

水共沸精馏法制备无萜薄荷油的工艺研究

朱俊峰^{1,2,3}, 姚日升^{1*}, 赵国平^{2,3}, 柳小平^{2,3}, 金劲松^{2,3}, 陈东晨^{2,3} (1. 合肥工业大学医学工程学院, 安徽合肥 230009; 2. 安徽丰乐香料有限责任公司, 安徽合肥 230088; 3. 安徽省香料工程技术研究中心, 安徽合肥 230088)

摘要 [目的]由普通薄荷油制备香气较佳的无萜薄荷油。[方法]通过考察加水量、柱高、回流比和真空度对无萜薄荷油收率的影响, 确定最佳试验条件。[结果]最佳制备条件为: 加水量为薄荷油重量的50%, 柱高1.0 m, 回流比为3:1, 真空度为-0.08 MPa; 在此条件下, 无萜薄荷油的收率达到85%以上, 香气较佳。[结论]制备的无萜薄荷油香气较佳, 收率较高, 精馏温度适中, 素油无焦糊味, 表明该方法在香料制备行业值得推广应用。

关键词 水共沸精馏法; 无萜薄荷油

中图分类号 S509.9 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)34-13383-02

Study on the Preparation of Terpeneless Peppermint Oil by Water Azeotropic Distillation

ZHU Jun-feng et al (School of Medical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230009)

Abstract [Objective] To prepare Terpeneless peppermint oil with better aroma by the ordinary peppermint oil. [Method] Through the orthogonal test, the effect of the amount of water, the height of column, the ratio of reflux and the degree of vacuum were researched and the optimum experimental condition was confirmed. [Result] The optimum experimental conditions are: the amount of water is 50% weight of peppermint oil, the height of column is 1.0 m, the ratio of reflux is 3:1 and the degree of vacuum is -0.08 MPa. Yield reached more than 85%, simultaneously, the aroma of Terpeneless peppermint oil was better. [Conclusion] The aroma of Terpeneless peppermint oil is better and the method should be widely applied.

Key words Water azeotropic distillation; Terpeneless peppermint oil

薄荷油(peppermint oil)为唇形科薄荷属(*Mentha* L.)植物的茎叶经水蒸气蒸馏得到的油状物, 含有 α -蒎烯、 β -蒎烯、 γ -蒎烯、1,8-桉叶素、辛醇-3、薄荷酮、异薄荷酮、乙酸薄荷酯、新脑和L-薄荷脑等成分^[1-3]。薄荷油应用广泛, 可通过冷冻结晶制备高纯度左旋薄荷脑; 同时可制备普通薄荷油, 供医药及日化行业使用。普通薄荷油中含有萜烯类等低沸点成分, 作为食品添加剂在日化及食品行业使用中使香气达不到理想效果。因此, 笔者通过水共沸精馏试验制备无萜薄荷油, 以期在薄荷油在香料制备行业中的开发应用提供依据。

1 材料与方 法

1.1 材 料

1.1.1 研究对象。薄荷油, 经水蒸气提取薄荷草制备。

1.1.2 主要仪器。福立 9790 气相色谱仪, 购自浙江福立分析仪器有限公司; 恒温油浴锅, 购自巩义市予华仪器有限公司; SHB-II型多功能循环水式真空泵, 购自郑州长城科工贸有限公司; 强力搅拌器, 购自金坛市恒丰仪器厂; 精馏玻璃塔(内径 $\Phi 34$ mm, 内装 Θ 网环型 $\Phi 3 \times 3$ mm 的高效散装填料), 实验室定制。

1.1.3 主要试剂。所用试剂均为国产分析纯, 市售; 蒸馏水, 实验室自制。

1.2 方 法

1.2.1 无萜薄荷油的制备。取普通薄荷油倒入精馏瓶内, 向瓶内添加适量蒸馏水, 精馏柱安装后, 采用磁力搅拌器进行搅拌, 并在负压条件下加热, 温度为 85°C , 回流 30 min 后,

设置回流比例, 接收油水混合物; 将下层水相放回精馏瓶内, 分别接收馏分, 气相色谱分析馏分及釜内含量, 待釜内无 γ -蒎烯时, 停止精馏。将油水混合物放入另一蒸馏瓶中, 常压下蒸馏, 通过油水分离器收集油相, 油相加干燥剂干燥过滤后即得无萜薄荷油。

