

卷烟降焦工程

主编 张岩磊

副主编 谢文浩 戴亚



中国轻工业出版社

卷烟降焦工程

主 编 张岩磊

副主编 谢文浩 戴 亚

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

卷烟降焦工程/张岩磊主编. —北京: 中国轻工业出版社, 2000. 10

ISBN 7-5019-2874-6

I. 卷… II. 张… III. 卷烟-焦油-降低-方法
IV. TS452

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 34186 号

责任编辑: 李亦兵 责任终审: 滕炎福 封面设计: 张 颖
版式设计: 智苏亚 责任校对: 燕 杰 责任监印: 胡 兵

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

联系电话: 010—65241695

印 刷: 中国人民警官大学印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2000 年 10 月第 1 版 2000 年 10 月第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 14.25

字 数: 350 千字 印数: 1—1000

书 号: ISBN 7-5019-2874-6/TS·1739 定价: 60.00 元

· 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 ·

《卷烟降焦工程》编委会

主 编	张岩磊				
副主编	谢文浩	戴 亚			
编 委	高正云	沈耀明	陈晶波	王宏义	
	肖厚荣	李光水	张东明	王 瑞	

内 容 提 要

本书共分为八章。内容包括第一章至第二章基础理论,主要讲述卷烟烟气和焦油的形成、组成和特征;第三章至第四章分别阐明了卷烟原料和辅材与降焦的关系;第五章至第六章分别介绍了降焦的物理方法和化学方法;第七章至第八章叙述低焦油卷烟设计和低焦油卷烟品质改良。本书可供烟草行业技术人员和有关院校师生参考。

前 言

20 世纪 50 年代以来,吸烟与健康的研究不断深入,国际反吸烟运动日益高涨,提高吸烟的安全性已经成为烟草行业的共识。

近几十年来,国际上烟草行业综合利用多项新技术,例如提高盘纸的自然孔隙率、研制多种形式的滤嘴、盘纸和滤嘴的打孔技术,使用膨胀烟丝梗丝和烟草薄片以及多种添加剂、对烟叶进行特种处理等,已经可以调节卷烟烟气焦油量,生产出一系列低焦油、超低焦油和极低焦油卷烟,这些卷烟所占市场份额逐渐扩大。我国的降焦工作近 20 年来也有相当大的进展,1998 年滤嘴烟已占 97.3%,全国卷烟平均焦油量由 1980 年的 28.2mg/支降到 1998 年的 16.89mg/支。

然而,卷烟降焦的同时,香味也相应淡化,难以满足消费者的需求;低焦油卷烟的原辅材料供应尚不能满足配方人员的需要,由于原辅材料的质量不稳定而难以维持卷烟焦油产生量及其质量的稳定性,配方技术还有较大差距,相当多的配方人员还未摆脱传统的经验配方模式;我国偏重于利用卷烟自然透气度降低焦油量,而国外更侧重于滤嘴吸阻和滤嘴打孔,后者对减轻刺激性有利,在综合利用各项降焦技术方面尚有不少工作要做;我国卷烟工业机械装备硬件方面已接近和部分达到国际先进水平,但在设备利用率和工艺参数优化方面还有许多内容值得研究;我国烟草企业庞大,卷烟市场不宜突变,农、工、商各环节认识不一致以及体制的制约,需要进行合理协调;烟叶生产技术的推广涉及广大烟农,卷烟工业技术的提高和消费者的适应都需要一定的过渡时间。因此,卷烟降焦是一项涉及烟叶原料、卷烟配套材料、配方设计、加工工艺、市场开拓等各个环节的系统工程。

随着降焦技术的发展、新材料的广泛使用以及广大消费者对自身健康的关注和消费习惯的改变,开发和销售超低焦油(超淡味)混合型卷烟将成为烟草界的热点,这类卷烟所占的市场比例将进一步扩大,同时也将成为国际上大型跨国烟草公司占领国际市场的有力武器和拳头产品。因此,低焦油卷烟的设计和生产依然是我国烟草行业长期的任务。在借鉴国外成熟技术的基础上,立足于我国现有的原辅材料状况,开发出高质量的低焦油卷烟和混合型卷烟,并广泛被消费者所接受,这是广大烟草科技工作者的奋斗目标。

为了促进我国烟草行业的降焦工程,总结经验,克服差距,南京卷烟厂调动厂内技术人员与合肥经济技术学院多名专家、教授合作进行卷烟降焦的系统研究,取得了一系列研究进展,在此基础上,汇同国内外有关资料,由戴亚、肖厚荣、李光水三同志执笔,分别编写了 1~4 章、5~6 章、7~8 章,再经各位主编、副主编汇总整理,写成本书。

