

超声辅助法提取刺玫籽油工艺优化

黄 威, 李倬林, 岳玉兰, 王 政, 石一鸣, 容晨曦, 张 杰, 李铁柱*

(吉林省农业科学院, 长春 130033)

摘 要:以单因素试验为基础, 利用响应面(RSM)分析试验, 对超声辅助法提取刺玫籽油工艺进行优化, 数学模型拟合度较好。选择正己烷作为萃取溶剂, 确定刺玫籽油超声最优提取条件: 粉碎粒度为 60 目、料液比为 1:4、超声温度为 50℃、超声功率为 200W、超声时间为 30 min、提取次数为 2 次, 此时刺玫籽油得率达到 11.92%, 该条件下浸提的刺玫籽油油质较好。

关键词:刺玫籽油; 响应面; 提取工艺

中图分类号: TS225.1*9

文献标识码: A

文章编号: 1003-8701(2016)05-0107-06

Optimization of Technology of Extracting Rose Seed Oil by Ultrasonic Assisted Method

HUANG Wei, LI Zhuolin, YUE Yulan, WANG Zheng, SHI Yiming, RONG Chenxi, ZHANG Jie, LI Tiezhu*

(Jilin Academy of Agricultural Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: By single factor experiment as the foundation, response surface methodology (RSM) analysis of the test and the ultrasonic assisted method was used to optimize the process of rose seed oil extraction. The mathematical model fitted perfectly. N-hexane as solvent extraction, the optimal ultrasonic extraction conditions were as follows: grinding particle size is 60 mesh, material liquid ratio 1:4, ultrasonic temperature 50℃, ultrasonic power of 200 W, ultrasonic time for 30 min and extraction 2 times. At this time, the thorn rose seed oil yield reached 11.92%. Under these conditions, leaching rose seed oil quality was good.

Key words: Rose seed oil; Response surface methodology; Extraction technology

刺玫果(*Rosa davurica* Pall.)是一种具备开拓前景的自生经济灌木, 它的果实具有药用和功能食品开发价值。刺玫果籽中也含有丰富的营养物质^[1-3], 然而刺玫果加工过程中产生的刺玫籽常作为生产废料, 一般不被国内利用, 导致资源浪费。刺玫籽油的组成为脂肪酸甘油酯, 刺玫籽油定富含不饱和脂肪酸, 如亚油酸(C18:2), 亚麻酸(C18:3)和油酸(C18:1)^[4], 此外刺玫籽油还含有 17 种氨基酸及维生素 C、维生素 E、维生素 B(B₁和 B₂)、β-胡萝卜素及其他有益健康的成分^[4-6]。因此, 若能使刺玫籽变废为宝, 充分利用刺玫籽中的植物籽油, 将为刺玫果产业带来良好的经济效益。

本研究以长白山区刺玫籽为原材料, 应用超声辅助法浸提刺玫籽油, 通过响应面法确定最佳提取条件。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

刺玫籽购于长白山区; 其余试剂均为国产分析纯。

中草药粉碎机(FW177)型, 天津市泰斯特仪器有限公司; 电子分析天平(FA2004B)型, 上海佑科仪器仪表有限公司; 数控超声波清洗器(KQ5200DB)型, 昆山市舒美超声仪器有限公司; 电热恒温鼓风干燥器(DHG-9240A)型, 上海一恒科技有限公司; 索氏提取器(规格 250 mL), BO-MEX 玻璃器皿有限公司; 旋转蒸发器(RE-2000 型), 上海亚荣生化仪器厂; 冷冻型多功能离心机(Thermo CR3i 型), 美国 Thermo Fisher 科技公司。

1.2 方法

1.2.1 刺玫籽油提取工艺

收稿日期: 2016-05-12

基金项目: 吉林省重点科技攻关项目(20140204051YY); 吉林省科技厅重大科技攻关专项(20140203014NY); 国家重点研发计划(2016YFC0500307)

