

基质溶剂校正结合高温离子源 GC-MS/MS 同时分析烟气中 16 种多环芳烃

窦思颖^{1,2}, 张 华², 刘 琪², 沈海峰^{1,2}, 张 媛²,
朱怀远², 廖惠云², 姚 忠¹

(1. 南京工业大学食品与轻工学院, 江苏 南京 211816; 2. 江苏中烟工业有限责任公司, 江苏 南京 210019)

摘要: 本研究建立了高温离子源气相色谱-三重四极杆串联质谱(GC-MS/MS)法结合基质溶剂校正, 使用样品萃取溶液直接进样, 同时测定卷烟主流烟气中 16 种多环芳烃(PAHs)。考察了常温和高温离子源对目标物响应情况的影响, 探究基质溶剂制备方法及其对目标物定量结果的影响, 分析市售不同圆周卷烟烟气的释放分布情况。结果表明, 16 种 PAHs 的定量工作曲线在各自线性范围内的相关系数 R^2 为 0.996 4~0.999 8, 检出限为 0.29~1.48 ng/支, 定量限为 0.95~4.94 ng/支, 在低、中、高 3 个不同添加水平下的平均回收率为 87.71%~123.26%, 精密密度为 1.58%~9.45%。通过分析参比卷烟 3R4F, 该方法的检测结果与文献报道结果无明显差异。采用该方法检测市售 58 个品牌卷烟样品中的 PAHs, 总释放量为 742.76~1 505.99 ng/支, 并随卷烟焦油量减少而下降。该方法具有前处理简便, 准确及重复性好的优点, 适用于卷烟主流烟气中痕量 PAHs 的定量分析。

关键词: 多环芳烃(PAHs); 基质溶剂; 气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS); 高温离子源; 卷烟主流烟气

中图分类号: O657.63; TS202.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)04-0567-10

doi: 10.7538/zpxb.2024.0002

Simultaneous Analysis of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Cigarette Smoke Based on Matrix Solvent Correction Combined with High-Temperature Ion Source GC-MS/MS

DOU Si-ying^{1,2}, ZHANG Hua², LIU Qi², SHEN Hai-feng^{1,2}, ZHANG Yuan²,
ZHU Huai-yuan², LIAO Hui-yun², YAO Zhong¹

(1. College of Food Science and Light Industry, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China;

2. China Tobacco Jiangsu Industrial Co., Ltd., Nanjing 210019, China)

Abstract: An improved method was developed for the detection of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mainstream cigarette smoke during combustion. The methodological approach involved matrix matching standard solution preparation, direct injection of the extraction solution, and measurement of standard linearity curves to quantitatively analyze the release of target compounds. Considering the diverse physical and chemical properties as well as distribution patterns of the 16 PAHs in cigarette smoke, the impact of room temperature and high-temperature ion sources on the response of target compounds was investigated. Additionally, the preparation methods of

matrix solvents and the matrix effects on the quantitative results of target compounds were also explored. Furthermore, a systematic study was conducted on the smoke release distribution of commercially available cigarettes with different circumferences. The results demonstrated that direct injection of sample extract eliminates the need for sample purification, concentration, and other processing steps employed in current detection methods. This simplifies sample pretreatment procedures while reducing organic solvent usage and consumables consumption. Moreover, it resolves issues related to low operational efficiency when dealing with large quantities of samples. The use of matrix solvent to prepare standard solution effectively reduces the influence of matrix effect, and solves the technical problem of low recovery of target substance in flue gas caused by no purification treatment when using gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) to analyze 16 kinds of PAHs. Under the normal working parameters of the instrument, the electron impact ion source (EI) was used under high temperature to improve the ionization efficiency of the targets in complex matrix and to ensure the accurate analysis of targets with low concentrations. The correlation coefficients (R^2) of the calibration curves for 16 PAHs are 0.996 4-0.999 8, the limits of detection and the limits of quantification are 0.29-1.48, 0.95-4.94 ng/cigarette, respectively. Under different concentration levels, the average recovery is 87.71%-123.26%, and the precision is within 1.58%-9.45%. By analyzing the reference cigarette 3R4F, there is no significant difference between this method and those reported in the literature. The total amount of PAHs released from 58 brands of cigarette samples are 742.76-1 505.99 ng/cigarette. At the same time, with the decrease of tar content in cigarette, the release of PAHs will be reduced accordingly. This method is simple, practical, stable, and accurate, providing more technical means for the detection of trace PAHs in cigarette smoke.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); matrix solvent; gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS); high temperature ion source; cigarette mainstream smoke

每种多环芳烃(PAHs)都含有2个或2个以上苯环^[1]。一般来说,PAHs是由各种含有有机化合物的燃料在不充分燃烧以及高温热解等过程中生成的副产品^[2]。大多数PAHs表现出较强的致癌性和致畸性。迄今,卷烟烟气中已检测到150种以上PAHs,其中有16种PAHs被美国食品药品监督管理局(FDA)认定为烟草及其相关制品中有害或可能有害的成分^[3-4]。卷烟烟气的成分异常复杂,在定量分析目标物时,基质干扰尤为严重,而且目标物质在烟气中的释放量只有ng级。因此,快速准确地测定PAHs,有效除去卷烟烟气中复杂的基质干扰,是烟气分析面临的技术挑战之一^[5-7]。

目前,检测卷烟主流烟气PAHs的方法主要有高效液相色谱-荧光(HPLC-FLD)法^[8-9]、液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)法^[10]、气相色谱-质谱(GC-MS)法^[11-15]和气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)法^[16-17]。其中,HPLC-FLD法分析荧光吸收信号较弱的目标分析物(如芴、菲、荧蒹、

