

超声辅助法 提取分离大豆皂苷的实验研究

李 华, 李 丹

(郑州大学化工学院, 河南郑州 450002)

摘 要: 以大豆废渣为原料, 大豆皂苷产率为评价指标, 采用索氏提取法、超声波法、超声波与有机溶剂联合提取法进行了提取分离大豆皂苷的实验研究。实验考察了超声功率、时间、温度、料液比对大豆皂苷产率的影响, 并在单因素考察基础上, 通过正交实验设计得出优化工艺条件。结果表明, 超声法可提高皂苷的提取率和节省提取时间, 具有节能、提取快速、提取率高的特点, 对大豆皂苷的抗氧化活性无显著影响。

关键词: 超声, 提取, 大豆皂苷, 产率

Abstract: The saponins from waste residue of the soybeans were extracted by soxhlet method, ultrasound wave and ultrasound-assisted solvent extraction, using yield as the index. The influencing factors like power of ultrasound wave, extraction time, temperature, the sample to solvent ratio etc were researched. The results show that the ultrasound wave technology can not only shorten time, but also increase the yield and save energy compared with the soxhlet extraction.

Key words: ultrasound; extraction; soybean saponins; yield rate

中图分类号: TS201.1 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2007)05-0168-04

研究表明, 大豆皂苷具有抗氧化、抑制肿瘤生长、抑制病毒、降低心血管疾病等多种生理活性^[1~3]。我国是大豆生产大国, 资源非常丰富。每年用于加工豆制品和榨油所消耗的大豆数量非常巨大, 但目前对大豆的利用仅限于提取油脂和蛋白质, 存在于叶子和副产品中的大豆皂苷常常被大量丢弃, 十分可惜。若能充分利用大豆废料中皂苷这样的特殊成分, 必将获得较大的经济和社会效益。但是由于其含量较低, 豆渣中皂苷含量约占 1% 左右^[1~3], 所以提取分离成了开发的瓶颈。大豆皂苷的提取一般采用醇提法, 但其耗时长, 提取率较低。超声波具有强烈振动和空化效应, 可以加速有效成分的溶出, 从而缩短

提取时间, 提高产物得率。超声辅助法在茶多酚、银杏黄酮、人参皂苷、芦荟苦素等天然产物提取中已显示出明显的优势^[4~9], 但其在豆渣中提取大豆皂苷的应用尚未见报道。本文采用分光光度法测定大豆中皂苷的含量, 研究了超声提取时间、温度、料液比、超声功率以及表面活性剂等对提取效果的影响, 并与其它方法进行了比较。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

大豆豆渣、无水乙醇、香草醇、高氯酸、蒸馏水、冰乙酸、正丁醇、甲醇、长链季铵盐、吐温 80、十二烷基磺酸钠、A20、十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基硫酸钠 以上试剂均为分析纯试剂。

超声波仪 自制; TU-1810 型紫外可见分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司; 721 型分光光度计 上海第三分析仪器厂; 电热恒温水浴槽 上海医疗器械五厂; 光电分析天平 湖南仪器厂, 最小刻度 0.0001g; 索氏提取器 250mL; 101A-2 型干燥箱 上海市实验仪器总厂。

1.2 原料的处理

将大豆豆渣于 65℃ 烘箱中烘干, 粉碎后过 36 目的筛。

1.3 大豆皂苷含量的测定^[10]

大豆皂苷的最大吸收波长为 546.5nm, 利用一阶导数分光光度法可以测定大豆皂苷的含量^[10]。以齐墩果酸(编号: 110709-200304, 中国药品生物制品检定所)为对照品的标准曲线方程为: $C = 0.4208 + 37.654 \times A$, $R = 0.99986$, 线性范围为 $1 \sim 16.6667 \text{ ng/L}$ 。

1.4 大豆皂苷提取

1.4.1 索氏提取 称取 36 目的大豆皂苷 10g, 用 100mL 95% 乙醇进行索氏提取, 从稳定回流时开始计时, 提取过程进行 5h, 温度约保持在 95℃。皂苷产率和提取率的计算式分别如下:

