

气质联用法测定卷烟侧流烟气中苯并[a]芘

赵 乐¹, 郭吉兆¹, 张天栋², 王宜鹏¹, 彭 斌¹, 夏巧玲¹, 谢复炜¹, 聂 聪¹

¹ 中国烟草总公司郑州烟草研究院, 烟草化学重点实验室, 郑州国家高新技术产业开发区枫杨街2号 450001;

² 红云红河烟草(集团)有限责任公司技术中心, 昆明市五华区红锦路181号 650202

摘 要: 建立了采用气相色谱/质谱联用法分析卷烟侧流烟气中苯并[a]芘的分析方法。该方法使用配有鱼尾罩的侧流吸烟机抽吸卷烟, 鱼尾罩附着的苯并[a]芘采用甲醇洗脱, 洗脱液中的甲醇在 N₂ 保护下加热至 80℃ 挥发完, 然后加入捕集了侧流烟气总粒相物的玻璃纤维滤片, 采用环己烷超声萃取苯并[a]芘, 萃取液苯并[a]芘浓度采用气相色谱/质谱联用仪测定。该方法检测限为 1.64 ng/cig, 回收率为 96.58% ~ 103.32%, RSD 为 2.97%。

关键词: 侧流烟气; 苯并[a]芘; GC/MS

doi: 10.3969/j.issn.1004-5708.2011.04.003

中图分类号: TS411.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-5708(2011)04-0012-04

Determination of benzo[a]pyrene in sidestream cigarette smoke by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

ZHAO Le¹, GUO Ji-zhao¹, ZHANG Tian-dong², WANG Yi-peng¹, PENG Bin¹, XIA Qiao-ling¹, XIE Fu-wei¹, NIE Cong¹

¹ Key Laboratory of Tobacco Chemistry, Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China;

² Technology Center of Hongyunhonghe Group, Kunming 650202, China

Abstract: A method for determination of benzo[a]pyrene in sidestream smoke using GC-MS was described. Sidestream smoke was trapped by fishtail and Cambridge filter. Benzo[a]pyrene adsorbed on fishtail was rinsed by methanol to an Erlenmeyer flask. Methanol was then evaporated under a stream of nitrogen at 80℃. Cambridge filter was put into Erlenmeyer flask and was extracted by cyclohexane with ultrasonic extraction. The extraction solution was then quantified by GC-MS. The method's detectable limit of benzo[a]pyrene was 1.64 ng/cig, with recovery lies within the range of 96.58-103.32%, and RSD of 2.97%.

Key words: sidestream smoke; benzo[a]pyrene; GC-MS

卷烟侧流烟气指卷烟两次抽吸之间阴燃时产生的烟气和抽吸过程中透过卷烟纸扩散出来的烟气^[1]。随着各国政府、卫生组织以及民众对吸烟与健康问题的日益重视, 卷烟侧流烟气中的有害成份已成为人们关注的焦点之一。《烟草控制框架公约》^[2]的第九条与第十条规定缔约方应提出烟草制品成分和燃烧释放物检测与管制指南, 并要求烟草制品生产商和进口商向政府当局披露烟草制品成份和燃烧释放物的信息。卷烟侧流烟气中的稠环芳烃类物质被公认为是强致癌物^[3], 其中苯并[a]芘(BaP)是稠环芳烃类物质中最具

代表性的化合物。世界卫生组织烟草制品管制研究小组要求检测卷烟侧流烟气中 BaP 等有害成分的释放量, 加拿大已经立法要求卷烟企业披露卷烟侧流烟气中 BaP 等有害成分的释放量^[4]。

目前卷烟烟气主流烟气和侧流烟气中 BaP 的测定方法已有一些报道。谢复炜等^[5]采用一种改进的固相萃取(SPE)方法对卷烟主流烟气和侧流烟气粒相物进行前处理, 建立了 BaP 测定的高效液相色谱法(HPLC)。夏巧玲^[6]建立、比较了 2 种测定卷烟主流烟气中 BaP 的方法——高效液相色谱法和气质联用法(GC/MS), 其中 GC/MS 法简化了前处理过程、具有较高的灵敏程度。加拿大健康署颁布的侧流烟气中 BaP 的测定^[7]采用高效液相法, 该方法用丙酮萃取鱼尾罩与玻璃纤维滤片中的 BaP, 然后取萃取液用 N₂ 将溶剂挥发, 加入环己烷复溶, 溶液经氨基硅胶柱净化, 采用正己烷洗脱, 收集到的溶液挥发干后加入乙腈复溶, 采

