

## 甜叶菊的热裂解产物分析

段宾宾<sup>1</sup>, 罗海涛<sup>2\*</sup>, 刘思奎<sup>2</sup>, 何力<sup>2</sup>, 任周营<sup>2</sup>, 赵晓东<sup>1</sup>

(1. 云南瑞升烟草技术(集团)有限公司, 云南昆明 650106; 2. 江西中烟工业有限责任公司, 江西南昌 330096)

**摘要** [目的]研究甜叶菊在不同温度下的裂解行为,初步探讨甜叶菊可能的裂解机理。[方法]采用离线热裂解气相色谱-质谱联用法(Py-GC/MS),并以GC/MS对其裂解产物进行定性分析。[结果]裂解温度对甜叶菊产生的裂解产物种类和含量影响较大,裂解机理不尽相同。在300、600、900℃下的热裂解产物中分别鉴定出13、75、95种裂解产物,致香物质主要有醛类、吡嗪、酚类等,这些产物可改善烟叶质量,提高卷烟品质。[结论]该研究考察Py-GC/MS方法为制备新型再造烟叶原料筛选提供参考,也为甜叶菊在造纸法再造烟叶中的应用提供依据。

**关键词** 甜叶菊;热裂解产物;种类;含量;致香成分

中图分类号 TS264.3 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2020)20-0195-05

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2020.20.052



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

**Analysis of Pyrolysis Constituents of *Stevia rebaudiana***DUAN Bin-bin<sup>1</sup>, LUO Hai-tao<sup>2</sup>, LIU Si-kui<sup>2</sup> et al (1. Yunnan Ruisheng Tobacco Technology (Group) Co., Ltd., Kunming, Yunnan 650106; 2. China Tobacco Jiangxi Industrial Co., Ltd., Nanchang, Jiangxi 330096)

**Abstract** [Objective] To study the pyrolysis behavior of *Stevia rebaudiana* at different temperatures, and to preliminary explore the possible pyrolysis mechanism of *Stevia rebaudiana*. [Method] By off-line pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC/MS), the pyrolysis products were directly introduced into GC/MS and qualitatively analyzed. [Result] The pyrolysis temperature had a great influence on the types and contents of the pyrolysis products produced by *Stevia rebaudiana*, and the pyrolysis mechanisms were different. There were 13, 75 and 95 kinds of pyrolysates identified at temperature of 300, 600 and 900 °C. Aroma components included aldehydes, pyrazines, phenols and so on. These products could improve the quality of smoke and cigarette quality. [Conclusion] The research gave references for the study of Py-GC/MS method for the preparation of new reconstituted tobacco raw material selection. It also provided basis for the application of *Stevia rebaudiana* in paper-making reconstituted tobacco.

**Key words** *Stevia rebaudiana*; Pyrolysis constituents; Type; Content; Aroma components

甜叶菊 [*Stevia rebaudiana* (Bertoni)] 是菊科甜叶菊属多年生宿根草本植物,原产于南美巴拉圭和巴西交界的高山草地。自1977年引种栽培以来主要分布于我国的北京、河北、陕西、江苏、安徽、湖南、福建、云南等地<sup>[1]</sup>。甜叶菊叶中的主要成分为甜菊糖苷,不仅甜度高、热量低,还具有一定的药理作用。甜菊糖苷是甜叶菊中的四环二萜类化合物,被认为是“世界第三天然糖源”<sup>[2]</sup>,具有降血糖、降血压、促进胰岛素和胰高血糖素分泌、增强免疫等作用,并在饮料、化工、酿酒、医药等行业有广泛应用。甜叶菊除甜味之外,含有氨基酸、蛋白质、纤维素、黄酮类、维生素、微量元素等,尤其是多酚类具有显著的抗氧化活性物质<sup>[3-4]</sup>。

现阶段在传统再造烟叶原料中,越来越多地应用天然植物作为原料取代原有的烟草原料,来增加再造烟叶的特有性能。将此再造烟叶调配至卷烟配方中,可赋予卷烟独特香气韵调,提高卷烟抽吸品质。Py-GC/MS联用技术在烟草单体添加剂以及中草药质量控制等方面国内外已有报道<sup>[5-6]</sup>。由于烟支在燃吸过程中发生裂解变化,经历蒸馏、裂解、合成、聚合、冷凝等一系列复杂的过程<sup>[7-8]</sup>。一般在烟用添加剂的热裂解研究中,选取卷烟具有代表性的3个温度300、600和