收稿日期: 2006-10-26

作者简介: 李华(1967-), 女, 副教授, 博士, 主要从事天然产物的分离。

皂苷产率 $Y = \text{皂苷实际产量} / \text{豆渣总质量} \times 100\%$

$= \text{提取液体积} \times \text{提取液浓度} / \text{豆渣总质量} \times 100\%$

皂苷提取率 = 皂苷产率 / 皂苷理论含量

$= \text{皂苷产率} / 1\%$

$= 100\% \times \text{皂苷产率}$

1.4.2 超声提取 称取 36 目的大豆豆渣 2g, 加入溶剂后在一定的超声条件下提取, 真空抽滤, 测定固形物质量。滤液稀释一定倍数后, 测定其吸光度值, 根据标准曲线方程求出提取物中大豆皂苷含量, 计算大豆皂苷产率及提取率。

1.4.3 超声波与有机溶剂联合提取 首先进行超声提取, 然后再用有机溶剂提取法在回流条件下提取大豆皂苷。取 2g 36 目豆渣, 以料液比 1:30 加入 60mL 75% 乙醇, 置于圆底烧瓶中, 先在超声仪中以功率 50W, 60℃ 下预处理 25min, 然后在 78℃ 的水浴中回流提取 2h, 真空抽滤, 测定固形物质量。滤液稀释一定倍数后, 测定其吸光值, 根据标准曲线方程求出提取物中大豆皂苷含量, 计算大豆皂苷产率及提取率。

2 结果与讨论

2.1 索氏提取

实验测得的吸光度为 0.181, 产率为 0.362%, 提取率为 36.2%。

2.2 超声提取

2.2.1 超声提取时间对提取率的影响 超声时间分别为 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60min, 超声功率为 50W, 乙醇浓度为 75%, 料液比为 1:30, 提取温度为 22℃, 时间为 1h, 测定结果见表 1。

从表 1 可以看出, 随着超声处理时间的延长, 大豆皂苷的产率提高, 当超声处理时间为 25min 时, 大豆皂苷产率达到 0.441%; 25min 以后, 随着超声处理时间的增加, 产率下降, 可能是因为超声时间太长, 超声波的空化机械效应会破坏皂苷的结构, 产生其他的杂质。

2.2.2 超声功率对提取率的影响 超声功率分别为 50、75、100、125、150W, 超声时间为 25min, 乙醇浓度为 75%, 料液比为 1:30, 提取温度为 60℃, 结果如图 1 所示。可以看出, 功率越大, 超声提取效果越好, 大豆皂苷产率越高, 当超声功率为 100W 时, 大豆皂苷产率可达 0.618%。

表 3 表面活性剂对提取率的影响

活性剂种类	吸光度 A_1	吸光度 A_2	吸光度 A_3	平均吸光度 A	产率 (%)
无任何表面活性剂	0.328	0.325	0.314	0.322	0.627
长链季铵盐	0.338	0.332	0.332	0.334	0.65
吐温 80	0.322	0.327	0.334	0.328	0.639
十二烷基磺酸钠	0.312	0.304	0.305	0.307	0.599
A20	0.284	0.291	0.293	0.289	0.565
十六烷基三甲基溴化铵	0.288	0.281	0.282	0.284	0.556
十二烷基硫酸钠	0.258	0.249	0.247	0.251	0.494

表 1 超声时间对提取率的影响

时间 (min)	吸光度 A_1	吸光度 A_2	吸光度 A_3	平均吸光度 A	产率 (%)
5	0.138	0.140	0.148	0.142	0.288
10	0.151	0.152	0.156	0.153	0.326
15	0.192	0.194	0.202	0.196	0.39
20	0.193	0.196	0.190	0.193	0.384
25	0.221	0.225	0.222	0.223	0.441
30	0.208	0.209	0.215	0.211	0.418
35	0.192	0.195	0.196	0.194	0.386
40	0.204	0.198	0.202	0.201	0.399
45	0.188	0.192	0.188	0.189	0.377
50	0.182	0.185	0.186	0.184	0.367
55	0.176	0.174	0.183	0.178	0.356
60	0.173	0.168	0.171	0.171	0.343

