

不同烟丝中非挥发性有机酸和高级脂肪酸含量比较

黄善松¹, 吴晶晶^{1*}, 周芸¹, 邵利民² (1. 广西中烟工业有限责任公司, 广西南宁 530001; 2. 中国科技大学, 安徽合肥 230000)

摘要 [目的] 研究不同卷烟非挥发性有机酸和高级脂肪酸含量差异, 为研究卷烟风格差异提供参考。[方法] 选取国内外 52 种不同产地卷烟, 采用气相色谱方法分别对烟丝中非挥发性有机酸和高级脂肪酸、烟碱含量进行分析。[结果] 试验表明, 烤烟型卷烟非挥发性有机酸低于混合型卷烟, 而高级脂肪酸含量高于混合型卷烟; 国内混合型卷烟草酸、柠檬酸、高级脂肪酸含量高于国外混合型卷烟; 不同产地卷烟非挥发性有机酸和高级脂肪酸含量呈现差异分布; 利用 SPC 归类发现, 草酸、丙二酸、苹果酸和柠檬酸对样品区分具有显著性作用。[结论] 通过对不同卷烟烟丝中的非挥发性有机酸和高级脂肪酸含量以及其指标间的相关性分析, 可为研究不同类卷烟的风格特征提供参考。

关键词 非挥发性有机酸; 高级脂肪酸; 混合型卷烟; 烤烟型卷烟; 产地

中图分类号 S572 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)05-231-04

Analysis of Nonvolatile Organic Acids and Higher Fatty Acid Content in Tobacco

HUANG Shan-song¹, WU Jing-jing^{1*}, ZHOU Yun¹ et al (1. China Tobacco Guangxi Industrial Co. Ltd., Nanning, Guangxi 530001)

Abstract [Objective] To study on the difference of nonvolatile organic acids and higher fatty acid content, provide reference for research on cigarette style differences. [Method] Selecting 52 kinds of cigarette from domestic and foreign, gas chromatography method was adopted to analyze nonvolatile organic acids and higher fatty acid, nicotine content. [Result] The results showed that, the nonvolatile organic acid of virginia type cigarette is lower than that of the blended type cigarettes, while the higher fatty acid content of which was higher than that of blended type cigarette; The oxalic acid, citric acid, fatty acid content of domestic blended type cigarette was higher than that of foreign blended cigarettes; different origin of tobacco nonvolatile organic acids and higher fatty acid content showed different distribution. SPC was used for Clustering. The result showed that oxalic acid, malic acid and citric acid has a significant effect on the sample division. [Conclusion] The research on the domestic and foreign nonvolatile organic acids and higher fatty acid content distribution and the correlation between the index analysis, provides the support for analyzing the characteristics style of different types of cigarettes.

Key words Nonvolatile organic acids; Higher fatty acid; Blended type cigarette; Virginia type cigarette; Producing area

非挥发性有机酸和高级脂肪酸是烟草中的重要成分。烟草中的非挥发性有机酸对烟草香味有间接影响作用, 它们可以通过调节烟草酸碱值, 平衡烟气酸碱度, 进而改善卷烟香味。非挥发性有机酸中影响较大的有苹果酸、柠檬酸、草酸和丙二酸。苹果酸在烤烟和香料烟中含量较多, 它对高生物碱的烟草有明显的改善作用^[1]。柠檬酸能够产生较大的刺激性, 因为它的燃烧产物可能掩盖或严重干扰香味成分在烟气中的作用, 所以柠檬酸含量高会对烟草香味带来不利影响。饱和高级脂肪酸可以增添烟气的脂肪味或蜡味, 调节烟草 pH, 平衡烟气酸碱度, 使烟气醇和。不饱和高级脂肪酸亚油酸、亚麻酸会增加烟气刺激性并产生涩味^[2]。因此, 分析烟草中有机酸和高级脂肪酸构成对了解烟草品质具有重要意义。目前, 关于烟草中非挥发性有机酸的研究在不同等级烟叶、不同纬度烟区烤烟性烟叶的主要非挥发性有机酸差异性比较^[3], 有机酸对烟叶品质的影响及其分布差异。目前, 不同产地烟丝非挥发性有机酸及高级脂肪酸含量差异研究范围较窄^[4], 对于非挥发性有机酸及高级脂肪酸特征指标的研究较少。笔者采用 GC 方法测定国内外不同卷烟的非挥发性有机酸及高级脂肪酸的含量, 对国内外不同卷烟的非挥发性有机酸及高级脂肪酸进行类型和产地含量差异比较, 以期研究国内外卷烟非挥发性有机酸及高级脂肪酸含量特点提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料 卷烟样品: 广西区内购买, 52 种规格卷烟。其中, 国产烤烟 46 种, 国产混合型 3 种, 国外混合型卷烟 3 种。

