文章编号:1009-038X(2004)05-0034-04

壳聚糖改性醋纤滤嘴对烟碱和焦油的吸附效果

王 进[1,2], 杨占平[3], 曹建华[3], 堵国成[1,2], 陈 坚[1,2*]
(1. 江南大学 工业生物技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214036;2. 江南大学 生物工程学院, 江苏 无锡 214036;3. 南通醋酸纤维有限公司, 江苏 南通 226000)

摘 要:研究了醋纤滤嘴中壳聚糖的含量及壳聚糖的主要性质对于卷烟烟气中烟碱和焦油的滤除效果的影响,确定了在滤嘴中添加壳聚糖的较优化组合,分析测定了卷烟烟气的 pH 值与烟碱的关系. 实验结果表明 经壳聚糖改性的醋纤滤嘴可有效去除烟碱和焦油,在较优化条件下,滤嘴的吸滤效率和截滤率分别提高了 38% 和 30%.

关键词:壳聚糖;pH;烟碱;焦油
中图分类号:TS 452 文献标识码:A

The Influences of Chitosan on Nicotine and Tar in Mainstream Tobacco Smoke

WANG Jin[1,2], YANG Zhan-ping[3], CAO Jian-hua[3], DU Guo-cheng[1,2], CHEN Jian[1,2*]
(1. Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China;2. School of Biotechnology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China;3. Nantong Cellulose Fibers CO., LTD., Nantong 226000, China)

Abstract: The effects of the dosages and major characters of chitosan on reducing the content of nicotine and tar in mainstream tobacco smoke were investigated in this paper. The accession of chitosan to the filter was optimized and the relationship of pH and nicotine in the smoke was analysed. It was found that, 1) nicotine and tar in mainstream tobacco smoke were significantly reduced by using the modified filter, and 2) the absorption rate and the efficiency of filter was increased 38% and 30%, respectively.

Key words: chitosan; pH; nicotine; tar

卷烟在燃烧过程中产生大量的化学物质,其中许多成分对人体是有害的. 烟碱(尼古丁)对人的中枢神经有强烈的刺激和麻痹作用[1],少量使人兴奋,大量会引起晕眩、呕吐甚至中毒死亡. 烟气焦油中有多种有害物质,包括致癌的引发剂和协同剂. 因此,如何控制卷烟的焦油含量,将卷烟对人体的危害降到最低限度,是卷烟生产中一个迫切的问题.

收稿日期:2003-10-20; 修回日期:2003-12-19.
作者简介:王进(1978-),女,安徽淮南人,环境工程硕士研究生;* 通讯作者.
万方数据

国内外的降焦工作近几十年来取得了很大进展,相继开发出了多种降焦技术[2~6],例如提高盘纸的自然孔隙率,开发新型滤嘴材料,盘纸和滤嘴的打孔技术,使用多种添加剂,对烟叶进行特种处理等,但很多技术由于成本较高而无法推广. 壳聚糖是一种天然高分子聚合物[7],其无毒害和无副作用的特性使得壳聚糖广泛应用于食品、医药和化妆品等诸多领域[8~10]. 我国在卷烟生产上每年都使用几十吨的壳聚糖,但主要作为烟草薄片加工制作的胶黏剂. 郭立民[11]、李八方[12]等人虽然研究了壳聚糖在卷烟滤嘴中的应用,但都是把滤嘴制成二复合滤嘴进行研究,比较复杂. 作者采用壳聚糖对滤嘴材料进行表面整理,分析了整理后的二醋酸纤维滤嘴对主流烟气中有害物质的去除效果、壳聚糖的性质对吸附效果的影响以及烟气中烟碱含量和烟气 pH 值的关系.

1　材料与方法

1.1　材料

壳聚糖(食品级):江南大学食品学院提供;二醋酸纤维丝束:南通醋纤公司提供;卷烟:徐州卷烟厂提供;水相滤膜和剑桥滤片(40 mm):无锡四通公司产品;其它试剂均为分析纯.

1.2　壳聚糖及其溶液的制备

取脱乙酰度分别为 95%,90%,85% 和 75% 的壳聚糖,采用浓盐酸降解法制得平均相对分子质量($\overline{MW}$)分别为 2.1×10^5,3.8×10^5,5.8×10^5,10.3×10^5 的壳聚糖[14]. 分别称取适量的上述壳聚糖,稀醋酸溶解后再用蒸馏水定容,配制成不同脱乙酰度和不同质量分数的多种壳聚糖溶液.

