

佛手挥发油不同提取方法的比较研究

赵兴杰, 籍保平*, 赵 磊, 李继海
(中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘 要: 应用冷榨法、水蒸汽蒸馏法、有机溶剂回流法、同步蒸馏-萃取法提取佛手油, 并比较了不同提取方法的佛手油得率。采用 GC 和 GC-MS 分析方法分析了这几种提取方法对佛手油化学成分的影响。结果表明, 水蒸汽蒸馏法与其它方法相比, 具有提取快速完全、节省时间、成本低, 所提取的有效成分含量较高等优点。

关键词: 佛手; 挥发油; 提取方法; 化学成分; 含量测定

Comparison of Extraction Methods for Volatile Oil from *Citrus medica* L. var. *Sarcodactylis* (Noot) Swingle

ZHAO Xing-jie, JI Bao-ping*, ZHAO Lei, LI Ji-hai
(College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Volatile oils of *Citrus medica* L. var. *Sarcodactylis* (Noot) Swingle were respectively extracted by cold-press, steam distillation (SD), organic solvent extraction (OSE) and simultaneous distillation-solvent extraction (SDE). Through comparing the yields and content of potential components on GC and GC-MS for the volatile oils, the optimal extraction method is determined. The results showed that steam distillation is superior to other methods. This method has the advantages of fast and thorough extraction, timesaving, low cost and high yield of volatile oil.

Key words: *Citrus medica* L. var. *Sarcodactylis* (Noot) swingle; volatile oils; extraction method; chemical constitution; content determination

中图分类号: TS264.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)04-0167-04

佛手(bergamot), 学名 *Citrus medica* L. var. *Sarcodactylis* (Noot) Swingle, 又名佛手香橼、蜜柑、密罗柑、福寿柑、五指柑等, 属芸香科 (*Rutaceae*) 柑橘属香橼的变种, 为常绿小乔木或灌木。我国有 400 多年的佛手栽培和应用的历史, 主要产于广东、广西、福建、四川、云南、浙江等省地。佛手的果实和花均可入药, 性温, 味辛、苦、酸, 具理气止呕、和胃健脾、化痰止咳等功效^[1]。

佛手的挥发油含量较高, 可作为重要的高档香料植物, 应用于食品和化妆品中。挥发油的提取方法主要有冷榨法、水蒸气蒸馏法、有机溶剂回流法、同步蒸馏萃取法 (SDE)。不同提取方法提取佛手油的得率有较大差异, 同时对佛手油的品质也有很大影响。目前还未见有灌佛手挥发油提取方法比较研究方面的报道。因此, 通过比较不同的提取方法对佛手油得率和品质的影响, 选取一种适于佛手挥发油提取的方法具有重要意义。

本文研究了冷榨法、水蒸汽蒸馏法、有机溶剂回流法、同步蒸馏-萃取法对佛手挥发油得率和成分影响, 并比较了它们的优缺点, 为选择适于佛手油提取

的方法提供实验依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

佛手鲜果样品采自浙江金华市。

气相色谱质谱联用仪 (Agilent Technologies 6890 GC/5973 MSD) 安捷伦公司; GC-14C 气相色谱仪 岛津公司; ISC0-100DX 超临界流体萃取装置。

1.2 冷榨法^[2]

原料选择: 选择无霉变的佛手, 取皮。

浸泡: 将佛手果皮浸泡在饱和石灰水中, 24h。浸泡液与佛手皮的比例为 4:1。其间翻动 2~3 次, 以浸泡果皮呈黄色, 脆而不断为宜。

清洗: 将浸过石灰水的佛手果皮用流动清水漂洗干净, 捞起沥干。

压榨: 先将佛手果皮破碎至 3mm 大小, 随后进行压榨, 在压榨过程中为防止精油粘稠乳液的产生, 加入 0.2%~0.3% 硫酸钠, 以提高油水分离效果。

离心分离: 采用 8000 × g, 离心 10min。

收稿日期: 2007-01-15

*通讯作者

作者简介: 赵兴杰 (1970-), 男, 硕士研究生, 研究方向为功能性食品。

1.3 水蒸汽蒸馏法

参照《中华人民共和国药典》2000年版一部(附录XD)^[3]。提取2h后收集挥发油加无水硫酸钠脱水,得佛手油。

1.4 有机溶剂回流法^[4]

