

微波辅助水蒸汽蒸馏法和无溶剂微波萃取法 提取孜然精油工艺的研究

杨艳¹, 吴素玲², 张卫明^{2,*}, 孙晓明², 张锋伦²

(1. 南京农业大学, 江苏 南京 210095; 2. 南京野生植物综合利用研究院, 江苏 南京 210042)

摘要: 采用微波蒸馏法提取孜然精油, 考察微波溶剂提取和无溶剂提取孜然精油工艺中微波提取时间、微波功率、粒度和液料比等因素对孜然精油提取率的影响。同时以枯茗醛含量作为精油品质的评价指标, 并通过 GC 对孜然精油进行分析。研究表明, 微波溶剂提取孜然精油的最佳工艺条件为: 液料比 6:1、微波提取时间 90min、微波功率 300W, 此条件下精油提取率为 3.501%, 精油中枯茗醛含量为 19.121%。微波无溶剂提取孜然精油的最佳工艺条件为: 浸泡时间 30min、微波提取时间 45min、微波功率 200W, 此条件下精油提取率为 2.461%, 精油中枯茗醛含量为 23.910%。

关键词: 微波; 精油; 枯茗醛

Study on Microwave-assisted Hydrodistillation Extraction and Solvent-free Microwave Extraction of Essential Oil from Cumin (*Cuminum cyminum* L.) Seed

YANG Yan¹, WU Su-ling², ZHANG Wei-ming^{2,*}, SUN Xiao-ming², ZHANG Feng-lun²

(1. Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China;

2. Nanjing Institute of Comprehensive Utilization of Wild Plants, Nanjing 210042, China)

Abstract: The microwave-assisted hydrodistillation (MAHD) and solvent-free microwave extraction (SFME) processes of essential oil from cumin seed were optimized through orthogonal test respectively, and the quality of essential oil was analyzed by GC with the content of cuminaldehyde as the evaluation index. Results showed that the optimum conditions of MAHD extraction are as follows: extraction time 90 min, microwave power 300 W, ratio of solvent to raw material 6:1, and under these conditions the extraction yield and the content of cuminaldehyde are 3.501% and 19.121%, respectively. The optimum conditions of SFME extraction are as follows: extraction time 45 min, soaking time 30 min, microwave power 200 W, and under these conditions the extraction yield and the content of cuminaldehyde are 2.461% and 23.910%, respectively.

Key words: microwave; essential oil; cuminaldehyde

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)08-0042-05

孜然(*Cuminum cyminum* L.)又名孜然芹、枯茗、安息茴香、安息孜然、香旱芹等, 是伞形科(*Umbelliferae*)孜然芹属(*Cuminum* L.)植物, 一年或二年生草本, 原产埃及和埃塞俄比亚。孜然芹属仅有 2 个种, 我国仅有 1 种, 是从非洲引入新疆的栽培种, 我国内蒙古、甘肃等地均有种植^[1]。

在我国食品工业中, 对孜然精油、孜然油树脂及孜然微胶囊等孜然工业化产品的开发作了大量研究。目前, 国内通常采用传统水蒸汽提取法(HD), 低沸点有

机溶剂提取法和超临界 CO₂ 提取法提取孜然精油。微波辅助萃取(microwave-assisted extraction, MAE)是很有发展潜力的一种新的萃取技术。研究表明, 微波对萃取体系中某些组分的高效选择性加热造成了微波对萃取过程的促进作用, MAE 的优点是节省萃取时间和所用的萃取溶剂, 产物收率高^[2]。微波无溶剂提取(SFME)孜然精油是一项简单、迅速而且经济的绿色工艺^[3], 它利用新鲜植物材料中的水分或者干材料先前润湿的水分来吸收微波能, 从而提取其中的挥发性成分。本实验从省时

收稿日期: 2008-06-13

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划项目(2006BAD06B02)

作者简介: 杨艳(1982-), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品科学。E-mail: candymaya@21cn.com

