

引用格式:余晶晶,赵晓东,王冰,等.不同透气度卷烟主流烟气中香味成分的逐口递送规律研究[J].轻工学报,2019,34(3):42-51.

中图分类号:TS411.2 文献标识码:A

**DOI**:10.3969/j. issn. 2096 - 1553. 2019. 03. 005

文章编号:2096-1553(2019)03-0042-10

# 不同透气度卷烟主流烟气中香味成分的逐口递送规律研究

Study on puff-by-puff delivery discipline of flavor components in mainstream smoke of cigarettes with different permeability

余晶晶,赵晓东,王冰,刘克建,秦亚琼,刘绍锋,张晓兵, 蔡君兰

YU Jingjing, ZHAO Xiaodong, WANG Bing, LIU Kejian, QIN Yaqiong, LIU Shaofeng, ZHANG Xiaobing, CAI Junlan

中国烟草总公司郑州烟草研究院 烟草化学重点实验室,河南 郑州 450001 Key Laboratory of Tobacco Chemistry, Zhengzhou Tabacco Research Institute of China National Tobacco Corporation, Zhengzhou 450001, China

#### 关键词:

卷烟主流烟气;香味成分;逐口递送;气相物;粒相物;透气度

#### Key words:

cigarette mainstream smoke; flavor components; puff-by-puff delivery; gas phase; partide phase; permeability 摘要:为考察卷烟主流烟气中香味成分在抽吸过程中的逐口输送规律,采用由实验室自有专利改装的常规分析用 20 孔道转盘式吸烟机,实现卷烟的逐口抽吸,建立了卷烟主流烟气单口气粒相物中中性和碱性香味成分的 GC-MS 定量分析方法,采用该分析方法对香味成分逐口递送规律及卷烟纸透气度、接装纸透气度对其的影响进行了研究. 结果表明:1)所建立的分析方法其精密度、回收率较好,适合卷烟烟气单口气相物和粒相物中中性和碱性香味物质的定量分析.2)卷烟主流烟气的焦油、烟气烟碱传输量随着抽吸口数的增加均呈现较为稳定的增加趋势,随着卷烟纸透气度、接装纸透气度的增大而减少.3)中性和碱性香味成分传输量随着抽吸口数的增加而增加,但各种香味成分的传输略有不同,随着卷烟纸透气度、接装纸透气度的增大而减少.4)单位焦油和单位烟碱逐口主流烟气气相和粒相物中中性和碱性香味成分逐口含量均为第1口最低,之后与抽吸口数基本保持一致.

收稿日期:2018-06-21

基金项目:中国烟草总公司 2016 年度重点项目(110201603006)

作者简介:余晶晶(1982—),女,湖北省黄冈市人,中国烟草总公司郑州烟草研究院副研究员,博士,主要研究方向为卷烟烟气有害成分及烟草烟气香味成分.

Abstract: In order to investigate the puff-by-puff discipline of flavor components in the mainstream cigarette smoking, a 20-channel rotary disc smoker modified from a patent in laboratory was used to achieve the puff-by-puff smoking of cigarettes. A GC-MS quantitative analysis method for neutral and alkaline flavor components in single-mouthful particulate phase of mainstream cigarette smoke was established. By using the established analytical method, the puff-by-puff delivery discipline of flavor components and the effects of the permeability of cigarette paper and packaging paper were studied. The results showed that: 1) The established analytical method had a good precision and recovery and was suitable for the quantitative analysis of neutral and alkaline aroma substances in single-mouthful gaseous and granular phase of cigarette smoke. 2) The transport capacity of tar and nicotine in the mainstream cigarette smoke steadily increased with the increase in the number of suction mouths, and decreased with the increase in the permeability of cigarette paper and packaging paper. 3) The transmission of neutral and alkaline aroma components increased with the increase in the number of suction mouths, but the transmission of various flavor components was slightly different, and decreased with the increase of the permeability of cigarette paper and packaging paper. 4) The puff-by-puff contents of neutral and alkaline aroma components in gaseous and granular phase of the mainstream smoke per unit tar and nicotine were the lowest in the first puff, and then were in line with the number of suction puffs.

# 0 引言

卷烟作为一种吸食品,其吸食品质主要是由卷烟主流烟气化学成分的组成和含量决定的.其中,香味成分的种类和比例决定香气质,香味成分的总量决定香气量.卷烟的抽吸是一个不断变化的动态过程,每口卷烟烟气的产生都不相同,会有较大的变化[1].

卷烟逐口抽吸研究始于 1960 年代,目前相 关研究主要集中于卷烟烟气常规成分和一些有 害成分的分析<sup>[2-8]</sup>,而对逐口烟气中香味成分 的分析研究较少<sup>[9]</sup>. 例如, L. San 等<sup>[2]</sup>研究了卷 烟抽吸过程中逐口烟气中 PAHs (Polycyclic aromatic hydrocarbons) 的释放量,发现不同类 型点烟装置所产生的第一口烟气中的 PAHs 含 量差异较大. 李超等<sup>[8]</sup>对 RM20H 型吸烟机进 行了改造,并对卷烟主流烟气中 6 种有害化学 成分甲基亚硝胺吡啶基丁酮(NNK)、苯并[a] 芘(B[a]P)、巴豆醛、苯酚、氨和氢氰酸(HCN) 进行了自动化逐口捕集、释放量测定及变化趋 势分析,发现:随着抽吸口数的增加,卷烟逐口 烟气中巴豆醛释放量保持恒定不变,其余 5 种 成分的释放量不同程度呈现增加的趋势. 刘嘉 莉等<sup>[9]</sup>采用顶空 - 固相微萃取 - 气相色谱/质谱法测定主流烟气中 8 种香味成分(吡啶、吡咯、糠醛、5 - 甲基糠醛、3 - 甲基吡啶、D - 柠檬烯、2,3,5,6 - 四甲基吡嗪和β - 大马酮)的逐口释放量,发现: 在卷烟燃吸过程中香味成分与烟碱的主流烟气递送规律存在明显的差异; 随着抽吸口数的增加, 主流烟气中总粒相物和烟碱释放量呈上升趋势, 而 8 种香味成分的逐口主流烟气释放量比较平稳.

