

我国烤烟茄尼醇含量及其与烟草和烟气 主要化学成分的相关性

杜咏梅¹, 张怀宝¹, 张忠锋^{1*}, 马雁军², 侯小东¹, 王晓婷³, 蒯雁¹, 李丹丹¹

(1. 中国农业科学院烟草研究所, 青岛 266101; 2. 上海烟草集团有限责任公司技术中心北京工作站, 北京 101121; 3. 山东中烟工业有限责任公司技术中心, 青岛 266101)

摘要: 为明确我国烤烟茄尼醇含量状况及其与烟叶品质的关系, 选取 2010—2011 年代表产区烟叶 266 份, 分析了总茄尼醇、游离茄尼醇、游离茄尼醇/总茄尼醇的比值数据特征以及产区、部位、品种间的差异, 研究了茄尼醇与烟草和烟气主要化学成分的相关性。结果表明, 我国烤烟总茄尼醇、游离茄尼醇含量分别为 0.21%~3.48%、0.10%~2.19%; 北方烟区烤烟总茄尼醇含量显著低于其他烟区, 但游离茄尼醇比例较高; 上部叶茄尼醇含量显著大于中、下部叶; 红花大金元相对云烟 97、云烟 87、K326 具有较低的总茄尼醇含量; 烤烟茄尼醇含量与烟叶质量评价指标 (石油醚提取物、环己烷提取物、总生物碱、丙二酸、还原糖等) 及烟气安全性指标 (焦油、一氧化碳、苯并芘、苯酚、氨气、氰化氢、NNK) 呈极显著相关, 茄尼醇含量高的烟叶, 其主流烟气有害成分释放量显著较高。

关键词: 烤烟; 茄尼醇; 烟草化学成分; 烟气有害成分; 相关性

中图分类号: S572.01

文章编号: 1007-5119(2014)06-0054-05

DOI: 10.13496/j.issn.1007-5119.2014.06.011

Solanesol Content in Flue-cured Tobacco Leaves and its Correlations with Main Chemical Components of Leaf and Mainstream Smoking

DU Yongmei¹, ZHANG Huaibao¹, ZHANG Zhongfeng^{1*}, MA Yanjun²,
HOU Xiaodong¹, WANG Xiaoting³, KUAI Yan¹, LI Dandan¹

(1. Tobacco Research Institute, CAAS, Qingdao 266101, China; 2. Beijing Working Station, Technical Center of Shanghai Tobacco Group Co., Ltd., Beijing 101121, China; 3. China Tobacco Shandong Industrial Corporation, Qingdao 266101, China)

Abstract: In order to investigate the characteristic of the solanesol content and the relationship between the content of solanesol and main chemical components of tobacco leaf and mainstream smoking of flue-cured tobacco, 266 samples of flue-cured tobacco from 2010 to 2011 year in representative area in China were collected to determine the content of total and free solanesol, the ratio of free solanesol to total solanesol, and those difference among flue-cured tobacco from different ecological regions and different leaf positions and different varieties, and relationship between the content of solanesol and main chemical components of raw tobacco and its mainstream smoking. The results showed that contents of total and free solanesol ranged from 0.21% to 3.48%, and from 0.10% to 2.19%. The average content of total solanesol from north region was lower than any other tobacco regions, but its ratio of free solanesol to total solanesol was the highest. The content of solanesol in tobacco leaves from upper position was higher. The content of solanesol in tobacco variety Hongda was higher than those from Yun97, Yun87, and K326. The content of solanesol in tobacco was significantly corrected to that of petroleum ether extract, cyclohexane extract, total alkaloid, and malonic acid, the same to the amount of mainstream smoking of tar, nicotine, carbon monoxide, benzpyrene, phenol, ammonia, hydrogen cyanide, and NNK. With the solanesol content increased, harmful components in mainstream smoke increased extremely.

