

升温加速法研究内衬纸中乙基香兰素在盒包内的迁移分布

虞桂君, 谢雯燕, 吴秉宇, 吴晓炯, 李俊杰
(上海烟草集团有限责任公司 技术中心, 上海 201315)

摘要: **目的** 探明内衬纸上的加香物质在盒包内的迁移分布规律。**方法** 将乙基香兰素涂布到内衬纸中并制成小盒, 通过升温加速法模拟室温下长期贮存的情形, 跟踪检测乙基香兰素迁移到盒包内不同材料中的含量。**结果** 得出结论如下: 乙基香兰素主要被商标纸和框架纸吸附(53.5%~56.4%), 少量被滤嘴吸附(8.3%~9.2%), 然后是被卷烟纸吸附(5.3%~7.2%), 烟丝中吸附的含量最低(3.7%~4.4%); 乙基香兰素在滤嘴中的分布比较稳定, 维持在8.3%~12.1%, 但在其他盒包材料中的分布比值随贮存时间增加逐渐降低, 脱附进入环境中; 内衬纸中添加的乙基香兰素的初始含量, 对在盒包内其他材料中的分布比无显著影响(商标纸和框架纸除外)。**结语** 本文提供了一种研究内衬纸上的加香物质在盒包内的迁移分布的方法, 可预测及分析内衬纸的加香效果, 为加香盒包卷烟的设计开发提供思路。

关键词: 内衬纸; 乙基香兰素; 盒包; 迁移分布; 升温加速实验

中图分类号: TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)15-0276-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.15.036

Migration and Distribution of Ethyl Vanillin in Inner Lining Paper Within Cigarette Packets by Temperature-acceleration Method

YU Gui-jun, XIE Wen-yan, WU Bing-yu, WU Xiao-jiong, LI Jun-jie

(Technical Center of Shanghai Tobacco Group Co., Ltd., Shanghai 201315, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the migration and distribution law of perfuming substances on the inner lining paper of cigarette packets. In this paper, ethyl vanillin was added to the inner lining paper of the cigarette packet, and then a temperature-acceleration test was carried out to simulate long-term storage at room temperature, to track and detect the content of ethyl vanillin in different cigarette materials. The results showed that: As to the ethyl vanillin migrating out from the inner lining paper, a large amount was adsorbed by the label and frame paper (53.5%~56.4%), some by the cigarette filter (8.3%~9.2%), some by the cigarette paper (5.3%~7.2%), and only a little by cut tobacco (3.7%~4.4%); The distribution of ethyl vanillin in the filter was stable, which was maintained at 8.3%~12.1%, but decreased slowly in other materials with the increase of storage period, and the ethyl vanillin was finally subject to desorption and entered the environment; The initial content of the ethyl vanillin in the inner lining paper had no significant effect on its migration and distribution behavior in cigarette packet materials except for the label paper and frame paper. This study provides support for identifying the migration and distribution of perfuming compounds from the inner lining paper in the cigarette packet. It can be used to predict and analyze the perfuming effect of inner lining paper, and provide ideas for design and development of perfumed cigarette packets.

KEY WORDS: inner lining paper; ethyl vanillin; cigarette packet; migration and distribution; temperature-acceleration method

收稿日期: 2023-05-30

基金项目: 上海烟草集团有限责任公司 2019 年度科技项目 (K2019-1-012Z)

作者简介: 虞桂君 (1988—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为烟用材料。

通信作者: 谢雯燕 (1973—), 女, 本科, 研究员, 主要研究方向为烟草化学。

随着卷烟设计开发的多元化, 陆续出现一些加香烟用材料, 如滤嘴、卷烟纸、接装纸、内衬纸等^[1-2]。内衬纸是一种重要的包装材料, 其与烟支直接接触。贮存过程中, 内衬纸上的加香物质除了可能向烟丝迁移, 也可能向滤嘴、卷烟纸、商标纸等盒包内的其他材料中迁移。探明其中的规律, 对卷烟品质的预测及分析, 以及提供盒包的开发设计思路具有重要意义。目前, 已有较多文献研究烟用包装材料中化合物向烟丝、烟丝模拟物或烟气中的迁移^[3-7], 但对这些化合物在盒包内的整体迁移分布情况研究较少。

