

# 闪蒸-气相色谱-质谱法在烟用香精香料 分析中的应用研究



WANG Xiao-qing

王晓晴<sup>1</sup>, 郑晓<sup>1</sup>, 潘再法<sup>1</sup>, 杨君<sup>2</sup>, 蒋健<sup>2</sup>, 高阳<sup>2</sup>, 黄芳芳<sup>2</sup>, 王丽丽<sup>1\*</sup>

(1. 浙江工业大学化学工程与材料学院, 浙江 杭州 310014;

2. 浙江中烟工业有限责任公司技术中心, 浙江 杭州 310008)

**摘要:** 采用闪蒸-气相色谱-质谱法对膏状的1146、黏稠状的1133两种烟用香精香料样品进行测定,并考察样品量和闪蒸温度对实验的影响。结果表明,0.4 mg样品在350℃下闪蒸可以得到最佳色谱图,且重现性良好。对两种样品1146和1133进行定性分析,定性出样品1146中的18个组分以及样品1133中的13个组分。前者中主要含有吡啶、甘油、可可碱等组分,后者中主要含有5-羟甲基糠醛、吡啶、5-甲基糠醛等组分。将该法与超声波辅助液液萃取法比较,结果显示,闪蒸-气相色谱-质谱法更适用于这两种黏稠及膏状烟用香精香料的分析检测。

**关键词:** 黏稠类;烟用香精香料;闪蒸-气相色谱-质谱法

中图分类号:TQ351

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2011)05-0085-05

## Application of Tobacco Flavor Analysis Using Flash Evaporation-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

WANG Xiao-qing<sup>1</sup>, ZHENG Xiao<sup>1</sup>, PAN Zai-fa<sup>1</sup>, YANG Jun<sup>2</sup>, JIANG Jian<sup>2</sup>,  
GAO Yang<sup>2</sup>, HUANG Fang-fang<sup>2</sup>, WANG Li-li<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. China Tobacco Zhejiang Industrial Company, Hangzhou 310008, China)

**Abstract:** Tobacco flavor samples 1146 and 1133 were analyzed using a method of flash evaporation-gas chromatography/mass spectrometry (FE-GC-MS). The results showed that 350 °C as the optimized flash evaporation temperature and 0.4 mg as injection amount for tobacco favor samples were selected. Eighteen constituents in sample 1146 and thirteen constituents in sample 1133 were successfully identified and quantified by GC-MS. Pyridine, glycerine and theobromine were the main components in sample 1146, and 5-hydroxymethyl furfura, pyridine, 5-methylfural were the main components in sample 1133. Compared with ultrasound-assisted liquid-liquid extraction (ULLE), this method was shown to be rapid and simple in the determination of tobacco flavor constituents with good repeatability.

**Key words:** high viscosity; tobacco favor; flash evaporation-gas chromatography/mass spectrometry (FE-GC/MS)

烟用香精香料的主体香是其内含的多种化学成分的一种综合性表现<sup>[1]</sup>,由于配方的多样性,使得烟用香精香料的种类繁多、组分复杂,其成分的鉴定是分析检测的重点。因此,根据不同的烟用香精香料,选择合理的前处理成为有效检测的关键。目前,常用的有液液萃取法<sup>[2]</sup>、同时蒸馏萃取法<sup>[3]</sup>、固相微萃取法<sup>[4]</sup>以及液相微萃取法<sup>[5-6]</sup>等多种前处理方法,但上述方法针对黏稠类甚至膏状的烟用香精香料,成分的萃取效果不佳。闪蒸-气相色谱法适用于易挥发、半挥发性物质的检测,并因无需组分萃取、不使用有机溶剂以及可以与气相色谱联用的特点已经广泛应用于中草药<sup>[7-8]</sup>的检测分析中。本研究采用闪蒸-气相色谱-质谱法(FE-GC-MS)对黏稠状及膏状烟用香精香料样品进行定性定量分析,优化了

收稿日期:2011-01-26

作者简介:王晓晴(1986-),女,浙江海宁人,硕士生,研究方向为色谱分析;E-mail:Silvergirl@163.com

\* 通讯作者:王丽丽,教授,博士生导师,主要从事色谱分析研究;E-mail:lili\_wang@zjut.edu.cn。

闪蒸条件。与传统的超声波辅助液液萃取方法比较,该法无需前处理且样品用量少,适用于黏稠类烟用香精香料样品的检测。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

