

响应面法优化迷迭香脂溶性提取物脱色工艺

杨梦男,王莹,张静

(邵阳学院食品与化学工程学院,湖南邵阳422000)

摘要:旨在为迷迭香脂溶性提取物在食用油保鲜方面的应用提供参考,以玉米油提取的迷迭香脂溶性提取物(可作为抗氧化剂)为原料,对其进行脱色处理,以脱色率为指标,通过单因素试验和响应面法优化脱色工艺条件,并采用高效液相色谱法测定脱色前后迷迭香脂溶性提取物中脂溶性抗氧化成分(鼠尾草酸和鼠尾草酚)的含量。结果表明:与活性白土及活性白土与活性炭复配(质量比1:1、1:2、2:1)脱色剂相比,活性炭对迷迭香脂溶性提取物的脱色效果最好,最佳脱色工艺为活性炭添加量2.1%、脱色温度50℃、脱色时间59 min,在此条件下脱色率为(75.02±0.37)%;脱色前后迷迭香脂溶性提取物中脂溶性抗氧化成分含量分别为4.065 5%和3.883 6%。综上,优化条件下迷迭香脂溶性提取物的脱色效果较好,且脱色对其脂溶性抗氧化成分含量影响较小。

关键词:迷迭香;脂溶性提取物;脱色;玉米油;鼠尾草酸;鼠尾草酚

中图分类号:TS202.3;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)04-0127-05

Optimization of decolorization process of rosemary fat – soluble extract by response surface methodology

YANG Mengnan, WANG Ying, ZHANG Jing

(School of Food and Chemical Engineering, Shaoyang University, Shaoyang 422000, Hunan, China)

Abstract: In order to provide a reference for the application of rosemary fat – soluble extract in the preservation of edible oil, the rosemary fat – soluble extract (which can be used as an antioxidant) extracted by corn oil was decolorized. With the decolorization rate as the index, the decolorization process conditions were optimized by single factor experiment and response surface methodology, and the content of fat – soluble antioxidant components (carnosic acid and carnosic phenol) in rosemary fat – soluble extract before and after decolorization was determined by high performance liquid chromatography. The results showed that activated carbon had the best decolorization effect on rosemary fat – soluble extract compared with activated clay and compound decolorant of activated clay and activated carbon (mass ratio 1:1, 1:2, 2:1). The optimal decolorization process conditions were as follows: activated carbon dosage 2.1%, decolorization temperature 50℃, decolorization time 59 min. Under the optimal conditions, the decolorization rate was (75.02±0.37)%. The antioxidant content before and after decolorization in rosemary fat – soluble extract was 4.065 5% and 3.883 6%, respectively. In summary, the decolorization effect of rosemary fat – soluble extract under optimized conditions was better, and the decolorization had little effect on the content of fat – soluble antioxidant components.

Key words: rosemary; fat – soluble extract; decolorization; corn oil; carnosic acid; carnosic phenol

收稿日期:2023-02-24;修回日期:2024-01-16

基金项目:湖南省自然科学基金项目(2022JJ50212);邵阳学院研究生科研创新项目(CX2021SY072)

作者简介:杨梦男(1997),男,硕士研究生,研究方向为食品安全(E-mail)1240390991@qq.com。

通信作者:王莹,副教授,博士(E-mail)wdjcsx@163.com。

迷迭香提取物作为天然抗氧化剂,具有安全、高效等特点,且已通过美国、欧盟等国家(地区)的安全认证^[1-2]。迷迭香提取物中起抗氧化作用的成分主要是脂溶性的鼠尾草酸和鼠尾草酚,以及水溶性的迷迭香酸,且脂溶性抗氧化成分含量远高于水溶

性的^[2]。Ginsburg 等^[3]采用食用油来提取迷迭香中的脂溶性抗氧化成分,提取工艺具有安全、高效的特点,提取物对延长食用油货架期^[4-6]、增加煎炸油煎炸次数^[7-8]有一定效果。然而,食用油提取的迷迭香脂溶性抗氧化物中有色素,不利于后续应用,需要对其进行脱色处理。

