

乙醇提取刺槐花浸膏及其在烟草中的作用研究^{*}

作者

中国烟草总公司郑州烟草研究院, 河南郑州 450001

..... 周富臣 王月侠 李炎强 郭学科

作者简介

周富臣(1963-), 男, 河南西平人, 工程师, 学士, 主要从事烟草化学和香精香料科研工作。

E-mail: zhouluchen @126. com

摘要

利用乙醇提取槐花浸膏, 对不同提取温度、不同提取时间对刺槐花浸膏产率的影响及最佳提取时间进行了研究, 利用 GC/ MS 对刺槐花浸膏二氯甲烷可溶物进行了分析鉴定, 共鉴定出了 22 种成分。进行了卷烟加香作用评价, 结果表明, 刺槐花浸膏在增加卷烟抽吸香气量、改善干燥程度方面有作用。

关键词

刺槐花 浸膏 香味成分 卷烟加香 气相色谱/ 质谱

Studies on the Extraction of Flower of *Robinia pseudoacacia* L. by Ethanol and its Application in Cigarettes

ZHOU Fuchen WANG Yuexia LI Yanqiang GUO Xueke

(Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China)

Abstract Flower of *Robinia pseudoacacia* L. was extracted by ethanol, 22 dichloromethane-soluble components were identified by GC/ MS. The extract of flower of *Robinia pseudoacacia* L. was added to tobacco for evaluation. The results showed that the extract of flower of *Robinia pseudoacacia* L. can improve the aroma quality of cigarette and decrease dry degree of smoking.

Key words flower of *Robinia pseudoacacia* L. concrete flavor components cigarette flavoring GC/ MS

刺槐花为刺槐(*Robinia pseudoacacia* L.) 所开的鲜花。槐树是落叶乔木, 属豆科植物, 每年春季 4 月份前后开花。我国野生槐树资源十分丰富, 人工栽培也非常广泛。刺槐花具有浓郁的清甜香气, 有抗菌、凝血、清凉止血、清肝明目等功效, 可入中药, 同时也是人们喜欢食用的鲜花。为了给中式卷烟提供新型的天然香原料, 同时提高刺槐花资源的利用率, 本文用乙醇提取刺槐花, 对所得刺槐花浸膏二氯甲烷可溶物成分进行了 GC/ MS 分析, 并进行了刺槐花浸膏在卷烟中的加香作用评价研究。为更好地开发利用我国槐花资源提供科学的依据。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

刺槐花(采自河南中牟黄泛区农场, 晾晒烘干保存)

无水乙醇(分析纯, 天津市化学试剂三厂)

食用酒精 95%(新乡市酒精厂)

1.2 仪器

电子天平 BP121S 感量 0.0001 g (塞多利斯)

电子天平 TD 感量 0.1 g (浙江余姚天平仪器有限公司)

电子天平 DS-671 感量 2 g (上海寺岗电子有限公司)

旋转蒸发仪 RE-6000 海亚荣生化仪器厂

旋转蒸发仪 RE-201 巩义市予华仪器有限公司

气质联用仪 6890N GC/ 5975 MS 美国惠普公司

实验室香精香料注射仪 CILECTOR burghart 公司

1.3 实验方法

1.3.1 槐花浸膏提取

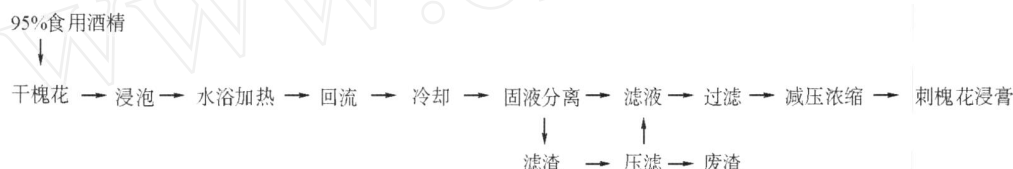
称取一定量干刺槐花, 装填入脱脂棉纱制成的布袋后放入索氏提取器中, 按 1 : 12 加入 95% 食用酒精。水浴 82℃ 回流 n h。冷却, 将烧瓶中液体倒入相应的烧杯中, 并将刺槐花中残留的液体压出, 合并液体。过滤, 旋转蒸发仪减压蒸馏, 制得浸膏。

