

利用中药提取液制备烟用美拉德反应香料研究

徐 达, 许学伟, 田耀伟, 郭 磊, 苏加坤*, 蔡继宝
(江西中烟工业有限责任公司 技术研发中心, 江西 南昌 330096)

摘要: 天然中药提取物能使卷烟产品具有明显的药香, 但其含有的大量糖类、果胶、蛋白质等易使卷烟产品在吸食过程中产生刺激性和杂气, 从而影响卷烟风味。为降低中药提取物带来的杂气、刺激性等不良影响, 增香提质, 筛选参与美拉德反应的适宜氨基酸和还原糖, 并采用正交试验对美拉德反应制备烟用香料的工艺进行优化。结果表明, 利用中药提取液制备烟用美拉德反应香料的最优反应条件为: 中药提取液 6 g、木糖 2.5 g、甘氨酸和丙氨酸 1.25 g(二者质量比为 1:1), 初始 pH 值 7.5, 反应时间 6 h, 反应温度 105 °C。评吸结果表明, 最优工艺条件下得到的美拉德反应香料药香特征明显, 能显著降低卷烟的刺激性, 增加香味, 改善吸味, 将其添加到卷烟中的评吸得分为 92.6 分。通过气相色谱-质谱法分析, 其致香成分主要为酮类、醇类、醛类、吡咯类、酸类和酯类等。

关键词: 美拉德反应; 卷烟加香; 中药提取液; 致香成分

中图分类号: TQ656⁺.5 文献标志码: A 文章编号: 1004-3268(2013)12-0144-05

Preparation of Tobacco Flavor by Maillard Reaction Using Natural Product Extracts

XU Da, XU Xue-wei, TIAN Yao-wei, GUO Lei, SU Jia-kun*, CAI Ji-bao
(Technology Center of China Tobacco Jiangxi Industrial Co., Ltd., Nanchang 330096, China)

Abstract: Natural herbal extracts can make cigarette products develop obvious drug flavor, but also can make cigarettes produce irritant gas, because they contain a lot of sugar, pectin, protein, et al. In order to suppress and conceal the essential inferior gas, Maillard reaction was conducted to optimize and improve natural herbal extracts. The optimized reaction conditions were as follows: natural product extracts 6 g, D-xylose 2.5 g, amino acid 1.25 g (Gly : Ala = 1 : 1, m/m), initial pH 7.5, reaction temperature 105 °C, reaction time 6 h. The changes of aroma components of Maillard reaction products were analyzed by GC/MS. Experimental results showed that Maillard reaction could significantly reduce the irritation of cigarettes, increase the herbal flavor and improve the smoke flavor. And the aroma composition of natural herbal extracts after Maillard reaction was changed. The newly generated ketones, alcohols, aldehydes, pyrroles, acids and esters and other substances had positive contributions to tobacco flavors.

Key words: Maillard reaction; tobacco flavor; natural product extracts; volatile components

随着卷烟减害降焦措施的推广, 卷烟的香味补偿技术在烟草行业受到广泛重视^[1-4]。天然香料类型众多, 香气丰富, 从天然植物中寻找有效致香成分是烟用香料发展的必然趋势。有研究^[5]表明, 以中药本草为原料制备得到的天然中药提取物能与卷烟产

品的香味自然结合, 使卷烟产品具有明显的药草香韵, 形成独特的香气风格和口味特征。但由于受到提取工艺的限制, 天然中药提取物中往往含有大量的糖类、果胶、蛋白质等, 易使卷烟产品在吸食过程中产生刺激性和杂气, 从而影响卷烟风味。美拉德反应是烟

收稿日期: 2013-06-08

基金项目: 江西中烟工业有限公司项目(赣烟工科计 2011-1)

作者简介: 徐 达(1987-), 男, 湖北咸宁人, 助理工程师, 硕士, 主要从事烟用香料、烟草生物技术方面的研究。

E-mail: xuda99@126.com

* 通讯作者: 苏加坤(1981-), 男, 安徽蚌埠人, 工程师, 博士, 主要从事烟草化学方面的研究。E-mail: sujiaokun@126.com

草特征香味形成的重要反应之一,其反应物对刺激性及烟杂气具有良好的抑制和掩盖作用,能够增进卷烟烟香及吃味^[6-10]。鉴于此,筛选合适的氨基酸和糖类与天然中药提取物进行美拉德反应,并对反应条件进行优化,制备一种具有药草香特色的美拉德反应香料,以强化卷烟产品风格的独特性,为天然香料在烟草行业的开发与应用提供依据。

