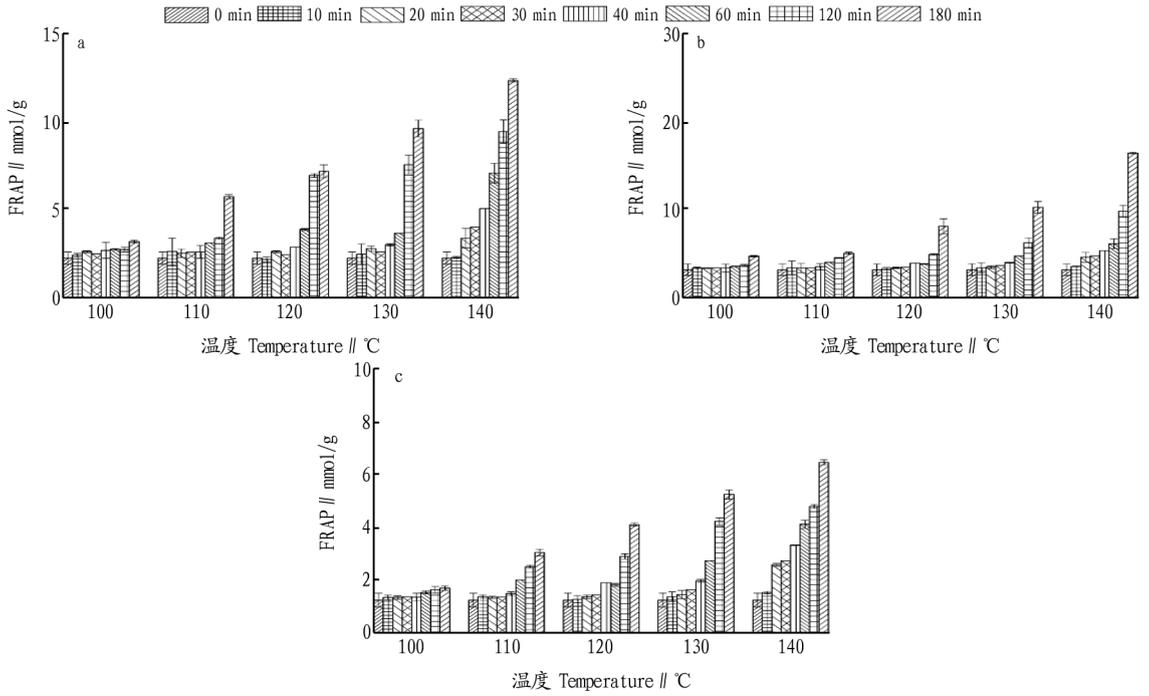
Fig.2 ABTS scavenging activities of Chinese herbs from different heating process

2.4 主要功效成分含量 从图 4 可以看出,加热会使中草药糖浆中主要功效成分含量降低,尤其当加热温度较高时,主要功效成分含量明显减少。从图 4a、c 可以看出,当罗汉果、桔梗糖浆在 100、110 °C 加热时,罗汉果苷 V 及桔梗皂苷 D 含

量变化不明显,当 120 °C、加热>120 min 及 130 °C 加热时,主要功效成分含量随加热时间延长而降低,其中桔梗皂苷 D 含量减少更明显,当加热温度升高到 140 °C 时,罗汉果苷 V 及桔梗皂苷 D 含量均明显降低,最大损失率分别为 34.76% 及

