

紫外指纹图谱在烟用香精质量控制中的应用

黎洪利^{1,2}, 赵朋贤², 杨俊¹, 谭广璐², 戴迎雪^{1,2}

1 中国科学技术大学 烟草科学与健康研究中心, 合肥市美菱大道 121 号 230052;

2 重庆烟草工业有限责任公司, 重庆市南岸区南坪东路 2 号 400060

摘要: 用紫外吸收光谱上所有数据点计算样品紫外光谱与多个对照样品紫外光谱的相似度并求出平均值, 通过该平均值与阈值的比较对样品质量进行评价; 并通过掺兑试验考察紫外指纹图谱用于烟用香精质量控制的可行性。结果表明: 1) 紫外光谱相似度能敏感反映谱图间的差异; 2) 能够快速、准确地反映烟用香精的质量状况。因此, 根据紫外光谱相似度大小可实现对烟用香精的质量控制。

关键词: 香精; 紫外; 指纹图谱; 相似度

doi: 10.3969/j.issn.1004-5708.2009.04.004

中图分类号: TS264.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-5708(2009)04-0019-03

Application of ultraviolet fingerprint spectrum in tobacco flavor quality control

LI Hong-li^{1,2}, ZHAO Peng-xian², YANG Jun¹, TANG Guang-Lu², DAI Ying-xue^{1,2}

1 Research Center of Tobacco and Health, University of Science and Technology of China, Hefei 230052, China;

2 Chongqing Tobacco Industrial Co. Ltd, Chongqing 400060, China

Abstract: Similarity was calculated based on data of two UV-spectrum curves, thus the sample quality was evaluated according to average value of similarity of UV-spectra between sample with each of standard samples. Feasibility of applying ultraviolet fingerprint spectrum in tobacco flavor quality control was examined with mixing tests. Results showed that: 1) the calculated similarity with the proposed method can be sensitive to show difference between UV-spectra; 2) ultraviolet fingerprint spectrum reflected quality of tobacco flavor exactly and quickly. The proposed method can be used to evaluate quality of the tobacco flavor according to similarity of two UV-spectrum curves.

Key words: tobacco flavor; ultraviolet; fingerprint spectrum; similarity

烟用香精是由多种香料和适量溶剂调和制成的^[1], 受原料产地、加工工艺等多种因素影响, 产品质量存在一定的波动性, 仅从其物性指标和感官判断难以对其内在质量进行有效的控制^[2], 而且每种香精的化学组分繁多, 它们对吸味的贡献存在着“相生相克”和“相辅相成”的现象^[3]。因此, 如何控制烟用香精质量的稳定性一直是卷烟生产企业高度关注的问题。有关烟用香精质量控制的文章已有不少报道, 有特征成分控制法^[4-5]、色谱指纹图谱控制法^[6-9], 这些方法能明显地从谱图上看出来两样品间组成成分的差异, 但操作复杂, 分析时间长, 快速监测存在困难。紫外光谱法

具有灵敏可靠、简便快速的特点, 因此紫外指纹图谱在中药质量控制中得到应用^[10-12]。故借鉴中药紫外指纹图谱的研究方法, 用紫外吸收光谱上所有数据点计算样品紫外光谱与多个对照样品紫外光谱的相似度并求出平均值, 通过该平均值与阈值的比较对样品质量进行评价, 并通过掺兑试验考察紫外指纹图谱用于烟用香精质量控制的可行性。旨在为烟用香精质量快速控制提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

DR5000 紫外-可见分光光度计(美国 HACH 公司); DE51 密度仪(瑞士梅特勒公司); RE40 折光仪(瑞士梅特勒公司); 乙醇(AR, 重庆川东化工有限责任公司); A#、B#、C#、D# 4 个牌号香精及 11 个牌

作者简介: 黎洪利, 男, 在读研究生, 工程师, 主要从事烟草化学研究,

Tel: 023-62940915, E-mail: lhlhlh@sina.com

收稿日期: 2008-12-19

号料液样品(重庆烟草工业有限责任公司提供)

1.2 烟用香精的掺兑

8#样(掺兑5%):95 mL A#牌号香精中掺入5 mL水;9#样(掺兑10%):90 mL A#牌号香精中掺入10 mL水;10#样(掺兑20%):80 mL A#牌号香精中掺入20 mL水;11#样(掺兑5%):95 mL A#牌号香精中掺入5 mL B#牌号香精;12#样(掺兑10%):90 mL A#牌号香精中掺入10 mL B#牌号香精;13#样(掺兑20%):80 mL A#牌号香精中掺入20 mL B#牌号香精。

