

# 气相色谱-质谱联用分析高温酸处理对烟末风味物质的影响

朱明明<sup>1</sup>, 卓浩廉<sup>2</sup>, 赵谋明<sup>1</sup>, 伍锦鸣<sup>2</sup>, 赵强忠<sup>1</sup>, 黎玉茗<sup>2</sup>

(1. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640) (2. 广东中烟工业有限责任公司, 广东广州 510610)

**摘要:** 以烟末为原料, 制备了高温水解和高温酸水解处理的两种抽提物, 采用同时蒸馏萃取-气相色谱-质谱联用 (SDE-GC-MS) 对比分析了两种处理方式的风味物质, 结果表明: 经高温酸处理后化合物种类增加, 其中酮类、酯类种类相同, 相对含量减少; 醛类种类增加, 相对含量减少; 醇类种类减少, 相对含量增加; 且产生的3-甲基戊酸、2-甲基丁酸是香料烟中的重要成分, 1-羟乙基-4-甲基哌嗪、5,8-二甲基苯并吡嗪及2-甲基-5-乙基咪喃有极高的香气强度。经感官评吸表明, 高温酸水解后得到的抽提物香气提升, 刺激性降低, 余味变舒适。

**关键词:** 烟末; 酸; 风味物质; 气相色谱-质谱联用; 感官评吸

**文章编号:** 1673-9078(2012)11-1590-1594

## Influences of Acid Treatment at High Temperature on Flavor Compounds in Tobacco Powder by GC-MS Analysis

ZHU Ming-ming<sup>1</sup>, ZHUO Hao-lian<sup>2</sup>, ZHAO Mou-ming<sup>1</sup>, WU Jian-ming<sup>2</sup>, ZHAO Qiang-zhong<sup>1</sup>, LI Yu-ming<sup>2</sup>

(1.College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2.China Tobacco Guangdong Industrial Co., Ltd, Guangzhou 510610, China)

**Abstract:** Two kinds of extracts from tobacco powder treated with methods of high temperature and high temperature acid hydrolysis were prepared and analyzed by using simultaneous distillation extraction/gas chromatography-mass spectrometry. The varieties and contents of flavor substances in tobacco powder treated with the two methods were compared. The results showed that the total number of flavor compounds from tobacco processed with high temperature acid hydrolysis increased compared with that processed with high temperature hydrolysis. Ketones and esters kept the same number with that processed with high temperature hydrolysis, and the relative contents decreased. The amount of aldehydes increased, but the content of aldehydes decreased. The amount of alcohols reduced, but the relative content increased. The 3-methylpentanoic acid and 2-methyl butyric acid produced from tobacco treated with high temperature acid hydrolysis were important components of the smoke spice, and 1-hydroxyethyl-4-methyl-piperazine, 5, 8-dimethyl quinoxaline and 2-methyl-5-ethyl furan were of extremely high aroma intensity. The evaluation of smoking showed that the aromas increased, the stimulation declined, and the aftertaste becomes comfortable after high temperature acid hydrolysis.

**Key words:** tobacco powder; acid; flavor components; GC-MS; sensory evaluation

在烟用香料的生产过程中, 常需对烟草进行前处理 (如水解), 以制备香气更丰富的烟用香料。水解主要是将大分子物质如蛋白质、糖类等进行降解, 释放出氨基酸和还原糖, 氨基酸和糖类在浓缩时会发生美拉德反应, 可以增加含吡喃、吡嗪等环状小分子结构的风味物质, 且在浓缩过程中, 提取物受热后发生复

收稿日期: 2012-05-09

基金项目: 广东中烟工业公司科技项目 (05XM-QK[2010]013)

