

[文章编号] 1000-2782(1999)05-0066-05

超临界二氧化碳萃取花椒挥发油研究

何 军, 郭红祥, 陈毓荃, 张 兴

(西北农业大学无公害农药研究服务中心, 陕西杨陵 712100)

摘 要 在样品粒度为 60 目时, 采取静态、动态萃取相结合的操作方式, 研究了萃取压力、温度及 CO_2 体积对花椒挥发油萃取的影响。结果发现, 萃取压力为 34.475 MPa, 温度为 55°C , CO_2 体积为 30 mL 时, 萃取花椒挥发油效果较好, 3 因素的主次关系为: 温度 > CO_2 体积 > 压力。

关键词 超临界 CO_2 萃取; 花椒; 挥发油

[中图分类号] S785.13

[文献标识码] A

超临界流体萃取 (Supercritical Fluid Extraction, 简称 SFE) 技术是国内外发展较快的一种新的提取和分离技术。作为萃取剂的超临界流体可根据不同提取对象而选取不同的气体, 目前在食品、医药等工业领域最常用的萃取剂是二氧化碳。花椒 (*Zanthoxylum bungeanum maxim*) 属芸香科花椒属, 花椒挥发油除在食品工业应用外, 蒋小龙、路纯明等^[1,2]发现, 花椒挥发油对玉米象、杂拟谷盗等仓储害虫以及储粮曲霉和青霉有一定的防治效果, 因此, 在植物性杀虫剂方面也有广阔的开发前景。花椒挥发油现有生产工艺是用有机溶剂提取后, 再用蒸馏法除去溶剂得到产品。由于操作温度高、溶剂残留多等因素, 严重影响了花椒挥发油的得率与产品质量, 与工业现代化生产和市场的需求不相适应。为了探讨 SFE 在花椒挥发油生产上应用的可能性及最佳工艺条件, 对花椒挥发油进行了超临界 CO_2 萃取研究。

1 材料与方法

供试材料为当年产韩城大红袍花椒, 去梗、风干、粉碎后过 60 目筛 (颗粒直径为 0.28 mm)。用美国 ISCO 公司产 ISCO-260D 型超临界萃取仪, 每次上样量为 2 g, 采取静态、动态萃取相结合的操作方式: 静态萃取 30 min 后, 再进行动态萃取。由于试验中发现 CO_2 流速随着萃取时间的延长而明显变小, 因此不能使用恒定流速和时间作为变量, 只能采用 CO_2 体积来代替流速和时间, 故本试验在研究动态萃取时选择的 3 个变量因素为萃取压力、萃取温度和 CO_2 体积。试验利用正交方法进行, 以探索动态萃取的最佳工艺条件。根据预试验, 选择 3 因素 5 水平正交试验设计, 详见表 1。

收稿日期 1999-06-15

基金项目 国家“948”引进技术资助项目 (971059)

作者简介 何 军 (1962-), 男, 助理研究员

表 1 正交试验设计

序号	压力 /MPa	温度 /℃	CO ₂ 体积 /mL	序号	压力 /MPa	温度 /℃	CO ₂ 体积 /mL
1	20. 685	35	10	4	41. 370	65	40
2	27. 580	45	20	5	48. 295	75	50
3	34. 475	55	30				

