

矩阵分析法优化花椒树脂提取工艺研究

蒋凌燕¹, 成金曦¹, 夏东¹, 课净璇¹, 侯晓艳¹, 申光辉¹,
王洁², 谷学权³, 张志清¹

(1. 四川农业大学 食品学院, 四川 雅安 625014; 2. 四川圣菲伦食品有限公司, 四川 绵阳 621100;
3. 四川五丰黎红食品有限公司, 四川 雅安 625300)

摘要:以热油浸提后的花椒饼为原料,采用超声波浸提法提取花椒树脂,探讨原料粒度、料液比、乙醇体积分数、超声时间、超声功率对花椒树脂提取率及花椒树脂麻度等级的影响。采用矩阵分析法与综合平衡法分析确定正交试验的最佳工艺参数。结果表明:综合平衡法与矩阵分析法结果一致,花椒树脂最佳提取工艺条件为原料粒度 100 目、料液比 1:12、乙醇体积分数 55%、超声时间 20 min、超声功率 240 W。在最佳条件下,花椒树脂提取率为 25.05%,花椒树脂麻度等级为 6 级。

关键词:花椒树脂;花椒饼;超声提取;麻度等级;矩阵分析法;综合平衡法

中图分类号:TS229;TQ645.9 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)10-0106-09

Optimization of extracting *Zanthoxylum bungeanum* resin by matrix analysis method

JIANG Lingyan¹, CHENG Jinxi¹, XIA Dong¹, KE Jingxuan¹, HOU Xiaoyan¹,
SHEN Guanghui¹, WANG Jie², GU Xuequan³, ZHANG Zhiqing¹

(1. College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, Sichuan, China;
2. Sichuan Shengfeilun Food Co., Ltd., Mianyang 621100, Sichuan, China;
3. Sichuan Wufenglihong Food Co., Ltd., Ya'an 625300, Sichuan, China)

Abstract:The resin was extracted by ultrasound extraction method from the *Zanthoxylum bungeanum* cake. The effects of raw material particle size, ratio of solid to liquid, ethanol volume fraction, ultrasonic time and ultrasonic power on the extraction rate and pungency intensity of *Z. bungeanum* resin were investigated. The comprehensive equilibrium method and matrix analysis were employed to determine the optimal process conditions. The results showed that the matrix analysis and comprehensive equilibrium method had the same result, and the optimal extraction conditions were obtained as follows:raw material particle size 100 meshes, ratio of solid to liquid 1:12, ethanol volume fraction 55%, ultrasonic time 20 min and ultrasonic power 240 W. Under these conditions, the extraction rate and pungency intensity of *Z. bungeanum* resin was 25.05% and grade 6, respectively.

Key words: *Zanthoxylum bungeanum* resin; *Zanthoxylum bungeanum* cake; ultrasound extraction; pungency intensity; matrix analysis method; comprehensive equilibrium method

花椒(*Zanthoxylum bungeanum* Maxim.)为芸香

科花椒属植物花椒树的成熟果实,是我国特有的中药材和食用香辛调料,被誉为“八大味”之一^[1-2]。在我国,花椒有近3000年的栽培和使用历史^[3],种植面积和产量均居世界首位^[4]。花椒油作为花椒的主要加工产品,在生产过程中会产生大量的副产物——花椒饼粕。研究表明,花椒饼粕含有大量的多糖、蛋白质^[5],其醇提物具有较好的抑菌活性,其黄酮提取物具有良好的体外抗氧化活性^[6]。据报

收稿日期:2019-12-13;修回日期:2020-04-19

基金项目:四川省科技厅重点研发项目(2018SZ0064)

作者简介:蒋凌燕(1995),女,在读硕士,研究方向为粮油食品工程(E-mail)1475394893@qq.com。

通信作者:张志清,教授,博士生导师(E-mail)zqzhang721@163.com。

道,国际上油脂工业总产值的2/3来源于油料榨油后的副产物^[7],而目前我国花椒饼粕大多被当作作物肥料或废料遗弃^[8],未得到充分利用。究其原因主要是花椒饼粕仍然具有较强烈的麻味,畜禽的适口性不佳,从而未能作为饲料中蛋白质和纤维补充。因此,充分利用花椒饼粕的麻味物质,可提高花椒饼粕的再利用经济价值。

香辛料树脂是采用溶剂提取法制得的具有香辛料香气及口味的提取物,提取方法主要有溶剂浸提法、超临界CO₂萃取法、超声波浸提法等。相比于前两种方法,超声波浸提法以提取效率高、适用范围广等特点而被广泛运用^[9-10]。目前超声波浸提法在花椒树脂提取上已有一些研究进展:全其根等^[11]通过超声波浸提法提取花椒树脂,并对提取的树脂进行了稳定性研究;曹雁平等^[12]分别采用超临界CO₂萃取法和超声波浸提法提取花椒树脂,通过对花椒树脂的GC-MS分析和三角评价对比,发现两者香气类型相近。

提取率、麻度等级作为评价指标优化花椒树脂提取效率,属于典型的多指标试验。以往在处理多指标试验结果时,直观分析和综合平衡法无法做到客观、严谨。而矩阵分析法^[13-14]是从定性到定量的综合集成方法,引用数学方法将高维数据用矩阵学方法处理,可以快速、准确地计算出不同因素的权重,避免人为主观性带来的试验误差。因此,本研究采用矩阵分析法和综合平衡法分析超声波浸提法不同提取条件对花椒树脂提取率和麻度等级的影响,以期对花椒饼粕的开发利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

