

# 同时蒸馏-萃取法(SDE)提取葱油及工艺优化

张凤芳, 马力\*

(西华大学生物工程学院, 四川成都 610039)

**摘要:**以新鲜大葱为研究对象,采用同时蒸馏-萃取法(SDE)提取葱油,利用毛细管气相色谱/质谱法(GC/MS)鉴定出25种化合物,其中含硫化合物13种,主要成分有:烯丙基甲硫醚、甲基甲基硫代亚磺酸酯、丙基甲基硫代磺酸酯、反式烯丙基丙基三硫醚等;醛类3种,2-甲基-2-戊烯醛、2-丁炔二乙基乙缩醛、3-丁炔二乙基乙缩醛;酯类6种,主要成分有:2-丁烯酸甲酯、3-戊烯酸、4-甲基-2-丙烯酸酯、2-丁烯酸乙酯等;酸2种,乙烯丁酸和2-甲基庚酸;醇类1种,2,4-二甲基-3-戊醇。在单因素实验基础上,选取蒸馏温度、料液比、同时蒸馏-萃取时间以及水浴温度进行正交实验,确定同时蒸馏-萃取法提取葱油最佳工艺参数为:蒸馏温度95℃、料液比1:2(g:mL)、同时蒸馏-萃取时间3.5h、水浴温度55℃,此条件下测得含硫化合物含量可达25.15mg/g。

**关键词:**同时蒸馏-萃取法(SDE),葱油,含硫化合物,正交实验设计

## Extraction on green onions oil using simultaneous distillation and solvent extraction(SDE) and technology optimization

ZHANG Feng-fang, MA li\*

(School of Bioengineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

**Abstract:** Green onions oil was extracted by Simultaneous Distillation and Solvent Extraction(SDE) method from green onions, and analyzed by GC/MS. 25 peaks were separated and identified, which contents 13 sulfur-containing compounds, such as allyl methyl sulfide, methyl thiosulfonates, propyl methyl ester thiosulfate sulfur, trans allyl propyl three sulfur ether. 3 aldehydes: 2-methyl-2-pentenal, 2-butyne diethyl acetal, 3-butyne diethyl acetal. 6 esters: such as 2-butenate, 3-pentenoic acid 4-methyl-methacrylate, 2-butenic acid vinyl ester. 2 acidics, vinyl butyrate, 2-methyl enanthate. 1 alcohol, 2,4-dimethyl-3-pentanol. Four extraction parameters including distil-off temperature, ratio of liquid to material, extracting time, bath temperature were optimized using orthogonal design based on single factor investigations for the extraction yield of sulfur-containing compounds. And optimum extraction condition for distil-off temperature 95℃, ratio of material to liquid 1:2 (g:mL), extracting time 3.5h, bath temperature 55℃. Under these conditions, the average content of sulfur-containing compounds was 25.15mg/g.

**Key words:** simultaneous distillation and solvent extraction(SDE); green onions oil; sulfur-containing compounds; orthogonal design

中图分类号: TS201.1

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2015)06-0290-05

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.06.055

大葱是多年生草本百合科葱属植物,含蛋白质、脂肪、碳水化合物、钙、磷、铁以及多种维生素等物质。大葱具有特殊的清香辛辣味,能促进消化液的分泌增进食欲,祛腥解腻,是制作菜肴良好的调味品。大葱所含的活性成分可降低血脂含量、延长凝血时间,对高血压、冠心病、动脉硬化具有良好的预防作用。大葱的生理活性物质主要是存在于大葱油中的含硫化合物,多为易挥发组分,包括二甲基三硫

醚、甲丙基二硫醚、丙基甲基硫代磺酸酯、甲基烯丙基硫代磺酸酯、甲硫醇、2,5-二甲基噻吩等<sup>[1]</sup>。另外,葱油对体内外人胃癌细胞的生长具有抑制作用<sup>[2]</sup>。目前大葱在国内市场主要应用于食品调味、保健品以及药品开发等方面,应用前景广泛。大葱的出口产品主要是初级和原料型,深加工产品较少。因此,对大葱进行深加工,尤其是提取高质量的葱油显得尤为重要。

