

超临界 CO₂ 萃取洋甘菊精油工艺研究

杨志祥^{1,2}, 毛建卫^{2,3}, 王永江^{1,2}, 邵云东⁴

(1. 浙江科技学院 生物与化学工程学院, 杭州 310023; 2. 浙江省农业生物资源生化制造协同创新中心, 杭州 310023; 3. 浙江工业职业技术学院 学校办公室, 浙江 绍兴 312006; 4. 浙江天草生物科技股份有限公司, 浙江 安吉 313300)

摘要: 采用超临界 CO₂ 萃取洋甘菊, 并通过分子蒸馏进行分离纯化。以洋甘菊精油提取率为指标, 考察萃取压力、萃取时间、萃取温度等因素的影响, 并通过 3 因素 3 水平正交试验获得最优工艺参数。结果表明, 最优工艺参数为: 萃取压力 30 MPa、萃取时间 120 min、萃取温度 50 °C, 经分子蒸馏分离后的洋甘菊精油提取率为 4.13%。所获得的洋甘菊精油具有无溶剂残留、香气强度高、香型逼真等优点, 应用前景看好。

关键词: 洋甘菊精油; 超临界 CO₂ 萃取; 分子蒸馏

中图分类号: TQ654.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-8798(2019)03-0219-05

Study on extracting process of chamomile essential oil with supercritical CO₂ fluid

YANG Zhixiang^{1,2}, MAO Jianwei^{2,3}, WANG Yongjiang^{1,2}, Shao Yundong⁴

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, China; 2. Zhejiang Provincial Collaborative Innovation Center of Agricultural Biological Resources Biochemical Manufacturing, Hangzhou 310023, Zhejiang, China; 3. General Office, Zhejiang Industry Polytechnic College, Shaoxing 312006, Zhejiang, China; 4. Zhejiang Skyherb Biotechnology Inc., Anji 313300, Zhejiang, China)

Abstract: The chamomile essential oil can be extracted by supercritical CO₂ and separated by molecular distillation. The extraction rate of chamomile essential oil was used as the main indicator, investigating the effects of single factors such as extraction pressure, time and temperature, and optimizing the process parameters by three-factor and three-horizontal orthogonal experiment. The results show that the optimum process parameters for supercritical CO₂ extraction of chamomile essential oil are extraction pressure 30 MPa, time 120 min, and temperature 50 °C. The extraction rate of chamomile essential oil purified by molecular

收稿日期: 2018-12-17

基金项目: 浙江省农业生物资源生化制造协同创新中心开放基金项目(2016KF0044)

通信作者: 杨志祥(1977—), 男, 江西省弋阳人, 讲师, 硕士, 主要从事农业生物资源高值化利用、农产品化学加工技术及新材料开发等研究。E-mail: yangzhixiang@zust.edu.cn。

distillation is 4.13%. The essential oil has many advantages, such as solvent-free residue, high aroma intensity and fragrance, with sound prospects for application.

Keywords: chamomile essential oil; supercritical CO₂ extraction; molecular distillation

洋甘菊(chamomile)系菊科母菊属,原产欧洲,中国新疆等地也有大量栽培。由于洋甘菊的镇静作用,它被广泛用于花茶。此外,洋甘菊提取物还被广泛用于化妆品行业,作为护理产品的香料。洋甘菊中含有萜类、黄酮类、胆碱、香豆素、苹果酸、蛋白质、糖类、油脂和矿物质。洋甘菊精油中有 116 种化学物质已经被鉴定^[1-2],其中包括 28 种萜类(最主要的是 α -甜没药萜醇、兰香油萜、 α -甜没药萜醇氧化物等),36 种黄酮类和其他 52 种物质包括有机酸、香豆素、胆碱等。

