

不同醇化时间烤烟中多酚的质量分数变化趋势研究^①

李 力, 李东亮, 罗 诚,
沈 怡, 邓发达, 薛 芳

四川中烟工业有限责任公司 技术研发中心, 成都 610066

摘要: 选取不同品种的 72 个复烤后烟叶样品, 采用超高效液相色谱法检测, 系统研究了烤烟中新绿原酸、绿原酸、隐绿原酸、茛菪亭、芸香苷和茛菪醇基-3-芸香糖苷(山奈酚糖苷)6 种多酚在醇化 0~2.5 年时的质量分数变化与醇化时间的关系。结果显示: 1) 新绿原酸、绿原酸和隐绿原酸的质量分数变化均是在醇化开始后下降, 1.0~1.5 年时达到最低点, 然后回升; 2) 茛菪亭的质量分数变化趋势与 3 种绿原酸相反, 其在醇化开始后质量分数升高, 在 1.5~2.0 年时达到最高点, 然后下降; 3) 芸香苷和山奈酚糖苷的变化趋势则是, 在醇化开始后质量分数最高, 然后下降, 在醇化 2.5 年时质量分数最低, 而且还有进一步下降的趋势。得出醇化 1.5~2.0 年的烤烟烟叶品质较好。

关键词: 醇化; 多酚; 烤烟; 超高效液相色谱法

中图分类号: TS411.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2018)04-0019-06

多酚是烟草中的一类重要物质, 对卷烟的感官质量有重要影响。这是因为烟草中的多酚一般具有令人愉快的香气, 在燃吸时由于干馏、氧化和裂解等作用, 可产生多种具有芳香气味的成分^[1]。多酚类物质在卷烟燃吸时还能产生酸性反应, 中和烟气中的部分碱性, 使卷烟的吃味醇和^[2]。烤烟中的多酚主要有咖啡单宁类的绿原酸、隐绿原酸和新绿原酸, 黄酮类的芸香苷和茛菪醇基-3-芸香糖苷(山奈酚糖苷), 以及香豆素类的茛菪亭等。研究显示^[3-6], 绿原酸、芸香苷、新绿原酸和隐绿原酸是烤烟中质量分数最高的 4 种多酚, 而且对卷烟的感官质量有重要影响。山奈酚糖苷和芸香苷的结构非常相似, 在烟草中的质量分数也比较高^[6-8]。茛菪亭是典型的香豆素类多酚, 对烟叶和卷烟的品质也有重要影响^[3, 5]。因此, 系统地研究复烤后烟叶中的新绿原酸、绿原酸、隐绿原酸、茛菪亭、芸香苷和山奈酚糖苷质量分数及其变化规律, 对于烟草加工和卷烟企业配方人员对烟叶的选用具有重要意义。

目前对于烟草中多酚类物质的质量分数分布^[3, 5-20], 多酚类化合物对卷烟品质的影响^[3-5, 19-22]已有较多研究。由于烟叶在复烤后需醇化一段时间才能使用, 因而研究不同醇化时间烟草中多酚类物质的质量分数变化, 对于卷烟企业配方人员确定烟叶的使用, 评价烟叶的最佳醇化期等具有重要意义, 但是, 目前对于烟叶的醇化时间与多酚类物质的质量分数变化之间的关系尚研究较少^[23-26]。本文选取不同烤烟品种、不

① 收稿日期: 2017-01-10

基金项目: 川渝中烟工业有限责任公司 2013 年度科研项目(川渝烟工技研[2013]164 号; 1-08)。

作者简介: 李 力(1973-), 男, 河南濮阳人, 高级工程师, 硕士, 主要从事烟草化学分析与烟叶质量评价方面的研究。

通信作者: 罗 诚, 经济师。

同部位的 72 个复烤后烟叶样品,系统研究了烤烟中新绿原酸、绿原酸、隐绿原酸、茛菪亭、芸香苷和山奈酚糖苷 6 种多酚类物质的质量分数变化与醇化时间的关系.

