

超声波辅助超临界 CO₂ 萃取柚皮甙的工艺研究

林杰

(广东省食品工业研究所, 广东省食品工业公共实验室, 广东广州 510308)

摘要: 本文研究了以柚皮为原料, 采用超声波辅助超临界二氧化碳萃取柚皮甙。以萃取率为指标, 研究了超声波处理条件的影响, 在单因素实验的基础上, 通过正交试验优化超声波处理条件。结果表明, 在超声波处理功率 300 W、处理温度 60 °C、料液比 1:18、处理时间 6 min 的条件下, 柚皮甙的萃取率可达到 3.64%。

关键词: 柚皮; 柚皮甙; 超声波; 超临界二氧化碳萃取

文章编号: 1673-9078(2012)7-850-852

Ultrasonic-assisted Supercritical CO₂ Extraction of Naringin from Shaddock

LIN Jie

(Guangdong Food Industry Institute, Guangdong Food Industry Institute Public Laboratory, Guangzhou 510308, China)

Abstract: Shaddock were taken as materials and ultrasonic-assisted supercritical CO₂ extraction method was used to extract naringin from shaddock. The optimal ultrasonic treatment parameters were investigated using single factor experiment and orthogonal experiment. Result suggested that the optimized conditions were as follows: ultrasonic power 300W, ultrasonic treatment temperature 60 °C and ratio of sold to liquid 1:18, ultrasonic treatment time 6 min. Under the optimal conditions, the oil yield reached 3.64%

Key words: shaddock; naringin; ultrasonic wave; supercritical CO₂ fluid extraction

柚皮甙 (Naringin) 主要存在于芸香科植物柚、葡萄柚、橘、橙等柑桔类的果皮和果实中, 是一种二氢黄酮类化合物^[1-3], 柚皮苷具有抗炎、抗病毒、抗癌、抗突变、抗过敏、抗溃疡、镇痛、降血压活性, 能降血胆固醇、减少血栓的形成, 改善局部微循环和营养供给, 可用于生产防治心脑血管疾病。同时柚皮甙可用作合成新橙皮甙和新橙皮甙二氢查尔酮的原料。

目前, 国内柚皮甙的提取一般采用有机溶剂提取^[4-7], 大孔树脂分离提纯^[8]、超临界提取^[9]也有见诸报道, 超声波作为一种新型辅助提取手段以其提取温度低、提取率高、提取时间短的独特优势越来越受到人们的重视。超声波辅助提取已经应用在红树莓中黄酮类^[10]、大豆油^[11]、杏仁油^[12]以及苹果籽油^[13]等的提取中, 但在柚皮甙的提取中尚未见报道。

本研究采用超声波辅助处理再经超临界 CO₂ 提取技术从柚皮中提取柚皮甙, 研究超声波处理的关键影响因素, 优化工艺参数, 提高提取效率, 以期为柚皮的综合利用提供试验依据。

1 材料与amp;方法

收稿日期: 2012-04-07

作者简介: 林杰 (1982-), 男, 工程师, 研究方向: 食品添加剂研发与生产

1.1 试验材料

柚皮: 由市售柚子去囊, 洗净, 烘干, 粉碎后过 60 目筛, 备用; CO₂: 纯度 99.5% 以上, 购自广州试剂厂; 柚皮甙标准品: 产品含量 98%, 购自西安旭焯生物技术有限公司, 白色至浅黄色结晶性粉末, 属于二氢黄酮; 超临界二氧化碳流体萃取设备; 超声波粉碎机; 721 型分光光度计。

1.2 试验方法

将新鲜柚皮烘干后进行筛选, 除去杂质, 将其充分粉碎后, 准确称取 100 g 柚皮粉 (过 60 目筛), 置于超声波粉碎机中, 按照试验设计要求的工艺条件, 加入一定量的 80% 乙醇作为萃取溶剂, 对柚皮粉进行超声波处理。所得的处理液过滤后, 进行超临界 CO₂ 提取。

超临界 CO₂ 萃取条件为: 萃取温度 50 °C, 萃取压力 25 MPa, CO₂ 流量 20 kg/h, 萃取时间 2 h, 夹带剂为 80% 乙醇。

1.3 柚皮甙纯度的测定

柚皮甙纯度的测定采用 Davis 法^[14-15]。

(1) 标准曲线建立: 分别取浓度为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 mL 柚皮甙标准溶液于 7 支 10 mL 比色管中, 依次加入 90% 一缩二乙二醇溶液 5 mL 和 4

mol/L NaOH 溶液 0.1 mL, 加蒸馏水至刻度, 摇匀后于 40 °C 水浴保温 10 min, 冷却后于 420 nm 处测其吸光度。采用最小二乘法拟合得标准曲线方程: $Y=0.00132+0.0312X$, 相关系数 $r=0.9996$, 线性范围为 0~0.0192 mg/mL。

