

脱脂米糠中脉冲超声辅助提取蛋白和多糖动力学模型^{*}

马海乐¹ 李前进¹ 李树君² 曲文娟¹ 钱 玮¹ 赵凤敏²

(1. 江苏大学食品与生物工程学院, 镇江 212013; 2. 中国农业机械化科学研究院, 北京 100083)

【摘要】 为建立脱脂米糠中蛋白和多糖脉冲超声辅助提取的动力学模型,通过试验测定了脱脂米糠脉冲超声辅助提取液中蛋白和多糖质量浓度随提取时间和提取温度的变化。根据试验数据,分别建立了脱脂米糠中蛋白和多糖脉冲超声辅助提取的二级动力学模型。结果分析发现,提取温度是影响米糠中蛋白和多糖溶出的重要因素,当提取温度提高到45℃和50℃时提取液中蛋白和多糖的质量浓度分别出现显著上升;随着提取温度的升高,米糠提取液中蛋白的平衡质量浓度线性上升,多糖的平衡质量浓度45℃之后才显著上升,蛋白和多糖的起始提取速率均表现为先下降后上升的变化趋势。

关键词: 脱脂米糠 蛋白 多糖 超声辅助提取 动力学

中图分类号: TS201.9 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2011)11-0135-04

Kinetics Study on Pulsed Ultrasound-assisted Extraction of Protein and Polysaccharide from Defatted Rice Bran

Ma Haile¹ Li Qianjin¹ Li Shujun² Qu Wenjuan¹ Qian Wei¹ Zhao Fengmin²

(1. School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

2. Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract

In order to establish a kinetics model on pulsed ultrasound-assisted extraction of protein and polysaccharide from defatted rice bran, protein and polysaccharide concentration changes in the extracting solution were determined in the experiments. The results of the experiment have established a second-order kinetics models on pulsed ultrasound-assisted extraction for both protein and polysaccharide from defatted rice bran. The study showed that the extracting temperature had a remarkable effect on protein and polysaccharide leaching. There was a sharp increase in concentration of protein in the extracting solution when the extracting temperature reached 45℃ while the sharp increase in concentration for polysaccharide occurred at 50℃. There was a linear increase in protein equilibrium concentration as the extracting temperature increased. The equilibrium concentration of the polysaccharide in the extracting solution increased sharply beyond 45℃. The initial extracting rate of protein and polysaccharide initially showed a downward trend and then began to increase.

Key words Defatted rice bran, Protein, Polysaccharide, Ultrasonic assisted extraction, Kinetics

引言

为了强化植物中有效成分的提取效率,很多破坏细胞壁、减小传质阻力的方法被探讨,其中超声波强化为最重要的方法之一。与传统的提取方法相比

较,超声辅助提取技术具有速度快、提取率高、提取成分完全等优点。尽管超声辅助提取的工艺研究已经较为普遍,但有关机理研究还相对欠缺。Long^[1]和Spiro^[2]最早从Fick第一定律出发,建立了溶质扩散的动力学方程。李有润^[3]、Hou K^[4]、储茂泉^[5]等

在提取速率由扩散控制的前提下,以传质理论为基础,假定中药材颗粒为球形模型,提出了非溶蚀性中药超声提取动力学模型。陈勇等^[6]假定药材颗粒为圆柱形改进了提取动力学模型。这些模型对人们深入了解超声波对提取过程的强化机制有重要的作用。本文以此为基础,建立适宜于米糠中多糖和蛋白同步超声辅助提取的动力学模型,旨在为米糠多糖和蛋白同步超声辅助提取技术的研究与参数优化提供理论依据。

1 试验材料与仪器

1.1 原料与试剂

脱脂米糠,购于泰兴市南亭植物油厂;标准葡萄糖干燥固体、牛白蛋白固体、浓硫酸、苯酚、三氯乙酸、氢氧化钠、浓盐酸、福林酚试剂 A、福林酚试剂 B 等,均为分析纯。

1.2 主要仪器设备

聚能式超声辅助提取设备,无锡泛博生物工程有限公司;WFJ 7200 型可见分光光度计,尤尼柯(上海)仪器有限公司;PHS-3C 型精密 pH 计,上海精密科学仪器有限公司;AvantiJ-25 型高速冷冻离心机,美国贝克曼公司;1010-3B 型电热鼓风干燥箱,上海实验仪器厂有限公司。

