

超声波协同微波提取牛蒡籽油的工艺研究

唐佳伟^{1,2}, 李超^{1*}, 郑义¹, 高兆建¹, 范东梅¹

(1. 徐州工程学院食品工程学院, 江苏 徐州 221008; 2. 常州市纤维检验所, 江苏 常州 213001)

摘要: 优化超声波协同微波提取牛蒡籽油的工艺参数, 并利用扫描电镜从微观角度解释了最佳得率的获得, 最后和其他提取方法进行对比。结果表明: 超声波协同微波提取牛蒡籽油最佳工艺参数为提取时间 213s、微波功率 303W、液料比 10.1:1(ml/g), 此时牛蒡籽油得率为 19.334%; 超声波的空化效应、机械效应和微波的热效应造成了生物细胞壁及整个生物体的断裂与破碎, 这解释了超声波协同微波提取牛蒡籽油效率高的原因; 与其他提取方法相比, 超声波协同微波提取时间短、得率高。

关键词: 牛蒡籽油; 超声协同微波提取; Box-Behnken 试验设计; 扫描电镜

Ultrasonic-microwave Synergistic Extraction of Oil from *Fructus Arctii*

TANG Jia-wei^{1,2}, LI Chao^{1*}, ZHENG Yi¹, GAO Zhao-jian¹, FAN Dong-mei¹

(1. College of Food Engineering, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221008, China;

2. Changzhou Fiber Inspection Institute, Changzhou 213001, China)

Abstract The oil in *Fructus Arctii* (the dried fruits of *Arctium lappa* L.) was extracted with ultrasonic-microwave synergistic extraction (UMSE) method and the extraction parameters were optimized. The possible extraction mechanisms were made according to the scanning electron micrograph (SEM) of fructus arctii. The optimum extraction conditions for UMSE were that fructus arctii were treated with microwave (303 W) for 213 s with solvent-to-material ratio at 10.1:1 (ml/g), and the yield was 19.334% under such conditions. The crack of cell wall and the disruption of tissue structure was caused by cavitation effect and mechanical effect of ultrasound and thermal effect of microwave, and could be the mechanisms for the high oil yield of UMSE. Compared with other extraction techniques, UMSE exhibited higher yield and shorter extraction time.

Key words: *Fructus Arctii* oil; ultrasonic-microwave synergistic extraction; Box-Behnken experimental design; scanning electron micrograph

中图分类号: TS255.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)22-0104-04

牛蒡(*Arctium lappa* L.)系菊科牛蒡属植物, 具有驱散风热, 宣肺透疹, 解毒利咽等功效, 用于风热感冒、咳嗽痰多、麻疹、风疹、咽喉肿痛、腮腺炎、痈种疮毒等症^[1]。牛蒡籽含有丰富的脂肪油, 具有颇好的药用保健功效^[2], 油中含有多种不饱和脂肪酸, 如油酸具有降低血液中的总胆固醇和低密度脂蛋白等作用^[3], 亚油酸具有降血脂、营养脑细胞、调节植物神经等作用^[4]。

目前植物中脂肪油的提取主要采用压榨法和热回流提取法, 这些传统方法的最大缺点就是耗时长, 为此本实验采用耗时很短的超声协同微波提取技术对牛蒡籽油进行研究, 为其相关产品的开发提供支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

牛蒡籽 安国市神禾中药材饮片有限责任公司。

无水 Na₂SO₄(分析纯)、石油醚(60~90℃) 上海世义精密仪器有限公司; 去离子水。

1.2 仪器与设备

标准检验筛 浙江上虞华美仪器筛网厂; 风选中药粉碎机 山东省青州市精诚机械制造有限公司; FA2104N 电子分析天平、索氏抽提器 上海精密科学仪器有限公司; CW-2000 型超声-微波协同萃取仪 上海新拓分析仪器科技有限公司; SENCO R201L 旋转蒸发器 上海申

