

刘鸿, 陶立奇, 陆怡峰, 等. 加热烟草制品 (HTPs) 气溶胶成分的 MD-GC/MS 分析 [J]. 中国烟草学报, 2020, 26 (3). LIU Hong, TAO Liqi, LU Yifeng, et al. Composition analysis of heated tobacco products (HTPs) aerosol by MDGC/MS[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2020, 26 (3). doi: 10.16472/j.chinatobacco.2019.181

加热烟草制品 (HTPs) 气溶胶成分的 MD-GC/MS 分析

刘鸿¹, 陶立奇¹, 陆怡峰¹, 吴达¹, 郑赛晶², 陈勇¹, 姚鹤鸣^{1*}

1 上海烟草集团有限责任公司, 上海市长阳路717号 200082;

2 上海新型烟草制品研究院, 上海市大连路789号 200082

摘要: 【目的】了解加热烟草制品 (HTPs) 气溶胶成分特点。【方法】采用中心切割二维气相色谱-质谱法, 对 17 个典型的 HTPs 气溶胶成分进行了分析。【结果】(1) HTPs 气溶胶的主要成分与普通卷烟烟气相近, 但释放量较低, 其中 66.7% 的成分种类在 HTPs 气溶胶中的每口释放量小于卷烟烟气释放量的 10%; (2) HTPs 气溶胶中占比最高的成分为甘油 (35.8%), 烟碱 (25.7%), 1,2-丙二醇 (10.8%), 乙酸 (3.1%), 糠醛 (3.1%) 等; 苯甲醇、苯乙醇、茄酮、新植二烯等成分释放量与卷烟烟气较为接近; (3) 不同种类 HTPs 气溶胶主要成分基本一致, 但含氧裂解产物和酚类物质的释放量差别较大。

关键词: 加热烟草制品; 气溶胶; 主成分分析; 多维气相色谱-质谱

加热烟草制品 (HTPs) 是目前烟草行业一个战略发展方向, 其主要是利用外部热源加热烟草后产生烟气供消费者吸入使用^[1]。与卷烟相比, HTPs 的加热温度较低, 一般不超过 500℃^[2], 并且加热的是加工处理过的烟草材料, 其气溶胶成分与卷烟烟气明显不同。

目前对 HTPs 气溶胶的研究主要集中于有害物质研究方面^[2-4], 对各种有害物质和潜在有害物质进行过比较详细的阐述。HTPs 烟支的烟草段材料主要原料为再造烟叶^[2], 目前对原料的香味物质研究得较多^[5-7], 对气溶胶的研究较少, 朱浩等^[8]对 HTPs 烟气成分进行过研究, 探讨了温度对熏香成分释放的影响, 此外少有见到对 HTPs 的气溶胶成分剖析。

二维气质法^[9-11]是一种适用于复杂体系的分离分析方法, 在烟草、香精香料领域分析复杂成分方面有重要作用。本文采用中间切割-二维气质法, 首次对目前国外典型产品的气溶胶成分进行剖析, 分析了 HTPs 气溶胶中酚类、含氮化合物、含氧裂解产物、酸类、烯类等共 90 种化学成分, 并与卷烟

烟气作对比, 实验结果可为国内 HTPs 的产品研发提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

甲基叔丁基醚 (99.8%, 美国 Anaqua 公司); 戊酸甲酯 (98%)、庚酸甲酯 (98.2%)、壬酸甲酯 (98%)、十三酸甲酯 (98.1%)、十五酸甲酯 (98%) (美国 ChemService 公司)。

7890B/5977A 气质联用仪 (美国 Agilent 公司), DB-5MS 色谱柱 (30 m×0.32 mm, 0.25 μm)、DB-WAX 色谱柱 (60 m×0.32 mm, 0.25 μm) (美国 Agilent 公司)、直线型吸烟机 (英国 Cerulean 公司)。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理

采用加拿大深度抽吸方式, 用剑桥滤片捕集 10 支烟支的气溶胶捕集物。然后将滤片置于锥形瓶中, 加入 10 mL 甲基叔丁基醚溶剂, 200 μL 脂肪酸甲酯混标溶液 (戊酸甲酯、庚酸甲酯、壬酸甲酯、十一酸

基金项目: 中国烟草总公司项目“加热不燃烧烟草制品 (电加热) 标准研究” (2017QB 006)

