

超声辅助低共熔溶剂制备咖啡果皮可溶性膳食纤维

邵芳芳^{1,2}, 胡发广^{3*}, 董文江^{2,5**}, 毕晓菲³, 陈 罡⁴, 陈舰飞³

1. 宁夏大学食品与葡萄酒学院, 宁夏银川 750021; 2. 中国热带农业科学院香料饮料研究所, 海南万宁 571533; 3. 云南省农业科学院热带亚热带经济作物研究所, 云南保山 678000; 4. 普洱富民农业装备有限公司, 云南普洱 665000; 5. 海南省特色热带作物适宜性加工与品质控制重点实验室, 海南万宁 571533

摘 要: 为进一步探索制备咖啡果皮中可溶性膳食纤维的绿色新方法。本研究建立了一种省时、高效、环保的超声辅助低共熔溶剂 (UAE-DESs) 制备咖啡果皮可溶性膳食纤维 (SDF) 的方法, 并通过单因素试验和响应面法优化了其工艺参数。采用加热法制备了 8 种氯化胆碱基的 DESs 作为提取溶剂, 并与传统水提法作对比。结果表明: 氯化胆碱与尿素摩尔比为 1:2 的 DES 体系制备的咖啡果皮 SDF 得率最高, 为 $10.10\% \pm 0.11\%$, 显著高于传统水提法 ($6.50\% \pm 0.22\%$)。通过单因素实验, 探讨了 DES 组成 (摩尔比、含水量、液固比) 和超声波处理 (超声功率、超声时间) 对咖啡果皮 SDF 得率的影响。在此基础上, 采用响应面法 (RSM) 结合 Box-Behnken 设计 (BBD) 对 SDF 得率进行优化, 考察 DES 含水量、液固比、超声功率和超声时间对 SDF 得率的影响。根据 RSM 的优化结果, 确定最佳制备条件为: DES 含水量为 39.91%, 液固比为 32.37 mL/g, 超声功率为 305.20 W, 超声时间为 33.80 min, 在此条件下, 咖啡果皮 SDF 得率最大, 为 $10.74\% \pm 0.14\%$, 与其预测值 10.80% 接近。因此, DES 作为一种高效、无污染的绿色溶剂, 可用于咖啡果皮 SDF 的制备。本研究结果将为咖啡果皮可溶性膳食纤维的制备提供新思路 and 理论参考, 并在咖啡副产物的增值利用、生产新型高附加值产品以及开发天然功能性食品等方面具有潜在的应用前景。

关键词: 咖啡果皮; 低共熔溶剂; 可溶性膳食纤维; 响应面法

中图分类号: TS221

文献标识码: A

Preparation of Soluble Dietary Fiber from Coffee Peel by Ultrasonic-Assisted Deep Eutectic Solvent

SHAO Fangfang^{1,2}, HU Faguang^{3*}, DONG Wenjiang^{2,5**}, BI Xiaofei³, CHEN Gang⁴, CHEN Jianfei³

1. College of Food and Wine, Ningxia University, Yinchuan, Ningxia 750021, China; 2. Spice and Beverage Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Wanning, Hainan 571533, China; 3. Institute of Tropical and Subtropical Cash Crops, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Baoshan, Yunnan 678000, China; 4. Pu'er Fuming Agricultural Equipment Co. Ltd., Pu'er, Yunnan 665000, China; 5. Key Laboratory of Suitability Processing and Quality Control of Characteristic Tropical Crops, Wanning, Hainan 571533, China

Abstract: A time-saving, efficient and environmentally friendly method for the preparation of soluble dietary fiber (SDF) from coffee peel with ultrasound-assisted low eutectic solvents (UAE-DESs) was established for the first time, and its process parameters were optimized by single-factor test and response surface test to further explore a new green method for the preparation of soluble dietary fiber from coffee peel. Eight choline chloride-based deep eutectic solvents were prepared as extraction solvents by the heating method and compared with the conventional water extraction method. The results showed that the deep eutectic solvent system with a 1:2 molar ratio of choline chloride to urea prepared the highest yield of soluble dietary fiber from coffee peel at $10.10\% \pm 0.11\%$, which was significantly higher than that of the

收稿日期 2022-10-26; 修回日期 2022-11-23

基金项目 云南省重大科技专项计划项目 (No. 202202AE090002); 海南省重点研发计划项目 (No. ZDYF2021XDNY147); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项项目 (No. 1630142022010)。

作者简介 邵芳芳 (1997—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品质量与安全; 同等贡献作者: 胡发广 (1979—), 男, 学士, 研究员, 研究方向: 咖啡栽培与加工。*通信作者 (Corresponding author): 董文江 (DONG Wenjiang), E-mail: dongwenjiang.123@163.com。

conventional water extraction method at $6.50\%\pm 0.22\%$. The effects of DES composition (molar ratio, water content, liquid-to-solid ratio) and ultrasonic treatment (ultrasonic power, ultrasonic time) on the yield of soluble dietary fiber from coffee peel were investigated by single-factor experiments. The response surface methodology (RSM) combined with Box-Behnken design (BBD) was used to optimize the soluble dietary fiber yield and investigate the effects of deep eutectic solvent water content, liquid-solid ratio, ultrasonic power and ultrasonic time on the yield of soluble dietary fiber. Based on the optimization results of RSM, the optimal preparation conditions were determined as follows: water content of deep eutectic solvent 39.91%, liquid-solid ratio 32.37 mL/g, ultrasonic power 305.20 W, and ultrasonic time 33.80 min. Under this condition, the maximum soluble dietary fiber yield of coffee peel was $10.74\%\pm 0.14\%$, which was close to the predicted soluble dietary fiber value of 10.80%. Therefore, as an efficient and non-polluting green solvent, deep eutectic solvent can be used for the preparation of soluble dietary fiber from coffee peel. The results of this study would provide new ideas and theoretical references for the preparation of soluble dietary fiber from coffee peel, and have potential applications in the value-added utilization of coffee by-products, the production of new high value-added products and the development of natural functional foods.

Keywords: coffee peel; deep eutectic solvent; soluble dietary fiber; response surface method

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2024.01.019

咖啡是全球最受欢迎的非酒精饮料之一。近年来,咖啡销量逐年增加,其种植面积也在不断扩大,仅 2021 年全球咖啡豆的产量达 1050 万 t,其加工产生的咖啡副产物的量也在不断增加^[1],在我国,咖啡主要种植于云南省和海南省。2021 年我国咖啡总产量为 $1.098\ 87\times 10^5$ t,而每吨成品咖啡豆会产生约 1.1 t 咖啡副产物。因这些副产物中含有高浓度的咖啡因、单宁、茶多酚等物质而不可直接用作生物基质和饲料,通常会被直接丢弃,不仅造成资源的浪费还会污染环境^[2]。已有研究表明,这些副产物中含有高附加值的化合物,可利用一定的方法将其中对环境存在污染的部分进行转化,进而用于提取生物活性化合物和聚合物的原料^[3]。因此,咖啡副产物在食品加工中具有重要的应用前景,需要进一步研究以更好地利用它。