1.2.2 正交试验设计。根据预试验结果^[4-5], 选择加水量(A)、精馏柱高(B)、回流比(C)和真空度(D)为影响因素, 以薄荷素油收率为评价指标, 利用 $L_9(3^4)$ 正交表设计正交试验, 寻找最佳的制备条件, 具体影响因素水平见表 1。

表 1 无萜薄荷油制备工艺中各因素水平

水平	因素			
	加水量//%	柱高//m	回流比	真空度//MPa
1	30	0.5	1:1	-0.07
2	40	0.8	3:1	-0.08
3	50	1.0	5:1	-0.09

1.2.3 无萜薄荷油的收率的计算。收集无萜薄荷油后, 称重, 根据下列公式计算无萜薄荷油的收率: 无萜薄荷油的收率(%) = 无萜薄荷油量(g) / 普通薄荷油量(g) $\times 100$ 。

1.2.4 气相色谱验证^[6-7]。气相色谱条件: 色谱柱为 HP-INOWAX(柱长为 30 m, 内径为 0.32 mm, 膜厚度为 0.25 μm); 程序升温条件为初温温度 100°C , 保留 2 min, 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 150°C , 保留 10 min; 载气为氮气; 流速为 $1.0 \text{ ml}/\text{min}$; 检测器为 FID; 检测器温度为 230°C ; 进样口温度为 230°C ; 分流比为 10:1; 进样量为 $0.1 \mu\text{l}$ 。将按最佳工艺条件提取的无萜薄荷油与普通薄荷油分别在色谱条件下进行气相色谱检测。

2 结果与分析

2.1 正交试验 比较表 2 中各因素中的极差值(R)的大小可以看出, 各因素对收率影响的主次顺序为: B > A > C > D。

作者简介 朱俊峰(1983-), 男, 安徽合肥人, 硕士研究生, 研究方向: 香料的分离及分析。* 通讯作者, 教授, 从事精细化工技术以及药物中间体的合成研究与开发。

收稿日期 2013-11-04

比较每个因素指标平均值的大小顺序得到的水平优势为 $A_3 > A_1 > A_2, B_3 > B_2 > B_1, C_2 > C_1 > C_3, D_1 > D_2 > D_3$ 。故确定最佳条件为 $A_3B_3C_2D_2$, 即加水量为 50%, 柱高 1.0 m, 回流比 3:1, 真空度为 -0.08 MPa。方差分析结果表明, $F_{0.05}(2,2) = 19.0; F_{0.01}(2,2) = 99.000$; 因素 A(加水量)、因素 B(柱高)和因素 C(回流比)各水平间差异有显著性意义 ($P < 0.05$); 因素 D(真空度)各水平间差异无显著性意义 ($P > 0.05$)。

表 2 $L_9(3^4)$ 正交试验数据处理结果

试验号	影响因素				无萜薄荷油收率/%
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	62.5
2	1	2	2	2	66.3
3	1	3	3	3	74.2
4	2	1	2	3	63.4
5	2	2	3	1	61.9
6	2	3	1	2	73.2
7	3	1	3	2	70.8
8	3	2	1	3	72.5
9	3	3	2	1	85.3
k_1	67.7	65.6	69.4	69.9	
k_2	66.2	66.9	71.7	70.1	
k_3	76.2	77.6	68.9	70.0	
R	10.0	12.0	2.8	0.2	

