

亚临界流体萃取技术提取柚皮精油的工艺优化

朱凯祺, 蔡小媛, 丘苑新*

(仲恺农业工程学院轻工食品学院, 广州 510220)

摘要: **目的** 优化亚临界流体萃取技术提取柚皮精油的工艺条件。**方法** 以萃取时间、料液比、夹带剂的添加量为考察因素, 以精油的提取率为实验指标进行单因素及正交试验设计。**结果** 亚临界流体技术萃取柚皮精油的最优的工艺条件是萃取时间 40 min、料液比 1:7(m:V)、夹带剂添加量 0.6 mL/g, 在此条件下, 柚皮精油达到最高提取率, 为 1.35%。**结论** 亚临界流体萃取技术提取柚皮精油是一种提取率比较高的方法。
关键词: 柚皮精油; 亚临界流体; 萃取; 正交试验

Optimization of the extracting process conditions of pomelo peel oil by subcritical fluid extraction

ZHU Kai-Qi, CAI Xiao-Yuan, QIU Yuan-Xin*

(Department of Light Industry and Food, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510080, China)

ABSTRACT: **Objective** To optimize the process conditions of extracting pomelo peel oil by subcritical fluid extraction. **Methods** The extraction time, the ratio of material to liquid and the amount of entrainer were taken as the factors, the single factor and orthogonal experiments were carried out with the extraction rate of essential oil as the experimental index. **Results** The optimal process conditions for the extraction of pomelo peel oil by subcritical fluid technology were extraction time 40 min, ratio of material to liquid 1:7(m:V), entrainer addition amount 0.6 mL/g. Under these conditions, pomelo peel essential oils reached a maximum extraction rate of 1.35%. **Conclusion** Subcritical fluid extraction technology for extracting pomelo peel oil has a relatively high extraction rate.
KEY WORDS: pomelo peel essential oil; subcritical fluid; extraction; orthogonal test

1 引言

柚子, 也称文旦、气柑、雷柚等, 属于芸香科柑橘类的亚热带水果。柚子属于典型的柑橘类水果, 其果皮的油包层含有丰富的芳香类成分^[1,2], 可作医药、食品、饮料、化妆品的功能性增香物质^[3]。研究表明柚皮精油有良好的驱蚊效果^[4], 而且还有研究证明柚皮精油有抑菌能力和抗自由基能力^[5]。

现有许多学者对柚皮精油进行了深入的研究。龚盛昭

等^[6]采用了石油醚、环己烷、乙醚等有机溶剂提取法对沙田柚子果皮的精油进行了提取研究, 得到柚皮精油的提取率在石油醚的提取下最高, 约为 1.96%。谢建春等^[7]利用超临界 CO₂ 萃取法萃取柚皮精油, 并研究优化了其萃取工艺, 柚皮精油的萃取率为 1.03%。樊荣^[8]在对柚皮精油超临界 CO₂ 萃取法萃取后得到提取率为 1.78%, 而其利用水蒸气蒸馏法得到的提取率为 1.0%。超临界 CO₂ 萃取法用时长, 成本高, 提取条件严苛, 就目前而言并不适合工厂化生产, 即便在实验室应用也饱受争议^[9]。

基金项目: 广州市海珠区科技计划项目(2014-cg-16)

Fund: Support by the Science and Technology Plan Project of Guangzhou Haizhu District (2014-cg-16)

*通讯作者: 丘苑新, 博士, 副教授, 主要研究方向为天然产物化学。E-mail: 65518987@qq.com

*Corresponding author: QIU Yuan-Xin, Ph.D, Associate Professor, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, No. 501, Zhongkai Road, Haizhu District, Guangzhou 510220, China. E-mail: 65518987@qq.com

