

微切助互作技术提取橘皮香精油研究

龙艳珍^{1,2}, 吴菲菲^{1,2,3,4}, 赵良忠^{1,2}, 尹锦辉^{1,2}, 巢玲^{1,2}, 徐永平^{3,4}, 李化强^{1,2,3,4*}

(1. 邵阳学院生物与化学工程系, 邵阳 422000; 2. 湖南省果蔬清洁加工工程技术研究中心, 邵阳 422000;
3. 大连赛姆生物工程技术有限公司博士后工作站, 大连 116620; 4. 教育部动物性食品安全保障
技术工程研究中心, 大连理工大学生命科学与技术学院, 大连 116024)

摘要: **目的** 建立应用微切助互作技术从橘皮中高效提取香精油的方法。**方法** 以邵阳当地蜜橘为研究对象, 硫酸钾和 β -环糊精作为助剂, 通过微切助互作技术处理, 并采用单因素试验和正交试验作为实验方法, 以柑橘皮中香精油的提取率为主要考察指标, 对研磨时间、球磨机转速、球磨珠粒数和助剂添加量等4个因素进行研究。**结果** 在助剂添加量为0.2 g, 研磨时间为10 min, 球磨珠粒数为5粒, 球磨机转速为9 r/s条件下所得的香精油提取率最高, 可达1.72%。各因素对提取率的影响次序为: 助剂添加量>研磨时间>球磨机转速>球磨珠粒数, 比传统水蒸汽蒸馏组提取率高0.53%, 比不含有 β -环糊精助剂的超微粉碎组高0.16%, 比未添加硫酸钾和 β -环糊精助剂超微粉碎组高0.29%, 比未进行超微粉碎的粗粉组高0.4%。**结论** 与传统热回流方法比较, 该方法高效安全, 适合提取橘皮中的香精油。

关键词: 柑橘皮; 微切助互作技术; 香精油; 硫酸钾; β -环糊精

Extraction method of essential oil by press-shear assisted interaction technology from citrus peel

LONG Yan-Zhen^{1,2}, WU Fei-Fei^{1,2,3,4}, ZHAO Liang-Zhong^{1,2}, YIN Jin-Hui^{1,2}, CHAO Ling^{1,2},
XU Yong-Ping^{3,4}, LI Hua-Qiang^{1,2,3,4*}

(1. Department of Biological and Chemical Engineering, Shaoyang University, Shaoyang 422000, China; 2. Hunan Provincial Engineering and Technology Research Center for Fruit and Vegetable Clean Processing, Shaoyang 422000, China; 3. Post-doctoral Research Workstation Dalian SEM Bio-Engineering Technology Co., Ltd., Dalian 116620, China; 4. Ministry of Education Center for Food Safety of Animal Origin, College of Life Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the extraction of essential oil from citrus peel by press-shear assisted interaction technology. **Methods** With Shaoyang local tangerine as materials, K_2SO_4 and β -cyclodextrin as additives, citrus peel essential oil was extracted by pressure-shear induced chemical transitions. With citrus peel essential oil extraction rate as the main examine index, the milling time, rotating speed of mill, milling beads number and amount of additives added were optimized by the single factor and orthogonal experiment. **Results** The results

基金项目: 国家海洋公益项目(201405003-3)、湖南省科技厅重点研发计划项目(2015CK3031)、湖南省科技厅创新平台与人才计划项目(2015TP2022)、湖南省教育厅科学研究一般项目(14C1022)、邵阳学院研究生科研创新项目(CX2016SY028)

Fund: Supported by the National Marine Public Projects (201405003-3), the Science and Technology Office of Key R & D Projects of Hunan Provincial (2015CK3031), the Science and Technology Department Innovation Platform and Talent Program of Hunan Provincial (2015TP2022) and the Education Department General Scientific Project of Hunan Provincial (14C1022) and the Postgraduate Research and Innovation Project of Shaoyang University (CX2016SY028)