芘等)时,很难实现准确测定;HPLC-MS/MS法的样品处理较简单,但需配备额外的离子源(大气压光电离离子源)才能实现对目标物的分析。相比之下,GC-MS技术是分析烟气中PAHs的主要手段,但卷烟主流烟气中存在严重的基质干扰,导致目标物的响应信号降低或增强,对同时准确定量分析16种PAHs产生影响。基于此,文献^[18]采用固相萃取技术对样品进行净化,但存在有机溶剂用量大,不同操作者习惯、经验和技术水平等因素带来的结果波动,以及大批量样品检测操作效率相对偏低等缺点。研究表明^[18-20],定量分析卷烟烟气中痕量组分时,通过使用基质溶剂、添加保护剂等方式可降低基质效应带来的负面影响。为此,根据目标物的理化性质,采用适合的样品处理技术,通过制备基质溶剂,并配制系列标准工作溶液,再进行目标物的精确定量分析,可以在很大程度上简化样品的前处理过程,有利于实现高通量分析。

GC-MS/MS基于母离子和碎片离子双重识

别定性,具有高灵敏度和高专一性,被广泛用于复杂基质中痕量物质的分离分析,尤其适用于干扰比较严重的目标物^[21-23]。为此,本工作拟考察目标物在固相萃取柱上的保留情况,结合高温离子源 GC-MS/MS 技术,通过制备基质溶剂,配制标准工作溶液,采取样品萃取溶液直接进样方式,同时测定卷烟烟气中 16 种 PAHs 的释放量。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

Agilent 7890A-7000B 气相色谱-三重四极杆串联质谱仪: 美国 Agilent 公司产品; RM 20H 全自动吸烟机: 德国 Borgwaldt KC 公司产品; T201 电子天平(感量 0.000 1 g): 瑞士 Mettler Toledo 公司产品; 0.22 μm 有机微孔滤膜: 北京均利博生物科技有限公司产品; 硅胶固相萃取柱(500 mg/6 mL): 上海靳澜仪器制造有限公司产品; R-215 旋转蒸发器: 瑞士 Buchi 公司产品; HY-5A 回旋振荡器: 青岛聚创世纪环保有限公司产品。

1.2 样品与试剂

58 个不同品牌盒标焦油量的市售国产烤烟型卷烟样品: 购于南京市某超市, 包含常规粗支、中支和细支 3 种不同圆周尺寸; 肯塔基 3R4F 参比卷烟: 美国肯塔基大学产品。

甲醇、二氯甲烷、环己烷(HPLC 级): 美国天地有限公司产品; 100 mg/L 苯并[a]芘-d₁₂(纯度 $\geq$ 98%): 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司产品; 萘(Nap)、蒽(Anp)、芘(Ane)、芴(Flr)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flt)、芘(Py)、苯并[a]蒽(BaA)、屈(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-c,d]芘(IcdP)、二苯并[a,h]蒽(DBahA)、苯并[g,h,i]芘(BghiPy)等 16 种 PAHs 混合标准溶液: 纯度 $\geq$ 98%, 质量浓度均为 1 000 mg/L, 美国 Sigma-Aldrich 公司产品。

1.3 实验方法

1.3.1 标准工作溶液配制 内标溶液配制: 准确移取 0.2 mL 苯并[a]芘-d₁₂ 溶液, 以环己烷稀释并定容至 100 mL, 得到 200 $\mu\text{g/L}$ 内标溶液。

基质溶剂配制: 按照 GB/T19609—2004^[24]规定, 采集 20 支 3R4F 参比卷烟烟气总粒相物, 将滤片置于面包瓶中, 加入 40 mL 环己烷, 以 160 r/min 振荡萃取 40 min, 得到萃取液; 向固相萃取柱移入 5 mL 甲醇, 排干, 再用 10 mL 环己烷平衡, 柱子筛板保留少量环己烷, 得到活化好的固相萃取柱; 将 10 mL 萃取液转移至活化好的固相萃取柱中, 用 30 mL 环己烷分 3 次淋洗, 再用 40 mL 二氯甲烷分 4 次淋洗, 弃去淋洗液, 最后用 10 mL 甲醇洗脱, 收集洗脱液, 即得基质溶剂。制备流程示意图示于图 1。

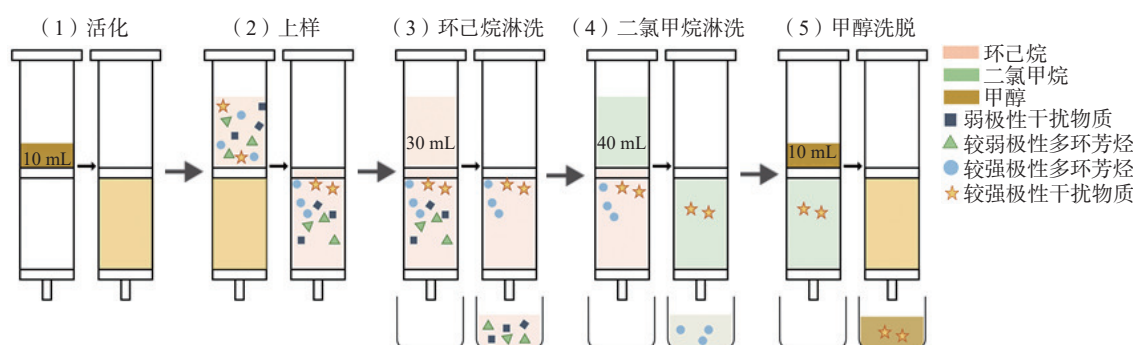


图 1 基质溶剂制备步骤

Fig. 1 Preparation steps of matrix solvent

系列标准溶液配制: 取 1 000 mg/L 混合标准溶液, 用基质匹配溶剂稀释并定容, 即得 10 mg/L 一级储备液; 取一级储备液, 用基质匹配溶剂稀释并定容, 即得 1 mg/L 二级储备液。考虑到市售卷烟主流烟气中 PAHs 释放量存在差异, 分别准确移取一定体积的一级储备液和二级储备液

以及 250 μL 内标溶液, 用基质匹配溶剂稀释并定容至 10 mL, 配制 7 个质量浓度的系列标准工作溶液, 其中各级标准样品溶液中内标浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 。