花椒饼(花椒加入初始温度为180℃的热油,热油自然降温至110℃并恒温保持10 min,滤出的花椒再经过压榨得花椒饼),由四川五丰黎红食品有限公司提供。

无水乙醇、甲苯、无水硫酸钠,分析纯。

FW-100型高速万能粉碎机;ST16R冷冻离心机,美国赛默飞世尔科技公司;HZY-A320型电子天平,美国康州HZ电子科技有限公司;KH-300DE型数控超声波清洗器;RE-2000B旋转蒸发器;SHB-III循环水式多用真空泵。

1.2 试验方法

1.2.1 花椒树脂提取

将花椒饼粉碎,取50 g不同粒度的花椒饼于烧杯中,按一定料液比加入不同体积分数的乙醇浸提30 min,然后于40℃下超声辅助提取。提取后的滤

液采用旋转蒸发器去除溶剂,得到浸膏状的花椒树脂。

1.2.2 正交试验多指标结果的统计分析

本研究考虑不同提取条件对花椒树脂提取率及麻度等级的影响,采用矩阵分析法对工艺优化过程进行统计分析,并运用综合平衡法对照分析。

1.2.2.1 矩阵分析法优化提取工艺

运用矩阵法计算出不同因素及水平对试验结果影响的权重,根据权重大小确定花椒树脂提取工艺最优方案以及各个因素对指标值影响的主次顺序^[15]。

首先建立试验考察指标层矩阵 $M =$

$$\begin{bmatrix} K_{11} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ K_{12} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ K_{1m} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & K_{21} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & K_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & K_{2m} & 0 & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & K_{n1} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & K_{n2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & K_{nm} \end{bmatrix}, \text{对于 } n \text{ 个因素}(X_1, X_2, \cdots,$$

$X_n)$ 、 m 个水平的正交试验, k_{ij} 表示 i 因素 j 水平试验指标的平均值。若试验结果的考察指标越大越好,则 $K_{ij} = k_{ij}$;相反则 $K_{ij} = \frac{1}{k_{ij}}$ 。然后建立因素层矩阵

$$F, \text{因素层矩阵定义为 } F = \begin{bmatrix} f_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & f_2 & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & f_n \end{bmatrix}, \text{其中}$$

$$f_i = \frac{1}{\sum_{j=1}^m K_{ij}}。 \text{接着建立水平层矩阵 } L = \begin{bmatrix} L_1 \\ L_2 \\ \cdots \\ L_n \end{bmatrix}, \text{令}$$

$$L_i = \frac{R_i}{\sum_{i=1}^n R_i}, R_i \text{ 为正交试验中因素 } X_i \text{ 的极差;根据}$$

定义,水平层矩阵 L 中的元素 L_i 是因素 X_i 的极差占有所有因素的极差总和的比值。最后建立考察指标的权矩阵 β 及总权矩阵 Y ,考察指标的权矩阵为

$\beta = MFL = [\beta_1 \ \beta_2 \ \cdots \ \beta_m]^T$, 其中 β_i 表示第 i 个水平对试验考察指标的极差大小和影响程度, 即该因素在考察指标中占权重的大小。对于 N 个考察指标的试验设计情况, 总权矩阵 $Y = \sum_{i=1}^N \frac{\beta_i}{N}$ 。然后根据总权重得出影响因素的主次顺序和最优组合工艺。

1.2.2.2 综合平衡法优化提取工艺

采用综合平衡法先对花椒树脂提取率及麻度等级两个指标逐一进行单指标的直观分析, 得到影响每个指标的因素主次顺序和最佳水平组合, 然后计算各因素对两个指标的极差值, 进行综合比较和分析得到较优方案^[16]。

1.2.3 指标测定

1.2.3.1 花椒树脂提取率测定

参考 GB 5009.3—2016 测定花椒树脂的水分含量。按照下式计算花椒树脂提取率(Y_1), 每个样品做 3 组平行。

$$Y_1 = \frac{(M_2 - M_1) \times (1 - X)}{M} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M 为花椒饼质量, g; M_1 为圆底烧瓶质量, g; M_2 为旋蒸后含树脂的圆底烧瓶质量, g; X 为花椒树脂水分含量。

1.2.3.2 花椒树脂麻度等级测定

1.2.3.2.1 花椒树脂提取液稀释液的制备

称取花椒树脂 5 g (精确到 0.01 g) 溶解于 75 mL 无水乙醇, 振荡摇匀后, 20 °C 恒温超声提取 20 min, 然后过滤, 滤液转移至 200 mL 容量瓶, 沉淀再用 25 mL 无水乙醇清洗, 重复两次, 滤液定容至 200 mL。

根据表 1 不同麻感区段对应的取样量, 移取相应体积的样品提取液, 纯净水稀释定容至 100 mL, 制备成样品提取液的稀释液(样液)。

表 1 不同麻感区段对应的提取量

| 项目 | 麻感强度(弱→强) | | | | |
|---------------|-----------|------|-----|-----|-----|
| | A | B | C | D | E |
| 样品提取液/mL | 20.0 | 10.0 | 5.0 | 2.5 | 1.3 |
| 纯净水定容体积/mL | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 样品提取液的稀释液(样液) | a | b | c | d | e |

