

# 大体积顶空-气相色谱-质谱法半定量分析卷烟开包气息化合物

吴秉宇, 周梦茜, 刘彦穹, 刘百战, 费婷, 罗辰, 吴达, 束茹欣\*

(上海烟草集团有限责任公司技术中心, 上海 201315)

**摘要:** 改进了商品化大体积顶空进样系统, 用保温棉包裹冷阱使其维持在 220 °C 作为高温模块, 将分流口移至高温模块, 在密闭条件下将多维捕集阱预加热至 210 °C, 使顶空成分脱附后瞬时进样。将卷烟小盒包装顶部拆封后, 迅速放入大体积顶空样品瓶, 加入含 0.4 mg·L<sup>-1</sup> 氘代苯乙烯的甲醇溶液(内标) 1 mL, 拧盖密封后在平衡温度 40 °C 下平衡 40 min, 在 DB-HeavyWAX 色谱柱上按照柱升温程序分离, 质谱分析采用电子轰击离子(EI)源, 全扫描(SCAN)模式。结果表明, 大部分化合物测定值的相对标准偏差( $n=6$ ) 小于 6.0%; 方法用于分析不同类型卷烟样品, 不同类型的卷烟开包气息化合物的差异明显, 主要差异性化合物为吡嗪类、萜烯类、酯类和酸类。

**关键词:** 大体积顶空; 气相色谱-质谱法; 卷烟; 开包气息化合物

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2024)11-1104-06

卷烟开包气息是打开卷烟小盒包装后, 烟丝嗅香以及小盒包装气味整体呈现的气息<sup>[1]</sup>, 其中卷烟烟丝的嗅香主要包括烟草的本香、外加香精香料赋予的香味以及加工过程中发生化学反应而产生的香味<sup>[2-4]</sup>, 小盒包装材料中存在的一些气味成分, 也会影响卷烟开包气息。卷烟开包气息不仅是消费者对卷烟产品的第一印象, 而且与卷烟的内在品质和风格密切相关, 在卷烟生产中对卷烟开包气息化合物进行分析, 也有利于对卷烟的质量控制。

目前关于卷烟开包气息的研究工作较少。文献[1]设计了可容纳一包烟的捕集瓶, 通过气体吹扫的方式捕集开包气息。行业内相关研究主要集中在烟丝嗅香化合物<sup>[5]</sup>的分析, 采用的前处理技术包括直接溶剂提取法<sup>[6]</sup>、同时蒸馏萃取法<sup>[7-8]</sup>、静态顶空法<sup>[9-10]</sup>、吹扫捕集法<sup>[5, 11]</sup>、固相微萃取法<sup>[12-13]</sup>等。直接溶剂提取法易造成嗅香化合物的损失; 同时蒸馏萃取法提取条件剧烈, 副产物较多<sup>[14]</sup>; 静态顶空法无富集作用, 灵敏度相对较低; 吹扫捕集法受样品表面结构影响较大, 精密度略差; 固相微萃取法装置价格昂贵, 受萃取纤维头极性和厚度影响较大<sup>[15]</sup>。卷烟

开包气息受卷烟香味成分和包装材料的影响较大, 因此开发一种灵敏度高、精密度好的分析卷烟开包气息的方法十分必要。

大体积顶空是一种采用大体积样品瓶, 结合多维捕集阱和脉冲真空萃取的顶空进样技术。与常规顶空样品瓶(20 mL)相比, 大体积顶空样品瓶(1 000 mL)能够实现小盒包装整体检测, 操作简单, 避免了拆卸裁剪等操作带来的污染和损失; 脉冲真空萃取的进样方式不受样品表面结构影响, 具有静态顶空法的稳定性; 进样量大使得化合物在较低的平衡温度下仍具有较高的灵敏度; 低温负压抽吸的采样模式, 能更加真实地模拟消费者嗅闻卷烟开包气息的场景。因此, 大体积顶空技术充分满足卷烟开包气息化合物的分析需求。本工作对商品化大体积顶空系统进行了改进, 提出了大体积顶空-气相色谱-质谱法检测卷烟开包气息化合物的方法, 可用于不同类型、不同加香方式的卷烟中开包气息化合物的分析。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