44.14%;从图 4b 可以看出,当加热温度低于 140 °C 时,苦杏仁苷含量变化不大;在 140 °C 加热时,降低较为明显,尤其在

加热 60 min 后,当 140 °C 加热 180 min 时,苦杏仁苷含量降低了 48.44%。

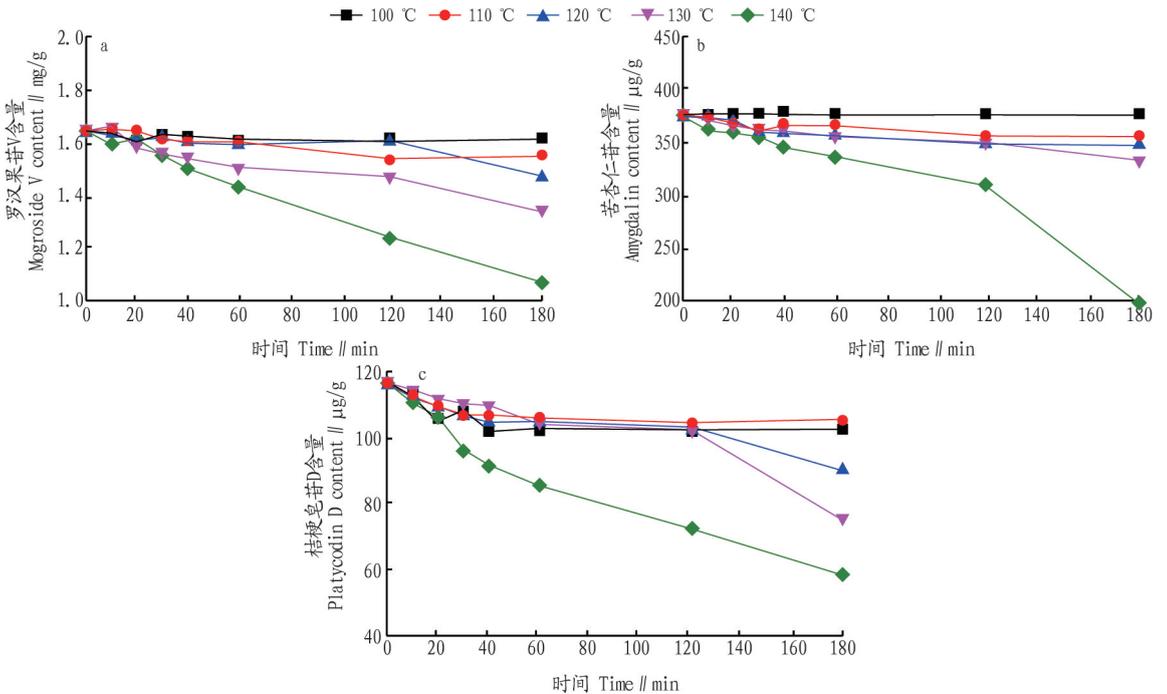


注:a.罗汉果;b.乌梅;c.桔梗

Note: a.Momordica grosvenori; b.Ebony; c.Platycodon

图 3 经过不同加热处理的中草药糖浆中 FRAP 变化

Fig.3 The FRAP of Chinese herbs from different heating process



注:a.罗汉果苷 V;b.苦杏仁苷;c.桔梗皂苷 D

Note: a.Mogroside V; b.Amygdalin; c.Platycodin D

图 4 经过不同加热处理的中草药糖浆中主要功效成分含量变化

Fig.4 The content of functional component in Chinese herbs medicines from different heating process

3 结论与讨论

上述试验结果表明,在模拟糖果加热过程中,加热可使

中草药糖浆中的总酚含量及抗氧化性提高。原因可能有:

①中草药糖浆加热过程中会发生美拉德反应,产生大量美拉

德反应中间产物,如挥发性化合物,多酚和棕色色素(类黑精)等,某些中间产物具有抗氧化性,并干扰福林酚法测定总酚含量,因此使抗氧化性及总酚含量较高;②植物中包含大量结合态酚类化合物,加热可使结合态酚类化合物分解,释放出游离多酚,因此使总酚含量及抗氧化性提高;③测定总酚含量的福林酚法具有一定缺点,除了酚类化合物以外,其他多种物质如糖、氨基酸、有机酸和抗坏血酸等均会干扰福林酚法测定总酚含量,从而导致总酚含量偏高。福林酚法测定的是样品总的还原能力,而不仅是酚类化合物的含量^[10-13]。总体来说,当温度较低或加热时间较短时,总酚含量及抗氧化性的增高并不明显,而随着加热温度的升高及加热时间的延长,总酚含量及抗氧化性均明显提高。而中草药中的主要功效成分含量随着加热时间延长而降低,尤其当加热温度较高或时间较长时,主要功效成分含量减少明显。因此,在中草药糖果的工业化生产中,应将加热温度控制在 120~130℃,加热时间应少于 120 min,以减少功效成分含量的损失,同时提高糖果本身的抗氧化功能。

参考文献

- [1] 阿地拉·艾皮热,张富春,李金耀.中草药免疫增强功能的研究进展[J].细胞与分子免疫学杂志,2016,32(3):423-426.
- [2] KENNY O, SMYTH T J, HEWAGE C M, et al. Quantitative UPLC-MS/MS analysis of chlorogenic acid derivatives in antioxidant fractionates from

