

李永霞, 黄雯, 杨菁, 等. 雾化器的重复使用对电子烟气溶胶中重金属释放量的影响 [J]. 中国烟草学报, 2021, 27 (1). LI Yongxia, HUANG Wen, YANG Jing, et al. Effects of atomizer reusing on the release of heavy metals in e-cigarette aerosol [J]. Acta Tabacaria Sinica, 2021, 27 (1). doi: 10.16472/j.chinatobacco.2020.161

雾化器的重复使用对电子烟气溶胶中重金属释放量的影响

李永霞¹, 黄雯², 杨菁³, 陆怡峰^{*2}, 刘鸿², 张琿姿¹

1 上海牡丹香精香料有限公司, 上海市浦东新区孙桥路1067号 201203;

2 上海烟草集团有限责任公司技术中心, 上海市浦东新区秀浦路3733号 200082;

3 上海新型烟草制品研究院有限公司, 上海市虹口区大连路789号 200082

摘要: 【目的】考察不同功率条件下雾化器重复使用时电子烟气溶胶中 Ni、Cr、As、Pb 及 Cu 的释放规律。【方法】选取功率可调型电子烟 6 种, 重复使用雾化器, 连续 3 天检测不同功率下每 20 口气溶胶中重金属的释放量, 分析其时间序列图。【结果】(1) 低功率下, 雾化器的重复使用对气溶胶中重金属的释放量均无明显影响; (2) 高功率下, Ni、Cr 的释放量随雾化器日内使用次数的增多而降低, As、Pb、Cu 影响不明显; (3) 在相同条件下, Ni、Cr、As、Cu 的释放量随功率升高而增大, 但 Pb 的释放量不随功率而变化。

关键词: 电子烟; 雾化器的重复使用; 重金属; 抽吸天数; 功率

随着电子烟的快速发展, 其产品质量安全得到了深入研究, 重金属的释放是重要课题之一。研究表明, 电子烟气溶胶中重金属主要来自于雾化器, 如 Ni、Cr 可能来自于雾化器中的加热丝, Pb 可能来自于金属件焊接点, Cu 可能来自于导电连接线^[1-4]。Williams 等^[4]测定了一次性电子烟中前 60 口及后 60 口气溶胶中多种金属元素的释放量, 以此概括一次性雾化器在使用过程中金属元素释放量的变化趋势。但随着电子烟的发展, 可填充式雾化器在越来越多的产品中出现, 且抽吸功率可调节, 雾化器经续液后反复使用已极为常见, 所以可填充式雾化器在重复使用过程中重金属的释放趋势亟待研究。

因此, 本文以可填充式雾化器为研究对象, 检测了不同抽吸功率条件下重复使用雾化器时气溶胶中重金属的释放量, 建立了重金属释放量的时间序列图, 在此基础上, 讨论了不同功率条件下雾化器的重复使用对重金属释放量的影响, 并进行了原因探讨, 旨在为电子烟产品的设计和质控提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂和仪器

材料: 从网络销售渠道选择销售量较大、知名度较高的功率可调型电子烟 6 种, 样品编号为 1~6 号。经分析, 1~6 号样品雾化器外观基本一致, 组成材质成分相似, 其中加热件均为不锈钢及镍合金。

试剂: 丙二醇 (分析纯, 上海阿拉丁公司); 丙三醇 (分析纯, 上海阿拉丁公司); 无水乙醇 (色谱纯, 德国 MERCK 公司); 水 (电阻率 18.2 MΩ·cm 的超纯水); 浓硝酸 (65%, 优级纯, 德国 MERCK 公司); 浓盐酸 (35%~37%, 优级纯, 德国 MERCK 公司); 10.0 mg/L 重金属混合标准溶液 (美国 Agilent 科技有限公司); 100.0 mg/L 重金属 (锆 72、铟 115、铋 209) 内标混合标准溶液 (美国 Agilent 科技有限公司)。

仪器: 电子烟吸烟机 (PUFFMAN 公司); 7700x 电感耦合等离子体质谱仪 (美国 Agilent 科技有限公司); Milli-Q 超纯水仪 (美国 Millipore 公司)。

基金项目: 中国烟草总公司标准项目“电子烟气溶胶中常规化学成分及高度关注物分析研究” (2018QBZ08)