亚临界流体萃取技术是指以亚临界流体作为萃取溶剂, 在低于其临界温度和临界压力的条件下, 高效、快速、简单地将物料分离出目标产物的技术手段且这种技术具有节约能源、运行成本低等优点^[10-12]。目前, 亚临界萃取技术已普遍应用于天然色素、植物精油和油脂等天然产物的提取与分离纯化过程^[13]。吴昊等^[14]通过运用亚临界水萃取法萃取山胡椒皮中的橙皮苷, 提取率较低。李脉等^[3]通过亚临界萃取从提取温度、物料的含水量、烘干柚皮方式和提取次数的因素对柚皮精油提取率进行研究, 有效提高了提取率。因此, 亚临界萃取技术是成本适宜、提取率较高、出油油品较好同时比较适合工业化生产的一种新型的萃取技术。亚临界萃取法萃取温度低, 其提取残留物即柚皮的粕未受热变性, 可以从中提取柚皮苷和果胶, 或者作为原料生产有机饲料等, 实现柚子皮的进一步深加工和再利用, 延长产业链, 增加经济效益^[15]。但是柚皮精油利用亚临界萃取技术生产还需要进行优化和技术改进, 以提高柚皮精油的提取率降低提取难度。

本研究对亚临界提取技术提取柚皮中挥发精油工艺条件进行了优化, 以提取时间、料液比和夹带剂的添加量为考察因素进行了单因素试验, 并在单因素试验基础上进行了正交试验, 以柚皮精油的提取率为指标, 得出柚皮精油的最优提取工艺条件, 并进行感官评价, 以期为提高柚皮精油提取率的生产实践提供基础实验数据和理论依据。

2 材料与方法

2.1 实验原料

沙田柚, 梅州兴宁果园和万绿鲜果超市; 丁烷(分析纯, 河南省亚临界生物技术有限公司); 石油醚(沸程: 30–60℃)、无水乙醇(分析纯, 广州市一马试剂仪器有限公司)。

2.2 主要仪器与设备

CBE-10L 型亚临界萃取实验室成套设备(河南省亚临界生物技术有限公司); RV10 型德国 IKA 旋转蒸发仪(武汉集思仪器设备有限公司); TGL16E 型冷冻离心机(广州芯康医疗科技有限公司); HH-2 水浴锅(金坛市天瑞仪器有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 柚皮油的萃取

新鲜沙田柚用水果刀削厚度 2 mm 左右的黄色表皮, 避免切破柚皮油泡层, 将削下来的黄色表皮切成小块。将柚皮装进纱布袋放入萃取釜中; 先打开阀门保证通路, 再打开真空泵抽真空至压力低于 0.1 MPa, 关闭总阀门再关闭真空泵。通入液化后的提取溶剂丁烷, 打开循环热水泵和加热器; 设定萃取温度在 40 ℃左右, 石油醚作为夹

带剂, 设定萃取时间; 萃取完毕后, 放出精油和溶剂的混合物经分离釜减压气化, 气化的丁烷经过压缩冷凝回流到提取液回收釜, 待分离釜的压力将至 0.05 MPa 以下, 关闭各个阀门和压缩机; 抽真空脱溶放出的液体即为精油粗产品。

2.3.2 提取率计算公式

根据柚皮的总重量和柚皮精油的重量之比, 即可计算出柚皮精油的提取率。精油提取率的计算公式如下:

$$\text{精油提取率} = \frac{m_{\text{精油}}}{m_{\text{总}}} \times 100\%$$

2.3.3 单因素试验设计

分别研究萃取时间、料液比、石油醚夹带剂添加量对柚皮精油提取率的影响, 确定影响柚皮精油出油率的主要因素。

(1) 萃取时间对柚皮精油提取率的影响

按照亚临界柚皮精油的提取工艺, 称取柚皮 300 g, 将萃取釜和分离釜抽真空至压力低于 0.1 MPa, 通入 2.1 L 液化后的丁烷作为提取溶剂, 料液比为 1:7(m:V), 设定萃取温度为 40 ℃; 石油醚添加量为 0.4 mL/g, 即 120 mL。萃取时间设定 5 个水平, 分别为 20、30、40、50、60 min; 提取后的液体经减压气化, 抽真空脱溶即为精油粗产品。粗产品通过除去杂质得到的即是柚皮精油, 计算柚皮精油的提取率。

