

响应面法优化茴香精油提取工艺及其微乳特性和货架期研究

韩冰, 张天琪, 郑野, 韩雪, 姜晓涵, 韩春然, 张根生, 遇世友

Optimization of Extraction Process of Fennel Essential Oil by Response Surface Methodology and Its Microemulsion Characteristics and Shelf Life

HAN Bing, ZHANG Tianqi, ZHENG Ye, HAN Xue, JIANG Xiaohan, HAN Chunran, ZHANG Gensheng, and YU Shiyou

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021110199>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

响应面法优化桂皮胶的提取工艺

Optimization of extraction process for *Cinnamon* gum by response surface methodology

食品工业科技. 2018, 39(2): 156–162,167

水产品货架期模型的研究进展

Research progress on the shelf life predict model of aquatic products

食品工业科技. 2017(16): 341–346

富含益生菌杂豆粉工艺条件优化及货架期预测

Optimization of Processing Conditions and Prediction of Shelf Life of Probiotic-rich Miscellaneous Bean Powder

食品工业科技. 2021, 42(19): 238–246

玛咖曲奇饼干生产配方优化及货架期预测

Optimization of Production Formula and Shelf Life Forecast of Maca Cookie

食品工业科技. 2019, 40(19): 164–169,174

响应面法优化超声提取杏鲍菇皂苷

Optimization of Ultrasonic Extraction of *Pleurotus eryngii* Saponin by Response Surface Methodology

食品工业科技. 2018, 39(16): 1–5,12

杜仲籽精炼油的氧化稳定性及货架期预测

Oxidation Stability and Shelf Life Prediction of Refined *Eucommia ulmoides* Seed Oil

食品工业科技. 2021, 42(14): 310–319



关注微信公众号，获得更多资讯信息

韩冰, 张天琪, 郑野, 等. 响应面法优化茴香精油提取工艺及其微乳特性和货架期研究 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(17): 203–211.
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021110199

HAN Bing, ZHANG Tianqi, ZHENG Ye, et al. Optimization of Extraction Process of Fennel Essential Oil by Response Surface Methodology and Its Microemulsion Characteristics and Shelf Life[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(17): 203–211. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021110199

· 工艺技术 ·

响应面法优化茴香精油提取工艺及其 微乳特性和货架期研究

韩 冰^{*}, 张天琪, 郑 野, 韩 雪, 姜晓涵, 韩春然, 张根生, 遇世友
(哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江哈尔滨 150028)

摘要:本研究通过响应面法对茴香精油提取工艺进行优化,然后以茴香精油为油相、Tween 80+40为表面活性剂、丙三醇为助表面活性剂制备茴香精油微乳液体系,利用流变法、粒度仪及还原反应,对茴香精油微乳构型、粒径、总还原力及贮藏性进行探究。结果表明,当料液比1:8.40 g/mL,浸提时间4.09 h,颗粒粒度80目,浸提温度80℃时,茴香精油得率高达15.99%±0.10%。制备的茴香精油微乳粒径为30.92±0.13 nm,当水分含量高于60%时,为稳定的O/W型微乳。茴香精油的乳化明显提升了茴香精油的总还原力。根据化学反应动力学原理,建立Arrhenius方程为: $k=2518.85 \cdot e^{-35583.09/RT}$,该模型预测茴香精油微乳在20、35、50和65℃下能贮藏1899.18、932.03、492.94和271.51 h,最大相对误差8.73%,误差较小,可准确预测该微乳的货架期。

关键词:茴香精油,响应面优化,微乳特性,模型,货架期

中图分类号:TS201.2 文献标识码:B 文章编号:1002-0306(2022)17-0203-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021110199

本文网刊:



Optimization of Extraction Process of Fennel Essential Oil by Response Surface Methodology and Its Microemulsion Characteristics and Shelf Life

HAN Bing^{*}, ZHANG Tianqi, ZHENG Ye, HAN Xue, JIANG Xiaohan, HAN Chunran,
ZHANG Gensheng, YU Shiyou

(College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China)

Abstract: In this study, the extraction process of fennel essential oil was optimized by response surface methodology. Fennel essential oil was used as oil phase, Tween 80+40 as surfactant and glycerol as cosurfactant to prepare fennel essential oil microemulsion system. The structure, particle size, total reducing power and storage property of fennel essential oil microemulsion were investigated by rheology, particle size analyzer and reduction reaction. The results showed that the yield of essential oil of fennel was as high as 15.99%±0.10% when the ratio of material to liquid was 1:8.40 g/mL, the extraction time was 4.09 h, the particle size was 80 mesh, and the extraction temperature 80 ℃. The diameter of fennel essential oil microemulsion was 30.92±0.13 nm, and when the moisture content was higher than 60%, it was a stable O/W microemulsion. The emulsification of fennel essential oil significantly improved the total reducing power of fennel essential oil. According to the principle of chemical reaction kinetics, the Arrhenius equation was established as $k=2518.85 \cdot e^{-35583.09/RT}$. The model predicted that the fennel essential oil microemulsion could store 1899.18, 932.03, 492.94 and 271.51 h at 20, 35, 50 and 65 ℃, the maximum relative error was 8.73%, and the error was small, which could accurately predict the shelf life of the microemulsion.

Key words: fennel essential oil; response surface optimization; microemulsion properties; model; shelf life

茴香(*Foeniculum vulgare* Mill.),伞形科茴香属,具有调味、温肾及暖肝等多种功效^[1]。茴香精油是茴香的主要成分之一,主要由茴香脑、单萜类及脂肪酸等有机化合物组成,具有抗氧化、抑菌及杀虫等功效^[2-5]。但因其水溶性低、热稳定性差且易挥发等弊端,大大降低了茴香精油的应用范围。目前,微胶囊技术是提高茴香精油稳定性的主要手段,但由于微胶囊的制备存在工艺繁琐、成本较高、联动化生产受限等多种原因^[6-7],限制了其在食品领域的应用。因此,迫切需要一种合适的手段改善茴香精油的溶解性,提高茴香精油的稳定性和生物活性。

微乳液是一种由水相、油相、表面活性剂及助表面活性剂在适合的比例下自发形成的一种油水混合物体系,由于具有良好的稳定性,制作工艺简单,且能够保护生物活性及提高包埋物生物利用度等优点,使其在工业、食品、医药等领域被广泛应用^[8]。据报道,Laothaweerungsawat 等^[9]探究可知大麦精油微乳对香芹酚具有良好的增溶效果和保护作用。汤友军等^[10]通过三元相图法制得柑橘精油微乳液,并对其部分特性进行分析,结果表明,Tween 80 与 Tween 40 复配(1:1)作为表面活性剂,正丁醇为助表面活性剂,去离子水为水相时,柑橘精油微乳稳定性最好,对 DPPH 自由基和 ABTS 自由基清除能力良好。因此,可知微乳体系对于精油类物质有很好的增容效果,能显著提升脂溶性物质的生物利用度,具有很高的实用价值。