1 材料和方法

1.1 供试材料与仪器

中药提取液由江西中烟工业有限责任公司技术研发中心提供,是由淫羊藿、补骨脂、肉苁蓉、大黄、何首乌组成的天然本草混合物(液态),具体提取工艺参见江西中烟工业有限责任公司的发明专利^[11]。多种氨基酸、木糖、葡萄糖、无水硫酸钠、氨水、二氯甲烷等均为分析纯。

安捷伦 7890-5973C 型气质联用色谱仪由安捷伦科技有限公司生产;RE-52A 型旋转蒸发器由上海亚荣生化仪器厂生产。

1.2 美拉德反应原料的筛选

对参与美拉德反应的还原糖和氨基酸进行筛选。以未参加反应的中药提取液为空白对照,选用不同种类的还原糖(葡萄糖或木糖)和氨基酸组合底物(具体见表 1)进行反应,体系如下:称取 6 g 中药提取液、2.5 g 还原糖、1.25 g 氨基酸单体或者多种氨基酸进行复配放入 50 mL 三口瓶中,再加入 10 g 1,2-丙二醇作为反应溶剂,往瓶中滴加氨水调节 pH 值到 8.5,将三口瓶置于转速为 250 r/min 的磁力加热搅拌器上,安装好回流冷凝管和温度计,控制温度为 100 ℃,反应 6 h,将冷却后的反应产物倒入棕色样品瓶中避光保存,结合各样品的物理性状、嗅香和评吸结果进行对比分析。

表 1 参与美拉德反应的糖类和氨基酸组合

组合序号	糖类	氨基酸类
1	葡萄糖	缬氨酸
2	葡萄糖	谷氨酸
3	葡萄糖	天冬氨酸
4	葡萄糖	丙氨酸
5	葡萄糖	脯氨酸
6	葡萄糖	甘氨酸
7	葡萄糖	亮氨酸
8	葡萄糖	甘氨酸、天冬氨酸
9	木糖	缬氨酸
10	木糖	谷氨酸
11	木糖	天冬氨酸
12	木糖	丙氨酸
13	木糖	脯氨酸
14	木糖	甘氨酸
15	木糖	亮氨酸
16	木糖	甘氨酸、丙氨酸

1.3 美拉德反应的工艺优化

以筛选出的最优美拉德反应原料为底物进行工艺优化,首先通过单因素试验分析氨基酸配比、反应初始 pH 值、反应温度以及反应时间对美拉德反应产物品质的影响,再结合正交试验优化得到理想的生产工艺,最后结合感官评吸和化学检测来对产物的增香效用进行评价。

1.3.1 影响美拉德反应产物品质的单因素试验

1.3.1.1 氨基酸配比 根据 1.2 美拉德反应原料的筛选结果,选择最优的美拉德反应底物,控制反应温度为 100 ℃、反应体系初始 pH 值为 8.5、反应时间为 6 h,考察甘氨酸和丙氨酸质量配比(1:2、1:1、2:1、4:1)对美拉德反应产物香气和成分的影响。

1.3.1.2 反应初始 pH 值 根据 1.3.1.1 的试验结果选择最优的氨基酸配比,控制反应温度为 100 ℃、反应时间为 6 h,考察反应体系初始 pH 值(6.5、7.5、8.5、9.5)对美拉德反应产物香气和成分的影响。

1.3.1.3 反应温度 根据 1.3.1.1 和 1.3.1.2 的试验结果,选择最优的氨基酸配比和反应初始 pH 值,控制反应时间为 6 h,考察反应温度(95、100、105、110 ℃)对美拉德反应产物香气和成分的影响。

