

烟用增香物质的分析技术进展

任志芹^{1,2}, 艾小勇^{1,3}, 张元^{1,4}, 王志², 付体鹏¹, 许成保¹, 张峰^{1*}

(1. 中国检验检疫科学研究院烟草安全与控制研究所, 北京 100123; 2. 河北农业大学理学院, 保定 071001;
3. 华中农业大学植物科学技术学院, 武汉 430070; 4. 中国医科大学药学院, 沈阳 110001)

摘 要: 卷烟中的增香物质是卷烟生产中不可或缺的原料, 该物质既能减少焦油含量, 同时也能影响卷烟口味。然而卷烟中的增香物质化学成分复杂, 很多物质有不同程度的生理毒性, 因此对烟草中增香成分的测定具有显著意义。目前烟用增香物质的前处理和检测技术多种多样, 本文对烟用增香物质的前处理和检测技术进行了综述和比较, 对一些新的分析技术也作了简要介绍, 拟为卷烟中增香物质的检测提供依据。

关键词: 烟用增香物质; 前处理; 分离; 检测

Developments of analysis method for tobacco flavors

REN Zhi-Qin^{1,2}, AI Xiao-Yong^{1,3}, ZHANG Yuan^{1,4}, WANG Zhi², FU Ti-Peng¹,
XU Cheng-Bao¹, ZHANG Feng^{1*}

(1. Institute of Tobacco Safety and Control, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100123, China;
2. College of Science, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001, China; 3. College of Plant Science and Technology,
Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 4. School of Pharmacy, China Medical University, Shenyang
110001, China)

ABSTRACT: Public concern over varied flavor added in cigarettes have been increasing during the past few years. Tobacco flavors is indispensable for the production of cigarette. It is also an important factor affecting the taste of the cigarette. Some of the flavor added in cigarettes have been identified physiological toxicity. However, tobacco flavors is composed of complex chemicals. For the most part, we select different analytical methods based on the various nature of flavors. In this paper, pretreatment, separation and detection methods for tobacco flavors were reviewed. Some new analytical methods are also briefly introduced. Till now, Mass spectrometry is the most popular method of analysis over varied flavor added in cigarettes because of its high sensitivity and reproducibility.

KEY WORDS: tobacco flavors; pretreatment; separation; detection

随着卷烟生产技术的快速发展, 烟草制品的质量和吸烟安全性引起人们的广泛关注。烟用增香物质在解决卷烟因降焦导致香气不足的问题上发挥重要

的作用。但烟用增香物质在卷烟燃烧过程中会发生复杂的反应及产生大量的热解产物, 而其中某些产物具有一定的生理毒性, 因而烟用增香物质的质量安

基金项目: 质检公益性行业科研专项(201310134)、国家重大仪器设备开发专项(2012YQ14000806)

Fund: Supported by the Special Scientific Research Fund of Public Welfare Quality Inspection (201310134) and the National Key Scientific Instrument and Equipment Development Projects (2012YQ14000806)

*通讯作者: 张峰, 博士, 研究员, 主要研究方向为色谱质谱在食品安全中的应用。E-mail: fengzhang@126.com

*Corresponding author: ZHANG Feng, Ph.D., Professor, Institute of Tobacco Safety and Control, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, NO.3, Gaobeidian Road, Chaoyang District, Beijing 100123, China. E-mail: fengzhang@126.com

全问题日益引起国内外的注意^[1]。美国食品和药品管理局^[2](FDA)德国烟草法等对多种增香成分已经做了明确的限用限量规定, 所以建立烟用增香物质的分析检测技术十分重要。烟用增香物质的分析技术包括前处理和检测两部分。

1 前处理

在烟用增香物质的检测中, 提取、富集、浓缩等前处理技术已经成为样品进入仪器分析之前必不可少的步骤, 它可以保证检测结果的准确性和精确性, 降低对分离和检测仪器的污染, 提高检测效率等^[3]。传统的增香物质样品的前处理技术主要包括蒸馏法、萃取法、吸附法等^[4]。

