

烟用香精香料检测上几种前处理方法的应用进展

廖惠云 李涛

(南京卷烟厂技术中心, 南京市向阳工业区梦都路 30 号 210012)

摘要: 本文介绍了烟用香精香料检测上应用的几种前处理方法: 同时蒸馏萃取、顶空分析技术、超临界流体技术和固相微萃取; 分别叙述了它们在烟用香精香料检测上的应用进展, 并比较了它们的优缺点; 最后对这几种前处理方法在烟草工业上的应用做了进一步的展望。

关键词: 烟用香精香料; 同时蒸馏萃取; 顶空分析技术; 超临界流体技术; 固相微萃取

1 前言

烟用香精香料是卷烟生产不可缺少的原料, 其配方也是烟草工业企业的核心技术之一, 香精香料及添加剂的应用同卷烟品牌的树立与发展密切相关^[1]。烟用香精香料大多取材于天然香料, 受产地、加工等多种因素影响, 其种类繁多、成分差异显著。其品质通常采用香气、香味和外观签定等感官检验, 以及相对密度、折射率、醇值、酯值等理化常数测定等方式进行检测^[2]。由于感官检验人为的不确定因素和理化指标的允许范围相对较大, 致使检验结果重复性和可比性较差。如何应用现代分析技术对香精香料进行质量监控引起了广大分析研究人员的关注^[3]。

近年来, 各种现代仪器分析法如 GC/MS、GC/FTIR、HPLC 和 HNMR 等已成为当今香精香料成分分析中常用的方法^[4]。由于烟用香精香料组成复杂, 即使是同牌号的香精, 批次不同, 其成分含量的差异也较大, 因此, 香精香料前处理的结果如何对后续仪器分析显得尤为重要^[5]。

2 烟用香精香料检测的几种前处理方法

香精香料是烟草工业企业的重要配料, 目前香精香料中挥发性成分的分析一般采用水蒸汽蒸馏、有机溶剂萃取、同时蒸馏萃取、顶空分析技术、超临界流体技术、固相微萃取等方法^[6,7], 其中前两中方法操作简单, 但所得结果相对较差, 因此应用上不是很广泛^[8]。相对而言, 后几种分析方法所得结果较好, 其中它们各有自己的优缺点, 以下分别叙述之。

2.1 同时蒸馏萃取在烟用香精工业中的应用

在烟用香精香料挥发性成分的分析中, 同时蒸馏萃取 (SDE) 是使水蒸汽与有机溶剂蒸汽在同时蒸馏萃取装置里充分混合, 把与水共沸腾的香味成分萃取至有机溶剂中去, 从而达到分离香味成分的目的。该方法集水蒸汽蒸馏和溶剂萃取于一身, 使用的溶剂少, 香味成分的回收率一般较高。

国内一般采用同时蒸馏萃取前处理技术分析烟叶中的致香物质^[9~10]。近几年来, 同时蒸馏萃取前处理技术也逐步应用于香精香料的挥发性成分的分析^[8]。廖启斌等人采用同时蒸馏萃取的前处理分离方法, 以及气相色谱和气质谱联用分析鉴定技术, 对 LY10 号香料中的挥发性、半挥发性成分进行了分析研究, 采用内标法定量测定了香料中的糠醛等 24 种香味成分。同时对液-液萃取和同时蒸馏萃取两种不同前处理方法进行比较试验, 研究结果表明, 同时蒸馏萃取方法优于液液萃取方法^[8]。张峻松等人为了克服传统山楂香料的缺陷, 以山楂果为原料, 通过酶发酵法制备了新型山楂香料。采用同时蒸馏萃取和气相色谱法对新型和传统山楂香料挥

发性香味成分进行了定量分析比较,共测定 31 种香味成分^[11]。贾春晓等人用同时蒸馏萃取 - 气相色谱法对天然枣香料的挥发性香味成分进行了定量分析,共测定 23 种香味成分^[12]。盛志艺等人采用同时蒸馏萃取 / 色谱分析法对烟用香精的香味成分进行了提取和定量测定,通过香精的掺兑实验和高温处理等验证实验,证明了此方法的灵敏性和有效性^[13]。

