

ZenoTOF® 7600系统在不同烤烟工艺烟气捕集滤片的应用

The application of ZenoTOF® 7600 in different flue gas capture filters for tobacco production processes

刘青¹, 陈晓水², 杨总¹, 刘冰洁¹, 郭立海¹

Liu Qing¹, Chen Xiaoshui², Yang Zong¹, Liu Bingjie¹, Guo Lihai¹

¹ SCIEX China

² 浙江中烟股份有限公司

Keywords: Tobaccocuringtechnology; Flue gas Zeno™ trap;EAD; ZenoTOF® 7600

1. 引言

烟气成分来自于烟草卷烟在燃烧时热解过程，主要受加热温度、烟芯材料、嘴棒结构等因素影响。不同的烤烟工艺的烟气成分也有很大差异，同时烤烟过程中添加剂也会对烟气成分有极大影响。目前烟气成分的研究多采用气相色谱或者气相色谱串联质谱进行检测，主要关注的是非极性挥发性化合物，随着人们对身体健康和生活品质的日益关注，烟气中极性且难挥发性化合物也成为烟气研究的重点和难点。目前对于烟气极性化合物的研究和检测手段相对较少，液质技术成为烟气中极性化合物检测的主要手段。本实验采用液相色谱串联飞行时间高精度质谱对烟气成分进行深度解析且结合组学分析手段，对不同烤烟工艺下的烟气进行差异性分析评价，以揭示不同工艺对烟气成分的影响。

方案的优势和特点如下：

1. 采用信息依赖性采集（IDA），结合智能化动态背景扣除技术（DBS），在超快扫描速度下，轻松实现一针进样同时一级和二级质谱扫描。尤其是对于基质复杂的烟气样本，通过该扫描方式，尽可能多的获得样本中的信息，为解析未知化合物提供了丰富且可靠的数据支持。
2. 在未知物解析的过程中，某些灵敏度较低的化合物，二级谱图的质量显得尤为重要。Zeno™ trap功能成功解决该问题，根据不同的化合物，二级质谱图的灵敏度提升5至20倍，使得鉴定结果更全面和更准确。

3. 在鉴定过程中，某些成分的二级碎片（CID碎裂产物）不够丰富，实验中引入了电子激活解离（EAD）技术，能够产生丰富的二级质谱图，很大程度提高未知物的鉴定结果的准确性和可靠性。
4. OS软件结合SCIEX的高分辨数据库、快速准确鉴定烟气中362种成份，其中包括含了生物碱、氨基酸、香料添加剂、苯胺类、亚硝胺类、酰胺类、醛酮类等16类。
5. 结合组学的研究思路，发现两种不同的烤烟工艺存在着显著差异。实验结果为烟草烤烟工艺的改进提供了强有力的科学依据，有助于进一步优化工艺，提升烟草的品质。

2. 实验方法

2.1 样品前处理

原始样品：均为卷烟样品抽吸后捕集粒相物的滤片，用10mL甲醇振荡提取30min后，过0.22 μm滤膜，得到原始样品1-5（不需要做样，仅供备用，防止稀释样未检出有效峰）。

稀释样品：对原始样品1-5，分别用甲醇稀释5倍（即取0.2mL萃取液+0.05mL内标溶液+0.75mL甲醇）。最终稀释样品中内标TPP（三苯基磷酸酯）的浓度为1.0 g/mL。

2.2 质谱条件

数据采集：TOFMS_IDA_MS/MS；碰撞能量CE:35 ± 15 eV；一级质谱图扫描范围：50-1200Da；二级质谱图扫描范围：35-1200Da；碎裂方式：诱导碰撞CID和多重碎裂EAD；

2.3 液相条件

色谱柱：C18柱（2.1×100mm, 1.8 μm）

流速：0.3 mL/min；柱温：40℃

流动相：A相（水+0.05%甲酸）；B相（乙腈）

3. 结果与讨论

3.1 化合物鉴定结果

本文采用靶向和非靶向的鉴定思路和方法（如图1），结合数据库快速准确鉴定烟气中362种成份，其中包括含生物碱、氨基酸、香料添加剂、苯胺类、亚硝胺类、酰胺类、醛酮类等16类（图2）。



图1. 数据处理鉴定流程

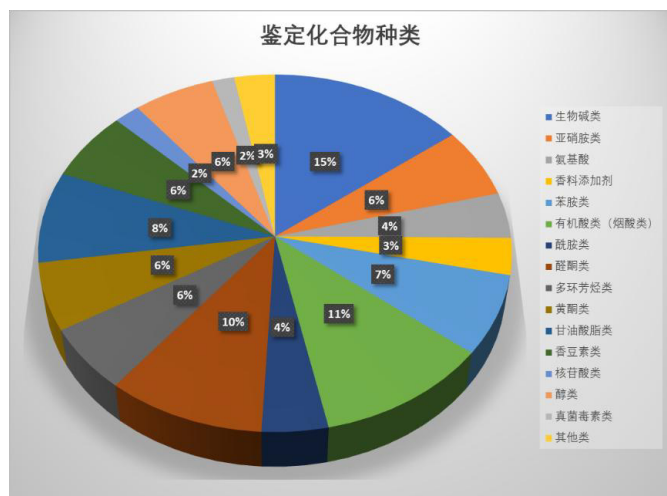


图2. 鉴定化合物种类

3.2 差异性分析

使用专门组学软件对茎里鉴定的化合物进行差异分析，PCA（主成分）分析结果显示传统烤烟工艺和加热烤烟工艺中化合物能够得到有效区分（图3）。使用MetaboAnalyst线上软件对传统烤烟工艺C与加热烤烟工艺H两组进行差异分析， $t\text{-test} > 1$ ， $p\text{-value} < 0.02$ 化合物为135个。根据t检验结果，发现传统烤烟工艺中生物碱类（图4），如烟碱、可替宁、曲麦角碱等远高于加热烤烟工艺，加热烤烟工艺中香料添加剂远高于传统烤烟工艺。

