

烟用醋酸纤维素丝束气味的化学成分研究

刘海玲, 袁园, 张超杰, 陈皓

同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海四平路 1239 号 200092

摘要:以 Tenax[®] TA 管富集采样, TurboMatrix 热脱附和气相色谱/质谱联用方法, 对厂家生产的烟用醋酸纤维素丝束(醋纤丝束)成品的 VOCs、丝束成品包装材料的 VOCs、丝束生产车间环境空气以及丝束生产原料进行了化学组成和成分研究, 共检出丙酮、乙酸、苯系物、烷烃等多种物质; 用毛细管气相色谱方法, 对正常丝束 VOCs 中的主要物质进行了定量测定。为生产厂家评判正常丝束气味提供了参考依据, 也为甄别异味丝束及其来源提供了参考。

关键词: 气味物质(VOCs); 热脱附; 气相色谱/质谱; 毛细管气相色谱; 醋纤丝束; 卷烟

中图分类号: O657163 .TS411.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-5708(2009)02-0019-05

Study on the volatile chemical components in cigarette acetate tow

LIU Hai-ling, YUAN Yuan, ZHANG Chao-jie, CHEN Hao

State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract: A study was carried out on components of volatile organic chemicals (VOCs) in cigarette acetate tow, wrappers, air of workshop, and raw materials. Samples were collected by Tenax[®] TA tubes and subsequently analyzed by gas chromatography-mass spectrum method coupled with a TurboMatrix thermal desorption device. Results showed that acetone, acetic acid, alkanes, and benzene analogues (e. g. toluene and xylene) were the main VOCs in these samples. Moreover, the main VOCs in normal cigarette acetate tow were quantitatively analyzed by capillary gas chromatography method. The results provided practical references for evaluating normal acetate tow and eliminating the abnormal acetate tow.

Key words: volatile organic chemicals (VOCs); thermal desorption; gas chromatography-mass spectrometry; capillary gas chromatography; acetate tow; cigarette

醋酸纤维素丝束是目前国内外普遍使用的烟用滤嘴材料^[1], 质量合格的醋纤丝束无毒、无味, 性质稳定, 其质量受国家严格监控^[2]。但是, 在生产、储存、运输等过程中, 会有各种原因使丝束产生不良气味, 让卷烟生产者产生抱怨, 引起了丝束生产厂家的高度重视。因此, 分析丝束气味(VOCs)的组成成分, 找出气味产生的原因, 对丝束及卷烟生产厂家具有十分重要的意义。国家已制定有醋纤丝束物理、化学性质的标准测定方法^[3], 丝束的行业标准也对丝束的异味作了明确的要求^[4], 但都没有涉及丝束气味的评价方法, 也没有给出丝束气味的标准分析方法。

醋纤丝束的气味主要是其所含的挥发性有机物质在空气中释放产生的, 这些有机物是由丝束生产原料、

包装材料、生产、储存环境及运输过程等诸多环节带入的, 它们的含量通常很低, 一般的分析方法不能直接测定, 必须使用有效的样品采集和前处理方法, 并结合高效分离技术和灵敏的检测手段。目前尚没有测定醋纤丝束气味物质的报道。热脱附系统可以将挥发性物质富集、浓缩, 从而提高分析检测限, 与 GC/MS 联用后成为微/痕量挥发性物质定性分析的最先进技术^[5-7]。我们使用 Tenax[®] TA 气体采样管, 分别对室温下烟用醋纤丝束成品和包装纸(膜)释放出的挥发性物质(VOCs)及生产车间的环境空气进行了富集采样, 采用 PE 的 TurboMatrix 二级自动热脱附进样装置, 利用气相色谱-质谱联用仪, 分析了所采气体样品的化学组成; 利用毛细管气相色谱, 对正常丝束 VOCs 中的主要物质进行了定量测定; 从原料、包装材料和生产环境等因素, 综合考察和分析了丝束气味的产生原因, 取得了较好效果, 为厂家正确判断丝束的气味和控制丝束异味的产生提供了参考依据。