收稿日期: 2009-06-25

基金项目: 徐州工程学院培育项目(XKY2008322)

作者简介: 唐佳伟(1987—), 男, 助理工程师, 学士, 研究方向为功能性食品。E-mail: tangjiawei20092009@163.com

* 通讯作者: 李超(1978—), 男, 讲师, 博士, 研究方向为天然产物化学。E-mail: chaoge20062006@163.com

生科技有限公司; XMT-152 电热恒温干燥箱、数显式电热恒温水浴锅 上海跃进医疗器械厂; SHJM-1 数显恒温搅拌电热套 山东省鄞城现代实验仪器厂; SX-40 扫描电子显微镜 日本日立公司。

1.3 方法

1.3.1 提取方法

1.3.1.1 超声波协同微波提取(ultrasonic-microwave synergistic extraction, UMSE)

牛蒡籽粉碎后过 80 目筛, 称取约 10g 置于 250ml 三角瓶中, 加入一定体积的萃取剂, 提取一定时间后加入无水 Na_2SO_4 , 过滤, 蒸发浓缩后称量。CW-2000 型超声-微波协同萃取仪(结构见图 1), 提取时将超声波处于开始状态。

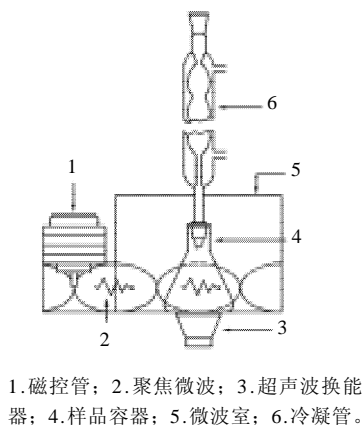


图 1 超声波协同微波萃取仪结构图
Fig.1 Schematic diagram of UMSE apparatus

1.3.1.2 微波提取(ultrasonic extraction, UE)

牛蒡籽粉碎后过 80 目筛, 称取约 10g 置于 250ml 三角瓶中, 加入石油醚 101ml, 提取 223s 后加入无水 Na_2SO_4 , 过滤, 蒸发浓缩后称量。

1.3.1.3 索氏提取(Soxhlet extraction, SE)

牛蒡籽粉碎后过 80 目筛, 称取约 1.0g, 用滤纸包好, 放入索氏提取器中, 加入石油醚 100ml, 在 45℃ 水浴中恒温 5h 后加入无水 Na_2SO_4 , 过滤, 蒸发浓缩后称量。

1.3.1.4 热回流提取(heat reflux extraction, HRE)

牛蒡籽粉碎后过 80 目筛, 称取约 10g, 放置于 250ml 圆底烧瓶中, 加入石油醚 100ml, 在 45℃ 水浴中提取 2h 后加入无水 Na_2SO_4 , 过滤, 蒸发浓缩后称量。

1.3.2 得率(EY)的计算

$$\text{EY}(\%) = \frac{\text{油的质量}}{\text{牛蒡籽的质量}} \times 100$$

1.3.3 扫描电子显微镜分析

取牛蒡籽原样及超声波协同微波提取后的样品, 经低温干燥, 喷金, 在 XL-40 型电子扫描显微镜下抽真空进行电子扫描观察、拍照。加速电压 10.0kV, 分辨率为 6nm, 放大倍数为 1200。

2 结果与分析

2.1 Box-Behnken 试验

根据 Box-Behnken 试验设计原理, 在超声波协同微波提取牛蒡籽油单因素试验的基础上, 选取提取时间、微波功率和液料比 3 个影响因素, 采用三因素三水平的响应曲面分析方法, 试验因素与水平设计见表 1, 试验结果见表 2。共 15 个试验点, 其中 12 个为析因点, 3 个为中心点。

表 1 Box-Behnken 试验因素水平表
Table 1 Factors and levels of Box-Behnken test

因素	代码	水平		
		-1	0	1
提取时间(s)	x_1	180	210	240
微波功率(W)	x_2	200	300	400
液料比(ml/g)	x_3	8:1	10:1	12:1

