

香椿叶 CO₂ 超临界萃取物的挥发性成分分析研究

富臣 胡军 李炎强 卢斌斌

中国烟草总公司郑州烟草研究院, 郑州 450000

摘要: 利用超临界 CO₂ 流体对香椿叶萃取, 出油率为 0.5 %。并利用 GC/MS 对香椿叶挥发性成分进行了分析鉴定, 共鉴定出了 36 种成分, 通过面积归一化法进行定量分析。进行了卷烟加香试验, 结果表明, 香椿叶精油能明显提高香气质, 使烟气细腻程度增加, 降低刺激, 余味舒适干净。

关键词: 香椿 超临界萃取 香味成分 评吸

香椿 (*Toona sinensis* Roem) 系楝科香椿属植物 [1], 我国北方种植非常广泛。香椿叶具有浓郁的特殊气味, 具有收敛止血、去湿止痛之功效, 同时也是人们喜欢的传统蔬菜。对香椿叶的营养成分研究已有较多报道 [2,3], 对香椿叶的挥发性成分的研究多采用水蒸气蒸馏法进行分析 [4,5], 未见香椿叶二氧化碳超临界萃取产物的分析研究报道。对于精油在卷烟中的应用研究未见报道。本文对香椿叶进行二氧化碳超临界萃取, 对萃取物挥发性成分进行了 GC/MS 的分析研究, 并进行了二氧化碳超临界萃取精油在卷烟中的加香试验。

1 材料与仪器

1.1 材料

香椿叶 (市售新鲜)。

1.2 仪器

1 L 型超临界萃取装置 (山西煤化所) ; HP6890GC/5973MS 仪。

2. 实验部分

2.1 香椿叶二氧化碳超临界提取

将从市场购买的香椿叶在烘箱中 40 °C 干燥, 取 500 g 干香椿叶适当破碎至 40 目后, 置于超临界萃取装置进行 CO₂ 流体萃取, CO₂ 超临界萃取条件: 萃取压力: 18MPa, 萃取温度: 50 °C ; 分离压力: 7MPa, 分离温度: 60 °C。所得香椿叶萃取物为 2.5g, 收率为 0.5 %。

2.2 GC/MS 条件

称取上述香椿叶萃取物 0.2g 置于试管中, 用 1mL 无水乙醇溶解, 摇匀, 进行 GC/MS 分析。

GC/MS 条件: 色谱柱: HP - 5 (30m × 0.32 m i.d. × 0.25 μ m d.f.); 进样口温度: 280 °C; 载气: He ; 柱流量: 0.6ml/min ; 进样量: 1 μL ; 分流比: 10:1 ; 程序升温:

60 °C (1min) $\xrightarrow{2^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 270 °C (30min) ,

电离方式: EI, 质量范围 10~250u; 电离能量:70eV; 离子源温度: 230℃; 四极杆温度: 150℃; 使用 Wiley 和 Nist 谱库对采集到的质谱图进行检索。

