

吹扫捕集-气相色谱/质谱法分析卷烟烟丝的嗅香成分

张丽,刘绍锋,王晓瑜,颜权平,付瑜锋,张晓兵,谢复炜*

中国烟草总公司郑州烟草研究院,郑州高新技术产业开发区枫杨街2号 450001

摘要:为了模拟卷烟的自然嗅香,改造了吹扫捕集加热装置,考察了吹扫捕集和色谱分离条件对测定结果的影响,建立了快速分析卷烟烟丝嗅香成分的吹扫捕集-气相色谱-质谱联用(P&T-GC-MS)法。在接近室温条件下,用载气吹扫烟丝,挥发物经捕集、干吹、解吸后用GC-MS定性、定量分析。采用所建方法测定了参比烤烟和国内10个牌号卷烟烟丝的嗅香成分。结果表明:采用DB-WAXER色谱柱和Tenax捕集阱,40℃吹扫60 min,干吹1 min,180℃解吸0.5 min的实验结果最佳。检测到170种参比烤烟烟丝嗅香成分,其中,147种的相对标准偏差(RSD)≤10%。采用标准加入法考察的20种嗅香成分的校正曲线线性关系良好($r^2 > 0.99$)。与静态顶空(HS)和固相微萃取(SPME)相比,该方法定性嗅香成分种类更多,定量更准确。该方法具有操作简单、快速,样品提取非破坏性,灵敏度高,重复性好等优点。该方法适合各类卷烟烟丝嗅香成分的分析。

关键词:吹扫捕集;气相色谱-质谱;卷烟烟丝;嗅香成分

中图分类号:TS411.1 文献标识码:A 文章编号:1002-0861(2013)04-0063-08

Analysis of Olfactory Aroma Components in Cut Tobacco with Purge and Trap-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

ZHANG Li, LIU Shaofeng, WANG Xiaoyu, YAN Quanping, FU Yufeng, ZHANG Xiaobing, and XIE Fuwei*

Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China

Abstract: A Purge and Trap-Gas Chromatography-Mass Spectrometry (P&T-GC-MS) method was developed for rapidly analyzing the olfactory aroma components in cut tobacco of cigarettes. The cut tobacco sample was purged with carrier gas at a condition close to room temperature; the volatiles were trapped by dry blowing and desorbed then analyzed qualitatively and quantitatively by GC-MS. In order to simulate the natural olfactory aroma of cigarette, the heating unit of P&T was modified and the conditions for P&T and GC-MS analysis were optimized. The olfactory aroma components in cut tobacco of domestic Virginia type reference cigarette and 10 domestic cigarette brands were tested with the developed method. The results showed that: 1) The optimum conditions were using the DB-WAXER column and Tenax trap, purging for 60 minutes at 40℃, dry-blowing for 1 minute, desorption for 0.5 minute at 180℃. 2) A total of 170 components were identified from the reference cigarette, among them, the relative standard deviations (RSDs) of 147 components were no more than 10%. 3) The 20 components investigated by standard addition showed good linear relationship ($r^2 > 0.99$). 4) Comparing with static-headspace (HS) and solid phase micro-extraction (SPME), this method was able to identify more aroma compounds and offer more accurate results. 5) This method was fast and simple and featured the advantages of nondestructive extraction, good repeatability and high sensitivity, it was suitable for

基金项目:郑州烟草研究院科技项目 卷烟主流烟气香味成分传递规律及其与卷烟三纸一棒关系研究(322009CZ0440)和郑州烟草研究院院长基金项目 动态顶空-冷聚焦接口的研制及其在烟草顶空成分分析中的应用(322010CA0200)。

作者简介:张丽(1987-),在读硕士研究生,研究方向:烟草化学。E-mail:zhanglishan@163.com; *通讯作者:谢复炜 E-mail:xiefuwei@sina.com

收稿日期:2012-12-14

责任编辑:茹呈杰 E-mail:rucj69@sina.com 电话:0371-67672513

analyzing the olfactory aroma components in cut tobacco of all kinds of cigarettes.

Keywords: Purge and trap; Gas chromatography-mass spectrometry; Cut tobacco of cigarette; Olfactory aroma component

卷烟烟丝的嗅香主要包括烟草的本香,外加香精香料赋予的香味以及加工过程中发生化学反应而产生的香味^[1]。Sakaki等^[2]报道烟丝中的嗅香成分不仅可以反映卷烟外加香精香料组成,而且与烟草的内在感官品质和风格紧密相关。分析卷烟烟丝中的嗅香成分对合理使用烟叶原料、香精香料,优化卷烟配方和工艺以及提高卷烟品质具有指导意义^[1,3]。目前,烟草中香味成分分析采用的前处理技术主要有直接溶剂提取、同时蒸馏萃取和顶空技术等^[4-7]。采用直接溶剂提取方法易造成嗅香成分的散失,同时蒸馏萃取提取条件剧烈,会导致美拉德反应和焦糖化反应加剧,副产物较多^[8]。顶空技术包括动态顶空技术、静态顶空(HS)技术和固相微萃取(SPME)技术,具有不使用有机溶剂,操作简单、快速,副产物少等优点。静态顶空和固相微萃取已广泛应用于烟草中香味物质(包括本香和外加香精香料)的测定^[9-11];但静态顶空无富集作用,灵敏度相对较低,固相微萃取重复性不好^[12]。吹扫捕集法(Purge and Trap, P&T),即动态顶空,是20世纪70年代中期由Bellar和Lichtenber等研发的一种复杂样品前处理技术,具有操作简单、灵敏度高和不使用有机溶剂等优点^[13]。目前,该方法已广泛用于天然产物中挥发性香味物质的分析检测^[14-18]以及烟气和卷烟包装材料中挥发性化合物(VOCs)的测定^[19-20]。但是,用P&T-GC-MS直接分析卷烟烟丝嗅香成分的报道还较少^[21-22]。为此,采用改造的样品浓缩仪,在接近室温条件下模拟卷烟嗅香,并系统优化了吹扫捕集参数和GC-MS分析条件,建立了一种快速分析卷烟烟丝嗅香成分的P&T-GC-MS法,为烟丝嗅香成分的深入研究提供技术支持。