2.2 顶空分析技术在烟用香精工业中的应用

顶空分析法 (HS) 是指对液体或固体中挥发性成分的蒸气相进行分析的一种间接测定方法,它是在热力学平衡的蒸气相与被分析样品共存于同一密闭系统中进行的。1978 年, Hachembery 对顶空分析法的理论基础做过系统的总结, Bruno kolb 等人在 1997 年也做过比较详细的讨论^[14]。

由于香精香料中存在着高沸点成分,在进行气相色谱分析前,往往需要进行蒸馏、萃取等处理步骤,分析时间长,也较为烦琐。1996 年, Clark 等人使用顶空 / 固相微萃取 / 气相 / 质谱分析了烟用香精,作为一种新的技术,它采用了最优化的样品条件并把 100 μm 甲基硅氧烷、65 μm 聚丙烯酸酯纤维、65 μm 甲基硅氧烷 / XAD 纤维和 65 μm 聚乙二醇 / XAD 纤维 (采样时,固相微萃取装置所使用的玻璃纤维) 应用在烟草成品的分析中。他们分析了 ENTUCKY 标准 1R1 卷烟所使用的香精,并讨论了苯甲醛、4- 甲基吡嗪、薄荷醇和茴香脑等香料混合物的定量结果和结论。他们发展了这种可行性联用方法,并应用在烟草基体精油的定量分析上,为了证明这项技术应用在绝大多数可知的烟草挥发性香料中的定量分析上是可行的,他们给出了 35 种常用香料添加剂的检测限度。作为微量样品的分析,此种方法极其方便,不需要有机溶剂,检测限度极其低^[14]。

国内王昊阳等人运用静态顶空 - 毛细管气相色谱 - 质谱法对天然香精中挥发性化学成分进行了分析,采用质谱和保留指数检索结合的方法对香精中挥发性成分进行定性分析,从该香精中检出了 68 个化合物,并对方法精密度进行考察,顶空法分离因子相对标准偏差 (RSD) 在 0.62 ~ 9.36 之间^[15]。刘百战、高芸分别用固相微萃取和动态鲜花的头香成分^[16]。葛兴采用静态顶空进样 / 气相色谱 / 质谱分析了天然香料油中香味成分的化学组成^[17]。从这些研究中可以看出顶空分析法无需溶剂提取,对色谱柱伤害小,其中静态顶空方法最为常用。

2.3 超临界流体技术在烟用香精工业中的应用

经过 30 年的发展,超临界流体 (SCF) 技术在基础理论和应用方面都取得了很大进展。在石油、医药、食品、化妆品、香精香料、生物、环保及化工等行业均得到不同程度的应用^[18-21],此外, SCF 萃取技术在烟草香味成分分析和有害物质分析方面也具有相当高的应用价值^[22 ~ 28]。

近年来,烟草行业及烟用香精行业也开始从事 SCF 萃取的研究,并取得了一定成绩。1995 年上海天力烟草净油厂用超临界方法提取烟草净油^[29];云南烟草研究院进行了白肋烟和烟草浸膏等方面的萃取研究^[30];郑州烟草研究院和中国科学院山西煤炭化学研究所合作进行了 SCF 萃取天然烟用香料的研究^[31],青岛颐中集团凯瑞香料公司采用超临界法生产出一些天然香料产品^[22]。

