

低温豆粕中水溶性多糖的超声萃取技术研究

管 晓,陈姿含

(上海理工大学 医疗器械与食品学院,上海 200093)

摘要:为提高豆粕水溶性多糖的萃取效率,更大限度提高豆粕的综合利用率,以低温豆粕为原料,进行了超声波萃取水溶性大豆多糖的技术条件研究,考察了影响水溶性大豆多糖萃取率的关键因素:pH、料水比、超声时间、超声温度以及超声功率等。在单因素试验基础上,设计 $L_{16}(5^4)$ 正交试验对其萃取条件进行了优化。结果表明,超声波法萃取低温豆粕水溶性大豆多糖的最佳工艺条件为:pH6.0,料水比1:4,萃取时间20 min,萃取温度30℃,超声功率200 W,此条件下水溶性大豆多糖的得率为8.15%。

关键词:低温豆粕;超声波萃取;水溶性大豆多糖;优化

中图分类号:TS214.2

文献标识码:A

文章编号:1000-9841(2013)06-0825-05

Optimization on the Ultrasonic Extraction Technique of Soluble Polysaccharides from Low Temperature Soybean Meal

GUAN Xiao, CHEN Zi-han

(School of Medical Instruments and Food Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: For improving the extraction efficiency of soluble polysaccharide from soybean meal and comprehensive utilization of soybean meal to a large extent, ultrasonic assisted-extraction process of soluble soybean polysaccharides (SSPS) from low temperature soybean meal was studied. In order to improve the yield of SSPS, five independent variables which affected the SSPS yield, namely pH, ratio of raw material to water, ultrasonic time, ultrasonic temperature and ultrasonic power, were systematically investigated. Based on the single-factor experiments result, orthogonal array design $L_{16}(5^4)$ was conducted to optimize the extraction condition of SSPS. The experiment results indicated that the SSPS yield of 8.15% was obtained under the optimum condition, namely pH2.0, ratio of material to water was 1:4, ultrasonic time 20 min, ultrasonic temperature 40℃, and ultrasonic power of 200 W.

Key words: Low temperature soybean meal; Ultrasonic extraction; Soluble soybean polysaccharides; Optimization

低温豆粕是指采用低温预压浸提工艺提取大豆油后得到的大豆副产品^[1],富含蛋白质和多糖。近年来,水溶性大豆多糖凭借其独特的结构和功能特性,已作为一种新型添加剂被广泛应用于食品工业中^[2]。热水浸提是水溶性大豆多糖的传统提取工艺^[3],由于其提取率低、温度高、耗时长^[4],在产量和节能方面均不能满足实际生产要求,所以开发新型、经济、高效的水溶性大豆多糖提取工艺将有助于突破水溶性大豆多糖产业中的发展瓶颈,具有重要的经济价值和实际意义。

超声萃取^[5]作为食品工业中前景较好的生产技术之一,在植物多糖和菌类多糖的提取方面逐渐成为研究的热点^[6-7]。现以低温豆粕为原料,对去除蛋白之后的湿豆粕残渣进一步萃取水溶性大豆多糖,旨在优化超声波法萃取水溶性大豆多糖的工艺条件,为实际工业生产提供理论基础与可行性指导。

1 材料与方法

1.1 材料及主要设备

供试低温豆粕由浙江奉化化工有限公司提供;NaOH、盐酸、苯酚、浓硫酸等均为国产分析纯;主要仪器设备有超声波萃取仪(济南蓝迈仪器有限公司);电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司);四联磁力加热搅拌器(上海硕光电子科技有限公司);数控超级恒温槽(宁波天恒仪器厂);pHS-25型数显pH计(上海精密科学仪器有限公司);Avanti J-20XP高速冷冻离心机(美国贝克曼库尔特有限公司);732可见光分光光度计(龙尼柯(上海)仪器有限公司)。