3 结果与讨论

3.1 定性分析结果

对香椿叶 CO₂ 超临界萃取产物进行 GC/MS 定性分析, 总离子流图如图 1 所示。

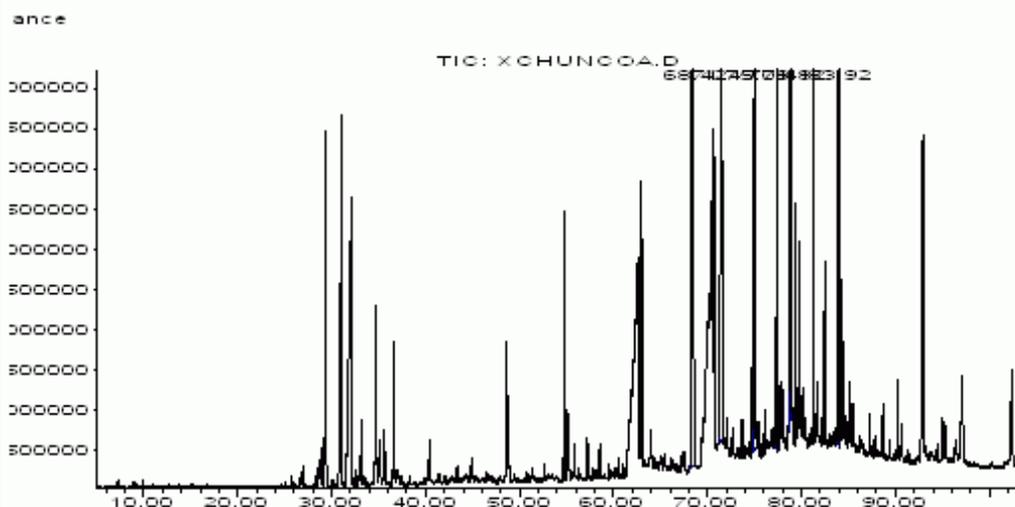


图 1 香椿叶 CO₂ 超临界萃取产物总离子流图

根据每一色谱峰的质谱裂解图, 通过 Wiley 和 Nist 数据库计算机检索, 查对有关质谱资料 [4, 5], 分别对各个色谱峰加以确认, 综合各项分析鉴定, 确定出香椿叶挥发性成分 36 种, 如表 1 所示。

表 1 香椿叶 CO₂ 超临界萃取产物分析结果

编号 (No.)	保留时间 (min)	成分 (components)	化学式	匹配度	相对含量 %
1	8.96	柠檬烯 (limonene)	C ₁₀ H ₁₆	97	0.01
2	25.73	bicycloelemene	C ₁₅ H ₂₄	96	0.06
3	26.71	α-cubebene	C ₁₅ H ₂₄	99	0.06
4	28.36	α-copaene	C ₁₅ H ₂₄	99	0.06
5	28.62	2(3H)-benzofuranone,3-methyl-	C ₉ H ₈ O ₂	94	0.12
6	29.41	β-elemene	C ₁₅ H ₂₄	99	2.21
7	30.09	isocaryophyllen	C ₁₅ H ₂₄	89	0.03
8	31.02	β-caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	99	2.89
9	31.56	coumarin	C ₉ H ₆ O ₂	97	0.21
10	32.09	(二氢香豆素) dihydrocoumarin	C ₉ H ₈ O ₂	95	4.89
11	33.14	α-humulene	C ₁₅ H ₂₄	97	0.36
12	34.75	germacrene	C ₁₅ H ₂₄	98	1.33
13	35.16	(β-蛇床烯) β-selinene	C ₁₅ H ₂₄	99	0.31
14	35.61	(α-蛇床烯) α-selinene	C ₁₅ H ₂₄	99	0.42
15	36.62	E,E-α-farnesene	C ₁₅ H ₂₄	93	0.9
16	40.47	(α-蛇床烯) caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	91	0.26

17	44.87	T-muurolol	C15H26O	86	0.13
18	48.61	(法尼醇) farneol	C15H26O	90	1.81
19	55.09	(新植二烯) neophytadiene	C20H38	96	0.34
20	58.64	(E,E)-7,11,15-trimethyl-3-methylene-hexadeca-1,6,0,14-tetraene	C20H32	91	0.18
21	60.5	1,2-benzenedicarboxylic acid,dibutyl ester	C16H22O4	93	0.15
22	62.58	(十四酸) tetradecanoic acid	C14H28O2	91	7.57
23	63.9	(十六酸) hexadecanoic acid	C16H32O2	98	1.97
24	69.42	(亚油酸) linoleic acid	C18H32O2	92	0.22
25	68.43	(叶绿醇) phytol	C20H40O	86	10.5
26	70.39	(亚油酸乙酯) ethyl linoleate	C20H36O2	99	7.97
27	70.69	(亚麻酸乙酯) ethyl linoleolate	C20H34O2	98	2.47
28	71.24	octadecanoic acid	C18H36O2	97	0.26
29	76.14	4,8,12,16-tetramethylheptadecan-4-olide	C21H40O2	95	0.17
30	78.82	cyclododecyne	C12H20	94	2.4
31	82.07	1-methyl-2-(3-methyl-2-buten-1-yl)-1-(4-methyl-3.penten-1-yl)oxetane	C15H26O	90	0.11
32	82.47	(二十七烷) heptacosane	C27H56	95	0.72
33	83.93	2,6,10,14,18,22-tetracosahexaene,2,6,10,15,19,23-hexamethyl-	C30H50	99	3.92
34	85.17	(二十九烷) nonacosane	C29H60	95	0.4
35	88.66	(维生素 E) vitamin E	C29H50O2	93	0.33
36	92.92	stigmast-5-en-3-ol,(3.beta.,24S)	C29H50O	99	3.67