2 试验方法

2.1 米糠蛋白和多糖同步脉冲超声辅助提取方法

按照每 10 mL 水与 1 g 脱脂米糠混合的比例,称取一定量的脱脂米糠,加入超声辅助提取器中,加入 10 L 蒸馏水,系统升至设定的温度,调整好超声波发生器的工作参数,开启循环泵,开始超声辅助提取。提取结束后,取 500 mL 提取液加入到离心机,在 5 000 r/min 的转速下进行固液分离,取上清液真空浓缩至固形物含量 5%,调节 pH 值至 3.5,沉淀蛋白,在 8 000 r/min 的转速下离心分离出沉淀物,干燥得到粗蛋白;再取离心上清液 100 mL,加入 95% 乙醇 400 mL,沉淀多糖,在 8 000 r/min 的转速下离心分离出沉淀物,干燥得到粗多糖。

超声辅助提取设备的超声功率是 210 W,提取液以循环的方式通过聚能式超声探头,循环泵的流量是 7 000 mL/min。超声波采取间断脉冲的方式发出。

2.2 超声辅助提取蛋白和多糖的动力学建模

参照文献^[7~9]和预试验数据,认为米糠中蛋白和多糖同步超声辅助提取过程的动力学方程式为二次方程。所以采用二级动力学模型来模拟米糠中蛋白和多糖的超声辅助提取过程。二级动力学模型公式为

$$\frac{dC_t}{dt} = k(C_e - C_t)^2 \quad (1)$$

式中 k ——提取速率系数, L/(g·min)

C_e ——提取液中蛋白或多糖最大质量浓度,即蛋白或多糖平衡质量浓度, g/L

C_t ——在提取时间 t 时提取液中蛋白或多糖的质量浓度, g/L

当边界条件为时间 $0 \sim t$ 和提取液中蛋白或多糖的质量浓度 $0 \sim C_t$ 时,二级动力学模型可以转换为

$$C_t = \frac{C_e^2 kt}{1 + C_e kt} \quad (2)$$

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{kC_e^2} + \frac{t}{C_e} \quad (3)$$

当 $t=0$ 时,起始提取速率计算公式为

$$h = kC_e^2 \quad (4)$$

由式(2)和式(4),得到 C_t 计算公式为

$$C_t = \frac{t}{\frac{1}{h} + \frac{t}{C_e}} \quad (5)$$

动力学参数 h 和 C_e 可以通过 t/C_t 对 t 作图所得的斜率和截距获得。

假设二级动力学模型可以用来描述提取过程参数(提取时间和提取温度)对蛋白或多糖超声辅助提取的影响,那么动力学参数 h 和 C_e 与这两个提取过程参数之间存在一定的联系。如果已知这 3 个提取参数的数值,可以通过 Origin Pro 7.5 SR1 软件的功能模型来获得动力学参数 h 和 C_e 的表达式。

3 试验结果与分析

3.1 米糠蛋白和多糖超声辅助提取效果

超声提取温度和超声提取时间对蛋白和多糖质量浓度的影响如图 1 所示。

从图 1 中可以看出,米糠蛋白和多糖的质量浓度随着提取时间的不断延长而快速增加然后缓慢增加,最终达到一个平衡的质量浓度。随着温度的不断升高,提取液中的蛋白和多糖的质量浓度也随之不断升高,这表明,超声提取温度对蛋白的提取具有显著的影响。当温度升到 45℃ 左右时,蛋白的质量浓度呈现快速的生长。当温度升高到 50℃ 时,多糖的质量浓度出现明显的增长。这是因为随着温度的升高,蛋白分子在溶剂中的溶解性不断增大,其溶出系数、扩散系数都不断提高^[10]。

3.2 米糠蛋白和多糖超声辅助提取动力学

根据不同超声提取温度 T 下提取液中蛋白和多糖含量随提取时间变化的试验数据,绘制 t/C_t 与 t 的关系曲线(图 2、3),通过斜率和截距,计算得到

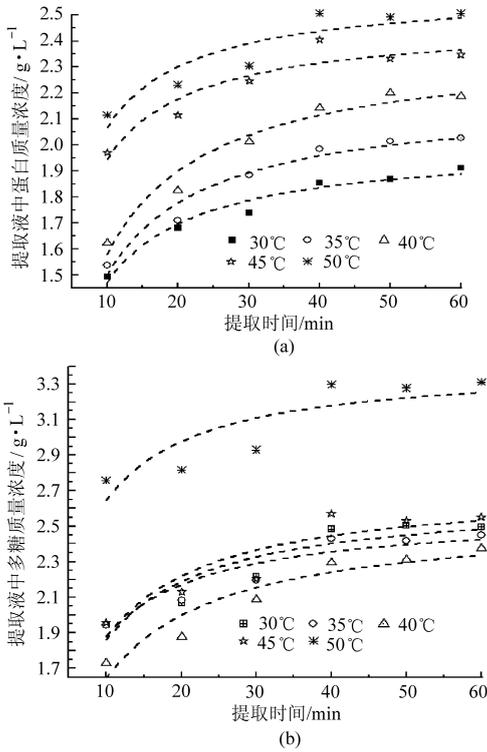


图 1 不同提取温度和提取时间下提取液中蛋白和多糖的质量浓度
Fig.1 Concentration of protein and polysaccharide at different extraction temperatures and extraction time

