

文章编号: 1673-1689(2009)06-0786-05

响应面法优选薰衣草油树脂的提取工艺

夏婷婷, 张益波, 付瑶, 何群, 滕利荣*

(吉林大学生命科学学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 为获得薰衣草油树脂提取的最佳工艺, 优选溶剂后, 以提取时间, 液料体积质量比和提取温度为影响因子, 在单因素实验结果的基础上, 应用 Box-Behnken 中心组合方法进行三因素三水平的实验设计, 以薰衣草油树脂提取率为响应值, 运用响应面法 (RSM) 对提取条件进行进一步的优化。结果表明: 提取温度、提取时间和提取温度的交互项对薰衣草油树脂的提取率影响高度显著; 薰衣草油树脂提取的最佳工艺为: 以石油醚为溶剂, 提取时间为 1.85 h, 提取温度为 87 °C 和提取液料体积质量比为 9.6 : 1。回归方程预测薰衣草油树脂提取率理论值可达到 4.09%, 3 次验证实验的平均提取率为 4.10%, 与预测值相对误差为 0.24%。

关键词: 薰衣草油树脂; 提取; 响应面分析法

中图分类号: TS 201.1

文献标识码: A

Optimization of Extraction Process Conditions of Lavender Oleoresin by Response Surface Methodology

XIA Ting-ting, ZHANG Yi-bo, FU Yao, HE Qun, TENG Li-rong*

(College of Life Science, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: In this manuscript, response surface methodology was applied to optimize the extraction conditions of lavender oleoresin from *Lavandula angustifolia* Mill on the base of single factors experiments and the optimum process conditions for lavender oleoresin described as follow: solvent was petroleum ether, extracting time was 1.85 h, solvent/solid ratio was 9.6 : 1 and extracting temperature was 87 °C. The predictive maximum yield of lavender oleoresin was 4.09%. The average yield of lavender oleoresin in 3 validation experiments was 4.10%. The relative error was 0.24%.

Key words: lavender oleoresin, extraction, response surface methodology

薰衣草 (*Lavandula angustifolia* Mill.) 为唇形科 (*Labiatae*) 薰衣草属多年生草本植物狭叶薰衣草的全草^[1]。主要产于法国, 前苏联、意大利、英国、澳大利亚、保加利亚等国均有栽培。我国新疆、陕西等地也有种植^[2-4]。薰衣草全株浓香, 香味浓郁而柔和, 无刺激感、无毒副作用, 被广泛应用于医

药、化妆、食品等行业。食用方面, 薰衣草除了可以冲泡成茶饮外用, 还可以作为烹调时的调味品。薰衣草精油是从薰衣草中经提炼得到的, 主要化学成分为芳樟醇、乙酸芳樟酯、4-松油醇、乙酸薰衣草酯等, 可作为化妆品香精^[5] 及芳香疗法的主要用品^[6]。目前对薰衣草油树脂提取条件的研究较少, 为提高

收稿日期: 2008-10-15

基金项目: 吉林大学生命科学与技术大学生创新实践基地科技创新实验基金资助项目 (JDCX2006008)。

* 通讯作者: 滕利荣 (1954-), 男, 吉林长春人, 教授, 博士生导师, 主要从事生物技术制药研究。Email: tenglr@jlu.edu.cn

薰衣草油树脂的提取率,作者以薰衣草油树脂的提取过程为对象,对蒸馏提取工艺条件进行了优选。在单因子试验的基础上,采用响应面法对蒸馏法提取薰衣草油树脂的工艺进行全面的,为薰衣草油树脂的开发应用提供一定的参考依据^[7-10]。

1 材料与方 法

1.1 材料、试剂与仪器

材料:薰衣草花穗,新疆伊犁天香香料有限责任公司产品;主要试剂:丙酮、乙醚、石油醚(60℃)、乙醇;国产分析纯。主要仪器:高速万能粉碎机:FW100,天津市泰斯特仪器有限公司产品;索氏提取装置,恒温水浴锅,旋转蒸发仪等。

1.2 实验方法

1.2.1 样品预处理 薰衣草花穗,粉碎,过40目筛,制成粉末样品待用。

1.2.2 薰衣草油树脂提取工艺 精密称取一定质量的薰衣草粉末样品,包入滤纸包中,置于索氏提取筒中,抽提瓶中加入适量的溶剂进行提取^[11],提取液转入蒸馏装置,将溶剂蒸完全,馏分为薰衣草油树脂。

