

不同因素对马尾松松针精油提取率的影响

吴佳盈^{1*}, 刘俊², 汪嘉乐¹, 肖纪元¹, 李浦瑞¹, 赵运林², 徐正刚^{1,2#}

¹西北农林科技大学林学院, 陕西 杨凌

²中南林业科技大学, 湖南省环境资源植物开发与利用工程技术研究中心, 湖南 长沙

收稿日期: 2022年3月6日; 录用日期: 2022年4月13日; 发布日期: 2022年4月21日

摘要

马尾松是我国重要的造林树种, 产量丰富。为优化马尾松松针精油提取工艺, 本研究综合考察了样品处理方式、溶剂种类、溶剂浓度、超声处理时长、料液比和蒸馏时间对马尾松松针精油提取率的影响, 结合响应面设计等方法, 确定了马尾松松针精油提取的最佳条件。单因素试验确定最佳提取条件为: 选择风干马尾松针作为提取原料、选择浓度为2%的MgSO₄溶液作为溶剂、超声处理时长为15 mins、料液比为1:5、蒸馏时间为4 h。通过响应面模拟, 确定最佳工艺条件为: 溶剂浓度6%、料液比1:5.8、蒸馏时间4.47小时。在该条件下得到的最优精油提取量为399.193 mg/g, 优化后木质剩余物精油提取率提高了17.41%。本研究为进一步优化马尾松松针精油提取工艺提供了试验支持。

关键词

马尾松, 精油, 提取率, 工艺优化

Effects of Different Factors on the Extraction Rate of Essential Oil from Massoniana Pine Needles

Jiaying Wu^{1*}, Jun Liu², Jiale Wang¹, Jiyuan Xiao¹, Purui Li¹, Yunlin Zhao², Zhenggang Xu^{1,2#}

¹College of Forestry, Northwest A&F University, Yangling Shaanxi

²Hunan Research Center of Engineering Technology for Utilization of Environmental and Resources Plant, Central South University of Forestry and Technology, Changsha Hunan

Received: Mar. 6th, 2022; accepted: Apr. 13th, 2022; published: Apr. 21st, 2022

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 吴佳盈, 刘俊, 汪嘉乐, 肖纪元, 李浦瑞, 赵运林, 徐正刚. 不同因素对马尾松松针精油提取率的影响[J]. 林业世界, 2022, 11(2): 96-105. DOI: 10.12677/wjf.2022.112012

Abstract

Pinus massoniana is an important afforestation tree species in China with abundant yield. In order to optimize the extraction process of pine needle essential oil from *Pinus massoniana*, this study comprehensively investigated the effects of sample treatment method, solvent type, solvent concentration, ultrasonic treatment time, solid-liquid ratio and distillation time on the extraction rate of pine needle essential oil from *P. massoniana*, combined with response surface design and other methods to determine the optimal conditions for the extraction of essential oil from *P. massoniana* needles. The optimal extraction conditions were determined by single factor experiment as follows: air-dried *P. massoniana* needles were selected as the extraction raw material, $MgSO_4$ solution with a concentration of 2% was selected as the solvent, the ultrasonic treatment time was 15 minutes, the material-liquid ratio was 1:5, and the distillation time was 4 hours. Through response surface simulation, the optimal process conditions were determined as follows: solvent concentration 6%, solid-liquid ratio 1:5.8, distillation time 4.47 hours. Under these conditions, the optimal extraction amount of essential oil was 399.193 mg/g, and the extraction rate of essential oil from wood residues increased by 17.41% after optimization. This study provides experimental support for further optimizing the extraction process of pine needle essential oil from *P. massoniana*.