2 结果与分析

根据表 1的正交试验设计 ,共进行 25组试验 ,结果见表 2

表 2 正交试验结果

序号	压力	温度	CO ₂ 体积	萃取率 / %	序号	压力	温度	CO ₂ 体积	萃取率 / %
1	1	1	1	3. 38	19	4	4	5	17. 03
2	1	2	2	6. 50	20	4	5	1	11. 86
3	1	3	3	9. 70	21	5	1	4	10. 13
4	1	4	4	11. 18	22	5	2	5	12. 71
5	1	5	5	12. 69	23	5	3	1	8. 03
6	2	1	3	7. 09	24	5	4	2	12. 81
7	2	2	4	9. 86	25	5	5	3	15. 77
8	2	3	5	12. 15	I	43. 95	37. 47	38. 66	
9	2	4	1	7. 80	II	47. 40	46. 95	48. 40	
10	2	5	2	10. 50	III	62. 60	55. 30	58. 41	T= 272. 11
11	3	1	5	10. 00	IV	59. 27	63. 88	62. 06	= 10. 8844
12	3	2	1	7. 09	V	59. 45	68. 51	64. 58	
13	3	3	2	12. 22	I /5	8. 79	7. 49	7. 73	
14	3	4	3	15. 06	II /5	9. 08	9. 39	9. 70	
15	3	5	4	17. 69	III /5	12. 41	11. 06	11. 68	
16	4	1	2	6. 39	IV /5	11. 85	12. 78	12. 41	
17	4	2	3	10. 79	V /5	11. 89	13. 70	12. 91	
18	4	3	4	13. 20	离差	9. 7989	25. 2645	18. 4167	

注:① I ,II ,III,IV ,V 分别为 1,2,3,4,5水平对应的试验结果之和

② 离差越大,表明该因素水平变化对萃取率影响越大

③ T为萃取率总和 ,_ 为萃取率平均值

2.1 萃取压力

萃取压力是超临界萃取最重要的参数之一 ,对于不同的物质 ,其萃取压力有很大的不同。图 1表示花椒挥发油萃取压力与萃取率的变化曲线。由图 1可以看出 ,当压力在 34. 475 MPa以下时 ,随着压力的升高 ,萃取率不断升高 ,但当压力超过 34. 475 MPa时萃取率有所下降。说明超临界 CO₂ 萃取与压力密切相关 ,但并非压力越高越好 ,在花椒挥发油萃取试验中 ,当萃取压力为 34. 475 MPa时萃取率最高。

2.2 萃取温度

萃取温度是超临界萃取的另一个重要因素 ,而且温度对超临界流体溶解能力的影响也比较复杂 :温度升高 ,超临界流体密度下降 ,萃取能力降低 ;另外温度升高 ,会使样品挥发加剧而有利于萃取。温度对萃取效果的影响是这两种因素综合作用的结果 ,从图 2中可以看出 ,随着萃取温度的升高 ,萃取率不断上升 ,当温度超过 65℃ 时 ,曲线上升斜率下降。

试验中发现,当温度为 65°C 时,虽然萃取率较高,但物料中有较多水分被夹带出来,并在挥发油产物中凝集析出而发生分层。因此,过高的温度会降低花椒挥发油萃取的选择性。考虑到挥发油的稳定性,较高温度也是不可取的。因此,花椒挥发油的萃取以 35°C 为宜。

