

琥珀酸对卷烟压香影响的研究

Studies on influence of succinic acid on suppressing flavor of cigarettes

陈耀岐¹ 洪源² 谢雯燕²

CHEN Yao-qi¹ HONG Yuan² XIE Wen-yan²

印黔黔¹ 曾令杰² 罗昌荣^{1,2}

YIN Qian-qian¹ ZENG Ling-jie² LUO Chang-rong^{1,2}

(1. 上海牡丹香精香料有限公司, 上海 201200; 2. 上海烟草集团有限责任公司, 上海 200082)

(1. Shanghai Peony Flavor & Fragrance Co., Ltd., Shanghai 201200, China;

2. Shanghai Tobacco Group Co., Ltd., Shanghai 200082, China)

摘要:采用裂解—气相色谱/质谱技术,研究不同比例的琥珀酸对卷烟裂解形成的挥发性化合物的影响规律,以揭示琥珀酸对卷烟压香的影响机理。研究表明:①随着琥珀酸含量的提高,裂解所形成的游离的尼古丁含量逐渐减少,而单质化和双质子化尼古丁含量越来越高;②在卷烟中添加1%,2%,3%琥珀酸,卷烟烟粉裂解所形成的挥发性化合物总量下降了约23%,小分子醛类、酮类以及呋喃类物质的释放量下降26%~30%,烯炔类物质的释放量下降23%~26%;③碳水化合物裂解或美拉德反应所形成的主要挥发性化合物总量减少30%左右,尤其对DDMP和5-羟甲基糠醛的释放量影响非常显著,当琥珀酸添加量为3%时,DDMP和5-羟甲基糠醛分别减少了84.1%和75.6%;④在卷烟中添加1%,2%,3%琥珀酸,卷烟裂解所形成的总酚物质下降量分别为29.5%,37.0%,37.3%,而裂解所形成的关键致香物质的量下降了31.4%,36.8%,36.8%。根据琥珀酸对卷烟裂解所形成化合物的影响规律,对琥珀酸对卷烟压香机理进行了推测。

关键词:琥珀酸;卷烟;裂解;挥发性化合物;压香

Abstract: Effect of the different ratio of succinic acid to cigarettes on the volatile substances formed in the process of pyrolysis was studied to investigate the influence mechanism of succinic acid on the decreasing flavor of cigarettes by the technologies of online Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry. It was shown that free nicotine would decrease substantially while mono-protonated and diprotonated nicotine would increase obviously with increasing succinic acid. With the addition of 1%, 2% and 3% of succinic acid to cigarettes, the total volatile substances formed in the process of pyrolysis of cig-

arettes was reduced by about 23 percent, while low molecular weight carbonyls and furans down by 26%~30% and alkenes down by 23%~26%. The quantity of carbohydrates pyrolysates and volatile Mailard reaction's products fell by 30 percent, particularly DDMP and 5-hydroxymethyl furfural decreased sharply, down by 84.1% and 75.6% respectively when the usage of succinic acid reached 3%. The total phenols were reduced by 29.5%, 37.0% and 37.3% respectively while key aroma chemicals fell by 31.4%, 36.8% and 36.8% respectively, when 1%, 2% and 3% of succinic acid were added to cigarettes. According to the changing conditions of the formed volatile substances, the influence mechanism of succinic acid on the suppressing flavor of cigarettes was deduced.

Keywords: succinic acid; cigarettes; pyrolysis; volatile compounds; suppressing flavor

琥珀酸在烟叶中的含量大约在0.05%~0.20%,是烟叶中一种含量相对较少的二元有机酸。但是琥珀酸是一种挥发性的有机酸,并且具有较强的酸性,因此,它又被经常应用于卷烟以改善卷烟品质。Carrol G. Thompson^[1]选择30个固态有机酸作为添加剂对白肋烟进行改性,用于降低白肋烟的粗糙性,研究发现琥珀酸可以非常显著地降低白肋烟的粗糙性,且不会给白肋烟带来异味。有机酸也经常用于高尼古丁含量的烟叶,以降低烟气中尼古丁的含量^[2]。但是,在卷烟中添加琥珀酸等有机酸会降低卷烟的香气,导致卷烟烟香不足,因此,琥珀酸等有机酸在卷烟中的应用受到了很大的限制。虽然在感官认识方面,卷烟中添加琥珀酸等有机酸会导致卷烟烟香下降(也就是在卷烟调香上所认识到的酸会压香)的事实已经非常清楚,但是,琥珀酸等有机酸是如何降低或压制卷烟烟香方面的机理研究还完全处于真空状态。鉴于此,本试验拟采用卷烟烟粉为对照体系,在卷烟烟粉中添加不同比例的琥珀酸,利用裂解—气相色谱/质谱技术,研究

基金项目:国家烟草专卖局增香保润重大专项(编号:110201101024)

作者简介:陈耀岐(1959—),男,上海牡丹香精香料有限公司工程师。

E-mail: chenyaq@sh.tobacco.com.cn

通讯作者:罗昌荣

收稿日期:2014-10-28

不同的琥珀酸添加量对卷烟烟粉裂解所形成的挥发性化合物的影响,对揭示琥珀酸等有机酸对卷烟压香影响机理研究具有一定的借鉴作用。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

琥珀酸:纯度 99%,Dr. Ehrenstorfer GmbH;
某品牌卷烟烟粉:上海烟草集团有限责任公司;
石英棉:农残级,CDS Analytical,LLC。

1.2 设备与仪器

热裂解仪:CDS5250T 型,美国 CDS Analytical 公司;
气相色谱—质谱联用仪:Agilent 7890/5975C 型,美国 Agilent 公司;
分析天平:XP603S 型,瑞士 Mettler Toledo 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备

(1) 不同浓度琥珀酸乙醇溶液配制:分别准确称取 0.05,0.10,0.15 g 的琥珀酸,各用 5 mL 无水乙醇溶解后转移至 10 mL 容量瓶中,用无水乙醇定容至 10 mL,即得到浓度为 5,10,15 mg/mL 的琥珀酸乙醇溶液。

(2) 裂解管的准备:取 20 根裂解管,各插入一根石英杆,装填石英棉,并压实至 2 mm,在 900 ℃ 下烘 30 min 后,冷却备用。

(3) 琥珀酸乙醇溶液的裂解样品制备:取上述准备好的裂解管两根,使用 5 μL 进样针分别取 2 μL 的 15 mg/mL 的琥珀酸溶液,用镊子将裂解管放入裂解仪上,待裂解。

