

# 柑橘皮精油的超临界 CO<sub>2</sub> 萃取及化学成分分析



LUO Jin-yue

罗金岳<sup>1,2</sup>, 王爱<sup>1,2</sup>, 钱勇<sup>1</sup>

(1. 南京林业大学化学工程学院, 江苏 南京 210037; 2. 江苏省生物质绿色燃料与  
化学品重点实验室, 江苏 南京 210037)

**摘要:** 研究了超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取柑橘皮精油的工艺条件并对其化学成分进行了分析。考察了在超临界 CO<sub>2</sub> 条件下, 萃取时间、萃取压力、萃取温度、CO<sub>2</sub> 流量和分离温度等因素对精油得率的影响, 并通过正交试验优化得到最佳工艺条件, 用 GC-MS 法测定柑橘皮精油的化学组成。结果显示最佳工艺条件为: 萃取温度 40 °C, 萃取压力 20 MPa, 分离温度 50 °C, 萃取时间 60 min, CO<sub>2</sub> 流量 25 kg/h。在此条件下, 精油得率为 0.86%。GC-MS 测定结果显示柑橘皮精油主要由 5,5'-二甲氧基-3,3'-二甲基-2,2'-联二萘-1,1',4,4'-四酮组成(35.54%), 其次还含 β-羟基-甲基炔诺酮-甲基脒(24.60%)。

**关键词:** 柑橘皮精油; 萃取; 超临界 CO<sub>2</sub>; GC-MS

中图分类号: TQ35

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2012)02-0149-04

## Extraction of Orange Peel Oil by SCF-CO<sub>2</sub> and Analysis of Its Constituents

LUO Jin-yue<sup>1,2</sup>, WANG Ai<sup>1,2</sup>, QIAN Yong<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;  
2. Jiangsu Key Lab of Biomass-based Green Fuels and Chemicals, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** Orange peel oil was extracted by supercritical fluid-CO<sub>2</sub> (SCF-CO<sub>2</sub>) and its constituents were analyzed by GC-MS. The effects of extraction time, pressure, temperature, CO<sub>2</sub> flow rate and separate temperature on the oil yield were studied. The optimal conditions were determined by orthogonal experiments. The optimal conditions were as follows: extraction time 60 min, extraction pressure 20 MPa, extraction temperature 40 °C, separation temperature 50 °C. At the conditions, the oil yield was 0.86%. GC-MS analysis revealed that the main constituent of the oil was 5,5'-dimethoxy-3,3'-dimethyl-2,2'-biphenyl-1,1',4,4'-tetrone which amounted to 35.54%, and the other main constituent was β-hydroxy-methyl-norethisterone-methyl-oxime which amounted to 24.60%.

**Key words:** orange peel oil; extraction; SCF-CO<sub>2</sub>; GC-MS

柑橘为芸香科柑橘属植物<sup>[1]</sup>, 是世界所有水果类中生产量、贸易量、加工量最大的品种之一, 排在十大水果的首位。柑橘皮精油取自于柑橘, 柑橘皮精油中富含多种成分, 可用于食品、医药、化妆品和润滑剂等方面的产品开发<sup>[2]</sup>。用压榨法、水蒸气蒸馏法<sup>[3]</sup>等提取柑橘皮精油的研究已有报道, 但用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取<sup>[4,5]</sup>的研究还很少, 且不够深入。超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取技术在香榧外种皮<sup>[6]</sup>、野菊花<sup>[7]</sup>、箬竹叶<sup>[8]</sup>、花生壳<sup>[9]</sup>等方面作了一定的研究, 因为该技术具有常温、无毒、无溶剂残留、环保、使用安全简便、萃取时间短、产品质量高等特点<sup>[6]</sup>。本研究拟通过单因素试验和正交试验优化超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取柑橘皮精油的工艺条件, 并采用 GC-MS 法对其化学成分进行分析, 为开发柑橘皮精油产品提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料和仪器

