

分子蒸馏纯化薰衣草精油主要成分的 HS-SPME-GC 分析

宋旺弟,刘盼盼,陈 文*

(石河子大学药学院,新疆石河子 832003)

摘 要:目的:采用分子蒸馏法纯化薰衣草精油(LO)的挥发性成分,HS-SPME-GC 法分析其化学成分。方法:在单因素的基础上,通过星点设计效应面法的设计原理,以提取物质的色谱图总峰面积为考察指标,对顶空固相微萃取的萃取温度、平衡时间、萃取时间和解吸时间进行 4 因素 3 水平响应面分析;通过正交实验,以薰衣草精油中主要组分的纯度为考察指标,对分子蒸馏的蒸馏温度、蒸馏压力和刮膜转速进行 3 因素 3 水平分析。结果:顶空固相微萃取的最佳萃取条件为萃取温度 70 ℃、萃取时间 41 min、平衡时间 10 min、解吸时间 6 min,在最优条件下的峰面积平均值为 7750;分子蒸馏的最佳条件为蒸馏温度 55 ℃,蒸馏压力 0.6 kPa,刮膜转速 320 r·min⁻¹,在最优条件下薰衣草精油中乙酸芳樟酯、芳樟醇、乙酸薰衣草酯的纯度分别为 45.11%、25.52%、14.27%。结论:HS-SPME 技术和分子蒸馏技术适用于薰衣草精油挥发性成分的富集纯化。

关键词:薰衣草精油,顶空固相微萃取,纤维萃取头,分子蒸馏,气相色谱

Study on the main components of lavender essential oil of molecular distillation purification by HS-SPME-GC

SONG Wang-di, LIU Pan-pan, CHEN Wen*

(College of Pharmacy of Shihezi University, Shihezi 832003, China)

Abstract: Objective: The main components of lavender essential oil (LO) of molecular distillation purification by headspace solid phase microextraction and gas chromatography (HS-SPME-GC) was studied. Methods: Based on single factor, the total peak areas of chromatogram extraction were the indexes by central composite design response surface method to analyze 4 factors and 3 levels of response surface analysis of the extraction temperature, equilibrium time, extraction time and analysis time of the headspace solid phase micro extraction. By the orthogonal experiment, the purity of main components of lavender essential oil was indicator to analyze molecular distillation of distillation temperature, distillation pressure and film speed by 3 factors and 3 levels analysis. Results: The optimum extraction conditions of headspace solid phase micro extraction were extraction temperature 70 ℃, extraction time 41 min, equilibrium time 10 min, analysis time 6 min and the average of peak area was 7750 in the optimized condition. The optimized conditions of molecular distillation were the distillation temperature of 55 ℃, distillation pressure of 0.6 kPa, film speed of 320 r·min⁻¹ and the purities of linalyl acetate, linalool, Lavandyl acetate in lavender essential oil were 45.11%, 25.52%, 14.27% in the optimized condition. Conclusion: HS-SPME and molecular distillation technology were applied to the enrichment and purification of volatile components of lavender essential oil.

Key words: lavender essential oil; headspace solid phase microextraction; fiber extraction; molecular distillation; gas chromatography

中图分类号: TS201.1

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2018)02-0196-07

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2018.02.037

薰衣草(*Lavandula angustifolia* Mill.)是紫苏属唇形花科多年生草本植物,主要种植于法国南部和中国新疆等地^[1]。薰衣草在维吾尔医中,主要用于治疗胸闷气短、感冒引发的支气管炎,睡眠障碍,关节疼痛等疾病^[2]。薰衣草中的化学成分包括精油、单宁、

香豆素、类黄酮、类多酚等,其中精油约占干花的1.5%,是由约 50 多种芳香族化合物组成,其主要成分为乙酸芳樟酯(38.04%)、芳樟醇(29.91%)等^[3-4]。因薰衣草精油中物质化学成分的不同,作用也不尽相同,有的安神助睡;有的清醒神志;有的滋润皮肤;

收稿日期:2017-05-17

作者简介:宋旺弟(1989-),女,硕士研究生,研究方向:薰衣草精油催眠作用的机理研究,E-mail:1378913346@qq.com。

*通讯作者:陈文(1967-),男,博士,教授,研究方向:新疆特种植物药新药研究与开发,E-mail:chen-wen2000@126.com。

基金项目:新疆兵团英才计划。

有的却很粗糙;个别的还有毒性^[5],因而纯化和分析是十分必要的。

顶空固相微萃取 (Headspace solid - phase microextraction, HS-SPME) 是一种新型无溶剂样品处理技术,他通过采用装在注射器内的石英纤维表面上的特殊固相涂层,对挥发性样品组分进行萃取和富集,具有操作简单、成本低、效率高及选择性强等优点^[6]。从萃取到进样分析,完全不需要有机溶剂,解吸快速、安全,而且可以更方便的与色谱分析仪联用,真正做到了集萃取、浓缩和进样为一体^[7-8],大大提高了分析速度和方法的灵敏度,广泛的应用于挥发性成分的鉴定^[9]。