目前,油脂行业中常采用吸附剂进行脱色^[9]。吸附脱色不仅能去除色素和杂质,也能去除一些多环芳烃、残留的有害金属和皂类物质^[10]。油脂行业常用的吸附剂有活性白土和活性炭,其中:活性白土在食用油中应用较为广泛,如牛玉芝等^[11]利用活性白土对黄连木油进行脱色,周海荣^[12]利用活性白土对瓜蒌籽油进行脱色,均取得了较好的脱色效果;活性炭大多属于单层分子吸附,可吸附大分子物质,去除蓝、绿色素^[13]。

玉米油是以玉米胚芽为原料制取的油脂,富含必需脂肪酸亚油酸,还富含脂溶性维生素和植物甾醇,具有一定的健康功效^[14]。本文以玉米油提取的迷迭香脂溶性提取物为原料,对其进行脱色处理,通过单因素试验和响应面试验优化脱色工艺条件,并对脱色前后迷迭香脂溶性提取物中抗氧化成分含量进行测定,以期为迷迭香脂溶性提取物在食用油保鲜方面的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

迷迭香叶,采自邵东县迷迭香种植基地;无添加玉米油,龙江金土地(长春)农业科技有限公司;活性白土,田东昊润新材料科技有限公司;活性炭,广东韩研活性炭科技有限公司;乙腈、正己烷均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

FW400A 高速万能粉碎机,北京科伟永兴仪器有限公司;GZX-9140 MBE 电热鼓风干燥箱,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;分样筛,承泽丝网制品加工厂;UV-1780 紫外分光光度计,Shimadzu 公司;FA2204C 电子天平,上海天美天平仪器有限公司;VELOCITY 14R 离心机,Dynamic Scientific 公司;U3000 高效液相色谱仪,Thermo Fisher 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 迷迭香脂溶性提取物的制备

将迷迭香叶粉碎、过 0.6 mm(30 目)筛得到迷迭香叶粉。参考王莹等^[15]的方法,称取一定质量的迷迭香叶粉于 150 mL 锥形瓶中,按料液比 1:25 加入玉米油,在 70℃ 下水浴提取 2 h(期间每隔 20 min

摇匀一次),取出冷却后在 10 000 r/min、3℃ 下离心 15 min,收集上清液,得到迷迭香脂溶性提取物。

1.2.2 迷迭香脂溶性提取物的脱色

取 20 mL 迷迭香脂溶性提取物于 100 mL 锥形瓶中,加入一定量的脱色剂并用玻棒搅拌均匀,在一定温度下恒温水浴加热一定时间(期间每隔 10 min 用玻棒搅拌一次),取出冷却后转移至 50 mL 离心管中,在 8 000 r/min、3℃ 下离心 15 min,收集上清液,得到脱色后的迷迭香脂溶性提取物。

1.2.3 脱色率的测定

参考宋明发^[16]、彭彰文^[17]等方法并进行改进,首先以正己烷为参比液,用紫外分光光度计对迷迭香脂溶性提取物进行光谱扫描,确定最大吸收波长为 320 nm,再以正己烷作参比,用 1 cm 比色皿于 320 nm 波长下测定脱色前后样品的吸光度,根据公式(1)计算脱色率(Y)。

$$Y = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为脱色前样品的吸光度; A_1 为脱色后样品的吸光度。

1.2.4 迷迭香脂溶性提取物中总抗氧化成分含量的测定

参照 GB 1886.172—2016 测定迷迭香脂溶性提取物中总抗氧化成分(以鼠尾草酸和鼠尾草酚计)含量。

1.2.5 数据处理

所有试验均设置 3 组平行试验,结果以“平均值±标准差”表示,采用 Design-Expert 12 软件进行响应面优化,用 Origin 2017 软件作图。

2 结果与分析

2.1 迷迭香脂溶性提取物脱色单因素试验

2.1.1 脱色剂的影响

在脱色剂添加量 2%、脱色温度 70℃、脱色时间 60 min 条件下,分别以活性白土、活性炭以及活性白土与活性炭复配(质量比分别为 1:1、1:2、2:1,复配脱色剂分别简称为“复配 1”“复配 2”“复配 3”)作为脱色剂,对迷迭香脂溶性提取物进行脱色,考察不同脱色剂的脱色效果,结果见图 1。