作者简介: 刘 鸿 (1986—), 硕士, 工程师, 主要研究方向: 烟草化学, Tel: 021-61669440, Email: hongsense@126.com

通讯作者: 姚鹤鸣 (1975—), Tel: 021-61669466, Email: yaohm@sh.tobacco.com.cn

收稿日期: 2019-06-05; **网络出版日期:** 2020-03-24

甲酯、十三酸甲酯) 萃取, 振荡 30 min 后取上层清液进行色谱分析。

1.2.2 仪器条件

色谱分析采用中心切割二维气相色谱 - 质谱法。分析条件为:

一维柱: DB-5MS 色谱柱, 恒流 1.9 mL/min; 二维柱: DB-WAX 色谱柱, 恒流 2.0 mL/min; 进样口温度: 250℃; 进样量: 3 μ L; 进样模式: 不分流进样; 不分流时间: 1 min; 吹扫流量: 50 mL/min; 中心切割时间: 切割 1 (5.1~10.0 min), 切割 2 (10.0~16.6 min), 切割 3 (16.6~23.5 min), 切割 4 (23.5~30.5 min)。一维升温程序: 4 个切割初温皆为 45℃ (保持 2 min), 并以 6℃/min 的速率升温, 切割 1 升至 93℃, 切割 2 升至 132.6℃, 切割 3 升至 174℃, 切割 4 升至 216℃, 然后快速降温至 60℃ (切割 1、切割 2) 或 80℃ (切割 3、切割 4)。二维升温程序: 切割 1 以 4℃/min 的速率升至 180℃, 后以 10℃/min 的速率升至 230℃ (20 min); 切割 2、切割 3 皆以 4℃/min 的速率升至 230℃ (20 min); 切割 4 以 4℃/min 的速率升至 230℃ (30 min)。GC/MS 接口温度: 240℃; 电子能量: 70eV; EI 源温度: 230℃; 四极杆温度: 150℃; 质量扫描范围:

33~400 amu; 采用提取离子法积分峰面积。内标法相对定量, 得到各成分的半定量结果。

1.2.3 数据处理方法

采用 Origin 2018 软件中的 Principle Components Analysis 工具进行数据分析。

1.3 试验样品

17 个 HTPs 烟支样品: A 器具及 9 种配套烟支 (HTP-A), B 器具及 8 种配套烟支 (HTP-B), 5 个国内知名品牌卷烟产品。HTP-A 为针式加热方式, 加热温度约为 350℃, HTP-B 采用周式加热方式, 加热温度约为 250℃。

2 结果与讨论

2.1 主要检测成分

采用中心切割 - 二维气质方法, 共检测出酚类 18 种、含氮化合物 26 种、含氧裂解产物 25 种、烟草特征香味物质 8 种、酸类 6 种、烯类 5 种及甘油丙二醇共 90 种成分。计算 HTPs 气溶胶与普通卷烟烟气中各成分释放量的比值, 统计各个比值范围内的成分数量。发现在 HTPs 气溶胶的 90 种成分中, 有 60 种成分释放量与普通卷烟的比值在 0~0.1 之间。

表 1 HTPs 气溶胶及卷烟烟气中释放量最高的 20 个成分及其占比 (每口)
Tab. 1 Top 20 components and their proportions in HTPs aerosol and cigarette smoke (per puff)

序号	HTPs	卷烟
1	甘油 35.8%	烟碱 16.7%
2	烟碱 25.7%	对苯二酚 9.7%
3	1, 2- 丙二醇 10.8%	甘油 9.7%
4	乙酸 3.1%	5-HMF 7.2%
5	糠醛 3.1%	邻苯二酚 6.7%
6	3- 乙基 -2- 环戊烯 -1- 酮 2.7%	DDMP 4.5%
7	糠醇 1.7%	苯酚 3.5%
8	5- 甲基糠醛 1.6%	4- 甲基苯甲醛 2.2%
9	5-HMF 1.5%	间甲酚 1.9%
10	DDMP 1.5%	糠醛 1.7%
11	吡啶 1.4%	甲基环戊烯醇酮 1.5%
12	2, 3'- 联吡啶 0.8%	4- 环戊烯 -1, 3- 二酮 1.4%
13	3- 氧代 - α - 紫罗兰醇 0.8%	2, 3'- 联吡啶 1.4%
14	对苯二酚 0.6%	菠萝呋喃酮 1.3%
15	新植二烯 0.6%	2- 甲基对苯二酚 1.2%
16	丙酸 0.6%	3- 氧代 - α - 紫罗兰醇 1.2%
17	茄酮 0.5%	乙酸 1.1%
18	3- 甲基戊酸 0.5%	1, 2- 丙二醇 1.1%
19	2- 甲基吡嗪 0.5%	糠醇 1.1%
20	菠萝呋喃酮 0.5%	丙烯酸 1.0%