作者简介: 李永霞 (1988—), 硕士, 工程师, 主要从事烟草化学研究, Tel: 021-61661292, Email: lyxgoodgood@126.com

通讯作者: 陆怡峰 (1983—), Tel: 021-61661266, Email: luyf@sh.tobacco.com.cn

收稿日期: 2020-06-03; **网络出版日期:** 2021-02-01

1.2 方法

1.2.1 标准溶液配制

电子烟烟液：参考法国标准 XP D 90-300-1 推荐的评价电子烟具的测试溶液，各组分质量比分别为 67% 丙二醇、29% 丙三醇、1% 乙醇、2% 水和 1% 烟碱^[5]。烟液保存于 0℃ ~4℃。

1.2.2 电子烟的抽吸与气溶胶中重金属的分析

按照文献^[6]中的方法，采用电感耦合等离子体质谱法同时测定电子烟气溶胶中 7 种重金属元素。日内重复使用雾化器抽吸 10 次，每次抽吸 20 口，共抽吸 200 口。抽吸容量 55.0 mL，抽吸持续时间 3 s，抽吸间隔 30 s。抽吸前将雾化器注满烟液，烟液耗尽或不足以抽吸 20 口时，将雾化器重新注满烟液。重复使用雾化器 3 天。每次抽吸前将电子烟烟具电池充满，

分别测定 30 W、40 W、50 W、80 W 功率下每 20 口气溶胶中重金属的释放量。

2 结果与讨论

2.1 不同功率条件下雾化器的重复使用对气溶胶重金属释放量的影响

根据电子烟日均抽吸口数调查，试验选用 200 口作为日抽吸总口数，模拟人体抽吸电子烟时重金属的接触情况^[5, 7-12]。

10 W 及 20 W 功率下，气溶胶中 Ni、Cr、As、Pb、Cu 的释放量极低，均未检出，故以 30 W 及 40 W 作为低功率抽吸条件，以 50 W 及 80 W 作为高功率条件。

以 1 号样品为例，不同功率下重复使用雾化器 3 天，5 种元素日内总释放量见表 1。

表 1 日间重复使用雾化器时重金属的释放量
Tab. 1 Release amount of heavy metals in aerosol when atomizer is reused (ng/200puffs)

元素	30 W			40 W			50 W			80 W		
	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd
Ni	180.4	211.9	179.9	245.0	251.1	248.1	255.4	274.3	256.7	713.3	625.3	683.5
Cr	9.0	10.4	11.4	30.5	23.8	28.4	87.6	98.8	112.0	149.7	130.0	145.9
As	18.4	29.6	25.8	58.2	63.3	63.6	75.9	83.4	82.1	151.8	170.4	157.6
Pb	14.2	18.6	17.7	13.3	13.7	14.9	15.4	16.2	20.3	17.5	21.6	16.1
Cu	62.9	61.5	45.0	73.0	71.7	66.4	70.5	79.8	74.6	100.4	134.0	141.4

注：Se、Cd 和 Hg 均未检出。
Note: Se, Cd and Hg were not found.

以 1 号样品为例，低功率下 Ni 的释放量时间序列图如图 1，结果显示，雾化器的重复使用对气溶胶中 Ni 元素的释放量无明显影响。5 种元素释放量时间序列图规律一致，本文仅以 Ni 为代表作说明，其他元素不做赘述。

以 1 号样品为例，高功率下，As、Pb、Cu 的释放规律与低功率条件下相同，重复使用变化不明显。而 Cr 与 Ni 释放量随雾化器使用时间而降低，二者释放量的序列图相似，其中 Ni 的释放量的序列图如图 2 所示。

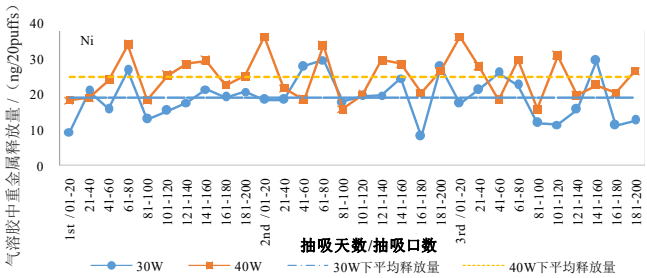


图 1 低功率下雾化器重复使用时气溶胶中镍的释放量序列

Fig. 1 The time series of release amount of Ni in aerosol when atomizer is reused under low power