作者简介: 朱明明 (1987-), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品生物技术

通讯作者: 赵强忠 (1976-), 男, 博士, 副教授, 主要从事于食品生物技术和食品乳液方面的研究

杂的物理化学变化, 能致使一些风味物质如酮类、醇类、酯类、醛类和酸类等的溶出。

酸水解具有水解迅速彻底, 效率高、成本低和投资小等优点, 是历史最悠久、使用最广泛的生产方法之一。可使用的酸包括苹果酸、柠檬酸、盐酸、硫酸和磷酸等, 目前, 水解最常用的盐酸, 具有刺激性气味, 且能破坏敏感氨基酸、单糖及多糖等, 而且酸法水解会生成有毒性和致癌性的氯丙醇类物质<sup>[1,2]</sup>, 不利于烟用香料的研究; 而有机酸柠檬酸、苹果酸是中强酸, 具有无毒、无色及无臭等特性, 能调节烟气pH值、减轻刺激性及改善余味, 是影响烟草吸食品质的主要

化学成分之一,也是卷烟加料常用的成分,柠檬酸的盐类化合物还可以起到助燃的作用<sup>[3]</sup>,因此,通过用有机酸水解烟末,制备烟用香料,可以提高烟用香料的风味物质。同时蒸馏萃取(simultaneous distillation extraction, SDE)是一种被广泛使用的分析挥发性化合物的技术,集提取和浓缩于一体,而且化合物检测范围广<sup>[4,5]</sup>。本试验制备高温水解和高温酸水解的两种烟末抽提物,采用同时蒸馏萃取法,结合气相色谱-质谱联用仪考察高温酸处理对烟末风味物质的影响,为制备烟用香料提供理论依据和方法指导。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料与设备

C2F(B)烤烟,由广东省中烟公司提供,粉碎,过80目筛,备用。柠檬酸、氢氧化钾、二氯甲烷和无水硫酸钠等试剂,均为分析纯。

PHS-25数显pH计,上海精密科学仪器有限公司;GL-21M高速冷冻离心机,长沙湘仪离心机仪器有限公司;LDZX-50KBS立式压力蒸汽灭菌锅,上海申安医疗器械厂;SHZ-82水浴恒温振荡器,金坛市恒丰仪器厂;HHW-21CO-6W型电热恒温水浴锅,上海福玛实验设备有限公司;气相色谱-质谱联用仪,美国Thermo公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 风味物质分析样品的制备

对照样品1:称取烟末30g,按料液比1:6加水,置于250mL锥形瓶中,自然pH值,110℃高压密封处理2h,离心、抽滤,得到提取液,并用旋转蒸发器浓缩至固形物含量为40%左右,得到抽提物;处理样品2:称取烟末30g,按料液比1:6加水,置于250mL锥形瓶中,柠檬酸调节pH为2.0,110℃高压密封处理2h,碱调节pH值为4.5,离心、抽滤,得到提取液,提取液用旋转蒸发器浓缩至固形物含量为40%左右,得到抽提物。

#### 1.2.2 抽提物评吸

参考文献<sup>[6]</sup>。

#### 1.2.3 GC-MS 样品预处理方法

将制备的抽提物置于2L烧瓶中,加水至400mL,取萃取液二氯甲烷50mL置于100mL烧瓶中,分别连接在SDE装置上。2L烧瓶用可调式电热套加热至沸腾,100mL烧瓶用60℃恒温水浴加热,接通循环冷却水,同时蒸馏萃取2.5h。萃取液加无水硫酸钠10g干燥,澄清萃取液,萃取液用维式分流柱浓缩到1mL

左右,过0.45μm有机膜,取样,GC-MS联机检测。

#### 1.2.4 GC-MS 分析条件

色谱条件:色谱柱:Tr-5ms弹性石英毛细管(30m×0.25mm×0.25μm);载气:高纯氦气;载气流量:1.0mL/min;进样量:2μL;进样口温度:250℃;分流比:10:1;程序升温:起始温度40℃,保持1min,以4℃/min升至250℃,保持20min。

