

2004年中烟烟草化学学组年会暨学术研讨会

论文集

中国烟草学会工业专业委员会

顶空 - 气相色谱法

测定卷烟商标纸中的挥发性有机化合物 (VOCs)

谢焰 浦俊卿 孙文梁 张龙根 刘百战

上海烟草(集团)公司技术中心

摘要：包装材料的 VOCs 释放量日益引起关注，目前尚没有较为简便有效的分析方法。本项研究采用顶空—气相色谱法测定卷烟商标纸中挥发性有机化合物 (VOCs)，方法快速简便，重复性和回收率好。对目前国内市场上的部分知名卷烟品牌进行了分析，定量测定了 13 种挥发性有机化合物，并对目前卷烟商标纸 VOCs 的现状进行了讨论。

关键词：卷烟商标纸 挥发性有机化合物 (VOCs) 顶空—气相色谱法

一 前言

包装材料的 VOCs 释放量日益引起关注，烟草行业也在这方面投入了越来越多的研究力量。卷烟商标纸中的挥发性有机化合物主要来源于印刷工艺中产生的溶剂残留，在含量过高时会对卷烟的吸味会产生不良影响。因此，对卷烟商标纸中的挥发性有机化合物 (VOCs) 进行定量研究，无论是在技术进步上还是在品质控制方面都具有重要的现实意义。同时，也是把好卷烟辅材质量关，跟上卷烟产品“健康、环保”这一国际趋势的必然要求。国际上烟草大公司对纸张类卷烟辅料均有较严格的 VOCs 定量控制指标 [1][2]。国内其它烟草集团，如广州卷烟厂和玉溪卷烟厂等，也在不同程度上开展了这方面的工作。

在参考国内外的研究资料和控制指标的基础上，我们采用顶空 - 气相色谱法测定了卷烟商标纸中挥发性有机化合物。顶空分析法是通过分析样品基质上方的气体组分 (称作顶空) 来测定这些组分在样品中的含量。顶空分析最大的优点就是不需要对样品进行复杂的预处理，测定过程简便、快速、重复性好。在选择目标化合物时，重点考虑三点：1. 对健康危害大的化合物；2. 有不良气味的化合物；3. 在不同烟用辅材和不同印刷工艺中使用较广泛的化合物。

二 实验部分

1 仪器与试剂

标 样：苯、甲苯、乙苯、二甲苯、乙醇、异丙醇、丙酮、环己酮、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丙酯、丙二醇甲醚（均为分析纯）。

仪 器：美国安捷伦公司 7694 顶空仪；6890N/5973N GC/MS 气质联用仪；6890N 气相色谱仪（配 FID 检测器）。

样品瓶：20ml 专用顶空瓶。

剪刀及裁纸刀。

2 样品制备

样品取样区的选则，遵循准确、有代表性的原则，尽量选取颜色和印刷工艺比较复杂的部分。同一样品取样部位要一致，取样面积要相同。

2.1 硬盒包装纸

取一张硬盒包装纸，按印刷压痕准确剪取部分包装面（见附录一），面积为“11.0cm 5.5cm”，将所取样品卷成筒状（印刷面朝里），立即放入 20 毫升专用顶空瓶中，密封后待测。

2.2 软盒包装纸

取一张软盒包装纸，纵向对折，按折痕准确裁取一半（见附录二），面积为“15.5cm 5.2cm”，将所取样品卷成筒状（印刷面朝里），立即放入 20 毫升专用顶空瓶中，密封后待测。

2.3 条盒包装纸

取一张条盒包装纸，在包装正面按附录三图示准确裁取 11.0cm 5.5cm 大小的样品，将所取样品卷成筒状（印刷面朝里），立即放入 20 毫升专用顶空瓶中，密封后待测。

三 分析讨论

此处仅以双喜硬盒商标纸为例来进行讨论。

1 平衡 时间和 平衡 温度的选择

图 1 显示平衡温度为 80oC 下不同平衡时间实际样品中的 VOCs 响应情况。可以看出：不同平衡时间下（30min、45min、60min），VOCs 峰面积基本无差异，说明已达到两相平衡。由于设定的 GC 程序为 52min，有足够的时间提供给样品平衡，为确保各种样品的 VOC 均能达到充分平衡，选择平衡时间为 45min。

