

响应面优化超声强化超临界 CO₂ 萃取大豆胚芽油工艺

黄雨洋¹, 李 杨², 解铁民³, 肖志刚²

(¹黑龙江广播电视大学黑龙江粮食职业学院, 黑龙江 哈尔滨, 150080; ²东北农业大学, 黑龙江 哈尔滨, 150030; ³黑龙江省农业科学院食品加工研究所, 黑龙江 哈尔滨, 150086)

摘 要:研究超声强化超临界 CO₂ 萃取大豆胚芽油的提取工艺, 通过响应面分析法优化得到的萃取条件为: 萃取时间为 138 min, 萃取温度为 37℃, 萃取压力为 26.3 MPa, 超声波功率为 300 W, 超声波时间为 29 min。在此条件下大豆胚芽油萃取率为 87.24% 左右。且大豆胚芽清油的颜色浅黄透明, 香气纯正。

关键词: 超声; 超临界 CO₂; 萃取; 大豆胚芽油; 响应面

中图分类号: S565.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-9841(2009)02-0317-04

Optimization of Ultrasound Assisted Supercritical Carbon Dioxide CO₂ Extraction of Soybean Germ Oil

HUANG Yu-yang¹, LI Yang², XIE Tie-min³, XIAO Zhi-gang²

(¹Heilongjiang Radio & Television University, Heilongjiang Food Vocational College, Harbin 150080, Heilongjiang; ²Food Science College of Northeast Agricultural University, Harbin 150030, Heilongjiang; ³Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences Food Processing Research Institute, Harbin 150086, Heilongjiang, China)

Abstract: Soybean germ contains about 8% of oils, most of which are unsaturated fatty acids. Extraction technique of soybean germ oil by supercritical carbon dioxide method was studied by orthogonal test. Through the response surface optimization method, the optimum extraction temperature, pressure, time and ultrasonic power for the maximum extraction was 37℃, 26.3 MPa, 29 min and 300 W, respectively. The extraction rate of soybean germ reached 87.24%, and the oil had transparent pale yellow color and pure taste.

Key words: Ultrasound; Supercritical carbon dioxide CO₂; Extraction; Soybean germ oil; Response surface

大豆种子包括种皮、子叶和胚 3 大部分。其中胚是由胚根、胚茎和胚芽 3 部分构成, 通常所说的胚芽是这 3 部分之和。大豆胚芽中富含异黄酮、皂甙、β-谷甾醇、磷脂、V_E 等生理活性成分^[1], 其脂肪中大部分是对人体有益的不饱和脂肪酸^[2]。

大豆胚芽油中的主要成分是亚油酸、亚麻酸和油酸等不饱和脂肪酸, 占总量的 80% 以上, 以及天然 V_E 和植物甾醇, 其中亚麻酸的比例 (23.7%) 明显高于子叶油^[1]。亚油酸具有降低胆固醇, 保护血管和抗动脉硬化的作用; 亚麻酸是维持人类进化和人体健康的必需脂肪酸, 可防止糖尿病、癌症及皮肤老化; 大豆胚芽油是天然 V_E 含量最高的一种植物油, 其 V_E 含量为 460 mg·100 g⁻¹ 油, 高出其它植物胚芽油 1~9 倍。能影响核酸和多烯酸的代谢, 调节中脑

神经系统, 促进腺激素的产生, 防止致癌游离基的生成, 对动脉硬化、冠心病、脑血栓、习惯性流产、内分泌机能衰退、肌肉萎缩、肝病等均有良好的医疗效果^[3]。

随着国际上超临界 CO₂ 提取技术迅速发展, 用该技术提取植物中的活性成分愈加广泛。与有机溶剂法相比, 具有提取效率高、无溶剂残留、活性成分和热不稳定成分不易被分解破坏等优点^[4]。

采用超临界 CO₂ 萃取技术 (SFE) 萃取大豆胚芽油, 研究了萃取时间, 萃取温度, 萃取压力, 超声波功率, 超声时间对大豆胚芽油提取率的影响。在单因素试验基础上借助设计软件 SAS9.1, 采用响应面优化法对影响萃取工艺的主要参数进行了研究。

