

响应曲面法优化超声辅助提取黑莓种子油工艺

崔恩惠, 方 亮, 吴文龙*, 李维林

(江苏省中国科学院植物研究所, 江苏 南京 210014)

摘 要: 为了提高黑莓种子油的出油率和品质, 根据单因素试验结果, 通过响应曲面法优化超声提取黑莓种子油工艺, 建立响应值即出油率与提取温度、提取时间、超声功率和正己烷溶液料液比的模型。得出最佳工艺参数为提取温度 42.82℃、提取时间 12.20min、超声功率 53.19W、正己烷溶液料液比 1:2.23, 响应值为 12.6%, 验证实验的响应值为 12.5%。

关键词: 响应曲面; 超声提取; 黑莓种子油

Optimization of Ultrasonic-Assisted Extraction of Blackberry Seed Oil by Response Surface Methodology

CUI En-hui, FANG Liang, WU Wen-long*, LI Wei-lin

(Institute of Botany, Jiangsu Province and Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: In order to improve oil yield and quality, response surface methodology was employed to optimize the ultrasonic-assisted extraction of blackberry seed oil. A mathematical model was constructed describing oil yield as a function of temperature, extraction time, ultrasonic power and liquid (hexane)/material ratio. The optimal extraction conditions were obtained as follows: extraction temperature 42.82 °C, extraction time 12.20 min, ultrasonic power 53.19 W, and ratio of solid to liquid 1:2.23. Under these conditions, the predicted oil yield was 12.6%, and the experimental value 12.5%.

Key words: response surface methodology (RSM); ultrasonic-assisted extraction; blackberry seed oil

中图分类号: TS222.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)04-0026-05

黑莓(Blackberry)为蔷薇科悬钩子属浆果, 果实营养丰富, 富含糖、果酸及多种维生素, 有抗衰老和提高人体免疫力等功效, 尤其是过氧化物歧化酶含量为水果之最, 被称为“第三代水果”。目前, 我国已有 10 多个省份有黑莓种植, 其中仅南京市溧水县种植面积就达 3000hm² 以上, 产量 20000 多吨。黑莓加工产业也随之兴起, 黑莓果汁、果酱等产品逐渐进入市场。

黑莓浆果在加工利用的同时, 产生了大量的果渣, 如果不及时处理将严重影响人们的日常生活。黑莓果渣中主要是黑莓种子, 其种子油脂含量达到 12%~15%, 其油脂的脂肪酸组分中 90% 以上为不饱和脂肪酸, 亚油酸含量达到 60%~70%, 另外油酸和亚麻酸也各含有 10% 左右。黑莓种子油中还含有丰富的天然维生素 E, 高达 159~615mg/kg^[1]。VE 是一种脂溶性维生素, 又称生育酚, 是最主要的抗氧化剂之一。因此, 黑莓果渣中的油脂具有较高的利用价值, 是一种重要的营养保健

油脂资源。

目前, 在油脂工业中植物油脂的提取方法普遍采用压榨法、提取法或先压榨后提取相结合的方法, 但都存在提油速度慢、出油率低、耗时长、溶剂耗量大等缺点。与传统的油脂提取方法相比, 超声提取能够加速浸提物从原料向溶剂的扩散速率, 提高提取效率、缩短提取时间、降低提取温度。可以减少油脂中抗氧化物质破坏, 使油脂具有较高的生物活性^[2-8]。本实验借助超声的机械破碎与空化作用, 对黑莓种子中的这部分油脂的提取进行研究, 以期工业化生产黑莓种子油提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

赫尔(Hull)品种黑莓的果渣 南京新得力食品有限公司。

收稿日期: 2011-01-17

基金项目: 江苏省基础研究计划(自然科学基金)重点项目(BK2010069);

江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2011164; BY2011198);

江苏省科技基础设施建设计划项目(BM2009041; BM2010458)

作者简介: 崔恩惠(1984—), 男, 硕士研究生, 主要从事果品加工技术研究。E-mail: cen927@yahoo.com.cn

*通信作者: 吴文龙(1964—), 男, 研究员, 主要从事黑莓等浆果的引种栽培与加工利用研究。E-mail: 1964wwl@163.com

KQ-100DE型数控超声波清洗器 昆山超声仪器有限公司; SHZ-III型循环水式多用真空泵、RE-52AA 旋转蒸发器 上海雅荣生化设备仪器有限公司; EX-200A 型电子分析天平 慈溪市天东衡器厂; GZX-9076MBE 数显鼓风干燥箱 上海博讯实业有限公司医疗设备厂; FW315 型中草药粉碎机 天津泰斯特仪器有限公司。