1.2 卷烟中非挥发性有机酸和高级脂肪酸分析

1.2.1 样品前处理。 称取烟丝样品于 100 ml 具有磨口塞的锥形瓶中, 加入己二酸-甲醇内标溶液 500 μ l, 加入 10% $H_2SO_4 - CH_3OH$ 溶液 25 ml, 摇匀后, 振荡过夜, 进行衍生化反应。反应产物过滤到置有 50 ml 蒸馏水的 250 ml 梨形分液漏斗中, 轻轻摇匀, 用二氯甲烷萃取, 收集萃取液于 100 ml 具磨口塞锥形瓶中, 加入无水硫酸钠干燥, 取上层澄清液体进 GC 分析。

1.2.2 气相色谱分析条件。 毛细管色谱柱: DB-5 (30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m); 进样口温度: 250 $^{\circ}C$; 检测器 (FID) 温度: 250 $^{\circ}C$; 载气: N_2 , 压力 68.95 kPa, 进样量 1.0 μ l, 分流比 40:1; 程序升温: 初温 40 $^{\circ}C$, 恒温 2 min 以 8 $^{\circ}C/min$ 升至 250 $^{\circ}C$, 保持 6 min。

1.3 烟碱分析

1.3.1 样品处理。 称取 1.000 0 g 烟样于锥形瓶中, 加入 20 ml 乙醚, 移取 5 ml 10% 氢氧化钠, 最后加入 0.007 mol/L 正十六烷内标 500 μ l, 振荡 15 min, 静置, 取上层清液 2 μ l 进 GC 分析。

1.3.2 气相色谱分析条件。 毛细管色谱柱: Simplity-5 (30 m \times 0.52 mm \times 1.5 μ mdf); 进样口温度: 250 $^{\circ}C$; 检测器 (FID) 温度: 250 $^{\circ}C$; 载气: H_2 , 柱头压: 15 kPa, 分流流速: 60 ml/min; 进样量 2.0 μ l; 程序升温: 初温 170 $^{\circ}C$, 然后以 8 $^{\circ}C/min$ 升至 250 $^{\circ}C$, 保持 2 min。

