

吴 恒, 陆廷伟, 殷沛沛, 等. 柠檬草精油精密精馏及其在卷烟加香中的应用[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(11): 372–375.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.11.117

柠檬草精油精密精馏及其在卷烟加香中的应用

吴 恒¹, 陆廷伟¹, 殷沛沛², 吴雨松¹, 杜 超¹, 杨培香¹, 阴耕云¹

(1. 云南中烟新材料科技有限公司, 云南昆明 650106; 2. 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 云南昆明 650106)

摘要:为了更好地分离富集柠檬草精油香味成分, 采用精密精馏技术对柠檬草精油精细分离和富集, 并对馏分进行 GC/MS 分析和卷烟加香评价。GC/MS 结果显示, 在不同温度段柠檬草精油的香味成分得到分离和富集, 特别是 80~95℃ 的馏分中月桂烯相对含量高达 70.23%, 甲基庚烯酮的含量为 15.79%; 80~95℃ 的馏分中芳樟醇和甲基庚烯酮的相对含量分别接近原油的 4 倍和 3 倍; 蒸余物中柠檬醛相对含量高达 93.36%。卷烟加香结果显示, 原柠檬草精油虽然能很好地提升香气质和香气量, 但协调性较差。精密精馏处理后, 80~95℃ 馏分富集了一些具有青香、果香和甜香的成分, 增加了香气的丰富性; 110~115℃ 的馏分在提升香气质和香气量的同时还协调烟香。精密精馏处理对柠檬草精油的香气风格改善和品质提升都有明显的效果。

关键词:柠檬草; 挥发油; 精密精馏; 气质联用; 卷烟加香

中图分类号: R284.2; TS452⁺.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-1302(2015)11-0372-03

柠檬草 (*Cymbopogon citratus*) 学名香茅, 别称柠檬香茅, 为禾本科香茅属多年生草本植物。我国柠檬草资源十分丰富, 主要分布于福建、广西、四川、贵州、云南等省区, 一年可收割 3~4 次, 具有浓郁的柠檬香味^[1]。柠檬草茎叶作药用具有镇静、促进睡眠、抗焦虑、抗痉挛和助消化等功效, 亦可作为调味香料或通过水蒸气蒸馏法、索氏提取法和超临界 CO₂ 流体萃取法提取精油。柠檬草精油以其香甜浓郁的柠檬香味而广泛用于食品、化妆品和烟草工业中, 同时还可以合成紫罗兰酮、甲基紫罗兰酮等^[2-3]。已有学者对海南产柠檬草及云南产柠檬草挥发油化学成分进行过分析研究, 其主要成分为柠檬醛、月桂烯、甲基庚烯酮和芳樟醇等^[4-5], 这些成分都是烟用香精的重要香原料。然而传统方法提取的柠檬草精油在改善和修饰卷烟烟气的同时也存在与自然烟香协调较差的缺陷, 在一定程度上影响了柠檬草精油在卷烟加香中的应用。为开发利用这一特色香料植物资源为中式卷烟服务, 对柠檬草精油中重要的香味成分分离富集, 提高其在卷烟加香中的适用性, 具有重要的理论和实际意义。

精密精馏是指通过精馏分离沸点相近液体混合物的方法, 应用精密精馏法提高产品质量, 是其他许多提纯方法不可取代的最为经济的重要手段, 目前精密精馏在石油化工业中应用较多, 主要用于一些有机化合物的分离提纯^[6-8], 而在香精香料行业中应用的相关报道几乎没有。本研究以云南德宏产柠檬草精油为原料, 采用精密精馏技术对精油中的一些香味成分进行分段富集, 富集后的产物用 GC/MS 技术进行分析

和卷烟加香评价, 以期通过精密精馏技术处理柠檬草精油提升其在卷烟中的适用性和柠檬草的充分开发利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

仪器: 实验精密精馏装置 (常顺精细化学品有限公司科技研究所); CMB-120 实验室烟管填充机 (TABAKTECHNIK); 香精香料注射机 (TABAKTECHNIK); KBF 恒温恒湿箱 (德国 Binder 公司); GC/MS 气质联用仪 (美国 Waters 公司)。