在咖啡湿法处理过程中,产生的固体废弃物中咖啡果皮是主要部分。咖啡果皮含有碳水化合物、膳食纤维、蛋白质和矿物质等成分,其中总膳食纤维含量占 70%,可作为优良的膳食纤维来源^[4]。目前,对咖啡果皮各成分进行提取分析的研究较多,如 HENRIQUE 等^[5]从阿拉比卡咖啡果皮中提取具有凝胶特性的果胶; TORRES-VALENZUELA 等^[6]利用超分子溶剂对咖啡果皮中的生物活性物质提取并分析了其生物活性;朱珂等^[7]对比分析了咖啡果皮与不同来源的可溶性膳食纤维在结构和性质等方面的差异,结果发现咖啡果皮可溶性膳食纤维的热稳定性和亚硝酸盐吸附能力显著优于其他 5 种样品;DA SILVERIRA

等^[8]采用固态发酵研究了咖啡果皮中绿原酸的提取和稳定性。

膳食纤维(DF)被认为是生物体中的第 7 种基本营养素,能通过肠道菌群产生多种有益作用,如抗肥胖、减轻炎症、降低血糖等,可作为功能性食物成分广泛应用^[9]。根据膳食纤维的溶解性将其分为可溶性膳食纤维(SDF)和不可溶性膳食纤维(IDF),与 IDF 相比, SDF 由于其有效的溶解度、持油/持水能力、界面和表面性质及结合各种分子的潜力而更受青睐^[10]。提取方法和条件不同,对 SDF 的营养和理化性质均有很大影响。目前,对咖啡果皮 DF 的研究主要集中在 DF 的制备、改性和功能特性方面的研究。DF 常用的制备方法主要有化学法(如酸、碱处理)、物理法(如超声波法、微波法、高压均质法)和生物法(如酶法、发酵法),研究中应用较多的是物理法和酶法。化学法虽已被广泛运用于提取不同来源的纤维,如碱法提取,但因羟基离子会破坏氢键和酯键,导致 SDF、半纤维素和纤维素的损失^[11],而且对环境不友好。酶法提取虽克服了碱提取法的 pH 值高、易腐蚀、废物量大等缺点,但其反应时间长、成本高,无法满足常规需求。因此,探索安全、绿色、高效的提取方法很有必要。

近年来,低共熔溶剂(DES)作为一类绿色可持续溶剂,在功能性成分的提取方面得到较大发展。DES 是由氢键受体(HBA)和氢键供体(HBD)按一定的摩尔比混合而成的二元或三元体系的液体混合物。与离子液体相比, DESs 具有物理化学性质稳定、可循环性好和热稳定性好等

特性, 而且具有制备简单、生物相容性和环境友好等优点^[12]。基于这些优越的性能, 有研究表明, DESs 可作为替代溶剂从天然样品中提取多糖^[13]。如 GUO 等^[14]采用远红外辐射 (FIR) 和热风循环 (HAC) 的辅助 DES 提取茯苓中的生物活性多糖, 结果表明, 优化条件下茯苓多糖的提取效率是传统提取方法的 4~70 倍。CHEN 等^[15]首次采用超声辅助 DES 从芒果皮中提取果胶。超声波作为一种非热、无毒、安全、高效的绿色技术, 已被应用于食品工业中, 其产生的空化、剪切和湍流作用能破坏细胞壁, 促进溶剂的扩散, 加快化合物的溶解, 从而提高提取效率^[16]。目前, 还未见采用 UAE-DESs 提取咖啡果皮 SDF 的报道。因此, 开发一种绿色的提取咖啡果皮中 SDF 的方法具有重要意义。

本研究以咖啡果皮为原料, 采用 UAE-DESs 法制备咖啡果皮中可溶性膳食纤维, 通过单因素试验和响应面优化试验筛选最佳制备条件, 进而建立一种绿色高效的提取咖啡果皮中 SDF 的方法。因此, UAE 与 DES 的结合应用为开发更绿色、更环保、更安全、更易于实施的萃取技术提供了条件, 也为咖啡果皮 SDF 的绿色提取方法提供新思路 and 理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 材料与试剂 咖啡鲜果 (全红果) 采摘于海南省白沙县咖啡种植基地。乙醇, 购自西陇科学有限公司; 氯化胆碱为分析纯, 购自上海源叶公司; 1,3-丁二醇、甘油、尿素、苹果酸、柠檬酸、乳酸、乙酰胺、乙二醇等均为分析纯, 购自上海阿拉丁公司。

1.1.2 仪器与设备 集热式恒温加热磁力搅拌器, 购自巩义市予华仪器有限公司; Avanti JXN-26 高速冷冻离心机, 购自美国贝克曼库尔特有限公司; VOSHIN-1500C 恒温超声波萃取仪, 购自无锡沃信仪器制造有限公司。

1.2 方法

1.2.1 超声辅助低共熔溶剂制备咖啡果皮可溶性膳食纤维 (1) 咖啡果皮预处理。将湿法加工得到的咖啡果皮 40 °C 热风干燥至水分含量为 11% 左右, 置于高速万能粉碎机中粉碎, 过 60 目筛, 置于密封袋中, 4 °C 保存备用。

(2) DESs 的制备。采用加热搅拌的方法制

备 DESs^[17], 制备步骤如下: 将 HBA 与 HBD 按一定的摩尔比混合后, 加入适量的水, 置于 80~90 °C 的磁力搅拌器中连续搅拌约 3 h, 搅拌至形成均匀稳定的透明液体, 即低共熔溶剂, 制备好的 DESs 保存在干燥皿中储存备用。

(3) 咖啡果皮可溶性膳食纤维的绿色制备。参考 CHEN 等^[18]实验方法并略作修改, 采用超声辅助低共熔溶剂提取咖啡果皮可溶性膳食纤维: 准确称取 3.0 g 咖啡果皮粉于烧杯中, 按照液固比 20:1 (mL/g) 加入 DESs 溶剂搅拌均匀, 置于超声设备中, 功率 300 W (频率 20~25 KHz, 变幅杆 $\Phi 12$ mm), 超声 30 min 后, 5000 r/min 离心 10 min, 分离上清液, 真空浓缩至原体积的 1/4 后, 加入 4 倍体积无水乙醇醇沉 5 h, 将混合物 5000 r/min 离心 10 min, 收集沉淀物, 用无水乙醇反复洗涤, 真空冷冻干燥, 得咖啡果皮可溶性膳食纤维, 置于干燥器中保存备用。

超声辅助水提法提取咖啡果皮可溶性膳食纤维的方法同上, 略作修改。

1.2.2 DESs 的筛选 为确定最佳提取溶剂, 本研究对 8 种不同类型的 DES 进行 SDF 提取效果的评价。以不同的有机酸、多元醇和尿素与氯化胆碱的混合, 在摩尔比和 DES 体系含水量固定的条件下, 分别合成了 1 种尿素基 DES (DES-1)、4 种酸基 DESs (DES-2、DES-3、DES-4 和 DES-8)、3 种醇基 DESs (DES-5、DES-6 和 DES-7), 详见表 1。相比于常规溶剂, 由于 DESs 的不同组分之间的氢键、范德华力和静电相互作用使其具有更高的黏度^[19], 为了提高提取效率, 将所有不同的 DESs 体系添加质量分数 30% 的水。具体操作如下: 称取 3.0 g 咖啡果皮粉于烧杯中, 按液固比 20:1 (mL/g), 分别加入 1.2.1 (2) 中制备好的 DES, 设置超声功率 300 W、超声时间 30 min 的条件下提取咖啡果皮中的可溶性膳食纤维, 计算咖啡果皮可溶性膳食纤维的得率。

