

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2020.03.016

卷烟挥发性香气成分测定及烟丝加香工艺优化

Determination of volatile aroma components in cigarettes and optimization of flavoring process of tobacco

李 达¹ 李晓科¹ 张 涛¹ 许仁杰¹ 袁 鹏¹ 李 超²

LI Da¹ LI Xian-ke¹ ZHANG Tao¹ XU Ren-jie¹ YUAN Peng¹ LI Chao²

(1. 红云红河烟草〔集团〕有限责任公司, 云南 昆明 650231;

2. 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 云南 昆明 650024)

(1. Hongyun Honghe Tobacco [Group] Co., Ltd., Kunming, Yunnan 650231, China;

2. Technology Center of China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming, Yunnan 650024, China)

摘要:建立了一种顶空—搅拌棒固相微萃取—热脱附—气相色谱—质谱联用(HS-SBSE-TD-GC-MS)检测卷烟烟丝中11种挥发性物质的方法,将其应用于烟丝加香工艺中的参数优化,分别对样品预处理方式和热脱附操作条件进行了优化。结果表明,①在优化的试验条件下,相关系数 $R^2 > 0.998$,检出限和定量下限分别为 $0.052 \sim 0.524, 0.172 \sim 1.684 \mu\text{g/g}$;②加标回收率在 $85.2\% \sim 97.6\%$,测定结果的相对标准偏差在 $2.7\% \sim 6.0\%$;③基于该方法研究优化了加香工艺滚筒频率和风门大小参数,得出与感官评吸中香气评定一致的最佳加香工艺参数为滚筒频率 40 r/min ,风门大小 90% 。该方法灵敏度高、线性关系好,可以作为烟丝加香工艺参数优化的有效手段。

关键词:烟丝;香气成分;顶空—搅拌棒固相微萃取;热脱附;气相色谱—质谱法;加香

Abstract: A method for the determination of 11 volatile substances in cigarette cut tobacco by headspace-stirring rod solid phase microextraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SBSE-TD-GC-MS) was established. The parameters were optimized in the tobacco flavoring process, and the sample pretreatment method and thermal desorption

operation conditions were optimized. ① Under the control of the optimized experimental conditions, the correlation coefficient R^2 was higher than 0.998, and the detection limit and the lower limit of quantitation were $0.052 \sim 0.524 \mu\text{g/g}$ and $0.172 \sim 1.684 \mu\text{g/g}$, respectively; ② The spike recovery was at $85.2\% \sim 97.6\%$ and the relative standard deviation of the determination results was at $2.7\% \sim 6.0\%$; ③ Through this method, the flavoring process drum frequency and damper size were optimized as 40 r/min and 90% , respectively, and the best aroma evaluation in sensory evaluation results were obtained under the control of these conditions. The method had high sensitivity and good linearity, and could be used as an effective means to optimize the parameters of tobacco flavoring process.

Keywords: cut tobacco; volatile components; HS-SBSE; thermal desorption; gas chromatography-mass spectrometry; flavoring

卷烟的香气成分主要通过各种样品前处理方法与气相色谱—质谱相结合的方法检测。烟丝香气的挥发性成分都是依附于烟丝基质存在的,所以避免基质干扰,提高检测限,需对样品进行前处理。目前,样品前处理方法应用比较多的主要为顶空法和萃取法^[1]。顶空法又分为动态顶空法(HD)^[2]和静态顶空法(HS)^[3],用于定性分析低沸点、强挥发性成分,可避免溶剂萃取法中溶剂污染问题,并具有成本低、无环境污染等优点。萃取法分为蒸馏萃取、溶剂萃取、超临界萃取和固相微萃取(SPME)等。其中,蒸馏萃取、溶剂萃取^[4]均存在萃取溶剂污染问题,而且会对痕量分析(样品中待测组分含量低于 10^{-6} 的分析方法)产生干扰。超临界萃取需要超临界流体作为萃取剂,萃取过程对设备要求较高^[5]。SPME属于非溶剂

基金项目:红云红河烟草(集团)有限责任公司科技项目(编号:HYHH2016GY04);云南省应用基础研究计划项目(编号:2017FD048)