Keywords

Pinus massoniana, Essential Oil, Extraction Rate, Process Optimization

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

松针为松科松属植物的针叶，分布十分广泛，在全世界共有 10 属约 230 多种，在我国共有 10 属约 120 多种[1]。松针的主要来源是湿地松(*Pinus elliottii*)、黑松(*P. thunbergii*)、云南松(*P. yunnanensis*)、华山松(*P. armandii*)、黄山松(*P. taiwanensis*)、马尾松(*P. massoniana*)、油松(*P. tabulaeformis*)、红松(*P. koraiensis*)、西伯利亚红松(*P. sibirica*)等，以及蓄积量较少的巴山松(*P. henrg*)、白皮松(*P. bungeana*)、地盘松(*P. yunnanensis var. pygmaea*)、海南五针松(*P. fanzeliana*)、高山松(*P. densata*)、火炬松(*P. taeda*)等[2]。松针再生速度快，一年四季都可以采收、分布地区和面积广泛，是一种可持续利用的天然再生资源。我国的松林面积已达到约 6100~6700 万公顷，而松针的蕴藏量已达到 1 亿吨以上。在我国，主要林区再加上抚育间伐林中的幼龄树，每年月可获得 200~300 万吨[3]松针资源。

松针的主要成分为：氨基酸、微量矿物质、维生素、黄酮类化合物、精油、叶绿素、莽草酸、木质素和可溶性物质等多种活性物质，其中精油是主要的生物活性成分。松针精油是从松树的茎和叶中提取、分馏出来的一种无色或淡黄色的液体，其具有愉快香味[1]。松针精油的组成成分较为复杂，主要包括：高级醛、萜烯、萜烯醇及其酯类等不饱和化合物，如 β -蒎烯、 α -蒎烯、大根香叶烯等萜类化合物等十多种化学成分。其中一些成分具有的非常好的生理活性，使得松针精油具有很好药用功效[1] [2]。

目前松针中精油提取工艺提取率相对较低，不同因素及提取工艺对精油提取率具有重要影响。传统的提取方法主要有水蒸气蒸馏法、有机溶剂浸提法、压榨法等。胡文杰等[4]利用水蒸气蒸馏法提取新鲜雪松松针样品中的精油，用无水硫酸钠干燥，测得提取率为 0.39%。刘敏莉等[5]利用石油醚冷浸提取并精制得

到油松和樟子松松针精油, 该方法的不足之处在于溶剂需要多次更换, 且有残留。崔义等[6]以正己烷为溶剂提取樟子松和黑皮油松鲜针叶中的精油, 利用索氏提取装置, 85℃水浴提取 4 h, 弃去水相, 用旋转薄膜蒸发法除去溶剂。刘桂林等[7]综合以上两种方法, 分别利用水蒸气蒸馏法和松针-乙醇-石油醚提取法, 分析比较得: 水蒸气蒸馏法提取率最高为 0.275%, 平均提取率为 0.268%。松针-乙醇-石油醚提取法的最佳提取工艺条件为料液比为 1:9, 乙醇浓度为 83%~79%, 石油醚用量为 300 ml/kg 松针, 得率最低为 0.47%, 最高为 0.81%, 总结出松针-乙醇-石油醚提取法较为高效。精油提取的新技术有微波诱导法、吸附法、分子蒸馏技术、超临界 CO₂ 萃取技术等。李海龙等[8]利用超临界 CO₂ 提取工艺提取马尾松针精油, 确定最适工艺为: CO₂ 流量 20 L/h、萃取压强 18 MPa、萃取温度 40℃、分离 I 压强 8 MPa。包怡红等[9]向粉碎后的黑皮油松松针中加入 NaCl 溶液, 置于不同的超声功率下处理, 回流收集精油, 并采用正交试验确定提取的最佳工艺条件为: 超声功率为 240 W, 超声时间为 60 min, NaCl 质量分数为 4%, 蒸馏时间为 5 h, 黑皮油松松针精油得率为 0.3882%。汤海鸥等[10]对比了常规蒸馏法和复合酶法提取, 确定复合酶法提取松针粉工艺酶解条件最佳参数是: 温度为 50℃, pH = 4.5, 时间为 6 h, 加酶量为 4%, 其中酶解温度和 pH 是影响提取率的最关键因素。对加酶最佳实验组和常规实验结果进行 t 检验比较, 结果表明差异极显著。刘晓庚等[11]综合比较了水蒸气蒸馏法、微波法、酶法、微波辅助酶法和微波辅助离子液体酶法, 结果测得: 咪唑类离子液体相较于胍类离子液体提取效果更佳, 并得到微波辅助离子液体酶法提取的适宜条件为: 水分 10%~13%、温度(50 ± 5)℃、pH 值 4.0~5.5、离子液体与松针的质量比 4.0~5.5:1、酶解时间 60~90 min, 微波辐照时间 10~14 min, 微波功率中低档, 该条件下精油提取率为 0.530%。