1.3.1.4 反应时间 根据 1.3.1.1、1.3.1.2 和 1.3.1.3 的试验结果,选择最优的氨基酸配比、反应初始 pH 值和反应温度,考察反应时间(分别为 2、4、6、8 h)对美拉德反应产物香气和成分的影响。

1.3.2 影响美拉德反应产物品质的正交试验 根据单因素的试验结果,按照表 2 设计安排正交试验 $L_9(3^4)$,考察 4 个因素对美拉德反应产物品质的综合影响。

表 2 美拉德反应工艺优化的正交试验水平因素

水平	因素			
	甘氨酸和丙氨酸配比(A)	反应初始 pH 值(B)	反应温度(C)/℃	反应时间(D)/h
1	1:1	7.5	100	2
2	2:1	8.0	105	4
3	4:1	8.5	110	6

1.4 测定项目及方法

1.4.1 感官评价 初步筛选:将不带任何气味的嗅香纸浸入样品 1~2 cm,放在离鼻腔稍远处轻轻嗅其香味,将纸条左右摆动,分辨香气特征,记下嗅香结果。采用微量进样器对烟支进行加香,然后评吸。卷烟加料评吸:将制备出的每一个样品用喷雾器喷洒到低档次烟丝上面,喷雾量为烟丝质量的 2%左右,处理后由一个 7 人评吸小组参照郑州烟草研究院单体/香精作用评价标准进行感官评吸^[12],对其光泽、香气、谐调、杂气、刺激性和余味 6 个指标分别进行评分^[13],然后算总分求平均值,计分方式见表 3。

表 3 评分标准

评分	光泽	香气	谐调	杂气	刺激性	余味
75~100	油润	浓郁、清雅	谐调	无	无	纯净、舒适
50~75	较油润	充实、稍粗糙	较谐调	微有	微有	较净、较舒适
30~50	较暗淡	淡薄、较粗糙	尚谐调	略有	略有	尚净、尚舒适

1.4.2 致香物质检测 美拉德反应香料的致香成分采用 GC-MS 进行分析。预处理阶段,首先向制备的美拉德反应香料产物中加入 NaCl 固体使其饱和,然后用 20 mL 二氯甲烷萃取 3 次,加入无水硫酸钠干燥后,滤入 100 mL 圆底烧瓶,减压旋蒸出二氯甲烷,得浅黄色的油状物质。

GC-MS 条件:色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱(50 m×0.25 mm×0.25 μm);以 EI 作为离子化方式,离子源温度 250 °C,检测器为四级杆质谱仪,载气为氦气(99.999 5%)。进样温度为 250 °C;1:10 分流进样;流速 1 mL/min;升温程序为 40 °C(2 min) $\xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 300 °C(10 min);传输线温度为 250 °C;电子能量:70 eV;扫描范围:50~450 amu;使用 Wiley 和 Minilab 谱库进行检索。

2 结果与分析

2.1 美拉德反应原料的筛选鉴定结果

整体来讲,木糖作为还原糖供体时的增香效果好于葡萄糖(表 4)。当葡萄糖作为还原糖供体时,葡萄糖+甘氨酸+天冬氨酸的组合效果最好,有增浓烟香,降低刺激性、杂气的效果;然而,在木糖体系中,木糖+甘氨酸+丙氨酸的组合制备得到的产品可以提供饱满细腻的烟香,透发性更好,且在口腔感受以及药香的谐调性方面均能得到较好的表现。故

表 4 美拉德反应原料的筛选结果

组合序号	香味描述	加香效果
1	可可香	丰富性增加,有回甜,谐调性一般
2	烤香、药香	香气略粗糙,谐调性较好,余味较干净
3	烤甜香、药香	增强烟香,能谐调烟香
4	烤香、药香	烟香增浓,有甜感,除杂作用不明显
5	焦糖香、药香(弱)	减少杂气、刺激性效果一般,谐调性差
6	烤甜香、药香	烟香增浓,减少杂气和刺激性
7	烤香、药香	能增加烟香,有甜感,谐调性一般
8	烤香、药香	烟香增浓,减少杂气和刺激性,谐调性较好
9	烤香、药香	丰富性增加,有回甜,口腔干燥
10	烤香、药香	香气粗糙,丰富性不够,能谐调烟香
11	烤甜香、药香	刺激性稍减轻,谐调性较好
12	烤甜香、药香	烟香增浓,甜感较强,除杂作用不明显
13	焦糖香、药香	减少杂气、刺激性效果一般,余味微苦
14	烤甜香、药香	烟香饱满细腻,能显著减少杂气和刺激性
15	烤香、药香	烟香增浓,烤香特征明显,余味变差
16	烤甜香、药香	烟香饱满细腻,能减少杂气和刺激性,谐调性好

