

糖渍处理对玫瑰花醇提取物自由基清除活性的影响

徐乾达¹, 陈琳¹, 何强², 曾维才^{1,2}

(1.四川大学 食品工程系, 成都 610065; 2.食品科学与技术四川省高校重点实验室, 成都 610065)

摘要: **目的** 研究糖渍处理对玫瑰花提取物自由基清除活性的影响, 以期为糖渍技术在玫瑰花加工及贮藏领域的应用与发展提供理论指导。 **方法** 通过福林酚比色法和三氯化铝比色法分别测定玫瑰花提取物中的总酚和总黄酮含量; 以葡萄糖和蔗糖为糖渍剂, 对玫瑰花提取物进行糖渍; 分别以 ABTS 和 DPPH 自由基为测试对象, 分析糖渍处理过程中玫瑰花提取物自由基清除能力的变化; 通过高相液相色谱-质谱联用 (HPLC-MS) 技术, 初步分析糖渍处理前后玫瑰花提取物中花色苷类物质种类和含量的变化。 **结果** 玫瑰花提取物具有较高的以没食子酸计的总酚含量 ($(379 \pm 1.8) \text{mg/g}$) 和以芦丁计的总黄酮含量 ($(153 \pm 7.2) \text{mg/g}$); 糖渍处理能显著提高玫瑰花提取物的自由基清除活性; 经 HPLC-MS 分析发现, 糖渍处理对玫瑰花提取物中花色苷的种类和含量有明显的影响。 **结论** 糖渍处理能够通过改变玫瑰花提取物中花色苷的种类和含量进而影响其自由基清除活性。

关键词: 糖渍处理; 玫瑰花; 自由基; 抗氧化; 花色苷

中图分类号: TS206 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)11-0017-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.11.003

Effects of Sugaring Process on the Free Radical Scavenging Activity of Rose Extract

XU Qian-da¹, CHEN Lin¹, HE Qiang^{1,2}, ZENG Wei-cai^{1,2}

(1.Department of Food Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2.Key Laboratory of Food Science and Technology of Sichuan Province, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the effect of sugaring process on the free radical scavenging activity of rose extract, in order to provide a theoretical guidance for the application and development of sugaring technology in the procedures of processing and storage of rose. Folin-Ciocalteu colorimetry and aluminum trichloride colorimetry were used to determine the total phenols and total flavonoids contents in rose extract, respectively. With the sugaring by glucose and sucrose, ABTS and DPPH free radicals were used as the test objects to analyze the effects of sugaring process on the change in the free radical scavenging ability of rose extract. HPLC-MS was further used for the primary analysis on the change in the types and contents of anthocyanins in rose extract before and after sugaring process. The results showed that the rose extract had high contents of total phenols ($(379 \pm 1.8) \text{mg/g}$) and total flavonoids ($(153 \pm 7.2) \text{mg/g}$). The sugaring process could remarkably enhance the free radical scavenging activity of rose extract. Through the analysis of HPLC-MS, the sugaring process had significant impacts on the types and contents of anthocyanins in rose extract. Sugaring process will influence the free radical scavenging ability of rose extract by changing the types and contents of anthocyanins in rose extract.

收稿日期: 2020-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(31801548); 四川省科技计划(2018HH0134, 2018GZ0003)

作者简介: 徐乾达 (1997—), 男, 四川大学硕士生, 主攻产品贮藏与加工。

通信作者: 曾维才 (1986—), 男, 博士, 四川大学副教授, 主要研究方向为食品化学。

KEY WORDS: sugaring process; rose; free radical; antioxidant; anthocyanins

糖渍是一种基于高浓度食糖的渗透性,从而对食品原料进行加工和贮藏的技术^[1]。通过糖渍,可降低食品原料在加工和贮藏过程中的水分活度,从而抑制食品原料中微生物和酶的活力,改善产品的质量,并提高其贮藏性,同时还能赋予食品特殊的风味。糖渍技术常应用于果蔬制品的加工,市场上常见的果脯、果酱、鲜花酱均属于运用糖渍技术加工的食品,现有研究也多集中于糖渍工艺的开发及应用。

重瓣红玫瑰花(*Rose rugosa* cv. *Plena*)又称徘徊花,是一种蔷薇科(*Rosaceae*)蔷薇属(*Rosa* sp.)落叶丛生灌木的花朵。重瓣红玫瑰花作为原料可加工得到玫瑰花茶、玫瑰花酒、玫瑰花酱及鲜花饼等多种风味优良、健康营养的食品。传统中医认为,玫瑰花主利肺脾、益肝胆,食之芳香甘美,令人神爽^[2]。现代科学研究表明,玫瑰花中富含矿物质、有机酸、氨基酸,以及黄酮、花色苷、萜类等生物活性物质,具有抗肿瘤、降血糖、抗菌、抗病毒等临床药理作用,以及延缓衰老、安神助眠、美容养颜等生物保健功效^[3]。

文中以蔗糖和葡萄糖为糖渍剂,探究糖渍处理后玫瑰花感官色泽的变化及对玫瑰花提取物自由基清除活性的影响,并进一步分析糖渍处理对提取物中花色苷类物质结构及含量的影响。上述实验旨在为糖渍工艺在玫瑰花加工中的应用提供实验基础,并进一步为玫瑰花中的有效成分在加工和贮藏过程中生物活性的保护提供理论指导。

