

基于烟气成分相似度分析的卷烟质量稳定性评价

Evaluation of cigarette quality stability based on similarity analysis of smoke components

张 玮 俞祺昌 戚大伟 周 妍 吴 达 陆 捷

ZHANG Wei YU Qi-chang QI Da-wei ZHOU Yan WU Da LU Jie

(上海烟草集团有限责任公司技术中心, 上海 201315)

(Technical Center, Shanghai Tobacco Group Co., Ltd., Shanghai 201315, China)

摘要:目的:比较基于不同指标的卷烟质量稳定性评价方法。方法:使用中心切割—二维气相色谱系统分析筛选卷烟烟气成分指标,建立合格产品指纹图谱,采用欧氏距离相似度对某卷烟 3 年内异地生产产品的烟气稳定性进行评价,并与基于卷烟烟气常规指标的烟气稳定性评价方法作比较。结果:基于烟气常规指标的烟气稳定性评价方法,未能充分体现因口数变化而导致的感官变化;基于逐口烟气成分指标的相似度分析更能够直观地反映卷烟在逐口抽吸时的感官质量波动;将逐口烟气成分指标相似度 3 倍的标准差作为允许控制上限,1 倍的标准差为合理的波动范围,再以感官评吸判定介于其之间的产品,适合作为一种日常卷烟产品质量监控的方法。结论:相较卷烟烟气常规指标的卷烟质量评价方法,基于逐口烟气成分指标的相似度分析能更有效地反映卷烟逐口抽吸时的感官质量波动。

关键词:卷烟;质量稳定性;烟气;相似度分析;二维气相

Abstract: Objective: The evaluation methods of cigarette quality stability based on different indexes are compared, which provides a theoretical basis for the selection of evaluation indexes of cigarette product quality stability. Methods: Used the heart-cutting two-dimensional gas chromatography (HC-2D-GC) to analyze the key components in cigarette smoke components. The fingerprint of qualified products was established, and the stability of cigarette product produced in different places within three years was evaluated by Euclidean distance similarity. The results were compared with the method based on the conventional parameters of cigarette smoke. Results: The smoke stability evaluation method based on the conventional smoke gas indicators cannot

fully reflect the sensory changes caused by the changes of puffs. The similarity analysis based on puff-by-puff smoke components can more intuitively show the sensory quality fluctuations of cigarettes during puff-by-puff smoking. Using 3σ as the upper limit of control, and σ as the reasonable fluctuation range, and then use the sensory evaluation to determine the products in between, which is suitable as the method of evaluation of cigarette quality stability. Conclusion: The similarity analysis based on puff-by-puff smoke components is more effective in reflecting the sensory quality fluctuations of cigarettes than based on the smoke conventional parameters.

Keywords: cigarette; quality stability; smoke; similarity analysis; two dimensional gas chromatography

目前,卷烟产品质量稳定性评价主要依靠感官评吸,但评价结果易受外界环境及主观因素影响,且庞大样品量带来巨大工作负担。相比感官评价,化学检测具有结果稳定、准确、可靠等优点,是产品质量控制的主流方法。王小龙等^[1]以烟丝中挥发及半挥发成分对卷烟进行质量趋势分析;许寒春等^[2]以烟丝常规化学成分(总糖、还原糖、总烟碱、总挥发碱、钾和氯等)为指标综合评价卷烟质量稳定性。但卷烟作为一种燃烧后使用的消费品,烟丝中成分含量并不能直接反映实际抽吸情况,只能间接判断卷烟产品质量稳定性,而烟气成分更能够直接体现产品质量。目前也有报道^[3-5]采用烟气指标表征卷烟产品质量稳定性和多点加工差异性,但其采用的烟气常规指标(总颗粒物、CO、水分、烟碱、焦油等)只是烟气成分的部分反映,并不能整体表征卷烟逐口抽吸过程中各类化学成分的含量变化。