(4) 卷烟烟粉和琥珀酸共裂解样品制备:分别准确称取 1 mg 的卷烟烟粉于裂解管中的石英棉上,使用 5 μL 进样针取 2 μL 的 0.5,10,15 mg/mL 的琥珀酸乙醇溶液置于裂解管中的烟粉上,然后再装填 2 mm 石英棉并压实,用镊子将裂解管放入裂解仪上,待裂解。每个样品做两个平行,相邻两个样品之间用乙醇做一个空白。

1.3.2 裂解方法、气相色谱及质谱条件 参照文献[3~5]。

1.3.3 裂解产物定性和分析 热裂解产物采用 RTE 积分方式,峰面积大于最大峰峰面积 0.1% 的予以积分,并应用质谱谱库进行检索定性。产物含量采用峰面积归一化进行计算,以 2 次平行测定的平均值为测定结果,具体参见文献[3]、[4]。

2 结果与讨论

2.1 琥珀酸单独裂解所形成的挥发性化合物

琥珀酸的沸点为 235 ℃,是一种具有挥发性的二元有机酸,因此,它在卷烟主流烟气中的含量较高,每支卷烟的琥珀酸释放量大约为 110~140 μg^[6]。由表 1 可知,琥珀酸在裂解时,大约会有 33.7% 的产物原型转移,一部分琥珀酸会脱水形成琥珀酸酐,琥珀酸酐占裂解产物的比例为 43.6%,另

表 1 琥珀酸裂解所形成的挥发性化合物

Table 1 The volatile substances formed in the process of pyrolysis of succinic acid

鉴定的化合物	保留时间/min	面积	峰面积百分比/%
2-丙烯酸	3.536	171 328	0.386
2,5-呋喃二酮	6.322	201 496	0.454
琥珀酸酐	9.703	19 360 770	43.647
琥珀酸单乙酯	12.036	9 647 479	21.749
琥珀酸	13.529	14 976 436	33.763

外由于试验中采用琥珀酸乙醇溶液进行裂解,在裂解过程中琥珀酸和乙醇形成了琥珀酸单乙酯,比例大约为 21.7%。另外,琥珀酸在裂解过程中还形成了少量的 2-丙烯酸和 2,5-呋喃二酮。

2.2 琥珀酸用量对卷烟裂解所形成的挥发性化合物的影响

2.2.1 对卷烟裂解所形成的总挥发性化合物的影响 图 1 为添加不同比例琥珀酸的卷烟裂解产物总离子流图。从图 1 可以获得不同的琥珀酸添加量对卷烟裂解总挥发性化合物形成量的影响见表 2。由表 2 可知:随着琥珀酸的加入,卷烟

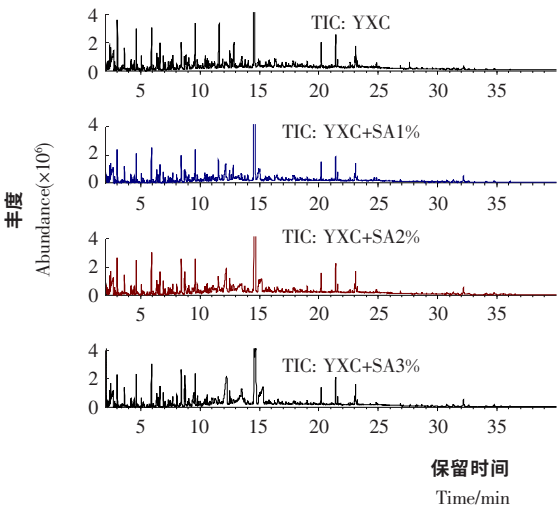


图 1 添加不同比例琥珀酸的卷烟裂解产物总离子流图

Figure 1 Total ion chromatography of pyrolysates of cigarettes with different succinic acid dosage

表 2 琥珀酸添加量对卷烟裂解总挥发性化合物形成量的影响

Table 2 Effect of different succinic acid dosage on the pyrolyzed total volatiles of cigarettes

琥珀酸加入量/%	总峰面积
空白	298 247 588
1	230 699 038
2	233 000 319
3	230 774 182

烟粉裂解所形成的挥发性产物总量会随之下降,下降的幅度为 23% 左右。但是,在试验范围内,琥珀酸的添加量对卷烟烟粉裂解所形成的挥发性化合物总量(扣除了琥珀酸的裂解产物峰面积)没有明显影响。

2.2.2 对卷烟裂解所形成尼古丁的影响 2.1 中琥珀酸的单独裂解研究表明,它在裂解时,大约会有 33.76% 的琥珀酸进行原型转移。因此,在卷烟燃烧时,它会出现在烟气中,并影响烟气的 pH,而烟气 pH 则会影响烟气中尼古丁和其它挥发碱的比例,同时烟气 pH 决定了烟气中游离尼古丁和质子化尼古丁的比率。James F Pankow 等^[7,8]的研究表明,烟气粒相物中的游离尼古丁比例范围为 0.01~0.36,烟气粒相物的有效 pH 范围为 6.0~7.8。由图 2 可知,卷烟在裂解过程中形成了游离的尼古丁,并且尼古丁的峰型非常好,但是琥珀酸对烟草中尼古丁的释放具有非常重要的影响,随着琥珀酸的加入,游离尼古丁的峰后面开始出现两个拖尾,添加的琥珀酸含量越高,则拖尾越严重,两拖尾峰的面积逐渐增大。这可能是随着裂解产物中挥发性琥珀酸含量的提高,烟气中游离的尼古丁峰含量逐渐减少,而质子化的尼古丁含量越来越高,两个拖尾峰可能为单质子化和双质子化尼古丁的峰。因此,随着烟气游离尼古丁含量的降低,卷烟的劲头和感官品质也会随之降低。

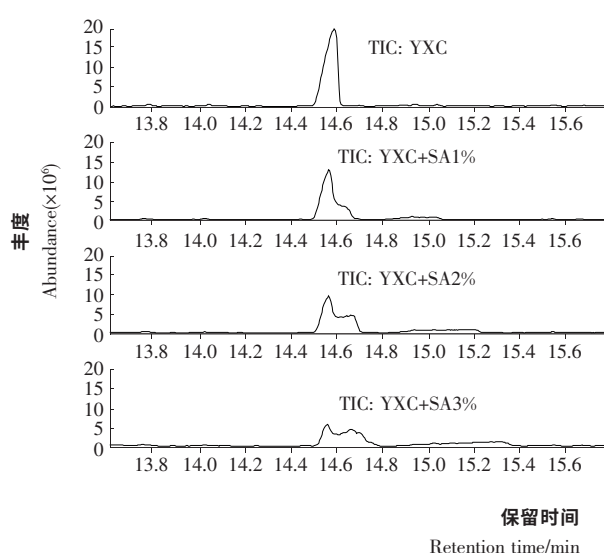


图 2 琥珀酸添加量对烟丝裂解所形成的尼古丁的影响

Figure 2 Effect of different ratio of succinic acid to cigarettes on the released nicotine