作者简介: 黄 威(1976-), 男, 副研究员, 硕士, 主要从事农产品加工研究。

通讯作者: 李铁柱, 男, 博士, 副研究员, E-mail: tiezhu_li@163.com

刺玫籽油的提取:刺玫籽→烘干(40℃)→粉碎过筛→正己烷超声提取→离心得到浸提液→旋转蒸发→刺玫籽油。

刺玫籽油得率计算:

$$\text{刺玫籽油得率} = \frac{\text{刺玫籽油提取量}}{\text{刺玫籽量}} \times 100\%$$

1.2.2 刺玫籽油单因素实验

正己烷是国际上油脂浸提工艺最主要的溶剂,在我国工业化生产中已被推广使用^[7-10]。对比6号抽提溶剂,物料提取的油脂溶解性基本相似,但正己烷具有化学性质稳定的特点,对物料种类选择性相对更好,并且正己烷毒性较小,沸点低(68℃),便于回收,易于工业化生产。因此,试验确定正己烷作为刺玫籽油提取剂。

1.2.2.1 不同粉碎粒度对刺玫籽油得率的影响

称取刺玫籽 5.00 g,料液比 1:3,超声温度 40℃,超声功率 160 W,超声时间 30 min。考察粉碎粒度分别为 20 目、30 目、40 目、50 目、60 目、70 目时对刺玫籽油得率的影响。

1.2.2.2 不同料液比对刺玫籽油得率的影响

称取刺玫籽 5.00 g,粉碎粒度 60 目,超声温度 40℃,超声功率 160 W,超声时间 30 min。考察料液比分别为 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5 时对刺玫籽油得率的影响。

1.2.2.3 不同超声温度对刺玫籽油得率的影响

称取刺玫籽 5.00 g,粉碎粒度 60 目,料液比 1:3,超声功率 160 W,超声时间 30 min。考察超声温度分别为 30℃、40℃、50℃、60℃、70℃时对刺玫籽油得率的影响。

1.2.2.4 不同超声功率对刺玫籽油得率的影响

称取刺玫籽 5.00 g,粉碎粒度 60 目,料液比 1:3,超声温度 40℃,超声时间 30 min。考察超声功率分别为 40、80、120、160、200 W 时对刺玫籽油得率的影响。

1.2.2.5 不同超声时间对刺玫籽油得率的影响

称取刺玫籽 5.00 g,粉碎粒度 60 目,料液比 1:3,超声温度 40℃,超声功率 160 W。考察超声时间分别为 10、20、30、40、50 min 时对刺玫籽油得率的影响。

1.2.3 刺玫籽油提取响应面实验

依照刺玫籽油提取单因素试验所得出的结果,使用 Design Expert 8.05 软件设计 3 个因素的响应面实验,从而优化总结超声波法浸提刺玫籽油的最优操作参数。

1.2.4 数据处理

应用 SPSS 19.0 统计分析软件针对试验数据实施单因素方差(ANOVA)分析,以 Duncan 多重比较实施检验,字母标记法表现显著性。

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果

2.1.1 粉碎粒度对得率的影响

不同粉碎粒度在刺玫籽油得率方面的影响见图 1。

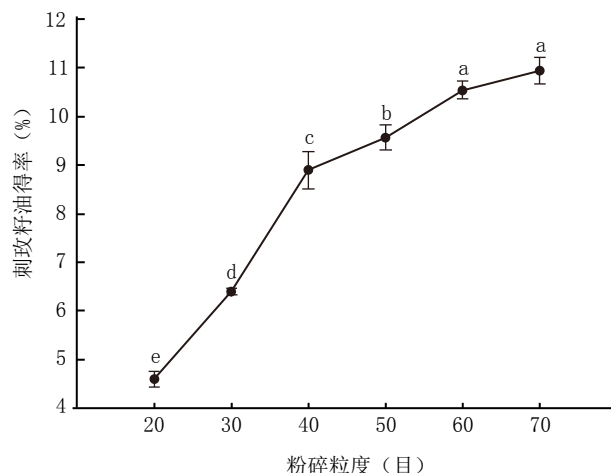


图 1 粉碎粒度对刺玫籽油得率的影响

粉碎后的刺玫籽颗粒直径(DP)的减少可以使游离油脂含量逐渐增大,可能是由于粉碎操作使细胞壁破裂,从而使刺玫籽的比表面积(表面积:体积)增加^[11-12]。刺玫籽粉末颗粒的大小会影响正己烷传质面积和刺玫籽两者间的交互面积,进一步增加或降低刺玫籽油得率。由图 1 可以发现,随着粉碎粒度的增加,刺玫籽油得率呈现上涨的走向,在 70 目时获得最高值。根据多重比较分析,60 目与 70 目刺玫籽油得率无显著差别,原因可能是刺玫籽颗粒过小,颗粒间缝隙过小增大了物料的堆积密度,使正己烷难以进入物料,影响了正己烷的提取效果。此外,刺玫籽粉碎时间过长,温度过高,会影响油脂质量。因此,选择 60 目为最佳粉碎粒度。

