

引文格式: 李振杰, 蒋昆明, 刘泽, 等. 云产硃砂烟的化学特征研究[J]. 云南农业大学学报(自然科学), 2023, 38(1): 173–180.
DOI: 10.12101/j.issn.1004-390X(n).202202031

云产硃砂烟的化学特征研究*

李振杰¹, 蒋昆明^{1,2}, 刘泽¹, 解燕³, 刘志华¹, 杜倩文⁴, 刘加红^{3**}, 姜永雷^{5**}

(1. 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 云南省烟草化学重点实验室, 云南昆明 650231;
2. 云南师范大学化学化工学院, 云南昆明 650500; 3. 云南省烟草公司曲靖市公司, 云南曲靖 655000;
4. 云南农业大学烟草学院, 云南昆明 650201; 5. 云南省烟草农业科学研究院, 云南昆明 650031)

摘要:【目的】分析云产硃砂烟(云烟97变异株)的化学特征, 为硃砂烟的培育、调制、生产和研发提供依据。【方法】选取云烟97和云产硃砂烟为研究对象, 通过连续流动分析仪、超高效液相-质谱法、热重和热解-气相色谱-质谱联用等检测方法, 对比分析云烟97和硃砂烟的常规化学成分、6种生物碱和热解产物的差异。【结果】(1) 硃砂烟的总氮、还原糖和氯离子含量高于云烟97, 其中, 硃砂烟的氯离子含量是云烟97的4.92倍; (2) 硃砂烟的烟碱含量(4 876 μg/g)远低于云烟97的烟碱含量(19 258 μg/g), 而硃砂烟的降烟碱、麦斯明和可替宁含量高于云烟97; (3) 硃砂烟可热解出较多的酸类、酯类、酮类和碱类等香气成分。【结论】云产硃砂烟的糯米香气与热解产生的降烟碱、二烯烟碱、麦斯明、2,3'-联吡啶、2-(3-吡啶基)1H-吡咯、N-丙基去甲烟碱、糠醇、5-羟甲基糠醛和2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮密切相关。

关键词: 云烟97; 硃砂烟; 热解; 化学特征

中图分类号: S572.01

文献标志码: A

文章编号: 1004-390X(2023)01-0173-08

Study on Chemical Characteristics of Yunnan Cherry-red Tobacco

LI Zhenjie¹, JIANG Kunming^{1,2}, LIU Ze¹, XIE Yan³, LIU Zhihua¹, DU Qianwen⁴,
LIU Jiahong³, JIANG Yonglei⁵

(1. Yunnan Key Laboratory of Tobacco Chemistry, R&D Center of China Tobacco Yunnan Industry Co., Ltd., Kunming 650231, China; 2. Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China; 3. Qujing Tobacco Company of Yunnan Province, Qujing 655000, China;
4. College of Tobacco Science, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;
5. Yunnan Academy of Tobacco Agricultural Science, Kunming 650031, China)

Abstract: [Purpose] To analyze the chemical characteristics of cherry-red tobacco providing basis for the cultivation, curing, production and research of cherry-red tobacco. [Methods] Comparative analysis of conventional chemical composition, six alkaloids and pyrolysis in Yunyan97 tobacco and

收稿日期: 2022-02-19

修回日期: 2022-11-14

网络首发日期: 2023-02-03

*基金项目: 中国烟草总公司云南省公司重点项目(2019530000241024); 云南中烟科技项目(2021JC04); 云南中烟技术中心科技项目(11300295)。

作者简介: 李振杰(1982—), 男, 河南周口人, 博士, 助理研究员, 主要从事烟草化学研究。

E-mail: kmlizhenjie@163.com

**通信作者 Corresponding authors: 刘加红(1970—), 男, 云南曲靖人, 硕士, 高级农艺师, 主要从事烟草栽培研究。E-mail: 1015333785@qq.com; 姜永雷(1988—), 男, 河南周口人, 博士, 助理研究员, 主要从事烟草调制技术研究。E-mail: jiangyatas@163.com

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/53.1044.S.20230202.2233.001.html>



Yunnan cherry-red tobacco through the equipments and methods refer to the continuous flow analyzer, ultra high performance liquid-mass spectroscopy and thermogravimetric and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. [Results] 1) The content of total nitrogen, reducing sugars and chloride ions in cherry-red tobacco were higher than those in Yunyan97, and the content of chloride ions in cherry-red tobacco was 4.92 times that in Yunyan97. 2) The content of nicotine in cherry-red tobacco (4 876 $\mu\text{g/g}$) was lower than that in Yunyan97 (19 258 $\mu\text{g/g}$), while the content of nornicotine, mesmine and cotinine were higher than those in Yunyan97. 3) Cherry-red tobacco could be pyrolyzed to produce acid, ester, ketone and alkali aroma components. [Conclusion] The smell like glutinous rice fragrant of Yunnan cherry-red tobacco is closely related to the contents of nornicotine, dienicotine, mesmin, 2,3'-bipyridine, 2-(3-pyridinyl) 1H-pyrrole, N-propyl nornicotine, furfuryl alcohol, 5-hydroxymethylfurfural and 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one produced by pyrolysis.

