

烟叶中性挥发性成分的GC和GC-MS分析

童红武, 方意, 周博, 赵瑞峰, 王波, 闫向阳, 刘少民* (1. 中国科技大学烟草与健康研究中心, 安徽合肥230052; 2. 湖北中烟公司, 湖北武汉430030; 3. 浙江省烟草质量监督检测站, 浙江杭州310001; 4. 广东卷烟总厂技术中心, 广东广州510005)

摘要 为了选择中性挥发性成分提取方法和灵敏度高的检测仪器, 确定仪器检测的条件。采用顶空共蒸馏法对烟叶的中性挥发性成分进行提取和分离, 用气相色谱仪(GC)和色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行检测, 提取并鉴定了数十种烟叶中性挥发性成分, 并对每种物质计算了相对标准偏差, 同时利用已有的标准物质, 进行了方法的准确性评价。确定了色谱与质谱条件, 即进样口的温度为280℃, 进样针条件为注入样品后, 先停留5 s再拔针, 程序升温的初始温度为40℃, 检测器的开始检测时间为2.5 min(温度为40℃), 传输线和离子源的温度分别为250℃和200℃, 样品检测质量数范围在300以下。分析出烟草中57种主要中性挥发性成分的相对标准偏差和含量以及35种标样的回收率。确定、优化了仪器检测条件。

关键词 气相色谱; 烟草; 中性挥发性组分

中图分类号 S572 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2007)18-05465-04

GC and GC-MS Analysis on the Neutral Volatile Components in Tobacco Leaf

TONG Hong-wu et al (Research Center of Tobacco and Health, Chinese Science and Technology University, Hefei, Anhui 230052)

Abstract The research was conducted to select the methods of extracting neutral volatility component and the detecting instruments with high sensitivity in order to ascertain the detection conditions of instruments. Neutral volatility components were distilled and separated by headspace co-distillation method, and then detected with GC and GC-MS. Dozens of neutral volatility components were distilled and identified, and the relative standard deviations (RSD) for each matter were calculated and the method veracity was evaluated by using existing standard matter. The conditions in gas chromatography and mass spectrometry were confirmed as follows: the injection port temperature was 280℃; the injection needle should first remain for 5 s and then pull out after injecting samples; the initial temperature for programmed temperature was 40℃; the beginning detection time for the detector was 2.5 min at the temperature of 40℃; the temperatures for transmission line and the ion source were 250℃ and 200℃ respectively and the range of mass numbers in sample detection was below 300. The RSD and content of 57 major neutral volatility components in tobacco and the recovery rates of 35 standard samples were analyzed. The detection conditions of instruments were determined and optimized.

Key words Gas chromatography; Tobacco; Neutral volatility components

烟叶和烟气中化学成分的总数达到5 868种, 在这些成分中, 有1/3与烟草和烟气的香味有关, 特别是中性挥发性成分。随着分析鉴定手段的发展, 被发现的新物质还在逐年增加。烟叶中的挥发性物质不但成分复杂而且含量悬殊, 相差几万甚至几十万倍。许多重要的致香挥发性物质含量往往在仪器的检测限以下, 且易被含量高的成分掩盖, 影响了分析结果的准确性。考虑到灵敏度的差别(主要针对许多含量很低的挥发性物质成分)以及用于鉴定的标准物质数量有限等因素, 选择合适的样品前处理方法和灵敏度足够高的检测仪器非常关键^[1-4]。在该研究中, 笔者采用顶空共蒸馏法对烟叶的中性挥发性成分进行提取和分离, 用气相色谱仪(GC)和色谱-质谱联用仪(GC-MS)检测, 提取并鉴定了数种烟叶中性挥发性成分, 并对每种物质进行了精密度的评估; 同时利用已有的标准物质, 进行了方法的准确性评价。

1 材料与方 法

1.1 仪器和材料 顶空共蒸馏萃取装置(自制); pH计, METTLER TOLEDO MP225(美国); 旋转蒸发器R-201(上海申顺); 烘箱, WTB Binder(德国); HP-6890(PLUS+) GC色谱仪、HP-7683自动进样器、火焰离子化检测器(FID)(Agilent); Thermo Finnigan TRACE GC 2000-TRACE DSQ, 色谱-质谱联用仪(GC-MS联用仪)(FINNIGAN, Thermo Electron Corporation of America); AS 2000自动进样器; 毛细管柱HP-5 MS(长30 m, 直径0.25 mm, 镀膜厚度0.25 μm), 固定相为dimethyl-diphenylsiloxane: 含5% dimethylsiloxane 单体聚乙烯(polyethylene); 最高加热温度350℃。

