

- [15] Skarpalezos D, Detsi A. Deep eutectic solvents as extraction media for valuable flavonoids from natural sources[J]. *Appl Sci*, 2019, 9(19): 4169.
- [16] Wan Y Y, Wang M, Gao D E, et al. Extraction and determination of bioactive flavonoids from *Abelmoschus manihot* (Linn.) Medicus flowers using deep eutectic solvents coupled with high-performance liquid chromatography[J]. *J Sep Sci*, 2019, 42(11): 2044-2052.
- [17] Mansur A R, Song N E, Nam T G. Optimizing the ultrasound-assisted deep eutectic solvent extraction of flavonoids in common buckwheat sprouts[J]. *Food Chem*, 2019, 293: 438-445.
- [18] Pal C B T, Jadeja G C. Microwave-assisted deep eutectic solvent extraction of phenolic antioxidants from onion (*Allium cepa* L.) peel: a Box-Behnken design approach for optimization[J]. *J Food Sci Technol*, 2019, 56(9): 4211-4223.
- [19] 张荣泉, 王 莲, 吕 方. 比色法测定果蔬纤维颗粒中总黄酮的含量[J]. *食品研究与开发*, 2008, 29(10): 95-97.
- [20] Bi W T, Tian M L, Row K H. Evaluation of alcohol-based deep eutectic solvent in extraction and determination of flavonoids with response surface methodology optimization[J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1285(2): 22-30.
- [21] 都宏霞, 陶劲强, 王 翔, 等. 响应面优化人参花黄酮提取工艺及抗氧化活性[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(12): 216-221; 230.
- [22] Kumar M, Dahuja A, Tiwari S, et al. Recent trends in extraction of plant bioactives using green technologies: A review[J]. *Food Chem*, 2021, 353: 129431.
- [23] Zhou Z K, Yang Z H, Sun Z X, et al. Optimization of bioleaching high-fluorine and low-sulfur uranium ore by response surface method[J]. *J Radioanal Nucl Ch*, 2019, 322(2): 781-790.
- [24] Arya A, Chahal R, Nanda A, et al. Statistically designed extraction of herbs using ultrasound waves: a review[J]. *Curr Pharm Des*, 2021, 27(34): 3638-3655.
- [25] Zayed A, Badawy M T, Farag M A. Valorization and extraction optimization of *Citrus* seeds for food and functional food applications[J]. *Food Chem*, 2021, 355: 129609.

酸枣仁提取物干燥工艺筛选

王荟文, 吴雪莹, 彭文慧, 丁 轲*
(北京农学院食品科学与工程学院, 北京 102206)

摘要: 目的 筛选酸枣仁提取物干燥工艺。方法 分别采用真空干燥、喷雾干燥、微波干燥干燥提取物, 单因素试验和正交试验对3种干燥方法进行优化, 通过HPLC-ELSD、HPLC-MS-MS、粒径、扫描电镜、理化指标分析对比3种干燥产物的有效成分含量、理化指标、产物形态。结果 最佳干燥方法为微波干燥, 干燥工艺为真空度0.085 MPa, 微波功率1 kW, 载样量1.5 kg。结论 微波干燥时间短, 损耗低, 更适合酸枣仁提取物干燥。

关键词: 酸枣仁提取物; 喷雾干燥; 真空干燥; 微波干燥; 正交试验

中图分类号: R943

文献标志码: B

文章编号: 1001-1528(2024)05-1644-08

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2024.05.038

酸枣仁为鼠李科植物酸枣 *Ziziphus jujuba* Mill. var. *spinosa* (Bunge) Hu ex H. F. Chou 的干燥成熟种子, 始载于《神农本草经》, 其味甘, 性平, 具有宁心、生津、补肝等功效^[1-2]。现代研究表明, 酸枣仁中有效成分主要为萜类、黄酮类、皂苷类、生物碱类其有效成分的提取已被广泛研究, 但酸枣仁提取物干燥方面研究较少。

目前, 中药材及制剂常用干燥方法有真空干燥、流化床干燥、微波干燥等^[3], 其中真空干燥存在效率较低、时间较长、生物活性成分无法保障^[4]等问题; 喷雾干燥易出现严重粘壁和粉料焦糊等现象, 导致干燥效果差、产率低^[5]的问题; 微波干燥不均匀, 功率大易焦糊。本

实验以有效成分含量为评价指标, 利用正交试验分别选出3种干燥方法的最优工艺参数, 并与冻干干燥产物有效成分含量损失率、理化指标和产物形态进行比较, 得到最适干燥工艺, 以期酸枣仁提取物干燥工艺的选择提供依据。

1 材料

酸枣仁购于河北安国中药材市场, 经北京农学院丁轲教授鉴定为正品。白桦脂醇、木兰花碱、斯皮诺素、酸枣仁皂苷 A、酸枣仁皂苷 B 对照品 (纯度 ≥ 98%, 武汉天植生物科技有限公司); 酸枣仁皂苷 B₁、酸枣仁皂苷 A₁、白桦脂酸、葛根素、6"-阿魏酰斯皮诺素、荷叶碱对照品 (纯