限于我们的实际业务水平,书中会存在这样或那样的缺点和不足,恳请广大读者不吝赐教。

编 者

目 录

第一章 卷烟烟气	1
一、卷烟燃烧机制	1
二、烟气的形成和特征	4
三、烟草烟气分析新技术	19
第二章 焦油	32
一、烟气总粒相物	32
二、焦油及烟气中的主要有害物质	35
三、吸烟与健康问题	48
四、低焦油卷烟	55
第三章 卷烟原料与降焦	64
一、烟草的主要化学成分	64
二、烟草成分的高温热解	68
三、烟草化学成分与卷烟品质的相关性	77
第四章 卷烟主要辅材与降焦	88
一、盘纸的透气度	88
二、滤嘴的过滤作用	93
第五章 降焦的其他物理方法	102
一、烟丝特性	102
二、烟支规格	112
三、烟草薄片	117
四、膨胀技术	125
第六章 降焦的化学方法	129
一、加料效果分析	129
二、烟丝助燃剂和添加剂	142
三、烟草的特种处理	152
四、滤嘴和盘纸添加剂	154
第七章 低焦油卷烟设计	173
一、卷烟产品发展方向	173
二、低焦油卷烟设计	175
三、低焦油卷烟制造新技术	197
第八章 低焦油卷烟品质改良	201
一、引起卷烟不良吸味的几类化学成分	201
二、低焦油卷烟香气补偿	204

第一章 卷烟烟气

卷烟烟支主要是由烟丝、保润剂、香料、卷烟纸和滤嘴等部分构成，其中最重要的是烟丝。

当烟支燃烧（或燃吸）时，烟支内部的物质便发生了一系列复杂变化，并向外扩散形成了烟气。不同的燃烧条件，不同的烟支所产生的烟气的化学成分在质和量的两个方面存在着差异。一支燃烧着的烟支中，烟丝内含有数千种化学物质，在不同的供氧量情况下，面临着从室温到 900℃ 以上的温度变化，烟支内部发生了一系列复杂变化。燃烧着的卷烟是最复杂的体系之一。

一、卷烟燃烧机制

卷烟被燃吸之后，燃烧部分的固体物质形成了一个锥体，末端立即生成炭，这种致密的、不透气的炭化锥形体使气流不易通过（称为堵塞效应）。但在燃烧中的锥体周围，空气流通不受阻碍，而且卷烟纸比烟丝燃烧速度快，即卷烟纸燃烧在烟丝的前头，气流就转向周围区域（称为旁通区）。由此可见，烟支的燃烧主要发生在锥体的外围，这里的氧气供应充足，而锥体内部则是在缺氧（或贫氧）条件下发生了有限度的燃烧，同时发生高温热解等复杂反应，形成大批新生化合物。

（一）烟支的燃烧方式

烟支有两种不同的燃烧方式，即吸燃和阴燃。吸燃产生主流烟气，阴燃产生支流烟气（亦称侧流烟气）。所谓主流烟气是指烟支在燃吸时，烟气通过烟柱，最后由烟支尾端冒出的气流；支流烟气是指在两次抽吸之间，烟支阴燃时所产生的、不经过烟柱而直接进入空气中的烟气流。

（二）烟支燃烧时的温度分布

燃吸烟支时，整个烟支内温度分布是不同的，形成了一个温度梯度，最高可达 600℃/cm。图 1-1 所示为烟支燃烧的温度分布图，卷烟纸的燃烧线（炭线）处及其邻近的表面温度最高，有时可达 900℃ 以上，锥体中心的固相温度约为 825℃，炭线后部 2mm 范围内，温度为 400℃ 左右。气相中的最高温度处于锥体内部，大致等于或略高于该处的固相温度。锥体底部的气相温度为 600~700℃，低于该处的固相温度，炭线后部 2mm 范围内，气相温度已下降到 200℃ 左右。随着燃烧部位的中心区域达到最高温度，在约 4s 内，气相与粒相达到热平衡（见图 1-2）。

停止吸烟时，固相温度和气相温度逐渐趋于一致。固相温度与气相温度之间的差距，反映出在最初抽吸时，聚集在未燃烟丝上的物质的吸热能力。

由于燃吸烟支时，烟支内部温度变化范围较大，烟草中的化学成分又十分复杂，因而在烟支中发生更为复杂的变化。例如，当温度上升到 300℃ 时，烟丝中的挥发性物质（或低沸点物质）开始冷凝而形成烟气，温度上升到 450℃，烟草发生焦化，升高到 600℃ 时，烟

