

响应面法优化微波预处理文冠果 冷榨工艺的研究

李 信, 郑 畅, 上官慧娟, 杨 博, 李文林

(中国农业科学院 油料作物研究所, 油料油脂加工技术国家地方联合工程实验室, 农业部油料加工重点实验室,
油料脂质化学与营养湖北省重点实验室, 武汉 430062)

摘要:以文冠果种仁为原料, 采用不同条件进行微波预处理, 然后加入文冠果种壳进行压榨制油, 探讨微波预处理对文冠果出油率和油脂品质的影响。在单因素实验的基础上, 采用 Box - Behnken 响应面分析法优化微波预处理文冠果冷榨工艺条件。结果表明:微波预处理冷榨文冠果油的最佳工艺条件为原料水分 8.3%、仁壳比 9:1、微波时间 5.4 min、微波功率 960 W, 在此工艺条件下文冠果出油率为 56.79%, 比直接冷榨文冠果的出油率(46.37%)提高 10.42 个百分点。微波预处理使文冠果油酸价和过氧化值略微提高, 但对其脂肪酸组成和含量几乎没有影响。

关键词:文冠果油;微波预处理;冷榨;响应面法

中图分类号:TS224.3;TQ644.2 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)03-0008-05

Optimization of microwave pretreatment for cold pressing of

Xanthoceras sorbifolia Bunge. seed by response surface methodology

LI Xin, ZHENG Chang, SHANGGUAN Huijuan, YANG Bo, LI Wenlin

(Hubei Key Laboratory of Lipid Chemistry and Nutrition, Key Laboratory of Oilseeds Processing, Ministry of Agriculture, Oil Crops and Lipids Process Technology National & Local Joint Engineering, Oil Crops Research Institute of the Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China)

Abstract: *Xanthoceras sorbifolia* Bunge. seed kernels were pretreated by microwave under different conditions, then the husks was added, and the oil was obtained by cold - pressing. The effects of microwave pretreatment on the yield and quality of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge. seed oil were discussed. On the basis of single factor experiment, the process conditions were optimized by Box - Behnken response surface methodology. The optimal conditions were obtained as follows: water content of raw materials 8.3%, ratio of kernels to husks 9:1, microwave time 5.4 min and microwave power 960 W. Under these conditions, the yield of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge. seed oil was 56.79%, increasing by 10.42 percentage points compared with the yield(46.37%) of direct cold - pressed oil. Microwave pretreatment slightly increased the acid value and peroxide value of the oil, but had little effect on its fatty acid composition and content.

Key words: *Xanthoceras sorbifolia* Bunge. seed oil; microwave pretreatment; cold - pressing; response surface methodology

文冠果(*Xanthoceras sorbifolia* Bunge.)又名崖木

瓜、文灯果等,是我国北方特有的木本油料树种,具有很强的耐旱、耐寒以及耐土壤贫瘠的特性,经常被种植在环境条件恶劣的山区地段,用于绿化山区、防风固沙^[1]。近几年我国大力提倡加快木本油料产业发展,增加优质食用植物油的供给。文冠果种子含油率 30% 以上,去皮后种仁含油率可达 60% 以上,油中不饱和脂肪酸含量高达 90% 以上,且含有

收稿日期:2019-05-21;修回日期:2019-07-22

基金项目:湖北省技术创新专项(2017ABA142)

作者简介:李 信(1995),男,硕士研究生,研究方向为粮食、油脂及蛋白工程(E-mail)574494830@qq.com。

通信作者:李文林,研究员(E-mail)wenlinli2005@163.com。

丰富的亚油酸,被用作中药“益寿宁”的主要原材料^[2]。文冠果油营养丰富,颜色清亮,含有丰富的维生素E、植物甾醇及矿物质元素等^[3]。文冠果油中含有少量神经酸,神经酸是大脑神经系统生长发育及修复的必需物质,具有促进神经细胞生长和发育的功能^[4-5]。此外,文冠果油的脂肪酸组成与理想柴油替代品的分子组成相似,适合作为制备生物柴油的原料^[6-7]。