SCF 萃取技术是一项极具发展潜力的技术,它无毒无害,无残留,操作温度低,萃取物不发生水解、氧化、酯化或热变化,因而萃取物确实代表原来的物质。其次,萃取物中没有残留的溶剂,十分适合于天然香原料的萃取加工。随着我国加入 WTO,国际上一些大的跨国香料公司纷纷进入中国市场,使国内香料行业遇到了前所未有的挑战。国内香料行业要想应对这些挑战,必须提高产品档次,增加产品的技术含量。国内香料植物资源丰富,利用 SCF 萃取技术开发出既有良好的加香加料作用又具有一定的药物或保健作用的天然香原料,应用于香精的调配,不仅符合加香加料“回归自然”的潮流,又可以开发出具有一定保健作用的卷烟产品和其他加香产品,从而提高我国加香产品的竞争能力^[22]。

2.4 固相微萃取技术在烟用香精工业中的应用

固相微萃取 (SPME) 是近年来才发展起来的一种气相色谱样品处理技术, 可用于环境土壤、水、食品、香精香料及烟草等样品中挥发和半挥发性有机化合物的分析。目前, 该技术在国外已广泛应用于烟草制品中植物碱^[32]、挥发性香味成分^[33]的快速气相色谱分析, 就烟草行业而言, 有关 SPME 的应用文献正不断增加, 有十分诱人的应用前景。

美国北卡州的 Liggett 集团公司的 Clark 和 Bunch 采用顶空取样, 用 SPME 分析了烤烟、白肋烟、马里兰烟的顶空挥发物^[32]。国内蔡继宝^[34]、刘百战^[35]、唐纲岭^[36]等人应用 SPME 技术开展烟丝中的香味成分分析研究。林平等采用固相微萃取 / 气相色谱 / 质谱 (SPME/GC/MS) 法定性分析了 LY02 号香精中挥发性和半挥发性成份, 探讨了不同纤维头取样、不同温度平衡样品等条件对分析检测结果的影响^[37]

SPME 用于香精香料成分的分析, 灵敏度高, 定性效果理想。例如采用 SPME 采集香精或植物精油的顶空香味成分, 几分钟便可达到吸附平衡, 灵敏度可与溶剂萃取或吹扫捕集方法相媲美。用这种方法可以简单地帮助我们了解香精香料的香味成分, 尤其是采用顶空和浸入 2 种取样方法, 还可帮助我们区分哪些是挥发性的头香成分, 哪些是不太容易挥发的香味成分。其次, SPME 也可用于香精香料的质量监控, 香精致香成分的变化, 往往会在溶液组成和顶空挥发物组成方面表现出来, SPME 可很容易地帮助人们发现这些变化^[37]

2.5 几种前处理方法的比较

通过讨论同时蒸馏萃取、顶空分析技术、固相微萃取、超临界流体技术等前处理技术在香精香料挥发性成分分析上的应用, 我们不难发现这些前处理技术的发展前景十分广阔, 同时这些前处理技术各有自己的优缺点, 使用时应权衡利弊。

同时蒸馏萃取的优点是样品用量少, GC 图形好, 具有良好的重复性和较高的萃取量, 适合于烟用香精香味成分的定量分析, 但含香物质可能长期受热导致化学成分发生变化; 顶空分析法无需溶剂提取, 对色谱柱伤害小, 其中静态顶空方法最为常用; 超临界流体技术是一项极具发展潜力的技术, 它无毒无害, 无残留, 操作温度低, 萃取物不发生水解、氧化、酯化或热变化, 因而萃取物确实代表原来的物质, 但它的一个缺点是无法得到纯度较高的产品; 固相微萃取用于香精香料成分的分析时, 具有操作简便、灵敏度高、重复性好、定性效果理想、不使用溶剂和样品检测非破坏性等优点, 适合于香精的剖析定性, 但在准确定量分析方面尚需作进一步的探索研究和优化方法^[38,39]。

3 展望

在烟草领域应用这些分析技术可以进一步去定性、定量更多的香味物质或有害物质。这些前处理技术不是一门单独的技术, 而是和其它相关的分析、鉴定手段有着密切的联系, 也只有同其它的方法、步骤和手段结合起来才会更有发展前途。它们可以和 GC、GC/MS、红外、紫外等分析技术联接使用, 为我们今后开展对烟用香精香料的质量评估和检验提供重要的依据。促进香精香料产品向着安全、实用、可靠的方向发展, 在降低吸烟对人体健康危害的同时, 满足消费者对卷烟产品特定香味质量的要求, 更好的为行业服务, 为烟草工业的发展、吸烟与健康做更多的工作。

