不同根际 pH 值下烤烟香气化学成分的研究

任永浩 陈建军 马常力 (华南农业大学农学系,510642,广州) (深圳卷烟厂)

摘要 采用 GC/MS 与 GC 分析手段对烤烟香气化学成分进行定性得出45种化合物,含量较高的成分是: 新植二烯;烟碱;茄酮;苯乙醛;10—异丙基—3,7,13—三甲基—2,6,11,13—十四碳四烯—1—醇;西柏三烯醇类等。进一步定量研究表明,不同根际 pH 值下烤烟香气化学成分含量有明显差异。pH6.5~7.5对烤烟香气质量最有利,超过8.0时则对一些重要香气成分的形成有不良的影响。另外,根际 pH 值可能影响烤烟香气风格。

关键词 烤烟;根际 pH 值;香气化学成分;香型中图分类号 S572.01

烟叶香气是烟叶内在质量的重要方面。有关烟叶香气的研究已有60多年历史(Dickerson, 1976; Johnstone et al, 1959; Leffingwell, 1967; Stedman, 1968),而且一直是个比较活跃的研究领域。限于研究的条件与方法,国内近几年才开始这方面的研究(王瑞新等,1990; 姚益群,1988)。根际 pH 值是影响烟叶质量的重要因子之一,但有关不同根际 pH 值下烟草香气化学成分的研究尚未见报道。王瑞新和马常力等通过研究获得了提取烟叶香气物质的方法及可靠地分离、测定香气化学成分的 GC/MS 和 GC 条件(王瑞新等,1990),本项研究在此基础上继续对烤烟香气化学成分进行定性测定,并探讨了不同根际 pH 值烤烟香气化学成分特点,以考察根际 pH 值对烟草香气化学成分的影响,为生产优质烟叶选择适宜的土壤 pH 值提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验设计和材料培养

试验于1990~1992年在河南农业大学和华南农业大学内进行。供试品种为烤烟NC₈,采用盆栽砂培的方法于自然条件下培养。试验设置7个处理:pH5.5,pH6.0,pH7.0,pH7.5,pH8.0,pH8.5。为维持盆砂中所定pH值的稳定;每2~3天用各处理所定pH值的水冲洗盆砂。各期养分供应如表1。烟叶成熟后,分次采收,用特制烤箱进行调制,将烤后烟叶磨碎,过60目筛供分析用。

1.2 烟叶香气化学成分定性定量测定

1.2.1 香气物质提取 采用自行设计装配的减压蒸馏萃取装置,1次获得香气物质。具体方法是,取20g烟样及80g水加入烧瓶内加热,氮气流速45mL/min,以二氯甲烷萃取馏分,萃取物在氮气辅助下挥发,得到1~3mL香气物质。

1992-08-24收稿, 1993-05-15收到修改稿

表1 砂培烟草各期养分供应量19				m	mg•株-1•d-1			
11 W . 15 (1	处理后天数/d							
化学成分	16	26	63	73	98	112		
N	40. 0	70. 0	110. 0	60. 0	20. 0	10. 0		
P_2O_5	40. 0	70. 0	110. 0	60. 0	20. 0	10. 0		
K ₂ O	100. 0	150. 0	200. 0	200. 0	200. 0	100. 0		
CaO	40. 0	70. 0	110. 0	60. 0	20. 0	10.0		
MgO	8. 0	12. 0	22. 0	6. 0	4. 0	2. 0		
Fe ₂ O ₃	0. 5	0.5	1. 0	0.5	0. 2	0. 2		
Mn ₂ O ₃	0. 2	0. 2	0. 4	0. 2	0. 1	0. 1		
ZnO	0. 3	0. 4	0. 5	0. 2	0. 2	0. 1		
3, Cu, M₀	微量	微量	微量	微量	微量	微量		

