姜雨梦, 潘悦, 刘梦佳, 等. 胭脂萝卜多酚提取、富集机制及抗氧化活性 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(11): 291−304. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025070121

JIANG Yumeng, PAN Yue, LIU Mengjia, et al. Extraction, Enrichment Mechanism, and Antioxidant Activity of Polyphenols from *Raphanus sativus* L.[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(11): 291−304. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025070121

· 工艺技术 ·

胭脂萝卜多酚提取、富集机制及抗氧化活性

姜雨梦[1,2], 潘　悦[2], 刘梦佳[2], 张平平[1,*], 谢正义[2], 张昭康[2], 张水军[3], 张化浩[2], 江慎华[2,*]

（1.天津农学院食品科学与生物工程学院, 天津 300384;
2.九江学院药学与生命科学学院, 九江市食品加工与安全重点实验室, 九江市鲤科重要经济鱼类保护及开发重点实验室, 江西九江 332000;
3.江西丹霞生物科技股份有限公司, 江西鹰潭 335000）

摘　要: 多酚可清除活性氧、抵御氧化损伤以保护组织，而胭脂萝卜多酚（Rouge radish polyphenols，RRP）的提取、富集机制及抗氧化活性尚不明确。本研究旨在解析其提取关键因素、富集机制及抗氧化活性的特征，以响应面法优化聚能式超声辅助提取工艺，结合吸附/解吸动力学与等温吸附模型探究树脂富集机制，并以 DPPH、$ABTS^{+}$自由基清除能力及铁还原法分析富集前后 RRP 的抗氧化活性，为 RRP 高效开发及抗氧化研究提供理论支撑。结果显示，与平板超声、摇床提取相比，聚能式超声显著提高了 RRP 得率（$P<0.05$），最佳参数为提取液浓度 60% 乙醇、料液比 1∶55 g/mL、提取温度 55 ℃、超声功率 350 W、提取时间 20 min，得率为 33.03±0.12 mg/g；HPD-400 树脂吸附/解吸过程符合准二级模型，且颗粒内扩散不是唯一的速率限制步骤，而是主要的速率限制因素，Temkin 模型更适合描述吸附行为，低温有利于吸附；富集后 RRP 对 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基、2,2'-联氮-双-(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸) 二铵盐自由基清除的半抑制浓度值分别降至富集前的 35.5%、83.0%，铁还原值提升了 1.3 倍。

关键词: 胭脂萝卜多酚, 聚能式超声, 响应面, 树脂富集机制, 抗氧化活性
中图分类号: TS201.2　　**文献标识码:** B　　**文章编号:** 1002−0306(2026)11−0291−14
DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025070121　　本文网刊:

Extraction, Enrichment Mechanism, and Antioxidant Activity of Polyphenols from *Raphanus sativus* L.

JIANG Yumeng[1,2], PAN Yue[2], LIU Mengjia[2], ZHANG Pingping[1,*], XIE Zhengyi[2], ZHANG Zhaokang[2], ZHANG Shuijun[3], ZHANG Huahao[2], JIANG Shenhua[2,*]

（1.College of Food Science and Bioengineering, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China;
2.Jiujiang Key Laboratory of Food Processing and Safety, Jiujiang Key Laboratory of Conservation and Development of Major Cyprinidae Fish, School of Pharmacy and Life Science, Jiujiang University, Jiujiang 332000, China;
3.Jiangxi Danxia Biotechnology Co., Ltd., Yingtan 335000, China）

Abstract: Polyphenols have the ability to scavenge reactive oxygen species and protect tissues against oxidative damage. However, the extraction, enrichment mechanisms, and antioxidant activities of rouge radish polyphenols (RRP) remained poorly understood. This study aimed to elucidate the key factors in extraction, enrichment mechanisms, and the characteristics of antioxidant activity. Response surface methodology was employed to optimize the probe-type ultrasonic-assisted extraction process. Resin enrichment mechanisms were investigated through adsorption/desorption kinetics and isothermal

收稿日期: 2025−07−10
基金项目: 国家自然科学基金（31360371）; 九江市重点研发计划（2025_001509）; 江西省渔业种业项目（2024yyzygg-07）; 2022 年天津市研究生科研创新项目（2022SKY199）。

作者简介: 姜雨梦（2000−）, 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学与工程, E-mail: 2364860030@qq.com。
*** 通信作者:** 张平平（1970−）, 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品加工与安全、动植物活性物质研究及产品开发的研究, E-mail: 672136215@qq.com。
江慎华（1973−）, 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品营养与加工, E-mail: jiangshenhua66@163.com。

adsorption model. Antioxidant activity of RRP before and after enrichment was analyzed using the DPPH, $ABTS^{+}$, and ferric reducing antioxidant power assay to provide theoretical support for the efficient development and antioxidant research of RRP. Results indicated that probe-type ultrasound significantly enhanced RRP yield compared to plate-type ultrasound and shaking-bed extraction (P<0.05). Optimal parameters were: Extraction solvent concentration 60% ethanol, solid-to-liquid ratio 1∶55 g/mL, extraction temperature 55 ℃, ultrasonic power 350 W, and extraction time 20 min, yielding 33.03±0.12 mg/g. The adsorption/desorption process of HPD-400 resin was conformed to be the pseudo-second-order model, and the intraparticle diffusion was primary but not the sole rate-limiting step. Temkin model was more suitable for describing the adsorption behavior, and lower temperature was beneficial for adsorption. After enrichment, the scavenging concentration values for RRP in scavenging 1,1-diphenyl-2-trinitrobenzene hydrazine radical and 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt radicals decreased to 35.5% and 83.0% of their pre-enrichment levels, respectively, while the ferric reducing antioxidant power assay value increased by 1.3-fold.

Key words: rouge radish polyphenols; probe-type ultrasound; response surface methodology; resin enrichment mechanism; antioxidant activity

胭脂萝卜(*Raphanus sativus* L.)又名“红心萝卜”,属十字花科二年生蔬菜作物[1],常见胭脂萝卜品种有北雁红心萝卜、龙泉红心萝卜、红心一号萝卜等[2],均有心皮全红的特性,单根重约 250~300 g,形状多似小球状、葫芦形,少数呈圆柱形,因富含多酚、花青素等活性物质,是天然抗氧化剂的重要来源[3]。

多酚是一类广泛存在于植物中的次生代谢产物,来源广泛,主要存在于水果、蔬菜、粮谷类作物以及中草药等多种植物中,对人体健康具有多种益处,如具有抗氧化、抗炎、抗糖尿病、抗癌等功效[4]。多酚提取方法主要包括溶剂提取、微波辅助、超声波辅助等[5]。超声波通过空化等效应破坏植物组织,能避免热敏性成分降解,适合多酚提取[6]。最常用超声设备分聚能式与平板式,前者经金属探杆集中辐射,能量传递效率高、空化效应强;后者通过连接换能器的金属平板传递功率,能量较稳定但能量密度低[7]。林于洋[8]将酶解和微波辅助结合萃取绿皮红心萝卜中多酚物质,其多酚得率为 29.417±1.084 mg/g。胡婷等[9]用聚能式超声辅助结合响应面法提取白萝卜多酚,提取率为 5.72±0.02 mg/g。然而,聚能式超声辅助对胭脂萝卜多酚的提取效率目前尚不明确。

大孔吸附树脂(Macroporous adsorption resins, MARs)凭借可调控的吸附特性被广泛用于多酚类化合物富集,但存在传质阻力大、平衡时间长等瓶颈[10]。超声产生的机械振动可改变 MARs 表面微结构并强化液固传质过程,从而克服上述缺点[11]。Belwal 等[12]发现,聚能式超声作用能增大 MARs 表面粗糙度、改变其表面性质,有利于有效成分吸附。Luo 等[13]采用不同极性溶剂结合 AB-8MARs 提取萝卜叶多酚,不仅总多酚含量较高,并且展现出较强的抗氧化能力。赵欣宇等[14]发现,高强度超声对树脂进行破碎预处理后,树脂对橙子多酚的吸附速率显著增加,平衡吸附量未发生明显改变。但聚能式超声在 MARs 富集胭脂萝卜多酚过程中产生的效果以及富集机制,目前均不明确。

细胞内高水平活性氧引起的氧化应激能够促进心肌细胞凋亡、坏死和心血管系统中内皮细胞的炎症和功能紊乱[15]。蓝志福[16]研究发现,萝卜叶多酚对 DPPH 和超氧阴离子自由基的半抑制浓度分别为 78.91 mg/L 和 403.55 mg/L,展现出较强的抗氧化特性。Jiang 等[17]研究证明,萝卜花青素也具有较强的抗氧化能力。但胭脂萝卜多酚的抗氧化效果目前未见相关报道。

综上所述,本研究首先对胭脂萝卜多酚(Rouge radish polyphenols, RRP)提取方式进行比较,通过响应面法优化其提取工艺;其次采用超声辅助筛选得到的 MARs 富集 RRP,并阐明该 MARs 吸附 RRP 的富集机制;最后采用 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-trinitrobenzohydrazine, DPPH)、2,2'-联氮-双-(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐(2,2'-Azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt, $ABTS^{+}$)自由基清除能力及铁还原法(Ferric reducing antioxidant power assay, FRAP)研究 RRP 的抗氧化能力。本文可为胭脂萝卜多酚的开发利用提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

胭脂萝卜 采自江西省鄱阳县;无水乙醇、三氯化铁、碳酸钠 分析纯,天津市大茂化学试剂有限公司;盐酸 分析纯,昆山金城试剂有限公司;福林酚 分析纯,福州飞净生物科技有限公司;D101、X-5、HPD-400 等 5 种 MARS 西安蓝晓科技新材料股份有限公司;DPPH、ABTS、维生素 C、TPTZ(三吡啶三吖嗪)等试剂 均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

101-1AB 电热恒温鼓风箱 天津市泰斯特仪器有限公司;Scientz-500C 超声波萃取仪 宁波新芝生物科技股份有限公司;SB25-12DTD 功率可调加热型超声清洗机 宁波新芝生物科技股份有限公司;SHA-C 恒温水浴摇床 常州国华电器有限公司;CR22E 型高速冷冻离心机 日本日立公司;PB-10 pH 计 Sartorius 仪器设备有限公司;TU-1901 双光束紫外可见分光光度计 北京普析通用仪器有限责

任公司；SpectraMax 190 酶标仪　美国 Molecular Devices 公司；VEGA(Ⅱ)LSU 钨灯丝扫描电镜　捷克 TESCAN 公司。

1.2　实验方法

1.2.1　原料预处理　挑选大小均一、无损伤的新鲜胭脂萝卜，洗净后切成 0.5 cm 左右的厚度，65 ℃ 干燥后粉碎、过 40 目筛，干燥器中避光贮存[18]。