分子蒸馏又称短程蒸馏,是近年来发展起来的一种高科技,它具有蒸馏温度低、受热时间短、分离程度高等优点^[10]。分子蒸馏的原理是根据分子运动理论,液体混合物受热后分子运动加剧。当接受到足够的能量时,就会从液面逸出成为气体分子。随着液面上方气体分子的增加,有一部分气体分子就会返回液体,从而分离开轻组分和重组分^[11]。分子蒸馏在分离物料的过程中,处于高真空和相对低温的环境中,且停留时间极短,分离过程对物料的损伤极少,所以分子蒸馏技术特别适合对热敏性物料进行有效无损分离^[12-13]。现今的分子蒸馏主要有两种结构形式:离心式和刮膜式^[11],与离心式相比,刮膜式分子蒸馏克服了液膜分布不均匀、较高的温度梯度等缺点,而且容易控制、运行成本较低,是目前应用最为广泛的一类分子蒸馏设备^[14]。

本实验以薰衣草精油为研究对象,应用星点设计-响应面法优化顶空固相微萃取的萃取条件,通过分子蒸馏法纯化薰衣草精油,应用 HS-SPME-GC 进行精油中主要成分的萃取和分析鉴定,为薰衣草精油中各成分的有效利用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

薰衣草精油 粗提物,购于伊犁润德农业开发有限公司;无水乙醇 纯度 > 99.7%,天津市富起化工有限公司;环己酮 纯度 > 99.5%,天津市富宇精细化工有限公司;乙酸芳樟酯 批号:DC10016230,纯度 > 99%,上海原叶生物科技有限公司;芳樟醇 批号:B20387,纯度 > 98%,上海原叶生物科技有限公司

VKL 70-5-WRS-T 型分子蒸馏 德国瑞达有限公司;Agilent 6890N 气相色谱仪 美国安捷伦科技有限公司;100 μm PDMS 萃取头、65 μm PDMS/DVB 萃取头、75 μm CAR/PDMS 萃取头、50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头、手动 SPME 进样手柄、15 mL 带硅橡胶垫的样品瓶 美国 Supelco 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 顶空固相微萃取萃取工艺的优化

1.2.1.1 萃取头老化 将首次使用的 100 μm PDMS 萃取头、65 μm PDMS/DVB 萃取头、75 μm CAR/PDMS 萃取头、50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头在气相色谱的进样口老化至无杂峰,老化温度分别为

250、250、300、270 $^{\circ}\text{C}$,老化时间分别为 0.5、0.5、1、1 h。以后每次使用前均在此温度下老化 30 min。

1.2.1.2 萃取方法 用移液枪移取 2 mL 的薰衣草精油于 15 mL 的顶空瓶中,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 的热水浴中平衡 10 min,将老化好的萃取头插入顶空瓶,推出萃取头距样品约 1 cm 处,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下顶空吸附 40 min,收进萃取头后,拔出针头,迅速插入气相色谱进样口,每次插入衬管的长度保持一致,250 $^{\circ}\text{C}$ 下解吸 5 min。

1.2.1.3 GC 检测条件 采用气相色谱法,HP-5 毛细管柱(30.0 m $\times$ 320 μm $\times$ 0.25 μm),FID 检测器,柱温为 110 $^{\circ}\text{C}$,保持 20 min;进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$,检测器温度为 280 $^{\circ}\text{C}$,分流比 5:1,载气为 N_2 ,流速为 1 mL $\cdot$ min⁻¹。

1.2.1.4 单因素实验设计 在萃取时间为 40 min,平衡时间为 10 min,解吸时间为 5 min,萃取温度分别为 70 $^{\circ}\text{C}$,萃取头分别为 100 μm PDMS、65 μm PDMS/DVB、75 μm CAR/PDMS、50/30 μm DVB/CAR/PDMS 的条件下进行萃取,通过比较 GC 中薰衣草精油的总峰面积来确定最佳的萃取头。

在萃取时间为 40 min,平衡时间为 10 min,解吸时间为 5 min,萃取温度分别为 50、60、70、80、90 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下萃取,通过比较 GC 中薰衣草精油的总峰面积来确定最佳的萃取温度。

在萃取温度为 70 $^{\circ}\text{C}$,平衡时间为 10 min,解吸时间为 5 min,萃取时间分别为 10、20、30、40、50 min 的条件下萃取,通过比较 GC 中薰衣草精油的总峰面积来确定最佳的萃取时间。

在萃取温度为 70 $^{\circ}\text{C}$,萃取时间为 40 min,解吸时间为 5 min,平衡时间为 1、5、10、20、30 min 的条件下萃取,通过比较 GC 中薰衣草精油的总峰面积来确定最佳的平衡时间。

在萃取温度为 70 $^{\circ}\text{C}$,萃取时间为 40 min,平衡时间为 10 min,解吸时间分别为 1、2、5、10、15 min 的条件下萃取,通过比较 GC 中薰衣草精油的总峰面积来确定最佳的解吸时间。

1.2.1.5 星点实验设计 以 GC 中薰衣草精油的总面积为考察指标,在单因素实验的结果上,以萃取温度(A)、萃取时间(B)、平衡时间(C)解吸时间(D)为考察因素进行星点实验。星点设计因素水平见表 1。

