

造纸法再造烟叶烟气中 CO 和焦油释放量影响因素研究

殷艳飞¹, 马迅¹, 王保兴¹, 陈岭峰², 郝明显²,
刘晶¹, 向海英¹, 王建¹, 王浩雅¹

1 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 昆明 650106;

2 云南中烟再造烟叶有限责任公司, 昆明 650106

摘要: 为探索影响造纸法再造烟叶 CO 和焦油释放量的主要因素, 考察了不同涂布率与造纸法再造烟叶 CO 和焦油释放量的相关性, 研究了烟梗与碎片比例、片基定量、外加纤维种类、填料种类以及碳酸钙用量对片基 CO 和焦油释放量的影响。结果表明:

(1) CO 释放量与涂布率呈负相关, 而焦油释放量与涂布率呈正相关; (2) 一定范围内, 烟梗与碎片比例增加或者使用未漂白的外加纤维都会增加片基 CO 和焦油释放量, 可能是烟梗和未漂白纤维中含有较高的木质素或者果胶; (3) 增加碳酸钙用量可使单位质量片基中可燃的有机物质减少, 降低 CO 和焦油释放量; (4) 降低片基定量或者改善填料种类可以改变片基微观结构, 降低片基 CO 和焦油释放量。因此, 在保证产品品质和加工工艺的前提下, 可综合考虑上述方法降低造纸法再造烟叶烟气中 CO 和焦油含量。

关键词: 造纸法再造烟叶; CO; 焦油

doi: 10.3969/j.issn.1004-5708.2014.05.004

中图分类号: TS411 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-5708 (2014) 05-0019-06

Research on factors that influence CO and tar deliveries in paper-making process reconstituted tobacco smoke

YIN Yanfei¹, MA Xun¹, WANG Baoxing¹, CHEN Lingfeng², HAO Mingxian², LIU Jing¹, XIANG Haiying¹, WANG Jian¹, WANG Haoya¹

1 China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650106, China;

2 Reconstituted Tobacco Co., Ltd., China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650106, China

Abstract: Correlation between coating coverage rate and CO and tar delivery in paper-making reconstituted tobacco (PRT) smoke was studied. Effects of stem to scraps ratio, grammage, fibre and filler, content of calcium carbonate on CO and tar delivery were further investigated. Results indicated that: (1) Increasing coatings coverage rate resulted in decreased CO delivery and increased tar delivery; (2) High stem to scraps ratio and unbleached fibre led to a higher CO and tar delivery, which may be due to high content of lignin and pectin in stem and unbleached fibre; (3) Adding calcium carbonate to the sheet base reduced flammable organic matter, thus resulting in lower CO and tar delivery; (4) Decreased grammage or improved filler reduced CO and tar delivery by changing microstructure of sheet base. These methods can be synthetically used to reduce CO and tar delivery in paper-making reconstituted tobacco to ensure product quality and process feasibility.

Keywords: paper-making process reconstituted tobacco; carbon monoxide (CO); tar

基金项目: 云南省科技计划项目“国内外造纸法再造烟叶产品与技术比较”(2010CD145); 国家烟草专卖局重大专项项目“降低再造烟叶 CO 的关键技术开发及应用研究”(110201201036(ZZ-17))

作者简介: 殷艳飞(1984—), 硕士, 研究实习员, 主要从事再造烟叶研究, Email: yingyanfeia@yeah.net

通讯作者: 王浩雅(1983—), 助理研究员, 主要从事再造烟叶研究, Email:wanghaoya1983@163.com

收稿日期: 2013-11-25

造纸法再造烟叶（以下简称 PRT）作为一种重组烟叶，将其添加到卷烟中，不仅可以减少原料消耗，降低卷烟企业成本，而且可以根据卷烟企业需求，改变其物理化学性质，降低有害物质释放量^[1-2]。随着低焦油卷烟的发展，造纸法再造烟叶作为减害降焦的重要手段之一，在卷烟中的使用范围和比例不断增加，但是经研究发现，掺配 PRT 到卷烟后，卷烟烟气中的 CO 含量通常较高，且随着掺配比例的增加，卷烟烟气的 CO 与焦油比值也随之增大，因此制约了其在卷烟中的应用比例^[3]。

