

不同干燥方式对复方赤灵芝提取物中 5-羟甲基糠醛含量的影响

王祉昀¹, 王云², 李亚贤³, 陆智³, 杨继国^{1*}

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640) (2. 华南协同创新研究院, 广东东莞 523808)

(3. 无限极(中国)有限公司, 广东广州 510640)

摘要: 研究在干燥复方赤灵芝提取物时 5-羟甲基糠醛的含量变化并探索合适干燥方案。该研究采用了喷雾干燥、真空干燥、红外线干燥、热泵干燥、热风干燥以及真空冷冻干燥对复方赤灵芝提取物进行处理, 研究了不同工艺参数下 5-HMF 含量变化。喷雾干燥的进料速度、通气量逐渐增加时 5-HMF 含量先增加后减少; 真空干燥下 5-HMF 含量随干燥温度、物料厚度的增加而增加, 5-HMF 含量、水分含量随真空度的增加而降低 ($P<0.05$); 红外线、热泵及热风干燥下 5-HMF 含量随温度升高而增加。真空冷冻干燥后样品 5-HMF 含量为 779.29 mg/kg, 加工时间为 50 h, 耗时最长。在各优选方案下真空干燥所得样品 5-HMF 及水分含量最低为 774.32 mg/kg, 4.97%, 加工时间 17 h, 耗时最短, 样品呈黑褐色, 质脆硬, 不易复溶。因此, 为保证有害物质 5-HMF 含量最低同时综合加工时间等因素, 应优先考虑真空干燥方式, 但还需采取进一步措施改善产品外观及复溶性。

关键词: 5-羟甲基糠醛; 干燥工艺; 复方赤灵芝提取物

文章编号: 1673-9078(2023)03-230-238

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.3.0402

Effects of Different Drying Methods on the Content of 5-Hydroxymethylfurfural in *Ganoderma lucidum* Extract Mixtures

WANG Zhiyun¹, WANG Yun², LI Yaxian³, LU Zhi³, YANG Jiguo^{1*}

(1. College of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. South China Institute of Collaborative Innovation, Dongguan 523808, China)

(3. Infinitus (China) Co. Ltd., Guangzhou 510640, China)

Abstract: Changes in the amount of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), a harmful substance, in dried *Ganoderma lucidum* extract mixtures were investigated in order to find the most suitable drying method. The *G. lucidum* extract mixtures were processed using the following drying methods: spray, vacuum, infrared, heat pump, hot air, and vacuum freeze-drying. The 5-HMF content under different process parameters was measured. In the case of the spray drying method, the 5-HMF content increased initially and then decreased when the feed rate and air flow were gradually increased. In the vacuum drying method, the increase of drying temperature or material thickness led to an increase in 5-HMF content, and the 5-HMF and moisture content decreased as the vacuum degree increased ($P<0.05$). The 5-HMF content increased with the increase of temperature in the infrared, heat pump and hot air drying methods. The 5-HMF content of the samples after vacuum freeze-drying was 779.29 mg/kg, and the processing time, 50 h, was the longest of all the drying methods. The 5-HMF and moisture content of the sample obtained by vacuum drying under each optimal scheme were 774.32 mg/kg and 4.97%, respectively, and the processing time, 17 h, was the shortest of all the methods. However, the sample obtained from vacuum drying was dark brown, brittle, and hard, and was not easily redissolved.

引文格式:

王祉昀,王云,李亚贤,等.不同干燥方式对复方赤灵芝提取物中 5-羟甲基糠醛含量的影响[J].现代食品科技,2023,39(3):230-238.

WANG Zhiyun, WANG Yun, LI Yaxian, et al. Effects of different drying methods on the content of 5-hydroxymethylfurfural in *Ganoderma lucidum* extract mixtures [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(3): 230-238.

收稿日期: 2022-04-07

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目 (2019B020213001)

作者简介: 王祉昀 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品生物技术, E-mail: 346119471@qq.com

通讯作者: 杨继国 (1977-), 男, 博士, 教授级高级工程师, 研究方向: 食品生物化学, E-mail: yangjg@scut.edu.cn

Considering the content of 5-HMF and drying time, as well as other factors, the vacuum drying method should be preferred, but further measures should be taken to improve the appearance and re-solubility of the product.

Key words: 5-hydroxymethylfurfural; drying process; *Ganoderma lucidum* extract mixtures

5-羟甲基糠醛(5-Hydroxymethyl Furfural, 5-HMF)是一种具有呋喃环结构的糠醛化合物^[1],通常作为美拉德反应和焦糖化反应的中间产物存在。它被认为是对人体健康有害的化合物,有报道称摄入过多该成分不仅对眼睛、上呼吸道、皮肤有刺激性,还可损伤人体横纹肌组织和内脏器官,产生不良反应^[2]。

5-HMF 的生成途径有两种,一种是己糖(葡萄糖、果糖、蔗糖等)在高温下于酸性条件下分解产生,另一种是由氨基酸(蛋白质或氨基酸)与还原糖类成分在一定的温度、pH 值等条件下反应生成,即美拉德反应^[3]。

在食品热加工处理中,糖类与氨基酸类化合物发生美拉德反应易导致 5-HMF 的生成^[4],功能性食品中原料常涉及富含多种活性成分的药食同源食材,极易导致 5-HMF 积累。高压蒸制比常压蒸制后黄精所含的 5-HMF 含量高^[5];杨军宣等^[6]考察不同剂量硫磺熏蒸党参后党参多糖、5-HMF 等化学成分的变化,结果发现硫磺熏蒸对 5-HMF 影响最大;在含五味子的合煎液中,5-HMF 的含量均较单煎液有明显提高^[7];黑菊芋中 5-HMF 会随着保存时间延长而降低^[8];黑蒜在发酵过程中 5-HMF 含量呈现先上升后趋于稳定的趋势^[9]。