收稿日期: 2023-04-04

作者简介: 王荟文 (1998—), 女, 硕士生, 从事天然产物应用研究。E-mail: 2810436931@qq.com

* 通信作者: 丁 轲 (1978—), 男, 博士, 教授, 从事食品营养与安全研究。E-mail: 47924641@qq.com

度≥98%，上海顺勃生物工程技术有限公司)。甲醇、甲酸、乙酸均为色谱纯；乙醇、石油醚(沸点30~60℃)均为分析纯。

LC20AD、3300ELSD 高效液相色谱仪(日本 Shimadzu 公司); Agilent 1200-6410B 液相色谱-三重四杆质谱联用仪(美国 Agilent 公司); BT-9300H 激光粒度分析仪(丹东百特仪器有限公司); S-4300 场发射扫描电子显微镜(日本日立高新技术公司); SD-BSDIC 喷雾干燥机(英国 Labplant 公司); DZF-6050 真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司); WBZ-10 微波干燥机(贵阳新奇微波工业有限责任公司)。

2 方法与结果

2.1 有效成分提取 取酸枣仁适量，研磨，过60目筛，石油醚脱脂，精密称取干燥脱脂粉20g，酸枣仁粉、乙醇、超纯水(1:15:15)于80℃回流提取3h，过滤，离心，取上清液，旋转蒸发浓缩至所需浓度^[6-8]。

2.2 提取物干燥方法

2.2.1 真空干燥 酸枣仁提取液浓缩至密度1.1g/mL，倒入已知质量的恒重培养皿中至标记处，称量浓缩液和培养皿总质量，设置干燥箱温度，将样品放入干燥箱预加热，达到设定温度后打开真空泵，待真空度稳定后开始干燥计时，每30min称量1次总质量，至连续2次质量差小于0.05g时停止干燥，并收集干燥产物。

2.2.2 喷雾干燥 依次设置进风温度、出风温度、打开空压机及加热、吹风键、转速，待温度稳定后将橡胶管插入离子水中进行预喷雾测试，机器正常时可对提取液进行喷雾干燥，干燥结束后收集产品，并记录质量。

2.2.3 微波干燥法 将提取液浓缩至密度为1.0g/mL，设

置微波干燥机在不同微波功率下的工作时间，将提取液倒入干燥箱，关闭箱门，调整真空度，按下启动键开始干燥，干燥结束后收集产品，并记录质量。

2.3 干燥速率、固含量、得粉率测定

2.3.1 干燥速率 参考文献[9]进行测定。

$$\text{干燥速率} = (W_{t_i} - W_{t_{i+1}}) / G(t_{i+1} - t_i)$$

其中， W_{t_i} 为任意时刻干燥产物质量， $W_{t_{i+1}}$ 为任意 $t+1$ 时刻干燥产物质量， t_i 为任意时刻， G 为绝干干燥产物的质量。

2.3.2 固含量及得粉率 取浓缩后提取液3.0g，记录初始质量 M ，放入培养皿中称定总质量 M_1 ，设置100℃持续恒温加热，质量不再变化的时间大于20min时停止加热，干燥后称定质量 M_2 ，按照下式计算固含量及得粉率^[10]。

$$\text{固含量} = [(M_1 - M_2) / M] \times 100\%$$

$$\text{得粉率} = [\text{干燥后收集粉末的质量} / (\text{药液质量} \times \text{固含量})] \times 100\%$$

2.4 有效成分含量测定

2.4.1 分析条件

2.4.1.1 HPLC-ELSD Agilent Poroshell 120 EC-C₁₈ 色谱柱(4.6mm×150mm, 4.0μm); 流动相甲醇-水-乙酸(88:12:0.05); 体积流量1.0mL/min; 载气体积流量1.5L/min; 柱温40℃; 蒸发光温度85℃; 进样量10μL^[6]。

2.4.1.2 HPLC-MS-MS Agilent Poroshell 120 EC-C₁₈ 色谱柱(2.1mm×50mm, 4.0μm); 流动相0.1%甲酸(A)-甲醇(B)，梯度洗脱(0~10min, 20%~56%B; 10~14min, 56%~59%B; 14~20min, 59%~75%B; 20~25min, 75%~96%B; 25~30min, 96%~100%B; 30~35min, 100%B)，质谱条件见表1。

表1 各成分质谱参数

成分	碎裂电压/V	碰撞电压/V	离子碎片 m/z
木兰花碱	135	85	342.0 [M] ⁺ ; 165.0*, 188.9
荷叶碱	120	90	296.0 [M+H] ⁺ ; 115.0, 188.9*
葛根素	175	90	415.0 [M-H] ⁻ ; 132.0*, 195.1
斯皮诺素	200	95	606.9 [M-H] ⁻ ; 116.9*, 174.8
6''-阿魏酰斯皮诺素	230	95	782.9 [M-H] ⁻ ; 133.8*, 291.7
酸枣仁皂苷 A	360	50	1205.3 [M-H] ⁻ ; 749.3, 1073.4*
酸枣仁皂苷 A ₁	360	50	1205.3 [M-H] ⁻ ; 748.9, 1072.9*
酸枣仁皂苷 B	360	60	1043.2 [M-H] ⁻ ; 100.8*, 602.6
酸枣仁皂苷 B ₁	360	55	1043.2 [M-H] ⁻ ; 100.5, 602.8*