试剂: 所用有机试剂都为分析纯, 水为纯净水。

样品: 柠檬草精油 500.00 g, 由前期通过水蒸气蒸馏法提取云南德宏基地柠檬草所得。

1.2 样品处理

精密精馏柠檬草精油的工艺如图 1 所示。精密精馏设备压力固定为 0.08 MPa, 温度为 80~95℃ 的条件下, 首先蒸馏出一批低沸点的组分; 再将蒸余物进行第 2 级精密精馏, 在温度 110℃ 条件下获得 95~110℃ 温度段的组分; 将蒸余物进行第 3 级精密精馏, 在温度 115℃ 的条件下获得 110~115℃ 温度段的组分及蒸余物。各个温度段的馏分用无水乙醇稀释 100 倍后待用。

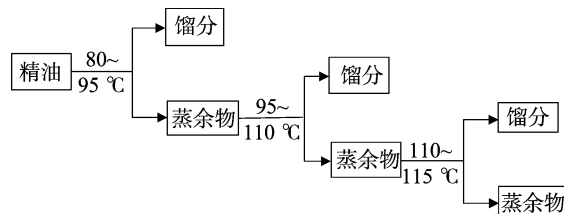


图1 柠檬草精油精密精馏工艺流程

1.3 仪器工作条件

气相色谱条件: DB-35MS 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 进样口温度为 250℃, 载气为高纯 He 气, 流速为

收稿日期: 2014-11-27

基金项目: 云南中烟工业有限责任公司项目 (编号: 2014FL01)。

作者简介: 吴 恒 (1987—), 男, 云南曲靖人, 硕士, 助理研究员, 主要从事天然香料研究及开发工作。E-mail: yunnan200-2@163.com。

通信作者: 阴耕云, 硕士, 高级工程师, 主要从事烟草香精香料研究工作。E-mail: gyin163@163.com。

1.0 mL/min;进样量为 0.5 μ L,分流比为 20:1。升温程序:起始柱温 50 $^{\circ}$ C,保持 5 min;再以 10 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 280 $^{\circ}$ C,保持 2 min,共 30 min。

质谱条件:传输线温度为 250 $^{\circ}$ C;离子源温度为 250 $^{\circ}$ C;电离方式为 EI⁺,电子能量为 70 eV,质量扫描范围为 40 ~ 400 u,延迟 2.5 min 采集数据。

1.4 卷烟加香试验

用云烟品牌的云烟(紫)叶组进行卷烟加香评价试验,首先用 CMB-120 实验室烟管填充机按每支(0.8 \pm 0.02)g 空白烟丝的标准填充成空白烟支,于温度(22 \pm 1) $^{\circ}$ C、湿度(60 \pm 2)% 的环境中平衡 48 h;然后将柠檬草原油和不同温度段的馏分用 5 mL 无水乙醇稀释后分别按烟丝质量 0.1%、0.01%、0.001% 的添加量通过香精香料注射机注射于空白卷烟中,注射后,于温度(22 \pm 1) $^{\circ}$ C、湿度(60 \pm 2)% 环境下平衡 48 h 后,以未添加的空白卷烟作对照,组织专家对以上样品进行感官评吸。

2 结果与分析

2.1 柠檬草精油精密精馏结果

柠檬草精油经过精密精馏处理后各馏分香气风格差异较大:柠檬草原油香气风格以浓郁的柠檬香为主;得 80~95 $^{\circ}$ C 温度段馏分 95.5 g,香气风格以青香、果香和甜香为主;得 95~110 $^{\circ}$ C 温度段馏分 157.8 g,香气风格与原油相似,但略带青香和花香;得 110~115 $^{\circ}$ C 温度段馏分 100.6 g 和 115 $^{\circ}$ C 蒸余物 120.5 g,二者都以强烈的柠檬香为主,略刺鼻。

2.2 成分分析

在“1.3”节条件进样分析,获得不同精馏温度段下柠檬草精油挥发性成分的总离子流色谱图(图 2)。通过 MassLynx V4.1 化学工作站数据处理系统,在 NIST 2008、WILEY 谱图库中检索,并结合相关文献确定其中的化学成分(表 1);定量分析按峰面积归一化法求得各化合物在挥发性成分中的相对百分含量。