1.1 蒸馏法

蒸馏法是将溶液在蒸发与冷凝的过程中, 利用物质沸点的不同来分离混合物, 它是最早的从溶液中提取挥发性和半挥发性有机物的技术。蒸馏法主要包括共水蒸馏法、水蒸汽蒸馏法和分子蒸馏法。共水蒸馏法中样品直接受热, 易造成样品焦化并且破坏某些香气成分, 目前已很少采用。水蒸汽蒸馏法则避免了增香物质在高温下发生破坏性分解、水解或聚合, 使提取质量和效率都得到了一定的提高。分子蒸馏法是一种在高真空度下(绝对压力 0.133 Pa)进行分离操作的连续蒸馏过程, 是目前为止较好的一种蒸馏技术。陆韩涛和许松林等^[5,6]采用分子蒸馏对多种精油样品进行了一系列精制提纯研究, 除去了样品中的杂味和颜色, 避免了传统加工技术的缺陷。

1.2 萃取法

萃取法主要包括溶剂萃取法、同时蒸馏萃取法和超临界流体萃取法。

1.2.1 溶剂萃取法

溶剂萃取法的优点是操作简单, 且可通过选择不同的萃取溶剂而有选择地提取致香成分。例如在苹果香精的萃取中, 异戊烷对低级醇类的回收率就高于其它萃取溶剂^[7]。但是萃取液的残留和香气成分的损失是萃取法的缺陷。

1.2.2 同时蒸馏萃取法

同时蒸馏萃取装置(simultaneous distillation extraction, SDE)使萃取溶剂的用量大幅度减少, 较好地解决了在除去溶剂的过程中损失致香成分的问题^[8-10]。由于 SDE 法所获得的是挥发油通过有机溶剂萃

取的溶液, 体积较大, 操作方便, 避免了蒸馏法提取样品时在器壁上吸附损失及转移微量时的操作困难。郭方道等^[11]用 SDE 法提取的香精样品中挥发性成分进行比较研究, 得到适合香精香味成分提取的最佳方案。同时蒸馏萃取法将水蒸汽蒸馏和馏分的溶剂萃取两个步骤合二为一, 但萃取时间长, 且有机相回收不完全。

1.2.3 超临界流体萃取法

超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)是以临界温度和压力下的超临界流体作萃取剂进行萃取。此技术尤其适合于易氧化、热敏性的物质萃取, 得到的样品纯度高、安全性好、芳香成分损失较少。例如用传统的水蒸气蒸馏法从生姜中只能获得姜油, 而用 SFE-CO₂ 法则能同时提取姜油和姜辣素, 所以提取物能很好地保持生姜的独特风味^[12]。

1.3 吸附法

吸附法是利用只吸附香气成分的吸附剂提取低沸点的香气成分。该技术最大特点是能富集、提取沸点较低的香气成分而且不会破坏香气的组分和性质。但对高沸点的组分提取效率较低、较少, 因此对精油的提取效率一般都很低^[13,14]。

1.4 固相微萃取法

固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)是上世纪 90 年代发展起来的一种新型样品前处理技术。它集分离、富集功能于一身, 大大简化了样品的前处理过程, 而且能与气相色谱等其它分析仪器联用。该技术在增香物质分析中主要用于香气成分的分析以及挥发性组分的富集和分离^[15,16]。Clark 利用 SPME/GC/MS 联用测定了 31 种常用烟草香味添加剂的检出限, 其中最低达到 10 ng/g^[17]。结果表明, 它对许多成分的取样灵敏度超过传统的技术。另外, 固相微萃取装置可以根据萃取对象的性质选择适当极性的萃取头, 从而消除或降低其它组分的干扰, 实现选择性萃取^[18]。

1.5 悬滴微萃取法

悬滴微萃取技术(single drop microextraction, SDME)^[19]是 1996 年开始发展起来的, 一般是将有机溶剂悬挂在色谱微量进样器的针头上对分析物进行萃取。该技术具有装置简单(一般只需一个普通的微量进样器)和有机溶剂需要量极少等特点, 目前已应

用于一些难挥发和半挥发性的环境污染物、增香物质以及生物样品中药物的分析,但该技术需要精确的人工操作,对复杂基质样品需进行过滤等操作,且灵敏度和准确度较差,液滴在萃取过程中可能会损失甚至掉落,在加速搅拌以提高萃取效率的过程中尤其如此^[20,21]。

