

# 大蒜辣素超声辅助提取的试验研究

何荣海, 马海乐\*

(江苏大学生物与环境工程学院, 江苏 镇江 212013)

**摘要:** 本文作者研究了超声辅助提取大蒜辣素的方法, 在考察单因素对提取效果影响的基础上设计正交试验, 得出提取最优条件: 超声功率 1000W, 料液比 1:4, 提取时间 60min, 工作间歇时间比 2s:1s 和搅拌转速 500r/min, 此条件下大蒜辣素提取率达 98.5%。与常温浸提和回流抽提方法相比, 超声辅助提取法的提取时间分别缩短 5/6 和一半, 大蒜辣素的提取率分别提高 81.7% 和 172%。

**关键词:** 大蒜辣素; 超声提取

## Study on Ultrasonic Extraction of Allicin

HE Rong-hai, MA Hai-le\*

(School of Biological and Environmental Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** The ultrasonic extraction of allicin from garlic was studied. With single factor test and orthogonal tests, the technological optimum parameters were found as follows: power of ultrasound rate 1000W, ratio of garlic weight and the solvent volume 1:4, extraction time 60min, ultrasonic extraction intermission 2s:1s and mixing speed 500r/min. The extraction rate of allicin is 98.5%. When this method is compared with the methods of ambient temperature extraction and reflux extraction, the extraction time is shortened 5/6 and half respectively, extraction rate of allicin is increased 81.7% and 172% respectively.

**Key words:** allicin; ultrasonic extraction

中图分类号: TS205.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)02-0147-04

大蒜具有抗菌抗病毒、提高机体免疫力、降血脂和抗动脉粥样硬化以及抗肿瘤等一系列活性功能。这是由其具有的一类活性含硫化合物所引起, 主要包括蒜氨酸(Alliin)和大蒜辣素(Allicin)等。完整大蒜中的蒜氨酸, 在蒜氨酸酶(Allinase)的作用下, 分解为二烯丙基硫代亚磺酸酯和丙酮酸。二烯丙基硫代亚磺酸酯俗称大蒜辣素, 具有鲜大蒜典型的风味<sup>[1,2]</sup>。

对大蒜辣素提取研究主要有水蒸气蒸馏法<sup>[3]</sup>、超临界 CO<sub>2</sub> 萃取<sup>[4]</sup> 和有机溶剂浸提<sup>[5,6]</sup> 等一些方法。这些方法各存在着一些缺陷, 如水蒸气蒸馏法产物中有效成分低、超临界 CO<sub>2</sub> 法萃取产物与 CO<sub>2</sub> 的分离困难, 传统有机溶剂浸提法提取率低、提取时间长等。

超声提取在天然产物有效成分提取方面有突出作用。超声波能有效地打破细胞边界层, 使扩散速度增加, 同时提高了破碎速度, 缩短了破碎时间, 可显著地提高提取效率。浸提过程中无化学反应, 被浸提的生物活性物质活性不减。在本研究中, 使用超声辅助

萃取大蒜辣素。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

新鲜大蒜 食用乙醇, 硝酸 分析纯, 氢氧化钠 分析纯; 盐酸 分析纯; 氯化钡 分析纯; 定量滤纸。

隆达 HF-2.5B 超声循环提取机 北京弘祥隆生物技术开发有限公司; DS-1 高速组织捣碎机; HH-6 数显恒温水浴锅; RE-52A 旋转蒸发器; BS110 电子天平。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 大蒜辣素提取的步骤

大蒜→去皮壳→捣碎→酶解→用乙醇加超声或不加超声提取→离心去渣→滤液抽滤→真空浓缩去溶剂→检测大蒜辣素

#### 1.2.2 大蒜辣素的测定方法

大蒜辣素的测定采用定硫法<sup>[7]</sup>。大蒜辣素提取得率

收稿日期: 2005-01-21

\*通讯作者

基金项目: 江苏省农业攻关项目(BE2001517)

作者简介: 何荣海(1971-), 男, 工程师, 在读博士, 研究方向为生物资源有效成分的分离与提纯。

按照(1)式计算:

$$E(\%) = \frac{A_2 \times V}{m \times A_1} \times 100 \quad (1)$$

式中, E: 大蒜辣素提取率(%);