* 通讯作者: 张卫明(1957-), 男, 研究员, 硕士, 研究方向为植物资源、农林特产资源产业化。E-mail: botanyzh@163.com

节能的角度,采用改进的家用微波炉,用微波蒸馏法实现对孜然精油的连续提取,考察微波功率和微波提取时间等因素对孜然精油提取率的影响,研究微波溶剂提取(MAHD)和微波无溶剂提取孜然精油的最佳工艺,同时为实现工业化生产提供理论依据。

醛类含量是衡量精油质量的一项重要指标^[4]。枯茗醛是孜然精油的主要化学成分。据国内外文献报道,国内新疆孜然精油的枯茗醛含量达32.26%,埃及孜然油中的枯茗醛含量高达39.2%,印度孜然油的枯茗醛含量可达到30%~60%^[5-6]。本研究以枯茗醛作为醛的代表^[7],采用GC法对孜然精油中的枯茗醛进行定量测定,同时作为评价孜然精油质量的一项重要指标。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

孜然 采自新疆托克逊;乙醚(分析纯);枯茗醛对照品(纯度99.4%) 天津一方科技有限公司。

1.2 仪器与设备

WLD07S-05型微波设备 南京三乐微波技术发展有限公司;高速万能粉碎机 天津市泰斯特仪器有限公司;挥发油测定器;RE-52AA 旋转蒸发器 上海亚荣生化仪器厂;电子天平;折光仪;气相色谱仪 美国Agilent公司。

1.3 方 法

1.3.1 微波溶剂提取孜然精油

1.3.1.1 粉碎粒度对孜然精油提取率的影响

准确称取50g孜然粉(粗粉碎、未过20目筛、过20目筛、过40目筛、过60目筛),用300ml H₂O浸泡2h。微波蒸馏法提取孜然精油,将微波功率调至250W,提取时间为90min。观察到精油量不再增加时,停止微波加热,静置1h,测得挥发油测定器内的精油量。孜然精油避光、于4℃下保藏,待测。

1.3.1.2 浸泡时间对孜然精油提取率的影响

在不同浸泡时间(0.5、1、2、3、4h)的条件下提取孜然精油,其他条件同1.3.1.1。

1.3.1.3 液料比对孜然精油提取率的影响

在不同液料比(4:1、5:1、6:1、7:1、8:1)的条件下提取孜然精油,其他条件同1.3.1.1。

1.3.1.4 微波功率对孜然精油提取率的影响

在不同微波功率(150、250、300、400、500W)的条件下提取孜然精油,其他条件同1.3.1.1。

1.3.1.5 微波提取时间对孜然精油提取率的影响

在不同微波提取时间(30、60、90、120、150min)的条件下提取孜然精油,其他条件同1.3.1.1。

1.3.2 微波溶剂提取孜然精油的工艺优化

通过单因素试验,分别选取液料比、微波功率和微波提取时间三个对提取率影响较大的因素及其对应的三个较优水平进行正交试验,以对提取工艺条件做进一步的优化。

表1 微波溶剂提取孜然精油L₉(3⁴)正交试验因素水平表
Table 1 Factors and levels of orthogonal test on extraction conditions of essential oil from cumin seed by MAHD Method

水平	A 液料比(V/W)	B 提取时间(min)	C 微波功率(W)
1	5:1	60	250
2	6:1	90	300
3	7:1	120	400

1.3.3 微波无溶剂提取孜然精油的工艺优化

通过预试验,可以观察到微波无溶剂提取孜然精油工艺中,微波功率和微波提取时间对孜然精油提取率的影响。当微波功率超出250W或微波提取时间长达60min时,孜然会出现焦化现象。同时,提取时间在45min后,精油提取率基本没有变化,因此试验中选取微波的最大功率为250W,最大微波提取时间为45min。

准确称取100g孜然粉,加50ml H₂O浸泡一段时间后沥干。选取浸提时间、微波提取时间和微波功率三个因素设计正交试验,精油提取步骤同1.3.1.1。

表2 微波无溶剂提取L₉(3⁴)正交试验因素水平表
Table 2 Factors and levels of orthogonal test on extraction conditions of essential oil from cumin seed by SFME method

