

超声提取-气相色谱-质谱法测定本草香中 16 种  
颗粒态多环芳烃含量及其排放特征分析

蔡美贞\*

(国家燃香类产品质量监督检验中心(福建), 福建 泉州 362600)

**摘要:**本草香颗粒态多环芳烃(PAHs)的分析对探究人体健康和环境安全的影响具有重要意义,但目前相关研究主要针对竹签香,对于配方更为复杂、日常使用更为频繁的本草香颗粒态 PAHs 定量分析研究十分有限且缺少针对性。为了研究本草香颗粒态 PAHs 的排放因子和排放特征,在自制的试验舱内采集 5 种本草香燃烧后的颗粒物,通过优化萃取溶剂、超声时间和仪器分析条件,建立了超声提取-气相色谱-质谱(GC-MS)测定本草香燃烧后颗粒物上所吸附的 16 种 PAHs 的方法。通过采集 0.8 g 样品,切取整片滤膜样品,使用正己烷-二氯甲烷(1:1, v/v)进行超声萃取,经浓缩定容过滤后使用气相色谱-质谱分析,内标法定量。结果表明,16 种 PAHs 在 0.1~5.0 μg/mL 范围内线性良好(相关系数  $r^2>0.998$ ),方法检出限(MDL)为 0.4~3.8 ng/g;低、高 2 个水平的加标回收率分别为 77.4%~99.5%和 82.0%~101.3%;相对标准偏差(RSD)为 0.7%~7.2%。5 种本草香颗粒态 PAHs 的排放因子为 4.60~11.89 μg/g。本草香的 16 种颗粒态 PAHs 中菲(Phe)的含量均为最高,所占比例为 24.85%~42.59%,其次为荧蒽(Flu)、芘(Pyr)、屈(Chr)、蒽(Ant)。本草香颗粒态 PAHs 中 Phe 的含量稳定且占比明显高于其他室内燃烧源,可将 Phe 作为本草香的颗粒态特征 PAHs。颗粒态 PAHs 主要分布在 3 环和 4 环上,3 环和 4 环 PAHs 占比之和为 83.84%~96.31%。颗粒态的 Phe/Flu 比值可作为辨别不同室内燃烧源中燃香释放源的特征比值。该方法所需样品量少,灵敏度高,前处理操作简便,适用于燃香类产品中 PAHs 的快速检测,同时为了解本草香颗粒态 PAHs 分布规律和健康危害提供科学数据。

**关键词:**超声提取;气相色谱-串联质谱;多环芳烃;颗粒态;排放特征;特征比值;本草香  
**中图分类号:**O658      **文献标识码:**A      **文章编号:**1000-8713(2022)12-1111-08

Determination of 16 particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons  
in herbal incense by ultrasonic extraction-gas chromatography-  
mass spectrometry and analysis of emission characteristics

CAI Meizhen\*

(National Quality Supervision and Inspection Center for Incense Products (Fujian), Quanzhou 362600, China)

**Abstract:** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have attracted global attention because they are carcinogens and mutagenic to humans. To date, more than 200 PAHs have been found. The United States Environmental Protection Agency (USEPA) has designated 16 PAH species as priority control pollutants due to their highly toxic substances. Herbal incense is frequently used in daily life. As a result, it is critical to investigate its impact on human health and environmental safety. However, research on particle-phase PAHs is very limited and inapplicable. The current research focuses mainly on bamboo incense, which has a simpler formula than herbal incense.

In this study, the emission factor and emission characteristics of particle-phase PAHs from herbal incense were described. A method combining ultrasonic and gas chromatography-mass

收稿日期:2022-01-25  
\* 通讯联系人.Tel: (0595) 23865566, E-mail: 757610021@ qq.com.  
基金项目: 泉州市科技计划项目(2019N030).  
Foundation item: Science and Technology Plan Project of Quanzhou (No. 2019N030).

spectrometry (GC-MS) was developed for the simultaneous determination of 16 particle-phase PAHs of herbal incense. The settings for extraction solvent, ultrasonic time, and instrument analysis conditions were optimized. In the test chamber, samples were collected by burning 0.8 g of herbal incense. After combustion, PAHs adsorbing on the particles of herbal incense were collected on a quartz filter. The whole filter sample was sliced and extracted with *n*-hexane-dichloromethane (1:1, v/v). A rotary evaporator was used to concentrate the extract. GC-MS was used to analyze the prepared sample. The internal standard method was used to perform quantitative analysis on the target compounds. The linearities of the 16 target PAHs were good between mass concentrations of 0.1–5.0 µg/mL, with correlation coefficients greater than 0.998. The method detection limits (MDLs) of the 16 PAHs ranged from 0.4 to 3.8 ng/g. The 0.625 µg/g and 1.25 µg/g spiked recoveries ranged from 77.4% to 99.5% and 82.0% to 101.3%, respectively. The relative standard deviations (RSDs) of the 16 PAHs were ranged from 0.7% to 7.2% ( $n=6$ ). The emission factors of particle-phase PAHs from five different kinds of herbal incense ranged from 4.60 to 11.89 µg/g. The highest concentration of phenanthrene (Phe) was found in 16 particle-phase individual PAHs of herbal incense. Fluoranthene (Flu), pyrene (Pyr), chrysene (Chr) and anthracene (Ant) concentration were ranked after Phe. The sum of these five proportions was 73.00%–89.97%. The proportion of Phe in herbal incense particle-phase PAHs was significantly higher than that of other indoor combustion sources. As a result, Phe could be used to identify individual PAHs in the particle-phase of herbal incense. The particle-phase PAHs were mainly distributed on the 3-ring and 4-ring, with a sum of 83.84% to 96.31% on the 3-ring and 4-ring. The proportion of high-molecular weight PAHs in the samples ranged from 44.25% to 63.31%. The proportion of low-molecular weight PAHs in the samples ranged from 36.69% to 55.75%. The incense source could be distinguished from other indoor combustion sources by its distinctive Phe/Flu ratio. The established method has high sensitivity, simple operation, and requires fewer samples. This method is suitable for rapidly detecting PAHs in burning incense. At the same time, it provides scientific data for further studies on the distribution and health effects of particle-phase PAHs of herbal incense.