参考文献

- [1] 张悠金, 金闻博. 烟用香料香精 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996.
- [2] 何坚, 孙宝国. 香料化学与工艺 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
- [3] Philip M, Robert S, Charles C. Gas chromatographic technologies for analysis of essential oil [J]. J. Chromatogr, A, 2001, 934:1-22.
- [4] 汪秋安. 香精香料分析技术及其发展 [J]. 香精香料化妆品, 1998, (1): 8-11.

- [5] 刘维涓, 张虹娟, 王乐 . 采用模糊聚类法辅助鉴别烟用香精的品质 [J]. 烟草科技, 2003, (1): 24-26 .
- [6] Steinhart H , Stephan A , Bucking M . Advances in flavour research[J] . J. High Resolut Chromatogr , 2000, 23(7-8):489-496.
- [7] Chialva F , Gabrig G , Liddle P , et al . Application of the method comparison with the tradition analysis of essential oils [J] . J. High Resolut Chromatogr , 1982 , 5(4) : 182-188 .
- [8] 廖启斌, 刘江生, 杨斌, 等 . 烟用香料中浸膏的气相色谱 / 质谱法分析 [A] . 2002 年中国烟草学会工业专业委员会香精香料学组 .
- [9] 常爱霞, 贾兴华, 郝廷亮, 等 . 特香型烤烟挥发性致香物质的测定与分析 [J] . 中国烟草科学, 2002 , (1) : 1-5 .
- [10] 李炎强, 洗可法, 赵明月, 等 . 云南、河南烤烟中挥发性、半挥发性游离及结合态脂肪酸的研究 [J] . 中国烟草学报, 2000 , 6(1) : 1-6 .
- [11] 张峻松, 贾春晓, 毛多斌, 等 . 新型山楂香料的定量分析及在卷烟中的应用 [J] . 烟草科技, 2003 , (9) : 23-28 .
- [12] 张峻松, 贾春晓, 戴勇 , 等 . 天然枣香料香味成分的分析及在卷烟中的应用 [J] . 烟草科技, 2003 , (3) : 28-31 .
- [13] 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用 [C] . 中国烟草学会工业专业委员会香精香料学组, 2002 .
- [14] 申玉军, 李炎强, 刘伟 . 顶空分析技术在烟草行业的应用 [J] . 烟草科技, 2000 , (5) 21-22 .
- [15] 王昊阳, 郭寅龙, 张正行, 等 . 自动化静态顶空 - 气相色谱 - 质谱对天然香精中挥发性化学成分的快速分析 [J] . 分析测试学报, 2004 , 23 (1) : 9-13 .
- [16] 刘百战, 高芸 . 固相微萃取 - 气相色谱 / 质谱分析栀子花的头香成分 [J] . 色谱, 2000 , 18(5) : 452 - 455 .
- [17] 葛兴 . 顶空分析法用于天然香料油气味分析 [J] . 北京农学院学报, 1994 , 9(1) : 96-98 .
- [18] 彭少逸 . 序言 [C] . 第四届全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集, 2002 .
- [19] Mamata M . Natural Extracts Using Supercritical Carbon[M] . India , 2000 .
- [20] 朱自强 . 超临界流体技术 [M] . 北京: 化学工业出版社, 2000 .
- [21] 张敬澄 . 超临界流体萃取技术 [M] . 北京: 化学工业出版社, 2000 .
- [22] 尹献忠, 石国强, 胡军, 等 . 超临界流体技术在烟用香精工业中的应用展望 [J] . 烟草科技, 2003 , (11) : 27-31 .
- [23] Pellerin P . Supercritical fluid extraction of natural raw materials for the flavor and perfume industry

[J]. Perfumer & Flavorist, 1991, 16(4): 37-39.

