

国内外低焦油烤烟型卷烟中性香味成分的分析比较*

作者

1. 中国烟草总公司郑州烟草研究院, 郑州 450001;
2. 河南中烟工业公司, 郑州 450016
..... 李炎强¹ 李成刚² 宗永立¹ 李鹏¹
屈展¹ 杨春强¹ 谢剑平¹

作者简介

李炎强(1971-), 出生于河南省偃师市, 博士, 副研究员, 工作单位中国烟草总公司郑州烟草研究院, 主要从事烟草化学和香精香料工作。
E-mail: Li-yanqiang @sohu.com

摘要

将国内外5种(国外1种, 国内4种)低焦油烤烟型卷烟烟丝经同时蒸馏萃取、GC、GC/MS分析测试, 对低焦油烤烟型卷烟烟丝29种中性香味成分进行了分析研究。国内外卷烟烟丝的常规化学成分也进行了测试比较。结果发现, 国产烤烟型卷烟挥发性、半挥发性中性成分总量、酮类成分总量、醇类成分总量比国外烤烟型卷烟低, 醛类成分总量、酯类成分总量比国外高。4种国产烤烟型卷烟烟丝重要中性香味成分中均比国外烤烟型卷烟低10%以上的有: 苯乙醛、糠醇、苯甲醇、六氢金合欢基丙酮和2-甲氧基-4-乙烯基苯酚; 均高于10%的有: 糠醛、亚麻酸甲酯等。

关键词

低焦油卷烟 气相色谱 中性成分 香味成分

Comparison of Neutral Flavor Components in Domestic and Overseas Low Tar Flue-Cured Cigarette*

LI Yanqiang¹ LI Chenggang² ZONG Yongli¹ LI Peng¹ QU Zhan¹ YANG Chunqiang¹
XIE Jianping¹

(1. Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China; 2. China Tobacco Henan Industrial Corporation, Zhengzhou 450016, China)

Abstract Twenty-nine neutral flavor components in domestic and overseas low-tar flue-cured cigarette were separated with simultaneous distillation and extraction (SDE) equipment then analyzed by GC and GC/MS. The routine components between domestic and overseas low-tar flue-cured cigarette were determined. The results show that total amounts of neutral flavor components, ketones, alcohols, acids, bases in domestic low-tar flue-cured cigarette are lower than that of in overseas cigarette. Total amounts of aldehydes and esters in domestic low-tar flue-cured cigarette are higher than that of in overseas cigarette. Some neutral flavor compounds such as phenylacetaldehyde, furfuryl alcohol, benzyl alcohol, hexahydro-farnesylacetone and 2-methoxy-4-vinylphenol, in domestic low-tar cigarette are lower by 10 percent than those in overseas cigarette. Furfural and methyl linolenate in domestic low-tar cigarette are higher by 10 percent than those in overseas cigarette.

Key words low-tar cigarette gas chromatography neutral components flavor components

烟草的香气是衡量卷烟质量的一个重要指标, 烟草香味化学成分的研究对于提高烟草品质、监控卷烟质量具有重要的意义。20世纪70年代以来, 国内外对烟草香味成分的研究非常活跃^[1-4]。

随着对吸烟与健康的日益关注, 低焦油卷烟产

品的研发与生产销售已成为烟草行业发展的必然趋势, 低焦油卷烟的香味补偿问题显得更加突出。因而, 了解国内外低焦油烤烟型卷烟的产品特征和存在的问题, 着力探索低焦油卷烟的香味补偿问题, 研究切实可行的补偿技术措施, 对于中式低焦油卷烟的发展至关重要。

本文选择世界性的低焦油烤烟型卷烟作为参考对象, 以国内销量较大的低焦油烤烟型卷烟品牌作为研究对象, 对国内外低焦油烤烟型卷烟常规成分和中性香味成分进行了对比研究, 以取得有关的

*基金项目: 论文源自国家烟草专卖局重点科研项目“中式卷烟香精香料核心技术研究”之课题“低焦油卷烟香味补偿技术研究”。合同号: 110200401043, 计划文号: 国烟科[2004]615号。

