加快环境中烟用滤嘴的生物降解*

谭 英 郑 卫青 曹继红 谭海风 杨明生

摘要

本文通过在复合嘴棒中添加高分子聚合物和生物降解促进剂,提高了卷烟滤嘴在自然环境中的降解速度,采用不同时间段内的重量损失和电子扫描三维照片试验与普通嘴棒降解速度进行对比,效果显著。进一步试验发现,上述添加剂在不改变吸味的基础上,具有良好的降焦效果,降焦率达到 25%~ 30%。

关键词: 复合嘴棒 聚合物 降解 降焦

中图分类号: TS41 文献标识码: B 文章编号: 1004-5708(2003)01-0013-06

随着"吸烟与健康"问题的日益突出,在地铁站等 不利于降解的环境下,被丢弃的烟用滤嘴的快速生物 降解,已越来越被社会公众关注,从 1991年开始,有关 方面的结果就在 CORESTA大会上陆续发表, E. Brodof也分别对嘴棒的生物降解,光降解和自然态降 解[1,2]几种降解方式的机理及降解测试方法进行了系 统的研究[3],之后,就加快降解速度提出了一些改进措 施。 Coulon 等人总结了加快醋纤降解采用的方法 [4], 为 3种基本途径: (1) 用乙酰化程度较低的醋纤纺丝 (不再用纯丙酮作溶剂): (2) 用二醋纤纺丝,在喷丝或 卷曲后立即进行水解;(3)用含有添加剂的二醋纤纺 丝,添加剂在环境条件下引发水解,其他近期研究结果 在 2000年、2001年 CORESTA大会上也有发表,但以 上滤嘴降解方法,对采用二元复合嘴棒中加入添加剂, 达到降解的途径少有问津 二元或三元复合滤嘴,作为 降焦降害的一种非常有效的手段被广泛采用,最早的 即为活性炭嘴棒,它可使添加剂以固体形式直接加入 嘴棒,从而防止了工艺生产中对添加剂的干扰,很好的 保持了添加剂的原本特性,最直接有效的达到了降害 降焦的目的 本方法从嘴棒生物降解机理入手 对其生 物降解过程中的两个最大阻力,进行了有效的克服,通 过二元复合嘴棒这一手段,直接应用于生产中,并使其

郑卫青、曹继红、谭海风,通讯址同第一作者

杨明生,湖南师范大学 收稿日期: 2002-10-21 更适用于在不利降解的环境条件下被丢弃的嘴棒

众所周知,作为卷烟滤嘴的传统材料—— 醋纤,具 有高度的卷曲性,结构间又有增塑剂键合,以使嘴棒快 速成型,其外有成型纸、水松纸两层包裹,因此,被丢弃 干环境中的滤嘴需要很长的时间挣脱束缚,尤其在不 利环境中,可能 2~3年内仍保持原状 然后,醋纤在阳 光和水分的作用下脱去乙酰基,通过光化学和生物手 段使纤维素链断裂,因此滤嘴的自然风化是生物、化学 及光化学降解机理的综合作用,同时还伴有物理磨损 和分散作用[1,2] 其降解速度很大程度上取决于环境条 件的生物活性,在 1995年《世界烟草动态》第 2期《醋 纤滤嘴在自然环境中的降解》一文中报道,嘴棒在厌氧 条件下降解时间: 1~ 2个月: 嘴棒在十壤中降解时间: 6 9个月:嘴棒在淡水中降解时间:约 1年:嘴棒在沙 漠,地铁等不利条件下降解时间: 3年或更长。为了能 更为明确的了解,嘴棒在降解过程中的阻力,我们将木 浆纤维,醋纤及滤嘴放入废水处理厂的污水中进行水 溶液系统中的需氧降解,结果一根普通卷烟滤嘴的降 解速度远小于同等质量的醋纤 (即去掉成型纸的干 棒).而去掉成型纸的干棒的降解速度也远小干与之相 同质量的木浆纤维的降解速度 由此我们认为,影响嘴 棒降解的两个阻力是: (1) 醋纤外层成型纸,水松纸的 包裹和增塑剂的桎梏,(2)醋纤脱去乙酰基的速度(所 有文献都一致认为,降解速率在很大程度上取决于醋 纤的乙酰化程度)。为此,我们进行了试验研究,目的在 干加快滤嘴的降解速度。