1.2.3 单因素实验设计 从 1.2.2 提取结果中选择可溶性膳食纤维得率最高的 DES 体系进行实验, 将 DES 摩尔比、DES 含水量、液固比、超声功率、超声时间分别设置为 1:2、30%、40 mL/g、300 W、30 min 进行提取, 考察其他影响因素对 SDF 得率的影响。各因素设置如下: DES 摩尔比 (2:1、1:1、1:2、1:3、1:4、1:5)、DES 含水量 (10%、20%、30%、40%、50%)、液固比 (10、20、30、40、50 mL/g)、超声功率 (100、

表 1 不同 DESs 的制备条件
Tab. 1 Preparation of different DESs

HBA	HBD	摩尔比 Molar ratio	温度 Temperature/℃	试剂编号 Reagent number
氯化胆碱	尿素	1 : 2	90	DESs-1
	柠檬酸	1 : 2	90	DESs-2
	苹果酸	1 : 2	90	DESs-3
	乳酸	1 : 2	90	DESs-4
	1,3-丁二醇	1 : 2	90	DESs-5
	甘油	1 : 2	90	DESs-6
	乙二醇	1 : 2	90	DESs-7
	乙酰胺	1 : 2	90	DESs-8

200、300、400、500 W)、超声时间(10、20、30、40、50 min)。

1.2.4 响应面优化实验 在上述实验结果的基础上,采用响应面法和 Box-Behnken 模型设计对 4 个主要影响因素(X_1 : DES 含水量、 X_2 : 液固比、 X_3 : 超声功率、 X_4 : 超声时间)进行优化,并将 SDF 得率作为响应指标,4 个影响因素代码水平的实验设计分别为(-1、0 和+1)和各变量的实际实验值见表 2。

表 2 响应面因素水平设计
Tab. 2 Factors and levels of response surface methodology

水平 Level	DES 含水量(X_1) DES water content/%	液固比(X_2) Liquid-solid ratio/(mL·g ⁻¹)	超声 功率(X_3) Ultrasonic power/W	超声 时间(X_4) Ultrasonic time/min
-1	30	20	200	20
0	40	30	300	30
1	50	40	400	40

1.3 数据处理

采用 SPSS 24.0 (IBM Corporation, New York, NY) 软件进行统计学分析,采用 Origin 2018 (Northampton, MA, USA) 软件进行制图, BBD 的分析使用 Design-Expert 12 软件 (Stat-Ease, Minneapolis, MN) 进行回归分析和图形优化。所有实验均重复 3 次。

2 结果与分析

2.1 DES 的筛选

由于不同的 DES 在极性、溶解度、黏度、表面张力和物理化学等方面存在差异,导致分子间作用强度不同,使其对目标提取物的提取效率不同^[20]。由图 1 可知,不同类型 DESs 溶剂对咖啡

果皮 SDF 得率具有显著性差异,其中 DES-1 (氯化胆碱/尿素) 组成的 DES 体系 SDF 得率最高,为 10.10%,显著高于传统溶剂水提法,其次为有机酸基 DESs,醇基 DESs 提取效果较差。故确定氯化胆碱与尿素进行后续实验。

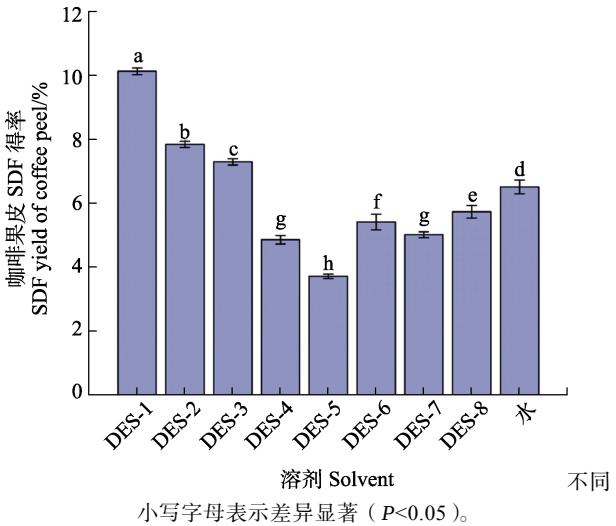


图 1 不同 DESs 溶剂对咖啡果皮 SDF 得率的影响
Fig. 1 Effects of different DESs solvents on yield of soluble dietary fiber from coffee peel

2.2 单因素实验

2.2.1 氯化胆碱/尿素摩尔比对咖啡果皮 SDF 得率的影响 HBA/HBD 摩尔比是影响 DESs 理化性质的重要因素, HBD 的比例越高,黏度越小。但当 HBD 比例过高时,不容易形成 DESs^[21]。由图 2 可知,咖啡果皮 SDF 得率随摩尔比的增大先增大后减小,当氯化胆碱/尿素的摩尔比为 1 : 2 时, SDF 得率最高,为 9.87%,这可能是由于 HBD 的增加,使 DES 黏度和表面张力降低,有利于 SDF 的传质和溶出,导致 SDF 得率提高;当摩尔比继续增大时, SDF 得率反而降低,这可能是由于不同的摩尔比使 DES 体系的黏度和表面张力不同,过高的摩尔比反而会弱化溶剂与目标物的相互作用^[22]。故确定摩尔比 1 : 2 进行后续实验。

2.2.2 DES 含水量对咖啡果皮 SDF 得率的影响 由于大多数 DESs 的黏度很高,过高的黏度会导致质量传递的速度缓慢,溶剂的萃取速率降低,所以通过含水量来调节 DESs 的黏度和极性^[23-24],但最佳含水量也与特定的化合物有关。由图 3 可知, DES 含水量在 10%~40%之间时, SDF 得率逐渐增大,可能是由于在 DES 中加入适量水,增加了 DES 分子流动性,降低了黏度,增加了扩散能

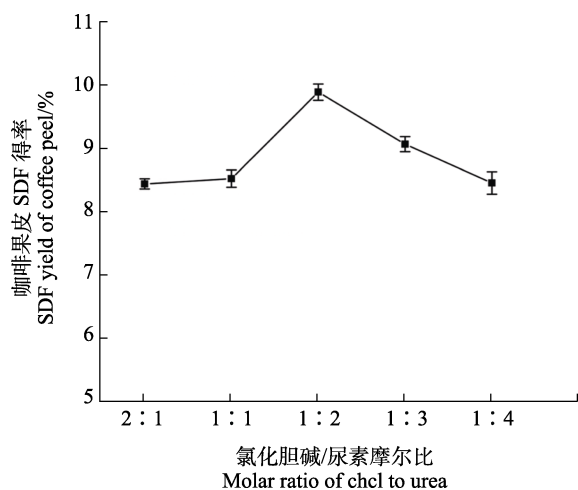


图 2 氯化胆碱/尿素摩尔比对咖啡果皮 SDF 得率的影响

Fig. 2 Effects of chcl to urea molar ratio on SDF yield of coffee peel

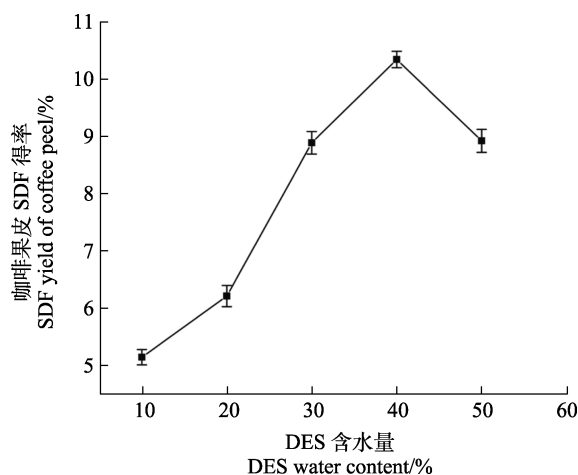


图 3 DES 含水量对咖啡果皮 SDF 得率的影响

Fig. 3 Effects of DESs water content on SDF yield of coffee peel

力,使其能够与咖啡果皮 SDF 充分接触, SDF 溶解度增大,当 DES 含水量为 40% 时 SDF 得率最大,为 10.35%;但当 DES 含水量继续增大时,过量的水可能限制了 SDF 与 DES 组分之间的相互作用,使 SDF 在 DES 中的溶解度大大降低,从而导致 SDF 提取效率下降^[25]。故选择 DES 含水量 40% 进行后续实验。