作者简介:李达,男,红云红河烟草(集团)有限责任公司工程师,硕士。

通信作者:李超(1985—),男,云南中烟工业有限责任公司工程师,硕士。E-mail: super88man66@126.com

收稿日期:2019-12-10

型选择性萃取法,有效避免了痕量分析中溶剂污染问题,但早期存在灵敏度不够高和回收率很低的问题^[6]。有学者^[7]发现在此基础上给搅拌棒套上聚二甲基硅氧烷橡胶管,可以得到很高的测定灵敏度和回收率,该方法即搅拌棒固相微萃取(SBSE)。SBSE自发现以来,因其具有不需要有机溶剂、测试简便、富集倍数高等优点,现已被广泛应用于食品中农药残留及挥发性成分的富集收集^[8-10]。刘汗青等^[11]应用固相微萃取—热解吸系统—气相色谱—质谱(SBSE-TDS-GC-MS)处理并测定了烟草中表香挥发性成分。该方法需要加入蒸馏水、加热、不断搅拌及去除基体效应的相关操作,操作相对较为繁琐。

为避免基体效应同时简化试验操作步骤,试验拟在SBSE-TDS-GC-MS基础上引入静态顶空萃取模式,将HS-SBSE用于烟丝样品前处理萃取,通过热解析方式解析,再经气相色谱—质谱检测,以期建立一种操作简单,灵敏度高和回收率高测定卷烟香气挥发性成分的方法。并将该方法应用于加香工艺中的参数优化,为探求和完善香烟嗅感和加香工艺的选择提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂及仪器

1.1.1 材料及试剂

材料:同一主力品牌规格M的中国市售卷烟成品烟丝样品,不同加香工艺下烟丝样品,A集团工艺质量部;

萘内标:美国Sigma公司;

乙酸丙酯、丙二醇甲醚、2-甲基丁酸-3-甲基丁酯、2-乙基己基乙酸酯、乙酸、长叶烯、丙二醇、戊二酸二甲酯、苯醇、2,6-二叔丁基对甲酚、3-乙酰基吡咯 11种卷烟挥发性成分标准品:美国Sigma公司;

固相萃取搅拌棒:Gerstel Twister 搅拌棒(长20 mm,厚0.5 mm),德国Gerstel公司;

气相色谱柱:HP-INNOWAX型(60 mm×0.25 mm×0.25 μm),美国安捷伦科技公司。

1.1.2 仪器与设备

气相色谱—质谱联用仪:PerkinElmer Clarus 600型,美国PerkinElmer公司;

热脱附仪:PerkinElmer Turbo Matrix300型,美国PerkinElmer公司;

分析天平:CP225D型,德国Sartorius公司。

1.2 试验方法

1.2.1 内标物的选择 由于研究对象具有挥发性,采用外标法定量误差较大,因此选择内标法定量,并以香精香料检测常用的低毒萘作为内标进行定量^[12]。

1.2.2 标准溶液的配制 准确称取5.00 g萘,置于50 mL容量瓶中,用无水乙醚稀释并定容,配制质量浓度为100.0 g/L的内标储备液;移取0.100 mL内标储备液

于10 mL容量瓶中,用无水乙醚稀释并定容,配制质量浓度为1 000 mg/L的内标标准工作液。上述所有溶液均于4℃冰箱中保存,使用前恢复至室温。

1.2.3 样品前处理 搅拌棒在使用前放入TDS热脱附管中老化。在室温下,精确称取烟丝样品90.0 g,置于小烧杯中,并加入0.4 mL的内标标准工作液萘,之后立即取一个杯内底固定有固相萃取搅拌棒(通过大烧杯外的磁铁进行固定)的大烧杯倒扣在装有烟丝的小烧杯上,并进行密封,吸附时间为120 min。相对于传统的搅拌手段,该法能有效避免成品烟丝在传统高速搅拌下的破壁效应,使萃取到的挥发性成分更准确。其中,为了确定最佳烟丝量,分别取4种烟丝样品30.0,50.0,70.0,90.0和110.0 g按1.2.2、1.2.4和1.2.5的试验条件,通过检测11种目标物含量,最终得到最优试验条件;为了确定最佳吸附时间,分别取4种吸附时间60,80,100,120,140 min按1.2.2、1.2.4和1.2.5的试验条件,通过检测11种目标物含量最高的2-乙基己基乙酸酯含量,最终得到最优试验条件。