目前,国内外关于茴香精油的研究较多,而关于茴香精油微乳结构和性质的研究却未见报导。本文对茴香精油提取工艺进行优化,构建微乳体系包埋茴香精油,并对其结构、特性和货架期进行相关研究,为今后茴香精油及其微乳在食品行业的发展应用提供相应参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

小茴香 铜川市恒润食品有限公司;无水乙醇、丙酮、石油醚 分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;乙酸乙酯 分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;Tween 80、Tween 40 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;丙三醇 食品级,天津市致远化学试剂有限公司;磷酸二氢钠、磷酸氢二钠 分析纯,天津市化学试剂一厂;硫代硫酸钠 分析纯,科密欧化学试剂有限公司;其他化学药品和试剂均为分析纯,商购可得。

800A 型中草药粉碎机 天津市太斯特仪器有限公司;B-012511 型索氏提取器 郑州东亚玻璃仪器厂;SHB-4 型旋转蒸发仪 郑州长城科工贸有限公司;ALC-2100.2 型电子天平 赛多利斯科学仪器有限公司;GB/T6003.1-1997 型标准检验筛 浙江上虞市风华五金仪器有限公司;HH-511 型电热恒温水浴锅 海跃进医疗器械厂;NDJ-1 型流变仪 美国

博勒飞公司;DHP-9052 型恒温培养箱 苏州江东精密科学仪器有限公司;Alpha-1506 型紫外可见分光光度计 上海光谱有限公司;马尔文激光粒度仪 英国马尔文仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 茴香精油提取工艺 取小茴香 10 g 将其烘干后用粉碎机粉碎并分别过 40~120 目筛,将过筛后的少量茴香粉置于滤纸袋中,随后将其整体放置于索式提取管内,加入一定量无水乙醇,进行加热回流提取,提取完成后将提取物在 40 °C 下用旋转蒸发仪蒸发,去除溶剂后在残留物质中加入 50 mL 蒸馏水和乙醚进行萃取,并将萃取完成后的有机相转入整流装置,通过蒸馏去除乙醚,制得小茴香精油^[11]。

1.2.2 单因素实验 固定条件为:取 60 目的茴香粉末 10 g,料液比 1:8,浸提溶剂无水乙醇,浸提温度 80 °C,浸提时间 4 h。再分别考察浸提溶剂(无水乙醇、石油醚、乙酸乙酯、正己烷及丙酮)、料液比(1:5、1:6、1:7、1:8、1:9、1:10 g/mL)、浸提时间(1、2、3、4、5、6 h)、浸提温度(70、75、80、85、90 °C)、颗粒粒度(40、60、80、100、120 目)等因素对茴香精油得率的影响。

1.2.3 响应面优化试验 通过单因素实验进行优选,确定料液比(A),浸提时间(B),粒度(C)作为响应系数,茴香精油得率(Y)作为响应值。根据 Box-Behnken 实验原理,进行了设计实验、显着性检验和实验结果的线性分析。试验因子水平设计表如表 1 所示。

表 1 响应面因素水平表
Table 1 Response surface factor level table

因素	水平		
	-1	0	1
A 料液比(g/mL)	1:7	1:8	1:9
B 浸提时间(h)	3	4	5
C 颗粒粒度(目)	60	80	100

1.2.4 茴香精油得率的计算

$$\text{茴香精油得率}(\%) = \frac{\text{茴香精油质量}}{\text{茴香质量}} \times 100$$

1.2.5 茴香精油微乳制备工艺 参考 Corswant 等^[12]方法并稍作修改。准确称量 4:2 的混合表面活性剂(Tween 80:Tween 40=1:1)和助表面活性剂(丙三醇),混匀作为混合乳化剂备用。再将混合乳化剂和茴香精油按照 4:1 的比例在室温下以 1000 r/min 的转速磁力搅拌 1 h,搅拌过程中,逐滴缓慢加入去离子水,直至体系由澄清变浑浊或由浑浊变澄清,此后若继续滴加去离子水,状态无任何变化,即形成微乳液。

1.2.6 茴香精油微乳的性质测定

1.2.6.1 构型的测定 按照 Tween 80+40(Tween 80:Tween 40=1:1)/丙三醇/茴香精油=4:2:1.5 的比

例, 制备水相含量为 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80% 和 90% 的茴香精油微乳。将样品放在距离 4 cm 平板 0.5 mm 处, 采用流变仪在取样数 50, 间隔 6 s 的条件下, 测定不同含水量的茴香精油微乳液在不同剪切速率下(0~100 s⁻¹)的黏度变化^[13]。

1.2.6.2 粒径的测定 采用马尔文激光粒度仪于波长 659 nm、温度 25 °C、散射角 90°的条件下, 测定茴香精油微乳粒径大小^[14-15]。

1.2.6.3 总还原力的测定 分别取不同浓度的茴香精油乙醇溶液及其微乳乙醇溶液 2 mL, 分别加入磷酸盐缓冲液和铁氰化钾, 50 °C 下恒温水浴锅反应 2 min, 立即取出并添加 2 mL 三氯乙酸, 在 3000 r/min 下离心 10 min, 取上清液依次添加蒸馏水和三氯化铁溶液, 移至 50 °C 下恒温水浴锅, 反应 10 min, 测定吸光值^[16], 还原力的大小用吸光度表示。

1.2.7 茴香精油微乳货架期

1.2.7.1 贮藏温度对茴香精油微乳过氧化值影响

将茴香精油及其微乳液分别置于 20、35、50 和 65 °C 的恒温培养箱内贮藏, 测定 48、96、144、192 和 240 h 时的过氧化值, 探讨贮藏温度对茴香精油及其微乳液过氧化值的影响, 按 GB 5009.227-2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》中的方法测定过氧化值。

1.2.7.2 茴香精油微乳贮藏期模型建立 根据化学反应动力学原理^[17], 茴香精油微乳不同温度下 POV 值, 分别与动力学方程 $C=C_0-kt$ 和 $\ln C=\ln C_0-kt$ 进行拟合(C 为 POV 值; C_0 为样品初始 POV 值), 通过比较反应回归系数(R^2), 确定反应速率 k , 然后通过 Arrhenius 方程^[18], 即可推导出茴香精油微乳氧化动力学模型, Arrhenius 方程如下:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

式中: k_0 为方程值前因子; E_a 为活化能, kJ/mol; R 为 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, K。

对上述公式两边同时取对数可得:

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{RT} \right) + \ln k_0$$

式中: $\ln k$ 与 $1/T$ 呈正相关, $-E_a/R$ 为斜率, $\ln k_0$ 为常数项, k 为反应速率常数, 对 k 进行线性拟合, 即可确定 E_a 和 k_0 , 进而确定茴香精油微乳氧化动力学模型。

1.2.7.3 茴香精油微乳货架期预测 以 1.2.7.1 和 1.2.7.2 为基础, 采用茴香精油微乳氧化动力学模型, 推导出不同温度下的反应速率常数 k , 再根据以上公式即可预测出茴香精油微乳的货架期。

$$A = A_0 e^{(kt)}$$

式中: A 为 POV 值, g/100 g; A_0 为样品初始 POV 值, g/100 g; K 为氧化反应速率常数; t 为贮藏时间, h。

1.3 数据处理

采用 Excel 2010、Origin2018 作图, Design-Expert (Version 8.0) 进行响应面分析, SPSS (Version 17.0) 进行统计学分析, $P<0.05$ 认为有统计学显著性差异, $P<0.01$ 认为有统计学极显著性差异, 平行实验 3 次。

2 结果与分析

2.1 单因素实验

2.1.1 浸提溶剂对茴香精油得率的影响 由图 1 可知, 当浸提溶剂为无水乙醇时, 茴香精油得率显著高于($P<0.05$)石油醚、乙酸乙酯、丙酮和正己烷浸提组, 此时制得的茴香精油颜色呈深绿色, 具有天然茴香风味, 这可能因为无水乙醇是插入界面膜的乳化剂, 进而降低界面膜的表面张力, 增加体系的稳定性和流动性, 促进界面膜的伸张和弯曲, 这与李琴等^[19]的研究结果相似。

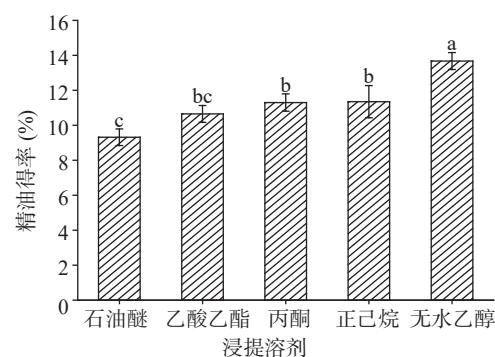


图 1 浸提溶剂对茴香精油得率的影响

Fig.1 Effect of solvent extraction on the yield of fennel essential oil

注: 不同小写字母表示差异性显著($P<0.05$); 图 2~图 5 同。

2.1.2 料液比对茴香精油得率的影响 由图 2 可知, 随着料液比的提高, 茴香精油得率呈先上升后下降的趋势, 且当料液比为 1:8 g/mL 时, 茴香精油得率最大。这可能由于当乙醇添加量过少时, 茴香颗粒在溶剂中无法分散均匀, 不能充分溶出; 而乙醇添加量过多时, 后续长时间减压蒸馏浓缩, 降低茴香精油得率^[20]。

2.1.3 浸提时间对茴香精油得率的影响 由图 3 可知, 茴香精油得率随着浸提时间的增加, 呈现先升高

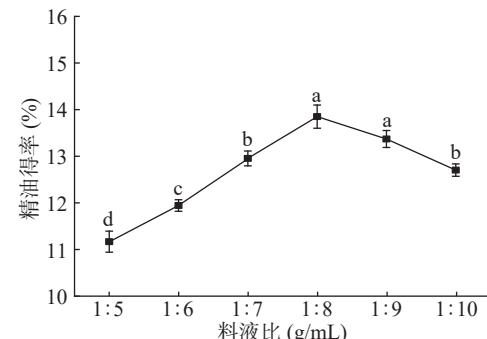


图 2 料液比对茴香精油得率的影响

Fig.2 Effect of material to liquid ratio on yield of fennel essential oil

后趋于稳定的趋势,当浸提时间为 4 h 时,茴香精油得率高达 14.99%。这是由于浸提初期,浸提时间延长促进茴香精油的充分溶出,当浸提时间为 4 h 时,茴香精油溶液趋于饱和,此后,随着浸提时间的延长,反而可能会导致少量茴香精油的挥发损失^[21]。

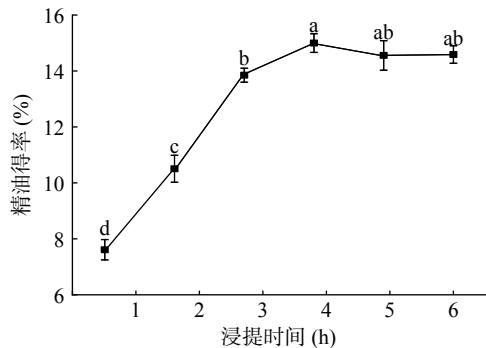


图 3 浸提时间对茴香精油得率的影响

Fig.3 Effect of extraction time on yield of fennel essential oil

2.1.4 颗粒粒度对茴香精油得率的影响 由图 4 可知,茴香精油得率随着颗粒粒度的减小,呈先快速上升后下降的趋势,当茴香粒度为 80 目时,茴香精油得率高达 15.76%,这可能由于,茴香颗粒粒度越小,与浸提溶剂接触表面积越大,浸提更充分,提高了茴香精油的得率。但颗粒粒度过低时,颗粒间吸附力增强,反而导致溶剂在颗粒间和颗粒内扩散度变小^[22]。

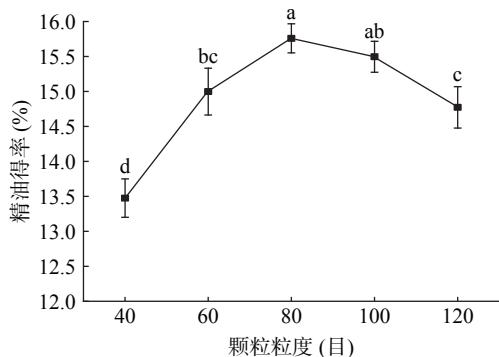


图 4 颗粒粒度对茴香精油得率的影响

Fig.4 Effect of particle size on yield of fennel essential oil

2.1.5 浸提温度对茴香精油得率的影响 由图 5 可知,茴香精油得率随浸提温度的升高呈先上升后平缓的趋势,这可能是由于当浸提温度低于乙醇沸点(78 ℃)时,4 h 的浸提过程中仅发生一次虹吸,严重降低了茴香精油的提取效率。当浸提温度高于乙醇沸点时,浸提较为充分,茴香精油得率无显著差异($P>0.05$)。因此,浸提温度不作为后续响应面试验的响应因素,且将后续实验浸提温度设定为 80 ℃。

