

循环超声法提取花椒油树脂

刘丽娟 陈 敏 杜 健

(中国农业大学食品科学与营养工程学院)

摘要:为建立一种超声辅助提取花椒油树脂的方法,该文以GC-MS的分析结果为定性指标,评价提取物中风味物质的组成与含量特点,以提取得率为定量指标对循环超声仪辅助提取花椒油树脂的工艺条件进行了优化。结果表明:提取溶剂为无水乙醇和石油醚体积比率为8:2、原料粒度40目、液固比为10:1、提取温度40℃、提取时间30 min、超声功率600 W是最佳提取工艺条件;此条件下花椒油树脂的得率为26.11%,较索氏提取器提取和非循环超声辅助提取方法的得率分别提高3.86%和8.40%。该方法耗时短、提取组分完全,并为类似天然食品添加剂的提取提供了新的思路。

关键词:花椒;油树脂;超声循环;提取

中图分类号:TS201.2 文献标志码:A 文章编号:1000-1522(2009)02-0133-07

LIU Li-juan; CHEN Min; DU Jian. **Circulating ultrasonic extraction of oleoresin from *Zanthoxylum bungeanum*.** *Journal of Beijing Forestry University* (2009) 31(2) 133-139 [Ch, 14 ref.] College of Food Science & Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing, 100083, P.R.China.

Circulating ultrasonic extraction of oleoresin from fruit of *Zanthoxylum bungeanum* was investigated in this study. The analysis results of GC-MS method were used as the qualitative index to evaluate the components and their content of flavorings from the extractions. The technology was also optimized by extraction rates. Results demonstrated that the optimal condition of extraction is that the alcohol : petroleum ether solvent volume ratio of 8:2, 40 meshes for particle size, the solvent : material volume ratio of 10:1, temperature at 40℃, time of 30 minutes and machine power 600 W. Under these conditions, the extraction rate of oleoresin reached 26.11% and was 3.86% and 8.40% higher than these of Soxhlet and un-circulating ultrasonic extractions, respectively. This new method of extraction not only greatly reduces the time and obtains the relatively complete components, but also provides a particular approach to extract similar natural food additives.

Key words *Zanthoxylum bungeanum*; oleoresin; ultrasonic circulation; extraction

花椒是芸香科植物花椒(*Zanthoxylum bungeanum* Maxim)和青椒(*Z. schinifolium* Sieb. et Zucc.)的干燥果皮,被誉为“八大调味品”之一,是家庭常用烹饪调料和中药配料。花椒是我国栽培历史悠久、分布广泛的一种香料、油料树种,具有耐干旱、耐瘠薄、速生、抗逆性和固土能力强等特点,经济价值和生态价值高,近几年种植面积和产量均迅速增加。然而,在花椒的加工利用上,国内绝大部分仍以整粒或粗粉的形式消费,加工程度低,不易保存,使用不便,而且花椒粉的黑色粒状物降低了食品的感官品质。花椒油树脂^[1]有计量准确、质量稳定、口感逼真、色泽易控、工艺简化、使用方便、应用面广、性

能稳定等优点,作为新兴的食品原料,正为食品界认识和接受。

目前,花椒风味物质的提取主要有水蒸气蒸馏法、溶剂提取等方法^[2-4],这些方法耗时长、能耗大,产品质量低,已逐渐被取代。超临界CO₂提取^[5-7]效率高、无污染,所得产品为浅黄绿色、感官品质好,但是所需设备昂贵、成本高,推广受到限制。

利用循环超声设备进行溶剂提取具有提取效率高、周期短、提取产品质量高、适用范围广,且可以工业放大等特点^[8],已在黄酮、糖类、萜类物质的提取中得到应用^[9-11]。本研究采用循环超声技术提取花椒油树脂,确定了主要影响因素和超声提取花椒油

收稿日期:2007-12-29

<http://www.bjfujournal.cn>, <http://journal.bjfu.edu.cn>

基金项目:“863”国家高技术研究发展计划项目(2005AA001260)。

第一作者:刘丽娟。主要研究方向:天然产物化学。电话:010-62737650 Email:123liulijuan@gmail.com 地址:100083北京市清华东路中国农业大学食品科学与营养工程学院。

责任编辑:陈敏,教授。主要研究方向:天然产物化学。电话:010-62737066 Email:minch19@163.com 地址:同上。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

树脂的优化工艺条件,目的在于建立一种高效、大量提取花椒油树脂方法,从而促进花椒精深加工技术的发展,同时为同类天然食品添加剂的提取制备提供新的方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

花椒为市售陕西韩城大红袍;石油醚(沸程60~90℃)、无水乙醇、乙酸乙酯、无水乙醚、丙酮(北京化工厂)均为分析纯。

1.2 仪器与设备

仪器与设备包括:AR1530电子天平(奥豪斯国际贸易(上海)有限公司),HF-2.0B型循环超声提取机(北京弘祥隆生物技术开发有限公司),SK250H型超声清洗仪(上海科导超声仪器有限公司),LD-02型二两装高速中药粉碎机(温岭市大海药材器械厂),索氏提取器(北京玻璃仪器厂),SHB-3循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司),旋转蒸发仪RE-52(上海亚荣生化仪器厂),7890/5973型气-质联用仪(美国Agilent)。

