

超临界 CO₂ 萃取雪峰蜜橘橘皮精油的中试条件研究

陈玲娟^{1,2}, 赵良忠^{2,*}, 林亲录¹, 夏湘², 黄大川²

(1. 中南林业科技大学食品科学与工程学院, 湖南 长沙 410004; 2. 邵阳学院生物与化学工程系, 湖南 邵阳 422000)

摘要: 以橘皮为原料, 采用超临界 CO₂ 萃取技术(SFE)提取雪峰蜜橘橘皮中精油和色素, 通过正交试验确定萃取的最佳中试条件, 并利用气相色谱-质谱法(GC-MS)分析最佳中试工艺条件下生产的橘皮精油成分。结果表明: 最佳中试提取工艺条件为萃取压力 30MPa、萃取时间 1h、萃取温度 40℃、CO₂ 流量 21.27L/min, 此时提取物(色素+精油)提取率 4.56%。其中精油共检测出 21 种成分, 主要成分为 *D*-柠檬烯、 α -金合欢烯、白菖油萜、 β -榄香烯、 β -蒎烯等, 其中 *D*-柠檬烯和 α -金合欢烯的总含量达 90% 以上。

关键词: 橘皮; 超临界 CO₂ 萃取; 中试条件; 精油; 气相色谱-质谱联用分析

Optimization of Process Conditions for Pilot-scale Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Essential Oil from Xuefeng Tangerine Peel

CHEN Ling-juan^{1,2}, ZHAO Liang-zhong^{2,*}, LIN Qin-lu¹, XIA Xiang², HUANG Da-chuan²

(1. College of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. Department of Chemical Engineering and Biotechnology, Shaoyang University, Shaoyang 422000, China)

Abstract: Supercritical carbon dioxide fluid extraction (SFE) technique was utilized to simultaneously extract the essential oil compounds and pigments in Xuefeng tangerine peel. To maximize the yield of crude extract from tangerine peel, the process conditions for the pilot-scale extraction of Xuefeng tangerine peel were optimized by orthogonal array design method. The optimum pilot-scale extraction conditions were determined as follows: CO₂ flow rate of 21.27 L/min for an extraction duration of 1 h at 30 MPa, 40 °C, which yielded 4.56% of crude extract (pigments plus essential oil). The crude extract obtained under these conditions was separated with a separatory funnel, and the oil phase was then centrifugated at 12000 r/min for 10 min to harvest the upper phase, which was analyzed by GC-MS for its volatile composition. A total of 21 volatile compounds were detected in the analyte, and the prominent compounds were *D*-limonene, α -farnesene, calarene, β -elemene, β -pinene, and so on and the total content of *D*-limonene and α -farnesene exceeded 90%.

Key words: orange peel; supercritical carbon dioxide fluid extraction; pilot-scale extraction conditions; essential oil; gas chromatography-mass spectrometry

中图分类号: TS255.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)02-0120-04

橘皮, 在中国的传统医药中又叫陈皮, 为芸香科植物橘及其栽培变种的成熟果皮, 味苦、辛, 性温, 归肺脾经。橘皮中含有丰富的 *D*-柠檬烯, 其具有很多生理功效, 如抑菌、祛痰、止咳、平喘、溶解胆结石、镇静中枢神经等作用, 其最突出的生理功效是具有优良的抗肿瘤作用, 可用来预防、治疗自发性和化学诱导性肿瘤, 同时它还是重要的食品添加剂^[1-3]。橘皮挥发油中的 β -蒎烯、 α -金合欢烯、 α -蒎烯等也是

合成香料、维生素的重要原料^[4]。

橘片罐头生产过程中约产生 30% 左右的皮渣^[5], 这些皮渣大部分当垃圾处理, 极少部分会用于提取橘皮精油。国内橘皮精油提取技术主要有压榨法、溶剂浸提法和水蒸气蒸馏法以及超临界 CO₂ 萃取技术^[5-6]。其中压榨法能很好保留鲜橘果香, 但所得产品不纯, 可能含有水分, 叶绿素、黏液质及细胞组织等杂质, 且提取率较低, 仅为 1.0%~1.6%; 溶剂浸提法虽能得到品

