

超高压电裂解辅助水代法提取油牡丹籽油的研究

昌友权^{1,2}, 昌妍希³, 郑鸿雁⁴, 徐明⁴, 孙震⁴

(1. 吉林工程技术师范学院 食品工程学院, 吉林 长春 130052; 2. 东北师范大学 博士后流动站, 吉林 长春 130024; 3. 内蒙古医科大学 药学院, 内蒙古 呼和浩特 010110; 4. 吉林农业大学 食品工程学院, 吉林 长春 130118)

摘要: 研究油牡丹油的提取工艺并测定了油牡丹籽油的理化性质和脂肪酸组成。在单因素电场强度、电场频率、作用时间、液料比对提取率影响分析基础上, 采用响应曲面法优化超高压超高频电裂解辅助水代法提取油牡丹籽油的最佳工艺参数为: 电场强度 400 V/cm, 处理频 27.12 MHz, 处理时间 5 min, 液料比 1.0 mL/g。在此条件下, 油牡丹籽油提取率为 96.4 %。本研究所的油牡丹籽油理化指标符合国际标准, 不饱和脂肪酸高达 92 %, 是很好的食用性油脂。

关键词: 超高压高频电裂解; 提取; 牡丹籽油

The Research of Ultra-high-pressure Electronic Cracking to Extract Peony Seed Oil

CHANG You-quan^{1,2}, CHANG Yan-xi³, ZHENG Hong-yan⁴, XU Ming⁴, SUN Zhen⁴

(1. College of Food Engineering, Jilin Teachers Institute of Engineering and Technology, Changchun 130052, Jilin, China; 2. Postdoctoral Research Station, Northeast Normal University, Changchun 130024, Jilin, China; 3. College of Pharmacy, Inner Mongolia Medical University, Hohhot 010110, Inner Mongolia, China; 4. College of Food Science and Engineering, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, Jilin, China)

Abstract: To research the optimum technology of peony seed oil and determine fatty acid and physicochemical property of peony seed oil. To base on single factor (electric field strength, electric field frequency, effect of time, liquid ratio) influence analysis of extraction rate, using response surface methodology to optimize ultra high frequency electric cracking to help aqueous method to extract peony seed oil's optimal parameters were as follows: electric field strength 400 V/cm, electric field frequency 27.12 MHz, effect of time 5 min, liquid ratio 1.0 mL/g. In this condition, extraction rate of peony seed oil was 96.4 %. This peony seed oil physicochemical target meet a criterion, unsaturated fatty acids were high to 92 %, was a good edible maturity oil.

Key words: Ultra-high electronic cracking; extraction; peony seed oil

牡丹种子提取的牡丹籽油(Peony Seed Oil), 又称丹皮籽油^[1-5]。植物油提取的主要方法有: 压榨法、溶剂浸提法、超临界液体萃取法、水酶法、水代法^[6-10]。超高压电裂解是利用超高频高压电磁场作用, 作用于液-固两相, 产生物理化学作用, 在电磁腔内产生内热效应、磁场效应、生物效应、电场效应的综合作用等, 各种附加效应从而引起传播媒质特有的变化。孙震、郑鸿

雁等研究成果证明, 超高频高压电裂解技术辅助提取油脂类化合物有助于缩短提取时间, 提高出油率。本文是在水代法提取的工艺基础上, 利用超高压电裂解处理技术, 将水代法提取技术和超高压电裂解工程技术结合, 探讨了电场强度、电场频率、作用时间和液料比对油牡丹籽油得率的影响^[11-15]。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

油牡丹籽: 长春市长达天然植物开发有限公司,

基金项目: 吉林省教育厅科学技术研究项目(2009289)

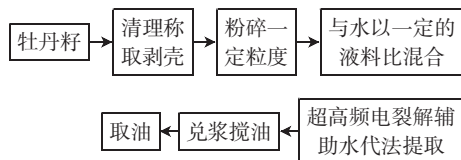
作者简介: 昌友权(1966—), 男(汉), 副教授, 博士, 研究方向: 保健食品开发。

清理完毕后过筛备用。

超高频电裂解装置:长春市长达天然植物开发有限公司;PL-203 型电子天平:深圳精密仪器有限公司;JT201N 电子天平:天津精密仪器有限公司;LD5-10 离心机:石家庄离心机厂;DHG-40 A 恒温干燥箱:沈阳宏远仪器设备有限公司;HHSZ1-N14 电热恒温水浴锅:哈尔滨实验设备有限公司;PB-10 型 pH 计:沈阳科学仪器有限公司;GC-2010 气相色谱仪:日本岛津公司。