1.3 供试品的制备

取100 μ L香精,置于100 mL容量瓶中,用蒸馏水定容,作为供试溶液。

1.4 紫外扫描条件

波长范围:200~340 nm;吸光度记录范围:-0.1~3.0;波长间隔0.5 nm;石英比色皿厚度:1 cm;以扫描3次光谱数据平均值作为最终样品紫外光谱数据。

1.5 相似度计算公式

采用文献^[12]报道的相似度计算公式,相似度计算公式为:

$$S = 1 - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \frac{h_{1i} - h_{2i}}{h_{1i} + h_{2i}}$$

式中:S—紫外谱图相似度;N—N个采样点(相似元数,本试验中为281个采样点); h_{1i} 、 h_{2i} —两紫外谱图某一对应采样点吸光度。

1.6 相对密度和折光指数的测定

按照《YC/T 145.2-1998 烟用香精 相对密度的测定》和《YC/T 145.3-1998 烟用香精 折光指数的测定》规定的方法测定A#、B#牌号及掺兑后香精的相对密度和折光指数。

2 结果与讨论

2.1 前处理条件的确定

本仪器的最大吸光度为3.5,若样品不经过稀释直接扫描,则绝大多数样品的吸光度在3.5以上,所以

采用溶剂稀释。根据各香精的溶混度选择不同浓度的乙醇溶液稀释,稀释倍数也要根据各牌号香精而定,本试验中所用的15个牌号香精和料液的稀释倍数,有的为10倍,有的为100倍,甚至有的要稀释到1000倍才能使吸光度在3.5以下。

2.2 方法的可行性

对我公司常用的15牌号香精和料液,按照一定比例稀释以后进行紫外扫描,其紫外图谱如图1,从图1可以看出,各牌号香精的紫外图谱存在较大差异,所以用紫外光谱控制香精质量具有可行性。

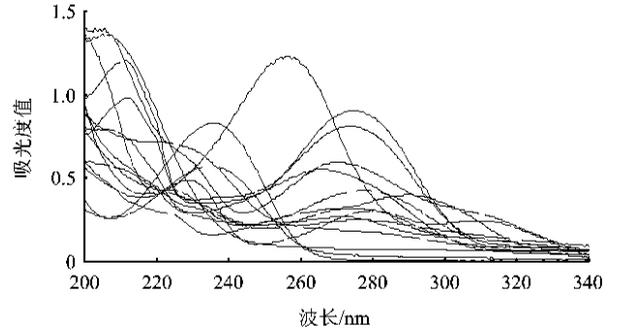


图1 15牌号香精紫外吸收图谱

2.3 重复性

同一样品取6份按相同比例稀释以后进行紫外扫描,样品间的最小相似度为0.976,样品相似度的相对标准偏差RSD为6.9%,说明方法具有较好的重复性。

2.4 阈值的确定

选用质量稳定的多批(至少6批次)合格样品为对照样品;所有对照样品和待检测样品在完全相同的预处理条件和紫外扫描条件下获得紫外吸收曲线数据;求出每一对照样品与其他对照样品的吸收曲线相似度,并求出平均值,以其中最小值为相似度阈值。测定7批次的A#牌号样品(1#~7#)及掺兑后的A#牌号样品(8#~13#),其相似度计算结果如表1。由表1可以看出7批次的A#牌号正常样品(1#~7#),它们彼此间相似度平均值的最小值为0.961,因此,将之定为该牌号香精的阈值。

表1 烟用香精紫外指纹图谱相似度

样品编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	11#	12#	13#
1#	1.000	0.985	0.966	0.984	0.970	0.977	0.972	0.933	0.901	0.894	0.925	0.864	0.796
2#	0.985	1.000	0.980	0.991	0.984	0.989	0.957	0.947	0.915	0.908	0.911	0.849	0.796
3#	0.966	0.980	1.000	0.971	0.991	0.981	0.937	0.967	0.935	0.928	0.898	0.831	0.777
4#	0.984	0.991	0.971	1.000	0.975	0.988	0.966	0.939	0.906	0.900	0.911	0.854	0.804
5#	0.970	0.984	0.991	0.975	1.000	0.987	0.942	0.962	0.931	0.924	0.900	0.835	0.781
6#	0.977	0.989	0.981	0.988	0.987	1.000	0.954	0.950	0.918	0.911	0.902	0.843	0.793
7#	0.972	0.957	0.937	0.966	0.942	0.954	1.000	0.925	0.903	0.866	0.931	0.882	0.830
平均相似度	0.979	0.984	0.975	0.982	0.978	0.982	0.961	0.946	0.916	0.904	0.911	0.851	0.797

