

超声波-微波协同萃取沙棘籽油工艺优化

刘鑫^a, 朱丹^b, 牛广财^a, 魏文毅^a, 杨楠^a, 曹荣安^b

(黑龙江八一农垦大学 a.食品学院 b.生命科学技术学院, 大庆 163319)

摘要: **目的** 研究采用超声波-微波协同法萃取沙棘籽油的工艺条件, 及对沙棘籽油脂肪酸组成的影响。**方法** 选择溶剂种类、萃取时间、液料比、超声波功率、微波功率、萃取温度等 6 个因素进行单因素试验。在单因素试验的基础上, 选择正己烷为萃取溶剂, 以提取率为响应值, 选择萃取时间、液料比、超声波功率、萃取温度等 4 个因素进行响应面优化试验。对此条件下得到的沙棘籽油和超临界 CO₂ 法萃取得到的沙棘籽油中的脂肪酸组成成分进行分析。**结果** 得到了超声波-微波协同法萃取沙棘籽油的最佳工艺条件, 萃取时间为 22 min, 液料比值为 9 mL/g, 超声波功率为 628 W, 微波功率为 200 W, 萃取温度为 57 °C, 在此条件下沙棘籽油的提取率可达 13.97%。超声波-微波协同法萃取得到的沙棘籽油, 其不饱和脂肪酸质量分数高达 88.93%, 最高的为亚油酸 (39.60%), 其次为亚麻酸 (32.60%)。**结论** 超声波-微波协同萃取法是一种提取沙棘籽油的有效方法。

关键词: 沙棘籽油; 超声波-微波协同萃取; 响应面; 脂肪酸

中图分类号: TS225.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)05-0034-11

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.05.005

Process Optimization of Sea Buckthorn Seed Oil by Ultrasonic-microwave Synergistic Extraction

LIU Xin^a, ZHU Dan^b, NIU Guang-cai^a, WEI Wen-yi^a, YANG Nan^a, CAO Rong-an^a

(a.Food College b.College of Life Science and Technology,
Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China)

ABSTRACT: The paper aims to study process conditions of ultrasonic-microwave synergistic extraction of sea buckthorn seed oil and its influences on the fatty acid composition of the sea buckthorn seed oil. Single factor test was carried out by selecting six factors: solvent type, extraction time, liquid-solid ratio, ultrasonic power, microwave power and extraction temperature. Based on the single factor test, N-hexane was selected as the extraction solvent, and the extraction rate was taken as the response value. Four factors of extraction time, liquid-solid ratio, ultrasonic power and extraction temperature were used to carry out response surface optimization experiment. The fatty acid composition of sea buckthorn seed oil extracted under these conditions and extracted by supercritical carbon dioxide extraction method was analyzed. The optimal extraction conditions were determined as follows: extraction time was 22 min, liquid-solid ratio was 9 mL/g, ultrasonic power was 628 W, microwave power was 200 W, extraction temperature was 57 °C. Under these conditions, the extraction rate of sea buckthorn seed oil could reach 13.97%. The analysis of fatty acid composition of sea buckthorn seed oil extracted by ultrasonic-microwave synergistic method showed that the content of unsaturated fatty acid was as high as

收稿日期: 2018-12-18

基金项目: 黑龙江省农垦总局重点科技开发项目(HNK135-05-04)

作者简介: 刘鑫 (1993—), 女, 黑龙江八一农垦大学硕士生, 主攻食品科学。

通信作者: 牛广财 (1971—), 男, 博士, 黑龙江八一农垦大学教授, 主要研究方向为农产品贮藏与加工。

88.93%, the highest content was linoleic acid, which was 39.60%; followed by linolenic acid, which was 32.60%. Therefore, the ultrasonic-microwave synergistic extraction is an effective method for extracting sea buckthorn seed oil.

KEY WORDS: sea buckthorn seed oil; ultrasonic-microwave synergistic extraction; response surface; fatty acid

沙棘为胡颓子科酸刺属的灌木, 别名醋柳、黑刺、酸刺, 世界上有 7 种 11 亚种, 中国有 7 种 7 亚种, 中国占世界沙棘总面积的 99%, 在我国主要分布于西北、华北、东北及西南等 10 多个省区。中国是最早利用沙棘资源的国家之一, 早在公元 8 世纪下半叶, 《四部医典》就已出现对沙棘医药用途的记载^[1]。沙棘果实中含有黄酮类化合物、多酚类化学物质, 以及丰富的不饱和脂肪酸、维生素等营养物质^[2-6]。沙棘籽油具有很高的营养价值和经济价值, 沙棘籽油中不饱和脂肪酸高达 74.16%~90.7%, 具有高含量的亚油酸和亚麻酸。此外, 还含有类胡萝卜素、生育酚、植物甾醇、磷脂、小分子多肽等生物活性物质^[7-9]。沙棘籽油具有促进组织再生及上皮组织愈合^[10]、消炎^[11-12]、抗肿瘤^[13-14]、抗衰老^[15-17]等医药保健功能。

沙棘籽油常见的提取方法包括浸出法、压榨法、超临界 CO₂ 法和亚临界萃取法等。压榨法的提取率较低, 且压榨过程中高温处理对油脂品质有较大影响。超临界 CO₂ 萃取法和亚临界萃取法对设备的要求较严格, 成本也较高。采用浸出法提取沙棘籽油的提取率最高, 但提取时间较长, 可通过辅助手段缩短提取时间, 以得到高品质的油脂。姜明珠^[18]采用超临界 CO₂ 技术萃取得到沙棘籽油, 工艺优化后的沙棘籽油的萃取率为 7.57%。冯丽丹等^[19]采用 R134a 作为萃取溶剂, 选取操作条件比超临界温和且成本相对较低的亚临界技术萃取得到沙棘籽油, 其萃取率为 7.32%。张逸等^[20]研究了微波预处理溶剂提取新工艺, 在固定微波频率为 2450 MHz、功率强度为 560 W/120 g 的条件下萃取 2 min, 沙棘籽油提取率达到 7.94%, 提取率提高了 9.34%, 并且极大地缩短了萃取时间。朱彦蓉^[21]等研究表明, 采用石油醚作为萃取溶剂, 萃取时间为 3 h 时, 提取率为 11.09%。孟少华等^[22]研究了沙棘籽油的水代法提取工艺, 得到了理化性质较好的沙棘籽油, 其提取率为 3.5%。

