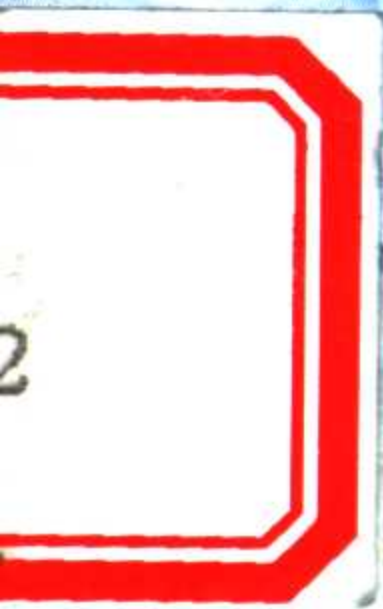


卷烟烟气化学

主编 闫克玉

郑州大学出版社



2

选题策划 / 吕双喜

史玉斌

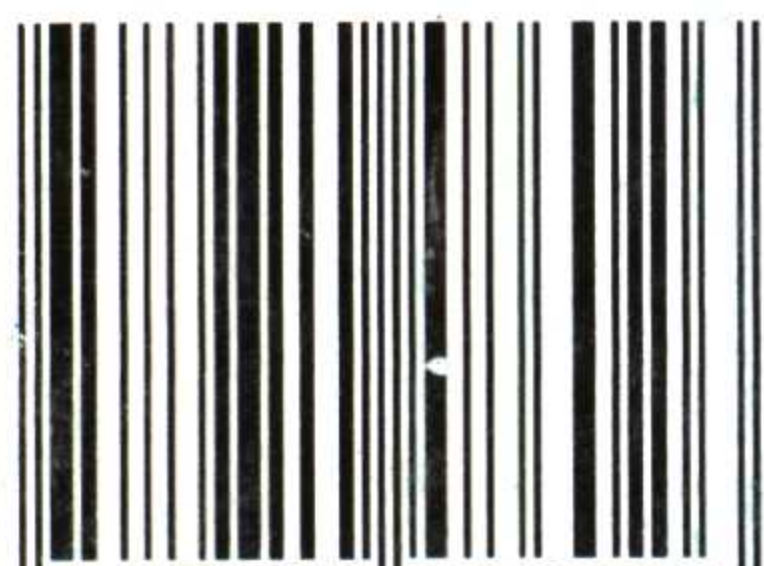
责任编辑 / 何晓红

责任校对 / 吴亚非

装帧设计 / 刘晓丹



ISBN 7-81048-602-0



9 787810 486026 >



ISBN 7-81048-602-0 / O · 8

定价: 24.00 元



卷烟烟气化学

主 编 闫克玉

副主编 刘朝贤 闫洪洋 金华丽

郑州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

卷烟烟气化学/闫克玉主编. —郑州:郑州大学出版社,2002.6

ISBN 7-81048-602-0

I. 卷... II. 闫... III. 烟气分析(烟草)—高等学校—教材 IV. TS41

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 029967 号

郑州大学出版社出版发行

(郑州市大学路 40 号

邮政编码:450052)

出版人:谷振清

全国新华书店经销

郑州新星印刷实业公司印制

开本:787 mm × 1 092 mm

1/16

印张:10.75

字数:248 千字

印数:1 ~ 1 620 册

版次:2002 年 6 月第 1 版

印次:2002 年 6 月第 1 次印刷

书号:ISBN 7-81048-602-0/O·8 本册定价:24.00 元

内容提要

本书共分四章,第一章为卷烟烟气的形成及其理化性质,系统论述了烟支的燃烧特性,卷烟烟气的收集方法,烟气化学成分的分析鉴定,有害成分的产生机制和减少措施,烟气化学成分与烟叶化学成分的关系。第二章为吸烟与健康问题,科学公正地评述了吸烟与健康的各种研究方法,环境烟气和被动吸烟问题;分别论述了烟气中有害的气相成分、自由基、亚硝胺、焦油及其多环芳烃。第三章为低焦油卷烟设计原理,论述了低焦油卷烟设计的理论和技术问题。第四章为卷烟烟气分析,介绍了主要有害成分的分析方法。

本书主要供从事烟草科研、教学和工艺加工的专业人员及烟草生产管理部门技术人员参考,也可作为烟草专业学生的教材。

前言

卷烟的抽吸方式决定了烟支燃吸是一种高温缺氧不完全燃烧的过程,最高温度可达900℃左右。抽吸时燃烧主要发生在燃烧锥底部周围,气流中的氧几乎耗尽,氧化过程不起主要作用。有限度的燃烧导致蒸馏、干馏、热解、合成等反应同时发生,形成大量的新生化合物。卷烟烟气是一种气、液、固并存的复杂多相的气溶胶。据报道,仅卷烟烟气中的化学成分即达近4000种,比烟叶中还多1000多种。这些化学成分中既有提供烟草香气、吃味和生理作用的物质,也有产生杂气、刺激和不良吃味的物质,还有微量的对人体健康产生危害的物质,如气相的一氧化碳、硫化氢和焦油中的自由基、亚硝胺、苯并[a]芘等。因此,卷烟烟气化学的深入研究对提高卷烟香吃味品质和降低有害成分无疑具有重要意义。

20世纪50年代以来,随着吸烟与健康问题的提出,卷烟烟气化学的研究已普遍开展,特别是70年代以来,在烟支燃烧状态的测定和烟气化学成分的分离鉴定等方面都取得了显著进展。作者在从事烟草专业教学和科研过程中,密切关注国内外研究动态,广泛收集国内外研究资料,经加工整理编成本书。本书共分四章,第一章卷烟烟气的形成及其理化性质,系统地阐述了烟支燃烧特性、卷烟烟气的收集、烟气化学成分的分析鉴定、有害成分的产生机制和减少措施;第二章为吸烟与健康问题,评述了吸烟与健康的研究方法及烟气中有害成分对健康的影响;第三章为低焦油卷烟设计原理,论述了低焦油卷烟设计的理论和技术问题;第四章为卷烟烟气分析,介绍了主要有害成分的分析方法。

本书第一章和第二章由闫克玉、金华丽编写,第三章和第四章由刘朝贤、闫洪洋编写,全书由闫克玉审阅统稿。

本书参考和引用了国内外的有关资料,在此谨向这些资料的作者表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中错误和不当之处在所难免,敬请各位读者批评指正。

编者

2002年1月于郑州

目 录

第一章 卷烟烟气的形成及其理化性质	(1)
第一节 烟支的燃烧	(1)
一、主流烟气和侧流烟气	(1)
二、烟支燃烧时的温度分布	(2)
三、烟支燃烧特性	(6)
四、主要化学反应	(7)
五、烟气气溶胶的形成	(9)
第二节 标准吸烟条件和烟气的收集	(11)
一、标准吸烟条件	(11)
二、主流烟气的收集	(12)
三、侧流烟气的收集	(16)
第三节 烟气气溶胶的物理特性	(18)
一、粒子大小	(18)
二、粒数浓度	(19)
三、粒子电荷	(19)
第四节 卷烟烟气的主要化学成分	(19)
一、主流烟气的化学成分	(20)
二、气相组分的化学成分	(20)
三、粒相组分的化学成分	(21)
四、侧流烟气和主流烟气中化学成分的比较	(24)
五、烟气化学成分与烟叶化学成分的关系	(25)
思考题	(43)
第二章 吸烟与健康问题的研究	(45)
第一节 概述	(45)
一、吸烟与健康的研究方法	(46)
二、正确对待吸烟与健康问题	(51)
三、发展低焦油安全烟	(58)
第二节 烟气气相中有害成分的研究	(63)
一、一氧化碳	(64)
二、苯	(64)
三、挥发性醛和酮	(64)
四、氯代烃	(64)
五、氧化氮类	(64)