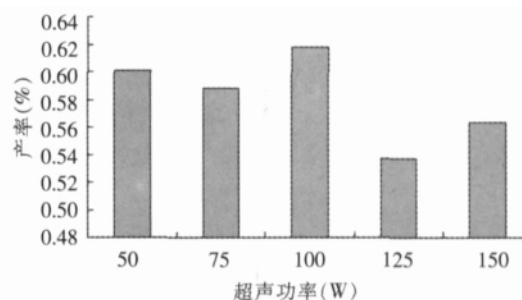


图 1 超声功率对大豆皂苷产率的影响

2.2.3 超声温度对提取率的影响 超声温度分别为 40、60、80℃, 乙醇浓度为 75%, 料液比为 1:30, 功率 50W, 结果如表 2。

表 2 超声温度对大豆皂苷提取率的影响

温度 (°C)	40	60	80
吸光度 A_1	0.284	0.325	0.301
吸光度 A_2	0.282	0.321	0.298
吸光度 A_3	0.292	0.326	0.301
平均吸光度 A	0.286	0.324	0.301
产率 (%)	0.559	0.631	0.588

由表 2 可知, 超声温度对大豆皂苷提取率有很大的影响, 温度降低, 不利于皂苷的提取; 而温度太高, 又会破坏皂苷的活性, 所以较适宜温度为 60℃。

2.2.4 表面活性剂对提取率的影响 分别加入比例为 3‰ 的下列表面活性剂: 长链季铵盐、吐温 80、十二烷基磺酸钠、A20、十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基硫酸钠, 乙醇浓度为 75%, 超声功率 50W, 温度 60℃, 提取时间 25min, 结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出, 长链季铵盐和吐温 80 对大豆皂苷产率的影响较大, 可能是长链季铵盐和吐温 80 能激发大豆皂苷细胞的活性, 提高大豆皂苷的提取率。

2.2.5 正交实验 根据单因素实验结果, 设计超声提取法正交实验的因素和水平, 见表 4。

表 4 超声正交实验因素水平表

水平	因素			
	A 功率 (W)	B 时间 (min)	C 温度 (°C)	D 料液比 (g/mL)
1	50	25	40	1:10
2	100	35	60	1:20
3	150	60	80	1:30

选择 $L_9(3^4)$ 正交表, 测定结果见表 5。

从正交实验结果可以看出, 影响产率的因素依次是料液比、温度、时间、功率; 最优提取条件是超声功率为 50W, 时间为 25min, 温度为 60°C, 料液比为 1:30。其中, 料液比影响最大, 从实际生产考虑, 料液比太大会浪费原料而使成本增加, 故应根据实际情况, 选择合适的料液比, 本实验选择的料液比为 1:30。

2.3 超声与有机溶剂联合提取大豆皂苷的实验

根据正交实验得到的最优条件, 首先在最优条件下进行超声提取, 然后再用有机溶剂提取法在回流条件下提取大豆皂苷, 实验结果见表 6。

结果显示, 超声提取大豆皂苷的效果明显优于索氏提取法, 不但提取时间大大缩短, 而且大豆皂苷的产率明显提高。单纯超声提取的时间比索氏提取缩短了 4.58h, 大豆皂苷的产率提高了 85%; 而超声辅助提取的时间比索氏提取缩短了 3h, 大豆皂苷的产率提高了 149%。说明超声波的强烈振动和空化效应可以增加物质分子的运动速度和溶剂的渗透力, 提高大豆皂苷的溶出速度和数量。