为了进一步提高沙棘籽油的提取率, 缩短提取周期, 文中拟探究采用超声波-微波协同法萃取沙棘籽油的工艺条件, 以填补该方法在沙棘籽油上的应用空白。同时, 通过分析超声波-微波协同法萃取得到的沙棘籽油及超临界 CO₂ 技术萃取得到的沙棘籽油中脂肪酸的组成及其含量, 了解超声波-微波协同萃取方法对沙棘籽油品质的影响, 以期能为沙棘籽油的工业化生产提供理论依据。

1 实验

1.1 原料与设备

原料为深秋红大果沙棘, 采于黑龙江九三农场, 将制汁后的种子进行自然晾干。

试剂: 韦氏试剂, 上海麦克林生化科技有限公司; 石油醚、正己烷、乙酸乙酯、乙醚、异丙醇、环己烷、冰乙酸, 均为分析纯, 天津市大茂化学试剂厂。

仪器与设备: SHZ-DIII 型真空泵, 攻义市予华仪器有限责任公司; HWS24 型电热恒温水浴锅, 上海一恒科技有限公司; RE-2000B 旋转蒸发器, 上海亚荣生化仪器厂; 101-2AB 型电热鼓风干燥箱, 天津市泰斯特仪器有限公司; XH-300A 型超声波-微波协同萃取仪, 北京祥鹤科技发展有限公司; 7890A 气相色谱仪, 美国 Agilent 公司; GY-PS-02 多功能粉碎机, 江西赣云食品机械有限公司; EX324 型电子天平, 奥豪斯仪器(上海)有限公司。

1.2 方法

1.2.1 沙棘籽油提取工艺流程

沙棘籽油提取工艺流程: 沙棘籽→清洗→挑选→干燥→粉碎过筛→超声波-微波协同萃取→真空抽滤→旋转蒸发→干燥至恒质量→沙棘籽油。

1.2.2 沙棘籽油超声波-微波协同提取的操作要点

沙棘籽经清洗挑选后晒干, 并置于 45 °C 烘干箱中烘干至恒质量。粉碎机将沙棘籽粉碎后, 经 60 目筛过筛。取一定量筛下的沙棘籽粉末, 加入萃取溶剂后, 置于超声波-微波协同萃取仪中, 在不同的萃取时间、液料比、超声波功率、微波功率和萃取温度下进行沙棘籽油的提取。所得提取液真空抽滤收集滤液后, 先进行旋转蒸发回收有机溶剂, 然后置于 80~90 °C 鼓风干燥箱中干燥, 至质量不变。

1.2.3 超临界 CO₂ 法萃取沙棘籽油操作要点

在萃取温度为 60 °C, 萃取压力为 33 MPa, 萃取时间为 6 h 的条件下, 萃取得到沙棘籽油。

1.3 提取率计算

超声波-微波协同法萃取得到的沙棘籽油, 其提取率的计算公式:

$$Y = \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \times 100\%$$

式中: Y 为提取率; m_1 为提取沙棘籽油质量(g); m_2 为沙棘籽粉末质量(g)。

1.4 沙棘籽油理化指标的检测

碘值的测定参照 GB/T 5532—2008; 酸值的测定参照 GB 5009.229—2016; 皂化值的测定参照 GB/T 5534—2008; 透明度的鉴定参照 GB/T 5525—2008; 色泽的鉴定参照 GB/T 5492—2008; 脂肪酸成分分析参照 GB 5009.168—2016。

1.5 单因素实验

1.5.1 萃取溶剂的选择

分别称取 5 g 沙棘籽粉末于提取烧瓶中, 各加入 40 mL (液料比值为 8 mL/g) 石油醚、正己烷、乙酸乙酯, 置于超声波-微波协同萃取仪中。在超声波功率为 800 W, 微波功率为 300 W, 提取温度为 50 °C 时, 提取 20 min。计算沙棘籽油提取率, 选取沙棘籽油最适宜的萃取溶剂。

1.5.2 萃取时间对沙棘籽油提取率的影响

分别准确称取 5 g 沙棘籽粉末于提取烧瓶中, 按液料比值为 8 mL/g 加入正己烷, 在超声波功率为 800 W, 微波功率为 300 W, 提取温度为 50 °C 时, 分别提取 5, 10, 15, 20, 25, 30 min。计算不同的萃取时间对沙棘籽油提取率的影响, 确定最佳的萃取时间。

1.5.3 液料比对沙棘籽油提取率的影响

在超声波功率为 800 W, 微波功率为 300 W, 提取温度为 50 °C 时, 称取一定量的沙棘籽粉末置于提取烧瓶中, 分别按照 4, 6, 8, 10, 12 mL/g 的液料比加入正己烷进行沙棘籽油的提取, 萃取时间为 25 min。计算不同的液料比对沙棘籽油提取率的影响, 确定提取沙棘籽油最适宜的液料比。

1.5.4 超声波功率对沙棘籽油提取率的影响

称取一定量的沙棘籽粉末于提取烧瓶中, 在微波功率为 300 W, 提取温度为 50 °C, 液料比值为 8 mL/g 的条件下加入正己烷, 超声波功率分别为 400, 500, 600, 700, 800, 900 W 进行超声波-微波协同法萃取沙棘籽油, 萃取时间为 25 min。计算不同超声波功率对沙棘籽油提取率的影响, 确定最佳的超声波提取功率。

1.5.5 微波功率对沙棘籽油提取率的影响

称取一定量的沙棘籽粉末于提取烧瓶中, 在超声波功率为 800 W, 提取温度为 50 °C, 液料比值为 8 mL/g 的条件下加入正己烷, 微波功率分别为 100, 200, 300, 400, 500, 600 W 进行超声波-微波协同法萃取沙棘籽油, 萃取时间为 25 min。计算不同的微

波功率对沙棘籽油提取率的影响, 确定提取沙棘籽油的最佳微波功率。

1.5.6 萃取温度对沙棘籽油提取率的影响

称取一定量的沙棘籽粉末于提取烧瓶中, 在超声波功率为 800 W, 微波功率为 300 W, 液料比值为 8 mL/g 的条件下加入正己烷, 提取温度分别为 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 °C 进行超声波-微波协同法萃取沙棘籽油, 萃取时间为 25 min。计算不同的萃取温度对沙棘籽油提取率的影响, 确定最佳的萃取温度。

