

文章编号:1673-1689(2011)06-0899-06

花椒有效成分的 CO₂ 超临界萃取工艺

孙国峰¹, 李凤飞¹, 杨文江², 卢庆国²

(1. 河北省天然色素工程技术研究中心, 河北 邯郸 057250; 2. 晨光生物科技集团股份有限公司, 河北 邯郸 057250)

摘要: 通过对影响花椒 CO₂ 超临界萃取的因素: 萃取压力、时间、温度、CO₂ 流量、夹带剂用量进行考察, 由正交试验确定了较优萃取工艺, 对花椒有效成分提取率的影响依次为: 萃取压力 > 萃取时间 > 萃取温度 > CO₂ 流量 > 乙醇夹带剂用量; 得出超临界萃取的较优工艺, 以期为花椒 CO₂ 超临界萃取的工业化大生产提供科学依据。

关键词: 花椒; 有效成分; 超临界萃取; 单因素; 正交试验

中图分类号: O 658.2

文献标识码: A

Study on the Effects of Factors on Prickly Ash by Supercritical CO₂ Extraction

SUN Guo-feng¹, LI Feng-fei¹, YANG Wen-jiang², LU Qing-guo¹

(1. Engineering Research Center of Natural Pigment in Hebei Province, Handan 057250, China; 2. Chenguang Bio-tech Group co. Ltd. Handan 057250, China)

Abstract: The aim of this manuscript was to investigate the effects of process parameters on the extracted rate of the prickly ash by supercritical-CO₂ fluid. Those parameters include extracting pressure, time, temperature, inventory rating, and dosage. The optimum process parameters were determined by single factor and orthogonal experiment and listed as follows: pressure 33-35 MPa, temperature 50 °C, time 3, 5 h, CO₂ flow rate 15-25 L/h, entrainer dosage 15%.

Key words: prickly ash, components, supercritical fluid extraction

花椒 (*Zanthoxylum* L) 属芸香科, 全世界约有 250 种, 分布于亚洲、美洲、非洲及大洋洲的热带和亚热带地区。中国约有 45 种, 13 个变种, 主要品种为青椒 (*Z. Schinifolium* sieb. et. zucc), 和花椒 (*Z. Bungeanum* maxim)^[1], 大多分布于秦岭及泰山两脉 1 000 m 以下地区的低山丘陵、梯田边缘和庭院周围。中国从北到南已有大面积栽培, 已建立了陕

西韩城, 山东泰安, 四川金阳、茂汶、汉源, 重庆江津等全国闻名的花椒生产基地, 成为各地重要的经济作物。

花椒既是人们常用的食品调味料, 又是一味传统中药, 具有温中散寒、除湿、杀虫、上痛等作用。花椒中的化学成分主要有挥发油、生物碱、酰胺、木脂素、香豆素、黄酮类物质、脂肪酸^[2-3]等, 其它成分

收稿日期: 2010-12-16

作者简介: 孙国峰(1980—), 男, 吉林梨树人, 农学硕士, 助理工程师, 主要从事天然产物提取工艺研究。

Email: 521sunguofeng@163.com

* 通信作者: 卢庆国(1959—), 男, 河北曲周人, 工程师, 主要从事天然色素研究。Email: chenguangsesu@126.com

还有二萜、甾醇、烃类和黄酮甙类^[4]等。花椒中香气成分的提取方法通常采用蒸馏法、萃取法、蒸馏—萃取联用等,由于方法的差异,提取物的成分也各不相同,蒸馏法提取的主要是花椒中的挥发油成分。

国内外对花椒的研究主要集中于花椒的化学成分分析及其生理功能方面,对花椒麻味素等的基础研究相对较少,超临界二氧化碳萃取分离技术在花椒上的研究目前主要集中在花椒香气成分的萃取分离和成分鉴定^[5-9],有文献报道,花椒酰胺以山椒素为代表,有些具有强烈的刺激性,为花椒麻味物质的主要成分,花椒挥发油为花椒精油的主要成分^[10]。本文将以花椒主要成分花椒麻味素及花椒挥发油为指标,对花椒 CO₂ 超临界萃取技术的影响因素^[11-12]进行综合分析研究,同时对产品品质进行评价,为花椒超临界萃取的工业化生产提供依据。

1 材料与方法

1.1 试药与仪器

1.1.1 材料 花椒样品为花椒果实 (*Zanthoxylum bungeanum*), 于 2009 年 9 月购自陕西韩城大红袍花椒产地,经磨粉处理,粗粉过 10~20 目筛,细粉过 60~80 目筛。