**Key words:** ultrasonic extraction; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); particle-phase; emission characteristics; characteristic ratio; herbal incense

本草香是以中草药粉末为原料,遵循中医方剂学“君、臣、佐、使”的原则进行配伍、炮制,同时加以植物粘合剂制成的香品<sup>[1,2]</sup>。本草香点燃后释放的烟气通过口、鼻、皮肤接触等途径对人起到调节功效,但同时也会产生颗粒物、一氧化碳等环境污染物<sup>[3]</sup>。多环芳烃(PAHs)是一类由 2 个或 2 个以上芳香环组成的有机物,易在颗粒物上富集,通过呼吸

系统进入人体。其中,被美国环境保护署(USEPA)列为优先控制的 16 种 PAHs 因其具有致癌性、生物难降解性和累积性而备受关注<sup>[4-6]</sup>。目前,PAHs 的检测对象主要集中在土壤、水、食品和空气等<sup>[7]</sup>,针对香品燃烧产生 PAHs 的含量测定的研究报道十分有限。已有的研究主要对象为竹签香,竹签香多用于寺庙、佛堂等场所,而本草香主要用于居室,与人

引用本文:蔡美贞. 超声提取-气相色谱-质谱法测定本草香中 16 种颗粒态多环芳烃含量及其排放特征分析. 色谱, 2022, 40(12): 1111–1118.

CAI Meizhen. Determination of 16 particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons in herbal incense by ultrasonic extraction-gas chromatography-mass spectrometry and analysis of emission characteristics. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(12): 1111–1118.

们日常生活更为相关。因此,研究本草香颗粒态 PAHs 对人体健康和环境安全的影响十分必要。

本文采用超声提取-气相色谱-质谱法,建立了测定本草香中 16 种颗粒态多环芳烃的高灵敏分析方法。该方法所需样品量少,样品提取和制备简单,具有较高的准确度和灵敏性。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

7890B-5977B 气相色谱-质谱联用仪(EI 源,美国 Agilent 公司); KQ-500DE 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); RE-52AA 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂); 81.2 L 自制试验舱(直径 30 cm,高度 115 cm),示意图见图 1。

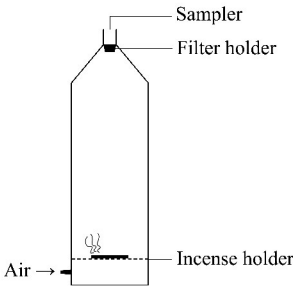


图 1 试验舱示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of test chamber

16 种多环芳烃混合标准溶液、5 种多环芳烃同位素内标混合标准溶液质量浓度均为 2 000 mg/L,购自美国 O2si 公司;石英滤膜(直径 37 mm)、聚四氟乙烯过滤器(孔径 0.45 μm)均购自英国 Whatman 公司;二氯甲烷、正己烷均为色谱纯,购自德国 CNW 公司。

选取市售的 5 种本草香作为研究对象,分别编号为 S1~S5,具体样品信息见表 1。

1.2 实验方法

1.2.1 标准工作溶液的配制

以正己烷为溶剂,将 16 种 PAHs 混合标准溶液稀释成 50 μg/mL 的标准储备液;5 种 PAHs 同位素

内标混合标准溶液稀释成 50 μg/mL 的内标使用液。采用正己烷稀释标准储备液,制备质量浓度为 0.1~5.0 μg/mL 的 PAHs 系列标准工作溶液,待用。

1.2.2 样品采集

采样前,擦拭舱内表面并通风 10 min 以上,以降低舱内本底干扰。取 0.8 g(精确至 0.001 g)样品点燃后开启采样仪,采集流量为 10 L/min,燃烧结束后继续采集 20 min。石英滤膜使用前需置于 450 ℃马弗炉中焙烧 4 h,降低有机杂质的干扰;采样结束后,经 24 h 恒温干燥后称重,记录采样前后滤膜重量。

1.2.3 样品前处理

将采样后的石英滤膜剪成小块,装入样品瓶中,加入 10 mL 正己烷-二氯甲烷(1:1, v/v)超声萃取 30 min,将提取液转移到 50 mL 圆底烧瓶中,重复上述步骤一次并合并提取液。于 33 ℃旋转蒸发浓缩至 1 mL 左右,加入 5 mL 正己烷,继续浓缩至 1 mL 以下,加入 8 μL 50 μg/mL 的内标使用液,用正己烷定容至 1 mL,过滤器将滤液过滤至样品瓶。

1.2.4 色谱-质谱条件及分析

色谱柱:HP-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度:290 ℃;流速:1.2 mL/min;进样量:1 μL;进样方式:不分流进样;柱温升温程序:50 ℃保持 5 min,以 10 ℃/min 速率升到 260 ℃,再以 6 ℃/min 速率升到 300 ℃,保持 6 min。

离子源温度:230 ℃;传输线温度:280 ℃;四极杆温度:150 ℃;测定模式:选择离子监测模式;溶剂延迟时间:11 min;根据 PAHs 的相对保留时间和特征离子定性,根据定量离子峰面积采用内标法定量,见表 2。

