

郑 义,朱玲昱,丁 宁,等. 桂花精油提取工艺及其成分分析[J]. 江苏农业科学,2017,45(23):188-191.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.23.053

桂花精油提取工艺及其成分分析

郑 义,朱玲昱,丁 宁,张焕新

(江苏农牧科技职业学院,江苏泰州 225300)

摘要:通过单因素和正交优化试验,对超声波提取新鲜桂花精油的工艺进行优化。把桂花精油提取工艺中的料液比、超声波频率、提取时间、提取温度逐一进行单因素考察,并在单因素试验基础上进行正交优化设计。结果表明,获得的最佳提取工艺条件为料液比 1 g : 9 mL、超声频率 60 kHz、提取时间 45 min、提取温度 60 ℃,在此优化工艺条件下桂花精油的提取率为 3.580%;气相色谱-质谱(GC-MS)分析和相关鉴定结果显示,桂花精油中的香气成分主要有芳樟醇类、紫罗兰酮、少量的醇、脂肪酸及酯类等化合物。

关键词:超声波提取;桂花精油;成分分析;GC-MS;提取工艺

中图分类号: TS225.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)23-0188-03

桂花精油是从桂花(*Osmanthus fragrans*)花朵和叶子中提取制成的具有特殊香味的桂花浸膏和净油,具有较高的保健和药用价值,有增强睡眠、提高机体免疫力、抗肿瘤、镇咳、祛痰等作用。同时作为一种天然香料,桂花精油是糖果、饮料、化妆品等的重要赋香剂、调味剂。近年来,植物香料以其绿色、天然、安全、环保的特点越来越得到广大消费者的喜爱,植物香料应用的范围也越来越广泛,需求量不断增加^[1]。因此,获得产量高、品质好的桂花精油尤为重要。

目前,从桂花中提取精油的方法较少,最常用的有水蒸气蒸馏法、挥发溶剂浸提法、榨磨法等^[2-4],但受工艺限制,传统方法的精油提取率较低,为 1.1%~2.3%^[5-6],有效成分损失多,工艺繁琐,耗能大。超声波提取技术作为一种新的提取分离技术已经进入油脂工业^[7],它是利用超声波的空化作用和机械作用,使溶剂分子渗透到组织细胞中去,更好地与溶剂分子接触,使细胞中可溶性成分更好更快地释放出来。因此,超声波可强化萃取分离过程的传质速率和效果,有利于油脂的提取。目前,超声波提取技术在红枣精油、丁香花精油、薰衣草精油等油脂提取方面已得到了广泛的应用^[8],在桂花精油提取方面还鲜有报道。本试验应用超声波辅助法从桂花中提取精油,考察不同因素对精油提取率的影响,优化提取工艺,并用气相色谱-质谱法(GC-MS)分析所提取精油的成分,为桂花精油的产业化生产和开发提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料与设备

桂花(大花金桂,采自江苏农牧科技职业学院,65 ℃烘干备

用);石油醚(沸程 60~90 ℃,分析纯);无水硫酸钠(分析纯)。

三频超声波清洗机(KQ100VDE),购自上海五相仪器仪表有限公司;旋转蒸发器(RE-52A),购自上海亚容生化仪器厂;电子天平(FA2104N),购自上海精密科学仪器有限公司;SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵,购自河南省巩义市予华仪器有限公司;气相色谱-质谱联用仪(Agilent 7890A-5975E型),购自美国安捷伦科技公司。

1.2 试验方法

1.2.1 桂花精油的制备方法 称取 50 g 干桂花置于已加入 500 mL 石油醚的烧杯中,待其均匀混合后,将桂花料液置于超声波处理器中处理,调节超声波的频率、时间、温度进行超声波浸提。超声提取后静置,料液分离后进行抽滤,将提取液与水渣分离。对抽滤得到的提取液进行浓缩,在旋转蒸发器(转速调至 100 r/min,温度调至 20 ℃,待温度稳定后再调至 60 ℃)上浓缩后,加适量的无水硫酸钠脱水干燥,称其质量并计算精油的提取率,再按国家标准 GB/T 14454.2—2008 香料香气评定法^[9]对桂花精油进行感官评定,3 次平行试验。桂花精油的提取率按公示(1)计算。

