

应用研究

响应面优化超声波-微波协同提取葡萄籽原花青素工艺研究

程海涛¹, 申献双²

(1. 衡水学院 化工学院, 河北 衡水 053000; 2. 衡水学院 美术学院, 河北 衡水 053000)

摘要:以衡水当地产葡萄籽为原料,利用超声波-微波协同提取葡萄籽原花青素。研究了乙醇体积分数、超声功率、超声时间、微波功率、微波时间、液料比对葡萄籽原花青素得率的影响。以单因素实验为基础,采用响应面法优化了超声波-微波协同提取葡萄籽原花青素工艺。结果表明,超声波-微波协同提取葡萄籽原花青素的最佳工艺条件为:乙醇体积分数 50%,液料比 21:1,超声功率 400 W,超声时间 32 min,微波功率 353 W,微波时间 3.2 min。在最佳工艺条件下,原花青素得率为 6.18%。

关键词:超声波-微波;原花青素;葡萄籽;响应面

中图分类号:TQ423;TS209

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)03-0156-05

Optimization of ultrasound - microwave - assisted extraction of proanthocyanidin from grape seeds by response surface methodology

CHENG Haitao¹, SHEN Xianshuang²

(1. Department of Applicative Chemistry, Hengshui University, Hengshui 053000, Hebei, China;

2. Department of Art, Hengshui University, Hengshui 053000, Hebei, China)

Abstract: With grape seeds produced in Hengshui as raw material, ultrasound - microwave was used to extract proanthocyanidin from grape seeds. The effects of ethanol volume fraction, ratio of liquid to material, ultrasonic power, ultrasonic time, microwave power and microwave time on proanthocyanidin yield were researched. Based on single factor experiment, the process of ultrasound - microwave - assisted extraction of proanthocyanidin from grape seeds was optimized by response surface methodology. The results showed that the optimal process conditions were obtained as follows: ethanol volume fraction 50%, ratio of liquid to material 21:1, ultrasonic power 400 W, ultrasonic time 32 min, microwave power 353 W, microwave time 3.2 min. Under the optimal conditions, the proanthocyanidin yield was 6.18%.

Key words: ultrasound - microwave; proanthocyanidin; grape seed; response surface methodology

原花青素(OPC)是一种生物类黄酮,具有特殊的分子结构,是一种天然抗氧化剂,可有效清除人体

内自由基^[1-2]。原花青素广泛存在于植物体内,尤其是葡萄籽中。从结构上分析,原花青素是数量不等的儿茶素或表儿茶素经过缩合形成的聚合体^[3-6]。聚合度不同带来原花青素结构的差别,同时其活性也不同,聚合度较低的抗氧化性较强。原花青素可以使毛细血管、动脉与静脉血管得到强化,起到消肿化淤的功效^[7-10];同时还可以使毛细血管的阻力减少,血管壁的渗透性得以改善,细胞的新陈代谢过程得以加速,吸收营养和排除废物更加顺畅。原花青素在化妆品行业也有广阔应

收稿日期:2017-07-24;修回日期:2017-11-26

基金项目:河北省高等学校科学技术研究项目(Z2015205);衡水学院教育教学改革与研究项目(jg2016050,jg2016073);衡水市科技计划项目(2016011007Z);衡水学院2016年度院级课题(2016L003)

作者简介:程海涛(1981),男,讲师,硕士,主要从事精细化工产品绿色合成、分析及性能研究工作(E-mail) chenghaitao123456@163.com。

用前景^[11-13]。

原花青素提取方法有溶剂法、超声提取法、超临界提取法、酶提取法。超声波-微波协同作用对于化学反应、物质提取具有很强的强化作用,超声波-微波协同提取葡萄籽中原花青素的工艺研究较少。本研究以衡水本地产葡萄籽为原料,利用超声波-微波协同提取葡萄籽原花青素。研究了乙醇体积分数、超声功率、超声时间、微波功率、微波时间、液料比对葡萄籽中原花青素得率的影响。以单因素实验为基础,采用响应面法优化了超声波-微波协同提取葡萄籽原花青素工艺条件。

