

一种新型连续变相萃取橙花精油的方法

吴东^{1,2} 林俊¹ 李梦楚^{1,2} 温晓斌¹ 张春来³ 黄文平^{1,2} 游雅情² 吴艳妮⁴ 张慧琳²

1 信丰平卧菊三七研究院

2 江西中医药大学/中药固体制剂制造技术国家工程研究中心

3 江西华星技术检测有限公司

4 华润江中制药集团有限公司

DOI:10.12238/fcmr.v6i3.9238

[摘要] 目的: 采用一种新型连续变相方法提取橙花精油, 并对其理化性质评价。方法: 以连续变相提取系统(CPE)和超临界流体提取(SFE)方法对橙花精油进行提取, 通过感官描述、物理化学分析比较两种提取方式的差异, 并对两种方法提取的精油进行抗氧化评价。结果: CPE提取的精油提取率高于SFE提取, 气相色谱仪-质谱(GC-MS)分析表明两种提取方法的精油均含有酸、酯、烯烃和醇。然而, 芳香族化合物和杂环化合物仅存在于CPE提取的。此外, CPE提取的精油以剂量依赖性方式维持强抗氧化活性。结论: CPE有利于橙花精油的提取, 并为其他植物精油的提取提供一种可靠的技术。

[关键词] 橙花; 连续变相提取; 超临界流体提取; 抗氧化

中图分类号: TF703.5+1 **文献标识码:** A

A new method for continuous phase-changed extraction of blossom of *Citrus aurantium* essential oil

Dong Wu^{1,2} Jun Lin¹ Mengchu Li^{1,2} Xiaobin Wen¹ Chunlai Zhang³ Wenping Huang^{1,2} Yaqing You²

Yanni Wu⁴ Huilin Zhang²

1 Xinfeng Reuju Sanqi Research Institute

2 Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine / National Engineering Research Center of TCM Solid Preparation Manufacturing Technology

3 Jiangxi Huaxing Technology Testing Co., Ltd

4 China Resources Jiangzhong Pharmaceutical Group Co., LTD

[Abstract] Objective: To extract neroli essential oil using a new continuous modified phase method and evaluate its physical and chemical properties. Methods: Continuous phase extraction system (CPE) and supercritical fluid extraction (SFE) were used to extract blossom of *Citrus aurantium* essential oil. The differences between the two extraction methods were compared through sensory description and physical and chemical analysis, and the essential oils extracted by the two methods were assessed by antioxidant capacity. Results: The extraction rate of essential oils extracted by CPE was higher than that of SFE extraction. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis showed that the essential oils of both extraction methods contained acids, esters, alkenes and alcohols. However, aromatic compounds and heterocyclic compounds are only present in CPE extracted ones. Furthermore, essential oils extracted from CPE maintained strong antioxidant activity in a dose-dependent manner. Conclusion: CPE is beneficial to the extraction of blossom of *Citrus aurantium* essential oil and provides a reliable technology for the extraction of other plant essential oils.

[Key words] *Citrus aurantium*; continuous modified phase extraction; supercritical fluid extraction; antioxidant

橙花(*Citrus aurantium*)是柑橘属植物橙的花朵, 属于具有浓郁清新香气的芸香科植物^[1-3]。从植物中提取的精油已被广泛应用于食品、保健品等, 用来对抗肥胖、高脂血症和其他慢性