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

2012 年产自广东南雄的粤烟 97(Yue97),云南曲靖的 K326,河南洛阳的中烟 100(Z100),福建三明的翠碧一号(CB1),重庆丰都的云烟 87(Yun87)和四川凉山地区的红花大金元(HD)6 个烤烟品种,每个品种烟叶均选取 B2F, C3F 和 X2F 的 3 个等级,每个等级取 4 个平行样,分别放置到四川中烟工业有限责任公司的成都多宝寺一号仓库、成都多宝寺 2 号仓库、什邡李子园仓库和西昌新厂区仓库进行醇化.

甲醇(色谱纯),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;冰乙酸(色谱纯),新绿原酸(CAS: 906-33-2, $\geq 99\%$),绿原酸(CAS: 327-97-9, $\geq 98\%$),茛菪亭(CAS: 92-61-5, $\geq 98\%$)和芸香苷(CAS: 153-18-4, $\geq 98\%$)均购置于阿拉丁试剂有限公司;隐绿原酸(CAS: 905-99-7, $\geq 98\%$),美国 Sigma-Aldrich 公司;苡菲醇基-3-芸香糖苷(山奈酚糖苷)(CAS: 17650-84-9, $\geq 98\%$),上海同田生物技术股份有限公司.

Agilent 1290 Infinity 型超高效液相色谱仪,美国 Agilent 公司;色谱柱(ACQUITY UPLC® HSS T3 1.8 μm 2.1 $\times$ 100 mm),美国 Waters 公司;针筒式过滤器(0.22 μm , 水系),天津市津腾实验设备有限公司;Mettler AX504 型电子天平(感量 0.0001 g),瑞士梅特勒-托利多公司;8510E-DTH 型超声波清洗器,美国 Branson Ultrasonics 公司;Direct-Q 型超纯水器,美国 Millipore 公司.

1.2 样品前处理与分析

在仓库进行醇化的烤烟样品,每 6 个月取 1 次样,然后检测其多酚质量分数.所有样品检测前均先在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 8 h,然后粉碎过 40 目筛,密封后在 -18 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存.采用 YC/T 31-1996^[27] 规定的方法测定烟叶样品中的水分,专利 104777256A^[28] 中公开的方法测定新绿原酸、绿原酸和隐绿原酸等 6 种多酚的质量分数,折算成干品后进行统计.

2 结果与讨论

将检测数据按照品种进行统计(表 1 至表 3),结果发现对于同一种化合物,虽然其在不同烤烟品种烟叶中的质量分数差别较大,但是各种品种烟叶的多酚质量分数随醇化时间的变化关系比较一致,有一定的共性.例如,对于粤烟 97 和翠碧一号两种烤烟,其茛菪亭质量分数在醇化 0~2.5 年的 6 次检测结果依次分别是:0.26,0.25,0.27,0.29,0.30,0.25 mg/g 和 0.13,0.13,0.13,0.14,0.21,0.14 mg/g,两种烤烟的多酚质量分数随醇化时间的变化均是:在醇化开始时茛菪亭的质量分数较低,随后缓慢升高,2 年之后达到峰值,分别是 0.30 mg/g 和 0.21 mg/g,然后质量分数又都快速下降,但是两个品种烟叶的茛菪亭质量分数却差别很大(表 2).对于 K326 和粤烟 97 两种烟叶,其芸香苷质量分数的变化是:在醇化开始时最高(分别为 6.59 mg/g 和 3.23 mg/g),2.5 年时最低,分别下降到 5.41 mg/g 和 2.78 mg/g,两者随醇化时间的变化趋势一致,但质量分数几乎相差了 1 倍(表 3).