2.2.3 对主要含氮化合物释放量的影响 由表 3 可知,琥珀酸对烟草中主要含氮化合物的释放量具有重要影响,随着琥珀酸的加入,主要含氮化合物的形成总量随着琥珀酸添加量的增加而减少。当琥珀酸的添加量分别为 1%、2%、3% 时,卷烟裂解所形成的主要含氮化合物的释放量分别下降了

33.1%、28.8%、27.3%。2-甲基吡咯、3-甲基吡咯、2-乙基-4-甲基吡咯和 4-羟基吡啶也呈现类似的递减趋势。吡咯烷也随着琥珀酸添加量的增加而迅速下降,在琥珀酸的添加量分别为 1%、2%、3% 时,其分别下降了 63.8%、73.7%、77.6%。但丁二酰亚胺(2,5-Pyrroledione)则呈现相反的趋势,其随着琥珀酸的增加,其形成量迅速增加,分别增加了 228.0%、541.2%、890.5%。这可能是由于所加入的琥珀酸和卷烟裂解形成的亚胺相互作用而形成的产物。由于溶剂延迟和扫描范围设定原因,未能检测到氨气。

2.2.4 对小分子醛、酮和呋喃类物质释放量的影响 由表 3 可知,琥珀酸对小分子醛、酮和呋喃类物质的释放具有明显的影响。琥珀酸的添加可以降低小分子醛类、酮类以及呋喃类物质的释放量,其释放量大约会下降 26%~30%。小分子醛类物质释放量的下降可以降低卷烟的刺激性,而小分子酮类物质释放量的下降则可以减少烟气的粗糙感。卷烟中添加琥珀酸,可以降低卷烟的刺激性 and 粗糙感,使烟气柔和细腻。这一方面可能是因为琥珀酸是一种燃烧阻滞剂^[9],它可以减慢卷烟燃烧速率和降低卷烟基质内部裂解的温度,燃烧速率的下降可以让燃烧更充分,小分子醛酮类物质的生成量下降;反应温度的降低也可以降低小分子醛、酮和呋喃类化合物的形成;另一方面,由于琥珀酸具有较强的酸性,它可以降低卷烟基质的 pH,因此可以降低美拉德反应的速率,进而减少醛、酮类和呋喃类化合物的形成。但是,在试验范围内,琥珀酸添加量对小分子醛类、酮类以及呋喃类物质的释放影响不大,其释放量基本保持不变。

2.2.5 对卷烟基质中碳水化合物裂解或美拉德反应的影响

从表 3 可以看出,琥珀酸对卷烟碳水化合物的裂解或美拉德反应影响非常明显。由于琥珀酸的加入,卷烟中碳水化合物裂解或美拉德反应所形成的主要挥发性化合物总量迅速下降,下降幅度为 30% 左右。这可能是由于卷烟中琥珀酸的加入,卷烟基质的 pH 下降,游离的氨、氨基酸会和琥珀酸或其它酸结合成盐,从而导致游离的氨、氨基酸的含量下降,而结合的铵盐含量增加,因而减慢了基质中美拉德反应的进行,碳水化合物的降解速率变慢,因此裂解所产生的挥发性化合物总量下降。但是,在试验范围内,琥珀酸添加量对碳水化合物裂解所形成的主要挥发性化合物总量影响不大,但对具体的裂解产物影响情况则各不相同。

2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮(简称 DDMP)是最主要的碳水化合物裂解产物,在卷烟裂解所形成的总挥发性化合物中占 3.6%,随着琥珀酸的加入,DDMP 的释放量迅速下降,当琥珀酸添加量为 1% 时,DDMP 的释放量下降了 45.6%;当添加量为 2% 时,其释放量下降了 73.6%;而当琥珀酸添加量上升到 3% 时,其释放量下降了 84.1%。5-羟甲基糠醛的变化趋势与 DDMP 相似,它的释放量也是随着琥珀酸加入量的增加而呈现明显的下降趋势,当琥珀酸添加量分别为 1%、2%、3% 时,5-羟甲基糠醛的形成量

分别下降了 39.5%,57.6%,75.6%。与 DDMP 以及 5-羟甲基糠醛的变化趋势正好相反,5-甲基糠醛的释放量随琥珀酸的加入量的增加呈现递增趋势,当琥珀酸添加量分别为 1%,2%,3%时,5-甲基糠醛分别增加了 1.0%,11.8%,31.6%。糠醛的释放量则随着琥珀酸添加量的增加呈现先迅速下降,然后再开始增加,到琥珀酸的添加量为 3%时,其释放量与未添加琥珀酸的卷烟基本上达到一致。甲基环戊烯醇酮、乙基环戊烯醇酮以及 2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮的释放量变化趋势与 5-羟甲基糠醛非常相似。

2.2.6 琥珀酸添加量对卷烟裂解所形成酚类物质的影响

琥珀酸对卷烟裂解所产生的酚类物质的形成具有非常重要的影响。随着琥珀酸添加量的增加,裂解所产生的酚类物质总量随之迅速下降,当琥珀酸的添加量为 1%,2%,3%时,卷烟裂解所形成的总酚物质下降量分别为 29.5%,37.0%,37.3%。酚类物质是卷烟燃吸时所产生烟味或烟感的主要物质之一,它们含量的显著下降,可能会导致卷烟烟味下降,烟味会比较平淡。酚类物质释放量的减少,有可能是由于体系的美拉德反应变慢以及碳水化合物的降解减弱所致。

