电子烟烟气中各类有害成分剂量测定方法进展

陆瑞宇 卯申锦 尚隆盛

红塔烟草(集团)有限责任公司昭通卷烟厂 云南 昭通 657000

【摘 要】: 自从电子烟一经问世便广泛流传,迄今为止已经吸引了很大一部分人群尝试或者日常吸食电子烟。在查阅国内外的相关研究后,对电子烟烟气中的化学成分、危害风险进行归纳整理,以便于为电子烟使用的安全性提供相关参考。本文从电子烟烟气中的有害成分为切入口,引导民众对电子烟危害树立起正确的认知。同时也是为了呼吁制定更具干预性的措施以应对电子烟对人体健康的冲击。本文整理了近5年内,从电子烟器具、烟气中的有害成分出发,详细介绍近几年国内外研究者在电子烟安全性能方面的研究进展。主要涵盖了电子烟烟气中的醛酮化合物、烟类特有的N-亚硝胺类化合物、香精香料这三类物质的测定方法以及现目前的研究进展。此外本文还整理了我国正在实行的标准检测方法,对比各个方法的优缺点,为电子烟烟气中有害成分剂量检测方法提供参考。

【关键词】: 电子烟烟气; 醛酮化合物; 烟类特有 N-亚硝胺类化合物

DOI:10.12417/3041-0630.25.21.021

1 引言

本文提到的电子烟指的是利用雾化器将烟液转变气溶胶的烟草制品,不包含加热不燃烧类烟草制品。电子烟烟液经雾化后形成含烟碱的烟气,供消费者吸食。电子烟烟液的主要成分包括甘油、丙二醇、烟碱以及香精香料成分等,这些成分也是气溶胶主要化学成分^[1,3]。

中国国家烟草专卖局 2022 年 3 月公布了《电子烟管理办法》,同年 4 月,国家市场监督管理总局发布了 GB 41700-2022 《电子烟》强制性国家标准,该标准已于 2022 年 10 月 1 日起正式执行。各国监管机构将电子烟中的化学成分列为重点监测对象,同时,这些成分也成为了社会舆论关注的热点。电子烟产品的产品质量及安全性问题始终是民众热切关注的信息。

2022 年,第十一届海峡两岸及香港澳门地区烟害防治研讨会暨第二十三届全国控烟与健康学术研讨会上贾草等人指出使用电子烟可能引发呼吸系统、心血管系统、生殖系统和脑部发育异常等多方面疾病;除此之外,电子烟烟气中的有害物质也会对遗传物质 DNA 造成损害;尼古丁的成瘾性尤其容易影响青少年的健康发育^[2]。

近年来,电子烟市场发展迅速,产品更新换代快,电子烟气溶胶中有害成分剂量测定的差异研究报道较少,因此,对电子烟中各类有害成分剂量检测方法的开发变得尤为重要[4]。本文总结了近年来电子烟及其制品中醛酮化合物、烟类特有的N-亚硝胺类化合物、香精香料的剂量测定相关研究,以期为电

子烟及其制品中这三类化合物的检测和管控提供帮助。

2 醛酮类化合物的测定方法

醛酮类化合物是电子烟烟气中重要的组成成分。电子烟烟 液主要成分是丙三醇和丙二醇,这一类简单的多元醇化合物在 高温条件下容易裂解生成甲醛和乙醛。

烟气中的甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛等醛酮类化合物对眼睛、喉咙和呼吸道有强烈刺激作用,可能导致眼睛红肿、干咳等症状。长期接触可能增加患肺癌、肝癌等慢性疾病的风险,长期暴露可能引发慢性阻塞性肺病、哮喘等疾病,呼吸系统疾病患病概率比普通人高近两倍。甲醛、乙醛已经分别被 IARC 列为 1 类、2B 类致癌物。

现目前,醛酮类化合物主要使用高效液相色谱-二极管阵列检测/紫外检测法、气相色谱-质谱联用法和高效液相色谱-质谱联用法进行检测。2020年,罗彦波等人^[5]利用化学衍生-液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)准确测定出了加热卷烟气溶胶中9种醛酮类成分。罗等人利用酰肼类衍生化试剂吉拉德P试剂(GP)与羰基化合物发生亲核加成反应,生成的羟胺化合物,在脱水后形成稳定的腙,以此提高质谱响应信号。GP衍生化处理显著提高了液相色谱-串联质谱对醛酮化合物的灵敏度。同年,Kim等^[6]创新性地设计提出超高效液相-紫外(检测法 UPLC-UV),利用该方法可以对加热卷烟气溶胶中的6种羰基化合物进行分离和测定。在超高效液相的帮助下缩短了75%的分析时间,从而大大满足了实验室的样品高通量需求。