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: w 为桂花精油提取率; m_1 为瓶和瓶内桂花精油的质量,g; m_2 为瓶的质量,g; m 为桂花的质量,g。

1.2.2 桂花精油成分的定性定量分析^[10] 色谱条件:色谱柱为 HP-5MS,石英毛细管柱(30 m×25 mm×0.25 μm);载气为高纯氮气。进样方式:进样量 1 μL,分流比为 50:1;口温度 250 ℃。程序升温:初始温度为 50 ℃,以 5 ℃/min 升至 200 ℃,再以 10 ℃/min 升至 280 ℃。

质谱条件:离子源为 EI 源;离子源温度 230 ℃,4 级杆温度 150 ℃,接口温度 280 ℃。电子能量 70 eV;扫描质量范围为 30~550 amu。标准质谱图库利用 Wiley275.L 和 NIST98.L 标准谱库^[11]。

1.2.3 单因素试验 超声提取法的单因素影响因子有料液比、超声波频率、提取时间和提取温度。试验中控制超声功率为 100 W,超声波频率为 60 kHz,提取时间为 45 min,提取温

收稿日期:2016-09-17

基金项目:江苏省“青蓝工程”资助项目(编号:20160418);江苏省高等学校大学生创新创业训练计划(编号:20150809)。

作者简介:郑 义(1976—),女,江苏泰州人,博士研究生,副教授,研究方向为应用化学。E-mail:zyzm76@yahoo.com。

通信作者:张焕新,博士,教授,主要从事粮食、油脂及植物蛋白工程等方面的研究。E-mail:hxinzh@hotmail.com。

度为 60 ℃,探讨料液比为 1 : 5、1 : 6、1 : 7、1 : 8、1 : 9、1 : 10(g : mL) 时的桂花精油提取率,选出最佳料液比,以此类推,得出另外几种单因素最佳的试验参数。

1.2.4 正交优化试验 在单因素试验结果的基础上,选取料液比、超声波频率、提取时间、提取温度为试验因素,以精油提取率为考察指标,通过 $L_{16}(4^4)$ 正交试验^[12] 优化超声波提取工艺条件,得到最佳的提取工艺。正交试验的因素水平如表 1 所示。

表 1 超声波提取工艺正交试验的因素和水平				
水平	因素			
	A:料液比 (g:mL)	B:超声波频率 (kHz)	C:提取时间 (min)	D:提取温度 (℃)
1	1 : 6	20	35	50
2	1 : 7	40	40	55
3	1 : 8	60	45	60
4	1 : 9	80	50	65

2 结果与分析

2.1 料液比对桂花精油提取率的影响

本试验在超声波频率为 60 kHz、提取时间为 45 min、提取温度为 60 ℃ 的基础上,配制桂花与乙醚的料液比分别为 1 : 5、1 : 6、1 : 7、1 : 8、1 : 9、1 : 10(g : mL),以精油的提取率作为指标进行单因素试验。由表 2 可知,在料液比为 1 : 5 ~ 1 : 9(g : mL) 范围内,随着料液比的增加,桂花精油的提取率明显增大,当料液比超过 1 g : 9 mL 时,提取率增加不明显。这主要是因为对于一定量的桂花,料液比越大,桂花与石油醚接触面的浓度差就越大,提高了渗透压,加快了油脂与石油醚的扩散速度,有利于油脂从桂花组织中脱离出来,桂花精油的提取率便随之增加;但过大的料液比使得石油醚用量、能量消耗增加,成本上升,对石油醚的回收不利。因此,从降低成本、溶剂回收等综合因素考虑,在本试验条件下料液比选择 1 g : 9 mL 最为适宜。

表 2 料液比对桂花精油提取率的影响					
料液比 (g : mL)	桂花精油提取率(%)				
	重复 1	重复 2	重复 3	组内平均值	总平均值
1 : 5	1.99	2.00	2.01	2.00	3.50
1 : 6	2.96	3.01	3.03	3.00	
1 : 7	3.47	3.51	3.52	3.50	
1 : 8	3.99	4.00	4.01	4.00	
1 : 9	4.17	4.21	4.22	4.20	
1 : 10	4.29	4.30	4.31	4.30	