1 材料与方法

1.1 实验材料

衡水巨峰葡萄籽;无水乙醇、甲醇、硫酸、香草醛,均为分析纯;原花青素标准品,天津市大茂化学试剂厂。

JYD-650型超声波发生器,上海之信仪器有限公司;WD900G型格兰仕家用微波炉,格兰仕微波炉电器有限公司;T6新型紫外-可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;HH-S4型恒温水浴锅;FW80型高速万能粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司;TP-A100型电子天平。

1.2 实验方法

1.2.1 葡萄籽中原花青素提取工艺

葡萄籽用粉碎机粉碎后过60目筛,在40℃环境下干燥使其水分含量低于10%,并储存于-20℃环境下备用。称取一定质量葡萄籽粉,按一定液(乙醇溶液体积)料(葡萄籽粉质量)比加入乙醇溶液,在设定的乙醇体积分数、超声功率、超声时间、微波功率、微波时间下恒温搅拌浸提,首先经过超声波处理,再进行微波处理,抽滤得到原花青素提取液,保存提取液。

1.2.2 原花青素标准曲线的绘制

准确称取一定质量的原花青素标准品,用甲醇溶解并定容于100 mL容量瓶中,配制质量浓度分别为1.0、0.9、0.8、0.7、0.6、0.5 mg/mL的原花青素标准溶液。利用香草醛-盐酸法^[14]测定其吸光度,绘制标准曲线,得到标准曲线方程: $y = 0.4514x - 0.0356$, $R^2 = 0.9996$ 。

1.2.3 葡萄籽中原花青素得率计算

葡萄籽中原花青素得率 = $VCN / (1000 \times W) \times 100\%$

式中: V 为提取液体积,mL; C 为稀释后提取液中原花青素质量浓度,mg/mL; N 为提取液稀释倍数; W 为葡萄籽粉质量,g。

2 结果与分析

2.1 单因素实验

2.1.1 乙醇体积分数对得率的影响

在确定液料比15:1、超声功率350 W、超声时间30 min、微波功率350 W、微波时间3 min的条件下,研究乙醇体积分数对得率的影响,确定响应面优化实验乙醇体积分数,结果见图1。

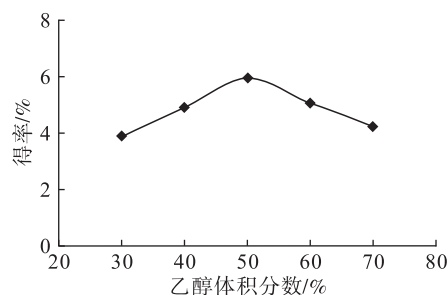


图1 乙醇体积分数对得率的影响

由图1可以看出,得率随乙醇体积分数增加逐步增大,乙醇体积分数为50%时得率最大,超过50%后得率开始降低。因此,响应面优化实验乙醇体积分数确定为50%。

2.1.2 液料比对得率的影响

在确定乙醇体积分数50%、超声功率350 W、超声时间30 min、微波功率350 W、微波时间3 min的条件下,研究液料比对得率的影响,确定响应面优化实验液料比优化范围,结果见图2。

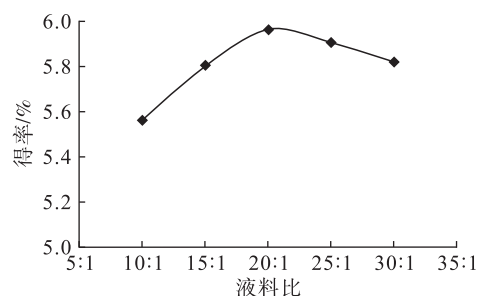


图2 液料比对得率的影响

由图2可以看出,随液料比的增大,得率呈现上升趋势,液料比为20:1时得率最大;继续增大液料比,得率不再增加反而开始降低。因此,响应面优化实验液料比优化范围为10:1~30:1。

