

综合利用

DOI: 10.12166/j.zgyz.1003-7969/2020.08.023

芝麻粕植酸的超声波辅助提取工艺优化 及其抗氧化活性研究

钱森和¹, 郑 鹏¹, 周 炎¹, 胡刘秀², 王 洲¹, 薛正莲¹

(1. 安徽工程大学 生物与化学工程学院,安徽 芜湖 241000; 2. 芜湖张恒春药业有限公司,安徽 芜湖 241000)

摘要:为探索芝麻粕植酸的超声波辅助醋酸法提取最佳工艺条件,采用单因素试验及响应面法对植酸提取工艺进行优化,并分析芝麻粕植酸的抗氧化活性。结果表明:芝麻粕植酸提取的最佳工艺条件为超声波功率 270 W、超声波时间 20 min、醋酸质量分数 15%、料液比 1:16、提取时间 115 min、提取温度 51 ℃,在最佳工艺条件下芝麻粕植酸的提取率为 73.24%。体外抗氧化试验表明,芝麻粕植酸具有一定的抗氧化活性,其还原力、DPPH 自由基清除率和羟自由基清除率的较适质量浓度分别为 80、100 μg/mL 和 120 μg/mL。

关键词:芝麻粕;植酸;超声波;提取;抗氧化活性

中图分类号:TS229;TQ645.9 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)08-0115-06

Optimization of ultrasound – assisted extraction of phytic acid from sesame meal and its antioxidant activity

QIAN Senhe¹, ZHENG Peng¹, ZHOU Yan¹, HU Liuxiu²,
WANG Zhou¹, XUE Zhenglian¹(1. College of Biological and Chemical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, Anhui, China;
2. Zhanghengchun Pharmaceutical Co., Ltd., Wuhu 241000, Anhui, China)

Abstract: In order to determine the optimal conditions for ultrasound – assisted acetic acid extraction of phytic acid from sesame meal, the extraction conditions were optimized by single factor experiment and response surface methodology, and the antioxidant activity of phytic acid from sesame meal was analyzed. The results showed that the optimal extraction conditions of phytic acid from sesame meal were obtained as follows: ultrasonic power 270 W, ultrasonic time 20 min, mass fraction of acetic acid 15%, ratio of material to liquid 1:16, extraction time 115 min and extraction temperature 51 ℃. Under these conditions, the extraction rate of phytic acid was 73.24%. In vitro antioxidant experiments showed that phytic acid from sesame meal had certain antioxidant activity. The optimal mass concentrations of phytic acid for reducing power, DPPH radical scavenging rate and hydroxyl radical scavenging rate were 80, 100 μg/mL and 120 μg/mL respectively.

Key words:sesame meal; phytic acid; ultrasound; extraction; antioxidant activity

植酸(Phytic acid),又名环己醇六磷酸酯,是一种有机磷酸类化合物,是植物种子中磷的主要来

收稿日期:2019-11-02;修回日期:2020-04-18

基金项目:安徽省大学生创新项目(201710363185;201810363192);安徽省高校自然基金提升计划(TSKJ2017B17)

作者简介:钱森和(1978),男,副教授,博士,主要从事生物技术与工程方面的研究工作(E-mail)qiansenhe@163.com。

源^[1]。植酸广泛存在于植物的种子、根和茎中,其中以豆科植物的种子、谷物的麸皮和胚芽中含量最高^[2]。植酸呈无色或淡黄色,是一种无味稠状液体,易溶于水、乙醇,不溶于醚等有机溶剂^[3]。由于植酸无毒副作用、安全可靠,在食品抗氧化剂、稳定剂、护色剂、保鲜剂等方面应用广泛;在医药工业中可用于治疗糖尿病、肾结石等病症;另外,植酸可以

