

安息香浸膏挥发性成分分析及其在卷烟中的应用

潘连华, 李琪*, 王弘, 黄宇亮, 吴斯伟, 黄瑗 (广西中烟工业有限责任公司, 广西南宁 530001)

摘要 [目的]开发新型烟用天然香原料。[方法]使用旋涡振荡萃取的前处理方法提取安息香浸膏挥发性成分,采用 GC-MS 法分析提取出的挥发性成分。同时进行卷烟加香评吸试验。[结果]共分离鉴定出 60 种挥发性成分,主要有松柏醛、苯甲酸、苧醇、肉桂酸、乙基香兰素、桂酸桂酯、香兰素、肉桂酸甲酯、长叶烯等。卷烟加香评吸试验结果表明,安息香浸膏可用于卷烟加香,明显增强和改善卷烟的香气和吃味,提升卷烟的吸食品质。[结论]该研究可为安息香浸膏作为天然香原料在卷烟中的应用提供参考。

关键词 安息香浸膏;挥发性成分;卷烟;加香

中图分类号 TS 426 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2020)24-0195-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2020.24.055



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Analysis of Volatile Components in Benzoin Extract and Its Application in Cigarette Flavoring

PAN Lian-hua, LI Qi, WANG Hong et al (China Tobacco Guangxi Industrial Co., Ltd., Nanning, Guangxi 530001)

Abstract [Objective] To develop new natural flavor materials for tobacco. [Method] Using vortex oscillation to extract volatile components of benzoin extract, the volatile components were analyzed by GC-MS method, and cigarette flavoring rating test was conducted. [Result] Sixty kinds of volatile components were identified, such as coniferaldehyde, benzoic acid, benzyl alcohol, cinnamic acid, ethyl vanillin, cinnamyl cinnamate, vanillin, cinnamic acid methyl ester, longifolene, etc. Cigarette flavoring rating ceiling test results showed that benzoin extract can be used for the cigarette flavoring, obviously enhance and improve the aroma and taste of cigarettes, improve the cigarette smoking quality. [Conclusion] The study can provide a reference for application of benzoin extract in cigarette as natural flavor material.

Key words Benzoin extract; Volatile component; Cigarette; Flavoring

安息香系安息香科植物白花树的干燥树脂^[1],主要分布在泰国、苏门答腊、越南等地^[2-3],具有开窍醒神、行气活血、镇惊息风、止痛等功效^[4-5]。目前,安息香浸膏作为天然香原料在卷烟中的应用研究尚未见报道,而浸膏中的挥发性成分对于卷烟的吸食品质有着重要的作用^[6]。为开发新型烟用天然香原料,笔者采用旋涡振荡萃取方法提取安息香浸膏挥发性成分,采用气相色谱-质谱联用技术^[7-8]分析安息香浸膏中的挥发性成分,并进行了卷烟加香评吸试验。

1 材料与方

1.1 材料 安息香浸膏,购于上海祺源香精香料有限公司;试验烟,由广西中烟工业有限责任公司提供。

1.2 仪器与试剂 Agilent7890B-5977A 型气相色谱质谱联用仪,美国 Agilent 公司;QL-901 型旋涡振荡器,海门其林贝尔公司;LG10-2.4A 型高速离心机,北京京立离心机有限公司;CMB-120 型小型卷烟机,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-托利多公司。

二氯甲烷(HPLC),迪马科技有限公司;95%乙醇(AR),天津市富宇精细化工有限公司;乙酸苯乙酯(内标,标准品, > 98%),百灵威科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 内标液的配制。称取 0.125 0 g 乙酸苯乙酯于 250 mL 容量瓶中,用二氯甲烷定容,得到 0.50 mg/mL 的乙酸苯乙酯-二氯甲烷内标液。

