

不同烟草类型烟叶中性致香成分和生物碱含量差异

赵晓丹¹, 鲁喜梅¹, 史宏志^{1*}, 曾代龙², 杨兴有³, 王瑞云¹

(1.河南农业大学, 国家烟草栽培生理生化研究基地, 郑州 450002; 2.川渝中烟工业公司, 成都 610000;
3.四川达州市烟草公司, 四川 达州 635000)

摘要:以四川省典型产区的不同类型烟叶为材料, 研究了烤烟、白肋烟、香料烟、马里兰烟、晒烟 5 种类型烟叶的中性致香成分和生物碱含量变异特点和组成成分。结果表明: (1) 中性致香成分总量烤烟和晒烟(万源巫烟)含量较高, 大部分指标间差异显著。不同中性致香成分类群中除新植二烯外, 其他 4 种类别的含量均以万源巫烟最高, 其中类胡萝卜素类含量显著高于其他类型。各类型烟叶中新植二烯含量所占比例均最高。(2) 5 种类型烟叶生物碱含量、烟碱和降烟碱含量差异变化较大, 而假木贼碱和新烟草碱变化相对较小。白肋烟降烟碱含量和烟碱转化率明显高于其他类型, 不利于优质烟叶内在品质的形成。

关键词:烟草; 类型; 中性致香成分; 生物碱

中图分类号: TS411

文章编号: 1007-5119(2012)02-0007-05

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5119.2012.02.002

Comparison of Composition and Contents of Neutral Aroma Components and Alkaloids in Different Types of Tobacco

ZHAO Xiaodan¹, LU Ximei¹, SHI Hongzhi^{1*}, ZENG Dailong², YANG Xingyou³, WANG Ruiyun¹

(1. Henan Agricultural University, National Tobacco Cultivation & Physiology & Biochemistry Research Center, Zhengzhou 450002, China; 2. China Tobacco Chuanyu Industrial Cooperation, Chengdu 610000, China; 3. Dazhou Tobacco Company of Sichuan, Dazhou, Sichuan 635000, China)

Abstract: Contents of neutral aroma constituents and alkaloids were compared in 5 types of tobacco (flue-cured, burley, Oriental, Maryland and sun-cured) from Sichuan Province. The results showed that total contents of neutral aroma components in flue-cured tobacco and sun-cured of Wanyuan were higher than other types of tobacco and most of indices of neutral aroma showed significant difference. Except neophytadiene other groups of neutral aroma in sun-cured of Wanyuan had the highest levels and the contents of products degraded by carotene were significantly higher than other kinds of tobacco. The contents of nicotine and normicotine in 5 types of tobacco were largely different while the anabasine and anatabine showed no significant changes. The content of normicotine and the nicotine conversion rate in burley were higher than other types obviously and that could be bad for the inner quality of tobacco.

Keywords: tobacco; type; aroma component; alkaloid

根据烟叶品质特点并考虑到调制方法和生物学特性, 我国把普通烟草 (*N. Tabacum*) 栽培类型划分为烤烟、晒烟、晾烟、白肋烟和香料烟 5 类^[1]。烟草香味物质的种类、含量及组成比例是决定烟叶香味的重要内容。有关烟叶致香成分的研究已有较长的历史, 而且一直是烟草研究的重要领域, 目前有关香味方面的研究主要集中在生态、品种、栽培条件对香气物质含量的影响等方面^[2-5], 但对不同类

型烟叶致香物质含量的比较研究不多。普通烟草属于烟碱积累型, 其烟碱含量占总生物碱含量的 93% 以上, 降烟碱含量一般不超过总生物碱含量的 3.5%^[6-7]。但在栽培品种的烟株群体中, 一些烟株会因为基因突变而形成烟碱去甲基能力, 导致烟碱含量显著降低, 降烟碱含量相应增加^[8], 由烟碱转化导致降烟碱含量增高对烟叶品质和安全性都有重要影响^[9]。我国是烟叶主要生产国, 烟草种植面积

作者简介: 赵晓丹, 女, 在读硕士, 主要从事烟草栽培和生理研究。E-mail: zxd397497717@163.com。*通信作者, E-mail: shihongzhi88@163.com