(2) 提取率的计算: 超临界二氧化碳萃取所得的滤液定容至 50 mL, 取一定体积(V), 进行比色分析, 计算提取率。根据测得的试样吸光值(A)和标准曲线方程, 求出试样浓度(C), 按下式计算提取率。

$$\text{提取率}(\%) = (5 \times 10^{-4} C / VW) \times 100\%$$

式中: C 为试样中柚皮甙浓度 ($\mu\text{g/mL}$), V 为提取液用量 (mL), W 为柚皮粉质量(g)。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 超声波处理温度对柚皮甙提取效果的影响

准确称量粉碎过筛后的柚皮粉, 按 1:20 (g/mL) 的比例加入 80% 乙醇, 在超声波功率 300 W, 温度分别为 30、40、50、60、70 °C 的条件下处理 6 min 后, 经超临界 CO₂ 提取, 柚皮甙提取率的测定结果见图 1。

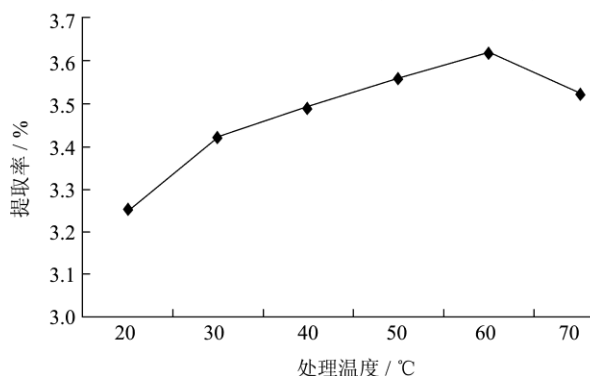


图 1 不同处理温度对提取率的影响

Fig.1 Effect of extraction temperature on the yield of naringin

由图 1 可知, 超声波处理温度小于 60 °C 时, 随着温度的升高, 柚皮甙提取率不断提高, 当温度大于 60 °C 后提取率的增幅较小。这是由于适当提高超声波处理温度, 能够增加乙醇的渗透性, 有利于柚皮甙的溶出, 使提取率增加, 当处理温度进一步提高, 可能会导致提取溶剂乙醇的挥发, 提取率反而下降, 并且过高的温度会造成柚皮中其它对热敏感活性成分的破坏, 不利于柚皮的综合利用。可见, 超声波处理最佳温度是 60 °C。

2.1.2 超声波处理功率对柚皮甙提取效果的影响

准确称量粉碎过筛后的柚皮粉, 按 1:20 (g/mL) 的比例加入 80% 乙醇, 在超声波处理温度 60 °C, 功率分别为 100、200、300、400、500 W 条件下处理 4 min, 经超临界 CO₂ 提取, 柚皮甙提取率的测定结果见表 1。

表 1 不同处理功率对提取率的影响

Table 1 Effect of extraction ultrasonic power on the yield of

naringin					
编号	1	2	3	4	5
处理功率/W	100	200	300	400	500
提取率/(%, m/m)	3.38	3.54	3.65	3.45	3.42

由表 1 可知, 随着超声波功率的增大, 提取率不断上升, 在超声波功率达到 300 W 时达到最大值, 之后又有所下降。超声波作用的效果取决于处理功率和提取物的结构与性质, 不同的提取物有不同的超声波处理功率^[5], 超声波处理功率越大, 空化作用和机械作用越剧烈, 媒质粒子的速度和加速度亦越大, 界面扩散层上的分子扩散就越快, 柚皮中柚皮甙渗透出来的速度就越快。但是超声波处理功率过大, 声空化增强也使声散射衰减增大, 非线性引起的附加衰减也随之增大, 这不利于声能量的传播^[7]。可见, 在超声波辅助提取柚皮甙的过程中, 当功率为 300 W 时提取率最高, 达到最大的空化状态, 即 300 W 为超声波处理的最佳功率。

