

# 龙爪果提取物的热裂解产物分析及其应用

侯亚龙<sup>1</sup>, 钱 蕾<sup>1</sup>, 毛璐伊<sup>1</sup>, 夏永军<sup>2</sup>, 罗昌荣<sup>1</sup>

(1. 上海牡丹香精香料有限公司, 上海 201210; 2. 上海理工大学 医疗器械与食品学院, 上海 200093)

**摘要:** 龙爪果提取物在烟草中的加香应用罕有文献报道, 因此比较了不同体积分数乙醇提取的龙爪果提取物在卷烟中的加香效果, 结果表明, 70% 醇 (体积分数) 提取物的加香效果最理想。为了解其在卷烟燃吸时对烟气的贡献, 将龙爪果 70% 醇提物在模拟燃吸条件下进行热裂解, 并通过气相色谱-质谱联用仪分析其裂解产物。结果表明, 龙爪果 70% 醇提物的裂解产物主要包括: 有机酸类化合物 26.68%、呋喃类化合物 15.79%、吡喃类化合物 7.75%、醇类化合物 12.33%、酮类化合物 9.56%、吡咯类化合物 4.78%。这些化合物可降低烟气刺激性, 使烟气柔和细腻, 丰富和增浓烟气, 提升香气质和香气量, 对卷烟产品的品质提升有明显作用。因此, 龙爪果 70% 醇提物可用于烟草产品的开发中。

**关键词:** 龙爪果提取物; 裂解气相色谱-质谱; 模拟燃吸; 卷烟

**中图分类号:** O 657.63 **文献标志码:** A

## Analysis on Pyrolysis Products of the Extract of Hovenia Dulcis Fruit and Its Application

HOU Yalong<sup>1</sup>, QIAN Lei<sup>1</sup>, MAO Luyi<sup>1</sup>, XIA Yongjun<sup>2</sup>, LUO Changrong<sup>1</sup>

(1. Shanghai Peony Flavors & Fragrances Co., Ltd., Shanghai 201210, China; 2. School of Medical Instrument and Food Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** The flavoring effect of extracts of Hovenia dulcis fruit extracted with different concentration of ethanol on cigarettes was compared. The results show that 70% (volume fraction) ethanol extracts have the best flavoring effect. In order to understand its contribution to smoke during cigarette burning, the 70% ethanol extract of Hovenia dulcis fruit was pyrolyzed under simulated cigarette burning conditions. The pyrolysis products were analyzed by the pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) instrument. The results show that the pyrolysis products of 70% ethanol extract of Hovenia dulcis fruit mainly include organic acids 26.68%, furans 15.79%, pyranes 7.75%, alcohols 12.33%, ketones 9.56% and pyrroles 4.78%. These compounds can reduce the irritation of smoke, make

收稿日期: 2018-10-16

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFC1604305)

第一作者: 侯亚龙 (1971-), 女, 高级工程师。研究方向: 烟用香原料的开发与应用、烟用添加剂的安全性评价。

E-mail: mudan\_hou123@sina.com

通信作者: 罗昌荣 (1970-), 男, 副研究员。研究方向: 烟用原料安全性、烟用爆珠原料及工艺研究。E-mail:

luocr@sh.tobacco.com.cn

the smoke soft and delicate, enrich the smoke, enhance the aroma quality and quantity, and have obvious effect on improving the quality of cigarette products. Therefore, the 70% ethanol extract of *Hovenia dulcis* fruit can be used in the development of tobacco products.

**Keywords:** *extract of Hovenia dulcis fruit; pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); simulated cigarette burning condition; cigarette*

在烟草工业中，卷烟加香加料会用到各种果实类提取物<sup>[1-3]</sup>，这些提取物既可以丰富和增浓烟气，又可以降低烟气的刺激性和干燥感，使烟气柔和细腻，掩盖杂气，对卷烟产品品质的提升起到重要作用。

龙爪果，又名拐枣、枳椇，是落叶乔木枳椇果实中膨大的肉质果梗，因其多分支且弯曲形似龙爪而得名。龙爪果甘甜无异味，在我国分布广泛，陕西、湖北、广东、浙江、江苏等省主产，安全可食，果香浓郁，营养成分丰富<sup>[4-5]</sup>，也含有丰富的多酚、黄酮、多糖等功能性成分，具有抗炎、减脂、解酒保肝、抗氧化等<sup>[6-9]</sup>功效。目前，国内对龙爪果梗的应用主要集中在将其作为食品原料，用于加工果汁、果醋、果酒等功能型饮品和营养保健品<sup>[4, 10-15]</sup>，在烟草方面的应用未见报道。

