

外源美拉德反应中间体在卷烟加工中的 含量变化及致香效果

The content change of exogenous Maillard reaction intermediates during
cigarette processing and its improving effect on aromas

甘学文¹ 王光耀¹ 邓仕彬² 张春晖¹ 崔和平²

GAN Xue-wen¹ WANG Guang-yao¹ DENG Shi-bin² ZHANG Chun-hui¹ CUI He-ping²

刘曙光¹ 于静洋² 成涛¹ 张晓鸣²

LIU Shu-guang¹ YU Jing-yang² CHENG Tao¹ ZHANG Xiao-ming²

(1. 江苏中烟工业有限责任公司, 江苏 南京 210019; 2. 江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122)

(1. China Tobacco Jiangsu Industrial Co., Ltd., Nanjing, Jiangsu 210019, China;

2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

摘要:为研究美拉德反应中间体在卷烟中的作用,以果糖和苯丙氨酸为原料,制备 Heyns 重排产物(HRP)类中间体,并添加至烟叶中。研究烟叶外源 HRP 的分析方法,确定外源 HRP 的最佳萃取条件:甲醇为萃取剂,液料比 20:1 (mL/g),萃取温度 25 ℃,萃取时间 40 min,该条件下萃取效率能够达到 95%。利用液相色谱—串联质谱(LC-MS/MS)法对萃取液中的 HRP 进行定量分析。考察贮叶、切丝及烘丝过程中外源 HRP 的稳定性,研究其含量在加工过程的变化规律。结果表明,贮叶、切丝工序中外源 HRP 损失较小,而烘丝工序中 HRP 含量降低了 23.6%。将烘后的烟丝制成卷烟,利用气质联用技术(GC-MS)分析该中间体在卷烟燃烧过程中卷烟香气成分及含量的变化情况,证实了果糖—苯丙氨酸 HRP 具有增强卷烟香气的作用。

关键词: Heyns 重排产物;液相色谱—串联质谱法;烟气成分分析

Abstract: Maillard reaction intermediates are important aromatic precursor substances in cigarettes, which can reconcile smoke and improve the taste of tobacco. In this study, Maillard reaction intermediate of Heyns rearrangement product was prepared by using fructose and phenylalanine as raw material, and then being added to tobacco. The analysis method of exogenous HRP was studied. The optimal

extraction conditions of HRP were determined as follows: methanol as the extraction solvent, solvent/solid ratio of 20:1 (mL/g), the extraction temperature of 25 ℃, and the extraction time of 40 min. The extraction efficiency reached 95% in the conditions above. The HRP in the extraction solution was quantitatively analyzed by LC-MS/MS. The stability of exogenous HRP during tobacco storage, shredding and baking process was researched and the change of HRP content in tobacco during the process was determined. Little loss of exogenous HRP in the storage leaves and shredding process was showed in the research results, while the content of HRP during the baking process was reduced 23.6%. The tobacco shred was used to prepare cigarette after baking. The content and species change of aroma components in the cigarettes during burning were analyzed by GC-MS. The improving effect of the HRP derived from fructose and phenylalanine on cigarettes aromas was proved.

Keywords: Heyns rearrangement products; LC-MS; analysis of smoke composition

美拉德反应是烟草特征香味形成的重要反应,广泛存在于烟叶的调制、陈化、加工以及燃吸过程中,该反应能够增加卷烟中的香气,显著提高卷烟产品的质量^[1-2]。果糖是卷烟中含量较多的糖类化合物,既能降低卷烟焦油量,又是卷烟香气重要的前体物质^{[3]131-134}。烟草中的苯丙氨酸能够通过反应自身裂解产生一些香味前体物,并通过多条反应途径生成多酚类物质、醌类、类黑素等,这些物质不仅影响烟叶的色泽,还对卷烟制品的吃味和香气有重要影响^[4]。烤烟的特征香气主要来自于糖和氨基酸的反应产物,果糖和氨基酸发生

基金项目:国家烟草局科技重点项目(合同号:110201402039);国家自然科学基金(编号:31671826);科技部 2017 年国家重点研发计划项目(编号:2017YFD0400100)

作者简介:甘学文(1967—),男,江苏中烟工业有限责任公司高级工程师。E-mail:nj01812@jszygs.com

收稿日期:2017-04-21

美拉德反应后生成 Heyns 化合物,该物质作为美拉德反应过程中非常重要的致香前体,其化学性质稳定,在常温条件下不挥发或挥发性弱,本身没有香气,但在卷烟加工、燃烧中易裂解产生呋喃、吡啶、吡咯、吡嗪、呋喃类等主要致香成分,这些致香成分与烤烟本香协同,能够赋予烤烟特有的香味,对卷烟品质具有非常重要的影响^[5]。美拉德反应中间体的含量可以用来监测烟草中美拉德反应的程度,其变化趋势也与烤烟感官品质变化趋势比较吻合,是烟叶品质的一个重要指标^[6]。