1 材料与方 法

1.1 样品、试剂与仪器

参比烤烟[郑州烟草研究院和红塔烟草(集团)有限责任公司共同研制];10个牌号国产卷烟样品[上海烟草集团、红塔烟草(集团)、红云红河烟草(集团)有限责任公司和湖南中烟、江苏中烟、安徽中烟工业有限责任公司,以及吉林烟草工业有限责任公司提供];苯乙烯-d₈(98.9%,上海安谱公司);20种标样(除反,反-2,4-庚二烯醛纯度为85%~90%外,其余纯度均>97%,北京J&K公司);二氯甲烷(色谱纯,美国J T Baker公司)。

CP224S型电子分析天平(感量:0.0001 g,德国

Sartorius公司);Eclipse 4660吹扫捕集样品浓缩仪(美国O-I-Analytical公司);吹扫捕集阱(7#阱,10#阱和11#阱,填料分别为Tenax, Tenax/硅胶/碳分子筛和VOCARB3000,美国O-I-Analytical公司);Agilent 7890A/5975C GC/MS气质联用仪(Agilent公司)。

1.2 方法

1.2.1 样品制备

准确称取2.00 g刚拆包的参比烤烟烟丝,迅速装入25 mL的吹扫捕集管中,加入2 μL 10 μg/mL氘代苯乙烯的CH₂Cl₂溶液(内标),然后装载到吹扫捕集仪中进行吹扫捕集-气相色谱-质谱联用分析。分析条件为:

吹扫捕集条件:吹扫气:高纯He(纯度99.999%)气,流量40 mL/min;吹扫温度:40;吹扫时间:60 min;干吹时间:1 min;吹扫时捕集阱的温度:室温;解吸温度:180;解吸时间:0.5 min;烘焙温度:220;烘焙时间:20 min;水管理器温度:吹扫和解吸时均为220,脱附时为240;传输线和六口阀温度:220。

GC/MS分析条件:色谱柱:DB-WAXER毛细管柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm);载气:高纯He,纯度99.999%;流速:1.0 mL/min;进样口温度:220;进样模式:分流进样;分流比:40:1;升温程序:38(4 min) $\xrightarrow{2.5/min}$ 200(10 min) $\xrightarrow{10/min}$ 240(2 min);离子源:电子轰击(EI);电子能量:70 eV;离子源温度:230;传输线温度:220;质量分析器:四级杆;扫描模式:SIM+SCAN;SCAN质量扫描范围:16~300 amu。

1.2.2 半定量分析

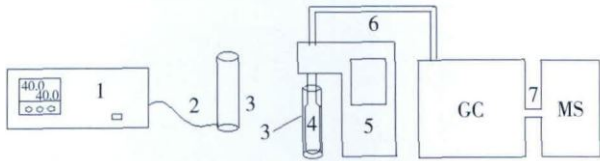
在MSD工作站打开采集的SIM数据,利用编辑好的自动积分方法(增强型数据分析软件自动定量功能)对自动积分结果进行手动校正,得到各目标物的峰面积。用相对峰面积(各目标物的峰面积与内标峰面积的比值)对样品进行半定量分析。

2 结果与讨论

2.1 吹扫捕集样品浓缩仪加热装置的改造

商品化的吹扫捕集仪采用红外加热方式,较适合于分析传热均匀的液体样品,主要用于测定水样、土壤(加水)中的挥发性有机物^[23-25];在分析烟丝等固体样品时,由于样品受热不均匀,分析精密度较差。因此,为保证烟丝样品受热均匀,对吹扫捕集样品浓缩仪进行了改造,将原有的红外加热装置更换为外部加热装置,外部加热装置和实验装置示意图见图1。该外部加热装置主要由控温设备1和加热套管3组成,其中加热套管3套在

吹扫管4外部使样品四周均匀受热,从而保证样品受热均匀。装置改造后,各嗅香成分的分析精密度得到明显改善。部分嗅香成分的精密密度变化见表1。



1.控温装置 2.电阻线 3.加热套管 4.吹扫捕集管 5.吹扫捕集装置 6.可控温传输管线 7.气相色谱-质谱联用装置

图1 改造后的外部加热装置及P&T-GC-MS实验装置示意图

表1 部分嗅香成分的红外加热和外部加热装置的P&T-GC/MS分析精密密度

化合物	保留时间/ min	RSD/(n=6)	
		红外 加热	外部 加热
乙酸甲酯	6.76	46	10
2-戊基呋喃	23.47	56	5
4-羟基-4-甲基-2-戊酮	30.82	33	8
甲酸	38.71	49	10
糠醛	36.32	30	6
苯乙醇	56.69	21	10

