

香兰素延缓桂花精油香气释放的作用

原玲芳, 敖明章, 金文闻, 宋蔚, 元新霞, 余龙江*

(华中科技大学生命科学与技术学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:天然桂花香料是我国特有的食用香料, 但使用过程中存在留香时间较短的问题, 寻找可食用、能延缓桂花精油香气挥发的物质在促进桂花香料应用方面尤为重要。根据香味五行图, 筛选获得具有延缓桂花精油香气挥发功效的候选物质香兰素, 采用失重法和嗅辨法, 评价香兰素对桂花精油香气的缓释效果。结果表明: 每100mL桂花精油乙醇溶液中添加0~0.23g香兰素时, 随香兰素添加量的增多, 桂花精油的留香时间增长, 其中香兰素添加量为0.15g时, 桂花精油留香时间增加为未添加的2倍。

关键词: 香兰素; 桂花精油; 香气; 缓释

Application of Vanillin in Sustained Aroma Release from Essential Oil from *Osmanthus fragrans*

YUAN Ling-fang, AO Ming-zhang, JIN Wen-wen, SONG Wei, YUAN Xin-xia, YU Long-jiang*

(School of Life Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: *Osmanthus fragrans* is a naturally occurring edible spice endemic in China, but its use is limited due to poor aroma retention. Therefore the discovery of edible materials which allow sustained aroma release from its essential oil will particularly facilitate the application of the naturally occurring spice. In this study, vanillin was selected as a candidate to sustain aroma release from the essential oil according to the five-element aroma diagram and its efficacy was evaluated by weight loss and olfaction-based methods. The results showed that when an increasing amount of vanillin in the range of 0 to 0.23 g to 100 mL of an ethanol solution of the essential oil, the retention performance of aroma compounds was improved; in the presence of 0.15 g of vanillin, the aroma retention time was doubled compared to the blank.

Key words: vanillin; *Osmanthus fragrans* essential oil; aroma; sustained release

中图分类号: TS202.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)19-0073-03

doi:10.7506/spkx1002-6630-201319016

桂花(*Osmanthus fragrans* Lour.)为木犀科木犀属, 又名木犀、山桂、九里香, 是我国十大传统名花之一^[1-2]。桂花在我国已有2500余年的食用历史, 向来被用作食品添加剂, 具有很高的食用价值。桂花香味独特, 被誉为“天香”, 可用于制备名贵食品和香精。但目前对于桂花香料的研究主要集中在桂花种质资源和品种分类^[3-6]、浸膏精油提取^[7-8]及香料成分分析和抗氧化性能等^[8-14]方面, 对桂花香料在食品中的应用及桂花香气的缓释剂型研究甚少, 马双双等^[15]研究了纳米桂花精油胶囊的制备, 采用壳聚糖-三磷酸钠为壁材将桂花香精进行包裹。此类方法虽然初步解决了桂花香精不稳定问题, 但操作繁琐, 香精浪费较大, 不适用于食品大规模生产中应用。因此, 寻找一种促进桂花香料

在食品中应用的天然可食用且能延缓桂花精油香气释放的物质就显得尤为重要。

目前, 国内外对定香剂的研究多集中在产定香剂动物的人工养殖及植物性定香剂的人工合成方面。林祥云在《调香术》一书中^[16], 将自然界香味分为几个不同的大类, 并用一系列参数作为指标, 评价香气强度。根据香味五行图中的“相邻补强, 对角补缺”理论^[16], 筛选获得具有延缓桂花精油香气挥发的候选物质——香兰素。本实验中桂花精油为主体成分, 通过添加不同量的香兰素, 以失重法和嗅辨法确定桂花精油乙醇溶液的留香时间, 从而评价香兰素对延缓桂花精油香气散发的影响, 以期为促进桂花精油在食品领域的应用提供一定的实验依据。

收稿日期: 2013-01-21

基金项目: 湖北省自然科学基金重点项目(2010CDA051)

作者简介: 原玲芳(1988—), 女, 硕士研究生, 主要从事天然产物的研究与应用。E-mail: yuanlingfang1988@126.com

*通信作者: 余龙江(1966—), 男, 教授, 博士, 主要从事资源生物学与生物技术研究。E-mail: yulongjiang@mail.hust.edu.cn

