

秦艳青, 李爱军, 杨兴友, 等.  $\beta$ -胡萝卜素的降解方法及其降解物在卷烟加香中的应用[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(5): 220-222.

# $\beta$ -胡萝卜素的降解方法及其降解物在卷烟加香中的应用

秦艳青<sup>1</sup>, 李爱军<sup>2</sup>, 杨兴友<sup>3</sup>, 贾玉红<sup>2</sup>, 耿宗泽<sup>4</sup>

(1. 四川省烟草公司, 四川成都 610031; 2. 川渝中烟工业有限责任公司长城雪茄烟厂, 四川什邡 618400;  
3. 四川省达州市烟草公司, 四川达州 6350003; 4. 川渝中烟工业有限责任公司技术中心, 四川成都 610000)

**摘要:**用双氧水降解  $\beta$ -胡萝卜素, 分析其降解产物的组成及各组分的相对含量, 并初步研究了其降解产物在卷烟加香中的应用效果。结果表明,  $\beta$ -胡萝卜素经过氧化降解共生成 14 种化合物, 其中二氢猕猴桃内酯和  $\beta$ -紫罗兰醇的相对含量分别达 40.091%、17.917%, 其他降解产物的相对含量则较低; 降解产物在卷烟加香中的用量范围在 0.005%~0.010% 时, 香气质得到提高, 香气量明显增加, 杂气、刺激性减轻, 余味得到改善, 评吸得分较高。

**关键词:** $\beta$ -胡萝卜素; 降解; 产物; 方法; 卷烟加香

**中图分类号:**TS452<sup>+</sup>.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2014)05-0220-02

吸烟对健康的影响正日益受到全社会的广泛关注, 降低卷烟中的焦油量已经成为中式卷烟发展的必然方向。但是降低卷烟焦油量过程中采取的一系列工艺措施会导致卷烟优美吸味成分的大量损失, 从而使得卷烟香气明显变淡, 难以满足消费者的需求。补偿低焦油卷烟香味的最理想香料应是烟草自身的关键香味成分, 由于它们与烟香协调, 因此可以大大提高烟草的自然芳香, 表现出明显的增香效果, 能显著改善卷烟的吸食品质<sup>[1]</sup>。类胡萝卜素是烟草中最重要的萜烯类化合物之一, 烟叶中性挥发性香气成分中的很大一部分化合物是类胡萝卜素的降解产物, 其中很多都是烟草中的重要致香成分<sup>[2]</sup>。类胡萝卜素降解产生的香味物质阈值相对较低, 且刺激性小、香气质较好, 对烟叶香气的贡献率大, 是影响烟叶香气质和香气量的重要组分<sup>[3]</sup>。作为类胡萝卜素家族中的典型代表,  $\beta$ -胡萝卜素在烟叶类胡萝卜素的各组分中含量最高, 其降解物对烟叶香气质量有重要影响。目前关于烟草  $\beta$ -胡萝卜素的研究多集中于栽培、调制等因素对其含量的影响等<sup>[4-6]</sup>, 而关于  $\beta$ -胡萝卜素的降解方法及其降解物在卷烟加香中的应用研究则鲜有报道。笔者研究了  $\beta$ -胡萝卜素的一种简单、快速降解方法, 并初步研究了其降解物在卷烟加香中的应用, 以期解决当前我国烟草工业面临的现实问题。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

试验用  $\beta$ -胡萝卜素购自美国 Sigma 公司, 纯度为 92%; 30% 双氧水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、95% 乙醇 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) 均为分析纯; 加香评吸用烟叶取自四川省会理县, 品种为红花大金元, 等级分别为 X2F、C3F、B2F。

### 1.2 试验方法

1.2.1  $\beta$ -胡萝卜素的降解方法 取 0.1 g  $\beta$ -胡萝卜素加

入 250 mL 蒸馏瓶中, 再加入 50 mL 95% 乙醇, 轻轻摇动, 使  $\beta$ -胡萝卜素均匀分散到乙醇中; 然后加入 5 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  作为氧化剂, 在 85 °C 下水浴加热回流; 加热 9 h, 待鲜红色的  $\beta$ -胡萝卜素-乙醇悬浊液变为淡黄色透明溶液, 冷却后过滤。