收稿日期: 2009-02-27

资料数据,为我国低焦油烤烟型卷烟的增香研究提供参考依据。

1 实验

1.1 材料、仪器、试剂

材料:国内外销量较大的低焦油卷烟:10 mg“D”、8 mg“C”、8 mg“ A ”、10 mg“ B ”、8 mg“ W ”(国外)。

仪器:同时蒸馏萃取仪,自制;A GLIENT 6890N 气相色谱仪;A GLIENT 6890N 气相色谱/5975 质谱联用仪。

试剂:二氯甲烷、无水乙醇(均为分析纯)。

标样化合物:3-羟基-2-丁酮、1-羟基-2-丙酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮、糠醛、2,4-庚二烯醛、苯甲醛、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇、5-甲基糠醛、2-环戊烯-1,4-二酮、苯乙醛、糠醇、5-甲基糠醇、-二氢大马酮、大马酮、香叶基丙酮、苯甲醇、-苯乙醇、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚、十六酸甲酯、二氢猕猴桃内酯和亚麻酸甲酯,内标:苯乙酸甲酯(Sigma-aldrich 公司生产,纯度均大于98%)。

1.2 烟草常规化学指标分析方法

9个烟草常规化学指标分析方法如表1所示。

表1 烟草常规化学成分测试方法

序号	检测指标	测试方法
1	糖(总糖、还原糖)	YC/ T159-2002 烟草及烟草制品 糖的测定 连续流动法
2	总植物碱	YC/ T160-2002 烟草及烟草制品 总植物碱的测定 连续流动法
3	氯	YC/ T162-2002 烟草及烟草制品 氯的测定 连续流动法
4	钾	YC/ T217-2007 烟草及烟草制品 钾的测定 连续流动法
5	硝酸盐	报批稿(国家烟草质检中心) 烟草及烟草制品 硝酸盐的测定 连续流动法
6	总氮	YC/ T161-2002 烟草及烟草制品 总氮的测定 连续流动法
7	挥发碱	国家烟草质检中心方法,化分仪测定
8	硫酸盐	报批稿,烟草及烟草制品 硫酸盐的测定 连续流动法
9	pH	加拿大政府方法(T-310)

1.3 卷烟烟丝挥发性、半挥发性中性成分分析过程
剥开卷烟烟支的包装纸,取出烟丝,在40℃的烘箱中烘2h后,将烟丝磨碎,过40目筛。

样品前处理采用同时蒸馏萃取装置进行,具体步骤:

同时蒸馏萃取装置一端接盛有25.0g烟末(过40目筛)及350mL水的1000mL平底烧瓶,使用可控制电压的电炉进行加热。同时蒸馏萃取装置的另一端接盛有60mL二氯甲烷的100mL烧瓶,该端在水浴锅上加热,水浴温度为60℃。同时蒸馏萃取进行2h。同时蒸馏萃取完成后,把萃取液浓缩至1mL,加入10μL内标苯乙酸甲酯(浓度:0.5460g/50mL,溶剂:无水乙醇),得到了烟草中性成分分析样液,最后进行气相色谱分析和气相色谱/质谱鉴定。

GC条件:A GLIENT-FFAP 毛细管柱:50m × 0.2mm i. d. × 0.33μm d. f.,载气为N₂,柱流速:0.6mL/min,进样口温度250℃;程序升温:60

(1min) $\frac{2}{\text{min}}$ 220 (50min);进样量2μL,分流比10:1;FID温度280℃,H₂:40mL/min,Air:450mL/min。

GC/MS条件:

GC部分条件除使用的载气为He外,其它同上;传输线温度:280℃,电离电压:70eV,质量数范围:30~400amu。

使用Wiley谱库并结合标样及目标物的特征质谱碎片对烟丝挥发性、半挥发性成分进行定性,采用内标加入法定量,无标样的假定其相对校正因子为1。每个样品重复2次进样,求其平均值。烟草中性香味成分气相色谱图列于图1。

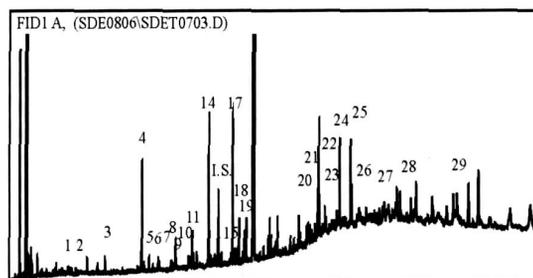


图1 烟草中性香味成分气相色谱图

2 结果与讨论

2.1 常规成分

国内外5种代表性低焦油烤烟型卷烟烟丝还原糖、总植物碱、总氮、总挥发碱、钾、氯、硝酸盐、硫酸盐、pH等9种常规化学指标分析结果见表2。结果发现:国产烤烟型卷烟总植物碱、还原糖含量比“W”

高,总氮、钾、氯和硝酸盐含量比“W”低。

总植物碱:“A”、“B”、“C”、“D”分别比“W”高26.0%、19.1%、11.0%和16.2%;

还原糖:“A”、“B”、“C”、“D”分别比“W”高46.0%、68.3%、47.6%和69.8%;