900℃作为裂解温度,分别代表挥发性物质开始进入卷烟烟气、烟草物质开始燃烧和烟支燃吸时最高温度<sup>[9-10]</sup>。目前对天然植物本身热裂解研究较少,为了更好地模拟甜叶菊在卷烟燃吸过程中裂解产物的变化,笔者研究了甜叶菊在不同温度下(300、600、900℃)裂解产物的变化,并对其机理进行初步探讨,可为天然植物在再造烟叶中的应用提供理论依据。

**1 材料与方法**

**1.1 材料与仪器** 甜叶菊购于云南福林堂药业有限公司,产地为云南保山。宾德精密烘箱(上海楚柏实验室设备有限公司);YB-500A多功能粉碎机(永康市速锋工贸有限公司);梅特勒PB403-S/FACT经典系列先进型精密天平(上海沪沁仪器设备有限公司,感量0.001 mg);Agilent 7890型气相色谱-5975型质谱联用仪(美国Agilent公司);CDSPyrobe 5200热裂解仪(美国CDS公司);热裂解专用石英管(美国CDS公司);固相微萃取头75 μm Carboxen-PDMS(黑色,Supelco,美国)。

**1.2 试验条件与方法**

**1.2.1 样品制备。**取适量甜叶菊放入真空干燥箱中干燥4 h,60℃,干燥后粉碎处理,过60~80目筛,筛出物为待测样品。

**1.2.2 GC/MS分析条件。**色谱条件:色谱柱为HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm),载气为He,分流比为10:1,柱流速1.0 mL/min;程序升温:初始温度50℃,保持2 min,以5℃/min升温至140℃,保持1 min,以10℃/min升温至260℃,保持5 min。质谱条件:EI电离能量70 eV,离子源温

**基金项目** 江西中烟工业有限责任公司科技项目“特征强化香味原料在金圣品牌产品开发中的应用研究”(赣烟工科计2019-07)。

**作者简介** 段宾宾(1987—),女,安徽马鞍山人,工程师,硕士,从事造纸法再造烟叶原料技术研究。\*通信作者,工程师,硕士,从事卷烟调香及产品开发。

**收稿日期** 2020-03-17

度 230 ℃, 溶剂延迟 1.0 min, 扫描离子质量范围为 35 ~ 350 amu, 质谱库为 NIST08, 传输线温度 280 ℃, 进样口温度 280 ℃。用色谱峰面积归一化法计算各色谱峰的相对含量。利用 Wiley 和 NIST05 谱库对采集到的质谱图进行检索。

**1.2.3 热裂解条件。**裂解探头温度以 10 ℃/ms 的升温速率分别从 50 ℃ 的初始温度升至 300、600 和 900 ℃ 的最终温度, 并在此温度下各保持 10 s, 热裂解氛围为大气环境。

**1.2.4 试验方法。**称取 2 mg 样品放入热裂解仪的裂解专用石英管中并置于热裂解仪的加热丝中瞬间裂解, 在空气裂解氛围中的 3 个设定温度(300、600 和 900 ℃)条件下进行热裂解。裂解完成后, 将固相微萃取头置于热裂解瓶中对热裂解产物进行萃取, 萃取时间为 30 min, 萃取温度为 70 ℃。之后将 SPME 进样针插在气相色谱的高温汽化室中进行解吸附, 时间为 2 min。裂解产物进入气相色谱/质谱联用仪(GC/MS)分离与鉴定, 进行标准谱库检索, 若不特别说明裂解产物的匹配度均大于 80。

## 2 结果与分析

**2.1 甜叶菊裂解产物成分分析** 一般认为在卷烟的燃烧过程中, 其燃烧中心处于无氧的裂解状态, 温度通常在 700 ~ 900 ℃, 裂解区周围的温度在 400 ~ 700 ℃, 靠近抽吸端的蒸馏区温度一般低于 400 ℃。选取卷烟燃烧具有代表性的 300、600、900 ℃ 3 个温度进行裂解比较, 甜叶菊在不同温度下的裂解产物如表 1 所示。

甜叶菊的热裂解成分分析表明(表 1), 在 300 ℃ 热裂解共检出化合物 13 种, 占总峰面积的 77.59%。醛类共有 30.62%, 醇类 1.63%, 萜类 2.79%, 苯及稠环芳烃类 3.63%, 杂环类 38.92%。其中相对含量较高的有糠醛(24.76%)、2-甲基吡嗪(17.33%)、5-甲基-2-糠醛(5.86%)、2-乙基吡嗪(5.72%)、2,5-二甲基吡嗪(4.56%)、2,6-二甲基吡嗪(4.40%)、吡咯(3.12%)、 $\alpha$ -蒎烯(2.79%)、橙花叔醇(1.63%)。

