

微波辅助提取柑桔花精油的工艺优化研究

黄薪安^{1,2}, 谭兴和^{1,2,*}, 张 喻^{1,2}, 王 锋^{1,2}, 蔡 文^{1,2}, 徐 宁^{1,2}

(1.湖南农业大学食品科技学院, 湖南长沙 410128;

2.柑桔资源综合利用国家地方联合工程实验室, 湖南长沙 410128)

摘要:采用微波辅助有机溶剂法提取柑桔花精油,综合考察了萃取溶剂、液料比、微波处理时间、微波功率等单因素对精油得率的影响,并用响应面法对工艺条件进行了优化。确定了最佳工艺条件:萃取溶剂为正己烷,液料比6.4:1 (mL/g),微波功率420W,微波处理时间185s,该条件下柑桔花精油得率为1.04%。

关键词:柑桔花,精油,萃取

Study on the technology optimization of microwave-assisted extraction of essential oil from citrus flower

HUANG Xin-an^{1,2}, TAN Xing-he^{1,2,*}, ZHANG Yu^{1,2}, WANG Feng^{1,2}, CAI Wen^{1,2}, XU Ning^{1,2}

(1.College of Food Science and Technology of Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;

2.National and Local Joint Engineering Laboratory of Citrus Comprehensive Utilization, Changsha 410128, China)

Abstract: The microwave-assisted extraction technology of essential oil from citrus flower were optimized using response surface method. The effects of the factors that included extraction agent, the microwave power, the ratio of liquid to solid and the microwave treating time on the yield rate were investigated. The results showed that the optimum microwave-assisted extraction condition was obtained as follows: the extraction agent was n-hexane, microwave power 420W, liquid to solid ratio 6.4:1 (mL/g), microwave treating time 185s. Under this optimum condition, the extraction yield of essential oil was 1.04%.

Key words: citrus flower; essential oil; extraction

中图分类号: TS225.1⁺9

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2014)02-0218-05

中国是柑桔生产大国,2010年柑桔种植面积达221.1万公顷,产量近2645.24万吨^[1]。目前,柑桔主要应用于果肉的鲜食、制作罐头、榨汁等,柑桔皮和渣的利用也进入了产业化阶段^[2]。然而,柑桔花却并未引起人们的重视,造成柑桔花资源的极大浪费。

尾张温州蜜柑属于芸香科宽皮柑桔类,其适应环境能力强,产量高,在我国种植面积广。一株成年柑桔树可收集到干花0.25~0.5kg,我国尾张花资源十分丰富^[3]。柑桔花香气馥郁,其精油可应用于食品、医药和日化等相关方面。研究和开发利用柑桔花对整个柑桔产业具有极其重大的意义。

目前,同属芸香科的橙花、代代花、柚子花等花中精油的提取主要是水蒸气蒸馏法和超临界CO₂流体萃取法。水蒸气蒸馏法耗费时间长,提取率低,长时间的高温提取,容易破坏植物花精油中热敏性成分;超临界CO₂流体萃取法属于高压技术,设备投资

大,需相应的高压设备^[4]。微波辅助萃取法是萃取植物有效成分的新技术,该方法是高频率的电磁波通过萃取介质进入物料内部,内部升温,细胞膨胀破裂,使有效成分进入萃取溶剂。与传统方法比较,此方法具有加热迅速、操作简便、节省溶剂、高效节能等优点^[5-7]。本文将微波辅助与有机溶剂提取法相结合,应用于尾张花精油的提取工艺研究,为提高柑桔资源的综合利用程度以及提升柑桔产业的附加值提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

柑桔花 品种为尾张,于湖南益阳沅江市果园收集刚脱落的花,在-20℃温度下冷冻保藏;石油醚(30~60℃)、正己烷、环己烷、异丙醇、乙醚、无水乙醇和无水硫酸钠 均为分析纯。

SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵 巩义市予华仪器有限公司;RE-2000B型旋转蒸发器 巩义市予华仪器有限公司;Centrifuge 5804 R台式冷冻离心机 Eppendorf AG;LWMC-205可调功率微波化学反应器 南京陵江科技开发有限责任公司;电子天平 北京赛多利斯仪器系统有限公司;BCD-218西门