目前，对于 PRT 自身 CO 和焦油释放量及如何降低 PRT CO 释放量的问题研究较少，少数文献^[4-6]主要是通过使用蛋白酶或者木质素酶等处理碎片和

烟梗原料降低 CO。本文在不引入外源性物质的前提下，通过对影响 PRT 自身 CO 和焦油释放量的几个重要因素（涂布率、烟梗与碎片比例、片基定量、外加纤维种类、填料种类和碳酸钙用量）进行规律性研究，找出影响 PRT CO 释放量的关键因素，以期降低 PRT 烟气中 CO 含量提供理论依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

1.2 实验主要仪器

提取器（GDC-TQ，济宁金百特生物机械有限公司），盘磨机（KRK-2500 II，日本 KRK 公司），抄片器（FDA，法国 TECHPAP 公司），瓦利打浆机

表 1 实验材料

Tab. 1 Experimental materials

实验材料	烟梗、碎片	A 牌号涂布液、A 牌号片基、漂白针叶木、漂白阔叶木、碳酸钙	未漂白阔叶木	未漂白亚麻浆	二氧化钛、二氧化硅	硅藻土
来源	红云红河烟草有限责任公司	云南中烟再造烟叶有限责任公司	云南中烟再造烟叶有限责任公司	海浦籁玛国际贸易有限公司	阿拉丁分析纯	灵寿好石矿产品加工厂

（TMI72-16-00-0002，美国 TMI 公司），恒温恒湿箱（KBF720，德国 BINDER 公司），转盘式吸烟机（RM200，德国 Borgwaldt 公司），连续流动化学分析仪（德国 Seal，AA3 型），切丝机（QS-I，郑州中烟科技公司）。

1.3 实验方法

1.3.1 备料工艺

取一定质量的烟梗，按照液比 1:6（g/mL，下同）加入相应量的水，置于 65 °C 的提取器中提取 60 min；碎片按照液比 1:8，温度 60 °C，在相同的提取器中也提取 60 min。提取结束后，烟梗和碎片分别过滤，进入高浓盘磨机分别制浆备用。

1.3.2 制浆工艺

首先，根据工艺条件称取一定量的绝干外加纤维，放入疏解器中用 80 ~ 90 °C 热水疏解 10 min；然后，按比例称取 1.3.1 中的绝干烟梗浆和碎片浆，将烟梗浆、碎片浆和纤维混合均匀后，按照液比 1:8 加水并放入 65 °C 旋转蒸发器中提取 30 min，甩干机甩干后，用瓦利打浆机打浆至 38 ± 1 ° SR。

1.3.3 抄造成形工艺

根据工艺条件不同，加入不同种类及不同比例的填料于 1.3.2 制备好的浆料中，并加入 0.2 % 的瓜尔胶作为助剂（填料和助剂添加比例为浆料绝干重的百分比），在动态抄片器上抄取不同定量要求的片基。工艺流程如图 1 所示。

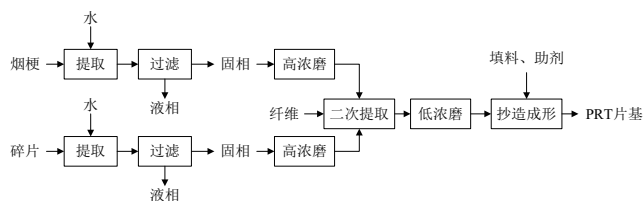


图 1 PRT 片基制作工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of PRT sheet base production

1.3.4 涂布工艺

通过调整 A 牌号涂布液密度控制样品不同涂布率，采用浸涂方式，将涂布液均匀涂到 A 牌号片基上，放入 105 °C 烘箱至烘干后，放入恒温恒湿箱平衡备用。涂布率计算公式如下：

$$S = \frac{m_2 \times (1 - w_2) - m_1(1 - w_1)}{m_2 \times (1 - w_2)} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中:

S ——成品涂布率, %;

m₁ ——片基质量, g;

m₂ ——平衡后成品质量, g;

w₁ ——片基含水率, %;

w₂ ——平衡后成品含水率, %。

1.3.5 样品制备

将所制取的 PRT 片基和不同涂布率 PRT 成品切丝后置于温度 22 ℃、相对湿度 60 % 的恒温恒湿箱中平衡 48 h, 然后根据样品的不同填充性, 分别称取不同质量样品, 用卷烟打烟器制作成卷烟小样后送云南省烟草化学重点实验室进行常规主流烟气指标分析。

1.3.6 计算方法

常规主流烟气指标中, 按照 1.3.7 检测方法检测数据为每支卷烟的烟气含量, 因各不同 PRT 片基样品和涂布率样品填充值有差异, 为使烟支充实, 无空头, 不同样品间单支卷烟的质量不同, 所以文中常规主流烟气数据为检测结果除以成品绝干质量, 即单位质量成品的烟气含量。

1.3.7 检测方法

总氮、总糖 / 还原糖、烟碱、钾、氯分别以烟

草行业 YC/T 161-2002、YC/T 159-2002、YC/T 34-1996、YC/T 173-2003、YC/T 162-2011 标准分析方法测定。CO 和焦油指标分别按 YC/T 30-1996 和 GB/T19609-2004 方法检测。

2 结果与讨论

2.1 涂布率对 PRT CO 和焦油释放量的影响

图 2 为涂布率对 PRT 单位质量成品 CO 和焦油释放量的关系曲线。随着涂布率提高, 即单位质量 PRT 涂布液质量逐渐增加, 片基质量相对降低, CO 释放量降低, 焦油释放量增加。推测 CO 释放量主要取决于片基的相对质量。对于当前 PRT CO 释放量较高的问题^[7], 可考虑降低片基 CO 释放量或提高涂布率。

因为烟丝化学成分变化对焦油释放量起决定性作用。前期研究中, 对 PRT 对应片基进行了 6 项化学成分指标分析, 结果如表 2, 可以看出, 除总氮指标外, 其余 5 项化学指标值均很小或者为零, 说明 PRT 成品中这 5 项化学成分主要来源于涂布液。由此也可以解释焦油释放量随涂布液质量的增加而增加。提高涂布率虽然可以降低 PRT CO 释放量, 但同时也会增加焦油的释放量, 所以应在保证抽吸品质的前提下, 找到一个最佳 CO 和焦油释放量比值的涂布率范围。

表 2 不同烟梗、碎片比例对 PRT 片基 6 项化学成分指标的影响

Tab 2 Effects of tobacco stem and scrap ratio on six chemical components of PRT sheet base

编号	烟梗比例 /%	碎片比例 /%	6 项化学成分指标					
			总氮 /%	氯 /%	烟碱 /%	总糖 /%	还原糖 /%	钾 /%
1	75	25	0.89	0.08	0.01	0.32	-	0.06
2	25	75	1.24	-	-	0.18	-	-
3	0	100	1.52	0.04	-	0.31	-	-
4	100	0	0.70	-	0.01	0.24	-	0.03
5	50	50	1.11	0.05	-	0.21	-	0.10

注: “-”表示未检出, 纤维用量为 10%。

2.2 烟梗、碎片比例对 PRT 片基 CO 和焦油释放量的影响

图 3 为外加纤维 (漂白针叶木) 用量 10 % 时,

烟梗、碎片比例对 PRT 片基 CO 和焦油释放量的影响。随着烟梗、碎片比例的降低, 片基 CO 释放量下降, 焦油释放量先呈直线下降, 趋于平缓后又增加。提

取后, 烟梗和碎片的主要组成成分为纤维素, 半纤维素, 木质素和果胶等细胞壁物质。研究表明^[8-11], 烤烟烟叶中细胞壁物质含量占 26%~35%, 其中全纤维素含量集中在 15%~25% 之间, 果胶质含量集中在 6%~11% 之间, 木质素含量集中在 1%~4% 之间, 而烟梗中细胞壁物质含量占 43% 左右, 其中全纤维素含量稍高于烤烟烟叶, 果胶质含量在 16% 左右, 木质素含量集中在 5%~8% 之间。由此可以看出, 烟梗中木质素和果胶质含量要显著高于烟叶碎片, 这也可能是影响片基 CO 释放量的主要影响因素。周元清等^[6,12]的研究中都表明, 降低木质素含量或者果胶

