



功能添加剂降低烟气中CO和其它有害物质的研究

杨叶昆, 徐兰兰, 王保兴, 杨伟祖, 衣志民

(云南瑞升科技有限公司, 昆明市高新技术开发区科医路41号 650106)

摘要: 本文经过反复的实验研究, 筛选到能选择性降低卷烟烟气CO含量的功能添加剂RC。添加剂RC对不同卷烟烟气中的一氧化碳都有显著的降低效果, 降低率达10-20%。主流烟气中CO降低量与加入的添加剂RC的用量成正比, 可以根据添加量来调控一氧化碳的降低幅度。该添加剂对卷烟烟气中其他主要有害物质: 焦油、TSNAs、PAHs、氮氧化物也有一定的降低作用, 其中焦油量降低6.18%; NNN, NNK, NAT+NAB的降幅分别为22.75%, 17.60%, 3.86%, TSNAs总量降低11.13%; B(a)P降低14.93%; 氮氧化物总量降低19.05%。卷烟感官评吸结果表明, 添加剂RC可保持卷烟原有风格不变, 可丰富烟香, 柔和烟气, 减少刺激, 对卷烟抽吸品质有一定的改善和提高。

关键词: 降焦减害; 主流烟气; 一氧化碳; 有害成分; 功能添加剂

Study on Reduction of CO and the hazardous substance in mainstream smoke
with a special additive

YANG Ye-Kun, XU Lan-lan, Wang Bao-Xing, Yang Wei-Zu, Yi Zhi-Min
Yunnan Reascend science and technology Co., LTD, Kunming 650106, China

Abstract: With many tests, a special additive (RC) which could selectively reduce the hazardous substances in mainstream smoke was selected and prepared. The RC was applied to tobacco and cigarettes, and then the main smoke components were analyzed and the sensory quality of cigarette was evaluated. The result demonstrated that RC could selectively reduce the content of CO in the mainstream smoke. The reduction rate was 10-20%. It also can reduce other main hazardous substances. The reduction rate of TPM, NNN, NNK, NAT+NAB, total TSNAs, nitrogen oxides and B(a)P induced by RC were 6.18%, 22.75%, 17.60%, 3.86%, 11.13%, 19.05% and 14.93%, respectively. The sensory test results showed the RC could keep the cigarette aroma character and constant fullness, and the smoke became smoother and less irritative.

Key words: Reduction of tar and hazards; mainstream smoke; CO; the hazardous substance

近几年来, 由于受世界卫生组织及反吸烟运动的影响, 同时, 消费者对自身的健康也更加关注, 国际卷烟消费市场也发生了一些变化。为了降低烟草制品对消费者的危害, 国际烟草界对包括烟叶生产、卷烟生产工艺和降焦减害技术等在内的许多领域加大了研究力度, 国际卷烟市场也出现加速向更低焦油、低烟碱等有害成分的卷烟发展的趋势。欧盟已明确规定2004年其市售卷烟产品必须达到“焦油10mg/支, 烟碱1mg/支, CO10mg/支”的要求。

国内, 烟草行业面临着世界卫生组织(WHO)和世贸组织(WTO)以及未来的《控烟框架条约》的多重压力, 形势十分严峻。全面降低卷烟烟气的焦油量和有害成分是烟草行业的一项非常重要的工作, 事关烟草行业的前途和发展。

一氧化碳(CO)作为烟气有害物质之一, 含量最大, 对人体的危害也非常大。一经吸入, 即与氧气争夺同血红蛋白结合, 一旦形成碳氧血红蛋白就不易分离, 从而使血液的正常携带氧的功能发生障碍, 造成机体缺氧, 导致缺氧血症, 因而使组织细胞缺氧。

然而一氧化碳是小分子气体, 存在于烟气的气相部分, 普通方法很难将其捕获和消除, 所以研究选择性降低卷烟烟气中的CO新技术, 具有十分重要的现实意义。

目前, 国内外通过研制卷烟添加剂、分子筛、纳米贵金属^[1]催化氧化等方法降低卷烟烟气中CO的研究很多, 但大多以专利形式加以保护。有的专利采用生物技术或生物材料来降低烟气中一氧化碳, 如美