半纤维素、纤维素、木质素是植物细胞壁的组成成分。糠醛是半纤维素热裂解的典型产物之一<sup>[11]</sup>。在 300 ℃ 裂解温度下, 半纤维素木聚糖侧链断裂, 主链开环形成一个直链中间体, 经过羰基脱水生成糠醛和 5-甲基糠醛<sup>[12]</sup>。由于甜叶菊中含有大量的糖类物质, 在该温度下解聚后形成葡萄糖单体, 再开环脱水或者由果糖热转化也可生成糠醛和 5-甲基糠醛。

甜叶菊中富含的还原性糖和氨基酸类物质, 在一定温度下发生非酶棕色化反应(美拉德反应), 形成大量的含氮物质。吡嗪类为该反应典型产物, 且对卷烟的烤香香味具有积极贡献<sup>[13]</sup>。

600 ℃ 热裂解共检出化合物 75 种, 占总峰面积的 48.16%。醛类共有 4.74%, 酮类 4.10%, 醇类 1.54%, 萜类 7.25%, 烯炔类 3.95%, 酚类 11.80%, 苯及稠环芳烃类 9.96%, 杂环类 4.82%。与 300 ℃ 下相比, 裂解产物新生成有酮类和酚类, 烯炔类和苯及稠环芳烃类相对含量有所上升, 醛类和杂环类相对含量下降明显(图 1)。在裂解过程中, 300 ℃ 下裂解完全, 600 ℃ 以上温度未有检测出的化合物, 如 2,3-二

甲基吡嗪、乙基吡嗪、 $\alpha$ -蒎烯等, 说明此类化合物在 300 ℃ 下均裂解完全, 且未有其他物质裂解成此产物; 有化合物随着裂解温度的升高, 相对含量持续降低, 如 2-甲基吡嗪、糠醛、5-甲基-2-糠醛等, 说明这些化合物随着温度的升高, 均不同程度地裂解为其他物质。

值得注意的是新生成的酚类物质基本为苯酚等酚类衍生物, 由此可见在 600 ℃ 下木质素开始逐步发生裂解反应。酚类化合物挥发性较低, 燃吸时很少直接进入烟气, 但它们在卷烟燃吸时可产生酸性反应, 能中和部分碱性, 使吃味醇和<sup>[14-15]</sup>。新生成的酮类物质有呋喃酮类、环戊烯酮类和吡咯酮类等, 一方面是因为氨基酸和还原糖发生美拉德反应过程中产生大量的致香前体物质, 另一方面是甜叶菊中的甜菊糖苷加热裂解而成。在 600 ℃ 下, 新生成的新植二烯含量亦较高, 可能是由于叶绿素降解形成植醇(3,7,11,15-四甲基-2-十六烯-1-醇), 再进一步转化而衍生出。新植二烯是烟草中重要的致香物质, 且可携带卷烟中挥发性香气物质和致香成分进入烟气中, 是重要的增香剂<sup>[16]</sup>。

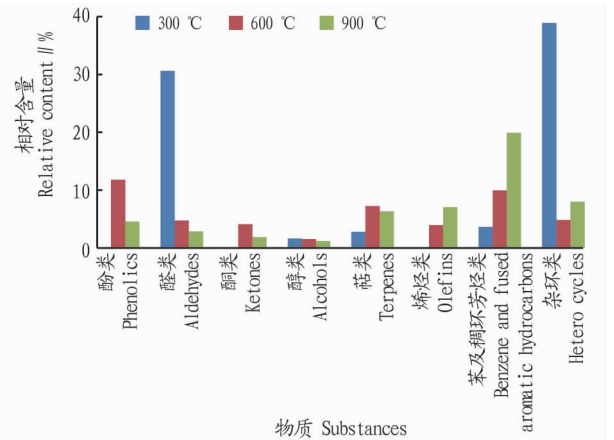


图 1 不同温度下裂解产物中各类物质相对含量比较

Fig.1 Comparison of relative contents of various substances in pyrolysis products at different temperatures