质谱条件:电子轰击(EI)离子源;电子能量70eV;离子源温度:250℃;传输线温度:270℃;质量范围:m/z 35~500amu。

#### 1.2.5 定性定量分析

定性分析:对检测结果的分析以NIST数据库检索为主,结合保留指数进行人工谱图解析,确定烟末抽提物中的风味物质。

定量分析:采用面积归一化法进行定量分析,求得烟末抽提物中各风味物质的相对含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 风味物质鉴定结果

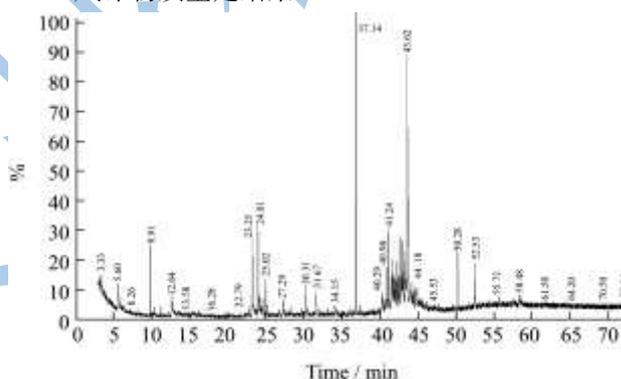


图1 样品1的总离子流图

Fig.1 GC-MS total ion chromatogram of volatile compounds in Sample 1#

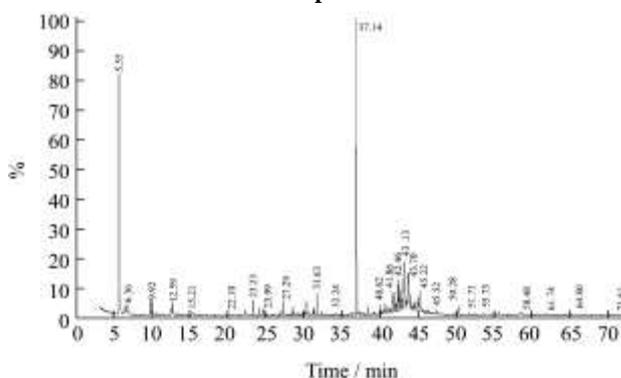


图2 样品2的总离子流图

Fig.2 GC-MS total ion chromatogram of volatile compounds in Sample 2#

表 1 酸处理前后风味物质比较

Table 1 Comparison of flavor compounds between the samples treated with high temperature and acid treatment

化合物类别	化合物名称	1# 相对含量/%	2# 相对含量/%
醇类	3-甲基丁醇	1.16	0.53
	苯甲醇*	0.64	1.45
	异胡薄荷醇	0.39	-
	苯乙醇*	0.52	0.68
	紫苏醇	0.28	-
	二甲基-9-十一碳烯醇	0.46	-
	二氢-β-紫罗兰醇*	0.57	-
	视黄醇	3.42	3.38
	顺-α,α-5-三甲基-5-乙基	-	0.31
	四氢化呋喃-2-甲醇	-	-
植物醇*	24.98	43.77	
总相对含量		32.42	50.11
酮类	乙基环戊烯醇酮	0.32	-
	2-烯丙基-2-甲基-1,3-环戊二酮	0.48	-
	茄酮*	6.74	1.95
	大马酮*	6.70	1.05
	β-紫罗兰酮*	3.20	1.30
	巨豆三烯酮 A*	0.66	0.36
	巨豆三烯酮 B*	2.68	2.24
	巨豆三烯酮 D*	2.03	3.21
	巨豆三烯酮 C*	-	0.27
	α-香附酮	0.72	-
	β-甲基紫罗兰酮*	6.56	0.21
	4,6-二甲基-2-吡喃酮	0.15	-
	3-吡嗪酮	-	0.23
	4-羟基-3-甲基苯乙酮	-	1.18
二氢-γ-紫罗兰酮*	-	0.43	
总相对含量		30.25	12.44
醛类	糠醛*	2.41	11.65
	苯乙醛*	2.12	1.56
	视黄醛	7.29	4.81
	5-甲基呋喃醛	-	2.87
	α,2,6,6-四甲基-1-环己烯-1-巴豆醛	-	0.32
	α-己基肉桂醛	-	0.29
总相对含量		11.83	21.49
酯类	5-羟基十二酸-δ-内酯	0.65	-
	甲基丙烯酸月桂酯	0.81	-
	异戊酸香叶酯	0.44	-
	二氢猕猴桃内酯*	-	0.57
	邻苯二甲酸二丁酯*	1.51	0.43
	视黄醇乙酸酯	4.42	0.66
	二十碳五烯酸甲酯	-	1.61
	邻苯二甲酸二异丁酯*	3.86	0.70
壬基琥珀酸酐	-	0.22	