表 1 实验因素水平

Table 1 Experimental factors and level

因素	水平		
	-1	0	1
A 萃取温度($^{\circ}\text{C}$)	60	70	80
B 萃取时间(min)	30	40	50
C 平衡时间(min)	5	10	20
D 解吸时间(min)	2	5	10

1.2.2 薰衣草精油纯化工艺的优化

1.2.2.1 实验方法 用量筒量取 30 mL 的薰衣草精油原料,加入进料器中,开启加热装置和冷却循环系统,根据实验设计方案,设定好蒸馏温度和冷却温度

(5℃),温度达到设定值后,向冷阱中加入液氮,以保护真空系统,开启真空泵,设定蒸馏压力,待压力稳定后,调节原料滴速(2滴/3s),开启刮膜器,设定刮膜转速,开始分子蒸馏过程。分馏完成后,用移液枪移取2mL馏分,置于顶空瓶中,在萃取温度为70℃,萃取时间为40min,平衡时间为10min,解吸时间为5min的条件下进行萃取。

1.2.2.2 单因素考察 准确量取30mL薰衣草精油,在蒸馏压力为0.5kPa,刮膜转速为320r·min⁻¹,蒸馏温度为45、50、55、60、65℃时进行纯化,以薰衣草精油中主要成分乙酸芳樟酯、芳樟醇和乙酸薰衣草酯的百分含量为考察指标,研究蒸馏温度对薰衣草精油纯化工艺的影响。

准确量取30mL薰衣草精油,在蒸馏温度为55℃,刮膜转速为320r·min⁻¹,蒸馏压力为0.3、0.4、0.5、0.6、0.7kPa时进行纯化,以薰衣草精油中主要成分乙酸芳樟酯、芳樟醇和乙酸薰衣草酯的百分含量为考察指标,研究蒸馏压力对薰衣草精油纯化工艺的影响。

准确量取30mL薰衣草精油,在蒸馏温度为55℃,蒸馏压力为0.5kPa,刮膜转速为280、300、320、340、360r·min⁻¹时进行纯化,以薰衣草精油中主要成分乙酸芳樟酯、芳樟醇和乙酸薰衣草酯的百分含量为考察指标,研究刮膜转速对薰衣草精油纯化工艺的影响。

1.2.2.3 正交实验设计 通过单因素实验,选取主要影响纯化工艺的蒸馏温度(A)、蒸馏压力(B)、刮膜转速(C)为考察因素,以乙酸芳樟酯、芳樟醇、乙酸薰衣草酯的百分含量为考察指标,采用L₉(3⁴)正交表进行实验。因素水平见表2。

表2 因素水平
Table 2 Factor and levels

因素	水平		
	1	2	3
A 蒸馏温度(℃)	50	55	60
B 蒸馏压力(kPa)	0.4	0.5	0.6
C 刮膜转速(r·min ⁻¹)	300	320	340

1.3 数据处理

利用软件SPSS 16.0、Origin8和Design-Expert V8.0.6对顶空固相微萃取的萃取条件进行单因素实验结果分析处理,单因素实验均重复3次。用软件SPSS 16.0对分子蒸馏的蒸馏条件进行设计并处理相关数据。

2 结果与分析

2.1 顶空固相微萃取萃取工艺的优化

2.1.1 单因素考察

2.1.1.1 萃取头对总峰面积的影响 在固相微萃取中,通常应结合待测化合物的极性、沸点和分配系数,选用最合适涂层材料的萃取纤维对样品进行萃取。但适合于薰衣草精油挥发物萃取的萃取纤维目前还没有报道,因此,本实验分析比较了四种不同类型的固相微萃取纤维膜对薰衣草精油挥发性物质萃

取效率的影响。由图1可以看出,50/30μm DVB/CAR/PDMS萃取头对薰衣草精油的萃取效果最佳,因此选用50/30μm DVB/CAR/PDMS纤维萃取头萃取薰衣草精油。

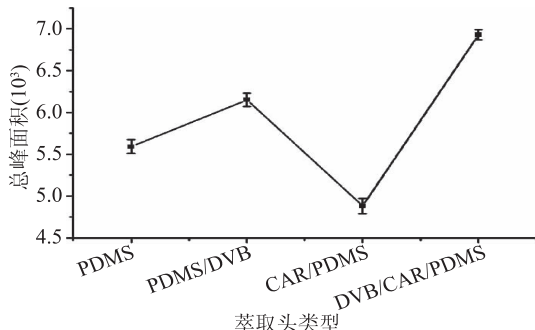


图1 萃取头类型对总峰面积的影响

Fig.1 Effects of fiber type on the peak area

2.1.1.2 萃取温度对总峰面积的影响 在固相微萃取中,温度是影响萃取的最重要因素。萃取温度对HS-SPME的影响具有双重效应,温度过高,可加快分子热运动,缩短平衡时间,但分析物在涂层与基质中的分配系数会降低,涂层对分析物的吸附量减小,从而影响HS-SPME的灵敏度。由图2可以看出,随着温度的升高,吸附量逐渐上升,当萃取温度为70℃时,所检测的总峰面积最大,随着温度的继续上升,吸附量呈逐渐下降的趋势。萃取温度为50℃时,测得的总峰面积最小,由于温度较低时不利于低挥发性化合物的挥发。而温度过高时,萃取头的吸附效果变差,这可能是由于温度升高,挥发性物质不稳定,发生化学反应,导致分析结果失真。考虑上述因素,选用70℃作为中心点。

