

# 烟用活性炭及其改性处理对卷烟主流烟气的影响

邱晔<sup>1,2</sup>, 惠娟<sup>3</sup>, 彭金辉<sup>1</sup>

(1. 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093 2 云南烟草科学研究院, 云南 昆明 650106

3 昆明市知识产权局, 云南 昆明)

**摘要:** 主要研究了烟用活性炭的理化特性及其作为咀棒添加剂对卷烟主流烟气的吸附过滤效果, 并比较了不同改性处理方式对活性炭的吸附性能、主流烟气过滤效果、以及卷烟吸味特征的变化。研究表明: 活性炭能有效截留卷烟主流烟气中的总颗粒物, 但对卷烟的抽吸口数及 CO 释放量影响不大; 活性炭在添加到咀棒之前如先经过一定的酸洗或氨洗简单处理, 可以提高活性炭的吸附过滤性能并改善卷烟的抽吸品质。

**关键词:** 活性炭; 改性; 卷烟主流烟气

中图分类号: X795 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2006)05-0082-05

## A Study of the Influence of Activated Carbon and Its Modifying Treatment on the Cigarette Mainstream Smoke

QU Ye<sup>1,2</sup>, HUI Juan<sup>3</sup>, PENG Jin-hui<sup>1</sup>

(1. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

2 Yunnan Academy of Tobacco Science, Kunming 650106, China 3 Kunming Intellectual Property Office, Kunming 650011, China)

**Abstract** This article studies the physical characteristics and adsorption effects of the activated carbon used in cigarette filter. The results show that the activated carbon can filter mainstream smoke of cigarette effectively, lowering its TPM value, but there is no obvious change in smoking times and selectivity adsorption for CO. Modifying the activated carbon with different chemical reagents, including HCl, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, acetone and chitosan, can enhance the adsorption capacity of the activated carbon and improve the sensational taste of cigarette.

**Key words** activated carbon; modify; mainstream smoke of cigarette

### 0 引言

活性炭是一种多孔性炭素材料<sup>[1]</sup>, 具有丰富的孔隙结构和巨大的比表面积, 通常每克活性炭的总表面积可达 1 000 m<sup>2</sup> 以上, 它能吸附各种气相和液相物质, 并具有一定的选择吸附性, 其选择吸附性与活性炭的表面结构特性及表面化学性质有关<sup>[2]</sup>。

国外低焦油卷烟的滤咀中也通常可看到有活性炭的使用, 如世界性的卷烟品牌“Super Light 555”和日本“柔和七星”等, 主要通过向咀棒中加入活性炭材料并制作成二元或三元复合滤咀来提高滤咀对卷烟主流烟气的过滤效率, 从而降低卷烟焦油、达到减少卷烟对人体危害的目的<sup>[3-6]</sup>。最早在 1956 年, 美国率先研制成功的具活性炭过滤咀卷烟一经投放市场就得到了消费者的认可<sup>[4]</sup>, 以后欧洲各国相继开始生产和销售活性炭滤咀卷烟, 并逐年扩大此类卷烟的市场份额。在亚洲, 日本和韩国也非常重视活性炭滤咀在低焦油卷烟设计中的作用, 目前带活性炭滤咀的卷烟在日本最为流行, 该国市场中有 95% 的卷烟使用活性炭滤咀, 在韩国也达到 90%<sup>[6]</sup> 左右。以上这些国家, 其卷烟平均焦油量都控制在 12mg 以下, 应该说, 活性

收稿日期: 2005-07-11. 基金项目: 云南省技术创新人才培养基金资助研究项目 (项目编号: 2004PY02-9).

