



## 醇类溶剂对电子烟雾化气溶胶粒径分布的影响

王诗太, 金勇, 李克, 范红梅, 赵国玲, 彭新辉, 谭海风, 刘金云, 喻赛波

湖南中烟工业有限责任公司技术研发中心, 长沙市劳动中路386号 410008

**摘要:** 为了解烟油的溶剂组成对电子烟气溶胶粒径分布的影响规律, 采用电子低压冲击仪 (ELPI) 分别测试了乙醇、正丙醇、正丁醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、丙三醇、1,2,4-丁三醇、PEG200、PEG400 等常见醇类溶剂在相同雾化条件下的烟雾颗粒粒径分布, 并在此基础上研究了烟油中 1,2-丙二醇和丙三醇的对比对电子烟雾化气溶胶粒径分布的影响。结果表明, 1) 当醇类溶剂的羟基数目小于 3 时, 溶剂雾化气溶胶粒径分布曲线是单峰, 颗粒数浓度峰值在 0.02~0.05  $\mu\text{m}$  范围内, 且正丁醇 > 正丙醇  $\geq$  乙醇; 1,4-丁二醇 > 1,2-丙二醇 > 乙二醇。2) 丙三醇和 1,2,4-丁三醇雾化气溶胶粒径分布曲线呈双峰分布, 分别位于 0.02~0.05  $\mu\text{m}$  和 0.1~1  $\mu\text{m}$  范围。3) PEG200、PEG400 雾化气溶胶粒径分布曲线呈双峰分布, 分别位于 0.05~0.1  $\mu\text{m}$  和 0.1~1  $\mu\text{m}$  范围内。4) 碳链长度相同时, 羟基数目从 1 增加到 3, 雾化气溶胶大颗粒数增多。5) 随着烟油中 1,2-丙二醇比例降低 (丙三醇比例增加), 雾化气溶胶的大颗粒有增多趋势, 雾化气溶胶的每口粒子数浓度降低。

**关键词:** 电子烟; 烟油; 气溶胶; 粒径分布; 丙二醇; 丙三醇; 雾化

**引用本文:** 王诗太, 金勇, 李克, 等. 醇类溶剂对电子烟雾化气溶胶粒径分布的影响 [J]. 中国烟草学报, 2017, 23 (6)

与传统卷烟燃烧烟草形成气溶胶不同, 电子烟是一种新型烟草制品, 通过电子元器件加热烟油雾化形成气溶胶。近年来, 电子烟销售量迅速增加, 在欧美烟草制品市场已经成功占有一席之地<sup>[1-2]</sup>。烟草企业科研人员纷纷对新型电子烟气溶胶化学成分以及物理属性进行了研究<sup>[3-4]</sup>。Ingebrethsen 等<sup>[5-8]</sup>利用气溶胶测试仪分析了电子烟气溶胶粒径分布。Fuoco 研究表明<sup>[5]</sup>, 电子烟气溶胶颗粒峰值在 120~165nm 之间, 与传统卷烟相似; Mikheev 研究结果表明<sup>[8]</sup>, 在较低样品稀释倍数下, 测试电子烟气溶胶粒径分布是双峰分布, 分别在 11~25nm, 96~175nm 范围内, 认为较高稀释倍数导致样品测试结果失真。研究结果差异可能因为实验所使用的测试仪器, 稀释倍数、电子烟参数以及烟油化学成分和配比造成的。然而, 目前对电子烟气溶胶粒径分布的影响因素研究较少。本文在不考虑物质使用性以及电子烟电压、电阻参数相同的情况下, 在同一气溶胶测试平台上研究了常见醇类溶剂的种类对雾化气溶胶颗粒粒径分布的影响, 并考察了烟油中丙三醇 (甘油) 和丙二醇对比对电子烟气溶胶粒径分布的影响, 为电子烟烟油的研究提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

材料: 无水乙醇、正丙醇 (AR, 天津富宇精细化工有限公司); 正丁醇 (AR, 天津市光复精细化工研究所); 乙二醇 (>98%, 衡阳凯信化工试剂有限公司); 1,2-丙二醇、1,4-丁二醇 (>98%, 阿拉丁); 丙三醇、聚乙二醇 200 (分子量 190-210, 羟基值 510-623)、聚乙二醇 400 (分子量 380-430; 羟基值 255-312) (AR, 国药集团化学试剂有限公司); 1,2,4-丁三醇 (>98%, XiYa reagent); 烟草提取物 (湖南中烟工业有限责任公司提供); 某牌号电子烟 (电阻 3.2  $\Omega$  湖南中烟工业有限责任公司提供)。

