

主 编 缪明明
副主编 陈永宽
刘志华
李雪梅
申钦鹏
张承明

不同风格特征烟叶 化学成分研究

BUTONG FENGGE TEZHENG YANYE
HUAXUE CHENGFEN YANJIU

上



云南大学出版社
YUNNAN UNIVERSITY PRESS

BUTONG FENGGE TEZHENG YANYE HUAXUE CHENGFEN YANJIU

不同风格特征烟叶 化学成分研究

主 编 缪明明

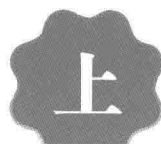
副主编 陈永宽

刘志华

李雪梅

申钦鹏

张承明



云南大学出版社
YUNNAN UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

不同风格特征烟叶化学成分研究: 全2册 / 缪明明
主编. —昆明: 云南大学出版社, 2016
ISBN 978-7-5482-2778-6

I. ①不… II. ①缪… III. ①烟叶—化学成分—研究
IV. ①TS41

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第220763号

策划编辑: 张丽华
责任编辑: 石 可
封面设计: 刘 雨

BUTONG FENGGE TEZHENG YANYE HUAXUE CHENG FEN YANJIU

不同风格特征烟叶 化学成分研究

上

主 编 缪明明
副主编 陈永宽
刘志华
李雪梅
申钦鹏
张承明

出版发行: 云南大学出版社
印 装: 昆明富新春彩色印务有限公司
开 本: 889mm×1194mm 1/16
总 印 张: 48
总 字 数: 1486千
版 次: 2016年12月第1版
印 次: 2016年12月第1次印刷
书 号: ISBN 978-7-5482-2778-6
总 定 价: 200.00元(全2册)

社 址: 昆明市一二一大街182号(云南大学东陆校区英华园内)
邮 编: 650091
电 话: (0871) 65033244 65031071
网 址: <http://www.ynup.com>
E-mail: market@ynup.com

本书若发现印装质量问题, 请与印厂联系调换, 联系电话: 0871—67425573。

本书编委会

主 任：缪明明 陈永宽 刘志华 李雪梅

主 编：缪明明

副 主 编：陈永宽 刘志华 李雪梅 申钦鹏 张承明

编撰委员：（以姓氏笔画为序）

王 岚 王昆森 申钦鹏 司晓喜 朱东来
朱瑞芝 刘春波 李 超 李 晶 杨叶昆
何 沛 张 霞 张凤梅 宫玉鹏 唐石云
韩 熠

审校人员：杨光宇 刘春波 申钦鹏

前 言

烟叶原料是卷烟工业的基础，烟叶自身的风格特征在一定程度上影响着卷烟产品的质量和卷烟品牌的风格特征。我国根据香气特征不同，将烤烟烟叶划分为浓香型、清香型和中间香型三类。三种香型风格烟叶都是中式卷烟的重要原料，各类烟叶的不同使用比例赋予了各中式卷烟品牌不同的特色。围绕重点卷烟品牌的发展对不同风格特征烟叶原料的需求，系统研究不同风格特征烟叶的化学成分，是解决制约特色优质烟叶发展的关键技术问题的基础。

为了全面弄清不同香型烟叶的化学物质基础，2010 年我国烟草行业启动了“特色优质烟叶开发”重大专项，希望通过该重大专项的实施加强产区品类构建，完成全国烤烟品质区划，为特色优质烟叶生产规划布局提供支撑。我们项目组在该重大专项中承担了“烟叶化学成分分析”任务，通过全国范围的共同实验和比对实验确定了化学成分分析方案，并于 2011—2013 年间分三个年度采集 588 个不同香型的烟叶样品和部分国外烟叶样品。所有样品均通过了中国烟叶总公司组织的感官评析，准确确定了其香型风格类型。随后，项目组对样品中共 11 大项 140 多个指标的化学成分进行了全面分析，每个项目都有 2 家以上单位参与检测，以保证分析结果准确。获取分析数据后，项目组进一步对样品分析结果进行了统计分析，对不同烟叶化学成分分布规律进行全面总结。

上述主要研究成果汇编成此部著作。全书共分 16 章，根据化学成分分类，从叶常规化学、糖类化合物、多酚类化合、无机元素、有机酸、质体色素、游离氨基酸、细胞壁类物质、烟草生物碱等烟叶化学成分进行了详细的阐述，并对三种香型烟叶原料不同化学成分的年代稳定性进行了分析。此外，还综述了烟草化学成分和烟草香吃味关系的研究进展，并对烟叶重要化学成分分析方法及共同实验、不同香型烟叶化学成分近红外光谱信息模式识别、不同香型烟叶电子鼻识别进行了详细阐述。这些结果可以为进一步优化以品牌需求为导向的不同风格特征烟叶原料结构与布局、建立适应卷烟大企业与大品牌规模要求的烟叶原料生产体系、增强烟叶原料的供应能力和安全保障能力提供基础数据；同时也可供烟草技术、科研人员阅读和参考。

本书各章节编撰人员如下：第 1 章（刘春波，申钦鹏），第 2 章（王岚，杨叶昆），第 3 章（张霞，朱东来），第 4 章（唐石云，刘春波），第 5 章（朱瑞芝，官玉鹏），第 6 章（何沛，李晶），第 7 章（司晓喜，王昆森），第 8 章（唐石云，申钦鹏），第 9 章（张凤梅，刘春波），第 10 章（李超，韩熠），第 11 章（李超，王岚），第 12 章（王昆森，何沛），第 13 章（李晶，张凤梅），第 14 章（张霞，朱瑞芝），第 15 章（申钦鹏，司晓喜），第 16 章（韩熠，何沛）