马尾松是我国重要的造林树种, 其松针资源丰富, 是松针精油提取的重要来源。当前虽然对马尾松松针精油提取有一定研究, 但所涉因素有限。为了进一步探究马尾松松针精油提取工艺的最佳条件, 研究对不同因素对松针精油提取率的影响开展研究, 以期得到提取马尾松松针精油的最佳提取工艺条件。

2. 材料与方法

2.1. 实验材料

实验所用马尾松松针采自湖南省浏阳市永和镇七宝山村(E113.8623, N28.29651)。2020年3月前往该区域选择胸径为 10 cm 左右健康马尾松植株, 选择 15 棵植株。记录采样地经纬度、海拔、坡度等信息。在每科植株的上中下三个部位及四个方位分别取等量马尾松松针, 混合。每科植株采集 2 kg 松针。将所采集松针带回实验室, 用清水洗去灰尘等杂物, 晾干, 混合均匀。

2.2. 单因素实验设计

对松针精油的提取率可能会造成影响的因素有: 样品数理方式、溶剂的种类、溶剂浓度、超声处理的时长、料液比和蒸馏时间等。研究采用单因素实验方案探讨不同因素对马尾松松针精油提取的影响。所有试验均重复 3 次。

样品处理方式分为: 新鲜马尾松松针、新鲜马尾松针段(2 cm 左右)和风干马尾松松针三种。分别取鲜马尾松针、鲜马尾松针粉碎和风干马尾松针 200 g, 以水为溶剂, 在料液比为 1:3 的条件下蒸馏 3 小时, 记录不同处理下所得精油的提取率。

取一定质量的风干马尾松针, 不做切割处理, 分别以水、2% MgSO₄ 和 2% NaCl 为溶剂, 在料液比为 1:3 的条件下蒸馏 3 小时, 记录不同溶剂种类条件下所得精油的质量, 并精油提取率。

取一定质量的风干马尾松针, 不做切割处理, 以浓度分别为 2%、4%、6% 的 MgSO₄ 为溶剂, 在料液比为 1:3 的条件下蒸馏 3 小时, 记录不同溶剂种类条件下所得精油的质量, 并计算精油提取率。

取一定质量的风干马尾松针, 不做切割处理, 以浓度为 2% 的 MgSO₄ 溶液为溶剂, 料液比为 1:3, 在

超声功率为 270 W 的条件下分别处理 15 mins 和 30 mins, 蒸馏 3 小时, 记录不同超声处理时间下所得精油的质量, 并计算精油提取率。

取一定质量的风干马尾松针, 不做切割处理, 以浓度为 2% 的 $MgSO_4$ 溶液为溶剂, 在料液比分别为 1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8 的条件下蒸馏 3 小时, 记录不同料液比下所得精油的质量, 并计算精油提取率。

取一定质量的风干马尾松针, 不做切割处理, 以浓度为 2% 的 $MgSO_4$ 溶液为溶剂, 在料液比为 1:5 的条件下, 分别蒸馏 1 h、2 h、3 h、4 h、5 h, 记录不同溶剂种类条件下所得精油的质量, 并计算精油提取率。

上述实验中马尾松松针精油的提取率以下公式计算。

$$E = (m_1/m_2) \times 100\%$$

其中, E 为松针精油的提取率(%), m_1 为提取所得的松针精油质量(g), m_2 为松针质量(%).