设该模型通过最小二乘法拟合的二次多项方程为:

$$\text{EY} = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i < j=1}^3 \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 \quad (1)$$

式中: EY 为预测响应值, x_i 和 x_j 为自变量代码值; β_0 为常数项; β_i 为线性系数; β_{ij} 为交互项系数; β_{ii} 为二次项系数。

表 2 Box-Behnken 试验结果
Table 2 Results of Box-Behnken test

试验号	x_1	x_2	x_3	EY(%)
1	180	200	10	16.278
2	240	200	10	16.843
3	180	400	10	16.764
4	240	400	10	16.840
5	180	300	8	18.348
6	240	300	8	18.159
7	180	300	12	18.235
8	240	300	12	18.445
9	210	200	8	16.514
10	210	400	8	16.554
11	210	200	12	16.412
12	210	400	12	16.835
13	210	300	10	19.120
14	210	300	10	19.381
15	210	300	10	19.254

利用 Design Expert V 7.0.0 统计软件对表 2 中试验结果进行回归拟合, 得到牛蒡籽油得率对以上 3 个因素的二次多项回归模型为:

$$\text{EY}(\%) = 19.25 + 0.083x_1 + 0.12x_2 + 0.044x_3 - 0.12x_1x_2 + 0.1x_1x_3 + 0.096x_2x_3 - 0.43x_1^2 - 2.14x_2^2 - 0.53x_3^2 \quad (2)$$

对该模型进行方差分析, 结果见表 3, 模型的响应

面及其等高线见图2~4。

表3 响应曲面二次回归方程模型方差分析结果

Table 3 ANOVA results of quadratic regression model for response surface

变异来源	平方和	自由度	均方	F值	P值	显著性
模型	17.99	9	2.00	121.64	< 0.0001	**
x_1	0.055	1	0.055	3.33	0.1275	
x_2	0.11	1	0.11	6.81	0.0477	*
x_3	0.015	1	0.015	0.94	0.3762	
x_1x_2	0.060	1	0.060	3.64	0.1148	
x_2x_3	0.040	1	0.040	2.42	0.1804	
x_1x_3	0.037	1	0.037	2.23	0.1955	
x_1^2	0.67	1	0.67	40.81	0.0014	**
x_2^2	16.98	1	16.98	1032.93	< 0.0001	**
x_3^2	1.03	1	1.03	62.80	0.0005	**
残差	0.082	5	0.016			
失拟项	0.048	3	0.016	0.94	0.5521	
误差项	0.034	2	0.017			
总和	18.07	14				
$R^2=0.9955$		$R^2_{Adj}=0.9873$		$R_{SN}=27.645$		

注: **.表示极显著, 即0.01水平显著; *.表示显著, 即0.05水平显著。

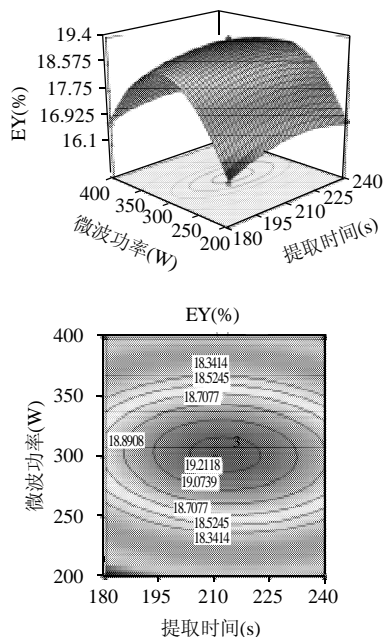


图2 提取时间、微波功率及其相互作用对得率影响的响应面和等高线
Fig.2 Response surface and contour of effects of extraction time and microwave power on the yield

