

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2021.06.015

加热卷烟气溶胶中香气成分的 GC-MS/MS 同时测定和比较

Determination and comparison of aroma components in different heated
cigarette aerosols by GC-MS/MS

司晓喜^{1,2} 向本富^{1,2,3} 蒋薇^{1,2} 刘志华^{1,2} 杨晨^{1,2,3}

SI Xiao-xi^{1,2} XIANG Ben-fu^{1,2,3} JIANG Wei^{1,2} LIU Zhi-hua^{1,2} YANG Chen^{1,2,3}

朱瑞芝^{1,2} 张凤梅^{1,2} 何沛^{1,2} 蒋丽红³

ZHU Rui-zhi^{1,2} ZHANG Feng-mei^{1,2} HE Pei^{1,2} JIANG Li-hong³

(1. 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 云南 昆明 650231; 2. 云南省烟草化学重点实验室,
云南 昆明 650231; 3. 昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650500)

(1. Technology Center, China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming, Yunnan 650231, China;
2. Yunnan Key Laboratory of Tobacco Chemistry, Kunming, Yunnan 650231, China; 3. College of Chemical
Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650500, China)

摘要:采用超声萃取结合 GC-MS/MS 定量检测,建立了同时测定加热卷烟气溶胶中 112 种香气成分的方法,对典型加热卷烟气溶胶中香气成分进行了比较。结果表明:112 种香气物质的线性相关系数均 > 0.99,检出限为 0.005~0.160 mg/L,回收率为 75.2%~128.0%,精密度 < 8.9%;28 种加热卷烟气溶胶中含量较高的香气成分有 5-羟甲基糠醛、茄尼酮、麦芽酚、糠醇、 β -石竹烯、乙酸己酯、乙酸异丁酯、 α -当归内酯、2-甲基吡嗪等;不同样品中差异性香味成分主要有 *L*-薄荷醇、乙基麦芽酚、芳樟醇、香兰素、甲基环戊烯醇酮、3-羟基-2-丁酮、乙酸己酯、紫苏萜、WS-23 等,这些差异性成分是不同的风味物质来源。

关键词:加热卷烟;气溶胶;香气成分;GC-MS/MS

Abstract: A method for simultaneous determination of 112 aroma components in heated cigarette aerosols was established by ultrasonic extraction combined with GC-MS/MS quantitative

detection. The aroma components in typical heated cigarette aerosols were compared. The results showed that: The linear correlation coefficients of 112 aroma compounds were all greater than 0.99. The detection limits of the method were 0.005~0.160 mg/L, the recoveries were 75.2%~128.0%, and the precision was less than 8.9%. The main content of aroma components in 28 kinds of heated cigarette aerosols were 5-hydroxymethyl furfural, solanone, maltol, furfuryl alcohol, β -caryophyllene, hexyl acetate, isobutyl acetate, α -Angelica lactone, 2-methyl pyrazine, etc; differential flavor components in different samples mainly include *L*-menthol, ethyl maltol, linalool, vanillin, methyl cyclopentenolone, 3-hydroxy-2-butanone, hexyl acetate, perillamide, WS-23, etc. The above different ingredients are the source of different flavor substances.

Keywords: heated tobacco; aerosol; aroma components; GC-MS/MS

基金项目:中国烟草总公司重大专项项目(编号:110201901002 [XX-02]);中国烟草总公司标准项目(编号:2020QB010);云南省科技厅科技项目(编号:202001AU070005);云南中烟工业有限责任公司科技项目(编号:2020YL03)

作者简介:司晓喜,男,云南中烟工业有限责任公司技术中心高级工程师,硕士。

通信作者:何沛(1982—),男,云南中烟工业有限责任公司技术中心副研究员,博士。E-mail:474629695@qq.com
蒋丽红(1968—),女,昆明理工大学教授,博士。
E-mail:jlh65@163.com

收稿日期:2021-01-23

自从 2006 年 Baker 提出通过改变卷烟气溶胶产生方式以开发潜在危害较小的香烟^[1],加热卷烟已成为新型烟草制品研究的热门产品^[2]。加热卷烟在较低温度下(一般不超过 400 °C)加热芯材,将其中的烟碱、挥发性香气成分等释放到烟气中^[3],减少了传统烟草高温燃烧裂解产生的有害成分的释放^[4-5]。

各烟草公司和研究机构针对开发的加热卷烟开展了大量质量评价、烟香气溶胶成分测定、烟气安全性分析等工作,但主要集中于毒理评估^[3,6-7]及潜在有害成分的系

统评估^[8-9]。而有关加热卷烟气溶胶中香气成分的研究较少,主要集中于对香气物质进行定性鉴定^[10-13]。刘鸿等^[10]利用中间切割—二维气质法对加热卷烟气溶胶成分进行了定性分析,王颖等^[11]采用 GC/MS 法对 3 款加热卷烟产品烟气中香味成分进行了比较分析,张丽等^[12]探讨了加热卷烟主要成分的迁移行为,但以上研究均未对香气成分进行定量分析。加热卷烟烟气中内源性香气成分较低,通常添加香精香料以改善烟气质和烟气流^[13]。目前国际市场上加热卷烟产品的类型较多,不同品牌、类型、口味的加热卷烟其气溶胶特性差异明显,仍普遍存在烟雾量小、香气量小等不足。因此,建立快速、高通量的加热卷烟气溶胶香气成分定量测定方法,对现有产品气溶胶中香气成分进行深入剖析,对于加热卷烟产品开发具有重要意义。

加热卷烟气溶胶化学成分种类多、含量低^[9,14],而 GC-MS/MS 技术具有通量高、灵敏度高、线性范围广等优点^[15-16]。试验拟利用超声萃取-GC-MS/MS 定量测定加热卷烟气溶胶中的香气成分,并对典型加热卷烟气溶胶中香气成分进行测定和比较,旨在为加热卷烟新产品的研发提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与材料

1.1.1 材料和试剂

麦芽酚、2,4-二叔丁基苯酚、2-甲基吡嗪、糠醛、糠醇等:纯度 98.0%~99.9%,加拿大 TRC 公司;

β -大马酮、 α -紫罗兰酮、降烟碱、香叶醇、R-(+)-柠檬烯等:纯度 98.0%~99.8%,美国 Sigma-Aldrich 公司;

乙酸异丁酯、丁酸乙酯、乳酸薄荷酯、茴香醛等:纯度 98.0%~99.8%,北京百灵威科技有限公司;

乙酸苯乙酯、苯乙酸乙酯、茄尼酮等:纯度 95.0%~99.5%,上海阿拉丁试剂有限公司;

萘、喹啉、正十七烷标准品(内标物):纯度>99%,加拿大 TRC 公司;

甲醇、二氯甲烷、无水乙醇、异丙醇、正己烷:色谱纯,美国 Merck 公司;

K 品牌加热卷烟:淡薄荷味、原味、香草薄荷味、新鲜薄荷味、柠檬薄荷味、李子薄荷味共 6 个口味烟支,编号为 K1~K6,采用周向加热方式,市售;

F 品牌加热卷烟:薄荷味(含酸奶味爆珠)、烟草/浆果味(含柠檬味爆珠)、薄荷/桃子味(含哈密瓜味爆珠)、薄荷/橙味(含西柚味爆珠)、薄荷/热带水果味共 5 个口味烟支,编号为 F1~F5,采用内心加热方式,市售;

W 品牌加热卷烟:浓原味、淡薄荷味、浓薄荷味、坚果味、蓝莓味、淡原味、青柠味共 7 个口味烟支,编号为 W1~W7,采用内心加热方式,市售;

H 品牌加热卷烟:原味、薄荷味、琥珀味、葡萄味、朗姆酒味、抹茶味共 6 个口味烟支,编号为 H1~H6,采用内心加热方式,市售;

M 品牌加热卷烟:原味、淡薄荷味、提拉米苏味、葡萄甜橙味共 4 个口味烟支,编号为 M1~M4,采用内心加热方式,市售。

1.1.2 主要仪器

气相色谱—三重四极杆质谱联用仪:SCION 456 GC-TQ 型,美国 Bruker 公司;