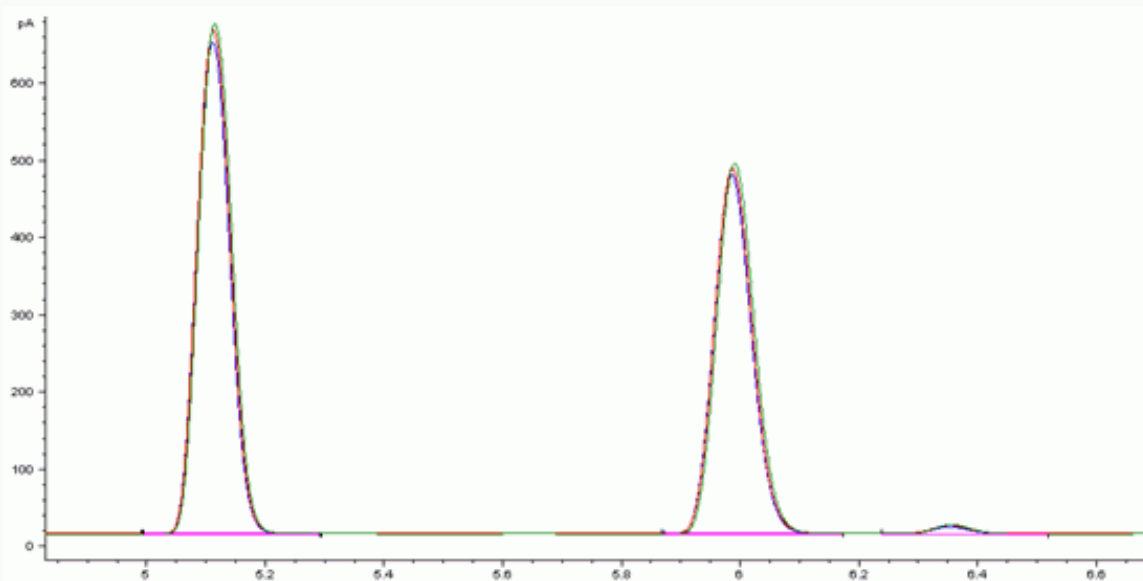


图 1 平衡温度 80°C 下不同平衡时间的 VOCs 色谱峰比较

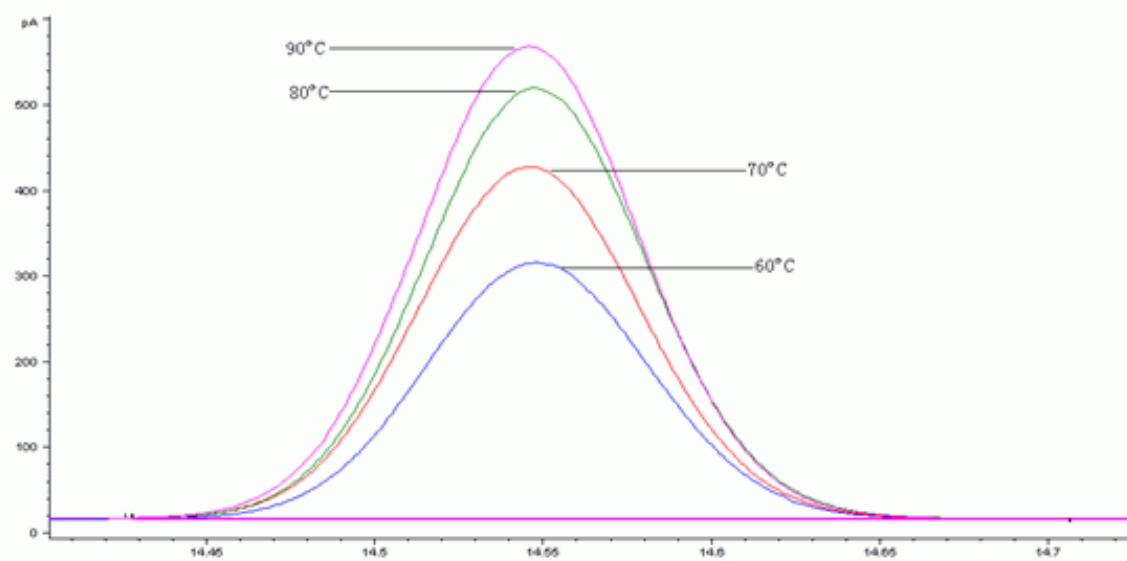


图 2 平衡时间 45min 下不同平衡温度的 VOCs 色谱峰比较

图 2 是相同平衡时间 (45min) 不同平衡温度下实际样品中的 VOCs 色谱图。结果表明,随着平衡温度的提高, VOCs 峰面积迅速增大,达到一定温度 (80oC 左右) 后再升高至 90oC , VOCs 峰面积的增速明显趋缓。考虑到本方法研究目的旨在检测常温下卷烟辅材中的挥发性有机化合物含量,同时兼顾样品 VOCs 充分挥发及提高方法灵敏度两方面的要求,选择平衡温度 80oC 。