注: *表示定量离子。

2.4.2 供试品溶液制备 精密称取提取物干燥产品0.01g，加1mL甲醇配制质量浓度为10mg/mL的溶液，有机微孔滤膜过滤，即得。

2.4.3 对照品溶液制备 精密称取7种对照品各2.00mg，置于10mL量瓶中，用2mL甲醇溶解，定容至刻度，配制0.2mg/mL，分别吸取1.0mL，置于10mL量瓶中，加甲醇定容至刻度，混合均匀，制成0.02mg/mL溶液，即得。

2.4.4 线性关系考察 利用2倍稀释法制作11种对照品的标准曲线^[8]，以其质量浓度为横坐标(X)，峰面积为纵

坐标(Y)进行回归，结果见表2，可知各成分在各自范围内线性关系良好。

2.4.5 方法学考察

2.4.5.1 精密度试验 按“2.1”项下方法制备提取液，在“2.4.1”项条件下进样测定5次，测得木兰花碱、斯皮诺素、6''-阿魏酰斯皮诺素、酸枣仁皂苷A、酸枣仁皂苷A₁、酸枣仁皂苷B、酸枣仁皂苷B₁、白桦脂酸和白桦脂醇峰面积RSD分别为1.51%、1.30%、1.63%、1.87%、1.74%、1.89%、1.12%、1.97%、0.85%，表明仪器精密程度良好。

表2 各成分线性关系

成分	回归方程	R ²	线性范围/(μg·mL ⁻¹)
木兰花碱	Y=2 899.9X+352.85	0.999 7	0.313~20
荷叶碱	Y=25 127X+1 359.3	0.999 4	0.156~5
葛根素	Y=1 757.3X-215.5	0.999 1	1.56~5
斯皮诺素	Y=671.85X+595.59	0.998 0	0.586~18.75
6"-阿魏酰斯皮诺素	Y=152.86X+76.277	0.999 5	0.586~9.375
酸枣仁皂苷 A	Y=313.46X+135.32	0.995 8	0.586~18.75
酸枣仁皂苷 A ₁	Y=164.28X+40.58	0.994 9	0.313~20
酸枣仁皂苷 B	Y=78.417X+14.125	0.996 1	0.586~18.75
酸枣仁皂苷 B ₁	Y=34.511X+20.366	0.996 9	0.586~18.75
白桦脂酸	Y=1.468 4X+6.314 4	0.999 5	9.375~600
白桦脂醇	Y=1.412 2X+6.311 7	0.997 6	9.375~600

2.4.5.2 重复性试验 选择同一批样品，精密称取7份，按“2.1”项下方法制备提取液，在“2.4.1”项条件下进样测定，测得木兰花碱、斯皮诺素、6"-阿魏酰斯皮诺素、酸枣仁皂苷 A、酸枣仁皂苷 A₁、酸枣仁皂苷 B、酸枣仁皂苷 B₁、白桦脂酸、白桦脂醇含量 RSD 分别为 1.16%、1.33%、1.51%、1.84%、1.29%、1.89%、1.93%、0.8%、1.59%，表明该方法重复性良好。

2.4.5.3 加样回收率试验 精密称取样品适量，加入木兰花碱、斯皮诺素、6"-阿魏酰斯皮诺素、酸枣仁皂苷 A、酸枣仁皂苷 A₁、酸枣仁皂苷 B、酸枣仁皂苷 B₁、白桦脂酸、白桦脂醇对照品，按“2.1”项下方法制备提取液7份，在“2.4.1”项条件下进样测定，测得木兰花碱、斯皮诺素、6"-阿魏酰斯皮诺素、酸枣仁皂苷 A、酸枣仁皂苷 A₁、酸枣仁皂苷 B、酸枣仁皂苷 B₁、白桦脂酸、白桦脂醇平均加样回收率分别为 97.72%、98.15%、97.51%、97.49%、98.31%、97.67%、97.66%、96.94%、97.68%，RSD 分别为 1.43%、1.63%、1.72%、1.62%、1.27%、1.20%、0.56%、0.29%、1.01%。

2.4.6 有效成分含量测定 按照下式计算有效成分含量。

$$\text{含量} = (C \times V \times M_1) / (M \times M_2)$$

其中，C 为提取物干燥产物中活性成分质量浓度，V 为干燥产物溶液体积，M₁ 为干燥产物干燥后质量，M 为干燥产物称取质量，M₂ 为药材质量。

2.5 单因素试验

2.5.1 真空干燥 以干燥速率为评价指标，真空度、温度、干燥面积和提取液厚度为影响因素进行单因素试验，因素水平见表3。结果表明，在0~45 min，干燥速率逐渐升高，45 min 之后逐渐下降；真空度在0.07 MPa 时干燥速率最大，推测可能是真空度越高越不利于传热，干燥速率

反而下降；干燥温度为80℃时干燥速率达到最大，推测水分含量可能随着温度的升高蒸发越快，在80℃时最快；料液厚度在2 mm 时有最大干燥速率，干燥速率2 mm>3 mm>4 mm，推测料液厚度越薄可能越有利于水分蒸发；干燥面积在56.72 cm² 时干燥速率最大，推测可能干燥面积越小，所含料液质量越少，蒸发越快。因此，干燥速率最高的条件为真空度0.07 MPa，温度80℃，料液厚度2 mm，干燥面积56.72 cm²。