龙爪果本身具有果甜香、草本香，与烟草风味协调，其还原糖(葡萄糖和果糖)、氨基酸、蛋白质、有机酸(苹果酸、柠檬酸、富马酸等)、维生素(维生素C、维生素B1、维生素B2、胡萝卜素)含量均较高<sup>[5]</sup>。这些成分在烟支燃吸过程中可形成大量风味化合物，对提升烟草抽吸品质有重要作用，因此具有作为烟草添加剂使用的基础。

溶剂提取法是烟用香料提取的常用方法，该方法简单、易于工业化，过程控制容易，因此采用溶剂提取法来获得龙爪果中可燃用的有效成分。

烟用香料的分析不同于普通的香精香料，其加入烟支后，需经过高温燃烧通过烟气进入人体的感觉器官使消费者感知到，因此需通过模拟烟支燃烧条件，使龙爪果提取物高温裂解，形成的裂解产物通过捕集装置进行富集后，再通过一定方式释放进入气相色谱-质谱联用仪进行分析<sup>[16-17]</sup>。通过鉴定出来的化合物来了解龙爪果梗提取物可能对烟气产生的影响，以便确定其在烟草产品中的应用前景。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

材料与试剂：龙爪果梗，产自陕西旬阳；乙醇95%，上海冠鸿化工有限公司；无水乙醇(优级纯)；玻璃棉(农残级)；石英棉(农残级)；

1.2 仪器与设备

RCT合成套装(3L加热套)，德国IKA公司；SL2000M型顶置式搅拌器，德国Julabo公司；飞鸽牌LXJ-II型离心机，上海安亭科学仪器厂；R-215旋转蒸发仪，瑞士Buchi公司；多功能反应釜，德国Julabo公司；CDS5250T裂解仪，CDS Analytical Inc.；7890A-5975C气相色谱-质谱仪，美国安捷伦科技公司；色谱柱：HP-5(30 m×0.25 mm×0.25 μm)，美国安捷伦科技公司；分析天平XPE205，梅特勒-托利多公司；电子天平PL6001E/02，梅特勒-托利多公司。

1.3 方法

1.3.1 龙爪果梗提取液的制备

自然干燥的龙爪果梗，挑选饱满无虫蛀霉变的部分，称取200 g，装入3 000 mL三口瓶中；按液固比7:1，加入一定体积分数的乙醇使龙爪果梗充分润湿；乙醇体积分数分别为0，15%，30%，50%，70%；安装好温度计、机械搅拌装置和5℃回流冷凝装置，转速60 r/min搅拌，加热至沸后保持恒沸并计时，提取2 h后停止加热；经250 μm孔径筛网过滤除去果梗，滤液迅速冷却至室温，经离心机2 000 r/min离心10 min，取上清液，得到不同体积分数乙醇提取的提取液。将这些提取液经旋蒸浓缩至相对密度为1.250±0.008，4℃冰箱保存，待用。

1.3.2 卷烟加料与感官评吸

1.3.2.1 卷烟加料

以烟丝重量的0.1%计算龙爪果提取浓缩液的添加量，按需取一定量样品于10 mL容量瓶中，用70%(体积分数)乙醇定容，摇匀备用。

取未加香加料的空白烟支,分为样品组和空白对照组;样品组按照龙爪果提取时的乙醇浓度分别进行编号,取该编号所对应的龙爪果提取物稀释液,用10  $\mu\text{L}$ 注射器吸取5  $\mu\text{L}$ 稀释液,缓慢均匀地注入到整支烟中。空白对照组用同样方法注入70%乙醇。

完成后将所有烟支放到恒温[(22 $\pm$ 1)  $^{\circ}\text{C}$ ]恒湿(相对湿度为60% $\pm$ 2%)箱中平衡48 h,待评吸。