通过 GC-MS 分析得到的 PAHs 质量和燃烧质量计算本草香颗粒态 PAHs 的排放因子( $F$ , μg/g),计算公式如下:

$$F=\rho V/m \tag{1}$$

式中, $\rho$  为目标物的质量浓度(μg/mL);  $V$  为样品的浓缩体积(mL);  $m$  为样品的燃烧质量(g)。

表 1 样品信息  
Table 1 Information of sample

| No. | Type                 | Shape         | Specification | Single weight/g | Moisture rate/% <sup>[8]</sup> | Mass loss during combustion/% |
|-----|----------------------|---------------|---------------|-----------------|--------------------------------|-------------------------------|
| S1  | herbal smell incense | incense coil  | 48 discs      | 2.35            | 7.70                           | 86.5                          |
| S2  | herbal smell incense | incense stick | 21 cm         | 0.45            | 7.61                           | 78.0                          |
| S3  | herbal smell incense | incense stick | 21 cm         | 0.42            | 8.76                           | 88.4                          |
| S4  | sandalwood incense   | incense coil  | 40 discs      | 16.65           | 8.28                           | 89.6                          |
| S5  | eaglewood incense    | incense stick | 21 cm         | 0.85            | 8.96                           | 93.1                          |

表 2 16 种多环芳烃和 5 种内标的 GC-MS 参数

Table 2 GC-MS parameters for the 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and 5 internal standards

| PAH                                                 | Retention time/min | Ion pairs ( <i>m/z</i> )         | IS                  |
|-----------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------|---------------------|
| Naphthalene-D <sub>8</sub> (Nap-D <sub>8</sub> )    | 12.841             | 136 <sup>*</sup> , 137, 68       |                     |
| Naphthalene (Nap)                                   | 12.885             | 128 <sup>*</sup> , 129, 127      | Nap-D <sub>8</sub>  |
| Acenaphthylene (AcPy)                               | 16.723             | 152 <sup>*</sup> , 153, 151      | AcP-D <sub>10</sub> |
| Acenaphthene-D <sub>10</sub> (AcP-D <sub>10</sub> ) | 17.098             | 164 <sup>*</sup> , 162           |                     |
| Acenaphthene (AcP)                                  | 17.171             | 154 <sup>*</sup> , 153, 152      | AcP-D <sub>10</sub> |
| Fluorene (Fluo)                                     | 18.377             | 166 <sup>*</sup> , 167, 165      | Phe-D <sub>10</sub> |
| Phenanthrene-D <sub>10</sub> (Phe-D <sub>10</sub> ) | 20.570             | 188 <sup>*</sup> , 94            |                     |
| Phenanthrene (Phe)                                  | 20.625             | 178 <sup>*</sup> , 179, 176      | Phe-D <sub>10</sub> |
| Anthracene (Ant)                                    | 20.731             | 178 <sup>*</sup> , 179, 176      | Phe-D <sub>10</sub> |
| Fluoranthene (Flu)                                  | 23.458             | 202 <sup>*</sup> , 203, 101      | Phe-D <sub>10</sub> |
| Pyrene (Pyr)                                        | 23.963             | 202 <sup>*</sup> , 203, 101      | Phe-D <sub>10</sub> |
| Benzo[ <i>a</i> ]anthracene (BaA)                   | 26.871             | 228 <sup>*</sup> , 229, 226, 114 | Chr-D <sub>12</sub> |
| Chrysene-D <sub>12</sub> (Chr-D <sub>12</sub> )     | 26.907             | 240 <sup>*</sup> , 241, 120      |                     |
| Chrysene (Chr)                                      | 26.970             | 228 <sup>*</sup> , 229, 226, 114 | Chr-D <sub>12</sub> |
| Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthene (BbF)                 | 29.677             | 252 <sup>*</sup> , 253, 126      | Per-D <sub>12</sub> |
| Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthene (BkF)                 | 29.742             | 252 <sup>*</sup> , 253, 126      | Per-D <sub>12</sub> |
| Benzo[ <i>a</i> ]pyrene (BaP)                       | 30.496             | 252 <sup>*</sup> , 253, 126      | Per-D <sub>12</sub> |
| Perylene-D <sub>12</sub> (Per-D <sub>12</sub> )     | 30.501             | 264 <sup>*</sup> , 265, 260      |                     |
| Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrene (InP)               | 33.436             | 276 <sup>*</sup> , 227, 138      | Per-D <sub>12</sub> |
| Dibenz[ <i>a,h</i> ]anthracene (DBA)                | 33.539             | 278 <sup>*</sup> , 279, 139      | Per-D <sub>12</sub> |
| Benzo[ <i>ghi</i> ]perylene (BgHiP)                 | 34.135             | 276 <sup>*</sup> , 277, 138      | Per-D <sub>12</sub> |

\* Quantitative ion.

2 结果与讨论

2.1 提取溶剂的选择

PAHs 是非极性物质,通常采用正己烷、二氯甲烷、丙酮或混合溶剂等进行提取<sup>[7,9]</sup>。本文采用正己烷、二氯甲烷、正己烷-二氯甲烷(1:1, v/v)考察其对 PAHs 提取效率的影响。结果如图 2 所示,正己烷-二氯甲烷(1:1, v/v)、正己烷和二氯甲烷提取目标化合物的回收率分别为 87.4%~102.2%、73.4%~115.5%和 71.1%~103.3%。与正己烷、二

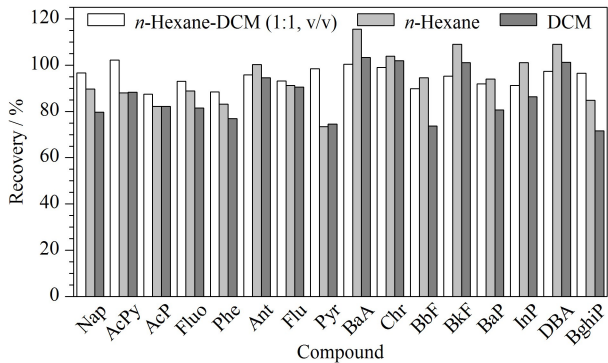


图 2 不同提取溶剂对本草香中 16 种颗粒态 PAHs 回收率的影响

Fig. 2 Effect of different solvents on the recoveries of the 16 particle-phase PAHs in herbal incense  
DCM: dichloromethane.

