

元素比值法用于吸烟过程的元素迁移研究

李奕霖^a 张成江^b 郭亚杰^a 谢 滨^c

(成都理工大学 a. 材料与化学学院; b. 地球科学学院; c. 信息管理学院, 成都 610059)

[摘要] 采用元素比值法,以 K 作为参比元素,估算了某品牌香烟在吸烟过程中的元素迁移情况。通过收集真人吸烟前后的烟草和烟灰样品,测量了香烟中 Cu, Fe, Zn 和 Hg, Cd, As, Pb, Cr, Ni, 共 9 个元素在香烟和烟灰中的质量分数。利用在吸烟过程中稳定存在于烟草内的 K 作为参比元素,计算出吸烟导致的更大剂量地迁移进入人体的元素。结果表明, Cu 元素迁移量最大,烟草中的 Cu 的质量分数为 50.50×10^{-6} , 其中的 83.3 % 随烟气进入气相,可能起到补充吸烟者体内元素的作用。有害元素中, Pb 在烟草中的质量分数较大,为 3.50×10^{-6} ; 随烟气迁移的比例也大,达 62.1 %。其次为 As 和 Cd, 它们在烟草中的质量分数分别为 0.536×10^{-6} , 0.500×10^{-6} ; 随烟气迁移的比例分别是 95.4 %, 57.3 %。这三种元素应该是烟草减害研究的目标。

[关键词] 吸烟; 元素; 迁移; 元素比值法

[分类号] O655.29

[文献标识码] A

吸烟已成为当今世界最严重的公共卫生问题之一,目前全球约有 11 亿吸烟者。中国是世界上烟草生产和消费量最大的国家,烟草消费份额占全球的 1/3 强^[1]。

1998 年加拿大 BC 省报道了烟气中有 4000 多种物质,其中又有 107 种被明显检出且被认为对人体有害, As, Cd, Cr, Pb, Ni, Hg 等重金属赫然在列。越来越多的研究证实,烟草中的重金属对人体的损害不容忽视,吸烟已成为烟民体内某些重金属积累的主要来源^[2]。烟草中有害元素质量分数的测定已进行了很多,但并不是全部元素都会在吸烟过程中随烟气迁移而危害健康,可能有相当剂量的元素残留在烟灰中。为了研究伴随吸烟过程所发生的元素迁移,作者设计利用元素比值法,揭示哪些元素,以多大的剂量随烟气迁移,而可能对人体造成危害。

1 材料与方法

1.1 吸烟过程的元素迁移模型的建立

吸烟前元素全部赋存于烟草内。随着吸烟的进行,元素会分为两部分,一部分的元素不随烟气迁移,残留在烟灰中;另一部分元素随烟气迁移。吸烟者抽吸香烟时进入肺部的烟气被称为主流烟气;当吸烟者不抽吸香烟时,香烟自燃,一部分烟气进入大气,被称为侧流烟气。主流烟气和侧流烟气均可进入人体呼吸道,损害健康。根据物质守恒定律,飘散在烟气中的元素剂量加上烟灰中残留的元素剂量一定为烟支中的元素剂量。飘散出的元素质量是最为被关心的,因为只有这部分元素可能危害人体健康。

现行的测量吸烟时飘散元素剂量的方法多为鼓风、吹气等办法模拟吸烟过程,直接测量气溶胶中的元素剂量,或者让烟气进入水中,测水相的元

[收稿日期] 2008-04-21

[作者简介] 李奕霖(1976-),女,博士,讲师,主要从事环境地球化学的研究, E-mail: lillian2L @sohu.com。

素增量。还有一些实验运用滤膜拦截烟气,分析滤膜上物质的增量^[3~5]。水溶法会损失溶脂性的金属如 Pb 的剂量,滤膜法很难保证让所有元素全部吸附在滤膜上;且实验过程中均使用仪器模拟吸烟,不一定完全符合实际吸烟的节奏、力度等条件,所以,这些测量不够准确或仿真程度不足。