7890B/5977A 型气相色谱-质谱仪; 7650 型自动顶空进样器, 配备 1 000 mL 样品瓶。

内标溶液: 0.4 mg·L<sup>-1</sup>, 取适量的氘代苯乙烯, 用甲醇稀释并定容, 配制成质量浓度为 0.4 mg·L<sup>-1</sup>

收稿日期: 2023-05-09

基金项目: 中国烟草总公司科技重点项目(110201802004)

作者简介: 吴秉宇, 工程师, 硕士, 主要从事烟草化学研究工作

\*通信联系人。shurx@sh.tobacco.com.cn

的内标溶液。

氙代苯乙烯纯度大于98%;氦气纯度不小于99.999%;甲醇为色谱纯。

成品卷烟均为市售商品,包括4种国内烤烟型卷烟、3种国内混合型卷烟、3种国外烤烟型卷烟以及3种国外混合型卷烟。

## 1.2 仪器工作条件

### 1.2.1 大体积顶空条件

采样量500 mL;平衡温度40℃,平衡时间40 min;捕集阱捕集温度40℃;脱附温度210℃,脱附时间1 min。

### 1.2.2 色谱条件

DB-HeavyWAX 色谱柱(60 m×0.32 mm, 0.25 μm);载气为氦气;流量2.0 mL·min<sup>-1</sup>。柱升温程序:初始温度37℃,保持5 min;以速率4℃·min<sup>-1</sup>升温至230℃;以速率20℃·min<sup>-1</sup>升温至260℃,保持10 min。

### 1.2.3 质谱条件

电子轰击离子(EI)源;离子源温度230℃;电子能量70 eV;传输线温度230℃;四极杆温度150℃;全扫描(SCAN)模式;扫描范围质荷比( $m/z$ )29~350。

## 1.3 试验方法

将卷烟小盒包装顶部拆封后,迅速放入大体积顶空样品瓶,加入1 mL内标溶液,拧盖密封后按照仪器工作条件进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 大体积顶空条件的优化

#### 2.1.1 系统气路条件

商品化的7650型自动顶空进样器多被用于食品与环境检测等领域,其工作原理见图1。

由图1可知,顶空系统通过真空池将样品瓶中的顶空成分吸入多维捕集阱中,加热多维捕集阱,利用成分脱附(EPC)载气将化合物脱附进入冷阱,最后加热冷阱,通过气相色谱(GC)进样口载气将化合物带人气相色谱-质谱(MS)仪。商品化顶空系统在烟草复杂基质分析中存在以下不足:一是该系统的冷阱单元易与外部环境热交换,导致加热时温度上升缓慢,不利于复杂成分的瞬时进样和分离;二是该系统的分流口设置在炉温箱内,炉温箱初始温度仅37℃,分流时烟草成分易冷凝、残留,进而污染系统。

针对上述问题,本工作对大体积顶空系统气路进行了改进。用保温棉包裹冷阱使其维持在220℃作为高温模块,将分流口移至高温模块内避免了烟草成分残留,同时在密闭条件下将多维捕集阱预加热至210℃,使顶空成分脱附后能瞬时进样。样品通过改进后的顶空系统,其稳定性和分离度得到提升,且不易污染系统。因此,试验选择改进后的顶空系统进行分析。

#### 2.1.2 平衡条件

试验以某国内烤烟型卷烟样品为研究对象,分别考察了不同平衡温度(40, 45, 50, 55, 60, 65, 70℃,固定平衡时间60 min)和不同平衡时间(20, 30, 40, 50, 60 min,固定平衡温度40℃)对代表性开包气息化合物测定结果的影响,结果见图2。

