

清香型卷烟特征指纹图谱的建立

The establishment of characteristic fingerprints of faint-scent cigarettes

殷 飞¹ 宋诗清² 张晓鸣¹

YING Fei¹ SONG Shi-qing² ZHANG Xiao-ming¹

(1. 江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 上海应用技术大学香料香精技术与工程学院, 上海 201418)

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China;

2. School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

摘要:利用 GC—MS 和电子鼻指纹图谱技术对清香型卷烟的品质和风格特色进行质量控制, 分别采用同时蒸馏萃取 (SDE) 结合 GC—MS 方法及电子鼻, 构建清香型卷烟的致香物质标准指纹图谱和电子鼻雷达指纹图谱, 并选取非清香型卷烟样品对指纹图谱进行分析, 相似度计算结果表明: 6 个批次的清香型卷烟样品与该标准指纹图谱的相似度极高, 程度相似度都在 85% 以上, 而 6 种非清香型卷烟与该标准指纹图谱的相似度较低。说明清香型与非清香型卷烟的品质和风格特色具有明显差异。通过与建立的电子鼻雷达指纹图谱进行比较, 6 种非清香型卷烟在统计质量控制分析 (SQC) 图中都位于可接受区域以外, 在宏观上进一步阐明清香型与非清香型卷烟的差异明显, 与相似度计算结果一致。综上所述, 清香型卷烟的 SED/GC—MS 指纹图谱和电子鼻雷达指纹图谱具有较好可用性, 能够用于辨别清香型卷烟以及可进行控制质量和特色风格的稳定性。

关键词: 卷烟; 致香物质; 指纹图谱; GC—MS; 电子鼻

Abstract: In order to test the quality and characteristics of faint-scent cigarettes by the technology of GC—MS and electronic nose fingerprint, the method of SDE combined with GC—MS and electronic nose were used to construct their standard and radar fingerprints. Samples of non faint-scent cigarettes were selected to study the standard fingerprint. Results of similarity calculation showed that six batches of faint-scent cigarettes had a much higher similarity with the standard fingerprint, and the extent similarity was more than 85%, while the other six batches of non faint-scent ones had a lower similarity. This indicated that the faint-scent and non faint-scent cigarettes marked difference in quality and characteristics. Moreover, compared with electronic nose radar fingerprint, six batches of non faint-scent cigarettes were located the outside acceptable area of

SQC, and this was accordant with the result of similarity calculation. In conclusion, SDE/GC—MS and electronic nose fingerprint is feasible and can be used for the quality and characteristics control of faint-scent cigarettes.

Keywords: faint-scent cigarettes; aroma component; fingerprint; GC—MS; electronic nose

目前, 中国卷烟产品类别划分主要包括清香型、中间型、浓香型及混合型的卷烟香型风格, 但这些类别更多的是一种感官划分或人为划分, 是一些能体会到感受到而又说不清或定量不了的相对模糊的概念。且评吸者的主观因素会对感官评价结果产生较大影响, 使得评价结果容易产生误差。因此, 探寻客观公正的卷烟类别划分方法就显得尤为重要。

目前, 由于现代仪器分析技术的迅速发展, “指纹图谱”技术也取得了长足发展。现代色谱指纹图谱是指先将样品经过适当前处理, 如液液萃取、同时蒸馏萃取 (SDE)、固相微萃取 (SPME) 等, 然后利用气相色谱、气质联用或液相色谱等分析其中的成分, 之后再借以化学计量学、统计学、应用数学等统计学方法而建立的用于鉴别样品品质与衡量质量稳定性的一种模式^[1]。早期, 该技术主要是以中药材为载体, 建立了“中药指纹技术”, 应用于中药材质量控制中^[2-4]。近年来, 指纹图谱在酒类^[5]及茶叶^[6]等多个领域得到应用。

在烟草行业中, 色谱指纹图谱技术的研究也在逐渐兴起, 如在卷烟香精香料质量控制^[7-9]、卷烟质量控制^[10-11]、真假卷烟鉴别^[12-13]中的研究与应用。利用指纹图谱技术的“整体性”和“模糊性”^[14]的特点, 可对清香型卷烟的质量和特色风格进行鉴定和控制。

另外, 作为一种新型气味分析仪器, 电子鼻克服了传统色谱指纹分析方法的局限性, 以其独特的系统、模糊分析特点, 能全面和快速地检测气味的整体信息, 用于不同个体之间的总体评判。电子鼻中传感器的灵敏度达 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 级, 因而能更加充分地模拟复杂的鼻子^[15]。此外, 电子鼻还采

作者简介: 殷飞, 男, 江南大学在读博士研究生。

通讯作者: 张晓鸣 (1965—), 男, 江南大学教授, 博士。

E-mail: xmzhang@jiangnan.edu.cn

收稿日期: 2016—06—22

用了人工智能技术,能够快速科学化、系统化进行质量检测、鉴别、判断及分析^[16],可以作为传统分析方法的补充,从宏观上进行产品质量的控制和检测,目前利用电子鼻建立清香型卷烟的质量评价标准还未见报道。