病。然而, 由于植物中精油含量相对较低, 提取过程对产量、成分起着至关重要的作用, 因此如何确保精油产品的质量首重于提取方法。

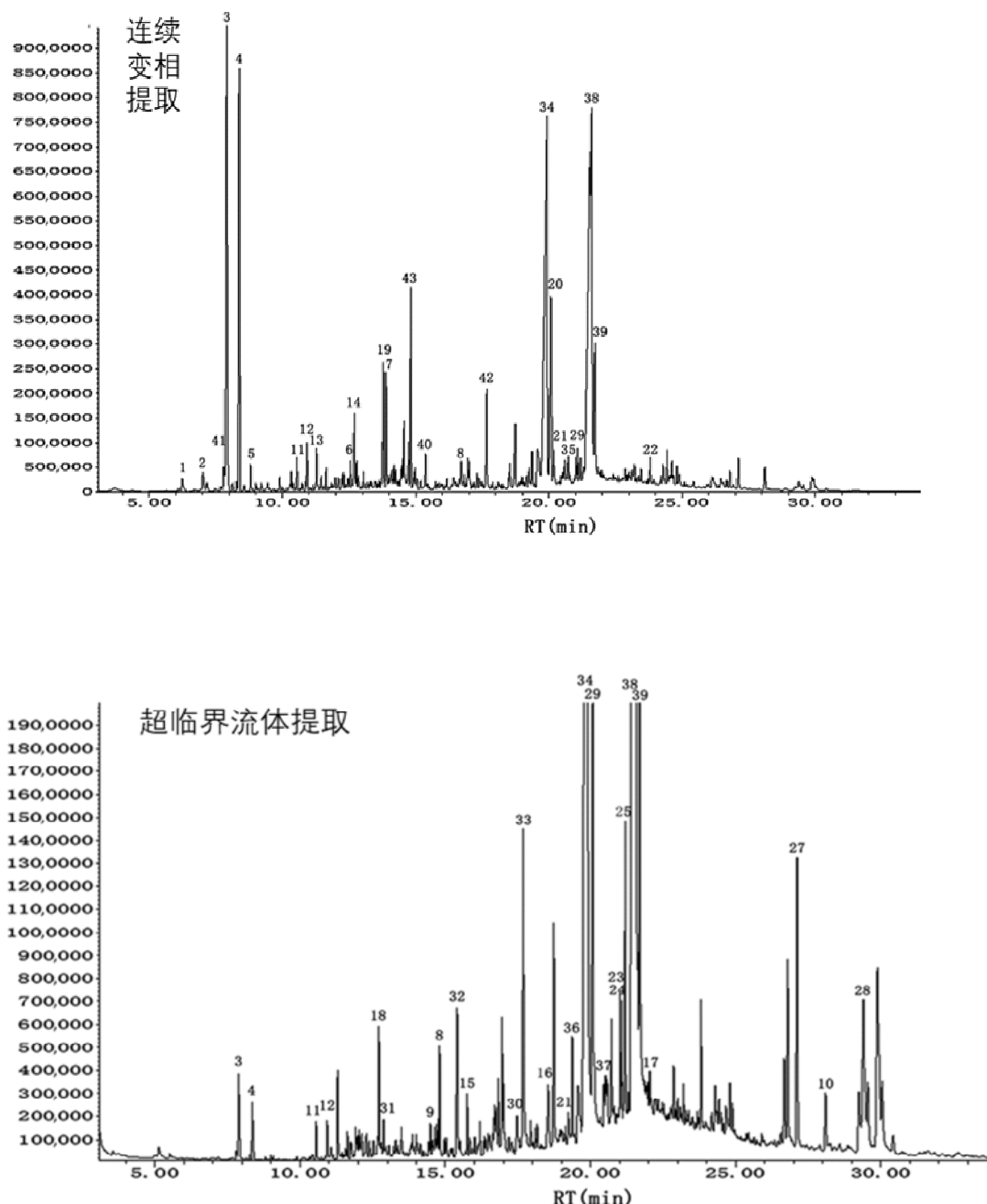


图1 两种提取方式获得橙花精油的GC-MS图

植物精油的传统提取方法包括冷压提取、水蒸馏、有机溶剂萃取和超临界流体萃取(SFE)^[4-6]。然而,这些方法都有一些局限性,无法在大规模工业中应用。例如,冷压提取导致产量低于最佳值产量;蒸馏可能会损坏热敏成分,而高沸点的成分则可能很难提取出来,导致所产生的芳香完整性降低;有机溶剂提取则有溶剂残留的问题。SFE被认为是一种有效的方法,然而,存在一些如提取分离、设备制造困难等的缺点。鉴于此,我们寻求开发一种新方法提取橙花精油,一种连续相变萃取(CPE)系统。简而言之,气态萃取溶剂首先是经高压泵压缩成液体然后