质含量, 可以降低烟气中的 CO 含量。

焦油主要是有机质在缺氧条件下不完全燃烧的产物, 是众多烃类及烃的氧化物、硫化物及氮化物等极其复杂的混合物^[13]。当烟梗比例由 25% 降低到 0 时, 焦油释放量反而上升, 可能与片基的组织结构有关, 由于烟梗中纤维含量要高于碎片, 片基成形过程中主要依靠烟梗纤维与外加纤维形成纤维网络结构, 碎片浆料填充在形成的网络结构中, 当烟梗比例为零时, 形成的网络结构较小, 片基较致密, 不利于充分燃烧, 可能导致焦油释放量增加。

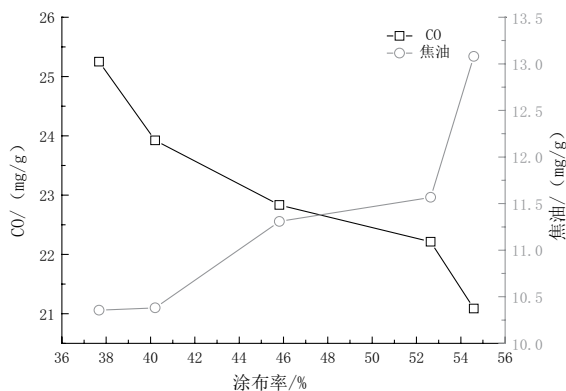


图2 涂布率对 PRT CO 和焦油释放量的影响

Fig. 2 Effects of coatings coverage rate on carbon monoxide and tar delivery of PRT

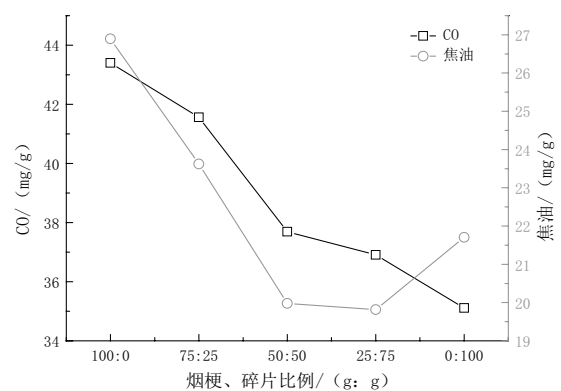


图3 烟梗、碎片比例对 PRT 片基 CO 和焦油释放量的影响

Fig. 3 Effects of tobacco stem and scrap ratio on carbon monoxide and tar delivery of PRT

2.3 定量对 PRT 片基 CO 和焦油释放量的影响

图4为烟梗、碎片比例 1:1, 外加纤维(漂白针叶木)用量 8.3% 时, 定量对 PRT 片基 CO 和焦油释放量的影响。图中可以看出, 定量指标从 55 g/m² 增加到 65 g/m² 时, 片基 CO 释放量稍有增加, 焦油释放量几乎不变; 当定量指标从 65 g/m² 增加到 75 g/m² 时, CO 和焦油释放量都显著增加。在保证产品成形品质和抽吸质量的前提下, 为了使 CO 和焦油释放量维持在一个较低的水平, 可以保持片基定量指标在 65 g/m² 以下。定量较大时, 形成的片基较致密^[14-16], 透气性较差, 可能会引起燃烧不充分而导致 CO 和焦油释放量增加。

2.4 纤维种类对 PRT 片基 CO 和焦油释放量的影响

图5为烟梗、碎片比例 1:1, 外加纤维用量 8.3%

时, 不同外加纤维种类对 PRT 片基 CO 和焦油释放量的影响。图中可以看出, 未漂白阔叶木的 CO 释放量高于漂白阔叶木, 漂白阔叶木 CO 释放量和未漂白亚麻浆的 CO 释放量相当, 但是高于漂白针叶木。说明同一种类纤维, 未漂白浆料的 CO 释放量要高于漂白浆料, 可能是由于未漂白浆料中木质素含量较高。木质素是由聚合的芳香醇构成的一种多环高分子有机物^[17-18], 由于其结构复杂, 且分子量大, 容易引起燃烧不充分, 从而产生 CO。焦油释放量值可以看出, 未漂白阔叶木的焦油释放量也高于漂白阔叶木, 说明木质素含量也会影响焦油释放量。此外, 不同种类纤维间 CO 和焦油释放量也都存在差别, 一方面可能与浆料中残留的木质素含量有关, 另一方面可能与纤维自身结构及打浆, 成形等工艺有关。

