

一些醛、酯类香料在卷烟中的转移率 与卷烟焦油量的相关性研究

李春^{1,2}, 向能军¹, 沈宏林^{1,3}, 高茜^{1,3}, 赵逸云²

(1. 红塔烟草集团有限责任公司 技术中心, 云南 玉溪 653100; 2. 云南大学 化学科学与工程学院, 云南 昆明 650021; 3. 昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650224)

摘 要: 使用同时蒸馏萃取及气相色谱-质谱联用 (GC/MS) 分析方法, 对注射加入卷烟中的 11 种香料单体的迁移率进行测定, 并利用 SPSS 11.5 软件包, 分析了香料单体的迁移率与卷烟焦油量的关系。结果表明, 香料的迁移率与卷烟的焦油呈正相关; 相同官能团香料单体, 低沸点和高沸点香料迁移率随焦油量变化较小, 中高沸点香料迁移率随焦油量变化较明显。

关键词: 卷烟; 香料转移率; 焦油

中图分类号: TS 452.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3206(2009)10-1465-04

Research on correlation of transfer ratio of some aldehydes and esters flavors and cigarettes tar content

LI Chun^{1,2}, XIANG Neng-jun¹, SHEN Hong-lin^{1,3}, GAO Qian^{1,3}, ZHAO Yi-yun²

(1. R&D Center of Hong-Ta Tobacco Group Co., Ltd., Yuxi 653100, China; 2. Department of Chemical Science and Engineering, Yunnan University, Kunming 650021, China; 3. School of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract: Some flavors were injected in cigarette and analyzed with simultaneous distillation and extraction equipment and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) which could measure the transfer ratio of 11 kinds of flavor. The relation between the transfer ratio of flavor and cigarette tar content was analyzed by using SPSS 11.5 software. The results showed that: the transfer ratio was positively correlated to content of tar in cigarette; the monomer spices had same functional groups, the transfer ratio of low and high boiling point changed smaller than that of middle boiling point with tar.

Key words: cigarette; transfer ratio of flavors; tar

卷烟烟气是一种气、液、固并存的复杂多相气溶胶, 其粒相物包括水分、烟碱和焦油, 而焦油是主要的有害物质^[1-2], 粒相中的有害成分主要集中在焦油中。焦油的含量会对石油醚提取物、卷烟燃烧性、烤烟质量及自由基含量^[3-6]产生影响。

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。有文献^[7]报道, 卷烟香气与焦油量呈正相关, 但焦油对外加卷烟香料迁移率的影响程度和影响规律尚

未见报道。

为系统地研究焦油含量对卷烟主流烟气香料迁移率的影响, 本文采用气相色谱-质谱联用法测定外加香料在不同辅料所卷制卷烟中的迁移率, 并利用 SPSS 11.5 版软件包, 分析香料单体与焦油量的多元线性关系, 旨在为低焦油卷烟吸味补偿技术提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

青叶醛、苯乙醛、香茅醛、羟基香茅醛、大茴香醛、乙酸叶醇酯、乙酸芳樟酯、乙酸松油酯、乙酸橙花

收稿日期: 2009-08-16 修改稿日期: 2009-09-09

作者简介: 李春 (1985 -), 女, 云南红河人, 云南大学在读硕士研究生, 师从赵逸云教授, 主要从事烟草化学方面的研究。

电话: 13708697185, E-mail: lichunhonghe@126.com

通讯联系人: 向能军 (1973 -), 男, 工程师 (博士), 主要从事烟草添加剂研究工作。E-mail: xnj3511@sohu.com

酯、乙酸肉桂酯、乙酸大茴香酯、乙酸苯乙酯 (内标) 均为色谱纯;二氯甲烷、无水硫酸钠、无水乙醇均为分析纯;二次蒸馏水。

PerkinElmer clarus500 气相色谱 质谱联用仪; R-200型旋转蒸发仪; METTLER PG503-S 电子天平; CJECTOR型自动注射加香仪; Filtona SM400型 20孔道直线式吸烟机。

1.2 仪器工作条件

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

1.2.2 质谱条件 离子源 EI;电离能量 70 eV;离子源温度 210 °C;传输线温度 250 °C;扫描范围 35~450 amu;谱图检索 WLEY谱库和 NIST 2005谱库。