1.3 方法

1.3.1 花椒油树脂得率的测定

花椒油树脂得率=提取花椒油树脂重量/样品重量×100%。

1.3.2 普通超声提取

准确称取处理好的花椒粉末,置于200 mL具塞三角瓶中,加入提取溶剂,固定在超声波清洗仪中,超声提取一定时间,将提取液经过滤后浓缩至干,得花椒油树脂,计算得率。

分别考察普通超声提取法的提取溶剂、花椒粒度、料液比对花椒油树脂提取效果的影响,作为循环超声提取的基础。

1.3.3 循环超声提取

称取处理过的花椒粉末,加入提取溶剂,用循环超声装置进行提取。参数设定为:转速780 r/min,超声波工作4.0 s,间隔0.5 s。提取液经过滤后减压浓

表1 不同溶剂提取花椒油树脂效果比较

TABLE 1 Comparison of oleoresin's extraction effects from *Z. bungeanum* under different solvents

溶剂	石油醚	乙酸乙酯	丙酮	无水乙醚	无水乙醇
得率/%	11.40	12.87	15.47	8.37	16.08
花椒油树脂品质	褐色油状物,香气浓郁 麻味不足	褐色膏状,香气较浓 麻味强烈	褐色膏状,香气较浓 麻味强烈	褐色膏状,香气较浓 麻味强烈	深褐色膏状,香气淡 麻味浓烈

得到的油树脂的香味不足,这是因为花椒中的香气物质^[12]极性较小,在极性溶剂中溶解度低;石油醚提取的得率偏低,而且麻味不足,但是香味比较足,这是因为麻味成分以酰胺类物质为主^[13-14],在非极性溶剂中溶解度低。有资料报道,用无水乙醚提取油树脂效果最好^[4],但是其得率低,而且乙醚易挥

缩至干,即得花椒油树脂,计算得率。

以不同提取时间为单因素,考察循环超声提取时间对得率的影响,通过正交试验考察温度、功率对花椒油树脂得率影响并进行提取条件的优化。

1.3.4 索氏提取

准确称取粉碎至40目的花椒粉末5.000 g,用滤纸包好,置于索氏抽提器中,加入无水乙醇与石油醚体积比为8:2的混合溶液约80 mL,连续回流提取,直至抽提器中的溶液接近无色。将提取液浓缩至干,即得花椒油树脂。

1.3.5 GC、GC-MS 法分析检测

GC 条件:HP-5 石英毛细管柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm;载气:氮气;进样口温度:250℃;柱温:70℃保持1 min 后,以2℃/min 升至150℃,再以5℃/min 升至250℃,保持5 min;总流量:1 mL/min;分流比:10:1;FID 检测。

GC-MS 条件:HP-5 石英毛细管柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm;载气:氮气;进样口温度:250℃;接样口温度:280℃;柱温:70℃保持1 min 后,以2℃/min 升至150℃,再以5℃/min 升至250℃,保持5 min;总流量:1 mL/min;分流比:10:1;进样量:1 μL;电离方式:EI;倍增电压:1 753 eV,电子能量:70 eV,发射电流:2 mA;离子源温度:200℃;四级杆温度:100℃;扫描速度:0.82 循环/s;扫描质量范围(m/z):35~500;wiley 7n.1 谱库检索。

2 结果与讨论

2.1 提取溶剂的确定

2.1.1 不同溶剂提取花椒油树脂感观分析和得率测定

分别称取5.000 g 粉碎至40目的花椒粉末,分别加入50 mL 石油醚、无水乙醇、无水乙醚、丙酮、乙酸乙酯5种溶剂,在超声清洗仪中超声提取20 min,不同溶剂提取所得花椒油树脂的得率和感观差别较大,如表1所示。

试验结果表明:无水乙醇提取的得率最高,但是

发,安全性低,成本高。综合考虑,选择无水乙醇和石油醚混合液为提取溶剂。

通过试验比较了无水乙醇和石油醚的体积比分别为10:0、9:1、8:2、7:3、6:4、5:5、0:10的混合液的提取效果,结果表明无水乙醇和石油醚体积比为8:2时,得率最高。通过感观评定,此时所得花椒油树

