

胶基型嚼烟中19种多环芳烃的气相色谱—串联质谱技术法测定

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in gum-based chewing tobacco by GC-MS/MS

蔡洁云¹ 王惠平¹ 刘巍² 顾健龙¹

CAI Jie-yun¹ WANG Hui-ping¹ LIU Wei² GU Jian-long¹

孙浩巍¹ 张轲¹ 龙杰¹ 李超²

SUN Hao-Wei¹ ZHANG Ke¹ LONG Jie¹ LI Chao²

(1. 云南省烟草质量监督检测站,云南 昆明 650104;2. 云南中烟工业有限责任公司技术中心,云南 昆明 650024)

(1. Yunnan Tobacco Quality Supervision and Test Station, Kunming, Yunnan 650104, China;

2. Technology Center of China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming, Yunnan 650024, China)

摘要:建立了一种应用气相色谱—串联质谱技术(GC-MS/MS)测定胶基型嚼烟中19种多环芳烃含量的方法,内标法定量,分别对样品预处理方式和串联质谱检测条件进行了优化。结果表明:①在优化的试验条件下,19种多环芳烃的检出限、定量限分别可达0.04~0.14,0.14~0.46 ng/mL,线性相关系数达0.998以上;②高、中、低3个加标浓度样品回收率范围为92.26%~109.46%;③方法的日内精密度和日间精密度分别为0.77%~3.85%,1.57%~4.86%,均小于5.00%(n=6)。该方法灵敏度高、线性关系好,是胶基型嚼烟质量控制监控的有效手段之一。

关键词:胶基型嚼烟;多环芳烃;气相色谱—串联质谱

Abstract: In this study, an inter-standard quantitative method was used for determination of PAHs in gum-based chewing tobacco by GC-MS/MS. Under the control of the optimized experimental conditions, the LODs and the LOQs of 19 target PAHs could achieve 0.04~0.14 ng/mL and 0.14~0.46 ng/mL, respectively, while the linear correlation efficiencies were larger than 0.998 for all PAHs. With three different adding-levels, the recovery rates for all PAHs ranging from 92.26% to 109.46%. And the Intra-assay and Inter-assay precisions for the PAHs were 0.77%~3.85% and 1.57%~4.86%, respectively. The method developed

基金项目:中国烟草总公司云南省公司科技计划重点项目(编号:2017YN32,2017YN31)

作者简介:蔡洁云,女,云南省烟草质量监督检测站工程师,硕士。

通信作者:李超(1985—),男,云南中烟工业有限责任公司工程师,硕士。E-mail: super88man66@126.com

收稿日期:2020-01-05

was reliable and suitable for routine analysis of PAHs, and was verified to be one of the effective methods for quality control of gum-based chewing tobacco.

Keywords: gum-based chewing tobacco; polycyclic aromatic hydrocarbons; GC-MS/MS

胶基型嚼烟是一种通过咀嚼提供烟碱的新型烟草制品产品,是一种重要的无烟气烟草制品^[1],主要含有4类成分:可咀嚼的天然树胶和热塑性树脂等食用胶基、烟草(烟草提取物)、烟碱,以及香精香料、软化剂、甜味剂等食品添加剂^[2]。目前,对无烟气烟草制品成分及其含量的检测尚未形成相关标准,研究成果也有限。对无烟气烟草制品成分的研究^[3~5]主要侧重于烟碱含量及其释放行为,也有一些成果对挥发性香味物质^[6]、醛类物质^[7]、TSNAs^[8~9]、多环芳烃类物质^[10]、多元醇类保润剂^[11]、重金属元素^[12]的检测进行了报道。

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是一类分子中含有两个或两个以上苯环以线状、交状或簇状排列形成的稠环形芳香化合物,是难降解、易挥发的碳氢化合物,多具致癌性^[13~14]。国际癌症研究机构(IARC)^[15~17]对卷烟中多环芳烃的动物致癌试验表明,苯并[a]芘、苯并[k]荧蒽、苯并[g,h,i]芘和茚并[1,2,3-cd]芘等多环芳烃具有强致癌性;其中,苯并[a]芘致癌性最强,属于一类致癌物质,其在较低浓度下就有强致癌作用,可能诱发食管癌、胃癌,或经空气吸入诱发肺癌。近年的研究表明,无烟气烟草制品的细胞毒性^[18]和致癌性^[19]小于传统卷烟。最近的研究^[20]证实,无烟气烟草制