2.2 响应面试验

2.2.1 响应面试验结果分析 响应曲面试验共完成三因素三水平共 17 组试验,其中 12 个为试验分析点,另外 5 个为试验中心点,用以检验试验误差。试验结果如表 2 所示。

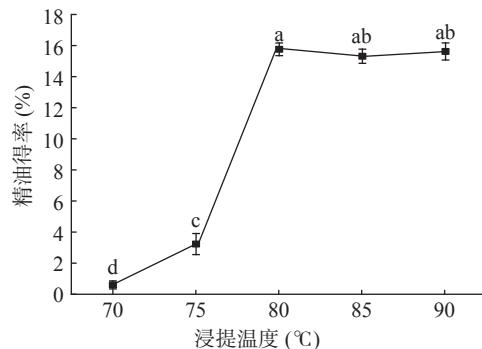


图 5 浸提温度对茴香精油得率的影响

Fig.5 Effect of extraction temperature on yield of fennel essential oil

表 2 Box-Behnken 试验设计
Table 2 Experimental scheme of Box-Behnken design

试验号	编码			响应值
	A料液比	B浸提时间	C颗粒粒度	
1	-1	-1	0	13.51
2	1	-1	0	14.76
3	-1	1	0	14.06
4	1	1	0	15.10
5	-1	0	-1	13.24
6	1	0	-1	14.96
7	-1	0	1	13.94
8	1	0	1	13.89
9	0	-1	-1	13.85
10	0	1	-1	13.56
11	0	-1	1	13.42
12	0	1	1	14.39
13	0	0	0	15.95
14	0	0	0	16.01
15	0	0	0	15.77
16	0	0	0	16.11
17	0	0	0	16.08

通过 Design Expert 对表 2 数据进行分析,得到关于茴香精油得率(Y)的二次回归方参数模型及显著性检验数据,结果如表 3 所示。

表 3 回归模型及方差分析
Table 3 Analysis of regression equation

模型来源	SS	df	MS	F值	P值	显著性
模型	17.21	9	1.91	66.45	0.0001	**
A	1.96	1	1.96	68.26	0.0001	**
B	0.31	1	0.31	10.70	0.0137	*
C	1.411×10^{-4}	1	1.411×10^{-4}	4.905×10^{-3}	0.9461	
AB	0.011	1	0.011	0.40	0.5475	
AC	0.78	1	0.478	27.25	0.0012	**
BC	0.40	1	0.40	13.93	0.0073	**
A^2	2.13	1	2.13	74.20	0.0001	**
B^2	3.54	1	3.54	122.89	0.0001	**
C^2	6.72	1	6.72	233.55	0.0001	**
残差	0.20	7	0.029			
失拟项	0.13	3	0.043	2.45	0.2036	不显著
误差	0.071	4	0.018			
总和	17.41	16				

注: 影响极显著, $P<0.01$; 影响显著, $P<0.05$ 。

由表 3 可知,模型的 F 值为 66.45, P 值为 0.0001<

0.01。二次方程模型之间的差异极显著, 模型与响应值拟合得非常好。决定系数 $R^2=0.9884$, 校正决定系数 $R_{\text{Adj}}^2=0.9736$, 说明该模型能反映响应值的变化, 可用于分析和预测茴香精油的制备工艺。失拟项 F 为 2.45, $P=0.2036>0.05$, 说明模型是稳定的。此外, AC 的 P 值为 0.0012 小于 BC 的 P 值 0.0073, 所以交互作用显著性从大到小依次为 AC>BC>AB。同时, 一次项中 A、B 显著 ($P<0.05$), 二次项极显著 ($P<0.01$), 交互项 AB 不显著 ($P>0.05$), 三个因素精油得率影响大小的顺序为料液比(A)>浸提时间(B)>颗粒粒度(C)。综上, 各种因素对茴香精油得率的影响不是简单的线性关系, 回归方程如下:

$$Y=15.99+0.50A+0.20B+4.2 \times 10^{-3}C-0.054AB-0.44AC+0.32BC-0.71A^2-0.92B^2-1.26C^2$$

2.2.2 交互作用分析 通过曲面图判断因素之间相互作用是否显著, 表面曲率和颜色深浅与显著性也正相关。且等高图形状椭圆明显也说明交互作用越显著。由图 6、图 7 可知, 料液比(A)、浸提时间(B)、颗粒粒度(C)任意两因素交互时, 当交互作用中某一因素水平上升时, 另一因素水平同时上升, 导致响应值随之变化。料液比(A)和浸提时间(B)的轮廓是圆形的, 两因素的相互作用不显著, 颗粒粒度(C)与料液比(A)、浸提时间(B)与颗粒粒度(C)为椭圆形, 并且响应曲面图的斜率很陡, 表明两者之间的相互作用极显著。

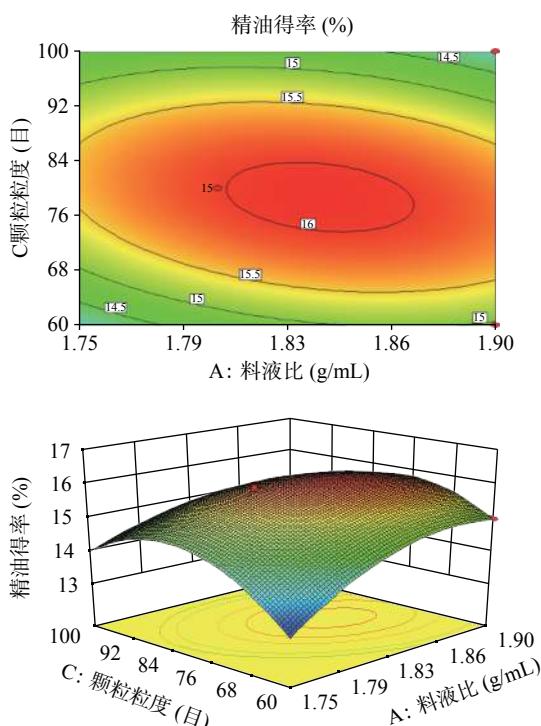


图 6 料液比与颗粒粒度交互作用图

Fig.6 The interaction diagram of solid-liquid ratio and particle size

2.2.3 最优工艺确定与验证 根据 Design Expert 8.0.6 软件分析, 当料液比为 1:8.4 g/mL, 浸提时间为 4.09 h, 颗粒粒度为 78.99 目时, 模型预测值为 16.09%,

