

综合利用

响应面优化油茶籽油脱臭馏出物中维生素E的提取工艺研究

吴雪辉^{1,2}, 蓝梧涛¹, 容 欧¹

(1. 华南农业大学 食品学院, 广州 510642; 2. 广东省油茶工程技术研究中心, 广州 510642)

摘要:为了合理开发利用油茶籽油精炼副产物, 将油茶籽油脱臭馏出物经过甲酯化后作为提取天然维生素E(V_E)的原料。研究了提取溶剂、料液比、提取温度、提取时间、搅拌速率对 V_E 提取率的影响, 通过中心组合设计及响应面分析, 确定出最优提取条件为提取溶剂为无水乙醇、料液比1:4、提取时间43 min、提取温度60℃、搅拌速率126 r/min, 在此条件下 V_E 提取率为93.9%。

关键词:油茶籽油脱臭馏出物; 维生素E; 响应面; 提取工艺

中图分类号: TS201.1; TS229 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2018)05-0113-04

Optimization of extraction of vitamin E from deodorizer distillate of oil – tea camellia seed oil by response surface methodology

WU Xuehui^{1,2}, LAN Wutao¹, RONG Ou¹

(1. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. Guangdong Province Engineering Technology Research Center of Camellia Oleifera, Guangzhou 510642, China)

Abstract: In order to rationally exploit and utilize the by-products from refined oil – tea camellia seed oil, the deodorizer distillate after methyl esterification was used as raw material to extract vitamin E (V_E). The effects of extraction solvent, ratio of material to liquid, extraction temperature, extraction time and stirring rate on the extraction rate of V_E were studied. The optimal conditions were obtained by the central composite design and response surface methodology as follows: with anhydrous ethanol as extract, ratio of material to liquid 1:4, extraction time 43 min, extraction temperature 60℃ and stirring rate 126 r/min. Under these conditions, the extraction rate of V_E was 93.9%.

Key words: deodorizer distillate of oil – tea camellia seed oil; vitamin E; response surface methodology; extraction process

维生素E(V_E), 是生育酚和生育三烯酚以及具有生育酚生理活性的衍生物的总称, 具有清除自由基、抗癌、抗心血管疾病、提高免疫力和抗衰老的作用^[1-2]。天然 V_E 主要存在于油料作物种子及植物油脂中, 其中以植物油脂精炼过程中产生的副产品脱臭馏出物中含量最高, 是提取天然 V_E 的主要来源和研究热点^[3-7]。从油脂脱臭馏出物中提取的

V_E 生理活性高、营养丰富、安全可靠, 在食品、药品、化妆品等领域具有较高的应用价值^[8-9]。

油茶籽油脱臭馏出物是油茶籽油精炼过程中脱臭工序的副产物, 含有 α -生育酚750.9 mg/kg、甾醇2463.58 mg/kg、角鲨烯887.47 mg/kg、棕榈酸3.38%、油酸24.32%、亚油酸3.51%^[10], 具有较高的开发利用价值。随着近年来油茶种植面积的迅速扩大和油茶籽油加工精度的提高, 脱臭馏出物产量逐步增加, 但目前对油茶籽油脱臭馏出物的开发利用研究报道很少^[11-12], 大部分油茶籽油工厂的脱臭馏出物没有加以利用, 造成极大的资源浪费。因此, 本研究以油茶籽油脱臭馏出物为原料, 经过甲酯化

收稿日期: 2017-09-18; 修回日期: 2017-10-28

基金项目: 林业公益性行业科研专项经费项目(201504703); 广东省林业科技创新项目(2014KJ CX016-02)

作者简介: 吴雪辉(1965), 女, 教授, 博士, 研究方向为粮油食品加工(E-mail) xuehuw@scau.edu.cn。

后,研究其中 V_E 的提取工艺,为合理开发利用油茶籽油精炼副产物,提高油茶籽油生产附加值,促进油茶产业发展提供技术依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