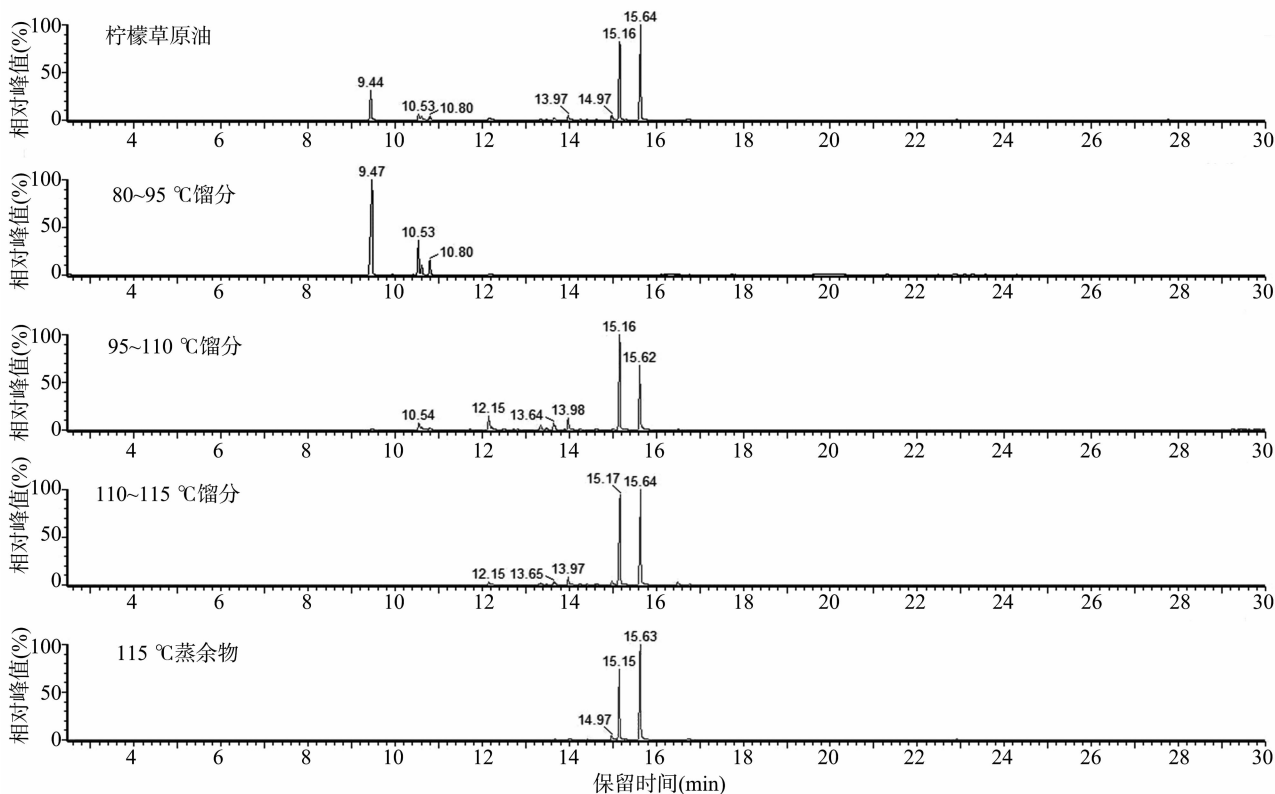


图2 不同温度段馏分总离子流色谱图

从图 2 和表 1 可以看出,经过精密精馏处理后的馏分与原油相比,无论在组成成分还是成分的含量上都存在较大差异。这些馏分的香气风格特征差异与其组成和成分差异有着密切的联系。组分和含量的差异导致富集得到的组分香气风格差异也较大。柠檬草原油中共分离检测到柠檬醛、月桂烯、甲基庚烯酮、 β -罗勒烯和马鞭烯醇等,共 12 个成分,其中很多成分都具有独特的香气特征(表 2),柠檬草原油中含量最高的为柠檬醛(69.62%),柠檬醛是由(E)-柠檬醛和(Z)-柠檬醛组成的混合物,其次为月桂烯(12.37%),因此其香气风格以浓郁的柠檬香为主。80~95 $^{\circ}$ C 温度段馏分与对照相比无论在组成成分还是成分的含量上都有很大差异,其由月