乙基香兰素具有浓郁的香子兰气息, 在食品等行业是一种常用的增香、调味的添加剂, 在烟草行业也常作为添加剂用于改善和丰富卷烟的香气和吸味^[8]。此外, 依据国内外食品行业迁移相关标准^[9-11], 对于食品接触材料及制品, 升温加速实验可模拟室温下长期贮存的情形, 烟草行业也有学者^[3-5]采用升温加速法对烟用材料中化合物的迁移行为进行研究, 可极大缩减实验时间成本。

综上, 本文以乙基香兰素为例, 将其涂布到内衬纸上并制成小盒卷烟, 通过升温加速实验模拟室温下长期贮存的情形, 并跟踪检测分析乙基香兰素在盒包内的迁移分布规律。本研究为预测及探明室温贮存过程中内衬纸上的加香物质迁移对卷烟品质的影响提供了重要支撑, 具有较高的实际应用价值。

1 实验

1.1 仪器、试剂与材料

主要试剂与材料: 乙基香兰素 (CAS 号 121-32-4, 纯度 $\geq 99.9\%$, 百灵威); 反式茴香脑 (CAS 号 4180-23-8, 纯度 $\geq 98\%$, 百灵威); 无水乙醇 (色谱纯, 美国 ACS 恩科化学); A 牌号卷烟对应的烟支、内衬纸及其他所需盒包装材料 (上海烟草集团提供)。

主要仪器: NF240 恒温恒湿箱 (德国 BINDER 公司)、945066 多试管涡旋振荡仪 (美国 Henry Troemner LLC 公司)、7890B-5977B 气相色谱-质谱联用仪 (美国 Agilent 公司)。

1.2 方法与条件

1.2.1 内衬纸及盒包样品制备

将乙基香兰素按质量分数为 5% 和 10% 添加到光油中, 混匀, 然后均匀涂布在 A 牌号内衬纸铝箔面, 得到内衬纸样品, 分别记为 N5、N10, 备用。

将上述内衬纸的铝箔面朝里 (即朝向烟支), 卷包得到 N5、N10 内衬包装的 A 牌号盒包卷烟, 分别记为 H5、H10, 备用。

1.2.2 升温加速迁移实验

依据国内外迁移相关标准^[9-11], 在 40 °C 下 10 d、50 °C 下 10 d 和 60 °C 下 10 d 可分别模拟室温下贮存

30 d、30 ~ 180 d、180 d 以上的情形。因此各取若干包 H5、H10, 分别置于室温、40 °C、50 °C、60 °C 下迁移 10 d, 结束后取出, 自然冷却至室温, 用于后续检测。

1.2.3 乙基香兰素含量检测

已有研究采用分光光度法、液相色谱法、液质联用法、气质联用法等对食品或烟草中的乙基香兰素进行检测分析^[12-16]。文中选用溶剂萃取-气质联用法对盒包内不同材料中的乙基香兰素含量进行检测。

1.2.3.1 迁移结束后的 H5、H10 盒包样品前处理

取迁移结束后的一包 H5 (或 H10) 盒包拆包, 将整张商标纸和框架纸剪碎放入 1 个 50 mL 离心管中; 整张内衬纸剪碎放入 1 个 50 mL 离心管中; 再随机抽取 6 支烟, 拆分为滤嘴、卷烟纸和烟丝, 各放入 50 mL 离心管中。上述离心管中均加入 30 mL 无水乙醇以及 300 μ L 内标溶液 (500 μ g/mL 的反式茴香脑/乙醇溶液), 迅速拧紧瓶盖, 以 2 000 r/min 转速涡旋振荡 30 min, 静置后移取约 2 mL 上清液于色谱瓶中, 待测。