1.6 中空纤维液相微萃取法

基于中空纤维的液相微萃取技术的出现克服了悬滴微萃取技术存在的缺点,也成为增香物质检测中的一种重要的前处理技术。以多孔的中空纤维为微萃取溶剂(受体溶液)的载体,集采样、萃取和浓缩于一体,具有成本低、装置简单、易与 GC、HPLC 联用等优点;由于微萃取是在多孔的中空纤维腔中进行,并不与样品溶液直接接触,从而避免了悬滴萃取中溶剂容易损失的缺点;同时由于大分子、杂质等不能进入纤维孔,因此还具有 SPME、SDME 不具备的突出的样品净化功能,适用于复杂基质样品的直接分析。魏超等^[21]则采用以中空纤维为载体的液相微萃取技术,该技术不仅可实现较高的回收率和富集效率,而且具有突出的样品净化功能,是一种环境友好的样品前处理新技术。适用于部分增香物质的前处理。对基于中空纤维的液相微萃取的装置、操作模式、基本原理及近年来应用研究的进展进行了综述。魏超等^[22]建立了中空纤维液-液-液三相微萃取高效液相色谱法测定水中 4 种酚类化合物的技术。在最佳萃取条件下,该技术对苯酚、4-甲酚、2,4-二甲酚和 2-萘酚的检出限(信噪比为 3)分别为 0.4、0.4、1.2 和 0.4 $\mu\text{g/L}$,富集因子分别为 111.6、129.5、71.0 和 175.6。在实际环境样品中添加 5、50 $\mu\text{g/L}$ 水平的 4 种酚类化合物,其加标回收率为 85.9%~119.0%。研究结果表明该技术简便、快速、准确,可用于增香物质中酚类化合物的测定。但是目前在烟草分析方面应用较少,有待开展。

2 分析技术

2.1 色谱分析

色谱法是一种利用混合物中诸组分在两相间的分配原理以获得分离的技术。简单来说,是因为混合物中各组分在性质和结构上有差异,导致与固定相发生作用的大小也有差异。

2.1.1 气相色谱法

目前,气相色谱法(gas chromatography, GC)法是

增香物质分析中应用最多的一种手段,几乎所有的香味成分都能用 GC 进行分析^[23-26]。气相色谱分为气液色谱及气固色谱两种。大多数的气相色谱都是用液体为固定相的气液色谱。在气液色谱中,样品组分连续不断地分配于移动的气相和固定的液相中而达到分离的目的。因为样品在气相中传递速度很快,各组分和固定相互相作用次数很多,加上可选用不同极性的固定相和采用多种灵敏的检测器,所以气相色谱具有选择性强、分辨能力好、灵敏度高和高效快速等优点。气相色谱已成为分离分析许多组成复杂混合物的高效快速的技术,其中毛细管气相色谱法是现在最常用的技术,它可以同时分离分析几十种至一百多种组分的增香物质样品。

对于增香物质中组成复杂的样品或者用一根柱子分离不好的组分,则可采用二维气相色谱(two-dimensional gas chromatography, GC+GC)二维气相色谱法是将两根极性不同的毛细血管柱连接建立“极性耦合柱系统”,通过使用中心切割(Deans Switch)技术,在色谱运行过程中特定的时刻或特定的时间段将一根色谱柱的流出物转移到第二根色谱柱上,转移的色谱峰中目标物和共流出杂质在第二根色谱柱上完全分离。当第二根色谱柱的固定相与第一根有显著差异时,被切割馏分的分辨率得到显著提高,从而可以测定复杂基质中的痕量组分,提高 GC 的分离效能^[27]。

全二维气相色谱(comprehensive two-dimensional gas chromatography, GC $\times$ GC)提供了一个正交分离系统,它将分离机理不同、互相独立的两支色谱柱以串联方式结合成二维气相色谱,这两支色谱柱之间装有一个调制器,起捕集再传送的作用,经过第一支色谱柱分离后的所有馏分,先进入调制器,进行聚焦后再以脉冲方式送到第二支色谱柱再进行分离,每一个组分从第二支色谱柱进入检测器,信号经数据处理系统处理,得到以柱 1 保留时间为第一横坐标,柱 2 保留时间为第二横坐标,信号强度为纵坐标的二维轮廓图。全二维气相色谱(GC $\times$ GC)具有分辨率高、灵敏度高、分析时间短、定性可靠性增加等特点。这一技术在复杂增香物质样品的分离分析中将发挥重要的作用^[28,29]。

