

张博, 李德海, 王泽童, 等. 橡子壳主要成分的生理功能及开发利用研究 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(7): 393–399. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021030012

ZHANG Bo, LI Dehai, WANG Zetong, et al. Physiological Function and Utilization of Main Components of Acorn Shell[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(7): 393–399. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021030012

· 专题综述 ·

橡子壳主要成分的生理功能及开发利用研究

张 博¹, 李德海^{1,2,*}, 王泽童¹, 王楚雅¹, 王怡雪¹

(1. 东北林业大学林学院, 黑龙江哈尔滨 150040;

2. 黑龙江省森林食品资源利用重点实验室, 黑龙江哈尔滨 150040)

摘 要: 橡子壳作为橡子的加工副产物, 资源丰富。研究表明橡子壳中含有多种活性成分, 具有重要功能作用, 同时橡子壳提取物已经被列入食品添加剂 GB2760 名录中, 在食品领域中具有较好的应用前景。目前橡子壳的基础研究报道较多, 但是关于橡子壳主要成分及其生理功能以及开发利用情况的综述还未见报道。因此本文详细综述了橡子壳中多酚类、黄酮类、纤维素类、单宁类等主要成分的制备及分析、生理功能以及橡子壳资源的综合开发利用情况, 以期对橡子壳的深入研究及相关产品的精深研发提供参考依据。

关键词: 橡子壳, 主要成分, 制备, 生理功能, 应用

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)07-0393-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021030012



本文网刊:

Physiological Function and Utilization of Main Components of Acorn Shell

ZHANG Bo¹, LI Dehai^{1,2,*}, WANG Zetong¹, WANG Chuya¹, WANG Yixue¹

(1. College of Forestry, Northeast Forest University, Harbin 150040, China;

2. Key Laboratory of Forest Food Resources Utilization of Heilongjiang Province, Harbin 150040, China)

Abstract: The acorn shell is rich as a processing by-product of acorns. It has shown that the acorn shell contains multiple active ingredients and has important physiological functions, while the acorn shell extract has been listed in the food additive GB2760 list, and has good application prospects in the food field. The basic research of acorn shell has been reported, but a review of its main ingredients and their physiological functions and development and utilization has not been reported. Therefore, this paper reviews the preparation, analysis, physiological function of polyphenols, flavonoids, cellulose and tannins in acorn shell and the comprehensive development and utilization of the main components in the acorn shell in detail, so as to provide reference for the deep research and development of related products.

Key words: acorn shell; main ingredients; preparation; physiological function; application

橡树属于壳斗科(Fagaceae)栎属(*Quercus*), 是一种落叶乔木。我国橡树资源十分丰富, 分布广泛, 其品种也较多, 主要包括蒙古栎、辽东栎、栓皮栎、麻栎等。橡子是橡树的果实, 也叫橡果或者橡实, 含有丰富的淀粉^[1]、脂肪、膳食纤维及多酚类物质, 有涩肠止泻、收敛解毒^[2]、降血脂、降血糖^[3-4]、抗氧化^[5]等作用。

橡子壳是橡子仁的加工副产物, 在工业生产中

常被作为废弃物直接丢弃或燃烧, 造成资源浪费和环境污染。根据 GB 2760-2014 可知, 橡子壳提取物现已被列入食品安全添加剂使用标准, 并且我国现阶段研究表明, 橡子壳在保健食品或功能食品开发中具有广阔的应用前景。橡子壳中含有多种活性成分, 发挥重要功能作用。研究表明橡子壳中含有多酚、黄酮、单宁等多种活性物质^[6-7], 具有抗菌^[8]、抗氧化^[9]、抗脂肪形成^[10]和抗特异性皮炎及抗肿瘤^[11]等功能, 这

收稿日期: 2021-03-02

基金项目: 东北林业大学国家级大学生创新创业训练计划项目(202010225113); 中央高校基本科研业务费专项资金(2572019BA04)。

作者简介: 张博(1999-), 男, 本科, 研究方向: 食品科学与工程, E-mail: 860320465@qq.com。

* 通信作者: 李德海(1976-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品化学及植物有效成分, E-mail: lidehaineau@163.com。

为橡子壳资源的深加工利用提供了依据。但目前橡子壳活性成分制备效率较低,纯化技术不成熟,橡子壳活性成分的构效关系不明确,从而制约了橡子壳资源的开发利用。本文就橡子壳资源的研究现状,从橡子壳活性成分制备及成分分析、生理功能和开发利用方面进行综述,为橡子壳进一步的研究及开发利用提供理论依据。

1 橡子壳主要成分制备的研究进展

橡子壳中含有多种功能成分,主要包括多酚、黄酮、纤维素以及单宁类物质,具有很强的生物活性及应用价值。目前,国内外关于橡子壳有效成分制备技术及工艺的研究较多,主要有溶剂法、酶辅助法和超临界流体萃取法等,不同技术制备的橡子壳成分种类和制备率也不同,因此制备方法对橡子壳活性成分功能的研发及利用具有重要的意义。

1.1 多酚类成分的制备

橡子壳中含有多种结构复杂^[12]的酚类物质,目前研究发现橡子壳中包含鞣花酸、没食子酸、阿魏酸等多种酚类物质。橡子壳多酚类物质同一般的植物多酚一样,具有的酚羟基基团以氢键的形式与其他的大分子物质形成稳定结构。据报道^[10],橡子壳中水溶性酚类物质含量比醇溶性酚类物质含量更高。

