

微波辅助萃取蓝莓花色苷工艺优化及热动力学分析

Optimization of microwave assisted extraction of anthocyanins from blueberry and its thermokinetic analysis

翟赛亚 姚会敏

ZHAI Sai-ya YAO Hui-min

(河南质量工程职业学院食品与化工学院, 河南 平顶山 467000)

(Food and Chemical Engineering Department, Henan Quality Polytechnic, Pingdingshan, Henan 467000, China)

摘要:目的:提高蓝莓花色苷萃取率,克服传统萃取缺点。方法:利用单因素试验探究 4 个试验因素对花色苷得率的影响;在此基础上,利用响应面设计组合试验,并通过遗传算法优化其提取工艺。依据 Fick 第一定律建立 MAE 过程中的动力学模型;依据 Arrhenius 方程和相变平衡原理,获得 MAE 过程中的活化能(E_a)、熵变(ΔS)、焓变(ΔH)和吉布斯自由能变(ΔG),分析 MAE 过程的热力学。结果:MAE 蓝莓花色苷最佳工艺条件为萃取温度 60 °C、萃取时间 8 min、乙醇体积分数 57%和料液比 1 : 32 (g/mL),花色苷萃取率为(83.15±2.03)%。建立的动力学模型能较好地预测不同萃取温度下,花色苷萃取效果。在 MAE 过程中, E_a 、 ΔS 和 ΔH 分别为 40 510.00, 42.07, 190.64 J/mol, ΔG 小于零。结论:MAE 过程属于吸热、熵增加、自发的过程。

关键词:微波辅助萃取;蓝莓;花色苷;遗传算法;动力学;热力学

Abstract: Objective: To improve the extraction rate of blueberry anthocyanins and overcome the shortcomings of traditional extraction. **Methods:** Firstly, single factor experiment was used to explore the effects of four experimental factors on the yield of anthocyanins. Response surface methodology was used to design the combination experiment, and genetic algorithm was employed to optimize the extraction process. The dynamic model of MAE process was established based on Fick's first law. According to Arrhenius equation and phase transition equilibrium principle, E_a , ΔS , ΔH , and ΔG in the extraction process were obtained to analyze the thermodynamics of microwave extraction process.

基金项目:河南省教育厅科学技术研究重点项目(编号:14B210031)

作者简介:翟赛亚(1981—),女,河南质量工程职业学院讲师,硕士。E-mail: zhaisaiya342@163.com

收稿日期:2022-04-12

The optimum extraction parameters to achieve the highest yield of anthocyanins (83.15±2.03)% from blueberry via MAE were obtained at extraction temperature of 60 °C, extraction time of 8 s, ethanol concentration of 57%, and solid-to-liquid ratio of 1 : 32 (g/mL). The established kinetic model could predict the extraction effect of anthocyanins at different extraction temperatures. In the process of microwave extraction, the E_a , ΔS , and ΔH were 40 510 J/mol, 42.07 J/mol, and 190.64 J/mol, respectively. ΔG was less than zero, indicating that the microwave extraction process belonged to endothermic, entropy increasing and spontaneous process. **Conclusion:** The results provide theoretical basis and reference for the efficient extraction and deep development of anthocyanins.

Keywords: microwave assisted extraction; blueberry; anthocyanins; genetic algorithm; kinetics; thermodynamics

蓝莓(*Vaccinium* spp.)富含花色苷^[1]。大量研究表明花色苷可显著清除过量自由基,具有较好抗氧化活性^[2],同时可抑制相关炎症发生^[3]和肿瘤细胞的生长^[4]。目前,主要利用回流提取法提取植物基的花色苷,但该方法萃取效率低,溶剂消耗较大,耗时长。为提高花色苷萃取率,并克服传统萃取的缺点,一些具有发展潜力的萃取技术被用于花色苷的提取中,如微波辅助提取(Microwave-assisted extraction, MAE)、超声波辅助萃取、超临界萃取和超高压辅助萃取等技术,其中 MAE 具有萃取率高、节能环保、溶剂消耗少和过程易控制等优点^[5],该技术被成功应用到黄酮类^[6]、油脂类^[7]、多酚类^[8]等活性成分的提取中。

研究将在单因素试验基础上,通过响应面耦合遗传算法优化 MAE 蓝莓花色苷的工艺参数。在此基础上,利用 Fick 第一定律建立花色苷的传质动力学模型,依据 Arrhenius 方程和相变平衡原理,获得萃取过程中的活化

能(E_a)、熵变(ΔS)、焓变(ΔH)和吉布斯自由能变(ΔG)，分析 MAE 过程的热力学，以期对蓝莓花色苷进一步深加工提供重要的参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

美登蓝莓：2020 年采摘于东北小兴安岭地区，冷藏备用；

矢车菊-3-O-葡萄糖苷(C3G)：纯度 $\geq 98.5\%$ ，宝鸡市国康生物科技有限公司；

浓盐酸、甲醇、无水乙醇：分析纯，济南涵百化工有限公司。

1.2 仪器与设备

分析天平：BSA224S-CW 型，上海双旭电子有限公司；

高级微波萃取系统：Milestone Ethos-8 型，意大利 milestone 公司；

离心机：GL21M 型，湖南凯达科学仪器有限公司；

精密数显恒温水浴锅：J-HH-4A 型，冠森生物科技有限公司(上海)有限公司；

紫外—可见分光光度计：尤尼柯 UV-3802S 型，上海四蓝仪器设备公司；

冻干机：LGJ-10FD 型，北京松源华兴科技发展有限公司。

1.3 方法

1.3.1 蓝莓前处理 首先将新鲜蓝莓进行挑选、除杂和清洗后，打浆，置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下预冻 12 h 后，冷冻干燥(至干基含水率低于 5%)并粉碎，过 40 目筛，封装，于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下避光保存备用。

