

水香薷香料的制备及挥发性成分分析

白晓莉¹, 郑琳², 刘煜宇², 周丽娟², 李仙², 端李祥², 孔祥勇², 董伟¹

(1 红塔烟草(集团)有限责任公司, 玉溪 653100
2 云南瑞升烟草技术(集团)有限公司, 昆明 650106)

摘要: 以水香薷原料制备香料。采用同时蒸馏萃取装置收集挥发性成分并用气相色谱-质谱仪对该香料挥发性成分进行分析和鉴定, 经毛细管色谱分离出 32 种组分, 确认了其中的 19 种成分, 并用面积归一化法测定了各种成分的峰面积, 其主要成分为: 油酸乙酯 (24.22%)、乙酸丁香酚酯 (11.71%)、邻苯二甲酸丁基酯 2-乙基己基酯 (11.43%)、十六酸乙酯 (8.66%)、邻苯二甲酸二丁酯 (5.51%)、 α -愈创木烯 (3.97%)、3-烯丙基-6-甲氧基苯酚佳味备酚 (3.24%)、棕榈酸 (2.8%)、脱氢香薷酮 (2.21%)、肉豆蔻酸 (1.7%)、硬脂酸乙酯 (1.57%)、邻苯二甲酸二辛酯 (0.88%) 等。

关键词: 水香薷; 香料; 同时蒸馏萃取; 挥发性成分; 气相色谱-质谱法

中图分类号: TS202.3 文献标识码: A 文章编号: 1006-2513(2011)03-0144-03

E Ischoltzia kachlensis prain as flavor and the analysis of volatile composition

BAI Xiaoli¹, ZHENG Lin², LIU Yu-yu², ZHOU Lijuan²,
LI Xian², DUAN Lixiang², DONG Wei¹

(1 Hongta Tobacco (Group) CO., LTD., Yuxi 653100
2 Yunnan Rascend Tobacco Technology (group) CO., LTD., Kunming 650106)

Abstract The perfume as flavor which produced with *E Ischoltzia Kachlensis prain* were distilled. The volatile compositions in the perfume were prepared with simultaneous distillation and extraction equipment (SDE). They were isolated and identified by capillary GC-MS method. 32 peaks were isolated and 19 compounds were identified. The relative contents of the total peak area were determined by area normalization method. The main volatile compositions were Ethyl Octanoate (24.22%), Phenol 2-methoxy-4-(2-propenyl)-, acetate (11.71%), 1,2-Benzenedicarboxylic acid butyl-2-ethylhexyl ester (11.43%), Hexadecanoic acid ethyl ester (8.66%), Dibutyl phthalate (5.51%), α -Guaiene (3.97%), 3-Allyl-6-methoxyphenol (3.24%), n-Hexadecanoic acid (2.8%), Dehydroescholtzia ketone (2.21%), Tetradecanoic acid (1.7%), Octadecanoic acid ethyl ester (1.57%), Bis(2-ethylhexyl) phthalate (0.88%), etc.

Key words *escholtzia kachlensis prain*; flavor; SDE; volatile composition; GC-MS

水香薷又名湿地香薷 (*E Ischoltzia Kachlensis prain*), 广西又叫猪草草, 广泛分布于广东、广西、四川、云南、江西、湖南等省。水香薷为食药兼用品种, 少数民族把水香薷当菜食用。目前

收稿日期: 2011-12-23

基金项目: 云南中烟工业公司项目“中式卷烟清香型风格品类特征的研究(2009JC05)”。

作者简介: 刘煜宇(1971-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为天然香精香料产品开发。

水香薷的相关研究报告不多,一般是研究水香薷所含化学成分^[1-10],而关于开发香料的有关报道极为鲜见。水香薷作为一种潜在的香料资源,极具开发利用价值。本研究以云南水香薷为原料,经传统工艺提取分离处理后,制备天然植物香料,利用同时蒸馏萃取技术(SDE)和气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术,分析了水香薷香料中的挥发性成分,以期对水香薷香料的综合利用提供数据支持及开发参考。