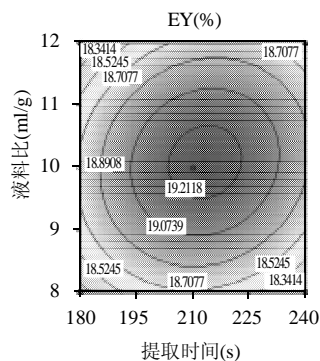
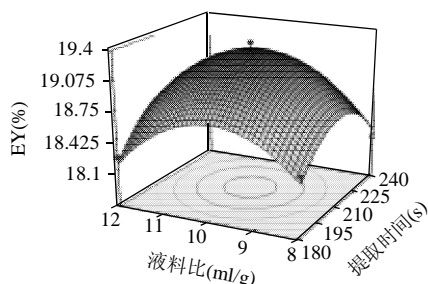


图3 提取时间、液料比及其相互作用对得率影响的响应面和等高线
Fig.3 Response surface and contour of effects of extraction time and solvent to material ratio on the yield

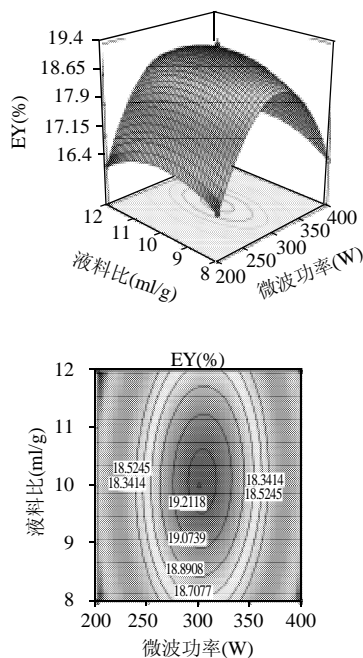


图4 微波功率、液料比及其相互作用对得率影响的响应面和等高线
Fig.4 Response surface and contour of effects of microwave power and solvent to material ratio on the yield

由该模型的方差分析(表3)可见: 模型具有高度的显著性($P < 0.0001 < 0.01$), 失拟项($P=0.5521 > 0.05$)不显著以及 $R^2_{Adj}=0.9873$ 和 R_{SN} (信噪比)为27.645远大于4, 可知回归方程拟合度和可信度均很高, 实验误差较小, 故可用此模型对超声波协同微波提取牛蒡籽油的结果进行分析和预测。

等高线的形状可反映出交互效应的强弱, 椭圆形表示两因素交互作用显著, 而圆形则与之相反。比较3组图并结合表3中 P 值可知: 模型的一次项 x_2 显著、 x_1 和 x_3 不显著, 交互项都不显著, 二次项都极显著, 表明各影响因素对牛蒡籽油得率的影响不是简单的线性关系。

为进一步确定最佳提取工艺参数,对所得方程进行逐步回归,删除不显著项,然后求一阶偏导,并令其为0,可得最佳工艺参数为提取时间213s、微波功率303W、液料比10.1:1(ml/g),此时牛蒡籽油得率为19.258%。为检验响应曲面法所得结果的可靠性,采用上述优化提取条件进行牛蒡籽油的超声波协同微波提取,实际测得的平均提取率为19.334%,与理论预测值相比,其相对误差为0.076%。因此,基于响应曲面法所得的最佳工艺参数准确可靠,具有实用价值。

2.2 提取前后牛蒡籽细胞壁的不同破坏程度比较

扫描电镜(SEM)可以揭示物质的微细结构,通过比较提取前后葡萄籽细胞壁结构的不同,进而可以揭示提取的机制^[5]。图5为未经过任何处理牛蒡籽原样的SEM图,图6为牛蒡籽经超声波协同微波提取后的SEM图。

