

## 综 述

## 卷烟烟气气相化学成分的实时分析研究进展

胡永华<sup>1</sup>, 徐迎波<sup>1</sup>, 陈开波<sup>1</sup>, 谢映松<sup>1</sup>, 胡立中<sup>1</sup>, 潘 洋<sup>2</sup>

1 安徽中烟工业公司技术中心, 合肥高新区天达路9号 230088;

2 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥合作化南路42号 230029

摘 要: 综述了适合于卷烟烟气气相化学成分的实时分析技术, 比较了这些技术方法的优、缺点, 并展望了烟气分析发展的趋势。

关键词: 卷烟烟气; 气相成分; 实时分析; 研究进展

doi: 10.3969/j.issn.1004-5708.2010.01.017

中图分类号: TS411.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-5708(2010)02-0078-06

Recent progress in real-time analysis of gas phase components  
in cigarette smokeHU Yong-hua<sup>1</sup>, XU Ying-bo<sup>1</sup>, CHEN Kai-bo<sup>1</sup>, XIE Ying-song<sup>1</sup>, HU Li-zhong<sup>1</sup>, PAN Yang<sup>2</sup>

1 Technology Center of China Tobacco Anhui Industrial Corporation, Hefei 230081, China;

2 National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China

**Abstract:** Time-resolved analysis of chemical composition in gas phase cigarette smoke was reviewed. Advantages and disadvantages of the technology were compared. Future development trend of smoke analysis was discussed.

**Key words:** cigarette smoke; gas phase component; time-resolved analysis; research progress

卷烟烟气是卷烟产品面向消费者的最主要表征, 是体现卷烟质量水平和风格特征的最主要因素。卷烟烟气化学成分的分析是一项十分重要的基础性研究工作, 也是构筑中式卷烟核心技术的关键之一<sup>[1]</sup>。

在过去的几十年中, 人们已经在烟气分析方面开展了大量的研究工作, 并从中鉴定出了几千种物质<sup>[2-4]</sup>, 但是这些研究基本上是采用离线式分析方法, 即先对烟气进行捕集, 然后根据需要采用不同的前处理过程, 再用不同的仪器进行分析。在传统的烟气分析方法中, 色谱技术作为烟气分析的主要的和首选的手段一直在烟草行业中得到了广泛的应用, 但是色谱技术, 包括传统的一维色谱技术和最近几年来在烟草行业推广应用的多维气相色谱新技术, 都只能测稳定

的物质<sup>[5-6]</sup>, 难以对卷烟燃吸过程中不稳定的化学组分进行分析。

许多研究表明, 在抽吸期间从卷烟滤嘴端出来的主流烟气是高浓度、高活性的气溶胶, 其内部的物质组成处在一个不断变化的动态过程中<sup>[7-9]</sup>。因而, 传统烟气分析方法的分析结果不能真实反映抽吸者口腔中的烟气状况<sup>[10]</sup>。因此, 要想从化学组成的角度对卷烟烟气质量、风格特征以及香气成分和有害成分进行剖析和评价的一个科学的方法就是对单口卷烟烟气进行实时分析。

目前, 从各类文献资料的报道来看, 卷烟烟气的实时分析还主要集中在对气相组分的分析研究方面, 红外光谱法和软电离质谱法等技术手段比较适合于该类分析。

## 1 红外光谱法

红外光谱法是一种快速、无损的分析方法, 自从1956年 Philippe 和 Hobbs 首次将红外光谱法应用于卷烟烟气分析以来<sup>[11]</sup>, 该方法在研究新鲜烟气中的化学

作者简介: 胡永华, 男, 理学博士, 工程师, 主要从事烟草化学研究工作,

E-mail: huyh@mail.ustc.edu.cn

基金项目: 安徽中烟工业公司科技计划资助项目( No. 20083001 ) 卷烟烟气在线分析方法构建 的一部分。该项目已被列为中国烟草总公司 2009 年度第一批科技计划项目。