作为肌醇生产的重要原料^[4]。

芝麻粕是芝麻制油的副产物,我国是芝麻生产大国,芝麻粕产量较大,而芝麻生产企业大多将芝麻粕作为廉价肥料或基质出售,很大程度上降低了芝麻生产的附加值^[5-6]。芝麻粕中不仅含有大量的蛋白质、木脂素、纤维素和维生素类物质,而且还含有丰富的植酸类物质,是提取植酸的良好原料^[7-8]。目前,芝麻粕中蛋白质、活性肽、木脂素的提取及其功能研究较多,而芝麻粕中植酸提取的研究鲜有报道^[9-10]。因此,本文以芝麻粕为材料,利用单因素试验和响应面试验优化植酸的超声波辅助提取工艺,并对提取的植酸进行还原力及 DPPH 自由基、羟自由基清除能力测定,以期为芝麻粕中植酸的开发利用提供一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

芝麻粕,由水代法制油得到,取自芜湖市同顺和小磨麻油食品厂,其含水量为 12.1%、粗灰分含量为 12.2% (干基)、粗蛋白质含量为 37.8% (干基)、粗脂肪含量为 4.1 (干基)、植酸含量为 3.8% (干基),粉碎后过 100 目筛。三氯化铁、三氯乙酸、磺基水杨酸、铁氰化钾、DPPH、邻二氮菲、V_c、醋酸,分析纯。

TU - 1800 紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;FC104 电子天平,上海精密科学仪器公司;HH - 6 数显恒温水浴锅,江苏金坛市亿通电子有限公司;PHSJ - 3F 酸度计,上海雷磁仪器厂;TGL - 16 型离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 植酸的提取

称取 10 g 粉碎过筛的芝麻粕于 250 mL 具塞三角瓶中,按一定的料液比加入一定质量分数的醋酸溶液,在不同的超声波功率下超声处理不同时间,然后在一定提取温度条件下提取一定时间,随后 3 000 r/min 离心 10 min,测定提取液中植酸含量。不同处理试验重复 3 次,下同。

1.2.2 提取液中植酸含量的测定

取植酸提取液 25 mL,调节 pH 至 1.8 ~ 2.5,在水浴上加热至 60 ℃,加 10 滴 10% 磺基水杨酸溶液,用 0.02 mol/L 三氯化铁溶液滴定至紫红色,按下式计算植酸质量。

$$m = c \times V \times 0.2357$$

式中: m 为植酸质量,g; c 为三氯化铁溶液质量浓度,mol/L; V 为滴定耗去的三氯化铁溶液量,mL;

0.2357 为换算系数,由每摩尔植酸可络合 2.8 mol FeCl₃ 换算得到。

植酸提取率 = 提取液中植酸质量/(芝麻粕质量 × 芝麻粕中植酸含量) × 100%。

1.2.3 还原力的测定

取植酸提取液 0.5 mL 于试管中,加入 pH 为 6.6 的 0.2 mol/L 磷酸盐缓冲液和 1.0% 铁氰化钾溶液各 2.5 mL,充分混匀后 50 ℃ 保温 20 min,置于冰浴中冷却,随后加入 2.5 mL 10% 的三氯乙酸溶液,混合后 3 000 r/min 离心 10 min。取上清液 2.5 mL,加入 0.1% 三氯化铁溶液 0.5 mL 和蒸馏水 2 mL,混匀后静置 10 min,测定其在 700 nm 处的吸光值^[11]。

1.2.4 DPPH 自由基清除率的测定

取 1 mL 样品与 4 mL 0.02 mmol/L DPPH - 无水乙醇溶液混合,混匀后在室温条件下避光放置 30 min,混合液于 3 000 r/min 离心 5 min,取上清液,测定 517 nm 处的吸光值,用体积比 1:1 的无水乙醇与水混合液作为参比^[12]。

$$C = [1 - (A_1 - A_2)/A_0] \times 100\%$$

式中: C 为 DPPH 自由基清除率; A_0 为空白对照 (DPPH - 无水乙醇) 的吸光值; A_1 为加入样品时 DPPH (样品 + DPPH - 无水乙醇) 的吸光值; A_2 为样品 (样品 + 无水乙醇) 的吸光值。