桂烯(70.23%)、甲基庚烯酮(15.79%)、桉树脑(7.07%)、 β -罗勒烯(4.15%)和芳樟醇(1.15%)共 5 个成分构成;因此,此温度段馏分的香气风格以青香、果香和甜香为主。95~110 $^{\circ}$ C 温度段的馏分成分与对照相比在成分种类上没有差异,但是其中组分含量存在较大差异。此温度段馏分的主要成分为柠檬醛(67.03%),其次为芳樟醇(9.63%)和甲基庚烯酮(6.14%),这 2 个成分的相对含量分别接近原油的 4 倍和 3 倍;此温度段的馏分香气风格与对照相似,但略带青香和花香。110~115 $^{\circ}$ C 温度段和 115 $^{\circ}$ C 蒸余物 2 个温度段馏分的成分组成基本一样,其主要成分都是柠檬醛,相对含量分别为 84.20% 和 93.36%;它们的香气风格都以强烈的柠檬香

表 1 不同温度段馏分挥发性成分

序号	保留时间 (min)	名称	分子式	分子量	不同温度段馏分挥发性成分相对含量(%)				
					原油	80 ~ 95 ℃	95 ~ 110℃	110 ~ 115℃	115℃ 蒸余物
1	9.44	myrcene 月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	136	12.37	70.23	1.23	—	—
2	10.53	6-methyl-5-hepten-2-one 甲基庚烯酮	C ₈ H ₁₄ O	126	2.31	15.79	6.14	—	—
3	10.61	β -ocimene β -罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	136	1.91	4.15	1.21	—	—
4	10.8	eucalyptol 桉树脑	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.46	7.07	0.93	0.17	—
5	12.16	linalool 芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2.25	1.15	9.63	2.48	0.28
6	13.35	3,7-dimethyl-6-octenal 香茅醛	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.62	—	2.11	1.00	0.32
7	13.65	c-verbenol c-马鞭烯醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	1.23	—	3.78	1.81	0.45
8	13.97	t-verbenol t-马鞭烯醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	2.05	—	4.64	4.46	0.99
9	14.97	geraniol 香叶醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2.21	—	1.33	1.70	1.76
10	15.16	(E)-citral (E)-柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	152	30.36	—	39.69	41.12	37.03
11	15.64	(Z)-citral (Z)-柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	152	39.26	—	27.34	43.08	56.33
12	16.72	nerol acetate 乙酸橙花酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.99	—	0.14	0.40	1.49
总量					97.02	98.39	98.17	96.22	98.65

注:“—”表示未检测到的成分。

为主,略刺鼻。

2.3 卷烟加香感官评吸结果

按“1.4”节的方法制备卷烟样品,然后由专业评吸人员进行评吸,结果见表3。从表3可以看出,柠檬草精油在精密精馏处理前虽然对香气质和香气量方面有一定的积极作用,但在协调性方面存在较大缺陷,这也是柠檬草精油直接应用于卷烟加香的重要难题。然而,精密精馏处理后,80 ~ 95 ℃和110 ~ 115 ℃的馏分的卷烟加香效果要明显好于原油;80 ~ 95 ℃馏分在卷烟中的加香效果主要体现在香气的丰富性和余味上;110 ~ 115 ℃的馏分在卷烟中的加香效果与原油相比与自然烟香更协调了。110 ~ 115 ℃馏分和115 ℃蒸余物在

表 2 柠檬草精油致香成分香味特征

化学成分	香味特征
柠檬醛	强烈的柠檬样香气
月桂烯	清淡的香脂气味
甲基庚烯酮	强烈的油脂青香,柑橘香,梨样的酸甜新鲜香
β -罗勒烯	甜的、草本植物的、松油的香味
桉树脑	像樟脑的香味
芳樟醇	典型的花香香气,淡弱的柑橘类果香
香叶醇	似玫瑰的香气
马鞭烯醇	马鞭草样香气

卷烟加香中都存在明显的缺陷。

表 3 卷烟加香感官评吸结果

馏分	用量		
	0.001%	0.01%	0.1%
柠檬草原油	香气质较好,增加香气量协调性稍差,余味舒适	香气质好,协调性差,舌面略有残留	增加香气量,提升香气质,舌面口腔有残留
80 ~ 95 ℃馏分	香气质较好、增加香气量,丰富烟香,余味回甜	香气质好,增加香气量,丰富烟香,余味舒适	增加香气量,口腔舒适,改善烟气状态
95 ~ 110 ℃馏分	香气质较好,增加香气量,协调烟香,余味舒适	香气质好,协调烟香,舌面略有残留	增加香气量,提升香气质,舌面有残留
110 ~ 115 ℃馏分	增加香气量,舌面口腔略有残留,余味较涩	增加香气量,舌面口腔有残留,余味酸涩	增加香气量,残留明显,余味酸涩
115 ℃蒸余物	香气量无改善,舌面口腔有残留,余味较涩	增加香气量,舌面口腔明显残留,余味酸涩	增加香气量、烟气口腔涂层感,余味酸涩