1.1.2 试剂 食品级 CO₂: 天津联博化工股份有限公司产品,纯度 99.99%; 甲醇为分析纯: 北京北化精细化学品有限公司生产; 花椒麻味素标准品为实验室自制: 经液相法检测质量分数为: 99.20%。

1.1.3 主要仪器 HA220-50-06 型超临界萃取设备: 南通市华安超临界萃取有限公司产品; UV1102 紫外可见分光光度计: 上海天美科学仪器有限公司生产; 旋转蒸发器: 上海亚荣 RE-52AA 产品; JY2004 型分析天平: 常州科源电子电器厂生产; 98-1-B 型电子调温电热套: 天津市泰斯特仪器有限公司生产; 挥发油提取器: 天津市天玻玻璃仪器有限公司产品。

1.2 实验方法

1.2.1 标准曲线的制备 精密称取自制花椒麻味素标准品 0.075 2 g 置 50 mL 容量瓶中,用甲醇做溶剂,将标样溶解定容至刻度(1.504 mg/mL),摇匀,备用; 准确吸取上述标准品溶液 1.0 mL 置于 100 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,摇匀,放置 2 min,在 200~600 nm 的波长范围内进行扫描,选择最佳吸收峰波长,测得最大吸收波长为 268 nm。准确吸取标准品溶液 0.2、0.4、0.6、0.8、1 mL 分别置于 100 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,摇匀,放

置 2 min,以甲醇为空白,在 268 nm 波长下制作工作曲线,回归方程为 $A = 2.929C - 0.0018$ ($r = 0.9999$)。

1.2.2 花椒 CO₂ 超临界萃取单因素实验

1) 考察萃取压力对花椒主要成分萃取效果的影响 萃取压力是影响 CO₂ 超临界萃取的重要因素之一,对天然植物的萃取率和萃取选择性有重要的影响,其具体工艺见表 1。

表 1 花椒萃取工艺参数

Tab. 1 Effect of extracting pressure to the extract rate

工艺 序号	萃取压力/ MPa	萃取 温度/°C	萃取 时间/h	CO ₂ 流量/ (L/h)
1	19~21	45	4.0	30~40
2	24~26	45	4.0	30~40
3	28~30	45	4.0	30~40
4	33~35	45	4.0	30~40

2) 考察 CO₂ 流量对花椒主要成分萃取效果的影响 CO₂ 流量是实际生产中必须重视的一个参数,它是关系萃取率、萃取时间、生产成本的重要因素,其具体工艺参数见表 2。

表 2 CO₂ 流量对萃取率影响

Tab. 2 Effect of CO₂ inventory rating to the extract rate

工艺 序号	萃取压力/ MPa	萃取 温度/°C	萃取 时间/h	CO ₂ 流量/ (L/h)
1	28~30	45	4.0	15~25
2	28~30	50	4.0	20~30
3	28~30	55	4.0	25~35
4	28~30	60	4.0	30~40

3) 考察萃取温度对花椒主要成分萃取效果的影响 萃取温度是影响超临界萃取效果的重要因素之一,在一定压力下,较低温度,可以萃取出相对分子质量小及一些非极性物质,较高温度对相对分子质量大以及极性强的化合物选择性较好,其具体工艺见表 3。

表 3 萃取温度对萃取率影响

Tab. 3 Effect of extracting temperature to the extract rate

工艺 序号	萃取压力/ MPa	萃取 温度/°C	萃取 时间/h	CO ₂ 流量/ (L/h)
1	28~30	45	4.0	15~25
2	28~30	50	4.0	15~25
3	28~30	55	4.0	15~25
4	28~30	60	4.0	15~25

4) 考察萃取时间对花椒主要成分萃取效果的

影响 对某一质量的天然植物来说,萃取时间延长,萃取率增加,其具体工艺见表 4。

表 4 萃取时间对萃取率影响

Tab. 4 Effect of extracting time to the extract rate

工艺 序号	萃取压力/ MPa	萃取 温度/℃	萃取 时间/h	CO ₂ 流量/ (L/h)
1	28~30	50	2.5	15~25
2	28~30	50	3.0	15~25
3	28~30	50	3.5	15~25
4	28~30	50	4.0	15~25