^{*} 谭英,女,28岁,本科,工程师,长沙卷烟厂科研所,湖南长沙市劳动 东路 346号,410014

1 材料和方法

1.1 材料

天然高分子聚合物,分子量 10000到 30000,聚合 度 1000以上。醋纤降解促进剂(含氮化合物)。嘴棒材料:二醋酸纤维

1.2 试验

1. 2. 1 生物降解嘴棒生产试验 复合滤棒用南通烟用嘴棒试验工厂复合滤嘴接装机试剂,成型过程中对以下 4个问题进行了研究: (1)设备对吸附剂的最大加入量; (2)吸附剂加入后对滤棒的圆周 硬度等物理性能是否生产不良影响; (3)一定量吸附剂加入后,滤嘴压降能产生多大变化: (4)复合滤棒的接装。

1.2.2 生物降解试验

试验设置① 材料迅速挣脱束缚的显著特点:复合嘴棒成型机上,将添加物按滤嘴重量的不同比例以粉末状直接掺入丝束中对接成型,观察不同比例的滤嘴棒在水中膨胀开的时间。在日立 S-570电镜上进行电子扫描滤嘴吸水 2h后拍照

试验设置② 样品来源: 从废水处理厂得到活性污泥的新鲜组合样品,以确保最大的降解速度。

水温:	23°C
酸碱度:	7. 8
DO (mg/L):	2. 5
MLSS (mg/L):	3045
BOD5 (mg/L):	83. 13
COD5 (mg/L):	136

将含有 35%添加剂的样品嘴棒和普通嘴棒分别 取 9支,编号称重后,放入网状容器内,置于上述环境中,分别于 10d,15d,20d取出 3支样品和 3支对照进行对比。先将每支嘴棒倒入漏斗中分别过滤,用水洗收集嘴棒,将其放入中性洗涤剂溶液中于 90°C下悬浮 30~60min,然后再用水充分洗涤 最后将滤嘴放入烤箱中于 40°C下烘干称重

为了全面了解丝束内部物理结构的断裂情况,以及混合生物群体生长快慢的对比,对变化突出的 2h和 10d的滤嘴表面,在日立 S-570电镜上进行了电子扫描拍照。

- (1) 将嘴棒从中间切开,放置在清水中, 2h 后放于烤箱内烘干,放大 200倍拍照(见图 1 图 2)
 - (2) 将切开后的嘴棒放于活性污泥中, 10d 后取

出,用戊二醛将细菌杀死,固定,磷酸缓冲液(酸碱度为7.2)冲洗,用酒精 $(70\% \sim 100\%)$ 脱水,再进行电子扫描拍照(见图 $3\sim 7$)。

试验设置③ 我们将嘴棒样品与对照置于玻璃容器中,模拟在非常不利于降解的自然环境中,随着环境光照 雨水的侵蚀,湿度、酸碱度的变化,监测了嘴棒在2年内的重量损失。

1.2.3 含有添加剂的复合滤嘴卷接后对烟气影响试验 将样品及对照接装卷烟,所用烟丝为一类烤烟型 卷烟烟丝,进行卷烟焦油量的测定

2 结果与分析

- 2.1 生物降解嘴棒生产试验
- **2.1.1** 最大允许加入量 试验表明,使用 3.0Y/35000规格的醋纤丝束,添加物的最大允许加入量为滤棒重量的 40%,如超过这一限制,将导致滤棒圆周和重量极不稳定,阻塞成型机烟枪
- 2.1.2 不同加入量对滤棒压降的影响 以不同的添加剂加入到滤棒中(复合滤棒原棒,长度 96mm),观察滤棒压降变化,结果见表 1

表 1 不同添加剂加入比例对滤棒压降的影响

加入比例(%)	0	20	25	30	35	40
压降 (mm HzO)	247	281	319	334	350	433
变化率(%)	_	13. 7	29. 1	35. 2	41. 7	75. 3

由表 1可以看出,不同量的吸附剂对滤棒压降具有一定的影响,而且添加剂加入比例与压降值并无线性关系。

- 2.1.3 添加剂对滤棒物理检测值的影响 以约 35%的添加量制备高分子聚合物和降解促进剂的二元复合棒原棒 (96mm),与无添加剂的白棒 (96mm)进行对比,结果见表 2 表 2显示,添加剂加入后,滤棒的单支重量和压降波动较大,这主要是由于设备加料不均匀造成的。
- 2.1.4 复合滤棒的接装 在二元复合滤嘴成型机上,将 96_{mm} 规格的白棒与 96_{mm} 规格的含有添加物醋纤棒 (35%)复合成二元复合滤嘴,滤嘴规格为: 8mm长的纯醋纤棒+ 12mm长的含添加物的醋纤棒 滤棒复合前后规格分别如表 3