氯甲烷提取体系的回收率相比,正己烷-二氯甲烷(1:1, v/v)的回收率更高。因此,本文选择正己烷-二氯甲烷(1:1, v/v)作为提取溶剂。

2.2 提取时间的选择

以正己烷-二氯甲烷(1:1, v/v)为提取溶剂,考察不同超声时间(15、30、45 min)对 PAHs 提取效率的影响。结果如图 3 所示,超声时间 15 min 的目标化合物回收率为 45.3%~109.8%, 8 个化合物回收率小于 80%;超声时间 30 min 的目标化合物回收率为 73.8%~104.1%,只有 Nap 和 AcP 的回收率低于 80%;超声时间 45 min 的目标化合物回收率为 70.4%~114.9%,除了 Nap、AcP 之外,还有 BkF 和

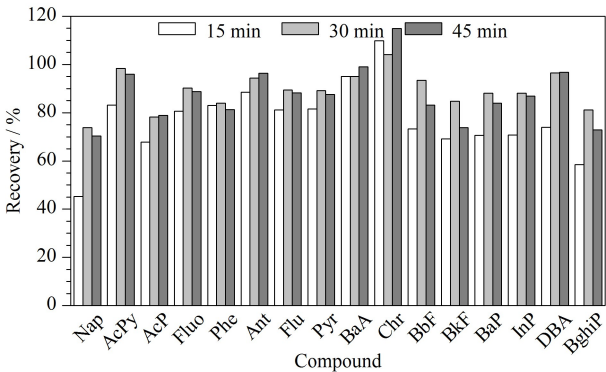


图 3 超声时间对本草香 16 种颗粒态 PAHs 回收率的影响  
Fig. 3 Effect of ultrasonic time on the recoveries of the 16 particle-phase PAHs in herbal incense

BghiP 共 4 个化合物回收率低于 80%。除了 AcP、Ant、BaA、DBA 4 个化合物的回收率在 45 min 时略高于 30 min,其余目标化合物的提取效率在 30 min 达到最佳。因此综合考虑 16 种 PAHs 的提取效率,本文选择超声时间为 30 min。

2.3 方法学评价

在优化条件下,配制 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 μg/mL 的系列混合标准工作液,以峰面积(*y*)为纵坐标,质量浓度(*x*, μg/mL)为横坐标,绘制标准曲线。16 种 PAHs 在 0.1~5.0 μg/mL 范围内线性良好,相关系数(*r*<sup>2</sup>)均≥0.998。平行测定 11 份

空白加标(100 ng/mL)样品,计算 11 次结果的标准偏差(*S*)。方法检出限(MDL)=*t*<sub>(*n*-1, 0.99)</sub>×*S*,式中 *n* 为平行测定的次数;*t*<sub>(*n*-1, 0.99)</sub> 为自由度为 *n*-1、置信度为 0.99 时的 *t* 分布值(单侧),参考 HJ 168-2010<sup>[10]</sup>,当 *n*=11 时,*t*<sub>(*n*-1, 0.99)</sub> 为 2.764,通过计算,16 种 PAHs 的 MDL 为 0.4~3.8 ng/g。取一个样品分别进行 2 个水平的加标回收试验,重复 3 次,并分别测定 6 份低水平的加标样品,计算相对标准偏差(RSD)。除了 Nap 和 AcP 的低水平回收率低于 80%外,其余 14 种 PAHs 的回收率为 82.0%~101.3%,RSD 为 0.7%~7.2%,结果见表 3。

表 3 16 种 PAHs 的回归方程、相关系数、方法检出限、回收率和相对标准偏差  
Table 3 Regression equations, correlation coefficients (*r*<sup>2</sup>), method detection limits (MDLs), recoveries and RSDs of the 16 PAHs

