

花椒油树脂的低强度多频超声浸取特性研究*

曹雁平¹ 郝长春¹ 任 怡² 于 群¹

1(北京工商大学化学与环境工程学院,北京,100037) 2(北京香满家调味品厂,北京,100124)

摘 要 以乙醇为溶剂,进行了低强度(不超过1.2W/cm²)单频、双频复合和三频复合超声浸取花椒油树脂的研究,获得花椒油树脂在不同频率条件低强度超声场中的浸取特性。利用 DPS 系统建立包括温度、固液比、时间、粒度、功率强度和频率(20、50 和 135 kHz)等因素的均匀设计实验方案,以浸取液折光率和油树脂得率为指标,利用偏最小二乘法处理实验数据,以标准化回归系数评价各因素的影响强度。研究表明,三频超声浸取的浸取液折光率最高,为 1.372 6;双频超声浸取的花椒油树脂得率最高,为 30.1%。在单频超声浸取中,单因素起决定作用;双频复合超声浸取和三频复合超声浸取可以弱化温度因素的影响,而且双因素的共同作用更突出;双频复合超声的能量效率比单频超声和三频复合超声高。

关键词 花椒,油树脂,超声浸取,低强度,多频,均匀设计

花椒(*Zanthoxylum bungeanum* Maxia)属芸香科灌木或小乔木的干燥种皮,含挥发油 4%~7%,是中国特有辛香料之一^[1]。最近的研究发现双频超声场比单频超声场更加均匀^[2],能量效率明显提高^[3,4],在浸取浓度、速度和浸取率等方面存在优势^[5],在不同超声场中绿茶的不同成分浸出明显不同^[6]。文中进行了以无水乙醇为溶剂的低强度多频超声浸取(单频、双频复合、三频复合)花椒油树脂的研究,利用 DPS 系统^[7]设计,包括温度、固液比(质量比)、时间、粒度、强度(不超过 1.2W/cm²)和频率(20、50 和 135kHz)等影响因子的均匀设计方案,以浸取液折光率、油树脂得率为目标参数,利用偏最小二乘法处理实验数据,利用标准化回归系数评价各因素对目标参数的影响程度。

1 材料与方法

1.1 主要仪器装置与原材料

1.1.1 实验装置

JXD-02 型超声浸取装置(50、135 kHz 0.5W/cm²可调),北京金星超声波设备技术有限公司;JY96-2 型超声波细胞粉碎机(20kHz),宁波新芝生物科技股份有限公司。

1.1.2 主要原料

花椒,无水乙醇(AR)。

1.2 实验方法

1.2.1 花椒浸取液折光率的检测方法

利用阿贝折射仪测定。

1.2.2 低强度多频超声浸取法浸取花椒实验

1.2.2.1 低强度单频超声浸取法浸取花椒实验

单频(20Hz)超声浸取花椒油树脂混合水平均匀设计实验方案见表 1。在不锈钢杯中加入一定量的花椒,再按照实验方案设定的条件加入规定量、规定温度的无水乙醇,放入调好温度的水浴槽中,将调好功率的 JY96-2 型超声波细胞粉碎机变幅竿插入体系中,浸取规定时间后,取样测定该浸取液折光率;减压蒸馏回收乙醇,称取油树脂质量,计算得率,实验结果见表 1。

表 1 单频超声浸取花椒均匀设计方案和实验值¹⁾

因子	x1	x2	x3	x4	x5	折光率	得率/%	因子	x1	x2	x3	x4	x5	折光率	得率/%
N1	3	2	1	2	2	1.364 2	10.7	N7	2	3	3	3	2	1.368 9	18.1
N2	3	2	3	1	1	1.363 2	11.1	N8	2	3	2	1	3	1.367 9	22.9
N3	2	1	1	1	4	1.366 1	10.0	N9	1	2	1	3	3	1.368 3	12.9
N4	1	3	1	2	1	1.366 4	15.3	N10	1	2	3	2	4	1.366 9	12.1
N5	3	1	3	2	3	1.365 0	15.6	N11	3	3	2	3	4	1.364 4	26.7
N6	1	1	2	1	2	1.367 1	8.0	N12	2	1	2	3	1	1.366 4	13.4