表 2 添加剂加入前后的滤棒物理检测值

	重: (g /		-	圆周 mm)	压 (mm		硬度 (%)
白棒	0. 5980	SD	24.	12 SD	249	SD	89. 0 SD
含添加剂		0. 0253		0. 074		6. 1	0. 6
35%	1. 2136	SD	24.	16 SD	356	SD	92. 9 SD
 		0. 0526		0. 089		17. 2	0. 7

注: 含 3% 的添加量即 1支, 1. 2136g;嘴棒中含 1. 2136% 35% = 0. 42g添加剂。

表 3 复合前后滤棒规格

	重量 (g 皮)	圆周 (mm)	压降 (mm H ₂ O)	硬度 (%)	长度 (mm)
复合前 白棒	0. 6130	24. 10	309	89. 0	96
含添加 剂嘴棒	1. 2136	24. 15	351	92. 9	96
复合后	1. 2162	24. 47	427	92. 6	120

用于降解测定中的对照嘴棒,规格如下: 重量: 0.812_g 皮;圆周: 24.35_{mm} ,压降: 407_{mm} 100,硬度: 93.5%.

2.2 生物降解试验

我们都知道,可生物降解的环境条件是合适的酸碱度 温度、氧浓度、可利用的大量的痕量的营养物和适当的水分含量。 经过多次试验,我们发现分子量在10000到30000的一种天然高分子聚合物,经过适当改性后,聚合度1000以上时,在对吸味没有影响的前提下,通过一定配比亲水基团的引入,不仅能快速吸水,使嘴棒迅速膨胀,非常快地使醋纤克服外层束缚。而且该化合物无毒、无味,在嘴棒被抽吸之后可作为微生物营养物,为嘴棒的生物降解提供有利条件。

在 1995年 Coulon等人就用含氮化合物直接混入醋纤浆液中纺丝,收到了一定的效果。 其原理是,含氮化合物在无菌条件下是稳定的,在有微生物作用下易降解成中间体,其中的氮可转变成氨,氨可用来水解醋酸纤维素.从而使醋纤降低已酰化程度的速度加快[4]。

但通过直接加入醋纤浆液的方法会对纺丝工艺造成影响,添加剂在最终产品中的含量也受到限制以及添加剂本身降解速度等,造成很多条件不可控 因此,我们通常筛选,采用了一种生物降解活性适中且颗粒

大小合适的含氮化合物,与前种添加剂混合,直接加入复合嘴棒中进行试验,结果如下。

2.2.1 不同比例的滤嘴棒在水中膨胀开的时间 试验结果见表 4

表 4 不同添加量下的溶涨速度

添加量 (%)	40	32	20
时间(h)	3. 5	4	4. 5

完全溶涨后,嘴棒分为两节,水松纸,成型纸散开,被增塑剂键合的醋纤拉开,膨胀为原来的两倍多,从而迅速摆脱了束缚,使醋纤彻底暴露于自然环境中,充分进行光降解和生物降解。在日立 S-570电镜上进行电子扫描滤嘴吸水 2h后的照片,与对照形成明显对比(见图 1图 2)。

2.2.2 加入添加剂后嘴棒的降解能力增强 在重量损失的试验过程中,10d后的数据变化开始拉大距离。充分说明了加入添加剂后嘴棒的降解能力增强,期间样品嘴棒降解到 10d时已基本断裂为短纤维,完全碎裂,而对照嘴棒依然是紧密的嘴棒状 由此我们可推断,若将复合嘴棒中含添加剂的醋纤棒加长,则降解速度也随之加大,试验结果见表 5 表 6

重量损失从宏观数据显示上,论证了加入添加剂的降解速度,电子扫描照片则从微观上直观的说明了它的降解能力。

表 5 样品嘴棒 10d 15d 20d的重量损失

时间 (d)	编号	原始重量 (g)	降解后重量 (g)	重量损失 (g)	降解率 (%)
10	1	0. 2200	0. 0990	0. 1210	55
	2	0. 2122	0. 1167	0. 0955	45
	3	0. 2212	0. 1150	0. 1062	48
15	4	0. 2107	0. 0421	0. 1686	80
	5	0. 2189	0. 0482	0. 1707	78
	6	0. 2122	0. 0318	0. 1804	85
20	7	0. 2192	0	0. 2192	100
	8	0. 2135	0	0. 2135	100
	9	0. 2202	0	0. 2202	100