研究卷烟主流烟气香味成分逐口递送规律,对量化卷烟加香加料、进一步了解加香效果和低焦油卷烟的香味补偿等,都具有重要意义.然而,目前相关研究中香味成分目标物较少,且对香味成分逐口递送规律及其影响因素缺乏系统、深入的研究.鉴于此,本文拟采用基于中国烟草总公司郑州烟草研究院烟草化学重点实验室(以下称本实验室)自有专利[10]改装的常规分析用20孔道转盘式吸烟机实现卷烟的逐口抽吸,建立卷烟主流烟气中单口气相和粒相物中中性和碱性香味成分的GC-MS定量分析方法,并对香味成分逐口递送规律进行研究,同时考察卷烟辅助材料参数对卷烟主流烟气中焦油、烟碱和中性和碱性香味成分逐口释放量的

影响,以期更有效地为卷烟设计和加香工艺提供理论指导.

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料和仪器

1.1.1 卷烟样品 根据实验需要,设计制备 6 种卷烟样品:1\*—3\*样品滤嘴材料保持—致,分别采用 3 种不同透气度卷烟纸制备;4\*—6\*样品卷烟纸透气度保持—致,分别采用 3 种不同透气度接装纸制备不同滤嘴通风稀释样品.6 种卷烟样品的辅材设计和烟支物理参数见表 1.1.2 仪器和试剂 Aglient 7890 - 5975 型GC-MS 仪器,美国安捷伦公司产; Borgwaldt

GC-MS 仪器,美国安捷伦公司产; Borgwaldt RM20H型 20 孔道转盘型吸烟机,德国 Borgwaldt KC GMBH公司产; Milli – Q50 超纯水仪,美国 MILLIPORE 公司产; KQ – 700DE 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司产; CP2245 电子天平,德国 Sartorius 公司产;减压旋转蒸发仪,瑞士 BUCHI 公司产;0.45 μm 有机相滤膜,上海安谱科学仪器有限公司产; Amberlite XAD – 2 吸附管,美国 Sigma 公司产.

标准品:乙酸苯乙酯、烟酸甲酯,购自美国Sigma公司.除特殊标柱外,均使用液相色谱级试剂.甲醇(HPLC级),购自美国J.T.Baker公司.

#### 1.2 吸烟机的改造

由于目前实验室用吸烟机主要用于卷烟的 常规分析,尚无专门用于单口抽吸的吸烟机,为 实现主流烟气的逐口捕集,本实验室通过加装 气路转换装置,对德国产 Borgwaldt RM20H 型 20 孔道转盘型吸烟机进行改造,实际装置参见 本实验室自有专利<sup>[10]</sup>.

#### 1.3 卷烟主流烟气粒相、气相香味成分的捕集

将卷烟样品放置于(22 ±1)℃,相对湿度为(60 ±2)%的环境中平衡 48h,然后选其平均重量在 ±0.02 g 范围和平均吸阻在 ±49 Pa/支范围内的烟支作为测试烟支.采用改装的RM20H 转盘型吸烟机抽吸卷烟,用44 mm 直径的剑桥滤片捕集 20 支卷烟单口主流烟气粒相物,在捕集器后接一个吸附管捕集卷烟主流烟气气相物.

#### 1.4 烟气样品的萃取

粒相物:将收集 20 支卷烟单口主流烟气总 粒相物的滤片放入 50 mL 锥型瓶中,准确移取 20 mL 含有一定量内标物(乙酸苯乙酯和烟酸甲酯)的甲醇萃取液,室温下超声萃取 30 min,静置 5 min. 移取 15 mL 萃取液,采用减压旋转蒸发仪浓缩(40  $^{\circ}$ C,30 MPa)至 1 mL,用 0.45  $\mu$ m微孔滤膜过滤,滤液进行 GC-MS 仪器 分析.

气相物:将吸附管中的吸附剂转移至色谱 瓶中,移取2 mL含有一定量内标物(乙酸苯乙酯和烟酸甲酯)的甲醇萃取液,室温下超声萃取 30 min,静置5 min.取1 mL萃取液,用0.45 μm 微孔滤膜过滤,滤液进行 GC-MS 仪器分析.

#### 1.5 焦油和烟碱的测定

卷烟单口主流烟气常规化学指标焦油和烟

表 1	<b> </b>	品铺材设计	上及 烟 去	5物理参数
12	705 MM 11 1		1 /X //// X	1/1/25

样品	卷烟纸透 气度/CU	接装纸透 气度/CU	重量 /mg	圆周 /mm	长度 /mm	开式吸阻 /kPa	闭式吸阻 /kPa	滤嘴 通风度/%	总通风度 /%
1 #	20	0	927	24.5	84	11.89	11.85	0.7	4.3
2#	50	0	926	7.8	84	11.88	11.85	1.0	10.8
3#	80	0	920	7.8	84	11.05	11.02	1.2	15.1
4#	80	100	925	7.8	84	10.90	11.11	11.6	22.3
5#	80	400	924	7.8	84	9.07	10.50	28.9	37.1
6#	80	1200	909	7.8	84	6.92	9.70	55.7	62.7

碱的测定按照国家标准方法[11-12] 进行.

#### 1.6 中性和碱性香味成分的 GC-MS 分析

在蔡君兰等<sup>[13]</sup>的实验之基础上,笔者对本实验室已建立的卷烟主流烟气中挥发和半挥发性成分分析方法<sup>[14]</sup>进行了改进:采用选择离子监测(SIM)模式,并以各化合物的特征离子和内标物特征离子的峰面积之比,按其相对校正因子为1计算各化合物含量,从而对单口卷烟烟气中含量较高的28种中性香味成分和16种碱性香味成分进行逐口定量分析.

中性香味成分分析方法:采用 DB – 5MS 色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm),以2  $^{\circ}$ C/min的速度从 60  $^{\circ}$ C升到 280  $^{\circ}$ C,保留 30 min;进样口温度 270  $^{\circ}$ C;进样量 2 μL;分流比 10:1;溶剂延迟 6 min;传输线温度 280  $^{\circ}$ C;电离方式 EI;离子源温度 230  $^{\circ}$ C;电离能量 70 eV;四极杆温度 150  $^{\circ}$ C;扫描方式为 SCAN 和 SIM 同时扫描. 28 种中性香味成分和内标物的保留时间和特征离子见表 2.

碱性香味成分分析方法:采用 DB – WAXETR 色谱柱(60 m × 0. 25 mm × 0. 25  $\mu$ m),以2  $^{\circ}$ C/min 的速度从60  $^{\circ}$ C升到220  $^{\circ}$ C,保留30 min;进样口温度270  $^{\circ}$ C;载气为氦气;进样量2  $\mu$ L;分流比10:1;溶剂延迟6 min;传输线温度250  $^{\circ}$ C;电离方式 EI;离子源温度230  $^{\circ}$ C;电离能量70 eV;四极杆温度150  $^{\circ}$ C;扫描方式为SCAN和SIM同时扫描.16种碱性香味成分和内标物的保留时间和特征离子见表3.

