

# 超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取锦橙精油研究

柴 倩, 范 刚, 潘思轶\*

(华中农业大学食品科技学院, 湖北 武汉 430070)

**摘 要:** 以锦橙皮为实验材料, 通过混合正交试验, 优化了超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取锦橙精油的条件, 探讨了原料粒度、萃取温度、萃取压力、萃取时间、分离器压力及温度等因素对精油得率的影响。结果表明: 采用二级分离方法, 得到萜烯类精油较多的最优工艺组合是: 30 目, 32℃, 16MPa, 150min, 分离器 I 温度 40℃, 分离器 I 压力 8MPa, 分离器 II 温度 40℃, 精油得率为 4.56%; 获得低萜精油的最优工艺组合是: 30 目, 45℃, 12MPa, 60min, 分离器 I 温度 45℃, 分离器 I 压力 10MPa, 分离器 II 温度 40℃, 精油得率为 3.78%。

**关键词:** 超临界 CO<sub>2</sub> 流体, 萃取, 锦橙精油

Extraction of Citrus Essential Oil from *Jincheng* Peel by Supercritical CO<sub>2</sub> Fluid

CHAI Qian, FAN Gang, PAN Si-yi\*

(College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Through an orthogonal test on extraction of refined oil by supercritical CO<sub>2</sub> fluid, the influence of several parameters such as particle size, extracting temperature, extracting pressure and extracting time on extraction rate were studied. The results showed that the technological conditions of the most amount of (d)-Limonene are particle size 30 mu, extracting container temperature 32℃, extracting container pressure 16MPa, time 150 minutes, separating temperature container I 45℃, separating container I pressure 8MPa, separating container II temperature 40℃, with 4.56% essential oil in separating container I; the optimum technological parameters of de-terpene are particle size 30 mu, extracting container temperature 45℃, extracting container pressure 12MPa, time 60 minutes, separating temperature container I 40℃, separating container I pressure 10MPa, separating container II temperature 40℃, maximum of extraction rate is up to 3.78% in separating container.

**Key words** supercritical CO<sub>2</sub> fluid extraction, *Jinchen* essential oil

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)09-0189-03

锦橙精油具有提神醒脑、令人愉悦的芳香气味<sup>[1]</sup>。其主要成分是对精油香气贡献很小且易氧化的萜烯类化合物, 精油中比例较小的高级醇类、酮类、酯类等含氧化合物是柑橘精油香味的主要来源。在生产上用两步法获得低萜精油, 即在传统方法如冷榨法从柑橘果皮提取精油后, 进一步采用真空蒸馏、溶剂萃取及吸附法来获得无萜的浓缩精油<sup>[2]</sup>。该方法的缺点是提取率低, 如冷榨法(2%~3%); 而且浓缩油的风味与原来冷榨油品质差异较大, 无法再现锦橙精油的天然香气。

超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术是利用 CO<sub>2</sub> 临界点附近的超临界区域内, 与带分离混合物中的目标提取物具有特殊的相平衡行为和传递性能、对目标提取物的溶解能力随压力和温度的变化产生剧烈变化的特性, 从而达到对目标提取物分离的一项技术<sup>[3]</sup>。CO<sub>2</sub> 的临界温度(31.06℃)和临

界压力(7.39MPa)相对容易达到, 且具有无毒、不易燃易爆、价格低廉、易于安全地从混合物中分离等优点, 使之成为一种理想的萃取剂。与传统提取柑橘精油的方法相比, 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术具有许多独特的优点, 如萃取率高; 操作参数容易控制; 操作温度低, 较好保留香料的有效成分; 不需要进一步浓缩等。本实验研究超临界 CO<sub>2</sub> 萃取锦橙精油的最佳条件, 以得到萜烯类精油和低萜精油, 为提高锦橙精油的提取率提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

锦橙 湖北松滋淦水柑桔厂赵野桔园。

### 1.2 仪器

HA221-50-06型超临界 CO<sub>2</sub> 萃取装置 江苏南通华安

收稿日期: 2007-01-31

\*通讯作者

基金项目: 农业部农业结构调整重大技术研究专项(04-09-03B); 湖北省重点科技攻关项目(2005AA201C68)

作者简介: 柴倩(1983-), 女, 硕士研究生, 研究方向为农产品加工化学。

超临界萃取有限公司; NRE59-99型旋转蒸发仪 上海亚荣生化仪器厂。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 方案设计

以精油得率为考察指标, 采用混合正交试验表, 得到精油萃取的最优工艺组合。根据影响精油得率的四个主要因素(粒度、萃取温度、萃取压力、萃取时间)和三个次要因素(分离器I温度、分离器I压力、分离器II温度)设计了四因素四水平与三因素二水平的正交试验 $L_{16}(4^4 \times 2^3)$ , 表1是试验因素水平表。在本试验中, 超临界 $CO_2$ 的摩尔流量为20L/h。

