

均匀设计方法在胡椒风味成分提取工艺上的应用

张国宏 沈锋 刘丽欣 北京市食品研究所 100005

摘要 在乙醇作溶剂提取胡椒风味成分的工艺研究中,采用均匀设计方法制定试验方案,利用逐步回归分析方法统计分析试验数据,以较少次数的试验,获得最佳的工艺条件。

关键词 均匀设计 黑胡椒 油树脂 精油 胡椒碱

Abstract The technology process that extracts the flavor and aroma constitutes from black pepper with alcohol as extraction solvent investigated by means of uniform design. The experiment data were analyzed with the method of regress analysis, and the optimize process conditions obtained after fewer experiments.

Key words Uniform design Black pepper Oleoresin Essential oil Piperine

胡椒商品有胡椒整粒、粉状胡椒、胡椒精油、胡椒油树脂等,这些产品可广泛应用在非酒精性饮料、焙烤食品、肉类产品、腌渍品、汤类、冰淇淋、糖果等食品中。我国是胡椒的主要产地,但由于我国香辛料工业起步晚,目前对胡椒的利用主要是胡椒粉,对胡椒油树脂的研究报道极少。随着我国食品工业的发展,落后的香辛料加工利用方式已远远不能满足新产品的要求。为此,我们以黑胡椒为研究物系,采用乙醇作为提取溶剂,以搅拌提取作为提取方式^[1],研究胡椒风味成分有机溶剂提取工艺条件。

均匀设计是方开泰^[2]将数论与多元统计相结合而建立的一种试验设计方法。与传统的正交设计不同,均匀设计的特点是单从均匀性出发,只考虑试验点的“均匀分散”性,即让试验点均衡地分布在试验范围内,使每个试验点有充分的代表性,同时由于不再考虑“整齐可比”性,因而大大地减少了试验次数。采用均匀设计方法,每个因素的每个水平只做一次试验,当水平数增加时,试验数按水平数的增加量而增加。所以,均匀设计是一种使试验点分布得更均匀,更具有代表性,且试验次数更少的最优试验设计

方法。

考虑本研究中影响提取率的因素多、变化范围大,试验成本较高等原因,在试验中我们采用均匀设计方法进行试验方案设计,利用逐步回归分析方法并依靠计算机统计调优技术完成试验数据的统计分析工作。

1 材料与方方法

1.1 试验材料

黑胡椒:海南产,由北京市调味品厂购置
计算机数据处理系统:《均匀设计与统计调优软件包》2.3 版本

1.2 试验方法

1.2.1 理化分析方法

油树脂:恒重法
胡椒精油:ISO 3061-1979(E)
胡椒碱:ISO 5564:1982(E)

1.2.2 试验方法

在研究提取工艺条件时,考虑粒度、温度、时间、浸提比^[3]等因素对提取率的影响,选择各因素的水平及取值范围(表 1),由 $U_{16}^{(10^8)}$ 均匀设计表及其使用表^[4](表 2、3)得出有机溶剂

提取实施方案(表 4),以精油、胡椒碱及油树脂的提取率为指标,每组试验重复 3 次。

表 1 有机溶剂提取工艺因素水平表

		胡椒粒度 (目)	提取温度 (C)	浸提比 (X:1)	提取时间 (min)
范 围	上限	20 以上	5	1.0	2.0
	下限	180 以下	59	8.2	84.4
水平数		10	10	10	10

表 2 $U_{10}^*(10^8)$ 均匀设计表

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	2	3	4	5	7	9	10
2	2	4	6	8	10	3	7	9
3	3	6	9	1	2	10	5	8
4	4	8	1	5	7	6	3	7
5	5	10	4	9	12	2	1	6
6	6	1	7	2	4	9	10	5
7	7	3	10	6	9	5	8	4
8	8	5	2	1	1	1	6	3
9	9	7	5	3	6	8	4	2
10	10	9	8	7	11	4	2	1