目前,国内外关于洋甘菊精油及相关产品提取工艺报道并不多,其中,朱栋梁等^[3]采用水蒸气蒸馏法和同时蒸馏萃取法制备新疆产罗马洋甘菊油及进行成分比较;Kaiser 等^[4]采用超临界 CO₂ 萃取洋甘菊花并采用 β -环糊精稳定化;兰卫等^[5]采用响应面法优化了德国洋甘菊中总黄酮提取工艺,提取率可达 34.792 mg/g;陈丽春等^[6]采用响应面分析法优化了有机溶剂回流法提取洋甘菊中的芹菜苷,最佳工艺条件下芹菜苷提取率为 2.14%;付春雪等^[7]对产自黑龙江和新疆等地的罗马洋甘菊挥发油进行 GC-MS 分析,发现洋甘菊挥发油性状相似,但成分含量差异较大;王金彪等^[8]提供了一种超临界 CO₂ 萃取洋甘菊提取物的方法,采用乙醇为夹带剂,萃取率为 2.8%。采用超临界 CO₂ 萃取洋甘菊挥发性组分具有产物无溶剂残留,香气强度高,香型逼真等优点^[9-10],但由于产物中蜡质较多,精油与蜡质的分离困难,很难得到高品质精油。分子蒸馏是利用在高真空度下分子自由程不同而对物料进行分离,具有蒸馏温度低、物料不易氧化、传热效率高,无污染、无残留,所得产物纯净安全等优点^[11-13],特别是能分离常规蒸馏不易分离的物质,因此广泛用于精油的纯化。如宋旺弟等^[14]采用分子蒸馏纯化薰衣草精油,在最优条件下薰衣草精油中乙酸芳樟酯、芳樟醇、乙酸薰衣草酯的纯度分别为 45.11%、25.52%、14.27%;胡安福等^[15]对分子蒸馏技术分离纯化佛手精油的工艺进行了研究,最佳工艺条件下 α -蒎烯和主柠檬烯含量从 44.2% 上升到 75.3%;胡雪芳等^[16]利用超临界联合分子蒸馏技术提取纯化孜然精油,孜然精油主要成分枯茗醛的含量由纯化前的 11.48% 提高到 30.30%,纯化效果理想;胡雪芳等^[17]采用超临界 CO₂ 萃取和分子蒸馏纯化初级巨尾桉叶精油,精制后 1,8-桉叶油素和 α -蒎烯的质量分数分别提高了 77.62% 和 56.72%。

本研究采用超临界 CO₂ 萃取洋甘菊,并通过分子蒸馏进行分离纯化获得洋甘菊精油,选取萃取压力、萃取温度、萃取时间等主要因素对精油提取率的影响进行研究,在单因素试验的基础上设计 3 因素 3 水平正交试验,优化得到萃取工艺参数。由于添加夹带剂会增加后续分离溶剂的难度,因此本工艺未添加夹带剂。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

洋甘菊,原产新疆伊犁,浙江天草生物科技股份有限公司;CO₂ 气体,食品级,纯度大于 99.5%,杭州今工气体有限公司;超临界流体萃取装置 SFE130-50-02C 型,江苏南通华兴石油有限公司;刮膜式分子蒸馏装置 KDL5 型,德国 UIC-Gmb H 公司;无水乙醇、分析纯,杭州高晶精细化工有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 工艺流程

半连续超临界 CO₂ 萃取洋甘菊精油过程包括流体的压缩、萃取、减压和分离等,其中分离器 3 中的 CO₂ 通过净化后再压缩,重新回到 CO₂ 压缩机中,以实现循环使用,装置流程如图 1 所示。本试验中的 CO₂ 流量取 24 L/h,设定分离器 1 的压力为 8 MPa,温度为 30 °C;分离器 2 的压力为 6 MPa,温度为 25 °C;分离器 3 压力在 4.5 MPa 以下,温度为 15 °C。