对于多酚类化合物,当前主要以乙醇溶剂浸提等物理及化学方法进行提取,同时,研究发现超声波辅助能够明显提高多酚类物质的提取率^[10,13]。还有研究者使用酶解辅助提取法制备橡子壳多酚类物质,发现纤维素酶与果胶酶可以有效提高多酚的提取率,其主要原因是纤维素酶与果胶酶可以水解植物细胞壁上的纤维素与果胶等成分,破解细胞壁,使多酚充分释放,从而达到高效率的提取效果。橡子壳多酚的提取技术较为丰富,应斟酌相应的外部条件合理选择提取方法。

橡子壳多酚多选用大孔树脂进行纯化。目前研究多采用 AB-8 树脂和 D4020 大孔树脂进行分离纯化,有较高的洗脱率,并且 D4020 大孔树脂纯化后色价上升了 62.1%^[14],这为树脂的进一步筛选提供了依据。采用不同种类的溶剂和物理辅助技术得到的橡子壳多酚成分含量亦不相同^[15]。尹培培^[16]采用乙醇溶液浸提橡子壳得到奎宁酸、没食子酸、栗木素、栗木鞣花素等 24 种多酚类单体。周丹^[8]研究发现乙酸乙酯相萃取物中鞣花酸的含量最高;正丁醇相萃取物中阿魏酸、没食子酸的含量相对较高。Ishida 等^[17]在有机碱存在下通过利用气相色谱(GC),在色图谱上观察到完整橡子壳甲醇和水萃取物,这些物质的前体物质均为多酚类化合物,主要包括 3,4,5-三甲氧基苯甲酸甲酯(没食子酸甲酯)、酚类化合物的甲醚、脂肪酸甲酯(十六烷酸)以及甾醇四种物质。

1.2 黄酮类成分的制备

黄酮类化合物属植物次生代谢产物,其主要以苷类或碳糖基的游离形式存在于植物体内^[18]。目前

关于黄酮类化合物的提取方法较多,传统提取黄酮类化合物多采用加热回流法,但提取率较低、提取时间较长,目前主要有有机溶剂提取法、碱溶酸沉法、超声波提取法、酶辅助提取法等^[19-20]。Şenol 等^[9]在以橡子为辅助料的咖啡制作工艺中,将橡子经过不同的处理,得到烘烤处理组的黄酮类物质含量最高。不同的提取条件对黄酮类化合物提取率的影响较大,这主要和原料预处理方式以及溶剂种类有关。另一方面萃取溶剂的选择会对黄酮类物质的提取产生影响,周丹^[8]的研究报告中指出,橡子果壳的正丁醇相萃取得到黄酮类化合物的含量相较于水相、乙醇相、石油醚相、正丁醇相以及乙酸乙酯相高。上述研究为橡子壳中酚类物质萃取剂的选取以及橡子不同部位成分的探究提供了参考。

针对黄酮类提取物的纯化,有研究^[16]通过乙醇浸提得到粗提物后,选用 HPD-100 大孔树脂进行吸附,经乙醇溶液洗脱,得到纯化后的橡子壳提取物,净含量为 797.40 mg/g。大孔树脂吸附作为一种通用且稳定的纯化方法,可以显著提高橡子壳中黄酮类化合物的提取量。目前对于橡子壳黄酮类单体物质的相关研究较少,研究前景广阔。

1.3 纤维素类成分的制备

木质素是木质纤维素生物质主要组成部分之一,橡子壳中便含有大量木质素,是天然酚醛聚合物。杨静等^[21]通过硫酸处理橡子壳得到 36.6% 木质素。有研究者^[22]利用碱法提取橡子壳木质素,最终得到较高的提取率。为了研究比较各种方法制得的木质素剂的含量情况,从橡子壳中分离得到乙醇木质素、碱木质素、磨木木质素以及纤维素酶木质素等四种木质素,其中碱木质素通过稀碱法处理提取,并且基于原料木质素得到碱木质素的产率相对最高,但产量与壳中木质素含量相差很大,这和木质素与细胞壁多糖间的紧密结合有关^[23]。而对于纤维素酶木质素,由于木质素对纤维素酶具有无效吸附作用^[24],因此使得纤维素酶木质素的产率较低。目前对于木质素的制备大多用于脱除,并未进一步加以利用。研究发现,木质素聚合物热稳定性随其分子量的增加而增加^[25]。木质素大多直接燃烧用于回收能源,且目前国内外应用较少,因此具有广阔的应用前景。

为了拓宽木质素的应用前景,对木质素的结构加以研究,杨利娜^[22]对碱木质素、磨木木质素和酶水解木质素进行了结构表征,结果表明:紫外、红外以及核磁共振波谱显示三种木质素结构相似,一维氢谱显示碱木质素的功能性官能团含量高于其他两种。此外,还推测它们含有苯基香豆满和对羟基肉桂醇端基、阿魏酸和对香豆酯片段。