因此,本研究拟以市场公认的某品牌清香型卷烟为研究对象,采用SDE/GC—MS方法建立清香型卷烟的色谱特征指纹图谱;同时以电子鼻分析为辅,建立清香型卷烟的电子鼻雷达特征指纹图谱,以期对清香型卷烟的特色风格定位及质量控制提供重要参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

A品牌卷烟:清香型,云南红塔集团,选取20个不同的加工批次;

卷烟样品a~f:非清香型,购于烟草专卖店;

正十七烷内标:纯度 $\geq 99\%$,美国Sigma公司;

二氯甲烷:色谱纯,国药集团化学试剂有限公司;

氯化钠、无水硫酸钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 试验仪器

GC-MS:Agilent7890A-5975C型,美国安捷伦公司;

同时蒸馏萃取装置:HB-KJ型,天长市长城玻璃仪器制造厂;

旋转蒸发器:RE-5299型,上海亚荣生化仪器厂;

分析天平:BS214S型,德国Sartorius公司;

水浴锅:HH-1型,南京晓晓仪器设备有限公司;

电热套:ZNHW-II型,上海越众仪器设备有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 前处理过程 参照文献^[17],修改如下:称取烟丝样品重量为25 g(精确至0.01 g),同时蒸馏萃取结束在旋转蒸发器中旋干后,加入1 mL二氯甲烷复溶,过0.22 μm 滤膜于进样瓶中,再加入10 μL 9.98 mg/mL的十七烷内标,混匀,进GC—MS分析;

1.3.2 GC—MS分析 色谱柱:DB-5MS(J&W 122-5532; 30 m \times 250 μm \times 0.25 μm);分析条件:参照文献^[18]。

1.4 相对保留时间和相对峰面积的计算

参照文献^[17]。

1.5 指纹图谱的相似度分析

以相关系数、夹角余弦、欧氏距离及程度相似度为指标进行相似度评价。

1.6 数据处理

运用SPSS 18.0和EXCEL软件进行数据的统计分析。

2 结果与讨论

2.1 清香型卷烟SDE/GC—MS色谱指纹图谱的建立

2.1.1 内标物的确定 加入内标的目的主要是在利用组分的相对峰面积(S_r)进行一些量化数据的计算时,可以减少由前处理方法重现性和仪器精密度问题带来的误差。选择正十七烷作为内标物,在1.3.2的色谱试验条件下测定加入内

标物的样品,其保留时间为53.93 min,出峰位置、峰形、分离度和稳定性均较好,且不与样品峰重叠,可以作为该样品的内参照峰。

2.1.2 方法学的考察

(1)重复性考察:同一个清香型卷烟样品按照确定好的前处理方法进行处理后,在最优的相同的色谱条件下进行GC—MS分析,重复5次,记录总离子流图,5次重复统计有83个共有峰,利用内标物对挥发性成分进行半定量计算。然后分别对卷烟的共有峰的保留时间和物质半定量计算结果进行统计分析,见表1。计算共有峰半定量结果的相对标准偏差(RSD),由表1可知,物质峰的RSD大于10%的有8个,5%~10%的有25个,小于5%的有50个,说明该方法的重现性较好,能够满足建立指纹图谱的要求。

(2)稳定性考察:同一清香型卷烟样品按照确定好的前处理方法完成处理后,在优化好的色谱条件下进行GC—MS分析,分别于0,2,4,8,16,24 h进样,考察样品在24 h内的稳定性,见表1。计算共有峰半定量结果的RSD,结果显示物质峰的RSD大于10%的有7个,5%~10%的有26个,小于5%的有50个,表明该方法的稳定性较好,能够满足指纹图谱建立的要求。

(3)精密度考察:同一清香型卷烟样品按照确定好的前处理方法进行处理后,在优化好的色谱条件下进行GC—MS分析,对处理好的同一样品,连续GC—MS分析5次,结果见表1。结果显示物质峰的RSD大于10%的有2个,5%~10%的有39个,小于5%的有44个,说明该方法的精密度也较高,可以满足指纹图谱建立的要求。

2.1.3 清香型卷烟挥发性物质标准指纹图谱的建立 选取6个不同批次的清香型卷烟样品,按照确定好的相同前处理方法进行处理,采用GC—MS进行挥发性物质分析,结果发现6个样品具有83个共有峰(除正十七烷内标),其共有峰率为100%。计算共有指纹峰的相对保留时间和相对峰面积,并按保留时间的大小顺序列表见表2,将这83个共有色谱峰作为特征指纹峰。为了消除83个共有的挥发性物质中存在极值的影响,可以采用中位数法计算6个样品的挥发性物质的相对峰面积,将得到的中位数作为该清香型挥发性物质的标准指纹图谱。