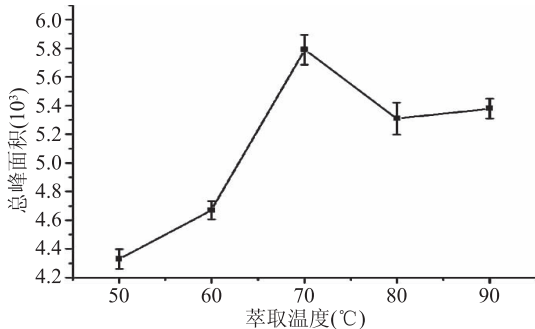


图2 萃取温度对总峰面积的影响

Fig.2 Effects of extraction temperature on the peak area

2.1.1.3 萃取时间对总峰面积的影响 影响萃取时间的因素主要包括萃取头的选择、分配系数、样品的扩散系数、顶空体积、样品萃取的温度等,萃取刚开始时,萃取头吸附比较快,接近平衡时速度就极其缓慢,但在平衡之前萃取头中的物质质量与其浓度就已存在一个比例关系,所以在接近平衡时就可以完成萃取过程。由图3可以看出,随着时间的延长,吸附量逐渐上升,当萃取时间为40min时,总峰面积达到最大,随着时间的延长,总峰面积有所下降。可能是由于萃取时间延长会导致萃取头固有组分的流失,导致萃取能力降低,吸附量减小。考虑上述因素,选用40min作为中心点。

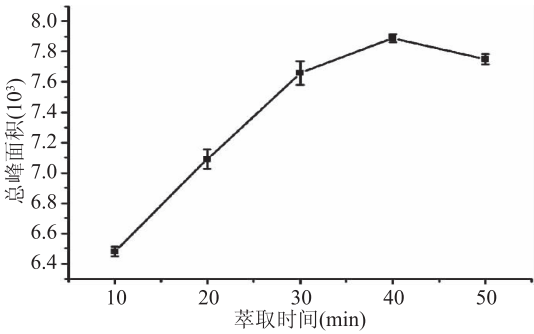


图3 萃取时间对总峰面积的影响

Fig.3 Effects of extraction time on the peak area

2.1.1.4 平衡时间对总峰面积的影响 由图4可以看出,随着平衡时间的延长,吸附量逐渐上升,当平衡时间为10 min时,测得的总峰面积达到最大,随着时间的继续延长,吸附量呈下降的趋势,可能是因为温度较高,样品易挥发,时间越长,挥发越多,所以曲线呈下降趋势。当平衡时间为1 min时,测得的总峰面积最小,可能是由于平衡时间太短,许多低挥发性物质没有挥发,导致吸附量较低。考虑上述因素,选用10 min作为中心点。

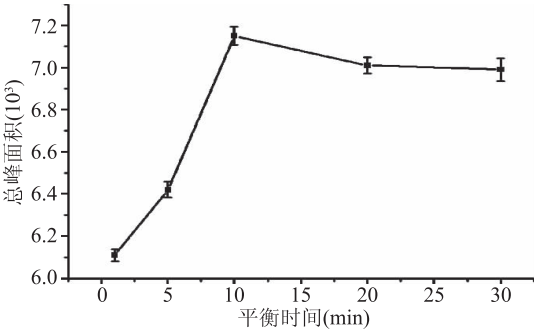


图4 平衡时间对总峰面积的影响

Fig.4 Effects of equilibrium time on the peak area

2.1.1.5 解吸时间对总峰面积的影响 有图5可以看出,随着平衡时间的延长,吸附量逐渐上升,当解吸时间为5 min时,测得的总峰面积达到最大,随着时间的继续延长,吸附量呈先减小后升高的趋势,可能是由于萃取头涂层中吸附的挥发性物质几乎已被解吸出去,时间越长,其中的杂质也随之挥发,从而使主成分的含量降低。考虑上述因素,选用5 min作为中心点。

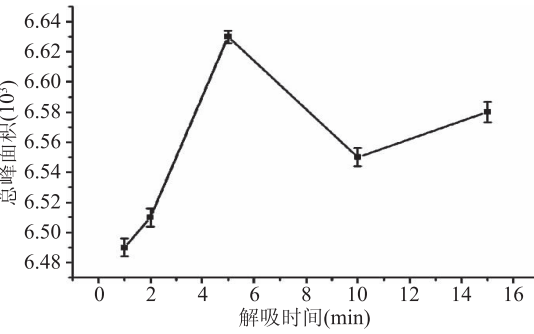


图5 解吸时间对总峰面积的影响

Fig.5 Effects of parse time on the peak area

2.1.2 星点实验结果 在单因素实验基础上,设定萃取温度、萃取时间、平衡时间、解吸时间为自变量,以薰衣草精油的总峰面积为考察指标,采用星点设计效应面优化顶空固相微萃取的萃取条件,实验安排及结果见表3。