注:吹扫条件均为:吹扫温度40,吹扫时间60 min,解吸温度180,解吸时间0.5 min,干吹时间1 min。

2.2 吹扫温度的确定

以卷烟烟丝的嗅香成分,即在室温下可嗅闻到的香味成分为目标组分。实验测定的是在接近室温条件下达到平衡状态时,烟丝自然挥发出的香味物质的量,而不是烟丝中所有香味物质的含量,因此吹扫烟丝的嗅香成分时不能采用更高的温度。另外,高温可能会导致美拉德反应加剧^[26],使副产物的种类增多,香味成分的测定结果不能反映嗅香的真实组成。因此,必须选择尽可能接近室温的条件作为吹扫温度。

由于日内、日间温差较大,室温下测得的数据不稳定。实验室内日内温度变化可能超过10。室温条件下同一天内连续测样8次,实验分析检测出的170种嗅香成分的平均RSD为47%±17%;实验室内四季的温差更大。为了保证实验数据的稳定性,必须采用加热装置来控制温度。而目前的电加热装置在超过室温10以上才能精确控制温度,即40是可以稳定控制的最低温度,故选择40作为模拟卷烟烟丝自然嗅香的温度。40条件下,用同样的方法同一天内连续测样8次,170种嗅香成分的平均RSD为9%±8%。吹扫温度40与郜强等^[21-22]采用的参数条件一致。

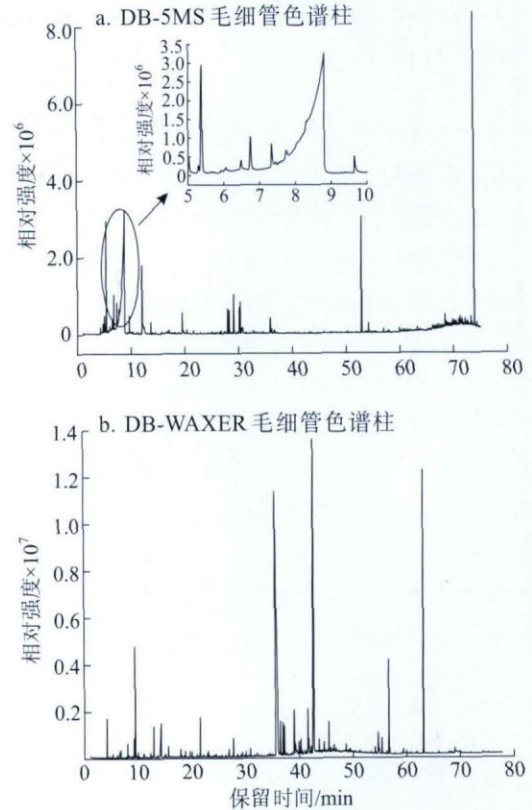


图2 参比烤烟烟丝嗅香成分的总离子流图

2.3 色谱柱的选择

烟草的嗅香成分(挥发性香味物质)种类繁多、结构复杂、极性差异较大。基于这些特点,选择了非极性的DB-5MS(60 m×0.25 mm×0.25 μm)和极性的DB-WAXER(60 m×0.25 mm×0.25 μm)毛细管柱对烟丝的嗅香成分进行分离,结果见图2。由图2a可以看出,非极性的色谱柱在分离中存在色谱峰重叠现象,部分极性香味物质分离效果不好,如1-戊烯-3-醇、1-戊烯-3-酮、乙酸、戊醛、2-乙基呋喃沸点较低,极性较大,在DB-5MS色谱柱上保留能力较小,随载气很快流出,在8.3-8.8 min时间间隔内很难分离;图2b表明极性色谱柱的分离效果较好。故选择极性的DB-WAXER柱作为嗅香成分的色谱分离柱。

2.4 吹扫捕集参数优化

吹扫效率是指在吹扫捕集过程中,目标化合物能被吹出、回收的比例。影响吹扫效率的因素主要有捕集阱材料、吹扫时间、解吸温度、解吸时间和干吹时间^[27-29]。为了尽量提高目标组分的吹扫效率,分别对这些参数进行了优化。主要考察对象为总的峰面积(不包含乙酸、烟碱、新植二烯等高含量成分)、水峰面积和筛选出的部分嗅香成分(包含不同种类、不同沸点、不同极性等不同含量的成分)峰面积(均指相对峰面积)的变化。

2.4.1 捕集阱的选择

捕集阱主要用于目标组分的捕集,不同型号的捕集阱填料不同,对目标组分的捕集效果也不同。要准确分

析目标化合物,必须选择合适的捕集阱。本实验的目标物主要是醛类、酮类、酯类、酸类、呋喃类和吡咯类等香味物质,根据它们的性质,比较了7[#]阱、10[#]阱和11[#]阱的捕集结果。结果表明,7[#]阱捕集的嗅香成分种类更多、更全面,其捕集的每一类嗅香成分数量都比10[#]和11[#]阱多(表2),故选择7[#]阱(填充材料为Tenax)作为捕集阱。Tenax化学名为聚2,6-二苯基对苯醚,是一种线性高分子聚合物,在常温下对C₆以上的烃类具有较好的吸附性,同时具有良好的耐温性和热解吸性,广泛用于有机挥发物和半挥发物的吸附^[30]。