水平	A 微波功率(W)	B 提取时间(min)	C 浸泡时间
1	150	20	30
2	200	30	60
3	250	45	120

1.3.4 传统水蒸汽蒸馏法提取孜然精油

准确称取50g 40目孜然粉于500ml圆底烧瓶中,用300ml H₂O浸泡2h,按常规方法进行水蒸汽蒸馏提取孜然精油,直至无精油挥出后停止加热,测定精油量。

1.3.5 孜然精油的成分分析

采用HP-5毛细管柱(30m × 0.32mm, 0.25μm),FID检测器,注射器温度240℃,柱温起始温度70℃,以2℃/min升至120℃,再以3℃/min升至210℃,载气为N₂,流速1ml/min;燃气H₂,流速30ml/min;空气助燃气,流速40ml/min;加样量0.2μl。以枯茗醛为对照品,采用外标法对三种不同工艺下的孜然精油中的枯茗醛含量进行测定。

2 结果与分析

2.1 MAHD 各因素对孜然精油提取率的影响

2.1.1 粉碎粒度对孜然精油提取率的影响

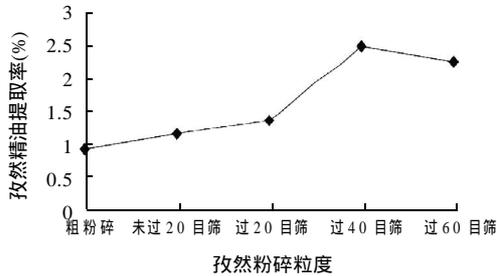


图1 孜然粉碎粒度对孜然精油提取率的影响

Fig.1 Effects of partial size of cumin seed on extraction yield of essential oil

从图1可见,随着孜然粉碎粒度的减小,精油提取率缓慢升高。过40目筛孜然粉的精油提取率达到最高。粉碎粒度进一步减小,精油提取率下降。这是因为当孜然粉颗粒较大时,会增大浸提溶剂渗入到原料细胞的难度,而颗粒较小时,孜然粉容易产生结块。同时,粉末越小,可能在粉碎过程中就有部分精油渗出挥发,而粉末太粗又不利于提取,故后续试验均采用万能粉碎机将孜然粉粉碎成40目左右的颗粒^[8]。

2.1.2 液料比对孜然精油提取率的影响

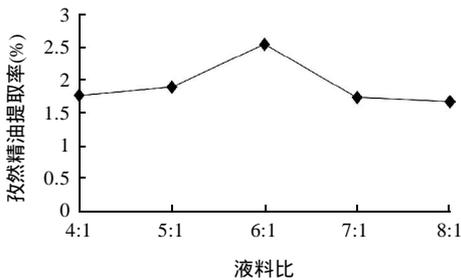


图2 液料比对孜然精油提取率的影响

Fig.2 Effects of ratio of solvent to raw material on extraction yield of essential oil

从图2可见,液料比过小时,提取率低,也易发生结焦现象。随着液料比的增大,精油提取率逐渐增大。由于渗入细胞内的水分迅速升温,使细胞内压急剧增大,导致细胞破裂,使水蒸汽更容易将精油带出。但随着液料比进一步增加,提取率下降,同时增加能耗和时间,液面厚度可能一定程度上影响了微波的吸收。