收稿日期: 2011-03-09

大,类型多,烟叶生物碱的组成对烟叶品质和安全性有直接影响。总的来看,不同烟草类型香气成分的差异对其内在品质的影响还缺乏深入全面的研究,各指标对不同类型烟草香气形成的研究空白需要进一步补充。

为此,笔者对四川省不同产区5种具有典型香气特征类型的烟草中性致香成分及生物碱组成和含量进行了对比分析,旨在明确各类型烟叶香气成分特点,为进一步研究我国烟叶质量,提高不同类型烟叶可用性提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

取2008年四川产区调制后的上二棚烟叶,包括烤烟(凉山)、白肋烟(达州)、沙姆逊香料烟(攀枝花)、马里兰烟(达州)、晒烟(万源毛烟、万源兰花烟、万源巫烟、什邡毛烟),样品来自各产地主烟区。

1.2 中性致香成分含量测定

在500 mL圆底烧瓶中加入10.000 g烟样,1.0 g柠檬酸,500 μ L内标(0.37 mg/mL硝基苯),再加入350 mL蒸馏水。安装同时蒸馏萃取装置,从冷凝管上方加入40 mL二氯甲烷于250 mL烧瓶中,待开始沸腾时进行同时蒸馏萃取,出现分层开始计时。2.5 h后,收集250 mL烧瓶中的有机相,加入10 g无水硫酸钠摇匀至溶液澄清,放置过夜,转移有机相到鸡心瓶,水浴浓缩有机相至1 mL左右,转入色谱瓶中,用GC/MS鉴定结果和NIST库检索定性,待进样分析。

采用HP5890II-5972气质联用仪对烟叶样品进行定性分析。色谱柱为HP-5(60 m \times 0.25 mm,0.25 μ m);载气及流速:He,0.8 mL/min;进样口温度250 $^{\circ}$ C;传输线温度280 $^{\circ}$ C;离子源温度177 $^{\circ}$ C;升温程序为在50 $^{\circ}$ C保持5 min,以每分钟5 $^{\circ}$ C升至120 $^{\circ}$ C,保持5 min,再以每分钟5 $^{\circ}$ C升至180 $^{\circ}$ C,保持5 min,然后以每分钟6 $^{\circ}$ C升至250 $^{\circ}$ C,保持15 min;分流比和进样量1:15,2 L;电离能70 eV;

电离方式为EI;质量数范围为50~500 amu。采用NIST02谱库检索定性。假定相对校正因子为1,采用内标法定量。

1.3 生物碱含量测定

生物碱测定采用气相色谱法。样品经烘干后粉碎,每样品称取100 mg,加0.5 mL 2 mol/L NaOH湿润,再加5 mL乙醚(含内标喹啉0.02%),摇匀后超声波萃取30 min,静置1 h后取上层清液约1 mL于色谱瓶中,进行GC分析。气相色谱仪为Agilent-6890,检测器为FID,具体操作和参数设定按Burton等^[10]的方法进行。

2 结果

2.1 中性香气成分含量

不同类型烟叶中性致香物质的种类基本相同,但含量差异显著(表1)。新植二烯含量最高,为162.18~731.92 μ g/g,其变异系数相对较小。茄酮含量也较高,其变异系数较大,其中万源巫烟茄酮含量最高,为114.88 μ g/g,是万源兰花烟含量的30.31倍。二氢猕猴桃内酯含量不同类型烟叶间变异系数最大,为121.51%。法尼基丙酮含量的变幅为9.15~23.43 μ g/g,变异系数最小。由此可知,不同类型烟草中性致香成分含量差异很大。

中性致香成分总量地方晒烟巫烟和烤烟最高,但由于烤烟中新植二烯含量高于其他类型烟叶,除新植二烯外中性致香物质总量巫烟最高,其次为香料烟和万源毛烟,兰花烟和烤烟含量较低。烤烟中的芳樟醇、 β -大马酮、香叶基丙酮、二氢猕猴桃内酯、螺岩兰草酮含量高于其他类型烟叶,苯甲醇、糠醛、2-乙酰基吡咯、2-乙酰咪喃也处于较高水平,巨豆三烯酮总量、3,4-二甲基-2,5-咪喃二酮含量低于其他类型烟叶;白肋烟的巨豆三烯酮、法尼基丙酮、茄酮、苯乙醇等含量高于烤烟,多低于地方晒烟(毛烟和巫烟);香料烟突出的特点是茄酮、糠醛含量较高,较高的茄酮含量与其腺毛分泌物含量较高有密切关系;马里兰烟多数香味成分含量与白肋烟较为接近,但茄酮含量较高;万源毛烟和什