1.2 方法

1.2.1 工艺流程



1.2.2 油脂得率的计算

油牡丹籽油得率计算式为:

$$W/\% = \frac{M_1 - M_2}{M \times A} \times 100$$

式中: W 为油牡丹籽油得率, %; M_1 为接收瓶和油牡丹籽油的质量, g; M_2 为接收瓶的质量, g; M 为干燥油牡丹籽的质量, g; A 为油牡丹籽油含量, %, 根据 GB/T 14488.1-2008《植物油料 含油量测定》由索氏抽提法测得的油牡丹籽油质量占总质量的百分比。

1.2.3 响应曲面法试验设计^[11-12]

根据单因素试验结果,以电场强度、电场频率、作用时间、水料比为试验因子设计响应曲面试验,试验因素水平编码见表 1。

表 1 超高压电裂解辅助水代法提取油牡丹籽油的响应曲面法因素水平编码

Table 1 Coding of factors and levels for response surface methodology of ultra-high-pressure electric cracking to help aqueous method extract peony seed oil

水平 编码值	X_1 电场强度/(V/cm)	X_2 电场频率/MHz	X_3 作用时间/min	X_4 液料比/(mL/g)
-1	200	13.56	3	0.6
0	300	27.12	4	0.8
1	400	54.24	5	1

1.2.4 油牡丹籽油理化指标测定

色泽参考《GB/T 22460-2008 动植物油脂 罗维朋色泽的测定》;相对密度参考《GB/T5526-1985 植物油脂检验 比重测定法》;酸价参考《GB/T 5530-1998 动植物油脂 酸价和酸度测定》;碘价参考《GB/T 5532-1995 植物油碘价测定》;皂化值参考《GB/T 5534-2008 动植物油脂 皂化值的测定》;过氧化值参考《GB/T5538-

1995 油脂过氧化值测定》。

1.2.5 油牡丹籽油脂脂肪酸组成的测定^[13]

GC 条件:PEG-20M 弹性石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm),载气为 He, 流量 0.8 mL/min,分流比 1:50, 进样口温度 260 °C, 程序升温:180 °C 保持 1.5 min, 然后以 3 °C/min 升至 230 °C (10 min)。

MS 条件:电离方式 EI, 电子能量 70 eV, 离子源温度 200 °C, 检测器电压 350 V, 质量扫描范围 33 amu~450 amu。

2 结果与分析

2.1 油牡丹籽含油量的测定

原料含油量采用 GB/T 14488.1-2008《植物油料含油量测定》测定,做 3 组平行试验,分别测得其含油量为:24.69 %、26.48 %、25.41 %。即本试验所用油牡丹籽油的含油量为 25.53 %。

2.2 单因素试验结果

2.2.1 超高频电裂解法处理电场强度对油牡丹籽油得率的影响

称取 500 g 油牡丹籽,在处理电场频率 27.12 MHz、处理时间 3 min、液料比 0.8 mL/g 的条件下,按照 100、200、300、400、500 V/cm 的不同处理电场强度处理提取,分离干燥后,计算油牡丹籽油得率,得出油牡丹籽油得率与处理电场强度的关系曲线,见图 1。

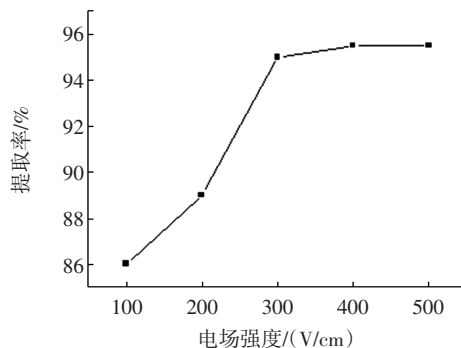


图 1 超高频电裂解法处理电场强度对油牡丹籽油得率的影响

Fig.1 Influence of ultra-high frequency electric cracking method to manage electric field strength to yield of peony seed oil

由图 1 可知,随着超高频电裂解法处理电场强度的升高,油牡丹籽油得率增加。当处理电场强度增加到 300 V/cm 时,油牡丹籽油得率增加到最大,在增加处理电场强度油牡丹籽油得率不再增加,甚至有稍下降的趋势。综合考虑,选择较佳的处理电场强度为 300 V/cm。