### 1.3.2.2 感官评吸

采用拉丁方阵设计<sup>[18]</sup>确定每一个评吸员对已编号烟支的评吸顺序,以有效避免评吸过程中会出现的“位置效应”、“尾随效应”、“评吸员效应”。

评吸结果采用暗评计分法,由6名身体健康、经验丰富的优选评吸员,在通风良好的专用评吸室内互不干扰进行抽吸评价。每位评吸员将样品烟与空白烟对比抽吸,按照评吸要求对各项指标进行计分。3分表示样品烟的感官指标与空白烟一致,高于3分表示样品烟的感官指标优于空白烟,低于3分则表示样品烟的感官指标劣于空白烟,最高分为5分,最低分为1分,以此给出样品烟的评价分数。

## 1.3.3 裂解气相色谱-质谱联用分析龙爪果提取液

### 1.3.3.1 试样装填

取裂解管,装填1~2 mg石英棉,在900  $^{\circ}\text{C}$ 下烘30 min后,冷却备用。使用5  $\mu\text{L}$ 锥体头进样针取龙爪果70%醇提液2  $\mu\text{L}$ 置于裂解管中的石英棉上,然后将裂解管放入裂解仪上待裂解。

### 1.3.3.2 裂解条件

裂解气为氧氮混合气(氧气和氮气按体积比9:91混合),气体流量:70 mL/min;裂解仪阀箱温度:280  $^{\circ}\text{C}$ ;裂解仪传输线温度:280  $^{\circ}\text{C}$ ;冷阱捕集温度:-60  $^{\circ}\text{C}$ ;冷阱系统:在去活不锈钢管中间位置从两端装填约2 mg玻璃棉;气体流量计:量程0~1 000 mL/min,精确度 $\pm$ 3%;裂解升温程序:初始温度300  $^{\circ}\text{C}$ ,保持5 s,以30  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 升至900  $^{\circ}\text{C}$ ,保持5 s。

裂解形成的产物经氮气吹扫进入冷阱,冷阱温度在5 min内由-60  $^{\circ}\text{C}$ 升至280  $^{\circ}\text{C}$ ,进行脱附,同时进样至气相色谱,经色谱柱分离后进入质谱检测。

每个样品平行测试两次;每测试一个样品做一次空白。

### 1.3.3.3 色谱条件

色谱柱 HP-5MS(30 m  $\times$  250  $\mu\text{m}$   $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ );进样口温度250  $^{\circ}\text{C}$ ,传输线温度:280  $^{\circ}\text{C}$ ;载气:高纯氦气(99.999%);分流模式,分流比10:1;柱流速1 mL/min;升温程序:40  $^{\circ}\text{C}$ 保持3 min,然后10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到240  $^{\circ}\text{C}$ ,然后20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到280  $^{\circ}\text{C}$ 保持5 min。

### 1.3.3.4 MS采集参数

电子轰击(EI)离子源;电离能量:70 eV;接口温度:280  $^{\circ}\text{C}$ ;全扫描质量数范围:29~450;离子源温度:230  $^{\circ}\text{C}$ ;四极杆温度:150  $^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.3.3.5 定性及半定量方法

采用质谱谱库NIST11, Wiley275进行检索定性,匹配度大于70%的化合物保留;峰面积归一化法进行裂解产物的半定量分析。峰面积归一化百分含量按下式进行计算:

$$X_i = \frac{M_i}{\sum M_i}$$

式中: $X_i$ 为某热裂解产物的峰面积归一化百分含量; $M_i$ 为某热裂解产物的峰面积; $\sum M_i$ 为全部热裂解产物总峰面积。

## 1.3.4 Maillard 反应

龙爪果70%醇提浓缩物100 g,复配氨基酸41 g,葡萄糖59 g,去离子水100 mL,放入反应釜中,安装回流冷凝装置,机械搅拌100 r/min,加热至反应液内部温度100  $^{\circ}\text{C}$ ,保持2 h。反应结束,迅速冷却,产物4  $^{\circ}\text{C}$ 保存,待评吸。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同体积分数乙醇提取的龙爪果提取物感官评价

按照方法1.3.2.1将不同体积分数乙醇提取得到的提取浓缩物添加至烟支中,依据1.3.2.2方法进行评吸,结果见表1。

从表1可以看出70%醇提物的抽吸效果最佳,可提升香气质和香气量,使烟气浓度提高并且更细腻柔和,降低烟气刺激性和干燥感,改善余味。乙醇体积分数低于50%时,所得提取物在加料抽吸时表现为刺激性较大、干燥感较明显,这两项的得分较低。这主要是因为蛋白质、果胶、淀粉等分子量大的物质随着乙醇体积分数的提高溶解度大幅下降,因此70%醇提取物中这类