最小样液量的确定: 移取一定体积的样液至 50 mL 容量瓶中, 用纯净水稀释定容, 经品评人员品评, 确定无法识别出麻感的最小样液取样体积为最小样液量。表 2 规定了不同麻感区段移取的样液体积, 并给出了对应的稀释倍数, 即斯科维尔指数 (Scoville heat units, SHU)。

表 2 不同麻感区段的 SHU

| 麻感区段 | 移取样液量/mL | SHU | 麻感区段 | 移取样液量/mL | SHU |
|------|----------|---------|---------|----------|---------|
| A | 0.33 | 30 000 | C | 0.20 | 200 000 |
| | 0.31 | 32 500 | | 0.19 | 210 000 |
| | 0.29 | 35 000 | | 0.18 | 220 000 |
| | 0.27 | 37 500 | D | 0.40 | 200 000 |
| | 0.25 | 40 000 | | 0.38 | 210 000 |
| | 0.24 | 42 500 | | 0.36 | 220 000 |
| | 0.22 | 45 000 | | 0.35 | 230 000 |
| | 0.21 | 47 500 | | 0.33 | 240 000 |
| | 0.20 | 50 000 | | 0.32 | 250 000 |
| | 0.18 | 55 000 | | 0.31 | 260 000 |
| 0.17 | 60 000 | 0.29 | | 270 000 | |
| B | 0.40 | 50 000 | | 0.28 | 280 000 |
| | 0.36 | 55 000 | | 0.27 | 290 000 |
| | 0.33 | 60 000 | 0.26 | 310 000 | |
| | 0.31 | 65 000 | 0.25 | 320 000 | |
| | 0.29 | 70 000 | 0.24 | 330 000 | |
| | 0.27 | 75 000 | 0.23 | 340 000 | |
| | 0.25 | 80 000 | 0.22 | 360 000 | |
| | 0.24 | 85 000 | 0.21 | 380 000 | |
| | 0.22 | 90 000 | 0.20 | 400 000 | |
| | 0.21 | 95 000 | 0.19 | 420 000 | |
| C | 0.20 | 100 000 | 0.18 | 440 000 | |
| | 0.19 | 105 000 | 0.40 | 400 000 | |
| | 0.18 | 110 000 | 0.38 | 420 000 | |
| | D | 0.40 | 100 000 | 0.37 | 440 000 |
| | | 0.38 | 105 000 | 0.35 | 460 000 |
| | | 0.36 | 110 000 | 0.34 | 480 000 |
| | | 0.35 | 115 000 | 0.32 | 500 000 |
| | | 0.33 | 120 000 | 0.31 | 520 000 |
| | | 0.32 | 125 000 | 0.30 | 540 000 |
| | | 0.31 | 130 000 | 0.29 | 560 000 |
| 0.30 | | 135 000 | 0.28 | 580 000 | |
| E | | 0.29 | 140 000 | 0.27 | 600 000 |
| | | 0.28 | 145 000 | 0.25 | 650 000 |
| | 0.27 | 150 000 | 0.23 | 700 000 | |
| | 0.26 | 155 000 | 0.22 | 750 000 | |
| | 0.25 | 160 000 | 0.20 | 800 000 | |
| E | 0.24 | 165 000 | 0.19 | 850 000 | |
| | 0.23 | 175 000 | 0.18 | 900 000 | |
| | 0.22 | 185 000 | 0.17 | 950 000 | |
| | 0.21 | 195 000 | 0.16 | 100 000 | |

注: A 区段对应样液 a, B 区段对应样液 b, C 区段对应样液 c, D 区段对应样液 d, E 区段对应样液 e。

被检样液制备: 移取最小样液量及最小样液量前后的 2 个连续体积的样液, 分别转移到 50 mL 容量瓶中, 用纯净水定容至刻度, 编号为 R、R₁、R₂、

R_3 、 R_4 作为需由评价小组进行测试的被检样品,置于 30℃ 恒温水浴中保温备用。

空白液制备:用定量移液枪移取与最小样液量等体积的无水乙醇,至 50 mL 容量瓶中,加纯净水定容至刻度,置于 30℃ 恒温水浴中保温备用。

1.2.3.2.2 评价方法

按照 GB/T 12310—2012 规定的成对比较检验流程,样液与空白液依据表 3 顺序提供给 10 位评价员,进行麻度有无差别检验。

表 3 斯科维尔指数法样品提供顺序

| 评价员 | 样品提供顺序 |
|-----|--------|
| 1 | A→B |
| 2 | B→A |
| 3 | A→B |
| 4 | B→A |
| 5 | A→B |
| ... | ... |

注:A 为被检样液,B 为空白液。

1.2.3.2.3 花椒树脂麻度等级的确定

目前尚无花椒麻度的国标定义及方法。参照张璐璐等^[17]的方法并稍作改动,该方法中麻度定义仅为本文优化工艺所用。根据斯科维尔指数与麻度等级的换算关系得到麻度等级,换算关系如表 4 所示。每个样品做 3 组平行。

表 4 SHU 与麻度等级换算关系

| SHU(X) | 麻度等级 | SHU(X) | 麻度等级 |
|------------------------------|------|---------------------------------|------|
| $X \leq 45\ 000$ | 1 | $220\ 000 < X \leq 330\ 000$ | 6 |
| $45\ 000 < X \leq 65\ 000$ | 2 | $330\ 000 < X \leq 500\ 000$ | 7 |
| $65\ 000 < X \leq 100\ 000$ | 3 | $500\ 000 < X \leq 750\ 000$ | 8 |
| $100\ 000 < X \leq 150\ 000$ | 4 | $750\ 000 < X \leq 1\ 000\ 000$ | 9 |
| $150\ 000 < X \leq 220\ 000$ | 5 | $X > 1\ 000\ 000$ | 10 |