收稿日期: 2014-07-30

作者简介: 张凤芳(1989-),女,硕士研究生,研究方向:农产品加工。

\*通讯作者: 马力(1956-),男,本科,教授,研究方向:农产品加工。

精油的提取方法主要有水蒸汽蒸馏法<sup>[3-4]</sup>、有机溶剂萃取法<sup>[5]</sup>、同时蒸馏-萃取法(SDE)<sup>[6-7]</sup>和超临界CO<sub>2</sub>萃取法(SFE)<sup>[8]</sup>等。水蒸汽蒸馏法结合有机溶剂法,提取过程不仅消耗大量的有机溶剂,且由于葱油粘壁造成葱油损失极大,不仅浪费成本,污染环境,还降低了葱油的提取效率。SFE法采用CO<sub>2</sub>作为萃取剂,极性低,不适用于含水量高的植物有效成分的提取,且成本高。SDE法是近年来才发展起来针对挥发性和半挥发性成分的提取方法,SDE法优点在于蒸馏与萃取同步进行。携带葱油的水蒸汽和有机溶剂在仪器上部相遇,葱油由于在水相和有机相中的分配系数不同,由水相转移至有机相,遇低温两相冷凝成液滴并在“U”形管中分离,水相流回至蒸馏瓶内,有机相则流回至萃取瓶内,此过程不断循环达到对精油的萃取。目前SDE法已用于洋葱<sup>[9]</sup>、安息茴香<sup>[10]</sup>、大蒜<sup>[11]</sup>、花椒挥发油<sup>[12]</sup>、火麻仁<sup>[13]</sup>等精油的提取上,并取得良好的提取效果,但国内鲜少报道有利用SDE法提取葱油的研究。本实验利用SDE法提取葱油并通过正交实验对提取工艺进行优化,为大葱资源的利用提供参考数据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与仪器

成都产大葱(葱白粗长) 购于当地农贸市场; 苯甲醇标准品 Sigma公司; 无水硫酸钠、二氯甲烷(分析纯) 成都科龙化工试剂厂;

JJ-2型组织捣碎机 江苏金坛市金城国胜实验仪器厂; KQ-100DE型超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司; DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器 郑州长城科工贸有限公司; 同时蒸馏-萃取装置 天长市长城玻璃仪器制造厂; 岛津GC-MSQP2010Plus 深圳市仪器设备有限公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 葱油提取 葱油提取传统工艺流程主要为: 大葱→预处理→粉碎→有机溶剂萃取→过滤→蒸馏→葱油。葱油提取工艺中,为阻止蒜氨酸(alliin)在催泪因子合成酶(LFS)作用下生成不具生物活性且极易挥发催泪因子(LF)<sup>[14]</sup>,需先将大葱热烫处理使LFS失活。另外,超声波的次级效应可加速目标成分溶出<sup>[15]</sup>。本实验通过SDE法提取葱油并对萃取工艺予以优化并对相关重要参数进行探讨。因此,改进后工艺流程如下:

新鲜大葱→预处理→灭酶→粉碎→超声波辅助萃取→同时蒸馏-萃取→分液→无水硫酸钠干燥→浓缩→葱油。

#### 1.2.2 流程说明

1.2.2.1 大葱预处理 葱白切段(长度约5cm),80℃水浴灭酶30min,组织捣碎机破碎成匀浆,取1000g浆液加入蒸馏水于室温超声处理60min。

1.2.2.2 提取方法 将1.2.2.1得到的匀浆装入SDE装置左侧的物料瓶,物料瓶置于油浴锅中进行蒸馏,SDE装置右侧的溶剂瓶中加入20mL二氯甲烷,置于水浴锅中进行水浴加热。物料瓶、溶剂瓶内温度分别达到设定值后,物料瓶内大葱精油随水蒸汽在SDE装置中上部与溶剂蒸汽相遇,由于大葱精油在水相

和有机溶剂相中分配系数不同而发生相转移,从水相转移至有机溶剂相完成萃取过程。水蒸汽和溶剂蒸汽冷凝,在“U”形管中被分开,流回各自的容器中。控制“U”型管中液滴滴下的速度为每15s滴下一滴,以保证实验的一致性,连续蒸馏4h,收集萃取液。

1.2.2.3 萃取液处理 小心收集萃取液,离心,下层溶液用无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥,除去水分,然后55℃恒温水浴除去溶剂,并浓缩至1000μL,加入苯甲醇作为内标物,使其浓度为10mg/g,GC-MS检测。