2.1.2 液相色谱法

一般来说,增香物质样品经过前处理,再进行 GC 分析;如果样品是挥发性或者半挥发性组分,可

直接进行 GC 分析。但是增香物质中非挥发性、热敏性成分不能用 GC 法进行分析。高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)可以实现此类物质的分离^[30-34]。高效液相色谱由于操作温度低,不破坏样品,避免了 GC 分析时某些物质可能发生分子重排或热解现象,分析物能真实代表原来的物质^[35,36]。席海为等^[37]建立了同时测定化妆品中 17 种香豆素类化学成分的高效液相色谱分析技术。17 种香豆素类化合物的定量限(LOQ)为 1 mg/kg, 线性范围为 0.5~60 mg/L, 相关系数(r)均大于 0.999。在高、中、低 3 种加标水平下的平均加标回收率($n=6$)为 86%~106%, 相对标准偏差为 0.3%~3.6%。该技术准确、简便。

2.2 质谱分析

2.2.1 质谱

质谱检测器(mass spectrograph, MS)与色谱联用技术的应用大大提高了增香物质成分研究的效率。经过 GC 预分离, MS 进行检测分析, 通过谱库检索给出化合物可能的结构信息, 即使复杂的混合物也可以在较短时间内分析完毕。所以 GC/MS 成为目前增香物质分析中应用最多的一种方法。由于增香物质组成复杂, MS/MS 的应用为复杂样品的定性、定量分析提供了新的途径。MS/MS 可以将色谱上不能分开的共流出物利用时间编程和多通道检测将其完全分开。杨荣静等^[38]利用 LC-MS/MS 对玩具中的香豆素等进行分析, 建立了一种简单快速准确测定玩具材料中香豆素类致敏性香味剂含量的技术。以飞行时间(time of flight, TOF)作为质量分析器的 MS 检测器采用了延迟引出技术和离子反射技术, 高速扫描(≥ 100 次/秒), 分辨率达到 2000 以上(FWHM), TOF-MS 与 GC $\times$ GC 联用对全二维色谱的定性分析很有帮助^[18]。朱书奎等^[39]采用全二维气相色谱/飞行时间质谱(GC $\times$ GC/TOFMS), 对一种国产香烟中常用的烟用香精进行了分析, 共鉴定出相似度和反相似度分别大于 800 和 900 的化合物有 84 种(在相同条件下, GC/MS 鉴定出的组分数仅为 21 种)。

2.2.2 同位素质谱

近几年, 同位素质谱(isotope ratio mass spectrometer, IRMS)开始用作在线检测器, GC-IRMS 联用不仅可用于分析复杂混合物中的组分, 而且可以推断组分来源。Auerbach 等^[40]率先建立了通过燃烧接口连接的气相色谱偶合同位素质谱, 并且通过测定香

味物质中各组分的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 剖析出其组成。2000 年, Christiane 等报道了一种新的接口技术, 将气相色谱分离出的组分, 经过热裂解器裂解为 H_2 后, 再导入 IRMS 测定。并且应用此技术分别测定了不同厂商不同技术合成的以及不同天然产物中提取的苯甲醛样品中 $\delta^2\text{H}/\delta^1\text{H}$ 的比例, 结果表明不同来源的苯甲醛中的 $\delta^2\text{H}/\delta^1\text{H}$ 的比例存在显著的差异, 所以可通过比较 $\delta^2\text{H}/\delta^1\text{H}$ 的比例推断出该化合物的来源。研究结果表明, 提取技术及记忆效应对结果的准确性没有显著影响, 线性范围也能满足测试的要求^[18]。

2.3 其他分析技术

GC 或 LC 与傅立叶变换红外光谱(fourier transform infrared spectrometer, FTIR)以及核磁共振谱(nuclear magnetic resonance, NMR)联用, 也成为目前增香物质成分分析的常用技术。