1.2.4 统计分析

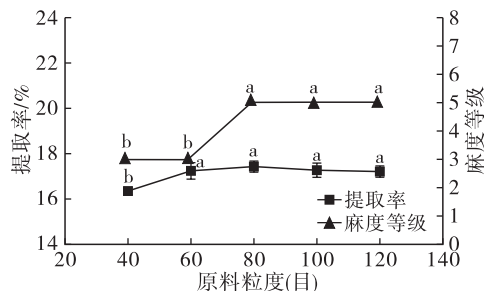
采用 Microsoft Excel 2010 软件整理数据,采用 MATLAB 2014 软件处理实验数据和统计分析,运用 Origin 9.0 软件作图。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 原料粒度对花椒树脂提取的影响

在料液比 1:8、乙醇体积分数 75%、超声时间 20 min、超声功率 240 W 条件下,研究原料粒度对花椒树脂提取率和麻度等级的影响,结果见图 1。



注:同一条曲线上不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$)。下同。

图 1 原料粒度对花椒树脂提取的影响

由图 1 可知,随着原料粒度的增大,提取率呈现先增大后稍减小的趋势,麻度等级先增加后趋于稳定。当原料粒度达到 80 目时,提取率达到最大,且麻度等级趋于稳定,此时的提取率为 17.43%、麻度为 5 级。花椒饼粉碎不够充分时,与溶剂接触的面积相对较小,树脂难以从花椒饼中浸提,导致提取率及麻度等级都相对较低。当花椒饼粉碎过细时,提取过程中微粒的吸附作用加强,溶剂不易接触到有效物质,导致提取率下降^[18]。因此,选取原料粒度为 80 目。

2.1.2 料液比对花椒树脂提取的影响

在原料粒度 80 目、乙醇体积分数 75%、超声时间 20 min、超声功率 240 W 条件下,研究料液比对花椒树脂提取率和麻度等级的影响,结果见图 2。

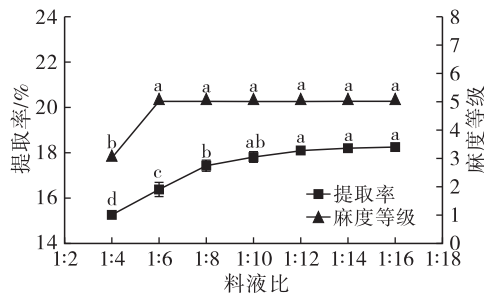


图 2 料液比对花椒树脂提取的影响

由图 2 可知:随着料液比的增大,提取率和麻度等级逐渐上升;在料液比分别为 1:8 ~ 1:10 和 1:10 ~ 1:16 时提取率差异不显著($P > 0.05$);当料液比为 1:6 ~ 1:16 时,麻度等级趋于稳定,麻度为 5 级。试验发现,当料液比较小时,溶液黏度较大,部分花椒饼结块,影响树脂的浸出效率。当达到一定料液比时,花椒树脂提取呈饱和状态,继续增加料液比只会造成溶剂的浪费^[19-20]。因此,选用料液比为 1:8。

2.1.3 乙醇体积分数对花椒树脂提取的影响

在原料粒度 80 目、料液比 1:8、超声时间 20 min、超声功率 240 W 条件下,研究乙醇体积分数对花椒树脂提取率和麻度等级的影响,结果见图 3。

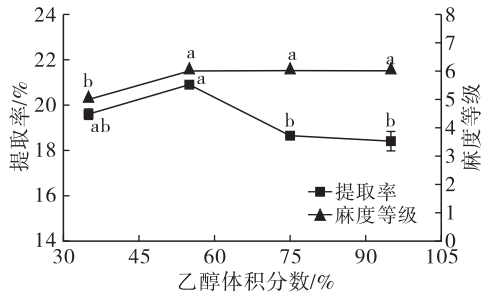


图 3 乙醇体积分数对花椒树脂提取的影响

由图 3 可知,当乙醇体积分数为 55% 时,提取率最大,为 20.9%,与乙醇体积分数 75% 时的提取率差异显著($P < 0.05$)。这是因为空化效应是超声辅助提取的主要现象,受溶剂某些物理性质,如表面张力的影响,而表面张力随着乙醇体积分数的增加而降低^[21],导致空化作用减弱,从而提取率降低。乙醇体积分数为 35% 时,麻度为 5 级;随着乙醇体积分数的增加,麻度稳定在 6 级。因为不同体积分数的乙醇溶液具有不同的极性,根据相似相溶原理,花椒麻味有效物质的极性与高浓度的乙醇溶液相似,使得花椒树脂麻度相对较高^[22]。因此,选取乙醇体积分数为 55%。