表 3 $U_{10}^*(10^8)$ 的使用表

s	列 号		D
2	1	6	0.1125
3	1	5 6	0.1681
4	1	3 4 5	0.2236
5	1	3 4 5 7	0.2414
6	1	2 3 5 6 8	0.2994

表 6 方差分析表

方差来源	平方和	自由度	均方和	显著性
回 归	3.9433E+03	8	4.9291E+02	F 统计量值=3.7663E+03
剩 余	1.3087E-01	1	1.3087E-01	当置信限 $\alpha=0.02$ 时,
总 计	3.9434E+03	9		F(8,1)=1.4950E+03

复相关系数=0.999983406 剩余标准差=5.4979E-03

2 结果与讨论

表 4 均匀设计 $U_{10}^*(10^8)$ 安排的实施方案及试验结果

试 验 号	因 素 X				指 标 Y		
	X1	X2	X3	X4	Y1	Y2	Y3
	胡椒粒度 (目)	提取温度 (C)	浸提比 (X:1)	提取时间 (min)	胡椒碱 ²	精 油 ³	油树脂 ⁴
1	10	17	3.4	10.6	27.9	10.7	2.65
2	30	35	6.6	84.4	54.5	22.9	5.59
3	50	53	1.0	7.0	58.2	27.6	6.14
4	70	5	4.2	55.7	67.5	31.5	7.45
5	90	23	7.4	4.6	83.0	31.4	8.38
6	110	41	1.8	36.8	87.0	38.1	8.75
7	130	59	5.0	3.0	91.0	38.3	9.25
8	150	11	8.2	24.3	86.6	35.4	8.12
9	170	29	2.6	2.0	82.2	32.2	8.07
10	190	47	5.8	16.0	93.7	37.9	8.86

1 提取比=溶剂用量(L):原料重量(kg)

2 胡椒碱提取率(%) = $\frac{\text{提取物胡椒碱含量(kg)}}{\text{进料胡椒碱含量(kg)}} \times 100$

3 精油提取率(%) = $\frac{\text{提取物精油含量(L)}}{\text{进料精油含量(L)}} \times 100$

4 油树脂提取率(kg/100kg) = $\frac{\text{提取物重量(kg)}}{\text{进料重量(kg)}} \times 100$

2.1 多元回归方程的建立

对表 4 中的数据进行标准化处理,利用多元逐步回归方法建立各因素间的回归方程,计算结果如下:

2.1.1 胡椒碱回归方程及方差分析 见表 5、6

表 5 胡椒碱(%) 回归方程 1

Y	F
-0.076719	
+1.614622 * X1	3.1354E+02
+2.992122 * X1 * X1	5.4339E+01
+4.615695 * X1 * X1 * X1 * X1	2.1948E+02
-8.349231 * X1 * X1 * X1	1.7728E+02
+0.113729 * X2	2.8879E+02
+0.195504 * X2 * X3	2.4856E+02
-0.016960 * X4 * X4 * X4	1.3098E+00
+0.142744 * X4	9.1992E+01

2.1.2 胡椒精油回归方程及方差分析
见表 7、8

表 7 精油(%)回归方程 2

	F
$Y = -0.088287$	
$+2.884479 \cdot X_1$	$2.5054E+02$
$-3.318073 \cdot X_1 \cdot X_1$	$5.6825E+01$
$+1.237127 \cdot X_1 \cdot X_1 \cdot X_1$	$1.8535E+01$
$-0.238898 \cdot X_2 \cdot X_2$	$9.9301E+01$
$+0.574960 \cdot X_3$	$5.0451E+01$
$-0.4417 > 9 \cdot X_3 \cdot X_3$	$2.6522E+01$
$+0.052551 \cdot X_4$	$4.6631E+00$