选择甘氨酸、丙氨酸复配后和木糖反应并进行美拉德反应的优化。

2.2 影响美拉德反应产物品质的单因素试验结果

2.2.1 甘氨酸与丙氨酸的配比 在木糖作为还原糖供体的反应体系下,甘氨酸和丙氨酸是最优的氨基酸供体,因此,优化甘氨酸和丙氨酸配比可以调节美拉德反应产物的风味品质。从图 1 可知,美拉德反应产物的评吸得分随着甘氨酸和丙氨酸质量比的增大先增加后降低,当质量比为 2:1 时,该香料的评吸得分最高(89.5 分)。而当质量比大于 2:1 时,其评吸得分明显下降,原因可能是甘氨酸与丙氨酸的配比过大导致了反应产物的香气协调性不佳。根据品评的结果,选择甘氨酸和丙氨酸配比为 2:1。

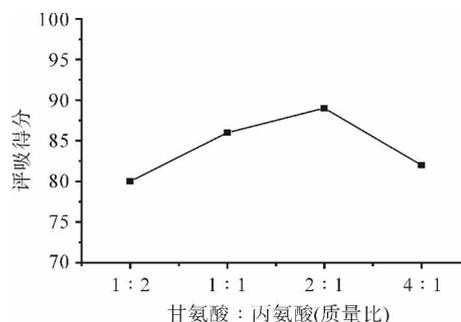


图 1 甘氨酸和丙氨酸比对美拉德反应产物品质的影响

2.2.2 反应体系初始 pH 值 反应体系初始 pH 值对美拉德反应有较大影响,反应体系的酸碱性可以直接影响美拉德反应风味物质的生成。从图 2 可知,美拉德反应产物的评吸得分随着反应体系 pH 值的升高呈先增加后降低的趋势。当反应体系为酸性时,氨基处于质子化状态,葡基胺的形成受阻,抑制了美拉德反应,香气品质不高;随着反应体系初始 pH 值的增加,反应体系由酸性逐渐变为中性至弱

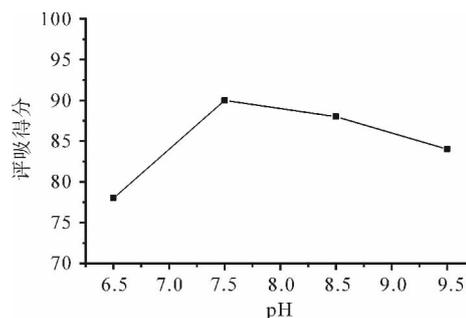


图 2 反应体系初始 pH 值对美拉德反应产物品质的影响

碱性,美拉德反应速率加快并且有利于风味物质的形成,pH 值为 7.5 时,评吸得分最高;当 pH 值继续升高超过 7.5 时,由于反应速率过快,不利于风味物质的形成,导致了产物的香气质较差。根据品评结果,选择反应体系初始 pH 值为 7.5。

2.2.3 反应温度 反应温度是美拉德反应中至关重要的影响因素之一,通过控制反应温度可以有效地控制美拉德反应生成的风味化合物的种类和产量。从图 3 可知,在反应时间相同的情况下,随着反应温度的升高,美拉德反应产物风味变得浓郁、厚实,当反应温度升高到 105 °C 时,评吸得分最高,为 91 分。但是当反应温度超过 105 °C,产物的香气则稍有干涩感,可能是因为温度过高导致了一些风味化合物的分解。根据品评的结果,选择反应温度为 105 °C。

