

# 从废弃的柑橘皮中提取 d-柠檬烯的 工艺研究

陈静静 谷雪贤

(中山火炬职业技术学院, 广东 中山 528436)

**摘要** 从废弃的柑橘皮中提取柠檬烯的提取工艺进行了研究, 实验采用较环保的水蒸气蒸馏法提取柑橘皮中柠檬烯, 并对其提取工艺、条件进行研究。从而确定工艺条件。对分离得到的产品通过测定折射率、比旋光度和紫外扫描谱图等对其进行了鉴定, 证明提取产物为 d-柠檬烯。

**关键词** d-柠檬烯 提取 柑橘皮

## Study on the Technique of Extracting d-limonene from Peels of Orange

Chen Jingjing Gu Xuexian

(Zhongshan Torch Polytechnic Guangdong Zhongshan 528436)

**Abstract** The technique of extracting d-limonene from peels of orange was studied. d-limonene was withdrawn from orange peels by the steam distillation method. The operation conditions were determined. The products were characterized.

**Keywords** d-limonene orange peels

d-柠檬烯无毒、无公害、在工业清洗中可以替代目前使用的各种化学溶剂, 改变化工制品有毒有害这一现状。并且可被生物全部降解, 是一种绿色环保脱脂溶剂, 具有天然的杀菌作用, 在国际上已被认定为食品香料添加剂并同时在医药上使用, 具有快速挥发和渗透性能。利用 d-柠檬烯可以制成各类工业制剂如洗涤剂, 去污剂, 除胶剂, 除锈剂等等。美国专利中报道了 d-柠檬烯在洗涤剂、杀虫剂等多方面的应用<sup>[1]</sup>。

而现在橙皮大多被当作垃圾丢掉, 忽视了其宝贵的应用价值, 从橙皮中提取 d-柠檬烯就是一种变废为宝, 资源再生的方法。从橙皮中提取 d-柠檬烯的方法有很多<sup>[2~4]</sup>, 如压榨法(冷榨法)、溶剂浸提法(冷磨法)、超临界萃取和水蒸气蒸馏法等。本实验中要避免使用有毒、对环境有污染的有机溶剂, 所以我们将利用较环保的水蒸气蒸馏法从废弃的柑橘皮提取柠檬烯, 对其提取工艺、条件进行研究。分离得

到的产品可以通过测定折射率、旋光度和红外等进行鉴定, 同时用气相色谱分析分离产品的纯度。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

材料: 新鲜橙子皮

试剂: 氯化钠、氯化铵、硫酸钠、碳酸钙。

器材: 水蒸气蒸馏装置一套、2W-2阿贝折光仪、WZZ-2A旋光仪、UV-1700紫外分光光度计

### 1.2 提取方法的选择

水蒸气蒸馏法有水中蒸馏、水上蒸馏和水蒸气蒸馏 3 种方法。本实验将 3 种方法进行对比分析, 选择出较好的提取方法<sup>[4]</sup>。

### 1.3 提取工艺

称取 200 新鲜橙子皮洗净后破碎至一定粒度(5~40目), 放入 500 ml 圆底烧瓶中, 按一定固液比

收稿日期: 2008-03-25

基金项目: 广东中山火炬职业技术学院院级课题(2007410)

作者简介: 陈静静(1963-), 女, 高工, 从事精细化工研究

加入蒸馏水,加适量的添加剂。直接进行水蒸气蒸馏。待馏出液油层基本不再增加时即可停止。静置后分离出油层即得橘皮油。然后将橘皮油置入减压系统中,选择水浴温度在95℃左右,收集85℃馏分,即得 d-柠檬烯<sup>[3]</sup>。

