

卜苣(daucosterol)基本一致^[7]。

参考文献:

- [1] 张斯雯. 毛酸浆化学成分及其生物活性的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2007.
- [2] 马哲. 锦灯笼宿萼化学成分的分离与鉴定 [D]. 沈阳: 辽宁中医药大学, 2007.
- [3] 徐润生, 袁珂, 殷明文, 等. 羽芒菊化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(7): 1015-1018.
- [4] 陈柏年. 榭寄生化学成分的研究 [D]. 太原: 山西医科大学, 2007.
- [5] Dong H, Gou Y L, Cao S G, et al. Eicosanones and methylated flavonols from *A momum koenigii* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50: 899-902.
- [6] 田菁, 赵毅民, 栾新慧. 马鞭草的化学成分研究(II) [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(2): 247-249.
- [7] 李全, 许琼明, 郝丽莉, 等. 紫丁香叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(3): 369-371.
- [8] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 [M]. 第 7 分册. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [9] 孙丽仁, 何明珍, 冯育林, 等. 山蜡梅叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(8): 1214-1216.
- [10] 赵倩, 邱莉, 邱峰, 等. 酸浆宿萼的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(3): 151-155.

藏红花挥发油的 GC-MS 分析及其在卷烟中的应用

刘绍华, 黄世杰, 胡志忠, 陈义昌, 白家峰, 农李政, 邹克兴, 黄泰松*

(广西中烟工业有限责任公司技术中心, 广西 南宁 530000)

摘要:目的 研究藏红花挥发油成分及其对提高卷烟吸食品质效果。方法 采用 GC-MS 对藏红花挥发油挥发性成分进行分析和卷烟加香试验。结果 藏红花挥发油中共鉴定出 26 种成分, 主要有藏红花醛、2,4,4-三甲基-3-甲醛-5-羟基-2,5-环己二烯-1-酮、2-羟基-3,5,5-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮、2,2,6-三甲基-1,4-环己二酮、二氢-β-紫罗兰酮、异佛尔酮等。结论 藏红花挥发油具有浓厚的卷烟香气、在卷烟中显著地增加卷烟香气, 降低刺激等作用, 对提高卷烟吸食品质具有很好的效果。

关键词: 藏红花; 挥发油; GC-MS; 卷烟; 加香

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)11-1790-03

藏红花 *Crocus sativus* L. 是鸢尾科番红花属球根类草本植物, 原产西班牙、伊朗和印度等国, 从印度引入西藏。因此, 在我国被称为藏红花、番红花或西红花^[1]。藏红花主要是指花柱上部及柱头, 是一种非常昂贵的香料, 被称为“植物黄金”。藏红花具有活血化瘀、凉血解毒、解郁安神之功效^[2]。由于其提取物具有亮丽的黄色和特殊的香味, 在国际市场上作为高档食品添加剂和食用色素。藏红花酊剂和干制品可用于配制露酒和调味品的香料以及软饮料、烘烤食品与肉类食品的加香。调制特殊风味的菜肴, 如具料兰风味的煨饭和浓炖鱼^[3]。藏红花中的挥发性成分与烟草中的香气很接近, 对提高卷烟的香气值具有很好的效果^[4]。本研究对藏红花中的挥发性成分进行了 GC-MS 分析, 发现其中一些醛、酮类物质与卷烟的致香物质较一致, 如藏红花醛、糠醛、二氢-β-紫罗兰酮、二氢猕猴桃内酯等。藏红花挥发油的卷烟加香试验结果表明, 它对提高卷烟的吸食品质具有很好的效果, 这将为开发藏红花在卷烟中的应用提供可靠的科学依据, 具有重要的理论