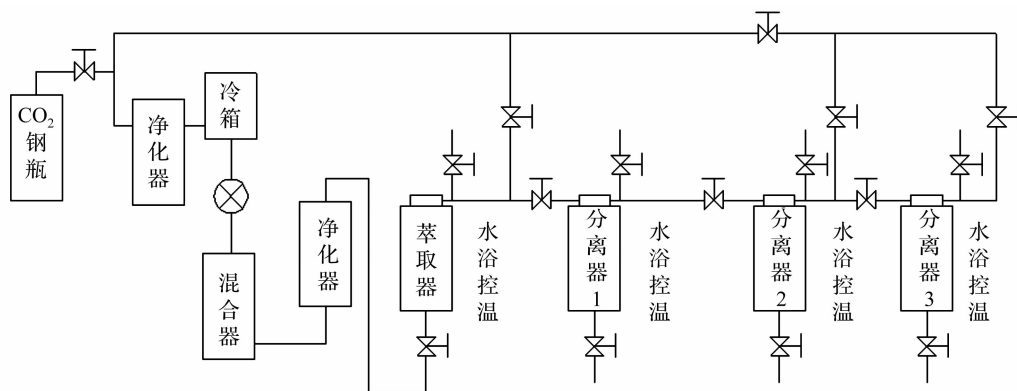


图1 半连续超临界 CO₂ 萃取洋甘菊精油装置流程示意

Fig. 1 Diagram of semi-continuous supercritical CO₂ extraction unit for chamomile essential oil

1.2.2 洋甘菊的预处理

将干燥头状洋甘菊放置在烘箱内干燥 24 h,粉碎,过 40 目筛,粉末准确称取,备用。

1.2.3 洋甘菊浸膏超临界 CO₂ 萃取

称取上述干燥洋甘菊粉末 500 g 放入萃取器中密封,对萃取压力、温度、时间等可能影响因素进行试验。

1.2.4 洋甘菊浸膏分子蒸馏分离纯化

1.2.4.1 洋甘菊浸膏去蜡质 将超临界萃取所得的浸膏溶于 10 倍体积的 50 ℃ 无水乙醇中,冷却后再通过 1 μm 的滤网进行过滤以除去大部分蜡质。

1.2.4.2 浓缩 在 70 ℃ 的条件下,采用真空蒸馏得到乙醇浓缩液。

1.2.4.3 去除溶剂 固定进料流量为 1 mL/min,刮膜转速为 150 r/min,蒸馏温度为 80 ℃ 和蒸馏压力为 100 Pa,冷凝面温度为 5 ℃,用分子蒸馏将浓缩液中乙醇和水完全去除。

1.2.4.4 精制精油 将去除乙醇和水后的浓缩液装入分子蒸馏的物料瓶中,分离工艺参数为蒸馏温度为 120 ℃、真空度为 3.0 Pa、转速为 350 r/min、进料流量为 1 mL/min、冷凝面温度为 5 ℃,得到精油。

1.2.5 精油提取率计算

$$\text{洋甘菊精油提取率} = \frac{\text{洋甘菊精油质量}}{\text{洋甘菊总质量}} \times 100\%$$

2 结果与分析

2.1 超临界 CO₂ 萃取洋甘菊精油单因素影响

2.1.1 萃取压力

在萃取温度 40 ℃,CO₂ 流量 24 L/h,萃取时间 120 min 条件下,分别选择萃取压力为 15、20、25、30、35、40 MPa,考察萃取压力对精油提取率的影响(图 2)。随着萃取压力增加,CO₂ 的密度增加,溶解能力也随之增加。但当压力增加到一定程度后,CO₂ 的密度增加变慢,溶解能力的增加也随之变缓。而且当压力增大到 35 MPa 及以上时,洋甘菊中蜡质溶出明显增多,后续分离较困难。通过单因素试验发现,萃取压力为 25、30、35 MPa 较为适宜。

2.1.2 萃取温度

在 CO₂ 流量 24 L/h,萃取时间 120 min,萃取压力 25 MPa 条件下,分别选择温度为 35、40、45、50、55、60 ℃,考察萃取温度对精油提取率的影响(图 3)。在较低的超临

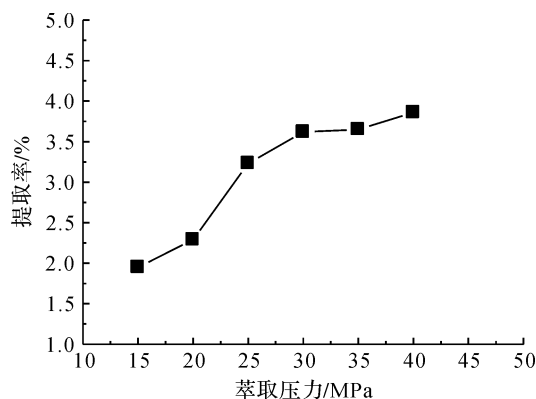


图2 萃取压力对洋甘菊精油提取率的影响

Fig. 2 Effect of extraction pressure on extraction rate of chamomile essential oil

