

化橘红黄酮提取及膏状抗氧化面膜的制备

彭颖^{1,2}, 邱松山¹, 莫梓杰¹, 周如金¹

(1. 广东石油化工学院 化工学院, 广东 茂名 525000; 2. 华中农业大学 食品科技学院, 湖北 武汉 430070)

摘要:采用乙醇浸提法将化橘红中的黄酮提取分离得到乙醇提取物。研究了提取温度、料液比、乙醇体积分数对黄酮提取率的影响。以单因素试验为基础,通过正交试验优化了化橘红中黄酮的乙醇浸提工艺。确定较佳工艺条件为:提取温度 80 °C,料液比 1:50 (g:mL),乙醇体积分数 80%。在此条件下,黄酮的提取率为 3.19%。以具有抗氧化功能的 V_C 和没食子酸丙酯(PG)作为标准参照,将化橘红提取液加到面膜中,研制出具有抗氧化活性的面膜产品,为化橘红资源应用指出新方向。

关键词:化妆品;化橘红;黄酮;抗氧化;面膜

中图分类号:TQ658

文献标识码:A

文章编号:1001-1803(2016)12-0714-04

DOI:10.13218/j.cnki.csdc.2016.12.008

Preparation of *Exocarpium Citri grandis* extract and antioxidation mask

PENG Ying^{1,2}, QIU Song-shan¹, MO Zi-jie¹, ZHOU Ru-jin¹

(1. Chemical Engineering College, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming, Guangdong 525000, China;

2. Food Science & Technology College, Huazhong Agricultural University, Wuhan, Hubei 430070, China)

Abstract: Ethanol extract containing flavonoids from *Exocarpium Citri grandis* was prepared by extraction using ethanol as the extraction solvent. The impact of extraction temperature, ratio of solid to liquid materials and volume fraction of the ethanol solvent on the extraction rate of flavonoids were examined. Based on the single factor tests results, the ethanol extraction process of flavonoids in *Exocarpium Citri grandis* was optimized by orthogonal experiment. The optimum conditions were identified as follows: extraction temperature, 80 °C; ratio of solid material to solvent (g:mL), 1:50; and ethanol volume fraction, 80%. Under these conditions, the extraction rate of flavonoids achieves 3.19%. The extract was added into the mask raw material to cause the antioxidation activity of the mask products with vitamin C and propyl gallate (PG) as standard reference, so as to develop new direction for the application of local orange resources.

Key words: cosmetics; *Exocarpium Citri grandis*; flavonoids; antioxidant; mask

化橘红(*Exocarpium Citri grandis*)是芸香科植物化州柚或柚的未成熟或近成熟的干燥外层表皮,临床用于治疗风寒咳嗽、痰多气逆、食积暖气和呕恶痞闷等症^[1],是广东名贵特产药材。黄酮是化橘红中主要有效成分之一^[2],黄酮类成分中含有柚皮苷^[3]、少量野漆树苷^[4]、枳属苷及新橙皮苷,具有抗氧化、延缓衰老、调节代谢机能、清除疲劳和提高免疫力等作

用^[5-8]。目前通过正交试验优化化橘红中黄酮的乙醇浸提工艺研究较少^[9],而且以化橘红为原料制备的抗氧化性面膜更不常见。本研究以化橘红为原料,采用正交试验,利用乙醇提取法对化橘红中的黄酮进行提取,旨在获得较佳提取工艺,并以 V_C 和 PG 作为标准参照,将提取液添加到矿物质粉膏状面膜中,开发具有抗氧化功效的活性面膜产品。

收稿日期:2016-07-13;修回日期:2016-11-29

基金项目:化州科技计划资助项目(2015003);广东省科技计划资助项目(2014B040404027)

作者简介:彭颖(1983-),女,湖北黄冈人,博士研究生,电话:15071209936, E-mail: pengkangying@sina.com。

通讯联系人:周如金,教授,博士,电话:18929783366, E-mail: rujinzhou@126.com。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

化橘红,采自广东省化州市;芦丁标准品,上海源叶生物科技有限公司;NaNO₂,NaOH,Al(OH)₃,天津市百世化工有限公司;矿物质粉(*m*(电气石粉):*m*(高岭土):*m*(钠基膨润土):*m*(云母质)=3:1:1:1),购于湖南省岳阳市。

