

加速溶剂萃取—气质联用法测定卷烟烟丝中 39 种主要香味成分

Determination of 39 main flavor components in cigarette by ASE—GC/MS

郭磊¹ 李娟娟² 索卫国¹ 田耀伟¹ 罗娟敏¹ 徐达¹
GUO Lei¹ LI Juan-juan² SUO Wei-guo¹ TIAN Yao-wei¹ LUO Juan-min¹ XU Da¹
邵灯寅¹ 李福龙¹ 孙强¹ 蔡继宝¹ 苏加坤¹

SHAO Deng-yin¹ LI Fu-long¹ SUN Qiang¹ CAI Ji-bao¹ SU Jia-kun¹

(1. 江西中烟工业有限责任公司技术中心, 江西 南昌 330096;

2. 广东中烟工业有限责任公司技术中心, 广东 广州 510000)

(1. Research and Development Centre, China Tobacco Jiangxi Industrial Co., LTD.,
Nanchang, Jiangxi 330096, China; 2. Research and Development Centre, China
Tobacco Guangdong Industrial Co., LTD., Guangzhou, Guangdong 510000, China)

摘要:采用加速溶剂萃取—气质联用法,以二氯甲烷为溶剂,壬酸甲酯为内标,通过选择特征离子,对 15 种中国产卷烟烟丝中乙酸、3-甲基丁酸、十六酸、2-乙酰基吡咯、糠醛、糠醇、苯甲醇、苯乙醇、茄酮、 β -紫罗兰酮、植酮、巨豆三烯酮(4 个异构体)、3-羟基- β -大马酮、4-乙烯基愈创木酚、5-羟基麦芽酚、二氢猕猴桃内酯等 39 种主要香味成分进行了半定量分析。结果表明:所分析的 39 种主要香味成分的相对标准偏差为 2.25%~6.49%, β -紫罗兰酮因含量较低,测定结果相对标准偏差超过 5%,其余主要香味成分测定结果相对标准偏差均在 5%以内,方法的重复性较好。卷烟样品中的乙酸、苯甲醇、苯乙醇、2-乙酰基吡咯、十六酸甲酯、5-羟基麦芽酚、西柏三烯二醇等成分含量差异较大。该方法操作简便、选择性强、自动化程度较高,可以满足批量卷烟样品中主要香味成分的检测。

关键词:气相色谱—质谱/选择离子;加速溶剂萃取;卷烟;香味成分

Abstract: The flavor components in 15 domestic cigarettes were extracted with dichloromethane by accelerated solvent extraction (ASE), using methyl nonoate as internal standard, a method for semi-quantitative analysis of 39 main flavor components including of

基金项目:江西中烟工业有限责任公司技术创新项目(编号:赣烟工科计 2016-01)

作者简介:郭磊,男,江西中烟工业有限责任公司工程师,硕士。

通信作者:苏加坤(1981—),男,江西中烟工业有限责任公司工程师,博士。E-mail:sujiakun@126.com

收稿日期:2016—11—22

acetic acid, 3-Methylbutanoic acid, hexadecic acid, 2-acetylpyrrole, furfural, furfuryl alcohol, benzoic alcohol, phenethyl alcohol, solanone, beta-ionone, phytone, megastigmatrienones (4 isomers), 3-hydroxy- β -damascone, 4-vinyl guaiacol, 5-hydroxy maltol, dihydroactinidiolide et al. by GC/MS/SIM was developed. The results showed that the RSDs ranged from 2.25%~6.49%, the RSD of beta-ionone's determination result was over 5% for the its low content, the other components were below 5%. There was bigger difference between the content of acetic acid, benzoic alcohol, phenethyl alcohol, 2-acetylpyrrole, methyl palmitate, 5-hydroxy maltol, dihydroactinidiolide in the 15 cigarettes. The method was simple operation, sensitive and high in automation, which may be satisfied with the main flavor components detecting requirement of batch cigarettes sample.

Keywords: GC—MS/SIM; ASE; cigarette; flavor components

在关于卷烟及烟草中香味成分的研究中,普遍采用同时蒸馏萃取^[1-2](SDE)、固相微萃取^[3](SPME)等手段,结合气—质联用法对卷烟及烟草中的香味成分进行定性及半定量分析。但是同时蒸馏萃取法需要在高温下对样品进行长时间的蒸煮(2~4 h),容易导致较多副产物的产生,而固相微萃取法对操作过程要求较高,不适合大批量样品的分析。

加速溶剂萃取是 20 世纪 90 年代发展起来的技术,主要用于固体物质中待分析成分的提取,利用改变萃取溶剂的温度和压力来提高待分析物的提取效率,具有溶剂用量少、提取时间短、提取过程自动化程度高等优点^[4],近年来在环境

监测^[5-6]、农药残留^[7-8]和抗生素残留^[9]、中草药有效成分分析^[10]中得到了越来越广泛的应用。目前,已有相关研究^[11-12]采用加速溶剂萃取,结合气质联用法对烟草香味成分进行分析。考虑到烟草化学成分较为复杂,这些研究在采用全扫描模式(Scan)进行分析时存在较多的干扰,容易造成定量结果不准确。本研究拟采用加速溶剂萃取—气质联用法,通过选择特征离子,有针对性地对卷烟烟丝中的39种主要香味成分进行分析,旨在解决传统分析方法存在的前处理过程中易产生副产物、不适合批量样品检测以及分析过程干扰较多等问题。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