但是,琥珀酸的加入对卷烟裂解所形成的具体酚类物质的影响又各不相同。在甲酚的形成方面,对甲酚的形成量最大,并随着琥珀酸的添加量的增大而减少,邻甲酚也呈现同样的趋势,但间甲酚的释放量则与对甲酚和邻甲酚的释放量呈现相反的趋势,它随着琥珀酸添加量的增加而增加。3-乙酚和 4-乙酚都随着琥珀酸添加量的增加而急剧下降,当琥珀酸的添加量为 3%时,裂解所形成的 3-乙酚和 4-乙酚分别是卷烟单独裂解时的 45%和 33%。琥珀酸的添加对邻苯二酚和对苯二酚的形成具有明显的影响,随着琥珀酸的添加,邻苯二酚和对苯二酚的释放量显著下降,下降幅度为 30%左右,但琥珀酸的添加量对邻苯二酚和对苯二酚的释放量没有明显的影响。对于 4-乙烯基苯酚、2-乙基-5-甲基苯酚以及 4-

甲基-1,2-苯二酚而言,由于琥珀酸的加入,其释放量呈明显下降趋势,并随着琥珀酸添加量的增加,呈现迅速下降趋势。对于 5-甲基-1,3-苯二酚和 4-乙基-1,2-苯二酚而言,琥珀酸的添加也造成了它们释放量的迅速降低,但琥珀酸添加量对它们影响不大。

2.2.7 对卷烟裂解所形成烯烃类物质的影响 由表 3 可知,与小分子醛类、酮类和呋喃类物质一样,琥珀酸对卷烟裂解所形成烯烃类物质具有相似的影响,琥珀酸可以减少卷烟烯烃类物质的释放,减少量约为 23%~26%。但添加量为 1%~3%时,琥珀酸对卷烟裂解所产生的烯烃类物质总量影响不大。dL-柠檬烯和新植二烯是裂解所产生的两种主要的烯烃类物质,琥珀酸的添加会降低它们的释放量,但在试验范围内,它们的释放量随琥珀酸的添加量变化不大。

2.2.8 对卷烟裂解所形成长链脂肪酸及其酯类物质的影响

由表 3 可知,琥珀酸对卷烟裂解所释放的长链脂肪酸及其酯类物质存在很大的影响,当琥珀酸的添加量分别为 1%,2%,3%时,裂解所形成长链脂肪酸及其酯类物质分别下降了 27.7%,19.0%,12.1%。随着琥珀酸添加量的增大,各长链脂肪酸及其酯类的释放量有一定程度的增加。

2.2.9 对卷烟裂解所形成一些重要致香物质的影响 由表 3 可知,琥珀酸对卷烟裂解所形成的巨豆三烯酮、茄酮等一些重要致香物质具有非常重要的影响。随着琥珀酸在卷烟中添加量的增加,其裂解所形成的关键致香物质的量也随之减少。当添加 1%,2%,3%的琥珀酸时,卷烟裂解所形成的关键致香物质的量下降了 31.4%,36.8%,36.8%。

2.2.10 对卷烟裂解所形成的有害或潜在有害物质的影响

由表 3 可知,琥珀酸对卷烟裂解所释放的有害或潜在有害物质也存在明显的影响,在试验范围内,有害或潜在有害物质的量下降了 25.3%~28.0%。这有可能是由于琥珀酸降低了基质内部的温度,减慢了燃烧的速率所致,琥珀酸可以作为燃烧速率阻滞剂用于卷烟纸。

表 3 琥珀酸添加量对卷烟裂解所形成的主要挥发性化合物的影响

Table 3 Effect of succinic acid on the main volatiles produced in the process of smoking

化合物 类型	鉴定的化合物	保留 时间/ min	对照卷烟		卷烟+1%琥珀酸		卷烟+2%琥珀酸		卷烟+3%琥珀酸	
			峰面积	相对峰 面积/%	峰面积	相对峰 面积/%	峰面积	相对峰 面积/%	峰面积	相对峰 面积/%
生物碱	游离尼古丁	14.583	88 675 075	29.732	60 858 543	25.376	42 535 773	16.838	28 058 339	10.833
	单质子化尼古丁	14.646	—	—	12 269 414	5.116	25 095 982	9.934	31 046 887	11.987
	双质子化尼古丁	14.890	493 576	0.165	6 059 762	2.527	15 645 544	6.193	22 110 872	8.537
	麦斯明	15.539	564 852	0.189	473 564	0.197	424 660	0.168	439 202	0.170
	烟碱烯	16.266	678 820	0.228	695 461	0.290	654 086	0.259	657 859	0.254
	2,3-联吡啶	16.900	515 459	0.173	430 189	0.179	435 329	0.172	452 273	0.175
	可替宁	18.955	123 924	0.042	114 189	0.048	165 750	0.066	185 008	0.071