1.3.2 刺槐花浸膏分析

^{*} 基金项目: 院长基金资助。

收稿日期: 2008-7-14 修回日期: 2008-12-10

将刺槐花提取物进行同时蒸馏萃取:同时蒸馏萃取装置一端接刺槐花提取物(0.5 g 刺槐花浸膏)及 350 mL 水的 1 000 mL 平底烧瓶,使用可控制电压的电炉进行加热。同时蒸馏萃取装置的另一端接盛有 40 mL 二氯甲烷的 100 mL 烧瓶,该端在水浴锅上加热,水浴温度为 60 。同时蒸馏萃取进行 2 h。同时蒸馏萃取完成后,进行 GC/MS 分析。GC/MS 条件:HP-INNOWAX 毛细管柱:30 m × 0.2 mm(i.d) × 0.33 μm(d.f),载气为 He,柱流速:0.6 mL/min,进样口温度 250 ;程序升温:60 (1 min) $\xrightarrow{2^\circ/\text{min}}$ 210 (50 min);进样量 2 μL,分流比 10 :1,电离电压 70 eV,电离方式:EI,离子源温



2.2 不同提取温度对产率的影响(提取时间为 7 h)

称量干刺槐花 50.0 g,装入 1 000 mL 圆底烧瓶中,加入 600 g 95 %食用酒精浸泡 1 h。安装回流冷凝装置,放置到恒温水浴锅中加热,在 40 加热 7 h。关闭加热,取出烧瓶冷却。将烧瓶中液体倒入到 1 000 mL 烧杯中,并将刺槐花中残留的液体压出,合并液体。过滤,滤液转入 1 000 mL 圆底烧瓶。在水浴温度为 35 ~ 42 ,真空度为 0.085 ~ 0.092 MPa 条件下,用旋转蒸发仪减压蒸馏。待烧瓶中液体体积浓缩到 150 mL 左右时,将液体分次转移到 100 mL 梨形瓶中减压蒸馏,最后得浸膏 5.575 g,产率为 11.15 %。

表 1 乙醇提取温度对产率的影响

温度/	40	50	60	70	80
产率/ %	11.15	12.84	15.36	17.16	20.36

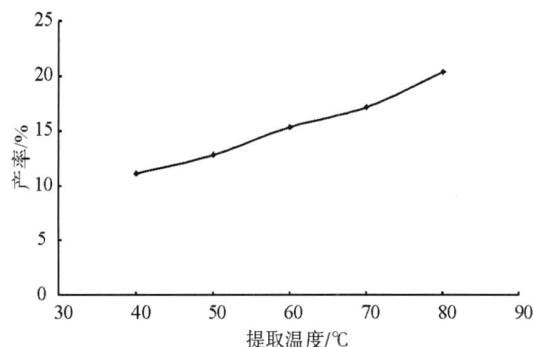


图 1 提取温度对产率的影响

如图 1 所示,随着提取温度的提高,产率逐步增加,且增加速度较快。选择提取温度条件为 80 。

2.3 提取时间对刺槐花浸膏产率的影响

度 200 ,传输线温度 280 ,质量数范围:30 ~ 400 amu,使用 Wiley 谱库进行图谱检索、定性,采用气相色谱面积归一化法进行定量。

1.3.3 刺槐花浸膏作用评价

刺槐花浸膏用 95 %食用酒精溶解稀释为 1 %溶液。用 S. H 参比烟加香试验,香精香料注射仪注射,注射量为 0.8 μL/支,浸膏加入量为 10 mg/kg,加香烟支在相对湿度 65 %、温度为 22 ±2 环境放置 24 h 后,由评委按单体香料作用评价方法进行评价和数据处理。