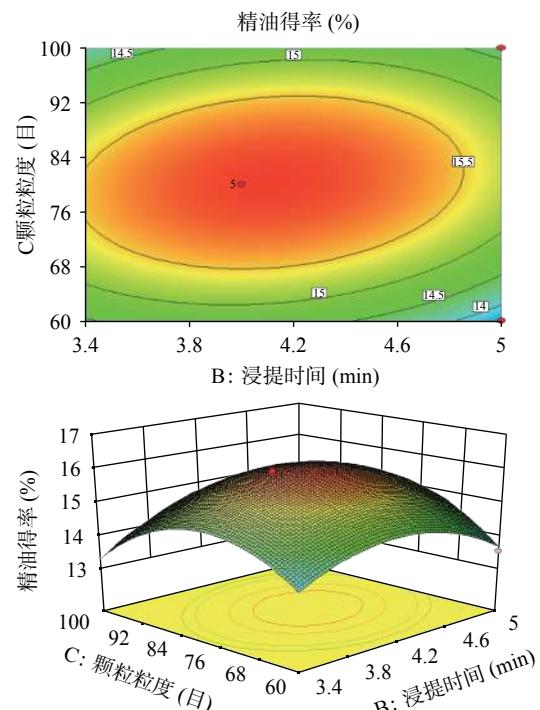


图 7 浸提时间与颗粒粒度交互作用图

Fig.7 The interaction diagram of extraction time and particle size

茴香精油得率最高。为验证结果, 从而得到茴香精油最优的提取条件。考虑实验可操作情况, 调整提取条件为: 料液比 1:8.4 g/mL、浸提时间为 4.09 h、颗粒粒度 80 目, 在此条件下提取 3 次, 平均得率为 15.99%, 该结果仅与模型预测值存在 0.10% 误差, 说明该模型可靠。

2.3 茴香精油微乳性质探究

2.3.1 茴香精油微乳的构型 黏度是微乳重要的物理指标参数, 微乳属于牛顿流体, 其微观结构影响宏观黏度^[23]。采用流变仪测定不同剪切速率下, 茴香精油微乳的水相占比与黏度之间的关系, 进一步分析该微乳体系相转变行为。由图 8 可知, 剪切速率小于 25 s⁻¹ 时, 黏度不稳定。随剪切速率的增大, 微乳黏度变化不明显, 最后趋于稳定的牛顿流体。为方便直观的判断茴香精油微乳黏度变化与水相占比的关系, 需在 60~80 s⁻¹ 范围内选择剪切速率, 设定为 65 s⁻¹,

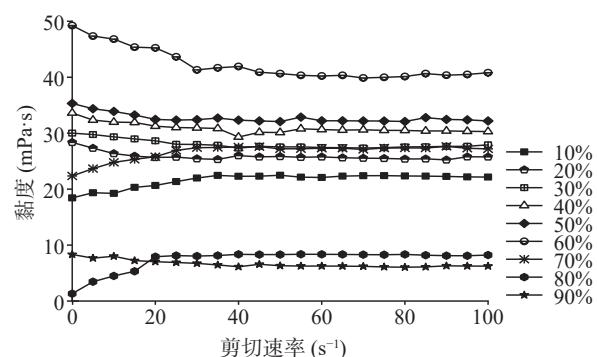


图 8 不同剪切速率下不同含水量微乳黏度

Fig.8 The viscosity of microemulsion with different water content under different shear rate

研究茴香精油微乳的水相占比与黏度之间的关系, 结果见图 9。

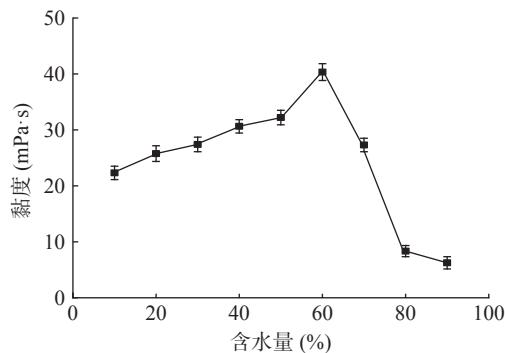


图 9 65 s^{-1} 剪切速率下不同含水量微乳黏度

Fig.9 Microemulsion viscosities with different water content at 65 s^{-1} shear rate

由图 9 可知, 茴香精油微乳体系内的黏度随水分含量的增加呈先上升后下降的趋势, 此过程可能伴有微乳类型转化的过程。这和墙梦婕^[24]对艾叶精油微乳类型转化的研究一致。当水分低于 50% 时, 随着水分的增加, 体系内颗粒体积变大, 分子间作用力增大, 聚集密切, 此时为 W/O 型微乳^[20]。当水分占比从 50% 增至 60% 的过程中, 黏度上升速度最快, 水分占比为 60% 时黏度有最大值, 此阶段微乳为连续性微乳, 60% 为连续性微乳与 O/W 型微乳的临界点, 水分超过 60%, 水不断稀释茴香精油微乳, 分子间作用力减小, 黏度也随之减小, 微乳不断接近水的黏度^[25], 此时微乳为 O/W 型。

2.3.2 茴香精油微乳粒径的测定 以茴香精油为油相、Tween 80+40(Tween 80:Tween 40=1:1)为混合表面活性剂、丙三醇为助表面活性剂制备茴香精油微乳。经马尔文激光粒度仪测得微乳粒径为 $30.92\pm 0.13\text{ nm}$, PDI 值为 0.27 ± 0.02 。

粒径和多分散指数(PDI)是考察微乳特性的重要指标^[26], PDI 值越小粒径越符合正态分布, 微乳体系越稳定。由图 10 可得, 茴香微乳液的粒径范围值在 10~100 nm 之间, 且 PDI 值较小、外观均呈现澄清透明的状态, 同时, 张宇航等^[27]对刺五加总苷微乳粒径研究发现, 当粒径为 $26.47\pm 0.04\text{ nm}$, PDI 为

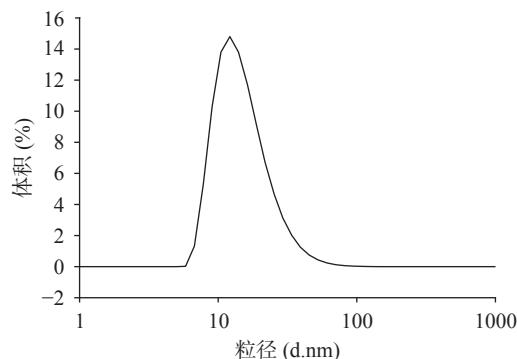


图 10 茴香精油微乳粒径分布图

Fig.10 Distribution of particle size of fennel essential oil microemulsion

0.118 ± 0.03 时, 刺五加总苷微乳具有良好的稳定性, 因此, 微乳体系可以有效提高茴香精油的稳定性, 是茴香精油的优良载体。

2.3.3 茴香精油微乳总还原力测定 吸光值与总还原力呈正比, 总还原力的大小代表抗氧化能力的高低, 是评价茴香精油及其微乳液抗氧化活性的重要指标^[28]。由图 11 可知, 随着茴香精油质量浓度的增加, 茴香精油及其微乳的总还原力呈先快速上升后趋于平稳的趋势, 茴香精油浓度为 5 mg/mL 时, 两者的还原力达到最优, 吸光值分别为 0.52、0.58, 这是因为微乳体系作为载体能够有效保护茴香精油中的活性物质不被破坏, 使其均匀分布在微乳体系内, 增加活性成分的作用效果。这与 Mostafa 等^[29]研究微乳液对植物营养素抗氧化性的研究结果一致。