1)x1:温度(℃),依次为 30、40、50; x2:固液比(g:mL),依次为 1:4、1:6、1:8; x3:时间(min),依次为 5、10、15; x4:粒度,依次为 20、60、80; x5:强度(w/cm²),依次为 0.2、0.4、0.6、0.8

第一作者:硕士,教授。

* 2004 年度北京市优秀人才资助项目

收稿日期:2005-12-23,改回日期:2006-01-21

1.2.2.2 低强度双频复合超声浸取法浸取花椒实验

双频复合(20kHz-50kHz 或 20kHz-135kHz 同时工作)超声浸取花椒油树脂混合水平均匀设计实验方案见表 2。方法同 1.2.2.1,实验结果见表 2。

表 2 双频复合超声浸取花椒均匀设计方案和实验值¹⁾

因子	x1	x2	x3	x4	x5	x6	折光率	得率/%	因子	x1	x2	x3	x4	x5	x6	折光率	得率/%
N1	1	2	3	3	1	3	1.366 5	23.7	N7	1	2	2	1	2	4	1.365 0	14.2
N2	2	1	1	2	1	4	1.365 8	9.6	N8	3	1	2	1	1	3	1.367 4	13.3
N3	3	2	2	3	1	1	1.367 3	17.8	N9	2	1	3	2	2	1	1.366 1	13.7
N4	2	3	1	3	2	3	1.367 5	25.8	N10	1	1	2	3	2	2	1.369 1	12.2
N5	1	3	1	2	1	1	1.363 7	11.2	N11	2	3	3	1	1	2	1.363 1	15.9
N6	3	3	3	2	2	4	1.366 0	30.1	N12	3	2	1	1	2	2	1.366 5	13.1

1)x1、x2、x3、x4 同表 1;x5:频率(kHz),依次为 20-50、20-135;x6:强度(w/cm²),依次为 0.4、0.6、0.8、1

1.2.2.3 低强度三频复合超声浸取法浸取花椒实验 浸取花椒树脂混合水平均匀设计实验方案见表 3。
三频复合(20kHz-50kHz-135kHz 同时工作)超声 方法同 1.2.2.1,实验结果见表 3。

表 3 三频复合超声浸取花椒均匀设计方案和实验值¹⁾

因子	x1	x2	x3	x4	x5	折光率	得率/%	因子	x1	x2	x3	x4	x5	折光率	得率/%
N1	1	3	3	2	1	1.365 0	12.9	N7	2	1	3	2	3	1.368 1	11.4
N2	1	2	2	1	1	1.364 8	16.6	N8	1	1	1	2	2	1.367 5	13.6
N3	3	2	1	1	3	1.363 9	20.7	N9	3	3	2	2	3	1.363 1	14.9
N4	2	2	1	3	1	1.365 4	18.3	N10	2	3	2	3	3	1.367 0	20.0
N5	3	1	2	3	1	1.372 6	19.9	N11	2	1	3	1	2	1.365 8	14.3
N6	3	2	3	3	2	1.369 0	18.3	N12	2	3	1	1	2	1.364 5	20.1

1)x1、x2、x3、x4 同表 1;x5:强度(w/cm²),依次为 0.6、0.9、1.2

2 结果与讨论

利用 DPS 系统中的偏最小二乘法软件处理实验

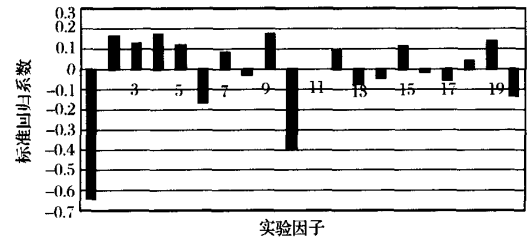
数据,进行统计分析,通过标准化回归系数(SRC)无量纲地比较各个自变量对因变量的影响,SRC 评价标准见表 4。