六、氰化氢	(65)
七、氨	(66)
第三节 吸烟自由基的研究	(66)
一、吸烟自由基及其性质	(66)
二、吸烟自由基的危害	(67)
三、低焦油、低自由基卷烟的研制	(67)
第四节 烟草特有亚硝胺的研究	(69)
一、TSNA 的结构及其前体物	(69)
二、TSNA 的形成	(69)
三、TSNA 的化学性质和毒性	(71)
四、TSNA 浓度的影响因素	(75)
五、减少烟草制品中 TSNA 的可能方法	(78)
第五节 烟草焦油中有害成分的研究	(80)
一、烟草焦油的生成及其性状	(80)
二、烟草焦油中的稠环芳烃	(81)
三、烟草焦油中其他有害成分	(86)
第六节 稠环芳烃的致癌性研究	(88)
一、稠环芳烃的生成	(88)
二、稠环芳烃的吸收	(89)
三、稠环芳烃的代谢	(90)
四、稠环芳烃的致癌机制探讨	(94)
思考题	(106)
第三章 低焦油卷烟设计原理	(107)
第一节 概论	(107)
第二节 合理选用烟草原料	(109)
一、培育烟草新品种	(109)
二、烟草类型的选择	(110)
三、烟草品种的选择	(111)
四、烟叶部位的选择	(111)
五、栽培和调制方法的选择	(112)
第三节 综合利用烟草加工新工艺	(112)
一、烟草薄片的利用	(112)
二、膨胀烟草的利用	(114)
三、烟草添加剂的利用	(117)
四、改变烟支规格和烟丝物理特性	(118)
第四节 卷烟纸	(122)
一、提高卷烟纸透气度	(122)
二、卷烟纸添加剂的应用	(124)

第五节 卷烟滤嘴	(125)
一、丝束和滤棒的物理特性	(126)
二、过滤机制	(127)
三、过滤效率	(128)
四、选择性过滤	(129)
五、复合滤嘴	(130)
六、滤嘴添加剂	(133)
第六节 通风稀释	(134)
一、通风稀释对烟气传递量的影响	(134)
二、滤嘴打孔方式	(136)
三、影响通风稀释的因素	(137)
第七节 卷烟辅助材料的降焦作用	(138)
一、卷烟纸对烟气特征的影响	(138)
二、成型纸与接装纸对烟气特征的影响	(139)
三、滤棒吸阻对烟气特征的影响	(141)
四、丝束规格对烟气特征的影响	(143)
五、滤嘴长度对烟气特征的影响	(143)
第八节 低焦油卷烟的设计	(145)
一、设计程序和主要技术内容	(145)
二、设计技术的综合运用	(146)
三、低焦油卷烟香味和劲头的补偿	(146)
思考题	(148)
第四章 卷烟烟气分析	(149)
第一节 卷烟烟气分析的准备	(149)
第二节 烟气中总粒相物(TPM)的测定	(151)
第三节 总粒相物中水分的测定	(153)
第四节 总粒相物中烟碱的测定	(155)
第五节 卷烟烟气中CO的测定	(156)
一、自动测定法	(156)
二、人工操作法	(158)
第六节 总粒相物中苯并[a]芘的测定	(159)
参考文献	(162)

第一章 卷烟烟气的形成及其理化性质

20 世纪 50 年代以来,随着吸烟与健康问题的提出,对卷烟烟气的形成机制和烟气理化特性的研究,已普遍开展。特别是 70 年代以来,在烟支燃烧状态的测定和烟气化学成分的分离鉴定等方面都取得了显著的进展。新的仪器设备、先进的分离鉴定技术,为这些研究创造了有利条件。

研究烟气理化特性的目的是显而易见的,即对卷烟烟气进行分析研究,以深入了解卷烟燃烧特性和烟气的化学组成,为探讨人们吸入烟气后所受到的刺激和影响提供线索。同时也只有在对烟气化学性质研究的基础上,才能采取有效的方法,既尽量减少烟气中的有害成分,又保持充足的香味和适当的劲头,研制开发出把对健康危害降到最低水平而又为消费者乐意接受的卷烟产品。

第一节 烟支的燃烧

卷烟烟支主要是由烟草、添加剂、卷烟纸、滤嘴等构成的,其中最重要的是烟草。当烟支在高温条件下燃烧(或燃吸)时,内部化学成分发生一系列复杂变化,从而形成卷烟烟气。烟草作为一种天然材料,在燃烧过程中由于温度和氧气供应量的不同,其燃烧机制不同,产生烟气的化学成分也不同。烟气中有数千种化合物,大约仅有 1/3 的化合物直接来自烟草,其余则是燃烧过程中产生的化合物,许多成分含量极微。

一、主流烟气和侧流烟气

烟支被点燃后,首端立即生成炭,从而形成了卷烟的燃烧系统。燃烧部分的固体物质形成一个锥体——燃烧锥,燃烧锥与未燃烧卷烟纸之间有一条黑色的炭线。抽吸时锥体底部外围的烟草被燃烧掉,炭线后移,锥体变长。暂停抽吸时,锥体阴燃而变短,直至与空气达到热平衡为止。于是抽吸卷烟时有两种燃烧方式——吸燃和阴燃,由此相应地产生了主流烟气(mainstream smoke,简称为 MS)和侧流烟气(sidestream smoke,简称为 SS)(见图 1-1)。

烟支被抽吸时,大部分气流是从燃烧锥底部周围进入,烟支燃烧形成气溶胶,从烟支尾端冒出的烟气流,称为主流烟气。主流烟气进入吸烟者的口腔,用吸烟机吸烟时主流烟气进入吸烟机。主流烟气通过喉部吸入肺部,达到刺激神经、产生生理强度的作用。在进行卷烟内在质量评吸时,主要通过对主流烟气的鉴别,判断其香味、杂气、刺激性、余味等的优劣。两次抽吸的间隔时间内,空气自燃烧锥周围上升,烟支进行阴燃,产生的烟气称为侧流烟气(也称支流烟气)。侧流烟气不进入吸烟者的口腔或吸烟机。动态抽吸时形