卷烟:15种中国产烤烟,购于江西省南昌市;

注射器:5 mL,江西三鑫医疗科技股份有限公司;

有机相滤头:0.45 μm , PTFE, 上海安谱科学仪器有限公司;

甲醇、二氯甲烷:色谱纯,美国J&T Baker公司;

壬酸甲酯:纯度99.5%,美国Acros Organics公司;

气相色谱—质谱联用仪:7890A-5975C型,美国Agilent公司;

加速溶剂萃取仪:ASE350型,美国Thermo公司;

旋转蒸发仪:Hei-Vap Precision型,德国Heidolph公司;

分析天平:BSA124S型,感量0.000 1 g,德国Sartorius公司。

1.2 样品前处理

取卷烟烟丝,粉碎,过40目筛后,待用。按照YC/T 31—1996标准测定含水率。

准确称取1.000 g烟末(精确至0.000 1 g),装入11 mL萃取池中,加入内标溶液(溶剂为甲醇,壬酸甲酯浓度为0.961 mg/mL)30 μL ,选择二氯甲烷为萃取溶剂。萃取池先在加速溶剂萃取仪的加热炉中加热5 min达到一定的萃取温度,在一定的萃取时间及萃取次数下进行萃取,萃取过程结束后,以60%的冲洗体积和60 s的氮气吹扫时间将萃取池中残留的二氯甲烷全部收集到萃取液中。萃取液(约70 mL)于旋转蒸发仪上进行浓缩,温度30 $^{\circ}\text{C}$,转速100 r/min,真空度30 kPa,浓缩至约1.0 mL,经0.45 μm 有机相滤膜过滤后,进样分析。

试验中固定萃取溶剂、萃取池加热时间、冲洗体积、吹扫时间等条件,采用单因素试验法,通过对比主要香味成分的含量,对萃取温度、萃取时间、萃取次数进行优化,设计方案见表1。

1.3 分析条件

分析柱:HP-INNOWAX石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 μm d.f.);进样方式:分流,分流比:10:1;进样量:1.0 μL ;进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;载气:氮气(99.999%),流速:1.0 mL/min;升温程序:初始温度40 $^{\circ}\text{C}$,保持3 min,以4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至250 $^{\circ}\text{C}$,保持20 min。

表1 加速溶剂萃取优化方案

Table 1 Optimization scheme of accelerated solvent extraction

萃取时间/min	萃取温度/ $^{\circ}\text{C}$	萃取次数/次
5	90	1
10	100	2
15	110	3
20	—	4

电离方式:电子轰击(EI),电离能量:70 eV,四级杆温度:150 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$,溶剂延迟时间:5.0 min。扫描方式1:Scan扫描,扫描范围:30~400 amu;扫描方式2:选择离子(SIM)扫描,各化合物的特征选择离子见表3。

2 结果与讨论

2.1 卷烟烟丝主要成分的定性分析

对所得到的总离子流图(图1),采用NIST08谱库检索并进行定性分析,选择其中匹配度较高(大于80%)的化合物作为可能的化学成分,共定性出72种化合物(表2),其中烟碱、新植二烯、十六酸等化合物的峰面积较大。

在所定性出的72种化合物的基础上,综合考虑出峰时间、定性和定量特征离子、响应强弱等因素,并参考相关文献^[2,11-13],在同样的色谱条件下,采用选择离子扫描模式(SIM),以壬酸甲酯为内标,对其中较常见的39种香味成分进行分析,特征离子见表3,选择离子流图见图2。

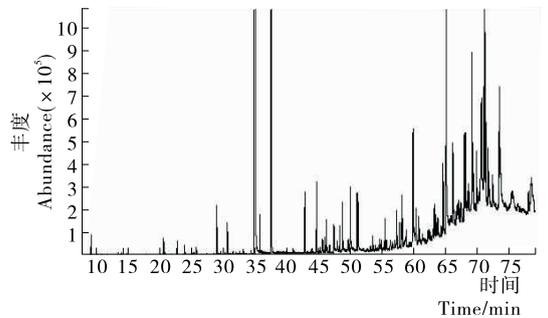


图1 卷烟烟丝加速溶剂提取物总离子流图

Figure 1 Total ion current chromatogram for the ASE extract of the tobacco cut in the cigarette

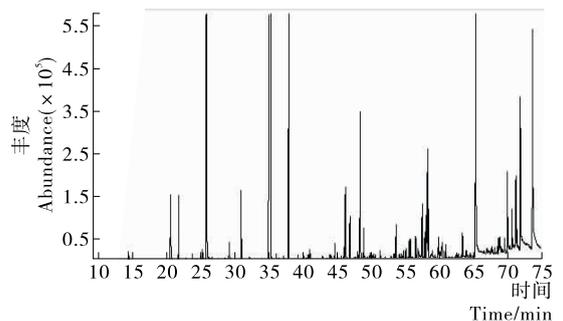


图2 卷烟烟丝中39种香味成分选择离子流图

Figure 2 Select ion current chromatograms for the 39 flavor components of the tobacco cut in the cigarette

