



## 吹扫捕集-气相色谱法测定 卷烟主流烟气中挥发酚

刘春波<sup>1,2</sup>, 陆舍铭<sup>1\*</sup>, 刘正聪<sup>1,3</sup>, 倪朝敏<sup>1</sup>, 任卓英<sup>1</sup>, 董学畅<sup>2</sup>, 缪明明<sup>1</sup>

(1. 云南红塔烟草(集团)有限责任公司 技术中心, 玉溪 653100; 2. 云南民族大学 化学与生物技术学院, 昆明 650031; 3. 云南大学化学科学与工程学院, 昆明 650091)

**摘要:** 提出了吹扫捕集-气相色谱法测定卷烟主流烟气中挥发酚的分析方法, 使间甲酚和对甲酚能分离并准确定量。在 0.4~200 mg·L<sup>-1</sup> 范围内各成分的峰面积与其浓度之间呈线性关系, 方法的检出限为 1.80~4.13 ng/支; 样品的加标回收率为 97.89%~101.91%; 相对标准偏差( $n=6$ ) 在 2.04%~4.52% 之间。

**关键词:** 吹扫捕集; 气相色谱; 挥发酚; 主流烟气

中图分类号: O657.37

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2009)03-0349-03

### GC Determination of Volatile Phenols in Mainstream Smoke of Cigarettes with Purge and Trap Technique

LIU Chun-bo<sup>1,2</sup>, LU She-ming<sup>1\*</sup>, LIU Zheng-cong<sup>1,3</sup>, NI Chao-min<sup>1</sup>, REN Zhuo-ying<sup>1</sup>, DONG Xue-chang<sup>2</sup>, MIAO Ming-ming<sup>1</sup>

(1. Technical Center, Hong-ta Tobacco Group Co. Ltd., Yuxi 653100, China;

2. School of Chemistry and Biotechniques, Yun'nan National University, Kunming 650031, China;

3. School of Chemistry and Engineering, Yun'nan University, Kunming 650091, China)

**Abstract:** Purge and trap technique was applied in the GC determination of volatile phenols in cigarette smoke. *m*-Cresol and *p*-cresol in the smoke were successfully separated and accurately determined by the proposed method. Linear relationships between values of peak area and concentration of the 5 phenols determined were kept all in the range of 0.4–200 mg·L<sup>-1</sup>. Detection limits (3S/N) found for the phenols were in the range from 1.8 ng to 4.2 ng per each cigarette. Recovery and precision were tested, giving values of recovery in the range of 97.9%–101.9%, and values of RSD's ( $n=6$ ) in the range from 2.1% to 4.6%.

**Keywords:** Gas chromatography; Purge and trap technique; Volatile phenols; Cigarette smoke

酚类化合物属原型质毒物, 对所有生物活性体均能产生毒性, 可以通过皮肤、黏膜的接触不经肝脏直接进入血液循环, 致使细胞破坏并失去活力, 也可以通过口腔侵入人体, 造成细胞损伤。高浓度的酚液能使蛋白质凝固, 并能继续向体内渗透, 引起深部组织损伤, 坏死乃至全身中毒, 即使是低浓度的酚也

可以使蛋白质变性<sup>[1]</sup>。挥发酚类化合物是卷烟主流烟气中的一类重要有害成分, 并且对烟草质量有很大影响<sup>[2]</sup>, 简单酚的挥发性较强, 在卷烟燃吸过程中能通过挥发等途径直接进入烟气。挥发酚大多有不好的气味, 影响卷烟的口感, 引起涩味、辣味和余味不干净等, 而且很难被掩盖, 苯酚和邻苯二酚对呼吸系统有腐蚀作用和助癌作用<sup>[3]</sup>, 已引起烟草化学工作者的广泛关注<sup>[4]</sup>。烟草中的这些简单酚类物质含量直接影响卷烟的抽吸品质和安全性, 所以, 准确测定烟草中简单酚类物质对于降低卷烟中的有害成分, 提高卷烟的吸食品质有重要意义<sup>[5]</sup>。

收稿日期: 2008-10-23

作者简介: 刘春波(1978-), 男, 内蒙古自治区赤峰人, 硕士, 研究方向为烟草及环境化学。

\* 联系人

目前测定挥发性酚的方法主要有分光光度法<sup>[6]</sup>、气相色谱法<sup>[7]</sup>和高效液相色谱法等<sup>[8-12]</sup>。分光光度法仍使用三氯甲烷萃取,液液萃取法操作麻烦,易污染环境,引入误差因素多。气相色谱法灵敏度高,可测定单个的酚,但是需要衍生化(特别是对两个羟基或两个以上羟基的酚),具有试验条件苛刻、操作麻烦、误差大的缺点,实际应用受到了很大限制。高效液相色谱法(HPLC),其样品前处理繁琐耗时,多步转移操作易引起检测物损失。

