

文章编号:1673-1689(2008)04-0020-04

超声波辅助提取苹果渣多酚工艺

任文霞, 李建科*, 仇农学, 田园

(陕西师范大学 食品工程与营养科学学院, 陕西 西安 710062)

摘要: 研究了超声波辅助提取苹果渣中多酚的工艺, 利用二次回归正交旋转组合设计考察了乙醇体积分数、料液质量体积比、提取温度、提取时间对苹果渣中多酚物质提取率的影响; 试验结果表明, 各因子对提取率的影响大小依次是提取温度>料液质量体积比>提取时间>乙醇体积分数; 最佳提取工艺条件是: 乙醇体积分数 50%、料液比 1 g: 20 mL、提取温度 60 ℃、提取时间 24 min; 此条件下苹果多酚的提取率为 3.80 mg/g。

关键词: 超声辅助提取; 苹果渣; 苹果多酚

中图分类号: S 661.1

文献标识码: A

Ultrasonic-Assisted Extraction of Polyphenols from Apple Pomace

REN Wen-xia, LI Jian-ke*, QIU Nong-xue, TIAN Yuan

(College of Food Engineering and Nutritional Science, Shanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: Ultrasonic-assisted extraction technique for polyphenols from apple pomace were studied in this study, and the factors which affecting extraction yield, the concentration of ethanol, the ratio of apple pomace to extractant, extracting time and temperature were investigated using the secondary regression orthogonal rotary combination design. The results indicated that extraction ratio of polyphenols was affected by temperature, the ratio of apple pomace to extractant, time and the concentration of ethanol in order. The optimum conditions were as follows: the concentration of ethanol 50%, the ratio of apple pomace to extractant 1:20, extraction temperature 60 ℃, extraction time 24 min; the extraction yield on this condition was 3.80 mg/g.

Key words: Ultrasonic-assisted extraction; apple pomace; polyphenols

苹果多酚是苹果中多酚物质的通称, 主要包括绿原酸、儿茶素、表儿茶素、苹果缩合单宁、根皮苷、槲皮苷、原花青素等^[1]。研究表明, 苹果多酚具有包括抗衰老、抗肿瘤、抗突变、抗动脉粥样硬化、防治冠心病与中风等在内的多种药理功效^[2]; 具有预

防龋齿、抗高血压、抗过敏反应、抗紫外线吸收等多种保健功能; 同时还具有抗氧化、除臭、保鲜、护色、防止维生素损失等作用^[3-4]。苹果多酚多存在于果皮中, 而苹果汁加工企业排出的果渣中绝大部分是果皮, 因此果渣中多酚含量非常丰富, 其作为废渣

收稿日期: 2007-09-05.

基金项目: 科技部“十五”食品安全重大专项(2001BA804A28).

作者简介: 任文霞(1983-), 女, 河南通许人, 食品科学硕士研究生.

* 通讯作者: 李建科(1960-), 男, 陕西西安人, 工学博士, 教授. 主要从事食品营养与安全研究. Email: jiankel@snnu.edu.cn

snnu.edu.cn

抛弃,造成了环境污染和资源浪费^[5]。为了充分利用苹果渣资源,作者采用超声辅助提取法,以二次回归正交旋转组合设计对影响苹果多酚提取率的关键因子乙醇体积分数、料液质量体积比、提取温度、提取时间进行了研究,并对建立的数学模型进行优化,以确定苹果多酚提取最佳条件,为工业化生产提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

苹果渣:陕西恒兴果汁饮料有限公司提供(干渣);无水乙醇、无水碳酸钠、浓盐酸、钨酸钠、钼酸钠、磷酸、硫酸锂、氢氧化钠、酚酞等均为国产分析纯试剂。

1.2 主要仪器

超声波细胞粉碎机:JY98-3D, 宁波新芝生物科技股份有限公司产品;台式离心机:TGL-16G, 上海安亭科学仪器厂产品;循环水式多用真空泵:SHB-I, 郑州长城科工贸有限公司产品;旋转蒸发器:RE-52AA, 上海亚荣生化仪器厂产品;可见分光光度计:WFJ 2000 型, 尤尼柯(上海)仪器有限公司产品。