1.3.2 萃取 以 2.00 g 蓝莓果粉为原料，按 $m_{\text{蓝莓果粉}} : V_{\text{乙醇}}$ 为 1 : 30 (g/mL) 添加体积分数为 60% 的乙醇并混匀，置于微波工作站进行提取，待萃取结束后进行离心(5 000 r/min, 15 min)，取上清液，所得残渣重复上述操作 3 次，合并提取液，用于花色苷得率测定。

1.3.3 花色苷萃取率的测定 参考 Shen 等^[9]的方法。

$$C = \frac{(\Delta A_{\text{pH } 1.0} - \Delta A_{\text{pH } 4.5}) \times M_w \times f}{\epsilon \times L}, \quad (1)$$

$$y = \frac{C \times V}{1\,000 \times m} \times 100\%, \quad (2)$$

式中：

C ——花色苷质量浓度，mg/mL；

$\Delta A_{\text{pH } 1.0}$ ——pH 1.0 时提取液在 510 nm 和 700 nm 处的吸光度差值；

$\Delta A_{\text{pH } 4.5}$ ——pH 4.5 时提取液在 510 nm 和 700 nm 处的吸光度差值；

f ——稀释倍数；

y ——花色苷提取率，%；

M_w ——矢车菊-3-O-葡萄糖苷的相对分子质量，g/mol；

ϵ ——矢车菊素-3-O-葡萄糖苷的摩尔吸光系数，L/(cm · mol)；

L ——光程，cm；

V ——提取液体积，mL；

m ——蓝莓粉末质量，g。

1.3.4 单因素试验

(1) 萃取温度对蓝莓花色苷提取率的影响：固定萃取时间为 6 min、乙醇体积分数为 60%、料液比为 1 : 30 (g/mL)，萃取温度分别设置为 30, 40, 50, 60, 70 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 萃取时间对蓝莓花色苷提取率的影响：固定萃取温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 、乙醇体积分数为 60%、料液比为 1 : 30 (g/mL)，萃取时间分别设置为 2, 4, 6, 8, 10 min。

(3) 乙醇体积分数对蓝莓花色苷提取率的影响：固定萃取温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 、萃取时间为 6 min、料液比为 1 : 30 (g/mL)，乙醇体积分数分别设置为 40%, 50%, 60%, 70%, 80%。

(4) 料液比对蓝莓花色苷提取率的影响：固定萃取温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 、萃取时间为 6 min、乙醇体积分数为 60%，料液比($m_{\text{蓝莓果粉}} : V_{\text{乙醇}}$)分别设置为 1 : 10, 1 : 20, 1 : 30, 1 : 40, 1 : 50 (g/mL)。

1.3.5 响应面试验 在单因素试验基础上，选择的自变量分别为萃取温度、萃取时间、乙醇体积分数和料液比，响应值为花色苷萃取率(Y)。基于 RSM 中的 Box-Behnken 进行设计。

1.3.6 遗传算法设计 选取萃取温度(X_1)、萃取时间(X_2)、乙醇体积分数(X_3)和料液比(X_4) 4 个因素为决策变量，即：

$$X = X(X_1, X_2, X_3, X_4)。 \quad (3)$$

然后求 $\vec{X}(t)$ 的梯度，该过程可由式(4)表示。

$$\frac{d\vec{Y}}{d\vec{X}} \Big|_{\vec{X}=\vec{X}(t)} \quad t \in [0, 1, 2, \dots]。 \quad (4)$$

如 $\vec{X}(t)$ 满足式(5)，表明研究设定的误差最小值满足当前的模型，故不再进行进一步迭代。

$$\left\| \frac{d\vec{Y}}{d\vec{X}} \Big|_{\vec{X}=\vec{X}(t)} \right\| = 0 \quad t \in [1, 2, 3, \dots]。 \quad (5)$$

则最优解(输入向量)： $\vec{X}^* = \vec{X}(t)$ ，对应的 $\vec{Y}^*$ 为最优值。

遗传算法优化花色苷提取工艺的约束条件如式(6)所示。

$$\begin{cases} 40\text{ }^{\circ}\text{C} \leq X_1 \leq 60\text{ }^{\circ}\text{C} \\ 4\text{ min} \leq X_2 \leq 8\text{ min} \\ 50\% \leq X_3 \leq 70\% \\ 1 : 20\text{ (g/mL)} \leq X_4 \leq 1 : 40\text{ (g/mL)} \end{cases}, \quad (6)$$

1.4 花色苷萃取动力学

在 MAE 蓝莓花色苷的过程中,花色苷在蓝莓颗粒内溶解,然后由蓝莓颗粒内扩散到颗粒表面,进而扩散到主体溶液中的过程^[10]。在 MAE 过程中花色苷浓度变化如图 1 所示。

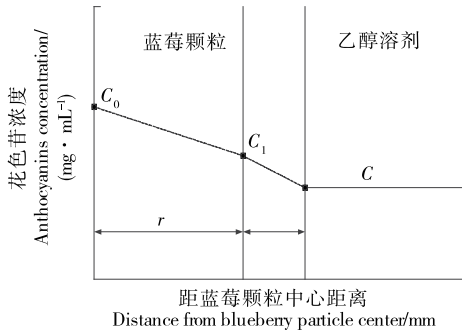


图 1 萃取过程中花色苷浓度变化

Figure 1 Changes of anthocyanins concentration in the extraction process

根据 Fick 第一定律,在任意 t 时刻通过固液界面的传质通量 J 为:

$$J = \frac{-D_s S (C_1 - C_0)}{r} = \frac{-D_L S (C - C_1)}{\delta} = \frac{d(VC)}{dt}, \quad (7)$$

$$\frac{d(VC)}{dt} = -D_L S \frac{dC}{d\delta}. \quad (8)$$

式(8)表明花色苷的扩散速率与传质表面积和质量浓度梯度呈正比。

某时刻质量浓度梯度随时间的递减速率与该时刻浓度梯度呈正比^[11]。

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dC}{d\delta} \right) = -k \frac{dC}{d\delta}, \quad (9)$$