2.2.3 液固比对咖啡果皮 SDF 得率的影响 由图 4 可知,随着液固比的增加, SDF 得率显著提高,当液固比为 30 mL/g 时, SDF 得率最高,为 10.79%,但随着液固比继续增大, SDF 得率逐渐降低。因为过低或过高的液固比会导致萃取不充分,或者随着溶液用量的增加而增加不必要的消耗^[26]。故选择固液比 30 mL/g 进行后续实验。

2.2.4 超声功率对咖啡果皮 SDF 得率的影响 由

图 5 可知,随超声功率的增大, SDF 得率先逐渐增大,超声功率在 300 W 时, SDF 得率最高,为 10.64%;这可能是由于超声波的空化效应、机械效应和热效应增强,原料细胞被破坏,加快了胞内物质的释放,并且强化了溶质扩散,促进了目标物质的溶出^[27];超声功率在 300~500 W 时, SDF 得率减小,可能是因为超声功率强度增加时,空化效应限制了声波在萃取介质中的循环,给系统提供了不可控的机械剪切。此外,超声功率过高,破坏了物料中已释放的可溶性成分,使其进一步分解为小分子物质而无法被乙醇沉淀^[28]。故选择超声功率 300 W 进行后续实验。

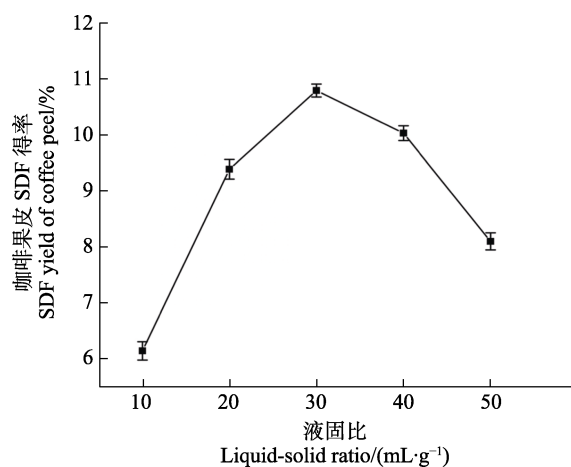


图 4 液固比对咖啡果皮 SDF 得率的影响

Fig. 4 Effect of liquid-solid ratio on SDF yield of coffee peel

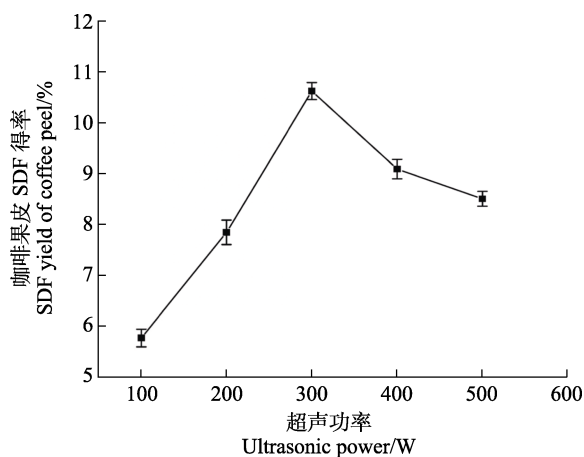


图 5 超声功率对咖啡果皮 SDF 得率的影响

Fig. 5 Effect of ultrasonic power on SDF yield of coffee peel

2.2.5 超声时间对咖啡果皮 SDF 得率的影响 由图 6 可知,在 10~30 min 时, SDF 得率随时间的延长而增加。超声 30 min 得率最高,为 10.63%;

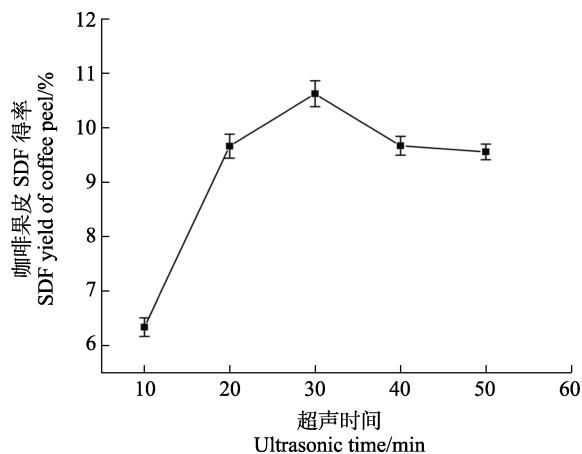


图 6 超声时间对咖啡果皮 SDF 得率的影响
Fig. 6 Effect of ultrasonic time on SDF yield of coffee peel

但当时间超过 30 min 后，SDF 得率下降。其原因可能是细胞内外 SDF 浓度在 30 min 前未达到平衡。随着时间的增加，SDF 逐渐溶解，当细胞内外达到平衡状态时，提取溶剂中 SDF 的浓度不再增加，达到平衡后，SDF 由于结构不稳定，在超声的作用下发生水解^[29-30]。

2.3 响应面试验优化

2.3.1 试验设计与结果分析 根据 2.2 结果分析，确定氯化胆碱/尿素的摩尔比为 1：2，以 DES 含水量、液固比、超声功率和超声时间作为主要影响因素，SDF 得率（Y）为响应值，进行响应面优化实验，Box-Behnken 试验设计与结果见表 3。

2.3.2 回归模型显著性检验及方差分析 采用 Design-Expert 12 对 BBD 获得的实验数据进行回归分析，得到 DES 含水量、液固比、超声功率、超声时间对响应值 Y 的二次多项式回归方程如下：
$$Y=-48.44181+1.60843X_1+0.669012X_2+0.054241X_3+0.469143X_4-0.005016X_1X_2-0.000054X_1X_3-0.004544X_1X_4-0.000210X_2X_3+0.002862X_2X_4+0.000262X_3X_4-0.016000X_1^2-0.007701X_2^2-0.000087X_3^2-0.006849X_4^2$$

由表 4 可知，模型 $P<0.0001$ ，F 值为 125.42，失拟项差异不显著，证实了模型的高度显著性。拟合优度可以通过确定系数（ R^2 ）、调整确定系数（ R_{Adj}^2 ）和方差系数（CV）来验证。确定系数（ $R^2=0.9932$ ）和调整后的确定系数（ $R_{Adj}^2=0.9853$ ）表明该模型证实了模型的高度拟合优度。同时，CV 值为 1.23，显示了数据极好的可靠性。模型的有效性较低证实了回归模型实验值的准确性和可靠性。 P 值不仅揭示了各系数的显著性，而且解释了自变量的相互作用模式。一次项和二次项 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_1^2 、 X_2^2 、 X_3^2 、 X_4^2 对 SDF 得率的