1.2.4 热脱附操作条件 吸附结束后,将固相萃取搅拌棒放入玻璃脱附管中部,以便使其均匀加热,进而达到样品完全解吸。样品脱附管温度180℃,冷阱捕集温度-20℃,热解吸温度260℃,阀温度190℃,传输线温度200℃,脱附时间3 min,进口分流流速10 mL/min,出口分流流速10 mL/min。其中,为了确定热脱附操作条件最优条件,选用L₉(3⁴)表对进热解吸温度、样口冷聚焦温度和解吸时间进行正交分析,通过检测11种目标物含量最高的2-乙基己基乙酸酯含量,最终得到最优试验条件。

1.2.5 气相色谱—质谱检测条件

(1) 气相色谱条件:采用HP-INNOWAX气相色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm),进样口温度250℃,分流进样,载气为氦气(99.99%),流速1 mL/min,程序升温为50℃保持1 min,然后以5℃/min升温至200℃,保持10 min。

(2) 质谱条件:EI⁺离子源;电压70 eV;离子源温度180℃,传输线温度250℃;溶剂延迟5 min。

1.2.6 定性分析 利用GC-MS联机,将作为检测器的质谱和气相色谱联用,将未知物的图谱与NIST Library相比较,选取匹配度>85%的作为初步鉴定结果,之后分别通过<https://webbook.nist.gov/chemistry/>搜索初步鉴定结果的科瓦茨保留指数,与计算结果相比较,最终确定成分。

1.2.7 定量分析 由于挥发性组分的含量与其色谱峰面积呈正比,所以可以通过内标的质量、内标色谱峰面积和被测组分的色谱峰面积,得到被测组分质量,实现定量分析。并按式(1)计算挥发性组分的含量。

$$X_n = \frac{M_i \times A_n}{m \times A_i} \quad (1)$$

式中:

- X_n ——第 n 种挥发性组分的含量, $\mu\text{g/g}$;
- M_i ——加入的内标的质量, μg ;
- A_n ——第 n 种挥发性组分的色谱峰面积;
- A_i ——内标的色谱峰面积;
- m ——试验称取的烟丝或烟末的质量, g 。

1.2.8 样品的感官评价 分别取 8 种工艺条件下生产的 30 个卷烟样品, 将卷烟样品在恒温恒湿箱中平衡 48 h。由 A 集团工艺质量部, 组织持有相关证件的呼吸人员 8 名, 根据 GB 5606.4—2005 对 8 组正交试验样品进行感官呼吸中的香气进行评价。

1.2.9 科瓦茨保留指数(KI 值)测定 取正构烷烃混标标准品按 1.2.2、1.2.4 和 1.2.5 的试验条件分析, 记录每个正构烷烃标准品出峰的保留时间, 采用保留指数的线性升温公式[式(2)]计算各挥发性组分的 KI 值。

$$KI = \left(n + \frac{t_x - t_n}{t_{n+1} - t_n} \right) \times 100, \quad (2)$$

式中:

- KI——科瓦茨保留指数;
- n ——正构烷烃碳原子个数;

t_x ——被分析组分流出色谱的保留时间, min;

t_n ——碳原子为 n 的正构烷烃混标标准品流出峰的保留时间, min;

t_{n+1} ——碳原子为 $n+1$ 的正构烷烃混标标准品流出峰的保留时间, min。

2 结果与分析

2.1 卷烟香气组分的定性和定量分析

在同样的色谱条件下, 以萘为内标, 对分离得到 11 种挥发性组分进行分析, 色谱图见图 1。综合考虑出峰时间、定性和定量特征离子、响应强弱等因素, 对 11 种化合物成分进行定性分析, 并结合 1.2.7 的定量计算公式得到卷烟香气组分内标法相对定量结果, 见表 1。从表 1 可以看出, 样品含有大量的酯类和酸类化合物, 同时还含有少量醚类和酮类化合物, 这些化合物都是特征香气的物质, 能部分反映该烟丝的香气特点。

2.2 前处理参数的选择

2.2.1 样品量的选择 4 种烟丝样品 30.0、50.0、70.0、90.0 和 110.0 g 下 11 种目标物的检测结果见表 2。结果表明, 样品量 ≥ 70.0 g 时才能同时检出 11 种目标物。样品量为 110.0 g 时, 基质效应较大, 2-甲基丁酸-3-甲基丁酯、3-乙酰基吡咯、2-乙基己基乙酸酯等目标物的测定含

