

超微粉碎技术在葡萄籽加工中的应用^{*}

李 华 袁春龙[†] 沈 洁

(西北农林科技大学 葡萄酒学院, 陕西 杨凌 712100)

摘 要: 葡萄籽具有极高的营养价值和药用价值. 为充分利用葡萄籽中的功能性成分, 对葡萄籽的清洗、干燥、杀菌、冷冻和超微粉碎等工艺进行了研究. 结果表明: 葡萄籽超微粉的最佳工艺条件为: 40℃ 下干燥 2 h → -20℃ 下冷冻 30 min → 以 40 g/kg 的比例加入微晶纤维素 → 混合后粉碎 25 min. 采用该工艺获得的葡萄籽超微粉的颗粒直径为 2.5 ~ 22.5 μm, 平均直径为 6.2 μm, 而葡萄籽细胞的直径为 15.0 ~ 32.5 μm, 平均为 24.9 μm, 说明细胞破壁率达到了 100%.

关键词: 葡萄籽; 超微粉碎; 细胞破壁率

中图分类号: TS255.36

文献标识码: A

葡萄籽是葡萄酒产业的副产品, 含有多种微量元素及多酚等生物活性物质, 具有清除自由基、抗氧化、抗癌、降血脂等作用^[1-4]. 目前, 葡萄籽多用于生产葡萄籽油和葡萄籽提取物(GSE). 通常采用有机溶剂浸提法生产葡萄籽油和 GSE, 溶剂回收时会引起不饱和脂肪酸的分解和多酚的变质, 该法还存在生产工艺繁琐、溶剂残留、溶剂易燃以及价格昂贵等问题. 而且, 无论生产葡萄籽油还是 GSE, 葡萄籽中的蛋白质和膳食纤维都没有得到利用.

超微粉碎技术是近年来迅速发展起来的一项新技术, 它有着一般粉碎方法所没有的优势与特点:

(1) 细胞级粉碎, 有利于原料中营养成分的释放和吸收; (2) 粉碎速度快, 时间短, 可提高工作效率; (3) 可低温粉碎, 有利于保留生物活性成分; (4) 节省原料, 可提高利用率, 降低成本; (5) 全封闭系统, 可有效地避免粉尘污染. 超微粉碎技术属于纯物理加工, 可以保存原料的全部营养成分, 保证了产品的纯天然属性, 是一种理想的食物加工手段^[5-9]. 葡萄籽经过超微粉碎后, 其中的多种微量元素、维生素及

其它生物活性物质都能被充分的利用, 增加了资源的利用率, 同时可以避免在提取葡萄籽中某些功能成分时出现的二次污染, 是新型保健食品开发的一种重要途径. 超微粉碎技术在葡萄籽加工中的应用尚未见报道, 为此笔者对葡萄籽超微粉碎过程中的主要工艺参数进行了系统的研究.

1 材料与设备

1.1 主要原料与设备

实验原料: 赤霞珠葡萄籽, 2004 年西北农林科技大学葡萄酒学院单品种酿酒后得到, 自然风干保存; 主要设备: 6B-型贝利微粉机(济南倍力粉体技术有限公司生产); SP-2102UV 型紫外-可见光分光光度计(上海光谱仪器有限公司生产); XSP-18S 型生物显微镜(国营江南光学仪器厂生产); 主要试剂: 微晶纤维素(MCC), 西安惠安集团纤维素化工厂生产; 没食子酸标样, 美国 Sigma 公司生产.

1.2 实验方法

1.2.1 葡萄籽超微粉碎的工艺路线

葡萄籽 → 筛选 → 除杂 → 清洗 → 干燥 → 超微粉碎 → 包装 → 成品.