仪器: ELPI (Electrical Low Pressure Impactor)、DAD 轴流式稀释器、射流稀释器 DI1000 (2.23bar 稀释倍数 15.30)、sintered plate 收集膜 (芬兰 DEKATI 公司); SM450 smoking machine (英国 Cerulean 公司)。

### 1.2 测试方法

#### 1.2.1 电子烟雾化气溶胶粒径分布的测试

采用 CORESTA 推荐的标准抽吸方法<sup>[9]</sup>: 每 30 秒抽吸 1 口, 每口 3 秒, 抽吸容量 55mL, 抽吸曲线

**作者简介:** 王诗太 (1978—), 硕士研究生, 高级工程师, 主要从事烟气分析和降焦减害, Email: wangsh0226@hngytobacco.com

**通讯作者:** 金勇 (1971—), Email: jiny1227@hngytobacco.com

**收稿日期:** 2017-04-01; **网络出版时间:** 2017-11-29

为方波。然后根据抽吸方案采用自行设计的抽吸测试装置（图1）测试气溶胶。由图1可知，由吸烟机抽吸引擎按照既定抽吸方案控制电子烟抽吸，电子烟在抽吸过程中由抽吸引擎控制电源提供恒定雾化电压4.0V。雾化的气溶胶通过稀释系统（由DAD轴流式稀释器和射流稀释器DI1000组成）进入ELPI检测装置，在电子烟抽吸间隔内，洁净空气补充到稀释系统，平衡整个系统的气体压力同时冲洗管道和仪器。

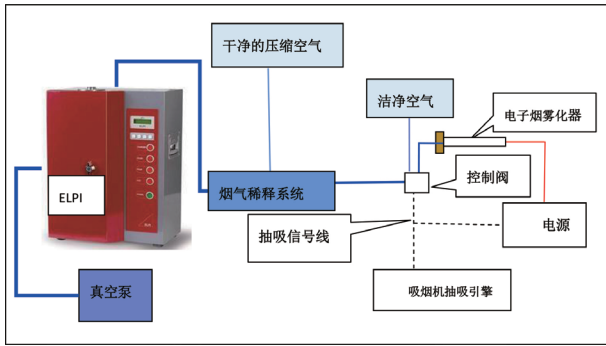


图1 测试装置示意图

Fig.1 Schematic diagram

1.2.2 样品制备

将乙醇、正丙醇、正丁醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、丙三醇、1,2,4-丁三醇、PEG200、PEG400 分别加入电阻相同的电子烟雾化器内，添加量 0.50mL，静置平衡 4 小时左右，再进行测试，每个样品测试 20 口，平行测试两次。

固定烟草提取物的含量 2%，设计不同比例 1,2-丙二醇、丙三醇的烟油，测试其电子烟气溶胶粒径分布。1,2-丙二醇、丙三醇配比见表 1。

表 1 烟油丙二醇、丙三醇配比

Tab. 1 Ratio of Propylene glycol to Glycerol in the mixed solvent

| 样品序号 | 丙三醇 % | 丙二醇 % |
|------|-------|-------|
| 1    | 10    | 88    |
| 2    | 27    | 71    |
| 3    | 45    | 53    |
| 4    | 60    | 38    |
| 5    | 70    | 28    |
| 6    | 88    | 10    |

1.2.3 稀释倍数和气溶胶颗粒物数浓度的计算

由于雾化颗粒数浓度远大于仪器检测限，检测前必须对雾化气溶胶进行适当稀释，满足检测需要。稀

释倍数  $= (V2/V1) * Ki = (8.736/1.1) * 15.30 = 121.5$

(V1 是从吸烟机中烟支抽吸端取样的体积流量 0.055\*20=1.1L/min; V2 指的是 DAD 稀释器后的第一级 DI1000 稀释器的样品体积流量 L/min; Ki 指 DI1000 稀释器在校正的压力下的稀释倍数。)

