

美拉德反应产物在烟草工业中的应用

程传玲¹, 杨艳勤¹, 刘仕民², 宋辉¹, 李瑞丽¹, 杨若嵩¹

(1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 山东中烟工业有限责任公司 技术中心, 山东 济南 250100)

摘要:综述了美拉德反应产物在卷烟加香、烟草薄片、烟草生物技术等方面的应用,指出:应提高美拉德反应产物的质量,开发出色泽与烟叶颜色相近,香味与天然烟香接近,而且在抽吸时能裂解成与烟香协调的香味物质,既能掩盖杂气,又能使人抽吸时感到愉快的、能替代尼古丁的、无害的美拉德反应产物。

关键词:美拉德反应产物;卷烟加香;烟草薄片;热裂解

中图分类号:TS41⁺¹ **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.01.011

Application of Maillard reaction products in tobacco industry

CHENG Chuan-ling¹, YANG Yan-qin¹, LIU Shi-min², SONG Hui¹, LI Rui-li¹, YANG Ruo-song¹

(1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Technology Center, China Tobacco Shandong Industrial Co., Ltd., Ji'nan 250100, China)

Abstract:The application of Maillard reaction products in tobacco flavoring, tobacco sheet, tobacco biological technology etc. were reviewed. It was pointed out:the quality of Maillard reaction products should be improved, flavor substance should be developed similar to leaf color, fragrance and natural aroma, cracking and flavor aroma of coordination in the suction, which could cover the miscellaneous gas, and make people feel happy in aspiration in order to produce nicotine, replacing harmless Maillard reaction products.

Key words:Maillard reaction product; cigarette perfuming; tobacco sheet; pyrolysis

0 引言

美拉德反应(Maillard reaction)是含有氨基的化合物与含有羰基的化合物之间的反应,最初由法国化学家 L. C. Maillard 于 1912 年将葡萄糖和甘氨酸混合共热时发现.其化学机理一般分为 3 个阶段:初级阶段,生成香味物质的前体物;中级阶段,缩合产物降解;终级阶段,形成类黑素.影响美拉德反应的因素很多,如反应温度、时间、pH 值、不同反应物的摩尔比、反应系的含水量等^[1-6]. J. E. Hodge^[7]又将

美拉德反应产生的香味物质分为杂环化合物、环状烯醇化合物、多羰基化合物、单羰基化合物 4 大类,其中吡嗪类物质是主要增香物质^[8].

当前烟草行业面临的一个重大挑战是如何在使卷烟保持足够香味的同时,有效降低卷烟焦油量,开发高香气、低焦油、低危害的新产品.而美拉德反应是烟草特征香味形成的主要来源之一,其产生的香味物质阈值相对较低,香气质好,刺激性较小,影响烟叶的香气质和香气量,对烟草香气的贡献率较大,而且该反应在烟草调制、陈化以及抽吸

收稿日期:2013-09-25

基金项目:河南省科技厅科技攻关重点项目(102102210135)

作者简介:程传玲(1977—),女,河南省唐河县人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为烟草化学和烟气化学。

的过程中都会发生. 本文拟综述美拉德反应产物在烟草中的应用, 为提高美拉德反应产物质量提供参考.

1 美拉德反应产物在卷烟调香中的应用

1.1 美拉德反应产物的热解

一支燃烧着的卷烟可分为 600 ~ 900 °C 的高温燃烧区, 100 ~ 600 °C 的中温热解蒸馏区和 100 °C 以下的冷凝区. 烟丝中的许多物质在热解蒸馏区发生复杂的化学反应, 如热解、聚合、缩合等反应, 烟气中绝大多数化合物在此阶段形成. Amadori 化合物是氨基酸和糖类发生美拉德反应所生成的关键性中间产物, 常温下化学性质较稳定, 但加热后容易发生裂解产生令人愉快的芳香味化合物^[9]. Amadori 化合物的裂解是一个复杂的过程, 不同温度下其裂解产物不同, 且随温度的升高逐渐增多, 主要为吡嗪、吡咯、吡喃、吡啶、呋喃、吡啶等杂环化合物, 这些物质都是卷烟中的重要香气成分^[10-11]. 朱文辉等^[12]对葡萄糖与谷氨酸的固相美拉德反应及各阶段热解产物的逸出规律进行了研究, 发现在反应初期(130 ~ 170 °C)主要表现为葡萄糖热解产物的逸出; 含氮热解产物自 170 °C 开始生成, 印证了热解反应发生在 100 ~ 600 °C 中温热解蒸馏区的结论.