油茶籽油脱臭馏出物,由广东宝华农业科技股份有限公司提供。

甲醇、无水乙醇、正己烷、石油醚、乙醚、 $FeCl_3$ 、2,2-联吡啶、磷酸:均为分析纯; V_E 标准品:安徽酷尔生物工程有限公司;NKC-9强酸性阳离子交换树脂:陕西乐博生化科技有限公司。

1.1.2 仪器与设备

BS-IIS型分析天平,DK-8D型电热恒温水浴锅,754型紫外-可见分光光度计,数显恒速强力电动搅拌机。

1.2 试验方法

1.2.1 大孔树脂催化油茶籽油脱臭馏出物甲酯化

按料液比 1:2 加入油茶籽油脱臭馏出物和甲醇,以 NKC-9 强酸性阳离子交换树脂为催化剂,65℃下搅拌 3 h,冷却后静置分层,经分液漏斗过滤得到的油相即为甲酯化的脱臭馏出物。

1.2.2 甲酯化脱臭馏出物中 V_E 的提取

准确称取 20 g 甲酯化脱臭馏出物,加入一定量的溶剂,在适宜的温度和搅拌速率下提取一定的时间,密封静置分层,得到溶剂相和油相,将溶剂相真空浓缩至 20 mL,得到 V_E 提取液。

1.2.3 V_E 含量的测定

采用分光光度法测定 V_E 含量。

标准曲线绘制:精确称取 20 mg V_E 标准品溶解于 100 mL 无水乙醇中,用移液枪分别吸取 0.0、0.1、0.25、0.5、0.75、1.0、2.0、3.0 mL V_E 溶液于 10 mL 的棕色容量瓶中,加入 1.1 mmol/L 的 $FeCl_3$ 溶液 1 mL 和 7.6 mmol/L 的 2,2-联吡啶溶液 2.5 mL,混匀避光显色 10 min,再加入 0.4 mmol/L 磷酸溶液 1 mL,用无水乙醇定容,振荡摇匀,以相应的试剂做空白,520 nm 波长条件下测定溶液的吸光值,绘制标准曲线,得出 V_E 含量 Y 与吸光值 X 的线性回归方程: $Y=0.243X-0.0116$, $R^2=0.99496$ 。

将 0.2 mL 样品溶液稀释 10 倍,取其中 1 mL 于 10 mL 的棕色容量瓶中,然后按标准曲线制作方法,测定样品溶液的吸光值,并按下式计算 V_E 提取率:

$$V_E \text{ 提取率} = \frac{Y \times V \times n}{M \times C} \times 100\%$$

式中: Y 为由回归方式计算出的样品中 V_E 含

量,mg/mL; V 为样品体积,mL; n 为样本稀释倍数; M 为甲酯化脱臭馏出物的质量,g; C 为甲酯化脱臭馏出物中 V_E 的含量,mg/g。

1.2.4 数据处理

采用 Design-Expert 8.0.6、Origin 9.0 等软件进行数据处理及制图。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 提取溶剂对 V_E 提取率的影响

称取 20 g 的甲酯化脱臭馏出物,按 1:3 的料液比分别加入甲醇、无水乙醇、正己烷、石油醚、乙醚,在提取温度 50℃、搅拌速率 120 r/min 的条件下提取 30 min,提取结束后,测定 V_E 含量,并计算提取率,结果见图 1。

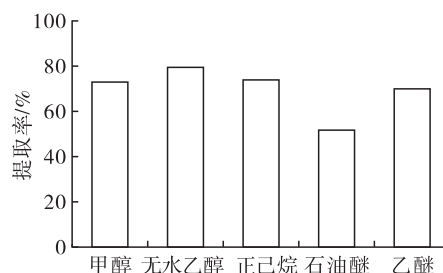


图 1 提取溶剂对 V_E 提取率的影响

由图 1 可知,不同的提取溶剂对 V_E 提取率有影响,其中以无水乙醇的提取率最高,为 79.9%,其次是正己烷、甲醇、乙醚、石油醚,提取率分别为 74.7%、74.1%、71.0%、52.2%。无水乙醇作为一种常见的有机溶剂,具有成本低、易回收、提取效率高、环境污染少且无毒无害的特点。因此,选择无水乙醇作为 V_E 提取溶剂。