收稿日期: 2009-02-09

基金项目: 国家博士后基金资助项目 (20060390863); 黑龙江省科技厅攻关资助项目 (7S7QC06C019)。

作者简介: 黄雨洋 (1979-), 女, 助理工程师, 在职硕士, 现主要从事粮油加工及功能性食品的研究。

通讯作者: 肖志刚, 副教授。E-mail: zhigangx@sina.com。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

大豆胚芽,由黑龙江九三油脂公司提供。
HA121-50-02 超临界萃取装置,江苏华安超临界萃取有限公司;JY92-2D 超声波细胞粉碎机,宁波新芝生物科技股份有限公司。CO₂ 纯度大于 99.5%。

1.2 方法

1.2.1 大豆胚芽油的制备 将大豆胚芽粉碎至 40 目,备用。根据单因素试验可知,萃取压力的范围在 20 MPa ~ 40 MPa 提取效果较好,超出这个压力范围的出油量很小,萃取温度和分离温度在 30 ~ 50℃ 为最佳,萃取时间在 4 h 左右是极限^[5-6],所以选取萃取时间为 130 ~ 210 min。超声波功率选取 0 ~ 400 W,超声时间选取 10 ~ 50 min。在单因素试验基础上,根据影响大豆胚芽油萃取率的五个因素:萃取压力、萃取温度、提取时间、超声波处理功率、超声波处理时间为自变量,以大豆胚芽油萃取率为响应值,根据中心组合设计原理,设计响应面分析,其因素水平编码表见表 1。

将所得到的毛油,按 1:1(毛油:水)的比例加入去离子水,加热至 50 ~ 60℃,充分搅拌 1 h,然后室温静置 10 h,取上层清油,加入 3% ~ 5% 的活性白土,充分搅拌,静置 2 ~ 3 h,再分离除去活性白土^[7-8]。

1.2.2 计算公式

萃取率(%) =
$$\frac{\text{萃取得到清油克数}}{\text{大豆胚芽所用克数} \times \text{大豆胚芽中油的质量分数}}$$

表 1 因素水平编码表

编码 Coding	因素 Factors				
	萃取时间 x_1	萃取温度 x_2	萃取压力 x_3	超声波功率 x_4	超声时间 x_5
	Extraction time /min	Extraction temperature /℃	Extraction pressure /MPa	Ultrasonic power /W	Ultrasound time /min
-2	130	30	20	0	10
-1	150	35	25	100	20
0	170	40	30	200	30
1	190	45	35	300	40
2	210	50	40	400	50

2 结果与讨论

2.1 响应面试验安排及结果

以 x_1 、 x_2 、 x_3 、 x_4 、 x_5 为自变量,以大豆胚芽油萃取

率为响应值 Y,响应面试验方案及结果见表 2。试验号 1 ~ 26 为析因试验,27 ~ 31 为 10 个中心试验,用以估计试验误差。

表 2 响应面试验方案及结果

Table 2 Response surface experimental program and experimental results						
试验号 Test No.	萃取时间 x_1 Extraction time /min	萃取温度 x_2 Extraction temperature /℃	萃取压力 x_3 Extraction pressure /MPa	超声波功率 x_4 Ultrasonic power /W	超声时间 x_5 Ultrasound time /min	萃取率 y Extraction rate y/%
1	150	35	25	100	40	62.57
2	190	35	25	100	20	65.65
3	150	45	25	100	20	62.63
4	190	45	25	100	40	80.93
5	150	35	35	100	20	67.03
6	190	35	35	100	40	83.59
7	150	45	35	100	40	82.36
8	190	45	35	100	20	78.48
9	150	35	25	300	20	82.07
10	190	35	25	300	40	81.19
11	150	45	25	300	40	81.42
12	190	45	25	300	20	67.61
13	150	35	35	300	40	76.1
14	190	35	35	300	20	68.48
15	150	45	35	300	20	74.93
16	190	45	35	300	40	86.28
17	130	40	30	200	30	79.57
18	210	40	30	200	30	90.03
19	170	30	30	200	30	79.52
20	170	50	30	200	30	81.5
21	170	40	20	200	30	74.02
22	170	40	40	200	30	84.1
23	170	40	30	0	30	63.48
24	170	40	30	400	30	78.57
25	170	40	30	200	10	64.38
26	170	40	30	200	50	86.26
27	170	40	30	200	30	87.15
28	170	40	30	200	30	86.16
29	170	40	30	200	30	88.39
30	170	40	30	200	30	88.35
31	170	40	30	200	30	85.26