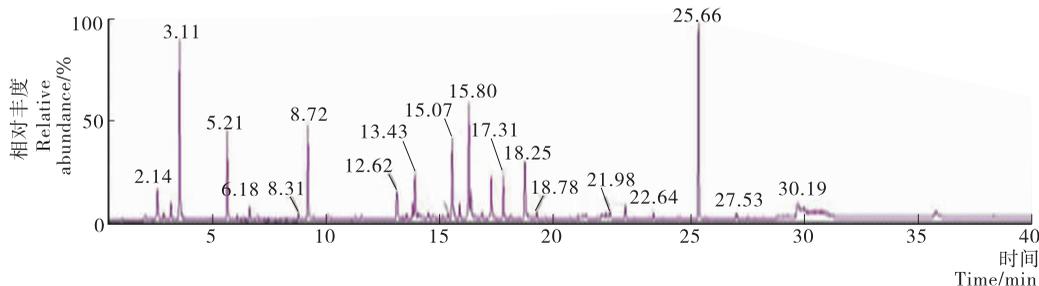


图 1 云烟某品牌卷烟主流烟气成分色谱图

Figure 1 Chromatogram of mainstream smoke components of a cigarette brand of Yunyan

表 1 云烟某品牌中部分香气组分内标法相对定量结果

Table 1 Relative quantitative results of some aroma components in a brand of Yunyan

物质名称	保留时间/min	Kovats 保留指数	计算保留指数	含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
乙酸丙酯	3.11	669	665.5	0.251
丙二醇甲醚	5.21	673	670.2	1.322
2-甲基丁酸-3-甲基丁酯	8.31	1 076	1 056.7	7.354
2-乙基己基乙酸酯	8.72	1 144	1 142.5	13.818
乙酸	12.62	1 437	1 425.2	0.461
长叶烯	15.07	1 550	1 543.3	0.351
丙二醇	15.80	1 589	1 572.8	0.095
戊二酸二甲酯	18.25	1 699	1 709.6	0.385
萘(内标)	18.78	—	—	—
苯醇	21.98	1 885	1 859.2	4.255
2,6-二叔丁基对甲酚	22.64	1 927	1 952.9	1.295
3-乙酰基吡咯	25.06	—	—	11.334

量反而有所降低,当样品量达到 90.0 g 时,不仅能同时检出 11 种目标物,基质效应较小,而且相比于样品量 70.0 g 时所测定的目标物含量高,峰形对称,适合定量分析。综合考虑,选择样品量为 90.0 g 作为最优条件。

表 2 不同样品含量下检测结果

Table 2 Test results under different sample contents

样品量/g	乙酸丙酯/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	丙二醇甲醚/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	2-甲基丁酸-3-甲基丁酯/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	2-乙基己基乙酸酯/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	乙酸/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	长叶烯/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
30	—	0.432	2.425	4.517	—	0.121
50	0.131	0.755	4.031	7.525	0.261	0.183
70	0.192	0.984	5.615	10.623	0.374	0.284
90	0.251	1.322	7.354	13.818	0.461	0.351
110	0.261	1.353	6.521	13.332	0.534	0.394

样品量/g	丙二醇/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	戊二酸二甲酯/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	苯醇/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	2,6-二叔丁基对甲酚/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	3-乙酰吡咯/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
30	—	0.135	0.138	0.425	3.878
50	—	0.225	2.317	0.737	6.149
70	0.084	0.314	3.355	1.124	8.524
90	0.095	0.385	4.255	1.295	11.334
110	0.106	0.457	5.025	1.122	10.592

2.2.2 平衡时间的选择 由表 2 可知,2-乙基己基乙酸酯的含量为 11 种目标物中最高,为了更便捷实现对前处理参数的合理优化,只对 2-乙基己基乙酸酯进行分析。在 1.2.2、1.2.4 和 1.2.5 的最优试验条件下,考察了不同平衡时间下 2-乙基己基乙酸酯峰的强度变化。平衡时间为 60,80,100,120,140 min 下的 2-乙基己基乙酸酯峰强度,见图 2。从图 2 可知,随着平衡时间的增加,2-乙基己基乙酸酯峰强度呈现先增加后几乎不变的规律。平衡时间为 140 min 下的 2-乙基己基乙酸酯峰强度与 120 min 下的乙基己基乙酸酯峰强度几乎不变,因此,选择 120 min 的平衡时间为最优条件。

