

樟树籽油超声波提取工艺优化

刘军海

(陕西理工学院 化学与环境科学学院, 陕西 汉中 723001)

摘要:研究了超声提取过程中各因素对樟树籽油提取的影响。在单因素实验基础上,采用响应面实验中的 Box - Behnken 实验设计对提取工艺进行优化。最佳提取工艺参数为:超声波提取温度 70 ℃、超声波提取时间 32 min、料液比 1:21 g/mL,在此条件下樟树籽油的提取率为 38.12%,与模型预测值相差较小,可用于工业化生产。

关键词:樟树籽油;超声波;响应面;优化

中图分类号:TQ 644.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2015)01-0035-03

Optimization of ultrasonic extraction process of camphor seed oil

LIU Jun - hai

(College of Chemistry & Environmental Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong Shaanxi 723001)

Abstract: The effect of factors on the extraction of camphor seed oil by ultrasonic was studied. The extraction techniques were optimized by Box - Behnken design in response surface method on the basis of single factor experiments. The optimum extraction conditions were ultrasonic temperature 70 ℃, ultrasonic treatment time 32 min, the ratio of material to solvent 1:21 g/mL, the extraction rate under the condition can reach 38.12%, which was in good agreement with the model predicted value and can be applied in industrial production.

Key words: camphor seed oil; ultrasonic; response surface; optimize

樟树为樟科属常绿乔木植物,主要生长在热带和亚热带地区,其果实成熟时节为 8~11 月,樟树作为樟属植物中经济价值最大的树种之一,是天然樟脑、芳香油、油脂的重要资源,其木材、根、叶、果实皆含精油^[1-3]。作为樟树产业的副产物,由于近年来对樟树籽油脂成分的研究,樟树籽成为化妆品、生物柴油的原料,在医药领域也有一定的发展前景^[4]。对樟树籽油进行开发利用极具现实意义。

樟树籽油中包含癸酸、月桂酸、十四碳酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚麻酸等多种成分,用樟树籽油脂取代白油和单甘脂应用于保湿霜化妆品中,与其他组分相容性较好,保湿效果增强,作为绿色天然化妆品原料使用,各项理化指标均能达到国家标准^[5]。樟树籽油中成分多为饱和脂肪酸,不符合食用要求,但作为生物柴油的理想原料,受到了相关研究者的青睐,相继有诸多有关方面的报道^[6-7]。

目前报道的有关樟树籽油提取的方法包括超声波提取、超临界二氧化碳提取、溶剂浸提和索式提取

法。超声波提取属新兴的生物提取技术,其借助超声波的空化及机械作用加速了目标提取物的溶出速率,在较短时间内即能达到很好的提取效果,而且提取成本低,工业化推广前景较好。本文探讨了各因素对超声波提取樟树籽油的影响,在此基础上通过响应面优化了提取工艺,旨在为樟树籽油的深入研究及开发利用提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料及仪器

樟树籽,2013 年 10 月采自陕西汉中,40 ℃恒温下干燥 24 h。石油醚,60~90 ℃沸程。

JY92-II 型超声细胞粉碎机,上海茸研仪器有限公司;101SA-1E 电热恒温鼓风干燥箱,上海试验仪器总厂;HH-6 数显恒温水浴锅,上海嘉展仪器设备有限公司;LD5-10 型离心机,北京京立离心仪器有限公司;RE-52CS 旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;FW117 中草药粉碎机,天津泰斯特仪器有限公司;GR-200 电子天平,日本 AND 公司。

1.2 樟树籽油提取工艺流程

樟树籽→除杂→粉碎→30 ℃恒温干燥备用→设定提取工艺参数进行超声波提取→离心滤液→旋

收稿日期:2014-09-04

基金项目:陕西省教育厅 2012 年科学研究项目计划(12JK0602)

作者简介:刘军海,1972 年出生,男,陕西渭南人,副教授。

转蒸发仪去除有机提取剂→樟树籽油。

1.3 樟树籽油提取率

樟树籽油提取率/% = $(m_2 - m_1) / m \times 100\%$,
式中: m_1 为提取樟树籽油所用 50 mL 锥形瓶的质量/g, m_2 为樟树籽油和 50 mL 锥形瓶的质量/g, m 为樟树籽质量/g。

1.4 实验设计

1.4.1 单因素实验设计

实验中超声波功率为 150 W,选择超声波提取温度、超声波提取时间及料液比作为樟树籽油提取的影响因素,根据控制变量法的原则,设定其他条件不变,单独变化某个影响因素的水平,通过单因素实验探讨各因素水平对樟树籽油提取率的影响,为响应面优化水平范围的选取提供依据。