研究拟聚焦于卷烟烟气,使用适用于复杂基质分析的中心切割—二维气相色谱技术^[6-7]检测烟气成分,并进一步选取其中重要化学成分,通过建立指纹图谱以及欧氏距离相似度分析,对不同生产点多批次产品的稳定

作者简介:张玮,男,上海烟草集团有限责任公司技术中心工程师,硕士。

通信作者:陆捷(1971—),男,上海烟草集团有限责任公司工程师。E-mail: luj@sh.tobacco.com.cn

收稿日期:2021-01-18

性进行评价,以期为卷烟产品质量稳定性评价指标的选取提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

供试卷烟:2017—2019 年,上海烟草集团卷烟不同批次产品共计 209 个(见表 1),所有卷烟样品经感官评吸均判定为合格产品,上海烟草集团有限责任公司。

表 1 样品信息

Table 1 The list of cigarette samples

产品牌号	生产点 A	生产点 B
1	37	37
2	22	19
3	35	29

1.2 试剂与仪器

甲基叔丁基醚:色谱纯,美国 TEDIA 公司;
戊酸甲酯、庚酸甲酯、壬酸甲酯:纯度 99.8%,美国 Sigma-Aldrich 公司;

十三酸甲酯:纯度 97%,美国 Sigma-Aldrich 公司;
气相色谱仪:7890A 型,配有氢火焰离子化检测器,美国 Agilent 公司;

一维柱:DB-5MS,30 m×0.25 mm i.d. ×0.25 μm,美国 Agilent 公司;

二维柱:DB-WAX,30 m×0.25 mm i.d. ×0.25 μm,美国 Agilent 公司;

转盘吸烟机:RM20H 型,德国 Borgwaldt 公司;
剑桥滤片:92 mm,英国 Whatman 公司。

1.3 烟气样品制备

将卷烟样品在(22±1)℃和相对湿度(60±2)%的环境中平衡 48 h,按照 ISO 标准条件抽吸卷烟,用 Ø 92 mm 剑桥滤片捕集卷烟烟气,每张滤片捕集 20 支卷烟烟气颗粒物。

1.4 烟气成分检测

捕集完烟气成分的滤片,加入 20 mL 甲基叔丁基醚

溶剂,200 μL 脂肪酸甲酯混标溶液,振荡 1 h 后取上层清液进行分析。气相色谱分析条件参照文献[8],FID 检测器条件为:检测器温度 300℃;空气流量 350 mL/min;氢气流量 40 mL/min。

1.5 烟气常规指标检测

1.5.1 总颗粒物 and 焦油 按 GB/T 19609—2004《卷烟用常规分析用吸烟机测定总颗粒物 and 焦油》执行。

1.5.2 烟碱 按 GB/T 23355—2009《卷烟 总颗粒物中烟碱的测定 气相色谱法》执行。

1.5.3 一氧化碳 按 GB/T 23356—2009《卷烟 烟气气相中一氧化碳的测定 非散射红外法》执行。

1.5.4 水分 按 GB/T 23203.1—2013《卷烟 总颗粒物中水分的测定 第 1 部分:气相色谱法》执行。

1.6 数据分析方法

使用以欧氏距离为测度的相似度,反映特征变量值上大小差异的样品间亲疏程度的相似性,以及各类化学成分含量上的变化差异,采用北京科迈恩科技有限公司 Chempattern2017 软件。所有烟气成分采用半定量,即以化合物峰面积与内标峰面积的比值为检测结果。数据统计分析前,所有烟气成分检测结果除以相应抽吸口数,再经柏拉图标准化(pareto scaling)预处理。

2 结果与讨论

2.1 烟气成分选取

卷烟燃烧过程非常复杂,且烟气成分转移还受滤嘴过滤效率影响,因此相同卷烟的烟气成分释放量也具有一定差异。通过质谱定性,从烟气中共计准确鉴定出 100 余种化合物,包括烟草生物碱类、萜烯类、酚类、氮杂环类及氧杂环类等。为保证长期测试的稳定性,使用 FID 检测器。并选取相同生产批次的卷烟样品进行重复性试验,每周检测 1 次,共计检测 10 次,筛选结果 RSD 值≤25%的化合物共计 23 种,见表 2。