2.1.4 清香型卷烟指纹图谱的相似度分析 为了对所构建的清香型卷烟的标准色谱指纹图谱进行稳定性及可用性分析,将来自于不同批次、销售区域不同的6个清香型卷烟样品看作以共有峰的个数为维数,以相对峰面积为对应数值的空间向量,计算比较6个样品指纹图谱与标准指纹图谱的相似度结果,见表3。

6个清香型卷烟样品的欧氏距离在12.465 9~27.175 1,相关系数在0.998 2~0.999 9,夹角余弦也在0.998 2~0.999 9,程度相似度在0.885 3~0.895 2。说明6个清香型卷烟样品的相似度较高,该清香型卷烟的标准指纹图谱的可应用性应该较强。

不同类型卷烟的风格特色一般都不相同,烟叶质量和致香成分也不相同。为了考察及验证该标准指纹图谱对清香型卷烟和其他风格卷烟的可用性和准确性,分别选取6种非

表 1 方法学考察的试验结果

Table 1 The result of methodology test

%

物质名称	精密度	重复性	稳定性	物质名称	精密度	重复性	稳定性
5-甲基糠醇	7.38	6.93	0.24	2,4-二叔丁基苯酚	6.50	5.67	2.45
苯甲醛	1.45	2.09	6.15	二氢猕猴桃内酯	8.32	6.68	3.03
苯酚	2.10	1.01	1.09	巨豆三烯酮	7.51	0.42	0.26
甲基庚烯醇	2.74	8.27	11.60	巨豆三烯酮	7.60	1.70	1.76
(E,E)-2,4-庚二烯醛	5.15	8.15	4.61	异松油烯	1.02	2.79	2.86
2-吡咯甲醛	7.24	7.62	6.01	柏木脑	4.81	1.33	1.63
2-乙基己醇	6.14	4.14	0.71	巨豆三烯酮	1.74	10.55	5.35
苯甲醇	9.00	11.96	6.70	十六烷	0.60	1.30	3.11
苯乙醛	9.40	6.53	1.00	3-羟基- β -大马酮	4.02	10.64	10.11
间甲酚	2.01	2.10	4.40	巨豆三烯酮	7.39	8.22	8.40
2-乙酰基吡咯	9.07	2.56	0.87	柠檬酸三乙酯	6.24	0.36	0.43
芳樟醇	7.09	0.24	5.53	十七醛	6.19	8.99	4.50
苯乙醇	5.80	5.57	4.23	肉豆蔻酸甲酯	1.57	1.83	0.14
烟酮	0.48	4.56	3.44	三甲基萘醌	1.45	15.76	2.10
反式薄荷酮	2.30	1.89	5.35	苯甲酸苄酯	2.72	23.71	11.07
新异薄荷醇	3.88	2.62	2.16	菲	1.69	4.26	13.81
乙基麦芽酚	4.14	3.48	1.86	肉豆蔻酸	1.46	9.11	0.40
α -松油醇	12.27	2.70	4.88	螺岩兰草酮	5.18	3.56	1.84
藏红花醛	7.75	0.99	2.55	肉豆蔻酸乙酯	1.94	3.44	2.61
十二烷	2.83	9.14	5.80	十八烷	7.85	16.89	0.36
α -紫罗烯	2.87	4.98	6.76	喇叭烯	3.06	6.51	1.33
癸醛	4.30	0.34	6.96	新植二烯	7.57	5.43	6.78
DL-香茅醇	5.83	0.46	1.97	十七三烯酸甲酯	1.74	0.60	10.08
乙基甲基马来酰亚胺	0.28	4.17	3.20	金合欢基丙酮	3.22	20.15	4.39
紫罗烯	8.37	5.92	15.57	棕榈酸甲酯	7.74	4.40	0.37
三甲基四氢萘	3.13	8.42	0.57	植物呔喃	0.94	2.64	3.57
吡嗪	7.80	1.43	1.46	棕榈酸	1.07	4.81	5.97
4-乙烯基愈创木酚	8.48	3.67	0.98	棕榈酸乙酯	6.29	0.19	6.47
去氢白菖烯	1.48	2.28	6.69	黑松醇	8.67	5.14	6.17
尼古丁	8.57	5.33	11.23	亚油酸甲酯	4.35	3.01	6.93
异丙烯基四甲基苯	5.05	5.25	0.88	亚麻酸甲酯	1.39	4.45	1.62
三乙酸甘油酯	2.96	2.00	1.79	9-十八烯酸甲酯	8.36	3.65	3.53
大马酮异构体	7.29	0.06	0.53	硬脂酸甲酯	7.38	5.12	5.45
茄酮	7.60	6.17	0.84	亚麻酸	2.95	3.37	0.04
β -大马酮	7.97	4.18	6.00	亚麻酸乙酯	0.72	2.72	9.02
二氯苯胺	6.31	11.73	8.14	油酸酰胺	6.04	6.47	0.98
α -二氢大马酮	7.63	1.90	7.92	硬脂酰胺	11.25	4.58	0.54
香叶基丙酮	7.03	7.08	0.66	二十五烷	2.28	8.62	5.33
反式- β -紫罗兰酮	2.86	6.17	9.61	二十七烷	9.88	7.61	4.69
β -紫罗兰酮环氧化物	1.04	6.10	5.95	角鲨烯	9.21	9.82	5.38
十五烷	0.92	4.42	5.28	二十八烷	3.41	0.80	1.20