脂的麻味浓烈,香气较为浓郁。

2.1.2 不同溶剂提取花椒油树脂风味物质分析

为进一步评价不同提取溶剂对花椒油树脂化学组成的影响,采用 GC-MS 法对石油醚、无水乙醚、无

水乙醇、无水乙醇与石油醚体积比为 8:2 混合溶液 4 种溶剂的提取物进行分析,结果见总离子流图 1~4,经解析与计算机标准图谱相比较,分析结果见表 2。

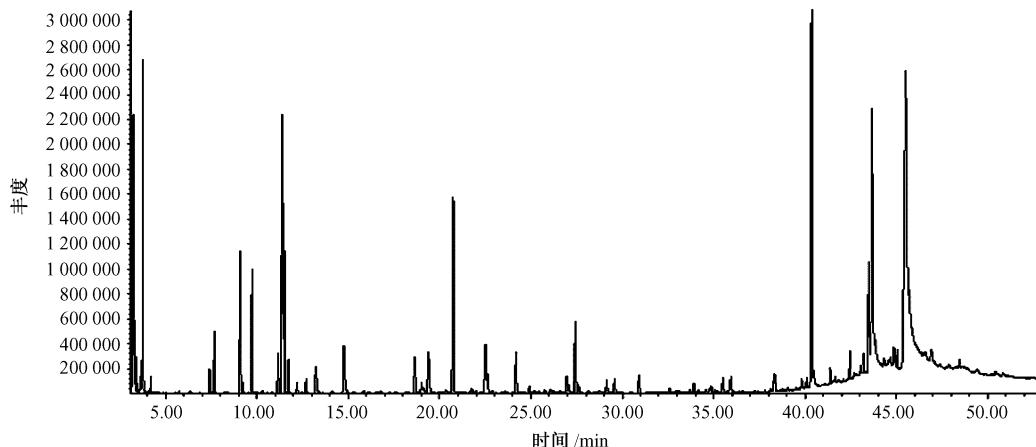


图 1 花椒石油醚提取物的总离子流图

FIGURE 1 Total positive ion current chromatography of the extraction by petroleum ether

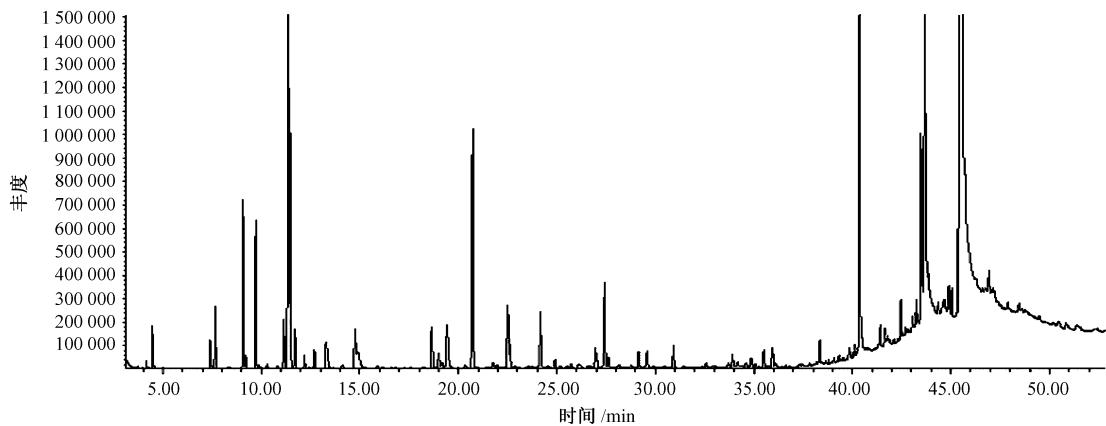


图 2 花椒无水乙醚提取物的总离子流图

FIGURE 2 Total positive ion current chromatography of the extraction by aether

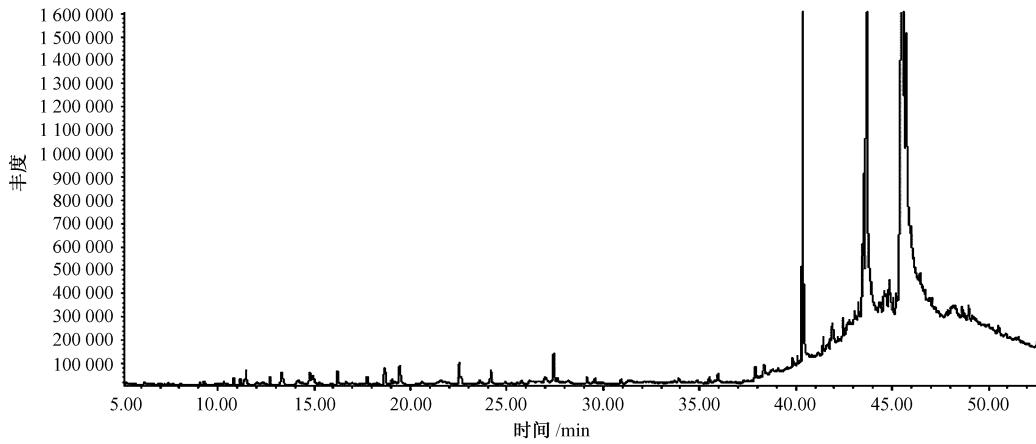


图 3 花椒无水乙醇提取物的总离子流图

FIGURE 3 Total positive ion current chromatography of the extraction by ethyl alcohol