1.2.2 干燥处理对葡萄籽中多酚的影响

水分测定: 按照 GB/T5009.3—2003 进行. 以 40、50、60℃ 为干燥温度, 2、4、6 h 为干燥时间, 采用两因素完全随机实验设计. 在通风干燥箱内对葡萄

收稿日期: 2006-07-12

^{*}基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30571281)

作者简介: 李华(1959-), 男, 博士, 教授, 主要从事葡萄与葡萄酒研究. E-mail: putj@263.net

[†]通讯作者: 袁春龙, 副教授. E-mail: yuanchunlong@hotmail.com

籽进行干燥处理. 然后按照实验确定的超声波提取最佳工艺提取多酚, 以多酚损失率为指标, 确定干燥的最佳条件.

1.2.3 微晶纤维素对超微粉碎的影响

微晶纤维素 (MCC) 是一种纯净的天然纤维素解聚产物, 由能自由流动的结晶粉末 (非纤维状的微粒子) 组成. MCC 作为抗结剂, 可改善葡萄籽粉的流动性, 减少葡萄籽粉中的结片现象. 在干燥后的葡萄籽中, 分别按 10、20、30、40、50 g/kg 的量加入 MCC, 粉碎 25 min, 观察并记录粉体的特征.

1.2.4 葡萄籽超微粉碎的最佳工艺

根据预备试验的结果, 以在 -20℃ 下处理 30、40 min 为冷冻时间, 15、20 和 25 min 为粉碎时间, 采用两因素完全随机实验设计, 对经干燥、并在冷冻后加入 MCC 的葡萄籽进行粉碎, 观察并记录粉体的特征.

1.2.5 葡萄籽中多酚物质含量的测定

多酚的测定方法为福林 - 肖卡 (Folin-Ciocalteus) 法, 这也是近年被美国分析化学家组织 (AOAC) 规定测定多酚的一种方法^[10].

标准曲线制作: 准确称取 0.500 g 没食子酸, 用蒸馏水溶解, 倒入 100 mL 的容量瓶中, 定容至刻度, 即得酚母液. 吸取 0、1、2、3、5、10 mL 酚母液分别置于 100 mL 的容量瓶中, 用水定容至刻度, 这些溶液的酚含量 (以相应的没食子酸表示) 为 0、50、100、150、250、500 mg/L. 从以上每种溶液中吸取 1 mL 分别置于 100 mL 容量瓶中, 然后再在每个容量瓶加水 60 mL, Folin-Ciocalteu 试剂 5 mL, 充分混合. 在 30 s 后至 8 min 前加入 15 mL 20% 碳酸钠溶液, 混合后用水定容至刻度. 将此液在 20℃ 下放置 2 h, 1 mm 比色杯 765 nm 下测吸光值. 利用 SAS (Statistical Analysis System) 统计分析软件, 得到回归标准曲线: $y = 714.690x$ (其中 y 为没食子酸含量, mg/L; x 为吸光值, $r = 0.995$).

样品测定: 将赤霞珠葡萄籽分别进行超微粉碎和普通的常规粉碎, 得到超微粉和普通粉 (粉碎后过 30 目筛), 分别称取 5.00 g, 放入 250 mL 的三角瓶中, 加入 60 mL 的甲醇, 提取温度为 45℃, 用 40 kHz 的超声波辅助提取, 时间 55 min, 提取液抽滤, 转入 100 mL 容量瓶, 甲醇定容, 测定时滤液要稀释 5 倍, 按上述方法测定其多酚含量. 最终测定葡萄籽中多酚的总含量为 36.450 mg/g.

提取率 = 提取得到的多酚含量 / 葡萄籽中多酚总含量 $\times 100\%$.

损失率 = (葡萄籽中多酚总含量 - 提取得到的

多酚含量) / 葡萄籽中多酚总量 $\times 100\%$.

1.2.6 葡萄籽超微粉颗粒直径及破壁率的测定

取少量葡萄籽超微粉放入水中, 在超声波中振荡、分散开. 取少量液体, 滴在载玻片上, 自然风干后在显微镜下随机测定视野中的 100 个颗粒直径.