目前,文冠果油的提取多采用传统压榨法、溶剂提取法、超临界CO₂萃取法等^[8]。传统压榨法多采用液压榨油机压榨制油,其出油率低,压榨时间长,效率低;溶剂提取法出油率高,但溶剂容易污染环境,且油中存在溶剂残留等安全问题;超临界CO₂萃取法出油率高,但设备昂贵,工业化生产成本高。微波技术应用于油脂加工业,具有加热速度快、受热均匀、操作简单及节约能源等特点,可以在一定程度上改变油料作物的细胞壁结构,扩张油脂通路,提高出油率,且能钝化脂肪酶和脂肪氧化酶,提高油的氧化稳定性,并对油脂品质有一定影响^[9-10]。本文以文冠果种仁为原料,进行微波预处理后,通过螺旋榨油机压榨制取文冠果油,探讨微波预处理对文冠果出油率及油脂品质的影响,以期对文冠果油的加工技术有一定指导意义。

1 材料与方法

1.1 实验材料

文冠果种子,产自山西霍州。石油醚(30~60℃)、无水乙醚、异丙醇、氢氧化钾、三氯甲烷、乙酸、戊二醛、磷酸缓冲溶液、无水乙醇、丙酮均为分析纯;钼酸,SPI-CHEM公司。

密闭式微波消解仪,美国CEM公司;CA59G冷榨机,德国Komet公司;Avanti J-26XP型落地离心机,美国Beckman公司;B-811索氏提取/固液萃取仪,瑞士Buchi公司;DHG-9070A电热恒温鼓风干燥箱;ME104/02电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;HCP-2型临界点干燥仪、SU-8010型扫描电镜,日本Hitachi公司;7890A气相色谱仪,美国Agilent公司。

1.2 实验方法

1.2.1 文冠果油的制备

将清理挑选好的文冠果种子破壳后分离出种仁,低温储藏备用。根据实验需要调节文冠果种仁的水分,于4℃冰箱中放置24h,使水分被充分吸收。取8个直径85mm玻璃平皿,每个平皿上称取40g文冠果种仁,放置于微波消解仪中,在既定微波条件下进行微波处理后,置于干燥器中冷却至室温,

掺入文冠果种壳后用螺旋榨油机压榨制油,8000r/min离心15min去除残渣后得到文冠果油,按下式计算出油率。

$$\text{文冠果出油率} = (m_1 - m_2) / m_3 \times 100\%$$

式中: m_1 为文冠果油及油瓶的总质量,g; m_2 为油瓶质量,g; m_3 为文冠果种仁的质量,g。

1.2.2 扫描电镜观察微波预处理前后文冠果种仁的结构变化

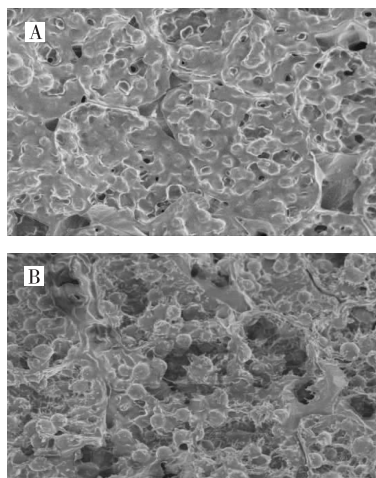
将样品在2.5%戊二醛溶液中4℃固定12h,用0.1mol/L、pH7.0的磷酸缓冲溶液漂洗后,再用1%钼酸溶液固定样品1h,磷酸缓冲溶液漂洗样品;将固定好的样品用梯度浓度的乙醇溶液进行脱水处理;然后经临界点干燥,镀膜后在扫描电镜中观察。

1.2.3 文冠果油理化指标及脂肪酸组成测定

文冠果种仁含油率按GB/T14488.1—2008方法测定;酸价按GB5009.229—2016方法测定;过氧化值按GB5009.227—2016方法测定;脂肪酸组成按GB/T17376—2008、GB/T17377—2008方法测定。

2 结果与分析

2.1 文冠果种仁微波预处理前后微观结构的变化(见图1)