由表 2 和图 1~4 可见,不同的溶剂萃取得到的物质,其组成成分差异不大,出现较大峰的保留时间接近。用石油醚提取可检测到 50 多种物质,主要为挥发性的香气组分,气味较弱的烷烃类物质多,酰胺类物质含量低,只有 0.37%;无水乙醇提取物只检

测到 24 种物质,挥发性组分种类少、含量低,这是由于无水乙醇的极性较大,对低极性组分溶解度低,而且乙醇沸点高,脱除溶剂时,沸点相对较低的挥发油随溶剂挥发,但是无水乙醇能有效提取花椒中的麻味组分(多烯酰胺);用无水乙醚提取可检测到 50 种

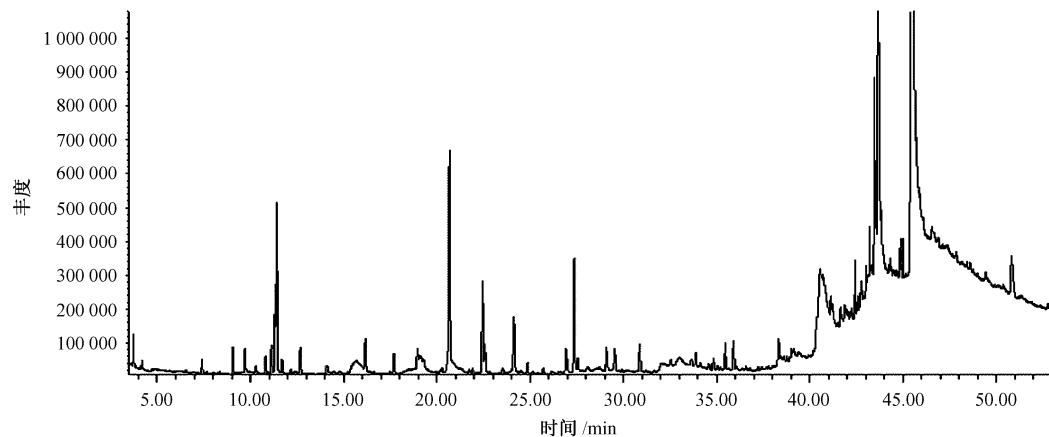


图4 花椒无水乙醇与石油醚体积比为8:2提取物的总离子流图

FIGURE 4 Total positive ion current chromatography of the extraction by alcohol:petroleum ether solvent volume ratio of 8:2

组分,它能对花椒中的挥发油和辛麻组分进行有效提取,脱溶时温度低,香气物质损失少,但是无水乙醚成本高,安全性低,在工业化生产中受到限制;无水乙醇与石油醚混合溶液(体积比8:2)的提取效果与无水乙醚相当,只是易挥发的组分如蒎烯、柠檬烯的含量比无水乙醚提取物低,说明用乙醇和石油醚混合溶液提取不仅得到了大部分的花椒主体香气成分,而且几乎没有其他物质的干扰。

通过以上分析可以看出,选择无水乙醇与石油醚体积比为8:2的混合溶液为循环超声提取花椒油树脂的提取溶剂是合适的。

2.2 花椒粒度对花椒油树脂提取得率的影响

分别称取粉碎至不同粒度的花椒粉末各5.000 g,加50 mL无水乙醇与石油醚体积比为8:2的混合溶液,在超声清洗仪中超声提取20 min,真空浓缩后计算得率,结果如表3所示。

由表3可知:当粒度较粗时,得率随粒度的减小而增加;当粒度为40目时,得率达到17.20%;然后随着粒度的减小,得率不再显著增加。从降低生产成本和优化工艺条件出发,选择40目为宜。

2.3 液固比对花椒油树脂得率的影响

称取粉碎至40目的花椒粉末5.000 g,分别加入10、25、50、75、100 mL无水乙醇与石油醚体积比为8:2的混合溶液,在超声清洗仪中超声提取20 min,真空浓缩后计算得率,结果如表4所示。

由表4可见:液固比较小时,花椒油树脂得率随液固比增大而增加;当液固比为10:1时,花椒油树脂得率达到最大,为17.20%;然后随着液固比的增加,得率有所下降。这可能是因为溶液过多,在脱溶过程中风味物质损失较大所致,而且液固比过大,后续处理成本也会增大,故选择液固比为10:1进行循环超声提取。

2.4 循环超声提取时间对花椒油树脂得率的影响

取200 g粉碎至40目的花椒粉末,加入无水乙醇与石油醚体积比为8:2的混合溶液2 000 mL,在功

率800 W、转速780 r/min、室温下进行超声提取,每10 min取样一次,真空浓缩,计算得率,结果见表5。

由表5可见,随着时间的延长,油树脂得率也在增加,20 min后增加趋缓,因此选择在10、20、30 min进行正交试验。

2.5 循环超声提取条件的优化

采用循环超声提取主要是利用超声波破碎细胞(空化作用)和强化传质(机械作用),破碎的效果不仅取决于声强,而且与被提取物、提取介质的性质和结构等多种因素有关。选取超声功率、提取温度和时间3个因素进行试验,每个因子取3个水平,选用 $L_9(3^4)$ 正交表,考察各因子对花椒油树脂得率的影响。每次提取试验均在2 L超声提取装置中加入200 g粉碎至40目的花椒粉末和无水乙醇与石油醚体积比为8:2的混合溶液2 000 mL,正交试验因素水平表及结果见表6,方差分析见表7。