1.2 方法

1.2.1 大豆分离蛋白的提取 参照管晓等^[8]的方法略有改动。称取20 g低温豆粕原料,置于恒温玻

收稿日期:2013-05-05

基金项目:国家自然科学基金(31101348,31000780)。

第一作者简介:管晓(1979-),男,博士,副教授,主要从事食品资源综合利用研究。E-mail:gnxo@163.com。

璃夹套酶反应器中,按 1:10 的料水比加入适量蒸馏水,并不断搅拌。逐滴加入 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$,调节原料液 pH 至 8.5,搅拌浸提 45 min,然后在 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下离心 15 min。离心后的上清液用于制取大豆分离蛋白,沉淀用于提取水溶性大豆多糖。

1.2.2 超声波萃取水溶性大豆多糖 将 1.2.1 中沉淀按一定的料水比(1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7)加入适量蒸馏水,并不断搅拌,使沉淀均匀分散。逐滴加入 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 或 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$,调节反应液的 pH(2.0,4.0,6.0,8.0,10.0),并设置超声波萃取仪的超声温度(10,30,50,70,90℃)、超声时间(5,10,15,20,25,30 min)和超声功率(120,140,160,180,200 W)等。超声结束后,取出反应液,在 $3500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下离心 20 min。准确量取上清液的体积,并测定上清液中水溶性大豆多糖含量。以水溶性大豆多糖得率为指标,在单因素试验基础上,确定这 5 个自变量水平,进行 $L_{16}(5^4)$ 的正交试验设计,采用 SPSS 18.0 软件分析试验结果。为进一步确定结果可靠性,对理论最优条件进行验证性试验,重复 3 次,取平均值进行对照。水溶性大豆多糖含量的测定采用苯酚-硫酸法^[9]。

$$\text{得率}(\%) = \frac{\text{提取液中多糖的质量}(\text{g})}{\text{原料质量}(\text{g})} \times 100$$

2 结果与分析

2.1 超声波萃取低温豆粕中水溶性大豆多糖的单因素试验

2.1.1 萃取液 pH 在温度 30℃,萃取时间 20 min,料水比 1:5,超声功率 160 W 的条件下,分别考察萃取液 pH 为 2.0,4.0,6.0,8.0 和 10.0 时水溶性大豆多糖得率的变化。由图 1 可知,在弱酸性条件下(pH4.0~6.0)SSPS 得率最大,约为 6.9%;随着 pH 的增加,SSPS 得率迅速下降。Akihiro 等^[10]的研究结果表明,水溶性大豆多糖是一种酸性多糖,相比较碱性条件而言,酸性条件更加有利于水溶性大豆多糖的萃取,但强酸易使多糖还原端半乳糖及其他重要功能性官能团的受损,造成多糖结构的破坏^[7],导致多糖得率降低;同样过强碱性条件会造成 SSPS 的水解^[11],使多糖损失。值得注意的是,超声波条件下,萃取水溶性大豆多糖的酸碱条件较传统方法更温和(酸法提取中 pH 一般控制在 3.0 左右,碱法提取 pH 在 11.0 左右^[12]),这是因为传统

提取法中,强酸强碱的条件是要增强多糖的溶出,而超声波的机械振动和空化作用使得多糖的溶出更加高效,不再仅仅依靠酸碱作用。

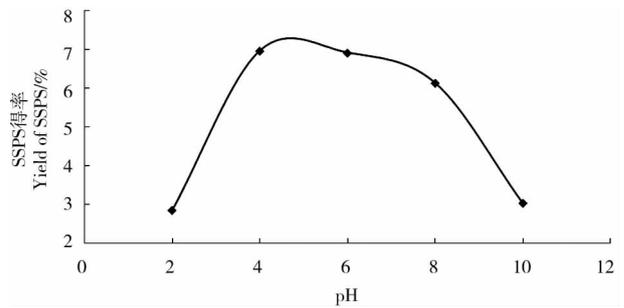


图 1 萃取 pH 对 SSPS 得率的影响

Fig. 1 Effect of extraction pH on the yield of SSPS

2.1.2 料水比 在 pH 6.0、温度 30℃、时间 20 min,超声功率 160 W 的条件下,考察料水比分别为 1:3、1:4、1:5、1:6 和 1:7 时水溶性大豆多糖得率的变化情况。由图 2 可知,在一定范围内,加水量越多,水溶性大豆多糖的得率越高。这是由于 SSPS 的溶出是一个由浓度差推动的扩散过程,加水量越多,溶出驱动力越大,得率越高^[13];但当加水量进一步增大,水溶性大豆多糖的得率反而降低;当扩散过程达到平衡后,继续增大加水量,SSPS 得率变化不大^[14]。另一方面,随加水量的增加,浓缩成本提高,工业耗能增大^[15]。因此适当的料水比应该控制在 1:5 左右。