虽然经重复性评价筛选的烟气成分数量大大减少,但从表 2 可以看出,所选烟气成分与卷烟感官品质三大

表 2 筛选出的烟气成分及其感官作用

Table 2 Selected smoke components and their sensory function

类别	化合物	感官贡献
生物碱类	尼古丁、2,3'-联吡啶	提供卷烟生理满足感 ^[9]
萜烯类	茄酮、巨豆三烯酮、新植二烯	典型烟草香的主要来源成分 ^[10]
糖类裂解产物	甲基环戊烯醇酮、乙基环戊烯醇酮、糠醇	卷烟烘烤香重要来源 ^[11]
氮杂环类	3-甲基吡啶、吡咯	
纤维素裂解产物	2-环戊烯-1-酮、2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮	对烟气刺激性有较大贡献 ^[12-13]
木质素裂解产物	苯酚、间甲酚、对甲酚、2-乙基苯酚、对苯二酚、2-甲基对苯二酚、愈创木酚、4-甲基苯甲醛	
卷烟外加成分	甘油、丁香酚、香兰素	卷烟外加香成分

重要指标:“满足感、刺激性、香气质量”,密切相关,且含量较高。表明试验所选取的烟气成分能够一定程度上真实反映卷烟烟气的感官品质波动。

2.2 基于不同指标的烟气稳定性评价方法效果比较

采用基于卷烟常规指标,包括总粒相物、CO、水分、烟碱、焦油、口数等指标的卷烟产品质量稳定性评价方法,对上海烟草集团产品1在A、B两个生产点的产品稳定性进行评价。以生产点A的10个参比样品的检测结果平均值为参比指纹图谱,采用欧氏距离法进行相似度评价,相似度结果越趋近于0,表明样品与参比样品一致性越好。参照GB/T 4091—2001常规控制图的质控方法,将生产点A所有月度抽样产品的相似度结果均值记为 S ,3倍的标准差(σ)作为允许控制限,以 $S+3\sigma$ 作为质控上限,以 $S+\sigma$ 为合理波动范围,结果如图1所示。

由图1可以发现,绝大部分A、B两个生产点的抽样产品相似度结果都小于 $S+3\sigma$,且大部分样品的结果也小于 $S+\sigma$,表明A、B两点的抽样产品与参比样品具有较好的一致性,且两个生产点的质量稳定性均较好。

考察了以烟气成分为指标的卷烟产品质量稳定性评价方法,相似度计算与统计方法与前述相同,结果如图2所示。从图2可以看出,整体上生产点A的抽样产品与参比样品的一致性要略好于生产点B。且大部分生产点A产品的相似度结果小于 $S+\sigma$,而部分生产点B的相似度结果要大于 $S+\sigma$,表明生产点B的抽样产品的质量稳定性稍差。以上结果与感官评价结论相吻合,即A、B两

点产品均合格,但B点产品感官质量波动略明显。

进一步使用烟气常规指标、烟气成分指标分别对产品1在A、B两点生产74个卷烟样品进行主成分分析(图3)。结果显示,基于烟气常规指标的主成分分析无法区分A、B两点产品;而基于烟气成分指标的主成分分析中,异地生产的产品体现出一定的区分度。任志强等^[3]的研究仅使用烟气常规指标,对同牌号、不同批次的卷烟进行主成分分析也无法形成聚类,从另一方面反映出烟气常规指标对卷烟产品质量区分度表达上的局限性。

2.3 基于不同指标的烟气稳定性评价方法效果差异分析

为明确两种评价方法评价结果差异原因,对A、B两点产品1的卷烟常规指标进行统计分析,结果展示于表3。通过 T -检验发现,虽然A、B两生产点产品的烟气常规指标总体无明显差异,但口数的 T -检验 P 值为0.00,小于0.05。同时,结合A、B点产品抽吸口数的平均值判断得出,B点产品的抽吸口数与A点有明显差异。