1.2.2 降解物的香气评辨 用辨香纸蘸取等量过滤后的降解物, 由评香小组人员进行香气评辨。

1.2.3 降解物的测定 在 HP5890-5972 气质联用仪上进行降解产物的分析。GC/MS 分析条件: HP-5 色谱柱 (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ); 载气及流速: He, 0.8 mL/min; 进样口温度 250 °C; 传输线温度 280 °C; 离子源温度 177 °C; 升温程序: 初温 50 °C, 恒温 5 min 后以 5 °C/min 升至 120 °C, 保持 5 min 后以 5 °C/min 升至 180 °C, 再保持 5 min 后以 6 °C/min 升至 250 °C, 保持 25 min; 分流比为 30 : 1; 进样量 2.0  $\mu\text{L}$ ; 检测器温度 280 °C; 电离能 70 eV; MS 谱库 NIST02; 质量数范围为 50~500 amu。图谱经计算机谱库 NIST02 对照检索, 结果再与标准谱图较对, 通过 GC 归一化法进行定量分析。

1.2.4 卷烟加香试验 取 50 g 待试烟丝均匀铺在不锈钢盘中, 按设定用量准确取  $\beta$ -胡萝卜素降解产物并用适量 95% 乙醇稀释 (以能使烟丝喷洒均匀为宜), 将稀释溶液均匀喷洒于待试烟丝中。降解物的用量 (以  $\beta$ -胡萝卜素降解前的量计算) 分别为 0.001%、0.005%、0.01%、0.05%, 对照组喷洒等量 95% 乙醇。将上述烟丝分别卷制成烟支, 在恒温恒湿箱 [湿度 (60  $\pm$  2)%, 温度 (22  $\pm$  1) °C] 中平衡 48 h。请专家对各样品进行对比评吸, 评吸打分标准见相关文献<sup>[7]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 $\beta$ -胡萝卜素降解产物的香气评辨

$\beta$ -胡萝卜素在 95% 乙醇中降解并过滤后, 溶液呈淡黄色透明状。降解产物的香气呈现清甜果香、清香、多种花香和紫罗兰香等令人愉快的气息, 并有一定的木香和杏仁香香韵。

### 2.2 $\beta$ -胡萝卜素降解产物的 GC/MS 分析

将  $\beta$ -胡萝卜素降解产物用 GC/MS 分析, 分别对总离子流图的各个色谱峰加以确认, 综合各项分析鉴定, 共确定 14 种  $\beta$ -胡萝卜素降解产物的挥发性成分, 其中有 4 个化合物在 MS 谱库 NIST02 中未能鉴定名称。对 GC/MS 总离子流图

收稿日期: 2014-01-14

基金项目: 四川省烟草公司科技项目 (编号: 20110101011)。

作者简介: 秦艳青 (1975—), 女, 河南安阳人, 博士, 农艺师, 主要从事烟叶生产及科研工作。E-mail: qqyyqq2000@163.com。

通信作者: 李爱军。E-mail: lijacigar2008@163.com。

进行面积归一化法定量分析,结果见表 1。由表 1 可以看出,β-胡萝卜素氧化降解生成的一系列化合物中,二氢猕猴桃内酯的相对含量最高,达 40.091%;其次是β-紫罗兰醇,相对含量达 17.917%;其他降解产物的相对含量则较低,除 2,2,6-三甲基环己酮和 2,5-二甲基环己醇的相对含量在 5% 以上外,其余降解产物的相对含量均在 5% 以下。

表 1 β-胡萝卜素降解产物分析结果

编号	保留时间 (min)	降解产物名称	相对含量 (%)
1	9.57	6-甲基-2-庚酮	3.454
2	9.72	苯甲醛	3.568
3	10.91	未知	4.481
4	12.23	2,2,6-三甲基环己酮	5.595
5	13.11	异佛尔酮	3.956
6	14.73	2,5-二甲基环己醇	5.278
7	15.88	氧化异佛尔酮	0.961
8	16.14	未知	2.171
9	18.13	β-环柠檬醛	2.825
10	18.32	未知	2.265
11	19.89	未知	4.288
12	25.04	6,10-二甲基-2-十一酮	3.150
13	28.31	β-紫罗兰醇	17.917
14	29.86	二氢猕猴桃内酯	40.091

2.3 β-胡萝卜素降解产物的致香作用

在表 1 的 β-胡萝卜素降解产物中,除 4 个是未知化合物外,其他均为烟叶中的重要香味成分,它们对提高烟叶的香气质量具有不同程度的作用。如苯甲醛具有樱桃香和杏仁香;异佛尔酮具有土香香韵,氧化异佛尔酮的香气为幽雅的微酸蜜甜的木香和干果香,是目前国内外广泛使用的烟用香原料;β-环柠檬醛有甜味;6,10-二甲基-2-十一酮有甜味和

坚果香;β-紫罗兰醇具有强烈的覆盆子和紫罗兰香气,并有水果和木香香韵;二氢猕猴桃内酯在烟气香味中表现出轻凉爽和优雅的果香,且具有掩盖木质气、消除刺激性的作用。因此在卷烟中添加适量的β-胡萝卜素降解产物,对提高卷烟的香气质量有显著的促进作用。