1.4 单宁类成分的制备

单宁为植物体内的复杂酚类次生代谢产物^[26],可溶于水和极性有机溶剂^[27]。单宁可具体分为鞣单宁和鞣花单宁^[28]。不同种类的橡子壳兼具以上两类单

宁成分,其中:栓皮栎橡碗的单宁含量约为 28.45%^[29];麻栎橡碗的单宁含量约为 26.94%^[30]。

当前橡子壳单宁制备的方法较为丰富,新型的提取方法有超声波辅助乙醇法、加压流体萃取法、微波法、超临界流体萃取法、酶转化提取法等^[31]。最为常用的橡子壳单宁制备技术为乙醇法,曹海霞等^[32]采用超声波辅助乙醇法制备橡子单宁。Ersin 等^[33]采用甲醇溶液萃取法制备橡子单宁,提取率达到 67.96%,并表示所提取橡子单宁在填充性和热稳定性方面要优于市售橡子单宁。Ersin 等^[34]又研究了利用加压流体萃取的方法提取橡子单宁,其用 H₂O/CO₂ 二元体系得到单宁含量为 34.73%。张雪玲^[35]在对比有机溶剂萃取单宁的方法上进一步优化,采用多级逆流提取法与无机物螯合沉淀法相结合,提高提取率。值得注意的是,提取条件不适,橡子壳中的单宁会遭到破坏,尤其超声波作用时间增长,温度在 20~40 ℃ 内升高时,大量酚羟基存在于单宁中,单宁酸可能会发生变性从而转换成其他物质^[7],这就要有稳定的温度要求。利用一种纤维素酶的超声辅助方法^[36]从橡子中提取单宁,在提取过程中添加纤维素酶来破坏细胞壁从而提高产率的方法也在现阶段得到首次利用,实验提取产量达到 63.16%。

橡子单宁的单体组分较为复杂,通常含有橡碗酸、甜栗素、鞣花酸、甜栗鞣花酸、栗木鞣花酸等^[37]。国内外于橡子单宁的纯化研究较少,目前常用方法为膜技术与大孔树脂吸附技术。韩骁等^[38]利用超声耦合双膜技术,一级膜与二级膜分别对橡栎单宁进行提取、单宁过滤纯化。曹海霞^[39]利用 NKA-II 型大孔树脂进行橡子单宁的纯化,纯化后单宁的转移率为 91.21%。以上方法为橡子单宁的提取和脱除提供参考,同时可作为食品级橡子壳色素脱涩的手段。

2 橡子壳主要成分的生理功能

1988 年橡子壳提取物被列入 GB2760-86《食品添加剂使用卫生标准》名录中,人们越来越重视橡子壳提取物功能性的研究,为橡子壳提取物在功能性食品添加剂领域中的应用奠定基础。下面从橡子壳的抗氧化、抗脂肪形成、抑菌、抗炎等方面进行总结性概括。

2.1 抗氧化功能

橡子壳中含有丰富的活性成分,对自由基具有较强的清除能力,但是橡子壳的不同部位提取物的抗氧化活性有所不同。杯状和壳状橡子壳,杯状部分乙醇提取物的 DPPH 自由基清除活性最高;其次是壳状部分乙醇和水提取物。在 FRAP(等离子体的铁还原能力, Ferric reducing ability of plasma)分析中,对于橡子杯状部分,乙醇提取物具有最高的 FRAP 值,而对于壳状部分,水提取物具有最高的 FRAP 值^[9]。其次,不同类型提取剂提取物的抗氧化能力也会有所不同。有研究表明橡子壳多酚粗提物、乙酸乙酯萃取物 F1、正丁醇萃取物 F2、水萃取物 F3 以及 V_C

对 DPPH 自由基清除能力依次为: V_C>F3>F2>粗提物>F1^[6]。通过以上比较可推测,由于水的提取环境较为温和,对橡子壳提取物中的活性成分破坏程度较小,因此水萃取物对 DPPH 自由基清除能力较强。并且猜测橡子壳的抗氧化物质多为水溶性。此外,橡子壳提取物对过氧自由基的清除活性呈剂量依赖性增加,因而,表明了橡子壳提取物具有丰富的抗氧化活性^[40]。

关于橡子壳提取物的生理抗氧化性研究也取得了一定的进展,研究表明^[41]橡子壳提取物具有抗氧化作用,含有橡子的食物可以增加大鼠体内超氧化物歧化酶(SOD)、谷胱甘肽过氧化物酶(Gpx)和过氧化氢酶(Sprague Dawley, SD)的含量,抑制脂质过氧化物的形成,同时对肝脏氧化损伤具有一定的预防作用。此外,还有研究基于橡子壳色素的还原能力进行了体外试验,并且表明橡子壳色素在体外作用也具备一定的抗氧化性^[42]。

2.2 抗脂肪形成的功能

在肥胖及其相关代谢综合征的研究中,脂肪细胞越来越受人们的关注。Yang 等^[41]针对橡子壳中富含的鞣花酸类物质进行研究,通过 DBA2J 小鼠饲喂高脂/高蔗糖饮食,诱导 IR,然后将 0.1% 膳食鞣花酸(EA)、膳食鞣花酸微生物代谢物(UA)或 EA 和 UA 组合物(EAUA)添加到小鼠饮食当中,通过对 IR 小鼠的原代肝细胞质子泄漏、基础和 ATP 连接的耗氧率检测得出 EA 与 UA 能不同程度的影响 IR 小鼠的代谢能力。

针对不同溶剂处理得到橡子壳提取物,其中对比水提物(WE)和甲醇提取物(ME)对 3T3-L1 细胞抑制程度,WE 和 ME 均以剂量依赖性的方式显著抑制 3T3-L1 脂肪生成,同时降低细胞内脂滴的大小和数量^[10]。这样初步得到了橡子壳水提物对于 3T3-L1 细胞具有较强的抑制作用,从而起到较好的抗脂肪形成的作用。进一步研究橡子壳提取物抗脂肪作用机理发现,橡子提取物在 3T3-L1 脂肪生成的前、早期和中间阶段是更强的调节因子;并且橡子壳甲醇提取物处理后影响 3T3-L1 细胞中脂肪生成转录因子的表达,并得到甲醇提取物的抑制作用强于鞣花素^[40]。因此可见橡子壳作为天然抗氧化剂与抗脂肪形成材料开发功能性食品的潜力。