进入水套加热的萃取器中进行萃取。萃取剂在真空下蒸发分离罐转化为气体并分离从提取物中。此后将萃取剂浓缩并在泵的压力下重复提取直到完成。萃取剂最终回收储罐,这样在使用过程中损失很小提取过程。与常规方法,CPE具有连续性的优点,循环的新鲜溶剂确保萃取充足、有效、经济、安全、高效。本文通过对产量、感官描述、理化指标及抗氧化活性等指标研究比较CPE和SFE提取橙花精油的差别,以期对大工业生产植物精油提供思路。

1 仪器与材料

橙花由信丰平卧菊三七研究院提供,经低温干燥而得。正丁烷购自深圳市深盐燃气有限公司(广东省深圳市)。实验中使用的所有其他化学品均为分析纯试剂级。

2 方法与结果

2.1 提取方法

连续变相提取(CPE):使用正丁烷作为萃取溶剂。根据我们之前的研究,最佳提取参数如下:密度0.4kg/L,流速1L/min,萃取温度60℃,萃取压力0.6MPa,萃取时间75分钟。

超临界流体提取(SFE):使用CO₂作为萃取溶剂。根据我们之前的研究,最佳提取参数如下:流速5.0L/min,萃取温度50℃,萃取压力18MPa,萃取时间90min。

2.2 精油的理化性质评估

橙花精油的感官描述:描述性分析用于评估CPE与SFE提取获得的橙花精油,包括颜色、外观和香味。这由10位专业调香师进行评估(5男5女,22-25岁),统一获得了描述。

表1 两种提取方式精油的理化性质比较

类别	SFE	CPE
颜色	黄棕色	暗棕色
外观	粘稠液体	更粘稠液体
气味	具有舒适的香气	具有较浓的芳香气味
提取率(%)	8.25±0.03	9.26±0.04*
相对密度(20℃)	1.0348±0.011	0.9172±0.012
折射率(20℃)	1.4166±0.012	1.4018±0.009
酸值(mg KOH/g)	5.28±0.18	4.98±0.49*
酯值(mg KOH/g)	17.92±0.84	13.41±0.17**

**P<0.01,*P<0.05,跟超临界流体萃取组相比。

橙花精油的物理化学分析:进行测定以确定两种方法获得精油的密度、折射率、酸值、酯值。结果见表1。

通过表1的数据比较,表明SFE提取的收率为8.25%,而CPE提取的收率明显更高(9.25%),颜色更深、外观更粘稠、复杂的香气。两种精油提取物之间的相对密度和折射率没有发现显著差异。然而,与SFE方法得到精油的酸值和酯值分别为5.29和17.93mgKOH/g相比,CPE方法所得精油的酸值和酯值仅为4.98和13.40mgKOH/g,降低了许多。由于其多样性、复杂性和热敏性成分的影响,提取方法对精油提取物的得率和质量影响很大。与水蒸馏和SFE相比,CPE在提取时间短、温度低、压力低和连续性方面表现出许多优点,并且对精油提取物的成分影响较小,这可能有助于其更高的收率。

2.3 CPE与SFE提取精油的气相色谱-质谱联用仪

采用安捷伦7890/5975CGC-MS系统,毛细管柱HP-INNO-WAX(30m×0.25mm,0.25μm)。氦气被用作载气,流速为1.0mL/min,进样1.0μL(10mg/mL,精油溶于己烷),进样温度250℃。柱温程

序:起始50℃,维持2min,10℃/min升至270℃,维持10min。MS条件:四极杆温度:150℃;离子源温度:280℃;EI能量:70eV;质量扫描范围:50-550Da。橙花精油成分的鉴定经NIST数据库(匹配大于95)和报道文献进行确定^[7-11],定量分析通过测量确定峰面积。结果见图1和表2。

