

基于离子排斥色谱法的烟用料液有机酸测定及其分布特征解析

张晓旭¹, 李翔宇², 罗娟敏¹, 连培康³, 姜兴益², 徐达¹,
庞永强², 郭磊^{1*}

(1. 江西中烟工业有限责任公司 技术中心, 江西 南昌 330096; 2. 国家烟草质量监督检验中心, 河南 郑州 450001; 3. 江西中烟工业有限责任公司 原料采购中心, 江西 南昌 330096)

摘要: 针对烟用料液复杂基质中有机酸近洗脱组分存在的分离度低和分析效率差的瓶颈问题, 建立了一种基于离子排斥色谱(IEC)的高效分析方法。对比考察了阴离子交换与离子排斥的分离机制, 结果表明: 利用ICE-AS6柱独特的Donnan排斥与疏水吸附协同效应, 配合七氟丁酸淋洗体系, 可有效克服常规离子色谱中乳酸/乙酸分离度低($R < 1.0$)的缺陷, 实现柠檬酸、苹果酸、乳酸和乙酸的基线分离($R \geq 2.14$); 方法在约0.50~50.0 mg/L范围内线性良好, 检出限为0.13~0.15 mg/L, 定量下限为0.45~0.51 mg/L, 精密度和加标回收率均满足分析要求。基于该方法完成了102种典型烟用料液的化学表征, 研究发现: 样品呈现显著的聚类特征, 高苹果酸型(占比6.9%)、乳酸-乙酸双高型(20.6%)及低酸通用型(72.5%)的分类结果与烟用料液感官功能定位高度吻合。该研究不仅解决了复杂香精基质中有机酸的共流出干扰问题, 也为卷烟调香的品质溯源与精准调控提供了数据支撑。

关键词: 离子排斥色谱法; 烟用料液; 有机酸; 聚类分析

中图分类号: O657.7; TQ657.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)04-0820-09

Detection and Distribution Characteristics Analysis of Organic Acids in Tobacco Flavoring Liquids by Ion-exclusion Chromatography

ZHANG Xiao-xu¹, LI Xiang-yu², LUO Juan-min¹, LIAN Pei-kang³, JIANG Xing-yi², XU Da¹,
PANG Yong-qiang², GUO Lei^{1*}

(1. Technology Center of China Tobacco Jiangxi Industrial Co., Ltd., Nanchang 330096, China; 2. China National Tobacco Quality Supervision and Test Center, Zhengzhou 450001, China; 3. Raw Material Procurement Center of China Tobacco Jiangxi Industrial Co., Ltd., Nanchang 330096, China)

Abstract: To address the critical bottlenecks of low resolution and poor analytical efficiency associated with co-eluting organic acid components in the complex matrix of tobacco flavoring liquids, a high-efficiency analysis method based on ion-exclusion chromatography (IEC) was developed. A comparative investigation into the separation mechanisms of anion exchange and ion exclusion revealed that: By leveraging the unique synergistic effect of Donnan exclusion and hydrophobic adsorption on the ICE-AS6 column, combined with a heptafluorobutyric acid elution system, the method effectively overcame the limitation of low resolution ($R < 1.0$) between lactic and acetic acids inherent to conventional ion chromatography, achieving baseline separation ($R \geq 2.14$) for citric acid, malic acid, lactic acid, and acetic acid. The method exhibited good linearity within the range of 0.50–50.0 mg/L, with limits of detection (LOD) of 0.13–0.15 mg/L and limits of quantification (LOQ) of 0.45–0.51 mg/L, while precision and spike recovery rates fully met analytical requirements. Chemometric analysis of 102 typical tobacco flavoring liquid samples revealed significant clustering characteristics, classifying samples into a high-malic-acid type (6.9%), a high-lactic/acetic-acid type (20.6%), and a low-acid universal type (72.5%), which correlated highly with the sensory functional positioning of the tobacco flavoring liquids. This study not only resolves the co-elution interference of organic acids

收稿日期: 2025-12-17; 修回日期: 2026-01-18

基金项目: 江西中烟工业有限责任公司科技项目(赣烟工科计2021-04)

* 通讯作者: 郭磊, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 烟草化学, E-mail: recallerman@163.com

网络首发日期: 2026-02-04

in complex tobacco flavoring liquids matrices but also provides data support for quality traceability and precise control in cigarette flavoring processes.

Key words: ion-exclusion chromatography; tobacco flavoring liquids; organic acids; cluster analysis

烟用料液的丰富性和有效性是卷烟增香提质的基石,也是提升与协调中式低焦油卷烟抽吸品质,形成中式卷烟特征香型/香韵的关键^[1-2]。有机酸在烟用料液中的精准调控可从多维度优化烟品质:通过酸碱中和机制调控烟pH值,平衡烟碱比例以降低游离烟碱带来的刺激性;作为特征香气前体参与酯化反应,生成风味酯类,通过挥发性酯类的释放构建多层次香气;以酸香特质调和甜韵与刺激感,借味觉协同效应优化香气层次,如乙酸赋予烟明快的果香透发性,乳酸通过奶香调性增强烟绵柔质感,而柠檬酸与苹果酸的复配体系则通过协同作用强化酸爽清甜的复合口感^[3-5]。另外,柠檬酸、苹果酸等非挥发性有机酸在燃烧过程中持续释放,其酸碱缓冲功能对降低烟干燥感、延长余味绵长性具有显著作用^[6-7]。