2.3 抗炎的功能

特应性皮炎(AD)是一种慢性炎症性皮肤病,现已报道没食子酸和鞣花酸等多酚类物质广泛具有抗炎活性,因此含有丰富没食子酸与鞣花酸物质的橡子壳提取物具有可观的抗炎潜力^[6]。一方面没食子酸可通过抑制大细胞中促炎性类的细胞因子过度产生以及抑制组胺的释放而发挥抗炎作用^[43],对小鼠急性食物垫肿胀具有消炎作用^[44]。另一方面鞣花酸可减轻包括肥大细胞和哮喘小鼠模型中促炎性细胞因子在内的病症^[45]。此外,橡子壳提取物中的三萜类成分

对促炎细胞因子也具有一定的抑制作用^[46]。因此,通过这种活性物质对照的方式,使得这种植物化物质的治疗手段初步得到认可。Sullim 等^[11]通过一系列研究发现干燥橡子壳用醇提取得到橡子壳提物,可改善二甲苯在 Balb/c 小鼠耳朵上引起的耳肿胀反应,显著降低小鼠耳朵的厚度与表皮厚度。此外还发现,橡子壳提取物均可抑制 AD 涉及的细胞因子,例如肿瘤坏死因子 TNF- α 、IL-1 β 、IL-25 和 IL-33 的水平。橡子壳提取物内分离出的鞣花酸和没食子酸可有效抑制 RBL-2H3 细胞中 β -己糖胺酶的释放和 IL-4 的表达。在 SKH-1 无毛小鼠背侧模型的 DNCB 诱导的 AD 样病变中,ASE 的应用也改善了 AD 样病变,并显著逆转皮肤屏障功能障碍和血清 IgE 和 Th2 细胞膨胀过度产生。通过以上的研究与活性成分的对照,橡子壳及其活性植物化学物质有潜力作为改善特应性皮炎和其他炎症性疾病的新疗法。

2.4 抗菌功能

橡子壳提取物具有良好的抑菌效果,研究发现橡子壳含有丰富的抑菌活性成分,具有一定的防腐抗菌作用。其中含有的鞣花酸、绿原酸等具有体外抑菌性^[47]。郑菲^[15]通过橡子壳多酚与苯甲酸钠分别对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、毛霉、黄曲霉、普通酵母、啤酒酵母进行最低抑菌浓度实验,得出橡子壳多酚对上述菌种均有一定抑菌效果,总体上强于同浓度的苯甲酸钠,且其效果随浓度增加而增加,对于大肠杆菌的抑制效果最为显著,而其他菌种的抑制效果相对较弱。橡子壳中还含有较多鞣花酸,橡子壳的壳斗和果壳萃取物对金黄色葡萄球菌和甲型副伤寒沙门氏菌等其他一些食源性致病菌也有较好的抑制效果^[8]。综上,无论是其中所含的鞣花酸还是其他多酚类物质都对病原菌起抑制作用,这也表明了橡子壳作为天然无毒抑菌剂在食品保鲜防腐方面将会有更好的应用。

3 橡子壳提取物的开发利用

橡子壳作为橡子果实的副产物不仅资源丰富而且具有多种生理功能,因此橡子壳开发利用的研究具有经济意义。下面针对橡子壳有效成分在色素、防腐剂、活性炭及钻井液等方面的应用进行陈述。

3.1 橡子壳提取物在功能色素中的应用

由于橡子壳提取物的成分种类与含量的差异,橡子壳色素多数呈黄色或棕褐色,因此可以作为天然黄色素或棕色素。董孝元^[48]研究表明,Al³⁺对橡壳棕色素起保护作用,在避光的条件下应用橡子壳色素对染布具有很好的效果,这表明橡壳棕色素在印染工业上的实际生产和应用。侯秀良等^[49]研究中表明了天然橡子壳棕色染料在强酸条件下染羊毛织物,并得到较好的染色毛织物,还借助铁离子媒染,能够使得棕色毛织物变为浅黑色,不仅提高了橡子壳色素的染色性能,还进一步扩大了颜色种类。橡子壳色素制备工艺优化后,其在耐皂洗、耐摩擦及耐日晒牢度方面

都有所提高,因此作为染色工艺原料的前景广阔^[50]。此外,橡子壳色素也可以作为天然可食用色素加入食品中^[51],但相关食品方面的研究与应用依然较少,有待开发。