2.1.2 料液比对得率的影响

由图 2 可知,刺玫籽油得率随料液比的减小呈上升走向,其得率在溶剂量为 1~3 mL/g 时显著增长,当正己烷与刺玫籽料液比为 1:3 时达到顶峰,显著高于料液比 1:2 ($P<0.05$)。当料液比减小到 1:4、1:5 时,刺玫籽油的得率略有下降,差异不显著 ($P>0.05$)。原因是正己烷的用量能反映正己烷对刺玫籽粉末的渗透情况,随着正己烷用量

增大渗透压逐渐增强,油脂提取越充分。其中料液比1:1时,得率波动(标准差)较大主要是因为溶剂用量过小,离心后残留溶剂含油量较高,损失严重。因此选取料液比1:3为最佳料液比。

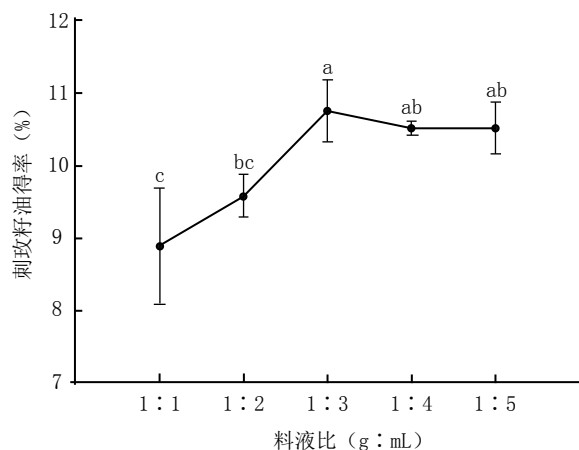


图2 料液比对刺玫籽油得率的影响

2.1.3 超声温度对得率的影响

由于温度升高可以加快溶剂分子的热运动,由图3可知,温度在较低(20℃至50℃)范围内时,伴随加热程度的增大,刺玫籽油的得率快速上

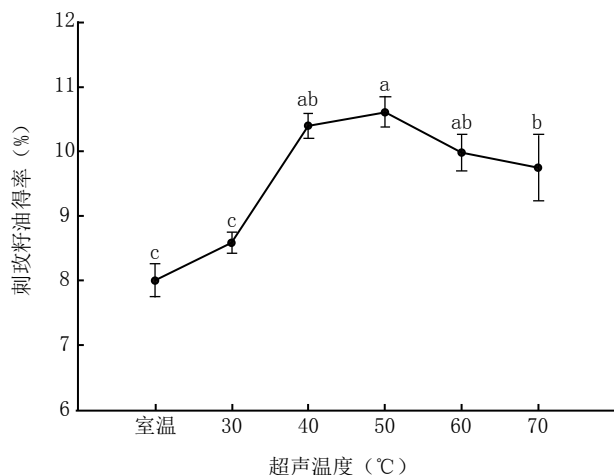


图3 超声温度对刺玫籽油得率的影响

升,尤其在30~40℃,得率显著上升($P<0.05$),40~50℃间增幅较小。在温度水平为50℃时,刺玫籽油得率抵达至峰值。但是,在超声温度逐步超过50℃,刺玫籽油得率反而逐步下降,特别是在温度达到70℃,与50℃相比得率降低显著($P<0.05$),这可能是因为当温度逐渐达到正己烷的沸点(68℃)时,正己烷运动加剧,正己烷挥发速度加快,不容易浸入刺玫籽颗粒的油脂内,减少了有效接触面,降低与油发生作用,并造成溶剂损失,导致刺玫籽油得率下降。此外,得率降低可能是