本研究选择果糖和苯丙氨酸为原料,制备烤烟中含量较高且对卷烟品质影响较大的果糖-苯丙氨酸 HRP 并将其添加到烟叶中,考察其在卷烟加工过程中的含量变化情况。LC-MS/MS 作为一项新技术,是近年发展起来的定性定量分析有机物的有效手段,预处理简单,具有非常高的灵敏度、分辨能力和选择性,不仅能分离复杂体系的化合物,而且对于无法分离的化合物能通过质谱的质量选择进行分析,适用于烟草中美拉德反应中间体的定性定量分析^[7-8]。建立烟叶及烟丝表面外源 HRP 的 LC-MS/MS 检测方法,在此基础上将果糖-苯丙氨酸 HRP 添加到卷烟中进行应用研究,模拟卷烟加工工艺,分析其在贮叶、切丝和烘丝过程中的含量变化。将添加美拉德反应中间体的烟丝制成卷烟,分析卷烟中主流烟气挥发性成分,考察 HRP 在卷烟燃烧过程中对卷烟香气成分的影响。本研究结果可以反映烟叶中 Heyns 重排产物在烟草加工中动态变化,明确对中间体含量影响较大的加工工序,评价在卷烟中添加外源中间体的致香效果,为卷烟加工提供重要的技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

L-苯丙氨酸、D-果糖:食品级,上海源叶生物科技有限公司;

氢氧化钠、盐酸、甲醇、乙醇、氯化钠、无水硫酸钠、乙酸苯乙酯:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

甲酸、乙腈、二氯甲烷:色谱纯,国药集团化学试剂有限公司;

烟叶:江苏中烟工业有限责任公司;

2-脱氧-2-L-苯丙氨酸-D-葡萄糖:95%纯度,实验室制备。

1.1.2 主要仪器设备

电子天平:EL104 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

磁力搅拌器:C-MAG-HS7 型,德国 IKA 公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司;

实验室 pH 计:FE20 型,梅特勒-托利多仪器有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9140A 型,上海精宏实验设备有限公司;

恒温恒湿培养箱:HWS-150 型,上海森信实验设备有限

公司;

超高效液相色谱仪串联四级杆质谱联用仪:UPLC-TQD 型,美国沃特世公司;

手动卷烟器:DELUXE 型,德国 Mascotte 公司;

吸烟机:RM 200 型 20 孔道转盘式,德国 Borgwaldt 公司;

同时蒸馏萃取装置(SDE):双重蒸馏器,安徽天长市华玻实验仪器厂;

氮吹仪:QYN100-1 型,上海乔跃电子有限公司;

三重四级杆气质联用仪:TSQ Quantum XLS 型,美国赛默飞世尔科技公司。

1.2 分析方法

1.2.1 超高效液相色谱串联四级杆质谱联用仪

(1) 色谱条件:色谱仪为 UPLC-TQD;分析柱为 ACQUITY UPLC CSH C₁₈ (2.1 mm×100 mm,1.7 μm);流动相:0.1%甲酸-乙腈梯度洗脱;流速 0.3 mL/min;柱温 45℃;进样体积 1 μL。

(2) 质谱条件:电喷雾离子源(ESI),正离子模式;电离源温度 130℃;脱溶剂气温度 400℃,气流量 600 L/h;锥孔气流量 50 L/h;碰撞气体流量 0.1 mL/min;采用多反应监测模式(MRM)。

准确称取 2-脱氧-2-L-苯丙氨酸-D-葡萄糖纯品,配制一系列浓度梯度的标准溶液,作 UPLC-TQD 分析,计算峰面积,并绘制标准曲线。

1.2.2 三重四级杆气质联用仪

(1) 色谱条件:色谱柱为 HP-5 MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。起始温度 50℃,保持 2 min,以 5℃/min 速率升温到 250℃,保持 30 min。分流比 50:1,进样量 1 μL。

(2) 质谱条件:电子轰击电离源 EI;电子能量为 70 eV;离子源温度为 250℃;质量扫描范围(*m/z*)33~450。

1.2.3 果糖-苯丙氨酸 HRP 的水相制备 以 D-果糖和 L-苯丙氨酸为原料,按羰基、氨基的摩尔比为 2:1 均匀混合,配制浓度为 68.8 mg/mL 的溶液。放入转子,置于磁力搅拌器上搅拌,使其完全溶解,再用 NaOH 或 HCl 溶液调节 pH 至 7.4。转移至美拉德反应瓶中,在 100℃反应 100 min,冷却后即可得到果糖-苯丙氨酸的 HRP 溶液。

