

# 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取姜油特性组分的研究

朱颖, 孙敬国, 陈胜, 吕品, 赵国豪, 涂书新\*

(1. 湖北中烟工业有限责任公司技术中心, 湖北武汉 430051; 2. 华中农业大学资源与环境学院, 湖北武汉 430070)

**摘要** [目的] 优化工艺条件, 提高姜油萃取率。[方法] 采用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取法从干姜中萃取姜油, 通过单因素试验研究浸泡时间、取样过程中的气体流速、温度、压力、粉末粒径数对萃取率的影响, 优化工艺条件, 并对姜油组分进行 GC 分析。[结果] 用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法得到生姜中特性组分——姜油, 其优化的工艺条件为: 萃取温度 50 ℃, 萃取压力 14.9 MPa, 粉碎粒径为 0.178 mm, 二级釜萃取浸泡时间 2 h, 取样过程气体流速 0.30~0.90 L/min。在此工艺条件下, 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取姜油的萃取率最高。[结论] 姜油的 GC 分析结果显示, 超临界萃取生姜油为红棕色澄清液体, 是 60 多种组分组成的混合物, 按各成分的分子结构分为 4 类, 分别为单萜烯类、单萜烯类氧化物、倍半萜烯类和倍半萜烯类氧化物。

**关键词** SFE CO<sub>2</sub>; 姜油; 萃取率; 气质联用

中图分类号 O656 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2009)05-01892-02

## Study on Characteristic Component of Ginger Oil Extracted with Supercritical CO<sub>2</sub>

ZHU Ying et al (Technique Center of Hubei China Tobacco Industry Co. Ltd., Wuhan, Hubei 430051)

**Abstract** [Objective] The study purposed to optimize the technological conditions and heighten the extraction rate of ginger oil. [Method] The ginger oil was extracted from dry ginger with supercritical fluid CO<sub>2</sub> extraction (SFE CO<sub>2</sub>), the effect of soaking time, the gas flowrate, temperature, pressure and particle diameter of powder during sampling on the extraction rate of ginger oil was studied through single factor test, the technological conditions were optimized and ginger oil components were analyzed by GC. [Result] The characteristic component in ginger - ginger oil was obtained with SFE CO<sub>2</sub> extraction, its optimized technological conditions were that the extraction temperature was 50 ℃, extraction pressure was 14.9 MPa, the particle diameter of powder was 0.178 mm, extraction soaking time of the secondary reactor was 2 h and the gas flowrate was 0.30-0.90 L/min during sampling. The ginger oil extraction rate was the highest by SFE CO<sub>2</sub> extraction in foresaid technological conditions. [Conclusion] The GC analysis result of ginger oil showed that the ginger oil extracted with SFE CO<sub>2</sub> extraction was reddish brown clear liquid and a mixture composed by over 60 ingredients, which could be divided into 4 sorts according to the molecular structure of each component, they were: monoterpenoids, monoterpenoids oxides, sesquiterpene and sesquiterpene oxides resp.

**Key words** SFE CO<sub>2</sub>; Ginger oil; Extraction rate; GC MS

超临界流体萃取法是一种物理分离和纯化方法, 即以 CO<sub>2</sub> 为萃取剂, 在超临界状态下, 加压后使 CO<sub>2</sub> 溶解度增大, 将物质溶解出来, 然后通过减压又将 CO<sub>2</sub> 释放出来。超临界流体萃取采用多元溶剂, 包括 CO<sub>2</sub>、乙烷、乙烯等各种低碳原子的烃类及其衍生物<sup>[1]</sup>, 其中 CO<sub>2</sub> 较为常用, 因其具有适宜的临界特性数值( $T_c = 31.1^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 7.38\text{ MPa}$ ), 且具有化学惰性、无毒、价廉易得, 可以同萃取物完全分离并循环利用, 对环境无污染<sup>[2]</sup>。超临界流体萃取适用于分离和提纯难挥发和热敏性物质, 在医药、食品、香料和石油等领域也有着广泛的应用<sup>[3-7]</sup>。姜油的传统提取方法是溶剂提取法, 该法工艺复杂, 生产周期长, 成本较高, 且易有溶剂残留。有研究表明, 水蒸汽蒸馏的姜油收油率只有 1.66%<sup>[8]</sup>, 而利用超临界流体萃取不仅收油率高, 而且快速, 易于操作。虽然有相关超临界 CO<sub>2</sub> 萃取姜油的报道<sup>[9-10]</sup>, 但对于姜油的萃取条件的改进和优化少见报道。笔者采用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取法从干姜中萃取姜油, 通过工艺条件的优化以期得到较高的姜油萃取率, 从而为卷烟的生产提供资源。