采用极差法对正交试验结果进行分析,各个因素的影响顺序是C>A>B,较佳组合为 $A_2B_2C_3$,即提取温度40°C,功率为600 W,提取时间为30 min。 F 检验结果表明,温度和时间的作用为显著,功率作用不显著,其中时间对花椒油树脂的提取较为关键。功率影响不显著,可能是因为循环超声提取仪的功率随着超声时间的延长、温度的升高而增大,在不同条件下提取得率的影响较小。

2.6 3种不同提取方法的比较

为评价不同提取方法的提取效率,采用提取溶剂无水乙醇与石油醚体积比为8:2的同样溶剂进行提取试验,其他条件和结果见表8。

由于索氏提取方法可以利用溶剂充分提取可溶性物质,因此用此法代表花椒油树脂的溶剂提取方法。结果表明,溶剂提取约12 h时,溶液接近无色,油树脂得率为22.25%。比较循环超声提取和索氏提取法可知,在优化条件下,循环超声提取花椒油树脂得率提高了3.86%,时间仅为后者的1/24。相同时间内循环超声提取和普通超声辅助提取相比花

表2 不同溶剂提取花椒油树脂主要成分
TABLE 2 Main components of oleoresin from *Z. bungeanum* under different solvents

序号	保留时间/min	石油醚/%	无水乙醇/%	无水乙醚/%	乙醇:石油醚(体积比8:2)/%	分子式	物质检索名称	中文名
1	7.42	0.40	—	0.40	0.21	C ₁₀ H ₁₆	alpha-thujene	α-崖柏烯
2	7.66	0.93	—	0.79	—	C ₁₀ H ₁₆	alpha-pinene	α-蒎烯
3	9.07	2.42	—	2.36	0.38	C ₁₀ H ₁₆	sabinene	桧烯
4	9.22	0.19	—	0.19	—	C ₁₀ H ₁₆	beta-pinene	β-蒎烯
5	9.73	2.03	—	2.00	0.35	C ₁₀ H ₁₆	beta-myrcene	β-月桂烯
6	11.15	0.77	—	0.78	0.47	C ₁₀ H ₁₄	benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)	1-甲基-4(1-甲基乙基)-苯
7	11.32	6.05	—	5.98	1.38	C ₁₀ H ₁₆	limonene	柠檬烯
8	11.37	0.22	—	0.20	0.28	C ₁₀ H ₁₆	phellandrene	水芹烯
9	11.46	3.35	0.32	3.48	2.58	C ₁₀ H ₁₈ O	1,8-cineole	1,8-桉脑素
10	11.72	0.59	—	0.60	0.19	C ₁₀ H ₁₆	cis-ocimene	顺-罗勒烯
11	12.19	0.19	—	0.19	0.06	C ₁₀ H ₁₆	1, 3, 6-octatriene, 3, 7-dimethyl-(E)	(反)-3, 7-二甲基-1, 3, 6-辛三烯
12	12.70	0.29	0.17	0.33	0.45	C ₁₀ H ₁₆	gamma-terpinene	γ-萜品烯
13	13.29	0.88	0.53	0.95	0.43	C ₁₀ H ₁₆ O	trans-sabinene hydrate	反-水合桧烯
14	14.76	—	—	0.92	0.24	C ₁₀ H ₁₆	alpha-terpinolene	α-萜品油烯
15	14.90	1.51	0.32	0.71	1.31	C ₁₀ H ₁₈ O	linalool	芳樟醇
16	16.20	—	0.28	—	0.50	C ₁₀ H ₁₆ O	cis-sabinene hydrate	顺-水合桧烯
17	18.65	0.91	0.48	0.97	0.25	C ₁₀ H ₁₈ O	3-cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)	4-甲基-1-异丙基-3-环己烯-1-醇
18	19.01	0.27	—	0.34	0.35	C ₉ H ₁₄ O	2-cyclohexen-1-one, 4-(1-methylethyl)	4-异丙基-2-环己烯-1-酮
19	19.42	1.23	0.69	1.36	0.25	C ₁₀ H ₁₈ O	alpha-terpineol	α-萜品醇
20	20.73	4.49	—	4.40	4.90	C ₁₀ H ₁₆	tricyclene	三环烯
21	22.51	1.56	0.26	1.55	1.88	C ₁₀ H ₁₆ O	pipertone	胡椒酮
22	22.63	0.42	—	0.43	0.56	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	linalyl acetate	乙酸芳樟酯
23	24.17	1.04	0.42	1.17	1.32	C ₁₀ H ₁₂ O	trans-anethole	反式-茴香脑
24	24.90	0.17	—	0.17	0.20	C ₁₀ H ₁₆	delta-3-carenen	—
25	26.93	0.52	—	—	0.64	C ₁₀ H ₁₆	1, 5, 5-trimethyl-6-methylene cyclohexene	1, 5, 5-三甲基-6-亚甲基环己烷
26	27.42	1.64	0.69	1.64	2.05	C ₁₀ H ₁₆	camphene	莰烯
27	27.61	0.20	—	0.21	0.28	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	citronellyl acetate	香茅醇乙酸酯
28	29.14	0.30	0.19	0.32	0.46	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	geranyl acetate	香叶醇乙酸酯