价值和应用前景。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂: Agilent 6890GC-5973MS 气质联用仪(美国安捷伦公司); 同时蒸馏萃取装置(市购); HH-6 型电热恒温水浴锅(常州澳华仪器有限公司); KDM 型调温电热套(山东鄞城振兴仪器厂); RE-52 型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂); BINDER 恒温恒湿箱(德国 Binder 公司); CMB120 型卷烟机(德国 Burghart 公司); AB204-S 型电子分析天平(感量 0.000 1 g, 瑞士梅特勒公司); 广西中烟工业有限责任公司库存烟叶。

二氯甲烷、95%乙醇、无水硫酸钠(AR, 广东光华化学厂有限公司); 氯化钠(AR, 广东汕头市西陇化工厂); 藏红花(上海市药材有限公司)由广西中医药研究院赖茂祥研究员鉴定。

1.2 方法

1.2.1 藏红花挥发油的提取与 GC-MS 分析: 将藏红花于 60℃ 下干燥 2 h, 粉碎, 过 40 目筛, 粉末装入棕色瓶中。准确称取 30 g 藏红花粉末, 放入蒸馏萃

①收稿日期: 2010-04-09

基金项目: 广西中烟工业有限责任公司 2008 年科技创新项目

作者简介: 刘绍华(1962-), 博士后, 高级工程师, 主要从事天然产物与烟草的研究工作。

Tel: 15878175458 E-mail: lshaochua18@yahoo.com.cn

取装置烧瓶中,加入 300 mL 蒸馏水、10 g 氯化钠和少许沸石,将该烧瓶接在 SDE 装置一端,用可控温电热套加热。SDE 装置的另一端为盛有 50 mL 二氯甲烷的 250 mL 烧瓶,60 ℃水浴加热,同时蒸馏萃取 3 h。提取液加入 3~5 g 无水硫酸钠(已干燥),放置过夜,滤去无水硫酸钠,提取液在 45 ℃和常压下浓缩至 1 mL,取样进行 GC-MS 分析。

采用的 GC-MS 分析条件:HP-5 (30 m × 0.32 mm, 0.25 μm) 毛细管柱;进样口温度:260 ℃;载气:高纯 He;体积流量:1.0 mL/min(恒流);进样量:1.0 μL;分流比:50:1;程序升温:50 ℃保持 2 min,以 4 ℃/min 升至 260 ℃,保持 15 min。

电离方式:EI;电子能量:70 eV;离子源温度:230 ℃;传输线温度:270 ℃;溶剂延迟:2.50 min;扫描范围: m/z 30~550。

谱图检索:WILEY 谱库和 NIST 谱库。采用峰面积归一化法定量。

1.2.2 加香与评吸:取藏红花挥发油,按挥发油与烟丝量的比例为①空白试验 0:1;② 1.5×10^{-5} :1;③ 3.0×10^{-5} :1 比例添加在高、中、低烤烟型卷烟叶组烟丝上和广西百色、广西桂林、湖南邵阳、贵州遵义、云南昆明、四川宜宾、湖北孝感 7 个不同产地的单料烟叶丝上,于密封袋中室温放置 2 h 后,用 CMB120 卷烟机卷成烟支,放在温度(22 ± 1) ℃和 RH(60 ± 2) % 的恒湿恒温箱中平衡 48 h,由本公司评吸委员会专家评吸。

2 结果与讨论

2.1 藏红花挥发油的主要成分:藏红花挥发油的挥发性成分经由 GC-MS 检测所得的总离子流图,对其每一色谱峰的质谱裂解图进行 WILEY 谱库和 NIST 谱库的检索,选择匹配度高者为其化学组分,共鉴定出 26 种成分,并采用峰面积归一化法计算各成分的质量分数。结果(表 1)显示,藏红花挥发油的主要成分有藏红花醛(34.82%),2,4,4-三甲基-3-甲醛-5-羟基-2,5-环己二烯-1-酮(14.64%),2-羟基-3,5,5-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮(8.70%),2,2,6-三甲基-1,4-环己二酮(4.04%),二氢-β-紫罗兰酮(2.92%),异佛尔酮(2.64%),4-氧化二氢异佛尔酮(2.33%),亚油酸(1.92%),亚麻酸(1.86%),棕榈酸(1.69%)。