1.3.2 安息香浸膏挥发性成分的提取。称取安息香浸膏

1.0 g(精确至 0.000 1 g)至 50 mL 离心管中,依次加入 10 mL 蒸馏水、5 mL 内标萃取液,经旋涡振荡器振荡 5 min,然后放入离心机中以 5 000 r/min 的转速离心 5 min,静置后取适量下层有机相,经 0.45 μm 有机滤膜过滤,进行 GC-MS 分析。

1.3.3 气相色谱-质谱条件。色谱条件:HP-5MS(60 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度:280 °C;进样量:1 μL;分流比:5:1;载气:He, 1.0 mL/min;升温程序:50 °C 保持 2 min, 4 °C/min 升温至 280 °C,保持 20 min。质谱条件:EI 离子源,电子能量 70 eV;离子源温度 230 °C;传输线温度 280 °C;四极杆温度 150 °C;电子倍增器电压 1 500 V;溶剂延迟 7 min;质量扫描范围 30~550 amu。

1.3.4 挥发性成分的定量定性分析。使用 NIST 11 标准谱图库检索定性,采用内标法进行定量,安息香浸膏中各挥发性成分的含量按式(1)^[9]计算:

$$X_i = \frac{A_i \times m_s \times 1\ 000}{A_s \times m} \quad (1)$$

式中, X_i 为安息香浸膏中各挥发性成分 i 的含量(μg/g); A_i 为各挥发性成分 i 的峰面积; m_s 为内标物的质量(μg); A_s 为内标物的峰面积; m 为安息香浸膏的质量(g)。

1.3.5 卷烟加香评吸试验。称取未添加任何香料的低、中、高档烤烟型卷烟叶组配方烟丝各 500 g,平衡到含水率(11.8±0.3)%,安息香浸膏先用 95%乙醇稀释至质量分数分别为 0.2%、0.5%、0.8%、1.0%,各取 10 g。用微量喷雾器均匀地喷加在 100 g 烟丝上,对照样喷洒等量的 95%乙醇,充分混匀,密封放置 24 h 后,在恒温恒湿条件下使用 CMB-120 型小型卷烟机分别卷制成烟支,组织评吸专家对以上样品进行感官评吸。

2 结果与分析

2.1 安息香浸膏的主要挥发性成分 安息香浸膏的挥发性成分总离子流图见图 1,共鉴定出 60 种主要化学成分,结果

基金项目 广西中烟工业有限责任公司 2020 年科技创新项目(GXZYZZ2020A002)。

作者简介 潘连华(1971—),男,广西永福人,助理工程师,从事卷烟材料及加工工艺研究。*通信作者,助理工程师,从事卷烟材料研究。

收稿日期 2020-05-26

见表1。安息香浸膏的挥发性成分主要包括酯类15种,有机酸类6种,醛类6种,烯炔类8种,酮类5种,酚类5种,醇类5种等,含量比较高的成分主要是松柏醛、苯甲酸、苯醇、肉桂酸、乙基香兰素、桂酸桂酯、2-苯基-2,3,4,5-四氢-2,5-环氧(1)苯并噁嗪、香兰素、肉桂酸甲酯、长叶烯、4,4-二羟基二苯基甲烷、2,6-二甲基-4-硝基苯酚、4-羟基-3-甲氧基苯乙醇、2,5-二甲基苯甲酸甲酯、2,2-二甲基-1-(2-乙炔基苯基)丙-1-酮、苯甲醛、对羟基苯甲醛、丁香酚、1-石竹烯、肉桂醇等。此外,安息香浸膏中还含有少量的甲酸苄酯、苯丁酮、(+)-环长叶烯、苯乙酮、(+)- α -长叶蒎烯、 δ -杜松烯、高香草酸等。

安息香浸膏中检测到的大多数挥发性成分均能改善卷烟的吸食品质,赋予卷烟独特的香气特征。其中,松柏醛具有木质香韵;苯甲酸、肉桂酸具有增加烟香、改善卷烟口味的效果^[10];苯醇具有果香风味^[11];香兰素、乙基香兰素具有浓烈奶香气息,可增强卷烟奶香香韵,柔和烟气;桂酸桂酯、肉桂酸甲酯具有水果香味,可增强卷烟的果香香韵;丁香酚具

