



引用格式:白冰,楚首道,杨靖,等.香紫苏油主成分含量测定及其香气贡献评价[J].轻工学报,2018,33(1):7-12.

中图分类号:TS47 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2018.01.002

文章编号:2096-1553(2018)01-0007-06

# 香紫苏油主成分含量测定及其香气贡献评价

## Main components determination and their contribution to odor in clary sage (*Salvia sclarea* L.) oil

白冰<sup>1</sup>,楚首道<sup>1</sup>,杨靖<sup>1</sup>,张改红<sup>1</sup>,贾春晓<sup>2</sup>,毛多斌<sup>1</sup>

BAI Bing<sup>1</sup>,CHU Shoudao<sup>1</sup>,YANG Jing<sup>1</sup>,ZHANG Gaihong<sup>1</sup>,JIA Chunxiao<sup>2</sup>,  
MAO Duobin<sup>1</sup>

1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001;

2. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

### 关键词:

香紫苏油;气相色谱-质谱联用;香气阈值;香气活力值

### Key words:

clary sage oil; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); odor threshold value; odor active value

**摘要:**以苯甲醇为内标物,选用 HP-5MS 毛细管色谱柱,采用 GC-MS 法对香紫苏油中 10 种主要成分进行含量测定,并对其香气阈值和香气活力值进行测定和计算.结果表明:该方法可使样品中各组分很好地分离,线性方程相关系数大于 0.999,加标回收率为 90.6%~97.2%,检出限为 9.5~232.8 ng/L,说明该方法重复性和灵敏度良好;香紫苏油中芳樟醇和乙酸芳樟酯的含量分别为 20.3% 和 42.7%,香气阈值较低且香气活力值远高于其他成分,对香紫苏油香气贡献最大,与嗅香评价结果一致.

收稿日期:2017-04-24

基金项目:中国烟草总公司重点科技项目(110201402033)

作者简介:白冰(1982—),男,河南省许昌市人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为烟用香精香料.

通信作者:毛多斌(1962—),男,河南省南阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为烟草化学及烟用香精香料.

**Abstract:** The selected ion monitoring (SIM) was used as the mass spectrum signal acquisition mode. Using HP-5MS capillary column, a method for determination of ten compounds in clary sage (*Salvia sclarea* L.) oil has been developed. Odor threshold values of ten compounds were determined, and odor active values were obtained. The results showed that Benzyl alcohol was used as an internal standard. The samples were separated on a DB-5 capillary column. The selected ion monitoring (SIM) was used as the mass spectrum signal acquisition mode. The components of the sample were well separated in the experimental conditions above, and had good linearity with the correlation coefficients higher than 0.999. The average recoveries were in the range of 90.6% ~ 97.2%. The limits of detection ( $S/N \geq 10$ ) were in the range of 9.5 ~ 232.8 ng/L, which illustrated the good repeatability and sensibility of the method. The compounds in clary sage oil with high odor active value were linalool with the content of 20.3% and linalyl acetate with the content of 42.7%.

## 0 引言

香紫苏(*Salvia sclarea* L.)为唇形科鼠尾草属多年生草本植物,别名莲座鼠尾草、南欧丹参,原产于法国,后引入我国栽培。香紫苏油为无色至浅黄色澄清液体,由香紫苏的花冠和叶经水蒸气蒸馏得到,具有药草香、清香、茶香、木香气息和葡萄酒、琥珀香气,其主要成分有乙酸芳樟酯、芳樟醇、 $\alpha$ -松油醇等,是日用化学品、食品和卷烟等领域重要的香精香料。除了作为香精使用外,香紫苏油所具有的生理活性如抗菌<sup>[1]</sup>、抗真菌<sup>[2]</sup>、抗焦虑<sup>[3]</sup>等药理作用,也日渐受到重视。