由图2可知,当平衡时间为60 min时,开包气息化合物的响应值随平衡温度升高而增加,且比例变化明显,其中茄酮、β-大马酮等中性致香成分的增幅高于糠醇、2-乙酰基咪喃等美拉德反应产物,糠醇、2-乙酰基咪喃的增幅又明显高于丙二醇甲醚、丙烯酸正丁酯等成分。为更接近真实开包气息并且结合化合物响应变化,试验选择的平衡温度为40℃,平衡时间为40 min。

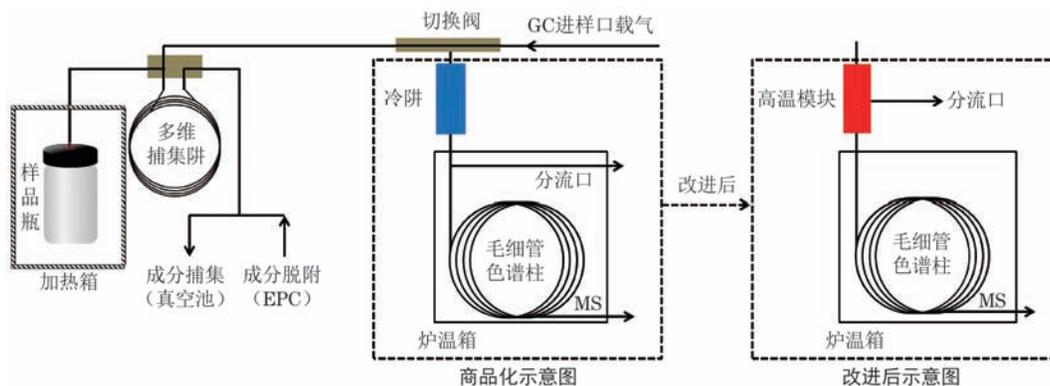


图1 大体积顶空系统气路图

Fig. 1 The flow diagram of large volume headspace system

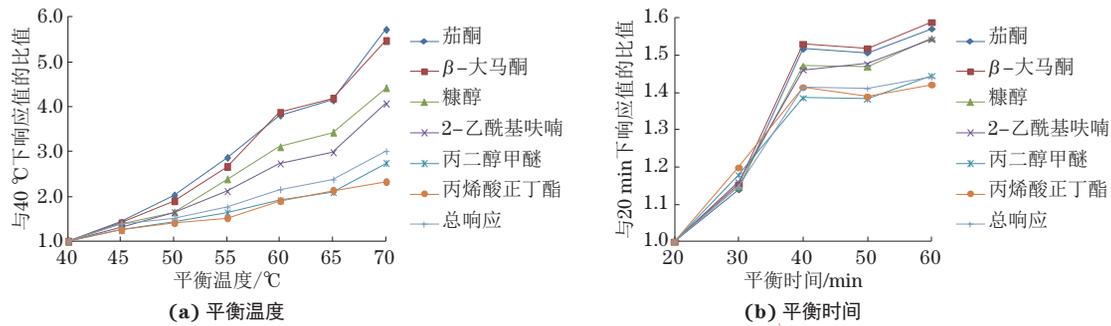


图2 平衡条件对测定结果的影响

Fig. 2 Effect of equilibrium conditions on determination results

### 2.1.3 采样体积

保持其他条件不变,试验考察了不同采样体积(100, 200, 300, 400, 500 mL)对代表性开包气息化合物测定结果的影响,结果见图3。由图3可知:不

同类型化合物的响应值与采样体积近似呈线性相关;随着采样体积的增加,巨豆三烯酮、二氢猕猴桃内酯等沸点较高的中性致香成分的峰形变好。考虑到采样的稳定性,试验选择的采样体积为500 mL。

