

烟气苦味成分的感官导向鉴定 和液相色谱-高分辨质谱分析

王丁众¹, 张启东¹, 刘俊辉¹, 柴国璧¹, 张文娟¹, 霍现宽¹,
孙世豪¹, 宗永立¹, 张建勋¹, 朱琦², 孙姝军³

(1. 中国烟草总公司郑州烟草研究院, 烟草行业烟草香料基础研究重点实验室, 河南 郑州 450001;

2. 河南中烟工业有限责任公司, 河南 郑州 450016; 3. 中国烟草总公司, 北京 100045)

摘要: 烟气中苦味化合物多为难挥发成分, 种类多、含量低。本研究采用感官导向鉴定法与液相色谱-高分辨质谱法(LC-HRMS)相结合分析烟气苦味成分, 利用凝胶色谱分离主流烟气颗粒物水溶性成分, 并对各流分进行感官评价以确定苦味流分, 合并后得到苦味特征组分。采用 Q-Exactive 型 LC-HRMS 仪器分析苦味特征组分, 通过保留时间和二级质谱定性, 对化合物标准品水溶液进行味觉评价, 确定苦味化合物。在苦味特征组分中共鉴定出 16 种化合物, 其中有苦味特征的是新烟草碱、降烟碱、麦斯明、可替宁、2-丁基咪唑、2-异丙基咪唑、烟酰胺、N-甲基烟酰胺、N-乙基烟酰胺和 3-乙基-4-甲基-3-二氢吡咯-2-酮。该方法可为鉴定烟气中关键的苦味成分, 实现卷烟产品的定向设计, 提高卷烟的感官舒适性提供参考。

关键词: 苦味化合物; 烟气; 感官导向鉴定; 液相色谱-高分辨质谱(LC-HRMS)

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2016)05-0414-08

doi: 10.7538/zpxb.2016.37.05.0414

Sensory-Oriented Identification and LC-HRMS Analysis of Bitter Compounds in Cigarette Smoke

WANG Ding-zhong¹, ZHANG Qi-dong¹, LIU Jun-hui¹, CHAI Guo-bi¹,
ZHANG Wen-juan¹, HUO Xian-kuan¹, SUN Shi-hao¹, ZONG Yong-li¹,
ZHANG Jian-xun¹, ZHU Qi², SUN Shu-jun³

(1. Key Laboratory of Tobacco Flavor Basic Research of CNTC,

Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China;

2. China Tobacco Henan Industrial Co. Ltd., Zhengzhou 450016, China;

3. China National Tobacco Corporation, Beijing 100045, China)

收稿日期: 2016-02-24; 修回日期: 2016-04-11

基金项目: 国家自然科学基金委青年科学基金项目(21405177); 国家烟草专卖局项目(110201202008); 河南中烟项目(ZW2014058)资助

作者简介: 王丁众(1986—), 男(汉族), 河南人, 工程师, 从事色谱-质谱研究。E-mail: wdz426@163.com

通信作者: 朱琦(1970—), 男(汉族), 河南人, 工程师, 从事烟草化学研究。E-mail: zhuqi@hatic.com

孙姝军(1961—), 女(汉族), 北京人, 工程师, 从事卷烟增香保润和卷烟产品品质控制工作。

E-mail: sunsj@tobacco.gov.cn

Abstract: The bitter compounds in cigarette smoke have non-volatility, diversity and low-abundance. Sensory-oriented separation followed with liquid chromatography coupled with high resolution mass spectrometry (LC-HRMS) was proved as a feasible solution for exploring unknown bitter compounds. In this research, water-soluble particulate of cigarette smoke was separated by gel chromatography into several fractions, which were tasted by six experienced reviewers to orient the bitter fractions. Then the bitter fractions were combined to obtain bitter-characteristic component. Sixty-five compounds existing both in this component and in any bitter fraction were preliminarily found with Q-Exactive, a LC-HRMS instrument, using retention time and accurate molecular weight as filter. Sixteen structural formulas of these compounds were confirmed with LC-MS/MS, using retention time and secondary mass spectra of supposed standard substances as references. Finally the proved standard compounds were dissolved in water and tasted by six experienced reviewers. The result shows that ten bitter compounds in bitter-characteristic component were confirmed by more than half of them, which are anatabine, nornicotine, myosmine, cotinine, 2-*n*-butylimidazole, 2-isopropylimidazole, nicotinamide, *N*-methylnicotinamide, *N*-ethylnicotinamide and 3-ethyl-4-methyl-3-pyrrolin-2-one. This method is helpful to identify the key bitter ingredients of cigarette smoke, directionally design cigarette products so as to improve the sensory comfort.