佛手前处理:取佛手鲜果于烘箱中,60℃下干燥,直至恒重,经粉碎制得佛手干粉。

回流提取:称取自制佛手干粉100g,加入乙醚浸没,于40℃下水浴回流2h。收集提取液后的残渣再用乙醚回流2h。合并2次提取液进行减压浓缩并回收乙醚,得到佛手油浸膏。随后对浸膏进行水蒸汽蒸馏,得到佛手油。

1.5 同步蒸馏-萃取法^[5]

称取鲜佛手150g,置于蒸馏装置大烧瓶中,加水500ml,于梨形瓶中加入重蒸乙醚15ml,安装好装置(图1),同步加热,样品瓶加热至沸,萃取瓶加热至50℃,循环萃取120min,冷凝水入口处水温保持(5±1)℃,萃取结束后萃取液迅速加入无水硫酸钠5g,密封置于零下20℃下放置过夜。

经冷冻除去水后的乙醚提取物,用Vigreux浓缩柱在50℃水浴中浓缩得到佛手油。

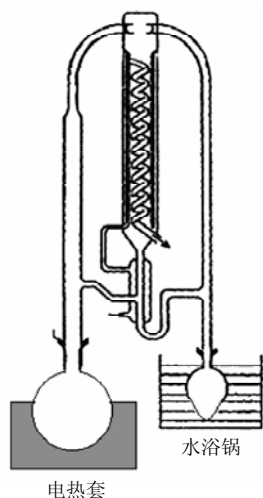


图1 同时蒸馏萃取装置示意图
Fig.1 Sketch map of SDE setting

1.6 色谱条件

岛津GC-14C气相色谱仪,DM-5毛细管色谱柱

(30m×0.25mm×0.25mm),FID检测器,分流比10:1,进样量1.0μl,进样口温度230℃,检测器温度250℃,载气N₂,流量1.56ml/min。程序升温:75℃(10min) $\xrightarrow{4^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 100℃(0min) $\xrightarrow{6^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 200℃(0min)。

1.7 佛手挥发油的GC-MS条件

色谱条件:DB-5(0.25mm×30m×0.25μm)毛细管柱,分流比20:1,进样量1.0μl,进样口温度250℃,四极杆温度150℃,载气He,流量1.0ml/min。程序升温:50℃(1min) $\xrightarrow{8^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 180℃(0.5min) $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250℃(10min)。

质谱条件:EI-MS,离子源温度230℃,电子能量70eV,质量范围50~500u,用NIST2.0谱库检索加以确认,定量采用面积归一化法。

2 结果与分析

2.1 佛手油得率及外观性状分析

表1 不同提取方法对佛手油得率的影响
Table 1 Effects of extraction method on bergamot oil yield

提取方法	冷榨法	水蒸汽蒸馏法	有机溶剂回流法	同时蒸馏萃取法
得率(%)	0.30	1.09	0.848	1.19

由表1可以看出,不同提取方法提取佛手油的得率有较大差异,顺序为同步蒸馏-萃取法>水蒸汽蒸馏法>有机溶剂萃取法>冷榨法。

利用冷榨法提取佛手油的得率最低,只有0.30%,原因在于佛手中果胶的含量可高达3.42%,加入石灰水的目的是使果胶转变成不溶于水的果胶酸钙,但少量的石灰水不能使其完全转化,压榨破坏果皮组织后,为结合的果胶析出形成胶体,产生乳化作用,阻碍佛手油的分离;过量的石灰水会使的佛手果皮变得脆而易碎,压榨过程中形成大量碎屑,精油混合液被其吸附后使分离变得困难。另外,过量的石灰水使环境碱性增大,佛手油的有效成分受到破坏,影响佛手油的品质和风味。采用冷榨法可以得到一些低分子量的化合物,所得挥发油色泽及透明度好、香味浓、质量较好,但得率太低。

