

云南红花净油的提取及其在卷烟中的应用效果研究

余振华¹, 张 勃², 包崇彦², 念小魁², 王松峰², 端李祥², 孔祥勇²

(1. 红云红河集团 技术中心, 云南 昆明 650202; 2. 云南瑞升烟草技术(集团)有限公司, 云南 昆明 650106)

摘要: 为了研究云南红花净油成分及在卷烟中的应用价值, 采用有机溶剂回流萃取法制备了云南红花净油。对其进行 GC-MS 分析, 检测出 95 种化合物, 鉴定出 85 种, 主要为长链的烃类、醇类、酸类、酯类及萜类化合物, 其中多数醇类、酸类、酯类及萜类化合物有益于卷烟抽吸。大量的高级脂肪酸及其酯类, 能够醇和卷烟吸味, 增加烟气浓度。卷烟加香试验也表明: 红花提取物主要作用是醇和卷烟吸味, 增加烟气浓度, 同时也可改善香气质, 丰富烟香。但红花净油在卷烟中使用时应针对不同类别的卷烟采用不同使用量。

关键词: 红花; 净油; 烟用香料; 溶剂萃取

中图分类号: S572 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-3268(2010)02-0044-05

Study on Absout Oil Extraction from Safflower and Its Application in Cigarette Flavoring

YU Zhen-hua¹, ZHANG Bo², BAO Chong-yan², NIAN Xiao-kui²,

WANG Song-feng², DUAN Li-xiang², KONG Xiang-yong²

(1. Technology Center of Hongyun-Honghe Tobacco Group, Kunming 650202, China;

2. Yunnan Reascend Tobacco Technology (Group) CO. LTD., Kunming 650106, China)

Abstract: In order to study the composition and value of Yunnan Safflower absolute oil, the Safflower absolute oil was extracted with organic solvent extraction. The results show that 95 kinds of compounds were detected in the oil and 85 kinds of them were identified by GC-MS. The major components are Long-chain hydrocarbons, alcohols, acids, esters, and terpenoids. Most of alcohols, acids, esters and terpenoids components benefit the cigarette. A large number of high fatty acids and their esters can improve the smooth and increase the abundance of aroma. The sensory evaluation indicates that its primary role is improving the smooth and increasing the abundance of aroma. At the same time it also can improve temperament fragrant, rich incense smoke.

Key words: Safflower; Absout oil; Tobacco essence perfume; Organic solvent extraction

红花又名草红、刺红花、杜红花、金红花等, 是菊科植物红花的管状花^[1]。主产于四川、陕西、河南、云南等地。微有清香味, 无其他特殊怪味, 具有通经活血, 祛瘀止痛, 改进局部组织的微循环, 促进新陈代谢, 治疗皮下充血肿胀等药理作用^[2]。其主要化学成分为红花黄色素、红花红色素、红花甙、新红花甙等, 前二者均属黄酮衍生物。目前, 关于红花利用的研究

热点集中在 3 个方面: ①红花黄色素的药用机理^[3-6]; ②红花黄色素和红花红色素的生产工艺^[7,8]; ③从红花中分离和提取核黄素等新的化合物。但对其在卷烟加香中的应用效果尚未见报道。为研究红花特有的清香气味对卷烟吸味的影响, 采用有机溶剂回流萃取法提取净油, 通过气质联用技术对其中的挥发性香味成分进行分析鉴定, 并将所得净油进行卷烟加香试

收稿日期: 2009-07-19

作者简介: 余振华(1973-), 男, 云南曲靖人, 本科, 主要从事卷烟辅料研究与产品开发。E-mail: yzhqj007@yahoo.com.cn

验,通过感官质量评价验证其加香效果。

1 材料和方法

1.1 原料及仪器

原料:市售红花(产地云南),云南鸿翔中草药有限公司;石油醚(60~90℃);95%酒精;成品卷烟样品:红塔山(经典1956)、紫云、双喜(经典醇香)、黄果树、黄鹤楼。

仪器:DL302型恒温恒湿箱;数显恒温电热套,巩义市予华仪器有限责任公司产;6890NGC-5972MS型气质联用仪,美国安捷伦公司产;LABO ROTA-20型旋转蒸发仪;LABO ROTA-20型旋转蒸发仪。

1.2 红花净油的提取

称取红花1000g,置于20000mL圆底烧瓶中,加入9000g石油醚,使用电热套加热,回流提取,共提取3次;提取液合并浓缩至无溶剂馏出;将得到的粗提物用10倍95%酒精热溶,热溶后的样品置于冰箱中,保持温度-15℃,冷冻12h后趁冷抽滤,滤液浓缩得橙红色澄清透明液体,即为净油,得率1.3%。

