

杭白菊浸膏挥发性成分分析及在卷烟中的应用

许永^{a,b} 向能军^{①b} 沈宏林^{a,b} 高茜^{a,b} 孙川^{a,b} 缪明明^b

^a 昆明理工大学 昆明市 650224)

^b [红塔烟草(集团)有限责任公司技术中心 云南省玉溪市红塔大道118号 653100]

摘 要 采用气相色谱-质谱分析技术(GC-MS)分析了杭白菊浸膏的挥发性成分及其相对含量,共鉴定出118种成分,主要为棕榈酸、 α -姜烯、9,12-十八碳二烯酸、广藿香萜醇、异环柠檬醛、顺-柠檬油精氧化物等。这些物质是构成卷烟香味的重要物质,还有一部分具有消炎、镇痛、平喘等作用。对杭白菊浸膏在卷烟中进行了添加实验,发现添加了杭白菊浸膏的卷烟刺激性明显得到降低、烟香更加柔和、具有更好的抽吸口感。

关键词 杭白菊浸膏, 气相色谱-质谱分析, 卷烟。

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2008)02-0167-06

1 引言

杭白菊(*Hangzhou White Chrysanthemum*)又名杭菊、甘菊、茶菊,产自浙北杭嘉湖平原以桐乡市为主,按照传统工艺技术在当地加工而成。杭白菊既可作饮料,又是重要的中药材,是“浙八味”之一,素有“西湖龙井,杭白贡菊”之美誉;其成品外观花瓣玉白、花蕊深黄,花型较大,花瓣厚实,花朵大小均匀,用开水冲泡后卤汁澄清,呈浅黄色,气清香、味甘微苦。杭白菊具有疏风散热、解毒消肿、利咽明目、降低血压的作用;研究表明,杭白菊提取物可以增强毛细血管抵抗力,降低血液中脂肪和胆固醇含量,具有改善心肌营养、抗炎的作用;具有清除活性氧自由基,对抑制肿瘤、延缓衰老及增强人体免疫力有一定功效^[1-3]。但杭白菊产品在卷烟中的研究报道较少,为开发新的天然烟用香料资源,利用气相色谱-质谱(GC-MS)技术分析了云南产地的杭白菊浸膏中的挥发性成分,并进行了卷烟加香试验。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器: ASE 300 快速溶剂提取仪(美国 Dionex 公司); R-200 旋转蒸发仪(瑞士 Buchi 公司); Clarus 500 气相色谱-质谱联用仪(美国 Perkin Elmer 公司), NIST 02 和 WILEY 7 标准质谱数据库; CIJECTOR 香精注射机(德国 Burghart 公司)。

样品: 杭白菊干品(购于云南强发药业有限公司)。

试剂: 无水乙醇(分析纯,汕头市达濠精细化学品有限公司),二氯甲烷(分析纯,天津市化学试剂三厂),无水硫酸钠(化学纯,天津化学试剂三厂),实验用水为双重蒸馏水。

① 联系人,电话:(0877)2968271; E-mail: xuj3511@sohu.com

作者简介: 许永(1982—),女(白族),云南省大理市人,硕士,主要研究方向: 烟用添加剂。

收稿日期: 2007-11-09; 接受日期: 2007-11-28

2.2 实验方法

2.2.1 杭白菊香原料的制取

称取打碎的杭白菊 100g, 分装于 100mL 不锈钢提取管中, 管两端加装纤维滤片, 以无水乙醇提取杭白菊中的总黄酮。由于压力的改变对提取效率的影响不大, 高压的作用主要是用于维持溶剂在高温下始终处于液体状态, 大多数情况下压力的范围是 7—14MPa^[4], 本实验研究将提取压力设定为 10.34MPa。其他预设条件: 提取温度为 100℃, 提取时间为 10min, 提取压力固定为 10.34MPa, 循环 3 次。提取液浓缩得浸膏, 放入真空干燥器以备用。

2.2.2 同时蒸馏萃取

准确称取 5.0g 杭白菊浸膏放入同时蒸馏萃取装置一端的 500mL 圆底烧瓶中, 加入 200mL 重蒸水和少许沸石, 用电热套加热; 装置另一端为盛有 20mL 二氯甲烷的 50mL 圆底烧瓶, 在 60℃ 下水浴加热, 同时蒸馏萃取 2h。萃取液加入适量已干燥的无水硫酸钠, 放置过夜, 用 Vigreux 柱在 45℃ 和常压下浓缩至 1mL, 进行 GC-MS 分析。