1.3 试验方法

1.3.1 FC(Folin-Ciocalteu)试剂的配制 精密称取 100.000 g 钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和 25.000 g 钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于 2000 mL 圆底烧瓶中,加入 700 mL 蒸馏水、体积分数 85% 浓磷酸 50 mL 和浓盐酸 100 mL,充分混匀,以小火回流 10 h,再加入 150.000 g 硫酸锂($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、50 mL 蒸馏水和几滴溴水。开口继续煮沸 15 min,使得溴水完全挥发。冷却后,定容到 1 000 mL,过滤,置于棕色瓶中,冰箱中低温放置,使用前稀释一倍^[6]。

1.3.2 总酚测定方法 准确移取提取液 2.0 mL 于 25 mL 棕色容量瓶中,依次加入 FC 试剂 1.0 mL、1 mol/L Na_2CO_3 溶液 5 mL,定容,于 30 ℃ 水浴中静置 1 h,取出测定 760 nm 下测吸光值。以蒸馏水代替样品为空白对照^[7]。

1.3.3 FC 法测定总酚工作曲线建立 精确配制 25×10^{-6} 的单宁酸溶液,取 10 支 25 mL 棕色容量瓶,分别移取 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 mL 单宁酸,FC 法测吸光度值。以单宁酸为横坐标,760 nm 下的吸光度为纵坐标,建立标准曲线,并进行回归分析^[6]。

1.3.4 实验设计 苹果多酚提取率采用二次回归正交旋转组合设计方法^[8],试验因子的水平及编码

见表 1。

表 1 试验因素及水平编码表
Tab. 1 Factors and levels of experiment

水平	乙醇 体积分数 $X_1/\%$	料液质量 体积比 $X_2/$ (g/mL)	温度 $X_3/$ ℃	时间 $X_4/$ min
-2	30	1 : 8	30	6
-1	40	1 : 12	40	12
0	50	1 : 16	50	18
1	60	1 : 20	60	24
2	70	1 : 24	70	30

1.3.5 苹果多酚提取工艺流程 称取 5 g 干果渣→按比例加入乙醇→超声提取(功率 800 W)→过滤→蒸发→离心(3 000 r/min)10 min→定容至 200 mL→取样 1 mL→定容至 25 mL→在 30 ℃ 下避光静置 1 h→测 760 nm 下的吸光度值

2 结果与分析

2.1 FC 法测定总酚工作曲线

按 1.3.3 的方法做标准曲线如图 1。由图 1 可知,单宁酸在质量浓度为 0~9 mg/L 范围内与吸光度值有良好的线性关系,线性方程为: $y=0.0933x+0.0127$, $R^2=0.9994$ 。

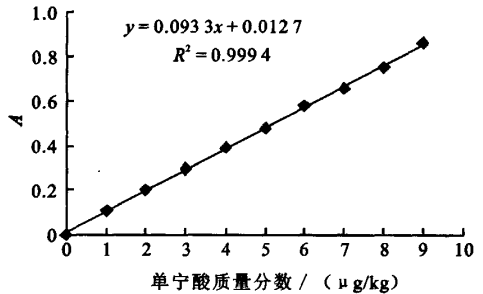


图 1 FC 法标准曲线

Fig. 1 The standard curve of total polyphenols

2.2 建立苹果多酚提取率回归方程

利用二次回归正交旋转组合设计方案^[9],其试验组合及结果列于表 2,建立苹果多酚提取率回归方程。

表 2 试验设计与结果
Tab. 2 The design and results of experiment

试验号	试验组合				提取率/ (mg/g)
	X_1	X_2	X_3	X_4	
1	1	1	1	1	3.883
2	1	1	1	-1	3.626
3	1	1	-1	1	3.315

续表 2

试验号	试验组合				提取率/ (mg/g)
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	
4	1	1	-1	-1	3.058
5	1	-1	1	1	3.422
6	1	-1	1	-1	3.337
7	1	-1	-1	1	3.122
8	1	-1	-1	-1	3.058
9	-1	1	1	1	3.787
10	-1	1	1	-1	3.529
11	-1	1	-1	1	3.272
12	-1	1	-1	-1	3.229
13	-1	-1	1	1	3.197
14	-1	-1	1	-1	2.929
15	-1	-1	-1	1	3.122
16	-1	-1	-1	-1	2.822
17	-2	0	0	0	3.165
18	2	0	0	0	3.562
19	0	-2	0	0	3.058
20	0	2	0	0	3.326
21	0	0	-2	0	2.908
22	0	0	2	0	3.519
23	0	0	0	-2	3.036
24	0	0	0	2	3.465
25	0	0	0	0	3.487
26	0	0	0	0	3.412
27	0	0	0	0	3.594
28	0	0	0	0	3.808
29	0	0	0	0	3.379
30	0	0	0	0	3.605
31	0	0	0	0	3.733
32	0	0	0	0	3.572
33	0	0	0	0	3.626
34	0	0	0	0	3.583
35	0	0	0	0	3.529
36	0	0	0	0	3.594