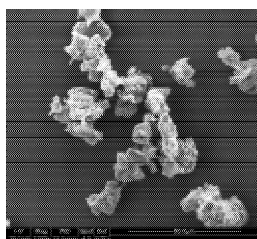


图5 牛蒡籽原样扫描电镜
Fig.5 SEM of original fructus arctii

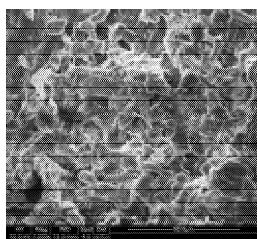


图6 牛蒡籽经超声波协同微波提取后的扫描电镜
Fig.6 SEM of fructus arctii after UMSE

显然,经过超声波协同微波提取前后的牛蒡籽细胞组织形貌差异较大。在进行提取之前,牛蒡籽组织细胞表面光滑、无折痕或裂痕(图5)。而经过超声波协同微波提取处理之后的牛蒡籽残渣表面受热发生扭曲,出现不规则褶皱,表面积增大,细胞呈扩张状态,有了层层断裂面(图6),这大大加速了溶出速率,此时牛蒡籽油的溶出彻底,得率达到最大值。超声波协同微波提取破壁普遍被认为主要是超声波的空化效应、机械效应和微波的热效应造成了生物细胞壁及整个生物体的断裂与破碎,这证实了Pare等^[6]所提出的作用机理与分子水平的细胞破壁作用有关,同时也解释了提取效率高的原因。

2.3 不同提取方法的比较

表4 不同提取方法得率的比较

Table 4 Comparison between yields of different extraction methods

提取方法	提取时间	EY(%)
超声波协同微波提取	213s	19.334
微波提取	223s	17.940
索氏提取	5h	18.830
热回流提取	2h	15.891

由表4可以看出,超声波协同微波提取牛蒡籽油得率分别比微波提取、索氏提取、有机溶剂回流提取高7.77%、2.68%和21.7%;但是超声波协同微波提取和微波提取的提取时间仅仅200多秒,而其他提取方法则需要2h以上,提取时间大大缩短。由此可知,超声波协同微波提取是一种非常有效的提取牛蒡籽油的方法。

3 结论

3.1 由Box-Behnken试验设计及其分析结果获得的超声波协同微波提取牛蒡籽油的最佳工艺参数为提取时间213s、微波功率303W、液料比10.1:1(ml/g),此时牛蒡籽油得率为19.334%。

3.2 对比牛蒡籽经超声波协同微波处理前后的扫描电镜图片,分析得知超声波的空化效应、机械效应和微波的热效应造成了生物细胞壁及整个生物体的断裂与破碎,牛蒡籽残渣表面受热发生扭曲,出现不规则褶皱,表面积增大,细胞呈扩张状态,有了层层断裂面,这大大加速了溶出速率,此时牛蒡籽油的溶出彻底,得率达到最大值。

3.3 实验还讨论比较了超声波协同微波提取与其他提取方法的效果差异,结果表明,超声波协同微波提取时间短、得率高。

参考文献:

- [1] TOM B, THOMAS S C L, OOMAH B D, et al. Sea buckthorn products: manufacture and composition[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(9): 3480-3488.
- [2] 于云, 曲树明, 何跃生. 沙棘叶提取物的调血脂作用[J]. 中草药, 2002, 33(9): 824-825.
- [3] 曹群华, 瞿伟菁, 邓云霞, 等. 沙棘籽渣和果渣中黄酮对小鼠糖代谢的影响[J]. 中药材, 2003, 26(10): 735-737.
- [4] JIAYI C, KAZUNNAO K, YASUHIRO S, et al. Inhibitory effects of total flavones of *Hippophae Rhamnoides* L. on thrombosis in mouse femoral artery and *in vitro* platelet aggregation[J]. Life Sciences, 2003, 72(20): 2263-2271.
- [5] LI D, WANG L J, WANG D C, et al. Microstructure analysis of rice kernel[J]. International Journal Food Properties, 2007, 10(1): 85-91.
- [6] PARE J R J, SIGNOMIN M, LAPOINTE J. Microwave-assisted natural products extraction: US, 5002784[P]. 1991-03-26.