收稿日期: 2009-03-17

反应和烟气的相组分的分析中得到了广泛的应用。

上世纪七十年代以前,有很多的研究都认为亚硝酸甲酯是卷烟烟气气相物中的一种化学成分,从天然含硝酸盐高的白肋烟草卷烟中所释放出的亚硝酸甲酯的浓度为  $94 \sim 468 \text{ mg/支}^{[12-13]}$ 。然而,1970年,一项关于烟气的相组分的红外光谱研究认为新鲜烟气中并不存在亚硝酸甲酯,它是陈化期间烟气中物质相互反应的结果。1975年,Vilcins和Lephardt<sup>[14]</sup>采用傅立叶变换红外光谱法研究了新鲜烟气的陈化过程,并探讨了亚硝酸甲酯的形成机理,认为亚硝酸甲酯的形成过程可能包括两个步骤:第1个步骤是NO转化成 $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ ;第2个步骤是 $\text{N}_2\text{O}_4$ 与 $\text{CH}_3\text{OH}$ 反应形成亚硝酸甲酯,所以亚硝酸甲酯的形成速率和产量应该依赖于卷烟所释放出的 $\text{NO}_x$ 和 $\text{CH}_3\text{OH}$ 的速率和产量。从试验中所获得的红外光谱吸光度与时间关系的分布图清楚地证明了上述机理。因此,以前的一些报道中认为卷烟在抽吸时所释放出高浓度的亚硝酸甲酯是在取样和分析过程中产生的。

随后,Vilcins<sup>[15]</sup>又采用红外光谱法在线分析了卷烟烟气气相物中的乙烯和异戊二烯。他们在研究中所使用的试验装置如图1所示。为了方便进样,在吸烟机与红外气体池之间配备了1组自动切换的电磁阀(solenoid unit)。试验时颗粒物用剑桥滤片拦截,烟气气相物通过该电磁阀进入气体池,经检测后由真空泵排出。Vilcins还探讨了烟气陈化时间对这两种气体的

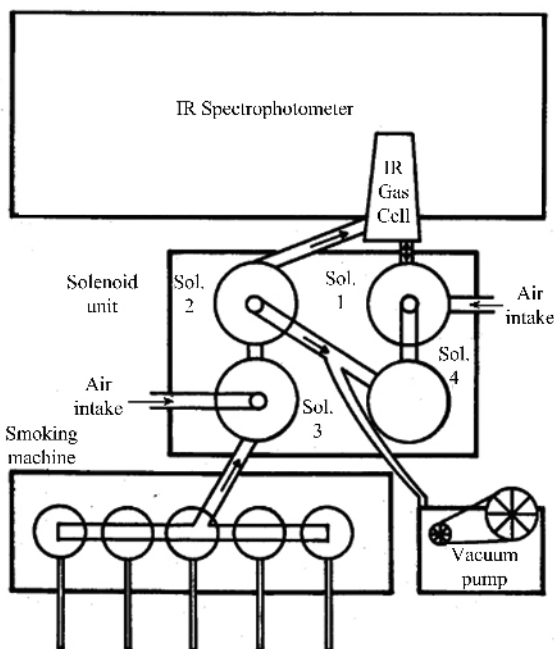


图1 Vilcins在线分析烟烟气相物中乙烯和异戊二烯时使用的试验装置示意图

影响,结果发现陈化时间对乙烯基本没有影响;但对异戊二烯的影响十分明显,气体池中的异戊二烯在8 min后大约减少了20%。而对这两种纯的气体采用同样的方法进行检测时并没有发现它们浓度的变化,因此异戊二烯浓度的降低是与烟气中其它成分发生反应的结果。另外,单口烟气的实时分析结果表明,烟烟气相物中这两种气体的浓度都会随抽吸口数的增加而增加。