3.2 定量分析结果

对所得香椿叶 CO₂ 超临界萃取产物鉴定出的 36 种成分，进行了 GC/MS 总离子流图面积归一化法定量分析。结果如表 1 所示。

结果表明：香椿叶二氧化碳超临界萃取产物挥发性成分主要有： β -elemene（2.21%）、 β -caryophyllene（2.29%）、dihydrocoumarin(4.89%)、germacrene(1.33%)、farneol(1.81%)、tetradecanoic acid(7.57%)、hexadecanoic acid(1.97%)、phytol(10.5%)、ethyl linoleate(7.97%)、ethyl linoleolate(2.47%) 和 stigmast-5-en-3-ol,(3.beta.,24S)（3.67%）。与采用水蒸气蒸馏法相比，鉴定出了更多的分子量较大的酸类、酯类和醇类物质。

3.3 加香试验

将香椿叶 CO₂ 超临界萃取产物用酒精稀释成 1% 溶液，按 50 ppm 均匀喷加烟丝中，卷制成烟，在恒温恒湿（22 ± 1 °C，相对湿度 60 ± 2%，水分平衡 48 小时以上）条件下平衡，然后经评委评吸，结果如下，香气质显著提高，香气量、浓度、杂气没有变化，使烟气细腻程度增加，刺激性显著降低，余味舒适干净

表 2 评吸打分表

样品	用量 (ppm)	香气质	香气量	浓度	细腻 程度	杂气	刺激性	余味
空白对照		3	3	3	3	3	3	3
香椿	50	3.22	3	3	3.39	3	3.11	3.06

表 3 叶组

叶组配方	用量 (%)	叶组配方	用量 (%)
云南中部	20	重庆上部	10
云南上部	15	福建中部	10
云南下部	5	福建下部	10
重庆中部	10	河南下部	20

4. 结论

采用超临界 CO₂ 流体萃取香椿叶精油, 平均得油率 0.5 %。采用 GC/MS 对香椿叶精油进行了定性, 共鉴定出 36 种香味成分, 并利用 面积归一化法进行定量分析。进行了加香试验, 结果表明: 香椿叶精油能使卷烟 香气质显著提高, 使烟气细腻程度增加, 刺激性显著降低, 余味舒适干净。极具生产开发价值, 具有良好地应用前景。

参考文献

- 1 李潘。中国栽培植物发展史。北京: 科学出版社, 1984, 1-11
2. 余嗣明, 张泽当。香椿叶、芽中营养成份含量的分析测定。安徽大学学报, 1990, 4: 90-94
3. 刘月珍, 李玉平。香椿资源的利用和开发探讨。河北林业科技, 1997, (4): 54
4. 谷月玲, 胡耿源, 傅水玉。香椿叶精油成分的研究 (2) 香椿叶精油的 GC/MS 定性分析。质谱学报, 17 (4): 57-59
5. 张仲平, 邵林。香椿叶挥发性成分的 GC-MS 分析。中药材, 1999, 22 (11): 578

Studies on the Volatile Components of Tooma Sinensis Leaf by CO₂ Supercritical Extraction ZHOU Fuchen HU Jun LI Yanqiang LU Binbin

Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450000, China

Abstract: Tooma Sinensis Roem leaf was extracted by CO₂ supercritical extractor. The essential oil rate is 0.5%. Thirty six volatile components of Tooma Sinensis Roem leaf were identified with GC/MS. The quantitative analysis was carried out by area normalized method. The flavoring of the extract of Tooma Sinensis Roem leaf for tobacco was conducted. The extract of Tooma Sinensis Roem leaf can improve the quality of aroma, increase fine degree of smoke, decrease stimulation and make aftertaste comfortable.

Key words: Tooma Sinensis Roem ; supercritical; volatile components; GC/MS