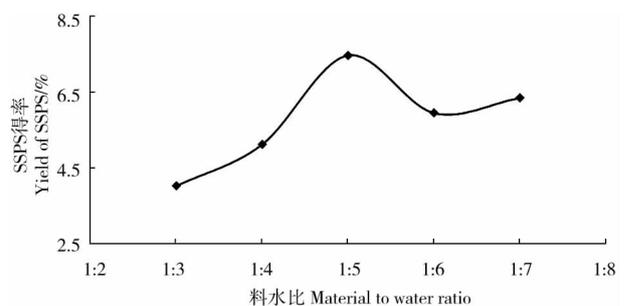


图 2 料水比对 SSPS 得率的影响

Fig. 2 Effect of material to water ratio on the yield of SSPS

2.1.3 萃取时间 在 pH6.0、温度 30℃、料水比 1:5,超声功率 160 W 的条件下,考察反应时间分别为 10,15,20,25 和 30 min 时水溶性大豆多糖的得率。由图 3 可知,随着提取时间的延长,水溶性大豆多糖得率明显升高,当提取时间超过 20 min 时,水溶性大豆多糖得率变化不大。虽然超声时间延长对多糖得率有积极贡献^[16],但是长时间的超声机械

振动和空化作用,也加强了超声波对多糖组分的剪切效能,势必同时造成水溶性大豆多糖分子的部分水解和结构的破坏^[17],从而使得多糖得率稳中有降。还有研究表明,超声波会促进原料中非多糖组分的溶出^[18],一定程度上会降低水溶性大豆多糖的纯度。

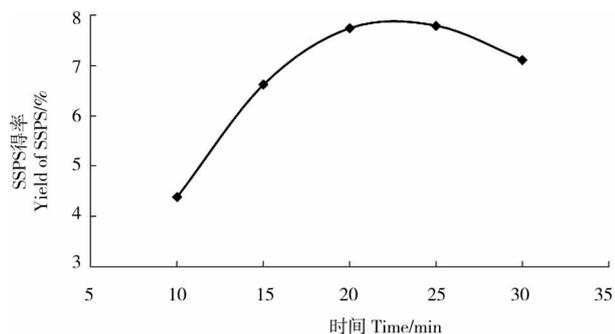


图3 时间对 SSPS 得率的影响

Fig. 3 Effect of time on the yield of SSPS

2.1.4 温度 在 pH6.0, 时间 20 min, 料水比 1:5, 超声功率为 160 W 的条件下, 研究 10, 30, 50, 70, 90℃ 条件下水溶性大豆多糖的得率。由图 4 可知, 30℃ 时水溶性大豆多糖得率达到最大值, 约 7.7%; 当温度高于 30℃ 时, 提取率趋于降低。相比较传统水提工艺而言, 超声波的机械振动和空化作用有效地加速了多糖的溶出, 使得温度的变化对多糖得率的影响相对较弱, 多糖提取的温度条件更加温和。超声波的机械剪切对水溶性大豆多糖的溶出具有双重作用: 较低温度下 (10℃) 水溶性大豆多糖分子热运动受到抑制, 传质运动受阻; 当温度达到 60℃ 以上, 超声波与温度的协同作用可能造成了多糖分子结构的破坏, 同时发生蛋白-多糖共聚现象, 造成水溶性大豆多糖得率降低^[19]。因此适宜的温度为 30℃ 左右。