品中含有多种多环芳烃。对无烟气烟草制品中多环芳烃含量检测鲜有研究,对胶基型嚼烟中多环芳烃类物质的含量检测尚未见文献报道。多环芳烃检测前处理过程通常需要固相萃取对样品进行净化,操作繁琐且耗时长。

试验拟采用串联质谱检测器,以目标物的质荷比为导向,建立一种简便高效的测定胶基型嚼烟中 19 种多环芳烃(包括两环芳烃 2 个、三环芳烃 5 个、四环芳烃 4 个、五环芳烃 6 个、六环芳烃 2 个)含量的方法,以期为胶基型嚼烟质量控制提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

胶基型嚼烟样品:6 种市售进口胶基型嚼烟样品,试验前样品密封储存于冰箱中(-18 °C);

萘(NAP)、1-甲基萘(1-Me NAP)、苊烯(ANY)、苊(ANA)、芴(FLU)、菲(PHE)、蒽(ANT)、荧蒽(FLT)、芘(PYR)、苯并[a]蒽(BaA)、屈(CHR)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[e]芘(BeP)、苯并[a]芘(BaP)、芘(PER)、茚并[1,2,3-cd]芘(IPY)、二苯并[a,h]蒽(DBA)、苯并[g,h,i]芘(BPE)、氘代萘(NAP-d₈)、氘代蒽(ANT-d₈)、氘代苯并[a]芘(BaP-d₈)标准品:纯度≥99%,美国 Sigma-Aloaich 公司;

环己烷:色谱纯,美国 Fisher Scientific 公司。

1.2 主要仪器设备

电子天平:AG204 型,瑞士梅特勒—托利多公司;

振荡器:MAXQ 2000 型,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

气相色谱—三重串联四极杆质谱联用仪(GC-MS/MS):7890A/7000B 型,安捷伦科技(中国)有限公司。

1.3 样品前处理

试验前,将待分析样品在室温下解冻 2 h。解冻后,将样品切块、研磨粉碎后,过筛(颗粒直径<4 mm),准确称取 1.00 g 样品置于 50 mL 锥形瓶中,加入含有氘代萘(320 ng/mL)、氘代蒽(320 ng/mL)和氘代苯并[a]芘(320 ng/mL)的环己烷溶液 250 μL 作为内标物质,再加入 10 mL 环己烷作为萃取剂;将锥形瓶在室温下振荡萃取 40 min 后,静置 5 min,将萃取液通过 0.22 μm 尼龙 66 滤膜,收集样品于色谱瓶中,待 GC-MS/MS 分析。

1.4 GC-MS/MS 检测参数

色谱进样口温度:260 °C;进样量:1 μL;进样方式:不分流进样;程序升温:初始温度 40 °C,保持 7 min;以 20 °C/min 升至 100 °C;以 4 °C/min 升至 290 °C 并保持 20 min;传输线温度:280 °C;质谱电离方式:EI;离子源温度:280 °C;质谱扫描方式:动态多反应监测(dMRM)模式;碰撞气:氮气,流速 1.5 mL/min;载气:氦气,流速 2.25 mL/min。

以最高浓度的工作溶液为分析对象,通过全扫描模式(MS1 scan)选择各目标物及内标物质合适的母离子;在此基础上,在 5~60 eV 的条件下,以 5 eV 为检测间隔,采用产物离子扫描模式(product ionscan)进行检测,优化碰撞能量,优选产物离子^[21]。待测化合物及其内标的质谱分析参数见表 1。

1.5 结果的计算与表述

将标准系列溶液中待测物的含量与内标量之比对色谱图中待测物峰面积与内标面积的比值作图,得到工作曲线的 a 值和 b 值。样品中的待测物含量按式(1)计算,取两个平行样品的算术平均值作为样品的测试结果。含量以每克胶基型嚼烟中多环芳烃的质量表示,单位为 ng/g,结果精确到 0.01 ng/g。

$$m_i = \frac{(a \times A_i \times M_s + b \times A_s) \times V}{A_s \times m}, \quad (1)$$

式中:

m_i —胶基型嚼烟中多环芳烃物质 i 的含量,ng/g;

A_i —萃取液中多环芳烃物质 i 的峰面积;

a, b —由线性回归方程求出;

M_s —样品溶液中的内标含量,ng;

A_s —内标峰面积;