3.2 橡子壳提取物在食品添加剂中的应用

食品安全是如今全世界各地共同关注的民生问题,在大量食品添加剂中,天然型食品添加剂是取自动物、植物、微生物的食用级天然色素,以安全系数高的优点得到人们的青睐,并且正逐步替代人工合成类的色素。橡子壳提取物在作为防腐剂方面,魏园园等^[12]的研究中指出,橡子壳中的多酚类成分对大肠杆菌、沙门氏菌、金黄色葡萄球菌等细菌具有不同程度的抑制作用,可作为天然防腐剂的原材料。实际应用方面,有研究者^[52]通过把橡子壳提取物与食品涂膜保鲜剂进行结合,通过利用橡子壳中的抗菌活性成分达到防腐功效,保证了食品的新鲜度。此外橡子壳色素对光、热、氧化剂、还原剂等都具有良好的稳定性^[53],可见橡子壳提取物具有良好的稳定性,因此能够与多种添加剂进行混合使用。在作为食用色素方面,自 1988 年橡子壳色素被列入食品添加剂 GB2760 名录,并且橡子壳提取的食用级色素作为功能醋的开发已经得到了应用^[54]。此外橡子壳提取物还能够在蛋糕制作上促进酵母菌发酵产气^[55]。可见橡子壳提取物可以作为食品添加剂,具有巨大的开发潜力来满足消费者对于食品的不同需求。

3.3 橡子壳活性炭的开发利用

橡子壳中的碳含量很高,可作制备活性炭的原料,橡子壳活性炭在应用层面目前已经具备一定程度的研究。有研究者^[56]通过将炭化后的橡子果壳在一定的碱炭比条件下浸渍后进行高温活化,得到橡子壳活性炭。曹群等^[57]也通过高温煅烧法并调节适合的 Ni(CH₃COO)₂ 与 KOH 的添加比例以及煅烧温度制备磁性空心碳纳米球,拓宽了橡子壳在废水处理以及药物载体方面的应用。在橡子壳活性碳的制备中,煅烧温度、碱炭比以及外源添加物的不同都会对其产生较大影响。Faisal 等^[58]观察到为了获得理想的活性炭性能,使活性炭应用在超级电容器中,通过限制橡子壳炭化温度并引入外源物质,低温碳化和 KOH 活化对超级电容器的性能有较好的效果。

在水质改善的问题上,甲基紫和亚甲基蓝作为典型的阳离子偶氮染料,由于其色度高、有机组分复杂、化学稳定性好且生物降解困难等问题,很难通过化学和生物降解法进行去除^[59]。所以,当前有研究者^[60]通过使用等离子体、微波辐射和甲醛处理橡子壳提升橡子壳吸附能力,从而达到去除水溶液中甲基蓝的目的,表明了橡子壳可作为去除阳离子染料的天然生物吸附剂。之后又有研究者^[61]通过从橡子壳获得的活性炭来去除溶液中的甲基溴,其活性炭表面积小,可重复使用的特点使橡子壳成为了活性炭的最优来源。目前来看,橡子壳活性炭的应用在化工污染处

理、药物承载、储能装置等方面均有涉猎,因此未来应用在其他领域的可能性依然很大。

3.4 橡子壳在钻井液中的开发利用

钻井液为一种循环流体的总称,其作用是通过多种功能来满足在钻井过程中的各种需要。传统的钻井液添加剂可能对周围环境产生不利影响,并且正在使用的化学钻井液会对钻具产生腐蚀或对周围环境造成污染。所以,在钻井液中使用可生物降解的绿色材料作为替代添加剂将消除这些有害影响。橡子壳类物质加入可有效改善问题钻井头腐蚀问题。Davoodis 等^[62]把橡子壳粉作为新型的可生物降解添加剂应用到钻井液的研发中,结果表明:在流体中掺入的橡子壳粉显著改善了过滤行为,在高压、高温以及低压、低温的两组条件下,将适量的粉末引入流体系统,都能使体积过滤器急剧减少,并减少了对钻具的腐蚀。在减少过滤的效率方面,将橡子壳粉末与其他传统添加剂进行比较,其中橡子壳粉末在过滤控制方面有较好的效率^[62]。橡子壳粉末控制过滤和增强流变性的良好效率,证明了它作为一种低成本和生态友好的钻井液添加剂的适用性。

4 结语

当前国内外对橡子壳提取物制备技术已有一定的新进展,大多以有机溶剂法提取并配合相应的辅助方法。橡子壳提取物中所富含的多酚、黄酮、纤维素、单宁等成分具有抗氧化、抗脂肪、抗炎以及抗菌等生理活性。橡子壳提取物已广泛应用于食品、纺织、石油化工等各个领域。但对于活性成分与生理功能上的相关性研究还不足,并且多为体外研究,体内功能研究相对较少。功能机理解析尚处于初期,前景较为广阔。

近年来,少有报道从橡子壳中发现新成分,在未来可以把更为先进的设备仪器以及制备方法运用在橡子壳的成分提取纯化方面,加快对尚未发现的天然化学成分分离及鉴定。同时橡子壳中也并不是所有化学成分均为功能活性成分,因此应进一步加强对橡子壳化学成分的分析,以扩大其应用范围。

虽然橡树在我国分布广泛,并且有较高的橡子壳产量,但目前橡子壳的利用效率依然有限,常以农林废弃物处理。所以,橡子壳精细加工的利用规模有待提升。橡子壳供过于求,对于进一步开拓市场有一定需求。其次也说明配套研究以及宣传力度不足,市场上缺乏以橡子壳提取物为基础的食品。此外,橡子壳的品质管控机制尚未建立,并且当前橡子壳提取物的纯化研究仍在起步阶段,导致利用率较低,无法保证其中活性物质含量。因此,深入研究橡子壳中的有效成分,解析其中具体作用机制并且将成果应用在实际生产当中,才是解决当下困境的合理途径。

参考文献

[1] SHIM T H, JIN Y S, SA J H, et al. Studies for component analysis and antioxidative evaluation in acorn powders[J]. Korean

Journal of Food Science and Technology, 2004, 36: 800–803.

