

超临界 CO₂ 萃取分离桔油中的萜烯和含氧化合物

王丹清, 王宏涛, 吴大鹏, 苏玉忠, 李 军

(厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要:以冷榨柑橘精油为原料,采用 GC/MS 对柑橘精油原料进行定性及定量分析,确定了柑橘精油中的 7 种萜烯类化合物成分作为分离考察对象。实验探讨了超临界萃取压力、萃取温度、萃取时间和 CO₂ 流量等因素对含氧化合物分离效果的影响。实验结果表明,萃取相中萜烯类化合物的回收率总体上随着萃取压力、温度、时间和 CO₂ 流量的增大而增大。当萃取压力为 12 MPa,萃取温度为 45 ℃,萃取时间为 4 h 以及 CO₂ 流量为 1.0 L/min 时,分离效果最佳,其萃取相中萜烯类化合物的回收率高达 90.03%。

关键词:柑橘精油;超临界 CO₂ 萃取;萜烯类化合物;含氧化合物

中图分类号: TQ 028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9954(2010)05-0009-04

Separation of terpenes and oxygenated compounds from citrus oil by supercritical CO₂ extraction

WANG Dan-qing, WANG Hong-tao, WU Da-peng, SU Yu-zhong, LI Jun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China)

Abstract: Supercritical CO₂ extraction was employed to separate terpenes and oxygenated compounds from citrus oil. The raw oil, the extract, and the raffinate were qualitatively and quantitatively analyzed by GC/MS, respectively, with the terpenes being represented by seven typical compounds. The influences of several experimental factors including extraction pressure, extraction temperature, extraction time and CO₂ flow rate on the separation of the oxygenated compounds were studied. The results indicate that the recovery rate of terpenes in the extract generally increases with the increasing of extraction pressure, temperature, time and CO₂ flow rate. The optimum conditions for extracting terpenes are as follows: pressure 12 MPa, temperature 45 ℃, extraction time 4 h, and CO₂ flow rate 1.0 L/min. Under these optimum conditions, the recovery rate of terpenes in the extract is 90.03%.

Key words: citrus oil; supercritical CO₂ extraction; terpenes; oxygenated compounds

柑橘精油作为一种天然香料,在调制食品、烟草、牙膏、日化产品中有广泛应用。工业生产的冷榨柑橘精油中,萜烯类质量分数达 95%,但它们对精油香气贡献很小,且这些萜烯类化合物主要以不饱和和烃类为主,受热、光照容易氧化变质。含氧化合物的质量分数约 5%,但却是柑橘精油香味的主要来源^[1]。因此实现柑橘精油中萜烯类化合物和含氧化合物的分离具有重要意义。

超临界 CO₂ 萃取是近 30 年来发展起来的“环境友好”分离技术,该技术具有低温处理、选择性好、能有效地萃取易挥发物质、无氧化变质以及无溶

剂残留等优点,特别适合于热敏性天然产物和生理活性物质的萃取分离^[2],是传统水蒸气蒸馏和有机溶剂萃取的理想替代技术。它作为一种理想的分离技术,已经广泛应用于食品、医药、石油、化工及环保等众多领域^[3]。

近年来,柑橘精油的提取已从传统的水蒸气蒸馏和有机溶剂萃取逐渐转向“绿色”分离技术的研究。Mira 等^[4]研究了利用超临界 CO₂ 萃取技术提取干燥脐橙皮中的香精油,得出提取萜烯类化合物——柠檬精油的最佳条件为 12.5 MPa 和 35 ℃,提取含氧化合物——芳樟醇的最佳条件为 8 MPa 和

基金项目:福建省新世纪人才支持项目(0000-X04157)

作者简介:王丹清(1982—),女,硕士,研究方向为超临界萃取技术,电话:(0592)2183055, E-mail: feelingwdq@yahoo.com.cn;王宏涛,男,副教授,通讯联系人,研究方向为超临界流体及吸附技术,电话:(0592)2183055, E-mail: wanght@xmu.edu.cn