作者简介: 刘海玲, 女, 研究员, 主要从事分析化学研究,

Tel: 021-65982684, E-mail: hll@tongji.edu.cn

基金项目: 上海市重点基础研究计划(06JC14067)资助

收稿日期: 2008-06-06

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Trace DSQ 气相色谱-质谱联用仪(美国 Thermo 公司),TurboMatrix ATD 热脱附进样装置及 Tenax[®] TA 气体样品吸附采样管(美国 PerkinElmer 公司),NIST2002 谱库,AMDIS3.2 软件,MS Search2.0 软件,Focus 气相色谱仪(氢火焰离子化检测器,美国 Thermo 公司),GS-3 交直流两用大气采样机(上海宏伟环境科技设备有限公司)。高纯氮气、氦气、氢气和空气(上海春雨特种气体有限公司,纯度 $\geq 99.999\%$),丙酮和乙酸(分析纯,上海试剂厂生产)混合标准气体:分别取 1 μL 液体丙酮和乙酸置于 100 mL 精密气体采样针内,待充分挥发后混合备用,该标准气体中乙酸浓度为 10.36 mg/L,丙酮 7.86 mg/L,使用时用高纯氮气或空气逐级稀释至所需浓度。

1.2 样品的采集

1.2.1 富集采样 将 Tenax[®] TA 采样管与 GS-3 大气采样机连接,把放置在室温下(20~22 $^{\circ}\text{C}$)的丝束成品包(或包装丝束的塑料纸包)去掉外包装,用一根比采样管稍粗的铁钎在包的侧面正中距顶部约 20 cm 处戳一约 20 cm 深的小孔,将采样管插入孔中并密封,开启采样机,以 0.8 L/min 流量取样 45 min,密封采样管并做好标识。按此方法分别在丝束成品包(或塑料包装纸包)的上、中、下部采集气体样品用作分析;根据车间面积设置采样点,用同样的方法在各点距离地面约 60 cm 处采集室温(20~22 $^{\circ}\text{C}$)下丝束生产车间的环境空气,流量 0.8 L/min,采集时间 45 min。

1.2.2 顶空采样 将适量丝束成品(或包装纸、生产原料)准确称重,装入在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 24h(去除瓶内的挥发性物质),密封良好并已准确测定体积的玻璃瓶内,瓶上方保留一定空间,密封瓶口,在室温下放置 24 h 使气固两相充分平衡,用色谱进样针采集瓶内气体,直接进样至 GC/MS 或 GC 仪进行测定。

1.3 测定方法

将 Tenax[®] TA 样品管装入 TurboMatrix ATD 热脱附仪,在选定的二级热脱附条件下进行热脱附处理,直接进样至 GC-MS 联用仪,按选定的色谱分离和质谱检测条件进行测定,用 MS Search 2.0 软件的 NIST2002 谱库进行定性(符合度大于 85%),部分组分再依据标准物质的保留时间进行确认。根据定性结果,用外标工作曲线法对主要挥发性物质进行定量,确定出气味物质的含量。

1.3.1 热脱附条件 样品管脱附温度 220 $^{\circ}\text{C}$,脱附 10

min,吹扫 2 min,四通阀温度 200 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度 220 $^{\circ}\text{C}$,冷阱捕集温度-30 $^{\circ}\text{C}$,时间 15 min,加热温度 320 $^{\circ}\text{C}$,升温 40 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。

1.3.2 色谱/质谱分析条件 毛细管气相色谱柱分别为 DB-5ms(30 m \times 0.25 mm,0.25 μm)和 CP-WAX52(30 m \times 0.25 mm,0.25 μm) (美国 Thermo 公司);进样口温度 150 $^{\circ}\text{C}$;恒压(76 Kpa);柱升温程序:初始柱温 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,然后以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$;传输线温度 250 $^{\circ}\text{C}$;电子轰击能量 70 eV。质量扫描范围 m/z:45~200 amu。

1.3.3 气相色谱条件 毛细管气相色谱柱为 CP-WAX52(30 m \times 0.25 mm,0.25 μm) (美国 Thermo 公司);色谱柱升温程序为:初始柱温 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,再以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min;进样口温度 150 $^{\circ}\text{C}$;检测器温度 220 $^{\circ}\text{C}$;FID 检测器,不分流进样。外标法定量,保留时间定性。