2.1.3 油树脂回归方程及方差分析 见表 9、10

表 9 油树脂(g/100g)回归方程 3

	F
$Y = -0.129247$	
$+3.685148 \cdot X_1$	$1.5390E+06$
$+0.401525 \cdot X_4$	$1.6279E+05$
$-4.697861 \cdot X_1 \cdot X_1$	$4.3697E+05$
$+1.847481 \cdot X_1 \cdot X_1 \cdot X_1$	$1.6276E+05$
$+0.043081 \cdot X_2 \cdot X_2 \cdot X_2$	$1.1860E+04$
$-0.158333 \cdot X_3 \cdot X_3$	$3.1933E+04$
$-0.337424 \cdot X_4 \cdot X_4 \cdot X_4$	$1.2451E+05$
$+0.392740 \cdot X_2 \cdot X_3$	$8.9775E+04$

表 8 方差分析表

方差来源	平方和	自由度	均方和	显著性
回 归	$6.5957E+02$	7	$9.4224E+01$	F 统计量值 = $3.0647E+02$ 当置信限 $\alpha = 0.01$ 时, $F(7,2) = 9.9356E+01$
剩 余	$6.1490E-01$	2	$3.0745E-01$	
总 计	$6.6018E+02$	9		

复相关系数 = 0.999534184 剩余标准差 = $2.0090E-02$

表 10 方差分析表

方差来源	平方和	自由度	均方和	显著性
回 归	$3.6678E+01$	8	$4.5848E+00$	F 统计量值 = $1.0340E+06$ 当置信限 $\alpha = 0.01$ 时, $F(8,1) = 5.9811E+03$
剩 余	$4.4342E-06$	1	$4.4342E-06$	
总 计	$3.6678E+01$	9		

复相关系数 = 0.999999940 剩余标准差 = $3.1905E-04$

从回归方程的方差分析结果中看出,用方程 1、2 和 3 描述各因素与胡椒碱、精油和油树脂之间的关系时,其因变量与自变量之间的复相关系数 r 与 1 接近,表明各回归方程与试验点之间的拟合情况较好;各方程的 F 值分别大于各自的 F 分布临界值,说明 F 检验通过。

对技术指标 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 进行变量加权,采用 D. A. Desopo 提出的循环坐法,利用《均匀设计与统计调优软件包》对回归方程 1、2、3 进行寻优计算,结果见表 11。

表 11 寻优计算表

序号	变量名称	上限	下限	初始值	优化值
X1	粒度(目)	10.0	190.0	100.0	128.3
X2	温度($^{\circ}C$)	5.0	59.0	32.0	59.0
X3	时间(min)	2.0	84.4	43.2	81.86
X4	浸提比	1.0	8.2	4.6	6.39
Y_1	胡椒碱(%)	27.9	93.7	87.0	102
Y_2	精油(%)	10.7	38.3	36.7	42.3
Y_3	油树脂(g/100g)	2.65	9.25	9.20	10.71

表 12 验证试验

项目	验证 1		验证 2		验证 3	
	试验 平均值	预测 值	试验 平均值	预测 值	试验 平均值	预测 值
粒度(目)	120	128.3	80	80	30	30
温度(°C)	60	59.0	43	43	30	30
时间(min)	82	81.86	21	21	40	40
提取比	6.4	6.39	4.5	4.5	6	6
胡椒碱(%)	97.0	102	81.2	80.5	47.9	48.7
精油(%)	40.1	42.3	33.9	34.5	23.9	23.2
油树脂 (g/100g)	10.2	10.71	8.9	8.79	5.38	5.59