# 2 结果与分析

# 2.1 中性和碱性香味成分逐口定量分析方法 的表征

对改装吸烟机逐口抽吸的重复性进行考察,结果显示,两次平行实验单口烟气总粒相物的变异系数小于 1%,表明改装吸烟机重复性好,可用于卷烟主流烟气的逐口捕集.

# 表 2 28 种中性香味成分和内标物的 保留时间和特征离子

Table 2 Retention time and characteristic ions of 28 neutral flavor components and internal standards

序 保留时 同/min       化合物名称       特征 离子         1 8.469       环戊酮       55         2 9.706       2 - 糠醛       95         3 9.743       2 - 环戊烯 - 1 - 酮       82         4 10.382       糠醇       98         5 11.600       4 - 环戊烯 - 1,3 - 二酮       96         6 12.693       2 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮       96         7 12.879       2 - 乙酰呋喃       95         8 15.530       5 - 甲基 - 2 - 糠醛       110         9 15.707       3 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮       96         10 15.761       苯甲醛       106         11 16.552       6 - 甲基 - 5 - 庚烯 - 2 - 酮       108         12 19.195       3 - 甲基 - 1,2 - 环戊二酮       112         13 19.750       柠檬烯       68         14 19.972       2,3 二 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮       110         15 20.628       苯乙醛       91         16 22.039       苯乙酮       105         17 25.787       异佛尔酮       82         18 41.699       茄酮       93         19 44.011       香兰素       152         20 47.321       丁香酚       164         21 49.356       β - 紫罗兰酮       177         22 54.152       巨豆三烯酮       190 <tr< th=""><th></th><th></th><th>1</th><th></th></tr<>			1	
2       9.706       2-糠醛       95         3       9.743       2-环戊烯-1-酮       82         4       10.382       糠醇       98         5       11.600       4-环戊烯-1,3-二酮       96         6       12.693       2-甲基-2-环戊烯-1-酮       96         7       12.879       2-乙酰呋喃       95         8       15.530       5-甲基-2-糠醛       110         9       15.707       3-甲基-2-环戊烯-1-酮       96         10       15.761       苯甲醛       106         11       16.552       6-甲基-5-庚烯-2-酮       108         12       19.195       3-甲基-1,2-环戊二酮       112         13       19.750       柠檬烯       68         14       19.972       2,3 二-甲基-2-环戊烯-1-酮       110         15       20.628       苯乙醛       91         16       22.039       苯乙酮       105         17       25.787       异佛尔酮       82         18       41.699       茄酮       93         19       44.011       香兰素       152         20       47.321       丁香酚       164         21       49.356       β-紫罗兰酮       177         22	 序 号		化合物名称	
3 9.743 2 - 环戊烯 - 1 - 酮 82 4 10.382 糠醇 98 5 11.600 4 - 环戊烯 - 1,3 - 二酮 96 6 12.693 2 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮 96 7 12.879 2 - 乙酰呋喃 95 8 15.530 5 - 甲基 - 2 - 糠醛 110 9 15.707 3 - 甲基 - 2 - 糠醛 106 11 16.552 6 - 甲基 - 5 - 庚烯 - 2 - 酮 108 12 19.195 3 - 甲基 - 1,2 - 环戊烯 - 1 - 酮 112 13 19.750 柠檬烯 68 14 19.972 2,3 二 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮 110 15 20.628 苯乙醛 91 16 22.039 苯乙酮 105 17 25.787 异佛尔酮 82 18 41.699 茄酮 93 19 44.011 香兰素 152 20 47.321 丁香酚 164 21 49.356 β - 紫罗兰酮 177 22 54.152 巨豆三烯酮 A 190 23 55.262 巨豆三烯酮 B 190 24 57.131 3 - 羟基 - β - 大马酮 208 25 57.165 巨豆三烯酮 C 190 26 57.924 巨豆三烯酮 D 190 27 69.468 新植二烯 69 28 84.940 十八酸甲酯 284	1	8.469	环戊酮	55
## 98 11.600 4 - 环戊烯 - 1,3 - 二酮 96 12.693 2 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮 96 7 12.879 2 - 乙酰呋喃 95 8 15.530 5 - 甲基 - 2 - 糠醛 110 9 15.707 3 - 甲基 - 2 - 糠醛 106 11 16.552 6 - 甲基 - 5 - 庚烯 - 2 - 酮 108 12 19.195 3 - 甲基 - 1,2 - 环戊二酮 112 13 19.750 柠檬烯 68 14 19.972 2,3 二 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮 110 15 20.628 苯乙醛 91 16 22.039 苯乙酮 105 17 25.787 异佛尔酮 82 18 41.699 茄酮 93 19 44.011 香兰素 152 20 47.321 丁香酚 164 21 49.356 β - 紫罗兰酮 177 22 54.152 巨豆三烯酮 A 190 23 55.262 巨豆三烯酮 B 190 24 57.131 3 - 羟基 - β - 大马酮 208 25 57.165 巨豆三烯酮 C 190 26 57.924 巨豆三烯酮 D 190 27 69.468 新植二烯 69 28 84.940 十八酸甲酯 284	2	9.706	2 - 糠醛	95
5 11.600 4 - 环戊烯 - 1,3 - 二酮 96 6 12.693 2 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮 96 7 12.879 2 - 乙酰呋喃 95 8 15.530 5 - 甲基 - 2 - 糠醛 110 9 15.707 3 - 甲基 - 2 - 糠醛 106 11 16.552 6 - 甲基 - 5 - 庚烯 - 2 - 酮 108 12 19.195 3 - 甲基 - 1,2 - 环戊二酮 112 13 19.750 柠檬烯 68 14 19.972 2,3 二 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮 110 15 20.628 苯乙醛 91 16 22.039 苯乙酮 105 17 25.787 异佛尔酮 82 18 41.699 茄酮 93 19 44.011 香兰素 152 20 47.321 丁香酚 164 21 49.356 β - 紫罗兰酮 177 22 54.152 巨豆三烯酮 B 190 23 55.262 巨豆三烯酮 B 190 24 57.131 3 - 羟基 - β - 大马酮 208 25 57.165 巨豆三烯酮 C 190 26 57.924 巨豆三烯酮 D 190 27 69.468 新植二烯 69 28 84.940 十八酸甲酯 284	3	9.743	2-环戊烯-1-酮	82
6 12.693 2-甲基-2-环戊烯-1-酮 96 7 12.879 2-乙酰呋喃 95 8 15.530 5-甲基-2-糠醛 110 9 15.707 3-甲基-2-环戊烯-1-酮 96 10 15.761 苯甲醛 106 11 16.552 6-甲基-5-庚烯-2-酮 108 12 19.195 3-甲基-1,2-环戊二酮 112 13 19.750 柠檬烯 68 14 19.972 2,3 二-甲基-2-环戊烯-1-酮 110 15 20.628 苯乙醛 91 16 22.039 苯乙酮 105 17 25.787 异佛尔酮 82 18 41.699 茄酮 93 19 44.011 香兰素 152 20 47.321 丁香酚 164 21 49.356 β-紫罗兰酮 177 22 54.152 巨豆三烯酮 A 190 23 55.262 巨豆三烯酮 B 190 24 57.131 3-羟基-β-大马酮 208 25 57.165 巨豆三烯酮 C 190 26 57.924 巨豆三烯酮 D 190 27 69.468 新植二烯 69 28 84.940 十八酸甲酯 284	4	10.382	糠醇	98