总氮:“A”、“B”、“C”、“D”分别比“W”低12.5%、14.9%、20.2%和25.8%;

总挥发碱:“A”、“B”、“C”与“W”相当,均为0.14%，“D”为0.16%;

钾:“A”、“B”、“C”、“D”分别比“W”低17.8%、30.3%、15.3%和35.0%;

氯:“A”、“B”、“C”、“D”分别比“W”低43.5%、55.4%、17.4%和32.6%;

硝酸盐:“A”、“B”、“C”、“D”分别比“W”低

79.1%、82.6%、88.4%和90.7%;

硫酸盐:“A”、“B”分别比“W”高14.9%和4.3%，“C”、“D”分别比“W”低1.6%和5.3%;

pH:“A”(4.96)、“B”(5.14)、“D”(5.10)比“W”(5.23)低,“C”(5.34)比“W”(5.23)高。

2.2 中性成分

2.2.1 重复性和回收率

烟草29种中性香味成分重复性和回收率分析结果见表3。从中发现,测试的所有成分相对标准偏差(RSD)均低于10%,其中14种成分的RSD小于5%;回收率除糠醇为64.8%外,其它介于83.6%~101.8%之间,回收率整体较高。由于这些成分在烟草中的含量很低,重复性和回收率满足定量的要求。

表2 国内外5种代表性低焦油烤烟型卷烟烟丝常规化学指标分析结果

牌号	总植物碱/ %	还原糖/ %	总氮/ %	总挥发碱/ %	钾/ %	氯/ %	硝酸盐/ %	硫酸盐/ %	pH
W	1.73	12.60	2.48	0.14	3.14	0.92	0.86	1.88	5.23
A	2.18	18.40	2.17	0.14	2.58	0.52	0.18	2.16	4.96
B	2.06	21.20	2.11	0.14	2.19	0.41	0.15	1.96	5.14
C	1.92	18.60	1.98	0.14	2.66	0.76	0.10	1.85	5.34
D	2.01	21.4	1.84	0.16	2.04	0.62	0.08	1.78	5.10

表3 烟丝中性成分重复性和回收率

编号	Time/ min	物质名称	RSD/ %	回收率/ %
1	19	3-羟基-2-丁酮	4.55	—
2	20.0	1-羟基-2-丙酮	4.34	—
3	21.7	6-甲基-5-庚烯-2-酮	2.01	92.3
4	30.8	糠醛	3.23	90.1
5	32.9	2,4-庚二烯醛	2.82	—
6	33.8	1-(2-呋喃)-乙酮	4.34	—
7	35.4	苯甲醛	5.30	93.2
8	36.0	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	6.66	90.1
9	39.5	5-甲基糠醛	5.55	91.3
10	40.6	2-环戊烯-1,4-二酮	4.36	—
11	45.8	苯乙醛	7.67	92.0
12	47.1	糠醇	5.30	64.8
13	52.8	5-甲基糠醇	6.36	—
14	53.3	茄酮	2.24	101.8
15	61.3	-二氢大马酮	5.69	96.5
16	61.8	大马酮	3.78	87.9
17	64.8	香叶基丙酮	5.53	93
18	67.7	苯甲醇	4.49	83.6
19	70.7	-苯乙醇	6.26	89.6
20	91.5	六氢金合欢基丙酮	3.76	—
21	97.1	巨豆三烯酮	1.98	—
22	97.3	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	3.65	—
23	99.5	十六酸甲酯	9.63	96.5
24	103.2	巨豆三烯酮	8.97	—
25	105.7	巨豆三烯酮	6.56	—
26	109.1	二氢猕猴桃内酯	4.69	89.9
27	112.0	金合欢基丙酮	6.66	—
28	125.3	3-羟基-1-大马酮	8.68	—
29	127.5	亚麻酸甲酯	8.69	93.0

注:“—”表示未测试。

2.2.2 卷烟烟丝挥发性、半挥发性中性成分分析结果

卷烟烟丝 29 种挥发性、半挥发性中性成分结果如表 4 所示。

在分析的 5 种烤烟型卷烟中,国外“W”烟丝 29 种挥发性、半挥发性中性成分总量、15 种酮类成分

总量、5 种醇类成分最高,分别为 291.72、160.07、31.67 $\mu\text{g}/\text{g}$ 烟丝。与“W”相比,4 种国产烤烟型卷烟烟丝重要中性香味成分均低 10% 以上的有:苯乙醛、糠醇、苯甲醇、六氢金合欢基丙酮和 2-甲氧基-4-乙炔基苯酚等;均高 10% 以上的有:糠醛和亚麻酸甲酯等。