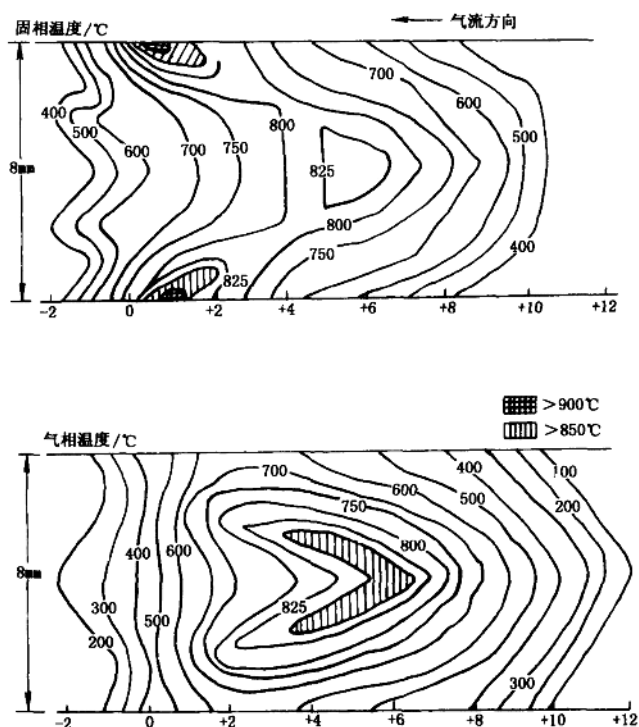


图 1-1 烟支燃烧部分的温度分布图

注：上图为抽吸 15s 时燃烧的温度分布，称固相温度；

下图为气相温度；图中箭头表示气流方向。

草就开始燃烧，在抽吸卷烟的瞬间，有时温度可达 900℃ 以上，随着燃烧条件的不同，供氧情况各异，所以，烟支被抽吸时所发生的变化错综复杂。

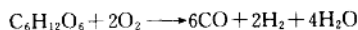
(三) 几个主要的反应区

按照卷烟抽吸时烟支内部温度分布以及不同温度区域内所发生的反应情况，可把一支燃烧着的烟支分为几个区域（见图 1-3）。

燃烧区是 600~900℃ 左右的高温区，高温区既发生氧化反应，如烟丝中某些成分的燃烧：



又发生还原反应，如某些化学成分在贫氧高温条件下的反应：



高温区生成的产物主要是气相物质，如 CO_2 、 CO 、 H_2O 、 H_2 、 CH_4 等以及少量的有机成分。这些气相物质一部分扩散到支流烟气中，剩余的气体留在热气流中，成为热解区和蒸馏区中物质分解的一种能源。

热解区是一个发生高热分解的区域，这里主要发生热分解反应。烟气中的有机物主要在热解区和蒸馏区内形成。热解区所发生的反应主要是吸热反应，将热气流迅速冷却而导

入蒸馏区。

在热解区内,烟草中的烟碱大量被热解成为芳香烃、氰化物、喹啉和吡啶。烟草中的骨架物质经脱氢而产生氢气,同时,它们也是碳的氧化物的来源。已有实验表明,纤维素、蛋白质热解生成烟气中CO和CO₂等物质。硝酸盐热解后生成氮的氧化物(如NO₂等),含硝酸盐量高的烟草在热解区内氮的氧化物增多,而氮的氧化物可作为稠环芳烃(PAH)的清除剂,因此,抑制了PAH的热解合成。烟草中的蛋白质热解可能形成氰化氢和乙腈,甘氨酸热解形成的氰化氢含量超过丙氨酸、亮氨酸和异亮氨酸。脯氨酸脱羧产物吡咯烷热解产生的氰化氢也较多。

热解区得到挥发性气体和液体产物(如焦油等),主要发生聚合、缩合和热解等复杂反应。

有机物发生热分解时,由于分子中碳原子和杂原子所形成的化学键比C-C键或C-H键弱,在碳原子和杂原子(C、N、S等)的键中,碳原子与氧原子的键最弱,因而含氧化合物(如CO₂、CO、H₂O等)首先在热解时挥发出来,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或缩合反应。芳香族化合物发生热分解时,由于苯环所组成的芳核相对热相当稳定,而其侧链或官能团则比较不稳定,首先从苯环上断裂下来,进一步分解成气体或挥发物质,冷凝后变为液态成分,或相互叠合变成其他物质。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。