有强烈的丁香辛香气息,可增强卷烟的辛香香韵^[12]。此外,安息香浸膏中还有一些含量不高的重要香味物质,其中,甲酸苄酯、肉桂酸苄酯具有樱桃、草莓等果香香气,可增强卷烟的果香香韵;(+)-环长叶烯、(+)- α -长叶蒎烯、 δ -杜松烯具有松木、针叶及树脂样的气息,可增强卷烟的木香香韵。

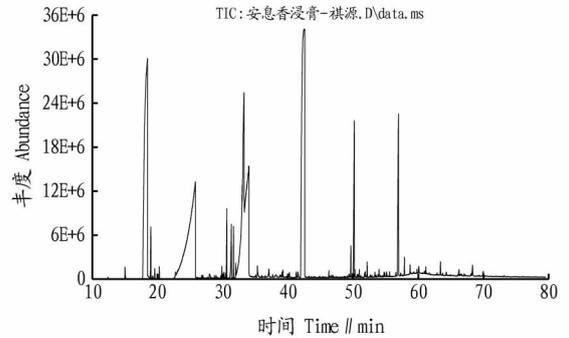


图1 安息香浸膏挥发性成分总离子流图

Fig.1 The total ion chromatogram of the volatile compounds of Benzoin extract

表1 安息香浸膏中的主要挥发性化学成分

Table 1 Analytical results of volatile compounds of benzoin extract

序号 Code	保留时间 Retention time//min	化学成分 Chemical compounds	CAS	相似度 Similarity %	绝对含量 Absolute content// $\mu\text{g/g}$
1	12.382	苯并环丁烯	000694-87-1	97	91.94
2	15.011	苯甲醛	000100-52-7	97	668.91
3	18.255	苯醇	000100-51-6	97	87 295.44
4	19.271	苯乙酮	000098-86-2	94	112.81
5	19.575	甲酸苄酯	000104-57-4	98	360.49
6	23.893	苯甲酸	000065-85-0	96	89 991.72
7	26.771	肉桂醛	000104-55-2	97	66.26
8	26.917	1,4-苯二酚	000123-31-9	94	42.07
9	27.959	肉桂醇	000104-54-1	93	502.01
10	28.711	苯甲酸甲酯	000093-58-3	72	135.73
11	28.968	对苯二甲醛	000623-27-8	80	204.66
12	29.681	(+)- α -长叶蒎烯	005989-08-2	98	110.07
13	29.876	对羟基苯甲醛	000123-08-0	96	666.83
14	30.444	(+)-环长叶烯	001137-12-8	98	187.55
15	30.602	反式肉桂酸甲酯	000103-26-4	97	3 286.22
16	31.316	香兰素	000121-33-5	97	3 858.15
17	31.643	长叶烯	000475-20-7	99	1 943.18
18	31.986	1-石竹烯	000087-44-5	99	643.02
19	33.257	乙基香兰素	000121-32-4	95	32 873.70
20	33.697	反式肉桂酸	000140-10-3	97	70 719.96
21	35.075	δ -杜松烯	000483-76-1	95	79.34
22	35.313	4-羟基-3-甲氧基苯乙醇	002380-78-1	82	855.88
23	35.963	桂酸烯丙酯	001866-31-5	90	73.44
24	37.070	2,5-二甲基苯甲酸甲酯	013730-55-7	83	768.90
25	37.657	肉桂酸	000621-82-9	95	326.67
26	38.204	4-乙炔基苯甲酸	001075-49-6	91	401.40
27	38.991	高香草酸	000306-08-1	80	66.49
28	39.078	β -亚甲基-苯甲醇	006006-81-1	86	185.50
29	39.223	2-甲基-1,4-苯二甲醛	027587-17-3	95	327.94
30	40.219	肉桂酸甲酯	000103-26-4	90	322.09
31	41.259	苯乙酸,4-羟基-3-甲氧基甲酯	015964-80-4	79	304.32
32	41.525	松柏醛	000458-36-6	99	447.73
33	42.398	苯甲酸苄酯	000120-51-4	95	98 476.35
34	46.267	苯丙酸苄酯	022767-96-0	78	259.14
35	49.356	4,4-二羟基二苯基甲烷	000620-92-8	99	265.49
36	49.642	2-苯基-2,3,4,5-四氢-2,5-环氧(1)苯并噁嗪	1000145-30-9	85	1 334.84
37	50.169	肉桂酸苄酯	000103-41-3	99	12 424.54
38	50.932	苯丁酮	000495-40-9	83	316.47
39	51.746	2-丙烯酸,2-氨基-3-[4-(二甲基氨基)苯基]-,甲酯	003785-86-2	83	203.44
40	52.619	1,2-双(4-甲氧基苯基)-1-丙烯	020802-02-2	84	135.03
41	52.902	2-甲基-5-羟基苯	006769-56-8	85	71.22
42	53.334	2-丙烯酰胺,3-苯基-N-2-丙烯基	041041-34-3	80	183.01