$A_1$ : 大蒜泥中大蒜辣素含量(g/100g);

$A_2$ : 提取液中大蒜辣素的含量(g/100ml);

V: 提取液总体积(ml);

m: 大蒜泥质量(g)。

### 1.2.3 大蒜泥酶解对大蒜辣素转化率的影响试验研究

蒜氨酸在蒜氨酸酶的作用下转化成大蒜辣素, 其转化率直接受酶解温度和时间的影响, 为此有必要对酶解影响转化率的规律先行研究。

将大蒜泥分别在 25~50℃ 的温度下酶解 30min, 然后进行超声辅助提取, 考察酶解温度对大蒜辣素得率的影响。在 30℃ 的温度下对大蒜泥酶解 1~5h, 然后进行超声辅助提取, 考察酶解时间对大蒜辣素得率的影响。对上述经过酶解处理对大蒜泥, 分别按照如下条件进行超声辅助提取: 500g 大蒜泥加入 50% 的乙醇溶液 2000ml、超声功率 800W、工作 2s、间歇 1s、搅拌器转速 750r/min、提取时间 20min, 借助提取得率考察大蒜辣素的转化率。

### 1.2.4 超声辅助提取大蒜辣素工艺的单因素试验

影响大蒜辣素超声辅助提取的主要因素有提取剂乙醇的浓度、提取时间、超声功率、料液比、搅拌器转速和超声发生器的工作间歇时间比, 分别做单因素试验。在各次单因素试验中, 除了所考察的因素变化外, 超声辅助提取的其它条件为: 500g 大蒜泥加入 50% 的乙醇溶液 2000ml, 超声功率为 800W, 工作 2s、间歇 1s, 搅拌器转速 750r/min, 提取时间 20min。

### 1.2.5 大蒜辣素超声辅助提取的优化试验

在单因素试验的基础上选择适当因素和水平进行正交试验, 通过方差和极差分析, 以确定最佳提取条件。

## 2 结果与分析

### 2.1 大蒜泥酶解对大蒜辣素转化率的影响

酶解温度和酶解时间对大蒜辣素得率的影响试验结果分别见图 1 和图 2。

由图 1 可以看出, 在低温区域(25~40℃)大蒜辣素的转化率随温度升高而上升, 其最高得率 76.5% 对应的酶解温度为 40℃; 超过 40℃, 大蒜辣素得率下降较快, 证明高温对蒜氨酸酶有较强的钝化作用。

从图 2 中可以看出, 在 30℃ 下进行酶促反应, 时间达 60min 时, 大蒜辣素得率达到最高值 74.8%; 超过 60min, 大蒜辣素得率不再增加, 且随着反应时间延

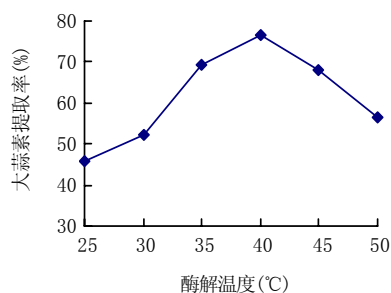


图1 酶解温度对大蒜辣素提取率的影响

Fig.1 Effect of enzymolysis temperature to alliin extraction rate

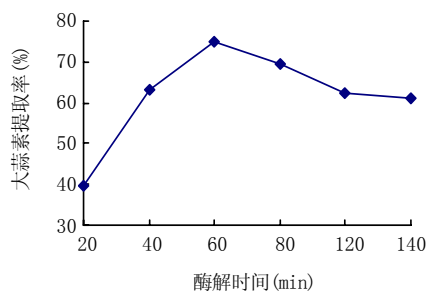


图2 酶解时间对大蒜辣素提取率的影响

Fig.2 Effect of enzymolysis time to alliin extraction rate

长, 得率反而有所降低。蒜氨酸的酶促降解速度很快, 经过 1h, 蒜氨酸已经基本上全部转化为大蒜辣素。而大蒜辣素很不稳定, 若继续酶解会导致大蒜辣素进一步转化成更小分子的硫化物, 从而导致大蒜辣素得率降低。