[24] 王宏发. 超临界流体萃取在烟草中的应用及前景展望 [J]. 烟草科技, 1998, (5): 20-22.

[25] 董超宇, 赵辉, 张镭. 超临界流体萃取技术超临界 CO₂ 从烟草中提取天然烟碱 [J]. 化学工程师, 1998, (5): 51-52.

[26] 岳鹏翔, 吴守一, 陈钧. 烟草的超临界流体萃取烟草的超临界流体萃取 [J]. 中国烟草科学, 1997, (3): 37-39.

[27] 王宝兴, 蒋次清, 李忠. 联用技术在烟草挥发性有机成分中的作用 [J]. 云南烟草, 1997, (3): 62-71.

[28] 田景州, 金革, 马亚萍, 等. 用 CO₂ 溶剂从烟草(烟末)中萃取烟精的研究 [J]. 中国烟草学报, 1995, 2(4): 75-79.

[29] 高勇, 朱友民, 吴庆之. 烟草净油的超临界流体技术提取 [J]. 烟草科技, 1995, (5): 28-30.

[30] 杨叶昆, 李雪梅, 徐若飞. 超临界流体萃取烟草浸膏中致香成分的研究 [A]. 中国烟草学会工业专业委员会香精香料学组年会论文集 [C]. 2003, 93-98.

[31] 胡军, 宗永立, 车燕丽, 等. 葫芦巴超临界萃取物加香加料及分析研究 [A]. 中国烟草学会工业专业委员会香精香料学组年会论文集 [C]. 2003, 123-128.

[32] Yang S S. Determination of tobacco alkal solids using solid phase microextraction and GC/NPD [J]. Chromatography, 1998, 47: 443-448.

[33] Clark T J. Qualitative and quantitative analysis of flavor additives on tobacco products using SPME/GC/MS[J]. J. Agric. Food Chem., 1997, 45: 844.

[34] 刘百战. 固相微萃取技术在烟草行业中的应用 [J]. 烟草科技, 1997, (4): 19-21.

[35] 唐纲岭. 微萃取 / 气相色谱 / 质谱法定性定量分析烟叶中香味物质的研究 [J]. 中国烟草学报, 2002, (3): 1-10.

[36] 刘百战. 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, (4): 28-31.

[37] 林平, 廖启斌, 刘加增, 等. 固相微萃取在烟用香精检测上的应用研究 [J]. 中国烟草学报, 2003, 9(2): 6-9.

[38] 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, (2): 25-28.

[39] 毛多斌, 马宇平, 梅业安. 卷烟配方和香精香料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

in Tobacco Flavor and Perfume Industry

Liao Huiyun Li Tao

(Technology Center of Nanjing Cigarette Factory No 30 Mengdou Road
Xiangyan Industrial Park of Nanjing 210012)

Abstract: Several pre-processing analysis technologies of tobacco flavor and perfume industry, such as simultaneous distillation and extraction (SDE)、 headspace analysis(HS)、 supercritical fluid extraction (SCF) and solid phase microextraction(SPME)were reviewed respectively in their application progress, and compared with each other ; Finally, some prospect of these pre-processing analysis technologies was taken in tobacco flavor and perfume industry.

Keywords: Tobacco flavor and perfume ; SDE ; HS ; SCF ; SPME

作者：廖惠云， 25 岁， 2004 年 4 月于南京理工大学应用化学专业研究生毕业，同年 5 月进入南京卷烟厂技术中心工作。

李 涛， 28 岁， 2002 年 7 月于中国科学院南京土壤所生态学研究生毕业，同年7月进入南京卷烟厂技术中心工作，全面负责技术中心化学分析室的工作。

电话： 025-86479666 转 6521

地址： 南京卷烟厂技术中心 ，南京市向阳工业区梦都路 30 号

邮编： 210012

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