原因在于,烟气常规指标反映的是卷烟燃烧后整体情况,受卷烟抽吸口数变化影响小,郝喜良等^[4]在基于烟气常规指标判断异地加工卷烟产品均质化的研究中也未将口数纳入计算。并有研究^[5]表明,抽吸口数与其他烟气常规指标(如焦油、烟气水分、烟碱、总粒相物、一氧化碳等)之间相关性较弱。由此推测,基于烟气常规指标的相似度评价方法,难以反映因卷烟抽吸口数变化而细微影响的卷烟逐口焦油释放量。然而,卷烟逐口焦油释放量又与卷烟感官质量关系密切,因此将烟气成分检测结

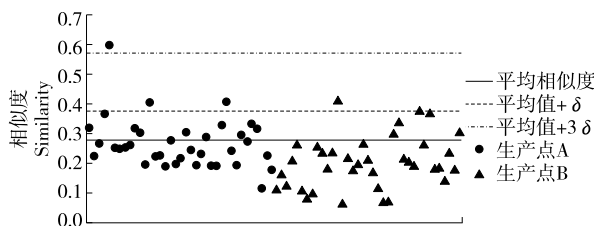


图1 基于卷烟常规指标的烟气稳定性评价结果

Figure 1 Evaluation results of smoke stability based on smoke conventional parameters

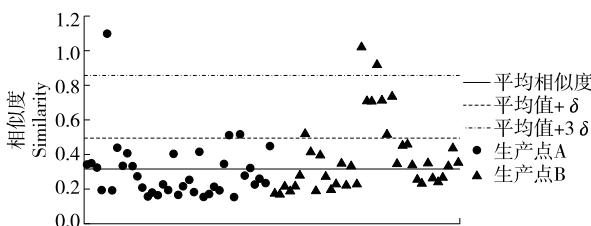
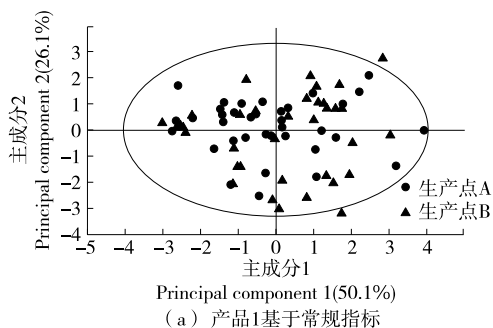
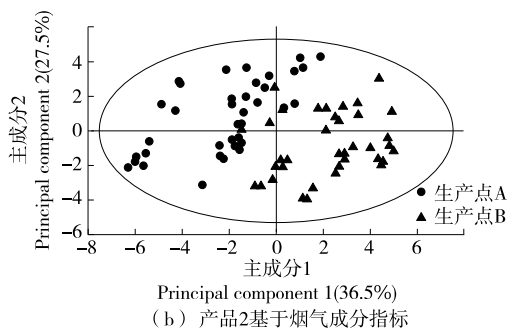


图2 基于烟气成分指标的烟气稳定性评价结果(产品1)

Figure 2 Evaluation results of smoke stability based on smoke components (products 1)



(a) 产品1基于常规指标



(b) 产品2基于烟气成分指标

图3 卷烟产品基于卷烟常规指标、烟气成分指标的主成分分析

Figure 3 Principle component analysis of the cigarette samples based on smoke conventional parameters and smoke components

表 3 A、B 两点卷烟产品常规指标统计结果(产品 1)[†]

Table 3 Statistical results of cigarette conventional parameters (products 1)

生产点	总粒相物/(mg·支 ⁻¹)	水分/(mg·支 ⁻¹)	尼古丁/(mg·支 ⁻¹)	焦油/(mg·支 ⁻¹)	CO/(mg·支 ⁻¹)	口数/支 ⁻¹
A	15.17±0.58	2.00±0.39	1.07±0.04	12.10±0.53	11.64±0.73	6.82±0.28 ^a
B	15.12±0.44	2.15±0.26	1.06±0.03	11.91±0.42	11.60±0.51	6.64±0.22 ^b