因为刺玫籽油中某些脂肪酸受温度影响挥发,改变了油脂的成分,使油脂分解等原因。超声温度在70℃时,受此温度水平干扰,得率波动比较大。综合考虑,在尽可能增加刺玫籽油得率的基础上,出于节能考虑,选择最佳超声温度为50℃。

2.1.4 超声功率对得率的影响

图4可以看出,刺玫籽油得率随着超声功率增大快速提高,超声功率最终为200 W时,刺玫籽油得率随之上升到顶峰10.88%。其原因在于伴

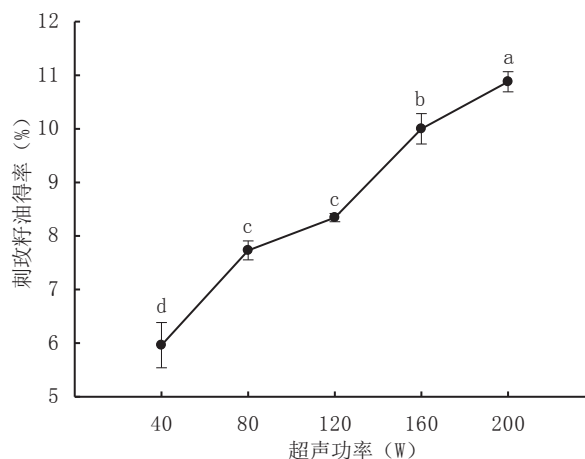


图4 超声功率对刺玫籽油得率的影响

随超声功率的逐步增强,空化作用及机械作用增强,刺玫籽油和正己烷分子的振荡幅度加剧,正己烷分子平移和振动速率加快,促使油脂提取更充分。另一方面,超声功率的增大,可使细胞壁破裂程度增大,促使刺玫籽油更易渗出。由于试验设施受限,超声清洗器的超声功率只能增加到200 W,待后续改进或使用功率较大的设备。综上所述,选择最佳超声功率200 W。

2.1.5 超声时间对得率的影响

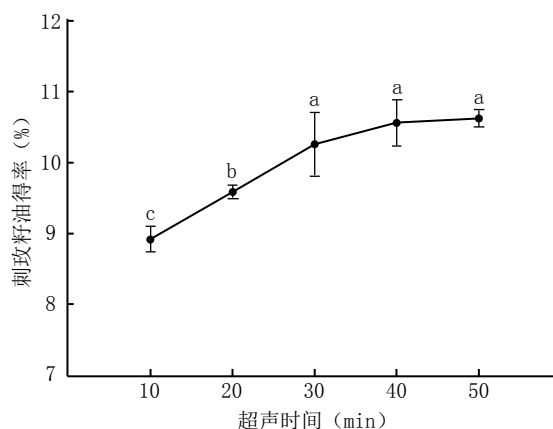


图5 超声时间对刺玫籽油得率的影响

由图5可知,刺玫籽油随着超声时间的延长,得率展现出由低到高平稳上涨的态势。即超声作用时间为10~30 min区间内,刺玫籽油得率存在差别显著($P<0.05$);在超声时间为30~50 min区间内,刺玫籽油的得率并无显著差别($P<0.05$),得率相差0.30%。原因是超声时间过短,不能达到动态传质平衡,在此区间内,单位时间油脂析出量较大。随着超声时间的延长,油脂逐渐析出,此时渗透压逐渐趋近平衡,油脂增幅减小。因此,初步选择30 min为最佳超声时间。

2.2 刺玫籽油响应面试验结果

2.2.1 数学模型的建立和分析

根据刺玫籽油超声辅助法提取试验的单因素分析结果可知,将刺玫籽油得率设为响应指标,考虑料液比、超声时间、超声温度3个工艺参数关于刺玫籽油得率影响,使用Design Expert 8.0软件进行Box-Behnken方法模型试验设计试验实施方案,得到17个不同组合试验小组。详细试验因素水平见表1,详细试验方案参数与刺玫籽油得率见表2。

表1 Box-Behnken设计因素水平

水平	料液比 X_1 (g/mL)	超声时间 X_2 (min)	超声温度 X_3 ($^{\circ}\text{C}$)
-1	1:2	20	40
0	1:3	30	50
1	1:4	40	60