29	29.58	0.35	—	0.37	0.45	C ₁₅ H ₂₄	beta-elemene	β-榄香烯
30	30.92	0.44	—	0.44	0.51	C ₁₅ H ₂₄	trans-caryophyllene	反式-石竹烯
31	32.56	0.15	—	—	0.40	C ₁₅ H ₂₄	beta-selinene	β-芹子烯
32	33.92	0.24	—	0.26	0.26	C ₁₅ H ₂₄	gemacrene D	吉马烯D
33	34.86	0.24	—	0.22	0.40	C ₁₅ H ₂₄	alpha-murolene	α-伊兰油烯
34	35.20	—	—	—	0.02	C ₁₅ H ₂₄	alpha-farnesene	α-金合欢烯
35	35.50	0.35	0.13	0.36	0.51	C ₁₅ H ₂₄	alpha-amorphene	α-紫穗槐烯
36	35.95	0.48	—	0.37	0.48	C ₁₅ H ₂₄	delta-cadinene	δ-杜松烯
37	38.36	0.28	0.24	0.49	0.47	C ₁₅ H ₂₆ O	caryophyllene oxide	氧化石竹烯
38	39.05	0.06	—	—	0.15	C ₁₂ H ₂₁ O ₂	4, 6-heptadienoic acid, 3, 3, 6-trimethyl-1-ethyl ester	3, 3, 6-三甲基-4, 6-庚二烯酸乙酯
39	39.16	—	—	—	0.24	C ₁₅ H ₂₄ O	(-)spathulenol	斯巴醇
40	39.83	0.25	0.19	0.23	—	C ₁₅ H ₂₆ O	alpha-cadinol	α-杜松醇
41	40.10	0.15	0.17	0.19	—	C ₁₅ H ₂₄	t-muurolol	紫穗槐醇
42	40.36	7.10	6.20	8.19	2.12	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	ethanone, 1-(2-hydroxy-4, 6-dimethoxyphenyl)	2-羟基-4, 6-二甲氧基-苯乙酮
43	41.42	0.24	0.28	0.37	—	C ₁₅ H ₂₆ O	7-acetyl-2-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl bicyclo [4.3.0] nonane	2-甲基-5-异丙基-7-乙酰基-2-羟基-二环[4.3.0]壬烷
44	42.45	0.39	0.33	0.43	0.58	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	farnesyl acetate	乙酸金合欢酯
45	43.86	1.61	18.79	—	14.45	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	hexadecanoic acid	棕榈酸
46	45.54	17.51	33.19	24.83	28.55	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	9-octadecenoic acid	十八烯酸
47	45.71	—	4.05	6.13	3.37	C ₁₆ H ₂₅ O ₂ N	—	多烯酰胺
48	47.40	—	0.42	0.46	0.94	C ₁₆ H ₂₅ O ₂ N	—	多烯酰胺
49	47.63	0.21	0.19	0.20	0.53	C ₁₆ H ₂₅ O ₂ N	—	多烯酰胺
50	48.09	0.16	0.18	0.12	0.15	C ₁₆ H ₂₅ O ₂ N	—	多烯酰胺

椒油树脂得率提高了8.40%。可见循环超声提取兼有提取时间短和提取率高的优点。
 ©1994-2025 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表3 不同粒度对花椒油树脂得率的影响

TABLE 3 Effects of different granularities on extraction rates

原料粒度/目	20	40	60	80
得率/%	15.07	17.20	17.79	18.16

表4 液固比对花椒油树脂得率的影响

TABLE 4 Effects of the ratio of solvent to material on extraction rates

液固比/(mL·g ⁻¹)	2:1	5:1	10:1	15:1
得率/%	7.96	13.12	17.20	16.95

表5 循环超声提取时间对花椒油树脂得率的影响

TABLE 5 Effects of extraction time on extraction rates by circulating ultrasonic method

提取时间/min	10	20	30	40
得率/%	20.16	23.32	24.78	24.82

表6 正交试验结果表

TABLE 6 Results of orthogonal array

试验号	A(提取温度/℃)	B(超声功率/W)	C(时间/min)	误差	得率/%
1	1(30)	1(400)	1(10)	1	20.12
2	1	2(600)	2(20)	2	22.96
3	1	3(800)	3(30)	3	24.94
4	2(40)	1	2	3	24.33
5	2	2	3	1	26.11
6	2	3	1	2	23.83
7	3(50)	1	3	2	25.48
8	3	2	1	3	24.26
9	3	3	2	1	25.60
I	68.02	69.93	68.21		
II	74.27	73.33	72.89		
III	75.34	74.37	22.74		
R	23.94	24.09	24.51		