1.2.3 测定方式 选择离子监测 (SM)模式。

1.3 实验方法

1.3.1 卷烟样品 采用不同设计参数的卷烟辅料所卷制的卷烟,由玉溪红塔集团提供。各卷烟的焦油值见表 1。

表 1 卷烟样品的焦油值

Table 1 The contents of tar in cigarette samples

卷烟样品	焦油 /mg
1	13.60
2	11.20
3	7.30
4	11.80
5	9.60
6	7.90
7	10.20
8	9.00
9	11.80
10	9.40
11	11.60
12	10.20
13	11.70
14	8.20
15	10.90
16	13.20

1.3.2 加香卷烟样品制备 将烟支均匀地放在温度 (22 ±2) °C,相对湿度 (60 ±5) %的环境条件下

平衡 48 h^[8],选择质量 (90.92 ±0.02) g/支和吸阻 (1 000 ±0.05) Pa/支的卷烟为合格烟支。

准确称取一定量的各种香料单体,以无水乙醇为溶剂,配置混合溶液;采用自动注射加香仪将混合香料溶液注入经挑选的参比卷烟样品中 (添加香料量为烟丝质量的 1.0‰),由电脑调节,开始注射点 (滤嘴端): 1 mm,结束注射点: 60 mm,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。

1.3.3 加香卷烟保存 合格加香卷烟 (18 ±5) °C 条件下密封保存 48 h。

1.3.4 样品处理 使用自动吸烟机按 ISO3308^[9] 标准抽吸卷烟,用剑桥滤片收集 5支卷烟的主流烟 气总粒相物,作为待测物。将剑桥滤片放入盛有 200 mL 二次蒸馏水的 1 000 mL 圆底烧瓶中,同时蒸 馏萃取装置另一端接盛有 25 mL 二氯甲烷的 50 mL 圆底烧瓶,70 °C恒温水浴加热,萃取 1 h后。取出萃 取液,加入适量无水硫酸钠,静置过夜,萃取液浓缩 至 1 mL,加入 0.070 3 g/mL 乙酸苯乙酯 (IS) 10 μL,待进行 GC-MS分析 (MS溶剂延迟 2 min), 平行测定 3次。

2 结果与讨论

2.1 特征离子选择

11个香料标准品和内标在实验选定色谱条件 下,所选的特征离子为:青叶醛 (m/z 41)、乙酸叶醇 酯 (m/z 43)、苯乙醛 (m/z 91)、香茅醛 (m/z 41)、乙 酸芳樟酯 (m/z 93)、大茴香醛 (m/z 135)、羟基香茅 醛 (m/z 59)、乙酸松油酯 (m/z 93)、乙酸橙花醇 (m/z 93)、乙酸大茴香酯 (m/z 121)、乙酸肉桂酯 (m/z 115)、乙酸苯乙酯 (m/z 104)。

2.2 标准工作曲线、重复性、回收率、检测限和定量限

2.2.1 标准工作曲线绘制 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 5个不同浓 度的混合香料标准品乙醇溶液,分别取 1 mL,加入 0.070 3 g/mL 乙酸苯乙酯 (IS) 10 μL,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,进行 线性回归,得到各香料标准工作曲线,结果见表 2。

表 2 香料单体回归方程、检测限、回收率和变异系数

Table 2 The regression equation, detection limit, precision and recovery of flavors						
香料名称	线性回归方程	R ²	RSD / %	回收率 / %	检测限 ^① / (μg · mL ⁻¹)	定量限 / (μg · mL ⁻¹)
青叶醛	y = 7.280 6x + 0.004 5	0.999 9	5.42	85.53	0.32	0.96
乙酸叶醇酯	y = 2.108 1x + 0.006 3	1	3.20	87.40	0.045 1	0.135 3
苯乙醛	y = 1.271 8x + 0.008 6	0.999 9	3.39	89.76	0.062 8	0.188 4
香茅醛	y = 5.81x + 0.009 8	0.999 6	3.27	91.89	0.037 7	0.113 1
乙酸芳樟酯	y = 2.573 3x + 0.007 7	0.999 1	2.58	90.17	0.046	0.138
大茴香醛	y = 1.842 6x + 0.002 7	0.999 7	3.00	89.60	0.017 5	0.052 5
羟基香茅醛	y = 2.524 8x + 0.007 7	0.999 4	3.89	90.79	0.031	0.093
乙酸松油酯	y = 3.299 7x + 0.012	0.999	3.35	90.77	0.026	0.078
乙酸橙花酯	y = 4.335 9x + 0.000 6	0.999 8	2.84	90.10	0.053 4	0.160 2
乙酸大茴香酯	y = 2.357 7x + 0.007 7	0.999 3	2.17	93.18	0.027 9	0.083 7
乙酸肉桂酯	y = 3.324 5x + 0.001 5	0.999 6	1.67	96.74	0.043	0.129