- 1) (DN 中 NH₄-N 与 NO₃-N 各半。
 - ②使用药品:(NH4)2SO4、K2SO4、KH2PO4、MgSO4、MnSO4、ZnSO4、H3BO3、CuSO4、柠檬酸铁、钼酸。
 - ③该培养液原始 pH 为6.7。
- 1.2.2 香气化学成分定性分析条件 所采用质谱仪为 VG-70SE(英国),气相色谱仪为 HP-5890(日本)。毛细管柱采用 OV-101(0.25 mm×25 m I. D. WCOT),载气 He,汽化室 温度为250℃,分离器温度250℃,离子源温度200℃,电子轰击电压70 eV,化学电离反应气体异丁烷,柱温度50℃保持1 min,以5℃/min 的速度升到220℃,保持10 min. 载气流量 0.8mL/min,尾吹气25 mL/min,直接获得分子量及质谱片断图谱,由谱库及质谱解析规律得到定性结果。
- 1.2.3 气和色谱定量分析条件 所用色谱仪为 HP-5890(日本),载气 He,检测器 FID, 毛细管柱 OV-101,FID 温度250℃,气化室温度240℃,分流比1:25,柱温50℃,保持2 min, 以3℃/min 速度升到120℃保持30 min,升到220℃。各组分相对含量以峰面积所占百分比表示。

2 结果与讨论

2.1 烤烟香气化学成分定性结果及其香型评定

烤烟 NC₈₉烟叶香气化学成分经 GC/MS 定性分析共鉴定出45种化合物(表2),其中烃类10种,酮类13种,醇类9种,酯类3种,醛类5种,酸类2种及吡咯类、酚类、芴各1种。含量比较高的香气成分是:新植二烯;烟碱;茄酮;苯乙醛;十六碳酸;3,7,11—三乙基—1,3,6,10—十四碳四烯;10—异丙基—3,7,13—三甲基—2,6,11,13—十四碳四烯—1—醇;西柏三烯醇类等。此外,巨豆三烯酮含量也比较高。

