

GC-MS 测定一些烟用酯类香料转移率的研究

李春^{a,b} 向能军^{①a} 沈宏林^{a,c} 高茜^{a,c} 赵逸云^b

^a(红塔烟草集团有限责任公司技术中心 云南省玉溪市红塔大道 118 号 653100)

^b(云南大学化学科学与工程学院 昆明市翠湖北路 2 号 650091)

^c(昆明理工大学化学工程学院 昆明市白龙寺 296 号 650224)

摘 要 采用同时蒸馏萃取和气相色谱-质谱法分析了 6 种酯类香料于 4 种条件下保存 48h 后在卷烟烟支中的持留率和滤嘴中的转移率。结果表明: (1) 密封体系有利于提高低沸点香料在烟丝中的持留率和在滤嘴中的转移率; (2) 香料单体在烟丝中的持留率随香料单体的沸点的增大而增大; (3) 密封保存, 在滤嘴中的转移率随香料单体的沸点的增大而减小; (4) 敞开保存, 在滤嘴中的转移率随香料单体的沸点的增大先增大后减小。

关键词 酯类; 香料; 持留率; 转移率; 气相色谱-质谱法

中图分类号: T S452+.1; O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2010)02-0430-05

1 引言

烟草中的许多香味物质都存在于焦油之中, 伴随着焦油量的降低, 烟味变淡, 香气减弱, 卷烟产品失去原有的风格。因此, 在降低卷烟焦油的同时, 要借助加香加料技术来增进和提高烟气浓度和香味。

烟用香精香料是卷烟产品的“灵魂”, 是卷烟生产不可缺少的原料, 其配方也是烟草工业企业的核心技术之一, 烟用香精香料及添加剂的应用同卷烟品牌的树立与发展密切相关^[1], 也是卷烟制品形成风格特色的奥秘所在。目前, 报道的有关转移率方面的研究主要集中在薄荷醇等个别单体上^[2-5], 因此, 对一些外加酯类在卷烟加香后的研究, 将为这些香料在卷烟中的应用提供直接参考, 对量化卷烟加香加料、进一步了解加香效果和低焦油卷烟的香味补偿等具有重要意义。

2 实验部分

2.1 仪器、试剂与样品

2.1.1 仪器与试剂

乙酸叶醇酯、乙酸芳樟酯、乙酸松油酯、乙酸橙花酯、乙酸肉桂酯、乙酸大茴香酯和乙酸苯乙酯(内标), 均为进口美国 Sigma 公司色谱纯标准品; 二氯甲烷(AR); 无水硫酸钠(AR); 无水乙醇(AR)等。

Clarus500 气相色谱-质谱仪(Clarius500 气相色谱仪, Clarus500 四极杆质谱仪, 美国 PerkinElmer 公司); R-200 旋转蒸发仪(瑞士 Buchi 公司); PG503-S 电子天平(瑞士 Mettler-Toledo 公司);

① 联系人, 手机: (0) 13708697185; E-mail: xnj3511@sohu.com; lichunhonghe@126.com

作者简介: 李春(1985—), 女, 云南省红河州人, 在读硕士, 主要从事烟草化学研究工作。

收稿日期: 2009-08-24; 接受日期: 2009-09-15

CJECTOR 型自动注射加香仪(瑞士 Burghart 公司);同时蒸馏萃取装置(云南瑞升科技有限责任公司)。

2.1.2 卷烟样品

采用同一叶组配方生产参比卷烟[(64mm 烟支+20mm 醋纤滤嘴)×圆周 24.5mm],红塔烟草集团公司技术中心提供。

2.2 试验方法

2.2.1 挑选烟支

选择重量 $0.92 \pm 0.02 \text{ g/cig}$ 和吸阻 $1000 \pm 0.05 \text{ Pa/cig}$ 的卷烟为合格烟支。

2.2.2 加香卷烟制备

准确称取一定量的各香料单体,以无水乙醇为溶剂,配制混合溶液;采用 CJECTOR 型自动注射加香仪将混合香料溶液注入经挑选的参比卷烟中(添加香料量为烟丝质量的 1.0%,其中烟丝质量约为 0.7g),由电脑调节,开始注射点(滤嘴端):1mm,结束注射点:60mm,确保微量注射器的针头既不会扎破卷烟纸、也不会将香料溶液注入滤嘴中,并且添加香料液不会沾湿卷烟纸,以上卷烟为合格加香卷烟。