注: ①检测限 LOD = 3 S/N,最小检测量 LOQ =10 S/N (S 灵敏度, N 噪声)。

2.2.2 方法重复性和回收率 在 5 支空白卷烟抽吸后的剑桥滤片上添加已知量的混合香料溶液,前处理方法同 1.3.4 节, GC-MS 分析条件同 1.2 节,重复 5 次,计算方法重复性和回收率,结果见表 2。

由表 2 可知,所分析的香料单体标样回收率 ≥85.53%, 1.67% ≤变异系数 ≤5.42%,所选实验方法适合样品定量分析。

2.2.3 香料定量计算方法 加香卷烟在室温条件下密封保存 48 h 后,采用 1.3.4 节方法和 1.2 节的条件进行前处理操作和 GC-MS 分析,计算香料在主流烟气粒相中的迁移率。

主流烟气粒相迁移率 = 主流烟气粒相中单体香料量 / (加香卷烟抽吸前烟丝中香料量 + 加香卷烟抽吸前滤嘴中香料量) ×100%

2.3 多元线性回归分析焦油量对香料迁移率的影响 按 2.2.3 节的计算方法,不同设计参数的辅料所卷制的卷烟中, 11 种香料在主流烟气粒相中的迁移率见表 3。

表 3 11 种单体香料迁移率

Table 3 Transfer ratio of eleven flavors											%
序号	青叶醛	苯乙醛	香茅醛	大茴香醛	羟基香茅醛	乙酸叶醇酯	乙酸芳樟酯	乙酸松油酯	乙酸橙花酯	乙酸大茴香酯	乙酸肉桂酯
1	0.77	1.13	14.03	9.08	5.04	4.25	7.56	16.18	17.48	12.40	10.63
2	0.35	0.88	8.81	7.64	3.26	1.50	6.66	12.27	13.72	10.60	9.30
3	0.00	0.38	4.31	4.66	1.18	0.20	3.69	7.00	7.66	8.23	5.86
4	0.60	1.00	10.63	8.57	4.34	3.33	7.19	13.56	14.69	11.59	10.05
5	0.22	0.73	6.26	6.83	2.94	0.84	4.78	9.24	11.84	9.85	8.03
6	0.00	0.46	4.34	4.98	1.20	0.30	3.97	7.29	9.43	8.46	5.45
7	0.24	0.84	6.71	7.23	3.15	1.14	5.22	10.82	11.83	10.49	8.88
8	0.00	0.57	5.68	5.96	2.06	0.63	4.15	8.82	10.65	8.89	6.59
9	0.50	0.94	10.03	8.35	3.73	2.39	6.70	13.03	14.55	11.07	9.78
10	0.15	0.72	6.21	6.39	2.91	0.71	4.76	8.93	10.67	9.32	7.86
11	0.37	0.92	9.51	8.04	3.51	1.81	6.67	12.74	13.64	10.81	9.55
12	0.15	0.74	7.08	6.90	3.25	0.89	5.02	10.12	10.76	10.31	9.12
13	0.37	0.93	9.60	8.18	3.51	1.83	6.75	12.97	13.68	10.91	9.45
14	0.00	0.51	4.36	5.07	1.46	0.31	3.98	7.42	9.74	8.56	6.75
15	0.28	0.85	7.84	7.34	3.26	1.26	6.10	12.54	13.55	10.49	9.15
16	0.63	1.10	12.74	8.85	3.58	3.53	7.27	15.23	16.50	11.73	10.49

利用 SPSS 11.5 版软件包,计算香料单体的迁移率随卷烟焦油关系,得各香料的回归方程、相关系数见表 4。

表 4 11种香料迁移率与焦油量的回归方程

Table 4 The regression equation of transfer ratio and contents of tar of eleven flavors

香料名称	回归方程	R ²
青叶醛	$Y = -1.096 + 0.1311X$	0.9031
苯乙醛	$Y = -0.4681 + 0.1205X$	0.9727
香茅醛	$Y = -8.6867 + 1.5899X$	0.9564
大茴香醛	$Y = -0.8269 + 0.7587X$	0.9656
羟基香茅醛	$Y = -2.6729 + 0.5444X$	0.8618
乙酸叶醇酯	$Y = -5.039 + 0.6286X$	0.9043
乙酸芳樟酯	$Y = -2.1028 + 0.7358X$	0.8602
乙酸松油酯	$Y = -5.2701 + 1.5616X$	0.9370
乙酸橙花酯	$Y = -2.4415 + 1.4279X$	0.9794
乙酸大茴香酯	$Y = 3.2392 + 0.6673X$	0.9626
乙酸肉桂酯	$Y = -0.9763 + 0.9006X$	0.9624