2.2.2 超高频电裂解法处理频率对油牡丹籽油得率的影响

称取 500 g 油牡丹籽,在处理电场强度增加到 300 V/cm、处理时间 3 min、液料比 0.8 mL/g 的条件下,

按照 6.78、13.56、27.12、54.24、108.48 MHz 的不同处理电场频率处理提取,分离干燥后,计算油牡丹籽油得率,得出油牡丹籽油得率与处理电场频率的关系曲线,见图 2。

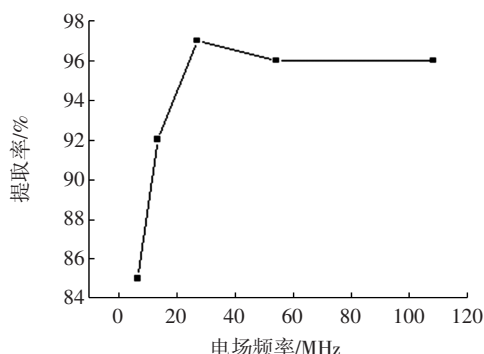


图 2 超高频电裂解法处理电场频率对油牡丹籽油得率的影响

Fig.2 Influence of ultra-high frequency electric cracking method to manage electric field frequency to yield of peony seed oil

由图 2 可知,当处理电场频率在 14.28 MHz~27.12 MHz 之间时,油牡丹籽油的得率涨幅较明显。从 27.12 到 108.48 MHz,而 27.12 MHz 后油牡丹籽油得率开始下降趋势变缓。

2.2.3 超高频电裂解法处理时间对油牡丹籽油得率的影响

称取 500 g 油牡丹籽,在处理电场强度增加到 300 V/cm、处理电场频率 27.12 MHz、液料比 0.8 mL/g 的条件下,按照 1、2、3、4、5 min 的不同处理电场时间处理提取,分离干燥后,计算油牡丹籽油得率,得出油牡丹籽油得率与处理电场频率的关系曲线,见图 3。

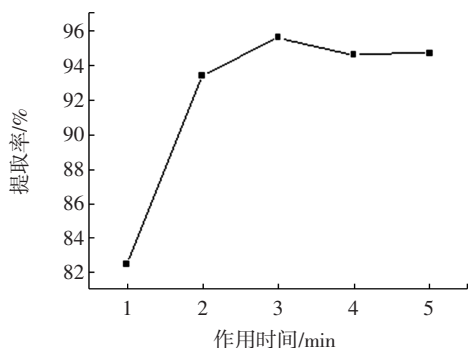


图 3 超高频电裂解法处理时间对油牡丹籽油得率的影响

Fig.3 Influence of ultra-high frequency electric cracking method to manage effect of time to yield of peony seed oil

由图 3 可知,随着电场处理时间的增加,油牡丹籽油的得率不断增加,当作用时间增大到 3 min 后,油牡丹籽油的得率几乎不再增加。这是因为随着电场处理时间的增加,构成脂多糖、脂蛋白等复合体分离达到了平衡,在 3 min 左右系统趋于平衡。为了提高产品的得率,工业生产应选择较佳的电场处理时间,选择较

佳的处理时间为 3 min。

2.2.4 液料比对油牡丹籽油得率的影响

称取 500 g 油牡丹籽,在处理电场强度增加到 300 V/cm、处理电场频率 27.12 MHz、提取处理时间 3 min 的条件下,按照 0.4、0.6、0.8、1、1.2 mL/g 的液料比(溶剂与原料的比例),提取处理,分离干燥后,计算油牡丹籽油的得率,得出油牡丹籽油得率与液料比的关系见图 4。

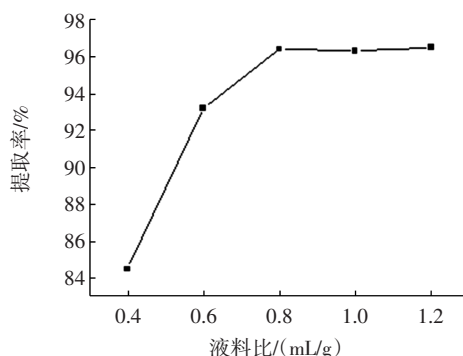


图 4 超高频电裂解法液料比对油牡丹籽油得率的影响

Fig.4 Influence of ultra-high frequency electric cracking method to manage liquid ratio to yield of Peony seed oil

