第 19 卷第 1 期
2000 年 1 月

无锡轻工大学学报
Journal of Wuxi University of Light Industry

Vol. 19, No. 1
Jan., 2000

文章编号:1009-038X(2000)01-0062-03

薄荷醇超临界 CO_2 提纯的工艺①

马海乐, 丁绍东
(无锡轻工大学食品学院,无锡 214036)

摘要:以薄荷原油为原料,借助超临界 CO_2 萃取技术对其中薄荷醇进行提纯.实验结果表明,较好的萃取参数压力为 9.0~9.5 MPa、温度 35~45 ℃.提高薄荷醇纯度,可缩短通过冷冻结晶提取薄荷醇的时间.

关键词:薄荷原油;薄荷醇;超临界流体;提纯;结晶
中图分类号:TQ013.1　　**文献标识码**: A

Purification Technology of Peppermint Alcohol by Supercritical CO_2

MA Hai-le, DING Shao-dong
(School of Food Science and Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

Abstract: Peppermint alcohol in peppermint crude oil was puried by means of supercritical CO_2 extraction. The experimental results indicated that the better ranges of extraction parameters are 9.0~9.5 MPa for pressure and 35~45 ℃ for temperature. The increase of peppermint alcohol content in peppermint oil saves extracting time during freezing-crystallization and improves production efficiency.
Key words: peppermint crude oil; peppermint alcohol; supercritical fluid; purification; crystallization

薄荷的叶、茎经水蒸汽蒸馏所得到的精油称之为薄荷原油.薄荷原油是一种混合物,成分较复杂,现已鉴定的成分有几十种,除含有大量的薄荷醇(质量分数为 70%~90%)外,尚有薄荷酮、薄荷酯、蒎烯等.薄荷醇呈针状或棱柱状有规则的晶体,具有纯正的薄荷香气,易升华,坠地有金属般的响声.薄荷醇普遍用于医药行业,有驱风、消炎、镇痛等药效.也可用于轻工、食品行业,如牙膏、口香糖、饮料的加香等.

常规的从原油中分离薄荷醇的方法是冷冻结晶法,即原油经过静置除水、粗脑提取(冻析)、脱水、压滤、配料结晶、烘选、风凉、筛选、包装等过程[1].该方法的缺点有:(1)冷冻结晶的温度最低需要 -40 ℃,冷冻时间长达 60 h,能耗太高;(2)一个生产周期长达 180 h,生产率太低;(3)薄荷醇的得率还不够高.

超临界流体萃取(SFE)技术是一项高新分离技术.SFE 常以 CO_2 作为溶媒,具有如下优点:CO_2 属于人体内源性物质,无毒;常温操作不会导致热敏性物质的劣化和易挥发组分的回收率低;CO_2 价廉、不燃、易得.SFE 技术已被广泛地应用于香精香

① 收稿日期:1999-03-28 修订日期:1999-10-25.
作者简介:马海乐(1963 年 3 月生),男,工学博士,轻工学科博士后研究人员,副教授.
万方数据

料的萃取与目标组分的提纯[1]. 作者选择超临界 CO_2 萃取技术来研究薄荷醇的分离提纯.

1　材料与方法

1.1　材料

薄荷原油,南通薄荷油厂生产;CO_2,购自镇江氧气厂.

1.2　装置

萃取装置为自制,如图 1 所示.

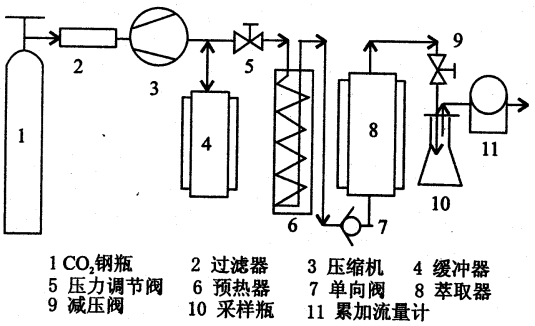


图 1　超临界萃取装置

Fig 1　The supercritical extraction device

1.3　试验方法

首先将薄荷原油装入萃取釜,然后打开 CO_2 钢瓶,让 CO_2 经过滤器进入隔膜式压缩机,加压至需要的压力后被送入缓冲罐,由缓冲罐经压力调节阀进入预热器. CO_2 被预热至工作温度,保温进入萃取釜进行萃取. 溶有萃取物的 CO_2 从萃取釜出来经由减压阀减至常压,CO_2 失去溶解能力,在采样瓶中释放出萃取物. 随后 CO_2 从收集瓶中逸出,经过累加流量计放空. 萃取压力拟定为 8～12 MPa,温度拟定为 44～65 ℃. 薄荷醇含量的分析方法采用文献[2]介绍的方法.

2　结果与讨论

2.1　萃取压力对提纯效果的影响

萃取压力是影响提纯效果的关键. 从表 1 所示的实验结果可以看出,压力为 12 MPa 时,萃余物中薄荷醇的含量明显小于压力为 9.2 MPa 时的情况,这说明压力太大时,相当一部分的薄荷醇也会随薄荷酮和薄荷酯一起被萃取出来,从而影响提纯效果. 压力为 8 MPa 时,萃余物中薄荷醇的含量和收率都很高,但因压力过小,薄荷酮和薄荷酯被萃取的速率也大大降低,致使提纯效率很低. 从图 2 可以看出,萃取压力为 8 MPa 的萃取速率远远小于萃取压力为 9.5 MPa 的情况. 因此,恰当的压力值可在 9.5～7.5 MPa 之间确定.