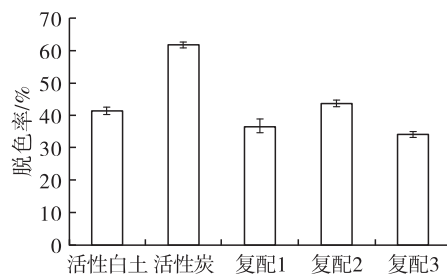


图 1 不同脱色剂对脱色率的影响

由图1可知,不同脱色剂脱色率从大到小排序为活性炭>活性白土与活性炭(质量比1:2)>活性白土>活性白土与活性炭(质量比1:1)>活性白土与活性炭(质量比2:1),活性炭的脱色率最高,为61.67%,活性白土与活性炭(质量比2:1)脱色率最低,为34.02%。因此,选择活性炭作为脱色剂进行后续研究。

2.1.2 活性炭添加量的影响

在脱色温度70℃、脱色时间60 min条件下,考察活性炭添加量对迷迭香脂溶性提取物脱色效果的影响,结果见图2。

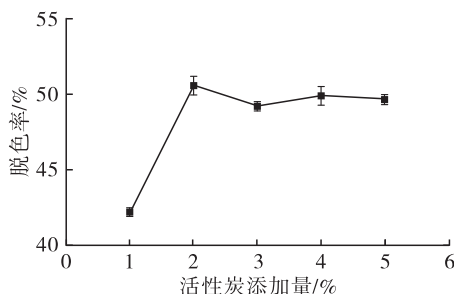


图2 活性炭添加量对脱色率的影响

由图2可知:随着活性炭添加量的增加,迷迭香脂溶性提取物的脱色率先增加,在活性炭添加量达到2%时,脱色率最高;随着活性炭添加量的继续增加,脱色率略有下降并趋于稳定。这可能是因为当活性炭添加量较低时,不能完全吸附迷迭香脂溶性提取物中的色素,增加活性炭添加量可使其吸附色素的面积增大,促进吸附过程的进行,当活性炭添加量达到2%时,吸附达到饱和,此时脱色效果最好^[17];活性炭添加量超过2%时成分发生絮结,使之接触的面积减小,导致脱色率略有降低的原因有待进一步分析,但过多的活性炭会吸附一部分油脂,造成迷迭香脂溶性抗氧化成分的损失^[18-19]。因此,选择活性炭添加量为2%。

2.1.3 脱色温度的影响

在活性炭添加量2%、脱色时间60 min条件下,考察脱色温度对迷迭香脂溶性提取物脱色效果的影响,结果见图3。

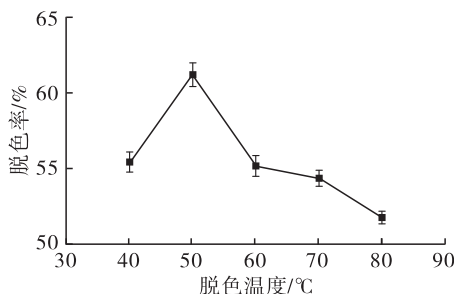


图3 脱色温度对脱色率的影响

由图3可知,随着脱色温度的升高,迷迭香脂溶性提取物的脱色率先增大后减小,在50℃时脱色率最高。这可能是因为,在一定温度范围内,适当提高脱色温度,色素分子的布朗运动速度加快,活性炭吸附色素速率升高,从而使脱色率增大^[19];吸附脱色是放热反应,温度过高不利于色素的吸附,还可能会生成新的色素^[20],导致脱色率降低。因此,选择脱色温度为50℃。

