

浅谈卷烟小盒包装纸中 挥发性有机化合物的安全性

李惠君

(河南新郑烟草(集团)公司技术中心 河南 新郑 4551150)

摘要 应用顶空(HS)-气相色谱法(GC)对国内10种牌号卷烟小盒包装纸的挥发性有机化合物进行分析检测。针对对人体健康危害较大以及对卷烟吸味可能产生不良影响的16种有机化合物进行定量分析,并对其安全性进行探讨。

关键词 烟草化学 卷烟包装材料 顶空-气相色谱法 安全

近年来,随着人们消费水平的不断提高,烟草行业纷纷提高卷烟包装档次,追求包装设计的个性化和时尚性。各种新型包装材料、印刷材料和粘胶剂被广泛应用,包装材料的安全性往往被忽视。在食品行业(包括烟草行业),包装材料的挥发性有机物的安全指标还没有一个统一的国家标准。

1 材料和仪器

1.1 材料

卷烟硬盒和软盒包装原纸各20张,红双喜(硬盒)、精品白沙(硬盒)、金芒果(硬盒)、红旗渠(硬盒)、红河88(硬盒)、红山茶(硬盒)、石林(硬盒)、牡丹(软盒)、长沙(软盒)和红旗渠(软盒)共10种小盒盒皮分别取20张,密封保存。

1.2 仪器

6890N气相色谱仪(AGLIEN配有FID检测器),7694顶空仪(AGLIEN),FA-2104型天平(上海民桥电子试剂厂,感量0.0001g)

1.3 试剂

标样试剂:苯、甲苯、乙苯、二甲苯、乙醇、异丙醇、正丁醇、丙酮、4-甲基-2-戊酮、丁酮、环己酮、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丙酯和丙二醇甲醚,均为分析纯。

溶剂:三醋酸甘油酯,分析纯。

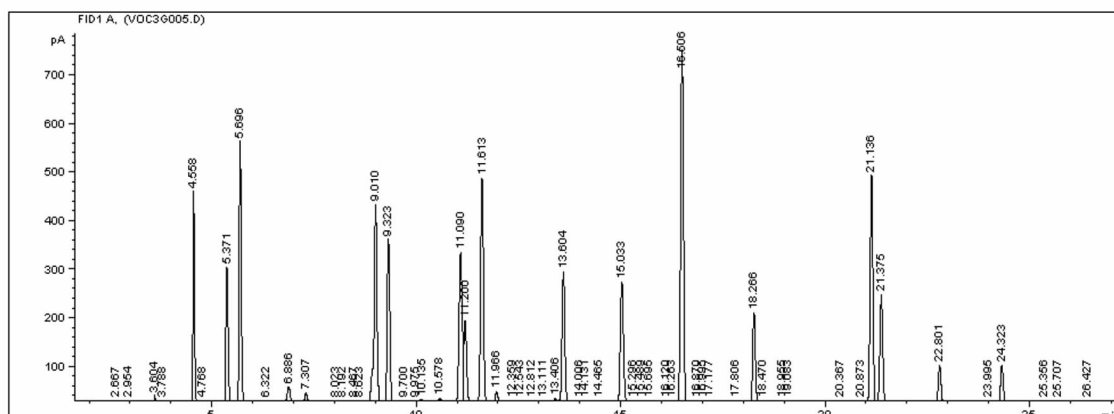


图 1 16 种标样的色谱图

2 方法

2.1 样品制备

2.1.1 硬盒小盒包装纸

取一张硬盒小盒包装纸，按印刷痕迹准确截取主包装面，面积为 22.0cm×10.0cm，将所取试样印刷面朝里卷成筒状，立即放入 20ml 专用顶空瓶中，加入 1ml 三醋酸甘油酯，密封后待测。

2.1.2 软盒小盒包装纸

取一张软盒小盒包装纸，面积为 15.5cm×10.0cm，将所取试样印刷面朝里卷成筒状，立即放入 20ml 专用顶空瓶中，加入 1ml 三醋酸甘油酯，密封后待测。

2.2 检测条件^[1]

2.2.1 顶空 (HS) 条件

样品瓶平衡温度：80℃；样品环温度：100℃；传输线温度：120℃；样品平衡时间：45min；样品环体积：3.0ml；样品瓶加压压力：138kpa；加压时间：0.20min；充气时间：0.20min；样品环平衡时间：0.05min；进样时间：1min。