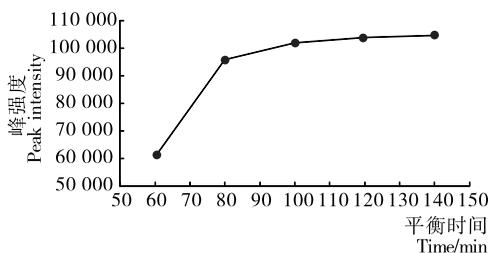


图 2 不同平衡时间下 2-乙基己基乙酸酯的峰强度

Figure 2 Peak intensity of 2-ethylhexyl acetate at different equilibrium times

2.3 热脱附操作条件的优化

进热解吸温度、样口冷聚焦温度和解吸时间是影响萃取棒上所吸附的样品能否实现完全解吸和试验结果准确性的重要因素。根据以往试验经验和相关文献^[11-12],确定正交优化试验因素及水平取值见表 3。以 2-乙基己基乙酸酯峰的强度为被测物质,选用 $L_9(3^4)$ 表进行优化试验。

表 3 正交优化试验因素及水平取值

Table 3 Factors and levels of orthogonal optimization test

水平	A 样口冷聚焦温度/ $^{\circ}\text{C}$	B 进热解吸温度/ $^{\circ}\text{C}$	C 解吸时间/min
1	-30	240	2
2	-20	260	3
3	-10	280	4

表 4 正交优化试验方案及结果

Table 4 Orthogonal optimization test scheme and results

试验组号	A	B	C	2-乙基己基乙酸酯峰的强度
1	1	1	1	91 269
2	1	2	2	96 174
3	1	3	3	95 436
4	2	1	2	97 569
5	2	2	3	102 215
6	2	3	1	94 120
7	3	1	3	77 952
8	3	2	1	91 369
9	3	3	2	86 425

k_1	94 293	88 930	92 252	
k_2	97 968	96 586	93 389	
k_3	85 248	91 993	91 867	
R	12 719	7 656	1 521	

从表 4 可知,冷聚焦温度对试验结果影响最大,其次为热解吸温度和解吸时间,最佳工艺组合为 A₂B₂C₂,即在 260 ℃下,脱附 3 min、-20 ℃的冷聚焦温度为最优热脱附操作条件。在最佳工艺参数,2-乙基己基乙酸酯的强度达到最大值,为 104 098。

2.4 方法学评价

2.4.1 标准曲线、检出限与定量下限 采用内标法进行定量分析,以各目标化合物的浓度为横坐标,各目标化合

物与内标物的峰面积比为纵坐标建立标准曲线,求得线性范围、线性回归方程和相关系数。在基体中进行添加回收试验,在优化的试验条件下,分别按 3 倍信噪比(S/N)和 10 倍信噪比(S/N)计算 11 种目标物的检出限(LOD)及定量限(LOQ)。结果表明,11 种化合物的相关系数均大于 0.998,检出限和定量下限分别为 0.052 7~0.524,0.172~1.684 μg/g。各组分的线性范围、回归方程、相关系数、检出限和定量下限如表 5 所示。

表 5 方法评价结果

Table 5 Method evaluation result

组分	线性范围/(mg·mL ⁻¹)	回归方程	R ²	LOD/(μg·g ⁻¹)	LOQ/(μg·g ⁻¹)
乙酸丙酯	0.019 7~0.727	Y=0.624 5X-0.084 2	0.999 5	0.092 1	0.283
丙二醇甲醚	0.025 6~0.621	Y=0.675 9X-0.067 5	0.999 3	0.102	0.316
2-甲基丁酸-3-甲基丁酯	0.027 5~0.665	Y=0.729 2X-0.038 4	0.999 6	0.135	0.435
2-乙基己基乙酸酯	0.074 5~1.572	Y=1.124 5X-0.192 4	0.999 4	0.524	1.684
乙酸	0.025 4~0.821	Y=0.985 2X-0.066 5	0.999 5	0.161	0.512
长叶烯	0.016 8~0.584	Y=0.752 3X-0.045 2	0.998 5	0.112	0.351
丙二醇	0.021 5~0.670	Y=0.892 2X-0.034 2	0.999 5	0.052 7	0.172
戊二酸二甲酯	0.022 5~0.542	Y=0.595 4X-0.087 4	0.999 6	0.124	0.401
苯醇	0.023 5~0.842	Y=0.852 1X-0.054 2	0.999 5	0.105	0.342
2,6-二叔丁基对甲酚	0.035 6~0.752	Y=0.762 4X-0.028 9	0.999 6	0.185	0.574
3-乙酰基吡咯	0.089 5~1.275	Y=0.659 4X-0.012 4	0.998 7	0.482	1.512