经Design Expert 8.0软件针对表2的数据开

展模型方式分析,开展非线性多元回归分析统计后,建立数学中二次多项式的拟合,获得数学方程如下:

$$Y = 11.14 + 0.58X_1 + 0.43X_2 + 0.090X_3 + 0.16X_1X_2 + 0.080X_1X_3 + 0.10X_2X_3 - 0.48X_1^2 - 0.57X_2^2 - 0.36X_3^2$$

表2 Box-Behnken试验设计及结果

实验号	X_1	X_2	X_3	刺玫籽油得率(%)
1	0	0	0	11.39
2	-1	-1	0	9.34
3	1	1	0	11.16
4	0	0	0	11.01
5	1	-1	0	10.17
6	0	1	1	10.98
7	-1	0	-1	9.76
8	0	0	0	11.26
9	-1	0	1	9.68
10	0	1	-1	10.49
11	0	-1	1	9.71
12	1	0	-1	10.75
13	0	-1	-1	9.64
14	0	0	0	11.18
15	1	0	1	10.99
16	-1	1	0	9.69
17	0	0	0	10.86

料液比、超声时间及超声温度对刺玫籽油得率的影响程度可以由预测模型方程系数绝对值反映出来,正负代表该影响的方向。将上述模型实施方差分析,得到相关系数及方差分析表(表3),

表3 方差分析

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	7.6	9	0.84	21.92	0.0003	**
X_1	2.65	1	2.65	68.61	< 0.0001	***
X_2	1.5	1	1.5	38.82	0.0004	**
X_3	0.065	1	0.065	1.68	0.2359	
X_1X_2	0.1	1	0.1	2.66	0.1472	
X_1X_3	0.026	1	0.026	0.66	0.442	
X_2X_3	0.044	1	0.044	1.14	0.3203	
X_1^2	0.97	1	0.97	25.16	0.0015	**
X_2^2	1.37	1	1.37	35.49	0.0006	**
X_3^2	0.56	1	0.56	14.55	0.0066	**
残差	0.27	7	0.039			
失拟项	0.096	3	0.032	0.74	0.5825	不显著
R^2	0.9657					
$R^2\text{Adj}$	0.9217					
C.V(%)	1.85					

注:***差异极度显著($P<0.0001$),**差异高度显著($0.0001<P<0.01$),*差异显著($P<0.05$)

上述方程式中 X_1 、 X_2 、 X_3 等前0.58、0.43、0.090等数值能表明各个因素或两因素对刺玫籽得率的影响水平,系数的正负反映了影响的方向。关于此模型进行显著性检验,如表3所示,可以直观看出此模型回归显著,失拟项不显著,决定系数 R^2 是0.9657,表明96.57%试验结果能由此方程解释,校正决定系数 R^2_{Adj} 是0.9217,反映92%左右的刺玫籽油得率变异散布于料液比、超声时间及超声温度3个因素内,得率的总变异度只有约8%不能通过上述方程式说明,说明模型拟合度较好,自变因数与响应指标关系显著。较低的变异系数C.V.为1.85%,该值反映每个平均值相对偏离情况,试验稳定性越好C.V.值越小,因此可以看出本试验具备相对高的置信度及可靠性。综上分析,该响应面试验可以用于超声法获得刺玫籽油的参数预测。根据F检验得到3个因素的影响优先顺序是: $X_1 > X_2 > X_3$,即料液比>超声时间>超声温度。根据表中P值可以看到 X_1 的偏回归系数差异表现极度显著($P < 0.0001$),说明料液比关于刺玫籽油得率持极显著的影响; X_2 、 X_1^2 、 X_2^2 、 X_3^2 偏回归系数为差异高度显著($0.0001 < P < 0.01$),再次说明各因素针对刺玫籽油得率持有显著影响; X_1X_2 、 X_1X_3 、 X_2X_3 交互项不显著($P > 0.05$),说明各因素间交互作用干扰不大,但各因素对响应指标刺玫籽油得率并非单一呈线性关系。