我们对提取工艺的预测结果进行了验证,试验结果(表 12)与预测值较为接近,说明方程 1、2、3 具有一定的预测性。

2.2 试验结果分析

2.2.1 胡椒粒度对提取率的影响

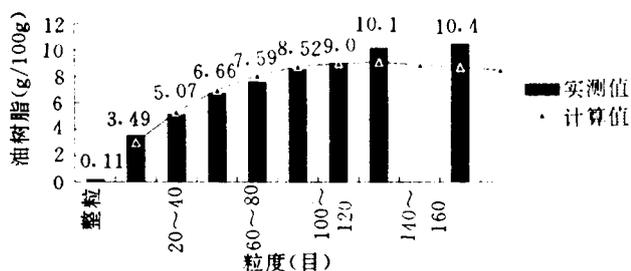


图 1 粒度对油树脂提取率的影响

胡椒中的主要风味成分—胡椒碱和胡椒精油主要存在于胡椒植物细胞中,从图 1 可见,胡椒颗粒在没有粉碎时,细胞壁对溶质的浸出产生阻碍作用,在提取过程中风味成分的浸出率极低;当将胡椒粉碎后,增加了物料与溶剂的接触面积,使有效成分的提取率相应提高。

为了直观地描述胡椒中各成分提取率与粒度的关系,我们将胡椒碱、精油及油树脂的提取率进行标准化处理得图 2。从图中可发现,在 20 目~80 目这一范围内,各成分提取率基本上随粒度成直线增加,在 80 目以上,提取率的增加

趋势减缓,在 120 目以后,提取率基本上就不再随粒度而变化了。

图 2 粒度对胡椒成分提取率的影响

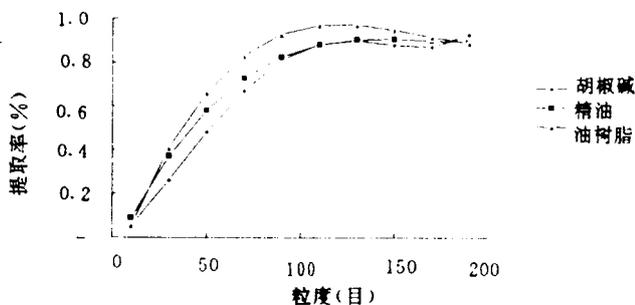


图 2 粒度对胡椒成分提取率的影响

2.2.2 浸提比对提取率的影响

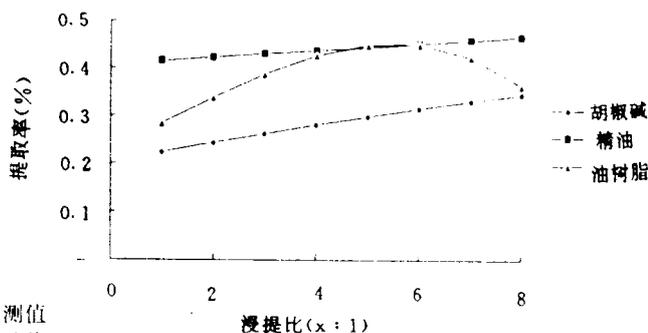


图 3 浸提比对胡椒成分提取率的影响

由于浸出速率与浓度差成正比,为了提高提取效率,应增加溶剂用量及提取次数。从分析结果可看出,在溶剂用量较小的条件下,增大浸

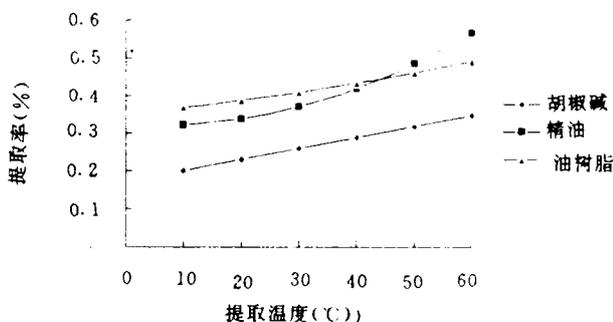


图 4 提取温度对胡椒成分提取率的影响

提比,油树脂、胡椒碱和精油的提取率均成线性增加,此时溶剂用量的提高对提取效率的影响较为显著。但在浸提比增加到4以后,加大溶剂用量,油树脂提取率便不呈上升趋势。

2.2.3 提取温度和时间对提取率的影响。

提取温度对物质扩散有两方面影响。一方面,溶质在溶液中的溶解度一般随温度升高而增大,浸取液的浓度也会随之升高。图4表明了胡椒油树脂、胡椒碱和精油的提取率随提取温度的变化情况,从总趋势看,提取温度越高,提取率越高。但胡椒精油在室温范围以下受温度的影响较小,而当提取温度高于室温时,其提取率则随温度的升高而迅速提高。