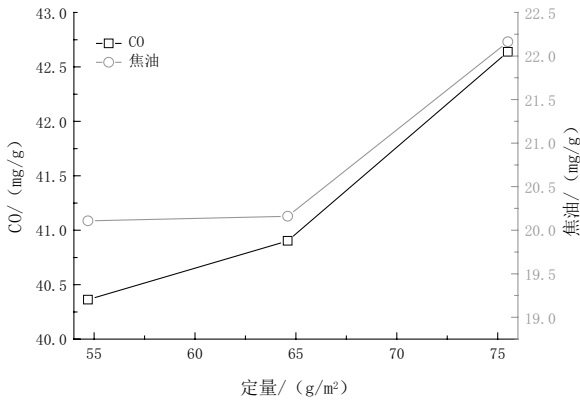


图4 定量对PRT片基CO和焦油释放量的影响

Fig. 4 Effects of grammage on carbon monoxide and tar delivery of PRT sheet base

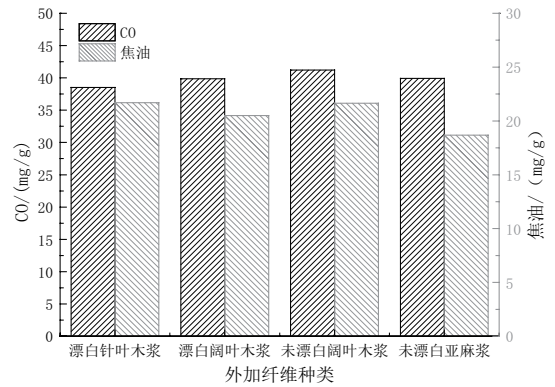


图5 外加纤维种类对PRT片基CO和焦油释放量的影响

Fig. 5 Effects of fibre type on carbon monoxide and tar delivery of PRT sheet base

2.5 填料种类对PRT片基CO和焦油释放量的影响

图6为烟梗、碎片比例1:1, 外加纤维(漂白针叶木)用量8.3%, 填料用量20%, 助剂用量0.2%时, 不同填料种类对PRT片基CO和焦油释放量的影响。可以看出, 填料为TiO₂和SiO₂时, 焦油和CO释放量都比较高, 填料为碳酸钙时, 焦油和CO释放量都较低。填料种类不同, 焦油和CO释放量的差别较大, 推测可能与填料的粒径及结构有关。文中TiO₂和SiO₂的粒径都小于2mm, 而碳酸钙的粒径大于20mm, 填料留着率相差不大时, 粒径较大的颗粒形成的孔隙较多, 粒径较小会使片基较致密, 如果想通过添加填料降低CO和焦油的释放量还需寻找到一个较适合的填料粒径。

2.6 碳酸钙用量对PRT片基CO和焦油释放量的影响

图7为烟梗、碎片比例1:1, 外加纤维(漂白针叶木)用量8.3%, 助剂用量0.2%时, 不同碳酸钙

用量对PRT片基CO和焦油释放量的影响。图中可以看出, 随着碳酸钙用量的增加, 片基CO和焦油释放量几乎成线性降低。对碳酸钙用量与CO释放量之间的关系进行线性回归, 可得到如下回归方程: $y = -4.1877x + 39.82$ (式中: y为片基CO释放量, x为碳酸钙用量), 此回归方程相关系数 $R^2 = 0.9929$, 可用于解释碳酸钙用量与片基CO释放量之间的关系。可能是随着碳酸钙用量的增加, 单位质量片基中可燃的有机物质减少, 形成的CO和焦油量也相应减少。此外, 王相凡^[19]探讨了不同碳酸钙用量对PRT感官质量的影响, 结果表明, 随着碳酸钙用量的增加, PRT香气量减少、木质气减少、透发性降低、浓度降低、柔细度增加、刺激性降低、舒适度增加、甜度变化不明显、余味变好。说明在保证PRT感官质量的前提下, 可以通过适当增加碳酸钙用量的方法降低PRT CO和焦油释放量。