Key words: bitter compounds; cigarette smoke; sensory-oriented identification; liquid chromatography coupled with high resolution mass spectrometry (LC-HRMS); Q-Exactive

卷烟烟气成分复杂,通过紫外、红外、色谱、质谱、以及核磁共振等方法已鉴定了其中6 010种化合物^[1]。卷烟产品的感官品质与烟气中的化学成分密切相关,找到影响感官品质的关键化学成分有助于定向设计卷烟产品,提升感官舒适性。感官特征主要分为嗅觉、味觉和化学感觉,味觉又分为酸、甜、苦、咸、鲜5种^[2],其中,苦味作为一种不良味觉,相关的研究很少。这是因为,一方面苦味化合物大多有毒或有害^[3],常见的研究方法是选择已知的苦味化合物进行分析^[4-6];另一方面,苦味物质种类繁多,不同食品之间的苦味成分种类和含量差别较大^[7],难以直接借鉴已有的研究结果。对于复杂的烟气成分来说,直接对已知化合物进行评价是耗时耗力且有一定危险性的工作。因此,本研究拟采用感官导向的分析方法,探索卷烟烟气中的未知苦味化合物。

感官导向的分析方法是以感官评价结果为导向,在分离过程中定位感官特征组分,然后利用色谱、质谱和核磁共振等技术对组分中的化合物进行鉴定,最后用感官评价的方法对鉴定

出的化合物的感官特征进行确证。该方法能够简化和聚焦研究对象,已成功用于烤可可豆^[8]、红酒^[9]、鳄梨^[10]和啤酒花^[11]等食品提取物中苦味关键成分的确定。对于挥发性或半挥发性化合物,常采用气相色谱-质谱法(GC/MS)进行鉴定,但苦味物质大多为低含量的难挥发化合物,如生物碱、萜类、糖苷、盐类、氨基酸和多肽等^[12],GC/MS分析此类化合物有很大的局限性。以静电场轨道阱质量分析器为核心的高分辨质谱技术的出现和发展,为复杂样品中非挥发性化合物的鉴定提供了可能性^[13]。

烟气中的苦味物质进入口腔后溶于唾液,然后引起味蕾上的味觉神经末梢刺激,传递到大脑形成苦味^[2]。从苦味的产生过程来看,物质具有一定的水溶性是其在口腔中产生苦味的前提,因此将研究对象限定为烟气颗粒物水溶性组分。本研究拟通过感官导向的分离方法从烟气颗粒物水溶性组分中提取苦味特征组分,用液相色谱-高分辨质谱法(LC-HRMS)进行定性分析和定量检测,并对鉴定出的化合物标准品进行感官评价,找到对烟气苦味有贡献的化合物。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

Dionex Ultimate 3000 高效液相色谱仪、Q-Exactive 高分辨质谱仪;均为美国 Thermo Fisher 公司产品,配有 Xcalibur 2.2 数据处理软件;凝胶色谱柱:德国 Buchi 公司产品;Sephadex LH-20 填料:瑞典 GE Healthcare 公司产品;SM450 型 20 孔道直线型吸烟机:英国 Cerulean 公司产品;R-210 型旋转蒸发仪:瑞士 Buchi 公司产品;剑桥滤片(44 mm):英国 Whatman 公司产品。

1.2 材料与试剂

烟碱、假木贼碱:加拿大 Toronto Research Chemical 公司产品;麦斯明(98%)、降烟碱(98%)、2-羟基吡啶(98%)、3-羟基吡啶(98%)、5-羟基-2-甲基吡啶(98%)、异喹啉(98%)、4-乙烯基吡啶(95%,含稳定剂 HQ):北京百灵威科技有限公司产品;新烟草碱(97%):美国 Matrix Scientific 公司产品;可替宁(98%):阿法埃沙(中国)化学有限公司产品;4-羟甲基-5-甲基咪唑盐酸盐(>98%)、3-乙基-4-甲基-3-二氢吡咯-2-酮(>98%)、烟酰胺(99.5%)、N-甲基烟酰胺(>98%)、N-乙基烟酰胺(>98%)、2-乙烯基吡啶(>97%,含稳定剂 TBC):梯希爱(上海)化成工业发展有限公司产品;喹啉、2-异丙基咪唑(98%)、2-丁基咪唑(99%):瑞士 Adamas Reagent 公司产品;甲醇、乙醇、乙腈(HPLC 纯):美国 Fisher Scientific 公司产品;甲酸铵(HPLC 纯):德国 CNW Technologies GmbH 公司产品;超纯水(18.20 M Ω ·cm):美国 Thermo Fisher 公司产品。