表 1 不同体积分数乙醇提取物感官评吸结果

Tab.1 Results of sensory evaluation of extracts from ethanol solvents with different volume fraction

| 抽吸评价指标 |      | 醇提类别  |        |        |        |        |
|--------|------|-------|--------|--------|--------|--------|
|        |      | 水提    | 15% 醇提 | 30% 醇提 | 50% 醇提 | 70% 醇提 |
| 香气特性   | 香气质  | 3.54  | 3.51   | 3.46   | 3.67   | 3.90   |
|        | 香气量  | 3.38  | 3.45   | 3.42   | 3.75   | 3.95   |
|        | 杂气   | 3.26  | 3.25   | 3.23   | 3.60   | 3.86   |
|        | 透发性  | 3.39  | 3.39   | 3.39   | 3.36   | 3.39   |
| 烟气特性   | 劲头   | 3.31  | 3.20   | 3.20   | 3.31   | 3.25   |
|        | 浓度   | 3.38  | 3.22   | 3.30   | 3.49   | 4.00   |
|        | 细腻程度 | 3.45  | 3.27   | 3.33   | 3.45   | 3.98   |
|        | 柔和程度 | 3.16  | 3.30   | 3.27   | 3.35   | 3.46   |
| 口感特性   | 刺激程度 | 2.89  | 3.01   | 2.96   | 3.13   | 3.56   |
|        | 干燥程度 | 2.98  | 3.02   | 3.08   | 3.16   | 3.58   |
|        | 回甜   | 3.24  | 3.05   | 3.23   | 3.22   | 3.16   |
|        | 余味   | 3.11  | 3.12   | 3.11   | 3.29   | 3.62   |
| 总      | 分    | 39.09 | 38.79  | 38.98  | 40.78  | 43.71  |

大分子物质含量极低。蛋白质在高温燃吸时会形成羽毛烧焦的臭味并且会产生苦涩辛辣的感觉，果胶热解则产生甲醇，对烟气吸味不利<sup>[19-20]</sup>。因此，蛋白质、果胶等的减少可以降低烟气的刺激性、余味改善。而 70% 乙醇并未显著影响糖、氨基酸、小肽、维生素、小分子有机酸等对烟气有贡献成分的溶出，且可以增加萜烯类、烷醇类、杂环类、有机酸类等风味化合物的溶出，有助于提升烟气的香气质和香气量。醇提也可使多酚和黄酮类物质的溶出增大，这些物质可以起到抗氧化、清除自由基等作用，降低烟气的危害性。如果采用更高体积分数乙醇提取的话，则会显著影响糖、氨基酸等物质的溶出，使得提取液中的有效烟用成分大大降低，因此龙爪果 70% 醇提物对卷烟的抽吸效果改善最明显。

2.2 龙爪果 70% 醇提物的裂解产物分析

烟用原料的分析常采用裂解分析，在裂解仪中通过控制氧氮比、气体流速、裂解升温程序等模拟烟支燃烧时的条件，并将裂解后形成的挥发性产物进行捕集。常用的捕集方式有冷阱捕集、吸附剂吸附(如固相微萃取)等。冷阱捕集的效果要优于吸附剂，这是由于在-60 ℃ 的低温条件下，挥发性组分可以全部冷凝下来，而吸附剂由

于其所具有的选择性，不能使全部组分被吸附。因此本研究采用-60 ℃ 冷阱捕集裂解产物，并在 5 min 内快速升温至 280 ℃，使这些产物汽化进入气相色谱。

龙爪果 70% 醇提液的裂解产物气相色谱-质谱分析所得裂解产物总离子流图见图 1，所得裂解产物的质谱图通过与 NIST 谱库、WILEY 谱库中的标准质谱图进行比对，匹配度大于 70% 的予以记录，详细产物分析见表 2。