2 结果与讨论

2.1 乙醇提取刺槐花浸膏工艺流程

称量干刺槐花 50.0 g,装填脱脂棉纱制成的布袋后放入索氏提取器中,加入 600 g 95 %食用酒精。水浴 82 回流 3 h。冷却,将烧瓶中液体倒入 1 000 mL 烧杯中,并将刺槐花中残留的液体压出,合并液体。过滤,滤液转入 1 000 mL 圆底烧瓶。在水浴温度为 35 ~ 41.5 ,真空度为 0.085 ~ 0.092 MPa 条件下,用旋转蒸发仪减压蒸馏。待烧瓶中液体体积浓缩到 150 mL 左右时,将液体分次转移到 100 mL 梨形瓶中减压蒸馏,最后得浸膏 9.49 g,产率为 18.98 %。

表 2 提取时间对刺槐花浸膏产率的影响

时间/h	3	5	7	11	15	24
产率/ %	18.98	22.00	25.08	37.46	35.15	33.16

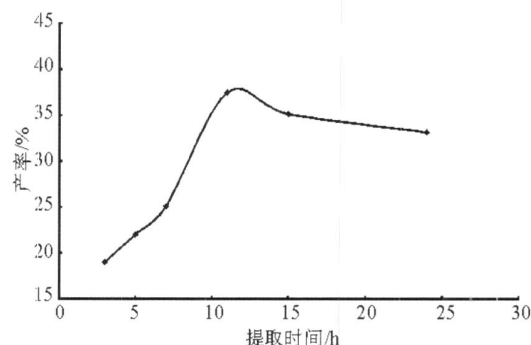


图 2 提取时间对产率的影响

如图 2 所示,提取时间增加,产率增加,提取时间在 11 h 左右产率最高,随后产率回落,随着提取时间的继续延长,产率基本保持不变。

2.4 最佳提取时间的选择

将 3 h、5 h、7 h、9 h、11 h、15 h、24 h 所得浸膏均用 95 %食用酒精配成浓度为 1 %溶液,在 S. H 参

比烟中均注射 0.8 μ L,在相对湿度 65 %、温度为 22 $\pm$ 2 环境放置 24 h 后,由评委进行对比评吸,综合评吸效果,提取时间为 15 h 刺槐花浸膏在卷烟中效

