香烟燃烧过程 有害元素气固分配比实验研究

李奕霖1,倪师军2,郭亚杰1,谢 滨3,施泽明2

(1. 成都理工大学材料与化学学院,成都 610059; 2. 成都理工大学核技术与自动化工程学院,成都 610059; 3. 成都理工大学信息管理学院,成都 610059)。

摘 要:在香烟燃烧过程中会有部分元素残留在灰相,另一部分元素随气相迁移进入大气和吸烟者呼吸道,本文借助稳定残留在烟灰中的元素 K 为桥梁,估算了三种品牌香烟中 8 个有害元素在香烟燃烧过程中随气相迁移和残留在灰相中的分配比例。 Hg_{S} Cd、 As_{S} Se 是其中容易进入气相的元素,迁移比例为 Hg_{S} 9. 40%0、 Cd_{S} 3. 92%0、 As_{S} 67. 12%0、 Se_{S} 61. 68%0, Pb_{S} 8 Ni_{S} 0、 Ni_{S} 9 Ni_{S} 9

关键词:香烟;燃烧;有害元素;分配比例

中图分类号:X131.1 文献标识码: A 文章编号:1672-9250(2009)01-0091-05

吸烟导致疾病已成为公认的事实,从上个世纪三十年代以来,大量的毒理学实验和流行病学观测统计结果支持这一结论。吸烟影响呼吸系统、神经系统、消化系统、心血管系统,可诱发癌症、心血管疾病、脑血管病、肿瘤等多种严重危害人民健康的疾病^[1]。美国卫生保健部 2001 年发表的《致癌物质报告第九版》,将间接吸烟的烟和柴油微粒子等指定为新的致癌物质^[2]。

烟草主要由碳水化合物(占 40%~50%)、羧酸、色素、萜烯类物质、链烷烃、类脂物质等组成,还含有硝酸盐等一些植物生长必需物质及农药、重金属元素等污染物[3]。烟草中有 4000 多种化学物质。究竟是其中哪些物质导致了对人体健康的更大损伤是近百年来人们的兴趣点,研究的结果集中于焦油、尼古丁、亚硝胺、亚硝基盐、甲醛、杂环化合物、酚类等。这些物质多属于有机物,易挥发、易迁移,在燃烧过程中均会随烟气进入大气,或进入吸烟者呼吸道。

最近的研究表明,烟草中的重金属,是其中主要有害物质之一。1989年美国将As、Cd、Cr、Pb、Ni、

Cu、Hg 等列入 107 种卷烟烟气有害成分^[4];1990 年 Hoffman 清单也将 As、Cd、Cr、Pb、Ni、Se、Hg 列入烟草中的 44 种有害成分^[5]。在加工成香烟后,烟草中的重金属元素继续残留在烟丝中,再加上卷烟纸和一些添加剂中也可能存在的重金属元素,均可能对吸烟者构成健康风险。由吸烟带到大气和人体呼吸道中的有毒有害元素剂量是一个值得探索的有学术意义的科技问题。针对烟草中的重金属元素,已有很多测试方法技术^[6-9]。

有研究者用火焰原子吸收光谱法测定了香烟中烟丝(吸食前)和其燃烧后的烟灰(吸食后,包括卷烟纸)中的矿物元素(Cu、Fe、Zn、Mg、Mn、Ca、Ni、Cd、Cr、Pb、Co)含量。结果表明各种矿物元素在烟灰和烟丝中的含量均有差异,尤其 Pb和 Cd元素变化较大,平均降低了26.14%和44.12%,说明香烟中Pb和 Cd元素在烟灰中减少的那部分可能进入了人体呼吸系统和空气环境[10]。香烟燃烧过程中哪些元素,尤其是哪些有害元素具有迁移性,迁移的比率有多大?上述实验还没有完全回答。这是一个值得继续深化研究的问题。本文认为,对香烟燃烧过程中

收稿日期:2008-11-06;改回日期:2009-01-15 基金项目:教育部博士点基金(20060616020)

第一作者简介:李奕霖(1976 —) ,女,博士研究生,讲师,主要从事环境地球化学研究。lillian2l @sohu.com

有害元素的迁移研究是一个很有意义的问题,根据 质量守恒,确定元素在燃烧前的香烟和燃烧后的烟 灰中的绝对质量,就可以差量计算出从香烟中转移 到香烟烟气中的元素质量,得到香烟燃烧后元素迁 移进入气相和残留于固相的质量比例。事实上这是 个元素在烟气(气相)和烟灰(固相)之间的分配比问 题。