按相同添加方式,采用 CJECTOR 型自动注射加香仪在参比卷烟中添加与加香卷烟一样量的纯乙醇溶液为空白卷烟。

2.2.3 加香卷烟保存

(1) 恒温恒湿[$t(22 \pm 2)^\circ\text{C}$, RH(60±5)%]烟盒密封保存 48h; (2) 按照 ISO 3402 标准[$t(22 \pm 2)^\circ\text{C}$, RH(60±5)%]条件下烟支敞开平衡 48h; (3) 室温[$t(18 \pm 5)^\circ\text{C}$]烟盒密封保存 48h; (4) 室温[$t(18 \pm 5)^\circ\text{C}$]烟支敞开保存 48h。

2.3 样品的前处理与 GC-MS 分析

2.3.1 样品前处理

取 3 支加香且保存 48h 的卷烟,迅速将烟丝和滤嘴分开,分别进行同时蒸馏萃取,同时蒸馏萃取装置一端接盛有样品及 200mL 二次蒸馏水的 1000mL 圆底烧瓶,使用可控温电热套加热,控制温度在 100—110℃之间保持溶液沸腾。同时蒸馏萃取装置的另一端接盛有 25mL 二氯甲烷的 50mL 圆底烧瓶,70℃恒温水浴加热。同时蒸馏萃取 1h 后,取出萃取液,加入适量无水硫酸钠,静置于冰箱中干燥过夜,再将萃取液用旋转蒸发仪减压浓缩至 1mL,加入 0.0703g/mL 乙酸苯乙酯(I.S.)10μL,待进行 GC-MS 分析(MS 溶剂迟延 2min)。

2.3.2 GC-MS 分析条件

色谱条件:PE-5MS 毛细管柱(30m×0.25mm×0.25μm);进样口温度:250℃;载气:高纯 He;流速:0.8mL/min(恒流);进样量:0.5μL;分流比:50:1;程序升温:[50℃(1min)→8℃/min→180℃→15℃/min→250℃(10min)]。

质谱条件:离子源:EI;电离能量:70eV;离子源温度:210℃;传输线温度:250℃;扫描范围:35—450amu;谱图检索:WILEY 谱库和 NIST2005 谱库;测定方式:选择离子监测(SIM)方式。

3 结果与讨论

3.1 定量特征离子选择

6 个香料标准品和内标在实验选定色谱条件下,选择 Scan 模式得到混合香料溶液的总离子流

图(TIC), 从其 TIC 图中得到每一标样的质谱图, 在质谱图中选择具有特征的离子作为 SIM 模式中定量离子。

应用以上 GC-MS 条件测定, 6 种香料所选特征离子见表 1 所示。

表 1 6 种香料保留时间及所选特征离子

序号	保留时间(min)	香料名称	特征离子(<i>m/z</i>)
1	7. 05	乙酸叶醇酯	43
2	11. 54	乙酸芳樟酯	93
3	13. 25	乙酸松油酯	93
4	13. 41	乙酸橙花酯	93
5	14. 46	乙酸大茴香酯	121
6	14. 89	乙酸肉桂酯	115
内标	11. 72	乙酸苯乙酯	104

