

## 固相微萃取/气-质联用/选择离子检测法检测卷烟添加剂中的补骨脂

张佳佳, 刘梅, 张文惠(江西中医学院, 江西 南昌 330077)

**摘要** 目的:建立一种新方法检测卷烟烟丝和烟气中补骨脂的二种主要成分-补骨脂素和异补骨脂素。方法:采用固相微萃取顶空取样和气相色谱-质谱-选择离子检测法。结果:成功检测到了卷烟烟丝和烟气中的补骨脂的主要成分-补骨脂素和异补骨脂素。结论:本方法灵敏度高,重现性好,对目标化合物能实现简便、快速地检测。

**关键词** 气相色谱-质谱法;选择离子检测;卷烟;补骨脂

中图分类号:R917 文献标识码:A 文章编号:1006-0111(2003)06-0347-03

### Detection of two main components of *Psoralea corylifolia* as additive in the cigarette by SPME-GC-MS-SIM

ZHANG Jia-jia, LIU Mei, ZHANG Wen-hui(Jiangxi TCM Institute, Nanchang 330077, China)

**ABSTRACT OBJECTIVE:** To establish a new method to detect the two components of *Psoralea corylifolia* as a additive in cigarette and smoke. **METHODS:** The SPME-GC-MS-SIM was used. **RESULTS:** The components (psoralen, isopsoralen) have been detected respectively. **CONCLUSION:** The method has high sensitivity and fine repeatability. It can be applied to detect objects rapidly and simply.

**KEY WORDS** GC-MS; SIM; cigarette; *psoralea corylifolia* L.

#### 1 前言

固相微萃取法(SPME)常用于挥发性和半挥发性物质的萃取,是一种较理想的样品前处理手段,它具有:不需任何溶剂;灵敏度高;检测限低等优点<sup>[1]</sup>。近年来用于烟草和卷烟烟丝及烟气中香气成分的研究,国内外有大量的文献报道<sup>[2,3,4,5,6]</sup>。对于卷烟烟丝尤其是烟气中中药的添加剂的微量有效成分在检测时易受烟草燃吸后形成的几千种挥发性成分的干扰,结果往往不理想。本文结合气相色谱-质谱-选择离子检测法(GC-MS-SIM)成功地检测到了卷烟烟丝和烟气中的补骨脂的主要成分-补骨脂素和异补骨脂素。方法具有很高的灵敏度。本文将 SPME-GC-MS-SIM 四者结合,为复杂基质系统建立了一种简便、快速和准确的痕量检测方法。

#### 2 实验部分

**2.1 仪器与材料** HP6890N GC/HP5973N MS 联用仪(美国安捷伦公司);手动固相微萃取器的手柄和 50/30 $\mu$ m (DVB/CAR/PDMS) 萃取纤维头(美国 Supelco 公司);SM 4000 直线型吸烟机(英国 Filtro-

na 公司);101A-3E 电热鼓风干燥箱,(上海实验仪器厂有限公司)。Mettler AE260 型电子分析天平(感量:0.000 1g,瑞士)。

实验用卷烟为市购某厂生成的品牌烤烟型卷烟(含检测目标化合物配方的卷烟);补骨脂素(批号:0739-9907 简称 b<sub>1</sub>)和异补骨脂素(批号:0738-9907 简称 b<sub>2</sub>)均购于北京中国药品生物制品检定所,甲醇:色谱纯,上海陆都化学试剂厂;其它试剂均为分析纯。

#### 2.2 对照品溶液的制备

**2.2.1** 分别精密称取补骨脂素(b<sub>1</sub>) 0.219 0mg、异补骨脂素(b<sub>2</sub>) 0.156 8mg,置 10mL 量瓶中,加甲醇适量使溶解,稀释至刻度,摇匀,置冰箱 4 $^{\circ}$ C 下保存,备用。