1.2.4 卷烟中外源性美拉德反应中间体的萃取 准确称取 100.0 g 标准条件下平衡过的烟叶(或烟丝),均匀添加果糖-苯丙氨酸 HRP 溶液 6.5 mL,使加料浓度为 0.1 g 中间体/100 g 烟叶。将烟叶置于(22±1)℃的恒温恒湿箱中,保持烟叶含水率为 22%,放置 4 h。按液料比 20:1 (mL/g)分别加入甲醇、乙醇、乙腈、二氯甲烷 4 种不同的试剂,在一定温度下搅拌萃取一段时间,收集萃取液。以未添加中间体的烟叶做空白试验。

1.2.5 美拉德反应中间体在卷烟加工各工序的含量测定

将果糖-苯丙氨酸 HRP 溶液添加到标准条件下平衡过的烟叶中,加料浓度为 0.1 g 中间体/100 g 烟叶。分别在卷烟贮叶、切丝、烘丝 3 个加工工序前后对外源 HRP 进行萃取,并利用 LC-MS/MS 测定其含量。贮叶方法:将烟叶置于

(22±1)℃的恒温恒湿箱中,保持烟叶含水率为22%,放置4 h。烘丝方法:于105℃的电热恒温鼓风干燥箱烘丝5 min,至水分含量达到11%,烘丝过程中按时翻动使烟丝受热均匀。

1.2.6 卷烟试验样品制备 采用DELUXE型手动卷烟器将烟丝打入空烟筒内,充制成卷烟样品。将得到的试验烟放在(22±1)℃、湿度(60±2)%的恒温恒湿箱中平衡48 h以上,筛选质量为(0.80±0.02)g的烟支,备用。

1.2.7 卷烟中主流烟气挥发性成分的测定 将1.2.6制备的卷烟样品用吸烟机在标准条件下进行抽吸,剑桥滤片捕集卷烟烟气(20支)。烟气样品前处理采用同时蒸馏萃取法:将剑桥滤片放入含有350 mL饱和氯化钠溶液的1 000 mL圆底烧瓶中,置于同时蒸馏萃取装置(SDE)一端的接口,调节电炉加热温度进行水相蒸馏;以二氯甲烷为萃取剂,量取40 mL放入250 mL圆底烧瓶中,置于SDE另一端,在65℃下进行蒸馏。控制冷凝水温度为15℃,调节SDE两端加热温度,控制有机相和水相的馏出速度相等,萃取2 h。待SDE装置冷却后,收集有机相萃取液,无水硫酸钠除去水分。加入20 μL 0.468 mg/mL乙酸苯乙酯(内标),摇匀后用氮吹仪浓缩至1 mL,经0.22 μm滤膜过滤进行GC-MS分析。

2 结果与分析

2.1 烟丝中提取美拉德反应中间体的条件

2.1.1 萃取溶剂的选择 根据烟草中测定美拉德反应中间体含量常用的提取溶剂,选择甲醇、乙醇、乙腈、二氯甲烷4种溶剂为萃取溶剂^[9],设定萃取温度为25℃,液料比为20:1(mL/g),萃取时间为40 min,对烟丝样品进行萃取。萃取溶剂对美拉德反应中间体萃取率的影响见图1。

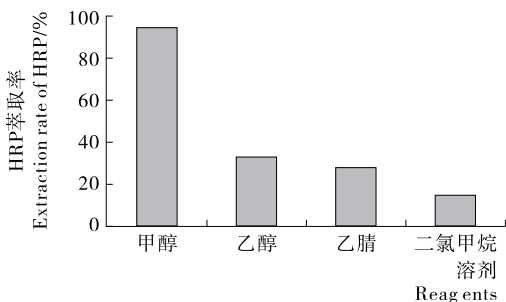


图1 溶剂对HRP萃取率的影响

Figure 1 Effect of reagents on HRP extraction

通过试验发现,利用4种溶剂分别对空白烟叶进行萃取,并对萃取液中的HRP进行分析,均未检测到果糖-苯丙氨酸HRP,但是试验组萃取液中检测到不同浓度中间体,证实该萃取条件下内源HRP并未被萃取出来。由图1可知,在40 min的萃取时间内,甲醇的萃取效果最好,萃取率能达到95%,主要是因为HRP在甲醇中的溶解性较好,有利于HRP的提取。而乙醇、乙腈、二氯甲烷萃取效果较差,不适用于HRP的萃取。因此,选择甲醇作为萃取试剂。杨金英等^[10]研究了不同甲醇和乙醇溶液对脯氨酸-葡萄糖Amadori化合物的萃取效率的影响,也发现甲醇的萃取效率较好。

2.1.2 萃取温度对烟丝中美拉德反应中间体萃取率的影响

以甲醇为萃取溶剂,液料比为20:1(mL/g),萃取时间为40 min,分别在15,25,35,45,55℃条件下对烟丝样品进行萃取。萃取温度对美拉德反应中间体萃取率的影响见图2。