所用化学试剂均为分析纯; 标准物质皆购买于Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)或Tokyo Kasei(Nhonbashi, Tokyo, Japan), 冷冻密封储存。烤烟烟叶由湖北中烟公司和广东卷烟总厂技术中心提供。

1.2 实验方法

1.2.1 顶空共蒸馏法提取中性挥发性成分。将10.00 g烟末置于100 mL平底烧瓶中, 加入40 mL二氯甲烷, 振荡3 h; 移入1 000 mL的圆底蒸馏烧瓶中, 然后加入350 mL水。先通N₂气进行吹扫, 待装置中的空气吹净后, 调节流量器进行恒流, 维持流速15 mL/min。然后130℃油浴加热, 同时用冷凝水作为初级冷凝, 冰盐(温度始终保持在-5℃以下)作为二级冷凝, 收集馏出液, 蒸馏3 h。将两处收集的馏出液合并, 慢慢加盐至饱和, 用40 mL二氯甲烷萃取4次(40 mL×4), 合并并保留有机萃取液。最后用旋转蒸发器将萃取液浓缩至约40 mL, 旋转蒸发仪的温度控制在50℃以下。

1.2.2 中性挥发性成分的分离。将实验“1.2.1”所得到的提取液分别用20 mL 5%氢氧化钠水溶液萃取2次(20 mL×2), 合并氢氧化钠萃取液用5 mL二氯甲烷(新重蒸的)反萃取2次(5 mL×2), 合并有机相, 保存氢氧化钠萃取溶液; 再用20 mL 5%盐酸水溶液萃取合并有机相2次(20 mL×2), 将盐酸萃取液合并用5 mL二氯甲烷反萃取2次(5 mL×2), 保存盐酸萃取溶液; 合并有机相得到中性挥发性成分提取液, 将提取液用30 mL饱和氯化钠水溶液洗1次, 充分振荡分离, 加入1 mL内标n-十七烷(62.40 μg/mL的二氯甲烷溶液)后, 加入15 g无水硫酸钠干燥, 置于冰箱中冷藏过夜。使用旋转蒸发器在小于50℃的水浴温度下将干燥过夜后的样品在进样前浓缩至2.0 mL。

1.2.3 烟叶中性挥发性成分的分析条件。GC条件: 毛细管

作者简介 童红武(1970-), 男, 安徽巢湖人, 实验师, 从事烟草化学研究。* 通讯作者, 硕士生导师, 教授, E-mail: liusm@ustc.edu.cn。

收稿日期 2007-05-18

柱 HP-5 MS(30 m×0.25 mm i.d. ×0.25 μm df), 使用分流/不分流进样口, 温度为 280 ℃, 氮气(纯度 99.999%) 载气, 柱流量 1 mL/min, 检测器为火焰离子化检测器(FID), 进入检测器的氢气流量 35 mL/min, 空气流量 350 mL/min, 尾吹气流量 35 mL/min; 检测器温度 300 ℃; 进样量 1 μL, 分流比 10:1, 程序升温 40 ℃ (3 min) 4 ℃/min 110 ℃ (5 min) 2 ℃/min 180 ℃ (15 min) 5 ℃/min 270 ℃ (5 min)。

GC MS 条件: 分流/不分流进样口, 温度 280 ℃, 氮气(纯度 99.999%) 载气, 恒流模式, 柱流量 1.0 mL/min, 化学电离电压 70 eV, 扫描范围质量数 29~350 u, 扫描速度 1 286.1 amu/s 和 3.68 scan/s, 开始扫描时间为 2.5 min, 传输线温度 250 ℃, 离子源温度 200 ℃, 电离方式是化学电离(EI), 检测的是正离子, 电子倍增器电压(EMV) 由 official autotune 决定, 增益为 1; 样品进样分流比 30:1, 其他条件与 GC 相同。