1 实验

1.1 材料与试剂

实验材料滇红重瓣红玫瑰花购于云南省弥勒市花香兰鲜花有限公司,经真空包装后在4℃低温下贮藏备用。样品的标本(编号为2018-0258)保存于四川大学食品科学与技术四川省高校重点实验室。

实验试剂 ABTS (2,2'-azino-bis(3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonate, 2,2'-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐)、DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazine, 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼)、Folin-Ciocalteu 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。盐酸、葡萄糖、蔗糖、无水乙醇、抗坏血酸等其他化学试剂均为国产分析纯试剂,购于成都科龙化工试剂厂。实验用水为蒸馏水,液相色谱及质谱分析用水为超纯水。

1.2 仪器与设备

主要仪器和设备:ESJ210-4A 型电子天平,沈阳龙腾电子有限公司;UV-2000 型紫外可见分光光度

计,尤尼柯(上海)仪器有限公司;DHP-9082 型电热恒温培养箱,上海一恒科技有限公司;RV 10 digital V 型旋转蒸发仪,德国 IKA 公司;Milli-Q Element 超低元素型超纯水系统,上海晶仪科学仪器有限公司;TSQ Quantum Ultra 型高效液相色谱-质谱联用系统,美国赛默飞世尔公司;CW-5 型分光测色仪,柯尼卡美能达控股公司;HWS-26 电热恒温水浴锅,上海齐欣科学仪器有限公司;LCJ-30F 型冷冻干燥机,北京松源华兴科技发展有限公司;DZ-400/2E 型真空包装机,上海祥正机械有限公司;BCD-642WDV MU1 型冰箱,青岛海尔股份有限公司。

1.3 方法

1.3.1 重瓣红玫瑰花提取物的制备

称取重瓣红玫瑰鲜花 500 g,用蒸馏水洗净,沥干水分后与 2500 mL 乙醇溶液(体积分数为 75%)混合,于 25℃下搅拌提取 48 h,减压抽滤得到约 2000 mL 的初提液,将初提液置于旋转蒸发仪中,并在 45℃下真空浓缩至约 150 mL,浓缩液在-60℃下冷冻干燥 48 h,制得玫瑰花提取物 22.50 g(此条件下提取物得率为 4.50%),将所得提取物装袋,并抽真空后于-20℃下保存备用。

1.3.2 总酚含量的测定

建立总酚含量测定的标准曲线,分别吸取不同质量浓度(0.1~0.6 mg/mL)的没食子酸标准溶液 0.1 mL 与 2.0 mL 质量浓度为 20 mg/mL 的碳酸钠溶液混合,混合液于 25℃下孵育 2 min,加入 0.9 mL Folin-Ciocalteu 试剂(体积分数为 50%,用蒸馏水稀释),在 25℃下反应 30 min,于波长 750 nm 处测定反应混合液的吸光度值,绘制总酚含量测定的没食子酸标准曲线(见图 1a)。采用 Origin 软件线性拟合,得到回归方程: $y = 0.9811x - 0.00823$, $R^2 = 0.9955$,式中 x 表示总酚含量, y 表示溶液吸光度。

测定样品总酚含量时,先量取 0.1 mL 玫瑰花提取物(0.8 mg/mL)溶液替代没食子酸标准溶液,按照上述步骤进行反应,测定反应液吸光度值,并代入回归方程,计算得到玫瑰花提取物的总酚含量^[4]。

1.3.3 总黄酮含量的测定

建立总黄酮含量测定的标准曲线,分别吸取不同质量浓度(0.1~1.0 mg/mL)的芦丁标准溶液 0.1 mL 与质量分数为 5%的亚硝酸钠溶液 0.1 mL 混合,加入 2.0 mL 蒸馏水,在 25℃下孵育 6 min,加入质量分数为 10%的三氯化铝溶液及 0.6 mL 蒸馏水,混匀后得到反应液,在 25℃下反应 5 min,于波长 420 nm

处测定混合液的吸光度值,绘制测定总黄酮含量的芦丁标准曲线(见图 1b)。采用 Origin 软件线性拟合,得到回归方程: $y=1.2106x-0.0920$, $R^2=0.9961$, 式中 x 表示总黄酮含量, y 表示溶液吸光度。