由于水平所限，书中谬误之处在所难免，欢迎读者提出批评指正。

缪明明

2016 年 11 月于昆明

目 录

第1章 烟草化学成分和香吃味关系的研究进展	(1)
1.1 烟叶化学成分对烟草香吃味风格的影响	(1)
1.1.1 酸 类	(1)
1.1.2 醇 类	(1)
1.1.3 羰基类	(2)
1.1.4 酯类和内酯	(2)
1.1.5 酚 类	(2)
1.1.6 氮杂环类	(3)
1.1.7 碳水化合物	(3)
1.1.8 蛋白质和氨基酸	(4)
1.1.9 烟碱及烟草生物碱	(4)
1.1.10 色 素	(4)
1.1.11 烟叶表面蜡质	(5)
1.2 烟叶致香成分的分离与鉴定	(5)
1.2.1 国外对烟叶致香成分的研究	(5)
1.2.2 国内对烟叶致香成分的研究	(6)
1.3 烟叶致香成分的分析方法研究	(6)
1.3.1 溶剂提取法	(6)
1.3.2 同时蒸馏萃取法	(7)
1.3.3 顶空共蒸馏法	(7)
1.3.4 顶空分离法	(7)
1.3.5 固相微萃取法	(7)
1.3.6 超临界萃取法	(7)
1.4 影响卷烟香气风格的相关因素研究	(8)
1.4.1 海拔高度的影响	(8)
1.4.2 生态环境	(8)
1.4.3 栽培及烘烤条件	(8)
1.4.4 基因型及遗传规律	(9)
1.5 展 望	(9)
本章参考文献	(10)
第2章 烟叶重要化学成分分析及共同实验	(14)
2.1 前 言	(14)
2.2 烟叶重要化学成分分析方法	(14)

2.2.1	连续流动分析法	(14)
2.2.2	高效液相色谱法	(18)
2.2.3	气相色谱法	(23)
2.2.4	质谱法	(25)
2.3	烟叶重要化学成分分析共同实验	(29)
2.3.1	共同实验概况	(29)
2.3.2	数据统计分析方法	(30)
2.3.3	统计结果概要	(30)
	本章参考文献	(50)
第3章 不同香型烟叶常规化学成分差异规律研究		(51)
3.1	前言	(51)
3.2	材料与方法	(52)
3.2.1	材料	(52)
3.2.2	分析检测方法	(53)
3.2.3	统计分析方法	(53)
3.3	结果与讨论	(53)
3.3.1	香型分类与常规化学成分相关关系分析	(54)
3.3.2	不同香型烟叶常规化学成分比较分析	(55)
3.3.3	不同产区烟叶常规化学成分比较	(68)
3.3.4	同一香型不同产地烟叶常规化学成分比较分析	(76)
3.3.5	同一香型不同品种烟叶常规化学成分比较分析	(94)
3.4	总结与结论	(112)
	本章参考文献	(113)
第4章 不同香型烟叶糖类化合物差异规律研究		(115)
4.1	前言	(115)
4.2	材料与方法	(115)
4.2.1	材料	(115)
4.2.2	分析检测方法	(116)
4.2.3	统计分析方法	(117)
4.3	结果与讨论	(117)
4.3.1	香型分类与糖类物质的关系分析	(117)
4.3.2	不同香型烟叶糖类物质比较分析	(118)
4.3.3	不同产区烟叶糖类物质差异规律研究	(126)
4.3.4	同一香型不同产地烟叶糖类物质比较分析	(130)
4.3.5	同一香型不同品种烟叶糖类物质比较分析	(144)
4.4	总结与结论	(157)

本章参考文献	(157)
第5章 不同香型烟叶多酚类化合物差异规律研究	(158)
5.1 样品情况	(158)
5.2 分析检测	(158)
5.3 数据处理方法	(159)
5.4 结果与讨论	(160)
5.4.1 五大烟叶产区多酚物质成分比较分析	(160)
5.4.2 国内清、中、浓不同香型烟叶多酚物质比较分析	(163)
5.4.3 同香型不同产地烟叶多酚物质成分比较分析	(166)
5.4.4 巴西、津巴布韦烟叶与国内烟叶多酚物质成分比较分析	(173)
5.5 小 结	(176)
本章参考文献	(176)
第6章 不同香型烟叶无机元素差异规律研究	(177)
6.1 不同部位烟叶无机元素分析	(177)
6.1.1 上部烟叶无机元素分析	(177)
6.1.2 中部烟叶无机元素分析	(179)
6.1.3 下部烟叶无机元素分析	(181)
6.2 不同香型烤烟中无机元素差异规律研究	(182)
6.2.1 材料与方法	(182)
6.2.2 结果与分析	(184)
6.2.3 结 论	(187)
6.3 不同年份各香型烟叶无机元素差异分析	(187)
6.3.1 材料与方法	(187)
6.3.2 结果与分析	(188)
6.3.3 结 论	(194)
本章参考文献	(194)
第7章 不同香型烟叶有机酸差异规律研究	(195)
7.1 2011年不同香型烟叶有机酸成分分析	(195)
7.1.1 不同烟叶产区有机酸差异规律分析	(195)
7.1.2 国内清、中、浓不同香型烟叶有机酸差异规律分析	(197)
7.1.3 同一香型不同产地有机酸差异规律分析	(199)
7.1.4 国内烟叶和国外烟叶有机酸差异规律对比分析	(204)
7.2 2012年不同香型烟叶有机酸成分分析	(206)
7.2.1 不同烟叶产区有机酸差异规律分析	(206)
7.2.2 国内清、中、浓不同香型烟叶有机酸差异规律分析	(208)

7.2.3	同一香型不同产地有机酸差异规律分析	(210)
7.2.4	国内烟叶和国外烟叶有机酸差异规律对比分析	(215)
7.3	2013 年不同香型烟叶有机酸成分分析	(216)
7.3.1	不同烟叶产区有机酸差异规律分析	(216)
7.3.2	国内清、中、浓不同香型烟叶有机酸差异规律分析	(218)
7.3.3	同一香型不同产地有机酸差异规律分析	(220)
7.3.4	同一香型不同品种烟叶有机酸差异规律对比分析	(225)
7.3.5	国内烟叶和国外烟叶有机酸差异规律对比分析	(228)
7.4	小 结	(230)
7.4.1	不同烟叶产区有机酸差异规律分析	(230)
7.4.2	国内清、中、浓不同香型烟叶有机酸差异规律分析	(230)
7.4.3	同一香型不同产地烟叶有机酸差异规律分析	(230)
7.4.4	同一香型不同品种烟叶有机酸差异规律对比分析	(230)
7.4.5	国内烟叶和国外烟叶有机酸差异规律对比分析	(230)
	本章参考文献	(231)