由图 4 可知,随着液料比的增加,油牡丹籽油的得率不断增加,当液料比增大到 0.8 mL/g 后,油牡丹籽油的得率几乎不再增加。这是因为随着液料比的增加,体系导电系数不断增加,构成脂多糖、脂蛋白等复合体分离达到了平衡,在当液料比增大到 0.8 mL/g 左右系统趋于平衡。为了提高产品的得率,工业生产应选择较佳的液料比。较佳的液料比选择为 0.8 mL/g。

2.3 响应曲面优化油牡丹籽出油率

通过单因素试验,采用 Box-Behnken 模型,优化油牡丹籽油的提取工艺。响应曲面法因素水平编码见表 1,Box-Behnken 试验设计与结果见表 2。

表 2 超高压电裂解辅助水代法提取油牡丹籽油的试验设计及结果
Table 2 Design and experimental results of ultra-high-pressure electric cracking to help aqueous method extract peony seed oil

试验号	X_1	X_2	X_3	X_4	出油率/%	
					实测值	预测值
1	-1	-1	0	0	81.14	81.20
2	1	-1	0	0	91.81	91.87
3	-1	1	0	0	83.51	83.57
4	1	1	0	0	95.36	95.42
5	0	0	-1	-1	84.21	84.17
6	0	0	1	-1	86.15	86.16
7	0	0	-1	1	86.41	86.53
8	0	0	1	1	96.62	96.78
9	-1	0	0	-1	78.82	78.81
10	1	0	0	-1	90.09	89.95

续表 2 超高压电裂解辅助水代法提取油牡丹籽油的试验设计及结果
Continue table 2 Design and experimental results of ultra-high-pressure electric cracking to help aqueous method extract Peony seed oil

试验号	X_1	X_2	X_3	X_4	出油率/%	
					实测值	预测值
11	-1	0	0	1	85.15	85.18
12	1	0	0	1	96.65	96.55
13	0	-1	-1	0	83.42	83.42
14	0	1	-1	0	88.11	88.05
15	0	-1	1	0	91.26	91.21
16	0	1	1	0	92.60	92.50
17	-1	0	-1	0	80.89	80.81
18	1	0	-1	0	93.24	93.30
19	-1	0	1	0	88.23	88.16
20	1	0	1	0	98.12	98.18
21	0	-1	0	-1	83.60	83.66
22	0	1	0	-1	82.36	82.48
23	0	-1	0	1	86.14	86.01
24	0	1	0	1	93.18	93.10
25	0	0	0	0	90.21	90.25
26	0	0	0	0	90.56	90.25
27	0	0	0	0	90.24	90.25
28	0	0	0	0	90.15	90.25
29	0	0	0	0	90.11	90.25

由表 2 可得到油牡丹籽的出油效率对超高频电裂解法处理电场强度、处理频率、处理时间、液料比的多元回归方程式

$$Y=90.25+5.63X_1+1.48X_2+3.06X_3+3.24X_4+0.29X_1X_2-0.61X_1X_3+0.057X_1X_4-0.84X_2X_3+2.07X_2X_4+2.07X_3X_4-0.46X_1^2-1.78X_2^2+0.32X_3^2-2.17X_4^2$$

式中:Y 为油牡丹籽出油效率的预测值; X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 分别为 4 个自变量的编码值。

由表 2 可见,试验模型高度显著 ($P<0.000\ 1$),拟合优度好($R=0.999\ 6$),仅有约 0.04 %的变异不能由此模型解释($R_{Adj}=0.999\ 2$),失拟不显著,因此可以用于油牡丹籽出油试验的分析与预测。

表 3 超高压电裂解辅助水代法提取油牡丹籽油的二次多项式模型方差分析

Table 3 Quadratic polynomial model analysis of variance for ultra-high-pressure electric cracking to help aqueous method extract peony seed oil					
方差来源	偏差平方和	自由度	均方	F 值	显著水平
模型	732.86	14	52.35	2 564.74	<0.000 1**
失拟	0.16	10	0.016	0.50	0.830 9
误差	0.13	4	0.032		
总和	733.15	28			