2.4.2 回收率与精密度 采用标准加入法,选取 6 个样品作为空白样品,在高、中、低 3 种不同浓度水平(2.5, 20.0, 37.5 μg/mL)上,重复进行 6 次加标回收率试验,回收率和精密度试验结果见表 6。结果表明,11 种目标产物平均加标回收率在 85.2%~97.6%,测定结果的相对

标准偏差在 2.7%~6.0%,说明该方法具有较高的准确度和精密度,能够满足定量分析的要求。

2.4.3 方法的重现性 为了考察方法的重现性,分别称量同一样品相同质量 12 份,在上述确定的优化试验条件下进行测定,结果如表 7 所示。试验结果表明,11 个组分的峰面积的相对标准偏差(RSD)最大的是丙二醇,为 10.3%;最小的是 3-乙酰基吡咯,为 3.5%。平均值为 5.6%,说明该试验方法具有良好的重现性。

表 6 回收率与精密度结果[†]

Table 6 Recovery and precision results

组分	回收率/%	精密度/%
乙酸丙酯	85.2	2.8
丙二醇甲醚	91.2	3.8
2-甲基丁酸-3-甲基丁酯	97.4	6.0
2-乙基己基乙酸酯	96.9	5.9
乙酸	86.4	2.7
长叶烯	93.5	4.5
丙二醇	85.8	2.9
戊二酸二甲酯	90.5	4.2
苯醇	89.2	5.1
2,6-二叔丁基对甲酚	92.4	5.3
3-乙酰基吡咯	97.6	5.8

[†] 丙二醇甲醚、2-甲基丁酸-3-甲基丁酯、2-乙基己基乙酸酯、苯醇、2,6-二叔丁基对甲酚、3-乙酰基吡咯的高、中、低 3 种浓度分别为 2.5, 20.0, 37.5 μg/mL。乙酸丙酯、乙酸、长叶烯、丙二醇和戊二酸二甲酯的高、中、低 3 种浓度分别设定为 0.125, 0.750, 1.500 μg/mL。

2.5 卷烟加香工艺参数的优化

加香工艺参数主要有滚筒频率和风门大小,在确保含水率在符合工艺要求的情况下,以挥发性成分总量为指标,每个因素设置 4 个水平,制定出试验设计表如表 8 所示,结果如表 10 所示。

由表 9 可知,当滚筒频率为 40 r/min,风门大小为 90%时,挥发性成分总量最大。其中乙酸丙酯、2-甲基丁酸-3-甲基丁酯、2-乙基己基乙酸酯、戊二酸二甲酯等酯类均达到最大值。这些成分能够增加卷烟香气,减少抽吸时的刺激性和干燥感,对卷烟质量有重要影响。酸类如可以调节烟草酸碱度调和烟草香味的乙酸,也是在滚筒频率为 40 r/min,风门大小为 90%时含量达到最大值,达到 0.526 μg/g。值得注意的是,在试验序号 1 和 2 中,即滚筒频率为 30 r/min,风门大小为 85%和 95%时,丙二醇含量低于检测值,未检出。推测原因为:滚筒频率为 30 r/min时,烟丝存在相互叠加或结块现象,存在不均匀

表 7 重现试验结果

Table 7 Reproduce experimental results

 $\mu\text{g/g}$

组分	试验序号						
	1	2	3	4	5	6	7
乙酸丙酯	3 215	3 010	2 981	3 157	3 361	3 610	3 542
丙二醇甲醚	19 464	19 375	18 579	19 287	18 402	19 994	20 171
2-甲基丁酸-3-甲基丁酯	54 978	55 383	58 165	52 095	53 107	53 107	55 130
2-乙基己基乙酸酯	106 108	107 086	107 575	100 730	102 686	108 553	106 597
乙酸	9 281	10 009	11 010	9 372	9 736	10 191	112 83
长叶烯	2 181	2 311	2 071	2 325	2 191	2 265	2 365
丙二醇	1 427	1 536	1 514	1 473	1 739	1 881	1 529
戊二酸二甲酯	2 973	2 936	3 018	2 942	3 159	3 252	3 418
苯醇	51 487	48 704	51 951	49 261	51 487	53 807	54 734
2,6-二叔丁基对甲酚	7 294	8 050	7 791	7 560	7 630	7 700	7 945
3-乙酰基吡咯	128 947	130 603	142 963	135 190	139 523	134 171	132 260