| PAH   | Regression equation             | <i>r</i> <sup>2</sup> | MDL/(ng/g) | Recoveries ( <i>n</i> =3)/% |           | RSD<br>( <i>n</i> =6)/% |
|-------|---------------------------------|-----------------------|------------|-----------------------------|-----------|-------------------------|
|       |                                 |                       |            | 0.625 μg/g                  | 1.25 μg/g |                         |
| Nap   | <i>Y</i> =0.913 <i>X</i> +0.196 | 0.999                 | 2.7        | 78.6                        | 94.5      | 1.5                     |
| AcPy  | <i>Y</i> =1.613 <i>X</i> +0.269 | 0.999                 | 2.4        | 97.8                        | 98.4      | 3.7                     |
| AcP   | <i>Y</i> =1.033 <i>X</i> +0.207 | 0.998                 | 3.7        | 77.4                        | 92.4      | 1.4                     |
| Fluo  | <i>Y</i> =1.274 <i>X</i> +0.294 | 0.998                 | 3.4        | 93.6                        | 99.0      | 1.6                     |
| Phe   | <i>Y</i> =0.930 <i>X</i> +0.258 | 0.999                 | 3.3        | 85.7                        | 94.9      | 1.0                     |
| Ant   | <i>Y</i> =0.868 <i>X</i> +0.138 | 0.998                 | 2.9        | 98.0                        | 95.4      | 4.8                     |
| Flu   | <i>Y</i> =1.046 <i>X</i> +0.260 | 0.998                 | 3.1        | 95.2                        | 96.8      | 1.7                     |
| Pyr   | <i>Y</i> =1.055 <i>X</i> +0.258 | 0.998                 | 3.8        | 94.9                        | 96.4      | 1.2                     |
| BaA   | <i>Y</i> =1.040 <i>X</i> +0.070 | 0.999                 | 0.4        | 99.5                        | 101.3     | 6.4                     |
| Chr   | <i>Y</i> =0.686 <i>X</i> +0.109 | 0.998                 | 0.4        | 91.6                        | 99.0      | 0.7                     |
| BbF   | <i>Y</i> =1.260 <i>X</i> +0.176 | 0.998                 | 0.9        | 97.7                        | 82.8      | 1.6                     |
| BkF   | <i>Y</i> =1.253 <i>X</i> +0.108 | 0.999                 | 0.9        | 90.6                        | 82.0      | 2.8                     |
| BaP   | <i>Y</i> =1.070 <i>X</i> -0.049 | 0.999                 | 0.7        | 89.5                        | 85.7      | 6.8                     |
| InP   | <i>Y</i> =0.864 <i>X</i> -0.029 | 0.999                 | 0.7        | 88.1                        | 85.6      | 7.2                     |
| DBA   | <i>Y</i> =0.745 <i>X</i> +0.046 | 0.999                 | 2.3        | 91.8                        | 84.1      | 5.8                     |
| BghiP | <i>Y</i> =0.965 <i>X</i> +0.124 | 0.999                 | 3.1        | 86.2                        | 84.7      | 3.1                     |

*Y*: peak area; *X*: mass concentration, μg/mL.

2.4 本草香颗粒态 PAHs 的排放因子

应用本方法对 5 种市售本草香燃烧后颗粒物中 16 种 PAHs 进行测定,5 个样品的颗粒态 PAHs 排放因子为 4.60~11.89 μg/g,其中 S2 的 PAHs 排放因子最大,为 11.89 μg/g, S3 的 PAHs 排放因子最小,为 4.60 μg/g, S2 的 PAHs 排放因子是 S3 的 2.6 倍(见表 4)。张剑辉等<sup>[11]</sup>测得两种竹签香的颗粒态 PAHs 排放因子分别为 10.52 μg/g 和 13.79 μg/g; Yang 等<sup>[12]</sup>测得 9 种竹签香的颗粒态 PAHs 排放因子为 4.5~6.9 μg/g; 张金萍等<sup>[13]</sup>对线香和竹签香燃烧释放的 PM<sub>10</sub> 中 PAHs 进行检测,得到排放因子为 0.79~3.44 μg/g,线香的排放因子大于竹签香; Yang 等<sup>[14]</sup>对有烟、微烟和无烟竹签香测得 PM<sub>2.5</sub> 中 PAHs 的排放因子分别为 8.78、3.54 和

1.85 μg/g。虽然这些报道研究了燃香不同颗粒物粒径上 PAHs 的排放因子,但燃香燃烧释放的颗粒物中,95% 以上的颗粒物粒径小于 1.0 μm<sup>[12]</sup>。因此,PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中 PAHs 的排放因子与总悬浮颗粒物(TSP)中 PAHs 的含量相差较小。综上,本文 5 种本草香中颗粒态 PAHs 的排放因子虽然相差略大,但总体与已报道的数值相符。而有些竹签香颗粒态 PAHs 排放因子较低,可能是因为制香过程中添加香精、碳粉和滑石粉等,减少了天然香料含量的使用,从而降低了 TSP 及其吸附的 PAHs 的释放量。值得注意的是, S2 燃烧前后质量损失率最低(78.0%),但 PAHs 排放因子最大,这可能是不同香品中原材料和配比的差异性造成的,因为香品中低的碳含量会减少颗粒态 PAHs 的排放因子<sup>[12,15]</sup>。

表 4  本草香颗粒态 PAHs 的排放因子

Table 4  Emission factors of particle-phase PAHs of herbal incense

| PAH           | Emission factors/( $\mu\text{g/g}$ ) |       |      |      |      |
|---------------|--------------------------------------|-------|------|------|------|
|               | S1                                   | S2    | S3   | S4   | S5   |
| Nap           | ND                                   | ND    | ND   | ND   | 0.05 |
| AcPy          | 0.34                                 | 0.21  | 0.02 | 0.15 | 0.26 |
| AcP           | ND                                   | ND    | ND   | ND   | ND   |
| Fluo          | 0.11                                 | 0.21  | 0.15 | 0.02 | 0.15 |
| Phe           | 3.50                                 | 4.83  | 1.75 | 2.50 | 2.21 |
| Ant           | 0.92                                 | 1.38  | 0.24 | 0.61 | 0.60 |
| Flu           | 1.67                                 | 2.00  | 0.79 | 0.96 | 1.33 |
| Pyr           | 1.20                                 | 1.42  | 0.58 | 0.74 | 0.99 |
| BaA           | 0.68                                 | 0.32  | 0.24 | 0.21 | 0.56 |
| Chr           | 1.63                                 | 1.01  | 0.51 | 0.48 | 1.37 |
| BbF           | 0.31                                 | 0.13  | 0.07 | 0.06 | 0.32 |
| BkF           | 0.17                                 | 0.07  | 0.03 | ND   | 0.21 |
| BaP           | 0.39                                 | 0.19  | 0.13 | 0.13 | 0.34 |
| InP           | 0.25                                 | 0.10  | 0.08 | 0.03 | 0.24 |
| DBA           | 0.14                                 | 0.02  | 0.01 | ND   | 0.13 |
| BghiP         | 0.08                                 | ND    | ND   | ND   | 0.15 |
| $\Sigma$ PAHs | 11.39                                | 11.89 | 4.60 | 5.88 | 8.90 |

ND: below the MDL.