Keywords: Yunyan97; cherry-red tobacco; pyrolysis; chemical characteristics

硃砂烟烟叶及卷烟制品燃烧时具有特殊的糯米香, 是一种特色鲜明的烟叶资源, 在卷烟和香料等领域具有广阔的应用前景。硃砂烟烟叶具有深红和棕红色的硃砂斑点, 国外称之为“樱桃红(cherry-red)”烟叶, 是基因变异的结果^[1-2]。云南产硃砂烟是一种烤烟尼古丁的转化株^[3], 在传统卷烟中具有较为充足的香气和较高的香气质^[4], 比 K326 和云烟 97 等烟叶品种更适用于加热卷烟^[5]。邹聪明等^[6]认为硃砂烟的外观特征是由于烟叶烘烤过程中, 去甲基烟碱和醌类成分发生反应产生红色成分, 导致硃砂烟硃砂斑点, 并建立了一种提高烟株中下部烟叶硃砂烟比例的烘烤方法。刘哲等^[4]为分析硃砂烟叶和普通烟叶香气成分的差异及其对卷烟烟气感官质量的影响, 采用顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱联用(HS-SPME-GC/MS)法分析 2 种烟叶样品发现: 除烟碱外, 硃砂烟中醇类和酯类等香气成分高于普通烟叶。李勇等^[7]为研究硃砂烟糯米香风味的成分基础, 采用同时蒸馏萃取-气相色谱-质谱法进一步分析了硃砂烟的香气成分, 认为 3-氧代- α -紫罗兰酮等 8 种香气成分的含量与硃砂烟的颜色呈正相关。课题组在研究中发现云烟 97 变异株的出砂率达到 39.14%, 所感知到的糯米香与硃砂烟的受热有关。基于此, 本研究以云烟 97 和云烟 97 变异株(以下简称“硃砂烟”)烟叶为对象, 从常规化学成分、6 种生物碱和热稳定性揭示硃砂烟的化学特征, 以期对硃砂烟的培育、调制、生产和研发提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

样品以曲靖市烟草专卖局(公司)筛选的云烟 97 和硃砂烟为试验材料, 种植于云南省曲靖市马龙区旧县街道袜度村。按照常规的栽培措施进行移栽和田间管理, 选择成熟度一致的烟叶进行采烤, 烘烤过程中两者采取的烘烤工艺曲线一致, 均由云南省烟草农业科学研究院推荐。烘烤过后, 选择相同部位的烟叶(中部叶)用粉碎机粉碎, 过 40 目筛, 所得的烟叶粉末进行各项化学成分的分析测定。

所采用的仪器包括: 电子天平, BT224S 型, 灵敏度为 0.1 mg, 德国赛多利斯科学仪器有限公司; 连续流动分析仪, AA3 型, 德国 BranLuebbe 公司; 热失重分析仪, TGA4000 型, 美国 Perkin-Elmer 公司; 高效液相色谱-质谱联用仪: Quattro Premier XE 型, 美国 Waters 公司; 热解-气相色谱-质谱联用仪, Pyroprobe 5250T 型, 美国 CDS 公司; Agilent 7890A/5975C 型气相色谱/质谱联用仪, 美国 Agilent 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 常规化学成分测定

总植物碱含量按照 YC/T 468—2013《烟草及烟草制品 总植物碱的测定 连续流动法》测定; 总氮含量按照 YC/T 161—2002《烟草及烟草制品 总氮的测定 连续流动法》测定; 总糖和还原糖含量按照 YC/T 159—2002《烟草及烟草制

品 水溶性糖的测定 连续流动法》测定; 钾含量按照 YC/T 217—2007《烟草及烟草制品 钾的测定 连续流动法》测定; 氯含量按照 YC/T 162—2002《烟草及烟草制品 氯的测定 连续流动法》测定。

1.2.2 生物碱的测定

参照文献 [8] 的方法, 采用超高效液相色谱-质谱联用方法测定云烟 97 和硃砂烟中的 6 种生物碱含量。

1.2.3 热解产物的测定

(1) 热失重方法

样品分析前, 为了除去炉体内杂质, 将热重分析仪在 800 ℃ 条件下保持 10 min。称取烟叶粉末 5 mg (精确至±0.2 mg) 置于热重分析仪的坩埚中, 在 20 mL/min 的空气流速下进行测试。升温程序设置为: 初始温度 30 ℃, 以 10 ℃/min 的速率升至 900 ℃。对 2 种样品的热重曲线、微商热重曲线和差示扫描量热曲线进行分析。

(2) 热解-气相色谱-质谱联用方法

加热卷烟的温度一般低于 350 ℃, 而传统卷烟的燃烧温度一般为 700~900 ℃, 参照文献 [9-10] 研究两种烟叶分别在 300、500 和 700 ℃ 温度下的热解情况。样品前处理: 称取 2 种烟叶粉末各 2.0 mg (精确至±0.2 mg) 置于热解仪的石英管中, 两端以石英棉堵塞, 然后将石英管放入热解仪中。升温程序设置为: 初始温度 150 ℃, 保持 5 s, 以 10 ℃/min 的速率升至 300 ℃, 保持 5 s;