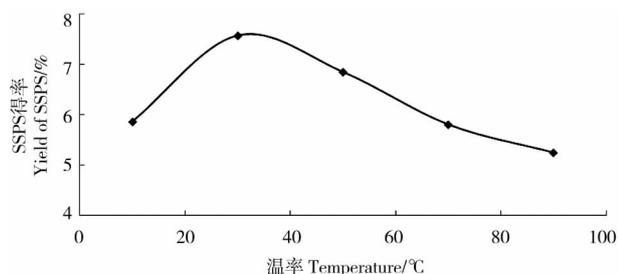


图4 温度对 SSPS 得率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on the yield of SSPS

2.1.5 超声功率 超声工艺使水溶性大豆多糖的萃取工艺更加简便高效, 这与适宜的超声波功率是密不可分。在 pH6.0, 料水比 1:5, 温度 30℃, 时间 20 min 的条件下, 考察不同的超声功率 (120, 140, 160, 180, 200 W) 对水溶性大豆多糖得率的影响。随着超声波功率的增大, 水溶性大豆多糖的得率先增大后减小 (图 5), 这是由于在一定范围内增加超声功率, 可以强化传质效果, 但超声功率过大, 会造成多糖的降解^[20], 因此超声功率选择 160 W 为宜。

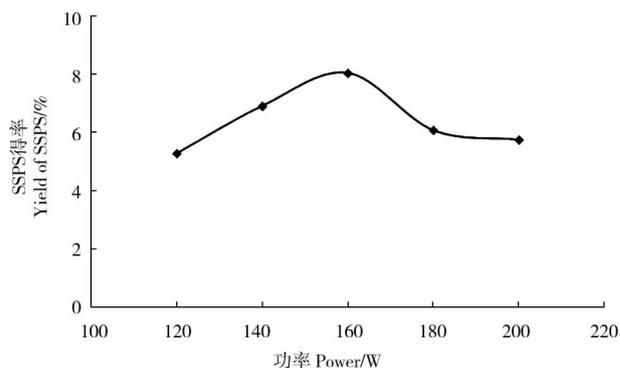


图5 超声功率对 SSPS 得率的影响

Fig. 5 Effect of ultrasonic power on the yield of SSPS

2.2 超声波萃取低温豆粕中水溶性大豆多糖的正交试验

在单因素试验的基础上, 选择 pH、料水比、时间、温度以及超声功率 5 个因素, 设计 $L_{16}(5^4)$ 正交试验, 考察其对水溶性大豆多糖得率的协同效应。试验设计与结果见表 1。

由表 1 可知, 影响超声波萃取水溶性大豆多糖的 5 个因素中, 对水溶性大豆多糖得率的影响依次为: pH(A) > 超声时间(C) > 超声功率(E) > 料水比(B) > 温度(D)。极差分析的观点认为, 对主要因素选取最优水平, 对次要因素在原则上可选取实验范围内任一点, 综合考虑到生产的经济成本, 得出最优的萃取工艺条件为 $A_3B_1C_2D_2E_4$, 即 pH6.0、时间 20 min、提取功率 200 W、料水比 1:4、温度 30℃。

2.3 验证试验

为验证超声波萃取水溶性大豆多糖的最佳工艺参数, 对正交试验优化结果进行验证试验。3 次重复试验得到的水溶性大豆多糖的得率的平均值为 8.15% (相对误差为 0.39%), 高于表 1 中的所有试验组合, 说明结果是可信的。