果最佳。依据评吸结果,乙醇提取刺槐花浸膏最佳提取时间为 15 h。

2.5 刺槐花浸膏二氯甲烷可溶物成分 GC/ MS 分析

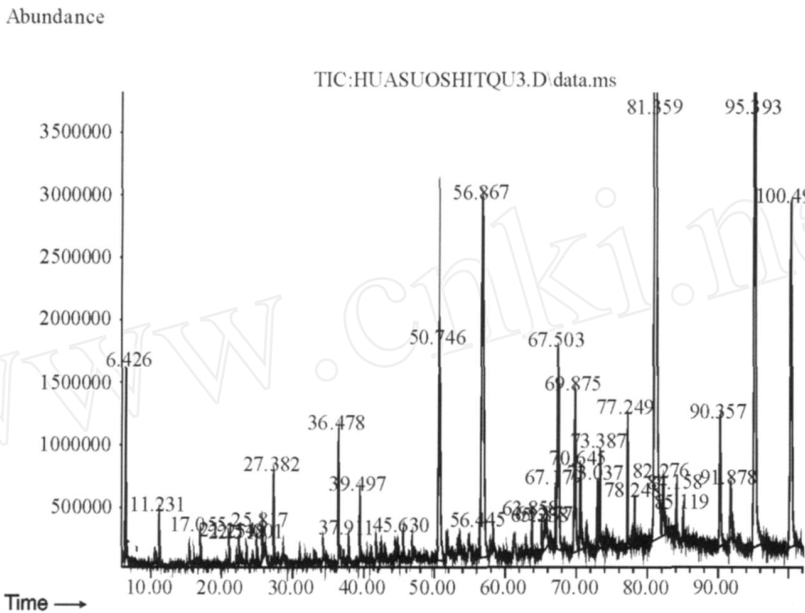


图 3 乙醇提取的刺槐花浸膏二氯甲烷可溶物的总离子流图

表 3 乙醇提取的刺槐花浸膏二氯甲烷可溶物成分 GC/ MS 分析

No.	RT/ min	英文名	中文名	面积/ %
1	11.230	Propanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester	2-羟基丙酸乙酯	0.32
2	17.054	Furfural	糠醛	0.24
3	21.115	1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	0.18
4	22.519	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	5-甲基糠醛	0.14
5	24.998	Butanoic acid, 4-hydroxy-	4-羟基丁酸	0.18
6	25.814	Benzeneacetaldehyde	苯乙醛	0.32
7	36.480	Hexanoic acid	己酸	0.76
8	37.913	Benzyl alcohol	苯甲醇	0.42
9	39.496	Phenylethyl alcohol	苯乙醇	0.42
10	50.749	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl	6,10,14-三甲基-2-十五酮	3.90
11	56.444	n-Decanoic acid	癸酸	0.17
12	65.240	Dodecanoic acid	月桂酸	0.20
13	67.503	9,12-Octadecadienoic acid, ethyl ester	亚油酸乙酯	3.34
14	69.874	9,12,15-Octadecatrienoic acid, ethyl ester, (Z,Z,Z)-	亚麻酸乙酯	2.27
15	70.648	Phytol	植醇	0.98
16	73.384	Tetradecanoic acid	肉豆蔻酸	0.67
17	77.252	Pentadecanoic acid	十五酸	0.89
18	78.248	(Z)-7-Pentadecenol	(Z)-7-十五烯醇	0.37
19	85.117	Heptadecanoic acid	十七酸	0.28
20	91.879	Oleic acid	油酸	0.60
21	95.396	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	亚油酸	10.60
22	100.496	9,12,15-Octadecatrienoic acid, (Z,Z,Z)-	亚麻酸	5.79

乙醇提取:鉴定出了 22 种香味成分,其中酯类成分 3 种,醛类成分 3 种,酸类成分 10 种。含量较高的成分有:6,10,14-三甲基-2-十五酮、亚油酸乙酯、亚麻酸乙酯、亚油酸和亚麻酸等。其中 6,10,14-三甲基-2-十五酮为河南刺槐花特征成分之一。