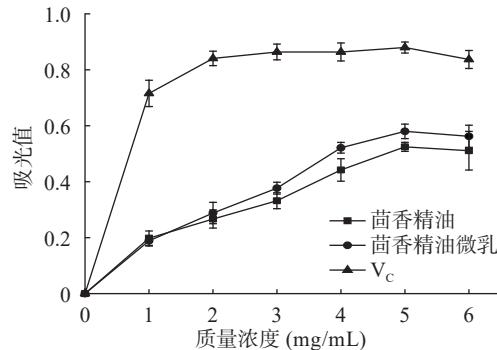


图 11 茴香精油及微乳液的总还原力

Fig.11 Total reducing power of fennel essential oil and microemulsion

2.4 茴香精油微乳货架期

2.4.1 贮藏温度对茴香精油微乳抗氧化影响 由图 12 可知, 温度对茴香精油微乳及茴香精油的 POV 值影响较大, 温度越高, 茴香精油微乳和茴香精油的货架期越短, 且茴香精油微乳的抗氧化性要优于茴香精油, 这是因为随着温度的升高, 表面活性剂中氢键与水结合并断裂, 导致液界膜受到破坏, 使茴香精油与氧气接触面增大^[30-31]。这与易醒等^[32]对紫苏子油微乳氧化稳定性的研究结果一致。

2.4.2 茴香精油微乳货架期模型建立 为了探究茴香精油微乳液与温度之间的关系, 分别用零级反应动力学方程($C=C_0-kt$)和一级反应动力学方程($\ln C=C_0-kt$), 对茴香精油微乳液在各贮藏温度下的 POV 值进行拟合, 结果如表 4 所示。

反应回归系数 R^2 是判定反应拟合哪种动力学模型的标准, 由表 4 可以看出, 在相同温度下, 一级反应动力学方程的回归系数均大于零级反应动力学方程, 且 R^2 均大于 0.97, 说明茴香精油微乳液的氧化反应可以拟合一级反应动力学方程。

2.4.3 Arrhenius 方程中 k_0 和 $-E_a/R$ 的推导 根据公式: $\ln k = \left(-\frac{E_a}{RT} \right) + \ln k_0$, 可建立 $\ln k$ 与 $1/T$ 之间的函数关系, 其斜率为 $-E_a/R$ 。选用表 4 中一级反应动力学

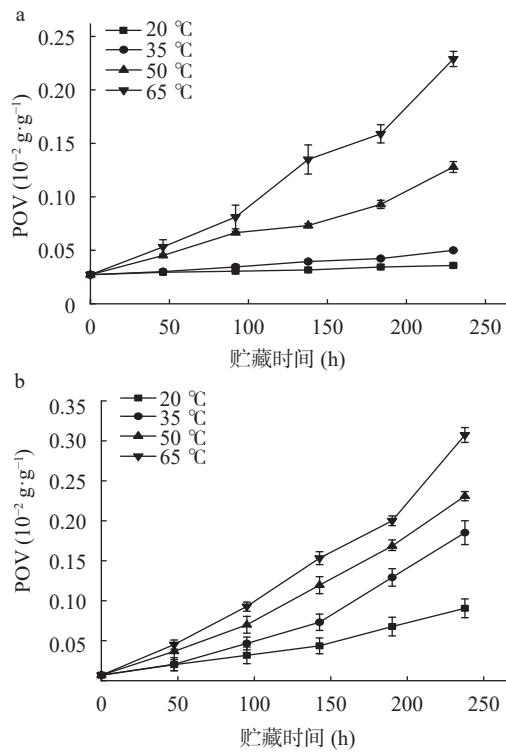


图 12 茴香精油微乳及茴香精油过氧化值随贮藏时间的变化

Fig.12 Changes in peroxide value of fennel essential oil microemulsion and fennel essential oil with storage time

注: a: 茴香精油微乳; b: 茴香精油。

方程中的反应速率常数 k , 以 $\ln k$ 为因变量, $1/T$ 为自变量, 进行线性回归分析, 得到线性回归方程如图 13。

由图 13 可知, $-E_a/R = -4297.9$ 、 $\ln k_0 = 7.8551$, $R^2 = 0.989$, 说明 $\ln k$ 与 $1/T$ 的线性关系良好。经计算, $E_a = 35583.09$, $k_0 = 2578.85$, 此时氧化反应速率常数 k 与贮藏温度(T)之间的 Arrhenius 方程为: $k = 2518.85 \cdot e^{-35583.09/RT}$ 。

2.4.4 茴香精油微乳理论货架期预测及验证 GB2716-2018《食品安全国家标准 植物油》^[33] 中规定, 当植物

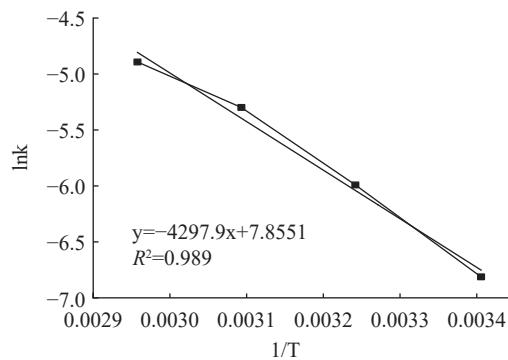


图 13 反应速率常数与贮藏温度的线性回归分析

Fig.13 Linear regression analysis of reaction rate constant and storage temperature

油脂过氧化值超过 $0.25 \text{ g}/100 \text{ g}$ 即为变质, 由茴香精油微乳液氧化动力学模型, 能计算出不同贮藏温度下反应速率常数 k , 与将测得的 POV 值初始值 $A_0 = 0.0272 \text{ g}/100 \text{ g}$, 代入公式 $A = A_0 e^{(kt)}$ 中, 即可预测出不同贮藏温度下茴香精油微乳液的货架期理论值, 同时, 为验证该模型准确性, 对不同温度下茴香精油微乳货架期的预测值与实测值进行比较, 如表 5 所示。