式中:

k ——花色苷的提取速率常数。

对式(9)进行积分可得:

$$\frac{dC}{d\delta} = \frac{C_L - C_0}{\delta} \exp(-kt). \quad (10)$$

将式(8)和式(10)联立可得:

$$C = D_L \frac{S}{V} \frac{C_L - C_0}{\delta} \frac{1}{k} [1 - \exp(-kt)] + C_0. \quad (11)$$

初始条件: $t = 0, C = 0, \frac{dC}{d\delta} = \frac{C_L - C_0}{\delta}$; $t \rightarrow \infty$ 时, $C =$

C_∞ , 对式(7)用 Matlab R2018b 软件进行编程求解,则所得的修正动力学方程如式(12)所示。

$$\ln \frac{C_\infty}{C_\infty - C} = kt + c. \quad (12)$$

依据 R^2 和标准估计误差 (Standard Error of Estimate, SEE) 作为评价提取动力模型,其表达式分别如式(13)和式(14)所示。

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{n=1}^N (Y_{AC} - Y'_{AC})^2}{\sum_{n=1}^N (Y_{AC} - \bar{Y}_{AC})^2}, \quad (13)$$

$$E_{SE} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (Y'_{AC} - Y_{AC})^2}{N}}, \quad (14)$$

式中:

E_{SE} ——标准估计误差;

Y_{AC} ——花色苷含量的试验值, mg/mL;

$\bar{Y}_{AC}$ ——花色苷含量的平均值, mg/mL;

Y'_{AC} ——经模型计算的花色苷含量的值, mg/mL。

1.5 花色苷的提取热力学

花色苷微波萃取过程中符合相变平衡,其表达式如式(15)所示。

$$K = \frac{C_L}{C_s} = \frac{C_L}{C_T - C_L} = \frac{C_L}{\sum C_{Li} - C_L}. \quad (15)$$

根据式(15)计算出组分的分配系数 K , 随后将 K 数据代入 van't Hoff 方程中,可以计算出 MAE 过程中 ΔH 和 ΔS 。

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}. \quad (16)$$

利用式(17)可计算 MAE 过程中的 ΔG 。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (17)$$

1.6 数据处理

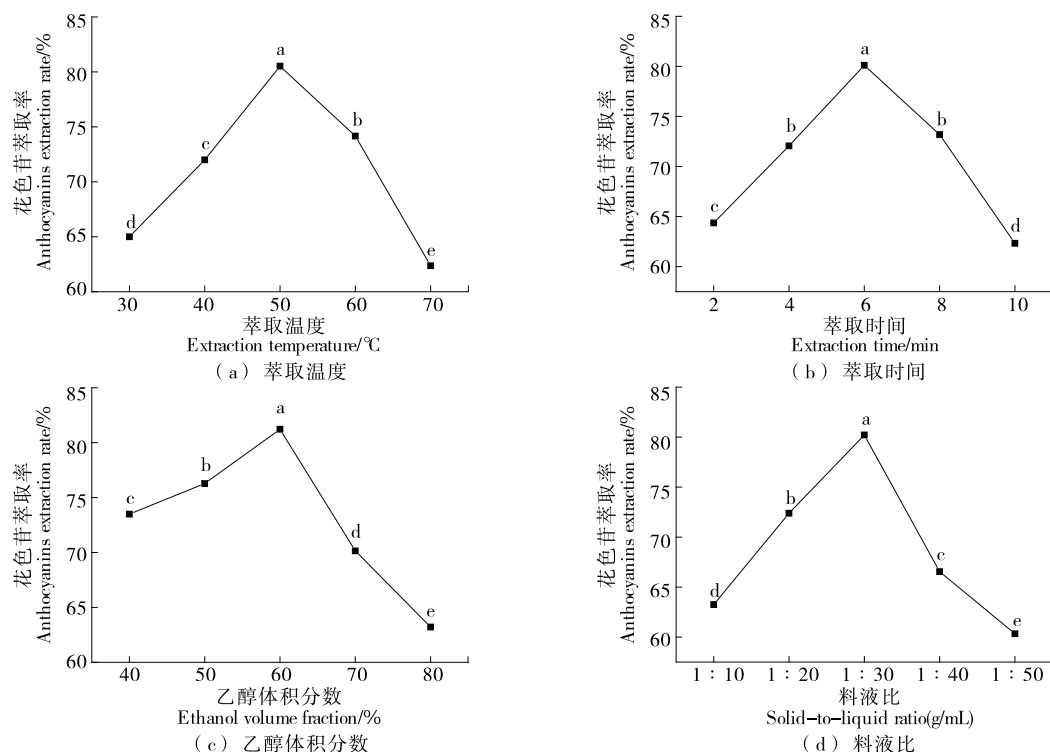
利用 SPSS 12.0 对单因素试验结果进行方差分析;利用 Matlab R2018b 软件优化提取工艺以及对动力学模型进行求解;利用 Design Expert 8.0 软件设计 MAE 蓝莓花色苷的组合试验;利用 Origin 9.0Pro 对单因素试验进行作图分析。