XFB-200 高速中药粉碎机,吉首市中诚制药机械厂;UV-3100PC 紫外可见分光光度计,广州市德科生物科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的制备

取 40 g 化橘红切片,粉碎,过 40 目筛备用。

1.2.2 标准曲线的配制

以芦丁为对照品采用比色皿法测定化橘红中黄酮类物质的含量。精确称取 25 mg 芦丁标准品,120 ℃ 烘干至恒量,用体积分数为 30% 的乙醇溶液溶解并定容至 250 mL 容量瓶,配成 0.1 g/L 的芦丁标准溶液,分别取芦丁标准溶液 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 和 7.0 mL 于 25 mL 的比色管中,加 30% 的乙醇至 12.5 mL,依次加入质量分数为 5% 的 NaNO₂ 溶液和 10% 的 Al(OH)₃ 溶液各 1.0 mL 摇匀,放置 5 min 后再加入质量分数为 4% 的 NaOH 溶液 5.0 mL 摇匀,最后用 30% 的乙醇溶解稀释至刻度,6 min 后于波长 510 nm 处测定吸光度,分别以试剂空白(显色剂加 30% 的乙醇)作参比,以吸光度对芦丁质量浓度进行线性回归,得到回归方程。

1.2.3 化橘红中黄酮乙醇提取方法

精密称取 1.0 g 化橘红粉末,以不同体积分数的乙醇作为溶剂提取后,抽滤,滤液用 25.0 mL 石油醚萃取,萃取后的醇溶液定容后取 4 mL 加相应体积分数的乙醇至 12.5 mL,按 1.2.2 的方法加入显色剂后于波长 510 nm 处测定吸光度,以试剂空白为参比。化橘红中黄酮的提取率计算公式见式(1):

$$\text{黄酮提取率} = \rho \times A \times V / m \times 100\% \quad (1)$$

式中 ρ 为提取液中黄酮的质量浓度, g/L; A 为稀释倍数; V 为提取液的体积, mL; m 为化橘红粉末的质量, mg。

1.2.4 面膜的制备条件

取矿物质粉及甘油、化橘红提取液、柚子精油和尼泊金甲酯,按一定的比例加入烧杯中,微加热搅拌混合均匀,得到膏状面膜。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

采用最小二乘法作线性回归,得芦丁质量浓度(ρ)与吸光度(A)的线性回归方程和相关系数为: $\rho = 11.28A + 0.026$ ($R^2 = 0.99962$),见图 1,该检测方法中芦丁质量浓度与吸光度具有良好的相关性。

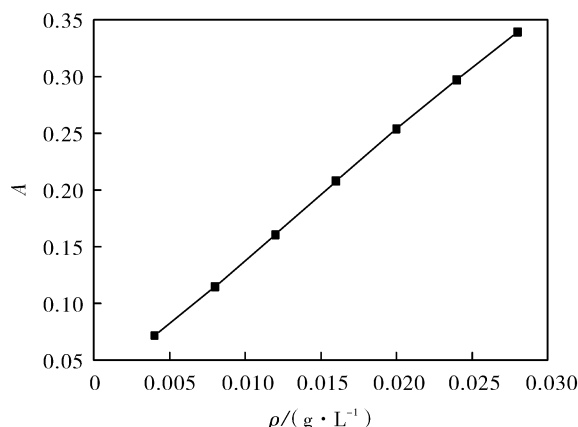


图 1 芦丁的标准曲线

Fig. 1 Rutin mass concentration - absorbance standard plot

2.2 单因素试验

2.2.1 提取温度对黄酮提取率的影响

在乙醇提取时间为 1 h,料液比(g:mL)为 1:50,乙醇的体积分数为 80% 的条件下,考察提取温度对黄酮提取率的影响,结果如表 1 所示。由表 1 可知,当提取温度为 60~80 ℃ 时,黄酮提取率呈上升趋势,温度为 80 ℃ 时,黄酮提取率最高为 3.19%。这主要是由于化橘红中黄酮在乙醇溶液中的溶解度随温度的升高而增大,而当温度超过 80 ℃ 时提取率反而下降,主要是因为温度过高破坏了黄酮分子的结构。因此,选择提取温度为 80 ℃。