柑橘 (*Citrus reticulata* Banco), 福建永春; 二氧化碳 (纯度 >99%)。HA1205001 超临界萃取装置; Agilent 7890A 气相色谱仪; Agilent 5975C 质谱仪。

收稿日期: 2011-07-08

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目 (无编号); 南京林业大学科技创新基金 (CX201406)

作者简介: 罗金岳 (1964-), 男, 浙江余姚人, 教授, 主要研究方向为林产化学加工; E-mail: luojinyue@njfu.com.cn。

## 1.2 实验方法

**1.2.1 原料预处理** 取新鲜柑橘皮加入一定量氧化钙,加水浸泡24 h左右去胶,再经自然风干,剪碎至约3-6 mm。

**1.2.2 超临界CO<sub>2</sub>萃取法提取柑橘皮精油** 根据预试验的经验,选择萃取时间、萃取压力、萃取温度、CO<sub>2</sub>流量、分离温度5个因素进行单因素试验,评价各因素水平影响的强弱,再通过正交试验确定最佳工艺条件。具体操作:每次称取50 g柑橘皮,装入料筒中并装进萃取罐,旋紧密封。根据超临界流体萃取装置的操作规程进行试验,收集各因素试验所得的萃取物油脂,称质量,计算出油率。

**1.2.3 GC-MS分析** 分析条件:HP-5毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),程序升温:50℃(2 min) $\xrightarrow{10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 260℃(30 min),载气为氦气,体积分数99.99%,流速1 mL/min,进样口温度为260℃,检测器温度为230℃,四极杆温度150℃,传输线温度260℃,EI源电子能量70 eV,质谱扫描次数3.54次/s,分流比20:1,进样量1.0 μL,扫描范围:35-450 u。

**1.2.4 柑橘皮含水率的测定** 在2个已质量恒定的低型坩埚中,分别称取样品5 g(精确至0.000 1 g),置于(105±2)℃烘箱中干燥2 h后取出,放入干燥器内冷却0.5 h,取出称质量;然后再次放入烘箱烘1 h,取出,在干燥器内冷却0.5 h,称质量。若两次质量相差不超过0.000 2 g,表示此时样品已烘至绝干状态,计算出含水率。测得含水率为29.2%。

**1.2.5 柑橘皮精油萃取率计算方法** 准确称取50.0 g已剪碎的柑橘皮,加入料筒中,并将料筒装入萃取罐,旋紧密封,根据HA1205001型超临界流体萃取装置的操作规程进行超临界流体的萃取,每隔一定时间收集所得萃取物。萃取率的计算见下式:

$$P = m_2 / m_1 \times 100\%$$

式中:  $P$ —萃取率,%;  $m_1$ —投入柑橘皮的质量(干基),g;  $m_2$ —得到提取物的质量,g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素试验对萃取结果的影响

**2.1.1 萃取时间** 在萃取压力20 MPa,萃取温度45℃,分离温度45℃,CO<sub>2</sub>流量20 kg/h的条件下,通过改变萃取时间,测得精油得率如图1(a)所示。

由图1(a)可以看出,在其他萃取条件一定的情况下,随着萃取时间的延长,柑橘皮精油的得率不断提高,当提高到一定程度时,增加缓慢,因此,考虑到成本或其他的影响,萃取时间60 min最佳。

**2.1.2 萃取压力** 在CO<sub>2</sub>流量25 kg/h,萃取温度45℃,分离温度45℃条件下,改变萃取压力,测得精油得率如图1(b)所示。

从图1(b)可以看到,当萃取压力增大时,精油得率增加较快,在10-20 MPa范围内,溶剂CO<sub>2</sub>的密度随萃取压力的增大而增大,溶解柑橘皮精油的能力明显提高。当压力提高到一定程度(20 MPa)后,因柑橘精油的传质性而使曲线趋于下降。从安全性和萃取率的影响,以及经济角度来看,并非萃取压力越高效果越好。所以,选择萃取压力20 MPa较适宜。