2 结果与讨论

2.1 采样方法和气体采样管的选择

为了对丝束中的微量/痕量挥发性有机物进行定性和定量测定,必须正确选择采样方法,试验分别使用了 2 种采样方法,1 种是顶空采样,另 1 种是用于热脱附进样的吸附管富集采样。结果表明,对于顶空法采集的气体样品,GC-MS 仅检出丙酮等少数组分,GC 法检出丙酮和乙酸两种组分。对用 Tenax[®] TA 吸附管采集的各个样品,GC-MS 共检测出包括丙酮在内的多种挥发性物质(见表 1),说明该样品采集方法更适合丝束成品中易挥发气体物质(VOCs),丝束包装纸(膜)中易挥发气体物质(VOCs)和丝束生产车间的环境气体样品的富集,与 ATD-GC-MS 联用后,能给出灵敏的测定结果。Tenax[®] TA 管内装填的主要是有机多孔聚合物 2,6-二苯咪喃,它是一类新型高效吸附剂,在微量挥发性有机物测定中应用广泛^[8]。

2.2 热脱附条件的选择

试验重点考察了样品管的热脱附温度、脱附时间和冷阱捕集时间等分析条件,发现在 220 $^{\circ}\text{C}$ 脱附 1 次即可将吸附在管内的各种挥发性化合物较完全地脱附出来;进一步试验表明,此温度下,脱附 10 min 时,管中的物质可以被完全脱附;冷阱捕集时间在 10~15 min 内对测定最好。综合试验结果,选择的最佳吸附热脱附条件为:样品管脱附温度 220 $^{\circ}\text{C}$,脱附时间 10 min,吹扫 2 min,四通阀温度 200 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度 220 $^{\circ}\text{C}$,冷阱捕集温度-30 $^{\circ}\text{C}$,时间 15 min,冷阱加热温度 320 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 色谱分离条件的选择

为了能对丝束中的气味物质进行全面检测,色谱柱的选择非常重要。我们根据醋纤丝束的原料及合成方法,参考室内空气的物质成分,对几种常用的色谱柱进行了试验考查。结果表明,选用1根色谱柱很难兼顾丝束气味中极性不同的化合物的定性和定量分析,试验中我们选用了弱极性的DB-5ms和极性CP-WAX52两种毛细管气相色谱柱进行定性分析,结果表明,DB-5ms作为GC-MS分离柱时,从各类气味样品中检出的组分最多,检出灵敏度高。在CP-WAX52色谱柱上,丙酮和乙酸有很高的检出灵敏度,但其它物质的检出灵敏度低。综合考虑,用以上2根色谱柱共同对所采各个气体样品进行GC-MS定性测定。根据定性分析结果,对丝束气味中的主要物质丙酮等用CP-WAX52柱在GC分析仪上进行定量测定,以节省分析成本。用丝束的VOCs样品考察了进样口温度、柱温、检测器温度等色谱条件对测定的影响,选择出定性能力强,灵敏度高,分离时间适中的色谱条件,GC-MS为:进样口温度150℃;初始柱温40℃,保持5min,以15℃/min升温至220℃,保持5min,再以10℃/min程序升温至280℃,保持5min;GC的分离条件为:进样口温度150℃,升温程序为柱温40℃保持2min,再以30℃/min升温至220℃,保持2min,FID检测器温度220℃。

3 样品测定

3.1 样品中挥发性物质的定性分析

在上述试验条件下,对采集的气体样品进行了分析测试,ATD-GC-MS方法的测定结果见表1,室温下丝束成品中挥发性化合物(VOCs)的气相色谱及相应组分的质子流图见图1,生产车间环境空气及丝束包装纸(膜)中挥发性物质(VOCs)的气相色谱及相应组分的质子流图分别见图2、图3。对NIST2002谱库检出的部分组分用标准物质在相同条件下的保留时间做了进一步确认。