表 1 不同烟草类型烟叶中性致香成分含量 $\mu\text{g/g}$
Table 1 The contents of neutral aroma constituents in different types of tobacco

香味物质	烤烟	白肋烟	香料烟	马里兰烟	晒烟				平均值	标准差	变异系数/%
					万源毛烟	什邡毛烟	万源巫烟	万源兰花烟			
芳樟醇	2.15	0.81	0.74	0.83	0.98	0.50	1.05	0.26	0.86	0.56	65.35
氧化异佛尔酮	0.27	0.59	0.45	0.80	0.95	0.63	0.64	0.75	0.63	0.20	31.51
4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	0.33	0.14	0.16	0.13	0.17	0.12	0.07	0.08	0.14	0.08	55.56
β -大马酮	21.58	10.81	14.82	14.57	15.57	14.15	16.97	8.69	13.63	4.73	34.72
香叶基丙酮	12.03	9.14	6.15	7.36	7.65	6.42	19.92	4.63	8.59	4.88	56.75
脱氢 β -紫罗兰酮	0.22	0.43	1.34	0.42	0.20	0.51	0.91	0.40	0.50	0.40	80.38
二氢猕猴桃内酯	3.47	0.74	0.40	0.85	0.47	0.44	0.68	0.18	0.83	1.01	121.51
巨豆三烯酮 1	0.25	3.67	3.08	3.59	3.46	3.82	8.63	5.02	3.77	2.24	59.27
巨豆三烯酮 2	0.35	14.89	11.77	14.03	14.80	16.83	36.53	22.43	15.80	9.76	61.75
巨豆三烯酮 3	0.53	0.58	0.12	0.24	0.29	0.17	0.28	0.21	0.30	0.16	52.65
3-羟基- β -二氢大马酮	1.91	0.45	2.33	0.72	0.77	0.65	0.95	0.52	0.96	0.69	71.47
巨豆三烯酮 4	2.20	0.37	0.76	0.50	1.36	0.85	2.63	0.19	1.11	0.83	74.82
螺岩兰草酮	4.80	0.83	2.54	1.47	1.29	1.72	1.55	0.72	1.77	1.26	71.30
法尼基丙酮	13.20	18.07	10.52	17.13	23.43	12.49	18.16	9.15	15.08	4.48	29.73
苯甲醛	1.27	3.23	3.76	1.56	2.66	1.79	3.24	4.85	3.11	1.48	47.54
苯甲醇	7.87	3.83	4.37	5.10	9.58	3.32	7.29	10.24	6.14	2.66	43.38
苯乙醛	1.16	0.67	2.07	0.96	3.72	0.58	3.58	1.62	1.73	1.18	68.22
苯乙醇	3.07	8.38	6.00	5.85	11.22	5.84	35.01	17.05	11.67	9.74	83.48
茄酮	40.10	48.7	107.91	99.72	97.30	60.81	114.88	3.79	71.88	36.87	51.30
糠醛	15.90	9.61	31.05	6.51	8.21	3.30	3.91	9.21	10.18	8.75	86.01
糠醇	1.96	2.18	4.39	1.99	2.34	1.00	4.16	6.75	3.33	1.89	56.65
2-乙酰呋喃	0.40	0.24	1.47	0.27	0.42	0.21	0.31	0.46	0.44	0.40	90.13
5-甲基糠醛	0.70	2.35	1.79	1.81	1.62	1.77	2.61	3.00	2.02	0.69	33.96
6-甲基-5-庚烯-2-酮	0.66	0.48	0.67	1.53	1.60	1.41	2.49	0.08	1.05	0.76	72.29
3,4-二甲基-2,5-呋喃二酮	2.65	20.05	8.72	13.54	9.36	20.03	32.19	19.58	15.52	8.61	55.49
2-乙酰基吡咯	0.44	0.11	0.09	0.17	0.27	0.44	0.31	0.59	0.30	0.17	56.72
新植二烯	731.92	422.09	211.89	372.21	404.62	336.41	347.21	192.16	353.41	170.99	48.38
总量	871.39	582.87	439.36	573.86	624.32	496.24	666.17	322.59	544.67	173.59	31.87
总量(新植二烯除外)	139.47	160.78	227.47	201.65	219.70	159.83	318.96	130.43	191.26	58.77	30.73

