

超临界 CO₂ 萃取伏令夏橙的实验条件 及夏橙精油化学组成的研究[†]

X792.05
TS209霍润兰 刘毅[√] 万固存

(中国科学院地球化学研究所超临界流体萃取中心, 550002, 贵阳, 第一作者 25岁, 女, 硕士生)

摘要 用超临界 CO₂ (SC-CO₂) 萃取伏令夏橙皮中的精油, 确定萃取的最佳实验条件为 36℃, 11.0 MPa。同时, 对 SC-CO₂ 萃取所得到的精油进行有机化学成分及无机微量元素的分析, 确认该精油的品质优良。

关键词 超临界 CO₂ 萃取; 精油; 橙皮; 微量元素

分类号 O658.2

伏令夏橙
超临界二氧化碳

柑桔精油大部分存在于外果皮的油胞中, 是柑桔加工的重要副产品, 由萜烯类、倍半萜类和高级醇类、醛类、酯类组成的含氧化合物及不挥发性残渣等组合而成。这类化合物对光和热都很敏感, 因而很容易因加工(蒸馏、蒸发)及存放不当而生成不需要的化合物, 导致精油品质下降。

超临界 CO₂ 萃取是近年来发展起来的一项化工分离新技术, 具有操作温度低, 分离效率高, 无溶剂残留等优点, 超临界 CO₂ 萃取柑桔精油的工艺条件国内外都有文献报道^[3], 但对精油化学组成及其中微量元素含量的报道极少见到。

本文开展了伏令夏橙精油的超临界 CO₂ 萃取研究, 并将所得精油进行了有机成分和微量元素含量检测, 从而为精油的有效提取及品质评价提供科学的依据。

1 实验部分

1.1 原料来源及处理

伏令夏橙采自贵州省晴隆县果园内, 外果皮用蒸馏水清洗 3 次后, 将内表皮向上置通风处阴干, 用碎样机粉碎至直径为 1mm 的皮渣备用。

1.2 实验装置

本实验采用自行研制设计的超临界 CO₂ 萃取装置, 萃取罐容积 4 L。装置见图 1。

1.3 分析方法

精油的有机组分用 GC-MS, GC 进行定性、定量测定。

精油经灰化, 稀 HNO₃ 溶解灰分, 定容后用原子吸收光谱仪(塞曼 PE5100PC)石墨炉法测定微量元素的含量。

2 结果及讨论

2.1 温度、压力对萃取的影响

温度、压力是超临界流体萃取的重要参数。压力的变化直接影响 SC-CO₂ 的密度; 温度的变化不仅关系到溶剂 SC-CO₂ 的密度, 而且同溶质的挥发性(蒸汽压)密切相关。在一定压力下, 这两种因素共同

[†] 收稿日期: 1998-03-28

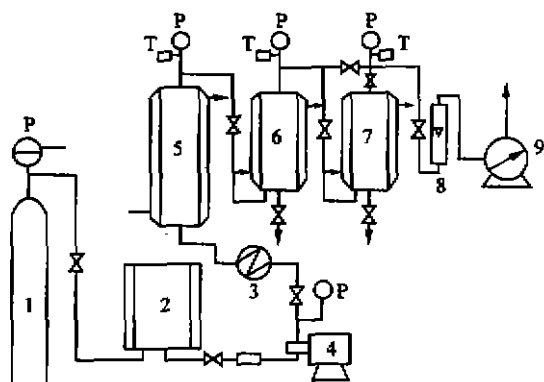
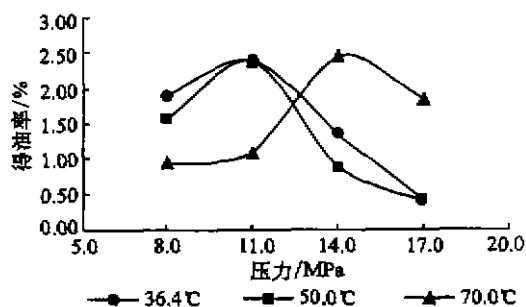


图 1 超临界萃取装置图

Fig. 1 Device Diagram of Supercritical Fluid Extraction

1 二氧化碳钢瓶 2 冷凝器 3 换热器 4 高压柱塞泵
5 萃取罐 6 分离罐 I 7 分离罐 II 8,9 流量计

图 2 温度和压力对 SC-CO₂ 萃取夏橙精油得油率的影响Fig. 2 The Influence on the Citrus Oil Yield
by Temperature and Pressure

其中,得油率(%) = $(m/M) \times 100\%$ M 实验所使用的皮渣重量
 m 超临界 CO₂ 萃取所得物经脱除杂质及脱水干燥后精油的实际重量

精油经 GC 分析,共分离出 30 多种组分,鉴定了其中的 10 种组分,主要有:*d*-柠檬烯(94.92),月桂烯(1.79),芳樟醇(1.02)等,这些化合物散发出的柠檬香气和桔香味,使精油具有浓郁香味。

