

基于 SHS-GC-MS 和 GC-IMS 的对两种雪茄烟挥发性香味成分的分析与研究

雪茄烟的香味成分主要来源于雪茄烟烟叶自身以及发酵过程，对雪茄烟香味成分的分析评价可以直接反映雪茄烟烟叶原料的构成以及发酵工艺的特点，能够为雪茄烟的生产和质量控制提供重要依据。

本研究采用静态顶空-气质联用仪（SHS-GC-MS）和气相色谱离子迁移谱（GC-IMS）两种分析检测技术，对具有一定代表性的两种国产雪茄烟进行挥发性香味成分分析评价，以期为雪茄烟挥发性香味成分检测分析提供一种新的方法。通过解析雪茄烟香气的主要构成，为今后雪茄烟风格特征的分析与评价、雪茄烟发酵工艺评价以及雪茄烟产品质量控制提供技术支撑。

实验方法

样品 1：长城 2 号雪茄烟；样品 2：蒙特 4 号雪茄烟。

将两种雪茄烟放置在温度 17°C、相对湿度 70%的雪茄养护柜环境下平衡 14 d 以上，各取一支雪茄用剪刀剪碎后，分别将雪茄烟叶混合均匀，取待测样品各 0.5 g（精确到 0.001 g），置于 20 mL 顶空瓶中，每组重复 3 次，封口待用。

结果与讨论

两种雪茄烟的嗅香评价结果



图 1 两种雪茄烟的嗅香评价结果

嗅香评价结果显示(图 1), 两支雪茄烟的主体香韵均为较为明显的晾晒烟特征香气(略带酸臭的烟草气息)和蜂蜜样的甜香, 辅以木香、辛香(稍显辛辣的胡椒样气息)、花香、可可香气。蒙特 4 号的花香、木香和可可香气更加明显一些, 香韵较为丰富, 有层次感; 而长城 2 号的甜香和膏香则相对较强, 并稍带果甜, 香气比较厚实浓郁。

基于 SHS-GC-MS 的雪茄烟挥发性香味成分分析结果

通过 SHS-GC-MS 对两种雪茄烟的挥发性香味成分进行分析, 长城 2 号中鉴定出 18 种挥发性香味成分, 从蒙特 4 号中鉴定出 30 种挥发性香味成分, 其中 16 种香味成分与长城 2 号相同。这 16 种成分主要为烟草中的特有成分, 其中烟碱、二烯烟碱和新植二烯等 3 种成分含量相对较高; 其它共有成分中, γ -依兰烯、柠檬烯、正己醛均具有清香、甜香、花香的香气特点, β -柏木烯、 γ -松油烯具有木香香气, 苯甲醛具有苦杏仁的坚果香气。

因此, 两种雪茄烟的嗅香都带有明显的烟草香气以及甜香、花香、坚果(可可)和木香香韵。

3,5-二甲基苯酚和 6-甲基-5-庚烯-2-酮两种香味成分仅存在于长城 2 号中, 其中 6-甲基-5-庚烯-2-酮具有清甜果甜香气, 这可能是长城 2 号雪茄果香和甜香较明显的原因。蒙特 4

号特有香味成分为异龙脑、乙酸异龙脑酯、 α -柏木烯、罗汉柏烯等，它们赋予了雪茄烟一些药草香气和更加丰富的木香香韵。

基于 GC-IMS 的雪茄烟挥发性香味分析结果

香味成分差异分析

通过 GC-IMS 分析获得蒙特 4 号和长城 2 号的挥发性香味成分信息，由图 1 可知，两个样品的平行性较好，说明本实验的重复性较好；长城 2 号与蒙特 4 号相比有更多的挥发性香味成分峰值信号。

