

# 丁香酚在主流烟气中的迁移率研究

李远根, 寇天舒\*

(河北中烟工业有限责任公司技术中心, 河北石家庄 050051)

**摘要** [目的] 测定丁香酚在主流烟气中的迁移率, 指导烟用香精的配制和添加用量。[方法] 通过考察捕集方式、色谱条件对丁香酚的影响, 建立了通过内标法定量的方法, 测定主流烟气中丁香酚占烟丝中喷洒的丁香酚的质量百分比, 从而测定丁香酚精油在主流烟气中的迁移率。[结果] 跟空白样品对照发现, 丁香酚能通过滤棒随主流烟气溢出, 其在主流烟气中的迁移率为 8.23%。目标物在 1~400  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的范围内呈线性关系, 相关系数  $R^2 = 0.9998$ 。以卷烟样品为分析对象, 进行精密度试验, 计算 6 次平行结果的相对标准偏差 (RSD) 为 0.34%, 在含有目标物的玻璃纤维滤片中加入低、中、高 3 个水平的标准溶液进行加标回收率试验, 加标回收率分别为 96.7%、99.8%、100.7%, 说明该方法回收率较高。[结论] 该研究可为烟草香精香料配制过程中精准地确定丁香酚的加注量提供参考。

**关键词** 丁香酚; 主流烟气; 迁移率

**中图分类号** TS264.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)12-0085-02

## Mobility of Eugenol in Mainstream Smoke

LI Yuan-gen, KOU Tian-shu\* (Technology Center of China Tobacco Hebei Industrial Co. Ltd., Shijiazhuang, Hebei 050051)

**Abstract** [Objective] To determine mobility of eugenol in mainstream smoke and guide the preparation and dosage of the essence of smoke. [Method] By investigating effects of capture mode, chromatographic conditions on eugenol, through internal standard method, the proportion of eugenol in mainstream smoke was determined, the mobility was also measured. [Result] Compared with the blank control, it was found that eugenol can overflow with the mainstream smoke through the filter rod; the mobility of eugenol in mainstream smoke was 8.23%. The linear relationship was presented in the range of 1-400  $\mu\text{g}/\text{mL}$  with correlation coefficient of  $R^2 = 0.9998$ . With the cigarette sample as the analysis object to conduct precision experiment, RSD of the 6 parallel results was calculated as 0.34%. Low, medium and high levels of standard solutions were added to the glass fiber filter containing the target, the recoveries were 96.7%, 99.8%, 100.7%, indicating the method has high recovery rate. [Conclusion] Research about the mobility of eugenol in mainstream smoke can provide reference for accurate determining eugenol dosage in preparation of the essence of smoke.

**Key words** Eugenol; Mainstream smoke; Mobility

丁香是具有辛香风格的天然香料的重要香味成分, 所以常用作烟用香精添加到卷烟产品中<sup>[1]</sup>。1985 年丁香酚被国际癌症研究署 (IARC) 列为疑似致癌物, 该物质的吸入毒性是食用时的 250 倍, 已被国际香料香精协会限制使用<sup>[2]</sup>。在国内, 按照食品添加剂使用卫生标准 (GB2760—2011) 规定, 丁香酚属于允许使用的食品用天然等同香料, 其用量依据美国联邦应急管理署 (FEMA) 提供的限量要求合理使用<sup>[3]</sup>。2007 年, 世界卫生组织烟草控制框架公约缔约方会议 FCTC/COPI (15) 号决议规定, 丁香酚和薄荷醇作为含醚精油, 一同被列入卷烟重要成分暂行清单, 建议测定该物质的浓度<sup>[4]</sup>。因此, 基于卷烟添加剂的安全性考虑, 有必要对卷烟香精中的丁香酚在主流烟气中的迁移率进行研究, 以确保香精中丁香酚的添加量对人体无害。

## 1 材料与方法

**1.1 材料** 自制单料卷烟; 丁香酚标准品; 丁香花蕾油 (分析纯, 纯度  $\geq 99\%$ ); 乙醇 (色谱纯); 十三烷醇 (纯度  $\geq 99\%$ , 内标); 甲醇 (色谱纯); GB/T 16450—2004《常规分析用吸烟机 定义和标准条件》中所规定的各项仪器设备; 6890N/5975 气相色谱-质谱仪 (美国 Agilent 公司), 配备 7683 自动进样器; DB-35 色谱柱; 电子天平。