## 1 材料与方

**1.1 材料** 试验所用姜购自武汉市天济药饮公司, 经鉴定为姜科植物 *Zingiber officinale* Rosc. 的干燥根茎。

## 1.2 仪器

**1.2.1 CO<sub>2</sub> 超临界萃取仪。** 杭州华黎泵业有限公司产, 型号 HL-10+3-50-A。主要设备包括 CO<sub>2</sub> 钢瓶、冷冻系统、高压泵、萃取釜、分离釜、分离釜。

**1.2.2 气质联用仪。** 分析采用气质联用仪(Thermo TRACE GC Ultra-DSQ, USA), GC 条件为色谱柱 VS-5ms(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 柱温 50 ℃, 程序升温 10 ℃/min 至 250 ℃ 保持温度 10 min, 进样口温度 250 ℃, 载气 He, 柱前压 60 kPa, 不分流进样量 0.5 μl。MS 条件为 EI 离子源, 电子能量 70 eV, 扫描范围 20~650, 离子源温度 220 ℃, 倍增器电压 1800 V, GC/MS 接口 250 ℃, 质谱谱库 NIST98。

**1.3 试验设计** 采用单因素试验, 试验采取 5 个因素, 即浸泡时间、取样过程中的气体流速、温度、压力、粉末粒径数。其中温度为 35、40、50 ℃, 操作压力范围为 9.6~20.4 MPa, 粉末粒径数分别为 0.840、0.420、0.250、0.178 mm, 浸泡时间分别为 1、2、3 h, 气体流速分别为 0.15、0.30、0.45、0.60、0.75、0.90、1.05 L/min。

**1.4 样品分析** 分别称取不同粒径的姜粉样品 500.00 g 投入萃取釜中, 经 3 h 萃取后, 从分离釜和分离釜出料。分离釜出的油稍稍, 分离釜出的油较清。但两者均为深红棕色的姜油, 具有浓的鲜姜天然香气和辛辣味。姜油萃取率计算公式为: 萃取率(%) = (姜油重量/姜粉重量) × 100。

**1.5 数据处理** 利用 SAS 8.0 对所获得数据进行方差分析。

## 2 结果与分析

**2.1 二级釜萃取浸泡时间对萃取率的影响** 试验发现, 二级高压萃取釜取样前, 若萃取浸泡时间低于 2 h, 高压釜内的流体与姜油不能达到平衡, 萃取率低; 而延长浸泡时间则会导致试验效率下降, 因此选择二级高压萃取的最佳浸泡时间为 2 h。

**2.2 取样过程气体流速对萃取率的影响** 试验发现, 取样过程中气体流速低于 0.30 L/min 时, 姜油在管道中析出而堵塞管道, 影响试验的进行; 高于 0.90 L/min 时则由于气体流速太快,

作者简介 朱颖(1983-), 女, 天津人, 助理工程师, 从事烟草香精香料研发工作。\* 通讯作者。

收稿日期 2008-12-01

姜油萃取率低,影响试验精度。因此优化的条件为气体流速0.30~0.90 L/min,试验过程中固定气体流速为0.50 L/min。

**2.3 试验温度及压力对萃取率的影响** 不同试验温度对萃取率的影响如表1所示。

表1 温度对姜油萃取率的影响

Table 1 Effects of temperature on the extraction rate of ginger oil

温度	萃取率 %	萃取率的反正弦值
Temperature	Extraction rate	Arcsine value of extraction rate
35	3.12	10.14
40	4.51	12.25
50	5.13	13.05

注:压力10.0 MPa,粉碎粒径0.420 mm,浸泡时间2 h,流速0.50 L/min。

Note: The pressure was 10.0 MPa, the comminution particle size was 0.420 mm, the soaking time was 2 h and the flow velocity was 0.50 L/min.

通过SAS分析检测,F值为9412.17,不同温度处理萃取率的反正弦值差异检验,在0.01水平上差异显著,通过分析可知,在温度为50℃时,姜油萃取率达到5.13%,说明在试验条件下优化的操作温度为50℃。

**2.4 压力** 为了测试压力对萃取率的影响,控制操作温度为50℃,压力对姜油萃取率的影响如表2所示。

方差分析结果表明,压力增加到14.9 MPa时,萃取率达到5.38%,再增加压力后,萃取率增加差异不显著,F值为94388.3,在压力条件为14.9 MPa时,与其他处理在0.01水平上差异显著。

表2 压力对姜油萃取率的影响

Table 2 Effects of pressure on the extraction rate of ginger oil

压力 MPa	萃取率 %	萃取率的反正弦值
Pressure	Extraction rate	Arcsine value of extraction rate
7.2	1.25	6.55
8.9	2.68	9.46
10.6	3.57	10.94
13.5	4.82	12.66
14.9	5.38	13.44
17.5	5.43	13.44

注:温度为50℃,粉碎粒径0.420 mm,浸泡时间2 h,流速0.50 L/min。

Note: The temperature was 50℃, the comminution particle size was 0.420 mm, the soaking time was 2 h and the flow velocity was 0.50 L/min.