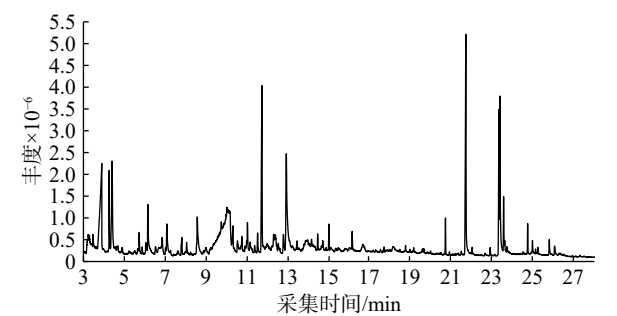


图 1 龙爪果 70% 醇提物的热裂解产物总离子流图  
Fig.1 Total ion current diagram of pyrolysis products of 70% ethanol extract of Hovenia dulcis fruit

从表 2 可知，龙爪果 70% 醇提液裂解后形成的挥发性产物中能被鉴定出的化合物占 84.13%，按照相对百分含量从高到低依次为：有机酸类 26.68%、呋喃类 15.79%、吡喃类 7.75%、醇类 12.33%、酮类 9.56%、吡咯类 4.78%、芳香族化合物 1.64%、酯类 1.49%、醛类 1.39%、醚类 1.12%。

检出的有机酸类包括甲酸、乙酸、丙酸等小分子有机酸和棕榈酸、亚油酸、油酸、硬脂酸等高级脂肪酸，这些有机酸类物质在卷烟烟气中自然存在，对卷烟的香味、吃味、余味均有影响。小分子酸与烟气的刺激性显著相关，含量适中时可使烟气有劲头，但过高则使烟气刺激性提高，高级脂肪酸类可中和游离烟碱，调节烟气 pH 值，降低烟气刺激性，使烟气醇和适口，量过高则会使烟气有脂蜡味<sup>[21-22]</sup>。

呋喃类化合物中的糠醛、糠醇、5-甲基糠醛是卷烟主流烟气中重要的风味物质<sup>[23]</sup>；吡喃类化合物中占比最大的 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮可使卷烟的香气质有一定的改善，香气量有明显提升<sup>[24]</sup>；吡咯类化合物中甲基吡咯、2-吡咯烷酮都是卷烟主流烟气的重要成分，其形成与脯氨酸有关<sup>[25]</sup>；醇类化合物中占比最大的甘油是卷烟工业中常用的保润剂，2,3-丁二醇也具有保湿作用；酮类化合物中含量最大的 2,3-己二酮具有甜的



表 2 龙爪果 70% 醇提物的热裂解产物  
Tab.2 Pyrolysis products of 70% ethanol extract of Hovenia dulcis fruit