组分	试验序号					RSD/%
	8	9	10	11	12	
乙酸丙酯	2990	3 668	2 981	2 952	3 539	8.6
丙二醇甲醚	19 110	18 933	20 525	17 871	18 402	4.1
2-甲基丁酸-3-甲基丁酯	63 728	59 682	55 636	55 231	58 165	5.8
2-乙基己基乙酸酯	110 509	99 752	109 531	98 774	10 7673	3.7
乙酸	10 464	10 009	9 554	9 827	10 737	6.3
长叶烯	2 391	2 307	2 345	2 043	2 421	5.4
丙二醇	1 514	1 851	1 816	1 533	1 461	10.3
戊二酸二甲酯	3 238	3 322	3 299	3 125	3 364	5.4
苯醇	54 734	47 313	52 879	51 487	5 0467	4.5
2,6-二叔丁基对甲酚	8 064	7 770	7 350	8 155	7 245	4.0
3-乙酰基吡咯	142 963	134 171	138 248	139 650	131 432	3.5

表 8 试验设计表

Table 8 Test design table

序号	滚筒频率/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	风门大小/%	序号	滚筒频率/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	风门大小/%
1	30	85	5	40	80
2	30	95	6	40	90
3	35	85	7	45	80
4	35	95	8	45	90

表 9 试验结果

Table 9 Experiment results

 $\mu\text{g/g}$

组分	试验序号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
乙酸丙酯	0.195	0.201	0.225	0.235	0.251	0.262	0.228	0.232
丙二醇甲醚	1.102	1.154	1.258	1.287	1.322	1.452	1.284	1.294
2-甲基丁酸-3-甲基丁酯	6.598	6.621	7.105	7.152	7.354	7.384	7.415	7.384
2-乙基己基乙酸酯	12.521	12.340	13.541	13.754	13.818	14.152	12.525	13.125
乙酸	0.382	0.367	0.421	0.435	0.461	0.526	0.392	0.412
长叶烯	0.295	0.304	0.315	0.324	0.351	0.387	0.309	0.321
丙二醇	—	—	0.087	0.088	0.095	0.102	0.089	0.920
戊二酸二甲酯	0.324	0.354	0.352	0.362	0.385	0.394	0.335	0.351
苯醇	3.569	3.450	4.015	4.024	4.255	4.185	4.087	4.105
2,6-二叔丁基对甲酚	1.014	1.054	1.192	1.201	1.295	1.358	1.065	1.121
3-乙酰基吡咯	9.524	9.671	10.524	10.625	11.334	11.856	10.524	10.857
合计	35.524	35.516	39.035	39.487	40.921	42.058	38.253	40.122

和蓬松度不够,进而导致加香不均匀,可能部分烟丝加香量较少,导致未检出。结合表 8 可知:当滚筒频率 > 40 r/min 之后,所有挥发性成分均下降。其原因可能是,滚筒转动频率较高时,驻留时间不够,导致某些成分无法长时间驻留在烟丝上。风门大小过大或者过小均不利于挥发性成分总量。可能风门大小过小,排潮能力降低,含水率上升,香味可能不容易透发。风门大小过大,含水率过低,后续工艺过程可能导致挥发性成分的散失。因此,综合考虑各种因素,滚筒频率 40 r/min,风门大小为 90% 时为最优加香工艺参数。

为了使检测数据与感官评吸结果进行对比,由 A 集团工艺质量部,组织持有相关证件的评吸人员 8 名,根据 GB 5606.4—2005 对 8 组样品进行感官评吸。发现同样是滚筒频率为 40 r/min,风门大小为 90% 时,其香气得分最高。因此 HS-SBSE-TD-GC-MS 法可以作为检测卷烟香气的有力技术手段。