当前国内外对香紫苏油的研究主要集中在两个方面:一方面集中在香紫苏油提取工艺和香紫苏油中主要成分芳樟醇、乙酸芳樟酯的提取工艺上<sup>[4-5]</sup>,另一方面集中在利用GC-MS法<sup>[6-7]</sup>、全二维GC-TOF-MS法<sup>[8]</sup>、GC-FTIR法<sup>[9]</sup>等研究香紫苏油中的化学成分组成。后者多是在对化学成分的定性研究基础上,再利用峰面积归一化法得到每种成分的相对含量,准确度不高,目前尚未建立准确的定量分析方法。另外,香紫苏油整体香气质和香气量除了取决于其单体成分的含量外,还取决于每一种单体成分的香气阈值,因此,必须通过含量和阈值的高低来综合评判各个组分对其整体香气的贡献<sup>[10]</sup>。鉴于此,本研究拟建立对香紫苏油中

主要成分进行定量分析的方法,并对其主要成分的香气阈值进行测定,在此基础上获得各个化合物的香气活力值,确定各个成分对香紫苏油香气的贡献,旨在为香紫苏油在日用化学品、卷烟等产品中的应用提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

试剂:香紫苏油,郑州奥利实业有限公司产;D-柠檬烯、芳樟醇、 $\alpha$ -松油醇、橙花醇、乙酸芳樟酯、乙酸橙花酯、石竹烯、橙花叔醇,北京百灵威科技有限公司产;柠檬醛、乙酸香叶酯、苯甲醇,西格玛-奥德里奇公司产;二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),天津凯通试剂公司产。以上试剂均为色谱纯。

仪器:Agilent 7890/5977A气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦公司产;MS205DU分析天平(感量0.000 01 g),瑞士梅特勒-托利多公司产。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 储备液的制备** 分别称取122.1 mg D-柠檬烯、251.5 mg 芳樟醇、462.4 mg  $\alpha$ -松油醇、384.1 mg 橙花醇、612.4 mg 乙酸芳樟酯、248.0 mg 乙酸橙花酯、18.6 mg 石竹烯、466.3 mg 橙花叔醇、437.5 mg 柠檬醛、321.4 mg 乙酸香叶酯,配成标准储备液。

分别用移液管准确量取0.01 mL,0.05 mL,

0.10 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 3.00 mL, 5.00 mL, 7.00 mL, 9.00 mL 的标准储备液置于 9 个 10 mL 容量瓶中,用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液定容至 100 mL,摇匀,备用。

用苯甲醇作为内标物,其出峰时间在 10.55 min. 准确称取内标物苯甲醇 112.3 mg 置于 50 mL 容量瓶,用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  稀释至刻度,充分摇匀,配制成 2.246 mg/mL 的苯甲醇内标储备液。

依次量取各个浓度点的标准储备液 0.5 mL,分别加入 0.5 mL 的苯甲醇内标储备液,充分摇匀,过 0.45  $\mu\text{m}$  有机滤膜,以备 GC-MS 分析。

**1.2.2 GC-MS 分析条件的确定** 色谱条件:影响气相色谱柱分离效果的主要因素是其固定相和膜厚. 固定相的极性需与待分离组分极性接近,同时应综合考虑待测组分的沸点、载样量、检测器类型等因素来选择适当膜厚的色谱柱. 香紫苏油通过水蒸气蒸馏方法制备,精油中的成分往往是低沸点、易挥发、非极性的成分,因此笔者选择以 5% 苯基-95% 甲基聚硅氧烷为固定相、非极性的 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Silox 色谱柱 (30 m  $\times$  250  $\mu\text{m}$   $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ),载气为氦气,流速 1.0 mL/min. 升温程序:初始温度 40  $^\circ\text{C}$ ,保持 0 min,以 5  $^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至 260  $^\circ\text{C}$ ,保持 5 min. 进样口温度 280  $^\circ\text{C}$ ,进样量 1.0  $\mu\text{L}$ ,分流比 70 : 1.