2.4.2 吹扫时间的优化

吹扫捕集是利用惰性气体将液(或固)相中的挥发性组分吹扫出来并带到捕集阱捕集。因为液相或固相顶部挥发性组分分压趋于零,所以延长吹扫时间有利于更多挥发性组分逸出。但吹扫时间过长,挥发性组分易发生穿透现象^[31]。为保证各嗅香成分获得最大的吹扫捕集

表2 采用不同捕集阱测定的参比烤烟烟丝嗅香成分的数量 (个)

捕集阱型号	醛类	酮类	酯类	酸类	醇类	吡啶	吡嗪类	呋喃类	其他	总和
7 [#]	24	33	33	10	19	5	11	35		170
10 [#]	17	27	23	5	16	2	4	28		122
11 [#]	19	21	20	4	19	3	4	27		117

效率,在吹扫温度40℃,解吸温度180℃,解吸时间0.5 min,干吹时间4 min条件下,考察了不同吹扫时间(10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 min)对测定结果的影响(图3)。结果表明,随吹扫时间的延长,各嗅香成分峰面积和总峰面积逐渐增加,60 min时各峰面积和总峰面积已基本趋于稳定,且部分嗅香成分峰面积在70 min时有下降趋势,故选择吹扫时间为60 min。

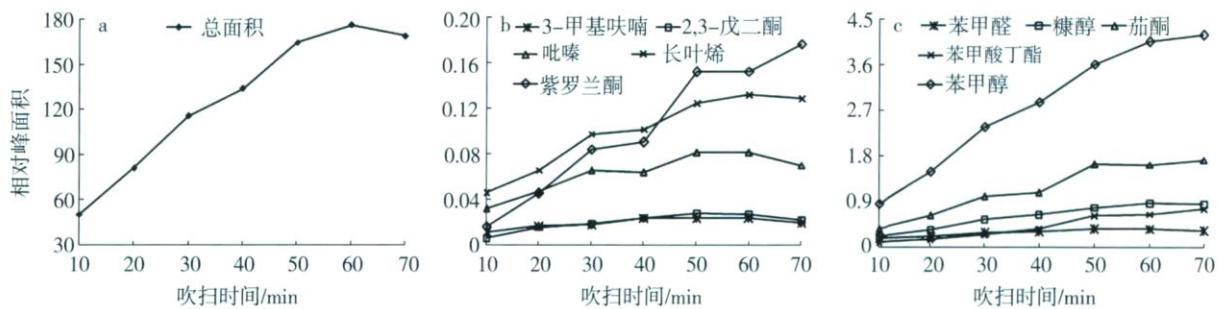


图3 吹扫时间对总峰面积(a)和部分嗅香成分峰面积(b,c)的影响

2.4.3 解吸温度的优化

快速升温 and 重复性好的解吸温度是P&T-GC/MS分析方法的关键,影响方法的准确度和精密性。在吹扫温度40℃,吹扫时间60 min,解吸时间0.5 min,干吹4 min条件下,考察了不同解吸温度(160, 170, 180, 190, 200℃)对实验结果的影响。结果表明,各嗅香成分峰面积和总峰面积随解吸温度的升高而增大,除个别高沸点物质(如紫罗兰酮和苯甲酸丁酯)外,大多数嗅香成分峰面积和总峰面积在180℃时趋于稳定。本研究关注的主要是低沸点的嗅香成分,故选择解吸温度为180℃,该温度条件下嗅香成分的解吸已较完全。

2.4.4 解吸时间的优化

目标物向载气中的扩散是一个平衡过程,平衡后延长解吸时间并不会改善目标物的回收率,而且解吸时间过长可能会导致多余的水分传输到气相色谱柱内,影响并损伤色谱柱。因此解吸时间越短越好,并且还可得到对称的色谱峰。在吹扫温度40℃,吹扫时间60 min,解

吸温度180℃,干吹4 min条件下,分别考察了解吸时间为0.5, 1.0, 1.5, 2.0 min的色谱峰形和定量结果。结果表明,随解吸时间延长,总峰面积、各峰面积以及水峰面积均变化不大,说明解吸时间为0.5 min时,目标组分已解吸较完全,故选择解吸时间为0.5 min。

2.4.5 干吹时间的优化

干吹是用较大的气流(约100 mL/min)将Tenax表面的水分吹走,该过程可大大减少进入GC色谱仪的水分量,改善嗅香成分在色谱柱上的保留,提高色谱峰响应信号质量^[32-33]。在吹扫温度40℃,吹扫时间60 min,解吸温度180℃和解吸时间0.5 min的条件下,考察了不同干吹时间(0, 1, 2, 3, 4 min)对实验的影响(图4)。由图4可知,加干吹后,水峰面积大幅度下降,而总面积和各峰面积变化不大,即干吹并不影响嗅香成分的分析检测。干吹时间延长,总面积和各峰面积均变化不大,水峰面积逐渐减小。干吹1 min时,水峰已很小,不影响嗅香成分在GC上的保留,故选择干吹时间为1 min。