可见,用ATD-GC-MS测试技术在各个气体样品中检出了一系列物质,根据响应信号的大小,丝束成品的VOCs中信号较大的检出物质分别为丙酮、甲苯和四氯乙烯;丝束包装纸的VOCs中信号较大的组分分别是乙苯、5-甲基-壬烷、3-甲基-壬烷、十烷和十二烷;丝束生产车间空气中检出的信号较大的物质为:丙酮、乙酸、苯、1,2-二氯丙烷、甲苯、四氯乙烯、乙酸丁酯、乙

苯、二甲基苯、十一烷烃和十二烷烃。

为了弄清丝束成品中VOCs的来源,用GC-MS和GC分析法对丝束生产厂家的生产原料(丙酮溶剂和醋片)进行了测定,结果显示,在丙酮溶剂中检测出的物质为:甲基乙烯酮、2-丁酮、乙酸乙酯,1,2-二氯乙烷、苯、甲苯、双丙酮醇;在醋片中检测出的物质为:乙酸乙酯、乙酸等。

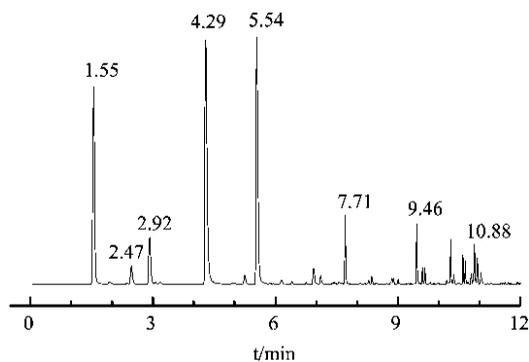


图1 丝束成品包内气体的总离子流图

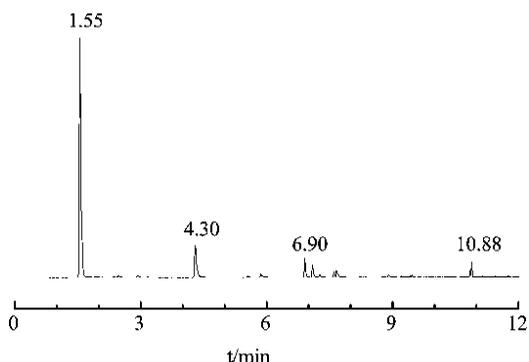


图2 丝束车间空气的总离子流图

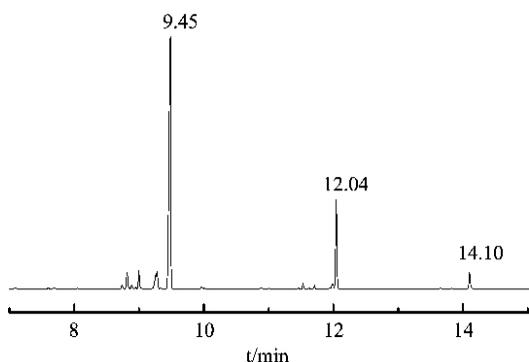


图3 丝束包装纸内气体的总离子流图

3.2 正常丝束中主要气味物质的含量测定

上述定性结果显示,丙酮和乙酸是正常丝束成品VOCs中的2种主要成分,因此,我们对它们的含量进

行了测定。按选定的 GC 试验条件制作丙酮乙酸标准气体工作曲线,对丝束瓶内饱和气体在相同条件下进行测定,用外标法进行定量,结果见表 2,试验表明,室温下正常丝束 VOCs 中丙酮含量在 0.089% ~ 0.105% 内,平均值为 0.096%,乙酸的沸点相对较高(118℃),室温下挥发较慢,在丝束瓶内的顶空气中含量很低,GC 方法没有检出。考虑到夏季的长途运输和堆放,暴露于阳光下的丝束包内温度最高可达 50℃,丙酮和乙

酸等挥发性物质的释放会加快,因此将封装于瓶内的丝束在 50℃ 下烘 1h,再进行测定,结果表明,50℃ 加热 1h 后,瓶内顶空气中丙酮含量为 0.147% ~ 0.176%,平均值为 0.165%,乙酸为 0.00018 ~ 0.00024%,平均值为 0.00020%,明显高于室温下的测定结果。因此运输和堆放条件对丝束内游离乙酸和丙酮含量会产生很大影响,会加剧丝束气味的产生。

