

# 气相色谱 - 质谱 / 选择离子监测法 分析烟叶中的香味成分

廖 堃, 罗海涛

(江西南昌卷烟总厂 技术研发中心, 江西 南昌 330096)

烟草中的致香成分主导着烟草品质的优劣, 而烟草的感官香气质量取决于其内在的香味物质组成及其之间复杂的相互作用, 因此, 准确测定烟草中香味物质的差异对配方设计、加香加料和稳定卷烟产品质量有重要的实际意义。本文采用同时蒸馏萃取对样品进行前处理, 结合气 - 质联用选择离子监测法测定了烟叶中香味成分的含量, 同时以香味成分的含量为变量, 对不同地区、不同等级的烟叶进行了聚类分析, 可为卷烟叶组配方时寻找品质相近的替代烟叶提供一定参考价值。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

烟叶样品: 石城: B2F(C<sub>1</sub>)、C4F(C<sub>2</sub>)、C3F(C<sub>16</sub>)、X2F(C<sub>17</sub>); 巴西: M - MOC/S(C<sub>3</sub>)、M - MLOC/S(C<sub>5</sub>)、(C<sub>6</sub>)、(C<sub>7</sub>)、CMOAP/S(C<sub>18</sub>); 桂阳: C3F(C<sub>4</sub>)、C4F(C<sub>9</sub>)、B2F(C<sub>22</sub>); 玉溪: C3F(C<sub>8</sub>)、C2F(C<sub>12</sub>)、X2F(C<sub>20</sub>); 务川: C3F(C<sub>10</sub>)、C2F(C<sub>15</sub>)、C3L(C<sub>23</sub>); 铜仁: B2F(C<sub>11</sub>)、C3F(C<sub>13</sub>)、C3L(C<sub>14</sub>)、C2L(C<sub>19</sub>)、X2F(C<sub>21</sub>) (括号内数字为样品编号, 以下同), 样品均为 2004 年复烤烟叶。

试剂: 二氯甲烷 (AR, 天津市永大化学试剂开发中心), 无水硫酸钠 (AR, 上海试剂一厂)。

标准样品: 6 甲基 - 5 庚烯 - 2 酮、芳樟醇、苯甲醇、2-乙酰基吡咯、香叶基丙酮、紫罗兰酮、邻苯二甲酸二丁酯、烟酸甲酯, 纯度 >99% (美国 Arcos 公司)。

同时蒸馏萃取仪 (自制); HP6890/5973N 气质联用仪 (美国安捷伦公司); 旋转蒸发仪 (德国 Heidolph 公司)。

### 1.2 烟叶样品的前处理

将烟叶去梗, 切丝, 恒温 40 干燥 3.0 h 后, 粉碎成烟末, 过 40 目筛, 置于磨口棕色广口瓶中, 备用。

用烘箱法<sup>[1]</sup>测定烟末的含水率。

1.2.1 同时蒸馏萃取 称取 10 g 烟末, 置圆底烧瓶中, 加入 150 mL 蒸馏水和适量 NaCl, 另一梨型瓶中加入 3.0 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 进行同时蒸馏萃取 3.0 h, 得到 3 mL 左右 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取液, 加入适量无水硫酸钠, 密封, 干燥, 过夜。

1.2.2 萃取液浓缩 将上述萃取液置于旋转蒸发仪中, 减压浓缩至少于 1.0 mL, 移入 1.0 mL 容量瓶中, 用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 定容, 置冰箱中, 备用。

### 1.3 样品挥发性、半挥发性成分的定性、定量分析

准确移取 “1.2.2” 节中的备用液 0.5 mL 置 1.0 mL 容量瓶中, 用含有质量浓度为 20 μg/mL 的烟酸甲酯 (内标) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 液定容, 取 1.0 μL 该溶液进行 GC - MS 定性、定量分析。

对有标样的成分, 采取标准加入法, 根据保留时间和峰面积增加、Nist98 谱库检索定性, 外标法定量; 对没有标样的成分, 由 Nist98 谱库检索定性, 同时假设各物质的校正因子为 1.000, 采用内标法定量。