表 1 不同醇化时间新绿原酸、绿原酸和隐绿原酸的质量分数变化 (mg · g⁻¹)

时间/年	化学成分	Yue97	K326	Z100	CB1	Yun87	HD
0	新绿原酸	2.61	2.37	2.00	2.34	2.33	2.53
	绿原酸	11.36	13.43	14.27	13.99	11.67	11.47
	隐绿原酸	2.75	2.60	2.44	2.68	2.31	2.58
0.5	新绿原酸	2.55	2.33	1.94	2.28	2.24	2.42
	绿原酸	10.86	13.08	13.52	12.99	11.19	10.81
	隐绿原酸	2.60	2.51	2.30	2.48	2.21	2.44

续表 1

时间/年	化学成分	Yue97	K326	Z100	CB1	Yun87	HD
1.0	新绿原酸	2.49	2.30	1.97	2.31	2.28	2.45
	绿原酸	10.29	12.28	13.21	12.55	10.82	10.45
	隐绿原酸	2.30	2.23	2.12	2.29	2.08	2.32
1.5	新绿原酸	2.39	2.07	1.71	2.01	2.09	2.20
	绿原酸	10.46	12.30	12.99	11.99	10.88	10.05
	隐绿原酸	2.59	2.44	2.29	2.36	2.26	2.42
2.0	新绿原酸	2.51	2.24	1.95	2.27	2.24	2.38
	绿原酸	11.20	12.97	13.57	13.03	11.61	10.88
	隐绿原酸	2.68	2.53	2.39	2.47	2.42	2.56
2.5	新绿原酸	2.66	2.31	2.03	2.40	2.26	2.43
	绿原酸	10.96	12.69	13.57	12.28	10.87	10.66
	隐绿原酸	2.91	2.70	2.62	2.60	2.44	2.68

表 2 不同醇化时间莨菪亭的质量分数变化 (mg · g⁻¹)

时间/年	Yue97	K326	Z100	CB1	Yun87	HD
0	0.26	0.23	0.13	0.13	0.22	0.22
0.5	0.25	0.24	0.13	0.13	0.21	0.23
1.0	0.27	0.26	0.14	0.13	0.24	0.25
1.5	0.29	0.28	0.16	0.14	0.27	0.29
2.0	0.30	0.27	0.18	0.21	0.24	0.28
2.5	0.25	0.24	0.15	0.14	0.23	0.26

表 3 不同醇化时间芸香苷和山奈酚糖苷的质量分数变化 (mg · g⁻¹)

时间/年	化学成分	Yue97	K326	Z100	CB1	Yun87	HD
0	芸香苷	3.23	6.59	5.22	4.48	5.8	5.85
	山奈酚糖苷	0.64	1.09	0.73	0.84	0.81	1.00
0.5	芸香苷	3.04	6.37	4.74	4.00	5.30	5.24
	山奈酚糖苷	0.62	1.07	0.67	0.7	0.76	0.92
1	芸香苷	3.00	6.01	4.70	3.97	5.33	5.27
	山奈酚糖苷	0.65	1.03	0.70	0.81	0.80	0.96
1.5	芸香苷	3.19	6.22	4.83	4.07	5.68	5.36
	山奈酚糖苷	0.60	1.02	0.66	0.68	0.77	0.93
2	芸香苷	3.15	6.08	4.68	4.08	5.50	5.23
	山奈酚糖苷	0.51	0.98	0.62	0.65	0.74	0.89
2.5	芸香苷	2.78	5.41	4.36	3.76	4.88	4.76
	山奈酚糖苷	0.46	0.87	0.55	0.62	0.64	0.82

2.1 新绿原酸、绿原酸和隐绿原酸的质量分数随醇化时间的变化

6 个烤烟品种的新绿原酸质量分数随醇化时间的变化一致,均是在开始的 0~1.0 年时间内变化不大,随后有较大幅度的下降,在 1.5 年时达到最低,然后升高,在醇化 2.5 年时升高到与开始时相近的水平,有的质量分数还超过了起始值,而且还有进一步升高的趋势.绿原酸的质量分数随醇化时间的变化趋势是:在醇化开始时质量分数最高,然后逐渐降低,1.0~1.5 年时达到最低点,然后升高,在醇化 2.0 年后中烟 100, K326, 粤烟 97 和红花大金元 4 个烤烟品种的质量分数趋于稳定,而云烟 87 和翠碧一号两个品种烤烟的质量分数略有下降.隐绿原酸的质量分数随醇化时间的变化趋势是:在醇化开始后质量分数下降,1.0 年时均达到最低,然后回升,在醇化 2.5 年时除翠碧一号外,其余品种烤烟的质量分数均超过了起始值,而且还有进一步升高的趋势.