收稿日期: 2010-05-19

基金项目: 科技部科技人员服务企业行动项目(2009GJD20017)

作者简介: 陈玲娟(1986—), 女, 硕士研究生, 研究方向为农产品加工与贮藏。E-mail: chenlingjuan2006@163.com

* 通信作者: 赵良忠(1963—), 男, 教授, 硕士, 研究方向为食品科学技术。E-mail: sys169@163.com

质很好的精油，但是难免有溶剂残留；水蒸气蒸馏法设备简单、容易操作、成本低，但是出油率也仅为 1.2%~2.1%^[7-8]。超临界 CO₂ 萃取法(supercritical carbon dioxide fluid extraction, SFE)，是利用 CO₂ 在临界点附近的超临界区域内与待分离混合物中的溶质具有异常相平衡行为和传递性能，及对溶质的溶解能力随压力和温度微小变化能产生剧烈变化的特性，从而达到溶质分离的一项技术。与传统提取橘皮精油的方法相比，其萃取率高、操作参数容易控制、操作温度低、能保留香料的有效成分及不需要浓缩步骤等。而且橘皮萃取后剩下的皮渣具有良好的适口性，可以作食品和饲料加工原料。

本研究在超临界 CO_2 萃取雪峰蜜橘橘皮色素和精油小试成功的基础上,通过正交试验,确定中试的最佳工艺条件,通过 GC-MS 分析技术和相关的分析软件对最佳工艺条件下生产的精油挥发性组分进行分析鉴定,验证工艺的可靠性,为橘皮综合利用的产业化开发提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

橘皮 湖南李文食品有限公司; SFE221-48 型超临界 CO₂ 萃取设备 江苏海安华达石油仪器有限公司; TGL-16M 高速台式冷冻离心机 长沙湘仪离心机仪器有限公司; Saturn 2200 型气相色谱 - 质谱联用仪 美国瓦里安公司。

1.2 方法

1.2.1 中试最佳工艺条件确定

```

graph LR
    A[橘皮] --> B[预处理]
    B --> C[干燥]
    C --> D[粉碎]
    D --> E[萃取]
    E --> F[橘皮渣]
    E --> G[色素]
    F --> H[萃取物]
    H --> I[称量]
    I --> J[分离]
    J --> K[精油]
    K --> L[GC-MS 分析]

```

中试试验是在小试基础上扩大 50 倍以后设计的试验方案, 中试试验处理样品量为 2t。主要操作要点及试验设计如下:

①预处理：橘片罐头生产过程中产生的橘皮多为碎片，果皮机械伤严重，常常因表皮细胞损伤导致精油在干燥过程中氧化，为减弱因氧化作用而引起的橘皮变黑，橘皮需先用质量分数0.15%~0.30% VC溶液处理，防止橘皮精油和色素氧化导致的试验数据不精确。

②干燥：经 VC 溶液处理的新鲜橘皮分批放入烘箱中 45~55℃ 烘干，要求干橘皮水分含量不大于 14%，粉碎后 90% 橘皮粉能过 20 目筛^[9]。为防止吸水和精油挥发，处理后的样品用塑料膜包装备用。

③萃取：以小试试验为基础^[10]，基本确定以萃取压力、萃取温度、萃取时间做三因素三水平的正交试验。提取物分离后分别称量，计算提取率，分析结果确定最佳工艺条件。

④提取率计算: $\text{提取率}/\% = \frac{\text{提取物质量}/\text{kg}}{\text{样品质量}/\text{kg}} \times 100$ 。