表 1 气体样品的化学组成

丝束成品包内气体		丝束包装纸包内气体		丝束生产车间环境空气	
保留时间 /min	检出组分	保留时间 /min	检出组分	保留时间 /min	检出组分
1.55	丙酮 *	1.55	丙酮 *	1.55	丙酮 *
2.47	苯 *	4.30	甲苯 *	2.43	苯 *
2.93	1,2-二氯丙烷	5.23	辛烷 *	2.93	1,2-二氯丙烷
4.29	甲苯 *	6.90	乙苯	4.30	甲苯 *
5.54	四氯乙烯	7.09	1,3-二甲基苯	5.56	四氯乙烯
6.93	2,4-二甲基庚烷	7.09	1,2-二甲基苯	5.85	乙酸丁酯 *
7.71	壬烷 *	7.09	1,4-二甲基苯	6.90	乙苯
8.24	异丙基苯	8.83	5-甲基-壬烷	7.09	1,3-二甲基苯
9.00	3-甲基-壬烷	9.00	3-甲基-壬烷	7.09	1,2-二甲基苯
9.46	癸烷	9.50	十烷	7.09	1,4-二甲基苯
9.60	2,6-二甲基-壬烷	12.04	十二烷	7.67	环己酮或 2-甲基-环戊酮
10.60	1,4-二甲基-环辛烷			8.24	异丙基苯
10.88	4,7-二甲基-十一烷			8.77	丙基苯
12.04	十二烷			8.90	1-乙基-3-甲基苯
				8.90	1-乙基-2-甲基苯
				8.90	1-乙基-4-甲基苯
				10.84	十一烷
				12.04	十二烷
1.45 **	丙酮	1.44 **	丙酮	1.46 **	丙酮
10.26 **	乙酸	10.28 **	乙酸	10.27 **	乙酸

注: * :用标准物质进行过确认的组分; ** :为 CP-WAX52 色谱柱检出的主要物质

表 2 丝束瓶内饱和气体的定量分析结果

序号	丝束重 /g	瓶体积 /L	室温下的测定结果				50℃ 烘 1 h 后的测定结果			
			丝束内 丙酮含 量/%	瓶内气体 丙酮含 量 (mg/L)	丝束内 乙酸含 量/%	瓶内气体 乙酸含 量 (mg/L)	丝束内 丙酮含 量/%	瓶内气体 丙酮含 量 (mg/L)	丝束内 乙酸含 量/%	瓶内气体 乙酸含 量 (mg/L)
丝束瓶 1	413	5.5	0.094	70.70	未检出	未检出	0.176	132.4	0.00024	18.13
丝束瓶 2	531	5.5	0.089	85.88	未检出	未检出	0.147	141.6	0.00019	18.18
丝束瓶 3	556	5.5	0.105	106.15	未检出	未检出	0.171	172.0	0.00018	18.60

外标准曲线的回归方程分别为：

丙酮 $A(10^6) = -2.245 + 6.552m(10^{-3} \text{mg})$, $R = 0.9996$

乙酸 $A(10^5) = -0.286 + 1.943m(10^{-3} \text{mg})$, $R = 0.9997$

线性范围为：丙酮 $1.0 \times 10^{-4} \text{mg} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{mg}$ ，
乙酸 $2.0 \times 10^{-4} \text{mg} \sim 8.0 \times 10^{-3} \text{mg}$ ；检出下限分别为：
丙酮 $1.0 \times 10^{-4} \text{mg}$ ，乙酸 $2.0 \times 10^{-4} \text{mg}$ 。

