

卷烟鉴别仪器分析技术研究进展

陈毅力¹, 纪立顺^{1*}, 田进国², 张福民¹

[1.山东省烟草专卖局(公司), 济南 250101; 2.山东大学药学院, 济南 250012]

摘要:介绍了人工嗅觉系统、近红外光谱分析技术和气相色谱或气相色谱-质谱联用 3 种仪器分析技术在卷烟鉴别中的应用, 探讨了仪器分析技术在卷烟鉴别中存在的问题, 对应用前景进行了展望。

关键词: 卷烟; 鉴别; 仪器分析技术; 进展

中图分类号: TS411

文章编号: 1007-5119 (2011) 05-0096-04

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5119.2011.05.021

Instrumental Analytic Technologies for Cigarette Discrimination: a Review

CHEN Yili¹, JI Lishun^{1*}, TIAN Jinguo², ZHANG Fumin¹

[1.Shandong Tobacco Monopoly Bureau(Company), Jinan 250101, China; 2.School of Pharmaceutical Sciences, Shandong University, Jinan 250012, China]

Abstract: The development in using artificial olfactory system, near-infrared spectroscopy and GC or GC-MS to discriminate and identify cigarettes was summarized. Some issues and their prospects on instrumental analytic techniques for cigarettes discrimination were also discussed.

Keywords: cigarette; discrimination; instrumental analytic technique; development

当前, 卷烟真伪鉴别作为烟草行业打私打假、专卖管理工作的重要技术支撑, 已成为各省级烟草质检机构面临的主要任务。2009年, 山东省各级行政执法以及烟草专卖部门共查获涉烟案件 5.83 万起, 卷烟 0.76 万箱, 案值 1.41 亿元。山东省烟草质量监督检测站全年共鉴别卷烟样品 13.96 万个批次, 基本做到了“凡查必检”, 为烟草专卖执法提供了有力的法律保障。

根据国家烟草专卖局颁布的《烟草产品鉴别检验管理办法》, 卷烟真伪鉴别检验一般有感观鉴别法、评吸鉴别法和仪器鉴别法^[1]。在实际操作中主要采用感官鉴别法, 辅之以评吸鉴别法, 这种外观评定方法易受到卷烟品牌调整、包装技术改进以及其他人为因素的干扰。而仪器鉴别法只能测定卷烟烟丝的总糖、总氮、烟碱、氯、钾等化学成分以及焦油量、烟气烟碱量和一氧化碳量等项目, 这些指标对于定性区别真品、假冒卷烟来说, 一是检验过

程复杂、周期长; 二是有些指标可能出现高低交错或无显著性差异, 无法给出判定结论; 三是即使检验结果存在显著差异, 也难以简单地据此做出合理判定。这些因素限制了仪器鉴别方法在卷烟真伪鉴别中的实际应用。因此, 充分利用现代仪器分析技术手段和研究成果, 拓展现有的仪器鉴别方法成为近年来卷烟真伪鉴别领域的研究方向和发展趋势。

1 卷烟鉴别仪器分析技术研究现状

近年来, 现代仪器分析方法成功地运用于中药材、食品、饮料等产品的质量控制和真伪鉴别领域, 这对烟草产品鉴别检验新技术研究提供了重要启示。从借鉴和应用其他领域某些成熟、完善的仪器分析技术入手, 国内烟草产品鉴别检验技术研究获得了新的突破和进展。

1.1 人工嗅觉系统

人工嗅觉系统, 又称电子鼻, 集成了化学传感

器、计算技术、数据转换以及模式识别等新技术,能够模仿人和动物的嗅觉器官,检测和识别任何带有复杂气味和挥发性成分的产品^[2-3]。一般化学分析仪器检测出的是样品中某种或某几种化学成分的定位与定量结果,电子鼻给出的则是样品中全部挥发性成分的信息。与其他化学分析仪器相比,电子鼻具有购置成本低、便于携带、检测速度快以及无需进行样品前处理等优点,因而,已广泛应用于食品、酒类和饮料等的品质检测与识别^[4-6]。

黄骏雄等^[7]首次报道了利用 32 个传感器单元组成的电子鼻系统,鉴别和判定卷烟产品的真伪性。该研究采用动态顶空法测定了两种国产品牌卷烟的真品与赝品,实验结果显示真品与赝品卷烟存在明显的差别。邹小波等^[8]用金属氧化物半导体传感器阵列组成的电子鼻,采用主成分分析法和聚类分析法对 3 种品牌卷烟的烟气样本进行分析,证明该方法能够较好地地区分卷烟品牌和等级,三种品牌卷烟的识别率均超过 85%以上。黄祖刚等^[9]也对用电子鼻传感器技术来鉴别和判定卷烟真伪的可行性进行了初步探讨。该研究应用 4 个单元金属氧化物传感器阵列构成电子鼻系统,采用运算复杂度较小的特征提取与模式识别方法,实现了 3 种品牌卷烟的区分和鉴别。