1.2.2　RRP 提取方式的比较　采用 60% 乙醇为提取溶剂、料液比 1∶30(g/mL)的固定条件，取同一批次胭脂萝卜样品，分别通过聚能式超声辅助提取(Probe-type ultrasound-assisted extraction, pr-UAE)、平板式超声辅助提取及水浴摇床提取三种方法处理，对比不同提取方式下 RRP 的提取得率。具体操作参数如下：水浴摇床：转速 120 r/min，提取温度 50 ℃，提取时间 2 h；平板式超声辅助提取：采用恒温平板超声波设备，水浴温度 45 ℃，提取时间 20 min，超声功率 350 W；pr-UAE：采用配备探头直径 10 mm 的 pr-UAE 设备，水浴温度 45 ℃，提取时间 20 min，超声功率 350 W。提取完成后，提取液于 5000 r/min、25 ℃ 条件下离心 15 min，重复提取 3 次，合并上清液。通过测定上清液中多酚含量，计算 RRP 得率。

1.2.3　RRP 得率的测定　采用福林-酚法测定 RRP 含量[19]。取没食子酸标准溶液 0.5 mL，加入 2.5 mL 10% 福林酚试剂和 2.5 mL 7.5% 碳酸钠溶液，混匀后 50 ℃ 水浴 5 min，于 765 nm 处测定吸光度。所得标准曲线为 y=5.4937x−0.0367(R^2=0.9995)，通过该标准曲线计算 RRP 浓度进而获得 RRP 得率。

$$\text{RRP得率(mg/g)} = \frac{cv}{m} \qquad \text{式（1）}$$

式中：c、v、m 分别为 RRP 提取液浓度(mg/L)、所用溶剂体积(L)和所用原料质量(g)。

1.2.4　不同提取方式所得残渣形貌的扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)分析　四种萝卜残渣经乙醇和去离子水冲洗、干燥后，采用 SEM 对不同提取方法(平板式超声、聚能式超声、摇床)所得残渣微观结构进行表征[20]。

1.2.5　单因素实验　三种提取方式中 pr-UAE 提取效果最优。因此，本实验以体积分数 60% 乙醇为提取溶剂，固定料液比 1∶30(g/mL)、水浴温度 45 ℃、提取时间 20 min、超声功率 350 W 的基础参数，采用同一批次胭脂萝卜样品，仅改变 pr-UAE 的单一影响因素开展单因素实验。对 pr-UAE 提取 RRP 进行单因素实验，探究乙醇浓度(40%、50%、60%、70%、80%)、料液比(1∶35、1∶45、1∶55、1∶65、1∶75 g/mL)、水浴温度(45、50、55、60、65 ℃)、超声功率(150、250、350、450、550 W)、提取时间(10、15、20、25、30 min)对提取得率的影响规律。。

1.2.6　响应面试验　基于单因素实验结果，采用响应面法进一步优化 pr-UAE 提取 RRP 工艺参数，采用 Box-Behnken Design 建立四因素三水平试验设计(表 1)。

表 1　响应面试验因素水平

Table 1　Response surface test factors and levels

因素	水平		
	−1	0	1
料液比(g/mL)	1∶45	1∶55	1∶65
水浴温度(℃)	50	55	60
超声功率(W)	250	350	450
提取时间(min)	15	20	25

1.2.7　MARs 富集 RRP 试验

1.2.7.1　MARs 预处理　将干燥至恒重的铝盒称重(m_0)，称取 1.0 g MARs 样品(m)置于盒中，记录总质量(m_1)。105 ℃ 干燥至恒重后称量(m_2)，按式(2)计算含水率。

$$\text{含水率(\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \qquad \text{式（2）}$$

根据含水率称量 1.0 g(干重)树脂，用无水乙醇浸泡 24 h，去离子水反复洗涤至无乙醇残留，最后经抽滤脱水处理，以除去残留的致孔剂及单体。

1.2.7.2　MARs 筛选　5 种 MARs 各取 1.0 g(干重)，加入 50 mL RRP 粗提液，25 ℃、150 r/min 吸附 12 h。吸附平衡后测定上清液中 RRP 含量。去离子水洗涤吸附饱和的 5 种树脂，加入 50 mL 80% 乙醇溶液，25 ℃、150 r/min 条件下解吸 12 h 后测定上清液中 RRP 含量。比较各 MARs 对 RRP 的吸附率及解吸率[21]，计算式如下：

$$\text{吸附量(mg/g)} = \frac{(C_0 - C_1)V}{m} \qquad \text{式（3）}$$

$$\text{吸附率(\%)} = \frac{(C_0 - C_1)V}{C_0 V} \times 100 \qquad \text{式（4）}$$

$$\text{解吸量(mg/g)} = \frac{C_2 V_1}{m} \qquad \text{式（5）}$$

$$\text{解吸率(\%)} = \frac{C_2 V_1}{(C_0 - C_1) \times V} \times 100 \qquad \text{式（6）}$$

$$\text{回收率(\%)} = \frac{C_2 V_1}{C_0 V} \times 100 \qquad \text{式（7）}$$

式中：C_0、C_1 及 C_2 分别为初始溶液、吸附后溶液及解吸后溶液的 RRP 浓度，mg/mL；V 为所加溶液体积，mL；V_1 为解吸液体积，mL；m 为树脂干重，g。

1.2.7.3　聚能式超声辅助 MARs 吸附 RRP　根据 Wu 等[22]的方法研究聚能式超声对 MARs 吸附 RRP 的影响。取 0.5 g(干重)树脂与 100 mL RRP 粗提液混合，分别在 150、350、550 W 功率，25 ℃ 辅助 MARs 吸附酚类物质。监测不同时间(0、10、20、30、45、60、80、100、130、160、200、240、300 min)上清液 RRP 含量变化计算吸附量，并采用准一级、准二级动力学模型及颗粒内扩散模型分析吸附动力

学行为[23−24]。以静置和摇床吸附作为对照。

准一级动力学模型(Pseudo-first-order model)由 Lagergren 提出[23−24], 通过积分其线性表达式如下:

$$\ln(Q_e - Q_t) = -k_1 t + \ln Q_e \quad \text{式（8）}$$

式中: Q_e 和 Q_t 分别为平衡时和 t 时刻的吸附量(mg/g), k_1 为速率常数(min^{-1})。

准二级动力学模型(Pseudo-second-order model)由 Ho&McKay 提出[23−24], 通过积分其线性表达式如下:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad \text{式（9）}$$

式中: k_2 为准二级动力学速率常数 [g/(mg·min)]。

吸附传质过程可分为三个阶段: 膜扩散、颗粒内扩散和表面吸附。通常前两阶段主导吸附速率, 因为第三阶段不涉及电子转移。粒径内扩散模型(Intraparticle diffusion model)由 Weber&Morris 提出[23−24], 其简化形式如下:

$$Q_t = k_i t^{1/2} + I_i \quad \text{式（10）}$$

式中: k_i 为颗粒内扩散速率常数 [mg/(g·$min^{1/2}$)]; I_i 反映边界层效应(mg/g)。当 I_i=0 时, 表明内扩散是唯一控速步骤; I_i≠0 则提示吸附过程受多阶段共同控制。

1.2.7.4 聚能式超声辅助 MARs-HPD-400 解吸 RRP 将 0.5 g(干重)树脂加入到 100 mL 粗提物中充分吸附(20 ℃, 100 r/min, 吸附 12 h), 树脂吸附饱和后再与 100 mL 80% 乙醇混合, 在 25 ℃ 条件下采用不同超声功率(150、350、550 W)解吸, 监测不同时间(0、10、20、30、40、50、60、70、80 min)上清液中 RRP 含量变化来计算解吸量, 并采用准一级、准二级动力学模型及颗粒内扩散模型[23−24] 分析解吸动力学行为。以静置和摇床解吸作为对照。

1.2.7.5 吸附等温线及热力学 分别取 50 mL 不同胭脂萝卜提取液(初始浓度 C_e: 10、20、40、60、100、200 mg/L)与 0.5 g HPD-400 树脂混合, 分别于 25、35 和 45 ℃(超声功率 550 W)进行吸附实验, 测定不同浓度样液吸附平衡后的吸附量 Q_e(mg/g), 采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 吸附等温线模型拟合分析[25−26]。

Langmuir 方程是由物理学家 Langmuir 根据分子运动理论和一些假设条件(如吸附剂表面性质均一、吸附分子间无相互作用、单分子层吸附等)提出, 其线性表达式如下[25−26]:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L \times Q_m} \quad \text{式（11）}$$

式中: Q_m 为理论最大吸附量(mg/g), K_L 为与吸附能相关的常数(L/mg)。

Freundlich 吸附等温方程是由 Freundlich 基于吸附在非均匀表面的非理想吸附这一观点提出的一个经验方程, 两边取对数, 得其线性表达式如下[25−26]:

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \times \ln C_e + \ln K_F \quad \text{式（12）}$$

式中: K_F 为吸附容量常数 [(mg/g)(L/$mg)^{1/n}$], n 为吸附强度参数。

Temkin 吸附等温方程是由 Temkin 基于吸附热随吸附剂表面覆盖度的增加而呈线性下降这一假定条件提出的一个经验方程。经推导, 其线性表达式如下[25−26]:

$$Q_e = B_T \ln C_e + B_T \ln K_T \quad \text{式（13）}$$

式中: K_T 为 Temkin 平衡结合常数(与结合能相关)(L/mg), B_T 为与吸附热相关的常数(J/mol), T 为热力学温度(K)。

吸附过程属于热力学过程, 即系统从一个平衡态向另一平衡态转变的过程, 吸附热为该过程伴随的热效应。对吸附过程开展热力学分析, 核心需确定吉布斯自由能变(ΔG)、焓变(ΔH)与熵变(ΔS)3 个关键参数, 各参数计算公式如下[27]:

$$\ln K_c = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad \text{式（14）}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad \text{式（15）}$$

式中: K_c 是平衡分配系数, T 是温度(K), R 是气体常数(8.314 J·mol^{-1}·K^{-1}), ΔG(kJ/mol)、ΔH(kJ/mol)和 ΔS(J·mol^{-1}·K^{-1})是热力学参数。