表 4 使用标准化回归系数评价自变量对因变量影响的标准

SRC 绝对值取值范围	影响程度	SRC 绝对值取值范围	影响程度	SRC 绝对值取值范围	影响程度
0.6≤ SRC	特别显著	0.3≤ SRC <0.4	明显	0.1≤ SRC <0.2	不明显
0.5≤ SRC <0.6	显著	0.2≤ SRC <0.3	比较明显	SRC <0.1	很不明显
0.4≤ SRC <0.5	比较显著				

2.1 单频超声浸取花椒

2.1.1 单频超声浸取花椒时各因素对浸取液折光率的影响



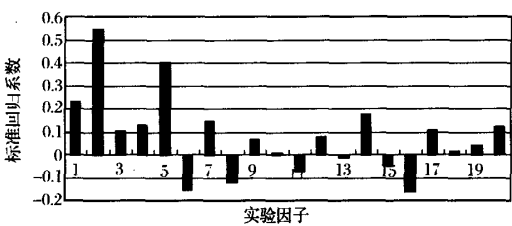
1:x1,2:x2;3: x3;4:x4;5:x5; 6:x1-x1;7:x2-x2;8:x3-x3;9:x4-x4; 10:x5-x5;11:x1-x2;12:x1-x3;13:x1-x4;14:x1-x5;15:x2-x3; 16:x2-x4;17:x2-x5;18:x3-x4;19:x3-x5;20:x4-x5; x1:温度; x2:固液比; x3:时间; x4:粒度; x5:强度

图 1 单频超声浸取花椒浸取液折光率标准化回归系数

由图 1 中标准化回归系数可以看出,除温度影响特别明显之外,其他单因素影响不明显。与单因素相比,双因素共同作用都较弱,粒度-强度(负相关),时间-强度,固液比-强度等组合影响不明显,其他很不

明显。

2.1.2 单频超声浸取花椒时各因素对得率的影响



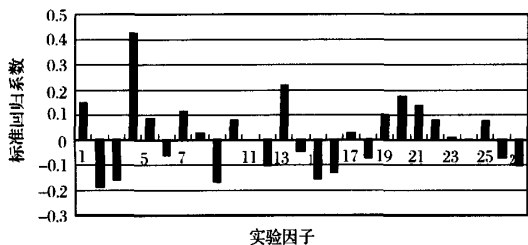
1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20 各因素同图 1

图 2 单频超声浸取花椒树脂得率的标准化回归系数

由图 2 中的标准化回归系数可以看出,单因素中,固液比影响显著,强度影响比较显著,温度影响比较明显。双因素共同作用的影响比较弱,都没有达到不明显水平的。

2.2 双频复合超声浸取花椒

2.2.1 双频复合超声浸取花椒时各因素对浸取液折光率的影响

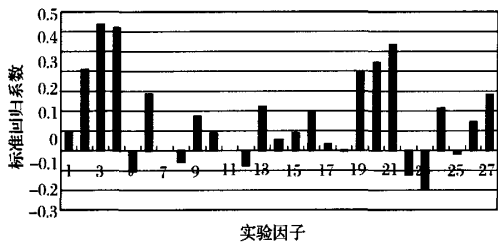


1:x1; 2:x2; 3:x3; 4:x4; 5:x5; 6:x6; 7:x1-x1; 8: x2-x2; 9: x3-x3 10:x4-x4; 11:x5-x5; 12:x6-x6; 13:x1-x2 14:x1-x3; 15: x1-x4; 16: x1-x5; 17: x1-x6; 18: x2-x3; 19: x2-x4; 20: x2-x5; 21: x2-x6; 22: x3-x4; 23: x3-x5; 24: x3-x6; 25: x4-x5; 26: x4-x6; 27: x5-x6; x1, x2, x3, x4 同图 1; x5:频率; x6:强度