2.1.3 超声波处理时间对柚皮甙提取效果的影响

准确称量粉碎过筛后的柚皮粉, 按 1:20 (g/mL) 的比例加入 80% 乙醇, 在超声波处理温度 60 °C, 功率为 300 W 的条件下分别处理 2、4、6、8、10 min, 经超临界 CO₂ 提取, 柚皮甙提取率的测定结果见图 2。

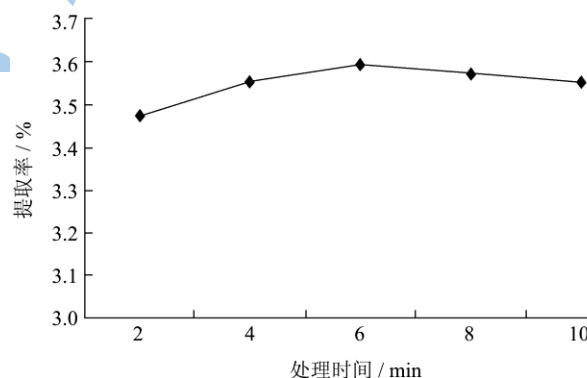


图 2 不同处理时间对提取率的影响

Fig.2 Effect of extraction time on the yield of naringin

由图 2 可知, 随着超声波处理时间越长, 超声波对物料的作用就越充分, 使得细胞破碎越多, 柚皮甙渗透的越多, 提取率也相应增加。但当处理时间达到 6 min 后, 提取率逐渐下降, 这是由于随着超声波处理时间进一步延长, 细胞温度将会不断升高, 从而使提取率降低。可见, 超声波处理的最佳时间为 6 min。

2.1.4 料液比对柚皮甙提取效果的影响

准确称量粉碎过筛后的柚皮粉, 按 1:12、1:14、1:16、1:18、1:20 (g/mL) 的比例加入 80% 乙醇, 在超声波处理温度 60 °C, 功率为 300 W 的条件下分别

处理 6 min, 经超临界 CO₂ 提取, 柚皮甙提取率的测定结果见图 2。

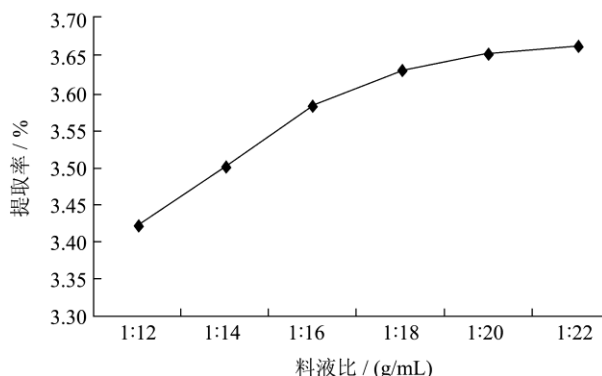


图 3 不同料液比对提取率的影响

Fig.3 Effect of ratio of sold to liquid on the yield of naringin

料液比的改变是通过改变溶剂的量实现的。由图 3 可知, 对于超声波辅助提取法, 料液比小于 1:18 时, 提取率逐渐增加; 当料液比大于 1:18 时, 提取率无显著提高。主要原因是料液比小于 1:18 时, 柚皮甙还未被完全提出; 料液比在 1:18 时, 溶剂的溶解能力已发挥到最大; 当料液比大于 1:18 时, 因柚皮甙已被大部分提出, 故料液比再增加, 提取率也未有显著提高。从经济角度考虑, 料液比 1:18 为较适宜条件。

2.2 正交试验

影响超声波辅助超临界二氧化碳萃取系统的因素有处理温度、处理功率、处理时间, 在前期的单因素试验的基础上, 选择 80%乙醇作为提取溶剂, 对上述 3 个因素进行正交试验, 以确定它们对超临界二氧化碳萃取效果的影响主次关系。

表 2 正交试验因素水平

水平	A(处理温度/°C)	B(处理功率/W)	C(处理时间/min)	D(料液比)
1	50	200	4	1:16
2	60	300	6	1:18
3	70	400	8	1:20

对试验数据的极差分析表明, 各因素的影响顺序为处理功率>处理温度>料液比>处理时间。并且通过极差数据分析, 还可以看出最佳的工艺条件为: A₂B₂C₂D₂、处理功率 300 W、处理温度 60 °C、料液比 1:18、处理时间 6 min。

2.3 对照试验

取柚皮粉用传统工艺、超临界二氧化碳萃取工艺、超声波辅助超临界二氧化碳萃取工艺在同等条件下生产的柚皮甙各 3 组, 采用 Davis 法测定, 结果见表 4。从表 4 可以看出, 传统提取工艺生产的柚皮甙产品纯度低, 质量波动大, 使用超临界二氧化碳萃取工艺所