35; Masaki和 Mitsuru等^[5-7]采用有侧线采出的超临界 CO₂ 连续萃取精馏实验装置对柑橘精油的脱萜进行了研究,对萜烯类化合物和含氧化合物进行了较好的分离; Gironi等^[8]利用超临界萃取耦合间歇精馏过程研究外回流对柠檬精油中氧化萜类化合物回收率的影响,研究结果得到氧化萜类化合物的回收率达到 0.82—1。

目前国内虽已有超临界 CO₂ 萃取柑橘精油的相关报道^[9-10],但其研究大都局限于从柑橘皮中萃取出柑橘精油,而没有对所得柑橘精油中的萜烯类和含氧化合物的分离进行深入研究。

本研究以冷榨柑橘精油为原料,采用 GC/MS定性分析确定柑橘精油中主要的萜烯类化合物。利用自建超临界 CO₂ 萃取实验装置,考察各种实验条件对萜烯类化合物回收率的影响,探索萃取分离萜烯类化合物和含氧化合物的最佳条件。

1 实验部分

1.1 材料

柑橘精油(浙江黄岩蜜橘精油),纯度(摩尔分数) 99%,海中欣香料有限公司; CO₂(普通),纯度 98%,厦门市同安空气分离和特气制造厂;环己酮,分析纯,纯度 99.5%,汕头市达濠精细化学品有限公司。

1.2 实验装置及流程

超临界 CO₂ 萃取精油工艺流程如图 1 所示。从 CO₂ 钢瓶流出的 CO₂ 气体经过冷冻加压为超临界状态后,进入恒温控制的萃取釜中,与已添加其中的定量柑橘精油充分接触,可溶成分溶解于 CO₂ 中并随之进入冷却收集器,减压后的 CO₂ 气化与萃取物分离,经过质量流量计后排空。所得萃取物和萃余物分别称量,并采用 GC和 GC/MS进行定量和定性分析。

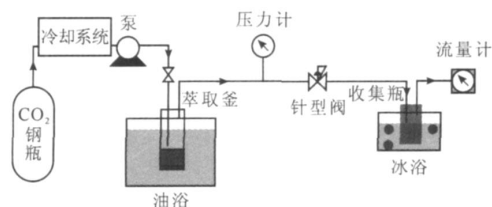


图 1 超临界 CO₂ 萃取装置

Fig 1 Supercritical CO₂ extraction apparatus

1.3 分析方法

采用 GC-950海欣气相色谱仪,色谱柱为 SE-54: 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm,进样口温度 260

检测器温度 270,分流体积比 15:1,柱温程序控制如下: 50 保持 3 min,再以 5 /min速率升至 150 后保持 2 min,进样量 0.01 μL。

采用 GC/MS-QP2010日本岛津气质联用仪,色谱柱为 DB-5MS。GC条件如下:柱温 50 保持 3 min,以 10 /min的速率升至 190,再以 30 /min的速率升至 280,保持 3 min;进样口温度为 260;不分流进样。MS条件如下:接口温度为 280;EI离子源温度为 230;发射电流为 150 μA,电离电压 70 eV;扫描范围(质荷比) 17—500。

2 结果与讨论

2.1 萜烯类化合物的色谱分析

原料柑橘精油中萜烯类化合物的定性分析采用 GC/MS, GC谱图如图 2 所示。编号 1—7是萜烯类化合物,结构和名称如表 1 所示。根据面积归一法,这 7 种物质总质量约占萜烯化合物质量的 97.29%。本文以这 7 种物质作为萜烯化合物的代表,对萃取液和萃余液中的 7 种萜烯化合物的总质量分数进行定量测定,来考察精油中萜烯类化合物和含氧化合物的分离情况。

