

SO₃ 气体预处理协同盐析辅助水蒸馏法提取姜黄精油

喻明军¹, 李亚楠¹, 杨友亮¹, 曹刚刚², 马彪², 张小倩¹

(1. 亳州学院 中药学院, 安徽 亳州 236800; 2. 安徽古井健康科技有限公司, 安徽 亳州 236821)

摘要: 以姜黄饮片为原料, 利用 SO₃ 气体预处理协同盐析辅助水蒸馏 (SSHD) 法提取姜黄精油, 通过单因素实验和响应面实验优化了预处理和提取条件。采用 SEM 表征了 SO₃ 气体预处理对姜黄饮片微观形貌的影响, 利用 GC-MS 分析了姜黄精油组分, 测试了其对于 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH)、2,2-联氮-二(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐阳离子 (ABTS⁺) 自由基的清除率, 评价了精油的抗氧化活性。结果表明, 在 SO₃ 用量 (以姜黄饮片质量计, 下同) 2.0%、预处理温度 52 °C、预处理时间 50 min 和 NaCl 质量分数 3.3% 的最佳条件下, 姜黄精油提取率为 8.08%±0.23%, 比直接水蒸馏提取 (HD) 法姜黄精油提取率 (5.73%±0.11%) 提高 41.0%。用一阶动力学模型拟合 SSHD 法的平衡提取率为 8.94%±0.345%, 比 HD 法 (6.48%±0.278%) 提高了 38.0%, 传质速率提高了 75.0%。提取时间从 HD 法的 5 h 降至 3 h。预处理后姜黄精油中 α -姜黄酮和 β -姜黄酮相对含量降低, 而 α -姜黄烯、姜烯和 β -倍半水芹烯相对含量增加。SSHD 法提取的姜黄精油对 DPPH 自由基清除能力明显高于 HD 法, 其半数抑制质量浓度从 HD 法的 (7.89±0.72) g/L 降至 (3.66±0.18) g/L, 而对 ABTS⁺ 自由基清除作用无明显区别。

关键词: SO₃ 气体; 盐析辅助水蒸馏提取; 姜黄精油; GC-MS; 抗氧化活性; 中药现代化技术

中图分类号: TQ654.2; TQ461 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 11-2473-09

SO₃ gas pre-treatment and salting-out synergistically assisted hydrodistillation method for extraction of turmeric rhizome essential oil

YU Mingjun¹, LI Ya'nan¹, YANG Youliang¹, CAO Ganggang², MA Biao², ZHANG Xiaoqian¹

(1. Department of Traditional Chinese Medicine College, Bozhou University, Bozhou 236800, Anhui, China; 2. Anhui Gujing Health Technology Co., Ltd., Bozhou 236821, Anhui, China)

Abstract: SO₃ gas pre-treatment and salting out-synergistic assisted hydrodistillation (SSHD) method was used to extract turmeric rhizome essential oil, which were optimized by single factor experiments and response surface methodology. The effect of pre-treatment on the turmeric microstructure was characterized by SEM, and the essential oil components were analyzed with GC-MS. The scavenging efficiency of the turmeric for 1,1-diphenyl-2-trinitrophenylhydrazine (DPPH) and 2,2-diazo-bis(3-ethylbenzothiazolin-6-sulfonic acid) diammonium cation (ABTS⁺) free radicals was analyzed, with its antioxidant activity further evaluated. The results showed that under the optimal conditions of SO₃ dosage (based on the mass of turmeric decoction pieces, the same below) 2.0%, pre-treatment temperature 52 °C, pre-treatment time 50 min, and NaCl mass fraction 3.3%, the extraction yield of turmeric rhizome essential oil reached 8.08%±0.23%, which was 41.0% higher than that by direct hydrodistillation extraction (HD) method (5.73%±0.11%). The extraction yield of SSHD method was 8.94%±0.345%, 38.0% higher than HD (6.48%±0.278%), the mass transfer rate increased by 75.0%, and the extraction time decreased to 3 h from 5 h in HD. The relative contents of α -turmerone and β -turmerone were decreased, but α -curcumene, zingiberene, and β -sesquiphellandrene were increased after pre-treatment. The DPPH free radical scavenging ability of turmeric rhizome essential oil extracted by SSHD method was significantly higher than that by HD method, and the half inhibition mass concentration was decreased to (7.89±0.72) g/L from (3.66±0.18) g/L, but there

收稿日期: 2024-11-11; 定用日期: 2024-12-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240859

基金项目: 安徽省高校重点自然科研项目 (2022AH052409, 2023AH052268); 安徽省高校理工科教师赴企业挂职实践计划项目 (2024jsqyg135)

作者简介: 喻明军 (1980—), 男, 博士, 副教授, E-mail: yuymj127@126.com。

was no significant difference in the scavenging effect on ABTS⁺ free radicals.

Key words: SO₃ gas; salting out-assisted hydrodistillation; turmeric rhizome essential oil; GC-MS; antioxidant activities; modernization technology of traditional Chinese medicines

姜黄 (*Curcuma longa* L.) 是一种多年生根茎草本植物, 其根茎呈黄色至深橙色, 具有独特的芳香气味^[1-2]。姜黄精油是姜黄根茎的主要活性物质之一^[3]。姜黄精油主要由倍半萜、单萜及其衍生物组成, 如 *ar*-姜黄酮、*α*-姜黄酮、*β*-姜黄酮、*α*-姜黄素和 *α*-姜烯等^[4]。姜黄精油具有抗炎、抗增殖、抗氧化、抗菌和杀幼虫的特性^[5-9]。

传统的姜黄精油提取方法主要包括水蒸馏 (HD) 法、水蒸气蒸馏 (SD) 法和索氏提取法^[10-11]。由于精油中的一些成分溶于水, 且不耐热, HD 法和 SD 法会降低精油的产量和品质, 阻碍了其在精油提取中的应用^[12]。细胞壁是精油提取的主要障碍, 微波、超声、酶和机械化学等技术可破坏细胞壁, 缩短提取时间, 提高精油提取率^[13-16]。此外, 研究发现, 超临界 CO₂ 萃取可显著提高姜黄精油提取率 (6.4%~9.0%)^[17-18], 但因设备和成本等原因, 难以工业化应用。

研究发现, 在溶液中加入一定量无机盐可提高 HD 法的提取效率^[19-20]。这是因为, 盐分子中的阴、阳离子与体系中其他组分的相互作用影响气液平衡, 促进精油与水的分离, 进而提高了提取效率^[21]。马金璞等^[22]研究发现, HD 法提取玫瑰精油时, 氯化钠质量分数从 0.2% 增加到 0.4% 时, 精油提取率从 0.91% 提高到 1.22%。

