

# 香子兰精油的超临界 CO<sub>2</sub> 萃取及 GC/MS 分析

张 刘家良 史志强 金家好

(广东工业大学化学工程系, 广州 510090)

**摘要** 采用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取和气相色谱—质谱联用技术, 分析了该方法所得香子兰精油的化学组成, 在其精油的 44 个色谱峰中鉴定出 11 种主要化学成分, 占该精油总量的 80.1%, 其中最高的香草醛为 64.83%。

**关键词** 香子兰; 超临界 CO<sub>2</sub> 流体; 化学成分; 萃取

**中图分类号** S 571.101

当流体处于其临界点之上时, 称之为处于超临界状态, 这时的流体称之为超临界流体. 19 世纪, 科学家们发现这种流体既非液体, 也非气体, 而是介于液、气两态之间的状态, 同时发现了超临界流体既具有液态时的密度, 又有气体所具有的低粘度和极强的渗透性. 这使得超临界流体对许多物质都有良好的溶解能力, 特别是在提取效能方面比传统的溶剂萃取等方法都要优越得多(Vannoort et al, 1990).

近年来采用该技术进行样品的制备 特别是在芳香物质的萃取过程中变得越来越普遍(Hawthorne et al, 1988). 这使得分离样品的时间由原来的几小时甚至十几小时缩短为几十分钟甚至更短, 提取效率高而且样品的质量有保证. 目前人们较多选用的流体是 CO<sub>2</sub>. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取—色谱技术已广泛用于天然产物的分析.

香子兰(*Vanilla planifolia* Andr.), 又名香草兰, 香荚兰, 为兰科, 香子兰属植物. 原产墨西哥, 在我国广东、广西有分布, 福建、海南、云南等省有引种栽培(天然香料手册编委会, 1989). 是名贵的香料作物, 素有“食品香料之王”的美誉. 香子兰独特的香气品质使其成为高级香烟、名酒、茶叶和食品工业中的高级糕点、饼干糖果等配香原料. 此外, 香子兰还可用作神经兴奋剂, 具有治疗瘰病、月经不调和热病等功效(曹孟德等, 1995). 香子兰香料的传统提取方法为乙醇溶剂法, 其缺点是乙醇的体积分数和含水量会影响浸提物的颜色, 同时, 溶剂的浸提和蒸发处理会大大改变香料的风味及芳香性(曹孟德等, 1995). 本文应用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术提取香子兰精油并用 GC/MS 技术分析其化学成分.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料来源及处理

香草兰由中国热带农业科学院农产品加工设计研究所提供.

香草兰精油的提取在美国 ISCO 公司生产的 ISCO100DXCO<sub>2</sub> 超临界萃取装置(图1)上进行, 将样品置于萃取槽内, 以 CO<sub>2</sub> 作为流

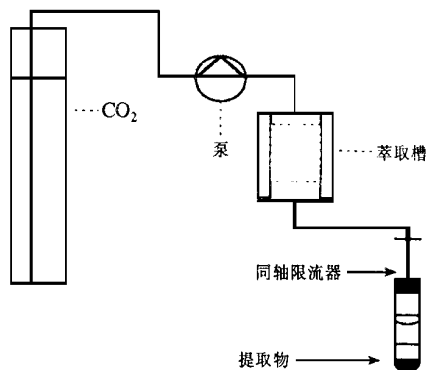


图1 超临界萃取系统示意图

体在  $2.00 \times 10^4$  kPa, 35 ℃ 萃取 2 h, 得淡黄色芳香精油.

1.2 仪器和实验条件

GC/MS 为 HP5972 色—质联用仪.

色谱条件为: HP—5 50 m×0.32 mm, 柱温 80~290 ℃, 程序升温 4 ℃/min, 在 290 ℃ 恒温 30 min; 进样口温度 280 ℃, 接口温度 280 ℃, 进样量 0.3 μL, 载气为氦气.

MS 条件为: 电离能 50 eV, 倍增电压 1 600 V.

定性: 通过色—质联用仪的计算机进行标准谱图库检索, 并参考丛浦珠(1989)报道进行鉴定.

2 分析结果

用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取的香子兰精油成分的气相色谱图见图 2, 定性结果见表 1.