4 结论

综合各样品的 ATD-GC-MS 和 GC 测定结果，得出以下结论：

(1) 在丝束成品的挥发性物质(气味样品)中，共检测出了丙酮、乙酸、苯系物、四氯乙烯、烷烃及其衍生物等多种组分；综合分析不同采样和分析方法发现，丙酮和乙酸应该是正常丝束气味中的主要物质，特别是丙酮是正常丝束气味的特征化合物。丝束气味中还含有痕量的苯系物(甲苯、乙苯和甲基苯)、四氯乙烯和烷烃等物质，只有用高灵敏的测定方法才能检出。

(2) 室温下正常丝束气味内丙酮的平均含量为 0.096%，乙酸未检出；丝束样品瓶置于 50℃ 下加热 1 h 后，在其顶空气体样品中检出了较高的丙酮和乙酸，平均值分别为丙酮 0.165%，乙酸 0.00020%。

(3) 综合分析不同样品的测定结果，初步判断正常

丝束的气味主要来自于生产原料，醋片是丝束气味中乙酸的主要提供者，丙酮溶剂是丝束气味中丙酮和苯系物的主要提供者。提高丙酮原料的纯度，有效驱除丝束原料的残留；“净化”生产过程，改善堆放和运输条件，会降低丝束气味的产生。

参考文献

- [1] 孙桂泉. 烟用丝束行业发展机会及战略[J]. 中国经贸导刊, 2005(4): 10-11.
- [2] 孙桂泉. 醋纤丝束市场调查分析报告[J]. 市场, 2005(2): 35-37.
- [3] 国家烟草专卖局. 烟用丝束测定系列标准: YC/T 169.1 ~ 169.12-2002, 2002-5-14.
- [4] 国家烟草专卖局. 烟用丝束测定系列标准, 第 10 部分: 残余丙酮含量: YC/T 169.10-2002, 2002-5-14.
- [5] 陈梅芹, 马晓国, 吴景雄, 等. 用于气相色谱分析的样品导入技术及其应用[J]. 中国环境监测, 2006, 22(1): 32-37.
- [6] 袁华丽, 高松亭, 韩朔. 室内空气中挥发性有机物采样方法进展[J]. 环境污染与防治, 2002, 24(5): 297-299.
- [7] Heavner D L, Ogden M W, Nelson P R. Multisorbent thermal desorption GC/MS method for determination of target VOCs in indoor Air[J]. Environ Sci & Technol, 1992, 26: 1737-1746.
- [8] Gunnar B, Goran P. Assessment of ambient volatile hydrocarbons from tobacco smoke and from vehicle emissions[J]. J Chromatogr, 1993, 643: 71-76.

《烟草科技》2009 年第 4 期目次

·烟草工艺	·烟草化学
基于 PCA-MD 分类法的云烟系列卷烟风格表征及品质维护	RP-HPLC 法测定烟草中的质体色素
..... 李庆华 陈国辉 段姚俊, 等 田海英 韦凤杰 张东豫, 等
烟丝在水平管气力输送过程中起动速度研究	烟梗的碱处理
..... 丁伟 李斌, 于川芳	烟叶中 Pb 同位素比值的 ICP-MS 测定及地域差异比较
国产拟替代进口烤烟与津巴布韦烤烟烟叶感官质量耐加工性的比较 张晓静 朱风鹏 胡清源, 等
综合平衡法在滚筒管板烘丝机工艺参数优化中的应用	微波消解-石墨炉原子吸收法测定香精香料中的砷、铅
..... 周学政 汪兴国 戴亚, 等 朱书秀 陆明华
·设备与仪器	·烟草农学
降低叶片复烤机造碎率的技术分析	高浓度烟碱降解菌的筛选、鉴定及降解特性
..... 张永进 万虎 赵海刚 宋纪真, 等
PASSIM 卷接机组新型电控系统的设计与实现	驳枝和追肥对早花烤烟生理特性及产质量的影响
..... 谢林军 安靖 高洁, 等 谢玉华 张金霖 陈建军, 等
转盘振动喂丝机吸丝口的改进	不同烟区烤烟的化学成分比较 ...
..... 韩锐 魏秀云 彭新辉 易建华 周清明, 等
卧式筒体设备清吹装置的设计应用	·工作研究
..... 戴滔 冉江	烟草商业省级数据中心建设模式探讨
 高学彦 王栋 白晓东