国专利US 5,909,736 (1999) [2], US 4,414,988 (1983) [3]报道,采用含血红蛋白的生物滤嘴可以有效去除卷烟烟气中有害成分,包括NO、自由基、CO、醛类等物质。中国专利^[4]CN 99,115,651公开了一种由与生物酶结构相似的金属卟啉为主要原料制成的烟草生物降焦剂,可降低B(a)P, CO, NO含量。菲·莫公司^[5]的研究人员在使用纳米材料降低一氧化碳取得了一定进展。他们把纳米级的三氧化二铁作为催化剂添加到烟丝中,催化烟丝的裂解过程,降低其裂解温度,从而降低一氧化碳的释放。日本烟草公司的专利使用负载在活性炭和膨润土混合物上的Pd-MnO₂、Pd-CU催化剂,以及以γ-Al₂O₃、活性炭、分子筛为载体的Pd-CU-V催化剂,上述专利均宣称可有效降低卷烟主流烟气中的CO。中国科学院兰州化学物理研究所^[6]和郑州烟草研究院利用多相催化一氧化碳可以在常温下被催化氧化为二氧化碳的原理,首次研制出了适合于烟草工业应用的纳米贵金属催化材料和二元纳米催化材料复合滤棒,取得了突破性成果。但迄今为止,这些技术在实际的卷烟产品中的应用效果不明显,绝大部分的降害技术仍然停留在实验室阶段。

我们在前人相关研究工作的基础上,根据烟气中一氧化碳产生的机理,通过大量的实验,对不同的添加剂进行筛选,将性能较好的添加剂应用于卷烟烟丝或卷烟的辅料中,试制卷烟样品,测定主流烟气中CO量,并进行评吸和优化,最终研制开发出理想的卷烟添加剂RC,可选择性降低卷烟主流烟气中CO量,并能降低卷烟烟气中其他主要有害物质。

1 实验与方法

1.1 功能添加剂的筛选

筛选大量的添加剂,按2%的比例加入加料丝中,经过贮丝、烘丝、卷制成卷烟样品,进行烟气分析和感官质量评吸。

1.2 卷烟样品的处理及制备

将0.5-3%的添加剂RC应用到卷烟中,把烟丝放到100℃烘箱中烘干至烟丝水分达12%左右,然后卷制成卷烟样品,同时卷制对照卷烟,备用。

添加剂RC在某品牌卷烟的中式放样,把RC在卷烟加料时溶于料液,一起喷洒到烟叶上,按正常工艺生产,卷制出卷烟样品。

1.3 卷烟烟气常规分析

利用Borgwaldt 20孔旋转式吸烟机(KC. Automation, Inc., Richmond, VA.),采用GB/T5606.5-1996, YC/T29~30-1996, YC/T156~157-2001标准,由云南省烟草质量监督检测站检测卷烟烟气的总颗粒物、焦油、水分、烟碱、CO、抽吸口数等指标。

1.4 卷烟样品的感官质量评吸

按《GB/T16447-1996烟草及烟草制品 调节与测试的大气环境》调节卷烟样品含水率,由公司评吸小组按《GB5606.4-1996卷烟 感官技术要求》的规定进行评吸。

1.5 卷烟烟气中PAHs的分析

按照本课题组已建立的GC/MS-SIM法测定卷烟烟气中稠环芳烃含量

1.6 卷烟烟气中TSNAs的分析

用气相色谱/热能分析仪测定卷烟主流烟气中的TSNAs。

1.7 卷烟烟气中氮氧化物的分析

实验采用Saltzman法测定卷烟主流烟气中氮氧化物。用酸性高锰酸钾溶液作为氧化剂,氧化烟气中的一氧化氮为二氧化氮,以“对氨基苯磺酸—冰醋酸—盐酸萘乙二胺”为吸收液吸收二氧化氮。显色溶液在540nm波长处有最大吸收,故在540nm波长处测定吸光度。

2 结果与讨论

2.1 功能添加剂的筛选

实验选取某品牌加料丝为原料,分别把不同添加剂加入加料丝中,经过贮丝、烘丝、卷制成卷烟样品,进行烟气分析和感官质量评吸,来筛选最佳功能添加剂。

添加剂主要包括碱金属的磷酸盐、碳酸盐、硫酸盐和有机酸盐,以及过渡金属氧化物等化合物中的一种或几种混合组成。经过反复试验,确定了功能添加剂RC的配方。该产品为白色粉末,易溶于水中,可以在卷烟加料时溶于料液,一起喷洒到烟叶上。

卷烟烟气中的一氧化碳主要来源三个途径^[7],大约有30%的CO是通过烟草组分热分解产生,大约有36%的CO是通过烟草燃烧产生,至少有23%的CO是通过CO₂与碳还原反应生成的。烟草热裂解产生一氧化碳,在180℃时发生,于1050℃结束,反应主要是由化学动力学控制。烟草燃烧产生一氧化碳反应主要由氧气扩散系数K_a以及界面反应系数K_b控制。CO₂与碳还原反应生成一氧化碳大约在390℃以上发生。所