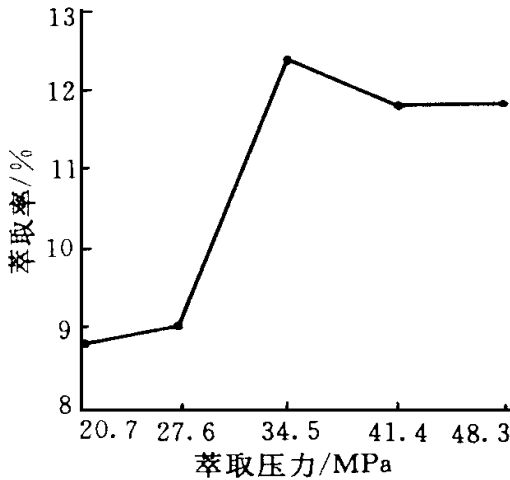


图 1 萃取压力与萃取率的关系

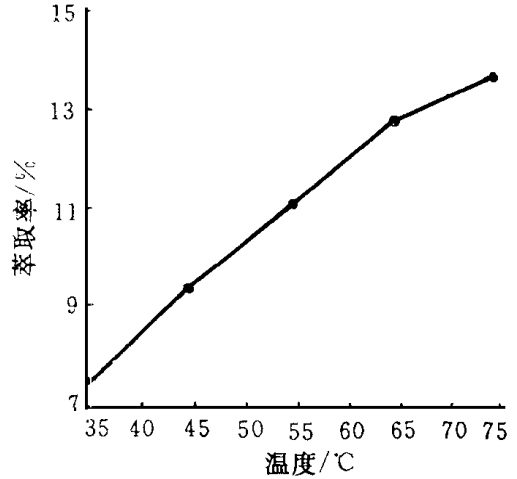


图 2 萃取温度与萃取率的关系

2.3 CO_2 体积

动态萃取 CO_2 体积大时,相当于萃取剂与被萃取物有较大比值,有利于被萃取物从物料中向超临界流体中扩散。从图 3 可以看出,随着 CO_2 体积的增大,萃取率不断升高,当 CO_2 体积大于 30 mL 时,曲线上斜率下降。在进行超临界流体萃取时, CO_2 体积过大势必延长萃取时间,降低效益,这对工业生产是不利的。因此,在上样量为 2 g 时, CO_2 体积为 30 mL 比较经济。

2.4 3 因素主次关系分析

对正交试验结果采取直观方法分析,压力、温度、 CO_2 体积 3 因素的离差值分别为 9.798 9, 25.264 5, 18.416 7,哪个因素离差越大,表明该因素的水平变化对萃取影响越大。因此,3 因素的主次关系为: 温度 > CO_2 体积 > 压力,即温度对花椒挥发油萃取影响最大。

2.5 最佳工艺条件分析

选取最优水平组合的原则: 显著或高度显著的因素选取最好的水平,其余因素可综合工艺成本等具体条件来选取。根据以上试验结果以及考虑各种工艺因素,得出花椒挥发油超临界萃取的最佳工艺条件: 在本试验操作条件(原料粒度为 60 目,静态动态萃取相结合,静态萃取 30 min 后进行动态萃取)下,萃取温度 55°C ,动态萃取 CO_2 体积为 30 mL,萃取压力为 34.475 MPa。利用工程平均公式计算最佳条件下的萃取率为:

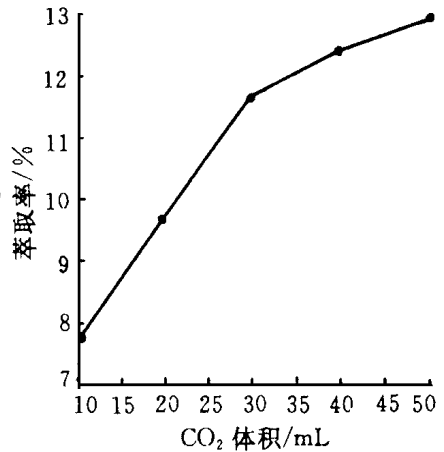


图 3 CO_2 体积与萃取率的关系

$$a_3= 12.41- 10.88= 1.53$$

$$b_3= 11.06- 10.88= 0.18$$

$$c_3= 11.68- 10.88= 0.80$$

$$\mu_{A_3B_3C_3}= \mu + a_3+ b_3+ c_3= 13.39$$

式中, a_3, b_3, c_3 分别代表萃取压力 A 温度 B 和 CO_2 体积 C 3 因素第 3 水平时萃取率的平均值与 μ 的差值, $\mu_{A_3B_3C_3}$ 表示 3 因素均处于第 3 水平时的萃取率 因此, 在最佳工艺条件下的萃取率可达 13.39.

3 讨 论

3.1 影响超临界 CO_2 萃取花椒挥发油的因素

超临界 CO_2 萃取花椒挥发油受很多因素的影响, 主要有压力、温度、静态萃取时间、动态萃取时间、 CO_2 流量、原料粒度等 在众多的影响因素中, 改变其中一个就可能导致萃取成分的变化 例如, CO_2 用量不同时, 萃取物成分大不相同^[3]. 对于挥发性较大的组分, CO_2 体积较小时就能萃取完全; 对于挥发性较小的组分, 较难萃取, CO_2 体积需要量较大 因此, 应根据萃取的主要成分来确定 CO_2 的体积

3.2 花椒挥发油超临界萃取最佳工艺条件评价

花椒挥发油组分比较复杂, 对于不同的组分, 其最佳萃取条件也不相同 在笔者所选的试验条件范围内, 当压力为 34.475 MPa, CO_2 体积为 30 mL, 温度为 55℃ 时, 花椒挥发油的总萃取率较高, 多数组分都有较好的萃取效果 如果将花椒挥发油萃取放大到工业化生产规模, 应该根据花椒挥发油的用途、生产设备以及生产效益等情况综合考虑, 进一步摸索出工业化生产的工艺条件.