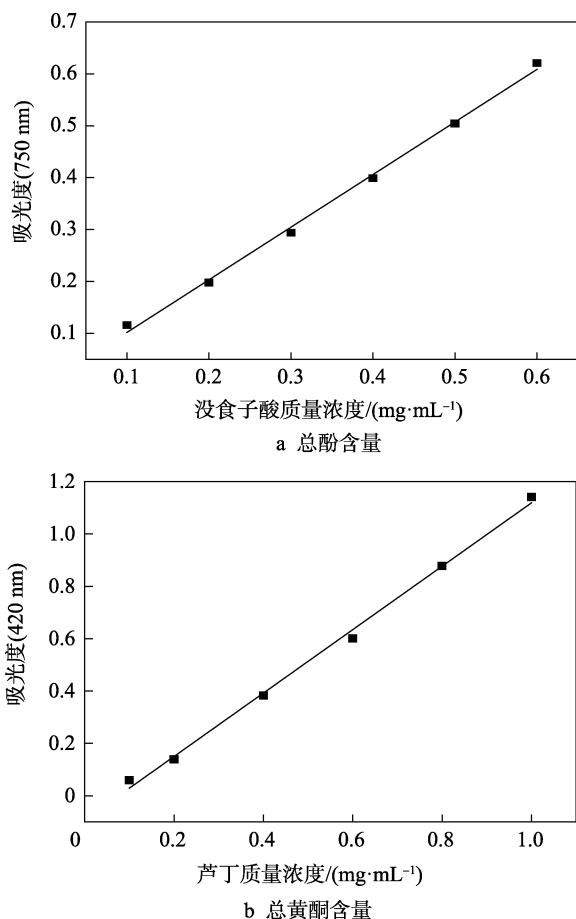


图 1 总酚含量和总黄酮含量测定的标准曲线

Fig.1 Standard curve of total phenols and total flavonoids contents

测定样品的总黄酮含量时,取 0.1 mL 玫瑰花提取物溶液(0.8 mg/mL)替代芦丁标准溶液,按照上述步骤进行反应,将所测吸光度值代入回归方程,计算得到玫瑰花提取物的总黄酮含量^[5]。

1.3.4 玫瑰花提取物的糖渍

1) 蔗糖糖渍组。分别称取蔗糖 7.812 g、蒸馏水 5.217 g,于 45 °C 下充分溶解后加入玫瑰花提取物 0.293 g、庆大霉素(8 万单位)20 μL,混匀,将混合物密封于棕色瓶,并置于 45 °C 恒温培养箱中进行糖渍。

2) 葡萄糖糖渍组。分别称取葡萄糖 7.812 g、蒸馏水 5.217 g,于 45 °C 下充分溶解后加入玫瑰花提取物 0.293 g、庆大霉素(8 万单位)20 μL,混匀,将混合物密封于棕色瓶,并置于 45 °C 恒温培养箱中进行糖渍。

3) 空白对照组。称取蒸馏水 13.029 g 与玫瑰花

提取物 0.293 g,于 45 °C 下充分溶解后,加入庆大霉素(8 万单位)20 μL,混匀,将混合物密封于棕色瓶,并置于 45 °C 恒温培养箱中孵育。

1.3.5 糖渍产品颜色的观察

将避光贮藏的糖渍产品分别于第 1, 8, 15, 23, 30 天时取出,并对其进行拍照,测定其颜色指标,以观察糖渍过程中玫瑰花提取物颜色的变化情况。拍摄时统一拍摄方式和拍摄参数,采用白底无背景拍摄方式,拍摄设备为 Cannon Eos760D,拍摄时相机参数:ISO=1600, f/5.6, B=1/50。

采用色差色度仪对未经糖渍的空白对照组提取物(标样)和各糖渍组(试样)提取物进行测定,采用 D65 作为照明光源,每组样品平行测定 3 次,测定结果用 L^* (亮度)、 a^* (红绿值)、 b^* (黄蓝值)表示,计算试样与标样间的色差 ΔL , Δa , Δb , 以及总色差 ΔE 。 ΔE 的计算方法如下:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

式中: L^* , a^* , b^* 为试样的亮度值、红绿值和黄蓝值; L_0^* , a_0^* , b_0^* 为标样的亮度值、红绿值和黄蓝值; ΔL , Δa , Δb 和 ΔE 均为 3 次测定结果的平均值,用于描述和分析提取物在糖渍过程中颜色的变化情况。

1.3.6 ABTS 自由基清除实验

ABTS 阳离子自由基工作液的配置方法参照文献[6]。取蔗糖糖渍组混合液、葡萄糖糖渍组混合液、空白对照组混合液,并稀释至 16 mg/mL,作为各实验组测试液,取 0.1 mL 实验组测试液与 3.9 mL ABTS 自由基工作液混合,在 25 °C 下孵育 6 min,于波长 734 nm 处测量反应混合溶液的吸光度,用蒸馏水替代测试液作空白对照,计算不同糖渍处理对玫瑰花提取物 ABTS 自由基清除作用的影响^[6]。

$$\text{ABTS 自由基清除率} = \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) \times 100\%$$

式中: A_1 为各实验组的吸光度; A_0 为空白对照组的吸光度。

1.3.7 DPPH 自由基清除实验

以体积分数为 95% 的乙醇为溶剂,配制浓度为 0.1 mmol/L 的 DPPH 自由基溶液,现配现用。分别将蔗糖糖渍组混合液、葡萄糖糖渍组混合液、空白对照组混合液稀释至 0.8 mg/mL 作为实验组测试液,取 2.0 mL 测试液与 2.0 mL DPPH 溶液混合,在 25 °C 下避光孵育 30 min,于波长 517 nm 处测定反应混合溶液的吸光度,用体积分数为 95% 的乙醇替代测试液作空白对照,计算不同糖渍处理对玫瑰花提取物 DPPH 自由基清除作用的影响^[6]。