2.2 茛菪亭、芸香苷和山奈酚糖苷的质量分数随醇化时间的变化

茛菪亭的质量分数随醇化时间的变化趋势是:在起始的半年内质量分数变化不大,然后升高,在 1.5~2.0 年时达到最高点,然后下降.除粤烟 97 外,其余 5 个烤烟品种在醇化 2.5 年时的质量分数均比开始时略高.粤烟 97 在起始时的质量分数为 0.26 mg/g, 2.5 年时的质量分数为 0.25 mg/g.翠碧一号在醇化 1.5~2.5 年时的变化幅度较大,其在醇化 2.0 年时的质量分数为 0.21 mg/g,在 1.5 和 2.5 年时的质量分数均为 0.14 mg/g,变化幅度达到了 50%.

芸香苷的质量分数随醇化时间的变化趋势是:在醇化开始时质量分数最高,然后下降,在 0.5~1.0 年时达到局部低点,然后回升,在 1.5~2.0 年时恢复到较高水平,然后又进一步下降,在醇化 2.5 年时质量分数均达到新低,而且还有继续下降的趋势.山奈酚糖苷的质量分数在开始醇化的 0~1.5 年内变化不大,在醇化 1.0 年之后,6 个烤烟品种的质量分数均开始下降,2.5 年时都达到最低点,同芸香苷相似,其质量分数也有进一步下降的趋势.

2.3 6 种多酚类化合物的质量分数随醇化时间变化的原因分析与最佳醇化期

在所考察的 0~2.5 年时间内,6 种多酚的质量分数变化与醇化时间的关系并不一致.3 种绿原酸(新绿原酸、绿原酸和隐绿原酸)的质量分数变化均是在醇化开始后下降,1.0~1.5 年时达到最低,然后回升.茛菪亭的质量分数随醇化时间的变化趋势与 3 种绿原酸相反,其在醇化开始后质量分数升高,在 1.5~2.0 年时达到顶点,然后下降.芸香苷和山奈酚糖苷的变化趋势则是:在醇化开始时质量分数最高,然后下降,在醇化 2.5 年时质量分数最低,而且还有进一步下降的趋势.基于多酚类化合物的这些变化趋势和项目组的另外一些研究^[31]及人工评吸的测试结果(跟踪进行的单料烟人工评吸测试显示:醇化 2.0 年左右的单料烟感官质量最好),笔者将烤烟样品的最佳醇化时间确定为 1.5~2.0 年.

笔者还对论文中 6 种多酚类化合物的质量分数变化出现这种情况的原因进行了分析.出现这种变化的原因^[1-2, 25, 29]可能是:烟叶醇化时的多酚质量分数变化受多种因素控制;多酚氧化酶可使酚类化合物氧化成醌,醌再与氨基酸、蛋白质、糖类等成分结合形成分子量较大的有色物质,使酚类物质的质量分数减少;烟叶中与酚类物质结合的糖苷和酯类成分也可发生水解,使多酚类化合物的质量分数降低或升高.研究显示^[25, 30],在烟叶醇化过程中,多酚氧化酶的活性在醇化前期相对较高,随着醇化时间的延长,酶活性逐渐降低,1 年之后趋于稳定.这可能是导致在醇化开始后 3 种绿原酸质量分数降低的原因.芸香苷虽然不能被多酚氧化酶所氧化,但能被绿原酸氧化时所产生的醌所氧化,而且芸香苷还可水解生成槲皮素和芸香糖,进而转变成甲基糠醛等成分^[1, 29].这或许是醇化开始后芸香苷的质量分数持续降低的原因.茛菪亭在醇化开始后质量分数升高,原因可能是茛菪灵的水解(茛菪灵是茛菪亭的葡萄糖苷)和咖啡酸的作用.咖啡酸是生物合成茛菪亭的中间产物,研究显示其在烟叶进行烤制时才出现^[1, 32].