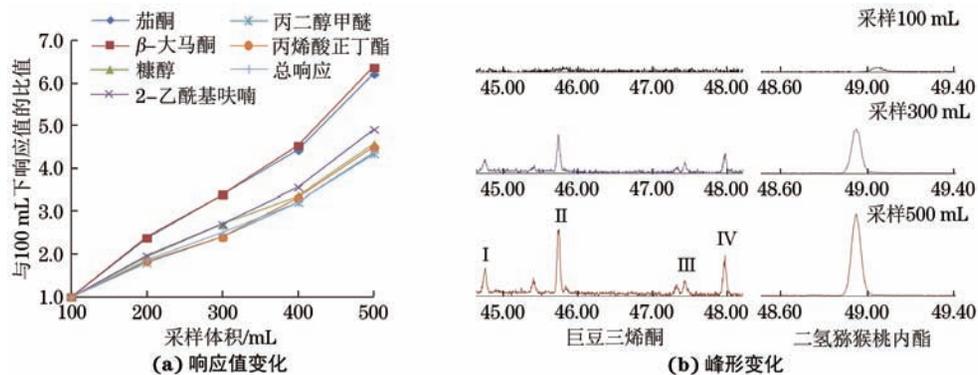


图3 采样体积对测定结果的影响

Fig. 3 Effect of sampling volumes on determination results

### 2.2 精密度试验

按照试验方法对卷烟开包气息化合物进行测定,共检出188种不同种类化合物,包括38种酯类、35种芳香族、27种醇类、23种酮类、19种萜烯类、11种酸类、10种醛类、10种氮杂环类、9种氧杂环类、5种酚类和1种含氯类。

试验以同批次某国内烤烟型卷烟样品为研究对象进行精密度试验,平行制备6份样品,计算部分化合物的内标相对含量的相对标准偏差(RSD),结果见表1。其中,内标相对含量为目标化合物与内标质谱响应值的比值。

由表1可知,上述化合物的内标相对含量的RSD均小于6.0%,精密度整体优于使用吹扫捕集法(平衡温度40℃)分析烟丝嗅香成分的<sup>[5]</sup>,能够满足卷烟开包气息化合物的分析需求。

### 2.3 方法比对

将本方法与其他方法进行对比,结果见表2。

由表2可知,采用直接溶剂提取法和同时蒸馏萃取法时,可定量分析,但反应条件较为剧烈,化合物损失较大;采用静态顶空法时,为提升灵敏度需要较高的加热温度,且副产物较多;采用固相微萃取法时,受限于萃取纤维头的选择性,检出的化合物相对较少;采用吹扫捕集法时,平衡温度低,灵敏度较高,检出化合物数量较多,但精密度相对较大;采用本方法时,在40℃平衡温度下灵敏度高,检出化合物数量多,满足卷烟开包气息化合物的分析。

### 2.4 样品分析

试验对不同类型卷烟开包气息化合物进行测定,得到主要开包气息化合物的热分析图,结果见图4。其中,相对含量为某种样品中目标化合物的内标相对含量与所有样品中该目标化合物的最大内标相对含量的比值,每种化合物均单独计算相对含量。

由图4可知:不同类型卷烟样品中开包气息化合物的相对含量差别较大;国内混合型 and 国外混合型

表1 精密度试验结果(n=6)

Tab. 1 Results of test for precision (n=6)

化合物	内标相对含量	RSD/%	化合物	内标相对含量	RSD/%
4-苯基-1-环己烯	0.23	3.2	$\beta$ -紫罗兰酮	0.07	3.3
苯酚	0.15	5.4	$\beta$ -大马酮	0.22	4.5
苯甲醇	1.37	1.2	香叶基丙酮	0.40	4.6
苯乙醇	0.67	2.6	巨豆三烯酮II	0.14	3.6
丁香酚	0.09	4.1	(+)-柠檬烯	0.77	2.9
苯乙酸甲酯	0.32	2.9	新植二烯	0.38	3.0
丙酸乙酯	0.18	4.2	乙酸	57.47	2.8
丙烯酸正丁酯	1.88	4.1	正戊酸	0.59	2.7
乙酸-2-乙基己酯	0.45	5.9	2-己烯醛	0.18	4.0
$\gamma$ -戊内酯	4.82	1.8	藏红花醛	0.25	4.4
正丁醇	13.42	1.9	2,3-二甲基吡嗪	0.11	4.4
2-乙基己醇	5.43	3.8	2-乙酰基吡咯	0.84	1.7
2-甲氧基-1-丙醇	23.26	2.3	2-乙酰基呋喃	0.73	1.5
丙二醇甲醚	5.73	2.8	糠醛	5.24	2.1
茄酮	0.65	2.3	糠醇	1.15	2.6