香型评定结果表明:(1)新植二烯含量虽为最高,但无明显香气特征,本身香气也弱,

表2 烤烟香气化学成分及其香型

峰号	分子式	分子量	化学名称	香型	相对含量/%
110	С6Н6	78	*	杏仁味	0. 026
170	C5H4O2	96	2-呋喃甲醛	甜味	0. 775
198	C ₆ H ₁₂ O	100	已烯醇	清 香	0. 046
230	C8H10	106	1,3-二甲苯	香梅味	0. 028
279	C7H6O	106	苯甲醛	杏仁,樱桃味	0. 201
308	C9H2O	128	2,3,5-三甲基已烷		0. 183
343	C8H14	110	乙基环已烯	味 淡	0. 240
375	C ₈ H ₈ O	120	苯乙醛	皂花香焦香	0.915
377	C7H8O	108	苯甲醇	花 香	0. 022
447	C12H26	122	2,4-二甲基癸烷		0. 041
477	C8H10O	122	苯乙醇	甜、水果味	0. 509
571	CioHs	128	茶	樟脑香	0. 036
596	C10H12O	148	在红花醛	特殊香气	0. 042
627	C10H16O	152	6-环柠檬醛	柠檬香	0.104
778	C9H10O2	150	3-甲基-2-乙酰苯酚	香草味	0. 452
799	C10H14N2	162	烟喊	喊 殊	14. 336
842	C13H22O	194	茄酮	順口、橡胶	5. 425
856	C13H18O	190	β-大马烯酮	豆 香	0. 940
866	C13H16	172	1-甲基-4-[(1-甲基亚乙基)-环丙基]-苯		0. 081
871 875	C13H24O	196	5-异丙基-2-甲基-1,3-壬二烯-8-醇	玫瑰香	0. 955
892	C13H20O	196	β-大马酮	滑 香	0. 349
942	C13H22O	192	、6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮	果 香	0. 764
975	C ₁₃ H ₂₀ O	192	4-(2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4,10]庚基-1)-3-丁烯-2-酮	禁罗兰香	0. 033
999	C11H16O2	180	5,6,7,7&四氢-4,4,7a-三甲基-2(411)-苯并呋喃酮	豆 香	0. 042
1061	C13H18O	190	巨豆-4,6(Z),8(Z)-三烯酮-3	橡胶味	0. 184
1085	C13H18O	190	巨豆-4,6(Z),8(E)-三烯酮-3	轻 甜	0. 616
1118	C13H18O	190	巨豆-4,6(E),8(Z)-三烯酮-3	甘草香	0. 269
1135	C13H18O	190	巨豆-4,6(E),8(E)-三烯酮-3	清香,廿草	0. 482
1207	C ₁₅ H ₂₂ O	218	茄哪士酮	草药香	0.113
1267	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	12-甲基-十三碳酸甲酯	花 香	0. 199
1284	C14H10	178	9-亚甲基911芴		0. 292
1326	C15H22O	218	沙拉酮	圆柚香	0. 165
1352	C14H28O2	228	十四碳酸	果 香	0. 290
1381	C18H30O	262	异戊间二烯茄酮		0. 374
1435	C20H38	278	新植二烯	刺激	40. 320
1564	C20H32	272	香叶基香叶二烯	草香	0. 426
1576	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	十六碳酸甲酯		0. 031
1582	C16H22O4	278	1,2-苯二甲酸异丁正丁酯	琥珀香	0. 487
1713	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	十六碳酸	族浓香	2. 322
1820	C20H32	272	3,7,11-三乙基-1,3,6,10-十四碳四烯		1. 542
1846	C20H34O3	322	(IS,2E,4R,6R,7E,1IS)-2,7,12-西柏烯-4,6,11-三醇	稍 甜	2. 376
1883	C20H34O3	306	(IS,2E,4R,6R,7E,11E)-2,7,11-西柏烯-4,6-二醇	草药香	1. 942
1941 1895	C ₂₀ H ₃₂ O	288	10-异丙基-3,7,13-三甲基-2,6,11,13-十四碳四烯-1-醇		6. 315
1916	C20H32O2	304	(1S,2E,4R,6E,8R,11S,12E)-8,11-氣撑-2,6,12-西柏烯-4-醇	草药香	3. 279
1961					
2018 2029	C20H32O2	304	2,6,11-五针松三烯-4,8-二醇	烤香、稍甜	5. 283
2040 2083					

考虑到它在调制陈化过程大大增加这一现象(Dickerson,1976),推测它在烤烟香气中的作用主要是辅助与协调作用。烟碱本身无明显香气特征,但对烟叶的香吃味有重要作用。 (2)小分子化合物如苯甲醛、苯乙醛、苯乙醇及β一大马酮等本身香气强,有典型的香气特征,对烤烟香气具有良好的影响,可能对烤烟花香、果香及清香贡献最大。

分子量中等的巨豆三烯酮类属中性香味物质,对感官香味贡献最大,能增加烟气中的花香与木香。大分子化合物如西柏三烯类、香叶基香叶二烯等对烤烟的药香、草香、烘烤香有重要贡献。(3)烤烟的香气是多种致香物质香气的综合反映,由于具有不同香型特征化合物含量及它们之间的比例不同而形成不同的烤烟香气风格。

2.2 不同根际 pH 值下烤烟香气化学成分的比较

试验结果表明,不同根际 pH 值下烟叶香气化学成分有明显的差异(表3)。在定量测出的烟叶香气物质成分中,苯甲醛、乙基环己烯、苯乙醛、苯乙醇、3-甲基-2-乙酰苯酚、烟碱、茄酮、大马酮、β-大马烯酮、6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮、巨豆三烯酮类、茄尼酮、12-甲基-十三碳酸酯、香叶基香叶二烯、十六碳酸等15种成分的含量在根际pH6.5~7.5范围内为最高,pH 超过7.5或低于6.5后,它们的含量普遍降低。上述15种香气成分中,除乙基环己烯和烟碱没有明显的香气特征之外,苯乙醛、苯乙醇等化学成分本身均具有典型的香气特征,对烤烟香气具有良好的影响。因此,可以认为根际 pH6.5~7.5 对烟叶香气质量最有利。