测量吸烟过程中元素迁移量的另一种方法为直接测量烟支、烟灰中的元素含量,通过差额计算元素的迁移量。但是所测量的烟灰和烟支样品不能做到完全吻合,无法测量所测烟支的烟灰。吸烟后总会残留烟头,烟头附近的燃烧状况必然与前段香烟不同,所以很难精确地把烟支质量等同于若干的烟灰质量。随着吸烟者习惯的不同,主流烟气和侧流烟气的分配不同,一次测量和另一次测量也会有差异。

本实验采用元素比值法,找到在吸烟过程中稳定残留在烟灰中的元素,通过这种元素的量建立烟支质量和烟灰质量的关系,估算测量吸烟过程的元素迁移。这种研究思路在相关研究中还未见报道。

1.2 元素比值法简介

元素比值法,也就是找到一种吸烟过程中不随烟气迁移而稳定残留在烟灰中的元素作为参比元素,由元素在烟支、烟灰中的含量反推烟灰、烟支的质量关系。再由此利用烟支、烟灰中的元素的质量分数计算其他元素以多大比例随烟气挥发,有多少比例残留在烟灰中,从而判断元素迁移。

采用元素比值法的优点在于,不需要对香烟进行任何前处理,不需要使用专业仪器,也不需要保证一支烟被完全抽完,不需要保证收集到全部烟支的烟灰。实验可由多人按照自己的习惯真实吸烟然后收集纯净的烟支和烟灰即可。所以,此方法还可以起到反映诸批香烟和诸位吸烟者平均值的效果。

1.3 参比元素的选择

选用钾作为参比元素。农业部门有长期检测植物中 K 含量的历史,根据国标 GB12283(经济作物、瓜果、蔬菜及其衍生物钠、钾含量的测定方法),测农作物中 K 的方法为:样品经高温灰化(525 ± 25)使有机物分解,用酸溶液溶解残渣测量 K 的质量分数。这说明 K 在植物灰化过程中能稳定存在于灰分中。烟草是植物的衍生物,香

烟的燃烧也可以看作是一种灰化的过程,该过程中 K 不随烟气迁移。

为了证明在燃烧过程前、后能稳定存在于烟灰中,本文进行了烟丝样品灰化前、后烟丝质量、烟丝 K 的质量分数、灰分质量、灰分 K 的质量分数的精确测定,来验证吸烟过程中 K 是否稳定残留于灰分中。实验方法为选取纯净烟丝,混合均匀。称取烟丝样品质量,经高温长时间在马弗炉中灰化,测定灰分样品质量,得到烟丝、灰分的质量比例。其次对烟丝和灰分中 K 的含量进行测量,假设灰化前、后 K 含量不变,由 K 含量推算烟丝、灰分的质量比例,与称量到的烟丝、灰分质量比例进行比较,确认元素比值法是否可行。

K 是一种易溶元素,有资料介绍采用热水浸提的办法即可测量烟草中的钾^[6],采用强酸当然可以充分提取其中的 K。植物衍生物中 K 的质量分数较高,如使用原子吸收光谱等方法必须进行较大倍数的稀释,会影响精确度;且 K 在较高温度下容易电离,所以本实验对干灰化后的烟灰和湿法消解后的烟支,用参考文献^[7]的方法采用火焰光度法(EAS)测定 K 的质量分数。

准备香烟烟丝约 20 g,用不锈钢剪剪碎,碾压,混合均匀,入烘箱在 60 条件下烘干。精确称取 5 份烟丝,每份平均 2.000 0 g,放入坩埚。在马弗炉中经 700 灰化 4 h,至烟丝全部变灰白。选择 700 的原因因为资料显示烟头温度可达此温度^[8],经过更高温度更长时间灰化后如证实 K 不迁移则说明吸烟过程中元素 K 可稳定残留在烟灰中。冷却后精确称量所剩余的灰分质量。冷却后的 5 份灰分质量平均为 0.252 72 g,计算灰化前后烟丝、灰分质量比例为 7.91。

