

基于 GC/MS 结合多元统计学筛选 爆珠香精中香味标志物

Identification of characteristic flavor markers in breakable capsules for
flavoring by GC/MS combined with multivariate statistical analysis

张 华 刘 琪 叶远青 朱怀远 廖惠云

ZHANG Hua LIU Qi YE Yuan-qing ZHU Huai-yuan LIAO Hui-yun

(江苏中烟工业有限责任公司技术中心, 江苏 南京 210019)

(Technology Center, China Tobacco Jiangsu Industrial Co., Ltd., Nanjing, Jiangsu 210019, China)

摘要:目的:筛选出爆珠香精质量控制用的特征香味组分标志物。方法:采用气相色谱—质谱法(GC/MS)对爆珠香精中挥发性及半挥发性化合物进行检测,建立目标样品色谱指纹图谱,并对组分数据进行主成分分析(PCA)和正交偏最小二乘法—判别分析(OPLS-DA)。结果:GC/MS 共鉴定出 27 种挥发性、半挥发性物质,包含柠檬烯、丁香酚、茴香脑、薄荷醇等香味化合物以及辛酸甘油混合酯壁材物质;优选条件下的仪器精密度、日内精密度和日间精密度分别为 0.56%~9.94%, 3.07%~9.81%, 2.81%~11.95%, 结合 ChemPattern 软件近邻算法对图谱数据进行对齐,建立了爆珠香精样品的 GC/MS 指纹图谱;PCA 分析对正常与模拟状态下爆珠香精样品区分不明显,但基于 OPLS-DA 分析发现共有 4 种化合物被鉴定为特征标志物(变量重要性投影值 >1 , $P<0.05$),分别为柠檬烯、辛酸甲酯、癸酸甲酯和丁香酚,该系列特征物质可反映爆珠香精果香香韵的特点。结论:使用 GC/MS 采集样品指纹图谱,结合 OPLS-DA 分析手段,能够有效筛选出爆珠香精特征香味的标志物,为客观评价爆珠香精质量提供参考。

关键词:爆珠香精;指纹图谱;标志物;主成分分析;正交偏最小二乘法判别分析

Abstract: Objective: Identify the characteristic markers for the quality control of breakable capsule flavor. Methods: Volatile and semi-volatile compounds were detected by GC/MS, and the fingerprinting of the target samples was established. The obtained

data were analyzed by multivariate statistical analysis. Results: 27 kinds of volatile and semi-volatile substances were identified, including 20 dominant aroma compounds and 7 shell materials, which were limonene, eugenol, anethole, menthol and so on, and caprylic/capric triglyceride respectively. Under the optimized conditions, the instrument precision, intra-day precision and inter-day precision were between 0.56%~9.94%, 3.07%~9.81% and 2.81%~11.95% respectively. Combined with the nearest neighbor algorithm of ChemPattern software, GC/MS fingerprinting of the sample was established. PCA showed there were no significant difference between the normal and simulated breakable capsule flavor samples. However, based on the results of OPLS-DA, four compounds were identified as characteristic markers (variable importance projection value >1 , $P<0.05$), which were limonene, methyl octanoate, methyl decanoate and eugenol, respectively. In general, these characteristic substances can reflect the fragrant type of breakable capsule flavor. Conclusion: This study can provide a reference for the quality control of breakable capsule flavor.

Keywords: breakable capsule flavor; fingerprinting; characteristic markers; principal component analysis; orthogonal partial least squares-discriminant analysis

基金项目:江苏中烟工业有限责任公司科技创新项目(编号: 201703, 201802)

作者简介:张华,女,江苏中烟工业有限责任公司工程师,硕士。

通信作者:廖惠云(1979—),男,江苏中烟工业有限责任公司高级工程师,硕士。E-mail: liaohy@jszygs.com

收稿日期:2021-04-19

爆珠香精又称香丸、脆性胶囊、珠子,是一种由高分子聚合物包裹香精料液而形成的密封脆性胶囊,主要被应用于食品、快速消费品等^[1-4]。近年来,因其新颖、独特的加香方式备受消费者喜爱,对加香用爆珠香精的研究亦日益增多^[5-7]。爆珠香精主要由内含物芯材和壁材组成,其中芯材是由多种香精香料和适量溶剂调和制成的特色香味液体,壁材通常由明胶、改性淀粉、卡拉胶等滴制成型。壁材达到触发条件时破裂,芯材成分得以释放,实现增香目的。爆珠香精内含物受原料产地、加工工艺等多种因素影

响,产品质量存在一定波动,仅从其物理指标和感官方面判断无法从本质上准确客观把握其质量变化^[8-9]。

爆珠香精质量稳定性的评价主要受限于直径、胶皮厚度、破碎压力、外观、水分以及环境湿度^[10-14]等物理指标,目前有关影响爆珠香精整体香味和内在品质的化学指标的研究较少^[15]。何媛等^[16]采用 GC/MS 指纹图谱评价爆珠内含物的质量稳定性;朱玲等^[17]基于紫外光谱和支持向量机回归算法,建立单值控制图对爆珠内液的稳定性进行快速判定。以上多是基于内含物成分来判断爆珠香精的质量稳定性,因方法本身局限性,其对数据变化不敏感,难以有效监控爆珠香精质量实际变化情况。在具体成分分析方面,只选择单一特征物质或者选择所有能定性出的物质进行表征分析均欠妥当,前者不能反映整个爆珠香精内在成分含量情况,而后者操作烦琐、效率低下。因此,针对性地筛选合适的特征标志成分显得较为可行。