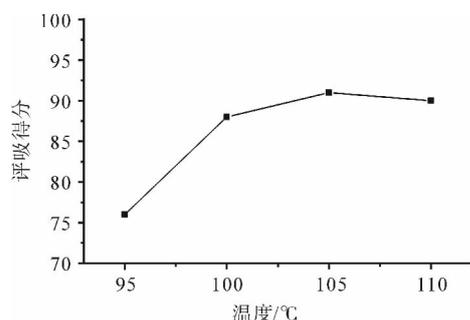


图 3 反应温度对美拉德反应产物品质的影响

2.2.4 反应时间 反应时间是影响美拉德反应的重要因素之一,通过控制反应时间可以在一定程度上控制美拉德反应产物中风味化合物的生成。从图 4 可知,在一定范围内,随着反应时间的延长,产物风味变得浓郁,当反应时间为 4 h 时,美拉德反应产物评吸得分最高,为 92 分。当反应时间继续增加,会出现焦味和少许刺激性。根据品评结果,选择反应时间为 4 h。

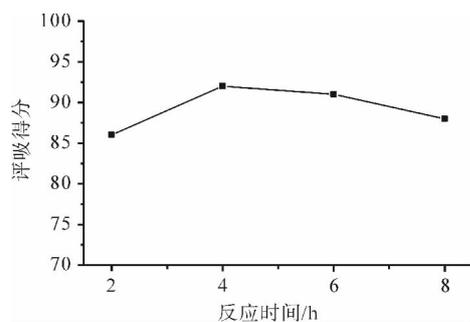


图 4 反应时间对美拉德反应产物品质的影响

2.3 美拉德反应工艺条件的正交试验结果

从表 5 可知,影响美拉德反应产物风味的因素表现为反应温度>氨基酸配比>反应时间>反应初

始 pH 值;最佳的反应条件:甘氨酸和丙氨酸配比(质量比)为 1:1,初始 pH 值为 7.5,反应温度为 105 °C,反应时间 6 h。按照上述最优工艺条件制备美拉德反应香料,并添加到卷烟中进行品评,评吸得分为 92.6 分。可见,在此优化工艺条件下,美拉德反应香料药香特征明显,能显著降低卷烟的刺激性,增加香味,改善吸味。

表 5 美拉德反应工艺条件的正交试验设计及结果

试验号	因素				评吸得分
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	86.2
2	1	2	2	2	91.3
3	1	3	3	3	89.5
4	2	1	2	3	92.5
5	2	2	3	1	84.8
6	2	3	1	2	87.3
7	3	1	3	2	85.1
8	3	2	1	3	83.6
9	3	3	2	1	86.4
k_1	89.0	87.9	85.7	85.8	
k_2	88.2	86.6	90.1	87.9	
k_3	85.0	87.7	86.4	88.4	
R	4.0	1.3	4.4	2.6	

2.4 优化工艺后的美拉德反应产物的致香物质

从表 6 可知,产物中异补骨脂素、补骨脂素、大黄酚、大黄素甲醚均为中药提取液的成分;另外,挥发性成分中含有大量的酮类、醇类、醛类、吡咯类、酸类和酯类等物质,包括肉桂酸、瑞香素、2(5H)-咪喃酮、4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)咪喃酮、对羟基苯丁酮、1,2,5-三甲基吡咯等,这些物质能赋予反应物鲜果清香、膏香和烤香,能够增加卷烟烟香及吃味,同时对刺激性及烟杂气具有良好的抑制和掩盖作用。

表 6 优化工艺后美拉德反应产物的致香成分分析

保留时间/min	化合物	相对含量/%
9.187	2(5H)-咪喃酮	1.895 6
13.014	N-甲基-2-吡咯甲醛	2.172 8
14.304	吡啶-5-羧酸	0.994 0
14.677	2-吡咯甲醛	0.910 0
15.941	4,5-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮	1.887 2
16.672	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)咪喃酮	2.242 8
17.177	2-糠酸甲酯	0.917 0
18.808	麦芽醇	1.169 0
20.103	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4-吡喃酮	3.183 6
20.974	3-羟基-γ-丁内酯	6.133 4
22.031	5-羟甲基-2-咪喃酮	0.728 0
23.623	2,6-二甲基-3-羟基-4H-吡喃-4-酮	0.869 4
28.496	氯化肉桂酸	1.538 6