*通讯作者: 李化强, 副教授, 主要研究方向为果蔬清洁加工。E-mail: 50990502@qq.com

*Corresponding author: LI Hua-Qiang, Associate Professor, State Key Engineering and Technology Research Center for Fruit and Vegetable Clean Processing, Shaoyang University, Shaoyang 422000, China. E-mail: 50990502@qq.com

showed the best extraction condition was as the following: the reagent was 0.2 g, the grinding time was 10 min, the number of milling beads was 5, and the rotating speed of mill was at 9r/s. From the orthogonal experiment, the influence of various factors on the extraction yield order was: additive> polishing time>rotating speed of mill>grinding beads numbers. In optimal conditions, the extraction rate of essential oils was up to 1.72%, 0.53% higher than traditional steam distillation extraction rate, 0.16% higher than the β -cyclodextrin ultrafine grinding aid group, 0.29% higher than no addition of K_2SO_4 and β -cyclodextrin ultrafine grinding aid group and 0.4% than meal group. **Conclusion** Compared with heat reflux method, press-shear assisted interaction technology can significantly increase the rate of essential oil extraction from citrus peel.

KEY WORDS: citrus peel; press-shear assisted interaction technology; essential oil; K_2SO_4 ; β -cyclodextrin

1 引言

柑橘是全球种植面积最大的水果,橘皮占整果的20%~30%,柑橘加工业产生大量副产物——橘皮,目前处理柑橘皮渣的普遍方法是填埋,易发霉变臭,造成环境污染,所以柑橘皮渣的有效处理办法亟待开发^[1]。

柑橘精油为无色透明液体,具有诱人的橘香味,在食品加工领域使用广泛,如作为食品的矫味剂和赋香剂^[2]。同时,在粮食储存中柑橘精油起着重要作用^[3-5]。保健品、化妆品和香精等产业的发展也可得益于柑橘精油提取的改进。在泡沫塑料降解中也有相应的作用^[6]。

传统的水蒸气蒸馏法提取精油效率低^[7-9],微切助互作技术可安全有效地提取橘皮中的活性成分^[10-14]。微切助互作技术的原理是在研磨过程中,植物原料颗粒团经过微切变,使其细胞壁破碎,细胞表面产生新的表面积,从而使化学助剂与细胞有效成分之间更易发生相互吸附或作用。通过改变植物有效成分的微观性能,进而改变其溶解性,使其更易溶于水。本研究采用硫酸钾 β -环糊精为助剂,研究微切助互作技术提取精油的工艺。

2 材料与amp;方法

2.1 试剂与仪器

试剂:乙醇(分析纯,成都金山化学试剂有限公司);硫酸钾(分析纯,天津市大茂化学试剂厂); β -环糊精(分析纯,天津市永大化学试剂开发中心);异丙醇(色谱纯,天津市华东试剂厂)。

设备:202-1A 电热恒温鼓风干燥箱(上海博迅实业有限公司);FW177 小型中药粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司);YD:B5002 电子天平(日本岛津公司);XQM-0.4L 行星式球磨机(长沙米琪仪器设备有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 操作要点

(1)粗粉制备

将已晒干的橘皮,摊放在50℃恒温干燥箱内干燥12

h,取出,并用小型中药粉碎机将干橘皮粉碎,研磨3min后过60目筛。

(2)微切助互作技术处理

称取橘皮粗粉5.0g及相应量的助剂(硫酸钾: β -环糊精=1:1)进行处理。

(3)溶剂提取

将研磨好的橘皮粉末加入放有80mL95%乙醇溶液的具塞量筒中,搅拌一段时间,盖上塞子,浸渍3~12h,然后倒出浸提液,并轻轻按压原料,使原料中的浸提液尽量被压出。如此反复进行两次,最终得到带有原料的乙醇浸提液,将其再次过滤,精油溶解在有机溶剂中。