再以 10 ℃/min 的速率升至 500 ℃, 保持 5 s; 最后以 10 ℃/min 的速率升至 700 ℃, 保持 5 s。

气相条件: 色谱柱为 HP-5MS 熔融石英毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 载气为氦气 (纯度为 99.999%); 流速为 1 mL/min; 升温程序设置为: 初始温度 40 ℃, 保持 3 min, 以 10 ℃/min 的速率升至 240 ℃; 再以 20 ℃/min 的速率升至 280 ℃; 进样口温度: 280 ℃; 分流比为 20 : 1; 传输线温度: 280 ℃。

质谱条件: 电子轰击电离源 (EI), 电离能为 70 eV; 全扫描方式, 扫描范围为 29~450 amu; 对热解产物中的挥发性成分采用 NIST 2008 和 WILEY07 标准谱库检索定性, 采用峰面积归一化法定量。

1.3 数据处理

采用 Origin 2018 软件绘图, 采用 SPSS 19.0 软件进行数据统计分析, 云烟 97 和硃砂烟之间各指标采用配对 *t* 检验法检验差异显著性。数据均以“平均值±标准差”表示。

2 结果与分析

2.1 云烟 97 和硃砂烟的常规化学成分分析

由表 1 可知: 除钾离子外, 硃砂烟的总氮、总糖、还原糖和氯离子含量均极显著高于云烟 97。其中, 硃砂烟的氯离子含量是云烟 97 的 4.92 倍。

表 1 云烟 97 和硃砂烟中常规化学成分的含量

Tab. 1 Conventional chemical components content of Yunyan97 and cherry-red tobacco (CRT) %

样品 samples	总氮 total nitrogen	总糖 total sugar	还原糖 reducing sugar	钾离子 potassium ions	氯离子 chloride ions
云烟 97 Yunyan97	1.86±0.02 B	28.82±0.17 B	23.82±0.75 B	2.77±0.02 a	0.26±0.01 B
硃砂烟 CRT	2.56±0.02 A	29.36±0.05 A	28.73±0.07 A	2.72±0.01 b	1.28±0.01 A

注: 同列不同的大、小写字母分别表示差异极显著($P<0.01$)和差异显著($P<0.05$); 下同。

Note: Different uppercase and lowercase letters in the same column indicates extremely significant ($P<0.01$) and significant ($P<0.05$) differences; the same as below.

2.2 云烟 97 和硃砂烟的 6 种生物碱分析

由表 2 可知: 相比云烟 97, 硃砂烟中烟碱、降烟碱、麦斯明和可替宁含量存在极显著差异 ($P<0.01$), 6 种生物碱的总量也存在极显著差异 ($P<0.01$), 新烟草碱和假木贼碱含量具有显著差异 ($P<0.05$)。其中, 硃砂烟的降烟碱、麦斯明和可替宁含量水平分别升高了 8.36 倍、4.23 倍和 17 倍。

2.3 云烟 97 和硃砂烟的热稳定性分析

2.3.1 云烟 97 和硃砂烟的热失重分析

由图 1 可知: 硃砂烟和云烟 97 的热重曲线无明显区别; 2 种烟叶的热失重 (微商热重曲线) 分为 4 个阶段, 分别为蒸馏、裂解、燃烧和碳化阶段^[11], 且云烟 97 和硃砂烟在第 3 阶段的失重比例相差最大 (表 3), 表明硃砂烟中的碳水化合物、高沸点化合物和纤维素的含量比云烟 97 高。

表 2 云烟 97 和硃砂烟中 6 种生物碱的含量

Tab. 2 Content of six kinds of alkaloids in Yunyan97 and cherry-red tobacco (CRT) μg/g

样品 samples	烟碱 nicotine	降烟碱 nornicotine	新烟草碱 neonicotine	假木贼碱 anabasine	麦斯明 myosine	可替宁 cotinine	总量 total
云烟 97 Yunyan97	19 258±128 A	409±1 B	904±25 b	149±5 b	64±6 B	8±2 B	20 793±20 A
硃砂烟 CRT	4 876±22 B	3 829±28 A	1 248±48 a	121±12 a	335±13 A	144±15 A	10 553±19 B