灵芝、茯苓、菟丝子等药材活性成分通常为多糖类、三萜类、生物碱、蛋白质、氨基酸及微量元素等^[10]。灵芝中多糖类是研究最为广泛和透彻的物质之一,目前已有逾 200 多种灵芝多糖被发现,同时灵芝中还含有 7.9%~11.83%的粗蛋白^[11,12];茯苓中三萜类和多糖类为主要活性成分,其中多糖质量占茯苓干物质质量的 70%~90%,氨基酸及蛋白质含量丰富,目前可检测到 20 多种蛋白质^[13];菟丝子中也含有 6.0%~14.0%不等的多糖类物质^[14]。在实际用于功能食品加工过程时,这些物质可能因为温度和 pH 等因素易生成 5-HMF。

目前,功能食品进一步深加工的过程中尚未见多种干燥工艺处理下,对 5-HMF 含量变化的研究。本研究采用了喷雾干燥、真空干燥、红外线干燥、热泵干燥、热风干燥以及真空冷冻干燥的方法,对复方赤灵芝提取物进行了干燥处理,探究了不同的温度、真空度、物料厚度等条件下 5-HMF 含量的变化情况,并总结出了各干燥工艺下最优加工参数,为功能食品深加工选择合适的干燥方式提供了参考。

1 材料与方法

1.1 材料与主要试剂

复方赤灵芝提取物来源于无限极(中国)有限公司,复方按赤灵芝:党参:白术:五味子:菟丝子:茯苓=10:1:1:2:3:3(质量比)的比例,加原料质量 12 倍的水,沸水浴 2.0 h 后,再加入原料质量 10 倍的水,沸水浴 2.5 h,过滤,滤液经减压浓缩制得固形物含量为 34%左右的提取物;甲醇,色谱纯,购自上海麦克林生化科技有限公司;5-HMF 标准品,色谱纯,购自上海源叶生物科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

Alpha1-4LDplus 型真空冷冻干燥机,德国 Christ 公司;MEIKONGT101 型红外干燥仪,东莞市(台湾)国荣机械有限公司;AOH-I/001M 型热泵烘干机,广东中科惠农益众智能科技股份有限公司;Alliance e2695 型高效液相色谱(紫外检测器),沃特世科技(上海)有限公司;Reference Milli-Q 型超纯水系统,密理博(Millipore)公司;TC100KA 型电子天平,常熟市双杰测试仪器厂;ZXRD-B5210 型恒温鼓风干燥箱,上海智城分析仪器制造有限公司;DZF-6020 型真空干燥箱,上海慧泰仪器制造有限公司;ADL311 型喷雾干燥机,日本雅马拓公司。

1.3 方法

1.3.1 喷雾干燥

按 1.1 中方法得滤液后添加 2% (m/m) β -环状糊精作为助干剂,80 °C 恒温 30 min 后减压浓缩至固形物含量 34%左右,分别取 200 g 复方赤灵芝提取物进行喷雾干燥,对影响喷雾干燥效果的三个因素进行优化:进风温度、进料速度、通气量。

1.3.1.1 进风温度

进风温度 135、145、155、165、175 °C,出口温度 40 °C,进料流量为 8.2 mL/min (0.492 L/h),通气量为 0.38 m³/min。每个因素条件实验 3 个平行,干燥至恒重。

1.3.1.2 进料速度

进风温度为 1.3.1.1 中最优进风温度,出口温度 40 °C,进料速度分别为 5.2、8.2、11.3、14.4 mL/min,

通风量为 0.38 m³/min。每个因素条件实验 3 个平行，干燥至恒重。

1.3.1.3 通风量

进风温度为 1.3.1.1 中最优进风温度，进料速度为 1.3.1.2 中最优进料速度，出口温度 40 °C，通风量分别为 0.27、0.38、0.46、0.59 m³/min。每个因素条件实验 3 个平行，干燥至恒重。

记录出粉状态，测定集粉率、水分含量、5-HMF 含量。

1.3.2 真空干燥

对影响真空干燥效果的三个因素进行优化：温度、真空度、物料厚度。

1.3.2.1 干燥温度

将复方赤灵芝提取物加入直径 60 mm 的培养皿中使物料高度为 1 cm，干燥温度 40、50、60、70、80 °C 及 80 °C（静置），真空度-0.04 MPa，80 °C（静置）为不破坏胶层持续烘干，其他温度为每 4 h 搅拌一次，破坏胶层烘干。每个因素条件实验 3 个平行，干燥至恒重。

1.3.2.2 真空度

将复方赤灵芝提取物加入直径 60 mm 的培养皿中使物料高度为 1 cm，干燥温度为 1.3.2.1 中最优温度，真空度分别为-0.02、-0.04、-0.06、-0.08 MPa。每个因素条件实验 3 个平行，干燥至恒重。

1.3.2.3 物料厚度

干燥温度为 1.3.2.1 中最优温度，真空度为 1.3.2.2 中最优值，将复方赤灵芝提取物加入直径 60 mm 的培养皿中使物料厚度分别为 0.5、1、1.5、2.0 cm。每个因素条件实验 3 个平行，干燥至恒重。

1.3.3 红外线干燥

将复方赤灵芝提取物加入直径 60 mm 的培养皿中使物料高度为 1 cm，干燥温度 40、50、60、70、80 °C。每个因素条件实验 3 个平行，干燥至恒重。记录完成干燥时间、干燥后物料状态，测定水分含量、5-HMF 含量。

1.3.4 热风干燥

将复方赤灵芝提取物加入直径 60 mm 的培养皿中使物料高度为 1 cm，干燥温度 40、50、60、70、80 °C 及 80 °C（静置），80 °C（静置）为不破坏胶层持续烘干，其他温度为每 4 h 搅拌一次，破坏胶层烘干。每个因素条件实验 3 个平行，干燥至恒重。记录完成干燥时间、干燥后物料状态，测定水分含量、5-HMF 含量。