续表 3

化合物 类型	鉴定的化合物	保留 时间/ min	对照卷烟		卷烟+1%琥珀酸		卷烟+2%琥珀酸		卷烟+3%琥珀酸	
			峰面积	相对峰 面积/%	峰面积	相对峰 面积/%	峰面积	相对峰 面积/%	峰面积	相对峰 面积/%
含氮化 合物	吡嗪	4.024	49 766	0.017	35 038	0.015	34 078	0.013	28 894	0.011
	吡啶	4.258	996 799	0.334	761 770	0.318	852 088	0.337	861 959	0.333
	吡咯	4.444	1 404 781	0.471	1 015 667	0.424	1 096 456	0.434	1 053 852	0.407
	乙酰胺	4.775	641 934	0.215	309 520	0.129	428 348	0.170	390 716	0.151
	2-甲基吡啶	5.561	515 127	0.173	404 851	0.169	419 726	0.166	411 788	0.159
	3-甲基吡咯	6.054	934 846	0.313	678 953	0.283	640 360	0.253	598 578	0.231
	2-甲基吡咯	6.234	451 162	0.151	310 144	0.129	287 926	0.114	264 364	0.102
	2-乙基吡啶	7.283	242 180	0.081	174 632	0.073	175 490	0.069	183 014	0.071
	吡咯烷	7.62	1 887 259	0.633	682 765	0.285	496 567	0.197	422 035	0.163
	3,5-二甲基吡啶	7.791	529 229	0.177	423 647	0.177	448 371	0.177	468 889	0.181
	3-乙基吡啶	8.298	485 001	0.163	286 089	0.119	293 316	0.116	312 503	0.121
	2-乙基-4-甲基吡咯	9.225	368 441	0.124	360 840	0.150	354 018	0.140	331 434	0.128
	2-乙酰基吡咯	10.118	89 825	0.030	78 447	0.033	103 369	0.041	153 177	0.059
	3-乙酰氧基吡啶	11.060	98 193	0.033	—	—	—	—	—	—
	4-羟基吡啶	11.221	456 912	0.153	326 713	0.136	301 166	0.119	234 783	0.091
	丁二酰亚胺	11.338	98 977	0.033	324 692	0.135	634 690	0.251	980 377	0.379
小分子 醛、酮 和呋喃 类	2-乙基-3-甲基喹喔啉	16.803	120 354	0.040	97 018	0.040	102 468	0.041	112 150	0.043
	异丁醛	2.233	380 330	0.128	290 032	0.121	318 030	0.126	333 742	0.129
	羟基乙醛	2.272	951 321	0.319	632 602	0.264	619 913	0.245	579 877	0.224
	2,3-丁二酮	2.385	2 385 662	0.800	1 617 304	0.674	1 564 260	0.619	1 585 452	0.612
	2-丁酮	2.438	1 221 494	0.410	965 685	0.403	1 093 311	0.433	1 104 708	0.427
	2-甲基呋喃	2.487	1 662 553	0.557	1 432 137	0.597	1 689 088	0.669	1 786 325	0.690
	3-甲基丁醛	2.936	354 593	0.119	256 051	0.107	281 021	0.111	276 788	0.107
	1-羟基-2-丙酮	3.033	6 979 420	2.340	4 247 269	1.771	4 143 900	1.640	3 736 497	1.443
	2-戊酮	3.331	369 486	0.124	282 228	0.118	317 431	0.126	319 750	0.123
	2,3-戊二酮	3.438	632 707	0.212	447 010	0.186	499 470	0.198	530 862	0.205
	2-乙基呋喃	3.531	201 279	0.067	150 889	0.063	178 810	0.071	184 512	0.071
	2,5-二甲基呋喃	3.624	2 311 067	0.775	1 877 495	0.783	2 196 365	0.869	2190340	0.846
	2-烯基呋喃	3.887	268 867	0.090	190 605	0.079	211 602	0.084	208 948	0.081
	1,4-戊二烯-3-酮	4.341	645 911	0.217	412 607	0.172	414 545	0.164	387 370	0.150
	丁二醛	4.888	295 465	0.099	215 554	0.090	193 285	0.077	165 014	0.064
	2-乙酰基呋喃	5.288	497 929	0.167	431 243	0.180	471 087	0.186	481 802	0.186
碳水化 合物裂 解产物 和美拉 德反应 产物	乙酸	2.716	14 789 731	4.959	10 130 164	4.224	11 363 380	4.498	11 005 738	4.249
	3-糠醛	5.512	394 362	0.132	264 733	0.110	260 422	0.103	279 847	0.108
	3-糠醇	5.639	128 854	0.043	82 286	0.034	85 847	0.034	84 326	0.033
	2-糠醛	5.907	5 812 488	1.949	4 831 668	2.015	5 689 179	2.252	5 795 884	2.238
	2-糠醇	6.361	3 153 869	1.057	2 351 411	0.980	2 591 883	1.026	2 702 941	1.044
	4-环戊烯-1,3-二酮	6.912	1 880 119	0.630	1 488 530	0.621	1 811 184	0.717	1 821 902	0.703
产物	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	7.327	1 056 860	0.354	854 042	0.356	891 833	0.353	897 237	0.346
	乙酰基呋喃	7.425	641 102	0.215	601 225	0.251	779 801	0.309	839 340	0.324

续表 3

化合物 类型	鉴定的化合物	保留 时间/ min	对照卷烟		卷烟+1%琥珀酸		卷烟+2%琥珀酸		卷烟+3%琥珀酸	
			峰面积	相对峰 面积/%	峰面积	相对峰 面积/%	峰面积	相对峰 面积/%	峰面积	相对峰 面积/%
碳水化 合物裂 解产物 和美拉 德反应 产物	2(5H)-呋喃酮	7.488	1 536 705	0.515	975 004	0.407	999 225	0.396	972 146	0.375
	1,2-环戊烯二酮	7.713	2 668 656	0.895	1 800 160	0.751	1 882 732	0.745	1 784 271	0.689
	5-甲基-2(3H)-呋喃酮	7.952	379 248	0.127	269 364	0.112	279 322	0.111	271 492	0.105
	3-甲基-2,5-呋喃二酮	8.040	689 350	0.231	892 486	0.372	1 901 694	0.753	1 975 351	0.763
	5-甲基-2-糠醛	8.415	4 676 812	1.568	4 725 389	1.970	5 230 360	2.070	6 153 105	2.376
	未知物(MW 144)	8.689	1 489 582	0.499	1 431 160	0.597	1 945 505	0.770	2 072 058	0.800
	甲基环戊烯醇酮	9.050	1 002 492	0.336	477 657	0.199	422 604	0.167	369 333	0.143
	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮	9.762	1 383 990	0.464	1 053 805	0.439	1 076 934	0.426	1 094 325	0.423
	2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮	10.167	844 907	0.283	368 852	0.154	310 396	0.123	264 505	0.102
	苯乙酮	10.235	254 015	0.085	193 286	0.081	198 026	0.078	206 427	0.080
	2,3-二氢-5-羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	10.543	983 379	0.330	748 128	0.312	917 237	0.363	930 117	0.359
	麦芽酚	10.992	967 291	0.324	753 322	0.314	887 142	0.351	960 371	0.371
	3-乙基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮	11.099	837 526	0.281	568 896	0.237	484 076	0.192	435 053	0.168
	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮(DDMP)	11.606	10 750 472	3.605	5 829 074	2.431	2 832 831	1.121	1 705 659	0.659
	5-羟甲基糠醛	12.855	5 960 772	1.999	3 606 554	1.504	2 526 649	1.000	1 455 228	0.562
酚类	左旋葡聚糖	16.359	4 840 227	1.623	3 226 840	1.346	2 407 533	0.953	1 748 453	0.675
	苯酚	8.806	4 998 996	1.676	4 141 592	1.727	4 438 111	1.757	5 338 466	2.061
	3-甲基苯酚	10.011	164 926	0.055	182 903	0.076	272 247	0.108	501 662	0.194
	2-甲基苯酚	10.050	969 913	0.325	614 103	0.256	392 458	0.155	—	—
	4-甲基苯酚	10.435	3 572 130	1.198	2 275 599	0.949	1 141 314	0.452	958 010	0.370
	3-乙基苯酚	11.402	691 038	0.232	485 276	0.202	345 485	0.137	310 625	0.120
	4-乙基苯酚	11.899	2 391 004	0.802	1 587 331	0.662	1 074 526	0.425	789 812	0.305
	邻苯二酚	12.504	5 952 934	1.996	3 920 521	1.635	4 029 191	1.595	3 945 196	1.523
	4-乙烯基苯酚	12.690	1 350 278	0.453	960 296	0.400	879 164	0.348	554 602	0.214
	2-乙基-5-甲基苯酚	12.938	450 984	0.151	317 559	0.132	201 178	0.080	131 637	0.051
	4-甲基邻苯二酚	13.436	439 164	0.147	280 225	0.117	—	—	—	—
	对苯二酚	13.524	3 441 746	1.154	2 406 308	1.003	2 408 556	0.953	2 525 674	0.975
	5-甲基间苯二酚	14.446	461 587	0.155	360 714	0.150	365 756	0.145	376 707	0.145
	4-乙基邻苯二酚	14.934	1 023 753	0.343	741 522	0.309	774 405	0.307	803 250	0.310
烯烃类	1,3-环戊二烯	2.165	775 073	0.260	571 321	0.238	622 527	0.246	616 275	0.238
	(Z),(Z)-2,4-己二烯	2.750	122 066	0.041	88 866	0.037	95 238	0.038	98 677	0.038
	1,4-环己二烯	2.794	816 331	0.274	574 088	0.239	587 903	0.233	597 295	0.231
	1-甲基-1,3-环戊二烯	2.838	524 713	0.176	342 186	0.143	345 522	0.137	355 048	0.137
	1,3-己二烯	2.911	485 674	0.163	324 795	0.135	346 471	0.137	352 817	0.136
	1,3-环己二烯	3.126	283 977	0.095	137 422	0.057	171 084	0.068	164 913	0.064
	(Z)-4-甲基-2-戊烯	3.160	208 570	0.070	149 094	0.062	173 524	0.069	187 835	0.073
	2-甲基-1,4-戊二烯	3.263	159 303	0.053	107 843	0.045	119 514	0.047	122 314	0.047