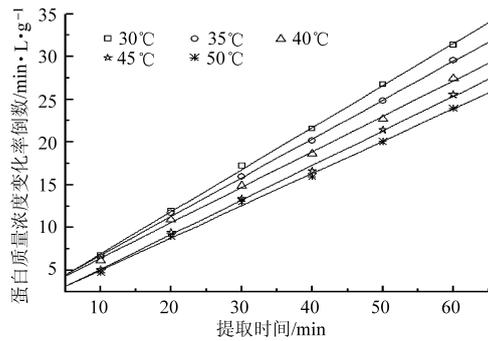


图 2 不同提取温度和提取时间下蛋白质量浓度变化率倒数
Fig.2 Reciprocal change rates of protein concentration at different extraction temperatures and extraction time

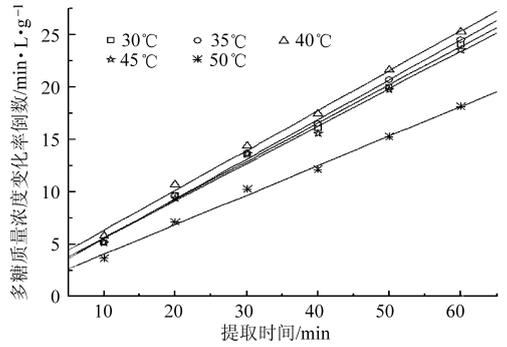


图 3 不同提取温度和提取时间下多糖质量浓度变化率倒数
Fig.3 Reciprocal change rates of polysaccharide concentration at different extraction temperatures and extraction time

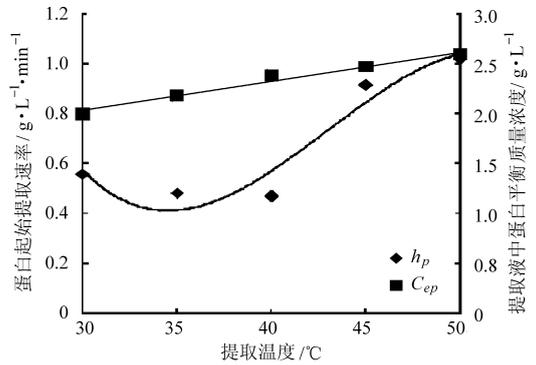


图 4 米糠在不同提取温度下的蛋白平衡质量浓度 C_{ep} 和起始提取速率 h_p
Fig.4 Protein equilibrium concentrations C_{ep} and initial extraction rates h_p of protein of rice bran at different extraction temperatures

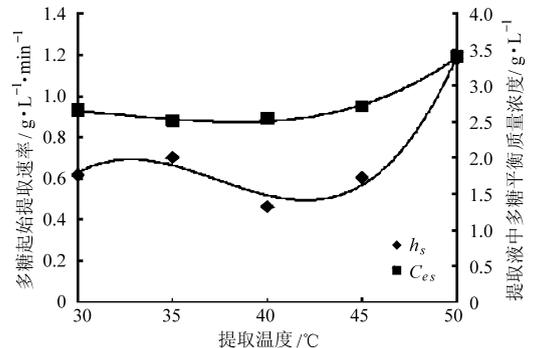


图 5 米糠在不同提取温度下的多糖平衡质量浓度 C_{es} 和起始提取速率 h_s
Fig.5 Polysaccharide equilibrium concentrations C_{es} and initial extraction rates h_s of protein of rice bran at different extraction temperatures

在不同超声提取温度 T 下的动力学参数 h 和 C_e 。

根据图 2 和图 3 中得到的动力学参数可以发现, h 、 C_e 和 T 之间存在相关性, 所以动力学参数 h 、 C_e 和 T 之间的关系可通过回归拟合求得, 所得结果见图 4、5。

根据图 4 的拟合结果, 得到米糠蛋白超声辅助提取动力学参数起始提取速率 h_p 、平衡质量浓度 C_{ep} 与提取温度 T 之间的关系式为

$$C_{ep}(T) = 0.029T + 1.144 \quad (R^2 = 0.977) \quad (6)$$

$$h_p(T) = -0.0003T^3 + 0.034T^2 - 1.42T + 19.45 \quad (R^2 = 0.925) \quad (7)$$

将式(6)和式(7)代入式(5), 获得米糠蛋白超声辅助提取的动力学方程为

$$C_p(T) = \frac{t}{\frac{1}{-0.0003T^3 + 0.034T^2 - 1.42T + 19.45} + \frac{t}{0.029T + 1.144}} \quad (8)$$