2.4 β-胡萝卜素的化学降解机理分析

从β-胡萝卜素的结构式(图 1)可以看出,β-胡萝卜素的化学键如果从 a 位断裂,有氧存在下可生成异佛尔酮及其衍生物;如果从 b 位断裂,有氧存在下可生成环化柠檬醛;如果从 c 位断裂,有氧存在下可生成二氢猕猴桃内酯的衍生物;如果从 d 位断裂,有氧存在下可得到β-紫罗兰酮。以双氧水作氧化剂,在氧化β-胡萝卜素的同时,能及时提供氧,因此有利于香味物质的生成。从表 1 可以看出,β-胡萝卜素降解产生的香味成分中含有二氢猕猴桃内酯、异佛尔酮、β-环柠檬醛等,这与以上推断能较好地吻合。但从生成的其他降解产物看,降解机理可能更为复杂。因此,要深入研究β-胡萝卜素的降解机理,需要进行同位素示踪试验。

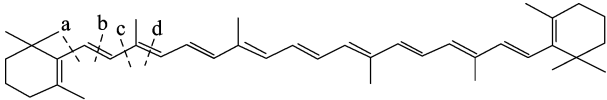


图 1 β-胡萝卜素的结构式

2.5 β-胡萝卜素降解产物对卷烟评吸质量的影响

由表 2 可以看出,添加适宜浓度的β-胡萝卜素降解产物可使不同部位的烤烟香气质得到提高,明显增加香气量,减轻杂气、刺激性,改善余味。降解物用量过小,则加香效果不明显,但用量较大时会产生与烟香不协调的气息,且杂气、刺激性增大。综合试验结果表明,β-胡萝卜素降解物用量范围在 0.005%~0.010% 时,具有较高的评吸得分。

表 2 β-胡萝卜素降解产物的加香评吸结果

试验烟丝	用量 (%)	劲头	得分(分)							综合得分 (分)
			香气质	香气量	余味	杂气	刺激性	燃烧性	灰色	
会理 X2L	0(CK)	较小	12	16	18	13	8	5	4	76
	0.001	较小	12	17	19	14	9	5	4	79
	0.005	较小	12	18	20	16	10	5	4	85
	0.010	较小	13	18	20	18	10	5	4	88
	0.050	较小	13	19	20	14	8	5	4	83
会理 C3L	0(CK)	适中	13	17	18	13	9	5	5	80
	0.001	适中	13	18	19	14	10	5	5	84
	0.005	适中	14	19	20	16	11	5	5	90
	0.010	适中	14	19	20	17	11	5	5	91
	0.050	适中	14	20	20	15	9	5	5	88
会理 B2L	0(CK)	适中	12	17	18	12	8	5	4	76
	0.001	适中	13	18	18	13	9	5	4	80
	0.005	适中	13	18	19	15	10	5	4	84
	0.010	适中	14	19	20	15	10	5	4	87
	0.050	适中	13	20	19	12	8	5	4	81

3 结论与讨论

在降解过程中,类胡萝卜素因双键断裂的部位不同,会产生不同碳原子数的化合物,并进一步形成许多重要的香气物质。据报道,至今已有 80 多种 C7-C13 的挥发性分解产物

被鉴定<sup>[8]</sup>。β-胡萝卜素在双氧水的作用下会氧化降解生成 14 种化合物,除未鉴定的 4 种外,其余降解产物均能在烟叶β-胡萝卜素的自然降解产物中找到。此外,降解产物如二氢猕猴桃内酯、β-紫罗兰醇、氧化异佛尔酮、四氢香叶基丙醇和异佛尔酮等都是重用的烟用香料。因此,将β-胡萝卜

聂旭,杨勇,王健,等.油茶粕的固态发酵中试研究[J].江苏农业科学,2014,42(5):222-223.

# 油茶粕的固态发酵中试研究

聂旭,杨勇,王健,杨文蛟,杨凡,吴永尧

(湖南农业大学生物科学技术学院,湖南长沙 410128)

**摘要:**利用对茶皂素具有降解作用的菌种对茶粕进行固体发酵,结果表明,菌种发酵原料茶粕的含水率只有6.2%,发酵开始堆肥含水率是50%,发酵后堆肥含水率仅15%。茶粕发酵后,粗蛋白含量增加,还原糖含量降低,发酵前后有机质含量变化不大。

**关键词:**中试;固态发酵;油茶饼粕

**中图分类号:** Q816.43 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)05-0222-02

油茶是我国重要的南方木本油料树种,也是世界四大木本食用油源树种之一<sup>[1]</sup>。油茶饼粕是油茶种子榨油后得到的副产品。采用压榨法提取油脂后得到的副产品统称“饼”,采用浸出法提取油脂后得到的副产品统称“粕”。油茶饼粕营养价值较高,其中蛋白质及碳水化合物含量均较高,微量元素含量也较为丰富,能够改善土壤理化性状。由于油茶饼粕含有10%~14%的茶皂素,导致油茶饼粕具有辛辣味,家畜拒食,同时饼粕中含有单宁、植酸等抗生长因子,阻碍了油茶饼粕在饲料业上的应用<sup>[2]</sup>。目前大多采用化学方法对茶粕进行脱毒,但是化学脱毒法存在成本较高、化学物质残留等不足。笔者利用对茶皂素具有降解作用的菌种对茶粕进行固体发酵,旨在为开发利用茶粕提供依据。