#### 1.4 提取工艺的优化

##### 1.4.1 添加剂种类的选择

提取时加入一定的助剂可改变果皮内外的渗透压改变精油的得率。本实验分别考察了氯化钠、氯化铵、硫酸钠、碳酸钙 4种添加剂的加入 d-柠檬烯产率的影响。

##### 1.4.2 正交试验

以 d-柠檬烯得率为考察指标,采用正交试验表,得到精油提取的最优工艺组合。根据影响精油得率的 4个主要因素:粒度、固液比、蒸馏时间、添加剂用量设计 4因素 3水平的正交试验  $I_9(4^3)$ ,表 1是试验因素水平表。

表 1 正交试验表

水平	料液比	粒度 /目	蒸馏时间 /min	添加剂用量 /(% )
1	1:2	10	30	1
2	1:3	15	60	2
3	1:4	20	90	3

#### 1.5 分析检测方法

(1)对实验得到的产物测定其旋光度:用乙醇将提取的产物配制成 5%的溶液,然后测定其比旋光度。

(2)测定产物的旋光度折光率,与标准值进行对比;

(3)对实验得到的产物进行紫外光谱扫描,与标准样进行对比;

## 2 结果与讨论

#### 2.1 提取方法对 d-柠檬烯产率的影响

分别取 200 橙皮破碎至 10目、固液比为 1:2,加入 2 氯化铵作为添加剂分别蒸馏 1 h考察 3种水蒸气蒸馏法的得油率,实验结果如表 2所示:

表 2 d-柠檬烯提取 3种水蒸气蒸馏法的对比

提取方法	产率 /(% )
水中蒸馏	2.4
水上蒸馏	1.7
水蒸气蒸馏	1.5

由此表可以看出,采用水中蒸馏产最大、效率最高。而水蒸气蒸馏效最低率、产量最小、能耗很大,采用水蒸气蒸馏后的橙皮可进一步用水中蒸馏法提取香精油。因此,本实验采用水中蒸馏法提取香精油。

#### 2.2 添加剂的种类对 d-柠檬烯产率的影响

固定橙皮的破碎度为 10目 200 g固液比为 1:2,蒸馏时间为 90 min 添加剂用量为 2 g 分别考察加入氯化钠、氯化铵、硫酸钠、碳酸钙 4种添加剂时 d-柠檬烯的产率,实验结果如表 3所示:

表 3 添加剂的用量对 d-柠檬烯产率的影响

添加剂	d-柠檬烯产率 /(% )
氯化钠	2.4
氯化铵	2.6
硫酸钠	2.1
碳酸钙	2.2
不加添加剂	1.8

从表 3的数据可以看出当加入等量的氯化铵时 d-柠檬烯产率相对最高,所以本实验选择氯化铵作为提取的添加剂。

#### 2.3 正交试验结果

表 4  $I_9(4^3)$ 正交实验结果及因素分析表

所在列	1	2	3	4	
因素	液料比	物料粒度 /目	蒸馏时间 /min	添加剂用量 /(% )	实验结果
实验 1	1:2	10	30	1	2.2
实验 2	1:2	15	60	2	2.1
实验 3	1:2	20	90	3	2.15
实验 4	1:3	10	60	3	2.35
实验 5	1:3	15	90	1	2.4
实验 6	1:3	20	30	2	2.25
实验 7	1:4	10	90	2	2.9
实验 8	1:4	15	30	3	2.5
实验 9	1:4	20	60	1	2.4
均值 1	2.150	2.483	2.317	2.333	
均值 2	2.333	2.333	2.283	2.417	
均值 3	2.600	2.267	2.483	2.333	
极差	0.450	0.216	0.200	0.084	