**2.1.3 萃取温度** 在萃取压力20 MPa,分离温度45℃,萃取时间60 min,CO<sub>2</sub>流量25 kg/h条件下,改变萃取温度,测得精油得率如图1(c)。

由图1(c)可见,当萃取温度从40℃上升到45℃时,出油率从0.90%提高到0.92%,并达到最大值,但当温度升高到45℃后,出油率反而下降。但是,温度越高,对产物性质的影响较大,所以萃取温度45℃比较理想。

**2.1.4 CO<sub>2</sub>流量** 在萃取压力20 MPa,萃取温度45℃,萃取时间60 min,分离温度45℃条件下,改变CO<sub>2</sub>流量,分析在15、20、25、30 kg/h条件下,精油得率的结果见图1(d)。

由图1(d)可见,增大CO<sub>2</sub>流量,可以增大CO<sub>2</sub>与柑橘皮粉的接触面积,提高萃取速度,特别在原料黏性较大的情况下效果明显。但是并不是CO<sub>2</sub>流量越大越好,在增大到一定程度后增加曲线趋向平缓。超过一定值,从25-30 kg/h会缓慢减小,因为考虑到增加CO<sub>2</sub>的量和运转过程中动力的消耗,增加设备的负担,另一方面,当CO<sub>2</sub>流量大时,不容易控制。因此取25 kg/h为适宜流量。

**2.1.5 分离温度** 在萃取压力20 MPa,萃取温度45℃,萃取时间60 min,CO<sub>2</sub>流量20 kg/h的条件下,

改变分离温度结果见图 1(e)。

由图 1(e)可见,随着分离温度的增加,精油得率呈先升后降趋势,40℃时柑橘皮精油的得率为 0.86%,55℃时精油得率是 0.2%,这是因为分离温度越高,柑橘皮精油在 CO<sub>2</sub> 气体中的溶解度增加,从而使精油得率降低,正交试验时可选择 40、45、50℃ 时的 3 个水平。