第 8 章 不同香型烟叶色素差异规律研究

8.1	2011 年烟叶色素差异规律	(232)
8.1.1	国内五大烟叶产区烟叶色素比较分析	(232)
8.1.2	国内清、中、浓不同香型烟叶色素比较分析	(233)
8.1.3	同香型不同产地烟叶化学成分比较分析	(235)
8.1.4	同一香型不同品种烟叶分析	(239)
8.1.5	巴西、津巴布韦烟叶与国内烟叶色素比较分析	(243)
8.2	2012 年烟叶色素差异规律	(244)
8.2.1	国内五大烟叶产区色素比较分析	(244)
8.2.2	国内清、中、浓不同香型烟叶色素比较分析	(246)
8.2.3	同一香型不同产地烟叶色素比较分析	(248)
8.2.4	不同品种烟叶色素比较分析	(252)
8.2.5	巴西、津巴布韦烟叶与国内烟叶色素比较分析	(257)
8.3	2013 年烟叶色素差异规律	(258)
8.3.1	国内五大烟叶产区色素比较分析	(258)
8.3.2	国内清、中、浓不同香型烟叶色素比较分析	(259)
8.3.3	同一香型不同产地烟叶色素比较分析	(261)
8.3.4	同一香型不同品种烟叶色素比较分析	(265)
8.3.5	巴西、津巴布韦烟叶与国内烟叶色素比较分析	(270)
8.4	总 结	(271)
8.4.1	国内五大产区烟叶色素差异规律	(271)
8.4.2	国内清、中、浓不同香型烟叶色素差异规律	(271)

8.4.3	同香型不同产地烟叶色素差异规律	(271)
8.4.4	巴西、津巴布韦烟叶与国内烟叶色素差异规律	(272)
本章参考文献		(272)
第9章 不同香型烟叶游离氨基酸差异规律研究		(273)
9.1	2011年不同香型烟叶游离氨基酸差异规律研究	(274)
9.1.1	样品情况	(274)
9.1.2	分析测试指标	(274)
9.1.3	规律研究	(274)
9.2	2012年不同香型烟叶游离氨基酸差异规律研究	(294)
9.2.1	样品情况	(294)
9.2.2	分析测试指标	(294)
9.2.3	规律研究	(294)
9.3	小 结	(312)
9.3.1	2011年不同香型烟叶游离氨基酸差异规律	(312)
9.3.2	2012年不同香型烟叶游离氨基酸差异规律	(312)
本章参考文献		(313)
第10章 不同香型烟叶致香成分差异规律研究		(314)
10.1	研究目的与意义	(314)
10.1.1	烟草中的香气成分	(314)
10.1.2	烤烟中的香气成分	(314)
10.1.3	白肋烟中的香气成分	(315)
10.1.4	香料烟及其他烟中的香气成分	(315)
10.2	基于因子分析的2011年烤烟烟叶香型致香成分定量判别和品种对应研究	(316)
10.2.1	材料与方法	(316)
10.2.2	结果与讨论	(317)
10.2.3	小 结	(323)
10.3	基于因子分析的烤烟香型致香成分定量判别和品种对应研究	(323)
10.3.1	材料与方法	(323)
10.3.2	结果与讨论	(324)
10.3.3	小 结	(329)
10.4	结果与讨论	(329)
本章参考文献		(330)
第11章 不同香型烟叶烟草生物碱差异规律研究		(333)
11.1	研究目的与意义	(333)
11.2	材料与方法	(334)

11.2.1 材 料	(334)
11.2.2 方 法	(335)
11.3 分析结果	(335)
11.3.1 三种烤烟香型中各生物碱成分的测定数据及描述统计	(335)
11.3.2 三种烤烟香型中各生物碱成分的 F - 检验	(352)
11.3.3 三种烤烟香型烟叶 6 种生物碱的系统聚类分析	(354)
11.3.4 6 种生物碱对三种烤烟香型烟叶的判别分析	(359)
11.4 总结与讨论	(362)
11.4.1 三种烤烟香型中各生物碱成分的描述统计	(362)
11.4.2 三种烤烟香型中各生物碱成分的 F 检验	(362)
11.4.3 三种烤烟香型烟叶 6 种生物碱的系统聚类分析	(363)
11.4.4 6 种生物碱对三种烤烟香型烟叶的判别分析	(363)
本章参考文献	(363)
 第 12 章 不同香型烟叶细胞壁物质研究	 (365)
12.1 前 言	(365)
12.2 细胞壁物质对卷烟主流烟气的贡献	(365)
12.2.1 细胞壁物质对卷烟感官品质的影响	(365)
12.2.2 细胞壁物质对主流烟气有害成分的贡献	(365)
12.3 国内主要烟叶原料的细胞壁物质差异	(366)
12.3.1 原料的代表性和统计方法	(366)
12.3.2 分析结果	(367)
12.3 小 结	(368)
本章参考文献	(369)

第 1 章 烟草化学成分和香吃味关系的研究进展

烟叶原料是卷烟工业的基础，烟叶自身的风格特征在一定程度上影响着卷烟产品的质量和卷烟品牌的风格特征。烟叶主要化学成分不仅是影响烟叶品质的重要指标，也是烟叶风格特征体现的物质基础，半个多世纪以来，国内外学者在烟叶物理和化学特征和香吃味方面做了大量工作。特别是近十年来，在研究的深度和广度上都有了很大的进展，尤其是对烟叶致香物质的分析为烟叶风格特色的深入研究开辟了新的领域，为烟叶风格特色的科学表述提供坚实的基础。根据该领域的研究成果，我国把烤烟根据香气特征不同划分为浓香型、清香型和中间香型三类，三种香型风格烟叶都是中式卷烟的重要原料，各类香型烟叶的不同使用比例赋予了各类中式卷烟品牌不同的特色。我们对该领域的研究进展情况分类进行如下综述。