由图4可知,升高提取过程的温度,蛋白的平衡质量浓度总体上呈现线性上升的趋势,因为温度的升高加速了蛋白分子从米糠中溶出,其扩散和溶解的速率不断升高。而对于蛋白起始提取速率,在温度超过40℃之前,温度增加导致的溶剂动能的增大不足以使蛋白分子从米糠颗粒中分离出来,因此起始提取速率较小;超过40℃之后,温度的升高加速了蛋白分子从米糠颗粒中的溶出,加速了溶出蛋白向溶剂中的扩散,因此蛋白初始提取速率相应提高。

$$C_{es}(T) = \frac{1}{-0.0003T^3 + 0.034T^2 - 1.42T + 19.45} + \frac{t}{0.00023T^3 - 0.022T^2 + 0.697T - 4.42} \quad (11)$$

由图5可知,随着提取温度的升高,多糖平衡质量浓度先呈现出非常缓慢的下降,45℃之后再较快上升的变化趋势;起始提取速率的这种变化趋势更为明显。因此,工业生产中为更多地得到蛋白和多糖,可以通过升高温度的途径来实现。

4 结论

(1)温度的不断升高,对米糠中蛋白和多糖的

根据图5的拟合结果,得到米糠多糖超声辅助提取动力学参数起始提取速率 h_s 、平衡质量浓度 C_{es} 与提取温度 T 之间的关系式为

$$C_{es}(T) = 0.00023T^3 - 0.022T^2 + 0.697T - 4.42 \quad (R^2 = 0.995) \quad (9)$$

$$h_s(T) = -0.0003T^3 + 0.034T^2 - 1.42T + 19.45 \quad (R^2 = 0.981) \quad (10)$$

将式(9)和式(10)代入式(5),获得米糠多糖超声辅助提取的动力学方程为

溶出有显著的影响,当提取温度提高到45℃和50℃时提取液中蛋白和多糖的质量浓度均出现大幅度上升,表明米糠中蛋白比多糖更容易提取。

(2)米糠中蛋白和多糖同步超声辅助提取的过程符合二级动力学模型。

(3)随着提取温度的增加,米糠中蛋白的平衡质量浓度线性上升、多糖的平衡浓度45℃之后才显著上升,蛋白和多糖的起始提取速率均表现为先下降后上升的变化趋势。

参 考 文 献

- Long V D. Aqueous extraction of black leaf tea. III. Experiments with a stirred column [J]. International Journal of Food Science and Technology, 1979, 14(5):449~462.
- Spiro M, Siddique S. Kinetics and equilibria of tea infusion; kinetics of extraction of the aflavins and caffeine from koonsong broken pekoe [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1981, 32(11):1135~1139.
- 李有润,郑青. 中草药提取过程的数学模拟与优化[J]. 中草药,1997,28(7):399~401.
Li Yourun, Zheng Qing. Simulation and Optimization of herb extraction process [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 1997, 28(7):399~401. (in Chinese)
- Hou K, Zheng Q, Li Y, et al. Modeling and optimization of herb leaching processes [J]. Computers and Chemical Engineering, 2000, 24(2~7):1343~1348.
- 储茂泉,古宏晨,刘国杰. 中草药浸提过程的动力学模型[J]. 中草药,2000,31(7):504~506.
Chu Maoquan, Gu Hongchen, Liu Guojie. Kinetic model on medicinal herb extraction process [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2000, 31(7):504~506. (in Chinese)
- 陈勇,蔡铭,瞿海滨,等. 基于圆柱形结构的中药材提取动力学模型[J]. 浙江大学学报,2006,40(9):1600~1603.
Chen Yong, Cai Ming, Qu Haibin, et al. Kinetic model for herb extraction process based on cylindrical configuration [J]. Journal of Zhejiang University, 2006, 40(9):1600~1603. (in Chinese)
- Yuh-Shan Ho, Hanatou Adamou Harouna-Oumarou, Henri Fauduet, et al. Kinetics and model building of leaching of water-soluble compounds of *Tilia* sapwood [J]. Separation and Purification Technology, 2005, 45(3):169~173.
- Qu Wenjuan, Pan Zhongli, Ma Haile. Extraction modeling and activities of antioxidants from pomegranate marc [J]. Journal of Food Engineering, 2010, 99(1):16~23.
- Rakotondramasy-Rabesiaka L, Havet J L, Porte C, et al. Solid-liquid extraction of protopine from *Fumaria officinalis* L. — kinetic modeling of influential parameters [J]. Industrial Crops and Products, 2009, 29(2~3):516~523.
- Spigno G, Faveri D M D. Antioxidants from grape stalks and marc: influence of extraction procedure on yield, purity and antioxidant power of the extracts [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 78(3):793~801.