烟叶中呋喃甲醛、2,7,12-西柏三烯-4,6,11-三醇,2,7,11-西柏三烯-4,6-二醇等物质的含量均随根际 pH 值上升而降低(表3)。一般来说,西柏三烯类在烟叶中含量较高,是一类具典型的草药香和烘烤香的香气化学成分,它可能是烤烟香气的一类重要特征化合物。所以,从某种意义上讲,在 pH5.5~8.5范围内,较低的 pH 值可能增加烟叶香气量。

没有显著的香气特征的3,7,11—三乙基—1,3,6,10—环十四碳四烯和10—异丙基—3,7,13—三甲基—2,6,11,13—十四碳四烯—1—醇等2种大分子物质在pH5.5~6.0的烟叶中有较高的含量(表3)。这一类化合物,虽然无明显的香味风格,但在烟叶香气增香和调和中有重要作用(Leffingwell,1967; Stedman,1968)。

9-亚甲基-9H-芴、异戊间二烯茄酮及1,2-苯二甲酸异丁正丁酯含量在根际 pH7.0的烟叶中含量最高(表3)。

在根际 pH 值从5.5上升到7.5的过程中,烟叶中1,3一二甲苯、三甲基己烷及乙基环己烯含量变化趋势一致,随 pH 值升高而增加 (表3)。另外,pH7.5时,烟叶中新植二烯也有较高的含量。这些化合物属中性香气化学成分,主要作用是调和烟叶香气质量(Leffingwell,1967)。

值得注意的是,pH8.5时,具有明显香型的苯甲醛、苯乙醛、香叶基香叶二烯及2,7,11-西柏三烯-4,6-二醇等含量均为最低。这说明,pH8.5已对烟叶致香物质成分形成与转化及烟叶香气质量有明显的不利的影响。但是,由于pH8.5时植株生长量减少,因而导致烟叶有相对较高的烟碱含量(表3)。上述事实表明,土壤pH值超过8.0时已不适宜种植烤烟。