生产的柚皮甙纯度高得多, 且质量稳定, 而使用超声波辅助萃取工艺所生产的柚皮甙纯度和使用超临界二氧化碳萃取工艺纯度相近, 提取率比单纯使用超临界二氧化碳萃取工艺有较大的提高。

表 3 超临界二氧化碳萃取正交试验结果

Table 3 Results of the orthogonal test of supercritical CO₂ fluid extraction

序号	A	B	C	D	萃取率/%
1	1	1	1	1	3.45
2	1	2	2	2	3.61
3	1	3	3	3	3.54
4	2	1	2	3	3.51
5	2	2	3	1	3.59
6	2	3	1	2	3.62
7	3	1	3	2	3.46
8	3	2	1	3	3.48
9	3	3	2	1	3.52
k1	3.53	3.47	3.52	3.52	
k2	3.57	3.56	3.55	3.56	
k3	3.49	3.56	3.53	3.51	
R	0.08	0.09	0.03	0.05	
因素主次	B	A	D	C	
优化水平	B2	A2	D2	C2	

表 4 柚皮甙样品纯度和提取率的测定 %

Table 4 The Purity and the yield of naringin

工艺	1		2		3	
	提取率	纯度	提取率	纯度	提取率	纯度
传统工艺	2.52	78.4	2.36	76.7	2.64	73.3
超临界二氧化碳萃取	3.42	93.5	3.41	95.2	3.45	93.8
超声波辅助	3.61	93.2	3.64	94.8	3.59	94.5

3 结论

采用超声波辅助超临界 CO₂ 提取柚皮甙技术, 与超临界 CO₂ 直接提取相比可显著提柚皮甙提取率; 通过单因素试验和正交试验得出超声波处理的最佳条件为: 超声波处理功率 300 W、处理温度 60 °C、料液比 1:18、处理时间 6 min。

参考文献

[1] 姚新生,赵守训,潘德济,等.天然药物化学[M].北京:人民卫生出版社,1988
 [2] 冯宝民,苑艳光,裴月湖.柚的化学与药理研究进展[J].沈阳药科大学学报,2001,18(3):228-232
 [3] 李春美,杜靖,谢笔钧.柚皮提取物的抑菌作用[J].食品与发

- 酵工业,2004,30(1):38-41
- [4] 贾冬英,姚开,谭敏,等.柚皮中柚皮苷的乙醇提取工艺研究[J].中草药,2003,33(9)
- [5] 李炎,毛新武,赖旭新,等.超滤法从柚皮中提取柚甙[J].食品科学,1997,18(5):36-38
- [6] 周石磊,王鸿飞,杜洁雄.柚皮中柚皮苷乙醇提取工艺研究[J].农业工程学报,2006,22(7):184-187
- [7] 黄小荣,陈仪本,欧阳友生,等.柚皮中同时提取柚皮甙和果胶工艺研究[J].现代食品科技,2009,11:1286-1290
- [8] 卫娜,马莹.大孔树脂对柚子内果皮柚皮苷的分离纯化[J].现代食品科技,2010,10:1096-1099
- [9] 林杰,廖金华,蔡基智.超临界二氧化碳萃取柚皮甙的研究[J].中国食品添加剂,2011,1:72-76
- [10] 徐雅琴,张睿,付红.红树莓中黄酮类物质超声波提取及纯化的研究[J].食品工业科技,2007,28(4):130-132
- [11] ROMDHANE M, GOURDON C. Investigation in solid-liquid extraction: influence of ultrasound [J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 87(1): 11-19
- [12] LI H Z, PORDESIMO L, WEISS J. High intensity ultrasound-assisted extraction of oil from soybeans [J]. Food Res Int, 2004, 37(7): 731-738
- [13] RIERA E, GOLAS Y, BLANCO A, et al. Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2004, 11(3/4): 241-244
- [14] 黄美声,沈玉刚.反相高效液相色谱法测定化橘红中柚皮甙的含量[J].中草药,1990,21(5):15-18
- [15] Davis W.B. Analytical Chemistry, 1947,19:476
- [16] 袁志发,周静芋.试验设计与分析[M].北京:高等教育出版社,2000
- [17] 杨瑛,李全禄,郑文轩.超声波法提取花生油工艺的研究[J].安徽农业科学,2008,36(10):3932-3933