1.2 美拉德反应产物在卷烟加香中的应用

随着卷烟焦油量的降低, 卷烟致香成分也随之减少, 卷烟吸味亦趋平淡. 于是, 通过加香技术来增补烟香渐成一种趋势, 但很多香味物质易挥发, 烟支点燃后, 随着时间的延长香味会逐渐减弱. 所以, 在烟草中添加香味物质的前体物, 利用其裂解反应来增补烟香备受关注.

美拉德反应产生烟草的重要香味成分, 其产物可以减少烟草的湿度和苦味, 起到增加香气、降低刺激性的作用. Amadori 化合物是美拉德反应产生香味物质的前体物, 烟草醇化后产生的很多 Amadori 化合物^[13]可以增加烟草的烘烤香、甜香等, 起到改善烟草吸味的作用. 因此, 美拉德反应在增加烟草香气方面的应用一直都很受关注, 其发展有 2 种趋势: 1) 在添加反应原料方面, 由羧基化合物向氨基化合物发展; 在添加反应产物方面, 由单一产物向混合产物发展. 2) 产物的挥发性由强变弱, 分子量由小变大. 国内有研究者认为, 强挥发性、小分子量产物(如吡嗪、吡咯、呋喃酮和吡啶类物质)的增香效果明显^[14], 但国外也有人采用大分子量且几乎不挥发的反应产物作为烟草增香剂^[15]. 王月霞^[16]在

研究进口烟用液时, 发现分子量为 110 000 左右的化合物在减少烟草刺激性、改善吸味、掩盖杂气方面具有明显的效果, 但是否为美拉德反应产物有待研究.

美拉德反应在卷烟中已被广泛应用. 周正红等^[17]认为在 pH = 7, 时间 6 h, 葡萄糖与丙氨酸摩尔比为 1 : 1 的条件下, 反应主要产生具有焦甜香的吡嗪类化合物且加香效果明显. 郭俊成等^[18]采用不同的糖和氨基酸在不同的条件下反应, 色谱分析鉴定出 12 种挥发性香气成分, 经卷烟加香实验证实, 这些产物能明显增加烟香, 改善燃吸品质, 减少刺激性. 聂鹏^[19]在赖氨酸和葡萄糖摩尔比 1 : 2, 反应时间 2 h, 丙二醇作溶剂条件下, 定向生成了美拉德产物 2, 5 - 二甲基 - 3 - 烯丙基吡嗪, 将其加入卷烟中能够显著改善卷烟的感官品质. 朱智志等^[20]研究得出大枣浸膏和脯氨酸反应的产物主要香味成分为 N - 乙酰基四氢吡咯、麦芽酚、呋喃酮、2 - 乙酰基呋喃、糠醛等, 并认为在 100 °C, 反应 2 h, 大枣浸膏与脯氨酸的质量比为 2 : 1 时, 产物的增香效果较好. 有人将果糖与脯氨酸的美拉德反应产物经 GC-MS 分析得出主要致香成分为 N - 乙酰基四氢吡咯、麦芽酚、糠醛等, 并认为在 100 °C, 反应 2 h, 果糖与脯氨酸的质量比为 2 : 1 时, 卷烟增香效果较好^[21]. 赵国玲等^[22]研究发现葡萄干提取物与脯氨酸美拉德反应产物的主要香味成分为 2, 6 - 二甲基吡嗪、2 - 环己烯酮和 5 - 甲基糠醛等; 吡嗪对增加卷烟坚果香和爆米花香气非常有效, 5 - 甲基糠醛具有甜香, 能增加体香, 因此是很好的烟用香料.