每口所有粒子数浓度:  $N = \sum N_{Di}$  ( $N_{Di}$ :  $Di$  为第 i 级的中位粒径;  $N_{Di}$  为粒径为第 i 级粒径范围内的粒子数浓度)。

2 结果与讨论

2.1 醇类溶剂对电子烟气溶胶粒径分布的影响

2.1.1 一元醇的碳原子数对电子烟气溶胶粒径分布的影响

乙醇、正丙醇、正丁醇都含有一个羟基，所含碳原子数依次增加。乙醇、正丙醇、正丁醇雾化气溶胶粒径分布结果见图 2。由图 2 可知，乙醇、正丙醇、正丁醇雾化气溶胶颗粒粒径主要分布在 0.02~0.1 μm 范围内；雾化颗粒数浓度的峰值在 0.02~0.05 μm 范围内，且正丁醇 > 正丙醇 ≥ 乙醇。

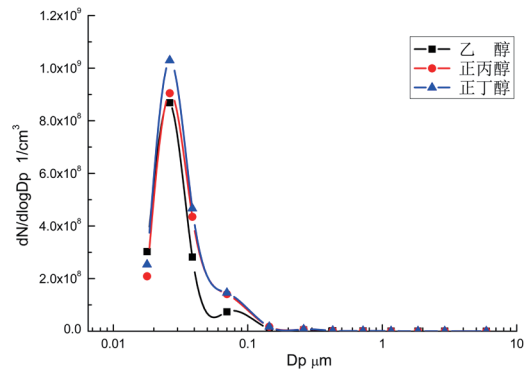


图 2 一元醇的雾化气溶胶颗粒粒径分布

Fig.2 Particle size distribution of mono hydroxyl Alcohol

2.1.2 二元醇的碳原子数对电子烟气溶胶粒径分布的影响

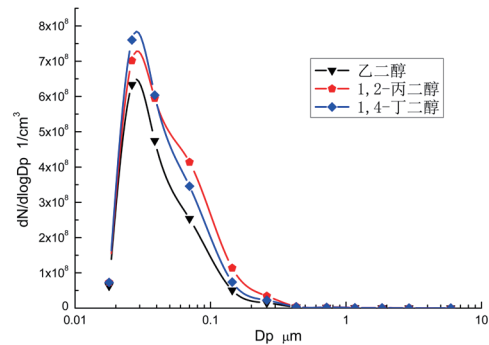


图 3 二元醇的雾化气溶胶粒径分布

Fig.3 Particle size distribution of dihydroxyl alcohol

乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇均含有两个羟基，所含碳原子数依次增加。乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇雾化气溶胶粒径分布结果见图3。由图3可知，乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇雾化气溶胶颗粒粒径主要分布在0.02~0.1  $\mu\text{m}$  范围内；溶剂雾化颗粒数浓度峰值在0.02~0.05  $\mu\text{m}$  范围内，且1,4-丁二醇 > 1,2-丙二醇 > 乙二醇。

### 2.1.3 三元醇的碳原子数对电子烟气溶胶粒径分布的影响

分析了含三个羟基的丙三醇、1,2,4-丁三醇雾化气溶胶粒径分布，其结果见图4。由图4可知，丙三醇、1,2,4-丁三醇雾化气溶胶颗粒数浓度有两个峰值，分别在0.02~0.05  $\mu\text{m}$  和0.1~1  $\mu\text{m}$  范围内，0.1~1  $\mu\text{m}$  范围的峰值较大。在颗粒粒径0.02~0.05  $\mu\text{m}$  范围内，1,2,4-丁三醇雾化颗粒数浓度峰值比丙三醇小，而在0.1~1  $\mu\text{m}$  范围内1,2,4-丁三醇雾化颗粒数浓度峰值比丙三醇大。