由表 5 可知, 本研究建立的茴香精油微乳体系货架期模型预测值最大误差为 8.73%, 误差较小, 证实 $20\text{--}65^\circ\text{C}$ 下可用该模型预测茴香精油微乳的货架期。由茴香精油及其微乳的货架期实测值可知, 微乳体系能够有效提高茴香精油的氧化稳定性。

3 结论

本研究通过单因素实验和响应面试验, 确定茴香精油最优提取工艺为: 料液比 $1:8.4 \text{ g/mL}$, 浸提时间 4.09 h , 颗粒粒度 80 目, 浸提温度 80°C 。在此条件下, 在以茴香精油为油相, Tween 80+40(Tween 80:Tween 40=1:1)为混合表面活性剂, 丙三醇为助表面活性剂制备茴香精油微乳。最后, 采用流变法、马尔文激光粒度仪、体外实验及加速实验对该微乳的构型、粒径、抗氧化性及贮藏期进行探究。结果表明, 茴香精油微乳粒径为 $30.92 \pm 0.13 \text{ nm}$, 当微乳体

表 4 茴香精油微乳在不同储藏温度下的反应动力学方程

Table 4 The reaction kinetics equation of fennel essential oil microemulsion at different storage temperatures

温度($^\circ\text{C}$)	零级反应动力学方程线性回归方程	k/d^{-1}	R^2	一级反应动力学方程线性回归方程	k/d^{-1}	R^2
20	$c=0.00003t+0.0274$	0.00003	0.969	$\ln c=0.0011t-3.5862$	0.0011	0.975
35	$c=0.0001t+0.025$	0.0001	0.980	$\ln c=0.0025t-3.6177$	0.0025	0.990
50	$c=0.0004t+0.0236$	0.0004	0.945	$\ln c=0.005t-3.957$	0.005	0.971
65	$c=0.0009t+0.0027$	0.0009	0.974	$\ln c=0.0075t-3.2294$	0.0075	0.977

表 5 不同贮藏温度下茴香精油微乳液的货架期预测值和实测值

Table 5 Shelf life predicted and measured value of fennel essential oil microemulsion at different storage temperatures

温度($^\circ\text{C}$)	茴香精油微乳货架期预测值(h)	茴香精油微乳货架期实测值(h)	茴香精油微乳相对误差(%)
20	1899.18	1746.72	8.73
35	932.03	861.39	7.16
50	492.94	472.37	4.35
65	271.51	263.27	3.13

注: 相对误差(%)=(货架期预测值-货架期实测值)/货架期实测值×100%。

系水分含量小于 50% 时, 为 W/O 型微乳, 水分继续上升转化为双连续型微乳, 水分含量大于 60% 时, 为 O/W 型微乳, 溶解在微乳体系的茴香精油抗氧化性得到明显提高, 在一级反应动力学方程($\ln C = C_0 - kt$)基础上, 建立 Arrhenius 方程为: $k = 2518.85 \cdot e^{-35583.09/RT}$, 可测得茴香精油微乳在 20 ℃ 下, 货架期约为 79.13 d。本研究研制的茴香精油微乳操作简单, 状态稳定, 是一种天然绿色的新型保鲜剂, 这对茴香精油的潜在应用与开发具有指导意义。

参考文献

- [1] NAJMA B. *Foeniculum vulgare*: Its traditional use and volatile constituents[J]. *Medicinal & Aromatic Plants*, 2021, 10(9): 1.
- [2] 王小慧, 魏法山, 李苗云. 几种香辛料精油对产气荚膜梭菌的体外抑菌效果[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(23): 10–13. [WANG X H, WEI F S, LI M Y. Antibacterial effect of several spice essential oils on *Clostridium perfringens* *in vitro*[J]. *Food Industry Science and Technology*, 2017, 38(23): 10–13.]
- [3] ZAHRA S N, MOUSA A R H, REYHANEH M M, et al. The hepatoprotective effects of fennel seeds extract and trans-anethole in streptozotocin-induced liver injury in rats[J]. *Food Science & Nutrition*, 2020, 9(2): 1121–1131.
- [4] KHALEIL M M, ALNOMAN M M, ELRAZIK E S A, et al. Essential oil of *Foeniculum vulgare* Mill. as a green fungicide and defense-inducing agent against fusarium root rot disease in *Vicia faba* L.[J]. *Biology*, 2021, 10(8): 696.
- [5] AYVAZ A, SAGDIC O, KARABORKLU S, et al. Insecticidal activity of the essential oils from different plants against three stored-product insects[J]. *Journal of Insect Science*, 2010, 10(21): 21.
- [6] 彭茜, 戴志远, 宋恭帅, 等. 壳聚糖微胶囊对鱼油品质的影响[J]. *中国食品学报*, 2020, 20(5): 222–230. [PENG Q, DAI Z Y, SONG G S, et al. Effect of chitosan microcapsules on the quality of fish oil[J]. *Chinese Journal of Food*, 2020, 20(5): 222–230.]
- [7] 吕奇晏, 林诗叶, 米亚妮, 等. 聚乙二醇 1000 维生素 E 琥珀酸酯-皂皮皂素微乳液的制备、表征及活性[J]. *食品科学*, 2021, 42(24): 9–15. [LYU Q Y, LIN S Y, MI Y N, et al. Preparation, characterization and activity of polyethylene glycol 1000 vitamin E succinate soap saponin microemulsion[J]. *Food Science*, 2021, 42(24): 9–15.]
- [8] WUTTIKUL K, BOONME P. Formation of microemulsions for using as cosmeceutical delivery systems: Effects of various components and characteristics of some formulations[J]. *Drug Delivery and Translational Research*, 2016, 6(3): 254–262.
- [9] LAOTHAWEERUNGSAWAT N, NEIMKHUM W, ANUCHAPREEDA S, et al. Transdermal delivery enhancement of carvacrol from *Origanum vulgare* L. essential oil by microemulsion[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2020, 579: 119052.
- [10] 汤友军, 鲁晓翔, 石俊杰, 等. 柑橘精油微乳体系构建配方及其理化性质研究[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(13): 167–173. [TANG Y J, LU X X, SHI J J, et al. Construction of microemulsion system of citrus essential oil and study on its physicochemical properties[J]. *Food and Fermentation Industry*, 2021, 47(13): 167–173.]
- [11] REZAEI S, EBADI M T, GHOBADIAN B, et al. Optimization of DBD-Plasma assisted hydro-distillation for essential oil extraction of fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) seed and spearmint (*Mentha spicata* L.) leaf[J]. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, 2021, 24: 100300.
- [12] CORSWANT C V, THOREN P E G. Solubilization of sparingly soluble active compounds in lecithin-based microemulsions: Influence on phase behavior and microstructure[J]. *Langmuir*, 1999, 15(11): 3710–3717.
- [13] 宋晓秋, 王丽萍, 孙月, 等. 薰衣草精油微乳体系的相行为、微观结构转变和清除自由基活性[J]. *食品科学*, 2019, 40(15): 78–83. [SONG X Q, WANG L P, SUN Y, et al. Phase behavior, microstructure transformation and free radical scavenging activity of lavender essential oil microemulsion system[J]. *Food Science*, 2019, 40(15): 78–83.]
- [14] REGEV O, EZRAHI S, ASERIN A, et al. A study of the microstructure of a four-component nonionic microemulsion by cryo-TEM, NMR, SAXS, and SANS[J]. *Langmuir*, 1996, 12(3): 668–674.
- [15] 郭静, 蒋建国, 韦林洪, 等. 橄榄油微乳体系的相行为及影响因素研究[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(7): 35–40. [GUO J, JIANG J G, WEI L H, et al. Study on phase behavior and influencing factors of olive oil microemulsion system[J]. *Food Industry Science and Technology*, 2019, 40(7): 35–40.]
- [16] 郭刚军, 胡小静, 彭志东, 等. 不同压榨方式澳洲坚果油品质及抗氧化活性比较[J]. *食品科学*, 2018, 39(13): 125–132. [GUO G J, HU X J, PENG Z D, et al. Comparison of quality and antioxidant activity of macadamia oil pressed by different methods[J]. *Food Science*, 2018, 39(13): 125–132.]
- [17] 史波林, 赵镭, 支瑞聪. 基于品质衰变理论的食品货架期预测模型及其应用研究进展[J]. *食品科学*, 2012, 33(21): 345–350. [SHI B L, ZHAO L, ZHI R C. Research progress of food shelf life prediction model based on quality decay theory and its application [J]. *Food Science*, 2012, 33(21): 345–350.]
- [18] LABUZA T P, SCHMIDL M K. Accelerated shelf-life testing of foods[J]. *Food Technology (USA)*, 1985, 39(9): 57.
- [19] 李琴, 于有伟, 张少颖, 等. 超声波协同水蒸气蒸馏法提取茴香精油的研究[J]. *中国调味品*, 2020, 45(3): 23–26. [LI Q, YU Y W, ZHANG S Y, et al. Extraction of fennel essential oil by ultrasound and steam distillation[J]. *Chinese Condiments*, 2020, 45(3): 23–26.]
- [20] CHEN Q, DONG W J, WEI C Q, et al. Combining integrated ultrasonic-microwave technique with ethanol to maximise extraction of green coffee oil from Arabica coffee beans[J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 151: 112405.
- [21] 穆谈航, 叶嘉, 杨明建, 等. 榴莲皮多酚提取工艺优化及其贮藏稳定性研究[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(11): 142–146. [MU T H, YE J, YANG M J, et al. Study on extraction process optimization and storage stability of polyphenols from pomegranate peel[J]. *Food Industry Science and Technology*, 2021, 42(11): 142–146.]
- [22] 王彩云, 王春胜, 曾杰. 西南桦树皮精油提取工艺优化[J]. *林产工业*, 2020, 57(8): 33–36. [WANG C Y, WANG C S, ZENG J. Optimization of extraction process of essential oil from southwest