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

式中： A_1 为各实验组的吸光度； A_0 为空白对照组的吸光度。

1.3.8 高效液相色谱-质谱联用分析

制备样品时，以超纯水为溶剂，分别将玫瑰花提取物（未经糖渍）、蔗糖糖渍提取物（糖渍 13 d）、葡萄糖糖渍提取物（糖渍 13 d）、空白对照提取物（实验 13 d）配制成质量浓度为 8 mg/mL 的溶液，溶液经 0.45 μm 滤膜过滤后得到测试样品。

分析条件：色谱柱为 ODS 反相色谱柱（Inertsil PREP-ODS-3, 4.6×250 mm，粒径 5 μm ，日本 GL-Science 公司）；流动相为甲酸（体积分数为 1%）水溶液（A）和甲醇（B）；洗脱程序（程序中流动相的比例均以体积分数表示），20% B（0~22 min），35% B（22~26 min），80% B（26~28 min），90% B（32~36 min），100% B（36~40 min）；柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$ ；进样量为 20 μL ；流动相流速为 0.8 mL/min；检测波长为 530 nm；质谱扫描范围（ m/z ）为 50~1200；毛细管电压为 140 V；干燥气流速为 9 mL/min；干燥温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ ；雾化器压力为 96.6 kPa，离子化方式为 ESI（+）。

1.3.9 数据统计与分析

每组均做 3 组平行实验，实验结果以“平均值±标准差”的形式表示。所有实验结果均通过 SPSS 12.0（version 12.0 for Windows, SPSS Inc., CO, USA）进行统计分析，显著性差异 $P < 0.05$ 。

2 结果与讨论

2.1 玫瑰花提取物的总酚和总黄酮含量

酚类及黄酮类化合物可通过转移电子、提供大量氢原子、抗脂质氧化、调节酶活性等直接或间接的方

式发挥抗氧化能力，从而具有生物活性^[7]。通过分光光度法测定提取物反应液的吸光度，将所测吸光度代入标准曲线中进行计算，得到玫瑰花提取物中以没食子酸计的总酚含量为 $379 \pm 1.8 \text{ mg/g}$ ，玫瑰花提取物中以芦丁计的总黄酮含量为 $153 \pm 7.2 \text{ mg/g}$ 。

研究表明，植物提取物中存在一定含量的酚类和黄酮类化合物，为其多种生物活性的发挥奠定了物质基础^[8-9]，是植物抗氧化能力的主要决定因素^[10]。玫瑰花提取物中具有较高的总酚和总黄酮含量，预示着其具有较强的抗氧化活性。进一步研究发现，花色苷是玫瑰花中一种主要的酚类化合物，也是使玫瑰花及其产品呈现由红、紫红到蓝色等不同颜色的主要成分。由此可见，在食品加工过程中，玫瑰花及其产品颜色的变化，能在一定程度上直观地反映其含有花色苷的变化，进而反映玫瑰花及其产品的品质变化，下面进一步观察和分析糖渍过程中玫瑰花提取物颜色的变化。

2.2 糖渍过程中玫瑰花提取物颜色的变化

糖渍过程中玫瑰花提取物的颜色变化见图 2 和表 1。

由图 2 和表 1 可知，随着糖渍时间的延长，不同糖渍组中玫瑰花提取物的颜色均出现由紫红色变为红褐色，最终变为褐色的颜色变化过程。2 组糖渍组与未糖渍处理组提取物相比， ΔL 值均逐渐升高、 Δa 值逐渐降低、 Δb 值逐渐升高，葡萄糖糖渍组 ΔE 值的变化速率和变化幅度均强于蔗糖糖渍组。实验结果说明，糖渍过程可能对玫瑰花提取物中花色苷物质的种类及含量有影响，进而使其在糖渍过程中的颜色发生改变。

花色苷是花青素与糖以糖苷键结合而成的一类水溶性多酚化合物，广泛存在于植物的花、果实、茎、叶和根等组织和器官的细胞液中，其在食品加工和贮藏中经常因化学反应而变色^[11]。相关研究发现，食品