深褐色膏状的烟用香精香料样品 1146,深褐色黏稠液体状的烟用香精香料样品 1133,均由浙江中烟工业有限责任公司提供。

美国 Agilent 5890/5972 气相色谱-质谱联用仪;美国 Varian CP-3800 气相色谱仪;配置氢火焰离子化检测器(FID);日本 Frontier PY-2020iD 双击式纵型微型炉裂解器。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 超声波液液辅助萃取法(ULLE)** 称取约 2 g 样品,加入 2 mL 萃取溶剂二氯甲烷-乙醇(体积比 9:1)和 2 mL 饱和氯化钠溶液,超声波萃取 10 min 后静置,取下层萃取液置于样品瓶中,待测。

**1.2.2 闪蒸(FE)方法** 将装有约 0.4 mg 样品的样品杯,安装于裂解器中,待炉心温度达到 350 °C 后,按下进样按钮。样品杯瞬间掉入炉心,挥发性成分被瞬间蒸发,由载气带入 GC 进行分析,实验装置图如图 1 所示。

### 1.3 GC-MS 条件

GC 条件:石英毛细管色谱柱 TEKNOKROMA TBR-5,规格为 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm(5% 苯基聚二甲基硅氧烷),西班牙;程序升温条件:初始温度 50 °C,以 5 °C/min 升到 270 °C,保持 10 min;气化室和 FID 检测器温度均为 300 °C;载气为 N<sub>2</sub>,柱流量 1.0 mL/min,分流比 30:1。

MS 条件:电子轰击(EI)离子源,电离能量 70 eV;扫描范围(*m/z*) 45~500,质谱标准库为 Nist 02 库。

## 2 结果与讨论

### 2.1 闪蒸条件的优化

样品用量及闪蒸温度是能否得到烟用香精香料最佳色谱图的两个重要影响因素,因此对这两个实验条件进行考察,从而确定这两种烟用香精香料最佳闪蒸条件。

**2.1.1 样品量的确定** 以 0.2、0.4、0.6、0.8 mg 的样品量在 350 °C 下进行闪蒸-气相色谱检测,0.2 mg 时,含量较少的香气成分未检出;0.6 与 0.8 mg 时,烟用香精香料调配过程中作为溶剂亦起保润作用<sup>[9]</sup>的 1,2-丙二醇组分过大,覆盖了色谱图上附近的香气成分峰;0.4 mg 时组分较多,分离良好,且 1,2-丙二醇组分大小适中,未覆盖其它成分。最终确定 0.4 mg 为最佳样品量。

**2.1.2 闪蒸温度的确定** 以 250、300、350、400 °C 的闪蒸温度对两种烟用香精香料分别进行考察。图 2 为两个样品组分总峰面积随闪蒸温度变化的曲线。由图 2 可以看出,两个样品的总峰面积随闪蒸温度的上升而增大;350 °C 之后曲线趋于平缓,说明该闪蒸温度可以使样品中的挥发性成分基本挥发出来;400 °C 时出现了小幅下降,

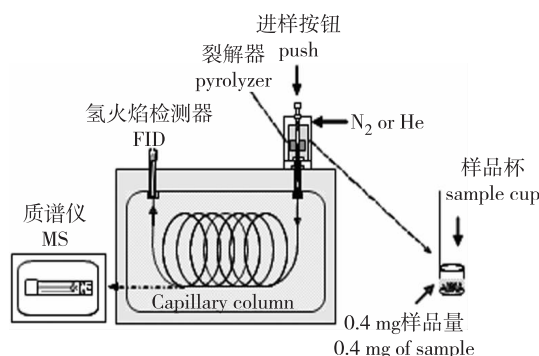


图 1 FE-GC-MS 分析装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of FE-GC-MS device

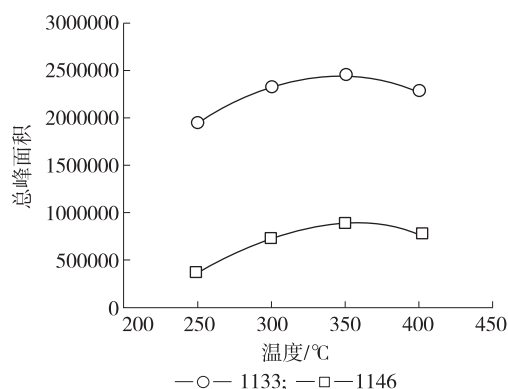


图 2 两个样品的总峰面积随闪蒸温度的变化曲线  
Fig. 2 Curves of total area with evaporation temperature of two samples