考虑到爆珠香精具有化学组成成分复杂等特点,而其指纹图谱能够充分提取爆珠香精中的有效化学成分信息,具有整体性和全面性。通过指纹图谱方法能够在一定程度上反映物质的内在质量^[18-19],而多元统计学既可以对指纹图谱的信息进行识别、处理,又可以将多个指标进行综合、降维和分类分析,从而更加客观、科学地反映爆珠香精的质量信息,最终达到控制该爆珠香精的整体质量的目的^[20-21]。研究拟基于组学处理手段^[22-25],以正常爆珠香精样品和模拟爆珠香精样品为对象,采用气相色谱—质谱法对爆珠香精中挥发性及半挥发性化合物进行检测,建立目标样品色谱指纹图谱,再结合主成分分析、正交偏最小二乘法判别分析等多元统计分析方法进行统计分析,同时结合 t 检验,以期筛选出爆珠香精特征香味标志成分,旨在为爆珠香精质量变化研究提供依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

软饮料加香用爆珠香精:果香香韵,同时制作用于建模对比分析需要的模拟样品,具体制作方法参照表 1,云南巴菰生物科技有限公司;

无水乙醇、乙酸乙酯:色谱纯,质量分数 $\geq 99\%$,比利时 Acros 公司;

正十七烷标准品:质量分数 $\geq 99\%$,美国 Sigma-Aldrich 公司;

气相色谱—质谱联用仪:7890B-5977A 型,美国 Agilent Technologies 公司;

毛细管柱:DB-5MS 型,30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m,美国 Agilent Technologies 公司;

毛细管柱:DB-17MS 型,30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m,美国 Agilent Technologies 公司;

表 1 爆珠香精模拟样品制作方法

Table 1 Preparation method of breakable capsule flavor simulation sample

样品标识	属性	处理过程
A	正常	取正常样品 24 颗
B	模拟-1	先取正常样品 22 颗,再加入 2 颗处理样品(即捏破后去掉内含物,保留壁材)
C	模拟-2	先取正常样品 20 颗,再加入 4 颗处理样品(即捏破后去掉内含物,保留壁材)
D	模拟-3	先取正常样品 18 颗,再加入 6 颗处理样品(即捏破后去掉内含物,保留壁材)

毛细管柱:DB-Innowax 型,30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m,美国 Agilent Technologies 公司;

电子天平:T201 型,瑞士 Mettler Toledo 公司;

振荡仪:HY-8 型,常州国华电器有限公司;

有机相针头滤膜:0.22 μ m,上海安谱实验科技股份有限公司。

1.2 方法

1.2.1 样品处理 准确称量 24 颗爆珠香精样品,全部转移至 50 mL 锥形瓶中。用干净玻璃棒将爆珠香精全部捣破(暂不移出玻璃棒),依次加入 100 μ L 质量浓度为 500 μ g/mL 的正十七烷乙醇溶液和 10 mL 乙酸乙酯,搅拌均匀,靠壁、拿出玻璃棒,于 160 r/min 下振荡萃取 40 min,用 0.22 μ m 有机相滤膜过滤,得待测液。

1.2.2 色谱条件

(1) 气相色谱条件:样口温度 260 $^{\circ}$ C;载气为氦气,恒流条件,流速 1.0 mL/min;进样量 1 μ L;不分流进样;DB-17MS 色谱柱;程序升温:初始温度 50 $^{\circ}$ C,以 8 $^{\circ}$ C/min 升温至 200 $^{\circ}$ C,保持 10 min,以 20 $^{\circ}$ C/min 升温至 280 $^{\circ}$ C,保持 25 min;传输线温度 280 $^{\circ}$ C。

(2) 质谱条件:电离方式为 EI 源;电离能量 70 eV;离子源温度 230 $^{\circ}$ C;四极杆温度 150 $^{\circ}$ C;溶剂延迟 3 min;检测方式为 SCAN;扫描质量范围 30~450 amu。

1.2.3 色谱柱优化 依照毛细管色谱柱极性递增顺序,依次考察 DB-5MS、DB-17MS 和 DB-Innowax 毛细管色谱柱对爆珠香精样品组分的分离影响,选择最佳分离色谱柱。

1.2.4 仪器和方法精密度 取 1 份爆珠香精正常样品进行处理后,连续进行 6 次 GC/MS 分析,计算共有色谱峰相对于内标色谱峰面积比值的相对标准偏差(RSD),考察仪器精密度;取 6 份爆珠香精样品处理后连续进样,计算共有色谱峰相对于内标色谱峰面积比值的 RSD,考察日内精密度;取同一爆珠香精样品,隔天测定 1 次,共测定 6 次,计算共有色谱峰相对于内标色谱峰面积比值的 RSD,考察其日间精密度。

1.2.5 数据处理 依据文献[26]中色谱指纹图谱提取方法对处理后的色谱数据(以目标物峰面积与内标峰面积的比值半定量方法计算)导出进行多变量分析;应用 SIMCA 14.1 软件对化合物数据进行中心化和归一化处理后进行 PCA、OPLS-DA 等多元统计分析,其中 PCA 用于识别正常爆珠香精样品与模拟爆珠香精样品之间挥发性、半挥发性成分间的相似性和差异性,OPLS-DA 用于差异特征化合物的筛选,并使用 SPSS 24.0 软件对差异化合物进行单因素方差分析,筛选出特征香味标志物。

2 结果与分析

2.1 色谱柱条件优化及主要成分分析

爆珠香精的香气成分种类较多、含量相差较大,且极性差异较大^[5-6]。由图 1 可知,各色谱柱均能有效分离爆珠香精内含物和壁材,其中前半部分为轻组分、易挥发的内含香味物质,后半部分为沸点较大、不易挥发的壁材物质。对于爆珠香精样品而言,随着色谱柱键合相极性的增大,内含香味物质中色谱峰面积较大的组分峰形变得更对称,且物质组分的整体响应丰度较壁材组分的响应