第一作者简介: 邱晔 (1971~), 男, 工程师, 在读博士生. 主要研究方向: 烟草材料. E-mail kmqy@163.com

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

炭滤咀在其中所发挥的作用是不可低估的。

目前, 我国卷烟产品在降焦减害工作上与上述发达国家尚有一定差距, 对活性炭滤咀卷烟产品研究和开发并不多, 已形成一定生产规模的仅有北京卷烟厂低焦油“中南海”等少数几个卷烟牌号, 而且产品主要供出口, 活性炭滤材也主要源于进口, 对烟用活性炭的具体理化指标了解较少。为此, 本文对韩国产的卷烟滤咀专用活性炭进行了一些必要的理化测试, 并研究了其对卷烟主流烟气的过滤特性, 也尝试了一些不同的改性方式对该活性炭进行处理, 研究了改性前后活性炭吸附性能、对卷烟主流烟气吸附效果及卷烟吸味特征等方面的变化。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

活性炭颗粒 (韩国进口烟用椰壳炭); HCl、HNO<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O、丙酮均为分析纯试剂; 壳聚糖为脱乙酰度 ≥80% 工业级的固体粉末。

### 1.2 仪器与设备

BINDER WTC 恒温恒湿箱; UV-VIS 及 Lengguang 721 分光光度计; Mettler Toledo AG204 电子天平; 8411 型电动震筛机; 101 A-1 型电热鼓风恒温干燥箱; Filtrona SM-350 直线型吸烟机; Finnigan GC8000/MS voyager 气/质联用仪。

### 1.3 活性炭检测

按国标 GB/T 12496.4-1999、GB/T 12496.1-1999、GB/T 12496.2-1999、GB/T 12496.8-1999、GB/T 12496.10-1999 规定的方法分别测定活性炭的水分含量、表观密度、粒度分布、碘吸附值、亚甲基蓝吸附值。

### 1.4 活性炭改性处理方式

表 1 活性炭改性处理方式

Tab 1 Modified methods for activated carbon

编号	处理方式	实验方法
A	原碳 (未处理)	
B	酸洗	在 4.5% HCl 溶液中浸泡酸洗 2 h, 再以蒸馏水冲洗至洗液 pH ≈ 6 后于 105 °C 烘干
C	强氧化性酸洗	在 10% HNO <sub>3</sub> 溶液浸泡氧化 2 h, 再以蒸馏水冲洗至洗液 pH ≈ 4 后于 105 °C 烘干
D	氨洗	将活性炭浸泡于浓氨水中 2 h, 再以蒸馏水冲洗至洗液 pH ≈ 10 后于 105 °C 烘干
E	有机溶剂处理	将活性炭浸泡于丙酮中洗涤 2 h 后于 105 °C 干燥
F	壳聚糖处理	依次于蒸馏水、2% 壳聚糖水溶液中浸泡 10 min 和 30 min 后过滤, 于 105 °C 烘干

### 1.5 活性炭滤咀烟支制作与检测

将云南烟草科学研究院生产的“苹果香王”牌卷烟烟支滤咀逐一切除后, 挑选质量在 (0.80 ± 0.01) g/支范围的烟支 7 组各 50 支备用; 在特制加工的 PE 空塑管中分别装填表 1 处理前后的 A-F 活性炭各 0.15 g 制作成单一的活性炭滤咀单元; 将上述烟支与滤咀单元对接、以烟用快干胶密封接口, 分别制作成为 0<sup>#</sup> ~ 6<sup>#</sup> 号卷烟样品各 50 支, 其中 0<sup>#</sup> 样品为未装填活性炭的对照烟支, 1<sup>#</sup> ~ 6<sup>#</sup> 号依次对应装填 A-F 活性炭滤咀的卷烟; 将以上烟支样品于恒温恒湿箱 (22 °C, 60% 湿度) 平衡 48 h 后, 组织卷烟感官评吸, 并分别在吸烟机上按标准方法 (1 puff/min, 2 s/puff, 35 mL/puff) 吸烟后进行常规烟气分析和主流烟气成分的半定量分析 (气/质联用仪)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烟用活性炭的理化特性