[†] 同列上标字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

果除以相应样品的抽吸口数,能够客观全面地反映产品的质量波动。

2.4 基于烟气成分指标的稳定性评价方法验证

为进一步验证两种评价方法(基于常规指标、基于烟气成分指标)的差异性,对另两种品牌卷烟产品(2、3)进行分析,结果见表 4、图 4。通过 T -检验发现,产品 2、产品 3 在 A、B 两生产点产品的水分、尼古丁、焦油、CO 等烟气常规指标无明显差异,但总粒相物和口数同样存在一定差异。而基于常规指标未体现出差异性,大部分样品的相似度结果小于 $S+\sigma$ 。赖燕华等^[14]的研究也发现,基于烟气常规化学指标的相似度分析,波动范围均在 $S+2\sigma$ 以内,与试验产品 1、2、3 的分析结果类似。因此,这种基于烟气常规指标评价方法可定义为一种较为宽松的质量控制判断方式。

基于烟气成分指标的卷烟产品质量稳定性评价方法能够将产品的波动直观地体现出来,部分生产点 B 的相似度结果要大于 $S+\sigma$ 且小于质控上限 $S+3\sigma$,见图 4(b)和图 4(d)。因为烟气中成分含量变化与抽吸口数相关,能够较好地反映卷烟抽吸或燃烧状况的改变,及卷烟产品烟气感官质量的波动。综上所述,在实际应用中,采用烟气中成分含量进行相似度评价,使用质控上限($S+3\sigma$)监控产品质量波动,对质量稳定性有一个初步判断,再通过感官评吸的方式进一步确认偏离合理波动范围($S+\sigma$)的产品,是更为合理、有效的方法。

3 结论

以往对于卷烟质量稳定性研究多基于烟丝常规化学成分、烟气常规指标、烟支物理指标等,而文中对产品质量判断的侧重点在于关注抽吸时的感官体验,即以每口

表 4 A、B 两点卷烟产品常规指标统计结果(产品 2、3)[†]

Table 4 Statistical results of cigarette conventional parameters (products 2 and 3)

产品	生产点	总粒相物/(mg·支 ⁻¹)	水分/(mg·支 ⁻¹)	尼古丁/(mg·支 ⁻¹)	焦油/(mg·支 ⁻¹)	CO/(mg·支 ⁻¹)	口数/支 ⁻¹
产品 2	A	14.34±0.56 ^a	2.03±0.30	0.93±0.04	11.38±0.60	11.73±0.55	6.55±0.28 ^a
	B	14.81±0.78 ^b	2.17±0.47	0.94±0.05	11.70±0.69	11.59±0.68	6.69±0.27 ^b
产品 3	A	13.61±0.50 ^a	1.52±0.45	0.95±0.05	11.14±0.53	11.32±0.53	6.42±0.27 ^a
	B	13.17±0.63 ^b	1.36±0.23	0.92±0.04	10.89±0.49	11.29±0.52	6.08±0.23 ^b