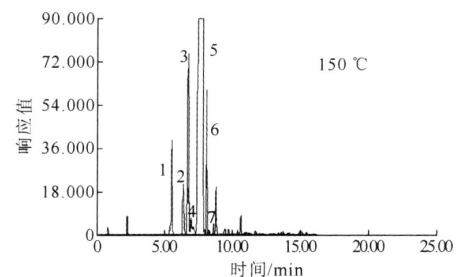


图 2 柑橘精油的气相色谱图

Fig 2 GC chromatogram of citrus oil distilled

表 1 7种萜烯类化合物

Table 1 Seven terpenes compounds

编号	名称	质量分数 / %
1	蒎烯	0.64
2	异松油烯	0.37
3	月桂烯	1.44
4	3-萜烯	0.10
5	柠檬烯	93.65
6	1,4-二甲基-1,4-环己二烯	0.98
7	2-萜烯	0.11
	总计	97.29

萃取液和萃余液中萜烯化合物的定量分析方法为:对同比例混合的样品和内标物——环己酮进行 GC 分析,计算萃取相和萃余相中萜烯类化合物相对于环己酮的含量 y 和 x (7 种物质面积和与环己酮面积比),最终得到萜烯类化合物的回收率公式:

$$R = y / (x + y) \quad (1)$$

2.2 萃取压力的影响

在萃取温度 45℃, 萃取时间 2 h, CO₂ 流量 1.0 L/min 条件下,考察不同的萃取压力 8, 10, 12, 14, 16 MPa 对柑橘精油中萜烯类化合物回收率的影响,结果如图 3 所示。

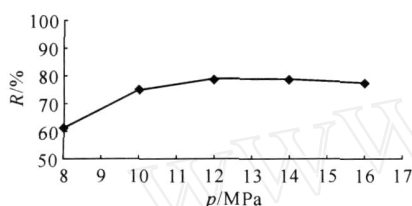


图 3 萃取压力对萜烯类化合物回收率 R 的影响

Fig 3 Effect of extraction pressure on terpenes recovery R

萃取压力是影响萜烯类和含氧化合物分离效果的重要参数。萃取压力增大,可提高超临界 CO₂ 密度,从而提高 CO₂ 对精油中萜烯类和含氧化合物的溶解度,回收率增大。实验结果显示,当压力为 8—12 MPa 时,萜烯类化合物的回收率远高于含氧化合物。进一步升高压力,提高萜烯类化合物溶解度的同时也增大了含氧化合物的溶解度,导致萃取相中萜烯类化合物的质量分数反而下降,所以随着萃取压力的继续升高,萜烯类化合物的回收率呈下降趋势。如图 3 所示,当萃取压力为 12 MPa 时,精油中萜烯类化合物的回收率达到最高为 78.71%。

2.3 萃取温度的影响

在萃取压力 12 MPa, 萃取时间 4 h, CO₂ 流量 1.0 L/min 条件下,考察不同萃取温度 (35, 45, 55, 65℃) 对柑橘精油中萜烯类化合物回收率的影响,结果如图 4 所示。

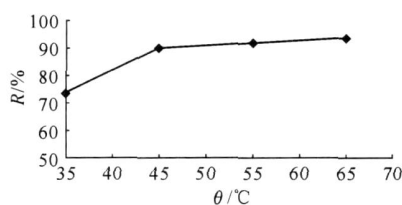


图 4 萃取温度对萜烯类化合物回收率的影响

Fig 4 Effect of extraction temperature on terpenes recovery

实验结果显示,随着温度的升高,萜烯类和含氧

化合物的回收率均增大。这是由于温度升高,分子热运动速度增加,CO₂ 溶解能力增加,然而,萜烯类和含氧化合物的溶解度增大随着温度提高存在差别,当温度低于 45℃ 时,萜烯类化合物的溶解度增大较为显著,而高于 45℃ 时,其溶解度增大较为缓慢,不利于 CO₂ 对萜烯类化合物的选择性萃取,因此当温度大于 45℃,萜烯类化合物的回收率趋于平衡。因此,从经济角度来看,最佳的萃取温度为 45℃,其回收率高达 90.03%。