1.4.2 响应面实验设计

在单因素实验基础上,选择超声波提取温度、超声波提取时间及料液比为考察对象,以樟树籽油提取率为响应值,根据 Box – Behnken 实验设计原理,选择进行三因素三水平响应面实验优化设计,实验因素及水平设计见表 1。

表 1 Box – Behnken 实验因素设计水平表

水平	X_1 超声波提取温度/℃	X_2 超声波提取时间/min	X_3 料液比/(g/mL)
-1	55	20	1:15
0	65	30	1:20
1	75	40	1:25

2 结果与分析

2.1 单因素实验结果

2.1.1 超声波提取时间对樟树籽油提取率的影响

设定超声波提取温度 60 ℃、料液比 1:20 (g/mL)、超声波功率 150 W,按照 1.2 的流程进行提取,考察不同超声波提取时间对樟树籽油提取率的影响,结果如图 1 所示。

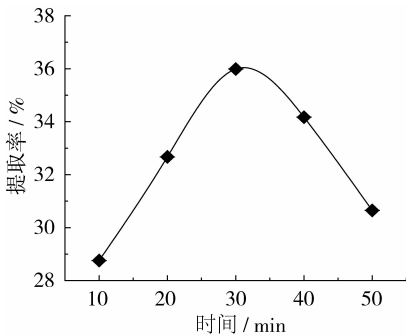


图 1 超声波提取时间对樟树籽油提取的影响

随着提取时间的延长,超声波产生的空化效应及机械作用越来越强,促进了樟树籽油的溶出,在

10 ~ 30 min 之间提取率随超声波时间的延长不断增加,30 min 时提取率最大,超声处理时间越长,原料颗粒被粉碎机会越多,油脂浸润越充分,出油率增加。随着超声波提取时间进一步延长,樟树籽油提取率降低,可能是因为长时间的超声作用使得樟树籽油部分分解,因此超声波提取时间选择 30 min 较佳。

2.1.2 超声波提取温度对樟树籽油提取率的影响

设定超声波提取时间 30 min、料液比 1:20 (g/mL)、超声波功率 150 W,按照 1.2 的流程进行提取,考察不同超声波提取温度对樟树籽油提取率的影响,结果如图 2 所示。

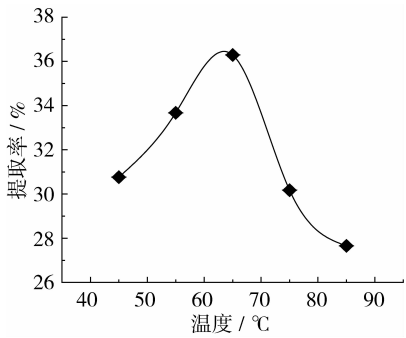


图 2 超声波提取温度对樟树籽油提取的影响

超声波提取温度是樟树籽油提取的重要影响因素之一,升高超声波提取温度可以增大分子扩散能力、降低溶剂及油脂粘度,同时还能使樟树籽表面的滞流层厚度减小,从而加快油脂分子扩散的速率,提取率不断增大,但是高温也容易使提取出来的樟树籽油中的不饱和脂肪酸分解变质,同时 60 ~ 90 ℃沸程的石油醚在高温下也容易挥发,影响提取效果。根据实验结果(图 2),超声波提取温度选择 65 ℃较佳。

2.1.3 料液比对樟树籽油提取率的影响

设定超声波提取温度 60 ℃、超声波提取时间 30 min、超声波功率 150 W,按照 1.2 的流程进行提取,考察不同料液比对樟树籽油提取率的影响,结果如图 3 所示。

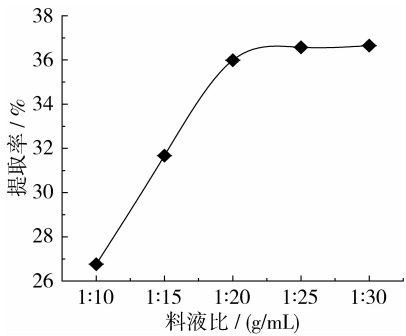


图 3 料液比对樟树籽油提取率的影响

提取剂石油醚的用量增大能扩大樟树籽油的溶出空间,降低石油醚中已提取到的樟树籽油的浓度,增加未溶解油脂与溶剂接触界面处的浓度差,提高了传质速率,在一定比例范围内有利于樟树籽油的提取。由图 3 可知樟树籽油提取率在 1:10 ~ 1:20 g/mL 范围内随着提取剂用量的增大樟树籽油的提取率不断增大,当料液比达到 1:20 后再提高提取剂用量提取率基本不变,说明樟树籽油已经基本提取完全,考虑到提取成本,选择 1:20 g/mL 作为较佳料液比。