收稿日期:2013-06-19 * 通讯联系人

作者简介:黄薪安(1989-),女,在读硕士研究生,研究方向:食品加工新技术。

基金项目:国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAD31B02)。

子冰箱 博西华家用电器有限公司; MA45-000230V1 红外快速水分测定仪 Sartorius AG; JYL-C020料理机 九阳股份有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 精油制备及得率计算方法 参考邓湘庆等^[9]的方法, 根据实际情况做了一些调整。将新鲜柑桔花在料理机中干磨粉碎, 快速水分测定仪测定水分后待用。称取一定量的粉碎样, 置于带塞锥形瓶中, 按比例加入萃取溶剂, 微波辐射达到实验时间后, 冷却, 抽滤, 用旋转蒸发仪进行减压浓缩, 得到精油粗产品。用20mL无水乙醇溶解, 加入适量无水硫酸钠, 于-20℃冰箱冷冻24h, 用冷冻离心机在-4℃、11000r/min的条件下离心, 过滤后, 滤液经旋转蒸发仪真空浓缩, 得到精油。精油的计算公式为:

$$\text{精油得率}(\%) = \frac{\text{精油质量}(\text{g})}{\text{原料质量}(\text{干基}, \text{g})} \times 100$$

1.2.2 单因素实验

1.2.2.1 萃取溶剂选择 选取环己烷、异丙醇、正己烷、乙醚、石油醚作为萃取溶剂, 液料比6:1 (mL/g), 微波功率300W, 微波处理120s, 考察不同萃取溶剂对柑桔花精油得率的影响。

1.2.2.2 液料比选择 液料比分别为4:1、5:1、6:1、7:1、8:1 (mL/g), 萃取溶剂为正己烷, 微波功率300W, 微波处理120s, 考察不同液料比对柑桔花精油得率的影响。

1.2.2.3 微波功率选择 微波功率分别为100、200、300、400、500W, 正己烷为萃取溶剂, 液料比6:1 (mL/g), 微波处理120s, 考察不同微波功率对柑桔花精油得率的影响。

1.2.2.4 萃取时间选择 萃取时间分别为120、150、180、210、240s, 萃取溶剂为正己烷, 液料比6:1 (mL/g), 微波功率300W, 考察不同萃取时间对柑桔花精油得率的影响。

1.2.3 响应面实验 在单因素实验基础上, 选取正己烷为萃取溶剂, 以液料比、微波功率、微波处理时间做三因素三水平的响应面分析, 优化工艺条件。

表1 响应面实验因素和水平表

Table 1 Factors and levels of response surface design

变量	水平		
	-1	0	1
X ₁ 液料比 (mL/g)	5:1	6:1	7:1
X ₂ 微波功率 (W)	300	400	500
X ₃ 微波处理时间 (s)	150	180	210