作者简介: 赵乐, 男, 硕士, 从事烟草化学分析和减害降焦研究, Tel:

0371-67672506, E-mail: zhaol@ztri.com.cn

聂聪(通讯作者), 男, 从事烟草化学研究, Tel: 0371-

67672501, E-mail: niec@ztri.com.cn

收稿日期: 2010-06-04

用 HPLC 分析。但上述方法均较为繁琐,需要净化、浓缩和更换溶剂等步骤,本研究基于卷烟主流烟气中的 BaP 标准测定方法^[8]进行了改进,去除了净化、浓缩等步骤,使操作更为简易。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与材料

Cerulean SM405-SV 型侧流吸烟机;N-EVAP 112 型氮吹仪;Agilent 6890-5973 气相色谱-质谱联用仪;弹性石英毛细管色谱柱(DB-5MS 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)。

甲醇、丙酮和环己烷均为色谱纯溶剂(Baker);BaP(99%, Fluka);D₁₂-BaP(98.4%, CDN);硅胶固相萃取柱(500 mg, 3 mL, Varian);样品卷烟 A(烤烟型, 郑州烟草研究院与红塔烟草集团联合研制, 焦油 12 mg);样品卷烟 B(混合型, 郑州烟草研究院与湖北中烟工业有限责任公司联合研制, 焦油 8 mg);样品卷烟 C(烤烟型, 国产某品牌, 焦油 13 mg);样品卷烟 D(烤烟型, 国产某品牌, 焦油 8 mg)。

1.2 样品前处理

所用卷烟在(22 ± 1)℃、相对湿度(60 ± 2)%条件下平衡 48 h, 然后经重量(平均值 ± 20 mg)及吸阻(平均值 ± 50 Pa)分选, 筛选出均匀一致的试验烟支。

按照 YC/T 185-2004^[9]条件抽吸 3 支卷烟, 卷烟侧流烟气采用鱼尾罩和玻璃纤维滤片捕集。考察玻璃纤维滤片侧流烟气捕集效率时, 在鱼尾罩后串接溶液吸收瓶(图 1)。

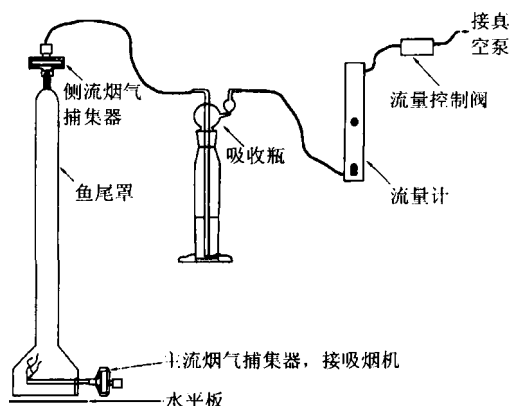


图 1 侧流烟气捕集示意图

侧流烟气收集完毕后, 取下鱼尾罩, 用 20 mL 甲醇均匀洗脱鱼尾罩, 洗脱液收集到 100 mL 磨口锥形瓶中。鱼尾罩洗脱液用氮吹仪在 80℃ 条件下浓缩至近干, 然后将收集有侧流烟气粒相物的玻璃纤维滤片放

入到上述锥形瓶中, 依次加入 10 μL 内标(200 μg/mL, D₁₂-BaP/环己烷)溶液和 20 mL 环己烷, 置于超声波发生器, 室温条件下, 超声萃取 40 min, 萃取溶液进行 GC/MS 分析。

1.3 GC/MS 分析

参考国家标准方法^[8]GC/MS 分析条件。色谱柱: DB-5MS(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度: 280℃; 进样量: 1 μL, 不分流进样; 载气: 氦气, 恒流模式, 流量为 1.2 mL/min; 程序升温: 初始温度为 150℃, 6℃/min 升至 260℃, 2℃/min 升至 280℃, 保持 15 min; 质谱条件: 传输线温度 280℃; 溶剂延迟 20 min; 扫描方式: SIM, 选择离子为 m/z = 264(D₁₂-BaP, 内标)和 252(BaP), 监测时间 50 ms。