收稿日期:2013-09-02

作者简介:聂旭(1988—),男,湖南益阳人,硕士研究生,主要从事酶、微生物与发酵工程研究。E-mail:niexu0704@126.com。

通信作者:吴永尧,主要从事生物资源利用研究。E-mail:yywu@sohu.com。

素的化学降解产物应用于卷烟工业加香中,对于提高卷烟的香气质量,特别是提高卷烟的本香具有重要的现实意义,相关研究也为我国卷烟工业加香技术提供了新思路。

$\beta$ -胡萝卜素的化学降解方法工艺设备简单,反应条件温和,易于操作,且反应速度快,效率高,产物种类多。采用乙醇为介质,替代类胡萝卜素降解常用的乙醚、石油醚等有毒有机溶剂,安全、环保,且乙醇本身就是烟用香料的常用溶剂,因此降解物不用后处理即可直接用于卷烟加香,易于在工业生产中推广使用。

$\beta$ -胡萝卜素降解产物的卷烟加香试验结果表明,添加适宜浓度的 $\beta$ -胡萝卜素降解产物可使不同部位的烤烟香气质得到提高,香气量明显增加,杂气、刺激性减轻,余味得到改善,其用量范围在0.005%~0.010%时,具有较高的评吸得分,但是该降解产物在混合香料中的应用效果及用量范围尚需要进一步研究确定。

**参考文献:**

[1]毛多斌,王加深,贾春晓,等.茄酮及其降解产物在烟草加香中的

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

茶粕(湖南省郴州市邦尔泰苏仙油脂有限公司)。菌种由笔者所在实验室提供。主要试剂:77%浓硫酸、80%无水乙醇、8%香草醛溶液、甲基红乙醇溶液、溴甲酚绿乙醇溶液、氢氧化钠、硼酸、甲基红-溴甲酚绿混合指示剂、DNS溶液等。

### 1.2 方法

1.2.1 发酵处理 先对菌种进行纯化培养,然后摇瓶发酵,再用发酵罐发酵种子液,种子液发酵温度控制在37℃,pH值自然,发酵24 h。固态中试发酵:接种30 L发酵种子液于300 kg含水率为50%的茶粕中混匀,菌种接种量为8%。自然条件下发酵(室温25℃),发酵堆肥高0.5 m,宽1.5 m。发酵第5天开始每天用温度计测定堆肥的中心温度,发酵期间适当进行翻堆处理。发酵完成后取一定量发酵前后的茶粕干燥至恒重,粉碎研磨过40目筛,置于样品袋中保存。

1.2.2 测定指标 采用香草醛硫酸法测定茶皂素含量<sup>[3]</sup>,采用凯氏定氮法测定粗蛋白质含量,采用重铬酸钾容量法测

应用研究[J]. 郑州轻工业学院学报,1998,13(3):9-12.

[2]杨虹琦,周冀衡,罗泽民.烟叶质体色素代谢与香味物质形成关系的研究[C]//中国烟叶学术论文集.北京:科学技术文献出版社,2004:471-475.

[3]周冀衡,杨虹琦,林桂华,等.不同烤烟产区烟叶中主要挥发性香气物质的研究[J].湖南农业大学学报:自然科学版,2004,30(1):20-23.

[4]韦风杰,范艺宽,刘国顺,等.饼肥对烤烟叶片发育过程中质体色素降解及相关酶类活性的影响[J].作物学报,2006,32(5):766-771.

[5]杨虹琦,陈若星,张发明,等.不同烤烟品种成熟及烘烤过程中类胡萝卜素含量分析[J].云南农业大学学报,2012,27(3):379-383.

[6]杨涛,高远,张明坤,等.密集烘烤时的温湿条件对烤后烟叶类胡萝卜素及其降解产物含量的影响[J].安徽农业科学,2012,40(35):17283-17286.

[7]庞天河.攀西烟叶质量评价和可用性分析[D].郑州:河南农业大学,2007.

[8]史宏志,刘国顺.烟草香味学[M].北京:中国农业出版社,1998.