7       12.879       2 - 乙酰呋喃       95         8       15.530       5 - 甲基 - 2 - 糠醛       110         9       15.707       3 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮       96         10       15.761       苯甲醛       106         11       16.552       6 - 甲基 - 5 - 庚烯 - 2 - 酮       108         12       19.195       3 - 甲基 - 1,2 - 环戊二酮       112         13       19.750       柠檬烯       68         14       19.972       2,3 二 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮       110         15       20.628       苯乙醛       91         16       22.039       苯乙酮       105         17       25.787       异佛尔酮       82         18       41.699       茄酮       93         19       44.011       香兰素       152         20       47.321       丁香酚       164         21       49.356       β - 紫罗兰酮       177         22       54.152       巨豆三烯酮 B       190         23       55.262       巨豆三烯酮 B       190         24       57.131       3 - 羟基 - β - 大 马酮       208         25       57.165       巨豆三烯酮 C       190         26       57.924       巨豆三烯酮 D	5	11.600	4-环戊烯-1,3-二酮	96
8 15.530 5 - 甲基 - 2 - 糠醛 110 9 15.707 3 - 甲基 - 2 - 糠醛 106 10 15.761 苯甲醛 106 11 16.552 6 - 甲基 - 5 - 庚烯 - 2 - 酮 108 12 19.195 3 - 甲基 - 1,2 - 环戊二酮 112 13 19.750 柠檬烯 68 14 19.972 2,3 二 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮 110 15 20.628 苯乙醛 91 16 22.039 苯乙酮 105 17 25.787 异佛尔酮 82 18 41.699 茄酮 93 19 44.011 香兰素 152 20 47.321 丁香酚 164 21 49.356 β - 紫罗兰酮 177 22 54.152 巨豆三烯酮 A 190 23 55.262 巨豆三烯酮 B 190 24 57.131 3 - 羟基 - β - 大马酮 208 25 57.165 巨豆三烯酮 C 190 26 57.924 巨豆三烯酮 D 190 27 69.468 新植二烯 69 28 84.940 十八酸甲酯 284	6	12.693	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	96
9 15.707 3 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮 96 10 15.761	7	12.879	2-乙酰呋喃	95
10   15.761   本甲醛   106     11   16.552   6-甲基-5-庚烯-2-酮   108     12   19.195   3-甲基-1,2-环戊二酮   112     13   19.750   柠檬烯   68     14   19.972   2,3 二-甲基-2-环戊烯-1-酮   110     15   20.628   苯乙醛   91     16   22.039   苯乙酮   105     17   25.787   异佛尔酮   82     18   41.699   茄酮   93     19   44.011   香兰素   152     20   47.321   丁香酚   164     21   49.356   β-紫罗兰酮   177     22   54.152   巨豆三烯酮 A   190     23   55.262   巨豆三烯酮 B   190     24   57.131   3-羟基-β-大马酮   208     25   57.165   巨豆三烯酮 C   190     26   57.924   巨豆三烯酮 D   190     27   69.468   新植二烯   69     28   84.940   十八酸甲酯   284	8	15.530	5-甲基-2-糠醛	110
11 16.552 6-甲基-5-庚烯-2-酮 108 12 19.195 3-甲基-1,2-环戊二酮 112 13 19.750 柠檬烯 68 14 19.972 2,3 二-甲基-2-环戊烯-1-酮 110 15 20.628 苯乙醛 91 16 22.039 苯乙酮 105 17 25.787 异佛尔酮 82 18 41.699 茄酮 93 19 44.011 香兰素 152 20 47.321 丁香酚 164 21 49.356 β-紫罗兰酮 177 22 54.152 巨豆三烯酮 A 190 23 55.262 巨豆三烯酮 B 190 24 57.131 3-羟基-β-大马酮 208 25 57.165 巨豆三烯酮 C 190 26 57.924 巨豆三烯酮 D 190 27 69.468 新植二烯 69 28 84.940 十八酸甲酯 284	9	15.707	3-甲基-2-环戊烯-1-酮	96
12 19.195 3 - 甲基 - 1,2 - 环戊二酮 112 13 19.750 柠檬烯 68 14 19.972 2,3 二 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮 110 15 20.628 苯乙醛 91 16 22.039 苯乙酮 105 17 25.787 异佛尔酮 82 18 41.699 茄酮 93 19 44.011 香兰素 152 20 47.321 丁香酚 164 21 49.356 β-紫罗兰酮 177 22 54.152 巨豆三烯酮 A 190 23 55.262 巨豆三烯酮 B 190 24 57.131 3 - 羟基 - β - 大马酮 208 25 57.165 巨豆三烯酮 C 190 26 57.924 巨豆三烯酮 D 190 27 69.468 新植二烯 69 28 84.940 十八酸甲酯 284	10	15.761	苯甲醛	106
13       19.750       柠檬烯       68         14       19.972       2,3 二 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮       110         15       20.628       苯乙醛       91         16       22.039       苯乙酮       105         17       25.787       异佛尔酮       82         18       41.699       茄酮       93         19       44.011       香兰素       152         20       47.321       丁香酚       164         21       49.356       β - 紫罗兰酮       177         22       54.152       巨豆三烯酮 A       190         23       55.262       巨豆三烯酮 B       190         24       57.131       3 - 羟基 - β - 大马酮       208         25       57.165       巨豆三烯酮 C       190         26       57.924       巨豆三烯酮 D       190         27       69.468       新植二烯       69         28       84.940       十八酸甲酯       284	11	16.552	6-甲基-5-庚烯-2-酮	108
14       19.972       2,3 二 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮       110         15       20.628       苯乙醛       91         16       22.039       苯乙酮       105         17       25.787       异佛尔酮       82         18       41.699       茄酮       93         19       44.011       香兰素       152         20       47.321       丁香酚       164         21       49.356       β - 紫罗兰酮       177         22       54.152       巨豆三烯酮 A       190         23       55.262       巨豆三烯酮 B       190         24       57.131       3 - 羟基 - β - 大 马酮       208         25       57.165       巨豆三烯酮 C       190         26       57.924       巨豆三烯酮 D       190         27       69.468       新植二烯       69         28       84.940       十八酸甲酯       284	12	19. 195	3-甲基-1,2-环戊二酮	112