经测试, 该烟用活性炭的水分和表观密度分别为 5.68%、0.49 g/mL; 粒度分布结果列于表 2 中, 从表中可见 260~80 目 (250~180 μm) 的活性炭占了绝大多数, 合计约为 97%; 碘吸附值与亚甲基蓝吸附值的测定结果分别为 934 mg/g、84 mg/g (见表 3), 因而总体上看该烟用活性炭属一种表观密度低、粒度分布均

匀、吸附性能较好的优质活性炭。

表 2 烟用活性炭的粒度分布

Tab 2 Size distribution of the activated carbon used in cigarette filter

40目 (380 $\mu\text{m}$ )	60目 (250 $\mu\text{m}$ )	80目 (180 $\mu\text{m}$ )	100目 (150 $\mu\text{m}$ )	120目 (120 $\mu\text{m}$ )	140目 (109 $\mu\text{m}$ )
0.01%	43.14%	54.07%	2.63%	0.11%	0

表 3 不同改性方法处理后的活性炭吸附性能比较

Tab 3 Comparison of adsorption capacity of the activated carbon modified by different methods

活性炭	A	B	C	D	E	F
碘吸附值 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	934	1019	841	1042	982	1032
亚甲基蓝吸附值 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	84	90	92	-	-	-

## 2.2 改性处理后活性炭的吸附性能比较

从表 3 的检测结果可以看出,通过一定的酸洗(B)、氨洗(D)或有机溶剂洗涤(E)处理均可在一定程度上提高烟用活性炭的吸附性能,有效疏通活性炭的内部微孔结构(实验中可观察到溶液中有油脂等物质洗脱出来);而以强氧化性的  $\text{HNO}_3$  处理(C),虽能对活性炭进行一定的表面改性,并提高其表面酸性氧化物的含量<sup>[7]</sup>,但改性后活性炭的碘吸附值反而明显下降(9.96%),而亚甲基蓝吸附值上升(9.52%),说明该种处理方式已导致活性炭内部结构塌陷、微孔扩大、过度孔隙增加,从而影响了活性炭的总体吸附性能;试验中还采用了壳聚糖对活性炭处理(F),以期利用壳聚糖分子结构上的特殊性与自身良好的选择吸附性<sup>[8]</sup>并载附于活性炭的表面来提高烟用活性炭的选择吸附性能,但为防止壳聚糖大分子阻塞活性炭表面孔隙,因而实验前先将活性炭浸泡于蒸馏水中、壳聚糖处理后又于 105 $^{\circ}\text{C}$  温度下快速烘干样品,以使活性炭表面阻塞的孔隙得到充分疏通,实验测定处理后的活性炭 F 吸附能力也有较大提高,碘吸附值达到了 1032 mg/g

## 2.3 常规烟气分析结果

从表 4 吸烟机对烟支抽吸常规烟气检测结果看,实验添加活性炭滤咀的卷烟 1 $^{\#}$  相比 0 $^{\#}$  对照卷烟 TPM (总粒相物)值降低了约 25%,说明主流烟气经活性炭过滤可起到较好的截留总粒相物的效果,如折算成每 mg 单位活性炭可使卷烟降低 50.8 $\mu\text{g}$  TPM。

表 4 实验结果还说明:(1)添加活性炭对卷烟的抽吸口数及 CO 释放量影响不大,CO 作为永久性气体,活性炭对其难以吸附;(2)实验对活性炭所进行的酸洗、氨洗、有机溶剂洗涤,以及壳聚糖的处理均有一定提高活性炭对主流烟气物质的截留效果。而强氧化性  $\text{HNO}_3$  的处理(C)由于影响了活性炭的吸附性能,因而对主流烟气的过滤效率下降。

表 4 卷烟烟气分析结果

Tab 4 The analysis results of cigarette smoke

项目	0 $^{\#}$	1 $^{\#}$ (A)	2 $^{\#}$ (B)	3 $^{\#}$ (C)	4 $^{\#}$ (D)	5 $^{\#}$ (E)	6 $^{\#}$ (F)
口数 / $\text{口} \cdot \text{支}^{-1}$	8.7	8.9	8.6	8.8	8.8	8.8	8.8
TPM / $\text{mg} \cdot \text{支}^{-1}$	30.86	23.24	22.06	25.54	22.48	22.22	22.34
CO / $\text{mg} \cdot \text{支}^{-1}$	15.5	15.0	15.5	14.7	15.4	14.0	15.2