注:A.微波预处理前;B.微波预处理后。

图1 文冠果种仁微波预处理前后扫描电镜图

微波是从原料内部开始加热,使水分从内向外扩散,增加了油脂溢出的通路。由图1可以看出,不经微波预处理的文冠果种仁细胞完整,排列紧密,经微波预处理后文冠果种仁细胞破裂,结构被破坏,使油更容易被榨出^[11-12]。

2.2 单因素实验

2.2.1 原料水分对文冠果出油率的影响

将清理挑选好的文冠果种仁水分分别调至7%、8%、9%、10%、11%,在4℃冰箱中放置24h,使水分被充分吸收。设置微波消解仪参数为微波功

率 800 W、微波时间 5 min,对不同水分的文冠果种仁进行微波预处理,冷却后掺入文冠果种壳,使仁壳比为 9:1,充分混匀后压榨制油,计算出油率。结果见图 2。

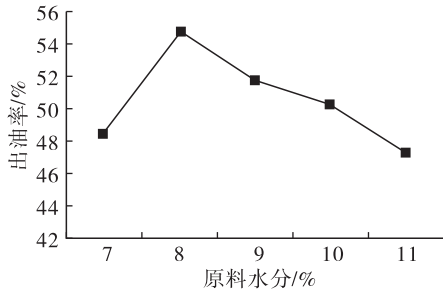


图 2 原料水分对文冠果出油率的影响

由图 2 可知,随着原料水分的提高,文冠果出油率先增后减,当原料水分为 8% 时,出油率最高。当原料水分过低时,微波预处理后文冠果种仁过于干燥,榨油时容易被挤压成粉末,难以出粕,且容易焦化堵膛,影响出油率;而原料水分过高时,在压榨时容易使原料形成团块,降低出油率。因此,文冠果种仁水分适当时,原料流动性好,可以保证原料有适当的弹性和塑性,使榨油机保持正常的榨膛压力,从而使出油效果更好。

2.2.2 仁壳比对文冠果出油率的影响

将文冠果种仁水分调至 8%,4℃ 冰箱中放置 24 h,使水分被充分吸收。设置微波消解仪参数为微波功率 800 W、微波时间 5 min,对文冠果种仁进行微波预处理,冷却后掺入文冠果种壳,调节仁壳比为 10:0、9:1、8:2、7:3、6:4,充分混匀后压榨制油,计算出油率。结果见图 3。

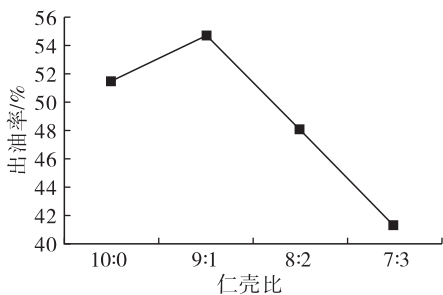


图 3 仁壳比对文冠果出油率的影响

由图 3 可知,文冠果出油率随着含壳率的增大呈现先增加后减小的趋势,当仁壳比为 9:1 时,文冠果出油率最高。这是由于榨油过程中,当螺杆推动物料向前时,种仁较软,难以挤压出粕,加入适当的种壳后,种壳较硬,可起到增加摩擦力的作用,对种仁形成推力,同时增加了油的通路,有利于提高出油率。但是在榨油的过程中,种壳也会吸收种仁中的部分油脂,当加入过多的壳后,出油率反而会下降,

且容易堵塞榨油机。在本实验中,当仁壳比调至 6:4 时,由于加入的壳过多,对榨油机造成堵塞,已不能正常出油。

2.2.3 微波功率对文冠果出油率的影响

将文冠果种仁水分调至 8%,4℃ 冰箱中放置 24 h,使水分被充分吸收。设置微波消解仪参数微波功率分别为 400、600、800、1 000、1 200 W,微波时间为 5 min,对文冠果种仁进行微波预处理,冷却后加入种壳,使仁壳比为 9:1,充分混匀后压榨制油,计算出油率。结果见图 4。