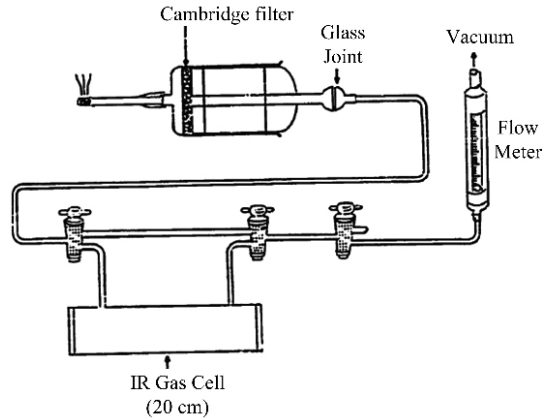


图2 连续流动卷烟烟气试验装置图

卷烟烟气中所含有的自由基具有很高的活性,人们通常认为这些自由基的寿命是很短的。然而,1983年,Pryor等<sup>[16]</sup>的研究却表明即使是在烟气被陈化5~10 min后这些自由基仍然是存在的。更令人奇怪的是,烟气中自由基的浓度最初会随陈化时间的延长而增大,并且在1~2 min后其浓度会达到最大值。为此,Church和Pryor<sup>[17]</sup>曾提出了1个以氮氧化物为基础的稳态机理(steady-state mechanism)来解释这一现象。为了进一步研究该机理,1994年,Cueto和Pryor<sup>[8]</sup>建立了采用傅立叶变换红外光谱仪实时检测卷烟烟气气相物以及模拟烟气的气体混合物中NO和 $\text{NO}_2$ 的分析方法。该方法除了能同时检测NO和 $\text{NO}_2$ 外,还能同时分析烟气中的其他组分。在研究中,Cueto和Pryor采用两种方式抽吸卷烟,第1种方式是标准抽吸方法,即单口抽吸2 s,抽吸体积为35 mL,抽吸间隙为1 min,主流烟气经剑桥滤片过滤后,气相产物被引入抽真空的气体池中进行红外扫描;第2种方式是通过真空泵的抽吸,采用连续流动的方式将气相物以250 mL/min的流速引入红外气体池,如图2所示。另外,模拟卷烟烟气的气体混合物中氮氧化物反应的试验装置较为复杂,但将反应物引入气体池的方式与图2基本相同。通过试验研究,Cueto和Pryor证实了上述稳态机理。

2001年,Parrish等<sup>[18]</sup>采用傅立叶变换红外光谱技术在线分析了单口卷烟烟气中 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_3\text{CHO}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{HCN}$ 和 $\text{COS}$ 等6种挥发性化合物,并建立了这些物质的在线分析方法。2007年,Bacsik等<sup>[19]</sup>采用将烟气气相物直接引入抽真空的红外气体池中的取样方式,运用傅立叶变换红外光谱法,实时分析了正常卷烟、淡味型卷烟主流烟气中包括 $\text{HCN}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}$ 和 $\text{CH}_3\text{CHO}$ 在内的10种气相产物,结果发现卷烟类型与这些气相物的释放量之间没有明显的相关性。

1986年,Parrish等<sup>[20]</sup>建立了单口烟气的量子级联激光光谱分析方法,随后他们采用该方法分别研究了烟气气相物中的甲醛<sup>[21]</sup>以及氨气、乙烯和 $\text{NO}$ <sup>[22]</sup>。后来,Plunkett等<sup>[23]</sup>采用可调谐二级激光系统分析了全组烟气中的氨、乙烯、甲醛和氢氰酸。2006年,Baren等<sup>[24]</sup>采用双气体池的量子级联激光光谱法同时分析了卷烟主流烟气和侧流烟气气相物中的氨、乙烯、 $\text{NO}$ 、 $\text{CO}$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ 等组分。

## 2 软电离质谱法

质子转移反应质谱<sup>[25-26]</sup>是一种采用化学电离方式的软电离质谱技术,主要由离子源、离子-分子反应流动管和离子检测系统等3个部分组成,如图3所示。该技术可以在秒量级的时间内获得ppt量级的探测灵敏度,非常适合于对挥发性有机化合物(VOCs)的在线检测。其原理是先将水蒸气在离子源的空心阴极放电区(HC)中进行放电,产生的母体离子 $\text{H}_3\text{O}^+$ 经过短流动管区(SD)后能得到高浓度的 $\text{H}_3\text{O}^+$ ,这些 $\text{H}_3\text{O}^+$ 通过离子源区与反应区之间的小孔进入到反应区,然后在离子-分子反应流动管中 $\text{H}_3\text{O}^+$ 与待测的VOCs分子反应,将VOCs分子转换成唯一的 $(\text{VOCs})\text{H}^+$ 离子,产生的离子最后进入流动管末端的质谱进行检测。由于除了 $\text{CH}_4$ 和 $\text{C}_2\text{H}_4$ 等少数有机物以及 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{Ar}$ 等无机成分外,大多数的VOCs分子的质子亲和势都大于水,因此,质子转移反应质谱基本上可以检测绝大多数挥发性有机化合物。另外,由于质子转移反应质谱对待测物质进行定量是依据下式:

$$[\text{VOC}] = \frac{[(\text{VOC})\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot \frac{k}{k_t}$$