质谱条件:EI 离子源,电离能量 70 eV;传输线温度 280  $^\circ\text{C}$ ;离子源温度 230  $^\circ\text{C}$ ;定性分析采集方式为全扫描,定量分析采集方式为选择离子扫描。

**1.2.3 香紫苏油成分定性分析** 称取香紫苏油 0.165 g,用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  定容至 10 mL;进样前样品用 0.45  $\mu\text{m}$  有机滤膜过滤,直接进样,按照 1.2.2 的分析方法进行 GC-MS 分析。

**1.2.4 香紫苏油成分定量分析** 按照 1.2.2

的分析条件,采用内标标准曲线法对香紫苏油中主要成分进行定量分析:称取香紫苏油 165.0 mg 置于 10 mL 容量瓶中,加入苯甲醇内标储备液 5 mL,用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  定容至 10 mL,样品溶液经 0.45  $\mu\text{m}$  有机滤膜过滤后进行检测;实验重复 3 次。

**1.2.5 10 种单体成分香气阈值的测定** 香气阈值的测定采用嗅辨法(见参考文献[11]并略有改进)。

精密称取单体香料并置于 100 mL 容量瓶中,配制质量浓度为 0.1% 左右的溶液,然后采用定容法按  $1/3^n$  倍数逐步稀释成不同浓度溶液。

组织评价小组成员 7—11 人按照三角评价法,使用辨香纸进行评价,辨香纸蘸取样品量控制在 2 cm 左右. 评价人员只需分辨出有气味和无气味,按 5% 显著水平所需最少人数判定. 先找出在阈值之上和阈值之下的相邻的两个浓度,初步确定该香味化合物阈值介于两个浓度之间,然后采用黄金分割法从高到低分割浓度,直到高低两个浓度处于一个数量级,取高浓度点作为该香味物质的嗅觉阈值。

### 1.3 香气活力值的计算

香气活力值计算公式如下:

$$\text{香气活力值} = \frac{\text{香味化合物的含量}}{\text{香味化合物的香气阈值}}$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 香紫苏油指标性成分定性分析

对香紫苏油成分进行定性分析,共检出 49 种成分,以峰面积归一化法计算,其中 D-柠檬烯、芳樟醇、 $\alpha$ -松油醇、橙花醇、柠檬醛、乙酸芳樟酯、乙酸橙花酯、乙酸香叶酯、石竹烯和橙花叔醇这 10 种成分占香紫苏油总量的 80% 以上. 因此,以这 10 种成分作为香紫苏油的指标性成分进行定量检测. 香紫苏油中主要成分保留时间和选择离子见表 1。

以每个化合物峰面积与内标物峰面积之比为纵坐标,以每个化合物浓度与内标物浓度之比为横坐标,绘制香紫苏油中10种化合物主要成分的标准曲线,其线性方程和相关系数见表2。从表2可以看出,测定的10种化合物主要成分所得到的标准工作曲线的相关系数均大于0.999,线性关系良好。

## 2.2 重复性实验结果

在相同GC-MS条件下,分别取一定量同一浓度的香紫苏油样品,加入相同量的内标储备液,直接上样,计算3次测定结果的相对标准偏差,结果见表3。由表3可知,10种目标化合物

分成3次测定结果的重复性RSD为0.65%~4.81%,说明实验的重复性良好。

## 2.3 回收率实验结果

采用标准加入法,将添加标样的样品和未添加标样的样品按1.2.2条件直接进行GC-MS分析,平行做3个样品,取平均值,计算回收率,结果如表3所示。由表3可知,加标回收率为90.6%~97.2%,满足测试要求。

## 2.4 检出限和定量限计算结果

配制一定浓度的香紫苏油标准品,直接进行GC-MS分析,根据3倍信噪比( $S/N$ )关系推算出检出限LOD(Limit of detection),以10倍信噪比( $S/N$ )计算定量限LOQ(Limit of quantification),计算结果见表3。结果表明,在一定的含量范围内,所测定的这10种化合物浓度与检测器响应值呈明显的线性关系,且其检出限为9.5~232.8 ng/L。远低于香紫苏油中这10种化合物的含量(见表4),说明实验的灵敏度较好。

## 2.5 香紫苏油中主要成分的含量及其对整体香气贡献的评价

香紫苏油10种主要成分含量、香气阈值和香气活力值如表4所示。从表4可以看出,芳樟醇、乙酸芳樟酯含量分别占香紫苏油的20.3%和42.7%,是香紫苏油的主要成分, $\alpha$ -松油

表1 香紫苏油中10种主要成分  
保留时间和选择离子

Table 1 Retention time and selected ion pair of the 10 compounds in clary sage oil