表 1 列出了不同产品烟气中释放量前 20 的成分及在所有测得成分总量中的占比。结果显示, HTPs 气溶胶和卷烟烟气中释放量最高的 20 个成分分别占总量的 94.2% 和 80.0%, HTPs 气溶胶中成分种类更为集中。

主成分分析结果也说明 HTPs 样品与普通卷烟区分明显, 说明 HTPs 气溶胶与卷烟烟气成分有较大差异。

2.2 酚类物质

酚类物质的产生与温度密切相关^[7, 12]。总体而言, HTPs 气溶胶中酚类物质的释放量总量明显低于卷烟。比较不同酚类释放量占气溶胶中总酚类释放量比例, 如图 1 所示。

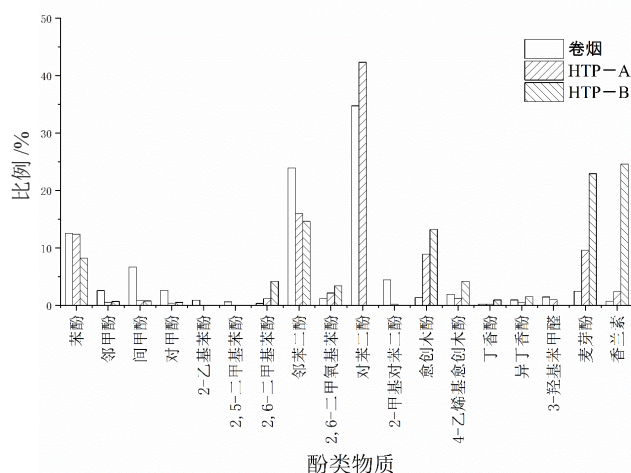


图 1 各酚类释放量占总酚类释放量的比例 (每口)

Fig. 1 Yields ratio of each phenolic composition to total phenolic compositions (per puff)

卷烟中大部分简单酚的比例明显高于 HTPs, 如苯酚、甲基苯酚、乙基苯酚等。但 HTPs 中邻苯二酚和对苯二酚的比例却没有明显较低。

主要原因是因为 HTPs 原料为再造烟叶, 含有较多烟梗, 木质素比例相对较高。木质素是酚类聚合物, 受热裂解会产生大量酚类。李晓亮等^[13]研究指出, 苯酚主要来源于木质素热裂解, 在接近 370℃ 时开始生成。卷烟在燃烧的高温条件下会生成大量苯酚, 使得苯酚的释放量比例相对较大。对于香味酚, HTPs 气溶胶中愈创木酚、麦芽酚和香兰素的比例高于卷烟。愈创木酚主要来源于 HTPs 烟支原料中的木质素裂解。Mcgrath 等^[12]指出, 对苯二酚、邻苯二酚、愈创木酚均为 350℃ 温度范围内的烟草裂解产生的主要酚类, 而目前主流 HTPs 加热温度也在这一范围。香兰素和麦芽酚是常用的烟用添加剂, HTPs 中香兰素和麦芽酚添加比例高于卷烟。

对不同 HTPs 气溶胶中酚类物质作主成分分析, 可知不同 HTPs 的酚类物质区分明显。HTP-A 的器具加热温度较高对苯二酚、邻苯二酚释放量相对较高, HTP-B 可能加入了更多的香原料, 香兰素、丁香酚、异丁香酚等香味酚的比例较高。

2.3 含氮化合物

与卷烟烟气相比, HTPs 气溶胶中含氮化合物的释放量明显较少。烟碱是释放量比例最大的含氮化合物, 在卷烟、HTP-A 和 HTP-B 中分别占比为 62.6%、85.9% 和 86.7%。去除烟碱, 比较其它含氮化合物的比例, 如图 2 所示。

