

色谱指纹图谱对香精香料质量控制的研究

王钧 赵曰利

(颐中烟草集团公司滕州卷烟厂, 山东省滕州市解放街9号, 277500)

摘要: 烟用香精香料化学成分复杂, 现无合适的化学质量控制方法, 本文出色谱指纹图谱这一概念, 就其属性特征给予了阐释, 指明了色谱指纹图谱质量控制的一般步骤, 用一简例说明了指纹图谱的应用, 研究结果表明指纹图谱是一种有效的香精香料质量控制模式。

关键词: 色谱指纹图谱, 香精香料, 化学计量学, 质量控制。

1 引言

卷烟配方一向被视为卷烟工业企业的核心技术, 而香精香料的应用更被视为关键技术, 因而香精香料的质量综合控制尤为重要。现在的技术标准, 只是对香精香料的物理指标给予了规范。在烟用香精香料的化学成分的研究中, 对溶剂的检测技术研究的较多也较为成熟。烟用香精香料多取材于天然香精香料, 受原料产地, 生产工艺等诸多因素影响, 其质量具有一定的波动性, 卷烟企业一般着重于感官评吸及物理检测; 香精香料的主体香是其内含的多种化学成分的一种综合性的表现。香精香料的化学成分复杂, 对其一种或几种化学成分进行定性定量的分析, 难以对香精香料的质量进行有效地控制。色谱指纹图谱的应用是一种有效的质量控制方法, 它能判断其质量是否稳定。

2 色谱指纹图谱的概念、属性、特征

色谱指纹图谱, 是指香精香料经过适当处理, 如同时蒸馏萃取、液液萃取、固相微萃取, 然后用 GC 或 GC-MS 分析其中的香味成分, 借以化学计量学、统计学、应用数学等其它数学方法, 来鉴别香精香料的真伪与质量的稳定性的一种模式。^[1] 色谱指纹图谱着重研究香精香料化学成分变化的整体性, 具有一定的数学模糊性。现在的化学质量控制模式, 一般是用某一种或几种有效成分作为质量控制的指标, 给予定性或定量的分析, 借以判断香精香料的质量, 这是一种线性的质量控制模式, 往往是几种化学成分的加合, 或者说是一种正相关或者说是一种线性相关。对于香精香料来说, 却不是多种有效化学成分的简单相加, 它是一种整体的综合性的作用结果, 具有明显的非线性, 不确定性及数学模糊性, 故不能用常规的化学分析检测方法来进行质量鉴定, 色谱指纹图谱是解决香精香料化学检测的较好模式。色谱指纹图谱的整体性, 就如同认识一个人一样, 不需要知道面部各部分点与点之间的距离, 线与线之间的角度, 它是一种整体性的模式印象。指纹图谱基于此种整体的宏观的、非线性的综合分析方法, 所表达的质量信息远比测量一种或几种化学成分要丰富的多。指纹图谱所反应的香精香料的整体质量信息, 体现了它的整体性和数学模糊性。指纹图谱不强调个体绝对唯一性, 而是强调香精香料的群体相似性, 相似性是通过色谱指纹图谱的整体性和模糊性来体现的, 这是色谱指纹图谱(图像)分析的最基本的属性。色谱指纹图谱强调的是不准确的辨认, 而不是精密的计算, 比较的是图谱的相似性或差异性, 而非点与点的相同。指纹图谱的研究中, 涉及质量的关键在于最终数据的处理和归类, 处理方法的选择以及对质量控制指标的显示性是数据处理方法研究的重要一环。

3 色谱指纹图谱质量控制的一般步骤如下

3.1 选择适当的前处理及分析方法, 包括各种分析条件, 然后进行化学检测, 要求尽可能地获取所有有效成分的原始数据。

3.2 建立标准指纹图谱。一般要求至少六个批次的标准样品进行检测，把获取的原始图谱（图像）进行平均，得出标准图谱。

3.3 据上一步，每一标样与标准图谱进行比较，据此设立待测样品的合格性允差范围。

3.4 待测样品与标准图谱进行分析比较。

3.5 判定待测样品的质量。

4 应用举例

往 20 体积的 BX70 香精中掺入 1 体积的 BX10 香精，通过物理性检测，掺兑后的香精物理性指标均符合检测标准要求，这也证明物性检测指标不能充分有效地反映香精的特征。[2]

利用同时蒸馏萃取·色谱分析的方法对掺兑后的香精进行了考察。掺兑前后香味成分的变化情况列于表 1 中。[3]

表 1 香精掺兑后香味成分的变化（峰面积比较）[4]