2.2.3 GC-MS 分析

(1) 色谱条件: 色谱柱: PE-5MS 毛细管柱 (30m × 0.25mm × 0.25μm); 进样口温度: 250℃; 载气: 高纯 He; 流速: 1mL/min (恒流); 柱头压: 9.30×10^5 Pa; 进样量: 1μL; 分流比: 20:1; 程序升温: 起始温度 50℃, 停留 2min, 以每分钟 5℃ 的升温速率升至 260℃ 保持 5min。

(2) 质谱条件: 离子源: EI; 电离能量: 70eV; 离子阱温度: 190℃; 传输线温度: 250℃; 扫描范围: 50—550; 检索谱库: WILEY 谱库和 NIST 谱库。

2.2.4 加香实验

称取 0.35、0.7 和 1.05g 杭白菊浸膏, 加入 10mL 无水乙醇, 完全溶解, 用 CIJECTOR 香精注射机按每支烟 10μL 的注入量注入烟支中, 对照样为喷加同量无水乙醇的烟支, 将添加了浸膏的烟支和对照样烟支放入恒温 (22℃ ± 1℃) 恒湿 (相对湿度为 60% ± 2%) 箱内平衡 48h, 评吸小组进行评吸。

3 结果与讨论

3.1 杭白菊浸膏的主要挥发性成分

杭白菊浸膏挥发性成分经由 GC-MS 检测所得的总离子流图见图 1, 经计算机对每个色谱峰的质谱裂解图的 WILEY 谱库和 NIST 谱库的检索, 共鉴定出 118 种主要成分, 并采用峰面积归一化法计算各成分的相对含量。结果 (表 1) 显示, 杭白菊浸膏的主要成分有: 棕榈酸 (6.15%)、α-姜黄烯 (5.96%)、9, 12-十八碳二烯酸 (5.10%)、二十一烷 (4.70%)、广藿香萜醇 (4.31%)、异环柠檬醛 (3.00%)、顺-柠檬油精氧化物 (2.99%)、龙脑 (2.72%)、亚麻酸甲酯 (2.54%)、糠醛 (2.03%), 等。

杭白菊浸膏具有香甜香气、水果香气、烟草烟气等香味特征。杭白菊浸膏中含有的高级脂肪酸能改变烟气粗劣而使其具有淡甜柔和的吸味; 酯类则可提高和改善烟香味; 帖烯和倍半帖烯能够改进和提高烟草的自然风味, 具有香味增效的作用^[5] (见表 2)。

此外, 在杭白菊浸膏中还发现很多物质具有一定的药理作用, 如龙脑, 乙酸异龙脑酯具有镇痛抗炎作用; 藏红花醛对改善心肌供血供氧等方面疗效确切; 丁香烯具有平喘、去痰作用; 樟脑具有清凉、止痒、镇痛、抗菌等作用; 姜黄烯具有清除自由基作用; 松油醇具有较强的平喘作用; β-榄香烯具有抗肿瘤作用和提高机体免疫力的作用, 此外还具有抗菌、抗病毒、改善微循环等作用等。