1.2.3 薰衣草油树脂提取率的计算 计算式如下:

$$\text{提取率}(\%) = \frac{\text{薰衣草精油质量}}{\text{薰衣草质量}} \times 100\%$$

1.2.4 提取溶剂的选择 称取10.000g的薰衣草,分别采用100mL乙醚、丙酮、乙醇和石油醚(60℃)作为提取溶剂,索氏提取法提取1.5h,考察提取溶剂对薰衣草油树脂提取率的影响。

1.2.5 提取时间对提取率的影响 称取10.000g的薰衣草,以1.2.4所选择的最优的溶剂,分别考察不同提取时间对薰衣草油树脂提取率的影响。

1.2.6 提取液料比对提取率的影响 采用以1.2.4所选择的最优的溶剂及对应的温度,1.2.5所选的最优时间,分别考察不同液料体积质量比对薰衣草油树脂提取率的影响。

1.2.7 提取温度对提取率的影响 采用以1.2.4所选择的最优的溶剂,1.2.5所选的最优时间,1.2.6的最佳液料体积质量比,考察不同提取温度对薰衣草油树脂提取率的影响。

1.2.8 响应面法优化薰衣草油树脂提取工艺 在单因素实验的基础上,应用Box-Behnken^[11]中心组合进行三因素三水平的实验设计,以薰衣草油树脂提取率为响应值,采用响应面法进行分析^[12],实验因素及水平安排见表1。

表1 响应面分析因子及水平表

Tab.1 Factors and levels of RSM analysis

因素	水平		
	-1	0	1
提取时间(Z_1)/h	1.5	2.0	2.5
提取温度(Z_2)/℃	80	85	90
液料体积质量比(Z_3)/(mL/g)	8	10	12

2 结果与讨论

2.1 提取溶剂对薰衣草油树脂提取率的影响

不同溶剂对薰衣草中薰衣草油树脂提取率的影响如图1所示,由图1可以看出同等条件下采用石油醚作为溶剂,薰衣草油树脂的提取率最高。

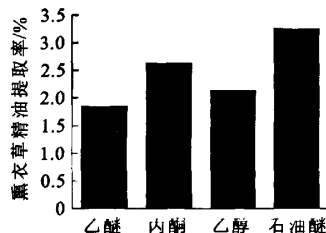


图1 溶剂对薰衣草油树脂提取率的影响

Fig.1 Effect of solvent on yield of lavenderoleoresin

2.2 提取时间对提取率的影响

采用石油醚为溶剂,提取温度为80℃,液料体积质量比为8mL/g,分别考察提取时间为1.0、1.5、2.0、2.5、3.0和3.5h时薰衣草油树脂的提取率,结果如图2。

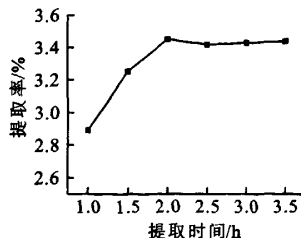


图2 提取时间对薰衣草油树脂提取率的影响

Fig.2 Effect of extracting time on yield of lavenderoleoresin

由图2可以看出,提取率随时间的延长呈逐渐上升趋势,提取时间到达2h后,薰衣草油树脂提取率已趋于稳定,故选取提取时间为2h。

2.3 液料体积质量比对薰衣草油树脂提取率的影响

采用石油醚为溶剂,提取温度为80℃,提取时间为2h,分别考察料液体积质量比为4、6、8、10、12、14mL/g时对薰衣草油树脂提取率的影响,结

果见图3。开始时薰衣草油树脂提取率随着液料体积质量比的增加而增加,而当液料体积质量比达到10 mL/g时,薰衣草油树脂提取率达到最高,而液料体积质量比大于10 mL/g时,提取率变化不明显,所以最佳的提取液料体积质量比为10 mL/g。