接下表

续表 1

序号 Code	保留时间 Retention time//min	化学成分 Chemical compounds	CAS	相似度 Similarity %	绝对含量 Absolute content// $\mu\text{g/g}$
43	53.504	2-氧代-4-苯基-3-丁烯酸	1000142-21-0	82	86.78
44	54.733	(1-甲基烯丁基)-苯	005676-32-4	78	189.54
45	54.843	3-(3,4,5-三甲氧基苯基)-吡啶-5-醇	1000276-18-2	75	165.97
46	55.123	3-苯基-N-2-丙烯基-2-丙烯酰胺	041041-34-3	83	259.83
47	55.576	脱氢鞣酸甲酯	001235-74-1	97	232.88
48	56.946	桂酸桂酯	000122-69-0	95	14 272.96
49	57.291	1-羟基-1-苯基-2-丙酮	1000222-86-8	85	99.38
50	57.852	4-甲基-1-苯基戊-1-烯-3-酮	003160-32-5	84	711.49
51	58.734	4-氨基-2,3-二甲苯酚	003096-69-3	83	491.82
52	60.952	1,1-二苯基庚烷	001530-05-8	83	155.91
53	61.141	2-烯丙基酚	001745-81-9	82	290.16
54	62.881	对苯二甲酸,2,6-二甲氧基苯基乙基酯	1000323-65-1	86	153.03
55	63.383	丁香酚	000097-53-0	91	666.65
56	66.235	2,2-二甲基-1-(2-乙基苯基)丙-1-酮	1000210-99-9	83	772.78
57	66.608	顺式-4-甲氧基-N-甲基-B-硝基苯乙炔	1000120-36-6	87	172.92
58	67.013	4-氨基苯甲酸-2-甲基丁基酯	1000375-46-2	84	125.80
59	68.301	2,6-二甲基-4-硝基苯酚	002423-71-4	89	926.52
60	69.945	3,3-二苯基丙腈	002286-54-6	84	412.97