表2 方法比对结果

Tab. 2 Comparison results of methods

前处理方法	分析对象	温度/°C	化合物数量/种	定量方式	RSD/%	参考文献
直接溶剂提取	烟丝	100	5(羧酸苯乙酯类)	定量	5.1~7.5	[6]
同时蒸馏萃取	烟丝和滤嘴	100~110	5(醛类)	定量	3.0~5.4	[8]
静态顶空	烟丝	130	64	半定量	$\leq 10$	[10]
固相微萃取	烟丝	70	54	半定量	$\leq 10$ (48种,其中21种 $\leq 5.0$ )	[12]
吹扫捕集	烟丝	40	128	半定量	$\leq 10$ (109种,其中22种 $\leq 5.0$ )	[11]
大体积顶空	小盒卷烟	40	188	半定量	$\leq 10$ (165种,其中97种 $\leq 5.0$ )	本方法

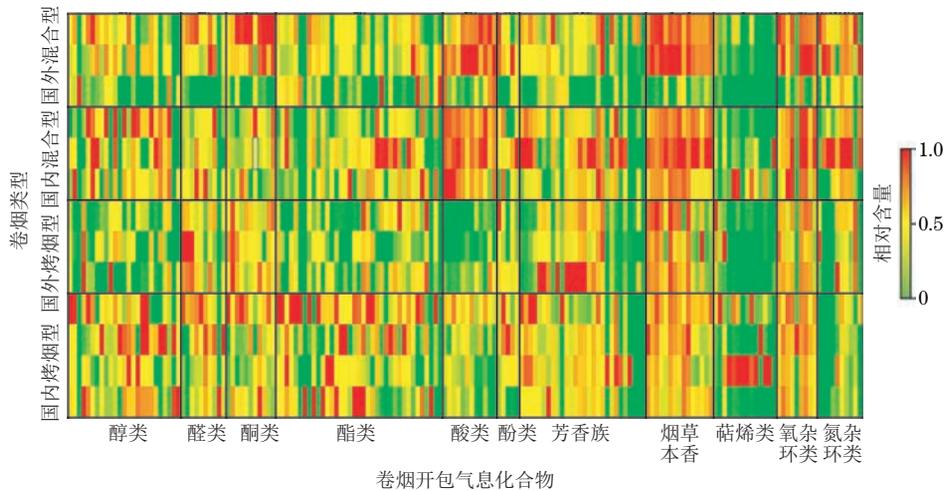


图4 不同类型卷烟开包气息化合物的热分析图

Fig. 4 Thermogram of different types of cigarette unpacking breath compounds

卷烟开包气息中的酸类化合物和氮杂环类(吡嗪类、吡啶类、吡咯类)化合物的相对含量高于国内烤烟型和国外烤烟型卷烟的,酸类化合物可用于调节烟气

的酸碱值,氮杂环类化合物应与其配方中晾晒烟的使用有关;国内烤烟型和国内混合型卷烟开包气息中酯类和萜烯类化合物的相对含量高于国外烤烟型

和国外混合型卷烟的,其中萜烯类、酯类化合物是国内卷烟特色加香加料成分。

试验对不同类烟样品进行主成分分析(PCA),前两个主成分的累计方差贡献率达82%,

表明分析效果良好,PCA散点图见图5。其中,横、纵坐标分别是PCA所得的第一个主成分、第二个主成分。

由图5可知,不同类型的卷烟区分明显。

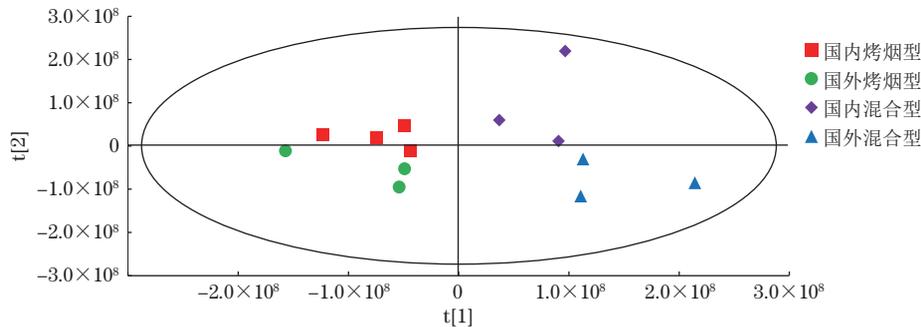