1.2.4 挥发性成分的定性分析。挥发性成分的定性过程参考 Chung 等的定性方法^[5-6], 利用 Thermo Finnigan TRACE GC 2000-TRACE DSQ 色谱-质谱联用仪(GC-MS) 进行定性。初步定性是将未知挥发性物质的质谱图与在第 7 版 Wiley 库(Wiley, New York, NY) 和 NIST02 库(National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD) 中物质的质谱图进行比较分析定性^[7], 并同时结合同物质的结构和性质, 进行多张谱图多次定性结果的综合定性; 进一步的精确定性是将未知挥发性物质的质谱图和保留时间与标样在同样检测条件和程序升温下的质谱图和保留时间值进行比较定性^[8]。

1.2.5 挥发性成分的定量分析。挥发性成分的定量分析使用内标法(正十七烷用作中性挥发性成分的内标), 结合色谱-质谱联用仪(GC-MS), 设所有物质的相对校正因子为 1.00 (F=1.00)^[9]。标准物质回收率测定时, 同样使用的是内标法, 实验在 HP-6890(PLUS+) GC 色谱仪上完成, 用火焰离子化检测器(FID) 进行中性挥发性成分的检测。利用所有已知浓度的标准物质在同样的检测条件和程序升温条件下所求得各物质的相对校正因子进行回收率的计算^[10]。

2 结果与分析

2.1 色谱与质谱条件确定

2.1.1 进样口条件的确定。对分离效率很高的毛细管柱来说, 柱内峰展宽很小, 由此, 属于柱外峰展宽的进样口和进样技术造成的峰展宽就显得非常重要。从原则上讲, 减小进样口造成的峰展宽就是要减小进入色谱柱前的样品初始谱带。进样量小、进样口温度高、载气流速快、汽化室体积小、分流比大都对窄的初始谱带宽度有利。

温度:在进行挥发性物质的检测时, 进样口的温度不能过高也不能过低, 要求既要保证样品中含有的物质能够全部挥发, 同时也防止污染进样口部分的衬管; 又要保证样品中的物质不会在过高的温度下发生降解反应。在样品的谱图中发现, 在 280 ℃ 时, 基本能够保证所有的物质都已经流出柱子进入检测器。同时又参考了有关文献, 该实验将进样口的温度设定为 280 ℃。

进样针条件:在进样时, 采用夹心式进样方式, 在针管中样品上下各有 1 μL 的空气柱, 设定在进样针扎入隔垫后先预热 5 s, 注入样品, 然后再停留 5 s 拔针。这是因为进样针的

针头扎入进样口后, 温度骤升, 使针头和针管之间造成较大的温度差。如果针头中含有样品, 针头中样品会首先挥发, 造成和针管中的样品的挥发时间差。这将造成物质峰展宽, 分离度变差, 使用夹心式进样会大大减少这种情况的发生; 进样后先预热 5 s, 是为了使针头足够热, 在进样的瞬间就能够使样品同时挥发, 但预热时间不可太长, 太长同样可能造成部分样品的先挥发; 注入样品后, 先停留 5 s 再拔针, 是为了留出一定的时间使样品进入衬管。

2.1.2 程序升温模式的确定。在进行挥发性成分检测时采用了脉冲分流进样方式。在分流进样时, 程序升温的初始温度不可小于所使用溶剂的沸点。因该实验中所采用的溶剂是二氯甲烷(沸点 36.8 ℃), 所以程序升温的初始温度必须大于该温度。故将初始温度分别设定为 40、50、60 ℃ 进行对比实验, 发现当初始温度在 40 ℃ 的基础上逐渐增高时, 一些挥发性较高的物质不能被仪器检测到, 所以初始温度设定为 40 ℃。程序升温的模式是根据所有物质的最佳峰形, 物质之间有最高的分离度这一原则不断进行优化而得到的。

2.1.3 检测器检测时间的确定。样品中含有大量的二氯甲烷, 溶剂浓度高将会造成检测器离子源的污染, 降低仪器的灵敏度, 所以必须在二氯甲烷出峰时刻后再打开检测器进行检测。同时又要保证样品中挥发性较高的物质也能被检测到。检测器的开始检测时间在 2.5 min, 温度为 40 ℃。

2.1.4 传输线和离子源温度的确定。传输线使样品从毛细管柱末端进入检测器的通道, 所以它的温度同样须保证样品中的物质不会在此处冷凝或分解。又因为此处具有一定的真空度, 所以温度设定为 250 ℃。离子源的温度不可太低, 否则会造成离子源的污染, 同时考虑到离子源的真空度有几十毫托, 故温度设定为 200 ℃。