2 结果与分析

2.1 萃取溶剂对柑桔花精油得率的影响

实验方法同1.2, 选用对微波辐射透明度较高的溶剂作为萃取剂, 研究萃取溶剂对柑桔花精油得率的影响。结果见图1。

由图1可见, 精油得率由高到低依次为: 乙醚、正己烷、异丙醇、环己烷、石油醚。其中正己烷、环己烷、石油醚萃取的产品呈淡黄色油状液体, 香味清新, 而

异丙醇、乙醚萃取物颜色深, 香味不纯。此外, 乙醚极易挥发, 回收率低。综合考虑成本和环境问题, 本实验选择得率较高, 产品更好且有利于回收的正己烷为提取溶剂。

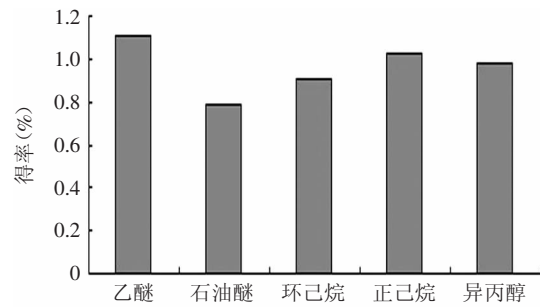


图1 不同溶剂对精油得率的影响

Fig.1 Effect of solvents on yield rate of essential oil

2.2 液料比对柑桔花精油得率的影响

由图2可见, 提高液料比, 有利于对柑桔花精油进行提取, 在液料比6:1时精油得率达到最大, 此后, 继续提高液料比, 精油得率下降。可能是当萃取溶剂不足时, 柑桔花粉碎样不能得到充分浸润, 加大溶剂量, 增加了柑桔花与萃取溶剂的接触面积, 有利于分子扩散和传质速率的提高, 在一定时间内精油得率增大; 但由于溶剂本身对微波存在一定的吸收损耗作用, 液料比太大, 这种吸收损耗也随之增加, 到达细胞内部辐射减少, 细胞破裂能力下降, 精油得率降低。此外, 从经济方面考虑, 溶剂用量太大, 用于分离的能耗增加, 不利于节约成本。

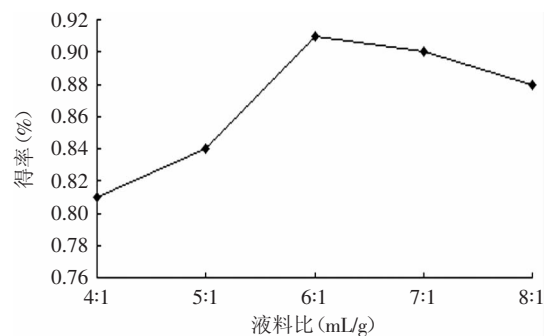


图2 液料比对精油得率的影响

Fig.2 Effect of liquid to solid ratio on yield rate of essential oil

2.3 微波功率对柑桔花精油得率的影响

由图3可见, 随着萃取功率的增大, 精油得率提高。相同的微波萃取时间, 提高萃取功率, 物料吸收的微波能增加, 促进物系升温, 加快分子扩散速度^[9], 因此萃取的效率增大, 精油萃取更加完全。当微波功率达到400W时, 精油得率达到最大。继续加大微波功率, 得率提高不明显甚至开始下降, 可能是功率继续加大, 溶剂温度升高, 达到溶剂沸点, 溶剂挥发逃逸, 不利于提取。此外, 温度过高, 也可能破坏精油中的热敏性成分, 影响产品质量。

2.4 微波处理时间对柑桔花精油得率的影响

由图4可见, 萃取时间的延长对精油得率有明显

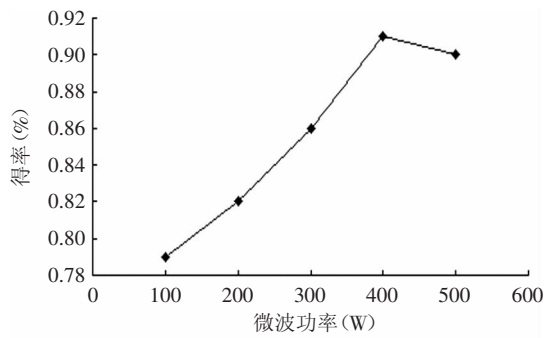


图3 微波功率对精油得率的影响

Fig.3 Effect of microwave power on yield rate of essential oil

促进作用,在萃取时间180s时精油得率达到最大,继续延长时间,增加幅度很小,可能微波对精油提取的促进作用已趋于饱和,精油得率不再增加。由此可见,微波能使物料细胞内部迅速升温膨胀,促进细胞壁破裂,萃取物溶出,充分体现微波辅助萃取耗时短的优点。