2 结果与分析

2.1 微波萃取条件对蓝莓中花色苷萃取率的影响

由图 2(a)可知,当萃取温度在 50 °C 以下时,花色苷萃取率随萃取温度的增加而显著增加,在 50 °C 时,花色苷萃取率达到最大值(80.52 ± 1.75)%。其原因是萃取温度增加有助于更多的花色苷被溶出,同时扩散系数增加,使得花色苷在萃取液中溶解度最大^[12]。当萃取温度继续上升时,花色苷萃取率却显著降低($P < 0.05$),可能与花色苷属于热敏性成分,高温破坏了其结构有关^[13]。综合考虑萃取温度选择 40, 50, 60 °C 3 个水平进行组合试验(见表 1)。

由图 2(b)可知,当萃取时间小于 6 min 时,花色苷萃取率随萃取时间延长而增加,在 6 min 时,花色苷萃取率达到最大值(80.11 ± 1.64)%。但当萃取时间超过 6 min 时,萃取时间越长,越不利于花色苷的提取。这可能是由于花色苷不稳定,易被空气中的氧气氧化造成其结构的破坏,导致花色苷萃取率降低^[14]。综上萃取时间选择 4,



字母不同表示差异显著($P < 0.05$)

图 2 单因素对花色苷萃取率的影响

Figure 2 Effects of single factor on extraction rate of anthocyanins

表 1 单因素试验结果

Table 1 Single factor experimental results

编码	X_1 萃取温度/°C	X_2 萃取时间/min	X_3 乙醇体积分数/%	X_4 料液比(g/mL)
-1	40	4	40	1:20
0	50	6	50	1:30
1	60	8	60	1:40

6, 8 min 3 个水平进行组合试验(见表 1)。

由图 2(c)可知,当乙醇体积分数为 40%~60%时,随乙醇体积分数增加花色苷萃取率显著增加($P < 0.05$);当乙醇体积分数超过 60%时,花色苷萃取率随乙醇体积分数增加而显著降低($P < 0.05$)。其原因可能是随乙醇体积分数增加花色苷在萃取液中溶解度和扩散系数增加,有助于花色苷的提取^[15]。但高浓度的乙醇会加快杂质的溶解,导致花色苷的溶解度降低,从而使得花色苷萃取率降低^[16]。因此,乙醇体积分数选择 40%, 50%, 60% 3 个水平进行组合试验(见表 1)。

由图 2(d)可知,当料液比在 1:30~1:40 (g/mL)范围内,花色苷萃取率随料液比增加呈先显著增加后显著降低($P < 0.05$)。在 1:30 (g/mL)时,花色苷萃取率取得最大值。因此选择料液比在 1:20, 1:30, 1:40 (g/mL) 3 个水平进行组合试验(见表 1)。

2.2 响应面试验

2.2.1 RSM 模型构建和显著性检验 试验方案和结果见表 2。以花色苷萃取率 Y 为响应值,剔除不显著的因素,对试验结果进行多元回归拟合,所得方程如式(18)所示。

$$Y = 80.94 + 2.36X_2 + 2.25X_3 - 1.64X_4 + 5.72X_1X_2 + 4.09X_1X_3 + 2.88X_1X_4 - 3.47X_1^2 - 3.48X_2^2 - 4.51X_3^2 - 3.85X_4^2 \quad (18)$$

由表 3 可知,一次项(X_2 、 X_3 、 X_4)所得的 P 值均小于 0.05,说明萃取时间(X_2)、乙醇体积分数(X_3)和料液比(X_4)均可以显著影响花色苷萃取率;二次项(X_1^2 、 X_2^2 、 X_3^2 、 X_4^2)所得的 P 值均小于 0.05,说明因素的二次项均显著影响花色苷萃取率;交互项(X_1X_2 、 X_1X_3 、 X_1X_4 、 X_2X_3)所得的 P 值均小于 0.05,说明以上 4 个交互项均显著影响花色苷萃取率。综上分析发现花色苷萃取率影响顺序为萃取时间>乙醇体积分数>料液比>萃取温度。对式(18)多元回归方程进行方差分析和显著性分析,其中 RSM 回归模型的 $P < 0.001$,且相关系数 $R^2 = 0.8726$,失拟项 $P > 0.05$,失拟不显著,说明模型拟合程度良好,回归方程极显著。

2.2.2 两因素的交互作用对花色苷萃取率的影响 综合图 3 各因素对花色苷萃取率的交互作用影响得知,当萃取温度在 45~55 °C、萃取时间 5~7 min、乙醇体积分数

表 2 响应曲面试验设计及结果

Table 2 Experimental design and results of RSM

试验编号	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	花色苷萃取率/%
1	-1	-1	0	0	76.77
2	1	-1	0	0	65.56
3	-1	1	0	0	68.59
4	1	1	0	0	80.26
5	0	0	-1	-1	70.86
6	0	0	1	-1	74.88
7	0	0	-1	1	65.65
8	0	0	1	1	74.16
9	-1	0	0	-1	80.01
10	1	0	0	-1	75.11
11	-1	0	0	1	68.45
12	1	0	0	1	74.68
13	0	-1	-1	0	69.67
14	0	1	-1	0	76.71
15	0	-1	1	0	70.09
16	0	1	1	0	79.52
17	-1	0	-1	0	76.76
18	1	0	-1	0	63.88
19	-1	0	1	0	74.18
20	1	0	1	0	77.65
21	0	-1	0	-1	72.77
22	0	1	0	-1	75.89
23	0	-1	0	1	72.15
24	0	1	0	1	74.31
25	0	0	0	0	80.89
26	0	0	0	0	77.81
27	0	0	0	0	82.06
28	0	0	0	0	81.85
29	0	0	0	0	82.11