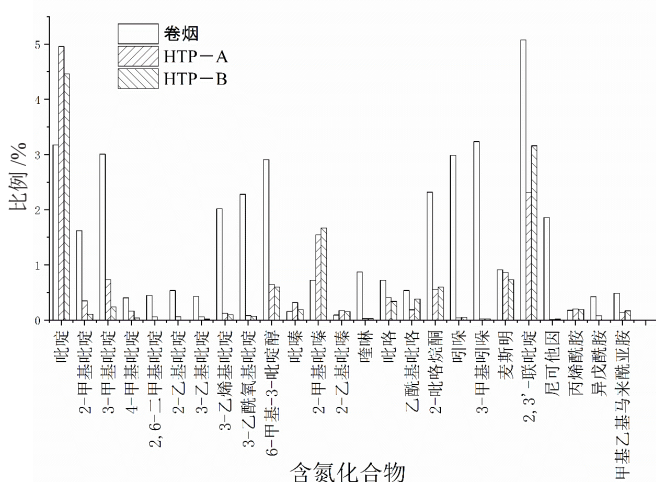


图 2 各含氮化合物释放量占总含氮化合物释放量的比例 (每口)

Fig. 2 Yields ratio of each organic nitrogen compound to total organic nitrogen compounds (per puff)

吡啶类化合物主要来自生物碱的裂解, 在卷烟中释放量比例明显较高。吡嗪类化合物主要来自加热过程中的美拉德反应, 如吡嗪、2-甲基吡嗪、2-乙基吡嗪、2,3'-联吡啶等。HTPs 气溶胶中吡嗪类化合物释放量比例高于卷烟, 可能原因为 HTPs 原料为再造烟叶, 含有较多的烟梗等添加物, 以及添加了较多的香精香料。另外, 生物碱、酰胺类物质是 HTPs 气溶胶中释放量比例较高的含氮化合物, 可能是 HTPs 原料中添加了烟草提取物。

对不同 HTPs 气溶胶中含氮化合物作主成分分析。发现两种 HTPs 的含氮化合物有明显区分, 尤其是乙酰基吡咯, 可能 HTP-A 原料中添加的香精香料的缘故。

2.4 含氧裂解产物

HTPs 气溶胶中醛酮类含氧裂解产物低于卷烟, 但不同成分释放量差别较大, 如图 3 所示。

对不同 HTPs 气溶胶中的烟草特征香味物质进行主成分分析, 可知两者的区分度相较于其它类别成分稍小。

3 结论

本文所测得的 HTPs 气溶胶的主要成分与卷烟烟气相近, 但释放量水平明显低于卷烟, 有 67% 的成分在 HTPs 气溶胶中的每口释放量小于卷烟烟气成分释放量的 10%。

通过主成分分析可知, HTPs 气溶胶与卷烟烟气可明显区分。虽然 HTPs 气溶胶中各成分释放量较小, 但苯甲醇、苯乙醇、茄酮、新植二烯等烟草重要的香味成分释放量与卷烟烟气较为相近。HTPs 气溶胶中占比较大的成分为甘油、丙二醇、含氧裂解产物, 乙酸为除甘油、烟碱外占比最大的物质。HTPs 气溶胶中酚类物质的占比明显小于卷烟烟气, 糠醛、5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛的占比大于卷烟烟气。不同类别的 HTPs 成分虽类别基本一致, 但比例有明显区分, 其中含氧裂解产物和酚类物质的释放量差别较大。

可以看出, 虽然这些国外 HTPs 气溶胶中致香成分总量低于卷烟, 但其均通过一定的原料调整及香精香料添加等方式, 提高气溶胶中部分成分的比例, 以增强诸如花香、果香、烤烟香味等, 形成了 HTPs 气溶胶的香味特点。本文也将为国内 HTPs 的产品研发提供参考。