表3 真空干燥因素水平

水平	A 真空度/MPa	B 料液厚度/mm	C 干燥面积/cm ²	D 温度/℃
1	0.07	2	56.72	60
2	0.08	4	70.85	70
3	0.09	6	83.28	80

2.5.2 喷雾干燥 以得粉率为评价指标，料液密度、进风温度、出风温度和进料速度为影响因素进行单因素试验，因素水平见表4。结果表明，得粉率随着进风温度的升高呈现先上升后下降的趋势，推测可能是因为进风温度太低，不足以使料液在干燥室内得到完全干燥，因此部分半干颗粒发生粘壁现象；如果进风温度过高，会使料液温度升高至黏流温度，发生粘壁现象，导致得粉率降低，出风温度对得粉率的影响亦是如此；得粉率随着进料速度的增大而不断降低，推测可能与热空气流量有关，随着进料速度的增大，干燥室内的料液也随之增加，热空气流量会随之减少，热空气流量太低，会导致气流从干燥室的下部向上部逆流，这种模式会影响料液液滴在干燥室内的移动轨迹，使半干料液粘附于内壁，从而导致得粉率降低，密度对得粉率的影响亦是如此^[11]。因此，得粉率最高的条件为进风温度170℃，出风温度104℃，进料速度5.32 mL/min，密度0.90 g/cm³。

表4 喷雾干燥因素水平

水平	A 进风温度/℃	B 出风温度/℃	C 进料速度/档	D 密度/(g·cm ⁻³)
1	150	85	1	0.9
2	160	90	2	0.95
3	170	94	3	1
4	180	100	4	1.05
5	190	104	5	—

注：进料速度1~5档分别为5.32、10.22、15.58、20.12、25.77 mL/min。

2.5.3 微波干燥 以干燥产品感官性状为评价指标,真空度、微波功率和样品质量为影响因素进行单因素试验,因素水平见表5,结果见表6。结果表明,在相同载样量和微波功率条件下,干燥时间随着真空度的升高而延长,并且真空度越高,越容易沸腾,水分越容易蒸发,干燥产物的颜色越深,推测可能是发生了美拉德反应;在相同真空度和微波功率条件下,干燥时间随着载样量的增加而延长,载样量越多,水分含量越多,蒸发所需时间越长;在相同载样量和真空度条件下,随着微波功率的升高,干燥所需

时间越少,这是因为功率越大,加热效率越好,达到所需沸点时间越短,干燥越快^[12]。因此,选择干燥产物均匀、干燥过程不溢出的条件进行正交试验。

表5 微波干燥因素水平

水平	A 真空度/MPa	B 微波功率/kW	C 载样量/kg
1	0.085	0.5	0.5
2	0.09	1	1
3	0.95	1.5	1.5

表6 微波干燥单因素试验结果

微波功率/kW	载样量/kg	真空度/MPa	干燥时间/min	干燥状态	干燥产物
1	0.5	0.085	39	少量起泡	淡黄褐色
1	0.5	0.09	37	沸腾起泡	黄褐色
1	0.5	0.095	36	剧烈沸腾,但不会溢出	焦褐色
1	0.5	0.09	37	干燥均匀	未出现焦糊
1	1	0.09	51	干燥均匀	未出现焦糊
1	1.5	0.09	69	干燥均匀	未出现焦糊
1	2	0.09	85	干燥较均匀	轻微出现焦糊现象
1	3	0.09	120	干燥不均匀	部分未干燥彻底,部分焦糊
0.5	0.5	0.09	37	干燥较慢,均匀	未出现不干或焦糊
1	0.5	0.09	25	干燥均匀	未出现不干或焦糊
1.5	0.5	0.09	16	干燥较快,较均匀	基本未出现不干或焦糊
2	0.5	0.09	11	干燥极快,不均匀	产物焦糊

2.6 正交试验

2.6.1 试验设计与结果

2.6.1.1 真空干燥 以真空度、干燥面积、料液厚度、干燥温度为自变量,皂苷类、黄酮类、生物碱类、五环三萜类有效成分含量及总有效成分含量为评价指标,进行四因素三水平 $L_9(3^4)$ 正交试验,结果见表7,方差分析见表

8。由此可知,不同因素水平下有效成分含量差异均不显著,选择平均数大的水平 A_3 、 B_3 、 C_2 、 D_2 组成最优水平组合,由于所得最优水平组合在试验方案中不存在,因此,选择最优水平组合与试验方案中有效成分含量最高的水平(第9组)进行验证试验。