#### 2.3 供试品溶液的制备

**2.3.1** 固相微萃取烟丝样品的制备 准确称取成品卷烟烟丝 1.000g 于 25mL 螺口玻璃瓶中,用聚四氟乙烯衬里的硅橡胶垫密封,以备用。

**2.3.2** 烟气的捕集 成品卷烟不经重量分选和水

分平衡,按照 YC/T 29-1996《卷烟用常规分析用吸烟机测定总粒相物和焦油》标准进行烟气捕集,取同一抽吸孔道的滤片(1片)和烟蒂(4个,剥去水松纸和成型纸)分别装入 25ml 螺口玻璃瓶中,用聚四氟乙烯衬里的硅橡胶垫密封,供下述试验备用。

**2.4 SPME 取样条件** 将手动固相微萃取头插入装有 1.000g 卷烟烟丝或一片剑桥滤片或四个烟蒂的上述样品瓶中,在 95℃ 下顶空取样 30min,然后在室温(25℃)下取样 30min。

**2.5 色谱-质谱试验条件** 色谱柱:DB-35MS (30m × 0.25μm i. d. × 0.25μm d. f.) 石英毛细管柱(J&W);柱头压:76.3kPa;载气:氦气(纯度 > 99.99%)恒流模式:1.0 mL/min;分流比:5:1;进样口温度:250℃;程序升温:50℃保持 1min,以 5℃/min 升温至 280℃,保持 5min;电离方式:EI;电离能量:70eV;传输线温度:280℃;离子源温度 230℃;四极杆温度:150℃;质量扫描范围:35~350amu。

使用 Nist 98. L 和 wiley 275. L 谱库图谱串联检索进行定性。

### 3 结果与讨论

**3.1 补骨脂素和异补骨脂素对照品的 GC-MS 定性结果** 在 25mL 螺口玻璃瓶中,同时加入补骨脂素

和异补骨脂素各 5.0μL,按上述实验方法进行全扫描得 GC-MS 总离子流色谱(TIC),如图 1 所示,GC-MS 鉴定结果如表 1 所示。

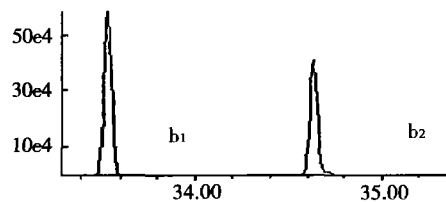


图 1 标准品 b<sub>1</sub>、b<sub>2</sub> 的 TIC 图

表 1 标准品 b<sub>1</sub>、b<sub>2</sub> 的 GC-MS 定性结果

保留时间(min)	成分	分子量	匹配度
33.54	b <sub>1</sub>	186.03	95
34.64	b <sub>2</sub>	186.03	93

b<sub>1</sub> 和 b<sub>2</sub> 互为同分异构体,属弱极性化合物,本实验采用中极性柱 DB-35MS,能很好地将两者分离。

**3.2 烟丝和烟气中补骨脂素和异补骨脂素 GC-MS 定性结果** 烟丝、滤片和烟蒂样按上述实验方法进行全扫描得 GC-MS 总离子流色谱(TIC),如图 3 所示,GC-MS 鉴定结果如表 2 所示。图 4 a、b 和 c 分别为烟丝、滤片和烟蒂样的 TIC 局部(33.0~35.0min)放大图。