表2 清香型卷烟挥发性物质标准指纹图谱

Table 2 The volatile constituents standard fingerprint of faint-scent cigarettes

序号	名称	相对保留时间	相对峰面积						中位数
			1	2	3	4	5	6	
1	5-甲基糠醇	0.161	0.137	0.153	0.177	0.223	0.178	0.182	0.177
2	苯甲醛	0.168	0.055	0.056	0.158	0.240	0.172	0.063	0.111
3	苯酚	0.192	0.218	0.211	0.184	0.187	0.238	0.188	0.200
4	甲基庚烯醇	0.199	0.030	0.028	0.037	0.041	0.043	0.042	0.039
5	(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.217	0.018	0.019	0.044	0.049	0.041	0.021	0.031
6	2-吡咯甲醛	0.218	0.044	0.040	0.034	0.066	0.077	0.032	0.042
7	2-乙基己醇	0.235	0.108	0.118	0.173	0.163	0.171	0.173	0.167
8	苯甲醇	0.240	2.148	2.440	2.451	2.904	3.245	2.798	2.624
9	苯乙醛	0.248	2.284	2.609	4.012	4.401	4.069	3.931	3.972
10	间甲酚	0.266	0.056	0.065	0.086	0.083	0.081	0.065	0.073
11	2-乙酰基吡咯	0.271	0.992	1.129	0.868	1.321	1.600	1.435	1.225
12	芳樟醇	0.314	0.657	0.727	0.931	0.934	0.861	0.848	0.854
13	苯乙醇	0.325	1.713	2.039	2.009	2.444	2.664	2.498	2.242
14	烟酮	0.363	0.156	0.155	0.213	0.200	0.203	0.156	0.178
15	反式薄荷酮	0.375	0.133	0.177	0.135	0.131	0.125	0.132	0.133
16	新异薄荷醇	0.404	0.619	0.654	0.701	0.676	0.680	0.691	0.678
17	乙基麦芽酚	0.419	0.085	0.090	0.115	0.121	0.093	0.116	0.104
18	α -松油醇	0.425	0.252	0.300	0.361	0.348	0.337	0.344	0.341
19	藏红花醛	0.427	0.197	0.275	0.321	0.325	0.310	0.340	0.315
20	十二烷	0.436	0.152	0.184	0.182	0.208	0.073	0.152	0.167
21	α -紫罗烯	0.440	0.146	0.152	0.226	0.192	0.148	0.146	0.150
22	癸醛	0.442	0.099	0.105	0.119	0.119	0.108	0.139	0.113
23	DL-香茅醇	0.468	0.265	0.342	0.346	0.348	0.434	0.346	0.346
24	乙基甲基马来酰亚胺	0.475	0.121	0.146	0.138	0.080	0.223	0.149	0.142
25	紫罗烯	0.491	0.813	0.915	1.021	0.939	0.819	0.904	0.910
26	三甲基四氢萘	0.538	0.220	0.255	0.363	0.322	0.242	0.322	0.289
27	吡啶	0.541	0.700	0.781	0.756	1.001	0.976	0.842	0.811
28	4-乙烯基愈创木酚	0.563	3.539	3.991	4.119	4.913	4.177	4.621	4.148
29	去氢白菖烯	0.575	0.287	0.421	0.321	0.331	0.353	0.334	0.333
30	尼古丁	0.597	0.214	0.278	0.327	0.804	0.119	0.151	0.246
31	异丙烯基四甲基苯	0.607	0.590	0.634	0.920	0.854	0.534	0.920	0.744
32	三乙酸甘油酯	0.612	2.212	2.568	2.359	2.928	4.218	2.789	2.678
33	大马酮异构体	0.617	0.307	0.340	0.498	0.372	0.419	0.442	0.396
34	茄酮	0.624	23.128	25.754	28.456	26.077	26.260	25.432	25.915
35	β -大马酮	0.643	16.530	18.504	21.447	20.217	19.701	20.510	19.959
36	二氯苯胺	0.667	0.184	0.201	0.225	0.266	0.201	0.201	0.201
37	α -二氢大马酮	0.676	2.349	2.617	2.882	2.960	2.576	2.660	2.639
38	香叶基丙酮	0.726	2.123	2.345	2.551	2.308	3.024	3.277	2.448
39	反式- β -紫罗兰酮	0.756	0.492	1.034	1.102	0.952	0.962	1.034	0.998
40	β -紫罗兰酮环氧化物	0.759	1.667	2.136	2.139	2.332	2.600	2.417	2.235
41	十五烷	0.773	0.227	0.224	0.188	0.200	0.104	0.188	0.194
42	2,4-二叔丁基苯酚	0.797	1.047	1.148	0.738	0.450	0.326	0.450	0.594
43	二氢猕猴桃内酯	0.802	1.230	1.384	1.240	1.880	2.628	1.453	1.419
44	巨豆三烯酮	0.841	4.281	4.761	4.950	4.980	4.932	4.598	4.847