1.2 方法

黑莓果渣经大量清水冲洗, 去除果肉和其他杂物, 得到干净的种子, 放入烘箱中在 60℃ 恒温下烘 3h, 用中草药粉碎机粉碎, 过 60 目筛, 得到黑莓种子粉。

超声提取: 称取 5g 黑莓种子粉, 加入萃取剂正己烷, 一起放入超声清洗器中提取。过滤提取液得到澄清的溶液, 减压条件下除去正己烷, 待接受瓶内正己烷剩 1~2mL 时, 水浴蒸干, 再在 100~105℃ 温度干燥 2h, 取出放干燥器内冷却称量, 并重复操作至质量恒定, 由种子粉质量损失计算出油率^[3-8]。

1.3 单因素试验

本研究采用单因素试验对提取温度、超声提取时间、超声功率(超声仪器总功率为 100W, 以总功率的百分比记)、以及油脂提取料液比 4 个提取条件进行研究, 提取温度设为 30、40、50、60、70℃ 五个水平, 超声时间设为 10、20、30、40、50min 五个水平, 超声功率(超声仪器总功率为 100W, 以总功率的百分比记)设为 30%、40%、50%、60%、70% 五个水平, 料液比设为 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5(g/mL)五个水平, 每个处理重复 3 次, 取平均值。

1.4 响应曲面试验

应用 Design expert 7.0 Trial 设计软件, 对四因素三水平的响应曲面试验进行设计, 以出油率为响应值进行分析^[9-15]。在单因素试验基础上, 确定因素与水平。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

表 1 单因素试验结果

Table 1 One-factor-at-a-time experiment protocols and results

提取温度/℃	出油率/%	超声时间/min	出油率/%	超声功率/%	出油率/%	料液比	出油率/%
30	10.63	10	11.96	30	9.53	1:1	11.31
40	11.91	20	11.96	40	11.73	1:2	12.25
50	12.12	30	12.26	50	12.19	1:3	11.22
60	12.07	40	11.33	60	12.13	1:4	12.20
70	12.10	50	11.08	70	12.09	1:5	12.23

根据 1.3 节中各因素水平, 除研究对象外, 固定其余因素水平为提取温度 40℃、超声时间 10min、超声功

率 50%、料液比 1:2, 得到单因素试验结果见表 1。

根据单因素试验结果, 综合考虑出油率和经济成本, 选择响应曲面试验的自变量因素水平。

表 2 响应曲面试验因素水平表

Table 2 Factors and levels for response surface design

因素	水平		
	-1	0	1
X ₁ 提取温度/℃	30	40	50
X ₂ 提取时间/min	5	10	15
X ₃ 超声功率(占总功率的百分比)/%	40	50	60
X ₄ 料液比(g/mL)	1:1	1:2	1:3

2.2 响应曲面试验结果与方差分析

由 Design expert 7.0 Trial 设计软件对提取温度(X₁)、提取时间(X₂)、超声功率(X₃)、正己烷溶液料液比(X₄)4 个因素进行设计, 所得试验方案与结果见表 3。得到 4 个因素与响应值之间的函数关系为:

$$R=12.20+0.22X_1+0.52X_2+0.4X_3+0.74X_4+0.18X_1X_2-0.075X_1X_3+0.025X_1X_4+0.025X_2X_3-0.05X_2X_4-0.05X_3X_4+4.167\times 10^{-3}X_1^2-0.33X_2^2-0.41X_3^2-0.7X_4^2$$

表 3 超声辅助热取黑莓种子油工艺响应面试验设计与结果

Table 3 Response surface design arrangement and results

试验号	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	出油率/%
1	1	0	1	0	12.5
2	-1	0	1	0	12.2
3	0	0	0	0	12.3
4	1	0	0	-1	11.2
5	0	1	0	-1	11.2
6	0	0	0	0	12.2
7	1	1	0	0	12.6
8	0	0	0	0	12.2
9	1	0	0	1	12.5
10	-1	0	0	1	11.7
11	0	-1	0	1	11.4
12	0	1	-1	0	11.5
13	0	-1	-1	0	10.6
14	0	0	1	-1	10.5
15	0	1	0	1	12.4
16	1	-1	0	0	11.2
17	0	0	0	0	12.2
18	0	-1	1	0	11.3
19	1	0	-1	0	11.7
20	-1	0	0	-1	10.5
21	0	0	1	1	12.3
22	0	-1	1	1	1.7
23	0	1	1	0	12.3
24	-1	-1	0	0	11.4
25	-1	1	0	0	12.1
26	0	-1	0	-1	10.0
27	0	0	0	0	12.1
28	-1	0	-1	0	11.1
29	0	0	-1	-1	9.7