2.1.3 超声功率对得率的影响

在确定乙醇体积分数50%、液料比20:1、超声时间30 min、微波功率350 W、微波时间3 min的条件下,研究超声功率对得率的影响,确定响应面优化实验超声功率,结果见图3。

由图3可以看出,在超声功率逐步增大趋势下,得率呈上升趋势,超声功率400 W时得率最大,继

续增大超声功率,得率不再有明显上升趋势,趋于平缓。因此,响应面优化实验超声功率确定为 400 W。

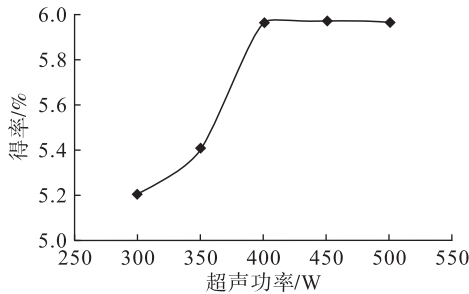


图3 超声功率对得率的影响

2.1.4 超声时间对得率的影响

在确定乙醇体积分数 50%、液料比 20:1、超声功率 400 W、微波功率 350 W、微波时间 3 min 的条件下,研究超声时间对得率的影响,确定响应面优化实验超声时间优化范围,结果见图 4。

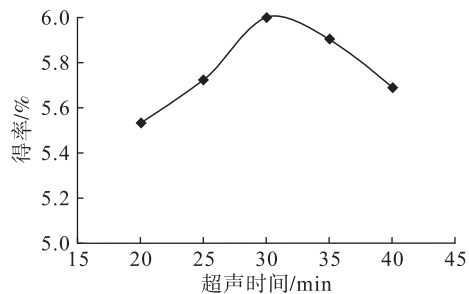


图4 超声时间对得率的影响

由图 4 可以看出,随超声时间的延长,得率逐步增大,超声时间达到 30 min 时得率最大,继续延长超声时间得率开始缓慢下降。因此,响应面优化实验超声时间优化范围为 20 ~ 40 min。

2.1.5 微波功率对得率的影响

在确定乙醇体积分数 50%、液料比 20:1、超声功率 400 W、超声时间 30 min、微波时间 3 min 的条件下,研究微波功率对得率的影响,确定响应面优化实验微波功率优化范围,结果见图 5。

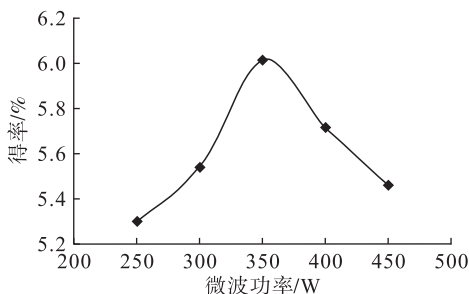


图5 微波功率对得率的影响

由图 5 可以看出,在微波功率增大的情况下得率逐步增大,微波功率为 350 W 时得率最大,继续增大微波功率,得率开始下降。因此,响应面优化实

验微波功率优化范围为 300 ~ 400 W。

2.1.6 微波时间对得率的影响

在确定乙醇体积分数 50%、液料比 20:1、超声功率 400 W、超声时间 30 min、微波功率 350 W 的条件下,研究微波时间对得率的影响,确定响应面优化实验微波时间优化范围,结果见图 6。

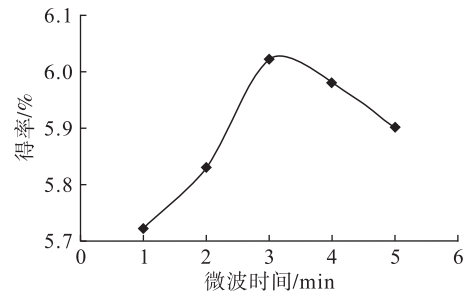


图6 微波时间对得率的影响

由图 6 可以看出,得率随微波时间的延长而增大,微波时间为 3 min 时得率最大,继续延长微波时间,得率变小。因此,响应面优化实验微波时间优化范围为 1 ~ 5 min。