注: X 为每支烟焦油值。

由表 4 可知,香料单体的拟合方程较好,相关系数均大于 0.86,说明香料单体迁移率可直接利用焦油量代入计算。

香料的迁移率与卷烟的焦油量呈正相关,即卷烟焦油含量增加,外加香料的迁移率增大。具有相同官能团的香料单体,低沸点和高沸点香料的迁移率随焦油变化较中高沸点香料迁移率变化小,原因是低沸点香料在燃吸过程在焦油载体中有较高的透发性,从而损失严重,迁移率变化小,高沸点香料挥发性小,不易被焦油所携带,较多量参加热解,同样迁移率变化小,从而中高沸点的香料随焦油变化较高。

3 结论

(1)建立了卷烟焦油量与外加香料迁移率的回归方程,各香料单体的拟合方程较好,说明香料单体

迁移率可直接利用焦油量代入计算。

(2)香料的迁移率与卷烟的焦油量呈正相关,即卷烟焦油含量增加,外加香料的迁移率增大;反之则减小。

(3)相同官能团香料单体,低沸点和高沸点香料的迁移率随焦油变化较中高沸点香料迁移率变化小。

参考文献:

[1] 王瑞新. 烟草化学 [M]. 北京:中国农业出版社, 2003: 168-170

[2] 杜咏梅,肖协忠,王允白. 烟气焦油与卷烟安全性 [J]. 中国烟草科学, 2002 (2): 31-34

[3] 张世灵,沈军. 烟丝石油醚提取物与卷烟焦油量之间的关系研究 [J]. 烟草科技, 2000 (10): 20-21

[4] 闫克玉,李兴波,阎洪洋,等. 烤烟 (40 级) 烟叶焦油量与燃烧性的相关性研究 [J]. 郑州轻工业学院学报, 1998, 45 (13): 5-10

[5] 邓小华,周冀衡,李晓忠,等. 烤烟质量与焦油量的灰色关联分析 [J]. 江西农业大学学报, 2006 (6): 850-854

[6] 郭亚力,李聪,陈洪,等. 香烟中自由基的电子自旋共振检测及自由基与焦油含量的相关性研究 [J]. 环境与健康杂志, 2005, 22 (2): 101-104

[7] 张国,朱列书,李小忠,等. 湖南烤烟评吸质量与化学成分、烟气成分关系的研究 [J]. 中国农学通报, 2006, 22 (2): 94-97.

[8] 唐纲岭,王芳,边照阳,等. GB/T 23203 1—2008 卷烟总粒相物中水分的测定 [S]. 北京:中国标准出版社, 2008

[9] 雷樟泉,冯茜,高世新,等. GB/T 16447—2004 烟草和烟草制品 调节和测试的大气环境 [S]. 北京:中国标准出版社, 2004

《山东化工》2010 年征订启事

《山东化工》杂志是由原国家科委、国家新闻出版署批准出版的化工行业综合性科技期刊。创刊于 1972 年,由山东省化工研究院主办,山东省化工信息中心编辑出版。国内外公开发行,国内统一刊号: CN37 - 1212/TQ,国际标准刊号: ISSN1008 - 021X。《山东化工》自 1972 年创刊以来,相继荣获化工部优秀期刊、山东省优秀科技情报成果奖,近年来又连续获得全国石油和化工行业优秀期刊一等奖、华东地区优秀期刊、山东省优秀科技期刊等荣誉,在国内外享有相当高的声誉。已是《美国化学文摘》(CA)收录期刊、中国核心期刊 (遴选)数据库收录期刊、《中国学术期刊 (光盘版)》全文收录期刊、“万方数据 - 数字化期刊群”全文收录期刊、中国学术期刊综合评价数据库来源期刊等。《山东化工》为月刊,大 16 开本,正文 50 页/期,单价 10 元/本,全年 120 元,全国各地邮局均可订阅,邮发代号 24 - 109,亦可直接向编辑部汇款订阅。地址:济南市文化东路 80 号《山东化工》编辑部,邮编: 250014,电话: 0531 - 86399930, 82663156,传真: 0531 - 82663156, E - mail: sdhg@sdchem. net, sdhg@chem. com. cn。