1.2.3 GC-MS检测 色谱柱:DB-5ms毛细管柱(30.0m×0.25mm,0.25μm);程序升温:50℃,保持3min,以7℃/min升温至180℃,保持2min,以4℃/min升温至250℃,柱箱温度50℃,进样口温度250℃,离子源温度230℃,接口温度280℃,进样量1μL,分流比为1:20;利用NIST谱库进行检索,所得质谱图与标准品质谱图进行比较,并查阅相关文献进行确证。

1.2.4 葱油得率计算方法 大葱的生理活性物质以及风味成分主要是存在于葱油中的含硫化合物,因此利用含硫化合物浓度来替代葱油得率。

$$\text{含硫化合物含量(mg/kg)} = \frac{\text{含硫化合物总峰面积}}{\text{内标物峰面积}}$$

×内标物浓度

1.2.5 单因素实验设计 分别在蒸馏温度(80~110℃)、料液比(1:1~1:5)、同时蒸馏-萃取时间(1~5h)以及水浴温度(40~70℃)范围内进行单因素实验,以葱油中含硫化合物含量为指标,固定蒸馏温度100℃,料液比1:3,水浴温度65℃,蒸馏时间4h,探究四因素对SDE法提取葱油中含硫化合物含量的影响。

1.2.6 正交实验设计 在单因素实验的结果基础上,采用L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交设计,选择蒸馏温度(A)、料液比(B)、同时蒸馏-萃取时间(C)以及水浴温度(D)四个因素,各因素选取3个水平,进行三因素四水平的正交实验,确定SDE法提取葱油的最佳工艺条件,正交因素水平见表1。

表1 因素水平表

Table 1 Factors and levels of central composite design

水平	因素			
	A 蒸馏温度(°C)	B 料液比(g:mL)	C 同时蒸馏-萃取时间(h)	D 水浴温度(°C)
-1	95	1:2	3.5	55
0	100	1:3	4	60
1	105	1:4	4.5	65

## 2 结果与分析

### 2.1 葱油化学成分检测与分析

经SDE法萃取的葱油,经GC-MS分析鉴定出25种化合物。葱油的总离子流色谱图与NTST谱库检索鉴定出的化学成分分别见图1和表2所示。

通过与标准图谱对照、分析,对于相似度较高的物质,根据标准图谱确定化学结构;对于含量较高但相似度低的化合物,需要查阅相关文献[16]确定可能的化学结构,结果见表2。

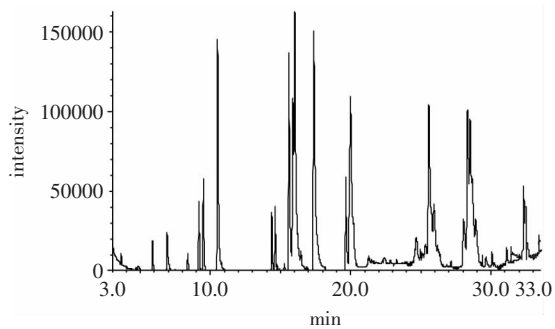


图1 葱油的总离子流图

Fig.1 Total ion flow diagram of green onions oil

由表2可知:共鉴定出25种化合物,约占挥发油总量的90%。其中,含硫化合物13种、醛类3种、不含硫酯类6种、酸2种、醇类1种;含硫化合物占挥发油总量60%以上,其中(亚)硫代硫磺酸酯占17.23%;烯丙基硫醚占的比例比较大,是因为硫代(亚)磺酸酯类物质在水与油介质中分解生成阿霍烯、二烯丙基硫醚、乙烯基二噻乙烯等<sup>[7]</sup>,这无疑造成了葱油活性成分的巨大损失;研究中检测到葱油化学成分与黄雪松研究结果有差异,黄雪松研究得到丙基甲基硫代硫磺酸酯含量最高,占挥发油总量的17%,可能是由于品种、产地,提取方法,检测仪器差异造成的。