## 1.2 方法

**1.2.1 标准溶液的配制。** 1 级储备液: 准确称取 0.25 g 丁香酚于 100 mL 容量瓶中, 用乙醇定容。2 级储备液: 准确量取

40 mL 1 级储备液于 100 mL 容量瓶中, 用乙醇定容。内标溶液: 准确称取 0.2 g 十三烷醇于 200 mL 容量瓶中, 用乙醇定容。萃取液: 准确量取 100 mL 内标溶液于 500 mL 容量瓶中, 用乙醇定容。标准工作溶液: 分别移取 0.02、0.10、0.20、1.00、2.00 和 4.00 mL 二级储备液于 10 mL 容量瓶中, 用加注了内标的萃取液定容。制得该系列标准工作溶液浓度分别如下: 0.001 25、0.002 50、0.050 00、0.100 00、0.200 00、0.400 00 mg/mL, 内标浓度为 0.05 mg/mL。

**1.2.2 样品处理与分析。** 处理样品: FEMA 规定, 丁香酚最高参考用量焙烤食品为 9.0 mg/kg。我国规定加香产品中的限定浓度: 糖果和焙烤食品, 33.0 mg/kg。结合标准和实际使用参考, 取 0.02 mg 丁香花蕾油, 用 5 mL 乙醇稀释后, 用喉头喷管分别均匀地喷在已于温度  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$  和相对湿度 (RH)  $(60 \pm 2)\%$  下平衡 48 h 的 409 烟丝上进行加香, 加香后的烟丝样品于温度  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$  和 RH  $(60 \pm 2)\%$  下平衡 48 h, 用填烟器分别将加香烟丝制成烟支, 保证每只香烟的重量保持在  $(1.0 \pm 0.1)\text{g}$ 。再在温度  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$  和 RH  $(60 \pm 2)\%$  下平衡 48 h, 未加香的对照样为喷洒同量 95% 乙醇的同种烟丝在相同条件处理下卷制的卷烟。

按照 GB/T 16450 标准的要求收集 4 支卷烟的总粒相物, 将收集的 4 支卷烟总粒相物的玻璃纤维滤片置于 100 mL 锥形瓶中, 准确加入含有内标的萃取液 30 mL。置于摇床上振荡 30 min, 静置。将萃取液过 0.45  $\mu\text{m}$  有机相滤膜, 制成卷烟样品。未加香的对照卷烟也按照上述方法制成空白样品。

准确称取 0.1 mg 丁香花蕾油, 用 5 mL 乙醇稀释后, 过 0.45  $\mu\text{m}$  有机相滤膜, 制成精油样品。

**作者简介** 李远根 (1986—), 男, 河北定州人, 助理工程师, 从事烟草及烟草制品常规化学分析研究。\* 通讯作者, 工程师, 硕士, 从事烟草化学研究。

**收稿日期** 2017-03-06

色谱柱为 DB-35MS(30.00 m × 0.25 mm × 0.25 μm)毛细管柱;进样口温度 250 °C;载气为 He,流量 1.0 mL/min;柱前压 60 kPa;程序升温:50 °C(保持 1 min)以 13 °C/min 的速率升至 250 °C(保持 10 min);进样量 1.0 μL,分流比 1:100;传输线温度 250 °C;离子化方式为 EI;离子源温度 220 °C;离子化能 70 eV;四级杆温度为常温;倍增器电压 1 800 V;质量扫描范围 20~650 amu。采用 NIST98 谱库检索进行定性,匹配度 ≥85%,认为是可信的。用峰面积归一化法定量。

丁香精油中丁香酚所占比例( $R$ ) = 精油样品的检测结果(mg/mL)/精油样品的浓度(mg/mL);丁香酚迁移率 = [卷烟样品的检测结果(mg/mL) × 萃取液体积]/(卷烟样品中丁香精油的加入量 ×  $R$ )。

## 2 结果与分析

根据该试验方法及计算公式,得出烟用香精丁香酚在卷烟主流烟气中的迁移率为 8.23%。以下将对试验的样品前处理条件、色谱条件等进行优化,并分析其检出限、定量限、精密度及回收率。

### 2.1 样品前处理条件的优化

**2.1.1 溶剂的选择。**分别选择正己烷、二氯甲烷、乙醇、甲醇为溶剂,按照试验方法,以根据 GB/T 16450 标准的要求收集 4 支卷烟的玻璃纤维滤片为对象,进行萃取。结果表明,溶剂极性越强,萃取量越大,但甲醇萃取效果过强,导致萃取液中物质过多,影响谱图显示效果。结合实际情况及溶剂毒性,最终选择乙醇为萃取剂。

**2.1.2 主流烟气的捕集能力。**烟气主要包括气相和粒相 2 部分。为保证试验中丁香酚被捕集完全,该试验采用玻璃纤维滤片捕集烟气的粒相部分。在玻璃纤维滤片后串联 2 个盛有 30 mL 无水乙醇溶剂的吸收瓶,用以吸收主流烟气气相部分的丁香酚。按照上述样品处理方法,以及 GB/T 16450 标准的要求抽取 4 支卷烟,然后对玻璃纤维滤片和吸收液分别进行丁香酚的检测分析。检测结果表明,玻璃纤维滤片捕集的丁香酚释放量为 4.46 mg/支,而第 1 级滤片中检测出丁香酚含量为总含量的 3.40%,第 2 级滤片中未检测出丁香酚成分。这说明卷烟主流烟气中的丁香酚主要存在于粒相物中,因此认为,采用玻璃纤维滤片可以较为完全地收集卷烟主流烟气中的丁香酚。