图 3 双频复合超声浸取花椒浸取液折光率标准化回归系数

由图 3 中标准化回归系数可以看出,单因素中粒度影响比较显著,固液比、温度和时间影响不明显,其他单因素影响很不明显。与单因素相比,双因素共同作用中不同因素组合的影响都未超过不明显水平。

2.2.2 双频复合超声浸取花椒时各因素对油树脂得率的影响



1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21, 22,23,24,25,26,27 各因素同图 3

图 4 双频复合超声浸取花椒油树脂得率的标准化回归系数

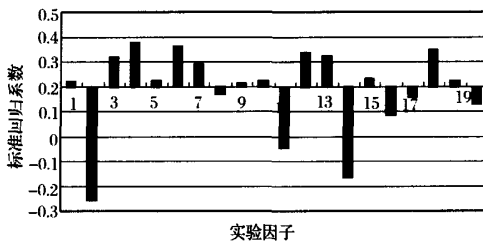
由图 4 中标准化回归系数可以看出,单因素中时间和粒度影响明显,固液比影响比较明显,其他很不明显。双因素共同作用中固液比-强度、固液比-频率、固液比-粒度的共同作用比较明显,其他组合作用很不明显。

2.3 三频复合超声浸取花椒

2.3.1 三频复合超声浸取花椒时各因素对浸取液折光率的影响

由图 5 中的标准化回归系数可以看出,单因素中固液比影响比较显著,粒度、时间影响不明显,其他单因素影响很不明显。双因素共同作用中温度-强度的共同作用明显,温度-固液比的共同作用比较明显,其它组合的影响程度均未超过不明显水平。

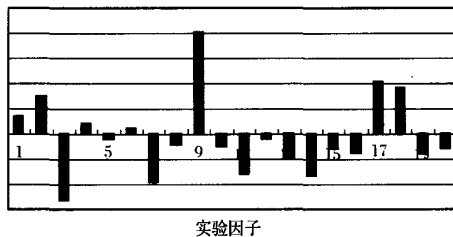
2.3.2 三频复合超声浸取花椒时各因素对油树脂得



1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20 各因素同图 1

图 5 三频复合超声浸取花椒浸取液折光率的标准化回归系数

率的影响



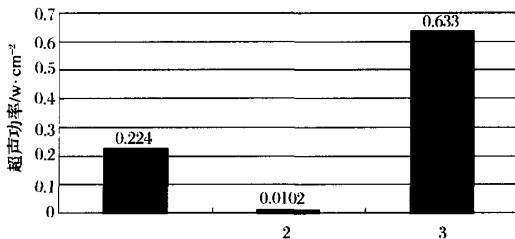
1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20 各因素同图 1

图 6 三频复合超声浸取花椒油树脂得率的标准化回归系数

由图 6 中标准化回归系数可以看出,单因素中时间影响比较显著,其他因素影响没有超过不明显水平。双因素共同作用中,除固液比-强度组合的共同作用比较明显之外,其他双因素组合作用未超过不明显水平。

2.4 在 3 种超声场中超声功率对花椒浸取液折光率影响的定量分析

在单频、双频复合、三频复合等 3 种超声浸取中,温度、固液比因素水平为 1,其他因素水平为 2,利用获得的数学模型计算在浸取液折光率为 1.366 时超声场的功率强度,结果见图 7。



1:单频超声浸取;2:双频超声浸取;3:三频超声浸取

图 7 浸取液为 D20n1.366 时 3 种超声场的功率强度

从图7可以看出,双频复合超声的能量效率比单频超声高很多,但三频超声并没有表现出相同的效果。考虑到可能造成油树脂得率误差的因素较多,所以没有比较不同超声场能量效率对其的影响。

3 结 论

在3种类型的超声浸取中,各种因素对浸取液折光率和油树脂得率的影响明显不同;(1)三频超声浸取的浸取液折光率最高,为1.3726;双频超声浸取的花椒油树脂得率最高,为30.1%。(2)在单频超声浸取中,单因素的作用是决定性的;在双频复合超声浸取和三频复合超声浸取中,双因素的作用突出。(3)对于挥发性成分的浸取,温度越高越不利浸取,但是双频复合超声浸取和三频复合超声浸取可以弱化温度因素的影响,其原因有待进一步研究。(4)双频复合超声的能量效率比单频超声高很多,但三频超声并没有表现出相同的效果,其原因需要研究确定。