1.3 烟气颗粒物苦味特征组分的制备

参考文献[14],选择巴西浓香型烟叶制成的单料烟,按 ISO 3308 和 GB/T 19609—2004 规定的方法抽吸。利用剑桥滤片收集 4 支卷烟的主流烟气颗粒物,每个滤片用 120 mL 乙醇萃取 3 次,合并萃取液;除去乙醇,加水溶解、过滤,然后将水溶液冷冻干燥、除去水分,得到的棕红色粘稠固体即为烟气颗粒物的水溶性组分。

将得到的固体溶于 4 mL 水中,通过凝胶色谱分离。凝胶色谱柱(2.6 cm $\times$ 100 cm)中的填料是 Sephadex LH-20,流动相为水,流速 1 mL/min,每隔 10 min 收集 1 个流分,共收集

40 个;然后由 6 位味觉评价人员通过舌尖品尝的方式对各流分的味觉特征进行评价,确定含有苦味的流分;合并苦味流分,冷冻干燥后,于 -20 $^{\circ}$ C 储存,得到苦味特征组分。在味觉评价前,味觉评价人员依照中华人民共和国国家标准《GB/T 12312—2012 感官分析味觉敏感度的测定方法》配制苦味标准溶液盐酸奎宁(0.010 g/L),进行苦味校准。

1.4 定性分析条件

1.4.1 色谱条件 Acquity UPLC BEH HILIC 色谱柱(2.1 mm $\times$ 150 mm $\times$ 1.7 μ m);流动相:A 为 10 mmol/L 甲酸铵,B 为乙腈;梯度洗脱程序:0~0.5 min、80%B,0.5~6.5 min、80%B~40%B,6.5~7 min、40%B~80%B,保持 1 min;流速 0.2 mL/min;柱温 25 $^{\circ}$ C;进样量 1 μ L。

1.4.2 质谱条件 采用 Xcalibur 2.2 软件采集数据,扫描模式分别为一级质谱全扫描(LC-HRMS 分析时)和目标二级质谱扫描 target-MS²(LC-MS/MS 分析时);离子源为加热电喷雾(HESI);加热温度至 300 $^{\circ}$ C;喷雾电压 3.5 kV;所用载气为 N₂;鞘气、辅助气和尾吹气流速分别为 30、10 和 0 个单位;离子传输毛细管温度为 320 $^{\circ}$ C;一级质谱全扫描模式下,质量扫描范围为 m/z 80~500;target-MS² 模式下,碰撞气为 N₂,归一化的 HCD 碰撞能量为 100%,其他参数为仪器默认。

1.5 定量分析条件

以甲醇为溶剂,配制已鉴定化合物的标准溶液,选择二烯烟碱为内标物,以目标化合物和内标物的[M+H]⁺峰为检测对象,通过 LC-HRMS 法测定苦味特征组分中这些化合物的含量。扫描模式为选择离子监测(target-SIM),其他分析条件同 1.4 节。

1.6 标准品味觉评价

将苦味物质标准品分别配制成 0.5 g/L 的水溶液,由 6 位评价人员分别评价其味觉特征。以超过半数评价人员的评价结果为准,确定苦味特征组分中的苦味化合物。评价之前按照 1.3 节的方法对评价人员进行苦味校准。

2 结果与讨论

2.1 主流烟气颗粒物水溶性组分味觉评价结果

将 2.53 g 烟气颗粒物水溶性组分溶于水,

加入到凝胶色谱柱中,用水作为流动相进行分离后,收集了 40 个流分,依次编号为 F1~F40。40 个流分的味觉评价结果列于表 1。其中,F1~F5 和 F28~F40 均为浅黄色液体,没有明显的味觉特征;F6~F27 颜色较深,其味觉特征依次