有可能是样品中的挥发性成分由于温度过高而分解。因此选择 350 °C 为这两种烟用香精香料的最佳闪蒸温度。

## 2.2 FE-GC 与 ULLE-GC 的比较

在 1.2 节的 ULLE 条件和 1.3 节的 FE 条件下,对 1146 和 1133 两种烟用香精香料样品分别进行实验,得到的气相色谱图如图 3 所示,其中图 3(a)、(b)为 FE-GC 色谱图,图 3(a')、(b')为对应的 ULLE-GC 色谱图。从图 3 可以明显观察到:采用闪蒸方法得到的图 a、b 均能检测到 20 余种组分,强度较大且峰形良好;而采用超声波辅助液液萃取为前处理得到的图 3(a')、(b')只能分别检测到 13 种和 8 种组分,且强度较小。FE 法对于膏状的烟用香精香料样品 1146,在保留时间为 30~50 min 之间,其含有的较高沸点的组分也被很好地检测到,而 ULLE 法只能检测到其中的 6 个组分,且强度极小,说明 ULLE 法对该样品的组分萃取极不完全。对于黏稠的样品 1133,通过 FE 方法可以较容易得到保留时间在 30 min 之前的组分(见图 3(b)),峰形尖锐强度大,而通过 ULLE 的前处理方法则没有检测到这些组分,有可能是 ULLE 法对这些组分萃取效率过低所导致的。因此,对于膏状的样品 1146 和黏稠状液体的样品 1133,闪蒸方法相对于超声波辅助液液萃取法而言,可测得的挥发性组分更多,峰强度更大。

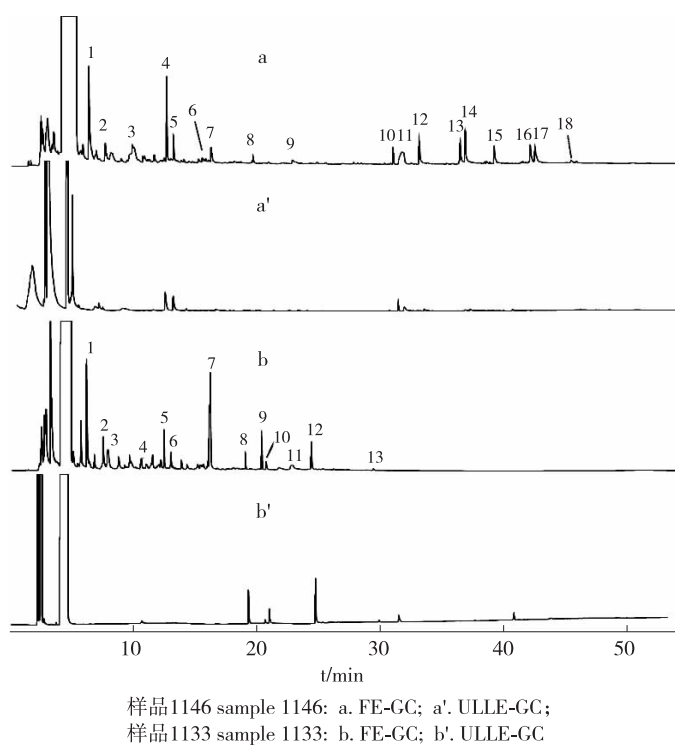


图 3 烟用香精香料样品 1146 和 1133 的离子流色谱图

Fig. 3 TIC of tobacco flavor samples 1146 and 1133

## 2.3 FE-GC-MS 定性定量分析结果

利用 FE-GC/MS 联用技术,对两种烟用香精香料样品 1146 和 1133 进行定性分析,两种样品均以 1,2-丙二醇(保留时间为 4 min 时的宽峰,非香气成分,不作组分考虑)作为溶剂与保润剂,此外定性出样品 1146 中的 18 种组分(标于图 3(a)),样品 1133 中的 13 种组分(标于图 3(b))。组分定性结果及 GC 含量分别列于表 1 和表 2 中。

从表 1 和表 2 可以看出,两种样品的成分截然不同。样品 1146 中含量较多的组分有吡啶(17.55%)、甘油(13.79%)、可可碱(8.97%)、烟酸甲酯(7.61%)等,样品 1133 中含量较多的组分有 5-羟甲基糠醛(37.76%)、吡啶(16.56%)、5-甲基糠醛(10.66%)、6-甲基吡啶(9.54%)等。通