#### 1.3.2 精油得率测定

$$\text{精油得率}(\%) = \frac{\text{分离器I或分离器II的精油质量}}{\text{原料质量}} \times 100$$

## 2 结果与分析

### 2.1 超临界 $CO_2$ 流体萃取锦橙精油的条件工艺优化

混合正交试验结果见表2, 从表中分析得到四个主

要因素和三个次要因素对精油得率的影响。

由表2可知, 四个主要因素对精油I得率的影响顺序为 $A > C > D > B$ , 即粒度>萃取压力>萃取时间>萃取温度, 最优工艺组合为 $A_3B_1C_3D_4$ , 即粒度30目, 萃取温度32℃, 萃取压力16MPa, 萃取时间150min。三个次要因素对精油I得率的影响顺序为 $E > G > F$ , 即分离器I温度>分离器II温度>分离器I压力, 最优工艺组合为 $E_1F_1G_2$ , 即粒度30目, 萃取温度45℃, 萃取压力12MPa, 萃取时间60min。四个主要因素对精油II得率的影响顺序为 $D > A > B > C$ , 即萃取时间>萃取粒度>萃取温度>萃取压力, 最优工艺组合为 $A_3B_4C_2D_1$ , 即粒度30目, 萃取温度45℃, 萃取压力12MPa, 萃取时间60min。三个次要因素对精油II得率的影响顺序为 $G > F > E$ , 即分离器II温度>分离器I压力>分离器I温度, 最优工艺组合为 $E_2F_2G_2$ , 即分离器I温度45℃, 分离器I压力10MPa, 分离器II温度40℃。

### 2.2 因素对精油得率的影响

一个因素在不同水平下的均值 $k_{11}k_{12}k_{13}\dots\dots$ 的水平趋势图, 从中分析得到因素变化与精油得率的关系。

表1 正交设计  
Table 1 Orthogonal design

水平	A粒度(目数)	B萃取温度(℃)	C萃取压力(MPa)	D萃取时间(min)	E分离器I温度(℃)	F分离器I压力(Mpa)	G分离器II温度(℃)
1	10	32	10	60	40	8	35
2	20	35	12	90	45	10	40
3	30	40	16	120			
4	40	45	20	150			

表2 正交试验结果  
Table 2 Orthogonal test results

试验号	因素								指标	
	A	B	C	D	E	F	G		分离器I精油(%)	分离器II精油(%)
1	1	1	1	1	1	1	1		0.06	0.43
2	1	2	2	2	1	2	2		0.23	0.57
3	1	3	3	3	2	1	2		1.37	0.60
4	1	4	4	4	2	2	1		1.17	0.87
5	2	1	2	3	2	1	1		0.87	0.77
6	2	2	1	4	2	2	2		0.37	0.73
7	2	3	4	1	1	1	2		1.20	1.43
8	2	4	3	2	1	2	1		0.90	0.60
9	3	1	3	4	1	1	2		4.17	1.83
10	3	2	4	3	1	2	1		2.70	0.53
11	3	3	1	2	2	1	1		0.03	0.40
12	3	4	2	1	2	2	2		1.93	3.46
13	4	1	4	2	2	1	2		0.26	0.33
14	4	2	3	1	2	2	1		0.37	0.73
15	4	3	2	4	1	1	1		1.03	0.70
16	4	4	1	3	1	2	2		0.07	0.90
极差 $R_i$	1.78	0.43	1.57	1.33	0.50	0.15	0.31			
优组合	$A_3$	$B_1$	$C_3$	$D_4$	$E_1$	$F_1$	$G_2$		4.56	
极差 $R_{II}$	0.94	0.82	0.77	1.03	0.12	0.24	0.60			
优组合	$A_3$	$B_4$	$C_2$	$D_1$	$E_2$	$F_2$	$G_2$			3.78

图1、2分别表示精油I和精油II在不同萃取条件下的趋势图。

### 2.2.1 粒度对精油得率的影响

粉碎有利于萃取,因为破碎后油胞与 $\text{CO}_2$ 接触充分。但当粒度减小到一定程度后,影响精油得率的关键因素为精油与 $\text{CO}_2$ 之间的传质阻力,而且原料力度过死,不仅增加了原料与处理的难度,还会在萃取釜内造成“结块”现象,降低提取率。