15       20.628       苯乙醛       91         16       22.039       苯乙酮       105         17       25.787       异佛尔酮       82         18       41.699       茄酮       93         19       44.011       香兰素       152         20       47.321       丁香酚       164         21       49.356       β - 紫罗兰酮       177         22       54.152       巨豆三烯酮 A       190         23       55.262       巨豆三烯酮 B       190         24       57.131       3 - 羟基 - β - 大 马酮       208         25       57.165       巨豆三烯酮 C       190         26       57.924       巨豆三烯酮 D       190         27       69.468       新植二烯       69         28       84.940       十八酸甲酯       284	13	19.750	柠檬烯	68
16       22.039       苯乙酮       105         17       25.787       异佛尔酮       82         18       41.699       茄酮       93         19       44.011       香兰素       152         20       47.321       丁香酚       164         21       49.356       β-紫罗兰酮       177         22       54.152       巨豆三烯酮 A       190         23       55.262       巨豆三烯酮 B       190         24       57.131       3-羟基-β-大马酮       208         25       57.165       巨豆三烯酮 C       190         26       57.924       巨豆三烯酮 D       190         27       69.468       新植二烯       69         28       84.940       十八酸甲酯       284	14	19.972	2,3 二 - 甲基 - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮	110
17       25.787       异佛尔酮       82         18       41.699       茄酮       93         19       44.011       香兰素       152         20       47.321       丁香酚       164         21       49.356       β-紫罗兰酮       177         22       54.152       巨豆三烯酮 A       190         23       55.262       巨豆三烯酮 B       190         24       57.131       3-羟基-β-大马酮       208         25       57.165       巨豆三烯酮 C       190         26       57.924       巨豆三烯酮 D       190         27       69.468       新植二烯       69         28       84.940       十八酸甲酯       284	15	20.628	苯乙醛	91
18       41.699       茄酮       93         19       44.011       香兰素       152         20       47.321       丁香酚       164         21       49.356       β-紫罗兰酮       177         22       54.152       巨豆三烯酮 A       190         23       55.262       巨豆三烯酮 B       190         24       57.131       3-羟基-β-大马酮       208         25       57.165       巨豆三烯酮 C       190         26       57.924       巨豆三烯酮 D       190         27       69.468       新植二烯       69         28       84.940       十八酸甲酯       284	16	22.039	苯乙酮	105
19 44.011 香兰素 152 20 47.321 丁香酚 164  21 49.356 β-紫罗兰酮 177 22 54.152 巨豆三烯酮 A 190 23 55.262 巨豆三烯酮 B 190 24 57.131 3-羟基-β-大马酮 208 25 57.165 巨豆三烯酮 C 190 26 57.924 巨豆三烯酮 D 190 27 69.468 新植二烯 69 28 84.940 十八酸甲酯 284	17	25.787	异佛尔酮	82
20     47.321     丁香酚     164       21     49.356     β-紫罗兰酮     177       22     54.152     巨豆三烯酮 A     190       23     55.262     巨豆三烯酮 B     190       24     57.131     3-羟基-β-大马酮     208       25     57.165     巨豆三烯酮 C     190       26     57.924     巨豆三烯酮 D     190       27     69.468     新植二烯     69       28     84.940     十八酸甲酯     284	18	41.699	茄酮	93
21       49.356       β-紫罗兰酮       177         22       54.152       巨豆三烯酮 A       190         23       55.262       巨豆三烯酮 B       190         24       57.131       3-羟基-β-大马酮       208         25       57.165       巨豆三烯酮 C       190         26       57.924       巨豆三烯酮 D       190         27       69.468       新植二烯       69         28       84.940       十八酸甲酯       284	19	44.011	香兰素	152
22       54.152       巨豆三烯酮 A       190         23       55.262       巨豆三烯酮 B       190         24       57.131       3 - 羟基 - β - 大马酮       208         25       57.165       巨豆三烯酮 C       190         26       57.924       巨豆三烯酮 D       190         27       69.468       新植二烯       69         28       84.940       十八酸甲酯       284	20	47.321	丁香酚	164
23       55.262       巨豆三烯酮 B       190         24       57.131       3 - 羟基 - β - 大马酮       208         25       57.165       巨豆三烯酮 C       190         26       57.924       巨豆三烯酮 D       190         27       69.468       新植二烯       69         28       84.940       十八酸甲酯       284	21	49.356	β-紫罗兰酮	177
24       57.131       3 - 羟基 - β - 大马酮       208         25       57.165       巨豆三烯酮 C       190         26       57.924       巨豆三烯酮 D       190         27       69.468       新植二烯       69         28       84.940       十八酸甲酯       284	22	54. 152	巨豆三烯酮 A	190
25       57.165       巨豆三烯酮 C       190         26       57.924       巨豆三烯酮 D       190         27       69.468       新植二烯       69         28       84.940       十八酸甲酯       284	23	55.262	巨豆三烯酮 B	190
26       57.924       巨豆三烯酮 D       190         27       69.468       新植二烯       69         28       84.940       十八酸甲酯       284	24	57.131	3 - 羟基 -β - 大马酮	208
27       69.468       新植二烯       69         28       84.940       十八酸甲酯       284	25	57.165	巨豆三烯酮 C	190
28 84.940 十八酸甲酯 284	26	57.924	巨豆三烯酮 D	190
	27	69.468	新植二烯	69
内标 34.721 乙酸苯乙酯 104	28	84.940	十八酸甲酯	284
	内标	34.721	乙酸苯乙酯	104