1.3.5 热泵干燥

将复方赤灵芝提取物加入直径 60 mm 的培养皿中使物料高度为 1 cm，干燥温度 40、50、60、65 °C 及

65 °C（静置），65 °C（静置）为不破坏胶层持续烘干，其他温度为每 4 h 搅拌一次，破坏胶层烘干。每个因素条件实验 3 个平行，干燥至恒重。记录完成干燥时间、干燥后物料状态，测定水分含量、5-HMF 含量。

1.3.6 真空冷冻干燥

将复方赤灵芝提取物加入直径 60 mm 的培养皿中使物料高度为 1 cm，置于-20 °C 预冻 4 h，冷阱温度-50 °C 进行真空冷冻干燥。实验设置 3 个平行，干燥至恒重。记录完成干燥时间、干燥后物料状态，测定水分含量、5-HMF 含量。

1.3.7 水分、固形物、集粉率测定

水分、固形物按《GB 5009.3-2016 食品安全国家标准 食品中水分的测定》中第一法 直接干燥法进行测定；集粉率按集粉瓶中粉质量除以喷雾干燥之前物料中固形物质量所得百分比计算。

1.3.8 5-HMF 含量测定

取适量供试样品于纯水中，超声溶解，稀释至合适倍数后，用 0.22 μm 滤膜过滤，备用。高效液相色谱进样，采用 Symmetry C18 (5 μm, 4.6 mm×150 mm) 色谱分析柱，进样量 20 μL，流速 1 mL/min，柱温 30 °C，洗脱时间 8 min，检测波长 284 nm。流动相为 10% 甲醇水溶液。测得 5-HMF 含量换算为干燥前样品中的 5-HMF 含量，具体由下列公式计算得出，

$$m = \frac{x}{M} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

m ——为 5-HMF 含量，mg/kg；

x ——干燥后样品中 5-HMF 质量，mg；

M ——干燥前样品总质量，kg。

1.3.9 数据分析

画图及数据处理所用软件为 OriginPro 2021b、Excel 2010。各组数据均表示为平均值±标准差，采用 One-Way ANOVA 法分析各组实验数据之间的差异显著关系。 $P < 0.05$ 表示差异显著。

2 结果与讨论

2.1 喷雾干燥

2.1.1 进风温度

较高的进风温度能够使物料干燥充分，减少粘连，获得较高的集粉率和较低的水分含量^[15]，但过高温度也可能影响颗粒内特定物质的转化。进样前物料中 5-HMF 含量为 836.17 mg/kg，如图 1 所示，喷雾干燥处理后物料中 5-HMF 含量在 135~175 °C 条件下，5-HMF 含量在 2 039.82~2 485.86 mg/kg，相较于原料

有大幅增加,不同温度处理下 5-HMF 没有显著差异 ($P>0.05$),这可能是由于在 100 °C 以上时,5-HMF 生成规律大致相同,Huang 等^[16]在用不同喷雾干燥温度对蔗糖-甘氨酸焦糖粉进行处理时发现,160~180 °C 条件下 5-HMF 含量均在 0.1% (m/m) 左右,无显著差异 ($P>0.05$),在 180~240 °C 时 5-HMF 含量才有显著升高 ($P<0.05$),这与本试验中结果相符。集粉率随进风温度的升高逐渐升高,175 °C 时达到最高集粉率,板栗速溶粉^[17]、速溶豆粉^[18]均被发现在 180 °C 时集粉率最高,这与本试验基本一致,但本试验最大集粉率 24.11% 低于两者集粉率 (40% 左右),原因可能是本试验原料提取物中含有较多的多糖成分,液体较为粘稠,在喷雾干燥时粘壁现象较为严重^[19,20],因此集粉率略低。进风温度为 165 °C 时水分含量最低,其余温度下水分含量差异不显著 ($P>0.05$),Samborska 等^[21]研究发现入口空气温度对喷雾干燥意大利蜂蜜粉的水分含量没有显著影响,这与本试验结果基本一致。

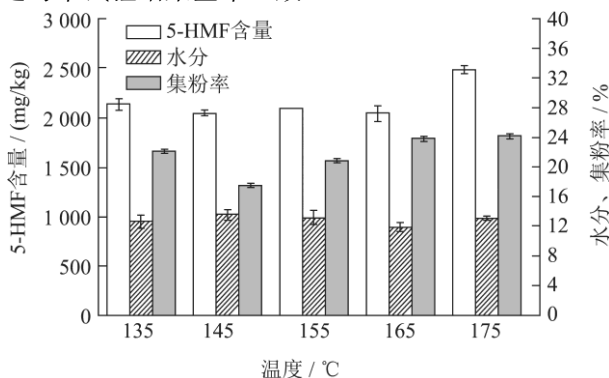


图 1 进风温度对 5-HMF、集粉率和水分含量的影响

Fig.1 Effects of inlet temperature on 5-HMF, powder yield and moisture content

2.1.2 进料速度

如图 2 所示,进料速度逐渐升高时 5-HMF 含量呈现先升高后降低的趋势。在最高进料速度 14.4 mL/min 时,物料呈现明显黏稠状态,水分含量显著增加达到 17.47% ($P<0.05$),集粉率仅为 10.69%,说明干燥空气的能力已经过饱和,此进料速度会导致物料无法干燥完全,从而导致粘壁现象较为严重,损失了较多的粉体^[22]。但 5-HMF 含量与 5.2 mL/min 时的含量无明显差异 ($P>0.05$),均低于其余两组条件下的含量,这可能是由于较高的进料速度使得物料在高温下停留的时间较短^[23],美拉德反应程度低,从而导致反应主要产物 5-HMF 增长较少。随着进料速度增加集粉率呈现逐渐降低的趋势,进料速度 5.2 mL/min 时,干燥样品的集粉率最高,为 24.89%,且此时具有最低的 5-HMF 含量,水分含量是 5-HMF