表 2 卷烟烟丝加速溶剂提取物主要成分的定性分析结果

Table 2 The qualitative analysis results for the ASE extract of the tobacco cut in the cigarette

化合物	保留时间/min	CAS	归一化峰面积百分比/%	化合物	保留时间/min	CAS	归一化峰面积百分比/%
3-戊烯-2-醇	9.180	3899-34-1	0.029	2-吡咯烷酮	40.944	616-45-5	0.015
吡啶	9.401	110-86-1	0.001	植酮	44.076	502-69-2	0.012
反式-2-戊烯醛	10.090	1576-87-0	0.002	5-羟甲基糠醛	44.676	67-47-0	0.012
3-庚醇	11.736	589-82-2	0.002	巨豆三烯酮 A	44.702	38818-55-2	0.081
2,3-二甲基-2-己醇	13.499	19550-03-9	0.007	香叶基芳樟醇	45.274	1113-21-9	0.041
2-己醇	14.345	26549-24-6	0.014	麦思明	45.607	532-12-7	0.229
3-甲氧基-2-甲基-1-丙烯	14.869	22418-49-1	0.005	巨豆三烯酮 B	45.963	38818-55-2	0.075
乙酸	20.512	64-19-7	0.429	对乙炔基愈疮木酚	46.230	7786-61-0	0.174
糠醛	20.751	98-01-1	0.011	棕榈酸甲酯	46.873	112-39-0	0.013
2-羟基异丁酸乙酯	22.821	80-55-7	0.031	巨豆三烯酮 C	48.012	38818-55-2	0.028
丙酸	24.036	79-09-4	0.006	5-羟基麦芽酚	48.350	28564-83-2	0.246
5-甲基糠醛	24.939	620-02-0	0.014	巨豆三烯酮 D	48.839	38818-55-2	0.602
2,3-丁二醇	25.240	513-85-9	0.015	尼可他因	49.725	487-19-4	0.060
2-环戊烯-1,4-二酮	25.410	930-60-9	0.015	二氢猕猴桃内酯	49.817	15356-74-8	0.017
3-甲基-2-戊醇	25.766	565-60-6	0.009	新烟草碱	50.120	2743-90-0	0.144
4-羟基丁酸	26.833	591-81-1	0.007	法尼基丙酮	51.253	1117-52-8	0.011
糠醇	28.513	98-00-0	0.012	2-3-联吡啶	53.560	581-50-0	0.133
3-甲基-丁酸	29.168	503-74-2	0.088	3-羟基- β -大马酮	55.686	102488-09-5	0.058
茄酮	30.833	54868-48-3	0.103	2,6,10,14,18-五甲基-2,6,10,14,18-二十戊烯	57.309	75581-03-2	0.066
1,2,3-三甲基环己烷	31.967	1678-81-5	0.010	植醇	57.822	150-86-7	0.070
对甲基苯乙酮	32.161	122-00-9	0.013	9-羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮	58.140	52210-15-8	0.119
β -紫罗兰酮	33.773	85949-43-5	0.003	十八烷	60.004	593-45-3	0.436
1,5,8-三甲基-1,2-二氢萘	33.879	4506-36-9	0.007	十四酸	60.112	544-63-8	0.034
β -大马烯酮	33.982	23696-85-7	0.003	十五酸	62.706	1002-84-2	0.054
2,5,8-三甲基-1,2-二氢萘	34.190	30316-23-5	0.013	异薜环烯醇	64.393	25269-17-4	0.031
1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘	34.366	30364-38-6	0.005	二十烷	64.839	112-95-8	0.284
烟碱	35.343	54-11-5	76.732	十六酸	65.254	57-10-3	3.964
苯甲醇	36.046	100-51-6	0.028	1-二十烯	67.125	3452-07-1	0.137
4-甲基-2-亚甲基-1-(1-甲基亚乙基)-环己烷	36.446	56763-62-3	0.008	二十一烷	68.267	629-94-7	0.320
苯乙醇	37.142	60-12-8	0.013	角鲨烯	69.529	7683-64-9	0.132
新植二烯	37.850	504-96-1	7.586	二十四烷	69.344	646-31-1	0.485
<i>o</i> -烟碱	38.523	23950-04-1	0.012	十八酸	69.962	57-11-4	0.736
4,4-二甲基-2-环己烯酮	38.718	1073-13-8	0.008	油酸	70.617	112-80-1	0.957
3-(1-甲基-2-吡啶)-吡啶	38.845	19730-04-2	0.013	西柏三烯二醇	71.204	7220-78-2	0.560
2-乙酰基吡咯	39.210	1072-83-9	0.025	亚油酸	71.828	60-33-3	1.277
2,3-二氢-二甲氧基苯并呋喃	40.686	1746-11-8	0.051	亚麻酸	73.637	463-40-1	3.055

2.2 萃取条件的优化

加速溶剂萃取仪的参数设置对卷烟烟丝中香味成分的提取效率有较大影响。主要以萃取温度、时间和次数为考察因素,通过对比主要香味成分的含量,确定较为合适的萃取条件。

2.2.1 萃取时间的选择 按照 1.2 中的方法及表 1 中的试验方案,首先在萃取温度为 90 ℃,萃取次数为 2 次的条件下,考察萃取时间分别为 5, 10, 15, 20 min 时,糠醛、茄酮、