由图1、2可知,随着粒度减小,精油I和精油II得率逐渐增加,粒度减小到40目时,精油I和精油II得率降低。

### 2.2.2 萃取温度对精油得率的影响

萃取温度是影响精油得率的重要参数。它对溶质的溶解度有两个相反的影响,主要体现在对 $\text{CO}_2$ 溶解度和溶质挥发度影响。一方面,温度升高,溶质挥发度增强,使精油得率增大,另一方面,温度升高, $\text{CO}_2$ 密度降低,导致 $\text{CO}_2$ 流体的溶剂化效应下降,精油得率下降。因此精油得率的高低取决于在此温度下何种状态占优势。

由图1、2可知,超临界 $\text{CO}_2$ 流体萃取过程中,随着萃取温度的上升,精油I和精油II得率逐渐降低,在降至最低点后,又随着萃取温度的上升,精油I和精油II得率逐渐增加。

### 2.2.3 萃取压力对精油得率的影响

萃取压力是影响精油得率的另外一个重要参数,主要从溶解度和溶质选择性两方面考虑。一方面,溶剂 $\text{CO}_2$ 的密度随压力增加而增加,对溶质的溶解能力也增加。另一方面,压力变化会影响超临界 $\text{CO}_2$ 流体对精油组分的选择性。

分析图1、2得到,萃取压力在分别达到最优压力条件时,精油I和精油II得率最大。在达到最优压力之前,精油I和精油II得率随着萃取压力的增大而增大,在达到最优压力之后,精油I和精油II得率随着萃取压力的增大而降低。

### 2.2.4 萃取时间对精油得率的影响

根据一般的实验情况, $\text{CO}_2$ 流量一定时,萃取时间与精油得率呈正比关系,时间延长,精油得率也相应提高。当物质中的目标成分萃取完全时,时间对得率的影响将变小。

由图1、2可以看出,由于精油I和精油II的性质差别大,精油I和精油II得率经过最低点后,随着时间的增加,精油I和精油II得率也逐渐增加。但是精油II多为极性物质,与超临界 $\text{CO}_2$ 流体的性质相反,所以随着时间的增加,得率总体上是降低的。

## 2.3 感官分析

精油I为淡黄色液体,香气较淡,挥发性很强,

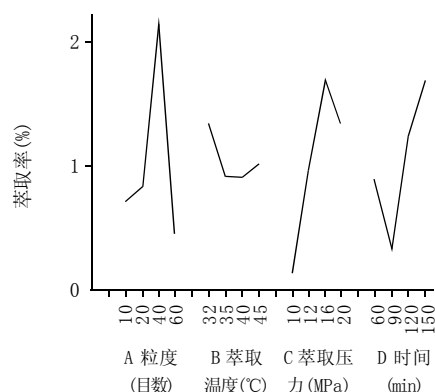


图1 超临界 $\text{CO}_2$ 萃取分离精油I得率

Fig.1 Extraction rate of essential oil I

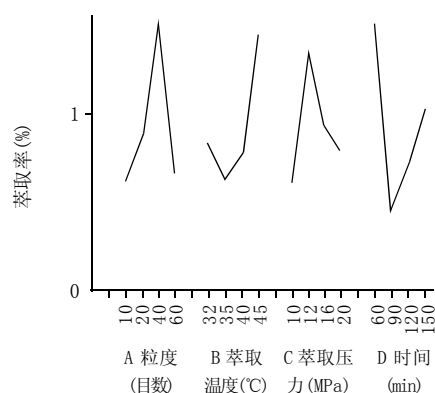


图2 超临界 $\text{CO}_2$ 萃取分离精油II得率

Fig.2 Extraction rate of essential oil II

放置在空气中,精油品质不断下降,可以推断主要成分是萜烯类化合物。

精油II为橘红色液体,具有浓烈的天然甜橙香气,挥发性比较差,可以推断主要成分是高级醇类、醛类、酮类、酯类等含氧化合物。

## 3 结论

超临界 $\text{CO}_2$ 萃取得到萜烯类精油较多的最优工艺组合是:粒度30目,萃取温度32℃,萃取压力16MPa,萃取时间150min,萃取温度45℃,萃取压力12MPa,萃取时间60min。得到低萜类精油较多的最优工艺组合是:粒度30目,萃取温度45℃,萃取压力12MPa,萃取时间60min,分离器I温度45℃,分离器I压力10MPa,分离器II温度40℃。

## 参考文献:

- [1] 刘红梅. 超临界流体萃取植物精油的研究[J]. 化学工业与工程, 2003, 20(4): 243-247.
- [2] GOTO M, SATO M, KODAMA A, et al. Application of supercritical fluid technology to citrus oil processing[J]. J Physica B, 1997: 167-170.
- [3] 高余朵, 李保国. 超临界 $\text{CO}_2$ 萃取芦柑精油的研究[J]. 食品与机械, 2004, 20(6): 22-24.