3 结 论

新绿原酸、绿原酸、隐绿原酸、茛菪亭、芸香苷和山奈酚糖苷 6 种多酚类物质在不同品种烤烟烟叶中

的质量分数虽然差别较大,但是每种化合物在不同品种烟叶中的质量分数随醇化时间的变化关系比较一致,有一定的共性.新绿原酸、绿原酸和隐绿原酸随醇化时间的变化趋势均是在醇化开始后质量分数下降,在 1.0~1.5 年时达到最低点,然后回升.莨菪亭的变化趋势与 3 种绿原酸相反,其在醇化开始后质量分数升高,1.5~2.0 年时达到最高点,然后下降.芸香苷和山奈酚糖苷的变化趋势则是,在醇化开始时质量分数最高,然后下降,在醇化 2.5 年时质量分数最低,而且还有进一步下降的趋势.醇化 1.5~2.0 年的烤烟烟叶品质较好.

参考文献:

[1] 闫克玉. 烟草化学 [M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2002: 156—166.

[2] 韩富根. 烟草化学 [M]. 2 版. 北京: 中国农业出版社, 2010: 125—134.

[3] 宗 浩, 杨 程, 陈 刚, 等. 不同烤烟品种香型风格与多酚类物质含量差异分析 [J]. 中国农学通报, 2011, 27(30): 241—245.

[4] 俞 京, 章平泉, 龚珍林, 等. 烤烟主要多酚与其感官质量的典型相关性 [J]. 烟草科技, 2010(1): 37—39, 43.

[5] 席元肖, 宋纪真, 杨 军, 等. 不同烤烟品种类胡萝卜素、多酚含量及感官品质的比较 [J]. 烟草科技, 2011(2): 70—74.

[6] 刘 阳, 尹启生, 宋纪真, 等. 不同品种烤烟多酚含量和组成的差异分析 [J]. 烟草科技, 2007(8): 32—34.

[7] 赵会纳. 不同地区烤烟多酚类物质的分布特点及与其它化学成分的关系 [D]. 郑州: 河南农业大学, 2009.

[8] 逢 涛, 宋春满, 方敦煌, 等. 云南烤烟主要栽培品种化学成分比较分析 [J]. 西南农业学报, 2009, 22(6): 1562—1566.

[9] 杨虹琦, 王 勇, 周冀衡, 等. 不同卷烟和烟叶中主要多酚含量的差异 [J]. 中国烟草学报, 2007, 13(3): 21—24.

[10] 李 力, 杨 涓, 戴 亚, 等. 烤烟中绿原酸、莨菪亭和芸香苷的分布研究 [J]. 中国烟草学报, 2008, 14(4): 13—17.

[11] 朱立军, 施丰成, 戴 亚. 国内外不同卷烟中主要多酚含量的变异分析 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38(7): 3421—3422, 3450.

[12] 武 丽, 徐晓燕, 朱小茜, 等. 我国不同生态烟区烤烟的部分化学成分和多酚类物质含量的比较 [J]. 华北农学报, 2008, 23(1): 153—156.

[13] 黎妍妍, 李锡宏, 林国平, 等. 湖北烤烟多酚类物质质量分数及其与海拔高度的关系分析 [J]. 湖北民族学院学报(自然科学版), 2009, 27(3): 267—270.

[14] 武德传, 周冀衡, 樊在斗, 等. 云南烤烟多酚含量空间变异分析 [J]. 作物学报, 2010, 36(1): 141—146.

[15] 刘 芳, 张拯研, 解 燕, 等. 云南曲靖烟区烤烟多酚与挥发碱含量的空间分布特征研究 [J]. 云南农业大学学报(自然科学版), 2011, 26(4): 510—514.

[16] 宗 浩, 王洪云, 陈 刚, 等. 大理红大品种不同等级烟叶主要化学成分和多酚类物质分析 [J]. 中国烟草科学, 2012, 33(4): 22—27.

[17] 梁太波, 张艳玲, 尹启生, 等. 山东烤烟烟叶颜色量化分析及与多酚和类胡萝卜素含量的关系 [J]. 烟草科技, 2012(4): 67—71.

[18] 钟维勇, 张 艇, 李朝荣, 等. 西南烟区烤烟主要多酚含量的比较分析 [J]. 云南农业大学学报(自然科学版), 2012, 27(3): 374—378, 395.