表 4 国内外 5 种代表性低焦油卷烟烟丝挥发性、半挥发性中性成分含量($\mu\text{g}/\text{g}$ 烟丝)

编号	时间/min	物质名称	W	A	B	C	D
1	19.0	3-羟基-2-丁酮	7.08	5.09	4.34	7.20	4.23
2	20.0	1-羟基-2-丙酮	82.08	64.73	59.73	73.88	53.56
3	21.7	6-甲基-5-庚烯-2-酮	2.57	1.94	1.55	2.80	2.39
4	30.6	糠醛	68.90	78.52	81.14	80.87	79.27
5	32.9	2,4-庚二烯醛	0.77	0.63	0.61	0.98	0.67
6	33.8	糠酮	2.26	2.13	2.35	2.43	2.15
7	35.4	苯甲醛	0.62	0.58	0.50	0.49	0.43
8	36.0	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	0.31	0.47	0.19	0.24	0.53
9	39.5	5-甲基糠醛	2.52	1.39	1.00	1.27	0.85
10	40.6	2-环戊烯-1,4-二酮	16.99	22.30	14.96	14.56	13.25
11	45.8	苯乙醛	11.05	6.65	3.54	8.18	3.55
12	47.1	糠醇	24.28	18.06	13.86	19.80	14.05
13	52.8	5-甲基糠醇	0.78	0.72	0.59	1.19	0.65
14	53.3	茄酮	11.79	10.27	13.80	10.95	17.08
15	61.3	-二氢大马酮	1.76	1.64	1.05	1.27	1.14
16	61.8	大马酮	8.22	6.27	8.76	8.41	9.78
17	64.8	香叶基丙酮	0.91	1.53	0.99	0.70	1.81
18	67.7	苯甲醇	3.69	2.63	1.55	2.68	3.29
19	70.7	-苯乙醇	2.61	3.41	0.74	1.24	1.61
20	91.5	六氢金合欢基丙酮	1.10	0.93	0.44	0.44	0.52
21	97.1	巨豆三烯酮	9.12	7.73	6.74	6.60	6.98
22	97.3	2-甲氧基-4-乙炔基苯酚	3.77	2.14	2.30	3.07	2.13
23	99.5	十六酸甲酯	3.94	10.26	5.08	4.20	7.53
24	103.2	巨豆三烯酮	2.61	3.91	1.75	3.70	2.29
25	105.7	巨豆三烯酮	7.21	6.83	5.99	5.94	6.68
26	109.1	二氢猕猴桃内酯	3.45	3.20	2.62	2.77	3.59
27	112.0	金合欢基丙酮	2.48	2.53	1.51	2.27	2.28
28	125.3	3-羟基- -大马酮	3.89	2.98	2.77	3.58	2.40
29	127.5	亚麻酸甲酯	4.96	12.61	9.45	5.74	9.87
		中性成分总量	291.72	282.09	249.91	277.46	254.55
		15 种酮类成分总量	160.07	140.81	126.73	144.73	126.5
		5 种醛类成分总量	83.86	87.77	86.79	91.79	84.77
		5 种醇类成分总量	31.67	25.29	16.93	25.15	20.13
		3 种酯类成分总量	12.35	26.07	17.15	12.71	20.99

“A”烟丝挥发性、半挥发性中性成分总量、15 种酮类成分总量、5 种醇类成分总量分别比“W”低 3.3%、12.0% 和 20.1%，“A”5 种醛类成分总量、5 种酯类成分总量分别比“W”高 4.7% 和 111.1%。与“W”相比,挥发性、半挥发性中性成分高于 30% 的有:3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇、2-环戊烯-1,4-二酮、香叶基丙酮、-苯乙醇、十六酸甲酯和亚麻酸甲酯等;低于 30% 的有:5-甲基糠醛、苯乙醛和 2-甲

氧基-4-乙炔基苯酚等。

“B”烟丝挥发性、半挥发性中性成分总量、15 种酮类成分总量、5 种醇类成分总量分别比“W”低 14.3%、20.8% 和 46.5%，“B”5 种醛类成分总量、5 种酯类成分总量分别比“W”高 3.5% 和 38.9%。与“W”相比,挥发性、半挥发性中性成分高于 30% 的有:亚麻酸甲酯;低于 30% 的有:3-羟基-2-丁酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇、

5-甲基糠醛、苯乙醛、糠醇、-二氢大马酮、苯甲醇、-苯乙醇、六氢金合欢基丙酮、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚和金合欢基丙酮等。