已有的研究仅通过烟丝和烟灰中的元素含量比 较,定性地分析元素迁移状况。烟草燃烧前后固相 的质量有变化,难以在正常吸烟的情况下,同时测量 香烟质量和其燃烧后的烟灰质量。如果通过称重了 解香烟质量和烟灰质量的转化关系,在采样过程中 需要分外小心,不能损失一点烟灰样品,这种情况下 吸烟的方式和真实吸烟的力度、频率等可能有差异, 不足以反映真实吸烟过程中的元素迁移状况。吸烟 是一种燃烧过程,本文认为可以通过选择一种在烟 草燃烧前后能稳定存在于烟灰中的元素作为桥梁, 建立香烟和烟灰的质量关系,计算有害元素在此过 程中进入烟气和残留在烟灰中的比例。

本文选取了市售的不同价位的三种常见商品 香烟,进行了燃烧实验,测试了香烟(烟丝和卷烟纸) 和烟灰(烟丝灰和卷烟纸灰)中 Hg、Cd、As、Pb、Cr、 Ni、Be、Se 8 个有毒有害元素含量,利用燃烧过程中 不随烟气迁移而稳定残留在烟灰中的元素 K做"桥 梁"(参比元素),建立一个香烟燃烧过程的元素固气 分配比模型。根据测试结果,定量计算了香烟燃烧 过程中这几种元素迁移的气/固比.从而对上述几种 元素在香烟燃烧过程中的迁移能力进行分析比较。

实验模型 1

香烟燃烧过程是元素活化迁移的过程。燃烧 前,元素赋存于香烟(包括烟丝和卷烟纸)中。香烟 燃烧,促使赋存于其中的元素得到能量并被活化,部 分转移进入烟气(气相),部分残留在烟灰(固相)。 根据质量守恒原理,燃烧前香烟中元素质量等干燃 烧后烟灰中元素质量加迁移到烟气中的元素质量。 仅有转移到烟气气相中的有害元素,才可能进入吸 烟者或者被动吸烟者呼吸道,另一部分进入大气系 统、造成污染、给健康和环境造成危害。这就是香烟 燃烧过程中元素的迁移途径,其中香烟中的元素剂 量可以分析测定,若求得了元素在香烟燃烧后在气 相和固相的分配比例,则可以判断哪些元素更容易 进入气相而可能更多地危害人类健康。

建立模型如下:

香烟燃烧前后元素总质量相等,香烟(烟丝+卷 烟纸) 中元素 i 的质量等于灰相(烟丝灰 + 卷烟纸 灰) 中元素 i 的质量加气相中 i 的质量 $M_{\text{M}} \setminus M_{\text{N}}$ 为 香烟质量和烟灰质量, $C_{M,i}$ 、 C_{∞} ,为香烟和烟灰中元 素 i 的浓度 ,得 1 式。

$$M$$
烟 $_{,i}=M$ 灰 $_{,i}+M$ 气 $_{,i}=M$ 烟 $_{i}=M$ 灰 $_{i}$ $_$

$$M \in \mathcal{M}_{K,i} = M_{M,i} - M_{K,i} = M_M \times C_{M,i} - M_K \times C_{K,i}$$

$$(1)$$

找到一种在香烟燃烧过程中能稳定残留在灰相 中,不随气相迁移的元素,作为参比元素:

把(2)代入(1)得:
$$M \in \mathcal{M} = \frac{M_{\overline{K}} \times C_{\overline{K},c}}{C_{\overline{K},c}} \times C_{\overline{M},i}$$

M灰 × C灰.i

则元素 i 在气相和灰相的分配比例为:

$$M \in \mathcal{M}_{K,i} = (\frac{M_{K} \times C_{K,c}}{C_{M,c}} \times C_{M,i} - M_{K} \times C_{K,i})$$

$$M_{\overline{K}} \times C_{\overline{K},i} = \left(\frac{C_{\overline{K},c}}{C_{\overline{M},c}} \times C_{\overline{M},i} - C_{\overline{K},i}\right) C_{\overline{K},i}$$
 (3)

可见,在不用进行称量的情况下,找到一种在香 烟燃烧过程中稳定保留在灰相的元素为参比元素, 则仅通过测量参比元素,待测元素;在灰相和香烟 中的浓度,就可计算元素 i 在灰相、气相中的分配比 例。这种方法的优点在于,不需要使用复杂的采样 器,不需要对香烟进行任何前处理,不需要烟草完全 燃烧,也不需要保证烟灰全部被收集,只要收集若干 纯净的烟支和烟灰即可。