45%~55%、料液比在 1:25~1:35 (g/mL)条件下,蓝莓花色苷萃取率较高。

2.2.3 MAE 蓝莓花色苷的工艺参数优化 利用 Matlab R2018b 软件中的遗传算法工具箱优化花色苷的提取工艺,其结果如图 4 所示。由图 4 可知,当迭代 93 次,花色苷萃取率达到最大值,此时萃取温度、萃取时间、乙醇体积分数和料液比水平编码分别为 1,1,0.702,0.16,即试验水平分别为 60 ℃、8 min、57.02%和 1:31.6 (g/mL),花色苷萃取率的理论值为 84.40%。

2.2.4 验证实验 为验证遗传算法的可靠性,结合实际情况,将工艺参数修正为:萃取温度 60 ℃、萃取时间 8 min、乙醇体积分 57%和料液比 1:32 (g/mL),在上述参数下进行 3 次重复实验,所得花色苷萃取率试验值(83.15±2.03)%,试验值和理论值的相对误差为 1.48%。

表 3 回归模型系数的方差分析[†]

Table 3 Variance analysis of regression model coefficients

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	649.65	14	46.40	6.85	<0.001 0**
X ₁	4.34	1	4.34	0.64	0.436 6
X ₂	66.60	1	66.60	9.83	0.007 3**
X ₃	60.53	1	60.53	8.94	0.009 8**
X ₄	32.41	1	32.41	4.78	0.046 2*
X ₁ ²	78.31	1	78.31	11.56	0.004 3**
X ₂ ²	78.36	1	78.36	11.57	0.004 3**
X ₃ ²	131.98	1	131.98	19.49	0.000 6**
X ₄ ²	96.00	1	96.00	14.17	0.002 1**
X ₁ X ₂	130.87	1	130.87	19.32	0.000 6**
X ₁ X ₃	66.83	1	66.83	9.87	0.007 2**
X ₁ X ₄	33.24	1	33.24	4.91	0.043 8*
X ₂ X ₃	1.43	1	1.43	0.21	0.033 2*
X ₂ X ₄	0.23	1	0.23	0.03	0.856 3
X ₃ X ₄	5.04	1	5.04	0.74	0.402 9
残差	94.82	14	6.77		
失拟项	81.57	10	8.16	2.46	0.199 7
误差	13.25	4	3.31		
总和	744.48	28			

[†] R²为 0.872 6,R²_{adj}为 0.884 7,CV 为 0.341 1;* 表示显著影响(P<0.05),** 表示极显著影响(P<0.01)。

说明采用遗传算法优化 MAE 蓝莓花色苷工艺参数是可行的。

2.3 动力学模型的求解

依据不同萃取温度下花色苷萃取动力学结果,将 ln[C_∞/(C_∞-C)]对萃取时间 t 进行作图,其结果如图 5 所示。由图 5 可知,随萃取时间延长,ln[C_∞/(C_∞-C)]的值显著增加,且在相同萃取时间内,萃取温度越高,ln[C_∞/(C_∞-C)]的值越大。

对图 5 的试验数据进行回归,分别得到提取速率常数(k)、常数(c),通过 R²和 SEE 大小来判断模型的精度,不同萃取温度下,回归结果如表 4 所示。由表 4 可知,随着萃取温度的增加,c 和提取速率常数 k 均增加。ln[C_∞/(C_∞-C)]与 t 之间的 R²>0.99,SEE<4.20。结果表明所建立的花色苷萃取动力学模型能够准确预测不同提取温度下花色苷萃取效果。