2.1.3 浸提时间对孜然精油提取率的影响

从图3可以观察到,随着浸提时间的增长,精油提取率缓慢增加。2h后,随浸提时间的增长,精油提取率增长平缓。

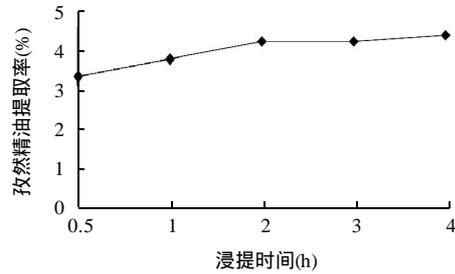


图3 浸提时间对孜然精油提取率的影响

Fig.3 Effects of soaking time on extraction yield

2.1.4 微波功率对孜然精油提取率的影响

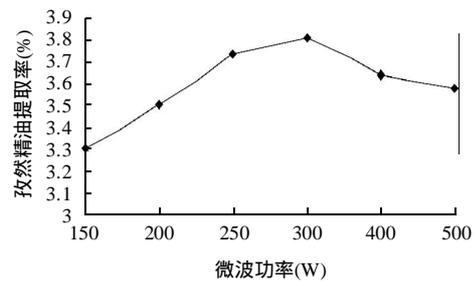


图4 微波功率对孜然精油提取率的影响

Fig.4 Effects of microwave power on extraction yield of essential oil

从图4可以观察到,随着微波功率逐渐增大,精油提取率增加。这是因为外加电场作用增强,微波引起的极性分子如水的极化作用增强,此时,分子热运动动能增大,可以在较短的时间内,得到精油。但随着功率继续增大,提取率下降,溶液中物质也可能容易发生氧化分解。

2.1.5 微波提取时间对孜然精油提取率的影响

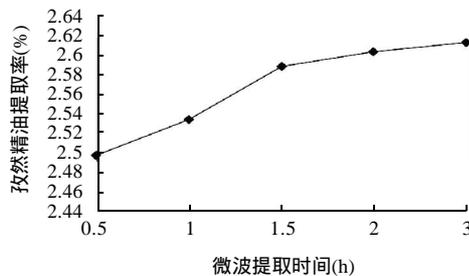


图5 微波提取时间对孜然精油提取率的影响

Fig.5 Effects of extraction time on extraction yield of essential oil

从图5可以观察到,随着微波提取时间的增长,精油提取率增加。2h以后,提取时间增长,精油提取率增长平缓,而且可能由于水滴密度的加重引起了精油发生断层现象,影响实验结果,同时增大能耗。

2.2 MAHD 提取孜然精油工艺参数的优化

为综合考虑正交试验中各因素对样品中精油提取率

的影响, 运用 SAS 统计软件对实验数据进行综合处理。

表3 MAHD 正交试验结果

Table 3 Results and range analysis of orthogonal test on extraction conditions of essential oil from cumin seed by MAHD method

试验号	A 液料比	B 提取时间(min)	C 微波功率(W)	提取率(%)
1	1(5:1)	1(60)	1(250)	2.735
2	1	2(90)	2(300)	3.143
3	1	3(120)	3(400)	3.853
4	2(6:1)	1	2	3.501
5	2	2	3	3.505
6	2	3	1	3.549
7	3(7:1)	1	3	2.847
8	3	2	1	2.966
9	3	3	2	3.141
k ₁	3.244	3.028	3.083	
k ₂	3.518	3.205	3.262	
k ₃	2.985	3.514	3.402	
R	0.533	0.486	0.319	

以精油提取率为考察指标, SAS 方差分析结果(表3)表明: MAHD 正交表试验模型对孜然精油提取率有显著性影响($p = 0.0415 < 0.05$)。其中, A 因素对精油提取率的影响具有显著性意义($p = 0.0425 < 0.05$), 而 B 因素和 C 因素对精油提取率的影响无显著意义($p > 0.05$)。A₂ 与 A₃ 存在显著性差异, 而 A₂ 与 A₁ 显著性差异不明显; B₃ 与 B₁ 存在显著性差异, 而 B₃ 与 B₂ 显著性差异不明显; C₁、C₂、C₃ 之间不存在明显的显著性差异。具体各因素不同水平之间的多重比较见表 4。综合直观分析及方差结果和实际生产中要考虑的经济因素, 得到最佳工艺条件为: 液料比 6:1、微波提取时间 90min、微波功率 300W。

表4 MAHD 各因素对孜然精油提取率综合影响分析

Table 4 Analysis of effects of factors on extraction yield of essential oil by MAHD method