表 3 响应面试验设计与结果
Tab. 3 Experimental design and result of response surface methodology

编号 No.	因素 Factor				Y/%
	DES 含水 量(X_1) DES water content/%	液固比(X_2) Liquid-solid ratio/(mL·g ⁻¹)	超声功率 (X_3) Ultrasonic power/W	提取时间 (X_4) Ultrasonic time/min	
1	40	20	300	20	8.72
2	40	30	200	20	8.83
3	40	20	200	30	8.39
4	40	20	300	40	9.03
5	50	30	400	30	8.42
6	50	30	300	40	8.64
7	40	30	300	30	10.64
8	40	30	400	40	9.98
9	30	30	400	30	8.19
10	30	30	300	40	8.96
11	30	30	200	30	7.84
12	50	30	300	20	8.81
13	40	40	200	30	9.51
14	30	30	300	20	7.32
15	40	40	400	30	9.33
16	40	30	200	40	9.14
17	50	30	200	30	8.28
18	40	20	400	30	9.05
19	30	40	300	30	8.73
20	40	30	400	20	8.62
21	30	20	300	30	7.33
22	40	30	300	30	10.80
23	40	30	300	30	10.63
24	40	40	300	40	10.25
25	50	20	300	30	8.93
26	50	40	300	30	8.33
27	40	40	300	20	8.80

影响极显著（ $P<0.01$ ）；交互项 X_1X_2 、 X_1X_4 、 X_2X_3 、 X_2X_4 、 X_3X_4 极显著（ $P<0.01$ ），说明 DES 含水量和液固比、DES 含水量和超声功率、液固比和超声功率、液固比和超声时间、超声功率和超声时间之间的交互作用对 SDF 得率的影响较强；其余因子影响不显著。根据表 4 中各因子的 P 值和 F 值可知，各因子对 SDF 得率影响大小为：超声时间>液固比>DES 含水量>超声功率。

2.3.3 响应面结果分析 基于模型的 3D 响应面图，通过超声辅助 DES 提取 SDF 的得率显然与主要变量相关。3D 响应面图反映了各因素对 SDF 得率的相互影响。如图 7~图 11 所示，DES 水含

表 4 回归模型的显著性检验及方差分析
Tab. 4 Significance test of regression model and analysis of variance

变异来源 Source of variation	平方和 Sum of squares	自由度 Free degree	均方 Mean square	F 值 F value	P 值 P value	变异来源 Source of variation	平方和 Sum of squares	自由度 Free degree	均方 Mean square	F 值 F value	P 值 P value
Model	21.1200	14	1.5100	125.42	<0.0001	X_3X_4	0.2739	1	0.2739	22.77	0.0005
X_1	0.7757	1	0.7757	64.50	<0.0001	X_1^2	13.6500	1	13.6500	1135.30	<0.0001
X_2	1.0200	1	1.0200	84.54	<0.0001	X_2^2	3.1600	1	3.1600	262.96	<0.0001
X_3	0.2108	1	0.2108	17.53	0.0013	X_3^2	4.0500	1	4.0500	336.91	<0.0001
X_4	1.9900	1	1.9900	165.88	<0.0001	X_4^2	2.5000	1	2.5000	208.04	<0.0001
X_1X_2	1.0100	1	1.0100	83.66	<0.0001	Residual	0.1443	12	0.0120		
X_1X_3	0.0116	1	0.0116	0.97	0.3446	Lack of fit	0.1270	10	0.0127	1.46	0.4728
X_1X_4	0.8259	1	0.8259	68.67	<0.0001	Pure error	0.0173	2	0.0087		
X_2X_3	0.1770	1	0.1770	14.72	0.0024	Cor total	21.2600	26			
X_2X_4	0.3276	1	0.3276	27.24	0.0002						

$R^2=0.9932, R_{Adj}^2=0.9853, CV=1.23\%, R_{pre}^2=0.9638$

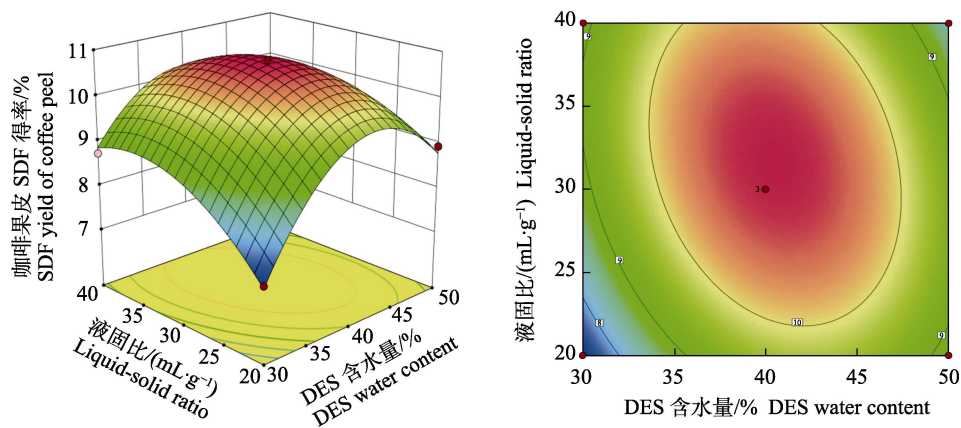


图 7 DES 含水量与液固比对咖啡果皮 SDF 得率影响的响应面和等高线图
Fig. 7 Response surface and contour plot showing effects of DES water content and liquid-solid ratio on yield of coffee peel SDF

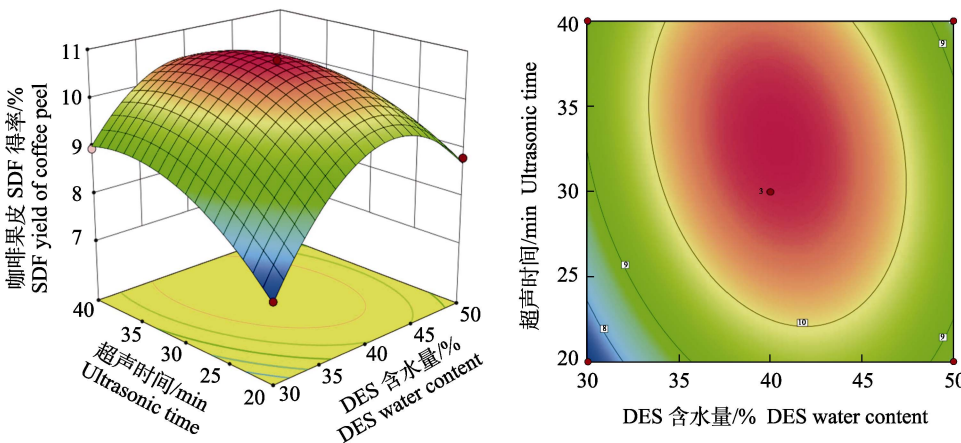


图 8 DES 含水量与超声时间对咖啡果皮 SDF 得率影响的响应面和等高线图
Fig. 8 Response surface and contour plot showing effects of DES water content and ultrasonic time on yield of coffee peel SDF

量与液固比、DES 含水量与超声时间、液固比与超声功率、液固比和超声时间、超声功率与超声时间对得率有显著的正向影响。响应等高线图显示了各因素对 SDF 得率的显著性，且等高线图趋