表1 超声波提取水溶性大豆多糖的正交试验

Table 1 Orthogonal array design for the ultrasonic extraction of SSPS

试验号 No.	A pH	B 料水比 Material to water ratio	C 时间 Time/min	D 温度 Temperature/℃	E 超声功率 Power of ultrasound/W	SSPS 得率 SSPS yield/%
1	1(2)	1(1:4)	1(15)	1(10)	1(140)	5.27
2	1	2(1:5)	2(20)	2(30)	2(160)	6.03
3	1	3(1:6)	3(25)	3(50)	3(180)	4.27
4	1	4(1:7)	4(30)	4(70)	4(200)	4.94
5	2(4)	1	2	3	4	6.40
6	2	1	1	4	3	4.76
7	2	3	4	1	2	4.45
8	2	4	3	2	1	5.11
9	3(6)	1	3	4	2	7.27
10	3	2	4	3	1	6.93
11	3	3	1	2	6	7.78
12	3	4	2	1	3	7.35
13	4(8)	1	4	2	3	6.19
14	4	2	3	1	4	6.08
15	4	3	2	4	1	6.02
16	4	4	1	3	2	5.66
K ₁	20.51	25.12	23.47	23.15	23.43	
K ₂	20.71	23.90	25.79	25.10	23.34	
K ₃	29.43	22.52	22.72	23.36	22.58	
K ₄	23.93	23.06	22.61	22.99	23.19	
k ₁	5.13	6.28	5.87	5.79	5.86	
k ₂	5.18	5.98	6.45	6.28	5.85	
k ₃	7.36	5.63	5.68	5.84	5.64	
k ₄	5.99	5.76	5.65	5.75	6.30	
R	2.23	0.65	0.79	0.44	0.66	

3 结 论

本文考察了超声波萃取低温豆粕水溶性大豆多糖工艺中的 pH、料水比、超声时间、温度和超声功率等因素对多糖得率的影响,并在单因素试验基础上设计正交试验,得到其最佳萃取工艺参数为: pH6.0、时间 20 min、超声功率 200 W、料水比 1:4、温度 30℃,此条件下水溶性大豆多糖的得率为 8.15%。结果表明,对比常用的豆渣原料,低温豆粕同样可以作为一种理想的水溶性大豆多糖来源;而且与热水浸提法^[18]、微波提取^[22]和酶法^[23]相比,超声波萃取法具有液料比更低、操作条件更易于控制、生产周期更短等优势,有利于在工业化规模生产中推广应用。

参考文献

- [1] 刘中华,曾维丽.微波辅助提取低温豆粕中的大豆蛋白[J].农业机械,2011(6):58-61. (Liu Z H, Zeng W L. Microwave-assisted extraction of soy protein from low temperature meal[J]. Agricultural Machinery, 2011(6):58-61.)
- [2] Forabosco A, Bruno G, Sparapano L, et al. Pullulans produced by strains of *Cryphonectria parasitica*-I. Production and characterisation of the exopolysaccharides[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 63:535-544.
- [3] Lai L S, Yang D H. Rheological properties of the hot-water extracted polysaccharides in Ling-Zhi (*Ganoderma lucidum*) [J]. Food Hydrocolloids, 2007, 21:739-746.
- [4] Yu T T, Hong L Z, Zhen B X, et al. Ultrasonic-assisted extraction and antioxidant activity of polysaccharides recovered from white button mushroom (*Agaricus bisporus*) [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88:522-529.