表3 星点实验设计及结果

Table 3 Results of central composite design

实验号	A	B	C	D	Y 总峰面积 ($\times 10^3$)
1	-1	-1	0	0	6.43
2	-1	0	0	1	6.91
3	0	-1	-1	0	7.05
4	0	1	0	-1	7.20
5	0	-1	1	0	6.91
6	0	1	1	0	6.51
7	0	0	0	0	7.61
8	-1	0	0	-1	6.79
9	0	0	0	0	7.89
10	1	0	0	1	6.91
11	-1	0	1	0	6.36
12	0	-1	0	1	6.95
13	0	-1	0	-1	6.52
14	0	0	1	1	7.31
15	0	0	0	0	7.85
16	0	1	0	1	7.20
17	-1	0	-1	0	7.15
18	1	0	-1	0	7.00
19	0	0	0	0	7.70
20	0	0	0	0	7.71
21	-1	1	0	0	6.97
22	1	0	1	0	6.81
23	1	1	0	0	6.81
24	0	1	-1	0	7.11
25	1	-1	0	0	6.70
26	0	0	1	-1	6.79
27	0	0	-1	-1	7.39
28	0	0	-1	1	6.99
29	1	0	0	-1	6.98

2.1.3 响应面分析 对表3中数据进行多元二次回归拟合,得回归方程: $Y(\times 10^3) = 7.05 + 0.05A + 0.1B - 0.17C + 0.05D - 0.11AB + 0.15AC - 0.048AD - 0.12BC - 0.11BD + 0.23CD - 0.55A^2 - 0.49B^2 - 0.36C^2 - 0.29D^2$, $r = 0.9209$ 。

利用 Design-Expert.V8.0.6 软件对上述拟合方程进行系数显著性检验和方差分析,结果如表4所示。

由表4可知,方程的二次项CD的p值为0.0134,对实验结果影响显著, A^2 、 B^2 、 C^2 、 D^2 的p值小于0.0001,对实验结果影响极其显著,B、C的p值分别为0.0454和0.0032,对实验结果影响显著。表4可知,失拟项F值为0.2128,大于0.05,影响不显著,说明模型中无失拟因素存在,方程决定系数 R^2 为0.9209,说明响应值的变化有92.09%来源于所选

变量。

表4 回归模拟方差分析

Table 4 Analysis of variance for regression model

来源	平方和	自由度	均方	F 值	p 值
模型	4.28E+06	14	3.06E+05	11.56	<0.0001
A	28910.08	1	28910.08	1.09	0.3133
B	1.28E+05	1	1.28E+05	4.83	0.0454
C	3.34E+05	1	3.34E+05	12.63	0.0032
D	28324.08	1	28324.08	1.07	0.3181
AB	47961	1	47961	1.81	0.1993
AC	90300.25	1	90300.25	3.42	0.0858
AD	9216	1	9216	0.35	0.5642
BC	52441	1	52441	1.98	0.1807
BD	46010.25	1	46010.25	1.74	0.2082
CD	2.12E+05	1	2.12E+05	8.01	0.0134
A ²	1.99E+06	1	1.99E+06	75.36	<0.0001
B ²	1.54E+06	1	1.54E+06	58.24	<0.0001
C ²	8.41E+05	1	8.41E+05	31.83	<0.0001
D ²	5.44E+05	1	5.44E+05	20.58	0.0005
残差	3.70E+05	14	26426.25		
失拟项	3.16E+05	10	31616.03	2.35	0.2128
纯误差	53807.2	4	13451.8		
总和	4.65E+06	28			

根据 Design Expert V8.0.6 软件对实验结果进行系统分析,得到顶空固相微萃取的最佳萃取工艺参数:萃取温度 69.96 ℃、萃取时间 41.44 min、平衡时间 10.47 min、解吸时间 5.81 min。预测在此工艺下萃取头萃取薰衣草精油所得的总峰面积为 7780.3。根据实际条件对工艺参数进行修正,得到顶空固相微萃取的最终萃取工艺条件为:萃取温度 70 ℃、萃取时间 41 min、平衡时间 10 min、解吸时间 6 min。

2.1.4 最佳工艺验证实验 取 2 mL 的薰衣草精油,按优选的工艺条件进行萃取,重复 3 次,结果总峰面积分别为 7795、7747、7708,实际值与预测值的相对误差为 0.28%,表明优选的萃取工艺稳定可行。

2.2 薰衣草精油纯化工艺的优化

2.2.1 单因素对薰衣草精油纯化工艺的影响

2.2.1.1 蒸馏温度对薰衣草精油纯化工艺的影响 在蒸馏压力为 0.5 kPa,刮膜转速为 320 r·min⁻¹时,由图 6 可知,乙酸芳樟酯和乙酸薰衣草酯的纯度随着蒸馏温度的升高而降低,而芳樟醇的纯度反而升高,这是因为沸点较低的芳樟醇随着温度的升高,大量的进入轻组分中,从而使乙酸芳樟酯和乙酸薰衣草酯的含量相对的降低,为了让轻组分和重组分更好的分离,选用 55 ℃作为中心点。