1.2 近红外光谱分析技术

近红外光谱仪作为集光谱学、化学计量学、计算机等技术为一体的航天探测尖端技术,具有操作简单、分析速度快、无污染等优点,被称为“绿色分析技术”,已广泛应用于医药、化工、农业、食品等领域中的有关成分分析检测和生产过程在线品质控制,并迅速延伸至中药材、食品和农副产品的定性鉴定分析^[10-11]。

近十年来,近红外光谱技术在烟草化学成分分析、卷烟烟气成分分析、卷烟感官质量评价以及烟丝在线水分检测等方面均有大量文献报道^[12-13]。与之相比,近红外光谱技术应用于卷烟定性鉴别研究相对较少。王家俊等^[14]探讨了基于化学计量学方法与近红外光谱分析技术,判别卷烟品质等级的快速

方法。通过采用 SIGMA 分类法与偏最小二乘法,结合卷烟近红外光谱数据,建立了 3 个不同级别卷烟的分类模型,用于甄别卷烟真伪。该方法操作简单,快速准确。葛炯等^[15]通过对 A 牌卷烟进行近红外光谱扫描,采用光谱因子分析法建立 A 牌卷烟的标准模型,并应用该模型对 88 个 A 牌卷烟样品、80 个非 A 牌卷烟样品以及 10 个假冒 A 牌卷烟进行鉴别。结果显示,A 牌、非 A 牌和假冒 A 牌卷烟的鉴别准确率分别为 92.0%、93.6%和 100.0%。该模型鉴别的准确性较高,可以作为卷烟真伪鉴别的一种辅助手段。唐雪梅等^[16]通过对待测样品进行预处理,解决了样品的含水率、烟丝完整性的差异而导致经常产生误判的问题,并选择 3 个卷烟样品进行验证,检测准确率分别达到 97.52%、96.94%、98.61%。因此,应用近红外光谱技术进行卷烟真伪定性判别是可行的。

1.3 色谱或色谱-质谱联用技术

色谱和色谱-质谱联用技术是目前最为成熟、普遍的一种化学定性、定量分析手段。色谱指纹图谱技术是一种综合的、量化的色谱鉴定手段,在不需要弄清检测样品复杂成分的情况下,通过比较图谱的相似性可以得知比较样品之间的质量均一性和稳定性。通过对目标物进行定性或定量分析,将结果与已知的指纹图谱库进行比较就可以进行内在质量控制和定性鉴别^[17-18]。

上世纪末,色谱-质谱联用技术大量应用于卷烟挥发性香气成分分析以及品牌风格等的研究,为随后进行卷烟定性鉴别奠定了理论和实践基础^[19-20]。冯建跃等^[21]首先采用吸附丝气相色谱方法采集和分析了红塔山牌卷烟的挥发性成分,对 10 个真品进行了 R 型聚类分析和 R 型因子分析,从 26 个组分中提取出对卷烟质量起主导作用的 7 个特征变量(组分),并对其丰度进行了讨论,进而建立了红塔山卷烟的质量模型,用 2 个真品和 2 个假冒品对模型进行了检验,结果令人满意。李军等^[22]和廖堃等^[23]分别利用固相微萃取-气相色谱-质谱联用方法,基于卷烟挥发性、半挥发性成分特征峰,研究

测定了 2 种和 12 种国产名牌卷烟的指纹图谱,并与仿冒产品对照,表明这是一种有效、简便、快速、专属性强的卷烟真伪鉴别方法。王玉等^[24]采用同一方法研究了 11 种卷烟样品的挥发性成分,并采用欧氏距离类平均法对 90 个成分峰进行了聚类分析。结果表明,该方法可为卷烟真伪鉴别提供参考。