续表 2

序号	名称	相对保留时间	相对峰面积						中位数
			1	2	3	4	5	6	
45	巨豆三烯酮	0.863	21.462	23.900	24.779	25.383	25.404	25.045	24.912
46	异松油烯	0.877	0.782	0.921	0.948	0.912	0.911	0.960	0.916
47	柏木脑	0.891	0.773	0.827	0.845	1.371	0.864	0.903	0.855
48	巨豆三烯酮	0.894	3.630	4.491	4.583	5.322	4.943	4.563	4.573
49	十六烷	0.897	0.223	0.478	0.427	0.670	0.281		0.427
50	3-羟基- β -大马酮	0.900	0.281	0.502	0.383	0.830	0.766	0.673	0.588
51	巨豆三烯酮	0.909	22.693	25.196	25.533	28.684	28.758	25.521	25.527
52	柠檬酸三乙酯	0.950	1.130	1.234	1.122	1.365	1.613	1.243	1.239
53	十七烷	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
54	十七醛	1.012	0.448	0.489	0.438	0.498	0.467	0.489	0.478
55	肉豆蔻酸甲酯	1.023	0.536	0.524	0.495	0.726	0.594	0.576	0.556
56	三甲基萘醌	1.041	0.489	0.725	0.526	0.658	0.754		0.658
57	苯甲酸苄酯	1.053	1.647	1.712	1.541	2.162	1.803	1.525	1.679
58	菲	1.054	0.829	1.106	1.117	1.186	1.358	1.122	1.119
59	肉豆蔻酸	1.064	0.822	1.787	0.465	1.290	2.207	1.729	1.510
60	螺岩兰草酮	1.080	2.737	2.946	2.742	3.798	3.892	3.493	3.219
61	肉豆蔻酸乙酯	1.091	0.687	1.221	0.660	0.879	0.878	0.879	0.879
62	十八烷	1.098	0.550	0.615	0.536	0.682	0.640	0.576	0.595
63	喇叭烯	1.109	1.416	1.740	1.105	1.759	1.637	1.759	1.688
64	新植二烯	1.139	458.591	510.494	489.122	528.214	538.404	471.929	499.808
65	十七三烯酸甲酯	1.182	1.668	1.627	1.244	1.979	1.513	1.244	1.570
66	金合欢基丙酮	1.195	3.003	3.143	2.766	3.685	3.742	3.518	3.331
68	棕榈酸甲酯	1.213	19.654	21.932	18.565	25.088	25.211	23.245	22.588
69	植物呔喃	1.246	3.779	5.099	3.395	5.345	5.152	5.565	5.126
70	棕榈酸	1.256	25.174	35.729	14.108	53.716	69.870	50.854	43.291
71	棕榈酸乙酯	1.274	5.743	6.278	4.776	7.552	6.331	5.609	6.010
72	黑松醇	1.299	1.334	1.509	1.226	2.072	2.042	2.027	1.768
73	亚油酸甲酯	1.355	5.293	7.760	4.489	7.298	7.714	7.084	7.191
74	亚麻酸甲酯	1.359	9.598	12.344	7.981	13.835	12.697	10.725	11.534
75	9-十八烯酸甲酯	1.362	0.939	3.059	1.724	2.827	1.163	1.724	1.724
76	硬脂酸甲酯	1.386	2.753	3.057	2.275	4.446	4.426	3.706	3.381
77	亚麻酸	1.394	2.890	3.796	2.422	7.086	17.714	7.045	5.421
78	亚麻酸乙酯	1.415	3.542	3.506	2.487	4.803	3.395	4.231	3.524
79	油酸酰胺	1.597	20.841	25.430	28.587	26.086	26.546	26.747	26.316
80	硬脂酰胺	1.623	2.887	3.387	4.076	3.820	7.526	3.820	3.820
81	二十五烷	1.735	0.663	0.684	1.020	1.435	0.645	0.950	0.817
82	二十七烷	1.875	1.115	1.283	0.816	1.746	2.210	1.727	1.505
83	角鲨烯	1.905	0.175	0.199	0.129	0.330	0.352	0.159	0.187
84	二十八烷	1.928	0.182	0.174	0.089	0.343	0.482	0.438	0.263
欧氏距离			19.594 2	13.500 8	27.175 1	12.465 9	20.090 4	13.582 4	
相关系数			0.999 5	0.999 8	0.998 2	0.999 9	0.998 8	0.999 7	
夹角余弦			0.999 4	0.999 8	0.998 2	0.999 9	0.998 8	0.999 7	
程度相似度			0.891 9	0.895 0	0.885 3	0.895 2	0.887 8	0.887 3	