表 1 提取温度对黄酮提取率的影响

Tab. 1 Influence of extraction temperature on flavonoid extraction rate

	$\theta/^\circ\text{C}$			
	60	70	80	90
提取率/%	2.30	2.19	3.19	2.39

2.2.2 料液比对黄酮提取率的影响

在乙醇提取时间为 1 h,提取温度为 80 ℃,乙醇的体积分数为 80% 的条件下,考察料液比对黄酮提取率的影响,结果如表 2 所示。由表 2 可知,当料液比为 1:30 时,由于溶剂用量较少,黄酮的提取率较低;乙醇用量的增加有助于黄酮的浸出,这是因为化橘红粉末

与提取液接触面的浓度增大,使得溶剂中溶质的浓度差和溶剂能够溶解的物质的量不断增大所致;当料液比为1:50时,黄酮提取率最高为3.17%;但料液比大于1:50时,原料颗粒与溶剂接触机率变小,黄酮提取率稍有下降,而且也会导致提取成本提高,给后续的浓缩和纯化工作带来压力。因此,选择料液比为1:50。

表2 料液比对黄酮提取率的影响

Tab. 2 Influence of ratio of solid material to solvent on flavonoid extraction rate

	料液比				
	1:30	1:50	1:70	1:90	1:110
提取率/%	2.45	3.17	2.66	2.84	2.78

2.2.3 乙醇的体积分数对黄酮提取率的影响

在乙醇提取时间为1 h,提取温度为80℃,料液比为1:50的条件下,考察乙醇的体积分数对黄酮提取率的影响,结果如表3所示。由表3可以看出,随着乙醇体积分数的增大,黄酮在乙醇溶液中的溶解度也在增加;当乙醇溶液体积分数达到80%时,黄酮在乙醇溶液中的溶解度最高,黄酮提取率最高为3.17%;随着乙醇体积分数继续增大,溶液的极性增强,一些醇溶性的杂质的溶出量也会增加,由于这些成分也与乙醇-水分子结合,因此和黄酮形成竞争关系,最后导致黄酮的溶解度下降。因此,选择乙醇的体积分数为80%。

表3 乙醇体积分数对黄酮提取率的影响

Tab. 3 Influence of ethanol volume fraction on flavonoid extraction rate

	$\varphi(\text{乙醇})/\%$			
	60	70	80	90
提取率/%	2.27	2.60	3.17	2.29

2.3 正交试验

根据单因素试验的结果,考察提取温度、料液比、乙醇体积分数对黄酮提取率的影响,利用正交设计助手 $V_{3,1}$ 设计3因素3水平共9个试验点的正交试验 $L_9(3^4)$,因素水平见表4,正交试验结果见表5。

表4 正交试验因素水平表

Tab. 4 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	因素		
	$\theta/^\circ\text{C}$	料液比	$\varphi(\text{乙醇})/\%$
1	70	1:30	70
2	80	1:50	80
3	90	1:70	90

由表5可知,3个因素对化橘红中黄酮提取率的影响顺序为:乙醇体积分数>料液比>提取温度,且较佳工艺条件为:乙醇体积分数80%,料液比1:50,提取

温度80℃。在优化的工艺条件下进行验证试验,3次平行试验得到黄酮提取率为3.19%。

表5 正交试验结果

Tab. 5 Orthogonal test design and results

序号	$\varphi(\text{乙醇})/\%$	料液比	$\theta/^\circ\text{C}$	提取率/%
1	70	1:30	70	1.86
2	70	1:50	80	2.14
3	70	1:70	90	2.02
4	80	1:30	80	2.15
5	80	1:50	90	2.28
6	80	1:70	70	2.39
7	90	1:30	90	1.73
8	90	1:50	70	2.02
9	90	1:70	80	2.01
k_1	2.01	1.91	2.09	
k_2	2.27	2.15	2.10	
k_3	1.92	2.14	2.01	
R	0.35	0.23	0.09	