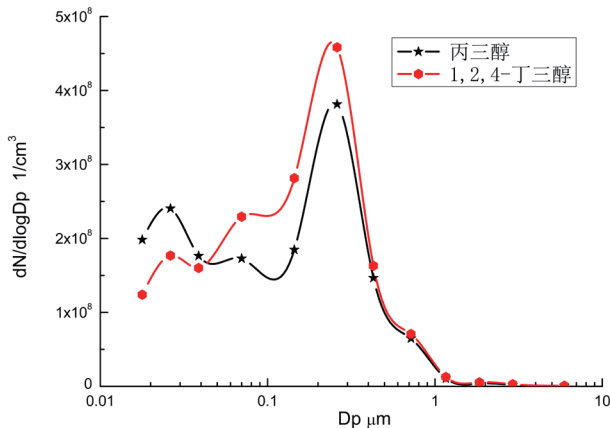


图4 三元醇的雾化气溶胶粒径分布

Fig. 4 Particle size distribution of Glycerol, 1, 2, 4-Butanetriol

### 2.1.4 聚乙二醇对电子烟气溶胶粒径分布的影响

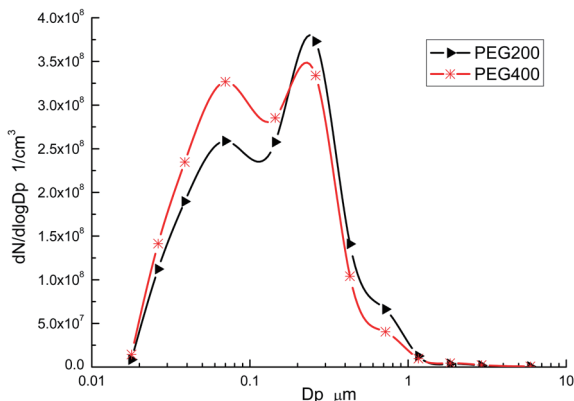


图5 聚乙二醇的雾化气溶胶粒径分布

Fig. 5 Particle size distribution of PEG200, PEG400

在前面研究基础上，进一步增大碳链长度和羟基数目，研究了含有多羟基长碳链的聚乙二醇雾化气溶胶粒径分布；PEG200, PEG400 雾化气溶胶颗粒粒径分布结果见图5。由图5可知，PEG200、PEG400 雾化后气溶胶颗粒大部分在0.02~1  $\mu\text{m}$  范围内，颗粒数浓度有两个峰值且两个峰相连；在颗粒粒径0.02~0.1  $\mu\text{m}$  范围内，PEG400 雾化颗粒数浓度比 PEG200 高；在0.1~1  $\mu\text{m}$  范围内，两者相差不多。

### 2.1.5 醇类溶剂羟基数目对电子烟气溶胶粒径分布的影响

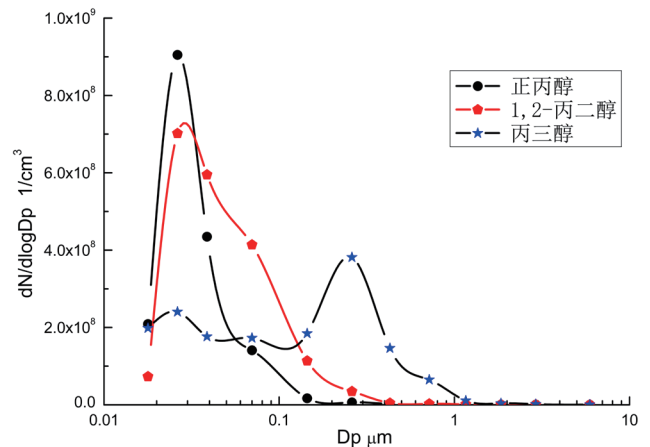


图6 正丙醇、1,2-丙二醇和丙三醇的雾化气溶胶粒径分布

Fig. 6 Particle size distribution of Propanol, Propylene glycol, Glycerol

正丙醇、1,2-丙二醇和丙三醇（均含有3个碳原子）的雾化气溶胶粒径分布测试结果见图6。由图6可知，对于含有3个碳原子的醇类物质，随着羟基数目增加，0.02~0.05  $\mu\text{m}$  范围内颗粒数浓度峰值降低，丙三醇雾化气溶胶颗粒数浓度在0.1~1  $\mu\text{m}$  范围内出现新的峰值。