蒸馏区内,挥发性高(沸点低)的物质在较低温度下就随烟气流挥发,而挥发性中等的物质在温度较高时才随烟气流挥发,然后随烟气流温度的下降也可能被冷却而凝聚在后方的烟丝上,在以后的一次次抽吸中,又有可能被蒸发。通过蒸馏或某些通过升华的直接转化,烟丝中的化学成分大约有 $\frac{1}{3}$ 进入了烟气,所形成的烟气流是气溶胶。CO、CO₂和H₂这些气体通过卷烟纸向外扩散,而氧则向烟支内扩散,整个过程是吸热的,使烟气流温度继续降低。

低温区温度较低(室温~100℃左右),挥发性气体可能在该区域冷凝,所以,在一定

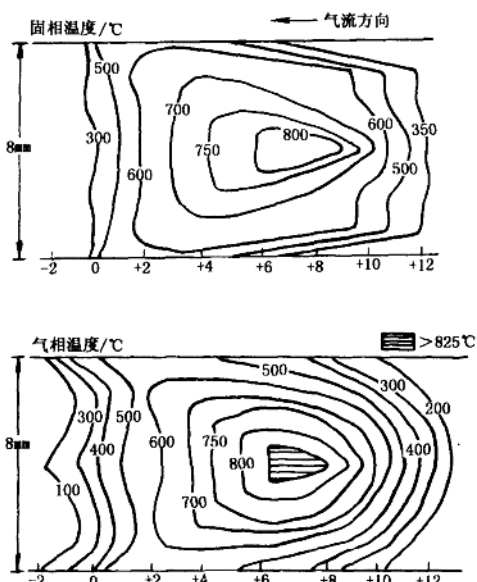


图 1-2 抽吸 4s 以后粒相和气相的温度分布
注: 上图为固相温度; 下图为气相温度; 图中箭头表示气流方向; 横坐标指与纸的燃烧线间的距离。

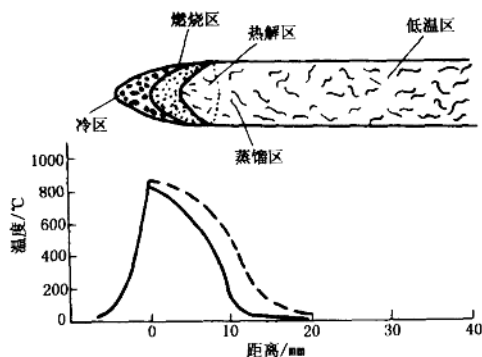


图 1-3 燃着烟支的长向剖面

注: 实线表示静燃, 虚线表示抽吸。

意义上讲,冷温区存在过滤现象。已有研究表明,这一区域内烟丝燃烧产生的焦油量比较高,这与冷凝物参与烟支燃烧过程中的化学反应有关。

二、烟气的形成和特征

烟支被抽吸时,除部分物质被氧化成 CO_2 、 CO 和 H_2O 外,其他物质经蒸馏、热解而形成气态物质。这些气态物质在 $800\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温区产生,热气流在高温区流速快,停留时间短,它们在几百分之一秒的时间内,进入温度较低的热解区和蒸馏区。气流温度迅速下降,挥发性较低的各种成分,随温度急剧下降而开始冷凝,除凝聚在烟丝表面外,在气流传输的过程中,气流中悬浮烟草燃烧所形成的很小的炭粒,以及有机物微小的碎片、灰分、离子化的分子组成的微粒,挥发性低的蒸气便以此为核心凝结,于是就形成了由气相和粒相所组成的气溶胶。

卷烟烟气的溶胶主要由气相和粒相两部分组成。主流烟气中气相部分占 92%,粒相部分占 8% 左右。所谓“粒相”是指烟气被剑桥滤片所截留的部分,“气相”则是未被截留的部分。

(一) 烟气的组成

表 1-1 列出了一些烟气的组成成分及其含量。在气相物中,最主要的是 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 CO 和 H_2 。在主流烟气中,这五种气体约占总气相物的 90%,占总烟气释放量的 85% 左右。在开始抽吸的几口烟气中, O_2 、 N_2 的含量较大,随着烟支变短,通过卷烟进入烟气的空气量减少,烟气中 O_2 和 N_2 的含量相应减少。烟气中的 H_2 是烟草中某些化学成分裂解的产物,它的存在,说明烟支燃烧锥及其周围处于还原状态之中。 CO_2 和 CO 是卷烟燃烧后的产物之一。