2 标样定性分析

以硬盒商标白卡纸 (11.0cm × 5.5cm) 为样品基质,加入一定量的标准溶液,进行顶空—气质联用 (HS - GC/MS) 分析,摸索程序升温条件和确定目标化合物相对保留时间。同样方法 制样进行顶空—气相色谱 (HS - GC) 分析,对照在 GC/MS 上的出峰情况,确定目标化合物在 GC 上的保留时间,色谱图见图 3 ,标样的保留时间见表 1 。

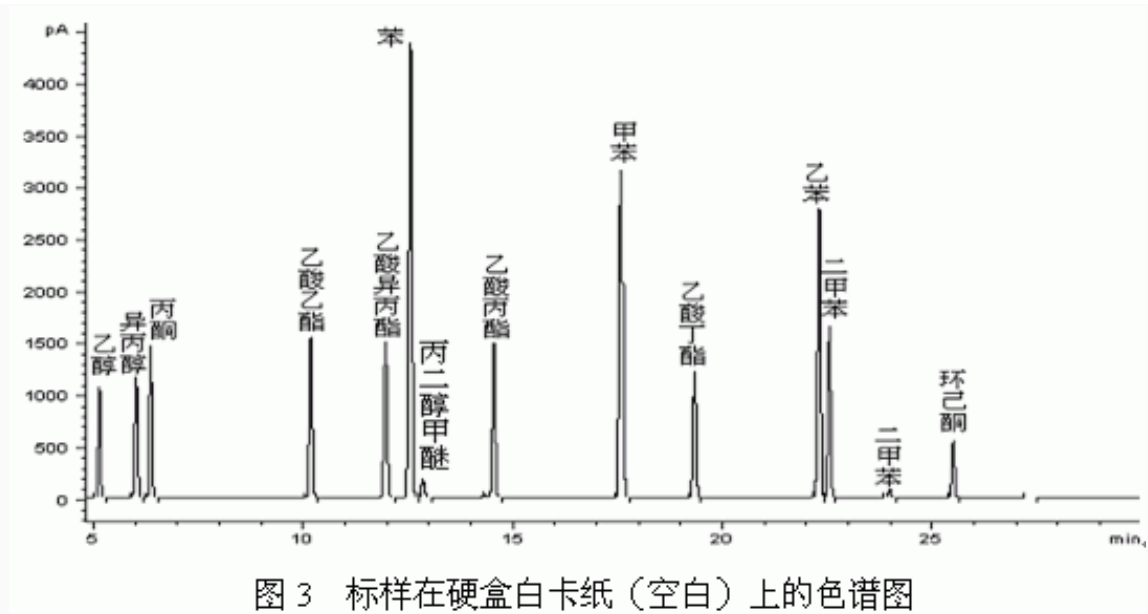


图 3 标样在硬盒白卡纸（空白）上的色谱图

3 工作曲线

以硬盒商标白卡纸 (11.0cm × 5.5cm) 为样品基质，分别加入 100 ml 各级标准溶液建立工作曲线，浓度范围约为 2-200mg/m²，每种标液重复检测 2 次。各标准物质线性相关系数良好（见表 1）。

表 1 标样在硬盒白卡纸基质上的保留时间、工作曲线和线性相关系数

化合物	保留时间 (min)	工作曲线	线性相关系数 R
乙醇	5.14	Response = 123.69 * Amt	0.9999
异丙醇	6.04	Response = 159.55* Amt	0.9999
丙酮	6.36	Response =211.96* Amt	0.9999
乙酸乙酯	10.19	Response = 185.18 *Amt	0.9999
乙酸异丙酯	12.04	Response = 222.80 *Amt	0.9999
苯	12.62	Response = 542.29* Amt	0.9999
丙二醇甲醚	12.90	Response = 22.52* Amt	0.9998
乙酸正丙酯	14.61	Response = 183.50* Amt	0.9999
甲苯	17.63	Response = 400.71* Amt	0.9999
乙酸正丁酯	19.35	Response = 141.22* Amt	0.9999
乙苯	22.34	Response = 343.58* Amt	0.9999
二甲苯	22.50 23.95	Response = 216.08* Amt	0.9999
环己酮	25.50	Response = 59.67* Amt	0.9999