3. 2 定量校准曲线的绘制

采用内标法对标样制作校准曲线, 以无水乙醇为溶剂, 称取准确量的标样, 混合后逐步稀释配制 6 个不同浓度的混合香料标准品乙醇溶液, 分别取 1mL, 加入 0. 0703g/mL 乙酸苯乙酯(内标) 10μL, 进行 GC-MS 分析。根据各香料标样和内标物在 GC-MS 上的峰面积比以及各香料标样和内标物的质量比, 按公式(1) 得到各香料校准曲线。结果见表 2 所示。

$$\frac{A_i}{A_0}=K_i\cdot\frac{M_i}{M_0}$$

(1)

其中: A_i ——各单体香料的峰面积; A_0 ——内标物的峰面积; M_i ——各单体香料的质量; M_0 ——内标物的质量; K_i ——校准曲线的斜率。

表 2 香料单体的内标校准曲线线性回归方程

香料名称	线性回归方程	<i>r</i>	RSD(%)	回收率(%)
乙酸叶醇酯	$y=2.1081x+0.0063$	1. 0000	3. 20	87. 40
乙酸芳樟酯	$y=2.5733x+0.0077$	0. 9995	2. 58	90. 17
乙酸松油酯	$y=3.2997x+0.012$	0. 9995	3. 35	90. 77
乙酸橙花酯	$y=4.3359x+0.0006$	0. 9999	2. 84	90. 10
乙酸大茴香酯	$y=2.3577x+0.0077$	0. 9996	2. 17	93. 18
乙酸肉桂酯	$y=3.3245x+0.0015$	0. 9998	1. 67	96. 74

由表 2 可知, 在所测范围内, 各香料的校准曲线的线性相关性非常好, 适合于样品定量分析。

3. 3 方法重复性和回收率

在同时蒸馏萃取装置中加入与添加烟丝一样量的香料标准溶液, 采用与烟样相同的测定方法, 重复 5 次, 计算方法重复性和回收率, 结果见表 2 所示。由表 2 可知, 所分析的香料单体标样回收率 $\geq 87. 40\%$, $1. 67\% \leq \text{RSD} \leq 3. 35\%$, 所选试验方法适合样品定量分析。

3. 4 烟丝持留率的测定方法

分别取 3 支未抽吸空白卷烟和加香卷烟的烟丝放入同时蒸馏萃取装置中, 按照 2. 3. 1 和 2. 3. 2 的条件进行前处理操作和 GC-MS 分析, 计算烟丝中香料的持留量, 由此求出香料单体的烟丝持留率。

烟丝持留率= [(加香卷烟抽吸前烟丝中香料量- 空白卷烟抽吸前烟丝中香料量) / 外加香料量] $\times 100\%$ 。

3. 5 滤嘴转移率的测定方法

分别取 5 支未抽吸空白卷烟和加香卷烟的滤嘴放入同时蒸馏萃取装置中, 按照 2. 3. 1 和 2. 3. 2

的条件进行前处理操作和 GC-MS 分析, 计算滤嘴香料单体含量, 由此求出香料单体的滤嘴转移率。

滤嘴转移率= [(加香卷烟抽吸前滤嘴中香料量- 空白卷烟抽吸前滤嘴中香料量)/ 外加香料量] ×100%。

3. 6 几类香料在烟丝和滤嘴中的分布

按照以上计算方法, 几种香料在烟丝中的持留率和在滤嘴中的转移率计算结果如表 3。

表 3 几种香料在烟丝中的持留率和在滤嘴中的转移率 (%)

香料名称	沸点 (℃)	分子量	①		②		③		④	
			Rr	Tr	Rr	Tr	Rr	Tr	Rr	Tr
乙酸叶醇酯	168. 9	142	10. 94	25. 92	1. 43	1. 13	13. 65	28. 17	8. 01	7. 34
乙酸芳樟酯	220	196	38. 07	17. 64	29. 64	4. 45	45. 11	14. 49	35. 47	10. 60
乙酸松油酯	220	196	53. 38	15. 49	42. 00	7. 09	56. 54	14. 17	46. 49	11. 35
乙酸橙花酯	231	196	58. 85	14. 37	49. 78	8. 98	62. 00	12. 13	56. 59	10. 11
乙酸大茴香酯	235	180	68. 62	6. 26	60. 71	1. 79	70. 34	5. 64	65. 12	3. 72
乙酸肉桂酯	265	176	81. 96	3. 08	76. 21	1. 29	83. 44	2. 26	80. 71	1. 79