900 ℃ 热裂解共检出化合物 95 种, 占总峰面积的 51.78%。醛类共有 2.87%, 酮类 1.86%, 醇类 1.19%, 萜类 6.33%, 烯炔类 7.06%, 酚类 4.56%, 苯及稠环芳烃类 19.92%, 杂环类 7.99%。从图 1 可以看出, 在 900 ℃ 下烯炔类、苯及稠环芳烃类及杂环类相对含量有所增加, 酚类相对含量下降明显。相对含量较高的有新植二烯(4.57%)、苯酚(1.44%)、2,3-二氢-苯并呋喃(2.12%)、萘(1.57%)、2,6-二甲基萘(1.44%)、吡啶(1.92%)、1,1-二甲基-1H-茚(1.08%)、(E)-2-十四碳烯(1.52%)、橙花叔醇(1.10%), 主要是苯及稠环芳烃类、杂环和烯炔类化合物。可能是由于在 900 ℃ 高温下, 裂解产物中的小分子再次聚合或相互作用使苯及稠环芳烃类物质含量增加, 多为萘、菲类, 均是三环及以下稠环化合物。碳氢化合物也趋向于形成高温下比较稳定的芳香烃, 芳香烃则趋向于形成更稳定的稠环芳烃化合物<sup>[17]</sup>。新植二烯随着裂解温度升高至 900 ℃, 含量有所降低, 一部分键断裂、重排成其他低分子香味物质, 如石竹烯、杜松烯等。

