

珊瑚姜挥发组分的超临界 CO₂ 萃取工艺[△]

中科院地化所生物资源超临界流体萃取研究开发中心(贵阳 550002)

李金华* 万国存 刘毅
田弋夫 余德顺 刘华
肖尧 陈凯宇

摘要 利用超临界 CO₂ 提取珊瑚姜精油和中性油树脂,重点研究了萃取温度、压力、时间、CO₂ 流量、物料粒级等参数对提取获得率的影响,并与水蒸汽蒸馏法进行了对比。

关键词 超临界 CO₂ 萃取 珊瑚姜 精油 油树脂

超临界流体萃取以选择分离效果好,产物无有机溶剂残留,利于热敏物质萃取和产物的生物活性保留,明显区别于传统溶剂法^[1],并已应用于食品、药品、香精香料、化妆品、石油化工及环境保护等领域。尤其近二三十年来,在对植物芳香组分的提取、精油脱萜浓缩以及果汁和蔬菜汁的浓缩等方面进行了卓有成效的探索^[2,3],在富含挥发组分的姜科植物中,国外曾用液体 CO₂ 或超临界 CO₂ 提取生姜、姜黄、小豆蔻、肉豆蔻的挥发组分^[4],国内近年来有利用超临界提取姜油的报道^[5,6]。

珊瑚姜 *Zingiber corallinum* Hance 又名阴姜,为姜科姜属植物,其挥发组分对皮肤致病性真菌和细菌有较强的抑制作用^[7,8],可用于治疗真菌引起的体癣、股癣、脂溢性皮炎等各种皮肤病,是一种具有良好开发前景的中草药。

珊瑚姜挥发组分的提取多采用水蒸汽蒸馏法,但出油率较低(一般为 3%~5%),提取时间长,高温过程对萜烯类热敏物质有损失和破坏。我们首次利用超临界 CO₂ 技术对贵州珊瑚姜挥发组分进行了抽提实验研究,确立了最佳的工艺流程和条件。

1 实验部分

1.1 物料:采至贵州省镇宁县二年生的珊瑚姜块茎,洗净脱水阴干后备用。物料含水率小于 10%。

1.2 实验装置:超临界 CO₂ 装置:自行研制的 4 L 小试设备和 25 L×2 的中试设备,最高萃取压力 32.0 MPa,最高萃取温度 90℃,温度采用数显 PID 控制,以 99% 的 CO₂ 为超临界流体,实验装置流程示意图见图 1。

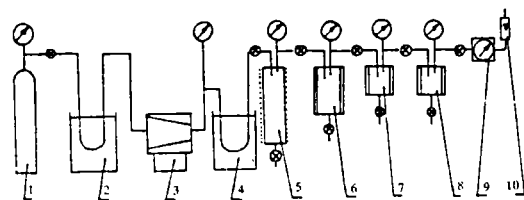


图 1 超临界 CO₂ 萃取流程

1-气瓶 2-冷柜 3-压缩机 4-加热槽 5-萃取罐
6、7、8-分离罐 9-质量流量计 10-转子流量计

1.3 方法:将珊瑚姜块茎碎至 1.0 mm 以下,分别称取 300 g 物料装入 4 L 或 25 L×2 的超临界萃取罐中,启动萃取装置,按预先设计的温度压力进行超临界萃取实验。萃取流程采用等温解析法。萃取物每隔 10 min 采样

* Address: Li Jinhua, Institute of Earth and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang

△ 贵州省重点科学技术基金项目 and 年度计划项目,有关成果已申请了国家专利

一次,直至精油萃取完全,出现少量树脂,抽提物采用盐析法除去少量水,定量计算不同温度压力下的抽提获得率。

2 结果与讨论

2.1 萃取温度和压力对获得率的影响:由于大多数精油物质具有较好的挥发性和在 CO₂ 溶剂中良好溶解性能,精油的超临界抽提多设置于低压相区,甚至涉入条件更温和的亚临界区。实验重点选择了 3 个温度区段: 35℃、45℃、60℃和几个压力区段(8.0~20.0 MPa)展开研究。