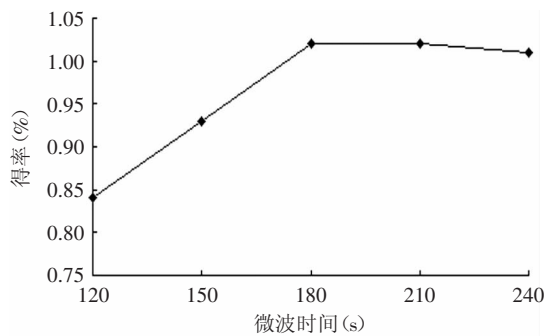


图4 微波处理时间对精油得率的影响

Fig.4 Effect of microwave treating time on yield rate of essential oil

2.5 工艺优化

表3 回归模型方差分析表

Table 3 Variance analysis of the established regression equation for essential oil

方差来源	总平方和	自由度	均方	F值	p	显著性
模型	0.12	9	0.013	29.85	<0.0001	**
X ₁	0.038	1	0.038	86.77	<0.0001	**
X ₂	3.645×10 ⁻⁶	1	3.645×10 ⁻⁶	8.259×10 ⁻³	0.9301	
X ₃	2.683×10 ⁻³	1	2.683×10 ⁻³	6.08	0.0431	*
X ₁ X ₂	1.000×10 ⁻⁶	1	1.000×10 ⁻⁶	2.266×10 ⁻³	0.9634	
X ₁ X ₃	1.651×10 ⁻⁴	1	1.651×10 ⁻⁴	0.37	0.5601	
X ₂ X ₃	6.675×10 ⁻³	1	6.675×10 ⁻³	15.12	0.0060	**
X ₁ ²	0.031	1	0.031	70.38	<0.0001	**
X ₂ ²	8.091×10 ⁻⁴	1	8.091×10 ⁻⁴	1.83	0.2178	
X ₃ ²	0.034	1	0.034	76.40	<0.0001	**
残差	3.089×10 ⁻³	7	4.413×10 ⁻⁴			
失拟项	2.480×10 ⁻³	3	8.267×10 ⁻⁴	5.43	0.0679	不显著
纯误差	6.093×10 ⁻⁴	4	1.523×10 ⁻⁴			
总和	0.12	16				

$$R^2=0.9746 \quad R^2_{\text{adj}}=0.9420$$

注: *: 差异显著, $p < 0.05$; **: 差异极显著, $p < 0.01$ 。

根据单因素实验结果,以精油得率为考察指标,确定了液料比、微波处理时间、微波功率的三因素三水平响应面实验。采用Design-Expert 8.0软件对实验数据进行回归分析。表2为该响应面实验的实验条件和结果,表3为二次回归模型方差分析表。

表2 响应面实验设计及结果

Table 2 Scheme and results of response surface design

实验号	X ₁	X ₂	X ₃	得率 (%)
1	0	-1	1	0.8886
2	0	0	0	1.0234
3	0	0	0	1.0251
4	0	0	0	1.0082
5	-1	0	1	0.8026
6	-1	0	-1	0.7287
7	1	0	-1	0.9023
8	1	0	1	0.9505
9	-1	-1	0	0.8565
10	0	0	0	1.0112
11	0	1	-1	0.8658
12	-1	1	0	0.8708
13	1	-1	0	0.9735
14	1	1	0	0.9858
15	0	-1	-1	0.9581
16	0	1	1	0.9597
17	0	0	0	1.0391

回归方程: $Y = -5.305 + 1.140X_1 - 0.001305X_2 + 0.03224X_3 - 0.000005X_1X_2 - 0.0002142X_1X_3 + 0.00001362X_2X_3 - 0.08589X_1^2 - 0.000001386X_2^2 - 0.00009943X_3^2$

F值可以用来判定回归方程中各变量对响应值影响的显著性,概率p值越小,则相应变量的显著程

度越高^[10]; 失拟项是用来表示所用模型和实验拟合程度, 即两者差异的程度^[11]。由表3可见, 模型 $p < 0.0001$, 该二次方程模型极显著; 失拟项 $p > 0.05$, 不显著, 说明该模型与本实验之间差异小, 可用该回归方程代替实验真实点对实验结果进行分析。复相关系数 R^2 为0.9746, 进一步说明模型拟合程度较好, 实验误差较小。校正相关系数 R^2_{adj} 为0.9420, 因此该方程能够很好地预测和解释柑桔花精油得率随各项参数变化的规律。