再测量烟丝和灰分中的 K 元素含量。假设 K 元素不迁移,用元素比值法推算烟丝、灰分质量比例。精确称取 5 份灰分质量约 0.05 g 和 5 份烟丝质量约 0.2 g,于聚四氟乙烯坩埚内进行湿法消解。2 mL 的浓 HNO_3 和 1 mL 的 HClO_4 ,待剧烈反应停止后加盖上电热板加热,约 2 h 以后液体仅剩约 1 mL 时揭盖蒸至近干,用 5% HCl 反复淌洗后定容到 50 mL。上机测定得灰分和烟丝中 K 的质量分数平均为 16.70% 和 2.21%。折合计算灰化前后为烟丝、灰分的质量比例为 7.56。比较 7.56 和直接称质量所得比例 7.91,差距在 5% 之内。考虑实验测量误差的因素,可以认为吸烟

过程中 K 元素不迁移或者基本不迁移而几乎都残留在灰分中,证明了采用元素 K 为参比元素的可靠性。

1.4 样品的采集

在不同的香烟售卖点分别购买不同批号的某品牌香烟一共 10 包,把烟支打开重新随机混合重装,把 3 包香烟的过滤嘴掐掉,连卷烟纸一同粉碎作为烟支样品;把剩下的 7 包给吸烟者吸食,然后收集纯净的吸食后的烟灰。过程中要注意保持香烟和烟灰的纯洁,不受外来元素的感染。

1.5 分析测定

从各元素和人体健康的相互关系角度查阅文献,筛选了对人体健康损伤较大的元素 Hg, Cd, As, Pb, Cr, Ni, 和必需微量元素 Cu, Fe, Zn, 加参比元素 K 待测。香烟和烟灰样送到四川省岩矿分析测试中心,测试这 10 种元素的质量分数。

2 结果

2.1 各元素测试结果

10 个目标元素测量结果如表 1。

Fe, Cu, Zn 这几种有益元素在香烟中的质量分数明显比较高,比对人体有害的元素的质量分数要高一到两个数量级。有害元素中, Pb 和 Ni 的质量分数比较大, Hg 的质量分数比较小。

2.2 运用元素比值法进行元素迁移量的比较

以表中 K 元素作为参比元素,得 $w_{\text{灰}}/w_{\text{烟}}$ 值为 $17.82/2.47=7.21$ 。也就是说,燃烧之前的香烟质量 7.21 g 与 1 g 烟灰等价。则表 1 中烟支的元素的质量分数应乘以 7.21 后与烟灰中元素的质量分数相匹配,得到 $w_{\text{烟}}$ 与 $w_{\text{灰}}$, 其中差值则为

随烟气飘散的部分,记作 $w_{\text{气}}$ (表 2)。

为了更清晰地表示各个元素迁移的比例,转化表格为柱型图如图 1 所示。

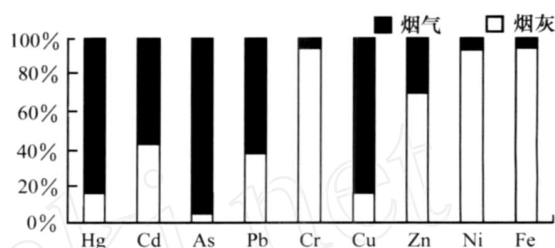


图 1 吸烟过程中元素飘散和残留的比例
Ratio of emitting and leaving elements in the course of smoking

有益元素中, Cu 大量随烟气迁移, Zn 较少, 而 Fe 几乎不迁移, 说明吸烟可以为人体补充 Cu。

有害元素可分为三组, 第一组为 Pb, 在烟支中的质量分数大, 吸烟时进入烟气的比例也高; 第二组为 As 和 Cd, 在香烟中的质量分数较大, 吸烟时进入烟气的比例也较高; 第三组为 Ni, Cr 和 Hg, 由于大量残留在烟灰中, 或者在香烟中的质量分数很小, 吸烟时进入烟气的量也较少。其中 Hg 在吸烟过程中进入烟气的比例虽然很大, 但由于在烟支中的质量分数最小, 所以能进入烟气的总量有限。