2.2.1.2 蒸馏压力对薰衣草精油纯化工艺的影响 在蒸馏温度为 55 ℃,刮膜转速为 320 r·min⁻¹时,由图 7 可知,三种成分随着蒸馏压力的升高,其纯度变化不大,趋于平缓,芳樟酯、乙酸芳樟酯和乙酸薰衣草酯的纯度分别在蒸馏压力为 0.4、0.5 和 0.6 kPa 时,达到最大值。选用 0.5 kPa 作为中心点。

2.2.1.3 刮膜转速对薰衣草精油纯化工艺的影响

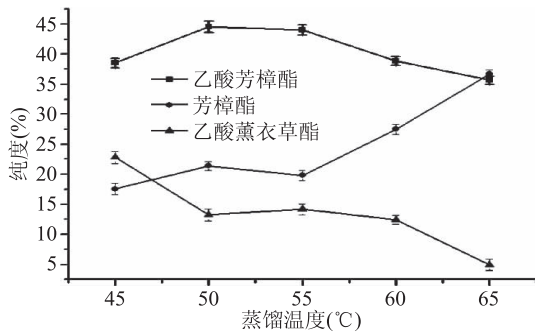


图6 蒸馏温度对三种主要组分纯度的影响

Fig.6 Effects of distillation temperature on the purity of three main components

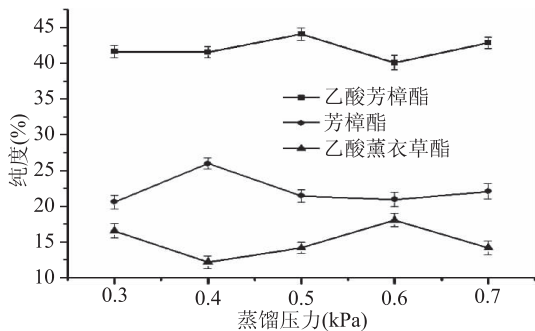


图7 蒸馏压力对三种主要组分纯度的影响

Fig.7 Effects of distillation pressure on the purity of three main components

响 刮膜转速是分子蒸馏过程中的另一重要参数,在蒸馏温度为 55 ℃,蒸馏压力为 0.5 kPa 时,由图 8 可知,乙酸芳樟酯随着刮膜转速的升高,纯度呈升高趋势,但刮膜转速高于 320 r·min⁻¹时,其纯度又呈下降趋势;而芳樟醇和乙酸薰衣草酯的纯度随着刮膜转速的升高呈升高趋势,总体都较平缓。所以选用 320 r·min⁻¹作为中心点。

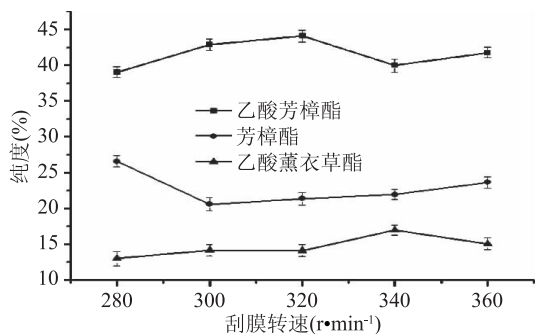


图8 刮膜转速对三种组分纯度的影响

Fig.8 Effects of wiper speed

on the purity of three main components

2.2.2 正交实验结果 薰衣草精油纯化工艺的正交实验结果见表 5。

直观分析结果:采用矩阵分析法,计算可得各个因素对正交实验的指标值影响的主次顺序依次是 A > C > B,最优条件为 A₂B₃C₃,但从单因素实验可以看出,当刮膜转速升高时,对这三种成分的纯度影响并不大,而刮膜转速越大,挥发油在膜上停留的时间越

表5 L₉(3⁴)正交实验设计及结果分析
Table 5 L₉(3⁴) orthogonal experiment design and result analysis

实验号	A	B	C	乙酸芳樟酯 纯度(%)	芳樟醇纯度 (%)	乙酸薰衣草酯 纯度(%)
1	1	1	1	42.97	25.25	10.42
2	1	2	2	42.70	22.19	14.74
3	1	3	3	45.12	18.27	13.98
4	2	1	2	43.20	21.48	12.55
5	2	2	3	44.90	22.10	12.66
6	2	3	1	41.61	23.78	15.21
7	3	1	3	39.82	25.52	12.21
8	3	2	1	40.88	26.50	9.76
9	3	3	2	38.50	33.07	8.06
均值 1	43.40	42.00	41.82	乙酸芳樟酯直观分析		
均值 2	43.54	42.83	41.47			
均值 3	39.73	41.74	43.28			
极差	3.86	1.08	1.813			
优方案	A ₂	B ₂	C ₃	芳樟酯直观分析		
均值 1	21.90	24.08	25.18			
均值 2	22.45	23.60	25.58			
均值 3	28.36	25.04	21.96			
极差	6.46	1.44	3.62	乙酸薰衣草酯直观分析		
优方案	A ₃	B ₃	C ₂			
均值 1	13.05	11.73	11.80			
均值 2	13.47	12.39	11.78			
均值 3	10.01	12.42	12.95			
极差	3.46	0.69	1.17			
优方案	A ₂	B ₃	C ₃			