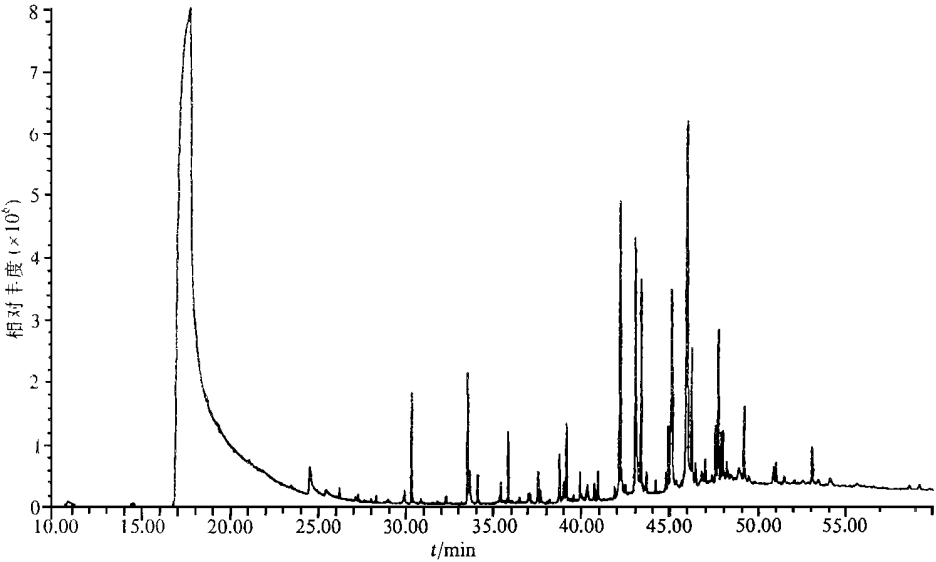


图 2 超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取的香子兰精油成分的气相色谱图

表 1 用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取的香子兰精油化学成分

峰号	化合物	$M_r$	峰面积/%
1	4-羟基-3-甲氧基-苯甲醛	152	64.83
2	对羟基苯甲酸	138	4.92
3	十六酸乙酯	284	0.72
4	亚油酸乙酯	308	5.18
5	9-十八酸乙酯	312	0.45
6	9-二十三烯	322	0.30
7	二十三烷	324	0.47
8	5,8-二乙酰氧基苦橙油醇	338	0.21
9	二十五烷	352	2.18
10	9-十八碳烯醛	266	0.22
11	17-三十五碳烯	490	0.53

### 3 讨论

从表 1 结果可看出, 用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取的香子兰精油成分基本保持了溶剂法的主要香味成分, 其中的主要香气物质香草醛为 64.83%, 比溶剂法的 50% 左右要高, 超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取所得香子兰精油近乎无色, 而溶剂法所得精油的颜色较深(曹孟德等, 1995), 由此可见其质量要优于溶剂法的提取物。

从超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取的香子兰精油成分的气相色谱图可见, 该法提取的精油只含 44 种成分, 其中主要成分只有十几种占总提取物的 80.1%, 比溶剂法提取物中的 200 多种成分要少得多(左国营等, 1996), 这使得其主要香味物质的相对含量大为提高, 因而, 所得芳香精油的香味无疑会更加纯正。另外, 由于超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取的时间只需 1~2 h, 与溶剂法的 40 h 相比(左国营等, 1996), 要节省许多时间, 同时, 又避免了产品因为长时间的提取而被氧化。

由以上结果可知, 应用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取香子兰精油芳香成分, 省时快速, 并且可使精油主要香味物质的相对含量大为提高, 所得芳香精油的香味更加纯正, 其质量要优于溶剂法的提取物。因而值得进一步深入研究并推广应用。

#### 参 考 文 献

- 天然香料手册编委会. 1989. 天然香料手册. 北京: 轻工业出版社, 319
- 左国营, 张 青, 杨 翰. 1996. 国产香荚兰豆成分的 HPLC 法分析. 香料香精化妆品 (2): 1~3
- 丛浦珠. 1987. 质谱学在天然有机化学中的应用. 北京: 科学出版社, 61~66
- 曹孟德, 王君健. 1995. 香子兰加工的基本原理及其浸提物的掺杂检测. 香料香精化妆品 (2): 25~27
- Hawthorne S B, Krieger M S, Miller D J. 1988. Analysis of flavor and fragrance compounds using supercritical fluid extraction coupled with gas chromatography. Anal Chem, 60 (5): 472~477
- Pellerin P. 1991. Supercritical fluid extraction of natural raw materials for the flavor and perfume industry. Perfumer and Flavorist, 16(4): 37~39
- Vannoot R W, Chervet H L, Dejong G J, et al. 1990. Coupling of supercritical fluid extraction with chromatographic techniques. J Chromatography, 505: 45~77

## SUPERCritical CO<sub>2</sub> FLUID EXTRACTION OF *Vanilla* ESSENTIAL OIL AND ITS GC/MS ANALYSIS

Zhang Kun Liu Jialiang Shi Zhiqiang Jin Jiahao

(Dept. of Chemical Engineering, Guangdong Polytechnic Univ., Guangzhou, 510090)

#### Abstract

Essential oil of *Vanilla planifolia* Andr. was obtained with supercritical CO<sub>2</sub> fluid extraction method; its composition being analyzed by GC/MS technique. From 44 chromatographic peaks, 11 chemical components were identified, accounting for 80.1% of the total content of the essential oil. The content of *Vanillin*, with a 64.83% relative content, is the highest.

**Key words** *Vanilla planifolia* Andr.; supercritical CO<sub>2</sub> fluid; chemical components; extraction

【责任编辑 张 砾】