Keywords: flue-cured tobacco; Solanesol; chemical components of raw tobacco; harmful ingredients of mainstream smoking; relationship

基金项目: 国家烟草专卖局重点项目“烤烟烟叶原料安全性评价体系研究”(110200902063); 中国农业科学院基本科研业务费预算增量项目“烟草中的有益物质及其生物活性研究”(2013ZL026)

作者简介: 杜咏梅, 女, 硕士, 研究员, 主要从事烟草有益活性成分及其综合利用研究。E-mail: duyongmei6909@163.com

*通信作者, E-mail: zhangzhongfeng@caas.cn

收稿日期: 2014-05-14

修回日期: 2014-10-08

茄尼醇是合成心血管疾病、抗癌、抗溃疡等新型药的不可替代的中间体^[1-2]。烟草是茄尼醇含量最丰富的植物,也是目前提取茄尼醇的主要原料^[2]。我国是烟草生产大国,作为提取茄尼醇的主要原料,有关烟草茄尼醇提取、纯化^[2]技术的研究较多,产地、部位^[3]、品种^[4]及环境因子^[5]对烤烟茄尼醇含量的影响也有报道,但是,我国烤烟茄尼醇含量现状及其不同生态区域烤烟茄尼醇含量差异还未见报道。另外,Schlotzhauer等^[6]报道烟草石油醚提取物中的茄尼醇热裂解对卷烟烟气稠环芳烃贡献达30%。因此,作为卷烟原料,烟草茄尼醇可能是卷烟安全性的不利因素。但目前有关烤烟茄尼醇含量与烟叶质量及安全性指标关系的研究却报道较少。本试验拟通过研究我国烤烟茄尼醇含量在不同种植区域、不同部位、不同品种之间的差异,明确我国烤烟茄尼醇含量状况,通过研究烤烟茄尼醇含量与烟叶其他主要化学成分及烟气焦油和7项主要有害成分(一氧化碳、苯并芘、苯酚、巴豆醛、氰化氢、氨气、NNK)释放量的相关性,揭示烤烟茄尼醇与烟叶品质的关系,为烟草资源的综合开发利用提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料

2010—2011年,选取我国不同种植区域主产烟区代表烤烟样品266份,样品涉及17个烤烟生产省(直辖市),37个代表产地,4个烤烟等级(B2F、C3F、C3L、X2F),每份样品10 kg。

另外,选择烤烟品种K326、红花大金元、云烟87、云烟97为试验材料,在云南曲靖宣威热水镇种植。每品种3次重复,每重复至少种植667 m²,随机区组设计。大田常规栽培。调制后分别选取C3F等级样品10 kg。

1.2 方法

1.2.1 样品制备 由外观鉴定专家根据GB 2623—92《烤烟》对选择样品进行等级平衡、鉴定及品质评价后,选取代表等级烟叶3~5 kg,去筋,

切丝(0.9±0.1) mm,取100 g烟丝烘干后制成60目粉末,用于测定化学成分,其余烟丝卷成单料卷烟,卷烟参数为:醋酸纤维滤嘴(无激光打孔),烟支规格(25+59) mm*24.4 mm,烟纸[中烟摩迪(江门)纸业有限公司生产]定量29 g/m²,透气度60 cu。卷制过程中,烟支单支重根据其烟丝填充值(根据行业标准YC/T 152—2001 卷烟 烟丝填充值的测定)进行调整。

1.2.2 检测指标及方法 总糖、还原糖、总氮、总生物碱均应用连续流动法检测(检测依据分别为:YC/T 159—2002、YC/T 159—2002、YC/T 161—2002、YC/T 160—2002);钾:火焰光度法(YC/T 217—2007);氯:电位滴定法(YC/T 153—2001);醚提物:重量法(YC/T 176—2003);环己烷提取物:参考戴亚等^[7]方法重量法检测;果胶:重量法^[8];粗纤维素:重量法,参考茶叶标准(GB/T 8310—2002);多酚:高效液相色谱法(YC/T 202—2006);非挥发有机酸及高级脂肪酸:采用硫酸甲醇溶液甲酯化,气质联用检测^[9]。

茄尼醇测定:参照文献^[10],进一步优化提取条件后,超高效液相色谱检测。仪器条件为,色谱柱:BEH C18 1.7 μm 2.1*50 mm,流动相:甲醇+乙腈=50+50,流速:0.5 mL/min,柱温:30 °C,检测波长:208 nm。