**2.5 粉碎目数对生姜萃取率的影响** 在操作温度为50℃,萃取压力为14.9 MPa的情况下,粉碎目数对姜油萃取率的影响如表3所示。

表3 粉碎目数对姜油萃取率的影响

Table 3 Effects of comminution mesh on the extraction rate of ginger oil

粉碎粒径 mm	萃取率 %	萃取率的反正弦值
Comminution particle size	Extraction rate	Arcsine value of extraction rate
0.840	2.15	8.53
0.420	3.62	10.94
0.250	4.37	12.11
0.178	5.67	13.81
0.150	5.71	13.81

注:温度为50℃,压力14.9 MPa,浸泡时间2 h,流速0.50 L/min。

Note: The temperature was 50℃, the pressure was 14.9 MPa, the soaking time was 2 h and the flow velocity was 0.50 L/min.

由表3可知,在粒径为0.178 mm时,萃取率最大;方差分

析结果表明,F值为26696.0,差异达到极显著。

**2.6 姜油组分的GC分析结果** 在最优化条件下对萃取的姜油进行GC分析,结果显示,姜油是60多种组分组成的混合物,按各成分的分子结构分为4类,分别为单萜烯类、单萜烯类氧化物、倍半萜烯类、倍半萜烯类氧化物。各类物质在姜油总量中比例如图1所示。

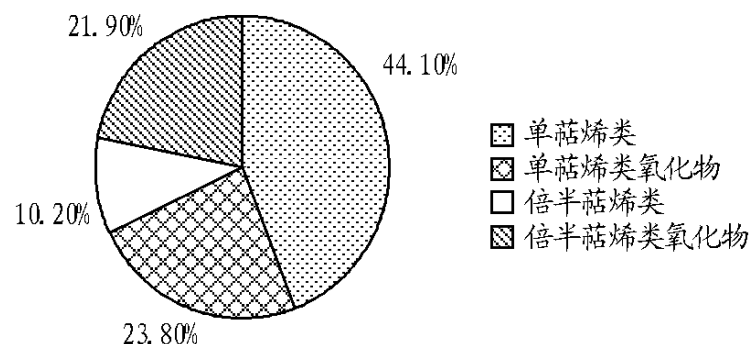


图1 姜油中各组分含量

Fig.1 The content of each component in ginger oil

由图1可知,姜油的组分中低沸点单萜烯类占大多数,占据了姜油总量的将近一半,而较高沸点的倍半萜烯类含量最少,仅占姜油总量的10.20%,其他两类含量相近,单萜烯类氧化物、倍半萜烯类氧化物分别占姜油总量的23.80%、21.90%。

### 3 讨论

(1) 超临界萃取生姜油为红棕色澄清液体,利用气质联用技术对其中的挥发性成分进行了分析,经计算机检索及与标准图谱对照,共鉴定出59种挥发性成分,占总挥发性化学成分含量的97.57%,其中单萜烯类物质的组分含量占49.8%。

(2) 以超临界CO<sub>2</sub>萃取方法得到了生姜中特性组分——姜油,最后优化的工艺条件为萃取温度50℃、萃取压力14.9 MPa、粉碎粒径0.178 mm、二级釜萃取浸泡时间2 h、取样过程气体流速0.30~0.90 L/min。在上述工艺条件下,超临界CO<sub>2</sub>萃取姜油的萃取率最高。

(3) 超临界萃取天然本草植物对于淡雅香品类卷烟的自主开发与应用,围绕天然本草植物香味与烟草的协调一致,兼顾本草植物的减害效果和提高喉部舒适感的目标,作为中式卷烟的淡雅香品类的概念。

### 参考文献

- [1] 夏恒莲. 超临界流体浸取工艺在食品工业的应用[J]. 食品工业科技, 1987(2): 43-45.
- [2] RIZM S S H, BENAD A L. Supercritical fluid extraction: fundamental principles and modeling methods[J]. Food Technology, 1986, 6: 55-65.
- [3] 杨军, 余德顺, 莫彬彬, 等. 超临界CO<sub>2</sub>萃取印楝种子中印楝素的研究[J]. 精细化工, 2003, 20(9): 1-2.
- [4] 卢子扬, 窦立宝. 超临界流体萃取工艺生产-亚麻酸保健品及高级天然食品香精新技术[J]. 精细与专用化学品, 2003, 11(16): 15-22.
- [5] 韩玉谦, 隋晓, 冯晓梅, 等. 超临界CO<sub>2</sub>萃取蜂胶有效成分的研究[J]. 精细化工, 2003, 20(7): 422-424.
- [6] 郭明学. 超临界CO<sub>2</sub>萃取甜橙皮油的实验研究[J]. 化学工程, 1990(1): 28-31.
- [7] 李飘英, 邹德正. 用超临界技术提取八角茴香油的研究[J]. 广西大学精细化工研究所会议论文集, 1993: 79-85.
- [8] 葛发欢, 李志远, 金雪松, 等. 超临界CO<sub>2</sub>萃取姜黄油的工艺研究[J]. 中药材, 1997, 7(20): 345-349.
- [9] 史庆龙, 李菁, 童新华. 超临界CO<sub>2</sub>流体萃取姜油的研究[J]. 中药材, 1999(3): 134-136.
- [10] 邹纲明, 郑品梅, 李彦威. 姜精油的超临界CO<sub>2</sub>提取及其抗氧化性研究[J]. 食品科技, 2007(2): 136-138.