

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810123770. X

[51] Int. Cl.

A23L 1/28 (2006.01)

A23L 1/212 (2006.01)

A23L 1/29 (2006.01)

A61K 36/8962 (2006.01)

A61P 7/10 (2006.01)

A61P 11/10 (2006.01)

[43] 公开日 2009年6月17日

[11] 公开号 CN 101455331A

[51] Int. Cl. (续)

A61P 1/14 (2006.01)

A61P 31/00 (2006.01)

A61P 9/12 (2006.01)

A61P 9/00 (2006.01)

[22] 申请日 2008.6.4

[21] 申请号 200810123770. X

[71] 申请人 南京农业大学

地址 210095 江苏省南京市卫岗1号南京农业大学科技处钱宝英

[72] 发明人 侯喜林 张亚双 王建军

[74] 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司

代理人 张素卿

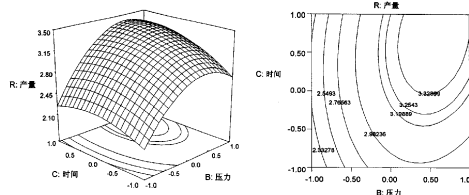
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

[54] 发明名称

超临界二氧化碳洋葱叶中提取洋葱油的方法

[57] 摘要

本发明涉及超临界二氧化碳洋葱叶中提取洋葱油的方法，属于农副产品废弃资源回收与加工领域，专用于洋葱油的开发与利用。其原料和工艺为，将成熟的洋葱叶自然晾干、粉碎，超临界 CO₂ 萃取，调节萃取温度 35 ~ 45℃，萃取压力 20 ~ 30MPa，时间为 30 ~ 60min，得到洋葱油，得率 3.30 ~ 3.42%。本发明提供了一种将洋葱叶做为新资源提取洋葱油的方法，其可操作性强，安全性好，活性成分破坏少，得率较高，重复性好。



1. 超临界二氧化碳洋葱叶中提取洋葱油的方法，包括：
 - (1) 原料：黄皮洋葱叶片、白皮洋葱叶片、红皮洋葱叶片；
 - (2) 干燥：将洋葱叶自然晾干或 45℃ 以下烘干；
 - (3) 粉碎：将烘干的洋葱叶片粉碎并过筛，粒度 < 40 目；
 - (4) 超临界 CO₂ 提取：将上述洋葱叶样品投入超临界 CO₂ 萃取装置中，调节萃取温度 35~45℃，萃取压力 20~30MPa，时间为 30~60min，直接在萃取釜出口用棕色广口瓶收集洋葱油粗提物。

2. 根据权利要求 1 所述一种洋葱油的提取方法，其超临界 CO₂ 提取过程中参数为萃取温度 37.35℃，萃取压力 27.5MPa，提取时间 57.9min。

3. 权利要求 1 或 2 所述超临界二氧化碳洋葱叶中提取洋葱油的方法所获得的产品。

超临界二氧化碳洋葱叶中提取洋葱油的方法

一、技术领域

本发明涉及超临界二氧化碳洋葱叶中提取洋葱油的方法，属于农副产品回收与加工领域，专用于洋葱叶新资源的开发与利用。

二、背景技术

洋葱 (*Allium Cepa L.*) 又名圆葱、玉葱或球葱等，是百合科葱属的一种世界性蔬菜，在欧洲被誉为“菜中皇后”，其营养成分丰富，含蛋白质、糖、粗纤维及钙、磷、铁、硒、胡萝卜素、硫胺素、核黄素、尼克酸、抗坏血酸等多种营养成分，具有广泛的药用价值，医学证明洋葱对视力有益，且具有利尿、利痰、开胃、抗炎杀菌、稳定血压、降低血管脆性等功效。

然而近些年对洋葱油的研究大多局限于从洋葱鳞茎中提取洋葱油，而洋葱叶片被视为废品处理掉了，国内未见对其的相关研究报告。有研究表明，葱蒜类植物叶片中也含有与鳞茎相似的化学成分。Amr E. Edris · Hoda M. Fadel 等成功的从大蒜叶中提取了大蒜精油，其含量为 0.06%，经检测含多种活性成分如二烯丙基三硫化物(32.32%)，二烯丙基二硫化物(31.35%)，甲基烯丙基三硫化物(11.40%)等。王希丽等人通过同时精馏-萃取法研究证明洋葱叶中含多生理活性成分。但目前研究使用的方法提取效率不高且无法解决有机溶剂残留问题。本研究对洋葱叶采用超临界 CO₂ 流体萃取方法提取精油，测得其含油量约为 3.30~3.42%，比其它提取法得率提高一倍以上且获得的洋葱油天然无溶剂残留，为其在医药化工等领域的开发奠定了基础。