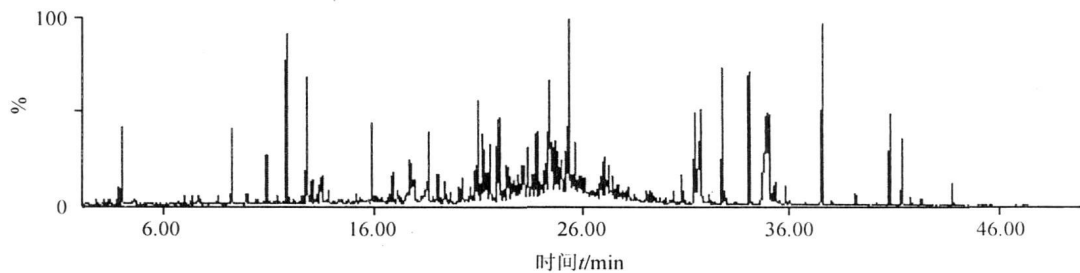


图 1 杭白菊浸膏挥发性成分 GC-MS 总离子流图

表 1 杭白菊浸膏中的主要挥发性成分

保留时间 (min)	相似度	化学成分	相对含量 (%)
2.80	875	苯甲醚 benzyl ether	0.08
3.16	919	3,4-二氢吡喃 3,4-dihydropyran	0.06
3.82	938	5,5-二甲基-2-乙基-1,3-环戊二烯 5,5-dimethyl-2-ethyl-1,3-cyclopentadiene	0.19
3.99	911	糠醛 furfural	2.03
4.59	842	辛酸甲酯 octanoic acid, methyl ester	0.18
5.31	817	2-甲基-2-丁烯酸 2-methyl-2-butenic acid	0.09
5.61	885	2-乙酰基呋喃 2-acetylfuran	0.02
6.92	855	5-甲基-2-糠醛 5-methyl-2-furfural	0.10
7.32	988	1-辛烯-3-醇 1-octen-3-ol	0.10
7.50	886	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-5-hepten-2-one	0.05
7.64	891	1,2,3-三甲基苯 1,2,3-trimethylbenzene	0.09
7.99	919	辛醛 octanal	0.03
8.41	957	1-乙基-3-甲基苯 1-ethyl-3-methylbenzene	0.04
8.51	963	甲基异丙基苯 cymene	0.13
8.61	966	DL-柠檬油精 DL-limonene	0.01
9.20	990	苯乙醛 hyacinthin	1.35
9.45	893	γ-松油烯 gamma-terpinene	0.03
9.65	891	藏红花醛 safranal	0.02
9.80	819	壬醛 nonanal	0.06
9.89	828	顺式芳樟醇氧化物 cis-linalool oxide	0.25
10.25	919	α-异松油烯 alpha-terpinolene	0.02
10.34	948	反式芳樟醇氧化物 trans-linalool	0.08
10.40	851	1-甲基-2-(2-丙烯基)-苯 1-methyl-2-(2-propenyl)-benzene	0.11
10.70	960	L-芳樟醇 L-linalool	0.04
10.84	870	异丁酸-3-己烯酯 isobutanoic acid, 3-hexenyl ester	0.91
11.18	811	甲氧基甲苯 methoxymethylbenzene	0.02
11.39	873	菊酮 chrysanthenone	0.16
11.80	853	异环柠檬醛 isocyclocitral	3.00
11.89	857	反式松香芹醇 trans-pinocarveol	0.12
12.09	933	樟脑 camphor	1.40
12.46	827	十二醇 1-dodecanol	0.02
12.54	880	顺式马鞭草烯醇 cis-verbenol	0.13
12.78	966	龙脑 borneol	2.72
13.01	982	4-松油醇 4-terpineol	0.36
13.25	901	对-异丙基苯-8-醇 p-cymene-8-ol	0.20
13.43	932	α-松油醇 alpha-terpineol	0.39
13.49	894	1,5-对薄荷二烯-8-醇 1,5-p-menthadien-8-ol	0.37
13.82	939	2,3-二氢-1,1,5,6-四甲基-1H-茚 2,3-dihydro-1,1,5,6-tetramethyl-1H-indene	0.20
13.89	878	顺式马鞭草烯酮 cis-verbenone	0.02