文献[23-24]报道了 SO₃ 气体在预处理秸秆时可以破坏细胞壁并改变秸秆的微观结构。本课题组^[25]研究发现, SO₃ 气体预处理肉桂后, 肉桂精油提取率从 2.08% 提高到 3.31%, 提取时间降低约 50%。提取时间缩短, 可减少水蒸馏时对热敏感成分的破坏, 有助于提高精油提取率及其品质。此外, SO₃ 气体预处理工艺设备简单、易操作、原料价格低廉, 且具有不改变 HD 法工艺和设备的优点, 可用于大规模生产。

本文拟利用 SO₃ 对姜黄饮片进行气体预处理协同盐析辅助水蒸馏 (SSHHD) 法提取姜黄精油, 通过单因素实验和响应面实验优化预处理和提取条件, 得到最佳提取工艺, 以期高效和低成本提取姜黄精油工艺提供参考。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

姜黄饮片, 购自安徽亳州康美中药材市场, 产

地四川乐山, 水分质量分数 9.8%。

1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH, 质量分数 98%)、2,2-联氮-二(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐 (ABTS, 质量分数 98%), 上海阿达玛斯试剂有限公司; 五氧化二磷、浓硫酸 (质量分数 98%)、维生素 C (V_C), AR, 国药集团化学试剂有限公司; 石油醚、NaCl、无水硫酸钠等, 均为 AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

TQ8040 型气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS), 日本 Shimadzu 公司; SpectraMax iD3 型多功能酶标仪, 美国 Moleculardevices 公司; N-1300 型旋转蒸发器, 日本 EYELA 公司; Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Carl Zeiss 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 姜黄饮片预处理

小试预处理: 预处理中 SO₃ 气体由五氧化二磷与过量浓硫酸反应制备, 通过调整五氧化二磷用量来调整 SO₃ 用量。首先, 将姜黄饮片 (40.00 g) 置于带有塑料网格的烧杯中, 将五氧化二磷 (1.42 g) 置于烧杯底部, 与姜黄饮片通过塑料网格隔离一段距离。然后快速加入过量的浓硫酸 (1.50 g) 至五氧化二磷处 (产生 SO₃ 量为姜黄饮片质量的 2%), 并用保鲜膜迅速将烧杯封闭, 然后在恒温箱中 (52 °C) 静置 50 min。最后, 取出姜黄饮片, 直接进行粉碎, 过筛 (120 目), 得到姜黄粉 35.2 g, 封存备用。

放大预处理: 首先将姜黄饮片 (2.0 kg) 置于带有螺旋搅拌和加热的闷罐中, 然后通入 SO₃ 气体 (40 g), 调整温度至 50~55 °C, 搅拌 50 min。最后, 取出姜黄饮片, 直接进行粉碎, 过筛 (120 目), 得到姜黄粉 1.91 kg, 封存备用。

1.2.2 姜黄精油提取

HD 法提取: 首先, 将未处理的姜黄粉 (即将姜黄饮片直接粉碎, m_1 , 20.0 g) 加入到配置挥发油提取仪的 1 L 圆底烧瓶中, 再加入 300 mL 纯化水。然后, 在挥发油提取仪中加入 2 mL 纯化水和 2 mL 石油醚, 从回流后开始计时提取时间 6 h。提取结束后, 降至室温, 弃去水层, 收集油层, 用少量石油醚润洗挥发油提取仪, 合并油层和润洗的石油醚, 加入适量无水硫酸钠干燥除水, 得到的有机相经减压浓缩, 除去石油醚, 得到姜黄精油 (m_2 , g), 于 4 °C 下保存。并根据式 (1) 计算小试姜黄精油提取率 (%)。采用 HD 法提取姜黄精油进行 3 次重复实

验, 提取率为 5.73%±0.11%。

$$\text{小试姜黄精油提取率}/\% = m_2/m_1 \times 100 \quad (1)$$

SO₃ 预处理后水蒸馏提取 (SHD) 法提取: 按 HD 法步骤, 用小试预处理的姜黄粉替换未处理的姜黄粉, 进行提取得到姜黄精油。

SSHD 法提取: 按 HD 法步骤, 用小试预处理的姜黄粉替换未处理的姜黄粉, 用 300 mL 质量分数 3.3% 的 NaCl 水溶液替换 300 mL 纯化水, 进行提取得到姜黄精油。

放大提取: 首先, 将放大预处理的姜黄粉 (m_3 , 500 g) 置于配有蒸馏装置和机械搅拌的 20 L 三口烧瓶中, 然后加入质量分数 3.3% 的 NaCl 水溶液 (8 L), 加热至回流开始计时 4 h, 馏出液用带有 100 mL 石油醚的分液漏斗收集, 下层水相及时转移回三口烧瓶中。提取结束后, 降至室温, 分离石油醚层, 有机相用无水硫酸钠干燥后, 经减压浓缩, 除去石油醚, 得到姜黄精油 (m_4 , g), 于 4 °C 下保存。根据式 (2) 计算放大姜黄精油提取率 (%)。

$$\text{放大姜黄精油提取率}/\% = m_4/m_3 \times 100 \quad (2)$$

1.3 小试预处理和提取工艺优化

1.3.1 SSHD 法单因素实验

按 1.2 节步骤, 保持预处理温度 45 °C、预处理时间 45 min, 考察 SO₃ 用量 (以姜黄饮片质量计, 分别为 0.5%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0%, 下同) 对姜黄精油提取率的影响。

按 1.2 节步骤, 保持预处理时间 45 min、SO₃ 用量为姜黄饮片质量的 2.0%, 考察预处理温度 (40、45、50、55、60、70 °C) 对姜黄精油提取率的影响。

按 1.2 节步骤, 保持预处理温度 55 °C、SO₃ 用量为姜黄饮片质量的 2.0%, 考察预处理时间 (30、45、60、75、90、120 min) 对姜黄精油提取率的影响。

按 1.2 节步骤, 保持预处理温度 55 °C、预处理时间 45 min、SO₃ 用量为姜黄饮片质量的 2.0%, 考察 NaCl 质量分数 (1%、2%、3%、4%、5%) 对姜黄精油提取率的影响。

1.3.2 SSHD 法小试响应面实验

根据单因素实验结果, 以 SO₃ 用量 (A)、预处理温度 (B)、NaCl 质量分数 (C) 作为影响因素, 以姜黄精油提取率 (Y) 为评价指标, 对 3 个因素分别设置 3 个水平, 用 “-1、0、+1” 表示 (表 1), SO₃ 用量、预处理温度、NaCl 质量分数根据单因素实验结果中心点取值。