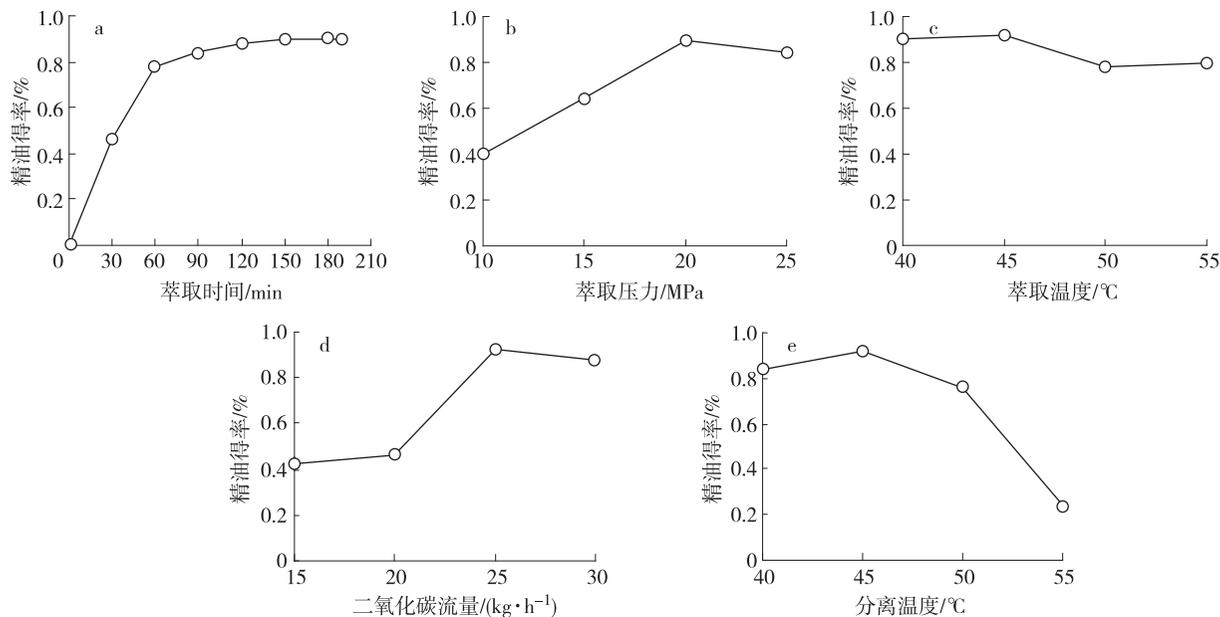


图 1 不同条件对萃取结果的影响

Fig. 1 Extraction results at different conditions

## 2.2 正交试验

为选择超临界 CO<sub>2</sub> 最佳萃取条件,采用  $L_{16}(3^4)$  设计试验,以精油得率为考察指标,试验结果见表 1。

表 1 萃取正交试验及结果

Table 1 orthogonal program and analysis results for extraction

试验号 test No.	萃取压力/°C extraction pressure	CO <sub>2</sub> 流量 carbon dioxide flux	萃取温度/MPa extraction temp.	分离温度/°C separation temp.	精油得率/% yield
1	15	20	40	40	0.06
2	15	25	45	45	0.32
3	15	30	50	50	0.09
4	20	20	45	50	0.78
5	20	25	50	40	0.7
6	20	30	40	45	0.68
7	25	20	50	45	0.36
8	25	25	40	50	0.86
9	25	30	45	40	0.33
$k_1$	0.157	0.400	0.533	0.363	
$k_2$	0.720	0.627	0.477	0.453	
$k_3$	0.517	0.367	0.383	0.577	
R	0.563	0.260	0.150	0.214	

从表 1 可见,主要的影响因素为萃取压力,其次分别为 CO<sub>2</sub> 流量,分离温度,萃取温度。综合考虑,从上述试验结果中得出萃取最佳条件是:萃取压力 20 MPa,CO<sub>2</sub> 流量 25 kg/h、萃取温度 40℃、分离温度 50℃。

## 2.3 稳定性实验

在萃取条件和最佳条件一样时,进行 3 次重复性实验可得出精油得率分别为 0.85%、0.86%、0.88%,与结果误差不大。因此可以判断最佳工艺条件选取是合理的,由此可判断上述结论的可靠性,3 次的平均值为 0.86%。

## 2.4 柑橘皮精油的化学组成

经过 GC-MS 分析,可以比较完整地了柑橘皮精油的化学组成,见表 2。

表2 柑橘皮超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取解析提取物的化学成分组成

Table 2 The chemical constituents of the extractive from the aril of Citrus peel extracted with SFE