三、发明内容

技术问题：本发明的目的在于提供一种超临界二氧化碳洋葱叶中提取精油的方法，从而变废为宝，更加合理利用资源。这种方法与其它化学试剂提取法相比，得油率高，表观品质好，活性物质更加贴近原生态，利于进一步分析研究。

技术方案：

超临界二氧化碳洋葱叶中提取精油的方法，包括：

- (1) 原料：黄皮洋葱叶片、白皮洋葱叶片、红皮洋葱叶片；
- (2) 干燥：将洋葱叶自然晾干或 45℃ 以下烘干；
- (3) 粉碎：将干燥的洋葱叶片粉碎并过筛，粒度为 <40 目；
- (4) 超临界 CO₂ 提取：将上述洋葱叶投入超临界 CO₂ 萃取装置中，加入体积重量比 15% (V/W) 的无水乙醇为加带剂，调节萃取温度 35~45℃，萃取压力 20~30MPa，时间为 30~60min，直接在萃取釜出口用棕色广口瓶收集洋葱油粗提物；
- (5) 后处理：挥去乙醇，粗提物用二氯甲烷按体积比 1:1 在 25℃ 条件下萃取 2 次，加活性炭除去色素类物质，42℃ 条件下回收二氯甲烷；
- (6) 用无水 Na₂SO₄ 脱去残留的水得到纯洋葱油。

上述超临界 CO₂ 提取过程中最佳参数为萃取温度 37.35℃，萃取压力 27.5MPa，提取时间 57.9min。

有益效果：本发明超临界二氧化碳洋葱叶中提取洋葱油的方法，与一般油脂提取方法相比具有如下优点：

1、本发明超临界 CO₂ 萃取的洋葱油具有无残留、选择性强、有效成分破坏少等优点，具有很好的开发前景。利用本发明工艺所提取的洋葱油透明度强，得率可达到 3.30~3.42%。

2、本发明超临界 CO₂ 洋葱叶中萃取洋葱油纯度高，可直接配成样品进行色谱检测，效果好。

3、选择了适宜的萃取条件即萃取温度 37.35℃，萃取压力 27.5MPa，提取时间 57.9min，这种条件较为温和，可最大限度地促进洋葱叶中活性物质的生成，同时抑制了这些物质的受热分解，且这种萃取条件易于操作，重复性强。

4、洋葱油的得率高。由于采用超临界萃取，选择性强，减少了活性物质的破坏，提取比较彻底。

5、提高了洋葱油的品质和商品性。本发明采用超临界 CO₂ 洋葱叶中萃取洋葱油，无化学药品残留，充分保留了原料的天然成分，为其进一步开发利用提供了便利条件。

四、附图说明

图 1 为时间与温度对洋葱油得率影响的响应面及等高线图，A：温度，C：时

间, 提取压力固定为 **B: 25 MPa** ($x_2=0$)。

图 2 为压力与时间对洋葱油得率影响的响应面及等高线图, **B: 压力**, **C: 时间**, 提取温度固定为 **A: 40°C** ($x_1=0$)。

图 3 为压力与温度对洋葱油得率影响的响应面及等高线图, **A: 温度**, **B: 压力**, 提取时间固定为 **C: 45min** ($x_3=0$)。

五、具体实施方式

通过二次旋转正交实验设计了黄皮洋葱叶片精油萃取程序中的超临界萃取参数水平为萃取温度 35°C、40°C、45°C, 萃取压力 20 MPa、25 MPa、30 MPa, 时间为 30 min、45 min、60min(这三种参数的三个水平分别以代码-1.00、0.00、1.00 表示), 利用 Design Expert 软件对上述数据进行二次多元回归拟合, 获得洋葱油得率对编码自变量提取温度、压力和时间的二次多项回归方程:

$$Y=3.234+0.07875x_1+0.425x_2+0.17875x_3-0.1775x_1x_2+0.005x_1x_3+0.1075x_2x_3+0.0155x_1^2-0.457x_2^2-0.1645x_3^2$$

(x_1 : 为压力自变量的编码值、 x_2 : 为温度自变量的编码值、 x_3 : 为时间自变量的编码值) 对该模型进行方差分析 (ANOVA) 模型高度显著, 模型的调整确定系数 (Adj R-Squared) $Adj R^2=0.9406$, 说明该模型能解释 94.06% 响应值的变化, 实验误差小, 模型可用于对超临界 CO_2 提取洋葱叶油得率进行分析和预测。从回归方程系数显著性检验可知: 此模型的一次项 x_2 , 二次项 x_2^2 、 x_3^2 极显著; 交互项 x_1x_2 差异显著, 说明压力和时间的交互作用对洋葱叶油的提取起到关键的作用。 x_1 、 x_2 、 x_3 及其交互作用对响应值的影响如图 1, 2, 3 所示。等高线的形状反映交互效应的强弱大小, 椭圆形表示两因素交互作用显著。通过模型优化提取参数为 37.35°C、萃取压力 27.5MPa、提取时间 57.9min, 可最大限度地提取洋葱叶中的精油。