表7 真空干燥正交试验结果

试验号	A	B	C	D	皂苷含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	黄酮含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	生物碱含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	五环三萜含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	总含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	1	1	1	1	1 717	1 157	1 882	3 101	7 858
2	1	2	2	2	1 953	1 352	2 342	3 214	8 860
3	1	3	3	3	1 884	1 372	2 347	2 981	8 584
4	2	1	2	3	1 992	1 323	2 317	3 266	8 898
5	2	2	3	1	1 996	1 397	2 283	3 348	9 023
6	2	3	1	2	1 895	1 315	2 249	2 973	8 431
7	3	1	3	2	2 031	1 408	2 167	4 942	10 548
8	3	2	1	3	1 787	1 414	2 087	3 003	8 290
9	3	3	2	1	1 917	1 406	2 409	4 907	10 639
K_1	8 434.00	9 101.33	8 193.00	9 173.33	—	—	—	—	—
K_2	8 784.00	8 724.33	9 465.67	9 279.67	—	—	—	—	—
K_3	9 825.67	9 218.00	9 385.00	8 590.67	—	—	—	—	—
R	1 391.67	493.67	1 272.67	689.00	—	—	—	—	—

表8 真空干燥方差分析结果

来源	离均差平方和	自由度	均方	F值	F临界值	P值
A	3 144 619	2	1 572 310	1	19	0.50
B	399 465	2	199 732	0.13	19	0.88
C	3 047 384	2	1 523 692	0.97	19	0.51
D	825 553	2	412 776	0.26	19	0.79
误差	3 144 619	2	1 572 310	—	—	—

2.6.1.2 喷雾干燥 以进风温度、出风温度、进料速度、料液密度为自变量,皂苷类、黄酮类、生物碱类、五环三萜类有效成分含量及总有效成分含量为评价指标,进行四因素三水平 $L_9(3^4)$ 正交试验,结果见表9,方差分析见表10。由此可知,每个因素水平不同,有效成分含量差异

均不显著,选择平均数大的水平 A_2 、 B_3 、 C_2 、 D_1 组合成最优水平组合,由于所得最优水平组合在试验方案中不存在,因此,选择最优水平组合与试验方案中有效成分含量最高的水平(第9组)进行验证试验。

表9 喷雾干燥正交试验结果

试验号	A	B	C	D	皂苷含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	黄酮含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	生物碱含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	五环三萜含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	总含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	1	1	1	1	717	2 345	3 472	1 415	7 949
2	1	2	2	2	617	1 956	4 013	1 319	7 905
3	1	3	3	3	1 020	2 691	3 858	1 045	8 614
4	2	1	2	3	1 029	3 220	5 590	1 098	10 937
5	2	2	3	1	836	2 721	4 596	2 135	10 288
6	2	3	1	2	894	2 760	5 686	1 349	10 689
7	3	1	3	2	901	2 859	4 220	1 288	9 268
8	3	2	1	3	687	2 401	3 599	1 139	7 826
9	3	3	2	1	954	3 067	5 209	1 815	11 045
K_1	8 156.00	9 384.67	8 821.33	9 760.67	—	—	—	—	—
K_2	10 638.00	8 673.00	9 962.33	9 287.33	—	—	—	—	—
K_3	9 379.67	10 116.0	9 390.00	9 125.67	—	—	—	—	—
R	2 482.00	1 443.0	1 141.00	635.00	—	—	—	—	—

表10 喷雾干燥方差分析结果

来源	离均差平方和	自由度	均方	F 值	F 临界值	P 值
A	17 146 946	2	8 573 473	1	19	0.50
B	9 838 482	2	4 919 241	0.573 8	19	0.64
C	4 745 059	2	2 372 530	0.276 7	19	0.78
D	5 303 609	2	2 651 804	0.309 3	19	0.76
误差	17 146 946	2	8 573 473	—	—	—

2.6.1.3 微波干燥 以真空度、载样量、温度为自变量,皂苷类、黄酮类、生物碱类、五环三萜类有效成分含量及总有效成分含量为正交试验评价指标,进行三因素三水平 $L_9(3^3)$ 正交试验,结果见表11,方差分析见表12。由此可知,不同因素水平下有效成分含量差异均不显著,选择

平均数大的水平 A_1 、 B_2 、 C_3 组合成最优水平组合,由于所得最优水平组合在试验方案中不存在,故选择最优水平组合与试验方案中有效成分含量最高的水平(第3组)进行验证试验。

表11 微波干燥正交试验结果

试验号	A	B	C	皂苷含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	黄酮含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	生物碱含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	五环三萜含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	总含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	1	1	1	575	450	1 091	352	2 469
2	1	2	2	664	538	1 283	541	3 026
3	1	3	3	757	529	1 362	471	3 119
4	2	1	2	690	456	1 230	439	2 815
5	2	2	3	709	433	1 107	428	2 676
6	2	3	1	558	342	900	349	2 150
7	3	1	3	553	359	939	344	2 195
8	3	2	1	468	284	738	346	1 836
9	3	3	2	380	251	609	237	1 478
K_1	2 871.33	2 493.00	2 151.67	—	—	—	—	—
K_2	2 547.00	2 512.67	2 439.67	—	—	—	—	—
K_3	1 836.33	2 249.00	2 663.33	—	—	—	—	—
R	1 035.00	263.67	511.67	—	—	—	—	—

表 12 微波干燥方差分析结果

来源	离均差平方和	自由度	均方	F 值	F 临界值	P 值
A	1 681 641	2	840 821	7.44	19	0.118
B	129 383	2	64 691	0.57	19	0.636
C	394 976	2	197 488	1.74	19	0.364
误差	226 497	2	113 248	—	—	—