主流烟气焦油、总生物碱、一氧化碳、苯并芘、苯酚、巴豆醛、氰化氢、氨气、NNK分别根据以下标准测定:GB/T 19609—2004、GB/T 23355—2009、GB/T 21130—2007、GB/T 21130—2007、YC/T 255—2008、YC/T 254—2008、YC/T 403—2011、YC/T 377—2010、GB/T 23228—2008。代表样品有害成分释放量以单位质量烟丝主流烟气有害成分释放量计算。

2 结果

2.1 代表烤烟茄尼醇含量基本数据特征

由表1看出,代表烤烟样品总茄尼醇、游离茄尼醇、游离茄尼醇/总茄尼醇比值分布范围分别为:0.21%~3.48%、0.1%~2.19%、0.18~0.85,平均值分

表1 代表烤烟样品茄尼醇含量基本数据特征
Table 1 Statistic of solanesol content of representative samples

参数	总茄尼醇/%	游离茄尼醇/%	游离茄尼醇/总茄尼醇
最小值	0.21	0.10	0.18
最大值	3.48	2.19	0.85
平均值	1.37	0.72	0.51
标准差	0.56	0.39	0.11
变异系数	40.7	54.3	22
偏度系数	0.97	1.14	-0.29
峰度系数	1.59	1.56	-0.03

别为 1.37%、0.72%、0.51，烟草总茄尼醇、游离茄尼醇含量及游离茄尼醇/总茄尼醇比值均存在较大变异。

2.2 不同种植区域烤烟茄尼醇含量差异

由表 2 看出，我国不同烤烟种植区域中部烟叶总茄尼醇、游离茄尼醇差异极显著，游离茄尼醇占总茄尼醇比例差异显著。北方烟区总茄尼醇及游离茄尼醇平均含量均最低，但游离茄尼醇比例较高，黄淮烟区烤烟总茄尼醇含量最高，长江中上游烟

表2 不同种植区域中部烤烟茄尼醇含量

Table 2 Solanesol content in tobacco middle leaves among different areas

指标	北方烟区	长江中上游烟区	东南烟区	黄淮烟区	西南烟区	F 值	p
总茄尼醇/%	0.72±0.28	1.39±0.28	1.21±0.46	1.42±0.33	1.33±0.50	6.58	0.000
游离茄尼醇/%	0.38±0.16	0.76±0.20	0.61±0.32	0.64±0.20	0.72±0.36	3.65	0.008
游离茄尼醇/总茄尼醇	0.54±0.10	0.54±0.06	0.48±0.11	0.45±0.09	0.52±0.09	3.28	0.014

区、西南烟区烤烟游离茄尼醇含量及游离茄尼醇比例较高。

2.3 不同部位烤烟茄尼醇含量差异

由表 3 看出，不同部位烤烟总茄尼醇、游离茄尼醇以及游离茄尼醇占总茄尼醇比例差异极显著，三者均是上部叶 > 中部叶 > 下部叶，其中上部叶总茄尼醇、游离茄尼醇含量极显著大于中下部叶，中、下部叶总茄尼醇、游离茄尼醇含量差异不显著，游离茄尼醇/总茄尼醇比值在三部位之间均存在极显著差异。

表3 不同部位烤烟茄尼醇含量

Table 3 Solanesol content in tobacco leaves among different positions

处理	总茄尼醇/%	游离茄尼醇/%	游离茄尼醇/总茄尼醇
上部叶	1.78aA	1.03aA	0.57aA
中部叶	1.24bB	0.64bB	0.50bB
下部叶	1.19bB	0.58bB	0.46cC

注：同列数据后小写字母不同表示 5%显著水平；大写字母不同表示 1%显著水平，下同。

2.4 不同品种烤烟茄尼醇含量差异

根据不同品种烤烟茄尼醇含量的方差分析结果（表 4），品种间茄尼醇含量差异显著，云烟 97

烟叶茄尼醇含量最高，红花大金元烟叶茄尼醇含量最低。

表4 不同品种烤烟茄尼醇含量

Table 4 Solanesol content in tobacco leaves among different varieties

品种	总茄尼醇	游离茄尼醇	游离茄尼醇/总茄尼醇
云烟 97	1.51aA	0.74aA	0.56aA
K326	1.37abAB	0.72aA	0.52aA
云烟 87	1.35abAB	0.69aA	0.51aA
红花大金元	1.04bB	0.60aA	0.50aA