实施例:

- (1) 原料: 黄皮洋葱叶片;
- (2) 干燥: 将洋葱叶片自然晾干;
- (3) 粉碎: 将干燥的洋葱叶粉碎并过筛, 取粒度为 <40 目的洋葱叶粉;
- (4) 超临界 CO_2 提取: 将上述干燥的洋葱叶 100kg 投入 HA121-50-01 型超临界萃取装置 (江苏南通华安超临界萃取有限公司生产), 调节萃取温度、萃取压力和

萃取时间使之达到最佳萃取参数 37.35℃，萃取压力 27.5MPa，提取时间 57.9min，直接在萃取釜出口用棕色广口瓶收集洋葱油粗提物；

(5) 后处理：挥去乙醇，粗提物用二氯甲烷按体积比 1:1 在 25℃条件下萃取 2 次，加活性炭除去色素类物质，42℃条件下回收二氯甲烷；

(6) 用无水 Na₂SO₄ 脱去残留的水得到纯洋葱叶油。

萃取得到的洋葱叶油为亮黄色澄清的油状物，纯度在 98%以上，得率为 3.42%。经色谱检测鉴定出 24 种化合物，其中 16 种为含硫化合物，多为硫代亚磺酸酯、硫醚和噻吩类物质，已鉴定组分的峰面积占总峰面积的 96.4%，具体成分如表 1 所示。

表 1 洋葱叶油化学成分及相对含量

序号	化学名称	保留时间	相对总得率 含量 (%)
1	二硫醇甲烷	5.986	0.2094
2	丙硫醇	6.124	0.9195
3	二烯丙基硫代亚磺酸酯	6.256	0.1708
4	1,2-丙二硫醇	8.315	0.1890
5	广藿香醇	8.393	19.8404
6	3-十四烯	9.199	0.1801
7	丙基硫代磺酸甲酯	9.634	0.2017
8	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	10.817	35.7115
9	二巯基甲烷	10.901	6.0141
10	二甲基二硫醚	11.992	0.9032
11	异植醇	12.203	11.2019
12	十六酸乙酯	12.429	1.2374
13	二烯丙基三硫化物	14.014	6.9042
14	植醇(叶绿醇)	14.693	7.5113
15	3-十四烯	14.879	0.7966
16	2,5-二甲基噻吩	14.890	0.3418
17	甲基-1-丙烯基三硫醚	14.981	0.1023
18	二甲基三硫醚	15.992	0.0896
19	2,4-二甲基噻吩	16.605	2.8051
20	3,4-二甲基噻吩	17.018	0.0749
21	二丙基三硫化物	17.898	0.4987
22	二甲基四硫化物	19.994	0.2990
23	甲基丙基二硫醚	20.872	0.0898
24	r-谷甾醇	26.009	0.1109

上述实施例所述洋葱油的提取方法,前处理要求的设备和技术比较简单,萃取所得的洋葱油无论在感官品质还是在活性物质含量和得率上都优于水蒸气蒸馏法和有机溶剂萃取洋葱油,具有很好的开发前景。

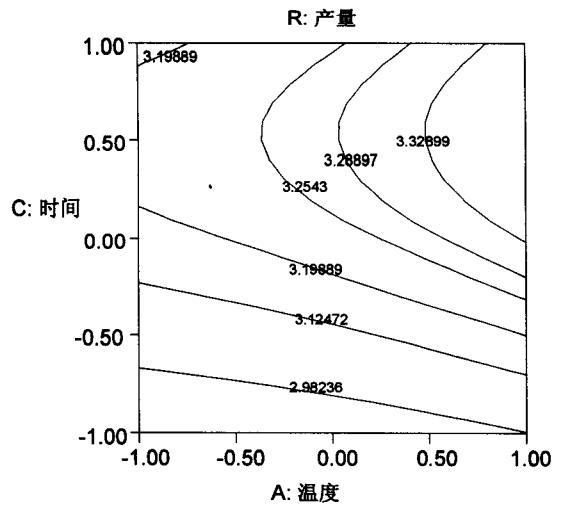
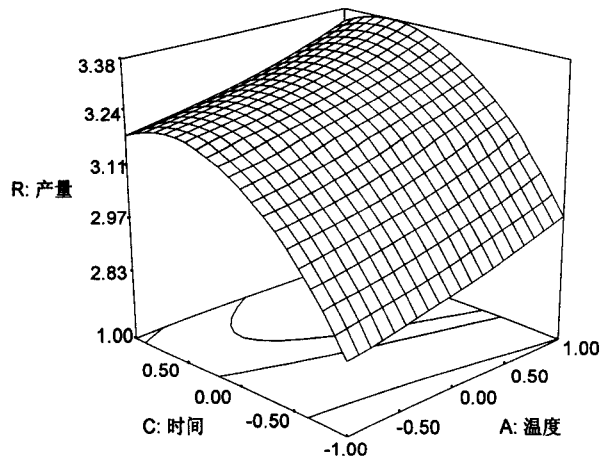