2.3. 响应面试验设计

根据单因素实验结果, 选取溶剂浓度、料液比、蒸馏时间三因素做响应面设计, 设计如下(表 1):

Table 1. Response surface design of essential oil extraction from *Pinus massoniana*

表 1. 马尾松精油提取响应面设计

| Run | A: 溶剂溶度(%) | B: 料液比(g/ml) | C: 蒸馏时间(h) | 精油量(g) |
|-----|------------|--------------|------------|--------|
| 1 | 4 | 1.5 | 3 | 0.28 |
| 2 | 6 | 1.7 | 3 | 0.36 |
| 3 | 4 | 1.3 | 1 | 0.07 |
| 4 | 4 | 1.7 | 5 | 0.3 |
| 5 | 4 | 1.5 | 3 | 0.28 |
| 6 | 2 | 1.7 | 3 | 0.28 |
| 7 | 2 | 1.3 | 3 | 0.29 |
| 8 | 6 | 1.3 | 3 | 0.34 |
| 9 | 2 | 1.5 | 5 | 0.34 |
| 10 | 4 | 1.3 | 5 | 0.31 |
| 11 | 4 | 1.5 | 3 | 0.26 |
| 12 | 6 | 1.5 | 5 | 0.39 |
| 13 | 4 | 1.5 | 3 | 0.3 |
| 14 | 4 | 1.7 | 1 | 0.07 |
| 15 | 2 | 1.5 | 1 | 0.1 |
| 16 | 4 | 1.5 | 3 | 0.28 |
| 17 | 6 | 1.5 | 1 | 0.13 |

2.4. 数据处理

在单因素实验设计中, 利用独立样本 t 检验分析不同超声波处理时间对马尾松松针精油提取率的影响, 利用单因素方差分析其他因素对松针精油提取率的影响。上述分析在 *SPSS 18.0* 软件中进行。响应面实验设计和数据分析利用 *Design Expert 10* 软件进行。研究中的显著水平定为 0.05。

3. 结果及分析

3.1. 样品处理方式对提取率的影响

不同的样品处理方式对马尾松针精油提取率的影响如图 1 所示, 选用风干马尾松针时得率最高, 为 0.30%; 选用鲜马尾松针时的得率次之, 为 0.28%; 选用鲜马尾松针粉碎时得率最低, 为 0.27%; 因此在提取马尾松针精油时, 选择风干马尾松针作为提取原料能够提高精油提取率。

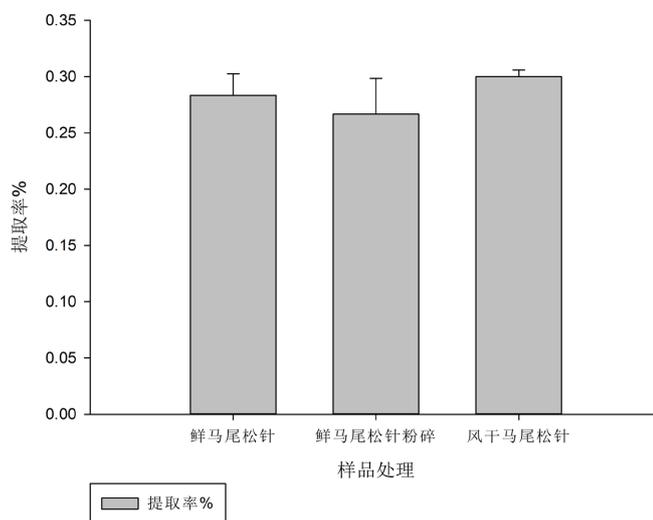


Figure 1. Effect of sample treatment on extraction rate

图 1. 样品处理方式对提取率的影响

3.2. 溶剂种类对提取率的影响

不同溶剂种类对马尾松针精油提取率的影响如图 2 所示, 溶剂选用 2% $MgSO_4$ 溶液时的提取率最高, 为 0.31%; 溶剂选用水时的提取率次之, 为 0.30%; 溶剂选用 2% $NaCl$ 溶液时的提取率最低, 为 0.29%; 因此在提取马尾松针精油时, 选择 $MgSO_4$ 溶液作为溶剂能够提高精油提取率。