美拉德反应产物中的大部分香味物质都与烟香谐调, 将其作为烟用香料不仅能有效改善低次烟草的品质, 而且能掩盖木质杂气, 减少刺激性, 增强卷烟的香味, 协调烟气和改善吃味^[23]. 黄龙等^[24]用 GC-MS 分析了红枣提取物的美拉德反应产物的挥发性和半挥发性成分, 并将其应用于卷烟加香, 结果表明其不仅明显改善了卷烟的感官质量, 增加了甜烤香, 而且余味更加舒适纯净. 包秀萍等^[25]报道了天门冬氨酸和葡萄糖的美拉德反应产物的主要致香成分是醇类、酮类、醛类, 如糠醇、苯乙醛等, 加入卷烟中能增强叶组的焦甜香、降低刺激性, 并赋予其独特的香味特征.

2 美拉德反应产物在烟草薄片中的应用

烟草薄片是以烟梗、烟末等烟草物质为主体原料, 经重新组合加工而成的产品. 烟草薄片在卷烟

中的应用不仅可以提高烟草原料的利用率,而且对降低卷烟中焦油等有害物质有十分显著的效果。

一方面,烟草薄片的使用会导致卷烟香味成分下降,卷烟吸食平淡无味,甚至增加木质气息。D. L. Wu 等^[15]曾报道,美拉德反应产物适用于薄片和烟叶的加香,尤其适用于含烟梗量高的卷烟。将美拉德反应产物添加到卷烟中,不仅有增加香气、降低刺激性及掩盖木质气的作用,而且还能使梗丝膨胀后颜色变成深黄,提高光泽度,改善燃吸品质^[17]。另一方面,烟草薄片与烟叶一样,燃烧后同样会产生很多对人体有害的化学物质,如烟草特有的 N-亚硝胺(TSNAs)、巴豆醛、苯酚、苯并[a]芘、NH₃、HCN、CO 等。利用美拉德反应可以减少 TSNAs 等有害物质的前体物,从而降低薄片中的有害成分。烟草精制液中的生物碱在碱性状态下易变成游离态而大量挥发出来,从而降低薄片燃吸时 NNK(卷烟烟气中一种烟草特有亚硝铵)的生成量,而精制液 pH 值和温度的升高,又促进了美拉德反应的进行。所以,美拉德反应不仅可以改善烟草薄片的吸味,而且具有为薄片减害的作用^[26]。

3 美拉德反应产物在烟草生物技术中的应用

在烟草工业中将生物技术与美拉德反应结合,不仅不会造成烟草香味成分的损失,还可以改善烟香气品质,提高原料的利用率,产生很大的经济和社会效益。刘珊等^[27]研究了水解程度对美拉德反应物的影响,将胰蛋白酶催化的小麦蛋白水解产物与葡萄糖进行美拉德反应,得到不同的烟用香料并添加到卷烟中进行评吸,发现水解时间为 10 h 的美拉德反应产物的加香效果显著,改善了香气质,增加了香气量,也提高了烟气的细腻度。骆莉等^[28]将烟梗提取液酶处理后进行微生物发酵及美拉德反应,用 GC-MS 检测到了 3-氧代- α -紫罗兰醇、 β -大马烯酮、3-羟基- β -大马酮等重要的烟草致香成分,提取液中致香物质的含量也有所增加,从而提高了烟草薄片的品质。也有文献报道,烟末酶解后进行美拉德反应,其产物的致香成分在种类和数量上均发生了明显的变化,生成了大量的呋喃类化合物,并增加了 22 种致香物质,包括乙基麦芽酚、2-乙酰呋喃等重要的烟草致香成分^[29]。