总相对含量		11.70	4.16
酸类	3-甲基戊酸	-	2.23
	2-甲基丁酸	-	1.91
	花生酸	-	0.52
总相对含量		-	4.66
酚类	2-烯丙基-4-甲基苯酚	2.00	-
	2-乙基-N-甲基吡咯	0.38	-
杂环化合物	1-羟乙基-4-甲基吡嗪	-	0.20
	5, 8-二甲基苯并吡嗪	-	0.28
	2-乙基-5-甲基咪喃	-	0.31
	香橙烯氧化物	7.02	4.72
总相对含量		7.40	5.51
烃类	2,2,4,6,6-五甲基庚烷	4.39	1.60

注：“\*”表示烟草中常见的重要的挥发性风味物质<sup>[7,8]</sup>；“-”表示未鉴定出该化合物。

采用GC-MS分析鉴定了两种样品,其GC-MS分析得总离子流图如图1和2所示,分析结果如表1所示。由表1可知,所鉴定样品的风味物质的种类分别是33和36种。共鉴定出化合物酮类16种、酯类9种、醇类10种、醛类6种、杂环类5种、酸类3种、酚类1种、烃类1种。两种样品中酮类(11种)、酯类化合物(6种)种类相同,醇类化合物在样品1(8种)中被鉴定出的种类多于样品2(6种),醛类及杂环类化合物在样品2中被鉴定出种类多于样品1,酚类化合物只在样品1中被鉴定出,酸类化合物只在样品2中被鉴定出。酮类(30.25%)、酯类(11.7%)及杂环类化合物(7.40%)相对含量样品1中多于样品2,醇类(50.11%)、醛类化合物相对含量(21.49%)样品2中多于样品1。经过高温酸水解后,醛类、醇类、酸类及杂环类物质在种类或含量上有不同程度的增加。

### 2.3.1 样品中酮类、酯类、醇类及醛类风味物质的分析

除了烟草中常见的重要的挥发性风味化合物外,由酮类化合物分析可知,样品1中所鉴定出的乙基环戊烯醇酮赋予了极佳的焦糖甜味特征,是一种天然等同香料化合物,能改善烟叶的香味和吃味,提高烟叶档次和香烟质量<sup>[9]</sup>;4,6-二甲基-2-吡喃酮赋予了非常强烈的天然麝香气味;α-香附酮赋予了浓郁的草药和干木香气,似柏木和岩兰草气味,这些化合物均在某种程度上能提高卷烟的香气质和香气量,而在样品2中未被鉴定出,有可能是高温酸作用下,一些风味物质发生了氧化或异构化等反应。样品2中被鉴定出巨豆三烯酮C、二氢-γ-紫罗兰酮和4-羟基-3-甲基苯乙酮等,前两种是烟草中常见的重要风味物质,4-羟基-3-甲基苯乙酮赋予了薄荷香、清凉香及药香<sup>[10]</sup>。

由酯类化合物可知,样品1中的5-羟基十二酸-δ-

内酯具有香气浓甜、桃子样果香、并微带奶油味的特征,此物质可以作为潜在的香气成分添加到香烟中;异戊酸香叶酯更具有玫瑰香气、似菠萝底香和苹果甜味特征,样品2中有二氢猕猴桃内酯和二十碳五烯酸甲酯被鉴定出。