“C”烟丝挥发性、半挥发性中性成分总量、15种酮类成分总量、5种醇类成分总量分别比“W”低4.9%、9.6%和20.6%，“C”5种醛类成分总量、5种酯类成分总量分别比“W”高9.5%和2.9%。与“W”相比，挥发性、半挥发性中性成分高于30%的有：5-甲基糠醇等；低于30%的有：5-甲基糠醛、-苯乙醇和六氢金合欢基丙酮等。

“D”烟丝挥发性、半挥发性中性成分总量、15种酮类成分总量、5种醇类成分总量分别比“W”低12.7%、20.9%和36.4%，“D”5种醛类成分总量、5种酯类成分总量分别比“W”高1.1%和70.0%。与“W”相比，挥发性、半挥发性中性成分高于30%的有：3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇、茄酮、香叶基丙酮、十六酸甲酯和亚麻酸甲酯等；低于30%的有：3-羟基-2-丁酮、1-羟基-2-丙酮、苯甲醛、5-甲基糠醛、苯乙醛、糠醇、-二氢大马酮、-苯乙醇、六氢金合欢基丙酮、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚和3-羟基-2-丁酮等。

3 小结

测试了5种国内外有代表性的烤烟型低焦油卷烟的9个常规化学指标，发现国产烤烟型卷烟总植物碱、还原糖含量比“W”高，总氮、钾、氯和硝酸盐含

量比“W”低。

对国内外低焦油卷烟29种中性香味成分进行了分析比较，发现国产烤烟型卷烟挥发性、半挥发性中性成分总量、酮类成分总量、醇类成分总量比“W”低，醛类成分总量、酯类成分总量比“W”高。与“W”相比，4种国产烤烟型卷烟烟丝重要香味成分均低于10%以上的有：苯乙醛、糠醇、苯甲醇、六氢金合欢基丙酮和2-甲氧基-4-乙烯基苯酚；均高于10%以上的有：糠醛、亚麻酸甲酯等。

国内外低焦油卷烟烟丝常规成分、中性成分的测试及其差异分析，有助于增加对低焦油卷烟叶组配方、香精香料设计的理解，为中式低焦油烤烟型卷烟进行香味补偿时提供重要的参考。

参考文献

- [1] Roberts, D. L. and W. A. Rode. Isolation and Identification of Flavor Components of Burley Tobacco[J], Tobacco Sci., 1972, 16: 107-112.
- [2] I. Wahlberg, et al. Effects of Flue-Curing and Aging on the Volatile Neutral and Acidic Constituents of Virginia Tobacco[J]. Phytochemistry, 1977, 16: 1217-1232.
- [3] Schumacher, J. N. and L. Vestal. Isolation and Identification of Some Components of Turkish Tobacco[J]. Tobacco Sci., 1974, 18: 43-48.
- [4] 洗可法, 沈朝智, 戚万敏, 等. 云南烤烟中性香味物质分析研究[J]. 中国烟草学报, 1997, 3(3): 1-9.

(上接第6页)

的试验结果相同。这两个试验结果同时说明分子蒸馏效果主要由真空度控制，分析认为产生此结果的原因除了与温度的设定有关外，主要原因应是溶剂的含量较高、沸点又较低。试验最后生产出了玫瑰油，但仍有溶剂气息，可能为试验过程中设备被溶剂污染所致。

3 结论与讨论

用分子蒸馏工艺可以除去浸提法生产的玫瑰浸膏中的溶剂。在分子蒸馏过程中，系统的真空度是影响蒸馏效果的主要因素，主机温度在一定范围内变化，对分子蒸馏效果的影响并不明显。

为了保证分子蒸馏的效果，溶剂浸提要最大程度地进行浓缩，溶剂残留量越低越好；浓缩液要进行彻底除蜡，高分子物质和低分子物质脱除最好

使用两套设备分别进行，防止产生对产品的污染。

在脱除溶剂时，可试用较低的主机温度和较高的真空度，这样可在保证产品质量的前提下，达到彻底去除溶剂的效果。

由于原料有限，本次试验没能继续进行，致使试验结果不太理想，但为今后的进一步研究奠定了基础。

参考文献

- [1] 任艳奎, 许松林, 栾礼侠. 应用分子蒸馏技术分离提纯玫瑰精油[J]. 应用化工, 2005, 34(8): 509-512.
- [2] 韩荣伟, 庄桂东, 安桂香, 等. 利用SFE-MD技术分离提纯玫瑰精油及其成分分析[J]. 精细化工, 2006, 23(6): 553-557.
- [3] 张琦, 李斌, 孟宪军, 等. 超临界萃取和分子蒸馏技术对玫瑰精油提取分离的研究[J]. 中国粮油学报, 2006, 21(2): 72-74.