取干化的葡萄籽用刀片横向切开, 在截面上切取平整薄片. 立即将薄片放入载玻片的水滴中, 盖上盖玻片制片. 在显微镜下随机测定视野中的 100 个细胞直径.

破壁率 η 的计算式 (参考何煜和庄香久^[11]的方法):

$$\eta = [1 - (1 - 1/n)^3] \times 100\% \quad (n > 1);$$

$$\eta = 100\% \quad (n \leq 1).$$

其中 n 为颗粒直径与细胞直径之比.

2 结果与讨论

2.1 干燥处理对葡萄籽多酚的影响

利用葡萄籽加工保健食品, 必须要保证所用的葡萄籽符合国家卫生标准, 因此要经过清洗处理. 清洗处理后的葡萄籽因含水量增加, 不利于粉碎处理, 需经过干燥处理, 去除多余的水分, 最终葡萄籽水分含量在 8% ~ 10%.

由于葡萄籽的主要活性物质——多酚对热不稳定, 所以, 在干燥处理时温度不能过高, 且时间不宜过长. 否则, 必然会导致多酚的损失. 在本试验中, 利用多酚损失率为指标, 以干燥时间、干燥温度两因素完全随机试验, 结果表明, 温度越高, 干燥的时间越长, 葡萄籽中多酚的损失也就越大. 经过数理统计 (SAS 软件) 得出: 葡萄籽在 40℃ 下干燥 2 h 是最佳的处理条件 (见表 1).

表 1 干燥温度和时间对葡萄籽中总多酚的影响

Table 1 Influence of drying temperature and time on total polyphenols of grape seeds

实验号	温度 / ℃	时间 /h	吸光值	总多酚含量 / (mg · g ⁻¹)	多酚的损失率 /%
1	40	2	0.487	34.805	4.51
2	40	4	0.457	32.661	10.39
3	40	6	0.446	31.875	12.55
4	50	2	0.462	33.019	9.41
5	50	4	0.442	31.589	13.34
6	50	6	0.431	30.803	15.49
7	60	2	0.459	32.804	10.00
8	60	4	0.438	31.303	14.12
9	60	6	0.424	30.303	16.86

2 2 微晶纤维素对超微粉碎的影响

超微粉碎过程中常常会发生结块现象. 其中物料的性质是引起结块的主要原因. 当颗粒被粉碎到十分细小时,在颗粒表面力 (如范德华力和静电力) 的作用下,颗粒表面活性增大,粉体易于凝聚,导致结块现象. 从理论上讲,防止物料结块现象发生的最有力的措施是降低粉体颗粒的表面活性. 一般来说,纤维质的原料粉碎后的结块较少. 虽然葡萄籽中含有较多的纤维,每 100 g 约含 20 ~ 40 g,但是,还含有大量的脂肪 (17. 19%),除了颗粒间表面力的作用,脂肪的粘滞作用也使得粉体的流动性较差. 为改善葡萄籽超微粉的流动性,必须加入抗结剂. 经过预备实验,选择 MCC 作为添加剂. 本实验选择不同剂量的 MCC 进行超微粉碎,以结片大小、粉体团状结构、粉体流动性为评价指标 (见表 2). 结果表明,在规定用量 (≤50 g/kg) 内^[12],MCC 并不能完全阻止葡萄籽粉结片,只能部分地改善葡萄籽粉的流动性. 40 和 50 g/kg 的 MCC,没有明显的差异. 因此,实验中选取的 MCC 加入量为 40 g/kg

表 2 MCC 对超微粉碎的影响
Table 2 Influence of MCC on superfine grinding

样品	MCC 用量 / (g · kg ⁻¹)	粉体流动 性评价	结片现象	团状结构
1	10	差	片较大、较多	明显,较松散
2	20	较差	片较大、较少	明显,较松散
3	30	较好	片较小、较少	较明显,松散
4	40	较好	很小、很少	明显,松散
5	50	较好	与 4 号样品无明显差异	

2 3 葡萄籽超微粉碎的最佳工艺

一般的超微粉碎在粉碎过程中产生的热量会破坏原料中热敏性的功能成分,从而使加工失去意义,所以,采用冷冻粉碎工艺,一方面增加葡萄籽中纤维的脆性,使得葡萄籽更易被粉碎;另一方面是为了在粉碎的过程中能够有效地保持低温.