2.1.2 料液比对 V_E 提取率的影响

称取 20 g 的甲酯化脱臭馏出物,以无水乙醇为提取溶剂,料液比分别为 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5,在提取温度 50℃、搅拌速率 120 r/min 条件下提取 30 min,提取结束后,测定 V_E 含量,并计算提取率,结果见图 2。

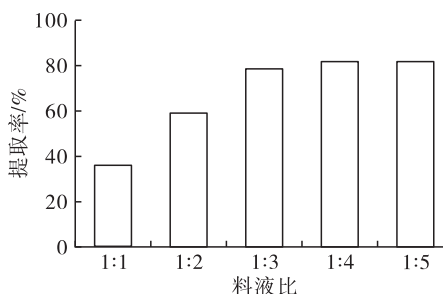


图 2 料液比对 V_E 提取率的影响

由图 2 可知,随着料液比的增加, V_E 提取率先

迅速升高,当料液比为 1:3 时,提取率为 79.9%,此后增大料液比, V_E 提取率基本保持不变。因为料液比增加,加大了溶质的扩散速度,促进 V_E 溶出,使提取液中的 V_E 含量增大。因此,选择料液比为 1:3。

2.1.3 提取时间对 V_E 提取率的影响

称取 20 g 的甲酯化脱臭馏出物,以无水乙醇为提取溶剂,在料液比 1:3、提取温度 50℃、搅拌速率 120 r/min 的条件下分别提取 10、20、30、40、50、60 min,提取结束后,测定 V_E 含量并计算提取率,结果如图 3 所示。

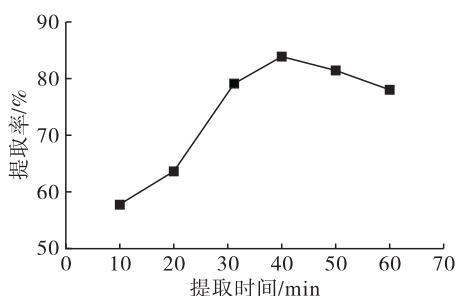


图 3 提取时间对 V_E 提取率的影响

由图 3 可知,随着提取时间的延长, V_E 提取率逐渐增加,提取时间为 40 min 时,提取率达到最大,为 84.0%,此后,继续延长提取时间, V_E 提取率反而有所下降。因此,提取时间以 40 min 为宜。

2.1.4 提取温度对 V_E 提取率的影响

称取 20 g 的甲酯化脱臭馏出物,以无水乙醇为提取溶剂,提取温度分别为 30、40、50、60、70、80℃,在料液为 1:3、搅拌速率 120 r/min 条件下提取 40 min,提取结束后,测定 V_E 含量并计算提取率,结果如图 4 所示。

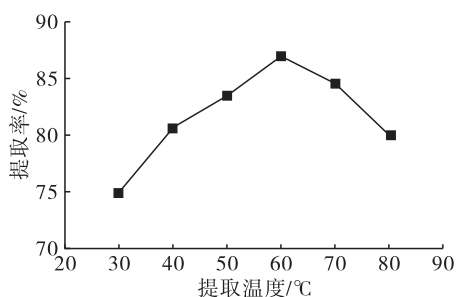


图 4 提取温度对 V_E 提取率的影响

由图 4 可知,随着提取温度的升高, V_E 提取率迅速增加,提取温度为 60℃ 时, V_E 提取率达到 87.3%,继续升高提取温度, V_E 提取率开始下降。因此,选择提取温度为 60℃。

2.1.5 搅拌速率对 V_E 提取率的影响

称取 20 g 甲酯化脱臭馏出物,以无水乙醇为提取溶剂,在料液比 1:3、提取温度 60℃ 下提取 40 min,搅拌速率分别为 40、80、120、160、200 r/min,提