1.6 响应面优化试验

在单因素实验基础上, 选取萃取时间、液料比、超声波功率、萃取温度等 4 个因素, 以沙棘籽油提取率为响应值, 采用 Design-Expert 8.0 软件的 Box-Behnken 设计对其提取工艺进行响应面优化试验。因素水平见表 1。

表 1 因素水平
Tab.1 Factor and level

水平	萃取时间A/ min	液料比B/ (mL·g ⁻¹)	超声波 功率C/W	萃取 温度D/°C
-1	20	8	600	50
0	25	10	700	55
1	30	12	800	60

1.7 数据处理方法

每个试验重复 3 次, 采用 Microsoft Excel 2013 软件计算平均值和标准差。采用 Origin 8.0 软件作图。采用 SPSS 17.0 软件分析平均值间差异显著性, $P < 0.05$ 为差异显著。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验

2.1.1 萃取溶剂的选择

由图 1(文中所有图里的小写字母, 如 a,b,c, 均表示不同溶剂间沙棘籽油提取率存在显著性差异 ($P < 0.05$)) 可知, 将正己烷作为沙棘籽油提取溶剂时, 沙棘籽油的提取率最高, 石油醚次之, 但是两者之间无显著性差异 ($P > 0.05$), 乙酸乙酯的提取率最低 ($P < 0.05$)。由不同溶剂萃取沙棘籽油的理化指标(表 2)可知, 将乙酸乙酯作为萃取溶剂提取的沙棘籽油时, 皂化值最高 ($P < 0.05$), 但颜色浑浊, 杂质较多, 且提取率低, 并不适合作为沙棘籽油的提取溶剂。正己烷作为提取溶剂时沙棘籽油的碘值较高 ($P > 0.05$), 说明其不饱和脂肪酸含量较高。将石油醚和正己烷作为提取溶剂时, 沙棘籽油的酸值和皂化值

无显著差异 ($P>0.05$)。考虑到工业上一般采用正己烷提取,因此,该实验选择正己烷为沙棘籽油的萃取溶剂。

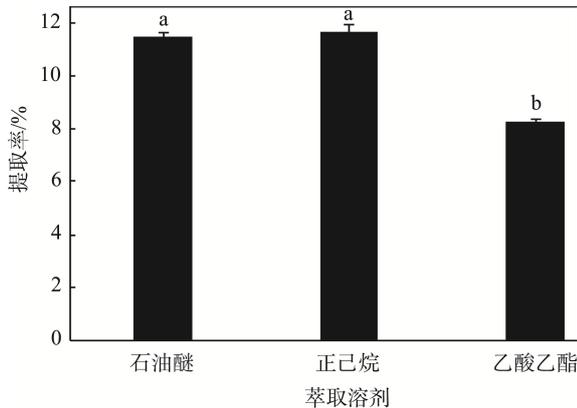


图 1 不同萃取溶剂对沙棘籽油提取率的影响
Fig.1 Effect of different extraction solvents on extraction rate of sea buckthorn seed oil

2.1.2 萃取时间对沙棘籽油提取率的影响

由图 2 可知,将萃取时间由 5 min 提高到 10 min 时,固液浓度差较大,油脂扩散速率较快,沙棘籽油提取率明显升高;随着超声波-微波协同作用时间的增加,固液浓度差降低,沙棘籽油提取率增加缓慢;萃取时间由 20 min 增加到 25 min 时,可能由于超声波与微波的破碎作用,使得沙棘籽油溶出量继续增加^[23],沙棘籽油提取率显著提高并达到最高值,即提取率达到 12.47%;继续延长萃取的时间,沙棘籽油提取率反而下降,可能是因为过长时间的超声波和微波的热效应作用,致使有机溶剂挥发,并发生了油脂的夹带现象,致使沙棘籽油的提取率下降^[24]。

2.1.3 液料比对沙棘籽油提取率的影响

由图 3 可知,液料比值由 4 增加到 8 mL/g 时,沙棘籽油的提取率明显增加,在液料比值为 8 mL/g 时

表 2 不同溶剂萃取的沙棘籽油理化指标

Tab.2 Physical and chemical indexes of sea buckthorn seed oil extracted by different solvents

不同溶剂	碘值/(g·(100 g) ⁻¹)	酸值/(mg·g ⁻¹)	皂化值/(mg·g ⁻¹)	色泽、透明度
石油醚	149.74±1.98 ^a	3.43±0.10 ^b	153.01±2.57 ^b	橙黄色,澄清
正己烷	152.72±2.98 ^a	3.77±0.16 ^b	151.61±1.79 ^b	橙黄色,澄清
乙酸乙酯	150.23±0.62 ^a	4.59±0.33 ^a	181.48±2.13 ^a	橙红色,颜色浑浊

注:同列不同小写英文字母表示存在显著性差异 ($P<0.05$)

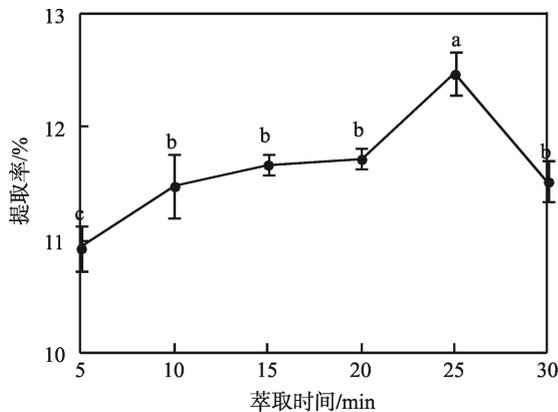


图 2 萃取时间对沙棘籽油提取率的影响
Fig.2 Effect of extraction time on extraction rate of sea buckthorn seed oil

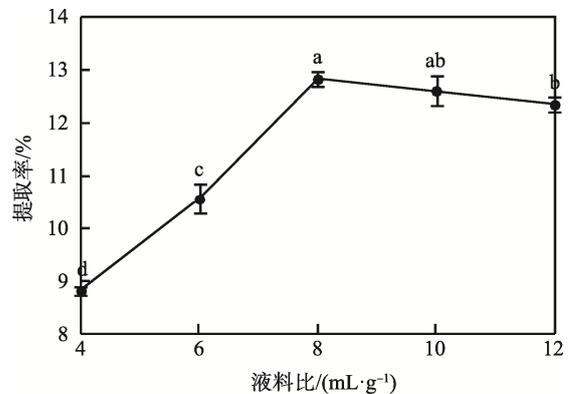


图 3 液料比对沙棘籽油提取率的影响
Fig.3 Effect of liquid-material ratio on extraction rate of sea buckthorn seed oil