(4)过滤

将上步的浸提液过滤,并弃去滤渣,得到溶解在有机溶剂中的精油。

(5)蒸馏

上一步得到精油溶解在乙醇中,依次加入30mL水和25mL异丙醇进行蒸馏,用150mL带刻度线的锥形瓶接收馏分液。

(6)定量检测

测定办法及结果计算,按照NY/T2013-2011^[15]和赵其阳等^[16]的方法。

3 结果与分析

3.1 橘皮精油最佳提取工艺的确定

3.1.1 单因素试验及其结果

(1)确定硫酸钾和 β -环糊精助剂添加量的单因素试验

在研磨时间为10min,球磨珠粒数为3粒,转速为9r/s的条件下,探索助剂添加量对精油提取率的影响,每组设置3个平行。

研磨时加适量的硫酸钾和 β -环糊精可使处理更彻底,内外存在渗透压差使精油更容易渗出。由图1可知,当助剂用量为0.2g时,精油提取率最高,故选择助剂添加量为0.2g进行后续试验。

(2)确定球磨珠粒数的单因素实验

在助剂添加量为0.2g,研磨10min和转速为9r/s的

条件下, 将球磨珠粒数分别设置为 1、3、5 和 7 粒, 探索球磨珠粒数对香油提取率的影响, 每组设置 3 个平行。

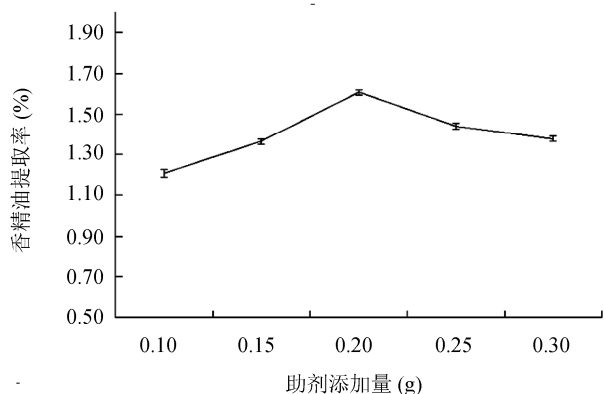


图 1 助剂添加量对香油提取率的影响

Fig. 1 Effect of K_2SO_4 and β -cyclodextrin content on the extraction of essential oil

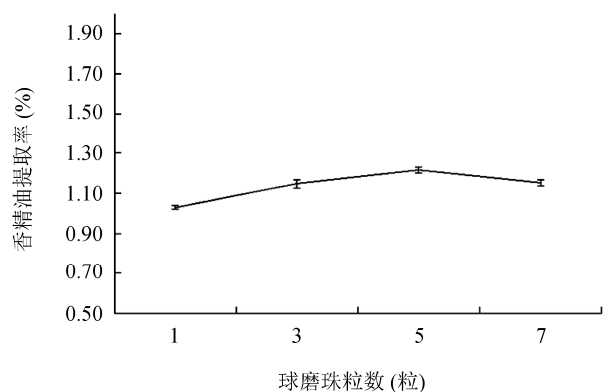


图 2 球磨珠粒数与香油提取率的关系

Fig. 2 Effect of milling ball number on the extraction of essential oil

由图 2 可知, 当球磨珠粒数为 5 粒时, 香油提取率最高, 故选择球磨珠粒数为 5 粒进行后续试验。

(3) 确定研磨时间的单因素实验

在助剂添加量为 0.2 g, 球磨珠粒数为 5 粒和转速为 9 r/s 的条件下, 将处理时间分别设置为 10、20、30、40 和 50 min, 探索研磨时间对香油提取率的影响, 每组设置 3 个平行。

由图 3 可知, 研磨时间为 20 min 时, 香油提取率最高, 因此选择研磨时间为 20 min。

(4) 确定球磨机转速的单因素实验

在助剂添加量为 0.2 g, 球磨珠粒数为 5 粒和研磨时间为 20 min 的条件下, 将球磨机转速分别设置为 3、5、7 和 9 r/s, 探索球磨机转速对香油提取率的影响, 每组设置 3 个平行。