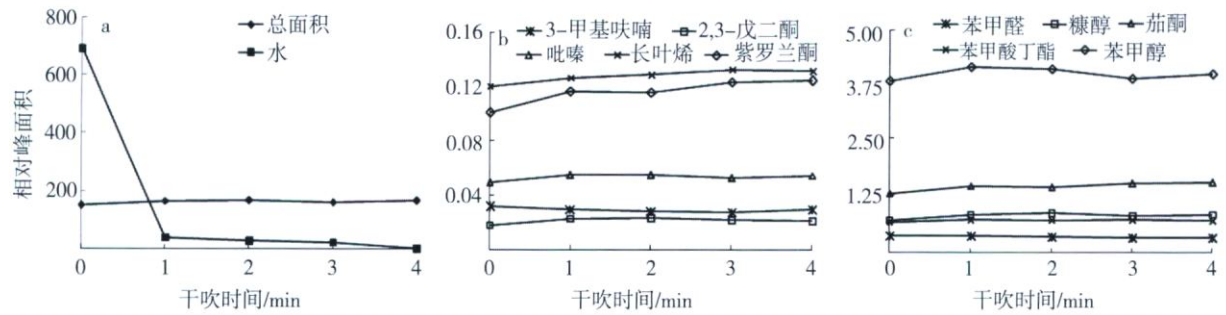


图4 干吹时间对总面积、水峰面积 (a) 和部分嗅香成分峰面积 (b, c) 的影响

2.5 实验方法评价

2.5.1 P&T与HS,SPME定性结果比较

按照优化好的条件对参比烤烟烟丝进行分析,通过与NIST 08标准谱库中的质谱图比对(匹配度 > 80),初步定性了170种嗅香成分,主要包括醛酮类57种,酯类33种,脂肪酸类10种,醇类19种,吡啶、吡嗪类5种,呋喃类11种,以及少量的酚类、烯烃、其他杂环化合物等35种。与本实验室以往优化好的HS和SPME方法^[10]相比,本方法在测定嗅香成分种类方面具有明显优势,分析出的各沸点范围、各类别嗅香成分的数量均比HS和SPME方法多(表3和表4)。

HS和SPME方法^[10]所用的GC-MS条件与本研究一致。HS方法采用7697A型全自动顶空取样器(美国安捷伦公司)将烟丝样品在80℃下平衡60 min后,取3 mL顶空成分直接进行GC-MS分析,该方法无富集作用,灵敏度低,测定的香味物质种类非常有限,且不能测定巨豆三烯酮、紫罗兰酮、二氢猕猴桃内酯等具有烟草特征香气的高沸点香味成分。SPME方法将样品在50℃下平衡60 min后,插入纤维萃取头(聚丙烯酸酯纤维,膜厚85 μm,Supelco公司)萃取60 min,然后进行GC-MS分析。SPME各纤维头具有一定的选择性,测定的香味

表3 P&T与HS, SPME测定的烟丝不同沸点范围

方法	嗅香成分数量 (个)			总计
	< 100	100~250	> 250	
P&T	20	134	16	170
HS	8	15	0	23
SPME	0	41	12	53

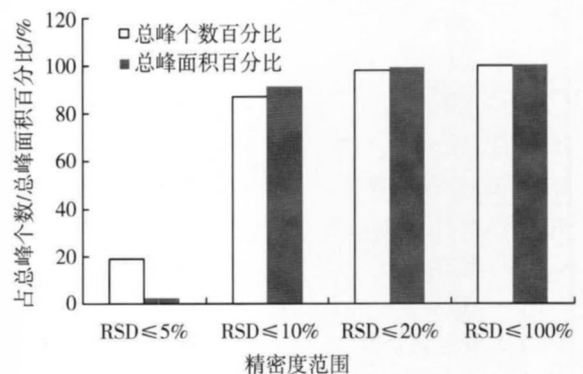
表4 P&T与HS, SPME方法测定的烟丝不同类别

方法	嗅香成分数量 (个)								总计
	醛类	酮类	酯类	酸类	醇类	吡啶	吡嗪类	呋喃类	
P&T	24	33	33	10	19	5	11	35	170
HS	8	2	6	1	2	1	0	3	23
SPME	6	17	12	1	5	2	0	10	53

物质种类较少,且无法测定乙酸甲酯、2-甲基呋喃、丙醛、2-丁酮等低沸点(100℃以下)香味成分。本研究建立的P&T方法不仅测定的嗅香成分种类多,而且涵盖的范围更广(低沸点到高沸点各种类的挥发性、半挥发性香味物质),有效弥补了HS和SPME方法的不足。

2.5.2 P&T-GC-MS方法精密度

测定了6份参比烤烟烟丝,计算了各嗅香成分相对峰面积的相对标准偏差RSD。结果显示,在检测的170种嗅香成分中,147种嗅香成分的RSD < 10%,占总峰个数的87%,占总峰面积的91%;165种嗅香成分的RSD < 20%,占总峰个数的97%,占总峰面积的99%(图5)。部分烟草中常见香味物质(包含不同沸点、不同极性、不同种类)相对峰面积的RSD见表5。实验结果表明,建立的P&T-GC-MS联用方法精密度良好,可用于不同卷烟烟丝嗅香成分相对含量的比较。