提取率达到最大值 (12.83%);随着有机溶剂比例的继续增加,提取率呈现下降趋势,可能由于有机溶剂的增加并不能使更多的油脂溶出,并且导致有机溶剂回收时间的延长,造成了沙棘籽油的浪费。由此可见,选取超声波-微波协同法萃取沙棘籽油最佳的液料比值为 8 mL/g。

2.1.4 超声波功率对沙棘籽油提取率的影响

由图 4 可知,随着超声波功率的增加,沙棘籽油的提取率也不断增加,在超声波功率为 700 W 时,提

取率达到最大值 (13.59%);随着超声波功率的继续增加,沙棘籽油提取率反而下降。故超声波-微波协同法萃取沙棘籽油最佳的超声波功率为 700 W。

2.1.5 微波功率对沙棘籽油提取率的影响

由图 5 可知,在微波功率为 200 W 和 500 W 时提取率较高,但是微波功率对沙棘籽油提取率的影响并不显著。在微波功率为 200 W 时,沙棘籽油提取率相对较高,为 12.89%。这可能与文中实验使用超声波(功率 800 W)和微波协同萃取有关,使该结果与文献的 500 W 和 539 W 的最适微波功率不同^[25-26]。

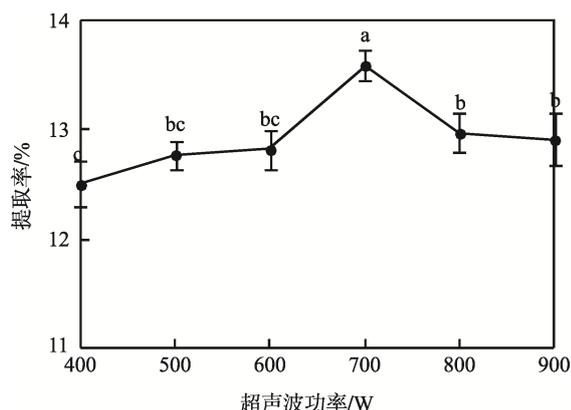


图4 超声波功率对沙棘籽油提取率的影响

Fig. 4 Effect of ultrasonic power on extraction rate of sea buckthorn seed oil

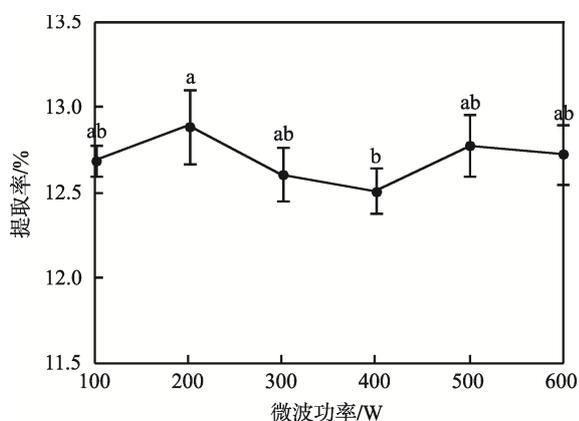


图5 微波功率对沙棘籽油提取率的影响

Fig. 5 Effect of microwave power on extraction rate of sea buckthorn seed oil

2.1.6 萃取温度对沙棘籽油提取率的影响

由图6可知,萃取温度由35℃提升到65℃时,沙棘籽油提取率不断提高。这是由于温度的升高加快了有机溶剂和油脂分子的运动速度,进而加快了油脂的扩散速度,提高了沙棘籽油的提取率^[27]。当萃取温度继续上升时,沙棘籽油提取率反而下降,可能是由

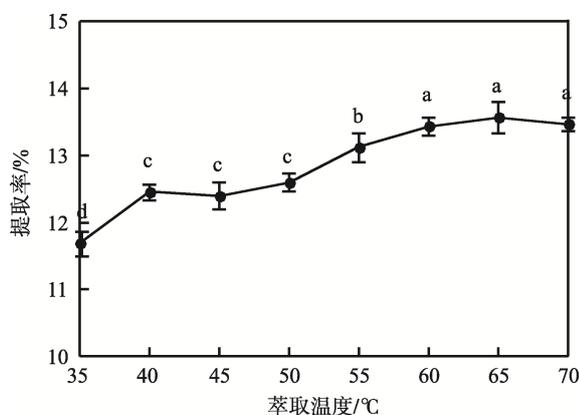


图6 萃取温度对沙棘籽油提取率的影响

Fig. 6 Effect of extraction temperature on extraction rate of sea buckthorn seed oil

于接近萃取溶剂正己烷的沸点,高温促使部分有机溶剂挥发,导致沙棘籽油提取率下降,也可能是某些挥发性物质的损失使得沙棘籽油的提取率下降^[28]。由此可见,最佳的超声波-微波协同法萃取沙棘籽油萃取温度为65℃,此时提取率为13.58%。由于60℃和65℃对其提取率影响的差异并不显著,考虑到高温对活性物质的影响,选取萃取温度为60℃,此时提取率为13.45%。

2.2 响应面优化试验

由单因素实验可知,微波功率对沙棘籽油提取率的影响并不显著,故选取萃取时间、液料比、超声波功率、萃取温度等4个因素对其提取工艺进行响应面优化试验。响应面试验设计及结果见表3,回归模型方差分析见表4。

根据 Design-Expert 8.0.6 数据分析软件对响应面试验结果进行回归拟合,得到回归拟合方程为: $Y = 13.68 - 0.35A - 0.14B - 0.19C + 0.079D - 0.065AB + 0.57AC + 0.10AD + 0.15BC - 0.083BD - 0.63CD - 0.46A^2 - 0.52B^2 - 0.33C^2 - 0.40D^2$ 。由表3可知,该模型影响极其显著 ($P < 0.0001$),失拟项不显著 ($0.9256 > 0.05$),回归系数 R^2 为 0.9682,表明模型相关度好,其校正决定系数 R^2_{Adj} 为 0.9364,说明该模型能解释 93.64% 效应值的变化,即回归模型预测值与实测值能较好地吻合。

对回归模型进行方差分析,结果见表4,模型中一次项 A, B, C 影响极其显著,并且对沙棘籽油提取率的影响次序为 $A > C > B$,二次项 A^2, B^2, C^2, D^2 影响极其显著 ($P < 0.0001$)。 AC, CD 交互作用极显著 ($P < 0.01$), BC 交互作用显著 ($P < 0.05$)。响应面与等高线见图7—9。