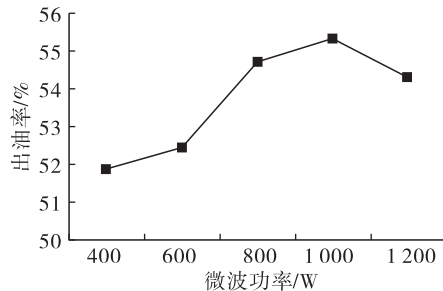


图 4 微波功率对文冠果出油率的影响

由图 4 可知,随着微波功率的增加,文冠果出油率呈现先增后减的趋势,当微波功率为 1 000 W 时,文冠果出油率最高。这是由于不同微波功率对文冠果种仁结构的破坏程度不同,其出油效果也不同,较高的微波功率可以更大程度上破坏文冠果种仁的结构,并且在微波辐射下,原料中的水分子逸出,使油脂的通路增多,有利于出油。但微波功率过高容易使原料水分降低过大,原料过于干燥,反而不利于出油^[13]。

2.2.4 微波时间对文冠果出油率的影响

将文冠果种仁水分调至 8%,4℃ 冰箱放置 24 h,使水分被充分吸收。设置微波消解仪参数微波时间分别为 4、4.5、5、5.5、6 min,微波功率为 800 W,对文冠果种仁进行微波预处理,冷却后加入种壳,使仁壳比为 9:1,充分混匀后压榨制油,计算出油率。结果见图 5。

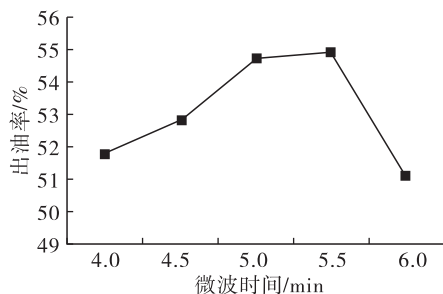


图 5 微波时间对文冠果出油率的影响

由图 5 可知,文冠果出油率随着微波时间的延长呈现先增后降的趋势,当微波时间为 5.5 min 时,出油率最高。微波对文冠果种仁有一定的破壁作

用,随着微波时间的延长,物料结构逐渐被破坏,水分子逐渐逸出,有利于油脂的溢出,增加出油率,而微波时间过长会使原料过于干燥,容易破碎,反而不利于出油。

2.3 响应面优化实验

2.3.1 响应面实验设计及结果

在单因素实验的基础上,根据 Box - Behnken 实验设计原理对微波预处理文冠果冷榨工艺进行响应面优化实验,以原料水分(A)、仁壳比(B)、微波时间(C)、微波功率(D)为实验因素,以文冠果出油率(Y)为响应值,实验因素及水平见表1,响应面实验设计及结果见表2。

表1 实验因素及水平

水平	原料水分/%	仁壳比	微波时间/min	微波功率/W
-1	7	10:0	5.0	800
0	8	9:1	5.5	1 000
1	9	8:2	6.0	1 200

表2 响应面实验设计及结果

实验号	A	B	C	D	Y/%
1	0	0	1	1	50.29
2	0	0	-1	-1	53.36
3	0	-1	1	0	42.58
4	1	0	0	-1	54.09
5	-1	0	0	1	48.73
6	0	1	0	-1	53.06
7	0	0	1	-1	51.05
8	-1	0	1	0	46.74
9	0	1	0	1	52.16
10	1	1	0	0	52.37
11	1	0	0	1	53.35
12	-1	-1	0	0	41.64
13	-1	0	-1	0	47.56
14	-1	0	0	-1	49.22
15	0	0	0	0	56.51
16	1	0	1	0	50.90
17	0	0	0	0	56.86
18	1	0	-1	0	52.69
19	0	0	0	0	56.29
20	0	-1	-1	0	44.79
21	0	-1	0	1	45.14
22	-1	1	0	0	49.20
23	0	0	-1	1	53.07
24	0	1	-1	0	51.46
25	0	0	0	0	55.83
26	0	1	1	0	49.71
27	0	-1	0	-1	46.96
28	0	0	0	0	56.43
29	1	-1	0	0	45.38