续表 3

化合物 类型	鉴定的化合物	保留 时间/ min	对照卷烟		卷烟+1%琥珀酸		卷烟+2%琥珀酸		卷烟+3%琥珀酸	
			峰面积	相对峰 面积/%	峰面积	相对峰 面积/%	峰面积	相对峰 面积/%	峰面积	相对峰 面积/%
烯烃类	1-庚烯	3.370	163 259	0.055	112 969	0.047	108 181	0.043	133 593	0.052
	(Z)-3-甲基-1,3,5-己三烯	4.551	105 138	0.035	89 052	0.037	77 477	0.031	89 605	0.035
	1-柠檬烯	8.249	745 740	0.250	544 127	0.227	320 369	0.127	526 520	0.203
	2,5,6-三甲基-1,3,6-庚三烯	9.338	766 973	0.257	810 616	0.338	977 853	0.387	1 001 537	0.387
	1-薄荷烯	9.469	829 745	0.278	697 846	0.291	688 383	0.272	633 104	0.244
	间伞花烃	9.518	411 111	0.138	343 649	0.143	448 141	0.177	462 869	0.179
	dL-柠檬烯	9.591	6 910 514	2.317	4 883 086	2.036	4 492 516	1.778	4 744 274	1.832
	顺-2-甲基-7-十八烯	19.033	541 037	0.181	355 449	0.148	525 219	0.208	554 572	0.214
	新植二烯	20.194	3 048 302	1.022	2 460 115	1.026	2 302 874	0.912	2 306 582	0.891
	β -蛇床烯	22.765	192 617	0.065	112 732	0.047	76 178	0.030	—	—
	西伯烷烯	22.848	317 143	0.106	376 574	0.157	384 847	0.152	375 625	0.145
	角鲨烯	28.240	167 575	0.056	167 862	0.070	140 817	0.056	142 362	0.055
长链脂 肪酸及 其酯类	肉豆蔻酸	19.330	437 625	0.147	246 176	0.103	296 762	0.117	312 460	0.121
	棕榈酸	21.419	5 440 654	1.824	4 000 441	1.668	4 437 828	1.757	4 628 457	1.787
	亚油酸	23.043	1 830 783	0.614	1 269 959	0.530	1 373 295	0.544	1 487 685	0.574
	亚麻酸甲酯	23.117	4 084 967	1.370	3 196 577	1.333	3 624 680	1.435	4 002 502	1.545
	硬脂酸	23.268	1 109 029	0.372	621 221	0.259	714 115	0.283	909 489	0.351
致香 物质	苯甲醛	8.352	323 599	0.109	274 395	0.114	170 369	0.067	333 559	0.129
	苯甲醇	9.679	110 071	0.037	78 699	0.033	61 048	0.024	72 876	0.028
	苯乙醛	9.845	689 861	0.231	591 039	0.246	670 729	0.266	632 487	0.244
	β -异佛尔酮	13.046	202 299	0.068	172 518	0.072	197 148	0.078	186 314	0.072
	苯乙酸	13.343	351 634	0.118	287 263	0.120	324 705	0.129	380 409	0.147
	吡啶	13.778	2 305 532	0.773	1 677 500	0.699	1 539 343	0.612	1 333 243	0.515
	茄酮	14.695	25 367	0.009	17 921	0.007	18 703	0.007	19 287	0.007
	3-甲基吡啶	15.027	755 638	0.253	570 242	0.238	516 100	0.204	501 219	0.194
	茴香醛	15.666	571 703	0.192	416 187	0.174	341 131	0.135	400 172	0.155
	丁香酚	15.807	955 369	0.320	—	—	—	—	—	—
	乙酸金合欢酯 3	15.944	335 106	0.112	237 164	0.099	239 643	0.095	224 007	0.086
	2-羟基-5-甲氧基苯甲醛	16.588	709 711	0.238	455 958	0.190	387 194	0.153	369 180	0.143
	4-甲基-2,5-二甲氧基苯甲醛	17.227	949 981	0.319	703 147	0.293	656 497	0.260	652 031	0.252
	巨豆三烯酮 1	17.413	206 579	0.069	164 872	0.069	164 359	0.065	210 928	0.081
	巨豆三烯酮 2	17.457	487 237	0.163	316 746	0.132	318 285	0.126	339 346	0.131
	巨豆三烯酮 3	17.876	35 315	0.012	27 949	0.012	24 234	0.010	27 633	0.011
	巨豆三烯酮 4	18.013	706 296	0.237	482 516	0.201	493 781	0.195	505 642	0.195
	胡薄荷酮	18.223	321 358	0.108	290 753	0.121	204 471	0.081	189 761	0.073
	2,6-二甲氧基-4-(2-烯丙基)苯酚	18.794	134 718	0.045	93 612	0.039	82 871	0.033	86 288	0.033
	3-氧代-7,8-二氢- α -紫罗兰醇	18.960	231 270	0.078	164 230	0.068	205 019	0.081	178 198	0.069
	金合欢醇	20.989	173 788	0.058	121 761	0.051	93 751	0.037	88 824	0.034
	乙酸金合欢酯 2	21.092	584 172	0.196	451 522	0.188	244 706	0.097	226 755	0.088
	2-羟基-巨豆-6(Z),8(E)-二烯	21.843	206 241	0.069	211 933	0.088	247 280	0.098	251 061	0.097
	2-羟基-巨豆-6(E),8(Z)-二烯	21.931	279 235	0.094	187 642	0.078	167 828	0.066	158 908	0.061