1.1 烟叶化学成分对烟草香吃味风格的影响

针对烟叶化学成分对烟草香吃味和风格的影响，国内外进行过大量研究工作；这些研究成果对揭示香气风格的形成具有重要的指导意义。对烟草香气风格有重要影响的化学成分概述如下：

1.1.1 酸类

烟叶中的酸类物质的来源有几个方面：烟草植株在生长期呼吸过程中单糖分解后转变为复杂化合物过程中的各种中间产物；烟叶在调制过程和发酵过程中一系列化学反应的产物。在烟气中的酸类物质一部分是烟叶中挥发酸在燃吸时直接进入烟气，另一部分则是氧化裂解等反应的产物。

烟叶的酸类物质包括挥发酸和非挥发酸，挥发酸是指能同水蒸气一起蒸出的酸，是烟叶重要一类致香成分，挥发酸多为 C_{12} 以下的低级脂肪酸和部分芳香族酸，烟草中的挥发性有机酸含量很低，这些酸在卷烟抽吸过程中直接进入烟气，故对香味有显著的影响。一般质量高、香气量大的烟叶，其挥发酸含量也比较高^[1,2]。因此，高含量的挥发酸含量是优质烟叶的化学特征。

烟叶中的非挥发性酸虽然对烟气的香味没有明显的直接作用，但可以与生物碱结合成盐，调节质子化和游离烟碱的比例及卷烟的pH，间接影响烟叶及其制品的质量。卷烟燃吸过程中，非挥发性有机酸是影响烟草感官质量的主要化学成分之一，在烟气中起平衡作用的非挥发酸包括分子量较大的脂肪酸、脂环酸、芳香族酸、萜烯酸、二元酸、多元酸、羧基酸等^[3]。部分非挥发性酸在烟叶中的含量相对较高，而且对烟叶的香气质和香气量有较大影响。非挥发性有机酸可以平衡烟气的酸碱度、减轻烟草的刺激性、使吸味醇和，还可以增加烟气浓度，因而非挥发性有机酸间接影响烟气的香气。例如碱性强的烟草中加入适量苹果酸可改善抽吸质量，使烟气平和。大多数脂肪酸给烟气增加一种蜡味、脂肪味，使烟气吸味平和。但有些不饱和的脂肪酸，如油酸和亚油酸则增加烟气的刺激性，并有涩味。

烟草中非挥发酸在烟草的生长和调制期间有较明显的变化，草酸的含量会随烟叶的成熟而逐渐减少。高级脂肪酸的含量达到最大值是在烟草移栽后的四周，随着烟叶的成熟其含量降低，特别是不饱和酸更为明显。但柠檬酸和苹果酸随烟叶的成熟而逐渐增加。当烟叶采收时，柠檬酸含量达到最高点且有下降趋势。但是有机酸的总含量与烟叶成熟度仍是成正比例的。烟叶在调制期间苹果酸含量降低，柠檬酸含量增加，而草酸浓度无明显改变。在这一过程中，苹果酸被氧化形成草酸，草酸再转变成柠檬酸，因此柠檬酸的增加是由于苹果酸的代谢作用。

为此，通过烟草栽培和采收的调整、卷烟烟气和烟叶的酸性香味成分剖析，并研究其与卷烟风格特征的相关性，可为卷烟配方维护和产品开发提供技术支撑。

1.1.2 醇类

在烟草化学成分的分析研究中发现烟叶和烟气中存在大量的醇类化合物，其中包括脂肪醇、脂环

醇、芳香族醇、甾醇、萜醇等。烟草中醇类化合物的含量为0.77%~1.25%。醇类化合物对烟气质量有较大的影响^[4]。许多挥发性醇类是重要的致香物质，由于一些醇如沉香醇、龙脑、薄荷醇、苯甲醇、苯乙醇等对卷烟香味作用明显，已用于烟草加香中。薄荷醇是制造薄荷烟的重要原料。烤烟的挥发油中，最重要的致香化合物是苯甲醇和 β -苯乙醇，苯甲醇和 β -苯乙醇使烟气增加了类似花香的味道^[5]，其浓度在烟叶陈化的最初六个月中不断增加，继续陈化，醇类化合物随陈化时间的延长而形成了酯。如果陈化不适当，就会因其浓度高而形成苦味。另外烟草中类黑松烯、赖百当和低分子量的萜烯也是烟草和烟气的有价值的香气和香味成分，这些二萜烯类化合物含量受施肥、移栽时间、降雨量、光照等因素的影响，在不同类型和不同品种烟草中的含量是有差别的。烟草中的醇类物质在不同工艺烘烤过程中，选择最优工艺条件会使其醇类化合物的含量最高。

1.1.3 羰基类

烟草中含羰基的成分被认为是影响烟气香味的一个因素，其含量影响烟气的香味和刺激性。香料烟羰基类化合物总量介于烤烟和白肋烟之间，但丙酮和2-丁酮含量较高而异丁醛含量很低。白肋烟的羰基物总量较高，乙醛、异戊醛、戊醛、丙醛含量都比香料烟和烤烟高。烤烟的羰基物总量是烟草中最低的。

羰基类化合物包括醛类、酮类和醌类化合物。在所鉴定出来的多种挥发性醛、酮类化合物中，许多是重要的致香物质^[6]。一些高沸点的酮如：4-甲基苯乙酮、4-甲基-5-异丙基苯乙酮，6-甲基-5-庚烯-2-酮，2,6-二甲基-2,6-十一碳二烯-10-酮，以及 α -大马酮、 β -大马酮、 β -二氢大马酮、 β -紫罗兰酮等具有明显的致香作用，不少已用于烟草制品的加香中^[7]。 β -大马酮和 β -二氢大马酮在烟草中的发现首先是在白肋烟中，赋予烟叶木香、花香、果香和甜的香味。 β -大马酮特别赋予烟叶充分成熟的烟草香味特征^[8]。 β -紫罗兰酮具有紫罗兰花香，可增进烟草的花香香味，它还具有柏木香气特征^[8]。