V —萃取液的体积,mL;

m —进行试验分析的胶基型嚼烟,g。

取两次平行测定结果的算术平均值作为样品的最终测试结果,精确至 0.01 ng/g。

2 结果与讨论

2.1 GC-MS/MS 检测条件的选择

无烟气烟草制品中 PAHs 的含量范围较广,不同牌号产品中的 PAHs 含量差异很大,基质复杂。为确保方法的稳定性和重复性,对于 19 种 PAHs 都通过选定 2 个离子对(1 个定性离子对和 1 个定量离子对)和相应的氘代内标来确保方法的准确性,并且每个 PAHs 都选用相应的氘代内标对其进行准确定量,使得定量内标在保留时间和峰形上都能与定量离子保持较好的一致性(见表 1)。

由于同环数的 PAHs 化学结构及性质类似,三环的菲和蒽,四环的荧蒽和芘,四环的苯并[a]蒽和屈,五环的苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[e]芘、苯并[a]芘和芘,六环的茚并[1,2,3-cd]芘和苯并[g,h,i]芘,上述 5 组分别为同分异构体,需要选择适宜的色谱条件,使每组同分异构体中各化合物的色谱峰完全分离,才能准确定量分析。最终优化的色谱条件如 1.3 所述,在上述条件下,所有待测化合物和内标物质都能很好的质子化,色谱峰型均较好(见图 1)。

2.2 萃取时间的选择

PAHs 多易溶于环己烷,因此环己烷作为萃取试剂。

表 1 化合物信息及质谱分析参数
Table 1 Quantitation/qualifier ions with approximate retentions times

分析物	保留时间/min	内标	定量离子			定性离子		
			母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能 量/eV	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能 量/eV
氘代萘	13.95		136	108	35	136	84	25
萘	14.02	NAP-d ₈	128	127	20	128	102	25
1-甲基萘	17.11	NAP-d ₈	142	141	20	142	115	30
苊烯	20.90	NAP-d ₈	152	151	25	152	126	30
苊	21.86	NAP-d ₈	154	153	20	154	128	35
芴	24.73	NAP-d ₈	166	165	20	166	140	40
菲	30.23	ANT-d ₁₀	178	176	30	178	152	25
氘代蒽	30.46		188	184	30	188	158	35
蒽	30.53	ANT-d ₁₀	178	176	30	178	152	30
荧蒽	37.40	ANT-d ₁₀	202	200	40	202	176	25
芘	38.66	ANT-d ₁₀	202	200	40	202	176	30
苯并[a]蒽	46.15	ANT-d ₁₀	228	226	30	228	202	20
屈	46.34	ANT-d ₁₀	228	226	35	228	202	30
苯并[b]荧蒽	52.28	BaP-d ₁₂	252	250	40	252	226	35
苯并[k]荧蒽	52.45	BaP-d ₁₂	252	250	35	252	226	35
苯并[e]芘	53.65	BaP-d ₁₂	252	250	40	252	226	30
氘代苯并[a]芘	53.82		264	262	35	264	236	40
苯并[a]芘	53.93	BaP-d ₁₂	252	250	40	252	226	25
苊	54.35	BaP-d ₁₂	252	250	40	252	226	35
茚并[1,2,3-cd]芘	59.27	BaP-d ₁₂	276	275	35	276	274	40
二苯并[a,b]蒽	59.51	BaP-d ₁₂	278	276	35	278	252	35
苯并[g,h,i]芘	60.35	BaP-d ₁₂	276	274	35	276	275	35

为选择合适的萃取时间,按 1.3 所述前处理步骤,准确称取 5 份相同的样品,加入内标溶液和 10 mL 环己烷后,进行常温振荡萃取,萃取时间分别为 20,30,40,50,60 min。其检测结果如图 2 所示。