2.2.2 气相色谱 (GC) 条件

色谱柱：VOC 专用毛细管柱 (60m×0.3mm.i.d×1.8μm.d.f)；进样口温度：150℃；检测器温度：250℃载气：He，3.8ml/min (恒流模式)；分流比是 10:1；程序升温 40℃ (1min) 4℃/min 180℃ (15min)；H₂：40ml/min；空气：450ml/min。

2.2.3 定性定量分析

定性分析：分别取单个标准样品顶空进样，确定保留时间。测定 16 种标样的出峰顺序和保留时间。定性结果如图 1。

标样出峰顺序依次为：乙醇(4.56min)；异丙醇(5.37min)；丙酮(5.70min)；丁酮(9.01min)；乙酸乙酯(9.32min)；乙酸异丙酯(11.09min)；正丁醇(11.20min)；苯(11.61min)；丙二醇甲醚(11.97min)；乙酸丙酯(13.60min)；4-甲基-2-戊酮(15.03min)；甲苯(16.51min)；乙酸丁酯(18.27min)；乙苯(21.14min)；二甲苯(21.38min)；环己酮(24.32min)。

2.2.4 定量分析

工作曲线绘制：取标样各 250μl 加入 250ml 容量瓶中并准确称重 (准确至 0.1mg)，用三醋酸甘油酯稀释至

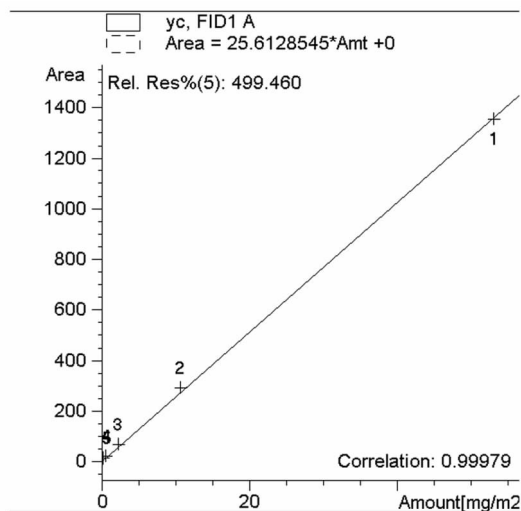


图2 软盒原纸标准工作曲线

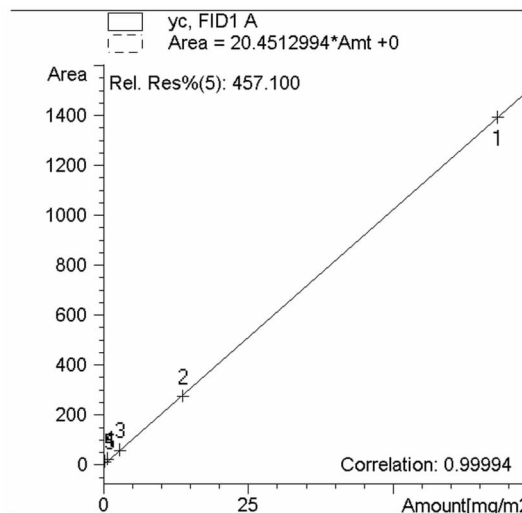


图3 硬盒原纸标准工作曲线

表1 软、硬盒包装纸检测结果表 / (mg/m²)

样品名 化合物名	牡丹 软盒	红旗渠 软盒	长沙 软盒	中华 硬盒	红旗渠 硬盒	红双喜 硬盒	石林 硬盒	红河 88 硬盒	精品白 沙硬盒	金芒果 绿硬
乙醇	1.44	0.22	0.08	19.67	0.80	15.93	0.73	1.43	1.83	1.11
异丙醇	0.15	0.86	0.05	0.29	2.04	0.37	0.66	0.92	0.24	3.53
丙酮	0.09	0.09	0.13	0.20	0.14	0.07	0.05	0.10	0.28	0.41
丁酮	0.07	0.08	0.08	3.30	0.13	0.08	0.12	0.11	0.11	0.35
乙酸乙酯	-	0.34	0.37	3.16	0.04	0.04	0.14	-	0.07	0.39
乙酸异丙酯	-	-	-	0.03	-	-	-	-	0.02	-
正丁醇	0.02	1.93	0.23	0.06	1.11	0.08	0.32	1.06	0.05	2.95
苯	-	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-
丙二醇甲醚	-	3.22	-	4.54	3.00	7.85	2.18	1.54	1.06	3.92
乙酸丙酯	0.09	0.65	0.11	6.84	-	0.13	0.40	0.21	0.16	1.20
4-甲基-2-戊酮	0.05	-	0.34	3.21	-	-	-	0.09	-	-
甲苯	-	0.03	0.02	0.07	0.03	-	-	-	2.20	0.53
乙酸丁酯	0.05	0.50	-	0.26	4.24	0.10	-	0.08	0.14	6.98
乙苯	-	-	-	0.04	0.10	-	-	-	-	0.41
二甲苯	-	0.44	-	0.01	0.58	0.17	0.71	0.84	0.50	0.95
环己酮	0.32	-	0.16	-	0.34	-	-	0.18	0.80	0.61