2.3.1 傅立叶变换红外光谱

蔡继宝等^[41]利用气相色谱/傅里叶变换红外光谱联用(GC/FTIR)和气相色谱/质谱联用(GC/MS)相结合的手段, 对香紫苏(*Salvia sclarea* L)精油中挥发成分进行了定性和定量分析, 着重讨论 GC/FTIR 在精油分析中的应用研究。通过不同波数官能团(GramSchmidt)重建红外光谱图、红外光谱差谱技术及质谱等相互验证的技术, 大大提高了香紫苏油挥发成分的定性分析准确性。虽然 GC-FTIR 联用比 GC-MS 联用的灵敏度低, 但是 GC-FTIR 联用测量完整的分子, 所以不破坏样品, 可以鉴定组分的同分异构体。GC-MS 联用技术把分子裂成质量碎片进行鉴定, 不能区别同分异构体, 然而在香料香精中却含有许多同分异构体, 它们的香味在香料配制中的作用各不相同。因此国内外增香物质科研和生产工作人员都把 GC-FTIR 联用技术作为分析香料香精的技术^[42,43]。李斌等^[44]阐述了近年来 HPLC-NMR 在天然产物粗提物成分结构分析中的主要作用。介绍了以 HPLC-NMR-MS 为代表的高效液相色谱-波谱多级联用技术在该领域的应用。

2.3.2 核磁共振谱

王蓓等^[45]重点对最近几年涌现的新的二维核磁共振谱: H_2BC 、新 H_2BC 、HAT HMBC 和 HSQC-ADEQUATE 及其在天然产物结构研究中的应用作了较为详细的介绍以促进新二维技术在天然产物研究领域的有效应用。高效液相色谱-核磁共振联用技术(HPLC-NMR)能检测到化合物的结构信息,

目前该技术研究的主要对象是相对分子质量较小的化合物。烟用增香物质中有较大部分相对分子质量较小的化合物,例如侧柏酮、樟脑、水杨酸甲酯等分子量相对较小又是同分异构体的物质利用目前的技术效率过低,甚至无法有效发挥作用。而HPLC-NMR是用于天然产物研究的一种新型分析手段能够与已经成熟的液相色谱-质谱联用技术(LC-MS及LC-MS-MS)实现优势互补,在混合物成分的结构鉴定中具有不可替代的作用。Dachtler等^[46]利用HPLC-MS及HPLC-NMR检测了几种生物样品中对光或氧敏感易变的黄体素、黄质素等胡萝卜素类成分,区别并鉴定了它们的数种几何异构体。

3 展望

随着仪器分析技术的不断发展,增香物质的分析技术也取得了较大的进展,但是烟用增香物质检测方面的报道相对较少,特别是新的分析检测技术有待开展。就目前而言,仪器分析结果仍需结合人的感官评定才能对香气成分做出客观评价。

美国、德国、新西兰等许多国家对烟草中许多种增香物质都做了限量规定,并日趋严格。可以预见,为了提高分析检测的通量,由于烟草基质复杂,研究人员将开发更加快速、简单、高效的前处理萃取技术;随着人们对添加剂的重视,为提高检测的灵敏度,烟草中增香物质的检测将从液相色谱、气相色谱法检测发展为液质联用、气质联用、多维质谱法等。而由于增香物质检测需要快速方便的实时监控技术,因此,现场检测技术也是检测技术发展的趋势。