1.2.2 中试最佳工艺验证实验

以最佳工艺参数为试验条件进行中试最佳工艺条件验证实验, 记录 CO_2 流量, 重复 3 次操作, 称量, 计算平均提取率, 确定中试设备的稳定性能和工艺重复性。

1.2.3 精油提纯

将 400g 中试所得产物用分液漏斗静置分离精油和色素, 然后将精油在高速冷冻离心机中 12000r/min 离心 10min, 温度控制在 0~5℃, 舍去离心试管下部少许沉淀, 分离得上层橘红色的油状液体。

1.2.4 GC-MS 分析测定

最佳中试工艺条件分离提纯得到的橘红色精油进行 GC-MS 分析测定。

GC 分析条件: cp-wax52(30m × 0.25mm, 0.25 μm)
色谱柱; 柱温箱: 30℃(5min), 10℃/min, 250℃
(1min); CP-8400 进样; 进样口温度 250℃。

MS 分析条件: 电子轰击离子源(EI); 传输线: 250℃;
离子阱: 200℃; 扫描范围: 50~500u。

将各种物质的出峰时间与美国商业谱库 NIST、Wiley 标准质谱图库和相关文献人工检索中的数据比对, 以确定橘皮精油化学组成; 然后通过 G1710BA 化学工作站数据处理系统按峰面积归一法进行计算, 求得各化学成分在精油中的相对含量^[11-13]。

2 结果与分析

2.1 正交试验结果

表1 超临界 CO₂ 萃取雪峰蜜橘橘皮色素和精油中试正交试验设计及结果

Table 1 Orthogonal array design arrangement for the optimization of pilot-scale extraction conditions and corresponding experimental results

试验号	A 萃取 压力 /MPa	B 萃取 时间 /h	C 萃取 温度 /℃	D	样品质 量 /kg	提取物 质量 /kg	提取 率 /%
1	1(20)	1(1)	1(30)		0.20	10	2.00
2	1	2(1.5)	2(35)		0.21	10	2.10
3	1	3(2)	3(40)		0.22	9.8	2.24
4	2(25)	1	2		0.20	10	2.00
5	2	2	3		0.16	10	1.60
6	2	3	1		0.13	10	1.30
7	3(30)	1	3		0.40	10	4.00
8	3	2	1		0.30	10	3.00
9	3	3	2		0.20	7	2.86
K_1	6.34	8.00	6.30	6.46			
K_2	4.90	6.70	6.96	7.40			
K_3	9.86	6.40	7.84	7.24			
k_1	2.11	2.67	2.10	2.15			
k_2	1.63	2.23	2.32	2.47			
k_3	3.29	2.13	2.61	2.41			
R	1.66	0.54	0.51	0.32			

由表 1 可知, 提取物(色素+精油)提取率最高 4.00%, 最低 1.30%, 经计算平均提取率为 2.35%。 $R_A > R_B > R_C$, 因此判定萃取压力是主要因素, 最佳工艺条件为萃取压力 30MPa、萃取时间 1h、萃取温度 40℃。

2.2 中试最佳工艺验证实验

验证实验平均提取率 4.46%, 该结果高于正交试验中的最高提取率 4.00%, 证实该工艺条件是超临界 CO₂ 萃取中试最佳工艺条件, 同时也说明中试设备的稳定性和中试条件是可靠的。

2.3 GC-MS 分析

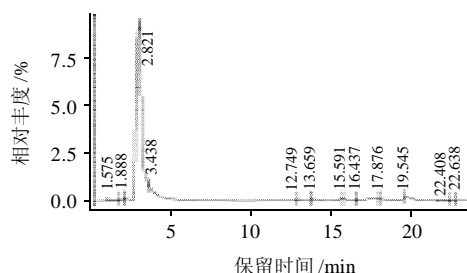


图 1 雪峰蜜橘精油成分色谱图

Fig.1 Chromatographic profile of purified essential oil from Xuefeng tangerine peel