根据正交表统计分析,各因素对该反应的影响顺序为:料液比>物料粒度>蒸馏时间>添加剂用量。

由表中的数据可看出,7号实验中 d-柠檬烯的产率是最高的,此反应条件为:物料粒度 10 目、料液比 1:4、蒸馏时间 90 min、添加剂用量 2 g。

为了进一步优化工艺参数,对显著因素料液比做更精细的试验,通过正交实验发现随着料液比的增加产率也随之增加,保持其它反应条件不变,改变料液比。具体情况如表 5。

表 5 d-柠檬烯提取的单因素实验

d-柠檬烯的产率随料液比的变化				
料液比	1:4.5	1:5	1:5.5	1:6
d-柠檬烯的产率/(%)	2.94	2.98	2.8	2.75

由表 5 的结果可看出,当料液比为 1:5 时, d-柠檬烯的产率最高。但发现相对料液比为 1:4.5 时产率提高并不十分明显,考虑到节约水资源和能源,我们将最佳的料液比确定为 1:4.5。所以,最后确定该反应相对最佳的反应条件为:物料粒度 10 目、料液比 1:4.5、蒸馏时间 90 min、添加剂用量 2 g。

## 2.4 分析检测结果

### 2.4.1 旋光度和折光率的测定结果

将所得产物与 d-柠檬烯标准样在相同条件分别测定其旋光度和折光率,其实验结果如表 6 所示:

表 6 提取产物的折光率和比旋光度与标准值的对比

样品	产物	标准值
折光率	1.4735	1.471
比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$	+124°78'	+125°36'

由表 6 种的数据可知:提取的产物的折光率和比旋光度与 d-柠檬烯的标准值基本吻合,可判断提取的产物为 d-柠檬烯。

### 2.4.2 紫外谱图

对其紫外谱图进行扫描,谱图如图 1 所示:

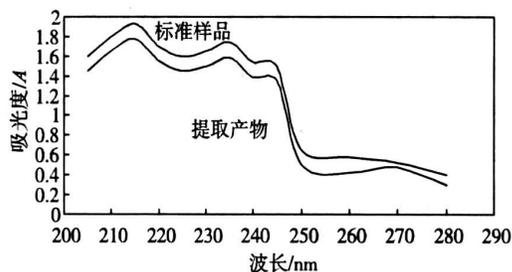


图 1 提取产物和 d-柠檬烯标准样品的紫外扫描图

由图 1 可知:提取的产物与 d-柠檬烯的标准谱图基本吻合,可判断提取的产物为 d-柠檬烯。

## 3 结论

(1)最好的提取方法为水中蒸馏法,添加剂种类为氯化铵。

(2)最佳的提取工艺条件为:物料粒度 10 目、料液比 1:4.5、蒸馏时间 90 min、添加剂用量 2 g。在此条件下产率为 2.94%。

(3)经过紫外和旋光度、折光度进行鉴定,证明产物为 d-柠檬烯。

(4)提取过程中不使用任何有机溶剂,降低了成本,并有利于环境保护。

### 参考文献

- [1] 王伟江.天然活性单萜——柠檬烯的研究进展[J].中国食品添加剂,2005(1):33~37
- [2] 汤建国,汪秋安,单扬.从柑橘皮中超声提取橙皮[J].精细化工,2004,21(3):171~173
- [3] 丁慎德,李玉亲.橙油提取方法改进及主要成分的鉴定[J].淄博师专学报,1995(6):39~41
- [4] 许景秋.从橙皮中提取柠檬烯无害化方法的研究[J].大庆师范学院学报,2005,25(4):19~20

## 简讯

### 一季度新疆磷肥价格上涨

乌鲁木齐市发改委日前公布的今年一季度化肥市场运行数据显示:受国内外化肥价格上涨及国内冰雪灾情影响,新疆部分化肥品种在春耕之际涨势明显。截至3月中旬,当地磷肥(国产磷酸二铵)出厂价达4100元/吨,同比上涨64%。

乌鲁木齐市发改委监测中心分析:磷肥价格上涨受原料市场影响,我国磷肥生产用硫磺90%依赖进口。2007年初,硫磺进口到岸价为每吨73美元,而现在涨到535美元。仅此一项,磷肥生产成本每吨上涨1500元左右。(沈镇平)