表 6 对照嘴棒 10d 15d 20d的重量损失

时间 (d)	编号	原始重量 (g)	降解后重量 (g)	重量损失 (g)	降解率 (%)
10	1	0. 1465	0. 1172	0. 0293	20
	2	0. 1504	0. 1173	0. 0331	22
	3	0. 1480	0. 1258	0. 0222	15
15	4	0. 1502	0. 1051	0. 0451	30
	5	0. 1465	0. 0952	0. 0513	35
	6	0. 1514	0. 1045	0. 0469	31
20	7	0. 1475	0. 0619	0. 0856	58
	8	0. 1497	0. 0599	0. 0898	60
	9	0. 1480	0. 05 18	0. 0962	65

图 1为 2h后样品滤嘴于清水中放大 200倍照片, 样品的纤维间明显拉开,厚度也相应变薄

图 2为 2h后对照滤嘴于清水中放大 200倍照片, 丝束紧密,之间有增塑剂键合。

图 3为降解 10d后样品于污泥中放大 200倍的微观照片,可以看到样品表面细菌繁殖密集,纤维表面上显示出被细菌侵蚀的大范围的坑洞和纤维的断裂情况。

图 4为 10d后对照于污泥中放大 200倍照片,可以看到丝束表面大多被细菌附着的情况,但丝束断裂和坑洞的迹象并不明显,丝束排列依然有序。

图 5图 6为 10d 后样品与对照进一步分别放大 2000倍时照片,可以更为清楚的看到每根纤维表面被细菌侵蚀的情况,样品纤维表面有大量坑洞即将断裂,对照仅有细菌附着其上。

图 7为降解 10d后样品放大 800倍时一根纤维上的一点又继续放大 2000倍时样品嘴棒的照片,明显的看到纤维表面断裂的情况

2.2.3 加入添加剂后嘴棒的降解能力增强 由于样品嘴棒在雨水浸湿后膨胀 碎裂不再为嘴棒状了,混在一起无法单独确认。所以嘴棒在2年内的重量损失只能测3支样品嘴棒2年后的总重,而对照滤嘴2年后外层水松纸,成型纸虽几乎被完全降解,可醋纤仍为嘴棒状,因此可测定单支重量,见表7

表 7 嘴棒的降解率对比

	原始重量 (g)	2年后重量(g)	降解率 (%)
样品嘴棒	0. 2201		
	0. 2125	0. 1423	78 25
	0. 2210		
对照嘴棒	0. 1516	0. 1393	
	0. 1517	0. 1432	7. 76
	0. 1610	0. 1455	

由表 7可以看出,该加入添加剂后嘴棒的降解能力增强更为显著,其特有的储水能力、霉变时成为微生物的营养物以及生物降解促进剂的明显作用,为嘴棒在不利环境中的生物降解提供了充分的条件,从而加快了降解速度。

2.3 含有添加剂的复合滤嘴卷接后对焦油量的影响 试验结果见表 8

表 8 添加剂复合滤嘴对焦油量的影响

	总粒相物	水份	烟碱	焦油	口数	烟支平均重量	烟支平均吸阻	
	(mg 皮)	(mg 皮)	(mg 皮)	(mg 皮)	(口 皮)	(g)	(× 10³ pa)	
对照	20. 62	2. 27	0. 91	17. 44	8. 69	0. 967	1. 088	
样品	16. 75	1. 85	0. 85	14. 05	8. 73	1. 010	1. 114	

从表 8可以看出,由于高分子聚合物分子结构的特殊性,添加剂对焦油有明显降低,随着添加剂比例的不同.对焦油的吸附量也发生显著的变化

3 结论

以上试验充分说明了,加入该天然高分子改性聚

合物和降解促进剂的复合嘴棒在环境中的降解能力,通过加入量和增加复合嘴棒含有添加剂的醋纤棒长度改变,可更好的提高降解速率,并在条件恶劣的自然环境中,具有更为显著的降解能力,使香烟滤嘴成为对环境友好的产品。且该添加剂使焦油减低 25%~ 30%,为解决降解 降焦找到了一条可行的途径