3 结论

3.1 索氏提取的时间为 5h, 温度为 95°C, 产率为

表 6 超声与有机溶剂联合提取大豆皂苷实验结果

吸光度 A_1	吸光度 A_2	吸光度 A_3	平均 吸光度 A	产率 (%)
0.469	0.462	0.450	0.467	0.900

表 7 几种提取方法的比较

提取方法	产率 (%)	提取时间	提取温度 (°C)
索氏提取	0.362	5h	95
超声提取	0.607	25min	60
超声辅助提取	0.900	2h	60

0.362%, 提取率为 36.2%。

3.2 通过超声单因素实验, 得出超声功率为 100W, 超声时间为 25min, 温度为 60°C 时, 大豆皂苷的提取率较高。

3.3 长链季铵盐和吐温 80 等表面活性剂对超声提取大豆皂苷提取率有促进作用。

3.4 通过正交实验, 考察了超声功率、时间、温度、料液比四个因素对大豆皂苷提取率的影响, 正交实验得出的最优条件是: 功率 50W、时间 25min、温度 60°C、料液比 1:30。

3.5 超声提取与有机溶剂联合提取法实验中, 得出的产率为 0.9%, 提取率为 90%, 可以看出超声辅助提取的提取率很高。

3.6 不同提取方法对大豆皂苷的提取效果不同。采用超声辅助提取法, 大豆皂苷产率可达 0.9%, 采用超声提取法, 大豆皂苷产率可达 0.607%, 较之索氏法分别提高了 149% 和 85%。实验表明, 超声提取方法对大豆皂苷的抗氧化活性无显著的影响。由于受超声仪器的限制, 超声频率和更大超声功率对皂苷提取效果的影响还有待进一步的研究。

参考文献:

[1] 于志萍, 王昌禄, 顾晓波. 大豆皂苷的研究与进展[J]. 粮油食品科技, 2002, 10(3): 17~18.

表 5 超声提取的正交实验

实验号	A	B	C	D	吸光度 A_1	吸光度 A_2	吸光度 A_3	平均吸光度	产率 (%)
1	1	1	3	2	0.231	0.234	0.233	0.233	0.460
2	2	1	1	1	0.210	0.210	0.211	0.210	0.416
3	3	1	2	3	0.250	0.248	0.252	0.250	0.492
4	1	2	2	1	0.156	0.157	0.159	0.157	0.317
5	2	2	3	3	0.255	0.250	0.250	0.252	0.495
6	3	2	1	2	0.279	0.278	0.274	0.207	0.411
7	1	3	1	3	0.305	0.303	0.296	0.301	0.588
8	2	3	2	2	0.215	0.217	0.221	0.218	0.431
9	3	3	3	1	0.154	0.155	0.155	0.155	0.313
K_1	1.365	1.368	1.268	1.302					
K_2	1.342	1.223	1.415	1.046					
K_3	1.216	1.332	1.24	1.575					
极差	0.149	0.145	0.175	0.529					
最优	A_1	B_1	C_2	D_3	0.312	0.310	0.311	0.311	0.607

脱水甘蓝生产工艺研究

宁君迎¹, 田呈瑞²

(1. 山西师范大学化学与材料学院, 山西临汾 041004; 2. 陕西师范学院食品工程系, 陕西西安 710062)

摘要:以甘蓝为原料,从漂烫、高复水性等环节出发,对脱水甘蓝的生产工艺进行了初步探讨。实验结果表明,在1%食盐溶液、98℃漂烫1.5min护色, V_C 保存率较高;在4%的食盐, 20%的葡萄糖溶液中浸泡1h复水性最佳;以热风在80℃干燥4h的产品质量为最好。

关键词:脱水蔬菜, 甘蓝, 生产工艺

中图分类号: TS255.3 文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2007)05-0171-04