1.3 卷烟加香操作过程

卷烟加香效果评吸,一般是将不同比例的提取物溶液喷洒于烟丝上,然后打制成卷烟进行评吸^[9]。将各牌号成品卷烟烟丝吹出,置于温度(22±1)℃,相对湿度(60±2)%条件下平衡。取平衡好的30g烟丝3份,分别喷洒5mg/kg、10mg/kg、20mg/kg红花净油溶液(红花净油用95%酒精溶解),放入恒温恒湿箱中平衡48h。取相应牌号烟管打制成卷烟,由瑞升烟草技术(集团)有限公司香精香料产品中心评吸小组评吸鉴定。

1.4 GC-MS分析条件

毛细管柱:HP-5MS(30m×0.25mm×0.25μm);进样口温度:250℃;载气:He;流速:1mL/min;GC-MS接口温度:250℃;升温梯度:50℃(1min)10℃/min60℃(5min);离子源:EI源;电子能量:70eV;扫描范围:35~455amu;标准图谱库:NIST,WILEY谱库。

2 结果与分析

2.1 GC-MS分析结果

红花净油的总离子流色谱图见图1。通过NIST和WILEY谱库检索,分析检测出95种化合物,鉴定出了其中的85种。

通过面积归一化法从总离子流图中计算出各成分的相对含量,结果见表1。由表1可以看出,鉴定出的85种化合物的相对含量占总提取物的66.07%,主要为长链的烃类、醇类、酸类、酯类及萜类化合物。其中酸类成分占30.3%,这之中又以半挥发性和非挥发性酸最多,约占26.4%,非挥发性酸的存在,可以调节烟草pH,改善抽吸品质,使吸味醇和,还能增强烟气浓度,并在烟气中起酸碱平衡作用,间接影响烟草香气;醇类成分占9.6%,主要是对烟草香气有益的芳香醇、脂肪醇和萜醇3种醇类,芳香醇能够给烟气以香味,高级脂肪醇和萜醇是烟草香气物质的前体,在烟草和烟气中是香气的重要来源之一;酯类和内酯类成分占9.7%,这之中高级脂肪酸(棕榈酸、硬脂酸、油酸)的甲酯和乙酯能够使烟气变得醇和,甲酸香茅酯能够给卷烟带来花香和清香,二氢猕猴桃内酯在抽吸时能够起到消除刺激的作用;酮类成分占1.9%,酮类物质是一种重要