4 重复性实验

按分析步骤，对双喜硬盒商标纸做 5 次平行实验。结果如表 2 所示：

表 2 双喜硬盒商标样品重复性测定结果 (n = 5)

化合物	样品 1 (mg/m ²)	样品 2 (mg/m ²)	样品 3 (mg/m ²)	样品 4 (mg/m ²)	样品 5 (mg/m ²)	平均值 (mg/m ²)	相对标准 偏差 (%)
乙醇	22.58	22.48	22.66	22.66	22.16	22.51	0.92
异丙醇	15.21	14.89	15.09	15.20	14.74	15.03	1.38
丙酮	0.60	0.59	0.60	0.59	0.59	0.59	0.93
乙酸乙酯	2.81	2.76	2.81	2.80	2.76	2.79	0.97
乙酸异丙酯	--	--	--	--	--	/	/
苯	--	--	--	--	--	/	/
丙二醇甲醚	6.78	6.33	6.35	6.35	6.19	6.40	3.47
乙酸正丙酯	15.17	14.94	15.21	15.25	14.83	15.08	1.21
甲苯	--	--	--	--	--	/	/
乙酸正丁酯	1.22	1.20	1.20	1.20	1.20	1.21	0.67
乙苯	--	--	--	--	--	/	/
二甲苯	--	--	--	--	--	/	/
环己酮	--	--	--	--	--	/	/
VOC 总量	64.37	63.19	63.91	64.06	62.47	63.60	1.20

注：-- 表示未检出，下同。

由表 2 可以看出，所有检测出的 VOCs 成分相对标准偏差均在 5 % 以下，表明该方法分析卷烟商标纸中的 VOCs 具有良好的重复性。

5 回收率

使用浓度约为 1×10^{-3} g/ml 的标准溶液，取 100 ml 加入已经制好的双喜硬盒商标样品中，按分析步骤测定，平行实验 5 次，回收率结果见表 3。

表 3 样品回收率

化合物	样品 1 (mg/m ²)	样品 2 (mg/m ²)	样品 3 (mg/m ²)	样品 4 (mg/m ²)	样品 5 (mg/m ²)	平均值 (mg/m ²)	相对标准 偏差 (%)	回收率 (%)
乙醇	26.39	26.02	25.92	26.13	25.76	26.04	0.91	86.27
异丙醇	21.63	21.33	21.23	21.48	20.62	21.26	1.82	101.64
丙酮	11.70	11.47	11.37	11.54	10.64	11.34	3.63	98.89
乙酸乙酯	16.51	16.14	16.47	16.28	14.86	16.05	4.25	97.47

乙酸异丙酯	15.66	15.35	15.68	15.51	14.06	15.25	4.45	97.46
苯	16.29	15.93	16.26	16.13	14.25	15.77	5.47	96.88
丙二醇甲醚	21.74	21.64	22.02	21.65	21.96	21.80	0.81	101.03
乙酸正丙酯	18.72	18.89	18.93	18.66	17.60	18.56	2.95	94.36
甲苯	15.26	15.42	15.40	15.20	14.13	15.08	3.58	95.27
乙酸正丁酯	16.54	16.39	16.41	16.12	15.82	16.26	1.77	96.27
乙苯	15.83	15.68	15.65	15.41	15.20	15.55	1.60	95.07
二甲苯	14.90	14.77	14.73	14.51	14.34	14.65	1.52	94.82
环己酮	17.36	17.21	17.26	17.37	17.81	17.40	1.37	95.75
VOC 总量	228.53	226.24	227.33	225.99	217.05	225.03	2.03	96.15

表 3 显示，有十二种目标化合物回收率高达 94 % 以上，唯一回收率稍低的乙醇也达到了 85 % 以上，因此可以认为该方法适宜分析卷烟商标纸中的 VOCs 成分。