续表 1

保留时间 (min)	相似度	化学成分	相对含量 (%)
14.04	894	邻异丙烯基茴香醚 o-isopropenyl-anisole	0.03
14.14	936	香芹醇 carveol	0.04
14.35	888	3-(1-甲基乙基)-苯酚 3-(1-methylethyl)-phenol	0.07
14.43	848	反式马鞭草烯醇 trans-verbenol	0.06
14.72	843	香桉醇 sanbinol	0.03
14.79	944	2-甲基-3-苯基-丙醛 2-methyl-3-phenyl-propanal	0.05
15.16	811	chrysanthenyl acetate	0.14
15.39	831	3,3,6,6-四甲基-1,4-环己二烯 3,3,6,6-tetramethyl-1,4-cyclohexadiene	0.13
15.91	968	乙酸异龙脑酯 isobornyl acetate	1.28
16.15	939	麝香草酚 thymol	0.23
16.91	888	1,2,5,5-四甲基-1,3-环戊二烯 1,2,5,5-tetramethyl-1,3-cyclopentadiene	0.50
16.99	839	6-甲基-1,2,3,5,8,8A-六氢萘 6-methyl-1,2,3,5,8,8A-hexahydronaphthalene	0.12
17.74	902	1,2-二氢-1,1,6-三甲基-萘 1,2-dihydro-1,1,6-trimethyl-naphthalene	1.57
18.27	973	α -蒾澄茄烯 alpha-cubebene	0.14
18.86	876	丙酸苯甲酯 benzyl propionate	0.18
19.27	807	4-甲基-5-异丙烯基-8-癸基-1,3-壬二烯 4-methyl-5-isopropyliden-8-octyl-1,3-diene	0.12
19.42	961	丁香烯 caryophyllene	0.35
20.27	944	橙花叔醇 nerolidol	0.57
20.32	864	α -蛇麻烯 alpha-humulene	0.04
20.48	791	广藿香烷 patchoulane	0.05
20.63	843	岩兰草醇 vetiverol	0.27
20.75	879	β -蒾澄茄烯 beta-cadinene	0.08
20.88	898	β -榄香烯 beta-elemene	0.59
21.01	991	α -姜黄烯 alpha-curcumene	5.96
21.24	951	α -法尼烯 alpha-farnesene	1.34
21.32	980	姜烯 zingiberene	0.75
21.57	876	2,4,4,6-四甲基-6-苯基-1-己烯 2,4,4,6-tetramethyl-6-phenyl-1-heptene	1.03
21.63	961	β -红没药烯 beta-bisabolene	0.23
21.93	949	δ -蒾澄茄烯 delta-cadinene	0.94
22.03	959	β -倍半水芹烯 beta-esquiphellandrene	1.29
22.24	937	1,4-杜松二烯 cadina-1,4-diene	0.30
22.57	823	花柏烯 cuparene	0.24
23.39	822	1-(1,5-二甲基己基)-4-甲基-苯 1-(1,5-dimethylhexyl)-4-methylbenzene	1.34
23.82	851	α -甜橙醛 alpha-sinensal	1.40
24.40	869	T-依兰油醇 T-murolol	1.25
24.48	837	顺柠檬油精氧化物 cis-limonene oxide	2.99
24.71	807	反式二氢香芹醇 trans-dihydrocarveol	0.69
25.40	869	广藿香萜醇 pogostol	4.31
25.54	825	α -古巴烯-11-醇 alpha-copaene-11-ol	0.23
25.66	827	长叶马鞭草烯酮 longiverbenone	0.93
26.12	878	桧脑 juniper camphor	0.39
26.28	872	α -绿叶烯 alpha-patchoulene	0.06
26.41	945	十四醛 tetradecanal	0.08
27.14	804	γ ,4-二甲基-苯正丁醛 γ ,4-dimethyl-benzenebutanal	0.24
27.47	811	肉豆蔻酸 myristic acid	0.59
27.62	987	安息香酸苯甲酯 benzyl benzoate	0.22
27.71	844	α -香附酮 α -cyperone	0.25
28.51	914	苯乙酸苯甲酯 benzoic acid, phenylmethyl ester	0.25
29.07	824	6,10,14-三甲基-2-十五酮 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	0.17
29.48	826	十五酸 pentadecanoic acid	0.15
30.28	901	2-二十五酮 2-pentacosanone	0.04

续表 1

保留时间 (min)	相似度	化学成分	相对含量 (%)
31. 12	833	植醇 isophytol	0. 06
31. 75	964	棕榈酸 palmitic acid	6. 15
32. 08	846	棕榈酸乙酯 ethyl palmitate	0. 15
32. 15	937	十五烷 pentadecane	0. 05
32. 37	959	乙酸癸酯 decyl acetate	0. 03
33. 37	945	十七酸 margaric acid	0. 07
34. 05	971	十八烷 octadecane	2. 84
34. 15	803	2-十九烯 2-nonadecene	0. 06
34. 90	856	9, 12-十八碳二烯酸 9, 12-octadecadienoic acid	5. 10
35. 00	897	亚麻酸甲酯 methyl linolenate	2. 54
35. 15	917	亚油酸甲酯 methyl linoleate	0. 12
35. 27	862	硬脂酸 stearic acid	0. 37
35. 81	947	十九烷 nonadecane	0. 37
35. 99	859	二十醇 1-eicosanol	0. 09
36. 72	848	1-乙基-萘 1-ethyl-naphthalene	0. 07
36. 87	942	二十烷 eicosane	0. 02
37. 58	977	二十一烷 heneicosane	4. 70
39. 16	975	二十二烷 docosane	0. 20
40. 15	819	二十三烷 tricosane	0. 05
40. 77	842	二十五烷 pentacosane	1. 86
42. 27	860	二十九烷 nonacosane	0. 13
43. 75	846	三十一烷 hentriacontane	0. 40
43. 91	824	异龙脑丙酯 isobornyl propionate	0. 03
45. 29	844	三十二烷 dotriacontane	0. 02
45. 57	887	角鲨烯 squalene	0. 02
47. 16	837	三十四烷 tetratriacontane	0. 05