成的主流烟气与静态燃烧产生的侧流烟气在化学成分及含量上有差异。

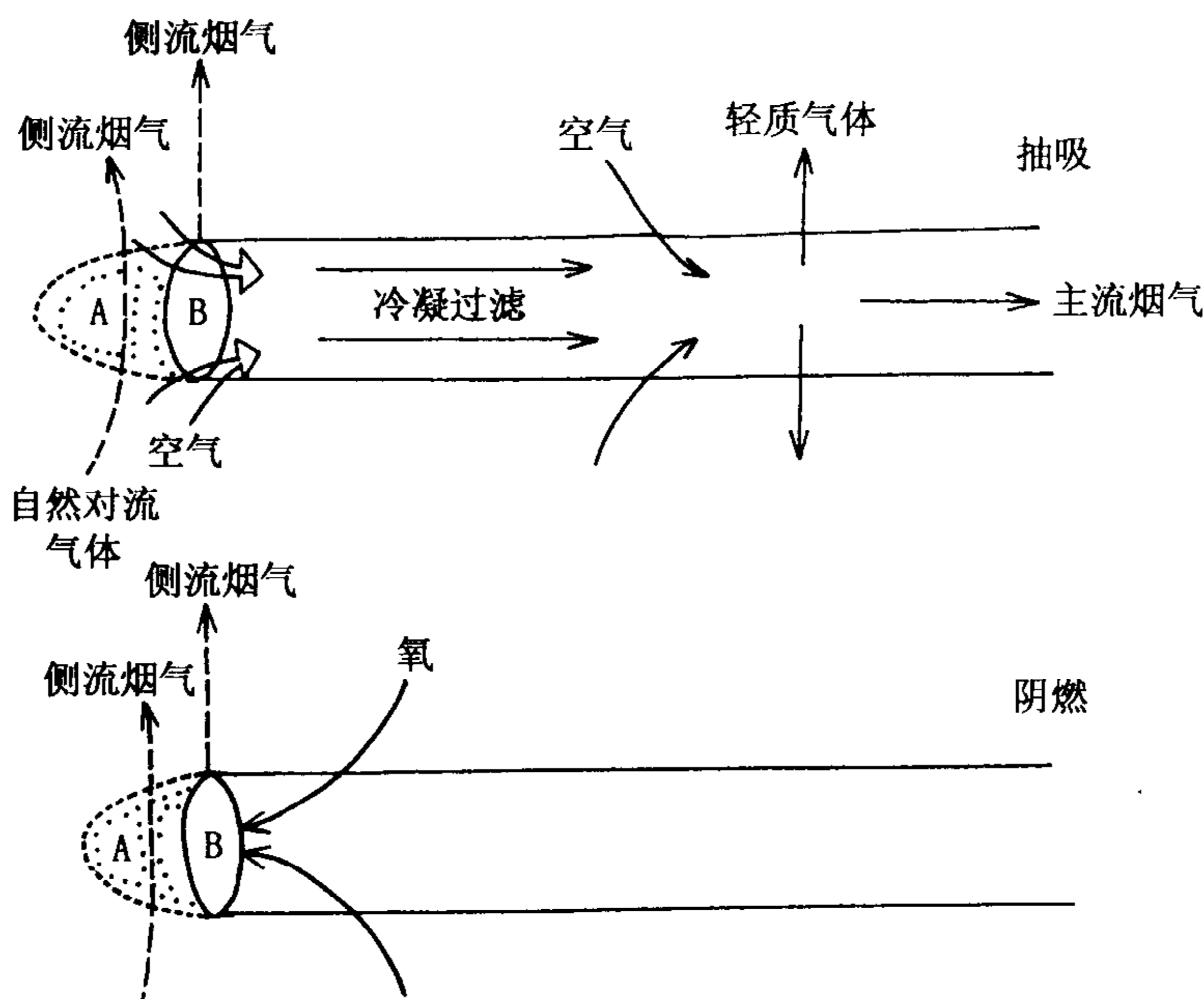


图 1-1 燃烧烟支的模型
A: 燃烧区; B: 热解和蒸馏区

在点燃卷烟的过程中,当温度上升到 300 °C 时,烟草中的挥发性物质开始挥发而进入烟气;到 450 °C 时,烟草发生焦化;温度上升到 600 °C 时,烟草就被点燃而开始燃烧。抽吸时最高温度可达到 900 °C,从点燃到最高燃烧温度只是一个瞬间的过程。

正在抽吸时,发生在燃烧锥底部周围的燃烧温度是最高的,大部分气流从这里通过,称为旁通区;而燃烧锥的中部却形成一个致密的不透气的炭化体,气流不易从这里通过,称为堵塞效应。因此,正在抽吸时,燃烧主要发生在旁通区,将进入的气流中的氧几乎耗尽。由于发生了有限度的燃烧,就导致了吸烟过程中形成大量的新生化合物。可见,烟支在抽吸时氧化过程并不起主要作用,二氧化碳和水也不是惟一的产物。在两次抽吸的间隔时间内,烟支内气流速度大大降低,燃烧主要发生在燃烧锥的周围,而且是在富氧的条件下燃烧,氧化反应才是主要的。

二、烟支燃烧时的温度分布

烟支的燃烧温度对烟气的化学组成有很大影响。正在抽吸时和两次抽吸的间隔时间内的温度已由许多烟草科研工作者采取多种方法测量过,其温度的高低不同,形成沿烟支纵轴方向而升降的温度梯度,最陡时可达 600 °C/cm。在不同温度下烟支的燃烧状态也不相同。英美烟草公司的里查德·R·贝克(Baker)博士在这方面做了大量的实验研究。

1. 温度分布

让我们观察一下贝克所测定的燃烧烟支的温度分布图。抽吸时靠近炭线前面的燃烧锥底部周围固相最高温度可达 900 °C 以上,据推测,进入卷烟的气流速度在此处最大。燃烧锥中心的固相温度约 825 °C,炭线附近温度为 600 °C。炭线后部 2 mm 处,温度为 400 °C 左右(图 1-2a)。

气相的最高温度可达 850 °C 以上,处于燃烧锥内部,大致等于或略高于该处的固相温度。燃烧锥底部的气相温度则较低,在抽吸过程中处于 600 ~ 700 °C 之间,低于该处的固相温度。炭线附近气相温度为 400 ~ 500 °C。炭线后部 2 mm 处,气相温度已下降到 200 °C 左右(图 1-2a)。