四 应用检测

采用本方法对部分国产卷烟商标纸进行了 VOCs 检测，样品来源为印刷厂直接取样和市售卷烟采样两种，检测结果见表 4-6。方法运行 简便、准确、重复性好。

检测结果表明，目前国内正在使用的商标纸，无论是硬盒、软盒、条盒，绝大部分含有乙醇、异丙醇、丙酮、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、丙二醇甲醚、乙酸正丙酯、甲苯和乙酸正丁酯，部分商标纸还含有乙苯、二甲苯和环己酮。

从商标纸直接取样检测来看，多数硬盒商标纸中的 VOCs 总量较高，不同品牌之间 VOCs 含量差异悬殊，如硬盒 2 为 407.09 mg/m²，硬盒 1 为 226.43 mg/m²，也有一些品牌 VOCs 含量较低，如硬盒 11 只有 1.05 mg/m²。超过半数被测商标纸 VOCs 含量集中在 10 - 30 mg/m² 之间。同国际上比较，菲莫公司规定商标纸 VOCs 总量不得大于 30 mg/m²，从这一点来看，国内卷烟商标纸做得还不够好。

条盒商标纸的情况不如硬盒商标纸，检测数据表明所测 27 个品牌中仅有 10 个品牌（37 %）达到菲莫公司的控制要求。

市售卷烟商标纸采样检测，VOCs 量显著低于直接取样检测结果，这与市售卷烟出厂时间较长，挥发性有机化合物逐步释放有关。有两个市售品牌检出了少量毒性很高的苯，但在同一品牌近期直接取样检测中从未发现苯。现在多家烟草企业都开始注重环保油墨的推广使用，可以推测苯的消失是采用新的环保原料和印刷工艺的成果。

另外，绝大部分国产卷烟与国外产品相比，差距明显。8mg 万宝路硬盒中仅检出了乙醇，异丙醇和丙酮，总

量为 17.71 mg/m²；12mg 万宝路软包中仅检出了乙醇，丙酮和环己酮，总量为 2.14 mg/m²；8mg 七星硬盒和 12mg 七星硬盒中仅检出了乙醇，丙酮和乙酸正丁酯，总量分别为 2.44 和 1.60 mg/m²。在所有被测的市售国产卷烟中，商标纸 VOC 的总量最低的是硬盒 4 (2.92 mg/m²)；最高的是硬盒 1 (130.98 mg/m²)，且检出了甲苯、乙苯、二甲苯、乙酸丁酯等重点监控物质。硬盒 23 和硬盒 24 的 VOC 总量也很高，但未发现二甲苯、乙苯和乙酸丁酯。硬盒 25 仅检出乙醇，异丙醇和丙酮，总量为 16.14 mg/m²，是所有被测市售国产卷烟中 VOCs 检出种类最少的。其它国产卷烟的 VOCs 总量相差不大，VOCs 种类和含量各有差异。

五 结论

总的来看，被测国产卷烟商标纸中有机挥发性物质的总量仍太高，同国际先进水平比较仍有很大差距，特别是有些产品中甲苯和乙酸丁酯等易引起异味的物质含量偏高，环己酮等有害物质时有出现。随着国内外烟草行业对环保、健康等问题的日益重视，控制和降低卷烟商标纸中的 VOCs 含量已成为必然趋势。国内烟草企业应当采取各种措施推进卷烟商标纸无毒无味的进程，如采用无苯油墨、用乙酸丙酯代替乙酸丁酯作溶剂、加强辅材进货检验等等，待新的油墨配方和印刷工艺得到推广后，以上问题有望得到较好的解决，逐步达到国际质量控制要求。

参考文献

[1] “卷烟包装材料中挥发性有机化合物的残留限定”，菲利普 - 莫里斯公司

[2] “卷烟包装材料中挥发性有机化合物的残留限定”，英美烟草公司

表 4 直接取样卷烟商标纸 VOCs 检测结果 单位：(mg/m²)