注: ①、②、③和④分别代表恒温恒湿[$t(22\pm2)^{\circ}\text{C}$, RH(60±5)%] 烟盒密封保存 48h、按照 ISO 3402 标准[$t(22\pm2)^{\circ}\text{C}$, RH(60±5)%] 烟支无任何包装平衡 48h、室温[$t(18\pm5)^{\circ}\text{C}$] 烟盒密封保存 48h 和室温[$t(18\pm5)^{\circ}\text{C}$] 烟支敞开保存 48h; R_r: 烟丝持留率; T_r: 滤嘴转移率; n. d.: 未检出, 下同。

- 由表 3 可知, 不同的保存方式, 香料在烟丝中的持留率和滤嘴中的转移率均不同:
- (1) 在恒温恒湿[$t(22\pm2)^{\circ}\text{C}$, RH(60±5)%] 烟盒密封保存 48h 后, 酯类香料在烟丝中的持留率随沸点和分子量的增大而增大, 在滤嘴中的转移率则呈减小趋势;
 - (2) 按照 ISO 3402 标准[$t(22\pm2)^{\circ}\text{C}$, RH(60±5)%] 烟支无任何包装平衡 48h 后, 酯类香料在烟丝中的持留率随沸点和分子量的增大而增大, 在滤嘴中的转移率先增大, 后减小;
 - (3) 室温[$t(18\pm5)^{\circ}\text{C}$] 烟盒密封保存 48h 后, 香料在烟丝中的持留率随沸点和分子量的增大而增大, 在滤嘴中的转移率呈减小趋势, 与其他 3 种保存方式相比低沸点香料无论在烟丝中的持留率还是在滤嘴中的迁移率都是最大的, 说明密封有利于提高低沸点香料在烟丝中的持留率和在滤嘴中的转移率;
 - (4) 室温[$t(18\pm5)^{\circ}\text{C}$] 烟支敞开保存 48h 后, 酯类香料在烟丝中的持留率随其沸点和分子量的增大而增大, 在滤嘴中的转移率先增大, 后减小。

几种酯类香料在烟丝中的持留率和转移率趋势图如图 1 所示。

由酯类香料在烟丝中的持留率和转移率趋势图(图 1) 可知, 密封条件下随酯类香料的沸点的增高滤嘴的转移率呈减小趋势, 原因可能是在密封条件下低沸点的酯类香料在烟盒中存在动态平衡, 不易向环境扩散, 使之在滤嘴中的转移率较高, 随着沸点的增高, 酯类香料的挥发性减小, 在滤嘴中的转移率随之降低; 在敞口条件下滤嘴的转移率先增大后减小, 原因可能是在敞口条件下, 低沸点的酯类香料更多的向环境扩散, 使得转移率减小, 而高沸点香料由于挥发和迁移困难, 导致在滤嘴中迁移率较低, 使得中沸点的香料挥发性适中, 因此在滤嘴中的转移率较高, 所以在敞口条件下, 酯类香料转移率呈先增大后减小趋势。

4 结论

- (1) 密封体系有利于提高低沸点香料在烟丝中的持留率和在滤嘴中的转移率, 敞开保存对低沸点香料不利。4 种保存方式中, 密封保存效果最好, ISO 3402 敞开保存效果最差, 造成低沸点香料的损失最多。