2.1.4 超声时间对花椒树脂提取的影响

在原料粒度 80 目、料液比 1:8、乙醇体积分数 55%、超声功率 240 W 条件下,研究超声时间对花椒树脂提取率和麻度等级的影响,结果见图 4。

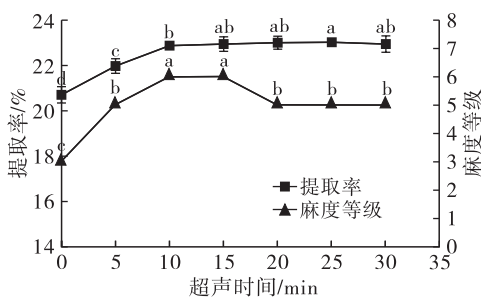


图 4 超声时间对花椒树脂提取的影响

由图 4 可知,随着超声时间的延长,提取率逐渐增加后趋于平缓,超声时间为 10~30 min 无显著差异($P > 0.05$)。原因是随着超声时间的延长,缩小了花椒饼与提取液的树脂浓度差,导致渗透压减小,溶液达到动态平衡,所以提取率趋于平稳^[23]。麻度等级则随超声时间延长呈现先增加后

减小的趋势。这是因为超声促进分子运动,提高了花椒饼中麻味有效物质的浸出率,由于酰胺类物质为热敏性物质,长时间处于高温环境时会破坏酰胺类物质的结构,导致其发生转化或降解,由此也导致花椒树脂麻度下降^[24-25]。因此,选取超声时间为 10 min。

2.1.5 超声功率对花椒树脂提取的影响

在原料粒度 80 目、料液比 1:8、乙醇体积分数 55%、超声时间 10 min 条件下,研究超声功率对花椒树脂提取率和麻度等级的影响,结果见图 5。

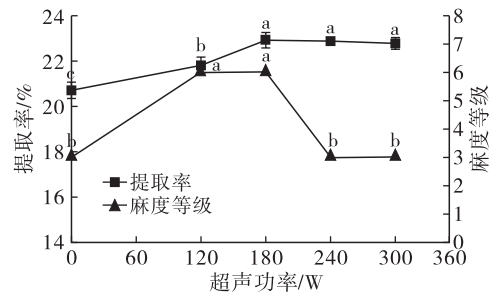


图 5 超声功率对花椒树脂提取的影响

由图 5 可知,随着超声功率的增大,提取率先增加后趋于稳定,180 W 后差异不显著($P > 0.05$),而麻度等级呈现先增加后下降的趋势。这是因为超声功率过小,花椒饼的细胞结构破坏不完全,有效物质较少地溶入乙醇中。随着超声功率的增大,乙醇中形成更多的空穴,花椒细胞壁破裂加剧^[26],使得树脂溶出速率加快。但当超声功率超过 180 W 时,树脂麻度下降,是因为超声的空化效应达到饱和,加强了超声波的散射和衰减,从而抑制了超声的空化效果,使得树脂的有效成分难以提出^[27-28]。因此,选取超声功率为 180 W。

2.2 正交试验

2.2.1 直观法分析正交试验结果

根据单因素试验结果,以原料粒度(A)、料液比(B)、乙醇体积分数(C)、超声时间(D)、超声功率(E)为因素,以花椒树脂提取率(Y_1)、麻度等级(Y_2)为考察指标,设计五因素四水平正交试验 $L_{16}(4^5)$,优化花椒树脂提取工艺条件。正交试验因素与水平见表 5,正交试验设计与结果见表 6。

表 5 正交试验因素与水平

| 水平 | A(目) | B | C/% | D/min | E/W |
|----|------|------|-----|-------|-----|
| 1 | 40 | 1:6 | 35 | 5 | 120 |
| 2 | 60 | 1:8 | 55 | 10 | 180 |
| 3 | 80 | 1:10 | 75 | 15 | 240 |
| 4 | 100 | 1:12 | 95 | 20 | 300 |

表6 正交试验设计与结果

| 试验号 | A | B | C | D | E | $Y_1/\%$ | Y_2 |
|-----|---|---|---|---|---|----------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 16.40 | 4 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 20.27 | 5 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 19.32 | 5 |
| 4 | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 17.19 | 5 |
| 5 | 2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 20.02 | 5 |
| 6 | 2 | 2 | 1 | 4 | 3 | 14.57 | 6 |
| 7 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 11.86 | 5 |
| 8 | 2 | 4 | 3 | 2 | 1 | 18.76 | 5 |
| 9 | 3 | 1 | 3 | 4 | 2 | 18.41 | 6 |
| 10 | 3 | 2 | 4 | 3 | 1 | 16.99 | 5 |
| 11 | 3 | 3 | 1 | 2 | 4 | 15.59 | 4 |
| 12 | 3 | 4 | 2 | 1 | 3 | 23.16 | 6 |
| 13 | 4 | 1 | 4 | 2 | 3 | 14.06 | 6 |
| 14 | 4 | 2 | 3 | 1 | 4 | 19.71 | 6 |
| 15 | 4 | 3 | 2 | 4 | 1 | 24.24 | 5 |
| 16 | 4 | 4 | 1 | 3 | 2 | 18.13 | 5 |

| Y_1 | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| k_1 | 18.30 | 17.22 | 16.17 | 17.78 | 19.10 | |
| k_2 | 16.30 | 17.89 | 21.92 | 17.17 | 17.17 | |
| k_3 | 18.54 | 17.75 | 19.05 | 18.62 | 17.78 | |
| k_4 | 19.04 | 19.31 | 15.03 | 18.60 | 18.13 | |
| R | 2.73 | 2.09 | 6.90 | 1.45 | 1.93 | |

| Y_2 | | | | | | |
|-------|------|------|------|------|------|--|
| k_1 | 4.75 | 5.25 | 4.75 | 5.25 | 4.75 | |
| k_2 | 5.25 | 5.50 | 5.25 | 5.00 | 5.25 | |
| k_3 | 5.25 | 4.75 | 5.50 | 5.00 | 5.75 | |
| k_4 | 5.50 | 5.25 | 5.25 | 5.50 | 5.00 | |
| R | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.50 | 1.00 | |