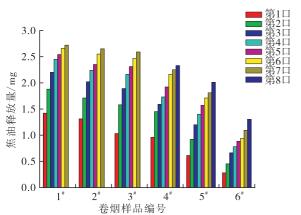
为验证卷烟逐口抽吸、样品前处理和 GC-MS 分析方法的重复性,选择第 3 口烟气进行了 5 次平行实验. 在卷烟烟气单口粒相物中 28 种中性化合物和 16 种碱性化合物均能实现定量分析,中性和碱性化合物定量分析的变异系数分别在 6.2% ~16.1% 和 5.2% ~15.2% 之间. 但在卷烟烟气单口气相物中由于部分香味物质含量较低,仅检出了 8 种中性化合物和 12 种碱

性化合物,气相物中中性和碱性化合物定量分析的变异系数分别为 5.9% ~ 15.9% 和 6.7% ~ 16.8%.另外,对于 15 种有标样的化合物(2-糠醛、糠醇 2-甲基 - 2-环戊烯 - 1-酮、2-乙酰呋喃、5-甲基 - 2-糠醛、3-甲基 - 2-环戊烯 - 1-酮、苯甲醛、6-甲基 - 5-

## 表 3 16 种碱性香味成分和内标物的 保留时间及特征离子

Table 3 Retention time and characteristic ions of 16 alkaline flavor components and internal standards

		<u> </u>	
序 号	保留时 间/min	化合物名称	特征 离子
1	14.583	吡啶	79
2	15.985	吡嗪	80
3	16.081	2-甲基吡啶	93
4	18.646	甲基吡嗪	94
5	19.431	2-乙基吡啶	106
6	20.061	3-甲基吡啶	93
7	20.408	4 - 甲基吡啶	93
8	21.701	2,5 - 二甲基吡啶	107
9	21.939	2,6 - 二甲基吡嗪	108
10	22.286	2,4 - 二甲基吡啶	107
11	22.974	2,3 - 二甲基吡嗪	108
12	26. 184	2,3,5 - 三甲基吡嗪	122
13	30.574	3 - 乙烯吡啶	105
14	50.435	乙酰吡啶	106
15	56.000	喹啉	129
16	80.322	2,3 - 联吡啶	156
内标	47.706	烟酸甲酯	137



庚烯-2-酮、苯乙醛、苯乙酮、吡啶、吡嗪、2-甲基吡啶、甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、乙酰吡啶)考察了方法的回收率,按第3口烟气香味成分释放量,分别在样品萃取液中加入低、中、高3个含量水平的待测目标物,低水平的添加量约为样品中原有量的1/2,中水平的添加量与样品中原有量相当,高水平的添加量约为样品中原有量的2倍.每个添加水平重复3次,结果表明回收率分别在72.7%~106.1%之间.这说明,本方法具有良好的重复性和回收率,适合卷烟烟气单口气相物和粒相物中中性和碱性香味物质的定量分析.

# 2.2 不同透气度卷烟纸和接装纸对卷烟主流烟气中常规化学成分释放量逐口变化规律的 影响

对6个卷烟样品进行逐口抽吸,逐口捕集产生的粒相物,按照标准方法[11-12]对焦油和烟碱释放量进行分析测定,结果如图1所示(1\*—3\*卷烟样品总抽吸口数为7口,4\*—6\*卷烟样品总抽吸口数为8口).由图1可知,6种卷烟每口焦油、烟碱释放量随着抽吸口数的增加呈现较为稳定的增加趋势.这主要是由于卷烟在抽吸中,烟草柱体逐渐变短,烟丝对粒相物的过滤作用相应降低.另外,焦油、烟碱随卷烟纸透气度、接装纸透气度的增加呈现降低趋势.但1\*—

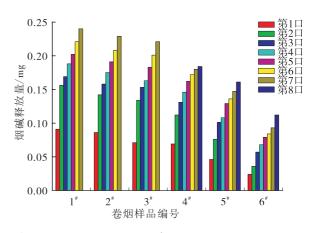


图 1 6 种卷烟样品焦油和烟碱释放量的逐口变化规律

Fig. 1 Puff-by-puff variation of tar and nicotine in six kinds of cigarettes

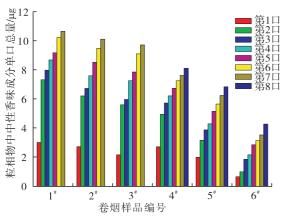
3<sup>#</sup>卷烟样品卷烟纸透气度对卷烟总通风影响小,焦油、烟碱释放量随卷烟纸透气度增加而降低的趋势较小;4<sup>#</sup>—6<sup>#</sup>样品接装纸透气度对卷烟总通风影响大,焦油、烟碱释放量随卷烟纸透气度增加而降低的趋势较大.

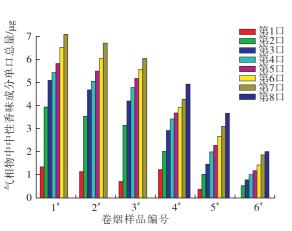
# 2.3 卷烟烟气粒相物和气相物中中性和碱性 香味成分的逐口传输规律

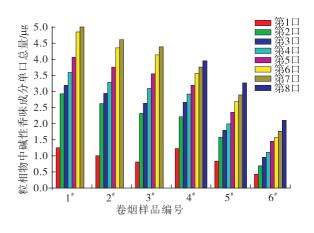
#### 2.3.1 香味成分单口总量的逐口传输规律

采用所建立的香味成分逐口定量分析方法对 6 个卷烟样品的主流烟气粒相物和气相物中中性 和碱性香味成分含量进行测定,从而对卷烟粒 相物和气相物中中性和碱性香味成分总量的逐 口传输规律分别进行考察,结果如图 2 所示. 由 图 2 可知,在 6 个卷烟样品的烟气粒相物和气 相物中,中性和碱性香味成分单口总量均随着 抽吸口数的增加呈现逐渐增加的趋势. 另外, 1<sup>\*</sup>—3<sup>\*</sup>卷烟样品单口中性和碱性香味成分总量随卷烟纸透气度的增加逐渐降低; 4<sup>\*</sup>—6<sup>\*</sup>卷烟样品单口中性和碱性香味成分总量随接装纸透气度的增加同样逐渐降低.