根据以上结果, 选择大蒜的酶解条件为 40℃、酶解 60min, 以下的实验均在这一条件下进行酶解。

### 2.2 超声辅助提取大蒜辣素提取过程单因素的影响

乙醇浓度、提取时间、超声功率、液料比、搅拌转速和超声装置工作间歇时间比对大蒜辣素提取得率影响的试验结果见图 3 至图 8。

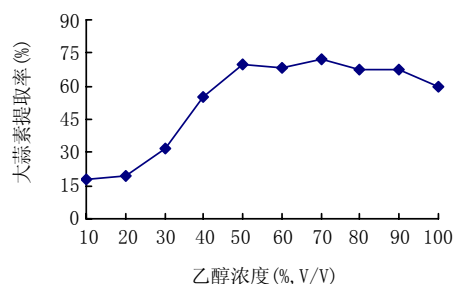


图3 乙醇浓度对大蒜辣素提取率的影响

Fig.3 Effect of ethanol concentration to alliin extraction rate

由图 3 可见, 乙醇浓度小于 50% 时, 浓度的改变对大蒜辣素提取率影响较大, 而当乙醇浓度大于 50% 时, 影响趋于平缓。因此选择 50% (V/V) 比较适宜。

由图 4 可见, 大蒜辣素提取率随提取时间变化的峰

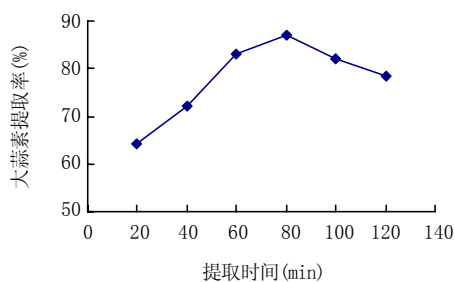


图4 提取时间对大蒜辣素提取率的影响

Fig.4 Effect of extraction time to alliin extraction rate

值出现在80min处,超过80min后,大蒜辣素提取率随提取时间延长而缓慢下降。这可能是因为提取达到80min时大蒜辣素已基本溶出,而进一步增加提取时间只能导致大蒜辣素部分分解,提取率反而下降。

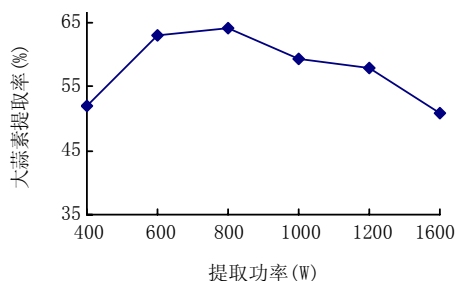


图5 提取功率对大蒜辣素提取率的影响

Fig.5 Effect of extraction power to alliin extraction rate

由图5可以看出:超声功率为800W左右时,大蒜辣素的提取效率较高,在600W到1000W之间,提取率变化平缓。超声循环提取机的超声发生器在提取时功率并非越大越好,它的使用还与物料的性质有关,对于不同的物料最佳使用功率会有所不同。

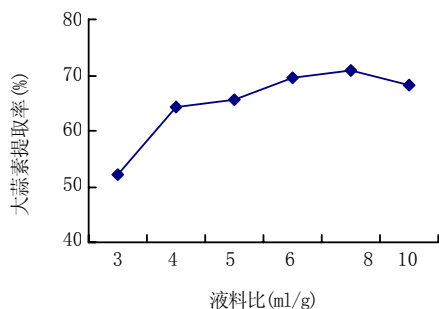


图6 液料比对大蒜辣素提取率的影响

Fig.6 Effect of dissolvent and garlic ratio to alliin extraction rate

由图6可知,大蒜辣素提取率随乙醇用量增加而提高,当液料比高于4以后,大蒜辣素提取率增加缓慢。这是由于液料比大,溶剂量大,溶剂中的大蒜辣素浓度低,与物料及溶剂边界层的大蒜辣素浓度差大,扩散推动力大,因而提取速率高,在一定的时间内提取