2.2 响应面优化实验

2.2.1 响应面实验设计及结果

在单因素实验的基础上,选取得率 (Y) 为响应值,液料比 (X_1),超声时间 (X_2),微波功率 (X_3),微波时间 (X_4) 为自变因素,根据 Box - Behnken 的实验设计原理,设计四因素三水平的响应面实验,通过 SAS 软件对实验数据进行回归分析,确定最佳工艺。响应面实验因素水平见表 1,响应面实验设计及结果见表 2。

表1 响应面实验因素水平

水平	X_1	X_2/min	X_3/W	X_4/min
-1	10:1	20	300	1
0	20:1	30	350	3
1	30:1	40	400	5

表2 响应面实验设计及结果

实验号	X_1	X_2	X_3	X_4	$Y/\%$
1	-1	-1	0	0	4.95
2	-1	1	0	0	5.39
3	1	-1	0	0	5.35
4	1	1	0	0	5.36
5	0	0	-1	-1	5.27
6	0	0	-1	1	5.35
7	0	0	1	-1	5.34
8	0	0	1	1	5.56
9	-1	0	0	-1	5.14
10	-1	0	0	1	5.49
11	1	0	0	-1	5.51

续表 2

实验号	X_1	X_2	X_3	X_4	$Y/\%$
12	1	0	0	1	5.52
13	0	-1	-1	0	4.90
14	0	-1	1	0	5.36
15	0	1	-1	0	5.43
16	0	1	1	0	5.21
17	-1	0	-1	0	5.06
18	-1	0	1	0	5.20
19	1	0	-1	0	5.31
20	1	0	1	0	5.41
21	0	-1	0	-1	5.11
22	0	-1	0	1	5.39
23	0	1	0	-1	5.53
24	0	1	0	1	5.52
25	0	0	0	0	6.05
26	0	0	0	0	6.06
27	0	0	0	0	6.07

2.2.2 模型的拟合及显著性检验

通过拟合回归处理数据得到拟合函数模型:

$$Y = 6.06 + 0.1025X_1 + 0.115X_2 + 0.0633X_3 + 0.0775X_4 - 0.3879X_1^2 - 0.1075X_1X_2 - 0.01X_1X_3 - 0.085X_1X_4 - 0.4117X_2^2 - 0.17X_2X_3 - 0.0725X_2X_4 - 0.4242X_3^2 + 0.035X_3X_4 - 0.2579X_4^2$$

回归模型方差分析见表3。

由回归结果得到的函数模型 $R^2 = 99.72\%$, 说明模型计算值和实验值拟合度高, 模型确定的方程预测超声波-微波协同提取葡萄籽原花青素得率最大值是可信的^[15-16]。由表3可以看出, 液料比(X_1)、超声时间(X_2)、微波功率(X_3)、微波时间(X_4)4个因素影响程度大小顺序为 $X_2 > X_1 > X_4 > X_3$, 影响因素之间的交互影响 X_1X_3 不显著, X_3X_4 显著, 其余项影响极显著。