2.4 化橘红抗氧化膏状面膜的制备

2.4.1 制备条件优化

取5个100 mL小烧杯,各加6.0 g矿物质粉及2.0 g甘油,再分别加入0.5,1.0,1.5,2.0和2.5 mL的提取液,0.1%的柚子精油以及0.2%的尼泊金甲酯,微加热搅拌使混合均匀,得到膏状面膜。称取1.0 g面膜,加入20 mL体积分数为75%乙醇搅拌15 min后,以 V_c 和PG作为参照物,用DPPH法评价抗氧化面膜中的黄酮的等效 V_c 与PG当量^[10],等效当量即所用的 V_c 和PG质量浓度与对应体积的化橘红提取液具有相同的清除DPPH自由基的能力,结果如图2所示。

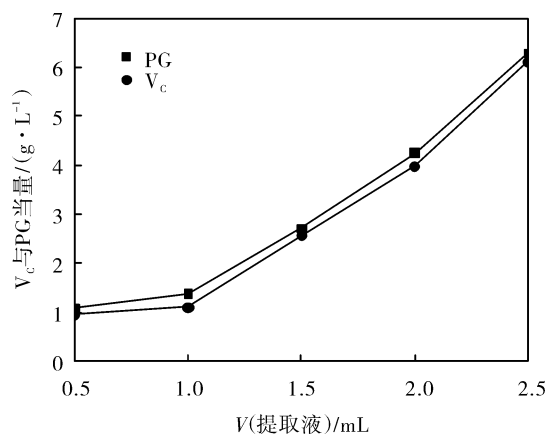


图2 不同体积提取液面膜的等效 V_c 与PG当量

Fig. 2 V_c and PG equivalent of mask vs. the volume of the extract

由图 2 可以看出,加入不同体积的提取液可以制成不同 V_c 与 PG 当量的面膜。由于化橘红中黄酮含量高而且具有天然抗氧化性,在经济上优于其他提取物,且在安全性上优于人工合成的抗氧化剂。但由于提取液本身含有水分,当加入的提取液过多时,面膜太稀不易涂抹,根据面膜的外观及稀释度的需要,选择加入面膜的提取液体积 1.5 mL 为宜。因此化橘红抗氧化面膜的较佳配方为:6.0 g 矿物质粉,2.0 g 甘油,1.5 mL 提取液,0.1% 的柚子精油以及 0.2% 的尼泊金甲酯。

2.4.2 产品抗氧化性能评价

制得的面膜为均匀膏体,对皮肤温和无刺激,符合规定香气,干燥时间为 $(1\ 000 \pm 10)$ s,25 °C 下 pH 为 6.58 ± 0.02 , (40 ± 1) °C 保持 24 h,恢复至室温后与试验前无明显差异。 $-5 \sim -10$ °C 保持 24 h,恢复至室温后与试验前无明显差异,符合 QB/T 2872 - 2007 的相关规定。

定性评价:将苹果切成两半,一半铺未加化橘红提取液的面膜,一半铺加了化橘红提取液的面膜,20 min 后铺有未加化橘红提取液的面膜的苹果表面呈黄褐色,而铺有化橘红提取液的面膜的苹果表面湿润且为淡黄色^[11]。

3 结论

以化橘红为原料,在单因素试验基础上通过正交试验优化了化橘红中黄酮的提取工艺,较佳提取工艺条件为:乙醇体积分数 80%,料液比 1:50,提取温度 80 °C。在此条件下,黄酮的提取率为 3.19%。将化橘