2.3 四元二次回归方程的建立与检验

据表 2 结果, 计算各项回归系数, 以这些回归系数建立苹果多酚提取率与乙醇体积分数、料液质量体积比、提取温度、提取时间 4 因子的数学回归

模型:

$$Y = 3.576\ 83 + 0.072\ 00X_1 + 0.134\ 42X_2 + 0.163\ 92X_3 + 0.099\ 58X_4 - 0.046\ 77X_1^2 - 0.089\ 65X_2^2 - 0.084\ 27X_3^2 - 0.075\ 02X_4^2 - 0.050\ 25X_1X_2 + 0.044\ 88X_1X_3 - 0.012\ 87X_1X_4 + 0.074\ 38X_2X_3 + 0.006\ 12X_2X_4 + 0.012\ 75X_3X_4$$

其中 X₁、X₂、X₃、X₄ 为乙醇体积分数、料液质量体积比、提取温度、提取时间的编码值, 试验结果方差分析见表 3。由方差分析可知: 回归方程的失拟性检验 $F_1 = 0.754 < F_{0.05}(10, 11) = 2.94$ 不显著, 可以认为所选用的二次回归模型是适当的; 回归方程的显著性检验 $F_2 = 13.163 > F_{0.01}(14, 21) = 3.49$ 极显著, 说明模型的预测值与实际值吻合非常好, 模型成立。对回归系数显著性检验, 在 $\alpha = 0.10$ 显著水平剔除不显著项, 得到优化后的方程为:

$$Y = 3.576\ 83 + 0.072\ 00X_1 + 0.134\ 42X_2 + 0.163\ 92X_3 + 0.099\ 58X_4 - 0.046\ 77X_1^2 - 0.089\ 65X_2^2 - 0.084\ 27X_3^2 - 0.075\ 02X_4^2 - 0.050\ 25X_1X_2 + 0.074\ 38X_2X_3$$

表 3 试验结果方差分析
Tab. 3 Variance analysis

变异来源	平方和	自由度	均方	比值 F	显著水平
X ₁	0.124 4	1	0.124 4	9.788 41	0.005 08
X ₂	0.433 6	1	0.433 6	34.115 63	0.000 01
X ₃	0.644 8	1	0.644 8	50.733 33	0.000 00
X ₄	0.238 0	1	0.238 0	18.724 94	0.000 30
X ₁ ²	0.070 0	1	0.070 0	5.507 27	0.028 82
X ₂ ²	0.257 2	1	0.257 2	20.232 34	0.000 20
X ₃ ²	0.227 3	1	0.227 3	17.878 89	0.000 38
X ₄ ²	0.180 1	1	0.180 1	14.169 34	0.001 14
X ₁ X ₂	0.040 4	1	0.040 4	3.178 54	0.089 07
X ₁ X ₃	0.032 2	1	0.032 2	2.534 92	0.126 29
X ₁ X ₄	0.002 7	1	0.002 7	0.208 67	0.652 51
X ₂ X ₃	0.088 5	1	0.088 5	6.963 22	0.015 35
X ₂ X ₄	0.000 6	1	0.000 6	0.047 22	0.830 06
X ₃ X ₄	0.002 6	1	0.002 6	0.204 63	0.655 65
回归	2.342 4	14	0.167 3	F ₂ =13.163	0.000 01
剩余	0.266 9	21	0.012 7		
失拟	0.108 6	10	0.010 9	F ₁ =0.754	0.668 79
误差	0.158 4	11	0.014 4		
总和	2.609 3	35			

2.4 各单因素对提取率的影响

各单因素对提取率的影响如图2所示,由图可见在其它三因素固定在零水平下,各单因素对苹果多酚的提取率影响程度是不同的,提取温度对提取率影响最大,其次是料液质量体积比和提取时间,乙醇体积分数对提取率影响最小;提取率随着各因素的变化均呈现先上升后下降趋势。