挥发性羰基化合物一部分是烟草植株生长期间形成的，另一部分是在烟叶调制、陈化和发酵期间由前体物在光化、酶化、氧化、棕化反应中生成的。此外，在烟叶和烟气中还存在其他许多羰基化合物，国内不少文献对不同类型、不同品种、不同等级烟叶和烟气中的部分羰基化合物和烟草风格的相关性进行过研究^[9]。这些化合物对烟草质量和香味的影响不同，如丙酮、2-丁酮具有好的增香效果，而异丁醛和异戊醛效果不良。烟叶质量与挥发性羰基化合物含量密切相关，质量好的烟叶其丙酮和羰基化合物总含量高。不同部位的烟叶羰基物含量也有差别，上部烟叶所含丙酮和2-丁酮比中部和下部烟叶较多，而异丁醛和异戊醛较少。

1.1.4 酯类和内酯

在烟叶和烟气中已鉴定出数百种酯类化合物，它们大部分由甾醇、萜醇、脂肪醇和高级脂肪酸酯化而成。其中不少化合物可赋予烟气以香味和香气。烤烟的高分子量脂肪酸的脂类是被研究最广泛的，油酸乙酯、辛酸乙酯和月桂酸乙酯增加烟草的烤烟味^[10]。在白肋烟和烤烟中都鉴定出有肉豆蔻酸甲酯。Roberts 和 Rohcles 也从白肋烟的氯仿提取物中，鉴定出酪氨酸的二十七烷酸的酯，作为烟草中新的分离物和新的化合物^[11]。似乎高分子量脂肪的乙酯和甲酯可增加烟气和顺的吃味和香气，而某些低分子量的脂类赋予烟气水果、酒味、蜡脂味和香气。一般低级脂肪酸的甲酯和乙酯具有水果香味或酒香、脂肪香、蜡香，这些酯具有烤烟的香气特征，其中不少用于烟草香精中^[7]。一些高级脂肪酸的甲酯和乙酯可以使烟叶的香味变得醇和。烟叶中有许多挥发性内酯成分对烟叶香气也有显著影响，如二氢猕猴桃内酯在吸用烟草时可起到消除刺激性作用^[10]。

1.1.5 酚类

烟草中含有众多的酚类化合物，研究者在烟叶和烟气中已鉴定出几百种酚，按其结构可分为简单酚和多酚。烟草的类型不同其酚类含量有很大的差别：烤烟中含量高达7%以上，而晾晒烟中的含量却只有0.5%左右，其中大多数是绿原酸、芸香苷以及莨菪亭。烤烟中绿原酸的平均含量在3%以上，芸香苷为1%。

烟叶中含有少量的简单酚和酚醛、酚酮以及酚酸(如儿茶酚、甲基酚、羟基苯丙酸等)。由于其挥发性强，在烟支燃吸期间，这些化合物通过蒸发等途径直接进入烟气，对烟气香味产生直接影响，有

些具有特定香气,有些则使烟气增加奇异的味道,且不易被其他致香剂所减轻^[12]。也有一些酚类化合物对烟气香味有影响。甲苯酚被描述为甜味、药味及涩口有关系。取代酚类被描述为甜、香草味、焦糖和药味。在烟草中如由于酚类的作用产生的香味描述为辛辣和胡椒味。

多酚类物质通常带有1个或多个羟基的芳香环,在烟草中大部分以葡萄糖苷和酯的形式存在。烟草中多酚类物质主要有单宁类(绿原酸)、香豆素类(茛菪灵、茛菪亭、七叶亭)和黄酮类(芸香苷、黄酮、鼠李糖)等,其中绿原酸和芸香苷的含量较高,占烟草中植物多酚含量的80%以上。绿原酸即咖啡单宁,是咖啡酸与奎尼酸的二缩酯,本身具有弱的清香,在多酚氧化酶的作用下形成多醌,与氨基酸发生非酶促棕色化反应,生成吡嗪、吡啶、吡咯类物质等,对烟叶的色泽和香味有重要影响^[13]。

多酚类化合物在烟草燃烧时可发生酸性反应,中和部分碱性,使吸味醇和。等级越高的烟叶,经贮存、陈化、发酵过程,叶色变深越明显,其吸味也越加醇和。与蛋白质的结合也是酚类物质最重要的特性之一,烟草的收敛性、涩味均取决于多酚类物质与蛋白质的结合。在抽吸过程中,酚类化合物与口腔唾液蛋白质相结合,使人感觉到涩味,多酚与蛋白质结合的这种性质称为涩性或收敛性。多酚含量与蛋白质氮含量的比值,即“芳香值”,可以作为判断烟草芳香吸味的指标^[14]。

1.1.6 氮杂环类

氮杂环类化合物是烟叶重要的致香成分,主要包括吡咯、吡啶、吡嗪类化合物。烟草和烟气中存在多种吡嗪类化合物,基团中二取代和三取代的吡嗪为多。这些化合物是许多食品类的重要香料,可赋予烟叶浓郁的烤香,它对增强和改进烟草香味有明显的作用^[15]。吡咯具有甜、坚果和焦糖香。多取代吡咯为甜、平和以及能增加烟气的浓度。烟叶和烟气中的氮杂环类成分一是来自生物碱的热解和转化,二是来自于烟叶调制和陈化过程中糖和氨基酸非酶促棕色化反应形成的糖-氨基酸缩合物的进一步转化降解。除了上述氮杂环香气成分外,还有一些酰胺和亚胺类成分对烟叶的香味也有一定的影响^[16]。