表现为酸、辣和苦;不同于辣感和酸味流分的强烈刺激感和集中分布,F13~F27 流分能感受到中到弱的苦味。合并这些流分并冷冻干燥后,共收集 30 mg 苦味特征组分。由此可见,虽然苦味物质存在于多个流分中,但其总含量很低。

表 1 凝胶色谱流分味觉评价结果
Table 1 Taste of gel chromatography fractions

流分	味觉	流分	味觉	流分	味觉	流分	味觉	流分	味觉
F1	无	F9	酸、辣	F17	苦	F25	苦	F33	无
F2	无	F10	辣	F18	苦	F26	苦	F34	无
F3	无	F11	辣	F19	苦	F27	苦	F35	无
F4	无	F12	辣	F20	苦	F28	无	F36	无
F5	无	F13	苦	F21	苦	F29	无	F37	无
F6	酸	F14	苦	F22	苦	F30	无	F38	无
F7	酸、辣	F15	苦	F23	苦	F31	无	F39	无
F8	酸、辣	F16	苦	F24	苦	F32	无	F40	无

2.2 定性分析

以 m/z 值的 $\pm 5 \times 10^{-6}$ 为限,对苦味特征组分全扫描图谱中主要的 $[M+H]^+$ 峰离子流图进行提取,并在 F13~F27 各流分单独的全扫描图谱中搜索,通过比较提取 $[M+H]^+$ 峰的色谱保留时间,确定了 65 种在苦味特征组分和合并前任一流分中共存的化合物,其中大部分在 m/z 90~200 范围内。

定性分析过程以 LC-HRMS 扫描苦味特征组分中 $[M+H]^+$ 峰 m/z 163.122 6 为例:利用 Xcalibur 软件计算该化合物的分子式为 $C_{10}H_{14}N_2$,推测为烟碱或假木贼碱^[15];经 LC-MS/MS 分析,得到 $[M+H]^+$ m/z 163.122 6 的离子流图和二级质谱图,示于图 1。可以看出,待鉴定化合物与烟碱的保留时间接近,但与假木贼碱有明显差异;在二级质谱图中,待鉴定化合物和烟碱标准品最大丰度的碎片离子峰均为 m/z 117.057 1 和 m/z 130.064 7,而假木贼碱为 m/z 118.065 0 和 m/z 92.049 8,因此判断该化合物为烟碱。

按照同样的方法,在烟气苦味特征组分中共鉴定出 16 种化合物,结果列于表 2。定性分析这些化合物时遇到的情况主要分为 3 类:1) 特征组分中色谱峰为单峰,推测的结构为常见烟气成分,可直接通过标准品进行确定,如烟

碱、新烟草碱、降烟碱、麦斯明、可替宁、烟酰胺、N-甲基烟酰胺、N-乙基烟酰胺等;2) 特征组分中色谱峰为单峰,但推测的化合物存在多种同分异构体,例如 $[M+H]^+$ 峰 m/z 96.044 5 对应的化合物为 C_5H_5NO ,查阅文献可知,烟气中存在 2-羟基吡啶和 3-羟基吡啶同分异构体^[15],二者的保留时间与样品一致,需通过二级质谱图确定该化合物为 3-羟基吡啶;3) 色谱峰为多个峰的混合,且同分异构体众多,通过保留时间和二级质谱图只能确定其中存在的某一种同分异构体,例如 2-丁基咪唑、2-异丙基咪唑。

目前已鉴定出的化合物只占样品中非常少的一部分,主要原因是无法得到推测化合物的标准品。例如,推测 $[M+H]^+$ 峰 m/z 203.117 5 是 N-乙酰基新烟草碱 ($C_{12}H_{14}N_2O$), m/z 191.117 5 可能是 N'-乙酰基降烟碱或 N'-甲酰基假木贼碱 ($C_{11}H_{14}N_2O$)。但由于没有用于结构验证以及后续味觉评价的标准品,限制了对潜在苦味物质的进一步确证。

此外,一些化合物虽然有标准品,但由于保留时间差异较大,不能确定其结构式。例如, $[M+H]^+$ 峰 m/z 130.064 7 可能是喹啉或者异喹啉 (C_9H_8N),它们的二级质谱图均与样品相同,但保留时间差异明显,示于图 2。同样的情况还出现在峰 m/z 106.065 1 上,不能确定