式中 $[\text{VOC}]$ 为待测物质的浓度, $i[(\text{VOC})\text{H}^+]$ 和 $i[\text{H}_3\text{O}^+]$ 是检测系统测得 $(\text{VOC})\text{H}^+$ 和 $\text{H}_3\text{O}^+$ 的离子强度, $k$ 是 $\text{H}_3\text{O}^+$ 和VOC反应的速率常数, $t$ 是通过离子-分子反应流动管的时间,所有的这些量均可以测得,因此,质子转移反应质谱可以实现对待测物进行绝对量测量而不需要定标,这是质子转移反应质谱的一个优

势。但是质子转移反应质谱主要依靠分子量进行定性,不能分辨具有相同分子量的同分异构体,在谱图分析过程中需要对待测物质有充分了解才能进行准确定性。该技术在环境、医药卫生、食品、造纸以及汽车尾气等的在线检测方面已有了广泛的应用<sup>[27-28]</sup>。目前,在烟气在线分析方面质子转移反应质谱的应用并不多见,已有的报道主要集中在环境烟气的检测方面<sup>[29]</sup>。

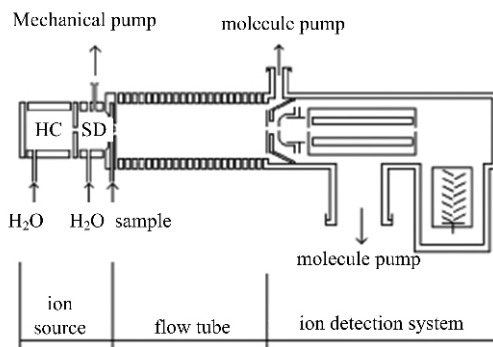
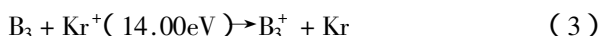
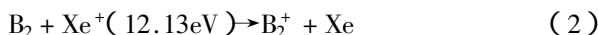
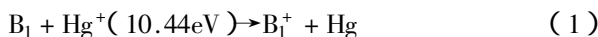


图3 质子转移反应质谱的装置示意图<sup>[26]</sup>

离子-分子反应质谱主要由离子源、八极杆、四极杆和检测器等4个部分组成,如图4所示。它与质子转移反应质谱的原理基本相同,都是依靠化学电离方式产生离子,所不同的是离子-分子质谱首先电离的不是 $\text{H}_2\text{O}$ 分子,而是 $\text{Kr}$ 、 $\text{Xe}$ 和 $\text{Hg}$ 等惰性气体。其原理是首先在离子源的预电离区中采用电子轰击法(25 eV)将源气体( $\text{Kr}$ 、 $\text{Xe}$ 和 $\text{Hg}$ )离子化,然后利用所得的较低能量(10~14 eV)的源离子( $\text{Kr}^+$ 、 $\text{Xe}^+$ 和 $\text{Hg}^+$ )将被测气体分子( $\text{B}_1$ 、 $\text{B}_2$ 、 $\text{B}_3$ 、...、 $\text{B}_n$ )完全电离成分子离子而不导致破碎,如下式(1)~式(3)所示:



再通过采用整体式八极杆离子导入装置聚焦源离子和去除干扰物,经过四极杆选择不同质量数的离子,最后由检测器进行进一步的定性和定量分析。离子-分子反应质谱能检测电离能小于14 eV和分子量在500范围内的分子,可以通过分子量和预先给定的电离能对待测目标物质进行准确定性,而且还可以通过测定单标或混标的方法对待测物进行定量。在2005年的CORESTA烟气科学和产品工艺学组联席会议上,Zemann等<sup>[30]</sup>报道了采用该技术在线检测单口卷烟烟气的化学成分,获得了烟气中20多种产物的分析结果。