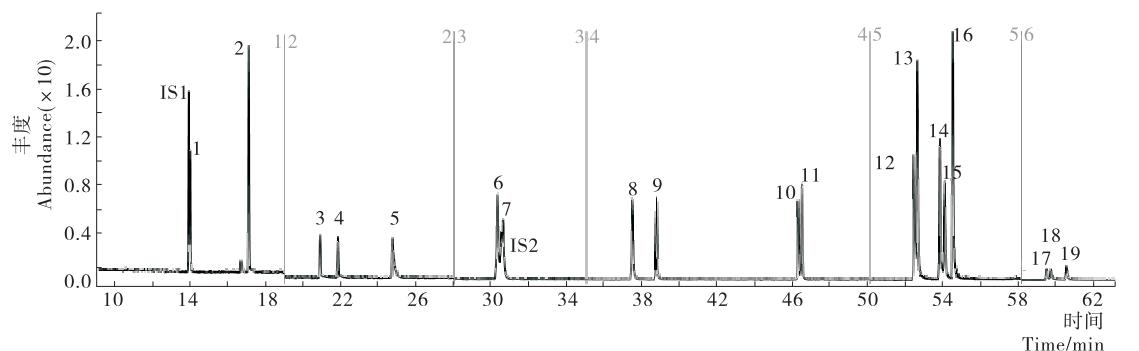
由图 2 可以看出,萃取时间为 20,30 min 时,待测物并未完全溶解至萃取液中;当萃取时间>40 min 时,大部分待测物在萃取液中的含量趋于稳定,小部分待测物在萃取液中的含量呈峰值状态。因此,较优的萃取时间为 40 min。

2.3 方法学评价

2.3.1 线性关系与检出限、定量限 建立标准工作曲线的一系列标准工作溶液中,含萘、1-甲基萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[e]芘、苯并[a]芘、苊、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,b]蒽、苯并[g,h,i]芘的标准物及其内标氘代萘、氘代蒽

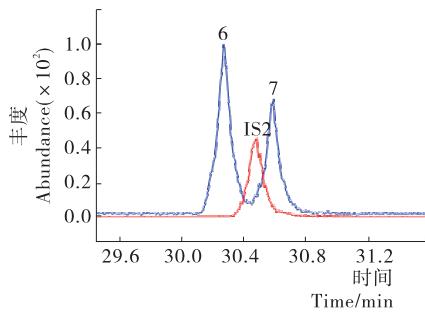
和氘代苯并[a]芘,溶剂为环己烷。根据试验检测所得胶基型嚼烟中多环芳烃的含量范围,确定标准工作溶液浓度依次为 0.5,1.0,2.0,5.0,10.0,20.0,50.0,200.0 ng/mL(标准工作溶液各分析物的浓度相同);标准工作溶液中内标浓度均为 8 ng/mL。

将所配制的 PAHs 标准溶液由低到高浓度进样分析,以分析物与内标物的峰面积比(Y)对相应的分析物浓度(X,ng/mL)进行线性回归分析,得到各分析物的工作曲线回归方程和相关系数。PAHs 的线性范围为 0.5~200.0 ng/mL,线性相关系数为 0.998 7~0.999 9,表明在测定的浓度范围内具有良好的线性关系。取最低浓度标准溶液(0.5 ng/mL),平行测定 10 次,计算测定值的标准偏差(SD),以 3SD 计算方法的检出限^[22],分别为 0.04~0.14 ng/mL;以 10SD 计算方法的定量限,分别为 0.14~0.46 ng/mL,结果见表 2。



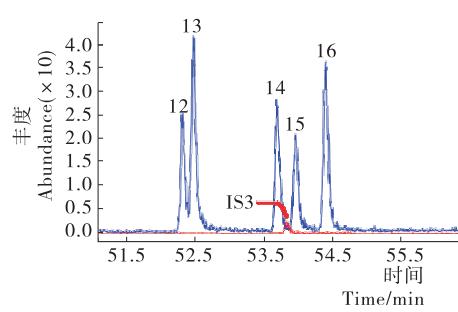
IS1. 氯代萘 1. 萘 2. 1-甲基萘 3. 萘烯 4. 萘 5. 芳 6. 菲 IS2. 氯代蒽 7. 蒽 8. 荧蒽 9. 蒚 10. 苯并[a]蒽
11. 屌 12. 苯并[b]荧蒽 13. 苯并[k]荧蒽 14. 苯并[e]芘 15. 苯并[a]芘 16. 芘 17. 芘并[1,2,3-cd]芘 18. 二苯并[a,h]蒽
19. 苯并[g,h,i]

(a) 19种多环芳烃含量的标准工作溶液色谱图



6. 菲 IS2. 氯代蒽 7. 蒽

(b) 标准工作溶液色谱图局部放大 I

12. 苯并[b]荧蒽 13. 苯并[k]荧蒽 14. 苯并[e]芘
IS3. 氯代苯并[a]芘 15. 苯并[a]芘 16. 芘

(c) 标准工作溶液色谱图局部放大 II

图 1 GC-MS/MS 法测定胶基型嚼烟中 19 种多环芳烃含量的标准工作溶液色谱图

Figure 1 TIC chromatogram for calibration standard of PAHs in gum-based chewing tobacco by GC-MS/MS