表 1 SC-CO₂ 萃取伏令夏橙皮油的化学成分Tab. 1 The Chemical Composition of Citrus Peels Essential Oil
by Supercritical CO₂ Fluid Extraction

序号	化合物名称	含量/%
1	α -蒎烯	0.29
2	α -蒎烯	0.24
3	月桂烯	1.79
4	<i>d</i> -柠檬烯	94.92
5	芳樟醇	1.02
6	癸醛	0.34
7	<i>b</i> -柠檬醛(橙花醛)	0.13
8	α -柠檬醛(香叶醛)	0.17
9	α -香柠檬烯	0.07
10	β -红没药烯	0.07

作用的结果,便是温度对超临界 CO₂ 萃取的影响。

在本实验中,温度和压力对得油率的影响见图 2。

由图 2 可见,桔皮精油在每一条等温线上都有一个最佳萃取条件,这是因为:一定温度下,当压力增大时,溶剂 SC-CO₂ 的密度增大,溶解物质的能力也随之提高。本实验中,恒温条件下,随压力增大,所得产物(精油、水及其他物质)的表观重量呈增加趋势。但是,经过脱除杂物后的精油实重存在一个最大值。另外,我们从图中还能观察到:低压下最佳萃取条件的温度较低,而高压下较高的温度条件对萃取有利。从温度的影响方面,我们可以做出如下解释:压力较低时,温度升高,SC

-CO₂ 密度减小,溶解能力降低;同时,溶质精油的蒸汽压变大,溶解能力提高,这两种作用抗衡的结果是:SC-CO₂ 密度降低占主导地位。因此,在 8.0 MPa~11.0 MPa 的低压范围内,低温对精油的萃取有利。相反,在高压条件下,温度升高引起的精油溶解能力的提高抵消了溶剂 CO₂ 引起的溶解能力的下降,从而使高温有利于萃取的进行。

2.2 精油有机组成及微量元素分析

得油率较高的 3 个样品均呈橙黄色,散发着浓郁的桔香味,分别对它们作 GC-MS,GC 定性定量分析,三者结果一致。定性定量检测结果列于表 1。

精油中微量元素的含量见表 2。

表 2 SC-CO₂ 萃取伏令夏橙精油中微量元素含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
Tab. 2 The Content of Trace Element of Citrus Peels Essential Oil
by Supercritical CO₂ Fluid Extraction

元素	Cu	Zn	Fe	Mn	Pb	Cd
含量	0.015	0.59	1.61	0.05	0.021	2.22×10^{-3}

微量元素 Zn, Fe 在精油中含量较高, 而有害元素 Pb, Cd 含量低, 不足以危害人体健康。

3 结 论

3.1 超临界 CO₂ 萃取伏令夏橙的实验研究表明: 高温高压(14.0 MPa, 70℃)和低温低压(11.0 MPa, 36℃)条件下, 都能够得到品质优良的精油。从经济角度考虑, 我们选取 36℃, 11.0 MPa 作为萃取的最佳条件。

3.2 对超临界 CO₂ 萃取所得精油进行有机、无机成分分析说明: 精油品质优良, 一方面组分种类少, 有效组分占绝大多数, 尤其是散发柠檬香气的柠檬烯含量高达 94.92%; 另一方面精油中的微量有害元素含量低, 用作饮料、食品等的添加剂不会威胁人体健康。

参 考 文 献

- 1 Stahl E, Gerard D. Solubility behavior and fraction of essential oils in dense carbon dioxide. *Perfume & Flavorist*, 1985, 10: 29~31
- 2 Kassim D M, Hameed M S. Direct extraction-separation of essential oils from citrus peels by supercritical carbon dioxide. *Separation Science and Technology*, 1989, 24(5): 1 427~1 435
- 3 郭明学, 董景山, 严彤心. 超临界 CO₂ 萃取甜橙皮油的实验研究. *化学工程*, 1990, 18(1): 28~31

责任编辑 时亚丽

A Study on the Experiment of Supercritical CO₂ Fluid Extraction of Citrus Peels and the Composition of Essential Oils

Huo Runlan Liu Yi Wan Gucun

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 550002, Guiyang)

Abstract The essential oil was extracted from citrus peels by supercritical CO₂ at the optimal condition of a pressure 11.0 MPa and a temperature 36℃. The chemical composition of essential oil was studied by GC and GC-MS technique and the trace element in oil was also analyzed by AES. All results indicated that the better quality of the citrus essential oil was obtained by supercritical CO₂ extraction.

Key words supercritical CO₂ fluid extraction; essential oil; citrus peels; trace element