作者简介 黄善松 (1971 -), 男, 广西平南人, 工程师, 从事卷烟调香研究。* 通讯作者, 工程师, 硕士, 从事烟草化学研究。

收稿日期 2014-12-30

1.4 统计分析 采用 SPSS18.0 和 Maklab 统计软件进行数据处理和统计分析。

2 结果与分析

2.1 国内外不同类型卷烟非挥发性酸和高级脂肪酸含量比较 非挥发性有机酸可以调节烟草 pH,改善抽吸质量,使吃味醇和,还能增强烟气浓度,在烟气中起到酸碱平衡作用,间接影响烟草香气^[2]。如表 1 所示,烤烟型卷烟的非挥发性有机酸总量小于混合型卷烟约 22.5%;其中以柠檬酸高出比例最多,约高出 51%,草酸其次,约高出 43%。这与闫克玉等研究的结果是一致的^[1,5]。这可能是因为烟叶中使用了较多的白肋烟的原因。白肋烟中,主要的成分以草酸、柠檬酸居多。柠檬酸的燃烧产物可能掩盖或严重干扰香味成分在烟气中的作用,并产生较大的刺激性。因此,在混合型卷烟中,过高的柠檬酸含量可能是导致口感刺激性较大的原因之一^[1]。国产混合型卷烟的非挥发性有机酸总量大于国外同类卷烟约 6%。其中,草酸、丙二酸、丁二酸含量小于国外混合型卷烟。而苹果酸、柠檬酸大于国外混合型卷烟,这与刘百战等的研究结果^[6]相一致,国产白肋烟中柠檬酸、苹果酸含量较高,是国产卷烟的刺激性较大,口味较差的原因之一。

表 1 不同类型卷烟非挥发性有机酸平均含量 mg/g

卷烟类型	草酸	丙二酸	丁二酸	苹果酸	柠檬酸	非挥发性有机酸总量
烤烟型	15.25	3.30	0.29	60.24	7.09	86.17
混合型	21.75	3.37	0.44	65.48	20.13	111.17
国产混合型卷烟	19.42	3.37	0.35	71.24	19.94	114.32
国外混合型卷烟	24.47	3.43	0.57	62.35	17.36	108.18

饱和的高级脂肪酸会增加烟叶的脂肪或辣味^[7]。如表 2

表 3 不同产地卷烟非挥发性有机酸平均含量

产地	草酸//mg/g	丙二酸//mg/g	丁二酸//mg/g	苹果酸//mg/g	柠檬酸//mg/g	有机酸总量//mg/g	烟碱//mg/g	酸碱比
云南	16.75	3.39	0.37	61.11	6.46	88.08	20.39	0.86
贵州	15.52	3.06	0.37	62.80	7.62	89.38	24.25	0.74
广东	13.95	3.01	0.26	66.96	6.72	90.90	22.27	0.82
湖南	15.64	3.29	0.31	66.13	6.98	92.35	22.45	0.82
湖北	14.25	3.10	0.27	60.83	6.97	85.42	20.54	0.83
河南	16.15	3.32	0.35	72.02	8.40	100.24	20.56	0.98
浙江	14.31	3.06	0.24	68.74	7.47	93.81	22.23	0.84
江苏	13.52	3.08	0.19	59.57	7.57	83.94	20.64	0.81
陕西	15.19	3.00	0.38	66.40	11.82	96.80	21.28	0.91
山东	16.99	3.37	0.28	57.60	6.87	85.11	20.91	0.81

从表 4 可见,不同产地卷烟的高级脂肪酸的组成和含量存在差异。各地高级脂肪酸总量范围在 4.91~6.66 mg/g,较高的是广东、贵州,较低的是河南和陕西。从酸碱比来看,比值范围在 0.23~0.32,酸碱比较高的有湖北、江苏,较低的有陕西、河南、山东。从单项指标来看,棕榈酸含量较高的是江苏、贵州,较低的是陕西和山东,各地含量在 1.37~1.90 mg/g,棕榈酸使烟叶甜醇、柔和、舒适^[2]。油酸含量较高的是广东、贵州,较低的是河南、山东,各地含量在 0.83~1.16 mg/g 范围。硬脂酸含量较高贵州,较低的有河南,各地含量

所示,烤烟型卷烟高级脂肪酸总量明显高于混合型卷烟,国产混合型卷烟明显高于国外混合型卷烟。棕榈酸、油酸、亚油酸和亚麻酸、硬脂酸均明显高于混合型卷烟;而国产混合型卷烟的高级脂肪酸总量明显高于国外混合型卷烟,单个指标含量也均高于国外混合型卷烟。这可能是烤烟型卷烟和国产混合型卷烟烟味较醇和的原因之一。