5) 考察夹带剂用量对花椒主要成分萃取效果的影响 在 CO₂ 超临界萃取时,对一些极性较大或大分子物质较难萃取,选择加入适量的夹带剂,可以提高超临界流体的溶解性,从而提高萃取效果,其具体工艺见表 5。

表 5 夹带剂用量对萃取率影响

Tab. 5 Effect of dosage on the extract rate

工艺 序号	萃取 压力/ MPa	萃取 温度/ ℃	萃取 时间/ h	CO ₂ 流量/ (L/h)	乙醇 夹带剂 体积分数/%
1	28~30	50	3.5	15~25	3
2	28~30	50	3.5	15~25	5
3	28~30	50	3.5	15~25	10
4	28~30	50	3.5	15~25	15

1.2.3 花椒 CO₂ 超临界萃取正交试验 根据单因素实验结果,筛选出对麻度提取率结果影响较大的几个因素进行正交试验,采用 L₁₆(4⁵) 正交表进行正交试验设计,因素和水平见表 6。

表 6 因素和水平

Tab. 6 Factors and levels

工艺 序号	萃取 压力/ MPa	萃取 温度/ ℃	萃取 时间/ h	CO ₂ 流量/ (L/h)	乙醇 夹带剂 体积分数/%
1	19~21	45	2.5	15~25	3
2	24~26	50	3.0	20~30	5
3	28~30	55	3.5	25~35	10
4	33~35	60	4.0	30~40	15

2 结果与分析

2.1 单因素实验结果

2.1.1 压力对花椒主要成分超临界萃取效果的影响结果 由图 1 可知,压力对花椒麻味素萃取有较大的影响,对挥发油的萃取影响较小、得率比较稳定,在其它条件固定时,随着萃取压力从 20 MPa 升

高到 35 MPa 花椒麻味素萃取率从 31.8% 提高到 51.8%,萃取速度加快,当达到一定压力后萃取率趋于平衡。

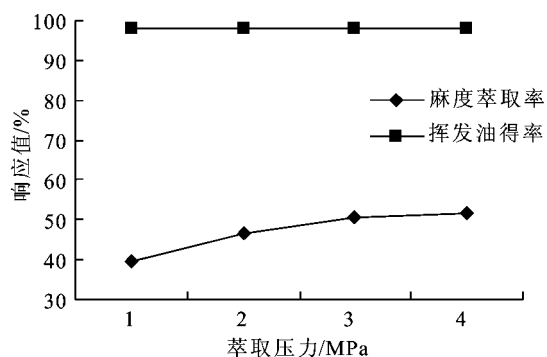


图 1 萃取压力对萃取率的影响结果

Fig. 1 Effect of extracting pressure on the extract rate

压力适当增加,CO₂ 介质进入萃取物颗粒内部与被萃取组分作用的能力增强,有效克服了传质阻力,CO₂ 介质密度增大,扩散能力增加,对溶质的溶解能力增强。压力过大,扩散系数减少,阻碍传质,CO₂ 流量会升高,减少了流体在物料中的传质时间,使 CO₂ 流体本身在物料中的溶解度加大,也影响传质,进而影响萃取率。