于椭圆形，说明交互作用显著；图 12 响应曲面较平缓，且等高线图趋于圆形，说明 DES 含水量与超声功率的交互作用对 SDF 得率不显著，这与方

差分析结果一致。
2.3.4 预测模型验证实验 由图 13a 可知，残差正态分布图的点接近直线，表明其满足了正态性

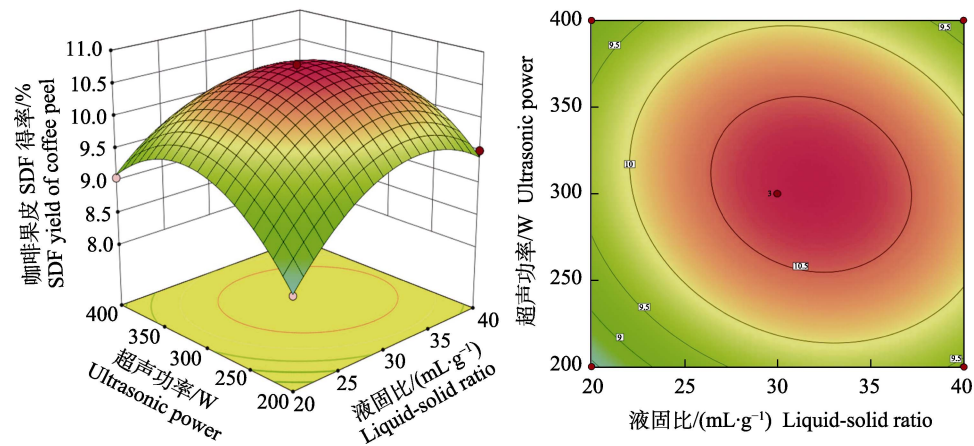


图 9 液固比与超声功率对咖啡果皮 SDF 得率影响的响应面和等高线图
Fig. 9 Response surface and contour plot showing effects of liquid-solid ratio and Ultrasonic power on yield of coffee peel SDF

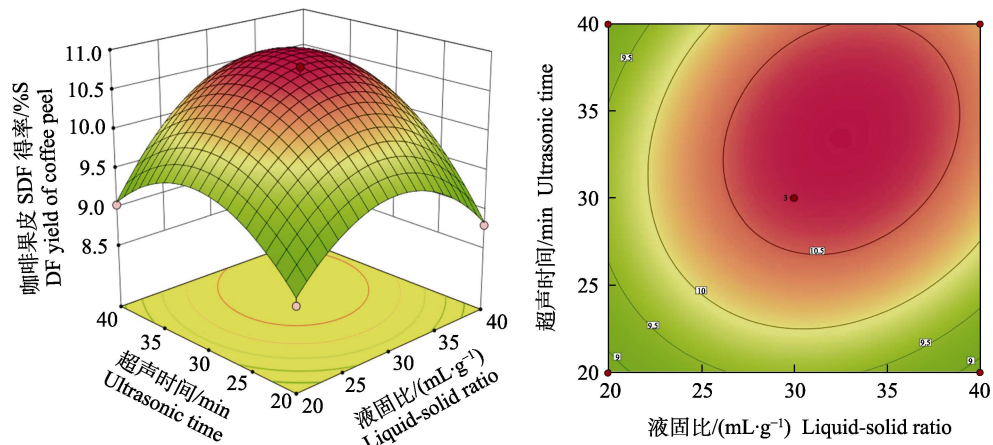


图 10 液固比与超声时间对咖啡果皮 SDF 得率影响的响应面和等高线图
Fig. 10 Response surface and contour plot showing effects of liquid-solid ratio and Ultrasonic time on yield of coffee peel SDF

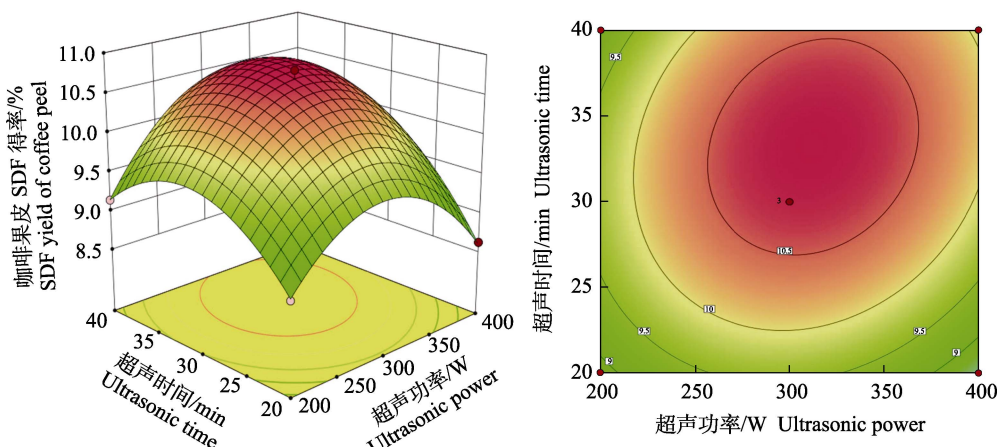


图 11 超声功率与超声时间对咖啡果皮 SDF 得率影响的响应面和等高线图
Fig. 11 Response surface and contour plot showing effects of ultrasonic power and ultrasonic time on yield of coffee peel SDF

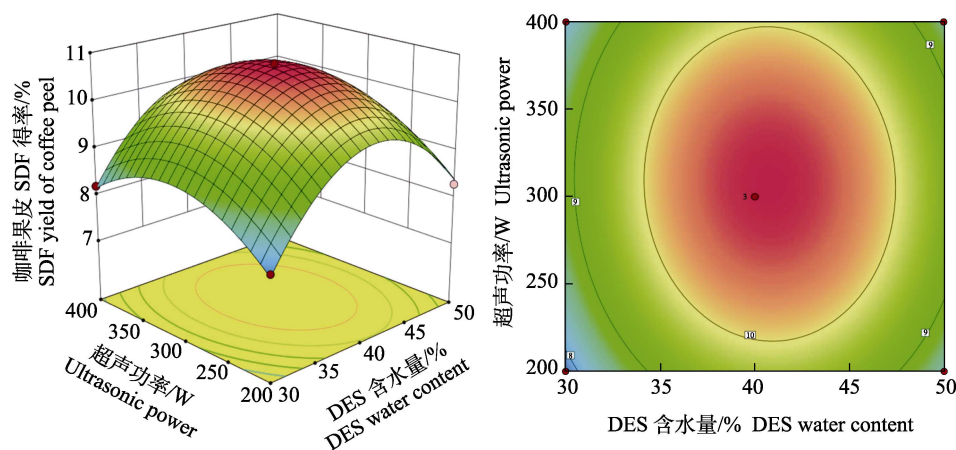


图 12 DES 含水量与超声功率对咖啡果皮 SDF 得率影响的响应面和等高线图

Fig. 12 Response surface and contour plot showing effects of DES water content and ultrasonic power on yield of coffee peel SDF