注:因为因素 D 影响较小,所以将 D 因素作为方差分析中的误差项来处理。

2.2 验证试验 对最佳工艺进行验证,按所选的最佳提取工艺条件进行试验,计算得无萜薄荷油的得率为 86%,高于正交试验的各项结果,证实该最佳工艺稳定、可行。

2.3 气相色谱验证 图 1~2 表明,无萜薄荷油经过水共沸精馏去除了萜烯类低沸点成分,各峰的分离度较好,且之间无干扰。

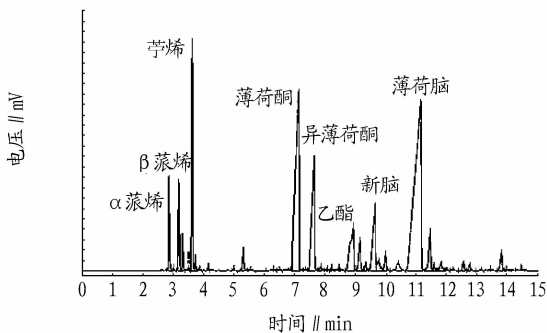


图 1 普通薄荷油

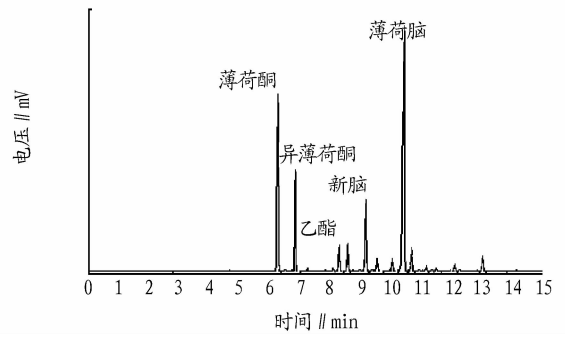


图 2 无萜薄荷油

2.4 香味对比评价^[8-9] 根据上述最佳试验条件制备无萜薄荷油,由质量工程师孙清华进行香味评价,认为无萜薄荷油的香气好于普通薄荷油(表 3)。

表 3 普通薄荷油与无萜薄荷油香气评价对比结果

名称	头香	体香	尾香
普通薄荷油	微刺鼻味	薄荷及薄荷酮味	淡薄荷味
无萜薄荷油	淡香甜味	薄荷及薄荷酮味	淡薄荷味

3 结论与讨论

从试验结果看, R 大的因素为主要因素, R 小的为次要因素, 因素的主次顺序为柱高 > 加水量 > 回流比 > 真空度。确定最佳工艺条件为: $A_3B_3C_2D_2$, 即加水量为 50%, 柱高 1.0 m, 回流比 3:1, 真空度为 -0.08 MPa。

试验采用水共沸精馏主要原因是: 过程温度低, 不破坏香气; 将前馏分萜烯类成分与酮类成分分开, 不造成酮类成分的过多损失。试验过程中, 应采用磁力搅拌的方式, 使薄荷油与水共沸时不易产生暴沸现象, 便于后期试验的开展。

参考文献

- [1] 房海灵, 李维林, 任冰如, 等. 薄荷属植物的化学成分及药理学研究进展[J]. 药学专论, 2010, 19(10): 13-16.
- [2] 刘颖, 张援虎, 石任兵. 薄荷化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(14): 1086-1088.
- [3] 陆长根, 梁呈元, 李维林. 椒样薄荷挥发油化学成分分析[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(2): 400-425.
- [4] 崔艳芳, 洪礼乐, 任少伟, 等. 正交实验法优化超临界 CO₂ 萃取薄荷挥发油工艺条件的研究[J]. 安徽化工, 2013, 39(4): 36-38.
- [5] 陈秋娟, 罗杨合, 张志, 等. 微波辅助提取荸荠皮中多酚类物质的工艺研究[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(24): 10144-10146.
- [6] 陈硕. 气相色谱法测定薄荷素油中薄荷脑、薄荷酮、薄荷脑乙酸酯、柠檬烯的含量[J]. 海峡药学, 2012, 24(12): 41-43.
- [7] 王成港, 王春龙, 刘衡, 等. 气相色谱法测定薄荷油中薄荷脑的含量[J]. 中草药, 2004, 35(11): 1252-1253.
- [8] 陈保, 姜东华, 罗发美, 等. 四种不同加工工艺紫娟茶香气成分的比较[J]. 现代食品科技, 2013, 29(10): 2480-2486.
- [9] 刘颖, 王能如, 黄义德, 等. 烘烤技术对烤后烟叶香味品质影响的研究[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(11): 2428-2430.

(上接第 13368 页)

- [27] JAKSCH D, MARGESIN R, SKALNY J D, et al. The effect of ozone treatment on the microbial contamination of pork meat measured by detecting the emissions using PTR-MS and by enumeration of microorganisms [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2004, 239(2/3): 209-214.
- [28] STIVARIUS M R, POHLMAN F W, MCELYEA K S, et al. Microbial, instrumental color and sensory color and odor characteristics of ground beef produced from beef trimmings treated with ozone or chlorine dioxide [J].

- Meat Science, 2002, 60(3): 299-305.
- [29] 贾艳花, 张立彦, 芮汉明. 臭氧对鸡肉保鲜作用的研究[J]. 现代食品科技, 2012, 28(2): 135-138.
- [30] 肖岚, 李诚, 辛松林. 臭氧对冷却肉的保鲜效果[J]. 肉类工业, 2007(3): 3-5.
- [31] 杜艳, 李兴民, 梁锋, 等. 紫外照射和臭氧处理对新工艺火腿挥发性风味成分的影响研究[J]. 食品工业科技, 2006, 27(9): 101-103.