(2) 料液比对柚皮精油提取率的影响

按照亚临界柚皮精油的提取工艺, 称取柚皮 300 g, 将萃取釜和分离釜抽真空至压力低于 0.1 MPa, 设定萃取温度为 40 ℃, 萃取时间为 40 min, 通入液化后的丁烷, 使其料液比分别为 1:6、1:7、1:8、1:9、1:10(m:V), 石油醚添加量为 0.4 mL/g, 即 120 mL。提取后的液体经减压气化, 抽真空脱溶即为精油粗产品。粗产品通过除去杂质得到的即是柚皮精油; 计算柚皮精油的提取率。

(3) 石油醚夹带剂添加量对柚皮精油提取率的影响

按照亚临界柚皮精油的提取工艺, 称取柚皮 300 g, 将萃取釜和分离釜抽真空至压力低于 0.1 MPa, 设定萃取温度为 40 ℃, 萃取时间为 40 min, 通入液化后的丁烷, 使其料液比为 1:8(m:V); 石油醚添加量分别为 0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 mL/g, 即分别添加 90、120、150、180、210 mL。提取后的液体经减压气化, 抽真空脱溶即为精油粗产品。粗产品通过除去杂质得到的即是柚皮精油, 计算柚皮精油的提取率。

2.3.4 正交试验设计

在单因素试验的基础上, 以萃取时间、料液比、夹带剂的添加量为 3 个因素, 采用正交试验设计方法, 建立 $L_9(3^4)$ 正交表(表 1)。以柚皮精油的提取率为指标, 得出最佳萃取工艺条件^[14-18]。

表 1 亚临界萃取柚皮精油 $L_9(3^4)$ 正交试验因素水平表
Table 1 Subcritical extraction of pomelo peel oil $L_9(3^4)$ orthogonal test factor level table

水平	因素		
	A 萃取时间/min	B 料液比 (m:V)	C 夹带剂的添加量/(mL/g)
1	30	1:6	0.4
2	40	1:7	0.5
3	50	1:8	0.6

2.3.5 感官指标分析设计

根据柚皮精油的外观、气味、挥发性和溶解性来进行对最佳萃取工艺条件下萃取的柚皮精油进行客观评价。

3 结果与分析

3.1 单因素试验的结果与分析

3.1.1 萃取时间对柚皮精油提取率的影响

采用亚临界萃取技术提取柚皮精油是精油在丁烷的作用下,通过分子扩散运动达到固-液相平衡的过程。由图 1 可知,随着亚临界萃取时间的增长,柚皮精油的提取率也逐渐提高,当萃取时间大于 40 min 时,精油提取率变化趋于平缓,增加不明显。随着萃取时间的提高,精油不断浸出,提取率升高,但当萃取时间大于 40 min 时,由于精油在丁烷中的溶解趋于饱和,因此精油提取率增加缓慢。此时,萃取时间的增长会延长萃取周期,增加萃取成本,降低萃取效率。因而,选取萃取时间 40 min 用于正交试验是比较适宜的。

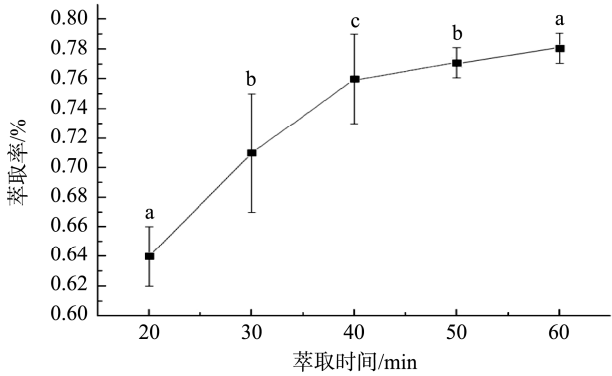


图 1 萃取时间对柚皮精油提取率的影响($n=3$)
Fig.1 Effect of extraction time on extraction rate of essential oil of pomelo peel ($n=3$)

3.1.2 料液比对柚皮精油提取率的影响

由图 2 可以看出,随着丁烷添加量的升高,料液比变大,柚皮精油的提取率也随之增大。这是因为料液比增大,柚皮精油在丁烷中的扩散更充分,从而提高了柚皮精油的提取率,继续增加丁烷的用量,当料液比达到 1:9($m:V$)时,