2.2 超声波频率对桂花精油提取率的影响

对特定的物质,超声波作用的效果取决于超声波频率和提取物的结构与性质,不同的提取物有不同的超声波频率。本试验在料液比为 1 g : 9 mL、提取时间为 45 min、提取温度为 60 ℃ 的基础上,改变超声波频率分别为 20、40、60、80、100 kHz,以桂花精油的提取率为指标进行单因素试验。由表 3 可知,超声波频率在 20 ~ 60 kHz 范围内,精油的提取率随超声波频率的增加而增大,当超声波频率为 60 kHz 时,提取率达到最大值,当超声波频率超过 60 kHz 时,提取率随着超声波频率的增加反而减小。这可能是由于超声波具有无选择性的破坏作用,高频率条件下,空化作用不仅破碎细胞壁,也破

坏了提取物质的分子结构。因此,本试验条件下最佳的超声波频率为 60 kHz。

表 3 超声波频率对桂花精油提取率的影响					
超声波频率 (kHz)	桂花精油提取率(%)				
	重复 1	重复 2	重复 3	组内平均值	总平均值
20	2.48	2.50	2.52	2.50	3.36
40	2.97	3.00	3.03	3.00	
60	3.97	4.01	4.02	4.00	
80	3.76	3.81	3.83	3.80	
100	3.48	3.49	3.53	3.50	

2.3 提取时间对精油提取率的影响

在相同的超声波频率下,随着超声波辐射时间的延长,萃取体系的温度将会不断升高,从而使萃取效率受到一定的影响,设置超声波提取时间分别为 30、35、40、45、50、55 min,料液比为 1 g : 9 mL,超声波频率为 60 kHz、提取温度为 60 ℃,以桂花精油的提取率为指标进行单因素试验。由表 4 可知,超声提取时间对精油的提取率有一定的影响,当提取时间小于 45 min 时,精油的提取率随提取时间的延长呈增大的趋势,40 ~ 45 min 时提取率增加的比较明显,在 45 min 时提取率达到最大值,当处理时间过长(超过 45 min)时,精油的提取率随提取时间的增加呈减小的趋势,这是因为随着提取时间的延长,溶质分子相互碰撞导致温度升高,精油挥发严重,精油的提取率反而下降。而且试验中发现,溶剂在提取时间达到 45 min 时开始沸腾(石油醚的沸点为 60 ℃),并随着提取时间的延长沸腾加剧,导致溶剂回收率下降。因此,在本试验条件下选择提取时间为 45 min 最为适宜。

表 4 提取时间对桂花精油提取率的影响					
提取时间 (min)	桂花精油提取率(%)				
	重复 1	重复 2	重复 3	组内平均值	总平均值
30	1.98	2.00	2.02	2.00	2.92
35	2.47	2.51	2.52	2.50	
40	2.98	3.00	3.02	3.00	
45	3.97	4.01	4.02	4.00	
50	3.45	3.52	3.53	3.50	
55	2.48	2.50	2.52	2.50	

2.4 提取温度对桂花精油提取率的影响

与其他形式的能一样,超声能也会转化为热能,超声波可以瞬间使溶液内部的温度升高,加速有效成分的溶解。超声波温度对精油的提取率有较大的影响^[13]。本试验采用石油醚为溶剂,在料液比为 1 g : 9 mL,提取时间为 45 min,超声波频率为 60 kHz 的基础上,提取温度分别设置为 45、50、55、60、65、70 ℃,以桂花精油的提取率为指标进行单因素试验。由表 5 可知,随着提取温度的升高,精油的提取率逐渐增大,当提取温度达到 60 ℃ 时,桂花精油的提取率达到最大值,当提取温度超过 60 ℃ 时,桂花精油的提取率反而有所下降。这是因为提取温度在 45 ~ 60 ℃ 时,温度的升高增加了溶剂分子和油脂分子的动能,促进了扩散作用的进行,使精油提取率增大;但温度超过 60 ℃ 时,随着温度的升高,接近石油醚的沸点(60 ℃),溶剂的挥发不断加快,减小了溶剂与桂花的有效接触面积,导致精油提取率下降。因此,在本试验条件下 60 ℃ 是比较理想的提取温度。