由表6可知,影响花椒树脂提取率的因素主次顺序为乙醇体积分数>原料粒度>料液比>超声功率>超声时间,最优工艺组合是 $A_4B_4C_2D_3E_1$ 。以花椒树脂麻度等级为评价指标,影响因素的主次顺序是超声功率>原料粒度=料液比=乙醇体积分数>超声时间,最优工艺组合是 $A_4B_2C_3D_4E_3$ 。对两个指标直观分析得到的最优工艺组合不一致,因此将采用矩阵分析法进一步分析正交试验结果。

2.2.2 矩阵分析法优化分析

2.2.2.1 建立花椒树脂提取率及麻度等级的层矩阵M

本试验考察指标均为越大越好,根据定义建立考察指标层矩阵M; M_1 、 M_2 分别为花椒树脂提取率和麻度等级的层矩阵。

$$M_1 = \begin{bmatrix} 18.30 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 16.30 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 18.54 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 19.04 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 17.22 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 17.89 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 17.75 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 19.31 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 16.17 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 21.92 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 19.05 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 15.03 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 17.78 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 17.17 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 18.62 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 18.60 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 19.10 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 17.17 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 17.78 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 18.13 \end{bmatrix}$$

$$M_2 = \begin{bmatrix} 4.75 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 5.25 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 5.25 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 5.50 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 5.25 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 5.50 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4.75 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 5.25 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4.75 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 5.25 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 5.50 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 5.25 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 5.25 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 5.00 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 5.00 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 5.50 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 4.75 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 5.25 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 5.75 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 5.00 \end{bmatrix}$$

2.2.2.2 建立花椒树脂提取率及麻度等级的因素层矩阵 F

根据因素层矩阵 F 的定义,本试验建立 F_1 为花椒树脂提取率因素矩阵、 F_2 为花椒树脂麻度等级因素矩阵。

$$F_1 = \begin{bmatrix} \frac{1}{72.18} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{72.17} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{72.17} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{72.17} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{72.18} \end{bmatrix}$$

$$F_2 = \begin{bmatrix} \frac{1}{20.75} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{20.75} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{20.75} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{20.75} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{20.75} \end{bmatrix}$$

$$\beta_1 = M_1 F_1 L_1 = \begin{bmatrix} 0.046 \\ 0.041 \\ 0.046 \\ 0.048 \\ 0.033 \\ 0.034 \\ 0.034 \\ 0.037 \\ 0.102 \\ 0.139 \\ 0.121 \\ 0.095 \\ 0.024 \\ 0.023 \\ 0.025 \\ 0.025 \\ 0.034 \\ 0.030 \\ 0.031 \\ 0.032 \end{bmatrix}$$

$$\beta_2 = M_2 F_2 L_2 = \begin{bmatrix} 0.046 \\ 0.051 \\ 0.051 \\ 0.053 \\ 0.052 \\ 0.054 \\ 0.047 \\ 0.052 \\ 0.046 \\ 0.051 \\ 0.053 \\ 0.051 \\ 0.034 \\ 0.032 \\ 0.032 \\ 0.035 \\ 0.061 \\ 0.071 \\ 0.074 \\ 0.064 \end{bmatrix}$$

2.2.2.3 建立花椒树脂提取率及麻度等级水平层矩阵 L

根据水平层矩阵 L 定义,分别建立花椒树脂提取率和花椒树脂麻度等级的水平层矩阵 L_1 、 L_2 。

$$L_1 = \begin{bmatrix} \frac{2.73}{15.10} \\ \frac{2.09}{15.10} \\ \frac{6.90}{15.10} \\ \frac{1.45}{15.10} \\ \frac{1.93}{15.10} \end{bmatrix}$$

$$L_2 = \begin{bmatrix} \frac{0.75}{3.75} \\ \frac{0.75}{3.75} \\ \frac{0.75}{3.75} \\ \frac{0.50}{3.75} \\ \frac{1.00}{3.75} \end{bmatrix}$$

$$Y = \frac{\beta_1 + \beta_2}{2} = \begin{bmatrix} 0.0458 \\ 0.0457 \\ 0.0485 \\ 0.0504 \\ 0.0424 \\ 0.0443 \\ 0.0405 \\ 0.0444 \\ 0.0741 \\ 0.0947 \\ 0.0868 \\ 0.0729 \\ 0.0287 \\ 0.0275 \\ 0.0284 \\ 0.0300 \\ 0.0474 \\ 0.0506 \\ 0.0527 \\ 0.0482 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ A_4 \\ B_1 \\ B_2 \\ B_3 \\ B_4 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ D_4 \\ E_1 \\ E_2 \\ E_3 \\ E_4 \end{bmatrix}$$

2.2.2.4 建立花椒树脂提取率及麻度等级的权矩阵 β 及总权矩阵 Y

权矩阵定义为 $\beta = MFL$, 正交试验评价指标的总权矩阵是两个评价指标权矩阵的平均值, 即

$$Y = \frac{\beta_1 + \beta_2}{2}$$

由矩阵分析结果可知,原料粒度 A 在 A_4 条件时权重最大,料液比 B 为 B_4 所占权重最大,乙醇体积

分数C权重比例最大为C₂,超声时间D是D₄权重最大,超声功率E最大权重条件是E₃。因此,花椒树脂提取最佳工艺组合为A₄B₄C₂D₄E₃,且根据A₄、B₄、C₂、D₄、E₃的权重值可知,影响花椒树脂提取率和花椒麻度等级的因素主次顺序为C > E > A > B > D。