表 1 响应面实验因素与水平

Table 1 Response surface factors and levels

水平	因素		
	SO ₃ 用量/%	预处理温度/°C	NaCl 质量分数/%
-1	1.0	40	1.0
0	2.0	50	3.0
1	3.0	60	5.0

1.4 抗氧化性能测试

1.4.1 DPPH 自由基清除实验

用无水乙醇将姜黄精油稀释为 7 个梯度质量浓度 (0.75、1.50、3.00、6.00、12.00、24.00、48.00 g/L) 姜黄精油乙醇溶液; 用无水乙醇配制质量浓度为 0.02 g/L 的 DPPH 溶液。测试组: 在 96 孔板中分别加入 100 μL DPPH 溶液和 100 μL 不同质量浓度的姜黄精油乙醇溶液。对照组: 在 96 孔板中分别加入 100 μL DPPH 溶液和 100 μL 无水乙醇。空白组: 在 96 孔板中分别加入 100 μL 无水乙醇和 100 μL 不同质量浓度的姜黄精油乙醇溶液。以 V_C 为阳性对照。将 96 孔板置于 37 °C 恒温箱中孵育 30 min, 用酶标仪测定各孔溶液在 517 nm 处的吸光度, 每孔设置 3 个复孔。根据式 (3) 计算 DPPH 自由基清除率 (%)。

$$\text{自由基清除率}/\% = \left(1 - \frac{A_t - A_b}{A_c - A_b} \right) \times 100 \quad (3)$$

式中: A_t 、 A_b 、 A_c 分别为测试组、空白组和对照组的吸光度。

1.4.2 ABTS⁺ 自由基清除实验

用无水乙醇将姜黄精油稀释为 7 个梯度质量浓度 (0.09375、0.1875、0.375、0.75、1.5、3.0、6.0 g/L) 姜黄精油乙醇溶液; 将 ABTS 水溶液 (7 mmol/L) 和过硫酸钾水溶液 (2.45 mmol/L) 等体积置于棕色玻璃瓶中静置 14 h, 然后用无水乙醇将此混合溶液稀释 33 倍, 得到 ABTS-过硫酸钾溶液。测试组: 在 96 孔板中分别加入 160 μL 的 ABTS-过硫酸钾溶液和 40 μL 不同质量浓度的姜黄精油乙醇溶液。对照组: 在 96 孔板中分别加入 160 μL 的 ABTS-过硫酸钾溶液和 40 μL 无水乙醇。空白组: 在 96 孔板中分别加入 160 μL 无水乙醇和 100 μL 不同质量浓度的 40 μL 姜黄精油乙醇溶液。以 V_C 为阳性对照。在室温、避光条件下反应 30 min, 用酶标仪测定溶液在 734 nm 处的吸光度。根据式 (3) 计算 ABTS⁺ 自由基清除率 (%)。

1.5 表征和测试

1.5.1 GC-MS

取 0.1 mL 姜黄精油, 经 10 mL 丙酮稀释后进行 GC-MS 分析。GC 条件: 色谱柱为 SH-Rxi-5Sil MS (30 m×250 μm×0.25 μm), 柱箱温度 70 °C, 进样口温度 280 °C, 载气为 He, 分流比为 100:1。程序升温: 初始温度 70 °C, 然后以 25 °C/min 的速率升至 110 °C, 再以 2 °C/min 的速率升至 155 °C, 保持 5 min, 最后以 5 °C/min 的速率升至 240 °C。MS 条件: EI 电离方式, 电离能为 70 eV, 离子源温度 250 °C, 接口温度 280 °C, 溶剂延迟 4 min, m/z 扫描范围 35~450。

1.5.2 SEM

通过 SEM 观察姜黄饮片预处理前后的微观形态变化。真空条件操作, 样品喷金, 工作电流 20 μA,

加速电压 5.0 kV, 工作距离 6.2~7.9 mm。

1.6 数据处理

每组实验重复 3 次, 用 Design-Expert 12 软件进行响应面设计和结果处理, 用 SPSS 21.0 进行显著性分析 ($P < 0.05$ 代表差异显著); 使用 Origin 2021 软件作图和拟合姜黄精油提取动力学方程。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验结果分析

2.1.1 SO_3 用量对姜黄精油提取率的影响

图 1 为 SO_3 用量对姜黄精油提取率的影响。

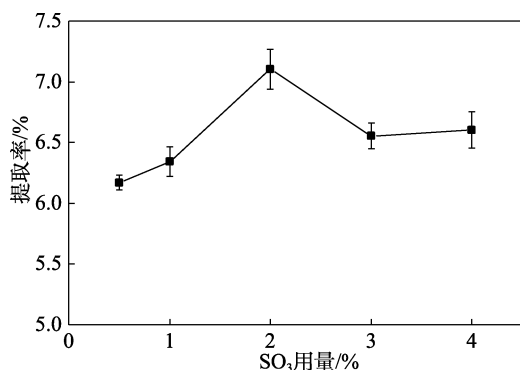


图 1 SO_3 用量对姜黄精油提取率的影响

Fig. 1 Effect of SO_3 dosage on extraction yield of essential oil

从图 1 可以看出, 随着 SO_3 用量 (0.5%~4.0%) 的增加, 姜黄精油提取率呈现先升高后降低再稳定的趋势。这是因为, SO_3 与姜黄饮片中的水分反应释放出大量的热, 破坏了姜黄细胞壁, 增加了姜黄精油的溶出, 提高了提取率。继续增加 SO_3 用量, 姜黄中其他水溶性成分阻碍了精油的溶出, 增加了精油在溶剂中的溶解度, 降低了姜黄精油的提取率。当 SO_3 用量为 2.0% 时, 姜黄精油提取率最高, 为 $7.10\% \pm 0.14\%$ 。

2.1.2 预处理温度对姜黄精油提取率的影响

图 2 为预处理温度对姜黄精油提取率的影响。

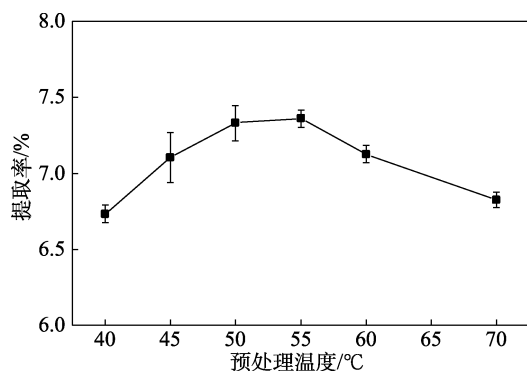


图 2 预处理温度对姜黄精油提取率的影响

Fig. 2 Effect of pre-treatment temperature on extraction yield of essential oil

从图 2 可以看出, 随着预处理温度 (40~70 °C) 的增加, 姜黄精油提取率呈现先升高后降低的趋势。这是因为, 升高温度有利于 SO_3 与姜黄饮片中的水反应, 破坏姜黄细胞壁, 提高精油提取率, 而温度过高除了增加姜黄中其他水溶性成分溶出, 降低提取率, 也增加了在预处理时姜黄精油的损失。当预处理温度为 55 °C 时, 姜黄精油提取率最高, 为 $7.36\% \pm 0.05\%$ 。