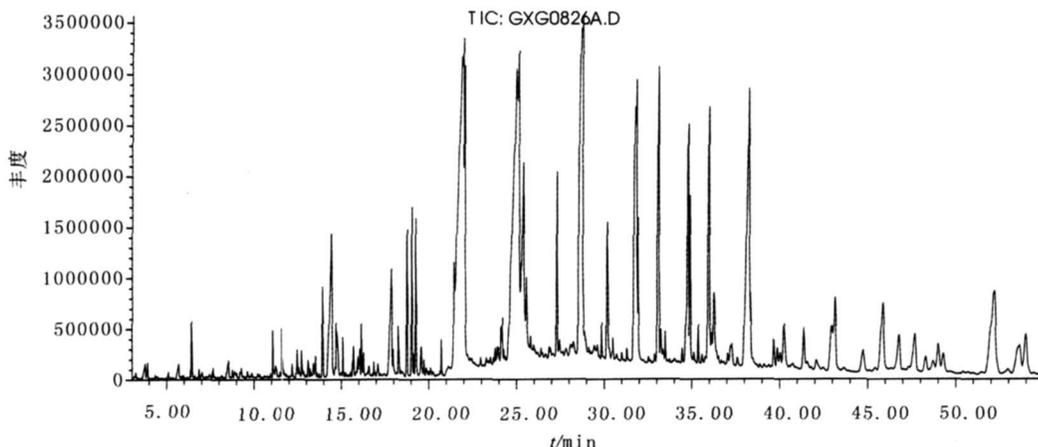


图1 红花净油的总离子流色谱

的香味成分,如茄酮具有醇和烟气,使香气既丰满又细腻的作用;萜烯类成分占0.9%,主要为新植二烯

和角鲨烯,是烟草中重要的香味化合物和香味提供者,对增进卷烟烟吸味非常有效。

表1 红花净油 GC-MS 分析结果

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	分子量	相对含量/%
45	22.00	十六酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	11.370810
51	25.02	亚油酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	9.442562
53	25.42	十三酸	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214	3.318920
52	25.15	油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310	3.225429
66	33.12	1-二十二碳烯	C ₂₂ H ₄₄	308	3.155311
71	36.01	二十九烷醇	C ₂₉ H ₆₀ O	424	2.454131
46	22.08	棕榈酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	2.290522
24	14.48	月桂酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	2.173659
57	27.33	正十二烷	C ₂₀ H ₄₂	282	1.449106
31	17.90	豆蔻酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	1.402361
54	25.58	硬脂酸乙酯	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	1.332243
50	24.15	植物醇	C ₂₀ H ₄₀ O	296	1.051770
44	21.49	十六酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	0.981652
34	18.79	1-甲基-4-(2-丙烯)苯	C ₁₀ H ₁₂	132	0.876475
80	46.81	β-氢岩藻甾醇	C ₂₉ H ₅₀ O	414	0.876475
85	53.65	Hop-22(29)-en-3, beta.-ol	C ₃₀ H ₅₀ O	426	0.876475
35	19.06	1, 1a, 6, 6a-四氢环丙并[a]萘	C ₁₀ H ₁₀	130	0.829730
36	19.28	六氢假紫罗酮	C ₁₃ H ₂₆ O	198	0.794671
59	28.92	十四酸乙酯	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	0.654435
25	14.75	1-十六烯	C ₁₆ H ₃₂	224	0.642749
79	44.76	豆甾醇	C ₂₉ H ₄₈ O	412	0.596003
58	28.11	反式-9-萘烷醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.584317
62	30.73	5-甲氧基-2-戊酮	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	0.584317
82	49.04	顺-1-乙炔基-2-甲基-环己醇	C ₉ H ₁₅ O	139	0.537572
56	26.42	辛酸异戊酯	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214	0.514199
64	31.32	邻苯二甲酸二异辛酯	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	0.514199
55	25.82	十八烷醇	C ₁₈ H ₃₈ O	270	0.490826
61	30.51	正十二烷	C ₂₀ H ₄₂	282	0.490826
23	13.97	二氢猕猴桃内酯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	180	0.479140
74	39.70	17-三十五碳烯	C ₃₅ H ₇₀	490	0.479140
68	34.04	正三十五烷	C ₃₅ H ₇₂	492	0.455767
70	35.39	角鲨烯	C ₃₀ H ₅₀	410	0.455767
49	23.80	甲基-10, 13-十八二烯酸	C ₁₉ H ₃₈	266	0.420708
33	18.31	十八烯	C ₁₈ H ₃₆	252	0.409022
78	42.09	新植二烯	C ₂₀ H ₃₈	278	0.385649
83	49.31	α-香树脂醇	C ₃₀ H ₅₀ O	426	0.385649
7	6.46	桉树脑	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.362276
27	16.07	1, 3-环辛二烯	C ₈ H ₁₂	108	0.362276
47	23.29	十六酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	0.350590
81	48.32	噻苯咪唑	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	201	0.350590
67	33.53	二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	352	0.338904
72	36.17	17-三十五碳烯	C ₃₅ H ₇₀	490	0.338904
63	31.02	1, 2-环氧十六烷	C ₁₆ H ₃₂ O	240	0.327217
69	34.47	三十二醇	C ₃₂ H ₆₆ O	466	0.327217
75	39.88	17-三十五碳烯	C ₃₅ H ₇₀	490	0.315531
37	19.60	十五酸	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	0.292158
60	29.14	1-十七烷醇	C ₁₇ H ₃₆ O	256	0.292158
76	40.05	17-三十五碳烯	C ₃₅ H ₇₀	490	0.292158
18	11.60	1-十四碳烯	C ₁₄ H ₂₈	196	0.280472
48	23.53	1, 6-环癸二烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.280472
43	21.16	1, 9-十四碳二烯	C ₁₄ H ₂₆	194	0.268786
22	13.54	2, 6-二第三丁基对甲酚	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.257099
28	16.18	百秋李醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.257099
77	40.77	胆固醇	C ₂₇ H ₄₆ O	386	0.257099