作者简介:陆瑞宇(1997-),女,壮族,云南建水人,助理工程师,本科,红塔烟草(集团)有限责任公司昭通卷烟厂,化学方向。

卯申锦(1996.03-), 女,汉族,云南昭通人,助理工程师,本科,红塔烟草(集团)有限责任公司昭通卷烟厂,化学方向。

尚隆盛(1998.10-), 男, 汉族, 云南昭通人, 本科, 红塔烟草(集团)有限责任公司昭通卷烟厂, 机械方向。

在现行相关国家标准 GB 41700-2022《电子烟》中^[7]严格 规定了每口烟气中甲醛、乙醛、丙烯醛、2,3 丁二酮的含量分别不得超过 7.0μg、30.0μg、5.0μg、2.5μg。现行国标利用 DNPH 对醛酮类化合物进行捕捉和化学衍生,采用高效液相-紫外光谱法(HPLC-UV)进行检测。

3 烟草特有 N-亚硝胺类化合物(TSNAs)的测定方法

人体代谢烟碱的主要途径为肝脏将其氧化成可替宁,可替宁主要留存在于血液中,随血液进入人体各大器官,最后经由泌尿系统进行代谢,随着尿液排出^[8]。市场上大部分电子烟烟液中添加了一定量的烟碱或烟草提取物,这有极大可能会引入烟草特有 N-亚硝胺类化合物(TSNAs),从相关研究报道中可以看出,电子烟的气溶胶中含有 TSNAs^[9,10]。

TSNAs 由烟草内源性生物碱与硝酸盐/亚硝酸盐经亚硝化作用生成,其中研究较多的 N-亚硝基去甲基烟碱(NNN)和4-(N-甲基-N-亚硝胺)-1-(3-吡啶)-丁酮(NNK)是烟草及制品中的重要致癌物,可引发肺部、口腔、食道、胰脏、肝脏等部位肿瘤[11],且 NNN 和 NNK 已被 IARC 列为强致癌物。法国已针对电子烟气溶胶中的 N-亚硝胺类化合物实施管控措施。常见的 TsNAsj 检测方法有气相色谱-热能分析法(GC-TEA)、气相色谱一质谱法(GC-MS)和液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)。

其中 LC-MS/MS 因为其高选择性和高灵敏度,逐渐成为测定传统卷烟主流烟气中 TSNAs 的主流方法。但由于电子烟烟气中 TSNAs 含量极低,对检测方法的灵敏度提出了更为严苛的要求。2021 年,王天南等[12]构建了一种利用高效液相色谱一串联质谱法(HPLC-MS/MS)测定电子烟烟液及气溶胶中烟草特有亚硝胺(TSNAs)含量的方法。该方法通过进一步调试抽吸口数、电子烟功率、萃取条件及色谱条件,以乙酸铵作为萃取剂,借助剑桥滤片捕获 TSNAs,配合使用带有电喷雾正离子源(ESI+)的串联质谱仪,在多反应监测(MRM)模式下完成检测。此方法具有能够满足痕量 TSNAs 的准确定量需求,对电子烟的安全性评价而言意义重大。

当前,在我国现行相关标准 GB 41700-2022《电子烟》^[7] 中,暂未对 TSNAs 的含量及检测方法作出规定,但其中明确要求了电子烟烟气中烟碱浓度不得超过 20mg/g,烟碱总量不应超过 200mg。现行国家标准中对电子烟烟气中烟碱采用气相色谱-氢火焰离子化检测器法(GC-FID)来进行相关检测。

4 香精香料的测定方法

香精香料的安全性一直是人们关注的重点内容,尤其是"水果味"电子烟的风靡更是引起了轩然大波。传统卷烟添加香精香料主要是为了调节口感,平衡烟草燃烧产生的辛辣、苦

涩感,同时在一定程度上塑造产品的独特风格,强化烟气醇厚性,其调香更强调与烟草本味的融合。传统卷烟燃烧时的高温可达 800-1000℃,因此香精香料成分需具备一定的热稳定性,避免在燃烧过程中分解产生更多有害化学物质。