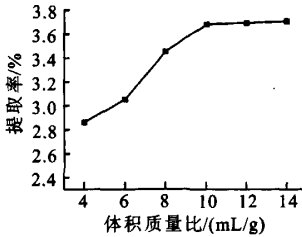


图3 提取液料体积质量比对薰衣草油树脂提取率的影响

Fig. 3 Effect of the ratio of solvent to solid on yield of lavenderoleoresin

2.4 提取温度对提取率的影响

采用石油醚为溶剂,提取时间为2 h,液料体积质量比为10 mL/g,考察提取温度为70、75、80、85、90和95℃时对薰衣草油树脂提取率的影响,结果见图4。开始时薰衣草油树脂提取率随提取的温度的升高而增大,到85℃时达到最大,而超过85℃后,提取率反而下降,提取温度与回流次数有关,温度越高,回流次数越多,同时每次提取溶剂与样品接触的时间相应的缩短,开始时温度升高,提取次数增多,所以提取率升高,但温度太高,样品与溶剂接触时间过短,提取率反而下降,因此最佳温度为85℃左右。

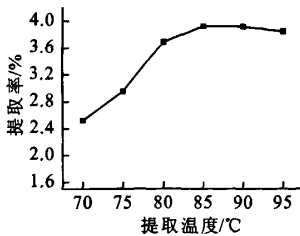


图4 提取温度对薰衣草油树脂提取率的影响

Fig. 4 Effect of extracting temperature on yield of lavenderoleoresin

2.5 响应面分析法优化薰衣草油树脂索氏提取的条件

在单因素实验的基础上,采用Box-Behnken中心组合进行三因素三水平的实验设计。实验设计及结果如表2,以 $X_1 = (Z_1 - 2)/0.5$, $X_2 = (Z_2 - 85)/5$, $X_3 = (Z_3 - 10)/2$ 为自变量,以薰衣草油树脂提取率Y为响应值,采用SAS RSREG程序进行响应面分析实验。

表2 响应面实验设计方案及实验结果

Tab. 2 The experiment design and results of RSM

实验号	X_1	X_2	X_3	油树脂提取率 Y/%
1	-1	-1	0	3.108
2	-1	1	0	3.996
3	1	-1	0	3.212
4	1	1	0	3.288
5	0	-1	-1	3.508
6	0	-1	1	3.140
7	0	1	-1	3.888
8	0	1	1	3.540
9	-1	0	-1	3.580
10	1	0	-1	3.552
11	-1	0	1	3.680
12	1	0	1	3.540
13	0	0	0	4.096
14	0	0	0	4.004
15	0	0	0	3.980

如表2所示,Box-Behnken中心实验设计了15个实验点,1~12点为析因实验点,13~15为中心实验,用来估计实验误差。同时通过拟合得到响应面的二次方程为: $Y = 4.026667 - 0.0965X_1 + 0.218X_2 - 0.0785X_3 - 0.278333X_1X_1 - 0.203X_1X_2 - 0.028X_1X_3 - 0.347333X_2X_2 + 0.005X_2X_3 - 0.160333X_3X_3$ SAS RSREG回归分析对方程和方程的各个因子进行分析,结果见表3。

表3 方程ANOVA分析的结果

Tab. 3 The results of ANOVA

方差来源	DF	SS	MS	F	$P_r > F$
X_1	1	0.07449	0.074498	3.202984	0.133519
X_2	1	0.38019	0.380192	16.34606	0.009893
X_3	1	0.04929	0.049298	2.11953	0.205201
X_1^2	1	0.28604	0.286041	12.29811	0.017158
X_1X_2	1	0.16483	0.164836	7.086997	0.044769
X_1X_3	1	0.00313	0.003136	0.13483	0.728505
X_2^2	1	0.44544	0.445442	19.15142	0.00718
X_2X_3	1	0.0001	0.0001	0.004299	0.950261
X_3^2	1	0.09491	0.094917	4.080898	0.099355
回归	9	1.40258	0.155842	6.700322	0.024848
一次项	3	0.50398	0.167996	7.222859	0.028848
二次项	3	0.73052	0.243507	10.4694	0.01352
交互项	3	0.16807	0.056024	2.408709	0.182987
残差	5	0.11629	0.023259		
失拟项	3	0.10879	0.036265	9.672475	0.095144
总残差	2	0.00749			