2.2.2 各因素交互作用分析

响应面图是数学回归方程的直观描述,通过考察曲面形状可以反映各个因素与响应指标间的影响以及其中两个因素间的交互作用类型,从而进一步明确工艺条件对生产的影响^[13]。二维曲面闭合等高线的形态可以反映出两个因素交互干涉的大小,若两个因素干涉影响大则响应面三维曲面图坡度趋势高陡峭、闭合曲线等高线成椭圆形且线间距密集,若曲面坡度平缓、等高线为圆形且线间距稀疏则与之相反^[14]。运用Design-Expert软件得到的三维响应面如图6、7、8所示。试验发现,3个响应面曲面均为凸形,超声辅助提取过程中的参数变化对刺玫籽油得率会产生不同的影响。图6可以清晰看出超声时间(X_2)和超声温度(X_3)对刺玫籽油得率(Y)的影响,当超声时间30~40 min、超声温度40℃时,曲面缓和, X_2 和 X_3 对刺玫籽油得率的交互作用不太明显;当超声时间在20~30 min、超声温度40~50℃区间内,等高线密集, X_2 、 X_3 之间干涉影响明显,等高线形态为椭圆

形清晰,表明两个因素干涉影响比较显著。图7反映了料液比(X_1)和超声时间(X_2)对刺玫籽油得率(Y)的影响,由图7可以发现, X_1 和 X_2 对 Y 存在交互作用,曲面坡度较大,伴随料液比和超声时间的增长,刺玫籽油的得率会逐步增大,在料液比以及超声时间增加到顶峰,刺玫籽油的得率会随着料液比的增加以及超声时间的延长而略有降低。等高线呈椭圆形不呈满圆形,说明较高的料液比和超声时间有利于刺玫籽油的提取。由图8可知,料液比(X_1)和超声温度(X_3)对刺玫籽油得率的响应曲面图坡度相对图7平缓,闭合曲线等高线排列稀疏,表明料液比和超声温度关于刺玫籽油的得率干涉影响相对小一些。等高线同样不呈满圆,说明料液比较高时,超声温度越高提油效果越好。

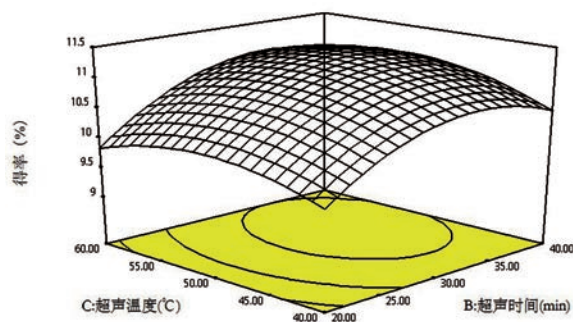


图6 超声温度和超声时间交互影响曲面图

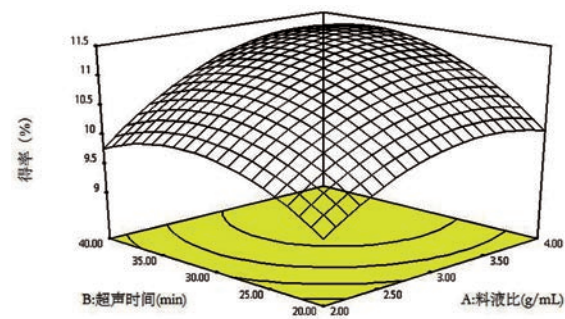


图7 超声时间和料液比交互影响曲面图

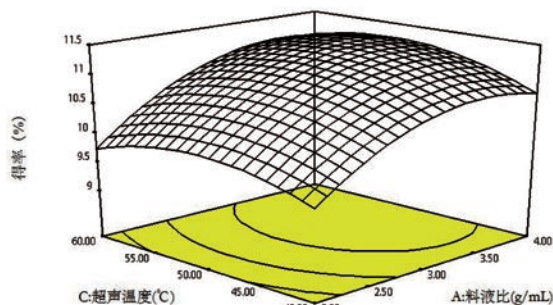


图8 超声温度和料液比交互影响曲面图

2.2.3 验证试验

根据上述试验结果,得到最优技术参数:料液比1:3.71、超声时间35.04 min、超声温度52.72℃,对刺玫籽油提取进行验证试验,基于可实施性和试验设备限制,设料液比为1:4、超声时间取30 min、超声温度取50℃的情况下实施3组平行验证试验(理论得率11.46%)。结果见表3~表4,在响应面优化超声工艺条件基础上,当提取次数为1

