

# 苹果多酚的提取工艺及其对油脂的抗氧化作用

孙建霞<sup>1</sup> 孙爱东<sup>1</sup> 白卫滨<sup>2</sup> 张晓伟<sup>1</sup> 李福臣<sup>1</sup>

1(山东农业大学食品学院,泰安,271018) 2(暨南大学药学院,广州,510632)

**摘要** 对苹果多酚的提取工艺进行了研究,试验结果表明,苹果多酚的最佳提取条件为:体积分数为 58% 的乙醇,液料比为 4mL:1g,在 62℃ 下提取 45 min。另外,苹果多酚对菜籽油和猪油的抗氧化性能试验表明,苹果多酚对植物油和动物油均具有较明显的抗氧化效果。对于植物油其抗氧化效果要远优于 BHT,可延长菜籽油的出厂合格期接近 1 倍。而对动物油的抗氧化效果虽不及 BHT,但与空白组相比仍起到了较显著的抗氧化和保鲜作用。

**关键词** 苹果多酚,提取,抗氧化

研究人员发现,传统的一些化学合成抗氧化剂如 BHA(丁基羟基茴香醚)、BHT(二丁基羟基甲苯)、PG(没食子酸丙酯)等对人体具有毒副作用,联合国粮农组织和世界卫生组织食品添加剂委员会已对此类化合物的使用作出严格规定,从天然产物中寻找抗氧化剂已成为一种趋势。

苹果多酚(apple polyphenols,缩写为 AP)是苹果中所含多元酚类物质的总称,在一些酿酒苹果品种中最高可达 7g/kg(鲜重)<sup>[1]</sup>。研究发现,苹果多酚的许多生理功能活性比茶多酚要高 100 倍以上<sup>[2]</sup>,具有包括抗衰老、抗肿瘤、抗突变、抗动脉粥样硬化、防治冠心病与中风等在内的多种药理功能<sup>[3]</sup>,可广泛应用于食品、医药及化妆品行业中。

## 1 材料与仪器

### 1.1 试验材料

菜籽油,济南津乐泰化工有限公司;猪油,自制;金冠苹果,市售;试剂均为分析纯。

### 1.2 主要仪器与设备

RE-52AA 型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;循环水式多用真空泵,郑州长城仪器厂;海菱 HL-200 型粉碎机,上海海菱电器有限公司;分光光度计,北京市瑞利分析仪器公司;恒温培养箱,龙口市先科仪器公司;水浴锅,龙口市先科仪器公司。

## 2 试验方法

### 2.1 苹果多酚的提取

金冠苹果清洗后,切块,加 0.1% 异 Vc,破碎后

精确称取 5g 样品于小烧杯中,按料液比加入有机溶剂,封口,恒温水浴后抽滤,所得滤液旋转蒸发浓缩后冷冻干燥,即为苹果多酚粗提物。工艺流程如下:

金冠苹果→清洗→切块→破碎→取样→浸提→抽滤→浓缩蒸发→过层析柱→冷冻干燥→苹果多酚

### 2.2 苹果多酚的定量方法<sup>[4]</sup>

试验中选择 Folin-Ciocalteus(FC)法。作为苹果多酚的定量方法。

### 2.3 油脂 POV 的测定

脂肪氧化的初级产物是氢过氧化物,因此通过测定脂肪中的氢过氧化物的量,可以评价脂肪的氧化程度<sup>[5]</sup>。试验中选用菜籽油和猪油作抗氧化性能试验,并作对照组——空白(未添加抗氧化剂)、添加苹果多酚、添加二丁基羟基甲苯(BHT),测定过氧化值(POV)随时间的变化情况。

## 3 结果与分析

### 3.1 苹果多酚浸提条件的最佳工艺参数优化

#### 3.1.1 试验设计

选用乙醇作为苹果多酚的提取溶剂。按表 1 的因素水平,采用四元二次通用旋转组合设计对影响苹果多酚浸提条件的浸提时间、温度、溶剂浓度和液料比进行试验。

表 1 因素水平表

编码	时间 $X_1/\text{min}$	温度 $X_2/^\circ\text{C}$	溶剂浓度 $X_3/\%$	液料比 $X_4/(\text{mL}:\text{g})$
+2	20	20	20	2
+1	30	40	40	3
0	40	60	60	4
-1	50	80	80	5
-2	60	100	100	6