取结束后,测定 V_E 含量并计算提取率,结果如图 5 所示。

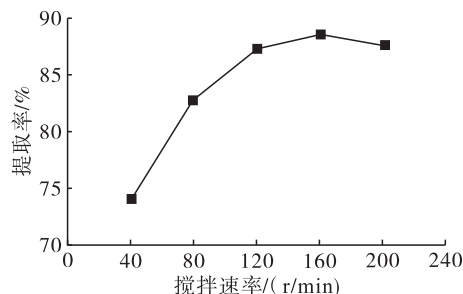


图 5 搅拌速率对 V_E 提取率的影响

由图 5 可知,随着搅拌速率的增大, V_E 提取率逐渐增加,当搅拌速率达 120 r/min 时, V_E 提取率为 87.2%,此后继续增大搅拌速率, V_E 提取率基本保持平缓。考虑到搅拌速率的提高会增加提取过程中的能耗,造成资源浪费。因此,选择搅拌速率为 120 r/min。

2.2 响应面优化试验

以无水乙醇为提取溶剂,选择对 V_E 提取效果影响较大的 4 个因素,采用 Box - Behnken 中心组合和响应面分析法设计四因素三水平试验方案,因素水平见表 1,响应面试验设计及结果见表 2。

表 1 因素水平

水平	A 料液比	B 提取时间/ min	C 提取温度/ °C	D 搅拌速率/ (r/min)
-1	1:2	30	50	80
0	1:3	40	60	120
1	1:4	50	70	160

表 2 响应面试验设计及结果

试验号	A	B	C	D	提取率/%
1	-1	-1	0	0	58.2
2	1	-1	0	0	80.8
3	-1	1	0	0	60.0
4	1	1	0	0	91.7
5	0	0	-1	-1	77.4
6	0	0	1	-1	67.9
7	0	0	-1	1	59.6
8	0	0	1	1	87.0
9	-1	0	0	-1	61.6
10	1	0	0	-1	89.4
11	-1	0	0	1	58.1
12	1	0	0	1	92.1
13	0	-1	-1	0	67.8
14	0	1	-1	0	71.9
15	0	-1	1	0	68.3
16	0	1	1	0	75.2
17	-1	0	-1	0	50.8
18	1	0	-1	0	88.4
19	-1	0	1	0	61.1

续表 2

试验号	A	B	C	D	提取率/%
20	1	0	1	0	78.4
21	0	-1	0	-1	74.2
22	0	1	0	-1	73.7
23	0	-1	0	1	71.8
24	0	1	0	1	79.1
25	0	0	0	0	88.4
26	0	0	0	0	87.1
27	0	0	0	0	90.7

采用 Design - Expert 软件对表 2 数据进行回归拟合,得到回归模型: $Y = 88.70 + 14.25X_1 + 2.54X_2 + 1.84X_3 + 0.3X_4 + 2.26X_1X_2 - 5.09X_1X_3 + 1.55X_1X_4 + 0.70X_2X_3 + 1.95X_2X_4 + 9.23X_3X_4 - 8.21X_1^2 - 7.95X_2^2 - 10.33X_3^2 - 5.54X_4^2$ 。

对回归模型进行方差分析,结果见表 3。

表 3 回归模型方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F	P	显著性
模型	3 822.56	14	273.04	47.85	<0.000 1	**
X_1	2 435.33	1	2 435.33	426.82	<0.000 1	**
X_2	77.67	1	77.67	13.61	0.003 1	**
X_3	40.59	1	40.59	7.11	0.020 5	*
X_4	1.05	1	1.05	0.18	0.675 5	
X_1X_2	20.34	1	20.34	3.56	0.083 4	
X_1X_3	103.53	1	103.53	18.14	0.001 1	**
X_1X_4	9.67	1	9.67	1.70	0.217 4	
X_2X_3	1.95	1	1.95	0.34	0.570 0	
X_2X_4	15.21	1	15.21	2.67	0.128 5	
X_3X_4	340.59	1	340.59	59.69	<0.000 1	**
X_1^2	359.63	1	359.63	63.03	<0.000 1	**
X_2^2	337.22	1	337.22	59.10	<0.000 1	**
X_3^2	569.57	1	569.57	99.82	<0.000 1	**
X_4^2	163.49	1	163.49	28.65	0.000 2	**
残差	68.47	12	5.71			
失拟项	61.81	10	6.18	1.86	0.400 5	
纯误差	6.66	2	3.33			
总离差	3 891.03	26				