长,不利于实际生产,所以选用 C₂。因此,正交实验的最优方案为 A₂B₃C₂,即蒸馏温度为 55 ℃,蒸馏压力为 0.6 kPa,刮膜转速为 320 r·min⁻¹。

2.2.3 验证实验 按照上述最优条件,重复 3 次,测得薰衣草精油中三种主要组分的纯度分别为 45.11%、25.52%、14.27%,RSD 分别为 0.33%、0.46%、0.29%,说明该方法稳定。

3 结论与讨论

本文通过单因素实验,对顶空固相微萃取的萃取头类型、萃取温度、平衡时间、萃取时间、解吸时间进行了考察,并采用星点设计-响应面法对萃取条件进行了优化,得到萃取的最佳条件是纤维萃取头类型 50/30 μm DVB/CAR/PDMS、萃取温度 70 ℃、萃取时间 41 min、平衡时间 10 min、解吸时间 6 min。

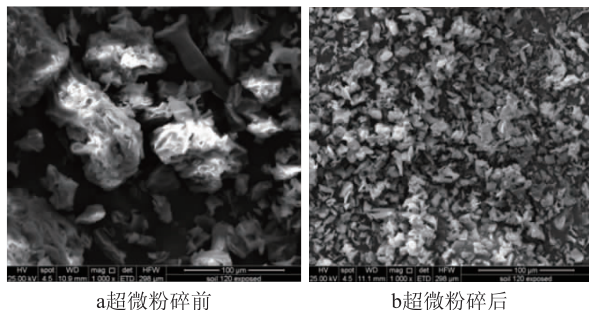
本实验根据单因素考察,采用正交设计优化分子蒸馏的蒸馏条件,得到最佳的蒸馏条件是蒸馏温度 55 ℃,蒸馏压力 0.6 kPa,刮膜转速 320 r·min⁻¹,在此条件下,薰衣草精油中各成分富集的结果为乙酸芳樟酯由 26.37% 提高到 45.11%、芳樟醇由 8.97% 提高到 25.52%、乙酸薰衣草酯由 3.02% 提高到 14.27%,因此,分子蒸馏技术适用于薰衣草精油中挥发性成分的高效富集。

参考文献

[1]解成喜,王强,崔晓明.薰衣草挥发油化学成分 GC/MS 分析[J].新疆大学学报,2002,19(3):294-296.
[2]中华人民共和国卫生部药典委员会编.中华人民共和国卫生部药品标准维吾尔药分册[M].乌鲁木齐:新疆科技卫生出版社,1998:112.
[3]周广亮,宋晓琳,王志伟,等.薰衣草精油对 HepG2 细胞的抗增殖作用研究[J].食品工业科技,2013(8):158-160.
[4]杨少徐,冯丽娇,罗志刚.薰衣草精油的提取及成分鉴定[J].广东化工,2007,34(9):109-112.
[5]陆宗鲁.薰衣草与香味整理[A].中国纺织工程学会、广东纺织助剂行业协会,第一届广东纺织助剂行业年会论文集[C].中国纺织工程学会、广东纺织助剂行业协会,2009:9.
[6]Hyun-Hee Lim, Ho-Sang Shin. Simple determination of 4-methylimidazole in soft drinks by headspace SPME GC-MS[J]. Chromatographia,2013,76:97-101.
[7]刘晓慧,张丽霞,王日为,等.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析黄茶香气成分[J].食品科学,2010(16):239-243.
[8]张伟,张娟娟,尹震花,等.HS-SPME-GC-MS 法快速检测积雪草挥发性成分[J].中国药房,2016(33):4710-4711.
[9]Asadollahi-Baboli M, Aghakhani A, Bikdeloo V. Application

(下转第 206 页)

的机械剪切作用使豆渣中的大颗粒变为更加细小的颗粒,从而使豆渣内部的多空网状结构被破坏。



a超微粉碎前

b超微粉碎后

图8 豆渣超微粉碎前后扫描电镜图片($\times 1000$)

Fig.8 Scanning electron microscope pictures of

soybean dregs before and after superfine comminution($\times 1000$)

2.3.4 豆渣超微粉碎前后红外光谱分析 图9为豆渣超微粉碎前后的红外光谱图,通过对比可以发现粉碎前后样品的出峰位置和峰的大小大致相同,说明超微粉碎后豆渣的主要成分并没有发生改变。图9中 3300 cm^{-1} 附近的峰是(O-H)伸缩振动引起的; 2926 cm^{-1} 附近的峰是由于(C-H)伸缩振动; 1745 cm^{-1} 附近的峰为半纤维素羰基(C=O)的伸缩振动, 1050 cm^{-1} 附近的峰是由于纤维素、半纤维素(C-O)伸缩振动,与纤维素结构相符。图9中峰的大小不同一方面是由于超微粉碎后豆渣粒径变小,部分基团暴露,另一方面是由于样品颗粒大小不同引起散射强度变化而导致的^[18]。