同时,传统卷烟燃烧会产生焦油等复杂成分,香精香料需与这些成分兼容,其成分选择更多受限于高温稳定性和与燃烧产物的协同作用。因此,传统卷烟的香精香料多为蜂蜜、75%乙醇、薄荷脑、蔗糖/葡萄糖和甘草、陈皮、当归、罗汉果等提取物。传统卷烟的香精中天然占比高,使用历史已有百年,其安全性研究更充分,我国在 GB 5606-2005《卷烟》系列标准中对有害香精成分(如某些重金属、致癌性色素)制定了明确的添加要求,且明确卷烟包装外观需醒目标注"吸烟有害健康"等警语。

香精香料是电子烟"口味"的核心来源,其作用是掩盖烟油基底(丙二醇、甘油等)的单调感,提升吸食体验。早期电子烟的香精香料通常是为了模拟特定风味如水果、薄荷、甜品、饮品、烟草味等而调配的。成分多来自食品级或日化级添加剂,常见类型包括:

- (1) 酚类(如乙基麦芽酚增香提鲜、香兰素、乙基香兰素等增强香气持久性);
 - (2) 酯类(如乙酸乙酯、丁酸乙酯,模拟果香);
 - (3) 醛类(如苯甲醛,模拟杏仁味);
 - (4) 酮类(如丙酮衍生物,调节风味层次);
 - (5) 醇类(如薄荷醇,提供清凉感);
- (6) 天然提取物(如水果浓缩汁、植物精油等,增强风味真实性)。

这类模拟水果、饮品的电子烟降低了吸食门槛,导致青少年更早、更频繁使用,而青少年肺部发育未成熟,对香精雾化颗粒的敏感性更高,其安全性大打折扣。

因此,我国通过 GB 41700-2022《电子烟》明令禁止除烟草味外的调味电子烟,减少调味剂对青少年的吸引。2022 年后受监管限制严格,电子烟香精香料成分更注重"风味还原度",厂家多采用以丙三醇、丙二醇为基底,烟叶浓缩液复配苯甲醛(杏仁味)、香兰素(奶香味)、乙基麦芽酚(增香提鲜)、丁香酚(烟熏感)等香精香料"还原"吸烟体验。部分产品可能添加数十种香精复配,这些香精香料能够很好地掩盖烟碱及烟草提取物的刺激性气味,极具迷惑性。

2018 年,BEHAR 等人^[13]在对电子烟香味成分的毒理学评估中发现,电子烟含有的 12 种香料化合物(包括肉桂醛、薄荷醇、苄醇、香兰素、丁香酚、苯甲醛、对苯甲醛、肉桂酸乙

酯、麦芽醇、乙基麦芽酚、三乙酸甘油酯、薄荷酮)均可能转移至气溶胶中,平均转移率达 98%,且一半样本的评估结果显示样品中香味成分含量过高,存在细胞毒性。OMAIYE 等人[14]针对不同口味 JUUL 品牌电子烟毒性的研究表明,气溶胶的细胞毒性与烟碱及乙基麦芽酚的浓度呈正相关关系。电子烟烟气中的部分香精香料(如苯酚、苯二酚、甲酚、双酚 A 等)属于有害或潜在有害物质,会对皮肤及呼吸道黏膜产生强烈刺激,甚至具有致癌性。

其中,对苯二酚具有皮肤刺激性、潜在致癌性、肝损伤风险,长期暴露会增加白血病、甲状腺癌的患病风险;间苯二酚和邻苯二酚两者均具有中等毒性,可通过皮肤迅速吸收,引发急性中毒(如头痛、抽搐、呼吸困难)和慢性中毒(如呼吸道刺激、神经系统损伤)。长期接触可能损伤肝脏和肾脏,并存在致癌风险(均被列为三类致癌物质)。甲苯酚毒性与苯酚相近,同样会刺激皮肤和黏膜。双酚 A (BPA),易干扰人体正常新陈代谢与生长发育,虽为低毒性化合物,但长期接触接触会引起神经功能和免疫系统障碍,还可能引起生殖系统相关问