β -紫罗兰酮、2-乙酰基吡咯、5-羟甲基糠醛、巨豆三烯酮 B、二氢猕猴桃内酯、3-羟基- β -大马酮、十六酸 9 种主要香味成分含量的变化情况。考虑到各香味成分含量的差别较大,试验中以各萃取时间下 9 种主要香味成分含量与萃取时间为 10 min 时主要香味成分含量的比值进行对比。由图 3 可知,随着萃取时间的增加,主要香味成分的含量呈现逐渐升高的趋势,萃取时间为 15 min 和 20 min 时,各成分的含量差别不

表3 39种香味成分和内标的保留时间及特征选择离子[†]

Table 3 The retention times and selected ions of the 39 flavor components and internal standard

化合物	保留时间/min	特征离子(<i>m/z</i>)	化合物	保留时间/min	特征离子(<i>m/z</i>)
吡啶	9.398	52,79	巨豆三烯酮 A	44.701	190,175
乙酸	20.624	60,45	巨豆三烯酮 B	45.987	190,175
糠醛	20.755	96,95	对乙烯基愈疮木酚	46.270	150,135
壬酸甲酯(IS)	21.743	141,87	十六酸甲酯	46.873	87,227
丙酸	24.086	74,57	巨豆三烯酮 C	48.012	190,175
5-甲基呋喃醛	24.969	110,109	5-羟基麦芽酚	48.373	144,101
2-环戊烯-1,4-二酮	25.410	96,68	巨豆三烯酮 D	48.867	190,175
糠醇	28.528	98,81	二氢猕猴桃内酯	49.821	111,180
3-甲基丁酸	29.216	87,74	法尼基丙酮	51.284	136,107
茄酮	30.833	136,121	2-3-联吡啶	53.556	156,130
对甲基苯乙酮	32.180	134,119	3-羟基-β-大马酮	55.682	208,193
β-紫罗兰酮	33.770	192,177	叶绿醇	57.869	123,71
β-大马烯酮	33.980	190,121	9-羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮	58.144	208,193
苯甲醇	36.053	108,79	十四酸	60.112	228,129
苯乙醇	37.165	122,91	十六酸	65.220	256,213
2-乙酰基吡咯	39.210	109,94	十八酸	69.990	284,241
2,3-二氢-二甲氧基苯并呋喃	40.720	134,119	油酸	70.613	282,264
2-吡咯烷酮	40.960	85,42	西柏三烯二醇	71.120	245,81
植酮	44.076	58,109	亚油酸	71.810	280,109
5-羟甲基糠醛	44.686	126,97	亚麻酸	73.618	278,222

† 特征离子中前者为定量离子,后者为定性离子。

大,为节省样品前处理时间,试验中选择 15 min 为较合适的萃取时间。

2.2.2 萃取次数的选择 按照 1.2 中的方法及表 1 中的试验方案,结合萃取时间优化的结果,在萃取时间为 15 min,萃取温度为 90 °C 的条件下,考察萃取次数分别为 1、2、3、4 次时,卷烟烟丝中 9 种主要香味成分含量的变化情况。将各萃取次数下 9 种主要香味成分含量与萃取次数为 2 次时主

要香味成分含量的比值进行对比。由图 4 可知,萃取 1 次时,主要香味成分的含量明显低于多次萃取,随着萃取次数的增加,主要香味成分的含量逐渐升高。

整体上看,萃取 2 次时,仍有 β-紫罗兰酮、2-乙酰基吡咯的含量略低,萃取 3 次和 4 次时,主要香味成分的含量互有高低,但总体上比较接近,各成分的含量差别不大,试验中选择 3 次为较合适的萃取次数。

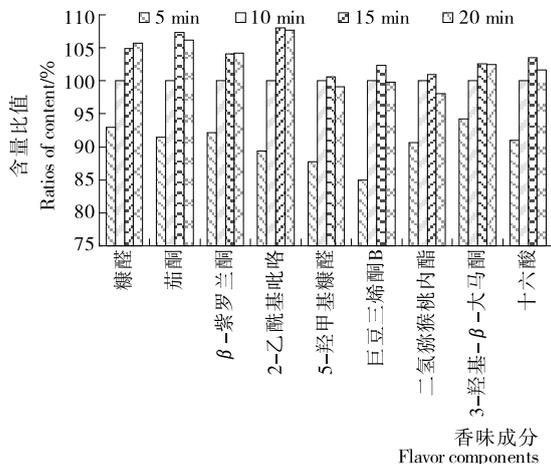


图3 萃取时间对主要香味成分含量的影响

Figure 3 Effects of the different extraction time on the contents of the main flavor components