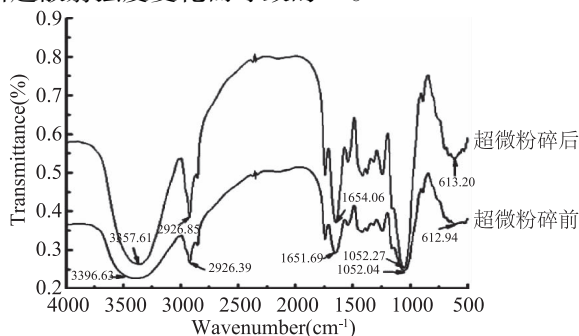


图9 超微粉碎前后红外光谱图

Fig.9 Infrared spectrum soybean dregs before and after superfine comminution

3 结论

本研究采用流化床气流磨对豆渣进行超微粉的制备,在单因素实验的基础上,通过响应面实验对工艺参数进行优化。结合实际条件确定最佳工艺条件为:进料量 93 g 、分级轮频率 32 Hz 、研磨压力 0.8 MPa 。在此条件下得到的豆渣超微粉 D_{50} 为 $14.98\text{ }\mu\text{m}$,粉体颗粒

(上接第201页)

of polyamide nanofibers, SPME/GC-MS, and chemometrics for comprehensive analysis of volatiles in *Thymus vulgaris* L. and *Thymus serpyllum* L. [J]. Food Analytical Methods, 2016, 9(2): 528-536.

[10] 赵欣欣,张明成,陈倩,等.分子蒸馏技术在甘油二酯纯化中的应用[J].食品工业,2016(12):217-220.

[11] 郭亮.超临界 CO_2 -分子蒸馏分离纯化大蒜素的研究

均匀、形状规则且分布集中。通过对比可以发现粉碎后的粉体比表面积增大,色泽亮白且结构基本没有变化。该研究结果可为豆渣超微粉加工技术提供参考依据。

参考文献

[1] 王双燕,贺学林.不同干燥方法对豆腐渣粉感官品质的影响[J].农业工程,2013,3(3):76-78.

[2] 张振山,叶素萍,李泉,等.豆渣的处理与加工利用[J].食品科学,2004,25(10):400-406.

[3] 卞春,赵全,季澜洋,等.大豆多糖的功能及应用研究进展[J].粮食与油脂,2015(4):8-11.

[4] 陈书明.利用模糊数学感官评价法优化豆渣桃酥配方[J].粮食与油脂,2016,29(7):66-69.

[5] Redondo - Cuenca A, Villanueva - Suárez M J, Mateos - Aparicio I. Soybean seeds and its by-product okara as sources of dietary fibre. Measurement by AOAC and Englyst methods [J]. Food Chemistry, 2008, 108(3): 1099.

[6] Mateosaparicio I, Redondocuenca A, Villanuevasuárez M J, et al. Pea pod, broad bean pod and okara, potential sources of functional compounds [J]. LWT - Food Science and Technology, 2010, 43(9): 1467-1470.

[7] 秦璇璇,赵良忠,李化强,等.豆渣干燥技术研究进展[J].安徽农业科学,2015(31):202-203.

[8] 黄建蓉,李琳,李冰.超微粉碎对食品物料的影响[J].粮食与饲料工业,2007(7):25-27.

[9] 杨静,张争明,李伯廷,等.气流粉碎机超微粉碎鹿茸的研究[J].特产研究,2012(4):16-19.

[10] 谢怡斐,田少君,马燕,等.超微粉碎对豆渣功能性质的影响[J].食品与机械,2014(2):7-11.

[11] 蔡金星,刘秀凤,常学东,等.芦笋老茎超微粉碎工艺优化[J].食品与机械,2009,25(6):157-159.

[12] 王立东,王维浩.流化床气流超微粉碎制备小米粉工艺参数的优化[J].农产品加工,2016(22):30-33.

[13] 谢怡斐,田少君,马燕,等.超微粉碎对豆渣功能性质的影响[J].食品与机械,2014(2):7-11.

[14] 王永强,王成端.气流粉碎机动态参数对粉碎效果影响的研究[J].中国粉体技术,2003,9(2):20-24.

[15] 任艳军,李杰,任学军,等.运用气流粉碎机超微粉碎葡萄籽的工艺研究[J].安徽农业科学,2009,37(31):15412-15413.

[16] 陈军,梁瑞红,刘新雨,等.莲心超微粉碎提高有效成分的溶出速率[J].食品工业科技,2014,35(23):123-126.

[17] 钱骅,陈斌,黄晓德,等.不同破壁技术对桑黄功能性成分提取率的影响[J].食品科学,2016,37(10):23-27.

[18] 张阳,肖卫华,纪冠亚,等.机械超微粉碎与不同粒度常规粉碎对红茶理化特性的影响[J].农业工程学报,2016,32(11):295-301.

[D].泰安:山东农业大学,2011.

[12] 李雄,吕庆银,李岑,等.分子蒸馏法纯化宽叶缙草挥发油中的乙酸龙脑酯[J].食品工业科技,2017(5):274-278.

[13] 胡震,于海莲.分子蒸馏技术精制洋葱精油及其工艺影响因素的考察[J].食品工业科技,2009(1):239-240,243.

[14] 刘克海,陈秋林,谢晶,等.分子蒸馏法富集甜橙油特征香气成分[J].食品科学,2012(10):200-203.