4 美拉德反应产物在烟草减害中的应用

美拉德反应产物具有抗诱变性、抗病毒性、抗

氧化性等特性^[30]。1953 年就有美拉德反应产物对防止植物油氧化的相关报道^[31]。美拉德反应产物中的抗氧化活性物质如一些含 N、S 的杂环化合物,促黑激素释放素,还原酮等,有些物质的抗氧化活性几乎与人工合成的抗氧化剂相差无几^[32-33]。美拉德反应产物的抗氧化性受反应条件(如温度、pH、反应时间、反应物摩尔比等)的影响,不同反应体系的产物的抗氧化性不同。向美拉德反应产物中添加一些含氮的碱性有机化合物对增强其抗氧化性能也有很大影响,如溶剂为吡啶时美拉德反应产物的抗氧化能力要比纯水中提高 2 倍左右。因此,适当的反应条件可以提高美拉德反应产物的抗氧化能力^[34-35]。

随着人们对“吸烟与健康”问题的关注日益升温,禁烟的呼声越来越大,很多人认为烟气里含有致癌物质,而含氧自由基被认为是多种疾病的诱因。因此,如果将美拉德反应产物恰当地应用于烟草工业中,利用其抗氧化性来清除体内自由基^[36],既可减害降焦,又能增进卷烟香气,因此美拉德反应产物的抗氧化性在卷烟中将有很好的应用前景。

5 展望

美拉德反应产物种类众多,香味各异,因此作为增香剂在卷烟中得到广泛应用。但要注意制取美拉德反应产物时其香味特点必须与烟香协调,没有杂气,加入后不会引起焦油量明显上升和影响吸食品质。不同档次的卷烟,其加香目的应有所不同:高档卷烟所加香精应能突出其馥郁的烟香,滋润吃味,以衬托烤烟自然香气的特征;中档卷烟加香时既要考虑衬托、辅助和增进卷烟的香气,又要考虑掩盖卷烟的杂气;低档卷烟加香的目的在于增加香气,掩盖杂气。因此我们应根据需求恰当地应用美拉德反应产物。此外,应不断提高美拉德反应产物的质量,开发出色泽与烟叶颜色相近,香味与天然烟香接近,而且在抽吸时能裂解成与烟香协调的香味物质,既能掩盖杂气,又能使人抽吸时感到愉快的、能替代尼古丁的、无害的美拉德反应产物。

参考文献:

- [1] 孙凤玲,蔡妙颜,蔡金,等.不同反应条件下的 Maillard 反应产物对卷烟燃吸品质的影响研究[J].中国烟草科学,2005(4):5.
- [2] 章平,陈树琳,秦军,等.氨基酸和还原糖类反应的研究[J].贵州工学院学报,1996,25(4):90.
- [3] 吴惠玲,王志强,韩春,等.影响美拉德反应的几种因素研究[J].现代食品科技,2010,26(5):441.