2.4 萃取时间的影响

在萃取压力 12 MPa, 萃取温度 45℃, CO₂ 流量 1.0 L/min 条件下,考察不同萃取时间 (1, 2, 3, 4, 5 h) 对柑橘精油中萜烯类化合物回收率的影响,结果如图 5 所示。

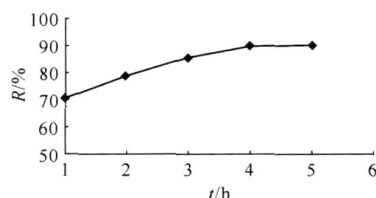


图 5 萃取时间 t 对萜烯类化合物回收率的影响

Fig 5 Effect of extraction time t on terpenes recovery

由图 5 可以看出,在 1—4 h 之间,其回收率随时间显著增加,当时间增大到 4 h 时,萜烯类化合物的回收率达到最大值,4 h 之后趋于稳定。从技术经济及实验效率角度看,并非萃取时间越长越好,时间越长动力消耗越大,所以选定 4 h 为最佳萃取时间。

2.5 CO₂ 流量的影响

在萃取压力 12 MPa, 萃取温度 45℃, 萃取时间 4 h, 考察不同的 CO₂ 流量 (0.25, 0.5, 1.0, 1.4 L/min) 对柑橘精油中萜烯类化合物回收率的影响,结果如图 6 所示。

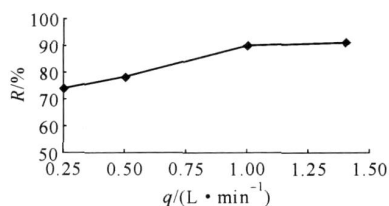


图 6 CO₂ 流量 q 对萜烯类化合物的回收率的影响

Fig 6 Effect of CO₂ flow rate q on terpenes recovery

由图 6 可以看出,当 CO₂ 流量从 0.25 L/min 增大到 1.0 L/min 时,萜烯类化合物的回收率显著升高,当 CO₂ 流量大于 1.0 L/min,回收率基本稳定。

这是由于适当增加流量,可增大溶剂与物料量比,使精油溶出速度加快;但当溶剂流速过快,超过精油从物料内向溶剂中扩散的速度,则并不能增加油脂的溶出速度,只能增加 CO₂ 的消耗量。故最佳的 CO₂ 流量为 1.0 L/min。

2.6 最佳分离条件

综上所述,当萃取压力为 12 MPa,萃取温度为 45℃,萃取时间为 4 h 以及 CO₂ 流量为 1.0 L/min 时,超临界 CO₂ 萃取分离柑橘精油中的萜烯类化合物和含氧化合物效果最佳。图 7(a)、(b)分别为该条件下萃取液和萃余液的 GC 谱图(含内标物环己酮)。比较整体图,可以看出该条件下萃取液中柠檬烯(编号 5)的质量分数大大高于其在萃余液中的质量分数;再比较放大的图,同样可以看出萜烯类化合物的代表物在萃取液中的质量分数明显高于其在萃余液中的质量分数,且萜烯类化合物的组分没有变化,但其萃取率高达 90.03%,说明在考察得到的最佳条件下,柑橘精油中萜烯类化合物和含氧化合物得到了较好的分离。