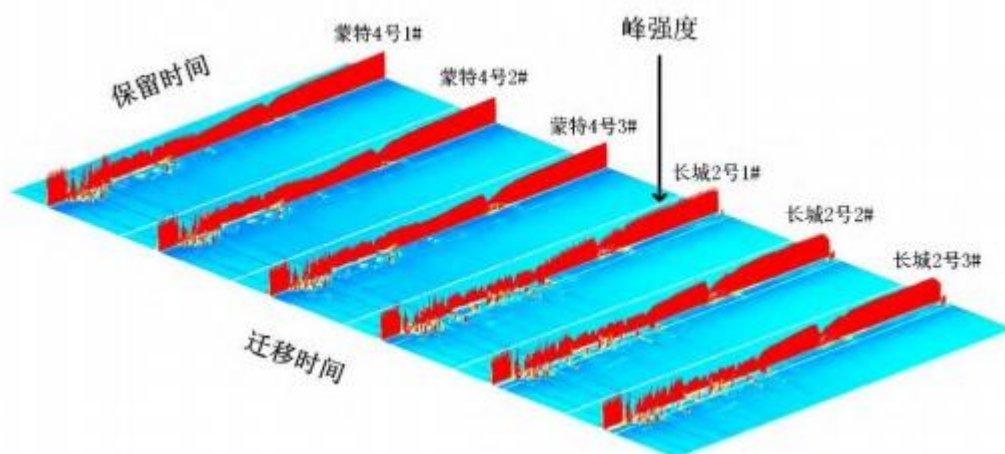


图 1 两种雪茄烟挥发性成分 GC-IMS 三维信息谱图

图 2 为两种雪茄烟挥发性香味成分的 GC-IMS 差异图，选取其中蒙特 4 号一个样品的香气指纹谱图作为参比样品，其他样品的谱图与参比样品谱图进行对比。如果二者挥发性成分浓度基本一致，则扣减后的背景为白色；若某种成分浓度高于参比样品，图谱则显示为红色；若某种成分浓度低于参比样品，图谱则显示为蓝色。

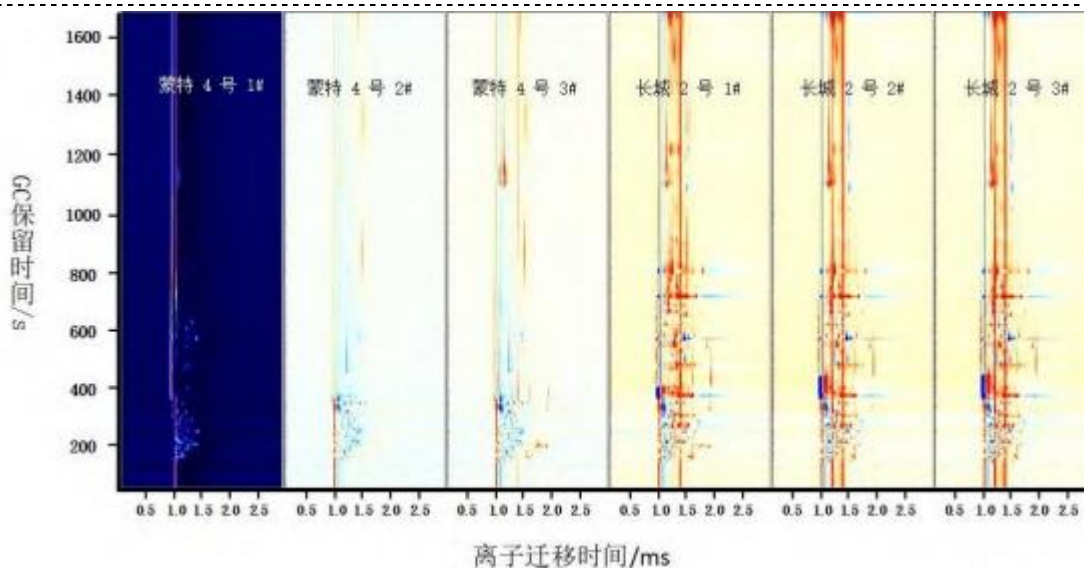


图 2 两种雪茄烟的 GC-IMS 差异图

为了便于观察两种雪茄烟挥发性香味成分变化规律及相对含量差异, 绘制挥发性香味成分指纹谱图(图 3), 图中颜色越深表示挥发性成分含量越高, 背景色为蓝色。其中, 长城雪茄中有苯甲醛等 30 多种成分(右红框内)高于蒙特 4 号, 而蒙特 4 号中有长叶烯等 18 种成分(左黄框内)高于长城 2 号的, 大约有 20 多种成分是两者比较接近的。