通过对实验数据、生产成本消耗、产品得率、产品品质、设备安全因素等进行综合分析评价,33~35 MPa 压力下比较适合花椒有效成分的超临界萃取。

2.1.2 CO₂ 流量对花椒主要成分超临界萃取效果的影响结果 CO₂ 流量对花椒主要成分超临界萃取效果的影响见图 2。

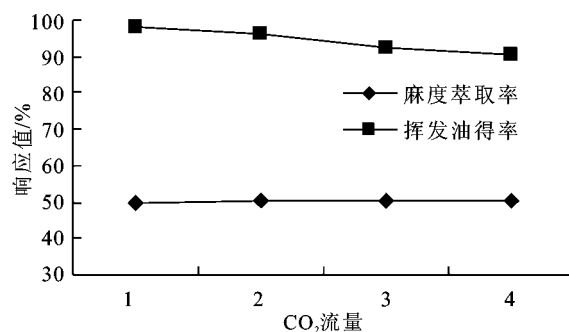


图 2 CO₂ 流量对萃取率的影响结果

Fig. 2 Effect of CO₂ flow rate on the extract rate

由图 2 可知,流量较低时,花椒挥发油及花椒麻味素萃取不完全,增加流量萃取率明显提高,当流量增大到 25~35 L/h 时萃取率几乎不再增加,达到最大。

通过实验可知 CO₂ 流速过快,超过溶质从物料内向溶剂中扩散的速度时并不能增加溶质的溶出速度,只能增加 CO₂ 的消耗量和能耗,因此 CO₂ 流

量并不是越大越好,超出一定的范围后并不能提高萃取效率,反而能耗越来越大,大大增加了生产成本,造成不必要的成本投入。

2.1.3 温度对花椒主要成分超临界萃取效果的影响结果

温度对花椒超临界萃取效果见图3。

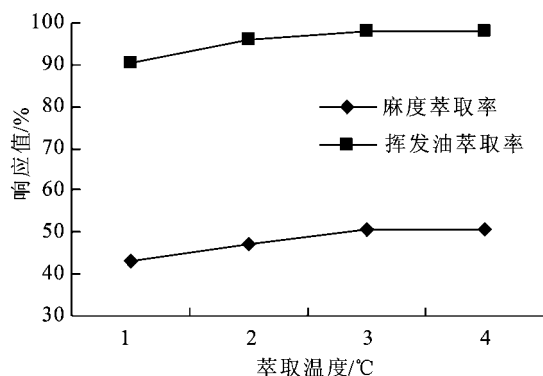


图3 萃取温度对萃取率的影响结果

Fig. 3 Effect of extracting temperature on the extract rate

分析图3,在其他条件固定的情况下,随着萃取温度从45℃升高到55℃花椒麻味素萃取率有较大增加,当温度大于55℃时萃取率不再增加,而挥发油得率在50℃以下没有影响,当温度高于50℃挥发油得率明显下降;这是因为升高温度,能提高分子的相对运动降低流体的粘度,提高了其扩散系数,从而增大溶解性,传质过程加快,有利于萃取。但是花椒挥发油是热敏性物质,在较高的温度下容易挥发损失甚至失去活性,同时杂质在一定压力下,随着温度的升高,杂质的溶解度也会相应增大,增加了提纯精致的难度,所以萃取温度不宜选择太高。此外从生产工艺的角度考虑,要达到较高的温度,则需要消耗较多的能源,并且需要提供更多的冷媒去冷却CO₂。

通过对实验数据、生产成本消耗、产品得率及产品品质等因素进行综合分析评价,温度控制在50℃以下比较适宜花椒的超临界萃取。

2.1.4 时间对花椒主要成分超临界萃取效果的影响结果

时间对花椒主要成分超临界萃取效果见图4。由图4可知,随着萃取时间的延长,CO₂的累计流量不断增加,从而对花椒麻味素及挥发油的萃取率逐渐增大。当达到一定的萃取时间后,再延长时间,萃取率增加缓慢,单位萃取时间内萃取量会明显减小,而单位萃取时间内能源消耗是不变的,产品产值抵不上能源消耗值,这样就会大大增加生产成本。