丰度有所提升,但是壁材物质色谱峰峰形变差,且出现旗帜状色谱峰,同时前半部分与后半部分组分之间出峰时间间距加大。因此,优选键合相极性居中的 DB-17MS 毛细管柱为分离色谱柱。

进一步采用 NIST 库检索,依据色谱峰信噪比 ≥ 10 且匹配度 $\geq 80\%$ 的原则进行定性分析,共鉴定出 27 种化合物,其中前半部分(内含物)1#~20#香味物质按照色谱峰保留时间递增顺序依次为 2-甲基丁酸、蒎烯、柠檬烯、桉烯、月桂烯、松油烯、芳樟醇、辛酸甲酯、薄荷醇、松油醇、癸酸甲酯、对烯丙基茴香醚、香芹酮、癸酸乙酯、茴香脑、丁香酚、石竹烯、香橙烯、肉桂醛、月桂酸甲酯;后半部分(壁材)物质主要为辛酸甘油酯,21#~27#分别为单辛酸单癸酸甘油酯、二辛酸甘油酯、二癸酸甘油酯、单辛酸二癸酸甘油酯、三辛酸甘油酯、二辛酸单癸酸甘油酯、三癸酸甘油酯等混合酯。研究^[27]表明,该混合酯属于中链甘油三酯(MCT),是一种新型中碳链脂肪酸甘油酯,由于其优良的溶解性能、低黏度等特点被广泛用于调配香料、爆珠香精生产。

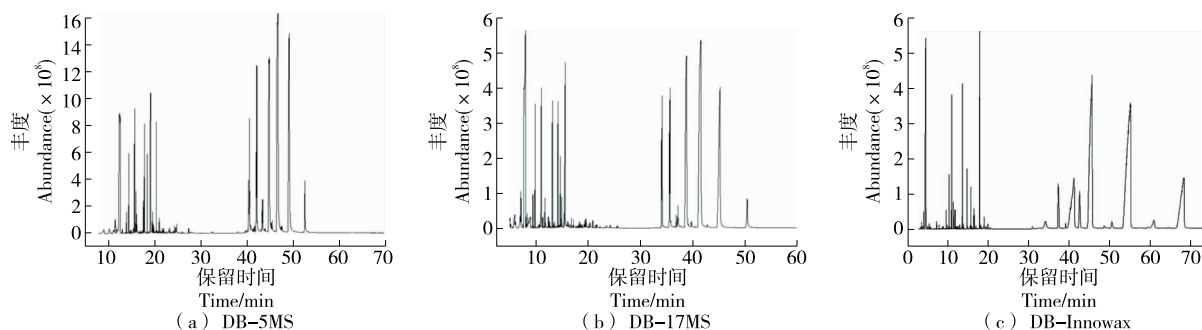


图 1 不同色谱柱条件下爆珠香精 GC/MS 色谱图

Figure 1 GC/MS chromatogram of breakable capsule flavor under different chromatographic columns

2.2 仪器和方法精密度考察

由图 2 可知,所有组分的精密度 RSD 介于 0.56%~9.94%,平均值为 2.83%,14# 色谱峰 RSD 异常;日内精密度 RSD 介于 3.07%~9.81%,平均值为 5.93%,1# 和 19# 两个色谱峰 RSD 异常;日间精密度 RSD 介于 2.81%~11.95%,平均值为 6.71%,11#、14#、17# 和 26# 4 个色谱峰 RSD 异常。综上,只有个别组分 RSD 稍 $>10\%$,对于微量目标组分的量化分析而言,仪器及方法的日内及日间精密度较好,能够用于后续样品指纹图谱采集。

2.3 样品指纹图谱提取

图 3 为保留时间校正前后样品色谱峰局部组分匹配示例图,图 4 为经预处理后爆珠香精样品的 GC/MS 指纹图谱。由图 4 可知,经处理调整后能够有效排除色谱峰的保留时间漂移和重叠峰的干扰。建立好目标样品的

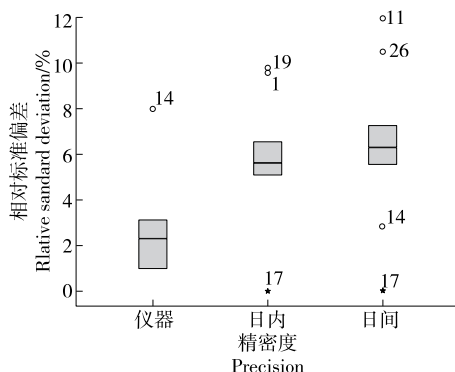


图 2 爆珠香精目标组分分析精密度

Figure 2 Analysis precision of breakable capsule flavor target component

GC/MS 指纹图谱后,从软件中将色谱峰保留时间校正对齐后的色谱数据(半定量方法,以目标物峰面积与内标峰面积的比值计)导出进行后续多变量分析。

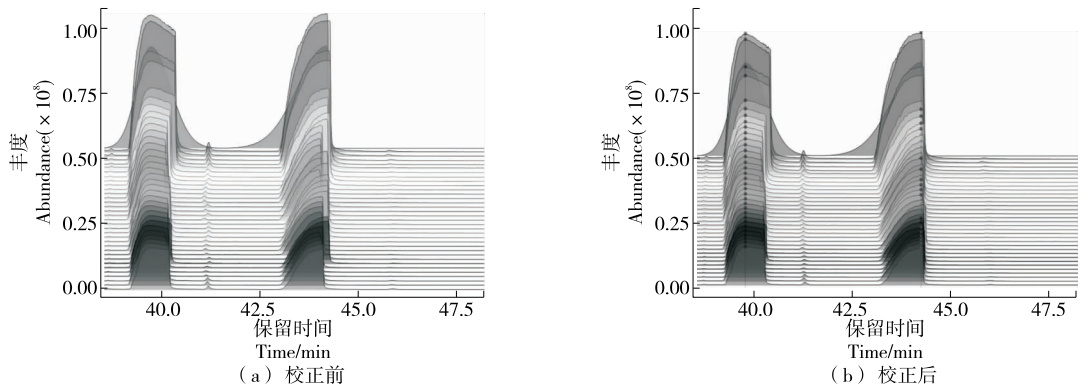


图 3 保留时间校正前、后样品局部组分色谱峰匹配图

Figure 3 Peak matching diagram of local components by retention time calibration before and after