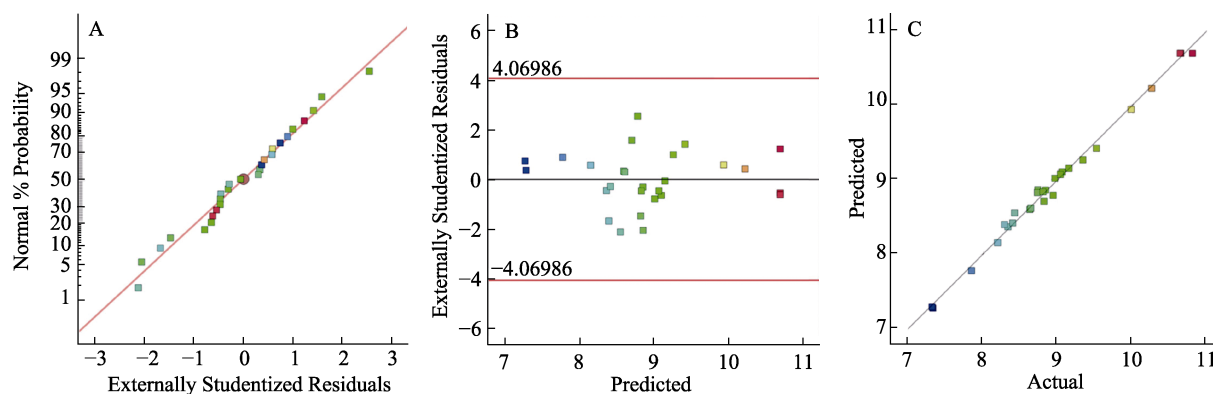


图 13 模型的残差正态分布图 (A)、残差与方程预测值的对应关系图 (B) 及实际值与预测值之间的关系 (C)

Fig. 13 Residual normal distribution diagram of model (A), relationship between residual and predicted value of equation (B) and relationship between residual and predicted value of equation (C)

假设;由图 13b 可知,残差随机分散,表明观察的原始方差对所有值都是确定的;由 13 图 c 可知,实验预测值与实际值之间的误差较小。因此,该模型可预测响应面的提取得率。

使用 Design Expert 12 软件分析,确定提取咖啡果皮 SDF 得率最大的提取条件:DES 含水量为 39.91%,液固比为 32.37 mL/g,超声功率为 305.20 W,超声时间为 33.80 min,在此条件下提取咖啡果皮 SDF 的得率可达到理论最大值 10.80%。考虑到实际操作和仪器的可行性,将最佳提取工艺参数分别修改为 $X_1=40\%$ 、 $X_2=32$ mL/g、 $X_3=305$ W、 $X_4=34$ min,利用改进后的提取参数重复实验 3 次,SDF 得率为 $10.74\%\pm 0.14\%$,与模型预测值 10.80% 接近,说明该模型适用于超声辅助 DESs 法提取咖啡果皮 SDF 的优化。

3 讨论

本研究初步探索采用超声辅助 DES 法制备咖

啡果皮 SDF 的绿色新方法。通过单因素试验和响应面优化试验,确定了最佳的制备条件,结果表明,UAE-DES 法提取得率为 $10.74\%\pm 0.14\%$,显著高于传统水提法 $6.50\%\pm 0.22\%$ 。DONG 等^[31]研究了不同提取方法(化学法、酶法、化学-酶法、超声辅助酶法和剪切乳化辅助酶法)对咖啡皮 SDF 的理化、结构和功能特性的影响。结果表明,剪切乳化辅助酶法提取 SDF 的得率最高(13.96%),其次是超声辅助酶法(13.04%)、酸-酶法(11.38%)和酶法(9.54%),酸提取的得率最低(9.16%)。与本研究结果相比,复合法(物理结合酶法)中,虽然部分方法提取 SDF 的得率高于 UAE-DES 法,但酶法提取的条件要求比较严格,且生产成本较高,而 UAE-DES 法提取有诸多优点,如成本低、简单易得、安全、可生物降解、具有可设计性等,而且可从不同的食品基质中提取化学成分,满足了现代加工对环境友好的需求。WANG 等^[32]采用天然低共熔溶剂

(NADES) 结合超声辅助酶解 (UAEE) 提取柴胡多糖, 结果表明, 最佳 DES 体系为摩尔比为 1:3 的尿素与氯化胆碱, 其含水量为 20%, 这与本研究的最佳 DES 体系一致; CHEN 等^[15]采用超声辅助天然低共熔溶剂提取芒果皮中的果胶, 筛选了甜菜碱-柠檬酸和氯化胆碱-苹果酸 2 种新型绿色溶剂, 并通过单因素试验和响应面试验进一步优化提取条件, 结果表明, 2 种 DES 提取的果胶含量显著高于盐酸提取的果胶含量。由于不同物质本身的结构和组成不同, 因此, DES 与目标物质间的相互作用力不同, 故筛选出的最佳 DES 不同, 基于上述文献表明, 不同物质在结构和组成方面的差异, 使得 DES 与目标物质间的相互作用力不同, 进而筛选得到的最佳 DES 不同。但 UAE-DES 法在提取食品功能性成分方面依然存在巨大潜力。然而, DES 的高黏度仍是提取过程中最主要的缺点, 如何降低 DES 黏度是今后研究的重点, 同时明确 HBA 与 HBD 的选择, 使其提取优势最大化, 最终为生物活性物质的提取和食品分析预处理等方面提供更多的选择。因此, 本研究为咖啡果皮 SDF 的提取提供了一种绿色、经济、环保的替代方法, 为 SDF 的绿色提取提供了新思路, 在未来设计使用咖啡副产品的功能性食品配方时具有重要意义。

参考文献

- [1] International coffee organization. Crop year production by country[EB/OL]. (2021-02-01) [2022-9-18]. <https://www.ico.org/documents/cy2020-21/cmr-0221-e.pdf>.
- [2] CHEN X M, MA Z, KITTS D D. Effects of processing method and age of leaves on phytochemical profiles and bioactivity of coffee leaves[J]. Food Chemistry, 2018, 249: 143-153.
- [3] DA SILAV M R, BRAGAGNOLO F S, CARNEIRO R L, PEREIRA I D O C, RIBEIRO J A A, RODRIGUES C M, JELLEY R E, FEDRIZZI B, FUNARIET C S. Metabolite characterization of fifteen by products of the coffee production chain: from farm to factory[J]. Food Chemistry, 2022, 369: 130753.
- [4] 王丹丹, 董文江, 赵建平, 龙宇宙, 胡荣锁, 初众, 宗迎. 剪切乳化辅助酶法提取咖啡果皮可溶性膳食纤维[J]. 热带作物学报, 2019, 40(3): 567-575.
WANG D D, DONG W J, ZHAO J P, LONG Y Z, HU R S, CHU Z, ZONG Y. Extraction of SDF from coffee peel by shearing emulsification assisted enzymatic hydrolysis[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2019, 40(3): 567-575. (in Chinese)
- [5] HENRIQUE R L, DE OLIVEIRA P C L. Extraction and characterization of a pectin from coffee (*Coffea arabica* L.) pulp with gelling properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 245: 116473.
- [6] TORRES-VALENZUELA L S, BALLESTEROS-GÓMEZ A, RUBIO S. Supramolecular solvent extraction of bioactives from coffee cherry pulp[J]. Journal of Food Engineering, 2020, 278: 109933.
- [7] 朱珂, 董文江, 程金焕, 胡荣锁, 何红艳, 陈小爱, 龙宇宙, 黄家雄. 咖啡果皮与不同来源可溶性膳食纤维结构及性质比较研究[J]. 热带作物学报, 2023, 44(2): 394-404.
ZHU K, DONG W J, CHENG J H, HU R S, HE H Y, CHEN X A, LONG Y Z, HUANG J X. Comparison of the microstructure and functional properties of soluble dietary fiber from coffee peel and other five different sources[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2023, 44(2): 394-404. (in Chinese)
- [8] DA SILVERIRA J S, DURAND N, LACOUR S, BELLEVILLE M P, PEREZ A, LOISEAU G, MANUEL D. Solid-state fermentation as a sustainable method for coffee pulp treatment and production of an extract rich in chlorogenic acids[J]. Food and Bioproducts Processing, 2019, 115: 175-184.
- [9] LI H, YIN J, TAN B, CHEN J S, ZHANG H H, LI Z Q, MA X K. Physiological function and application of dietary fiber in pig nutrition: a review[J]. Animal Nutrition, 2021, 7(2): 259-267.
- [10] MA M, MU T. Modification of deoiled cumin dietary fiber with laccase and cellulase under high hydrostatic pressure[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 87-94.
- [11] JIANG Y L, HAO Y N, ZHENG Y R, WANG D F, LIU Z M, YUN D G, ZHAO Y Y. Structure, physicochemical and bioactive properties of dietary fibers from *Akebia trifoliata* (Thunb.) Koidz. seeds using ultrasonication/shear emulsifying/microwave-assisted enzymatic extraction[J]. Food Research International, 2020, 136: 109348.
- [12] XU P, XU L J, MENG J L, CHANG M C, GENG X R, GUO D D, LIU R Z. Ultrasound-assisted deep eutectic solvents extraction of polysaccharides from *Morchella importuna*: optimization, physicochemical properties, and bioactivities[J]. Frontiers in Nutrition, 2022, 9: 912014.
- [13] LIANG J, ZENG Y J, WANG H F, LOU W Y. Extraction, purification and antioxidant activity of novel polysaccharides from *Dendrobium officinale* by deep eutectic solvents[J]. Natural Product Research, 2019, 33(22): 3248-3253.
- [14] GUO Y Y, LI Y S, LI Z C, YAN W T, CHEN P, YAO S. Extraction assisted by far infrared radiation and hot air circulation with deep eutectic solvent for bioactive polysaccharides from *Poria cocos* (Schw.) wolf[J]. Green Chemistry,