注：“-”为未检测到。

刻度，定为第五级标准溶液。取五级标准溶液 50ml 加入 250ml 容量瓶中，三醋酸甘油酯稀释至刻度，定为第 4 级标准溶液。按相同方法逐级稀释，得到第 3，第 2，第 1 级标准溶液，共 5 级标准溶液。以相应软、硬小盒商标原纸为样品基质，分别按制取试样，并在试样上施加 1.0ml 各级标准溶液，进行 HS-GC 分析。根据目标化合物的保留时间和响应值，建立软、硬盒两种原纸工作曲线，强制过原点。

样品测定：按“样品制备”方法分别制取软、硬盒商标纸试样，进行 HS-GC 分析，根据相应组分的峰面积计算样品中各组分含量 C_i ($C_i = A_i / K_i$)。 (C_i 为样品中待测挥发性有机化合物的含量； A_i 为样品中待测

挥发性有机化合物的峰面积； K_i 待测挥发性有机化合物的工作曲线斜率)。每种样品重复检测两次，取两次测定的平均值。

3 结果与讨论

3.1 10 种卷烟小盒盒皮有机挥发化合物的检测结果

卷烟小盒包装材料中挥发性有机物含量较高的是：乙醇、异丙醇、正丁醇、乙酸丁酯、丙二醇甲醚等；含量较低的是：乙酸异丙酯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯；其余化合物的含量也相对较低。检测结果如表 1。

3.2 卷烟小盒包装材料中挥发性有机物的安全性

卷烟小盒包装材料中挥发性有机物中的醇类、酯类、酮类、苯类和丙二醇甲醚都是包装材料印刷中的油墨常用的稀释剂。对人体健康危害较大的是苯、甲苯、乙苯、二甲苯等苯系化合物，而卷烟小盒包装纸挥发性有机物苯系物含量都很低，每平方米只有几十个微克。

苯系物在车间空气最高允许浓度是： $40\text{mg}/\text{m}^3$ ；甲苯、二甲苯为： $400\text{mg}/\text{m}^3$ ^[2]；溶剂型胶粘剂中苯限量标准： $5\text{g}/\text{kg}$ ；甲苯、二甲苯限量标准是： $200\text{g}/\text{kg}$ ^[3]。我们检测的 10 种小盒中软盒苯含量最高为： $1.11\text{g}/\text{kg}$ ；甲苯最高含量为： $3.33\text{g}/\text{kg}$ ；二甲苯最高含量为： $4.89\text{g}/\text{kg}$ （软盒的克重是 $90\text{g}/\text{m}^2$ ）。硬盒小盒皮挥发性有机物中甲苯的最高含量 $2.12\text{g}/\text{kg}$ ；乙苯的最高含量 $1.64\text{g}/\text{kg}$ ；二甲苯的最高含量 $3.80\text{g}/\text{kg}$ （硬盒的克重： $250\text{g}/\text{m}^2$ ）。酯类、醇类因其有特征香味常作卷烟香料添加剂，如乙酸乙酯有水果和酒香味^[4]，这些物质本身并没有危害，但含量过大，会影响到卷烟的吸味。

卷烟小盒包装材料中挥发性有机物对人体还是安全的，为了消费者的利益以及卷烟自身质量更好的稳定性，对卷烟小盒包装材料中挥发性有机物限量还是很有必要和现实意义的。由于包装纸类中苯系物的含量没有相应的国家标准，卷烟小盒中挥发性有机物尤其是苯系物的合适标准还待进一步的探讨。

参考文献

- [1] 谢焰，浦俊卿，孙文梁，张龙根，刘百战.顶空-气相色谱法测定卷烟商标纸中的挥发性有机物（VOCs），上海烟草（集团）公司技术中心.
- [2] TJ 36—79 工业企业设计卫生标准. [S] 车间空气中有害物质最高容许浓度.
- [3] GB/T 18583—2001 室内装修材料 胶粘剂中有害物质限量 [S] .2.1 溶剂性胶粘剂中有害物质的限量.
- [4] 张悠金，金闻博. 香料香精香精 [M] .中国科学技术大学出版社，1996（167）.