

烟草中外加添加剂转移研究综述

贾智若# 刘志华 董学畅 缪明明 李斌

(云南烟草科学研究院, 昆明 650106)

摘要 : 本文在全面回顾有关烟丝的物理化学性质以及燃烧烟支中烟气形成机理的相关文献基础上, 介绍了自 20 世纪 60 年代以来关于卷烟中挥发性添加剂向主流烟气转移的研究进展情况, 并从三个方面对提高挥发性添加剂转移率的方法进行简要评述与分析。

关键词 : 挥发性添加剂 主流烟气 转移率

引言

在卷烟生产中, 为了各种需要, 或多或少会加入一些添加剂, 其中主要是加香加料。由于目前的降焦技术仍无法有效地选择性除去那些有害成分, 因此在降焦的同时还可能导致大量烟气致香物质相应减少, 结果影响卷烟的香吃味 [1]。持续降焦趋势产生了一个问题, 即在浓香型卷烟的设计中, 至少需要大约 9mg 的粒相物 (焦油) 来传递所需要的香料和烟碱。早期的薄荷卷烟 “焦油” 递送量较高, 薄荷醇向主流烟气的转移效率也相当高, 在主流烟气和滤嘴和 / 或烟蒂中的分布大于其添加量的 50 %; 但是随着卷烟 “焦油” 量的降低, 薄荷醇转移率也随之降低, 现代低焦油卷烟中仅有大约 10 % (或更少) 的薄荷醇进入主流烟气 [2]。

为了开发满足消费者需要的低焦油产品, 卷烟生产厂家越来越依靠外加添加剂。要保持产品适当的香吃味, 就需要更好地了解烟草中致香成分向主流烟气的转移。本文拟从烟气化学角度讨论烟草中致香成分向主流烟气的转移、损失和可能的补偿措施。

1. 外加添加剂的转移

烟草中绝大部分致香成分, 无论是外加还是烟草燃烧后产生的, 大多数是高挥发性的组分。它们的转移由于本身物理化学性质和卷烟燃烧状态的影响, 会受到不同程度的影响。

以甘油为例 [3, 4] (图 1), 在卷烟中有将近 2/3 的甘油以降解的或不变的形式, 通过扩散作用进入侧流烟气中; 而进入主流烟气的甘油中又大约有 2/3 通过燃烧、热解等方式分解; 这意味着最后仅有不到 10% 的甘油转移到主流烟气中。

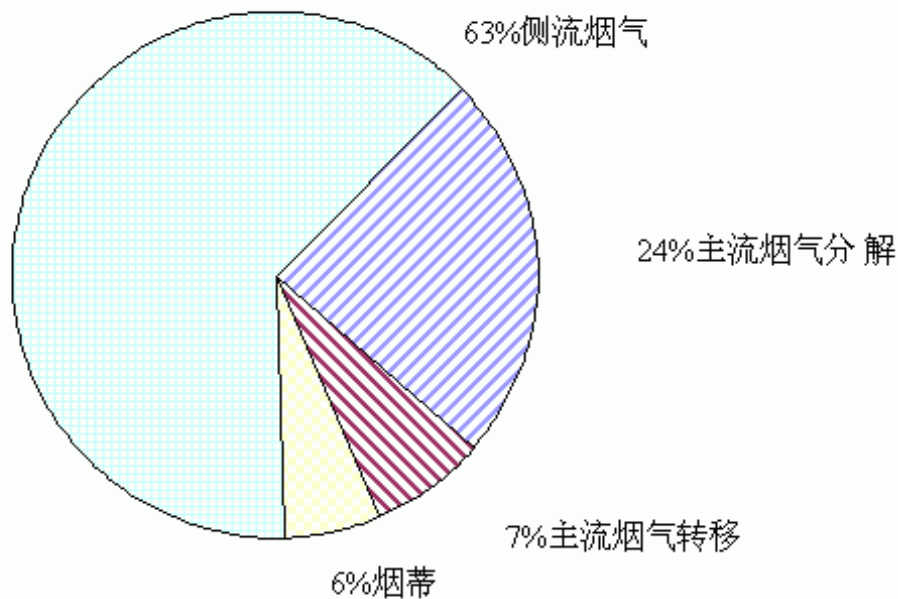


图1C¹⁴标记的甘油在1R1标准烟中的转移率

有人曾试图通过增加卷烟中甘油的绝对量来增加 TPM 中甘油的浓度，但结果表明虽然 TPM 中甘油的浓度得到了相应的增加，但是它的降解产物，包括那些多余的生物活性成分即有害成分也会同比增加 [5]。所以只能通过提高转移率的方式来实现挥发性添加剂到主流烟气的有效转移。