多功能进样器:Combi-PAL 型,瑞士 CTC 公司;

直线型吸烟机:SM450 型,英国 Cerulean 公司;

电子天平:BT 125D 型,感量 0.000 1 g,德国 Sartorius 公司;

数控超声波清洗器:KQ-700DB 型,昆山市超声仪器有限公司;

有机相滤膜:0.22 μm ,上海讯同机械有限公司;

剑桥滤片:44 mm,英国 Whatman 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 萃取条件优化

(1) 萃取溶剂:采用超声萃取方式,萃取溶剂用量 15 mL,萃取时间 20 min,考察萃取溶剂(二氯甲烷、甲醇、乙醇、正己烷和异丙醇)对检测目标物个数和峰面积响应值总和的影响。

(2) 萃取方式:采用二氯甲烷萃取溶剂,萃取溶剂用量 15 mL,萃取时间 20 min,考察萃取方式(超声萃取、涡旋萃取和振荡萃取)对检测目标物个数和峰面积响应值总和的影响。

(3) 萃取溶剂用量:采用二氯甲烷萃取溶剂,超声萃取方式,萃取时间 20 min,考察萃取溶剂用量(10, 20, 25, 30, 35 mL)对检测目标物个数和峰面积响应值总和的影响。

(4) 萃取时间:采用二氯甲烷萃取溶剂,超声萃取方式,萃取溶剂用量 15 mL,考察萃取时间(10, 20, 30, 40, 50 min)对检测目标物个数和峰面积响应值总和的影响。

1.2.2 方法评价 根据表 1 中各香气成分测定的浓度范围,采用二氯甲烷配制 7 级标准溶液,并加入质量浓度均为 5 mg/L 的喹啉、萘和正十七烷内标物。对系列标准工作溶液进行测定,以萘、喹啉和正十七烷分别作为 5.5~20.4, 20.4~27.8, 27.8~52.0 min 3 个时间段的内标物质,以标准工作溶液中各香气物质的定量离子峰面积与内标物定量离子峰面积的比值为纵坐标,各香气物质的质量浓度与内标物质量浓度的比值为横坐标,绘制标准工作曲线;选取各目标物最低质量浓度的标准溶液平行测定 10 次,以测定结果的 3, 10 倍标准偏差分别作为方法检出限和定量限;选取空白剑桥滤片,按表 1 的质量浓度范围进行低、中、高 3 个水平加标,待充分静置吸收后,按 1.2.3 的方法处理后进行检测,每个浓度平行测定 6 次,计算方

法的回收率和相对标准偏差(RSD)。

1.2.3 样品检测方法 采用直线型吸烟机按加拿大深度抽吸模式(HCD)抽吸加热卷烟,抽吸容量 55 mL,抽吸持续时间 2 s,抽吸间隔 30 s,抽吸口数均固定为 8 口,共抽吸 3 支烟,采用 44 mm 剑桥滤片捕集加热卷烟气溶胶。将捕集有气溶胶的剑桥滤片置于 50 mL 离心管中,加入 15 mL 含内标的二氯甲烷萃取溶液,室温下超声萃取 30 min,过 0.22 μm 的有机滤膜,进行 GC-MS/MS 分析。对于超过标线质量浓度范围的样品,用含内标的样品萃取液稀释后再进行检测。

分析条件:色谱柱为 DB-5MS 弹性石英毛细管色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度 280 ℃;载气为氦气(≥99.999%),恒流模式,流速 1 mL/min;进样量 1 μL;多级分流模式:0~1 min 分流比为 10:1,1~5 min 分流比为 100:1,5 min 后分流比为 20:1。升温程序:初始温度 50 ℃,保持 2 min,以 5 ℃/min 升温至 250 ℃,保持 10 min。电子轰击源(EI);电离能 70 eV;离子源温度 250 ℃;传输线温度 280 ℃;CID 碰撞气为氩气(≥99.999%);溶剂延迟 5.5 min;MRM 多监测扫描模式。

1.2.4 数据处理 样品中各香气成分的浓度根据标准曲线计算得出,每支加热卷烟气溶胶样品中各香气成分的含量按式(1)计算:

$$X = \frac{C \times V}{n} \quad (1)$$

式中:

X——各香气成分含量,μg/支;

C——由标准工作曲线得出的试样中各香气成分的浓度,μg/mL;

V——萃取液体积,mL;

n——抽吸加热卷烟支数,支。

试验中所有数据均采用平均值表示,所有指标均重复测定 3 次;采用 Excel 2010 软件进行试验数据处理和制表、采用 Origin 2017 软件绘图。

2 结果与讨论

2.1 分析条件优化

由图 1 可知,以二氯甲烷为萃取溶剂时,总出峰数最多,峰响应值最高;采用超声萃取目标物的萃取量显著优于涡旋萃取和振荡萃取;当萃取溶剂用量为 15 mL 时,目标物出峰个数和峰响应值均达到最大值,萃取溶剂用量>15 mL 时,目标物稀释倍数增加,影响了低含量物质的检测;萃取时间>20 min 时目标物出峰个数和峰面积响应值已达到较大值,>30 min 后超声波水浴温度上升明显,可能影响挥发性较强物质的检测。综上,最终最佳萃取条件为:以二氯甲烷为萃取溶剂,采用超声萃取方式,萃取溶剂用量为 15 mL,萃取时间为 30 min。

2.2 方法评价

由表 1 可知,112 种香气物质均具有良好的线性关系($R^2 > 0.99$),回收率为 75.2%~128.0%,RSD($n = 5$)<8.9%,方法的定量限为 0.005~0.160 mg/L,表明试验方法检测结果稳定可靠,能满足加热卷烟气溶胶中香气物质的检测需求。

2.3 加热卷烟气溶胶中香味成分检出总量比较

由图 2 可知,不同品牌间、同品牌不同口味间香味成分均有明显差异。热化学分析结果表明加热卷烟气溶胶中的化学成分主要来自芯材及添加剂中化学成分的热解

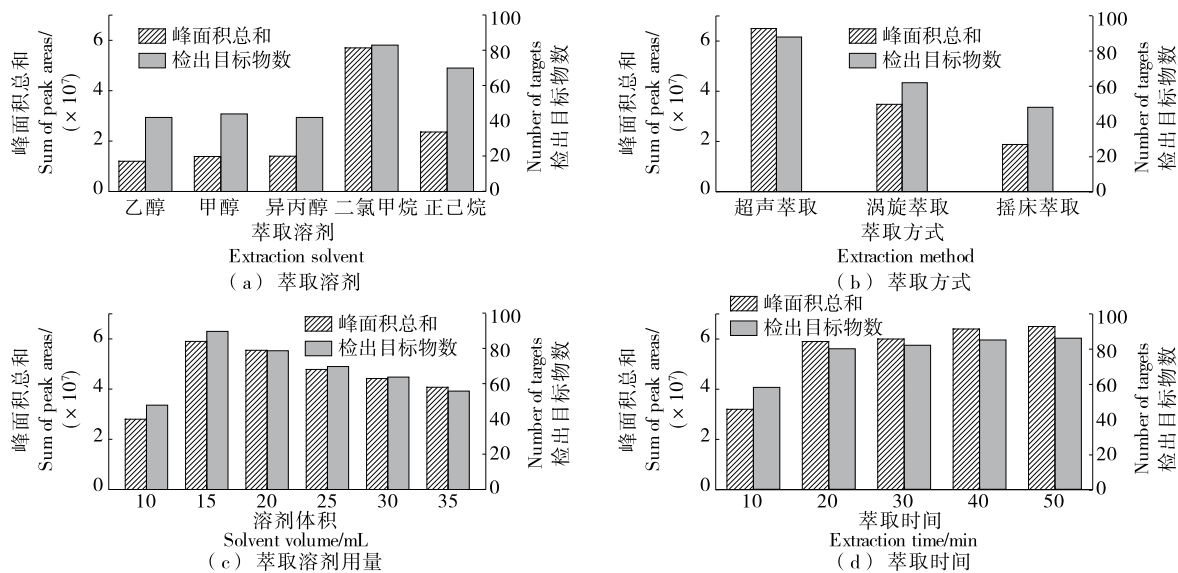


图 1 萃取条件对检出目标物个数和峰响应值总和的影响

Figure 1 The influence of extraction conditions on the number of targets and the sum of peak areas