2 结果与讨论

2.1 玻璃纤维滤片捕集效率的考察

为考察玻璃纤维滤片对侧流烟气 BaP 的捕集效率, 在侧流捕集器后加入 1 个装有 20 mL 环己烷的吸收瓶, 抽吸 3 支卷烟, 将吸收瓶中的环己烷浓缩至 1 mL, 进 GC/MS 分析。结果显示, 吸收液中未有 BaP 检出, 说明玻璃纤维滤片能够完全捕集卷烟侧流烟气中的 BaP。

2.2 鱼尾罩洗脱试剂的选择和用量

分别选择环己烷、丙酮和甲醇作为鱼尾罩洗脱试剂测定 3 次, 用量均为 30 mL, 结果(表 1)表明甲醇作为淋洗溶剂洗脱效率和重复性较好, 丙酮和环己烷效果较差。

表 1 洗脱试剂的选择 (ng/cig)

洗脱试剂	试验 1	试验 2	试验 3
丙酮	1.85	2.08	2.12
环己烷	2.25	1.42	2.06
甲醇	2.59	2.53	2.52

用 30 mL 甲醇洗脱鱼尾罩, 以 10 mL 为一集份, 分别检测其中 BaP 的含量, 检测过程如下: 分别将每一集份用氮吹仪在 80℃ 条件下浓缩至近干, 加入 1 μL 内标(2 μg/mL, D₁₂-BaP/环己烷)和 1 mL 环己烷复溶, 然后进 GC/MS 分析。经过换算, 第 1 和第 2 集份中 BaP 的含量分别为 2.34 和 0.095 ng/cig, 第 3 集份未检出。因此甲醇用量选择为 20 mL。

2.3 玻璃纤维滤片前处理方法

GB/T 21130-2007^[8]方法采用环己烷萃取玻璃纤维滤片中 BaP, 萃取液经硅胶固相萃取柱净化, 浓缩后

进样分析。由于卷烟侧流烟气中 BaP 含量较高,为了降低前处理的复杂程度,本方法采取萃取液直接进样,结果如图 2 所示,内标峰和 BaP 峰信噪比远远高于定量限,说明样品不经过浓缩就可以满足灵敏度要求。对比分析了萃取液直接进样分析和净化浓缩后进样分析,测定结果分别为 125.32 ng/cig 和 125.07 ng/cig,表明可以不经净化浓缩。

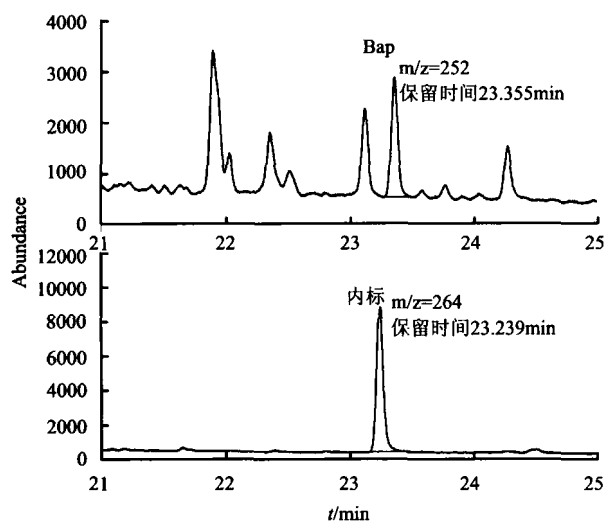


图 2 典型样品萃取离子流图

2.4 分析方法评价

2.4.1 鱼尾罩洗脱溶液浓缩步骤回收率

由于鱼尾罩上 BaP 含量较低(2 ng/cig 左右),且变异系数较大,所以采用标准溶液测定浓缩步骤的回收率。取 1 mL BaP 标准溶液(2 ng/mL),加入 20 mL 甲醇,用氮吹仪在 80℃ 条件下浓缩至近干。加入 1 μ L 内标(2 μ g/mL, D₁₂-BaP/环己烷)和 1 mL 环己烷复溶,测定回收率。回收率为 97.1%,表明在鱼尾罩洗脱溶液浓缩步骤中, BaP 的损失较小。

2.4.2 重复性

应用本方法对同一卷烟样品进行了日内和日间各 5 次平行测试。结果如表 2 所示:

表 2 方法的重复性试验

测定次数	日内检测/(ng/cig)	日间检测/(ng/cig)
1	115.72	127.25
2	119.76	125.31
3	119.63	118.94
4	122.96	124.03
5	125.12	118.21
平均值	120.64	122.75
SD	3.59	3.99
RSD	2.97%	3.25%