由醇类化合物可知,样品1中醇类种类最多,大部分醇类在样品2中未被鉴定出,异胡薄荷醇具有药草的薄荷样香气,可作为玫瑰、香叶天竺葵、东方型香韵的调香香料,也是合成薄荷醇、麝香草酚等香料的重要中间体;紫苏醇是一种半日花烷类二萜二叔醇,存在于烟草中,烟草叶子是紫苏醇最丰富的来源之一<sup>[11]</sup>;而在样品2中被鉴定出的呋喃化合物顺- $\alpha$ , $\alpha$ -5-三甲基-5-乙基四氢呋喃-2-甲酯具有类似醚的气味。叶绿素的主要降解产物为新植二烯和植物呋喃,类胡萝卜素的降解和热裂解产物生成的近百种香气化合物是形成烤烟细腻、高雅、清新香气的主要成分。两种样品中植物醇是烟叶内含有的叶绿素在成熟和调制过程中降解形成的叶醇,其进一步脱水能生成新植二烯。新植二烯在烟草燃烧时可直接进入烟气,具有减少刺激性、醇和烟气的作用。新植二烯作为捕集烟香气溶胶内香气物质的载体,具有携带烟叶中挥发性香气物质和致香成分进入烟气的的能力,其在烟草中的含量较高。

由醛类化合物可知,样品2中鉴定出三种新的醛类化合物,5-甲基呋喃醛、 $\alpha$ ,2,6,6-四甲基-1-环己烯-1-巴豆醛和 $\alpha$ -己基肉桂醛,它们是在酸水解过程中,高温、低pH值条件下,一些化合物的降解生成的。5-甲基呋喃醛具有浓的甜香和辛香气味,能增加体香,其可能是酸的作用下,糖和氨基酸进一步降解的产物。

### 2.3.2 样品中酸类、杂环类风味物质的分析

由酸类化合物可知,样品2中鉴定出的3-甲基戊酸有酸味和药草的气味,微带青香气息;2-甲基丁酸呈羊乳干酪气味,低浓度时呈愉快的水果香气,可应用于调配食用及烟用香料。这些分子量较小的酸类物质是香料烟中的重要成分<sup>[12-13]</sup>,花生酸有轻微的脂肪味,其有可能会增加烟气的脂肪或蜡味,对烟草的感官品质有重要作用<sup>[14]</sup>,而这些酸类物质在样品1中未被鉴定出,可能是原料中的碳水化合物在柠檬酸高温水解下,脱水生成了小分子量的酸,且有酸的特征香气。

由杂环类化合物可知,样品1中鉴定出的吡咯具有甜的醚香气,其可能是在高温条件下棕色化反应产生的,在吸烟时有可能部分转移到烟气中,可增加果香、木香和甜香香韵。样品2中被鉴定出四种杂环化合物,1-羟乙基-4-甲基哌嗪、5,8-二甲基苯并吡嗪及

2-甲基-5-乙基呋喃是样品2中被鉴定出产生的新杂环类化合物,烟草和烟气中的杂环化合物有可能来自于高温酸处理后的棕色化产物,1-羟乙基-4-甲基哌嗪提供了烤坚果香气、烤土豆片、杏仁和巧克力味,5,8-二甲基苯并吡嗪是杂环化合物中比较重要的一类化合物,可能提供甜的、令人愉悦的气息,2-甲基-5-乙基呋喃可提供甜的,坚果香气<sup>[15]</sup>,而且吡嗪类化合物有着极高的香气强度和极低的香气阈值,所以对香气的影响也极为重要。