表3 回归模型方差分析

变量	自由度	平方和	均方	F	P
X_1	1	0.1261	0.1261	239.1937	<0.0001
X_2	1	0.1587	0.1587	301.0909	<0.0001
X_3	1	0.0481	0.0481	91.3202	<0.0001
X_4	1	0.0721	0.0721	136.7431	<0.0001
X_1^2	1	0.8026	0.8026	1522.6370	<0.0001
X_1X_2	1	0.0462	0.0462	87.6996	<0.0001
X_1X_3	1	0.0004	0.0004	0.75898	0.4008
X_1X_4	1	0.0289	0.0289	54.8300	<0.0001
X_2^2	1	0.9038	0.9038	1714.7900	<0.0001
X_2X_3	1	0.1156	0.1156	219.3202	<0.0001
X_2X_4	1	0.0210	0.0210	39.8893	<0.0001
X_3^2	1	0.9596	0.9596	1820.508	<0.0001
X_3X_4	1	0.0049	0.0049	9.2964	0.0101
X_4^2	1	0.3548	0.3548	673.0979	<0.0001
模型	14	2.2260	0.1590	301.6622	<0.0001
失拟项	10	0.0061	0.0006	6.125	0.1484
误差	12	0.0063	0.0005		
总和	26	2.2324			

2.2.3 验证实验

对经过响应面优化得到的数学回归方程进行求极大值, 得到 X_1 为 21:1、 X_2 为 32 min、 X_3 为 353 W、 X_4 为 3.2 min, 得率 Y 最大值为 6.17%。根据响应面优化结果和综合因素影响得到超声波-微波协同提取葡萄籽原花青素最佳工艺条件为: 乙醇体积分数 50%, 液料比 21:1, 超声功率 400 W, 超声时间 32 min, 微波功率 353 W, 微波时间 3.2 min。在最优条件下进行 3 次实验, 得率分别为 6.17%、6.18%、6.19%, 平均值为 6.18%, 与数学模型求极值得到数值相差很小, 同时证明得到的数学回归拟合模型

可信度高。

金华等^[17]研究了利用超声法提取葡萄籽原花青素的工艺, 通过单因素实验、响应面实验优化提取工艺, 得率为 2.482%。姜霞^[18]利用正交实验法研究了葡萄籽中分离提取原花青素的工艺, 得率为 2.57%。董兴叶等^[11]利用挤压与超声的协同方法, 提取了葡萄籽中的原花青素, 得率在 4.41% 左右。本研究利用响应面优化超声波-微波协同提取葡萄籽原花青素工艺, 得率为 6.18%, 与以往相关研究相比, 超声波-微波协同提取葡萄籽原花青素工艺效果较好。

3 结 论

本研究在单因素实验的基础上,利用 SAS 软件,根据 Box - Behnken 的实验设计原理,利用响应面优化超声波 - 微波协同提取葡萄籽原花青素工艺。通过回归数学模型得到最优工艺条件为:乙醇体积分数 50%,液料比 21:1,超声功率 400 W,超声时间 32 min,微波功率 353 W,微波时间 3.2 min。在最优工艺条件下,原花青素得率为 6.18%,与模型模拟最大值 6.17% 相差很小。

参考文献:

- [1] 赵文娟,宋扬,李文婧,等. 响应面法优化黑果枸杞中原花青素提取工艺[J]. 食品工业科技,2017,38(9):252 - 256,308.
- [2] 朱月,李奋梅,王艳丽,等. 黑果腺肋花楸原花青素的提取及抑菌性研究[J]. 食品工业科技,2017,38(2):302 - 306,341.
- [3] 容晨曦,张秀玲,李铁柱,等. 响应面法优化微波法提取刺玫籽原花青素的工艺[J]. 食品科学,2016,37(18):41 - 46.
- [4] 吴涛,黄云霞,张民. 葡萄籽原花青素的体内降血糖作用研究[J]. 现代食品科技,2016,32(8):42 - 47.
- [5] 韦琴,乐薇,吕凯波,等. 板栗壳原花青素的提取及体外抑菌作用研究[J]. 食品与发酵工业,2016,42(4):214 - 219.
- [6] 李彦,李鑫,刘景玲,等. 鸡血藤原花青素的纯化及活性评价[J]. 食品科学,2016,37(17):45 - 51.
- [7] 陈月英,王彦平,孙瑞琳,等. 葡萄皮渣原花青素酶法提取工艺优化及抗氧化性研究[J]. 北方园艺,2016(16):129 - 132.