GC - MS 分析条件: 弹性石英毛细管柱 (30 m × 0.30 mm i. d × 0.25 μm d. f); 升温程序 50 (保持 2 min), 以 4 /min 升至 230 (保持 10 min)。GC 载气为氦气, 恒流方式, 流量 1.0 mL/min, 柱前压: 69.8 kPa, 进样口温度 250, 无分流方式; GC - MS 接口温度 260; MS 扫描范围: 30 砘 350 u; 电离方式 EI, 电子能量: 70 eV, 离子源温度 230, 四极杆温度 150, 扫描速度: 4.25 次 /s, 电子

倍增器电压 1 294V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 回收率与精密度实验

将不同量的 7 种标准样品加入到已知量的烟末 (10 g) 中进行回收率测定, 得到各自的平均回收率和相对标准偏差 ( $n = 5$ ): 6-甲基-5-庚烯-2-酮 89.1%, RSD 为 4.31%; 芳樟醇 83.89%, RSD 为 5.64%; 苯甲醇 92.4%, RSD 为 3.18%; 2-乙酰基吡咯 88.1%, RSD 为 5.57%; 香叶基丙酮 92.2%, RSD 为 4.04%; 紫罗兰酮 86.2%, RSD 为 4.44%; 邻苯二甲酸二丁酯 93.4%, RSD 为 3.46%, 7 种香味物质的回收率均在 85% 以上, 由于香味物质含量较低, 故可以认为该结果比较准确<sup>[2-3]</sup>, 本法适合于这些香味物质的定量测定。

### 2.2 烟叶香味成分的分析

按照实验方法, 对 23 个烟叶样品进行分析, 共定性出 34 种成分, 并对其含量进行了定量和半定量测定, 其部分结果列于表 1。

表 1 23 个烟叶样品的香味成分分析结果 (单位:  $\mu\text{g/g}$ )