从表4可知,模型的 P 值小于0.01,说明该模型显著。模型的决定系数 $R^2=0.9660$,能够解释响应值96.60%变化;模型的变异系数 $CV=1.76\%$,模型变异较小。这表明了该模型能够准确的分析与预测超声提取黑莓种子油的效果。该模型的一次项 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 与二次项 X_2^2 、 X_3^2 、 X_4^2 的 P 值都小于0.01,是极显著项。尤其其中的 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_2^2 、 X_4^2 这五项的 P 值更是远远小于0.01,极其显著。通过分析可知影响提取油脂的最主要因素是正己烷溶液料液比,其次是超声功率,再依次是提取时间与提取温度。这4个因素都为显著的因素。

表4 回归模型方差分析

Table 4 Variance analysis for the fitted regression model

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	16.610	14	1.190	28.44	0.0001
X_1	0.610	1	0.610	14.56	0.0019
X_2	3.200	1	3.200	76.77	0.0001
X_3	1.920	1	1.920	46.01	0.0001
X_4	6.600	1	6.600	158.19	0.0001
X_1X_2	0.120	1	0.120	2.94	0.1087
X_1X_3	0.023	1	0.023	0.54	0.4749
X_1X_4	2.500×10^{-3}	1	2.500×10^{-3}	0.06	0.8102
X_2X_3	2.500×10^{-3}	1	2.500×10^{-3}	0.06	0.8102
X_2X_4	0.010	1	0.010	0.24	0.6320
X_3X_4	0.010	1	0.010	0.24	0.6320
X_1^2	1.126×10^{-4}	1	1.126×10^{-4}	2.699×10^{-3}	0.9593
X_2^2	0.720	1	0.720	17.27	0.0010
X_3^2	1.080	1	1.080	25.92	0.0002
X_4^2	3.140	1	3.140	75.27	0.0001
残差	0.580	14	0.042		
失拟项	0.560	10	0.056	11.28	0.0160
纯误差	0.020	4	5.000×10^{-3}		
总和	17.200	28			

2.2 响应曲面分析

固定试验中的两个因素,通过对响应曲面进行考察分析剩下的两个因素对响应值的影响,以及两者之间的相互作用。

2.2.1 提取温度与提取时间对出油率的影响

在固定超声功率为总功率50%,正己烷溶液料液比为1:2时,得到的提取时间、提取温度与响应值之间的函数关系为: $R=3.38X_1+12.92X_2+0.18X_1X_2+4.167 \times 10^{-3}X_1^2-0.33X_2^2-1019.32$ 。

由图1可知,提取时间沿曲面上升的坡面较陡,说明在该试验条件下,提取时间较提取温度对响应值的影响更为显著。由图1还可以看出,随着时间的延长坡面渐渐平缓达到稳定;而温度升高坡面成上升状态,尤其是在提取时间延长时,温度的提高对响应值影响加大。

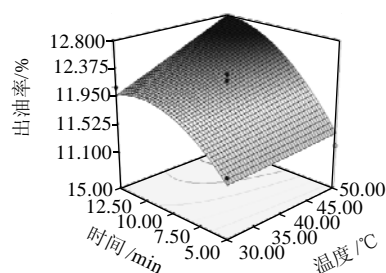


图1 提取时间与提取温度对出油率的影响

Fig.1 Interactive effects of extraction temperature and time on oil yield

2.2.2 提取温度与超声功率对出油率的影响

在固定提取时间10min,正己烷溶液的料液比1:2时,得到的提取温度、超声功率与响应值之间的函数关系: $R=2.07X_1+0.55X_3-0.075X_3+4.167 \times 10^{-3}X_1^2-0.41X_3^2+17.92$ 。

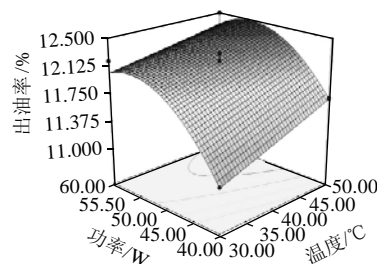


图2 提取温度与超声功率对出油率的影响

Fig.2 Interactive effects of extraction temperature and ultrasonic power on oil yield