1.2.5 羟自由基清除率的测定

取 7.5 mmol/L 邻二氮菲溶液 0.2 mL、7.5 mmol/L FeSO₄ 溶液 0.2 mL、pH 7.4 PBS 溶液 2.0 mL、1.0% H₂O₂ 0.4 mL、样品溶液 0.4 mL、蒸馏水 0.8 mL 于试管中并充分混匀,置于 37 ℃ 的恒温水浴 60 min 后,测定其在 536 nm 处的吸光值^[13]。

$$C_{OH} = (A_2 - A_0)/(A_1 - A_0) \times 100\%$$

式中: C_{OH} 为羟自由基的清除率; A_0 为蒸馏水代替样品测得的吸光值; A_1 为蒸馏水代替 H₂O₂ 测得的吸光值; A_2 为加入样品的吸光值。

1.2.6 数据处理

采用 Excel 2010 软件进行数据整理和作图,SAS 9.1 统计分析软件进行响应面设计及其回归分析。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 超声波功率对植酸提取的影响

在醋酸质量分数 10%、料液比 1:10、超声波时间 15 min、提取温度 50 ℃、提取时间 60 min 的条件下,考察超声波功率对植酸提取的影响,结果见图 1。

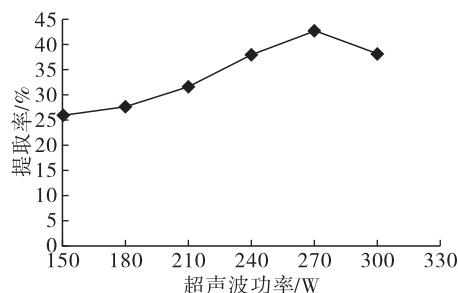


图1 超声波功率对芝麻粕植酸提取率的影响

由图1可知,随着超声波功率的增大,植酸提取率逐渐升高,当超声波功率为270 W时,植酸提取率达到最大值,继续增加超声波功率,植酸提取率反而下降。超声波产生的空化作用能够有效地破坏细胞壁,从而有利于植酸的溶出,因此通过适当功率的超声波处理芝麻粕可以促进植酸的提取。然而,超声波功率过大,超声波的空化作用增强,可能造成植酸的破坏,使得植酸的提取率降低^[14]。因此,选择超声波功率为270 W较为适宜。

2.1.2 超声波时间对植酸提取的影响

在醋酸质量分数10%、料液比1:10、超声波功率270 W、提取温度50℃、提取时间60 min条件下,考察超声波时间对植酸提取的影响,结果见图2。

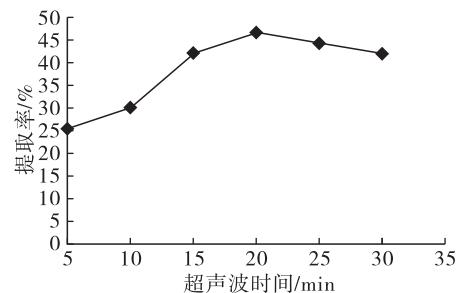


图2 超声波时间对芝麻粕植酸提取率的影响

由图2可知,随着超声波时间的延长,植酸提取率逐渐升高,当超声波时间为20 min时,植酸提取率达最大值,而后随着超声波时间的继续延长,植酸提取率反而下降。这是由于合适的超声波时间,能够有效地破碎细胞壁,使得溶出物增多,植酸提取率升高。而超声波时间过长,可能会导致细胞壁纤维网络结构松散,从而使植酸进入纤维素结构中而不易溶出^[15]。综上,选择超声波功率270 W、超声波时间20 min进行后续优化试验。

2.1.3 醋酸质量分数对植酸提取的影响

在超声波功率270 W、超声波时间20 min、料液比1:10、提取温度50℃、提取时间60 min条件下,考察醋酸质量分数对植酸提取的影响,结果见图3。

由图3可知,醋酸质量分数对植酸提取影响较大。随着醋酸质量分数的增大,植酸提取率逐渐增

大,当醋酸质量分数为15%时,植酸提取率达最大值。这可能是由于随着醋酸浓度升高,植酸的络合能力逐渐降低,溶出增多。但提取液的醋酸质量分数过高,导致pH升高,使酸性多糖、蛋白质等酸溶性成分游离出来,又重新与植酸结合成螯合状态,从而使植酸的溶解度下降。因此,选择醋酸质量分数为15%较为适宜。