2.1.5 样品检测质量数范围的确定。在检测器检测样品时, 空气中的氮气和氧气始终会被检测到, 它们的特征荷质比为 28 和 32 的离子会对谱图造成影响, 使基线升高。其中氮气中荷质比为 28 的离子造成主要影响。为了减少干扰, 同时又要保证样品中挥发性物质的碎片信息的损失不会对定性分析造成影响, 所以检测时的起始质量数设定为 29。因为样品中含有的挥发性成分, 它们的质量数都在 300 以下, 所以质量数的上限设定为 300。

2.2 重复性实验 分别取 5 份 10.00 g 烟末样品的平行样, 按照完全相同的实验过程重复实验 5 次, 利用色谱-质谱联用仪(GC-MS) 进行中性挥发性成分的检测, 设所有物质的相对校正因子为 1.00 后将定量结果进行方法的精密度评估^[11], 结果见表 1。

2.3 回收率实验 准确量取一定体积的所有标准物质的储备溶液分别与一定量的内标溶液相混合(正十七烷用作内标)。然后分别按照中性挥发性成分同样的检测条件和程序升温方法进行检测。求出各标准物质在样品同样的检测条件下的相对校正因子, 结果见表 2。准确量取一定体积的所有标准物质的储备溶液配成混合溶液, 然后将此混合溶液按照实验方法进行全过程实验, 再按照分离过程进行分离, 最后进行检测。根据所求出的相对校正因子准确计算得出回收率结果见表 2。