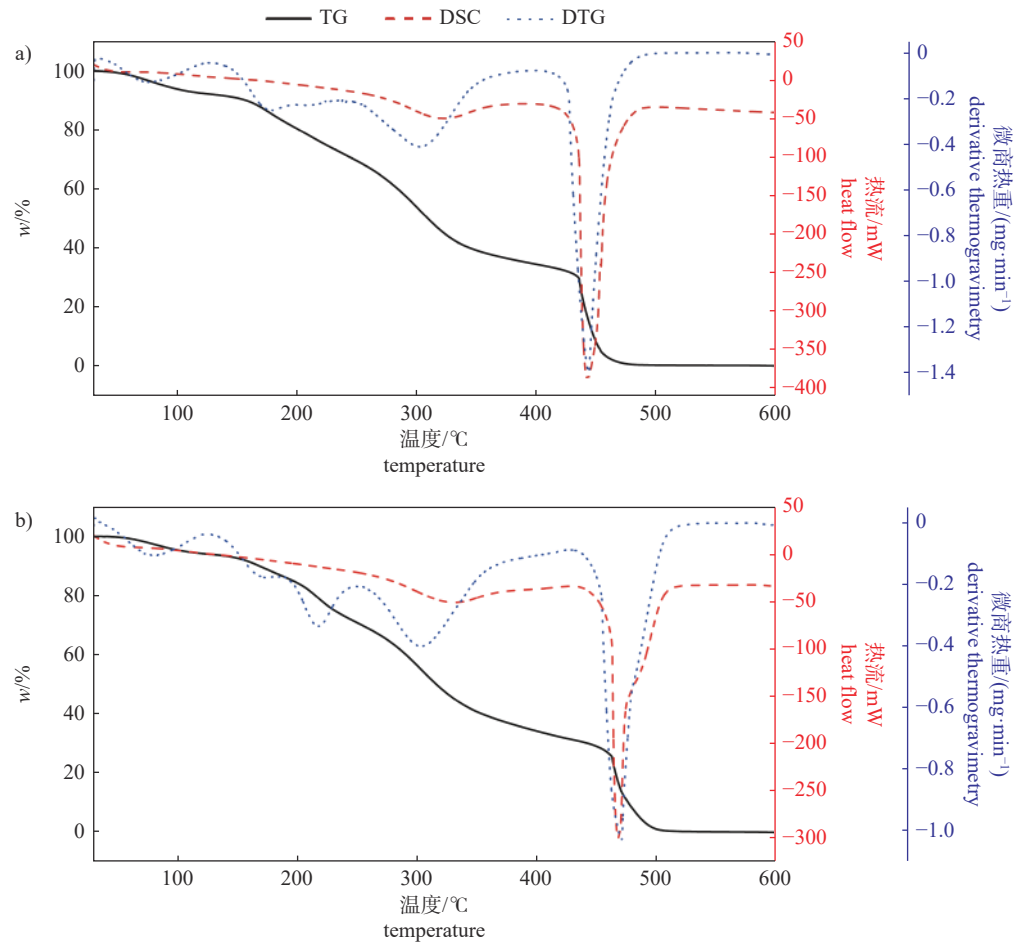


图 1 云烟 97 (a) 和硃砂烟 (b) 在空气流速下的热重 (TG)、微商热重 (DTG) 和差示扫描量热 (DSC) 曲线

Fig. 1 Thermogravimetric (TG), derivative thermogravimetric (DTG) and differential scanning calorimetry (DSC) curves of Yunyan97 (a) and cherry-red tobacco (b) in air

由图 1 还可知：2 种烟叶的差示扫描量热 (DSC) 曲线相似，云烟 97 的 DSC 曲线出现 1 个较为平缓的放热峰，峰值为 322.38 °C，热焓变为 1.46 J/g，随后出现 1 个较大的吸热峰，峰值为 462.83 °C，热焓变为 7.34 J/g。硃砂烟的 DSC 曲线存在一肩峰，而云烟 97 的 DSC 曲线更加的平滑。硃砂烟的 DSC 曲线出现 1 个较为平缓的放热峰，峰值为 326.81 °C，热焓变为 1.26 J/g，随后出现 1 个较大的吸热峰，峰值为 481.28 °C，热焓变为 5.14 J/g。

2.3.2 云烟 97 及硃砂烟的热解产物分析

硃砂烟在 300、500 和 700 °C 的离子总量均高于云烟 97 烟叶 (图 2)。由表 4 可知：云烟 97 热解化学成分共 50 种，其中醇类 2 种，醛类 4 种，酸类 9 种，酯类 9 种，酮类 10 种，碱类 6 种，其他成分 10 种；硃砂烟热解化学成分共 75 种，其中醇类 3 种，醛类 5 种，酸类 12 种，酯类 13 种，酮类 15 种，碱类 14 种，其他成分 13 种。300 °C 时，云烟 97 和硃砂烟的热解产物较少；500 °C 时，热解产物增加明显；700 °C

表 3 云烟 97 和硃砂烟的热失重差异
Tab. 3 Thermo-gravimetric differences of Yunyan97 and cherry-red tobacco (CRT)

失重过程 the course of weight loss	温度范围/℃ temperature range		失重比例/% weight loss ratio	
	云烟 97 Yunyan97	硃砂烟 CRT	云烟 97 Yunyan97	硃砂烟 CRT
第1阶段 the first stage	30~121.81	30~117.23	7.45	5.61
第2阶段 the second stage	121.81~241.50	117.23~243.22	20.10	21.62
第3阶段 the third stage	241.50~380.85	243.22~403.13	30.26	34.22
第4阶段 the fourth stage	380.85~524.04	403.13~543.06	31.61	30.62