可以看出,日间和日内检测 RSD 均小于 4%,表明本方法能够较为可靠地测定卷烟侧流烟气中 BaP 的含量。

2.4.3 回收率

表 3 方法回收率

加入量/(ng/cig)	检出量/(ng/cig)	回收率
54.03	52.18	96.58%
81.04	74.56	92.01%
135.07	139.55	103.32%

采用加标回收率的方法测定回收率,分别加入 54.03、81.04 和 135.07 ng/cig,方法回收率在 92.01 ~ 103.32% 之间,说明本方法的准确性较高。

2.4.4 工作曲线及检测限

配制 BaP 浓度分别为 5 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、50 ng/mL、80 ng/mL 的标准溶液,内标浓度为 100 ng/mL。将系列标准溶液分别进行 GC/MS 分析,得到 BaP 和内标的积分峰面积,用 BaP 与内标浓度比值作为横坐标, BaP 与内标峰面积比值作为纵坐标,建立 BaP 的标准曲线。由表 4 看出,在 5 ~ 80 ng/mL 浓度范围内, BaP 相应值与其浓度有很好的线性关系。将最低浓度的标准溶液重复测定 10 次,求出标准偏差,以标准偏差的 3 倍作为方法的检测限,以标准偏差的 10 倍作为方法的定量限。得到检测限为 0.246 ng/mL,相当于 1.64 ng/cig,定量限为 0.818 ng/mL,相当于 5.45 ng/cig。

表 4 方法的标准曲线、检测限、检测浓度、定量限和定量浓度

标准曲线方程	相关系数	检测限/(ng/cig)	检测浓度/(ng/mL)	定量限/(ng/cig)	定量浓度/(ng/mL)
$Y = 1.114x - 0.0093$	0.9999	1.64	0.246	5.45	0.818

2.5 不同类型卷烟主流和侧流烟气 BaP 分析

选择四种卷烟 A、B、C、D 进行检测,其中 B 样品为混合型样品,焦油释放量为 8 mg/cig, A、C 和 D 样品为烤烟型,焦油释放量分别为 12、13 和 8 mg/cig。检测结果见表 5:

表 5 样品卷烟主流和侧流烟气 BaP 测定结果

样品	主流/(ng/cig)	侧流/(ng/cig)
A	11.97	127.24
B	7.12	139.83
C	12.88	121.18
D	7.10	148.91

Massachusetts 研究报告^[10]中,不同卷烟检测结果范围在 40~106 ng/cig 之间,平均值为 73 ng/cig,低于本试验结果,这是由于 Massachusetts 抽吸方案与本方法采用的 ISO 抽吸方案(抽吸容量从 35 mL 增大到 45 mL,抽吸间隔由 60 s 降低到 30 s)不同而导致侧流燃烧的烟草量降低所造成的。需要指出的是,虽然卷烟侧流烟气中 BaP 释放量达到了 130 ng/cig 左右,但是侧流烟气不等同与环境烟气,侧流烟气要经过 10~100 万倍稀释后才成为环境烟气,因此在环境烟气中 BaP 的含量微乎其微。

3 小结

通过试验,确定了采用 GC/MS 测定卷烟侧流烟气中 BaP 的最优化条件:采用甲醇洗脱鱼尾罩,将甲醇洗脱液浓缩干后加入捕集了侧流烟气粒相物的玻璃纤维滤片,加入内标和环己烷进行超声萃取,萃取液直接进 GC/MS 分析。本方法在简化样品前处理的同时,能够保证较高的灵敏度和精密度,适宜于卷烟侧流烟气中 BaP 的快速测定。