藏红花挥发油中含有的藏红花醛具特殊的藏红花样香气,它是由藏红花在储存过程中,由藏红花苷分解而产生的具有藏红花样香气的物质,是云南烟叶的香气成分之一,是β-胡萝卜素在 400 ℃裂解时

表 1 藏红花挥发油中的主要成分

Table 1 Major components in essential oil of saffron

序号	成分	相对质量 分数/%
1	2-甲基巴豆醛	0.14
2	糠醛	0.27
3	5-异丙基-1,3-环戊二烯	0.15
4	3,5,5-三甲基-3-环己烯-1-酮	0.23
5	2-甲基苯甲醛	0.19
6	L-芳樟醇	0.26
7	苯乙醇	0.91
8	异佛尔酮	2.64
9	4-氧化二氢异佛尔酮	2.33
10	二羟基异佛尔酮	1.00
11	2,2,6-三甲基-1,4-环己二酮	4.04
12	3,5-二甲基苯甲醛	0.53
13	藏红花醛	34.82
14	2,6,6-三甲基-2,4-环庚二烯-1-酮	0.77
15	2-羟基-3,5,5-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮	8.70
16	2-(4-乙基苯氧基)-乙醇	0.53
17	2,4,6-三甲基苯甲醛	1.30
18	4,6(Z),8(Z)-巨豆三烯酮	0.84
19	2,4,4-三甲基-3-甲醛-5-羟基-2,5-环己二烯-1-酮	14.64
20	二氢-β-紫罗兰酮	2.92
21	二氢猕猴桃内酯	0.11
22	棕榈酸	1.69
23	亚油酸	1.92
24	亚麻酸	1.86
25	1,2-苯二甲酸单(2-乙基己基)酯	1.67
26	二十烷	0.27

所产生的对卷烟香气有良好影响的香气成分之一,也是白肋烟梅拉德反应物的致香成分之一;二氢-β-紫罗兰酮俗称“桂花王”,具甜蜜的紫罗兰花、桂花气息,带粉香、木香,能增加烟的甜香和类似花香、木香^[5];异佛尔酮带有薄荷香味,能增加烟的土香和甜香;高级脂肪酸能改变烟气粗劣而使其具有淡甜柔和的吸味;芳樟醇氧化物是青香带甜清的木青气息,能增加烟的甜香和青味;此外,还检测出藏红花挥发油中含有一些重要香味物质,虽然量比较少,但也不可忽视它们的作用,如苯乙醇(0.91%)具有青甜玫瑰的气息,香气柔和;糠醛(0.27%)具有似焦糖、谷物烘烤气息、果香、面包香,可赋予卷烟木香、花香、果香和甜香^[6];L-芳樟醇(0.26%)具有典型的类似铃兰的花香香气,能增加烟的甜香和青味;二氢猕猴桃内酯(0.11%)具有特殊的香气,能增进烟草的吸味和香气。

2.2 藏红花挥发油对卷烟吸味的影响:藏红花挥发油的加香评吸结果(表 2)表明:藏红花挥发油在卷烟中具有显著地增加卷烟香气量,提高卷烟的香气

值,具有浓厚的卷烟香气,降低刺激等作用,对提高
卷烟吸食品质具有很好的效果;同时,还具有降低不
同产地单料烟叶所带来的一些地方性杂气和泥土
气,使烟香变得细腻柔和。