次时得率为11.33%,与理论预测值相比,其相对误差大约为1.13%,表明试验优化得到的工艺参数是可靠的。在刺玫籽油提取次数是2次时,累计得率可以达到11.92%;当提取次数为3次、4次、5次时,刺玫籽油得率分别为12.09%、12.11%、12.11%,相比提取2次得率累计增长不明显。因此,从降低成本的角度,提取次数确定为2次。

表4 不同提取次数条件下刺玫籽油的得率

提取次数	1	2	3	4	5
刺玫籽油得率(%)	11.33±0.38	11.92±0.41	12.09±0.22	12.11±0.17	12.11±0.23

3 结 论

选择正己烷作为刺玫籽油提取溶剂,根据单因素试验结果,选择料液比、超声温度、超声功率影响明显的工艺参数设计响应面方案,模型拟合度较好,影响程度大小为料液比>超声时间>超声温度。最终确定刺玫籽油超声辅助法浸提最优工艺:粉碎粒度为60目、料液比为1:4、超声温度为50℃、超声功率为200 W、超声时间为30 min、提取2次。经验证,刺玫籽油得率为(11.92±0.41)%,同理论值11.46%相比,相对误差是1.13%,表明工艺条件稳定可靠。研究结果表明,超声辅助法与传统方法、超临界法相比,提取时间较短,提取温度较低,得到的刺玫籽油颜色黄亮清澈,杂质较少,油质较好。

参考文献:

- [1] M M S, E B M, J M P, et al. El uso medicinal y alimenticio de plantas nativas y naturalizadas en Chile[J]. Phytochemistry, 1996, 19(2): 680-685.
- [2] 韩云,管正学.野玫瑰果的营养成份分析[J].食品科学, 1991(12): 38-40.
- [3] Barros L, Carvalho A M, Ferreira I C F R. Exotic fruits as a source of important phytochemicals: Improving the traditional use of Rosa canina fruits in Portugal[J]. Food Research International, 2011, 44(7): 2233-2236.
- [4] Zlatanov M D. Lipid composition of Bulgarian chokeberry, black currant and rose hip seed oils[J]. Journal of the Science of

- Food & Agriculture, 1999, 79(12): 1620-1624.
- [5] Machmudah S, Kondo M, Sasaki M, et al. Pressure effect in supercritical CO₂ extraction of plant seeds[J]. Journal of Supercritical Fluids the, 2008, 44(3):301-307.
- [6] 屈岩峰,王腾宇,李红玲,等. CO₂超临界萃取技术提取刺玫果籽油及其抗氧化性的研究[J].食品工业, 2009(2): 8-10.
- [7] Bhuiya M M K, Rasul M G, Khan M M K, et al. Optimisation of Oil Extraction Process from Australian Native Beauty Leaf Seed (Calophyllum Inophyllum)[J]. Energy Procedia, 2015, 75: 56-61.
- [8] Ng S K, Jessie L Y L, Tan C P, et al. Effect of Accelerated Storage on Microencapsulated Kenaf Seed Oil[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2013, 90(7):1023-1029.
- [9] Nyam K L, Tan C P, Lai O M, et al. Physicochemical properties and bioactive compounds of selected seed oils[J]. LWT - Food Science and Technology, 2009, 42(8):1396-1403.
- [10] Stanisavljevic' I T, Lazic' M L, Veljkovic' V B. Ultrasonic extraction of oil from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seeds[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2007, 14(5):646-652.
- [11] E Reverchon, A Kaziunas, C Marrone. Supercritical CO₂ extraction of hiprose seed oil: experiments and mathematical modeling [J]. Chem. Eng. Sci, 2000, 55: 2195.
- [12] E Reverchon, A Kaziunas, C Marrone. Supercritical CO₂ extraction of hiprose seed oil: experiments and mathematical modelling [J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55(12):2195-2201.
- [13] 施瑛,裴斐,周玲玉,等.响应面法优化复合酶法提取紫菜藻红蛋白工艺[J].食品科学, 2015, 36(6):51-57.
- [14] 张玉香,屈慧鸽,杨润亚,等.响应面法优化蓝莓叶黄酮的微波提取工艺[J].食品科学, 2010, 31(16): 33-37.

(责任编辑:王昱)