第一作者:硕士研究生(孙爱东为通讯作者,E-mail:adsun68@163.com)。

收稿时间:2004-10-12,改回时间:2005-01-17

表 2 试验设计及试验数据

处理号	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	吸光值(760nm)
1	1	1	1	1	0.653
2	1	1	1	-1	0.638
3	1	1	-1	1	0.661
4	1	1	-1	-1	0.678
5	1	-1	1	1	0.693
6	1	-1	1	-1	0.647
7	1	-1	-1	1	0.690
8	1	-1	-1	-1	0.667
9	-1	1	1	1	0.586
10	-1	1	1	-1	0.611
11	-1	1	-1	1	0.665
12	-1	1	-1	-1	0.720
13	-1	-1	1	1	0.590
14	-1	-1	1	-1	0.594
15	-1	-1	-1	1	0.625
16	-1	-1	-1	-1	0.644
17	2	0	0	0	0.704
18	-2	0	0	0	0.622
19	0	2	0	0	0.646
20	0	-2	0	0	0.610
21	0	0	2	0	0.554
22	0	0	-2	0	0.617
23	0	0	0	2	0.686
24	0	0	0	-2	0.720
25	0	0	0	0	0.716
26	0	0	0	0	0.702
27	0	0	0	0	0.718
28	0	0	0	0	0.720
29	0	0	0	0	0.722
30	0	0	0	0	0.712
31	0	0	0	0	0.706

3.1.2 回归方程及最佳参数分析

根据表 2 的试验结果,采用 AMS 系统,将所得数据进行回归分析得到提取率与各影响因素之间的回归方程如下:

$$Y = 0.713\ 7 + 1.900 \times 10^{-2}X_1 + 5.583 \times 10^{-3}X_2 - 1.933 \times 10^{-2}X_3 - 4.333 \times 10^{-3}X_4 - 1.225 \times 10^{-2}X_1X_2 + 1.300 \times 10^{-2}X_1X_3 - 0.008\ 375X_2X_3 + 0.010\ 63X_1X_4 - 8.000 \times 10^{-3}X_2X_4 + 6.250 \times 10^{-3}X_3X_4 - 1.222E - 02X_1^2 - 2.097 \times 10^{-2}X_2^2 - 3.160 \times 10^{-2}X_3^2 - 2.220 \times 10^{-3}X_4^2$$

对回归方程进行失拟检验(F<sub>1</sub>)和拟和检验(F<sub>2</sub>)。

失拟检验 F<sub>1</sub> = 1.723 < F<sub>0.05</sub>(10, 6) = 4.06, 差异不显著,说明没有不可忽视的因子存在对响应值产生影响,可直接对回归方程进行显著性检验;拟和检验 F<sub>2</sub> = 60.42 > F<sub>0.01</sub>(14, 16) = 3.45, 差异极显著,说明此方程可以应用。

通过 AMS 软件分析确定出苹果多酚的最佳浸提工艺编码值为:

X<sub>1</sub> = 0.504 8(即浸提时间为 45.05 min); X<sub>2</sub> = 7.977 × 10<sup>-2</sup> (即浸提温度为 61.60℃); X<sub>3</sub> = -0.237 0(即溶剂浓度为 57.63%); X<sub>4</sub> = -0.245 2(即液料比为 3.755mL:1g)。此时最大吸光度为 Y = 0.721 6,即提取的多酚率为 4.87g/kg(干重)。为了实验操作上的方便,将浸提时间定为 45 min,浸提温度为 62℃,溶剂浓度为 58%,液料比为 4mL:1g 作为乙醇提取苹果多酚的最佳工艺条件。

3.2 苹果多酚对油脂的抗氧化作用研究

分别取苹果多酚、BHT、Vc, 各以油质量的 0.02% 量加入棕色广口瓶中,然后向广口瓶中准确地加入 50g 菜籽油或猪油,充分搅拌均匀后置于(60 ± 1)℃ 的恒温培养箱中,隔时搅拌,每 3 d 取样 1 次,测定过氧化值(POV)。

3.2.1 苹果多酚与 BHT 对菜籽油的抗氧化性能

表 3 苹果多酚与 BHT 对菜籽油的抗氧化性能比较

存放时间/d	POV/(mmol·kg <sup>-1</sup> )			抑制率/%	
	空白	BHT	苹果多酚	BHT	苹果多酚
0	3.19	3.19	3.19	-	-
3	5.59	5.13	4.00	8.22	28.44
6	6.83	6.62	5.14	3.07	24.74
9	9.89	8.53	6.78	13.75	31.45
12	12.70	9.85	8.82	22.44	30.55
15	16.23	10.89	9.23	32.90	43.13
18	19.45	12.15	10.09	37.53	48.12

$$\text{抑制率}/\% = 1 - \frac{\text{油样 POV 值}}{\text{对照 POV 值}} \times 100$$

由表 3 可知,没有添加抗氧化剂的空白样,存放第 9 天时,POV 为 9.89 mmol/kg,即接近 GB7654—1987 规定值(POV ≤ 10 mmol/kg)的出厂标准。添加 0.02% BHT 的油样,存放第 12 天 POV 为 9.85 mmol/kg,而添加 0.02% 苹果多酚的油样,存放第 18 天时,POV 为 10.09 mmol/kg,才刚达到国际规定的出厂标准。由此可见苹果多酚可延长菜籽油的出厂合格期接近一倍,而 BHT 仅为 0.5 倍。从表 3 中过氧化值随时间的变化趋势可以很明显地看到,苹果多酚对植物油的抗氧化作用、保鲜作用要远优于 BHT。