1 材料与仪器

1.1 材料与试剂

云南水香薷(市售); φ (乙醇)=95%(食品级);无水硫酸钠(AR,广东汕头市西陇化工厂);二氯甲烷(AR,天津市博迪化工有限公司)。

1.2 仪器与设备

KBF恒温恒湿箱(路易企业有限公司);HXC576血液冷藏箱(青岛海尔特种电器有限公司);Centrifuge 5804R冷冻离心机(德国Eppendorf);SHZ-D(III)循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司);电热水浴锅(北京泰克仪器有限公司);101-0-S电热恒温鼓风干燥箱(上海跃进医疗器械厂);HR1727/06/BC飞利浦搅拌机(珠海经济特区飞利浦电器有限公司);KDM型调温电热套(山东鄄城华鲁电热仪器有限公司);同时蒸馏萃取设备(实验室自制);BUCHIR-3000型旋转蒸发仪(瑞士BUCHI公司);6890N/5973N气相色谱/质谱联用仪(美国Agilent公司);电子天平(上海梅特勒-托利多仪器有限公司)。

2 方法

2.1 水香薷提取物的制备

用电子天平称取水香薷1000g放入HR1727/06/BC飞利浦搅拌机中打碎,取出物料放入圆底烧瓶中,并在圆底烧瓶中加入10倍自来水和沸石,用KDM型调温电热套加热圆底烧瓶,检查整套设备的密闭性,确认整套设备不漏气后,回流提取2h待提取分离完全后,将圆底烧瓶中提取液回收。提取液抽滤后,用BUCHIR-

3000型旋转蒸发仪浓缩至100g时,加入5倍 φ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)=95%进行回溶。回溶液放入BD-618G卧式冷冻柜(-20℃)48h抽滤,滤出上清液用BUCHIR-3000型旋转蒸发仪浓缩制得水香薷提取物。

2.2 同时蒸馏萃取

取水香薷提取物25g放入同时蒸馏萃取装置一端的500mL圆底三口烧瓶中,加入250mL蒸馏水,用KDM型调温电热套加热;装置的另一端为盛25mL二氯甲烷的100mL圆底烧瓶,在60℃下水浴加热,同时蒸馏萃取3h,二氯甲烷萃取液用无水硫酸钠干燥后置于4℃CHXC576血液冷藏箱中过夜,过滤,并把滤液倒入浓缩瓶中用Vigreux柱浓缩至约1mL,浓缩液用于GC-MS分析。

2.3 GC/MS分析条件

气相色谱条件:毛细管柱:HP-5MS(30m \times 0.25mm \times 0.25 μm);进样温度:240℃,载气:He,1.0mL/min,分流比:25:1;进样体积为2 μL ;程序升温,起始温度50℃保持1min,以10℃/min速度上升到260℃,保持260℃5min结束。GC-MS接口温度:280℃。

质谱条件:EI方式,离子源温度:200℃,离子化电压:70eV,扫描范围:35-455amu,扫描速率:1.65scan/s

谱图检索:采用WileyNist谱图库进行检索。

2.4 质谱图的鉴定

通过检索WileyNist谱图库,并结合标准质谱图和有关文献^[11],确定挥发性成分。并用色谱峰面积归一化法测定得各挥发性成分的峰面积。

3 结果与讨论

3.1 水香薷提取物挥发性成分

据表1可知,水香薷提取物的成分共鉴定出32种化合物,所得质谱图经计算机质谱数据库检测与标准图谱核对,确认了其中的19种成分,利用归一化测定了各种成分的峰面积,其主要成分为:油酸乙酯(24.22%)、乙酸丁香酚酯(11.71%)、邻苯二甲酸丁基酯2-乙基己基酯(11.43%)、十六酸乙酯(8.66%)、邻苯二甲酸二丁酯(5.51%)、 α -愈创木烯(3.97%)、3-

烯丙基-6-甲氧基苯酚佳味备酚 (3.24%)、棕榈酸 (2.8%)、脱氢香薷酮 (2.21%)、肉豆蔻酸 (1.7%)、硬脂酸乙酯 (1.57%)、邻苯二甲酸二辛酯 (0.88%) 等。