续表 3

化合物 类型	鉴定的化合物	保留 时间/ min	对照卷烟		卷烟+1%琥珀酸		卷烟+2%琥珀酸		卷烟+3%琥珀酸	
			峰面积	相对峰 面积/%	峰面积	相对峰 面积/%	峰面积	相对峰 面积/%	峰面积	相对峰 面积/%
有害或 潜在有 害化合 物	甲苯	4.629	4 673 268	1.567	3 563 833	1.486	3 801 056	1.505	3 780 911	1.460
	乙苯	6.454	1 907 636	0.640	1 483 882	0.619	1 627 085	0.644	1 593 222	0.615
	对二甲苯	6.615	3 462 165	1.161	2 563 881	1.069	2 754 370	1.090	2 669 962	1.031
	苯乙烯	7.034	870 028	0.292	698 577	0.291	689 435	0.273	672 584	0.260
	间二甲苯	7.078	519 164	0.174	382 159	0.159	427 851	0.169	435 583	0.168
	1,2,4-三甲苯	8.972	2 110 413	0.708	1 478 499	0.616	1 068 112	0.423	829 815	0.320
	苊	17.554	482 921	0.162	120 539	0.050	106 473	0.042	112 917	0.044
合计	生物碱		91 051 706	30.529	80 901 122	33.733	84 957 124	33.630	8 2950 440	32.027
	含氮化合物		93 70 786	3.141	6 270 786	2.615	6 668 437	2.638	6 808 513	2.630
	小分子醛、酮和呋喃类		19 158 084	6.424	13 448 711	5.608	14 192 118	5.618	13 871 987	5.358
	碳水化合物裂解产物和美拉德反应产物		67 122 809	22.504	47 524 036	19.817	47 775 795	18.911	45 825 109	17.695
	酚类		25 908 453	8.687	18 273 949	7.618	16 322 391	6.462	16 235 641	6.268
	烯炔类		17 574 861	5.892	13 249 692	5.523	13 004 638	5.148	13 465 817	5.201
	长链脂肪酸及其酯类		12 903 058	4.327	9 334 374	3.893	10 446 680	4.136	11 340 593	4.378
	致香物质		11 652 080	3.908	7 995 569	3.332	7 369 195	2.919	7 368 128	2.845
	有害或潜在有害化合物		14 025 595	4.704	10 291 370	4.290	10 474 382	4.146	10 094 994	3.898

2.3 琥珀酸压香机理推测

根据琥珀酸对上述卷烟在裂解过程中所释放的各类挥发性物质的影响变化规律,笔者认为琥珀酸对卷烟香气的主要影响是缘于它的酸性和它的挥发性,另外,可能还与琥珀酸的阻燃性能有关。现对琥珀酸的卷烟压香机理进行了以下推测:

2.3.1 琥珀酸的挥发性导致烟气 pH 下降 烟气的 pH 的下降,导致烟气中游离的尼古丁含量减少,质子化的尼古丁增加;随着琥珀酸添加量的增加,烟气中的尼古丁质子化越严重,单质子化和双质子化尼古丁含量随之增加,烟气中的游离尼古丁,尤其是气相中(vapor phase)的游离尼古丁是烟香的重要组成部分,游离尼古丁含量的下降导致卷烟香气的降低。另外,烟气 pH 的下降,会导致卷烟中所释放的游离氨、胺变成结合的铵盐,而氨和其它含氮类化合物是卷烟香气的重要贡献体,因此它们的释放量下降,可能会导致卷烟香气的降低。

2.3.2 琥珀酸的酸性导致卷烟基质 pH 下降 卷烟基质 pH 下降,影响了基质中的美拉德反应,pH 的下降,会降低基质美拉德反应的活性,从而降低反应总挥发性化合物的形成量。美拉德反应体系的 pH 越高,越有利于美拉德反应的进行,尤其是有利于吡啶、吡嗪和吡咯类化合物的形成。

2.3.3 琥珀酸是一种燃烧阻滞剂 作为燃烧阻滞剂,它可以减慢卷烟燃烧的速率和降低了卷烟燃烧的温度,从而导致

抽吸时所形成的挥发性化合物总量下降。

3 结论

(1) 琥珀酸在单独裂解时,大约会有 33.76%的产物原型转移。因此,在卷烟中添加琥珀酸,会造成烟气中游离的尼古丁含量下降,单质子化和双质子化的尼古丁含量升高。由于尼古丁的质子化,会导致卷烟烟香的下降。

(2) 在卷烟中添加琥珀酸,会降低卷烟基质和卷烟燃吸时烟气的 pH,从而影响卷烟燃吸时的美拉德反应,导致碳水化合物裂解或美拉德反应所形成的主要挥发性化合物总量下降,进而导致卷烟烟香下降。下降幅度最大的化合物为 DDMP 和 5-羟甲基糠醛,当琥珀酸添加量分别为 1%,2%,3%时,DDMP 的释放量分别下降了 45.6%,73.6%,84.1%,而 5-羟甲基糠醛的形成量分别下降了 39.5%,57.6%,75.6%。

(3) 随着琥珀酸的加入,小分子醛类、酮类以及呋喃类物质的释放量下降 26%~30%,因此琥珀酸的加入可以降低烟气的刺激性,柔和细腻烟气。

(4) 卷烟中加酸会导致卷烟香气下降是烟草行业所达成的普遍共识,但是其影响机理尚不清楚,理论研究匮乏,研究琥珀酸对卷烟香气的影响规律和机理可以起到抛砖引玉的作用。关于有机酸对卷烟香气的影响机理还需要大量的研究去揭示和证实。