注:1#~7#为正常样品,8#~13#为掺兑样品。

2.5 掺兑的影响

从表 2 可以看出,当以水或 B# 牌号香精为掺入物,分别以 5%、10%、20% 的比例掺入时,只有在掺兑比例为 20% 时的折光指数这一指标不合格,而其他情况下的相对密度和折光指数均合格;而紫外指纹图谱相似度计算结果(表 1)表明,当掺入 5% 的水时,其相似度为 0.946,基本超出该牌号香精的阈值;当掺入 5% 的 B# 牌号香精时,其相似度为 0.911,明显超出该牌号香精的阈值;当掺兑比例为 10% 时,其相似度计算值和阈值相差较大;因此,当香精质量波动大于 5% 时,紫外指纹图谱相似度能够反映出来,且较相对密度和折光指数灵敏。从图 2 可以明显看出掺兑香精和正

常香精的紫外吸收图谱差异(为了图谱简洁,仅选用了掺兑比例为 20% 的图谱)。

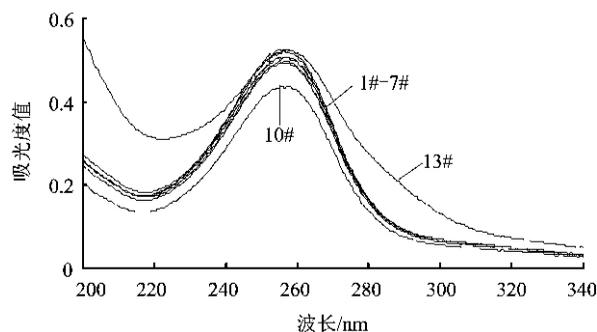


图 2 7 批次 A# 牌号香精和掺兑香精紫外吸收图谱

表 2 试验样品相对密度和折光指数测定值

样品编号	A#	B#	8#	9#	10#	11#	12#	13#
相对密度	0.9648	0.9852	0.9663	0.9691	0.9702	0.9666	0.9675	0.9682
折光指数	1.3620	1.4049	1.3604	1.3598	1.3571	1.3643	1.3655	1.3694

注:A#为正常样品,B#为掺入样品,8#~13#为掺兑样品。

3 结论

借鉴中药紫外指纹图谱的研究方法,利用紫外图谱相似度来确定各牌号香精的阈值,通过掺兑试验可以看出,当香精质量波动大于 5% 时,紫外指纹图谱能在一定程度上反映烟用香精所含成分的异同,可作为监测烟用香精质量稳定性的快速、简便方法。

该方法基本不使用化学试剂,而且没有仪器设备的损耗,因此具有环保、检测成本低等优点,但该方法也有一定的局限性,比如该方法的原理是基于化合物的不饱和性,因此可能会遇到在所选择的波长范围内没有吸收的现象;而且该方法只能判断香精香料合格与否,不如气相色谱-质谱法那样能直观地反映不合格的原因。但如果先采用气相色谱-质谱法对各香精成分定性,并确定各成分的最大吸收波长,那么紫外光谱法就能在一定程度上反映某种成分的差异。

参考文献

[1] 董丽,朱书奎,粟学俐,等.固相微萃取与气相色谱-质谱法分析烟用香精的香气成分[J].分析试验室,2004,23(10):22-25.

[2] 何坚,孙宝国.香料化学与工艺[M].北京:化学工业出版社,1995.

[3] 林翔云.调香术[M].北京:化学工业出版社,2001:8.

[4] 黎洪利,朱立军,戴亚,等.烟用香精调配稳定性的 X 质量控制图监控[J].烟草科技,2006(10):46-48.

[5] 李炎强,段彩霞,吕健,等.用香味成分分析法研究烟用香精的质量控制[J].香料香精化妆品,2006(2):1-4.

[6] 曲国福,孟昭宇,陆舍铭,等.香料指纹图谱及其在烟用香精质量控制中的应用概述[J].烟草科技,2006(5):47-50.

[7] 曲国福,陆舍铭,孟昭宇,等.色谱指纹图谱在烟用香精质量控制中的应用[J].烟草科技,2007(7):46-50.

[8] 廖堃,胡纲,肖竟.烟用香精的高效液相色谱指纹图谱分析[J].烟草科技,2006(2):37-39.

[9] 李希强,王笛,陆舍铭,等.夹角余弦与欧式距离相结合建立烟用香精 HPLC 指纹图谱[J].香料香精化妆品,2007(6):26-30.

[10] 袁久荣.中药鉴别紫外谱线组法及应用[M].北京:人民卫生出版社,1999:49.

[11] 倪力军,李鹏,郑荣,等.丹参提取物红外指纹图谱间相似度的定量分析[J].中成药,2002,24(2):79.

[12] 孟庆华,王微波,胡育筑.紫外光谱相似度及其在中药注射液质量控制中的应用[J].中国中药杂志,2007,32(3):206-210.