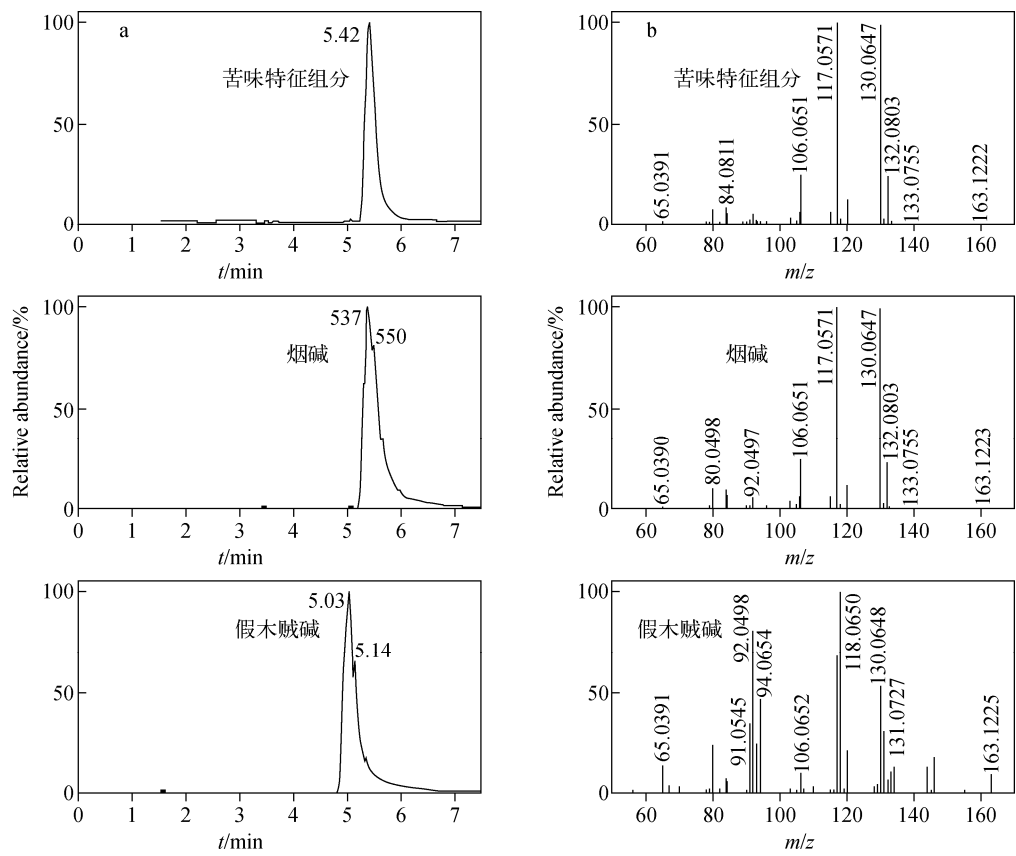


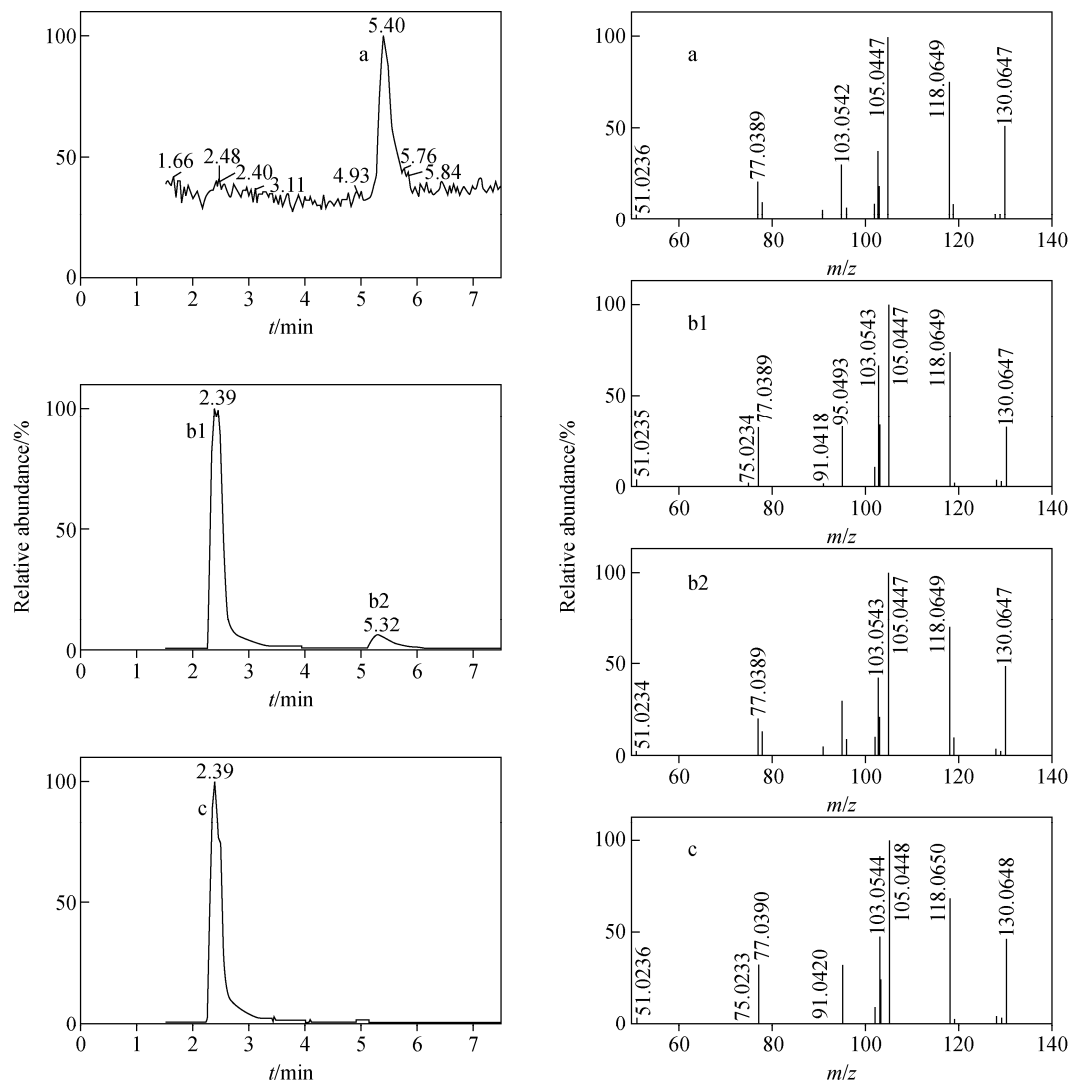
图 1 $[M+H]^+$ 峰 m/z 163.1226 的离子流图 (a) 和二级质谱图 (b)

Fig. 1 Ion current chromatogram (a) and secondary mass spectra (b) of m/z 163.1226

表 2 高分辨质谱和保留时间定性鉴定的苦味特征组分

Table 2 Qualification analysis of bitter component with HRMS and retention time

序号	$[M+H]^+$ 峰 (m/z)		分子式	可能的化合物	保留时间/min	
	实际值	理论值			样品	标准品
1	96.0445	96.0444	C_5H_5NO	3-羟基吡啶	2.60	2.56
2	110.0599	110.0600	C_6H_7NO	2-甲基-5-羟基吡啶	2.68	2.65
3	111.0916	111.0917	$C_6H_{10}N_2$	2-异丙基咪唑	3.40	3.60
4	113.0711	113.0709	$C_5H_8N_2O$	4-羟甲基-5-甲基咪唑	3.71	3.73