目前,烟用香精香料中有机酸的检测以气相色谱法(GC)和高效液相色谱法(HPLC)为主^[6-9]。其中,GC需通过衍生化处理转化目标物,不仅增加了操作步骤的复杂性,还可能因衍生反应不完全或产物损失影响检测准确性;而HPLC对乳酸、乙酸等结构相似的有机酸的分离效率有限,难以实现快速、精准的同步定量。相比之下,离子排斥色谱法(IEC)凭借其基于Donnan排斥与分配作用的独特分离机制,在低分子量有机酸的同步检测中具有显著优势^[10-17]:无需衍生化处理即可直接进样,大幅简化了前处理流程,减少了操作误差;对结构相近的有机酸(如乳酸与乙酸)的分离度更高,能有效解决HPLC的分离瓶颈;对烟用香精香料中常见的糖类、醇类等复杂基质的耐受性更强,可在单一分析流程中实现多种有机酸的高效分离与定量。李明雷等^[18]采用离子色谱法分析了烟用香料有机酸,但AS11-HC色谱柱对乳酸/乙酸的分离度不足,难以满足复杂料液体系的检测需求。IEC技术在烟草领域的应用研究仍较为匮乏,其在高异构体有机酸分离中的技术潜力亟待发掘。

本研究通过系统优化色谱柱等关键参数,建立了适用于烟用料液中有机酸检测的离子排斥色谱分析方法。鉴于烟用料液基质的特殊性,本研究选取烟草行业应用广泛^[19]、分别代表强亲水性阴离子交换分离机理的Dionex IonPac AS11-HC、AS19色谱柱,以及代表Donnan排斥/吸附分离机理的Dionex IonPac ICE-AS6色谱柱进行对比研究,旨在阐明不同分离机理在破解有机酸近共洗脱组分分离难题上的差异,进而实现柠檬酸、苹果酸、乳酸及乙酸4种特征性功能有机酸的高效基线分离与高精度定量分析。依托该方法建立的分析体系,系统解析了102种典型烟用料液样品的有机酸分布特征,并初步探讨了其含量与功能的相关关系。研究成果为烟用料液品质控制提供了标准化检测方案,也为卷烟加香工艺的科学应用提供了数据支撑。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

ICS6000型离子色谱仪(美国赛默飞公司); Milli-Q超纯水系列(美国密理博公司); JOANLAB VM-800多管旋涡混合器; 赛多利斯CP225D电子天平(精确至0.01 mg)。OnGuard II RP 1cc萃取小柱(美国赛默飞公司); 50 mL离心管。柠檬酸、苹果酸、乳酸、乙酸标准品(美国Sigma公司); 甲醇(德国默克公司)。102种烟用料液均为市售。所有样品存放条件:温度(4.0±0.5) °C、相对湿度(85%±2%)。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理

称取0.5 g样品,置入50 mL离心管中,加入50 mL超纯水,涡旋振荡10 min;分别用10 mL甲醇和超纯水活化OnGuard II RP小柱;涡旋振荡后的试液,过OnGuard II RP小柱,以0.45 μm水相滤膜过滤到色谱瓶中作为待测液。样品中各有机酸的含量 $X(\text{mg/g})$ 按公式(1)计算:

$$X = \frac{C \times V}{m} \quad (1)$$

式中, C 为由标准曲线计算得到的待测液中目标有机酸的质量浓度(mg/L); V 为提取加入超纯水的体积

(0.05 L); m 为样品称样量(g)。

1.2.2 色谱条件优化

本实验对比考察了阴离子交换与离子排斥两种分离模式, 具体色谱条件设置如下:

1.2.2.1 阴离子交换色谱条件(AS11-HC与AS19) 通用条件: 采用ARDS 600阴离子抑制器(自循环模式); 柱温30 °C; 进样体积25 μ L; KOH淋洗液; 检测器为电导检测器。

(1)AS11-HC柱: 使用Dionex IonPac AS11-HC(250 mm \times 4 mm)及对应保护柱; 流速1.2 mL/min; 淋洗梯度程序: 0~9 min, 1 mmol/L; 9~17 min, 1~13 mmol/L; 17~27 min, 13 mmol/L; 27~29 min, 13~45 mmol/L; 29~32 min, 45 mmol/L; 32~40 min, 1 mmol/L。

(2)AS19柱: 使用Dionex IonPac AS19(250 mm \times 4 mm)及对应保护柱; 流速1.0 mL/min; 淋洗梯度程序: 0~15 min, 2 mmol/L; 15~30 min, 2~40 mmol/L; 30~40 min, 40 mmol/L。

1.2.2.2 离子排斥色谱条件(ICE-AS6) 色谱柱: Dionex IonPac ICE-AS6(250 mm \times 9 mm); 柱温19 °C; 抑制器: AMMS ICE300(外接化学再生模式, 再生液为5 mmol/L四丁基氢氧化铵溶液, 流速1.0 mL/min); 淋洗液: 0.4 mmol/L七氟丁酸溶液(等度洗脱); 流速1.0 mL/min; 进样体积50 μ L。

1.2.3 方法学考察

分别准确称取柠檬酸、苹果酸、乳酸、乙酸标准品各50 mg, 用超纯水溶解并定容至1 L, 配制混合标准母液。对混合标准母液进行梯度稀释, 考虑到有机酸分布可能差异较大, 各有机酸的浓度范围设定在0.3~50 mg/L, 包括0.3、1、2、5、10、20、50 mg/L。

1.3 统计分析

实验数据采用Microsoft Excel软件进行基础统计整理, 利用Python对样品进行K-means聚类分析。采用单因素方差分析(One-way ANOVA)考察不同聚类簇间有机酸含量的整体差异, 并使用最小显著差异法(LSD)进行事后多重比较(Post-hoc test), 以 $p < 0.05$ 作为差异具有统计学意义的判断标准。

2 结果与讨论

2.1 分析方法优化

2.1.1 排斥柱方法优化

本研究采用离子排斥色谱法分析有机酸, 该方法基于Donnan排斥效应进行分离。在该过程中, 电离度较高的强电解质由于受到排斥效应, 迅速通过色谱柱而不被保留, 而弱酸等弱电解质则会被保留, 从而实现有效分离^[20]。由于这种特性, 离子排斥色谱法尤其适用于复杂基质(如香精和香料)中有机酸的分析, 可以有效排除强电解质的干扰, 提供较高的灵敏度。此外, 该方法对样品的前处理要求较为简单, 通常仅需进行稀释和过滤。其等度洗脱模式的使用简化了操作过程, 能够同时高效分离多种有机酸。本研究采用ICE-AS6离子色谱排斥柱, 该色谱柱依据有机酸的 pK_a 值、分子量和疏水性差异进行分离, 能够有效区分性质相近的有机酸, 并提供对称的色谱峰。

对流速、柱温和淋洗液浓度等参数进行优化。在该色谱体系下, 所有目标化合物可在20 min内实现基线分离。不同的优化条件对保留时间和分离度有不同的影响, 优化效果及最佳条件如图1和表1所示。考察了流速(0.5、1.0、1.5 mL/min)的影响, 结果显示, 1.5 mL/min时传质阻力增大, 分离度明显下降; 而0.5 mL/min时纵向扩散效应显著, 导致分析效率过低。最终, 确认1.0 mL/min为兼顾20 min内高效分离与最佳峰形的平衡点, 验证了色谱柱推荐流速(1.0 mL/min)在本体系中的适用性。同时, 实验考察了柱温(16、19、22 °C)的影响, 相比于常规室温可能导致的洗脱顺序改变, 低温环境有利于离子排斥色谱的放热吸附特性, 可显著增强弱酸的保留差异, 从而大幅改善乳酸与乙酸的分离度。综合考虑峰形对称性与柱效, 最终确定19 °C为最佳柱温。实验发现, 淋洗液浓度为0.4 mmol/L时, 峰形最佳, 且所有目标分析物都能完全检出, 而淋洗液为0.2 mmol/L时乳酸峰受到干扰, 0.8 mmol/L时噪声较高, 影响检出效果, 因此选定淋洗液浓度为0.4 mmol/L。

2.1.2 色谱柱分离效果对比

使用标准样品, 分别采用AS11-HC阴离子交换柱、AS-19阴离子交换柱及ICE-AS6离子排斥柱对柠檬酸、苹果酸、乳酸和乙酸的分离性能进行比较。其中AS11-HC以及AS-19阴离子交换柱采用KOH

梯度淋洗模式, ICE-AS6离子排斥柱采用七氟丁酸等度淋洗模式。将色谱柱在各自确定的优化条件下进行分析, 所得标准样品的色谱图如图2所示。相比之下, 排斥柱ICE-AS6柱在低pH值等度条件下, 成功实现了上述4种有机酸的基线分离(所有分析物间 $R \geq 1.5$)。其分离机制主要是离子排斥效应与疏水相互作用的协同: 分子量最大的柠檬酸由于在流动相pH值下的电离度最高, 受到的离子排斥效应最强, 最先洗脱; 苹果酸因具有更多羧基, 与固定相间的氢键作用增强, 从而可与柠檬酸实现有效分离; 乳酸和乙酸则通过疏水作用差异获得分离。值得注意的是, 流动相七氟丁酸通过离子对效应抑制了羧酸的次级电离, 从而显著改善了峰形。其中分离难度最大的柠檬酸与苹果酸的分度仍达到2.19, 完全满足定量分析要求。

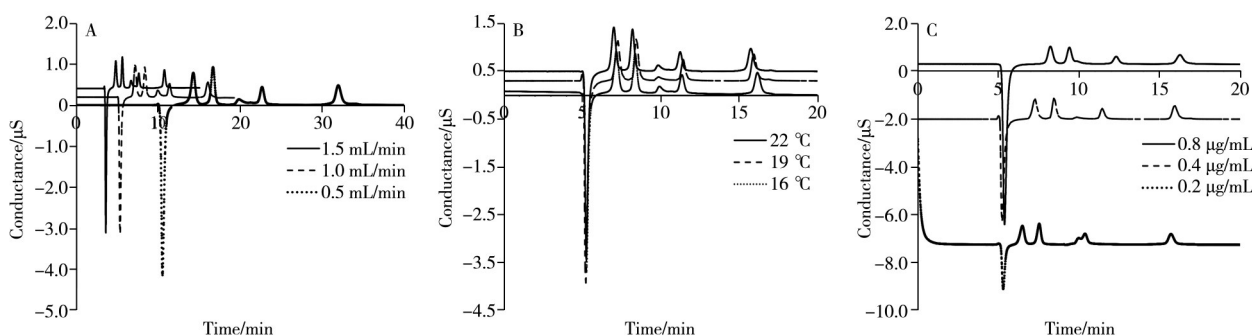


图1 离子排斥色谱方法优化参数色谱图对比

Fig. 1 Comparison of chromatograms for the optimization of ion-exclusion chromatographic parameters

A. flow rate; B. detector temperature; C. eluent concentration

表1 离子排斥色谱方法优化参数及效果

Table 1 Parameters and effects for ion exclusion chromatography optimization

Optimization parameter	Scouting range	Selection criteria/Optimal condition
Flow rate/($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.5、1.0、1.5	1.0 mL/min时, 分析时间适中, 峰形较好; 1.5 mL/min时, 柠檬酸和苹果酸可能干扰
Detector temperature/ $^{\circ}\text{C}$	16、19、22	19 $^{\circ}\text{C}$ 为最佳, 温度适中且峰形良好
Eluent concentration/($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.2、0.4、0.8	0.4 mmol/L时, 峰形最佳且分析物完全检出

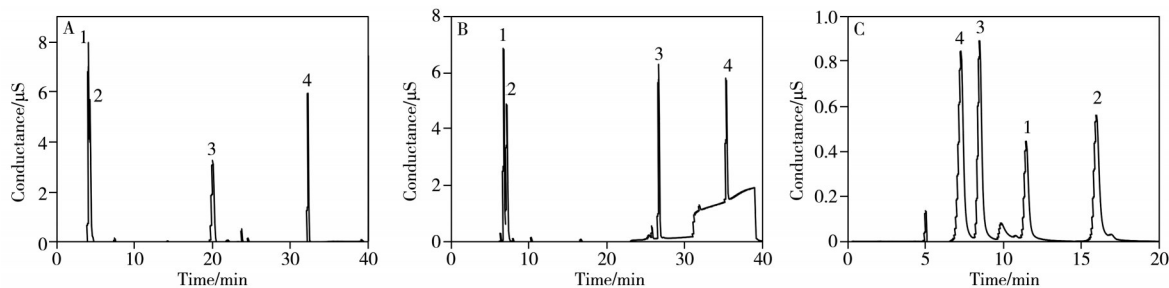


图2 标准样品在AS11-HC离子交换柱(A)、AS-19离子交换柱(B)、ICE-AS6离子排斥柱(C)上的分离效果对比

Fig. 2 Separation performance comparison of standard samples on AS11-HC ion-exchange column(A), AS-19 ion-exchange column(B), ICE-AS6 ion-exclusion column(C)

1. lactic acid, 2. acetic acid, 3. malic acid, 4. citric acid

为进一步评估各色谱柱在实际复杂样品分析中的适用性, 选取具有代表性的烟用液进行测试, 如图3所示。AS11-HC柱(图3A)和AS-19柱(图3B)在实际样品分析中重现了其在标准溶液测试中表现出的分离缺陷: 虽然苹果酸与柠檬酸的峰形保持尚可, 但乳酸与乙酸的分离度分别进一步下降至1.43(AS11-HC)和0.94(AS-19), 低于基线分离的要求。这种分离度的衰减现象, 可能与香精样品复杂基质中某些共存成分引起的色谱峰展宽效应有关。与此形成对比的是, ICE-AS6柱在实际烟用液样品分析中展现了良好的分离稳定性, 各目标分析物的保留时间与标准溶液相比偏差微小, 其中最邻近的柠檬酸与苹果酸之间的分离度仍保持在2.14的高水平(图3C)。使用ICE-AS6柱对4种不同配方的烟用液进行验证实验(图4), 结果显示4种目标有机酸的分离度均大于1.5, 且色谱峰的对称因子符合定量要求。这充分证实了ICE-AS6柱凭借其在低pH值条件下的离子对-排斥协同分离机制, 能够有效克服传统阴离子交换色谱柱在分离乳酸和乙酸时所面临的瓶颈问题。

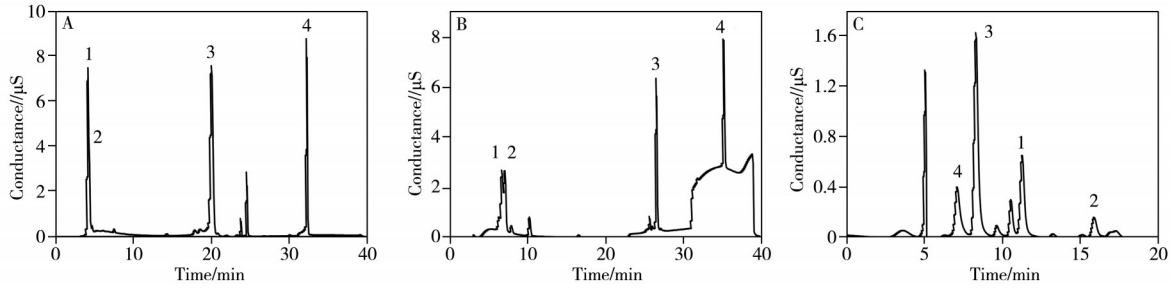


图3 样品在AS11-HC离子交换柱(A)、AS-19离子交换柱(B)、ICE-AS6离子排斥柱(C)上的色谱图对比
Fig. 3 Chromatographic comparison of samples on AS11-HC ion-exchange column(A), AS-19 ion-exchange column(B), ICE-AS6 ion-exclusion column(C)

1. lactic acid, 2. acetic acid, 3. malic acid, 4. citric acid

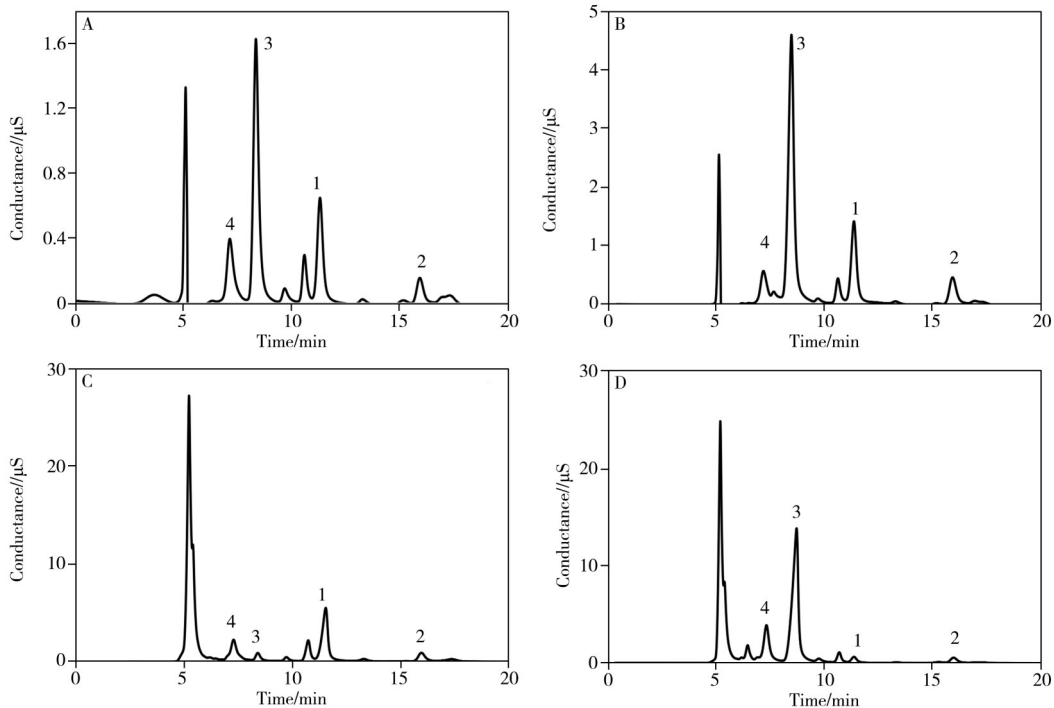


图4 4种(A~D)烟用料液样品的离子排斥色谱图

Fig. 4 Ion exclusion chromatography analysis of four different tobacco flavoring liquid samples (A~D)

1. lactic acid, 2. acetic acid, 3. malic acid, 4. citric acid

基于上述实验结果,本研究最终确立以ICE-AS6离子排斥色谱柱为核心的烟用香精有机酸分析方法。该方法不仅成功实现了4种目标有机酸的基线分离($R \geq 1.5$),更具备显著的快速检测优势,单个样品分析时间仅需约20 min,相比常规阴离子交换色谱方法(通常需要30~40 min),分析效率提升达30%以上。这种基于离子排斥原理的分离策略为复杂基质样品中有机酸的同时测定提供了一条有效的技术路径。

2.2 方法学验证

为系统评估所建分析方法的可靠性,对其线性范围、灵敏度、准确度以及精密度指标进行了全面评估。

2.2.1 线性范围及灵敏度

以超纯水为溶剂,配制含有柠檬酸、苹果酸、乳酸、乙酸根离子的系列(0.3、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 mg/L)混合标准溶液。在优化色谱条件下进行分析,以目标物的峰面积(y)对其质量浓度(x , mg/L)进行线性回归。在优化的等度洗脱条件下,各组分在各自质量浓度范围内均呈现良好的线性关系,其相关系数(r^2)均达0.999以上(表2)。结果显示该方法具有较宽的线性动态范围和优异的定量准确性。

以信噪比(S/N)=3对应的浓度为方法的检出限(LOD),以 $S/N=10$ 对应的浓度为定量下限(LOQ)。结果表明,柠檬酸的LOD和LOQ分别为0.15 mg/L和0.51 mg/L,苹果酸为0.15 mg/L和0.50 mg/L,乳酸为0.14 mg/L和0.47 mg/L,乙酸为0.13 mg/L和0.45 mg/L。因此,线性范围最终修正为定量下限到最高浓度的标准溶液浓度(表2)。较低的LOD和LOQ值表明该方法具备检测痕量水平有机酸的高灵敏度,能够满足烟用香精样品的实际检测需求。

表2 线性关系、检出限及定量下限

Table 2 Linearity relationships, limits of detection and limits of quantification

Organic acid	Linear range/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Linear equation	r^2	LOD/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Citric acid(柠檬酸)	0.51~50.0	$y=0.0578x-2\times 10^{-5}$	0.9999	0.15	0.51
Malic acid(苹果酸)	0.50~50.0	$y=0.0465x+4\times 10^{-5}$	0.9998	0.15	0.50
Lactic acid(乳酸)	0.47~50.0	$y=0.0234x-3\times 10^{-5}$	0.9998	0.14	0.47
Acetic acid(乙酸)	0.45~50.0	$y=0.0395x-3\times 10^{-6}$	0.9997	0.13	0.45

2.2.2 回收率和精密度

2.2.2.1 回收率实验 本研究采用加标回收法测定回收率。取一份已知各有机酸含量的香精样品,经本方法前处理后,分别精确加入低、中、高3个浓度水平(2.0、5.0、10.0 mg/L)的混合标准品溶液,每个浓度水平平行测定3次。通过比较测定值与理论值(原含量加加标量),计算各浓度下的回收率及其相对标准偏差(RSD),结果见表3。实验数据显示,4种目标有机酸在不同加标浓度下的回收率为91.6%~106%,RSD为0.88%~4.2%,表明所建方法具有令人满意的准确性和可靠性。

表3 方法的回收率及相对标准偏差

Table 3 Recoveries and RSDs of the method

Organic acid	Original/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Added/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Found/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery/%	RSD/%
Citric acid(柠檬酸)	13.41	2.0	15.28	93.5	3.5
		5.0	18.10	93.8	2.7
		10.0	23.44	100	1.6
Malic acid(苹果酸)	25.10	2.0	27.17	104	2.4
		5.0	30.07	99.4	3.0
		10.0	36.51	95.5	4.0
Lactic acid(乳酸)	8.66	2.0	10.56	95.0	0.88
		5.0	13.7	101	1.4
		10.0	18.82	102	2.8
Acetic acid(乙酸)	2.31	2.0	4.14	91.6	4.2
		5.0	7.19	97.7	2.1
		10.0	12.90	106	3.8

2.2.2.2 精密度实验 分别考察了方法的日内精密度和日间精密度。按照建立的方法对同一均质香精样品进行处理后,在一天内连续进样8次测定考察日内精密度,在不同日期重复上述操作考察日间精密度,并采用外标法进行定量。4种有机酸的日内RSD为0.96%~3.1%,日间RSD为1.7%~5.1%。结果表明本文所建方法具有优良的重现性,能够为烟用液有机酸的定量分析提供可靠的结果。

通过对方法学各项参数的验证,本研究所建立的基于ICE-AS6色谱柱的离子排斥色谱法在准确度、精密度、线性范围及灵敏度等方面均表现出色,完全满足对烟用香精中4种特征有机酸进行准确定量分析的要求,为烟草复杂基质中有机酸的可靠测定提供了坚实的方法学基础。

2.3 样品普查及特征分析

2.3.1 烟用液有机酸描述性统计结果

采用本方法对102种烟用液有机酸含量进行系统检测与分析(表4)。数据显示,苹果酸的含量最高(均值4.352 mg/g),其次是柠檬酸(1.555 mg/g)和乳酸(1.544 mg/g),乙酸含量最低(0.546 1 mg/g)。4种有机酸的检出率均较高,其中乙酸达100%,苹果酸为98.0%,柠檬酸为97.1%,乳酸最低为95.1%。从含量分布范围来看,苹果酸的跨度最大(0~55.14 mg/g),其次是柠檬酸(0~30.84 mg/g)和乳酸(0~29.65 mg/g),而乙酸虽全部检出但其含量范围最窄(0.05~3.70 mg/g)。值得注意的是,苹果酸和柠檬酸的最大检测值显著高于其他酸类(分别为55.14 mg/g和30.84 mg/g),而乳酸和乙酸的极值相对较低(29.65 mg/g和3.70 mg/g)。上述结果表明,所检测烟用液样品中有机酸浓度存在显著差异,其

中苹果酸和柠檬酸的分布范围尤为宽泛。

表4 102种烟用料液样品中有机酸浓度的描述性统计分析结果

Table 4 Descriptive statistical analysis results of organic acid concentrations in 102 tobacco flavoring liquid samples

Organic acid	Detection rate/%	Average/(mg·g ⁻¹)	Standard deviation/(mg·g ⁻¹)	Content range/(mg·g ⁻¹)
Citric acid(柠檬酸)	97.1	1.555	4.022	0~30.84
Malic acid(苹果酸)	98.0	4.352	9.102	0~55.14
Lactic acid(乳酸)	95.1	1.544	3.919	0~29.65
Acetic acid(乙酸)	100	0.546 1	0.701 7	0.05~3.70

2.3.2 烟用料液中有机酸的含量分布特征

苹果酸在样本中呈现显著的右偏分布特征：82%的样本含量不超过5 mg/g，但同时存在8个样本含量超过20 mg/g，最高值达55.14 mg/g。柠檬酸的平均含量较低(1.555 mg/g)，但其含量跨度大，分布在0~30.84 mg/g之间，且有15%的样本含量超过均值的3倍(>4.68 mg/g)，呈现显著且相对连续的右偏分布，与苹果酸的极端离散分布特征形成对比。相比之下，乳酸和乙酸的分布较为集中：93%的乳酸样本含量≤5 mg/g，98%的乙酸样本含量≤2 mg/g，两者含量分布形态与对数正态模型具有较高拟合度，表明其在烟用料液中的含量分布较为均衡。进一步溯源分析发现，苹果酸和柠檬酸的极端高值样本可能来源于某些苹果酸含量较高的特定原料，如白肋烟^[21]或水果类提取物^[22]。例如，某柠檬酸含量高达30.84 mg/g、苹果酸含量为55.14 mg/g的料液样品，其供应商标注配方中含有苹果提取物和杏提取物；另一苹果酸含量达30.82 mg/g的样品，则标注含有白肋烟提取物。

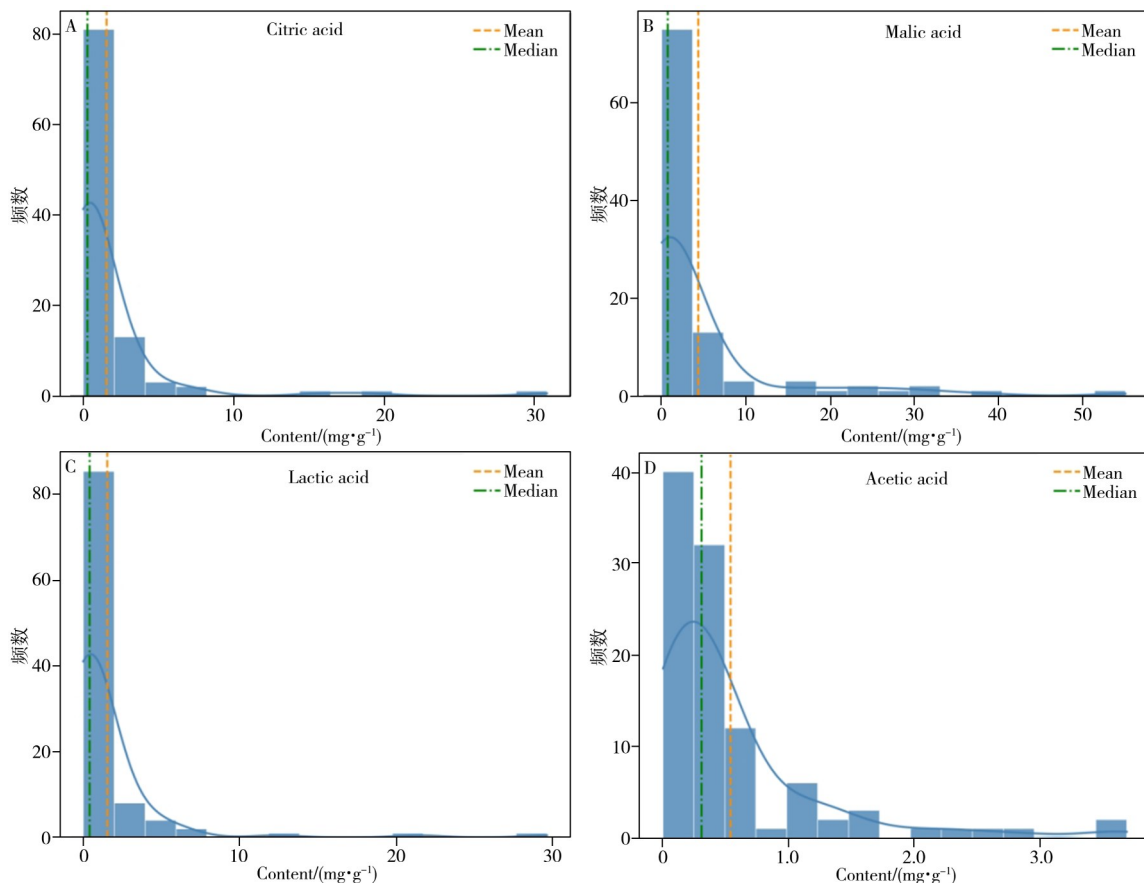


图5 102种烟用料液中4种有机酸的含量分布图

Fig. 5 Variation in the content of four organic acids across 102 tobacco flavoring liquids

2.4 聚类分析

聚类分析能够根据化学成分的差异实现对不同样品的分类，较全面地反映样品之间的相似程度^[23]。本研究采用K-means聚类算法对102个烟用料液样品进行分组，为确定最佳聚类数，比较了K值设置为3与4时的聚类结果(其轮廓系数分别为0.52和0.48)，发现K值为3时结构的内部一致性更高且更具成分解释性。因此，最终确定聚类数(K)为3，各簇的详细特征如表5所示。单因素方差分析结果表明，

3类样品在4种有机酸含量上存在显著差异($p < 0.01$): Cluster 1以苹果酸含量异常高为主要特征(均值23.99 mg/g, 最高达55.14 mg/g), 经LSD事后多重比较, 其苹果酸含量显著高于Cluster 0和Cluster 2 ($p < 0.01$)。此类样品通常关联于果香强化型配方, 如添加了浓缩果汁或白肋烟提取物; Cluster 2表现为乳酸和乙酸协同高表达(均值分别为3.2 mg/g和1.5 mg/g), 显著高于低酸通用型样品($p < 0.01$); Cluster 0中4种有机酸含量普遍较低(柠檬酸 < 3 mg/g, 苹果酸 < 5 mg/g), 是市售料液的主体类型, 主要发挥基础调香与平衡烟气的作用。聚类结果提示, 烟用料液的有机酸组成与其主要成分以及功能之间存在较强关联。

表5 聚类分析有机酸及配方特征

Table 5 Cluster analysis of organic acids and formulation characteristics

Cluster No.	Sample proportion/%	Characteristics of key organic acids/(mg·g ⁻¹)	Sensory positioning(Technical instructions provided by suppliers)
Cluster 0	72.5	四酸含量均低(柠檬酸 < 3 , 苹果酸 < 5 , 乳酸 < 2 , 乙酸 < 1)	蜂蜜底料、咖啡提取物、云烟提取物; 维持烟香平衡
Cluster 1	6.9	苹果酸高(均值23.99, 最高55.14)	苹果提取物、李子汁浓缩提取物; 提升果香透发性、赋予酸爽口感
Cluster 2	20.6	乳酸与乙酸双高(均值乳酸=3.2, 乙酸=1.5)	橄榄提取物、甘草精制物; 发酵香韵增强、降低刺激

3 结论

本研究建立了离子排斥色谱测定烟用料液中4种有机酸含量的方法, 并针对102种样品进行了普查分析。结果表明: 基于离子排斥色谱法建立的烟用料液有机酸检测方法, 通过优化色谱柱与淋洗体系, 可实现柠檬酸、苹果酸、乳酸及乙酸的基线分离($R \geq 1.5$), 方法灵敏度高、精密度优, 较传统方法分析效率提升30%以上, 为复杂基质中有机酸同步检测提供了新方案。102种样品中有机酸分布特征显著, 苹果酸含量最高(均值4.352 mg/g)且含量跨度最大(0~55.14 mg/g), 柠檬酸(1.555 mg/g)、乳酸(1.544 mg/g)次之, 乙酸(0.546 1 mg/g)分布最窄。通过聚类分析发现烟用料液的有机酸含量和主要成分以及功能相关, 高苹果酸型、乳酸-乙酸双高型及低酸通用型分别对应果香强化、发酵调节和基础调香需求, 为烟用料液的精准应用与质量控制提供了理论依据。研究结果可为烟用料液的标准化生产、功能导向型配方设计及卷烟感官品质提升提供技术支撑。

参考文献:

- [1] Gao H Y, Liu X M, Gao L, Guo Q, Lei S, Zheng X T. *Flavour Fragr. Cosmet.* (高海有, 刘秀明, 高莉, 郭青, 雷声, 郑新涛. 香料香精化妆品), **2019**, (2): 70-73, 69.
- [2] Zong Y L. *Report on the Development of Tobacco Science and Technology Discipline* (2009-2010). Beijing: China Science and Technology Press (宗永立. 2009-2010烟草科学与技术学科发展报告. 北京: 中国科学技术出版社), **2010**: 130-138.
- [3] Fan W, Zhang Q D, Liu J H, Shi Q Z, Mao J, Xi H, Ji L B, Xia Q, Cai X H, Zong Y L, Xu J, Chai G B. *Tob. Sci. Technol.* (范武, 张启东, 刘俊辉, 史清照, 毛健, 席辉, 姬凌波, 夏倩, 蔡兴华, 宗永立, 徐建, 柴国璧. 烟草科技), **2020**, 53(1): 65-73.
- [4] Lai Y H, Wang J X. *J. Instrum. Anal.* (赖燕华, 汪军霞. 分析测试学报), **2015**, 34(6): 696-700.
- [5] Piao Y G, Zhang J B, Cui C Z, Liu Y J, Li H L, Li R L, Zhang J S. *Food Mach.* (朴永革, 张贾宝, 崔成哲, 刘友杰, 李河霖, 李瑞丽, 张峻松. 食品与机械), **2022**, 38(2): 32-39.
- [6] Shen J C, Xian K F. *Tob. Sci. Technol.* (申进朝, 洗可法. 烟草科技), **2003**, 36(8): 29-32.
- [7] Wu J Z, Yang W W, Zheng W, Wang J, Kuang L P. *Shandong Chem. Ind.* (吴进芝, 杨文武, 郑伟, 王晶, 况利平. 山东化工), **2023**, 52(15): 110-112.
- [8] Tang X D, Su Y, Zhang L N, Chen X S, Jiang J L, Zhu S X, Yang J. *Tob. Sci. Technol.* (汤晓东, 苏燕, 张丽娜, 陈晓水, 蒋佳磊, 朱书秀, 杨君. 烟草科技), **2021**, 54(4): 49-56.
- [9] Wang B, Yu J J, Cai J L, Guo J Z, Zou X M, Li X L, Cui H P, Zhang X B, Liu S F, Xie S P, Wu J J. *Tob. Sci. Technol.* (王冰, 余晶晶, 蔡君兰, 郭吉兆, 邹西梅, 李小兰, 崔华鹏, 张晓兵, 刘绍峰, 谢顺萍, 吴晶晶. 烟草科技), **2020**, 53(11): 49-58.
- [10] Fu Y Q, Gao Z, Li S, Xu Q, Zhang K, Huang H. *Food Ferment. Ind.* (付永前, 高振, 李霜, 徐晴, 张昆, 黄和. 食品与发酵工业), **2009**, 35(1): 131-134.
- [11] Pan G W, Zhao Z Y, Hu Z Y, Ye M L. *Chin. J. Chromatogr.* (潘广文, 赵增运, 胡忠阳, 叶明立. 色谱), **2010**, 28(7): 712-715.

- [12] Wang P, Zhou R. *Chin. J. Chromatogr.* (王平, 周荣. 色谱), **2006**, 24(3): 239-242.
- [13] Chinnici F, Spinabelli U, Amati A. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, **2002**, 25(16): 2551-2560.
- [14] Lin X J, Wei W, He Z G, Lin X Z. *Chin. J. Chromatogr.* (林晓婕, 魏巍, 何志刚, 林晓姿. 色谱), **2014**, 32(3): 304-308.
- [15] Yang H Y, Fa Y. *Chem. Anal. Meterage* (杨海燕, 法芸. 化学分析计量), **2014**, 23(S1): 13-15.
- [16] Zhou J K, Li L H, Yue Q, Zhang Q L. *China Brew.* (周建科, 李路华, 岳强, 张前莉. 中国酿造), **2005**, 24(12): 53-55.
- [17] Li L H, Zhou J K, Li Y C, Fang X F. *J. Hebei Univ.: Nat. Sci. Ed.* (李路华, 周建科, 李耀辰, 方晓峰. 河北大学学报: 自然科学版), **2009**, 29(1): 61-64.
- [18] Li M L, Xi H, Fu Y J, Liu Y, Li P, Piao Y G, Sun S H, Zhang J X, Li H L. *Tob. Sci. Technol.* (李明雷, 席辉, 付英杰, 刘雨, 李鹏, 朴永革, 孙世豪, 张建勋, 李河霖. 烟草科技), **2022**, 55(6): 42-50.
- [19] Wang D X, Zheng X J. *Chin. Tob. Sci.* (王东翔, 郑秀瑾. 中国烟草科学), **2021**, 42(1): 98-102.
- [20] Yuan X Y, Wu W, Yu H. *Life Sci. Instrum.* (原小寓, 吴伟, 于泓. 生命科学仪器), **2005**, 3(3): 5.
- [21] Jiang C Q, Geng Y Q, Wang L, Liao Z, Hu S Y, Li Z, Chen Y K. *J. Yunnan Univ.: Nat. Sci. Ed.* (蒋次清, 耿永勤, 王岚, 廖臻, 胡守毅, 李忠, 陈永宽. 云南大学学报: 自然科学版), **2010**, 32(S1): 1-7.
- [22] Liu Y L, Che F, Wang H, Chen B H, Chen N L. *J. Northwest For. Univ.* (刘玉莲, 车飞, 王海, 陈佰鸿, 陈年来. 西北林学院学报), **2016**, 31(6): 236-242.
- [23] Wang Y, Wang B X, Wu Y, Zeng X Y, Xu J C, Hou Y. *Tob. Sci. Technol.* (王玉, 王保兴, 武怡, 曾晓鹰, 徐济仓, 侯英. 烟草科技), **2007**, 40(2): 48-52.

(责任编辑: 盛文彦)