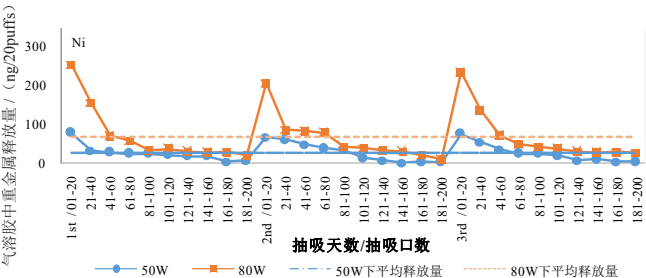
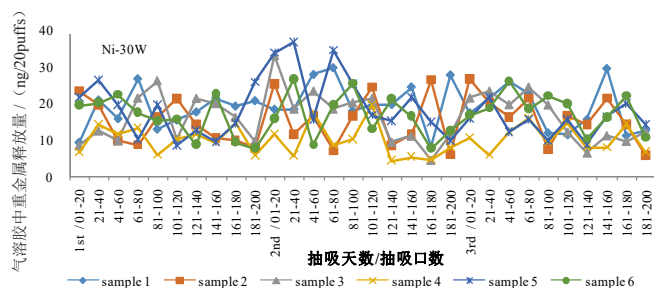


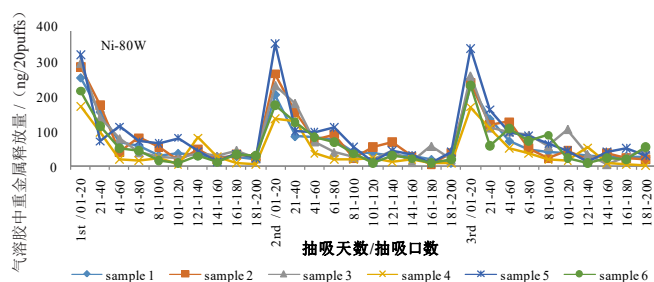
图 2 高功率下雾化器重复使用时气溶胶中镍的释放量序列

Fig. 2 The time series of release amount of Ni in aerosol when atomizer is reused under high power

加热功率对重金属释放量影响显著。以 Ni 为例, 30 W 及 80 W 功率下, 1~6 号样品气溶胶中 Ni 的释放量见图 3a 及图 3b 所示。80 W 下 Ni 释放量几乎是 30 W 下的 10 倍左右。Pb 的释放量不随功率变化, 与朱风鹏在功率对气溶胶中重金属释放量的影响中的研究结论一致^[13]。



(a) 30 W 功率下样品气溶胶中 Ni 的释放量



(b) 80 W 功率下样品气溶胶中 Ni 的释放量

图 3 不同功率下雾化器重复使用时气溶胶中镍的释放量序列

Fig. 3 The time series of release of Ni in aerosol when atomizer is reused under different power conditions

2.2 雾化器的重复使用对气溶胶中重金属释放影响的分析

高温下, 金属件中重金属可能挥发进入气溶胶或溶解于烟液, 再经烟液迁移至气溶胶^[1-4], 以上两种方式可能是气溶胶中重金属的主要来源途径。

为了探究气溶胶中重金属释放量变化的原因, 本文测定了不同抽吸口数时雾化器储液腔内烟液中重金属的浓度。抽吸开始前烟液中 Ni、Cr 元素分别均在 0.01 mg/L 左右, 80 W 功率时, 抽吸 20 口后及抽吸 200 口后烟液中 Ni 的平均浓度为 6.50 mg/L 及 0.25 mg/L, Cr 为 2.21 mg/L 及 0.05 mg/L, 烟液中两个元素的浓度随抽吸口数的增多而明显降低。烟液及气溶胶中 Ni、Cr 含量的同步降低, 表明随抽吸口数的累计加热丝中 Ni、Cr 的迁移能力有所降低, 这可能与加热丝表面生成了保护膜有关。金属材料研究表明,