2.5  本草香颗粒态 PAHs 的分布特征

16 种 PAHs 化合物致癌性存在差异,明确本草香颗粒态 PAHs 的分布特征,可以在燃香对人体的健康危害和环境的减排控制方面起到重要参考作用<sup>[15,16]</sup>。从表 5 可以看出,在 16 种 PAHs 中,Phe 的含量在 5 种本草香中均为最高,所占比例为 24.85%~42.59%,其中 S4 中比例最高,为 42.59%。其次为 Flu、Pyr、Chr 和 Ant,这 5 种个体 PAHs 在

16 种 PAHs 中占比之和为 73.00%~89.97%,本结果与张金萍等<sup>[13]</sup>的结论接近,也符合 Phe、Flu、Pyr 作为木材燃烧标识物的报道<sup>[19]</sup>。除了 AcP 在 5 个样品中均未检出之外,其余 15 种 PAHs 在 5 个样品均有检出或部分检出。强致癌的 BaP 在样品中均有检出,占比为 1.60%~3.85%,不同室内燃烧源的 BaP 含量在 16 种 PAHs 占比均靠中。在室内不同燃烧源中薪柴和燃香的 Phe 含量占比都是最高的,但与薪柴相比,燃香中 Phe 含量具有明显优势,且占比均大于 25.0%,高于其他室内燃烧源,说明 Phe 在燃香释放的颗粒态 PAHs 中含量高且相对稳定,可作为燃香的颗粒态特征 PAH。

随着芳香环数和相对分子质量的增加,PAHs 的性质和结构也会变化<sup>[20]</sup>。将 16 种 PAHs 按所含芳香环数进行分类,分为 2 环(Nap)、3 环(AcPy, AcP, Fluo, Phe, Ant)、4 环(Flu, Pyr, BaA, Chr)、5 环(BbF, BkF, BaP, DBA)和 6 环(InP, BghiP)。5 种本草香颗粒态 PAHs 环数中,3 环和 4 环占主导,3 环和 4 环占比之和为 83.84%~96.31%。其中,S2 的 3 环占比最高为 55.75%,4 环占比最低为 39.95%。S5 的 4 环占比最高为 47.67%,3 环占比最低为 36.17%。其中,2~3 环的 PAHs 被认为相对分子质量较低(LMW),4~6 环被认为相对分子质量较高(HMW),一般 HMW PAHs 的致癌性会高于 LMW,但 2 环的 Nap 对人的致癌性比一些 HMW PAHs 还高<sup>[16,21]</sup>。本文中,HMW

表 5  不同室内燃烧源中 16 种 PAHs 的含量百分比

Table 5  Content percentages of the 16 PAHs from different indoor burning sources

| PAH   | Content percentages/% |       |       |       |       |                               |                                |                                       |                           |                          |                       |                      |
|-------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------|----------------------|
|       | S1                    | S2    | S3    | S4    | S5    | Incense stick <sup>[13]</sup> | Bamboo incense <sup>[13]</sup> | Mosquito coil incense <sup>[11]</sup> | Cigarette <sup>[11]</sup> | Firewood <sup>[17]</sup> | Straw <sup>[17]</sup> | Coal <sup>[18]</sup> |
| Nap   | 0                     | 0     | 0     | 0     | 0.52  | 2.15                          | 2.13                           | 0.10                                  | 0.46                      | 0.51                     | 0.52                  | 3.34                 |
| AcPy  | 3.00                  | 1.76  | 0.47  | 2.49  | 2.93  | 1.68                          | 1.36                           | 0.01                                  | 0.17                      | 0.31                     | 0.31                  | 1.14                 |
| AcP   | 0                     | 0     | 0     | 0     | 0     | 1.48                          | 1.96                           | 0.08                                  | 0.77                      | 0.15                     | 0.01                  | 1.41                 |
| Fluo  | 0.97                  | 1.79  | 3.31  | 0.30  | 1.67  | 4.07                          | 2.81                           | 0.05                                  | 0.57                      | 2.02                     | 2.28                  | 6.11                 |
| Phe   | 30.74                 | 40.62 | 38.12 | 42.59 | 24.85 | 30.18                         | 27.11                          | 1.88                                  | 7.11                      | 10.64                    | 19.41                 | 12.20                |
| Ant   | 8.06                  | 11.58 | 5.26  | 10.35 | 6.72  | 8.05                          | 10.66                          | 1.14                                  | 4.19                      | 1.88                     | 2.79                  | 4.05                 |
| Flu   | 14.64                 | 16.79 | 17.14 | 16.29 | 14.93 | 13.80                         | 14.92                          | 3.97                                  | 12.30                     | 20.28                    | 13.90                 | 12.73                |
| Pyr   | 10.52                 | 11.96 | 12.65 | 12.66 | 11.14 | 10.02                         | 14.49                          | 6.24                                  | 15.40                     | 18.36                    | 13.99                 | 10.36                |
| BaA   | 6.01                  | 2.70  | 5.27  | 3.54  | 6.25  | 5.52                          | 4.09                           | 16.39                                 | 17.55                     | 7.35                     | 6.89                  | 10.73                |
| Chr   | 14.29                 | 8.50  | 11.05 | 8.09  | 15.36 | 6.97                          | 5.54                           | 8.07                                  | 14.32                     | 8.16                     | 9.27                  | 7.44                 |
| BbF   | 2.72                  | 1.09  | 1.40  | 0.96  | 3.61  | 2.00                          | 1.36                           | 8.74                                  | 3.78                      | 8.14                     | 9.63                  | 8.10                 |
| BkF   | 1.52                  | 0.62  | 0.56  | 0     | 2.34  | 2.50                          | 0.94                           | 14.11                                 | 4.98                      | 3.58                     | 3.69                  | 2.19                 |
| BaP   | 3.44                  | 1.60  | 2.88  | 2.18  | 3.85  | 3.19                          | 2.90                           | 10.28                                 | 8.79                      | 6.05                     | 6.65                  | 4.30                 |
| InP   | 2.17                  | 0.81  | 1.74  | 0.48  | 2.68  | 3.05                          | 3.41                           | 11.64                                 | 5.03                      | 6.86                     | 4.42                  | 6.52                 |
| DBA   | 1.25                  | 0.19  | 0.17  | 0.07  | 1.49  | 2.41                          | 3.24                           | 15.15                                 | 3.39                      | 1.12                     | 1.79                  | 4.33                 |
| BghiP | 0.66                  | 0     | 0     | 0     | 1.67  | 2.93                          | 3.07                           | 2.15                                  | 1.19                      | 4.60                     | 4.45                  | 5.05                 |