2.3 验证试验

经 Design-Expert 8.0.6 软件分析后,确定了超声波-微波协同法萃取沙棘籽油的最佳工艺条件:萃取时间为 22.18 min,液料比值为 8.95 mL/g,超声波功率为 627.73 W,微波功率为 200 W,萃取温度为 57.25 °C,在此条件下沙棘籽油的理论提取率为 14.05%。考虑实际操作的方便,将工艺参数调整为萃取时间 22 min,液料比值 9 mL/g,超声波功率 628 W,微波功率 200 W,萃取温度 57 °C。在此最佳工艺条件下进行了 3 次验证试验,其实际提取率的平均值为 13.97%,实际值与理论值相近,说明该模型对沙棘籽油提取工艺的描述合理。

超声波-微波协同提取技术是将一定频率的超声波空化共振作用与微波场的高能热效应作用相结合,具有快速、高效、不破坏分子结构等优点。当超声波-微波协同提取时,沙棘籽粉末内部细胞因吸收了微波能量,使得细胞内部温度急剧上升,内部压力增加,导致细胞壁承受的压力增加;同时利用超

声波的空化作用及机械破碎作用,使得细胞壁快速破裂,加速了油脂的溶出。由表 5 可知,超声波-微波协同萃取沙棘籽油的提取率显著高于超声波萃取和微波萃取的提取率,表明超声波和微波能够协同增效。同时,超声波-微波协同萃取法的提取率也显著高于超临界 CO₂ 法,说明超声波-微波协同提取技术是一种提取沙棘籽油的有效方法。

2.4 不同方法萃取沙棘籽油的脂肪酸组成分析

由表 6 可知,在超声波-微波协同法萃取与超临界 CO₂ 法萃取的沙棘籽油中均鉴定出 14 种脂肪酸,超声波-微波协同法萃取的沙棘籽油单独检测出二十

碳五烯酸甲酯(EPA),超临界 CO₂ 法萃取的沙棘籽油单独检测出辛酸甲酯 C8:0。超声波-微波协同法萃取的沙棘籽油不饱和脂肪酸质量分数占 88.93%,饱和脂肪酸质量分数占 11.03%;脂肪酸质量分数在 1% 以上的主要脂肪酸种类为 5 种,包括棕榈酸、硬脂酸、顺-9-油酸、亚油酸、亚麻酸。硬脂酸和棕榈酸为饱和脂肪酸,其余为不饱和脂肪酸。超声波-微波协同法萃取的沙棘籽油中含量最高的为亚油酸,质量分数达到 39.60%,其次为亚麻酸,质量分数为 32.60%。亚油酸和亚麻酸作为人体必需脂肪酸,具有多种生理功能。超临界 CO₂ 法萃取得到沙棘籽油脂肪酸质量分数在 1% 以上的主要脂肪酸种类与超声波-微波协同法萃取得到的沙棘籽油种类相同,并且各脂肪酸含量相

表 3 响应面试验设计及结果
Tab.3 Design and result of response surface optimization experiment

试验号	萃取时间A/ min	液料比值B/(mL·g ⁻¹)	超声波功率C/ W	萃取温度D/°C	提取率Y/%
1	25	10	600	60	13.94
2	25	12	700	50	12.46
3	30	10	600	55	12.10
4	25	8	700	60	13.17
5	25	8	600	55	13.28
6	25	12	800	55	12.67
7	25	12	700	60	12.52
8	30	10	700	50	12.28
9	30	10	800	55	12.96
10	25	10	700	55	13.85
11	20	10	600	55	13.89
12	30	8	700	55	12.55
13	25	10	800	50	13.29
14	20	8	700	55	13.08
15	25	8	700	50	12.78
16	25	8	800	55	12.57
17	25	12	600	55	12.77
18	25	10	700	55	13.82
19	30	10	700	60	12.56
20	20	10	800	55	12.47
21	20	10	700	60	13.15
22	30	12	700	55	12.27
23	25	10	800	60	12.20
24	25	10	700	55	13.36
25	20	12	700	55	13.06
26	25	10	700	55	13.67
27	20	10	700	50	13.28
28	25	10	700	55	13.69
29	25	10	600	50	12.50

表4 回归模型方差分析
Tab.4 Analysis on variance of regression model

方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值	显著性
模型	8.47	14	0.61	30.43	<0.0001	**
萃取时间A	1.48	1	1.48	74.26	<0.0001	**
液料比值B	0.24	1	0.24	11.83	0.0040	**
超声波功率C	0.45	1	0.45	22.55	0.0003	**
萃取温度D	0.075	1	0.075	3.78	0.0722	
AB	0.017	1	0.017	0.85	0.3723	
AC	1.30	1	1.30	65.34	<0.0001	**
AD	0.042	1	0.042	2.11	0.1681	
BC	0.093	1	0.093	4.68	0.0484	*
BD	0.027	1	0.027	1.37	0.2616	
CD	1.60	1	1.60	80.46	<0.0001	**
A ²	1.36	1	1.36	68.33	<0.0001	**
B ²	1.73	1	1.73	87.00	<0.0001	**
C ²	0.72	1	0.72	36.38	<0.0001	**
D ²	1.03	1	1.03	51.59	<0.0001	**
残差	0.28	14	0.020			
失拟项	0.13	10	0.013	0.34	0.9256	
纯误差	0.15	4	0.038			
总和	8.75	28				

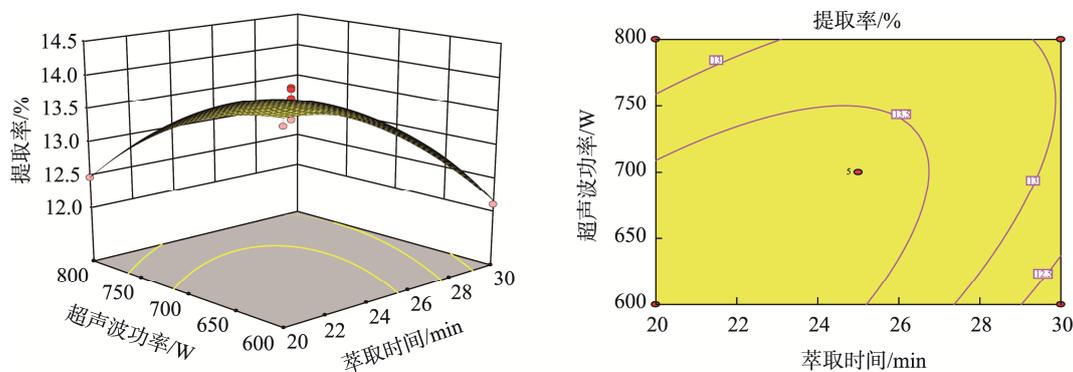


图7 萃取时间和超声波功率对沙棘籽油提取率的影响
Fig. 7 Effect of extraction time and ultrasonic power on extraction rate of sea buckthorn seed oil