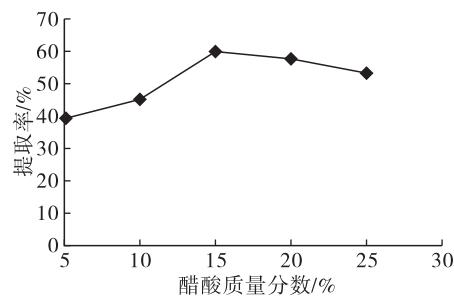


图3 醋酸质量分数对植酸提取率的影响

2.1.4 料液比对植酸提取的影响

在超声波功率270 W、超声波时间20 min、醋酸质量分数10%、提取温度50℃、提取时间60 min的条件下,考察料液比对植酸提取的影响,结果见图4。

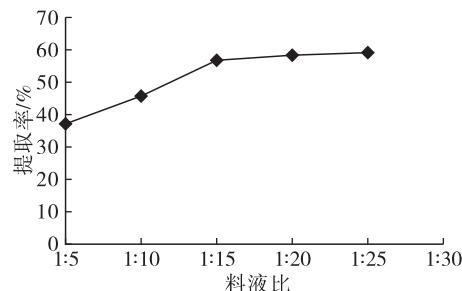


图4 料液比对植酸提取率的影响

由图4可知,植酸提取率随料液比的增加而增加。料液比较小,则芝麻粕不能被完全浸透,不能完全破坏植酸与其他物质的结合,从而影响植酸的提取。若料液比过大,植酸提取率提高,但增加了后续浓缩工序,使得能耗增加。在料液比高于1:15后,植酸提取率增加不明显,因此选择料液比1:15较为适宜。

2.1.5 提取温度对植酸提取的影响

在超声波功率270 W、超声波时间20 min、醋酸质量分数10%、料液比1:10、提取时间60 min的条件下,考察提取温度对植酸提取的影响,结果见图5。

由图5可知:当提取温度低于50℃时,植酸提取率随提取温度的升高而升高,主要是因为分子动能的增大有利于植酸的提取;当提取温度高于50℃时,植酸提取率有所下降,可能是由于芝麻粕中蛋白

质等物质的溶出,与具有6个磷酸根独特结构的植酸结合而沉淀,使得植酸提取率下降。因此,较适的提取温度为50℃。

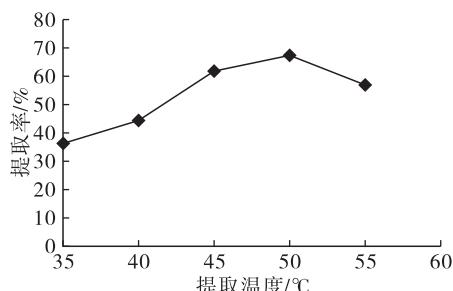


图5 提取温度对植酸提取率的影响

2.1.6 提取时间对植酸提取的影响

在超声波功率270 W、超声波时间20 min、醋酸质量分数10%、料液比1:10、提取温度50℃的条件下,考察提取时间对植酸提取的影响,结果见图6。

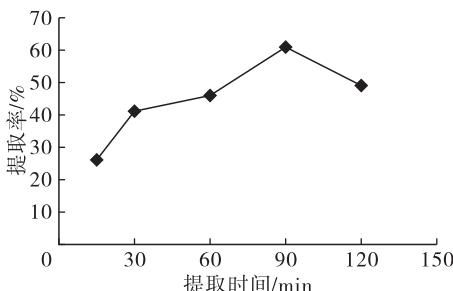


图6 提取时间对植酸提取率的影响

由图6可知,在提取时间为15~90 min范围内,植酸提取率随提取时间的延长而增加,当提取时间长于90 min时,其提取率有所下降。这是由于芝麻粕中的植酸由固相迁移至提取液的过程是一个缓慢达到传质平衡的过程,因而随着提取时间的延长,提取液中植酸含量增大。然而,在一个长时间低pH和较高反应温度条件下致使植酸在一定程度上发生氧化,从而导致提取率有所下降。因此,选择最适提取时间为90 min。