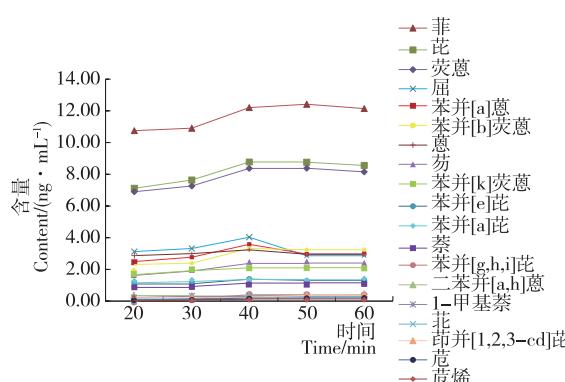


图 2 萃取时间对胶基型嚼烟样品检测结果的影响

Figure 2 Effects of shake duration on the detection results of gum-based chewing tobacco

2.3.2 准确性和重现性 经优化条件, 测定低、中、高3个添加水平的胶基型嚼烟样品中19种多环芳烃, 重复进行6次加标回收率试验, 计算各物质的回收率, 结果见表3。结果表明, 在3种添加水平下, 19种多环芳烃的加标回收率分别为92.26%~109.10%, 92.85%~109.46%, 97.42%~106.17%, 测定结果的相对标准偏差为0.77%~

4.70%, 表明该方法准确性较高。

采用加标样品(中等浓度加标)进行稳定性的精密度考察, 对各样品分别进行6次平行测定, 根据结果分别计算各多环芳烃的相对标准偏差(RSD)。结果显示, 日内和日间RSD范围分别为0.77%~3.85%, 1.57%~4.86%, 均<5%, 说明所建方法重现性较好。

2.4 胶基型嚼烟样品的PAHs含量测定

采用优化分析方法, 测定了6种胶基型嚼烟样品中各种PAHs含量。检测结果表明, 样品中多环芳烃均未检出($n=2$)。

试验结果表明, 从多环芳烃类物质传递的角度而言, 由于生产工艺和原料的影响, 胶基型嚼烟的溶出物中一般不含多环芳烃类物质, 属于较为安全的无烟气烟草制品。

3 结论

试验建立了一种应用气相色谱—串联质谱技术(GC-MS/MS)技术测定胶基型嚼烟中多环芳烃含量的方法, 以内标法定量。该方法具有样品前处理简单快捷、试剂用量少、灵敏度高等优点, 且可以同时检测胶基型嚼烟中

表2 19种PAHs的工作曲线回归方程、 R^2 、检出限和定量限Table 2 Linear regression equations, R^2 , limits of detection, limits of quantitation of PAHs

分析物	工作曲线回归方程	R^2 值	检出限/(ng·mL ⁻¹)	定量限/(ng·mL ⁻¹)
萘	$Y=1.2345X-0.0289$	0.9998	0.13	0.43
1-甲基萘	$Y=2.9338X-0.0188$	0.9998	0.04	0.14
苊烯	$Y=0.7882X-0.0119$	0.9999	0.10	0.33
苊	$Y=0.6189X-0.0140$	0.9994	0.12	0.38
芴	$Y=2.1251X-0.0417$	0.9996	0.12	0.40
菲	$Y=1.9453X-0.0982$	0.9994	0.13	0.43
蒽	$Y=2.9268X-0.2675$	0.9997	0.09	0.30
荧蒽	$Y=4.4842X-0.1533$	0.9997	0.12	0.39
芘	$Y=4.7129X-0.0386$	0.9998	0.10	0.33
苯并[a]蒽	$Y=4.5010X-0.5635$	0.9991	0.08	0.26
屈	$Y=4.8973X-0.2603$	0.9993	0.13	0.42
苯并[b]荧蒽	$Y=22.1463X-0.6364$	0.9987	0.14	0.46
苯并[k]荧蒽	$Y=23.1603X-3.4396$	0.9997	0.10	0.34
苯并[e]芘	$Y=28.4713X-0.5006$	0.9995	0.10	0.33
苯并[a]芘	$Y=19.6725X-0.3669$	0.9994	0.13	0.43
苊	$Y=54.2893X-1.0781$	0.9993	0.07	0.24
茚并[1,2,3-cd]芘	$Y=3.0924X-0.0884$	0.9995	0.10	0.34
二苯并[a,h]蒽	$Y=1.9178X-0.0644$	0.9995	0.08	0.27
苯并[g,h,i]芘	$Y=3.5602X-0.0994$	0.9993	0.13	0.43