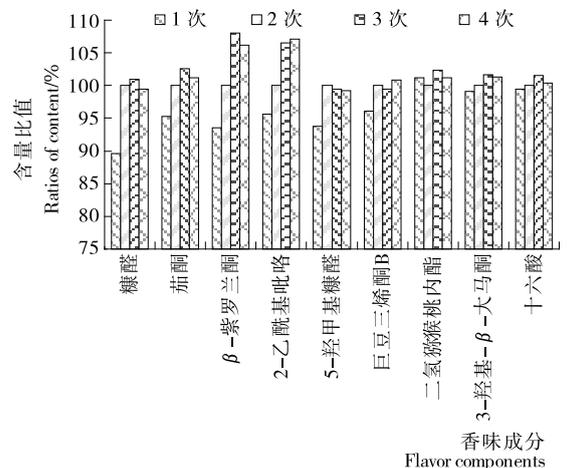


图4 萃取次数对主要香味成分含量的影响

Figure 4 Effects of the extraction times on the contents of the main flavor components

2.2.3 萃取温度的选择 按照 1.2 中的方法及表 1 中的试验方案,结合萃取时间、萃取次数优化的结果,在萃取时间为 15 min,萃取次数为 3 次的条件下,考察萃取温度分别为 90, 100, 110 °C 时,9 种主要香味成分含量的变化情况。将各萃取温度下 9 种主要香味成分含量与萃取温度为 100 °C 时主要香味成分含量的比值进行对比,由图 5 可知,不同萃取温度下主要香味成分的含量比较接近,萃取温度为 90 °C 时主要香味成分含量略低于 100 °C 和 110 °C,100 °C 和 110 °C 的

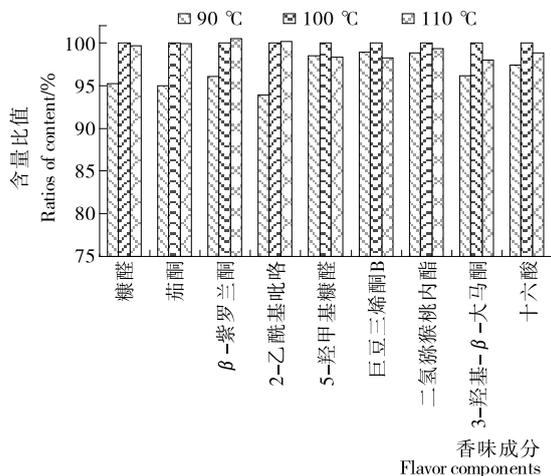


图 5 萃取温度对主要香味成分含量的影响

Figure 5 Effects of the different extraction temperature on the contents of the main flavor components

萃取温度下,主要香味成分的含量比较接近,试验中选择 100 °C 为较合适的萃取温度。

2.3 方法学考察

对于同一份烟末样品,按照前述的前处理方法平行处理 6 份,进样分析。采用内标法计算各化合物的含量,计算相对标准偏差,结果见表 4。所检测的 39 种主要香味成分的相对标准偏差为 2.25%~6.49%,其中 β -紫罗兰酮因含量较低,测定结果的相对标准偏差均超过 5%,其余主要香味成分测定结果相对标准偏差均在 5% 以内,说明检测方法的重复性较好。

2.4 卷烟样品的检测

采用所建立的加速溶剂萃取—气质联用法对 15 种中国国内烤烟型代表性卷烟(焦油释放量为 10~11 mg/支)烟丝中的 39 种主要香味成分进行了半定量分析,每个样品平行处理两次,取其平均值,分析结果见表 5。在所检测的 15 种卷烟样品中,乙酸、苯甲醇、苯乙醇、2-乙酰基吡咯、十六酸甲酯、5-羟基麦芽酚、西柏三烯二醇等成分含量的差异较大。其中,9# 和 10# 样品的乙酸含量较高,10# 和 13# 样品中苯甲醇的含量较高,10# 和 11# 样品中苯乙醇含量较高,10# 和 1# 样品中 2-乙酰基吡咯、十六酸甲酯含量较高,2# 和 15# 样品中 5-羟基麦芽酚含量较高,2# 和 5# 样品中西柏三烯二醇含量较高,其原因可能与卷烟加香加料、加工工艺、叶组配方设计等有一定关系。

表 4 39 种主要香味成分的测定值和相对标准偏差

Table 4 The determination values and RSD of the 39 main flavor components ($n=6$)

化合物	平均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对标准 偏差/%	化合物	平均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对标准 偏差/%
吡啶	0.9	4.86	巨豆三烯酮 B	23.7	3.03
乙酸	320.0	3.26	对乙烯基愈疮木酚	60.4	3.33
糠醛	14.4	4.24	十六酸甲酯	224.0	2.87
丙酸	4.5	3.46	巨豆三烯酮 C	10.8	3.88
5-甲基呋喃醛	18.7	4.81	5-羟基麦芽酚	413.0	2.52
2-环戊烯-1,4-二酮	11.2	4.43	巨豆三烯酮 D	54.2	2.92
糠醇	6.0	3.17	二氢猕猴桃内酯	22.1	4.00
3-甲基丁酸	33.2	3.07	法尼基丙酮	7.6	3.10
茄酮	85.4	3.51	2-3-联吡啶	203.9	3.28
对甲基苯乙酮	5.0	3.12	3-羟基- β -大马酮	18.1	3.37
β -紫罗兰酮	1.3	6.49	叶绿醇	35.7	3.51
β -大马烯酮	2.4	4.65	9-羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮	6.0	4.74
苯甲醇	24.3	4.38	十四酸	9.2	4.03
苯乙醇	9.4	3.71	棕榈酸	799.6	2.25
2-乙酰基吡咯	13.4	3.64	硬脂酸	158.7	3.67
2,3-二氢-2-甲氧基苯并呋喃	30.8	4.16	油酸	6.6	3.16
2-吡咯烷酮	44.6	3.73	西柏三烯二醇	26.8	3.08
植酮	8.5	3.85	亚油酸	129.0	2.36
5-羟基糠醛	18.6	4.32	亚麻酸	70.4	3.25
巨豆三烯酮 A	5.9	3.98			