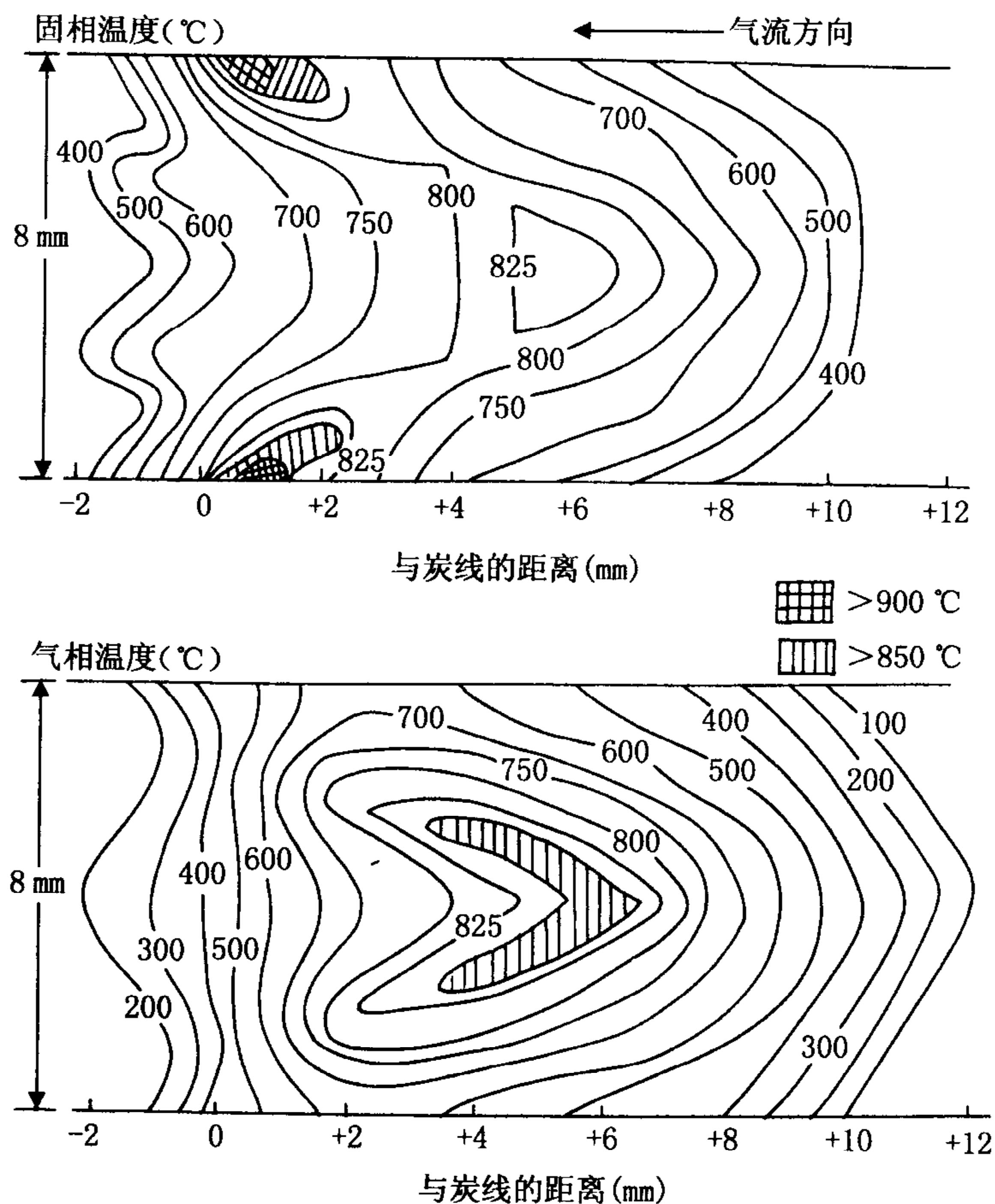


图 1-2a 烟支燃烧部分的温度分布图

上图为抽吸 1.5 s 时燃炭的温度分布,称固相温度;下图为气相温度;图中箭头表示气流方向
(本图选自第 36 届国际烟草化学家研究讨论会论文集)

炭线后气相温度急剧下降,温度梯度很陡,炭线后 1 cm 处烟气温度的下降到 100 °C 以下,进入口腔的烟气温度的只有 30 ~ 50 °C。

停止抽吸时,燃烧锥的固相温度和气相温度逐渐趋于一致,达到热平衡状态(图 1-2b)。

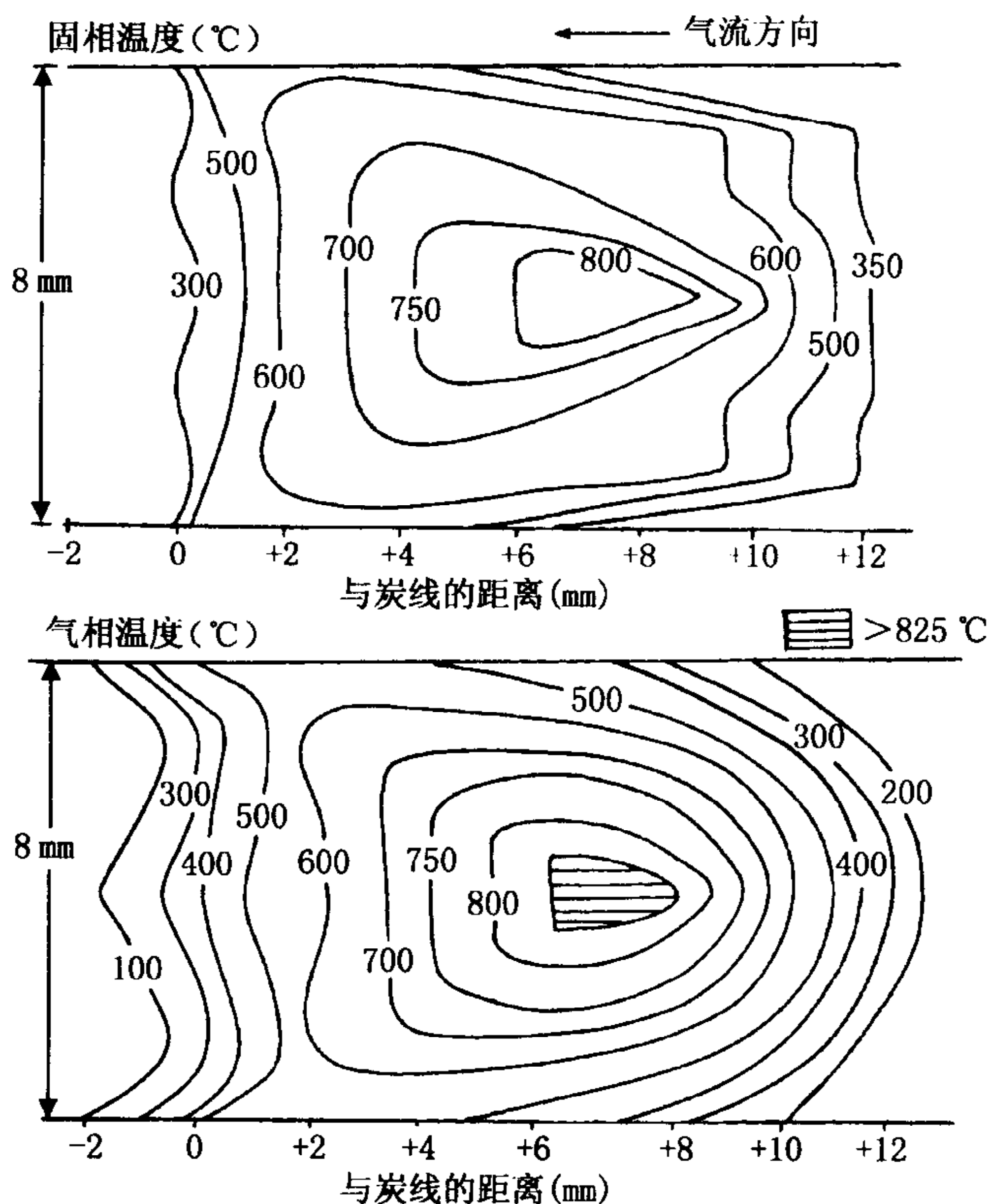


图 1-2b 抽吸以后 4 s 的温度分布

上图为固相温度；下图为气相温度；箭头表示气流方向

(本图选自第 36 届国际烟草化学家研究讨论会论文选)