邡毛烟多数致香成分含量相近，但万源毛烟中性致香物质总量高于什邡毛烟，特别是氧化异佛尔酮、法尼基丙酮、苯甲醇、苯乙醛含量在所有烟叶类型中含量最高；地方晒烟巫烟香味成分含量较高，特别是一些重要的香味成分如巨豆三烯酮、茄酮、苯乙醇以及 3,4-二甲基-2,5-呋喃二酮、香叶基丙酮等含量均为最高，这与该类型烟叶留叶少，叶片油分足，颜色深，香气量大一致。兰花烟的糠醇、2-

乙酰呋喃、5-甲基糠醛、苯甲醇、苯甲醛含量高于其他类型烟叶，此外兰花烟的茄酮含量最低。

香味物质有多种分类方法，如按化学功能团分类、按香味前体物分类和按二者混合分类。为了便于分析，在此采用了按香味前体物分类的方法。中性致香物质可分为 5 大类：类胡萝卜素降解产物、芳香族氨基酸裂解产物、西柏烷类降解产物、棕色化反应产物、新植二烯(表 2)。可以看出，各类型

表 2 5 大类中性致香成分含量
Table 2 Classification analysis of neutral aroma constituents in different types of tobacco $\mu\text{g/g}$

致香成分	烤烟	白肋烟	香料烟	马里兰烟	晒烟			
					万源毛烟	什邡毛烟	万源巫烟	万源兰花烟
类胡萝卜素降解产物	63.29	61.52	55.18	52.64	71.39	59.30	108.97	53.23
芳香族氨基酸裂解产物	13.37	16.11	16.20	13.47	27.18	11.53	49.12	33.76
类西柏烷类降解产物	40.10	48.70	107.91	99.72	97.30	60.81	114.88	3.79
棕色化反应产物	22.71	35.02	48.18	25.82	23.82	28.16	45.98	39.67
新植二烯	731.92	422.09	211.89	372.21	404.62	336.41	347.21	192.16

烟叶中类胡萝卜素降解产物都较为丰富。晒烟中万源巫烟最高,达 108.97 $\mu\text{g/g}$,万源兰花烟最低。除什邡毛烟的芳香族氨基酸裂解产物含量最低外,晒烟其他 4 个品种的芳香族氨基酸裂解产物含量均较高,并显著高于香料烟、白肋烟、马里兰烟和烤烟。万源巫烟类西柏烷类降解产物含量最高,达到 114.88 $\mu\text{g/g}$,其次是香料烟和马里兰烟,万源兰花烟的类西柏烷类降解产物含量最低,仅为 3.79 $\mu\text{g/g}$ 。烟叶不同类型间类西柏烷类降解产物含量差异很大。总体来说,香料烟>马里兰烟>晒烟>白肋烟>烤烟。晒烟中万源巫烟棕色化反应产物含量最高,其次是万源兰花烟、什邡毛烟,万源毛烟最低。其他 4 种类型烟叶,香料烟>白肋烟>马里兰烟>烤烟。新植二烯为烟叶重要的萜烯类化合物,其本身不仅具有一定的香气,而且可分解转化形成低分子香味成分。表 2 的数据还表明,不同类型晒烟新植二烯含量也有一定差异。

2.2 生物碱含量

本研究应用气相色谱法(GC/MS)共检测了 4 种生物碱成分(表 3)。不同烟草类型烟叶所含生物碱的种类相同,含量却有所差异。烟碱的平均含量最高,假木贼碱最低。生物碱含量不同烟叶类型间存在广泛变异,万源巫烟的总生物碱和烟碱含量分别是万源兰花烟的 4.85 和 4.84 倍。除万源兰花烟以外,其他烟草总生物碱和烟碱含量顺序为:晒烟>白肋烟>烤烟>马里兰烟>香料烟。