[19] 沈晓洁, 吴 达, 任雯黎, 等. 不同类型卷烟中多酚含量的分析研究 [J]. 计算机与应用化学, 2013, 30(3): 309—314.

[20] 周 恒, 许自成, 赵会纳, 等. 烟草多酚类物质的研究进展 [J]. 浙江农业科学, 2009(5): 949—953.

[21] 许自成, 秦 璐, 邵惠芳, 等. 烤烟钾含量与多酚、有机酸含量及呼吸品质的关系 [J]. 河南农业大学学报, 2010, 44(4): 383—389.

[22] 苏 强, 刘 阳, 过为民, 等. 国内烤烟多酚类物质含量·组成及其与香气质量的关系 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38(24): 13083—13085, 13091.

[23] 赵铭钦, 陈红华, 陈秋会, 等. 不同陈化条件下烤烟多酚类物质的动态变化及其与化学成分的相关分析 [J]. 中国烟草学报, 2007, 13(4): 16—18.

- [24] 申培林, 李亚培, 杨铁钊, 等. 烤烟陈化过程中多酚含量的变化 [J]. 浙江农业科学, 2011(3): 609—612.
- [25] 张恩仁. 密封和降氧仓贮对不同产地醇化烟叶颜色及多酚的影响 [D]. 长沙: 湖南农业大学, 2013.
- [26] 庄亚东, 朱怀远, 曹 毅, 等. 烟叶中多酚含量与储存时间的关系 [J]. 烟草科技, 2014(6): 38—40, 44.
- [27] 全国烟草标准化技术委员会. 烟草及烟草制品 试样的制备和水份测定 烘箱法: YC/T 31-1996 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [28] 川渝中烟工业有限责任公司. 同时测定烤烟中 6 种多酚含量的分析方法: 中国, 201510204399. X [P]. 2015—07—15.
- [29] 武德传. 烟叶醇化过程中多酚等化合物及相关酶活性变化的研究 [D]. 合肥: 安徽农业大学, 2006.
- [30] 朱大恒, 韩锦峰, 张爱萍, 等. 自然醇化与人工发酵对烤烟化学成分变化的影响比较研究 [J]. 烟草科技, 1999(1): 3—5.
- [31] 王 鹏, 寇明钰, 李东亮, 等. 烟叶不同部位、复烤工艺及醇化时间对烟草中氨基酸质量分数的影响研究 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2017, 42(2): 53—58.
- [32] 左天觉. 烟草的生产、生理和生物化学 [M]. 朱尊权, 孙瑞申, 骆启章, 等译. 上海: 上海远东出版社, 1993: 396—404.

Dynamic Changes of Polyphenols in Flue-Cured Tobacco Leaves Under Different Time Durations of Aging

LI Li, LI Dong-liang, LUO Cheng,
SHEN Yi, DENG Fa-da, XUE Fang

Technical Research & Development Center, China Tobacco Sichuan Industrial Co., Ltd., Chengdu 610066, China

Abstract: In order to investigate the dynamic changes of polyphenols in tobacco during aging, 72 leaf samples of flue-cured tobacco from different cultivars were selected. Neochlorogenic acid, chlorogenic acid, cryptochlorogenic acid, scopletin, rutin, and kaempferol-3-O-rutinoside in the experiment samples were determined by ultra performance liquid chromatography during 0—2.5 years. The contents of neochlorogenic acid, chlorogenic acid and cryptochlorogenic acid decreased in the initial stage of aging, dropped to the lowest point in 1.0—1.5 years, and then recovered to some extent. The changing tendency of scopletin was opposite to that of the 3 chlorogenic acids, that is, increased after the start of aging, rose to the highest point in 1.5—2.0 years, and then decreased. The contents of rutin and kaempferol-3-O-rutinoside were the highest at the beginning of aging, then kept decreasing and reached the lowest point after 2.5 years. Furthermore, the trend of decline would not change. In conclusion, 1.5—2.0 years is the optimal aging duration for flue-cured tobacco leaves.

Key words: aging; polyphenol; flue-cured tobacco; ultra-performance liquid chromatography

责任编辑 周仁惠