表3 不同根际 pH 值下烤烟香气化学成分的比较

峰 号	化 学 名 称	相对含量/%						
		pH5. 5	pH6.0	рН6. 5	pH7. 0	рН7. 5	рН8. 0	рН8. 5
110	苯	0. 019	0. 018	0. 020	0. 022	0. 026	0. 023	0. 015
170	2-呋喃甲醛	0.822	0.601	06775	0. 506	0. 446	0. 383	0. 504
198	已烯醇	0. 052	0. 050	0. 045	0. 048	0.040	0. 02	0. 030
230	1,3-二甲苯	0. 064	0. 071	0.071	0. 052	0. 089	0. 052	0. 056
279	苯甲醛	0. 214	0. 163	0. 215	0.196	0. 201	0. 187	0. 147
308	2, 3, 5-三甲基已烷	0.090	0.062	0. 158	0. 127	0. 229	0. 172	./t r
343	乙基环已烯	0.190	0. 176	0. 239	0. 112	0. 244	0. 172	0. 128
375	苯乙醛	0. 753	0. 802	1.041	0. 707	0. 760	0. 820	0. 037
377	苯甲醇	0. 034	0. 056	0. 052	0. 078	0.114	0. 925	0.068
447	2, 4-二甲基癸烷	0. 065	0. 049	0. 046	0. 078	0. 101	0. 124	0. 039
477	苯乙醇	0. 306	0.509	0. 399	0. 373	0. 399	0. 274	0. 342
571	萘	0. 025	0. 023	0. 026	0. 023	0. 027	0. 018	0. 022
596	藏红花醛	0. 036	0. 042	0.040	0. 052	0. 049	0. 041	0. 042
627	B-环柠檬醛	0. 115	0. 146	0. 083	0.062	0. 095	0.068	0.060
778	3-甲基-2-乙酰苯酚	0. 056	/tr	0. 505	0. 198	0. 144	0. 184	0. 317
799	烟碱	12. 79	14. 375	1 4. 33 5	13. 246	11.366	11.221	16. 521
842	茄酮	3. 373	3. 233	5. 599	4. 815	4. 632	3. 523	2. 760
892	β-大马酮	0. 295	0. 291	0. 349	0. 179	0. 206	0. 182	0. 200
866	1-甲基-1- [(1-甲基亚乙基)-环丙基] -苯	0. 104	0.090	0. 122	0. 08 5	0. 113	0. 122	0. 136
871 875	5-异丙基-2-甲基-1, 3-壬二烯-8-醇	0. 590	0. 684	0. 999	0. 562	0. 670	0. 605	0. 509
856	β-大马烯酮	0.818	0.889	1.091	0. 724	0. 929	0. 781	0.700
942	6,10-二甲基-5,9-十一碳-2-酮	0.609	0. 289	0. 925	0. 657	0. 635	0. 554	0. 664
975	4- (2, 2, 6-三甲基-7-氧杂二环 [4, 10] 庚基-1) -3-丁烯-2-酮		0. 052	0. 077	0. 046	0. 039	0. 060	0. 042
999	5, 6, 7, 7a-四氢-4, 4, 7a-三甲基-2 (4H) -苯并呋喃酮	0. 012	tr	0. 016		0. 022	0. 015	0.018
1061	巨豆-4,6(Z),8(Z)-三烯酮-3	0. 080		0. 207		0. 173	0. 128	0. 143
1085	巨豆-4, 6 (Z), 8 (E) -三烯酮-3	0. 101	0.410	0.616		0. 496	0. 436	0. 552
1118	巨豆-4,6(E),8(Z)-三烯酮-3	0. 210	0. 242	0. 304		0. 232	0. 204	0. 232
1135	巨豆-4, 6 (E), 8 (E) -三烯酮-3	0. 347	0. 414	0. 510		0. 414	0. 386	0. 537
1207	茄豚士酮	0. 040	0. 049	0. 121	0. 048	0. 048	0. 072	0. 067
1267	12-甲基-十三碳酸甲酯	0. 115		0. 219	0. 177	0. 166	0. 170	0. 181
1284	9-亚甲基-911-芴			0. 292		0. 241	0. 234	0 . 215
1326	沙拉蘭	0. 137		0. 167		0. 170	0. 165	0. 113
1352	十四碳酸	0. 270	0. 294	0. 286	0. 292	0. 283	0. 278	0. 336
1381	昇戊间二烯茄酮	0. 366		0. 398	0. 560	0. 360	0. 343	0. 317
1435	新植二烯					42. 926		
1564	香叶基香叶二烯 十六碳酸甲酯			0. 473			0. 211	0. 147
1576 1582		0.063	tr 0.407	tr O 102	tr o cc.	tr 0. 433	tr 0 400	0. 079
1713	1,2-苯二甲酸异丁正丁酯							
1820	十六碳酸 3,7,11-三乙基-1,3,6,10-十四碳四烯			1. 109	1. 350	1. 353 1. 018	1. 789	1. 550
1846	(IS, 2E, 4R, 6R, 7E, 1IS) -2, 7, 12-西柏烯-4, 6, 11-三醇			1. 109		1. 410		i. 231 i. 594
1883	(IS, 2E, 4R, 6R, 7E, 11E) -2, 7, 12-西柏烯-4, 6-二醇					1. 269		1. 096
	10-异丙基-3.7,13-三甲基-2.6,11,13-十四碳四烯-1-醇			3. 806			6. 287	4. 041
1916	(1S,2E,4R,6E,8R,11S,12E)-8,11-氧撑-2,6,12-西柏烯-4-醇					2. 118		1.914
1961		~ ~10	G. 910	2. 001	J. 307	٠ 110	W 472	1. 314
	2,6,11-五针松三烯-1,8-二醇	5, 053	5, 259	2. 614	4. 876	4. 298	5.960	3. 983
2010 2023		J. 300	5. 205	2. 717	11 07 0	1. 230	J. JUU	J. JOJ