PAHs 占比为 44.25%~63.31%, LMW PAHs 占比为 36.69%~55.75%, S5 的颗粒态 HMW PAHs 释放量最高。2 环的 Nap 只在 S5 中有检出,且占比仅为 0.52%,这是因为 2 环主要存在于气相中,结果见图 4。

由上可知,本草香颗粒态 PAHs 中 Phe、Flu、Pyr、Chr、Ant 是主要个体,其中 Phe 是本草香的颗粒态特征 PAH,分布在 3 环和 4 环上。

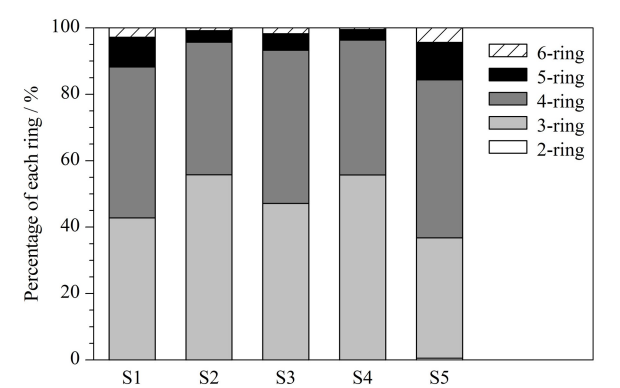


图 4 本草香颗粒态 PAHs 的环数分布

Fig. 4 Ring number distribution of particle-phase PAHs of herbal incense

2.6 本草香颗粒态 PAHs 的特征比值

PAHs 异构体的浓度比值相对比较稳定,常被作为特征比值用于判断 PAHs 的释放源<sup>[22]</sup>。本文将不同燃香种类和其他室内燃烧源的排放比值进行对比,判断属于燃香释放源的特征比值,结果见表 6。

Flu/(Flu+Pyr)、InP/(InP+BghiP)、BaA/(BaA+Chr)和 Ant/(Ant+Phe)具有较好的稳定性被广泛用于释放源的定性辨别<sup>[23,24]</sup>,本草香的 4 个特征比值分别是 0.58、0.88、0.29、0.19, Flu/(Flu+Pyr)的比值在不同室内燃烧源中相似;InP/(InP+BghiP)均大于 0.5,本草香与张剑锋等<sup>[11]</sup>报道的蚊香和香烟数值更接近;BaA/(BaA+Chr)的比值在不同室内燃烧源差别较大;本草香 Ant/(Ant+Phe)比值与张金萍等<sup>[13]</sup>报道的香品、段升飞等<sup>[17]</sup>的木材和张宜升等<sup>[18]</sup>的煤炭数值接近。因此,当室内存在多个燃烧源时,无法从这 4 个特征比值区分出燃香源。张金萍等<sup>[13]</sup>通过 Phe/Ant 和 Pyr/BaP 比值来区分木材和燃香源,本草香中这两个比值分别为 4.48、4.72,木材分别为 5.67、3.04, Phe/Ant 比值虽然可以区分燃香和木材、蚊香、香烟、秸秆,但比值在不同燃香种类中相差较大,且张金萍等<sup>[13]</sup>报道的线香比值与煤炭接近;本草香和线香的 Pyr/BaP 比值接近且高于其他室内燃烧源,但张金萍等<sup>[13]</sup>报道的竹签香比值明显小于本草香和线香,且与木材比值相似。通过 Phe/Ant 和 Pyr/BaP 比值也无法有效判断燃香源。本文引入 Phe/Flu 比值,发现本草香、线香和竹签香的比值均接近 2.00,且明显区别于其他室内燃烧源,因此可以通过 Phe/Flu 比值区分燃香源与其他室内燃烧源。但本草香和其他燃香种类主要成分的来源差异小,因此难以用特征比值来区分。同时,燃烧条件以及 PAHs 排放到环境后存在转化行为等均会影响特征比值,而且本实验燃香样本数有限,因此以上结论还需进一步研究。