表 2 不同类型卷烟高级脂肪酸平均含量 mg/g

卷烟类型	棕榈酸	油酸	亚麻酸 + 亚油酸	硬脂酸	高级脂肪酸总量
烤烟型	1.69	0.98	2.79	0.45	5.91
混合型	1.16	0.66	1.74	0.36	3.92
国产混合型卷烟	1.49	0.82	2.19	0.47	4.96
国外混合型卷烟	0.73	0.48	1.20	0.20	2.61

2.2 不同产地卷烟非挥发性有机酸和高级脂肪酸含量分析 表 3 列出了 10 个产地卷烟非挥发性有机酸含量结果的均值。从非挥发性有机酸总量而言,河南最高,其次是陕西;总量最低的是江苏,其次是山东,各地的含量在 83.94~100.24 mg/g 范围。从非挥发性有机酸与烟碱比值来看,酸碱比最低的是贵州,最高的是河南,各地的比值范围在 0.74~0.98 范围内,非挥发性有机酸含量过高时,烟气中残留物增加,余味不净,给烟叶的香气和气味带来不利的影响^[8-9]。从单项有机酸结果来看,山东、云南卷烟产品的草酸、丙二酸含量结果明显高于其他产地,陕西、云南、贵州的丁二酸含量较高。河南、浙江的苹果酸含量较高,苹果酸可消除低焦卷烟带来的口渴感觉,达到促进唾液分泌的效果^[2]。陕西的柠檬酸含量较为突出,其次是河南产地卷烟,柠檬酸含量较高会造成卷烟刺激性较大。

在 0.36~0.50 mg/g 范围。亚麻酸和亚油酸较高的有广东,较低的有河南,各地含量在 2.29~3.27 mg/g 范围。

2.3 主成分特征指标分析

2.3.1 PCA 主成分分析结果。根据 52 个样品的非挥发性有机酸和高级脂肪酸含量结果组成 52 行 9 列的数据矩阵。这些酸分别是草酸、丙二酸、丁二酸、苹果酸、柠檬酸、棕榈酸、油酸、亚麻酸 + 亚油酸和硬脂酸。通过主成分分析 (PCA) 对该数据矩阵进行分析,并绘制前 2 个主成分的散点图,见图 1。

在 PC1 方向上(横向),从图 1 中可以明显看出, #38 样品的 PC1 得分显著大于其他成分; #36 和 #37 2 个样品的 PC1 得分显著小于其他样品。样品的 PC1 得分通过第一特征向量得到,因此,有必要研究第一特征向量。第一特征向量的 9 个元素分别是:0.248 8、0.050 8、0.004 9、0.956 7、0.132 8、0.024 8、0.014 4、0.040 6、0.006 6。

表 4 不同产地卷烟高级脂肪酸平均含量

产地	棕榈酸 mg/g	油酸 mg/g	亚麻酸和 亚油酸 mg/g	硬脂酸 mg/g	脂肪酸 总量 mg/g	烟碱 mg/g	酸碱比
云南	1.52	0.90	2.46	0.39	5.27	20.39	0.26
贵州	1.88	1.11	3.09	0.50	6.58	24.25	0.27
广东	1.75	1.16	3.27	0.48	6.66	22.27	0.30
湖南	1.75	1.02	2.94	0.47	6.18	22.45	0.28
湖北	1.83	1.05	3.11	0.49	6.48	20.54	0.32
河南	1.44	0.83	2.29	0.36	4.91	20.56	0.24
浙江	1.86	1.05	3.02	0.48	6.41	22.23	0.29
江苏	1.90	1.02	3.10	0.49	6.51	20.64	0.32
陕西	1.37	0.85	2.33	0.37	4.92	21.28	0.23
山东	1.40	0.84	2.35	0.38	4.97	20.91	0.24