1.3.2 样品前处理 根据 GB/T 16447—2004^[25]平衡卷烟, 按照 GB/T 19609—2004^[24]收集 20 支

卷烟的总粒相物。将收集有总粒相物的玻璃纤维滤片放入 100 mL 锥形瓶中(滤片应整片放入,铺平,不能剪碎或撕碎),准确加入 1 mL 内标溶液于滤片上,并加入 40 mL 环己烷,以 160 r/min 振荡萃取 40 min,静置片刻,过 0.22 μ m 有机滤膜,得进样液。

1.3.3 实验条件 色谱条件:DB-5MS 色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m);进样口温度 280 $^{\circ}$ C;进样量 2 μ L;载气为氦气,流速 1.2 mL/min;脉冲不分流

进样;进样压强 172.37 kPa;持续时间 0.75 min;程序升温为初始温度 70 $^{\circ}$ C,以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 130 $^{\circ}$ C,保持 5 min,再以 4 $^{\circ}$ C/min 升至 300 $^{\circ}$ C,保持 5 min。

质谱条件:电子电离源(EI),电子能量 70 eV;传输线温度 300 $^{\circ}$ C;离子源温度 320 $^{\circ}$ C;四极杆温度 150 $^{\circ}$ C;碰撞气为氮气,流速 1.5 mL/min;载气为氦气,流速 2.25 mL/min;多反应监测模式(MRM)。16 种 PAHs 及内标的保留时间、定性定量离子、碰撞能量列于表 1。

表 1 16 种 PAHs 及内标的保留时间、定性定量离子和碰撞能量
Table 1 Retention time, qualitative and quantitative ions and collision energy of 16 kinds of PAHs and internal standard

化合物 Compound	名称缩写 Name abbreviation	保留时间 Retention time/min	定量离子对 Quantitative ion pair (<i>m/z</i>)	定性离子对 Qualitative ion pair (<i>m/z</i>)	碰撞能量 Collision energy/eV
萘	Nap	6.47	128, 102	128, 78	20, 20
芴烯	Anp	11.18	152, 151	152, 150	20, 20
芴	Ane	11.89	154, 153	154, 152	20, 20
芘	Flr	14.16	166, 165	166, 164	25, 25
菲	Phe	18.86	178, 152	178, 151	25, 25
蒽	Ant	19.00	178, 152	178, 151	25, 25
荧蒽	Flt	25.45	202, 201	202, 200	30, 30
䓛	Py	26.51	202, 201	202, 200	30, 30
苯并[a]蒽	BaA	33.71	228, 226	228, 227	30, 30
屈	Chr	33.73	228, 227	228, 226	40, 40
苯并[b]荧蒽	BbF	39.32	252, 250	252, 251	40, 40
苯并[k]荧蒽	BkF	39.45	252, 250	252, 251	40, 40
苯并[a]䓛-d ₁₂ (内标)	BaP-d ₁₂	40.74	264, 260	264, 236	40, 40
苯并[a]䓛	BaP	40.84	252, 250	252, 251	40, 40
茚并[1,2,3-c,d]䓛	IcdP	45.91	276, 274	276, 275	50, 50
二苯并[a,h]蒽	DBahA	46.15	278, 277	278, 276	10, 10
苯并[g,h,i]䓛	BghiPy	46.91	276, 275	276, 274	30, 30

2 结果与讨论

2.1 仪器条件优化

理论上, EI 离子源的温度升高有利于提高离子化效率,但也会促使不稳定的分子离子以及较大质量的离子转化为更稳定的碎片离子,这种效应决定了目标化合物不同质量数离子丰度的变化规律。考虑到 PAHs 中苯并[a]䓛等稠环芳烃化合物分子结构稳定,其质谱图中分子离子丰度远高于其他 PAHs,离子源温度的升高有利于生成分子离子峰,对极稳定的分子离子峰进一步碎

裂的影响较小,可降低离子源的吸附污染。因此,本研究将离子源温度由 230 $^{\circ}$ C 提升至 320 $^{\circ}$ C,结果示于图 2。相比于常规温度离子源,在高温离子源条件下,PAHs 响应整体明显提升,有利于烟气中痕量目标组分的定量分析。进一步考虑 MRM 模式下,目标物的前级离子经碰撞气撞击会产生不同结构的碎片离子,碰撞能过高会产生更多的噪音离子,过低则会导致产生的特征离子数量减少和响应降低,因此,选择合适的碰撞能有利于目标化合物的识别。基于此,根据子离子的响应

情况优化定量定性离子对及其碰撞能量, 结果列于表 1。同时, 参考文献[18]的色谱条件, 得到样品总离子流色谱图, 示于图 3。

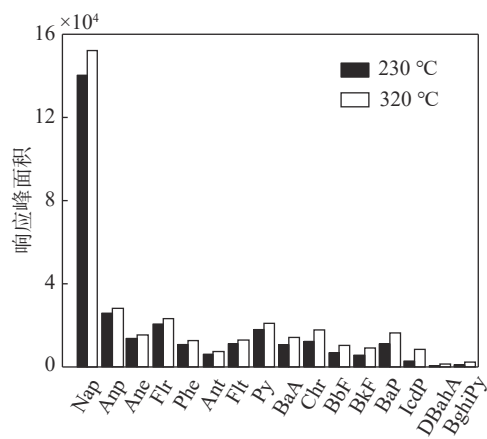


图 2 不同离子源温度下, 16 种 PAHs 的色谱峰响应情况

Fig. 2 Response of chromatographic peaks of 16 kinds of PAHs under different ion source temperatures

2.2 基质溶剂制备及基质效应考察

样品中与目标物共流出的内源性和外源性成分可能会导致产生基质效应, 可采用基质净化、直接稀释、内标物添加、分析保护剂添加以及基质溶剂配标等方法^[20]减小基质效应对定量分析的影响。其中, 基质溶剂配标法被认为可补偿基质增强效应和基质减弱效应, 但由于难以获取不含目标物的空白基质, 该方法的实际应用受到限制。目前, 检测卷烟烟气中 PAHs 常使用硅胶固相萃取柱净化样品萃取溶液, 上样液和淋洗液合并浓缩后进行质谱分析, 样品溶液中其他物质被吸附在固相萃取柱上, 视为干扰物质。实际