## 2.2 评吸结果

表2 两种抽提物的评吸结果

Table 2 The evaluation of smoking from two kinds of extraction

样品	香气	协调	杂气	刺激性	余味	总分	评价描述
1	27.0	5.0	10.0	17.5	20.0	79.5	-
2	28.5	5.0	11.0	18.5	21.0	84.0	香气提升,刺激性降低,余味变舒适

由表2可以看出,以高温水解处理制备的抽提物为对照样,高温酸水解处理制备的抽提物评吸结果表明其香气、杂气、刺激性和余味分值明显增加,这说明经酸处理后评吸效果很好,尤其在增香效果上效果明显。

## 3 结论

以烟末为原料,对比分析了高温水解和高温酸水解处理后两种样品风味化合物的种类和含量,与高温水解样品相比,高温酸水解制备的样品化合物种类有所增加,其中醛类、酸类及杂环类物质在种类上或者含量上有不同程度的增加;酮类和酯类化合物在种类上不变,相对含量都有不同程度的减少;醇类化合物在种类上减少,相对含量上增加较多。产生的酸类化合物(3-甲基戊酸、2-甲基丁酸)及杂环类化合物(1-羟乙基-4-甲基哌嗪、5,8-二甲基苯并吡嗪及2-甲基-5-乙基呋喃)对香气的影响极显著,综合分析高温酸水解烟末对烟草风味有贡献作用。感官评吸的结果表明了高温酸水解后制备的抽提物香气提升,刺激性降低,余味变舒适。

## 参考文献

- [1] 崔春,赵谋明,曾晓房,等.酸法和酶法水解植物蛋白的差异及原因探讨[J].中国调味品,2006,7:9-13
- [2] Margit Dall Aaslyng, Magni Martens, Leif Poll, et al. Chemical and Sensory Characterization of Hydrolyzed Vegetable Protein, a Savory Flavoring [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1998, 46: 481-489
- [3] 全琳,谭方利,郭瑞,等.烟草有机酸研究进展[J].江西农业学

- 报,2010,22(11):68-72
- [4] Fumin Peng, Liangquan Sheng, Baizhan Liu, et al. Comparison of different extraction methods: steam distillation, simultaneous distillation and extraction and headspace co-distillation, used for the analysis of the volatile components in aged flue-cured tobacco leaves [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1040: 1-17
- [5] 文冬梅,卓浩廉,赵谋明,等.烟末中的主要成分及挥发性风味物质测定[J].现代食品科技,2011,27(8):1025-1028
- [6] 唐胜.烟末酶解及其产物制备烟草香精的研究[D].广州:华南理工大学,2011
- [7] 韦杰,冀志霞,陈守文.复合酶处理废次烟末制备烟草浸膏[J].现代食品科技,2012,28(02):176-181
- [8] 谢剑平.烟草与烟气化学成分[M].北京:化学工业出版社,2011
- [9] Bernd Helak, Kurt Spengler, Roland Tressl, et al. Formation of 7H-cyclopenta[b]pyridin-7-ones as proline-specific Maillard products [J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 1989, 37(2): 400-404
- [10] 张玉玉,孙宝国,祝钧.牛至精油挥发性成分的GC-MS与GC-O分析[J].食品科学,2009,30(16):275-27
- [11] Wolf Rainer Abmham. Microbial hydroxylation of sclareol[J].*Phytochemistry*,1994,36(6):1421-1424
- [12] 陈顺辉,李文卿,李春俭,等.施氮水平对烤后烟叶酸性和碱性致香物质含量的影响[J].中国农学通报,2011,27(2):367-372
- [13] Shihao Sun, Jianping Xie, Fuwei Xie, et al. Determination of volatile organic acids in oriental tobacco by needle-based derivatization headspace liquid-phase microextraction coupled to gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1179: 89-95
- [14] 刘春奎,陈勇健,黄淮焕,等.烟草中有机酸和非挥发性有机酸分析的研究进展[J].农技服务,2010,27(10):1329-1332
- [15] 史志宏,刘国顺,杨惠娟.烟草香味学[M].北京:中国农业出版社,1998