图 1

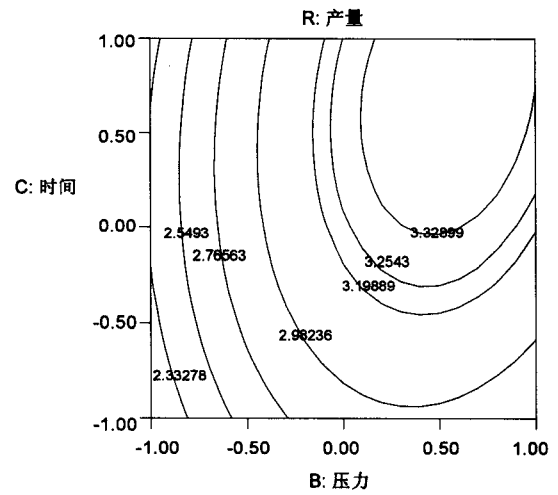
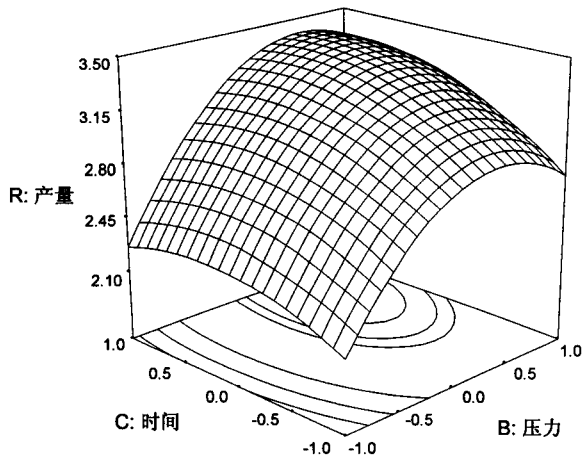


图 2

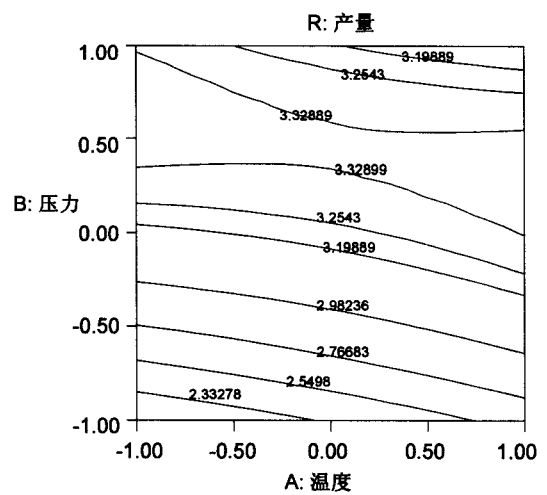
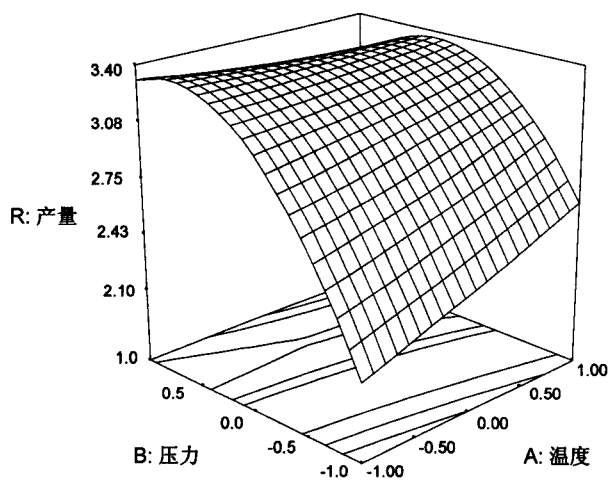


图 3