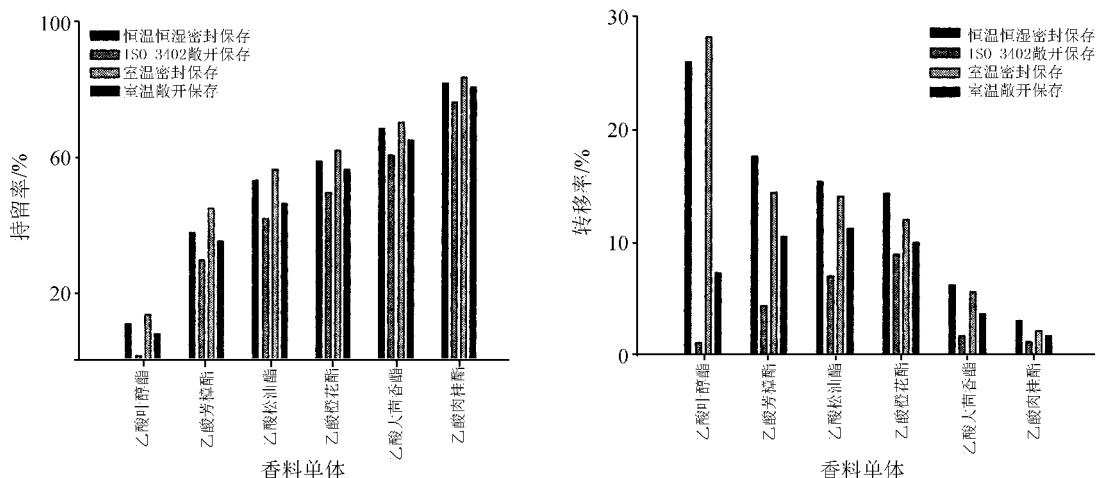


图 1 酯类香料在烟丝中的持留率和在滤嘴中的迁移率

(2) 具有相同官能团的香料单体, 在烟丝中的持留率随香料单体的沸点的增大而增大。

(3) 具有相同官能团的香料单体, 在滤嘴中的转移率和保存方式有关, 密封保存, 在滤嘴中的转移率随香料单体的沸点的增大而减小; 敞开保存, 在滤嘴中的转移率随香料单体的沸点的增大先增大后减小。

参考文献

- [1] 张悠金, 金闻博. 烟用香料香精[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996.
- [2] Steve J, Stotesbury, Louise J *et al.* Pyrolysis of Cigarette Ingredients Labelled with Stable Isotopes[J]. *Beitr. Tabakforsch Int.*, 2000, 19(2): 55—64.
- [3] Hee J, Jang A. Study on Menthol Migration Patterns in Different Mentholated Cigarettes[J]. *Journal of the Korea Society of Tobacco Science*, 2001, 23(1): 77—81.
- [4] 宫梅. 卷烟及烟气中薄荷醇含量的测定[J]. *烟草科技*, 2002, (7): 29—31.
- [5] 景延秋, 洗可法. 不同滤嘴稀释度对卷烟主流烟气中重要香味成分输送量的影响[J]. *烟草科技*, 1999, (6): 7—13.

Determination of Transfer Ratio of Some Esters Flavors in Cigarette by GC-MS

LI Chun^{a,b} XIANG Neng-Jun^a SHEN Hong-Lin^{a,c} GAO Qian^{a,c} ZHAO Yi-Yun^b

(R&D Center of Hongta Tobacco Group Co., Ltd., Yuxi, Yunnan 653100, P. R. China)

^a(Department of Chemical Science and Engineer of Yunnan University, Kunming 650091, P. R. China)

^b(School of Chemical Engineering of Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, P. R. China)

Abstract The retention of esters flavors in tobacco rod and transfer ratio to the filter tip were determined by simultaneous distillation/extraction and GC-MS after the cigarette was stored at four different conditions for 48 hours. The results showed that: (1) Sealed system could improve the transfer ratio and retention ratio of the esters with lower boiling point; (2) As their boiling points increased, the retention ratio of the flavor monomers increased; (3) Airtight preservation, as the boiling point of monomer increased the transfer rate of spices were decreased in the filter; (4) Open preserving, the transfer rate of monomer spices first increased and then decreased while the boiling point increased in the filter.

Key words Esters; Flavor; Retention Ratio; Transfer Ratio; GC-MS