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

桂花精油由华中科技大学资源生物学与生物技术研究制备；香兰素(分析纯) 国药集团化学试剂有限公司；闻香纸 广州正茂公司。

食用乙醇(食品级) 市售；NaOH(分析纯) 上海振兴化工一厂；乙酸(分析纯)、 β -苯乙醇 国药集团化学试剂有限公司；去离子水经ML1-Q纯水系统过滤获得。

1.2 仪器与设备

AE100S型分析天平 梅特勒-托利多(上海)有限公司；KQ-100DB型数控超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司；ML1-Q纯水系统 美国Millipore公司；移液器 德国Eppendorf公司；电热恒温箱 上海福玛实验设备有限公司。

1.3 桂花精油乙醇溶液的制备

香兰素对桂花精油中香气物质的缓释作用研究需要在一定的介质中进行，桂花精油为醇溶性物质，采用食用乙醇为溶剂，能较好地使桂花精油和香兰素共同分散，成为均一透明的溶液，从而更加直观有效地评价香兰素对桂花精油香气的缓释作用效果。

1.3.1 乙醇预处理

在食用乙醇中加入1% NaOH溶液，煮沸回流，收集香味纯正的分馏物^[17]。经过这种处理后得到的乙醇作为评价桂花精油留香时间的溶剂，可避免乙醇中可能存在的醛类等杂质的气味对闻香结果的判断，进一步减小误差。

1.3.2 桂花精油添加量的确定

参照三点选配法中规定的检验方法^[18]，将不同添加量的桂花精油乙醇溶液与2个参比物(空白乙醇溶液)一起，通过使评价员嗅闻，找到评价员能辨别出来的最低添加量，即为桂花精油在乙醇中的阈值。实验中所采用的桂花精油都在此添加量以上。

1.3.3 延缓桂花精油香气释放物质的选择

专著《调香术》^[16]将香气分为五大类，并将自然界每一类香气物质划归到香味五行图中，利用图中每种香气的“相邻补强，对角补缺”理论，可在该香气相邻的位置筛选获得具有增强该香气的物质。本实验研究的桂花精油香气在香味五行图中属于甜花型、果香气息，所以，需选择甜花香气周围的、具有定香作用的物质作为缓释剂，以延缓桂花香气的释放。依据以上原则，筛选获得香兰素，并评价其对延缓桂花精油香气释放的作用效果。

1.3.4 桂花精油乙醇溶液制备

向预先处理的食用级乙醇中添加去离子水，使乙醇溶液含量为95%，将桂花精油溶解于该乙醇中，混合均匀，使桂花精油在乙醇溶液中的含量达到4%，再向桂花精油乙醇溶液中添加香兰素，使得每100mL桂花精油乙

醇溶液中香兰素质量分别为0、0.03、0.05、0.07、0.15、0.23g。对混合均匀的含香兰素的桂花精油乙醇溶液进行品质评价，同时进行香气挥发时间测定。

1.4 桂花精油乙醇溶液品质评价

1.4.1 桂花精油乙醇溶液外观及理化性质评价

桂花精油、香兰素均为食品安全国家标准^[19]中规定可以添加的食品添加剂，实验所用乙醇为食用级乙醇，所以，桂花精油乙醇溶液可以用作食品添加剂。由于在食品领域尚未见食用香精乙醇溶液的品质评价标准，本实验中桂花精油乙醇溶液的评价参照我国轻工行业标准，确定的评价指标及检测方法如表1所示，达到此标准规定的桂花精油乙醇溶液在感官和理化性质都相对稳定。

表1 桂花精油乙醇溶液检测方法及评价指标

Table 1 Procedures and criteria for evaluating ethanol solution of the essential oil

项目	检测方法	评价指标
色泽	取样于25mL比色管内，在室温和非阳光直射条件下目测观察	色泽明亮，呈亮黄色
感官指标	将等量的试样和规定试样分别放在相同的容器内，用宽0.5~1.0cm、长10~15cm的吸水纸作为评香纸	纯正花香气息，无刺鼻及其他令人不愉快气味
清晰度	原瓶在室温和非阳光直射条件下，距观察者30cm处观察	试样均澄清液体，透明度高
理化指标	将试样倒入预先烘干的玻璃管中，样品高度为试管长度的1/3，试管外套另一个试管，使装有样品的试管位于套管中间，2支试管底部不能相碰触。试管置于冰水中冷却，观察到达规定温度时试样是否清晰	实验管与对照管澄清度一致
色泽稳定性	将试样分别倒入2支试管内，高度约2/3处，并塞上干净的软木塞，把1支待检的试管预先调节至(48±1)℃的恒温培养箱内。1h打开软木塞1次，后仍旧塞好，继续放入恒温培养箱中。经24h后取出，恢复到室温与另1支在室温条件下保存的试管内的样品进行目测比较	实验管与对照管澄清度一致

