

# 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取赖百当及其化学成分研究\*



朱 凯, 毛连山, 朱新宝

(南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210037)

ZHU K

**摘 要:** 用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术, 在压力 28 MPa、温度 40 °C、反应时间 3 h 及 CO<sub>2</sub> 流量 30 L/h 的条件下, 对岩蔷薇(*Cistus labdaniferus* L.) 的枝叶进行萃取, 得到赖百当(labdanum) 萃取物。并以苯为溶剂, 采用索氏抽提法制备赖百当浸膏; 用水蒸气蒸馏法提取赖百当精油。对不同提取工艺得到的赖百当产品的得率及质量进行了分析比较, 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法产品得率最高, 为 6.6% (苯萃取法为 4.8%, 水蒸气蒸馏法为 0.8%), 且品质优于苯萃取法产品。用 GC-MS 分别对超临界 CO<sub>2</sub> 萃取物和水蒸气蒸馏精油的化学成分及相对含量进行了测定, 共鉴定出 31 种化合物, 其中超临界 CO<sub>2</sub> 萃取物中 31 种, 水蒸气蒸馏精油中 26 种。

**关键词:** 赖百当; 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取; 岩蔷薇

中图分类号: TQ654.2; Q949.758.9 文献标识码: A 文章编号: 0253-2417(2004)04-0033-04

## STUDIES ON SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub> EXTRACTION OF LABDANUM AND ITS CHEMICAL COMPONENTS

ZHU Kai, MAO Lian-shan, ZHU Xin-bao

(College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** The labdanum extract from branches and leaves of *Cistus labdaniferus* L. was obtained by supercritical CO<sub>2</sub> extraction (SCFE-CO<sub>2</sub>) at pressure 28 MPa, temperature 40 °C, flow rate 30 L/h and time 3 h. The labdanum concrete was obtained by Soxhlet extraction using benzene as solvent, and labdanum oil was obtained by steam distillation. The yield and properties of the extracts obtained with different extracting methods were compared and analyzed. The results showed that the yields were 6.6% by SCFE-CO<sub>2</sub> extraction (4.8% by benzene extraction and 0.8% by steam distillation respectively). The yield of SCFE-CO<sub>2</sub> extraction was the highest and the quality was better than that of benzene extraction. Chemical constituents and their relative contents of the SCFE-CO<sub>2</sub> extract and steam distillation oil were measured by GC-MS, and 31 chemical constituents were identified, in which 31 compounds existed in the SCFE-CO<sub>2</sub> extract, 26 compounds existed in the steam distillation oil.

**Key words:** labdanum; supercritical carbon dioxide extraction; *Cistus labdaniferus* L.

岩蔷薇(*Cistus labdaniferus* L.) 属半日花科长绿灌木。以岩蔷薇枝叶为原料提取得到的萃取物赖百当(labdanum) 及其精油, 具有温暖而甜的龙涎香-琥珀膏香气息, 并且留香时间长, 定香效果好, 是难得的动物香韵的天然植物型香料, 大量用于高档化妆品、香水及烟用香精的调配<sup>[1]</sup>。

赖百当浸膏通常采用有机溶剂萃取的方法, 经浓缩、精制得到<sup>[2]</sup>; 而其精油大多采用水蒸气蒸馏的方法, 通过蒸馏、油水分离加工得到<sup>[3]</sup>。水蒸气蒸馏得到的赖百当精油具有香气纯正、纯度高、色浅等

\* 收稿日期: 2004-06-22

作者简介: 朱凯(1959-), 男, 江苏南京人, 副教授, 硕士生导师, 从事精细化工、林产化工等方面的教学、研究工作。

优良性能,适合于高档产品的加香,但由于产品得率太低,约0.8%,导致产品成本过高;有机溶剂萃取物尽管得率较高,可达到3%~5%,但由于产品颜色深、杂质含量较高、香气不够纯正,且残留有毒有害的有机溶剂<sup>[4]</sup>,所以限制了它的生产和使用。

本研究用超临界CO<sub>2</sub>萃取法(SCFE-CO<sub>2</sub>)对岩蔷薇进行提取,并与其它方法进行了比较。SCFE-CO<sub>2</sub>法工艺过程简单、温度低、萃取选择性强、无溶剂残留<sup>[5]</sup>,可以得到香气纯正、性能优良的赖百当萃取物,并且产品得率较高<sup>[5]</sup>。另外,采用GC-MS技术对水蒸气蒸馏得到的赖百当精油和SCFE-CO<sub>2</sub>法制得的赖百当萃取物化学组成进行了分析鉴定。