表 5 提取温度对桂花精油提取率的影响

提取温度 (℃)	桂花精油提取率(%)				
	重复 1	重复 2	重复 3	组内平均值	总平均值
45	1.96	2.00	2.04	2.00	2.67
50	2.49	2.50	2.51	2.50	
55	2.99	3.00	3.01	3.00	
60	3.45	3.52	3.53	3.50	
65	2.97	3.01	3.02	3.00	
70	1.97	2.01	2.02	2.00	

2.5 桂花精油提取工艺正交优化试验结果

选取料液比、超声波频率、提取时间、提取温度 4 个因素,采用 $L_{16}(4^4)$ 正交试验优化桂花精油的提取工艺。以精油的提取率作为指标对正交试验进行直观分析,由表 6 中的极差数据 R 可知,各因素对精油提取率的影响表现为超声波频率 > 提取时间 > 提取温度 > 料液比。最优的工艺条件组合为 $A_4B_3C_3D_3$,既料液比为 1 g : 9 mL、超声波频率为 60 kHz、提取时间为 45 min、提取温度为 60 ℃。

表 6 桂花精油提取工艺 $L_{16}(4^4)$ 正交试验结果

处理	A:料液比	B:超声波频率	C:提取时间	D:提取温度	提取率(%)
1	1	1	1	1	2.625
2	1	2	2	2	3.000
3	1	3	3	3	3.500
4	1	4	4	4	3.200
5	2	1	2	2	3.125
6	2	2	1	1	3.000
7	2	3	3	4	3.375
8	2	4	4	4	3.325
9	3	1	3	2	3.125
10	3	2	1	1	3.125
11	3	3	2	3	3.375
12	3	4	4	2	3.575
13	4	1	4	2	3.175
14	4	2	1	4	3.175
15	4	3	2	3	3.675
16	4	4	3	1	3.500
k_1	3.081	3.012	2.981	3.218	
k_2	3.026	3.200	3.294	3.075	
k_3	3.300	3.481	3.375	3.468	
k_4	3.381	3.400	3.318	3.206	
R	0.300	0.469	0.395	0.393	

2.6 桂花精油提取最佳工艺条件的验证

准确称取 50 g 干桂花,按最优工艺条件料液比 1 g : 9 mL、超声波频率 60 kHz、提取时间 45 min、提取温度 60 ℃ 进行验证试验,3 次重复,桂花精油的提取率为 3.580%,相对误差小于 1.0%;提取所得桂花精油呈半透明液体状,色泽呈橙黄,具有浓郁的桂花香味,符合国家标准 GB/T 14454.2—2008《香料 香气评定法》^[9] 的感官标准要求。结果表明,采用正交试验优化得到的工艺参数具有较高的可信度。

2.7 桂花精油的成分分析结果

按上述气相色谱-质谱(GC-MS)条件对桂花精油进行分析鉴定,启动 G1701DA MSD ChemStation 化学工作站,检索 Wiley275.L 和 NIST98.L 谱图库,并结合有关文献进行人工检索确定桂花精油的化学成分,采用峰面积归一化法^[14] 确定

各成分在挥发油中的百分量^[15]。桂花精油总离子流图和桂花精油的香气成分及其相对含量分别如图 1、表 7 所示。由表 7 可知,本试验在桂花精油中检测出了多种香气成分,其中,芳樟醇、紫罗兰酮、紫罗兰醇、脂肪酸及其酯类为主要香气成分,未见环境雌激素——邻苯二甲酸酯类化合物^[16]。其中,芳樟醇类的含量最高,为 23.84%,包括氧化、顺式、环芳樟醇;其次是二氢 β 紫罗兰酮的含量,为 22.68%,它是桂花特征香味的成分,带有果香和花木香,是配制很多高级香精不可缺少的香料;甲基-5,11,14,17-二十烷脂鯉烯醇的含量为 10.26%;另外还有少量的脂肪酸及其酯类,包括棕榈酸、亚麻酸甲酯,还有烯类物质,如六羟基紫杉烯,高级不饱和脂肪酸棕榈酸可以有效改善血液循环,达到延年益寿的功效,而其中酯类带有蜡香气味,它能使桂花的香气更加浓郁。