表1 烟草主要中性挥发性成分的定量结果

保留时间 min	物质名称	分子量	CAS 号	含量 mg/g	RSD(n=5) %	匹配度	
						S	RSI
11.72	苯甲醛	106.12	100-52-7	376.02	9.59	927	953
14.86	苯乙醛	120.21	122-78-1	3 153.88	4.48	911	923
7.18	糠醛	96.08	98-01-1	5 151.31	5.71	963	964
11.80	5-甲基糠醛	110.11	620-02-0	809.52	7.06	909	920
4.86	3-戊烯-2-酮	84.12	3102-33-8	341.95	13.42	815	852
41.05	巨豆三烯酮	190.28	38818-55-2	1765.73	5.43	886	891
42.13	巨豆三烯酮2	190.28	38818-55-2	10 286.95	2.74	881	888
43.80	巨豆三烯酮3	190.28	38818-55-2	3 756.04	4.92	878	897
44.54	巨豆三烯酮4	190.28	38818-55-2	8 050.72	3.76	869	893
72.62	3,5-雄二烯-7-酮	270.43	32222-21-2	28 705.12	4.33	863	890
15.78	苯乙酮	120.21	98-86-2	3071.51	4.83	890	900
59.80	-甲基查耳酮	222.28	495-45-4	303.53	8.90	842	878
18.54	4-氧化异佛尔酮	152.19	1125-21-9	309.19	5.64	805	835
19.10	二氢氧化异佛尔酮	152.21	20547-99-3	136.88	8.09	878	913
25.98	地奥酚	168.23	490-03-9	283.98	8.45	789	859
30.26	茄酮	194.31	54868-48-3	13 219.32	5.19	892	895
35.34	香叶基丙酮	194.31	3796-70-1	1 446.24	7.67	891	916
36.47	降茄二酮	196.29	ID#:90834	6 372.16	4.19	885	896
53.70	螺岩兰草酮	218.28	54878-25-0	705.49	8.62	878	898
57.73	六氢金合欢基丙酮	268.00	502-69-2	1933.79	4.59	797	885
60.69	金合欢基丙酮	262.43	1117-52-8	3 581.97	4.67	897	907
31.10	大马烯酮	190.29	23726-93-4	3 008.30	6.66	938	949
32.97	-大马酮	192.30	85949-43-5	634.42	9.72	936	948
33.17	2,3-降二氢紫罗兰酮	190.29	1203-08-3	792.83	5.60	835	876
37.13	-紫罗兰酮	192.30	14901-07-6	535.01	8.32	901	913
45.46	3-氧化紫罗兰酮	208.00	34318-21-3	2 477.53	4.65	888	891
57.24	邻苯二甲酸异丁酯	278.34	84-69-5	1 108.43	4.38	911	932
37.90	二氢猕猴桃内酯	180.24	15356-74-8	2 241.28	3.95	844	928
14.76	苯甲醇	108.21	100-51-6	4 731.04	5.85	900	912
17.73	苯乙醇	122.16	60-12-8	3 446.91	6.96	893	902
16.70	反-氧化芳樟醇	170.25	23007-29-6	107.05	9.27	842	849
17.30	顺-氧化芳樟醇	170.25	5989-33-3	82.91	8.77	781	829
23.68	薄荷三醇	188.23	104153-60-8	167.90	8.40	791	791
25.19	二氢诺卜醇	168.27	ID#:58751	61.21	11.93	865	882
26.20	环化高香叶醇	168.27	472-65-1	231.74	8.03	768	808
26.90	蒿属醇	154.00	57590-19-9	98.18	8.43	804	841
31.88	橙花叔醇	222.27	142-50-7	602.76	8.55	832	885
52.06	羽毛柏醇	222.28	6892-80-4	48.36	18.49	795	805
52.67	六氢金合欢醇	228.00	6750-34-1	611.70	8.58	838	878
52.86	雪松醇	222.28	77-53-2	116.49	20.59	810	863
63.28	异植醇	296.43	505-32-8	128.84	8.56	852	896
67.60	金合欢醇	222.28	3790-71-4	1 293.36	8.13	827	851
86.36	香叶基芳樟醇	290.48	ID#:201890	504.80	8.57	843	844
8.28	糠醇	98.10	98-00-0	5 496.00	10.33	897	939
11.92	5-甲基糠醇	112.13	3857-25-8	1 084.08	4.48	802	861
37.39	-紫罗兰醇	194.31	22029-76-1	169.69	19.29	815	848
41.85	异甲基-紫罗兰醇	208.30	70172-00-8	234.43	8.15	795	795
70.34	西柏三烯二醇a1	304.28	7220-78-2	4 330.34	8.36	857	860
71.06	西柏三烯二醇a2	304.28	7220-78-2	3 352.73	8.71	856	874
73.79	杜伐三烯二醇	306.48	ID#:217619	5 169.78	5.29	868	908
75.20	杜伐三烯二醇	306.48	ID#:217619	4830.99	11.66	871	902
75.95	羊角醇	406.28	560-54-3	1 576.29	8.67	801	809
78.12	西柏三烯二醇4	306.48	7220-78-2	3 979.87	10.99	868	871
78.57	西柏三烯二醇5	306.48	7220-78-2	5 395.88	9.46	871	875
79.25	8(20),14-赖百当二烯6a,13-二醇	306.48	1438-66-0	914.05	6.30	823	827
79.71	黑松醇	290.48	25269-17-4	2 871.71	9.43	812	823
80.10	柏木烯醇	220.00	28231-03-0	767.51	11.23	801	824