1.3　烟支及滤嘴的预处理

分别取适量的壳聚糖溶液于烧杯中,将成品卷烟拆去封口,露出滤嘴. 将 20 支烟的滤嘴整齐拔出,浸入壳聚糖溶液中,以吸取定量的壳聚糖溶液. 浸渍 5 s 后取出,把卷烟置于低温下烘至滤嘴干. 将烟支散开放入温度为(20 ± 1) ℃ 及相对湿度为(60 ± 2)% 的调温调湿箱中平衡 48 h 以上,挑选质量及吸阻合格的烟支进行烟气分析.

1.4　主流烟气成分测定

卷烟烟气中总粒相物(TPM)的测定采用玻璃纤维滤片法、烟碱质量分数采用紫外分光光度法,焦油量为 TPM 减去烟碱及水质量分数[1].

1.5　烟气 pH 值的测定

先用剑桥滤片收集粒相物,后接一只盛有定量捕集液的吸收瓶,吸收主流烟气(装置见图 1). 把含有烟气冷凝物的剑桥滤片放入碘量瓶中,再把吸收瓶中的捕集液倒入碘量瓶内,经振荡萃取后测量溶液的 pH 值.

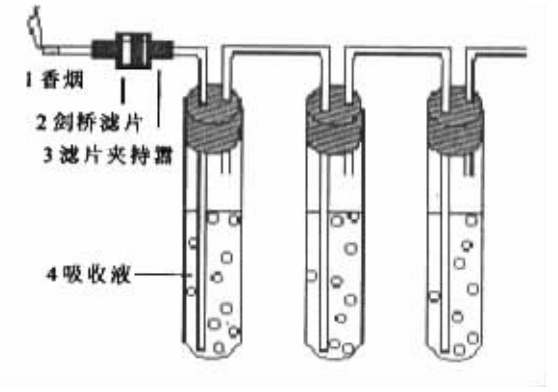

图 1　主流烟气捕集装置图

Fig. 1　The apparatus used to take the mainstream smoke

1.6　滤嘴的吸滤效率和截滤率的计算方法

常用滤嘴的吸滤效率和截滤率考察滤嘴对烟气中有害物质的吸附性能,其具体的计算方法分别为:

$$R = F/(M + F) \tag{1}$$

式中:R 为滤嘴对烟碱的吸滤效率(%);F 为滤嘴中的烟碱质量分数(mg/支);M 为滤片中的烟碱质量分数(mg/支).

$$E = (G_{空白} - G_{样品})/G_{空白} \tag{2}$$

式中:E 为截滤率;$G_{空白}$ 为未经过改性处理的滤嘴过滤的滤片捕集到的 TPM 量(mg/支);$G_{样品}$ 为经过改性滤嘴过滤的滤片捕集到的 TPM 量(mg/支).

2　结果与讨论

2.1　壳聚糖的不同脱乙酰度对烟碱吸附的影响

壳聚糖大分子链上分布着许多羟基、N-乙酰氨基和氨基,它们会形成各种大分子内的氢键和分子间的氢键,使其整个大分子结构呈网状. 随着壳聚糖脱乙酰度的增大,其羟基基团数量相应增加. 据文献报道[7],具有相邻的氨基和羟基结构的化合物对卷烟焦油具有很好的吸附作用,而壳聚糖分子链正是具有这种特殊的结构,所以安排以下试验考察不同脱乙酰度对壳聚糖吸附效果的影响.

取适量不同脱乙酰度的壳聚糖,分别加入到 4 只盛有烟碱标准溶液的 10 mL 容量瓶中,轻轻混合 5 s,静置,测定烟碱质量浓度的变化,以未加壳聚糖的烟碱标准溶液作对照,结果见图 2.

如图 2 所示,壳聚糖对烟碱具有吸附作用,且

万方数据

随着脱乙酰度的增大,壳聚糖的吸附能力增强.因此可以认为,壳聚糖吸附的选择性和乙酰基的置换度有关.随着乙酰基的减少,亦即羟基基团的增加,对烟气中有害成分的吸附显著增加.壳聚糖对烟碱的吸附主要表现为二种基本形式[11]:分子间的物理吸附及化学吸附.分子间的物理吸附是指烟碱被壳聚糖大分子靠分子间的范德华力吸附在网状结构的骨架上;化学吸附是烟碱的极性基团和壳聚糖大分子中的 $-NH_2$ 基团或 $-OH$ 基团形成分子间的氢键结合或螯合或发生离子电性吸附.