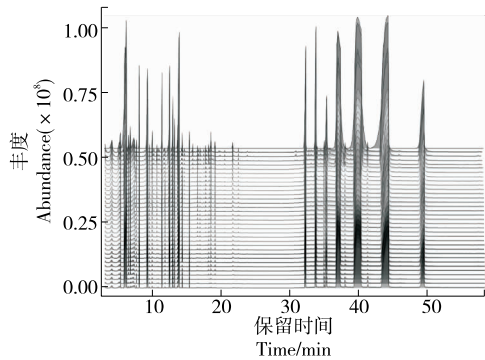
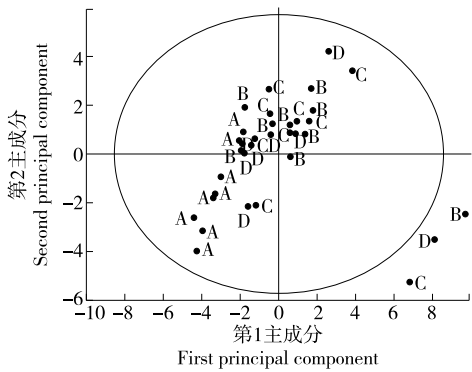


图 4 爆珠香精 GC/MS 指纹图谱

Figure 4 GC/MS fingerprinting of breakable capsule flavor



A 为正常样品, B、C、D 均为模拟样品

图 5 爆珠香精主成分得分图

Figure 5 PCA score plot of breakable capsule flavor

2.4 特征标志物筛选

2.4.1 主成分分析 由表 2 可知,当主成分数为 4 时,累计贡献率为 87.1%;当主成分数为 5 时,累计贡献率仅增加为 90.8%,对提升预测精度贡献不显著,所以适宜的主成分数应为 4,基本上可以反映整体样本信息。

由图 5 可知,正常样品 A 与模拟样品 B、C 和 D 在 95% 置信椭圆内,并未有效分开,模拟样品 B、C 和 D 之间更是交叉在一起,个别模拟样品位于 95% 置信椭圆外,无

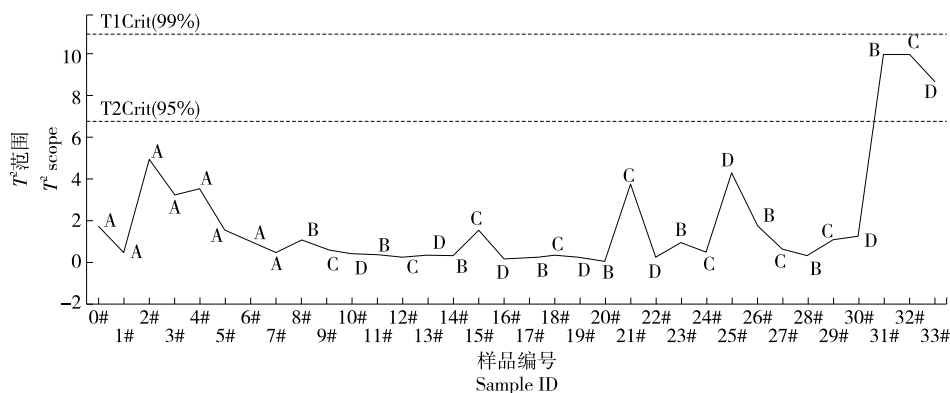
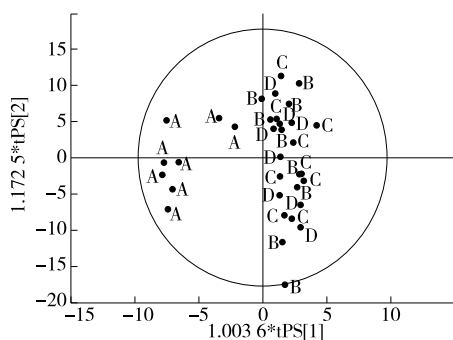
表 2 爆珠香精 PCA 类模型的相关统计量

Table 2 Correlation statistics of PCA model of breakable capsule flavor

主成分数	解释能力	累计解释能力	特征值	交叉有效性	累计交叉有效性
1	0.399	0.399	10.800	0.267 0	0.267
2	0.179	0.578	4.830	0.006 6	0.271
3	0.153	0.731	4.140	0.056 1	0.312
4	0.139	0.871	3.760	0.426 0	0.605
5	0.038	0.908	1.010	0.057 2	0.628
6	0.027	0.935	0.727	-0.015 9	0.622

法反映样品检测结果的差异性。由图 6 可知,所有正常样品和大部分模拟样品均在 95% Hotelling T^2 置信区间内,其中有 3 个模拟样品在 99% Hotelling T^2 置信区间内,未发现超出该置信区间的样本,有必要进一步对爆珠香精样品中挥发性、半挥发性组分进行 OPLS-DA 筛选研究。