表 1 方法评价结果

Table 1 The results of the method evaluation

化合物	保留时间/min	定量离子对 (<i>m/z</i>)	定性离子对 (<i>m/z</i>)	碰撞能量/eV	浓度范围/ (mg · L ⁻¹)	定量限/ (mg · L ⁻¹)	回收率/ %	RSD/% (<i>n</i> =6)
3-羟基-2-丁酮	6.90	88.1/45.0	73.1/45.0	10/10	0.05~5.00	0.011	78.0~90.6	5.9
异丁酸乙酯	7.89	71.1/43.0	88.1/73.0	10/10	0.02~1.00	0.015	82.4~87.3	7.5
乙酸异丁酯	8.23	73.0/43.0	71.1/43.0	5/3	0.02~1.00	0.014	91.9~103.0	7.4
丁酸乙酯	8.90	88.1/61.0	71.2/43.0	10/15	0.02~1.00	0.020	86.7~96.4	4.3
2-甲基四氢呋喃-3-酮	9.12	100.1/72.0	72.1/43.0	5/5	0.02~1.00	0.012	88.9~92.7	3.2
乳酸乙酯	9.20	75.1/45.0	75.1/47.0	15/19	0.05~5.00	0.025	76.1~101.5	7.4
2-甲基吡嗪	9.61	94.1/67.0	67.1/40.0	7/10	0.02~1.00	0.019	88.9~100.9	7.0
糠醛	9.80	95.1/67.1	67.1/39.1	5/7	0.20~25.00	0.042	106.5~112.2	7.2
糠醇	10.33	98.1/70.0	98.1/42.0	7/10	0.20~25.00	0.091	84.7~103.7	3.5
异戊酸乙酯	10.38	88.1/60.0	57.2/41.2	15/15	0.02~1.00	0.013	89.8~111.5	7.2
α-当归内酯	10.80	98.1/55.0	98.1/70.0	7/8	0.05~5.00	0.008	92.1~115.8	6.6
乙酸异戊酯	11.05	70.2/55.1	70.2/42.2	5/15	0.02~1.00	0.018	98.8~121.1	7.2
2,6-二甲基吡啶	11.26	107.1/92.0	92.1/65.0	20/10	0.01~0.50	0.010	92.1~115.5	7.7
4-环戊烯-1,3 二酮	11.28	96.1/68.0	68.0/40.2	5/5	0.10~10.00	0.016	83.4~96.2	4.5
戊酸乙酯	11.77	85.1/57.0	88.1/61.0	12/17	0.02~1.00	0.016	90.6~106.4	6.1
3-乙基吡啶	13.67	92.1/65.0	107.1/92.0	12/24	0.02~1.00	0.012	89.5~120.6	6.0
5-甲基糠醛	13.75	110.1/53.0	81.0/53.0	20/7	0.10~10.00	0.019	103.9~125.5	6.6
苯甲醛	13.90	105.0/77.0	77.1/51.1	5/5	0.02~1.00	0.014	98.8~127.7	5.2
6-甲基-5-庚烯-2-酮	14.49	108.2/93.0	69.2/41.0	10/7	0.02~1.00	0.014	90.4~98.2	5.3
正己酸乙酯	14.91	88.1/60.1	99.1/71.1	7/3	0.02~1.00	0.008	93.7~112.6	7.2
2,3,5-三甲基吡嗪	15.08	122.1/81.0	81.1/42.0	12/5	0.01~0.50	0.009	94.3~117.6	8.0
乙酸己酯	15.33	84.2/55.1	69.2/41.2	9/12	0.05~5.00	0.050	94.2~123.6	7.3
甲基环戊烯醇酮	15.74	112.1/84.0	83.1/55.2	5/7	0.10~10.00	0.065	76.0~108.7	7.2
R-(+)-柠檬烯	16.09	93.2/76.9	121.0/93.0	14/5	0.20~25.00	0.011	86.9~108.4	7.3
苯甲醇	16.15	79.1/51.1	107.0/79.0	15/5	0.20~25.00	0.029	80.0~95.9	7.2
苯乙醛	16.53	120.0/90.9	120.0/92.1	12/5	0.02~1.00	0.019	98.1~121.4	2.6
水杨醛	16.60	65.1/39.1	122.1/104.0	10/10	0.02~1.00	0.013	104.8~110.3	7.9
4-羟基-2,5-二甲基-3 (2H)-呋喃酮	16.60	128.0/85.0	85.0/57.0	8/7	0.20~25.00	0.028	77.0~86.8	7.9
γ-己内酯	16.69	85.1/57.0	70.2/55.0	20/15	0.05~5.00	0.035	89.4~119.5	4.2
2-乙酰基吡咯	16.98	109.1/94.0	94.1/66.0	12/10	0.02~1.00	0.005	78.3~98.9	5.9
苯乙酮	17.24	105.1/77.0	120.1/105.0	10/15	0.01~0.50	0.007	92.5~127.8	5.7
愈创木酚	17.81	109.0/81.0	124.0/109.0	10/5	0.02~1.00	0.005	75.2~105.1	6.9
δ-己内酯	17.97	70.1/42.1	70.1/55.0	5/7	0.02~1.0	0.019	92.5~109.3	5.9
苯甲酸甲酯	18.14	105.0/77.0	77.0/51.0	10/15	0.01~0.50	0.008	112.4~126.2	6.1
芳樟醇	18.21	93.1/77.0	71.1/43.0	15/8	0.20~25.00	0.012	81.8~108.0	3.0
氧化异佛尔酮	18.29	83.1/55.0	69.1/41.0	8/8	0.05~5.00	0.037	84.3~88.0	4.7
壬醛	18.36	98.1/56.0	70.2/55.1	7/3	0.05~1.00	0.040	95.8~117.8	6.9
异戊酸异戊酯	18.36	85.1/57.0	70.1/55.0	10/7	0.02~1.00	0.016	124.7~128.0	6.8
乙酸庚酯	18.48	70.1/55.1	98.0/56.1	5/5	0.02~1.00	0.020	91.0~106.1	7.6
麦芽酚	18.52	126.0/71.0	71.0/43.0	16/8	0.10~10.00	0.065	79.3~93.8	2.0
苯甲醛二甲缩醛	18.57	121.1/91.0	121.1/77.0	10/15	0.02~1.00	0.020	82.6~94.6	6.4