## 2.2 单因素实验

表2 葱油化学成分

Table 2 The chemical composition of green onions oil

序号	峰号	分子式	化合物名称	相对含量(%)
1	1	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	2-甲基-2-戊烯醛	0.62
2	2	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S	硫酸丙酯	1.20
3	3	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> S	2,4-二甲基噻吩	0.39
4	4	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	甲基丙-1-烯基二硫醚	1.65
5	5	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S <sub>3</sub>	甲基丙-2-烯基三硫	1.98
6	6	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>3</sub>	二甲基三硫醚	7.06
7	7	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub>	二丙基二硫醚	1.35
8	8	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	1,2-二硫醚	1.39
9	9	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	丙基甲基硫代磺酸酯	6.29
10	10	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S	烯丙基甲硫醚	16.20
11	12	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS <sub>2</sub>	甲基甲烷硫代亚磺酸酯	10.94
12	13	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> S <sub>3</sub>	二丙基三硫醚	2.60
13	14	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> S <sub>3</sub>	反式烯丙基丙基三硫醚	9.75
14	16	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub>	异丙基丙基二硫醚	0.11
15	17	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	2-丁烯酸甲酯	7.67
16	18	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	3-戊烯酸,4-甲基-2-丙烯酸酯	6.73
17	19	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	2,4-二甲基-3-戊醇	1.52
18	20	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	2-丁烯酸乙烯酯	2.27
19	21	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	2-丁烯酸烯丙酯	1.39
20	22	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	乙烯丁酸	0.86
21	25	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	2-丁炔二乙基乙缩醛	0.91
22	26	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	3-丁炔二乙基乙缩醛	3.19
23	27	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	3-戊烯酸,4-甲基-2-丙烯酸酯	1.56
24	30	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	2-甲基庚酸	0.24
25	35	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub>	二甲基巴西酸酯	1.15

2.2.1 蒸馏温度对含硫化合物含量的影响 蒸馏温度对葱油含硫化合物含量的影响如图2所示。蒸馏温度的高低决定了葱油的品质优劣,温度过低,葱油无法随水蒸汽与有机相接触完成萃取过程;温度过高,葱油品质发生劣变。

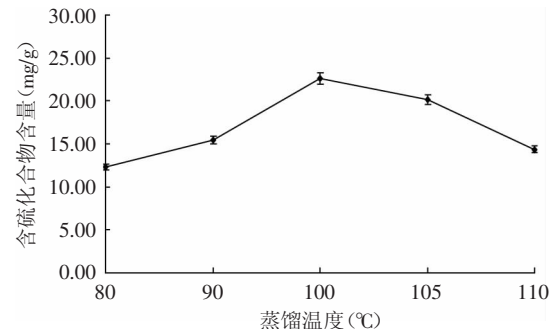


图2 蒸馏温度对葱油含硫化合物含量的影响

Fig.2 The effect of distil-off temperature on the extraction yield of sulfur-containing compounds

由图2可知,蒸馏温度在80~100℃时,含硫化合物含量随温度的升高而增加,100℃达到最大值22.59mg/g;继续升高温度,含硫化合物含量急剧下降,是由于逐渐升高温度,部分含硫化合物挥发或者发生分解导致含量降低。综合考虑,选择蒸馏温度为

100℃比较合适。

2.2.2 料液比对含硫化合物含量的影响 料液比对含硫化合物含量的影响如图3所示。由图3可知,料液比在1:1~1:3之间时,含硫化合物含量随料液比的增大而增加,当料液比为1:3时,含硫化合物含量达到最大值23.81mg/g;之后虽增大料液比,含硫化合物含量略有降低但变化不大。综合考虑,选择料液比为1:3为最适料液比。

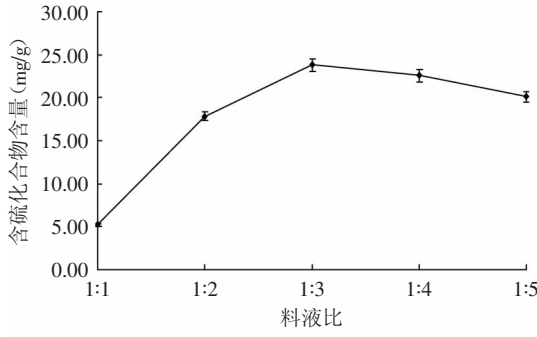


图3 料液比对含硫化合物含量的影响  
Fig.3 The effect of ratio of material to liquid on the extraction yield of sulfur-containing compounds