表 1 甜叶菊热裂解产物分析结果

Table 1 Analysis results of pyrolysis constituents of *Stevia rebaudiana*

保留时间 Retention time // min	裂解成分 Pyrolysis constituents	相对含量 Relative content // %		
		300 °C	600 °C	900 °C
3.16	吡咯 pyrrole	3.12	0.05	0.24
3.36	甲苯 toluene	2.01	0.68	0.36
3.48	2,4-戊二烯腈 2,4-dienenitrile	—	0.05	0.11
3.98	3-甲基吡啶 3-picoline	—	0.14	0.41
4.29	2-甲基吡嗪 2-methylpyrazine	17.33	0.20	0.08
4.68	糠醛 furfural	24.76	2.34	0.81
5.00	糠醇 furfuryl alcohol	—	0.46	0.09
5.18	乙基苯 ethylbenzene	—	0.11	0.14
5.30	1-(乙酰氧基)-2-丙酮 1-(acetyloxy)-2-acetone	—	0.13	0.04
5.35	p-二甲苯 1,4-xylene	1.62	0.23	0.26
5.69	4-环戊烯-1,3-二酮 4-cyclopenten-1,3-dione	—	0.52	0.23
5.88	苯乙烯 phenylethylene	—	0.30	0.43
6.23	2-甲基-2-环戊烯-1-酮 2-methyl-2-cyclopenten-1-one	—	0.08	0.06
6.35	2,6-二甲基吡嗪 2,6-dimethylpyrazine	4.40	—	—
6.37	1-(2-呋喃基)-乙酮 1-(2-furanyl)propanone	—	0.37	0.20
6.42	2(5H)-呋喃酮 2(5H)-furanone	—	0.38	0.11
6.44	2-乙基吡嗪 2-ethylpyrazine	5.72	—	—
6.53	2,5-二甲基吡嗪 2,5-dimethylpyrazine	4.56	—	—
6.68	5-甲基-2-糠醛 5-methyl-2-furfural	5.86	1.13	0.54
6.83	乙基吡嗪 ethenylpyrazine	—	0.09	0.07
7.00	$\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -pinene	2.79	—	—
7.71	苯甲醛 benzaldehyde	—	0.52	0.45
7.99	2H-吡喃-2-酮 2H-Pyran-2-one	—	0.10	0.06
8.36	苯酚 phenol	—	2.93	1.44
8.70	2-丙烯基-苯 2-propenyl-benzene	—	0.17	0.23
8.75	2-乙基-5-甲基吡嗪 2-ethyl-5-methyl-pyrazine	1.97	—	—
8.76	2,3-苯并呋喃 2,3-benzofuran	—	—	0.16
8.80	1-乙基-4-甲基-苯 1-ethenyl-4-methyl-benzene	—	—	0.18
8.93	2-乙基-3-甲基吡嗪 2-ethyl-3-methylpyrazine	1.82	—	—
9.08	1H-吡咯-2-甲醛 1H-pyrrole-2-carbaldehyde	—	0.14	—
9.28	2-乙基-6-甲基吡嗪 2-ethenyl-6-methylpyrazine	—	0.08	0.06
9.51	1,2,3-三甲基-苯 1,2,3-trimethylbenzene	—	0.21	0.21
9.59	3-甲基环戊烷-1,2-二酮 3-methyl-1,2-cyclopentanedione	—	0.22	—
9.62	1-乙基-2-甲基-苯 1-ethenyl-2-methylbenzene	—	0.14	0.21
9.70	D-柠檬烯 D-limonene	—	0.41	0.16
10.09	4-甲基-5H-呋喃-2-酮 4-methyl-5H-furan-2-one	—	0.12	—
10.14	蒎 indene	—	0.11	0.29
10.48	2-甲基苯酚 2-methylphenol	—	0.34	0.29
10.59	1-(1H-吡咯-2-基)-乙酮 1-(1H-pyrrol-2-yl)-ethanon	—	0.11	—
10.64	2-乙基呋喃 2-vinylfuran	—	—	0.09
10.79	苯乙酮 acetophenone	—	0.22	0.17
10.85	4-甲基-苯甲醛 4-methyl-benzaldehyde	—	—	0.34
11.09	4-甲基苯酚 p-cresol	—	1.61	0.84
11.49	2-甲氧基-苯酚 dimethoxyphenol	—	0.47	—
11.56	十一烯 hendecene	—	—	0.32
11.90	7-甲基-苯并呋喃 7-methyl-benzofuran	—	0.13	0.22
12.10	3-羟基-2-甲基-4-吡喃酮 Maltol	—	0.35	—
12.45	2,4-二甲基苯乙烯 2,4-dimethylstyrene	—	—	0.33
12.54	2-丁基苯 2-butenylbenzene	—	0.46	0.26
12.68	4-乙基-1,2-二甲基-苯 4-ethenyl-1,2-dimethylbenzene	—	—	0.15
12.75	1-乙基-3-乙基-苯 1-ethenyl-3-ethyl-benzene	—	—	0.12
12.93	苯乙腈 phenylacetone	—	0.61	0.52
13.22	2,4-二甲基苯酚 2,4-dimethylphenol	—	0.36	0.13
13.41	1-甲基-1H-蒎 1-methyl-1H-indene	—	0.21	0.31
13.55	1,4-二氢萘 1,4-dihydronaphthalene	—	—	0.46
13.76	4-乙基苯酚 4-ethylphenol	—	0.70	0.91
13.93	1-(4-甲基苯基)-乙酮 1-(4-methylphenyl)-ethanon	—	0.15	0.19
14.23	萘 naphthalene	—	0.85	1.57
14.47	1-十二烯 1-dodecene	—	0.27	0.57
14.51	2-甲氧基-4-甲基苯酚 2-methoxy-4-methylphenol	—	0.32	—
14.79	1,2-苯二酚 O-dihydroxybenzene	—	0.83	0.65
15.00	苯乙醛 phenylacetaldehyde	—	—	0.22
15.28	2,3-二氢-苯并呋喃 2,3-dihydrobenzofuran	—	—	2.12
15.50	5-羟基-2-糠醛 5-hydroxymethylfurfural	—	0.61	—
15.76	异喹啉 isoquinoline	—	—	1.01
15.80	1-乙基-4-甲氧基苯 1-ethyl-4-methoxybenzene	—	—	0.27
15.96	1-乙基-2,3-二氢-1H-蒎 1-ethenyl-2,3-dihydro-1H-indene	—	—	0.19
16.24	1,3-二甲基-1H-蒎 1,3-dimethyl-1H-indene	—	—	0.29
16.54	1,1-二甲基-1H-蒎 1,1-dimethyl-1H-indene	—	—	1.08