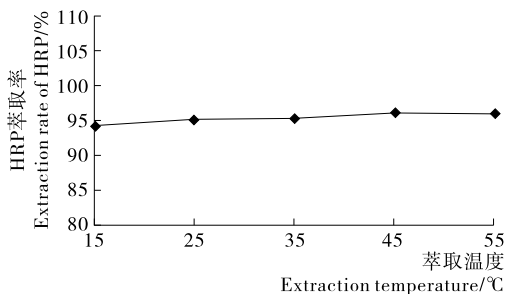


图2 萃取温度对HRP萃取率的影响

Figure 2 Effect of extraction temperature on HRP extraction

通过HPLC对空白组萃取液进行分析,未检测到HRP。而试验组在15~55℃的萃取范围内检测到HRP,并且随着温度的升高HRP萃取率并无显著性差异($P<0.05$),见图2。随着温度的升高,分子的扩散速率会加快,使传质更充分,但是温度升高可能会引起HRP的降解,因此,综合考虑选择25℃为最佳的萃取温度。

2.1.3 液料比对烟丝中美拉德反应中间体萃取率的影响

按液料比为5:1,10:1,15:1,20:1,25:1,30:1,35:1(mL/g)向烟丝添加甲醇,25℃下对烟丝样品萃取40 min。液料比对美拉德反应中间体萃取效率的影响见图3。

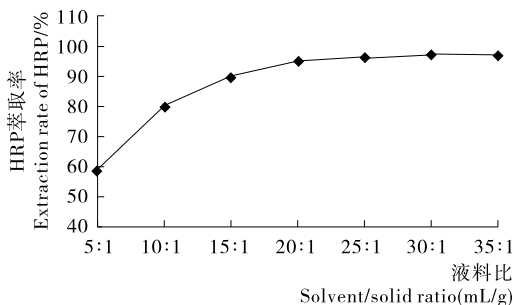


图3 液料比对HRP萃取率的影响

Figure 3 Effect of solvent/solid ratio on HRP extraction efficiency

由图3可知,随着所用溶剂量的增加,HRP萃取率提高,但在液料比达到20:1(mL/g)之后,继续增加溶剂量HRP的萃取率并没有显著提高。从扩散理论来分析,随着所用溶剂的增大,扩散速率会加快,最终达到动态平衡。因此,综合考虑HRP萃取率以及经济成本,选择20:1(mL/g)为最佳的液料比。

2.1.4 萃取时间对烟丝中美拉德反应中间体萃取率的影响

以甲醇为萃取试剂,液料比为20:1(mL/g),萃取温度为25℃,变化萃取时间为10,20,30,40,50,60,70,80 min分别对烟丝样品进行萃取。萃取时间对美拉德反应中间体萃取率的影响见图4。

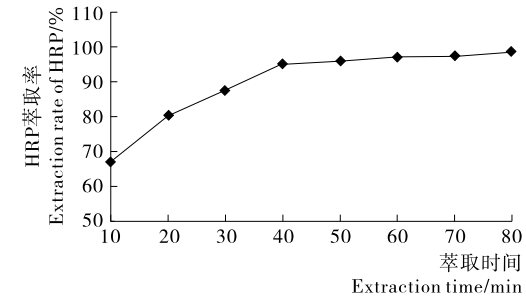


图 4 萃取时间对 HRP 萃取率的影响

Figure 4 Effect of extraction time on HRP extraction

由图 4 可知,在 10~40 min 时,随着萃取时间的延长 HRP 萃取率逐渐增大,说明这段时间内随着萃取时间的增加 HRP 的浸出更加充分。在 40~80 min 时,随着萃取时间的增加 HRP 萃取率变化趋于平缓,说明这段时间对 HRP 萃取率的影响不大,即 HRP 在萃取 40 min 时已萃取完全。因此,最佳萃取时间选择 40 min。

因此,HRP 的最佳萃取条件:甲醇为萃取试剂,液料比为 20:1 (mL/g),萃取温度为 25 ℃,萃取时间为 40 min。该条件下的萃取率能够达到 95%。

2.2 美拉德反应中间体在卷烟加工过程中的含量变化

卷烟工艺流程主要包括:自然醇化(2~3 年)、真空回潮、去梗、加料润叶、贮叶、切丝、烘丝、加香等加工工序^[1],这些加工过程都可能引起烟草化学成分的改变。本研究在卷烟加工的加料润叶工序将外源性美拉德反应中间体 HRP 添加至烟叶中,选择贮叶、切丝、烘丝等后续加工工序,在最佳萃取条件下对不同加工处理烟叶表面的 HRP 进行萃取,考察中间体在各个工序中的变化。添加美拉德反应中间体后分别对这 3 个加工工序前后的中间体含量进行测定,研究中间体在卷烟加工中的动态变化规律。