2.2 响应面优化实验结果

为了优化樟树籽油的超声波提取工艺,在单因素实验基础上,根据响应面实验设计原理进行实验优化设计,根据表 1 进行实验设计,实验结果见表 2。表 2 中共有 15 个实验,1 ~ 12 为析因实验,综合分析各因素相互组合对樟树籽油提取率的影响。13 ~ 15 为零点试验,零点实验的设计检测了模型的误差及模型的可靠性。

采用软件 RSREG 对表 2 中的结果进行多元回归分析,回归分析结果见 3。

表 2 响应面实验结果

实验序号	X ₁	X ₂	X ₃	提取率/%
1	-1	-1	0	31.32
2	-1	1	0	32.76
3	1	-1	0	33.97
4	1	1	0	35.86
5	0	-1	-1	31.82
6	0	-1	1	33.75
7	0	1	-1	34.31
8	0	1	1	34.16
9	-1	0	-1	31.19
10	1	0	-1	33.28
11	-1	0	1	31.59
12	1	0	1	36.88
13	0	0	0	37.83
14	0	0	0	37.75
15	0	0	0	37.46

表 3 多元回归分析结果

方差来源	自由度	偏差平方和	均方和	F 值	P 值	显著性
X ₁	1	21.549 61	21.549 61	102.903 9	0.000 16	**
X ₂	1	4.851 612	4.851 612	23.167 45	0.004 827	**
X ₃	1	4.176 05	4.176 05	19.941 5	0.006 606	**
X ₁ ²	1	18.505 85	18.505 85	88.360 28	0.000 23	**
X ₁ X ₂	1	0.050 625	0.050 625	0.241 745	0.643 771	
X ₁ X ₃	1	2.56	2.56	12.224 53	0.017 352	*
X ₂ ²	1	14.238 7	14.238 7	67.992 73	0.000 428	**
X ₂ X ₃	1	1.081 6	1.081 6	5.164 864	0.072 2	
X ₃ ²	1	17.972 45	17.972 45	85.822 18	0.000 246	**
模型	9	78.260 36	8.695 596	41.523 27	0.000 361	**
误差	5	1.047 075	0.209 415			
总方差	14	79.307 44				
一次项	3	30.577 275	0.385 6	48.67	0.000 4	**
二次项	3	43.990 865	0.554 7	70.02	0.000 2	**
交互项	3	3.692 225	0.046 6	5.88	0.042 9	*
失拟检验	3	0.971 275	0.323 758	8.54	0.106 6	
纯误差	2	0.075 800	0.037 900			
总误差	5	1.047 075	0.209 415			

注: * 指显著(P<0.05), ** 指极显著(P<0.01)。

由表 3 可知,超声波提取温度、超声波提取时间和料液比三个因素对樟树籽油提取率的影响均达到了极显著统计水平。F 检验反映的是回归模型的有效性,F 值越大,说明此因素对提取率的影响越显著,因此,三个因素对樟树籽油提取率的影响顺序为:超声波提取温度>超声波提取时间>料液比。三个因素的平方项也均达到了极显著统计水平,说明各影响因素对樟树籽油的提取并不是简单的线性关系。超声波提取温度和料液比的交互作用达到了显著统计水平,其他交互项作用不明显。在实际操

作中,可以适当地减小提取剂的用量,而超声波提取温度的控制十分重要。

回归模型的 P 值小于 0.01,说明此模型非常显著,因此可用该模型的回归方程代替实验真实点对实验结果进行分析。模型的方差分析结果显示总模型的均方和已经达到了 98.68%,即回归方程中所有自变量的变化可以解释 98.68% 的因变量变化,樟树籽油的提取过程影响因素较多,而且实验的偶然误差也不可避免。失拟检验 P 值为 0.106 6 大于

(下转第 78 页)

提供丰富的营养。

参考文献:

- [1] 张元元. 功能性大豆蛋白的制备及应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [2] 郭睿. 功能性大豆蛋白的制备及应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [3] 穆利霞, 赵谋明, 颜小平, 等. 超声强化制备大豆蛋白-乳糖接枝物工艺条件的优化[J]. 现代食品科技, 2013, 29(1): 96-101.
- [4] Comas D I, Wagner J R, Tomás M C. Creaming stability of oil in water (O/W) emulsions: Influence of pH on soybean protein-lipid interaction [J]. Food Hydrocolloids, 2006, 20(7): 990-996.
- [5] Molina E, Papadopoulou A, Ledward D A. Emulsifying properties of high pressure treated soy protein isolate and 7S and 11S globulins [J]. Food Hydrocolloids, 2001, 15: 263-269.
- [6] Chun Liu, Xiansheng Wang, Hao Ma, et al. Functional properties of protein isolates from soybeans stored under various conditions [J]. Food Chemistry, 2008, 111(1): 29-37.
- [7] 吴建中. 大豆蛋白的酶法水解及产物抗氧化活性的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2003.
- [8] 张焱. 大豆蛋白 ACE 抑制肽的酶法制备及分离纯化[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2007.