表5 15种卷烟中39种主要香味成分检测结果

Table 5 The determination results of the 39 main flavor components in the 15 cigarettes

化合物	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	11#	12#	13#	14#	15#	$\mu\text{g/g}$
吡啶	0.9	1.0	1.0	1.0	0.9	1.1	1.0	1.1	1.1	1.0	1.2	0.9	1.0	1.0	0.9	
乙酸	390.4	294.6	342.0	485.2	358.3	349.9	338.9	317.3	564.8	582.4	368.0	358.3	365.7	348.1	350.2	
糠醛	10.9	12.0	11.6	10.3	11.0	10.6	12.9	11.6	11.4	12.2	11.8	11.0	11.5	14.4	12.4	
丙酸	6.4	5.6	5.9	5.8	6.6	7.6	5.3	5.0	10.0	9.6	6.5	6.7	5.1	5.1	5.2	
5-甲基呋喃醛	12.4	15.1	13.1	13.2	16.0	16.6	15.8	15.2	15.0	14.0	15.5	16.0	15.7	18.4	17.6	
2-环戊烯-1,4-二酮	9.0	8.4	11.4	8.8	6.9	7.4	8.7	10.8	12.1	12.8	8.5	6.9	8.6	11.6	9.3	
糠醇	5.8	7.6	7.1	6.7	6.0	6.8	5.6	6.0	5.7	9.7	6.3	6.0	6.8	5.6	6.6	
3-甲基丁酸	22.1	25.7	25.4	19.1	23.6	18.3	22.2	19.2	22.8	31.2	19.1	23.6	33.9	36.2	29.4	
茄酮	73.8	80.2	90.5	63.9	90.6	62.7	77.6	76.9	73.9	79.1	78.3	90.6	100.4	91.9	93.1	
对甲基苯乙酮	4.5	4.4	5.0	3.9	4.6	4.2	4.6	4.4	4.5	5.1	5.0	4.6	5.3	5.9	4.8	
β -紫罗兰酮	1.1	1.1	1.1	1.0	1.1	2.0	1.2	1.3	1.5	1.5	1.1	1.1	1.1	1.3	1.1	
β -大马烯酮	2.0	1.7	1.9	1.6	1.6	1.7	2.0	2.1	1.7	2.5	1.6	1.6	1.9	1.9	1.8	
苯甲醇	35.2	17.5	15.8	17.6	43.3	25.1	21.3	18.2	20.3	49.9	32.3	43.3	48.4	25.5	28.7	
苯乙醇	10.3	6.6	6.0	6.8	9.1	9.8	7.4	7.5	7.2	14.6	11.7	9.1	10.2	10.1	9.6	
2-乙酰基吡咯	23.8	14.8	15.3	18.2	16.7	22.3	13.7	14.9	17.9	40.0	21.8	16.7	17.1	12.3	19.8	
2,3-二氢-2-甲氧基苯并呋喃	18.7	19.0	17.0	13.2	21.5	15.8	21.6	15.7	17.1	15.1	15.2	21.5	15.9	31.1	19.7	
2-吡咯烷酮	65.3	57.5	69.3	68.4	54.0	65.8	52.3	71.4	69.9	79.8	68.1	54.0	52.4	46.7	59.6	
植酮	12.3	11.9	12.1	11.5	11.2	11.7	10.6	10.9	10.4	10.3	14.2	11.2	9.8	10.5	9.7	
5-羟甲基糠醛	15.9	17.0	18.9	13.2	19.2	12.4	17.2	15.0	15.1	15.2	15.9	19.2	20.7	19.6	18.8	
巨豆三烯酮 A	6.5	6.2	6.4	5.7	6.0	5.5	5.7	5.3	5.5	7.1	5.6	6.1	7.0	6.3	6.5	
巨豆三烯酮 B	25.7	23.8	24.8	23.0	23.5	21.6	22.5	21.5	22.1	29.2	22.2	23.5	27.7	25.3	25.8	
对乙烯基愈创木酚	53.6	64.7	57.1	53.4	66.8	48.0	56.0	41.6	36.3	52.9	47.0	66.8	73.1	62.6	61.1	
十六酸甲酯	291.5	151.1	219.8	111.0	204.8	152.5	226.7	290.1	244.4	399.4	81.5	204.8	201.7	236.2	230.2	
巨豆三烯酮 C	10.7	11.2	10.7	9.8	11.2	9.3	10.7	8.6	8.8	10.5	9.0	11.2	14.3	11.7	11.9	
5-羟基麦芽酚	392.5	562.5	442.1	466.2	397.6	480.2	476.5	385.2	384.7	462.5	483.9	397.6	454.1	403.2	487.3	
巨豆三烯酮 D	51.7	52.4	50.8	45.6	52.8	44.7	49.4	42.5	43.9	53.1	42.0	52.8	66.3	58.1	57.6	
二氢猕猴桃内酯	30.5	26.4	32.9	23.4	24.7	27.9	24.3	22.8	26.2	26.5	25.6	24.7	23.5	24.4	28.1	
法尼基丙酮	13.1	9.8	12.3	9.0	10.3	9.6	10.0	10.1	11.2	8.9	9.5	10.3	10.8	8.7	10.6	
2-3-联吡啶	200.1	207.2	233.3	221.4	198.9	214.2	200.6	205.5	191.7	207.0	225.7	198.9	241.7	221.9	243.3	
3-羟基- β -大马酮	20.2	18.8	19.6	17.3	18.6	15.2	17.0	15.6	16.5	18.4	15.7	18.6	20.6	18.5	19.3	
叶绿醇	40.0	34.5	31.7	32.4	39.8	36.2	35.8	32.7	33.0	43.1	35.7	39.8	41.2	41.0	36.0	
9-羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮	5.8	5.0	5.8	4.7	5.8	4.0	5.3	4.8	5.2	5.4	4.9	5.8	5.5	6.5	5.3	
十四酸	10.5	11.2	11.8	9.6	12.5	10.2	11.2	9.7	8.9	11.6	10.7	12.5	12.6	10.7	14.0	
十六酸	958.4	931.9	955.6	829.2	889.4	752.0	866.3	763.0	803.8	870.8	812.8	889.4	966.9	861.6	916.8	
十八酸	183.5	178.7	186.5	172.5	186.0	156.2	169.5	159.6	180.0	171.1	156.4	186.0	197.1	166.4	181.2	
油酸	9.7	8.8	8.7	8.2	9.7	7.8	7.6	7.6	8.8	8.5	8.9	9.7	10.1	7.4	8.6	
西柏三烯二醇	31.2	36.2	31.2	24.7	37.3	16.0	32.7	19.0	25.6	16.6	20.8	37.3	22.4	28.0	20.6	
亚油酸	162.6	163.3	165.1	146.2	145.2	136.4	132.1	141.3	139.9	148.8	151.6	145.2	151.2	146.3	143.9	
亚麻酸	82.0	82.9	79.6	75.0	68.5	63.6	59.9	65.0	65.2	59.9	70.2	68.5	68.3	68.2	58.5	