2.6.2 验证试验 以有效成分含量为评价指标, 根据正交试验所得最佳干燥条件制备提取物干燥产品, 重复 3 次, 结果见表 13。由此可知, 正交试验所得 3 种干燥方法的理论最优条件均为各自最佳干燥条件。

表 13 正交试验结果 (n=3)

干燥方法	试验号	皂苷含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	黄酮含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	生物碱含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	五环三萜含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	总含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
真空干燥	1	2 022	1 428	2 316	4 989	10 755
	2	1 998	1 496	2 367	4 709	10 570
	3	2 154	1 523	2 482	4 890	11 049
	平均值	2 058	1 482.33	2 388.3	4 862.67	10 791.33
喷雾干燥	1	998	3 145	5 586	1 915	11 644
	2	1 120	3 091	5 299	2 019	11 529
	3	1 154	2 859	5 347	2 249	11 609
	平均值	1 090.67	3 031.67	5 410.67	2 061	11 594
微波干燥	1	1 764	3 550	2 454	1 539	9 307
	2	1 690	3 493	2 330	1 548	9 061
	3	1 775	3 539	2 383	1 499	9 196
	平均值	1 743	3 527.33	2 389	1 528.67	9 188

2.7 不同干燥工艺比较

2.7.1 有效成分含量 通过正交试验最优条件制得干燥后产物, 在“2.4.1”项条件下进样测定, 计算有效成分含量, 并与直接冷冻干燥产物有效成分含量比较, 计算损失率, 结果见表 14, 可知生物碱类损失率大小顺序为喷雾干燥>微波干燥>真空干燥; 黄酮类保留率最高的是微波干燥, 其次是喷雾干燥和真空干燥。宗洁等^[13]对柴胡中皂苷损失率的研究表明, 温度影响较大, 喷雾干燥温度高但持续时

间短, 真空干燥和微波干燥高温持续时间较长, 这可能是导致该类化合物损失率较高的原因。喷雾干燥和微波干燥对五环三萜类化合物的保留都有较大影响, 总损失率大小顺序为微波干燥>真空干燥>喷雾干燥。喷雾干燥对生物碱类和五环三萜类化合物影响较大, 这 2 类化合物的损失率较高; 真空干燥产物黄酮类化合物损失率较高; 微波干燥产物五环三萜类化合物损失率较高, 而黄酮类化合物保留较好。

表 14 有效成分损失率测定结果

干燥方法	生物碱类化合物 损失率/%	黄酮类化合物 损失率/%	皂苷类化合物 损失率/%	五环三萜类化合物 损失率/%	总有效成分含量 损失率/%
真空干燥	11.45	42.99	54.07	6.74	29.64
喷雾干燥	53.07	-16.60	-4.05	60.47	24.41
微波干燥	25.00	-35.67	54.06	70.68	40.10

2.7.2 理化指标 通过正交试验最优条件制得干燥后产物, 进行含水量、总灰分等 7 种理化指标测定, 结果见表 15。由此可知, 每 100 g 产物含水量分别为 2.4、4.7、3.45 g, 其中喷雾干燥时进风温度为 170 °C, 出风温度为 94 °C, 比真空干燥、微波干燥温度高, 是干燥产物含水量更低的原因; 每 100 g 产物总灰分分别为 6.9、6.4、6.9 g; 喷雾干燥样品中铜含量低于其他 2 种干燥样品中, 可能是由于喷雾干燥的温度高, 加快了铜原子发生氧化还原反应, 使纯铜含量降低; 休止角 $\alpha < 30^\circ$, 粉体流动性较好, $\alpha < 40^\circ$, 粉体能满足生产中对流动性的要求, 当 $\alpha > 40^\circ$, 粉体流动性较差^[14-15], 3 种干燥产物休止角均小于 30° , 流动性较差; 3 种干燥方式得到的产物中还原糖含量无显著性差异; 微波真空干燥产物中蛋白质、氮含量低于其他 2 种干燥产

物中, 这可能是因为微波干燥随着温度和功率的升高样品液会持续沸腾, 导致蛋白质变性。

2.7.2.1 含水量 按照《食品安全国家标准》食品中测定水分方法^[16]计算含水量, 公式如下:

$$P = [(m_1 - m_2) / (m_1 - m_3)] \times 100\%$$

其中, P 为水分含量, m_1 为称量瓶和提取物总质量, m_2 为称量瓶和提取物干燥后总质量, m_3 为称量瓶质量。

2.7.2.2 总灰分 按照《食品安全国家标准》食品灰分测定方法^[17]计算总灰分, 公式如下:

$$X_1 = [(m_1 - m_2) / (m_1 - m_3)] \times 100\%$$

其中, X_1 为灰分含量, m_1 为坩埚和灰分总质量, m_2 为坩埚质量, m_3 为坩埚和提取物总质量。

2.7.2.3 休止角 干燥产物过 60 目筛, 漏斗置于水平的

铁架台上，将干燥产物缓慢倒入漏斗，在重力的作用下缓慢均匀地流出，直至漏斗下方形成最高的圆锥体为止，重复3次，水平面与圆锥体斜面的夹角为休止角^[18-20]。

2.7.2.4 重金属含量 利用电感耦合等离子体(ICP)发射光谱法测定^[21]。

2.7.2.5 总糖含量 采用苯酚-硫酸法测定^[14]，葡萄糖标

准曲线为 $Y=0.1208X$ ($R^2=0.999$)，公式如下：

$$\text{总糖含量} = (C \times V/m) \times 100\%$$

其中， C 为还原糖质量浓度， V 为提取液体积， M 为提取物质量。

2.7.2.6 蛋白质、氮含量 根据国标 GB 5009.5-2016，检测产物中蛋白质、氮含量。

表 15 理化性质测定结果

干燥方法	含水量/%	总灰分/%	休止角/ (°)	重金属含量/(mg·kg ⁻¹)					还原糖含量/%	蛋白质含量/%	氮含量/%
				Pb	Cd	Hg	Cu	As			
真空干燥	4.70	6.4	55.2	0.025	<0.01	<0.01	0.045	<0.01	44.70	26.81	4.29
喷雾干燥	2.40	6.9	47.4	0.018	<0.01	<0.01	0.014	<0.01	38.74	27.1	4.34
微波干燥	3.75	6.9	41.5	0.014	<0.01	<0.01	0.052	<0.01	39.40	17.28	2.77

2.7.3 干燥产品形态表征比较

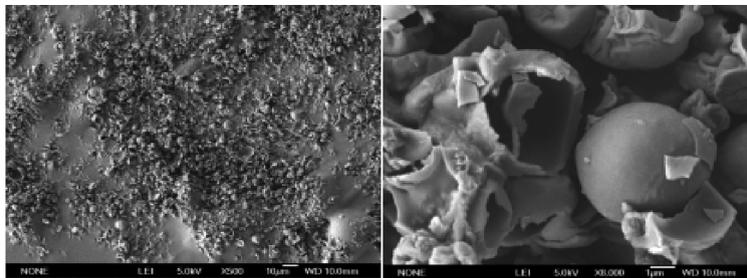
2.7.3.1 粒径 粉末粒径是评价功能性食品、保健食品的重要指标^[22]，D50 表示粒径大小，是中位径^[23]，D90 (90% 以上的粉体粒径) 小于 45 μm 的粉末性质均较好^[24-26]。利用激光粒度仪测量粒径及粒度分布，选取橄榄油为介质，连续5次，计算平均值，结果见表16，可知喷雾干燥、微波干燥 D90 小于 45 μm，粉末性质较好。

2.7.3.2 扫描电镜 采用扫描电子显微镜(SEM)在500、8000倍下观察3种干燥方法制备的提取物，结果见图1。由此可知，喷雾干燥粉体分散程度较好，颗粒较均匀，呈光滑球形；真空干燥粉体凝结成块状且分布不均，表面不

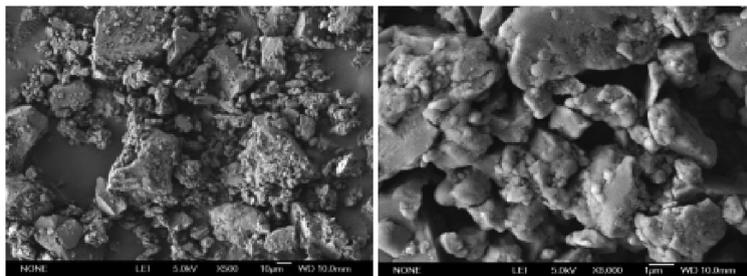
表 16 粒径分布

干燥方法	D10/μm	D50/μm	D90/μm
喷雾干燥	0.71	3.82	13.60
真空干燥	1.71	13.33	55.06
微波干燥	0.30	0.66	1.15

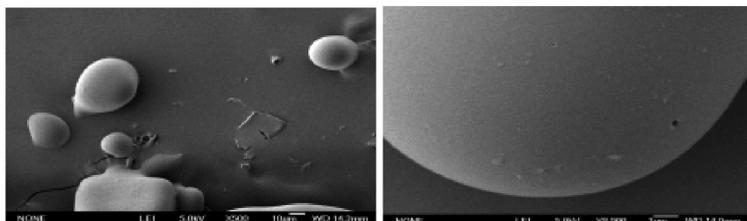
光滑；微波干燥粉体较为分散，有完整表面光滑的球型。根据文献[27]可知，粉末颗粒成型完整性及分散程度会对最终产品感官性质有影响，分散性、均一性、完整性越好的粉体最终产品性质越好，因此，喷雾干燥、微波干燥的电镜结果较好。



A. 喷雾干燥



B. 真空干燥



C. 微波干燥

图 1 提取物 SEM 图 (左边×500, 右边×8 000)