每个温度段馏分在卷烟加香中的效果与其组成成分以及成分含量存在密切关系。柠檬草原油的主要成分为柠檬醛(69.62%)和叶桂烯(12.37%)。柠檬醛在烟用香精中是形成烟气香味、香气的重要成分^[9]。另外,已有研究证明,柠檬醛还是柠檬草精油中的主要抗菌活性成分^[10];月桂烯,别称香叶烯,是一种单萜,是烟气的重要香味成分之一;80 ~ 95 ℃馏分主要由月桂烯(70.23%)、甲基庚烯酮(15.79%)、桉树脑(7.07%)和 β -罗勒烯(4.15%)组成。甲基庚烯酮,化学名为6-甲基-5-庚烯-2-酮,在烟草中具有修饰果香、增加青香和烘托上等烟叶独具的风味的功效^[11]。 β -罗勒烯,稀释后具有甜的、青的、萜类的和热带水果的香味,也是烟气

的重要香味成分之一^[12];桉树脑,又称桉树醇,是重要的烟草天然味香成分,可以赋予卷烟新鲜、樟脑样的吸味^[13];95 ~ 110 ℃温度段的馏分主要成分为柠檬醛(67.03%),其次为芳樟醇(9.63%)和甲基庚烯酮(6.14%),这2个成分的相对含量分别接近原油的4倍和3倍。芳樟醇用于烟用香精中增加花香、青香和提调辛香韵味,修饰和矫正自然风味,与烟香协调,吸味柔和^[11]。

3 结论

在本研究中,精密精馏技术用于处理柠檬草精油制备烟用香料取得了较好的效果。通过精密精馏处理后柠檬草精油

廖春丽,王 衡,李亚平,等. *L*-半胱氨酸及金属离子对马铃薯、苹果、甘薯多酚氧化酶活性的影响[J]. 江苏农业科学,2015,43(11):375-377.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.11.118

L-半胱氨酸及金属离子对马铃薯、苹果、甘薯多酚氧化酶活性的影响

廖春丽¹, 王 衡¹, 李亚平¹, 胡继勇², 赵安芳¹

(1. 河南城建学院生命科学与工程学院,河南平顶山 467036;2. 河南城建学院化学与材料工程学院,河南平顶山 467036)

摘要:以马铃薯、苹果和甘薯为研究对象,研究 *L*-半胱氨酸和金属离子对上述 3 种作物多酚氧化酶(PPO)活性的影响。结果表明,*L*-半胱氨酸对马铃薯、苹果和甘薯 PPO 活性抑制作用明显,随着 *L*-半胱氨酸浓度增大,酶活性降低幅度越大,作用于马铃薯、苹果的 IC₅₀ (导致酶活性下降 50% 的抑制剂浓度)为 0.05 mmol/L,甘薯为 0.10 mmol/L。0.20 mmol/L *L*-半胱氨酸,使马铃薯、苹果和甘薯中 PPO 活性抑制率在 90% 以上,随着时间的延长,最大抑制率变化不大。无论是马铃薯、苹果还是甘薯,Mn²⁺ 和 Fe³⁺ 对它们的 PPO 活性有不同程度的激活作用,而 Ca²⁺、Na⁺ 和 Cu²⁺ 对 PPO 活性有一定的抑制作用。抑制作用最强的是 Cu²⁺,3.0 mmol/L Cu²⁺ 对马铃薯 PPO 活性抑制率为 49.1%,对苹果 PPO 活性抑制率为 60.8%,对甘薯 PPO 活性抑制率为 69.7%。