制备过程中, 为了尽可能与样品溶液中目标物基质环境保持一致, 需使用与上样液等体积、极性更强的溶剂将吸附在柱子上的干扰物质全部洗脱下来, 即得基质溶剂。

为此, 本研究考察了 16 种 PAHs 在硅胶固相萃取柱上的保留行为, 按照 1.3.1 节方法收集淋洗液, 浓缩至 1 mL, 进样分析, 得到各洗脱溶剂条件下目标物色谱峰面积占比情况, 示于图 4。可以看出, Nap、Anp、Ane、Flr、IcdP、DBahA 及 BghiPy 等目标物在前 3 次淋洗条件下基本被洗脱下来; Phe、Ant、Flt、Chr、BbF、BkF 及 BaP 等目标物在第 5 次淋洗条件下基本被洗脱完成; 仅 Py 和 BaA 在第 6 次淋洗条件下占比约 2%。理论上, 16 种 PAHs 组分的辛醇-水分配系数 $\lg K_{ow}$ 处于 2.93~7.14 范围内, 属于非极性化合物, 在硅胶固相萃取柱中易被洗脱。实际检测结果表明, 环己烷淋洗后, PAHs 在萃取柱上仍有轻微保留。因此, 在制备基质溶剂时, 参考各淋洗条件下目标物的占比情况, 依次用 30 mL 环己烷、40 mL 二氯甲烷为溶剂淋洗并弃去淋洗液, 最后用 10 mL 甲醇洗脱, 收集洗脱液, 得到基质溶剂, 用于配制标准工作溶液。

为了验证目标物受基质效应的影响程度, 分别使用基质标准溶液与纯溶剂配制系列标准溶液, 比较标准曲线的斜率^[26], 以评估基质效应 (ME) 的强弱, 其中 $ME > 0$ 和 $ME < 0$ 分别表示基质增强效应和基质抑制效应。16 种 PAHs 的基质效应示于图 5。可以看出: 除 BbF 外, 其余组分均存在不同程度的基质效应, 其中 Nap、Ane、Flr、Phe、Ant、Flt 等组分的 ME 均小于 -50%, 表明存在强基质抑制效应; Py、Anp、BaA 和 Chr 等

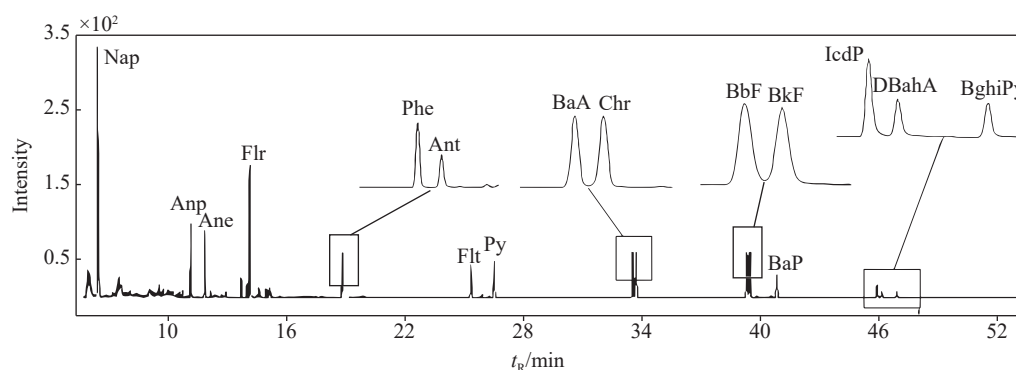


图 3 16 种 PAHs 的总离子流色谱图

Fig. 3 Total ion flow chromatogram of 16 kinds of PAHs

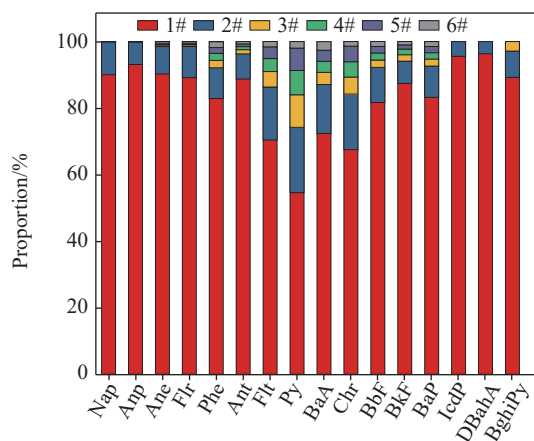


图4 不同淋洗次数下16种PAHs的色谱峰面积占比分布情况

Fig. 4 Distribution of peak areas of 16 kinds of PAHs under different elution times

组分的ME介于-10%~50%之间,表明存在中等程度的基质抑制效应;BaP、IcdP和DBahA等组分的ME均大于50%,表明存在强基质增强效应;BkF和BghiPy的ME均小于20%,表明存在中等程度的基质增强效应。因此,在定量分析烟气中PAHs时,需要关注基质效应带来的影响,可使用基质溶剂配制标准工作溶液,降低基质效应对定量分析PAHs的影响,以提高检测结果的准确性。

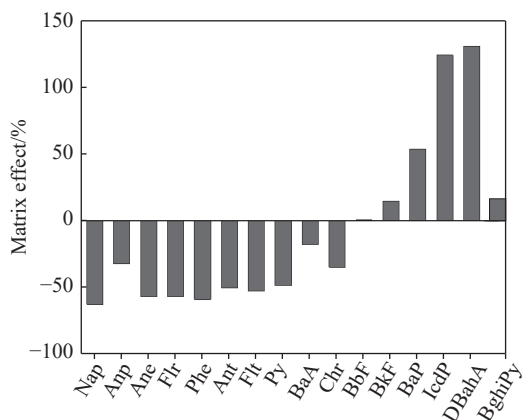


图5 16种PAHs的基质效应

Fig. 5 Matrix effect of 16 kinds of PAHs

2.3 萃取条件优化

环己烷作为一种非极性有机溶剂,对PAHs具有较好的溶解性,与极性较强的溶剂相比,其对PAHs的萃取效果更佳,故作为萃取溶剂。考虑到用超声萃取进行提取时,随着水温升高,超声波的空化作用可能会减弱,从而降低萃取效