在 MAE 过程中,提取速率常数 k 与萃取温度符合 Arrhenius 方程,如式(19)所示^[17]。

$$k=A_0\exp\left(-\frac{E_a}{R\times T}\right)。(19)$$

将式(19)两边同时取对数,可得式(20)。

$$\ln k=\ln A_0-\frac{E_a}{R\times T}。(20)$$

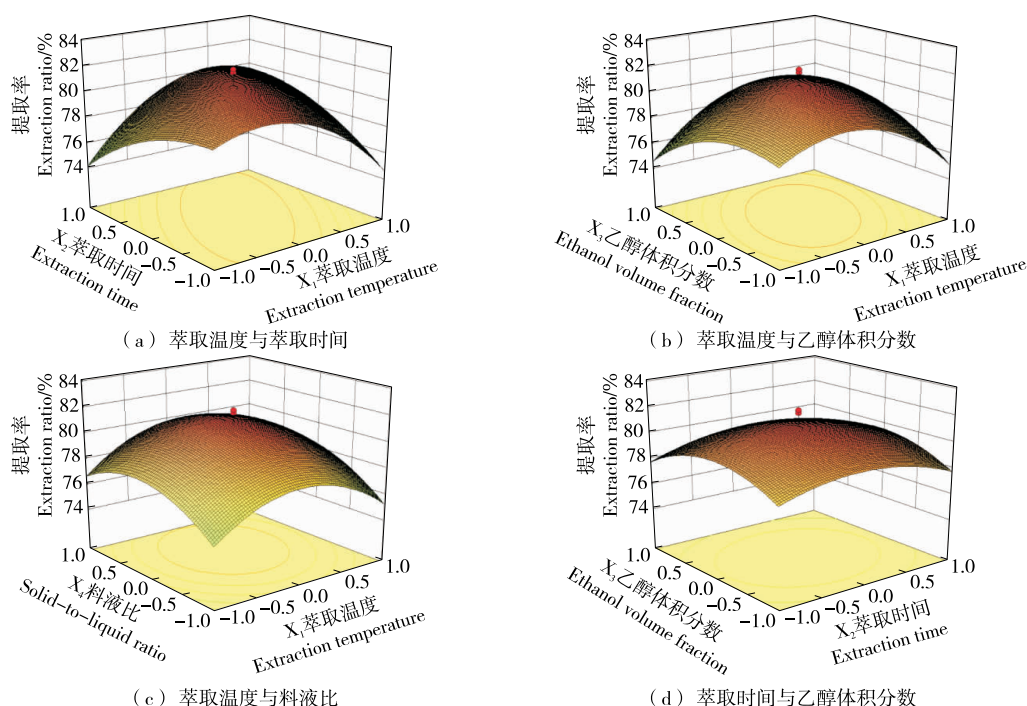


图 3 试验因素的交互作用对花色苷萃取率的影响

Figure 3 Effects of interaction of test factors on the yield of anthocyanins

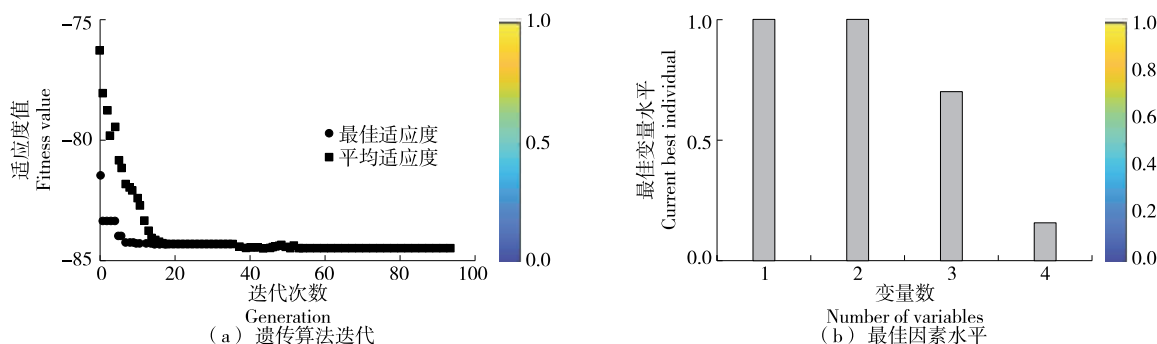


图 4 遗传算法的优化结果

Figure 4 The results optimized by the genetic algorithm

将表 4 中的 k 值,代入式(20)中,然后通过 $\ln k$ 对 $1/T$ 进行线性拟合作图,如图6所示,由于直线的斜率为 E_a/R ,

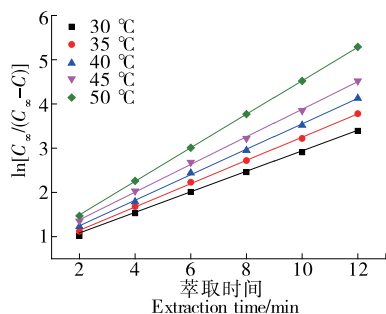


图 5 不同萃取温度与萃取时间的动力学拟合结果

Figure 5 Kinetic fitting results of different extraction temperature and extraction time

R ,截距为 $\ln A_0$,因此通过拟合方程计算出 E_a 和 A_0 值。

由图 6 可知,所得的拟合方程为 $\ln k = -4\,872.24/T + 7.46$, $R^2 = 0.872\,5$ 。通过拟合方程可以计算出 MAE 过程中的活化能 E_a 为 40.51 kJ/mol , A_0 为 $1\,737.15$ 。微波萃取的活化能比溶剂萃取^[18]的低。结果表明微波能降低萃取体系内的 E_a ,从而强化植物细胞内活性成分的提取。

2.4 花色苷提取的热力学分析

根据式(16)作 $\ln K$ 与 $1/T$ 图,直线斜率为 $-\Delta H/R$,截距为 $\Delta S/R$ (图 7)。由图 7 可知,线性拟合的回归方程为 $\ln K = 22.93 - 5.06/T$, $R^2 = 0.993\,0$,拟合曲线的斜率为 $-\Delta H/R$,截距为 $\Delta S/R$,通过回归方程计算得出 ΔH 为 42.07 J/mol 和 ΔS 为 190.64 J/mol 。在 MAE 过程中 ΔH 和 ΔS 均大于零,说明 MAE 属于吸热熵增加的过程。

由表 5 可知,随萃取温度增加, ΔG 逐渐减小,且均小

表 4 不同萃取温度下 $\ln[C_{\infty}/(C_{\infty}-C)]$ 与萃取时间 t 的回归结果

Table 4 Regression equations between $\ln[C_{\infty}/(C_{\infty}-C)]$ and t at different temperatures

温度/℃	拟合方程	$C_{\infty}/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	$c/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	k	R^2	SEE
30	$\ln[C_{\infty}/(C_{\infty}-C)]=0.286\ 9t+0.535\ 3$	155.94	63.15	1.58×10^{-4}	0.996\ 1	3.52
35	$\ln[C_{\infty}/(C_{\infty}-C)]=0.302\ 7t+0.648\ 6$	159.26	67.82	2.43×10^{-4}	0.994\ 5	4.17
40	$\ln[C_{\infty}/(C_{\infty}-C)]=0.323\ 4t+0.694\ 2$	162.39	69.03	3.79×10^{-4}	0.991\ 7	2.44
45	$\ln[C_{\infty}/(C_{\infty}-C)]=0.366\ 3t+0.725\ 4$	167.52	71.44	3.95×10^{-4}	0.996\ 3	3.08
50	$\ln[C_{\infty}/(C_{\infty}-C)]=0.405\ 4t+0.755\ 7$	170.14	72.37	4.26×10^{-4}	0.998\ 5	2.69