在确定了干燥条件和 MCC 的最佳用量后,以在 - 20 ℃ 下处理 30、40 min 为冷冻时间,15、20 和 25 min 为粉碎时间,采用两因素完全随机实验设计,对经干燥、并在冷冻后加入 MCC 的葡萄籽进行粉碎试验 (见表 3). 结果表明,冷冻 30 min、粉碎 25 min 的 5 号样品,效果最佳,颗粒的细度得到了保证,又有很好的流动性,还能节省能源. 因此,对于贝利微粉机 6B-, 40 ℃ 干燥 2 h, - 20 ℃ 冷冻 30 min,加入 MCC 40 g/kg 混合后粉碎 25 min,是葡萄籽超微粉碎的

最佳工艺. 这样获得的葡萄籽超微粉的颗粒直径为 2. 5 ~ 22. 5 μm,平均为 6. 2 μm,而葡萄籽细胞直径为 15. 0 ~ 32. 5 μm,平均为 24. 9 μm,细胞破壁率接近 100% (见图 1).

表 3 葡萄籽超微粉碎两因素完全随机实验结果
Table 3 Results of complete randomized test of two factors on superfine grinding of grape seeds

样品	冷冻时 间 /min	粉碎时 间 /min	结片现象	团状结构	吸附 作用	细胞破 壁率 /%
1	30	15	较小,较多		少量	70. 0
2	40	15	较小,较多	都有比较	少量	86. 3
3	30	20	很小,少	明显的团	少量	90. 3
4	40	20	很小,少	状结构,	少量	95. 0
5	30	25	很小,少	很松散	吸附	100. 0
6	40	25	很小,少		吸附	100. 0

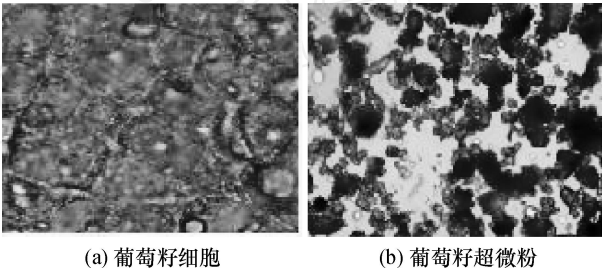


图 1 葡萄籽细胞和葡萄籽超微粉的显微形态 (16 ×40)
Fig 1 Configuration of grape seeds cells and ultrafine powders of grape seeds under microscope (16 ×40)

3 结论

对葡萄籽清洗、干燥、杀菌、冷冻、超微粉碎等工艺技术进行了研究,结果表明:葡萄籽超微粉的最佳工艺条件为 40 ℃ 干燥 2 h, - 20 ℃ 冷冻 30 min,加入微晶纤维素 40 g/kg,混合后粉碎 25 min;获得的葡萄籽超微粉产品的颗粒直径为 2. 5 ~ 22. 5 μm,平均为 6. 2 μm,而葡萄籽细胞直径为 15. 0 ~ 32. 5 μm,平均为 24. 9 μm,细胞破壁率达到 100%.

参考文献:

[1] 凌家庭. 保健食品原料手册 [M]. 北京:化学工业出版社,2002

[2] 艾启俊,张德权. 果品深加工新技术 [M]. 北京:化学工业出版社,2003

[3] 李凤英. 葡萄籽中主要化学成分及其开发应用 (综述) [J]. 河北职业技术师范学院学报,2002 (2): 65-67.