化合物	保留时间/min	选择离子
D-柠檬烯	9.845	68.1, 93.1, 99.1
芳樟醇	12.098	55.1, 71.1, 93.1
$\alpha$ -松油醇	14.792	59.1, 93.1, 121.1
橙花醇	15.809	41.1, 69.1, 93.1
柠檬醛	16.627	41.1, 69.1, 94.1
乙酸芳樟酯	16.383	43.1, 93.1, 121.1
乙酸橙花酯	19.321	41.1, 69.1, 80.1, 93.1
乙酸香叶酯	19.820	43.1, 69.1, 93.1
石竹烯	20.597	69.1, 93.1, 133.1
橙花叔醇	23.680	41.1, 69.1, 93.1, 107.1

表2 香紫苏油10种主要成分的线性方程、相关系数和线性范围

Table 2 Regression equations, correlation coefficients and linear ranges of the 10 compounds in clary sage oil

化合物	线性方程	相关系数	线性范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$
D-柠檬烯	$y = 1.767x - 0.13350$	0.9991	0.1221~122.1000
芳樟醇	$y = 2.300x - 0.03629$	0.9994	0.2515~251.5000
$\alpha$ -松油醇	$y = 4.212x - 0.05297$	0.9995	0.4624~462.4000
橙花醇	$y = 5.170x - 0.08862$	0.9990	0.3841~384.1000
柠檬醛	$y = 4.246x - 0.08355$	0.9990	0.4375~437.5000
乙酸芳樟酯	$y = 1.553x - 0.02739$	0.9999	0.6124~612.4000
乙酸橙花酯	$y = 3.735x - 0.06877$	0.9995	0.2480~248.0000
乙酸香叶酯	$y = 5.327x - 0.06007$	0.9993	0.3214~321.4000
石竹烯	$y = 4.159x - 0.04815$	0.9994	0.1857~185.7000
橙花叔醇	$y = 5.051x - 0.09154$	0.9992	0.4663~466.3000

表3 香紫苏油10种主要成分的重复性RSD,回收率,检出限和定量限

Table 3 Repeatability RSD, recovery, limit of detection and limits of quantitation of 10 compounds in clary oil

化合物	重复性 RSD/%	回收率 /%	检出限 /(ng·L <sup>-1</sup> )	定量限 /(ng·L <sup>-1</sup> )
D-柠檬烯	1.23	91.0	101.7	305.0
芳樟醇	0.65	92.8	232.8	698.3
α-松油醇	2.10	95.6	10.7	32.1
橙花醇	2.47	96.6	26.5	79.6
柠檬醛	3.31	92.2	25.8	77.5
乙酸芳樟酯	0.91	90.9	17.1	8.2
乙酸橙花酯	1.88	96.1	16.4	49.3
乙酸香叶酯	1.16	97.2	22.3	66.8
石竹烯	4.81	94.3	9.5	28.5
橙花叔醇	1.36	90.6	25.0	75.0

表4 香紫苏油10种主要成分含量、香气阈值和香气活力值

Table 4 Content, odor threshold values, and odor active value of 10 compounds in clary oil

化合物	含量 /(mg·g <sup>-1</sup> )	香气阈值 /(μg·L <sup>-1</sup> )	香气活力值
D-柠檬烯	3.73	9280	4.0 × 10 <sup>2</sup>
芳樟醇	203.45	4.12	4.9 × 10 <sup>7</sup>
α-松油醇	86.83	930	9.3 × 10 <sup>4</sup>
橙花醇	20.90	331	6.3 × 10 <sup>4</sup>
柠檬醛	0.33	12 500	2.6 × 10 <sup>1</sup>
乙酸芳樟酯	427.18	36	1.2 × 10 <sup>7</sup>
乙酸橙花酯	14.32	10 300	1.4 × 10 <sup>3</sup>
乙酸香叶酯	11.20	41.2	2.7 × 10 <sup>5</sup>
石竹烯	4.92	9220	5.3 × 10 <sup>2</sup>
橙花叔醇	0.34	336	1.0 × 10 <sup>3</sup>