选定钾 K作为参比元素。根据国标 GB 12283 (经济作物、瓜果、蔬菜及其衍生物钾含量的测定方 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 含量。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,其过程中 K 不随烟气迁 移。

实验方法和测试结果 2

2.1 参比元素的稳定性确认

实验方法为:选择一些烟草样品,混合均匀后称 量,并测量其中元素 K的含量,用马弗炉在高温下 灰化样品,模拟烟草燃烧过程后,再称量灰分质量, 并测量其中元素 K含量,计算两次结果中的元素 K 量是否一致。

具体操作为,取两包同品牌同批号的 H 牌香 烟,仅取烟丝剪碎混合,入烘箱60 烘干。仅取烟 丝的原因为加烟纸一同混合不容易均匀。称取 5 份 烟丝质量平均 0.2000 g,入聚四氟乙烯坩埚,加浓 HNO32 ml、浓 HClO41 ml,进行湿法消解(K是易 溶的元素,用酸溶解足以保证所有 K进入液相),电 热板加热约2h后用5% HCl 反复淌洗,定容到50 ml,用火焰光度法测定 K含量。再精确称取 5 份烟 丝样品平均 2.0001 g,在马弗炉中 700 灰化 4 h, 至烟丝全部变灰白。冷却后精确称量所剩余的灰分 质量,5份平均为0.25272 g。称取灰分5份每份平 均 0.0500 g 也同上湿法消解后,用火焰光度法测定 K 含量。所得烟丝和灰分中的 K 含量平均为 16.70%和2.21%。计算得1g烟丝中含 KO.221 g. 经灰化后灰分中的 K为 0.211 g,误差 4.7%,可认 为在此过程中 K元素基本都保留在灰分中。

如果烟丝中的 K在马弗炉中经过 700 4 h后 依然能残留在灰分中,则对真实的香烟(包含烟纸,烟纸也是植物衍生物)燃烧过程,反应温度更低、反应时间更短,元素 K也当然能稳定残留在烟灰中,说明采用 K作为参比元素是恰当的。

2.2 香烟样品的选择和测试

选取三种常见的不同价位的香烟作为样本,分别为 Z烟(40元/包)、C烟(12元/包)、H烟(4元/包)。在不同的售卖点购买三种品牌的香烟各 10包,记录香烟批号使 10包香烟的生产日期各不相同,代表一段时间内该品牌香烟的总体状况。开封后保留一包烟中的6支作为香烟(烟丝加烟纸)样品,其余14支让吸烟者自然吸食,收集纯净的烟灰(不包括过滤嘴)。要注意保持香烟和烟灰样品的纯洁,不受外来元素的感染。同一品牌的烟灰收集后碾碎、均匀混合为烟灰样品,香烟样品去除过滤嘴后连卷烟纸一起粉碎,均匀混合,作为香烟样品。

考虑吸烟主要危害健康,测试集中在有毒有害元素的分析上。测试分两次进行,第一次选定 C烟,香烟和烟灰送样到成都岩矿综合分析测试中心,分析其中 Hg、Cd、As、Pb、Cr、Ni、K7 种元素含量,第二次认为对人体损害较大的元素可能还有 Se、Be,所以在原 7 种元素的基础上增加了这 2 种元素的进行测试。其中 Cr、Cd、Pb 用 iCA P6300 电感耦合等离子体光谱发射仪分析, As、Hg、Se 用 AFS-3000 原子荧光光谱仪分析, K 用火焰光度仪分析。所有元素均进行加标回收实验,回收率在 90 %~110 %之间,说明测量精度可靠。

2.3 实验结果

测得各元素质量分数结果如表 1。

表1 各元素质量浓度测量结果

Table 1. The concentrations of elements in cigarette and ash

 品牌	相态	Hg(ng/g)	Cd(ug/g)	As (ng/g)	Pb(ug/g)	Cr (ug/g)	Ni (ug/ g)	Be(ug/g)	Se (ug/g)	К%
	C烟.i	26.7	0.50	536	3.50	0.50	1.64	-	-	2.47
C	C灰,i	30.8	1.54	178	9.51	3.40	11.0	-	-	17.82
Н	C 烟 ,i	32.0	1.34	670	2.54	0.6	2.0	0.018	0.09	1.74
	C灰,i	35.0	2.73	3250	21.0	5.61	19.4	0.19	0.21	16.12
Z	C烟,i	37.0	1.92	730	3.26	1.03	2.84	0.032	0.11	0.93
	C₩ i	23.0	4.04	4730	19.9	7.51	21.2	0.26	0.88	14.46