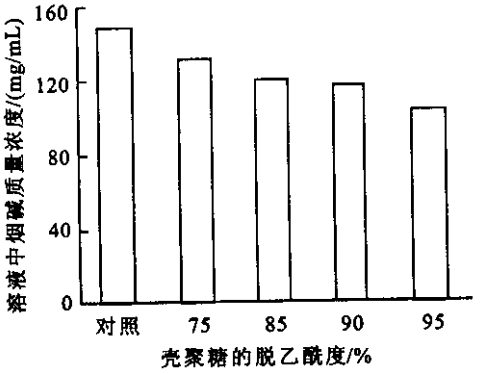

图2 不同脱乙酰度壳聚糖对烟碱的吸附

Fig. 2 The absorption of chitosan with different deacetyal degree to nicotine

2.2 壳聚糖添加量对卷烟烟气中常规成分的截滤性能比较

在滤嘴中添加不同质量的壳聚糖,然后与未添加壳聚糖的空白滤嘴进行对照,测定主流烟气中的总粒相物、烟碱和焦油量,结果见表1.

表1 滤嘴中壳聚糖添加量对卷烟烟气中常规成分的影响

Tab. 1 The effect of chitosan of different dosages on reducing the content of nicotine and tar in mainstream tobacco smoke

壳聚糖添加量/(mg/支)	TPM 含量/(mg/支)	烟碱含量/(mg/支)	焦油含量/(mg/支)
对照	23.40	1.10	19.85
5	21.61	0.83	17.18
10	20.42	0.78	16.19
20	19.04	0.74	14.90
30	18.56	0.67	14.50

表1表明,随着滤嘴中壳聚糖质量分数的增加,主流烟气中的总粒相物、烟碱和焦油质量分数都逐渐降低,这表明在烟嘴中添加适量壳聚糖有助于滤除烟气中有害物质.

万方数据

醋酸纤维素的横断面呈“Y”型,表面积较大,且纤维之间具有一定的空隙(见图3).而壳聚糖液有一定的粘度,在滤嘴中适量添加壳聚糖,由于粘度以及壳聚糖与醋纤表面羟基基团间的氢键作用,壳聚糖可以很好地分布结合在二醋酸纤维素的表面.这样壳聚糖本身的网状结构可以增大过滤材料的吸附表面积,而且暴露在外面的活性基团数量增大,增强二醋酸纤维滤嘴的吸附效果.

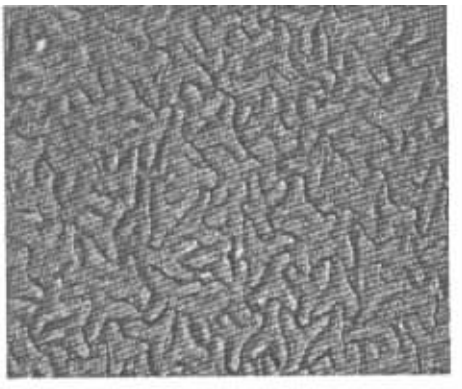

图3 二醋酸纤维丝束的横断截面图

Fig. 3 The across section of cellulose acetate

2.3 壳聚糖添加条件的优化选择

脱乙酰度及相对平均相对分子质量是壳聚糖的两个主要性质,因此需要考察两者对烟气中有害物质吸附的综合影响.为确定最主要影响因素和取得较佳的参数组合,对壳聚糖的脱乙酰度、平均相对分子质量和添加量这3个因素各取4个水平进行正交化实验,选择 $L_{16}(4^3)$ 正交表安排实验(结果见表2).

实验结果的极差分析表明,在所选择的添加量范围内:(1)各因素对壳聚糖吸附焦油和烟碱的影响为:添加量 > 脱乙酰度 > 相对平均分子质量;(2)得到了以最有效去除烟碱和焦油为目标的壳聚糖的脱乙酰度、平均相对分子质量和添加量优化组合为 $A_1B_4C_{i(i=1,2,3,4)}$.即脱乙酰度为95%,壳聚糖质量分数为32 mg/支.

正交实验结果的方差分析表明:对壳聚糖吸附焦油和烟碱的影响,壳聚糖在滤嘴中的质量分数最为显著,脱乙酰度和相对平均分子质量不显著,这些结果与极差分析结果一致.

为提高统计分析的可靠性,对这一优化组合进行实验验证,结果见表3.优化条件下,焦油量与正交实验中得出的最低焦油质量分数14.5 mg/支相比均较低,且经壳聚糖整理的二醋纤滤嘴,无论是吸滤效率还是截滤率都得到了提高,吸滤效率(R)平均提高了38%,截滤率(E)平均提高了

30%. 因此,可以认为此优化条件下壳聚糖对烟气中有害物质的吸附有较好的效果.

表 2　$L_{16}(4^3)$ 正交试验设计与结果分析

Tab. 2　Level table of factors in $L_{16}(4^3)$ orthogonal experiment

组合编号	烟碱			焦油		
	A	*B*	*C*	*A*	*B*	*C*
1	95	8	2.1	95	8	2.1
2	95	16	3.8	95	16	3.8
3	95	24	5.8	95	24	5.8
4	95	32	10.3	95	32	10.3
5	90	8	2.1	90	8	2.1
6	90	16	3.8	90	16	3.8
7	90	24	5.8	90	24	5.8
8	90	32	10.3	90	32	10.3
9	85	8	2.1	85	8	2.1
10	85	16	3.8	85	16	3.8
11	85	24	5.8	85	24	5.8
12	85	32	10.3	85	32	10.3
13	75	8	2.1	75	8	2.1
14	75	16	3.8	75	16	3.8
15	75	24	5.8	75	24	5.8
16	75	32	10.3	75	32	10.3
均值 1	0.750	0.852	0.762	16.425	19.075	16.975
均值 2	0.758	0.785	0.765	16.725	17.650	16.975
均值 3	0.770	0.750	0.762	17.225	16.250	16.975
均值 4	0.780	0.670	0.767	17.450	14.850	16.900
极差	0.030	0.182	0.005	1.025	4.225	0.075

注:*A*. 脱乙酰度/%;*B*. 含量/(mg/支);*C*. 平均相对分子质量/($\times 10^5$)

表 3　壳聚糖对香烟烟气中烟碱和焦油含量的影响

Tab. 3　The influences of chitosan on nicotine and tar in mainstream tobacco smoke

相对平均分子质量	TPM 含量/(mg/支)	烟碱含量/(mg/支)	焦油含量/(mg/支)	*R*/%	*E*/%
对　照	23.40	1.10	19.85	46.5	0
2.1×10^5	16.64	0.67	14.47	64.8	29.4
3.8×10^5	16.32	0.62	14.50	63.9	30.6
5.8×10^5	16.37	0.65	14.31	63.8	30.4
10.3×10^5	16.59	0.69	14.39	64.2	29.6

2.4　壳聚糖对香烟主流烟气 pH 值的影响及 pH 值和烟碱的关系

在烟气中,烟碱以质子化(单质子化、双质子化)和非质子化两种形式存在,使消费者得到生理满足的一般为非质子化的游离烟碱. 因而在一定范围内烟气碱性越大,非质子化烟碱的比例就越高,也就越容易使吸烟者达到生理上的满足,从而可以减少卷烟的日消费量、吸入深度以及抽吸次数,同时也就相应地减少了烟气和焦油摄入量[12~14]. 因此调整卷烟烟气 pH 值和烟碱的质子化作用,有助于降低卷烟的危害性.

如图 4 所示,当在卷烟滤嘴中添加一定量的壳聚糖时,主流烟气中的烟碱质量分数会下降,同时烟气的 pH 值也会下降. 但是当滤嘴截留烟碱的效率提高近 40% 时,pH 值的变化幅度并不是很大. 当烟气通过滤嘴时,壳聚糖会和多种挥发性有机酸结合,这样尽管总的烟碱吸附量得到提高,但是也减少了游离烟碱与其他多种成分结合的质子化作用. 所以,当改性滤嘴在最大程度上截留了烟碱的同时,对烟气的 pH 值不会产生大的影响,这样就不会显著影响卷烟的感观质量.