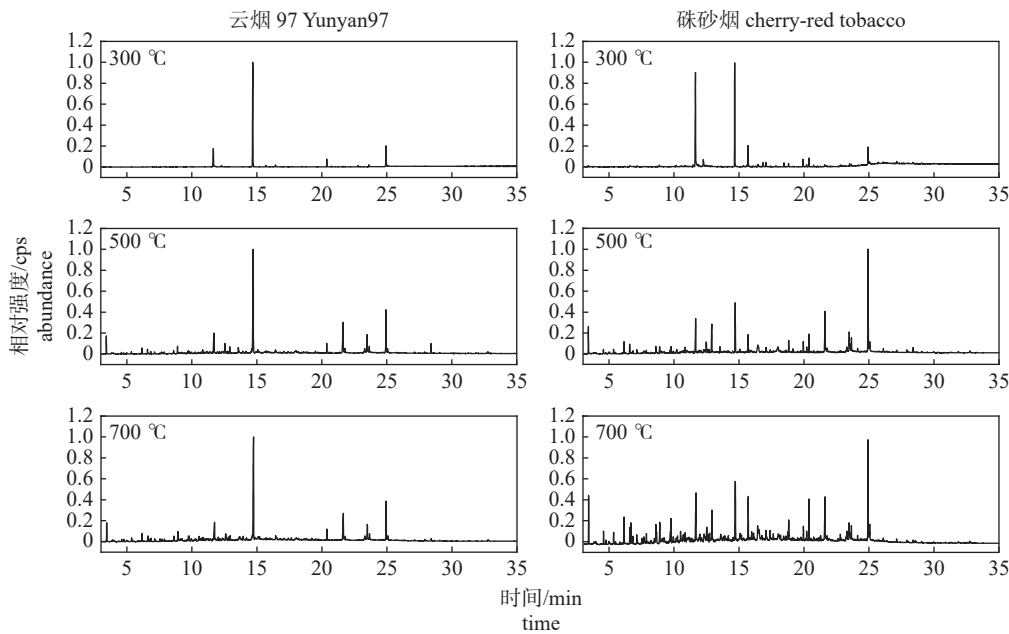


图 2 云烟 97 和硃砂烟的热解总离子流色谱图
Fig. 2 Total ion flow chromatogram of pyrolysis of Yunyan97 and cherry-red tobacco

时，热解产物继续增加，说明烟叶中的成分热解程度越来越充分。

由表 4 还可知：300 ℃ 时，硃砂烟的热解产物中 6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮含量最高 (37.73%)，其次是烟碱 (27.45%)；云烟 97 的热解产物中烟碱含量最高 (64.58%)，其次是 6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮 (14.57%)。700 ℃ 时，硃砂烟的热解产物中烟碱含量最高 (9.51%)，其次是油酸酰胺 (8.83%)；云烟 97 热解产物中烟碱含量最高 (32.82%)，其次是棕榈酸 (8.51%)。

由表 5 可知：300 ℃ 时，硃砂烟中酮类成分的含量最高 (41.78%)，云烟 97 中碱类成分的含量最高 (66.83%)；500 ℃ 时，硃砂烟中其他类成分的含量最高 (27.19%)，云烟 97 中碱类成分的含量最高 (36.45%)；700 ℃ 时，硃砂烟和云烟 97 中碱类成分的含量均最高 (25.05% 和 36.89%)。

3 讨论

本研究基于硃砂烟叶中常规化学成分、6 种生物碱的含量水平，从热失重和热解产物的释放剖析云产硃砂烟的化学特征。云烟 97 及其变异株 (硃砂烟) 中的总糖和还原糖等常规化学成分及含量水平决定二者的热失重和热解产物的差异。相比云烟 97，较高的氯离子含量是硃砂烟的一个化学特征。

烟碱和降烟碱等生物碱是烟草及其制品中常见的化学成分，也是评价烟叶质量和影响卷烟感官质量的重要指标。云产硃砂烟中 6 种生物碱的含量与文献 [5] 报道一致，这可能是因为烟叶中的烟碱受温度和酶等因素的影响，部分转化为降烟碱、麦斯明和可替宁^[12]，其含量可影响烟叶热解产物中含氮化合物 (碱性) 的种类及相对含量。

表 4 云烟 97 和硃砂烟热解产物的相对含量

Tab. 4 Relative content of pyrolysis products of Yunyan97 (Y97) and cherry-red tobacco (CRT)