生成的重要条件^[24],观察到此条件下水分含量处于较低水平,5-HMF 的生成受到了限制。5.2 mL/min 条件下,喷雾干燥处理后的物料能够有最低 5-HMF 含量、最大集粉率和较低的水分含量,因此,最优进料速度为 5.2 mL/min。

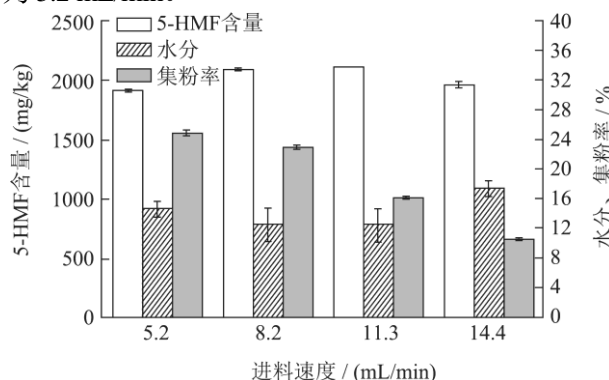


图 2 进料速度对 5-HMF、集粉率和水分含量的影响

Fig.2 Effects of feed rate on 5-HMF, powder yield and moisture content

2.1.3 通气量

在不同通气量条件下,5-HMF 含量处于 2 007.75 ~2 165.00 mg/kg 间,随通气量增加而呈现小幅度波动的趋势(如图 3 所示),通气量为 0.38、0.59 m³/min 时 5-HMF 含量处于较低水平,分别为 2 007.75 mg/kg 和 2 023.22 mg/kg。由图 3 可知,水分含量和集粉率都在通气量由 0.38 m³/min 升至 0.46 m³/min 时发生显著变化 ($P<0.05$),水分含量减少了 15.36%,集粉率增加了 56.47%。另外,有研究对黑蒜酶解液^[25]进行喷雾干燥处理时,发现通气量在 0.46 m³/min 时集粉率最大;对刺梨果汁^[26]进行喷雾干燥时发现在 0.5 m³/min 时集粉率最大。因此,0.59 m³/min 条件下可以获得较低的 5-HMF 含量、最高集粉率和最低水分含量。

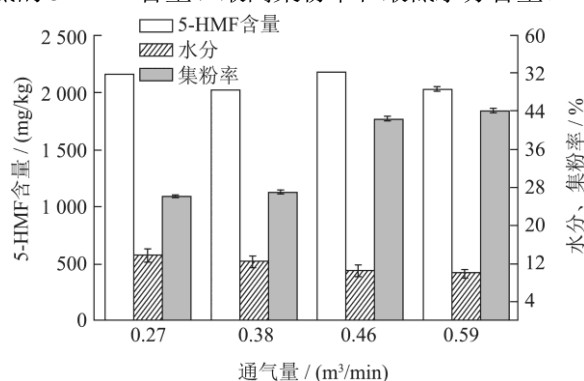


图 3 通气量对 5-HMF、集粉率和水分含量的影响

Fig.3 Effects of air flow on 5-HMF, powder yield and moisture content

物料在经过喷雾干燥后,所得物料为褐色粉末状,易复溶,样品形态见图 4。根据李兴欢等^[27]的报道,喷雾干燥后的物料颗粒粒径均一、圆整,比表面积大,

吸湿性好。另外, Zhou^[28]综合分析指出, 喷雾干燥过程中物料颗粒褐变程度通常发生于美拉德反应后期, 而其中 5-HMF 生成的阶段尚未在喷雾干燥过程中发生的美拉德反应中明确, 因此, 物料褐变程度与 5-HMF 含量的关系还有待探究。



图4 喷雾干燥后样品

Fig.4 Sample after spray drying

2.2 真空干燥

2.2.1 干燥温度对 5-HMF 的影响

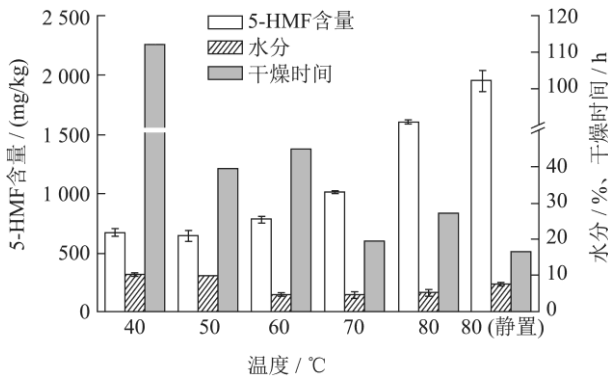


图5 真空干燥温度对 5-HMF、干燥时间和水分含量的影响

Fig.5 Effects of vacuum drying temperature on 5-HMF, drying time and moisture content

从图 5 可以看出, 整体上干燥温度越高, 物料中 5-HMF 含量越高, 80 °C 条件下 5-HMF 含量达到 1 604.60 mg/kg, 且此条件下静置干燥使得 5-HMF 含量显著增加 ($P < 0.05$), 增幅达到 21.11%, 同时 40 °C、50 °C、60 °C 温度下 5-HMF 含量变化不显著 ($P > 0.05$), 且对比原提取物中的 5-HMF 含量 836.17 mg/kg 有所减少, 李越等^[29]采用减压干燥的方法对五味子提取液进行处理时也发现了 5-HMF 含量减少的现象, 并发现 5-HMF 具有一定的挥发性, 这与本试验现象相符。另外, Anna 等^[30]的研究中, 添加有 β -环状糊精的蔓越莓果汁在 60 °C~100 °C 真空干燥时 5-HMF 含量呈现随温度升高而显著增加的现象, 含量由 39.1 mg/kg 升至 57.1 mg/kg。整体上看, 干燥温度越低, 干燥所需时间越长, 在 40 °C、50 °C 时水分含量显著高于其他条件下的水分含量 ($P < 0.05$), 且干燥用时显著大于其他条件, 这与党参真空干燥时的研究结果相符^[31],