样品名	乙醇	异丙醇	丙酮	乙酸乙酯	乙酸异丙酯	苯	丙二醇甲醚	乙酸正丙酯	甲苯	乙酸正丁酯	乙苯	二甲苯	环己酮	总量
硬盒 1	11.57	7.42	0.27	4.26	0.13	--	119.98	82.46	0.16	0.20	--	--	--	226.43
硬盒 2	2.71	4.38	0.27	0.35	0.41	--	384.49	8.64	0.89	4.98	--	--	--	407.09
硬盒 3	9.97	0.21	0.37	0.40	0.10	--	13.50	0.74	--	27.37	--	--	--	52.65
硬盒 4	3.44	0.29	0.30	--	2.02	--	1.55	0.25	--	1.20	--	--	0.59	9.63
硬盒 5	24.16	0.17	0.51	6.43	0.12	--	24.63	108.94	0.78	2.16	--	--	--	167.88
硬盒 6	62.40	1.24	0.82	16.63	0.69	--	14.81	27.85	--	0.39	--	--	--	124.82
硬盒 7	0.55	--	0.15	--	--	--	--	0.14	--	0.56	--	--	6.33	7.72
硬盒 8	3.93	3.05	0.42	0.23	0.30	--	--	0.93	--	4.96	--	--	3.58	17.39
硬盒 9	0.96	0.34	0.29	--	--	--	2.35	1.26	--	0.21	0.11	--	--	5.50
硬盒 10	13.03	6.44	0.19	1.77	--	--	10.40	30.91	--	0.50	--	--	--	63.23

硬盒 11	0.57	0.19	--	--	--	--	--	0.29	--	--	--	--	--	1.05
硬盒 12	3.40	4.90	0.11	1.46	0.13	--	1.26	2.89	0.05	15.28	--	--	--	29.48
硬盒 13	3.30	1.54	--	1.43	0.10	--	2.12	2.82	0.08	10.28	--	--	--	21.67
硬盒 14	3.30	1.72	--	1.39	0.16	--	2.70	3.48	0.06	13.06	--	--	--	25.87
硬盒 15	4.97	2.57	0.11	1.75	--	--	7.63	0.25	0.06	12.81	--	--	0.80	30.95
硬盒 16	3.66	1.89	--	1.33	0.16	--	7.81	0.54	0.09	9.89	--	--	--	25.37
硬盒 17	2.02	0.76	--	0.33	--	--	3.12	0.44	--	3.49	--	--	--	10.17
硬盒 18	2.57	1.12	0.12	1.29	--	--	4.41	0.20	0.05	7.02	--	--	--	16.80
硬盒 19	15.02	6.03	0.10	1.95	0.24	--	40.20	1.50	--	68.41	--	--	--	133.45
软盒 1	4.18	4.47	0.10	0.50	0.09	--	11.32	4.83	0.08	0.21	--	--	--	25.77
软盒 2	12.85	0.86	--	1.04	0.20	--	8.20	45.84	0.06	11.21	--	--	--	80.25
软盒 3	17.26	1.00	0.24	0.32	2.68	--	5.97	44.03	0.04	105.77	--	--	--	177.29
软盒 4	3.08	6.28	0.10	0.48	0.14	--	38.68	1.72	--	0.31	--	--	3.84	54.60
软盒 5	0.46	0.34	--	--	--	--	11.59	1.05	--	0.33	0.08	--	--	13.85

表 5 直接取样卷烟条盒 VOCs 检测结果 单位: (mg/m²)

样品名	乙醇	异丙醇	丙酮	乙酸乙酯	乙酸异丙酯	苯	丙二醇甲醚	乙酸正丙酯	甲苯	乙酸正丁酯	乙苯	二甲苯	环己酮	总量
条盒 1	13.24	1.75	0.3	3.6	--	--	88.21	63.49	0.18	0.79	--	--	--	171.56
条盒 2	3.015	5.84	0.24	0.455	0.435	--	402.05	24.955	1.12	17.22	--	--	--	455.33
条盒 3	1.11	0.26	0.15	--	--	--	10.28	0.34	--	0.15	--	--	--	12.28
条盒 4	11.75	19.13	0.32	2.89	2.36	--	21.19	101.25	3.03	120.58	--	0.17	--	282.64
条盒 5	26.21	0.95	0.26	1.76	0.31	--	25.29	15.44	--	0.41	--	--	--	70.61
条盒 6	52.15	51.88	0.44	32.07	--	--	44.72	51.73	0.30	1.72	0.19	0.16	0.61	235.93
条盒 7	5.745	4.12	0.145	0.155	0.395	--	2.64	0.69	0	13.63	--	--	--	27.52
条盒 8	41.25	47.45	0.37	18.27	0.17	--	13.57	1.02	0.06	76.67	0.08	0.46	--	199.35
条盒 9	4.62	4.28	0.18	0.84	0.10	--	107.17	22.42	0.05	--	--	--	--	139.66
条盒 10	9.54	6.80	0.18	0.59	--	--	21.62	13.85	0.07	0.44	--	--	--	53.08
条盒 11	1.51	2.51	0.16	--	0.17	--	1.51	0.31	--	1.85	--	--	31.60	39.59
条盒 12	0.54	0.48	--	--	0.21	--	1.66	0.16	--	0.46	--	--	6.39	9.88
条盒 13	23.43	0.46	0.39	0.79	0.17	--	--	27.67	0.08	13.38	--	--	--	66.35
条盒 14	27.61	10.07	0.18	4.49	--	--	66.23	9.65	0.08	0.40	0.30	--	--	118.99
条盒 15	1.02	0.68	0.17	0.25	--	--	--	0.83	--	--	--	--	--	2.94
条盒 16	3.24	2.05	--	1.58	0.18	--	10.32	0.30	0.10	7.73	--	--	--	25.49