有机溶剂萃取法和同步蒸馏-萃取法都是在有机溶剂的参与下进行的提取过程,提取物经过溶剂回收才能

表2 不同方法提取佛手油感官评价

Table 2 Organoleptic evaluation of bergamot oil by different extraction methods

提取方法	色泽	风味	形态	透明度
冷榨法	黄色	纯正,典型佛手香味	油状液体	好
水蒸汽蒸馏法	浅黄色	纯正,典型佛手香味	油状液体	好
有机溶剂萃取法	深黄色	有异味	稠厚液体	差
同步蒸馏-萃取法	深黄色	有异味	稠厚液体	较好

得到佛手油,因此,佛手油中必然会有溶剂的残留,这也是造成含量差异的主要原因。除了精油成分外,有机溶剂萃取法同时也将佛手中的一些蜡质,色素等脂溶性成分一起提取出来,因此所得佛手油的色泽加深,风味和透明度差,为稠厚状液体。这些将严重影响佛手油的品质和使用范围。

水蒸汽法提取全部产物是挥发性精油成分,提取完全,得率较高。用水蒸汽提取挥发性成分一般认为是水通过水散作用使待提取成分从植物中渗透出来,被带到原料表面的成分呈油斑状,与水组成两相混合物而被水带出后分离。水蒸汽法所用溶剂为水,其作用机理是水携带油,而水对人无害,是环境友好的溶剂,对精油产品对环境均不造成污染。提取所得精油澄清透彻,风味纯正,可直接应用于化妆品和食品。

2.2 佛手油成分分析

对不同方法提取所得佛手油进行GC和GC-MS分析,结果如下。

水蒸汽蒸馏法和同步蒸馏-萃取法提取的佛手油各主要成分含量列于表1。

根据表1可获得柱形图5~8。

由表1、图4和图5可知,水蒸汽蒸馏法和同步蒸馏-萃取法获得佛手挥发油各种成分的含量大体上持平。同步蒸馏-萃取法获得的佛手油绝大多数组分较水蒸汽蒸

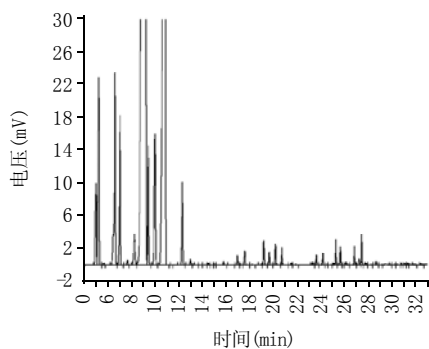


图2 水蒸汽蒸馏法提取佛手油的GC谱图

Fig.2 GC chromatogram of bergamot oil extracted by distillation

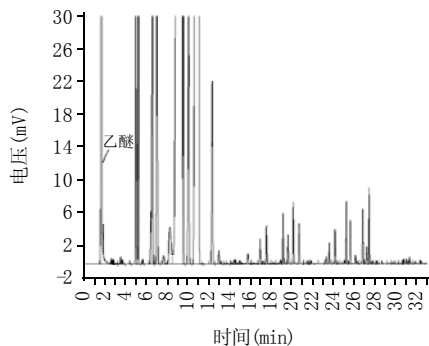


图3 同步蒸馏-萃取法提取佛手油的GC谱图

Fig.3 GC chromatogram of bergamot oil extracted by SDE

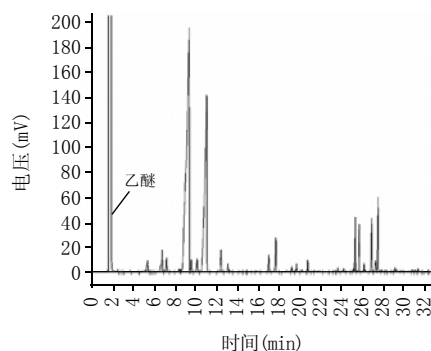


图4 乙醚回流法提取佛手油的GC谱图

Fig.4 GC chromatogram of bergamot oil extracted by organic solvent

表3 不同提取方法佛手油各主要成分含量

Table 3 Contents of main component of bergamot oil extracted by different methods