2.2 卷烟加香评吸结果 为考察安息香浸膏应用于卷烟后的效果,笔者组织评吸专家对不同档次烟丝添加安息香浸膏卷制的烟支进行感官评吸,结果见表2。

表 2 安息香浸膏的卷烟加香结果

Table 2 The cigarette flavoring results of benzoin extract

烟丝 Cut tobacco	添加量 Adding amount//g/kg	评吸结果 Evaluation
低档卷烟 Low-grade cigarettes	0.2	协调,作用不明显
	0.5	协调,香气量增加,除杂,降刺,余味较干净
	0.8	协调,香气量明显增加,除杂明显,降刺,余味干净
	1.0	较协调,稍压烟香,除杂明显,降刺,余味略有回甜
中档卷烟 Medium- grade cigarettes	0.2	协调,略有修饰烟香
	0.5	协调,香气质、香气量增加,除杂,降刺,余味略有回甜
	0.8	协调,香气质、香气量明显增加,除杂,降刺,余味回甜
	1.0	协调性较差,稍压烟香,除杂,降刺,余味回甜
高档卷烟 High-grade cigarettes	0.2	协调,香气质增加,除杂,无刺激,余味干净
	0.5	协调,香气质增加,丰富烟香,除杂,无刺激,余味回甜
	0.8	协调性较差,压烟香,微有残留,微甜
	1.0	协调性较差,破坏香气,微有残留和涩感

评吸结果表明,3种类型卷烟在安息香浸膏添加量为0.2 g/kg时,烟香协调,但效果不明显。低档卷烟在安息香浸膏添加量为0.5~0.8 g/kg时,烟香协调,香气量增加,降低杂气、刺激性,余味干净;但当添加量为1.0 g/kg时,与烟香稍有不协调,稍微掩盖烟香。中档卷烟在添加量达到0.8 g/kg时,与0.5 g/kg相比,外加香效果更明显。高档卷烟在安息香浸膏添加量为0.5 g/kg时,能与烟香协调,香气质增加,若添加量继续增大,则香气破坏,口感变差。

安息香浸膏的适宜添加量为低档卷烟0.5~0.8 g/kg,中

档卷烟0.2~0.8 g/kg,高档卷烟0.2~0.5 g/kg。

综上,卷烟中添加适量的安息香浸膏,协调性好,可以丰富烟香,增强卷烟的香气质和香气量,掩盖杂气,降低刺激性,余味干净,增加回甜感。

3 结论

采用旋涡振荡萃取法提取了安息香浸膏中的挥发性成分,通过GC-MS分析,共鉴定出60种化学成分,主要为酯类、有机酸、醛、烯炔、酮、酚、醇类等,共同形成了安息香浸膏的独特香味。

安息香浸膏可用于卷烟加香,能明显增强和改善卷烟的香气和吃味,提升卷烟的吸食品质,赋予卷烟独特的香气特征。

参考文献

- [1] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:2010年版一部[S].北京:中国医药科技出版社,2010.
- [2] 李碧君,刘瑶,王峰.安息香的化学成分研究[J].中国药房,2016,27(15):2095-2097.
- [3] 张璐,王建,王丽梅,等.安息香的研究进展[J].中药与临床,2014,5(3):61-64.
- [4] 王峰,方振峰.安息香化学成分研究[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(17):89-92.
- [5] 杨眉,冒德寿,王凯,等.GC/TOF-MS法分析安息香膏的挥发性成分[J].香料香精化妆品,2014(1):1-4.
- [6] 许永,向能军,王乃定.SDE/GC-MS分析甘草浸膏的挥发性成分[J].应用化工,2009,38(11):1683-1687.
- [7] 卢建媚,车宗伶,马广皓.赖百当净油和浸膏挥发性成分的GC-MS分析研究[J].香料香精化妆品,2015(1):33-38.
- [8] 朱怀远,庄亚东,张映,等.气相色谱-质谱法分析树苔浸膏的成分[J].理化检验(化学分册),2012,48(11):1326-1330.
- [9] 魏维伟,卢红兵,黄建国,等.复杂烟用香精定量分析方法[J].分析试验室,2010,29(S1):27-29.
- [10] 葛少林,余世科,徐迎波,等.烟草中挥发性与半挥发性有机酸的GC-MS法快速检测[J].香料香精化妆品,2014(2):31-40.
- [11] 申屠洪钎.枇杷叶浸膏热裂解产物的研究[J].轻工科技,2013,29(11):27-29.
- [12] 廖惠云,朱龙杰,庄亚东,等.气相色谱-质谱联用法测定卷烟主流烟气中的丁香酚[J].烟草科技,2013,46(9):68-71,81.