## 2.4 卷烟感官评吸结果

各组试验卷烟的感官评吸结果认为:添加活性炭滤咀后卷烟烟气变得“柔和”,细腻性增强,刺激性降低,余味也略有改善,但烟香的总体浓度有所下降(即吸味变“淡”)。活性炭的不同的处理方式对卷烟吸味特征的影响较大,其中酸洗(B)和氨洗(D)对卷烟抽吸品质有正面效应,酸洗可进一步提高烟气的细腻感、降低卷烟刺激性(此种方式处理的活性炭可适合烤烟型卷烟使用);而氨洗则增强了烟香中烘烤香和类白肋烟烟香,烟香浓度也有一定提高(适合混合型卷烟特征)。至于有机溶剂和壳聚糖处理(E、F)方式虽然也对提高活性炭的吸附能力有利,但评吸结果认为该处理反而导致卷烟抽吸品质的总体下降,主要增加了口腔的残留感,以及烟香的整体谐调性变差。强氧化性  $\text{HNO}_3$  处理也导致卷烟抽吸品质下降,谐调性变差,余味不净,这可能与该处理破坏了活性炭吸附过滤性能有关。

## 2 5 主流烟气化学成分分析结果

为进一步揭示上述卷烟吸味特征变化与活性炭(包括不同处理方式)滤咀的相关性,我们利用 GC/MS 对 7 组试验卷烟主流烟气的挥发性和半挥发性化合物进行了定性和半定量分析(这些挥发性和半挥发性物质通常认为是影响并构成卷烟烟香的重要致香物),数据处理结果见表 5(色谱总离子流量图略)。

表 5 卷烟主流烟气 GC/MS 成分分析结果

Tab 5 The analysis results of GC/MS on chemical components of the mainstream smoke ( $\mu\text{g}/\text{cig}$ )