综合实验数据、生产成本消耗、产品得率、产品品质等因素进行分析评价,韩城花椒较适宜的超临

界萃取时间为3.5 h,萃取时间并不是越长越好,时间过短有效成分萃取不完全,时间过长会增加单位时间内的能源消耗,从而使生产成本增加。

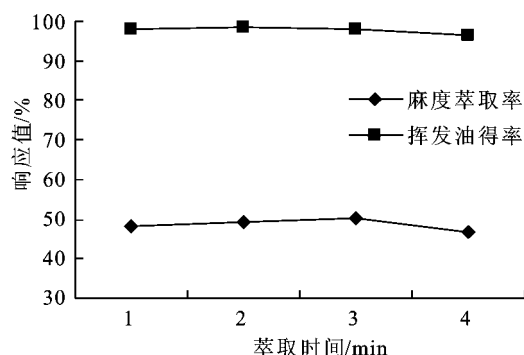


图4 萃取时间对萃取率的影响结果

Fig. 4 Effect of extracting time on the extract rate

2.1.5 夹带剂对花椒主要成分超临界萃取效果的影响结果

夹带剂对花椒主要成分超临界萃取效果见图5。

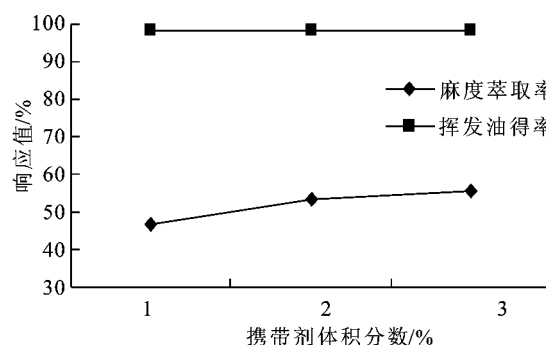


图5 夹带剂用量对萃取率的影响结果

Fig. 5 Effect of entrainer dosage on the extract rate

由图5可知,随着夹带剂加入量的增加,萃取率明显的提高,超临界CO₂的极性较弱,限制了其对极性较强的物质的萃取。加入一些溶解度参数高于CO₂的极性溶剂作为夹带剂,可以提高混合流的极性。而且极性溶质与夹带剂可能形成某种特殊分子作用力(如Lewis酸-碱作用力、氢键力、缔合力等),从而增强了对溶质的溶解度和选择性。通过对实验数据、生产成本消耗、产品得率及经济效益等因素进行综合分析评价,加入适量的夹带剂可以提高花椒有效成分的萃取率。

2.2 正交试验结果及方差分析

由正交试验结果可知,花椒有效成分超临界萃取率的影响因素依次为:萃取压力>萃取时间>萃取温度>CO₂流量>夹带剂加入量;正交试验及方差分析结果见表7~8。

超临界萃取花椒的较优工艺是:萃取压力33~35 MPa,萃取温度50℃,萃取时间3.5 h,CO₂流量15~25 L/h,乙醇夹带剂体积分数为15%。

表 7 L₁₆(4⁵) 正交试验结果Tab. 7 The results of orthogonal test L₁₆(4⁵)

试验号	A 萃取压力/ MPa	B 萃取温度/℃	C 萃取时间/h	DCO ₂ 流量/(L/h)	E 夹带剂 加入体积分数/%	结果(麻度 提取率%)
1	1	1	1	1	1	52.6
2	1	2	2	2	2	57.7
3	1	3	3	3	3	60.2
4	1	4	4	4	4	66.8
5	2	1	2	3	4	67.5
6	2	2	1	4	3	66.6
7	2	3	4	1	2	72.5
8	2	4	3	2	1	69.3
9	3	1	3	4	2	72.1
10	3	2	4	3	1	71.6
11	3	3	1	2	4	70.4
12	3	4	2	1	3	73.8
13	4	1	4	2	3	75.6
14	4	2	3	1	4	83.3
15	4	3	2	4	1	81.3
16	4	4	1	3	2	72.5
X ₁	59.325	66.950	65.525	70.550	68.700	
X ₂	68.975	69.800	70.075	68.250	68.700	
X ₃	71.975	71.100	71.225	67.950	69.050	
X ₄	78.175	70.600	71.625	71.700	72.000	
极差	18.350	4.150	6.100	3.750	3.300	
最优工艺	A4	B3	C4	D4	E4	

表 8 方差分析

Tab. 8 Variance analysis of the orthogonal test

因素	偏差平方和	F 比	显著性
萃取压力	740.548	3.913	*
萃取温度	41.247	0.218	
萃取时间	94.288	0.498	
CO ₂ 流量	39.428	0.208	
夹带剂乙醇加入量	30.728	0.162	
误差	946.24		

注:自由度为 3; $\alpha=0.05$ 时, F 临界值=3.290, * 显著。

3 结 语

天然产物中有效成分种类繁多,其中各种成分的化学性质差异极大,受 CO₂ 超临界流体极性制约,各成分在超临界 CO₂ 流体中溶解性差异较大,有时单纯依靠调节萃取压力、温度、时间、CO₂ 流量

是不能取得较好的萃取效果的。影响超临界流体萃取的因素很多,我们应从多方面考虑、多角度着手进行分析、研究,以达到较优萃取效果。

花椒的酰胺类成分是一类极性较强的化合物,在超临界 CO₂ 流体中溶解度较小,所以采用纯粹的 CO₂ 超临界萃取分离技术并不能很好地将酰胺类成分从花椒中提取出来,因此必须考虑影响花椒 CO₂ 超临界萃取的其他因素,如添加夹带剂等,通过各种因素综合作用、相互促进来改变超临界流体的溶解性能,使得有效成分在超临界流体中具有较大的溶解度,从而有利于有效成分的充分提取分离,达到较好的萃取效果。本文对影响花椒 CO₂ 超临界流体萃取的因素萃取压力、温度、时间、CO₂ 流量、乙醇夹带剂用量进行考察,其对花椒有效成分提取率的影响依次为:萃取压力>萃取时间>萃取温度>CO₂ 流量>乙醇夹带剂用量;通过正交试验分析,得出超临界萃取花椒的较优工艺是:萃取压力 33~35