2.4.2 OPLS-DA 筛选差异化合物 为确定爆珠香精样品特征香味标志物,使用 OPLS-DA 模型对样品进行分类, $R^2 X$ 、 $R^2 Y$ 、 Q^2 用于评估 OPLS-DA 模型的有效性, $R^2 X$ 、 $R^2 Y$ 、 Q^2 值越接近 1,说明所构建的模型越好。由图 7 可知, $R^2 X$ 、 $R^2 Y$ 和 Q^2 值分别为 0.986, 0.890 和 0.675,正常样品 A 与模拟样品 B、C 和 D 在 95% 置信椭圆内分别处于第 1 主成分正负轴两侧,说明正常样品与模拟样品的挥发性、半挥发性成分得到了有效区分,在种类和相对含量上存在差异。进一步将建立 OPLA-DA 模型时定义分类 Y 的变量顺序随机排列 200 次以验证该 OPLS-DA 模型的可靠性^[28]。由图 8 可知, R^2 和 Q^2 回归线的斜率均 >0 ,且截距分别小于 0.5 和 0.05,表明该 OPLS-DA 模型具有良好的预测能力,可用于后续的特征标志成分寻找。

图 6 爆珠香精 PCA 分析 Hotelling T^2 分布图Figure 6 Hotelling T^2 distribution of breakable capsule flavor

A 为正常样品, B、C、D 均为模拟样品

图 7 爆珠香精 OPLS-DA 得分图

Figure 7 OPLS-DA score plot of breakable capsule flavor

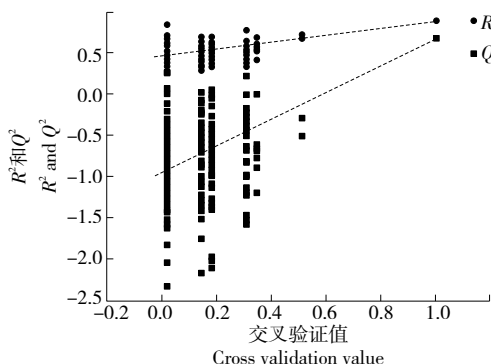


图 8 爆珠香精 OPLS-DA 模型置换验证图

Figure 8 Permutation test of OPLS-DA model for breakable capsule flavor

S-plot 图中 S 形的位于左下方和右上方 2 个角上的变量是区分两组样品的主要香味物质,可反映每一个变量对已构建分析模型的贡献大小,即离中心原点和主要化合物团越远的变量说明其所代表的挥发性、半挥发性物质对已构建模型贡献越大;也就是说,离中心原点和主要化合物团越远,其对正常爆珠香精样品和模拟爆珠香精样品的差异判别贡献越大。由图 9 可知,8 号(辛酸甲

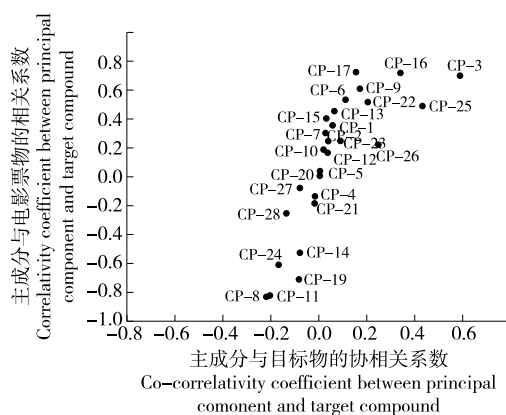


图 9 爆珠香精 OPLS-DA 的 S-plot 图

Figure 9 S-plot of OPLS-DA model for breakable capsule flavor

酯)、11 号(癸酸甲酯)与正常爆珠香精样品距离更近,且远离中心原点和主要化合物团,对构建模型贡献显著 ($P < 0.05$);3 号(柠檬烯)、16 号(丁香酚)、25 号(三辛酸甘油酯)与模拟爆珠香精样品距离更近,且远离中心原点和主要化合物团。

变量重要性投影值(VIP 值)越大,说明其在判别过程中贡献越大,在样品之间的差异越显著(通常认为 $VIP > 1$ 的变量是模型的重要特征标志物)。由图 10 可知,有 7 个香气组分 $VIP > 1.0$,分别是 3 号(柠檬烯)、25 号(三辛酸甘油酯)、16 号(丁香酚)、26 号(二辛酸一癸酸甘油酯)、8 号(辛酸甲酯)、22 号(1,3-二辛酸甘油酯)和 11 号(癸酸甲酯),可作为区分正常爆珠香精样品和模拟爆珠香精样品的潜在重要特征标志成分。

2.4.3 差异化合物显著性分析 对于以上远离原点和主要化合物团及 $VIP > 1$ 的变量,采用 SPSS 软件进行单因素方差分析来筛选特征挥发性物质,以 $P < 0.01$ 表示具有极显著差异的物质,结果见表 3。由表 3 可知,3 号(柠檬烯)、8 号(辛酸甲酯)、11 号(癸酸甲酯)及 16 号(丁香