图 5 是贮叶工艺对美拉德反应中间体含量的影响。

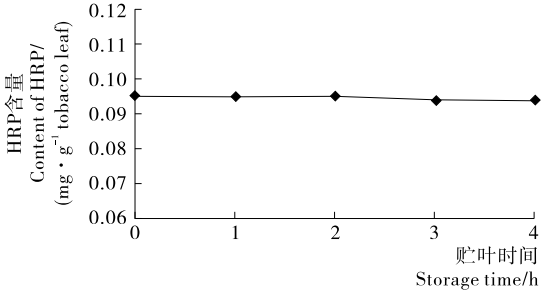


图 5 贮叶工艺对 HRP 含量的影响

Figure 5 Effect of storage process on HRP content

由图 5 可知,烟叶在贮叶工艺中美拉德反应中间体含量稳定维持在 0.094~0.095 mg/g 烟叶,也就是说贮叶工艺对美拉德反应中间体的含量影响很小。主要是因为美拉德反应中间体在常温下化学性质稳定,不容易挥发,在此条件下也不会发生裂解反应。

对切丝工艺中美拉德反应中间体含量进行分析,可以发现其含量从 0.094 mg/g 烟叶减少为 0.089 mg/g 烟叶,主要是由于切丝过程是剧烈的物理变化过程,而且添加的美拉德

反应中间体也只是留存在烟叶表面,切丝时中间体会有所损失,因此其含量有略微减少。这个过程主要是物理过程引起的变化,化学成分的变化较低,对美拉德反应中间体含量的影响也较小。

刚切好的烟丝水分含量较大,需要烘丝去除部分水分,目前卷烟生产企业主要采用气流式和滚筒式烘丝机干燥烟丝。气流式烘丝机的烘丝温度在 200 ℃ 以上,烘丝时间只需 1~2 s,有利于提高烟丝填充性,但烘后烟丝含水率波动较大,且易破坏烟草本香;滚筒式烘丝机的温度较低,烘后烟丝含水率比较稳定,有利于保持烟草本香,但烟丝填充性较差^[12]。本研究模拟烘丝工艺在 105 ℃ 下烘丝 5 min 能够使烟丝水分含量达到 11% 左右,即成品卷烟的水分含量标准。图 6 是烘丝过程中美拉德反应中间体含量的变化情况。

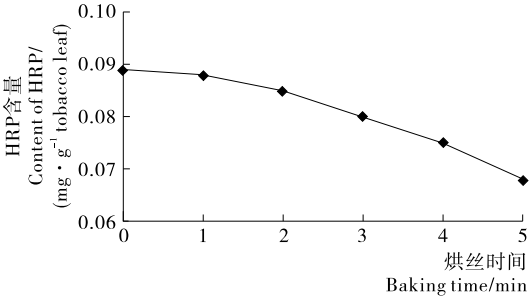


图 6 烘丝时间对 HRP 含量的影响

Figure 6 Effect of baking time on HRP content

由图 6 可知,烘丝 0~1 min 时美拉德反应中间体含量从 0.089 mg/g 烟叶减少为 0.088 mg/g 烟叶,降低较少,因为该阶段烟丝处于升温阶段,中间体的裂解速率比较慢。烘丝 1~5 min 时中间体的含量从 0.088 mg/g 烟叶减少为 0.068 mg/g 烟叶,中间体的裂解速率逐渐加快。因此,添加在烟叶中的美拉德反应中间体在经过 105 ℃ 烘丝 5 min 后其含量降低了 23.6%,即烘丝工艺对美拉德反应中间体的含量影响较大。

在卷烟的生产加工过程中,烟草的含水率会发生变化,而且受到物理机械作用,其物理特性、燃烧性能以及化学成分通常会有所变化^[13]。一般来说,卷烟在加工过程中引起的物理性能及化学成分的改变,会使最终加工制成的卷烟产品的品质比加工前的有明显的提高,除了是加香加料带来的效果之外,主要是加工过程能够消除或减少一些不利于抽吸的不良气味物质,同时香味物质还有所增加,使卷烟产品香气更纯正、吃味更柔和^{[3]175-176}。切丝工序是卷烟生产过程中非常关键的工序之一,在一定范围内,烟丝宽度越小,卷烟的透发性越高,细腻度也增加,而且有利于主流烟气中氨气含量的降低,但也会增加苯酚和氰化氢的含量^[14]。在高温高湿的烘丝工序中,更多的、复杂的化学反应同时发生,包括一些物质的水解、氧化、分解、合成反应,通过这些反应,氨及其衍生物、游离烟碱等一些对烟质具有不良气味的物质成分大大减少了,而棕色化反应产物等对烟质有提升作用的重要香味物质增加了,但也会引起有益成分如挥发性酚发生降解导致其释放量下降^[15]。在卷烟加工过程中特别是热加工环

节如烘丝工序,美拉德反应中间体很有可能裂解产生有利于卷烟抽吸的风味成分^[16],也有可能参与到其他的反应中,形成卷烟特征香气以及烤烟色泽。

通过研究外源中间体在卷烟加工过程中的含量变化可以看出,中间体在烘丝过程中会有损失,推断烟草中内源中间体与烘丝工艺相关性较强。卷烟生产过程中可以通过调节加工温度控制烟草中美拉德反应中间体的稳定性,以获得燃吸品质理想的卷烟产品。