抽提获得率按照下式进行计算:

$$\text{获得率}(\%) = \frac{\text{抽提物重}(\text{g})}{\text{珊瑚姜原料重}(\text{g})} \times 100\%$$

结果见图 2。萃取压力大于 9.0 MPa 时才能抽提珊瑚姜精油,但初始的获得率较低;萃取压力上升至 20.0 MPa 时,抽提物除珊瑚姜精油外主要为中性油树脂。

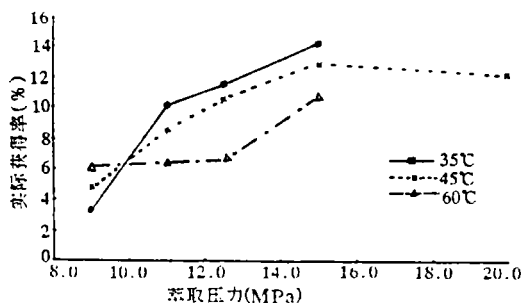


图 2 不同温度压力条件下超临界 CO₂ 萃取珊瑚姜精油获得率变化

35℃、45℃、60℃3 个温度区段的产物获得率均随萃取压力的增加而增加,这是与在超临界点温度压力的细微变化能导致 CO₂ 密度的显著变化有关;但高温(60℃)会明显增强物料组分的挥发性,使挥发性对溶解度的影响超过压力对溶解度的影响,60℃时随压力的升高,获得率变化不大。在 10.0 MPa 压力附近,3 条件萃取曲线近交于一点,这是一个 CO₂ 密度转换点,在高于 10.0 MPa 压力区域,低温萃取利于珊瑚姜精油的抽提。

对比表观获得率和实验获得率还发现,

高温萃取操作的抽提物含水较多,原因是高温增加了水的挥发性,说明高温过程不利萜烯及含氧衍生物的萃取,而无谓消耗部分能源去抽提原料中的水分。

2.2 萃取时间的选择:超临界萃取的一大特点就是抽提时间短,萃取完全。传统水蒸汽蒸馏法抽提珊瑚姜精油平均耗时 8~12 h,超临界抽提实验均在 2 h 内完成,萃取获得率随时间的变化见图 3。

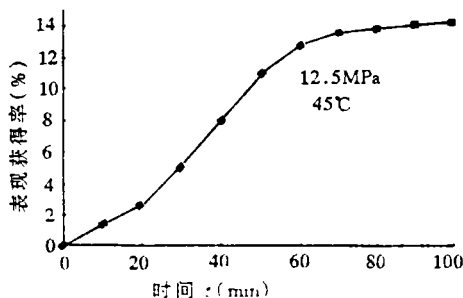


图 3 12.5 MPa, 45℃萃取时间与实际获得率的关系

从萃取解析的动力学过程看,超临界 CO₂ 流体萃取珊瑚姜挥发成分主要发生在前 1 h 内,平均 90%的精油被萃取,随后的 30~60 min 主要获得高沸点的中性油树脂。

2.3 温度压力的优化和选择:在 25 L×2 的超临界中试设备上完成,重点考察低温区(35℃~40℃)低压区获得率变化,结果见表 1。

表 1 珊瑚姜超临界萃取中间实验结果

温度,压力条件	珊瑚姜原料重(kg)	表观获得率(%)	实际获得率(%)	产物
36℃, 11.0 MPa	8.0	12.0	10.2	油树脂较少
40℃, 11.0 MPa	8.0	11.7	9.8	油树脂较少
40℃, 12.5 MPa	8.0	11.6	10.1	油树脂较少
40℃, 15.0 MPa	8.0	15.8	12.8	油树脂比例增加