响应曲面形状可反映实验中各因素交互作用的程度^[12]。从回归方程中可见, 一次项中 X_1 项偏回归系数极显著, 说明液料比对精油得率有极显著影响, 这一点从图5和图6中代表液料比的响应面曲线极陡也

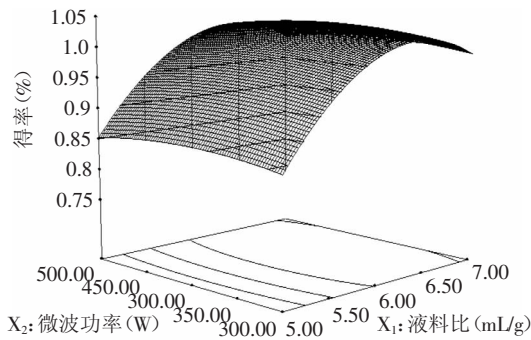


图5 液料比与微波功率的响应面图

Fig.5 Response surface of liquid to solid ratio and microwave power

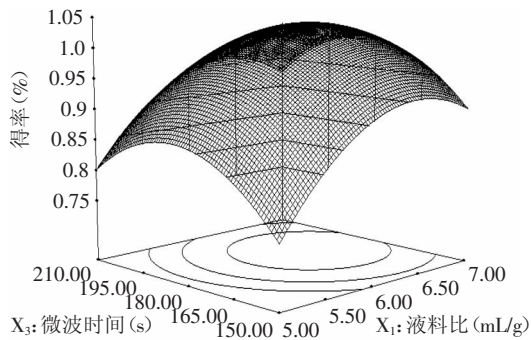


图6 液料比与微波时间的响应面图

Fig.6 Response surface of liquid to solid ratio and microwave treating time

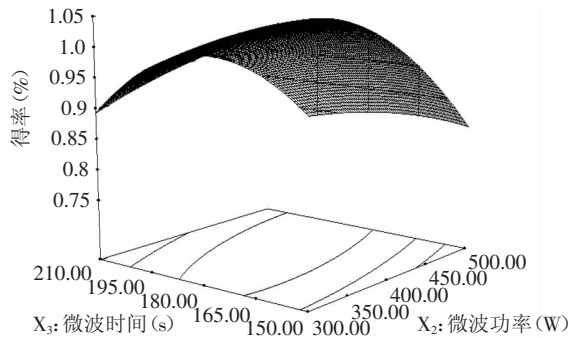


图7 微波功率与微波时间的响应面图

Fig.7 Response surface of microwave power and microwave treating time

可以说明; X_3 项偏回归系数显著, 图6、图7中代表微波处理时间的响应面曲线较陡, 说明微波处理时间对精油得率有显著影响; X_2X_3 的交互作用极显著, 即微波功率和微波处理时间交互作用极显著。参考秦清等^[13]的论文可知, 回归方程中 X_1 、 X_2 、 X_3 前的拟合系数的大小可以反映出相关因素对响应值影响的程度。从本实验回归模拟方程中可以看出, X_1 、 X_2 、 X_3 前的拟合系数分别为1.140、-0.001305、0.03224, 即各因素对柑桔花提取精油得率的影响表现为: 液料比>微波处理时间>微波功率。

软件分析, 得到最佳工艺条件是液料比6.4:1 (mL/g), 微波功率421.93W, 微波处理时间184.15s。根据实际情况, 为了方便操作, 确定最终实验条件为: 液料比6.4:1 (mL/g), 微波功率420W, 微波处理时间185s。平行操作三次, 求平均值, 实际柑桔花精油得率为1.04%。近似该条件下理论预测值1.033%, 说明该回归方程与实际情况拟合很好, 能够很好的反映实际变化规律。