2.2 响应面试验

在单因素试验的基础上,采用Box-Behnken中心组合设计,对影响植酸提取过程中的醋酸质量分数(X_1)、料液比(X_2)、提取温度(X_3)和提取时间(X_4)4个因素设计四因素三水平中心组合试验,响应面试验设计及结果见表1,回归模型分析见表2。

以植酸提取率(Y)为响应值,经二次多元回归拟合,确定植酸提取率预测值对醋酸质量分数(X_1)、料液比(X_2)、提取温度(X_3)和提取时间(X_4)的回归方程为: $Y = 71.83 + 2.75X_1 - 0.38X_2 + 0.94X_3 + 2.98X_4 - 6.15X_1^2 - 1.35X_1X_2 - 2.55X_1X_3 - 0.80X_1X_4 - 5.17X_2^2 - 0.240X_2X_3 + 4.38X_2X_4 - 1.70X_3^2 + 1.03X_3X_4 - 2.61X_4^2$ 。

$$1.70X_3^2 + 1.03X_3X_4 - 2.61X_4^2$$

从表2可以看出:响应面模型 $P < 0.05$,说明该模型达到显著水平;醋酸质量分数、提取时间、料液比与提取时间的交互作用对植酸的提取具有显著影响,醋酸质量分数的二次项、料液比的二次项对植酸的提取具有极显著影响。提取时间对植酸提取率的影响最大,醋酸质量分数次之,而提取温度和料液比的影响较小。模型的复相关系数(R^2)为0.90,说明该回归方程可以准确地预测不同提取条件对植酸提取率的影响。

表1 响应面试验设计及结果

试验号	X_1	X_2	X_3	X_4	植酸提取率/%
1	-1 (10%)	-1 (1:10)	0 (50℃)	0 (90 min)	54.9
2	-1	1 (1:20)	0	0	58.3
3	1 (20%)	-1	0	0	61.3
4	1	1	0	0	59.3
5	0 (15%)	0 (1:15)	-1 (45℃)	-1 (60 min)	62.0
6	0	0	-1	1 (120 min)	68.2
7	0	0	1 (55℃)	-1	60.7
8	0	0	1	1	71.0
9	-1	0	0	-1	56.2
10	-1	0	0	1	62.0
11	1	0	0	-1	66.9
12	1	0	0	1	69.5
13	0	-1	-1	0	69.4
14	0	-1	1	0	67.6
15	0	1	-1	0	70.3
16	0	1	1	0	66.9
17	-1	0	-1	0	62.3
18	-1	0	1	0	66.9
19	1	0	-1	0	69.1
20	1	0	1	0	65.5
21	0	-1	0	-1	70.7
22	0	-1	0	1	67.4
23	0	1	0	-1	54.9
24	0	1	0	1	69.1
25	0	0	0	0	71.5
26	0	0	0	0	71.7
27	0	0	0	0	72.3

表2 回归模型分析

方差来源	自由度	平方和	均方	F	P
X_1	1	90.750	90.750	7.201	0.020*
X_2	1	1.688	1.688	0.134	0.721
X_3	1	10.641	10.641	0.844	0.376
X_4	1	106.803	106.803	8.475	0.013*
X_1^2	1	202.267	202.267	16.051	0.002**
X_1X_2	1	7.290	7.290	0.578	0.462
X_1X_3	1	26.010	26.010	2.064	0.176
X_1X_4	1	2.560	2.560	0.203	0.660
X_2^2	1	142.600	142.600	11.316	0.006**
X_2X_3	1	23.040	23.040	1.828	0.201
X_2X_4	1	76.563	76.563	6.076	0.030*
X_3^2	1	15.338	15.338	1.217	0.292
X_3X_4	1	4.203	4.203	0.333	0.574
X_4^2	1	36.285	36.285	2.879	0.115
模型	14	618.413	44.172	3.505	0.018*
残差	12	151.221	12.602		
失拟项	10	149.623	14.962	18.726	0.061
纯误差	2	1.598	0.799		
总离差	26	769.634			