降烟碱是烟碱在烟碱去甲基酶的作用下脱去甲基形成的,烟碱转化导致烟碱含量降低,降烟碱含量增高,使烟叶风格程度下降,香气量减少,有害成分烟草特有亚硝胺增加^[11-12]。不同类型烟草间均存在着烟碱转化现象。白肋烟降烟碱的含量和烟碱转化率明显高于其他类型烟叶;烤烟的烟碱转化率最低,为 0.65%,其次为巫烟;香料烟和马里兰烟烟碱转化率也相对较高,说明存在烟碱转化问题,但相对于白肋烟 10.76%的烟碱转化率而言,还是较低的。

3 讨论

本试验结果表明,各类型烟叶中新植二烯的含量都占绝对优势,这与已有的报道结果相同^[13]。而

新植二烯在烤烟中的含量远远高于其他类型烟叶,新植二烯本身具烤烟味,进一步降解的产物能增加烤烟香气并具有强烈的清香气,由此推断新植二烯可能是形成烤烟清香特色的一种重要成分,这与任民等^[14]的研究结果相一致。通过对中性致香成分的分类比较发现,不同品种晒烟间各类中性致香物质含量变幅跨度很大。刘彩云等^[15]也认为,不同烟草类型在致香成分上具有一定的相似性,但相互间烟叶的香气质和香气量差异很大。本研究得出,地方晒烟中万源巫烟的各类中性致香成分均远远高于其他地方晒烟,表现最好。其他 4 种类型烟叶,烤烟中的类胡萝卜素降解产物和新植二烯含量最高,类胡萝卜素的降解和热裂解产物可生成近百种香气化合物,这些化合物是形成烤烟细腻、高雅、清新香气的主要成分,类胡萝卜素和新植二烯都会对形成烤烟的清香风格产生积极的影响。杨虹琦等^[16]的试验也证明,新植二烯和类胡萝卜素降解物各组分之间的含量的协调性可能是烟叶表现出独特的清香型和香气质醇和的原因所在。香料烟的芳香族氨基酸类、西柏烷类和棕色化反应产物最高,这些化合物及其降解产物是造成香料烟香气浓郁、醇厚、饱满的重要因素。马里兰烟各类致香成分含量与白肋烟较为接近,但茄酮含量较高。不同类型烟叶之间致香物质的含量和类群存在差异性,这可能是导致不同类型烟叶表现出不同的香吃味质量和风格的重要原因。今后将进一步研究不同种类致香成分组成和比例对烟叶香气质和香气量的影响,在大田生产、调制过程及卷烟产品配方设计中创造条件来促进香气成分的形成和转化,提高香味品质。

不同类型烟叶烟碱向降烟碱转化存在明显差异,这可能是遗传因素所致,也可能与不同类型烟叶不同的调制方式有关。白肋烟降烟碱的含量和烟碱转化率明显高于其他类型烟叶,因此对我国白肋烟杂交种进行遗传改良和群体纯化是当务之急。香料烟、马里兰烟和地方晒烟虽然转化程度相对于白肋烟较低,但均存在烟碱转化问题,这与史宏志等研究结果一致^[7]。转化型烟叶生物碱的组成与正常烟叶相比有显著差异,对烟叶香吃味品质有不利的影响。如何降低烟草中的烟碱转化率并减少其对烟叶品质的影响,还有待于进一步研究。

表 3 生物碱含量及烟碱转化率 %
Table 3 The alkaloid content and nicotine conversion rate in different types of tobacco

项目	烤烟	白肋烟	香料烟	马里兰烟	晒烟			
					万源毛烟	什邡毛烟	万源巫烟	万源兰花烟
烟碱	2.45	4.30	1.50	2.09	4.72	5.93	7.54	1.56
降烟碱	0.02	0.52	0.05	0.06	0.10	0.14	0.14	0.07
假木贼碱	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01
新烟草碱	0.12	0.09	0.04	0.10	0.15	0.15	0.30	0.02
总生物碱	2.59	4.91	1.60	2.28	4.98	6.23	8.01	1.65
烟碱转化率	0.65	10.76	3.15	2.97	2.01	2.30	1.81	4.29