回归方程中各变量对响应值影响的显著性用 F 检验来判定,由表 3 的分析结果可以看出,模型回归 P 为 0.024 848,说明模型回归显著可靠, X_2 (提取温度)、 X_2^2 (提取时间) 的平方项的对薰衣草油树脂的提取率影响高度显著; X_3^2 (液料体积质量比) 的平方项和 $X_1 X_2$ (提取时间和提取温度的交互项) 影响显著;模型总体分析为一次项和二次项影响显著。模型的回归系数 R^2 为 92.34%,说明模型响应值(薰衣草油树脂提取率)的变化 92.34% 来自所选因变量,即提取时间、提取温度和液料体积质量比的值。响应面的回归方程代表了实验点中的 92.34%。因此,回归方程可以较好地描述与响应值之间的真实关系,利用此回归方程对实验结果进行计算是合理的。对回归方程取一阶偏导数等于零,整理可得到如下三式:

$$0.0965 - 0.55666X_1X_1 - 0.203X_2 - 0.028X_3 = 0 \quad (1)$$

$$0.218 - 0.203X_1 - 0.69466X_2X_2 + 0.005X_3 = 0 \quad (2)$$

$$-0.0785 - 0.028X_1 + 0.005X_2 - 0.32066X_3 = 0 \quad (3)$$

式(1)、式(2)和式(3)联立方程解得 $X_1 = -0.30959$ 、 $X_2 = -0.402769$ 和 $X_3 = -0.21149$,根据编码值与非编码值的转换式解得 $Z_1 = 1.845205$ h、 $Z_2 = 87.013845$ °C 和 $Z_3 = 9.57702$ 。因此,考虑到实验和工业生产的可行性,模型推算的索氏提取法提取薰衣草油树脂的最佳工艺为提取时间为 1.85 h,提取温度为 87 °C 和提取液料质量体积比为 9.6 mL/g。由回归方程预测薰衣草油树脂提取率理论值可达到 4.09%。

图 5~图 7 是通过多元回归方程所做的响应曲面图及其等高线图,所拟合的响应曲面和等高线图能比较直观的反应各因素和各因素间的交互作用,由图 5~7 可以看出,3 个响应曲面均为开口向下的凸形曲面,同时等高线最小椭圆的中心在所选的 -1~1 范围内,说明响应值(薰衣草油树脂提取率)在 3 个因子设计的范围内存在最大值。3 个图中的等高线中图 5 中等高线为椭圆形状,同时低编码值的 X_1 和高编码值的 X_1 时,响应值 Y 随着 X_2 的变化,变化趋势不同。说明 X_1 (提取时间) 和 X_2 (提取温度) 交互效应显著,这与方差分析的结果相吻合。分析图 6 和图 7,这种交互的关系不明显,说明 X_2 和 X_3 、 X_1 和 X_3 间交互效应不显著,比较几个图可以看出 X_2 (提取温度) 对响应值的影响比较大,表现为 Y 值的变换比较大。

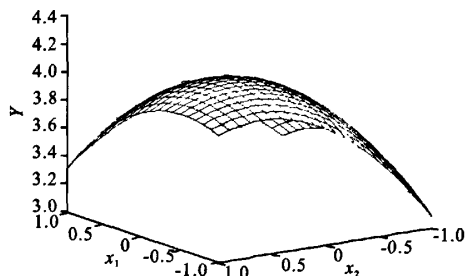


图 5 $Y=f(X_1, X_2)$ 的响应面图和等高线图

Fig. 5 Responsive surfaces and contours of $Y=f(X_1, X_2)$

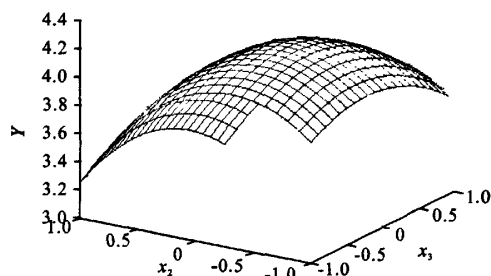


图 6 $Y=f(X_2, X_3)$ 的响应面图和等高线图

Fig. 6 Responsive surfaces and contours of $Y=f(X_2, X_3)$

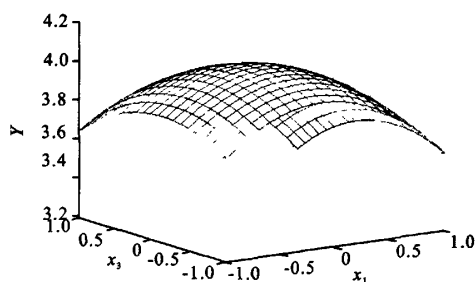


图 7 $Y=f(X_1, X_3)$ 的响应面图和等高线图

Fig. 7 Responsive surfaces and contours of $Y=f(X_1, X_3)$

2.6 验证实验

在响应面分析法求得的最佳条件下对薰衣草油树脂进行 3 次提取实验,薰衣草油树脂平均提取率为 4.10%,与理论值相对误差为 0.24%,验证值与回归方程所预测值相吻合得很好,验证了此模型的可行性。