为了有效地提高挥发性添加剂的转移率，烟草工作者对各种各样卷烟燃烧中的化学、物理、以及热力学等方面的问题进行了分析研究 [6]，目前已经初步建立了一些可用于描述其基本机理的某些特殊方面的数学模型 [7-11]。这些研究成果有助于人们进一步认识和了解卷烟气溶胶的形成、转移机理。

结合这些理论知识，人们对影响挥发性添加剂向主流烟气转移的因素进行了广泛地分析研究，找出了造成挥发性添加剂转移率降低的损失来源，并提出了一些可用于提高挥发性添加剂转移率的方法。

2. 外加添加剂的损失及可能的减少损失措施

2.1 侧流损失

从上述甘油的分析结果可知，大约有 2/3 的已耗甘油转移到侧流烟气中。分析引起这些侧流损失的来源，主要有两个：

(1). 在阴燃期间，燃烧的烟支中被消耗的烟丝主要位于中心区域 [6]。但是在抽吸期间，位于中心区域的挥发性化合物却因该区域通风性能不好而不能被有效携带进入主流，相反它们会发生热分解，分解后的产物则进入侧流烟气中 [12, 13]。

(2). 位于燃烧卷烟的热解蒸馏区的挥发性成分在卷烟抽吸时会产生高蒸气压，并沿盘纸形成一个大的浓度梯度，这使得挥发性化合物通过盘纸扩散进入侧流烟气 [14, 15]。实际上所有侧流中发现的完整挥发物都是以这种方式逃逸的。

以下几种方法可用来减少侧流损失、提高挥发性添加剂的转移率：

(1) 改变烟支设计

首先，从盘纸应用角度来讲，可通过使用透气性更小的卷烟盘纸来减少化合物到侧流的扩散。例如 Ecusta 公司最先采用在原有盘纸上添加含碳的内层盘纸（即双层包装卷烟），后来又采用单层的比普通盘纸稍

厚一点的盘纸。实践证明此方法能有效地减少化合物到侧流的扩散，只是在抽吸之后会形成很多灰份；另外使用高柠檬酸盐低侧流盘纸，利用其某些特有的性质和影响也可以减少化合物向侧流的扩散；也有人建议在盘纸中掺入比表面积大的无机矿物质填料，可以大大减少可见的侧流烟气 [16]。

另外合理改变烟支长度、烟支圆周、滤嘴通风度等结构参数也显示可能提高挥发物的转移率。

（2）改变添加部位

有研究表明，选择合适的部位局部添加挥发性化合物可提高添加剂向主流烟气的转移 [17]。例如可将添加剂直接加到滤嘴中，这样即便是在低焦油转移的情况下，挥发性添加剂也可由滤嘴直接被洗脱进入烟气的溶胶中，得到相对较高的转移率。

又如在向卷烟添加挥发性添加剂时，可考虑增加外围烟丝中挥发性添加剂的浓度，减少卷烟中心区域（例如在烟支中心直径大约 4 毫米）烟丝中挥发性添加剂的浓度，但这种设计没有考虑抽吸的卷烟中化合物重新分布的情况 [18]。

（3）改变抽吸参数

提高抽吸期间烟草的燃烧消耗数量（相对于阴燃期消耗的烟草而言）即增加抽吸量，减少抽间隔也显示能提高挥发性添加剂的转移率 [17]。

（4）挥发性物质性质之间可能存在的关联会为选择挥发性添加剂提供一个参考，而这些选择的挥发性添加剂可应用于减少卷烟中致香物质侧流损失的设计中 [17]。

2.2 热解损失

挥发物的第二大损失是以热解的形式进入到主流烟气 [19, 20]。当化合物在其临界分解温度下长时间加热时，就会相应地发生热解。

热分解损失来源主要有两个：

(1). 如果一个化合物在烟支的燃烧区时不能从烟草完全被转移，则下一口抽吸时，化合物中未转移的部分在接近热解蒸馏区时会很快地发生热解。

(2). 如果燃烧区很短，则燃烧区和其后向邻的热解蒸馏区之间的浓度梯度就会加大。由于这一浓度梯度会引起化合物从它的热解蒸馏区往回扩散到燃烧区，结果导致蒸汽发生热解 [6] 发生损失。