利用 Design - Expert 8.0.6 软件对表2进行回归拟合,得到文冠果出油率对原料水分、仁壳比、微波时间以及微波功率的二次多项式回归方程为:

$$Y = 56.38 + 2.14A + 3.46B - 0.97C - 0.42D - 0.14AB - 0.24AC - 0.064AD + 0.12BC + 0.23BD - 0.12CD - 3.60A^2 - 5.78B^2 - 3.31C^2 - 1.28D^2$$
。对此模型进行方差分析,结果见表3。

表3 响应面回归模型方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	495.96	14	35.43	145.59	<0.000 1
A	55.00	1	55.00	226.03	<0.000 1
B	143.31	1	143.31	589.98	<0.000 1
C	11.33	1	11.33	46.56	<0.000 1
D	2.08	1	2.08	8.56	0.011 1
AB	0.08	1	0.08	0.33	0.572 6
AC	0.24	1	0.24	0.97	0.342 2
AD	0.02	1	0.02	0.06	0.803 6
BC	0.06	1	0.05	0.22	0.648 2
BD	0.21	1	0.21	0.87	0.366 9
CD	0.06	1	0.06	0.23	0.641 1
A ²	84.26	1	84.26	346.27	<0.000 1
B ²	216.82	1	216.82	891.08	<0.000 1
C ²	71.19	1	71.19	292.57	<0.000 1
D ²	10.59	1	10.59	43.53	<0.000 1
残差	3.41	14	0.24		
失拟项	2.85	10	0.28	2.03	0.258 0
纯误差	0.56	4	0.14		
总和	499.37	28			

由表3可知,本实验建立的模型 $P < 0.000 1$, 模型差异极显著,失拟项 $P = 0.258 0 (P > 0.05)$, 失拟项不显著,表明该回归方程的拟合度较好,其预测值与实际值能较好吻合,本次实验的模型可靠。回归系数 (R^2) 为 0.993 2, 校正决定系数 (R^2_{Adj}) 为 0.986 4, 表明本模型的相关度好,可以解释 98.64% 的效应值变化,实验误差小,可以用于分析和预测微波预处理冷榨文冠果出油率。A、B、C、A²、B²、C²、D² 对文冠果出油率有极显著影响 ($P < 0.01$), D 有显著影响 ($P < 0.05$)。各因素对文冠果出油率的影响程度大小依次为仁壳比 > 原料水分 > 微波时间 > 微波功率。

2.3.2 验证实验

通过响应面软件分析,预测出微波预处理冷榨文冠果油的最佳工艺条件为原料水分 8.3%、仁壳比 9:1、微波时间 5.42 min、微波功率 967.51 W, 在此工艺条件下预测的出油率为 56.82%。为了满足实际操作过程中的可行性,将工艺条件修正为原料

水分 8.3%、仁壳比 9:1、微波时间 5.4 min、微波功率 960 W,在此条件下进行 3 次验证实验,得到文冠果平均出油率为 56.79%,与模型的预测值相近,且与直接冷榨文冠果的出油率(46.37%)相比,提高了 10.42 个百分点。因此,此模型可以用来预测微波预处理冷榨文冠果的出油率。

2.4 文冠果油理化指标及脂肪酸组成

通过测定发现:本实验中文冠果种仁的含油率为 64.76%;微波预处理前冷榨文冠果油的酸价(KOH)为 0.5 mg/g,微波预处理后文冠果油的酸价(KOH)为 0.68 mg/g;微波预处理后文冠果油的过氧化值由 0.18 mmol/kg(预处理前)上升到 0.22 mmol/kg。可知,微波预处理可使文冠果油的酸价、过氧化值略微提高,但远低于食用油的国家标准要求。

本实验从文冠果油中分离鉴定了 10 种脂肪酸,结果见表 4。

表 4 微波预处理前后文冠果油脂肪酸组成

脂肪酸	与相对含量	
	微波预处理前	微波预处理后
肉豆蔻酸	0.032	0.031
棕榈酸	5.397	5.381
硬脂酸	2.203	2.206
油酸	32.627	32.627
亚油酸	40.765	40.728
α -亚麻酸	0.381	0.381
花生一烯酸	7.088	7.107
山嵛酸	0.525	0.532
芥酸	8.422	8.437
神经酸	2.559	2.569
饱和脂肪酸	8.157	8.150
不饱和脂肪酸	91.842	91.849