(上接第 155 页)

(3) 提高压缩机频率、提高加热温度,均可导致压缩机能耗升高,压缩机频率和加热温度提高与能耗提高呈线性正相关,主要原因是压缩机做功对象质量增加,压力提高。

(4) 对于大豆乳清废水,每蒸发 1 t 水,压缩机平均耗电量为 13 kW · h。

参考文献:

- [1] 刘国庆,朱翠萍. 大孔树脂对大豆乳清废水中异黄酮的吸附特性研究[J]. 离子交换与吸附,2003,19(3):229 - 234.
- [2] SORAGENTINI D A, WAGNER J R. Comparative study of foaming properties of whey and isolate soybean proteins[J]. Food Res Int,2002,35:721 - 729.
- [3] IWABUCHI S, YAMAUCHI F. Electrophoretic analysis of whey proteins present in soybean globulin fractions[J]. J

- [8] 张佳婵,王昌涛,孙宝国,等. 沙棘籽粕原花青素制备、体外抗氧化及细胞活力评价[J]. 食品工业科技,2016,37(23):103 - 108.
- [9] 韦琴,梅辉,乐薇,等. 板栗壳原花青素的含量测定及其纯化工艺研究[J]. 粮食与油脂,2016,29(9):81 - 85.
- [10] 韦琴. 板栗壳中原花青素含量检测方法的比较研究[J]. 食品与机械,2016,32(3):77 - 81.
- [11] 董兴叶,徐振秋,邓辰辰,等. 挤压超声联用提取葡萄籽原花青素工艺优化[J]. 食品研究与开发,2016,37(16):87 - 91.
- [12] 刘晓娜,康健,赵俊岭. 响应面超声波提取黑糯玉米原花青素的工艺研究[J]. 食品工业,2016,37(5):128 - 131.
- [13] 王芳,廖亮,黄瑜,等. 双水相法提取油菜籽粕中原花青素[J]. 食品工业科技,2016,37(24):303 - 308.
- [14] 李春阳,许时婴,王璋. 香草醛 - 盐酸法测定葡萄籽、梗中原花青素含量的研究[J]. 食品科学,2004,25(2):157 - 161.
- [15] 王宗成,龙燕萍,彭延波,等. 响应面优化油茶叶黄酮提取工艺及抑菌活性研究[J]. 中国油脂,2017,42(4):123 - 126,130.
- [16] 张海容,史振华. 响应面法优化超声波辅助提取沙棘籽粕中黄酮工艺[J]. 中国油脂,2017,42(3):117 - 121.
- [17] 金华,刘志刚,曾晓丹,等. 超声提取葡萄籽原花青素工艺的优化及其抗氧化活性研究[J]. 中国调味品,2014,39(4):102 - 107.
- [18] 姜霞. 葡萄籽中分离提取原花青素的研究[J]. 科技创新与应用,2016(1):34 - 35.

Agric Food Chem,1987,35(2):205 - 209.

- [4] 刘亚伟. 淀粉基食品添加剂[M]. 北京:化学工业出版社,2008:151.
- [5] 孟欣. 蒸汽压缩蒸馏装置压缩机内部流场的分析研究[D]. 河北唐山:河北联合大学,2014.
- [6] WALMSLEY T G, WALMSLEY M R W, ATKINS M. Improving energy recovery in milk powder production through soft data optimization[J]. Appl Therm Eng, 2013, 61:80 - 87.
- [7] 金世琳. 带有机械再压缩(MVR)的蒸发器[J]. 食品与机械,1990(2):33 - 36.
- [8] HISHAM E. Design of single - effect mechanical vapor compression[J]. Desalination, 2006, 190: 1 - 15.
- [9] LIANG L, HAN D, MA R, et al. Treatment of high - concentration wastewater using double - effect mechanical vapor recompression[J]. Desalination, 2013, 314: 139 - 146.