5	123.0553	123.0553	$C_6H_6N_2O$	烟酰胺	2.68	2.74
6	125.1073	125.1073	$C_7H_{12}N_2$	2-丁基咪唑	3.61	3.47
7	126.0913	126.0916	$C_7H_{11}NO$	3-乙基-4-甲基-3-二氢吡咯-2-酮	2.48	2.50
8	132.0807	132.0808	C_9H_9N	2-甲基吡咯	5.38	5.26
9	137.0707	137.0709	$C_7H_8N_2O$	N-甲基烟酰胺	2.73	2.74
10	147.0915	147.0917	$C_9H_{10}N_2$	麦斯明	3.06	3.04
11	148.0755	148.0757	C_9H_9NO	5-羟基-2-甲基吡咯	2.47	2.25
12	149.1069	149.1073	$C_9H_{12}N_2$	降烟碱	5.24	5.24
13	151.0866	151.0866	$C_8H_{10}N_2O$	N-乙基烟酰胺	2.78	2.65
14	161.1072	161.1073	$C_{10}H_{12}N_2$	新烟草碱	4.88	4.88
15	163.1226	163.1230	$C_{10}H_{14}N_2$	烟碱	5.39	5.40
16	177.1020	177.1022	$C_{10}H_{12}N_2O$	可替宁	2.93	3.00