由于物料和工艺流程的放大,中间实验的物态表现更为明显,初始 30~50 min 的萃取物主要为珊瑚姜精油,随后精油的比例逐渐减少,粘稠的中性油树脂比例增加,符合同类物质按照沸点由低到高逐渐进入超临界相

的基本规律。

11.0 MPa 两个温度段上的获得率基本无差别,萃取物均为深红色油状液体;15.0 MPa 萃取压力虽然可以获得较多的抽提物,但后期主要获得的是中性油树脂。

综合上述因素,珊瑚姜挥发组分超临界萃取的最佳萃取温度和压力设置为:11.0~11.5 MPa,36℃~40℃。

2.4 物料粒度的选择:尽管超临界流体的传质性能好,扩散速度快,但原料粒度对萃取过程仍有明显影响,适当增加流体与物料的接触面积利于超临界抽提。沙棘油的超临界萃取以粒度 1.2 mm 为宜^[9],云南小粒咖啡超临界脱除咖啡因研究认为 40 目的抽提率明显高于 20 目^[10]。

前述实验的珊瑚姜原料采用粉碎机处理,粒度实质为带状分布,见表 2。96%珊瑚姜物料的粒度小于 1 mm,并主要集中在 0.45~1.0 mm 和 <0.45 mm 两个粒度区段,为考察这两个粒级的原料在超临界萃取有无显著差别,设计单因子变化实验,选择在 11.0 MPa、36℃萃取条件下考察上述 3 种粒度,结果见表 3。

表 2 珊瑚姜原料的粒度分布特点

粒级(mm)	重量百分比(%)	累积重量百分比(%)
<0.13	3.48	3.48
0.13~0.2	15.98	19.46
0.2~0.3	13.25	32.471
0.3~0.45	14.65	47.36
0.45~1.0	48.30	95.66
1.0~2.0	3.06	98.66
2.0~3.0	0.84	99.50
>3.0	0.50	100.00

表 3 不同粒级珊瑚姜精油抽提获得率

粒级(mm)	珊瑚姜原料重(kg)	表观获得率(%)	实际获得率(%)
0.45~1.0	8.0	12.0	10.1
<0.45	8.0	11.6	9.9
混合	8.0	11.9	10.3

3 种粒度的珊瑚姜在萃取时间、产物性状和实际获得率方面均十分接近,表明物料选择小于 1 mm 的粒级是适宜的,没有必要

对物料进一步粉碎。前人研究也表明,过细的粒度会加剧超临界固-流界面的热效应,同时容易堵塞筛网和管道。

2.5 CO₂ 流量的影响:CO₂ 流量可以明显影响超临界萃取的动力学过程,由于 CO₂ 具有良好的传质性能,提高流量利于被萃取物的溶解,同时可以相对缩短萃取时间,表 4 显示了两种不同流量下的获得率。60 L/h 的萃取流量在 60 min 使萃取率接近饱和获得率的 93%,而 30 L/h 的流量仅为饱和获得率的 83%,说明通过选取合适流量,可将超临界萃取时间严格控制在 1 h 以内。

表 4 不同流量下抽提物的获得率变化

萃取时间(min)	流量 30(L/h)	流量 60(L/h)
40	5.0	9.1
60	8.8	9.9
80	10.2	10.5
100	10.5	10.7

2.6 超临界法与水蒸汽蒸馏法的对比:与水蒸汽蒸馏法相比,超临界 CO₂ 萃取物含有较高的含氧衍生物和较低的单萜化合物,萃取过程始终在低温抽提,含有较多的头香成分,同时还可抽提部分油树脂,使产物同时含有相当的底香成分,完整地保留了珊瑚姜的天然香味,且抽提速度快,能耗低,见表 5。