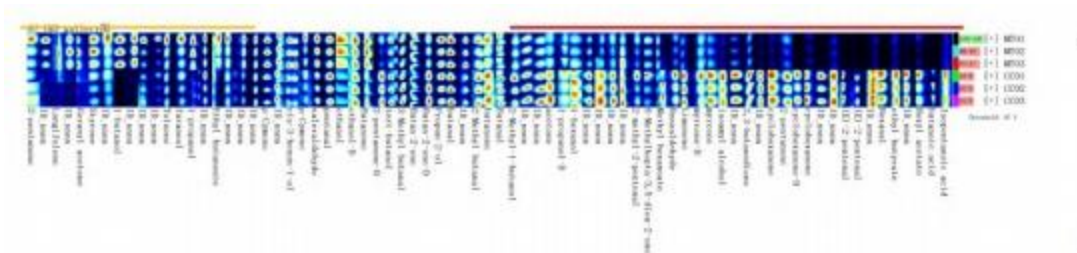


图 3 两种雪茄烟中挥发性成分的 Gallery Plot 图



离子迁移谱共分析出了 86 种挥发性成分，其中鉴定出 47 种成分（包含 9 种二聚体成分），未知成分 39 种。由图 5 可知，醛类是雪茄烟香味成分中含量最高的一类组分。两种雪茄烟的醛类类别相对比较接近，其中正戊醛、2-甲基-2-戊烯醛、正丁醛、等醛类物质含量较为接近。此外，部分醛类含量存在明显差异，如正己醛、苯甲醛、反式-2-戊烯醛等。长城 2 号中正己醛含量较高，约为蒙特 4 号的 1.5 倍，蒙特 4 号中苯甲醛含量较高约为长城 2 号的两倍，这一结果与 SHS-GC-MS 分析的结果一致。

两种雪茄烟中的酯类成分共鉴定出丁酸乙酯、乙酸己酯、己酸甲酯。酯类主要表现为果香和酒香，虽然两种雪茄烟中的酯类成分含量差异较大，但由于其占总香味成分的比例较小，因此在嗅香方面两种雪茄烟的果香得分基本一致。

香味成分 PCA 分析

通过 FlavourSpec®气相色谱离子-迁移谱联用仪内置的 PCA 分类模型，从图 6 可以明显看出，通过两种雪茄烟的挥发性香味成分，可以使他们得到有效区分。