注:- 为未测量

将香烟和烟灰的元素测量值代入公式 2 - 3 计算 $M_{\Xi,i}$ $M_{\Sigma,i}$,列于表 2。

表 2 用 K 为参比元素计算香烟燃烧 M气,i M灰,i 的结果

Table 2. The ratio of Mgas, i: Mash, i

品牌	Hg	Cd	As	Pb	Cr	Ni	Be	Se
С	161.8 30.8	2.10 1.54	3689 178	15.74 9.51	0.21 3.40	0.83 11.0	-	-
Н	261.5 35.0	9.68 2.73	2957 3250	2.53 21.0	- 0.05 * 5.61	- 0.87 * 19.40	- 0.02 * 0.19	0.62 0.21
Z	552.3 23.0	25.81 4.04	6620 4730	30.79 19.9	8.50 7.51	22.96 21.2	0.24 0.26	0.83 0.88

^{*}测试误差导致负值

考虑 $M_{\Xi,i}$ 、 $M_{\overline{b},i}$ 的值计算($M_{\Xi,i}$ - 0)/ $M_{\overline{b},i}$,绝对值为 1 %、4 %和 10 %,说明误差较小,可看做几乎所有元素都残留在灰相中。

为了更明显地看出香烟燃烧过程中各元素的气相、固相的分配比,对表 2 的数值进行归一化,使气相比例和固相比例总和为 1,得到表 3:

表 3 元素在气相和灰相的分配比标准化结果

Table3. The standardization of elements ratio in gas and ash

品牌	相态	Hg	Cd	As	Pb	Cr	Ni	Ве	Se
С	气	0.84	0.57	0.95	0.62	0.06	0.07	-	-
	灰	0.16	0.43	0.05	0.38	0.94	0.93	-	-
Н	气	0.88	0.78	0.48	0.11	0.00	0.00	0.00	0.75
	灰	0.12	0.22	0.52	0.89	1.00	1.00	1.00	0.25
Z	气	0.96	0.86	0.58	0.61	0.53	0.52	0.48	0.49
	灰	0.04	0.14	0.42	0.39	0.47	0.48	0.52	0.51

图 1 显示出气相和灰相的比例。

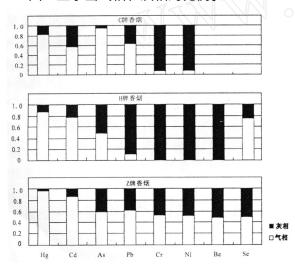


图 1 香烟燃烧后元素 i 在气相和灰相中的分配比 Fig1 Elements ratio in gas and ash during smoke

3 讨论

上述研究发现,虽然三种不同品牌香烟中,Hg、Cd、As、Pb、Cr、Ni、K、Be、Se 的元素赋存量不同,但迁移规律基本相似。Hg、Se、As、Cd 是容易进入气相的元素,其迁移率平均为89.40%、61.68%、67.12%、73.92%,倾向于随烟气迁移;Cr、Ni、Be、Pb 是容易残留在灰相中的元素,其迁移率平均为19.56%、19.60%、23.90%、44.53%。K元素的近似迁移值为0。综合三种香烟的数据,香烟燃烧后,各元素迁移率大小顺序为Hg>Cd>As>Se>Pb>Be>Ni>Cr>K。迁移率大小顺序也可以看作是元素的挥发性大小顺序,文献[12]研究Pb、Cd、Ni的挥发性得出的Cd、Pb、Ni挥发性递降的顺序,也支持Hg>Cd>As>Se>Pb>Be>Ni>Cr>K的研

究结果。

综合考虑元素在香烟中的含量和元素的迁移比例,燃烧每 1 g 香烟而进入大气的元素量为 Hg 0. 029 ug、As 0. 43 ug、Pb 1. 38 ug、Cd 0. 93 ug、Cr 0. 14 ug、Ni 0. 42 ug、Be 0. 006 ug、Se 0. 06 ug ,其顺序为 Pb > Cd > As > Ni > Cr > Hg > Se > Be。可见香烟燃烧释放后,对气相贡献量最大的元素是 Pb 和 Cd。