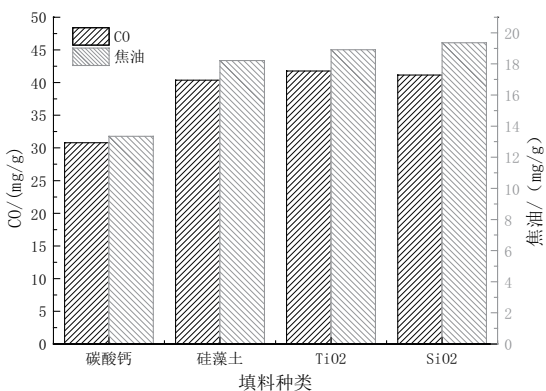


图6 填料种类对PRT片基CO和焦油释放量的影响

Fig. 6 Effects of filler type on carbon monoxide and tar delivery of PRT sheet base

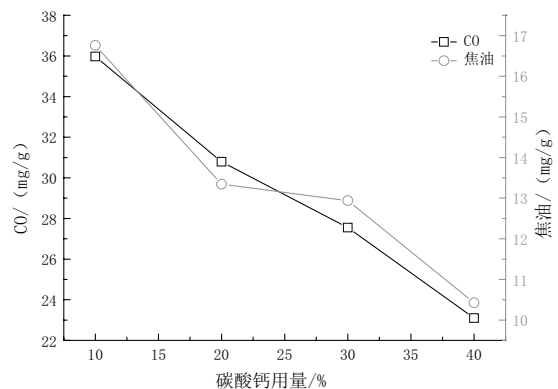


图7 碳酸钙用量对PRT片基CO和焦油释放量的影响

Fig.7 Effects of CaCO₃ ratio on carbon monoxide and tar delivery of PRT sheet base

3 结论

通过上述涂布率、烟梗与碎片比例、定量、外加纤维种类、填料种类和碳酸钙用量与CO和焦油释放量间关系的研究,可以看出,涂布率和碳酸钙用量对PRT CO和焦油释放量影响较大,在综合考虑经济因素、片基加工性能和产品抽吸品质的前提下,通过在一定范围内调整PRT涂布率、烟梗与碎片比例和片基定量或者优化外加纤维种类、填料种类和比例等方法,可以在降低PRT焦油释放量的同时,降低CO释放量。

参考文献

- [1] 陈祖刚,蔡冰.国内外造纸法薄片工艺与品质比较[J].烟草科技,2002(2):4-10.
- [2] 郭盛.造纸法薄片生产工艺的研究[D].湖北:湖北工业大学,2008.
- [3] 邱晔,卢伟,王建,等.造纸法烟草薄片对卷烟CO释放量影响研究[J].云南大学学报,2010,32(S1):130-133.
- [4] Chuan Liu, Yves De Grandpré, Andrew Porter, et al. The use of a novel tobacco treatment process to reduce toxicant yields in cigarette smoke[J].Food and Chemical Toxicology,2011,(49):1904-1917.
- [5] 马林.利用生物技术改变烟叶化学组分提高其吸食品质和安全性的研究[J].郑州工程学院学报,2001,22(3):40-45.
- [6] 周元清,周丽清,章新,等.用生物技术降解木质素提高烟梗使用价值初步研究[J].玉溪师范学院学报,2006,22(6):61-63.
- [7] 殷艳飞,王浩雅,向海英,等.造纸法再造烟叶对卷烟CO释放量影响的研究进展[J].中国造纸学报,2013,28(2):56-61.
- [8] 李兴波,阎克玉,阎洪洋,等.河南烤烟(40级)细胞壁物质含量及规律性研究[J].郑州轻工业学院学报,1999,14(3):27-30.
- [9] 巩效伟,陈兴,中晓锋,等.利用果胶酶改善烟梗内在品质的研究[J].安徽农业科学,2013,41(15):6889-6891.
- [10] 闫克玉,阎洪洋,李兴波,等.烤烟烟叶细胞壁物质的对比分析[J].烟草科技,2005,(10):6-11.
- [11] 陶红,沈光林,赵谋明,等.烟梗的碱处理[J].烟草科技,2009,(4):37-40.
- [12] 周顺,徐迎波,王程辉,等.比较研究纤维素、果胶和淀粉的燃烧行为和机理[J].中国烟草学报,2011,17(5):1-9.
- [13] 杨志宏,余小斌,徐飞广,等.催化剂在降低卷烟焦油中的应用[J].南昌大学学报(理科版),2007,31(4):374-376.
- [14] 马静,胡群,余江,等.卷烟纸定量对卷烟品质的影响[C]//中国烟草学会2005年学术年会论文集.2005:391-394.
- [15] 温洋兵,罗冲,胡惠仁,等.改善造纸法烟草薄片松厚度的研究[J].中国造纸,2012,31(4):30-33.
- [16] 宁敏,周顺,徐迎波,等.物理参数对造纸法再造烟叶纸基热降解和燃烧特性的影响[J].中国烟草学报,2013,(1):15-20.
- [17] 詹怀宇.制浆原理与工程[M].北京:中国轻工业出版社,2009.
- [18] 杨淑蕙.植物纤维化学[M].北京:中国轻工业出版社,2006.
- [19] 王相凡.碳酸钙加入量对造纸法再造烟叶的影响[J].安徽农学通报,2012,18(24):162-166.