参 考 文 献

- 1 林进能.天然食用香料生产及应用[M].北京,轻工业出版社,1991
- 2 任金莲,牛 勇,张明铎.复合频率超声波清洗场均匀性研究[J].声学学报,2003,28(2):127~129
- 3 Gogate Parag R, Mujumdar Sukti, Pandit Aniruddha B. Sonochemical reactors for wastewater treatment: comparison using formic acid degradation as a model reaction[J]. Advances in Environmental Research, 2003, 7(2):283~299
- 4 Sivakumar Manickam, Tatake Prashant A, Pandit Aniruddha B. Kinetics of p-nitrophenol degradation: effect of reaction conditions and cavitation parameters for a multiple frequency system[J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 85(2~3): 327~338
- 5 曹雁平,孙宇梅,李晓岩,等.低强度多频超声浸取碱蓬籽油[J].精细化工,2005,22(7):555~560
- 6 曹雁平,刘佐才.不同超声场对绿茶氨基酸和咖啡因选择性浸取影响的初步研究[J].食品科学,2005,26(7): 89~94
- 7 唐启义,冯明光著.实用统计分析及其DPS数据处理系统[M].北京:科学出版社,2002

Study on the Effects on Extracting *Zanthoxylum piasezkii* Maximl Oleoresin by Low Intensity and Several Frequencies Ultrasound

Cao Yanping¹ Hao Changchun¹ Ren Yi² Yu Qun¹

1(School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology Business University, Beijing 100037, China)

2(Beijing XMJ Condiment Factory, Beijing 100124, China)

ABSTRACT Extracting *Zanthoxylum piasezkii* Maximl with ethanol by single-frequency ultrasound(SFU), dual-frequency-complex ultrasound(DCU) and tri-frequency-complex ultrasound(TCU) at low ultrasonic intensities(up to $1.2\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) were studied. In order to find out the characteristics of extraction the oleoresin, and make the experimental plan of various experimental conditions, such as temperature, solid and liquid rate, time, granularity, intensity and frequency(20kHz, 50kHz and 135kHz), the uniform design was done by DPS, and the test data was processed with PLS procedure for the irrefrangibility and the oleoresin yield, then the effect of the factors was confirmed by the standard regression coefficient. The result shows that the highest value of the irrefrangibility and the oleoresin yield is D20n1.3726 in DCU and 30.1% in TCU respectively. In addition, the single-factor plays an important part in SFU. Temperature influence is weakened in DCU and TCU, and dual-factor effect is stronger, the energy efficiency in DCU is higher than in SFU and TCU.

Key words *Zanthoxylum piasezkii* Maximl, oleoresin, ultrasonic extraction, several frequencies, low ultrasonic intensity, uniform design

信 息 窗

辣椒素可诱发前列腺癌细胞“自杀”

美国和日本科学家在最新一期美国《癌症研究》月刊上报告说,他们在研究中发现,辣椒素可诱发前列腺癌细胞“自杀”。

在研究中,科学家在实验鼠身上植入人类前列腺癌细胞,然后让病鼠每周进食3次辣椒素,每次进食量相当于人类进食的400mg。研究表明,进食辣椒素实验鼠的肿瘤尺寸仅为参照鼠的1/5,辣椒素可导致病鼠体内80%的人类前列腺癌细胞“自杀”。

细胞“自杀”是一种细胞受环境刺激后在基因调控下所产生的自然死亡现象。研究人员指出,辣椒素对人类前列腺癌细胞培养物有很好的抗扩散效果,并能极大抑制实验鼠体内人类前列腺癌的生长。这一研究结果显示辣椒素也许能提供治疗前列腺癌的新途径。