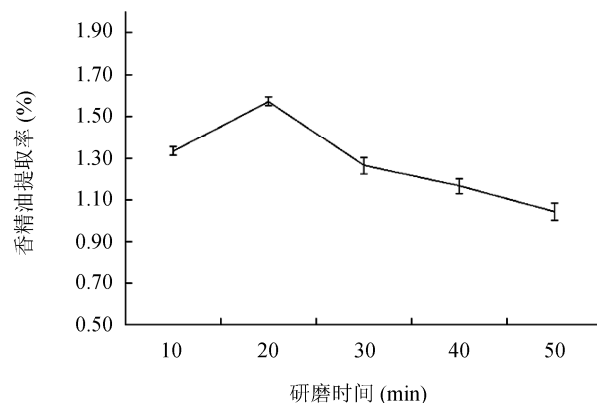


图 3 研磨时间与香油提取率的关系

Fig. 3 Effect of milling time on the extraction of essential oil

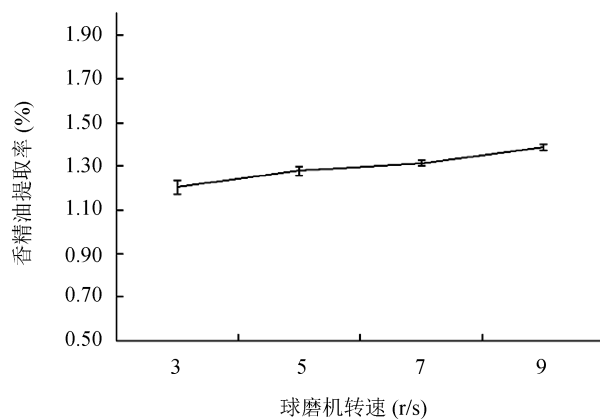


图 4 球磨机转速与香油提取率的关系

Fig. 4 Effect of milling speed on the extraction of essential oil

由图 4 可知, 球磨机转速越大, 香油出油率越高, 但受球磨机运转功率的影响, 本实验将转速确定为 9 r/s。

3.1.2 多因素正交设计

根据单因素试验结果, 选取助剂添加量、研磨时间、球磨珠粒数、球磨机转速 4 个因素的 3 个水平进行 $L_9(4^3)$ 正交实验, 实验因素与水平设计见表 1。

表 1 正交设计因素水平表
Table 1 Orthogonal factor level table

水平	A 助剂添加量(g)	B 研磨时间 (min)	C 球磨珠粒数 (粒)	D 球磨机转速(r/s)
1	0.15	10	3	5
2	0.20	20	5	7
3	0.25	30	7	9

3.2 最佳提取工艺的验证

3.2.1 正交实验结果的验证

采用正交试验得到最佳工艺条件(见表 2), 即球磨珠粒数为 5 粒, 助剂添加量为 0.2 g, 研磨时间为 10 min, 球磨机转速为 9 r/s, 对以硫酸钾和 β -环糊精为助剂的微切助相互作用技术提取柑橘皮中的香精油重新进行试验, 所得提取率为 1.72%。

3.2.2 不同提取方法提取柑橘皮中的香精油

由表 3 可知, 在正交试验所得的以硫酸钾和 β -环糊

精为助剂的微切助相互作用技术最佳提取工艺条件下, 从柑橘皮中提取香精油的提取率为 1.72%, 明显高于传统水蒸气蒸馏法 0.53%, 同时也比粗粉组和不添加硫酸钾和 β -环糊精助剂的超微粉碎组提取效率要高。4 个对照组提取率顺序为: 不含 β -环糊精助剂的超微粉碎组 > 无硫酸钾和 β -环糊精助剂超微粉碎组 > 粗粉组 > 水蒸气蒸馏法对照组。由此可知溶剂浸取法提取效率要高于水蒸气蒸馏法, 且超微粉碎处理对柑橘皮香精油的提取率也有着重要影响。