以下几种方法可用来减少热解损失、提高挥发性添加剂的转移率：

(1). 在抽吸卷烟的过程中，测得温度变化为 $100\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{秒}$ ，如果化合物的蒸发速率与温度的快速变化能处于平衡，那么由热解造成的损失会降到最低。然而在现实中气流和烟草并没有处于热平衡，另外大量的填料颗粒（如烟丝）会掩盖其所包含的化合物。因此可以想办法通过优化化合物蒸发中的动力学来提高挥发性物质的转移率。

在三相体系中（如气体、烟草或载体和挥发物），可以通过增大载体的表面积以使可蒸馏的化合物充分暴露，以及通过优化载体材料导热性来提高蒸发速率。有效的蒸发焓受到载体中化合物亲和势和可能引起共蒸发的化合物的混合度的影响。选择的载体颗粒应该具有大的、非反应性的表面而且具有高的导热率 [21]。

(2). 化合物的转移区间从燃烧区域延伸到烟草温度接近化合物沸点的那个点。当离盘纸燃烧线的距离增加

时温度梯度逐渐减小，因此化合物的沸点越低，它的转移区间会较长，转移率也越高 [22]。

2.3 其它挥发性物质的竞争

相对于气流所携带的颗粒来说，热解蒸馏区产生的气溶胶能容纳较多的颗粒，那些超过了气溶胶传送能力的颗粒将由于凝结和过滤作用而很快被除去。由于化合物沸点不同，其冷凝顺序也不同，所以竞争转移的结果会导致沸点较高化合物的转移率降低 [22-24]。

减少这种竞争损失、提高挥发性添加剂的转移率的方法有：

(1). 挥发性添加剂选择：首先应该选择沸点在 150 ~ 300 °C，具有高的热稳定性和低的蒸发焓的液体化合物做挥发性添加剂；其次化合物及其降解和热解产物应该是毒理学上可接受的 [21]。

(2). 尽可能地减少卷烟中其他低沸点挥发性物质的浓度，尤其是最显著的低沸点化合物——水的含量，这样可以减小其他低沸点、易挥发性化合物对气溶胶载运能力的竞争力。

(3). 由于几种具有相似沸点（意味着具有相似的蒸发焓）、可蒸馏化合物的混合物会和单一化合物发生类似地转移，因此，如果对其它方面也有利的话（如香味），可以采用几种添加剂的混合。

3. 结论

烟草中挥发性组分向主流烟气的转移的减少主要受三种因素的影响：扩散进入侧流、热解成其他成分、小分子间竞争转移。提高添加剂或烟草组分向主流烟气的转移率主要可以通过以下途径达到：

(1). 优化化合物的蒸发动力学来提高挥发性物质的转移率；

(2). 降低其它挥发性化合物的浓度（尤其是那些沸点较低的化合物）；

(3). 通过减少化合物向侧流烟气的扩散。

参考文献

[1] Rodgman, A. Design of low tar cigarettes. Symposium of the 38 th Tobacco Chemists' Research Conference, Nov 5-8, 1984 , Atlanta , Georgia .

[2] Fred, W.B. Effects of some cigarette construction parameters on menthol migration and transfer. *Rec. Adv. Tob. Sci.* **1993** , 19, 155-202.

[3] Jenkins,R.W.,Chavies,M.K.,Bass,R.T.,Osdene,T.S.,Cigarette smoke formation studies,VI. The carbon contribution to total smoke from each individual component in the 1R1-type cigarette, *Beitr, Tabakforsch.Int.* **1980** ,10 : 145-148

[4] Liu, C. Glycerol Transfer in Cigarette Mainstream Smoke. *Beitr, Tabakforsch. Int.* **2004** , 21(2),111-116.

[5] Kroller,E., Ergebnis von Schwelversuchen an zusatzstoffen zu Tabakwaren, *Dtsch. Lebensum .Rundsch* . **1965** , 1, 16-17.

[6] Baker, R. R. Smoke Chemistry. In: *Tobacco: Production, Chemistry and Technology* , (eds D.Layten Davis and Mark T. Nielsen). pp411, Blackwell Science, Osney Mead, Oxford , **1999** .

[7] Sandusky , H.W. A computer-simulated cigarette model for use in the development of less hazard. Ph.D.Thesis Princeton University , Princeton , New Jersey , **1976** .