2.2.3 同时蒸馏-萃取时间对含硫化合物含量的影响 同时蒸馏-萃取时间对含硫化合物含量的影响如图4所示。由图4可知,同时蒸馏-萃取时间对含硫化合物含量影响很大:在1~4h之间,含硫化合物含量随时间的延长而增加,在4h处达最大值24.94mg/g;延长萃取时间,含硫化合物含量降低,可能是由于蒸馏时间过长,导致部分含硫化合物分解。综合考虑,同时蒸馏-萃取时间4h为佳。

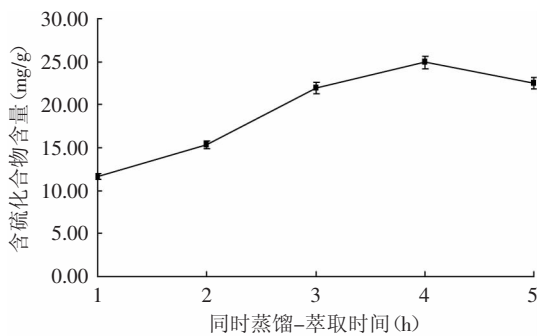


图4 同时蒸馏-萃取时间对含硫化合物含量的影响  
Fig.4 The effect of extracting time on the extraction yield of sulfur-containing compounds

2.2.4 萃取温度对含硫化合物含量的影响 水浴温度对含硫化合物含量的影响如图5所示。选择适当的水浴温度有利于葱油被充分萃取。由图5可知,对当水浴温度在40~60℃之间时,含硫化合物含量随水浴温度的升高而增加,在60℃时达到最大值22.74mg/g;继续升高温度,含硫化合物含量随水浴温度的升高略有下降但总体变化不大。综合考虑,选择水浴温度为60℃比较合适。

由表4可知,蒸馏温度和同时蒸馏-萃取时间对

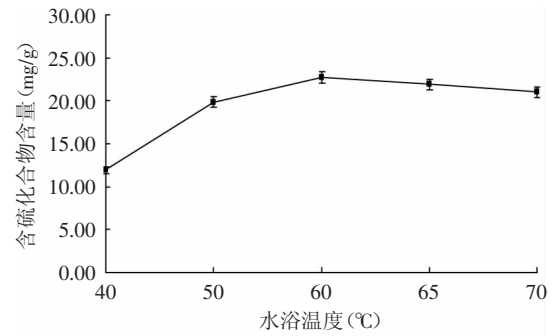


图5 水浴温度对含硫化合物含量的影响  
Fig.5 The effect of bath temperature on the extraction yield of sulfur-containing compounds

表3 实验设计方案和实验结果  
Table 3 Test design and results

实验号	A	B	C	D	含硫化合物含量 (mg/g)
1	-1	-1	-1	-1	23.33
2	-1	0	0	0	22.69
3	-1	1	1	1	21.59
4	0	-1	0	1	20.35
5	0	0	1	-1	19.91
6	0	1	-1	0	23.06
7	1	-1	1	0	19.89
8	1	0	-1	1	22.93
9	1	1	0	-1	22.52
k <sub>1</sub>	22.537	21.190	23.107	21.920	
k <sub>2</sub>	21.107	21.843	21.853	21.880	
k <sub>3</sub>	21.780	22.390	20.463	21.623	
R	1.430	1.200	2.644	0.297	

表4 方差分析

Table 4 Variance analysis of regression equation

变异来源	自由度DF	平方和SS	F值	F临界值	显著性
A	2	3.071	19.813	19.000	*
B	2	2.166	13.974	19.000	
C	2	10.490	67.677	19.000	*
D	2	0.155	1.000	19.000	
误差	2	0.15			

注:\*,为显著。

实验结果有显著影响,而料液比和水浴温度对实验结果影响不显著。极差R<sub>3</sub>>R<sub>1</sub>>R<sub>2</sub>>R<sub>4</sub>,各因子对指标的影响力大小依次为:蒸馏-萃取时间>蒸馏温度>料液比>水浴温度;由k值可得4因子的最佳组合为A<sub>1</sub>B<sub>3</sub>C<sub>1</sub>D<sub>1</sub>,即蒸馏温度95℃,料液比1:4,同时蒸馏-萃取时间3.5h,水浴温度55℃。由于料液比和水浴温度的选择对实验结果影响不显著,从节约能源的角度考虑,选择料液比最小,水浴温度最低,因此确定最佳提取工艺条件为蒸馏温度95℃、料液比1:2、同时蒸馏-萃取时间3.5h、水浴温度55℃。在上述工艺条件下进行三次平行实验,得到的含硫化合物含量的值为25.15mg/g。