题:如生殖障碍、性早熟。人体每日最大摄入量为1.0μg/kg。这三类酚类物质的含量是评估电子烟安全性的重要指标。2022年,罗君君等人^[15]采用超高效液相-串联质谱联用仪(UPLC-MS/MS)对电子烟烟液和气溶胶中8种潜在有害香精香料进行定量检测。该方法在前期处理上更简单便捷,短时间内即可完成多种酚类物质的分离与鉴定。目前国家烟草质量监督检测中心Q/CTQCT126-2021^[16]制定了对丁香酚、麦芽酚、乙基麦芽酚、香兰素、乙基香兰素的检测方法。该方法利用高效液相色谱法(HPLC)对5种酚进行检测。

5 结论与展望

近年来多项研究结果均显示,电子烟产品中含有的有害物质会对消费者的健康造成威胁,增加呼吸系统、心脑血管的患病风险。但不同的检测方法其检出限和灵敏度不同,降低了检测结果的可信度。面对当前电子烟市场鱼龙混杂的现状,更需要各界专家学者齐心协力寻找更多各个准确的检测方法,帮助肃清行业乱象,保障消费者安全。

参考文献:

- [1] 蔡君兰,陈黎,刘绍锋等.电子烟气溶胶的研究进展[J].中国烟草学报,2016,22(1):138-146.
- [2] 秦冉,郭欣.电子烟危害[C],中国控制吸烟协会.第十一届海峡两岸及香港澳门地区烟害防治研讨会暨第二十三届全国控烟与健康学术研讨会论文摘要汇编.[出版不详],2022:63-64.
- [3] GONIEWICZ M L,HAJEK P,MCROBBIE H.Nicotine content of electronic cigarettes, its release in vapour and its consistency across batches:regulatory implications[J].Addiction,2014,3:500-507.
- [4] 刘亚丽,王丹,张晓萌,等.电子烟气溶胶中有害成分检测技术研究进展[J].分析测试技术与仪器,2021,27(2):89-95.
- [5] 罗彦波,陈小静,李翔宇,张洪非,朱风鹏,姜兴益,庞永强.化学衍生-液相色谱-串联质谱法测定加热卷烟烟气中的醛酮类香味成分[J].分析化学,2020,48(06):794-801.
- [6] Kim Y H,An Y J.Development of a standardized new cigarette smoke generating(SNCSG)system for the assessment of chemicals in the smoke of new cigarette types(heat-not-burn(HNB)tobacco and electronic cigarettes(E-Cigs))[J]. Environmental Research, 2020, 185: 109413.
- [7] GB 41700-2022,电子烟[S].
- [8] 韩熠,功效伟,洪鎏,等.电子烟尼古丁递送及药代动力学研究进展[J].中国公共卫生,2018,34(5):647-651.
- [9] 樊美娟,赵乐,崔华鹏,等.电子烟中化学成分风险研究进展[J].中国烟草学报,2018,24(3):120-129.
- [10] Goniewicz M L,Knysak J,Gawron M,et al.Levels of selected carcinogens and toxicants in vapour from electronic cigarettes[J]. Tobacco Control,2014,23(2):133-139.
- [11] HECHT S S,HATSUKAMID K,BONILLA LE,et al.Quantitation of 4-oxo-4-(3-pyridyl)butanoic acia and enantiomers of 4-hydroxy-4-(3-pyridyl)butanoic acid in human urine: A subsyantial pathwaiy of nicotine metabolism[J]. Chenmical Research in Toxicology, 1999, 12 (2);172-179.
- [12] 王天南,汪阳忠,刘鸿,陈敏,费婷,吴达.高效液相色谱-串联质谱法测定电子烟烟液及气溶胶中 4 种烟草特有 N-亚硝胺类化合物

[J].理化检验(化学分册),2021,57(11):981-988.

[13] BEHAR R Z, WANG Y, TALBOT P. Comparing the cytotoxicity of electronic cigarette fluids, aerosols and solvents [J]. Tob Control, 2018,27(3):325-333.

[14] OMAIYE E E,MCWHIRTER J K,LUO W T,et al. Toxicity of JUUL fluids and aerosols correlates strongly with nicotine and some flavor chemical concentrations[J]. Chemical Research in Toxicology, 2019.

[15] 罗君君,梁晶晶,李馨铎,姜兴涛,吴泽宏.UPLC-MS/MS 法检测电子烟烟液和气溶胶中的 8 种香精香料[J].中国烟草学报,2022, 28(05):1-7.

[16] Q/CTQTC 126-2021,电子烟无花无添加剂丁香酚、麦芽酚、乙基麦芽酚、香兰素、乙基香兰素的测定高效液相色谱法[Z].