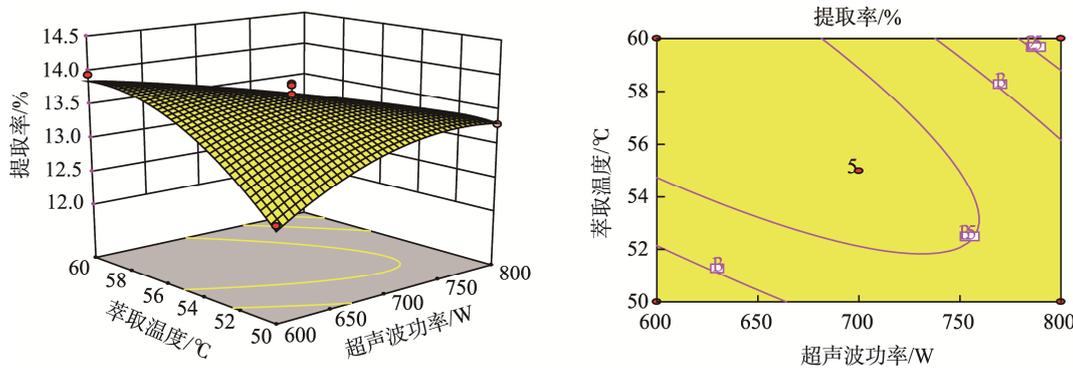


图8 萃取温度和超声波功率对沙棘籽油提取率的影响
Fig.8 Effect of extraction temperature and ultrasonic power on extraction rate of sea buckthorn seed oil

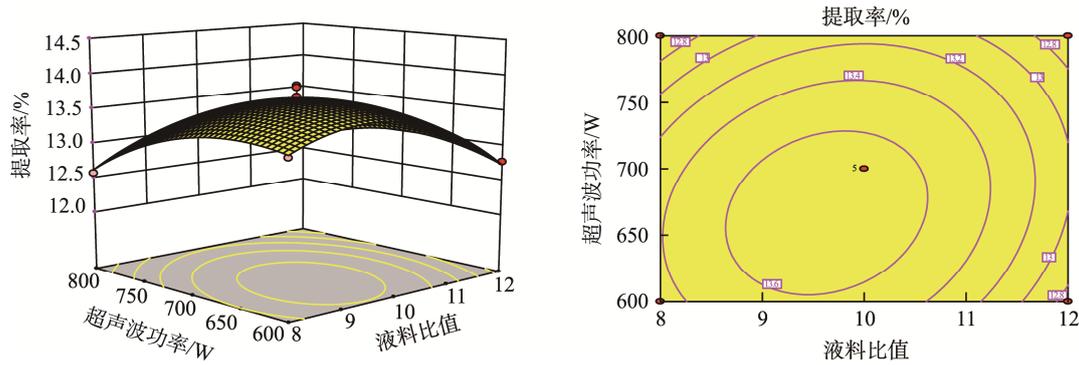


图 9 超声波功率和液料比对沙棘籽油提取率的影响

Fig.9 Effect of ultrasonic power and liquid-material ratio on extraction rate of sea buckthorn seed oil

表 5 沙棘籽油提取的验证实验

Tab.5 Confirmatory experiment on extraction of sea buckthorn seed oil

序号	提取工艺及条件	提取率/%
1	超声波-微波协同法萃取（萃取时间22 min，液料比值为9 mL/g，超声波功率628 W，微波功率200 W，萃取温度57 ℃）	13.97±0.14 a
2	超声波萃取（超声波功率628 W，萃取时间22 min，液料比值9 mL/g，萃取温度57 ℃）	11.14±0.10 b
3	微波萃取（微波功率200 W，萃取温度57 ℃，萃取时间7 min，液料比值9 mL/g）	10.05±0.09 c
4	超临界CO ₂ 法萃取（萃取温度为60 ℃，萃取压力为33 MPa，萃取时间6 h）	9.56±0.14 d

注：不同小写英文字母表示存在显著性差异（ $P < 0.05$ ）

表 6 沙棘籽油脂肪酸组成及相对含量

Tab.6 Fatty acid composition and relative content of sea buckthorn seed oil

脂肪酸种类	超声波-微波协同法萃取	超临界CO ₂ 法萃取
十四烷酸甲酯C14:0	0.127	0.155
十五烷酸甲酯C15:0	0.104	0.118
棕榈酸甲酯C16:0	7.420	8.030
棕榈烯酸甲酯C16:1	0.623	0.813
十七烷酸甲酯C17:0	0.047	0.046
硬脂酸甲酯C18:0	2.800	2.630
顺-9-油酸甲酯C18:1n-9c	15.900	15.800
亚油酸甲酯C18:2n-6c	39.600	39.700
亚麻酸甲酯C18:3n-6r	0.135	0.123
亚麻酸甲酯C18:3n-3	32.600	32.100
二十烷酸甲酯（花生酸）C20:0	0.433	0.363
顺-11,14-二十碳二烯酸甲酯C20:2	0.044	0.034
二十碳五烯酸甲酯（EPA）C20:5n-3	0.028	—
山嵛酸甲酯C22:0	0.099	0.082
辛酸甲酯C8:0	—	0.013

近，其不饱和脂肪酸质量分数为 88.57%，饱和脂肪酸质量分数为 11.44%。由此可知，超声波-微波协同法与超临界 CO₂ 法萃取的沙棘籽油脂肪酸的组成和含量基本相同。

这里试验测定的脂肪酸检测结果与其他文献报道存在差异。例如孟春玲^[29]对超声波辅助萃取得到的沙棘籽油进行脂肪酸检测的结果显示，其不饱和脂肪酸质量分数为 93.00%；主要脂肪酸组成为棕榈酸、