因素	A 液料比	B 提取时间	C 微波功率
1	3.244 ± 0.631 ^{ab}	3.028 ± 0.513 ^b	3.083 ± 0.554 ^a
2	3.518 ± 0.154 ^a	3.205 ± 0.459 ^{ab}	3.262 ± 0.419 ^a
3	2.985 ± 0.450 ^b	3.514 ± 0.417 ^a	3.402 ± 0.495 ^a

注: 表中数据为提取率平均值 ± 标准差, 多重比较显著水平 $\alpha = 0.05$ 。表 6 同。

2.3 SFME 提取孜然精油工艺参数的优化

以精油提取率为考察指标, SAS 方差分析结果(表5)表明: SFME 正交表试验模型对孜然精油提取率有显著性影响($p = 0.0148 < 0.05$)。其中, B 因素对精油提取率的影响具有非常显著性的意义($p = 0.0040 < 0.01$), 而 A 因素和 C 因素对精油提取率影响无显著意义($p > 0.05$)。其中 A₃ 与 A₁ 存在显著性差异, 而 A₃ 与 A₂ 显著性差异

不明显; B₃ 与 B₁ 存在显著性差异, 而 B₃ 与 B₂ 显著性差异不明显; C₁、C₂、C₃ 之间不存在明显的显著性差异。根据实际生产和经济因素, 综合表 5 和表 6 分析结果得到最佳工艺条件为: 浸提时间 30min、微波提取时间 45min、微波功率 200W。

表5 SFME 正交试验结果

Table 5 Results and range analysis of orthogonal test on extraction condition of essential oil from cumin seed by SFME method

试验号	A 微波功率(W)	B 提取时间(min)	C 浸泡时间(min)	提取率(%)
1	1(150)	1(20)	1(30)	1.682
2	1	2(30)	2(60)	2.214
3	1	3(45)	3(120)	2.431
4	2(200)	1	3	2.127
5	2	2	1	2.364
6	2	3	2	2.461
7	3(250)	1	2	2.238
8	3	2	3	2.390
9	3	3	1	2.725
k ₁	2.109	2.016	2.257	
k ₂	2.318	2.323	2.304	
k ₃	2.451	2.539	2.316	
R	0.342	0.523	0.059	

表6 SFME 各因素对孜然精油提取率综合影响分析

Table 6 Analysis of effects of factors on extraction yield of essential oil by SFME method

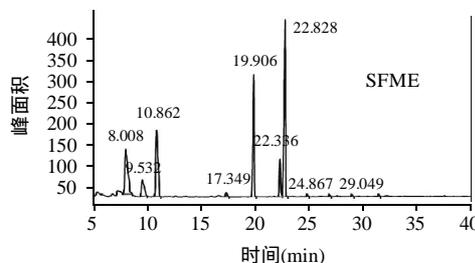
因素	A 微波功率	B 提取时间	C 浸泡时间
1	2.109 ± 0.453 ^b	2.016 ± 0.367 ^b	2.257 ± 0.564 ^a
2	2.318 ± 0.246 ^{ab}	2.323 ± 0.211 ^a	2.304 ± 0.216 ^a
3	2.451 ± 0.321 ^a	2.539 ± 0.318 ^a	2.316 ± 0.262 ^a

2.4 孜然精油的成分分析

2.4.1 枯茗醛含量

在本实验的气相色谱条件下, 枯茗醛成分能与其他峰达到较好的分离, 同时以峰面积和进样浓度进行回归, 得到方程: $y = 5343.6x - 12.523 (R^2 = 0.9997)$, 计算三个不同工艺下的孜然精油中的枯茗醛含量: MAHD 19.121%、SFME 23.910%、HD 23.901%。