表3 不同风格卷烟指纹图谱的相似度评价

Table 3 The similarity degree of fingerprint about different style cigarettes

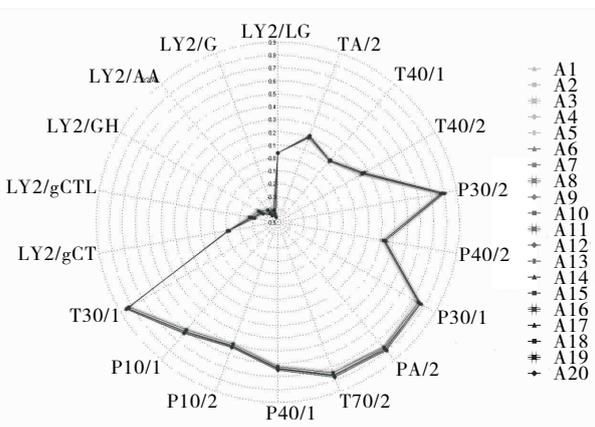
样品编号	相似度指标		
	欧氏距离	相关系数	夹角余弦
a	29.009 8	0.995 8	0.995 8
b	48.880 5	0.987 1	0.986 7
c	36.067 5	0.991 2	0.990 9
d	28.486 2	0.995 9	0.996 0
e	46.157 6	0.987 6	0.987 5
f	32.176 1	0.995 2	0.995 3

清香型的卷烟样品进行 SDE/GC—MS 分析, 计算相似度, 见表 3。通过对所选取的非清香型卷烟样品的指纹图谱相似度进行计算, 无论是相关系数、夹角余弦还是欧式距离都不在清香型卷烟指纹图谱的相似度范围内, 表明该指纹图谱可以用于判断清香型和非清香型卷烟的类别。

2.2 电子鼻雷达指纹图谱的建立

2.2.1 雷达指纹图谱分析 图 1 为上述 6 个清香型卷烟以及新增加的 12 个不同批次的清香型卷烟样品的电子鼻雷达指纹图谱。由图 1 可知, 卷烟样品 A1 到 A20 分别在 18 根传感器上的响应值变化不大, 20 个卷烟样品雷达图谱几乎完全吻合, 因此, 通过电子鼻分析可以准确快速的反映不同卷烟样品的整体风味轮廓, 宏观上可以作为评价未知样品是否属于清香型卷烟。

2.2.2 清香型卷烟雷达指纹图谱的应用 在实际应用中, 另外一种用于快速判断样品质量的评价手段是统计质量控制模型, 即利用标准样品来建立样品的统计质量控制分析 (SQC)。SQC 计算的是占样品总数量 95% 的样品分布的置信区间, 因此 SQC 图中给出的就是置信区间为 95% 计算所得到的阈值区间, 它和所测样品的分布是有关的, 对于同一样品, 如果测定值越集中则阈值区间就越小, 样品所具有的相似特性就越多。本研究将清香型卷烟样品作为质量控制的基础, 找出清香型卷烟正态分布的置信区间, 最后作出质控图判断待测卷烟是否在质量控制的范围内, 若位于可接受



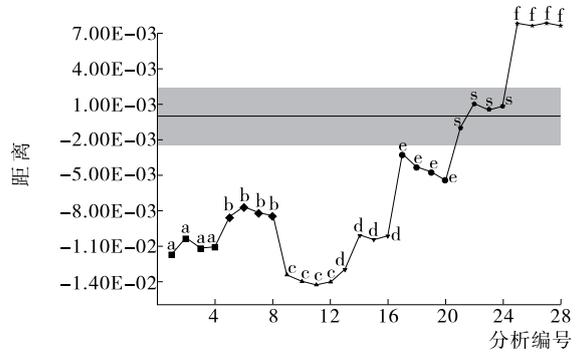
A1~A20 代表 20 个不同批次清香型卷烟

图 1 清香型卷烟的雷达指纹图谱

Figure 1 The electronic nose data of faint-scented cigarettes

阈值之外, 则被识别为风格类型异常的样品。

试验中, 以清香型卷烟样品作为标准样品建立质量控制模型, 用此 SQC 模型对 6 种非清香型卷烟进行分析, 结果见图 2。由图 2 可知, 非清香型卷烟样品 a~f 的 6 种样品都位于可接受阈值外 (投影在阴影区域之外), 此结果与消费者感官评价定位的实际情况吻合。由此可知, 可以根据 SQC 模型对清香型卷烟进行鉴定及质量控制。