镍铬合金在高温高压下易生成耐腐蚀的氧化膜及碳化膜^[14-16]。

隔天使用雾化器时, 烟液和烟气中 Ni、Cr 元素的浓度及变化规律与前一天几乎相同, 呈现出一定的周期性规律。这可能由于经烟液长时间浸泡后, 保护膜的性状发生了改变, 因而降低了对 Ni、Cr 迁移的阻力, 从而使 Ni、Cr 元素在高温高压条件下能再次快速迁移至烟液及气溶胶中, 具体还有待继续研究。

50 W 及 80 W 抽吸下, 烟液中 Pb 的平均浓度分别为 0.32 mg/L 及 1.08 mg/L, 随抽吸功率的升高而升高, 而气溶胶中 Pb 的释放量不随功率变化, 且释放量均较低, 表明金属件中 Pb 相对较易迁移至烟液, 较难迁移至气溶胶。这可能由于 Pb 的熔点较低, 327℃, 抽吸时加热件温度高于其熔点, 使 Pb 熔化进而较易溶解于烟液^[4, 17], 而由于沸点较高, 1740℃, Pb 较难由烟液迁移至气溶胶。

3 结论

通过对不同功率下雾化器重复使用时电子烟气溶胶中 Ni、Cr、As、Pb、Cu 释放量的研究, 结果表明:

(1) 低功率下, 雾化器的重复使用对气溶胶中 Ni、Cr、As、Pb、Cu 的释放量均无明显影响, 高功率下, Ni、Cr 的释放量随雾化器日内使用次数的增多而降低, 对 As、Pb、Cu 的释放量无明显影响。

(2) 在相同条件下, Ni、Cr、As、Cu 的释放量随功率升高而增大, 但 Pb 的释放量不随功率而变化。

(3) 功率大于 50 W 时, 电子烟气溶胶中重金属释放量随功率显著上升, 当功率控制在 40 W 以下时, Ni、Cr、As、Pb、Cu 的释放量相对较低。

本研究揭示了电子烟在雾化器重复使用过程中重金属的释放量规律及功率的影响, 为电子烟产品设计和质控提供了技术支撑。

参考文献

- [1] 樊美娟, 王洪波, 赵乐, 等. 电子烟用金属件中重金属的迁移 [J]. 烟草科技, 2019, 52(2):40-46.
FAN Meijuan, WANG Hongbo, ZHAO Le, et al. Migration of heavy metals from metal assemblies in electronic cigarettes [J]. Tobacco Science & Technology, 2019, 52(2):40-46.
- [2] 韩书磊, 朱风鹏, 付亚宁, 等. 电子烟烟液接触金属材料主要成分及材质剖析 [J]. 烟草科技, 2018, 51(11):73-78.
HAN Shulei, ZHU Fengpeng, FU Yaning, et al. Analysis of main metallic components and material types of metallic materials in contact with e-liquids found in commercial electronic cigarettes [J]. Tobacco Science & Technology, 2018, 51(11):73-78.
- [3] Olmedo P, Goessler W, Stefan T, et al. Metal Concentrations in e-Cigarette Liquid and Aerosol Samples: The Contribution of