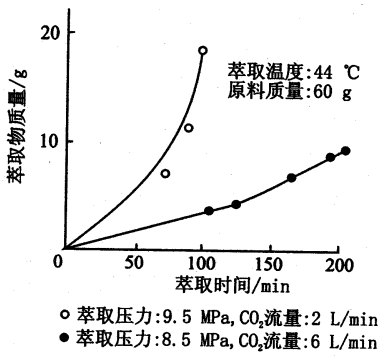


图 2　压力对萃取速率的影响

Fig 2　Effect of pressure on extracting rate

为了进一步确定萃取压力,作者进行了程序降压实验. 在操作条件及原料不改变的情况下,压力以 0.4 MPa 的梯度从 9.4 MPa 降到 7.8 MPa. 从图 3 所示的实验结果可知,曲线的拐点出现在 9.0 MPa 处. 在萃取 10 min 的时段内,9.0 MPa 时的萃取量是 8.6 MPa 时的 3 倍. 所以萃取压力应选 9.0 MPa 左右. 在确定了萃取压力的值后,为使原料中的薄荷醇能得到充分的回收,可以以萃取物为原料,再进行一次或多次萃取.

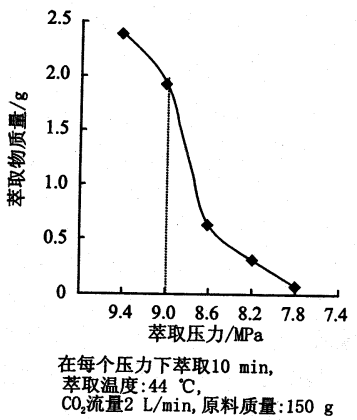


图 3　萃取压力的确定

Fig 3　Determination of extracting pressure

2.2　萃取温度对提纯效果的影响

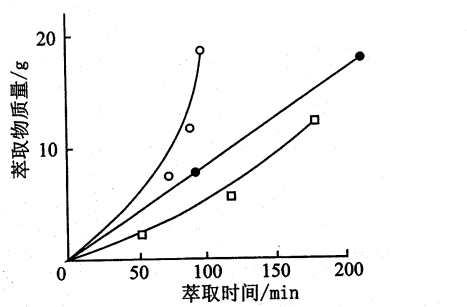
香料类物质在超临界 CO_2 中的溶解度一般受温度的影响较大. 作者研究了压力基本不变的情况下,44,57,65 ℃ 三个温度条件下对实验结果的影响,实验结果分别示于表 1 和图 4. 由表 1 可以看出,温度对提纯效果的影响不很明显,但对萃取速率影响较大. 由图 4 可知,在实验选择的参数范围内,温度愈低,萃取速率愈大. 因此萃取温度可选 40 ℃ 左右.

万方数据

表 1 薄荷醇超临界 CO_2 提纯的试验结果

Tab.1 The results of purification of peppermint alcohol by supercritical CO_2

序号	原料质量/g	萃取条件		萃余物			
		压力/MPa	温度/℃	游离醇质量分数/%	结合醇质量分数/%	总醇质量分数/%	薄荷醇收率/%
1	150.00	12.0	45	78.86	4.35	83.21	50.55
2	151.00	9.2	44	85.86	4.21	90.07	57.16
3	61.29	9.25	57	76.47	10.89	87.36	71.23
4	62.83	9.3	65	80.46	5.76	86.22	79.13
5	60.00	8.0	44	84.41	5.60	90.01	90.34
6	61.10	8.2	45	82.03	7.21	89.24	88.90



CO_2流量:2 L/min,原料质量:60 g,萃取压力:9.2 Mpa
o萃取温度 44 ℃,●萃取温度 57 ℃,□萃取温度 65 ℃

图 4 温度对萃取速率的影响

Fig 4 Effect of temperature on extracting rate

2.3 SC-CO_2 萃取对结晶效果的影响

为了考察 SC-CO_2 萃取对结晶效果的影响,对萃取物、萃余物和原料的结晶效果分别进行了观察.实验是在冬季进行的,室温为 9 ℃,水温为 5 ℃.在此条件下,以上三者的结晶效果有明显的区别.所有实验的萃余物在室温就有结晶析出,在水浴中(5 ℃)结晶成网,倒置盛放萃余物的容量瓶,萃余物不会流动.而且薄荷醇的含量愈高,晶体量愈多.结晶体就是薄荷醇,实验也证明薄荷醇在 SC-CO_2 中的溶解度小于薄荷酮和薄荷酯,与推算结果一致.萃取物在室温下一直未发现结晶,在 -20 ℃下冷冻 20 h 仍清澈透亮.原料在室温下 50 d 会有部分结晶析出.所以结晶体的生成与薄荷醇的含量有密切的关系.当薄荷醇质量分数在 90% 时,结晶的速率将会远远大于薄荷醇质量分数为 78% 时的情况.

3 结 语

采用超临界 CO_2 萃取技术对薄荷原油中薄荷醇进行提纯,较好的萃取参数为压力 9.0~9.5 MPa、温度 35~45 ℃.为了提高薄荷醇的收率,可对萃取物进行反复萃取.结晶实验证明,薄荷油中薄荷醇纯度的提高,可缩短结晶所需的时间.所以,该方法对于通过冷冻结晶生产薄荷醇的工艺而言,可大大地提高结晶效率,降低生产成本.作者建议完整的将薄荷原油加工成薄荷醇(其残余物为薄荷素油)的工艺为:

薄荷原油 → 静置除水 → 超临界 CO_2 萃取 → 粗醇提取 → 脱水 → 压滤 → 配料结晶 → 烘选 → 风凉 → 筛选 → 包装

参考文献

[1] 陆生椿. 超临界 CO_2 萃取技术在香料上的应用[J].四川日化,1993,3(2):35~36

[2] 何坚,孙保国. 香精化学与工艺学——天然、合成、调合香料[M].北京:化学工业出版社,1995.

(责任编辑:朱明)

万方数据