表3 GC-MS/MS法测定胶基型嚼烟中多环芳烃的加标回收率和精密度[†]

Table 3 Spiked recoveries, intra- and inter-day RSDs of PAHs (n=6)

分析物	低添加水平/%		中添加水平/%		高添加水平/%		RSD/%	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	日内	日间
萘	108.34	1.46	105.72	1.75	105.11	1.38	1.75	2.38
1-甲基萘	102.13	2.32	102.48	0.77	100.95	1.22	0.77	1.57
苊烯	104.39	2.34	104.77	1.99	103.21	2.81	1.99	2.93
苊	109.10	1.45	109.44	3.85	105.35	1.75	3.85	4.46
芴	99.80	2.30	100.14	1.24	97.42	0.55	1.24	1.59
菲	101.05	1.51	98.70	1.30	100.71	1.40	1.30	3.46
蒽	104.75	3.01	92.85	2.81	104.42	2.59	2.81	2.64
荧蒽	105.72	1.46	95.27	2.27	102.38	2.46	2.27	2.33
芘	103.90	2.32	107.39	3.34	100.56	1.54	3.34	3.88
苯并[a]蒽	102.71	2.58	100.20	2.75	102.36	2.63	2.75	3.08
屈	92.58	3.79	93.26	2.67	104.32	2.83	2.67	2.32
苯并[b]荧蒽	104.86	2.13	96.72	2.15	100.67	2.64	2.15	4.84
苯并[k]荧蒽	99.84	1.64	109.46	2.08	99.54	3.52	2.08	3.98
苯并[e]芘	92.95	3.64	93.20	1.75	106.17	2.83	1.75	3.31
苯并[a]芘	96.39	3.67	103.30	2.33	99.22	3.94	2.33	4.60
苊	109.08	4.70	103.36	3.68	99.39	2.52	3.68	2.88
茚并[1,2,3-cd]芘	92.26	1.58	101.17	1.95	104.93	3.11	1.95	3.17
二苯并[a,h]蒽	104.47	3.79	109.29	1.34	104.35	2.64	1.34	4.86
苯并[g,h,i]芘	106.60	2.63	99.47	2.69	100.98	3.52	2.69	2.87