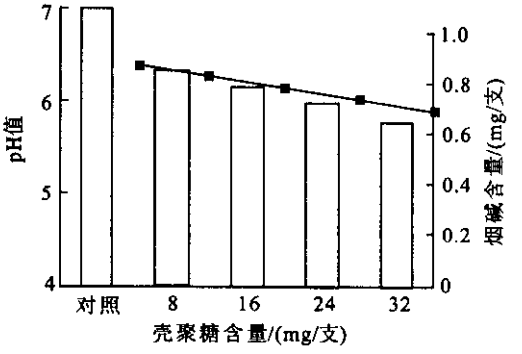

图 4　滤嘴中壳聚糖含量对主流烟气中烟碱含量和烟气 pH 值变化的影响

Fig. 4　The varying pattens of nicotine in mainstream tobacco smoke and the pH of smoke with the dosage on chitosan contained in the filter

3　结　论

用壳聚糖对醋酸纤维丝束进行表面接触整理的方法得到了吸滤性能更好的醋纤滤嘴,对烟气中的常规成分进行分析比较,主要得出以下主要结论:

1) 随着壳聚糖脱乙酰度的增大和壳聚糖添加量的增多,整理后的醋纤滤嘴对烟气中有害物质的吸附效果渐佳.

2) 通过正交实验确定了滤嘴中壳聚糖的添加量是影响吸滤效果的最主要因素,壳聚糖的相对平均分子质量没有什么影响,并得到添加壳聚糖的较优化条件,即脱乙酰度为 95%,添加量为 32 mg/支,此条件下吸滤效率平均提高了 38%,截滤率平均提高了 30%.

(下转第 41 页)

万方数据

J Cereal Sci,1995,22:259 – 264.

[5] Izydorczyk M, Biliaderis C G, bushuk W. Studies on the structure of wheat-endosperm arabinoxylans[J]. **Carbohydr Polymer**,1994,24:61 – 71.

[6] Cleemput G, Dort M V. Variation in the degree of D-xylose subsititution in arabinoxylan extracted from a european wheat flour [J]. **J Cereal Sci**, 1995, 22:73 – 84.

[7] Andrewartha K A, Phillips D R, Stone B A. Soluble properties of wheat-flour arabinoxylans and enzymically modified arabinoxylans[J]. **Carbohydr Res**, 1979,77:191 – 195.

[8] Neukom H, Markwalder H V. Oxidative Gelation of Wheat Flour Pentosans: A new way of crossliking polymers[J]. **Cereal Foods World**,1978,23:374 – 378.

(责任编辑:朱 明)

(上接第 37 页)

3)研究了滤嘴中壳聚糖添加量对主流烟气中烟碱含量和烟气 pH 值变化的影响,当滤嘴截留烟碱的效率提高了近 40% 时,pH 值的变化幅度并不是很大.

参考文献:

[1] 黄嘉仍. 烟草工业手册[M]. 广州:广东经济出版社,1999. 767 – 771.

[2] 钟科军. 卷烟降焦综合技术方法与实践[J]. 常德师范学院学报(自然科学版),2000,12(4):82 – 86.

[3] 冯群芝. 滤嘴通风稀释技术的降焦效果实验分析[J]. 烟草科技,2000,(7):10 – 11.

[4] 吴宏伟,李丛民,田卫群. 某些盐类添加剂对降低卷烟焦油量的机理研究[J]. 烟草科技,2000,(11):8 – 9.

[5] Kuo Dai-Ming. Poison-reduced cigarette[P]. 美国专利:6 334 448, 2002-01-01.

[6] 堵劲松. 提高卷烟滤嘴过滤效率的途径[J]. 烟草科技,1998,(2):9 – 10.

[7] 蒋挺大. 甲壳素[M]. 北京:化学工业出版社,2003.

[8] 王鸿博,高卫东. 甲壳素及壳聚糖在纺织工业中的应用[J]. 纺织导报,2003,(1):26 – 28.

[9] 袁彦超,王培秋,陈炳稔. 壳聚糖及其衍生物的吸附特性研究进展[J]. 江苏化工,2002,30(4):23 – 26.

[10] 王小红,马建标,何炳林. 甲壳素、壳聚糖及其衍生物的应用[J]. 功能高分子学报,1999,12(2):197 – 202.

[11] 郭立民. 壳聚糖在卷烟滤嘴中的应用研究[J]. 延安大学学报,2000,(3):60 – 62.

[12] 李八方,于广利,梁平方. 甲壳质及其衍生物降低香烟焦油和烟碱含量研究[J]. 中国海洋药物杂志,1996,(1):48 – 50.

[13] 宋献周,沈月新. 不同平均分子量的 α-壳聚糖的抑菌作用[J]. 上海水产大学学报,2000,9(2):138 – 139.

[14] 卢斌斌,刘惠民,谢剑平. 卷烟烟气 pH 的测定及其与烟碱存在状态的关系综述[J]. 烟草科技,2002,(5):19 – 21.

(责任编辑:朱 明)

万方数据