2.3 添加果糖—苯丙氨酸中间体后卷烟主流烟气挥发性成分的变化

烟叶中所含致香物质的种类和含量是决定烟叶质量和卷烟产品风格最直接的因素。卷烟中主流烟气挥发性成分是在卷烟燃吸过程中产生,是卷烟产品品质的主要评价指标,分析烟气中的挥发性香味成分,对卷烟加香有重要指导意义^[17]。

采用 GC-MS 对空白烟和添加果糖—苯丙氨酸 HRP 试验烟中的挥发性成分进行分析,共检测出 107 种化合物。根据所检测化合物主要官能团的差异,将 107 种化合物分为 15 类物质,包括苯酚类 10 种,酮类 19 种,醇类 13 种,酯类 20 种,烯类 10 种,烷烃类 8 种,苯类 3 种,呋喃类 1 种,吡喃类 1 种,醛类 5 种,酸类 2 种,吡啶类 1 种,吡咯类 2 种,萘类 5 种,稠环类 7 种。各个种类物质的含量见图 7。

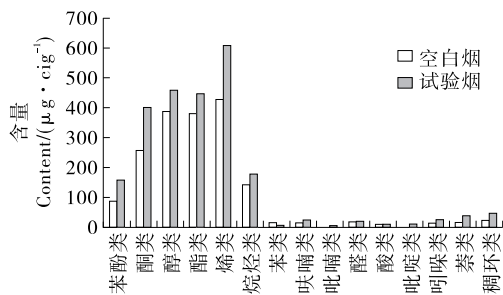


图 7 卷烟主流烟气中各个种类物质的含量
Figure 7 The content of various compounds in mainstream cigarette smoke

由图 7 可知,空白烟和试验烟的主流烟气中苯酚类、酮类、醇类、酯类、烯类和烷烃类的含量较高,而苯类、呋喃类、吡喃类、醛类、酸类、吡啶类、吡咯类、萘类和稠环类物质的含量相对较少。对空白烟和试验烟中的主流烟气挥发性成分总含量进行分析,发现空白烟为 1 801.25 μg/支,试验烟达到了 2 421.48 μg/支,即含量增加了 34.43%,因此添加了果糖—苯丙氨酸 HRP 的卷烟香气有明显提高。对比空白烟和试验烟中卷烟烟气化学成分各类物质的含量差异,发现试验烟中除了苯类和酸类的含量有所降低,其余物质含量均有不同程度的提高,这些成分的增加很大程度上能够提高卷烟产品的感官品质。酮类和酯类是卷烟主流烟气中广泛存在的化合物,是产生卷烟香气的特征化合物,其中巨豆三烯酮、9,12,15-十八碳三烯酸甲酯含量较多,是烤烟中重要的致香成分^[18]。醇类和醛类物质也被认为是卷烟中重要的香气物质来源,这些成分对卷烟感官品质均有重要影响^[19]。卷烟燃烧温度对烯类物质含量的影响较大,有研究表明在 600,

900 ℃下裂解烟叶,产物中烯类的含量均是最高^[20],新植二烯作为烤烟中的香气成分,对卷烟香气至关重要^[21]。烟气中的苯酚类物质主要是由烟叶中的纤维素和木质素燃烧裂解产生,因此其含量也较高。主流烟气中的呋喃类、吡啶类和吡咯类主要是卷烟燃烧过程发生美拉德反应而产生,也就是说添加美拉德反应中间体的卷烟样品能提高这些成分的含量。呋喃类和吡咯类物质具有焦糖香、坚果香和甜香等特征香气,吡啶类具有令人愉悦的香气,对卷烟样品的香气有重要影响^[22]。吡啶类物质对余味有显著提高作用,对刺激性有显著有利影响^[23]。萘类和稠环类物质中分别以 1,3-二甲基-萘和 1-亚乙基-1H-茚的含量较高,也能提高卷烟的风味^[20]。烟草中很多挥发性芳香族化合物的产生与苯丙氨酸和木质素的代谢转化有关^{[3]200}。苯乙醛是烟草调制和陈化期间形成的重要代谢产物,对烟草特征香气具有重要的贡献,能够散发焦香味和皂花味,显著强化卷烟的花香^[24-25]。本试验发现添加 HRP 的卷烟烟气中苯乙醛较空白烟有明显增加,说明果糖—苯丙氨酸 HRP 可以丰富卷烟香气,对改善卷烟品质具有积极意义。

果糖—苯丙氨酸 HRP 是烟草醇化过程中产生的天然风味前体之一^{[3]140},因此添加了 HRP 的卷烟在热加工过程中产生的香气物质与烟草自身香气轮廓相协调,能达到增强卷烟香气的目的。将美拉德反应中间体应用到卷烟中,使其在后续加工、燃吸过程中再裂解产生香味物质来增补烟香,就能够稳定卷烟的加香效果,这在卷烟增香中具有很好的应用前景。