精油的提取率不再有明显的提高,说明了柚皮中的精油几乎被提取完全。若再继续增加料液比,会延长溶剂回收时间,提高溶剂回收成本,增加设备损耗,综合考虑生产成本和经济效益,最终选取料液比 1:8($m:V$)用于正交试验。

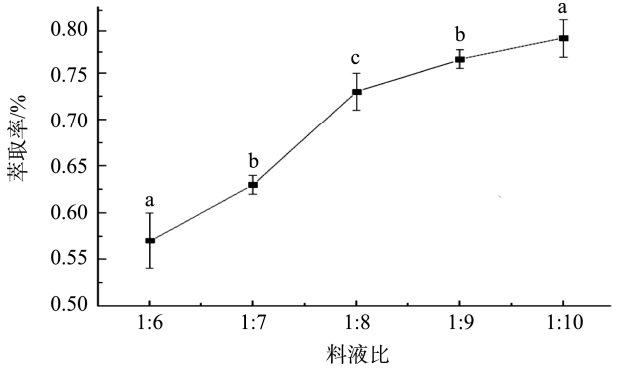


图 2 料液比对柚皮精油提取率的影响($n=3$)
Fig.2 Effect of ratio of material to liquid on extraction rate of essential oil of pomelo peel ($n=3$)

3.1.3 夹带剂添加量对柚皮精油提取率的影响

由图 3 可以看出,用石油醚作为夹带剂对柚皮精油的提取率有显著的影响。随着夹带剂添加量的增多,提取溶剂的极性不断减小,柚皮精油的提取率随极性的减小而提高,在添加量为 0.6 mL/g 时到达最高点,此时精油提取率为 1.12%,在夹带剂添加量继续增加时,精油提取率下降,这是由于夹带剂与精油混合物的极性大于精油本身的极性,在添加量为 0.7($m:V$)时,精油提取率为 0.85%,比最佳条件下的提取率降低了 0.27%。因此,最终选取夹带剂添加量 0.6 mL/g 用于正交试验。

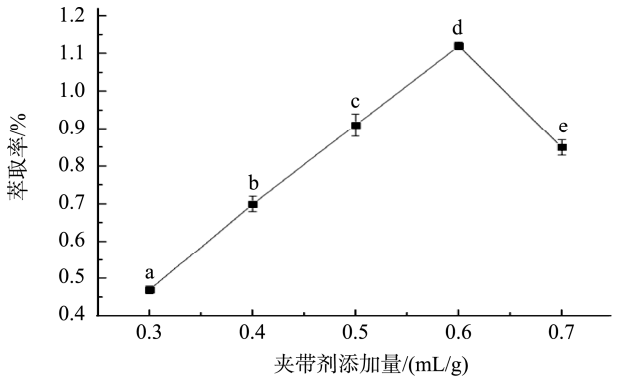


图 3 夹带剂添加量对柚皮精油提取率的影响($n=3$)
Fig.3 Effect of the amount of entrainer added on the extraction rate of essential oil of pomelo peel ($n=3$)

3.2 正交试验结果分析及验证

3.2.1 正交试验结果与分析

由表 2 可以看出,萃取时间 A、料液比 B、夹带剂添加量 C 3 个因素对柚皮精油的提取率均有较大的影响,其影

响的主次顺序为 $C>A>B$ 。即对柚皮精油提取率的影响最大的是夹带剂添加量, 其次是萃取时间, 而料液比对柚皮精油的提取率影响最小。同时, 从表 2 中可以看出, 提取柚皮精油的最优工艺条件组合是 $A_2B_2C_3$, 即萃取时间为 40 min, 料液比为 1:7(m : V), 夹带剂添加量为 0.6 mL/g。在此组合下, 柚皮精油的提取率为 1.27%。

表 2 正交试验结果及数据分析				
Table 2 Orthogonal test results and data analysis				
试验号	因素			精油提取率/%
	萃取时间 A/min	料液比 B(g/mL)	夹带剂添加量 C/(mL/g)	
1	1	1	1	0.60
2	1	2	2	0.67
3	1	3	3	1.00
4	2	1	2	0.83
5	2	2	3	1.27
6	2	3	1	0.30
7	3	1	3	0.80
8	3	2	1	0.33
9	3	3	2	0.43
K_1	2.27	2.13	1.23	
K_2	2.40	2.27	1.93	
K_3	1.46	1.73	2.97	
R	0.94	0.54	1.74	
主次 因素 排序	$C>A>B$			
最优 组合	$A_2B_2C_3$			