1.1.7 碳水化合物

烟草中的碳水化合物包含水溶性糖、淀粉和细胞壁物质。同一地区的烤烟,总糖和还原糖含量高者比含量低者内在质量好,但也不是绝对的,不是越高越好,还必须和氮化合物的含量保持一个协调的比例关系^[17]。如果糖分含量过高,会使吸味平淡,香气不足,整体质量不协调。糖类物质还和烟叶中氨基酸与糖进行梅拉德反应而产生许多生成物,这些生成物有低级羰基化合物、低级脂肪酸、呋喃化合物以及吡嗪类和吡咯衍生物等,它们发生了复杂的相互作用后,在赋予甜焦糖味的同时也增加烟雾量^[18]。尤其是由此形成的呋喃类成分对烟气香味起着重要的作用,同时它也促使烟叶的颜色加深。调制后的烟叶中淀粉含量较少,淀粉对烟叶的色、香、味是不利的化合物,严重影响着烟叶的外观和内在品质^[19]。低次烟(如青烟)虽然经过烘烤、调制等处理,部分淀粉转化成糖,但这类低次烟因本身的呼吸作用及酶促反应不完全,烟叶中淀粉含量仍相当高,从而大大影响着该类烟叶的可用性^[20]。近年来,国内外有人利用过氧化氢和淀粉酶混合处理该类低次烟,既可使烟叶迅速地变化为鲜明的黄色,又可使烟叶内含的淀粉水解为水溶性糖,从而促使有利于烟叶吸味和香气的总糖增加,不仅能使低次烟吸味品质得到改善,而且能使低次烟叶颜色提高1~2级^[21]。

烟草细胞壁物质包含纤维素、半纤维素、木质素及果胶等成分,据推测,低次烟叶的纤维素比优质烟叶要高。以往烟草中比较复杂的细胞壁物质极少受人注意,但该类物质对卷烟品质有相当程度的影响,故近年来逐渐重视了对该类物质的分析与研究^[22]。目前均认为,细胞壁物质均是碳水化合物中对烟草内在品质和风味影响的不利因素,原因是这些物质会产生刺激性的热分解化合物(例如产生较多低级醛类),在燃吸时会引起刺激性的呛咳。木质纤维素类含量越高,烟叶的品质越差,特别是低次烟叶中还原糖和可溶性总糖含量很低,纤维素、半纤维素、木质素及果胶含量较高,致使低次烟叶具有强烈的刺激味、青杂气重、吸味辛辣、涩口,使烟叶的香气不能显露。利用现代工程技术(如膨胀、超声等技术破坏木质素和半纤维素的结合层,使纤维素结晶度降低)及生物技术(经多种混合酶水解处理的低次烟及烟梗同时降低烟草蛋白),将低次烟叶及烟梗的木质纤维素类部分降解为可溶性糖,既可除去吸烟时的不适感觉,改善烟叶内在品质,又可以减少卷烟烟气中的焦油量,有利于保护吸烟者的健康^[23]。

1.1.8 蛋白质和氨基酸

蛋白质和氨基酸在烟叶生长的生物化学过程中是不可缺少的成分,在植物生长期间由Krebs发现的三羧酸循环形成。对于卷烟来讲,烟草中的蛋白质被认为是不适宜的成分,但也是不可缺少的成分,烤烟蛋白质的含量与总氮含量一般呈正相关。从烟叶商品等级来看,一般烟叶中蛋白质含量随烟叶等级下降而增加。蛋白质经燃烧后会产生一种令人厌恶的臭味。一般来说,烤烟烟叶中蛋白质含量以7%~10%比较适宜^[24]。科学人员已经探索出许多从青烟叶中分离蛋白质的方法,使得烟叶蛋白质含量在收获后迅速减少,而游离态的氨基酸含量增加,这些变化与蛋白酶活性和酰胺类物质的含量增大相关。通过化学、生物技术降解烟叶蛋白质含量,并将糖氮比例调整到一个适宜的比值。在此基础上,再配合烟草梅拉德增香技术,将会使低次烟及烟梗的内在品质明显提高^[25]。

调制过的烟叶含有3%的氨基酸,其种类达44种之多。在烤烟中尤以脯氨酸和天门冬酰胺含量最多。氨基酸赋予烤烟的色、香、味方面具有双重作用,一方面其燃烧后会产生氨,影响烟气质量;另一方面烤烟在发酵、陈化以及燃吸过程中氨基酸和糖类会发生常温下的非酶棕化反应(如梅拉德反应),该类反应被认为是产生香味和色泽变化的较重要过程^[26]。通过该反应所形成的呋喃吡嗪类物质存在于很多食品中,并且它们的感官效果通常是舒适的。此外,梅拉德反应中经A-madori分子重排会生成大量中间物(如1-去氧-1-脯氨酸-D-果糖、1-去氧-1-苯丙氨-D-果糖、1-去氧-1-冬酰胺-D-果糖、1-去氧-1-缬氨酸-D-果糖),这类物质对烤烟香味的形成作用不容忽视^[27]。

1.1.9 烟碱及烟草生物碱

在烟叶含有的很多化合物中,烟碱是影响最大的成分,它与嗅觉一结合就产生刺激作用(烟碱通过肺的吸收到达脑部的时间只有7秒钟),同时形成一种使人愉悦、满足和依赖感的络合物。烟叶干物质中烟碱含量为0.5%~0.8%,我国卷烟配方要求的烟碱含量为1.2%~2.2%^[28]。出于健康方面的考虑,当今卷烟倾向于朝着低烟碱方向发展。但是低烟碱的制品本身缺乏卷烟的香气和吸味。因此,研究如何在降低卷烟烟碱及焦油量的同时,保持卷烟产品有足够的香味,使消费者乐于接受,是卷烟行业的重要课题^[29]。烟草生物碱从分子结构来看,主要有两类,一类是吡啶与氢化吡咯环相结合,如烟碱、去甲基烟碱(降烟碱)、去氢去甲基烟碱(麦斯明)等;另一类是吡啶环与吡啶或氢化吡啶环相结合,如新烟碱、甲基新烟碱、去氢新烟碱、N-甲基去氢新烟碱等。除此之外,还有烟碱的氧化物(如氧化烟碱)、酰化物(如N-酰降烟碱类)等烟草生物碱类^[30]。可以认为,烟叶中微量的生物碱大部分是由烟碱的酶促或非酶促性分解而产生的,从最近低烟碱卷烟的发展趋势就可看出这些微量生物碱的香气及吸味特性日益引人注目^[31]。例如,降烟碱香味、吸味最大的作用就在于劲头或者赋予吸烟者生理方面的满足感。劲头的强度和烟气中的烟碱量成比例。然而,烟草中的烟碱一部分被分解,成为烟气中氮苯化合物的前身。这些氮苯化合物一般具有烟草烟气的烟油味道。降烟碱的毒性比烟碱弱,而且往烟气中的移动率也比烟碱低,所以降烟碱含量高的烟草吸味较为柔和且有益于健康。再如,氧化烟碱的毒性是烟碱的1/5,前者往低烟碱卷烟中添加,能起到增加卷烟香味的效果。而且,最近研究几种N-酰降烟碱类时发现,这些微量生物碱仅用微量就可有效地在低烟碱的卷烟上赋上香味,如将一种含10%N-苯甲酰去甲烟碱的乙醇液洒在烟丝上并使其最终浓度为0.0003%,经加工成卷烟后感官评吸表明,其香味和吸味都有明显的改进。将烟碱相关化合物作为香料来利用是近几年来新出现的动向^[32]。