说明低温时加工效率较低, 60 °C 及以上温度干燥时水分含量没有显著变化 ($P > 0.05$), 均低于 5.5%, 但 80 °C 静置时水分含量有所反弹, 结合此时 5-HMF 含量情况, 进一步说明了干燥过程中搅拌处理在带走了体系中水分的同时也使得部分 5-HMF 挥发。总结来说, 温度高于 60 °C 时, 5-HMF 含量会有显著增加 ($P < 0.05$), 水分含量变化不显著 ($P > 0.05$), 温度低于 60 °C 时干燥时间过长, 因此综合成本和加工效率, 70 °C 为适宜干燥温度。

2.2.2 真空度对 5-HMF 的影响

如图 6 所示, 真空度越大, 物料干燥速率越大, 所需干燥时间越少。真空度越高, 干燥效率越高, 但真空度为 -0.08 MPa 时, 干燥过程中的样品有鼓泡沸腾现象, 此时样品表面结壳后, 物料内部汽化压力过大会冲破物料结壳表面, 有研究发现当物料含水率较高或含有皂苷类易发泡成分爆喷更易发生^[32]。在真空干燥过程中, 物料中的水分经过不饱和和热空气加热后转变为水蒸气, 真空度变大, 传质阻力变小, 当物料表面水蒸气压大于空气中的水汽分压时, 水蒸气被带出, 从而使物料被干燥^[33], 同理, 水分含量也随真空度增大而有显著降低 ($P < 0.05$)。真空度的升高会使干燥样品中 5-HMF 含量减少, -0.02 MPa 条件下, 物料中 5-HMF 含量最高, 为 1 141.72 mg/kg, 说明此时 5-HMF 在干燥过程中生成速率大于随水分带走的速率, 而在较高的真空度 (-0.08 MPa、-0.06 MPa) 时, 干燥样品中 5-HMF 含量较原提取物 (836.17 mg/kg) 略有降低。这是由于压力增大使得水分蒸发速率变快, 生成的 5-HMF 略少于随水分带走的 5-HMF, 从而体现含量的减少。因此, 考虑到 5-HMF 在高真空度下生成量较低、干燥时间较短等因素, -0.06 MPa 为最优真空度。

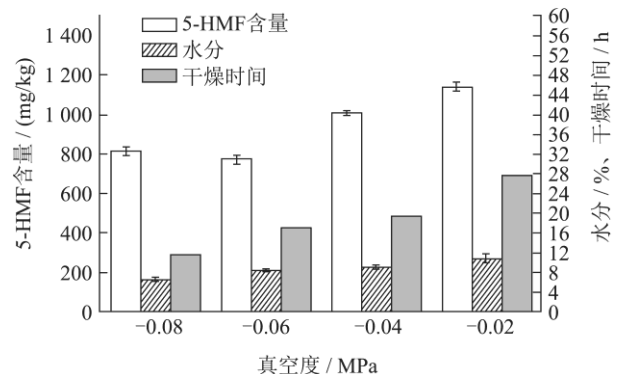


图6 真空度对 5-HMF 含量、干燥时间和水分含量的影响

Fig.6 Effects of vacuum degree on 5-HMF, drying time and moisture content

2.2.3 物料厚度对 5-HMF 的影响

从图 7 可以看出, 整体上, 干燥物料厚度越高, 5-HMF 产生量越高, 干燥物料厚度为 2.0 cm 时, 干燥

后样品中 5-HMF 含量为 1 276.35 mg/kg, 说明在真空干燥条件下, 较高的物料厚度 2.0 cm 会导致 5-HMF 含量增加。物料厚度增加, 干燥所需时间增加, 而物料厚度越低, 加工效率变低、设备能效变低^[34]。通过计算得知, 物料厚度增加 4 倍导致干燥时间增加 1 倍, 水分含量也会增加 1.87 倍。车刚等^[35]对蕨菜进行真空干燥处理时发现, 当物料厚度由 4 mm 增加至 16 mm 时干燥时间增加了 1.6 倍, 用时达到 11 h, 分析用时增加的原因因为物料之间存在不良导热层、介质的传热效率差。因此, 综合考虑干燥效率和 5-HMF 含量, 选用 1.0 cm 为最优干燥物料厚度。

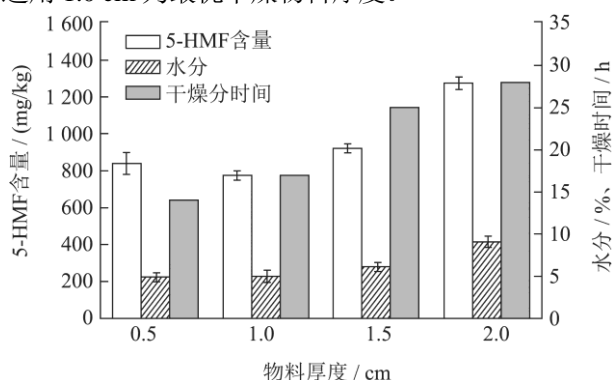


图7 真空度对 5-HMF 含量、干燥时间和水分含量的影响

Fig.7 Effects of vacuum degree on 5-HMF, drying time and moisture content



图8 真空干燥过程中样品形成的胶层

Fig.8 The gel layer formed during vacuum drying



图9 真空干燥后样品

Fig.9 Sample after vacuum drying

真空干燥后样品为黑褐色块状物, 不易复溶, 质脆, 处理过程中形成的胶层如图 8 所示, 干燥后形态见图 9。真空干燥时, 水分从表面开始蒸发, 内部的水分逐渐扩散到表面, 而能量是由物料外向内传递, 传热与传质方向相反, 从而易出现胶层^[36]。对比喷雾