续表 1

化合物	保留时间/min	定量离子对 (<i>m/z</i>)	定性离子对 (<i>m/z</i>)	碰撞能 量/eV	浓度范围/ (mg · L ⁻¹)	定量限/ (mg · L ⁻¹)	回收率/ %	RSD/% (<i>n</i> =6)
苯乙醇	18.69	122.0/92.0	122.0/90.9	8/25	0.02~1.00	0.011	88.1~97.8	7.5
异佛尔酮	19.01	138.1/82.0	82.1/54.0	8/15	0.00~0.50	0.010	82.3~98.2	5.6
3,5,5-三甲基环己烷- 1,2-二酮	19.79	70.1/55.0	98.1/70.0	5/7	0.05~5.00	0.039	87.5~101.8	5.2
γ-庚内酯	19.81	85.0/57.0	110.1/68.1	5/10	0.01~0.50	0.007	91.1~100.3	5.5
薄荷酮	20.13	112.1/97.0	139.1/121.1	5/5	0.02~5.00	0.015	91.5~100.5	7.6
乙酸苄酯	20.16	107.9/79.1	91.2/65.0	5/10	0.02~5.00	0.008	90.2~101.5	7.1
L-薄荷醇	20.75	95.2/67.1	95.2/55.0	10/12	0.05~100.00	0.015	75.3~110.2	8.9
丁酸己酯	20.95	89.1/71.1	71.1/43.2	5/5	0.01~0.50	0.008	90.9~118.3	8.3
4-甲基愈创木酚	20.99	123.1/95.0	138.1/122.9	5/10	0.02~0.50	0.019	92.3~120.8	5.7
乙基麦芽酚	21.15	140.1/71.0	140.1/69.0	16/14	0.20~75.00	0.078	76.1~85.3	7.5
α-松油醇	21.29	93.1/77.0	121.1/93.0	15/10	0.02~5.00	0.019	97.5~103.0	2.4
5-羟甲基糠醛	21.85	126.0/97.0	97.0/41.0	5/10	1.00~25.00	0.160	86.2~98.3	0.9
香茅醇	22.02	138.1/95.0	138.1/81.0	12/8	0.05~5.00	0.020	88.6~105.3	2.3
β-环柠檬醛	22.03	137.1/109.0	81.1/53.2	5/5	0.01~0.50	0.008	101.6~108.0	7.6
苯乙酸乙酯	22.54	91.0/65.0	164.0/91.0	20/18	0.01~5.00	0.007	93.0~125.6	8.0
香叶醇	22.69	123.0/81.0	93.0/77.0	15/12	0.01~5.00	0.010	81.0~111.8	6.6
乙酸芳樟酯	22.71	107.0/91.0	69.2/41.0	9/9	0.01~5.00	0.009	86.4~102.8	5.2
左旋香芹酮	22.71	108.1/92.9	108.1/76.9	12/25	0.02~10.00	0.019	89.4~99.3	4.9
乙酸苯乙酯	22.91	104.0/78.0	104.0/77.0	15/30	0.01~5.00	0.007	92.6~102.6	6.9
γ-辛内酯	22.95	85.0/57.0	100.1/72.0	7/5	0.01~5.00	0.009	91.0~127.5	7.9
茴香醛	23.02	135.1/77.0	77.1/51.0	5/5	0.05~5.00	0.033	98.0~115.7	6.1
4-乙基愈创木酚	23.49	137.1/121.9	151.1/137.1	5/5	0.05~5.00	0.014	75.7~95.2	5.3
反式-肉桂醛	23.54	131.1/103.0	103.1/77.0	5/15	0.05~5.00	0.027	101.4~106.1	7.8
N, 2, 3-三甲基-2-异 丙基丁酰胺(WS-23)	23.74	129.2/114.1	114.1/58.1	5/5	0.02~5.00	0.007	88.3~96.2	7.5
L-乙酸薄荷酯	23.94	95.1/67.1	138.0/95.0	5/7	0.10~10.00	0.027	91.0~106.6	6.6
4-乙基愈创木酚	24.53	91.1/65.0	133.2/104.9	17/14	0.50~5.00	0.092	99.1~99.7	5.2
乙酸香茅基酯	25.45	123.1/81.1	81.1/53.0	5/10	0.05~5.00	0.012	79.1~90.7	7.2
烟碱	25.66	162.0/84.0	132.9/118.0	5/22	5.00~100.00	0.070	88.0~98.1	6.7
丁香酚	25.68	164.0/148.9	164.1/104.0	15/18	0.05~1.00	0.037	90.1~96.2	8.9
4-甲氧基苯乙酮	25.74	135.0/77.0	77.0/51.0	15/13	0.02~1.00	0.013	89.0~94.1	3.8
茄尼酮	25.77	93.1/77.0	136.2/121.0	10/10	0.10~10.00	0.096	85.2~90.5	3.4
γ-戊基丁内酯	25.87	85.1/57.0	100.1/54.0	16/16	0.02~1.00	0.008	88.1~100.8	7.7
肉桂酸甲酯	26.59	131.1/103.0	162.1/131.1	10/10	0.02~1.00	0.009	90.3~107.4	6.2
癸酸乙酯	26.66	88.1/60.0	157.2/129.0	5/5	0.02~1.00	0.016	89.9~107.5	9.1
二氢香豆素	26.67	148.1/120.0	120.1/91.0	10/10	0.02~1.00	0.007	82.5~118.6	8.7
降烟碱	26.67	118.9/92.0	118.9/65.0	17/25	0.02~1.00	0.008	81.7~96.6	7.7
甲位突厥酮	26.76	69.1/41.2	123.2/81.0	5/5	0.02~1.00	0.013	88.9~97.0	4.0
甲基丁香酚	26.85	178.1/163.0	91.1/65.0	7/13	0.05~5.00	0.016	86.7~106.9	5.2
香兰素	26.86	151.2/123.0	151.0/65.0	24/26	0.05~5.00	0.010	75.7~103.4	0.7
β-大马酮	27.26	177.2/121.0	69.1/41.2	5/5	0.02~1.00	0.008	82.7~106.0	4.4
α-紫罗兰酮	27.59	121.1/93.0	136.1/121.0	15/5	0.02~1.00	0.020	75.9~93.2	4.2

续表 1

化合物	保留时间/min	定量离子对 (<i>m/z</i>)	定性离子对 (<i>m/z</i>)	碰撞能 量/eV	浓度范围/ (mg · L ⁻¹)	定量限/ (mg · L ⁻¹)	回收率/ %	RSD/% (<i>n</i> =6)
麦斯明	27.74	117.9/78.0	117.9/91.0	12/7	0.02~1.00	0.007	94.3~102.5	8.1
β-石竹烯	27.76	91.1/65.0	133.2/104.9	19/16	0.05~5.00	0.031	93.1~99.8	3.1
二氢-β-紫罗兰酮	27.90	121.1/93.0	161.1/105.0	5/5	0.02~1.00	0.007	86.2~96.3	7.2
香叶基丙酮	28.12	69.1/41.2	69.1/39.2	5/20	0.02~1.00	0.020	81.8~101.4	3.1
异丁香酚	28.21	164.1/120.6	77.1/51.0	10/5	0.05~5.00	0.049	86.6~103.0	1.4
乙基香兰素	28.36	137.0/109.0	166.0/137.0	10/15	0.05~5.00	0.013	76.3~98.7	8.3
紫苏萜	28.59	68.1/53.0	105.0/78.0	10/5	0.02~1.00	0.015	82.9~90.9	6.9
新烟碱	28.59	104.9/78.0	160.0/131.0	12/5	0.05~5.00	0.043	93.1~96.1	5.8
γ-癸内酯	28.65	85.1/57.0	85.1/29.0	7/8	0.02~1.00	0.010	88.8~98.6	6.8
肉桂酸乙酯	28.72	131.0/103.0	103.0/77.0	13/15	0.02~1.00	0.019	85.7~116.3	4.5
乳酸薄荷酯	29.00	83.2/55.1	95.1/67.0	5/10	0.02~1.00	0.020	76.2~93.7	5.3
β-紫罗兰酮	29.06	177.1/162.0	177.0/146.9	15/25	0.02~1.00	0.018	76.7~90.4	7.7
δ-癸内酯	29.36	99.0/71.0	71.1/43.0	7/10	0.02~1.00	0.009	76.5~92.4	3.6
2,4-二叔丁基苯酚	29.59	191.2/57.0	206.0/191.1	13/11	0.05~5.00	0.005	86.6~101.7	6.1
甲基紫罗兰酮	29.94	93.0/77.0	121.0/93.0	13/5	0.02~1.00	0.016	76.5~105.1	7.1
二氢猕猴桃内酯	30.51	111.1/43.0	137.0/109.0	10/5	0.01~0.50	0.009	87.1~94.6	6.0
2,3-联吡啶	30.51	156.0/130.0	155.0/128.0	17/15	0.02~1.00	0.014	89.7~98.3	6.3
覆盆子酮	30.67	107.1/77.0	164.2/107.0	5/5	0.02~1.00	0.018	75.4~111.4	1.7
橙花叔醇	30.97	69.1/41.2	93.1/77.0	5/10	0.02~1.00	0.020	76.4~98.4	1.3
γ-十一内酯	31.27	85.0/57.0	128.1/95.0	7/10	0.02~1.00	0.012	76.5~91.2	8.1
十二酸乙酯	31.64	88.1/60.1	101.0/73.0	5/5	0.02~1.00	0.005	76.7~97.1	7.2
N-乙基-对薄荷基-3-甲酰胺(WS-3)	31.75	87.1/72.0	100.1/55.1	5/5	0.02~1.00	0.015	94.6~101.9	6.3
δ-十一内酯	31.95	99.0/71.0	71.1/43.0	7/9	0.02~1.00	0.005	75.2~91.0	7.0
γ-十二内酯	33.74	85.1/57.0	85.1/29.0	11/9	0.02~1.00	0.009	76.3~95.1	6.0
可替宁	34.37	176.0/97.9	98.0/70.0	10/7	0.05~5.00	0.013	86.3~90.5	7.2
苯甲酸苯甲酯	35.88	105.0/77.0	77.1/51.0	15/14	0.02~1.00	0.016	91.5~114.2	7.1
金合欢基丙酮	38.12	69.2/41.0	107.2/91.0	7/8	0.02~1.00	0.019	80.2~102.1	2.2
棕榈酸甲酯	38.87	74.1/43.1	87.1/55.1	10/5	0.02~1.00	0.012	82.1~127.0	6.5
棕榈酸乙酯	40.21	88.1/60.0	101.1/73.0	7/5	0.05~5.00	0.010	85.4~97.6	5.8
肉桂酸苄酯	42.51	131.1/103.0	91.1/65.0	7/8	0.05~5.00	0.041	75.3~94.4	6.1
萘	21.14	128.0/101.9	140.1/71.0	22/16	/	/	/	/
喹啉	22.66	129.0/102.0	102.0/76.0	17/15	/	/	/	/
正十七烷	34.14	71.0/43.0	85.0/43.0	10/10	/	/	/	/