2.5 烤烟茄尼醇与其主要化学指标的相关性

由表 5 看出，烟草总茄尼醇、游离茄尼醇与主要化学指标的相关性是一致的，二者与总糖、还原糖、棕榈酸、硬脂酸呈极显著负相关，与总氮、总生物碱、环己烷提取物、醚提物、丙二酸、草酸、亚油酸呈极显著正相关，其中，与还原糖、总生物碱、环己烷提取物、石油醚提取物、丙二酸相关系数较高。

2.6 烤烟茄尼醇与烟气主要有害成分释放量的相关性

由表 6 看出，根据简单相关分析结果，除巴豆

表 5 烤烟茄尼醇与其主要化学指标简单相关分析

Table 5 Simple correlation analysis between the content of solanesol and main chemical components of tobacco leaves

指标	变量		相关系数	
	平均值	标准差	总茄尼醇	游离茄尼醇
总糖/%	29.72	6.180	-0.377	-0.258
还原糖/%	26.76	4.416	-0.707	-0.637
总氮/%	1.911	0.340	0.426	0.337
总生物碱/%	2.141	0.671	0.592	0.581
纤维素/%	5.896	0.789	0.078	-0.044
环己烷提取物/%	6.439	1.465	0.669	0.666
石油醚提取物/%	6.595	1.533	0.621	0.672
果胶/%	5.824	2.251	0.002	0.006
绿原酸/(mg·g ⁻¹)	14.01	5.421	-0.190	-0.168
萹荭亭/(mg·g ⁻¹)	0.197	0.119	-0.010	-0.114
芸香苷/(mg·g ⁻¹)	10.54	3.768	0.063	0.106
草酸/%	1.106	0.316	0.240	0.280
丙二酸/%	0.248	0.059	0.630	0.561
苹果酸/%	5.773	2.292	0.100	0.098
柠檬酸/%	0.077	0.039	0.166	0.194
棕榈酸/%	0.242	0.050	-0.413	-0.281
亚油酸/%	0.136	0.037	0.210	0.297
油酸/%	0.204	0.053	-0.099	-0.003
硬脂酸/%	0.055	0.013	-0.285	-0.186
钾/%	2.104	0.681	-0.023	-0.036
氯/%	0.306	0.286	0.051	0.121

注:相关系数临界值: $\alpha=0.05$ 时, $r=0.1259$; $\alpha=0.01$ 时, $r=0.1650$ 。下同。

醛外,烟草总茄尼醇、游离茄尼醇与主流烟气焦油、烟碱、一氧化碳、苯并芘、苯酚、氨气、氰化氢、

表 6 烟草茄尼醇与主流烟气主要有害成分简单相关分析

Table 6 Simple correlation analysis between the content of solanesol in row tobacco and the amount of main harmful components in main stream smoking of row tobacco

指标	变量		相关系数	
	平均值	标准差	总茄尼醇	游离茄尼醇
一氧化碳/(mg·g ⁻¹)	21.4	3.3566	0.3072	0.2659
烟碱/(mg·g ⁻¹)	2.17	0.8823	0.5582	0.5509
焦油/(mg·g ⁻¹)	24.2	4.3640	0.5848	0.5472
苯并芘/(ng·g ⁻¹)	19.7	5.4394	0.3657	0.3168
巴豆醛/(μg·g ⁻¹)	26.3	3.7127	-0.0397	-0.0874
苯酚/(μg·g ⁻¹)	30.4	10.957	0.5032	0.4858
NNK/(ng·g ⁻¹)	4.11	2.6490	0.4168	0.4102
氨/(μg·g ⁻¹)	9.40	3.4530	0.4142	0.3971
氰化氢/(μg·g ⁻¹)	111	29.299	0.2216	0.1036