注: $R=0.999\ 6$, $R_{Adj}=0.999\ 2$ 。

表 4 超高压电裂解辅助水代法提取油牡丹籽油的回归方程系数显著性检验

Table 4 Significance test of coefficient of regression equation for ultra-high-pressure electric cracking to help aqueous method extract Peony seed oil

系数项	回归系数	自由度	标准偏差	显著水平
常数项	90.25	1	0.064	
X_1 电场强度	5.63	1	0.041	<0.000 1**
X_2 电场频率	1.48	1	0.041	<0.000 1**
X_3 作用时间	3.06	1	0.041	<0.000 1**
X_4 液料比	3.24	1	0.041	<0.000 1**
X_1X_2	0.29	1	0.071	<0.001 **
X_1X_3	-0.61	1	0.071	<0.000 1**
X_1X_4	0.057	1	0.071	0.434 3
X_2X_3	-0.84	1	0.071	<0.000 1**
X_2X_4	2.07	1	0.071	<0.000 1**
X_3X_4	2.07	1	0.071	<0.000 1**
X_1^2	-0.46	1	0.056	<0.000 1**
X_2^2	-1.78	1	0.056	<0.000 1**
X_3^2	0.32	1	0.056	<0.000 1**
X_4^2	-2.17	1	0.056	<0.000 1**

注: ** 表示极显著水平 ($P<0.001$); * 表示显著水平 ($P<0.05$)。

由表 4 可知:一次项中超高频电裂解法处理电场强度(X_1)、处理频率(X_2)、处理时间(X_3)和液料比(X_4)对油牡丹籽出油效率影响极显著;

交互项中 X_1X_2 、 X_1X_3 、 X_2X_3 、 X_2X_4 、 X_3X_4 偏回归系数极显著,说明超高频电裂解法处理电场强度和处理频率的交互作用对出油效率的高低有极显著影响;超高频电裂解法处理电场强度和处理时间的交互作用对出油效率的高低有极显著影响;超高频电裂解法处理电场处理频率和液料比的交互作用对出油效率的高低有极显著影响;超高频电裂解法处理电场时间和液料比的交互作用对出油效率的高低有极显著影响。

二次项中 X_1^2 、 X_2^2 、 X_3^2 、 X_4^2 偏回归系数极显著。根据软件分析,得到油牡丹籽油的水代法工艺为:处理电场强度 394.69 V/cm, 处理频 26.66 MHz, 处理时间 2.76 min,液料比 0.92 mL/g, 此时油牡丹籽出油效率达到预测中的最大值:98.22 %。

2.4 回归模型的验证试验

考虑节约和能耗比原则,保证出油效率上改进工艺,最终得到的工艺为电场强度 400 V/cm, 处理频 27.12 MHz,处理时间 3 min,液料比 1.0 mL/g。试验验证,3 次试验的平均出油效率达到 98.26 %,工艺最佳条件采用超高频电裂解得到可靠。

2.5 油牡丹籽油的理化指标

油牡丹籽油理化指标见表 5。

表 5 油牡丹籽油的理化指标测定

Table 5 Ddetermination of physical and chemical indexes of Peony seed oil

理化指标	水代法提取	国家标准
色泽	黄 35 红 3.8	黄 35 红 4.0
相对密度(d_{20}^{20})	0.916	0.914-0.920
酸价/(mgKOH/g)	0.46	1.0
碘价(I)/(g/100 g)	102.3	105-126
皂化价/(mgKOH/g)	189.6	182-193
过氧化值/(μ g/g)	3.9	6.0

表 5 表明,所有指标均符合国际标准,油牡丹籽油是一种很好的食用油脂。

2.6 油牡丹籽油的脂肪酸组成

油牡丹籽油的脂肪酸组成见表 6。

表 6 油牡丹籽油的脂肪酸组成

Table 6 Composition of fatty acids of peony seed oil

脂肪酸组成	分子式	质量分数/%
棕榈酸	C16:0	5.6
硬脂酸	C18:0	2.4
油酸	C18:1	24.4
亚油酸	C18:2	24.7
亚麻酸	C18:3	41.9
花生一烯酸	C20:1	0.3
芥酸	C22:1	0.7
总饱和脂肪酸		8.0
总不饱和脂肪酸		92.0
单不饱和脂肪酸		25.4
多不饱和脂肪酸		66.6