3.2.2 验证试验

按正交试验表得出的最优工艺条件组合 $A_2B_2C_3$, 即萃取时间为 40 min, 料液比为 1:7(m : V), 夹带剂添加量为 0.6 mL/g 的条件下对柚皮精油进行提取, 结果表明在最优的工艺条件下柚皮精油的提取率为 1.35%, 高于正交试验方案中的最高值(1.27%), 说明该优化试验方案是可行的。

3.3 方差分析

利用 SPSS 软件对精油提取率进行方差分析。结果如表 3。由表 3 可知, 夹带剂添加量 $P=0.047<0.05$, 即夹带剂添加量对柚皮精油提取率有显著影响。而萃取时间及料液比的 P 值均大于 0.05, 表明萃取时间和料液比对柚皮精油提取率的影响弱。

表 3 方差分析表					
Table 3 Variance analysis table					
因变量: 精油提取率					
源	III 型平方和	df	均方	F	Sig.
模型	5.272 ^a	7	0.753	46.977	0.021
萃取时间	0.104	2	0.052	3.245	0.236
料液比	0.073	2	0.036	2.270	0.306
夹带剂添加量	0.643	2	0.322	20.067	0.047
误差	0.032	2	0.016		
总计	5.304	9			
a. $r^2=0.994$ (调整 $r^2=0.973$)					

3.4 柚皮精油的性质

通过亚临界萃取的柚皮精油在室温下呈亮黄色半透明液体状, 具有柚皮的特殊香味, 在室温下易挥发, 难溶于水, 易溶于有机溶剂如: 石油醚、乙酸乙酯、无水乙醇等特点。

4 讨论与总结

本研究利用亚临界流体萃取技术, 从萃取时间、料液比和夹带剂添加量 3 个方面对柚皮精油提取工艺进行了研究。在单因素实验中, 该方法萃取时间 40 min、料液比 1:8(m : V)、夹带剂添加量 0.6 mL/g 的条件下获得了最高的提取率。而正交试验结果表明, 最优的工艺条件是萃取时间 40 min、料液比 1:7(m : V)、夹带剂添加量 0.6 mL/g。在此条件下, 柚皮精油的提取率为 1.35%。同时试验结果表明对柚皮精油提取率的影响大小次序为: 夹带剂添加量>萃取时间>料液比。

参考文献

[1] 贾冬英, 姚开, 谭敏, 等. 柚果皮中生理活性成分研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2001, 27(11): 74–78.
Jia DY, Yao K, Tan M, et al. Advance in research of physiologically-active compounds in pummelo peel [J]. Food Ferm Ind, 2001, 27(11): 74–78.

[2] 陈峰, 孙浩, 倪辉, 等. 柚子精油提取、成分、贮藏及应用研究进展[J]. 食品科学技术学报, 2018, 36(1): 1–10.
Chen F, Sun H, Ni H, et al. Pummelo essential oil: extraction, volatiles, storage, and application [J]. J Food Sci Technol, 2018, 36(1): 1–10.

[3] 李脉, 杨继国, 宁正祥, 等. 亚临界流体提取梅州金柚柚皮精油的研究[J]. 现代食品科技, 2013, (5): 1068–1071.
Li M, Yang JG, Ning ZX, et al. Extraction of essential oil from Meizhou shatian shaddock peel by subcritical fluid [J]. Mod Food Sci Technol, 2013, (5): 1068–1071.