1.1.10 色素

烟草中的色素包括叶绿素、胡萝卜素、叶黄素等。叶绿素在质体色系中含量最高,其含量随烟叶成熟而逐渐减少。叶绿素的分解与调制时烟叶的失水速度有很大关系。如失水过速,叶绿素停止分解,就成为青烟。青烟的淀粉和蛋白质以及其他化学成分没有充分降解和转化,因而质量较差^[33]。新鲜烟叶中胡萝卜素和叶黄素含量约为叶绿素的1/5~1/3。胡萝卜素及其关联化合物的降解产物被认为有利于烟气的香味^[34]。这些降解物大多是与紫罗兰酮有关的成分,能增加卷烟的甜花香、木香香气且和顺吸味。此外,Enzell等研究发现,烟草中胡萝卜素及其关联物产生特征香味性质的关键点是在三甲苯环己烷上的3号位置发生变化(如有酮基、羟基),或被氧化形成双链。已被鉴定的有大马酮及 β -紫罗兰酮可增加烟草的花香味;巨豆三烯酮能增加烤烟中的花香和木香特征;少量二氢猕猴桃内酯和

四氢猕猴桃内酯能消去烟气中的刺激感^[35]。

1.1.11 烟叶表面蜡质

烟叶表面蜡质包括烷烃、烯烃、炔烃、脂环烃和萜类化合物等。在烟叶中已经鉴定的烷烃有碳原子数为 8~15 的异构烷烃、 $C_{27}\sim C_{34}$ 的支链烷烃以及 C_{28} 、 C_{30} 、 C_{32} 、 C_{34} 的反构烷烃，它们是烟叶蜡质的主要成分。萜烯类化合物与烟叶香气密切相关，它们不仅是烟叶香气物质的重要前体物，而且在烟叶中鉴定出来的大部分萜烯类化合物也在烟气中发现^[36]。过去，烟草工作者把萜烯化合物归入己烷或石油醚提取物。萜烯类化合物由以 5 个碳原子为基本单位的异戊烷单元组成。根据其所含碳原子数的不同一般分为：半萜类 (C_5)、单萜烯 (C_{10})、倍半萜烯 (C_{15})、双萜烯 (C_{20})、三萜烯 (C_{30})、四萜烯 (C_{40}) 和多萜烯 (C_{50} 和 C_{50} 以上)。这些化合物可以环化物或五环化合物的形式存在。许多高分子量的萜烯类化合物是重要香气前体物，对卷烟的烟气特征和香型有着重要的影响^[37]。

1.2 烟叶致香成分的分离与鉴定

烟草中的化学成分众多。20世纪70年代以来，由于分析测试技术的发展，烟叶和烟气成分不断被发现。1998年 Braja报道，烟叶和烟气中化学成分的总数达6 600种，其中烟叶中有3 800种，烟气中有3 900种，烟气中独有的有2 800种^[38]。这些化学成分中约有三分之一与烟叶和烟气的香味有不同程度的关系，有些香气明显，有些香气较弱，有些是产生致香物质的前体物和中间产物，有些则起和顺烟气、增加香气效果的作用^[39]。

由于形成香气的物质众多，每种香气成分含量极微，而且各种致香成分间相互作用，所以20世纪60年代以前人们对其只有肤浅的认识，1936年德国烟草化学家布吕克纳尔在按烟叶成分对吸用时吃味和香气的作用进行分类时，曾笼统地把单宁、树脂作为芳香性物质，并提出了烟草品质指数公式。之后人们一般认为烟草中含有挥发性很强的精油、树脂等致香成分，常用有机溶剂（如石油醚）提取物的含量作为衡量烟叶品质和香气的主要指标^[40]。

1.2.1 国外对烟叶致香成分的研究

进入20世纪70年代，由于气相色谱、液相色谱、质谱、核磁共振等分析技术的发展，使得对烟草和烟气化学成分的分离鉴定成为可能。人们集中研究了烟叶中对烟气香味有影响的挥发性成分^[41]。瑞士的Schmeltz和Hoffmann (1972)、美国的Rokde (1972) 最初鉴定了影响白肋烟烟气香味的叶片挥发物和半挥发物成分^[42]。之后对于烟草精油成分的研究扩展到了其他类型的烟草。John (1972—1973)报道了对土耳其和希腊香料烟中所鉴定的挥发物成分，这些成分同时存在于烟气中。各国化学家在1974年美国旧金山第6届国际香精油会议上发表了一系列论文，报道了他们对天然烟草中致香物质分离鉴定的研究工作，其中在白肋烟中已鉴定了300多种成分^[40]。Lloyd等 (1976) 首先对烤烟的挥发物成分进行了细致的研究鉴定^[44]。他们用375 kg 的B₄F烤烟，经氯仿萃取、浓缩、蒸馏得到583 g香精，又用1905 kg混合烤烟烟丝，经过蒸馏、氯仿萃取、除碱、溶剂分溶等步骤得到精油278 g，这两种提取物经过评吸均具有高级香烟的香味特征。然后将香精和精油分离成若干组分，最后用气相色谱分离并用质谱、红外、核磁共振仪等鉴定其成分，发现共计12类323种化合物，其中羧酸类48种、醇类33种、酰胺类11种、醛类20种、酸酐类2种、酯类39种、酚类10种、氮杂环类15种。其中香精中含有195种，精油中含有228种^[45]。Shigeo Ishiguro 等 (1978) 分别对叶片和主脉卷制的香烟的烟气冷凝物用二氯甲烷熔剂萃取，分离鉴定了挥发相成分109种，并对主要成分进行了定量比较^[45]。Sakari等 (1984) 通过烤烟的顶空分离分析了与烟气主观评吸有关的挥发物成分^[46]。另外，Schumacher (1984) 定性了115种，定量了141种马里兰烟香气成分^[47]。Fujimori (1987) 对种植在日本的Lanka烟精油成分进行了分析，鉴定出57种对烟气香气有贡献的物质，包括14种含氮碱、6种脂肪酸的甲酯、18种降胡萝卜素类、3种降西柏烷类、3种降异戊二烯类等^[48]。通过这些研究，基本明确了烟叶和烟气中的挥发物致香成分。