- [4] 宋文东,周靖,邵艳秋. 淀粉水解糖与 L-精氨酸、谷氨酸反应物的气相色谱-质谱分析[J]. 分析化学, 2001,29(5):620.
- [5] 吴鸣,谢剑平. D-木糖和 L-精氨酸模型体系棕色化反应产物的研究[J]. 烟草科技,1996(6):14.
- [6] 孙力,胡群,缪明明. 果糖与精氨酸反应体系-美拉德反应产物的研究及应用[J]. 云南烟草,1998(3):7880.
- [7] Hodge J E. Chemistry of browning reaction in model systems[J]. Agric Food Chem,1953(1):928.
- [8] 刘国珍,朱巍,黄龙,等. 谷氨酸和葡萄糖的 Maillard 反应[J]. 烟草科技,2002(10):30.
- [9] Huyghues-Despointes A, Yaylayan V A, Keyhani A. Pyrolysis/GC/MS analysis of 1-[(2'-carboxy)pyrrolidinyl]-1-deoxy-D-ructose (proline Amadori compound) [J]. J Agric Food Chem,1994,42:2519.
- [10] 张敦铁,殷发强,何佳文. 三种 Amadori 化合物的热解研究[J]. 中国烟草学报,2006,12(2):13.
- [11] 何佳文,张敦铁,殷发强. 1-L-脯氨酸-1-脱氧-D-果糖的热解研究[J]. 华中科技大学学报:自然科学版,2006,34(7):122.
- [12] 朱文辉,杨柳,杨红燕,等. TG-SPME-GC-MS 研究谷氨酸和葡萄糖的固相美拉德反应[J]. 食品科学,2010,31(11):91.
- [13] Noguchi M, Satoh Y, Nishida K, et al. Studies on storage and ageing of leaf tobacco [J]. Agr Biol Chem, 1971, 35:65.
- [14] 刘立全,王月霞. 美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.
- [15] Wu D L, Swain J W. Cooked flavors for smoking products [P]. US:4379464,1983-04-12.
- [16] 王月霞. 高效液相色谱法定量测定卷烟主流烟气异丙醇萃取物中的酚类物质[J]. 世界烟草动态,1994(4):45.
- [17] 周正红,杨华连,沈光林. 美拉德反应产物及其在烟草中的增香研究[J]. 烟草科技,1998(4):8.
- [18] 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.
- [19] 聂鹏. 定向美拉德产物 2,5-二甲基-3-烯丙基吡嗪的制备及其在卷烟中的应用[D]. 无锡:江南大学,2006.
- [20] 朱智志,廖新成,李光明,等. 大枣浸膏的 Maillard 反应及其在烟草中应用研究[J]. 安徽农学通报,2008,14(7):40.
- [21] 魏明杰,张弘涛,朱智志,等. 果糖与脯氨酸的 Maillard 反应及其在烟草中应用研究[J]. 安徽农学通报,2009,15(2):26.
- [22] 赵国玲,杨华武,钟科军,等. 葡萄干提取物与脯氨酸的美拉德反应[J]. 烟草科技,2011(11):44.
- [23] 王莹. 美拉德反应的工艺条件优化及其产物的 GC-MS 鉴定、卷烟加香应用研究[D]. 郑州:河南农业大学,2009.
- [24] 黄龙,朱巍,程志昆,等. 红枣提取物的 Maillard 反应制备烟用香料的研究[J]. 湖北农业科学,2011,50(8):1673.
- [25] 包秀萍,刘煜宇,王松峰,等. 美拉德反应制备烟用香料及其成分分析[J]. 食品工业,2012,33(4):137.
- [26] 毛耀,何文,姚元军,等. 美拉德反应在烟草薄片减害中的应用[J]. 氨基酸和生物资源,2012,34(1):48.
- [27] 刘珊,刘洋. 水解程度对小麦水解蛋白美拉德反应产物的影响及在烟用香料中的应用[J]. 食品工业科技,2010,31(2):127.
- [28] 骆莉,卓浩廉,周蓉,等. 生物技术及美拉德反应改良烟梗提取液性质的性质[J]. 食品工业科技,2012,33(6):189.
- [29] 文冬梅,伍锦鸣,赵谋明,等. 烟叶末在酶解和美拉德反应过程中风味变化规律的研究[J]. 食品工业科技,2012,33(12):176.
- [30] Borrelli R C, Mennella C, Barba F, et al. Characterization of coloured compounds obtained by enzymatic extraction of bakery products [J]. Food Chem Toxicol, 2003, 41:1367.
- [31] Hodge J E, Rist C E. The Amadori rearrangement under new conditions and its significance for non-enzymatic browning reactions [J]. J Am Chem Soc, 1953, 75(2):316.
- [32] 严昊,付惠,谢冰. 美拉德反应及其产物抗氧化活性研究进展[J]. 宜宾学院学报,2007(12):822.
- [33] Wagner K H, Derkits S, Herr M, et al. Antioxidative potential of melanoidins isolated from a roasted glucose-glycine model [J]. Food Chemistry, 2002, 78:375.
- [34] 毕莉莎,李璠,刘志华. 美拉德反应产物的抗氧化性及其在烟草中的应用研究进展[J]. 云南化工,2010,37(1):58.
- [35] 朱敏. 抗氧化作用的精氨酸-木糖美拉德反应产物的制备条件[J]. 食品工业科技,2002,23(5):82.
- [36] 严昊,付惠,谢冰. 烟草类黑精抗氧化活性初步研究[J]. 云南化工,2007,34(6):34.