2.4.2 GC 分析



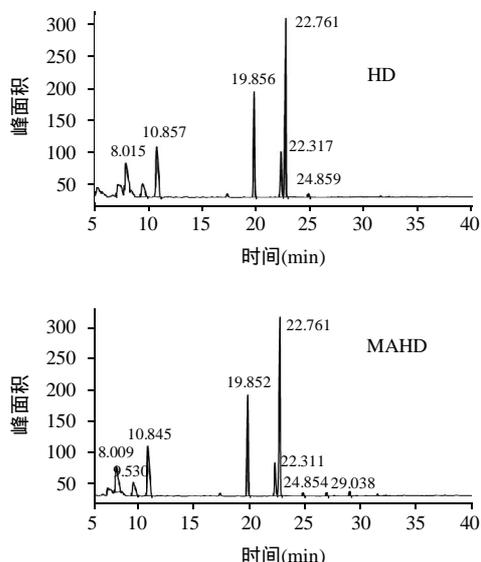


图6 MAHD、SFME、HD工艺提取孜然精油的GC图

Fig.6 Gas chromatograms of essential oils extracted from *Cuminum cyminum* L. cumin seed by SFME, MAHD and HD methods

由图6可见,由MAHD、HD、SFME三种工艺提取的孜然精油,它们的主要化学组成基本一致。而三种工艺中存在的少量不同化学成分差异和提取的孜然精油量差异可能是由于不同工艺下引起样品的氧化、分解以及其他的化学反应造成的。

3 结论

3.1 MAHD、SFME和HD提取的孜然精油的主要化学组成基本一致,MAHD和SFME提取方法对于孜然精油的质量没有影响,只是大大缩短了提取时间。同时,MAHD的孜然精油提取率略高于HD;SFME的孜然精油中的枯茗醛含量与HD相当,精油品质一致。

3.2 MAHD和SFME比较,MAHD所需的溶剂量为SFME的3~4倍,由于节省加热水这部分能量(约10min)

的时间,MAHD 4min后就开始冷凝得到精油,实现了较小的微波功率和提取时间。实验过程中,SFME的精油提取率重复性也较MAHD好,由于微波功率越大越不稳定,较难控制。同时,SFME作为一种绿色工艺,较MAHD不仅缩短了提取时间、节省溶剂,而且精油中的枯茗醛含量和质量品质也较高。

3.3 本实验以枯茗醛作为醛的代表,采用GC法对枯茗醛进行定量测定,作为评价孜然精油质量的一项重要指标,同时它也可作为储藏期的不同阶段和不同产地的孜然精油的品质评价指标。

3.4 MAHD的最佳工艺条件为:液料比6:1、微波提取时间90min、微波功率300W,精油提取率3.501%,精油中枯茗醛含量为19.121%。SFME的最佳工艺条件为:浸泡时间30min、微波提取时间45min、微波功率200W,精油提取率2.461%,精油中枯茗醛含量23.910%。

参考文献:

- [1] 胡林峰,李广泽,李艳艳,等.孜然化学成分及其生物活性研究进展[J].西北植物学报,2005,25(8):1700-1705.
- [2] 赵华,张金生,李丽华,等.植物精油提取技术的研究进展[J].辽宁石油化工大学学报,2006,26(4):137-140.
- [3] WANG Z. Improved solvent-free microwave extraction of essential oil from dried *Cuminum cyminum* L. and *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1102: 11-17.
- [4] 姜子涛,姜雅静,聂喜梅.孜然精油的化学成分及其提取工艺研究[J].中国调味品,1993(1):11-13.
- [5] KANAKDANDE D. Stability of cumin oleoresin microencapsulated in different combination of gum arabic, maltodextrin and modified starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 67: 536-541.
- [6] BEHERA S. Microwave heating and conventional roasting of cumin seeds (*Cuminum cyminum* L.) and effect on chemical composition of volatiles[J]. Food Chemistry, 2004, 87: 25-29.
- [7] 张卫明,肖正春.中国辛香料植物资源开发与利用[M].南京:东南大学出版社,2007:291.
- [8] 赵志峰.汉源花椒风味物质研究及花椒油生产工艺优化[D].成都:四川大学,2005.