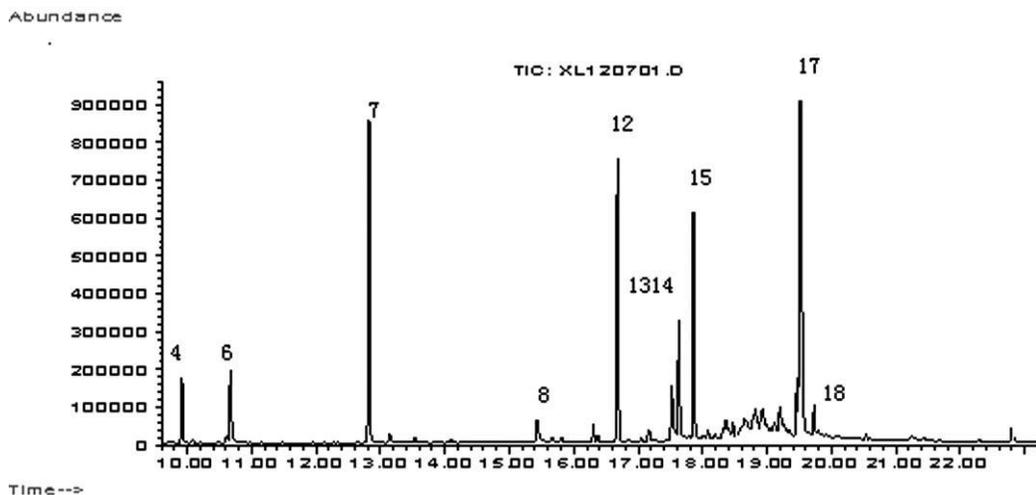


图 1 水香薷提取物挥发性成分的总离子流图

Fig 1 Gas chromatogram of volatile compositions in the perfume of *E. Ischoltzia Kachhensis prain*

3.2 GC-MS分离鉴定出的水香薷提取物挥发性成分

表 1 水香薷提取物挥发性化学成分

Table 1 The volatile compositions in the perfume of *E. Ischoltzia Kachhensis prain*

PK	RT /min	Library / ID	Areas (%)
1	2.69	甲苯 Toluene	0.21
2	5.02	己酸 Hexanoic acid	0.29
3	6.16	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	0.31
4	9.92	脱氢香薷酮 Dehydroescholtzia ketone	2.21
5	10.62	1-甲基-2-(3-吡啶基)吡咯烷 1-methyl-3-(2-(N-methylpyrrolidinyl))pyridine	0.26
6	10.68	3-烯丙基-6-甲氧基苯酚佳味备酚 3-Allyl-6-methoxyphenol	3.24
7	12.82	乙酸丁香酚酯 Phenol 2-methoxy-4-(2-propenyl)-, acetate	11.71
8	15.44	肉豆蔻酸 Tetradecanoic acid	1.7
9	15.67	苯甲酸苄酯 Benzyl Benzoate	0.34
10	15.82	肉豆蔻酸乙酯 Tetradecanoic acid ethyl ester	0.4
11	16.38	植酮 2-Pentadecanone 6-10-14-trimethyl-	0.33
12	16.69	邻苯二甲酸丁基酯 2-乙基己基酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid butyl 2-ethylhexyl ester	11.43
13	17.52	棕榈酸 n-Hexadecanoic acid	2.8
14	17.64	邻苯二甲酸二丁酯 Di-butyl phthalate	5.51
15	17.87	十六酸乙酯 Hexadecanoic acid ethyl ester	8.66
16	18.66	α-愈创木烯 α-Guaiene	3.97
17	19.52	油酸乙酯 Ethyl Oleate	24.22
18	19.73	硬脂酸乙酯 Octadecanoic acid ethyl ester	1.57
19	22.82	邻苯二甲酸二辛酯 Bis(2-ethylhexyl) phthalate	0.88

(下转第 157 页)

3 结论

(1) 通过单因素和正交试验确定了苦瓜皂苷最佳提取工艺条件: 即苦瓜皂苷提取工艺条件为乙醇浓度为 70%, 料液比为 1:15, 温度 55℃, 提取时间 2.5h, 在此条件下苦瓜皂苷的提取量为 29.16mg/g 苦瓜粉;