表 6 本草香颗粒态 PAHs 的特征比值  
Table 6 Characteristic ratios of particle-phase PAHs of herbal incense

| Item            | Herbal incense<br>(this study) | Incense<br>stick <sup>[13]</sup> | Bamboo<br>incense <sup>[13]</sup> | Mosquito<br>coil incense <sup>[11]</sup> | Cigarette <sup>[11]</sup> | Firewood <sup>[17]</sup> | Straw <sup>[17]</sup> | Coal <sup>[18]</sup> |
|-----------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------|----------------------|
| Flu/(Flu+Pyr)   | 0.58                           | 0.51                             | 0.58                              | 0.39                                     | 0.44                      | 0.52                     | 0.50                  | 0.55                 |
| InP/(InP+BghiP) | 0.88                           | 0.53                             | 0.51                              | 0.84                                     | 0.81                      | 0.60                     | 0.50                  | 0.56                 |
| BaA/(BaA+Chr)   | 0.29                           | 0.42                             | 0.44                              | 0.67                                     | 0.55                      | 0.47                     | 0.43                  | 0.59                 |
| Ant/(Ant+Phe)   | 0.19                           | 0.28                             | 0.21                              | 0.38                                     | 0.37                      | 0.15                     | 0.13                  | 0.25                 |
| Phe/Ant         | 4.48                           | 2.54                             | 3.75                              | 1.65                                     | 1.70                      | 5.67                     | 6.96                  | 3.01                 |
| Pyr/BaP         | 4.72                           | 5.00                             | 3.14                              | 0.61                                     | 1.75                      | 3.04                     | 2.10                  | 2.41                 |
| Phe/Flu         | 2.21                           | 1.82                             | 2.19                              | 0.47                                     | 0.58                      | 0.52                     | 1.40                  | 0.96                 |

3 结论

本研究通过对本草香燃烧后采集的颗粒物进行超声萃取,对萃取过程中的相关参数进行优化,萃取液经浓缩定容过滤后采用 GC-MS 对 16 种 PAHs 进行分析,建立了一种快速检测燃香类产品 16 种颗粒

态 PAHs 的分析方法。该方法前处理简单,只需要有机溶剂萃取和滤膜过滤,具有快速简便、准确度高和精密度好的优点。同时,对本草香 16 种颗粒态 PAHs 的分布特征进行分析,了解了本草香颗粒态的 PAHs 分布规律和对人体潜在的健康危害。对比不同燃香种类和其他室内燃烧源的排放比值,确定

了燃香释放源的特征比值。将该分析方法进一步扩展,可以为其他燃香种类的 PAHs 研究提供参考,为燃香的质量控制提供科学数据。

### 参考文献:

- [1] GB/T 33274-2016
- [2] Cai M Z. *Fujian Analysis & Testing*, 2020, 29(1): 59  
蔡美贞. 福建分析测试, 2020, 29(1): 59
- [3] Du W, Wang J Z, Zhuo S J, et al. *Sci Total Environ*, 2021, 771: 145411
- [4] Zhang X T, Zhang L, Ruan Y B, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2017, 35(10): 1105  
张小涛, 张丽, 阮艺斌, 等. 色谱, 2017, 35(10): 1105
- [5] Wei D, Guo M, Wu H Z, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(8): 945  
魏丹, 国明, 吴慧珍, 等. 色谱, 2020, 38(8): 945
- [6] Huang Z Z, Wang C, Qi W H, et al. *Journal of Instrumental Analysis*, 2021, 40(7): 1025  
黄肇章, 王超, 齐炜红, 等. 分析测试学报, 2021, 40(7): 1025
- [7] Sun X Z, Du J W, Qian Q Q, et al. *Journal of Instrumental Analysis*, 2021, 40(5): 732  
孙细珍, 杜佳伟, 钱全全, 等. 分析测试学报, 2021, 40(5): 732
- [8] QB/T 1692. 4-2010
- [9] Verma P K, Sah D, Dubey J, et al. *Chem Res Toxicol*, 2021, 34(3): 743
- [10] HJ 168-2010
- [11] Zhang J H, Zhang N, Lin Z, et al. *Journal of Instrumental Analysis*, 2019, 38(10): 1171  
张剑辉, 张宁, 林昭, 等. 分析测试学报, 2019, 38(10): 1171
- [12] Yang C R, Lin T C, Chang F H. *Environ Pollut*, 2007, 145(2): 606
- [13] Zhang J P, Bai J H, Chen W J, et al. *Building Science*, 2018, 34(12): 157  
张金萍, 白佳慧, 陈文军, 等. 建筑科学, 2018, 34(12): 157
- [14] Yang T T, Lin T S, Wu J J, et al. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2012, 88: 271
- [15] Shen G F. [PhD Dissertation]. Beijing: Peking University, 2012  
沈国锋. [博士学位论文]. 北京: 北京大学, 2012
- [16] Famiyeh L, Chen K, Xu J, et al. *Sci Total Environ*, 2021, 789: 147741
- [17] Duan S F. [MS Dissertation]. Jinan: Shandong University, 2021  
段升飞. [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2021
- [18] Zhang Y S, Zhang H Y, Luan S J, et al. *China Environmental Science*, 2015, 35(2): 387  
张宜升, 张厚勇, 栾胜基, 等. 中国环境科学, 2015, 35(2): 387
- [19] Miao R F, Lu X. *Meteorological and Environmental Sciences*, 2017, 40(2): 78  
苗润锋, 卢霞. 气象与环境科学, 2017, 40(2): 78
- [20] Zhang L L, Yang L, Zhou Q Y, et al. *J Environ Sci*, 2020, 88: 370
- [21] Gan N, Martin L, Xu W. *Front Physiol*, 2021, 12: 734463
- [22] Peng B, Su Y H, Du W, et al. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2018, 13(5): 171  
彭彬, 苏玉红, 杜伟, 等. 生态毒理学报, 2018, 13(5): 171
- [23] Fang B, Zhang L, Zeng H, et al. *Int J Env Res Pub He*, 2020, 17(2): 483
- [24] Gurkan Ayyildiz E, Esen F. *Arch Environ Con Tox*, 2020, 78(3): 350