(下转第 40 页)

肉食品质的影响是多层次的,一方面汁液的过度流失会影响产品的多汁性和硬度,另一方面肌纤维组织的变化会提升产品的弹性和咀嚼性,最终的影响要取决于两者的净效应。

3 结论

超高压作用对于熟制鸡肉的肌纤维结构有显著的影响。随着压力的升高,肌纤维之间的空隙逐渐减少,肌内膜逐渐消失,整体结构趋于紧密。肌纤维之间的靠近,会导致肌肉中的汁液流失增多。超高压作用导致肌纤维直径显著增大。肌原纤维在 400 MPa 压力以上时发生明显的小片化和凝胶化现象。

超高压处理后熟制鸡肉的微观结构可以揭示样品的汁液流失、质构特性和食品品质的变化。随着压力的增大,肌纤维之间的空隙逐渐减少,整体结构趋于紧密,揭示了汁液流失率的显著增加;肌纤维直径的变化与鸡肉硬度的变化呈正相关,是鸡肉硬度增大的原因之一;熟制鸡肉在超高压作用下的弹性和感官评分的变化与肌原纤维在超高压作用下的小片化和凝胶化有关。

参考文献

- 1 徐幸莲,王金玉,王济民. 鸡肉加工研究及其技术发展动态[J]. 中国家禽,2014,36(10):44~45.
- 2 Considine K M, Kelly A L, Fitzgerald G F, et al. High-pressure processing-effects on microbial food safety and food quality[J]. FEMS Microbiol Lett,2008,281(1):1~9.
- 3 Matser AM, Krebbers B, van den Berg R W, et al. Advantages of high pressure sterilisation on quality of food products[J]. Trends in Food Science and Technology, 2004,15(2):79~85.
- 4 段虎,王祎娟,马汉军. 超高压处理对肉及肉制品食品品质的影响[J]. 食品与机械,2011,27(1):151~154.
- 5 王志江,郭善广,蒋爱民,等. 超高压处理对熟制鸡肉品质的影响[J]. 食品科学,2008,29(9):78~82.
- 6 王志江,周文化,蒋爱民,等. 响应曲面法优化超高压处理熟制鸡肉条件的研究[J]. 食品与机械,2009,25(1):36~40.
- 7 王志江,何瑞琪,蒋爱民,等. 超高压处理白切鸡在冷藏过程中微

生物和品质的变化[J]. 食品与机械,2010,26(2):43~46,56.

- 8 马汉军,周宏,潘润淑,等. 高压处理对鸡肉丸品质的影响[J]. 食品科学,2009,30(19):128~130.
- 9 铃木敦士. 超高压处理による. 食肉の食味性改良[J]. 食品工业,2000(4):31~39.
- 10 Wiklund E, Stevenson-Barry J M, Duncan S J, et al. Electrical stimulation of red deer (*Cervus elaphus*) carcasses - effects on rate of pH-decline, meat tenderness, colour stability and water-holding capacity [J]. Meat Science,2001,59(2):211~220.
- 11 Ramirez-Suarez J C, Morrissey T M. Effect of high pressure processing(HPP) on shelf life of albacore tuna (*Thunnus alalunga*) minced muscle [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2006, 7(1): 19~27.
- 12 冷雪娇. 超高压处理对鸡肉肉腌制效果的研究[D]. 南京:南京农业大学,2013.
- 13 张立彦,吴兵,包丽坤. 加热对三黄鸡胸肉嫩度、质构及微观结构的影响[J]. 华南理工大学(自然科学版),2012,40(8):116~121.
- 14 Palka K, Dam H. Changes in texture, cooking losses, and myofibrillar structure of bovine m. Semitendinosus during heating[J]. Meat Science,1999,51(3):237~243.
- 15 Obnz E, Dikeman M E, Loughin T M. Effects of cooking method, reheating, holding time, and holding temperature on beef longissimus lumborum and biceps femoris tenderness[J]. Meat Science,2003,65(2):841~851.
- 16 蒋爱民,南庆贤. 畜产食品工艺学[M]. 北京:中国农业出版社,2008.
- 17 Villacis M F, Rastogi N K, Balasubramaniam V M. Effect of high pressure on moisture and NaCl diffusion into turkey breast [J]. LWT - Food Science and Technology, 2008, 41(5): 836~844.
- 18 杨慧娟,邹玉峰,徐幸莲,等. 超高压对肉及肉制品组织结构和主要化学组分影响的研究进展[J]. 肉类研究,2013,27(6):33~42.
- 19 李勇,宋惠. 超高压在肉制品加工中的应用[J]. 食品与机械,2001(5):6~10.

(上接第13页)

参考文献

- 1 Carrol G Tompson. Chemical modification of burley tobacco[DB/OL]. (1999-01-07) [2014-12-18]. <http://tobacodocuments.org/rjr/511241875-1905.html>.
- 2 Jerry W Lawson, Bruce R Bullings, Thomas A Perfetti, et al. Cigarettes: US, 4836324[P]. 1989-06-06.
- 3 罗昌荣,谢焰,印黔黔. 葡萄糖、果糖和蔗糖/脯氨酸的共裂解行为研究[J]. 烟草科技,2014(2):61~69.
- 4 Richard R Baker, Louise J Bishop. The pyrolysis of tobacco ingredients[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 71(1):223~311.
- 5 罗昌荣,谢焰,印黔黔. 木糖/脯氨酸共裂解过程挥发性化合物形成规律[J]. 食品与机械,2013,29(2):1~7.

- 6 Epa. A genotoxic assessment of environmental tobacco smoke using bacterial bioassays[DB/OL]. (1990-06-19) [2014-12-18]. <http://legacy.library.ucsf.edu/tid/ekz92d00>.
- 7 James F Pankow, Ameer D Tavakoli, Luo Wen-tai, et al. Percent free base nicotine in the tobacco smoke particulate matter of selected commercial and reference cigarettes[J]. Chemical Research in Toxicology, 2003, 16(8):1 014~1 018.
- 8 Cai Chen, James F Pankow. Gas/particle partitioning of two acid-base active compounds in mainstream tobacco smoke: nicotine and ammonia[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2009, 57(7):2 678~2 690.
- 9 Gordon H Bokelman, Sheryl D Baldwin, Susan S Tafur, et al. Wrapper for a smoking article: US, 5152304[P]. 1992-10-06.