[4] 杨愈丰, 柳敦耀, 向红英, 等. 柚子皮精油提取及其驱蚊效果研究[J]. 天然产物研究与开发, 2017(05):149–154.
Yang YF, Liu DY, Xiang HY, et al. Extraction and mosquito repellent activity of essential oil from *Citrus maxima* (Burm.) Merr. Cv. Shatian Yu

- peels [J]. *Nat Prod Res Dev*, 2017, (5): 149–154.
- [5] 杜志欣, 张怡, 孙永, 等. 柚皮精油清除 DPPH 自由基能力及抑菌活性研究[J]. *香料香精化妆品*, 2017, (1): 39–41.
- Du ZX, Zhang Y, Sun Y, *et al*. DPPH free radical scavenging and antimicrobial activity of the essential oil of pomelo peel [J]. *Flav Fragr Cosmet*, 2017, (1): 39–41.
- [6] 龚盛昭, 陈秋基, 杨卓如. 从沙田柚皮中提取精油的工艺研究[J]. *日用化学工业*, 2003, 33(6): 400–402.
- Gong SZ, Chen QJ, Yang ZR. Study of extracting technology of essential oil from Shatian shaddock peel [J]. *China Surf Deterg Cosmet*, 2003, 33(6): 400–402.
- [7] 谢建春, 孙宝国, 郑福平, 等. 柚皮香成分的超临界 CO₂ 萃取工艺的研究[J]. *食品研究与开发*, 2008, 29(5): 78–81.
- Xie JC, Sun BG, Zheng FP, *et al*. Extraction of aroma from pomelo peels by supercritical CO₂ fluid [J]. *Food Res Dev*, 2008, 29(5): 78–81.
- [8] 樊荣. 柚皮精油的提取分析及活性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- Fan R. Composition and antioxidant activity of the citrus maxima peel essential oils obtained by three different extraction methods [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [9] 王健松, 李远彬, 王羚娜, 等. 超临界和亚临界提取的沉香精油的气相色谱-质谱联用分析[J]. *时珍国医国药*, 2017, (5): 64–67.
- Wang JS, Li YB, Wang LL, *et al*. GC – MS analysis on supercritical CO₂ fluid and subcritical fluid extractions of agarwood essential oils [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res*, 2017, (5): 64–67.
- [10] 祁鲲. 亚临界溶剂生物萃取技术的发展及现状[J]. *粮食与食品工业*, 2012, 19(5): 5–8.
- Qi K. Development and present situation of sub-critical solvent organisms extraction technology [J]. *Cereal Food Ind*, 2012, 19(5): 5–8.
- [11] 陈赞. 中草药挥发油提取新技术-亚临界水萃取[J]. *化学工程*, 2006, 34(8): 59–62.
- Chen Y. A novel technique of extracting essential oil from Chinese herb and medicine-subcritical water extraction [J]. *Chem Eng*, 2006, 34(8): 59–62.
- [12] 韩延欣, 柴守环, 王智民. 亚临界流体萃取溶剂的萃取方法: 中国, CN101161324 [P]. 2006.
- Han YX, Chai SH, Wang ZM. Subcritical fluid extraction solvent extraction method: China, CN101161324 [P]. 2006.
- [13] 刘月蓉, 牟大庆, 陈涵, 等. 天然植物精油提取技术——亚临界流体萃取[J]. *莆田学院学报*, 2011, 18(2): 67–70.
- Liu YR, Mou DQ, Chen H, *et al*. The technology of drawing natural essential oil-Sub-critical fluid extraction [J]. *J Putian Univ*, 2011, 18(2): 67–70.
- [14] 吴昊, 潘思铁. 亚临界水萃取常山胡柚皮中橙皮苷的工艺研究[J]. *湖北农业科学*, 2015, 54(22): 5694–5697.
- Wu H, Pan SY. Study on subcritical water extraction technology of hesperidin in Changshan Huyou peel [J]. *Hubei Agric Sci*, 2015, 54(22): 5694–5697.
- [15] 陈竹生. 第三届中国柑桔产业化论坛-柑桔品种改良进展及对我国柑桔品种结构调整的建议[J]. *中国南方果树*, 2005, 34(2): 23–26.
- Chen ZS. The 3rd China citrus industrialization forum—Progress of improvement of citrus varieties and suggestions on structural adjustment of *Citrus varieties* in China [J]. *Chin South Fruit Tree*, 2005, 34(2): 23–26.

(责任编辑: 陈雨薇)

作者简介



朱凯祺, 主要研究方向为天然化学产物。
E-mail: 840105434@qq.com。



丘苑新, 博士, 副教授, 主要研究方向为天然化学产物。
E-mail: 65518987@qq.com。