Li Feng-ying Chemical composition of grape seed and its application (summary) [J]. Journal of Hebei Vocation-Technical Teacher College, 2002 (2): 65-67.

- [4] 钟瑞敏,张振明,王羽梅,等. 杨梅叶芳香精油的成分鉴定及抗氧化活性 [J]. 华南理工大学学报:自然科学版, 2006, 34(3): 49-53
Zhong Ruimin, Zhang Zhen-ming, Wang Yu-mei, et al. Chemical compound identification and antioxidant activity of essential oil from *Myrica rubra* Var *astropurea* Tsen leaves [J]. Journal of South China University Technology: Natural Science Edition, 2006, 34(3): 49-53
- [5] 袁惠新,俞建峰,崔政伟,等. 超微粉碎技术及其在食品加工中的应用 [J]. 农机与食品机械, 1999(5): 32-34
Yuan Hui-xin, Yu Jian-feng, Cui Zheng-wei, et al. Application of superfine grinding technology in food processing [J]. Machinery for Cereals, Oil and Food Processing, 1999(5): 32-34
- [6] 叶进,胡晓军,赵晓联. 超微粉碎技术在食品加工中的应用 [J]. 江苏食品与发酵, 2002(2): 10-11
Ye Jin, Hu Xiao-jun, Zhao Xiao-lian. Application of superfine grinding technology in food processing [J]. Jiangsu Food and Fermentation, 2002(2): 10-11
- [7] 曹龙奎,黄威,王景会,等. 玉米花粉超微粉碎破壁技术的实验研究 [J]. 农业工程学报, 2003, 19(6): 209-211
Cao Long-kui, Huang Wei, Wang Jing-hui, et al. Superfine grinding for dilapidating walls of maize pollen [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2003, 19(6): 209-211
- [8] 潘思轶,王可兴,刘强. 不同粒度超微粉碎米粉理化特性研究 [J]. 中国粮油学报, 2003, 18(5): 1-4
Pan Si-yi, Wang Ke-xing, Liu Qiang. Physical and chemical properties of rice meals of different grain size [J]. Journal of the Chinese Cereals and Association, 2003, 18(5): 1-4
- [9] Yang Chun-yu, Fang Di, Wang Ping, et al. Preparation technology of ultra-fine powers of *Auricularia auricular* [J]. Journal of Forestry Research, 2004, 15(2): 150-152
- [10] 王华. 葡萄与葡萄酒实验技术操作规范 [M]. 西安: 西安地图出版社, 1999: 152-153
- [11] 何煜, 庄香久. 细胞级微粉碎与细胞级微粉中药技术 [C]. 中国药学会学术年会大会报告集. 北京: 中国药学会, 2001: 914-918
- [12] 中国食品添加剂协会. GB2760—1996 中华人民共和国食品添加剂使用卫生标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2005

Application of Superfine Grinding Technology in Process of Grape Seeds

Li Hua Yuan Chun-long Shen Jie

(College of Enology, Northwest A & F University, Yangling, 712100, Shaanxi, China)

Abstract: Grape seeds are of very high nutritional and medicinal value. In order to make good use of the functional compounds in grape seeds, the processing technology of grape seeds including washing, drying, sterilizing, freezing and superfine grinding was investigated. An optimal processing procedure for superfine grinding was then determined, i.e., drying the seeds at 40 °C for 2 h → freezing the seeds at -20 °C for 30 min → adding microcrystalline cellulose in a content of 40 g/kg → mixing and grinding the seeds for 25 min. Thus, superfine grinds of grape seeds with a diameter of 2.5 ~ 22.5 μm and an average diameter of 6.2 μm were obtained. As the diameter of grape seed cell is 15.0 ~ 32.5 μm and is 24.9 μm on an average, it can be determined that the cell walls are totally broken.

Key words: grape seed; superfine grinding; cell-wall breaking ratio