表 1-1 卷烟烟气的组成成分

化学成分	含量 / ($\mu\text{g}/\text{支}$)	化学成分	含量 / ($\mu\text{g}/\text{支}$)
一氧化碳 (CO)	13400	甲基乙基亚硝胺	0.03
二氧化碳 (CO_2)	50600	胂 ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$)	0.03
氨 (NH_3)	80	硝基甲烷 ($\text{CH}_3\text{-NO}_2$)	0.5
异戊烯 (C_5H_4)	582	硝基乙烷 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-NO}_2$)	1.1
乙醛 (CH_3CHO)	770	硝基苯	25
丙烯醛 ($\text{CH}_2=\text{CHCHO}$)	84	丙酮 (CH_3COCH_3)	578
甲苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)	108	苯 (C_6H_6)	67
氰化氢 (HCN)	80	一氧化氮 (NO)	0~600
二甲基亚硝胺	0.08	二氧化氮 (NO_2)	0~10

注: 1. 以美国 85mm 无嘴混合型卷烟分析;

2. HCN 中的含量仅指气相部分,粒相中为 $74\mu\text{g}/\text{支}$ 。

烟气的组成成分中发现了多种挥发性烃类,除发现多种脂肪烃(如烷烃、烯烃和脂环烃

等), 还发现多种芳香烃, 如苯、苯的同系物及苯乙烯等。

气相物中还存在着多种挥发性酯类化合物, 参见表 1-2。

烟气气相物中发现了几种呋喃类化合物, 它们是烟叶中进行的棕色化反应的产物 (见表 1-3)。

表 1-2 烟气中的挥发性酯类化合物

酯 类	沸点/℃	含量/(mg/100 支)
甲酸甲酯	38.8	2.0~2.9
甲酸乙酯	54.2	~0.4
乙酸甲酯	57.2	0.8~1.8
乙酸乙烯酯	75.5	~0.4
乙酸乙酯	77.1	0.2~0.8
甲酸异丙酯	81.7	~0.5
乙酸丁酯	126.1	~0.1
己酸乙酯	167.6	~0.1

表 1-3 烟气中的呋喃类化合物

呋 喃 类	含量/(mg/100 支)	呋 喃 类	含量/(mg/100 支)
呋 喃	1.8~3.7	四氢呋喃	痕 量
2-甲基呋喃	2.0~4.6	2,5-二甲基呋喃	1.6~3.9

从 20 世纪 60 年代混合型无嘴卷烟烟气中推算出在 500mg 全部主流烟气中, 来源于大气的气体占总质量的 82%, 非大气来源的气相组分占 13.5%, 这一部分中水分和 CO₂ 约占 90%, 其余 10% (全部烟气的 1.3%) 含有来自烟草的其他气相物质。

烟草中的 *N*-杂环化合物 (如吡啶、甲基吡嗪等) 以及烟碱、降烟碱、麦斯明等经高温裂解生成多种挥发性腈类化合物, 如乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、己腈、丙烯腈等, 参见表 1-4。

表 1-4 卷烟烟气中的挥发性腈类化合物

挥发性腈类	含量/(mg/100 支)	挥发性腈类	含量/(mg/100 支)
丙 烯 腈	1.0~2.0	丁 烯 腈	~0.3
乙 腈	14.0~14.4	丁 腈	~0.5
甲基丙烯腈	~0.3	戊 腈	~0.2
丙 腈	2.2~3.0	己 腈	~0.1
异 丁 腈	~0.8		

在烟气的相物中还含有一些其他挥发性成分，列于表 1-5。

表 1-5 烟气的相物中的其他成分

化学成分	卷烟类型	含量 / (mg/100 支)
氨 (NH_3)	混合型卷烟	0.96
一氧化氮 (NO)	混合型卷烟	33.0
一氧化二氮 (N_2O)	白肋烟	
二氧化氮 (NO_2)	混合型卷烟	痕量
亚硝酸甲酯 (CH_3ONO)	烤烟	1.6
	白肋烟	46.8
硫代亚硝酸甲酯 (CH_3SNO)	混合型卷烟	0.65
硫化氢 (H_2S)	混合型卷烟	2.7
异氰酸甲酯 (CH_3NCO)	烤烟	0.4
	白肋烟	0.5
	香料烟	2.8
	混合型卷烟	0.44
二硫化碳 (CS_2)	混合型卷烟	0.07~0.20
氧硫化碳 (COS)	烤烟	52.0
	白肋烟	17.0
	香料烟	50.0
	混合型卷烟	15.0~24.0
噻吩 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$)	混合型卷烟	0.80
一氯甲烷 (CH_3Cl)	烤烟	65.0
	白肋烟	65.0
甲醇 (CH_3OH)	混合型卷烟	10.4~18.0
乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	混合型卷烟	0.2
丙醇 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$)	混合型卷烟	0.4
异丁醇 [$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$]	混合型卷烟	0.6