(2) 对最佳提取条件下得到的苦瓜皂苷进行树脂分离纯化, 纯化后的苦瓜皂苷进行抗氧化试验, 苦瓜皂苷具有一定抗氧化活性, 不同浓度的苦瓜皂苷对于超氧和对羟自由基的清除有一定的效果, 而且随着浓度的增加, 清除超氧自由基的效果比羟基自由基明显;

(3) 对苦瓜皂苷的提取分离、纯化及体外抗氧化活性分析, 为苦瓜的深加工及开发保健食品提供了基础资料和理论依据, 有关皂苷的结构和生物学活性机理有待进一步研究。

参考文献:

[1] 张卫军, 刘金福, 张平平, 等. 大孔吸附树脂对苦瓜皂甙吸

附特性的研究 [J]. 食品研究与开发, 2008 (2): 5-8.

[2] 张强, 孙玉军, 储俊, 等. 洋葱中黄酮类化合物的提取及其体外抗氧化活性研究 [J]. 中国食品添加剂, 2009 (3): 74-79.

[3] 张连茹, 邹国林, 杨天鸣. 麻黄水溶性多糖的提取及其清除氧自由基作用的研究 [J]. 氨基酸和生物资源, 2000, 22 (3): 24-26

[4] 王建华, 张民, 甘璐, 等. 枸杞多糖-1对羟自由基所致小鼠肝线粒体损伤的作用 [J]. 中国药学, 2001 (10): 22-25

[5] 许莹, 丁虹. 当归多糖对糖尿病小鼠抗氧化功能的影响 [J]. 中华现代内科学, 2004, 1 (3): 196-198

[6] 王先远, 金宏, 许志勤, 等. 苦瓜皂甙抗氧化作用初探 [J]. 解放军预防医学, 2001, 19 (5): 317-320

[7] 陈勋, 于海宁, 唐德松, 等. 苦瓜皂甙快速分离纯化方法研究 [J]. 食品科学, 2004, 25 (2): 114-117

[8] 袁志发, 周静芋编. 试验设计与分析 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2003: 467-478.

[9] Re R, Pellegrini N, Proteggente A, et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay [J]. Free Radical Biology and Medicine, 1999, 26 (9-10): 1231-1237

(上接第 146 页)

4 结论

利用同时蒸馏萃取技术 (SDE) 和气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用技术分析鉴定水香薷提取物的成分, 共鉴定出 32 个化合物。其中主要的酯类物质就占了 63.98%, 而酯类是具有芳香的化合物, 是形成香气的主要因素。水香薷酯类含量较高, 具有明显的清香, 是一种较理想的天然植物香料, 可以作为香料应用于食品、卷烟等方面。

参考文献:

[1] 袁卯祉, 毛志先. 水香薷的化学成分 [J]. 中成药, 1990, 12 (10): 31-32

[2] 彭红云. 香薷植物耐高铜毒害的机制及修复植物材料资源化利用前景 [D]. 杭州: 浙江大学, 2005

[3] 何福江, 石晓峰. 香薷挥发油化学成分的研究 [J]. 药物分

析, 1995, 5.

[4] 李景恩, 聂少平, 杨美艳. 香薷中多糖含量的测定 [J]. 食品科学, 2008, 29 (9): 487-490

[5] 殷建忠, 张雪辉, 周建于. 丽江野生香薷籽油理化性质及营养成分分析与评价 [J]. 现代食品科技, 2009, 25 (1): 101-102

[6] 张忠华, 殷建忠. 唇形科香薷属植物化学成分药理作用及开发应用研究进展 [J]. 云南中医中药, 2008, 29 (8): 48-50

[7] 陈根顺, 李鹏. 江香薷挥发油提取工艺探讨 [J]. 江西中医学院学报, 2008, 20 (5): 55-57

[8] 毛燕, 李祖光, 曹江林. 石香薷挥发油成分分析 [J]. 浙江林学院学报, 2008, 25 (2): 262-265

[9] 李鹏, 陈根顺. 青香薷与江香薷的对比分析 [J]. 江西中医学院学报, 2007, 19 (6): 56-57

[10] 江苏新医学院. 中药大辞典 (附编) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1979, 95-587.

[11] 施钧慧, 汪聪慧. 香料质谱图集 [M]. 北京: 中国质谱学会, 1992