由图2可知,超声功率的坡面较陡变化较大,说明在该试验条件下,超声功率较提取温度对响应值的影响更为显著。图2还表明,随着超声功率的升高,曲面逐渐平缓,出油率逐渐稳定;温度的升高,曲面呈上升状态,出油率增加,但是在超声功率较高时,温度对出油率的影响变小,这是因为超声功率升高时,超声波能使溶液的温度上升,从而影响提取温度。

2.2.3 提取温度与正己烷料液比对出油率的影响

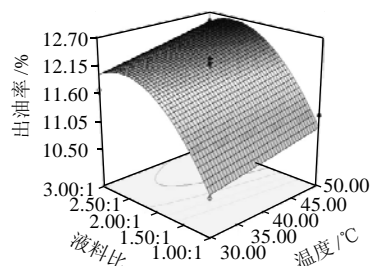


图3 提取温度与正己烷料液比对出油率的影响

Fig.3 Interactive effects of extraction temperature and ratio of solid to liquid on oil yield

在固定提取时间 10min, 超声功率为总功率 50% 时, 得到的提取温度、正己烷料液比与响应值之间的函数关系是: $R = -1.73X_1 - 2.26X_2 + 0.025X_1X_2 + 4.167 \times 10^{-3}X_1^2 - 0.7X_2^2 - 1008.1$ 。

由图 3 可知, 正己烷溶液的料液比沿坡面上升的较急, 坡面较陡, 说明在该试验条件下, 正己烷溶液的料液比较提取温度对响应值的影响更为显著。从图 3 还可以看出, 正己烷溶液料液比达到一定数值后继续增大, 响应值增加趋平缓, 提取温度对响应值的影响基本不变。

2.2.4 提取时间与超声功率对出油率的影响

在固定提取温度 40℃, 正己烷溶液的料液比为 1:2 时, 得到的提取时间、超声功率与响应值之间的函数关系是: $R = -6.78X_1 - 2.7X_3 + 0.025X_2X_3 - 0.33X_2^2 - 0.41X_3^2 + 28.35$ 。

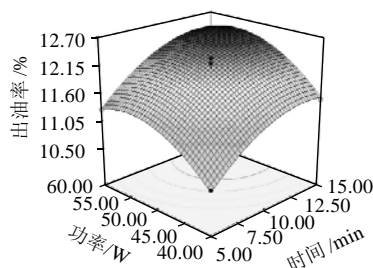


图 4 提取时间与超声功率对出油率的影响

Fig.4 Interactive effects of extraction time and ultrasonic power on oil yield

由图 4 可知, 提取时间沿坡面上升较急, 坡度较陡, 表明在该试验条件下, 提取时间较超声功率对响应值的影响更大。图 4 还表明, 随着超声功率的加大, 提取时间的延长, 响应值也逐渐的增大, 最后平缓下来。在超声功率低时, 提取时间对响应值的影响加大; 超声功率高时, 提取时间对响应值的影响降低。

2.2.5 提取时间与正己烷溶液料液比对出油率的影响

在固定提取温度 40℃, 超声功率为总功率的 50%, 得到提取时间、正己烷溶液料液比与响应值之间的函数关系: $R = 8.97X_2 - 0.76X_4 - 0.05X_2X_4 - 0.33X_2^2 - 0.7X_4^2 - 1127.33$ 。

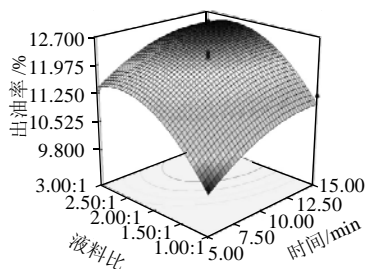


图 5 提取时间与正己烷溶液料液比对出油率的影响

Fig.5 Interactive effects of extraction time and ratio of solid to liquid on oil yield

由图 5 可知, 正己烷溶液料液比沿坡面上升急, 坡面陡; 提取时间沿坡面上升较慢, 坡面缓, 这说明正己烷溶液料液比较提取时间对响应值影响更为显著。从图 5 还可知, 正己烷料液比增大时, 提取时间对响应值影响变小。当提取时间延长时, 正己烷溶液料液比对响应值的影响也变小了。

2.2.6 超声功率与正己烷溶液料液比对出油率的影响

在固定提取温度 40℃、提取时间 10min, 得到超声功率、正己烷溶液料液比与响应值之间的函数关系为: $R = -1.6X_3 + 0.49X_4 - 0.05X_3X_4 - 0.41X_3^2 - 0.7X_4^2 + 71.87$ 。