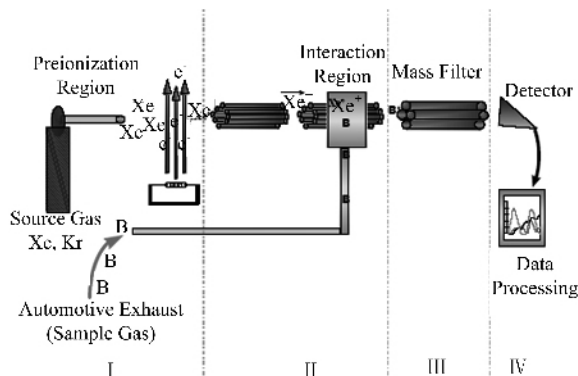
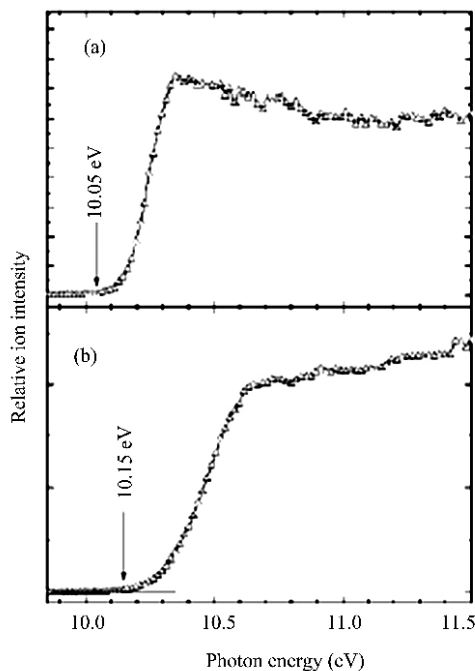


图4 离子-分子反应质谱的结构示意图

2005年 Mitschke 等<sup>[31]</sup>采用以激光作光源的单光子电离/共振增强多光子电离-飞行时间质谱技术在线分析了单口卷烟烟气化学成分,对烟气中小分子量的化合物进行了鉴定。2006年,又采用相同的技术,通过分析单口烟气对参比卷烟 2R4F 和纯白肋烟、烤烟、香料烟以及马里兰卷烟进行了分析比较<sup>[32]</sup>。该技术具有响应速度快( $< 0.1\text{s}$ )、选择性高(光谱与质谱双重选择)、灵敏度高和适合多组分痕量气体检测等优点。但是由于激光的调谐范围较窄,在真空紫外波段不能连续可调,因而不能通过光电离效率谱(PIE)的测量来区别同分异构体;另外,激光所产生的最高光子能量是  $10.5\text{ eV}$ ,因此也无法探测电离能较高的分子。

近年来,建立和发展起来的同步辐射真空紫外单光子电离结合分子束质谱技术非常适合于探测燃烧产物,包括各种中间体,有望为烟气的实时分析带来新的突破。同步辐射是 20 世纪 50 年代以后兴起的先进光源,它是速度接近光速的带电粒子在做曲线运动时沿轨道切线方向发出的电磁辐射,具有高亮度、高准直和波长连续可调等特性<sup>[33]</sup>。由于同步辐射在真空紫外波段的电离是单光子过程,因此它能够对有机化合物有效地进行软电离,而不产生碎片;而分子束质谱技术能够实现超声分子束原位取样,取样后分子无任何碰撞,可以有效地冷却分子和自由基。在定性分析方面,同步辐射真空紫外单光子电离-分子束质谱技术除了能根据待测物质的分子量进行初步定性外,还可以根据化合物的电离能准确进行定性分析。由于同步辐射具有波长连续可调的特点,可以通过扫描光子的能量测量某一选定质量的离子信号强度随光子能量的变化获得光电离效率谱(PIE)曲线,同时运用线性外推法可以准确得到该物质的电离能,据此可以确定质谱峰对应的物种,并可区分同分异构体。图 5 是 1-丙醇和

2-丙醇的 PIE 曲线<sup>[34]</sup>,从图中可以看出当光子的能量小于这两种物质的电离能时,离子信号基本为 0(图中水平直线),而当光子的能量大于电离能时,离子信号会迅速上升,其“拐点”(称之为阈值)处所对应的光子能量即为电离能值,从而可以对 1-丙醇和 2-丙醇进行鉴定。在定量分析方面,同步辐射真空紫外单光子电离-分子束质谱技术可以根据测量和计算的光电离截面,得到各种产物的绝对浓度。目前,国内只有中国科技大学国家同步辐射实验室燃烧与火焰实验站开展了将单光子电离-分子束质谱技术应用于燃烧火焰和热解产物实时分析的相关工作,并获得了一些重要的成果<sup>[35-36]</sup>。另外,由于同步辐射真空紫外单光子电离-分子束质谱技术克服了上述质谱的许多不足,该技术在卷烟烟气分析、汽车发动机尾气分析、石油替代能源和汽油添加剂的燃烧性能评估等研究领域也具有广阔的应用前景<sup>[37]</sup>。