注:总峰个数百分比代表各个精密度范围内的嗅香成分个数占总峰个数的百分比;总峰面积百分比代表各精密度范围内嗅香成分的峰面积和占总峰面积的百分比

图5 所有检测的嗅香成分的RSD分布图

2.5.3 卷烟烟丝部分嗅香成分的定量评价

采用标准加入法对烤烟烟丝的20种嗅香成分进行定量分析^[34]。称取准确量的各标样化合物,配制成5个不同浓度混合标样的CH₂Cl₂溶液;分别加入准确量的氘代苯乙烯内标(IS),使内标的浓度为10 μg/mL。分别准确移取2.0 μL不同浓度(5, 10, 20, 50, 100 μg/mL)的混合

表5 烤烟烟丝中部分代表性嗅香成分的精密度

(n=6)

化合物	保留时间/ min	RSD/ %	化合物	保留时间/ min	RSD/ %	化合物	保留时间/ min	RSD/ %
3-甲基咪喃	8.26	6	苯甲醛	39.25	6	苯甲酸丁酯	54.64	6
2,3-戊二酮	14.62	5	长叶烯	41.03	8	苯甲醇	55.39	6
异戊酸乙酯	14.89	7	丁内酯	44.59	6	苯乙醇	56.69	10
2-庚酮	20.78	5	藏红花醛	44.99	6	新植二烯	56.81	6
吡啶	20.88	9	苯乙酮	45.37	6	β -紫罗兰酮	57.70	10
D-柠檬烯	21.50	8	糠醇	45.82	5	2-乙酰基吡咯	59.40	5
吡嗪	22.56	7	4-氧代异佛尔酮	47.24	6	2-吡咯甲醛	61.63	5
异戊酸异戊酯	25.89	15	5-甲基-2-糠醇	48.55	5	巨豆三烯酮A	66.31	12
6-甲基-5-庚烯-2-酮	29.32	5	茄酮	48.67	8	巨豆三烯酮B	67.49	7
2-环戊烯-1-酮	30.48	7	β -大马酮	52.77	10	巨豆三烯酮C	67.90	13
当归内酯	34.69	8	甲基环戊烯醇酮	53.34	9	巨豆三烯酮D	71.91	20
糠醛	36.32	6	香叶基丙酮	54.09	7	二氢猕猴桃内酯	79.61	13

标样溶液,加入装有等量烟丝的25 mL吹扫管中,上样分析,每个样品重复6次。以未加标样的样品为0点,被分析物与内标物的峰面积比(y)对相应的加标质量(x, ng)进行线性回归分析,得到各被分析物的校正曲线和相关

系数 r^2 (表6)。由表6可知,20种嗅香成分的色谱峰与其质量呈现出良好的线性关系,可用于定量分析。以苯甲醛为例,P&T-GC/MS测定烤烟烟丝嗅香成分的标准加入法校正曲线如图6所示。反向延长校正曲线使之与横坐

表6 20种嗅香成分的标准加入法校正曲线、相关系数和含量

化合物	保留时间/min	沸点/	校正曲线	相关系数	含量/(ng/g)
吡嗪	22.53	115~116	$y=0.0493x+0.1083$	0.9999	1.10
丁酸	44.18	163.5	$y=0.0102x+0.7483$	1.0000	36.52
辛酸	62.45	237	$y=0.0029x+0.032$	0.9983	5.42
壬酸	66.45	255.6	$y=0.0023x+0.0084$	0.9909	3.64
3-甲基-2-丁烯醛	21.85	132~133	$y=0.0136x+0.089$	0.9990	3.28
反-2-己烯醛	22.86	146~149	$y=0.0075x+0.4297$	0.9903	28.65
糠醛	36.32	161.7	$y=0.0194x+1.2569$	0.9972	32.46
反,反-2,4-庚二烯醛	36.16/37.57	84~84.5	$y=0.0185x+0.5349$	0.9967	14.46
苯甲醛	39.24	178	$y=0.0195x+0.5163$	0.9981	13.24
2-甲基四氢咪喃-3-酮	25.49	139	$y=0.0017x+0.2629$	0.9950	77.32
6-甲基-5-庚烯-2-酮	29.34	173~174	$y=0.0053x+0.3097$	0.9973	29.22
4-甲基-4-羟基-2-戊酮	30.70	164	$y=0.0078x+1.6269$	0.9908	104.29
苯乙酮	45.33	202.3	$y=0.0252x+0.5629$	0.9993	11.17
糠醇	45.69	171	$y=0.0046x+1.4217$	0.9982	154.53
4-氧代异佛尔酮	47.21	222	$y=0.0144x+0.2884$	0.9992	10.01
苯乙醇	56.70	219~221	$y=61216x+5\times 106$	0.9954	81.89
β -紫罗兰酮	57.67	239	$y=0.0152x+0.232$	0.9993	7.63
苯酚	60.64	182	$y=0.0148x+0.9824$	0.9997	33.19
棕榈酸甲酯	68.09	185(1.33 kPa)	$y=0.0034x+0.0194$	0.9989	2.85
香豆素	79.50	298	$y=0.099x+0.0639$	0.9950	3.23

标相交,交点代表的质量的绝对值即为未知样品中被分析物的含量^[35]。

2.6 卷烟样品分析

采用P&T-GC/MS方法分别测定了10种国产卷烟样品烟丝的嗅香成分(表7)(其中1#和2#,3#和4#分别为同

一品牌不同等级卷烟烟丝,1~8#为烤烟烟丝,9#和10#为混合型卷烟烟丝)。如表7所示,不同品牌卷烟烟丝的嗅香成分在定性和定量上均有差异,而同一品牌、不同等级的卷烟样品中嗅香成分的差异主要在定量分析结果上,定性分析结果无差异或差异较小。卷烟烟丝的嗅香