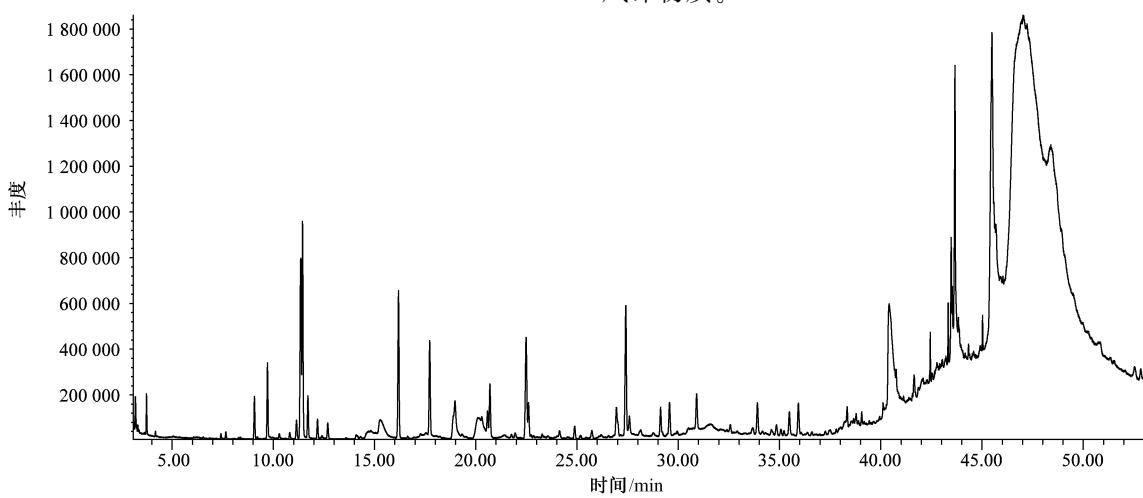


图5 循环超声提取物总离子流图

FIGURE 5 Total positive ion current chromatography by circulating ultrasonic extraction

3 结论

采用无水乙醇与石油醚体积比为8:2的混合溶剂可有效提取花椒中的极性和非极性风味物质,且克服了无水乙醚安全性低、价格高等缺点。

应用循环超声方法提取花椒油树脂,效果明显

表7 正交试验的统计分析

TABLE 7 Statistics analysis of orthogonal test

变异来源	离差平方和	自由度	方差	F	F _a
温度(A)	10.43	2	5.22	20.55*	
功率(B)	3.60	2	1.08	7.09	$F_{0.05}(2,2)=19$
时间(C)	11.60	2	5.80	22.83*	$F_{0.01}(2,2)=99$
误差(E)	0.508	2	0.25		

表8 不同提取方法比较

TABLE 8 Comparison of different extraction methods

提取方法	循环超声提取法	索氏提取法	普通超声提取法
液固比/(mL·g ⁻¹)	10:1		10:1
提取时间/min	30	720	30
得率/%	26.11	22.25	17.71
花椒油树脂品质	褐色膏状,香气 较浓,麻味强烈	红褐色膏状,香气 较浓,麻味强烈	浓郁,麻味强烈

2.7 不同提取方法 GC、GC-MS 分析比较

称取等量花椒,依据上述条件,分别采用循环超声提取法、普通超声提取法和索氏提取法进行花椒油树脂的提取,经过浓缩、定容至相同体积后,进样量为1 μL,用GC-MS法比较提取物的种类和相对含量,并通过3种提取方法GC图谱中芳樟醇、柠檬烯和多烯酰胺的峰面积比较花椒特征风味物质含量。

通过GC、GC-MS分析,循环超声提取得到的风味物质(图5)与索氏提取法、普通超声辅助提取的主体物质一样,但是循环超声提取所得的柠檬烯、芳樟醇、多烯酰胺的含量高于其他两种方法的含量(图6)。说明循环超声法可高效、快捷地提取花椒中的风味物质。

优于常规的超声辅助提取和溶剂提取,节约了能耗和时间,可应用于大规模生产,成本低,周期短,为花椒的深加工和类似天然产物的提取提供了一种可行、简便的方法。

循环超声提取花椒油树脂方法不仅在得率上有显著的提高,而且GC-MS联用分析证明其风味物质

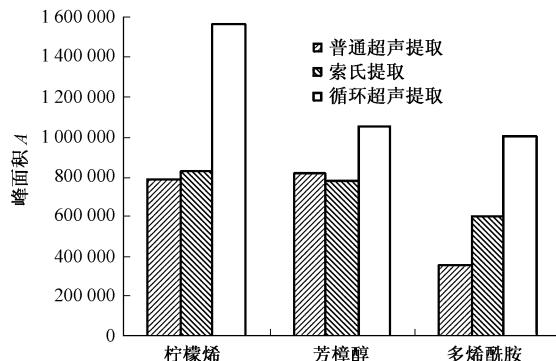


图6 3种提取方法所得花椒油树脂中芳樟醇、柠檬烯、多烯酰胺含量比较

FIGURE 6 Comparison of linalool, limonene and amides content in oleoresin extracted by 3 different extraction methods