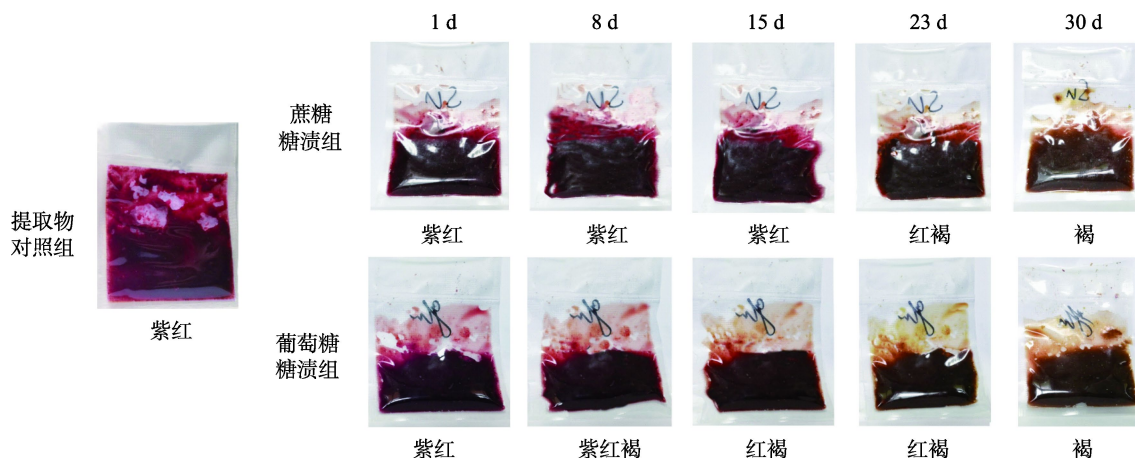


图 2 糖渍过程中玫瑰花提取物的颜色变化

Fig.2 Color change of rose extract during sugaring process

表 1 糖渍过程中玫瑰花提取物的颜色变化
Tab.1 Color change of rose extract during sugaring process

糖渍时间/d	蔗糖糖渍组				葡萄糖糖渍组			
	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔE
1	-4.35	-8.38	-1.41	9.55	-3.42	-8.76	-2.3	9.68
8	-2.68	-7.36	-1.65	8.01	-0.93	-14.25	4.20	14.89
15	1.00	-8.15	8.25	11.64	4.82	-17.9	11.98	22.07
23	5.19	-30.13	0.88	30.59	14.5	-28.06	16.52	35.64
30	9.17	-31.32	2.78	32.75	11.84	-30.63	15.48	36.30

中的花色苷一方面可在加工过程中水解,产生无色的查尔酮类糖苷,进而通过氧化反应降解,生成黄色或棕色的化合物^[12];另一方面,花色苷本身可能在加工过程中发生共色作用,从而使其在食品加工过程中出现显著的颜色改变^[13-14]。同时,pH 值、氧浓度、亲核试剂、酶、金属离子、温度和光照等因素也会使玫瑰花及其产品的色泽在加工、运输和贮藏过程中发生改变^[15]。研究还表明,食品的加工过程除了对产品的感官品质有影响,亦会对其所具有的生物活性有影响^[16]。由此,实验以 ABTS 和 DPPH 自由基为对象,进一步观察和评价了糖渍处理对玫瑰花提取物以自由基清除作用为代表的抗氧化活性的影响。

2.3 糖渍处理对提取物 ABTS 自由基清除活性的影响

ABTS 自由基阳离子清除实验根据不同浓度受试物对 ABTS 自由基阳离子溶液吸光度的影响,来测定物质对 ABTS 自由基阳离子的清除能力。该方法最早由 Miller 提出,经 Roberta 等改进后被广泛用于天然产物抗氧化活性的评价^[6]。糖渍处理对玫瑰花提取物 ABTS 自由基清除活性的影响见图 3。

由图 3 可知,实验的糖渍时间内,葡萄糖和蔗糖糖渍组的 ABTS 自由基清除率均呈先平稳波动再上

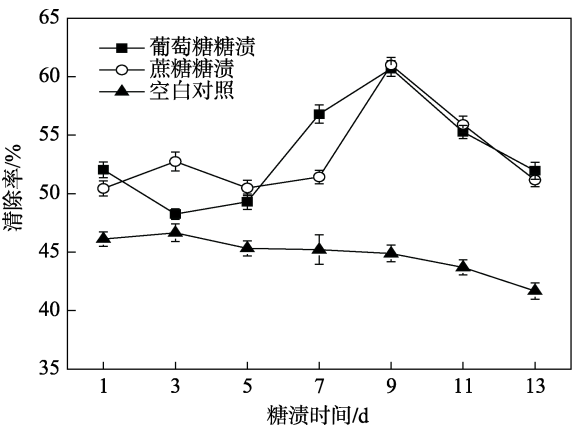


图 3 糖渍过程中玫瑰花提取物的 ABTS 自由基清除能力
Fig.3 ABTS free radical scavenging activity of rose extract during sugaring process

升,升至最高点后呈下降趋势,空白对照组始终呈下降的趋势;蔗糖糖渍组对 ABTS 自由基清除率的最高值为(60.99±0.44)%,葡萄糖糖渍组为(60.69±0.67)%,空白对照组为(46.11±0.61)%。在同一糖渍时间下,糖渍组对 ABTS 自由基的清除活性显著高于空白对照组,说明糖渍处理能有效提高玫瑰花提取物的自由基清除活性。

2.4 糖渍处理对提取物 DPPH 自由基清除活性的影响

DPPH 是一种在氮氮连接键上含有不对称价电子的氮族自由基,易与具有给氢能力的化合物发生电子转移反应。在 DPPH 自由基清除实验中,受试物给出的氢原子与 DPPH 自由基结合,使反应溶液的吸光度发生变化。通过比较实验组与空白组溶液吸光度的变化来评价受试物的抗氧化活性已成为评价天然产物抗氧化活性的一种常用方法^[6]。糖渍处理对玫瑰花提取物 DPPH 自由基清除活性的影响见图 4。

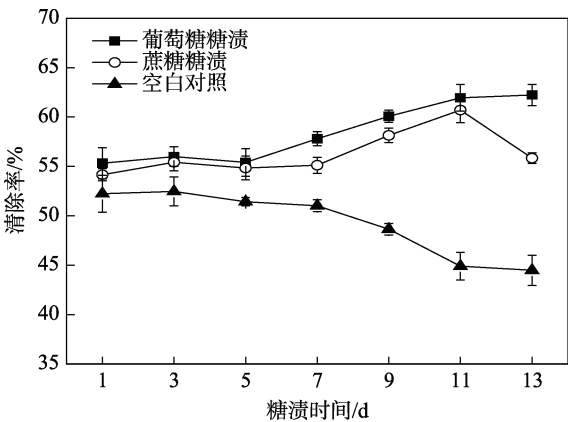


图 4 糖渍过程中玫瑰花提取物的 DPPH 自由基清除能力
Fig.4 DPPH free radical scavenging activity of rose extract during sugaring process