## 1 实验

### 1.1 仪器

HA120-50-01 超临界萃取装置,南通市华安超临界萃取有限公司;HP 6890/5973 型色谱-质谱联用仪(GC-MS),美国Hewlett-Packard公司;旋转蒸发仪RE-52,上海亚荣生化仪器厂;数显恒温水浴锅HH-4,常州国华电器有限公司;索氏抽提器。

### 1.2 材料

岩蔷薇枝叶,浙江省金华地区产,自然风干,粉碎至40~60目;CO<sub>2</sub>南京二氧化碳厂生产,纯度99%以上;苯,市售,CP。

### 1.3 实验方法

1.3.1 水蒸气蒸馏法 将100 g岩蔷薇原料置于1 000 mL配有回流装置及分水器的玻璃烧瓶中,加水蒸馏6 h,用水蒸气把油蒸出,通过冷凝、油水分离,得到0.8 g赖百当精油,得率0.8%。

1.3.2 有机溶剂萃取法 将10 g岩蔷薇原料加入到索氏抽提器中,使用苯溶剂进行萃取,加热回流4 h,得到含香成分的萃取液,后经浓缩及精制,最终得到0.48 g赖百当浸膏,得率4.8%。

1.3.3 超临界CO<sub>2</sub>萃取法 准确称取150 g岩蔷薇原料,装入萃取罐中,通入CO<sub>2</sub>,在压力28 MPa、温度40℃、反应时间3 h及CO<sub>2</sub>流量30 L/h条件下,对岩蔷薇进行连续萃取,萃取物进入分离罐进行分离,CO<sub>2</sub>汽化后循环使用,萃取物从分离罐底部放出。结果得到9.9 g赖百当萃取物,得率为6.6%。

### 1.4 化学成分分析

水蒸气蒸馏法和超临界CO<sub>2</sub>萃取法的赖百当萃取物用GC-MS进行分析。色谱条件:色谱柱HP-5 MS 5% phenyl methyl siloxane;进口温度280℃;程序升温80℃ $\xrightarrow{1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 100℃,100℃ $\xrightarrow{2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 250℃;流速0.6 mL/min;载气为氦气。采用归一化法确定各化学组分的相对含量。质谱条件:EI离子源230℃;四极杆150℃;电子能量70 eV;扫描质量范围50~500 u;电子倍增管电压1 347 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同提取方法对赖百当产品得率及性能的影响

分别采用水蒸气蒸馏法、有机溶剂萃取法和超临界CO<sub>2</sub>萃取法制备赖百当产品。不同提取方法对产品得率及性能的影响见表1。

表1 不同提取方法对赖百当产品得率及性能的影响

Table 1 Effects of different extraction methods on yield and properties of labdanum products

提取方法 extraction methods	得率/% yield	气味 odors	性状 properties and appearances	在95%乙醇中的溶解性 solubility in 95% alcohol
水蒸气蒸馏 steam distillation	0.8	龙涎-琥珀香,香气纯正 ambrā-amber, pure	淡黄色澄清透明的油状物 light-yellow transparent oil	1倍体积 one time volume
苯萃取 benzene extraction	4.8	龙涎-琥珀香,有药草、焦糖气息 ambrā-amber, herb, caramel	深琥珀色膏状物 dark-amber cream	1倍体积 one time volume
超临界CO <sub>2</sub> 萃取 SCFE-CO <sub>2</sub>	6.6	浓郁的龙涎-琥珀香 strong ambrā-amber	淡琥珀色流体 light-amber colour liquid	5倍体积,少许不溶物 five times volume, a few insolubles

由表 1 可见, 水蒸气蒸馏得到的赖百当精油香气最好, 质量最优, 但得率最低, 使用不经济; 有机溶剂萃取的赖百当浸膏得率较高, 但香气杂、溶解性差、颜色深, 所以不适合在高档香产品中使用; SCFE-CO<sub>2</sub> 得到的赖百当萃取物香气近似于精油, 但大大优于有机溶剂萃取的赖百当产品, 并且香气饱满、正宗, 产品溶解性好, 得率最高。综合考虑以上因素得出: SCFE-CO<sub>2</sub> 是赖百当类香料最适合的加工方法。

## 2.2 萃取物化学组成及比较

有机溶剂萃取产品为膏状物, 并且杂质多, 一般不太适合 GC-MS 的测定。作者用 GC-MS 技术对水蒸气蒸馏法和 SCFE-CO<sub>2</sub> 法得到的产品化学组成进行了分析鉴定。通过 HP MSD 化学工作站、NIST98 标准质谱图库和 WILEY275 质谱图库检索, 并通过有关文献<sup>[6-8]</sup> 进行人工检索, 从而确定了 31 种化学成分, 并经 GC-MS 数据处理系统, 按峰面积归一化法计算各组分的相对含量。水蒸气蒸馏法和 SCFE-CO<sub>2</sub> 法产品的化学组成及比较见表 2。SCFE-CO<sub>2</sub> 萃取物总离子流色谱图见图 1。