2.2 响应面结果分析

通过统计分析软件 SAS9.1 进行数据分析,建立二次响应面回归模型如下:

$$y = 86.416 + 1.834x_1 + 1.33x_2 + 2.223x_3 + 2.709x_4 + 4.638x_5 - 2.814x_1x_4 + 2.249x_1x_5 - 1.709x_2^2 + 1.609x_2x_3 - 1.448x_2x_4 + 1.695x_2x_5 - 2.072x_3^2 - 2.886x_3x_4 - 4.08x_4^2 - 3.007x_5^2$$

—— x_1 、 x_2 、 x_3 、 x_4 、 x_5 取水平值。

回归分析与方差分析结果见表 3。

表3 回归与方差分析结果
Table 3 Regression and analysis of variance results

数据源 Source	自由度 DF	平方和 Sum of the squares	均方 Mean square	F 值 F value	Pr > F
x_1	1	80.74002	80.74002	15.41505	0.001347
x_2	1	42.4536	42.4536	8.10533	0.012241
x_3	1	118.5482	118.5482	22.63346	0.000254
x_4	1	176.15	176.15	33.63093	0.000100
x_5	1	516.3393	516.3393	98.58057	0.000100
$x_1 * x_4$	1	126.675	126.675	24.18506	0.000186
$x_1 * x_5$	1	80.91003	80.91003	15.44751	0.001336
$x_2 * x_2$	1	83.53243	83.53243	15.94819	0.001175
$x_2 * x_3$	1	41.40922	41.40922	7.905936	0.013144
$x_2 * x_4$	1	33.5241	33.5241	6.400491	0.023099
$x_2 * x_5$	1	45.9684	45.9684	8.776383	0.009684
$x_3 * x_3$	1	122.7238	122.7238	23.43068	0.000216
$x_3 * x_4$	1	133.287	133.287	25.44744	0.000145
$x_4 * x_4$	1	476.1065	476.1065	90.89925	0.000100
$x_5 * x_5$	1	258.5017	258.5017	49.35368	0.000100
回归 Model	15	2144.079	142.9386	27.29014	0.000100
剩余 Surplus	15	78.56608	5.237739		
失拟 Lack of fit	11	71.075	6.461364	3.450164	0.121479
总和 Total	30	2222.645			

由表3可知,方程因变量与自变量之间的线性关系明显,该模型回归显著($p < 0.0001$),失拟项不显著,并且该模型 $R^2 = 96.47\%$, $R^2_{Adj} = 92.93\%$,说明该模型与实验拟合良好,仅有7.07%的萃取率不能用此模型解释,自变量与响应值之间线性关系显著,可以用于该反应的理论推测。由F检验可以得到因子贡献率为: $x_5 > x_4 > x_3 > x_1 > x_2$,即超声时间 > 超声功率 > 萃取压力 > 萃取时间 > 萃取温度。根据各因子贡献率的比较可以看出超声波处理对超临界 CO_2 萃取大豆胚芽油影响及显著,充分证明了超声波处理的优势。

应用响应面寻优分析方法对回归模型进行分析,寻找最优响应结果是当超临界萃取时间为137.86 min,萃取温度为37.36℃,萃取压力为26.29 MPa,超声波功率为321.96 W,超声波时间为28.9 min,响应面有最优值在 $85.99 \pm 2.04\%$ 。

由图1可以看出各因素对考察指标萃取率的影响规律。交互相显著的响应面分析见图2。

2.3 验证与对比

在响应面分析法求得的最佳条件下,为了操作方便,对各优化条件进行调整,即萃取时间为138 min,萃取温度为37℃,萃取压力为26.3 MPa,超声波功率为300 W,超声波时间为29 min下进行验证,重复五次求平均值,所得的大豆胚芽油萃取率为87.24%在 $85.99 \pm 2.04\%$ 范围内,表明试验值与预测值无显著差异。