烟叶表面的酯类、蜡类物质虽然没有直接的香味，但它们和烟草的香吃味密切相关，这些成分能

降解次生大量的香气物质。关于该类成分的研究，Roberts首先分离定性了烟叶表面腺毛分泌物中含有的双萜类化合物，主要是西柏三烯-1,3-二醇^[49]。此后，人们进一步分析了烟叶的表面成分，根据遗传背景的不同，其双萜化合物或是西柏烷类，或是赖百当类。通过对烟叶致香成分的化学结构和化学特性研究，人们知道了烟叶的致香成分是由特定的前体物降解转化而来的。如Fujimori(1976)对白肋烟的香味成分进行了研究^[50]，使所鉴定的白肋烟香味成分达309种，按照这些成分的性质可分为五类：第一类，西柏烷巨环双萜烯的降解产物34种；第二类，类胡萝卜素的代谢产物如佛尔酮或紫罗兰酮结构的香味成分43种；第三类，可能与烟碱有关的间位取代吡咯类12种；第四类，醛类经醛醇缩合反应的产物4种；第五类，其他有机物如烃类、羧酸以及可能使氨基酸、多肽与糖类非酶促棕色化反应所形成的醇类、酮类、酰类、酸类、酸酐、炔类、呋喃、吡咯、吡嗪类化合物计216种。其中12种吡嗪类化合物被认为是对白肋烟香味有重要作用。Wahlburg等(1977)从鲜叶和烤制、陈化不同时期的烟叶中分离鉴定了数百种与香味有关的成分，研究了烘烤和陈化对致香成分形成和含量变化的影响，提出了主要致香成分的前体物和降解转化路线^[51]。Severson等(1981)首先分离了香料烟另一种重要的香气前体物——蔗糖酯，在此后的几年间，他们对蔗糖酯的结构、性质、分析方法等做了大量研究^[52]。

随着对烟叶致香物和前体物的认识，为人工合成具有烟草香味特征的香味物质提供了可能。例如，目前已鉴定有约80种对烟草香味起重要作用的类胡萝卜素降解产物，其中环柠檬醛具有很强的化学活性，能制备多种烟草香味物质，如3-氧环柠檬醛和3-氧- β -紫罗兰酮等^[53]。国外对烟草中的类西柏烷类和赖百当类的降解产物也进行了一系列的研究，近些年来，合成新型烟草用单体香料的专利不断涌现，根据化学性质可分为各种呋喃酮、吡喃酮、萜烯衍生物、酯类、烯类、环己烯酮、内酯、亚胺、吡咯、吡啶衍生物以及氨基酸和糖的反应产物等^[54]。

1.2.2 国内对烟叶致香成分的研究

国内对烟草香气成分的研究始于20世纪80年代末，最早见报道的是姚益群的研究^[55]，该研究用GC-MS对烟草中最重要的类异戊二烯化合物进行了定性分析；随着GC-MS的逐渐普及，国内对烟草香气成分的研究也日益增多；多家刊物对该领域的研究进展进行过综述^[56-58]；也有不少研究成果在国际刊物发表^[59-61]。这些研究主要限于香气成分测定样品前处理方法改进，用GC-MS相对定量分析结果探讨遗传因素、生态环境、栽培技术以及烟叶初加工过程对烟草香气物质形成及含量的影响，用指纹谱图的方法对不同风格烟叶的识别等。

1.3 烟叶致香成分的分析方法研究

进入20世纪80年代后，随着分析仪器技术的发展和完善，烟草中香气成分研究的重心转移到仪器分析上，国内外研究者围绕该领域进行过大量研究工作，色谱-质谱联用、色谱-红外联用、核磁共振等波谱技术的应用，使得对复杂香气成分的分析鉴定更加方便、快速，很多化学成分在没有分离提纯的情况下就可进行鉴定。近年来出现了中心切割的气相二维色谱技术和全二维气相色谱-飞行时间质谱技术对烟草香气成分进行分析；另外，红外光谱、液相色谱、近红外光谱等技术也用于烟草中的香气成分分析，但目前得到广泛应用的还是用气相色谱-质谱(GC-MS)测定烟草中的香气成分^[62]。GC-MS技术的飞速发展，为烟草中香气成分的研究创造了有利条件，使其在分析、分离、鉴定、灵敏度、准确性和分析速度等方面都取得了巨大进步。但由于烟草挥发性香气成分种类繁多，含量极微，挥发性强，样品基体复杂，在进行仪器分析前需进行样品的前处理，最大限度地除去干扰被测组分的物质，提高被测组分的回收率，简化操作；因此烟草香气成分的研究主要集中在样品前处理技术上。

1.3.1 溶剂提取法

最早用于烟草香气成分提取的方法是溶剂提取，即烟草样品经有机溶剂提取后，滤出溶剂蒸发浓缩后得到待分析样品^[63]。在溶剂提取方法中，通常使用沸点低于50℃的溶剂，以保证被萃取成分在浓缩过程不出现热合、水解作用，使目标产物的化学成分更具“天然”原始状态。该方法的主要缺点是，一些挥发性不强的亲脂性成分如脂肪、蜡质等也可同时被萃取，这些成分的存在直接影响色谱分析，