和挥发,烟碱和香味成分在挥发性成分分析出阶段大量形成^[17],因此芯材和添加剂类型、加热温度均是影响不同加热卷烟气溶胶中香味成分差异的因素。

2.4 加热卷烟气溶胶中香味成分分类比较

2.4.1 酯类成分 由表 2 可知,所有样品气溶胶中均有检出的低级脂肪酸为乙酸己酯和乙酸异丁酯,高级脂肪酸为棕榈酸甲酯和棕榈酸乙酯,内酯为 α-当归内酯和 γ-癸内酯等。由于大部分酯类成分具有芳香性气味,不

同品牌、口味样品气溶胶中具有显著差异的酯类可能来源于添加的香精,以提供其果香、酒香和花香等。如 F 品牌主要为果味型,其气溶胶中检出了含量较高的酯类成分,F1~F3 中检出 11.00~26.85 μg/支的乙酸己酯,F1、F2、F4 和 F5 中检出 2.86~10.92 μg/支的正己酸乙酯,F2、F3 和 F5 中检出 2.56~4.09 μg/支的癸酸乙酯,以及 F1~F3 中检出 1.35~2.50 μg/支的乙酸异戊酯,均可带来水果香气;F3 中检出 8.23 μg/支的 γ-癸内酯,是桃子香

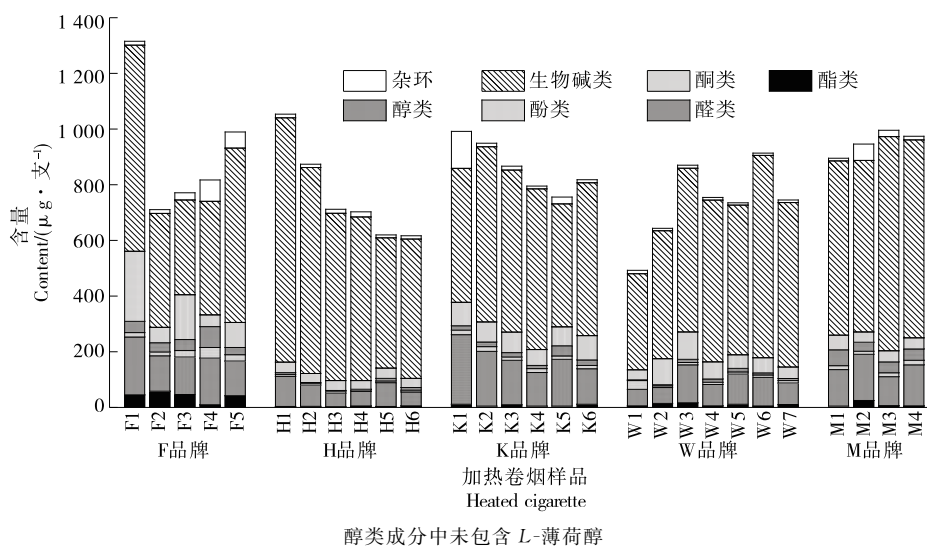


图 2 加热卷烟气溶胶中香气成分检测结果比较

Figure 2 Comparison of aroma components in different heated cigarette aerosols

表 2 加热卷烟气溶胶中酯类物质检测结果[†]

Table 2 Detection results of esters in aerosols of different brands of heated cigarettes $\mu\text{g}/\text{支}$

化合物	F 牌(5 个)	H 牌(6 个)	K 牌(6 个)	W 牌(7 个)	M 牌(4 个)
乙酸己酯	0.67~26.85	0.18~0.48	0.67~0.90	0.28~1.79	0.35~0.58
乙酸异丁酯	0.75~2.05	0.25~0.31	0.39~0.58	0.33~0.69	0.44~0.54
α -当归内酯	0.49~1.00	0.29~0.35	0.53~0.72	0.27~0.65	0.36~0.50
棕榈酸甲酯	0.69~0.79	0.50~0.72	0.48~0.88	0.72~1.27	0.64~0.87
棕榈酸乙酯	0.30~0.53	0.38~0.65	0.22~0.24	0.30~1.68	0.57~14.06
乙酸芳樟酯	0.27~3.30	0.10~1.31	0.24~1.36	0.17~1.78	0.12~0.58
丁酸乙酯	0.19~0.60	0.12~0.13	0.12~0.13	0.12~0.14	0.14~0.16
γ -癸内酯	0.10~8.23	0.10~0.46	0.11~0.13	0.10~0.21	0.11~0.16
二氢猕猴桃内酯	0.07~0.08	0.07~0.08	0.10~0.16	0.08~0.11	0.08~0.10
L-乙酸薄荷酯	0.64~21.59	0.70~1.30(3) *	0.53~6.84	0.47~9.63	0.49~2.76
正己酸乙酯	0.79~10.92	0.10~0.20(3)	0.12~0.14(3)	0.46(1)	0.11~0.14
苯甲酸甲酯	0.10~4.26	0.06~0.07(3)	0.07~0.37(3)	0.07~0.08	0.17~0.95(3)
γ -庚内酯	0.13~0.20	0.08~0.09(3)	0.09~0.12	0.14~0.22	0.10~0.14
乳酸乙酯	0.24~12.81(4)	0.20(1)	ND	0.18~0.21	0.22~0.25
癸酸乙酯	0.17~4.09	0.32(1)	0.15(1)	ND	0.13~0.76
戊酸乙酯	0.06~0.09(4)	0.05(1)	0.05~0.06	0.06(1)	ND
肉桂酸甲酯	6.22(1)	ND	0.09~0.12	0.09(1)	0.14~0.16(2)
乙酸异戊酯	0.10~2.50	0.10(1)	ND	0.13(1)	ND
十二酸乙酯	ND	0.10~0.11(3)	0.14~0.89	0.11~0.12	0.38~3.56(3)
δ -己内酯	ND	0.12~0.15	0.13~0.23	0.13~0.21	0.20~0.29
乙酸苄酯	ND	0.21~0.39(3)	0.13(1)	0.10~0.84	0.12~0.14(2)
乙酸香茅基酯	ND	0.50~0.51(2)	ND	0.57~0.66(2)	ND
异戊酸乙酯	0.15~0.25(3)	ND	ND	0.12~0.13	ND