3.2.2 苹果多酚与 BHT 对猪油的抗氧化性能

由表 4 可知,对于动物油的抗氧化试验,苹果多酚的抗氧化、保鲜作用在试验的前 3 天,即贮存初期,效果要优于 BHT 组,而后期不及 BHT 的效果。但与

空白组相比苹果多酚仍起到了较明显的延长货架期的作用,试验的第9天,空白组的POV已经超过了苹果多酚组第15天的POV,即延长贮存寿命66.7%。截止到试验的最后一天,BHT的抑制率已经达到了79.58%,而苹果多酚组的抑制率也达到了45.19%。

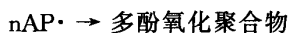
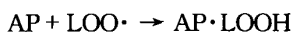
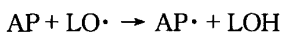
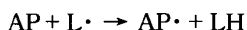
表4 苹果多酚与BHT对猪油的抗氧化性能比较

存放时间/d	POV/ $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$			抑制率/%	
	空白	BHT	苹果多酚	BHT	苹果多酚
0	8.30	8.30	8.30	—	—
3	14.48	10.96	9.84	24.31	32.04
6	27.11	12.92	16.23	52.34	40.13
9	79.00	17.55	38.58	77.78	51.16
12	86.88	20.93	46.69	75.91	46.26
15	143.81	29.37	78.82	79.58	45.19

由表4中还可知,对于猪油,在贮存的后期氧化速率特别快,而苹果多酚和BHT都起到了较明显的减缓氧化速率、延长保质期的作用。

### 3.2.3 讨论

油脂的氧化是一个链式反应<sup>[6]</sup>。而苹果多酚的抗氧化特性来源于多酚分子中大量的酚羟基,能够提供活泼的氢质子,有效地清除氧自由基,预防脂质过氧化的启动,其次,与过氧化自由基结合成稳定的化合物,阻止了氧化过程中链锁反应的传播:



除上述作用外,苹果多酚的抗氧化性能还可能与苹果多酚对金属离子的络合作用,对羟基自由基和脂质自由基的清除作用,以及同自由基反应后形成的半醌自由基的稳定性有关。

由于多酚物质很不稳定,易发生氧化作用,在高

温下随油脂放置时间的延长,这些酚类物质在本身的氧化过程中,形成自由基和氧化产物,并逐渐积累。再加上不同的抗氧化剂在不同油脂中的溶解性有所差别,导致了在猪油的贮藏后期,苹果多酚抗氧化效果不及BHT。

## 4 结论

(1) 采用四元二次通用旋转组合设计确定出乙醇提取苹果多酚的最佳工艺参数为:浸提时间为45 min,浸提温度为62℃,溶剂浓度为58%,液料比为4mL:1g。

(2) 试验表明,苹果多酚对植物油和动物油均有较明显的抗氧化效果。对于植物油其抗氧化效果要远优于BHT,可延长菜籽油的出厂合格期接近1倍。而在动物油的对比试验中,虽然贮藏后期苹果多酚的抗氧化效果不及BHT,但与空白组相比仍起到了较显著抗氧化、保鲜的作用。

## 参考文献

- Sanoner P, Guyot S, Mamet N et al. Polyphenols profiles of french cider apple varieties (*Malus domestic* sp.) [J]. Agric Food Chem, 1999, 47: 4 847~4 853
- 唐传核,彭志英. 苹果多酚的开发及应用[J]. 中国食品添加剂, 2001, 2: 41~45
- Lu Yingrong, Yeap Foo L. Identification and quantification of major polyphenol in apple pomace [J]. Food Chemistry, 1997, 59: 187~194
- 石碧,狄莹. 植物多酚[M]. 北京:科学出版社, 2000. 19~21
- 韩雅珊. 食品化学实验指导[M]. 北京:北京农业大学出版社, 1991. 39
- 杨贤强. 茶多酚化学[M]. 上海:上海科学技术出版社, 2003. 141

## Extraction and Application of Apple Polyphenols in Oil Antioxidation

Sun Jianxia<sup>1</sup> Sun Aidong<sup>1</sup> Bai Weibin<sup>2</sup> Zhang Xiaowei<sup>1</sup> Li Fuchen<sup>1</sup>

1(College of Food Science, Shandong Agricultural University, Taian, 271018, China)

2(College of Pharmacy, Ji'nan University, Guangzhou, 510632, China)

**ABSTRACT** Apple polyphenols is an ascendant, innocuous natural antioxidant. The extraction process was studied and the optimal conditions were obtained as follows: 58% ethanol with 4:1 ratio of solvent to apples, extracting 45 min at 62℃. The apple polyphenols showed different antioxidant activity on plant oil and animal oil. It is superior to that of BHT on colza oil and can double the shelf life. In lard oil, its antioxidant activity is not as good as BHT, but better than the control.

**Key words** apple polyphenols, extraction, antioxidant