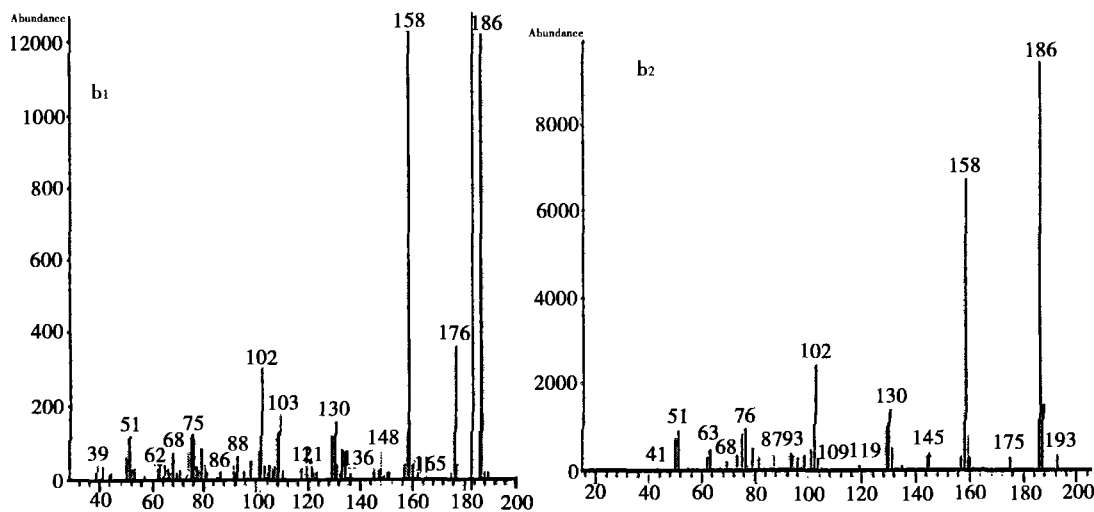


图 2 标准品 b<sub>1</sub> 和 b<sub>2</sub> 的质谱图

表 2 烟丝中 b<sub>1</sub>、b<sub>2</sub> 的 GC-MS 定性结果

保留时间(min)	成分	分子量	匹配度
33.53	b <sub>1</sub>	186.03	95
34.64	b <sub>2</sub>	186.03	93

GC-MS 鉴定结果表明:烟丝中含补骨脂主要成分的量较高,在相同实验条件下易于分离和鉴定,而烟气中其含量较低,受其它多种挥发性成分严重干扰而

未分离和鉴定出,因此将采用更灵敏 SIM 方法检测。

**3.3 烟丝和烟气中中草药主要成分 GC-MS-SIM 定性结果** 提取补骨脂素和异补骨脂素的离子丰度较大的 6 种碎片离子(M/Z): 186.0、158.1、130.0、102.1、75.1(76.1)和 51.1 进行 SIM 扫描得 TIC,如图 5 所示。