表2 两种提取方式橙花精油成分

编号	成分	相对含量(%)	
		SFE	CPE
烯烃			
1	α-蒎烯	—	0.52±0.01
2	(1S)-(1)-β-蒎烯	—	0.55±0.02
3	D-柠檬烯	0.52±0.01	12.96±0.02
4	γ-萜品烯	0.32±0.01	9.25±0.01
5	4-萜烯	—	0.54±0.02
6	1,5,5-三甲基-6-亚甲基环己烯	—	0.52±0.02
7	1-石竹烯	—	1.82±0.01
8	L-b-红没药烯	0.54±0.02	0.53±0.02
9	1,3,6,10-十二碳四烯,3,7,11-三甲基-, (3E,6E)	0.16±0.01	—
10	(E,E,E,E)-角鲨烯	1.93±0.02	—
醇类			
11	α-松油醇	0.13±0.01	0.54±0.02
12	(Z)-橙花醇	0.55±0.01	0.77±0.03
13	香叶醇	—	0.61±0.01
14	1,2-环己二醇	—	1.36±0.01
15	埃斯帕图诺尔	0.27±0.01	—
16	叔十六烷硫醇	0.54±0.01	—
17	1-二十一烷醇	0.33±0.01	—
18	1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)-1,2-环己二醇	0.66±0.02	—
酯类			
19	3,7-二甲基-, 乙酸酯	—	0.65±0.01
20	邻苯二甲酸二异丁酯	—	6.13±0.02
21	十六酸甲酯	0.47±0.01	0.75±0.01
22	油酸甲酯	—	0.34±0.01
23	9,12-十八碳二烯酸甲酯	0.72±0.02	—

24	反式11-十八烯酸甲酯	0.50±0.01	—
25	十八烷酸甲酯	0.23±0.01	—
26	丁酸香叶酯	0.29±0.01	—
27	2-甲基-,3,7-二甲基-2,6-辛二烯酯,(E)-	1.18±0.02	—
	丙酸		
28	辛酸,1-乙烯基-1,5-二甲基-4-己烯-1-基酯	0.62±0.01	—
29	5,7-二甲氧基香豆素	4.68±0.03	0.42±0.03
30	7-甲氧基香豆素	0.37±0.01	—
Acids			
31	癸酸	0.15±0.01	—
32	月桂酸	0.81±0.02	—
33	肉豆蔻酸	1.97±0.031	—
34	棕榈酸	28.55±0.03	22.35±0.01
35	(11Z)-十六烯酸	—	0.43±0.03
36	9-十六碳烯酸	0.78±0.01	—
37	十七烷酸	0.74±0.02	—
38	亚油酸	32.24±0.03	18.15±0.01
39	硬脂酸	4.03±0.03	3.35±0.01
40	2,4-二叔丁基苯酚	—	0.66±0.01
41	1-异丙基-2-甲苯	—	0.61±0.03
42	乙醇,1-(2-羟基-4,6-二甲氧基苯基)	—	2.13±0.02
Alkanes			
43	十六烷	—	0.87±0.01

注：“—”表示未检测到

从表2中可知,SFE得到的橙花精油中,酸类(69.26%)和酯类(9.09%)是主要成分,约占总成分的80%左右。而在CPE得到的精油中,酸(44.3%)、烯烃(26.67%)和酯(8.3%)是主要成分,总共约占总成分的80%。与SFE提取的相比,CPE提取的酸和酯的相对含量下降,但烯烃、醇、芳烃和杂环的相对含量增加。相比之下,具有特征药草香气的烯烃仅占SFE方法中总成分的3.48%。研究发现柑橘的芳香部分主要由烯烃组成(如D-柠檬烯)在自然界中常见,是柑橘类果皮的主要芳香化合物,它赋予精油新鲜的柠檬香气。此外,石竹烯也被认为是柑橘类精油的关键挥发性成分。在这项研究中,石竹烯约占CPE提取精油成分的1.8%,然而,在SFE方法得到的精油中无法识别石竹烯,这表明通过SFE技术提取精油的成分可能存在一些缺失。因此,CPE技术可以促进精油提取物中化学成分的提取。