2.1.4 脱色时间的影响

在活性炭添加量2%、脱色温度50℃条件下,考察脱色时间对迷迭香脂溶性提取物脱色效果的影响,结果见图4。

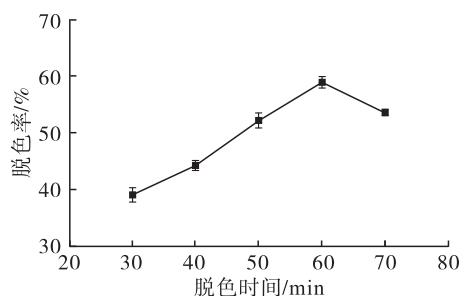


图4 脱色时间对脱色率的影响

由图4可知,随着脱色时间的延长,迷迭香脂溶性提取物的脱色率呈先升后降的趋势,在脱色时间60 min时脱色效果最好。这可能是因为迷迭香脂溶性提取物的脱色过程是一个动态的吸附平衡过程,需要一定的时间达到吸附平衡^[18],但脱色时间过长,可能会加速油脂氧化,副反应增加,在活性炭的催化下产生了新的色素,导致脱色率降低^[18-20]。因此,脱色时间控制在60 min为宜。

2.2 迷迭香脂溶性提取物脱色响应面优化试验

2.2.1 响应面试验设计及分析

根据单因素试验结果,以活性炭为脱色剂,选择脱色剂添加量(A)、脱色温度(B)、脱色时间(C)3个因素,以脱色率(Y)为响应值,进行响应面优化试验。响应面试验因素与水平如表1所示,响应面试验设计及结果如表2所示。

表1 响应面试验因素与水平

水平	A 活性炭添加量/%	B 脱色温度/°C	C 脱色时间/min
-1	1.5	45	55
0	2.0	50	60
1	2.5	55	65

表2 响应面试验设计及结果

试验号	A	B	C	Y/%
1	-1	-1	0	63.71 ± 0.42
2	1	-1	0	71.52 ± 0.36
3	-1	1	0	70.91 ± 0.38
4	1	1	0	66.17 ± 0.27
5	-1	0	-1	66.84 ± 0.34
6	1	0	-1	69.55 ± 0.53
7	-1	0	1	66.66 ± 0.36
8	1	0	1	66.89 ± 0.29
9	0	-1	-1	67.34 ± 0.37
10	0	1	-1	67.08 ± 0.41
11	0	-1	1	63.17 ± 0.35
12	0	1	1	66.19 ± 0.31
13	0	0	0	74.42 ± 0.33
14	0	0	0	74.48 ± 0.34
15	0	0	0	74.16 ± 0.31
16	0	0	0	74.22 ± 0.36
17	0	0	0	74.97 ± 0.33

采用 Design - Expert 12 软件对表2 试验结果进行多元回归拟合,得到二次多项回归模型方程: $Y = 74.45 + 0.75A + 0.58B - 0.99C - 3.14AB - 0.62AC + 0.82BC - 2.42A^2 - 3.96B^2 - 4.55C^2$ 。

对回归模型进行方差分析,结果见表3。

表3 方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F	p
模型	255.37	9	28.37	175.63	<0.000 1**
A	4.52	1	4.52	27.95	0.001 1**
B	2.66	1	2.66	16.44	0.004 8**
C	7.80	1	7.80	48.29	0.000 2**
AB	39.38	1	39.38	243.73	<0.000 1**
AC	1.54	1	1.54	9.52	0.017 7*
BC	2.69	1	2.69	16.65	0.004 7**
A ²	24.58	1	24.58	152.16	<0.000 1**
B ²	65.90	1	65.90	407.93	<0.000 1**
C ²	87.12	1	87.12	539.27	<0.000 1**
残差	1.13	7	0.16		
失拟项	0.72	3	0.24	2.35	0.213 5
净误差	0.41	4	0.10		
总回归	256.50	16			

注: * 表示差异显著($p < 0.05$), ** 表示差异极显著($p < 0.01$)

由表3 可以看出,回归模型极显著($p < 0.000 1$),失拟项不显著,说明模型可行。模型的决定系数(R^2)为 0.995 6,校正决定系数(R_{Adj}^2)为 0.989 9,说明模型拟合度很高。一次项 A、B、C,交互项 AB、BC,以及二次项 A²、B²、C² 的影响极显著,交互项 AC 的影响显著。3 个因素对迷迭香脂溶性提取物脱色率影响的主次程度为脱色时间 > 活性炭添加量 > 脱色温度。