[†] 同一产品不同生产点的测定结果上标字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

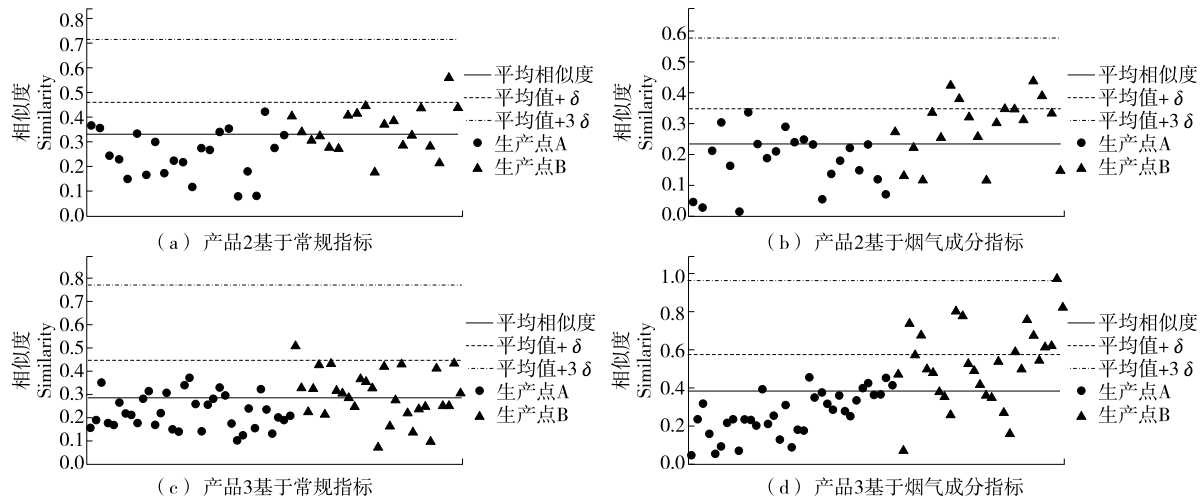


图 4 卷烟产品基于卷烟常规指标、烟气成分指标的烟气稳定性评价结果

Figure 4 Evaluation results of smoke stability based on smoke conventional parameters and smoke components

烟气化学成分为基础指标分析卷烟产品质量稳定性。结果表明:烟气成分的相似度分析可以更直观地反映卷烟产品在实际消费情况下逐口抽吸时的感官质量波动;基于烟气成分指标相似度 3 倍的标准差作为允许控制上限,可有效判断异地同牌号产品的质量稳定性。

目前针对 3 种不同卷烟产品质量稳定性的评价基于相同的烟气指标,然而即使是同一个企业的产品,其生产的不同牌号卷烟风格特征、物质基础也存在一定差异,后续有必要对不同牌号的卷烟烟气特征成分指标进一步深入研究筛选。