注:a. 苦味特征组分;b. 喹啉;c. 异喹啉

图2 $[M+H]^+$ 峰 m/z 130.0647 的离子流图和各个峰的二级质谱图

Fig. 2 Ion current chromatogram and secondary mass spectra of m/z 130.0647

是 2-乙烯基吡啶还是 4-乙烯基吡啶。这可能是由于复杂样品中的目标化合物以盐、复合物等形式存在,影响了其保留时间。

2.3 定量结果

为降低复杂样品基质的干扰,对样品进行了稀释,配制的烟气苦味特征组分浓度分别为 1、10 和 100 mg/L,定量结果列于表 3。由表 3 可知,各化合物的含量差异较大。由于离子化效率存在差异,各化合物的含量与质谱信号强度没有相关性,由此可见,分析过程中不能忽视那些响应较弱的化合物。

2.4 化合物的味觉评价

苦味容易被酸、甜、辣等味觉和化学感觉掩

盖,因此在评价各化合物是否有苦味时,需要单独评价每个标准品的水溶液。考虑到各化合物的水溶性,统一将味觉评价所用的标准品浓度定为 0.5 g/L。6 名评价人员一致认为,新烟草碱、降烟碱、麦斯明、可替宁和 2-丁基咪唑具有明显的苦味;烟碱为强烈的辣感,这与文献[16]报道的一致。半数以上评价人员认为,3-乙基-4-甲基-3-二氢吡咯-2-酮、烟酰胺、*N*-甲基烟酰胺、*N*-乙基烟酰胺略有苦味;2-异丙基咪唑入口为甜味,随后为苦味;3-羟基吡啶、2-甲基-5-羟基吡啶、2-甲基吡啶、5-羟基-2-甲基吡啶没有苦味。此外,4-羟甲基-5-甲基咪唑盐酸盐为酸苦,可能是盐酸的存在影响了化合物的味觉特征,

表 3 苦味特征组分中已知化合物的定量结果

Table 3 Quantitative results of identified compounds in bitter component

化合物	线性范围/ ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 R^2	定量浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	样品浓度/ (mg/L)	含量/%
3-羟基吡啶	4~150	0.9991	20	1	2.0
2-甲基-5-羟基吡啶	4~150	0.9996	70	10	0.70
2-异丙基咪唑	10~150	0.9924	58	100	0.058
4-羟甲基-5-甲基咪唑	4~150	0.9966	38	100	0.038
烟酰胺	10~200	0.9993	75	100	0.075
2-丁基咪唑	4~150	0.9963	14	100	0.014
3-乙基-4-甲基-3-二氢吡咯-2-酮	4~300	0.9973	41	10	0.41
2-甲基吡啶	10~400	0.9997	82	10	0.82
N-乙基烟酰胺	4~200	0.9988	42	100	0.042
麦斯明	4~400	0.9986	17	10	0.17
5-羟基-2-甲基吡啶	10~300	0.9928	25	1	2.5
降烟碱	4~400	0.9993	96	100	0.096
N-甲基烟酰胺	4~200	0.9979	53	100	0.053
新烟草碱	10~400	0.9994	138	100	0.14
烟碱	10~400	0.9987	44	1	4.4
可替宁	4~400	0.9994	52	10	0.52

因此不能准确判断其味觉特征。综合以上评价结果,鉴定出烟气颗粒物中的苦味成分有新烟草碱、降烟碱、可替宁、麦斯明、2-丁基咪唑、2-异丙基咪唑、烟酰胺、N-甲基烟酰胺、N-乙基烟酰胺和 3-乙基-4-甲基-3-二氢吡咯-2-酮等,它们均为含氮杂环化合物。