MPa,萃取温度 50 ℃,萃取时间 3.5 h,CO₂ 流量 15 业化大生产提供科学合理的参考依据。
~25 L/h,乙醇夹带剂用量为 15%。此工艺将为工

参考文献(References):

- [1] 中华人民共和国药典(2000 年版一部) [M]. 北京:化学工业出版社,2000,126.
- [2] 肖崇厚,杨松松,洪玉坤,等. 中药化学[M]. 上海科学技术出版社,1999.
- [3] 孙小文,段志兴. 花椒属药用植物研究进展[J]. 药学报,1996,31(3):384.
Sun Xiao wen, Duan Zhi-xing. Pepper medicinal plant research[J]. **Pharmaceutical Journal**, 1996,31 (3): 384. (in Chinese)
- [4] Xiong Q B,shi U W,Mizuno M. Flavonol glucodies in pericarps of *Zanthoxylum bungeanum*[J]. **Phytochemistry**,1995,39 (3):723-725.
- [5] 刘雄,阚建全,王亨洪,等. 超临界 CO₂ 提取与分离花椒油树脂的研究[J]. 中国食品学报,2005,5(4):52-57.
Liu Xiong, Kan Jian-quan, Wang Henghong and so on. Supercritical CO₂ extraction and separation of pepper oil resin are [J]. **Chinese Institute of Food Science**, 2005,5 (4) :52-57. (in Chinese)
- [6] 陈振德,许重远,谢立. 超临界 CO₂ 流体萃取花椒挥发油化学成分的研究[J]. 中国中药杂志,2001,26(10):687-688.
Chen Zhende, Xu Chongyuan, Xie Li. Supercritical fluid extraction CO₂ volatile oil chemical constituents[J]. **Chinese Medicine Impurities**, 2001, 26 (10) :687-688. (in Chinese)
- [7] 龚祝南,弭向辉,梁侨丽,等. 超临界 CO₂ 萃取大红袍花椒挥发油的研究[J]. 林产化学与工业,2005,25(2):83-86.
Zhu-Nan Gong, Mi Xiang-Hui, Liang qiao-Li, et al. Overseas. Dahongpao supercritical CO₂ extraction of volatile oil[J]. **Forest Products Chemistry and Industry**, 2005,25 (2) :83-86. (in Chinese)
- [8] 陈雪峰,罗仓学,周建山等. 超临界 CO₂ 萃取花椒挥发油的工艺研究[J]. 食品科学,2002,23(3):84-86.
Chen Xue-feng, Luo cang-xue. Zhou Jian-hill. Supercritical CO₂ extraction process of volatile oil [J]. **Food Science**, 2002, 23 (3) : 84-86. (in Chinese)
- [9] 何军,郭红祥,陈毓荃等. 超临界二氧化碳萃取花椒挥发油研究[J]. 西北农业大学学报,1999,27(5):66-70.
He Jun, Guo Hong-xiang, Chen Yu-quan,et al. Supercritical carbon dioxide extraction of volatile oil [J]. **Northwest Agricultural University**, 1999,27 (5) :66-70. (in Chinese)
- [10] 路纯明,卢奎,严以谨等. 花椒对挥发组分分离及对杂拟谷盗成虫毒力测定研究[J]. 中国粮油学报,1995,10(2):15-21.
Lu Chun-ming, Lu Kui, Yan Yi-jin, et al. Chinese cereals and oils association[J]. **Journal of the Chinese Cereals and Oils Association**,1995,10(2) :15-21. (in Chinese)
- [11] 朱子华. 超临界 CO 萃取枸杞籽油数值模拟及工艺优化[J]. 食品与生物技术学报,2007,26(4):101-104.
ZHU Zi-hua. Supercritical CO. Extraction medlar seed oil numerical simulation and optimizing process[J]. **Journal of Food, and Biological Technology Journal**, 2007,26 (4) : 101-104. (in Chinese)
- [12] 杨靖. 葡萄籽油超临界流体萃取工艺[J]. 食品与生物技术学报,2008,27(3):41-44.
Yang Jing. Grape seed oil supercritical fluid extraction process[J]. **Journal of Food, and Biological Technology Journal**, 2008,27 (3) : 41-44. (in Chinese)