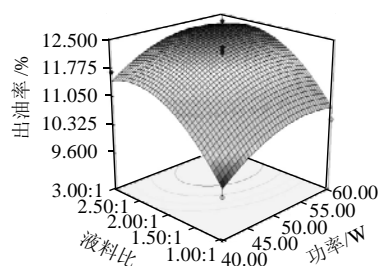


图 6 超声功率与正己烷溶液料液比对出油率的影响

Fig.6 Interactive effects of ultrasonic power and ratio of solid to liquid on oil yield

从图 6 可知, 正己烷溶液料液比沿坡面上升较急, 坡面陡; 超声功率沿坡面上升较慢, 坡面缓。这说明正己烷溶液料液比较超声功率对响应值的影响更为显著。图 6 还显示, 在正己烷溶液料液比增大时, 超声功率对响应值变小; 超声功率增大时, 正己烷溶液料液比对响应值的影响也变小, 但变化不如正己烷溶液料液比对响应值的影响。

2.3 最佳工艺参数确定

由软件 Design expert 7.0 Trial 分析得到的最佳工艺参数: 提取温度 42.82℃、提取时间 12.20min、超声功率为仪器总功率的 53.19% (即 53.19W)、正己烷溶液的料液比 1:2.23, 响应值 12.6%。在最佳的工艺参数下, 进行验证实验, 出油率达到 12.5%。

3 结 论

由响应曲面试验得到影响超声提取黑莓种子油因素主次顺序: 正己烷溶液料液比 > 超声功率 > 提取时间 > 提取温度。由软件分析得到的试验模型, 经方差分析, 模型的拟合度 96.60%, 变异系数 1.76%。由模型得到黑莓种子油超声提取的最佳工艺参数为提取温度 42.82℃、提取时间 12.20min、超声功率 53.19W、正己烷溶液的料液比 1:2.23, 响应值 12.6%, 验证实验的出

油率为 12.5%。

参考文献:

- [1] XU Yihua, ZHANG Yuping, CHEN Meixiang, et al. Fatty acids, tocopherols and proanthocyanidins in bramble seeds[J]. Food Chemistry, 2006, 99(3): 586-590.
- [2] CRAVOTTO G, BOFFA L, MANTEGNA S, et al. Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15(5): 898-902.
- [3] 林琳, 董英, 徐自明, 等. 超声波辅助制备米糠生物柴油及其燃料排放特性[J]. 农业工程学报, 2008, 24(8): 202-205.
- [4] 杨冀艳, 许世晓, 胡磊. 超声波辅助提取栀子油及其脂肪酸组成分析研究[J]. 食品科学, 2008, 29(1): 246-249.
- [5] 于修焯, 李志西, 杜双奎. 苹果籽油超声波辅助浸提及产品理化特性研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(9): 155-159.
- [6] 麻成金, 吴竹青, 黄伟, 等. 侧柏籽油的超声辅助提取及其脂肪酸组成分析[J]. 食品科学, 2010, 31(24): 50-55.
- [7] 张佰清, 公谱. 超声波辅助提取红树莓籽油工艺优化[J]. 食品科学, 2010, 32(2): 67-69.
- [8] 范三红, 原超, 刘艳荣, 等. 超声波辅助提取南瓜籽油及其脂肪酸组成分析[J]. 食品科学, 2010, 31(24): 107-110.
- [9] LEE J, YE L, LANDEN W O, et al. Optimization of an extraction procedure for the quantification of vitamin E in tomato and broccoli using response surface methodology[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2000(13): 45-57.
- [10] 李光, 张雅利, 梁花香. 豆渣异黄酮超声提取工艺的响应曲面法优化[J]. 食品科技, 2008, 33(2): 144-148.
- [11] 李超, 肖佰惠. 超声法制备苘麻籽油微胶囊的工艺优化[J]. 食品科学, 2010, 31(18): 39-43.
- [12] ZHANG Qingan, ZHANG Zhigi, YUE Xuanfeng, et al. Response surface optimization of ultrasound-assisted oil extraction from autoclaved almond powder[J]. Food Chemistry, 2009, 116(2): 513-518.
- [13] JADHAV D, REKHA B N, GOGATE P R, et al. Extraction of vanillin from vanilla pods: a comparison study of conventional soxhlet and ultrasound assisted extraction[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 93(4): 421-426.
- [14] 郭树琴, 吴胜举, 李岱. 响应面法优化超声提取绿茶茶多酚工艺[J]. 生物加工过程, 2009, 7(1): 39-43.
- [15] 逯家辉, 李国庆, 张华飞, 等. 八角茴香油提取工艺优化[J]. 农业工程学报, 2008, 24(6): 254-257.