以，除了卷烟的组成外，温度和氧气的浓度是影响一氧化碳和二氧化碳形成的两个重要因素。

由上述分析知道，随着卷烟燃烧的峰值温度的升高，加快了生成一氧化碳的反应速度，一氧化碳的释放量几乎呈线性增大。所以，降低卷烟燃烧的峰值温度就能降低一氧化碳的释放量。钾盐和钠盐能够降低卷烟燃烧时的峰值温度，从而减慢了生成一氧化碳的反应速度，有效地降低一氧化碳的释放量。另外，在卷烟燃烧的过程中，添加剂还作为一种氧化剂把一氧化碳氧化为二氧化碳，或者作为催化剂使一氧化碳催化氧化为二氧化碳。针对卷烟烟气CO产生的不同途径，添加剂发挥不同作用。通过不同机理的综合作用，最终降低卷烟烟气的一氧化碳。

2.2 添加剂RC对不同卷烟烟气CO的影响

为了进一步确认添加剂RC的效果，分别对不同的卷烟进行了应用实验。表1列出RC添加到不同卷烟烟丝制得的样品卷烟的烟气检测分析结果。从表中可以看出，对不同的卷烟烟丝，RC降低烟气一氧化碳的效果都很显著。样品卷烟同对照样相比，烟气中CO含量下降1.6mg/支--2.9mg/支，下降百分比为11.28—18.19%。据此可知，添加剂RC用于降低烟气CO的效果很好。

表1 卷烟主流烟气检测结果

品牌	样品描述	总粒相物(mg)	水分	烟碱量(mg)	焦油量(mg)	抽吸口数	一氧化碳(mg)	降低率(%)
A	对照	21.46				10.2	16	
	RC 2.5%	20.04				10.6	13.1	18.1%
B	对照	20.74	2.4	1.8	16.5	10.1	14.4	
	RC 2.5%	18.54	2.6	1.6	14.3	10.6	11.9	17.4%
C	对照	16.98	2.5	1.2	13.3	9.5	13.3	
	RC 2.5%	16.86	2.4	1.2	13.3	10.0	11.8	11.3%
D	对照	19.15	2.1	1.6	15.4	9.6	14.5	
	RC 2.5%	18.26	2.0	1.6	14.7	10.5	12.4	14.5%

2.3 添加剂RC不同用量对卷烟烟气一氧化碳量的影响

为了研究不同添加量对降低卷烟烟气CO的作用，从而确定RC的最佳添加量。分别添加0，0.5，1.5，2.5，3%的添加剂RC到加料丝中，经过贮丝、烘丝、卷制成卷烟样品，进行了卷烟烟气分析，样品检测结果见表2。

图1、2显示RC不同添加量对烟气CO的影响，对图2的曲线进行线性回归分析，得回归方程，相关系数为0.9657。结果表明，烟气中CO的降低率和RC添加量成正比，可以根据添加量来调控烟气CO的降低幅度。

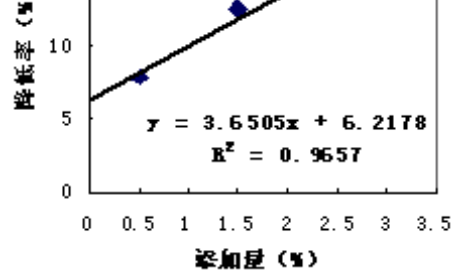
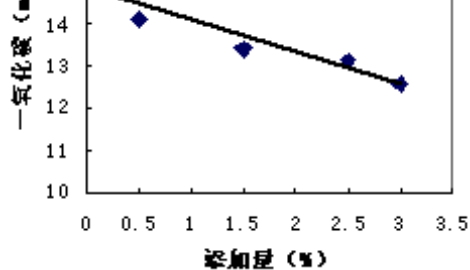
由表2可知，随着添加剂RC用量的增加，卷烟总粒相物呈降低趋势，降低幅度为5.1—11.1%，说明添加剂对降低卷烟焦油也有一定的作用。

表2 不同RC添加量对卷烟烟气CO含量的影响

样品名称	添加量(%)	总粒相物(mg)	TPM降低率(%)	一氧化碳(mg)	降低幅度(mg)	降低率(%)
RC-G0	0	21.74	--	15.3	--	--
RC-G1	0.5	20.64	5.1	14.1	1.2	7.8
RC-G2	1.5	20.53	5.6	13.4	1.9	12.42
RC-G3	2.5	19.89	8.5	13.1	2.2	14.38
RC-G4	3.0	19.33	11.1	12.6	2.7	17.65

图1 添加剂RC不同用量对一氧化碳量的影响

图2 添加剂RC不同用量和CO降低率的关系



2.4 添加剂RC在卷烟生产中的应用

2.4.1 试制样品烟的烟气分析

我们选用添加剂RC添加到某牌号烟丝中，进行中式放样生产，所制卷烟样品进行烟气检测分析，结果如表3。

表3 卷烟烟气检测分析结果

样品编号	描述	TPM (mg)	TPM降低率	CO (mg)	CO降低幅度(mg)	CO降低率	口数/支
ZY	对照	16.68		16.55			8.53
PA	PA	15.65	6.18%	14.65	1.9	11.48%	8.37