吹扫捕集技术已在分析工作中得到广泛应用,具有不用有机溶剂萃取和浓缩,减少了损失和对环境的污染,具有灵敏度高、检出限低、定量准确、操作简便等特点,但是利用吹扫捕集-气相色谱法对挥发酚的检测还鲜见报道。本研究工作建立了吹扫捕集-气相色谱法测定卷烟主流烟气中几种酚的方法,并解决了采用通常的气相、液相色谱法未将间甲酚和对甲酚分开的难点<sup>[13]</sup>。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

SM 400型20孔道直线式吸烟机,Agilent 6890气相色谱仪,配备FID检测器;Eclipse 4660吹扫捕集,吹扫捕集浓缩管(10 Tenax/SG/Charcoal)。

标准储备溶液:移取邻甲酚、间甲酚各10 μL,称取苯酚和对甲酚各100 mg,邻苯二酚200 mg于100 mL容量瓶中,用二次蒸馏水定容,得到质量浓度为102.7~2 000 mg·L<sup>-1</sup>标准储备溶液,4℃下保存。

试验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 仪器工作条件

吹扫捕集条件:室温下,以流量为40 mL·min<sup>-1</sup>的高纯氮气(99.999%)吹扫样品11 min;在190℃下脱附3 min;捕集阱在210℃下烘焙20 min。

气相色谱条件:DB-WAXETR(60 m×0.25 mm,0.25 μm)毛细管色谱柱,进样口温度为150

℃,以高纯氮气(99.999%)为载气,流量为1.5 mL·min<sup>-1</sup>,分流比10:1。FID检测器温度250℃,氢气流速35.0 mL·min<sup>-1</sup>,空气流速175.0 mL·min<sup>-1</sup>,尾吹气流速25.0 mL·min<sup>-1</sup>;程序升温:80℃保持2 min,以8℃·min<sup>-1</sup>升至260℃保留10 min。

### 1.3 试验方法

将卷烟样品放置于温度22±1℃,相对湿度(60±2)%条件下平衡48 h,然后选择平均质量(0.90±0.02)g/支和平均吸阻(1000±0.05)Pa/支的卷烟为合格烟支。用SM 400型吸烟机抽吸卷烟,每个孔道抽吸4支,用剑桥滤片捕集烟气颗粒物。吸毕,取出剑桥滤片,将剑桥滤片卷筒置于吹扫捕集管中,加入二次蒸馏水5 mL,室温下吹扫,经气相色谱程序升温分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件选择

试验结果表明:柱流量为0.5 mL·min<sup>-1</sup>,各物质的分离效果良好,但柱头压力比较低,对前后出峰的物质测定准确度造成不良影响,如果流量大于3.0 mL·min<sup>-1</sup>,间甲酚和对甲酚不能达到基线分离,试验选择柱流量为1.5 mL·min<sup>-1</sup>。

### 2.2 标准溶液和样品的色谱图

按仪器工作条件对苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚和邻苯二酚的标准混合样品进行分析,所得到的色谱图如图1(a)所示。从图中可以看出,5种物质的分离情况良好,达到了基线分离。同样的试验条件对卷烟样品的主流烟气进行检测,可根据图1中的保留时间定性,检测出卷烟主流烟气中苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚和邻苯二酚,如图1(b)所示。

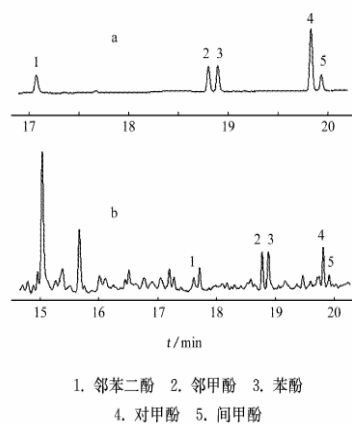


图1 标准品(a)和样品(b)的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of standard (a) and sample (b)

试验结果表明:采用吹扫捕集-气相色谱法,利用DB, WAXETR毛细管色谱柱能使间甲酚和对甲酚这一对同分异构体得到定量分开。

### 2.3 方法的检出限和工作曲线

移取标准溶液,用水配制成 0.4,0.8,2.0,4.0,8.0,20.0,200.0 mg · L<sup>-1</sup>混合标准溶液,按仪器工作条件对标准系列溶液进行测定,得到各物质的峰面积对其质量浓度(mg · L<sup>-1</sup>)的标准曲线的回归方程,见表 1。各酚类的质量浓度在 0.4~200.0 mg · L<sup>-1</sup>范围内呈线性,检出限(3S/N)结果见表 1。