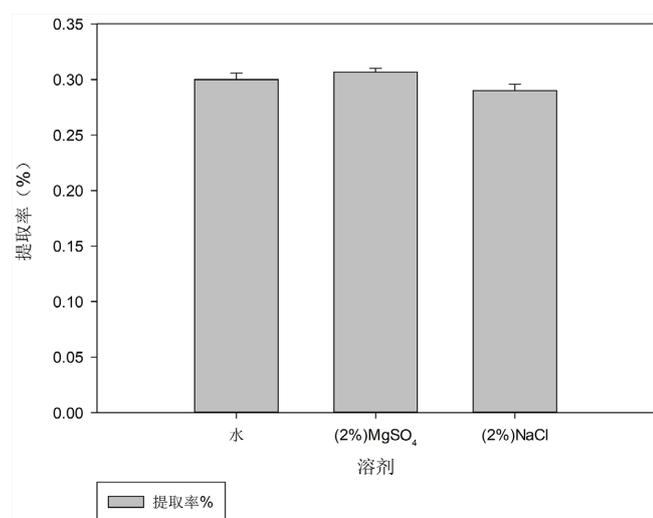


Figure 2. Effect of solvent types on extraction rate

图 2. 溶剂种类对提取率的影响

3.3. 溶剂浓度对提取率的影响

不同溶剂浓度对马尾松针精油提取率的影响如图 3 所示, 溶剂 MgSO_4 溶液浓度为 2% 时的提取率最高, 为 0.31%; 浓度为 4% 时的提取率次之, 为 0.28%; 浓度为 6% 时的提取率最低, 为 0.25%; 因此在提取马尾松针精油时, 选择 MgSO_4 溶液浓度为 2% 能够提高精油提取率。

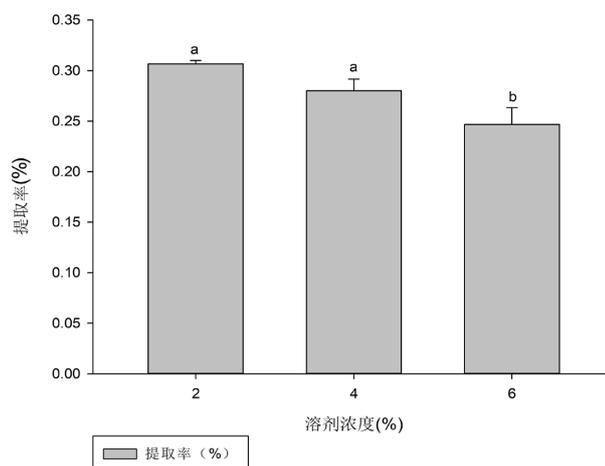


Figure 3. Effect of solvent concentration on extraction rate

图 3. 溶剂浓度对提取率的影响

3.4. 超声处理时长对提取率的影响

不同超声处理时长对马尾松针精油提取率的影响如图 4 所示, 超声处理时长为 15 mins 时的提取率最高, 为 0.19%; 超声处理时长为 30 mins 时的提取率次之, 为 0.18%; 因此在提取马尾松针精油时, 选择超声处理时长为 15 mins 时能够提高精油提取率。