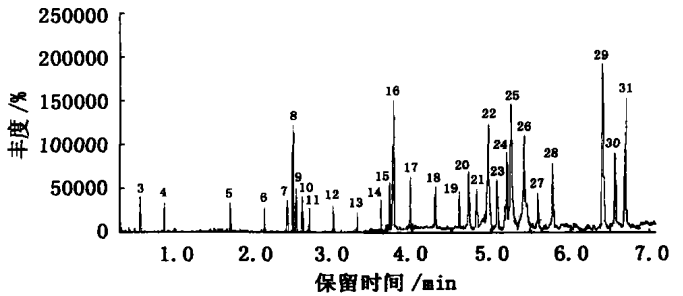


图 1 SCFE CO<sub>2</sub> 萃取物总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of SCFE-CO<sub>2</sub> extract

由表 2 可见, GC-MS 共鉴定出的化学成分为 31 种, 其中 SCFE-CO<sub>2</sub> 法得到 31 种(其中两种痕量), 水蒸气蒸馏法为 26 种, SCFE-CO<sub>2</sub> 法比水蒸气蒸馏法得到的产品多 5 种组分, 另外二者在化合物的组成及含量上均有差异。水蒸气蒸馏的产品成分中, 沸点相对较低的化合物较全, 含量高; 而 SCFE-CO<sub>2</sub> 产品中, 高沸点化合物成分全, 含量高。这主要由于低沸点物易随水蒸气蒸发出来, 而高沸点物相对较难; SCFE-CO<sub>2</sub> 法是根据相似相溶的原理对有机物进行提取, 并且可根据化合物的性质, 通过改变压强、温度等因素来改变溶剂的性质, 从而增强其提取的选择性及提取的效率, 所以 SCFE-CO<sub>2</sub> 法的得率高、成分全。从表 2 还可以看出, SCFE-CO<sub>2</sub> 产品不仅和水蒸气蒸馏产品一样均含有降龙涎香醚、龙涎香醚、雄烷酮和贝壳杉烯等具有龙涎香-琥珀膏香特征香气的化合物外, 还含有高比例的雪松醇、金合欢醇等具有木香、蜜甜香韵的高沸点化合物, 所以 SCFE-CO<sub>2</sub> 得到的产品香气类似于水蒸气蒸馏产品, 并且香气更完整, 定香效果更好。实际上 SCFE-CO<sub>2</sub> 产品中的化学成分多于水蒸气蒸馏精油中的化学成分, 特别是包括含有  $\alpha$ -蒎烯、蒎烯等低沸点物, 但由于总提取物中化学成分多, 且总量大, 所以一些相对含量较低的成分没有列出。

## 3 结 论

3.1 从 3 种提取方法对赖百当产品得率及性能的影响看, 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取(SCFE-CO<sub>2</sub>) 法的产品得率最高, 为 6.6%, 苯萃取法的为 4.8%, 水蒸气蒸馏法的为 0.8%; SCFE-CO<sub>2</sub> 法产品的品质近似于水蒸气蒸馏得到的赖百当精油, 但大大优于有机溶剂浸膏, 产品香气饱满、正宗, 产品溶解性好, 无残留有毒有害的有机溶剂。综合考虑以上因素得出: SCFE-CO<sub>2</sub> 是赖百当类香料最适合的加工方法。

3.2 GC-MS 分析方法对水蒸气蒸馏产品和 SCFE-CO<sub>2</sub> 产品的化学组成进行鉴定, 共得到 31 种化学成分, 其中 SCFE-CO<sub>2</sub> 法的为 31 种, 水蒸气蒸馏产品为 26 种, 相比而言 SCFE-CO<sub>2</sub> 产品中的化学成分更为全面。

3.3 SCFE-CO<sub>2</sub> 萃取物不仅含有降龙涎香醚、龙涎香醚、雄烷酮和贝壳杉烯等具有龙涎香-琥珀膏香特征香气的化合物, 还含有高比例的雪松醇、金合欢醇等具有木香、蜜甜香韵的高沸点化合物, 所以香气较水蒸气蒸馏精油更完整, 定香效果更好。

表2 水蒸气蒸馏精油和 SCFE-CO<sub>2</sub> 赖百当萃取物主要化学组成及比较Table 2 Comparison of main chemical components of the steam distillation oil and SCFE-CO<sub>2</sub> extract of labdanum