表 1 化合物的工作曲线和检出限

化合物	线性回归方程	相关系数	RSD /%	检出限 (ng/支)
邻苯二酚	y=25.227 x+63.447	0.999 8	2.04	4.13
邻甲酚	y=3.112 4 x-1.417 3	0.999 8	3.67	2.05
苯酚	y=0.824 4 x-1.387	0.999 5	4.52	2.28
对甲酚	y=0.770 4 x-0.361 5	0.999 1	2.31	1.80
间甲酚	y=0.984 x-1.137 7	0.999 6	3.45	2.13

#### 2.4 方法精密度和回收率

用 SM 400 型吸烟机抽吸相同卷烟加入 10 μg 酚类物质标准,按试验方法进行样品处理,按仪器工作条件进行测定,根据 6 次平行样品测定的结果计算出邻苯二酚、邻甲酚、苯酚、对甲酚、间甲酚的相对标准偏差,分别为 2.04%,3.67%,4.52%,2.31%,3.45%,回收率分析为 101.9%,99.7%,100.4%,98.2%,97.9%。

#### 2.5 样品分析结果

按试验方法对卷烟样品进行分析,结果见表 2。

表 2 卷烟样品中挥发酚测定结果

Tab. 2 Analyt. results of volatile phenols in cigarette samples

化合物	测定结果 μg/支						
	A	B	C	D	E	F	G
邻苯二酚	38.13	33.34	44.94	26.77	22.48	25.76	26.78
邻甲酚	4.19	3.06	4.04	1.73	1.96	2.62	2.87
苯酚	12.42	14.14	15.37	10.57	9.61	8.88	14.90
对甲酚	1.67	1.39	0.92	1.32	1.26	0.89	1.31
间甲酚	0.95	0.53	0.81	0.73	0.56	0.63	0.83
总量	57.36	52.46	66.08	41.12	35.87	38.78	46.69

从表 2 可见,邻苯二酚和苯酚的含量较大,会影响卷烟的口感,主要引起卷烟口感的涩味、辣味和余味不干净。因此在烟草行业中通过对原料或辅料改变,使主流烟气中酚的含量减少,从而达到“降焦减害”的目标。

本法不但为烟草行业对卷烟主流烟气中酚的测

定提供可靠的科学依据,而且也为环境监测、食品检测、及其它工业对挥发酚的检测提供一个有效的参考方法。

#### 参考文献:

- [1] Gaskell M, Mcluckie K I, Farmer P B. Genotoxicity of the benzene metabolites para-benzoquinone and hydroquinone[J]. Chem-Biol Interact, 2005(30): 153-154,267-270.
- [2] 闫克玉. 烟草化学[M]. 郑州:郑州大学出版社, 2002: 273-274.
- [3] 章思规. 精细有机化学品技术手册(上)[M]. 北京:科学出版社, 1992:542.
- [4] 李忠,王岚,杨光宇,等. 固相萃取和高效液相色谱法测定烟草中的苯酚和儿茶酚[J]. 分析化学, 2001, 29(12):140.
- [5] 左天觉著. 烟草的生产、生理和生物化学[M]. 朱尊权译. 上海:上海远东出版社, 1993:96-404.
- [6] 张槐苓,葛翠英,等. 烟草分析与检验[M]. 郑州:河南科技出版社, 1994:252.
- [7] 王岚,方瑞斌,杨光宇. 固相萃取光度法测定烟草中的挥发酚[J]. 分析实验室, 2002(3):31-32.
- [8] 石碧,秋莹. 植物多酚[M]. 北京:科学出版社, 2000.
- [9] Risner M, Charles H. Quantification of hydroquinone, catechol, phenol, 3-methylcatechol, scopoletin, *m*-plus, *p*-cresol and *o*-cresol in indoor air sample by high performance liquid chromatography[J]. J Liq Chromat, 1993,16(18):4117-4140.
- [10] Smith C J, Hansch C. The relative toxicity of compounds in mainstream cigarette smoke condensate[J]. Food Chem Toxicol, 2000,38(7):637-643.
- [11] Snook M E. Spectrophotometric determination of phenol in tobacco smoke[J]. F-J Anal Chem, 1991, 339(3):199-200.
- [12] 陈章玉,张承明. 快速高效液相色谱法测定卷烟主流烟气中的酚[J]. 色谱, 2006,24(2):209-210.
- [13] Carmella H Risnert, Sheila L Cash. A high performance liquid chromatographic determination of major phenolic compounds in tobacco smoke[J]. J Chromat Sci, 1990,28:239-244.
- [14] Rodgman A. Smoke studies of the effects of additives on cigarette mainstream smoke properties. II. Casing materials. Beitr. Tabakforsch. Int., 2002, 20: 83-103.