图5 PCA散点图

Fig. 5 PCA scatter plot

试验进一步采用偏最小二乘判别分析(PLS-DA)处理数据,发现不同类型卷烟开包气息的差异性化合物主要有18种,包括6种萜烯类化合物(环苜萜烯、藿香烯、人参烯、石竹烯、异洒别烯和长叶烯)、6种酯类化合物(乳酸乙酯、丁酸丁酯、戊酸乙酯、辛酸乙酯、巴豆酸丁酯和乙二醇乙醚乙酸酯)、4种吡嗪类化合物(2,3-二甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪和2-乙基-6-甲基吡嗪)和2种酸类化合物(甲酸和2-甲基丁酸)。差异性化合物的种类与图4结果基本一致。

本工作提出了大体积顶空-气相色谱-质谱法半定量分析卷烟开包气息化合物的方法,并改进了顶空系统。对不同类型卷烟的开包气息化合物进行分析发现,不同类型的卷烟开包气息化合物差异明显,主要差异性化合物为吡嗪类、萜烯类、酯类和酸类。本方法与吹扫捕集法相比,精密度和稳定性显著提高,可为深入研究烟草中化合物与感官的关系提供支撑。

参考文献:

[1] 孙文梁,刘百战. 卷烟开包气息的捕集装置及其检测方法:1580731B[P]. 2010-05-12.  
 [2] DAVIS D L, NIELSEN M T. Tobacco: Production, chemistry and technology[M]. New Jersey: Wiley-Blackwell, 1999.  
 [3] 吴秉宇,俞森文,费婷,等. 不同加香方式下细支卷烟中烟用香精转移行为研究[J]. 轻工学报, 2022, 37(5): 91-97.  
 [4] 毕艳玖,吴圣超,吴秉宇,等. 不同加香方式细支卷烟香味成分在烟气中的逐口释放[J]. 烟草科技, 2022, 55(9): 65-72.  
 [5] 张丽,刘绍锋,王晓瑜,等. 吹扫捕集-气相色谱/质谱