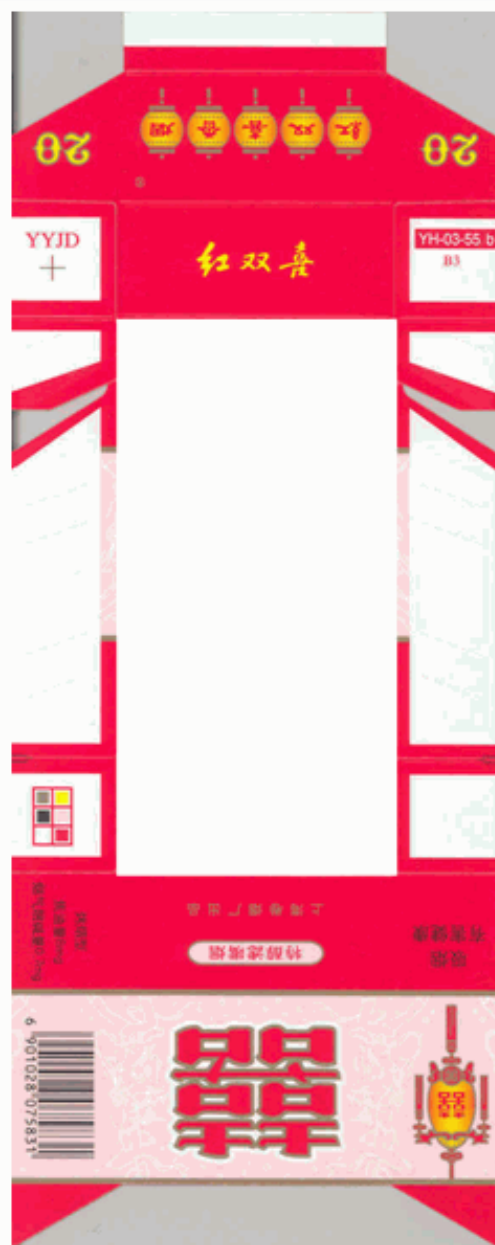
条盒17	2.61	2.19		0.89	0.19		24.94	0.58	0.18	24.97				56.54
条盒18	2.71	0.60		0.31	0.24		4.99	0.51	0.34	1.45				11.13
条盒19	3.41	1.35		1.25	0.33		3.20	0.25	1.23	5.10			0.92	17.02
条盒20	5.55	1.90	0.21	1.01	1.05		11.36	11.67	0.09	6.90				39.72
条盒21	2.80	1.79	0.17	1.10	0.61		10.22	0.36	0.07	20.54				37.64
条盒22	7.73	3.33	0.24	2.28	0.44		2.19	35.49	0.20	5.69	0.10	0.17	0.61	58.47
条盒23	2.20	0.59	0.14	0.22			3.20	0.45		1.50				8.31
条盒24	3.03	4.02		0.95	0.11		21.65	2.78		14.08				46.63
条盒25	2.24	1.44		1.15	0.16		8.05	0.64	0.10	6.87				20.65
条盒26	2.36	0.66		0.86				0.64	0.22	2.99				7.73
条盒27	5.62	5.48	0.10	1.10	0.09		36.75	1.80	0.05	42.44				93.43

表 6 市售卷烟商标纸 VOCs 检测结果 单位：(mg/m²)