s. 清香型卷烟 a~f. 6 种非清香型卷烟

图 2 清香型卷烟的 SQC 分析图

Figure 2 The SQC analyses of faint-scented cigarettes

3 结论

本试验采用 SDE/GC—MS 方法, 以中位数为指标构建了清香型卷烟挥发性物质的标准指纹图谱。通过相似度分析, 6 批次清香型卷烟样品与标准指纹图谱的相似度较高。同时又选取 6 种中国产的非清香型卷烟样品对建立的清香型卷烟标准指纹图谱进行验证, 结果表明 6 种非清香型卷烟样品的相似度值都不在清香型卷烟指纹图谱的相似度范围内, 说明该清香型卷烟的标准指纹图谱对样品判断的准确性较高。最后, 通过电子鼻分析建立了清香型卷烟的电子鼻雷达指纹图谱, 对选取的 6 种国产非清香型卷烟样品进行判断, 发现 6 种非清香型卷烟在 SQC 图中都位于可接受区域以外, 在宏观上进一步阐明清香型与非清香型卷烟的差异明显, 与相似度计算结果一致。综上表明, 清香型卷烟的 SED/GC—MS 指纹图谱和电子鼻雷达指纹图谱具有较好实用性, 能够用于辨别清香型卷烟的特征及进行质量和特色风格的稳定性控制, 具有较好的应用前景。

然而, 该标准指纹图谱仅仅对清香型卷烟的整体风格特色进行了分析, 后续研究中还需据清香型卷烟更具体的内在质量指标建立标准指纹图谱, 如香气风格、劲头等标准指纹图谱的构建等, 以期对清香型卷烟进行更深层次的质量控制。

参考文献

[1] 吴帅, 雷声, 杨锡洪, 等. 指纹分析技术及其在食品中的应用 [J]. 食品与机械, 2005, 21(1): 249-252.
 [2] 王欣. 中药指纹图谱与质量控制 [J]. 现代医药卫生, 2005, 21(15): 1 982-1 983.
 [3] 王冬梅, 白洁, 杨得坡. 色谱技术在中药指纹图谱研究中的应用 [J]. 色谱, 2003, 23(6): 572-576.

化趋势基本一致。由此说明搅拌器内所有流体温度变化趋势基本相同。由曲线变化可以看出,沿着 z 轴向上,流体温度曲线上存在两个波谷或间断位置,这是搅拌桨浆叶造成的。由于搅拌釜的底部为U型,故line3起始点的高度约为 $Z=100$ mm,同时由于line3靠近凸槽壁面,该线相对于其他两条线的温度较高。当 $Z>800$ mm时,这种现象更加明显。这与图3~4中出现的涡环基本吻合,且随着加热的进行, line3与其它两条直线之间的温差从4 K逐步减小,直至搅拌稳定后,该温差值保持着约2 K不再发生变化。

搅拌器底部的流体由于额外受到底部恒温加热壁面的影响而在所有流体中温度最高。横向比较时,除了line3(贴近凸槽壁面)之外,其余两条直线上同一高度位置上的温度差值在1 K之内,可近似认为是重合的,即搅拌器横截面上流体温度均匀性较好。纵向比较可以看出,在壁面加热流体达到10 min后,除凸槽壁面附近外,其它流体最低温度337 K,最高温度340 K,即流体温差在3 K之内,表明其内部的温度比交均匀。

4 结论

传统的加热搅拌釜在用高温蒸汽加热糖浆时易产生结垢或焦糊现象,提出一种新型强化凸槽搅拌釜,并对其强化传热特性进行研究,得出以下结论:

(1) 新型双桨叶凸槽强化搅拌釜,当该搅拌桨的转速 $N=96$ r/min,恒温壁面为358 K时,对初始温度为293 K的糖水混合物进行搅拌加热,经过10 min,糖水温度可达到337~340 K,每分钟可以升温4.4~4.7 K,该条件可以满足工艺设备加热需求。

(2) 通过对其流场和温度场分析,可以看出,靠近转子区域的流体速度较大,大多在1.2~1.6 m/s。在静子区域中,大部分流体速度较为均匀。选取的三个代表性的位置对其局部温度场分析,可得其新型搅拌釜内的温度场也比较均匀。