3 结论

本试验以果糖和苯丙氨酸为原料,制备了 HRP 溶液,将其应用于卷烟工艺中。考察了不同因素对烟丝中外源 HRP 萃取效果的影响,确定了最佳萃取工艺为:甲醇为萃取试剂,液料比 20:1 (mL/g),萃取温度 25 ℃,萃取时间 40 min,该条件下萃取率能够达到 95%,以此确立了烟叶中外源 HRP 的分析方法。将果糖—苯丙氨酸 HRP 添加到烟丝中,在此萃取条件下分析中间体在卷烟加工各工序的前后含量变化,明确其在加工过程的动态变化规律。分析结果可知,贮叶、切丝工序中外源 HRP 损失较小,而烘丝工序对外源 HRP 含量的影响较大,其含量降低了 23.6%。推断烟草中内源中间体与烘丝工艺相关性较强,卷烟生产过程中可以通过调节加工温度控制烟草中美拉德反应中间体的稳定性,以获得燃吸品质理想的卷烟产品。比较了空白烟和添加果糖—苯丙氨酸 HRP 试验烟的主流烟气挥发性成分,发现试验烟与空白烟产生的香味物质种类基本一致,但试验烟香气含量比空白烟增加了 34.43%,说明果糖—苯丙氨酸 HRP 发生美拉德反应产生的香气轮廓与烟香保持了较好的一致性,在卷烟加工过程中添加美拉德反应中间体具有增强卷烟香气的效果。

参考文献

[1] ALI H, PATZOLD R, BRUCKNER H. Determination of L-and D-amino acids in smokeless tobacco products and tobacco[J]. Food Chemistry, 2006, 99(4): 803-812.
[2] RODGMAN A, PERFETTI T A. The chemical components of

tobacco and tobacco smoke[M]. [S. l.]: CRC Press, 2013: 96-98.

[3] 谢剑平. 烟草香料技术原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 131-134.

[4] 徐晓燕, 孙五三, 王能如. 烟草多酚类化合物的合成与烟叶品质的关系[J]. 中国烟草科学, 2003, 24(1): 3-5.

[5] 鲍辰卿, 邱家丹, 许春平, 等. 美拉德反应产物在烤烟型卷烟中的增香效果[J]. 轻工科技, 2015(8): 131-133.

[6] 张敦铁. Maillard 反应中间体的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2006: 6-7.

[7] 王红瑞, 谢媛媛, 梁琼麟, 等. 高效液相色谱—串联质谱法同时测定烟草中 5 种 Amadori 化合物[J]. 色谱, 2013, 31(12): 1 189-1 193.

[8] ASSAR S H, MOLONEY C, LIMA M, et al. Determination of N ϵ -(carboxymethyl) lysine in food systems by ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Amino Acids, 2009, 36(2): 317-326.

[9] 贾春晓, 修龙飞, 牟定荣, 等. 液相色谱—串联质谱法同时测定烟草中 6 种 Amadori 化合物[J]. 质谱学报, 2015, 36(1): 45-51.

[10] 杨金英, 牟定荣, 梅勇, 等. HPLC-ELSD 法测定烟草中的脯氨酸 Amadori 化合物[J]. 分析试验室, 2010, 29(8): 97-100.

[11] 周跃飞, 谢金栋, 曾强, 等. 混合型卷烟加工工艺流程的理论及 技术探讨[J]. 海峡科学, 2009(12): 10-13.

[12] 李辉, 盛科, 王亮, 等. 滚筒一气流式烘丝机的设计应用[J]. 烟草科技, 2014(5): 14-17.

[13] 寇明钰, 李东亮, 冯广林, 等. 气流烘丝参数对卷烟主流烟气 7 种有害成分释放量的影响[J]. 烟草科技, 2015(1): 49-53.

[14] 田忠, 陈闯, 许宗保, 等. 制丝关键工序对细支卷烟燃烧温度及主流烟气成分的影响[J]. 中国烟草学报, 2015, 21(6): 19-26.

[15] 周跃飞, 罗靖, 林志平, 等. 烘丝工艺对卷烟烟丝中酚类物质含量的影响[J]. 山东农业科学, 2016, 48(3): 36-38.

[16] 欧亚非, 鞠华波, 贾春晓, 等. 1-*L*-苯丙氨酸-1-脱氧-*D*-果糖热解产物分析[J]. 烟草科技, 2011(4): 41-46.

[17] 唐明, 朱会艳, 陈永明, 等. 不同产区烤烟叶中挥发性香气物质的比较分析[J]. 广东农业科学, 2012, 39(21): 44-46.

[18] CHIDA M, SONE Y, TAMURA H. Aroma characteristics of stored tobacco cut leaves analyzed by a high vacuum distillation and canister system [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(26): 7 918-7 924.