### 2.2 色谱条件的优化

**2.2.1 色谱柱的选择。**分别选用 HP-5MS(30.00 m × 0.25 mm × 0.25 μm)、DB-5MS(30.00 m × 0.25 mm × 0.25 μm)毛细管色谱柱,以卷烟样品为分析对象,按照上述分析方法,每

个样品平行测试 2 次。结果显示,选用 DB-5MS 毛细管柱时,样品峰型最好,拖尾最不明显,故该试验选用 DB-5MS 毛细管色谱柱进行后续试验。

**2.2.2 程序升温条件的确定。**在保持其他条件不变的前提下,通过调整升温程序,对卷烟样品溶液进行检测,以考察待测物和内标物的出峰情况。最终确定的升温程序为:初始温度 50 °C,保持 1 min,以升温速率 13 °C/min 升至 200 °C,保持 10 min。该条件下卷烟样品溶液中待测物和内标物能完全分开,并且尽量缩短升温时间。

**2.3 工作曲线、检出限、定量限、精密度及回收率** 将标准工作溶液进行气相色谱-质谱(GC-MS)分析,求得线性回归方程及相关系数。目标物在 1~400 μg/mL 的范围内呈线性关系,相关系数  $R^2 = 0.9998$ 。

以最低浓度样品为研究对象,平行测定 6 次,求其标准偏差,以 3 倍标准偏差为检出限(LOD),以 10 倍标准偏差为定量限(LOQ),该方法的 LOD 和 LOQ 分别为  $7.96 \times 10^{-4}$  和  $2.65 \times 10^{-3}$  mg/支。

以卷烟样品为分析对象,进行精密度试验,计算 6 次平行结果的相对标准偏差(RSD)为 0.34%,在含有目标物的玻璃纤维滤片中加入低、中、高 3 个水平的标准溶液,进行加标回收率试验,低、中、高 3 个水平的加标回收率分别为 96.7%、99.8%、100.7%,说明该方法回收率较高。

## 3 结论

该试验通过考察捕集方式、色谱条件对丁香酚精油检测的影响,建立了通过内标法定量的方法,测定主流烟气中丁香酚占烟丝中喷洒的丁香酚的质量百分比,从而测定出丁香酚精油在主流烟气中的迁移率。运用该方法,可以指导烟草香精香料配制过程中丁香酚的加量,以保证卷烟添加剂的安全使用。

## 参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [2] LAVOIE E J, SHIGEMATSU A, TUCCLARONE P L, et al. Comparison of the steam-volatile components of commercial cigarette, pipe, and chewing tobaccos[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 1985, 33(5): 876-879.
- [3] 中华人民共和国卫生部. 食品添加剂使用标准:GB 2760—2011[S]. 北京:中国标准出版社,2011.
- [4] 段文录,尹卫平. 小叶丁香挥发油化学成分的研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(28):12075,12084.
- [5] 卢化,张义生,黎强,等. HS-SPME-GC-MS 分析不同产地丁香挥发性成分[J]. 中国医院药学杂志,2015,25(9):812-817.
- [6] 廖惠云,朱龙杰,庄亚东,等. 气相色谱-质谱联用法测定卷烟主流烟气中的丁香酚[J]. 烟草化学,2013(9):68-71,81.
- [7] KARADEDE H, OYMAK S A, ÜNLÜ E. Heavy metals in mullet, *Liza abu*, and catfish, *Silurus triostegus*, from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), Turkey[J]. Environment international, 2004, 30(2):183-188.
- [8] 汪新生,郭琦. 陕西省重金属污染特征分析[J]. 中国环境监测,2011, 27(4):22-27.
- [9] 刘平,周益奇,臧利杰. 北京农贸市场 4 种鱼类体内重金属污染调查[J]. 环境科学,2011, 32(7):2062-2068.
- [10] 谢文平,陈昆慈,朱新平,等. 珠江三角洲河网区水体及鱼体内重金属含量分析与评价[J]. 农业环境科学学报,2010,29(10):1917-1923.
- [11] QIU Y W, LIN D, LIU J Q, et al. Bioaccumulation of trace metals in farmed fish from South China and potential risk assessment[J]. Ecotoxicology and environmental safety, 2011, 74(3):284-293.
- [12] UYSAL K, EMRE Y, KÖSE E. The determination of heavy metal accumulation ratios in muscle, skin and gills of some migratory fish species by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) in Beymelek Lagoon (Antalya/Turkey)[J]. Microchemical journal, 2008, 90(1):67-70.

(上接第 84 页)