上述资料及分析也说明,根际 pH 值可能影响烤烟香型风格,根际 pH 值低于6.5可能使烟叶香气呈清香型;pH6.5~75既可能形成清香风格,也可能形成中间型或浓香风格;

大于7.5而不超过8.0时对浓香有更积极的作用。这一结论与我国烟草生产实践相符,但还有待更多的研究来证实。

综上所述,根际 pH 值对烤烟香气化学成分及烟叶香气类型均有重大影响,其作用机理尚不清楚。王瑞新和陈建军认为,土壤酸碱度明显影响烤烟对氮素的吸收和利用,可能因此而影响烟叶的品质(王瑞新等,1991)。曹志洪的一些研究也表明,土壤 pH 值影响烟草对矿质营养元素的吸收(曹志洪,1991)。这些可能只是问题的一个方面。从目前有限的资料看来,根际 pH 值可能主要通过调节控制烟草根系生长和矿质营养两个方面来影响烟草生长和烟叶香气成分(陈建军等,1993)。

参考文献

王瑞新,马常力. 1990. 烤烟香气物质及不同施肥类型对其主要成分的影响. 河南农业大学学报,24 (2):159~164

王瑞新,陈建军,韩锦峰. 1991. 酸碱度对烤烟生长和氮代谢的影响. 华北农学报,6(增刊):51~57

陈建军,任永浩. 1993. 根际 pH 值对烟草根系生长的影响. 植物生理学通讯,28(1):36~38

姚益群. 1988. 云南烟叶香气研究 烟草科技,9(4):24~27

曹志洪编. 1991. 优质烤烟生产的土壤与施肥. 南京,江苏科技出版社. 70~75

Dickerson J P. 1976. Flue-cured tobacco flavor. Tob Sci XX:71~77

Johnstone R A, Plimmer J R. 1959. The chemical composition of tobacco and tobacco smoke. Chem Rev. 59:885~936

Leffingwell J C. 1967. Tobacco flavoring for smoking products. I. Tob Sci, 32:495~502

Stedman R L. 1968. The chemical Composition of tobacco and tobacco smoke. Chem Rev. $68:153\sim$ 207

STUDY ON AROMA CHEMICAL COMPONENTS IN FLUE-CURED TOBACCO UNDER DIFFERENT pH VALUE AROUND ROOTS

Ren Yonghao¹ Chen Jianjun¹ Ma Changli²

(1 Dept. of Agronomy, Sonth China Agr. Univ., 510642, Guangzhou · 2 Shenzhen Cigarette Factory)

Abstract 45 kinds of main chenical components of aroma in flue-cured tobacco were identified by GC/MS. Components in cured leaves of different pH value around roots were quantitatively determined by GC. The main chemical components of aroma matter gained were neopphytidiene; nicotine; solanone; benzeneacetaldehyde; 10-isopropyl-3, 7, 13-trimethl-2, 6, 11,13-tetradecaen-1-ol; cembratrienes, etc. Contents of aroma chemical components in flue-cured tobacco under different pH value were obviously different. pH value between 6.5 and 7.5 was benificial to aroma quality of flue-cured, and pH value above 8.0 had an unfavourable effect on the formation of some important components of aroma matter. In addition, it was possible that pH value around roots influenced aroma character of flue-cured to-bacco.

Key words Flue-cured tobacco; pH value around roots; Aroma chemical components; Smoke flavor