1.2.3.2 N5、N10 内衬纸样品前处理

取一张 N5 (或 N10) 内衬纸样品, 裁切面积等同 A 牌号盒包内衬纸的实际面积, 剪碎后放入 1 个 50 mL 离心管中; 加入 30 mL 无水乙醇以及 300 μ L 内标溶液 (500 μ g/mL 的反式茴香脑/乙醇溶液), 迅速拧紧瓶盖; 以 2 000 r/min 涡旋振荡 30 min, 静置后移取约 2 mL 上清液于色谱瓶中, 待测。

1.2.3.3 气质联用色谱仪条件

气相条件: DB-Heavywax 色谱柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m), 分流比为 20 : 1, 进样口温度为 280 °C, 流速为 1 mL/min, 升温程序为 80 °C 保持 2 min, 以 10 °C/min 的速率升至 260 °C, 保持 2 min。

质谱条件: 离子源温度为 230 °C, 四级杆温度为 150 °C, 传输线温度为 260 °C, 溶剂延迟 3 min, SIM 模式, 扫描离子为乙基香兰素 (定量离子的质荷比 (m/z) 为 137、辅助定性离子的质荷比 (m/z) 为 166) 和内标反式茴香脑 (定量离子的质荷比 (m/z) 为 117、辅助定性离子的质荷比 (m/z) 为 148), 保留时间乙基香兰素为 17.77 min、内标反式茴香脑为 11.20 min。

1.2.3.4 方法考察

反式茴香脑与乙基香兰素化学结构相似, 而且二者在 DB-Heavywax 色谱柱中出峰时间相近, 峰形较好 (见图 1), 故选用反式茴香脑作为内标物质。乙基香兰素和反式茴香脑在乙醇中具有良好的溶解性, 故采用乙醇作为萃取剂。对色谱仪条件进行优化后, 选择烟丝样品 (基质最复杂) 对检测方法的重复性进行考察。该方法在日内和日间的重复性分别为 3.12%、1.05%, 均在 5% 以内, 说明该方法重复性较好, 检测结果可靠。

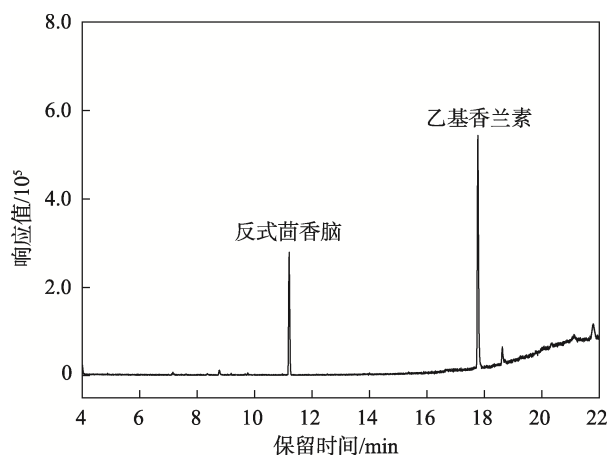


图1 标准溶液色谱图
Fig.1 Standard solution chromatograms

1.3 乙基香兰素分布比计算

样品中乙基香兰素的含量以测得的乙基香兰素与内标反式茴香脑的响应值比值计, 每个样品做2个平行, 取算术平均值作为最终检测结果。

将 N5、N10 内衬纸样品中乙基香兰素的含量作为初始含量, 计为 100%。由式 (1) 计算得到不同迁移实验条件下, H5 和 H10 盒包样品中, 乙基香兰素在各材料中的分布比。

$$P = \frac{c}{c_0} \times f \times 100\% \quad (1)$$

式中: P 为乙基香兰素在盒包内某材料中的分布比; c_0 为内衬纸中乙基香兰素的初始含量; c 为乙基香兰素在盒包内某材料中的含量; f 为换算因子 (内衬纸、商标纸和框架纸的 f 为 1, 烟丝、滤嘴、卷烟纸的 f 为 20/6)。

此外, 将各盒包材料中的分布比相加可得到乙基香兰素在盒包材料中的分布比总值, 以 100% 减去上述分布比总值, 即得到乙基香兰素在环境 (盒包内外空气环境) 中的分布比。