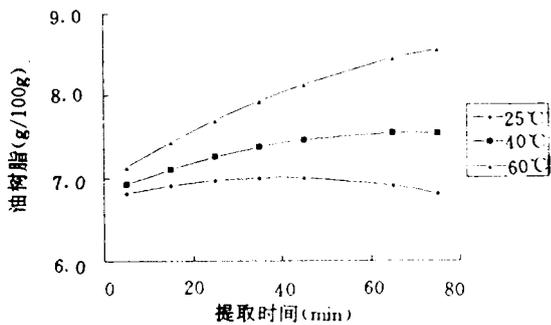


图5 不同提取温度下时间对油树脂提取率的影响

另一方面,温度对物质扩散的影响主要表现在温度升高会使溶液的粘度减小,扩散系数增加,从而促使提取速度增快。从图5可以看出,在不同的提取温度下,胡椒油树脂提取率受提取时间的影响不同,升高温度可加快胡椒成分的浸出速度,这对提取过程是十分有利的。

图6表明,延长提取时间可增加胡椒各成分的提取效率,但当提取进行到一定时间后,胡椒组织细胞内外的浓度达到平衡,曲线接近于水平,此时,再延长提取时间已没有意义。

2.2.4 提取工艺条件的优化

虽然表12中的优化值与实际试验值接近,但根据客观条件,该工艺条件在实际生产中实施较为困难。我们通过上述分析,对部分工艺条

件进行约束,利用全排列法寻找出较优工艺条件:粒度80目、提取温度43°C、提取时间21min、溶剂体积为原料重量的4.5倍。此条件下胡椒碱、精油、油树脂提取率的预测值依次为80.5%、34.5%、8.79%,该条件下的胡椒碱、精油、油树脂实际提取率分别为81.2%、33.9%和8.9%,与预测值接近。

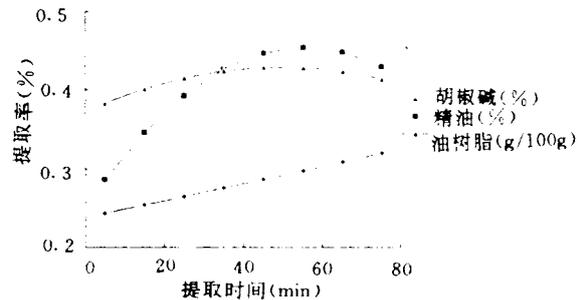


图6 提取时间对胡椒成分提取率的影响

3 结论

3.1 在进行10水平的试验方案设计时,如采用正交设计方法,至少需要100次试验,但采用均匀设计进行试验设计时,则只需进行10次试验即可得到较好的结果,从而显示了均匀设计方法的优越性。

3.2 通过分析及寻优技术确定了用乙醇作提取溶剂,利用搅拌提取方法提取胡椒风味成分时的较优工艺条件为:胡椒粒度80目以下,提取温度43°C、提取时间21min、溶剂体积为原料重量的4.5倍。

参考文献

- 1 林进能等. 天然食用香料生产与应用. 中国轻工业出版社, 1991.
- 2 方开泰. 应用数学. 1980, 3(4): 363.
- 3 《中国香料植物栽培与加工》编写组编著. 中国香料植物栽培与加工. 中国轻工业出版社, 1985.
- 4 方开泰. 均匀设计与均匀设计表. 科学出版社, 1994.