序号	成分	监测离子	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_10	C_11	C_12
1*	糠醛	96	24.6	17.6	2.58	17.6	27.7	31.0	22.6	24.5	20.4	14.0	27.0	21.9
2	2-环戊烯-1,4-二酮	96	1.19	0.80	1.20	0.45	0.70	2.40	1.52	1.01	1.58	0.43	0.34	1.26
3*	6-甲基-5-庚烯-2-酮	108	0.15	0.12	/	0.14	0.13	0.20	0.2	0.09	0.10	0.13	/	0.12
4	5-甲基糠醛	110	0.88	0.48	0.74	0.50	0.93	1.02	0.07	0.35	0.55	0.34	0.35	0.42
5	2,4-庚二烯醛	95	0.17	0.34	0.13	0.23	0.22	0.27	0.21	0.06	0.25	0.24	0.08	0.31
6	芳樟醇	93	/	0.04	0.08	/	0.09	0.12	0.09	0.05	0.06	/	0.06	0.09
7*	苯甲醇	79	8.22	13.9	15.6	10.4	23.5	6.23	6.43	17.0	3.75	6.62	5.86	3.90
8	苯乙醛	91	6.48	4.22	6.67	5.85	9.58	5.55	7.04	6.43	7.34	5.48	3.86	4.54
9*	乙酰吡咯	94	0.72	0.49	1.21	0.84	1.53	0.97	0.91	0.61	0.56	0.16	/	0.55
10	苯乙醇	91	5.94	5.48	6.67	4.14	8.26	3.92	3.69	10.8	2.17	3.03	3.57	2.05
11	氧代异佛尔酮	154	0.32	0.20	0.23	0.21	0.23	0.32	0.30	0.10	0.18	0.18	0.19	0.02
12	对乙炔基愈创木酚	135	3.39	3.56	4.55	2.80	6.02	6.43	4.45	11.8	3.34	2.99	1.98	3.80
13	大马酮	121	7.51	6.40	8.59	6.96	10.7	10.6	10.5	4.86	8.57	7.41	5.24	7.46
14*	二氢大马酮	177	0.50	0.42	0.68	0.30	0.85	0.91	0.76	0.56	0.27	0.70	0.45	0.42
15*	香叶基丙酮	151	4.74	2.56	3.27	3.25	3.88	4.27	3.85	1.28	2.15	2.85	2.70	2.06
16*	紫罗兰酮	151	0.19	0.32	0.47	0.45	0.70	0.72	0.75	0.28	0.36	0.51	0.38	0.44
17	巨豆三烯酮 1	190	0.97	0.62	1.08	0.71	1.18	1.27	1.06	0.57	0.79	0.58	0.44	0.59
18	雪松醇		0.26	0.20	0.10	0.12	0.11	0.11	0.13	0.08	0.29	0.26	0.10	0.25
19	巨豆三烯酮 2	190	3.87	2.51	4.35	2.79	4.85	5.11	4.24	2.29	3.24	2.17	1.67	2.36
20	二氢猕猴桃内酯	111	0.44	0.42	0.72	0.59	0.86	0.74	0.63	0.33	0.44	0.20	0.15	0.41
21	巨豆三烯酮 3	190	0.77	0.51	0.88	0.57	1.00	1.08	0.88	0.50	0.64	0.46	0.34	0.51
22	巨豆三烯酮 4	190	1.86	1.24	2.16	1.39	2.47	2.59	2.10	1.19	1.57	1.04	0.75	1.22
23	新植二烯	95	10.4	6.67	8.52	7.80	10.9	12.0	11.8	5.67	10.9	10.0	7.17	9.69
24	棕榈酸甲酯	239	1.61	3.23	5.02	3.33	8.00	4.41	3.86	2.62	4.75	1.27	0.49	2.15
25	法尼基丙酮	69	0.95	0.63	0.88	0.63	1.10	1.22	0.92	0.25	0.72	0.40	0.35	0.59
26	邻苯二甲酸二异丙酯	149	6.39	2.73	3.76	1.93	2.41	8.00	6.10	3.74	11.3	6.54	1.29	4.42
27*	邻苯二甲酸二丁酯	149	0.04	0.19	0.05	0.23	0.39	0.07	0.14	0.28	0.13	0.05	/	0.13
28	植醇	123	0.33	0.44	0.39	0.46	/	0.47	0.31	0.45	0.55	0.25	0.13	0.75
	醛类总量		32.0	22.6	10.1	24.2	38.4	37.9	29.9	31.3	28.5	20.1	31.2	27.2
	酮类总量		23.0	16.3	23.8	17.9	27.8	30.7	27.1	13.0	20.2	16.9	12.9	17.1
	醇类总量		14.9	20.4	23.1	15.3	32.1	11.0	10.8	28.6	6.94	10.2	9.72	7.12
	酯类总量		8.48	6.57	9.55	6.08	11.7	13.2	10.7	6.97	16.6	8.06	1.93	7.11
	总量		102	82	89	82	139	123	105	105	95	76	74	83

(续表 1)