| 保留时间/min | 化合物名称                         | 分子式                                           | CAS 号        | 匹配度/% | 峰面积归一化百分含量/% |
|----------|-------------------------------|-----------------------------------------------|--------------|-------|--------------|
| 3.296    | 氧杂环丁烷                         | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O               | 503-30-0     | 84.01 | 0.29         |
| 3.462    | 甲酸                            | CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                | 64-18-6      | 90.16 | 1.63         |
| 3.897    | 乙酸                            | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>  | 64-19-7      | 98.42 | 8.16         |
| 4.259    | 羟基丙酮                          | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>  | 116-09-6     | 84.94 | 1.81         |
| 4.403    | 甲基吡咯                          | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N               | 96-54-8      | 98.72 | 4.24         |
| 4.586    | 丙酸                            | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>  | 79-09-4      | 90.71 | 0.37         |
| 4.900    | 甲苯                            | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>                 | 108-88-3     | 89.94 | 0.23         |
| 5.725    | 2,3-丁二醇                       | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | 19132-06-0   | 91.63 | 1.72         |
| 6.151    | 糠醛                            | C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>  | 98-01-1      | 98.10 | 2.70         |
| 6.533    | 糠醇                            | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>  | 98-00-0      | 83.94 | 1.82         |
| 7.081    | 4-环戊烯-1,3-二酮                  | C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>  | 930-60-9     | 95.26 | 1.46         |
| 7.622    | 双环[3.2.0]庚-6-烯-1-基)-叔丁基醚      | C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O             | 86661-69-0   | 81.50 | 0.26         |
| 7.787    | 2(5H)-呋喃酮                     | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>  | 497-23-4     | 87.19 | 0.27         |
| 7.816    | 2(3H)-二氢呋喃酮(γ-丁内酯)            | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>  | 96-48-0      | 90.30 | 0.38         |
| 8.047    | 1,2-环戊二酮                      | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>  | 3008-40-0    | 90.67 | 0.84         |
| 8.571    | 5-甲基-2-糠醛                     | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>  | 620-02-0     | 96.47 | 2.20         |
| 8.984    | 苯酚                            | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O               | 108-95-2     | 89.22 | 0.42         |
| 9.227    | 2H-吡喃-2,6(3H)-二酮              | C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>  | 5926-95-4    | 70.26 | 0.38         |
| 9.747    | 2-甲基-1,3-环戊二酮                 | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  | 765-69-5     | 85.48 | 0.41         |
| 10.023   | 2,3-己二酮                       | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | 3848-24-6    | 77.56 | 5.06         |
| 10.170   | 甘油                            | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>  | 56-81-5      | 79.20 | 8.83         |
| 10.320   | 4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮        | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>  | 3658-77-3    | 94.94 | 1.28         |
| 10.536   | 2-吡咯烷酮                        | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO              | 616-45-5     | 92.11 | 0.54         |
| 10.757   | 2,3-二氢-5-羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮    | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>  | 0-00-0       | 73.41 | 0.76         |
| 11.027   | 壬醛                            | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O              | 0-00-0       | 94.91 | 1.39         |
| 11.159   | 麦芽酚                           | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>  | 118-71-8     | 69.43 | 0.61         |
| 11.378   | 4-羟基-5-氧己酸内酯                  | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>  | 0-00-0       | 74.45 | 0.28         |
| 11.524   | 2-乙酰基-2-羟基-γ-丁内酯              | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>  | 135366-64-2  | 88.02 | 0.59         |
| 11.735   | 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮 | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>  | 28564-83-2   | 95.65 | 5.35         |
| 12.307   | 3,5-二羟基-2-甲基-4H-吡喃-4-酮        | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>  | 1073-96-7    | 75.98 | 0.65         |
| 12.404   | 5-羟甲基二氢呋喃-2-酮                 | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>  | 1000194-17-0 | 80.27 | 0.80         |
| 12.786   | 二脱水甘露糖醇                       | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> | 1000127-66-7 | 82.71 | 0.66         |
| 12.929   | 5-羟甲基糠醛                       | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>  | 67-47-0      | 95.12 | 5.21         |
| 13.447   | 壬酸                            | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 112-05-0     | 81.97 | 0.36         |
| 14.163   | 2-羟基-5-甲基-苯乙酮                 | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | 1450-72-2    | 71.98 | 0.64         |
| 14.461   | 三醋酸甘油酯                        | C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> | 102-76-1     | 90.66 | 0.54         |
| 14.641   | 3,4-二甲氧基苯酚                    | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> | 2033-89-8    | 72.26 | 0.35         |

| 续表 2     |                    |                                                                 |              |       |              |
|----------|--------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------|-------|--------------|
| 保留时间/min | 化合物名称              | 分子式                                                             | CAS 号        | 匹配度/% | 峰面积归一化百分含量/% |
| 15.009   | 双(2-(二甲氨基)乙基)醚     | C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O                 | 3033-62-3    | 77.75 | 0.86         |
| 16.150   | 2-(2-丁氧基乙氧基)-乙醇    | C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>                  | 143-22-6     | 92.31 | 1.11         |
| 16.667   | 1,6-脱水-β-D-吡喃葡萄糖   | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>                   | 498-07-7     | 73.75 | 0.80         |
| 18.761   | 己二酸二正丁酯            | C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>                  | 0-00-0       | 80.84 | 0.35         |
| 21.709   | 棕榈酸                | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>                  | 57-10-3      | 96.05 | 6.76         |
| 23.328   | 亚油酸                | C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>                  | 60-33-3      | 96.33 | 3.43         |
| 23.378   | 油酸                 | C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>                  | 506-17-2     | 94.45 | 4.37         |
| 23.559   | 十八碳酸               | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>                  | 57-11-4      | 87.15 | 1.60         |
| 24.738   | 磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯    | C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P | 13674-87-8   | 81.94 | 0.60         |
| 25.794   | 齐墩果腈               | C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> N                               | 1000308-88-1 | 72.12 | 0.52         |
| 28.280   | 2,3-二氢-2-甲基-5-乙基呋喃 | C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O                                | 1000288-51-4 | 71.91 | 0.26         |