### 3 结论

3.1 采用同时蒸馏-萃取法(SDE)提取葱油,利用毛细管气相色谱/质谱法共鉴定出25种化合物,约占挥发油总量的90%,其中含硫化合物有13种,醛类3种,不含硫酯类6种,酸2种,醇类1种。

3.2 通过正交实验得到同时蒸馏萃取法提取大葱油最佳工艺条件为:蒸馏温度95℃、料液比1:2(g:mL)、同时蒸馏-萃取时间3.5h、水浴温度55℃,此条件下得到的含硫化合物含量可达25.15mg/g。

#### 参考文献

- [1] 隗苗苗,崔波,张建磊,等. 大葱中活性物质的研究[J]. 食品与发酵科技,2012,46(5):62-64,73.
- [2] 周晓娜,任锡玲,常丽丽,等. 大葱油对体外外人胃癌细胞生长的抑制作用[J]. 肿瘤预防研究,2006,15(10):45-49.
- [3] THOMAS L, LEUNG S, CUMMING M. Genotypic variation in sulphur assimilation and metabolism of onion (*Allium cepa* L.). II: Characterisation of ATP sulphurylase activity[J]. Phytochemistry, 2011, 72(9): 888-896.
- [4] XU Yi Xiu, ZHANG Min, FANG Zhong Xiang, et al. How to improve bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) juice flavour quality: Effect of juice processing and storage on volatile compounds[J]. Food Chemistry, 2014, 151(15): 40-46.
- [5] 张巧娥, 哈斯额尔敦, 张霞, 等. 溶剂萃取法提取沙葱有效成分的工艺研究[J]. 食品科技, 2007, 2(1): 94-95.
- [6] 何洪巨, 王希丽, 张建丽. GC-MS法测定大葱、细香葱、小葱

中的挥发性物质[J]. 分析测试学报, 2004, 23(21): 98-101.

- [7] 黄雪松. 大葱挥发油含量与化学成分的分析[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(10): 114-117.
- [8] 葛保胜, 王秀道, 石滨. 药用大蒜提取物的超临界CO<sub>2</sub>萃取研究[J]. 中成药, 2002, 10(8): 571-573.
- [9] 李丽梅, 李景明, 孙亚青, 等. 不同因素对同时蒸馏萃取法提取洋葱精油的研究[J]. 食品科学, 2006, 27(2): 212-215.
- [10] 张东星, 冯高迁, 刘志昂, 等. 同时蒸馏-萃取法(SDE)提取安息茴香精油的研究[J]. 粮油食品科技, 2007, 15(6): 31-33.
- [11] 刘东文, 王国义, 孙亚青, 等. 同时蒸馏萃取影响大蒜油得率的几个因素分析[J]. 食品工业科技, 2005, 26(2): 87, 105-106.
- [12] 罗凯, 朱琳, 阚建全. 水蒸汽蒸馏-溶剂萃取-同时蒸馏-萃取法提取花椒挥发油效果比较[J]. 食品科技, 2012, 37(10): 234-236.
- [13] 戴煌, 方国珊, 李文峰, 等. 同时蒸馏萃取-气相色谱-质谱法分析大麻仁精油成分[J]. 食品科学, 2010, 31(14): 229-233.
- [14] IMAI S, TOMOTAKE M. An onion enzyme that makes the eyes water[J]. Nature, 2002, 419(17): 685.
- [15] 杨月云, 王小光, 周娟. 超声波辅助萃取菜花挥发油及其化学成分的气质联用分析[J]. 食品科学, 2013, 34(18): 98-102.
- [16] KUO M C, HO C T. Volatile Constituents of the distilled oils of welsh onions (*Allium Fistulosum* L. Variety *Maichuon*) and Scallions (*A. Fistulosum* L. Variety *Caespitosum*)[J]. J Agric Food Chem, 1992(40): 111-117.
- [17] THEODOR D, RUDOLF H, ILSE Z. Pharmazeutische Biologie [M]. Berlin: Springer Verlag, 2002: 101-105.

因本刊已被《中国知网》(包括“中国知网”优先数字出版库)独家全文收录,所以所付稿酬中已包含该网站及光盘应付的稿酬。