2.1.3 预处理时间对姜黄精油提取率的影响

图 3 为预处理时间对姜黄精油提取率的影响。

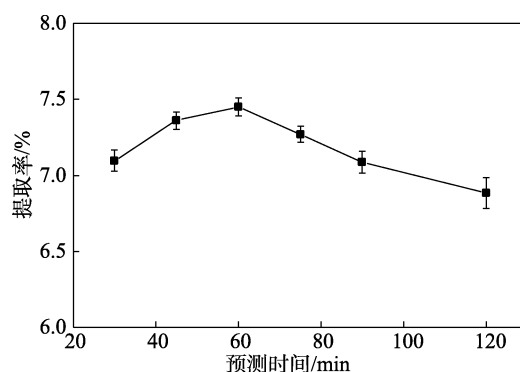


图 3 预处理时间对姜黄精油提取率的影响

Fig. 3 Effect of pre-treatment time on extraction yield of essential oil

从图 3 可以看出, 随着预处理时间 (30~120 min) 的增加, 姜黄精油提取率呈现先升高后降低的趋势。这是因为, 延长预处理时间, SO_3 能够充分与姜黄接触, 破坏姜黄细胞壁, 增加精油提取率, 而预处理时间过长不仅会增加其他水溶液成分的溶出, 阻碍精油的溶出, 也会增加姜黄精油在预处理中的损失, 降低姜黄精油的提取率。当预处理时间为 60 min 时, 姜黄精油提取率最高, 为 $7.45\% \pm 0.05\%$ 。

2.1.4 NaCl 质量分数对姜黄精油提取率的影响

图 4 为 NaCl 质量分数对姜黄精油提取率的影响。

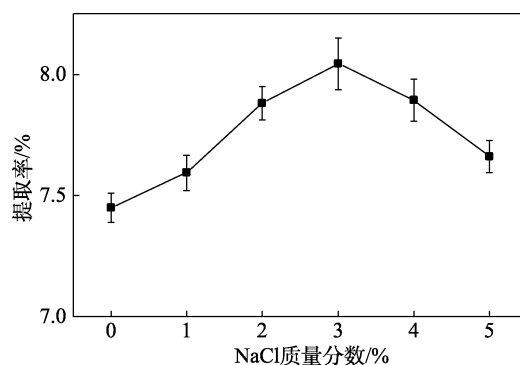


图 4 NaCl 质量分数对姜黄精油提取率的影响

Fig. 4 Effect of NaCl mass fraction on extraction yield of essential oil

从图 4 可以看出, 随着 NaCl 质量分数 (0~5%)

的增加,姜黄精油提取率呈现先升高后降低的趋势。这是因为,Na⁺和 Cl⁻会增加细胞内外渗透压,破坏姜黄细胞壁,有利于姜黄精油的溶出^[26]。此外,盐析作用可降低姜黄精油的溶解度,使更多的姜黄精油随水蒸气蒸馏出来^[27]。然而,NaCl 质量分数增加也导致水蒸气沸点升高,造成姜黄精油的损失,降低姜黄精油的提取率^[28]。当 NaCl 质量分数为 3%时,姜黄精油提取率最高,为 8.04%±0.09%。

2.2 响应面实验结果分析

2.2.1 响应面实验结果

采用 Design expert 12 软件对表 2 中的数据进行二项式拟合,并对模型进行方差分析,得到二项式拟合方程为:

$$Y = 8.05 + 0.0362A + 0.0513B + 0.1175C - 0.075AB - 0.0875AC + 0.0475BC - 0.78A^2 - 0.195B^2 - 0.3375C^2 \quad (P < 0.0001, R^2 = 0.9969)$$

表 2 响应面实验设计与结果

Table 2 Design and results of response surface experiments							
序号	编码值			实际值			Y/%
	A	B	C	A SO ₃ 用量/%	B 预处理 温度/℃	C NaCl 质 量分数/%	
1	0	0	0	2.0	50	3.0	8.03
2	-1	1	0	1.0	60	3.0	7.14
3	-1	0	-1	1.0	50	1.0	6.67
4	0	-1	-1	2.0	40	1.0	7.36
5	0	0	0	2.0	50	3.0	8.10
6	-1	0	1	1.0	50	5.0	7.09
7	0	0	0	2.0	50	3.0	7.99
8	1	1	0	3.0	60	3.0	7.11
9	-1	-1	0	1.0	40	3.0	6.89
10	0	-1	1	2.0	40	5.0	7.49
11	0	1	-1	2.0	60	1.0	7.37
12	1	-1	0	3.0	40	3.0	7.16
13	0	0	0	2.0	50	3.0	8.06
14	1	0	-1	3.0	50	1.0	6.87
15	1	0	1	3.0	50	5.0	6.94
16	0	1	1	2.0	60	5.0	7.69
17	0	0	0	2.0	50	3.0	8.07

2.2.2 模型拟合与方差分析

表 3 为方差分析结果。从表 3 可以看出,姜黄精油提取率回归模型差异显著 (F 值为 251.43, $P < 0.0001$),表明对实验数据的拟合和预测效果良好,且模型中失拟项不显著 (F 值为 0.90, $P = 0.5151$),表明该模型是合理的^[29]。各因素显著性顺序为 $C > B > A$,即 NaCl 质量分数>预处理温度>SO₃ 用量。

回归模型的相关系数 (R^2) 值为 0.9969,只有总变异 (0.0031) 不能用模型来解释,因此,模型拟合效果很好,模型是可行的。 R^2_{Adj} 值为 0.9930 与预测 R^2 (0.9772) 相近,表明预测结果可靠。此外,

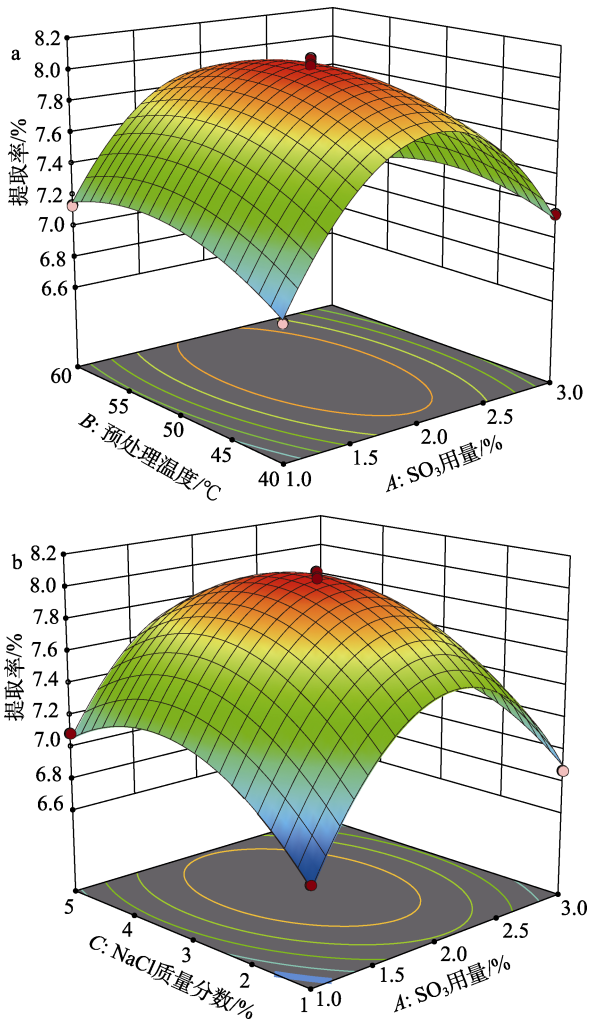
变异系数 (CV) 为 0.5521% (<10%),表明模型重现性良好^[30]。