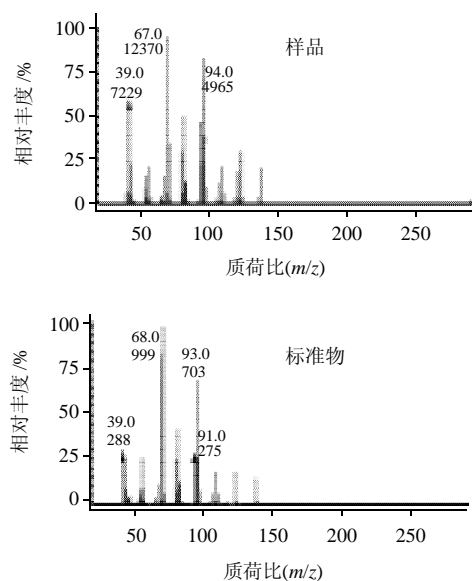


图 2 柠檬烯质谱图

Fig.2 Mass spectrum of limonene

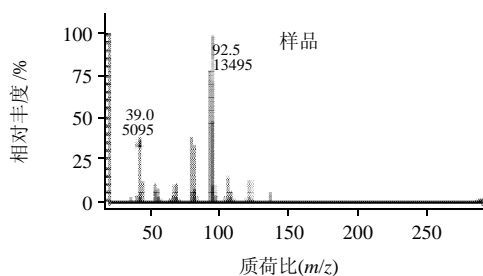


图 3 α -蒎烯质谱图

Fig.3 Mass spectrum of α -pinene

将各种物质的出峰时间与谱库 NIST、Wiley 标准质谱图库和相关文献人工检索中的数据比对, 以确定精油化学组成; 再通过 GI 701 BA 化学工作站数据处理系统, 采用峰面积归一化法确定各组成在精油总量中的相对含量(表 2)。

表 2 精油成分及其相对含量

Table 2 GC-MS identified compounds and their relative contents in purified essential oil from Xuefeng tangerine peel

序号	成分名称	相对含量/%
1	limonene <i>D</i> -柠檬烯	89.43
2	alpha-farnesene α -金合欢烯	2.73
3	calarene 白菖油萜	1.19
4	beta-elemene β -榄香烯	1.07
5	beta-pinene β -蒎烯	1.02
6	hamma cadiene γ -杜松烯	0.80
7	delta-cadiene δ -杜松烯	0.58
8	alpha-pinene α -蒎烯	0.50
9	alpha-copaene α -王古王巴烯	0.36
10	nerol 橙花醇	0.32
11	alpha-humulene α -律草烯	0.31
12	germacrene D 大根香叶烯	0.28
13	germacrene B 大根香叶烯	0.26
14	caryophyllene 石竹烯	0.25
15	valencene 凡伦橘烯	0.24
16	beta patchoulene β -绿叶烯	0.19
17	geraniol 香叶醇	0.17
18	capphene 茨烯	0.12
19	sabinene 桉烯	0.12
20	terpinolene 萜品油烯	0.05
21	delta-elemene δ -榄香烯	0.01

超临界 CO₂ 萃取最佳中试工艺条件下提取的雪峰蜜橘橘皮精油中鉴定出 21 种化学成分。其成分以对柑橘香气贡献较小且易氧化变质的萜烯烃类化合物为主, 醇类、醛类、酮类及酯类含量相对较少。

本实验所得的雪峰蜜橘橘皮精油组分虽然不及尚海波等^[14]的水蒸气蒸馏提取法得到的精油组分多, 但是超临界提取物中 *D*-柠檬烯 89.43%、 β -蒎烯 1.02%、 γ -杜松烯 0.80%、石竹烯 0.25%、香叶醇 0.17%、茨烯