- 2021, 23(18): 7170-7192.
- [15] CHEN S J, XIAO L Y, LI S J, MENG T Y, WANG L, ZHANG W M. The effect of sonication-synergistic natural deep eutectic solvents on extraction yield, structural and physicochemical properties of pectins extracted from mango peels[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2022: 106045.
- [16] LU W D, ALAM M A, PAN Y, WU J C, WANG Z M, YUAN Z H. A new approach of microalgal biomass pretreatment using deep eutectic solvents for enhanced lipid recovery for biodiesel production[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218: 123-128.
- [17] LYNAM J G, KUMAR N, WONG M J. Deep eutectic solvents' ability to solubilize lignin, cellulose, and hemicellulose, thermal stability, and density[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238: 684-689.
- [18] CHEN M, LAHAYE M. Natural deep eutectic solvents pretreatment as an aid for pectin extraction from apple pomace[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 115: 106601.
- [19] LING J K U, HADINOTO K. Deep eutectic solvent as green solvent in extraction of biological macromolecules: a review[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(6): 3381.
- [20] 何瑞阳, 王锋, 苏小军, 李清明, 杨华, 朱晓慧, 范宽秀, 江雪梅. 玉竹多糖低共熔溶剂提取工艺优化及其抗氧化和抗糖基化活性研究[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(8): 190-198.
- HE R Y, WANG F, SU X J, LI Q M, YANG H, ZHU X H, FAN K X, JIANG X M. Optimization of extraction process of *Polygonatum odoratum* polysaccharide by deep eutectic solvent and its antioxidant and anti-glycosylation activities[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(8): 190-198. (in Chinese)
- [21] WANG Y N, HU Y H, WANG H, TONG M H, GONG Y H. Green and enhanced extraction of coumarins from *Cortex Fraxini* by ultrasound - assisted deep eutectic solvent extraction[J]. *Journal of Separation Science*, 2020, 43(17): 3441-3448.
- [22] 孙平, 董萍萍, 董丹华, 王笑, 代龙, 高鹏. 超声波辅助低共熔溶剂提取野菊花总黄酮的工艺研究[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(20): 147-152.
- SUN P, DONG P P, DONG D H, WANG X, DAI L, GAO P. Ultrasound-assisted deep eutectic solvent extraction of total flavonoids from *Chrysanthemum indicum*[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(20): 147-152. (in Chinese)
- [23] HSIEH Y H, LI Y B, PAN Z C, CHEN Z J, LU J H, YUAN J M, ZHU Z Y, ZHANG J H. Ultrasonication-assisted synthesis of alcohol-based deep eutectic solvents for extraction of active compounds from ginger[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, 63: 104915.
- [24] MACLEAN A M G, SILVA Y P A, JIAO G L, BROOKS M S. Ultrasound-assisted extraction of anthocyanins from Haskap (*Lonicera caerulea* L.) berries using a deep eutectic solvent (DES)[J]. *Food Technology and Biotechnology*, 2021, 59(1): 56-62.
- [25] SHANG X C, CHU D P, ZHANG J X, ZHENG Y F, LI Y Q. Microwave-assisted extraction, partial purification and biological activity *in vitro* of polysaccharides from bladderwrack (*Fucus vesiculosus*) by using deep eutectic solvents[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259: 118169.
- [26] ZHANG L J, SHAN M. Optimization of deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from *Dioscorea opposita* Thunb[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 95: 675-681.
- [27] 杨宗玲, 马馨, 张蕊, 徐玉巧, 张利斌, 李晗, 范方宇. 超声波提取西番莲果皮色素工艺优化及稳定性[J]. *食品科技*, 2020, 45(2): 251-257.
- YANG Z L, MA X, ZHANG R, XU Y Q, ZHANG L B, LI H, FAN F Y. Optimization of ultrasonic-assisted extraction process and stability for pigment from *Passiflora edulis* peel[J]. *Food Science and Technology*, 2020, 45(2): 251-257. (in Chinese)
- [28] 夏洁, 薛浩岩, 贾祥泽, 高晴, 李超, 黄强. 刺梨果渣水不溶性膳食纤维提取工艺优化[J]. *现代食品科技*, 2020, 36(7): 227-234.
- XIA J, XUE H Y, JIA X Z, GAO Q, LI C, HUANG Q. Extraction optimization of water-insoluble dietary fiber from *Rosa roxburghii* trutt fruit pomace[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2020, 36(7): 227-234. (in Chinese)
- [29] RASHID R, WANI S M, MANZOOR S, MASOODI F A, DAR M M. Green extraction of bioactive compounds from apple pomace by ultrasound assisted natural deep eutectic solvent extraction: optimisation, comparison and bioactivity[J]. *Food Chemistry*, 2023, 398: 133871.
- [30] 张孟凡, 岳丽, 敬思群, 王德萍, 纵伟. 超声辅助-酶解协同作用提取红枣渣膳食纤维及其促消化作用[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(7): 205-212.
- ZHANG M F, YUE L, JING S Q, WANG D P, ZONG W. Extraction of dietary fiber from red jujube residue by ultrasonic-enzymatic hydrolysis synergistic action and its promoting digestion function[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(7): 205-212. (in Chinese)
- [31] DONG W J, WANG D D, HU R S, LONG Y Z, LYU L S. Chemical composition, structural and functional properties of soluble dietary fiber obtained from coffee peel using different extraction methods[J]. *Food Research International*, 2020, 136: 109497.
- [32] WANG N, LI Q. Study on extraction and antioxidant activity of polysaccharides from radix bupleuri by natural deep eutectic solvents combined with ultrasound-assisted enzymolysis[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2022, 30: 100877.