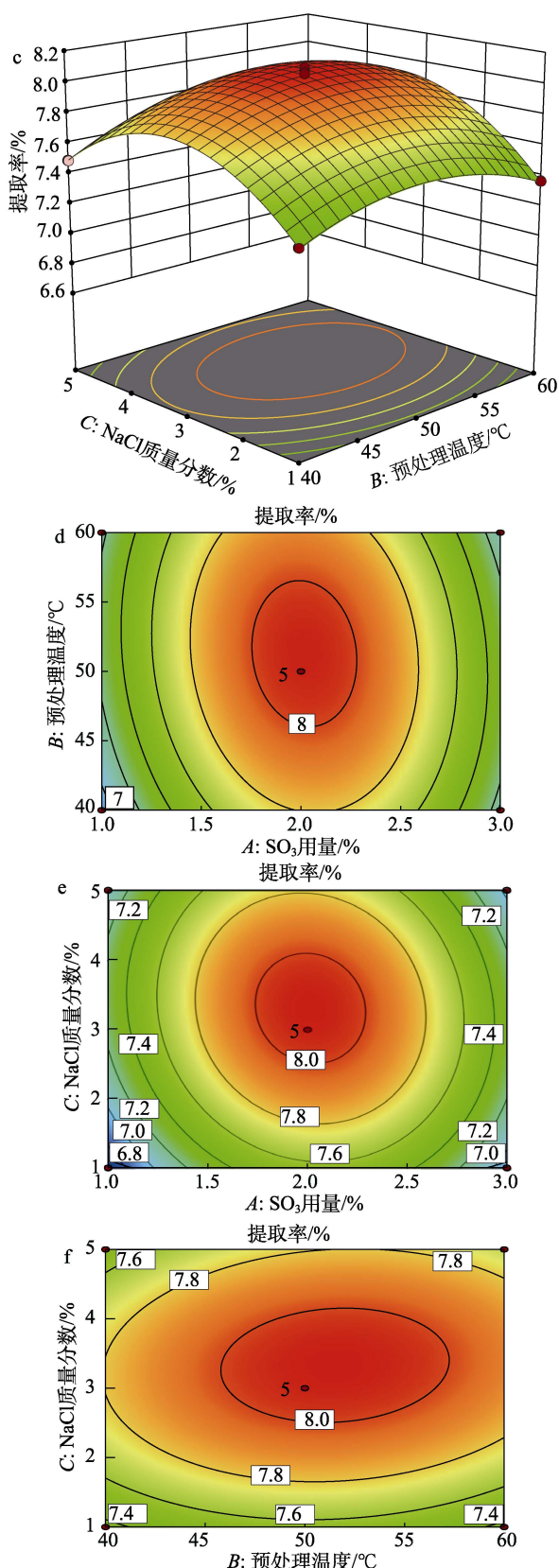
表 3 回归模型方差分析
Table 3 Analysis of variance of regression model

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	3.7900	9	0.4211	251.43	< 0.0001
A	0.0105	1	0.0105	6.28	0.0407
B	0.0210	1	0.0210	12.54	0.0094
C	0.1104	1	0.1104	65.94	< 0.0001
AB	0.0225	1	0.0225	13.43	0.0080
AC	0.0306	1	0.0306	18.28	0.0037
BC	0.0090	1	0.0090	5.39	0.0533
A ²	2.5600	1	2.5600	1529.36	< 0.0001
B ²	0.1601	1	0.1601	95.59	< 0.0001
C ²	0.6000	1	0.6000	358.22	< 0.0001
残差	0.0117	7	0.0017		
失拟项	0.0047	3	0.0016	0.90	0.5151
纯误差	0.0070	4	0.0017		
总差	3.8000	16			

2.2.3 响应面分析

图 5 为采用 Design-Expert 12 软件绘制姜黄精油的提取率、SO₃ 用量、预处理温度以及 NaCl 质量分数之间的三维曲面图。





a、d—SO₃用量与预处理温度的交互影响；b、e—SO₃用量与NaCl质量分数的交互影响；c、f—预处理温度与NaCl质量分数的交互影响
图5 不同因素对姜黄精油提取率影响的响应曲面(a~c)和等高线(d~f)

Fig. 5 Response surfaces (a~c) and contour plots (d~f) of different factors influencing extraction yield of turmeric essential oil

从图5可以看出, *AB*和*AC*的交互作用的等高线图呈椭圆形, 密度大, 表明两因素之间的交互作用高度显著, 与表3中方差分析结果一致($P=0.0080$ 和 0.0037 , 均 <0.01), 而*BC*的交互作用的等高线图接近圆形, 密度明显降低, 表明交互作用不显著, 与表3中方差分析结果也一致($P=0.0533>0.05$)。交互作用的3D图表明, 姜黄精油提取率随着SO₃用量、预处理温度和NaCl质量分数的增加呈现出先增加, 达到最高值后再降低的变化趋势, 此结果与单因素实验结果一致。

由响应面图可得到优化条件为: SO₃用量为2.01%, 预处理温度为51.51 °C和NaCl质量分数为3.33%。

2.2.4 最佳条件验证

在响应面图优化的基础上, 根据Design-Expert 12软件得到最佳提取条件为: SO₃用量为2.0%, 预处理温度为52 °C和NaCl质量分数为3.3%, 在此条件下提取3 h, 姜黄精油提取率为 $8.08\% \pm 0.23\%$, 与预测值 8.064% 较为接近, 比HD法姜黄精油提取率($5.73\% \pm 0.11\%$)提高41.0%。