2 结果与分析

2.1 盒包中乙基香兰素的分布比

通过式 (1) 计算得到 H5、H10 盒包中乙基香兰素的分布比, 具体见表 1、表 2。

2.2 分析讨论

2.2.1 乙基香兰素在盒包材料和环境中的迁移分布情况

乙基香兰素在盒包材料和环境中的分布情况如图 2 所示。由图 2 可知, 室温下贮存 10 d, 乙基香兰素几乎 100% 分布在盒包材料中; 随着室温下贮存时间增加 (即迁移模拟温度升高), 部分乙基香兰素开始向环境发生迁移, 且贮存时间越长, 迁移至环境中的乙基香兰素比例越大。

表 1 H5 盒包中乙基香兰素的分布比

Tab.1 Distribution ratio of ethyl vanillin in H5 cigarette packet

材料名称	室温、10 d		40 °C、10 d		50 °C、10 d		60 °C、10 d	
	分布比/%	相对平均偏差/%	分布比/%	相对平均偏差/%	分布比/%	相对平均偏差/%	分布比/%	相对平均偏差/%
内衬纸	26.5	7.8	7.5	1.8	5.0	0.6	2.3	8.5
商标+框架	56.4	1.9	56.2	3.9	40.9	2.9	22.2	7.5
滤嘴	8.3	7.8	9.8	1.5	9.8	4.5	9.2	5.4
卷烟纸	7.2	2.7	3.8	1.2	1.8	1.2	1.0	3.7
烟丝	3.7	4.9	2.8	3.1	1.7	2.9	1.2	5.5
盒包材料	102.1 ^a		80.1		59.3		35.8	
环境	-2.1 ^a		19.9		40.7		61.9	

注: ^a 在误差允许范围内, 其中“102.1%”以 100% 计, “-2.1%”以 0 计。

表 2 H10 盒包中乙基香兰素的分布比

Tab.2 Distribution ratio of ethyl vanillin in H10 cigarette packet

材料名称	室温、10 d		40 °C、10 d		50 °C、10 d		60 °C、10 d	
	分布比/%	相对平均偏差/%	分布比/%	相对平均偏差/%	分布比/%	相对平均偏差/%	分布比/%	相对平均偏差/%
内衬纸	26.9	2.9	7.9	4.5	5.6	0.1	2.4	2.2
商标+框架	53.5	0.6	44.7	4.8	37.9	10.7	24.3	2.5
滤嘴	9.2	4.3	11.2	3.7	12.1	6.7	11.4	2.5
卷烟纸	5.3	6.3	2.3	4.8	1.5	0.2	0.8	0.9
烟丝	4.4	1.9	3.1	7.1	1.9	6.1	1.5	8.9
盒包材料	99.3		69.2		58.9		40.4	
环境	0.7		30.8		41.1		59.6	

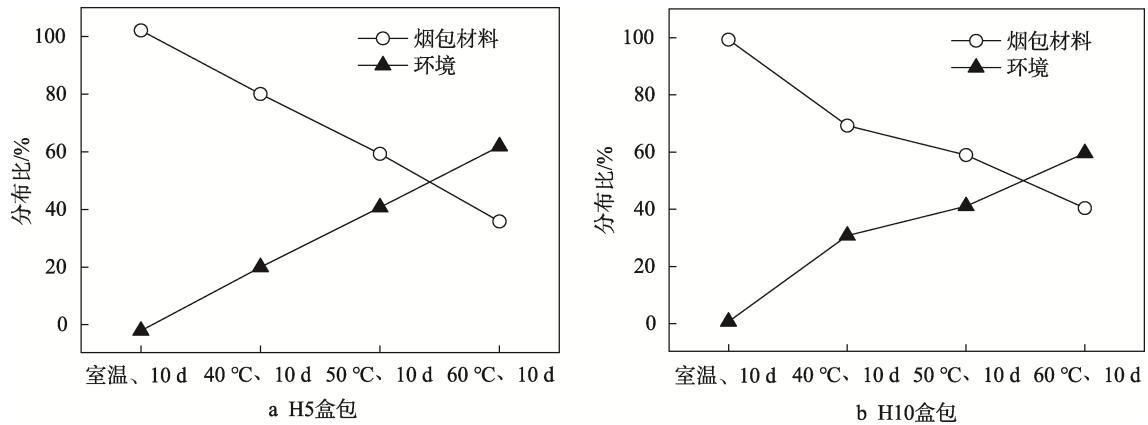


图 2 乙基香兰素在盒包材料和环境中的分布情况
Fig.2 Distribution of ethyl vanillin in materials of cigarette packet and the environment

分析原因, 可能是乙基香兰素先被盒包材料吸附, 然后缓慢脱附进入盒包内空气中, 直至实现固相和气相间的分布平衡。小盒包装并非绝对密封状态, 盒包内空气会透过烟包的 BOPP 膜与盒包外空气发生交换, 导致盒包内的气固平衡不断被破坏, 故盒包材料中吸附的乙基香兰素含量会随着贮存时间的增加而逐渐下降。

2.2.2 乙基香兰素在盒包内不同材料中的迁移分布情况

乙基香兰素在盒包内不同材料中的分布情况如图 3 所示。由图 3 可知, 室温下贮存 10 d, 内衬纸中乙基香兰素的分布比快速下降, 由 100% 降至 26% 左右。迁出的乙基香兰素主要被商标纸和框架纸吸附 (53.5%~56.4%), 少量被滤嘴吸附 (8.3%~9.2%), 其次被卷烟纸吸附 (5.3%~7.2%), 烟丝中吸附的含量最低 (3.7%~4.4%)。随着室温下贮存时间增加 (即迁移模拟温度升高), 内衬纸、商标和框架纸、卷烟纸、烟丝中乙基香兰素的分布比逐渐下降, 而滤嘴中的分布比先缓慢升高, 后缓慢下降, 但整体较稳定, 维持在 8.3%~12.1%。

乙基香兰素在盒包内不同材料中的迁移分布变化可能与材料自身特性以及暴露面积有关。盒包内,

商标纸定量高、表面粗糙且暴露面积最大, 易于吸附乙基香兰素; 内衬纸暴露面积较大但定量较低; 卷烟纸薄且定量低; 烟丝被卷烟纸包覆, 暴露面积最小; 滤嘴部分, 接装纸薄且定量低, 丝束暴露面积等同烟丝, 但丝束结构均匀, 比表面积大, 吸附性好, 因此与纸张材料相比, 滤嘴中吸附的乙基香兰素不易发生脱附。

2.2.3 内衬纸中乙基香兰素初始含量对其在盒包内迁移分布规律的影响

如图 4 所示, 对比分析 H5 和 H10 盒包中, 乙基香兰素在不同材料中分布情况, 可知除商标纸和框架纸外, 乙基香兰素在其他材料中的迁移分布规律无显著差异。由图 4b 可知, 室温下贮存 10 d、30~180 d (即 50°C 模拟迁移 10 d) 或 180 d 以上 (即 60°C 模拟迁移 10 d), H5 和 H10 盒包中乙基香兰素在商标和框架纸中的分布比接近, 但贮存 10~30 d 时 (即 40°C 模拟迁移 10 d), H10 盒包下降更快。综上, 推测室温下短期贮存 (≤ 10 d) 或长期贮存 (> 30 d) 时, 内衬纸中乙基香兰素的初始含量对其在盒包内的迁移分布规律无显著影响, 但在 10~30 d 的贮存阶段, 内衬纸中乙基香兰素初始添加量越高, 其在气固两相间的迁移交换越剧烈。

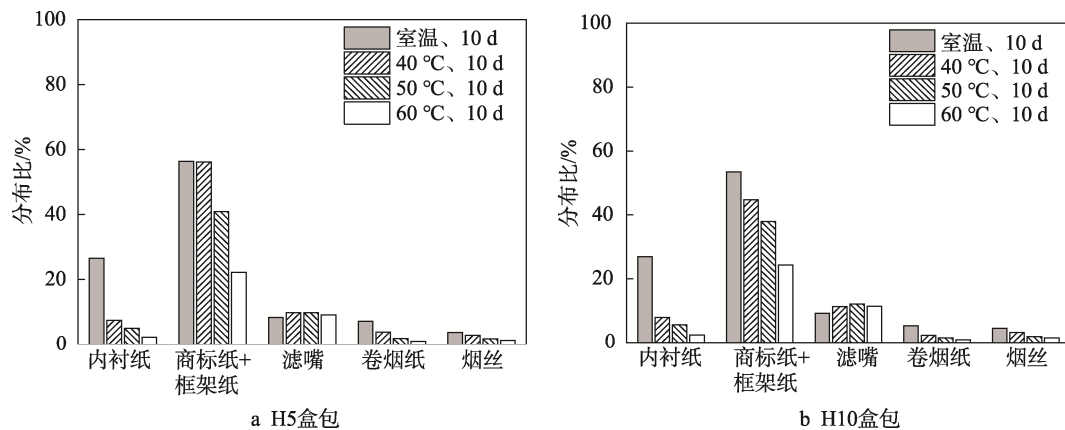


图 3 乙基香兰素在盒包内不同材料中的分布情况
Fig.3 Distribution of ethyl vanillin in different materials of cigarette packet

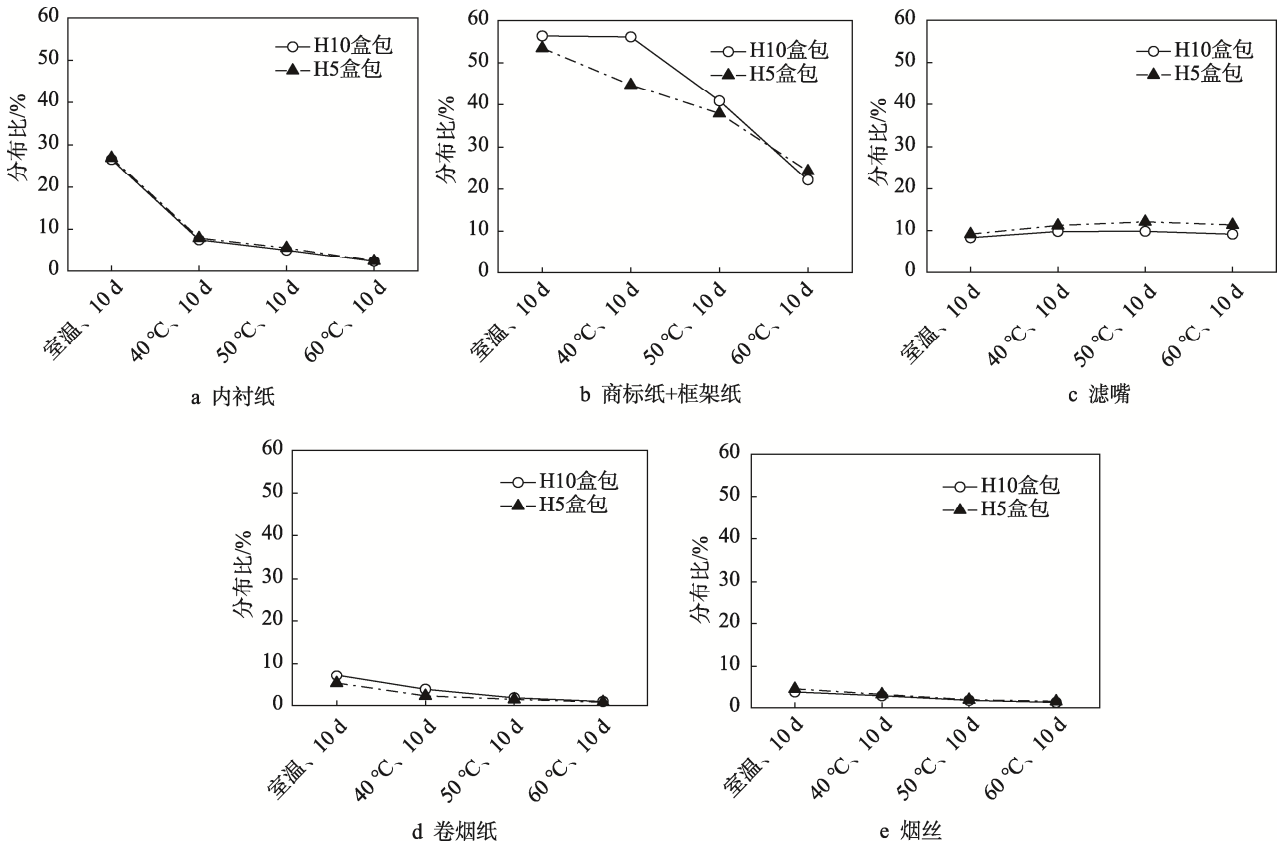


图4 H5和H10盒包内不同材料中乙基香兰素的分布情况
 Fig.4 Distribution of ethyl vanillin in different materials of H5 and H10 cigarette packet

3 结语

本文为探明内衬纸上的加香物质在盒包内的迁移分布,以乙基香兰素为例,将其涂布到内衬纸中并制成盒包卷烟,通过升温加速法模拟小盒室温下长期贮存的情形,跟踪检测分析乙基香兰素在盒包内的迁移分布规律,得出结论如下:

1) 乙基香兰素主要被商标纸和框架纸吸附(53.5%~56.4%),少量被滤嘴吸附(8.3%~9.2%),其次被卷烟纸吸附(5.3%~7.2%),烟丝中吸附的含量最低(3.7%~4.4%)。

2) 乙基香兰素在滤嘴中的分布比较稳定,维持在8.3%~12.1%,但在其他盒包材料中的分布比值随贮存时间增加逐渐降低,乙基香兰素将缓慢脱附进入环境中。

3) 内衬纸中添加的乙基香兰素的初始含量,对乙基香兰素在盒包内其他材料中的分布比无显著影响(商标纸和框架纸除外)。

参考文献:

[1] 艾亦旻. 烟用材料加香方法研究进展[J]. 科技视界, 2021(17): 141-142.

AI Yi-min. Research Progress on Flavoring Methods of Tobacco Materials[J]. Science&Technology Vision, 2021(17): 141-142.

[2] 朱亚峰, 胡军, 唐荣成, 等. 卷烟滤嘴加香研究进展[J]. 中国烟草学报, 2011, 17(6): 104-109.

ZHU Ya-feng, HU Jun, TANG Rong-cheng, et al. Recent Advances in Research and Development in Cigarette Filter Flavoring Technique[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2011, 17(6): 104-109.

[3] 刘珊珊, 李中皓, 赵乐, 等. GC-MS/MS法测定间接包装材料中18种光引发剂向改性聚苯醚模拟物的迁移量[J]. 烟草科技, 2015, 48(12): 33-40.

LIU Shan-shan, LI Zhong-hao, ZHAO Le, et al. Determination of Migration of 18 Photoinitiators in Indirect Packaging Materials to Simulator of Modified Polyphenylene Oxide by GC-MS/MS[J]. Tobacco Science & Technology, 2015, 48(12): 33-40.

[4] 司晓喜, 张蓉, 朱瑞芝, 等. 纸质包装材料中挥发性有机物迁移量的测定[J]. 包装工程, 2016, 37(7): 1-7.

SI Xiao-xi, ZHANG Rong, ZHU Rui-zhi, et al. Determination of Migration of VOCs from Paper Packaging Materials into MPPO[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(7): 1-7.

- [5] 虞桂君, 吴秉宇, 李登科, 等. 一种包装印刷纸中 10 种挥发和半挥发性化合物向 MPPO 迁移量的测定方法: 中国, 113341018B[P]. 2023-04-25.
YU Gui-jun, WU Bing-yu, LI Deng-ke, et al. Method for Measuring Migration Amount of 10 Volatile and Semi-Volatile Compounds in Packaging and Printing Paper to MPPO: China, 113341018B[P]. 2023-04-25.
- [6] 宁振兴, 张珂婕, 杨龙彦, 等. P&T-GC-MS 法测定丝束加香滤棒中特征成分及其转移行为[J]. 包装工程, 2022, 43(1): 158-166.
NING Zhen-xing, ZHANG Ding-jie, YANG Long-yan, et al. Determination of Characteristic Components in Tow Flavored Filter Sticks by P & T-GC-MS and Their Transfer Behavior[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(1): 158-166.
- [7] 吴秉宇, 费婷, 罗辰, 等. 细支卷烟不同加香方式香味成分的转移行为[J]. 烟草科技, 2021, 54(1): 24-31.
WU Bing-yu, FEI Ting, LUO Chen, et al. Smoke Transfer of Aroma Components in Slim Cigarettes Flavored by Different Methods[J]. Tobacco Science & Technology, 2021, 54(1): 24-31.
- [8] 余金恒, 许明忠, 黄锋林, 等. 烟用香精香料物质研究进展[J]. 河南农业科学, 2011, 40(2): 16-18.
YU Jin-heng, XU Ming-zhong, HUANG Feng-lin, et al. Research Progress of Tobacco Flavors and Fragrances[J]. Journal of Henan Agricultural Sciences, 2011, 40(2): 16-18.
- [9] (EU) No 10/2011, COMMISSION REGULATION on Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food[S].
- [10] BS EN 14338:2003, Paper and Board Intended to Come Into Contact with Foodstuffs - Conditions for Determination of Migration from Paper and Board Using Modified Polyphenylene Oxide (MPPO) as a Simulant[S].
- [11] GB 31604.1—2015, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则[S].
- GB 31604.1—2015, National Food Safety Standard--General Principle for the Migration Test of Food Contact Materials and Their Products[S].
- [12] 任呼博, 别振英, 蔚亦沛, 等. HPLC 法同时测定烟用添加剂中的香兰素、乙基香兰素、麦芽酚和乙基麦芽酚[J]. 分析试验室, 2014, 33(8): 950-954.
REN Hu-bo, BIE Zhen-ying, WEI Yi-pei, et al. Simultaneous Determination of Vanillin, ethyl-Vanillin, maltol and Ethylmaltol in Cigarette Additives by High Performance Liquid Chromatography[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014, 33(8): 950-954.
- [13] NI Yong-nian, ZHANG Guo-wen, KOKOT S. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Maltol, Ethyl Maltol, Vanillin and Ethyl Vanillin in Foods by Multivariate Calibration and Artificial Neural Networks[J]. Food Chemistry, 2004(3): 465-473.
- [14] JAGER L S, PERFETTI G A, DIACHENKO G W. Comparison of Headspace-SPME-GC-MS and LC-MS for the Detection and Quantification of Coumarin, Vanillin, and Ethyl Vanillin in Vanilla Extract Products[J]. Food Chemistry, 2007(4): 1701-1709.
- [15] 于航, 黄光莉, 陶里, 等. 气相色谱-质谱法测定烟用香精香料中香兰素和乙基香兰素[J]. 理化检验-化学分册, 2015, 51(5): 668-671.
YU Hang, HUANG Guang-li, TAO Li, et al. GC-MS Determination of Vanillin and Ethyl Vanillin in Tobacco Flavor[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B (Chemical Analysis), 2015, 51(5): 668-671.
- [16] 吴秉宇, 费婷, 罗辰, 等. 固相萃取-气相色谱/质谱联用法测定卷烟主流烟气中的香兰素和乙基香兰素[J]. 分析试验室, 2020, 39(1): 77-81.
WU Bing-yu, FEI Ting, LUO Chen, et al. Determination of Vanillin and Ethyl Vanillin in Mainstream Cigarette Smoke by Solid Phase Extraction-Gas Chromatography/Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2020, 39(1): 77-81.

责任编辑: 曾钰婵