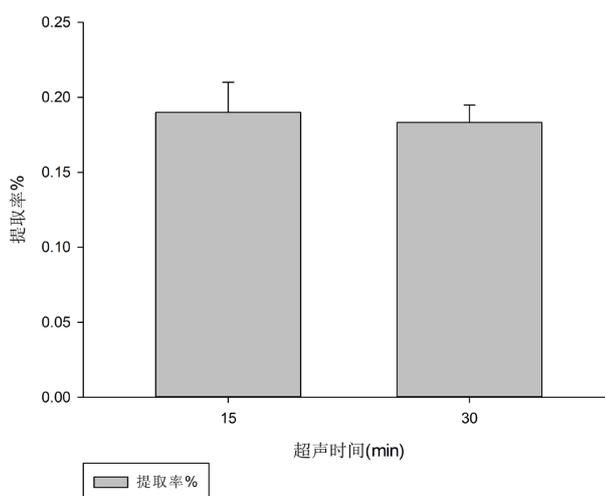


Figure 4. Effect of ultrasonic treatment time on extraction rate

图 4. 超声处理时长对提取率的影响

3.5. 料液比对提取率的影响

不同料液比对马尾松针精油提取率的影响如图 5 所示。提取率呈现先随着料液比比值减小而增加,

减至料液比为 1:5 时达到最大值,而后大致趋势是随着料液比的比值减小而减小。料液比为 1:5 时的提取率最高,为 0.34%;料液比为 1:4 和 1:7 时的提取率次之,为 0.32%;料液比为 1:3 时的提取率再次之,为 0.31%;料液比为 1:6 时的提取率再次之,为 0.30%;料液比为 1:8 时的提取率最低,为 0.28%;因此在提取马尾松针精油时,选择料液比为 1:5 时能够提高精油提取率。

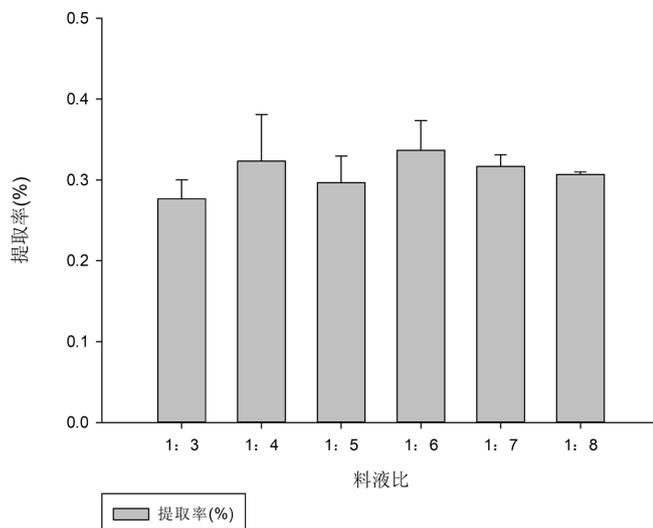


Figure 5. Effect of solid-liquid ratio on extraction rate
图 5. 料液比对提取率的影响

3.6. 蒸馏时间对提取率的影响

不同蒸馏时间对马尾松针精油提取率的影响如图 6 所示,提取率呈现先随着蒸馏时间的增加而升高,增至蒸馏时间为 4 h 时达到最大值,之后随蒸馏时间增加提取率逐渐降低。蒸馏时间为 4 h 时的提取率最高,为 0.35%;蒸馏时间为 3 h 时和 5 h 时的提取率相同,为 0.34%;蒸馏时间为 2 h 时的提取率再次之,为 0.22%;蒸馏时间为 1 h 时的提取率最低,为 0.10%;因此在提取马尾松针精油时,选择蒸馏时间为 4 h 能够提高精油提取率。

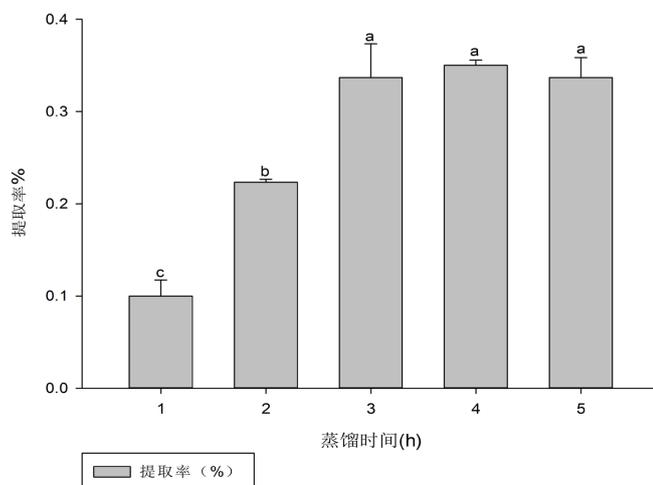


Figure 6. Effect of distillation time on extraction rate
图 6. 蒸馏时间对提取率的影响

3.7. 马尾松精油提取优化条件

对数据进行多项式回归分析, 拟合得多项式回归方程模型:

$$Y_1 = -0.28813 - 0.10875X_1 + 0.50625X_2 + 0.19250X_3 + 0.018750X_1X_2 + 1.25000 \times 10^{-3}X_1X_3 - 6.25000 \times 10^{-3}X_2X_3 + 0.011250X_1^2 - 0.18750X_2^2 - 0.021250X_3^2$$