NNK 释放量均存在极显著正相关关系,其中,与焦油、烟碱、苯酚的相关系数较大。进一步通过方差分析看出(表 7),不同茄尼醇含量范围烤烟主流烟气主要有害成分释放量差异显著,随茄尼醇含量增加,主流烟气焦油、烟碱、一氧化碳、苯并芘、苯酚、氨气、氰化氢、NNK 释放量均呈显著增加趋势,其中,主流烟气烟碱、苯酚、NNK 随茄尼醇含量变异幅度较大,茄尼醇含量大于 2.0%范围烤烟烟气烟碱、苯酚、NNK 平均释放量是茄尼醇含量小于 0.8%范围烤烟的 2 倍以上。

表 7 不同茄尼醇含量范围烤烟主流烟气主要有害成分差异

Table 7 Difference of major harmful components in main stream smoking of raw tobacco among various value ranges of the content of solanesol in raw tobacco

总茄尼醇/%	焦油/(mg·g ⁻¹)	烟碱/(mg·g ⁻¹)	一氧化碳/(mg·g ⁻¹)	苯并芘/(ng·g ⁻¹)	氰化氢/(μg·g ⁻¹)	氨/(μg·g ⁻¹)	NNK/(ng·g ⁻¹)	苯酚/(μg·g ⁻¹)
≤0.8	19.5 d	1.24 d	19.7 d	17.2 c	97 b	7.55 c	2.36 d	20.7 d
0.8~1.2	22.7 c	1.93 c	20.6 cd	18.8 c	110 a	8.22 c	3.81 c	28.3 c
1.2~1.6	25.1 b	2.36 b	21.6 bc	19.2 c	114 a	9.86 b	3.81 c	31.9 bc
1.6~2.0	26.4 b	2.51 b	22.7 ab	21.5 b	118 a	10.7 ab	5.08 b	34.0 b
>2	28.4 a	3.05 a	23.2 a	23.7 a	116 a	11.9 a	6.40 a	40.2 a

3 讨论

代表烤烟样品总茄尼醇含量范围为 0.21%~3.48%,生态条件、烟叶部位、品种对茄尼醇含量均有极显著影响。本研究获得的我国烤烟茄尼醇的变异范围高于有关国外资料报道^[11]的烤烟茄尼醇含量范围(1%~2%),这与我国烤烟种植区域生态条件差异较大有关。我国烤烟茄尼醇宽泛的变异范围,为烟草资源的多用途利用提供了原料基础。

总茄尼醇与烟草石油醚、环己烷提取物存在极显著正相关关系(相关系数分别为 0.669、0.621),

这与茄尼醇是烟草石油醚、环己烷提取物的主要组成成分有关。烟草石油醚、环己烷提取物被认为是烟草香气成分的重要来源,也是烟气有害成分的贡献者,是烟叶质量评价的主要指标^[7,11-13]。烟草总茄尼醇与还原糖的相关系数为-0.707,与总生物碱、丙二酸的相关系数分别为 0.592、0.630。在如此大的样本数量情况下,烟草茄尼醇含量与这些指标仍能得到如此好的相关性,可能是某种内在代谢机制所决定的生化过程在起作用。还原糖、总生物碱是烤烟质量评价的常规指标,丙二酸也是影响烤烟感

官品质的主要化学指标^[9,14]。因此,烤烟茄尼醇含量与目前影响烟叶品质的主要化学指标密切相关。

根据本文研究结果,红花大金元烤烟品种总茄尼醇含量显著较低,这与赵春建等^[4]的研究结果存在差异。可能与茄尼醇检测方法差异有关。从赵春建等^[4]描述的茄尼醇提取方法看出,其测定的茄尼醇为游离茄尼醇,而非总茄尼醇。

随烤烟茄尼醇含量升高,除巴豆醛外,主流烟气焦油、一氧化碳、苯并芘、苯酚、氨气、氰化氢、NNK 释放量均呈显著升高趋势。茄尼醇与主流烟气其他有害成分高度相关的原因,一方面可能由于茄尼醇为某些有害烟气(如苯并芘、苯酚、一氧化碳)的前体物,另一方面,可能由于茄尼醇与某些有害烟气成分的前体物高度相关有关(如:茄尼醇与NNK 的主要前体物生物碱呈极显著正相关)。