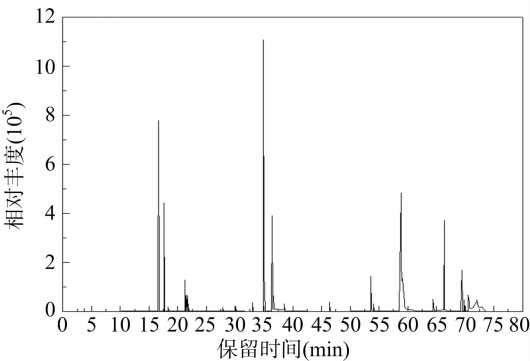


图 1 桂花精油的总离子流

表 7 桂花精油的香气成分及其相对含量

保留时间 (min)	香气成分	相对含量 (%)
16.61	氧化芳樟醇	14.56
17.60	顺式氧化芳樟醇	7.06
21.28	环芳樟醇	2.22
34.90	二氢 β 紫罗兰酮	22.68
34.97	二氢 β 紫罗兰醇	2.65
36.35	β 紫罗兰酮	6.72
53.57	棕榈酸	3.03
58.93	甲基-5,11,14,17-二十烷脂鯉烯醇	10.26
66.35	亚麻酸甲酯	3.26
69.49	六羟基紫杉烯	5.33
72.01	反式十九烯	1.26

3 结论

本试验首先通过单因素试验考察了超声波提取桂花精油工艺中的主要因素对提取率的影响,结果表明,最佳料液比为 1 g : 9 mL、最佳超声波频率为 60 kHz、最佳提取时间为 45 min、最佳提取温度为 60 ℃。通过正交试验法对桂花精油的提取工艺条件进行优化,结果表明,最佳提取工艺参数为料液比 1 g : 9 mL、超声波频率 60 kHz、提取时间 45 min、提取温度 60 ℃。用此工艺对桂花精油进行提取,得到的桂花精油提取率为 3.580%。采用 GC-MS 对超声波提取的桂花精油进行定量和定性分析,在桂花精油中检测出了多种化合物。

超声波提取技术提取桂花精油具有用时短、能耗低、效率高、节省溶剂、环保、操作易于控制等优点,提取的精油内含有的有效香气成分和含量也比传统方法有所提高^[5]。因此,本

孙长花,于智勇,王 君,等. 基于 QuEChERS-气相色谱-串联质谱法检测大米中多农药残留[J]. 江苏农业科学,2017,45(23):191-193.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.23.054

基于 QuEChERS-气相色谱-串联质谱法 检测大米中多农药残留

孙长花^{1,2}, 于智勇¹, 王 君¹, 蔡长春¹, 周 立¹, 张 筱¹

(1. 扬州职业大学生物与化工工程学院, 江苏扬州 225009; 2. 扬州大学动物科学与技术学院, 江苏扬州 225009)

摘要:建立了基于 QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定大米中丙溴磷、稻瘟灵、敌瘟磷、二甲戊灵、氟硅唑、甲草胺、甲基对硫磷、醚菊酯等 8 种农药残留的方法。采用 QuEChERS 法进行样品预处理,大米样品用乙腈提取,经 PSA 和 C₁₈ 粉末和无水 MgSO₄ 净化后检测。结果表明,8 种农药的线性范围为 0.001~1.0 μg/mL,相关系数大于 0.99,农药加标回收率为 89.4%~105.0%,RSD 为 1.3%~6.3%。该方法简捷、灵敏、稳定、回收率高,适用于大米中多农药残留的定量检测与定性确证。

关键词:大米;气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS);农药残留;QuEChERS 法

中图分类号: TQ450.2⁺63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)23-0191-03

水稻是我国主要的粮食作物,全国约有 2/3 的人口主食大米^[1]。为了保证水稻的高产,不可避免使用了大量的农药,不仅造成环境污染而且带来大米的食用安全性问题^[2]。2014 年 8 月 1 日开始,我国施行最严谨的农药残留国家标准