表 5 水蒸汽蒸馏法和超临界法主要参数对比

主要参数	水蒸汽蒸馏法	超临界 CO ₂ 法
提取时间	8~12 h	1~2 h
提取温度	90℃~110℃	36℃~40℃
提取压力	常压	11.0 MPa
获得率	3%~5%	8%~12%
提取物性状	透明油状物	透明油状物和油树脂
提取物颜色	浅黄色	深红色
提取物气味	较淡的珊瑚姜气味	浓烈的珊瑚姜香味
萜品烯	2.52%	1.135%
香烯	32.36%	10.55%
松油烯-4-醇	26.04%	32.73%
β-甜没药烯	2.15%	21.95%

3 小结

3.1 珊瑚姜挥发组分超临界 CO₂ 萃取的最佳工艺条件选择为:11.0~11.5 MPa,36℃

~40℃;萃取时间可以控制在1h以内。

3.2 适宜超临界萃取的物料粒度为1mm以下。

3.3 超临界CO₂萃取珊瑚姜除获得挥发油外,还得到中性油树脂,经专家咨询和抑菌实验,油树脂仍具有一定抗真菌和细菌作用。

3.4 超临界CO₂萃取珊瑚姜挥发成分具有萃取时间短,抽提完全,获得率高等特点,更好地保存了珊瑚姜的纯天然香味,产物的品质和萃取效率明显优于水蒸汽蒸馏法。

参考文献

1 Mchugh M A, et al. Supercritical Fluid Extraction.

Principles and Praotice (2nd Edition), Butternorth-Heinemann,1993

2 Stahl E et al. Perfumer & flavorist,1985,10:29

3 Gopalakrishnan N. Flavour and Frangrance J,1991,6:135

4 范培军,等.广州化学,1994,2:47

5 郭振德,等.色谱,1995,13(3):156

6 周瑞美,等.福州大学学报.自然科学版,1994,22(3):100

7 董熙昌,等.贵阳医学院学报,1986,11(1):211

8 曹 熠,等.贵阳医学院学报,1988,13(3):336

9 武练增,等.山西食品发酵,1993,5:98

10 刘锦耀,等.色谱,1995,13(5):342

(1996-06-04 收稿)

Extraction of Volatile Components from Coral Ginger

(*Zingiber corallnium*) by Supercritical CO₂

Li Jinhua, Wan Gucun, Liu Yi, et al

Experimental results on extraction of essential oil and oleoresin from Guizhou's *Zingiber corallnium* Hance by means of supercritical CO₂ were presented. Effects of pressure, temperature, CO₂ flux, extraction time, and particle size on yield were discussed, and differences between supercritical CO₂ extraction and steam distillation methods were compared in detail.

气质联用研究厚朴及其炮制品中挥发油

中国药科大学(南京 210009) 曾 诤* 周千南 屠万蓓** 张 琳
江苏省理化测试中心 鲜启鸣

摘 要 研究厚朴炮制前后挥发油的变化。结果表明:总含量降低,炒黄与姜炙厚朴相似,降低26%,炒焦降低42%;而其化学成分未发生明显变化,气相色谱图基本一致。实验发现挥发油中含有发汗、祛痰、平喘的成分。

关键词 气质联用 厚朴 挥发油 炮制

厚朴为木兰科植物厚朴 *Magnolia officinalis* Rehd. et Wils. 或凹叶厚朴 *M. officinalis* Rehd. et Wils. var. *biloba* Rehd. et Wils. 的干燥干皮、根皮和枝皮。厚朴是常用中药,具有行气燥湿,降逆平喘功效。用于脘

腹胀痛、宿食不消、呕吐、泻痢、气逆喘咳等。前文报道了厚朴及其炮制品中厚朴酚与厚朴酚含量测定^[1],有关厚朴挥发油的化学成分研究已有报道^[2,3]。本文旨在用薄层析法、气质联用法研究生品厚朴及炒黄、炒焦、

* Address: Zeng Quan, China Pharmaceutical University, Nanjin

** 本校92届毕业生