3 结论

试验建立了一种运用顶空—搅拌棒固相微萃取—热脱附—气相色谱—质谱联用技术测定卷烟香气中挥发性物质的检测方法,该方法相对已有文献^[5-6,11]报道的方法具有操作简便、灵敏度高、线性关系好,并有效避免了基体效应、痕量分析中溶剂污染问题等优点,且能用于卷烟香气中 11 种挥发性物质的检测,在此基础上研究并优化了加香工艺参数,确定了最优加香工艺参数为滚筒频率 40 r/min,风门大小为 90%。在今后的研究中可以拓宽该检测方法的使用范围,对卷烟其他工艺过程进行分析,以期确定为其他卷烟生产的最佳工艺参数提供参考。

参考文献

[1] 曹琳,秦利霞,康诗钊,等. 香精香料的常见检测方法综

述[J]. 广州化工, 2017(21): 26-29.

- [2] 刘百战,高芸. 固相微萃取气相色谱/质谱分析梔子花的头香成分[J]. 色谱, 2000(5): 452-455.
- [3] 王昊阳,郭寅龙,张正行,等. 自动化静态顶空—气相色谱—质谱对天然香精中挥发性化学成分的快速分析[J]. 分析测试学报, 2004, 23(1): 9-13.
- [4] 郭磊,李娟娟,索卫国,等. 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[J]. 食品与机械, 2017, 33(2): 60-65.
- [5] 黄曼艳,陈森林,陶红,等. 烟叶中致香成分前处理与检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(9): 2 072-2 079.
- [6] 刘百战,张映,孙磊,等. 卷烟烟丝香气成分的固相微萃取—气相色谱—质谱法分析[J]. 分析测试学报, 2000, 19(4): 28-31.
- [7] 王立,汪正范. 色谱分析样品处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 148-159.
- [8] VASILE-SIMONE G, CASTRO R, NATERA R. Application of a stir barsorptive extraction method for the determination of volatile compounds in different grape varieties[J]. J Sci Food Agric, 2017, 97(3): 939-948.
- [9] NGUYEN K T, RYU D. Development of a stir barsorptive extraction method for analysis of ochratoxin A in beer[J]. J Aoac Int, 2014, 97(97): 1 092-1 096.
- [10] BICCHI C, CORDERO C, IORI C, et al. SBSE-GC-ECD/FPD in the analysis of pesticide residues in passiflora alata dryander herbal teas[J]. J Agric Food Chem, 2003, 51(1): 27-33.
- [11] 刘汗青,金诚,杨新周,等. SBSE-TDS-GC-MS 测定烟草表香挥发性和半挥发性成分[J]. 化学试剂, 2011, 33(8): 723-726.
- [12] 蒋举兴,夏启东,段焰青,等. 卷烟香精香料中 23 种加香物质的气相色谱质谱法检测[J]. 食品工业, 2013, 34(9): 221-223.

(上接第 83 页)

对对现有规定和实例的分析,尝试提出粗浅看法。请求权基础的明晰能起到指明民众选择案由和最佳最恰当诉讼请求的作用,冲突规则的确定能让消费者和受害方各行其权并行不悖,责任双方主体得以廓清能让行权方和责任方各得其所等。此外,还有损失界定上的争议、食品安全标准尤其是标签对于食品安全意义的判断标准上的争议^[7]等仍需继续研究,在实践推动下食品消费惩罚性赔偿责任立法也将逐步完善。

参考文献

[1] 刘大洪,段宏磊. 消费者保护领域惩罚性赔偿的制度嬗变与未

来改进[J]. 西北政法大学学报: 法律科学, 2016, 34(4): 114-123.

- [2] 张红. 侵权责任之惩罚性赔偿[J]. 武汉大学学报: 哲学社会科学版, 2020, 73(1): 89-101.
- [3] 应飞虎. 禁止抑或限制: 知假买假行为规制研究[J]. 法学评论, 2019, 37(4): 63-78.
- [4] 吉丽颖. 法经济学视角下中国食品安全事件的规制维度[J]. 食品与机械, 2018, 34(12): 63-66.
- [5] 岳业鹏. 也谈惩罚性赔偿[N]. 检察日报, 2019-06-05(007).
- [6] 李长健,鲁爱蓉. 食品安全法中惩罚性赔偿制度的适用与完善[J]. 食品与机械, 2018, 34(10): 60-62, 201.
- [7] 唐郢. 食品领域惩罚性赔偿司法适用研究[J]. 法律适用, 2019(8): 50-60.