接下表

续表 1

保留时间 Retention time // min	裂解成分 Pyrolysis constituents	相对含量 Relative content // %		
		300 °C	600 °C	900 °C
16.94	2,3-二氢-1H-茛-1-酮 2,3-dihydro-1H-indene-1-one	—	0.66	0.63
17.28	1-十三烯 1-tridecene	—	0.66	0.82
17.35	吲哚 indole	—	2.42	1.92
17.80	1-甲基萘 1-methylnaphthalene	—	0.62	0.90
17.89	2-甲氧基-4-乙炔基苯酚 2-methoxy-4-ethynylphenol	—	1.16	—
18.88	2,6-二甲氧基苯酚 2,6-dimethoxyphenol	—	0.89	—
18.97	1,1,5-三甲基-1,2-二氢萘 1,1,5-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene	—	0.42	0.34
19.06	丁香酚 eugenol	—	0.85	—
19.07	1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萘 1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethylnaphthalene	—	—	0.82
19.49	1,2,3-三甲基茛 1,2,3-trimethylindene	—	—	0.84
19.61	联二苯 diphenyl	—	0.45	0.37
19.81	3-甲基-1H-吲哚 3-methyl-1H-indole	—	1.66	1.07
19.93	(E)-2-十四碳烯(E)-2-tetradecene	—	0.91	1.52
20.08	1-乙基萘 1-ethyl-naphthalene	—	—	0.31
20.26	2,7-二甲基萘 2,7-dimethyl-naphthalene	—	0.63	0.97
20.36	(E)-2-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯酚(E)-2-methoxy-4-(1-propenyl)phenol	—	0.34	—
20.62	1,3-二甲基萘 1,3-dimethyl-naphthalene	—	0.22	0.67
20.71	2,6-二甲基萘 2,6-dimethyl-naphthalene	—	1.04	1.44
20.84	2-乙炔基萘 2-vinylnaphthalene	—	—	0.49
21.15	1,6-二甲基萘 1,6-dimethyl-naphthalene	—	—	1.08
21.24	3,5-二甲氧基-4-羟基甲苯 2,6-dimethoxy-4-methylphenol	—	0.47	—
21.27	亚联苯 biphenylene	—	—	0.48
21.31	(Z)-2-甲氧基-4-(1-丙烯基)-苯酚(Z)-2-methoxy-4-(1-propenyl)-pheno	—	1.00	0.30
21.40	1,2-二甲基萘 1,2-dimethylnaphthalene	—	—	0.48
21.45	石竹烯 caryophyllene	—	—	0.56
21.53	3-苯基-吡啶 3-phenylpyridine	—	—	0.43
22.00	4-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-基)-3-丁烯-2-酮 4-(2,6,6-trimethyl-cyclohexadien-1-yl)3-buten-2-one	—	0.69	—
22.37	2-异丙基萘 2-isopropyl-naphthalene	—	—	0.58
22.44	1,4,6-三甲基萘 1,4,6-trimethylnaphthalene	—	0.88	0.31
22.63	γ-杜松烯 γ-cadinene	—	—	0.50
22.69	1,6,7-三甲基-萘 1,6,7-trimethylnaphthalene	—	0.29	0.66
22.77	δ-杜松烯 δ-cadinene	—	—	0.54
22.85	2,3,6-三甲基-萘 2,3,6-trimethyl-naphthalene	—	0.59	0.42
23.04	2-(1-甲基乙炔基)萘 2-(1-methylethenyl)naphthalene	—	—	0.35
23.13	3-(2-甲基丙炔基)-1H-茛 3-(2-methylpropenyl)-1H-indene	—	0.55	0.42
23.39	橙花叔醇 nerolidol	1.63	0.55	1.10
24.64	(1R)-1α-甲基-4β-异丙基-6-亚甲基-1,2,3,4,6,7,8,8aβ-八氢萘(1R)-1α-methyl-4β-isopropyl-6-methylene-1,2,3,4,6,7,8,8aβ-octahydronaphthalene	—	—	0.71
24.93	1,11-十二碳二烯 1,11-dodecadiene	—	—	0.31
25.22	1-十七碳烯 1-heptadecene	—	0.34	0.91
26.46	1-十八碳烯 1-octadecene	—	—	0.95
26.95	3,7,11,15-四甲基-2-十六烯 3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecene	—	1.47	0.90
27.02	新植二烯 neophytadiene	—	6.84	4.57
27.28	3,7,11,15-四甲基-2-十六烯-1-醇 3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecene-1-ol	—	0.53	—
27.59	E-14-十六碳烯醛(E)-hexadec-14-enal	—	—	0.34
27.86	2-甲基菲 2-methylphenanthrene	—	—	0.14
28.63	E-15-十七碳烯醛(E)-heptadec-15-enal	—	—	0.17
29.37	3,6-二甲基菲 3,6-dimethylphenanthrene	—	0.02	0.04

注：“—”表示未检出

Note:“—” means not detected

**2.2 甜叶菊裂解产物致香成分分析** 甜叶菊在 300 °C 时,裂解产物大多是醛类和吡嗪类物质,具有浓郁的焦甜香、烘烤香、略带木香等气息,能够掩盖杂气,改善余味且使烟气丰满,提高烟气浓度,使卷烟具有独特的风格特征。这些致香成分具体表现为糠醛有似蔗糖、谷物烘烤气息、面包香和果香,可赋予卷烟木香、花香和甜香;5-甲基-2-糠醛具有浓郁的甜香、辛香气味,甜的焦糖气味,可增加卷烟体香,赋予卷烟焦甜香;2-甲基吡嗪具有甜香和芳香气息;2,6-二甲基吡嗪有芳香的炒食、烤食香气,增加壤香、令人愉快的香气;2-乙基吡嗪具有泥土的、令人愉快的气息;2,3-二甲基吡嗪具有面包香和烘烤香;2-乙基-5-甲基吡嗪具有巧克力、烤坚