油酸、亚油酸、亚麻酸等4种脂肪酸,相对质量分数分别为棕榈酸6.85%、油酸27.21%、亚油酸41.47%、亚麻酸24.33%。张贺^[30]对超临界CO₂法萃取得到的沙棘籽油进行了脂肪酸检测,结果显示不饱和脂肪酸质量分数为82.76%,主要脂肪酸成分包括棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、棕榈油酸、反油酸等7种脂肪酸,相对质量分数分别为棕榈酸12.52%、硬脂酸2.47%、油酸23.01%、亚油酸30.16%、亚麻酸16.99%、棕榈油酸8.64%、反油酸3.33%。文中试验采用超声波-微波协同法萃取沙棘籽油的不饱和脂肪酸质量分数占88.93%,脂肪酸质量分数在1%以上的主要脂肪酸种类为5种,包括棕榈酸(7.42%)、硬脂酸(2.80%)、顺-9-油酸(15.90%)、亚油酸(39.60%)、亚麻酸(32.60%)。由此可知,沙棘籽油的主要脂肪酸种类及含量不同,可能与沙棘的种类、产地等因素有关。

2.5 理化指标

通过对最佳工艺条件下萃取的沙棘籽油进行主要理化指标的测定,所得的沙棘籽油呈透明状、橙黄色,碘值为152.91 g/100 g,酸值为3.75 mg/g,皂化值为152.36 mg/g。上述指标均符合SL 493—2010中沙棘籽油的指标。

3 结语

采用超声波-微波协同法萃取沙棘籽油,以正己烷为萃取溶剂,在单因素试验及响应面优化试验的基础上,确定了沙棘籽油最佳的提取工艺:萃取时间为22 min,液料比值为9 mL/g,超声波功率为628 W,微波功率为200 W,萃取温度为57 ℃。此条件下沙棘籽油提取率达到13.97%,其不饱和脂肪酸质量分数高达88.93%,其中,亚油酸质量分数为39.60%,亚麻酸质量分数为32.60%。将超声波-微波协同法萃取技术应用于沙棘籽油提取试验中,可有效缩短周期,提高沙棘籽油的提取率。

参考文献:

- [1] 钱学射,金敬红.沙棘的药用研究与开发[J].中国野生植物资源,2015,34(6):68—72.
QIAN Xue-she, JIN Jing-hong. Medical Research and Development of Sea-buckthorn[J]. Chinese Wild Plant Resources, 2015, 34(6): 68—72.
- [2] 白生文,汤超,田京,等.沙棘果渣总黄酮提取工艺及抗氧化活性分析[J].食品科学,2015,36(10):59—64.
BAI Sheng-wen, TANG Chao, TIAN Jing, et al. Ex-

traction and Antioxidant Activity of Total Flavonoids from Sea Buckthorn Pomace[J]. Food Science, 2015, 36(10): 59—64.

- [3] 张程慧,祁玉霞,程康蓉,等.沙棘的综合价值研究进展[J].食品工业科技,2017,38(21):331—335.
ZHANG Cheng-hui, QI Yu-xia, CHENG Kang-rong, et al. Advances on Research and Applications of Hippophae Rhamnoides[J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(21): 331—335.
- [4] CHRISTAKI E. Hippophae Rhamnoides L (Sea Buckthorn): a Potential Source of Nutraceuticals[J]. Food & Public Health, 2012, 2(3): 69—72.
- [5] 贺静.沙棘酒主发酵过程中不同处理条件下类胡萝卜素、多酚及抗氧化性变化的研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2015.
HE Jing. Research of Carotenoids, Polyphenols and Antioxidant Activity of Sea-buckthorn Wines during Fermentation[D]. Yanglin: Northwest A & F University, 2015.
- [6] 丁健,关莹,阮成江,等.沙棘果油提取工艺的正交试验优化及其脂肪酸组分测定[J].食品科学,2016,37(2):13—18.
DING Jian, GUAN Ying, RUAN Cheng-jiang, et al. Optimization by Orthogonal Array Design of Sea Buckthorn Fruit Oil Extraction and Determination of Fatty Acid Composition[J]. Food Science, 2016, 37(2): 13—18.
- [7] 臧茜茜,邓乾春,从仁怀,等.沙棘油功效成分及药理功能研究进展[J].中国油脂,2015,40(5):76—81.
ZANG Xi-xi, DENG Qian-chun, CONG Ren-huai, et al. Review on Functional Components and Pharmacological Property of Sea Buckthorn (Hippophae Rhamnoides L) Oil[J]. China Oils and Fats, 2015, 40(5): 76—81.
- [8] 陈彤,王常青,连伟帅,等.沙棘籽渣酶解产物的体内外抑菌作用[J].食品科学,2015,36(11):91—94.
CHEN Tong, WANG Chang-qing, LIAN Wei-shuai, et al. Antibacterial Activity in Vivo and in Vitro of Enzymatic Hydrolysates of Sea Buckthorn Seed Residue[J]. Food Science, 2015, 36(11): 91—94.
- [9] MICHEL T, DESTANDAU E, FLOCH G L, et al. Antimicrobial, Antioxidant and Phytochemical Investigations of Sea buckthorn (Hippophae Rhamnoides L) Leaf, Stem, Root and Seed[J]. Food Chemistry, 2012, 131(3): 754—760.
- [10] 吴涛.科林扶宁沙棘油对剖宫产术后瘢痕的疗效观察[J].航空航天医学杂志,2016,27(9):1092—1094.
WU Tao. Colinfuning to Observe the Curative Effect of Sea Buckthorn Oil Scar after Cesarean Section [J]. Journal of Aerospace Medicine, 2016, 27(9):