- celandion (*Taraxacum officinale*) root[J]. International journal of food science & technology, 2015, 50(3):766-773.
- [3] SCHINELLA G R, TOURNIER H A, PRIETO J M, et al. Antioxidant activity of anti-inflammatory plant extracts[J]. Life sciences, 2002, 70(9):1023-1033.
- [4] 李雨蒙,张泽生,秦程广,等.罗汉果甜苷的提取及活性研究进展[J].食品研究与开发,2017,38(8):220-224.
- [5] 赵秀玲.罗汉果生理活性成分研究进展[J].包装与食品机械,2015(3):54-57.
- [6] 邓婉婷.乌梅各组分生物活性研究及提取工艺优化[D].广州:广东药学院,2015.
- [7] 张小琼,侯晓军,杨敏,等.乌梅的药理作用研究进展[J].中国药房,2016,27(25):3567-3570.
- [8] 孙强,蒙艳丽,吴秉纯,等.桔梗化学成分及药理作用的研究概况[J].黑龙江中医药,2017(4):64-65.
- [9] 李盈,王涛涛,桂双英,等.桔梗的化学成分及药理作用研究进展[J].食品与药品,2016,18(1):72-75.
- [10] ZOU Y P, YANG M, ZHANG G, et al. Antioxidant activities and phenolic compositions of wheat germ as affected by the roasting process[J]. Journal of the American oil chemists' society, 2015, 92(9):1303-1312.
- [11] XU G H, YE X Q, CHEN J C, et al. Effect of heat treatment on the phenolic compounds and antioxidant capacity of citrus peel extract[J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(2):330-335.
- [12] CHANDRASEKARA A, SHAHIDI F. Content of insoluble bound phenolics in millets and their contribution to antioxidant capacity[J]. Journal of agricultural & food chemistry, 2010, 58(11):6706-6714.
- [13] WIN M M, ABDUL-HAMID A, BAHARIN B S, et al. Effects of roasting on phenolics composition and antioxidant activity of peanut (*Arachis hypogaea* L.) kernel flour[J]. European food research & technology, 2011, 233(4):599-608.

(上接第 159 页)

3 结论与讨论

根据趋势分析可以看出,柴达木盆地典型站点年降水系列均有一定的上升趋势,但仅有东部的都兰站上升趋势显著。由突变分析结果可以看出,4个典型站点年降水系列均发生突变,东部年降水量最大的都兰站率先在 1973 年前后发生突变,此后冷湖站及大柴旦站在 1976 年发生突变,且大柴旦站此后几次突变,反映了其气候的不稳定性;格尔木站在 1981、2005 年前后发生突变,突变时间最晚。由小波分析结果可以看出,4个典型站点年降水系列普遍具有 2 年左右和 4 年左右的周期性,在 1975 年之前以 2 年的周期性为主,在此之后以 4 年的周期性为主。

该研究结果表明,柴达木盆地受大气候的影响,近十几年来降水量有所增加,并且在 20 世纪 70 年代发生突变,4 个气象站年降水量都存在多时间尺度特征,不同的时间尺度表现为不同的循环交替,大尺度的周期变化嵌套着小尺度的周期变化,总体上表现为有小尺度的震荡剧烈。

柴达木盆地是大陆干旱气候区,东部地区(都兰站)降水仍较多的受东部季风的影响,而冷湖站及大柴旦站受同一气候因素影响的可能性较大,而格尔木则可能受到西南季风气

候的影响。

参考文献

- [1] 徐浩杰,杨太保.1981-2010 年柴达木盆地气候要素变化特征及湖泊和植被响应[J].地理科学进展,2013,32(6):868-879.
- [2] 任国玉,姜彤,李维京,等.气候变化对中国水资源情势影响综合分析[J].水科学进展,2008,19(6):772-779.
- [3] 张建云,章四龙,王金星,等.近 50 年来中国六大流域年际径流变化趋势研究[J].水科学进展,2007,18(2):230-234.
- [4] 谢平,陈广才,李德,等.水文变异综合诊断方法及其应用研究[J].水电能源科学,2005,23(2):11-14.
- [5] 汤成友,缪韧.基于小波变换的水文时间序列分解及周期识别[J].人民长江,2006,37(12):32-34.
- [6] 王文圣,丁晶,向红莲.小波分析在水文学中的应用研究及展望[J].水科学进展,2002,13(4):515-520.
- [7] 封常生.小波分析在信号处理中的应用[D].上海:上海交通大学,2007.
- [8] HIRSCH R M, SLACK J R. Non-parametric trend test for seasonal data with serial dependence[J]. Water resource research, 1984, 20(6):727-732.
- [9] TORRENCE C, COMPO G P. A practical guide to wavelet analysis[J]. Bulletin of the American meteorological society, 1998, 79(1):61-78.
- [10] WICKERHAUSER M V. Adapted wavelet analysis from theory to software[M]. Boston: A K Peters Ltd., 1994.
- [11] GRINSTED A, MOORE J C, JEVREJEVA S. Application of the cross wavelet transform and wavelet coherence to geophysical time series[J]. Nonlinear processes in geophysics, 2004, 11(5/6):561-566.
- [12] 王文圣,丁晶,李跃清.水文小波分析[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [13] 桑燕芳,王中根,刘昌明.小波分析方法在水文学研究中的应用现状及展望[J].地理科学进展,2013,32(9):1413-1422.

本刊提示 来稿请用国家统一的法定计量单位的名称和符号,不要使用国家已废除了的单位。如面积用 hm^2 (公顷)、 m^2 (平方米),不用亩、尺²等;质量用 t(吨)、kg(千克)、mg(毫克),不再用担等;表示浓度的 ppm 一律改用 mg/kg、mg/L 或 $\mu\text{L/L}$ 。