不同品牌香烟燃烧后元素具有不同的气相迁移率,说明不同元素在不同香烟中有不同的迁移性状。总的说来,在测量范围内,Z牌香烟的元素向气相的迁移率较大,8个元素中有5种元素在Z牌中有最大迁移率。可能与Z牌香烟所选用烟叶更焦黄、燃烧更充分有关,实验过程中可见Z牌烟灰更蓬松和均匀,可从侧面验证其燃烧更充分。

在烟草燃烧过程中容易迁移入气相的元素在其他燃烧过程中,如秸秆燃烧,也应该容易迁移进入气相。例如,本实验验证了烟草中的 Hg 和 As 作为易挥发元素,大比例向大气迁移,这和燃煤向大气排放元素污染的趋势一致。

4 结论

由此,可以得出下列结论:

- (1) K元素在香烟燃烧过程中基本上稳定赋存于灰相中,表明元素 K在香烟燃烧过程中难以向气相迁移。因此 K元素可以作为元素比值法测量燃烧过程的元素迁移情况的参比元素。
- (2) 在测量范围内,香烟燃烧过程各元素向气相迁移的迁移率大小顺序为 Hg > Cd > As > Se > Pb > Be > Ni > Cr > K。
 - (3) 综合考虑元素在香烟中的含量和元素的迁

移率,香烟燃烧向大气释放的元素总量顺序为 Pb> (4) 不同品牌的不同元素迁移状况存在差异。 Cd>As>Ni>Cr>Hg>Se>Be。

参 考 文 献

- [1] 彭志昌. 烟草烟雾成份与致癌作用机制[J]. 职业与健康,1995,2:47 48.
- [2] 曹信孚. 美国发表第九版新的致癌物质报告[J]. 上海环境科学, 2001, 46(2):62.
- [3] 蔡建国. 烟草、烟雾中的有害成分[J]. 农家之友,2005,3:77.
- [4] 张艳玲,周汉平.烟草重金属研究概述[J].烟草科技,2004,12:20-24.
- [5] 吴玉萍,邓建华,夏振远,等.烟草中有害金属元素的检测技术概述[J].中国烟草科学,2007,28(3):47-51.
- [6] 杨忠乔,虞爱旭,徐子刚.火焰原子吸收法快速测定烟草中的 13 种金属元素[J]. 中国卫生检验杂志,2005,15(8):935-936.
- [7] 黄旭,徐子刚.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定烟草中的重金属元素[J].浙江大学学报(理学版),2007,34 (6):658-660.
- [8] 胡清源 ,李力 ,石杰 ,等. ICPMS 法同时测定烟草中 17 种微量元素[J]. 化学通报 ,2006 ,27(6) :540 543.
- [9] 陈庆华,陈玉成,吸烟过程中的重金属来源解析及预防[J]. 微量元素与健康研究,2005,22(5):47 49.
- [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]. 光谱学与光谱分析,2007,27 (9):1845-1847.
- [11] 索卫国,胡清源,陈再根,等. ICPMS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.
- [12] 张领弟,林春丽,吸烟过程香烟中铅和镉挥发性的研究[J],中国卫生检验杂志,2001,11(5):520-521.
- [13] 吴玉萍,邓建华,夏振远. 烟草中有害金属元素的检测技术概述[1]. 中国烟草科学,2007,28(3):47-51.

Experimental Research on the Entrance Percentages of Harmful Elements into Gas and Solid during the Process of Smoking

LI Yi-lin¹, Ni Shi-jun², GUO Ya-jie¹, XIE Bin³, SHI Ze-ming²

- (1. College of Material and Chemistry, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;
- 2. College of Nuclear and Automation Engineering , Chengdu University of Technology , Chengdu 610059 , China;
 - 3. College of Information and Magement , Chengdu University of Technology , Chengdu 610059 , China)

Abstract: Some elements exist in solid ash, while some find their way into gas and human body in the process of cigarette burning. Potassium is taken as a bridge, which exists totally in ash during cigarette burning. The entrance percentages of 8 harmful elements into gas and solid were estimated in smoking process. The results showed that Hg, Cd, As and Se are elements which like to move into gas, with the movement percentages being Hg89. 40 %, Cd73. 92 %, As67. 12 %, Se61. 68 %; Pb, Be, Ni. and Cr seem to stay in the solid, with the movement percentages being Pb44. 53 %, Be23. 90 %, Ni19. 60 %, and Cr19. 56 %. Different cigarettes show differences in the contents of those elements, but there is no difference in the behavior of element movement. Lead and Cd may be the elements which are most released from cigarette to air.

Key words: cigarette; burning process; harmful elements; movement percentage