在放大提取(2 kg)实验中, 3次提取率为 $8.23\% \pm 0.78\%$, 与小试结果相近, 但工艺稳定性有待提高。

2.3 SEM分析

图6为预处理前后姜黄饮片的SEM图。

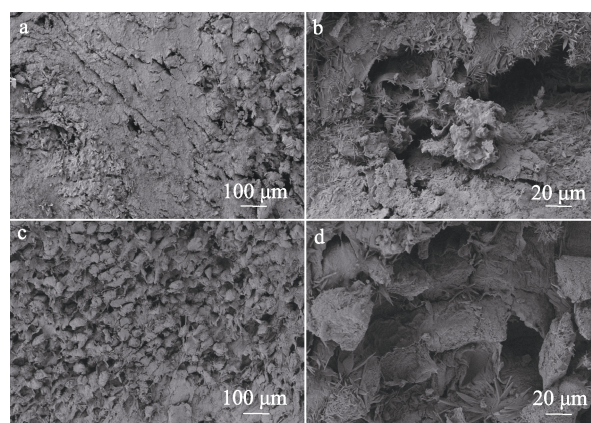


图6 预处理前(a、b)后(c、d)姜黄饮片在不同放大倍数下的SEM图

Fig. 6 SEM images of turmeric rhizome slices before pretreatment (a, b) and after pretreatment (c, d) at different magnifications

从图6可以看出, 预处理前姜黄饮片表面较平整(图6a)、孔洞较少(图6b), 而SO₃预处理后姜黄饮片的表面变得蓬松、凹凸不平 and 孔洞明显增加(图6c、d)。这是因为, SO₃气体与姜黄中的水分反应, 瞬间释放出大量的热量, 破坏了姜黄表面结构, 可以降低有效成分扩散时的阻力, 从而加快姜黄精油提取率。

2.4 提取动力学分析

在水蒸馏分离姜黄精油中, 一阶动力学模型应

用最广泛, 对 HD 法的拟合度优于其他模型, 式 (4) 为常用于拟合 HD 法提取精油的一阶动力学方程^[31-32]。

$$Y_t = Y_e[1 - \exp(-K_d t)] \tag{4}$$

式中: Y_e 为平衡时姜黄精油提取率, %; Y_t 为 t (h) 时姜黄精油提取率, %; K_d 为一阶动力学方程常数, h^{-1} 。

图 7 为 HD、SHD 和 SSHD 法在最佳条件下提取姜黄精油动力学实验拟合曲线。利用 Origin2021 软件中非线性拟合功能中的 BoxLucas1 函数, 拟合姜黄精油提取动力学方程, 得到的 Y_e 和 K_d 列于表 4。

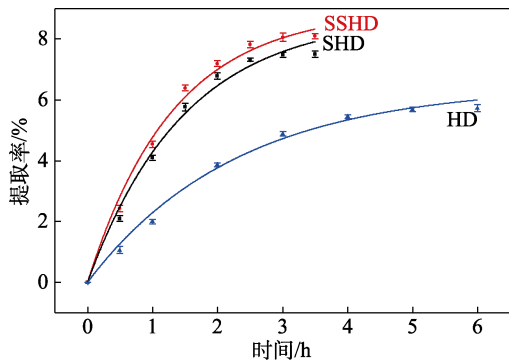


图 7 HD、SHD 和 SSHD 法提取姜黄精油动力学拟合曲线
Fig. 7 Extraction kinetics curve of turmeric rhizome essential oil extracted by HD, SHD and SSHD methods

表 4 提取动力学模型参数
Tabel 4 Extraction kinetic model parameters

提取方法	$Y_e/\%$		K_d/h^{-1}		R^2
	平均值	方差	平均值	方差	
HD	6.48	0.278	0.436	0.043	0.998
SHD	8.74	0.450	0.673	0.083	0.998
SSHD	8.94	0.345	0.763	0.113	0.998

从图 7 和表 4 可以看出, HD、SHD 和 SSHD 法提取姜黄精油动力学拟合方程的相关系数 (R^2) 均为 0.998, 表明动力学拟合方程符合姜黄精油提取过程。SSHD 法提取姜黄精油的 K_d 值从 HD 法的 $(0.436 \pm 0.043) \text{ h}^{-1}$ 提高到 $(0.763 \pm 0.113) \text{ h}^{-1}$, 表明 SO_3 预处理后

姜黄精油能够更快溶出, 这与 SEM (图 6) 观察到姜黄表面出现许多孔洞有利于姜黄精油溶出的结果一致。SSHD 法提取姜黄精油的 Y_e 值从 SHD 法的 $8.74\% \pm 0.450\%$ 提高到 $8.94\% \pm 0.345\%$, K_d 值从 SHD 法的 $(0.673 \pm 0.083) \text{ h}^{-1}$ 提高到 $(0.763 \pm 0.113) \text{ h}^{-1}$, 表明, 盐析可以提高姜黄精油提取率和提取速率。SSHD 法的提取率为 $8.94\% \pm 0.345\%$, 较 HD 法 ($6.48\% \pm 0.278\%$) 提高了 38.0%, 传质速率提高了 75.0%。

由图 7 还可看出, SO_3 预处理后, SSHD 法和 SHD 法提取时间从 3.0 h 延长到 3.5 h, 姜黄精油提取率的变化无统计学意义, 未处理时 HD 法提取时间从 5 h 延长到 6 h, 姜黄精油提取率的变化也无统计学意义。因此, SO_3 预处理后 SHD 法和 SSHD 法提取时间为 3 h, 未处理时 HD 法提取时间为 5 h, 姜黄精油提取率已达到较高值。与 HD 法相比, SO_3 预处理可显著降低提取时间, 从 5 h 降到 3 h。

2.5 姜黄精油成分分析

HD、SHD 和 SSHD 法提取的姜黄精油的 GC-MS 总离子流色谱图见图 8。HD、SHD 和 SSHD 法提取的姜黄精油的组分列于表 5。

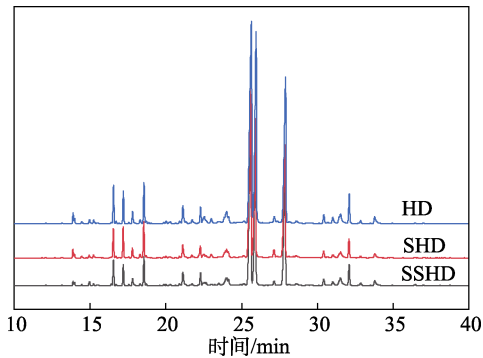


图 8 HD、SHD 和 SSHD 法提取的姜黄精油的 GC-MS 总离子流色谱图

Fig. 8 GC-MS ion diagram of turmeric rhizome essential oil extracted by HD, SHD and SSHD methods

表 5 姜黄精油化学成分
Table 5 Chemical components of turmeric rhizome essential oil

序号	保留时间/min	化合物名称	CAS 号	相似度/%	相对含量/%		
					SSHD	SHD	HD
1	13.883	α -檀香烯	512-61-8	94	0.80	0.40	0.42
2	13.982	反式石竹烯	87-44-5	93	0.32	0.47	0.31
3	14.455	α -香柠檬烯	18252-46-5	96	0.14	—	0.07
4	14.955	α -古芸烯	20016-73-3	95	0.25	0.39	0.36
5	15.224	β -金合欢烯	18794-84-8	96	0.28	0.24	0.13
6	15.315	γ -律草烯	26259-79-0	85	0.06	—	—
7	16.401	大牛儿烯 D	37839-63-7	92	—	—	0.13
8	16.534	α -姜黄烯	644-30-4	95	2.74	4.20	2.35
9	16.705	β -瑟林烯	17066-67-0	91	0.17	0.12	0.09