(a): 2-propanol; (b): 1-propanol

图5 1-丙醇和 2-丙醇的光电离效率谱曲线<sup>[31]</sup>

### 3 展望

虽然国外已在卷烟烟气的实时分析方面做了不少的研究工作,但是由于卷烟烟气是不断变化的复杂的化学混合物,该研究给烟草化学工作者提出了挑战,目前,国内相关的研究还十分鲜见。另一方面,该类研究对于科学地剖析和评价卷烟烟气质量、风格特征和有害成分具有重要的现实意义。因此,可以预见对卷烟

烟气进行在线、实时分析是未来烟草化学研究和发展的趋势。在这个方面软电离质谱法,尤其同步辐射真空紫外单光子电离结合分子束质谱技术可能将会在其中扮演重要的角色。

### 参考文献

- [ 1 ] 国家烟草专卖局. 中国卷烟科技发展纲要[ EB/OL ]. ( 2003-11-19 ) [ 2009-03-07 ]. <http://www.tobaccoinfo.com.cn/search-inner.asp>.
- [ 2 ] Johnson W R , Plimmer J R . The chemical constituents of tobacco and tobacco smoke [ J ]. *Chem Rev* , 1959 , 59( 5 ) : 885-936.
- [ 3 ] Norman V . An overview of the vapor phase , semivolatile and nonvolatile components of cigarette smoke [ J ]. *Rec Adv Tob Sci* , 1977 , 3 : 28-58.
- [ 4 ] Dube M . F , Green C R . Methods of collection of smoke for analytical purposes [ J ]. *Rec Adv Tob Sci* , 1982 , 8 : 42-102.
- [ 5 ] Dong J Z , Glass J N , Moldoveanu S C , et al . A Simple GC-MS technique for the analysis of vapor phase mainstream cigarette smoke [ J ]. *J Microcolumn Separations* , 2000 , 12 ( 3 ) : 142-152.
- [ 6 ] Lu X , Cai J , Kong H , et al . Analysis of cigarette smoke condensates by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry I acidic fraction [ J ]. *Anal Chem* , 2003 , 75( 17 ) : 4441-4451.
- [ 7 ] McRae D D . The physical and chemical nature of tobacco smoke [ J ]. *Rec Adv Tob Sci* , 1990 , 16 : 233-323.
- [ 8 ] Cueto R , Pryor W . Cigarette smoke chemistry : conversion of nitric oxide to nitrogen dioxide and reactions of nitrogen oxides with other smoke components as studied by Fourier transform infrared spectroscopy [ J ]. *Vibr Spectr* , 1994 , 7( 1 ) : 97-111.
- [ 9 ] Ceschini P , Lafaye A . Evolution of the Gas-Vapour Phase and the Total Particulate Matter of Cigarette Smoke in a Single Puff [ J ]. *Beitr Tabakforsch Int* , 1976 , 8( 6 ) : 378-381.
- [ 10 ] Baker R R , Proctor C J . A smoke odyssey [ C ]. Xi ' an : CORESTA Smoke-Techno Meeting Information , China , 2001.
- [ 11 ] Philippe R J , Hobbs , M E . Some Components of Gas Phase of Cigarette Smoke [ J ]. *Anal Chem* , 1956 , 28 ( 12 ) : 2002-2006.
- [ 12 ] Philippe R J , Hackney E . The presence of nitrous oxide and methyl nitrite in cigarette smoke and tobacco pyrolysis gases [ J ]. *Tob Sci* , 1959 , 3 : 139-143.
- [ 13 ] Sloan C H , Sublett B J . Determination of methyl nitrite in cigarette smoke [ J ]. *Tob Sci* , 1967 , 11 : 21-24.
- [ 14 ] Vilcina G , Lephardt J O . Ageing processes of cigarettes smoke : formation of methyl nitrite [ J ]. *Chem Ind* , 1975 , 15 : 974-975.
- [ 15 ] Vilcins G . Determination of ethylene and isoprene in the gas phase of cigarette smoke by infra-red spectroscopy [ J ]. *Beitr Tabakforsch Int* , 1975 , 8( 4 ) : 181-185.
- [ 16 ] Pryor W A , Prier D G , Church D F . Electron-spin resonance study of mainstream and sidestream cigarette smoke : nature of the free radicals in gas-phase smoke and in cigarette tar [ J ]. *Environ Health Perspect* , 1983 , 47 : 345-355.
- [ 17 ] Church D F , Pryor W A . Free-radical chemistry of cigarette smoke and its toxicological implications [ J ]. *Environ Health Perspect* , 1985 , 64 : 111-126.