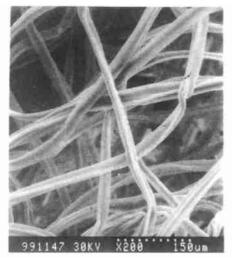


图 1 2h后样品滤嘴于清水中放大 200倍照片



图 3 10d天后样品于污泥中放大 200倍照片



图 2 2h 后对照滤嘴于清水中放大 200倍照片



图 4 10d后对照于污泥中放大 200倍照片

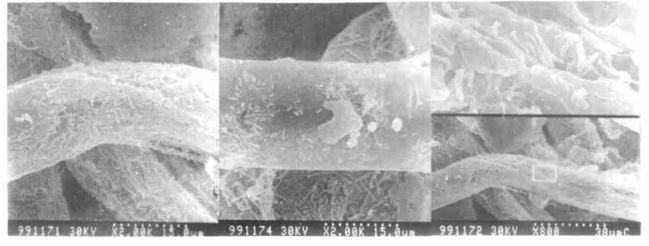


图 5 10d天后放大 2000倍时每根 纤维样品嘴棒的照片

图 6 10d后放大 2000倍时每根 纤维对照嘴棒的照片

图 7 10d后将 800倍的一根纤维上的 一点放大 2000倍时样品嘴棒的照片

参考文献

- Brodof T. A. 醋纤降解机理及其与环境气候的关系. 世界烟草动态,1997(3): 13.
- 2 Collazo A,等. 环境中醋纤的降解机理. 世界烟草动态, 1997(3): 13.
- 3 刘百战译. 烟蒂的生物降解. 世界烟草动态, 1995(3): 40~41.
- 4 Coulon M,等. 提高醋酸纤维(CA)的降解速率. 世界烟草 动态,1995(2): 34~35.

Accelerated biodegradation of cigarette filters in the environment

Tan Ying¹ Zheng Weiqing¹ Cao Jihong¹ Tan Haifeng¹ Yang Mingsheng²

1 Changsha Cigarette Factory, Hunan 410014

2 Hunan Normal University, Hunan 410014

Abstract

With the problem of "smoking and environment", the biodegradability of cigarette butts in the environment is of great concern to the general public. Based on the cigarette butts biodegradation mechanisms, the paper, through the addition of synthetic polymer and special subsidery additive into the dual-composite filter, offers and effective method for overcoming two major obstacles during the process of biodegradation, i. e. restriction of plugwraps, tipping papers and plasticizer and deacylating speed of cellulose acetate tow. The proposed method can be easily realized by using currently available technology, and also especially suitable for the filter disposed to the adverse environment of biodegradation. Further experiments indicate that the additives mentioned above can reduce cigarette tar delivery up to $25\% \sim 30\%$ without changing the taste of the smoke.

Key words Tar reduction Biodegradation Dual-composite filter

。 新书介绍。

新专著《转基因植物》出版发行

最近,由国家烟草专卖局科教司闫新甫博士主编的《转基因植物》一书已出版发行。该书较全面系统地介绍了转基因植物的发展历程、基础和技术研究最新进展、存在的问题和主要发展方向,全球商业化生产的概貌,世界各主要国家的相关法律法规和管理制度。

全书共分 5篇 24章 第一篇论述了转基因植物发展的特点及其对农业和社会发展的影响,详述了全球转基因植物的大田试验、商业化种植以及已取得的经济效益等;第二篇为转基因植物的研制,详细介绍了植物的遗传转化方法和分子生物学鉴定技术;第三篇为转基因植物的安全性评价,主要介绍了转基因植物食品及其生态环境安全性评价的原则、内容方法和实例及转基因农产品的检测方法;第四篇为转基因植物的安全性管理;第五篇为附录.收录了我国最新颁布的农业转基因生物安全管理条例及相关的管理办法等。

该书内容丰富,论述详细,信息量大。可供农学、生物学、遗传育种、生物工程、环境科学等专业的教师、学生、科研和农业技术推广人员及管理工作者参考。

本书于 2003年 1月由科学出版社出版,16开本,全书 96万字,定价为 68元 欲购者请与国家烟草专卖局科技 教育 司闫新甫联系,电话: (010) 63605764, e-mail yanxf281@ 263. net,科学出版社,卢女士,电话: 010-64011127