参考文献

- [1] 陈超英. 变革与挑战: 新型烟草制品发展展望 [J]. 中国烟草学报, 2017(3).
CHEN Chaoying. Change and challenge: outlook for development of new tobacco products. ACTA TABACARIA SINICA, 2017, 23(3): 14-18.
- [2] 刘亚丽, 王金棒, 郑新章, 等. 加热不燃烧烟草制品发展现状及展望 [J]. 中国烟草学报, 2018(4): 91-106.
LIU Yali, WANG Jinbang, ZHENG Xinzhang, et al. Current status and prospect of heat-not-burn tobacco products [J]. Acta Tabacaria Sinica, 2018, 24(4).
- [3] Schaller J P, Keller D, Poget L, et al. Evaluation of the Tobacco Heating System 2.2. Part 2: Chemical composition, genotoxicity, cytotoxicity, and physical properties of the aerosol [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2016, 81: S27-S47.
- [4] Forster M, Fiebelkorn S, Yurteri C, et al. Assessment of novel tobacco heating product THP1.0. Part 3: Comprehensive chemical characterisation of harmful and potentially harmful aerosol emissions [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2018, 93: 14-33.
- [5] 罗广丰, 毛耀, 姚元军, 等. 津巴布韦烟叶与造纸法再造烟叶致香成分比较研究及应用 [J]. 食品工业, 2014(4): 194-197.
LUO Guangfeng, MAO Yao, YAO Yuanjun, et al. Comparison Study of Zimbabwe Tobacco Leaf and Reconstituted Tobacco by GC-MS and Its Application [J]. The Food Industry, 2014(4): 194-197.
- [6] 李华雨, 常岭, 王相凡, 等. 再造烟叶生产中浓缩温度对提取液中中性香味成分的影响 [J]. 烟草科技, 2016, 49(7): 60-69.
LI Huayu, CHANG Ling, WANG Xiangfan, et al. Effects of concentration temperature on neutral aroma components in concentrated tobacco extract during reconstituted tobacco sheet production [J]. Tobacco Science & Technology, 2016, 49(7): 60-69.
- [7] 戴路, 史春云, 卢昕博, 等. 加热不燃烧制品与传统卷烟再造烟叶物理特性及化学成分差异分析 [J]. 中国烟草学报, 2017(1).
DAI Lu, SHI Chunyun, LU Xinbo, et al. Difference analysis on physical characteristics and chemical components of reconstituted tobacco used in traditional cigarettes and heat not burn tobacco products [J]. Acta Tabacaria Sinica, 2017(1).
- [8] 朱浩, 席辉, 柴国璧, 等. 温度对加热非燃烧卷烟烟熏香成分释放的影响 [J]. 烟草科技, 2017, 50(11): 33-38.
ZHU Hao, XI Hui, CHAI Guobi, et al. Effects of heating temperature on release of smoky aerosol components from heat-not-burn tobacco products [J]. Tobacco Science & Technology, 2017, 50(11): 33-38.
- [9] 王晔, 孙文梁, 苏庆德, 等. 溶剂萃取-中心切割多维色谱-质谱法测定烟草主要中性香味成分 [J]. 烟草科技, 2013(7): 43-47.
WANG Ye, SUN Wenliang, SU Qingde, et al. Determination of Main Neutral Aroma Components in Tobacco by Solvent Extraction with Heart-cut Multidimensional Gas Chromatography-Mass Spectrometry [J]. Tobacco Science & Technology, 2013 (7): 43-47.
- [10] 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 Yu, LU Sheming. Technology of Two-dimensional Gas Chromatography and Its Application in Tobacco Industry [J]. CHEMICAL ANALYSIS AND METERAGE. 2012, 21(4): 98-101.
- [11] 李珊, 郭亚勤, 薛渭宏, 等. 二维气相色谱-质谱在香精香料分析中的应用 [J]. 香料香精化妆品, 2016(4): 22-27.
LI Shan, GUO Yaqin, XUE Weihong, et al. Application of Two-Dimensional Gas Chromatography-Mass Spectrometry in Fragrance and Flavor Analysis [J]. FLAVOUR FRAGRANCE COSMETICS, 2016(4): 22-27.
- [12] Mcgrath T E, Brown A P, Meruva N K, et al. Phenolic compound formation from the low temperature pyrolysis of tobacco [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 84(2): 170-178.
- [13] 李晓亮, 郑赛晶, 王志华, 等. 烟草及其主要组分的热分析质谱研究 [J]. 化学研究与应用, 2013(5): 64-68.
LI Xiaoliang, ZHENG Saijing, WANG Zhihua, et al. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis of tobacco and its components [J]. Chemical Research and Application, 2013, 25(05): 670-674.
- [14] Karina Zuck. EVIDENCE RELATED TO THE HEALTH RISK OF IQOS USE [R]. U.S. Food and Drug Administration, 2018.
- [15] 霍现宽, 刘珊, 崔凯, 等. 加热状态下烟草烟气香味成分释放特征 [J]. 烟草科技, 2017, 50(8): 37-45.
HUO Xiankuan, LIU Shan, CUI Kai, et al. Release characteristics of aroma components in aerosol of heated tobacco [J]. Tobacco Science & Technology, 2017, 50(8): 37-45.
- [16] CHEN M, SHE S, XU Z, et al. Effect of exogenous softwood on thermal decomposition of reconstituted tobacco sheet [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 117(2): 893-900.

- [17] CHEN M, XU Z, CHEN G, et al. The influence of exogenous fiber on the generation of carbonyl compounds in reconstituted tobacco sheet[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 105(5): 227-233.
- [18] 张玉玉, 宋弋, 李全宏. 食品中糠醛和 5-羟甲基糠醛的产生机理、含量检测及安全性评价研究进展[J]. 食品科学, 2012, 33(5): 275-280.
- ZHANG Yuyu, SONG Yi, LI Quanhong. A Review on Formation Mechanism, Determination and Safety Assessment of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) in Foods[J]. Food Science, 2012, 33(5): 275-280.

Composition analysis of heated tobacco products (HTPs) aerosol by MDGC/MS

LIU Hong¹, TAO Liqi¹, LU Yifeng¹, WU Da¹, ZHENG Saijing², CHEN Yong¹, YAO Heming^{1*}

¹ Shanghai Tobacco Group Co., Ltd., Shanghai 200082, China;

² Shanghai New Tobacco Product Research Institute, Shanghai 200082, China

Abstract: In order to investigate the chemical composition of heated tobacco products (HTPs) aerosol, a total of 90 chemical compositions such as phenols, organic nitrogen compounds, oxygenated pyrolysis products, acids and alkenes from 17 typical HTPs were analyzed by heart-cutting two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry. Results showed that: (1) The main component of HTPs aerosol is close to that of ordinary cigarette smoke, but the release amount is significantly lower, and the release amount per puff of 66.7% of the component types in HTPs aerosols less than 10% of the ordinary cigarette release amount; (2) The components with higher proportions of HTPs aerosol are glycerin (35.8%), nicotine (25.7%), 1,2-propanediol (10.8%), acetic acid (3.1%), furfural (3.1%); the release amount of benzyl alcohol, phenethyl alcohol, solanone, and neophytadiene is close to that of cigarette smoke; (3) The main components in Different types of HTPs aerosols are basically the same, but the release amounts of oxygenated pyrolysis products and phenolic materials are quite different.

Keywords: heated tobacco products; aerosol; principle component analysis; MD GC-MS

*Corresponding author. Email: yaohm@sh.tobacco.com.cn

《中国烟草科学》2020 年第 3 期目次

· 遗传育种

烟草青枯病抗病的动态 QTL 分析

.....王思齐, 李海洋, 李荣华, 等

· 栽培营养

稻作烟区土壤硼钼养分垂直分布及与有机质的关系

.....胡瑞文, 刘勇军, 唐春闰, 等

不同商品有机肥对烤烟根际土壤环境及烟叶质量的影响

.....刘魁, 王正旭, 田阳阳, 等

PGPR 菌剂配合化肥减施对植烟土壤 nosZ 型细菌群落的影响

.....余伟, 闫芳芳, 冯文龙, 等

基于长期浅耕模式的烟稻轮作区土壤速效养分垂直分布特征

.....刘智炫, 刘勇军, 彭曙光, 等

基于空间插值法的遵义烟区植烟土壤养分时空变化

.....张恒, 黄莺, 刘明宏, 等

· 生理生态

烟草温光特性研究与利用: II. 气象因素对山东主栽烤烟品种

生长发育及产质量的影响.....孙延国, 马兴华, 姜滨, 等

保水剂施用对恩施烟区上部烟叶生长发育的影响

.....刘迎超, 于涛, 孙光伟, 等

· 植物保护

湖南烟草病毒病种类检测与系统进化分析

.....董鹏, 朱三荣, 蔡海林, 等

拮抗烟草疫霉菌的木霉菌株筛选鉴定及防病促生作用研究

.....李小杰, 李成军, 姚晨斌, 等

不同杀虫剂对烟粉虱两种优势寄生蜂的毒性及风险评估

.....羊绍武, 王子辽, 袁海博, 等

· 品质化学

云南不同生态区烟叶主要品质性状差异分析

.....范幸龙, 李炜, 张莉, 等

三重四极杆 ICP-MS 测定烟叶中的痕量硒

.....林祖斌, 陈庆文, 陈彤, 等

· 综述与专论

电子烟安全性研究进展.....王明霞, 张书铭, 窦玉青, 等

国内外雪茄烟主产区及品种资源概况

.....王琰琰, 刘国祥, 向小华, 等