参考文献

- [1] 王小龙, 张承明, 李干鹏, 等. 基于化学指纹图谱评价多点加工卷烟产品质量稳定性[J]. 江西农业学报, 2019, 31(2): 51-56.
WANG Xiao-long, ZHANG Cheng-ming, LI Gan-peng, et al. Evaluation of quality stability of multi-point-processed cigarette products based on chemical fingerprints[J]. Acta Agriculturae Jiangxi, 2019, 31(2): 51-56.
- [2] 许寒春, 李东亮, 何阳明, 等. 通过常规化学成分综合评价卷烟质量的稳定性[J]. 烟草科技, 2008, 41(3): 35-39.
XU Han-chun, LI Dong-liang, HE Yang-ming, et al. Comprehensive evaluation of cigarettes' quality consistence with their routine chemical components[J]. Tobacco Science & Technology, 2008, 41(3): 35-39.
- [3] 任志强, 谭宏祥, 潘文亮, 等. 应用主成分分析法评价卷烟产品质量及其稳定性[J]. 烟草科技, 2013, 46(2): 5-8.
REN Zhi-qiang, TAN Hong-xiang, PAN Wen-liang, et al. Application of principal component analysis in evaluation of cigarette quality and its consistence[J]. Tobacco Science & Technology, 2013, 46(2): 5-8.
- [4] 郝喜良, 熊晓敏, 万敏, 等. 利用多特征相似度法分析异地加工卷烟产品均质化[J]. 烟草科技, 2009, 42(10): 17-20.
HAO Xi-liang, XIONG Xiao-min, WAN Min, et al. Consistency analysis of cigarettes manufactured by different factories with multi-feature similarity[J]. Tobacco Science & Technology, 2009, 42(10): 17-20.
- [5] 王宇超, 包俊, 石平舒, 等. 卷烟品牌联营合作产品质量评价及其稳定性研究[J]. 长沙大学学报, 2017, 31(2): 116-119.
WANG Yu-chao, BAO Jun, SHI Ping-shu, et al. Quality evaluation of cooperative production of cigarette brand and its quality consistence[J]. Journal of Changsha University, 2017, 31(2): 116-119.
- [6] 叶灵, 熊文, 张承明, 等. 在线液相-气相二维色谱-质谱联用法测定烟用香精和料液中苯并[a]芘的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53(1): 1-5.
YE Ling, XIONG Wen, ZHANG Cheng-ming, et al. Determination of benzo[a]pyrene in tobacco flavour and liquid stuff by on-line 2-dimensional liquid-gas chromatography in hyphenation with mass spectrometry[J]. Physical testing and Chemical Analysis part B: Chemical Analysis, 2017, 53(1): 1-5.
- [7] 丁玉, 黄玉川, 朱立军, 等. 基质固相分散-全二维气相色谱-质谱法分析电子烟烟液中的化学成分[J]. 分析实验室, 2018, 37(9): 1 090-1 095.
DING Yu, HUANG Yu-chuan, ZHU Li-jun, et al. Analysis of components in e-liquid by matrix solid-phase dispersion-comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2018, 37(9): 1 090-1 095.
- [8] 史佳沁, 刘百战, 谢雯燕. 中心切割式多维气相色谱/质谱系统中中点限流器的改进及其在卷烟烟气中苯并[a]芘检测中的应用[J]. 色谱, 2010, 28(6): 623-627.
SHI Jia-qin, LIU Bai-zhan, XIE Wen-yan. Modification of mid-point restrictor of heart cut multidimensional gas chromatography-mass spectrometry system and its application in analysis of benzo[a]pyrene in cigarette smoke[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2010, 28(6): 623-627.
- [9] 沈宁, 赵娟, 于静洋, 等. 基于 PLSR 分析常规化学成分对市售卷烟感官品质的影响[J]. 食品与机械, 2015, 31(6): 47-52.
SHEN Ning, ZHAO Juan, YU Jing-yang, et al. Influence of routine chemical components on sensory quality of commercial cigarettes using partial least square regression[J]. Food & Machinery, 2015, 31(6): 47-52.
- [10] 王能如, 李章海, 王东胜, 等. 我国烤烟主体香味成分研究初报[J]. 中国烟草科学, 2009(3): 1-6.
WANG Neng-ru, LI Zhang-hai, WANG Dong-sheng, et al. Preliminary study on principal aroma and flavor constituents of flue-cured tobacco in China[J]. Chinese Tobacco Science, 2009, 30(3): 1-6.
- [11] 杨鹏元, 洪广峰, 马宇平, 等. 焦麦芽烤甜香关键成分的确定及制备工艺优化[J]. 中国烟草科学, 2016, 37(5): 68-74.
YANG Peng-yuan, HONG Guang-feng, MA Yu-ping, et al. Determination of key components of the roasted sweet aroma in burnt malt extracts and optimization of its preparation process [J]. Chinese Tobacco Science, 2016, 37(5): 68-74.
- [12] 张秋芳, 刘奕平, 刘波, 等. 烟草主要酚类物质研究进展[J]. 福建农业学报, 2006, 21(2): 158-163.
ZHANG Qiu-fang, LIU Yi-ping, LIU Bo, et al. Research progress in tobacco polyphenol substance[J]. Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2006, 21(2): 158-163.
- [13] 龙章德, 林顺顺, 田兆福, 等. 烟草多酚类化合物对卷烟品质的影响[J]. 食品与机械, 2013, 29(6): 41-44.
LONG Zhang-de, LIN Shun-shun, TIAN Zhao-fu, et al. Study on the influence of polyphenol compounds on the tobacco quality[J]. Food & Machinery, 2013, 29(6): 41-44.
- [14] 赖燕华, 陈翠玲, 欧阳璐斯, 等. 卷烟质量稳定性综合评价: 基于多特征相似度分析和主成分分析[J]. 中国烟草学报, 2017, 23(5): 22-30.
LAI Yan-hua, CHEN Cui-ling, OUYANG Lu-si, et al. Application of multi-feature similarity analysis and principal component analysis to evaluation of cigarettes quality consistency[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2017, 23(5): 22-30.