奶油、焦糖、水果气味，可使烟气丰富；醛类化合物仅检出壬醛，该化合物具有玫瑰、柑橘等香气；酯类化合物的含量较低；芳香族化合物中的2-羟基-5-甲基-苯乙酮是烟草香料的一种，3,4-二甲氧基苯酚具有甜香、木香、药香、烟熏香，可使烟气丰富，掩盖杂气。

从70%醇提龙爪果的裂解产物来看，其在燃烧条件下形成的化合物有些本身存在于卷烟烟气中，大部分都有致香作用，与卷烟烟气协调，可提升烟气的香气质和香气量，增浓和丰富烟气，降低烟气刺激性，改善吃味，且产物中未见其他一些天然提取物裂解时会出现的有害的稠环芳烃类化合物，因此说明龙爪果70%醇提物适合用于卷烟产品中，可进一步开发利用。

### 2.3 Maillard 反应

含水率57.6%的新鲜龙爪果中还原糖含量可达18%以上，氨基酸种类丰富，含量在7 mg/g以上<sup>[4]</sup>，可作为Maillard反应型香料的原料，通过氨基酸和还原糖的合理搭配，使得反应产物的加香效果更优于原来的提取物。

依据方法1.3.4进行Maillard反应，得到龙爪果70%醇提物的Maillard产物，按照方法1.3.2.1进行卷烟加料，并按1.3.2.2进行感官评价，结果见表3。

从表3可以看出，龙爪果70%醇提物的Maillard产物评吸效果优于其醇提物，反应产物在提升卷烟的香气质、香气量，提升烟气浓度，使烟气更细腻、降低烟气刺激性、产生回甜等方面优于醇提物，可以更好地改善抽吸效果。该Maillard反应

表 3 龙爪果 70% 醇提物及其 Maillard 反应产物应用评价比较  
Tab.3 Evaluation and comparison of 70% alcohol extract of Hovenia dulcis fruit and its Maillard reaction products

| 抽吸评价指标 |      | 样 品         |                            |
|--------|------|-------------|----------------------------|
|        |      | 龙爪果 70% 醇提物 | 龙爪果 70% 醇提物的 Maillard 反应产物 |
| 香气特性   | 香气质  | 3.90        | 4.25                       |
|        | 香气量  | 3.95        | 4.21                       |
|        | 杂气   | 3.86        | 3.89                       |
|        | 透发性  | 3.39        | 3.36                       |
| 烟气特性   | 劲头   | 3.25        | 3.22                       |
|        | 浓度   | 4.00        | 4.12                       |
|        | 细腻程度 | 3.98        | 4.21                       |
|        | 柔和程度 | 3.46        | 3.50                       |
| 口感特性   | 刺激程度 | 3.56        | 3.78                       |
|        | 干燥程度 | 3.58        | 3.55                       |
|        | 回甜   | 3.16        | 3.46                       |
|        | 余味   | 3.62        | 3.70                       |
| 总 分    |      | 43.71       | 45.25                      |

产物可用于梗丝、薄片、低次烟叶的提质，以及降焦减害卷烟产品的增香提质。

## 3 结 论

龙爪果70%醇提物的裂解产物中含有大量可改善卷烟抽吸效果的风味化合物，其中主要是有机酸类化合物26.68%、呋喃类化合物15.79%、吡

喃类化合物 7.75%、醇类化合物 12.33%、酮类化合物 9.56%、吡咯类化合物 4.78%、芳香族化合物 1.64%、酯类化合物 1.49%、醛类化合物 1.39%,且其裂解产物中未见天然提取物中常见的有害稠环芳烃类化合物,说明该提取物适用于卷烟工业。为了进一步提高该提取物在卷烟中的应用效果,以其为原料进行 Maillard 反应,其反应产物的加香效果更佳,有利于其在卷烟工业中的推广使用。