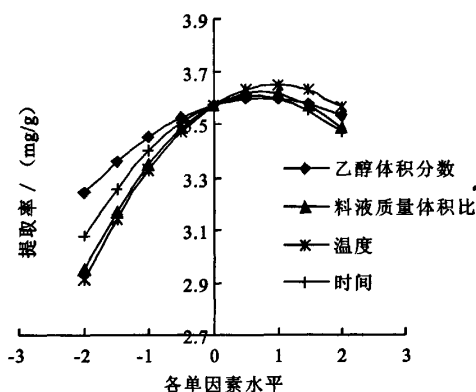


图2 各因素对提取率的影响

Fig. 2 Effects of every factor on extraction yield

2.5 苹果多酚提取率最佳工艺条件的确定

运用统计分析软件 DPS2000 对数据进行分析,结果表明,在乙醇体积分数为 50%、料液质量体积比为 1 g : 20 mL、提取温度为 60 ℃、提取时间为 24 min 的条件下苹果多酚的提取率为最大,其提取率为 3.80 mg/g。

3 结 语

作者运用超声波细胞粉碎机对苹果渣中的苹果多酚进行了提取,采用二次回归正交旋转组合设计方法研究了乙醇体积分数、料液质量体积比、提取温度、提取时间对苹果多酚提取率的影响,并建立了苹果多酚提取条件的优化数学模型: $Y = 3.57683 + 0.07200X_1 + 0.13442X_2 + 0.16392X_3 + 0.09958X_4 - 0.04677X_1^2 - 0.08965X_2^2 - 0.08427X_3^2 - 0.07502X_4^2 - 0.05025X_1X_2 + 0.07438X_2X_3$,所得回归方程与实际情况拟合的较好。影响提取率的因素主次顺序是:提取温度>料液质量体积比>提取时间>乙醇体积分数;最佳工艺组合:乙醇体积分数 50%、料液质量体积比 1 g : 20 mL、提取温度 60 ℃、提取时间 24 min;此条件下苹果多酚的提取率为 3.80 mg/g。

参考文献(References):

- [1] Maria Garcia-Alonso, Sonia de Pascual-Teresa, Celestino Santos-Buelga. Evaluation of the antioxidant properties of fruits [J]. *Food Chemistry*, 2004, 84: 13-18.
- [2] Lu Yingrong, Yeap Foo. Identification and quantification of major polyphenol in apple pomace [J]. *Food Chemistry*, 1997, 59: 187-194.
- [3] 孔繁东, 侯春青. 苹果多酚的开发与应用 [J]. 中国果菜, 2001(2): 26.
KONG Fan-dong, HOU Chun-qing. The application and development of apple polyphenols [J]. *China Fruit & Vegetable*, 2001(2): 26. (in Chinese)
- [4] 武长柱. 苹果多酚的功效研究及应用展望 [J]. 彭城职业大学学报, 1999, 14(4): 92-93.
WU Chang-zhu. Functional research and application prospects of apple polyphenols [J]. *Journal of Pengcheng Vactional University*, 1999, 14(4): 92-93. (in Chinese)
- [5] 李志西, 李元瑞, 葛蕾, 等. 苹果渣多酚超声波提取工艺及其抗氧化性研究 [J]. 西北农林科技大学学报, 2005, 8(8): 131-134.
LI Zhi-xi, LI Yuan-rui, GE Lei, et al. Study on ultrasonic extraction of polyphenols in apple pomace and its antioxidant effects [J]. *Journal of Northwest Sci-Tech Univ of Agri and For*, 2005, 8(8): 131-134. (in Chinese)
- [6] Bajaj K J, Gurdeep Kaur. Colorimetric determination of capsaicin in capsicum fruits with the folin-ciocalteu reagent [J]. *Mikrochimica Acta*, 1979(1): 81-86.
- [7] 曹炜, 索志荣. Folin-Ciocalteu 比色法测定蜂蜜中总酚酸的含量 [J]. 食品与发酵工业, 2003, 29(12): 80-82.
CAO Wei, SUO Zhi-rong. Determination of total phenolic acid in honey by folin-ciocalteu colorimetry [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2003, 29(12): 80-82. (in Chinese)
- [8] 巩发友, 齐桂年, 李静. 四川边茶中茶多糖提取条件的优化研究 [J]. 福建茶叶, 2005(3): 6-9.
GONG Fa-yong, QI Gui-nian, LI Jing. Study on the optimum conditions in extracting polysaccharides in Sichuan Brick Tea [J]. *Journal of Tea Science*, 2005(3): 6-9. (in Chinese)
- [9] 袁志发, 周静芋. 试验设计与分析 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.

(责任编辑: 朱 明)