2. O_2 、 CO 、 CO_2 浓度变化

贝克(1981年)研究了吸烟周期引起的燃烧锥周围温度的周期变化以及燃烧锥内某些气体浓度的实际变化。该研究使我们对抽吸期间温度的变化和气体浓度的变化有了深入的理解。图 1-3 为该研究在开始抽吸后的第一秒时温度和氧、一氧化碳、二氧化碳的分布模型,由此揭示出烟支抽吸时所涉及的各种反应的复杂性。在整个吸烟周期内,燃烧锥内部实际上是无氧区。烟草燃烧速度只受氧能达到烟草表面的速度控制,而氧的消耗实际上在整个燃烧区都是很快的。在抽吸期间,燃烧锥内二氧化碳浓度在降低,而一氧化碳浓度则升高,这反映了氧明显缺少。在抽吸之后,由于抽吸中断,燃烧气体浓度得到短暂补充,再经过 10~15 s 之后,重新建立起阴燃期间的稳定状态。

Lanzillotti 和 Wayte(1975年)用沿着卷烟的纵轴取样的方法研究了烟气通过烟柱时母体物和物化条件对碳的氧化物的综合影响。图 1-4 代表形成的一氧化碳含量曲线。在燃烧区内的放热氧化作用使一氧化碳急剧增多,形成第一个高峰;在炭线以前突然下降是因为一氧化碳从炭化区逸失;第二个高峰似乎能代表在反应区内二氧化碳还原为一氧化碳;而第三个产生一氧化碳的高峰在热解区。由于一氧化碳扩散到大气环境中去,还因为透过卷烟纸的空气稀释了烟气,随后一氧化碳的含量持续下降。

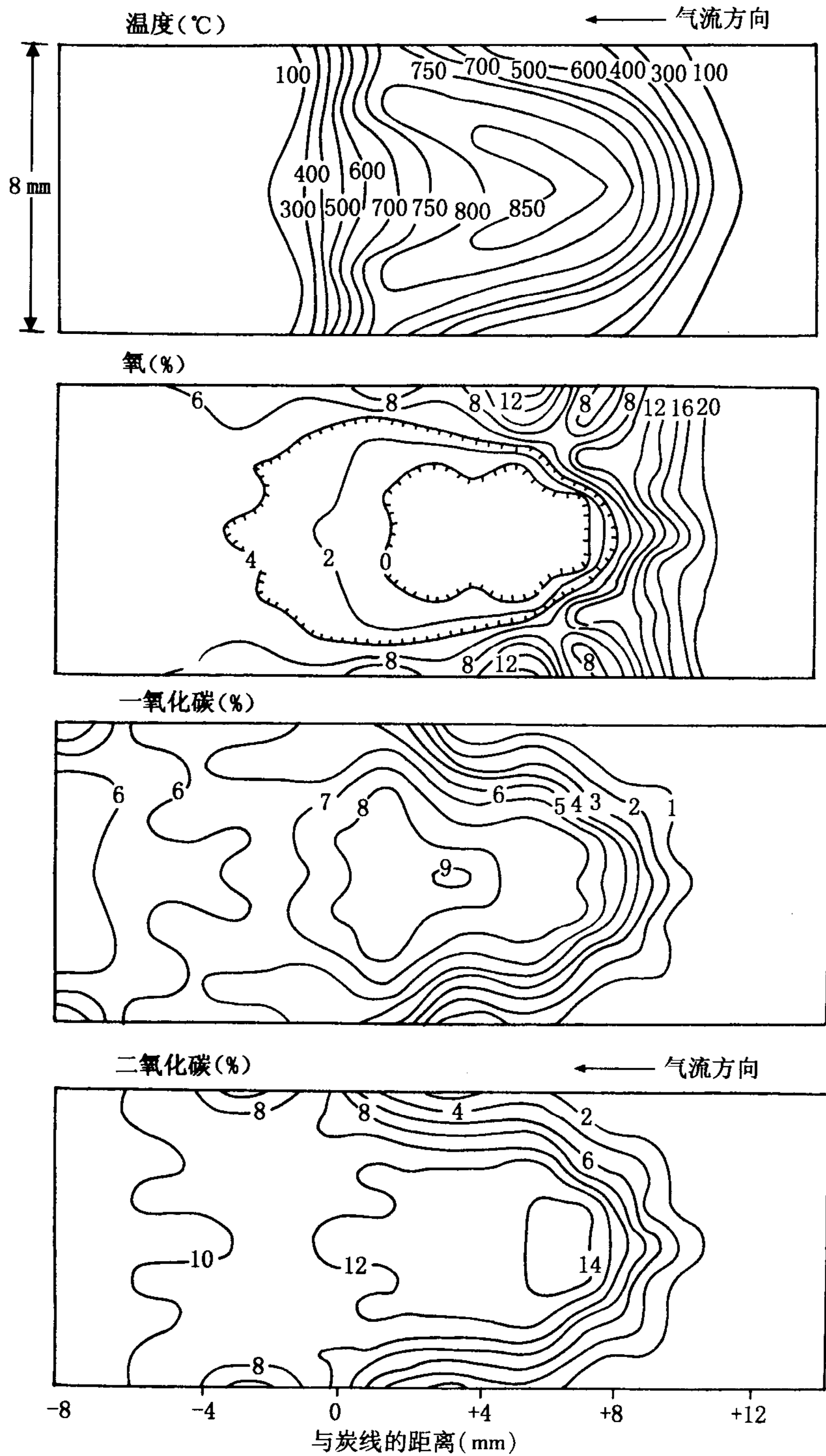


图 1-3 炭化区内气体温度, 氧、一氧化碳、二氧化碳体积分数的分布
 (每口 2 s, 开始抽吸后的第一秒) (Baker, 1981)
 (本图选自第 36 届国际烟草化学家研究讨论会论文选)