红提取液添加到面膜中,以 V_c 和 PG 作为标准参照,开发出具有抗氧化功能的面膜产品,为化橘红的资源利用提供了参考。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 北京:化学工业出版社,2005:149.
- [2] 伍柏坚,林励,陈康,等. 化州柚花不同花期黄酮类成分含量的动态变化研究[J]. 中药新药与临床药理,2007,18(5):377-379.
- [3] KANOKORN S,SURACHAI P,SUPASON W. An efficient method for the large scale isolation of naringin from pomelo (*Citrus grandis*) peel [J]. International Journal of Food Science and Technology,2009,44(9):1737-1742.
- [4] 陈永刚,刘晓涵,林励,等. 超声波提取法提取化橘红中黄酮类物质的工艺优选[J]. 中药材,2009,31(1):138-141.
- [5] WANG H,CAO G H,PRIOR R L. Total antioxidant capacity of fruits [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,1996,44(3):701-705.
- [6] WANG S Y,JIAO H. Scavenging capacity of berry crops on superoxide radicals,hydrogen peroxide,hydroxyl radicals,and singlet oxygen [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2000,48(11):5677-5684.
- [7] 张东升,陈亮,辛秀兰,等. 黑莓籽油脂脂肪酸成分及抗氧化活性研究[J]. 中国粮油学报,2011,26(11):55-58.
- [8] SELLAPPAN S,AKOH C C,KREWER G. Phenolic compounds and antioxidant capacity of georgia-grown blueberries and blackberries [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2002,50(8):2432-2438.
- [9] 王雯,上官新晨,蒋艳,等. 响应曲面法优化超声辅助提取化橘红总黄酮[J]. 食品研究与开发,2013,34(14):30-35.
- [10] 蒋彩云,李小华,苏烁. 黑莓籽抗氧化面膜的制备[J]. 江苏调味副食品,2013(3):13-16.
- [11] 肖小华,刘海虹,黄贤锋,等. 荔枝皮抗氧化高分子面膜的研制[J]. 分析测试学报,2010,29(S1):47-48.

(编辑:杨 旭)

(上接第 683 页)

- [29] 李碧英. 冷气溶胶灭火剂的制备及性能研究[D]. 南京:南京理工大学,2004.
- [30] 赵春霞. 抗复燃超细磷酸铵盐干粉灭火剂的合成研究[D]. 成都:四川大学,2005.
- [31] 牛世栋,杜建科,潘然,等. 新型抗复燃干粉灭火剂的制备与性能试验[J]. 消防科学与技术,2016(7):987-989.
- [32] 覃况. B 类火作用下哈龙替代型含氟灭火剂的热分解特性[D]. 南京:南京理工大学,2015.
- [33] 胡博. 哈龙替代灭火剂在民用飞机手提式灭火瓶中的应用研究[J]. 科技视界,2015(28):105-106.
- [34] 余明高,廖光焯,张和平,等. 哈龙替代产品的研究现状及发展趋势[J]. 火灾科学,2002,11(2):108-112.
- [35] HYNES R G,MACKIE J C,MASRI A R. Stock-tube study of the pyrolysis of the Halon replacement molecule CF_3CHFCF_3 [J]. Journal of Physical Chemistry A,1999,103:54-61.
- [36] 米欣,张杰,王晓文. 新型洁净灭火剂 Novec 1230 介绍及应用[J]. 消防技术与产品信息,2012(4):32-34.

- [37] 朱渝生. 哈龙替代技术应用研究[D]. 重庆:重庆大学,2005.
- [38] 中华人民共和国公安部. 七氟丙烷(HFC227ea)灭火剂:GB 18614-2012 [S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [39] RIVERS P E,MINDAY R M,BEHR F E, et al. Use of fluorinated ketones in fire extinguishing compositions:US6478979B1 [P]. 2002-11-12.
- [40] 杜建科,王平,乙华,等. 全氟乙基异丙基酮的制备方法:CN102992986A [P]. 2013-03-27.
- [41] 刘玉恒,金洪斌,叶宏烈. 我国灭火剂的发展历史与现状[J]. 消防技术与产品信息,2005(1):82-87.
- [42] 徐衡,赵顺平,谦谦,等. 直接充当水成膜泡沫灭火剂主剂的全氟己烷表面活性剂的制备方法:CN102500087A [P]. 2012-06-20.
- [43] OLSEN G W,CHANG S C,NOKER P E, et al. A comparison of the pharmacokinetics of perfluorobutanesulfonate (PFBS) in rats, monkeys, and humans [J]. Toxicology,2009,256(1/2):65-74.
- [44] 肖进新. 碳 4 氟表面活性剂复配及其在水成膜泡沫灭火剂的应用:201610129840.7 [P]. 2016-03-09.

(编辑:李保林)