率高。但是溶剂量太大在经济上不合算。为了降低后面回收溶剂的成本,综合考虑使用4:1的液料比为宜。

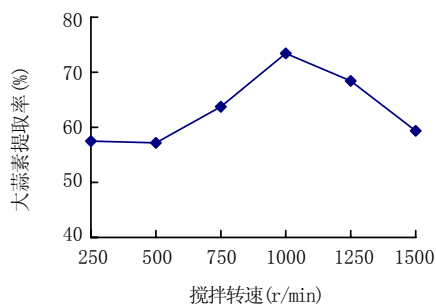


图7 搅拌转速对大蒜辣素提取率的影响

Fig.7 Effect of mixing speed to alliin extraction rate

由图7可见,搅拌转速较低时对大蒜辣素提取率影响不大,在较高转速时能显著提高大蒜辣素提取率。但是在试验中发现较高的搅拌转速会使提取液产生很多泡沫,反而影响传质效果,因此转速大于1000r/min时,大蒜辣素的提取率反而下降。

本文使用的超声循环提取机设计了工作间歇,其主要作用在于:(1)减少热效应;(2)间歇式施加的超声波相当于一种脉冲式超声波,与连续超声波相比,脉冲式超声波作用效果应该更显著。在选择时,考虑到大蒜辣素的不稳定性,应尽量使得间歇时间足够长。由图8可见,工作与间歇时间比为2:1时提取率较高。

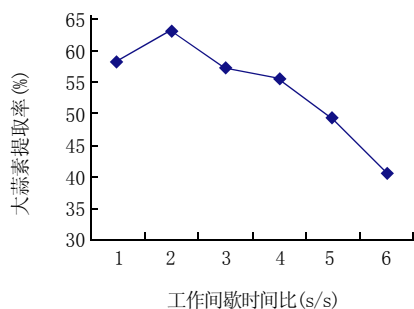


图8 工作间歇时间比对大蒜辣素提取率的影响

Fig.8 Effect of ultrasound eradiating and intermission ratio to alliin extraction rate

## 2.3 超声辅助提取大蒜辣素工艺参数的优化试验

根据以上单因素试验,我们选择了超声提取时间(A)、超声工作间歇时间比(B)、超声功率(C)、循环搅拌转(D)等四因素,分别选定四个较优水平进行正交试验,采用 $L_{16}(4^4)$ 正交试验表安排试验,表1为因素水平表:对各种不同组合试验所得样品进行测定,计算大蒜辣素提取率,根据提取率选取大蒜辣素提取的最佳提取参数。

正交试验设计及结果示于表2。由表2对结果的极差分析可见,各因素的主次顺序为:超声提取时间>超

表1 提取参数正交试验因素水平表

Table 1 Factor level table of Ultrasonic parameters orthogonal tests

水平	A (min)	B (s/s)	C (W)	D (r/min)
1	80	1:1	1000	500
2	60	2:1	1200	1000
3	100	3:1	800	1250
4	120	4:1	600	750

表2 大蒜辣素超声提取工艺参数正交试验方案及结果的极差分析

Table 2 Experimental design and range analysis for ultrasonic parameters orthogonal tests of allicin extraction

试验号	A	B	C	D	提取率(%)
1	1	1	1	1	83.4
2	1	2	2	2	72.9
3	1	3	3	3	67.5
4	1	4	4	4	64.5
5	2	1	2	3	84.9
6	2	2	1	4	98.2
7	2	3	4	1	87.7
8	2	4	3	2	76.8
9	3	1	3	4	65.4
10	3	2	4	3	70.8
11	3	3	1	2	75.2
12	3	4	2	1	56.3
13	4	1	4	2	66.6
14	4	2	3	1	70.5
15	4	3	2	4	68.1
16	4	4	1	3	73.5
K <sub>1</sub>	288.3	300.3	330.3	297.9	299.1
K <sub>2</sub>	347.6	312.4	282.2	291.5	299.5
K <sub>3</sub>	267.7	298.5	280.2	296.7	288.6
K <sub>4</sub>	278.7	271.1	289.6	296.2	295.1
$\bar{K}_1$	72.075	75.075	82.575	74.475	
$\bar{K}_2$	86.9	78.1	70.55	72.875	
$\bar{K}_3$	66.925	74.625	70.05	74.175	
$\bar{K}_4$	69.675	67.775	72.4	74.05	
优水平	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	
R <sub>j</sub>	19.975	10.325	12.525	1.6	
主次顺序	A C B D				