参考文献

- [1] LIU Xing-hong, BAO Yu-yun, LI Zhi-peng, et al. Particle image velocimetry study of turbulence characteristics in a vessel agitated by a dual rushton impeller[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, 16(5): 700-708.
- [2] KARRAY S, DRISS Z, KCHAOU H, et al. Numerical simulation of fluid-structure interaction in a stirred vessel equipped with an anchor impeller[J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2011, 25(7): 1 749-1 760.
- [3] TYAGI M, ROY S, HARVEY A D, et al. Simulation of laminar and turbulent impeller stirred tanks using immersed boundary method and large eddy simulation technique in multi-block curvilinear geometries[J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(5): 1 351-1 363.
- [4] 来永斌, 杨敏官, 高波. 板式螺旋桨搅拌槽内的流场及其流动特性[J]. 合成纤维工业, 2010, 33(2): 60-63.
- [5] 许卓, 赵恒文, 郑建坤. 立式搅拌槽中挡板结构对搅拌能耗影响的数值模拟[J]. 水电能源科学, 2013, 31(5): 162-165.
- [6] 施阳和, 赵进. 两种不同挡板的 双层浆搅拌槽三维流场数值模拟[J]. 化工机械, 2014, 41(2): 211-214.
- [7] 房关考, 王克用. 基于 sctetra 的搅拌槽挡板数目优化[J]. 上海工程技术大学学报, 2014, 28(4): 302-307.
- [8] 郭聪聪, 赵恒文, 许卓, 等. 搅拌槽内挡板对搅拌效果的数值模拟[J]. 给水排水, 2011(S1): 199-202
- [9] 杨锋苓, 周慎杰, 王贵超, 等. 非标准挡板搅拌槽内湍流流场的数值模拟[J]. 高校化学工程学报, 2012, 26(6): 952-958.
- [10] 张翠勋, 杨锋苓, 连继咏. “波纹”内壁搅拌槽内的湍流流场特性[J]. 化工进展, 2015, 34(4): 941-946.
- [11] 吴胜, 吴玉国, 许正华, 等. 运动分离偏心型食品搅拌机轨迹优化及运动仿真[J]. 食品与机械, 2013, 29(6): 102-105.
- [12] 吴玉国, 吴胜, 迟开红, 等. 搅拌器的结构设计及有限元模拟[J]. 食品与机械, 2013, 29(2): 130-132, 189.
- [13] 樊黎明, 李庆生. 双层浆搅拌槽内流动特性的 CFD 研究[J]. 食品与机械, 2016, 32(1): 84-86.
- [14] 张少坤, 尹侠. 双层浆搅拌槽内流场的数值模拟[J]. 食品与机械, 2011, 27(1): 71-73.
- [15] 史斌, 赵晓玮, 敖乐根, 等. 啤酒糖化过程糊化锅的控制[J]. 微计算机信息, 2006(34): 46-48.
- [16] 王念春. 啤酒厂糖化车间糊化锅的控制[J]. 工业仪表与自动化装置, 2001(1): 43-46.
- [17] 据处理中的应用[J]. 中国烟草学报, 2006(4): 15-19.
- [12] 廖堃, 胡纲. 气相色谱—质谱指纹图谱在甄别真假卷烟上的应用[J]. 分析测试学报, 2006(1): 22-26.
- [13] 李军, 朱苏闽, 林平. 固相微萃取—气相色谱—质谱指纹图谱鉴别仿冒品牌卷烟[J]. 烟草科技, 2002(12): 26-28.
- [14] 谢培山. 中药质量控制的发展趋势[J]. 中医药现代化, 2003, 5(3): 56-59.
- [15] MIGUEL P, LAURA E G. A 21st century technique for food control: Electronic noses[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 638(1): 1-15.
- [16] 黄星奕, 陈玮. 基于电子鼻技术的烟丝霉变检测[J]. 食品与机械, 2015, 31(4): 65-67.
- [17] 刘帅帅, 曹建敏, 邱军, 等. 南平烤烟 GC—MS 指纹图谱构建及模式识别[J]. 华北农学报, 2012, 27(S1): 18-23.
- [18] 曹建敏, 刘帅帅, 郭承芳, 等. GC/MS 指纹图谱在南平烤烟质量控制中的应用[J]. 华南农业大学学报, 2013, 34(1): 1-5.

(上接第34页)

- [4] 聂磊, 曹进, 罗国安. 中药指纹图谱相似度评价方法的比较[J]. 中成药, 2005, 27(3): 249-252.
- [5] 孙细珍. 指纹图谱技术在白酒产品质量评价中的应用[J]. 酿酒科技, 2005(10): 33-36.
- [6] 袁敏, 张铭光, 袁鹏. 热裂解色谱/质谱法研究茶叶的指纹图谱[J]. 华南师范大学学报, 2006(1): 60-64.
- [7] 陈爱明, 梁逸曾, 张良晓, 等. 烟用香精香料指纹图谱质量控制系统的构建[J]. 计算机与应用化学, 2009(3): 373-378.
- [8] 李蓉, 曹慧君, 李晓宁, 等. 烟用香精香料的气相色谱特征指纹图谱分类研究[J]. 化工时刊, 2007(8): 45-48.
- [9] 王平, 朱晓兰, 苏庆德, 等. 色谱指纹图谱分析在香精香料质量控制中的应用[J]. 化工新型材料, 2010(4): 114-116, 124.
- [10] 余苓, 张怡春, 周春平, 等. 烟丝硅烷化 GC 指纹图谱在卷烟质量判别中的应用[J]. 中国烟草学报, 2007(3): 18-20.
- [11] 余苓, 刘百战, 王美琳, 等. 指纹图谱异常指数法在烟气色谱数