在考虑2个指标的情况下,矩阵分析法分析结果显示,最优的花椒树脂提取工艺条件为原料粒度

100目、料液比1:12、乙醇体积分数55%、超声时间20 min、超声功率240 W。

2.2.3 综合平衡法优化分析(见表7)

由表7可知,在考虑两个指标的情况下,综合平衡法分析结果显示最优的树脂提取工艺组合为A₄B₄C₂D₄E₃。结果表明,综合平衡法的最优工艺条件与矩阵分析法的结果一致。

表7 综合平衡法优化工艺参数

| 条件 | 原料粒度(目) | 料液比 | 乙醇体积分数 | 超声时间 | 超声功率 |
|---------------|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 树脂提取率最优单因素 | A ₄ | B ₄ | C ₂ | D ₃ | E ₁ |
| 树脂麻度等级最优单因素 | A ₄ | B ₂ | C ₃ | D ₄ | E ₃ |
| 树脂提取率k值偏差率/% | 0 | 7.35 | 13.09 | 0.11 | 6.91 |
| 树脂麻度等级k值偏差率/% | 0 | 4.55 | 4.55 | 9.05 | 17.39 |
| 最优树脂提取条件 | A ₄ B ₄ C ₂ D ₄ E ₃ | | | | |

2.2.4 验证试验

通过综合平衡法和矩阵分析法对正交试验的结果分析,得到最佳工艺条件为原料粒度100目、料液比1:12、乙醇体积分数55%、超声时间20 min、超声功率240 W,在该条件下进行3次平行试验,花椒树脂提取率为25.05%,花椒树脂麻度等级为6级。

3 结论

以花椒饼为原料提取花椒树脂,在单因素试验的基础上进行正交试验,对正交试验结果采用矩阵分析法和综合平衡法进行分析,得到最优的花椒树脂提取工艺条件为原料粒度100目、料液比1:12、乙醇体积分数55%、超声时间20 min、超声功率240 W,该条件下花椒树脂提取率为25.05%,花椒树脂麻度等级为6级。

对比矩阵分析法和综合平衡法对花椒树脂提取工艺优化的分析结果,两种方法最优提取工艺一致,说明矩阵分析法适用于花椒树脂提取工艺优化。矩阵分析法分析过程严谨,计算结果具有高说服力和准确性,尤其在处理多指标优化试验时,运用计算机进行编程,可以准确、快速地得到各因素对考察指标的影响程度。

参考文献:

- [1] 祝磊,陈茜,黎江华,等.藤椒来源的考证与定义的思考[J].中草药,2018,49(4):987-992.
- [2] 孙婧,吴建华,甘笛.响应面法优化超临界CO₂萃取花椒油的工艺[J].中国油脂,2019,44(5):5-7.
- [3] ZHANG M M, WANG J L, ZHU L, et al. *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. (Rutaceae): a systematic review of its traditional uses, botany, phytochemistry, pharmacology, pharmacokinetics, and toxicology [J]. Int J Mol Sci, 2017, 18(10): 2172.
- [4] CHEN X Q, WANG W, WANG C, et al. Quality evaluation and chemometric discrimination of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim leaves based on flavonoids profiles, bioactivity and HPLC - fingerprint in a common garden experiment[J]. Ind Crops Prod, 2019, 134: 225 - 233.
- [5] 姜欢笑,蒲彪,周婷,等.碱提酸沉法同步提取花椒冷榨油饼粕中蛋白质和油脂的工艺研究[J].食品科技,2015,40(8):182-188.
- [6] 蒋燕.冷榨藤椒油饼粕再利用价值初探[D].四川雅安:四川农业大学,2016.
- [7] ANDREAS F, THOMAS H, ANDREAS S, et al. Influence of process conditions during aqueous protein extraction upon yield from pre - pressed and cold - pressed rapeseed press cake[J]. Ind Crops Prod, 2018, 112: 236 - 246.
- [8] 王春霞.藤椒冷榨油饼粕中多酚、多糖的提取纯化及体外抗氧化活性研究[D].四川雅安:四川农业大学,2017.
- [9] ZAMANIPOOR M H, YAKUFU B, TSE E, et al. Brewing coffee - ultrasonication has clear beneficial effects on the extraction of key volatile aroma components and triglycerides [J/OL]. Ultrason Sonochem, 2020, 60: 104796 [2019 - 12 - 12]. <http://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104796>.
- [10] NUERXIATI R, ABUDUWAILI A, MUTAILIFU P, et al. Optimization of ultrasonic - assisted extraction, characterization and biological activities of polysaccharides from *Orchis chusua* D. Don (Salep) [J]. Int J Biol Macromol, 2019, 141: 431 - 443.
- [11] 全其根,闫聃,周敏.花椒油树脂提取及稳定性研究[J].食品科技,2008,33(12):151-154.
- [12] 曹雁平,张东.超声辅助提取和超临界CO₂萃取花椒油