干燥后物料颜色, 观察到真空干燥后的物料明显颜色更深, 一方面是由于真空干燥后物料水分含量更低、物料更干燥从而使颜色富集程度更大, 另一方面是真空干燥后的吸湿性弱、抗张强度大^[27]。另外, 张江宁等^[37]也发现真空干燥后的红枣片脆度变大, 颜色变深, 发生褐变反应。

2.3 红外线干燥

不同干燥温度干燥样品, 干燥后样品为黑褐色块状物, 不易复溶。

从表 1 可以看出, 总体上 5-HMF 含量随温度升高而增加, 40~60 °C 干燥后样品中 5-HMF 含量较原提取物中含量 (836.17 mg/kg) 有所减少, 且干燥时间在 24.50 h~50.00 h, 分析可能是由于样品在较长时间处于低温下, 少量 5-HMF 随水分蒸发而被带出, 同时生成的 5-HMF 较少不足以弥补损失的含量。而 80 °C 条件下, 干燥样品中 5-HMF 含量显著增加 ($P<0.05$), 且 80 °C 条件下 5-HMF 增长率达 80.45%, 80 °C (静置) 条件下增长率达到 127.87%, 且搅拌能够使一部分 5-HMF 随水分挥发而减少。相似地, Milly 等^[38]发现香蕉在红外线干燥温度由 70 °C 升至 80 °C 时, 5-HMF 含量由 9×10^{-6} 陡升至 970×10^{-6} (5 mm 薄片)、 219×10^{-6} (8 mm 薄片)。因此, 考虑到控制 5-HMF 含量的同时使物料拥有低含水量和较高的加工效率, 70 °C 为红外线最优干燥温度。

2.4 热风干燥

不同干燥温度干燥样品, 干燥后样品为黑褐色块状物, 不易复溶。

从表 1 可以看出, 总体上 5-HMF 含量随温度升高而增加, 但 40~70 °C 干燥后样品中 5-HMF 含量较原提取物中 5-HMF 含量 (836.17 mg/kg) 有所减少, 说明这些条件下 5-HMF 生成量率略小于随水分蒸发的损失量, 而 80 °C 和 80 °C 静置条件下, 干燥样品中 5-HMF 含量显著增加了 42.01% ($P<0.05$), 说明 80 °C 是促进 5-HMF 的产生的临界温度, Milly 等^[38]也在热风干燥处理香蕉时发现 80 °C 是能够检测出 5-HMF 的临界温度, 含量分别为 291 mg/kg (5 mm 薄片)、135 mg/kg (8 mm 薄片)。另外, 80 °C 静置处理使得水分蒸发不充分, 水分含量较搅拌处理后增加了 55.10%。70 °C 升温至 80 °C 时, 水份含量在降低了约 1.6% 情况下干燥时间增加了 5.5 h, 考虑到控制 5-HMF 含量的同时, 加工效率更高且物料有更低的水分含量, 综合考虑 70 °C 为热风最佳干燥温度。

2.5 热泵干燥

干燥后样品为黑褐色块状物，不易复溶。

从表 1 可以看出，40~65 °C 条件下进行热泵干燥处理后 5-HMF 含量均低于原提取物中 5-HMF 含量 (836.17 mg/kg)，这可能是由于 19~28 h 的低温干燥处理使得生成的 5-HMF 少于随水份带走的 5-HMF，损失率在 15%~20% 间。此外，60 °C 及以上温度条件下水分含量显著低于其他温度 ($P < 0.05$)。另外，根据陈壮耀^[39]发现，桑葚处理过程中，低温 (50~60 °C) 热泵干燥能够保持物料总色差值变化和多种活性物质损失均较小，因此在热泵干燥条件下，结合 5-HMF 含量情况、加工时间及水分含量情况，60 °C 为最佳干燥温度。

2.6 真空冷冻干燥

从表 1 可以看出，真空冷冻干燥处理后样品中 5-HMF 含量平均降低 7.70%，含量与 60 °C 热泵干燥

处理后的无显著差异 ($P > 0.05$)，但干燥时间约为 2.5 倍，水分含量时该热泵干燥条件下的 54.19%。在五味子制品的相关研究中，真空冷冻干燥处理后的 5-HMF 损失率低于减压干燥，与本试验结果一致，且发现 5-HMF 会随水分升华而被带出，这解释了 5-HMF 有损失的现象^[40]。另外，邢娜等^[41]发现相比于真空干燥，真空冷冻干燥处理后的苹果片的褐变程度最小，褐变程度与 5-HMF 含量正相关^[42]。本试验中干燥后样品为褐色块状物，相较于原料基本没有色泽变化，质地易碎易复溶，干燥后样品形态见图 10。

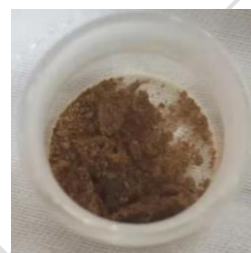


图 10 真空冷冻干燥后样品

Fig.10 Sample after vacuum freezing drying

表 1 红外线、热风、热泵和真空冷冻干燥后 5-HMF 含量、干燥时间和水分含量

Table 1 5-HMF value, drying time and moisture content after infrared, hot air, heat pump and vacuum freeze drying