编号	成分	含量(%)	
		水蒸气蒸馏法	同步蒸馏-萃取法*
A	2-甲基-5-(1-甲基)-二环[3.1.0]己-2-烯	1.103	1.155
B	α -蒎烯	2.679	2.804
C	α -月桂烯	1.703	1.731
D	α -水芹烯	0.067	0.065
E	α -松油烯	0.572	0.575
F	柠檬烯	58.280	59.217
G	(E)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	1.360	1.174
H	(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	1.959	1.687
I	γ -松油烯	25.890	25.070
J	异松油烯	1.092	1.046
K	芳樟醇	0.073	0.084
L	香茅醛	0.062	0.079
M	4-甲基-1-(1-甲基)-3-环己烯-1-醇	0.123	0.130
N	α -松油醇	0.168	0.182
O	橙花醇	0.250	0.232
P	香叶醛	0.133	0.130
Q	香叶醇	0.217	0.257
R	橙花醛	0.170	0.162
S	β -石竹烯	0.239	0.250
T	2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)-双环[3.1.1]庚-2-烯	0.161	0.168
U	α -石竹烯	0.043	0.043
V	八氢-7-甲基-3-亚甲基-4-(1-甲基)-1H-环戊[1,3]环丙[1,2]苯	0.184	0.224
W	榄香烯	0.078	0.084
X	红没药烯	0.239	0.267

注: * 同步蒸馏-萃取法所获得的乙醚溶液中佛手油各组分的百分含量。

馏均有微量提高。水蒸汽蒸馏法获得的佛手油的(E)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯、(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯含量较高。同时蒸馏-萃取获得的主要呈香物质芳樟醇的含量略高。这说明同步蒸馏-萃取法较水蒸汽蒸馏法没有明显优势,且因为提取过程中由于有机溶剂的参与,导致了最后佛手油产品中溶剂残留问题,影响佛手油品质。

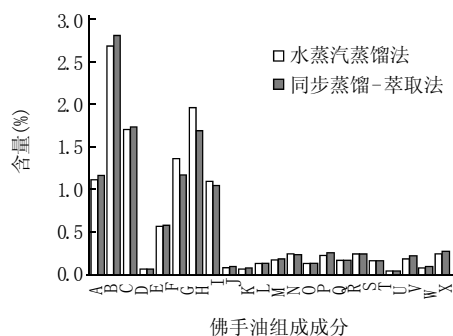


图5 水蒸汽蒸馏法和同步蒸馏-萃取法提取挥发油低含量成分的比较

Fig.5 Comparison of low content components of bergamot oil extracted by SD and SDE

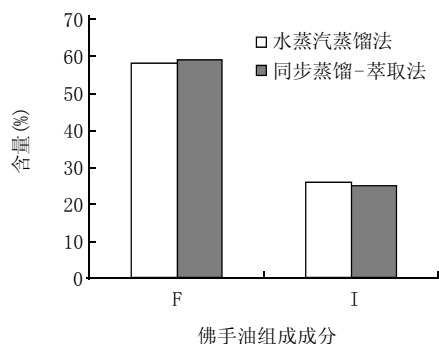


图6 水蒸汽蒸馏法和同步蒸馏-萃取法提取挥发油高含量成分的比较

Fig.6 Comparison of high content components of bergamot oil extracted by SD and SDE