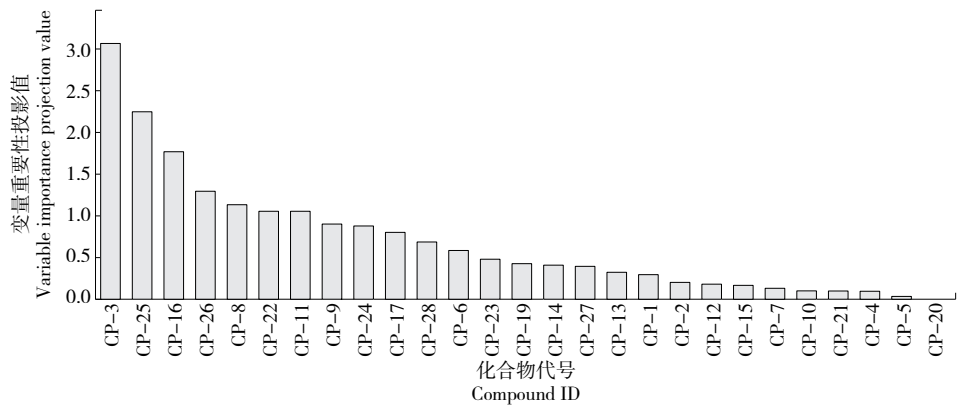


图 10 爆珠香精挥发性、半挥发性组分变量权重重要性排序图

Figure 10 Variable importance for the projection of breakable capsule flavor

表 3 潜在重要特征标志物单因素方差分析结果

Table 3 Variance analysis of potentially important characteristic markers

化合物	分类	平方和	自由度	均方	F 值	显著性
3 #	组间	1 431.530	1	1 431.530	23.977	0.000
	组内	1 910.554	32	59.705		
	总计	3 342.084	33			
8 #	组间	18.432	1	18.432	49.657	0.000
	组内	11.878	32	0.371		
	总计	30.310	33			
11 #	组间	14.625	1	14.625	48.954	0.000
	组内	9.560	32	0.299		
	总计	24.186	33			
16 #	组间	148.089	1	148.089	26.828	0.000
	组内	176.636	32	5.520		
	总计	324.725	33			
22 #	组间	36.957	1	36.957	9.466	0.040
	组内	124.927	32	3.904		
	总计	161.884	33			
25 #	组间	839.040	1	839.040	8.583	0.060
	组内	3 128.065	32	97.752		
	总计	3 967.104	33			
26 #	组间	432.538	1	432.538	1.484	0.232
	组内	9 324.311	32	291.385		
	总计	9 756.849	33			

酚)4 种物质对应的 P 值均 <0.01 ,可作为区分正常爆珠香精与模拟爆珠香精之间的特征标志物,其中就各标志成分的特征香味而言,柠檬烯具有青酸带甜的新鲜的橘子—柠檬果香,香气轻飘、不持久,口味是甜、新鲜柑橘样香味;辛酸甲酯具有强烈的酒香、果香和甜橙香气,持久性好,味呈油腻—果香,有些甜橙味;癸酸甲酯具有酒香

气息,浓郁强烈;丁香酚具有温和的新甜花香,浓且非常持久,有甜的丁香香味,主要用来调和花香、果香、辛香风味。总体来说,该系列标志物能够反映爆珠香精果香香韵的特点。

3 结论

采用 GC/MS 对爆珠香精中挥发性及半挥发性化合物进行检测,共鉴定出 27 种化合物,其中前半部分是包埋的香味物质,后半部分为壁材物质,两部分成分在色谱柱上区分明显;兼顾内含物和壁材的色谱峰响应,优选键合相极性居中的 DB-17MS 毛细管柱为分离色谱柱,仪器精密度、日内精密度和日间精密度总体较好,能够满足微量目标组分的量化分析,结合 ChemPattern 软件近邻算法对图谱数据进行对齐,适合于建立爆珠香精样品 GC/MS 指纹图谱;主成分分析对不同状态爆珠香精样品区分不明显,而正交偏最小二乘法—判别分析结果较好,结合单因素统计分析筛选出柠檬烯、辛酸甲酯、癸酸甲酯和丁香酚 4 种化合物为特征标志成分,系列成分可反映香精样品果香香韵特点,可为爆珠香精质量控制提供参考依据。后续将对不同年份、厂家爆珠香精进行检测,并建立该类爆珠香精质量控制体系,以便实现该方法对更多年份、更多品牌的爆珠香精进行鉴别,从而使该方法在实际生产中得到应用。

参考文献

[1] 邓晶晶, 彭姣凤. 新剂型香精及其包埋技术的应用[J]. 食品工业科技, 2018, 39(7): 308-314.
DENG Jing-ing, PENG Jiao-feng. Encapsulation technology applied in new form flavors[J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(7): 308-314.
[2] 陈婉, 徐世涛, 张强, 等. 国内爆珠专利技术分析[J]. 中国烟草学报, 2020, 26(1): 181-128.
CHEN Wan, XU Shi-tao, ZHANG Qiang, et al. Analysis of patent technology relevant to cigarette capsules in China[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2020, 26(1): 181-128.