过香精香料调配技术相关文献<sup>[10-11]</sup>,吡啶有独特的辛辣味道,也常用于食用香精的调配;甘油作为保润剂,在烟用香精香料的配方中较常出现;香兰素的加入,可与烟草香气相谐调,并赋予烟草丰满柔和的风味;麦芽酚一般作为增甜剂,改进烟草的自然清香,用于提高格调;覆盆子酮具有浓郁的果香,用以调和烟香。

取这两种样品,分别重复实验5次,各组分峰GC含量的RSD( $n=5$ )均在10%以下(见表1,表2),表明该方法有着较好的重现性,可以确保实验结果的可靠性。

闪蒸-气相色谱-质谱法还具有操作简便、无需溶剂、样品用量少及重现性好等优点,并能有效检测烟用香精香料的成分,因此,该法用于这类黏稠类或是膏状的烟用香精香料的测定有很好的应用前景。

表1 1146 烟用香精香料 FE-GC-MS 成分鉴定

Table 1 The components in the tobacco flavor sample 1146 identified by FE-GC-MS

序号 No.	保留时间/min retention time	组分 compounds	匹配度 match degree	GC 含量/% GC content	相对标准偏差/% RSD( $n=5$ )
1	6.16	吡啶 pyridine	859	17.55	6.22
2	7.49	一缩二丙二醇 dipropylene glycol	924	5.91	3.45
3	9.68	甘油 glycerine	899	13.79	7.18
4	12.46	烟酸甲酯 methyl nicotinate	827	7.61	3.64
5	13.00	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)呋喃 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4(H) furan	873	1.82	2.46
6	15.30	儿茶酚 catechol	761	1.90	4.16
7	16.08	5-羟甲基糠醛 5-hydroxymethyl furfura	829	1.74	9.47
8	19.42	烟碱 nicotine	862	1.26	6.84
9	22.69	乙基香兰素 ethyl vanillin	828	2.47	8.50
10	30.73	咖啡因 caffeine	919	1.47	1.56
11	31.54	可可碱 theobromine	915	8.97	7.75
12	32.86	棕榈酸 palmitic acid	835	7.31	5.31
13	36.14	油酸 oleic acid	856	6.84	2.03
14	36.56	硬脂酸 stearic acid	859	7.73	1.32
15	38.88	1,2-棕榈精 glycerol 1,2-dipalmitate	710	3.18	6.73
16	41.79	2-十八烯酸单甘油酯 2-octadecenoic acid monoglyceride	713	4.41	8.88
17	42.17	1,3-硬脂酸甘油酯 1,3-distearin	717	5.38	6.52
18	45.10	甘油单油酸酯 glyceryl monooleate	755	0.67	9.38

表2 1133 烟用香精香料 FE-GC-MS 成分鉴定

Table 2 The components in the tobacco flavor sample 1133 identified by FE-GC-MS

序号 No.	保留时间/min retention time	组分 compounds	匹配度 match degree	GC 含量/% GC content	相对标准偏差/% RSD( $n=5$ )
1	6.15	吡啶 pyridine	843	16.56	4.67
2	7.41	5-甲基糠醛 5-methylfurfural	824	10.66	1.55
3	7.81	6-甲基吲哚 6-methyl indole	838	9.54	7.70
4	10.47	甲基环戊烯醇酮 2-methyl-2-cyclopenten-1-one	780	2.56	0.89
5	12.26	2-糠酸甲酯 2-methylfuroate	885	4.53	9.37
6	12.79	麦芽酚 maltol	881	2.50	3.07
7	16.01	5-羟甲基糠醛 5-hydroxymethyl furfural	884	37.76	0.15
8	18.74	胡椒醛 heliotropin	883	2.50	5.46
9	20.04	二氢香兰素 dihydro-vanillin	896	4.79	8.59
10	20.40	香兰素 vanillin	919	1.58	5.13
11	22.60	1,6-脱水吡喃葡萄糖 1,6-anhydro-glucopyranose	801	2.60	7.15
12	24.07	覆盆子酮 raspberry ketone	890	4.15	1.71
13	29.87	洋茉莉醛丙二醇缩醛 5-(4-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)-1,3-benzodioxole	821	0.28	5.42

### 3 结论

闪蒸-气相色谱-质谱法用于烟用香精香料膏状样品 1146 和黏稠状样品 1133 成分的测定。0.4 mg 样品在 350 °C 下闪蒸可以得到最佳色谱图,且重现性良好。通过质谱解析分别定性出膏状样品 1146 中的 18 种组分和黏稠状样品 1133 中的 13 种组分。与超声波辅助液液萃取法相比,闪蒸-气相色谱-质谱法体现出了很好的优越性:样品中大部分的挥发性与半挥发性成分易被检测到,与超声波液辅助萃取法(ULLE)相比,难以提取到的组分也可以被检测到,且峰形好强度大。说明闪蒸-气相色谱-质谱法更适用于这两种黏稠及膏状烟用香精香料的分析检测。