C_13	C_14	C_15	C_16	C_17	C_18	C_19	C_20	C_21	C_22	C_23	烟气香味特征及作用 [4, 5]
22.04	26.08	12.51	16.76	19.92	10.73	29.52	20.76	15.58	49.76	18.36	甜,面包香,黄油香
0.86	0.24	0.52	1.00	0.56	1.38	0.41	1.16	0.60	1.61	0.67	
0.14	0.18	0.11	0.14	/	/	/	0.13	0.15	/	0.18	和顺,清味
0.48	0.50	0.33	0.47	0.29	0.77	0.37	0.43	0.51	1.00	0.42	甜,花香,增加浓度,增加体香
0.35	0.60	0.22	0.36	0.34	0.12	0.25	0.32	0.36	0.11	0.40	弱脂肪味
0.09	/	0.06	0.07	/	0.08	/	0.07	0.05	/	0.08	甜,花香,似芫荽样香气,增加清香和木香弱花
5.14	19.62	18.25	4.00	6.96	19.30	21.25	6.40	18.54	21.33	12.14	香,平和,玫瑰香气,其含量与感官呈负相关
5.91	6.48	5.79	4.70	4.96	9.23	5.18	6.57	6.83	12.71	6.05	强烈,花香,皂香
0.30	0.33	0.24	0.42	0.42	1.61	0.32	0.37	0.26	1.61	0.25	增加坚果香,烘烤香和木香的特征
2.20	5.67	5.58	2.49	3.47	7.45	5.53	2.48	5.08	9.39	3.95	玫瑰花香,其含量与感官呈负相关
0.15	0.17	0.15	0.23	0.20	0.20	0.15	0.20	0.19	0.34	0.19	和顺,甜香,似干草芳香,泥土香,增浓烟香
4.15	4.40	3.32	3.24	2.62	5.77	3.74	4.13	4.75	4.78	3.53	对烟气的作用是苦和烧焦香韵
8.66	8.52	7.29	7.79	8.90	9.51	7.32	7.79	7.98	8.67	7.60	花香,增加浓度,类似玫瑰的清甜香气,赋予烟叶木香,花香、果香和甜的香味,赋予烟气
0.48	0.54	0.52	0.33	0.49	0.69	0.42	0.44	0.44	0.55	0.47	清甜香,作为卷烟香气增效剂,赋予成熟烟草特征香气
2.85	3.14	2.40	3.49	2.63	2.61	2.60	1.82	3.03	3.77	3.07	具有穿透性的清甜香,微玫瑰香,增加清甜香甜,木香,花香,顺口,具有紫罗兰花香,增进烟草的花香味,还具有柏木香气的特征
0.42	0.47	0.39	0.19	0.48	0.49	0.31	0.33	0.48	0.57	0.38	
0.65	0.59	0.63	0.61	0.79	1.18	0.52	0.63	0.65	1.33	0.59	具有类似干草样甜香,增加烟草甜香,使烟气和顺
0.32	0.46	0.49	0.40	0.31	0.14	0.19	0.16	0.24	0.19	0.36	具有柏木香气
2.59	2.29	2.46	2.43	3.07	4.76	2.01	2.47	2.49	5.27	2.24	具有类似干草样甜香,增加烟草甜香,使烟气和顺
0.36	0.35	0.29	0.35	0.50	0.89	0.38	0.33	0.43	0.68	0.35	清凉爽,起消除刺激性的作用
0.55	0.49	0.53	0.52	0.64	1.02	0.44	0.51	0.52	1.08	0.51	具有类似干草样甜香,增加烟草甜香,使烟气和顺
1.31	1.17	1.14	1.18	1.53	2.49	1.03	1.20	1.22	2.56	1.10	
10.26	10.03	9.88	11.72	13.15	9.79	9.67	9.72	11.00	9.66	9.30	增进烤烟的香味
1.36	1.04	1.35	2.28	4.21	5.44	0.83	1.97	0.84	3.30	0.95	具有脂肪味,蜡味,使烟气变得醇和
0.67	0.61	0.44	0.87	0.63	0.94	0.52	0.39	0.61	0.76	0.51	具有淡的甜清香气,增加清甜香和烤烟香
7.20	2.62	4.82	12.11	41.89	3.22	1.66	3.61	4.56	3.12	9.69	
0.07	0.07	/	0.05	0.08	0.08	0.04	0.20	0.08	0.16	0.09	具有脂肪味,蜡味,使烟气变得醇和
0.31	0.22	0.22	0.38	0.45	0.63	0.22	0.44	0.11	/	0.41	清香,轻度辛辣味
28.78	33.66	18.85	22.29	25.51	20.85	35.32	28.08	23.28	63.58	25.23	
19.33	18.41	16.58	18.78	19.82	25.27	15.73	17.07	18.36	26.51	17.51	
8.21	26.07	24.7	7.44	11.42	27.88	27.3	9.65	24.18	31.18	17.08	
8.99	4.08	6.46	14.79	46.68	9.63	2.91	6.11	5.91	7.26	11.08	
86	103	87	86	126	110	101	82	92	156	92	