[†] 括号中数字代表检出该物质的样品个数,未有括号标识的代表该物质在全部样品中均检出;ND表示未检出。

气的来源;F1 中检出 21.59 $\mu\text{g}/\text{支}$ 的 *L*-乙酸薄荷酯,能提供柔和的薄荷和玫瑰香气;F5 中检出 4.26 的 $\mu\text{g}/\text{支}$ 苯甲酸甲酯,具有冬青油和尤南迦油香气;F5 中检出 12.81 $\mu\text{g}/\text{支}$ 的乳酸乙酯,具有酒香气味;F2 中检出 6.22 $\mu\text{g}/\text{支}$ 的肉桂酸甲酯,具有可可香。其他品牌加热卷烟气溶胶中,M2 中检出 3.56 $\mu\text{g}/\text{支}$ 的十二酸乙酯,H4、H6、W5 和 W7 中检出乙酸香茅基酯。

2.4.2 酮类成分 羰基是致香基团,具有不饱和结构的羰基化合物都具有优美的香气,是烟气中的主要致香成分。由表 3 可知,所有样品气溶胶中检出的酮类主要为茄尼酮、3-羟基-2-丁酮,以及呋喃酮和环戊烯酮。呋喃酮和环戊烯酮是半纤维素的热裂解产物,其含量高低受原料类型和温度等影响^[12],但 F2、F3 和 F5 中的 4-羟基-2,5-二甲基-3(2*H*)-呋喃酮含量显著高于其他样品,F、K 和 M 品牌中的甲基环戊烯醇酮含量高于其他品牌,可能是为增香而添加的。不同样品中具有显著差异的酮类成分还有 F3、K3 和 K6 中检出 14.93~22.78 $\mu\text{g}/\text{支}$ 的左旋香芹酮,是留兰香味的来源;F 中检出 2.14 $\mu\text{g}/\text{支}$ 的苯乙酮,具有愉快的芳香气味;F2 和 H4 中检出的 β -紫罗兰酮含量高于其他样品,为 1.01~1.13 $\mu\text{g}/\text{支}$,可提供木香和紫罗兰香气;在 F、H 品牌和 W4 中检出 β -大马酮,可提供强烈的玫瑰花香。

2.4.3 醛类成分 糠醛类是糖类的低温裂解产物^[18],苯甲醛和苯乙醛是苯丙氨酸的代谢产物^[19]。由表 4 可知,所有样品中均检出高含量的 5-羟甲基糠醛、糠醛、5-甲基糠醛和苯乙醛。不同品牌、口味样品气溶胶中具有显著

差异的醛类成分主要有:F2、F4、K4、M3 中检出 1.06~13.02 $\mu\text{g}/\text{支}$ 的香兰素,F3、F4、K1、K3 和 K6 检出 1.72~4.36 $\mu\text{g}/\text{支}$ 的乙基香兰素,是增加香荚兰豆和奶香香气的主要成分;F3 中检出 6.02 $\mu\text{g}/\text{支}$ 的苯甲醛;F 品牌中检出低含量的对茴香醛。

2.4.4 酚、醇类和烯烃成分 由表 5 可知,所有样品气溶胶中均有检出的酚类主要为 2,4-二叔丁基苯酚、麦芽酚和愈创木酚,醇类为 *L*-薄荷醇、糠醇、芳樟醇、苯甲醇,烯类为 β -石竹烯和 *R*-(+)-柠檬烯。不同品牌、口味样品气溶胶中具有差异性分类成分包括:M 品牌中麦芽酚含量高于其他品牌,F3~F5 中检出 8.86~28.58 $\mu\text{g}/\text{支}$ 的乙基麦芽酚,可提供焦糖香味;F3 中检出 5.25 $\mu\text{g}/\text{支}$ 的 4-乙基愈创木酚,具有木香。不同样品中主要差异性醇类成分为 F、K 和 M 品牌中糠醇含量高于其他品牌;F2、F5 和 K5 中检出 11.81~21.64 $\mu\text{g}/\text{支}$ 的芳樟醇,具有铃兰香气;F4 中检出 47.00 $\mu\text{g}/\text{支}$ 的苯甲醇,F3、F4 中检出 1.74~1.96 $\mu\text{g}/\text{支}$ 的苯乙醇,具有花样香气;F3、K3 和 K7 中检出 5.24~10.00 $\mu\text{g}/\text{支}$ 的香叶醇,是玫瑰香气的来源;部分样品中的 α -松油醇含量也较高,可提供松针香气;薄荷口味样品中 *L*-薄荷醇含量高于 458.40 $\mu\text{g}/\text{支}$ 。此外 F4 和 F5 中检出 44.27~64.75 $\mu\text{g}/\text{支}$ 的 *R*-(+)-柠檬烯,可提供愉快新鲜橙子香气。

2.4.5 含氮成分 烟碱是加热卷烟气溶胶中主要的挥发碱。由表 6 可知,所有样品中均检测到高含量烟碱,是抽吸满足感的主要来源。吡啶、吡咯、吡嗪类衍生物来源于非酶棕化产物,所有样品中均检出 2-甲基吡嗪、2-乙酰基

表 3 加热卷烟气溶胶中酮类物质检测结果[†]

化合物	F 牌(5 个)	H 牌(6 个)	K 牌(6 个)	W 牌(7 个)	M 牌(4 个)
茄尼酮	10.03~16.98	17.72~21.92	17.11~30.05	14.95~37.86	10.67~19.70
4-羟基-2,5-二甲基-3(2 <i>H</i>)-呋喃酮	7.69~71.07	5.42~6.94	6.46~11.6	5.67~6.96	7.24~10.11
4-环戊烯-1,3 二酮	8.87~16.4	2.05~3.09	13.07~18.32	2.31~6.93	10.07~13.71
甲基环戊烯醇酮	2.47~14.13	0.66~1.24	0.83~5.55	0.91~1.99	3.07~4.43
3-羟基-2-丁酮	5.86~12.66	2.78~4.14	5.95~9.06	2.85~5.99	1.54~2.62
左旋香芹酮	0.11~21.45	0.98~0.14(2)	0.26~22.78	0.11~2.22(6)	0.44~0.46(2)
2-甲基四氢呋喃-3-酮	0.32~0.52	0.20~0.27	0.32~0.42	0.20~0.39	0.20~0.25
6-甲基-5-庚烯-2-酮	0.13~0.19	0.12~0.18	0.11~0.32	0.13~0.26	0.12~0.16
薄荷酮	0.89~174.95	0.12~1.59	0.14~21.38	0.14~57.9	0.24~2.36
苯乙酮	0.10~2.14	0.06~0.07	0.08~0.09	0.08~0.12	0.11~0.50
香叶基丙酮	0.37~0.74	0.39~0.46	0.44~0.68	0.42~0.77	0.36~0.43
β -紫罗兰酮	0.13~1.13	0.13~0.57	0.13~0.14	0.13~1.01(4)	0.13~0.15
异佛尔酮	0.09~0.13	0.09~0.09	0.10~0.11	0.09~0.11	0.08~0.09
β -大马酮	0.88~1.42	0.65~1.15	ND	0.70(1)	ND
二氢香豆素	0.07(1)	ND	ND	ND	0.07~0.38(3)

[†] 括号中数字代表检出该物质的样品个数,未有括号标识的代表该物质在全部样品中均检出;ND 表示未检出。

吡咯和 2,3,5-三甲基吡嗪,是烤香、甜香等的重要来源,其中 M3 中的 2,3,5-三甲基吡嗪,以及 F1、F3 中的 3-乙基吡啶含量明显高于其他样品。紫苏葑是一种甜味剂,在部分样品中有检出;WS-23 和 WS-3 为凉味剂,M2 中检出 51.69 $\mu\text{g}/\text{支}$ 的 WS-23,K1 中检出 123.19 $\mu\text{g}/\text{支}$ 的 WS-3。

2.5 不同品牌同口味加热卷烟气溶胶中香味成分比较

选取不同品牌原味加热卷烟产品(H1、K2、W1、W6 和 M1),比较并识别了不同品牌同口味样品气溶胶中主要差异的香气成分,其中均检出但含量差异较大(5 个样品中含量的变异系数 $>50\%$)的香气成分见表 7,这些成分可能是提供不同类型烟草原味的关键成分;部分或个