2.2.2 最佳脱色工艺条件及验证

通过对拟合模型求解,得到迷迭香脂溶性提取物最佳脱色条件,即活性炭添加量 2.07%、脱色温度 49.98 °C、脱色时间 59.33 min,此时脱色率预测值为 74.57%。考虑到实际操作,将最佳脱色条件修正为活性炭添加量 2.1%、脱色温度 50 °C、脱色时间 59 min,在此条件下进行 3 次重复试验,得到脱色率为(75.02 ± 0.37)%,与预测值仅相差 0.45 百分点,表明模型合理有效。

2.3 迷迭香脂溶性提取物中总抗氧化成分含量

脱色前后迷迭香脂溶性提取物中总抗氧化成分含量见图5。

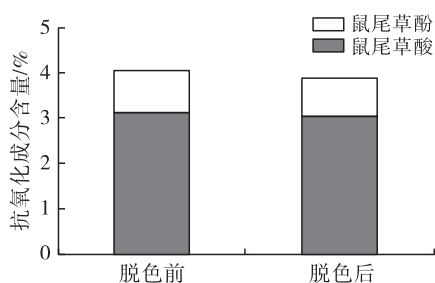


图5 脱色前后迷迭香脂溶性提取物中总抗氧化成分含量

由图5 可知,脱色前迷迭香脂溶性提取物中总抗氧化成分含量为 4.065 5%,其中鼠尾草酸和鼠尾草酚含量分别为 3.124 3%、0.941 2%,脱色后总抗氧化成分含量为 3.883 6%,其中鼠尾草酸和鼠尾草酚含量分别为 3.037 1%、0.846 5%,总抗氧化成分损失较少。

3 结论

对玉米油提取的迷迭香脂溶性提取物进行脱色研究,通过单因素试验和响应面试验确定最优脱色工艺条件为活性炭添加量 2.1%、脱色温度 50 °C、脱色时间 59 min,在此条件下脱色率为(75.02 ± 0.37)%,脱色前后迷迭香脂溶性提取物中脂溶性抗氧化成分(鼠尾草酸和鼠尾草酚)含量分别为 4.065 5%和 3.883 6%,表明优化条件下迷迭香脂溶性提取物的脱色效果较好,且脱色对迷迭香脂溶性提取物中脂溶性抗氧化成分含量影响较小。

参考文献:

- [1] 杨丽萍,郭咪咪,段章群.天然抗氧化剂迷迭香提取物在食用植物油中的应用研究进展[J].粮油食品科技,2022,30(2):95-100.
- [2] 杜纪权,徐宏,曹庸,等.迷迭香提取物的抗氧化特性及应用中存在的问题[J].食品工业科技,2011,32(7):467-469,473.
- [3] GINSBURG S R, MALEKY F. Extraction of lipid-soluble antioxidants from rosemary leaves using vegetable oils[J]. Int J Food Sci Tech, 2020,55: 3135-3144.
- [4] 王莹,杨梦男,曾祥辉,等.迷迭香抗氧化剂在花生油中的复配筛选及货架期模型构建[J].中国粮油学报,2023,38(6):92-97.
- [5] 李维正,杨丽华,韩玲,等.果胶-迷迭香精油复合膜协同冰温贮藏对牛肉保鲜的影响[J].食品与发酵工业,2021,47(20):146-151.
- [6] 邓金良,刘玉兰,肖天真,等.不同抗氧化剂对花生油和大豆油氧化稳定性及预测货架期的影响[J].中国油脂,2019,44(8):35-40.
- [7] 王莹,邓慧,曾祥辉,等.迷迭香脂溶性复配抗氧化剂对花生油煎炸过程品质的影响[J].中国油料作物学报,2023,45(3):637-642.
- [8] 李鹏娟.迷迭香源抗氧化剂对薯条煎炸油品质的影响研究[D].广州:暨南大学,2020.
- [9] 张国馥,郜山保,王娟娟,等.浅析油脂精炼技术:吸附脱色[J].粮食与油脂,2011(11):28-30.
- [10] 罗凡,费学谦,方学智,等.脱色工艺中不同脱色剂对油茶籽油中苯并芘脱除效果的影响[J].中国油脂,2012,37(6):47-50.
- [11] 牛玉芝,屈凌波,肖咏梅,等.响应面法优化黄连木油脱色工艺研究[J].中国油脂,2012,37(10):19-22.
- [12] 周海荣.瓜蒌籽油脱色及其色素的提取、纯化和鉴定[D].合肥:安徽农业大学,2017.
- [13] 刘元法,王兴国,金青哲,等.油脂脱色过程中吸附剂对色素及微量成分的影响[J].中国油脂,2005,30(2):25-27.
- [14] 宋晓寒,王会.玉米油的营养功能及提取工艺[J].食品安全导刊,2018(21):135-136.
- [15] 王莹,曾祥辉,黄大川,等.迷迭香脂溶性抗氧化剂提取工艺的优化研究[J].中国油脂,2020,45(9):72-76.
- [16] 宋明发,刘晓燕,章乾,等.响应面法优化山桐子油脱色工艺[J].中国油脂,2021,46(5):14-18.
- [17] 彭彰文,马添,马浩瑞,等.山核桃油脱色工艺及脱色效果研究[J].农产品加工,2017(10):30-33,43.
- [18] 韩玉泽,李柠,万松涛,等.响应面法优化青海胡麻籽油脱色工艺[J].粮油食品科技,2020,28(4):113-118.
- [19] 陈焱,尤梦圆,翟孟婷,等.大豆油活性白土脱色影响因素[J].中国油脂,2021,46(7):23-26.
- [20] 李冯程,金文闻,张永强,等.冷榨油茶籽毛油脱胶与脱色工艺研究[J].食品安全质量检测学报,2021,12(7):2728-2737.
- [9] LI Y, WAN Y L, MAMU Y, et al. Protein aggregation and Ca^{2+} -induced gelation of soymilk after heat treatment under slightly alkaline conditions [J/OL]. Food Hydrocolloid, 2022, 124: 107274 [2022-12-30]. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107274>.
- [10] OU S Y, KWOK K C, WANG Y, et al. An improved method to determine SH and -S-S- group content in soymilk protein[J]. Food Chem, 2004, 88(2): 317-320.
- [11] LEVINE R L, GARLAND D, OLIVER C N, et al. Determination of carbonyl content in oxidatively modified proteins[J]. Methods Enzymol, 1990, 186: 464-478.
- [12] 季秋燕.通过制浆工艺及谷氨酰胺转氨酶作用改良腐竹品质的研究[D].江苏无锡:江南大学,2019.
- [13] 季秋燕,孔祥珍,华欲飞.无氧磨浆工艺对腐竹品质的影响[J].食品与机械,2019,35(6):177-181.
- [14] ZHANG S R, LEE J, KIM Y. Chemical composition, water vapor permeability, and mechanical properties of yuba film influenced by soymilk depth and concentration [J]. J Sci Food Agric, 2018, 98(5): 1751-1756.
- [15] 谢丽燕.腐竹生产工艺及影响因素研究[D].南宁:广西大学,2014.
- [16] MARTINS V B, NETTO F M. Physicochemical and functional properties of soy protein isolate as a function of water activity and storage [J]. Food Res Int, 2006, 39(2): 145-153.
- [17] CHEN Y M, ONO T. Protein particle and soluble protein structure in prepared soymilk [J]. Food Hydrocolloid, 2014, 39: 120-126.
- [18] DING Y Y, LI J, WU C, et al. The relationship between the chemical composition and the quality of the soybean film during peeling process [J]. Food Sci Nutr, 2020, 8(9): 4944-4956.
- [19] GUO F X, LIN L, HE Z Y, et al. Storage stability of soy protein isolate powders containing soluble protein aggregates formed at varying pH [J]. Food Sci Nutr, 2020, 8(10): 5275-5283.
- [20] CHEN Y, YAMAGUCHI S, ONO T. Mechanism of the chemical composition changes of yuba prepared by a laboratory processing method [J]. J Agric Food Chem, 2009, 57(9): 3831-3836.
- [21] SHIH M C, HWANG T S, CHOU H Y. Physicochemical and functional property changes in soy protein isolates stored under high relative humidity and temperature [J]. J Food Sci Technol, 2016, 53(1): 902-908.

(上接第109页)