%

类别 category	保留时间/min retention time	裂解产物 pyrolysis product	300 °C		500 °C		700 °C	
			云烟 Y97	硃砂 CRT	云烟 Y97	硃砂 CRT	云烟 Y97	硃砂 CRT
醇类 alcohol	3.84	乙二醇 ethylene glycol	—	—	0.40	—	—	—
	6.60	糠醇 furfuryl alcohol	0.16	0.76	0.98	1.55	1.09	1.88
	9.04	3-羟基四氢呋喃 3-hydroxytetrahydrofuran	—	—	—	0.58	—	—
醛类 aldehyde	6.16	糠醛 furfural	—	—	1.17	1.80	1.43	2.43
	8.61	5-甲基糠醛 5-methyl furfural	—	—	0.80	1.12	1.67	2.08
	12.94	5-羟甲基糠醛 5-hydroxymethylfurfural	0.29	0.58	1.63	5.82	0.94	4.12
	15.34	香兰素 vanillin	—	0.56	—	—	—	—
	15.81	4-乙基-3,5-二甲基-1H-吡咯-2-甲醛 4-ethyl-3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2-carbaldehyde	—	—	0.51	0.55	0.59	1.06
酸类 acid	3.98	丙烯酸 acrylic acid	—	—	—	—	—	0.63
	8.91	苯酚 phenol	—	—	2.35	1.52	2.77	2.58
	10.55	对甲酚 <i>p</i> -cresol	—	—	0.42	0.51	1.10	1.25
	10.79	愈创木酚 guaiacol	—	0.53	—	0.82	—	0.67
	12.02	对乙基苯酚 4-ethylphenol	—	0.85	—	—	0.89	0.73
	12.59	邻苯二酚 pyrocatechol	—	—	2.67	2.25	2.60	2.47
	13.63	对苯二酚 hydroquinone	—	—	2.00	1.60	1.11	1.60
	14.19	对乙烯基愈疮木酚 <i>p</i> -vinyl guaiacol	—	—	—	—	0.68	0.57
	15.08	4-乙基间苯二酚 4-ethylresorcinol	—	—	0.46	0.82	—	0.78
	21.64	棕榈酸 palmitic acid	0.26	0.59	10.10	8.92	8.51	5.32
	23.31	亚麻酸 linolenic acid	—	—	1.56	1.57	1.34	1.73
	23.49	硬脂酸 stearic acid	—	0.57	5.19	3.37	4.11	1.77
酯类 ester	5.00	乙酸甲酯 methyl acetate	—	—	—	0.47	—	—
	5.36	丙酮酸甲酯 methyl pyruvate	—	—	0.47	0.73	0.83	1.32
	6.85	乙二醇二乙酸酯 ethylene glycol diacetate	—	—	0.47	0.50	0.55	0.75
	7.69	γ -巴豆酰内酯 γ -crotonolactone	—	—	0.47	0.61	0.57	0.76
	11.16	2-糠酸甲酯 methyl 2-furoate	—	—	0.76	—	0.79	—
	11.37	丙位壬内酯 nonanolactone	0.39	0.72	0.44	—	0.64	0.51
	12.13	α -D-五乙酰葡萄糖酯 pentaacetate glucose	—	3.89	0.43	0.60	0.93	0.64
	12.35	丙位庚内酯 4-heptanolide	—	—	—	0.52	0.52	—
	14.55	三醋酸甘油酯 triacetin	0.28	—	0.42	—	—	—
	20.75	邻苯二甲酸二异丁酯 diisobutyl phthalate	—	0.53	—	—	—	—
	21.25	棕榈酸甲酯 methyl palmitate	0.19	—	—	—	—	—
	21.78	东莨菪内酯 scopoletin	0.28	—	0.88	0.72	0.72	—
	26.11	邻苯二甲酸二丙酯 dipropyl phthalate	—	0.48	—	0.50	—	—
酮类 ketone	3.44	羟基丙酮 dihydroxyacetone	0.20	0.50	2.74	3.28	2.72	3.75
	7.14	4-环戊烯-1,3-二酮 4-cyclopentene-1,3-dione	—	—	—	—	0.55	—
	7.88	1,2-环戊二酮 cyclopentane-1,2-dione	—	—	0.40	0.56	0.48	0.88
	8.87	2,4-二羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃-3-酮 2,4-hydroxy-2,5-dimethylfuran-3(2H)-one	0.39	0.44	—	—	—	—
	9.24	1,2-环己二酮 1,2-cyclohexanedione	—	—	0.39	0.44	—	—
	9.73	甲基环戊烯醇酮 methyl cyclopentenolone	—	—	0.47	0.44	0.87	1.07
	9.94	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮 2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one	—	—	—	—	0.69	0.85
	10.25	2,5-二甲基-3,4-(2H,5H)-呋喃酮 2,5-dimethyl-3,4(2H,5H)-furanone	0.19	0.44	0.57	0.85	0.49	0.99
	10.71	二氢-1-甲基-2,4(1H,3H)-嘧啶二酮 1-methyl-dihydro-pyrimidine-2,4-dione	—	—	—	—	—	0.61
	11.73	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4(H)-pyran-4-one	14.57	37.73	7.18	6.80	7.00	6.94
	12.34	3,5-二羟基-2-甲基-4H-吡喃-4-酮 2-methyl-3,5-dihydroxy-4H-pyran-4-one	1.22	—	0.94	0.73	0.82	0.88

表4 (续)