别样品中检出的香气成分为乙基香兰素、乙基麦芽酚、4-乙基愈创木酚、 α -松油醇、香叶醇、 β -大马酮、左旋香芹酮、 β -紫罗兰酮、二氢香豆素、2,6-二甲基吡啶、WS-3 及多种酯类成分,这些成分可能是用于丰富烟草原味的特异性香气成分。

3 结论

采用超声萃取结合 GC-MS/MS 定量检测,建立了同时准确测定加热卷烟气溶胶中 112 种香气成分的方法,并成功用于 28 种加热卷烟气溶胶中香气成分的检测。同时识别了加热卷烟气溶胶中不同香气风格的物质基础,如高含量的关键香气成分有 5-羟甲基糠醛、茄尼酮、麦芽酚、糠醇、 β -石竹烯、乙酸己酯、乙酸异丁酯、 α -当归内

表 4 加热卷烟气溶胶中醛类物质检测结果[†]

Table 4 Detection results of aldehydes in aerosols of different brands of heated cigarettes $\mu\text{g}/\text{支}$

化合物	F 牌(5 个)	H 牌(6 个)	K 牌(6 个)	W 牌(7 个)	M 牌(4 个)
5-羟甲基糠醛	99.93~170.91	38.15~95.17	80.64~195.93	41.42~114.75	65.71~132.19
糠醛	9.92~15.23	5.43~6.54	15.86~19.24	5.37~10.14	7.73~10.10
5-甲基糠醛	9.26~18.14	2.73~4.38	18.34~24.72	3.50~8.41	12.78~20.06
香兰素	0.19~4.22	0.17~0.29	0.20~1.06	0.17~0.23	0.21~13.02
苯乙醛	0.93~1.79	0.48~0.66	2.15~3.32	0.63~1.10	1.68~2.39
水杨醛	0.43~0.70	0.25~0.31	0.84~1.29	0.30~0.48	0.69~0.97
苯甲醛	0.35~6.02	0.21~0.36	0.25~0.31	0.24~0.80	0.31~0.52
乙基香兰素	1.82~4.36(2)	0.29(1)	0.49~3.98	0.39~0.54(2)	0.17~0.91(2)
β -环柠檬醛	ND	0.09~0.10	0.10~0.13	0.11~0.12	ND
对茴香醛	0.22~0.27	ND	ND	ND	ND

[†] 括号中数字代表检出该物质的样品个数,未有括号标识的代表该物质在全部样品中均检出;ND 表示未检出。

表 5 加热卷烟气溶胶中酚类、醇类和烯类物质检测结果[†]

Table 5 Detection results of phenols, alcohols and alkenes in aerosols of different brands of heated cigarettes $\mu\text{g}/\text{支}$

化合物	F 牌(5 个)	H 牌(6 个)	K 牌(6 个)	W 牌(7 个)	M 牌(4 个)
2,4-二叔丁基苯酚	5.19~6.49	3.54~4.58	7.42~9.29	4.12~26.35	2.30~6.43
麦芽酚	1.63~3.77	1.23~1.51	1.94~3.96	1.37~1.76	5.64~8.38
愈创木酚	0.98~3.66	0.16~1.60	0.56~2.35	0.24~2.90	0.94~2.52
丁香酚	0.38~0.48	0.47~0.55	0.36~0.42	0.37~0.53	0.39~0.46
乙基麦芽酚	1.36~28.58	ND	1.13~1.19(3)	ND	1.12~1.16(1)
4-乙基愈创木酚	0.45~5.25(2)	0.54(1)	0.41~0.88(4)	0.63(1)	0.47(1)
L-薄荷醇	1 835.28~3 543.84	0.28~1 140.73	16.12~1 837.42	0.89~4 456.23	39.05~2 405.81
糠醇	11.28~34.65	1.27~2.29	8.39~14.74	1.48~4.83	29.49~46.51
芳樟醇	1.20~18.70	0.14~0.98	0.14~21.64	0.15~1.33	0.15~3.74
苯甲醇	0.27~47.00	0.13~6.73	0.65~1.50	0.20~7.91	0.49~9.98
苯乙醇	0.18~1.96	0.12~0.21	0.17~0.28	0.11~0.40	0.22~0.63
α -松油醇	1.87~4.91	0.11~1.41	0.23~1.42(4)	0.29~1.76(6)	0.15~0.89(2)
β -石竹烯	9.46~13.92	9.66~17.27	7.21~22.35	6.43~11.22	5.39~16.29
R-(+)-柠檬烯	0.33~64.75	0.25~0.84	0.85~2.12	0.25~1.56	0.25~3.84

[†] 括号中数字代表检出该物质的样品个数,未有括号标识的代表该物质在全部样品中均检出;ND 表示未检出。

表 6 加热卷烟气溶胶中含氮物质检测结果[†]Table 6 Detection results of nitrogenous substances in aerosols of different brands of heated cigarettes $\mu\text{g}/\text{支}$

化合物	F 牌(5 个)	H 牌(6 个)	K 牌(6 个)	W 牌(7 个)	M 牌(4 个)
烟碱	338.67~737.71	465.73~875.44	439.79~627.18	344.32~722.55	614.80~767.47
麦斯明	0.41~0.70	0.36~0.52	0.49~0.92	0.50~1.12	0.51~0.80
可替宁	0.51~1.43	1.02~2.11	0.38~0.86	0.50~5.95	0.50~0.83
降烟碱	ND	ND	ND	ND	0.10(1)
2,3-联吡啶	0.31~0.43	0.26~0.32	0.40~0.68	0.26~0.48	0.33~0.39
2-甲基吡嗪	0.39~0.88	0.32~0.44	0.36~0.62	0.33~0.73	0.34~0.51
2-乙酰基吡咯	0.21~0.55	0.12~0.14	0.24~0.70	0.13~0.21	0.53~0.72
2,3,5-三甲基吡嗪	0.07~0.09	0.07~0.09	0.08~0.10	0.08~0.09	0.08~1.58
2,6-二甲基吡啶	0.07~0.09	0.07	ND	0.07~0.08	0.07~0.08
3-乙基吡啶	0.55~0.60(2)	ND	ND	ND	ND
紫苏葑	0.21~0.66(3)	0.15~0.16(2)	ND	0.22(1)	ND
N,2,3-三甲基-2-异丙基丁酰胺(WS-23)	0.15~0.19	0.13~0.15	0.21~0.23	0.11~0.21	0.19~51.69
N-乙基-对薄荷基-3-甲酰胺(WS-3)	ND	ND	0.13~123.19	ND	3.50(1)

[†] 括号中数字代表检出该物质的样品个数,未有括号标识的代表该物质在全部样品中均检出;ND表示未检出。

表 7 原味加热卷烟气溶胶中主要差异的香气成分[†]

Table 7 Main different aroma components in aerosols of different brands of original flavor heated cigarettes

		$\mu\text{g}/\text{支}$					
类别	化合物	H1(原味)	K2(原味)	W1(浓原味)	W6(淡原味)	M1(原味)	变异系数/%
酯类	乙酸己酯	0.43	0.82	1.79	0.40	0.35	80.2
	γ -癸内酯	0.46	0.11	0.17	0.10	0.11	81.8
	乙酸芳樟酯	0.10	0.29	0.77	1.00	0.12	89.4
醛类	5-甲基糠醛	4.38	22.42	3.50	7.99	15.86	74.9
	苯乙醛	0.66	2.77	0.63	1.08	2.39	66.8
	水杨醛	0.31	1.06	0.30	0.46	0.97	59.4
	β -环柠檬醛	0.10	0.11	0.09	0.11	0.00	56.5
酚类	2,4-二叔丁基苯酚	4.43	8.42	26.35	5.96	2.30	102.0
	愈创木酚	0.28	2.35	2.90	0.42	1.92	74.7
	麦芽酚	1.51	3.88	1.37	1.76	8.38	88.1
醇类	糠醇	2.29	14.74	1.67	4.63	46.51	135.6
	芳樟醇	0.45	0.18	0.27	0.81	0.21	67.9
	苯甲醇	3.40	1.50	0.20	0.40	9.98	130.9
	L-薄荷醇	1.44	16.58	0.89	74.30	89.39	115.5
酮类	3-羟基-2-丁酮	3.58	8.11	2.85	4.76	2.62	51.3
	4-环戊烯-1,3 二酮	3.09	15.41	2.31	5.80	13.71	75.7
	甲基环戊烯醇酮	1.24	5.55	0.95	1.49	4.43	77.1
	薄荷酮	0.12	0.77	0.14	0.84	0.56	70.4
氮杂环类	2-乙酰基吡咯	0.14	0.70	0.13	0.18	0.72	82.7
烯类	R-(+)-柠檬烯	0.37	1.56	0.25	0.31	0.66	86.4

酯和 2-甲基吡嗪等,差异性香味成分主要有 L-薄荷醇、乙基麦芽酚、芳樟醇、香兰素、甲基环戊烯醇酮、3-羟基-2-丁酮、乙酸己酯、紫苏葑、WS-23 等。后续可针对文中识别的加热卷烟的关键香气成分在加热条件下的释放迁移及利用效率进行研究。

参考文献

- [1] BAKER R R. Smoke generation inside a burning cigarette: Modifying combustion to develop cigarettes that may be less hazardous to health[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2006, 32(4): 373-385.