2.3.2 不同香味成分的逐口传输规律 以 2\* 卷烟样品为代表,选择 2 - 糠醛、2 - 乙酰呋喃、香兰素、吡啶、2,6 - 二甲基吡嗪、喹啉 6 种代表性香味成分,对卷烟烟气气相和粒相中不同的中性和碱性香味成分逐口传输规律进行考察,结果如图 3 所示. 由图 3 可知,这 6 种香味成分的逐口传输规律均为随抽吸口数增加而增加,但不同香味成分逐口传输存在差异. 2 - 糠醛、吡啶随口数增加其传输量增加较快; 2,6 - 二甲基吡嗪随口数增加其传输量增加较慢; 粒相物







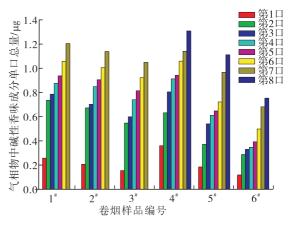


图 2 6 种卷烟样品烟气粒相物和气相物中中性和碱性香味成分逐口传输总量变化

Fig. 2 Total transmission change of neutral and alkaline aroma components in smoke particles and gases of six cigarette samples per puff

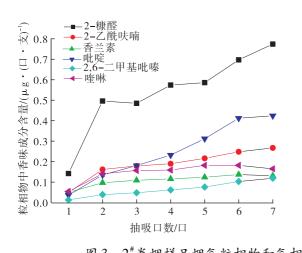
香兰素、喹啉随口数增加其传输量增加较慢,最后一口甚至有所降低.这种增加幅度的不同会导致每口烟气香味成分的组成发生变化,从而使每口烟气的感官品质产生差异.

对各种香味成分单口传输量与总传输量的 比值进行研究,可以考察不同卷烟样品不同香 味成分逐口传输的差异.图 4—图 7 为 2<sup>#</sup> 卷烟 样品粒相物和气相物中中性和碱性香味成分单 口传输量与总传输量的比值,其他几个卷烟样 品不同香味成分的逐口传输规律与 2<sup>#</sup> 卷烟样 品类似.

由图 4 可知, 粒相物中 28 种中性香味成分

前几口烟气中各香味成分传输量在总传输量中 所占比例逐渐增加,后几口香味成分传输量在 总传输量中所占比例变化各有不同;在前几口 卷烟烟气中高沸点香味成分每口传输量在总传 输量中所占比例高.中间口数第4,5或6口烟 气中各香味成分在总传输量中的占比基本一 致,而后两口、特别是最后1口烟气中低沸点香 味成分占总量之比值明显高于高沸点香味 成分.

由图 5 可知,气相物中 8 种中性香味成分 单口传输量在总传输量中的占比随抽吸口数的 增加呈现逐渐增加的趋势.



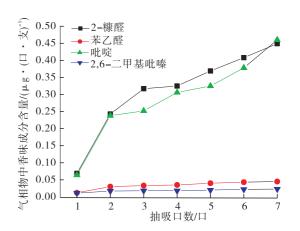


图 3 2<sup>#</sup>卷烟样品烟气粒相物和气相物中不同香味成分逐口传输规律差异 Fig. 3 Difference in transmission of aroma components in smoke granular and gaseous components of 2<sup>#</sup> tobacco sample per puff

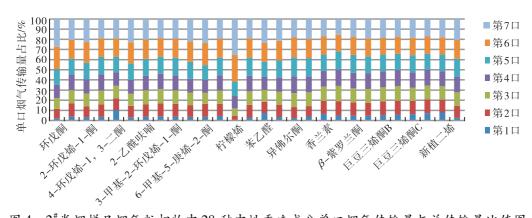


图 4 2 卷烟样品烟气粒相物中 28 种中性香味成分单口烟气传输量与总传输量比值图

Fig. 4 Ratio map of single-puff smoke transmission and total transmission of 28 neutral flavor components in smoke granules of 2<sup>#</sup> cigarette sample

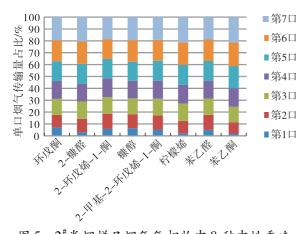


图 5 2 卷烟样品烟气气相物中 8 种中性香味成分单口烟气传输量与总传输量比值图

Fig. 5 Ratio map of single-puff smoke transmission and total transmission of 8 neutral flavor components in smoke granules of 2<sup>#</sup> cigarette sample

由图 6 可知,粒相物中 16 种碱性香味成分 前几口烟气中各香味成分传输量在总传输量中 的占比逐渐增加,后几口香味成分传输量在总 传输量中的占比变化各有不同;在前几口卷烟 烟气中高沸点香味成分每口传输量在总传输量 中所占比值高.中间口数第 4,5 或 6 口烟气中 各香味成分占总传输量比值基本一致,而后两 口、特别是最后 1 口烟气中低沸点香味成分占 总传输量的比值明显高于高沸点香味成分.

由图7可知,气相物中12种碱性香味成分单口传输量在总传输量中所占比值随抽吸口数的增加呈现逐渐增加的趋势,但各单口传输量在总传输量中所占比值差异没有明显的规律.

综上,通过中性、碱性香味成分气相物和粒相物单口传输量所占总传输量比值的差异比较表明,不同口数烟气中香味成分的占比是存在差异的.随着抽吸口数增加,香味成分传输量呈现逐渐增加的趋势;粒相物中中性和碱性香味成分中低沸点成分增加的更为明显,气相物中中性和碱性香味成分的增加趋势没有明显的差异.

**2.3.3** 单口香味成分总量与焦油、烟碱比值的 逐口传输规律 以 2<sup>#</sup>卷烟样品为代表,对逐口

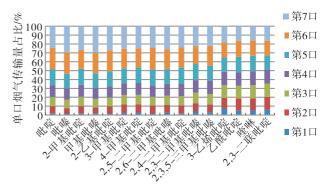


图6 2 卷烟样品烟气粒相物中16 种碱性香味成分单口烟气传输量与总传输量比值图

Fig. 6 Ratio map of single-puff smoke transmission and total transmission of 16 alkaline flavor components in smoke granules of  $2^{\#}$  cigarette sample

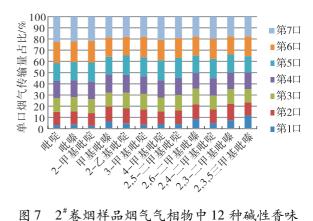


图7 2<sup>#</sup>卷烟样品烟气气相物中12 种碱性香味 成分单口烟气传输量与总传输量比值图

Fig. 7 Ratio map of single-puff smoke transmission and total transmission of 12 alkaline flavor components in smoke granules of 2# cigarette sample

香味成分总量与焦油、烟碱释放量比值进行研究,结果如图 8 可知. 由图 8 可知,随着抽吸口数的增加,单位焦油和单位烟碱的中性和碱性香味成分逐口含量均为第 1 口最低,之后与抽吸口数基本保持一致. 其他几个卷烟样品单口烟气中中性和碱性香味成分总量与焦油、烟碱的比值逐口传输规律与 2 \*\* 卷烟样品类似.