保留时间	化合物名称	0 <sup>#</sup>	1 <sup>#</sup> (A)	2 <sup>#</sup> (B)	3 <sup>#</sup> (C)	4 <sup>#</sup> (D)	5 <sup>#</sup> (E)	6 <sup>#</sup> (F)
5.37	苯 + 1-羟基-2-丙酮	29.03	7.48	7.45	10.17	6.73	6.45	11.11
5.63	环己烯 + 丙酸	5.31	3.25	7.45	4.41	6.73	5.81	7.41
5.83	丙烯酸	5.66	6.18	6.67	12.20	8.97	9.03	9.26
6.67	丙二醇	19.82	11.71	14.12	15.59	15.70	12.26	16.30
7.40	2,2'-乙氧基丙烷 + 乙酸-2-羟基乙醇	10.97	1.63	3.53	4.41	3.74	2.58	4.82
7.85	2-氧代丙酸甲酯	2.48	1.63	2.35	4.75	1.12	2.26	5.56
8.17	3-己烯-2-酮	3.19	1.63	1.18	2.03	1.50	0.970	1.48
8.35	未知物	3.19	1.95	1.96	3.39	1.87	1.29	2.59
8.76	4-羟基-2-戊酮	13.45	11.38	12.55	12.88	12.71	10.65	12.59
9.30	糠醛 + 2-氧代-3-环戊烯-1-乙醛	44.96	1.95	1.18	3.39	1.12	1.94	9.63
10.04	糠醇 + 2-己烯醛	29.03	9.14	10.59	11.86	9.72	9.032	16.30
10.50	1-乙酰氧基-2-丙酮	9.91	0.98	0.78	1.70	0.75	0.65	4.44
11.20	环戊烯-1,4-二酮	11.68	0.65	0.39	1.02	0.37	0.65	2.96
12.10	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	0.35	0.33	0.39	0.68	0.37	0.32	0.37
12.46	2(3H)-呋喃酮 + 未知物	17.35	7.48	8.63	8.48	8.60	7.74	11.48
12.86	1,2-环戊二酮 + 异丙基苯	10.62	4.55	5.10	5.76	4.86	3.55	7.04
15.38	苯酚	56.99	29.59	23.92	21.36	19.81	18.39	41.48
16.73	二甘醇二乙酸酯	2.83	3.90	3.92	2.71	4.49	2.58	3.33
17.57	2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮	34.69	12.68	14.90	15.59	13.83	12.90	21.11
18.14	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮	14.16	4.88	4.71	6.10	4.49	4.52	8.89
18.92	3-甲基苯酚 + 2-甲基苯酚	15.22	10.41	10.98	10.17	10.47	10.65	13.33
19.44	2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮	3.54	1.95	3.14	2.71	2.99	2.26	2.96
19.89	4-甲基苯酚	19.47	22.44	23.92	22.37	22.06	18.71	28.52
20.38	3-呋喃甲酸甲酯 + 2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮	9.20	6.50	7.45	7.80	7.10	5.81	8.89
20.59	2-甲氧基苯酚	9.56	3.25	3.92	3.73	2.99	2.58	6.67
20.89	未知物	2.83	6.50	8.24	6.78	7.85	4.84	5.56
21.21	4,4-二甲基-2-环己烯-1-酮	5.31	0.98	0.78	1.36	1.12	0.97	2.59
23.18	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	19.47	21.46	26.28	23.05	25.79	21.61	25.56
23.51	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	59.47	56.59	71.77	64.07	70.28	61.61	68.52
26.62	邻苯二酚	30.09	45.53	54.90	35.93	48.60	39.36	48.52
27.06	2,3-二氢苯并呋喃	14.51	21.46	25.88	14.92	23.93	15.16	23.70
27.46	5-(羟基甲基)糠醛	90.27	98.21	111.8	88.81	103.2	82.90	113.3
30.09	1,4-苯二酚	37.17	37.07	40.39	29.49	33.65	29.68	36.30
30.81	3-甲基-1,2-苯二酚	6.37	5.85	3.92	2.37	2.62	3.55	6.30
31.26	2-甲氧基-4-乙炔基苯酚	18.41	13.01	7.84	8.81	7.85	7.74	17.04
32.92	烟碱	1295	1286	1529	1438	1585	1258	1398
33.49	茄酮	0.71	1.30	1.18	2.03	1.50	1.29	2.22
37.07	异丁香酚	12.04	15.29	17.26	12.54	17.20	11.29	17.04
37.60	金合欢醇	11.68	7.81	9.41	9.49	8.97	9.36	11.48
38.53	二烯烟碱	7.08	3.58	4.31	4.07	4.86	7.42	4.07

(续表见下页)

(续表 5)

保留时间	化合物名称	0	1 <sup>#</sup> (A)	2 <sup>#</sup> (B)	3 <sup>#</sup> (C)	4 (D)	5 <sup>#</sup> (E)	6 <sup>#</sup> (F)
38.62	降茄二酮	6.02	4.23	5.49	4.07	4.49	5.16	5.56
40.64	2,3-联吡啶	4.25	4.88	7.06	5.09	6.36	5.16	5.93
42.75	巨豆三烯酮 A	0.35	1.63	0.78	0.34	0.37	0.32	0.37
42.84	巨豆三烯酮 B	3.5	3.58	4.71	5.42	4.49	5.48	4.07
44.48	巨豆三烯酮 C	3.54	3.58	4.71	5.42	4.49	5.48	4.07
44.99	巨豆三烯酮 D	5.31	8.46	11.77	10.17	11.59	7.74	9.63
45.52	奎尼酸	20.53	28.62	45.10	33.90	56.45	31.61	36.67
45.84	3-氧代- $\alpha$ -紫罗兰醇	13.10	11.71	17.65	10.85	13.08	21.61	15.56
48.82	4,8-二甲基-1-壬醇	8.50	7.81	9.41	8.14	8.97	8.07	8.89
52.47	新植二烯	128.1	125.9	151.0	128.5	144.3	125.5	137.8
56.09	十六酸	22.30	27.32	36.86	34.58	37.76	31.61	30.74
60.63	9,12,15-十八碳三烯酸甲酯	13.81	20.81	28.63	22.37	27.66	25.16	24.82
76.86	乙酸胆甾-5-烯-3-醇酯	2.12	2.28	2.75	2.03	2.62	2.26	2.22
80.92	乙酸豆甾-5,22-二烯-3-醇酯	5.31	5.85	8.24	6.44	7.48	5.81	7.04
84.18	维生素 E	41.06	45.85	72.16	71.53	83.36	63.87	58.52
Total (ug/支)		2271	2091	2500	2286	2530	2054	2391