关键词:马铃薯;苹果;甘薯;多酚氧化酶;*L*-半胱氨酸;金属离子

中图分类号: TS201.2⁺5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)11-0375-03

多酚氧化酶(PPO)是广泛存在于生物体内的含铜氧化还原酶,它包括单酚氧化酶、双酚氧化酶和漆酶^[1]。它在动植物体酶促褐变、体内色素合成的过程中起了关键作用^[2],更是果蔬酶促褐变过程中起重要作用的一种酶^[3-4]。它能将酪氨酸羟化,产生 3,4-二羟基苯丙氨酸(*L*-多巴),然后再

将多巴氧化成多巴醌,多巴醌自发聚合且和细胞内蛋白质的一些氨基酸基团发生反应,产生黑色和褐色的物质,导致组织酶促褐变^[5],因此 PPO 是引起褐变的关键酶。褐变问题一直是很多果蔬收获后保藏、加工等过程中导致质量下降,经济价值降低的一个非常重要的问题,因此研究防止褐变的 PPO 抑制剂是农产品加工需要解决的主要问题。*L*-半胱氨酸(*L*-半胱氨酸)作为一种高效安全的 PPO 抑制剂,在食品保鲜中的应用已有研究^[6]。本研究以马铃薯、苹果和甘薯为研究对象,探讨 *L*-半胱氨酸和金属离子对马铃薯、苹果和甘薯 PPO 活性的调控,为防止果蔬贮藏加工过程中褐变提供理论基础。

收稿日期:2014-11-12

基金项目:河南省教育厅项目(编号:12B180002)。

作者简介:廖春丽(1980—),女,河南信阳人,硕士,讲师,从事微生物发酵研究。Tel:(0375)2089072;E-mail:liao20130427@163.com。

在品质提升和香气风格改善方面都有明显的提升。每个温度馏分的成分组成和含量与其香气风格特征和在卷烟中的吸味有着密切联系。80~95℃馏分富集了一些具有青香、果香和甜香的成分,在卷烟加香中增加了香气的丰富性;110~115℃的馏分与原油在成分组成上一致,但通过内部成分含量的调整后与自然烟香更协调了。另外,虽然 110~115℃馏分和 115℃蒸余物在卷烟加香中都存在明显的缺陷,但是这 2 组馏分的柠檬醛相对含量分别高达 84.20% 和 93.36%,可进一步加工获得高纯度的柠檬醛或者直接用作调配柠檬香味的香料。本研究在用精密精馏技术处理柠檬草精油提高其在烟草中的适用性的同时,也为柠檬草的充分开发和利用提供了一定的理论依据。

参考文献:

- [1] 冯兰香,杜永臣,刘广树. 蓬勃发展中的台湾芳香植物产业[J]. 中国蔬菜,2004(2):45-47.
- [2] Blanco M M, Costa C, Freire A O, et al. Neurobehavioral effect of essential oil of *Cymbopogon citratus* in mice[J]. Phytomedicine, 2009,16(2/3):265-270.

- [3] 杨 欣,姜子涛,李 荣. 天然食用香料柠檬草精油的研究进展[J]. 食品研究与开发,2010,31(8):217-219.
- [4] 王 勇,王瑞祥,李永辉. 新鲜海南柠檬草精油的 GC-MS 分析[J]. 海南医学院学报,2012,18(9):1203-1205.
- [5] 袁爱萍,陆建荣,丁立生. 云南柠檬草油化学成份研究[J]. 广西植物,1990,10(4):369-371.
- [6] 靳海波,郭志武,李达仁,等. 精密精馏分离 C₆ 烷烯烃的研究[J]. 石油化工高等学校学报,2004,17(3):23-26.
- [7] 张维刚,方岩雄,宋启煌,等. 精密精馏分离光学异戊醇研究[J]. 化学工程,2000,28(4):10-11,17.
- [8] 田文彦. C₉ 芳烃中连三甲苯与茚满的精密精馏及分离[J]. 精细石油化工,2008,25(1):63-65.
- [9] 谢剑平. 烟草与烟气化学成分[M]. 北京:化学工业出版社,2011.
- [10] 杨森艳,姚 雷. 柠檬草精油抗菌性研究[J]. 上海交通大学学报:农业科学版,2005,23(4):374-376,382.
- [11] 谢剑平. 烟草香原料[M]. 北京:化学工业出版社,2009.
- [12] 香料解析(二十六):罗勒烯[J]. 国内外香化信息,2013(11):15-16.
- [13] 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.