序号 No.	化合物 compounds	保留时间/min retention time	相对含量 relative contents/ %	
			SCFE-CO <sub>2</sub> 萃取物 SCFE-CO <sub>2</sub> extract	水蒸气蒸馏精油 steam distillation oil
1	$\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -pinene	3.2	痕量 trace	3.1
2	蒎烯 camphene	3.7	痕量 trace	2.2
3	2, 2, 6-三甲基环己酮 2, 2, 6-trimethyl cyclohexanone	5.7	2.3	3.0
4	香芹酮 L-carvone	8.6	1.2	3.3
5	14 烷 tetradecane	17.2	1.2	3.1
6	15 烷 pentadecane	21.3	1.0	2.8
7	丁香酚 eugenol	24.2	1.4	2.1
8	喇叭茶醇 ledol	24.9	6.2	14.3
9	表蓝桉醇 epiglobulol	25.3	2.6	5.3
10	4aR-反-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8a-八氢-4a, 8-二甲基-2-(1-甲基亚乙基)-萘 4aR-trans-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8a-octahydro-4a, 8-dimethyl-2-(1-methylethylidene)-naphthalene	26.2	2.3	3.6
11	降龙涎香醚 ambrox	27.2	1.2	2.6
12	2, 10, 14-三甲基十五烷酮-2 2, 10, 14-trimethyl pentadecan-2-one	30.2	1.5	2.4
13	龙涎香醚 grisalva	33.8	0.9	2.0
14	十六酸 hexadecane	36.1	1.9	3.0
15	$\alpha$ , 2-二甲基-2-(4-甲基-3-戊烯基)-, [1. $\alpha$ . (R <sup>*</sup> ), 2. $\alpha$ .] 环丙基甲醇 $\alpha$ , 2-dimethyl-2-(4-methyl-3-pentenyl)-, [1. $\alpha$ . (R <sup>*</sup> ), 2. $\alpha$ .]-cyclopropanemethanol	37.5	2.3	2.8
16	邻苯二甲酸二丁酯 dibutyl phthalate	37.6	8.4	19.6
17	贝壳杉烯-16 kaur-16-ene	39.8	2.7	8.2
18	9, 12-十八碳二烯酸 9, 12-octadecadienoic	42.9	2.3	3.0
19	雄甾烷酮-6 androstan-6-one	45.9	2.0	1.2
20	3, 7, 11, 15-四甲基-6, 10, 14-十六碳三烯醇-1 3, 7, 11, 15-tetramethyl-6, 10, 14-hexadecatrien-1-ol	47.1	3.0	—
21	十八醛 octadecanal	48.1	2.2	1.1
22	二十烷 heneicosane	49.6	6.4	2.9
23	(2, 2, 6-三甲基-二环[4. 1. 0]庚基-1)-甲醇 (2, 2, 6-trimethyl bicyclo[4. 1. 0]hept-1-yl)-methanol	50.6	3.1	—
24	金合欢醇 farnesol	51.9	4.1	0.9
25	环己羧酸, 4-丙基-4-甲氧基苯酯 cyclohexanecarboxylic acid, 4-propyl-, 4-methoxyphenyl ester	52.2	7.8	2.0
26	雪松醇 cedrol	54.1	6.0	2.8
27	1, 21-二十二烯 1, 21-docosadiene	55.6	1.8	—
28	二十七烷 heptacosane	57.6	3.8	1.5
29	二十九烷 nonacosane	64.1	9.0	1.1
30	5-羟基-7-甲氧基-2-(4-甲氧基苯基)-4氢-1-苯并吡喃-4-one 5-hydroxy-7-methoxy-2-(4-methoxyphenyl)-4H-1-benzopyran-4-one	65.6	4.2	—
31	1-氢-吡唑-1-(9-borabicyclo[3. 3. 1]non-9-yl)-3, 5-bis(1, 1-dimethylethyl)-4-ethyl-1H-pyrazole	66.9	7.4	—

## 参考文献:

- [1] FUJIKURA Y, TANAKA S. Treated labdanum oil, process for preparing the same, novel ketone compound, and perfume composition containing the same [P]. WO Patent: 0 634 474, 1995.
- [2] 曹增裕, 张启, 杨爱玲, 等. 岩蔷薇微提工艺改进的研究 [J]. 香料香精, 1985, 5(6): 4-9.
- [3] 张承曾, 汪清如. 日用调香术 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1989.
- [4] FUJIKURA Y, TANAKA S. Treated labdanum oil, process for producing the same and perfume composition containing the same [P]. WO Patent: 0 618 285, 1994.
- [5] 朱自强. 超临界流体技术——原理和应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [6] HELLOSR EPA/NIH. Mass Spectral Data Base and Supplement [M]. Washington: Government Printing Office, 1978-1988.
- [7] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学(2版) [M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [8] 赵瑶兴, 孙祥玉. 光谱解析与有机结构鉴定 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1992.