2.6 乙醇提取的刺槐花浸膏作用评价

如图 4 所示,乙醇提取的刺槐花浸膏 10 mg/ kg 在 S. H 参比卷烟中在增加香气量、改善干燥程度方面有作用。

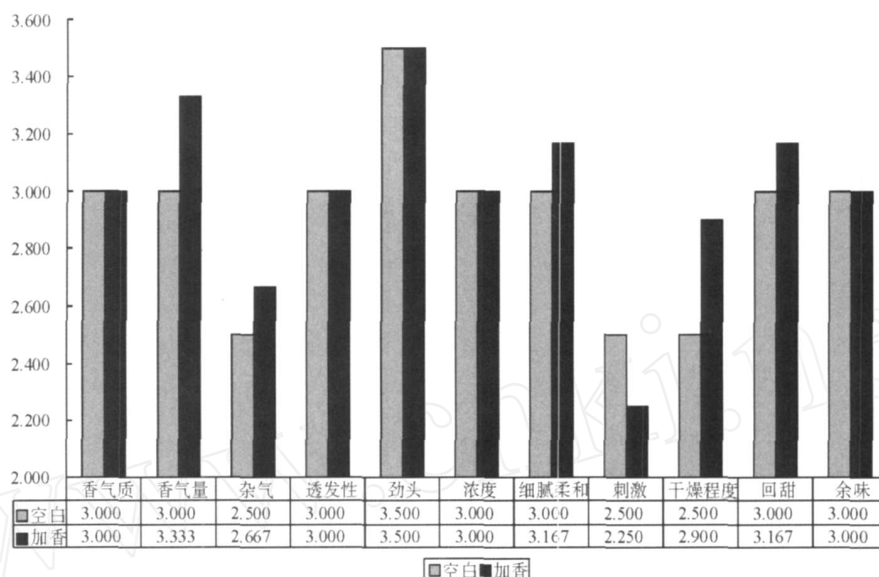


图 4 乙醇提取的刺槐花浸膏 10 mg/kg 在 S. H 参比卷烟中的作用评价

3 结 论

刺槐花浸膏提取最佳条件为:95 %食用酒精,干刺槐花/95 %食用酒精(kg/L)为 1/10 ~ 1/15,提取时间为 15 h,提取溶剂温度为 80 。刺槐花浸膏以 10 mg/kg 加于 S. H 参比卷烟中在增加香气量、改善干燥程度方面有较好作用。因此,乙醇提取刺槐花浸膏在中式卷烟中具有良好的应用前景,为更好地开发利用我国刺槐花资源提供了科学依据。

参考文献

[1] 张承曾,汪清如. 日用调香术[M]. 北京:轻工业出版社,1989.
[2] 张承曾. 天然香料手册[M]. 北京:轻工业出版社,1989.
[3] 胡熙明. 中华本草[M]. 上海:上海科技出版社,1996.

[4] 刘成梅,游海. 天然产物有效成分的分离与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
[5] 李潘. 中国栽培植物发展史[M]. 北京:科学出版社,1984:1-11.
[6] 龙春焯. 贵州刺槐花精油的化学成分[J]. 天然产物研究与开发,1991,3(3):84-87.
[7] 李兆琳. 刺槐花挥发油化学成分的研究[J]. 兰州大学学报(自然科学版),1993,29(4):124-126.
[8] 贾春晓. 郑州刺槐花挥发油化学成分分析[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版),2004,19(2):15-18.
[9] 键建中. 槐花浸膏和芦丁的超临界 CO₂ 提纯工艺研究[J]. 医药工程设计,2006,27(6):1-3.
[10] 键建中,丁信伟,等. 一种超临界 CO₂ 流体萃取提纯槐花中天然香精油的方法:中国,138380[P]. 2002-11-20.

(上接第 22 页)

维 GC/MS 的分析结果而言,GC × GC-TOFMS 具有更强的分离能力,可定性的组分明显多于一维 GC/MS。根据信息理论,多维系统的信息量等于所有维信息量之和减去交叉信息,交叉信息越多,不能使用的分离空间越多,而正交分离是指两维的分离不相关,两维间交叉信息量为零,峰容量为组成它的二根柱子各自峰容量的乘积,分离度为二柱各自分离度平方和的平方根^[4,5]。通过比较两种分析方法得到的化学成分,由 GC × GC-TOFMS 得到的结果更符合该香精的评吸结果。这种分析方法分辨率高、峰容量大、灵敏度高、定性分析结果可靠,有利于更全面地认识香精的化学成分,更准确地认识香精的组成与功能之间的关系。为增强加香配方研究的科学性、提高调香工作的效率提供有力的

支持。

参考文献

[1] B. C. Madsen, H. W. Lale. Qualitative and quantitative in situ fluorometry of citrus oil thin-layer chromatograms [J]. J. Chromatogr., 1970, 50: 288-291.
[2] 鹿洪亮,赵明月,刘惠民,薄云川. 全二维气相色谱/质谱的原理及应用综述[J]. 烟草科技,2005,3:22-25.
[3] 朱书奎,路鑫,邢钧,等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱用于烟用香精化学组分的分析[J]. 分析化学,2006,34(2):191-195.
[4] Frysinger G. S., Gaines R. B., J. High Resol. Quantitative determination of BTEX and total aromatic compounds in gasoline by comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography (GC × GC) [J]. Chromatogr., 1999, 22(4):195-200.
[5] 许国旺,叶芬,孔宏伟,等. 全二维气相色谱技术及其进展[J]. 色谱,2001,19(2):132-136.