声功率>超声工作间歇时间比>超声循环搅拌转速。

对结果进行方差分析,分析结果示于表3。方差分析表明:超声提取时间对结果的影响高度显著,超声功率和工作间歇时间比对结果影响显著,搅拌转速对结果

表3 大蒜辣素超声提取正交试验方差分析表

Table 3 Analysis of variance table for allicin ultrasonic extraction

方差来源	偏差平方和	自由度	方差	F值	F <sub>α</sub>	显著性
A	955.3	3	318.4	50.01	F <sub>0.05</sub> (3, 3)=9.28	**
B	228.2	3	76.07	11.95	F <sub>0.01</sub> (3, 3)=29.46	*
C	414.3	3	138.1	21.67		*
D	5.92	3	1.97	0.309		
误差e	19.1	3	6.37			
总和	1622.82	15				

影响不显著。各因素对试验指标影响的主次顺序为超声提取时间>超声功率>超声工作间歇时间比>循环搅拌转速。

这一结果与极差分析的结果一致,故综合考虑,最佳提取工艺参数为:提取时间60min,工作间歇时间比2:1,超声功率1000W,搅拌转速500r/min。经验证试验在这一条件下大蒜辣素的提取率达98.5%。

作为对比试验,本文采用常温浸提和回流抽提技术,对大蒜辣素进行了提取试验研究。常温浸提的提取条件为:乙醇浓度50%、提取温度25℃、提取时间360min,提取得率为54.2%;回流抽提的提取条件为:乙醇浓度95%、提取温度90℃、提取时间120min,提取得率为36.1%。超声提取与常温浸提相比,时间缩短5/6,大蒜辣素的提取率增加81.7%;与回流抽提相比,时间缩短一半,大蒜辣素提取率提高172%。由此可以看出,传统提取技术的效果远远不及超声辅助提取。

### 3 结 论

3.1 以提取率为评价指标,对大蒜辣素的超声辅助提取工艺条件进行了试验研究。试验结果表明,工艺条件中影响评价指标的主次顺序为超声提取时间>超声功率>超声工作间歇时间比>循环搅拌转速。

3.2 大蒜辣素超声辅助提取的最佳工艺参数为:提取时间60min、工作间歇时间比2:1、超声功率1000W、搅拌转速500r/min,该条件下大蒜辣素的提取率达98.5%。

3.3 与传统的常温浸提和回流抽提技术相比,超声辅助提取能明显提高大蒜辣素的提取率,大大缩短提取时间。

### 参考文献:

- [1] Martín-Lagos R, Artacho Serrano, M F Olea, Lopez M D Ruiz. Determination of organic sulphur compounds in garlic extracts by gas chromatography and mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 1995, 53 (1):91-93.
- [2] Bocchini P, Andalò C, Pozzi R, et al. Determination of diallyl thiosulfinate (allicin) in garlic (Allium sativum L.) by high-performance liquid chromatography with a post-column photochemical reactor[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 441 (1): 37-43.
- [3] 孙丽芹,姜爱莉.大蒜油的提取及其抗氧化性能的研究[J].中国食品添加剂, 2002, (2): 29-32.
- [4] 陈雄,乔昕,马丽.大蒜油提取的比较研究[J].食品工业科技, 1999, 20(5): 16-18.
- [5] 葛保胜,王秀道.药用大蒜提取物的超临界CO<sub>2</sub>萃取研究[J].中成药, 2002, 24(8): 571-573.
- [6] Wang Jian Hua, Xu Qiang, Jiao Kui. Supercritical fluid extraction and off-line clean-up for the analysis of organochlorine pesticide residues in garlic[J]. Journal of Chromatography A, 1998, 818(1): 138-143.
- [7] 张维勤.大蒜及其制剂中大蒜辣素的含量测定[J].中草药, 1985, 16 (10): 17-19.
- [8] 周爱梅.大蒜素的稳定性研究[J].食品工业科技, 1998, (6): 13-14.