1.2.7.6 RRP 纯度测定 富集后的胭脂萝卜多酚避光冷冻干燥, 称重。计算公式为:

$$\text{RRP纯度}(\%) = \frac{CV}{m} \times 100 \quad \text{式（16）}$$

式中: C 为富集冻干后 RRP 质量浓度(mg/mL); V 为溶液体积(mL); m 为富集后 RRP 冻干粉质量(mg)。

1.2.8 抗氧化活性的测定 RRP 粗提液和富集液冻干得到粉末备用, 采用维生素 C(Vitamin C, V_C)作为阳性对照。

1.2.8.1 DPPH 自由基清除能力 参考 Zhang 等[28]的方法稍加修改, 将 1 mL 样品与 2 mL 0.1 mmol/L DPPH 溶液(v/v=1∶2)混合, 室温避光反应 30 min 后测定 517 nm 处吸光度, 以 2 mL 乙醇+1 mL DPPH 为空白对照, 分别测定富集前后 RRP 及 V_C 在浓度为 0.02、0.04、0.06、0.08、0.1 mg/mL 的自由基清除能力。

$$\text{清除率}(\%) = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100 \quad \text{式（17）}$$

式中: A_0 为对照组, A_1 为样品组。

1.2.8.2 $ABTS^+$自由基清除能力 参考 Zhang 等[28]的方法稍加修改, 取 50 μL 系列浓度样品与 100 μL $ABTS^+$工作液于 96 孔板中反应 10 min 后测定 734 nm 吸光度, 以 PB 缓冲液作空白对照, 分别测定富集前后 RRP 及 V_C 在浓度为 0.02、0.04、0.06、

0.08、0.1 mg/mL 下的自由基清除能力。

$$清除率(\%)=\frac{A_0-A_1}{A_0}\times 100 \qquad 式（18）$$

式中：A_0 及 A_1 分别为对照组及样品组的吸光度值。

1.2.8.3 FRAP　采用 FRAP 评价 RRP 抗氧化能力[29]。FRAP 混合工作液配制方法：a.0.3 mol/L 乙酸钠缓冲液（pH3.6）；b.10 mmol/L TPTZ 溶液（溶剂为 40 mmol/L 优级纯 HCl）；c.20 mmol/L 三氯化铁，将 a、b、c 按照体积比（10∶1∶1）混合均匀即得。分别以不同浓度的 $FeSO_4·7H_2O$ 标准溶液为横坐标、吸光度值（593 nm）为纵坐标绘制标准曲线，分别测定富集前后 RRP 及 V_C 浓度的吸光度值，代入标准曲线（y=1.4619x+0.3295，R^2=0.9994）计算 FRAP 值。

1.3　数据处理

所有实验均独立重复 3 次，实验结果以平均值±标准差（SD）表示。统计学分析采用单因素方差分析（ANOVA）进行组间比较，随后进行多重比较。当 P<0.05 时，判断组间差异具有显著统计学意义。

2　结果与分析

2.1　不同提取方式下 RRP 提取得率的比较

结果如图 1 所示，pr-UAE 的 RRP 得率最高（26.88±0.19 mg/g），显著高于平板式超声的 RRP 得率（19.46±0.06 mg/g）和摇床提取的 RRP 得率（15.23±0.07 mg/g）（P<0.05）。pr-UAE 由金属探杆直接接触介质产生超声波，平板式超声是通过平板状换能器产生超声波，由于 pr-UAE 超声能量传导效率更高，使 pr-UAE 的提取效率显著高于平板式超声[30−31]。Gan 等[20] 也得到了相同结论。因此，选用聚能式超声进行后续工艺优化。

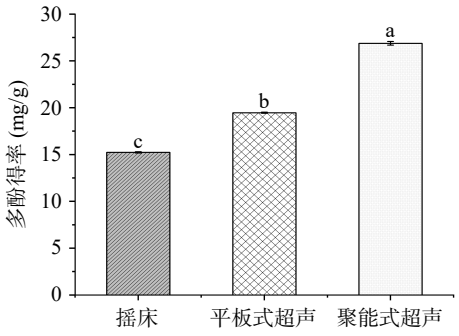


图 1　不同提取方式下 RRP 得率

Fig.1　RRP yield under different extraction processes

注：不同字母表示差异显著（P<0.05），图 3 同。

2.1.1　不同提取方式对 RRP 提取效率分析　为了进一步探索 pr-UAE 高效提取的原因，本研究采用 SEM 对三种提取方法得到的残渣微观形貌进行观察。从图 2a 可以看出，空白对照样粉末保持完整纤维结构。摇床提取样表面呈现明显的溶剂侵蚀特征，包括粗糙表面和湿润纹理（图 2b）[32]。两种超声处理样的残渣可观测到纤维断裂和多孔结构形成、破坏程度更高（图 2c、d）。Fu 等[33] 的研究结果表明，原料经超声处理后，因超声在弹性介质中传播形成交替强弱循环，扰动使气核形成、生长、内爆，产生局部高温高压，导致细胞壁破碎，纤维结构破裂、出现孔洞和碎片。且聚能式超声处理样比平板式超声的孔洞结构更深、细胞壁破坏更彻底，其提取效果进一步得到了验证。

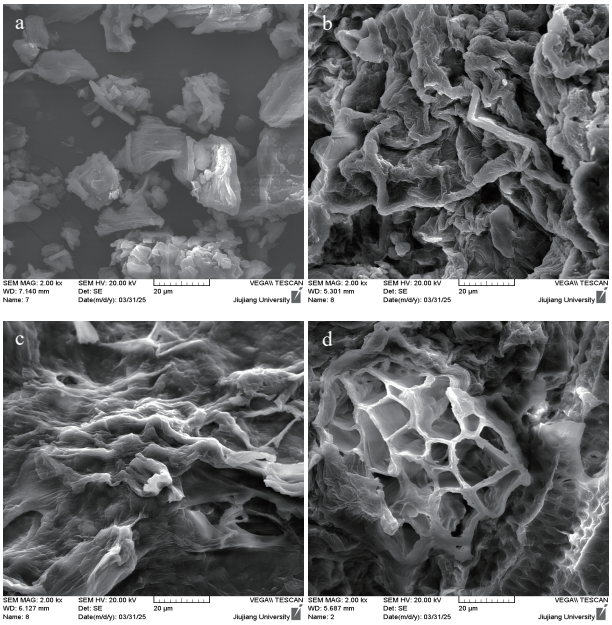


图 2　胭脂萝卜不同提取方式提取残渣 SEM 微观形貌

Fig.2　SEM characterization of the microstructures of rouge radish residues obtained with different extraction methods

注：（a）未处理；（b）摇床提取；（c）平板式超声；（d）聚能式超声。

2.2　单因素实验结果

2.2.1　乙醇浓度对 RRP 得率的影响　由图 3a 可知，在乙醇浓度 40%~80% 的试验范围内，RRP 得率随乙醇体积分数的升高呈现先显著上升后逐渐下降的变化趋势。当乙醇浓度为 60% 时，得率达到峰值 29.06±0.02 mg/g，显著高于其他浓度组（P<0.05）。戴倩倩等[34] 发现 60% 乙醇提取多酚时得率最高，并得出适度乙醇浓度可有效破坏多酚与多糖/蛋白质间的氢键网络，促进溶出；过高浓度会降低溶剂极性，导致脂溶性杂质竞争性溶出。后续实验选定 60% 乙醇为最佳提取溶剂。

2.2.2　料液比对 RRP 得率的影响　由图 3b 可知，在 1∶35~1∶75 g/mL 的考察范围内，RRP 得率随溶剂用量增大呈现先上升后趋于平稳的变化趋势，且平稳阶段得率无显著提升。当料液比达到 1∶55 g/mL 时，RRP 得率达到峰值 31.12±0.08 mg/g，显著优于其他组别（P<0.05）。Khan 等[10] 指出，适当料液比可实现最佳传质平衡，通过足够浓度梯度驱动萃取；持续增加溶剂用量虽略提高得率，但会增加乙醇消耗与能耗成本。综合考虑提取效率与经济性，确定 1∶55 g/mL 为最优料液比参数。

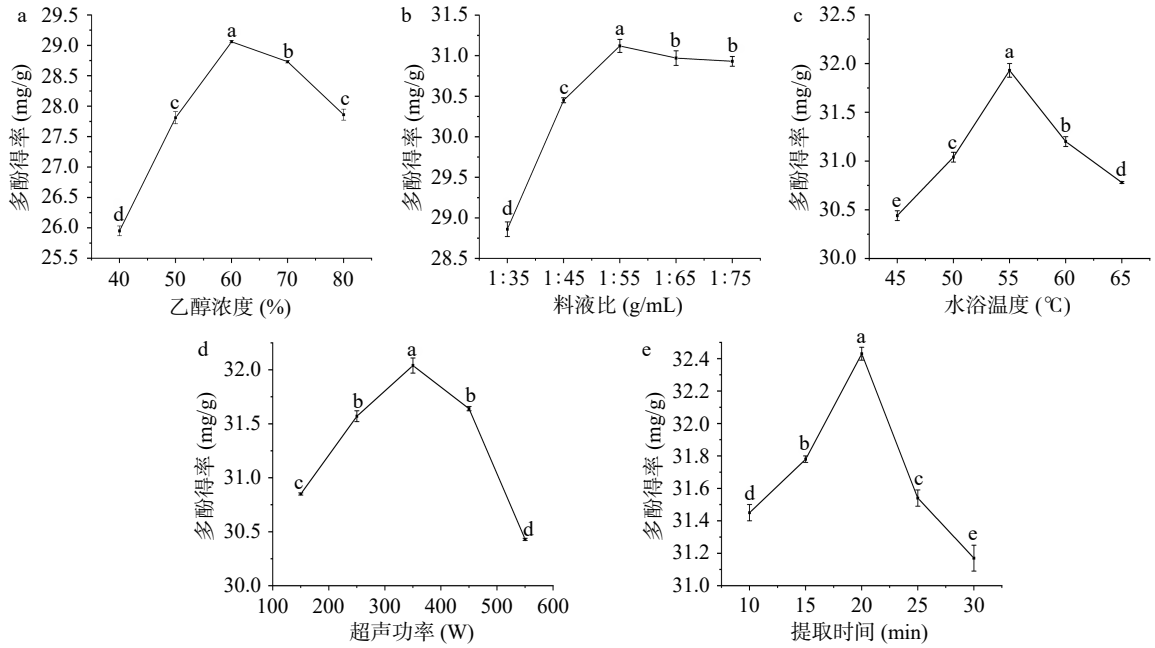


图 3 单因素实验结果

Fig.3 Single factor experimental results

注:(a)乙醇浓度(%)、(b)料液比(g/mL)、(c)水浴温度(℃)、(d)超声功率(W)、(e)提取时间(min)对 RRP 得率的影响。

2.2.3 水浴温度对 RRP 得率的影响 由图 3c 可知,在 45~65 ℃ 的试验范围内,RRP 得率随提取温度的升高呈现先上升后下降的变化趋势。当提取温度达到 55 ℃ 时,RRP 得率达到最大值 31.93±0.07 mg/g。刘馥源等[35] 发现适度升温能增强分子运动,促进细胞壁多糖 β-1,4 糖苷键断裂,提高多酚溶出率;但过高温度会引发其酚羟基氧化及乙醇挥发,降低溶剂体积使得率下降。综上所述,水浴温度设为 55 ℃ 用于后续实验。