由图 4 可知,在实验的糖渍时间内,葡萄糖糖渍组对 DPPH 自由基清除率呈上升趋势,最高清除率为(62.23±1.08)%,蔗糖糖渍组上升至最高值(58.14±0.63)%后开始下降,空白对照组则由最高值(52.23±

1.88)%开始持续下降。在同一糖渍时间下,糖渍组对DPPH自由基的清除活性均显著高于空白对照组,说明糖渍处理能有效提高玫瑰花提取物对DPPH的自由基清除能力。

综上可知,糖渍处理的应用可以有效延缓和抑制玫瑰花提取物在加工和贮藏过程中自由基清除活性的降低,在相同糖渍时间内使得提取物展现出更加优越的抗氧化作用,这可能与糖渍过程中玫瑰花提取物的花色苷种类和含量变化有关。在45℃水溶液条件下,提取物中花色苷的降解会导致其稳定性和抗氧化活性减弱,而糖渍体系中高浓度糖的存在能提高花色苷的稳定性,并起到抑制酶活性和提供氧气屏障的作用^[17-18]。为了剖析糖渍处理影响玫瑰花提取物自由基清除活性的原因,实验通过高效液相色谱-质谱联用(HPLC-MS)方法对糖渍前后玫瑰花提取物中主要花色苷化合物的种类和含量进行了分析。

2.5 高效液相色谱-质谱联用分析

高效液相色谱-质谱联用(High Performance Liquid Chromatograph-Mass Spectrometer),简称HPLC-MS,是高效液相色谱与质谱联用的方法。高效液相色谱法是一种有效分离热不稳定性和高沸点化合物的技术,同时,质谱具有很强的组分鉴定能力。将高效液相色谱

与质谱结合使用,是一种分离和分析复杂有机混合物的有效手段。不同加工和处理方式下玫瑰花提取物的HPLC-MS分析结果见图5。

由图5可知,经过13d的糖渍处理,玫瑰花提取物中花色苷的种类和含量均发生了明显的改变,且不同的糖渍剂(蔗糖和葡萄糖)对提取物中花色苷的影响亦显著不同。通过质谱分析,实验进一步对各组样品中主要的花色苷种类进行了初步鉴定,实验结果见表2—3。

由表2和图5a可知,玫瑰花提取物中主要含有8种花色苷化合物,分别由飞燕草素、矢车菊素、矮牵牛花素、芍药素和锦葵素等花青素与葡萄糖、半乳糖、阿拉伯糖等糖类形成。其中,含量最高的花色苷为飞燕草素-3-半乳糖苷,对高效液相色谱的特征峰进行积分后,飞燕草素-3-半乳糖苷在高效液相色谱图中的相对含量(相对峰面积)占总峰面积的28%。结合表3和图5b—d可知,经过不同的糖渍处理,玫瑰花提取物中花色苷化合物的种类及含量均发生了显著的改变。空白对照组中主要的花色苷由最初的8种变为3种,其含量也有所下降;葡萄糖糖渍组鉴定出5种花色苷,锦葵素-3-葡萄糖苷的含量与空白对照组相比有所增加,且以葡萄糖为糖苷配体形成的花色苷得到了有效保护;蔗糖糖渍组鉴定出4种花色苷,且以葡萄糖为糖苷配体形成的花色苷发生了降解。