表3中的结果表明，使用添加剂RC对卷烟烟气中CO的降幅效果比较稳定。与对照样品相比，烟气CO降低1.9mg，降低率为11.48%。取得了比较满意的结果。

2.4.2 添加剂RC对卷烟烟气中主要有害成分的影响

为了评价添加剂RC是否具有降低烟气中其他有害成分的效果，把添加了RC的样品卷烟进行烟气有害物质PAHs、烟草特有亚硝胺TSNAs、氮氧化物等有害物质的检测，检测结果见表4、5、6。

表4 烟气中3种PAHs的检测结果 (ng/支)

样品	样品描述	苯并(a)芘	苯并(a)蒽	? (Chrysene)
ZY	对照样品	13.33	22.20	31.68
PA	添加RC	11.34	19.58	27.52
降低率		14.93%	11.80%	13.13%

表5 烟气有害物质 TSNAs 的检测结果 (ng/支)

样品	样品描述	NNN	NAT+NAB	NNK	TSNAs 总量
ZY	对照样品	3.78	12.42	7.16	23.36
PA	添加RC	2.92	11.94	5.90	20.76
降低率		22.75%	3.86%	17.60%	11.13%

表6 卷烟烟气氮氧化物的检测结果

样品	样品描述	吸光度	NO 含量 (μg/支)	吸光度	NO ₂ 含量 (μg/支)	氮氧化物总含量 (μg/支)
ZY	对照样	0.303	39.91	0.171	0.83	40.76
PA	添加RC	0.248	32.22	0.149	0.76	32.98
降低率			19.27%		15.66%	19.05%

从表4-6中数据可知,该添加剂对烟气中其他主要有害成分都有广泛的降低效果,尤其对TSNAs和氮氧化物有显著的降低作用。该添加剂RC加入烟丝中可降低苯并(a)芘14.93%,苯并(a)蒽11.80%,13.13%;NNN22.75%,NNK17.60%,NAT+NAB 3.86%,TSNAs总量11.13%;NO19.27%,NO215.66%,氮氧化物总量19.05%。添加剂RC降低了烟气中的主要有害成分,大大提高了卷烟吸食的安全性。

2.4.3 试制样烟的感官评吸结果

对试制的两种样品ZY、PA,进行评吸。各项得分情况见表6。

表6 卷烟感官评吸表

编号	描述	光泽	香气	谐调	杂气	刺激性	余味	合计
PA	添加RC	6	32.4	5.3	14.6	14.4	16.8	89.5
ZY	对照	6	32.2	5.4	14.8	14.2	16.4	89.0

综合评价:添加剂RC可使卷烟保持原有风格不变,并对吸味品质有一定的改善和提高。特别是TU样品对丰富烟香,柔和烟气,减少刺激等方面有一定的作用。

3 结论

1、RC系列添加剂对选择性降低卷烟烟气CO的效果非常显著,降低率达10—20%,且重复性和稳定性较好。烟气CO降低量与加入的添加剂RC的量成正比,可以根据添加量来调控一氧化碳的降低幅度。

2、RC系列添加剂对烟气焦油量和烟气有害物TSNAs,PAHs,氮氧化物都有明显的降低作用。

3、添加剂RC可使卷烟保持原有风格不变,柔和烟气,减少刺激,可以改善卷烟的抽吸品质,且成本较低,易于使用,是一种较理想的卷烟添加剂。

参考文献

- [1]Ping Li, Chesterfield, Mohammad Hajaligol. Oxidant/catalyst nanoparticles to reduce tobacco smoke constituents such as carbon monoxide [p]. US patent: 20030131859A1, 2003, 07, 17.
- [2]Stavidis Ioannis Stavidis. Removal of noxious oxidants and carcinogenic volatile nitrosocopounds from cigarette smoke using biological substances [P]. US patent: 5909736, 1999, 06, 08.
- [3]YAGI MICHIKO. Tobacco smoke filter[P]. US patent: 4414988, 1983, 11, 15.
- [4]郭灿城. 烟草生物降焦剂[P]. CN 99, 115, 651. 1999, 11, 23.
- [5]Elliott David J, Kolts John H. Catalyst composition for the oxidation of carbon monoxide[p]. US patent 4956330, 1990, 09, 11.
- [6]吕功煊, 聂聪, 赵明月等. 应用含纳米贵金属催化材料降低卷烟烟气中CO技术研究. 中国烟草学报, 2003, 9, 18-27.
- [7]Baker, R.R. A review of pyrolysis studies to unravel reaction steps in burning tobacco. J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1987, 11, 555-73.

【打印】 【关闭】