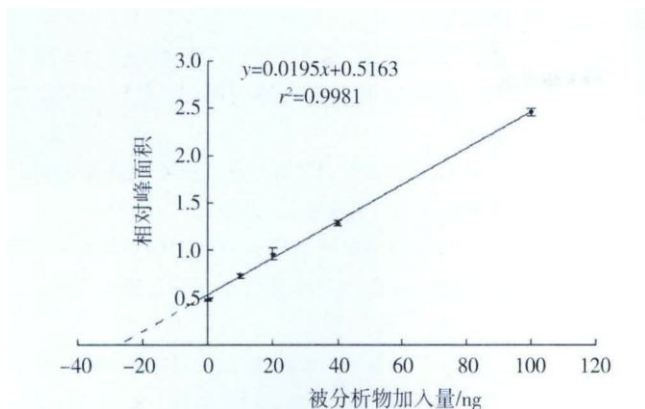


图6 P&T-GC-MS法测定苯甲醛的标准加入法校正曲线

成分主要有两个来源：一是烟草自身所含的化学成分；二是添加的香料成分。烟草自身的香味成分在各类卷烟中都存在，但是由于烟叶原料、配方和加工工艺不同，其含量和比例在各类卷烟中不尽相同，如9#和10#卷烟（混合型）中美拉德反应产物吡嗪类物质的种类和含量均明显高于其他卷烟，这可能与其白肋烟的加料配方和烘焙工艺条件等有关^[11]。不同品牌卷烟外加香料成分种类和含量差异较大，一些成分是某些品牌卷烟的特征性香味成分，如1#和2#卷烟嗅香成分中的酯类和烯类化合物数量明显高于其他卷烟，其中异戊酸异戊酯、异戊酸戊酯和丁香酚等为该卷烟的特征性嗅香成分；6#卷烟中烯类化合物数量明显高于其他卷烟。了解不同品牌卷烟中嗅香成分的差异，有助于剖析不同卷烟的香味风格特征，而P&T-GC/MS方法的建立为各类卷烟烟丝嗅香成分的分析提供了一种简单、可靠的方法。

表7 P&T-GC/MS测定的部分国产卷烟烟丝嗅香成分的定性结果 (个)

序号	总数	醛类	酮类	酯类	醇类	酸类	吡嗪类	吡啶类	吡咯类	烯类	其他
1#	207	27	34	48	21	14	11	5	21	26	
2#	207	27	34	48	21	14	11	5	21	26	
3#	183	26	34	36	20	10	12	6	15	24	
4#	186	26	35	36	22	10	12	6	15	24	
5#	184	24	36	36	22	10	11	5	15	25	
6#	179	24	33	34	19	10	12	5	18	24	
7#	185	26	37	36	20	10	11	6	14	25	
8#	196	27	36	38	24	11	11	5	14	30	
9#	212	26	37	46	25	11	12	13	13	29	
10#	140	21	31	21	18	10	10	8	4	17	