率;同时,由于环己烷的饱和蒸气压和沸点相对较低,随着提取时间的延长,锥形瓶内气相压力增大,会对前处理产生影响。因此,本文采用振荡萃取方式,考察了在以40 mL环己烷为萃取溶剂的情况下,不同振荡萃取时间(20、30、40、50和60 min)对卷烟烟气中16种PAHs检测结果的影响,结果示于图6。可以看出,随着萃取时间延长,绝大部分目标化合物含量首先逐渐增大,在40~50 min左右达到峰值,继续延长萃取时间,化合物含量呈平稳或降低的趋势。综合考虑检测结果和操作效率,确定最佳萃取时间为40 min。

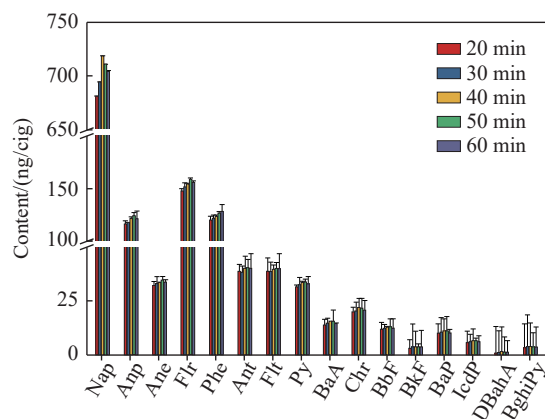


图6 不同萃取时间下16种PAHs的检测结果($n=3$)

Fig. 6 Detection results of 16 kinds of PAHs under different extraction time ($n=3$)

2.4 方法学验证

2.4.1 检出限、定量限、工作曲线、回收率及精密度 由于市售卷烟主流烟气中PAHs释放量水平分布范围较宽(含量最高的Nap几百倍于含量最低的DBahA),因此,在配制系列标准工作溶液时,各目标组分浓度范围不一致,其中Nap介于5~500 $\mu\text{g/L}$, Anp、Flr和Phe介于2~200 $\mu\text{g/L}$, Ane、Ant、Flt和Py介于1~100 $\mu\text{g/L}$,其余组分均介于0.5~20 $\mu\text{g/L}$ 。根据1.3.3节条件,对系列标准工作溶液中16种PAHs进行回归拟合处理,得到线性方程,相关系数(R^2)均在0.9964~0.9998之间,以3倍和10倍信噪比确定的检出限和定量限分别为0.29~1.48 ng/支和0.95~4.94 ng/支,结果列于表2。

为评估方法的回收率和精密度,将低、中和高不同水平的16种PAHs标准溶液添加到实际卷烟样品中,每个水平平行测定3次。结果

表 2 16 种 PAHs 的工作曲线、检出限、定量限、回收率及精密度

Table 2 Calibration curves, limits of detection and quantification, recoveries and precisions of 16 kinds of PAHs

化合物 Compound	工作曲线 Calibration curve	线性范围 Linear range/ (μg/L)	相关系数 Correlation coefficient (R ²)	检出限 Limit of detection/ (ng/cig)	定量限 Limit of quantitation/ (ng/cig)	回收率 Recovery (RSD/%)		
						低水平 Low level	中等水平 Medium level	高水平 High level
Nap	y=2.3604x-0.2038	5~500	0.9998	1.48	4.94	113.42(5.21)	102.32(4.43)	90.04(5.15)
Anp	y=2.4522x+1.0092	2~200	0.9991	0.90	3.00	93.73(3.10)	97.79 (2.45)	81.40(4.40)
Ane	y=3.6701x-0.2243	1~100	0.9988	0.34	1.15	110.33(5.87)	94.83(1.51)	100.29(2.61)
Flr	y=4.2919x+1.0951	2~200	0.9964	0.43	1.44	110.02(6.53)	115.26(2.26)	88.77(2.52)
Phe	y=1.7018x+0.4752	2~200	0.9982	0.83	2.78	105.37(4.06)	116.51(8.76)	96.81(3.62)
Ant	y=1.4178x+0.0230	1~100	0.9993	0.51	1.70	99.23(5.05)	104.59(2.96)	93.97(6.25)
Flt	y=2.1725x+0.2256	1~100	0.9992	0.49	1.62	102.06(6.41)	105.49(3.79)	94.00(2.35)
Py	y=2.6344x+0.5182	1~100	0.9992	0.70	2.33	96.08(5.14)	99.24(4.91)	87.23(2.76)
BaA	y=2.9787x+0.0949	0.5~50	0.9979	0.26	0.88	109.11(7.86)	114.60(6.17)	113.86(3.42)
Chr	y=0.4182x+0.0407	0.5~50	0.9979	0.45	1.50	86.91(5.38)	101.98(7.68)	119.60(1.79)
BbF	y=4.5424x+0.1295	0.5~20	0.9997	0.34	1.12	112.50(8.64)	118.00(8.59)	115.69(1.61)
BkF	y=4.4152x+0.0442	0.5~20	0.9996	0.35	1.17	123.02(2.29)	120.12(8.15)	123.03(1.62)
BaP	y=1.6110x+0.1039	0.5~20	0.9997	0.71	2.37	97.82(3.28)	113.46(9.53)	118.28(1.30)
IcdP	y=0.8147x+0.0862	0.5~20	0.9993	0.29	0.95	98.42(8.84)	115.88(3.67)	121.52(7.66)
DBahA	y=1.9472x+0.1302	0.5~20	0.9995	0.30	0.99	113.19(9.82)	104.44(9.91)	108.96(4.79)
BghiPy	y=0.3638x+0.0492	0.5~20	0.9995	0.50	1.65	116.06(4.15)	121.44(6.82)	125.31(8.63)