- [2] 刘亚丽, 王金棒, 郑新章, 等. 加热不燃烧烟草制品发展现状及展望[J]. 中国烟草学报, 2018, 24(4): 91-106.
- [3] BREHENY D, ADAMSON J, AZZOPARDI D, et al. A novel hybrid tobacco product that delivers a tobacco flavour note with vapour aerosol (part 2): in vitro biological assessment and comparison with different tobacco-heating products[J]. Food and Chemical Toxicology, 2017, 106: 533-546.
- [4] 李翔, 谢复炜, 刘惠民, 等. 新型烟草制品毒理学评价研究进展[J]. 烟草科技, 2016, 49(1): 88-93.
- [5] 周昆, 杨继, 杨柳, 等. 加热不燃烧卷烟气溶胶研究进展[J]. 中国烟草学报, 2017, 23(5): 121-129.
- [6] SCHALLER J P, KELLER D, POGET L, et al. Evaluation of the tobacco heating system 2. 2. Part 2: Chemical composition, genotoxicity, cytotoxicity, and physical properties of the aerosol[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2016, 81: S27-S47.
- [7] GONZALEZ-SUAREZ I, MARTIN F, MARESCOTTI D, et al. In vitro systems toxicology assessment of a candidate modified risk tobacco product shows reduced toxicity compared to that of a conventional cigarette[J]. Chemical Research in Toxicology, 2016, 29(1): 3-18.
- [8] FORSTER M, FIEBELKORN S, YURTERI C, et al. Assessment of novel tobacco heating product THP1. 0. Part 3: Comprehensive chemical characterisation of harmful and potentially harmful aerosol emissions[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2018, 93: 14-33.
- [9] POYNTON S, SUTTON J, GOODALL S, et al. A novel hybrid tobacco product that delivers a tobacco flavour note with vapour aerosol (Part 1): Product operation and preliminary aerosol chemistry assessment [J]. Food and Chemical Toxicology, 2017, 106: 522-532.
- [10] 刘鸿, 陶立奇, 陆怡峰, 等. 加热烟草制品 (HTPs) 气溶胶成分的 MD-GC/MS 分析[J]. 中国烟草学报, 2020, 26(3): 9-14.
- [11] 王颖, 杨文彬, 王冲, 等. 加热不燃烧卷烟产品主流烟气中香味成分的比较[J]. 食品与机械, 2019, 35(6): 64-68.
- [12] 张丽, 王维维, 张小涛, 等. 加热不燃烧卷烟气溶胶中主要成分的转移行为[J]. 烟草科技, 2019, 52(3): 46-55.
- [13] 李朝建, 金勇, 周成喜, 等. 水分含量对不同加热不燃烧卷烟化学成分的影响[J]. 食品与机械, 2019, 35(10): 35-39.
- [14] GASPARYAN H, MARINER D, WRIGHT C, et al. Accurate measurement of main aerosol constituents from heated tobacco products (HTPs): Implications for a fundamentally different aerosol [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2018, 99: 131-141.
- [15] 陈晓水, 侯宏卫, 边照阳, 等. 气相色谱-串联质谱 (GC-MS/MS) 的应用研究进展[J]. 质谱学报, 2013, 34(5): 308-320.
- [16] 赵嘉幸, 陈黎, 任宗灿, 等. GC-MS/MS 法测定烟草中的 57 种酯类香味成分[J]. 烟草科技, 2019, 52(12): 39-49.
- [17] 胡永华, 宁敏, 张晓宇, 等. 不同热失重阶段烟草的裂解产物[J]. 烟草科技, 2015, 48(3): 66-73.
- [18] 张阳, 陆强, 廖航涛, 等. 葡萄糖热解生成 5-羟甲基糠醛机理[J]. 燃烧科学与技术, 2015, 21(1): 89-95.
- [19] 叶协锋, 李佳颖, 张腾, 等. 烤烟苯丙氨酸类致香物质与土壤理化性状的典型相关分析[J]. 土壤, 2013, 45(2): 277-284.

(上接第 75 页)

- [18] 孙亚男, 李文香, 胡欣蕾, 等. 杏鲍菇多肽提取工艺优化及其抗氧化活性研究[J]. 食品与机械, 2017, 33(4): 144-149.
- [19] 沈颖越, 金群力, 蔡为明, 等. 基于重测序信息的金针菇菌株资源遗传多样性及群体结构分析[J]. 菌物学报, 2020, 39(6): 1 016-1 028.
- [20] 杨和川, 谭一罗, 苏文英, 等. 金针菇菌株农艺性状评价及遗传多样性分析[J]. 南方农业学报, 2018, 49(12): 2 371-2 378.
- [21] WU Ta-ju, HU Cheng-cheng, XIE Bao-gui, et al. A single transcription factor (PDD1) determines development and yield of winter mushroom (*Flammulina velutipes*) [J]. Appl Environ Microbiol, 2019, 85(24): e01735-19.
- [22] SELIGSON F H, MACKAY L N. Variable predictions of protein-quality by chemical score due to amino acid analysis and reference-pattern[J]. Journal of Nutrition, 1984, 114: 682-691.
- [23] FAO/WHO Expert Consultation. Protein quality evaluation report of the joint FAO/WHO expert consultation held in Bethesda [R]. Rome: FAO Food and Nutrition Paper, 1989.
- [24] 朱圣陶, 吴坤. 蛋白质营养价值评价: 氨基酸比值系数法[J]. 营养学报, 1988, 10(2): 187-190.
- [25] 梁晓丽, 臧玉茹, 孙太萍, 等. 水稻秸秆和玉米芯栽培料对棕色蘑菇子实体营养成分的影响[J]. 食品科学, 2015, 36(16): 180-185.
- [26] 徐宁, 陆欢, 冯立国, 等. HS-SPME-GC-MS 法分析卵孢小奥德蘑菇子实体不同部位挥发性成分及营养成分分析[J]. 菌物学报, 2018, 39(10): 1 933-1 947.
- [27] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [28] 吴莹莹, 鲍大鹏, 王瑞娟, 等. 6 种市售工厂化栽培金针菇的氨基酸组成及蛋白质营养评价[J]. 食品科学, 2018, 39(10): 263-268.
- [29] 蒋佩钰, 尚晓冬, 宋春艳, 等. 低温对金针菇菌丝体赖氨酸合成途径相关基因表达的影响[J]. 食用菌学报, 2020, 27(2): 24-30.
- [30] 杨晴晴, 吴宏玉, 陈思予, 等. 高等植物中赖氨酸代谢调控及其关联效应研究进展[J]. 植物生理学报, 2019, 55(12): 1 737-1 746.
- [31] LIU Jian-yu, LI Qiao-zhen, JIANG Pei-yu, et al. Overexpression of the saccharopine dehydrogenase gene improves lysine biosynthesis in *Flammulina velutipes* [J]. Journal of Basic Microbiol, 2019, 59(9): 890-900.