法分析卷烟烟丝的嗅香成分[J]. 烟草科技, 2013, 46(4): 63-70.  
 [6] 吴若昕,张春涛,李登科,等. 加速溶剂萃取-气相色谱-串联质谱法测定烟丝中5种羧酸苯乙酯的含量及对烟丝加香的均匀性评价[J]. 理化检验-化学分册, 2020, 56(1): 7-13.  
 [7] 李炎强,洗可法. 同时蒸馏萃取法与水蒸气蒸馏法分离分析烟草挥发性、半挥发性中性成分的比较[J]. 烟草科技, 2000(2): 18-21.  
 [8] 李春,向能军,沈宏林,等. 气相色谱-质谱法测定烟草中五种醛类香料的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2009, 45(10): 1216-1218.  
 [9] HASEBE H, SUHARA S. The quality estimation of different tobacco types examined by headspace vapor analysis[J]. Beiträge Zur Tabakforschung International, 1999, 18(5): 213-222.  
 [10] 张霞,徐淑浩,龙雨蛟,等. 静态顶空-气质联用法测定烟草中的挥发性香气成分[J]. 新型工业化, 2021, 11(2): 93-97.  
 [11] 赖燕华,肖明礼,卢嘉健,等. 基于烟丝动态顶空香气成分的卷烟品牌分析[J]. 中国烟草科学, 2017, 38(6): 48-54.  
 [12] 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.  
 [13] 杨艳芹,袁凯龙,储国海,等. 微波辅助-顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定不同产地烟草中挥发性成分[J]. 理化检验-化学分册, 2016, 52(8): 894-900.  
 [14] 孙凯健,王美琳,沈轶,等. 溶剂助蒸馏法在烟草香气成分分析中的应用[J]. 中国烟草科学, 2007, 28(2): 23-26.  
 [15] 吕健,阮晓明,盛志艺,等. 固相微萃取与同时蒸馏萃取法分析香精成分比较[J]. 烟草科技, 2003, 36(2): 25-28.

## Semi-Quantitative Analysis of Cigarette Unpacking Breath Compounds by Large Volume Headspace-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

WU Bingyu, ZHOU Mengxi, LIU Yanqiong, LIU Baizhan, FEI Ting, LUO Chen, WU Da, SHU Ruxin\*

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

**Abstract:** The commercial large volume headspace sampling system was improved. The cold trap was wrapped with insulation cotton to keep at 220 °C as a high temperature module, and the diversion port was moved to the high temperature module. The multidimensional trap was pre-heated to 210 °C under sealed condition to allow the headspace components to desorb and inject the sample instantly. The top of the cigarette packaging in a small box was opened, and quickly placed into a large volume headspace sample bottle. 1 mL of methanol solution containing 0.4 mg · L<sup>-1</sup> deuterated styrene (internal standard) was added, and the bottle was sealed. The mixture was heated and equilibrated at 40 °C for 40 min, and separated on a DB-HeavyWAX chromatographic column according to the column heating program. Electron impact ion (EI) source and full scan (SCAN) mode were adopted in mass spectrometry analysis. As shown by the results, the RSDs (*n*=6) of the determined values of most compounds were less than 6.0%. This method was used for analysis of different types of cigarette samples, and there were significant differences in unpacking breath compounds of different types of cigarettes, with the main differential compounds of pyrazines, terpenes, esters, and acids.

**Keywords:** large volume headspace; gas chromatography-mass spectrometry; cigarette; unpacking breath compound

### 《理化检验-化学分册》官方网站和微信公众号

竭诚为广大读者、作者服务

为适应数字化、网络化对科技期刊的冲击和挑战,上海材料研究所有限公司期刊展览事业部投入大量资金和人力,对《理化检验-化学分册》等期刊的投稿网站“材料与测试”网进行了全新改版。新版网站除了原有的期刊投稿、审稿和发行宣传功能以外,增设了“科研探索”和“新闻资讯”版块,每天更新报道材料与测试等相关领域的最新研究动态和热点新闻,以及大量的原创技术文章和优秀译文,同时还推出免费阅读在线单篇文章以及全本期刊的电子书业务,供广大理化检验工作者参考和学习;近期又新增设了“企业”版块,供理化检验知名厂商发布最新的仪器和相关技术信息;另外还设有“在线订阅”版块,可供读者在线购买《理化检验-化学分册》等上海

材料研究所有限公司主办的多本期刊以及技术书籍。

请大家认准《理化检验-化学分册》杂志官方网站(<https://lhjyhxfc.mat-test.com>),原集群网——材料与测试网([www.mat-test.com](http://www.mat-test.com))仍在使用中。

欢迎广大读者、作者关注《理化检验-化学分册》杂志微信公众号。



《理化检验-化学分册》编辑部