综合以上分析看出,茄尼醇与烟草品质及安全性指标均密切相关,茄尼醇是烟气安全性的不利因素。对于卷烟原料,较低的茄尼醇含量可以提高烟气安全性,但从烟草茄尼醇资源利用的角度,烟草茄尼醇含量高,可以降低茄尼醇的提取利用成本,提高烟草的综合利用价值。我国烤烟茄尼醇含量变异范围较大,在实际应用中,可通过烟草不同用途对茄尼醇含量的不同要求,选择烤烟产地、品种、部位。另外,在目前国家烟草专卖局实施的烟草等级结构优化工作中,对于不适用等级的烟叶,尤其是上部不适用等级烟叶,可利用其茄尼醇含量高的特点,用作提取烟草茄尼醇的原料,从而减少浪费,提高烟草资源的综合利用价值。

4 结 论

我国烤烟茄尼醇含量变异范围广,生态条件、烟叶部位、品种对茄尼醇含量均有显著影响。茄尼醇与烟草主要质量指标及烟气有害成分释放量相关性密切,茄尼醇含量高的烤烟,其烟气主要有害成分释放量显著较高。在实际应用中,可通过烟草

不同用途对茄尼醇含量的不同要求,选择烤烟产地、品种、部位,提高烟草资源的综合利用价值。

参考文献

- [1] 顾正桂,王琼. 茄尼醇的应用及衍生物的合成研究进展[J]. 化学世界, 2006(11): 692-695.
- [2] 陈爱国,申国明,梁晓芳,等. 茄尼醇的研究进展与展望[J]. 中国烟草科学, 2007, 28(6): 44-48.
- [3] 柳先平,陈军辉,李磊,等. 高效液相色谱-质谱法测定不同产地不同部位烟叶中茄尼醇[J]. 岩矿测试, 2007, 26(2): 105-108.
- [4] 赵春建,李春英,祖元刚. 烟草茄尼醇含量的品种间差异及其在生长期内的变化[J]. 植物生理学通讯, 2007, 43(2): 298-300.
- [5] 乔瑞丽,夏联利,刘莉铭,等. 不同光照强度对烟草中茄尼醇含量的影响[J]. 贵州农业科学, 2011, 39(8): 49-50, 53.
- [6] Schlotzhauer W S, Severson R F, Chortyk O T, et al. Pyrolytic fotation of polynuclear aromatic hydrocarbons from Petroleum ether extractable constituents flue-cured tobacco leaf[J]. Journal of Agricultural and food chemistry, 1976, 24(5): 992-997.
- [7] 戴亚,尚华,尹敏,等. 烟草中环己烷和正己烷提取物的总量测定[J]. 烟草科技, 2000(4): 22-23.
- [8] 黄晓钰,刘邻渭. 食品化学综合实验[M]. 北京:中国农业大学出版社, 2002: 157-159.
- [9] 杜咏梅,张怀宝,付秋娟,等. 烤烟非挥发有机酸、高级脂肪酸与其他成分及其感官品质的关系[J]. 烟草科技, 2011(6): 29-34.
- [10] 潘葳,刘文静,翁伯琦,等. 烟叶及提取物中茄尼醇的高效液相色谱标准化测定方法研究[J]. 中国烟草科学, 2013, 34(4): 60-61.
- [11] D Layten Davis, Mark T Nielsen. 烟草——生产,化学和技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2003: 251-299.
- [12] 朱尊权. 烟叶的可用性及卷烟的安全性[J]. 烟草科技, 2000(8): 3-6.
- [13] Davis D L. Waxes and lipids in leaf and their relationship to smoking quality and aroma [J]. Rec. Adv. Tob. Sci., 1976, 2: 80-106.
- [14] 杜咏梅,张建平,王树声,等. 主导烤烟香型风格及感官质量差异的主要化学指标分析[J]. 中国烟草科学, 2010, 31(5): 7-12.