表2

回收率结果

保留时间 min	物质名称	CAS 序号	分子量	加入量 mg	相对校正因子	回收率 %
10.50	2(3H) 二氢呋 酮	96-48-0	86.00	29.0	1.78	82.26
13.19	2- 吡 酮	3393-45-1	96.08	29.9	3.59	90.58
21.23	麦芽酚	118-71-8	126.11	32.3	3.18	90.45
23.23	2(5H)- 呋 酮	497-23-4	84.07	23.3	2.66	85.40
30.92	丁香酚	97-53-0	164.20	21.3	1.57	91.93
32.60	香兰素	121-33-5	152.15	45.4	2.17	85.03
35.20	异丁香酚	97-54-1	164.20	18.1	6.30	84.19
6.13	丙二醇	57-55-6	76.00	14.5	8.72	84.76
7.55	糠醛	1998-1-1	96.09	24.3	2.61	86.07
7.73	2- 环戊烯酮	930-30-3	82.00	21.7	1.69	87.63
8.83	糠醇	98-00-0	98.10	20.1	3.45	92.42
11.70	苯甲醛	100-52-7	106.12	22.1	1.11	93.66
11.98	5- 甲基糠醛	620-02-0	110.11	23.9	2.72	89.93
13.20	6- 甲基5- 庚烯2- 酮	110-93-0	126.20	18.4	1.39	93.26
13.72	6- 甲基5- 辛烯2- 醇	4630-6-2	128.00	17.0	1.44	82.26
14.61	苯乙醛	122-78-1	120.15	16.1	1.26	94.58
14.93	苜醇	100-51-6	108.14	21.1	1.25	85.85
15.67	苯乙酮	98-86-2	120.15	16.9	1.02	86.96
16.90	氧化异佛尔酮	10276-21-8	154.21	21.2	1.34	90.56
17.50	芳樟醇	78-70-6	154.25	15.0	1.27	90.77
17.74	苯乙醇	1960-12-8	122.17	18.8	1.15	90.45
18.09	异佛尔酮	78-59-1	138.21	19.4	1.24	94.97
19.34	乙酸苯甲酯	140-11-4	150.18	22.9	1.22	91.40
19.96	薄荷醇	2216-51-5	156.27	13.9	1.19	83.14
20.52	松油醇	98-55-5	154.25	20.3	1.19	94.72
20.76	辛酸乙酯	106-32-1	172.27	18.9	1.32	88.93
22.34	大茴香醛	123-11-5	136.15	23.7	1.17	94.43
22.69	乙酸苯乙酯	141-78-6	164.20	19.9	1.18	91.19
23.34	香叶醇	106-24-1	154.25	18.1	1.58	89.55
27.75	三醋酸甘油酯	102-76-1	218.00	14.1	3.88	88.49
30.31	- 大马酮	31089-90-4	192.30	18.1	1.19	96.58
31.65	- 大马酮	23726-93-4	192.30	16.9	1.17	89.19
32.56	香叶基丙酮	689-67-8	164.31	18.9	1.29	91.59
35.72	- 紫罗兰酮	79-77-6	192.00	17.3	1.14	95.44
55.21	金合欢基丙酮	762-29-8	262.44	21.0	1.32	96.13

3 小结

研究了烟叶中的中性挥发性物质的分析和仪器检测条件的确定,包括进样口温度、程序升温模式、检测器检测时间、进样条件、传输线和检测器温度、质量数范围的确定;进行了重复性和回收率测试。

参考文献

- [1] HILPONG WANAKHACHORNKRAI, SITI WAT LERISIRI. Comparison of determination method for volatile compounds in Thai soy sauce (Analytical, nutritional and clinical methods) [J]. Food Chemistry, 2003, 83: 619-629.
- [2] 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(1): 1-6.
- [3] MITSUYA SHIMODA, HROKO SHIGEMASU, HIDEKI SHIRATSUCHI, et al. Comparison of the odor concentrates by SDE and adsorptive column method from green tea infusion [J]. J Agric Food Chem, 1995, 43: 1616-1620.
- [4] THOMAS OSIENFELD LARSEN, JENS CHRISTIAN FRISVAD. Comparison of different methods for collection of volatile chemical markers from fungi [J]. J Microbiological Methods, 1995, 24: 135-144.
- [5] CHUNG H Y. Volatile components in crabs of charybdis feiatus [J]. J Agric Food Chem, 1999, 47: 2280-2287.
- [6] STANHILL S B, CALAFAT A M, BROWN C R, et al. Concentrations of nine alkylbenzenes, coumarin piperonal and pulegone in Indian cigarette tobacco [J]. Food and Chemical Toxicology, 2003, 41: 303-317.
- [7] JIBAO CAI, BAIZHAN LIU, PING LIANG, et al. Analysis of free and bound volatiles by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry in uncured and cured tobaccos [J]. J Chromatogr A, 2002, 947: 267-275.
- [8] FABRE M, AUBRY V, GUICHARD E. Comparison of different methods: static and dynamic headspace and solid-phase microextraction for the measurement of interactions between milk proteins and flavor compounds with an application to emulsions [J]. J Agric Food Chem, 2002, 50: 1497-1501.
- [9] JIBAO CAI, BAIZHAN LIU, QINGDE SU. Comparison of simultaneous distillation extraction and solid-phase microextraction for the determination of volatile flavor components [J]. J Chromatogr A, 2001, 930: 1-7.
- [10] JEFFREY T CLARK, JOHN E BUNCH. Qualitative and quantitative analysis of flavor additives on tobacco products using SPME-GC-MS spectroscopy [J]. J Agric Food Chem, 1997, 45: 844-849.
- [11] 中国烟草总公司郑州烟草研究所卷烟焦油中性香味物质研究组. 卷烟焦油中性香味物质的分离和鉴定 [J]. 烟草科技, 1988(1): 15-19.