表 2 杭白菊浸膏部分挥发性成分的香气描述

名称	分子式	香气描述
糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	有似焦糖、谷物烘烤气息, 果香和面包香
5-甲基-2-糠醛	C ₆ H ₆ O ₂	浓的、甜香、辛香气味, 甜的焦糖的味道
2-乙酰基呋喃	C ₆ H ₆ O ₂	具有浓烈的香脂香气, 略带焦甜香
香芹醇	C ₁₀ H ₁₆ O	具暖和的药草香, 稍有辛香及葛缕子气息
DL-柠檬油精	C ₆ H ₁₀	具有天然柠檬香味
麝香草酚	C ₁₀ H ₁₄ O	特有的苯酚样的气味, 带有芳香香气, 甜的药物的辛香风味
丁香烯	C ₁₅ H ₂₄	具有特异气味, 其香味处于丁香和松节油之间
异环柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	香气清鲜有力, 飘逸带叶青气的果香, 又有些防臭木样香气
苯乙醛	C ₈ H ₈ O	有浓郁的玉簪花香气
岩兰草醇	C ₁₅ H ₂₄ O	具有类似檀香的香气, 香气悦人且持久
橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	有淡而愉快的木香, 花香、并略有青草气
α-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	具有松木和丁香的香气
苯甲醚	C ₇ H ₈ O	有芳香气味

3. 2 加香效果

杭白菊浸膏在烟草中的加香试验经过评吸小组评吸, 得到以下的评吸结果(表3), 该结果表明: 杭白菊浸膏能明显改善和修饰试验的 3 种单料烟叶的烟气, 有效降低这些烟叶的地方性杂气, 柔和烟香, 改善余味, 减少刺激感, 特别是能赋予烟丝一种特殊的自然风味。

我国幅员辽阔, 资源丰富, 中草药更是有着几千年的使用历史, 但用于烟草加香加料的时间还

不长。随着人们对吸烟与健康问题的关注,使得中草药在烟草卷烟的加香加料有着很广阔的发展空间,因此,加强对中草药添加剂在卷烟中的应用研究是非常有意义的。

表 3 杭白菊浸膏加香评吸结果

试验卷烟	用量(%)	评吸结果
云南 C3F	0.00	香气质中等,香气量有,杂气重,刺激性有,余味欠舒适。
	0.05	烟香增加,烟气浓度和甜润感有提高,烟气质中等,杂气稍轻,余味舒适。
	0.10	自然烟香略有破坏,除杂明显,余味舒适。
	0.20	谐调性稍欠,口感稍有不适。
	0.00	香气质中等,烟气粗糙,刺激性较大,余味欠舒适。
湖南 B2F	0.05	香气圆润,粗糙感和刺激性改善,余味尚舒适。
	0.10	自然烟香略有破坏,杂气微有,余味舒适。
	0.20	调谐性稍欠,口感稍有不适。
山东 X2L	0.00	香气质较差,香气量较少,杂气重,刺激性有,劲头较小,余味尚舒适。
	0.05	香气质增加,地方性杂气有所减少,余味舒适。
	0.10	自然烟香略有破坏,香气量略有增加,地方性杂气有减少,余味明显改善。
	0.20	谐调性稍欠,地方性杂气明显减少,烟气浓度有明显提高。

参考文献

[1] 黄亚非,张永明,陶玲等. 广东野菊花挥发油的化学成分[J]. 分析测试学报,2001, 20(6): 40—41.
[2] 张驰,彭少麟,南蓬等. 微甘菊花挥发油成分分析[J]. 中药材,2001, 24(5): 341—342.
[3] 卢金清,李竣. 金菊花挥发油化学成分的GC-MS分析[J]. 中药材,2001, 24(9): 642—643.
[4] Palma M, Pineiro Z, Barroso C. In Line Pressurized Fluid Extaction Solid Phase Extraction for Determining Phenolic Compounds in Grapes[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 968(1/2): 1—6.
[5] 合肥经济技术学院. 《日用香料香精》试用教材[M]. 合肥: 合肥经济技术学院, 1992. 10.

Analysis of Volatile Components of Hangzhou White Chrysanthemum Extract and Applications in Cigarette

XU Yong^{a, b} XIANG Neng-Jun^b SHEN Hong-Lin^{a, b}
GAO Qian^{a, b} SUN Chuan^{a, b} MIAO Ming-Ming^b

a(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, P. R. China)
b(R & D Center of Hongta Tobacco Group Co., Ltd., Yuxi, Yunnan 653100, P. R. China)

Abstract The volatile components in the extract of hangzhou white chrysanthemum were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry, 118 kinds of compositions were identified, and the major compounds are palmitic acid, alpha-curcumene, 9, 12-octadecadienoic acid, pogostol, isocyclocitral, cis-limonene oxide, and so on. Most of the components are the important components in cigarette smoke. It offers a possibility of the quality control on the extraction of Hangzhou white chrysanthemum by using it's fingerprint. Some of them have a diminish inflammation, ease pain and asthma-cure effects. The extract was used as cigarette addictive, and the smoking quality of cigarette was obviously improved .