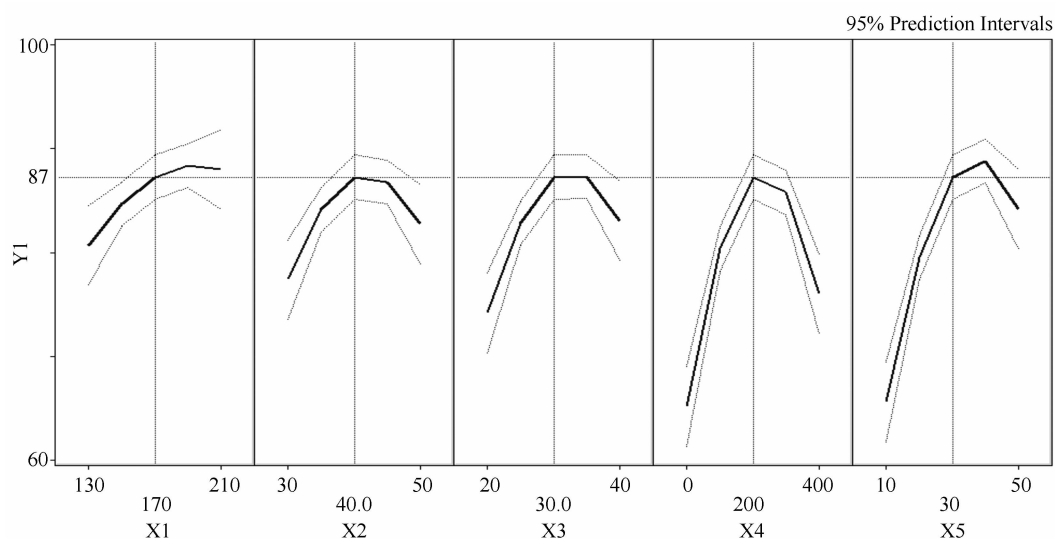


图1 各因素对考察指标的降维分析图

Fig. 1 Various factors on the study indicators dimensionality reduction analysis

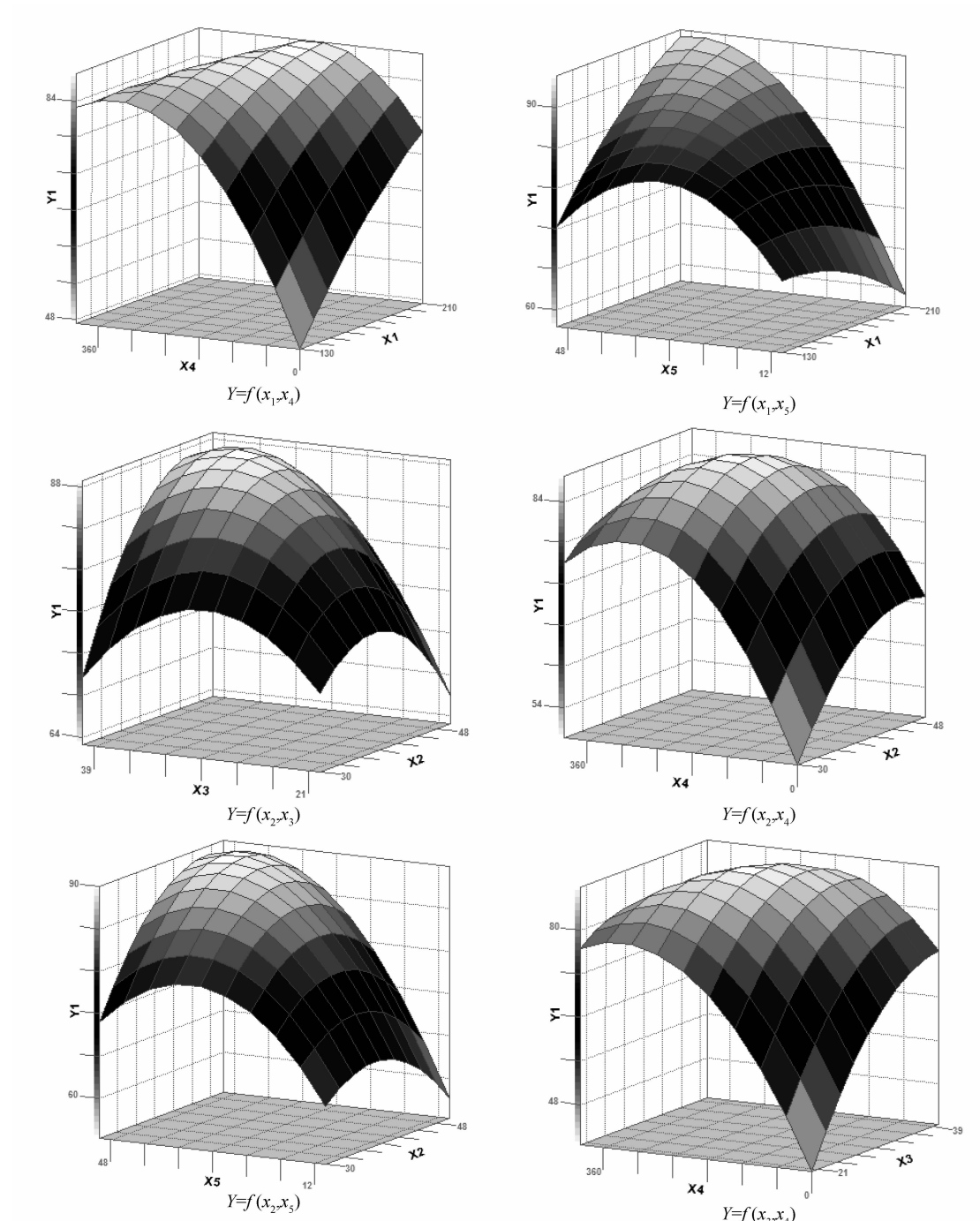


图2 响应面分析

Fig. 2 Response surface analysis

3 结论

在单因素研究的基础上,以萃取压力、萃取温度、提取时间、超声波处理功率、超声波处理时间为自变量,以大豆胚芽油萃取率为响应值,根据中心组合设计原理,设计响应面分析试验,利用 SAS9.1 对数据进行优化,结果表明,各因素对考察指标影响均

显著,并且因子贡献率为超声时间 > 超声功率 > 萃取压力 > 萃取时间 > 萃取温度。对回归方程进行了降维分析以及交互项进行了响应曲面分析。优化得到的萃取条件为:萃取时间为 138 min,萃取温度为 37℃,萃取压力为 26.3 MPa,超声波功率为 300 W,超声波时间为 29 min。在此条件下大豆胚芽油萃取率为 87.24% 左右。

(下转第 324 页)