[2] KIM B N. A Study on the literature review of acorn in Korea[J]. Korean Journal of Food and Cookery Science, 1995, 11(2): 158–163.

[3] DOGAN A, CELIK I, KAYA M S. Antidiabetic properties of lyophilized extract of acorn (*Quercus brantii* Lindl.) on experimentally STZ-induced diabetic rats[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2015, 176: 243–251.

[4] TADAYONI M, SHEIKH-ZEINODDIN M, SOLEIMANIAN-ZAD S. Isolation of bioactive polysaccharide from acorn and evaluation of its functional properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 72: 179–184.

[5] RAKIĆ S, POVRENOVIĆ D, TEŠEVIĆ V, et al. Oak acorn, polyphenols and antioxidant activity in functional food[J]. Journal of Food Engineering, 2005, 74(3): 416–423.

[6] 侯盼盼. 橡子壳多酚的提取分离及功能性研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2018. [HOU P P. Extraction and separation and function of acorn shell polyphenols[D]. Yangling: Northwest A & F University, 2018.]

[7] 郝乘仪, 于蕾, 杨佳楠. 橡子单宁的提取与对癌细胞作用[J]. 吉林医药学院学报, 2018, 39(6): 418–420. [HAO C Y, YU L, YANG J N. Extraction of acorn tannin and its effect on cancer cells[J]. Journal of Jilin Medical University, 2018, 39(6): 418–420.]

[8] 周丹. 栓皮栎提取物对食源性致病菌的抑菌作用及其机理初步研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2016. [ZHOU D. Research on antibacterial activity and mechanism of extracts from *Quercus variabilis* Blume against foodborne pathogens[D]. Yangling: Northwest A & F University, 2018.]

[9] ŞENOL F S, ŞEKEROĞLU N, GEZICI S, et al. Neuroprotective potential of the fruit (acorn) from *Quercus coccifera* L.[J]. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 2018(2): 82–87.

[10] YOUN U Y, SHON M S, KIM G N, et al. Antioxidant and anti-adipogenic activities of acorn shells[J]. Food Science and Biotechnology, 2016, 25(4): 1183–1187.

[11] SULLIM L, HYUN J, SIM-KYU BONG, et al. Anti-atopic effect of acorn shell extract on atopic dermatitis-like lesions in mice and its active phytochemicals[J]. Biomolecules, 2019, 10(1): 57.

[12] 魏园园, 侯盼盼, 梁宗瑶, 等. 栓皮栎橡子壳多酚的体外抗氧化与抑菌活性研究[J]. 现代食品科技, 2019, 35(9): 190–197.

[WEI Y Y, HOU P P, LIANG Z Y, et al. In vitro antioxidative and antibacterial activities of polyphenols in *Quercus variabilis* Bl. acorn shell[J]. Modern Food Science and Technology, 2019, 35(9): 190–197.]

[13] 朱文婷, 吴士筠, 杨文婷, 等. 超声波法提取橡实壳多酚的工艺优化[J]. 贵州农业科学, 2016, 44(2): 156–158. [ZHU W T, WU S Y, YANG W T, et al. Optimization of extraction technology of acorn shell polyphenol by ultrasonic method[J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2016, 44(2): 156–158.]

[14] 杨雪果. 栓皮栎橡子壳色素分离纯化及理化性质研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2015. [YANG X G. Separation of *Quercus variabilis* BL. acorn shell pigment and physico-chemical properties and antioxidation[D]. Yangling: Northwest A & F Uni-

versity, 2015.]

[15] 郑菲. 橡实壳多酚分离纯化、抗氧化及抑菌的研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2011. [ZHENG F. The research on separation and purification and antioxidant and bacteriostatic activity of polyphenols from acorn shuck[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2011.]

[16] 尹培培. 蒙古栎橡碗酚类成分及其生物活性和尿石素C抗癌机制研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2017. [YIN P P. Studies on phenolic components and biological activities of mongolian oak (*Quercus mongolica*) cups and anticancer mechanism of urolithin C[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2017.]

[17] ISHIDA Y, HIROTA T, SATO S, et al. Discriminative analysis of free and esterified gallic acids in acorn shells by thermochromatography-mass spectrometry in the presence of organic alkalis[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2015, 116: 114–119.

[18] 王雪, 乔博, 张健鑫, 等. 黄酮类化合物的应用研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2020, 31(4): 159–163. [WANG X, QIAO B, ZHANG J X, et al. Study progress of application of flavonoids[J]. China Food Additives, 2020, 31(4): 159–163.]

[19] 张晓萌, 王圆圆, 王洪晶. 中药材黄酮类化合物的研究进展[J]. 广东化工, 2020, 47(24): 55–56. [ZHANG X M, WANG Y Y, WANG H J. Research progress on flavonoids of Chinese medicines[J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(24): 55–56.]

[20] SEVGI G, NAZIM S. Neuroprotective potential and phytochemical composition of acorn fruits[J]. Industrial Crops & Products, 2019, 128: 13–17.

[21] 杨静, 蒋剑春, 张宁, 等. 稀酸法预处理对橡子壳纤维组成和结构的影响[J]. 生物质化学工程, 2014, 48(2): 13–17. [YANG J, JIANG J C, ZHANG N, et al. Effect of dilute acid pretreatment on fibre components and structure of oak shell[J]. Biomass Chemical Engineering, 2014, 48(2): 13–17.]