3 结论

以二氯甲烷为溶剂,在优化萃取温度、萃取时间以及萃取次数的基础上,以壬酸甲酯为内标,通过选择特征离子,建立了一种适合于分析卷烟烟丝中39种主要香味成分的ASE—GC—MS/SIM法,并对15种中国国产代表性卷烟进行了分析,其中乙酸、苯甲醇、苯乙醇、2-乙酰基吡咯、十六酸

甲酯等成分含量的差异较大,可能与卷烟加香加料、加工工艺、叶组配方设计等有一定关系。

本方法抗干扰能力强,重复性好,相较于同时蒸馏萃取法,样品用量少,分析时间短,可避免产生较多副产物;相较于固相微萃取法,操作简便,自动化程度高,适合大批量样品

(下转第198页)

- Membrane Extracellular Polymer[J]. Journal of Microbiology, 2010, 6: 23.
- [30] GUO Min, GAMBY S, ZHENG Yue, et al. Small molecule inhibitors of AI-2 signaling in bacteria: state-of-the-art and future perspectives for anti-quorum sensing agents[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2013, 14(9): 17 694-17 728.
- [31] 杜德燕. 副溶血弧菌生物膜及 LacZ 报告基因融合实验技术平台的建立[D]. 雅安: 四川农业大学, 2012: 46-47.
- [32] 汪映. 副溶血弧菌群体感应与调控的初步研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014: 39-41.
- [33] HE Zhi-yan, WANG Qian, HU Yue-jian, et al. Use of the quorum sensing inhibitor furanone C-30 to interfere with biofilm formation by *Streptococcus mutans* and its luxS mutant strain[J]. International Journal of Antimicrobial Agents, 2012, 40(1): 30-35.
- [34] ZHANG Kai, OU Mei-zhen, WANG W, et al. Effects of quorum sensing on cell viability in *Streptococcus mutans* biofilm formation[J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2009, 379(4): 933-938.
- [35] JAROSZ L M, OVCHINNIKOVA E S, MEIJLER M M, et al. Microbial spy games and host response: roles of a *Pseudomonas aeruginosa* small molecule in communication with other species [J]. PLoS Pathog, 2011, 7(11): e1002312.
- [36] DAVIES D G, PARSEK M R, PEARSON J P, et al. The involvement of cell-to-cell signals in the development of a bacterial biofilm[J]. Science, 1998, 280(5 361): 295-298.
- [37] GIAOURIS E, HEIR E, HÉBRAUD M, et al. Attachment and biofilm formation by foodborne bacteria in meat processing environments: Causes, implications, role of bacterial interactions and control by alternative novel methods [J]. Meat Science, 2014, 97(3): 298-309.
- [38] LIU Nancy, NOU Xiang-wu, LEFCOURT A M, et al. Dual-species biofilm formation by *Escherichia coli* O157: H7 and environmental bacteria isolated from fresh-cut processing facilities[J]. International Journal of Food Microbiology, 2014, 171: 15-20.
- [39] VAN der Veen S, ABEE T. Mixed species biofilms of *Listeria monocytogenes* and *Lactobacillus plantarum* show enhanced resistance to benzalkonium chloride and peracetic acid[J]. International Journal of Food Microbiology, 2011, 144(3): 421-431.
- [40] YAO Yong, MARTINEZ-YAMOUT M A, DICKERSON T J, et al. Structure of the *Escherichia coli* quorum sensing protein SdiA: activation of the folding switch by acyl homoserine lactones [J]. Journal of Molecular Biology, 2006, 355(2): 262-273.