- [9] 班玉凤, 朱海峰, 孙明珠. Alcalase 水解大豆蛋白制备大豆蛋白寡肽的研究[J]. 现代食品科技, 2007, 23(11): 51-53.
- [10] 李杨, 江连洲, 隋晓楠, 等. 复合酶水酶法提取大豆蛋白的工艺优化[J]. 食品科学, 2011, 32(14): 130-133.
- [11] 陈敏, 蔡会武, 邵纪生, 等. 双酶解法提取大豆蛋白的工艺研究[J]. 大豆科学, 2010, 29(3): 537-539.
- [12] 潘妍, 王昌涛, 董银卯, 等. 微波-酶法耦合提取大豆蛋白的初步研究[J]. 食品科技, 2008(9): 10-13.
- [13] 陈敏. 双酶复合法提取大豆蛋白的工艺研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2010.
- [14] 李淑芬, 胡敏. 碱溶酸沉法提取大豆蛋白条件的优化[J]. 大豆科学, 2014, 33(2): 274-277.
- [15] 陈创前, 蔡会武, 邵纪生, 等. 大豆蛋白复合酶解法研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(10): 6070-6074.
- [16] 钟瑜, 周欢, 陈礼刚. 大豆蛋白提取工艺初探[J]. 轻工科技, 2012(5): 4-7.
- [17] 任晓芬, 潘道东, 曾小群, 等. 嗜酸乳杆菌产胞壁蛋白酶的培养及发酵条件优化[J]. 中国食品学报, 2014, 14(2): 146-152.
- [18] Yufei Hua, Steve W, Qi Wang, et al. Heat induced gelling properties of soy protein isolates prepared from different defatted soybean flours[J]. Food Research International, 2005(38): 377-385. 完

(上接第37页)

0.05 显著统计水平,因此该建模能用于樟树籽油的超声波提取工艺优化。用回归方程对樟树籽油的超声波提取过程进行分析预测,软件分析得回归方程为: $Y = 37.68 + 1.64125X_1 + 0.77875X_2 + 0.7225X_3 - 2.23875X_1^2 + 0.1125X_1X_2 + 0.8X_1X_3 - 1.96375X_2^2 - 0.52X_2X_3 - 2.20625X_3^2$ 。拟合方程的一次项系数均为正,二次项系数均为负,表明这三个因素都对樟树籽油提取有正效应并且存在固定值使得转化率达到最大。SAS 程序预测最佳值: $X_1 = 0.409824$ 、 $X_2 = 0.181333$ 、 $X_3 = 0.216672$ 时,预测的提取率达到最大值,为38.165191%,且最大值处于稳定点(Stationary Point)。将X编码值分别回代到表1中求得对应参数,得超声波提取温度69.09824℃、超声波提取时间31.181333min、料液比1:21.08336g/mL,为了方便该模型的实际生产操作,分别选取超声波提取温度70℃、超声波提取时间32min、料液比1:21g/mL,在此条件下进行三次平行验证试验,得樟树籽油的平均提取率为38.12%,仅与预测值相差0.12%,说明此模型可信度高,可用于樟树籽油超声波提取工艺优化。

3 结论

超声波提取樟树籽油提取率高,提取时间短,作为植物油的新型提取技术值得推广。响应面优化超声波提取樟树籽油的最佳提取工艺参数为:超声波提取温度70℃、超声波提取时间32min、料液比1:21g/mL,此条件下的樟树籽油提取率为38.12%,与模型预测结果相差甚小,模型可信度高。

参考文献:

- [1] 熊建华, 吴琴, 林丽萍, 等. 响应面分析法优化超声提取樟树籽油的工艺[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(3): 65-68.
- [2] 黄喜根, 任建敏, 刘晓庚, 等. 樟树籽核油的开发与利用研究[J]. 食品科学, 2002, 23(3): 19-20.
- [3] 李福星, 张彬, 周武, 等. 几种植物种子油脂的脂肪酸组成研究[J]. 中国油脂, 2005, 30(10): 74-76.
- [4] 周武, 张彬, 邓丹雯. 樟树籽油提取的研究[J]. 中国油脂, 2004, 29(2): 30-31.
- [5] 赵晓霞, 董振浩, 刘光斌, 等. 香樟树籽油提取及其在化妆品中的应用[J]. 应用化工, 2013, 42(9): 1620-1623.
- [6] 史亚亚, 陶武辉, 曾哲灵. 樟树籽油酯交换法制备生物柴油的研究[J]. 中国油脂, 2014, 39(1): 54-57.
- [7] 史亚亚. 樟树籽油制备轻质型生物柴油[D]. 南昌: 南昌大学, 2008. 完