- birch bark[J]. Forest Products Industry, 2020, 57(8): 33–36.]
- [23] GRACA M, BONGAERTS J H H, STOKES J R, et al. Nanotribology, standard friction, and bulk rheology properties compared for a Brij microemulsion[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 333(2): 628–634.
- [24] 墙梦捷. 艾叶精油微乳的制备及对樱桃保鲜效果的影响[D]. 天津: 天津商业大学, 2021: 10–17. [QIANG M J. Preparation of wormwood leaf essential oil microemulsion and its effect on cherry preservation[D]. Tianjin: Tianjin University of Commerce, 2021: 10–17.]
- [25] 侯立强, 杨志欣, 张文君, 等. 苦参总黄酮自微乳处方优化[J]. 中药材, 2019, 42(12): 2887–2893. [HOU L Q, YANG Z X, ZHANG W J, et al. Optimization of self microemulsion formulation of total flavonoids from *Sophora flavescens*[J]. *Chinese Herbal Medicine*, 2019, 42(12): 2887–2893.]
- [26] FAN Q, ZHAO R Z, YI M J, et al. Ti3C2-MXene composite films functionalized with polypyrrole and ionic liquid-based microemulsion particles for supercapacitor applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 428: 131107.
- [27] 张宇航, 高寒, 徐伟, 等. D-最优混料设计法优化刺五加总苷微乳制备工艺及肠吸收特性研究 [J/OL]. 中国中药杂志: 1–16 [2021-12-26]. DOI: 0.19540/j.cnki.cjcm.20211029.301. [ZHANG Y H, GAO H, XU W, et al. Optimization of preparation process and intestinal absorption characteristics of *Acanthopanax senticosus* total glycoside microemulsion by D-optimal mixture design[J/OL]. *Chinese Journal of Traditional Chinese Medicine*: 1–16 [2021-12-26]. DOI:10.19540/j.cnki.cjcm.20211029.301.]
- [28] YOUSDIM K A, SHUKITT H B, MACKINNON S, et al. Polyphenolics enhance red blood cell resistance to oxidative stress: *In vitro* and *in vivo*[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 2000, 1523(1): 117–122.
- [29] MOSTAFA D M, ELALIM S, KASSEM A A. Nanoemulsions: A new approach for enhancing phytonutrient efficacy-science direct[J]. *Nanotechnology Applications in Food*, 2017: 107–127.
- [30] AMUTI A, WANG X, ZAN M, et al. Formulation and characterization of curcumin-loaded microemulsions: Evaluation of antioxidant stability and *in vitro* release[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 336: 116881.
- [31] LIU W, PAN N, HAN Y, et al. Solubilization, stability and antioxidant activity of curcumin in a novel surfactant-free microemulsion system[J]. *LWT*, 2021, 147: 111583.
- [32] 易醒, 罗俊溢, 骆叶晴, 等. 紫苏子油 O/W 型纳米微乳的制备及其氧化稳定性[J]. 中国食品学报, 2021, 21(4): 185–192. [YI X, LUO J Y, LUO Y Q, et al. Preparation and oxidation stability of O/W nano microemulsion of *Perilla* seed oil[J]. *Chinese Journal of Food*, 2021, 21(4): 185–192.]
- [33] 温金梅. GB 2716-2018《食品安全国家标准植物油》标准解读[J]. 中国质量与标准导报, 2018(11): 19–21. [WEN J M. Interpretation of GB 2716-2018 national food safety standard vegetable oil[J]. *China Quality and Standards Guide*, 2018(11): 19–21.]