6种卷烟样品烟气粒相物中单口中性香味成分总量与焦油、烟碱比值的逐口传输图如图 9 所示. 由图 9 可知,不同卷烟样品烟气粒相物中单口碱性香味成分、气相物中单口中性和碱

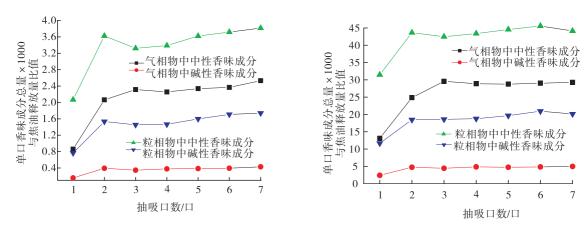


图 8 2 \* 卷烟样品单口烟气中中性和碱性香味成分总量与焦油、烟碱释放量比值的逐口传输图 Fig. 8 The puff-by-puff transmission graph of total neutral and alkaline aroma components and ratio of tar and nicotine emissions of 2 \* cigarette sample

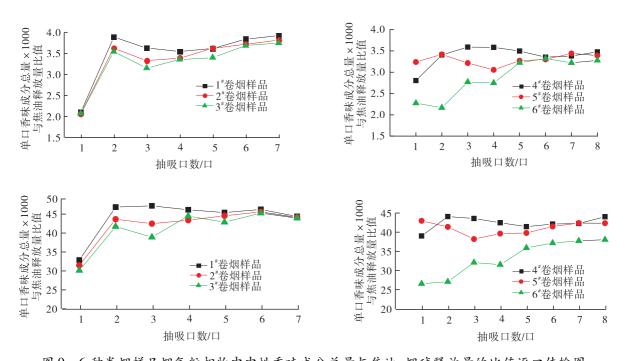


图 9 6 种卷烟样品烟气粒相物中中性香味成分总量与焦油、烟碱释放量的比值逐口传输图 Fig. 9 The puff-by-puff transmission graph of total neutral and alkaline flavor components and ratio of tar and nicotine emissions in smoke granules of six cigarette sample

性香味成分总量与焦油、烟碱的比值逐口传输 规律与图9类似,不同卷烟纸透气度、不同接装 纸透气度卷烟样品之间相同口数单位焦油香味 成分含量存在差异,但差异不大.

# 3 结论

本文采用由本实验室自有专利改装的常规

分析用 20 孔道转盘式吸烟机实现卷烟的逐口抽吸,并建立了卷烟主流烟气单口气相物和粒相物中中性和碱性香味成分的 GC-MS 定量分析方法. 本研究所建立的分析方法精密度和回收率较好,适合卷烟烟气单口气相物和粒相物中中性和碱性香味物质的定量分析. 不同透气度卷烟主流烟气中香味成分的逐口递送规律研

究结果显示:中性和碱性香味成分传输量均随着抽吸口数的增加呈现较为稳定的增加趋势,且随卷烟纸透气度和接装纸透气度的增加而降低.中性和碱性香味成分传输量随着抽吸口数的增加而增加,但各种香味成分的传输规律略有不同,随着卷烟纸透气度、接装纸透气度的增大而减少.单位焦油和单位烟碱逐口主流烟气气相和粒相物中中性和碱性香味成分逐口含量均为第1口最低,之后与抽吸口数基本保持一致.

本文的研究结果可为量化卷烟加香加料、 了解加香效果和低焦油卷烟香味补偿等方面的 进一步研究提供理论和数据参考.

#### 参考文献:

- [1] 王瑞新. 烟草化学[M]. 北京: 中国农业出版 社,2003.
- [2] LI S, OLEGARIO R M, BANYASZ J L, et. al. Gas chromatography-mass spectrometry analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in single puff of cigarette smoke[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2003, 66:155.
- [3] WAGNER K A, HIGBY R, STUTT K. Puff-by-puff analysis of selected mainstream smoke constituents in the Kentucky Reference 2R4F cigarette [J]. Beitr Tabakforsch Int, 2005, 1(5):273.
- [4] WILLIAMSON J T, ALLMAN D R. The effect of cigarette filters on the gas phase components examination of the smoke yields of each of a cigarette [J]. Beitr Tabakforsch Int, 1964, 2(6): 263.
- [5] PARRISH M E, LYONS-HART J L, SHAFER K H. Puff-by-puff and intrapuff analysis of ciga-

- rette smoke using infrared spectroscopy [ J ]. Vibrational Spectroscopy, 2001, 27:29.
- [6] THOMAS C E, KOLLER K B. Puff-by-puff mainstream smoke analysis by multiplex gas chromatography-mass spectrometry [J]. Beitr Tabakforsch Int, 2014, 19(7):345.
- [7] XUE L X, THOMAS C E, KOLLER K B. Mainstream smoke gas phase filtration performance of adsorption materials evaluated with a puff-by-puff multiplex GC-MS method [J]. Beitr Tabakforsch Int, 2002, 20(4):251.
- [8] 李超,张健,姜黎,等.卷烟主流烟气中6种化学成分的逐口释放量分析[J].烟草科技,2015(48):39.
- [9] 刘嘉莉,文建辉,庹苏行,等. HS-SPME-GC/MS 法测定主流烟气 8 种香味成分的逐口释放量[J]. 烟草科技,2016,(49):31.
- [10] 赵晓东,曾波,谢复炜,等.卷烟逐口抽吸自动捕集装置:200920257867. X[P].
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 卷烟 用常规分析用吸烟机测定 总粒相物和焦油: GB/T 19609—2004[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 卷烟 总粒相物中烟碱的测定 气相色谱法: GB/T 23355—2009[S]. 北京: 中国标准出版社,2009.
- [13] 蔡君兰,赵明月.卷烟主流烟气和侧流烟气中半挥发性成分的分析研究[J].中国烟草学报,2003(4):1.
- [14] 韩冰,刘惠民,谢复炜,等. 卷烟主流烟气中挥 发和半挥发性成分分析[J]. 烟草科技,2009 (10):32.