参考文献

- [1] 赵瑞花,王菊,张江宏,等.卷烟添加剂的应用和安全性研究进展[J].山西化工,2010,30(006):14-17.
Zhao RH, Wang J, Zhang JH, *et al.* Advance Research on the application and safety of cigarette additives [J]. Shanxi Chem Ind, 2010, 30(006): 14-17.
- [2] 11 Food Drug Cosm. L.J. 463(1956)
- [3] 贾玮,黄峻榕,凌云,等.食品中香精香料检测前处理技术研究进展[J].食品与机械,2012,2:245-249.
Jia W, Huang LR, Ling Y, *et al.* Progress of sample pretreatment technouques in inspection of food flavors and fragrances [J]. Food Mach, 2012, 2: 245-249.
- [4] 邓鹏飞,杨辉荣.增香物质工业现状和发展趋势[J].现代化工,1999,19(11):6-8.
Zheng PF, Yang HR. Industry status and trends of flavoring substances [J]. Modern Chem Ind, 1999, 19(11): 6-8.
- [5] 陆韩涛,程玉镜.芳香油的分子蒸馏提纯[J].精细化工,1993,10(3):44-47.
Lu HT, Cheng YJ. Molecular distillation of aromatic oils purification [J]. Fine Chem Ind, 1993, 10(3): 44-47.
- [6] 许松林,郑弢.短程蒸馏提纯胡麻籽油中 α -亚麻酸的工艺研究[J].中草药,2004,35(3):264-266.
Xu SL, Zheng T. Process of short flax seed oil purified by distillation α -linolenic acid [J]. Chin Herbal Med, 2004, 35(3): 264-266.
- [7] 孙爱东.苹果汁加工中典型芳香成分的形态变化及香气调控的研究技术[D].泰安:山东农业大学,2002.
Sun AD. Typical morphological processing apple juice aroma and flavor components of change control technology research [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2002.
- [8] Nickerson GB, Likens ST. Gas chromatography evidence for the occurrence of hop oil components in beer [J]. J Chromatogr A, 1966, 21: 1-5.
- [9] Schultz TH, Flath RA, Mon TR, *et al.* Isolation of volatile components from a model system [J]. J Agr Food Chem, 1977, 25(3): 446-449.
- [10] Macleod AJ, Cave SJ. Volatile flavour components of eggs [J]. J Sci Food Agr, 1975, 26(3): 351-360.
- [11] 郭方道,尤健,钟科军,等.固相微萃取和同时蒸馏萃取法提取香精中风味成分[J].中南大学学报,2005,36(5):828-832.
Guo FQ, You J, Zhong KJ, *et al.* Solid phase micro extraction and simultaneous distillation extraction method to extract flavor components [J]. J Cent South Univ, 2005, 36(5): 828-832.
- [12] 郭振德,张相年,张镜澄.超临界CO₂萃取姜油的组成研究[J].色谱,1995,13(3):156-160.
Guo ZD, Zhang XN, Zhang JC. Composition of supercritical CO₂ extraction of ginger oil [J]. Chromatogr, 1995, 13(3): 156-160.
- [13] 王林祥,刘杨岷,袁身淑,等.天津红枣香气成分的分离与鉴定[J].无锡轻工大学学报,1995,14(1):49-56.
Wang LX, Liu YM, Yuan SS, *et al.* Isolation and identification of Tianjin dates aroma components [J]. J Wuxi Univ Light Ind, 1995, 14(1): 49-56.
- [14] 李拥军,施兆鹏.柱吸附法和SDE法提取茶叶香气的研究[J].湖南农业大学学报,2001,27(4):295-299.
Li YJ, Yao ZP. Research on adsorption column and SDE Method of tea aroma extraction [J]. J Hunan Agr Univ, 2001, 27(4): 295-299.
- [15] Matich AJ, Rowan DD, Banks NH. Solid phase microextraction for quantitative headspace sampling of apple volatiles [J]. Anal Chem, 1996, 68(23): 4114-4118.