样品处理	干燥时间/h	5-HMF 含量/(mg/kg)	水分/%	
红外线干燥温度/°C	40	50.00	754.63±22.44 ^d	13.93±1.71 ^a
	50	28.00	741.03±3.24 ^d	12.51±1.77 ^a
	60	24.50	749.60±19.81 ^{cd}	9.18±1.51 ^b
	70	19.00	879.52±21.89 ^c	6.24±0.96 ^c
	80	16.00	1 508.90±10.96 ^b	2.92±1.37 ^d
	80 (静置)	27.50	1 905.39±80.93 ^a	2.55±0.60 ^d
热风干燥温度/°C	40	120.00	631.60±10.81 ^c	10.15±0.62 ^a
	50	41.50	742.47±18.68 ^d	8.34±0.68 ^a
	60	28.00	722.71±0.91 ^{cd}	9.83±0.49 ^a
	70	19.00	778.92±4.56 ^c	6.06±1.38 ^b
	80	24.50	953.88±28.93 ^b	4.41±0.78 ^c
	80 (静置)	27.00	1 354.59±4.12 ^a	6.84±1.33 ^b
热泵干燥温度/°C	40	28.00	757.33±3.38 ^c	7.58±0.38 ^b
	50	27.00	694.46±1.08 ^b	7.77±0.51 ^b
	60	19.00	801.19±14.92 ^a	8.23±0.73 ^a
	65 (静置)	22.00	786.18±10.61 ^a	8.36±0.89 ^a
真空冷冻干燥	/	50.00	799.29±7.86	4.46±0.13

注：同列右肩不同的小写字母表示各加工方式间具有显著差异 ($P < 0.05$)。

3 结论

采用喷雾干燥、真空干燥、红外线干燥、热泵干燥、热风干燥、真空冷冻干燥加工工艺对复方赤灵芝提取物进行干燥处理，探究了不同温度、真空度、物料厚度、通气量等参数集粉率、水分含量和 5-HMF

含量的影响。喷雾干燥优选方案为进风温度 165 °C，进料速度 5.2 mL/min，通气量 0.59 m³/min；真空干燥优选方案为干燥温度 70 °C，真空度 -0.06 MPa，物料厚度 1 cm；红外线、热泵及热风干燥优选干燥温度分别为 70 °C、70 °C、60 °C。喷雾干燥处理中，进风温度对 5-HMF 含量没有显著影响 ($P > 0.05$)，在进料速

度、通气量逐渐增加时 5-HMF 含量呈现先增加后减少的趋势;在优选方案下喷雾干燥所得样品 5-HMF 含量在 6 种干燥工艺中最高,为 2 023.22 mg/kg,水分含量最高,为 10.04%,集粉率为 44.06%,样品外观呈褐色,复溶性好。真空干燥处理中,5-HMF 含量随干燥温度及物料厚度的增加而增加,60 °C 及以上温度干燥时水分含量没有显著变化 ($P>0.05$),5-HMF 含量、水分含量随真空度的增加而降低 ($P<0.05$);在优选方案下真空干燥所得样品 5-HMF 含量为 774.32 mg/kg,水分含量在 6 种干燥工艺中最低,为 4.97%,加工时间 17 h,耗时最短,样品外观呈黑褐色,质脆硬,不易复溶。红外线、热泵及热风干燥处理下样品中 5-HMF 含量均随温度升高而增加,在各优选方案处理下所得样品 5-HMF 含量分别为 879.52、778.92、801.19 mg/kg,水分含量分别为 6.24%、6.06%、8.23%,加工时间均为 19 h。真空冷冻干燥处理后的样品 5-HMF 含量在 6 种干燥工艺中最低,为 779.29 mg/kg,加工时间在 6 种干燥工艺中耗时最长,为 50 h,样品呈褐色,易复溶。因此,为保证有害物质 5-HMF 含量最低同时综合加工时间等因素,应优先考虑真空干燥方式,喷雾干燥及真空冷冻干燥方式虽然外观良好及复溶性良好,但还需采取进一步措施控制 5-HMF 含量及缩短加工时间。