## 2.3 烟叶样品的聚类分析

以烟叶中 34 种香味成分含量为变量,采用欧氏距离法,对 23 个样本进行聚类分析,其分类结果见图 2。

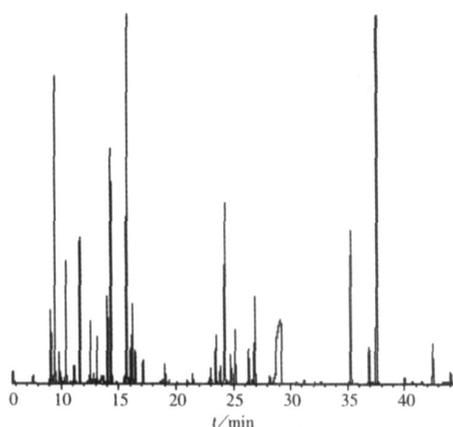


图 1 烟叶香味成分的  
GC - MS(SIM) 总离子流图

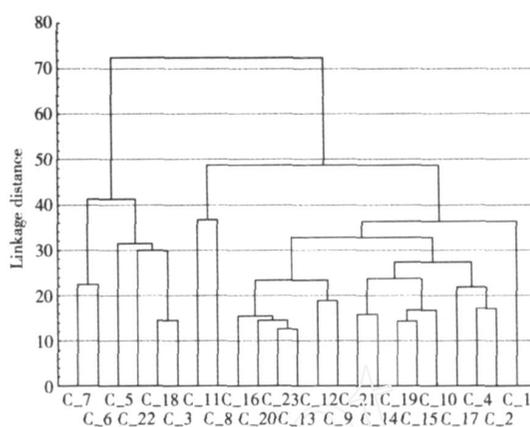


图 2 23 个烟叶样品聚类分析图

从图 2 可以看出, 23 个烟样大致分为 3 大类: 玉溪 C3F(C<sub>8</sub>)与铜仁 B2F(C<sub>11</sub>)归为一类; 巴西 M - MOC/S(C<sub>3</sub>)、巴西 CMOAP/S(C<sub>18</sub>)、巴西 M - MLOC/S(C<sub>5</sub>)、(C<sub>6</sub>)、(C<sub>7</sub>)和桂阳 B2F(C<sub>22</sub>)归为一类; 其余 15 种归为一类, 这一类又可进一步细分为 3 类: 石城 B2F(C<sub>1</sub>)自成一类; 桂阳 C4F(C<sub>9</sub>)、玉溪 C2F(C<sub>12</sub>)、铜仁 C3F(C<sub>13</sub>)、务川 C3L(C<sub>23</sub>)、玉溪 X2F(C<sub>20</sub>)、石城 C3F(C<sub>16</sub>)归为一类; 石城 C4F(C<sub>2</sub>)、桂阳 C3F(C<sub>4</sub>)、石城 X2F(C<sub>17</sub>)、务川 C3F(C<sub>10</sub>)、务川 C2F(C<sub>15</sub>)、铜仁 C2L(C<sub>19</sub>)、铜仁 C3L(C<sub>14</sub>)和铜仁 X2F(C<sub>21</sub>)归为一类。每一类的香味可能更为接近, 这为卷烟叶组配方时, 寻找替代烟叶提供了一定的参考价值, 这一方面还值得有待进一步深入研究。

### 3 结论

(1) 所检出的成分绝大部分是中性香味成分, 主要包括了醛、酮、醇、内酯、酯类和少部分的烃类化合物。

(2) 在所分析的样品中, 巴西烟叶的致香成分总量总体上比国内的烟叶要高。同一等级不同地区的烟叶的香味成分总量, B2F: 桂阳 >石城 >铜仁; C2F: 玉溪与务川接近; C3F: 玉溪 >铜仁 桂阳 >石城 >务川; C3L: 铜仁 >务川; C4F: 桂阳 >石城; X2F: 石城 >铜仁 >玉溪。

#### 参考文献:

- [1] 国标 YC/T31 - 1996[S].
- [2] 李炎强, 洗可法. [J]. 烟草科技, 2000, 2: 18 - 21.
- [3] 谢剑平, 赵明月, 吴 鸣, 等. [J]. 烟草科技, 2002, 10: 3 - 16.
- [4] 闫克玉. 烟草化学[M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2006: 219 - 228.
- [5] 毛多斌, 马宇平, 梅业安. 卷烟配方和香精香料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 107 - 118.

## Analysis of Tobacco Flavor with GC - MS/SIM

LIAO Kun, LUO Hai-tao

(The Research and Development Center of Nanchang Cigarette General Factory, Nanchang 330096, China)

Abstract: The contents of 34 kinds of flavor component in tobacco leaf were determined with GC - MS/SIM after its being extracted by simultaneous distillation and extraction (SDE), then the different class tobacco leaf coming from different area were clustered with cluster analysis under the independent variable of tobacco flavor contents

Key words: Tobacco flavor; GC - MS; SM; SDE; Cluster analysis