- [2] 胡志昂,张亚平. 中国动植物的遗传多样性[M]. 杭州:浙江科学技术出版社出版,1997. (Hu Z A, Zhang Y P. Genetic diversity of animals and plants in China[M]. Hangzhou: Zhejiang Science and Technology Press, 1997.)
- [3] Doyle J J, Doyle J L. Ribosomal gene variation in soybean (*Glycine*) and its relatives[J]. Theoretical and Applied Genetics, 1985, 70 (4): 369-374.
- [4] 於丙军,罗庆云,曹爱忠,等. 栽培大豆和野生大豆耐盐性及离子效应的比较[J]. 植物资源与环境学报, 2001, 101: 25-29. (Yu B J, Luo Q Y, Cao A Z, et al. Comparison of salt tolerance and ion effect in cultivated and wild soybean[J]. Journal of Plant Resources and Environment, 2001, 101: 25-29.)
- [5] 黄仁术. 野大豆的资源价值及其栽培技术[J]. 资源开发与市场, 2008, 24(9): 771-772. (Huang R S. Resources value and cultivation techniques of *Glycine soja* [J]. Resource Development & Market, 2008, 24(9): 771-772.)
- [6] 吴立新. 野大豆栽培技术与利用[J]. 四川草原, 2004, 106(9): 59-60. (Wu L X. Cultivation techniques and utilization of *Glycine soja* [J]. Sichuan Grassland, 2004, 106(9): 59-60.)
- [7] 张春庆,尹燕桦,高荣岐,等. 棉花种子蛋白多态性与品种鉴定方法的研究[J]. 中国农业科学, 1998, 31(4): 16-19. (Zhang C Q, Yin Y P, Gao R Q. Polymorphism of seed protein and identification of cotton cultivar [J]. Scientia Agricultura Sinica, 1998, 31(4): 16-19.)
- [8] 文树基. 基础生物化学实验指导[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1994, 57-62. (Wen S J. Basic biochemical experiments [M]. Xi'an: Shaanxi Science and Technology Press, 1994, 57-62.)
- [9] 徐豹,郑惠玉,吕景良,等. 中国大豆的蛋白资源[J]. 大豆科学, 1984, 4: 237-331. (Xu B, Zheng H Y, Lu J L, et al. Protein resources of soybean in China [J]. Soybean Science, 1984, 4: 237-331.)
- [10] 陈振家,郝利平. 山西不同品种大豆贮藏蛋白提取及亚基分析[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2007, 27(1): 80-83. (Chen Z J, Hao L P. The extraction and subunit analysis of storage protein of different soybean cultivars in Shanxi province [J]. Journal of Shanxi Agricultural University, (Natural Science Edition), 2007, 27(1): 80-83.)
- [11] 刘润堂,贾炜珑,温琪汾,等. 栽培大豆、野大豆和半野生大豆酯酶同工酶的研究[J]. 山西农业大学学报, 1995, 15(3): 235-237. (Liu R T, Jia W L, Wen Q F, et al. A study on esterase isozymes of *G. max*, *G. soja* and *G. gracilis* [J]. Journal of Shanxi Agricultural University, 1995, 15(3): 235-237.)
- [12] 李春梅,杨守萍,盖钧镒,等. 野生大豆与栽培大豆种子差异蛋白质组学研究[J]. 生物化学与生物物理进展, 2007, 34(12): 1296-1302. (Li C M, Yang S P, Gai J Y, et al. Comparative proteomic analysis of wild (*Glycine soja*) and cultivated (*Glycine max*) soybean seeds progress [J]. Biochemistry and Biophysics, 2007, 34(12): 1296-1302.)
- (上接第 320 页)
- ### 参考文献
- [1] 谷利伟,谷文英. 大豆胚芽组成成分的分析[J]. 中国油脂, 2000, 25(6): 137-140. (Gu L W, Gu W Y. Analysis of composition in soy germ. [J]. China Oils and Fats, 2000, 25(6): 137-140.)
- [2] Yoshida H, Takagi S, Lenaga H, et al. Regional distribution of Tocopherols and fatty acids within soybean seeds[J]. Journal of American Oil Chemistry Society, 1998, 75(7): 767-774.
- [3] 谢卫国. 米糠油全价开发利用[J]. 精细与专用化学品, 1996, 14. (Xie W G. The full price of the development and utilization of rice bran oil [J]. Fine and Specialty Chemicals, 1996, 14.)
- [4] 孙智敏,李发堂,殷蓉,等. 黄酮类化合物提取工艺研究进展[J]. 河北化工, 2005, (4): 7~8.
- [5] 程康华,高拥军. 超临界 CO₂ 萃取沙棘油的研究[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(4): 91-93. (Cheng K H, Gao Y J. Study on supercritical CO₂ extraction of oil from *hippophae rhamnoides* linn seeds [J]. Chemistry & Industry of Forest Products, 2004, 24(4): 91-93.)
- [6] 詹玉石,段惠茹. 超临界流体萃取技术在中药材提取中的应用[J]. 北京中医, 2004, 23(3): 184-185. (Yan Y S, Duan H R. Supercritical fluid extraction technology in the Chinese herbal extract application [J]. Beijing Journal of Traditional Chinese Medicine, 2004, 23(3): 184-185.)
- [7] 赵元藩. 沙棘油的精制及其在化妆品中的应用[J]. 云南师范大学学报, 2003, 20(2): 48-49. (Zhao Y P. The refined processes and applications of *hippophae* oil [J]. Journal of Yunnan Normal University, 2003, 20(2): 48-49.)
- [8] 秦玉楠. 茶籽油的精制与食用[J]. 中国油脂, 1995, 20(2): 42-44. (Qin Y N. Tea seed oil of refining and consumption [J]. China Oils and Fats, 1995, 20(2): 42-44.)