- [16] 刘百战, 高芸. 固相微萃取气相色谱/质谱分析梔子花的头香成分[J]. 色谱, 2000, 18(5): 453-454.
Liu BZ, Gao Yun. Solid phase micro-extraction and gas chromatography/mass spectrometry research on head gardenia fragrance ingredient [J]. Chromatogr, 2000, 18(5): 453-454.
- [17] Clark T J, Bunch J E. Qualitative and quantitative analysis of flavor additives on tobacco products using SPME-GC-mass spectroscopy [J]. J Agr Food Chem, 1997, 45(3): 844-849.
- [18] 董丽, 邢钧, 吴采樱. 增香物质的分析技术进展[J]. 分析科学学报, 2003, 19(2): 188-192.
Dong L, Xing J, Wu CY. Developments of analysis method for flavors [J]. J Anal Sci, 2003, 19(2): 188-192.
- [19] Nerin C, Salafranca J, Aznar M, *et al.* Critical review on recent developments in solventless techniques for extraction of analytes [J]. Anal Bioanal Chem, 2009, 393(3): 809-833.
- [20] Psillakis E, Kalogerakis N. Developments in single-drop micro-extraction [J]. TRAC-Trend Anal Chem, 2002, 21(1): 54-64.
- [21] 王春, 吴秋华, 王志, 等. 基于中空纤维的液相微萃取技术的研究进展[J]. 色谱, 2006, 24(5): 516-523.
Wang C, Wu QH, Wang Z, *et al.* Developments on Liquid Microextraction based on Hollow fiber [J]. Chromatogr, 2006, 24(5): 516-523.
- [22] 魏超, 卢珩俊, 陈梅兰, 等. 中空纤维三相液相微萃取-高效液相色谱法测定水中的 4 种酚类化合物[J]. 色谱, 2011, 29(1): 54-58.
Wei C, Lu YJ, Chen ML, *et al.* Hollow fiber liquid-phase micro-extraction - HPLC Determination of four kinds of phenolic compounds [J]. Chromatogr, 2011, 29(1): 54-58.
- [23] Maggi F, Papa F, Cristalli G, *et al.* Characterisation of the mushroom-like flavour of *Melittis melissophyllum* L. subsp. *Melissophyllum* by headspace solidphase microextraction (HS-SPME) coupled with gas chromatography (GC-FID) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) [J]. Food Chem, 2010, 123(4): 983-992.
- [24] Meineke I, Desel H, Kahl R, *et al.* Determination of 2-hydroxyphenylacetic acid (2HPAA) in urine after oral and parenteral administration of coumarin by gas-liquid chromatography with flame-ionization detection [J]. J Pharmaceut Biomed, 1998, 17(3): 487-492.
- [25] Rahim AA, Saad B, Osman H, *et al.* Simultaneous determination of diethylene glycol, diethylene glycol monoethyl ether, coumarin and caffeine in food items by gas chromatography [J]. Food Chem, 2011, 126(3): 1412-1416.
- [26] Mondello L, Casilli A, Tranchida P Q, *et al.* Comprehensive two-dimensional gas chromatography in combination with rapid scanning quadrupole mass spectrometry in perfume analysis [J]. J Chromatogr A, 2005, 1067(1): 235-243.
- [27] 陈玉, 陆舍铭. 二维气相色谱技术及其在烟草行业中的应用[J]. 化学分析计量, 2012, 21(4): 98-101.
Chen Y, Lu SM, Dimensional Gas Chromatography and Its Application in Tobacco Industry [J]. Chem Anal Meterage, 2012, 21(4): 98-101.
- [28] Frysinger GS, Gaines RB, Ledford EB. Quantitative determination of BTEX and total aromatic compounds in gasoline by comprehensive two - dimensional gas chromatography(GC× GC)[J]. J High Res Chrom, 1999, 22(4): 195-200.
- [29] 许国旺, 叶芬, 孔宏伟, 等. 全二维气相色谱技术及其进展[J]. 色谱, 2001, 19(2): 132-136.
Xu GW, Ye F, Kong HW, *et al.* Comprehensive two-dimensional gas chromatography Technology and Progress [J]. Chromatogr, 2001, 19(2): 132-136.
- [30] Celeghini R, Vilegas J H Y, Lanças F M. Extraction and quantitative HPLC analysis of coumarin in hydroalcoholic extracts of *Mikania glomerata* Spreng: leaves [J]. J Brazil Chem Soc, 2001, 12(6): 706-709.
- [31] Sproll C, Ruge W, Andlauer C, *et al.* HPLC analysis and safety assessment of coumarin in foods [J]. Food Chem, 2008, 109(2): 462-469.
- [32] Andrade PB, Seabra RM, Valentao P, *et al.* Simultaneous determination of flavonoids, phenolic acids, and coumarins in seven medicinal species by HPLC/diode-array detector [J]. J liq Chromatogr Rel Technol, 1998, 21(18): 2813-2820.
- [33] Kollroser M, Schober C. Determination of coumarin-type anticoagulants in human plasma by HPLC-electrospray ionization tandem mass spectrometry with anion trap detector [J]. Clin Chem, 2002, 48(1): 84-91.
- [34] Kamiński M, Kartanowicz R, Kamiński M M, *et al.* HPLC - DAD in identification and quantification of selected coumarins in crude extracts from plant cultures of *Ammi majus* and *Ruta graveolens* [J]. J Sep Sci, 2003, 26(14): 1287-1291.
- [35] 烟草香料技术原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
Principles and Applications of tobacco flavor technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.
- [36] 李峰. 烟用香精中致香成分的气质联用定性定量分析[J]. 应用化工, 2006, 35(3): 232-233.
Li F. Analysis of smoke flavor aroma constituents with the qualitative and quantitative GC-MS [J]. Appl Chem Ind, 2006, 35(3): 232-233.
- [37] 席海为, 马强, 王超, 等. 高效液相色谱法对化妆品中 17 种香豆素类化学成分的同时测定[J]. 分析测试学报, 2010, 29(012): 1168-1172.
Xi HW, Ma C, Wang C, *et al.* Determination of 17 kinds of cou-