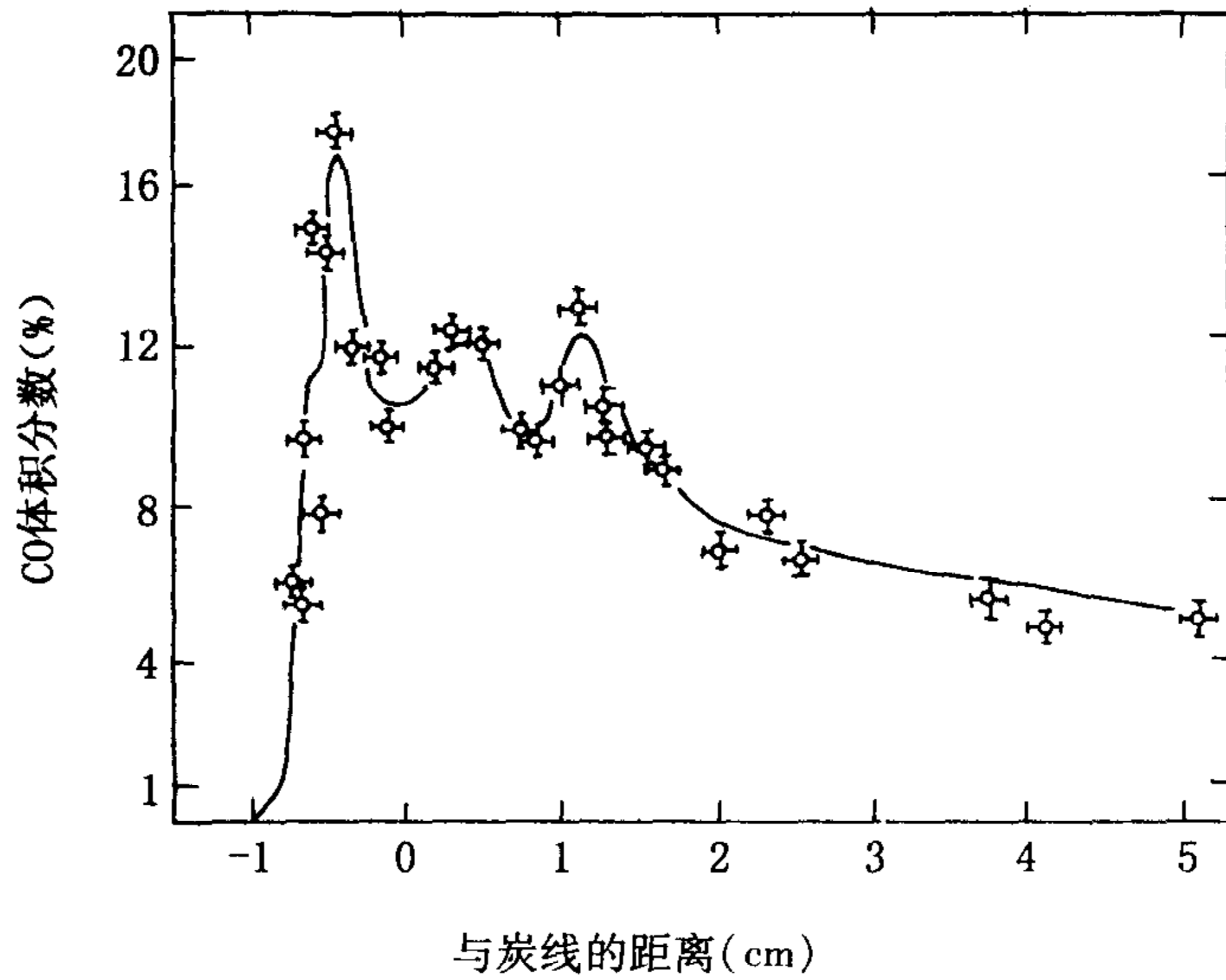


图 1-4 经过修整的一氧化碳含量曲线
(Lanzillotti 和 Wayte, 1975) (本图选自第 36 届国际烟草化学家研究讨论会论文选)

三、烟支燃烧特性

根据卷烟抽吸时的温度分布以及不同温度区域内所发生的反应,一般把一支燃烧着的卷烟分为 3 个主要的反应区(图 1-5):在 900 ~ 600 °C 的高温燃烧区,有机物质的燃烧形成缺氧气流,它是一氧化碳、二氧化碳、氢和挥发性碳氢化合物的主要形成区;中温热解蒸馏区的温度范围为 600 ~ 100 °C,该区域内所进行的主要是吸热反应,它的能量来自高温区,大分子物质热解为小分子物质,低沸点的物质蒸发进入烟气流中;低温冷凝过滤区的温度在 100 °C 以下,烟气中的物质冷凝,较轻的气体透过卷烟纸扩散到大气中,空气透过卷烟纸稀释烟气是此区域的特征。

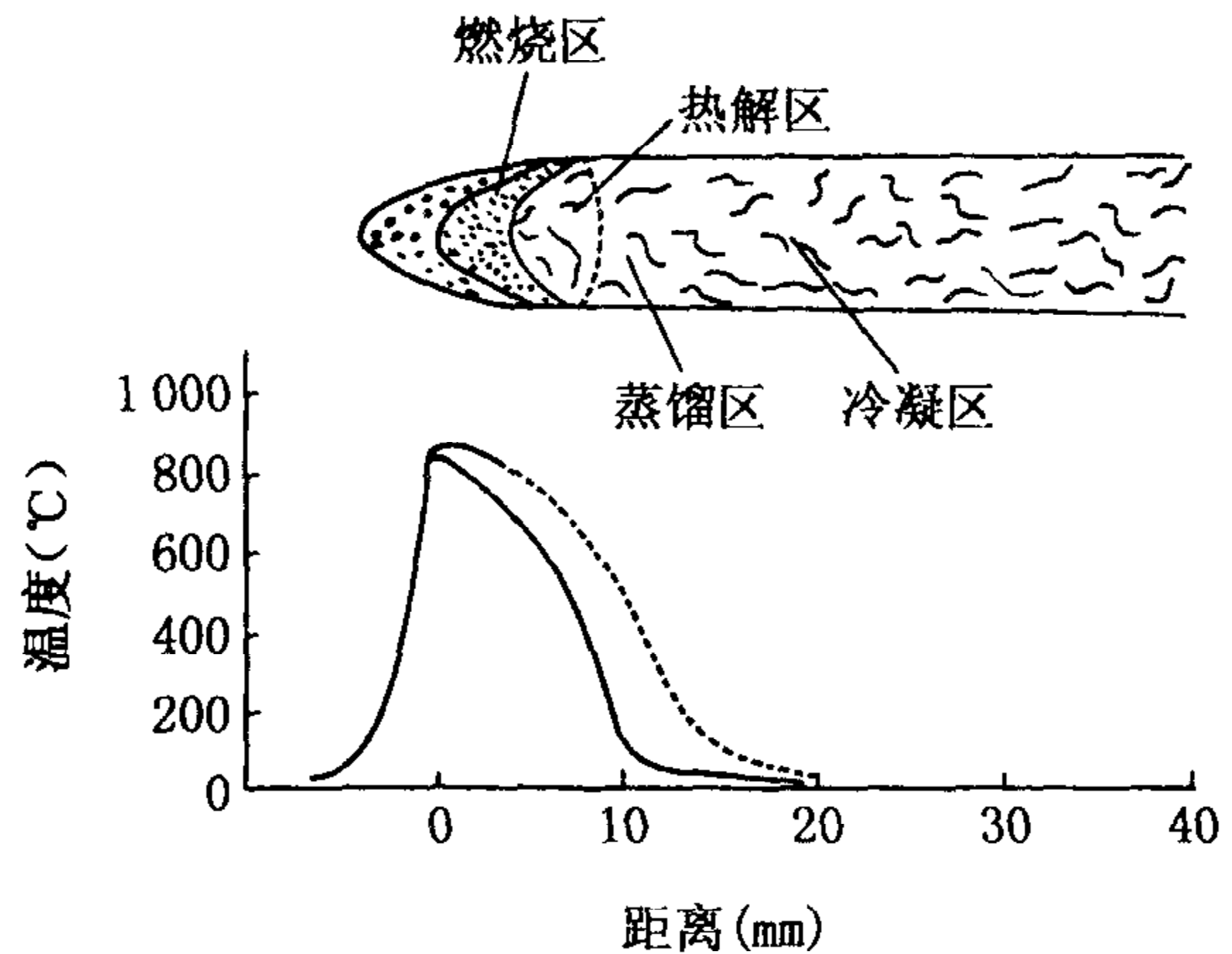


图 1-5 燃着烟支的长向剖面
实线表示静燃,虚线表示抽吸一口时
(本图选自《烟草化学》)