表明,在低水平条件下,加标回收率为 86.91%~123.02%,精密度(RSD)为 2.29%~9.82%;中等水平条件下,加标回收率为 94.83%~121.44%,RSD 为 1.15%~9.91%;高水平条件下,加标回收率为 81.40%~125.31%,RSD 为 1.30%~8.63%。不同水平条件下,部分目标物(如 BkF、IcdP、DBahA 和 BghiPy)存在回收率大于 120%的情况,这可能与其在烟气中的释放量较低有关。参照欧盟 EC657 号指令中有关定量分析方法准确度和精密度的评价标准,对于痕量目标物质的定量分析,本方法在重复性、灵敏度和准确性方面表现出色,可满足同时分析卷烟烟气中 16 种 PAHs 的需求。

2.4.2 对比验证 国内外有关烟气成分检测的标准样品使用较多的是美国肯塔基大学制造的参比卷烟 3R4F。为此,以参比卷烟 3R4F 为研究对象,采用本方法进行分析,并与文献^[27-29]报道进行比较,结果列于表 3。可以发现,Nap、Anp、Ant、Py、BaA、Chr、BaP 等 7 个目标物处于文献报道值范围内,Ane、Flr、Flr、Flt、IcdP、DBahA、BghiPy 等 7 个目标物略低于文献报道范围,BbF

表 3 参比卷烟 3R4F 中 16 种 PAHs 的检测结果

Table 3 Detection results of 16 kinds of PAHs in reference cigarette 3R4F

化合物 Compound	释放量 Release amount/(ng/cig)			
	本方法 This method	文献[27] Reference [27]	文献[28] Reference [28]	文献[29] Reference [29]
Nap	339.5	335.3	360.8	343.9
Anp	70.3	65.7	71.6	68.9
Ane	46.8	48.4	56.8	54.2
Flr	178.1	201.1	189.2	186.1
Phe	114.9	117.6	138.9	135.8
Ant	56.7	54.6	62.3	59.3
Flt	46.8	48.7	52.7	54.4
Py	38.9	38.5	44.8	45.0
BaA	13.1	13.5	14.1	13.8
Chr	15.6	14.5	16.2	15.9
BbF	6.2	4.9	5.4	5.3
BkF	3.0	2.5	2.2	2.1
BaP	6.7	6.9	6.6	6.5
IcdP	3.4	3.7	3.8	3.9
DBahA	1.7	1.8	—	1.9
BghiPy	1.6	2.1	1.9	2.1

和 BkF 略高于文献报道范围。对于 ng 级目标物定量分析而言,不同方法的检测结果差异不显著,表明本方法准确可靠。

2.5 实际样品检测

利用建立的方法对 58 个不同品牌市售卷烟烟气中 16 种 PAHs 含量进行分析,示于图 7。结果表明,16 种 PAHs 的总释放量为 742.76~1 505.99 ng/支,分子质量最小的 Nap 释放量最高,Flr 和 Phe 次之,其中分子质量较小的 PAHs (3~4 个苯环)释放量明显高于分子质量较大的 PAHs (5~6 个苯环),且在具有 5~6 个苯环的 PAHs 中, BbF 和 BaP 的释放量较高。焦油是卷烟烟气最重要的属性指标,PAHs 是由碳氢化合物高温裂解不完全燃烧形成的,属于卷烟焦油的重要组成部分。为探究烟气焦油中各目标物之间的关联性,在按照标准方法^[24]分析卷烟焦油释放量的基础上,研究卷烟烟气中 16 种 PAHs 之间及其与焦油释放量的相关性,并绘制网络相关性热图,示于图 8。结果表明,16 种 PAHs 含量之间均呈正相关。除分子质量最小的 Nap 与 Chr 相关性不显著,以及 BaA 与 DBaH、Ane 与 Chr 和 BaP 呈显著相关性($P<0.05$)外,其他目标物的含量之间均呈极显著相关性($P<0.01$)。卷烟焦油量与 16 种 PAHs 含量之间均呈正相关,且相关性极显著($P<0.01$)。由此可见,随着卷烟焦油量降低,16 种 PAHs 含量呈降低趋势,总体分布规律与文献^[17,27]报道具有较高的相似性。

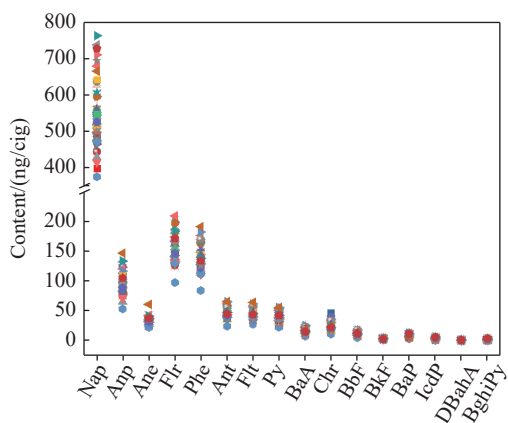


图 7 58 个不同品牌市售卷烟烟气中 16 种 PAHs 含量分布情况

Fig. 7 Distribution of 16 kinds of PAHs in cigarette smoke from 58 different brands on the market

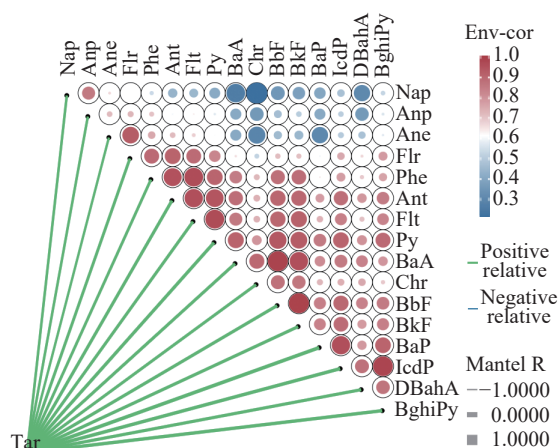


图 8 焦油与卷烟烟气中 16 种 PAHs 的网络相关性热图

Fig. 8 Network correlation heat map of tar and 16 kinds of PAHs in cigarette smoke

3 结论

本研究建立了一种高温离子源 GC-MS/MS 同时分析烟气中 16 种 PAHs 的方法,利用基质溶剂制备标样,使用萃取液直接进样,结合高温离子源 GC-MS/MS 技术高效、精确分析 16 种 PAHs。结果表明,16 种 PAHs 在各自线性范围内的相关系数(R^2)为 0.996 4~0.999 8,检出限为 0.29~1.48 ng/支,定量限为 0.95~4.94 ng/支。不同添加水平下的平均加标回收率为 87.71%~123.26%,精密度为 1.58%~9.45%。采用本方法检测肯塔基参比卷烟 3R4F 的结果与文献报道结果具有较高的一致性。通过检测 58 个不同品牌市售卷烟样品,16 种 PAHs 总释放量为 742.76~1 505.99 ng/支,卷烟焦油量与 16 种 PAHs 含量之间呈正相关,且相关性极显著($P<0.01$)。本方法前处理简单,重复性良好,能够准确测定卷烟烟气中痕量 PAHs。

参考文献:

- [1] 赵振华. 多环芳烃的环境健康化学[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993.
- [2] HECHT S S. Tobacco smoke carcinogens and lung cancer[J]. Journal of the National Cancer Institute, 1999, 91(14): 1 194-1 210.
- [3] FDA. Harmful and potentially harmful constituents in tobacco products and tobacco smoke. Established list[J]. Federal Register, 2012, 77(64): 20 034-20 037.
- [4] PACK E C, KIM H S, JANG D Y, KOO Y J, YU H H,

- LEE S H, LIM K M, CHOI D W. Risk assessment of toxicants on WHO TobReg priority list in mainstream cigarette smoke using human-smoked yields of Korean smokers[J]. *Environmental Research*, 2019, 169: 206-219.
- [5] 王保兴, 姚庆艳, 杨式华, 和智君, 杨伟祖, 李忠. 卷烟烟气中稠环芳烃的分析方法研究[J]. *烟草科学研究*, 2003, 25(3): 44-49.
- WANG Baoxing, YAO Qingyan, YANG Shihua, HE Zhijun, YANG Weizu, LI Zhong. Analytical method of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in cigarette smoke[J]. *Tobacco Science Research*, 2003, 25(3): 44-49(in Chinese).
- [6] 谢剑平. 卷烟危害性评价原理与方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [7] 李创, 潘扬昌, 韦英亮. 气相色谱-质谱法测定灌溉水中 16 种痕量多环芳烃[J]. *化学分析计量*, 2023, 32(12): 23-27.
- LI Chuang, PAN Yangchang, WEI Yingliang. Determination of 16 trace polycyclic aromatic hydrocarbons in irrigation water by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2023, 32(12): 23-27(in Chinese).
- [8] SHI Y, WU H, WANG C, GUO X, DU J, DU L. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in coffee and tea samples by magnetic solid-phase extraction coupled with HPLC-FLD[J]. *Food Chemistry*, 2016, 199: 75-80.
- [9] GIRELLI A M, SPERATI D, TAROLA A M. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Italian milk by HPLC with fluorescence detection[J]. *Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2014, 31(4): 703-710.
- [10] ZHANG X, HOU H, SHI L, LIU Y, WANG A, HU Q. Novel method to analysis benzo[a]pyrene in filter by liquid chromatography/tandem mass spectrometry: application to assess mouth level benzo[a]pyrene exposure[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2014, 28(13): 1 468-1 472.
- [11] 史佳沁, 刘百战, 谢雯燕. 中心切割式多维气相色谱/质谱系统中中点限流器的改进及其在卷烟烟气中苯并[a]芘检测中的应用[J]. *色谱*, 2010, 28(6): 623-627.
- SHI Jiaqin, LIU Baizhan, XIE Wenyan. Modification of mid-point restrictor of heart cut multidimensional gas chromatography-mass spectrometry system and its application in analysis of benzo[a]pyrene in cigarette smoke[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2010, 28(6): 623-627(in Chinese).
- [12] 边照阳, 唐纲岭, 陈再根, 庞永强, 姜兴益, 胡清源. 全自动固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定卷烟主流烟气中的 3 种多环芳烃[J]. *色谱*, 2011, 29(10): 1 031-1 035.
- BIAN Zhaoyang, TANG Gangling, CHEN Zaigen, PANG Yongqiang, JIANG Xingyi, HU Qingyuan. Determination of three polycyclic aromatic hydrocarbons in mainstream cigarette smoke by automated solid phase extraction system-gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2011, 29(10): 1 031-1 035(in Chinese).
- [13] 姬厚伟, 张丽, 刘剑, 王芳, 满杰, 刘纳纳, 韩伟, 彭黔荣. 气相色谱-串联质谱法测定卷烟主流烟气中 8 种生物碱[J]. *中国烟草学报*, 2016, 22(6): 32-40.
- JI Houwei, ZHANG Li, LIU Jian, WANG Fang, MAN Jie, LIU Nana, HAN Wei, PENG Qianrong. Simultaneous determination of eight alkaloids in mainstream cigarette smoke by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 2016, 22(6): 32-40 (in Chinese).
- [14] 王春兰, 汪军霞, 胡静, 胡玉玲, 李攻科. 加速溶剂/固液固萃取-气相色谱/质谱法分析卷烟烟气中苯并[a]芘[J]. *分析化学*, 2013, 41(7): 1 069-1 073.
- WANG Chunlan, WANG Junxia, HU Jing, HU Yuling, LI Gongke. Analysis of benzo[a]pyrene in tobacco cigarette smoke by accelerated solvent/solid-liquid-solid extraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41(7): 1 069-1 073(in Chinese).
- [15] 王晶, 龙君, 安泓洵, 郑健, 杨涓, 朱玲, 朱立军. 离子液体富集-GC/MS 法测定卷烟主流烟气中的 3 种 PAHs[J]. *烟草科技*, 2016, 49(1): 46-53.
- WANG Jing, LONG Jun, AN Hongyue, ZHENG Jian, YANG Juan, ZHU Ling, ZHU Lijun. Determination of three PAHs in mainstream cigarette smoke by ionic liquid enrichment-GC/MS[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2016, 49(1): 46-53(in Chinese).
- [16] 陈晓水, 汤晓东, 张博, 蒋佳磊, 朱书秀, 陆明华. 气相色谱-串联质谱法同时检测卷烟主流烟气中的苯并[a]芘和 NNK[J]. *烟草科技*, 2015, 48(9): 50-55.
- CHEN Xiaoshui, TANG Xiaodong, ZHANG Bo, JIANG Jialei, ZHU Shuxiu, LU Minghua. Simultaneous determination of benzo[a]pyrene and NNK in mainstream cigarette smoke by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2015, 48(9): 50-55(in Chinese).
- [17] 张小涛, 张丽, 阮艺斌, 王维维, 姬厚伟, 万强, 林福呈, 刘剑. 气相色谱-串联质谱法同时测定卷烟滤嘴中

- 15种多环芳烃[J]. 色谱, 2017, 35(10): 1105-1110.
- ZHANG Xiaotao, ZHANG Li, RUAN Yibin, WANG Weiwei, JI Houwei, WAN Qiang, LIN Fucheng, LIU Jian. Simultaneous determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons in cigarette filter by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2017, 35(10): 1105-1110(in Chinese).
- [18] 廖惠云, 王瑞, 张华, 吴洋, 曹毅, 张媛, 王晨辉. 基质匹配溶剂校准-GC-MS/MS法测定卷烟主流烟气B[a]P[J]. 烟草科技, 2019, 52(9): 55-63.
- LIAO Huiyun, WANG Rui, ZHANG Hua, WU Yang, CAO Yi, ZHANG Yuan, WANG Chenhui. Determination of benzo[a]pyrene in mainstream cigarette smoke using matrix matched solvent calibration-gas chromatography/tandem mass spectrometry method[J]. Tobacco Science & Technology, 2019, 52(9): 55-63(in Chinese).
- [19] GUO Q, QIN Y, PAN L, XIE F, LIU S, SUN X, WANG X, CAI J, ZHAO X Y, LIU H. Accuracy improvement of determination of seven minor tobacco alkaloids in mainstream cigarette smoke using analyte protectants by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2022, 1684: 463-537.
- [20] GUO Q, PAN L, QIN Y, XIE F, WANG X, ZHAO X, CHEN L, WANG B, CAI J, LIU H. Combined use of analyte protectants and precolumn backflushing for a robust, high-throughput quantitative determination of aroma compounds in cigarette mainstream smoke by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Microchemical Journal, 2022, 175: 107-121.
- [21] 吴秉宇, 费婷, 罗辰, 虞桂君, 王先颖, 吴达. 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]. 分析实验室, 2020, 39(1): 77-81.
- WU Bingyu, FEI Ting, LUO Chen, YU Guijun, WANG Xianying, WU Da. 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(in Chinese).
- [22] 杨飞, 纪元, 刘珊珊, 王颖, 范子彦, 邓惠敏, 边照阳, 陈晓水, 唐纲岭. 通过式固相萃取与液相色谱串联质谱和气相色谱串联质谱结合测定加热卷烟中多种农药残留[J]. 中国烟草学报, 2021, 27(3): 1-10.
- YANG Fei, JI Yuan, LIU Shanshan, WANG Ying, FAN Ziyang, DENG Huimin, BIAN Zhaoyang, CHEN Xiaoshui, TANG Gangling. Determination of multiple pesticide residues in heated cigarettes by liquid chromatography tandem mass spectrometry and gas chromatography tandem mass spectrometry combined with pass-through solid phase extraction[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2021, 27(3): 1-10(in Chinese).
- [23] 刘倩怡, 廖晓亮, 周嘉明, 陈智锋, 蔡宗苇. 超声提取-气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定斑马鱼胚胎中对苯二胺抗氧化剂[J]. 质谱学报, 2023, 44(2): 314-320.
- LIU Qianyi, LIAO Xiaoliang, ZHOU Jiaming, CHEN Zhifeng, CAI Zongwei. Determination of *p*-phenylenediamine antioxidants in zebrafish embryos by gas chromatography-tandem mass spectrometry with ultrasonic extraction[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2023, 44(2): 314-320(in Chinese).
- [24] GB/T 19609—2004 卷烟 用常规分析用吸烟机测定 总粒相物和焦油[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [25] GB/T 16447—2004 烟草及烟草制品[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [26] 贺利民, 刘祥国, 曾振灵. 气相色谱分析农药残留的基质效应及其解决方法[J]. 色谱, 2008, 26(1): 98-104.
- HE Limin, LIU Xiangguo, ZENG Zhenling. Solutions to matrix-induced response enhancement in pesticide residue analysis by gas chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2008, 26(1): 98-104(in Chinese).
- [27] 吴丽洒, 赵明月, 葛畅, 蔡何青, 姬凌波, 胡有持, 胡军. 固相萃取-GC/MS法同时测定卷烟主流烟气中的16种多环芳烃[J]. 烟草科技, 2018, 51(4): 46-52.
- WU Lisa, ZHAO Mingyue, GE Chang, CAI Heqing, JI Lingbo, HU Youchi, HU Jun. Simultaneous determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in mainstream cigarette smoke by solid phase extraction-GC/MS[J]. Tobacco Science & Technology, 2018, 51(4): 46-52(in Chinese).
- [28] TARRANT J E, MILLS K, WILLIARD C. Development of an improved method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in mainstream tobacco smoke[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(12): 2227-2234.
- [29] WANG X, WANG Y, QIN Y, DING L, CHEN Y, XIE F. Sensitive and selective determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in mainstream cigarette smoke using a graphene-coated solid-phase microextraction fiber prior to GC/MS[J]. Talanta, 2015, 140: 102-108.

(收稿日期: 2024-01-29; 修回日期: 2024-03-03)