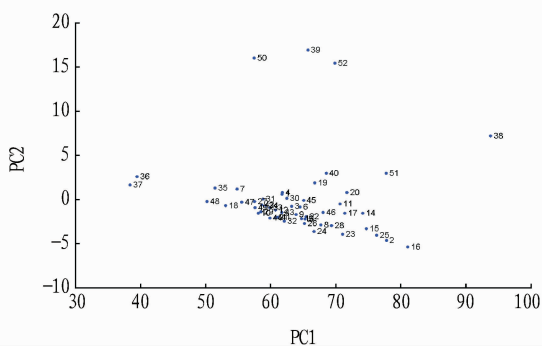


图 1 9 个变量的 PCA 分析结果

从向量中可以看出,向量中数值较大的元素是第 1、4、5 个,其中,第 4 个元素明显大于其他元素。这 3 个元素分别是样品的草酸、苹果酸和柠檬酸,它们在计算该样品 PC1 得分时的系数均为正数。因此,如果某样品中这 3 个成分的含量都高,那么该样品的 PC1 得分就较大;如果 3 个成分的含量都低,那么该样品的 PC1 得分就较小,其中苹果酸含量的影响最大。原始数据表明,情况确实如此。表 5 列出了 #36、#37 和 #38 这 3 个样品的草酸、苹果酸和柠檬酸含量。

表 5 PC1 差异较大的 3 个样品含量 mg/g

样品号	草酸	苹果酸	柠檬酸
(#36)	13.554	36.436	5.899
(#37)	11.175	35.989	6.026
国产混合 1(#38)	22.365	88.913	21.058

在 PC2 方向上(纵向),从图 1 可以看出, #39、#50 和 #52 这 3 个样品的 PC2 得分很大,与其他样品差异显著。样品的 PC2 得分通过第二特征向量得到,因此,有必要研究第二特征向量。第二特征向量的 9 个元素分别是:0.474 8、0.013 9、0.011 4、-0.236 3、0.842 3、-0.042 2、-0.024 9、-0.080 0、

-0.008 2。可以发现,其中数值较大的元素是第 1、4、5 个。这 3 个元素分别是样品的草酸、苹果酸和柠檬酸含量在计算该样品 PC2 得分时的系数,如果样品的草酸和柠檬酸含量较高,而苹果酸含量较低,那么该样品的 PC2 得分就大。原始数据表明,情况确实如此。表 6 列出了 #39、#50 和 #52 这 3 个样品的草酸、苹果酸和柠檬酸含量。

表 6 PC2 差异较大的 3 个样品含量 mg/g

样品	草酸	苹果酸	柠檬酸
国产混合 2(#39)	19.814	59.581	25.762
国外混合 1(#50)	26.304	50.341	18.361
国外混合 2(#52)	24.172	63.326	22.445

混合型样品还包括 #38、#40 和 #51,它们与其他样品略微分开,但是其特征不如样品 #39、#50、#52 明显。

图 1 数据分析表明, #36 和 #37 可以视为一类; #38 可以视为一类; #39、#50 和 #52 可以视为一类。这 3 个类别与其他样品有比较显著的差异,导致这种差异的重要因素是样品的草酸、苹果酸和柠檬酸含量特征。为此,从原始数据矩阵中删除了其他 6 个变量,仅保留草酸、苹果酸和柠檬酸含量进行 3 个特征指标的验证。然后,对这个 52 行 3 列的矩阵进行 PCA,并绘制前 2 个主成分的散点图,见图 2。