醇、橙花醇等含量较前面二者低一个数量级,而柠檬醛和橙花叔醇含量甚微.主要成分芳樟醇、乙酸芳樟酯的香气阈值分别为4.12 μg/L, 36 μg/L,均远低于其他8种成分,并且由于其含量较高,香气活力值达到了10<sup>7</sup>的数量级,表明二者对香紫苏油的总体香气质量贡献最大;

而柠檬醛含量在香紫苏油中最低,并且香气阈值非常高,导致其香气活力值非常小,对香紫苏油的香气质量的贡献几乎可以忽略不计.实际的嗅香评价显示,香紫苏油的香气主要反映的是芳樟醇和乙酸芳樟酯的香气,这与上述结果是一致的.

### 3 结论

本文采用GC-MS法同时测定香紫苏油中10种主要成分的相关数据,通过对香紫苏油主要成分含量、香气阈值的测定和主要成分对香紫苏油香气贡献进行研究,得出如下结论.

1)在本文确定的实验条件下,能很好地分离香紫苏油样品中10种主要成分,线性方程相关系数均大于0.999,加标回收率为90.6%~97.2%,检出限为9.5~232.8 ng/L.该方法重复性和灵敏度都较好,可用于香紫苏油成分的含量检测.

2)香紫苏油中主要成分为芳樟醇和乙酸芳樟酯,二者含量分别占香紫苏油的20.3%和42.7%,且二者的香气阈值较低,在香紫苏油中的香气活力值分别为4.9 × 10<sup>7</sup>和1.2 × 10<sup>7</sup>,远高于其他成分,对香紫苏油的香气贡献较大,可以视为香紫苏油的特征香气成分.这一结论与嗅香评价结果一致.

本研究可为香紫苏油在日化和卷烟香精调配中的应用提供理论参考.

### 参考文献:

- [1] SIENKIEWICZ M, GŁOWACKA A, POZNAŃSKA-KUROWSKA K, et al. The effect of clary sage oil on staphylococci responsible for wound infections [J]. Postepy Dermatologii I Alergologii, 2015, 32(1): 21.
- [2] HRISTOVA Y, GOCHEV V, WANNER J, et al.

- Chemical composition and antifungal activity of essential oil of *Salvia sclarea* L. from Bulgaria against isolates of *Candida* species [J]. *Journal of Bioscience & Biotechnology*, 2013, 2(1):161.
- [3] 胡忆雪, 张楠, 杨森艳, 等. 4种芳香植物精油抗焦虑作用的评价[J]. *上海交通大学学报(农业科学版)*, 2013, 31(4):58.
- [4] 鲁文华, 许松林, 王燕飞. 从香紫苏油中分离提纯芳樟醇和乙酸芳樟酯工艺的研究[J]. *香料香精化妆品*, 2006(5):5.
- [5] 权美平. 唇形科植物精油化学成分分析及提取工艺研究进展[J]. *食品工业*, 2013, 34(10):193.
- [6] 范秉琳, 史政海. 香紫苏油化学成分的GC-MS分析[J]. *阜阳师范学院学报(自然科学版)*, 2004, 21(1):27.
- [7] 马松涛, 赵继飏, 党俊伟, 等. 用GC/MS联用技术分析香紫苏挥发油成分[J]. *河南科学*, 2003, 21(6):725.
- [8] 李智宇, 冒德寿, 徐世娟, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱分析香紫苏油中的挥发性成分[J]. *香料香精化妆品*, 2011, 12(6):1.
- [9] CAI J B, LIN P, ZHU X L. Comparative analysis of clary sage (*S. sclarea* L.) oil volatiles by GC-FTIR and GC-MS [J]. *Food Chemistry*, 2006, 99:401.
- [10] 毛多斌, 陈欢, 杨靖, 等. 阈值测定在食品特征香气分析中的应用综述[J]. *郑州轻工业学院学报(自然科学版)*, 2012, 27(4):52.
- [11] 杨靖, 毛多斌, 陈芝飞, 等. GC-MS/O技术测定卷烟烟气中巨豆三烯酮的香气活力值[J]. *中国烟草学报*, 2016, 22(6):11.