甘蓝是我国出口蔬菜野菜类的主要商品之一, 全国各地均有栽培, 资源丰富。现代营养学、医学研究表明, 甘蓝中除含有蛋白质、脂肪、矿物质钙、磷、铁外还含有丰富的维生素^[1,2]。干制甘蓝在一些发达国家以及边远寒冷地带新鲜蔬菜短缺地区可作为叶菜食用的很好补充, 是一种很好的烫菜肴, 脱水甘蓝是新鲜甘蓝经过加工而使其特有风味、色泽和营养成分基本保持不变的精制干菜, 易于运输和贮藏。生产脱水蔬菜能起到以旺补淡的作用, 是国际上畅销的食品, 而且具有广阔前景^[3]。为了更加充分有效地利用这一蔬菜资源, 我们研究了脱水甘蓝的生产工艺。

1 材料与方法

收稿日期: 2006-10-30

作者简介: 宁君迎(1975-), 女, 硕士, 从事果蔬加工方面的研究工作。

1.1 材料与仪器

新鲜绿甘蓝 市售; 食盐 食用级; 葡萄糖、盐酸、淀粉 分析纯; Na_2SO_3 、 KIO_3 、 KI 化学纯。

G2-1 型热风干燥设备 华南工学院华工机械厂; DZ-280/2SB 封口机; 分析天平。

1.2 工艺流程

原料选择→去粗叶梗→清洗→去轴蕊→切片→漂烫→冷却→沥水→加糖、加盐→摊盘→烘干→分级→包装→贮藏

1.3 实验方法

1.3.1 漂烫实验 漂烫是脱水蔬菜生产的关键技术之一, 漂烫的主要目的是破坏和抑制蔬菜中的酶活性, 防止褐变和维生素的氧化, 以延长保存期, 同时可排除蔬菜组织内部的部分水分, 使原料组织软化, 加速干燥速度^[4]。如漂烫过度, 损失会更加严重, 质地也会由脆嫩变软韧。另外, 甘蓝中的叶绿素如漂烫过度, 会变成脱镁叶绿素, 甘蓝由绿色变成褐色。 V_C 是甘蓝中重要的营养成分, 对甘蓝加工中护绿和抗氧化起着十分重要的作用, 并且 V_C 不耐热, 易溶于水, 在漂烫过程中容易损失^[5], 为了尽量减少 V_C 的损失, 确定漂烫最佳工艺: 加 0.2% Na_2SO_3 漂烫: 分别在 95℃、98℃下漂烫 1、1.5、2min; 加 1% 食盐漂烫: 分别在 95、98℃下漂烫 1、1.5、2min; 清水漂烫: 分别在 95、98℃下漂烫 1、1.5、2min。以感官指标和 V_C 保存率确定漂烫方法和条件。

[2] 陈燕军, 张毅贞, 卢汝梅, 戴航, 李健, 迟嘉松. 正交实验法优选从豆制品脚料下提取大豆皂苷的工艺[J]. 中草药, 2001, 32(7): 602~604.
[3] 王立刚, 等. 大豆皂甙[J]. 大豆通报, 2004, 13(3): 34~36.
[4] 张慧君, 罗仓学, 张新申, 蒋晓萍, 宋秘钊. 超声波提取芦荟苦素的研究[J]. 广州食品工业科技, 2000, 20(1): 15~17.
[5] 贾建波. 大豆胚芽经微波和超声波前处理提取皂苷和异黄酮研究[J]. 江苏农业科学, 2004(5): 105~108.
[6] 李钟玉, 张京东, 李临生. 超声波法提取灵芝多糖的研究[J]. 中国食用菌, 2001, 23(2): 42~44.

[7] 王晋, 杜华, 王鲁石. 淡竹叶多糖的超声提取及含量测定[J]. 中成药, 2004, 26(12): 1067~1068.
[8] 乔秀文, 李洪玲, 但建明, 等. 紫草素的超声提取[J]. 包头医学院学报, 2004, 20(1): 18~20.
[9] Jianyong W, Lidong Lin, Foo-tim Chau. Ultrasound-assisted extraction of ginseng saponins from ginseng roots and cultured ginseng cells[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2001, 8(2): 347~352.
[10] 兰跃德. 市售传统豆制品中大豆皂苷的提取及含量测定[J]. 山东医药工业, 2001, 20(6): 14~15.