从表 5 结果看,卷烟在使用活性炭滤咀后其主流烟气中各化学成分的含量分布有明显变化,大部分在色谱柱中保留时间短(即分子量相对低、挥发性较好)的物质含量降低,由于这些物质通常被认为是增加卷烟刺激性的主要因素,因而可解释卷烟在使用活性炭滤咀后烟气会变得“柔和”、刺激性降低.对比未处理活性炭(A)与酸洗、氨洗处理活性炭(B、D)过滤后的烟气成分还可以发现,后两者烟气中呋喃酮、吡喃酮、糠醛、烟碱、异丁香酚、吡啶、巨豆三烯酮、奎尼酸、新植二烯、十六酸等物质的含量较高,而这些物质是卷烟特征香气的重要构成物质,即意味着该卷烟抽吸品质应更好,这与上述感官评吸的结果是一致的.至于 3<sup>#</sup>、6<sup>#</sup> 卷烟,其感官评吸结果认为抽吸品质下降的原因可能与其主流烟气中各成分的含量分布发生较大变化有关,特别是 6<sup>#</sup> 卷烟,其烟气中大量保留时间短的物质含量升高,而保留时间长的物质含量减少,极有可能是该卷烟谐调性变差的主要原因.

### 3 结论

国外卷烟滤咀常用的活性炭是一种表观密度较低、粒度分布在 60~80 目(250~180  $\mu\text{m}$ )之间、吸附性能较好的优质椰壳炭.采用该活性炭制作的卷烟滤咀能有效截留卷烟主流烟气中的总粒相物(TPM),但对卷烟的抽吸口数及 CO 释放量影响不大.

不同的改性处理方式可影响到活性炭的吸附性能.活性炭在添加到咀棒之前如先经过一定的酸洗或氨洗简单处理,不仅对提高活性炭的吸附过滤性能有利,还能有效改善卷烟的抽吸品质.

### 参考文献:

- [1] 单晓梅,杜铭华,朱书全,等.活性炭表面改性及吸附极性气体[J].煤炭转化,2003,26(1):32-36
- [2] 韩严和,全燮,薛大明,等.活性炭改性研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2003,4(1):33-37.
- [3] 施荫锐.活性炭的性质及其在卷烟滤嘴中的应用[J].烟草科技,1992,5:25-27
- [4] 高尚愚,胡成文.活性炭在卷烟工业中的应用前景[J].林产化工通讯,1992,1:21-25
- [5] 胡群,马静,刘志华,等.活性炭在低焦油卷烟滤嘴设计中的研究[J].烟草科学研究,1999,(10):67-69.
- [6] 国家烟草专卖局科技教育司,中国烟草学会主编.卷烟减害技术[M].当代世界出版社,2002
- [7] Xi Q, Zhang X L. Influence of surface modification by nitric acid on the dispersion of copper nitrate in activated carbon. 新型炭材料[J],2003,18(3):203-208
- [8] 郭立民,张谋真.壳聚糖-活性炭复合吸附剂在烟草工业中的应用研究[J].化学工程师,2002,88(1):17-18