(二) 烟气粒相物

烟气粒相物虽然在烟气的溶胶中所占比例很小，但其组成却很复杂。

已经发现烟气粒相物中含有多种烃类化合物，例如脂肪烃中的烷烃、烯烃和炔烃，烷烃来自烟叶中的蜡质的高温裂解，烯烃和炔烃主要来自烟叶中的取代酸、醇、酯和羰基化合物。芳香烃大部分来自烟叶中纤维素（包括卷烟纸）、高级烷烃等烟叶成分。

烟气粒相物中存在着多种萜类化合物，例如西柏烷类、胡萝卜素类和赖百当类的降解产物及其衍生物等。

烟气粒相物中还存在着多种羰基化合物，如紫罗兰酮、大马酮、茄尼酮以及柠檬醛、香草醛等，它们都是有用的烟草香味物质。烟气中的羰基化合物以低相对分子质量者居多，参见表 1-6。

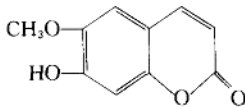
表 1-6

烟气中的低级醛、酮化合物

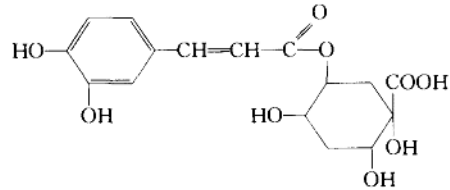
单位: $\mu\text{g}/\text{支}$

化合物	卷烟类别	无嘴	醋纤滤嘴	醋纤滤嘴/吸附剂
甲 醛		32.8	28.8	28.0
乙 醛		648.0	656.0	384.0
丙 醛		56.0	53.6	19.2
丙 烯 醛		65.6	6.4	23.2
异 丁 醛		28.8	26.4	8.0
丁 醛		6.4	6.4	1.6
异 戊 醛		26.4	26.4	6.4
戊 醛		0.8	0.8	痕量
己 醛		12.8	12.8	2.4
丙 酮		336.0	312.0	104.0
2-丁酮		80.0	75.2	18.4
丁 烯 酮		29.6	28.0	7.2
2,3-丁二酮		120.0	120.0	31.2
2-戊酮		18.4	15.2	4.0
3-戊酮		4.0	4.0	1.6

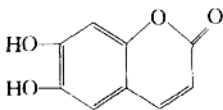
烟气粒相物中还发现存在着酚类化合物,如儿茶酚、间苯二酚等。迄今为止,烟气中只发现4种多元酚,即茛菪亭、七叶亭、绿原酸、新绿原酸。



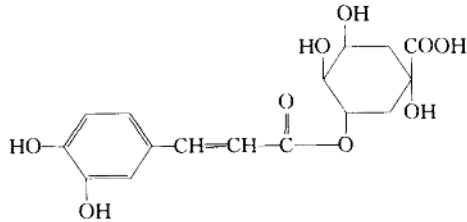
茛菪亭



绿原酸



七叶亭



新绿原酸

从烟气粒相物中鉴定出多种有机酸,主要有硬脂酸、油酸、亚麻酸、亚油酸、棕榈酸等。此外,从烟气粒相物中还鉴定出少量的游离氨基酸,尤以丙氨酸含量最多,脯氨酸次

之。

烟气粒相物中存在的氮杂环化合物，最主要的是烟碱，此外还存在着吡啶、吡咯、吡嗪、呋喃、咪唑等。烟碱是卷烟吃味强度（劲头）的主要因素。

N-亚硝胺化合物亦存在于烟气粒相物之中，烟叶中 4 种特有亚硝胺（简称 TSNA）在烟气中均已发现，包括 NNN、NNK、NAB、NAT 等。

除了上述各种有机物之外，烟气粒相物中还发现了金属离子放射性元素等极少量矿物质。现将某些烟气粒相成分列于表 1-7 中。

表 1-7 卷烟烟气粒相成分

化学成分	含量/ (μg/支)	化学成分	含量/ (μg/支)
湿焦油 (TPM)	31500	<i>N</i> -甲基吡啶	0.42
干焦油 (TAR)	27900	<i>N</i> -甲基咪唑	0.23
苯 酚	86.4	苯并 (a) 蒽	0.044
烟 碱	1800	苯并 (a) 芘	0.025
邻-甲酚	20.4	蒽	0.42
间甲酚和对甲酚	49.5	4,4'-二氯二苯乙烯	1.73
2,4-二甲基酚	9.0	DDD	1.77
对-乙基酚	18.2	DDT	0.77
<i>N</i> -亚硝基去甲基烟碱	0.14	甾	0.04
呋 喃	1.0	乙 萘 胺	0.28
呋 喃	1.4	茈 萘	0.26