2.2.4 超声功率对 RRP 得率的影响 由图 3d 可知,在 150~550 W 的试验范围内,RRP 得率随超声功率升高呈现先增加后降低的变化趋势。当超声功率达到 350 W 时,RRP 得率达到峰值 32.04±0.07 mg/g,显著优于其他功率组(P<0.05)。Huang 等[32] 结论显示,适当增加超声功率可增强空化效应,空化泡崩溃的局部压力促进细胞壁破裂;过高功率会增加自由基产率,引发酚类氧化降解。基于提取效率与成分保护的双重考量,确定 350 W 为最佳超声功率参数。

2.2.5 提取时间对 RRP 得率的影响 由图 3e 可知,在 10~30 min 的试验范围内,RRP 得率随时间延长呈现先上升后下降的趋势。在 20 min 时得率达到峰值 32.43±0.04 mg/g,显著高于其他时间组(P<0.05)。适当延长提取时间可使细胞壁破碎,细胞内成分有效释放;提取时间过长则导致热敏性物质降解,从而抑制多酚类物质的溶出,提取得率降低[32]。因此,确定 20 min 为最佳提取时间。

2.3 响应面优化聚能式超声辅助 RRP 提取试验结果

2.3.1 回归模型的建立与分析 基于单因素实验结果设计了四因素三水平响应面试验,试验设计及结果如表 2 所示。RRP 得率与变量之间的关系得到的多元二次回归方程为:$Y=32.92-0.9167A-0.3692B-0.2583C+0.1125D-0.2175AB-0.1100AC-0.0475AD-0.3825BC-0.2425BD-0.0275CD-0.9147A^2-1.48B^2-1.03C^2-1.12D^2$。其中 Y 是 RRP 得率的预测值;A、

表 2 响应面试验设计及结果

Table 2 Response surface experimental design and results

试验号	料液比	水浴温度	超声功率	提取时间	RRP得率(mg/g)
1	0	−1	1	0	30.93±0.18
2	0	−1	−1	0	30.69±0.16
3	1	0	0	1	30.04±0.11
4	1	0	0	−1	29.93±0.08
5	0	1	0	−1	30.06±0.17
6	0	0	−1	−1	30.90±0.35
7	1	1	0	0	29.12±0.12
8	0	1	1	0	29.31±0.15
9	−1	0	−1	0	32.06±0.10
10	0	0	0	0	33.00±0.38
11	0	0	−1	1	31.20±0.11
12	−1	1	0	0	31.41±0.14
13	0	0	0	0	32.91±0.18
14	0	−1	0	−1	30.31±0.17
15	0	0	1	1	30.70±0.22
16	0	1	0	1	29.50±0.11
17	−1	0	0	1	31.90±0.15
18	0	0	1	−1	30.51±0.26
19	1	0	1	0	29.60±0.09
20	0	0	0	0	32.80±0.18
21	0	0	0	0	32.90±0.22
22	0	−1	0	1	31.01±0.18
23	−1	0	1	0	31.70±0.41
24	1	−1	0	0	30.19±0.04
25	−1	0	0	−1	31.60±0.14
26	1	0	−1	0	30.40±0.35
27	−1	−1	0	0	31.61±0.16
28	0	0	0	0	33.01±0.07
29	0	1	−1	0	30.60±0.38

B、C 和 D 是上述自变量的编码值。

方差分析结果如表 3 所示，回归模型极显著（P<0.001），失拟项不显著（P=0.4823>0.05）。决定系数 R^2=0.9971，调整 R^2=0.9941，证实模型可靠性，说明该模型拟合度高，试验误差小，能够用于分析料液比（g/mL）、水浴温度（℃）、超声功率（W）、提取时间（min）四个因素对 RRP 的交互作用以及对 RRP 得率的预测。AC 对 RRP 得率影响显著（P<0.05），AB、BC、BD、A^2、B^2、C^2、D^2 对 RRP 得率影响极显著（P<0.001）。由 F 值大小可知，因素影响强度排序：料液比（A）>水浴温度（B）>超声功率（C）>提取时间（D）。该模型可准确预测 RRP 得率并解析多因素交互效应。

表 3　回归方程方差分析

Table 3　Variance analysis of regression equation

来源	RRP					显著性
	平方和	自由度	均方	F值	P值	
模型	36.5500	14	2.6100	339.23	<0.0001	***
A-料液比	10.0800	1	10.0800	1310.07	<0.0001	***
B-水浴温度	1.6400	1	1.6400	212.48	<0.0001	***
C-超声功率	0.8008	1	0.8008	104.05	<0.0001	***
D-提取时间	0.1519	1	0.1519	19.73	0.0006	***
AB	0.1892	1	0.1892	24.58	0.0002	***
AC	0.0484	1	0.0484	6.29	0.0251	*
AD	0.0090	1	0.0090	1.17	0.2972	
BC	0.5852	1	0.5852	76.03	<0.0001	***
BD	0.2352	1	0.2352	30.56	<0.0001	***
CD	0.0030	1	0.0030	0.393	0.5408	
A^2	5.4300	1	5.4300	705.19	<0.0001	***
B^2	14.2300	1	14.2300	1848.46	<0.0001	***
C^2	6.9500	1	6.9500	902.34	<0.0001	***
D^2	8.0800	1	8.0800	1049.61	<0.0001	***
残方	0.1078	14	0.0077			
失拟项	0.0801	10	0.0080	1.16	0.4823	
误差	0.0277	4	0.0069			
总和	36.6600	28				
决定系数R^2	0.9971					
调整决定系数R^2	0.9941					

注：P<0.05表明模型或各因素影响显著，以“*”表示；P<0.01表明模型或因素影响高度显著，以“**”表示；P<0.001表明模型或因素影响极显著，以“***”表示。

2.3.2　响应交互作用图及等高线分析　三维响应曲面和二维等高线图可以直观地显示不同因素之间的相互作用和单个因素的趋势。响应面线图曲线的斜率越大，表示其对环境变化的敏感度越高，反之，则会降低。等高线图是响应面的底部投影，表示两个因素之间的相互作用。当等高线为椭圆型和马鞍型时，表明两因素间存在着明显的交互效应；呈圆形时，则说明交互效应不显著[12,36]。

由图 4 可知，交互项料液比与提取时间、超声功率与提取时间所映射的等高线排列稀疏且趋于圆形，表明这两种交互作用对 RRP 得率的影响不显著；其余四种交互项的等高线接近椭圆，且响应曲面陡峭，说明其交互作用对 RRP 得率影响显著。料液比通过直接和间接作用影响 RRP 得率，在超声功率和提取时间固定时，料液比偏离 0 水平会导致得率下降。其中，水浴温度与提取时间、水浴温度与超声功率的响应曲面斜率较大，对 RRP 得率的影响最为显著，这与表 3 的方差分析结果一致，表明各因素对 RRP 得率的影响并非简单的线性关系，部分因素间存在显著的交互作用[28]。

2.3.3　回归模型验证　基于响应面模型预测，RRP 最佳提取参数为：料液比 1∶54.49 g/mL、温度 54.94 ℃、功率 350 W、时间 20.01 min，RRP 得率预

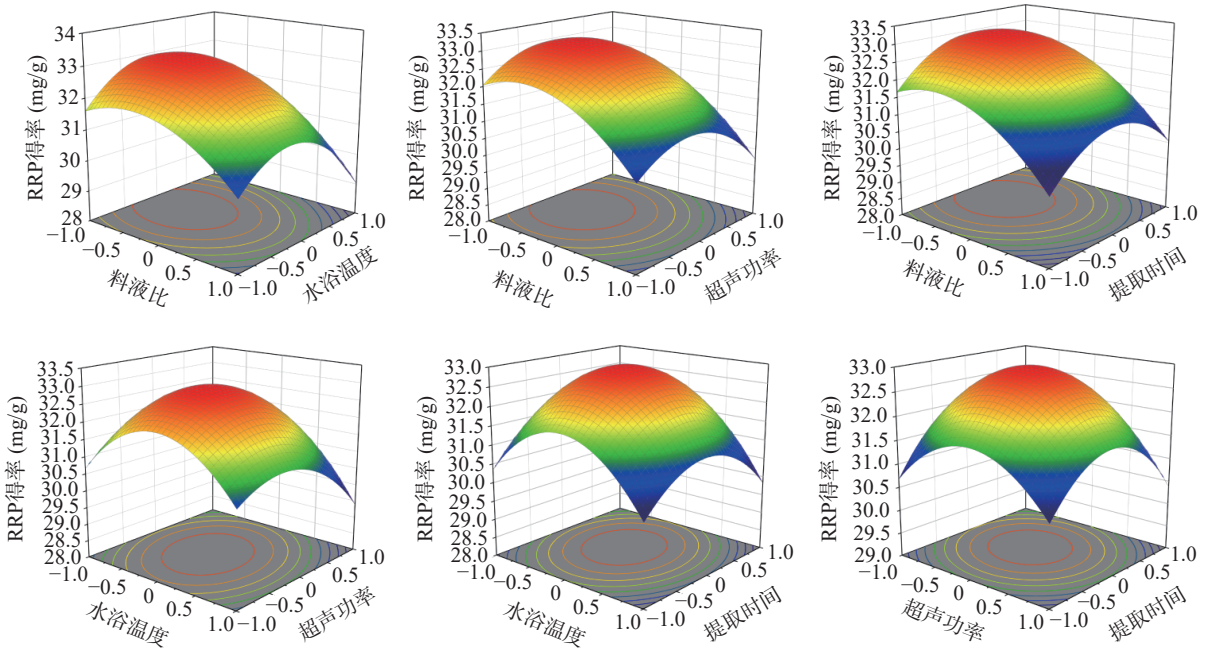


图 4　各因素交互作用响应面图

Fig.4　Response surface diagram of factor interactions

测值为 33.13 mg/g。结合实际操作可行性，将最佳提取参数修正为：1∶55 g/mL、55 ℃、350 W、20 min。经验证，该条件下 RRP 得率达 33.03±0.12 mg/g，与预测值的相对误差较小，证实模型可靠性。