1.4.2 桂花精油乙醇溶液香气持续时间评价

参考文献[20]的方法，对桂花精油乙醇溶液的香气挥发评定采用失重法和嗅辨法。

失重法：用每平方米质量为264g的吸水纸作为担体，裁成16.1cm×1cm的纸条，将纸条前端2cm处用待测溶液润湿。每隔3min用分析天平称量闻香纸，直至香气挥发速率不再变化。

嗅辨法：选取10~20名闻香人员，闻香人员事先经过较为严格的闻香实验筛选确定，可以轻易分辨出去离子水、质量分数为1%的乙酸和1%的 β -苯乙醇^[21]。让闻香人员分别在温度、湿度等外部条件相同的房间内，每隔一段时间对闻香纸上所滴桂花精油乙醇溶液进行嗅辨，直至香味消失，即为桂花精油乙醇溶液香气保留时间。

2 结果与分析

2.1 桂花精油添加量的确定

当桂花精油添加量为 4×10^{-4} mL/mL时，闻香人员才能将其与空白乙醇溶液辨别。

2.2 添加香兰素对桂花精油乙醇溶液的感官和理化指标的影响

表2 桂花精油乙醇溶液评价结果

Table 2 Sensory and physiochemical properties of ethanol solution of the essential oil

项目	评价结果
感官指标	色泽 淡黄色液体, 透明度高, 无任何沉淀
香气	纯正桂花香味, 无刺鼻及其他令人不愉快气味
清晰度	澄清液体, 透明度高
理化指标	浊度 实验管与对照管澄清度一致
色泽稳定性	实验管与对照管澄清度一致

由表2可知, 桂花精油乙醇溶液在感官和理化指标上都很稳定, 可进行后续实验。

2.3 香兰素对桂花精油乙醇溶液香气挥发的缓释作用效果评价

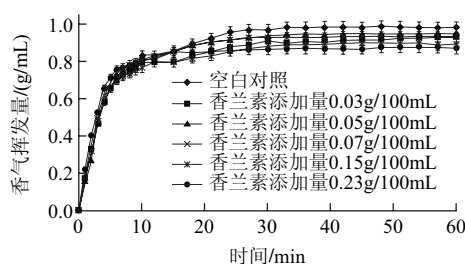


图1 香兰素添加量对桂花精油乙醇溶液香气稳定性的影响(失重法)

Fig.1 Effect of vanillin on the stability of the essential oil in ethanol (as determined by weight-loss method)

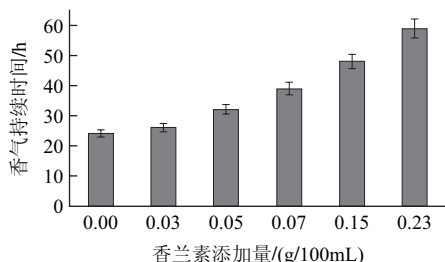


图2 香兰素添加量对桂花精油乙醇溶液香气持续时间的影响(嗅辨法)

Fig.2 Effect of vanillin on the sustainability of the essential oil in ethanol (as determined by olfactometry)

通过采用失重法与嗅辨法评价了香兰素添加量对桂花精油香气释放的延缓作用效果。由图1、2可知, 未添加香兰素的桂花精油乙醇溶液留香时间为24h, 精油挥发速度快, 留香时间短, 降低了桂花精油作为食品添加剂的应用效果。当向桂花精油乙醇溶液中添加质量浓度为0~0.23g/100mL的香兰素后, 其留香时间随香兰素添加量增加呈持续的延长趋势, 经线性回归分析可知, 其相关系数 $r=0.99$ 。香兰素质量浓度达0.15g/100mL时, 桂花精油乙醇溶液香气持续时间延长到原来的2倍, 持续时间长, 香气浓郁且桂花香味显著。实验还发现, 如果香兰素添加量超过0.23g/100mL, 虽然香气持久度继续增加, 但桂花精油中桂花香气特征则受到了影响。