- 1092—1094.
- [11] NEGI P S, CHAUHAN A S, SADIA G A, et al. Antioxidant and Antibacterial Activities of Various Sea Buckthorn (*Hippophae Rhamnoides*, L) Seed Extracts[J]. *Global Sea buckthorn Research & Development*, 2006, 92(1): 119—124.
- [12] 张岱, 林怀宪, 刘朝晖, 等. 复方沙棘籽油栓改善阴道微生态环境的临床试验研究[J]. *中国微生态学杂志*, 2016, 28(10): 1201—1205.
ZHANG Dai, LIN Huai-xian, LIU Zhao-hui, et al. Compound Sea Buckthorn Seed Oil Suppository Improves the Microecological Environment of Vagina[J]. *Chinese Journal of Microecology*, 2016, 28(10): 1201—1205.
- [13] WANI T A, WANI S M, AHMAD M, et al. Bioactive Profile, Health Benefits and Safety Evaluation of Sea Buckthorn (*Hippophae Rhamnoides* L): a Review[J]. *Cogent Food & Agriculture*, 2016, 2(1): 1128519.
田晶晶. PhIP 对大鼠结肠氧化损伤、原癌/抑癌基因表达的影响及沙棘油的防护作用[D]. 太原: 山西大学, 2014.
- [14] TIAN Jing-jing. Effects of PhIP on Oxidative Stress and Oncogene, Tumor Suppressor Genes Expression in Colons from Rats and Protective Role of SBT Oil[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2014.
- [15] 张佳婵, 王昌涛, 刘瑶, 等. 沙棘粕醇提取物对秀丽隐杆线虫的抗衰老功效及其机制[J]. *食品科学*, 2017, 38(23): 141—148.
ZHANG Jia-chan, WANG Chang-tao, LIU Yao, et al. Anti-aging Effect and Its Mechanism of Ethanol Extract from Sea Buckthorn Seed Meal in *Caenorhabditis Elegans*[J]. *Food Science*, 2017, 38(23): 141—148.
- [16] 张佳婵, 史豆豆, 王昌涛, 等. 细胞水平评价沙棘粕醇提物的抗衰老功效[J]. *食品科学*, 2017, 38(19): 164—170.
ZHANG Jia-chan, SHI Dou-dou, WANG Chang-tao, et al. Anti-aging Effects of Sea Buckthorn Seed Extracts[J]. *Food Science*, 2017, 38(19): 164—170.
- [17] ALEXANDRAKIS Z, KYRIAKOPOULOU K, KATSAROS G, et al. Selection of Process Conditions for High Pressure Pasteurization of Sea-buckthorn Juice Retaining High Antioxidant Activity[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2014, 7(11): 3226—3234.
- [18] 姜明珠. 沙棘籽油的提取分离技术研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2007.
JIANG Ming-zhu. Extraction and Separation of Sea Buckthorn Seed Oil[D]. Changchun: Jiling Agricultural University, 2007.
- [19] 冯丽丹, 盛文军, 毕阳, 等. R134a 亚临界流体萃取沙棘籽油的工艺优化及品质评价[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(2): 240—245.
FENG Li-dan, SHENG Wen-jun, BI Yang, et al. Processing Optimization and Quality Evaluation of R134a Subcritical Fluid Extraction of Sea-buckthorn Seeds Oil[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(2): 240—245.
- [20] 张逸. 沙棘油的提质制取及对青紫蓝兔视网膜光损伤的预防作用研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2016.
ZHANG Yi. Research of Sea Buckthorn (*Hippophae Rhamnoides* Linn) Fruit Oil Extraction and Preventive Effects on Light-Induced Retinal Damage of Pigmented Rabbits[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2016.
- [21] 朱彦蓉, 陈洁, 刘建明, 等. 沙棘籽油提取工艺的优化及体外抗氧化试验[J]. *世界最新医学信息文摘*, 2018, 18(14): 8—10.
ZHU Yan-rong, CHEN Jie, LIU Jian-ming, et al. Extraction Technology Optimization of Seabuckthorn Seed Oil and Anti-oxygen in Vitro Test[J]. *World Latest Medicine Information*, 2018, 18(14): 8—10.
- [22] 孟少华, 宫照斌, 顾文清, 等. 水代法提取沙棘籽油的工艺研究[J]. *食品科技*, 2013, 38(2): 163—166.
MENG Shao-hua, GONG Zhao-bin, GU Wen-qing, et al. Extraction on the Sea Buckthorn Seed Oil by Water Extraction Process[J]. *Food Science and Technology*, 2013, 38(2): 163—166.
- [23] 罗国平, 梁宇柱, 闫梦茹, 等. 超声波辅助提取牡丹籽油的工艺优化研究[J]. *中国油脂*, 2017, 42(5): 1—4.
LUO Guo-ping, LIANG Yu-zhu, YAN Meng-ru, et al. Ultrasound-assisted Extraction of Oil from *Paeonia Suffruticosa* Andr Seed[J]. *China Oils and Fats*, 2017, 42(5): 1—4.
- [24] 贾恬, 罗仓学, 叶飞. 响应面法优化超声波辅助提取黄秋葵籽油工艺研究[J]. *中国油脂*, 2017, 42(11): 20—23.
JIA Tian, LUO Cang-xue, YE Fei. Optimization of Ultrasound-assisted Extraction of Okra Seed Oil by Response Surface Methodology[J]. *China Oils and Fats*, 2017, 42(11): 20—23.
- [25] 刘红波, 温娜, 周明科, 等. 沙棘籽油微波提取的实验研究[J]. *世界中医药*, 2016, 11(10): 2134—2137.
LIU Hong-bo, WEN Na, ZHOU Ming-ke, et al. Study on Extraction of Seed oil of *Hippophae Rhamnoides* L by Microwave Technology[J]. *World Chinese Medicine*, 2016, 11(10): 2134—2137.
- [26] 陈金娥, 王晓玲, 张海容. 微波辅助提取沙棘籽油的研究[J]. *食品研究与开发*, 2007, 28(10): 80—82.
CHEN Jin-e, WANG Xiao-ling, ZHANG Hai-rong. Study on Extraction Oil of the Sea Buckthorn Seeds with Microwave-assisted Method[J]. *Food Research and Development*, 2007, 28(10): 80—82.

- [27] 张风波, 罗光明, 肖日传, 等. 响应面法优化栀子油提取工艺研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(12): 10—12.
ZHANG Feng-bo, LUO Guang-ming, XIAO Ri-chuan, et al. Optimization of Extraction Process of Gardenia Oil by Response Surface Methodology[J]. China Oils and Fats, 2017, 42(12): 10—12.
- [28] 杨鹿, 王洪新, 苏建辉, 等. 牡丹籽油优势抗氧化剂研究[J]. 中国油脂, 2015, 40(2): 46—49.
YANG Lu, WANG Hong-xin, SU Jian-hui, et al. Preponderant Antioxidant of Peony Seed Oil[J]. China Oils and Fats, 2015, 40(2): 46—49.
- [29] 孟春玲. 超声波辅助提取沙棘籽油的工艺优化研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2008.
MENG Chun-ling. Studies on the Ultrasonic Wave-assisted Extraction Technology for Seed Oil of Hippophae Rhamnoides L[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2008.
- [30] 张贺. 中国沙棘籽油提取工艺研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2008.
ZHANG He. Study on Extraction Technique of Oil of Hippophae Rhamnoides L[D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2008.