续表 1 红花净油 GC-MS 分析结果

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	分子量	相对含量/%
42	20.73	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.245 413
65	32.56	十六醛	C ₁₆ H ₃₂ O	240	0.245 413
11	8.56	正辛酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	0.210 354
26	15.10	十五醛	C ₁₅ H ₃₀ O	226	0.210 354
32	17.98	2-癸酸甲酯	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	184	0.198 668
21	13.14	4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208	0.186 981
73	38.89	植物醇	C ₂₀ H ₄₀ O	296	0.186 981
29	16.61	2-十五烷酮	C ₁₅ H ₃₀ O	226	0.175 295
6	5.70	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	0.163 609
2	3.79	3-甲基丁酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	0.151 922
17	11.28	茄酮	C ₁₃ H ₂₂ O	194	0.128 550
30	16.91	1,12-十二醇	C ₁₂ H ₂₆ O ₂	202	0.116 863
84	52.98	甲酸香茅酯	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	184	0.116 863
13	8.91	正十二烷	C ₁₂ H ₂₆	170	0.105 177
38	19.76	邻苯二甲酸丁基酯 2-乙基己基酯	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334	0.105 177
3	3.92	2-甲基丁酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	0.093 491
19	12.19	反式石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.093 491
39	19.90	1-苯基-1-丁炔	C ₁₀ H ₁₀	130	0.093 491
10	7.65	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	110	0.081 804
40	20.14	十五酸乙酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.081 804
9	7.05	庚酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	0.070 118
20	12.57	西车烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.070 118
41	20.25	正十三烷	C ₁₃ H ₂₈	184	0.070 118
15	9.90	壬酸	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	0.058 432
5	5.11	3-甲基戊酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	0.046 745
8	6.86	2-乙酰基	C ₆ H ₇ NO	109	0.046 745
12	8.80	环十二烷	C ₁₂ H ₂₄	168	0.046 745
14	9.66	苯基丙氨酸	C ₈ H ₈ O ₂	136	0.046 745
1	3.25	己醛	C ₆ H ₁₂ O	100	0.035 059
16	10.23	乙酸异龙脑酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.035 059
4	4.36	5-甲基-2-己酮	C ₇ H ₁₄ O	114	0.023 373

2.2 卷烟加香评吸结果

卷烟加香评吸结果见表 2。由表 2 可知,红花净油适量添加在卷烟当中,能够柔和烟气、丰富烟香、增加甜韵感、降低刺激感,但如果添加量过多会出现药香过于突出、掩盖烟香、协调性差的现象。此外,针对 10 mg/kg 以上添加量来说,其使用在云南省内和省外不同品牌卷烟中作用也有所不同。添加在云南省内 2 种品牌卷烟的抽吸结果是:药香过于突出,对卷烟香气的整体风格有一定的破坏,使香气不协调,从而造成卷烟整体抽吸品质有所下降;而添

加在省外 3 种品牌卷烟的抽吸结果是,能够很好的掩盖枯焦气息,使得香气清晰明亮,能够使烟气更加细腻柔和,甜韵感增加较多,且余味干净,从而在整体上提升了卷烟的抽吸品质。因此红花净油在使用上要根据不同类别的卷烟使用不同的添加量。对于清甜香韵的品牌卷烟来说,应该以小添加量为主,在不破坏清甜韵调的基础上,调整烟气的柔和度,改善口感;对于焦甜香韵和淡雅香韵的品牌卷烟来说,可以适当提高添加比例,以达到柔和烟气,掩盖枯焦气息,丰富烟香,增加香气浓度和甜韵感的目的。

表 2 卷烟加香评吸结果

供试烟丝	红花净油添加量/ (mg/kg)	评吸结果
红塔山 (经典 1956)	5	红花特征香气突出,纯正、自然,协调性较好,烟气甜润、细腻,口腔微有刺激感,口感较干净,生津感尚好
	10	烟气柔和,甜感上升,舌面略有残留
	20	烟气柔和,药香透发,对烟香有掩盖,舌面略有残留
紫云	5	香气细腻、优雅,烟气圆润、丰满、醇和,甜度适中,口腔刺激性小,舌面略有残留
	10	药香透发,对烟香有掩盖,香气协调性稍差,舌面有残留
	20	药香突出,对烟香掩盖强烈,香气不协调,舌面残留严重