- [ 18 ] Parrish M E , Lyons-Hart J L , Shafer K H . Puff-by-puff and intrapuff analysis of cigarette smoke using infrared spectroscopy [ J ]. *Vib Spectrosc* , 2001 , 27( 1 ) : 29-42.
- [ 19 ] Bacsik Z , McGregor J , Mink J . FTIR analysis of gaseous compounds in the mainstream smoke of regular and light cigarettes [ J ]. *Food Chem Toxicol* , 2007 , 45( 2 ) : 266-271.
- [ 20 ] Parrish M E , Harward C N , Vilcins G . Simultaneous monitoring of filter ventilation and a gaseous component in whole cigarette smoke using tunable diode laser infra-red spectroscopy [ J ]. *Beitr Tabakforsch Int* , 1986 , 13( 4 ) : 169-181.
- [ 21 ] Parrish M E , Harward C N . Measurement of formaldehyde in a single puff of cigarette smoke using tunable diode laser infrared system [ J ]. *App Spectrosc* , 2000 , 54( 11 ) : 1665-1677.
- [ 22 ] Shi Q , Nelson D D , McManus J B , et al . Quantum cascade infrared laser spectroscopy for real-time cigarette smoke analysis [ J ]. *Anal Chem* , 2003 , 75( 19 ) : 5180-5190.
- [ 23 ] Plunkett S , Parrish M E , Shafer K H . Time-resolved analysis of cigarette combustion gases using a dual infrared tunable diode laser system [ J ]. *Vib Spectrosc* , 2007 , 27( 1 ) : 53-63.
- [ 24 ] Baren R E , Parrish M E , Shafer K H , et al . Quad quantum cascade laser spectrometer with dual gas cells for the simultaneous analysis of mainstream and sidestream cigarette smoke [ J ]. *Spectrochimica Acta Part A* , 2004 , 60( 14 ) : 3437-3447.
- [ 25 ] 李建权 , 沈成银 , 王鸿梅 , 等 . 质子转移反应质谱的建立与性能研究 [ J ]. *分析化学* 2008 , 36( 1 ) : 132-136.
- [ 26 ] 金顺平 , 李建权 , 韩海燕 , 等 . 质子转移反应质谱在线检测痕量挥发性有机物 [ J ]. *化学进展* , 2007 , 19( 6 ) : 996-1006.
- [ 27 ] Karl T , Guenther A . Atmospheric variability of biogenic VOCs in the surface layer measured by proton-transfer-reaction mass spectrometry [ J ]. *Int J Mass spectrom* , 2004 , 239( 2/3 ) : 77-86.
- [ 28 ] Jobson B T , Alexander M L , et al . Maupin G . D . On-line analysis of organic compounds in diesel exhaust using a proton transfer reaction mass spectrometer ( PTR-MS ) [ J ]. *Int J Mass spectrom* , 2005 , 245( 1/2/3 ) : 78-89.
- [ 29 ] Jordan A , Hansel A , Holzinger R . Acetonitrile and benzene in the breath of smokers and non-smokers investigated by proton transfer reaction mass spectrometry ( PTR-MS ) [ J ]. *Int J Mass spectrom Ion Processes* , 1995 , 148( 1/2 ) : L1-L3.
- [ 30 ] Zemann A , Mair C , Rohregger I . On-line puff-per-Puff smoke monitoring and aroma gas phase analysis of cigarette Paper and tobacco [ C ]. CORESTA Science and technology Meeting , England , 2005 .
- [ 31 ] Mitschke S , Adam T , Streibel T , et al . Application of time-of-flight mass spectrometry with laser-based photoionization methods for time-resolved on-line analysis of mainstream cigarette smoke [ J ]. *Anal Chem* , 2005 , 77( 8 ) : 2288-2296.
- [ 32 ] Adam T , Mitschke S , Streibel T , et al . Puff-by-puff resolved characterisation of cigarette mainstream smoke by single photon ionisation ( SPI )-time-of-flight mass spectrometry ( TOFMS ) : Comparison of the 2R4F research cigarette and pure Burley ,