收稿日期:2017-07-31

基金项目:江苏省高等教育教改课题(编号:2015JSJG450);江苏省扬州市科技计划(编号:YZ2008095);江苏省大学生创新创业训练计划(编号:201711462020H);扬州市职业大学大学生创新训练计划(编号:201711462020H)。

作者简介:孙长花(1982—),女,江苏南京人,博士研究生,讲师,主要从事食品加工、食品分析与检测研究。E-mail: echo7260@163.com。

提取工艺对指导实际生产有一定的应用意义,在经济上也具有一定的竞争力。本研究还存在一些缺陷,仍须对一些方面作进一步的研究和探讨,选用一些其他提取方法,如超临界 CO₂ 萃取法、动态顶空吸附法等从而提高桂花精油的提取率和精油中芳香成分的含量。

参考文献:

- [1] 彭国全,季梦成. 中国木犀属(桂花属 *Osmanthus*)植物的研究概况和开发利用[J]. 江西科学,2004,22(3):221-226.
- [2] 张东峰. 植物精油的研究开发新进展[J]. 河北化工,2008,31(2):10-12,40.
- [3] 丁立新,张 宇,宗希明,等. 桂花不同溶剂提取物对氧自由基清除作用的 ESR 研究[J]. 中国现代应用药学,2010,27(1):10-13.
- [3] 瞿新华. 植物精油的提取与分离技术[J]. 安徽农业科学,2007,35(32):10194-10195,10198.
- [4] 严 伟,李淑芬,田松江. 超声波协助提取技术[J]. 化工进展,2002,21(9):649-651.
- [5] 陈培珍,马春华,刘俊劭,等. 桂花精油提取工艺优化及其成分分析[J]. 粮食与油脂,2016,29(10):54-57.
- [6] 陶 清,徐德虚,吕鉴泉. 超临界 CO₂ 萃取桂花油的工艺研究

GB 2763—2014《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》,涉及农药 387 种、检测项目 3 650 项,为保障人们“舌尖上的安全”提供法定的技术依据^[3]。2017 年 2 月 5 日,《中共中央国务院关于深入推进农业供给侧结构性改革加快培育农业农村发展新动能的若干意见》中突出强调“粮食安全”。随着粮食作物安全问题越来越引起重视,大米中的农药残留检测受到广泛关注,建立多农药残留的简捷、快速分析方法是急需解决的问题。

目前,国内外对大米农药残留的检测方法主要是气相色谱^[4]、液相色谱^[5]、气质联用^[6]、液质联用^[7]、气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)^[8],其中 GC-MS/MS 抗干扰能力更强,能够对

- [J]. 食品研究与开发,2007,28(7):57-60.
- [7] 王铮敏. 超声波在植物有效成分提取中的应用[J]. 三明高等专科学校学报,2002,19(4):45-53.
- [8] 郑敏燕. 超声波法提取紫丁香中丁香油的研究[J]. 青海师范大学学报(自然科学版),2003(3):32-33.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 香料 香气评定法:GB/T 14454.2—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [10] 赵文红,黄桂颖,陈悦娇,等. 柠檬果皮精油挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. 食品工业科技,2009(12):113-115.
- [11] 解成喜,王 强,崔晓明. 薰衣草挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 新疆大学学报(自然科学版),2002,19(3):294-296.
- [12] 柯 杨,程友史,钟 漫,等. 正交实验法优选金刺梨花精油提取工艺条件[J]. 食品研究与开发,2014,35(20):42-45.
- [13] 于海莲,胡 震. 超声波辐射萃取洋葱精油[J]. 食品研究与开发,2009,30(1):18-21.
- [14] 杜一平,潘铁英,张玉兰. 化学计量学应用[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
- [15] 胡西旦·格拉吉丁. 气相色谱-质谱法分析罗勒中挥发油的化学成分[J]. 光谱实验室,2008,25(2):127-131.
- [16] 麦秋君. 桂花净油化学成分分析[J]. 广东工业大学学报,2000,17(1):73-75.