界 CO_2 压力下,萃取温度升高会降低流体密度,溶解能力会减弱,但产物中蜡质含量少,后处理简单。在较高的超临界 CO_2 压力下,萃取温度升高可提高萃取剂的扩散系数,对弱极性有机物质的溶解力大增,同时萃取出的副产物也大大增加,蜡质含量明显增加。温度从 35°C 上升至 45°C ,精油提取率逐渐升高;但超过 45°C 以后提取率则呈下降趋势。因此,萃取温度选择为 40 、 45 、 50°C 范围较为适宜。

2.1.3 萃取时间

在 CO_2 流量 24 L/h 、萃取压力 25 MPa 、萃取温度 40°C 条件下,考察萃取时间对洋甘菊精油提取率的影响(图 4)。萃取初期,洋甘菊浸膏的收率随时间的增加迅速增加,该条件下,萃取 120 min 后浸膏的提取率随时间的增加明显变缓,再继续延长萃取时间,操作费用也会随之增大。而且,在萃取初期,从感官上判断,所得浸膏产品的质量较好,得到的浸膏产品颜色为深蓝色,香气较浓;萃取后期,所得萃取物颜色微偏黄,流动性也相对差,这可能是由于萃取时间过长,导致蜡质在产品中的相对量增加,而使初提物的质地下降。因此,萃取时间选择为 90 、 120 、 150 min 范围较为适宜。

2.2 正交试验设计及分析

2.2.1 正交试验设计

通过单因素试验得到各影响因素的水平范围,以精油提取率为主要指标,设计 $L_9(3^3)$ 正交试验表并进行试验,因素和水平见表 1。

表 1 正交试验因素和水平表

Table 1 Horizontal table of orthogonal experimental factors

水平	因 素		
	A 压力/MPa	B 时间/min	C 温度/ $^\circ\text{C}$
1	25	90	40
2	30	120	45
3	35	150	50

2.2.2 正交试验结果及分析

根据表 1 因素和水平进行正交试验,获得不同条件下洋甘菊精油的提取率,并对试验结果进行极差分析,结果见表 2。

表 2 正交试验结果及分析

Table 2 Results and analysis of orthogonal experiment

序号	A	B	C	提取率/%
1	1	1	1	3.43
2	1	2	2	3.66
3	1	3	3	4.01
4	2	1	2	3.94
5	2	2	3	4.13
6	2	3	1	3.91

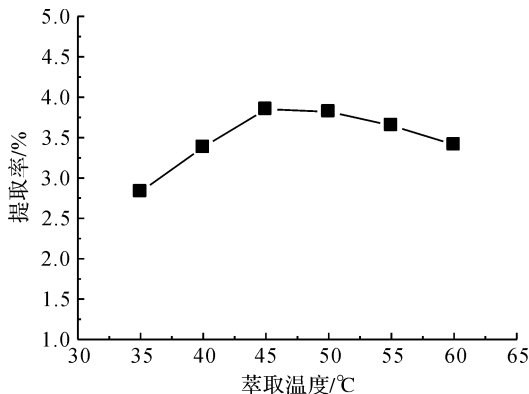


图 3 萃取温度对洋甘菊精油提取率的影响

Fig. 3 Effect of extraction temperature on extraction rate of chamomile essential oil

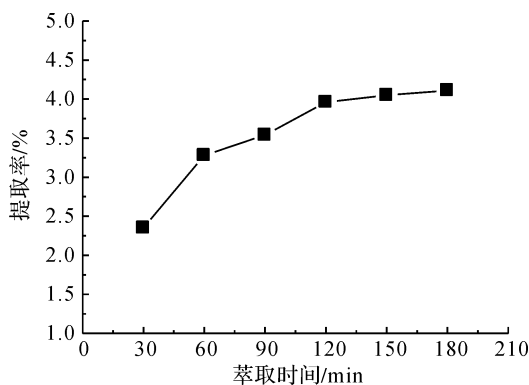


图 4 萃取时间对洋甘菊精油提取率的影响

Fig. 4 Effect of extraction time on extraction rate of chamomile essential oil

表 2(续)