3 结论

本实验中各因素对柑桔花提取精油得率的影响表现为: 液料比>微波处理时间>微波功率。结合实际情况, 确定了最佳工艺条件为: 萃取溶剂正己烷, 液料比6.4:1 (mL/g), 微波功率420W, 微波处理时间185s。尾张花精油得率为1.04%, 与预测值相近, 该模型能够较好的反映微波辅助提取尾张花精油的实际情况。

参考文献

- [1] 沈兆敏. 我国柑桔产销现状、问题及对策[J]. 果农之友, 2012(3):3-4.
- [2] 单杨. 中国柑桔工业的现状、发展趋势与对策[J]. 中国食品学报, 2008, 8(1):1-8.
- [3] 陆胜民, 施迎春, 杨颖. 柑橘类精油的粗提及浓缩精制研究进展[J]. 食品与发酵科技, 2012, 48(1):1-6.
- [4] Wang Q, Jiang L, Wen QB. Effect of three extraction methods on the volatile component of Illicium verum Hook analyzed by GC-MS[J]. Wuhan University Journal of Natural Sciences, 2007, 12(3):529-534.
- [5] Chemata F, Lucchesi ME, Smadja J, et al. Microwave accelerated steam distillation of essential oil from lavender: Arapid, clean and environmentally friendly approach[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 555:157-160.
- [6] 谢明勇, 陈奕. 微波辅助萃取技术研究进展[J]. 食品与生物技术学报, 2006, 25(1):105-114.
- [7] Nélica E Gómez, Ludger Witte. A simple method to extract essential oils from tissue samples by using microwave radiation [J]. Journal of Chemical Ecology, 2001, 27(11):2351-2359.
- [8] 邓湘庆, 龚盛昭. 微波辅助萃取当归精油条件优化[J]. 食品与机械, 2007, 23(5):70-73.
- [9] Li Y, Han L, Ma RJ, et al. Effect of energy density and citric acid concentration on anthocyanins yield and solution temperature of grape peel in microwave-assisted extraction process[J]. Journal

(下转第225页)

随脱萜率的提高而降低,在190~200℃时,比旋光度值相对较大,说明分离效果不佳。

2.5 均匀实验结果

在实际操作中,由于各因素之间相互交叉影响,为全面考察减压蒸馏分离柠檬烯的适宜工艺条件,根据单因素实验结果,以蒸馏温度、蒸馏时间二个因素,选取因素水平进行均匀实验。其实验结果见表6。

表6 均匀实验方案与结果

Table 6 Scheme and result of uniform test

实验号	A	B	脱萜率(%)	精油比旋光度 α_D^{20}
1	1	1	54.23	+80.1°
2	1	2	77.26	+48.2°
3	1	3	71.47	+57.8°
4	2	1	82.15	+41.7°
5	2	2	92.38	+32.3°
6	2	3	86.49	+37.6°
7	3	1	78.52	+47.3°
8	3	2	80.54	+44.5°
9	3	3	70.86	+58.4°

针对影响脱萜率的蒸馏时间、蒸馏温度二因素,作了9次均匀实验,根据各实验的脱萜率结果及比旋光度值,可以看出实验5号的脱萜率最高且比旋光度值最低,因此最适宜水平选取为 A_2B_2 ,即提取时间10min,蒸馏温度170℃。

2.6 验证性实验结果

3组平行验证实验,在蒸馏温度170℃,蒸馏时间10min时,脱萜率分别为91.85%、92.46%、91.73%,均值为92.38%。根据验证性实验的结果,可以得知:通过分析得出的适宜水平组合 A_2B_2 ,即蒸馏时间10min,蒸馏温度170℃,具有较好的分离效果。

3 结论

将减压蒸馏得到的产物经过测定折光率、比旋光度和相对密度与柠檬烯标准值对比进行鉴定,同时运用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术分析产物的成分,证明分离产物为d-柠檬烯。水蒸气蒸馏与减压蒸馏分离柠檬烯,通过比较得出减压蒸馏的分离效果较好。通过单因素实验和均匀实验探讨了减压蒸馏技术对桉柑皮精油柠檬烯分离效果的影响,确定了最适宜分离条件。分析结果表明,蒸馏时间和蒸馏温度对减压蒸馏分离柠檬烯的脱萜率都有影响;在真空度0.1MPa下,蒸馏温度170℃、蒸馏时间10min,