[8] Summerfield,M., Ohlemiller,T.J., Sadusky,H.W., A thermophysical mathematical model of steady-draw smoking and predictions of overall cigarette behavior. *Combust. Flame*, **1978** , 33, 263-279

[9] Egerton, A., Guban, K., Weinberg, F.J. The mechanism of smouldering in cigarettes. *Combust.Flame* , **1963** , 7, 63-78.

[10] Muramatsu, M., Umemura, S. Ohta , K., Okada, T. Mathematical model of evaporation-pyrolysis processes inside a naturally smoldering cigarette. *Combust.Flame* , **1979** , 36, 245-262.

[11] Chen, P. A Mathematical Model of Cigarette Smoldering Process. *Beitr, Tabakforsch.Int.* **2002** , 20 (5),265-271

[12] Baker,R.R.,Formation of carbon oxides during tobacco combustion,pyrolysis studies in the presence of isotopic gases to elucidate reaction sequence, *J.Anal. Appl.Pyrolysis*, **1987** ,11,555-573.

[13] Baker, R.R. The effect of ventilation on cigarette combustion mechanisms. *Rec. Adv. Tob. Sci.* **1984** , 10, 88-150.

[14] Baker,R.R.,Variation of sidestream gas formation during the smoking cycle, *Beitr.Tabakforsch.Int.* **1982** ,11,181-193

[15] Muramatus,M.,Mikami,T.,Naito,N.,Tomita,H.,A model study on the diffusion and the dilution of low molecular weight gaseous components through cigarette paper during smoking, *Beitr.Tabakforsch.* **1977** ,9.

[16] Vladimir, H., Jr. 卷烟纸对减少侧流烟气的作用 . *烟草科技* , **1990** , (1): 42-45. (孙瑞申译)

[17] D.E.Matbis, Migration and delivery of filter flavors. *Bei. Zur. Tab. Int.* **1983** ,12(5).

[18] Jekins,R.W.,bass,R.T.,Newman,R.H.,Chavis,M.K.,Cigarette smoke formation studies, V.The effects of the cigarette periphery on mainstream smoke formation, *Beitr Tabakforsch. Int.* , **1977** ,9,126-130.

[19] Green, J.D., Chalmers, J., Kinnard, P.J. The transfer of tobacco additives to cigarette smoke. *Beitr Tabakforsch. Int.* , **1989** , 14(5), 283-288.

[20] Stein,Y.S., Anatal,J.M.,A study of the gas phase pyrolysis of glycerol, *J.Anal.Appl.Pyrolysis*, **1983** ,4,283-296.

[21] Hunter,R.B.,Developments in tobacco products and the possibility of "lower-risk" cigarettes, London : Her Majesty's Stationery Office, **1979**

[22] Bingham,M.A., Craig,J.J., McKeivor,R., Transfer of additives to mainstream cigarette smoke. Paper presented at the 33 rd Tobacco Chemists'Research Conference, Lexington , Kentucky , **1979** .

[23] Boyd,D.F.,Craig,J.J.,Mathematical model of distillation in tobacco cigarettes.Paper presented at the 32nd Tobacco Chemists' Research Conference, Montreal , **1978** .

[24] Doihara,T. Studies on flavoring effect (IV): pyrolysis of polyhydric alcohols, *Sci.Pap. Cent. Res. Inst. Jpn. Monp. Corp.* **1964** ,106,129-135.

Transferring of Additives into Cigarette Smoke

Jia Zhi-ruo Liu Zhi-hua Dong Xue-chang Miao Ming-ming Li Bin

(Yunnna Academy of Tobacco Science, Kunming 650106)

Abstract : Publications concerning the physicochemical properties of filler as well as the smoke formation mechanisms of burning cigarettes have been reviewed in this article. Basing on that theory,the research progress about increasing the transfer efficiency of a volatile compound in cigarette have been introduced.taking example for glycerin ,the loss source of the additive have been analyzed.the method that can apply to increase the transfer efficiency of a volatile compound in cigarette have been concluded from three aspects.

Keywords: volatile additive, cigarette mainstream smoke, transferring

* 云南中烟工业公司科技项目资助 (2003B202)

云南民族大学有机化学硕士研究生; 通讯联系人 缪明明 研究员, 云南民族大学客座教授

www.tobacco.org.cn All Rights Reserved.

版权所有 中国烟草学会

本网站由中国烟草物资电子商务网提供技术支持