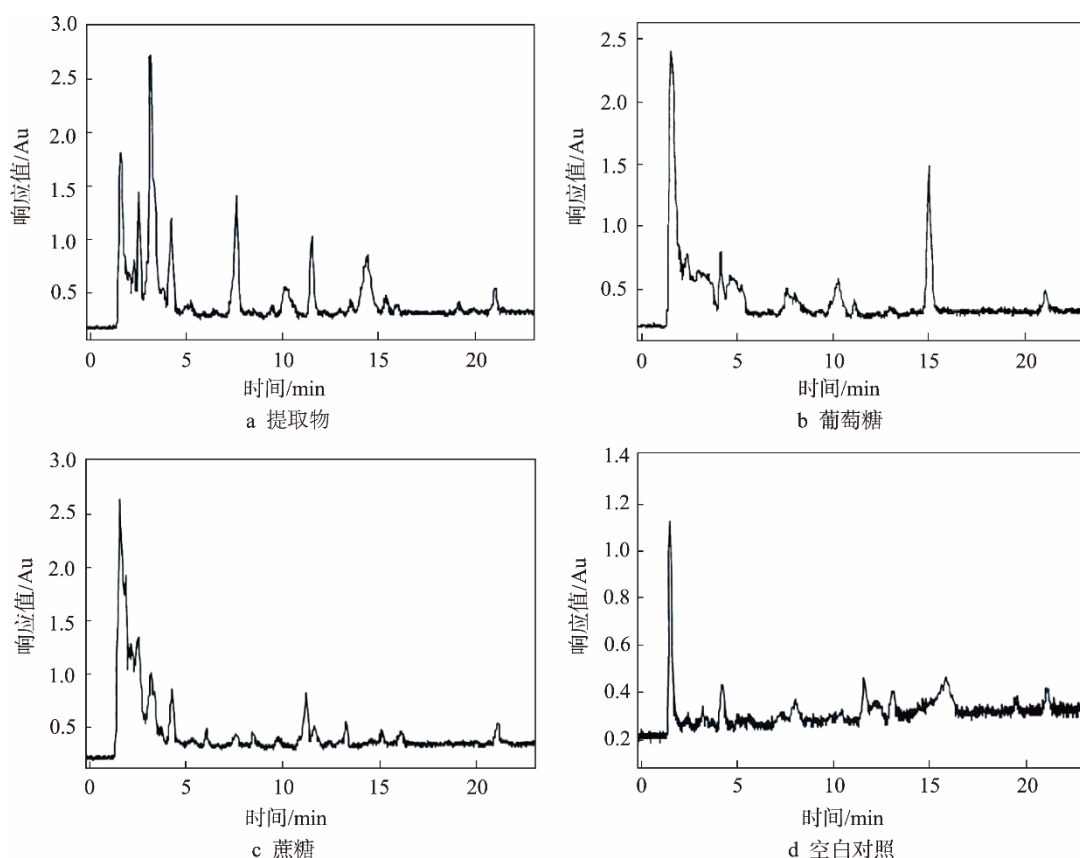


图5 玫瑰花提取物的HPLC图谱

Fig.5 HPLC spectrum of rose extract

表 2 玫瑰花提取物的质谱分析结果
Tab.2 Mass spectrometry analysis results of rose extract

保留时间/ min	一级质谱的分子离子峰 (<i>m/z</i>)	二级质谱的分子离子峰 (<i>m/z</i>)	类别	分子式
2.7	465	303	飞燕草素-3-葡萄糖苷	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₂
3.8	465	303	飞燕草素-3-半乳糖苷	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₂
4.3	435	303	飞燕草素-3-阿拉伯糖苷	C ₂₀ H ₁₉ O ₁₁
7.5	449	287	矢车菊素-3-葡萄糖苷	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₁
10.6	479	317	矮牵牛花素-3-葡萄糖苷	C ₂₂ H ₂₃ O ₁₂
11.4	479	317	矮牵牛花素-3-半乳糖苷	C ₂₂ H ₂₃ O ₁₂
14.3	463	301	芍药素-3-葡萄糖苷	C ₂₂ H ₂₃ O ₁₁
15.1	493	331	锦葵素-3-葡萄糖苷	C ₂₃ H ₂₅ O ₁₂

表 3 各实验组主要组分的保留情况
Tab.3 Retention of main components in each experimental group

保留时间/min	类别	葡萄糖组	蔗糖组	空白组
2.7	飞燕草素-3-葡萄糖苷	O	O	—
3.8	飞燕草素-3-半乳糖苷	—	O	—
4.3	飞燕草素-3-阿拉伯糖苷	O	O	O
7.5	矢车菊素-3-葡萄糖苷	O	—	O
10.6	矮牵牛花素-3-葡萄糖苷	O	—	—
11.4	矮牵牛花素-3-半乳糖苷	—	O	O
14.3	芍药素-3-葡萄糖苷	—	—	—
15.1	锦葵素-3-葡萄糖苷	O	—	—

注：O 表示存在；—表示不存在

通过对不同糖苷配体花色苷分子结构参数进行分析可知^[19]，以葡萄糖为糖苷配体形成的花色苷有利于电子离域，具有显著的抗氧化活性，因此糖渍过程中葡萄糖的大量存在能有效地抑制以葡萄糖为糖苷配体形成的花色苷的氧化降解。同时，在形成玫瑰提取物花色苷的花青素中，锦葵素是一种具有较强给出氢质子能力的化合物，以其为配体形成的花色苷含量的提升，亦在一定程度上会增强样品的抗氧化活性^[20]。由此可见，用葡萄糖糖渍的玫瑰花提取物在糖渍过程中表现出优于蔗糖糖渍组的自由基清除活性。

3 结语

重瓣红玫瑰花提取物中含有丰富的以花色苷为代表的多酚类和黄酮类抗氧化活性物质。糖渍处理对玫瑰花提取物色泽的褪变有保护作用，采用蔗糖进行糖渍处理能够更好地抑制提取物在贮存过程中的颜色变化。经过糖渍处理，玫瑰花提取物的 ABTS 和 DPPH 自由基清除活性得到了显著提升，葡萄糖和蔗

糖均起到了很好的提升作用。糖渍处理组与未经糖渍处理的空白对照组相比，花色苷的种类更多，且含量更高，说明糖渍处理主要通过改变玫瑰花提取物中花色苷的种类和含量，进而影响其自由基清除活性。研究工作为保护和提高玫瑰花中有效成分的生物活性提供了新的思路，随着相关研究的进一步展开，糖渍技术也将会在保护果蔬制品的贮藏品质及提升果蔬制品的功能特性方面起到愈发积极的作用。

参考文献：

[1] 卢晓黎, 杨瑞. 食品保藏原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 208—211.
LU Xiao-li, YANG Rui. Food Preservation Theory[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014: 208—211.