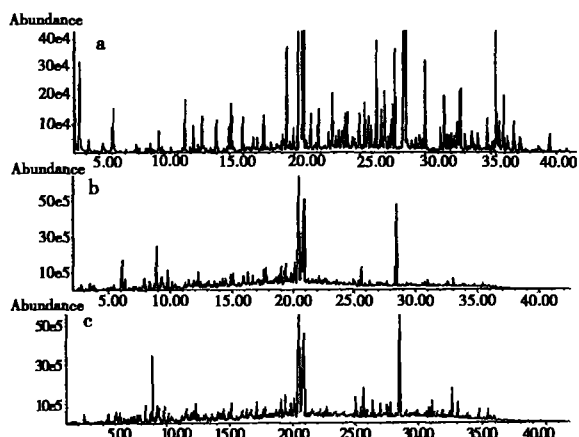


图 3 烟丝(a)、滤片(b)和烟蒂样(c)的 TIC 图

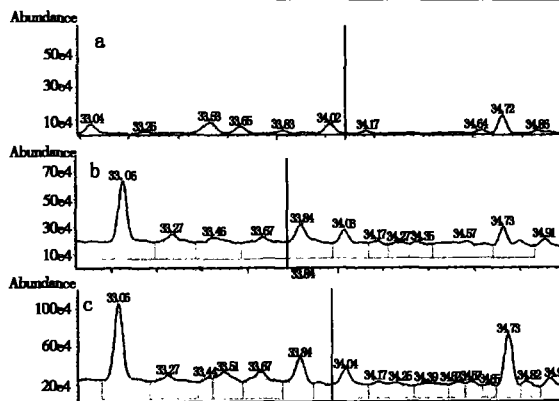


图 4 烟丝(a)、滤片(b)和烟蒂样(c)的 TIC 放大图

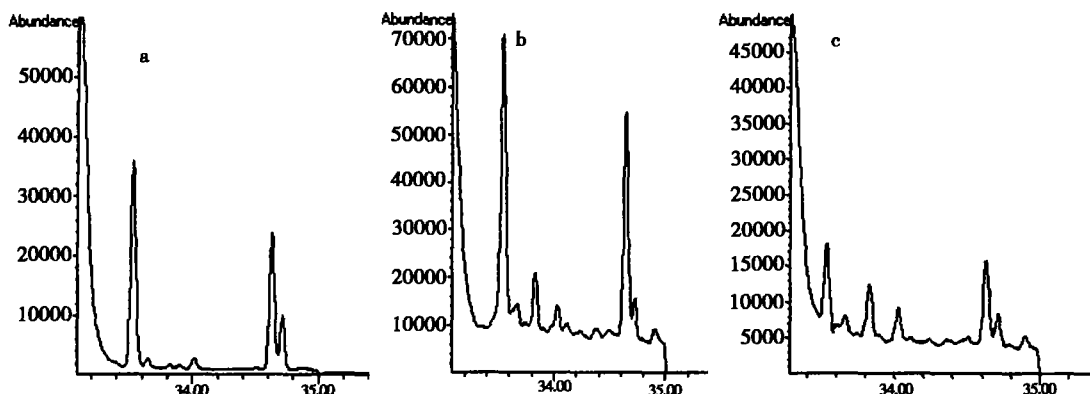


图 5 a、b 和 c 分别为烟丝、滤片和烟蒂中 b<sub>1</sub>、b<sub>2</sub> 的 GC-MS-SIM TIC 图

结果表明:在同一实验条件下,烟丝和烟气中都能检测到补骨脂素和异补骨脂素,且 TIC 峰形好,保留时间和各离子丰度比与标准品的完全一致。

#### 4 小结

4.1 烟气中中药有效成分含量较低,进行 SPME-GC-MS 检测时受到烟气中其它挥发性成分的干扰,难以得到满意的结果。选择离子检测只监视所选择信息(目标化合物碎片离子)的质荷比,它能够提高灵敏度、改善峰形和精确度,适于痕量分析、复杂基质和常规定量。本文采用该法对补骨脂素和异补骨脂素进行检测,得到较满意的定性结果,但 SPME 用于定量分析的方法学考察及其含量测定研究将另文报道。

4.2 从同一抽吸孔道所取滤片和烟蒂检测得补骨脂素的色谱峰的积分面积分别为 1970586 和 269901,可以表明滤嘴对主要成分吸附较少,约为滤片中的 1/7,即该成分转移至烟气中的量绝大多数未被滤嘴吸附,抽吸时可以直接进入人体,对烟气中

中草药有效成分能发挥某些药效功能提供依据。

4.3 本试验曾对其它品牌的卷烟进行相同的实验,但均未能得到相同的检测结果,表明本法可作为该品牌产品的指纹特征的质控方法。

#### 参考文献:

- [1] 刘百战,高 芸,邵国泉,等. 固相微萃取技术在烟草行业中的应用[J]. 烟草科技,1997,125(4):19.
- [2] 刘百战,李均利,陈加林. 烟丝香气成分分析中固相微萃取方法的改进[J]. 烟草科技,2002,174(1):9.
- [3] 唐纲岭,刘惠民,李 荣,等. 固相微萃取/气相色谱/质谱法定性定量分析烟叶中香味物质的研究[J]. 中国烟草学报,2002,8(3):1.
- [4] Hayaton H, Shizuo S. The quality estimation of different tobacco types examined by headspace vapor analysis[J]. Beitr Tabak,1999,18(5):213.
- [5] 李庆龙,陈 玲,杨文彬,等. 固相微萃取气质联用技术在烟草顶空成分分析中的应用[J]. 烟草科技,2000,141(2):21.
- [6] 申玉军,李炎强,刘 伟. 顶空分析技术在烟草行业的应用[J]. 烟草科技,2000,144(5):21.