[22] 杨利娜. 栓皮栎壳斗木质素的提取及其结构表征[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2016. [YANG L N. The study of isolation and structural characterization of lignin from valonea of *Quercus variabilis*[D]. Yangling: Northwest A & F University, 2016.]

[23] ZHANG Y W, YANG L N, WANG D M, et al. Structure elucidation and properties of different lignins isolated from acorn shell of *Quercus variabilis* BI[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 107: 1193–1202.

[24] 潘丕克, 于海龙, 唐勇, 等. 组合预处理对橡实壳组成及酶解转化的影响[J]. 林产化学与工业, 2015, 35(2): 91–96. [PAN P K, YU H L, TANG Y, et al. Effect of pretreatment on composition and enzymatic hydrolysis of acorn hull[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2015, 35(2): 91–96.]

[25] JOSÉ R, OSKAR F, HELENA P. Determination of lignin content of eucalyptus globulus wood using FTIR spectroscopy[J]. Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood, 2009, 52(1): 46–51.

[26] HASLAM E. Natural polyphenols (vegetable tannins) as drugs: Possible modes of action[J]. Journal of Natural Products, 1996, 59(2): 205–215.

[27] PALACIOS C E, NAGAI A, TORRES P, et al. Contents of

tannins of cultivars of sorghum cultivated in Brazil, as determined by four quantification methods[J]. Food Chemistry, 2021, 337: 127970.

[28] 从光雷, 王志跃, 杨海明, 等. 植物单宁的生物学功能及其影响因素的研究进展[J]. 中国饲料, 2020(21): 1–7. [CONG G L, WANG Z Y, YANG H M, et al. Research progress on biological functions of plant tannin and its influencing factors[J]. China Feed, 2020(21): 1–7.]

[29] YANG L N, WANG D M, ZHOU D, et al. Effect of different isolation methods on structure and properties of lignin from valonea of *Quercus variabilis*[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 85: 417–424.

[30] 赵志强, 汪建根. 微波辅助麻栎壳斗单宁浸提的研究[J]. 皮革化工, 2005(1): 35–38. [ZHAO Z Q, WANG J G. Study on microwave-assisted extraction of sawtooth oak cupule tannin[J]. Leather and Chemicals, 2005(1): 35–38.]

[31] 王晓冬, 郑燕菲. 植物单宁的提取研究[J]. 当代化工研究, 2019(15): 103–104. [WANG X D, ZHENG Y F. Study on extraction of vegetable tannin[J]. Modern Chemical Research, 2019(15): 103–104.]

[32] 曹海霞, 杨晓清. 蒙古栎橡子中单宁的脱除工艺[J]. 食品科学, 2013, 34(8): 136–139. [CAO H X, YANG X Q. Removal of tannins from *Quercus mongolica* fisch acorns[J]. Food Science, 2013, 34(8): 136–139.]

[33] ERSIN O, GURBUZ G, SEREF A, et al. Optimization of tannin isolation from acorn and application in leather processing[J]. China Leather, 2014, 43(9): 44–49.

[34] ERSIN O, GURBUZ G, MANFRED R, et al. Pressurized fluid extraction (PFE) of valonea tannin with binary H₂O–CO₂ and ternary H₂O–CH₃OH–CO₂ systems and phase equilibrium studies[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 146: 101–107.

[35] 张雪玲. 橡栎单宁制备没食子酸丙酯及乙醇发酵[D]. 北京: 北京化工大学, 2019. [ZHANG X L. Preparation of propyl gallate and ethanol fermentation by acorn[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.]

[36] LUO X H, BAI R L, ZHEN D S, et al. Response surface optimization of the enzyme-based ultrasound-assisted extraction of acorn tannins and their corrosion inhibition properties[J]. Industrial Crops & Products, 2019, 129: 405–413.

[37] 黄文. 橡栎单宁生物降解及其机理研究[D]. 成都: 四川大学, 2002. [HUANG W. Study on approach and mechanism of biodegradation of valonia tannin[D]. Chengdu: Sichuan University, 2002.]

[38] 韩晓, 陈莹, 夏炎, 等. 超声耦合膜技术提取橡子中单宁的研究[J]. 过滤与分离, 2008(3): 16–17. [HAN X, CHEN Y, XIA Y, et al. Research of using ultrasonic technology coupled membrane separation technology extracted tannins from acorn[J]. Journal of Filtration & Separation, 2008(3): 16–17.]

[39] 曹海霞. 橡子中单宁脱除和纯化工艺研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2012. [CAO H X. Study on removal and purification process of tannin in acorn[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2012.]