(三) 烟气气溶胶

从点燃烟支到“满屋烟气”，是各种复杂的化学、物理、生理和环境现象的连续与交叠过程。全面和详尽地描述这种过程尚有不少困难，例如，要想对吸烟产物及其分散度作全面说明，必须通过单个地摹制那些在“吸一支烟”期间，卷烟成分不完全燃烧、蒸馏、蒸发、升华和分解而产生 5000 多种烟气组分，这是很困难的。在努力对作为气溶胶的烟气的物理状态给予精确的描述方面，也会遇到严重困难，因为这在很大程度上与各种热力学和环境参数有关。

1. 烟气气溶胶的形成

Baker 在说明燃吸的烟支内部温度时指出，在抽吸期间，燃烧锥内流速高达 400cm/s。这意味着，在燃烧区里气体和蒸气的停留时间可能少于 1ms，要使气相里的初级产物转为最新产物的分子反应能进行，这段时间是不够长的。在气相里，新级反应和不完全燃烧产物的进一步反应大概是通过基团反应或离子反应发生的。

Baker 还研究了吸烟周期引起的燃烧锥周围温度周期的变化，以及卷烟燃烧锥内某些气体燃烧产物形成区域的实际变化，这些结果不同于恒稳抽吸的情况。除了随着时间周期

变化外,在这些条件下燃烧锥的实际大小仅为恒稳燃吸时的一半,由此得到的浓度模型再次揭示出所涉及的各种过程的复杂性。在整个吸烟周期里,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所控制,因而氧的消耗在整个燃烧区实际上是很快的。在抽吸期间,燃烧锥内 CO 含量提高,CO₂ 浓度降低,反映出氧气明显缺少。在抽吸之后,由于抽吸中断,燃烧气体浓度得到短暂补充,但是 1s 后,扩散过程就会受干扰。再经过 10~15s 后,重新建立起阴燃期的稳定状态。

Ceschini 和 Lafaye 测量了各种单次抽吸期中各接续阶段里蒸气相的 8 种有机物的浓度,一般说来,每单次抽吸期间以及逐次的抽吸过程,蒸气浓度是稳步增加的。而且一次抽吸的增加量,最初和最后的比中间的各次抽吸更为显著。但所测量的蒸气相对组成没有多大变化,总颗粒物质也是一次抽吸比另一次抽吸增加,而在中间的各次抽吸却有下降的倾向。在最后一口抽吸中,出现异常增加,总颗粒物质并不遵循蒸气那样的浓度模型。蒸气仅受未燃吸卷烟烟支的吸附特征影响,但作为烟气凝结并通过烟支的总颗粒物质,也可能按碰撞和扩散那样的机理,有选择地沉积在烟丝上。由于后来的抽吸使燃烧区靠近,沉积物将以各种形式重新悬浮。

为了进一步阐明烟草燃烧锥氧化作用的反应动力学,Muramatzu 和 Umenura 研究了含碳物质氧化反应的反应级数、效率和活化能。他们所做的热分析表明,氧化过程分两步进行,其活化能分别约为 83.6kJ/mol 和 167.2kJ/mol。

这类动力学数据以及烟气主要成分物理化学参数方面的其他定量知识,可以用来试做一个多组分系统的动力学数学模拟。多组分系统是从高温下形成热解和不完全燃烧的初级气态产物与颗粒产物,经由蒸气相中的稳定分子组分和蒸馏产物,例如凝聚、凝结和颗粒内反应等中间过程而产生的,它们在室温下最后将形成散逸的烟气。

Gelbard 和 Seinfeld 使用分区法 (asectional technique) 来表示空气悬浮多组分系统的变化。他们考虑了如气体转变为颗粒、颗粒内化学反应、凝结作用以及颗粒来源及迁移机理等过程。计算得到的模型与现场测量结果是一致的,无疑这种方法引起了烟草烟气研究者的特别注意。因为适当采用卷烟烟气各种主要化学成分,可能会推进烟草烟气的形成与衰变的真实动力学合理模拟。