2 仪器分析技术在卷烟鉴别应用中存在的问题与展望

目前,国内对利用电子鼻进行卷烟鉴别的研究尚属起步阶段。事实上,电子鼻系统容易受到烟草本身庞大数量的化学成分、数学模型建立的准确程度以及传感器灵敏度等多种因素的干扰和影响,因而对卷烟真伪性的识别准确率较低。应当承认,电子鼻系统某种程度上存在先天制约因素。烟草化学成分量大且复杂多变,极易对电子鼻的传感器产生污染,既影响传感器的使用寿命,又降低了系统的准确度,可能就会进入灵敏度高、准确度差的误区。因此,电子鼻系统应用于卷烟鉴别有待进一步研究与开发。朱先约等^[25]提出了今后电子鼻的研究发展方向:一是人类及哺乳动物的嗅觉机理、行为特征研究;二是气敏传感器的敏感性、稳定性改进;三是确立选择模式识别算法的指导性原则等。笔者认为,电子鼻对道路稽查非法运输烟草专卖品案件,可能效果较理想。它可以在不破坏车载物品包装的前提下,实现简便快速探测卷烟、烟叶、烟丝等烟草制品的目的,有力打击非法运输烟草专卖品违法犯罪活动。当然,这种电子鼻系统必须具备阵列规模小、便于携带、测试方便、信号处理与识别算法简单等特点,否则,将影响其实际使用效果。

近红外光谱分析的基本原理是通过采集扫描真品卷烟样品的原始光谱,利用主成分分析、聚类分析等方法对一阶微分光谱数据进行分析建模,通过检测比对和验证相同品牌待测卷烟与真品卷烟的相关光谱数据的相似度,实现鉴别卷烟真伪的目的。该方法的技术关键是采用不同的预处理方法、光谱波长范围建立真品卷烟定性检测模型。从有关研究结果看,近红外光谱技术对卷烟鉴别的准确率

较低,相信随着近红外光谱仪的普及以及化学计量学软件、应用模型的研究开发,近红外光谱分析技术一定会在行业产品质量监督检测工作中发挥更大的作用。

毋庸置疑,气相色谱或气相色谱-质谱联用技术是一种专属性强、准确度高的真伪鉴别方法。虽然有人尝试将气相色谱和气相色谱-质谱联用技术用于卷烟真伪鉴别上,但该方法也存在明显的缺点:一是前处理操作复杂,检测周期长;二是挥发性成分的筛选对聚类分析结果影响较大;三是聚类分析参数是否最优有待进一步研究。

每一种牌号(规格)卷烟的叶组配方、香精香料配方千差万别,表现出各自独特的嗅香和吸味风格,其烟草化学成分尤其是挥发性、半挥发性成分必然是各具特色,并具有专属性和唯一性。基于此,电子鼻、近红外光谱和气相色谱或气相-质谱联用技术分别应用于卷烟真伪鉴别研究,较好地反映了卷烟质量、风格的整体性、模糊性和稳定性。如果在涉烟案件鉴定尤其是涉烟刑事案件鉴定中,作为卷烟定性鉴别的客观、科学证据,可以发挥与外观鉴别相互印证、互为补充的作用,从根本上弥补现行感官鉴别方法的局限性。

总之,国内对利用现代仪器分析技术方法进行卷烟真伪鉴别的研究取得了重要进展,但目前还停留在实验室阶段,离实际应用还有一段距离。相信随着有关研究的不断深入,现代仪器分析技术在判定卷烟真伪方面一定具有更广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 国家烟草专卖局. 烟草产品鉴别检验管理办法[S]. 国烟科[2006]894号.
- [2] 刘亨利,胡国清. 电子鼻的应用综述[J]. 传感器世界, 2007(8): 1-3.
- [3] 聂雪梅,刘仲明,张水华,等. 电子鼻及其在食品领域中的应用前景[J]. 传感器技术, 2004, 23(10): 1-3.
- [4] 邹小波,赵文杰. 电子鼻在饮料识别中的应用研究[J]. 农业工程学报, 2002, 18(3): 146-149.
- [5] 田先亮,殷勇,刘红俊. 人工嗅觉技术在酒类鉴别中的应用[J]. 传感器技术, 2004, 23(1): 47-50.

(下转第 101 页)