0.12% 皆高于水蒸气蒸馏提取法的产物比率, 特别是蒎烯是水蒸气蒸馏法 0.02% 的 6 倍。说明超临界提取对易氧化变质的蒎烯烃类化合物有保护作用。

邹坤等^[15]对鲜柑皮挥发油成分的研究中仅分析出 15 种精油成分, 其中 *D*- 柠檬烯的提取率是 92.6%, 该值比本实验值高, 分析其原因可能是本实验在干燥脱水过程中有部分精油损失。

3 结 论

本研究以雪峰蜜橘皮为原料, 采用三因素三水平正交试验方法确定了雪峰蜜橘果皮精油和色素的中试工艺条件, 并通过重复试验验证了该工艺的中试设备的稳定性和工艺重复性。最终确定最佳中试工艺条件是萃取压力 30MPa、萃取时间 1h、萃取温度 40℃、CO₂ 流量 21.27L/min, 此时提取物(色素+精油)提取率达 4.56%。而通过 GC-MS 分析, 雪峰蜜橘皮精油含有 21 种成分, 主要是 *D*- 柠檬烯、 α - 金合欢烯、白菖油萜、 β - 榄香烯、 β - 蒎烯等, 其中 *D*- 柠檬烯和 α - 金合欢烯的总含量达 90% 以上。中试工艺的确定进一步保证超临界 CO₂ 萃取技术在橘皮精油和色素生产中的运用, 而提取出的 *D*- 柠檬烯纯化后具有较高的经济价值。

参考文献:

- [1] 王伟江. 天然活性单萜: 柠檬烯的研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2005 (1): 33-37.
- [2] 张丽珍, 周之荣, 王群, 等. 桔皮中总黄酮的微波-超声辅助协同提取工艺研究[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(6): 1405-1407.
- [3] 李蜀眉, 田维平, 塔娜, 等. 桔皮中抗氧化物稳定性的研究[J]. 内蒙古农业大学学报, 2010, 31(1): 258-260.
- [4] 胡孔峰, 胡肆珍, 陈利军, 等. 橘皮挥发油化学成分 GC-MS 分析[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(13): 3787-3788.
- [5] 吴厚玖, 孙志高, 王华. 试论我国柑橘加工业发展方向[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(4): 85-89.
- [6] 田锐, 杨华, 孙雪花, 等. 橘皮挥发油的提取及 GC-MS 分析[J]. 延安大学学报, 2010, 29(1): 75-84.
- [7] 刘涛, 谢功昀. 柑橘类精油的提取及应用现状[J]. 包装与食品机械, 2009, 27(1): 44-48.
- [8] 程昊, 张帅. 橘皮精油提取技术综述[J]. 化工之友, 2007(11): 33.
- [9] 夏湘, 袁其丽, 张丹, 等. 雪峰蜜橘果皮色素稳定性的研究[J]. 食品科学, 2008, 29(12): 102-106.
- [10] 夏湘, 赵良忠, 谭宝秀, 等. 雪峰蜜橘果皮精油组分与 CO₂ 超临界萃取工艺条件的相关性研究[J]. 食品科学, 2008, 29(5): 202-206.
- [11] 赵丽娟, 李铁纯, 丁旭光, 等. 木蝴蝶挥发油成分的研究[J]. 化学工程师, 2002, 88(1): 47-48.
- [12] 刘波静. 气相色谱/质谱法分析研究蜂胶中化学成分[J]. 分析化学, 2001, 29(7): 861.
- [13] 徐中海, 刘克清, 周石柔, 等. 气相色谱-质谱法测定水芹中挥发油化学成分[J]. 理化检验, 2010, 46(1): 89-92.
- [14] 尚雪波, 张菊华, 单杨, 等. GC-MS 法分析杂柑皮中挥发性精油成分[J]. 食品科学, 2010, 31(2): 175-178.
- [15] 邹坤, 刘小琴, 聂发玉. 鲜柑皮挥发油成分及其溶解膨化泡沫的作用[J]. 三峡大学学报, 2002, 24(5): 461-462.