续表2 卷烟加香评吸结果

供试烟丝	红花净油添加量/ (mg/kg)	评吸结果
双喜 (经典醇香)	5	烟香丰富, 协调性好, 烟气柔和、甜润, 细腻度有所提升, 燥热感降低, 舌面略有刺激感
	10	烟气细腻、柔和, 提高明亮度, 甜感上升, 药香透发, 能够很好地掩盖枯焦气息, 余味干净
	20	烟气细腻、柔和, 甜感上升, 药香较突出, 香气协调性略差, 余味干净舒适
黄鹤楼	5	香气特征强, 清晰, 甜感好, 刺激感下降, 余味干净舒适
	10	香气清晰明亮, 烟香更加丰富, 甜感好, 余味干净舒适
	20	香气清晰明亮, 香气浓度增加, 甜感好, 略有苦甜味, 余味较干净
黄果树	5	香气清晰明亮, 烟香更加丰富, 甜感上升, 刺激感有所下降, 余味干净
	10	香气清晰明亮, 枯焦气降低, 甜感上升, 刺激感下降, 余味干净
	20	药香透发, 协调性较好, 很好地掩盖了枯焦气息, 甜感上升

3 结论

采用有机溶剂萃取法提取的云南红花净油为橙红色透明液体, 得率为 1.3%。经 GC-MS 分析, 检测出 95 种化合物, 鉴定出了其中的 85 种, 其相对含量占总提取物的 66.07%。这些物质主要是高级脂肪酸(30.3%)及其酯类(9.7%), 其中的月桂酸和豆蔻酸含量与烟叶香吸味呈正相关关系^[10], 而其他高级脂肪酸及酯类则在不同程度上能够改善卷烟吸味的醇和性。因此, 云南红花净油在卷烟中的主要作用应该是使吸味醇和, 增加烟气浓度。加香试验也表明, 烟丝中适量加入云南红花净油, 其香气与烟香协调, 可以在不同程度上改善抽吸品质、丰富烟香、掩盖枯焦气息、提升烟气柔和程度和细腻程度、减少刺激性、改善余味, 在卷烟加香中具有一定的开发应用前景。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 103-104.

[2] 周允付. 中草药红花栽培技术[J]. 现代农业科技, 2002(3): 31.

[3] 杨蕾, 张志云, 李云鹏, 等. 红花提取物对自发性高血压大鼠血压影响的实验研究[J]. 河北中医药学报, 2004, 19(3): 26-29.

[4] 朴永哲, 金鸣. 红花抗心肌缺血研究进展[J]. 中草药, 2001, 32(5): 473-475.

[5] 刘素云, 张辉, 李拥军, 等. 红花注射液对冠心病介入治疗中缺血心肌保护作用及机制[J]. 河北中医药学报, 2004, 19(3): 29-31.

[6] 李忠臣, 迟少妍. 红花提取物对肾性高血压大鼠血清抗炎性细胞因子 IL-10 水平的影响[J]. 中华当代医学, 2005, 3(12): 4-5.

[7] 周瑜芳, 胡子昭. 红花有效成分的提取[J]. 新疆工学院学报, 1997, 18(4): 270-272.

[8] 张浩勤, 张晓飞, 刘金盾, 等. 红花黄、红花红色素提取新技术[J]. 河南化工, 2006(23): 5-7.

[9] 殷全玉, 杨铁钊, 董顺德, 等. 烤烟二氯甲烷萃取物对卷烟香吃味的影响[J]. 河南农业科学, 2006(8): 63-66.

[10] 赵铭钦. 卷烟调香学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 92-93.

(上接第 39 页) 在稻烟轮作烟区, 常有烟农用水稻土做苗床育苗, 应当引起注意的是, 在有一定二氯喹啉酸残留的土壤育苗会使烟草幼苗受害。在生产中, 使用二氯喹啉酸防治稗草其质量浓度尽量低些, 以既能杀死稗草又不影响下茬种烟为宜。

参考文献:

[1] Grossmann K. Quinclorac belongs to a new class of highly selective auxin herbicides[J]. Weed Sci 1998, 46(6): 707-716.

[2] 王静, 陈泽鹏, 万树青, 等. 二氯喹啉酸在烟草水培液中的消解动态及对烟苗生长的影响[J]. 广东农业科学, 2007(2): 59-61.

[3] 陈泽鹏, 王静, 万树青, 等. 广东部分地区烟叶畸形生长的原因及治理研究[J]. 中国烟草学报, 2004, 10(3): 34-37.

[4] 萧浪涛, 王三根. 植物生理学实验技术[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005: 103-105.

[5] 李合生. 植物生理生化实验原理和技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 164-167.

[6] 郝建军, 康宗利, 于洋. 植物生理学实验技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 159-160.

[7] 张福锁. 环境胁迫与植物根际营养[M]. 北京: 农业出版社, 1993: 40-83.

[8] 陈立松, 刘星辉. 果树逆境生理[M]. 北京: 中国农业出版社, 2004: 57-65.