2.4 MARs 筛选及聚能式超声辅助最优树脂富集机制

2.4.1 树脂筛选 为了得到高纯度 RRP，结合文献报道，本文从非极性、中级性及极性中选用了代表树脂进行筛选。结果表明，HPD-400 的吸附量和吸附率分别为 16.85±0.01 mg/g、80.24%±0.001%，解吸量和解吸率分别为 15.21±0.06 mg/g、90.25%±0.004%，回收率为 72.42%±0.003%，显著高于其他树脂（$P<0.05$），显示出良好的吸附、解吸以及回收性能（表 4），这可能是 HPD-400 极性与目标化合物相近，并具有较大的比表面积、可提供更多吸附位点[37]。叶佳丰等[38] 研究结果显示 HPD-400 纯化油茶蒲黄酮粗提物具有最佳的回收率，为 69.00%±0.22%。因此，选用 HPD-400 进行后续实验。

2.4.2 RRP 聚能式超声吸附动力学 超声波处理会对多酚类物质的吸附动力学产生积极影响，使其在作用期间形成强烈的空化效应，从而增大孔径、改变吸附剂的性质、增强溶液扰动，促进多酚类物质的运输[39]。因此，本文进一步探究了 RRP 聚能式超声吸附动力学及不同功率对 HPD-400 吸附速率的影响，结果如图 5A 所示。吸附速率随超声功率提升而增加，且聚能式超声辅助吸附 RRP 效果显著优于静置和摇床吸附方式，在超声功率 550 W 时，吸附量达到了 22.03±0.07 mg/g，Wu 等[22] 研究结果显示，超声能够提高 MARs 对花青素富集效率，与本研究所得结果一致。

吸附动力学曲线可以直观反映吸附速率的变化，并用于确定吸附平衡时间和平衡吸附量两个重要参数[40]，并采用准一级、准二级动力学模型及颗粒内扩散模型量化吸附动态过程，揭示传质机制与速率限制因素，为树脂优化和吸附工艺参数调控提供理论依据[41]。吸附动力学及模型拟合结果如图 5B~D 与表 5 所示。由此可见，准二级动力学模型比准一级能更准确地整体描述 RRP 吸附过程；同时，RRP 在 HPD-400 树脂内的吸附过程可被划分为三个阶段：

表 4 MARs 物理性能及其对 RRP 吸附率、解吸率、回收率的比较

Table 4 Comparison of physical properties of MARs and their effects on adsorption rate, desorption rate, and recovery rate of RRP

编号	型号	极性	比表面积(m^2/g)	吸附量(mg/g)	吸附率(%)	解吸量(mg/g)	解吸率(%)	回收率(%)	含水率(%)
1	D101	非极性	≥400	13.10±0.10^{d}	62.41±0.005^{d}	9.85±0.49^{d}	80.71±0.037^{c}	46.89±0.023^{d}	66.83
2	X-5	非极性	500~600	16.30±0.06^{b}	77.63±0.01^{b}	14.67±0.03^{b}	90.00±0.002^{b}	69.87±0.002^{b}	63.73
3	HPD-400	中极性	500~550	16.85±0.01^{a}	80.24±0.001^{a}	15.21±0.06^{a}	90.25±0.004^{a}	72.42±0.003^{a}	43.22
4	S-8	极性	100~120	13.41±0.12^{c}	63.85±0.006^{c}	10.69±0.18^{c}	79.70±0.014^{cd}	50.89±0.009^{c}	64.62
5	DM-301	极性	≥330	8.05±0.07^{e}	35.56±0.003^{e}	6.21±0.08^{e}	77.12±0.001^{d}	29.57±0.004^{e}	57.69

注：不同字母表示不同树脂在$P<0.05$存在显著性差异。

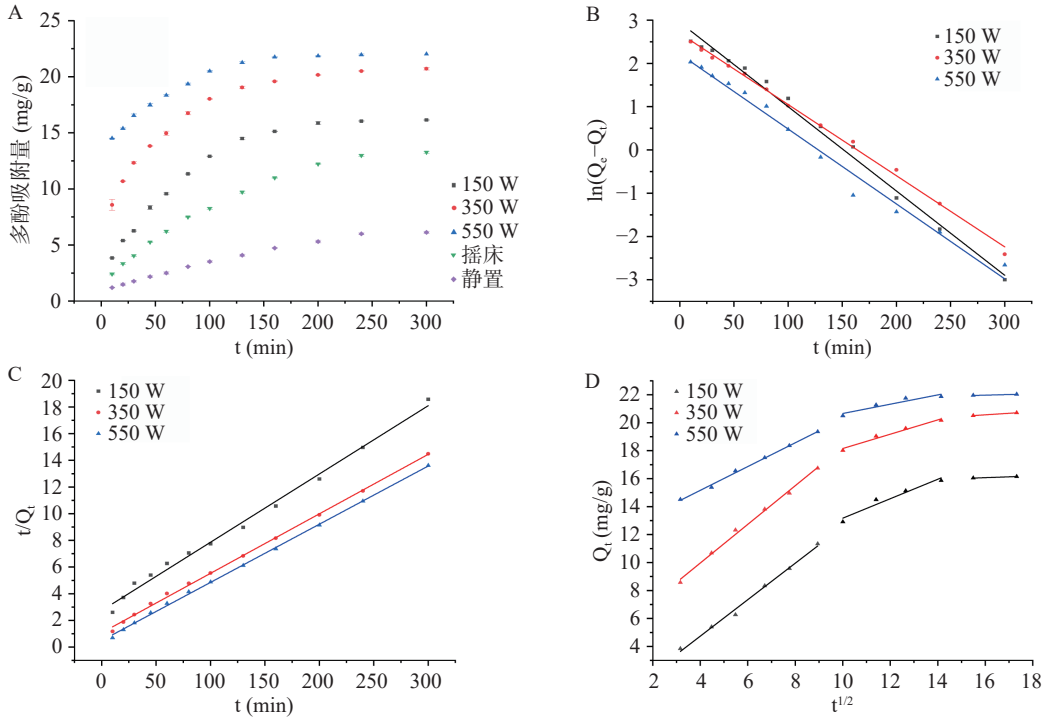


图 5 RRP 在 HPD-400 树脂上的吸附动力学曲线（A）和基于一级（B）、二级（C）和颗粒内扩散（D）模型的线性相关性（25 ℃）

Fig.5 Adsorption kinetic curves (A) and linear correlations based on the pseudo-first-order (B), pseudo-second-order (C), and intra-particle diffusion (D) models for RRP on HPD-400 resin at 25 ℃

表 5　聚能式超声辅助 HPD-400 对 RRP 的吸附动力学方程及参数

Table 5　Adsorption kinetics equations and parameters of RRP on HPD-400 resin assisted by probe-type ultrasound

模型	超声功率(W)	回归方程	参数		
			$k_1(min^{-1})$	Q_e(mg/g)	R^2
准一级动力学	150	$\ln(Q_e-Q_t)=0.0195t+2.9473$	-1.948×10^{-2}	19.05	0.9910
	350	$\ln(Q_e-Q_t)=0.0208t+2.7485$	-2.077×10^{-2}	15.62	0.9776
	550	$\ln(Q_e-Q_t)=0.0156t+2.1812$	-1.558×10^{-2}	8.86	0.9886
			k_2[g/(mg·min)]	Q_e(mg/g)	R^2
准二级动力学	150	$t/Q_t=0.0512t+2.7399$	9.5590×10^{-4}	19.54	0.9923
	350	$t/Q_t=0.0446t+1.0706$	1.8583×10^{-3}	22.42	0.9985
	550	$t/Q_t=0.0436t+0.4879$	3.8986×10^{-3}	22.93	0.9991
颗粒内扩散			k_i[mg/(g·min$^{1/2}$)]	I_i(mg/g)	R^2
第一阶段	150	$Q_t=1.3044t^{1/2}-0.4808$	1.3044	−0.4808	0.9923
	350	$Q_t=1.3832t^{1/2}+4.4330$	1.3832	4.433	0.9942
	550	$Q_t=0.8508t^{1/2}+11.7613$	0.8508	11.7613	0.9959
第二阶段	150	$Q_t=0.6959t^{1/2}+6.2168$	0.6959	6.2168	0.9265
	350	$Q_t=0.5115t^{1/2}+13.0424$	0.5115	13.0424	1
	550	$Q_t=0.3322t^{1/2}+17.3407$	0.3322	17.3407	0.8455
第三阶段	150	$Q_t=0.0601t^{1/2}+15.1089$	0.0601	15.1089	1
	350	$Q_t=0.1093t^{1/2}+18.8171$	0.1093	18.8171	1
	550	$Q_t=0.0437t^{1/2}+21.2728$	0.0437	21.2728	1

膜扩散、颗粒内扩散、表面吸附。通常前两阶段主导吸附速率，因第三阶段不涉及电子转移且拟合直线均不经过原点($I_i\neq0$)，证实液膜扩散共同控制吸附速率[42]。陈姝彤等[43]也得到了类似的研究结果，二级动力学更适合描述欧李多酚的吸附过程，且表明颗粒内扩散不是唯一的速率限制步骤，而是吸附的主要速率限制因素，树脂外表面扩散也影响吸附过程。

2.4.3　RRP 聚能式超声解吸动力学　研究结果表明，聚能式超声不但有利于 MARs 对有效成分的吸附[39]，也有利于 MARs 对有效成分的解吸过程及解吸效率[22]。因此，本文在 2.4.2 基础上进一步对 RRP 聚能式超声解吸动力学及不同功率对 HPD-400 解吸速率的影响进行了分析，结果如图 6A 所示。结果表明，在相同时间范围内，聚能式超声辅助解吸量显著