表 2 藏红花挥发油添加在卷烟中的评吸结果

Table 2 Result of cigarettes smoking with added volatile oil of saffron

试验样品	添加比例	香气量	杂气	刺激性	协调性	粗糙感	回甜	余味
高档烤烟叶组	1.5×10 ¹⁵ :1	+	+	+	+	0	0	+
	3.0×10 ¹⁵ :1	++	+	++	+	0	0	+
中档烤烟叶组	1.5×10 ¹⁵ :1	+	+	+	+	0	0	+
	3.0×10 ¹⁵ :1	++	++	++	+	0	0	+
低档烤烟叶组	1.5×10 ¹⁵ :1	+	+	+	0	+	0	0
	3.0×10 ¹⁵ :1	++	++	++	+	++	0	+
广西百色 C ₂ F	1.5×10 ¹⁵ :1	+	+	+	0	+	0	+
	3.0×10 ¹⁵ :1	+	++	++	0	++	+	++
广西桂林 C ₃ F	1.5×10 ¹⁵ :1	+	+	+	0	+	+	+
	3.0×10 ¹⁵ :1	++	++	++	0	++	+	+
湖南邵阳 C ₃ F	1.5×10 ¹⁵ :1	+	+	+	0	0	+	+
	3.0×10 ¹⁵ :1	++	++	++	0	0	++	+
贵州遵义 BSF	1.5×10 ¹⁵ :1	0	+	0	+	+	0	+
	3.0×10 ¹⁵ :1	0	++	0	++	++	0	+
云南昆明 B ₂ F	1.5×10 ¹⁵ :1	+	0	+	0	+	0	+
	3.0×10 ¹⁵ :1	++	0	++	0	++	0	++
四川宜宾 C ₃ F	1.5×10 ¹⁵ :1	+	+	+	+	0	0	+
	3.0×10 ¹⁵ :1	++	+	++	+	0	+	+
湖北孝感 C ₂ F	1.5×10 ¹⁵ :1	+	+	+	0	+	0	+
	3.0×10 ¹⁵ :1	++	++	++	0	++	0	++

3 结论

本研究通过 GC-MS 对藏红花中的挥发油成分进行了全面的分析,发现该挥发油中具有烟气中所具有的一些致香物质,如藏红花醛、三甲基- α -环己烯-1-酮类物质及其衍生物,这些物质对卷烟的致香具有一定的效果。加香实验结果表明,藏红花挥发油对卷烟的增香,降低刺激和减少杂气确实具有很好的效果,这将为卷烟增香物质的开发研究奠定扎实的理论基础,具有重要的应用前景。

参考文献:

[1] 陈文浩,赵兵,王晓冬,等. 西红花本草考证 [J]. 中草

药, 2005, 36(增刊): 229-230

[2] 曾水云,杨四海,黄昌华. 西红花药材高效液相色谱指纹图谱研究及不同产地药材谱比较 [J]. 中成药, 2004, 26(9): 689-692

[3] 天然香料手册编委会. 天然香料手册 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1989

[4] 刘绍华,黄泰松,邹克兴,等. 一种增香的天然烟用添加剂及其制备方法和应用 [P]. 中国专利: 200810073565 7, 2008-4-30

[5] 麦秋君. 桂花净油化学成分分析 [J]. 广东工业大学学报, 2000, 17(1): 73-75.

[6] 张悠金,金闻博. 烟用香精香料 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996

《中草药》杂志 2011 年扩版, 欢迎网上在线投稿

在广大读者、作者的大力支持下,《中草药》杂志的稿源十分丰富,为了进一步缩短出版周期,扩大信息量,提高信息传播速度,使创新性文章尽快刊出,从 2011 年第 1 期开始,《中草药》杂志由原 168 页扩版至 208 页,欢迎踊跃投稿。

为提高稿件处理效率,更好地为广大读者和作者服务,天津中草药杂志社已开通网上在线投稿系统。在线投稿请登陆天津中草药杂志社网站: <http://www.中草药杂志社.中国>或 www.tiprpress.com 点击进入《中草药》网页,在页面左侧有“作者登录”链接,第一次登陆按操作说明注册后进行在线投稿,作者可通过“作者登录”进行稿件查询。