完全,特征物质含量较高。

参考文献

- [1] BORGES P, FERNANDEZ N, RONCAL E. Obtaining and characterizing of spices oleoresins [J]. *Alimentaria*, 2004, 357: 97–99.
- [2] 李兰青子, 邓宇, 冯建敏. 花椒有效成分的提取[J]. 天津化工, 2005, 19(5): 45–46.
- [3] LI L Q Z, DENG Y, FENG J M. Extraction available things of *Zanthoxylum bungeanum* [J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2005, 19(5): 45–46.
- [4] 郭新荣, 李孟兰, 冯焕名, 等. 花椒果皮提取超浓缩调味剂的试验研究[J]. 陕西农业科学, 2000(9): 13–14.
- [5] GUO X R, LI M L, FENG H M, et al. Experiment study on the condensed flavoring extracted from the fruit of *Zanthoxylum* [J]. *Agricultural Sciences in Shaanxi*, 2000(9): 13–14.
- [6] 赵志峰, 雷鸣. 不同溶剂提取花椒精油的试验研究[J]. 中国食品添加剂, 2004(4): 18–21.
- [7] ZHAO Z F, LEI M. Experiment study on the extraction of *Zanthoxylum* in different solvent [J]. *China Food Additives*, 2004(4): 18–21.
- [8] 王家良. 超临界CO₂萃取花椒油树脂的研究[J]. 中国调味品, 2007(2): 39–41.
- [9] WANG J L. Study on technology of supercritical CO₂ extraction of *Zanthoxylum* oleoresin [J]. *China Condiment*, 2007(2): 39–41.
- [10] ROUT P K, NAIK S N, RAOB Y R, et al. Extraction and composition of volatiles from *Zanthoxylum rhetsa*: Comparison of subcritical CO₂ and traditional processes [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 42(3): 334–341.
- [11] 霍文兰. 超临界CO₂萃取花椒挥发油的研究[J]. 食品科学, 2005, 26(8): 153–155.
- [12] HUO W L. Study on technology of supercritical CO₂ extraction of prickly ash peels volatile oils [J]. *Food Science*, 2005, 26(8): 153–155.
- [13] 赵兵, 尹辉. 循环超声技术及其在中药研发和生产中的应用[J]. 中草药, 2006, 37(1): 154–156.
- [14] ZHAO B, YIN H. Technology of the ultrasonic & circulated extraction and its application in the research and manufactory of herbal drugs [J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2006, 37(1): 154–156.
- [15] 杨喜花, 陈敏, 朱蕾, 等. 超声循环提取沙棘叶中总黄酮的研究[J]. 农业机械学报, 2006, 37(3): 166–168.
- [16] YANG X H, CHEN M, ZHU L, et al. Study on ultrasonic circulation technique to extraction of flavones from leaves of *Hippophae rhamnoides* L. [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery*, 2006, 37(3): 166–168.
- [17] 欧阳杰, 赵兵, 王晓东. 循环超声强化提取肉苁蓉中多糖和甜菜碱[J]. 过程工程学报, 2003, 3(3): 227–230.
- [18] OUYANG J, ZHAO B, WANG X D. Circulating extraction of polysaccharides and betaine from *Cistanche deserticola* enhanced with ultrasonic wave [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2003, 3(3): 227–230.
- [19] 黄书铭, 杨新林, 张自强, 等. 超声循环提取灵芝中三萜类化合物的研究[J]. 中草药, 2004, 35(5): 508–510.
- [20] HUANG S M, YANG X L, ZHANG Z Q, et al. Study on ultrasonic circulation technique to extraction of triterpenoids from *Ganoderma lucidum* [J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2004, 35(5): 508–510.
- [21] 黄森, 刘拉平, 贾礼. 韩城大红袍花椒挥发油化学成分的GC-MS分析[J]. 中国农学通报, 2006, 22(10): 335–336.
- [22] HUANG S, LIU L P, JIA L. Analysis of chemical constituents of volatile oil from *Zanthoxylum bungeanum* Maxim in Hancheng by GC-MS [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2006, 22(10): 335–336.
- [23] YOSHIKI K, CHIKASHI I, HITOSHI K, et al. Amides of the fruit of *Zanthoxylum* spp. [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(6): 1 125–1 127.
- [24] TSUTOMU H, KAZUTOSHI I, TOMO-OMI O, et al. Aliphatic acid amides of the fruits of *Zanthoxylum piperitum* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(18): 2 599–2 604.

(责任编辑 董晓燕)