对于解释烟气气溶胶的形成,至今尚没有一个有效的理论模型。昔日卷烟烟气产生方面的所有研究,都局限于将获得的经验数据,参照一般常识与经验所假设的定性理论模型。

卷烟燃烧区不仅产生二氧化碳和水,而且形成各种各样的反应组分(如基团离子以及不同组分的稳定气体、蒸气和微核)。在等温条件下,这种多组分混合物不仅会趋向建立不同组分间的气体反应平衡,而且会建立蒸气相、凝聚相和有烟丝与过滤材料时的吸附相之间的相平衡。另外,吸附、化学作用会给这种复杂情况加入另一个变量,烟气气溶胶的确是一种复杂的体系。

正如 Baker 所指出的那样,初级燃烧组分反应混合物将迅速通过无氧区,因为高温而在附近产生一个烟草热解区,把新的组分加到蒸气相,这将消耗热量,引起了很陡的温度梯度。这样,反过来又使低挥发性化合物的蒸气迅速达到饱和点,并立即发生凝聚。那种过程不限于较冷的烟丝表面,而且也立即以空气悬浮状态发生,因为炭锥燃烧已悬挂着大量凝聚核在气相中,这些凝聚核包括含碳物质和无机灰分的细微颗粒或简单的分子离子,使得空气悬浮小滴形成不需要蒸气的自动晶核过程。于是在很多核上会出现小滴迅速增长,不

同化合物的蒸气会优先凝聚在特定类型的核上。由不同组成和不同增长速度增长的小滴颗粒构成的气溶胶可能就是以这种方式形成的。

烟气小滴一旦形成,就趋向于随着气流通过烟支。当它们处于温度梯度区域中时,由于表面继续凝聚而继续增大,同时,由于它们在气流中的实际大小和高密度,受到热和机械的影响,将显著地减少其在空气中的悬浮状态的数目和质量。在较小的尺寸范围内(近于 $0.1\mu\text{m}$ 或更小)的小滴由于热扩散而以很高的机率与其他小滴或烟草表面碰撞。于是可能因为凝结或沉积在烟草表面上,使小滴数目减少;在较大尺寸范围内(近于 $1\mu\text{m}$ 或更大)的小滴,由于它们有足够的惯性,并不随着所有曲折的气流通过烟支,而以很高的机率碰撞沉积在烟草表面上。

由上述分析,我们可以推断:从卷烟烟嘴出来的卷烟烟气的计数平均直径在 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 之间,接近该范围的中间值可能性更大。卷烟烟气浓度和烟气颗粒粒度可能受烟支长度(亦即抽吸口数)的影响。

点燃烟支后的最初一口抽吸的烟气质量浓度应是最低的,烟气颗粒粒度分布范围应是窄的,其计数平均直径反映了长烟支滤嘴效率的最小值。反之,最后一口抽吸应当显示出最高的质量浓度,颗粒粒度分布范围不一定与烟蒂降低的过滤效率的最小值密切相关。

Ceschini 和 Lafaye 通过测量每口抽吸的总颗粒物质,定性证明了烟气浓度与抽吸的依赖关系(见表 1-8)。

表 1-8 每次抽吸的三个阶段里总颗粒物质的质量
(根据 Ceschini 和 Lafaye 的资料)

抽吸序号	第 3 口	第 5 口	第 8 口	第 10 口
每口抽吸阶段序号	1	1	1	1
	2	2	2	2
	3	3	3	3
16 支卷烟的质量 /mg	7.1	11.7	13.8	12.6
	9.4	11.8	3.4	16.2
	9.9	8.3	11.8	40
1 支卷烟每口抽吸 的总质量/mg	1.7	2.0	2.4	4.3

对于卷烟烟气凝聚物的相对保留量,Bycking 作了定量测定,他提出了以下的关系式:

$$R = 1 - \exp(-\mu L) \quad (1-1)$$

式中 μ ——过滤系数, cm^{-1} , μ 实际上与烟支长度 L 无关

对于不同包装密度的烟支来说,过滤系数介于 $0.047\sim 0.108\text{cm}^{-1}$ 之间。若长度为 4.8cm 的烟支,包装密度为 247 、 282 和 $321\text{mg}/\text{cm}^2$,则相应的烟气凝聚物保留量分别为 18% 、 32% 和 46% 。

2. 烟气气溶胶的特征

(1)烟气气溶胶的粒子大小及大小分布 可以用多种技术测定粒子大小,表 1-9 列出了用不同技术测定的烟气粒子大小的一些平均值。各种测定方法所测数据,是不同的分析技术、吸烟方法、卷烟类型的综合结果。而最重要的是分析时烟气的陈化。Keith 指出,抽吸