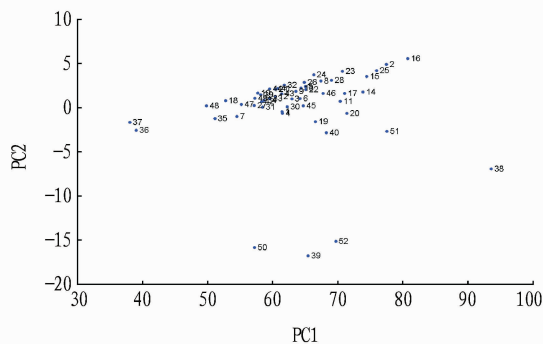


图 2 3 个特征变量的 PCA 的分析结果

由图 2 可见,分类情况与图 1 非常类似,因此,仅通过 3 项指标——草酸、苹果酸和柠檬酸含量,即可实现第一部分中的样品分类。可见,结合草酸、苹果酸、柠檬酸 3 个指标可以区分混合型卷烟和烤烟型卷烟。

2.3.2 PCA 第二主成分结果。下面研究样品在其他指标方面的特征。为此,从原始数据矩阵中删除了草酸、苹果酸和柠檬酸含量,保留其余 6 个变量。然后,对这个 52 行 6 列的矩阵进行 PCA,并绘制前 2 个主成分的散点图,见图 3。

从图 3 可以看出, #34 样品的 PC1 得分很高, PC2 得分很低,与其他样品差异显著。下面分别是第一和第二特征向量的元素:0.704 6、0.063 6、0.348 8、0.202 6、0.572 8、0.093 0; -0.698 3、-0.104 1、0.314 4、0.170 3、0.606 3、0.078 2。将其中数值较大的元素分别是样品的丙二酸、棕榈酸和亚麻酸 + 亚油酸含量,在计算该样品 PC1(PC2)得分时的系数。

从 PC1 看, #34 样品的 PC1 得分较大,说明其丙二酸、棕榈酸和亚麻酸 + 亚油酸含量可能都较高(系数均为正)。从 PC2 看, #34 样品的 PC2 得分较小,说明其丙二酸含量较高

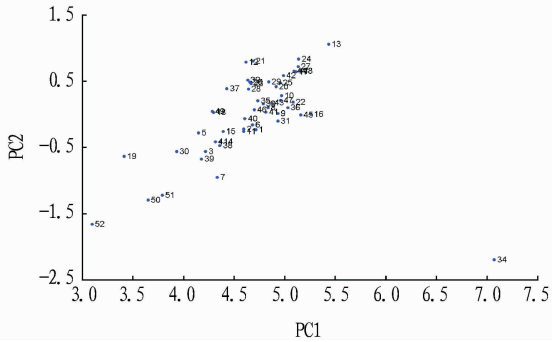
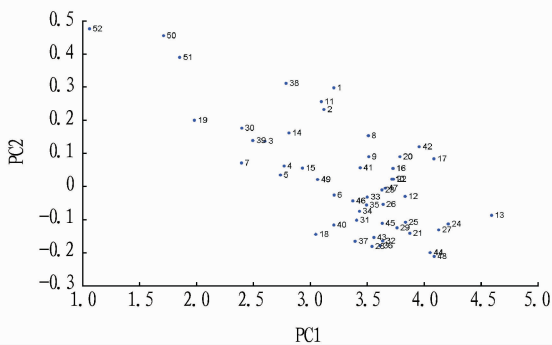


图3 剩下6个变量的PCA的分析结果

(相应的系数为负),而棕榈酸和亚麻酸+亚油酸含量都偏低。综合该样品的PC1和PC2数值特性,可以得出结论:导致#34显著不同于其他样品的主要原因是其较高的丙二酸含量。原始数据表明,#34样品的丙二酸含量最高。因此,丙二酸的结果对于差异性分析作用较大。

2.3.3 PCA剩下3个样品结果。前两部分的数据分析表明,草酸、丙二酸、苹果酸和柠檬酸在区分样品方面具有显著的作用。从原始数据矩阵中删除了这些组分的含量,保留其余5个变量。然后,对这个52行5列的矩阵进行PCA,并绘制前2个主成分的散点图,见图4。