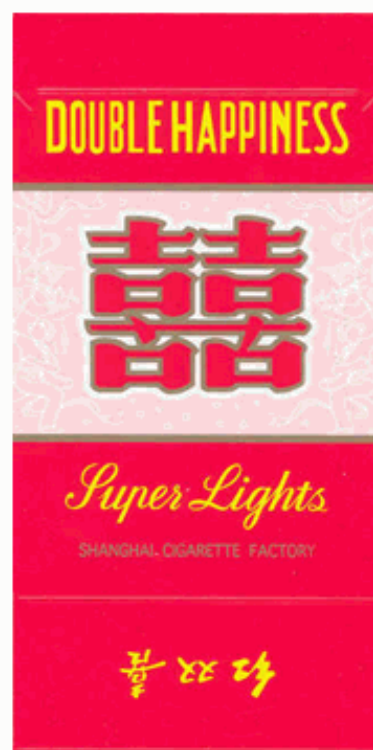
样品名	乙醇	异丙醇	丙酮	乙酸乙酯	乙酸异丙酯	苯	丙二醇甲醚	乙酸正丙酯	甲苯	乙酸正丁酯	乙苯	二甲苯	环己酮	总量
硬盒 1	23.62	0.33	0.45	0.86	0.36	--	102.08	0.96	1.91	0.36	0.08	--	--	130.98
硬盒 2	2.24	0.17	0.34	--	--	--	3.06	--	0.08	0.30	0.18	0.26	--	6.61
硬盒 3	16.17	0.21	0.24	0.26	0.37	--	--	--	0.40	2.25	--	--	--	19.87
硬盒 4	2.13	--	0.23	--	0.29	--	--	--	0.11	0.17	--	--	--	2.92
硬盒 6	12.61	5.32	0.63	0.45	1.71	--	1.44	0.14	0.13	8.28	--	--	--	30.70
硬盒 7	17.60	0.20	0.46	1.32	0.72	0.07	--	--	3.29	1.38	--	--	4.80	29.82
硬盒 8	10.05	--	0.23	--	--	--	--	--	0.23	--	--	--	1.91	12.41
硬盒 9	33.38	0.20	0.33	0.68	0.39	--	6.67	--	0.07	1.92	--	--	--	43.62
硬盒 10	12.43	0.18	0.14	0.13	0.34	--	9.31	--	--	3.69	0.53	--	--	26.74
硬盒 20	58.07	0.30	1.26	2.58	0.58	0.04	2.17	13.12	0.12	0.42	--	--	--	78.64
硬盒 21	23.24	0.14	3.84	--	0.13	--	1.78	1.55	4.17	0.89	--	--	8.24	43.98
硬盒 22	29.93	0.33	2.67	9.50	0.53	--	--	0.13	14.87	3.80	--	0.40	0.66	62.79
硬盒 23	52.34	--	13.04	3.89	--	--	16.31	8.93	--	--	--	--	--	94.50
硬盒 24	40.62	0.67	7.06	0.91	--	--	59.99	0.92	0.36	--	--	--	--	110.52
硬盒 25	15.85	0.19	0.11	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	16.14
软盒 1	4.81	0.74	0.17	0.15	--	--	1.34	0.52	--	--	--	--	--	7.71
软盒 6	10.26	--	3.12	0.21	--	--	5.12	0.52	--	--	--	--	--	19.22
软盒 7	14.34	0.22	0.31	1.29	0.97	--	3.06	0.36	--	1.56	--	--	--	22.09

软盒 8	18.97	0.20	4.27	1.41	--	--	3.26	--	0.15	4.52	--	--	2.01	34.77
8mg 万宝路 硬盒	7.16	0.24	10.32	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	17.71
12mg 万宝路 软盒	1.17	--	0.64	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.33	2.14
8mg 七星 硬盒	1.88	--	0.39	--	--	--	--	--	--	0.18	--	--	--	2.44
12mg 七星 硬盒	1.08	--	0.35	--	--	--	--	--	--	0.17	--	--	--	1.60

附录一 . 卷烟硬盒商标纸取样示意图



检测取样区



附录二 . 卷烟软盒商标纸取样示意图




附录三 . 卷烟条盒取样示意图

检测取样区



广州尚准仪器有限公司



地址：广州市中山大道 268 号天河广场天德阁 21E 邮编：510660

电话：+86-20-82300978 82010302 82327806 传真：020-82309685

网址：www.szyqp.com

E-mail：szyqp@szyqp.com