#### 参考文献:

- [1] 赵铭钦. 卷烟调香学[M]. 北京:科学出版社,2008.
- [2] 黄世杰,王维刚,蒋宏霖,等. GC/MS 结合程度相似度用于烟用香精质量评价[J]. 安徽农业科学,2009,37(19):8824-8829.
- [3] 黄世杰,陈志燕,蒋宏霖,等. 主成分分析法在烟用香精质量控制中的应用[J]. 烟草科技,2009(8):31-34.
- [4] 曲国福,陆舍铭,詹家芬,等. 固相微萃取-气相色谱-质谱法建立烟用香精指纹图谱[J]. 分析试验室,2008,27(5):91-94.
- [5] 廖莹,张翼,肖竞. 顶空-液相微萃取在烟用香精分析中的应用[J]. 烟草科技,2007(6):39-43.
- [6] 姜海珍,陈海涛,孙保国,等. 液体食品香精挥发性成分顶空-单液滴冷凝分析方法的建立[J]. 食品科学,2007,28(9):478-481.
- [7] 王丽丽,陈爽,陆璐,等. 温莪术挥发性成分的闪蒸-气相色谱-质谱法测定研究[J]. 林产化学与工业,2010,30(1):17-21.
- [8] LIANG M M, QI M L, ZHANG C B, et al. Gas chromatography-mass spectrometry analysis of volatile compounds from *Houttuynia cordata* Thumb. after extraction by solid-phase microextraction, flash evaporation and steam distillation[J]. J Chromatogr A, 2005, 531(1):1075-1079.
- [9] 许建营. 烟草工艺与调香技术[M]. 北京:中国纺织出版社,2007.
- [10] 林翔云. 香精香料辞典[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [11] 谢剑平. 烟草香料[M]. 北京:化学工业出版社,2009.

---

## 欢迎订阅 2012 年《生活用纸》

《生活用纸》是由中国造纸协会生活用纸专业委员会承办的,自 1993 年以内部资料形式创刊,2001 年 1 月开始国内外公开发行,从 2003 年起改为半月刊,得到各会员单位、有关企业和广大读者的支持和欢迎,经过不断努力和改进,已成为生活用纸及相关行业从业人员的重要信息来源和参考资料。

**办刊宗旨:**推进生活用纸及相关行业技术进步,促进科学管理,宣传产业政策,服务企业发展,提供国内外发展动态信息和市场产销信息。**内容:**卫生纸、餐巾纸、面巾纸、纸手帕、厨房用纸、擦手纸等生活用纸;卫生巾/护垫、婴儿纸尿裤、成人失禁用品、医用/宠物用/清洁用卫生材料、湿巾等卫生用品;相关原辅材料及设备等。**主要栏目:**协会工作、行业动态、发展论坛、市场与营销、质量与管理、技术与设备、他山之石、消费与流行趋势、环球资讯等。该刊是国内唯一关于生活用纸行业专业性科技类综合性刊物,内容丰富,专业性、时效性强,是生活用纸及相关行业的企业管理人员、市场营销人员、工程技术人员以及技术工人的良师益友。

大 16 开,半月刊,全年 24 期,全彩版印刷,国内统一刊号为 CN11-4571/TS,2012 年仍由编辑部发行,欢迎新老读者踊跃订阅。生活用纸委员会会员单位且交纳会费的免费送 2 本/期,需要更多杂志的会员单位和其他读者全年可随时订阅。国内企业:240 元/全年(含邮费,需挂号的另加 60 元/全年)(零售 10 元/本);国外及港台地区企业:900 元/全年(或 150 美元/全年)(含邮费,EMS 除外);**联系人:**罗霞、王林红;**电话:**010-65816501、65812003、65877086;**传真:**010-65814944;**E-mail:**2004ads@sina.com;**http://www.cnhpia.org**;**交款方式:**通过银行转账或当地邮局汇款,款到后开具正式发票。请注明《生活用纸》订阅费。**开户行:**浦发银行北京分行建国路支行;**帐号:**7194292042840;**邮局汇款:**100061 北京市东城区广渠门南水关甲 7 号;**收款单位:**中国制浆造纸研究院《生活用纸》编辑部。