3 讨论

在验证采用元素 K 作为参比元素的有效性时, 本次实验仅采集测试了烟丝和烟丝的灰分, 没有考虑卷烟纸。而在真实的吸烟过程和后续的测量过程中, 都包含有烟纸和烟纸燃烧后的灰分进

表 1 香烟和烟灰中元素的质量分数

Table 1 Elements contents of cigarette and ash

Table 1 Elements contents of cigarette and ash										
	$w/10^{-9}$		$w/10^{-6}$							$w/\%$
	Hg	As	Cd	Pb	Cr	Cu	Zn	Ni	Fe	K
烟支	26.7	536	0.50	3.50	0.50	50.5	34.4	1.64	434	2.47
烟灰	30.8	178	1.54	9.51	3.40	60.9	174.0	11.0	2969	17.82

表 2 烟支、烟灰、烟气中各元素的质量分数 ($w/10^{-9}$)

Table 2 Elements contents of cigarette, ash and gas

	Hg	Cd	As	Pb	Cr	Cu	Zn	Ni	Fe
烟支	192.6	3 610	3 867	25 300	3 600	364 300	248 200	11 800	3 131 100
烟灰	30.8	1 540	178	9 510	3 400	60 900	17 400	11 000	2 969 000
烟气	161.8	2 070	3 689	15 700	200	303 400	74 200	800	162 100

行测量。由于烟纸也是一种植物的衍生物,和烟丝类似,所以本实验确认了烟丝灰化过程中元素K残留在灰分中则吸烟过程中烟纸的元素K也应残留于烟灰中。灰化的方式为将烟丝放入马弗炉灰化,也与实际的吸烟过程不同;但在马弗炉中经历了更高温度和更长时间的灰化后元素K不迁移,说明实际吸烟过程中元素K必然会更稳定地残留于灰分中。

前人做过一些测验烟草、烟丝中微量元素含量的实验,样品多为烟丝和烟叶,也单独做过烟纸中个别元素的含量测试^[2,5,9]。总体来说,烟纸中的微量元素含量略低于烟叶、烟丝。本文吸烟前的样品为混合了烟纸的烟丝,最后各元素测量结果与文献值相差不大,基本保持同一数量级。遗憾的是文献中均没有元素Hg的分析结果,而本实验表明对人体有很大毒性的Hg是吸烟过程中迁移比例最大的元素。

通过元素比值法估算了元素迁移状况后,在测量范围内发现Hg,As,Cu,Pb,Cd属于容易随烟气迁移的元素;Zn,Cr,Ni,Fe属于主要残留在烟灰中的元素。这样的结果和文献[10]中的数据基本吻合,该文献仅通过分析烟丝和烟灰中的元素含量大致估计元素的迁移状况,还不能对元素的迁移量进行定量计算,没有对易挥发元素Hg和As进行测量。曾测量吸烟、被动吸烟和不吸烟的150位产妇全血中的Fe,Zn,Cu,Cd,Pb几种元素含量,三种人群中Pb的差异最大,Cd其次^[11],结果也可以部分验证本实验的结论。

本文采用的元素比值法,其优势在于采样简单,不需要使用仪器设备,直接收集真实吸烟者吸食的烟支和烟灰样品;对吸烟过程没有特殊要求,不需要收集到全部的样品,也不要求一支烟必须被完全吸食殆尽,只要收集纯净的烟支和烟灰即可定量计算元素的迁移情况;还不需要具体考虑主流烟气与侧流烟气的差异,但结果可综合反映主流和侧流烟气的真实状况,仿真程度高。该实验方法为多人吸烟、多批号采样,还可以起到对各种吸烟习惯,各批号烟支样本取平均值的作用。与传统实验相比,可以简单易行地进行吸烟过程元素迁移的定量计算。

吸烟所带入人体的元素对人体健康作用受三方面的影响,元素在烟支中的含量、元素随烟气迁移的能力和元素对人体的损伤剂量。本实验结果

仅能提供前两个因素的结果。在本次实验的测量元素中,Pb因为在香烟中含量高,随烟气进入人体的迁移量大,是吸烟过程中对人体最有害的元素。As和Cd为次有害的元素。Ni,Cr,Hg因为在烟支中的赋存少,或迁移少,而可能危害较小。可见在香烟的减害研究中,减少Pb,As,Cd元素排放将是烟草工作者今后努力的方向。