3 结论

基于感官导向分离得到了卷烟烟气水溶性成分中的苦味组分,通过 LC-HRMS 的保留时间和二级质谱定性分析该样品,然后对标准品进行味觉评价。共鉴定出 16 种化合物,明确了对烟气苦味有贡献的化合物为新烟草碱、降烟碱、可替宁、麦斯明、2-丁基咪唑、2-异丙基咪唑、烟酰胺、N-甲基烟酰胺、N-乙基烟酰胺、3-乙基-4-甲基-3-二氢吡咯-2-酮。同时还发现,这几种化合物并不能代表烟气苦味的全部,要想全面深入地了解苦味组分的成分和各组分对于整体苦味的贡献,还需要尽可能得到推测化合物的标准品;另外,由于不同化合物的苦味强度

差别较大,不能忽视低含量化合物对烟气苦味的贡献。

参考文献:

[1] RODGMAN A, PERFETTI T A. The chemical components of tobacco and tobacco smoke[M]. 2ed. New York: CRC Press, 2013.

[2] 加里·赖内修斯. 香味化学与工艺学[M]. 2 版. 张建勋,译. 北京:中国科学技术出版社,2012.

[3] DREWNOWSKI A, GOMEZ-CARNEROS C. Bitter taste, phytonutrients, and the consumer: A review[J]. American Journal of Clinical Nutrition, 2000, 72(6): 1 424-1 435.

[4] SCOTT T R, GIZA B K, YAN J Q. Electrophysiological responses to bitter stimuli in primate cortex[J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 1998, 855(1): 498-501.

[5] SONG H S, KWON O S, LEE S H, et al. Human taste receptor-functionalized field effect transistor as a human-like nanobioelectronic tongue [J]. Nano Letters, 2013, 13(1): 172-178.

[6] 冒德寿,刘强,李智宇,等. 基于味觉活力值的烟

- 气苦味指数模型的建立[J]. 烟草科技, 2015, 48(1): 31-39.
- MAO Deshou, LIU Qiang, LI Zhiyu, et al. Establishment of bitterness index model for tobacco smoke based on taste active values[J]. Tobacco Science & Technology, 2015, 48(1): 31-39 (in Chinese).
- [7] ROUSEFF R L. Bitterness in foods and beverages[M]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1990.
- [8] STARK T, BAREUTHER S, HOFMANN T. Sensory-guided decomposition of roasted cocoa nibs (*Theobroma cacao*) and structure determination of taste-active polyphenols[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2005, 53(13): 5 407-5 418.
- [9] HUFNAGEL J C, HOFMANN T. Orosensory-directed identification of astringent mouthfeel and bitter-tasting compounds in red wine[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2008, 56(4): 1 376-1 386.
- [10] DEGENHARDT A G, HOFMANN T. Bitter-tasting and kokumi-enhancing molecules in thermally processed avocado (*Persea americana* Mill.) [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2010, 58(24): 12 906-12 915.
- [11] DRESEL M, DUNKEL A, HOFMANN T. Sensomics analysis of key bitter compounds in the hard resin of hops (*Humulus lupulus* L.) and their contribution to the bitter profile of pilsner-type beer[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2015, 63(13): 3 402-3 418.
- [12] 戴亚, 祁祯祥, 宣晓泉, 等. 引起卷烟不良吸味的几类化学成分[J]. 烟草科技, 1999, 5: 11-12.
- DAI Ya, QI Zhenxiang, XUAN Xiaoquan, et al. Chemical compositions that causing bad taste quality of cigarette[J]. Tobacco Science & Technology, 1999, 5: 11-12 (in Chinese).
- [13] SENYUVA H Z, GÖKMEN V, SARIKAYA E A. Future perspectives in OrbitrapTM-high-resolution mass spectrometry in food analysis: A review [J]. Food Additives & Contaminants, 2015, 32(10): 1 568-1 606.
- [14] 张启东, 刘俊辉, 柴国璧, 等. 主流烟气粒相物水溶性组分中烤甜香成分分析[J]. 烟草科技, 2014, 6: 54-59.
- ZHANG Qidong, LIU Junhui, CHAI Guobi, et al. Analysis of components with roasted sweet aroma in water-soluble portion of mainstream cigarette smoke particulate matter[J]. Tobacco Science & Technology, 2014, 6: 54-59 (in Chinese).
- [15] 谢剑平. 烟草与烟气化学成分[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [16] DESSIRIER J M, O'MAHONY M, CARSTENS E. Oral irritant effects of nicotine: Psychophysical evidence for decreased sensation following repeated application and lack of cross-desensitization to capsaicin[J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 1998, 855(5): 483-492.