- [3] DOLKA C, PIADÉ J J, BELUSHKIN M, et al. Menthol addition to cigarettes using breakable capsules in the filter. Impact on the main-stream smoke yields of the health Canada list constituents[J]. Chemical Research in Toxicology, 2013, 26(10): 1 430-1 443.
- [4] THRASHER J F, ISLAM F, BARNOYA J, et al. Market share for flavor capsule cigarettes is quickly growing, especially in Latin America[J]. Tobacco Control, 2017, 26(4): 468-470.
- [5] 胡静, 肖作兵, 王明熙, 等. 聚氰基丙烯酸丁酯包覆玫瑰香精纳米胶囊的制备[J]. 功能材料, 2010, 41(S2): 225-228.
HU Jing, XIAO Zuo-bing, WANG Ming-xi, et al. Preparation of polybutylcyanoacrylate encapsulated rose fragrance nanocapsule [J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(S2): 225-228.
- [6] 李志诚, 石光, 黄杨, 等. 复凝聚法制备壳聚糖/海藻酸钠纳米香精胶囊[J]. 精细化工, 2012, 29(4): 378-382.
LI Zhi-cheng, SHI Guang, HUANG Yang, et al. Preparation of essence-loaded chitosan-alginate nanocapsules by complex coacervation[J]. Fine Chemicals, 2012, 29(4): 378-382.
- [7] 李巧灵, 黄胜翰, 张廷贵, 等. 爆珠滴制在线视觉检测设备的设计及应用[J]. 烟草科技, 2020, 53(7): 92-101.
LI Qiao-ling, HUANG Sheng-han, ZHANG Ting-gui, et al. Design and application of on-line inspection device for flavored capsule formation process based on machine vision technology[J]. Tobacco Science & Technology, 2020, 53(7): 92-101.
- [8] 侯捷. 滴丸几何参数在线检测技术研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017: 1-2.
HOU Jie. Research on online detection technology of geometric parameters of dropping pills[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017: 1-2.
- [9] 刘秀明, 张健, 刘亚, 等. 高效液相色谱法同时测定爆珠壁材中 8 种水溶性着色剂[J]. 中国测试, 2018, 44(3): 48-52.
LIU Xiu-ming, ZHANG Jian, LIU Ya, et al. Simultaneous determination of 8 water soluble colorants in wall materials of cigarette blasting bead by high performance liquid chromatography[J]. China Measurement & Test, 2018, 44(3): 48-52.
- [10] 彭黔荣, 周明珠, 韩慧杰, 等. 烟用胶囊颗粒强度检测装置的设计[J]. 烟草科技, 2017, 50(11): 93-98.
PENG Qian-rong, ZHOU Ming-zhu, HAN Hui-jie, et al. Design of cigarette capsule strength tester[J]. Tobacco Science & Technology, 2017, 50(11): 93-98.
- [11] 刘欣, 王晋, 许永, 等. 新型样品萃取瓶应用于高效液相色谱法测定卷烟爆珠壁材中的 8 种色素[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(12): 1 371-1 375.
LIU Xin, WANG Jin, XU Yong, et al. Determination of 8 pigments in wall material of cigarette capsules by high performance liquid chromatography with a novel sample vial for extraction [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2018, 54(12): 1 371-1 375.
- [12] BARHAM A S, TEWES F, HEALY A M. Moisture diffusion and permeability characteristics of hydroxypropylmethylcellulose and hard gelatin capsules[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2015, 478(2): 796-803.
- [13] BORGOGNA M, BELLICH B, ZORZIN L, et al. Food microencapsulation of bioactive compounds: Rheological and thermal characterization of non-conventional gelling system [J]. Food Chemistry, 2010, 122(2): 416-423.
- [14] CHANG R K, RAGHAVAN K S, HUSSAIN M A. A study on gelatin capsule brittleness: moisture transfer between the capsule shell and its content[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1998, 87(5): 556.
- [15] KIM H S, PACK E C, KOO Y J, et al. Quantitative analysis of menthol and identification of other flavoring ingredients in capsule cigarettes marketed in Korea[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2018, 92: 420-428.
- [16] 何媛, 黄扬明, 王瑶, 等. 近红外光谱和气相色谱-质谱联用分析烟用爆珠的研究[J]. 分析化学, 2020, 48(9): 1 244-1 251.
HE Yuan, HUANG Yang-ming, WANG Yao, et al. Analysis of breakable capsules for cigarette filter by near-infrared spectroscopy and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2020, 48(9): 1 244-1 251.
- [17] 朱玲, 唐杰, 许嘉东, 等. 烟用爆珠内液质量稳定性检测: 基于紫外光谱技术结合 SVR 算法[J]. 中国烟草学报, 2019, 25(3): 29-36.
ZHU Ling, TANG Jie, XU Jia-dong, et al. Quality stability inspection of liquid contained in flavored capsules for cigarettes based on ultraviolet spectroscopy and SVR algorithm[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2019, 25(3): 29-36.
- [18] 青旺旺, 施宇涛, 杨林, 等. 基于挥发性组分的气相色谱指纹图谱评价沉香化气片质量[J]. 色谱, 2019, 37(11): 1 235-1 240.
QING Wang-wang, SHI Yu-tao, YANG Lin, et al. Quality evaluation of Chenxianghuaqi tablets by gas chromatographic fingerprint of volatile components[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(11): 1 235-1 240.
- [19] 张丽先, 李自红, 宋梦娇, 等. 基于指纹图谱、模式识别及多成分同时定量的野菊花质量评价研究[J]. 中国中药杂志, 2020, 55(3): 183-188.
ZHANG Li-xian, LI Zi-hong, SONG Meng-jiao, et al. Quality evaluation of chrysanthemum indicum based on fingerprint, pattern recognition and simultaneous determination of multi-component[J]. Chinese Pharmaceutical Journal, 2020, 55(3): 183-188.
- [20] 孙立丽, 王萌, 任晓亮. 化学模式识别方法在中药质量控制研究中的应用进展[J]. 中草药, 2017, 48(20): 4 339-4 345.
SUN Li-li, WANG Meng, REN Xiao-liang. Application progress on chemical pattern recognition in quality control of Chinese material medica[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2017, 48(20): 4 339-4 345.
- [21] 徐春晖, 王远兴. 基于 GC-MS 结合化学计量学方法鉴别 3 种江西名茶[J]. 食品科学, 2020, 41(20): 141-150.
XU Chun-hui, WANG Yuan-xing. Discrimination of three famous tea in Jiangxi based on GC-MS combined with chemometrics[J]. Food Science, 2020, 41(20): 141-150.