- Metallic Coils. [J]. Environmental Health Perspectives, 2018, 126(2):1-11.
- [4] Williams M, Bozhilov K, Ghai S, Elements including metals in the atomizer and aerosol of disposable electronic cigarettes and electronic hookahs. [J]. Plos one, 12(4): e0175430.
- [5] XP D 90-300-1. Electronic Cigarettes and E-liquids. French Standardization[S].
- [6] 陆怡峰, 李永霞, 张琿姿, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定电子烟气溶胶中 7 种重金属元素 [J]. 分析测试学报, 2020, 39(6):729-735.
LU Yifeng, LI Yongxia, ZHANG Huizi, et al. Simultaneous Determination of Heavy Metal Elements in E-cigarette Aerosols by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis and Testing, 2020, 39(6):729-735.
- [7] Etter J. Levels of saliva cotinine in electronic cigarette users [J]. ADDICTION, 2013, 109: 825-829.
- [8] Etter J, Bullen C. A longitudinal study of electronic cigarette users [J]. Addict. Behav., 2014, 39:491-494.
- [9] Etter J. Characteristics of users and usage of different types of electronic cigarettes: findings from an online survey [J]. ADDICTION, 2015, 111: 724-733.
- [10] Etter J. Throat Hit in Users of the Electronic Cigarette: An Exploratory Study [J]. PSYCHOL. ADDICT. BEHAV., 2016, 30 (1): 93-100.
- [11] Behar R Z, Hua M, Talbot P. Puffing Topography and Nicotine Intake of Electronic Cigarette Users [J]. PLoS ONE, 2015, 10(2): e0117222.
- [12] Soule E K, Lopeza A A, Guya M C, et al. Reasons for Using Flavored Liquids among Electronic Cigarette Users: a Concept Mapping Study [J]. Drug. Alcohol. Depend., 2016, 166: 168-176.
- [13] 朱凤鹏, 姜兴益, 张洪非, 等. 功率和抽吸容量对电子烟气溶胶中重金属释放量的影响 [J]. 烟草科技, 2020, 53(11):64-68.
ZHU Fengpeng, JIANG Xingyi, ZHANG Hongfei, et al. Effects of puff power and puff volume on the heavy metal emissions in e-cigarette aerosol[J]. Tobacco Science & Technology, 2020, 53(11):64-68.
- [14] 薛文斌, 金乾, 刘润, 等. 甘油体系中不锈钢表面液相等离子体电解渗碳工艺 [J]. 材料热处理学报, 2012, 33 (5):108-111.
XUE Wenbin, JIN Qian, LIU Run, et al. Plasma electrolytic carburizing process on stainless steel in glycerin aqueous solution. [J]. T. Material Heat Treatment, 2012, 33(5):108-111.
- [15] 张胜寒, 檀玉, 梁可心. 光电化学法研究镍基合金在 288℃ 高温水中生成氧化膜的半导体性质 [J]. 金属学报. 2011, 47(9):1147-1152.
ZHANG Shenghan, TAN Yu, LIANG Kexin, Photoelectric study on semiconductor properties of Ni-based alloys oxide films formed in 288℃ high temperature water[J]. Acta Metallurgica Sinica. 2011, 47 (9):1147-1152.
- [16] 张雷, 唐庆新. SUS304 高温氧化的氧化膜厚度及表层组织研究 [C] // 中国金属学会 2008 年全国轧钢生产技术会议文集. 北京: 中国金属学会, 2010:434-437.
Zhang Lei, Tang Qingxin. Study on scale thickness and superficial microstructure at high temperature oxidation of SUS304[C]// 2008 National Steel Rolling Production Technology Conference. Beijing, China: China Institute of Metals, 2010:434-437.
- [17] Geiss O, Bianchi I, Barrero-Moreno, J. Correlation of volatile carbonyl yields emitted by e-cigarettes with the temperature of the heating coil and the perceived sensorial quality of the generated vapours[J]. Int J Hyg Environ Health, 2016, 219: 268-277.

Effects of atomizer reusing on the release of heavy metals in e-cigarette aerosol

LI Yongxia¹, HUANG Wen², YANG Jing³, LU Yifeng^{*2}, LIU Hong², ZHANG Huizi¹

¹ Shanghai Peony Flavors and Fragrances Co., Ltd., 1067 Sunqiao Road, Shanghai 201203, China;

² Technology Center, Shanghai Tobacco Group Co., Ltd., 3733 Xiupu Road, Shanghai 200082, China;

³ Shanghai New Tobacco Institution Co., Ltd., 789 Dalian Road, Shanghai 200082, China

Abstract: [Objective] In order to explore the effect of repeated use of atomizers on release amount of heavy metals in e-cigarette aerosols, and to investigate the release laws of Ni, Cr, As, Pb and Cu in e-cigarette aerosols when the atomizers are repeatedly used under different power conditions. [Method] Six types of electronic cigarettes with adjustable power were selected, the atomizer was repeatedly used, and the release amounts of heavy metals in every 20 aerosols under different powers were detected for 3 consecutive days, and the time series plots were analyzed. [Results] (1) Under low power, repeated use of the atomizer has no significant effect on the release amount of heavy metals in aerosols; (2) Under high power, the release amount of Ni and Cr decreases with the number of times the atomizer is used in a day. However, the influence on the release amount of As, Pb, Cu is not obvious; (3) Under the same conditions, the release amount of Ni, Cr, As, Cu increases with the increase of power, but the release amount of Pb does not change with power.

Keywords: e-cigarette; atomizer reusing; heavy metals; days of puffing; power

*Corresponding author. Email: luyf@sh.tobacco.com.cn