续表 6 优化工艺后美拉德反应产物的致香成分分析

保留时间/min	化合物	相对含量/%
31.734	2-甲基-5-异丙烯基环戊-1-烯甲醛	7.040 6
31.812	瑞香素	6.617 8
32.299	肉桂酸	7.728 0
32.883	2-吡咯烷酮	3.952 2
33.784	2-羟基-6-甲基烟酸	7.861 0
34.524	苯乙醚	2.426 2
37.260	对羟基苯丁酮	1.751 4
41.554	1,2,5-三甲基吡咯	6.007 4
42.284	4-正丁氧基苯乙酮	0.421 4
44.626	4-(甲氨基)苯甲酸甲酯	1.688 4
45.171	异补骨脂素	9.493 4
46.866	补骨脂素	4.235 0
51.617	邻苯二甲酸二丁酯	0.949 2
61.963	大黄酚	1.545 6
69.889	大黄素甲醚	0.558 6

3 结论与讨论

本研究以中药提取液为反应原料,获得了一种药香型烟用美拉德反应香料,优化得到的生产工艺为:中药提取液 6 g、木糖 2.5 g、甘氨酸和丙氨酸 1.25 g(二者质量比为 1:1),初始 pH 值 7.5,反应时间 6 h,反应温度为 105 ℃。采用 GC-MS 对美拉德反应产物进行了定性分析,共鉴定出 28 种香味成分,并利用面积归一法进行了定量分析。通过评吸试验发现,该香料药草香特征明显,能使卷烟香气质量显著提高,降低刺激性,改善吸味。

目前,国内特色天然香料的研发尽管取得了一定的进展,但主要是通过复合溶媒分段处理、多级蒸馏萃取等技术进行的初步开发。而卷烟企业迫切需要有特色的天然香料及功能性突出的香料来强化卷烟产品风格的独特性及不可模仿性。本研究采用美拉德反应法制备药草香特色的天然香料,既能满足

目前市场需求又具有突出的技术先进性,而且该法工艺简单,设备要求低,可为该类天然香料在烟草行业上的开发与应用提供依据。

参考文献:

- [1] 刘立全,王月霞. 梅拉德反应在烟草增香中的应用研究进展[J]. 烟草科技,1994(6):21-24.
- [2] 李新爱,解民. 论低焦油卷烟的发展[J]. 现代农业科技,2009(18):388-389.
- [3] 许萍,宁敏. 非酶棕色化反应在烟草增香中的应用研究[J]. 合肥工业大学学报:自然科学版,1997,20(4):140-145.
- [4] 彭丽丽,韩富根,于海顺,等. 生长调节物质及不同调控措施对烤烟香气质量的影响[J]. 华北农学报,2009,44(5):50-54.
- [5] 许永,向能军,缪明明. 中草药添加剂在卷烟中的应用[J]. 云南化工,2007,34(4):67-75.
- [6] Svan Boekel M A J. Formation of flavour compounds in the Maillard reaction[J]. Biotechnology Advances,2006(4):232-233.
- [7] 刘志华,缪明明,孙海林. 一种反应型混合物香料的制备方法及其在烟草中的应用:中国,1594521A[P]. 2005-03-16.
- [8] 姬小明,吕全建,赵铭钦. 香料烟致香物质的提取及测定方法研究[J]. 河南农业科学,2009(1):48-49.
- [9] 余金恒,许明忠,黄锋林,等. 烟用香精香料物质研究进展[J]. 河南农业科学,2011,40(2):16-18.
- [10] 郭俊成,张悠金,舒俊生,等. 烟用美拉德反应香料研究[J]. 安徽农业大学学报,2002,29(1):95-99.
- [11] 郑伟,王迪汗,缪波,等. 一种中药保健型香烟的制造工艺:中国,101263930A[P]. 2008-09-17.
- [12] 谢剑平,宗永立,屈展,等. 单体香料在卷烟中作用评价方法的建立及应用[J]. 烟草科技,2008(4):5-8.
- [13] 唐胜,沈光林,饶国华,等. 利用烟末酶解液制备烟用美拉德反应香精的研究[J]. 食品工业科技,2011,32(4):268-271.