[†] 低添加水平1 ng/mL, 中添加水平20 ng/mL, 高添加水平200 ng/mL。

19 种多环芳烃物质,能满足胶基型嚼烟中多环芳烃简单、快速、准确检测的要求。该方法还可推广至含烟、鼻烟等其他类型的无烟气烟草制品的检测中。

参考文献

- [1] FOULDS J, RAMSTROM L, BURKE M, et al. Effect of smokeless tobacco (snus) on smoking a public health in Sweden[J]. *Tobacco Control*, 2003, 12(4): 349-359.
- [2] BATES C, FAGERSTROM K, JARVISM J, et al. European Union policy on smokeless tobacco: A statement in favour of evidence based regulation for public health[J]. *Tobacco Control*, 2003, 12(4): 360-367.
- [3] RICKERT W S, JOZA P J, TRIVEDI A H, et al. Chemical and toxicological characterization of commercial smokeless tobacco products available on the Canadian market[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2009, 53 (2): 121-133.
- [4] RICHTER P, HODGE K, STANFILL S, et al. Surveillance of moist snuff: Total nicotine, moisture, pH, un-ionized nicotine, and tobacco-specific nitrosamines[J]. *Nicotine & Tobacco Research*, 2008, 10(11): 1 645-1 652.
- [5] 周昆, 王超, 杨继, 等. 模拟溶出法研究胶基型嚼烟烟碱在口腔中的释放行为[J]. 烟草科技, 2018, 51(10): 71-76, 96.
- [6] 韩敬美, 汤建国, 袁大林, 等. HS/GC-MS 法分析胶基型嚼烟中的挥发性香味物质[J]. 分析测试学报, 2016, 35(8): 1 005-1 009.
- [7] 王丁众, 李鹏, 张启东, 等. UPLC-HRMS 法测定无烟气烟草制品中的小分子醛[J]. 烟草科技, 2018, 51(1): 43-49.
- [8] 张杰, 王兆宇, 李鹏, 等. 无烟气烟草制品中 TSNAs 的分析研究[J]. 中国烟草学报, 2012(5): 1-8.
- [9] 张杰, 李鹏, 宗永立, 等. 国外口含型无烟气烟草制品总烟碱、游离烟碱和烟草特有亚硝胺含量分析[J]. 烟草科技, 2011(10): 44-48.
- [10] 张洪非, 李雪, 姜兴益, 等. 一种在线固相萃取高效液相色谱测定无烟气烟草制品中多环芳烃的方法: 中国, 201510561591.4[P]. 2015-12-09.
- [11] 张杰, 李鹏, 孙世豪, 等. GC/MS 法同时检测无烟气烟草制品中的 1,2-丙二醇、丙三醇和三甘醇[J]. 烟草科技, 2011 (3): 36-42.
- [12] 张东豫, 李鹏, 朱琦, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定口胶基型嚼烟中 7 种重金属元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2016(10): 4 179-4 186.
- [13] 安社娟, 陈家奎, 陈学敏. 多环芳烃致癌的分子毒理学研究进展[J]. 国外医学: 卫生学分册, 2005, 32(1): 10-13.
- [14] 胡碧清, 叶佳, 李倩莲, 等. 基于共价有机骨架-MSPE-HPLC-UV 法测定多环芳烃[J]. 食品与机械, 2019, 35 (11): 64-69, 197.
- [15] HECHT S S. Tobacco smoke carcinogens and lung cancer[J]. *Journal of the National Cancer Institute*, 1999, 91 (14): 1 194-1 210.
- [16] 何智慧, 练文柳, 罗嘉, 等. 选择性降低卷烟烟气中苯并芘含量的研究[J]. 现代科学仪器, 2006(1): 76-77.
- [17] 刘晓晨, 齐琳, 杨波, 等. 大连地区 6 种贝类体内苯并(a)芘和 3-羟基苯并芘含量测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2013 (5): 1 243-1 244, 1 247.
- [18] ARIMILLI S, DAMRATOSKI B E, BOMBICK B, et al. Evaluation of cytotoxicity of different tobacco product preparations [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2012, 64(5): 350-360.
- [19] COGGINS M, BALLANTYNE M, CURVALL M, et al. The in vitro toxicology of Swedish snus[J]. *Toxicology Letters*, 2012, 42(4): 304-313.
- [20] WHO. WHO framework convention on tobacco control: Control and prevention of smokeless tobacco products and electronic cigarettes[EB/OL]. (2010-09-15) [2017-02-26]. <http://apps.who.int/iris/handle/10665/75749>.
- [21] 蔡洁云, 王惠平, 陈新瑞, 等. GC-MS/MS 法快速测定卷烟主流烟气中苯并[a]芘的含量[J]. 云南民族大学学报: 自然科学版, 2018, 27(2): 95-101.
- [22] 刘春波, 申钦鹏, 张凤梅, 等. 在线液相一气相二维色谱测定卷烟主流烟气中的苯并[a]芘[J]. 分析化学, 2016(2): 241-246.

(上接第 75 页)

- [12] CHANG Rui-hai, SOHI S P, JING Fan-qi, et al. A comparative study on biochar properties and Cd adsorption behavior under effects of ageing processes of leaching, acidification and oxidation[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254: 113123.
- [13] SPELTINI A, SCALABRINI A, MARASCHI F, et al. Newest applications of molecularly imprinted polymers for extraction of contaminants from environmental and food matrices: A review[J]. *AnalyticaChimica Acta*, 2017, 974: 1-26.
- [14] BINKS B P. Particles as surfactants-similarities and differences[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2002, 7(1): 21-41.
- [15] AVEYARD R, BINKS B P, CLINT J H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 100/101/102: 503-546.
- [16] FENG Meng-xiao, WANG Geng-nan, YANG Kun, et al. Molecularly imprinted polymer-high performance liquid chromatography for the determination of tetracycline drugs in animal derived foods [J]. *Food Control*, 2016, 69: 171-176.
- [17] GRANDE-MARTÍNEZ Á, MORENO-GONZÁLEZ D, ARREBOLA-LIÉBANAS F J, et al. Optimization of a modified QuEChERS method for the determination of tetracyclines in fish muscle by UHPLC-MS/MS[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2018, 155: 27-32.