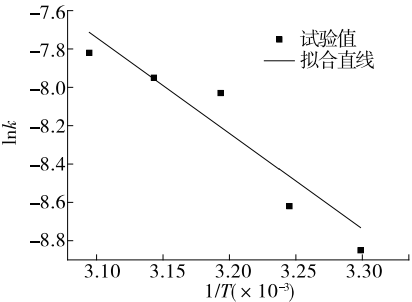


图 6 不同温度与提取速率常数拟合关系

Figure 6 Fitting relationship between different temperature and extraction rate constant

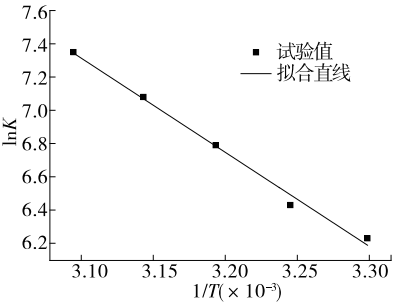


图 7 不同温度与分配系数的拟合关系

Figure 7 Fitting relationship between different temperatures and distribution coefficient

表 5 花色苷提取过程中自由能变

Table 5 Free energy changes foranthocyanins extraction at different temperatures

萃取温度/℃	30	35	40	45	50
$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-5.77	-5.87	-5.97	-6.06	-6.16

于零,说明微波在不同温度下提取过程是一个自发过程。

3 结论

通过响应面耦合遗传算法优化微波辅助萃取蓝莓花色苷的工艺,得到最优工艺参数为萃取温度 60 ℃、萃取时间 8 min、乙醇体积分数 57%和料液比 1 : 32 (g/mL),花色苷萃取率(83.15±2.03)%;通过微波辅助萃取蓝莓

花色苷的动力学模型发现提取速率常数随萃取温度的增加而增大;在微波辅助萃取过程中, E_a 、 ΔS 和 ΔH 分别为 40 510.00,42.07,190.64 J/mol, ΔG 小于零,说明微波辅助萃取过程属于吸热、熵增加、自发的过程。

参考文献

[1] 薛宏坤, 谭佳琪, 刘成海, 等. 超声—闪式联合法制备蓝莓花色苷提取物及其体内抗肿瘤活性评价[J]. 食品科学, 2020, 41(6): 259-269.
XUE Hong-kun, TAN Jia-qi, LIU Cheng-hai, et al. Preparation of blueberry anthocyanin extract by ultrasound-assisted flash extraction and evaluation of its anti-tumor activity in vivo and in vitro[J]. Food Science, 2020, 41(6): 259-269.
[2] ZHANG L L, WU G S, WANG W B, et al. Anthocyanin profile, color and antioxidant activity of blueberry (*Vaccinium ashei*) juice as affected by thermal pretreatment[J]. International Journal of Food Properties, 2019, 22(1): 1 035-1 046.
[3] HUANG W Y, ZHENG Y, LI D J, et al. Antioxidant and anti-inflammatory effects of blueberry anthocyanins on high glucose-induced human retinal capillary endothelial cells[J]. Oxidative Medicine and Cellular Longevity, 2018, 2 018: 1-10.
[4] BORNSEK S M, ZIBERNA L, POLAK T, et al. Bilberry and blueberry anthocyanins act as powerful intracellular antioxidants in mammalian cells[J]. Food Chemistry, 2012, 134(4): 1 878-1 884.
[5] 何传波, 魏好程, 熊何健, 等. 酶与微波处理对海带多糖提取及抗氧化活性的影响[J]. 食品科学, 2013, 34(18): 51-55.
HE Chuan-bo, WEI Hao-cheng, XIONG He-jian, et al. Effects of enzyme and microwave treatment on extraction and antioxidant activity of *Laminaria japonica* polysaccharide[J]. Food Science, 2013, 34(18): 51-55.
[6] 陈斌, 南庆贤, 吕玲, 等. 微波萃取葛根总异黄酮的工艺研究[J]. 农业工程学报, 2001, 17(6): 123-126.
CHEN Bin, NAN Qing-xian, LU Ling, et al. Microwave extraction of total isoflavones from *P. Lobata*[J]. Transactions of the CSAE, 2001, 17(6): 123-126.
[7] 李燕, 雷云周. 超临界 CO₂和微波辅助萃取当归挥发油[J]. 化学工程, 2009, 37(11): 5-7.
LI Yan, LEI Yun-zhou. Supercritical CO₂ and microwave assisted extraction of volatile oil from *Angelica sinensis*[J]. Chemical Engi-