表 2 正交实验结果及数据分析
Table 2 Results of orthogonal test

水平	助剂添加量	研磨时间	球磨珠粒数	球磨机转速	提取率
	A(g)	B(min)	C(个)	D(r/s)	(%)
1	1	1	1	1	1.26±0.03
2	1	2	2	2	1.39±0.01
3	1	3	3	3	1.31±0.01
4	2	1	2	3	1.72±0.02
5	2	2	3	1	1.64±0.01
6	2	3	1	2	1.45±0.03
7	3	1	3	2	1.34±0.02
8	3	2	1	3	1.43±0.02
9	3	3	2	1	1.16±0.01
K1	1.320	1.440	1.380	1.353	
K2	1.603	1.487	1.423	1.393	
K3	1.310	1.307	1.430	1.487	
\bar{K}_1	0.44	0.48	0.46	0.451	
\bar{K}_2	0.53	0.50	0.47	0.46	
\bar{K}_3	0.44	0.44	0.48	0.50	
极差 R	0.293	0.180	0.050	0.134	
因素主次		A>B>D>C			
优方案	A ₂	B ₁	C ₂	D ₃	
最优方案		A ₂ B ₁ C ₂ D ₃			

表 3 不同提取方法提取柑橘皮中香精油的提取率
Table 3 Comparison of extraction methods

提取方法	香精油提取率(%)
粗粉组	1.32±0.03
水蒸气蒸馏法提取香精油	1.19±0.02
无硫酸钾和 β -环糊精超微粉碎组	1.43±0.01
不含有 β -环糊精的对照组	1.56±0.02
正交试验所得最佳工艺条件实验组	1.72±0.02

4 结论

本研究以硫酸钾和 β -环糊精为助剂, 通过微切助相互作用技术从柑橘皮中提取香精油, 助剂硫酸钾和 β -环糊精与粗粉的柑橘皮经微切助相互作用技术后, 采用溶剂浸取法提取香精油, 浸取溶剂选用乙醇, 提取得到的香精油采用蒸馏滴定法定量检测, 改变助剂添加量、研磨时间、球磨珠粒数和球磨机转速等设计单因素实验, 结果表明柑橘皮中香精油最佳工艺条件为: 助剂添加量 0.2 g、研磨时间 10 min、球磨珠粒数 5 粒, 球磨机转速为 9 r/s, 其提取率为 1.72%,

比传统水蒸汽蒸馏组提取率高 0.53%, 比不含有 β -环糊精助剂的超微粉碎组高 0.16%, 比没添加硫酸钾和 β -环糊精助剂超微粉碎组高 0.29%, 比没进行超微粉碎的粗粉组高 0.4%。本研究为安全、高效地提取柑橘皮中香油提供了新的思路。