参考文献

- [1] 姚庆艳. 卷烟辅料研究[M]. 昆明:云南科技出版社, 2001:386-482.
- [2] 世界卫生组织烟草控制框架公约[M]. ISBN:9245591018, 2003.
- [3] Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon[R]. U.S Department of Health and Human Services, 1995.
- [4] 世界卫生组织烟草制品管制研究小组报告[R]. WHO, 2004.
- [5] Xie Fuwei, Zhao Mingyue, Li Dong, et al. Determination of benzo(a)pyrene in mainstream and sidestream cigarette smoke [C]. CORESTA, 2001.
- [6] 夏巧玲,谢复伟,王昇,等. 卷烟烟气种苯并[a]芘测定方法研究[J]. 烟草科技, 2004(8):3-7.
- [7] Determination of Benzo[a]Pyrene in sidestream tobacco smoke. Health Canada T-203, 1999. [2007-11-29]. <http://www.hc-sc.gc.ca/hc-ps/tobac-tabac/legislation/reg/indust/method/-side-second/benzo-eng.php>.
- [8] GB/T 21130-2007 卷烟 烟气总粒相物中苯并[A]芘的测定[S].
- [9] YC/T 185-2004 卷烟 侧流烟气中焦油和烟碱的测定[S].
- [10] Borgerding M F, Bodnar J A, Wingate D E. The 1999 Massachusetts Benchmark Study Final Report[R], [2000-07-24]. <http://legacy.library.ucsf.edu/tid/yek21e00>.

【上接第 11 页】

参考文献

- [1] 闫克玉. 烟草化学[M]. 郑州:郑州大学出版社, 2002.
- [2] 罗志刚,曾满枝,凌晨,等. 3, 5-二硝基水杨酸比色法测定烟草中水溶性总糖[J]. 中国烟草科学, 2000, (2):34-36.
- [3] 张峻松,曲志刚,贾春晓,等. 香料烟中游离糖的毛细管气相色谱分析[J]. 郑州轻工业学院学报, 2003, 18(1):71-73.
- [4] 周斌,张承明,张承聪,等. 烟草中游离糖类的 BSTFA 衍生化与气相色谱-质谱联用分析方法研究[J]. 云南民族大学学报, 2007, 16(3):239-242.
- [5] 王璐,耿永勤,王岚,等. 烟草中主要糖的高效液相色谱测定研究[J]. 云南大学学报, 2004, (26):199-202.
- [6] 杨俊,刘江生,蔡继宝,等. 高效液相色谱-蒸发光散射检测法测定烟草中的水溶性糖[J]. 分析化学, 2005, 33(11):1596-1598.
- [7] Michelle B Clarke, Dawit Z Bezabeh, Caitlin T Howard. Determination of carbohydrates in tobacco products by liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry: a comparison with ion chromatography and application to product discrimination [J]. J Agric Food Chem, 2006, (54):1975-1981.
- [8] Sakagami, Hatsuko. Behavior of glycyrrhizic acid and glycyrrhetinic acid added to tobacco on smoking. III. Studies on the components of licorice root used for tobacco flavoring[J]. Nippon Nogei Kagaku Kaishi, 1973, 47(10): 623-626.
- [9] Robert W, Jenkins J, Richard J, et al. Smoke distribution and mainstream pyrolytic composition of added 13C-menthol [J]. Beitr Tabakforsch Int, 1970, (12): 299-301.
- [10] Voisine R, Cote F, Verreault J, et al. Protein Transfer in Mainstream and Sidestream Cigarette Smoke[J]. Beitr Tabakforsch Int, 2004, 21(1): 9-14.
- [11] Bass R T, Brown L E, Hassam S B, et al. Cigarette smoke transfer studies: transfer of added (14C) octatriacontane [J]. Tob Chem Res Conf, 1987, 41: 29-30.
- [12] Gager F L, Nedlock J J W, Martin W J. Tobacco additives and cigarette smoke. Part I. Transfer of D- Glucose, Sucrose, and their degradation products to the smoke. [J]. Carbohydr Res, 1971, 17: 327-333.
- [13] 侯冰,齐祥明,徐海涛,等. 高效液相色谱法测定卷烟主流烟气中甘露糖和葡萄糖的含量[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(26):11179-11180.
- [14] GB/T 16450-2004. 常规分析用吸烟机定义和标准条件[S].
- [15] 唐坤甜,梁立娜,蔡亚岐,等. 高效阴离子交换色谱分离-脉冲安培检测法测定烟草料液中的糖、糖醇和醇类化合物[J]. 分析化学, 2007, 35(9):1274-1278.
- [16] 胡静,沈光林,温东奇. 阴离子交换色谱-积分脉冲安培检测法分离测定烟草料液中的山梨醇和糖[J]. 色谱, 2007, 25(3):451-452.
- [17] Hagstrom E C, Pfaffmann C. The relative taste effectiveness of different sugars[J]. J Comp Phy Psy, 1959, 52(2): 259-262.
- [18] 武怡,张虹,赵震毅,等. 中式卷烟风格特征感官评价方法的建立与应用[J]. 中国烟草, 2008(2):69-71.