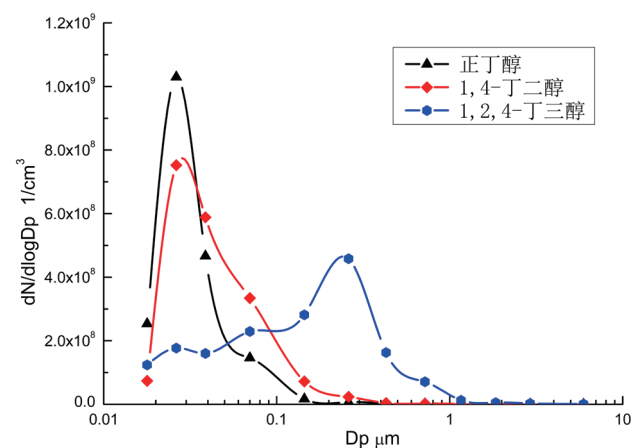


图7 正丁醇、1,4-丁二醇、1,2,4-丁三醇的雾化气溶胶粒径分布

Fig. 7 Particle size distribution of n-Butanol, 1,4-Butanediol, 1,2,4-Butanetriol

正丁醇、1,4-丁二醇和1,2,4-丁三醇的雾化气溶胶粒径分布结果见图7。从图7中可以看出,对于含有4个碳原子的醇类物质,随着羟基数目增加,0.02-0.05  $\mu\text{m}$  范围内雾化气溶胶颗粒数浓度峰值降低,1,2,4-丁三醇雾化气溶胶颗粒数浓度在0.1~1  $\mu\text{m}$  范围内出现峰值。该变化规律与含有3个碳的醇类物质结果相同。由图6,7可知,在本文所研究的化学物质范围内,碳链长度相同时,随着羟基数目增多,雾化气溶胶大颗粒数增多,小颗粒数降低。

电子烟抽吸瞬间将烟油加热成气态,气态物质经过抽吸通道,温度急剧下降,气态物质根据沸点高低冷凝成核形成小液滴,随着温度快速下降,高沸点物质的先形成小液滴,且因颗粒聚集、团聚作用,颗粒数量降低,颗粒粒径增大。沸点较低的物质,容易气化,当雾化后气态物质温度降低到接近冷凝、成核时,均相成核,形成大量小颗粒液滴;此时气溶胶已经处于抽吸通道的末端,颗粒还来不及发生凝聚、团聚作用就进入测试仪器,同时低沸点物质易挥发,气溶胶颗粒粒径易受到稀释的影响,粒径较小。根据表2和图6,图7的结果,能较好的解释一元醇,二元醇以及三元醇气溶胶粒径分布变化现象。

表2 实验所用的化学物质的物理化学属性<sup>[10]</sup>

Tab.2 Physicochemical properties of materials

| 物质名称      | 沸点 $^{\circ}\text{C}$ (101.3kPa) |
|-----------|----------------------------------|
| 正丙醇       | 97.1                             |
| 1,2-丙二醇   | 187.3                            |
| 丙三醇       | 290.0                            |
| 正丁醇       | 117.5                            |
| 1,4-丁二醇   | 228.0                            |
| 1,2,4-丁三醇 | 312.0                            |

## 2.2 烟油中1,2-丙二醇、丙三醇的配比对电子烟气溶胶粒径分布的影响

目前,市场上电子烟烟油主要由甘油(丙三醇),1,2-丙二醇混合组成。本文通过设计不同比例1,2-丙二醇、丙三醇混合溶剂,分析其配比对气溶胶粒径分布的影响,1,2-丙二醇、丙三醇配比数据见表1。

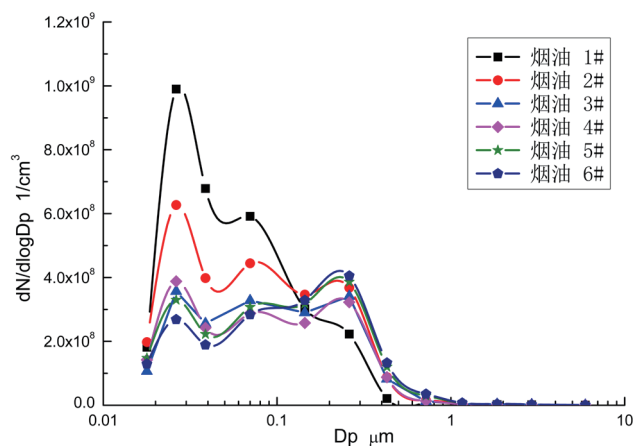


图8 烟油中1,2-丙二醇、丙三醇配比烟油的雾化气溶胶粒径分布

Fig. 8 Particle size distribution of the mixture with different ratio of propylene glycol and glycerol