- [5] Knorr D, Zenker M, Heinz V, et al. Applications and potential of ultrasonics in food processing[J]. Trends Food Science & Technology, 2004, 15: 261-266.
- [6] Yan Y L, Yu C H, Chen J, et al. Ultrasonic-assisted extraction optimized by response surface methodology, chemical composition and antioxidant activity of polysaccharides from *Tremella mesenterica* [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83: 217-224.
- [7] 郝继伟. 超声波提取豆渣中水溶性大豆多糖的工艺研究[J]. 大豆科学, 2011, 30(3): 507-510. (Hao J W. Ultrasonic extraction technique of soluble soybean polysaccharide from soybean dregs[J]. Soybean Science, 2011, 30(3): 507-510.)
- [8] 管骁, 姚慧源. 燕麦麸蛋白的组成及功能性质研究[J]. 食品科学, 2006, 27(7): 72-76. (Guan X, Yao H Y. Composition and functional properties of oat bran protein[J]. Food Science, 2006, 27(7): 72-76.)
- [9] 董群, 郑丽伊, 方积年. 改良的苯酚-硫酸法测定多糖和寡糖含量的研究[J]. 中国药学杂志, 1996, 31(9): 550-552. (Dong Q, Zheng L Y, Fang J N. Modified phenol-sulfuric acid method for the determination of the content of polysaccharides and oligosaccharides [J]. Chinese Pharmaceutical Journal, 1996, 31(9): 550-552.)
- [10] Nakamura A, Furuta H, Kato M, et al. Effect of soybean soluble polysaccharides on the stability of milk protein under acidic conditions[J]. Food Hydrocolloids, 2003, 17: 333-343.
- [11] Wang Y J, Cheng Z, Mao J W, et al. Optimization of ultrasonic-assisted extraction process of *Poria cocos* polysaccharides by response surface methodology [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77: 713-717.
- [12] Furuta H, Nakamura A, Ashida H, et al. Properties of rice cooked with commercial water-soluble soybean polysaccharides extracted under weakly acidic conditions from soybean cotyledons[J]. Bio-science Biotechnology and Biochemistry, 2003, 67: 677-683.
- [13] Bendahou A, Dufresne A, Kaddami H, et al. Isolation and structural characterization of hemicelluloses from palm of *Phoenix dactylifera* L. [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68: 601-608.
- [14] 吕帮玉, 徐东生, 田春元, 等. 超声波提取黄芪多糖的工艺研究[J]. 中国饲料, 2009(9): 37-39. (Lyu B Y, Xu D S, Tian C Y, et al. Ultrasonic extraction of *Astragalus* polysaccharide[J]. Chinese Feed, 2009(9): 37-39.)
- [15] Guo X, Zou X, Sun M. Optimization of extraction process by response surface methodology and preliminary characterization of polysaccharides from *Phellinus igniarius* [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 80: 344-349.
- [16] Liang R J. Optimization of extraction process of *Glycyrrhiza glabra* polysaccharides by response surface methodology[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74: 858-861.
- [17] 李建, 杨波, 季宇彬. 超声波提取裙带菜多糖的工艺研究[J]. 食品与药品, 2010, 12(11): 404-407. (Li J, Yang B, Ji Y B. Study on extraction technology of *Undaria pinnatifida* polysaccharide by ultrasonic wave [J]. Food and Drug, 2010, 12(11): 404-407.)
- [18] 陈红, 张波, 刘秀奇, 等. 超声波辅助提取水溶性大豆多糖及纯化工艺[J]. 食品科学, 2011, 32(6): 139-142. (Chen H, Zhang B, Liu X Q, et al. Ultrasonic-assisted extraction and purification of water-soluble polysaccharides from soybean dregs [J]. Food Science, 2011, 32(6): 139-142.)
- [19] 熊杰, 杨熹, 华欲飞. 豆渣水溶性大豆多糖提取工艺研究[J]. 大豆科学, 2009, 28(6): 1119-1122. (Xiong J, Yang X, Hua Y F. Extraction technology of soluble soybean polysaccharides from bean dregs[J]. Soybean Science, 2009, 28(6): 1119-1122.)
- [20] 王俊颖, 都风华, 陈甜甜, 等. 香菇多糖超声波提取工艺的研究[J]. 食品与发酵科技, 2011, 47(3): 96-99. (Wang J Y, Du F H, Chen T T, et al. Study on extracting of lentinan by ultrasonic wave [J]. Food & Fermentation Technology, 2011, 47(3): 96-99.)
- [21] 陈红, 王大为, 李侠, 等. 不同方法提取大豆多糖的工艺优化研究[J]. 食品科学, 2010, 31(4): 6-10. (Chen H, Wang D W, Li X, et al. Orthogonal-array-design optimization of extraction technologies of polysaccharide from soybeans [J]. Food Science, 2010, 31(4): 6-10.)
- [22] 张岚, 李婷婷, 刘颖, 等. 微波辅助萃取豆渣水溶性大豆多糖工艺[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(31): 19568-19570. (Zhang L, Li T T, Liu Y, et al. Soluble soybean polysaccharide extracted from soybean dregs based on microwave-assisted [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2011, 39(31): 19568-19570.)
- [23] 王立峰, 鞠兴荣, 何荣, 等. 水溶性大豆多糖的提取工艺研究[J]. 食品科学, 2010, 31(24): 111-114. (Wang L F, Ju X R, He R, et al. Extraction processing of soluble soybean polysaccharides [J]. Food Science, 2010, 31(24): 111-114.)