编号	保留时间	BX70	掺兑后	比值	编号	保留时间	BX70	掺兑后	比值
1	4.15	4.98	4.06	0.82	14	32.04	18.69	16.63	0.89
2	5.11	23.36	14.37	0.62	15	32.5	-	11.05	
3	5.47	3.94	3.02	0.77	16	32.59	-	13.76	
4	13.33	-	106.66		17	34.65	4.79	4.58	0.96
5	15.24	-	9.09		18	35.32	7.77	7.50	0.97
6	17.64	179.25	68.44	0.38	19	35.97	17.48	20.81	1.19
7	19.7	13.90	12.98	0.93	20	36.51	8.19	7.30	0.89
8	20.48	3.82	3.95	1.03	21	39.56	664.38	522.06	0.79
9	23.26	10.19	8.97	0.88	22	44.22	-	332.95	
10	25.71	2772.27	2439.19	0.88	23	47.45	130.04	119.29	0.92
11	26.27	4.19	3.69	0.88	24	48.93	-	216.29	
12	28.51	7.58	9.19	1.21	25	53.63	-	279.78	
13	28.72	-	5.56		26	69.04	-	103.52	

已有标准样品数据（BX70 各峰面积）和待测样品数据（掺兑后各峰面积），需进行数据比较分析，比较二者相似性（或者差异性）。现采用夹角余弦法[5]来计算指纹图谱的相似度。

夹角余弦公式如下：

$$\text{夹角余弦} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i Y_i}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^n X_i^2\right) \left(\sum_{i=1}^n Y_i^2\right)}}$$

夹角余弦公式中向量 X_i 为待测样品对应保留时间下的峰面积， Y_i 为标准样品对应保留时间下的峰面积。

进行相似度计算见表 2。

表 2 相似度计算

峰号	Y (BX70)	X (掺兑后)	XY	X 2	Y 2
1	4.98	4.06	20.22	16.48	24.80
2	23.36	14.37	335.68	206.50	545.69
3	3.94	3.02	11.90	9.12	15.52
4	0	106.66	0	11376.36	0
5	0	9.09	0	82.63	0
6	179.25	68.44	12267.87	4684.03	32130.56
7	13.90	12.98	180.42	168.48	193.21
8	3.82	3.95	15.09	15.60	14.59
9	10.19	8.97	91.40	80.46	103.84
10	2772.27	2439.19	6762093.26	5949647.86	7685480.95
11	4.19	3.69	15.46	13.620	17.56
12	7.58	9.19	69.66	84.46	57.46
13	0	5.56	0	30.910	0
14	18.69	16.63	310.81	276.56	349.32
15	0	11.05	0	122.10	0
16	0	13.76	0	189.34	0
17	4.79	4.58	21.94	20.98	22.94
18	7.77	7.50	58.28	56.25	60.37
19	17.48	20.81	363.76	433.06	305.55
20	8.19	7.30	59.79	53.29	67.08
21	664.38	522.06	346846.22	272546.64	441400.78
22	0	332.95	0	110855.70	0
23	130.04	119.29	15512.47	14230.10	16910.40
24	0	216.29	0	46781.36	0
25	0	279.78	0	78276.85	0
26	0	103.52	0	10716.39	0
和			7138274.23	6500975.13	8177700.62

由上公式计算出夹角余弦为 0.9790 。然后再根据所制定的允差来判定混合后的质量。

综上，指纹图谱是一种有效的香精香料质量控制模式。

参考文献

[1] 国家药典委员会，中药注射剂色谱指纹图谱实验研究技术指南（试行） [P], 2002 年 4 月 27 日。

[2] [3] [4] 盛志艺，吕健，徐海涛等；同时蒸馏萃取·色谱分析在香精质量控制中的应 [R]，中国烟草学会工业委员会香精香料学组年会暨学术研讨会 (2003 年 2 月)。

[5] 王龙星，肖红斌，梁鑫淼等；一种评价中药色谱指纹谱相似性的新方法：向量夹角法；药学学报 [J] 2002,37(9):713-717。

Abstract : For the complicated chemical elements of tobacco uses of essence perfume, no suitable chemical quality assessments are obtained nowadays. This unit raises the concept of Chromatographic fingerprint , explaining its special characteristics and the general steps of Chromatographic fingerprint quality assessment , also illustrating application of Chromatographic fingerprint with a brief example. The research result has proved Chromatographic fingerprint is an effective pattern for essence perfume quality assessment.

Keywords: Chromatographic fingerprint, essence perfume , chemometrics , quality assessment.

www.tobacco.org.cn All Rights Reserved.

版权所有 中国烟草学会

本网站由中国烟草物资电子商务网提供技术支持