- 树脂的挥发性成分对比分析[J]. 食品科学, 2010, 31(16): 165-167.
- [13] 方蕾蕾, 吴巧英. 矩阵分析方法在压烫工艺优选中的应用[J]. 现代纺织技术, 2018, 26(2): 46-52.
- [14] CHOI Y G, NG C T, LIM J. Regularized LRT for large scale covariance matrices: one sample problem [J]. J Statist Plan Infer, 2017, 180: 108-123.
- [15] 周玉珠. 正交试验设计的矩阵分析方法[J]. 数学的实践与认识, 2009, 39(2): 202-207.
- [16] 禄璐, 米佳, 罗青, 等. 正交试验设计优化喷雾干燥工艺制备枸杞鲜颗粒冲剂[J]. 食品科技, 2018, 43(6): 133-138.
- [17] 张璐璐, 赵镭, 史波林, 等. 花椒麻度分级的改良斯科维尔指数法建立研究[J]. 食品科学, 2014, 35(15): 11-15.
- [18] 王娣, 程柏, 丁莉, 等. 百里香精油的提取工艺及化学成分分析[J]. 中国调味品, 2019, 44(7): 76-80, 94.
- [19] WANG Q Y, DONG X, YANG J, et al. Vesicle based ultrasonic - assisted extraction of saponins in *Panax notoginseng* [J/OL]. Food Chem, 2020, 303: 125394 [2019-12-12]. <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125394>
- [20] 王丽霞, 陈永胜, 穆莎茉莉, 等. 乙醇浸提法提取蓖麻饼粕总黄酮的工艺研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(4): 282-285, 309.
- [21] VÁZQUEZ M F B, COMINI L R, MARTINI R E, et al. Ultrasonic - assisted extraction of anthraquinones from *Heterophyllaea pustulata* Hook f. (Rubiaceae) using ethanol - water mixtures [J]. Indcrops Prod, 2015, 69: 278-283.
- [22] 马金魁, 黄晓辰, 张佳仪, 等. 响应面法优化辣木叶总黄酮提取工艺及其抑菌性研究[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(15): 57-65.
- [23] 姜欢笑, 蒲彪, 周婷, 等. 超声波辅助提取花椒冷榨油饼粕中油脂的工艺优化[J]. 食品工业科技, 2014, 35(21): 220-223.
- [24] 刘丹丹, 郑旭熙, 殷钟意, 等. 响应面法优化超声提取牡丹籽壳低聚芪类化合物的工艺研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(12): 108-112.
- [25] 刘福权, 巫碧清, 赵志峰, 等. 花椒中典型酰胺类物质的提取工艺优化研究[J]. 中国调味品, 2017, 42(8): 25-29.
- [26] PANADARE D C, GONDALIYA A, Rathod V K. Comparative study of ultrasonic pretreatment and ultrasound assisted three phase partitioning for extraction of custard apple seed oil [J/OL]. Ultrason Sonochem, 2020, 61: 104821 [2019-12-12]. <http://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104821>.
- [27] 顾吉萍, 周纷, 张龙, 等. 中华绒螯蟹雌雄蟹肉中游离氨基酸的提取工艺优化[J]. 食品工业科技, 2019, 40(18): 147-151.
- [28] BELWAL T, HUANG H, LI L, et al. Optimization model for ultrasonic - assisted and scale - up extraction of Anthocyanins from *Pyruscommunis* 'Starkrimson' fruit peel [J/OL]. Food Chem, 2019: 124993 [2019-09-10]. <http://www.researchgate.net/publication/333707715>.

(上接第 86 页)

相对于传统化学催化法而言,酶法具有降低废水排放、反应条件温和等优势,但是由于液体脂肪酶不可重复使用,导致生产成本相对化学催化法而言较高,同时酶失活产物可能对后续的甾醇结晶工段造成一定影响。在实际生产过程中,还可以根据物料的特性进一步对反应体系的适应性、反应时间的精确性、脂肪酶用量以及生物活性提升等方面进行深入研究,以更好地降低生产成本和提高效能。由于酶法避免了传统化学法酸碱产生的废水等问题,为实现清洁生产提供了新的途径,具有较好的商业推广应用价值。

参考文献:

- [1] 王瑞元. 中国菜籽油的生产和消费情况[J]. 中国油脂, 2019, 44(11): 1-2.
- [2] 姜洪峰. 菜籽油脱臭馏出物中天然 V_E 和植物甾醇提取工艺研究[D]. 杭州:浙江工业大学, 2006.
- [3] 严奉伟, 朱建飞, 邓明. 菜籽油精炼副产物利用[J]. 粮食与油脂, 2006(1): 10-12.
- [4] 肖斌, 朱雪莲. 菜籽油馏出物中维生素 E 的分子蒸馏工艺研究[J]. 广州化工, 2010, 38(6): 133-135.
- [5] 胡浩宇, 刘晓宇, 高政, 等. 菜籽油脱臭馏出物中提取 V_E 的研究进展[J]. 农产品加工·学刊, 2008(3): 8-10, 15.
- [6] 孟橘, 史宣明, 魏冰, 等. 双低菜籽油脱臭馏出物提取天然 V_E 的酯化工艺研究[J]. 中国油脂, 2004, 29(10): 32-34.
- [7] 邓颖颖. 黑曲霉脂肪酶的摇瓶发酵、性质及其合成月桂酸单酯的研究[D]. 江苏 无锡:江南大学, 2012.
- [8] 魏雪, 孙丽超, 李淑英, 等. 脂肪酶的固定化及其在食品领域的应用[J]. 生物技术通报, 2016, 32(11): 59-64.
- [9] 侯丽伟, 易玉峰, 丁福臣. 高碘酸氧化法测定甘油含量影响因素研究[J]. 粮食与油脂, 2010(1): 36-39.