3 结论

(1) 采用吹扫捕集在40℃条件下模拟卷烟自然嗅香，建立了快速测定卷烟烟丝中嗅香成分的吹扫捕集-气相色谱-质谱(P&T-GC/MS)法。

(2) 与HS和SPME方法相比，本方法不仅测定的嗅

香成分种类多，而且涵盖的范围更广（低沸点到高沸点的各种类的挥发性、半挥发性香味物质）。

(3) 本方法具有操作简便、快速，样品用量少，重复性好，灵敏度高，不使用有机溶剂，有效降低基质干扰等优点，适合各类卷烟烟丝中嗅香成分的定性和定量分析。

参考文献

- [1] 刘钟祥. 论卷烟产品风格[J]. 烟草科技, 1996(2): 5-6.
- [2] Sakaki T, Niino K, Sakuma H, et al. Relationship between tobacco headspace volatiles and their smoking quality [J]. Agric Biol Chem, 1986, 50(2): 317-323.
- [3] Gao Qiang, Yu Ling, Chen Lei, et al. Data discriminant analysis of aroma characteristics of tobacco based on DHS-GC/MS volatile data [J]. Computers and Applied Chemistry, 2012, 29(3): 309-312.
- [4] Lloyd R A. Flue-cured tobacco flavor I. Essence and essential oil components [J]. Tob Sci, 1976, 20: 43-51.
- [5] Wu Z R, Willard W W, Long R C. Contribution of neutral volatiles to flavor intensity of tobacco during smoking [J]. Agric Food Chem, 1992, 40(10): 1917-1921.
- [6] 谢剑平, 赵明月, 吴鸣, 等. 白肋烟重要香味物质组成的研究[J]. 烟草科技, 2002(10): 5-16.
- [7] Demole E, Berthet D. A chemical study of burly tobacco flavor [J]. Helv Chim Acta, 1972, 55(2): 175-191.
- [8] 孙凯健, 王美琳, 沈轶, 等. 溶剂助蒸馏法在烟草香气成分分析中的应用[J]. 中国烟草科学, 2007, 28(2): 23-26.
- [9] Hayatom H, Shizuo S. The quality estimation of different tobacco types examined by headspace vapor analysis [J]. Beitr Tabak, 1999, 18(5): 213-222.
- [10] 唐纲岭, 刘惠民, 李荣, 等. 固相微萃取/气相色谱/质谱法定性定量分析烟叶中香味物质的研究[J]. 中国烟草学报, 2002, 8(3): 1-10.
- [11] 刘百战, 张映, 孙磊, 等. 卷烟烟丝香气成分的固相微萃取-气相色谱-质谱法分析[J]. 分析测试学报, 2000, 19(4): 28-31.
- [12] 吕健, 阮晓明, 盛志芝, 等. 固相微萃取与同时蒸馏萃取法分析香精成分比较[J]. 烟草科技, 2003(2): 25-28.
- [13] Bellar T A, Lichtenberg J J. Determining volatile organics at microgram-per-litre-levels by gas chromatography [J]. J Am Water Works Assoc, 1974, 66(12): 739-744.
- [14] Coleman W M. Automated purge and trap-gas chromatography analysis of headspace volatiles from natural products [J]. J Chromatogr Sci, 1992, 30(5): 159-163.
- [15] 何洪巨, 唐晓伟, 宋曙辉, 等. 用吹扫捕集法测定十字花科蔬菜中挥发性物质[J]. 中国蔬菜, 2005(S1): 39-42.
- [16] 苑金鹏, 李圣波. 吹扫捕集-GC/MS法测定木瓜金菠萝青101中的香气成分[J]. 光谱实验室, 2008, 25(6):

1257-1260.

- [17] 李宁,刘杰民,温美娟,等.吹扫捕集-气相色谱-火焰光度检测法测定大蒜和洋葱的二甲基二硫[C]//第十四次全国色谱学术报告会论文集.下册.无锡:中国化学会,2003:497-498.
- [18] 苗成林,孙宝腾,罗丽萍,等.动态顶空进样-气质联用法分析国产沉香化学成分[J].食品科学,2009,30(8):215-217.
- [19] 刘春波,陆舍铭,刘正聪,等.采用P&T-GC和HS-GC检测卷烟包装材料中的挥发性有机物[J].中国造纸,2009,28(8):16-20.
- [20] 刘春波,陆舍铭,李希强,等.吹扫捕集-GC法检测卷烟包装材料中挥发性有机化合物[J].烟草科技,2009(2):42-45.
- [21] 郜强,沙云菲,金永明,等.温度、水分、时间和添加剂对烟丝挥发性及半挥发性化学成分的影响[J].中国烟草学报,2010,16(S1):70-74.
- [22] 郜强,陈磊,余苓,等.基于动态顶空香气成分指纹图谱的烟叶香型研究[C]//2010年中国烟草学会工业专业委员会烟草工艺学术研讨会论文集.青岛:中国烟草学会工业专业委员会,2010:211-217.
- [23] 沈燕军.吹扫捕集-气相色谱法测定水中的吡啶[J].干旱环境监测,2012,26(1):5-7.
- [24] 吕桂宾,陈勇,黄龙,等.吹扫捕集-气相色谱法同时测定水中的乙醛、丙烯醛和甲醛[J].中国环境监测,2011,27(6):20-22.
- [25] 傅剑华,艾星涛,刘海生,等.吹扫捕集-气相色谱分析海水和沉积物中的苯、甲苯、乙苯及二甲苯[J].分析化学研究简报,2005,33(12):1753-1756.
- [26] 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):440-444.
- [27] 李宁,刘杰民,温美娟,等.吹扫捕集-气相色谱联用技术在挥发性有机化合物测定中的应用[J].色谱,2003,21(4):343-346.
- [28] 董学畅,刘春波,刘志华,等.动态顶空技术及其在天然产物分析中的应用[J].云南化工,2010,37(1):15-18.
- [29] 张慧,韩春媚,张倩,等.土壤中苯系物的吹扫捕集-气相色谱-质谱测定方法[J].环境科学研究,2011,24(4):428-432.
- [30] 朱小红,潘红,马二琴,等.吸附剂Tenax-TA和活性炭对空气中苯的吸附性能比较[J].化学建材,2006,22(5):12-13.
- [31] 鲍忠定,孙培龙,许荣年.吹扫捕集与气相色谱-质谱联用测定不同酒龄绍兴酒中挥发性醇酯类化合物[J].酿酒科技,2008(9):104-107.
- [32] Canac-Arteaga D, Viallon C, Berdagué J L. Analytical artifacts caused by the presence of water vapor in the headspace of food products [J]. *Analisis*, 2000, 28(6):550-556.
- [33] Gawlowski J, Gierczak T. Dry purge for the removal of water from the solid sorbents used to sample volatile organic compounds from the atmospheric air [J]. *Analyst*, 2000, 125(2):112-117.
- [34] 万家亮.分析化学[M].北京:高等教育出版社,2007:89-90.
- [35] Sun Shihao, Xie Jianping, Xie Fuwei, *et al.* Determination of volatile organic acids in oriental tobacco by needle-based derivatization headspace liquid-phase microextraction coupled to gas chromatography/mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1179(2):89-95.
- [36] 廖堃,罗海涛.气相色谱-质谱/选择离子监测法分析烟叶中的香味成分[J].分析测试学报,2007(26):305-308.