由表1、图7和图8可知,水蒸汽蒸馏法和乙醚回流法对佛手油的主要成分的百分含量影响不大。乙醚回流法获得的挥发油微量组分中,除2-甲基-5-(1-甲乙基)-二环[3.1.0]己-2-烯、 α -蒎烯、 α -月桂烯、 α -松油烯、(E)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯和(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯的含量有较大程度降低外,其它微量组分的含量均有明显提高。主要呈香物质芳樟醇的含量提高了5.7倍,这说明虽然有机溶剂提取法乙醚回流法获得的佛手

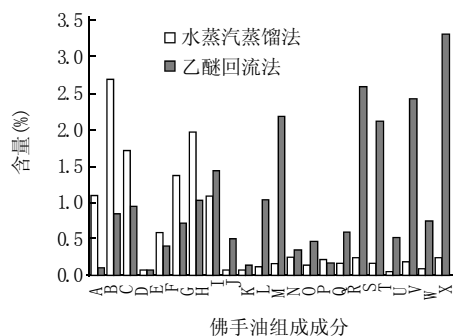


图7 水蒸汽蒸馏法和乙醚回流法提取挥发油低含量成分的比较

Fig.7 Comparison of high content components of bergamot oil extracted by SD and OSE

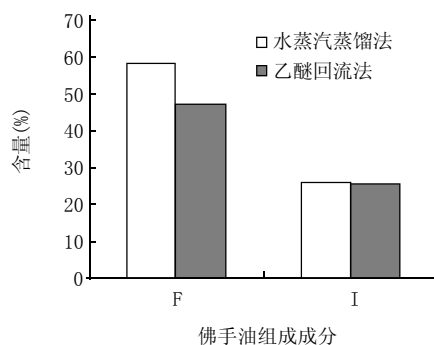


图8 水蒸汽蒸馏法和乙醚回流法提取挥发油高含量成分的比较

Fig.8 Comparison of high content components of bergamot oil extracted by SD and OSE

油得率较低,但可以较大幅度地提高佛手油中微量组分的含量,香气更为明显。

3 结论

对不同提取方法进行综合评价认为,冷榨法分离得到佛手油较低,水蒸汽蒸馏法、有机溶剂回流法和同步蒸馏萃取法佛手油提取得率分别为:1.09%、0.84%、1.19%;水蒸汽蒸馏法和同步蒸馏萃取法获得的佛手油各种成分的含量大体上持平,同步蒸馏-萃取法获得的佛手油绝大多数组分较水蒸汽蒸馏均有微量提高。水蒸汽蒸馏法获得的佛手油的(E)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯、(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯含量较高。同步蒸馏-萃取获得的主要呈香物质芳樟醇的含量略高。这说明同步蒸馏-萃取法较水蒸汽蒸馏法没有明显优势,且因为提取过程中由于有机溶剂的参与,导致了最后佛手油产品中溶剂残留问题,影响佛手油品质;水蒸汽蒸馏法和乙醚回流法对佛手油的主要成分的百分含量影响不大。有机溶剂提取法乙醚回流法可以较大幅度地提高佛手油中微量组分的含量,但佛手油得率较低。

综合考虑各种因素,水蒸汽蒸馏法得率高、产量稳定、没有有机溶剂残留、无污染,精油产品可直接用于化妆品和食品。设备简单、生产成本低,是佛手油提取的适宜方法。

参考文献:

- [1] 浙江植物志编辑委员会. 浙江植物志:总论[M]. 杭州:浙江科学技术出版社, 1993.
- [2] 汪秋安. 柑桔属精油的制取与应用[J]. 香料香精化妆品, 1998, 54(3): 26.
- [3] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 2000:附录64.
- [4] 孙宝国, 何坚. 香料化学与工艺学[M]. 北京:化学工业出版社, 2004: 47.
- [5] 黄晓钰, 钟秀茵, 苏毅. 佛手柑挥发油成分提取鉴定[J]. 华南农业大学学报, 1998, 19(3): 101-106.