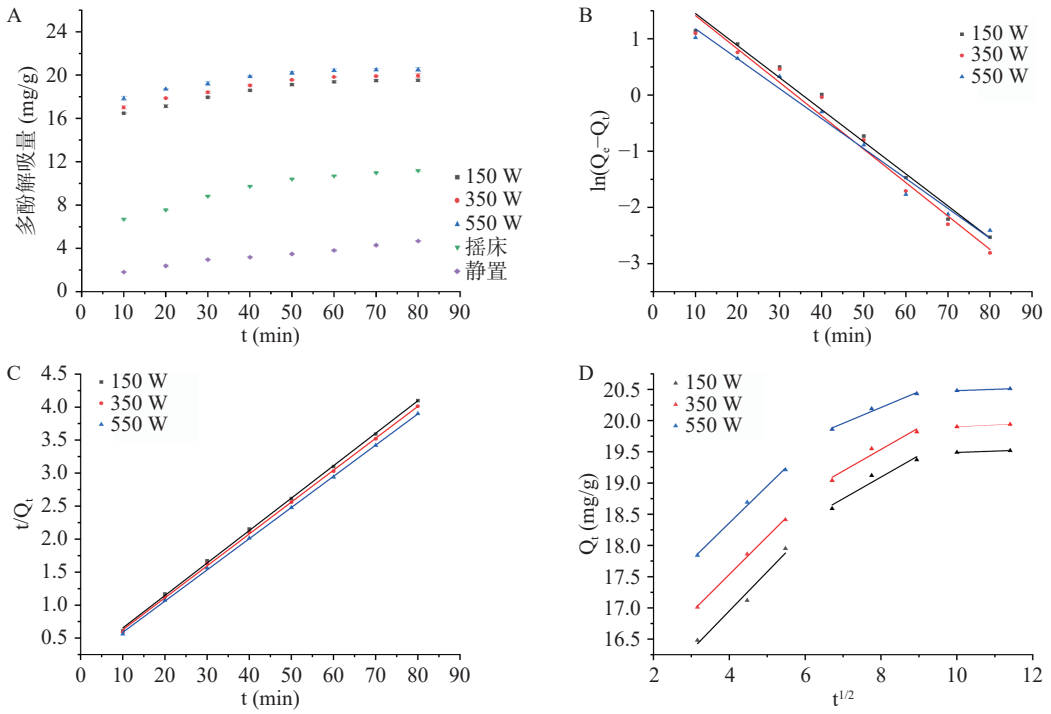


图 6　RRP 在 HPD-400 树脂上的解吸动力学曲线(A)和基于一级(B)、二级(C)和颗粒内扩散(D)模型的线性相关性(25 ℃)

Fig.6　Desorption kinetic curves (A) and linear correlations based on the pseudo-first-order (B), pseudo-second-order (C), and intra-particle diffusion (D) models for RRP on HPD-400 resin at 25 ℃

高于静置和摇床; 同时对 HPD-400 解吸具有较好的促进作用, 随着超声功率的增加, 解吸速率越快、解吸量越大、达到平衡的速度也更快、促进效果越好。这是由于超声波强化了 RRP 与树脂、醇相间的质量传递, 进而提高了 RRP 在树脂中的扩散速率[36]。

进而采用准一级、准二级动力学模型及颗粒内扩散模型阐明 RRP 的解吸过程, 结果如图 6B~D 及表 6 所示, 与准一级模型相比, 准二级动力学模型也能更准确地描述 RRP 的解吸过程, 而颗粒内扩散模型显示解吸过程存在三阶段特征(界面释放→颗粒内扩散→液相传质), 且非零截距(I_i≠0), 证实液膜扩散共同控制解吸速率。这些结果与吸附过程形成机理互补, 共同揭示了超声强化 RRP 传质的双重作用: 既促进树脂孔隙内扩散, 又加速界面传质。

2.4.4 吸附等温线 吸附等温线描述一定温度下平衡吸附量与平衡浓度的关系, 用于揭示吸附剂表面结构、孔分布及吸附质间相互作用本质[44]。因此, 本文采用 Langmuir、Friedrich 和 Temkin 模型进一步对不同温度(25、35 和 45 ℃)RRP 在最优树脂(HPD-400)上的吸附等温线进行研究, 结果如图 7A 所示。HPD-400 树脂对 RRP 的吸附能力随着浓度的增加而增加, 当 RRP 浓度为 200 mg/L 时, 吸附量最大, 后续富集最佳进料浓度采用该浓度[45]。在相同平衡浓度(C_e)下, 低温条件对应的 Q_e 高于高温条件的 Q_e, 表明低温有利于 HPD-400 树脂对 RRP 的吸附, 为放热过程。

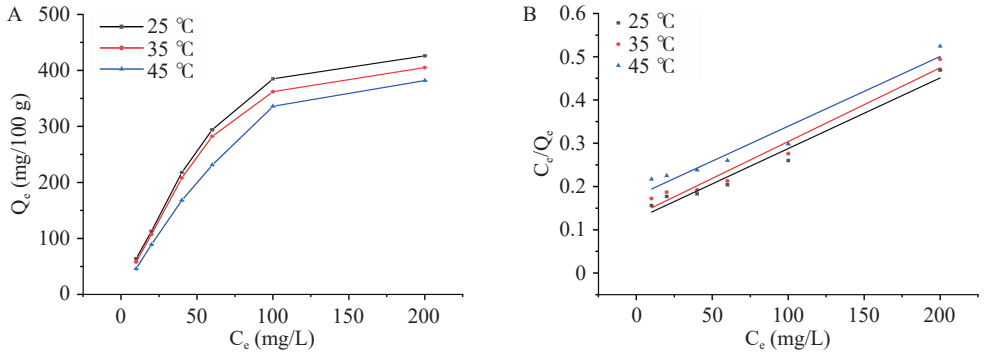
等温吸附模型拟合结果表明, 温度对 RRP 在 HPD-400 树脂上的吸附行为有显著影响, Temkin 模型较 Langmuir 和 Freundlich 模型能更准确描述 RRP 吸附行为(图 7B~D 及表 7)。Temkin 模型结果表明, 当温度不同最大吸附量并不一致; 随着温度升高, K_T 呈下降趋势, 表明高温不利于 HPD-400 树脂对 RRP 的吸附。将 $\ln C_e$ 和 Q_e 进行线性回归分析, 根据直线的截距和斜率可计算出 K_T 和 B_T, B_T 值在 25~45 ℃ 的温度范围内均小于 0.2 kJ/mol。陈姝彤等[43] 也得到了类似的结果, 因此, 可推测该吸附类型主要为物理吸附。

2.4.5 吸附热力学 吸附热力学研究阐明吸附驱动

表 6 HPD-400 树脂在三种超声功率下对 RRP 的解吸动力学方程及参数

Table 6 Desorption kinetics equations and parameters of RRP from HPD-400 resin at three ultrasonic power levels

模型	超声功率(W)	回归方程	参数		
			k_1(min^{-1})	Q_e(mg/g)	R^2
准一级动力学	150	$\ln(Q_e-Q_t)=0.0571t+2.0207$	-5.707×10^{-2}	7.54	0.9767
	350	$\ln(Q_e-Q_t)=0.0595t+2.0079$	-5.945×10^{-2}	7.45	0.9738
	550	$\ln(Q_e-Q_t)=0.0533t+1.7111$	-5.327×10^{-2}	5.53	0.9806
			k_2[g/(mg·min)]	Q_e(mg/g)	R^2
准二级动力学	150	$t/Q_t=0.0492t+0.1626$	1.4868×10^{-2}	20.34	0.9995
	350	$t/Q_t=0.0483t+0.1439$	1.6230×10^{-2}	20.69	0.9995
	550	$t/Q_t=0.0473t+0.1152$	1.9386×10^{-3}	21.16	0.9998
颗粒内扩散			k_i[mg/(g·$min^{1/2}$)]	I_i(mg/g)	R^2
第一阶段	150	$Q_t=0.6266t^{1/2}+14.4451$	0.6266	14.4451	0.9559
	350	$Q_t=0.6057t^{1/2}+15.1133$	0.6057	15.1133	0.9953
	550	$Q_t=0.5933t^{1/2}+15.9871$	0.5933	15.9871	0.9919
第二阶段	150	$Q_t=0.3464t^{1/2}+16.3245$	0.3464	16.3245	0.8840
	350	$Q_t=0.3468t^{1/2}+16.7647$	0.3468	16.7647	0.9093
	550	$Q_t=0.2543t^{1/2}+18.1763$	0.2543	18.1763	0.9665
第三阶段	150	$Q_t=0.0214t^{1/2}+19.2757$	0.0214	19.2757	1
	350	$Q_t=0.0286t^{1/2}+19.6143$	0.0286	19.6143	1
	550	$Q_t=0.0214t^{1/2}+20.2657$	0.0214	20.2657	1



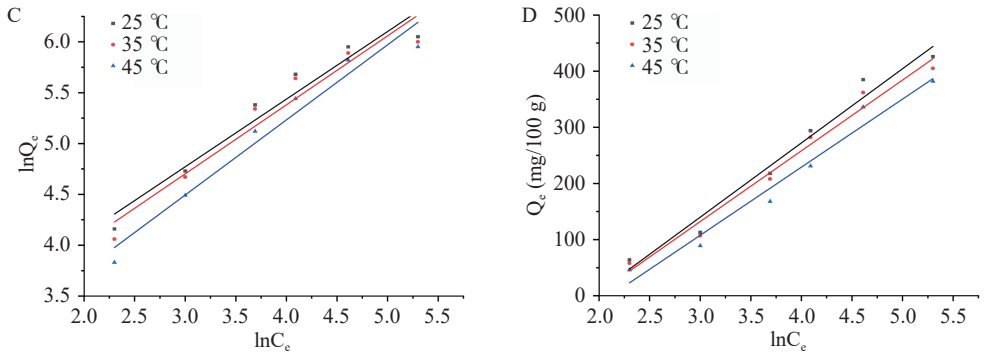


图 7　RRP 在 HPD-400 树脂上的吸附等温曲线(A)和基于 Langmuir 模型(B)，Freundlich 模型(C)和 Temkin 模型(D)的线性相关性

Fig.7　Adsorption isotherm of RRP on HPD-400 resin (A), and linear correlations based on Langmuir (B), Freundlich (C), and Temkin (D) models

表 7　RRP 在 HPD-400 树脂上的吸附等温曲线方程及参数

Table 7　Adsorption isotherm equations and parameters of RRP on HPD-400 resin

模型	温度(℃)	方程	参数		
			K_L(L/mg)	Q_m(mg/100 g)	R^2
Langmuir	25	C_e/Q_e=0.0016C_e+0.1245	0.0131	613.50	0.9615
	35	C_e/Q_e=0.0017C_e+0.1336	0.0127	588.24	0.9563
	45	C_e/Q_e=0.0016C_e+0.1781	0.0090	621.12	0.9405
			K_F[(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$]	1/n	R^2
Freundlich	25	lnQ_e=0.6650lnC_e+2.7770	16.0772	0.6650	0.9303
	35	lnQ_e=0.6783lnC_e+2.6678	14.4082	0.6783	0.9240
	45	lnQe=0.7383lnCe+2.2793	9.7698	0.7383	0.9504
			K_T(L/mg)	B_T(J/mol)	R^2
Temkin	25	Q_e=132.2108lnC_e−256.5876	0.1436	132.2108	0.9688
	35	Q_e=126.0541lnC_e−245.9972	0.1421	126.0541	0.9722
	45	Q_e=121.2689lnC_e−255.9955	0.1211	121.2689	0.9632

力、评估进行程度，揭示操作条件与体系特性的影响。吸附视为特殊相平衡，其过程的热效应即为吸附热[46]。热力学参数见表 8，在 25~45 ℃ 温度范围内，ΔG 均小于 0，且随温度降低负值增大，证实低温有利于自发吸附；ΔH 绝对值<40 kJ/mol，ΔS>0，符合物理吸附特征，属于放热过程，且整个过程伴随体系无序度增加，属于典型的熵驱动机制[47]。吸附质、吸附剂与溶剂间存在多种相互作用：放热源于吸附质与吸附剂间作用力形成释放的能量，熵增则由溶剂化层破坏及吸附质在吸附剂表面的构型变化所致，该结果与 Chen 等[31] 研究一致，从热力学角度阐明了 HPD-400 树脂对 RRP 的选择性吸附优势。

表 8　RRP 在 HPD-400 树脂上吸附热力学参数

Table 8　Thermodynamic parameters of RRP adsorption on HPD-400 resin

ΔG(kJ/mol)			ΔH(kJ/mol)	ΔS(J/(mol·K))
25 ℃	35 ℃	45 ℃		
−12.306	−12.629	−12.682	−6.6307	19.2514

2.5　RRP 抗氧化活性分析

抗氧化活性是多酚最显著特性之一，其通过供电子给自由基、中和自由基，清除其引发的细胞氧化应激损伤，而清除自由基的活性与多酚含量正相关，多酚含量越高其自由基猝灭能力更强，且半抑制浓度(Scavenging concentration, SC_{50})值更低[48]。DPPH、$ABTS^+$自由基清除能力和总还原力三种抗氧化评价结果如图 8 所示。经式(16)计算 HPD-400 富集前 RRP 的纯度为 9.50%±0.03%，富集后的 RRP 纯度达到 33.00%±0.10%。当 RRP 浓度从 0.02 增加至 0.1 mg/mL 时，富集前 RRP 对 DPPH、$ABTS^+$的清除率分别从 73.70% 增至 83.00%、58.31% 增至 74.42%，FRAP 值从 1.23 增至 1.96 mmol/L；富集后 RRP 对 DPPH、$ABTS^+$的清除率分别从 81.99% 增至 93.98%、62.29% 增至 90.16%，FRAP 值从 1.6 增至 2.05 mmol/L；富集前后 DPPH、$ABTS^+$的 SC_{50} 值分别由 0.0128±0.0015 降至 0.0072±0.0008 mg/mL、0.0145±0.0018 降至 0.0098±0.0011 mg/mL。结果表明，RRP 具有很强的抗氧化活性，且富集后的 RRP 抗氧化活性显著提高。这一增强效应可能归因于以下两个因素：一是 MARs 富集过程对 RRP 活性成分的富集作用；二是酚羟基含量及其分子分布特征的优化[49]。张春艳等[50] 研究发现黑树莓酚类物质纯化物对 DPPH 和 $ABTS^+$自由基的清除率和 V_C 相当，且高于粗提物抗氧化能力，与本研究结果类似。

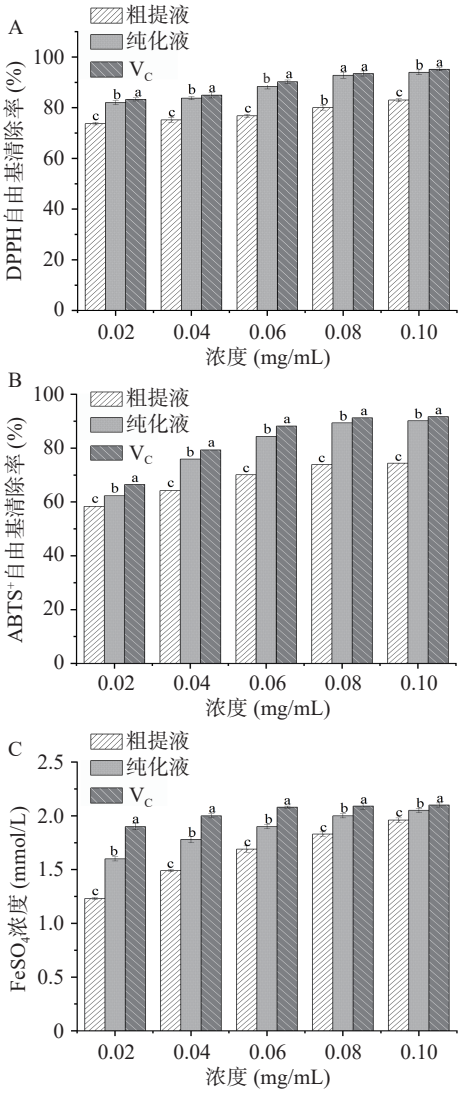


图 8 RRP 抗氧化能力

Fig.8 Antioxidant capacity of RRP

注:(A)DPPH 自由基清除能力;(B)ABTS⁺自由基清除能力;(C)FRAP;不同字母表示差异显著(P<0.05)。

3 结论

聚能式超声辅助乙醇提取对胭脂萝卜多酚具有很高的提取得率,通过单因素结合响应面法优化了其最优提取工艺,最优提取工艺下多酚得率达 33.03±0.12 mg/g。经筛选,确定了 HPD-400 为 RRP 富集树脂,RRP 在吸附及解吸过程中均符合准二级动力学;低温有利于 HPD-400 树脂对 RRP 的吸附,为放热过程,吸附类型主要为典型的熵驱动的物理吸附机制。RRP 抗氧化实验结果显示,随着 RRP 浓度的增加,富集前后 RRP 对 DPPH、ABTS⁺自由基的清除率以及 FRAP 值均有所提升。富集前后 DPPH、ABTS⁺的 SC50 值分别由 0.0128±0.0015 降至 0.0072±0.0008 mg/mL、0.0145±0.0018 降至 0.0098±0.0011 mg/mL,由此可知,RRP 具有很强的抗氧化活性,且富集后的 RRP 抗氧化活性显著提高。本研究为 RRP 提取技术提供了理论依据,可为胭脂萝卜精深加工提供参考。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

[1] TANG Luo, LI Mengsa, ZHAO Guohua, et al. Characterization of a low-methoxyl pectin extracted from red radish (*Raphanus sativus* L.) pomace and its gelation induced by NaCl[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 254: 127869.

[2] 张梓涵, 蔡铖, 李恒, 等. 红心萝卜色素分布及其抑菌特性分析[J]. 食品工业科技, 2020, 41(10): 58−62. [ZHANG Zihan, CAI Cheng, LI Heng, et al. Analysis of pigment distribution and antibacterial characteristics of red radish[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(10): 58−62.]

[3] 凡信. 胭脂萝卜花色苷的纯化及其双包衣酵母微胶囊的制备与性能评估[D]. 重庆: 重庆三峡学院, 2024. [FAN X. Purification of anthocyanins from *Raphanus sativus* L. and preparation and performance evaluation of double-coated yeast microcapsules [D]. Chongqing: Chongqing Three Gorges University, 2024.]

[4] 王江雪, 许静, 杨泽瑶, 等. 葡萄皮渣多酚的功能特性及其在食品工业中的应用研究现状[J]. 食品工业科技, 2026, 47(2): 503−514. [WANG Jiangxue, XU Jing, YANG Zeyao, et al. Functional characteristics of grape pomace polyphenols and the current research status of their application in the food industry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(2): 503−514.]

[5] ZHANG Xiujuan, LIU Zhiting, CHEN Xiaoqiang, et al. Deep eutectic solvent combined with ultrasound technology: A promising integrated extraction strategy for anthocyanins and polyphenols from blueberry pomace[J]. Food Chemistry, 2023, 422: 136224.

[6] WANG Ning, ZHOU Xiaonan, WANG Weining, et al. Effect of high intensity ultrasound on the structure and solubility of soy protein isolate-pectin complex[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, 80: 105808.

[7] 甘宇鑫. 栀子主要有效成分提取及抑制低密度脂蛋白氧化机制的研究[D]. 天津: 天津农学院, 2024. [GAN Yuxin. Study on extraction of main effective components from *Gardenia jasminoides* Ellis and its mechanism of inhibiting oxidation of low density lipoprotein[D]. Tianjin: Tianjin Agricultural University, 2024.]

[8] 林于洋. 酶-微波辅助协同提取心里美萝卜中有效成分研究[D]. 广州: 广东药科大学, 2020. [LIN Yuyang. Study on synergistic extraction of multiple effective constituents from purple-heart radish by enzyme and microwave co-assisted extraction[D]. Guangzhou: Guangdong Pharmaceutical University, 2020.]

[9] 胡婷, 刘贝, 杨妍玉, 等. 超声波辅助提取黄州萝卜多酚的工艺优化研究[J]. 黄冈师范学院学报, 2023, 43(3): 17−22. [HU Ting, LIU Bei, YANG Yanyu, et al. Optimization of ultrasonic extraction process of polyphenols from Huangzhou radish[J]. Journal of Huanggang Normal University, 2023, 43(3): 17−22.]

[10] KHAN S U, KHAN S U, ALISSA M, et al. Comparative analysis of polyphenol contents in green tea infusions extracted by conventional and modern extraction techniques and optimization of the ultrasonic-assisted extraction parameters by response surface methodology[J]. Microchemical Journal, 2025, 208: 112380.

[11] BAPTISTA E A, PINTO P C R, MOTA I F, et al. Ultrafiltration of ethanol/water extract of *Eucalyptus globulus* bark: Resistance and cake build up analysis[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 144: 256−266.

[12] BELWAL T, LI L, XU Y Q, et al. Ultrasonic-assisted modifi-

cations of macroporous resin to improve anthocyanin purification from a *Pyrus communis* var. *starkrimson* extract[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2020, 62: 104853.
[13] LUO Xiaoping, ZHANG Haihui, DUAN Yuqing, et al. Protective effects of radish (*Raphanus sativus* L.) leaves extract against hydrogen peroxide-induced oxidative damage in human fetal lung fibroblast (MRC-5) cells[J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2018, 103: 406−414.
[14] 赵欣宇, 韩永斌, 刘东锋, 等. 超声破碎预处理后大孔树脂吸附橙子多酚的传质新机制[J]. 食品科学, 2025, 46(12): 32−41. [ZHAO Xinyu, HAN Yongbin, LIU Dongfeng, et al. Mass transfer mechanism in the adsorption of orange phenols by macroporous resin pretreated by high-intensity ultrasound[J]. Food Science, 2025, 46(12): 32−41.]
[15] KAMILOGLU S, PASLI A A, OZCELIK B, et al. Evaluating the *in vitro* bioaccessibility of phenolics and antioxidant activity during consumption of dried fruits with nuts[J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 56(2): 284−289.
[16] 蓝志福. 萝卜叶多酚的超声波辅助提取工艺优化及抗氧化活性研究[J]. 湖北民族大学学报(自然科学版), 2024, 42(2): 158−163,190. [LAN Zhifu. Optimization of ultrasonic-assisted extraction technology and antioxidant activity of polyphenols from *Raphanus sativus* leaves[J]. Journal of Hubei Minzu University (Natural Science Edition), 2024, 42(2): 158−163,190.]
[17] JIANG Wen, ZHOU Xiaohua. Hydrolysis of radish anthocyanins to enhance the antioxidant and antiproliferative capacities[J]. Food Chemistry, 2019, 294: 477−485.
[18] 仇千, 李雨杰, 王丹凤, 等. 紫马铃薯片真空微波干燥动力学及工艺优化[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2018, 36(2): 70−75,82. [QIU Gan, LI Yujie, WANG Danfeng, et al. Drying kinetics and processing optimization of vacuum-microwave drying of purple potato slices[J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University (Agricultural Science), 2018, 36(2): 70−75,82.]
[19] 杨柳, 马宁, 张振源, 等. 黑果腺肋花楸发酵果渣多酚的纯化及抗氧化性研究[J]. 中国调味品, 2024, 49(8): 186−192. [YANG Liu, MA Ning, ZHANG Zhenyuan, et al. Study on purification and antioxidant activity of polyphenols from *Aronia melanocarpa* fermented fruit residue[J]. China Condiment, 2024, 49(8): 186−192.]
[20] GAN Yuxin, WANG Chenyu, XU Chenfeng, et al. Simultaneous extraction of crocin and geniposide from *Gardenia fruits* (*Gardenia jasminoides* Ellis) by probe-type ultrasound-assisted natural deep eutectic solvents and their inhibition effects on low density lipoprotein oxidation[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2023, 101: 106658.
[21] CHEN Yao, ZHANG Weijie, ZHAO Ting, et al. Adsorption properties of macroporous adsorbent resins for separation of anthocyanins from mulberry[J]. Food Chemistry, 2016, 194: 712−722.
[22] WU Yue, HAN Yongbin, TAO Yang, et al. Ultrasound assisted adsorption and desorption of blueberry anthocyanins using macroporous resins[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 48: 311−320.
[23] LIN Lianzhu, ZHAO Haifeng, DONG Yi, et al. Macroporous resin purification behavior of phenolics and rosmarinic acid from *Rabdosia serra* (MAXIM.) HARA leaf[J]. Food Chemistry, 2012, 130(2): 417−424.
[24] WANG Xiaohong, JIANG Chenglong, HOU Bingxia, et al. Carbon composite lignin-based adsorbents for the adsorption of dyes[J]. Chemosphere, 2018, 206: 587−596.
[25] SIDDIQUI S I, RATHI G, ALI CHAUDHRY S. Acid washed black cumin seed powder preparation for adsorption of methylene blue dye from aqueous solution: Thermodynamic, kinetic and isotherm studies[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 264: 275−284.
[26] CHEN Yiyong, ZHANG Dejin. Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies of flavones from *Vaccinium bracteatum* Thunb leaves on NKA-2 resin[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254: 579−585.
[27] 王中平, 孙振平, 金明. 表面物理化学[M]. 上海: 同济大学出版社, 2015: 167-168. [WANG Zhongping, SUN Zhenping, JIN Ming. Surface physical chemistry[M]. Shanghai: Tongji University Press, 2015: 167-168.]
[28] ZHANG C Z, DING W H, MAMATTURSUN A, et al. Optimization of enzyme-ultrasound assisted extraction from mulberries anthocyanins based on response surface methodology and deep neural networks and analysis of *in vitro* antioxidant activities[J]. Food Chemistry, 2025, 478: 143597.
[29] 李新. 枸杞子提取物不同制备过程中主要活性成分的变化规律研究[D]. 银川: 北方民族大学, 2021. [LI Xin. Study on the change law of the main active components in the different preparation process of wolfberry extract[D]. Yinchuan: Beifang University of Nationalities, 2021.]
[30] KHADHRAOUI B, UMMAT V, TIWARI B K, et al. Review of ultrasound combinations with hybrid and innovative techniques for extraction and processing of food and natural products[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, 76: 105625.
[31] CHEN Shutong, GUAN Bin, GAN Yuxin, et al. Extraction and enrichment of anthocyanins from *Cerasus humilis* and the inhibition on low density lipoprotein oxidation by cyanidin-3-O-glucoside[J]. LWT, 2025, 222: 117690.
[32] HUANG Hao, ZHU Yingjie, FU Xizhe, et al. Integrated natural deep eutectic solvent and pulse-ultrasonication for efficient extraction of crocins from *Gardenia fruits* (*Gardenia jasminoides* Ellis) and its bioactivities[J]. Food Chemistry, 2022, 380: 132216.
[33] FU Xizhe, WANG Di, BELWAL T, et al. Natural deep eutectic solvent enhanced pulse-ultrasonication assisted extraction as a multi-stability protective and efficient green strategy to extract anthocyanin from blueberry pomace[J]. LWT, 2021, 144: 111220.
[34] 戴倩倩, 樊雨梅, 张晓旭, 等. 朝鲜蓟茎叶副产物青贮过程中多酚及其功能活性的研究[J]. 中国食品学报, 2020, 20(2): 263−270. [DAI Qianqian, FAN Yumei, ZHANG Xiaoxu, et al. Studies on polyphenol and its function activity of by-production of artichoke's stem and leaves during the ensile[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(2): 263−270.]
[35] 刘馥源, 黄占旺, 沈勇根, 等. 香菇多酚超声波提取工艺及抗氧化性分析[J]. 中国调味品, 2022, 47(3): 14−20. [LIU Fuyuan, HUANG Zhanwang, SHEN Yonggen, et al. Ultrasonic extraction technology and antioxidant activity of polyphenols from *Lentinus edodes*[J]. China Condiment, 2022, 47(3): 14−20.]
[36] LI Zhong, XU Kefeng, LI Xiangbin, et al. Effect of ultrasound on desorption kinetics of phenol from polymeric resin[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2006, 13(3): 225−231.
[37] WAN Pengfei, SHENG Zunlai, HAN Qiang, et al. Enrichment and purification of total flavonoids from *Flos populi* extracts with macroporous resins and evaluation of antioxidant activities *in vitro*[J]. Journal of Chromatography B, 2014, 945: 68−74.
[38] 叶佳丰, 马晶菁, 张雨瑞, 等. 油茶蒲总黄酮大孔吸附树脂纯化工艺优化及其体外抗氧化、抗炎活性[J]. 食品工业科技, 2025,

46(7): 178−186. [YE Jiafeng, MA Jingjing, ZHANG Yurui, et al. Purification process and antioxidant, anti-inflammatory activities of total flavonoids from *Camellia oleifera* with macroporous adsorption resin[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(7): 178−186.]

[39] di LORENZO C, COLOMBO F, BIELLA S, et al. Polyphenols and human health: The role of bioavailability[J]. Nutrients, 2021, 13(1): 273.

[40] ENTEZARI M H, SHAMELI A A. Phase-transfer catalysis and ultrasonic waves I. Cannizzaro reaction[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2000, 7(4): 169−172.

[41] ENTEZARI M H, KESHAVARZI A. Phase-transfer catalysis and ultrasonic waves II: Saponification of vegetable oil[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2001, 8(3): 213−216.

[42] DONG Y, ZHAO M M, SUN-WATERHOUSE D, et al. Absorption and desorption behaviour of the flavonoids from *Glycyrrhiza glabra* L. leaf on macroporous adsorption resins[J]. Food Chemistry, 2015, 168: 538−545.

[43] 陈姝彤, 刘谨, 李雅茹, 等. 脉冲超声辅助天然低共熔溶剂提取欧李多酚及其富集机制和抗氧化活性的研究[J]. 食品工业科技, 2026, 47(4): 313−323. [CHEN Shutong, LIU Jin, LI Yaru, et al. Extraction of *Cerasus humilis* polyphenol by the probe-type ultrasound assisted with NADES and its enrichment mechanism and antioxidant activity[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(4): 313−323.]

[44] AL-GHOUTI M A, DA'ANA D A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393: 122383.

[45] XIONG Qingping, ZHANG Qianghua, ZHANG Danyan, et al. Preliminary separation and purification of resveratrol from extract of peanut (*Arachis hypogaea*) sprouts by macroporous adsorption resins[J]. Food Chemistry, 2014, 145: 1−7.

[46] 侯梦阳. 两种凤尾蕨属植物有效成分提取纯化、结构鉴定及其生物活性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021. [HOU Mengyang. Extraction, purification, structural identification and bioactivities of effective constituents from two species of *Pteris*[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.]

[47] LACZKÓ ZÖLD E, TOTH L M, FARCZADI L, et al. Polyphenolic profile and antioxidant properties of *Momordica charantia* L. 'Enaja' cultivar grown in *Romania*[J]. Natural Product Research, 2024, 38(6): 1060−1066.

[48] 巫永华, 张建萍, 赵节昌, 等. 大孔树脂纯化黄精多酚及其抗氧化性与组成分析[J]. 农业工程学报, 2020, 36(1): 318−326. [WU Yonghua, ZHANG Jianping, ZHAO Jiechang, et al. Antioxidantion and composition analysis of purified *Polygonatum sibiricum* polyphenols using macroporous resin[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2020, 36(1): 318−326.]

[49] 蓝梧涛, 吴雪辉, 章文, 等. 油茶叶多酚的提取工艺优化及其体外抗氧化性的研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(2): 118−122. [LAN Wutao, WU Xuehui, ZHANG Wen, et al. Optimization of extraction process of polyphenols from *Camellia oleifera* leaves and its antioxidant activity *in vitro*[J]. China Oils and Fats, 2019, 44(2): 118−122.]

[50] 张春艳, 王益蕊, 周霏娅, 等. 黑树莓酚类物质提取工艺优化及抗氧化、抑菌活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2025, 37(3): 491−501. [ZHANG Chunyan, WANG Yirui, ZHOU Feiya, et al. Optimization of extraction process of phenols from *Rubus occidentalis* L. and its antioxidant and antibacterial activities[J]. Natural Product Research and Development, 2025, 37(3): 491−501.]