(Y_1 : 精油量、 X_1 : 溶剂浓度、 X_2 : 料液比、 X_3 : 蒸馏时间)

从方差分析结果(表 2)可知, 在 $p = 0.05$ 的水平上, 该模型回归高度显著。拟合系数 R 为 99.22%, 表明该模型与实验结果拟合较好, 可用上述模型预测溶剂浓度、料液比和蒸馏时间对精油的提取量。

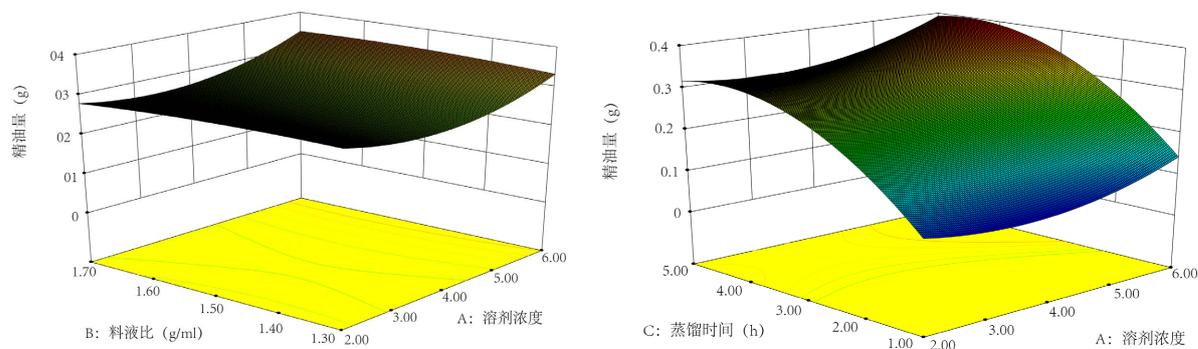
Table 2. Analysis of variance of regression model for extraction of essential oil from *Pinus massoniana*

表 2. 马尾松精油提取回归模型的方差分析

| 方差来源 | 平均和 | 自由度 | 均方 | F 值 | P 值 |
|---------|----------|-----|----------|----------|---------|
| 模型 | 0.27 | 9 | 0.03 | 154.27 | <0.0001 |
| A——溶剂浓度 | 0.00713 | 1 | 0.00713 | 36.88 | 0.0005 |
| B——料液比 | 1.17E-07 | 1 | 1.17E-07 | 0.000607 | 0.981 |
| C——蒸馏时间 | 0.19 | 1 | 0.19 | 995.68 | <0.0001 |
| AB | 0.000257 | 1 | 0.000257 | 1.33 | 0.287 |
| AC | 5.87E-06 | 1 | 5.87E-06 | 0.03 | 0.8666 |
| BC | 2.95E-05 | 1 | 2.95E-05 | 0.15 | 0.7078 |
| A2 | 0.013 | 1 | 0.013 | 67.16 | <0.0001 |
| B2 | 0.000942 | 1 | 0.000942 | 4.87 | 0.063 |
| C2 | 0.057 | 1 | 0.057 | 293.66 | <0.0001 |
| 误差 | 0.001353 | 7 | 0.000193 | - | - |
| 失拟项 | 0.00036 | 3 | 0.00012 | 0.48 | 0.7116 |
| 误差项 | 0.000993 | 4 | 0.000248 | - | - |
| 总和 | 0.27 | 16 | - | - | - |

$R^2 = 0.9922$

由响应面 3D 图可以看出(图 7), 蒸馏时间和溶剂浓度对精油的提取量影响最显著, 得出的最佳工艺条



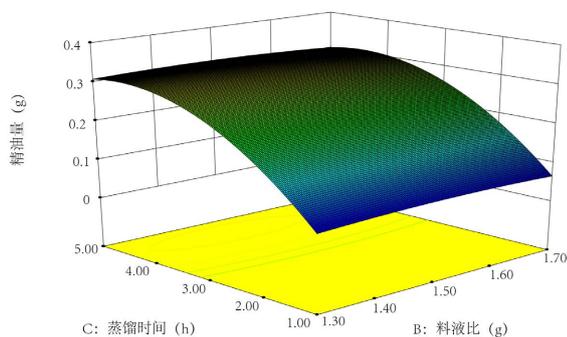


Figure 7. 3D diagram of interactive influence of extraction factors of Masson Pine essential oil