[19] PURKIS S W, MUELLER C, INTORP M. The fate of ingredients in and impact on cigarette smoke[J]. Food and Chemical Toxicology, 2011, 49(12): 3 238-3 248.

[20] 林顺顺. 基于风格特征剖析的上部烟叶降低烟碱提质研究[D]. 无锡: 江南大学, 2016: 45-47.

[21] 刘彩云, 刘洪祥, 常志隆, 等. 烟草香气品质研究进展[J]. 中国烟草科学, 2010, 31(6): 75-78.

[22] 彭洁, 曾世通, 胡军, 等. 葡萄糖/脯氨 Maillard 反应模型及其产物的烟草加香评价[J]. 香料香精化妆品, 2014(3): 11-16.

[23] 王玉华, 褚建忠, 徐丙升, 等. 烤烟自然醇化过程美拉德反应产物变化及与感官质量的关系[J]. 中国烟草科学, 2015, 36(4): 85-90.

[24] 韩晓哲, 丁永乐, 何澎, 等. 湖南与河南烤烟烟叶中挥发性致香物质的对比分析[J]. 中国农业学报, 2008, 24(10): 137-140.

[25] 叶协锋, 李佳颖, 张腾, 等. 烤烟苯丙氨酸类致香物质与土壤理化性状的典型相关分析[J]. 土壤, 2013, 45(2): 277-284.

(上接第 76 页)

[8] 刘云宏, 朱文学, 罗磊, 等. 响应面法优化金银花真空远红外辐射干燥工艺[J]. 食品科学, 2012(14): 100-104.

[9] 张秦权, 文怀兴, 袁越锦. 远红外联合低温真空干燥设备研究与设计[J]. 食品与机械, 2013, 29(1): 157-160.

[10] 肖旭霖. 洋葱真空远红外薄层干燥模型[J]. 食品科学, 2002, 23(5): 40-43.

[11] 徐凤英, 李长友, 陈震. 荔枝在不同红外辐射源下真空干燥优化试验[J]. 农业机械学报, 2009, 40(4): 147-150.

[12] 张静, 李占勇, 董鹏飞, 等. 玉米红外低温真空干燥试验[J]. 食品与机械, 2012, 28(2): 187-189.

[13] 白峻文, 王吉亮, 肖红伟, 等. 基于 Weibull 分布函数的葡萄干燥过程模拟及应用[J]. 农业工程学报, 2013, 29(16): 278-285.

[14] CORZO O, BRACHO N, PEREIRA A, et al. Weibull distribution for modeling air drying of coroba slices[J]. Food Science & Technology, 2009, 41(10): 2 023-2 028.

[15] 尹慧敏, 聂宇燕, 沈瑾, 等. 基于 Weibull 分布函数的马铃薯丁薄片热风干燥特性[J]. 农业工程学报, 2016, 32(17): 252-258.

[16] AN Ke-jing, ZHAO Dan-dan, WANG Zheng-fu, et al. Comparison of different drying methods on Chinese ginger (Zingiber officinale Roscoe): Changes in volatiles, chemical profile, antioxidant properties, and microstructure.[J]. Food Chemistry, 2015, 197(Pt B): 1 292-1 300.

[17] SAMOTICHA J, WOJDYŁO A, LECH K. The influence of different the drying methods on chemical composition and antioxidant activity in chokeberries[J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 66: 484-489.

[18] 胡洁. 果蔬远红外真空干燥技术研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008: 4.

[19] 刘云宏, 朱文学, 马海乐. 金银花真空远红外辐射干燥动力学模型[J]. 农业机械学报, 2010, 41(5): 105-109.

[20] 刘云宏, 李晓芳, 苗帅, 等. 南瓜片超声-远红外辐射干燥特性及微观结构[J]. 农业工程学报, 2016, 32(10): 277-286.

[21] 曾目成, 毕金峰, 陈芹芹, 等. 基于 Weibull 分布函数猕猴桃切片微波真空干燥过程模拟及应用[J]. 中国食品学报, 2015, 15(6): 129-135.

[22] 刘云宏, 苗帅, 罗磊, 等. 基于威布尔分布函数的金银花气调干燥实验研究[J]. 食品科学, 2014, 35(21): 31-35.

[23] MADAMBA P S, DRISCOLL R H, BUCKLE K A. The thin-layer drying characteristics of garlic slices[J]. Journal of Food Engineering, 1996, 29(1): 75-97.

[24] 方小明, 张晓琳, 王军, 等. 荷花粉真空脉动干燥特性和干燥品质[J]. 农业工程学报, 2016, 32(10): 287-295.

[25] BAI Jun-wen, SUN Da-wen, XIAO Hong-wei, et al. Novel high-humidity hot air impingement blanching (HHAIB) pretreatment enhances drying kinetics and color attributes of seedless grapes[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2013, 20(4): 230-237.