#### 参考文献:

- [1] 孟昭宇,李美红,陆舍铭,等.烟用香料西番莲提取物的热裂解产物[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(5): 2944–2947.
- [2] 张文娟,张国臣,王宏伟,等.杏子酸味烟用香料靶向组分的确定及制备工艺优化[J]. *中国烟草学报*, 2018, 24(2): 8–17.
- [3] 杨鹏元,洪广峰,张启东,等.红枣烤甜香特征成分的确定及制备工艺优化[J]. *中国烟草学报*, 2016, 22(6): 41–50.
- [4] 向进乐.枳椇果梗发酵特性及其果醋功能性研究[D].杨凌:西北农林科技大学, 2012: 1–8.
- [5] 王艳林,韩钰,樊玉谷.拐枣的食用价值研究 I: 营养成分分析[J]. *天然产物研究与开发*, 1994, 6(1): 89–92.
- [6] PARK J Y, MOON J Y, PARK S D, et al. Fruits extracts of *Hovenia dulcis* Thunb. suppresses lipopolysaccharide-stimulated inflammatory responses through nuclear factor —kappaB pathway in Raw 264.7 cells[J]. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, 2016, 9(4): 357–365.
- [7] 杨艳,李志西,王玮瑜,等.枳椇醋解酒护肝作用的研究[J]. *西北农业学报*, 2011, 20(5): 203–206.
- [8] KIM H L, SIM J E, CHOI H M, et al. The AMPK pathway mediates an anti-adipogenic effect of fruits of *Hovenia dulcis* Thunb.[J]. *Food & Function*, 2014, 5(11): 2961–2968.
- [9] WANG M C, ZHU P L, JIANG C X, et al. Preliminary characterization, antioxidant activity in vitro and hepatoprotective effect on acute alcohol-induced liver injury in mice of polysaccharides from the peduncles of *Hovenia dulcis*[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2012, 50(9): 2964–2970.
- [10] 谢勇,李传友,朱苗,等.拐枣汁的醇法脱涩工艺[J]. *食品科技*, 2018, 43(7): 110–115.
- [11] 李维新,何志刚,林晓姿,等.拐枣的营养保健功能及其果汁饮料的研制[J]. *食品科学*, 2005, 26(8): 249–251.
- [12] 马力,王维彦,兰光,等.响应面法优化拐枣果汁澄清工艺[J]. *食品研究与开发*, 2013, 34(3): 35–38.
- [13] 谢冬娣,岳君,高友君,等.拐枣果汁冬枣果粒悬浮饮料的研制[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(5): 223–227.
- [14] 黄桂月.一种拐枣清凉茶饮料及其制备方法[P]. 中国, CN107969529A. 2018-05-01.
- [15] 邹汉明.一种拐枣枸杞保健酒及其的酿造方法[P]. 中国, CN107557224A. 2018-01-09.
- [16] 姬小明,于建军,刘国顺,等.金莲花浸膏的热裂解行为及单料烟加香应用研究[J]. *中国烟草科学*, 2011, 32(6): 72–76.
- [17] 耿永勤,杨叶昆,缪恩铭,等.在线裂解冷阱捕集—气相色谱—质谱法测定芳酸果浸膏热裂解产物[J]. *理化检验—化学分册*, 2013, 49(2): 234–235, 237.
- [18] 陈宝良.拉丁方阵设计用于卷烟评吸[J]. *烟草科技*, 1989(4): 22–23.
- [19] 刘荣森,李建娥,刘进社,等.不同烤烟品种游离氨基酸、蛋白质、烟碱含量的差异研究[J]. *河南农业科学*, 2010(10): 32–35.
- [20] 张军,曹茜,李新生,等.再造烟叶原料烟梗中果胶的去除[J]. *烟草科技*, 2011(9): 5–11.
- [21] 冒德寿,李智宇,刘强,等.基于味觉活力值的烤烟主流烟气关键酸味物质的研究[J]. *中国烟草学报*, 2014, 20(6): 21–27.
- [22] 王裔耿.主流烟气总粒相物中游离烟碱和挥发性、半挥发性有机酸的含量测定[D].昆明:云南大学, 2007: 34–50.
- [23] 洪华俏,郭紫明,易克,等.卷烟主流烟气的中性和碱性香气成分分析[J]. *湖南农业科学*, 2008(3): 140–142.
- [24] 徐华军,陈良元,徐迎波,等. Maillard 反应生成 DDMP 的影响因素[J]. *烟草科技*, 2014(2): 29–32.
- [25] 申丽霞,郭吉兆,孙玉利,等.脯氨酸对卷烟烟气成分的影响[J]. *烟草科技*, 2018, 51(5): 63–69.

(编辑:丁红艺)