峰号 No.	化合物 compounds	分子式 molecular formula	相对分子质量 molecular weight	匹配率/% degree of match	GC 含量/% GC content
1	$\beta$ -蒎烯 $\beta$ -myrcene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	91	0.18
2	<i>d</i> -蒎烯 <i>d</i> -limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	94	8.18
3	1-甲基-4-异丙基-1,4-环己二烯 1,4-cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	97	0.72
4	庚酸烯丙酯 allyl heptanoate	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	83	4.43
5	$\gamma$ -榄香烯 $\gamma$ -elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	99	0.59
6	癸醛 decanal	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	90	1.33
7	十二烷酸 dodecanoic acid	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	99	0.51
8	2,2'-偶氮二异丁腈 2,2'-azobisisobutyronitrile	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	164	68	0.35
9	十四烷酸 tetradecanoic acid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	96	0.40
10	十五烷 pentadecane	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	212	94	0.42
11	十九烷 nonadecane	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	268	99	0.09
12	14-甲基-十五烷酸甲酯 pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	98	0.23
13	软脂酸 <i>n</i> -hexadecanoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	99	4.20
14	9,12-亚油酸甲酯 9,12-octadecadienoic acid ( <i>Z,Z</i> )-methyl ester	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	99	0.67
15	9,12-十八碳烯酸 ( <i>Z,Z</i> )-9,12-octadecadienoic acid ( <i>Z,Z</i> )	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	97	8.59
16	二十一烷 heneicosane	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	296	97	0.43
17	十七烷 heptadecane	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	240	95	0.53
18	二十八烷 octacosane	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	394	99	0.54
19	$\beta$ -羟基-甲基炔诺孕酮-甲基肟 $\beta$ -hydroxy-methyl-norgestrel-methyl-oxime	C <sub>22</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>3</sub>	357	98	24.60
20	5,5'-二甲氧基-3,3'-二甲基-2,2'-联二萘-1,1',4,4'-四酮 5,5'-dimethoxy-3,3'-dimethyl-2,2'-binaphthalene-1,1',4,4'-Tetrone	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	402	94	35.54

由表2可知,柑橘皮精油主要物质是5,5'-二甲氧基-3,3'-二甲基-2,2'-联二萘-1,1',4,4'-四酮组成(35.54%),其次还含有 $\beta$ -羟基-甲基炔诺孕酮-甲基肟(24.60%),9,12-亚油酸甲酯(8.59%)和*d*-蒎烯(8.18%)。

### 3 结论

**3.1** 用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取柑橘皮精油,所得油品无刺激性溶剂气味,使用前无需精制,减少了工艺流程和设备,避免了溶剂残留。

**3.2** 通过单因素和正交试验可知,福建永春产的柑橘皮提取精油的最佳工艺条件为:萃取时间 60 min,萃取温度 40 ℃,萃取压力 20 MPa,分离温度 50 ℃,CO<sub>2</sub> 流量 25 kg/h。在上述最佳条件下,精油得率为 0.86%。

**3.3** 通过对 GC 含量较多的前 20 种化合物 GC-MS 鉴定,柑橘皮精油主要由 5,5'-二甲氧基-3,3'-二甲基-2,2'-联二萘-1,1',4,4'-四酮(35.54%)及 $\beta$ -羟基-甲基炔诺孕酮-甲基肟(24.60%)。

#### 参考文献:

- [1]王菁,郑俊霞,蒲彪.响应面法优化柑橘皮柠檬苦素提取工艺[J].食品研究与开发,2011,32(2):3438.
- [2]段琼芬,刘飞,罗金岳,等.辣木籽油的超临界 CO<sub>2</sub> 萃取及其化学成分分析[J].中国油脂,2010,35(2):7679.
- [3]谢练武,郭亚平,周春山,等.压榨法与蒸馏法提取柑橘精油的比较研究[J].化学与生物工程,2005,22(5):1517.
- [4]汪焕林,曹长年,冯丽红.超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取柑橘皮精油工艺的研究[J].安徽农业科学,2009,37(19):91329134.
- [5]赵文红,白卫东,白思韵,等.柑橘类精油提取技术的研究进展[J].农产品加工·学刊,2009(5):1921.
- [6]王贝贝.香榧外种皮化学成分的提取研究[D].南京:南京林业大学硕士学位论文,2008.
- [7]罗金岳,王贝贝.超临界 CO<sub>2</sub> 提取野菊花中的精油[J].生物质化学工程,2007,41(6):1114.
- [8]罗金岳,陈芳,朱春雷,等.超临界 CO<sub>2</sub> 从箬竹叶中提取叶绿素的研究[J].林产化学与工业,2005,25(3):8184.
- [9]石莉莉,罗金岳.超临界 CO<sub>2</sub> 提取花生壳中多酚类物质[J].生物质化学工程,2006,40(5):2124.