注:** 差异极显著($P < 0.01$), * 差异显著($P < 0.05$)。

由表 3 可知,回归模型极显著($P < 0.000 1$),失拟项($P = 0.400 5 > 0.05$)不显著。 $R^2 = 0.982 4$,说明模型可以解释 98.24% 试验所得 V_E 提取率的变化,且 $R^2_{Adj} = 0.961 9$,与 R^2 相近,说明模型拟合度高,可以用来分析和预测 V_E 提取工艺条件。一次项 X_1 、 X_2 ,二次项 X_1^2 、 X_2^2 、 X_3^2 、 X_4^2 ,交互项 X_1X_3 、 X_3X_4 对 V_E 提取率的影响极显著; X_3 对 V_E 提取率的影响显著。通过对模型的拟合分析,预测出最佳的提取条件为料液比 1:3.94、提取时间 43.12 min、提取温度 59.41 °C、搅拌速率 126.57 r/min,此条件下 V_E 提取

率的预测值为 95.8%。

根据实际可操作性,将预测的最佳提取条件调整为料液比 1:4、提取时间 43 min、提取温度 60 °C、搅拌速率 126 r/min,重复 3 次试验, V_E 的平均提取率为 93.9%,与预测值 95.8% 相差 1.9 个百分点,说明模型的准确度高,能较好地预测 V_E 提取工艺条件。

3 结论

以甲酯化后的油茶籽油脱臭馏出物为原料提取 V_E ,在单因素试验的基础上,通过响应面试验对 V_E 提取的工艺条件进行优化,得出最佳提取条件为提取溶剂为无水乙醇、料液比 1:4、提取时间 43 min、提取温度 60 °C、搅拌速率 126 r/min,在此条件下 V_E 提取率为 93.9%。

参考文献:

- [1] 武文华,曹玉平,刘凯,等.天然维生素 E 提取工艺研究现状[J].中国油脂,2016,41(8):88-91.
- [2] 马嫻,朱胜华,胡春梅,等. V_E 复合抗氧化剂在鸡油中的抗氧化性能研究[J].中国粮油学报,2012,27(8):48-51.
- [3] 王义永,缪飞,许新德,等.硫酸对大豆油脱臭馏出物中天然 V_E 和植物甾醇的影响[J].中国食品添加剂,2014(3):152-157.
- [4] 朱振南.菜籽油脱臭馏出物的维生素 E 和甾醇提取及共轭亚油酸甾醇酯的制备[D].武汉:华中科技大学,2013.
- [5] 吕双双,任婷婷,李书国.玉米胚芽油脱臭馏出物中植物甾醇和 V_E 同时提取的研究[J].食品科技,2014(6):182-187.
- [6] 郭文波.新疆棉籽油脱臭馏出物中 V_E 的提取技术研究[D].新疆石河子:石河子大学,2015.
- [7] AHSAN H, AHAD A, SIDDIQUI W A. A review of characterization of tocotrienols from plant oils and foods[J]. J Chem Biol, 2015, 8(2):45-59.
- [8] 王石,王峻,肖志明,等.天然维生素 E 的检测技术研究进展[J].中国饲料,2017(15):28-33.
- [9] OEHLKE K, HARBAUM - PIAYDA B, MEYER F, et al. Antioxidant activity of deodorizer distillate fractions in rapeseed oil[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2016, 119(7):1600273.
- [10] 刘存存,方学智,姚小华,等.油茶籽油精炼过程中主要营养成分的变化[J].中国油脂,2011,36(2):36-39.
- [11] 刘存存,方学智,李宝才,等.茶油脱臭馏出物中甾醇精制的研究[J].食品工业科技,2012(2):250-253.
- [12] 陈焱,方学智,费学谦.油茶籽油脱臭馏出物维生素 E 的分子蒸馏工艺研究[J].江西农业大学学报,2012,34(1):175-178.