由表1可知,从烟油1到烟油6,1,2-丙二醇比例降低,丙三醇比例增加,其气溶胶粒径分布见图8。从图8可以看出,从烟油1到烟油6,丙三醇的比例增加,烟油雾化后气溶胶0.02~0.05  $\mu\text{m}$  范围内颗粒数浓度有降低趋势,0.1~1  $\mu\text{m}$  范围内颗粒数浓度增加,大颗粒气溶胶所占的比例有增加趋势。这种现象也可根据1,2-丙二醇、丙三醇纯溶剂雾化后颗粒粒径分布结果解释(图6)。

由于烟油中丙二醇和丙三醇等挥发性物质存在,雾化气溶胶中的液滴/挥发性气体物质处于不断变化的动态中。稀释条件的改变,导致气溶胶中液滴长大或挥发,影响电子烟雾化气溶胶粒径分布。特别在较高的稀释率时,电子烟气溶胶液滴蒸发很快,液滴中易挥发的物质变成气态,粒径急剧变小,测试结果在0.1  $\mu\text{m}$  以下<sup>[3,4]</sup>;在不稀释时,光学方法测试结果表明,电子烟烟气颗粒粒径在210~450nm范围内<sup>[4]</sup>。本文采用最小的稀释率121.5,使得测试颗粒数浓度不超过仪器最

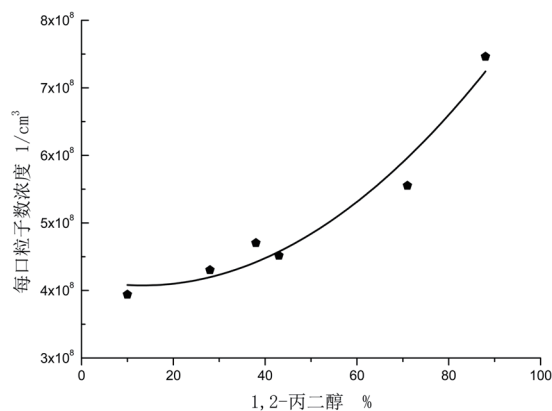


图9 烟油中1,2-丙二醇比例与每口平均粒子数浓度关系

Fig. 9 Relationship between the ratio of propylene glycol with the particle concentration



高测试值,测试颗粒粒径大部分在 0.02~0.5 $\mu\text{m}$  范围内,粒径分布随烟油中丙二醇、丙三醇比例发生变化。文献报道电子烟气溶胶粒径分布有单峰、双峰模式<sup>[5-8]</sup>,可能与电子烟油的配比和稀释条件有关。

烟油中 1,2- 丙二醇、丙三醇比例与每口平均粒子数浓度关系见图 9。从图 9 中可以看出,1,2- 丙二醇含量高的烟油,每口的粒子数浓度较高;随着 1,2- 丙二醇浓度的降低,丙三醇比例的增加,每口的颗粒粒子数浓度降低,最后数浓度趋于稳定。图 8、图 9 可以看出,烟油中 1,2- 丙二醇和丙三醇的比例会影响电子烟气溶胶的粒子数浓度、粒径分布。

### 3 结论

采用气溶胶粒径分析仪分别测试了相同雾化条件下乙醇、正丙醇、正丁醇、乙二醇、1,2- 丙二醇、1,4- 丁二醇、丙三醇、1,2,4 丁三醇、PEG200、PEG400 等醇类物质雾化剂的粒径分布,并在此基础上研究烟油中 1,2- 丙二醇和丙三醇的对比对电子烟气溶胶粒径分布的影响。烟油的醇类溶剂种类以及烟油中 1,2- 丙二醇、丙三醇的含量对电子烟气溶胶的粒子数浓度和粒径分布有影响,其规律可以为电子烟烟油物质筛选提供参考。

#### 参考文献

[1] Marli Maria K, Igor Gorski B, Mariana Costa H, et al. The electronic cigarette: the new cigarette of the 21st century?[J]. Jornal