4 结 论

(1) 不同类型烟叶的中性致香成分含量和组成比例差异较为显著,烟叶中的各致香物质指标含量对其香吃味的形成有着密切的联系。芳樟醇、4-乙烯基-2-甲氧基苯酚、 β -大马酮和香叶基丙酮等 7 种物质在烤烟中的含量以及巨豆三烯酮类、苯乙醇等 5 种物质在万源巫烟中的含量最高,这与其中性致香成分总量较高一致。巨豆三烯酮 4、苯甲醇和糠醇等 5 种物质含量两个极值均在晒烟类别中,说明晒烟的中性致香成分变异系数较高,而其他类型烟叶各指标含量较为适中。

(2) 不同类型烟叶生物碱含量以烟碱和降烟碱含量差异变化较大,而假木贼碱和新烟草碱含量均较低且稳定。不同类型烟叶烟碱向降烟碱转化存在明显差异,白肋烟降烟碱的含量和烟碱转化率最高,烤烟的降烟碱含量和烟碱转化率最低,香料烟、马里兰烟和地方晒烟均存在烟碱转化问题。因此需要在烟叶群体中正确鉴别和去除烟碱转化株系,保证烟叶化学成分协调,实现烟叶优质生产。

参考文献

- [1] 中国农业科学院烟草研究所. 中国烟草栽培学[M]. 上海:上海科学技术出版社, 2005: 5-8.
- [2] 周淑平,肖强,陈叶君,等. 不同生态地区初烤烟叶中重要致香物质的分析[J]. 中国烟草学报, 2004, 10(1): 9-16.
- [3] 汪耀富,高华军,刘国顺,等. 不同基因型烤烟叶片致香物质含量的对比分析[J]. 中国农学通报, 2005, 21(5): 117-120.
- [4] 赵铭钦,李晓强,韩静,等. 不同基因型烤烟中性致香物质含量的研究[J]. 中国烟草学报, 2008, 14(3): 46-50.
- [5] 史宏志,韩锦峰,刘国顺,等. 烤烟碳氮代谢与烟叶香吃味关系的研究[J]. 中国烟草学报, 1998, 4(2): 56-62.
- [6] 史宏志,张建勋. 烟草生物碱[M]. 北京:中国农业出版社, 2004.
- [7] 史宏志,黄元炯,刘国顺,等. 我国烟叶和卷烟生物碱含量和组成比例分析[J]. 中国烟草学报, 2001(2): 8-12.
- [8] 史宏志,李进平, Bush L P, 等. 白肋烟杂交种及亲本烟碱转化株的鉴别[J]. 中国烟草学报, 2005(4): 28-31.
- [9] 史宏志,李进平, Bush L P, 等. 烟碱转化率与卷烟感官评吸品质和烟气 TSNA 含量的关系[J]. 中国烟草学报, 2005(2): 9-14.
- [10] Burton H R, Bush L P, Djordjevic M V. Influence of temperature and humidity on accumulation of tobacco-specific nitrosamines in stored burley tobacco[J]. J Agr Food Chem, 1989, 37: 1372-1377.
- [11] 史宏志,李进平, Bush L P, 等. 烟碱转化率与卷烟感官评吸品质和烟气 TSNA 含量的关系[J]. 中国烟草学报, 2005, 11(2): 9-14.
- [12] 史宏志, Bush L P, Krauss M. 烟碱向降烟碱转化对烟叶麦斯明和 TSNA 含量的影响[J]. 烟草科技, 2004(10): 27-30.
- [13] 史宏志,韩锦峰,官春云. 烟叶香气前体物在成熟和调制过程中的变化[J]. 作物研究, 1996, 10(2): 22-25.
- [14] 任民,王日新,贾兴华,等. 普通烟草种内主要栽培类型间烟叶香味成分的比较与分析[J]. 中国烟草科学, 2008, 29(6): 36-41.
- [15] 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.
- [16] 杨虹琦,周冀衡,罗泽民,等. 不同产区烤烟中质体色素及降解产物的研究[J]. 西南农业大学学报, 2004, 26(5): 640-644.