3 讨论与结论

香兰素对延长桂花精油乙醇溶液的留香时间具有很好的作用效果。研究结果显示, 当香兰素质量浓度在0~0.23g/100mL范围内, 随香兰素添加量增加, 桂花精油乙醇溶液的留香时间延长, 且添加量与留香时间呈正相关($r=0.99$)。当每100mL桂花精油乙醇溶液中添加0.15g香兰素时, 桂花精油乙醇溶液的留香时间延长到原来的2倍。由于香兰素本身具有豆香气息, 其添加量超过0.23g/100mL时, 桂花精油乙醇溶液中出现了豆香气味, 因此, 当桂花精油乙醇溶液作为食品添加剂应用到食品中时, 若香兰素的豆香气息与该食品气味相差较大, 桂花精油乙醇溶液中香兰素添加量应控制在0.03~0.15g/100mL范围内; 若香兰素的豆香气息与该食品气味相似, 桂花精油乙醇溶液中还可适量增加香兰素的添加量。

本研究结果表明, 香兰素对桂花精油乙醇溶液具有很好的定香作用, 这一缓释作用效果尚未见报道。香兰素作为一类具有香气的高沸点物质, 其所具有的化学结构及理化性质是其具有定香作用的基础。由于本实验中延缓桂花精油香气释放的方法, 是在不改变桂花精油化学成分的前提下, 通过添加香兰素控制桂花精油香味物质的缓慢释放来延长其留香时间, 因此, 该研究结果可能对桂花精油在食品领域的应用具有一定的参考价值。

参考文献:

- [1] 朱文江, 杨康民. 桂花[M]. 上海: 上海科技出版社, 2000: 25-27.
- [2] STEFFEN A. Perfume and flavor materials of natural origin[M]. Carol Stream: Allured Pub Corp, 1960: 499-500.
- [3] 臧德奎, 向其柏, 刘玉莲, 等. 中国桂花的研究历史、现状与桂花品种国际登录[J]. 植物资源与环境学报, 2003, 12(4): 49-53.
- [4] 韩远记, 董美芳, 袁王俊, 等. 桂花品种资源的遗传多样性分析[J]. 植物学通报, 2008, 25(5): 559-564.
- [5] 王莉青, 喻勋林, 陆佳, 等. 桂花品种分类概况[J]. 北方园艺, 2007(11): 82-84.
- [6] 胡绍庆, 张后勇, 吴光洪, 等. 桂花品种分类系统研究[J]. 浙江大学学报: 农业与生命科学版, 2005, 31(4): 445-448.
- [7] HU Bingfeng, GUO Xiali, XIAO Ping, et al. Chemical composition comparison of the essential oil from four groups of *Osmanthus fragrans* Lour. flowers[J]. Journal of Essential Oil Bearing Plants, 2012, 5(15): 832-838.
- [8] DENG C H, SONG G X, HU Y M. Application of HS-SPME and GC-MS to characterization of volatile compounds emitted from *Osmanthus fragrans*[J]. Annali di Chimica, 2004, 94(12): 921-927.
- [9] 徐继明, 吕金顺. 桂花精油化学成分研究[J]. 分析试验室, 2007, 26(1): 37-41.
- [10] 曹慧, 李祖光, 沈德隆. 桂花品种香气成分的 GC/MS 指纹图谱研究[J]. 园艺学报, 2009, 36(3): 391-398.
- [11] 张坚. 桂花精油的提取与成分分析的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2006.
- [12] 李发芳, 胡西亮. 不同提取方法对桂花精油品质的影响[J]. 氨基酸和生物资源, 2012, 34(2): 59-62.
- [13] HU Chundi, LIANG Yizeng, LI Xiaoru, et al. Essential oil composition of *Osmanthus fragrans* varieties by GC-MS and heuristic evolving latent projections[J]. Chromatographia, 2009, 70: 1163-1169.
- [14] HUNG C Y, TSAI Y C, LI K Y. Phenolic antioxidants isolated from the flowers of *Osmanthus fragrans*[J]. Molecules, 2012, 17: 10724-10737.
- [15] 马双双, 肖作兵, 胡静, 等. 纳米桂花香精胶囊的制备研究[J]. 食品工业, 2010(5): 37-40.
- [16] 林翔云. 调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 6-10.
- [17] 阎世翔. 化妆品科学(下)[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1998: 236-241.
- [18] GB/T 22366—2008 感官分析方法学 采用三点选配法(3-AFC)测定嗅觉、味觉和风味觉察阈值的一般导则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [19] GB 2760—2011 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [20] STEFFEN A. Perfume and flavor chemicals[M]. Carol Stream: Allured Publishing Corporation, 1969: 6-16.
- [21] KIM K H, PARK S Y. A comparative analysis of malodor samples between direct (olfactometry) and indirect (instrumental) methods[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42: 5061-5070.