续表 5

序号	保留时间/min	化合物名称	CAS 号	相似度/%	相对含量/%		
					SSHD	SHD	HD
10	17.183	姜烯	495-60-3	97	2.96	3.97	1.99
11	17.550	吉马烯 A	28387-44-2	90	0.08	0.14	0.13
12	17.788	β -红没药烯	495-61-4	91	1.03	1.11	0.80
13	18.295	δ -榄香烯	20307-84-0	84	0.46	0.30	0.23
14	18.544	β -倍半水芹烯	20307-83-9	95	3.67	4.96	2.91
15	18.704	γ -红没药烯	13062-00-5	87	0.22	0.23	0.18
16	19.862	甘香烯	3242-08-8	86	0.07	0.15	0.11
17	20.011	环氧化蛇麻烯 II	19888-34-7	86	0.18	0.20	0.13
18	20.267	反式橙花叔醇	7212-44-4	85	0.21	0.15	—
19	20.903	表蓝桉醇	88728-58-9	90	0.16	0.22	0.17
20	21.115	2-甲基-6-(对甲苯基)庚-2-烯-4-醇	38142-57-3	93	1.60	1.51	1.69
21	21.340	石竹素	1139-30-6	89	—	0.14	—
22	22.275	1-异-丁基-2,5-二甲基苯	55669-88-0	86	1.41	1.81	1.29
23	22.524	α -檀香醇	115-71-9	87	0.57	0.54	0.31
24	22.655	(-)-佛曲烯醇	77171-55-2	85	0.26	0.26	0.35
25	22.990	姜酚	58334-55-7	93	0.43	0.41	—
26	23.495	愈创醇	489-86-1	89	—	—	0.18
27	24.115	γ -桉叶醇	1209-71-8	90	0.58	0.64	0.61
28	25.134	β -桉叶醇	473-15-4	93	0.19	0.19	—
29	25.582	ar-姜黄酮	532-65-0	95	31.40	29.17	33.73
30	25.898	α -姜黄酮	180315-67-7	95	21.46	21.93	21.50
31	27.138	吉马酮	6902-91-6	91	1.06	1.34	0.55
32	27.849	β -姜黄酮	82508-14-3	96	18.46	16.92	19.79
33	30.420	(6S,7R)-没药酮	72441-71-5	93	0.88	1.09	0.86
34	31.535	莪术二酮	13657-68-6	93	1.64	0.75	1.99
35	32.090	(E)- α -大西洋酮	108645-54-1	95	2.24	3.03	2.40
36	33.792	(Z)- γ -大西洋酮	108549-48-0	87	0.76	0.48	0.88
合计					96.74	97.46	96.64

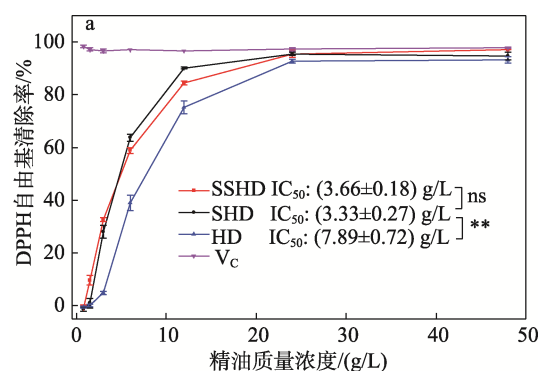
注：相似度由 NIST14 谱库给出；相对含量利用面积归一法进行计算；“—”代表未检出。

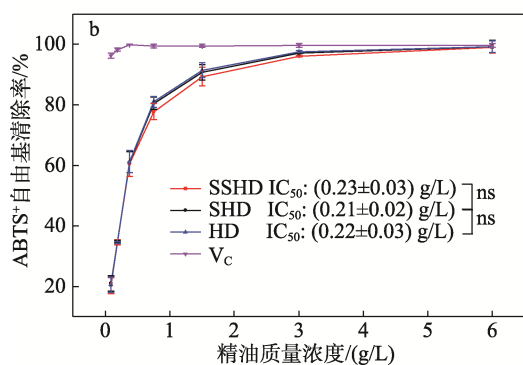
从表 5 可以看出, HD、SHD 和 SSHD 法提取的姜黄精油分别鉴定出 31、32 和 33 种化合物, 分别占总组分的相对含量为 96.64%、97.46% 和 96.74%。其中, HD、SHD 和 SSHD 法提取的姜黄精油中 ar-姜黄酮、 α -姜黄酮和 β -姜黄酮相对含量之和分别为 75.02%、68.02% 和 71.32%; SSHD 法提取的姜黄精油中 ar-姜黄酮、 β -姜黄酮和莪术二酮相对含量分别从 HD 法提取姜黄精油的 33.73%、19.79% 和 1.99% 降低到 31.40%、18.46% 和 1.64%; SSHD 法提取的姜黄精油中 α -姜黄烯、姜烯和 β -倍半水芹烯的相对含量分别从 HD 法提取的姜黄精油的 2.35%、1.99% 和 2.91% (总和 7.25%) 提高到 2.74%、2.96% 和 3.67% (总和 9.37%); SHD 法提取的姜黄精油中 ar-姜黄酮、 β -姜黄酮和莪术二酮的相对含量低于 SSHD, α -姜黄烯、姜烯和 β -倍半水芹烯的相对含量高于 SSHD 法。

2.6 姜黄精油抗氧化活性分析

图 9 为姜黄精油对 DPPH 和 ABTS⁺ 自由基的清除能力测定结果。

从图 9 可以看出, SHD 和 SSHD 法提取的姜黄精油对 DPPH 自由基清除作用明显强于 HD 法提取的姜黄精油, 其半数抑制质量浓度 (IC_{50}) 分别为 (3.33 ± 0.27) 、 (3.66 ± 0.18) 和 (7.89 ± 0.72) g/L; 当姜黄精油质量浓度为 24 g/L 时, 其对 DPPH 自由基的清除能力与 V_c 相当 (图 9a)。但 HD、SHD 和 SSHD 法提取的姜黄精油对 ABTS⁺ 自由基清除率无明显差异, 当姜黄精油质量浓度为 3 g/L 时, 其对 ABTS⁺ 自由基的清除能力与 V_c 相当 (图 9b)。