- neering, 2009, 37(11): 5-7.
- [8] 艾志录, 郭娟, 王育红, 等. 微波辅助提取苹果渣中苹果多酚的工艺研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(6): 188-191.
AI Zhi-lu, GUO Juan, WANG Yu-hong, et al. Study on microwave assisted extraction of apple polyphenols from apple pomace [J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(6): 188-191.
- [9] SHEN M L, LIU K, LIANG Y F, et al. Extraction optimization and purification of anthocyanins from *Lycium ruthenicum* Murr. and evaluation of tyrosinase inhibitory activity of the anthocyanins [J]. Journal of Food Science, 2020, 85(3): 696-706.
- [10] LIU C H, XUE H K, SHEN L Y, et al. Improvement of anthocyanins rate of blueberry powder under variable power of microwave extraction[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 226: 286-298.
- [11] 周玮婧, 孙智达, 谢笔钧, 等. 荔枝皮原花青素提取工艺优化[J]. 农业工程学报, 2009, 25(S1): 175-179.
ZHOU Wei-jing, SUN Zhi-da, XIE Bi-jun, et al. Optimization of extraction technology of procyanidins from Litchi peel[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(S1): 175-179.
- [12] JING P, RUAN S Y, DONG Y, et al. Optimization of purification conditions of radish (*Raphanus sativus* L.) anthocyanin-rich extracts using chitosan[J]. LWT-Food Science and Technology, 2011, 44(10): 2 097-2 103.
- [13] SARKIS J R, JAESCHKE D P, TESSARO I C, et al. Effects of ohmic and conventional heating on anthocyanin degradation during the processing of blueberry pulp[J]. LWT-Food Science and Technology, 2013, 51(1): 79-85.
- [14] PONGMALAI P, DEVAHASTIN S, CHIEWCHAN N, et al. Enhancement of microwave-assisted extraction of bioactive compounds from cabbage outer leaves via the application of ultrasonic pretreatment[J]. Separation & Purification Technology, 2015, 144: 37-45.
- [15] 汪志慧, 孙智达, 谢笔钧. 莲房原花青素的稳定性及热降解动力学研究[J]. 食品科学, 2011, 32(7): 77-82.
WANG Zhi-hui, SUN Zhi-da, XIE Bi-jun, et al. Study on stability and thermal degradation kinetics of proanthocyanidins from lotus seed pod[J]. Food Science, 2011, 32(7): 77-82.
- [16] PAULA J T, PAVIANI L C, FOGLIO M A, et al. Extraction of anthocyanins and luteolin from *Arrabidaea chica* by sequential extraction in fixed bed using supercritical CO₂, ethanol and water as solvents[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2014, 86: 100-107.
- [17] 郭宏垚, 李冬, 雷雄, 等. 花椒多酚提取工艺响应面优化及动力学分析[J]. 食品科学, 2018, 39(2): 247-253.
GUO Hong-yao, LI Dong, LEI Xiong, et al. Optimization by response surface methodology and kinetics of extraction of polyphenols from Chinese Prickly Ash [J]. Food Science, 2018, 39(2): 247-253.
- [18] 李梦, 黄雪松, 王超, 等. 柑橘果胶碱法脱酯动力学特征[J]. 食品科学, 2017, 38(7): 136-141.
LI Meng, HUANG Xue-song, WANG Chao, et al. Kinetic characteristics of alkali deesterification of citrus pectin[J]. Food Science, 2017, 38(7): 136-141.
- (上接第 190 页)
- [16] 王迎香, 唐子惟, 彭腾, 等. 苯酚—硫酸法测定酒蒸多花黄精多糖含量的优化[J]. 食品工业科技, 2021, 42(18): 308-316.
WANG Ying-xiang, TANG Zi-wei, PENG Teng, et al. Optimization of phenol-sulfuric acid method for determination of polysaccharides content of polygonatum sibiricum[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(18): 308-316.
- [17] 龚雯, 唐婕, 韦雅渊, 等. 金花茶多糖分离纯化、结构表征及其体外抗氧化性[J]. 食品与机械, 2021, 37(6): 184-190.
GONG Wen, TANG Jie, WEI Ya-yuan, et al. Isolation, purification, structure characterization and in vitro antioxidant activity of polysaccharides from *Camellia sinensis*[J]. Food & Machinery, 2021, 37(6): 184-190.
- [18] 戴燕铃, 陈雪花, 丁怀利, 等. 薯蓣粥对 2 型糖尿病模型大鼠糖代谢及胰岛功能的影响[J]. 中医杂志, 2021, 62(18): 1 628-1 634.
DAI Yan-ling, CHEN Xue-hua, DING Huai-li, et al. Effects of yam porridge on glucose metabolism and islet function in type 2 diabetic rats[J]. Journal of Traditional Chinese Medicine, 2021, 62(18): 1 628-1 634.
- [19] 刘杨, 王诗卉, 刘云. 3 种方法提取的雨声红球藻多糖的理化性质及抗氧化活性比较[J]. 食品科学, 2015, 36(6): 161-168.
LIU Yang, WANG Shi-hui, LIU Yun. Comparison of physico-chemical properties and antioxidant activity of *Haematococcus pluvialis* polysaccharide extracted by three methods[J]. Food Science, 2015, 36(6): 161-168.
- [20] BARAHONA T, EMCINAS M V, MANSILA A, et al. A sulfated galactan with antioxidant capacity from the green variant of tetrasporic *Gigartina skottsbergii* (Gigartinales, Rhodophyta) [J]. Carbohydrate Research, 2012, 347(1): 114-120.
- [21] 刘丹奇, 任发政, 侯彩云. 几种植物多糖降血糖活性的对比研究[J]. 中国食品学报, 2021, 21(1): 81-89.
LIU Dan-qi, REN Fa-zheng, HOU Cai-yun. Comparative study on hypoglycemic activity of several plant polysaccharides[J]. Chinese Journal of Food Science, 2021, 21(1): 81-89.
- [22] 殷亚楠. 薏苡多糖对小鼠糖脂代谢的分子作用机制[D]. 天津: 天津科技大学, 2019: 63.
YIN Ya-nan. Molecular mechanism of coix polysaccharide on glucose and lipid metabolism in mice[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2019: 63.
- [23] 孙广平, 袁丽, 方晓琳, 等. 紫苏叶多糖对糖尿病模型小鼠胰腺组织氧化应激及 PI3K/AKT/GLUT4 信号通路的影响[J]. 中国药房, 2020, 31(15): 1 874-1 879.
SUN Guang-ping, YUAN Li, FANG Xiao-lin, et al. Effects of perilla leaf polysaccharide on oxidative stress and PI3K/AKT/GLUT4 signaling pathway in pancreas tissue of diabetic mice[J]. Chinese Pharmacy, 2020, 31(15): 1 874-1 879.