还需要说明的是,现在的香烟大多带有过滤嘴,这种人造纤维有过滤烟气的作用,能阻挡一部分元素进入人体;但过滤嘴能在多大程度上有作用还需要研究。

4 结论

通过对烟丝样品灰化前后烟丝质量、烟丝K的质量分数、灰分质量、灰分K的质量分数的精确测定和比较,认为在吸烟过程中K元素能稳定残留于灰分,或基本不随烟气迁移,说明元素比值法选用K作为参比元素是可行的。把本文定量计算的结果与前人定性讨论的结论相比较,结果一致,说明采用元素比值法进行定量计算的结果是可信的。

实验使用的某品牌香烟中迁移量最大的元素为Cu,有害元素中迁移量较大的元素是Pb,As,Cd。

[参考文献]

- [1] 姜垣,魏小帅. 谱写全球公共卫生历史新篇章——介绍世界卫生组织《烟草控制框架公约》[J]. 中国慢性病预防与控制, 2005(3): 137 - 138.
- [2] 张艳玲,周汉平. 烟草重金属研究概述[J]. 烟草科技, 2004, 12: 20 - 23, 27.
- [3] 祁争健,王瑞. 原子吸收光谱法测定香烟烟气中重金属的含量[J]. 分析测试学报, 2004, 23(4): 107 - 109.
- [4] 张冬生,汪玮. 不同烟具过滤后的烟草凝聚物弦突变性比较[J]. 卫生研究, 1992, 21(5): 240 - 243.
- [5] 石杰,李力. 烟草中微量元素和重金属检测进展[J]. 烟草科技, 2006(2): 40 - 45.
- [6] 王允白,申国明. 热水浸提-火焰光度法测定烟叶中的钾[J]. 中国烟草, 1991(1): 34 - 35.
- [7] 李小英,罗方若. 原子吸收法测定茶叶中钙、镁、钾、钠、铁、锰[J]. 地质实验室, 1998, 5(2): 83 - 84.
- [8] 陈卫华,杨宇,王晓健. 消灭嘴边的事故隐患安全[J]. 健康和环境, 2006, 6(4): 52 - 53.
- [9] 索卫国,胡清源,陈再根,等. ICP-MS法同时测定卷烟纸中元素铬、镍、铜、砷、硒、镉、铅[J]. 应用化学,

2008,25(2):208-211.

析,2007,27(9):1845-1847.

[10] 王乃兴,崔学桂,韩玲,等.从吸食前后香烟中微量元素含量的变化看吸烟的危害[J].光谱学与光谱分

[11] 马爱芝.母婴全血微量元素的相关性[J].中国康复,2005,20(3):168-168.

A research on the element migration in the course of smoking by the element ratio method

LI Yi-lin, ZHANG Cheng-jiang, GUO Ya-Jie, XIE Bin

College of Material and Chemistry Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

Abstract: Elements enter in a body in the course of smoking. Based on the fact that K stays in ash when one smokes, taking K as an reference, this paper aims to study the elements transfer of one brand cigarette during the smoking by a new way, that is, the element ratio method. Cu, Fe, Zn and Hg, Cd, As, Pb, Cr, Ni are surveyed by sampling cigarette sticks and ash of real smoking to evaluate the dose of these 9 elements entering in air during smoking. The transfer of Cu is most, reaching 83.3 % of $50.5 \mu\text{g/g}$ in this cigar. That of Pb, As and Cd is the second, reaching 62.1 % of $3.50 \mu\text{g/g}$, 95.4 % of $0.536 \mu\text{g/g}$, 57.3 % of $0.500 \mu\text{g/g}$. So, Pb, As and Cd should be the most elements that enter into the air during smoking and the aim elements of cigarette prescription adjusting. The result shows that the element ratio method is an effective and fast new way to evaluate the element transfer during smoking.

Key words: smoking; element; transfer; element ratio method