“ns”表示无统计学差异; “*”表示差异极显著

图 9 姜黄精油对 DPPH (a) 和 ABTS⁺ (b) 自由基的清除能力

Fig. 9 Scavenging ability of turmeric rhizome essential oil on DPPH (a) and ABTS⁺ (b) free radicals

3 结论

采用 SO_3 气体预处理协同盐析辅助水蒸馏法提取姜黄精油, 经单因素实验和响应面实验, 确定姜黄精油提取最佳工艺。

(1) SSHD 法提取姜黄精油的最佳提取条件为: SO_3 用量 2.0%, 预处理温度 52 °C, 预处理时间 50 min, NaCl 质量分数为 3.3%。在此条件下姜黄精油提取率为 $8.08\% \pm 0.23\%$ 。

(2) SO_3 气体预处理可以破坏姜黄结构, 加速姜黄精油溶出, K_d 值从 HD 法的 $(0.436 \pm 0.043) \text{ h}^{-1}$ 提高到 SSHD 法的 $(0.763 \pm 0.113) \text{ h}^{-1}$, SSHD 提取时间从 HD 法的 5 h 缩短至 3 h。

(3) SSHD 和 HD 法提取的姜黄精油总组分基本一致, 仅相对含量有一定变化, SSHD 法提取的姜黄精油中 ar-姜黄酮、 α -姜黄酮和 β -姜黄酮相对含量之和从 75.02% 降低到 71.32%, 而 α -姜黄烯、姜烯和 β -倍半水芹烯的相对含量之和从 7.25% 提高到 9.37%。

(4) SSHD 法提取的姜黄精油对 DPPH 自由基清除作用较 HD 法提取的姜黄精油明显提高, IC_{50} 从 $(7.89 \pm 0.72) \text{ g/L}$ 降低到 $(3.66 \pm 0.18) \text{ g/L}$, 而对 ABTS⁺ 自由基清除率无明显差别。

本文采用 SSHD 法可提高姜黄精油提取率, 节约时间, 而不影响姜黄精油质量, 具有较好的经济效益。

参考文献:

- [1] GUIMARÃES A F, VINHAS A C A, GOMES A F, *et al.* Essential oil of *Curcuma longa* L. rhizomes chemical composition, yield variation and stability[J]. Quim Nova, 2020, 43(7): 909-913.
- [2] IBÁÑEZ M D, BLÁZQUEZ M A. *Curcuma longa* L. rhizome essential oil from extraction to its agri-food applications. A review[J]. Plants, 2021, 10(1): 44.
- [3] LI S Y, YUAN W, DENG G, *et al.* Chemical composition and product

quality control of turmeric (*Curcuma longa* L.)[J]. Pharmaceutical Crops, 2011, 2: 28-54.

- [4] SOTIBOLDIEVA D I, MAHKAMOV T X. Component composition of essential oils *Curcuma longa* L. (zingiberaceae) introduced in Uzbekistan[J]. American Journal of Plant Sciences, 2020, 11(8): 1247-1253.
- [5] LU C, HU G S, GAO S, *et al.* Apoptotic and anti-proliferative effect of essential oil from turmeric (*Curcuma longa* L.) on HepG2 and H1299 cells[J]. Food Science and Technology Research, 2021, 27(3): 473-481.
- [6] WU Y Z, ZHANG Q, WEI X H, *et al.* Multiple anti-inflammatory mechanisms of zedoary turmeric oil injection against lipopolysaccharides-induced acute lung injury in rats elucidated by network pharmacology combined with transcriptomics[J]. Phytomedicine, 2022, 106: 154418.
- [7] QIANG Y, SI R, TAN S, *et al.* Spatial variation of volatile organic compounds and antioxidant activity of turmeric (*Curcuma longa* L.) essential oils harvested from four provinces of China[J]. Current Research in Food Science, 2021, 4: 882-890.
- [8] VINEESH P J, MATHEW A, KAVYAMOL P M, *et al.* Essential oils of cinnamon, turmeric and neem as potential control agents against home-invading acid flies (*Paederus fuscipes*) and darkling beetles (*Luprops tristis*)[J]. Journal of King Saud University-Science, 2023, 35(1): 102363.
- [9] SEPTAMA A W, TASFIYATI A N, KRISTIANA R, *et al.* Chemical profiles of essential oil from Javanese turmeric (*Curcuma xanthorrhiza* Roxb.), evaluation of its antibacterial and antibiofilm activities against selected clinical isolates[J]. South African Journal of Botany, 2022, 146: 728-734.
- [10] ZOU J B (邹俊波), ZHANG X F (张小飞), SHI Y J (史亚军), *et al.* Kinetic study of extraction of volatile components from turmeric by steam distillation[J]. China Journal of Traditional Chinese Medicine and Pharmacy (中华医药杂志), 2020, 35(3): 1175-1180.
- [11] MANZAN A C C M, TONIOLO F S, BREDOW E, *et al.* Extraction of essential oil and pigments from *Curcuma longa* L. by steam distillation and extraction with volatile solvents[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(23): 6802-6807.
- [12] HUNDIE K B, BULLO T A, BAYISA Y M, *et al.* Optimization of microwave-assisted hydro-distillation essential oil extracted from *Rumex crispus* leaves using definitive screening design[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2023, 16(5): 104665.
- [13] ZHANG Y (张勇), JIN Y X (金雨馨), LIU Z X (刘贞鑫), *et al.* Extraction process, chemical composition and antimicrobial properties of volatile oil from *Lagerstroemia indica* fruit[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(8): 1641-1647.
- [14] LI Y Y, HUANG L, XU Y F, *et al.* Optimization of enzyme-assisted extraction of rosemary essential oil using response surface methodology and its antioxidant activity by activating Nrf2 signaling pathway[J]. Molecules, 2024, 29(14): 3382.
- [15] ZHU P X, HAO M Y, SU F, *et al.* Mechanochemical-assisted extraction of essential oils from *Citrus aurantium* L. var. *amara* Engl[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 188: 115703.
- [16] BOUKHATEM M N, FERHAT M A, RAJABI M, *et al.* Solvent-free microwave extraction: An eco-friendly and rapid process for green isolation of essential oil from lemongrass[J]. Natural Product Research, 2022, 36(2): 664-667.
- [17] PRIYANKA, KHANAM S. Influence of operating parameters on supercritical fluid extraction of essential oil from turmeric root[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 188: 816-824.
- [18] MC-GAW D, SKEENE R. Comparison of the sub-critical fluid extraction of the essential oil of turmeric (*Curcuma longa* L.) with that of hydrodistillation[J]. Eng, 2021, 2(4): 608-619.
- [19] YANG X Y, ZHAO R, WEI M X, *et al.* An improved approach of salting-out solvent-free microwave mediated rotary distillation for essential oil preparation from fresh leaves of magnolia (*Oyama sieboldii*)[J]. Food Chemistry: X, 2022, 16: 100524.

(下转第 2552 页)