2.4两种提取获得橙花精油的抗氧化活性评价

根据相关文献报道^[1],采用清除DPPH自由基的能力对两种方法得到的精油进行抗氧化活力评估。丁基羟基甲苯(BHT)为阳性对照溶液配制浓度为15、20、25、30、35mg/mL用95%乙醇。不同浓度约200 μL的BHT溶液中添加2mLDPPH溶液(0.2mmol/L)和1.8mL无水乙醇。然后摇动混合物并在黑暗中孵育室温下30分钟。孵育后,吸光度使用95%乙醇在517nm处测定。对照样品含有2mLDPPH溶液和2mL95%乙醇。计算样品对DPPH自由基的抑制作用,结果见图2。

从图2中可知,随着两种提取方式得到的精油浓度增加,DPPH清除能力也随之提高,表明橙花精油表现出剂量依赖性的DPPH自由基清除活性。在浓度为30mg/mL时,CPE提取的橙花精油的DPPH清除能力明显高于SFE提取的(P<0.05)。在35mg/mL浓度下,两种精油提取物的DPPH自由基清除能力是BHT的72-75%,表现出良好的抗氧化活性,可能与含有的醇类和烯烃类成分有关。

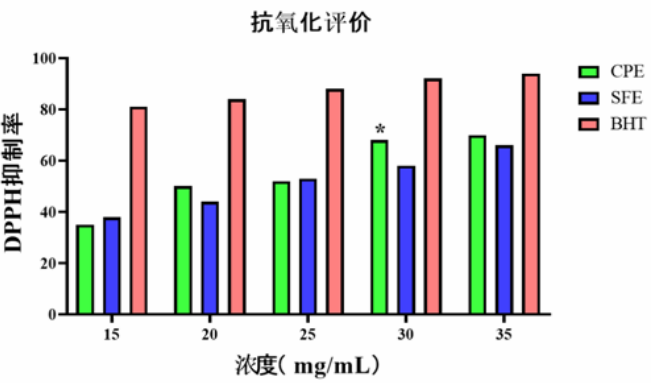
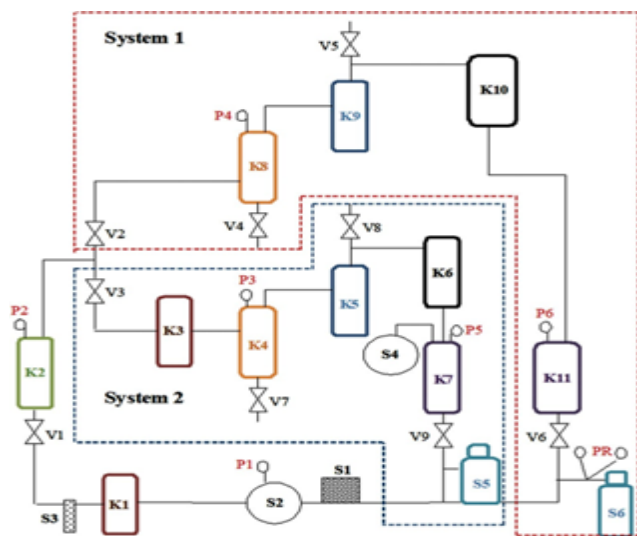


图2 两种方式获得精油的抗氧化活性评价

3 讨论与总结

本研究提供了连续变相提取和超临界流体提取方法对橙花精油的提取率、理化性质及抗氧化活性评价。根据实验结果,发现连续变相提取的精油提取率(9.25%)高于超临界流体提取(8.26%)。GC-MS分析表明,两种提取方法得到了橙花精油中均含有酸、酯、烯烃和醇。而芳香族化合物和杂环化合物仅在连续变相提取的方法中发现,同时发现这两种方法得到的精油提取物的成分存在显著差异。具体来说,在连续变相提取得到的橙花精油中发现了三种主要化合物:酸(44.30%)、烯烃(26.67%)和酯(8.30%),约占总成分的80%。重要的是,此方法显著增加了一些具有特有药草香气和强挥发性的成分,从而产生了丰富且多层次的香味。另一方面,超临界流体提取得到的橙花精油的香气表现相对简单,对香气贡献不大的长链脂肪酸占其主要成分(69.26%)。此外,两种精油提取物均表现出很强的抗氧化活性。综上所述,实验结果表明,连续变相提取是一种更好的橙花精油提取方法,与超临界流体提取相比,其产量更高、质量更好、香气更浓郁。该方法可用于橙花精油的规模化生产,为高品质植物精油的生产提供参考。