(下转第 65 页)

- [10] 何晋浙, 姚丽娜, 孙培龙. 响应面法优化猴头菌素-PLGA 微球制备工艺及其体外释药性能[J]. 食品科学, 2017, 38(6): 242-247.
- HE Jin-zhe, YAO Li-na, SUN Pei-long. Optimization of preparation and in vitro release of Hericium Erinaceus-plga microspheres by response surface methodology[J]. Food Science, 2017, 38(6): 242-247.
- [11] RAMESH B V, SAIRAM M, HOSAMANI K M, et al. Preparation of sodium alginate-methylcellulose blend microspheres for controlled release of nifedipine[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69: 241-250.
- [12] ASLI G, ISMAIL K S, GÜLAY K F. Comparison of lemon oil composition after using different extraction methods[J]. Journal of Essential Oil Research, 2015, 27(1): 17-22.
- [13] PONCELET D, BABAK V, DULIEU C, et al. A physico-chemical approach to production of alginate beads by emulsification-internal ionotropic gelation[J]. Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects, 1999, 155: 171-176.
- [14] BOUISSOU C, ROUSE J J, PRICE R, et al. The influence of surfactant on PLGA Microsphere glass transition and water sorption: Remodeling the surface morphology to attenuate the burst release[J]. Pharmaceutical Research, 2006, 23(6): 1 295-1 305.
- [15] PARK J S, PARK K, WOO D G, et al. PLGA microsphere construct coated with TGF- β 3 loaded nanoparticles for neocartilage formation[J]. Biomacromolecules, 2008, 9: 2 162-2 169.
- [16] RASTOGI R, SULTANA Y, AQIL M, et al. Alginate microspheres of isoniazid for oral sustained drug delivery [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2007, 334 (10): 71-77.
- [17] BANERJEE S, CHATTOPADHYAYA P, GHOSH B A, et al. Influence of process variables on essential oil microcapsule properties by carbohydrate polymer-protein blends [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 93(1): 691-697.
- [18] SANNA V, ROGGIO A M, PALA N, et al. Effect of chitosan concentration on PLGA microcapsules for controlled release and stability of resveratrol[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 72 (8): 531-536.
- [19] DI VAIO C, GRAZIANI G, GASPARI A, et al. Essential oils content and antioxidant properties of peel ethanol extract in 18 lemon cultivars[J]. Scientia Horticulturae, 2010, 126: 50-55.
- [20] GÖK A, ISMAIL K S, GÜLAY K F. Comparison of lemon oil composition after using different extraction methods[J]. Journal of Essential Oil Research, 2014, 27(1): 17-22.
- [21] YAMAGUCHI Y, TAKENAGA M, KITAGAWA A, et al. Insulin-loaded biodegradable PLGA microcapsules: initial burst release controlled by hydrophilic additives[J]. Journal of Controlled Release, 2002, 81: 235-249.
- [22] ZHANG Jian-Jun, JI Quan, SHEN Xiu-hong, et al. Pyrolysis products and thermal degradation mechanism of intrinsically flame-retardant calcium alginate fibre[J]. Polymer Degradation Stability, 2011, 96: 936-942.
- [23] SOARES J P, SANTOS J E, CHIERICE G O, et al. Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt[J]. Ecletica Quimica, 2004, 29(2): 57-63.
- [24] SAEZ V, CERRUTI R, RAMON J A, et al. Quantification of oxaliplatin encapsulated into PLGA microspheres by TGA[J]. Macromolecular Symposia, 2016, 368: 116-121.
- (上接第 43 页)
- [22] WU Chong-de, DING Xiao-fei, HUANG Jun, et al. Characterization of interphase volatile compounds in Chinese Luzhou-flavor liquor fermentation cellar analyzed by head space-solid phase micro extraction coupled with gas chromatography mass spectrometry [J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 66: 124-133.
- [23] 严颖, 赵慧, 邹立思, 等. 杜仲化学成分 LC-Triple TOF MS/MS 分析[J]. 质谱学报, 2017, 38(1): 146-156.
- YAN Ying, ZHAO Hui, ZOU Li-si, et al. Chemical constituents of eucommiae cortex by LC-Triple TOF MS/MS [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2017, 38(1): 146-156.
- [24] 赵文华, 王桂瑛, 苟文, 等. 基于代谢组学筛选表征茶花鸡肌肉中特征风味的水溶性化合物[J]. 中国农业科学, 2020, 53(8): 1 627-1 642.
- ZHAO Wen-hua, WANG Gui-ying, XUN Wen, et al. Selection of water-soluble compounds by characteristic flavor in chahua chicken muscles based on metabolomics[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2020, 53(8): 1 627-1 642.
- [25] ZHANG Jiu-kai, WANG Ping, WEI Xun, et al. A metabolomics approach for authentication of *Ophiocordyceps sinensis* by liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Food Research International, 2015, 76: 487-497.
- [26] 刘秀明, 王家俊, 李源栋, 等. GC/MS 指纹图谱结合 Hotelling T^2 检验用于香精品质控制[J]. 烟草科技, 2015, 48(7): 36-40.
- LIU Xiu-ming, WANG Jia-jun, LI Yuan-dong, et al. Flavor quality control by combining GC/MS fingerprint with Hotelling T^2 test[J]. Tobacco Science & Technology, 2015, 48(7): 36-40.
- [27] 席辉, 柴国璧, 张启东, 等. 卷烟爆珠溶剂中链甘油三酯的分离与鉴定[J]. 烟草科技, 2018, 51(7): 61-66.
- XI Hui, CHAI Guo-bi, ZHANG Qi-dong, et al. Isolation and characterization of medium-chain triglyceride (MCT) solvents in breakable capsules for cigarette filter[J]. Tobacco Science & Technology, 2018, 51(7): 61-66.
- [28] 穆晓静, 方冠宇, 蒋予箭. 基于多元统计方法分析陈酿条件对浙江玫瑰醋香气成分的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(14): 262-270.
- MU Xiao-jing, FANG Guan-yu, JIANG Yu-jian. Effect of aging conditions on volatile flavor compounds of Zhejiang rosy vinegar evaluated by multivariate statistical analysis [J]. Food Science, 2020, 41(14): 262-270.