图4并没有显示出类似于图1和图3中明显的样品区分,说明这5个指标(丁二酸、棕榈酸、油酸、亚麻酸+亚油酸和硬脂酸)对于样品区分并没有显著的作用。也从另外一个角度证明了其他4项指标(草酸、丙二酸、苹果酸、柠檬酸)对于样品区分的显著作用。



注:5个变量为丁二酸、棕榈酸、油酸、亚麻酸+亚油酸和硬脂酸。

图4 5个变量PCA的分析结果

3 结论与讨论

研究发现,烤烟型卷烟的非挥发性有机酸含量低于混合

型卷烟,国产混合型卷烟苹果酸、柠檬酸含量高于国外卷烟,草酸、丙二酸、丁二酸含量低于国外混合型卷烟。

烤烟型卷烟高级脂肪酸含量高于混合型卷烟,国产混合型卷烟高级脂肪酸含量高于国外混合型卷烟。

从10家不同产地烟丝结果看出,非挥发性有机酸总量在83.94~100.24 mg/g,其中以河南最高,江苏最低。非挥发性有机酸总量与烟碱比值在0.74~0.98范围内,其中以河南最高,贵州最低。地域间单个指标也有较大差异。

高级脂肪酸总量范围在4.91~6.66 mg/g,以广东、贵州最高,陕西和山东最低。高级脂肪酸总量与烟碱比值在0.23~0.32,较高的有湖北、江苏,较低的有陕西、河南、山东。地域间单个指标也有较大差异。

对非挥发性有机酸和高级脂肪酸进行PCA第1主成分分析和第2主成分分析,草酸、丙二酸、苹果酸和柠檬酸在区分样品方面有作用。

可见烤烟型卷烟与混合型卷烟,不同价类卷烟非挥发性有机酸和高级脂肪酸含量存在规律型差异,各地卷烟的非挥发性有机酸和高级脂肪酸含量存在差异,关于卷烟吸食品质与卷烟这类成分含量的关系研究还有待于深入研究。

通过研究发现,烤烟型卷烟与混合型卷烟,国产混合型卷烟与国外混合型卷烟,不同价类卷烟,不同产地卷烟在非挥发性有机酸以及高级脂肪酸含量均存在差异,从主成分分析结果来看差异特征指标主要有草酸、苹果酸、柠檬酸和丙二酸。

参考文献

- [1] 闫克玉,烟草化学[M].郑州:郑州大学出版社,2002.
- [2] 王瑞新,烟草化学[M].北京:中国农业出版社,2003.
- [3] 罗琼,薛东,杨俊,等.不同卷烟和烟叶中主要非挥发性有机酸含量的差异[J].烟草科技,2009(12):33-37.
- [4] 任雯黎,余苓,沈晓洁,等.不同类型卷烟中非挥发性有机酸及高级脂肪酸的分析[J].计算机与应用化学,2013,30(7):788-792.
- [5] 刘百战,徐亮,胡便霞,等.卷烟中非挥发性有机酸及某些高级脂肪酸的分析[J].烟草科技,2000(1):25-27.
- [6] 刘百战,宗若雯,岳勇,等.国内外部分白肋烟香味成份的对比分析[J].中国烟草学报,2000(2):1-5.
- [7] 谭宏祥,程传玲,赵桂铭,等.河南烤烟中多元酸和高级脂肪酸的分析研究[J].安徽农学通报,2008,14(5):33-34.
- [8] 卢秀萍,许仪,许自成,等.不同烤烟基因型非挥发性有机酸和高级脂肪酸含量的变异分析[J].中国烟草学报,2007,13(3):47-51.
- [9] WEEKS W W. Chemistry of tobacco constituents influencing flavor and aroma[J]. Rec Adv Tob Sci, 1985,11:175-200.

科技论文写作规范——讨论

着重于研究中新的发现和重要方面,以及从中得出的结论。不必重复在结果中已评述过的资料,也不要模棱两可的语言,或随意扩大范围,讨论与文中无多大关联的内容。