参考文献

- [1] 陈凯, 屈亚楠, 田光辉. 柑橘皮的主要成分及其开发利用研究进展[J]. 江苏调味副食品, 2015, 3: 9-11.
Chen K, Qu YN, Tian GH. Research progress on the main components of the citrus peel and its exploit utilization [J]. Jiangsu Cond Sub Food, 2015, 3: 9-11.
- [2] 汪秋安, 单扬. 柑桔香精油的提取与食用柑桔香精的调制[J]. 食品工业科技, 2002, 23(6): 41-43.
Wang QA, Shan Y. Citrus essential oil extraction and production of citrus edible essence [J]. Sci Technol Food Ind, 2002, 23(6): 41-43.
- [3] 郭润霞, 谭兴和, 张喻, 等. 橘皮精油的提取与应用研究进展[J]. 食品工业, 2011, (8): 100-102.
Guo RX, Tan XH, Zhang Y, et al. Research advance on extraction and application of citrus essential oil [J]. Food Ind, 2011, (8): 100-102.
- [4] 杨艳, 罗爱民, 潘雪雪, 等. 橘皮中功能成分的提取及其应用研究[J]. 湖北民族学院学报(自然科学版), 2013, 31(3): 292-296.
Yang Y, Luo AM, Pan XX, et al. Research advance on extraction and application of functional components of citrus peel [J]. J Hubei Univ Nat (Nat Sci Ed), 2013, 31(3): 292-296.
- [5] 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): 1-5.
Lu SM, Shi YC, Yang Y. Research progress on extraction and refining of citrus essential oil [J]. Food Ferment Technol, 2012, 48(1): 1-5.
- [6] 刘环宇, 谢思凡, 郑婵群, 等. 柑橘精油对泡沫塑料降解的研究[J]. 化工时刊, 2015, 2: 16-18.
Liu HY, Xie SF, Zhen CQ, et al. Study of foam degradation by citrus essential oils [J]. Chem Ind Times, 2015, 2: 16-18.
- [7] 周林, 罗志刚. 椴柑皮香精油的提取工艺及成分鉴定[J]. 广东化工, 2005, 32(9): 58-60.
Zhou L, Luo ZG. Extracting perfume essential oil and identifying its compounds from Ponkan peel [J]. Guangdong Chem Ind, 2005, 32(9): 58-60.
- [8] 张芳, 部迎秋, 位会棉, 等. 水蒸气蒸馏法提取橘皮精油的工艺研究[J]. 石家庄学院学报, 2011, 3: 5-7.
Zhang F, Bu YQ, Wei HM, et al. Extraction of essential oils from citrus peel by water steam distillation [J]. J Shijiazhuang Univ, 2011, 3: 5-7.
- [9] 刘波, 鲍峰伟, 潘文亮, 等. 水蒸气蒸馏和超临界 CO₂ 萃取橘皮精油及应用[J]. 烟草科技, 2014, 9: 52-56.
Liu B, Bao FW, Pan WL, et al. Essential oils extracted from orange peel by steam distillation and supercritical CO₂ extraction and their application in cigarette flavoring [J]. Tobacco Sci Technol, 2014, 9: 52-56.
- [10] 智春阳. 微切助互作技术处理玉米秸秆工艺条件的研究[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2008.
Zhi CY. Research on mealie straw micronization by enzyme-aid treatment [D]. Dalian: Liaoning Normal University, 2008.
- [11] 宋春娜. 微切助互作技术在植物活性成分提取中的应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
Song CN. Study on application of pressure-shear induced chemical transition in extraction of plant bioactive compounds [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008.
- [12] 徐丽萍, 李建光, 吴菲菲, 等. 微切变—助剂互作技术与超微粉碎技术加工的鹿茸粉对小鼠生长繁殖性能的影响[J]. 东北林业大学学报, 2010, 11: 93-96.
Xu LP, Li JG, Wu FF, et al. Effects of deer antler velvet powder prepared by auxiliary agents-mediated micro-shear technology and ultrafine comminution technology on reproductive performance of Kunming mice [J]. J Northeast Forest Univ, 2010, 11: 93-96.
- [13] 李化强. 微切助技术提取辣椒活性成分及其对蛋鸡影响[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
Li HQ. Effects of red pepper (*Capsicum frutescens*) active components extracted by PAI on the performance of laying hens [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013.
- [14] 吴菲菲, 徐永平, 李化强, 等. 微切变-助剂互作技术与超微粉碎技术加工的鹿角盘粉保健功能研究[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2013, 17: 11-14.
Wu FF, Xu YP, Li HQ, et al. Study on the health functions of deer antler base powder processed by auxiliary agents - mediated micro - shear technology and ultrafine grinding technology [J]. Heilongjiang Anim Sci Vet Med, 2013, 17: 11-14.
- [15] NY/T 2013-2011 柑桔类水果及制品中香油含量的测定[S].
NY/T 2013-2011 Determination of essential oil in citrus fruits and derived products [S].
- [16] 赵其阳, 焦必宁, 付陈梅, 等. 柑桔皮及其果汁中香油含量的蒸馏滴定方法研究[J]. 中国南方果树, 2006, 5: 9-11.
Zhao QY, Jiao BN, Fu CM, et al. Method of distilled titration to essential oil content of citrus peel and juices [J]. South China Fruits, 2006, 5: 9-11.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



龙艳珍, 在读硕士生, 主要研究方向为果蔬清洁加工。
E-mail: 1013761008@qq.com



李化强, 博士, 硕士生导师, 主要研究方向为果蔬清洁加工。
E-mail: 50990502@qq.com