序号	A	B	C	提取率/%
7	3	1	3	3.74
8	3	2	1	4.05
9	3	3	2	3.82
k_1	3.70	3.71	3.80	
k_2	3.99	3.95	3.81	
k_3	3.87	3.91	3.96	
极差值	0.29	0.24	0.16	

从极差分析结果可知,各因素对洋甘菊精油提取率的影响依次为:萃取压力>萃取时间>萃取温度,萃取压力为 30 MPa、萃取时间为 120 min、萃取温度为 50 ℃,洋甘菊精油提取率最高。在此条件下进行重复试验,洋甘菊精油的提取率为 4.13%。

3 结 论

采用超临界 CO₂ 萃取洋甘菊,通过分子蒸馏进行分离纯化获得精油。以洋甘菊精油提取率为指标,考察萃取压力、时间、温度等因素的影响,并通过 3 因素 3 水平正交试验获得最优工艺参数。结果表明,最优工艺参数为:萃取压力 30 MPa,萃取时间 120 min,萃取温度 50 ℃,经分子蒸馏分离后的洋甘菊精油提取率为 4.13%。所获得的洋甘菊精油具有无溶剂残留、香气强度高、香型逼真等优点,应用前景看好。

参考文献:

- [1] 郑汉臣,陈海生. 国产母菊精油的成分分析[J]. 第二军医大学学报,1990,11(2):123.
- [2] 杨彦松,潘浪胜. 洋甘菊中黄酮类成分的分离与结构确定[J]. 应用化工,2008,37(6):697.
- [3] 朱栋梁,张晓宇,刘非,等. 水蒸气蒸馏法和同时蒸馏萃取法制备新疆产罗马洋甘菊油及成分比较[J]. 香料香精化妆品,2016(3):25.
- [4] KAISER C S, ROMPP H, SCHMIDT P C. Supercritical carbon dioxide extraction of chamomile flowers: extraction efficiency, stability, and in-line inclusion of chamomile carbon dioxide extract in β -cyclodextrin[J]. Phytochemical Analysis, 2004,15(4):249.
- [5] 兰卫,王莹,胡江兰,等. 德国洋甘菊中总黄酮提取工艺的响应面法优选[J]. 时珍国医国药,2018,28(5):1086.
- [6] 陈丽春,毛建卫,龚金炎. 洋甘菊中芹菜苷提取工艺研究[J]. 天然产物研究与开发,2013,25(7):986.
- [7] 付春雪,武冬梅,王文强,等. 不同产地罗马洋甘菊挥发油 GC-MS 分析[J]. 安徽农业科学,2018,46(21):172.
- [8] 王金彪,郑刚. 一种利用超临界二氧化碳萃取洋甘菊提取物的方法:201310311685.7[P]. 2013-11-27.
- [9] GOLDMAN S, GRAY C G, LI W, et al. Predicting solubilities in supercritical fluids[J]. The Journal of Physical Chemistry,1996,100(17):7246.
- [10] MUKHOPADHYAY M. Extraction and processing with supercritical fluids[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology,2009,84(CD):6.
- [11] 王军武,许松林,徐世民,等. 分子蒸馏技术的应用现状[J]. 化工进展,2002,21(7):499.
- [12] 祝顺琴,谈锋. 分子蒸馏技术在天然产物分离中的应用[J]. 精细化工,2004,21(1):46.
- [13] 连锦花,孙果宋,雷福厚. 分子蒸馏技术及其应用[J]. 化工技术与开发,2010,39(7):32.
- [14] 宋旺弟,刘盼盼,陈文. 分子蒸馏纯化薰衣草精油主要成分的 HS-SPME-GC 分析[J]. 食品工业科技,2018,39(2):196.
- [15] 胡安福,李泽桦,杨君蒋,等. 分子蒸馏技术分离纯化佛手精油的工艺研究[J]. 食品科技,2016,41(3):229.
- [16] 胡雪芳,戴蕴青,李淑燕,等. 孜然精油成分分析及超临界萃取联合分子蒸馏纯化效果研究[J]. 食品科学,2010,31(6):230.
- [17] 胡雪芳,田志清,裴海生,等. 短程分子蒸馏技术精制巨尾桉叶精油工艺优化[J]. 农业工程学报,2018,34(2):299.