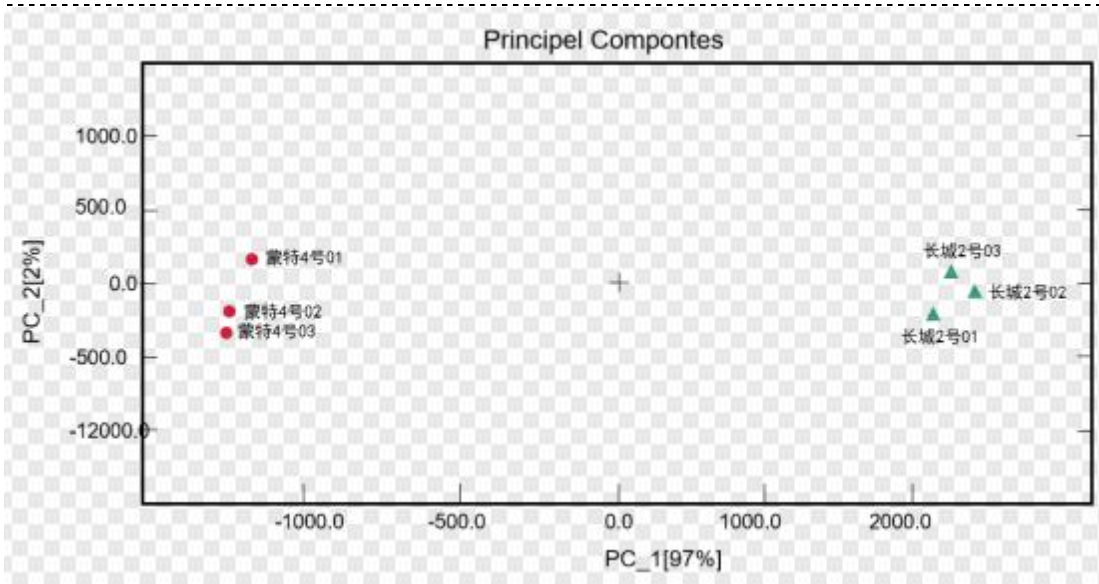


图 4 两种雪茄的 PCA 图

香味成分 PLS-DA 分析

为进一步研究两种雪茄烟之间香味成分的差异，本研究采用有监督的模式识别方法偏最小二乘-判别分析法（PLS-DA），对两种雪茄烟的 47 种挥发性香味成分进行分析，分析结果见图 5。

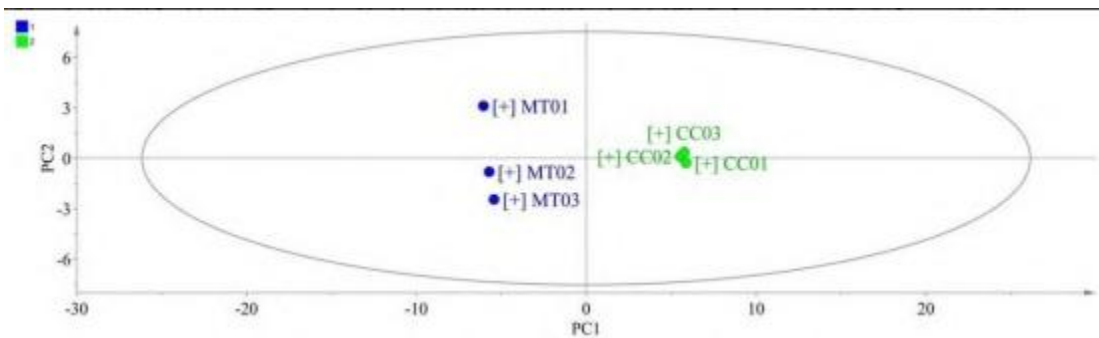


图 6 两种雪茄烟的 PLS-DA 图

由图 6 可以看出,两组样品达到了显著分离的目的,这一结果与 FlavourSpec®食品风味分析仪内置的 PCA

分类模型分析结果一致。

当变量重要性排序 (Variable Importance in Projection, VIP) 值大于 1 时, 表明变量对整体的贡献较大。

VIP 值越大说明香味成分在两雪茄烟中的差异越显著。以 $VIP > 1.0$ 为标准, 筛选了模型分类贡献前 6 的

变量 (表 3)。6 种香气主要差异成分包括 3 种酮类, 2 种醛类, 一种烯炔类化合物。

表3两种雪茄烟香味成分VIP值
Tab.3 VIP values of aroma components of the two cigars

编号	类别	化合物	变量权重 VIP 值
1	酮类	cyclohexanone 环己酮	1.19
2		2,3-butanedione 2,3-丁二酮	1.09
3		2-pentanone 2-戊酮	1.08
4	醛类	Benzaldehyde 苯甲醛	1.32
5		(E)-2-pentenal-D 反式-2-戊烯醛二聚体	1.10
6	烯炔类	Limonene 双戊烯	1.09

结论

本研究将 SHS-GC-MS 技术和 GC-IMS 技术两种分析检测技术相结合, 辅以嗅香评价, 更全面地比较了蒙特 4 号和长城 2 号的挥发性香味成分差异。嗅香结果显示蒙特 4 号的花香、木香和可可香气更加明显, 长城 2 号的甜香和膏香则相对较强。用 GC-IMS 检测结果与化学计量学相结合, 发现两种雪茄烟的香气特征在模型中实现了显著分离, 香气成分差异显著。以 $VIP > 1.0$ 为标准, 筛选出的香气主要差异成分为环己酮、2,3-丁二酮、2-戊酮、苯甲醛、反式-2-戊烯醛二聚体、双戊烯。本研究方法有效地比较了雪茄烟中挥发性香味成分的差异性, 该方法在雪茄产地分类和不同类型雪茄风格特征评价方面具有良好的应用前景。