3.3 花椒挥发油超临界 CO_2 萃取的优点

1) 用超临界 CO_2 萃取技术从花椒中萃取花椒挥发油, 收率可达 10% ~ 15%, 和常规方法(收率仅为 2% ~ 7%) 相比, 收率及原料利用率大大提高

2) 超临界 CO_2 萃取比常规技术得到的花椒挥发油在品质上有很大改善 本试验中得到的花椒挥发油为淡黄绿色, 而常规方法得到的挥发油为棕色甚至深棕色, 说明超临界萃取技术的选择性较强, 在一定条件下, 大量挥发油成分被萃出, 而影响挥发油外观质量的色素成分很少被萃取出来 另外, 在试验中还发现, 萃取所得的花椒挥发油中还含有少量油脂, 这些成分不仅具有营养保健作用, 有人报道对挥发油可起定香剂作用^[4].

3) 用 CO_2 进行超临界萃取, 操作温度低, 不会影响热敏性物质的天然活性 本试验所得到的花椒挥发油不仅香味更接近于天然香味, 而且其杀虫活性明显高于常规方法得到的花椒挥发油(待发表) 因此, 超临界 CO_2 萃取尤其适用于对湿热敏感的天然活性物质的提取.

4) 本试验所用 CO_2 的纯度为 99.999%, 符合食品工业的使用标准 超临界 CO_2 萃取所得花椒挥发油无毒、无有机溶剂残留, 萃取后不经加工便可直接用于食品工业.

5) 超临界萃取技术操作简单、自动化程度高, 各种指标易于准确控制, 完成一次操作仅需 0.5~1 h, 而常规方法操作麻烦, 各种指标难于准确控制, 完成一次萃取需 48 h 以上.

综上所述,超临界 CO₂ 流体萃取在花椒的深加工方面有诸多优点。随着 SFE 工业设备和技术的逐渐完善,在花椒和其他农副产品的深加工方面有着广阔的应用前景。

[参考文献]

- [1] 蒋小龙,杨嘉谷.花椒对玉米象、储粮曲霉和青霉防效的初步研究[J].郑州粮食学院学报,1992(3): 30~ 38.
- [2] 路纯明,卢奎.花椒挥发油组分的分离鉴定及其对杂拟谷盗成虫毒力测定的初步研究[J].中国粮油学报,1995,10(2): 15~ 21.
- [3] 向智敏,毕丽君.超临界二氧化碳萃取墨红花香气成分的研究[J].天然产物研究与开发,1996,8(4): 42~ 46.
- [4] 范培军,郭振德.芫荽子超临界 CO₂流体萃取和水汽蒸馏精油的化学成分研究[J].天然产物研究与开发,1996,8(2): 40~ 43.

The study on the extraction of *Zanthorylum bungeanum maxim* volatile oil by supercritical carbon dioxide fluid

HE Jun, GUO Hong-xiang, CHEN Yu-quan, ZHANG Xing

(Northwestern Agricultural University, Yangling, Shaanxi, 712100, China)

Abstract In this paper, a systematic method was used to optimize the supercritical fluid extraction (SFE) of *Zanthorylum bungeanum maxim* volatile oil. Overall 3 variables (pressure, temperature, CO₂ dynamic extracting volume) were considered. SFE optimize conditions temperature 55℃, pressure 34.475 MPa, CO₂ dynamic extracting volume 30 mL. The primary and secondary relation of the three variables is temperature > CO₂ volume > pressure.

Key words supercritical carbon dioxide fluid extraction; *Zanthorylum bungeanum maxim*; volatile oil