果的香味。这些吡嗪类物质在增强烟香的同时,可进一步提高烟香浓度,掩盖杂气,降低刺激,使烟气圆润、细腻<sup>[18-20]</sup>。

600 °C 时裂解产物大多是酚类和萜类,其自身香气并不明显,酚类物质主要中和烟气中的碱性成分,使吃味醇和,具体表现为苯酚有甜的药味;丁香酚具有芳香气味。萜类能够改进和提高烟草本香,具有香味增效的作用。具体表现为新植二烯含量较高,有一种弱的令人愉悦的气味,能增进烟叶的吃味和香气。随着温度的继续升高,裂解产物多为苯及稠环芳烃类较为稳定的化合物,亦可能出现不利于卷烟抽吸的气息<sup>[21]</sup>。

裂解产物中有部分化合物存在于烟草添加剂(合成)许

可目录中,如糠醛、2-甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、2,4-二甲基苯酚、橙花叔醇等。且裂解产物的致香成分为甜叶菊自身具备,不属于外加香精香料,若该原料应用于造纸法再造烟叶中,在抽吸品质方面可提供典型的焦甜香、烘烤香等主体香韵,再辅以谐调的香料,使再造烟叶产品具有独特香气。在开发该香型卷烟产品时,进行部分添加,可进一步掩盖杂气、凸显卷烟的香气风格。

### 3 结论

该研究采用热裂解-气相色谱质谱联用技术对甜叶菊进行热裂解分析,在 300 °C 热裂解产物共鉴定出 13 种化合物,600 °C 共鉴定出 75 种化合物,900 °C 共鉴定出 95 种化合物。主要的裂解产物是糠醛等醛类、吡嗪等杂环类、多环芳烃类及苯酚等酚类,是由原料中含有的还原性糖和氨基酸发生美拉德反应产物以及其自身含有的纤维素、半纤维素、木质素、黄酮类、酚类、氨基酸、蛋白质等物质经过一系列键断裂、重排、环化反应而成。其中多数具有独特的焦甜和烘烤气息,在提高烟气浓度、掩盖杂气、改善烟气丰富性、凸显烟气特征香等方面具有明显效果。综上所述,以 Py-GC/MS 技术对甜叶菊原料进行裂解分析,可作为制备新型再造烟叶原料筛选的手段之一。该研究中甜叶菊作为造纸法再造烟叶原料具有一定的可行性,下一步需对原料的安全性进行深入可用性评价,开发出不同特色的再造烟叶产品应用于卷烟,使卷烟产品特色化进一步显现。

### 参考文献

- [1] 彭涛,宋巧,张喜萍,等.浅谈甜叶菊在食品中的应用[J].食品安全导刊,2017(30):141-142.
- [2] 唐桃霞,王致和,张秀华,等.不同品种(系)甜叶菊产量·光合生理和糖苷含量的相关性分析[J].安徽农业科学,2019,47(21):53-57.

(上接第 191 页)

### 参考文献

- [1] 王胜男,任小林,任艳.1-MCP 对猕猴桃货架期品质的影响[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),2010,38(7):149-154.
- [2] RADEMACHER W.Plant growth regulators:Backgrounds and uses in plant production [J]. Journal of plant growth regulation,2015,34(4):845-872.
- [3] MILIĆ B,CABILOVSKI R,KESEROVIĆ Z,et al. Nitrogen fertilization and chemical thinning with 6-benzyladenine affect fruit set and quality of golden delicious apples [J]. Scientia horticulturae,2012,140(6):81-86.
- [4] 王萌,廉华,马光恕,等.外源 6-BA 对甜瓜幼苗生理特性和产量形成的影响[J].现代化农业,2018(6):32-34.
- [5] 杨东清,王振林,尹燕萍,等.外源 ABA 和 6-BA 对不同持绿型小麦旗叶衰老的影响及其生理机制[J].作物学报,2013,39(6):1096-1104.
- [6] 马书尚,周媛月.秦美猕猴桃自发性调贮藏技术研究初报[J].中国果树,1994(3):22-23.
- [7] 吴彩娥,王文生,寇晓红.果实成熟衰老与保护酶系统的关系[J].保鲜与加工,2000(1):5-8.