附图



连续相变萃取(CPE)实验装置示意图。系统1: 正丁烷溶剂萃取系统; 系统2: 其他溶剂(如乙醇)萃取系统; S1: 微过滤器; S2: 高压泵; S3: 流量计; S4: 真空泵; S5: 乙醇; S6: 正丁烷; Vi(i=1, 2, 3至9): 阀门; Pi(i=1, 2, 3至6): 压力指示器; K1和K3: 热交换器; K2: 萃取锅; K4和K8: 分离锅; K5和K9: 纯化柱; K6和K10: 冷凝器; K7和K11: 溶剂储存罐。

提取流程: 将橙花粗粉(1.2kg, 堆积密度0.4kg/L)填充到提取罐K2中。在高压泵S2的压力下, 正丁烷被迫通过热交换器K1, 然后流入萃取罐K2进行萃取(温度60℃, 压力0.6兆帕)。K2萃取罐中的萃取溶剂与粗粉一起进入解吸罐K8进行解吸(温度55℃, 压力0.25Mpa)。FE0是从解吸罐K8的第一底阀V4获得的。萃取溶剂经纯化塔K9和冷凝器K10后, 返回溶剂储存罐K11, 并在高压泵S2的作用下继续流入萃取罐K2进行萃取。整个提取时间为75分钟。

[项目]

橙花精油提取工艺优化及药效质量标记物筛选研究: 52360722MJD005; 平卧菊三七多糖分离工艺与结构表征研究, 课题编

号: 2021B606。

[参考文献]

[1]董雪,刘霞,肖瑞欣,等.苦橙花精油化学成分分析及其体外活性[J].青岛科技大学学报(自然科学版),2022,43(03):40-46.

[2]董雪.苦橙花精油活性研究及其微囊的制备[D].青岛科技大学,2022.

[3]梁鸣,肖婷婷,姜晓黎,等.玳玳花精油成分的研究[J].香料香精化妆品,2011(02):1-4.

[4]饶建平,王文成,张远,等.水蒸气蒸馏法提取柚子花精油工艺研究及其成分分析[J].食品工业科技,2017,38(04):278-282+299.

[5]郭刚军,李海泉,徐荣,等.超临界CO₂萃取柚子叶、花精油的GC-MS分析[J].食品与发酵工业,2013,39(03):192-195.

[6]巫建国,李廷荣,万佳.超临界CO₂萃取橙花精油及GC/MS分析[J].化工技术与开发,2012,41(07):11-14.

[7]胡广源,李维莉.云南褚橙橙皮、橙花和橙叶中的精油成分分析[J].昆明学院学报,2021,43(06):98-102.

[8]尤桂春,林文忠,陈品品,等.柠檬花精油挥发性成分的GC-MS分析[J].南方农业学报,2020,51(12):3020-3029.

[9]解卫星,蔡东明,张忠立,等.中国江西赣南甜橙花精油和摩洛哥苦橙花精油组分对比研究[J].江西中医药,2020,51(03):65-70.

[10]刘可.赣南脐橙精油的提取及抑菌、抗癌活性研究[D].赣南师范大学,2019.

[11]饶先立,郭宏霞,孙胜南.巴西苦橙精油和苦橙花精油的挥发性成分分析及卷烟应用效果[J].化工技术与开发,2019,48(04):34-39.

作者简介:

吴东(1987--),男,汉族,江西南昌人,大学本科,高级工程师,研究方向:中药功能食品和中药制剂。