

基于人工神经网络的茶叶咖啡因提取条件的优化

刘海臣* 卓金武 吴国光

(中国矿业大学化工学院 徐州 221008)

摘要 研究了浸提时间、液料比、溶剂酸碱度和浸提温度对提取效果的影响。在单因素试验的基础上对提取咖啡因的工艺条件进行了优化,优化结果显示,浸提温度在咖啡因的提取过程中影响最为显著,其次是提取时间、pH 值和液料比,各因素较优的水平为浸提温度 80℃,浸提时间 90 min,液料比为 30:1, pH=7 并对正交实验数据分别作多元一次和二次回归,得到相应的回归方程。最后以正交实验为基础建立了人工神经网络优化模型,该模型的优化结果为浸提温度 100℃,浸提时间 115 min,液料比为 41:1, pH=4.5。实验证明,人工神经网络得出的结果优于正交实验,二者结果的差异在于多因素之间的交互作用。

关键词 咖啡因,提取条件,优化,人工神经网络

中图分类号: O614.8

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2007)04-0457-04

咖啡因具有加速人体的新陈代谢、刺激心脏、兴奋大脑神经等功能,故可用作中枢神经兴奋药物而具有较好的应用开发前景。目前,从茶叶中提取咖啡因的工艺有多种,有关的文献报道也很多。但绝大多数文献的研究都停留在定性分析上,缺少定量的分析。本文利用人工神经网络的预报作用以及多元回归建立了影响茶叶中咖啡因提取的 4 个主要工艺参数与提取率之间的统计关系式,为从茶叶中提取咖啡因工艺参数的选择提供依据^[1]。

1 实验部分

1.1 材料、试剂和仪器

粗老红茶(安徽祁门);95%乙醇、无水乙醇、氯仿、氨水、H₂SO₄、生石灰均为分析纯试剂。UV-9100 型紫外可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司);旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂)。

1.2 测定方法

参考文献[2~5]方法,咖啡因的定性采用颜色反应法:取少量咖啡因晶体溶于 1 mL 6 mol/L HCl 中,加入数滴氯酸钾晶体,蒸汽浴加热至干,冷却后滴加氨水,残渣显紫红色。咖啡因定量测定采用紫外分光光度法。

1.3 提取方法

提取方法参考文献[6~7]方法,对粗茶进行预处理后,在索氏提取器中用水浸提。提取液中加入适量生石灰,并静置一段时间,以中和浸提液中的酸性物质及使杂物凝聚,抽滤除去。滤液经旋蒸除水,再干燥升华得咖啡因成品。

2 结果与讨论

2.1 咖啡因提取溶剂及提取条件的确定

分别以水和无水乙醇为溶剂,考察了浸提时间对吸光度的影响。结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,在较短时间内(如 80 min),用蒸馏水作溶剂提取咖啡因好于以无水乙醇作溶剂的提取效果。以蒸馏水为提取剂分别考察了液料比、溶液 pH 值、浸提温度对咖啡因提取效果(以吸光度表示)的影响,结果如图 2、图 3 和图 4 所示。

2006-06-03 收稿, 2006-07-25 修回

中国矿业大学科研基金资助项目(2006B014)

通讯联系人: 刘海臣,男,博士研究生,讲师; E-mail: hc2017@sina.com.cn; 研究方向: 生物活性物质的提取与纯化

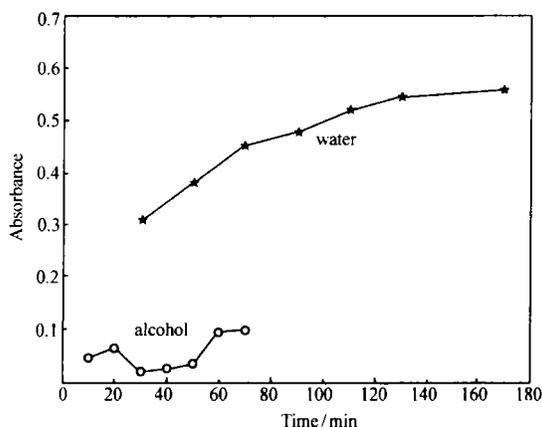


图 1 吸光度随浸提时间的变化

Fig 1 Change of absorbance with extraction time in water and alcohol

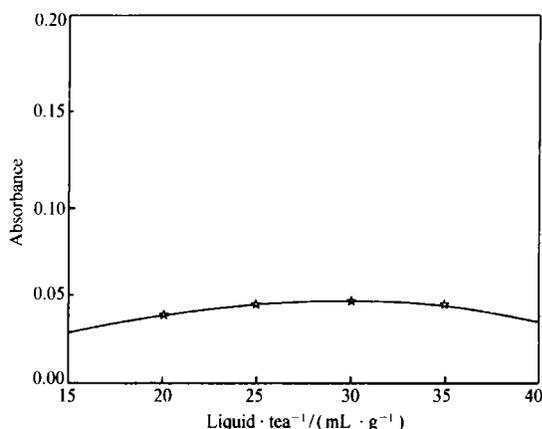


图 2 吸光度随液料比的变化

Fig 2 Change of absorbance with liquid/tea ratio

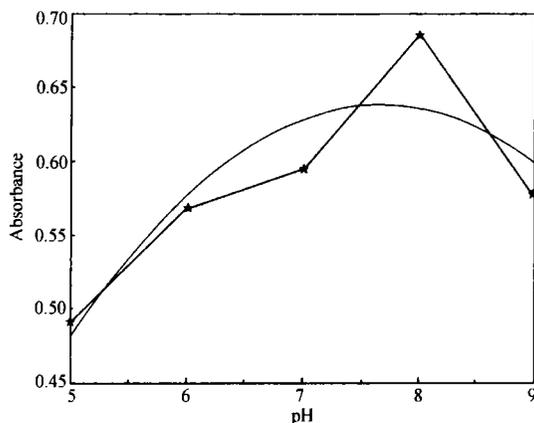


图 3 吸光度随溶液 pH 值的变化

Fig 3 Change of absorbance with pH

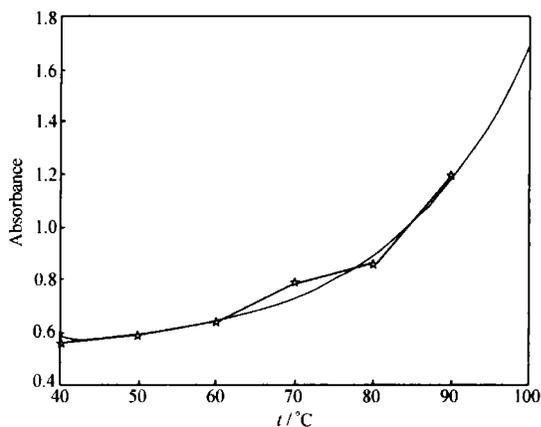


图 4 吸光度随浸提温度的变化

Fig 4 Change of absorbance with extraction temperature

为了数据处理方便,作图时未将吸光度转化为提取率。若转化为提取率 η 可采用下式计算吸光率 (A):

$$A = \frac{10^6 \times 0.07147m}{100V} - 0.1599$$

式中, V 为溶剂的体积 (mL); m 为茶叶的质量 (g)。

上述 3 张图中的点线为实验数据曲线,光滑线是由高斯-牛顿法非线性最小二乘法拟合曲线。

2 2 咖啡因提取条件的优化

2 2 1 正交实验法确定咖啡因的最佳提取条件 选择浸提温度、提取时间、液料比及溶剂的 pH 值为影响因素,提取率为指标,进行 4 因素 3 水平的正交实验,结果表明,根据极差值可以判断,影响因素最大的是浸提温度,其次是提取时间,再次是 pH 值,影响最小的因素是液料比。根据 k_1 、 k_2 、 k_3 值的大小,可以确定各因素较优的水平组合为 $A_3 B_3 C_2 D_2$ 。即提取温度为 80°C 、提取时间 90 min,液料比 30:1, $\text{pH} = 7$ 。但该较优水平组合并未在 9 次试验中出现,与它比较接近的是 9 号试验(由于 pH 值和液料比对提取率的影响程度较之提取温度和提取时间的影响小)。为了找到真正的较优水平组合,对 8 号试验(提取率在 9 次试验中最大为 5.08%)、9 号试验和 $A_3 B_3 C_2 D_2$ 组合分别再试验 1 次。结果表明, $A_3 B_3 C_2 D_2$ 组合的提取率为 5.18%,正是所求的较优水平组合。

对正交实验数据进行多元回归分析,分别得到 4 元一次回归方程:

$$\eta = -1.382 + 0.055965T + 0.013298t + 0.010257r + 0.093725p \quad (1)$$

式中, T 为浸提温度, t 为浸提时间, r 为液料比, p 为溶液 pH 值。

衡量该函数表达式回归效果的残差、相关系数、置信区间等在表 1 中列出。

表 1 多元一次回归参数表

Table 1 The parameters based on multivariate first order regressing

Residual error	95% confidence interval for residual error	95% confidence interval for parameters	Statistical value
-0.2097	-0.5849 0.1656	-3.6145 0.8505	Correlation parameter 0.9516
0.5284	0.2007 0.8561	0.0371 0.0749	
-0.2097	-0.5849 0.1656	0.0007 0.0259	F value is 19.6793
-0.2029	-0.9300 0.5241	-0.0275 0.0480	
0.0331	-0.7617 0.8278	-0.0952 0.2826	Critical value for 95% confidence is $p=0.0068$
-0.0482	-0.8409 0.7446		
0.0608	-0.5984 0.7201		
0.1421	-0.4842 0.7684		
-0.0939	-0.7431 0.5553		

和 4 元二次回归方程:

$$\eta = -5.7442 + 0.023255T + 0.0602t + 0.079717r + 1.0405p + 0.00027258T^2 - 0.00039085t^2 - 0.0011577r^2 - 0.067629p^2 \quad (2)$$

二次回归残差分别是 1.998 4e-015、3.108 6e-015、1.776 4e-015、3.552 7e-015、4.440 9e-016、1.332 3e-015、1.776 4e-015、1.776 4e-015 和 -8.881 8e-016。从回归残差可以看出, 二次回归明显优于一次回归。这说明提取温度、提取时间、液料比和溶液 pH 值对提取率的综合影响更接近于二次函数关系。随机拟定几组水平因子进行平行实验, 测得咖啡因的提取率和代入上述公式得到的提取率误差不超过 4.56%。由二次回归得到的回归方程在指导生产或实验方面无疑具有较大的参考价值。

2.2.2 咖啡因提取条件的人工神经网络优化 以正交实验中每组实验 4 个因素的数值作为输入, 以提取率作为输出, 建立人工神经网络。网络训练次数取 1 000 次, 网络计算精度取 0.000 1, 用 Matlab 中的人工神经网络优化工具箱编程可以很快得到该网络。然后对每个因素定一个合适的步长, 用 4 个循环对 4 个因素定义域的值进行编程, 寻找使输出值最大的组合。人工神经网络模型的求解程序如表 2 所示。

表 2 分析正交实验的人工神经网络程序

Table 2 The running results of artificial neural network

```

p=[ 40 40 40 60 60 60 80 80 80
    30 60 90 30 60 90 30 60 90
    20 30 40 30 40 20 40 20 30
    5 7 9 9 5 7 7 9 5];

t=[ 1.72 3.15 3.10 3.32 3.69 3.99 4.62 5.083 8.4 97];
net=newff(minmax(p), [20 1], {'tansg','purelin'}, 'trainh');
net.trainParam.epochs=1000 % most train times for network
net.trainParam.goal=0.0001 % network precision
net=train(net,p,t) % network value
a=30.5*100 b=30.5*120 c=20.3*44 d=3*3.3*12
[A B C D]=ndgrid(a b c d); p1=[D(:), C(:), B(:), A(:)];
p2=mesh(p1); Y=sin(net.p2); [Ymax r]=max(Y); Ymax=5.7185 r=13.665
[A(r), B(r), C(r), D(r)] ans=100.0000 115.0000 41.0000 4.5000

```

从人工神经网络运行的结果可以看出, 影响咖啡因提取率的最佳工艺条件为温度 100 °C、浸提时间 115 min、液料比 41:1、pH=4.5。通过人工神经网络得出的运行结果与通过正交试验得出的结果进行分析, 浸提温度、浸提时间与液料比有一定程度的吻合, 而溶液的 pH 值与正交实验优化结果差异较大。针对这个问题, 又分别以正交实验的优化结果和人工神经网络的优化结果进行试验。实验表明, 人工神经网络优化结果的提取率为 5.25%, 优于正交实验 5.18% 的提取率。导致二者优化结果不同的原因在于前者包含了 4 个影响因素之间的交互作用。

参 考 文 献

- 1 LIU JunWu(刘俊武), XIE PeiMing(谢培铭). *Yunnan Chem Ind*(云南化工)[J], 2003 (4): 1
- 2 Jannian O Guillemo Q. *Ana l Bioana l Chem* [J], 2004 374 561
- 3 Peter J. *Chromatography A* [J], 2004 967 75
- 4 Fuquan Y. *Chromatography A* [J], 2005 923 281
- 5 E YouMei(阿有梅), ZHANG Hong Ling(张红岭). *J Henan Medi Univ*(河南医科大学学报)[J], 2000 6 11
- 6 YU Zhao Xiang(余兆祥), WANG You Ping(王攸平). *Food Ind Sci*(食品工业科技)[J], 2004 (4): 15
- 7 HU QiuHui(胡秋辉), JIANG Mei(姜梅). *Tea Sci*(茶叶科学)[J], 2004 9(2): 63

Optimization of Extraction Conditions of Caffeine in Tea Based on Artificial Neural Network

LIU HaiChen^{*}, ZHUO JinWu WU GuoGuang

(School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221008)

Abstract This paper reports the influences of extraction time, the ratio of solid liquid, solvent pH and experiment temperature of caffeine extraction yield from tea. Orthogonal experiment was implemented based on single factor experiment. The optimum extraction parameters are 80 °C, 90 minutes, a liquid feed ratio of 30:1 and pH = 7. Experimental data were subjected to multivariate first order regression and multivariate quadratic regression, and two regressing equations were obtained. At last, a neural network model based on the orthogonal experiment data was established to obtain the optimum extraction parameters, namely, 100 °C, 115 minutes, a liquid feed ratio of 41:1 and pH = 4.5, and the experimental result based on the parameters from the artificial neural network is better than that based on orthogonal experiment.

Keywords caffeine extraction conditions optimization artificial nerve network