- [7] Razavizadeh R, Ehsanpour A A, Ahsan N, et al. Proteome analysis of tobacco leaves under salt stress[J]. Peptides, 2009, 30: 1651-1659.
- [8] Dani V, Simon W J, Duranti M, et al. Changes in the tobacco leaf apoplast proteome in response to salt stress[J]. Proteomics, 2005, 5: 737-745.
- [9] 王绍美. 抗性不同的烤烟品种在胁迫条件下烟叶的差异蛋白质组学研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011.
- [10] 盖英萍. 棉花、烟草响应低温胁迫的差异蛋白质组学研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2008.
- [11] 梁景霞. 烟草种质 ISSR 标记及对氮素响应的生理遗传与差异蛋白质组学研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2008.
- [12] Kaida R, Serada S, Norioka N, et al. Potential role for purple acid phosphatase in the dephosphorylation of wall proteins in tobacco cell[J]. Plant Physiol, 2010, 153: 603-610.
- [13] Chivasa S, Simon W J, Murphy A M, et al. The effects of extracellular adenosine 5'-triphosphate on the tobacco proteome[J]. Proteomics, 2010, 10: 235-244.
- [14] Millar D J, Whitelegge J P, Bindschedler L V, et al. The cell wall and secretory proteome of a tobacco cell line synthesising secondary wall[J]. Proteomics, 2009, 9: 2355-2372.
- [15] 王茂, 张翀, 刘卫群. 茉莉酸处理烤烟打顶诱导烟碱合成调控相关蛋白质的筛选[J]. 河南农业大学学报, 2009, 43(3): 236-255.
- [16] 崔红, 冀浩, 张华, 等. 不同生态区烟草叶片蛋白质组学的比较[J]. 生态学报, 2008, 28(10): 4874-4880.

(上接第98页)

- [6] 王米娜, 杨建华, 王晗, 等. 最小二乘法在电子鼻动态信息融合中的应用[J]. 传感技术学报, 2005, 18(3): 580-583.
- [7] 黄俊雄, 蒋弘江, 阎哲. 应用电子鼻检测香烟质量的研究[J]. 化学通报, 2000, 63(1): 51-53, 44.
- [8] 邹小波, 方如明, 蔡健荣. 人工嗅觉系统及其在卷烟烟气中的研究[J]. 江苏理工大学学报, 2000(3): 1-4.
- [9] 黄祖刚, 李建平, 何秀丽, 等. 用电子鼻鉴别卷烟的方法[J]. 传感器技术, 2004, 23(6): 62-65.
- [10] 胡钢亮, 吕秀阳. 近红外光谱分析技术在中药领域中的应用[J]. 世界科学技术-中药现代化, 2002, 4(4): 52-54, 82.
- [11] 张萍, 闫继红, 朱志华, 等. 近红外光谱分析技术在食品品质鉴别中的应用研究[J]. 现代科学仪器, 2006(1): 60-62.
- [12] 刘国珍, 陈祖刚, 李丹, 等. 近红外光谱分析技术进展及其在烟草行业中的应用[J]. 烟草科技, 2001(11): 15-17.
- [13] 张灵帅, 邢军, 王卫东, 等. 近红外光谱分析技术进展及其在烟草行业中的应用[J]. 光谱实验室, 2009, 26(2): 197-201.
- [14] 王家俊, 梁逸曾, 汪帆. SIGMA 分类法与偏最小二乘法结合近红外光谱检测卷烟的内在品质[J]. 计算机与应用化学, 2006, 23(11): 1133-1136.
- [15] 葛炯, 王瑾, 王微妙, 等. 近红外技术在卷烟真伪鉴别中的应用[J]. 烟草科技, 2007(4): 29-31.
- [16] 唐雪梅, 张薇, 李慧. 卷烟真伪鉴别的近红外定性分析方法[J]. 烟草科技, 2008(11): 5-8.
- [17] 国家药品监督管理局. 中药注射剂指纹图谱研究的技术要求(暂行)[J]. 中成药, 2000(10): 671-675.
- [18] 孙彩华. 指纹图谱在中药研究领域的应用[J]. 药学专论, 2006, 15(17): 25-27.
- [19] 夏巧玲, 赵明月. 国产及进口优质卷烟顶空成分分析[J]. 烟草科技, 1996(6): 9-12.
- [20] 李庆龙, 陈玲, 杨文彬, 等. 固相微萃取气质联用技术在烟草顶空成分分析中的应用[J]. 烟草科技, 2000(2): 21-24.
- [21] 冯建跃, 冯连梅. 卷烟内在质量的气相色谱-数学聚类法研究[J]. 分析测试学报, 2001(3): 19-23.
- [22] 李军, 朱苏闽, 林平. 固相微萃取-气相色谱-质谱指纹图谱鉴别仿冒品牌卷烟[J]. 烟草科技, 2002(12): 26-28.
- [23] 廖堃, 胡纲. 气相色谱-质谱指纹图谱在鉴别真假卷烟上的应用[J]. 分析测试学报, 2006, 25(1): 22-26.
- [24] 王玉, 王保兴, 武怡, 等. 卷烟挥发性成分的聚类分析[J]. 烟草科技, 2007(2): 48-52.
- [25] 朱先约, 宗永立, 李炎强, 等. 电子鼻技术及其在烟草行业的应用[J]. 中国烟草学报, 2008, 14(4): 66-70.