[上接第 5 页]

参考文献

- [1] Hoffmann D, Hecht S S. Advances in tobacco carcinogenesis [M]// Cooper C S, Grover P L. Chemical Carcinogenesis and Mutagenesis. Springer-Verlag, London, UK, 1990: 63-102.
- [2] Hoffmann D, Hoffmann I, El-Bayoumy K. The less harmful cigarette: A controversial issue. A Tribute to Ernst L. Wynder [J]. Chem Res Toxicol, 2001, 14:767-790.
- [3] Rodgman R L, Green C R. Toxic chemicals in cigarette mainstream smoke. Hazard and hoopla [J]. Beitr Tabakfor Int, 2003, 20(8):481-545.
- [4] US EPA. Toxic chemical release inventory reporting forms and instructions. EPA 260-B-02-001(2002) Table 2.
- [5] 谢剑平,刘惠民,朱茂祥,等.卷烟烟气危害性指数研究[J].烟草科技,2009(2):5-15.
- [6] Heyns K, Pavel K. Thermische Umwandlungsprodukte Von Aminosäuren[J]. Z Naturforsch B, 1957, 12:97-106.
- [7] Patterson J M, Baedecker M L, Muscik R, et al. Possible role of lysine, leucine and tryptophan in formation of tobacco tar [J]. Tobacco Science, 1969, 13:26-27.
- [8] Johnson W R, Kang J C. Mechanisms of hydrogen cyanide formation from the pyrolysis of amino acids and related compounds [J].The Journal of Organic Chemistry, 1971, 86(1):189-192.
- [9] Ramesh K Sharma, W Geoffrey Chan, Jeffrey I Seeman. Pyrolysis of α -amino acids[J]. Fuel Chemistry Division Preprints, 2002, 47(1):398-399.
- [10] Gerhard Scherer. Carboxyhemoglobin and thiocyanate as biomarkers of exposure to carbon monoxide and hydrogen cyanide in tobacco smoke [J]. Experimental and Toxicologic Pathology, 2006, 58(2/3): 101-124.
- [11] 王晶,胡立中,朱栋梁,等.烟叶中游离子态氨基酸与卷烟主流烟气中氰化氢的相关关系[J].光谱实验室,2012, 29(6):3793-3797.
- [12] 胡立中,童红武,王程辉,等.烟草含氮化合物对卷烟主流烟气氰化氢释放量的影响[J].安徽农业科学,2011,39(14):8597-8599.
- [13] 曹得坡,夏巧玲,郭吉兆,等.卷烟燃吸模拟装置的设计及应用[J].烟草科技,2013,308(3):54-60.
- [14] YC/T 253-2008, 卷烟主流烟气中氰化氢的测定 连续流动法[S].
- [15] YC/T 350-2010, 卷烟侧流烟气中氰化氢的测定 连续流动法[S].