此条件下可获得较好的柠檬烯分离效果且脱萜率为92.38%。

参考文献

- [1] 胡蓉,赵东方. 柑橘皮功能物质提取技术的研究进展[J]. 食品工业科技,2012(10):390-393.
- [2] 王文渊,韩立路,张芸兰. 橘皮柠檬烯的研究与应用进展[J]. 精细与专用化学品,2012(5):46-50.
- [3] 李庆,蒲彪,刘远鹏. 柑橘果实芳香物质研究进展[J]. 食品工业科技,2007(3):229-232.
- [4] Hakim I A, McClure T, Liebler D. Assessing dietary Limonene intake for epidemiological studies[J]. Journal of Food Composition and Analysis,2000,13:329-336.
- [5] 徐宁,谭兴和,张喻,等. 柑桔精油中柠檬烯提取方法研究进展[J]. 粮油食品科技,2013(4):35-38.
- [6] 王文渊,张芸兰,龙红萍,等. 分子蒸馏技术分离纯化橘皮油中柠檬烯[J]. 食品研究与开发,2010,31(10):59-62.
- [7] Lopes D, Augusto C R. Influence of vacuum distillation parameters on the chemical composition of a five-fold sweet orange oil[J]. Essential Oil Research,2003(15):408-411.
- [8] 王雅珍,匡华. 关于用水蒸汽蒸馏法从桔皮中提取柠檬烯装置的改进[J]. 克山师专学报,2004(4):128-129.
- [9] Hiroaki T, Yoshihito U, Masayoshi H, et al. Volatile Constituents of Calamondin Peel and Juice (Citrus madurensis Lour) Cultivated in the Philippines [J]. J Essent Oil Res,2005(17):23-26.
- [10] Mria B, Blaco M, Berna A, et al. Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel Effect of operation condition on the extract composition[J]. Journal of Supercritical Fluids,1999,14:95-104.
- [11] 陈玲娟,赵良忠,林亲录,等. 超临界CO₂萃取雪峰蜜桔桔皮精油的中试条件研究[J]. 食品科学,2011,32(2):120-123.
- [12] 胡居吾,李雄辉,熊伟,等. 桉柑果皮精油集成提取新技术研究[J]. 食品工业,2012(1):42-45.
- [13] 尚雪波,张菊华,单杨,等. GC-MS法分析杂柑皮中挥发性精油成分[J]. 食品科学,2010,31(2):175-178.
- [14] 赵其阳,焦必宁,付陈梅,等. 柑桔皮及其果汁中精油含量的蒸馏滴定方法研究[J]. 中国南方果树,2006,35(5):9-11.
- [15] 陈静静. 高纯度柑桔d-柠檬烯的提取与纯化技术研究[J]. 重庆:西南大学,2009.
- [16] 中华人民共和国药典委员会编. 中华人民共和国药典[M]. 一部. 北京:人民卫生出版社,2005.
- [17] 马海乐. 生物资源的超临界流体萃取[M]. 合肥:安徽科学技术出版社,2000:208-210.
- [18] 黄仲涛. 化工词典[M]. 北京:科学出版社,2004.

(上接第221页)

of Food Engineering,2012,109:274-280.

[10] Liu J, Li Y. An improved adaptive response surface method for structural reliability analysis[J]. Journal of Central South University,2012,19(4):1148-1154.

[11] 陈娇娇,蒋爱民. 腌制工艺对风味罗非鱼制品品质的影响[J]. 现代食品科技,2012,28(7):1128-1132.

[12] Yim HS, Chye FY, Rao V, et al. Optimization of extraction time and temperature on antioxidant activity of Schizophyllum commune aqueous extract using response surface methodology[J]. Journal of Food Science and Technology,2013,50(2):275-283.

[13] 秦清,闵凡芹,徐浩,等. 响应面法优化微波辅助提取五味子单宁工艺研究[J]. 林产化学与工业,2012,32(6):84-88.