类别 category	保留时间/min retention time	裂解产物 pyrolysis product	300 ℃		500 ℃		700 ℃	
			云烟 Y97	硃砂 CRT	云烟 Y97	硃砂 CRT	云烟 Y97	硃砂 CRT
碱类 alkali	13.69	胡椒酮 piperitone	—	—	—	—	0.69	—
	19.93	4,5-二甲基-1,3-异苯并呋喃二酮 4,5-dimethyl-isobenzofuran-1,3-dione	—	2.66	—	1.69	—	—
	23.56	4-叔丁基苯丙酮 4-t-butyl propiophome	—	—	—	0.87	—	0.63
	4.57	吡啶 pyridine	—	—	—	0.59	—	1.21
	6.69	3-甲基吡啶 3-picoline	—	—	—	—	—	2.11
	8.66	3-乙烯基吡啶 3-ethenylpyridine	—	—	—	—	—	1.04
	10.85	3-甲氨基丙胺 3-methylaminopropylamine	—	—	0.67	—	0.60	0.88
	13.93	吲哚 indole	—	—	0.67	—	1.12	—
	14.73	烟碱 nicotine	64.58	27.45	32.07	9.25	32.82	9.51
	15.20	3-甲基吲哚 3-methylindole	—	—	0.38	—	0.48	—
	15.71	麦斯明 myosmine	0.92	6.30	0.44	2.40	0.67	4.06
	16.44	二烯烟碱 b-nicotyrine	0.93	0.65	1.69	4.45	1.20	3.62
其他 other	16.49	假木贼碱 anabasine	—	0.80	—	—	—	—
	16.85	新烟草碱 anatabine	0.17	1.56	—	—	—	—
	17.08	2,3'-联吡啶 2,3'-bipyridine	0.23	1.63	0.40	0.88	—	1.47
	17.40	2-(3-吡啶基)1H-吡咯 2-(3-pyridyl) 1H-pyrrole	—	—	—	0.66	—	1.16
	18.82	N'-丙基去甲烟碱 N'-propyl nornicotine	—	1.07	—	1.44	—	—
	9.78	柠檬烯 limonene	—	—	0.41	0.82	0.77	1.87
	12.64	1,4:3,6-二脱水- α -D-吡喃葡萄糖 1,4:3,6-dihydro- α -D-glucopyranose	—	—	—	0.51	—	0.83
	12.80	2,3-二氢苯并呋喃 2,3-dihydrobenzofuran	0.24	—	0.45	0.52	0.65	1.03
	16.52	辛基- β -D-吡喃葡萄糖苷 octyl- β -D-glucopyranoside	—	—	—	—	0.56	—
	18.02	2,4,4-三甲基-1-己烯 2,4,4-trimethyl-1-hexene	—	0.32	1.65	2.79	1.44	—
	20.38	新植二烯 neophytadiene	3.17	2.12	1.52	2.55	1.66	3.59
	22.80	油酸腈 oleonitrile	0.77	0.46	—	—	—	0.56
	23.63	棕榈酰胺 hexadecanamide	—	5.12	1.46	2.22	0.99	1.29
	24.94	油酸酰胺 oleic acid amide	9.78	0.69	7.21	14.01	6.00	8.83
	25.06	硬脂酰胺 stearamide	0.78	—	0.58	1.67	0.54	2.57
	27.13	正二十烷 n-eicosane	—	—	—	0.48	—	0.60
	28.41	角鲨烯 squalene	—	—	2.29	0.90	0.55	0.27
	32.78	维生素E vitamin E	—	—	0.83	0.71	0.77	0.57

注：“—”表示未检测到该成分。
Note: “—” indicated that this compound was not detected.

表 5 热解产物类别的相对含量
Tab. 5 Relative content of pyrolysis products

样品 sample	热解温度/℃ pyrolysis temperature	相对含量/% relative content						
		醇类 alcohol	醛类 aldehyde	酸类 acid	酯类 ester	酮类 ketone	碱类 alkali	其他 other
云烟 97 Yunyan97	300	0.16	0.29	0.26	1.14	16.57	66.83	14.75
硃砂烟 cherry-red tobacco		0.76	1.13	2.54	5.14	41.78	39.45	8.71
云烟 Yunyan97	500	1.38	4.11	19.57	4.34	12.68	36.32	16.40
硃砂烟 cherry-red tobacco		2.13	9.29	21.38	4.66	15.66	19.68	27.19
云烟 97 Yunyan97	700	1.09	4.63	23.10	5.55	14.81	36.89	13.93
硃砂烟 cherry-red tobacco		1.88	9.70	20.10	3.97	17.27	25.05	22.02

热稳定性研究中，云烟 97 和硃砂烟热解产物的数量随温度的升高而增多。2 种烟叶在不同温度下的热解产物相似，但是热解产物的含量区别较大。在 3 个热解温度下，硃砂烟释放的烟碱

含量均小于云烟 97, 这与其本身烟碱含量较低有关。在 300 ℃ 时, 云烟 97 和硃砂烟热解释放出来的主要是碱类和酮类成分, 硃砂烟中烟碱含量明显低于云烟 97, 硃砂烟热解出较多的 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮, 相对含量高达 37.73%, 该成分具有焦甜和熔融黄油香味^[13], 这可能是硃砂烟香气的特征成分之一。在 500 ℃ 时, 硃砂烟的热解产物中油酸酰胺含量最高 (14.01%), 其次是烟碱 (9.25%); 云烟 97 的热解产物中烟碱含量最高 (32.07%), 其次是棕榈酸 (10.10%)。

相对于云烟 97, 具有芳香香气的愈创木酚在硃砂烟烟叶中持续释放。糠醇、5-羟甲基糠醛具有较高的热解释放倍率 (2 倍以上), 可能也是硃砂烟香气的特征成分。烟碱、麦斯明、二烯烟碱和 2,3'-联吡啶等碱类成分在热解过程中均可稳定释放。除烟碱外, 硃砂烟中麦斯明、二烯烟碱和 2,3'-联吡啶的热解释放倍率明显高于云烟 97; 2-(3-吡啶基)1H-吡咯和 N'-丙基去甲烟碱则是硃砂烟热解产生的特有成分。研究结果提示: 热解释放出的碱类成分与硃砂烟中相对较高的降烟碱、麦斯明和可替宁有关, 可能是硃砂烟特征香气的关键成分。