- Brasileiro De Pneumologia, 2014, 40(5):564-72.
- [2] Giovenco D P, Hammond D, Corey C G, et al. E-cigarette market trends in traditional US retail channels, 2012-2013.[J]. Nicotine & Tobacco Research, 2015, 17(10):1279.
- [3] Ingebrethsen B J, Cole S K, Alderman S L. Electronic cigarette aerosol particle size distribution measurements[J]. Inhalation Toxicology, 2012, 24(14):976-984.
- [4] 段沅杏, 赵伟, 杨继, 等. 传统卷烟和电子烟烟气溶胶粒径分布研究 [J]. 中国烟草学报, 2015(1):1-5.
- [5] DUAN Yuanxing, ZHAO Wei, YANG Ji, et al. Resaerch on particle size distribution in traditional cigarette and electronic cigarette smoke aerosols[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2015(1):1-5
- [6] Fuoco F C, Buonanno G, Stabile L, et al. Influential parameters on particle concentration and size distribution in the mainstream of e-cigarettes[J]. Environmental Pollution, 2013, 184C(1):523-529.
- [7] Zhang Y, Spunner W, Chen D R. In vitro particle size distributions in electronic and conventional cigarette aerosols suggest comparable deposition patterns.[J]. Nicotine & Tobacco Research Official Journal of the Society for Research on Nicotine & Tobacco, 2012, 15(2):501-508.
- [8] Schripp T, Markewitz D, Uhde E, et al. Does e-cigarette consumption cause passive vaping?[J]. Indoor Air, 2013, 23(1):25.
- [9] Mikheev V B, Brinkman M C, Granville C A, et al. Real-Time Measurement of Electronic Cigarette Aerosol Size Distribution and Metals Content Analysis[J]. Nicotine & Tobacco Research Official Journal of the Society for Research on Nicotine & Tobacco, 2016, 18(9):ntw128.
- [10] CORESTA recommended method No81, Routine analytical machine for e-cigarette aerosol generation and collection definitions and standard conditions[S]. 2015.
- [11] 魏文德. 有机化工原料大全 (第二卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [12] WEI Wende. Encyclopaedia of organic chemical maerials (Vol.2s) [M]. Beijing: chemical industry press, 1994( 自译 ).

## Effects of alcoholic solvents on particle size distribution of e-cigarette aerosol

WANG Shitai, JIN Yong\*, LI Ke, FAN Hongmei, ZHAO Guoling, PENG Xinhui, TAN Haifeng, LIU Jinyun, YU Saibo  
Technology Center, China Tobacco Hunan Industrial Co., Ltd., Changsha 410008, China

**Abstract:** The aim of this study is to compare particle size distribution (PSD) of electronic cigarettes (E-cigarette) aerosol with different alcoholic solvents, including alcohol, n-propanol, n-butanol, ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,2-butanediol, glycerol, 1,2,4-butanetriol, polyethylene glycol 200 (PEG200), and polyethylene glycol 400 (PEG400). Effects of ratio of the most popular alcoholic solvents, propylene glycol and glycerol, in mixed liquid were also studied. Measurements were conducted by electrical low pressure impactor (ELPI) under same voltage during puffing. Results showed that: 1) The particle number concentration of alcohol, n-propanol, n-butanol, ethylene glycol, 1,2-propanediol, 1,2-butanediol showed a single peak curve with the range of 0.02-0.05 $\mu\text{m}$ , and the peak value was in the order: alcohol  $\leq$  n-propanol < n-butanol, ethylene glycol < 1,2-propanediol < 1,2-butanediol. 2) Glycerol and 1,2,4-butanetriol presented double peak pattern, in the 0.02-0.05 $\mu\text{m}$  and 0.1-1 $\mu\text{m}$ , respectively. 3) The PEG200 and PEG400 presented double peak too, in the range of 0.05-0.1 $\mu\text{m}$  and 0.1-1 $\mu\text{m}$ , respectively. 4) Large particle proportion increased when the number of hydroxy group increased from 1 to 3 in these routine alcohols. 5) Particle size diameters increased while number concentration decreased with higher ratio of glycerol in mixed liquid.

**Keywords:** electronic cigarette; liquids; aerosol; particle size distribution; propanediol; glycerol

**Citation:** WANG Shitai, JIN Yong, LI Ke, et al. Effects of alcoholic solvents on particle size distribution of e-cigarette aerosol [J]. Acta Tabacaria Sinica, 2017,23(6)

\*Corresponding author. Email: jiny1227@hngytobacco.com