参考文献

- [1] Wang Y A, Brown C, Chen R. Industrial production, application, microbial biosynthesis and degradation of furanic compound, hydroxymethylfurfural (HMF) [J]. AIMS Microbiol, 2018, 4(2): 261-273.
- [2] Farag M R, Alagawany M, Bin-Jumah M, et al. The toxicological aspects of the Heat-Borne toxicant 5-Hydroxymethylfurfural in animals: A review [J]. Molecules, 2020, 25(8): 1941.
- [3] 关贵彬,张瑜,刘迪,等.中药与食品中共性成分 5-羟甲基-2-糠醛的生物活性及其安全性研究进展[J].中国药师,2018, 21(8):1456-1459.
- [4] Kowalski S, Lukasiewicz M, Duda-Chodak A, et al. 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF)-heat-induced formation, occurrence in food and biotransformation-a review [J]. Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 2013, 63(4): 207-225.
- [5] Zhou Y, Li H, Li D, et al. Quality evaluation of polygonatum cyrtoneura based on HPLC fingerprint and multi-component quantitative analysis [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2021, 46(21): 5614-5619.
- [6] 杨军宣,郭振宇,张毅,等.不同剂量硫磺熏蒸对党参化学成分的影响[J].中国现代应用药学,2018,35(2):235-238.
- [7] 李越,慕升君,李德坤,等.五味子提取过程中 5-羟甲基糠醛的变化规律及影响因素研究[J].中国药房,2015,26(28): 3980-3983.
- [8] 杨庆丽,张旭,石杰,等.黑菊芋中 5-羟甲基糠醛制备及含量分析[J].食品工业,2020,41(4):22-25.
- [9] 牛娜娜,沙如意,杨陈铭,等.预处理工艺对黑蒜功能性成分,抗氧化活性影响及相关性研究[J].食品与发酵工业,47(8): 67-75.
- [10] 谢溢坤,张静,余茜,等.灵芝多糖类成分及其生物活性研究进展[J].中草药,2021,52(17),5414-5429.
- [11] 赵丽媛,祝芙蓉,黄梓芮,等.灵芝活性成分及其对肠道菌群和机体代谢影响的研究进展[J].食品与发酵工业 2022,48 (11):297-302.
- [12] Sharma C, Bhardwaj N, Sharma A, et al. Bioactive metabolites of *Ganoderma lucidum*: Factors, mechanism and broad spectrum therapeutic potential [J]. Journal of Herbal Medicine, 2019, 17-18: 100268.
- [13] 邓桃妹,彭代银,俞年军,等.茯苓化学成分和药理作用研究进展及质量标志物的预测分析[J].中草药,2020,51(10): 2703-2717.
- [14] 徐丽媛,吕永磊,王丹,等.南方菟丝子不同炮制品多糖含量的比较研究[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(7):119-122.
- [15] Cortés-rojas D F, Souza C R F, Oliveira W P. Optimization of spray drying conditions for production of *Bidens pilosa* L. dried extract [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2015, 93: 366-376.
- [16] Huang K, Zhang P J, Hu B, et al. The effect of spray drying on sucrose-glycine caramel powder preparation [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2016, 96(7): 2319-2327.
- [17] 张乐,张雅,王赵改,等.载体和温度对喷雾干燥板栗速溶粉的影响[J].现代食品科技,2022,38(10):217-226.
- [18] 赵行,陈令芬,李若敏,等.响应面优化速溶豆粉喷雾干燥工艺研究[J].食品研究与开发,2021,42(21):81-88.
- [19] 罗康福,彭曙明,刘金萍.各种中药浸膏干燥技术综合对比与分析[J].机电信息,2022(2):39-42.
- [20] 陈光宇,瞿昊宇,何群,等.五汁饮干浸膏喷雾干燥工艺的优化[J].中成药,2020,42(11):3004-3007.
- [21] Samborska K, Bienkowska B. Physicochemical properties of spray dried honey preparations [J]. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, 2013, 575: 91-105.
- [22] 戴胜云,杨茂蕊,李文静,等.喷雾干燥在中药粉体研究中的应用进展[J].中国实验方剂学杂志,2022,28(14):200-208.

- [23] Sobulska M, Zbicinski I, Piatkowski M. Mechanism of flame spray drying process: Experimental and CFD analysis [J]. *Drying Technology*, 2019, 38(1-2): 80-92.
- [24] Lea C H, Hannan R S. Studies of the reaction between proteins and reducing sugars in the 'dry'state II. Further observations on the formation of the casein-glucose complex [J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1950, 4: 518-531.
- [25] 任广跃,刘航,刘亚男.响应面法优化黑蒜酶解液喷雾干燥工艺[J].*食品研究与开发*,2016,37(21):72-78.
- [26] 张厅,陈思奇,丁筑红,等.刺梨果汁喷雾干燥制粉工艺优化[J].*现代食品科技*,2020,36(12):168-179.
- [27] 李兴欢,王赟泽,任丽,等.膜精制工艺及干燥方法对中药提取物粉体学性质的影响[J].*中药材*,2019,42(6): 1360-1363.
- [28] Zhou Z, Langrish T. A review of Maillard reactions in spray dryers [J]. *Journal of Food Engineering*, 2021, 305: 110615.
- [29] 李越,慕升君,李德坤,等.五味子提取过程中 5-羟甲基糠醛的变化规律及影响因素研究[J].*中国药房*,2015,26(28): 3980-3983.
- [30] Michalska A, Wojdyło A, Honke J, et al. Drying-induced physico-chemical changes in cranberry products [J]. *Food Chemistry*, 2018, 240: 448-455.
- [31] 郭彦芳,谷巍,邱蓉丽,等.不同干燥方法对潞党参药材品质的影响[J].*南京中医药大学学报*,2020,36(5):600-606.
- [32] 李远辉.“保质、提效”的中药浸膏干燥过程的调控策略研究[D].成都:成都中医药大学,2018.
- [33] 孙海涛,金昱言,邵信儒,等.真空干燥对野生软枣猕猴桃果脯感官品质的影响[J].*食品科学*,2014,35(10):82-87.
- [34] 李舒艺,伍振峰,岳鹏飞,等.中药提取液浓缩工艺和设备现状及问题分析[J].*世界科学技术-中医药现代化*,2016,18(10):1782-1787.
- [35] 车刚,李成华,汪春.蕨菜真空干燥的试验研究[J].*农业工程学报*,2006,5:165-168.
- [36] 李远辉,伍振峰,杨明,等.制备工艺对中药浸膏物理性质影响的研究现状[J].*中国医药工业杂志*,2016,47(9):1143-1150.
- [37] 张江宁,张宝林,丁卫英,等.响应面法优化红枣片真空干燥工艺[J].*食品工业*,2015,36(4):154-158.
- [38] Pekke M A, Pan Z, Atungulu G G, et al. Drying characteristics and quality of bananas under infrared radiation heating [J]. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 2013, 6(3): 58-70.
- [39] 陈壮耀.低温热泵干燥工艺对桑葚品质的影响研究[D].广州:华南农业大学,2016.
- [40] Himmetagaoglu A B, Berktaş S, Cam M, et al. Optimisation of spray drying process in microencapsulated cream powder production [J]. *Journal of Dairy Research*, 2020, 87(3): 375-378.
- [41] 邢娜,万金庆,厉建国,等.不同干燥方法对苹果片品质及微观结构的影响[J].*食品与发酵工业*,2019,45(16):148-154.
- [42] Gómeznarváez F, Pérezmartínez L, Contreras-Calderón J. Usefulness of some Maillard reaction indicators for monitoring the heat damage of whey powder under conditions applicable to spray drying [J]. *International Dairy Journal*, 2019, 99: 104553.