- [3] 徐邵合.甜叶菊中甜菊糖苷的分离纯化工艺研究[D].石河子:石河子大学,2019:1-2.
- [4] 赵磊,迟茜,林文轩,等.甜叶菊废渣提取物的抗氧化和抗炎作用[J].中国食品学报,2018,18(8):8-15.
- [5] SENNECA O,CIARAVOLO S,NUNZIATA A.Composition of the gaseous products of pyrolysis of tobacco under inert and oxidative conditions [J]. Journal of analytical and applied pyrolysis,2007,79(1/2):234-243.
- [6] 朱友飞,刘志高,刘衡,等.基于 PY-GC-MS 的降香黄檀快速裂解产物的分析[J].江西农业学报,2018,30(4):83-87.
- [7] 袁岐山,李皓,张东豫,等.浓香型烟叶浸膏微波裂解行为及裂解产物成分分析[J].烟草科技,2019,52(6):51-58.
- [8] 杨皓,刘文静.热裂解气质技术在卷烟工业中的应用[J].安徽农业科学,2016,44(24):91-94.
- [9] BAKER R R,BISHOP L J.The pyrolysis of tobacco ingredients [J]. Journal of analytical and applied pyrolysis,2004,71(1):223-311.
- [10] 刘珊,张军涛,胡军,等.裙带菜多糖的热裂解产物分析及卷烟应用研究[J].中国烟草学报,2013,19(5):10-15.
- [11] 杨滢,周顺,王孝峰,等.不同结构烟草纤维素的燃烧热解特性[J].烟草科技,2017,50(5):38-44.
- [12] 罗丽莉,黄海群,杨绍文,等.卷烟纸常用纤维原料热裂解产物的分析[J].中国造纸,2008,27(4):47-49.
- [13] 李洪臣,朱顺成.氨基酸对不同烤烟品种烟叶美拉德反应的影响[J].安徽农业科学,2020,48(3):26-28,53.
- [14] 韩富根.烟草化学 [M].2 版.北京:中国农业出版社,2010:132-134.
- [15] 臧亚楠,孔宁川,李地艳,等.烟草木质素的研究概况[J].云南农业大学学报(自然科学版),2015,30(5):822-828.
- [16] 康明娥,王光雨.新植二烯的合成研究[J].香料香精化妆品,2016(4):1-3.
- [17] 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):1105-1112.
- [18] 肖怀秋,李玉珍,林录录.美拉德反应及其在食品风味中的应用研究[J].中国食品添加剂,2005(2):27-30.
- [19] 郭正,吕建明.烟用香精中烷基吡嗪类化合物的合成与应用[J].烟草科技,1996(3):4-5.
- [20] NURSTEN H.The Maillard reaction:Chemistry,biochemistry and implications [M].Cambridge:Royal Society of Chemistry,2005:62-89.
- [21] 赵铭钦,刘金霞,黄永成,等.烟草质体色素与烟叶品质的关系综述[J].中国农学通报,2007,23(7):135-138.

- [8] PICHA D H. Effects of harvest maturity on the final fruit composition of cherry and large fruited tomato cultivars [J]. Journal of the American society for horticultural science,1986,111(5):723-727.
- [9] 李东,谭书明,夏之行,等.猕猴桃采前处理保鲜技术研究进展[J].食品工业,2015,36(8):251-255.
- [10] 张刚,李里特,丹阳.果蔬成熟衰老中的活性氧代谢[J].食品科学,2004,25(S1):225-230.
- [11] 葛培,郭广芳,晏月明.小麦抗旱机理研究进展[J].生物技术通报,2010(4):22-27.
- [12] MITTLER R.Oxidative stress, antioxidants and stress tolerance [J].Trends in plant science,2002,7(9):405-410.
- [13] MITTLER R,VANDERAUWERA S,GOLLERY M,et al. Reactive oxygen gene network of plants [J].Trends in plant science,2004,9(10):490-498.
- [14] 袁海娜.冬瓜贮藏过程中 PPO、POD 和 CAT 活性及同工酶研究[J].食品研究与开发,2005,26(1):61-63.
- [15] 任亚梅,宋小青,贺晓颖,等.猕猴桃生长过程中果肉和叶绿体的生理特性研究[J].中国食品学报,2014,14(8):116-122.