[2] 李玉贇, 赵艳. 玫瑰花的营养价值与保健功能[J]. 中国食物与营养, 2008(4): 54—55.
LI Yu-ze, ZHAO Yan. Nutritional Value and Health Care Function of Rose[J]. Food and Nutrition in China, 2008(4): 54—55.

[3] 孙迪, 付本宁, 张志国. 玫瑰花生物活性物质的研究

- 进展[J]. 食品工业, 2016, 37(7): 243—245.
- SUN Di, FU Ben-ning, ZHANG Zhi-guo. Research Progress in Bioactive Substances of Rose[J]. Food Industry, 2016, 37: 243—245.
- [4] SINGLETON V L, ORTHOFER R, LAMUELA R M. Analysis of Total Phenols and other Oxidation Substrates and Antioxidants by Means of Folin-ciocalteu Reagent[J]. Methods in Enzymology, 1999, 299: 152—178.
- [5] JIA Z S, TANG M C, WU J M. The Determination of Flavonoid Contents in Mulberry and their Scavenging Effects on Superoxide Radicals[J]. Food Chemistry, 1999, 64: 555—559.
- [6] 曾维才, 石碧. 天然产物抗氧化活性的常见评价方法[J]. 化工进展, 2013, 32(6): 1205—1213.
- ZENG Wei-cai, SHI Bi. Common Methods of Antioxidant Activity Evaluation for Natural Products: a Review [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(6): 1205—1213.
- [7] KANDASWAMI C, MIDDLETON E. Free Radical Scavenging and Antioxidant Activity of Plant Flavonoids [J]. Advances in Experimental Medicine and Biology, 1994, 366: 351—376.
- [8] CHEN G L, HU K, GAO Y Q. Antioxidant Capacities and Total Polyphenol Content of Nine Commercially Available Tea Juices Measured by an *in vitro* Digestion Model[J]. European Food and Technology, 2013, 236: 303—310.
- [9] FU L, XU B T, GAN R Y, et al. Total Phenolic Contents and Antioxidant Capacities of Herbal and Tea Infusions[J]. International Journal of Molecular Sciences, 12(4): 2112—2124.
- [10] PAL A, BHUSHAN B, NARWAL R K, et al. Extraction and Evaluation of Antioxidant and Free Radical Scavenging Potential Correlated with Biochemical Components of Red Rose Petals[J]. Iranian Journal of Science and Technology Transaction a-Science, 2018, 42: 1027.
- [11] FABIO G, LUCA L F, GIACOMO G, et al. Cyanidins: Metabolism and Biological Properties[J]. The Journal of Nutritional Biochemistry, 2004, 15: 2—11.
- [12] RABABAH T M, ALMAHASNEH M A, YANG W, et al. Effect of Jam Processing and Storage on Total Phenolics, Antioxidant Activity, and Anthocyanins of Different Fruits[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2011, 91: 1096—102.
- [13] JIANG T, MAO Y, HE Y, et al. Degradation of Anthocyanins and Polymeric Color Formation During Heat Treatment of Purple Sweet Potato Extract at Different pH[J]. Food Chemistry, 2019, 274: 460—470.
- [14] 王锋, 邓洁红, 谭兴和, 等. 花色苷及其共色作用研究进展[J]. 食品科学, 2008(2): 472—476.
- WANG Feng, DENG Jie-hong, TAN Xing-he, et al. Research Progress on Anthocyanins and Copigmentation[J]. Food Science, 2008(2): 472—476.
- [15] 孙建霞, 张燕, 胡小松, 等. 花色苷的结构稳定性与降解机制研究进展[J]. 中国农业科学, 2009, 42(3): 996—1008.
- SUN Jian-xia, ZHANG Yan, HU Xiao-song, et al. Structural Stability and Degradation Mechanisms of Anthocyanins[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2009, 42(3): 996—1008.
- [16] SUI X N, BARY S, ZHOU W B Changes In the Color, Chemical Stability and Antioxidant Capacity of Thermally Treated Anthocyanin Aqueous Solution over Storage[J]. Food Chemistry, 2016, 192: 516—524.
- [17] YOSHIYUKI W, KAZUNORI Y, MASATO N, et al. Effect of Impregnation Using Sucrose Solution on Stability of Anthocyanin in Strawberry Jam[J]. LWT-food Science and Technology, 2011, 44(4): 891—895.
- [18] 陈健初. 杨梅汁花色苷稳定性、澄清技术及抗氧化特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005: 27—29.
- CHEN Jian-chu. Stability of Anthocyanin, Clarification and Antioxidant Activity of Yangmei Juice[D]. Hangzhou: ZheJiang University, 2005: 27—29.
- [19] 吴莉. 花青素类化合物抗氧化活性的密度泛函理论研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2015: 36—45.
- WU Li. Density Functional Theory Calculations on the Antioxidant Activity of Anthocyanins[D]. Xinxiang: Henan Normal University, 2015: 36—45.
- [20] LUIS C, VIRGÍNIA C F, PAULA A, et al. Synthesis, Characterisation and Antioxidant Features of Procyanidin B4 and Malvidin-3-glucoside Stearic Acid Derivatives[J]. Food Chemistry, 2015, 174: 480—486.