由表 4 可知,文冠果油中主要脂肪酸为亚油酸和油酸,且含有约 2.5% 的神经酸。文冠果油中的不饱和脂肪酸含量高,属优质食用油,微波预处理对文冠果油的脂肪酸组成及含量几乎没有影响。

3 结论

微波预处理后,对文冠果进行压榨制油,在单因素实验的基础上,利用 Design-Expert8.0.6 软件进行 Box-Behnken 响应面实验设计,以文冠果出油率为响应值进行了工艺优化。结果表明,微波预处理冷榨文冠果油的最佳工艺条件为原料水分 8.3%、仁壳比 9:1、微波时间 5.4 min、微波功率 960 W,在此工艺条件下文冠果出油率为 56.79%,与直接冷榨文冠果出油率(46.37%)相比,提高了 10.42 个百分点。

微波预处理文冠果后,文冠果油的酸价(KOH)

由 0.5 mg/g 上升到 0.68 mg/g,过氧化值由 0.18 mmol/kg 上升到 0.22 mmol/kg,但远低于食用油的国家标准要求限值。从文冠果油中分离鉴定了 10 种脂肪酸,主要脂肪酸为亚油酸、油酸、花生一烯酸等,且含有约 2.5% 的神经酸,油中的不饱和脂肪酸含量高,属优质食用油,微波预处理对文冠果油的脂肪酸组成及含量几乎没有影响。

参考文献:

- [1] 孔维宝,梁俊玉,马正学,等.文冠果油的研究进展[J].中国油脂,2011,36(11):67-72.
- [2] 唐东慧,阮成江,孟婷,等.不同种质文冠果含油量及油中脂肪酸组成分析[J].中国油脂,2017,42(3):77-81.
- [3] VENEGAS-CALERÓN M, RUÍZ MÉNDEZ M V. Characterization of *Xanthoceras sorbifolium* Bunge seeds: lipids, proteins and saponins content[J]. Ind Crop Prod, 2017, 109:192-198.
- [4] 郭莹莹,刘玉兰,梁绍全,等.尿素包合法富集文冠果油中神经酸的研究[J].中国油脂,2018,43(7):119-123.
- [5] FARQUHARSON J, COCKBURN F, PATRICK W A, et al. Infant cerebral cortex phospholipid fatty acid composition and diet[J]. Lancet, 1992, 8823(340):810-813.
- [6] 滕虎,牟英,杨天奎,等.生物柴油研究进展[J].生物工程学报,2010,26(7):892-902.
- [7] LI J, FU Y J, QU X J, et al. Biodiesel production from yellow horn (*Xanthoceras sorbifolia* Bunge.) seed oil using ion exchange resin as heterogeneous catalyst[J]. Bioresour Technol, 2018, 108:112-118.
- [8] 张祎,胡珂青,何梦.糖效应辅助水剂法提取文冠果籽油工艺优化及其特性分析[J].中国油脂,2017,42(1):1-5.
- [9] 陈升荣,罗家星,张彬,等.微波预处理压榨茶叶籽油及其氧化稳定性[J].中国粮油学报,2013,28(5):36-39.
- [10] AZADMARD-DAMIRCHI S, HABIBI-NODEH F, HESARI J, et al. Effect of pretreatment with microwaves on oxidative stability and nutraceuticals content of oil from rapeseed[J]. Food Chem, 2010, 121:1211-1215.
- [11] NIU Y X, ANNA ROGIEWICZ A, WAN C Y, et al. Effect of microwave treatment on the efficacy of expeller pressing of *Brassica Napus* rapeseed and *Brassica Juncea* mustard seeds[J]. Food Chem, 2015, 63:3078-3084.
- [12] 马素换,张苗,郭萍梅,等.微波预处理对山桐子果细胞结构及油脂品质的影响[J].中国油脂,2018,43(7):19-22.
- [13] UQUICHE E, JEREZ M, ORTIZ J. Effect of pretreatment with microwaves on mechanical extraction yield and quality of vegetable oil from Chilean hazelnuts (*Gevuina avelana* Mol)[J]. Innov Food Sci Emerg Technol, 2008, 9:495-500.