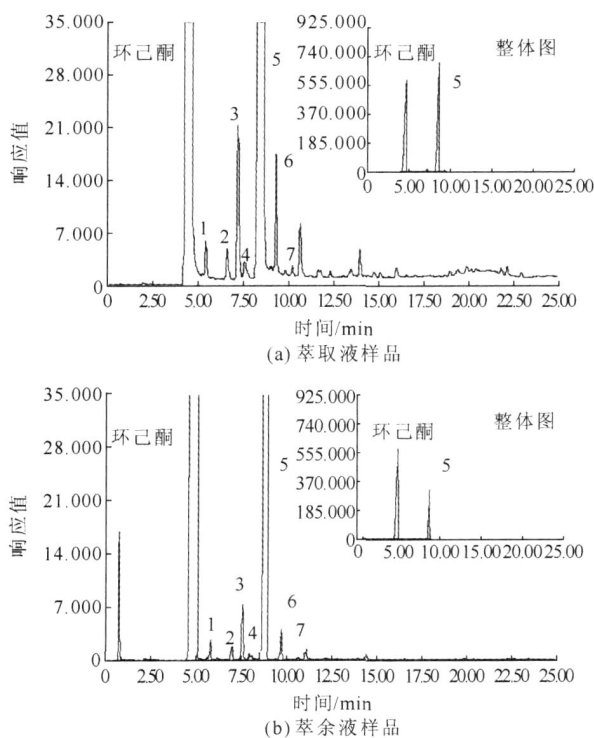


图 7 最佳条件下实验样品的气相色谱图

Fig 7 GC chromatograms of extraction samples under optimal conditions

3 结论

本研究采用超临界 CO₂ 萃取技术萃取分离柑

橘精油中的萜烯类化合物和含氧化合物,通过 GC/MS 定性分析确定了约占萜烯类总质量分数 97.29% 的 7 种萜烯类化合物。实验考察了萃取压力、萃取温度、萃取时间和 CO₂ 流量等参数对柑橘精油中的萜烯类化合物分离效果的影响。结果表明,当压力为 12 MPa,温度为 45℃,萃取时间为 4 h 以及 CO₂ 流量为 1.0 L/min 时,萜烯类化合物和含氧化合物的分离效果最佳,萜烯类化合物的回收率最高可达 90.03%。

参考文献:

- [1] 侯彩霞,李淑芬. 挥发油的超临界流体萃取与分离进展 [J]. 化工进展, 2007, 26(1): 42-46.
- [2] 范培军,张镜澄. 超临界 CO₂ 流体萃取在天然香料中的应用进展 [J]. 化工进展, 1995, 24(1): 29-33.
- [3] 彭英利,马承愚. 超临界流体技术应用手册 [M]. 北京:化学工业出版社, 2005.
- [4] MIRA B, BLASCO M, BERNA A, et al. Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel. Effect of operation conditions on the extract composition [J]. Journal of Supercritical Fluids, 1999, 14: 95-104.
- [5] MASAKI Sato, MOTONOBU Goto, TSUTOMU Hirose. Fractional extraction with supercritical carbon dioxide for the removal of terpenes from citrus oil [J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34(11): 3941-3946.
- [6] MASAKI Sato, MITSURU Kondo, MOTONOBU Goto, et al. Fractionation of citrus oil by supercritical counter-current extraction with side-stream withdrawal [J]. J Supercrit Fluids, 1998, 13(1/2/3): 311-317.
- [7] MITSURU Kondo, NALAN Akgun, MOTONOBU Goto, et al. Semi-batch operation and countercurrent extraction by supercritical CO₂ for the fractionation of lemon oil [J]. J Supercrit Fluids, 2002, 23(1): 21-27.
- [8] GIRONI F, MASCHIETTINI. Supercritical carbon dioxide fractionation of lemon oil by means of a batch process with an external reflux [J]. J of Supercrit Fluids, 2005, 35(3): 227-234.
- [9] 高余朵,李保国. 柑橘精油的超临界 CO₂ 萃取实验研究 [J]. 上海理工大学学报, 2005, 27(3): 801-804.
- [10] 吉礼,车振明,夏云空. 橙皮的再生利用——超临界 CO₂ 萃取橙皮精油的研究 [J]. 食品科技, 2008, 33(11): 81-83.