注: * 表示在 $\alpha=0.05$ 水平上显著; ** 表示在 $\alpha=0.01$ 水平上极显著。

通过回归分析,最优点 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 对应的代码分别为 0.084 471、0.224 161、0.298 996、0.805 674,其实际值为 15.42%、1:16.12、51.49℃、114.17 min,此时植酸提取率的最大理论拟合值为 72.77%。在醋酸质量分数 15%、料液比 1:16、提取温度 51℃ 和提取时间 115 min 的条件下进行验证试验,芝麻粕的植酸提取率为 73.24%,与理论拟合值差别不大。

2.3 芝麻粕植酸抗氧化活性

2.3.1 植酸的还原力(见图7)

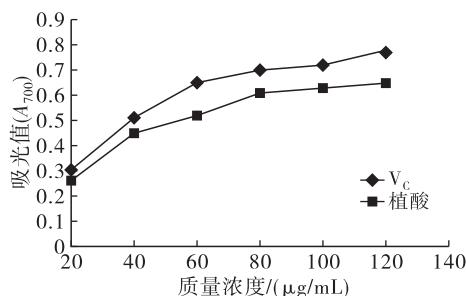


图7 芝麻粕植酸的还原力

由图7可知,芝麻粕植酸的还原力略低于V_c,但仍具有一定的还原力。随着芝麻粕植酸质量浓度的增加,其还原力逐渐增强;当植酸质量浓度达到

80 μg/mL 后,随着其质量浓度的进一步增加,还原力变化不明显。

2.3.2 植酸的DPPH自由基清除能力(见图8)

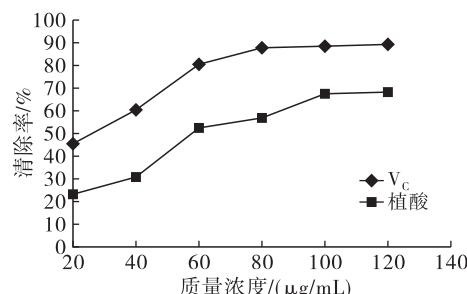


图8 芝麻粕植酸的DPPH自由基清除能力

由图8可知,芝麻粕植酸的DPPH自由基清除能力略低于V_c,当质量浓度为120 μg/mL时,V_c的DPPH自由基清除率为89.1%,芝麻粕植酸的DPPH自由基清除率为68.2%,说明芝麻粕植酸仍具有一定的DPPH自由基清除能力。另外,随着芝麻粕植酸质量浓度的增加,其DPPH自由基清除率逐渐增加,当植酸质量浓度为100 μg/mL时,DPPH自由基清除率基本达到峰值。

2.3.3 植酸的羟自由基清除能力(见图9)

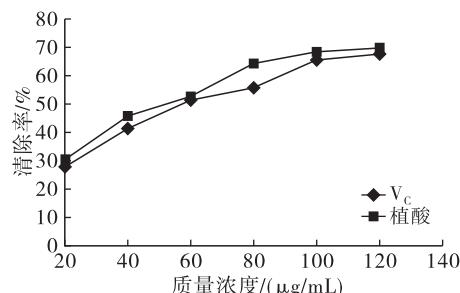


图9 植酸的羟自由基清除能力

由图9可知,芝麻粕植酸的羟自由基清除能力与V_c相当,当质量浓度在20~100 μg/mL之间,其羟自由基清除率随着质量浓度的增加而增加,当质量浓度为120 μg/mL时,植酸和V_c的羟自由基清除率分别为69.6%和67.8%。

3 结论

采用超声波辅助醋酸法提取芝麻粕植酸,采用单因素试验和正交试验对提取工艺进行优化,并对所提取植酸的抗氧化活性进行了研究。结果表明,芝麻粕植酸的最佳提取工艺条件为超声波功率270 W、超声波时间20 min、醋酸质量分数15%、料液比1:16、提取温度51℃、提取时间115 min,在此条件下芝麻粕植酸提取率为73.24%。芝麻粕植酸具有一定抗氧化活性,其最大还原力、DPPH自由基清除率和羟自由基清除率的植酸质

量浓度分别为 80、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 120 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 其中当植酸质量浓度为 120 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时, 其羟自由基清除率与 V_c 相当。

参考文献:

- [1] 邱立明, 孟橘, 魏冰, 等. 菜籽粕中植酸高效提取的工艺研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(8): 150–152.
- [2] 刘晓娇, 祝社民, 樊明涛. 粗榧种子饼粕中植酸的提取工艺优化研究[J]. 陕西农业科学, 2017, 63(1): 47–50, 78.
- [3] 兰文菊, 彭密军, 彭胜, 等. 菜籽粕脱毒液中植酸的提取及其抗氧化活性[J]. 食品科学, 2011, 32(17): 172–175.
- [4] 朱沛沛, 王斌斌, 彭青, 等. 植酸的应用研究进展[J]. 杭州化工, 2013, 43(3): 12–18.
- [5] 钱森和, 葛言顺, 赵世光, 等. 超声波预处理芝麻粕制备芝麻多肽的研究[J]. 中国油脂, 2016, 41(11): 105–108.
- [6] ROOPESH K, RAMACHANDRAN S, NAMPOOTHIRI K M, et al. Comparison of phytase production on wheat bran and oilcakes in solid-state fermentation by *Mucor racemosus*[J]. Bioresour Technol, 2006, 97(3): 506–511.
- [7] 吴东, 李昌木, 钱坤, 等. 发酵芝麻粕替代豆粕对肉鸭生长性能、肉品质及血清生化指标的影响[J]. 动物营养学报, 2013, 25(10): 2386–2393.
- [8] 彭惠惠. 芝麻粕发酵条件优化及其小肽抗氧化活性研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2012.
- [9] 袁艳超, 贾泽, 赖爱兰, 等. 混菌发酵芝麻粕制备芝麻多肽及其体外抗氧化活性研究[J]. 基因组学与应用生物学, 2018, 37(5): 2068–2073.
- [10] MIKROPOULOU E V, PETRAKIS E A, ARGYROPOULOU A, et al. Quantification of bioactive lignans in sesame seeds using HPTLC densitometry: comparative evaluation by HPLC-PDA[J]. Food Chem, 2019, 288: 1–7.
- [11] MATMAROH K, BENJAKUL S, TANAKA M. Effect of reactant concentrations on the Maillard reaction in a fructose-glycine modelsystem and the inhibition of black tiger shrimp polyphenoloxidase[J]. Food Chem, 2006, 98(1): 1–8.
- [12] AI S, TANABE S, NISHIMURA T. Antioxidant activity of peptides obtained from porcine myofibrillar proteins by protease treatment [J]. J Agric Food Chem, 2003, 51(12): 3661–3667.
- [13] CHEN H M, MURAMOTO K, YAMAUCHI F, et al. Antioxidative properties of histidine-containing peptides designed from peptide fragments found in the digests of a soybean protein[J]. J Agric Food Chem, 1998, 46(1): 49–53.
- [14] 杜若源, 谢晶, 王婷, 等. 超声波辅助提取银杏叶总黄酮的工艺优化[J]. 食品与机械, 2015, 31(1): 167–170.
- [15] 江连洲, 毛惠婷, 毕爽, 等. 超声波辅助提取水酶法豆渣中植酸的工艺优化[J]. 食品工业科技, 2016, 37(6): 255–259.

· 广告 ·

上海久星导热油股份有限公司

上海股权托管交易中心挂牌 简称: 久星股份 代码:E100341



久星导热油 导热永长久

10 多项导热油创新成果助推行业发展

20 多年精细化管理铸就久星品牌

30 多年专业积累汇集《导热油应用手册》

10000 多个用户使用数据完整建档

150000 多吨导热油销往全国各地



久星官方微信 久星官方网站

油脂行业推荐产品

L-QB300导热油 (高新成果项目、适用于开式系统)

L-QC320合成高温导热油 (最高允许使用温度达320°C)

久星股份创始于20世纪90年代, 是集研发、生产、销售和服务于一体的导热油和导热油节能清洗修复剂的专业厂商, 中国锅炉水处理协会理事单位。公司荣获高新技术企业、上海五星级诚信创建企业等荣誉称号, 通过GB/T 19001-2016/ISO 9001-2015质量体系认证, 公司生产产品各项理化指标全部符合GB 23971-2009要求。

地址: 上海茂兴路86号22D 总机: 021-58708588 热线: 4008 810 018 13331833379 生产基地: 上海老港工业园良乐路229号