3 结语

1) 对薰衣草油树脂的提取做了较为全面的研究,首先进行了溶剂的筛选,得到了适合油树脂提取的最佳溶剂为石油醚。优选溶剂后,以提取时间,液料比和提取温度为影响因子,在单因素实验结果的基础上,应用 Box-Behnken 中心组合方法

进行三因素三水平的实验设计,以薰衣草油树脂提取率为响应值,运用响应面法对提取工艺进行进一步模型的优化。模型的分析结果表明:提取温度、提取时间的平方项的对薰衣草油树脂的提取率影响高度显著;液料比的平方项和提取时间和提取温度的交互项对薰衣草油树脂提取率影响显著;模型总体分析为一次项和二次项影响显著,表明这3个因子对薰衣草油树脂提取率的影响不是简单的线性关系。

2) 模型回归分析和验证实验的结果表明,此方法合理可行。得到薰衣草油树脂提取的最佳工艺为:以石油醚为溶剂,提取时间为1.85 h,提取温度为87℃和提取液料体积质量比为9.6 mL/g。回归方程预测薰衣草油树脂提取率理论值可达到4.09%,3次验证实验的平均提取率为4.10%,与预测值相对误差为0.24%。对工业提取薰衣草油树脂有一定的指导意义。

参考文献(References):

- [1] 刘勇民. 维吾尔药志(K)[M]. 乌鲁木齐:新疆科技卫生出版社,1999.
- [2] 解成喜,王强,崔小明. 薰衣草挥发油化学成分的GC-MS分析[J]. 新疆大学学报:自然科学版,2002,19(3):294-296.
XIE Chen-xi, WANG Qiang, CUI Xiao-ming. The analysis of lavender oleoresin by GC/MS[J]. *Journal of Xinjiang University: Natural Science Edition*, 2002, 19(3): 294-296. (in Chinese)
- [3] 吴征镒. 中国植物志第65卷[M]. 北京:科学出版社,1979.
- [4] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999.
- [5] 吕义长,邢建萍. 头花杜鹃挥发油化学成份的研究[J]. 化学学报,1982,40(6):531-538.
LV Yi-chang, XING Jian-ping. Studies on the constituents of the essential oleoresin of *rhododendron capitatum maxim* [J]. *Acta Chimica Sinica*, 1982, 40(6): 531-538.
- [6] 郑可冉. 话说香料与油树脂[J]. 亚太传统医药,2007(3):87-89.
ZHENG Ke-ran. Saying spices and essential oleoresins[J]. *Asia-Pacific Traditional Medicine*, 2007, (3): 87-89. (in Chinese)
- [7] 张鸣镝,姚惠源. 提高玉米胚蛋白浸出率的工艺研究[J]. 农业工程学报,2006,22(5):226-228.
ZHANG Ming-di, YAO Hui-yuan. Technology for improvement of extraction rate of protein from defatted corn germ[J]. *Transactions of the CSAE*, 2006, 22(5): 226-228. (in Chinese)
- [8] 孟宪军,刘学,周艳. 树莓叶片中油树脂的提取工艺[J]. 食品与生物技术学报,2007,26(3):6-9.
MENG Xian-jun, LIU Xue, ZHOU Yan. Study on processing technology of essential oleoresin from raspberry leaves[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2007, 26(3): 6-9. (in Chinese)
- [9] Kalil S J, Maugeri F, Rodrigues M I. Response surface analysis and simulation as a tool for bioprocess design and optimization[J]. *Process Biochemistry*, 2000, (35): 539-550.
- [10] 金丽梅,宋丽娜,吴天法,等. 溶剂法提取万寿菊籽油的工艺研究[J]. 化学与生物工程,2005,12:26-28.
JIN Li-mei, SONG Li-na, WU Tian-fa, et al. Study on marigold seed oleoresin extracted with solvent method[J]. *Chemistry and Bioengineering*, 2005, (12): 26-28. (in Chinese)
- [11] BOX G E P, Hunter W G. *Statistics for Experiments*[M]. New Nork: Wiley, 1990.
- [12] Yamazaki Kushida, Oguchi A, Kikuchi H, et al. *Response Surface Design and Analyses*[M]. New York: Marcel Dekker Inc., 1987. 149-205.

(责任编辑:朱明)