[40] MYUNG-SOO S, SI-KYUNG K, JI-HYE S, et al. Anti-oxid-

- ant and anti-adipogenic effects of acorn (*Quercus acutissima* Carr.) shell extracts via regulation of wnt signaling in 3T3-L1 cells[J]. *Food Science and Biotechnology*, 2016, 25(3): 875–882.
- [41] YANG J P, GUO Y Q, SUSANNE M H, et al. Ellagic acid and its microbial metabolite urolithin a alleviate diet-induced insulin resistance in mice[J]. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2020, 64(19).
- [42] 张亚亭, 李德海, 包怡红. 橡子壳色素抗氧化活性研究[J]. 北京林业大学学报, 2017, 39(4): 94–100. [ZHANG Y T, LIN D H, BAO Y H. Antioxidant activity on the pigments from acorn shell[J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2017, 39(4): 94–100.]
- [43] KIM S H, JUN C D, SUK K, et al. Gallic acid inhibits histamine release and pro-inflammatory cytokine production in mast cells[J]. *Namia*, 2006, 91(1): 123–131.
- [44] KROES B V, VANBA, QUARLES U H, et al. Anti-inflammatory activity of gallic acid[J]. *Planta Medica*, 1992, 58: 499–504.
- [45] CHOI Y H, GUANG H Y. Ellagic acid attenuates immunoglobulin e-mediated allergic response in mast cells[J]. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 2009, 32(6): 1118–1121.
- [46] HUANG J, WANG Y, LI C, et al. Triterpenes isolated from acorns of *Quercus serrata* var. *brevipetiolata* exert anti-inflammatory activity[J]. *Industrial Crops & Products*, 2016: 91.
- [47] 杨光, 包晓玮, 陈勇, 等. 6 种酚类化合物及胡桃醌的体外抑菌活性[J]. *动物营养学报*, 2018, 30(9): 3710–3719. [YANG G, BAN X W, CHEN Y, et al. Antibacterial activities of six phenolic compounds and juglone *in vitro*[J]. *Chinese Journal of Animal Nutrition*, 2018, 30(9): 3710–3719.]
- [48] 董孝元. 橡壳棕色素提取、纯化和性能研究 [D]. 武汉: 湖北工业大学, 2014. [DONG X Y. Research on extraction, purification and property of acorn shell brown pigment[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2014.]
- [49] 侯秀良, 杨瑞玲, 郭盟盟, 等. 麻栎壳斗染料在羊毛染色中的应用 [J]. *天然产物研究与开发*, 2011, 23(6): 1113–1117. [HOU X L, YANG R L, GUO M M, et al. Application of vegetable dye extracted from cupule of *Quercus autissima carr.* on wool fabrics[J]. *Natural Product Research and Development*, 2011, 23(6): 1113–1117.]
- [50] 毛选波. 橡斗染色工艺复原研究 [J]. *印染助剂*, 2020, 37(9): 42–46. [MAO X B. Restoration research of acorn shell dyeing process[J]. *Textile Auxiliaries*, 2020, 37(9): 42–46.]
- [51] 李德海, 郭琦, 张亚亭, 等. 零添加橡子壳色素冰淇淋的制作方法: 中国, CN104757249A[P]. 2015-07-08. [LI D H, GUO Q, ZHANG Y T, et al. Preparation of ice cream with zero addition of acorn shell pigment: China, CN104757249A[P]. 2015-07-08.]
- [52] 李德海, 张博, 包怡红, 等. 一种橡子壳提取物涂膜保鲜剂及其制备方法: 中国 CN112425711A[P]. 2021-03-02. [LI D H, ZHANG B, BAO Y H, et al. Acorn shell extract coating preservative and preparation method thereof: China, CN112425711A[P]. 2021-03-02.]
- [53] 张志健, 李新生. 橡子壳色素稳定性研究 [J]. *中国食品添加剂*, 2010(3): 135–138. [ZHANG Z J, LI X S. Study on the stability of acorn shell pigment[J]. *China Food Additives*, 2010(3): 135–138.]
- [54] KIM, YONG K. Functional vinegar containing acorn shell and the method thereof: KR20180077978[P]. 2018-07-09.
- [55] 李德海, 张玥, 谢文霖, 等. 酵母发酵无糖蛋糕的制作方法: 中国 CN103843852A[P]. 2014-06-11. [LI D H, ZHANG Y, XIE W J, et al. Method for making sugar-free cake fermented by yeast: China, CN103843852A[P]. 2014-06-11.]
- [56] 贾献峰, 孙振起, 刘红艳, 等. 板栗壳活性炭的制备及其吸附性能研究 [J]. *唐山师范学院学报*, 2020, 42(3): 39–42. [JIA X F, SUN Z Q, LIU H Y, et al. Study on the preparation of activated carbon from chestnut shell and its adsorption performance[J]. *Journal of Tangshan Normal University*, 2020, 42(3): 39–42.]
- [57] 曹群, 武世奎, 李彦. 以橡子为碳源制备的空心磁性碳纳米球及其吸附性能 [J]. *无机化学学报*, 2020, 36(7): 1233–1240. [CAO Q, WU S K, LI Y. Preparation and adsorption properties of hollow magnetic carbon nanospheres using acorn as carbon source[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, 36(7): 1233–1240.]
- [58] FAISAL M S S, ABEDIN F, ASMATULU R. Activated carbons of pistachio and acorn shells for supercapacitor electrodes with TEABF4/PC solutions as electrolytes[J]. *Carbon Letters*, 2020, 30(5): 509–520.
- [59] SORAYA H, MOONIS A K, MOHAMAD R M, et al. Carbon coated monolith, a mesoporous material for the removal of methyl orange from aqueous phase: Adsorption and desorption studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(3): 1124–1131.
- [60] CAFER S, ÖMER Ş, HAMDULLAH A, et al. Removal of methylene blue from aqueous solutions by using cold plasma, microwave radiation and formaldehyde treated acorn shell[J]. *Separation Science and Technology*, 2012, 47(10): 1542–1551.
- [61] ESRA A, HÜSEYİN A, MUSTAFA T, et al. Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 122: 151–163.
- [62] DAVOODIS, RAMAZANI A S A, RUKAVISHNIKOV V, et al. Insights into application of acorn shell powder in drilling fluid as environmentally friendly additive: Filtration and rheology[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2020, 18: 835–848.