- Virginia, Oriental and Maryland tobacco cigarettes [ J ]. Anal Chim Acta, 2006, 57( 2 ): 219-229.
- [ 33 ] 齐飞. 燃烧: 一个不息的话题——同步辐射单光子电离技术在燃烧研究中的应用[ J ]. 物理, 2006, 35( 1 ): 1-6.
- [ 34 ] 卫立夏, 杨斌, 王晶, 等. 1-丙醇和 2-丙醇真空紫外光电离质谱研究[ J ]. 物理化学学报, 2006, 22( 8 ): 987-992.
- [ 35 ] Taatjes C A, Hansen N, McIlroy A, et al. Enols are common intermediates in hydrocarbon oxidation [ J ]. Science, 2005, 308 ( 5730 ): 1887-1889.
- [ 36 ] Tianfang Wang, Shufen Li, Bin Yang, et al. Thermal Decomposition of Glycidyl Azide Polymer Studied by Synchrotron Photoionization Mass Spectrometry [ J ]. J Phys Chem B, 2007, 111( 10 ): 2449-2455.
- [ 37 ] 杨锐, 王晶, 黄超群, 等. 同步辐射单光子电离在燃烧研究中的应用[ J ]. 科学通报, 2005, 50( 15 ): 1570-1574.

## 附录: 文中 102 种化学成分名称

序号	名称	序号	名称
1	总糖	52	庚醛
2	还原糖	53	2-乙酰呋喃
3	两糖差	54	丁内酯
4	总氮	55	2-乙酰吡啶
5	烟碱	56	庚醇
6	氯	57	5-甲基糠醇
7	蛋白质	58	6-甲基-2-庚酮
8	淀粉	59	苯甲醛
9	钾	60	4-甲基-5H-呋喃-2-酮
10	钙	61	6-甲基-5-庚烯-2-酮
11	镁	62	苯甲醇
12	钠	63	苯乙醛
13	石油醚提取物	64	2-乙酰吡咯
14	挥发酸	65	芳樟醇
15	挥发碱	66	壬醛
16	多酚	67	苯乙醇
17	草酸	68	氧化异佛尔酮
18	丙二酸	69	2,6-壬二烯醛
19	丁二酸	70	2-壬烯醛
20	苹果酸	71	2-异丙基-5-氧-己醛
21	柠檬酸	72	$\alpha$ -萜品醇
22	十四酸	73	癸醛
23	棕榈酸	74	2,6,6-三甲基-环己烯-1-乙醛
24	十八酸	75	2,3-二氢苯并呋喃
25	油酸	76	吡啶
26	亚油酸	77	茄酮
27	亚麻酸	78	$\beta$ -大马酮
28	新绿原酸	79	$\beta$ -二氢大马酮
29	绿原酸	80	香叶基丙酮
30	4-O-咖啡酰基奎宁酸	81	降茄二酮
31	莨菪亭	82	5,6-环氧- $\beta$ -紫罗兰酮
32	芸香苷	83	二氢猕猴桃内酯
33	山柰酚苷	84	巨豆三烯酮 a
34	1-戊烯-3-酮	85	巨豆三烯酮 b
35	2,3-戊二酮	86	巨豆三烯酮 c
36	戊醛	87	巨豆三烯酮 d
37	3-羟基-2-丁酮	88	十四醛
38	3-甲基-1-丁醇	89	十四酸
39	2-戊烯醛	90	茄那土酮
40	3-甲基-2-丁烯-1-醇	91	新植二烯
41	2,4-戊二酮	92	3-羟基莎草酮
42	3-甲基-2-丁烯醛	93	7,10-十六二烯醛
43	己醛	94	金合欢基丙酮
44	面包酮	95	十五醛
45	3,4-二甲基-2,5-二氢呋喃	96	十六酸甲酯
46	糠醛	97	寸拜醇
47	糠醇	98	西柏三烯二醇 a
48	3-己烯醇	99	西柏三烯二醇 b
49	4-甲基-3-戊烯-1-醇	100	西柏三烯二醇 c
50	2-环戊烯-1,4-二酮	101	西柏三烯二醇 d
51	4-庚烯醛	102	植醇