- [41] 羊扬. 大肠杆菌 I 型群体感应功能研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2014: 121-125.
- [42] STURBELLE R T, DE AVILA L F D C, ROOS T B, et al. The role of quorum sensing in *Escherichia coli* (ETEC) virulence factors [J]. Veterinary Microbiology, 2015, 180(3): 245-252.
- [43] 张腾. 植物乳杆菌 HE-1 在共培养中产抑菌物质与 LuxS/AI-2 群体感应现象关系的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2014: 33-35.
- [44] 李曼, 邱健, 宋水山. 真菌中的群体感应系统[J]. 微生物学通报, 2007, 34(3): 566-568.
- [45] RAMAGE G, SAVILLE S P, WICKES B L, et al. Inhibition of *Candida albicans* biofilm formation by farnesol, a quorum-sensing molecule[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2002, 68(11): 5 459-5 463.
- [46] KRUPPA M, KROM B P, CHAUHAN N, et al. The two-component signal transduction protein Chk1p regulates quorum sensing in *Candida albicans*[J]. Eukaryotic Cell, 2004, 3(4): 1 062-1 065.
- [47] DICKINSON J R. Filament formation in *Saccharomyces cerevisiae*: a review[J]. Folia microbiologica, 2008, 53(1): 3.
- [48] BOJSEN R K, ANDERSEN K S, REGENBERG B. *Saccharomyces cerevisiae*-a model to uncover molecular mechanisms for yeast biofilm biology[J]. FEMS Immunology & Medical Microbiology, 2012, 65(2): 169-182.

(上接第 65 页)

分析。因未完全收集到所分析化合物的标准物质,本方法的回收率、主要香味成分的准确定量分析等有待于进一步开展。

参考文献

- [1] 杨斌, 白俊海. HXD 前后烟丝中烟碱及部分香味成分的变化 [J]. 烟草科技, 2006(1): 18-21.
- [2] 李晓, 姚光明, 穆林, 等. 烟叶复烤前后香味成分的变化[J]. 河南农业科学, 2010(1): 40-43.
- [3] 刘嘉莉, 文建辉, 虞苏行, 等. HS-SPME-GC/MS 法测定主流烟丝中 8 种香味成分的逐口释放量[J]. 烟草科技, 2016, 49(1): 31-37.
- [4] 邓凯芬, 任佳丽, 彭湘莲, 等. ASE/HPLC 测定纸塑包装中荧光增白剂 VBL[J]. 食品与机械, 2012, 28(3): 96-100.
- [5] 袁培耘, 陈卓, 杨成阁, 等. ASE-UPLC-PDA 法测定 PM2.5 中 16 种多环芳烃[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(2): 89-93.
- [6] 李星, 曹彦忠, 张进杰, 等. ASE-SPE/GC-MS/MS 同时测定海洋沉积物中 71 种农药残留[J]. 分析测试学报, 2013, 32(10): 1 180-1 186.
- [7] 欧阳运富, 唐宏兵, 吴英, 等. 加速溶剂萃取-在线凝胶渗透色谱-一气相色谱-质谱联用法快速测定蔬菜和水果中多农药残留 [J]. 色谱, 2012, 30(7): 654-659.
- [8] CHEN Shuo, GFRERER M, LANKMAYR E, et al. Optimization of accelerated solvent extraction for the determination of chlorinated pesticides from animal feed [J]. Chromatographia, 2003, 58(9): 631-636.
- [9] 刘思思, 杜鹃, 陈景文, 等. 加速溶剂萃取-高效液相色谱-串联质谱联用测定莱州湾海水养殖区野生鱼肌肉中 19 种抗生素及 2 种磺胺代谢产物残留[J]. 色谱, 2014, 32(12): 1 320-1 325.
- [10] 谭亮, 冀恬, 耿丹丹, 等. ASE 快速溶剂萃取与测定青海十六种高寒植物中多糖含量[J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(12): 1 992-1 999.
- [11] 朱晓兰, 黄兰, 李盼盼, 等. 加速溶剂萃取法在烟草香气分析中的应用[J]. 分析仪器, 2011(5): 13-17.
- [12] 陈玲, 李剑政, 杨文斌. 应用加速溶剂萃取法分离烟丝致香成分[J]. 分析测试学报, 2007, 26(9): 296-298.
- [13] 韦小玲, 康金玲. 管板式烘丝机工艺参数对卷烟香气的影响 [J]. 食品与机械, 2012, 28(6): 193-196.