图 7. 马尾松精油提取因素交互影响 3D 图

件为:溶剂浓度 6%、料液比 1:5.8、蒸馏时间 4.47 小时。在该条件下得到的最优精油提取量为 399.193 mg/g, 优化后木质剩余物精油提取率提高了 17.41%。

4. 结论

本实验通过对松针精油提取过程中各因素对提取率的影响进行单因素试验, 并通过对所得数据的分析确定了提取松针精油的最佳条件为: 选择风干马尾松针作为提取原料、选择浓度为 2% 的 MgSO_4 溶液作为溶剂、超声处理时长为 15 mins、料液比为 1:5、蒸馏时间为 4 h, 在该条件下松针精油提取率最高。同时进一步通过响应面模拟, 确定最佳工艺条件为: 溶剂浓度 6%、料液比 1:5.8、蒸馏时间 4.47 小时。在该条件下得到的最优精油提取量为 399.193 mg/g, 优化后木质剩余物精油提取率提高了 17.41%。

致 谢

此篇论文得以完成, 首先要感谢我的导师徐正刚老师给予我很大帮助, 指导我查阅论文资料, 给我的论文提出修改意见。其次, 感谢基金项目: 国家林业与草原局林业科学技术研究项目, 西北农林科技大学试验站推广项目, 陕西省本科生创新创业项目, 陕西省教育科学“十三五”规划课题提供的资助。以及感谢给予引用权的文献的所有者。

基金项目

国家林业与草原局林业科学技术研究项目(201801), 西北农林科技大学试验站推广项目(TGZX2021-41), 陕西省本科生创新创业项目(S202110712460), 陕西省教育科学“十三五”规划课题(SGH20Q205)。

参考文献

- [1] 郝金伟, 张国锋, 容井容, 等. 松针精油的提取及开发利用的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(23): 6118-6123.
- [2] 邱冰, 胡惠静. 松针在医药中的研究进展[J]. 中医药信息, 2017, 34(6): 130-133.
- [3] 刘晓庚, 陈梅梅. 我国松针的开发利用研究及进展[J]. 粮食与食品工业, 2003(3): 25-29.
- [4] 胡文杰, 罗辉, 邹林海, 等. 雪松松针挥发油化学成分及抗氧化活性研究[J]. 植物研究, 2017, 37(4): 621-627.
- [5] 刘敏莉, 刘佳, 李江楠, 等. 油松·樟子松松针挥发油化学成分研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(25): 15420-15421.
- [6] 崔义, 王海英, 胡佳艺, 等. 松针提取物的 GC-MS 分析及其复配剂对榆紫叶甲的毒杀效果[J]. 生物质化学工程, 2017, 51(5): 7-14.
- [7] 刘桂林, 郑付芹, 戴霖昌, 等. 松针精油的提取及其对松墨天牛的诱集效果[J]. 惠州学院学报, 2015, 35(6): 14-19.
- [8] 李海龙, 何玉友, 胡水保. 马尾松针精油超临界 CO_2 提取工艺及其成分研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(18):

9680-9682+9747.

- [9] 包怡红, 刘文丽. 黑皮油松松针精油的超声波辅助-盐析-水蒸气蒸馏法提取及其抑菌效果和稳定性[J]. 东北林业大学学报, 2018, 46(10): 54-58.
- [10] 汤海鸥, 程茂基, 赵彩艳, 等. 复合酶法提取松针粉挥发油的研究[J]. 江西饲料, 2005(5): 11-13.
- [11] 刘晓庚, 鞠兴荣, 茆旭东, 等. 酶法提取松针精油的实验室研究[J]. 林产化学与工业, 2005(3): 111-114.