由于油牡丹籽油可降低血胆固醇水平,减少冠心病的发病率,因而是一种营养价值、生理功能等都超过一般油脂的优质健康食用油^[13-15]。

本研究采用了高频高压电磁场对油料作物进行处理,其作用原理是:高频高压电磁场对油料作物进行处理破坏了细胞壁结构,使油脂充分暴露;增加了油脂分子的动能,加快了分子扩散;破坏了油脂细胞组织使水分子与蛋白质结合取代出油脂,使水分子暂时与油脂分子溶合提高提取效率。油料作物在高频高压电磁场中,产生生物效应、内热效应、磁场效应、电场效应的综合作用,在高频强电场外力作用下,脂多糖、脂蛋白等复合体分子键断裂,才能取出其中的油脂。经上述特殊方式处理后的电裂解豆作为“萃取油脂原料”奠定了充分必要的先决物质基础条件。该方法与传统水代法比较,可以进一步提高出油率,提高油脂品质。

3 结论

试验采用 Box-Behnken 响应曲面试验设计法,优化了超高频电裂解法辅助油牡丹籽藤油提取工艺。根据单因素的试验结果,通过响应曲面试验分析得到超

高频电裂解法辅助油牡丹籽藤油提取最佳的工艺参数:电场强度 400 V/cm,处理频 27.12 MHz,处理时间 5 min,液料比 1.0 mL/g。

在上述条件下,油牡丹籽油出油效率可达到 96.4%。

油牡丹籽的出油效率对超高频电裂解法处理电场强度、处理频率、处理时间、液料比的多元回归方程公式

$$Y=90.25+5.63X_1+1.48X_2+3.06X_3+3.24X_4+0.29X_1X_2-0.61X_1X_3+0.057X_1X_4-0.84X_2X_3+2.07X_2X_4+2.07X_3X_4-0.46X_1^2-1.78X_2^2+0.32X_3^2-2.17X_4^2$$

试验得到的菜籽油牡丹籽油理化指标均符合国家标准,特别是不饱和脂肪酸含量高达 92.0%。是具有巨大市场潜力的高营养食用油。

参考文献:

- [1] 庞雪凤,何东平,胡传荣,等.牡丹籽油的提取及蛋白制备工艺的研究[J].食品工业,2013,3(8):73-76
- [2] 何春年,肖伟,李敏,等.牡丹种子化学成分研究[J].中国中药杂志,2010,35(11):1428-1431
- [3] 易军鹏,朱文学,马海乐,等.牡丹籽的化学成分研究[J].天然产物研究与开发,2009(21):604-607
- [4] 易军鹏,朱文学,马海乐,等.牡丹籽油超声波辅助提取工艺的响应面法优化[J].农业机械学报,2009,40(6):526-528
- [5] 易军鹏,朱文学,马海乐,等.多年生油牡丹籽与大豆中黄酮类化合物体外抗氧化活性比较研究[J].食品科学,2009,30(14):99-104
- [6] Yulai Jin,Alex Speers,Allan T,et al.Effects of β -Glucans and brewing[J].Inst Brew,2004,110(2):104-106
- [7] Adler-Nissen J.A review of food protein hydrolysis-specific areas [M].London:Elsevier Applied Science,1986:57-109
- [8] Olsen HAS. Method of Producing Soy Protein Hydrolysate from Fat-Containing Soy Material,and Soy Protein Hydrolysate: 4324805[P]. 1981-07-26
- [9] 尚小磊,侯利霞,刘玉兰,等.水代法制油工艺研究现状[J].食品工业科技,2012,(18):37-38
- [10] 侯利霞,尚小磊,王晓霞,等.超声波辅助水代法提取芝麻油工艺的研究[J].中国调味品,2013,6(8): 61-63
- [11] 李跃,石彦国,李春阳.响应曲面法优化油菜籽清油提取工艺[J].中国粮油学报,2013,28(4):42-46
- [12] 李扬,江连州,王胜男,等.响应面法优化水酶法提取松子油的研究[J].中国粮油学报,2012,27(3):60-66
- [13] 章绍兵.水酶法从油菜籽中提取油和生物活性肽的研究[D].无锡:江南大学,2008
- [14] 翟文婷,朱献标,李艳丽,等.牡丹籽油成分分析及其抗氧化活性研究[J].烟台大学学报,2013,26(2):147-150
- [15] 王昌涛,张萍,董银卯.超临界 CO₂ 提取牡丹籽油的工艺以及成分分析[J].中国粮油学报,2009,24(8):96-99