本研究发现: 云产硃砂烟受热释放出的糠醇、5-羟甲基糠醛、降烟碱、麦斯明、二烯烟碱、2,3'-联吡啶、2-(3-吡啶基)1H-吡咯、N'-丙基去甲烟碱和 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮等成分具有较高的热解变化量, 并可以持续产生。综合分析硃砂烟研究涉及的热处理条件, 认为其受热或燃烧释放出的糠醛类成分和碱类成分可能是其糯米香气的关键成分, 也是云产硃砂烟糯米香气重要的化学特征之一。基于该研究, 课题组进一步建立了烟草生物碱的制备方法, 发现云产硃砂烟的生物碱具有糯米香气^[14-15]。后续将开展进一步的滋味分析试验和香气活力值试验, 以期剖析硃砂烟糯米香气的关键成分。

4 结论

云产硃砂烟的化学特征包括: (1) 具有相对较高的总氮、还原糖和氯离子含量; (2) 具有较低的烟碱含量和较高的降烟碱、麦斯明和可替宁含量; (3) 在热解过程中, 云产硃砂烟可持续释放糠醇、5-羟甲基糠醛、降烟碱、麦斯明、二烯

烟碱、2,3'-联吡啶、2-(3-吡啶基)1H-吡咯、N'-丙基去甲烟碱和 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮等特征成分, 这些成分可能是形成其糯米香气的关键成分。该研究为云产硃砂烟的培育、调制、生产和研发提供了依据。

[参考文献]

- [1] HALL J L, WEYBREW J A, MANN T J. Conversion of nicotine to normicotine in grafts between cherry-red tobacco and related materials[J]. *Plant Physiology*, 1965, 40(1): 45. DOI: [10.1104/pp.40.1.45](#).
- [2] WERNSMAN E A, MATZINGER D F. Time and site of nicotine conversion in tobacco[J]. *Tobacco Science*, 1968, 12: 226.
- [3] CHAKRABARTI M, MEEKINS K M, GAVILANO L B, et al. Inactivation of the cytochrome P450 gene *CYP-82E2* by degenerative mutations was a key event in the evolution of the alkaloid profile of modern tobacco[J]. *New Phytologist*, 2007, 175(3): 565. DOI: [10.1111/j.1469-8137.2007.02116.x](#).
- [4] 刘哲, 张凤梅, 刘志华, 等. 朱砂烟叶和普通烟叶香气成分的HS-SPME-GC/MS对比分析和感官差异[J]. *烟草科技*, 2020, 53(7): 54. DOI: [10.16135/j.issn1002-0861.2019.0557](#).
- [5] CHEN J, HE X, ZHANG X Y, et al. The applicability of different tobacco types to heated tobacco products[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 168(7): 113579. DOI: [10.1016/j.indcrop.2021.113579](#).
- [6] 邹聪明, 李勇, 顾开元, 等. 一种提高烟株中下部烟叶中硃砂烟比例的烤烟烘烤方法: CN202010391547.4[P]. 2020-08-07.
- [7] 李勇, 逢涛, 师君丽, 等. 硃砂烟叶主要香气物质特征解析[J]. *中国烟草科学*, 2021, 42(4): 78. DOI: [10.13496/j.issn.1007-5119.2021.04.012](#).
- [8] 李振杰, 朱瑞芝, 刘志华, 等. 烟草及烟草制品中六种生物碱的液相色谱检测方法: CN202210594295.4[P]. 2022-08-12.
- [9] 贾伟萍, 刘达岸, 刘文婷, 等. 几种烟草薄片的性能及热裂解产物分析[J]. *中国造纸*, 2021, 40(1): 34.
- [10] 张文龙, 容辉, 赵晓东, 等. 野山茶的热裂解及其对卷烟主流烟气中7种有害成分释放量的影响[J]. *云南农业大学学报(自然科学)*, 2018, 33(6): 1105. DOI: [10.12101/j.issn.1004-390X\(n\).201709021](#).
- [11] 朱桂华, 刘春波, 杨晨, 等. 加热卷烟烟草材料分段裂解分析[J]. *食品与机械*, 2020, 36(2): 62. DOI: [10.13652/j.issn.1003-5788.2020.02.011](#).
- [12] 张志明, 董高峰, 殷沛沛, 等. 硃砂烟叶形成机理及物质特征研究[J]. *中国食品工业*, 2022, 347(9): 109.
- [13] 陈永宽, 孔宁川, 武怡, 等. 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)吡喃-4-酮的合成及热裂解行为[J]. *化学研究与应用*, 2003, 15(1): 45.
- [14] 李振杰, 刘志华, 刘春波, 等. 一种烟草生物碱组分的制备方法: CN202210593306.7[P]. 2022-08-26.
- [15] 李振杰, 刘志华, 朱瑞芝, 等. 一种硃砂烟糯米香卷烟纸的制备方法: CN202210594296.9[P]. 2022-09-02.

责任编辑: 何承刚