- marins in cosmetics by HPLC [J]. J Instrum Anal, 2010, 29(012): 1168–1172.
- [38] 杨荣静, 卫碧文, 高欢, 等. 高效液相色谱串联质谱法检测玩具中5种香豆素类致敏性香味剂[J]. 色谱, 2012, 30(2): 160–164.
- Yang RJ, Wei BW, Gao H, *et al.* Determination of 17 kinds of coumarins in toy by HPLC [J]. Chromatogr, 2012, 30(2): 160–164.
- [39] 朱书奎, 路鑫, 邢钧, 等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱用于烟用香精化学组分的分析[J]. 分析化学, 2006, 34(2): 191–195.
- Zhu YK, Lu X, Xing J, *et al.* Comprehensive two-dimensional gas chromatography / time of flight mass analysis is used to flavor tobacco chemical components [J]. Anal Chem, 2006, 34(2): 191–195.
- [40] Auerbach R H, Dost K, Davidson G. Characterization of Varietal Differences in Essential Oil Components of Hops by SFCFTIR Spectroscopy [J]. J AOAC Int, 2000, 83(3): 621–626.
- [41] 蔡继宝, 林平, 桑文强, 等. 精油中挥发性成分 GC/FTIR 与 GC/MS 联合分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(10): 1599–1599.
- Cai JB, Lin P, Sang WQ, *et al.* Volatile components of the essential oil GC / FTIR analysis combined with GC / MS [J]. Spectrosc Spect Anal, 2005, 25(10): 1599–1599.
- [42] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994.
- Wu JG. Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Applications [M]. Beijing: Scientific and Technical Documentation Press, 1994.
- [43] Rastogi S C. Analysis of fragrances in cosmetics by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J High Res Chrom, 1995, 18(10): 653–658.
- [44] 李斌, 王映红, 贺文义, 等. 高效液相色谱—核磁共振谱联用技术在天然产物分析中的应用[J]. 分析测试学报, 2004, 23(6): 109–113.
- Li B, Wang YH, He WY, *et al.* HPLC - NMR techniques combined with natural products analysis application [J]. J Instrum Anal, 2004, 23(6): 109–113.
- [45] 王蓓, 刘星, 朱国磊, 等. 新二维核磁共振谱在天然产物研究中的应用[J]. 波谱学杂志, 2013, 30(4): 603–613.
- Wang B, Liu X, Zhu, GL, *et al.* The new two-dimensional NMR spectroscopy in natural products research applications [J]. Chin J Magn Reson, 2013, 30(4): 603–613.
- [46] Dachtler M, Glaser T, Kohler K, *et al.* Combined HPLC-MS and HPLC-NMR on-line coupling for the separation and determination of lutein and zeaxanthin stereoisomers in spinach and in retina [J]. Anal Chem, 2001, 73(3): 667–674.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



任志芹, 硕士, 主要研究方向为烟草添加剂检测。
E-mail: zhiqin0513@126.com



张峰, 博士, 研究员, 主要研究方向为色谱质谱在食品安全中的应用。
E-mail: fengzhang@126.com