不同烤烟工艺的差异性分析，可以为烟草烤烟工艺的工艺改进提供有力的科学依据，通过改进烤烟工艺改进减少烟气有害成分的含量，从而降低吸烟对于吸烟人群疾病发生的概率，也可以减少二手烟对其他人群的危害。

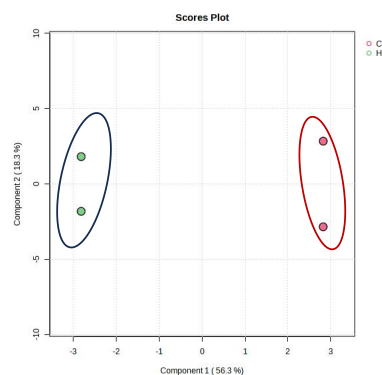


图3. 两种不同工艺传统烤烟工艺和加热烤烟工艺烟气中化合物主成分分析图

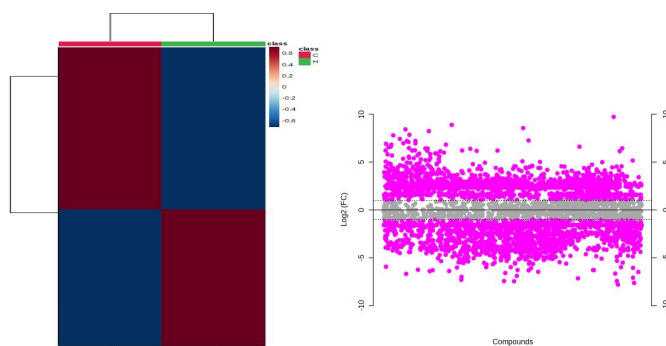


图4. 两种不同工艺烤烟工艺烟气成分差异化化合物分析

3.3 ZenoTrap技术在烟气成分鉴定研究中的应用

在未知物的鉴定过程中，二级灵敏度起到很关键的作用。本文采用ZenoTOF® 7600系统上的Zeno™ trap技术有效的提高二级质谱图的质量。实验发现Zeno™ trap功能开启，二级质谱图的灵敏度提高5-20倍。如图5所示。

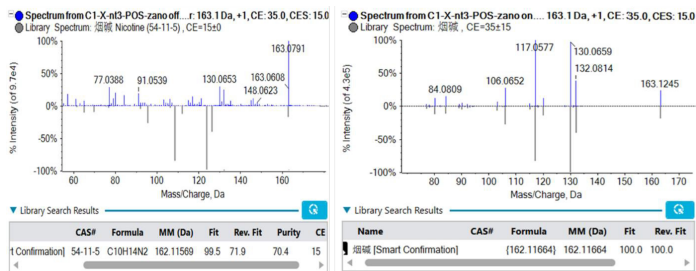


图5. Zeno on (右) 和Zeno off (左) 时烟碱二级质谱图对比

3.4 EAD碎裂技术提供更多碎片信息

通常情况下，化合物鉴定时采用的二级质谱图来自于碰撞诱导解离 (CID) 技术，但是对于某些化合物而言，打不出丰富的碎片，因此对于准确鉴定来说带来困扰。ZenoTOF® 7600系统上不仅仅具备CID功能同时具有电子活化解离 (EAD) 碰撞技术，可以对化合物进行选键裂解得到更加丰富的碎片信息。如图6所示，反-2,4-二甲氧基肉桂酸在CID下几乎没有碎片，在EAD碎裂技术下产生更丰富的碎片，化合物的碎片归属更多更准确，为化合物准确的定性鉴定提供了更有利的手段。

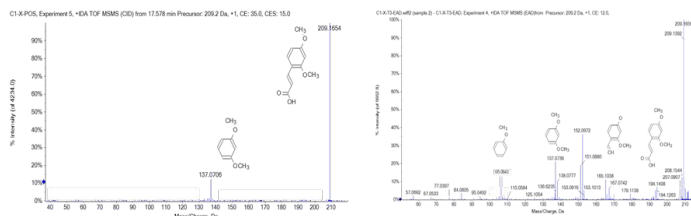


图6. 反-2,4-二甲氧基肉桂酸CID(左)碎片与EAD(右)对比

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美利和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2024 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-32344-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话: 010-5808-1388
传真: 010-5808-1390
全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话: 021-2419-7201
传真: 021-2419-7333
官网: sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话: 020-8842-4017
官方微信: [SCIEX-China](https://www.sciex.com.cn)

3.5 MRM^{HR} 二级定量

该实验采用MRM^{HR}扫描进行定量分析，子离子采用精确质量数有效的避免基质成份的干扰，使得信噪比更高，灵敏度更高。由于本实验无标准品，定量结果展示过程采用把样本进行连续稀释10倍、50倍、100倍、1000倍，以其中的化合物三苯基膦为例做标准曲线，相关系数大于0.9995，表明线性良好，可以进行准确定量 (图7)。



图7. 三苯基膦的标准曲线

4. 结论

基于高分辨ZenoTOF® 7600质谱系统对两种不同烤烟工艺进行分析，结合SCIEX高分辨天然产物及代谢物库数据库等对成分进行快速鉴定，共发现362多种烟气成分。两种不同烤烟工艺存在非常显著差异，为烟草烤烟工艺的工艺改进提供有力的科学依据。