3 讨论

酸枣仁多应用于功能性食品的制备,除了具有功能性的有效成分外,良好的表征也是酸枣仁是否适合制备功能性食品的重要评价指标。

目前应用于酸枣仁有效成分的提取方法主要有超声波提取法、索氏提取法和溶剂回流提取法。本实验选择溶剂回流提取法,该方法成本低,操作简单,提取效果好^[8],并通过单因素试验确定了影响3种干燥方式的因素水平,结合正交试验对各干燥工艺进行了优化,通过验证试验确定各干燥工艺均具有可行性。本实验对比3种干燥方式的有效成分含量,发现总有效成分损失率最低的是喷雾干燥,鉴于酸枣仁中黄酮类物质含量较高^[8],考虑黄酮类物质的损失率是必然的,其中微波干燥对黄酮类化合物的保留率最高;通过粒径和扫描电镜来看,微波干燥效果最好;从处理量和干燥效率来看,相较于另外2种干燥方法,微波干燥处理量大,耗时短,效率高,更适合工厂化大批量处理^[13]。综上所述,微波干燥更适合酸枣仁提取液的干燥,最优工艺条件为真空度0.085 MPa,微波功率1 kW,载样量1.5 kg。本研究通过对3种不同干燥方式对酸枣仁提取液的影响进行考察,得到工艺简单、耗时短、节省成本、适合大批量干燥的手段,可为后续相关产品开发提供参考。

参考文献:

[1] 韩鹏,李冀,胡晓阳,等.酸枣仁的化学成分、药理作用及临床应用研究进展[J].中医学报,2021,49(2):110-114.

[2] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:2020年版一部[S].北京:中国医药科技出版社,2020.

[3] 詹娟娟,伍振峰,王雅琪,等.中药材及制剂干燥工艺与装备现状及问题分析[J].中国中药杂志,2015,40(23):4715-4720.

[4] 王乐意,李长河,刘明政,等.中药材干燥技术与装备研究现状[J].农业工程学报,2024,40(2):1-28.

[5] 安富荣,崔岚,王勤,等.茵陈舒胆颗粒喷雾干燥工艺研究[J].中国中医药信息杂志,2011,18(7):55-57.

[6] 丁轲,胡彦周,陈湘宁,等.酸枣仁总生物碱提取方法研究[J].北京农学院学报,2016,31(4):12-16.

[7] 丁轲,谷禹,陆晶晶,等.酸枣仁黄酮组分提取纯化工艺的研究[J].中国食品学报,2011,11(4):62-70.

[8] 丁轲,茅琪婧,卢文静,等.酸枣仁皂苷A、B提取纯化工艺的研究[J].中国食品学报,2010,10(3):40-46.

[9] 王炯然.酸枣仁中多种活性成分的分析方法研究[D].北京:北京农学院,2020.

[10] 廉苇佳,徐彦军,艾斯坎尔·买提尼牙孜,等.不同促干剂对无核白葡萄干燥速率及感官品质的影响[J].新疆农业科学,2022,59(5):1277-1283.

[11] 董洁洁,周广义,黎志立,等.基于响应曲面法优化丹参水提液的喷雾干燥工艺[J].中国医药工业杂志,2018,49(3):358-363.

[12] 李越峰,牛江涛,曹瑞,等.不同干燥工艺对红芪中红芪多糖含量的影响研究[J].时珍国医国药,2019,30(1):92-94.

[13] 宗洁,张仲欣,李叶贝,等.柴胡中皂苷损失率的干燥工艺优化研究[J].山东化工,2015,44(2):10-12.

[14] 黄秋凌,雷婷,何子昕,等.苯酚-硫酸法测定消渴丸中多糖含量[J].中西医结合研究,2023,15(5):308-310;327.

[15] 吴琼.葛根全粉制备工艺及品质研究[D].重庆:西南大学,2017.

[16] GB 5009.3-2016,食品安全国家标准——食品中水分的测定[S].

[17] GB 5009.4-2016,食品安全国家标准——食品中灰分的测定[S].

[18] 李嘉懿,宋汝骁,董龙涛,等.药用乳糖粉体流动性表征方法的研究[J].沈阳药科大学学报,2024,41(1):55-64.

[19] Gohel M C, Jogani P D. Functionality testing of a multifunctional directly compressible adjuvant containing lactose, polyvinylpyrrolidone, and croscarmellose sodium [J]. *Pharm Technol*, 2002, 26: 64-82.

[20] 彭湘君,李银保,李青松.微波辅助提取山豆根多糖工艺的优化[J].湖北农业科学,2013,52(4):898-899;902.

[21] 许明君,曹苗苗,李曼曼,等.ICP-MS法测定酸枣仁中微量元素及重金属[J].食品工业,2018,39(6):273-276.

[22] 李玉邯,王维坚,侯丽丽.喷雾干燥法制备人参-丹参提取物超细粉[J].食品研究与开发,2016,37(19):91-94.

[23] 毕金峰,陈瑞娟,陈芹芹,等.不同干燥方式对胡萝卜微粉品质的影响[J].中国食品学报,2015,15(1):136-141.

[24] 成金乐,赖智填,陈炜璇,等.中药破壁饮片——传统中药饮片的传承和创新[J].世界科学技术(中医药现代化),2016,18(9):1546-1552.

[25] 陈标妹,蔡庆群,陈木水,等.不同粒径丹参超微粉理化性质的比较研究[J].现代中药研究与实践,2019,33(5):43-47.

[26] 张萍,付建华,梁新丽,等.不同干燥方式对中药提取物粉体学性质的影响[J].江西医药,2014,49(12):1394-1396.

[27] 高健,黄璐琦,李哲,等.不同干燥方式制备巴西人参提取物粉体性质比较[J].中国新药杂志,2024,33(4):383-389.