1. 高温区

高温区有一个炭的氧化放热过程,热被传递给气流,该气流在热解蒸馏区又作为导致烟草分解的一种能源。高温区生成的产物主要是气相物质如二氧化碳、一氧化碳、水、氢、甲烷,一些自由基以及少量的有机化合物。其中一部分产物穿过炽热的炭扩散到侧流烟气之中,剩下的留在热气流中。上述现象由 Jahson 及其同事在他们的实验中得到证实。

他们做了系列实验,方法是在含有 ^{18}O 的环境中抽吸卷烟,然后测定各种烟气成分中结合的 ^{18}O 。

实验发现,燃烧产物诸如碳的氧化物能从大气中得到50%以上的氧,而且发现一氧化碳和二氧化碳无论是在主流烟气还是在侧流烟气中,都具有对氧的相似的结合力,这一点表现在侧流烟气和主流烟气中 ^{18}O 之比接近于1。相反,那些主要从热解过程中产生的其他化合物,如丙酮和乙醛,对大气中氧的结合量则大大降低;同时,这些化合物在侧流烟气中比在主流烟气中结合大气中的氧高得多。

2. 热解蒸馏区

来自高温区的贫氧热气流提供了能源,从而导致各种各样的复杂反应。很少发生氧化和还原反应,主要是热解、聚合、缩合等反应。烟丝分解出挥发性气体和液体,以及焦油的成分。未参加反应而通过干馏或蒸馏直接进入烟气的物质如烟碱等,约占烟气组分的1/3。许多复杂的烟气成分都在此生成。所形成的烟气流是一种气、液、固三相并存的气溶胶,其中的液相和固相是高沸点化合物遇温度急剧下降而凝聚形成的。整个反应过程是吸热反应,因此,热气流冷却得非常迅速。所有反应都取决于温度和滞留时间,因此,热解和蒸馏反应因不同烟支参数如透气度和抽吸条件而变化。

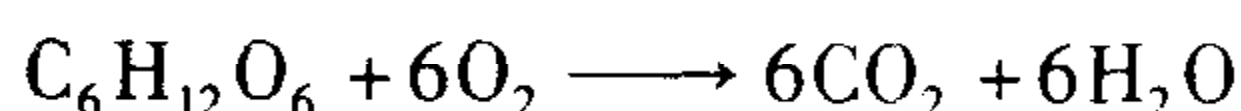
在热解蒸馏区各种复杂的反应中也确实存在一个重要的氧化过程,那就是燃烧锥底部的贫氧区生成稳定而易挥发的热解产物,于临近燃烧锥周边沿径向逸出时发生氧化。可以假定,这个部位的空气流速、氧的浓度及温度足以使这种氧化过程发生。

3. 低温区

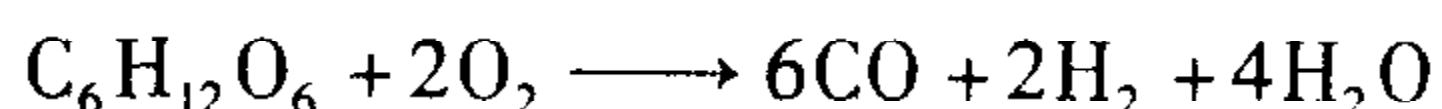
在这个区域所进行的变化过程,其特点是粒相物和可凝聚蒸气的冷凝和过滤,较轻的气体向烟支外扩散而空气则向烟支内渗入。因此,这个区域主要表现为随着抽吸口数的增加和烟支长度的减短烟气组分的释出量增加。当抽吸使烟支缩短时,凝聚、过滤、扩散和稀释都将降低。

四、主要化学反应

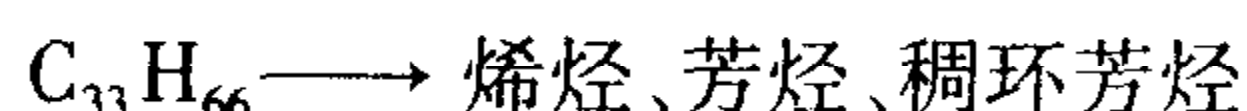
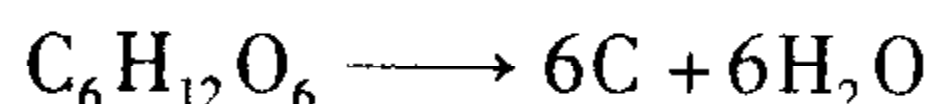
卷烟燃吸时,当烟丝受热达 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右(在蒸馏区)时,就有吸附气体(如 N_2 、 CO 、 CH_4)等放出,自由水也挥发成气体放出,吸附水在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时放出。当温度达到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,一些有机物质热分解生成 CO 、 CO_2 、 H_2O 和 CH_4 等。温度再高,有机物质分解加剧,生成焦油和其他复杂物质。当温度更高、达 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时,主要生成气态物质(如 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 NH_3 、 N_2 、 H_2 等)。燃烧区的温度最高,约在 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,主要发生氧化反应,如:



又发生还原反应,如:



热解区当温度在 $400\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,氧气供应不足时,发生裂解反应,产生许多复杂物质。碳氢化合物趋向于形成烯烃、芳烃、稠环芳烃,如:

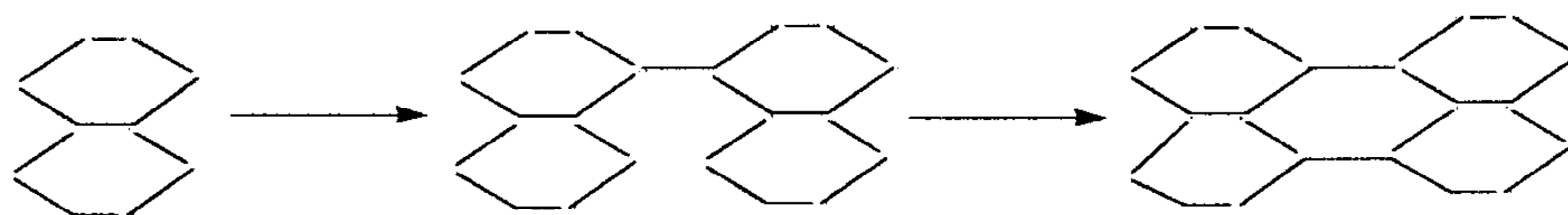


在蒸馏区内,挥发性强的物质在较低温度下就随烟气流挥发;挥发性中等的物质在温

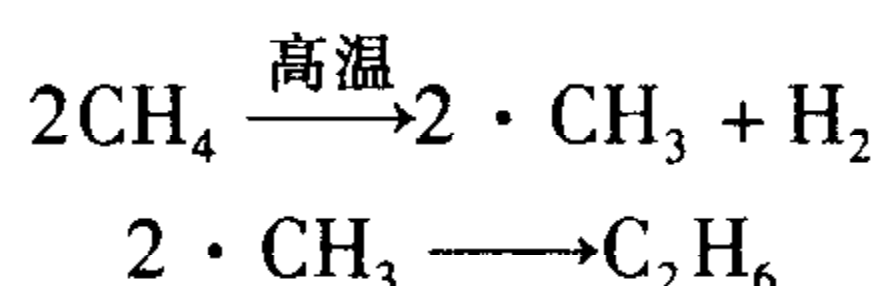
度较高时才随烟气流挥发,它们随着烟气流温度的下降也可能被冷却而凝聚在后面的烟丝上,在以后的一次次抽吸时,它们又有可能被蒸发;一些不挥发的物质经高温分解生成新的物质,分解产物又可能与其他物质结合转变成另一种物质。

有机物质热分解时,由于分子中碳和杂原子如 O、N、S 等的键比 C—C 键和 C—H 键弱,在碳和杂原子的键中,碳和氧的键最弱,因而含氧化合物如 CO₂、CO、H₂O 等首先在裂解时挥发出来,其次是 H₂S 和 NH₃ 等。失去杂原子后的碳氢化合物碎片进一步受热则会发生聚合和缩合反应。

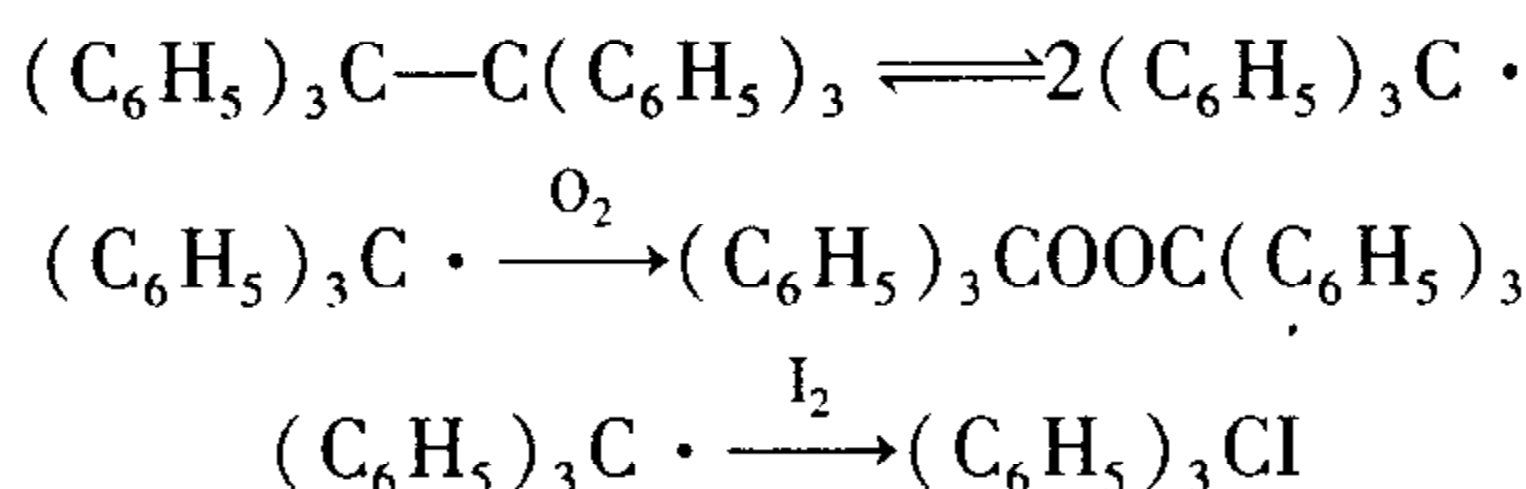
芳香族化合物发生热分解时,由于苯环所组成的芳核对热相当稳定,而其侧链或官能团比较不稳定,首先从苯环上断裂下来,进一步分解成气体或挥发产物,冷凝后变为液态成分。去除侧链或官能团的芳香环也能彼此缩合或聚合成稠环化合物,如:



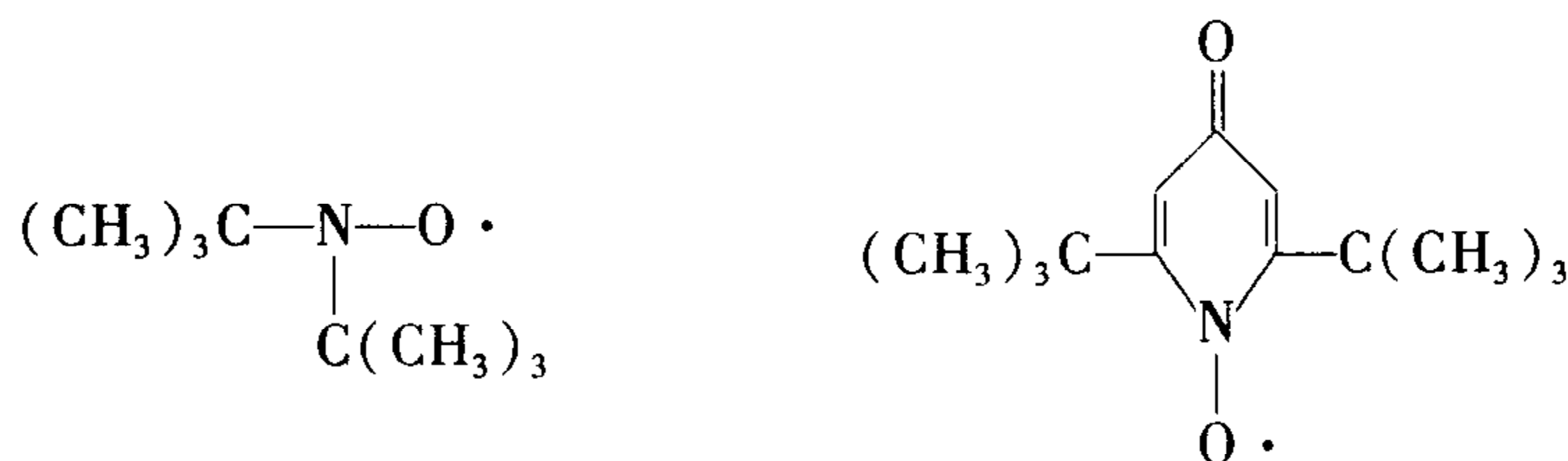
在卷烟燃吸过程中,还存在着自由基反应。有未配对电子的自由基是活性中间体,它们具有很高的反应活性,可以彼此结合,也可以与其他的原子团或气体分子相结合。如:



自由基反应是通过共价键均裂进行的,例如六苯乙烷溶液中存在三苯甲基,许多反应均是由三苯甲基引起的:



自由基未配对电子也可以在杂原子上,如:



有些自由基在生成后容易破裂成稳定的分子和一个新的自由基:

