

综述

王金棒,池哲翔,邹珺,等. 多孔炭材料在卷烟领域的研究现状与展望[J]. 中国烟草学报,2023,29(3) WANG Jinbang, CHI Zhexiang, ZOU Jun, et al. Research status and prospects of porous carbon materials in the field of cigarettes[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2023,29(3). doi:10.16472/j.chinatobacco. 2021.T0167

多孔炭材料在卷烟领域的研究现状与展望

王金棒¹, 池哲翔², 邹珺¹, 汪志波¹, 艾继涛¹, 华辰凤¹, 陈彦³, 饶宇宁³,
孙学辉¹, 洪群业¹, 邱纪青^{1*}

1 中国烟草总公司郑州烟草研究院, 郑州高新技术产业开发区枫杨街2号 450001;

2 国家烟草专卖局科技司, 北京西城区月坛南街55号 100045;

3 广东中烟工业有限责任公司技术中心, 广州市荔湾区东沙环翠南路88号 510385

摘要: 从多孔炭材料在卷烟中的添加方式、对卷烟的减害作用以及炭材料的改性和新型炭材料开发等方面进行了综述, 并对国内烟草行业在该领域未来的研究方向进行了展望, 主要内容包括: (1) 活性炭在卷烟中的应用集中在滤嘴和炭纸(如含炭成型纸)中, 以前者研究最多; (2) 常规活性炭在卷烟滤嘴中的应用主要是用于减少主流烟相中有害成分的释放量, 主要是羰基化合物和自由基等, 改性后, 减害范围可扩展至氮氧化物、CO等; (3) 相比活性炭及其衍生物, 碳纳米管等新型炭材料对烟碱和焦油等具有更强的吸附作用; (4) 活性炭添加到卷烟滤嘴后能否在真实抽吸条件下降低对消费者的风险水平仍存在争议; (5) 基于减害技术的超低危害卷烟开发仍将是烟草行业未来重要的发展方向。

关键词: 多孔炭; 炭材料; 卷烟; 有害成分

减害是烟草制品发展的永恒主题。向滤嘴中添加吸附剂, 通过选择性吸附、催化转化等实现对烟气有害成分的截留或转化被认为是一种十分有效的降焦减害措施, 且研究范围已覆盖了活性炭、植物纤维微孔颗粒、改性 NaY 型分子筛、烟梗膨化多孔颗粒、动物 DNA 颗粒、生物制剂等众多功能材料。其中, 多孔炭具有原料来源广泛、化学稳定性和热稳定性高、吸附性能好和价格低等优点, 是最常用的固体吸附剂^[1]。活性炭是最常见的多孔炭材料, 且在降低烟气中部分挥发性有害成分释放量方面效果显著, 是目前市场化最成功的一类吸附剂^[2]。1954年, 美国率先研制成具有活性炭滤嘴的卷烟—Tareyton 并投放市场^[3]。日本在60年代中期开始研制活性炭卷烟, 1968年投放市场, 1984年其市场占有率达到70%以上^[4]。2008年, 活性

炭滤嘴卷烟在韩国、委内瑞拉、匈牙利和俄罗斯等许多国家普遍流行, 并在日本卷烟市场占据主导地位^[5]。

为深入分析和准确把握多孔炭材料在烟草制品领域的研发态势, 本文着重从减害作用以及材料改造的角度对国内外多孔炭材料在卷烟中的研究现状进行了系统梳理, 并展望了未来的发展方向, 旨在为我国烟草行业科研人员在低危害卷烟的技术创新和产品研发提供参考。

1 多孔炭材料在卷烟中的添加方式

活性炭在卷烟中的应用方式主要是添加到卷烟滤嘴和制备炭纸(如含炭成型纸)两种, 前者最为常见。目前, 市售活性炭卷烟的滤嘴结构主要包括二元复合型和三元复合型两种。二元复合型由醋酸纤维滤棒与

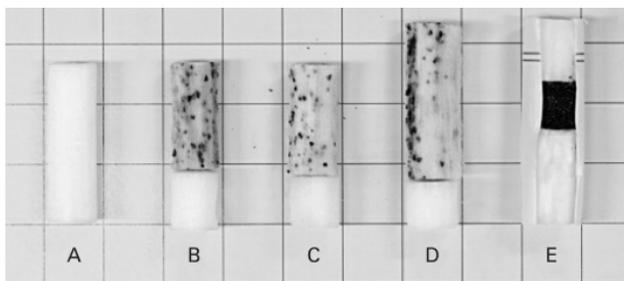
基金项目: 国家烟草专卖局、中国烟草总公司首席科学家创新专项项目(602022CK0550) 中国烟草总公司重点研发项目(110202102048; 110202102051)

作者简介: 王金棒(1987—), 博士, 高级工程师, 主要从事烟草产业技术预见、科技政策、创新管理等软科学研究工作, Email: wangjinbangok@126.com

通讯作者: 邱纪青(1964—), 本科, 高级工程师, 主要从事烟草科技情报研究与分析、烟草行业科技发展与政策研究、烟草科技发展动态研究和专题研究, Email: qjq647@sina.com

收稿日期: 2021-09-17; **网络出版日期:** 2023-03-09

含有活性炭的滤棒复合而成,含活性炭的一端与烟支相接;三元复合型是将含活性炭的滤棒段夹在两段常规滤棒之间复合而成,活性炭的负载量及含活性炭滤嘴的长度在一定范围内可调节(图1)。根据活性炭的施加方式,活性炭滤嘴主要分为两种,活性炭分散在醋酸纤维中(carbon-on-tow/Dalmatian style)和在滤嘴中设置一空腔,用于装填纯活性炭材料或活性炭与其它类吸附剂的混合物(plug style)^[6]。实验中常用三元复合型 plug style 滤嘴来研究活性炭的吸附特性,只有少量研究直接将多孔炭材料负载到醋酸纤维素表面或其它载体(如棉线)上使用^[7-8]。



A: 醋酸纤维素滤嘴, B-D: Dalmatian style 滤嘴, E: plug style 滤嘴

图1 五种品牌卷烟滤嘴截面图^[3]

Fig.1 Cross section of five brands of cigarette filters

2 活性炭材料的减害作用

卷烟烟气成分复杂,由性质和浓度不同的数千种化学成分组成,还具有流速快、接触时间短、温湿度高等特点^[6],增加了烟气有害成分选择性去除的难度。研究表明,向滤嘴中添加活性炭能有效降低烟气中挥发性和半挥发性有害物质的释放量^[6],且不会明显影响卷烟吸阻(添加量最高200 mg/支)^[7]。通常市售卷烟活性炭的添加量在45~180 mg/支之间^[3,5,8]。烟气中的有害成分主要有一氧化碳、苯并[a]芘、NNN、NNK、HCN、苯、氨、苯酚、甲醛等。

2.1 挥发性羰基化合物

活性炭对挥发性羰基化合物(甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、丙醛、巴豆醛、2-丁酮、丁醛等)的吸附效果较显著^[9]。Laugsen等^[10]对比研究了Mild Seven品牌(含活性炭)和Holiday Extra品牌卷烟,发现活性炭的加入能显著降低丙烯醛(14%~17%)和甲醛(26%~37%)的释放量。Scherer等^[11]研究表明,在相似焦油和烟碱释放水平前提下,向市售卷烟滤嘴中添加活性炭可降低烟气中丙烯醛、巴豆醛、1,3-丁二烯和苯等

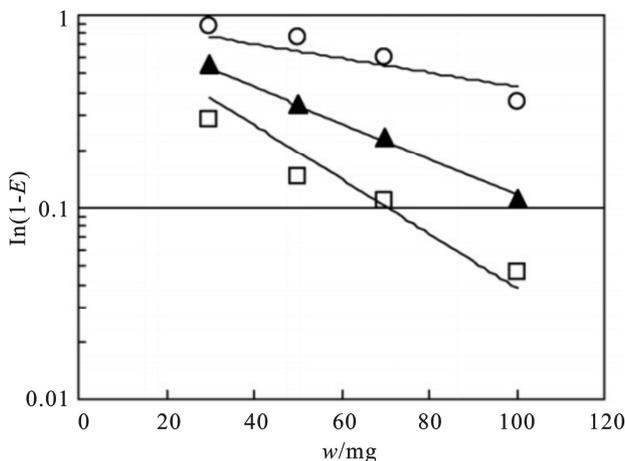
有害成分的释放量,降幅为10%~30%。

活性炭对羰基化合物的吸附作用与活性炭的物理性能有关,如比表面积、孔径分布和pH值(活性炭在沸腾过的去离子水或蒸馏水中煮沸,其冷却滤液的pH)等,受颗粒尺寸、单位长度滤嘴中活性炭添加量的影响较小^[12]。Mola等^[13]以椰壳为原料,在900℃条件下通过直接炭化、活化分别制备出低活性炭和活性炭材料,收率分别为50%和15%。添加活性炭(60 mg/支)后卷烟滤嘴对16种气相有害成分的吸附效率比添加低活性炭的卷烟滤嘴高7%~39%,平均增幅为23%。冉国莹等^[14]发现,相比活性炭的含水量,pH值和比表面积是影响活性炭对低分子醛酮类物质吸附作用的重要因素,且与pH值和比表面积呈正相关关系。Peter等^[12]研究发现向炭材料中引入介孔,可通过提高烟气的传输性进一步提高对醛类的滤除效果。此外,炭材料的孔径分布也直接受活性炭原料的影响。Branton等^[15]研究表明,受活性炭孔径分布影响,树脂基活性炭滤嘴(60 mg/支)对主流烟气中甲醛、丙烯醛等有害成分的吸附效果优于椰壳炭,降低率分别为50%(vs 34%)和83%(vs 44%)。

活性炭对羰基化合物的吸附作用与活性炭的用量、抽吸模式和添加方式有关。Morabito等^[7]研究了活性炭添加量(100~400 mg/支)对10种畅销品牌卷烟主流烟气羰基化合物、总粒相物、焦油、烟碱、CO释放量和吸阻的影响,发现羰基化合物的降幅随添加量的增加而增大,添加量400 mg/支时的降幅接近99%,同时焦油和尼古丁的降幅均低于20%,表现出一定的选择性。Reilly等^[16]采用“自卷卷烟”(Make-your-own cigarettes)研究显示,在添加量0~200 mg/支内,活性炭与烟气中羰基化合物释放量的降幅存在一定的剂量-效应关系,且ISO模式下活性炭的吸附效果优于HCI模式;当添加量为34 mg/支时,其对大部分羰基化合物的吸附作用受到明显抑制,如在HCI模式下则几乎没有吸附效果。王凯等^[17]对活性炭二元复合滤嘴的研究显示,当添加量由1.2 mg/mm增加到2.4 mg/mm,烟气中8种羰基化合物的降幅由10.5%~24.8%上升至21.0%~37.3%;同样条件下添加竹炭,其降幅也由6.2%~19.4%增加到9.0%~31.7%。另外,陈敏等^[18]研究发现,活性炭对醛酮类有害成分吸附也存在的这种剂量-效应关系,且还与卷烟是否打孔有关,对于打孔卷烟,添加量0~60 mg/支内具有剂量-效应关系,在60 mg/支时对前6口烟气中3种醛类(巴

豆醛、乙醛和丙烯醛)的释放量降幅最大,分别为 55%、34%和 40%;对于非打孔卷烟,吸附性能呈火山型,最优添加量为 45 mg/支。Polzin 等^[3]研究了 5 种市场测试品牌卷烟主流烟气中 22 种气相挥发性有机物的释放水平,发现活性炭的吸附效果随抽吸深度的增加而降低,当活性炭添加量较低时(45 mg/支),抽吸强度的增加会加快活性炭的饱和和吸附,进而使部分挥发性有机物存在“穿透”(breakthrough)现象,但可通过活性炭添加量的增加来规避。

Sasaki 等^[19]研究了活性炭孔径和孔容对卷烟主流烟气中 VOC 的影响,并构建了对数渗透方程 $\ln(1-E) = -Kw$, 其中 K 为常数, (1-E) 为渗透率, K 为渗透常数(可实验测定,依赖于活性炭的孔体积、比表面积以及烟气特性), w 为活性炭的质量,此方程可预测给定活性炭添加剂对卷烟主流烟气中单个 VOC 组分的过滤效率,且预测值与实际测量值较吻合(图 2),在产品设计方面具有较高实用性。



注:线条为计算值、点为测量值,从上到下依次代表乙醛、丙酮和苯。

图 2 滤嘴中添加煤基活性炭对卷烟主流烟气中挥发性有害成分穿透效率的影响^[19]

Fig.2 Effect of adding coal based activated carbon to filter tip on penetration efficiency of volatile harmful substances in mainstream cigarette smoke

2.2 自由基

自由基是普遍存在于卷烟烟气中的一种高活性氧化剂,其释放量很低,通常为 nmol 或 pmol 级水平,且大多数自由基的寿命低于 1 μ s,但具有较高的反应活性^[20]。自由基易造成细胞和组织中的蛋白质氧化、脂质过氧化以及 DNA 损伤等生物学效应,其中自由

基相关的氧化损伤被认为与许多吸烟相关疾病存在关联,如癌症、心脑血管疾病以及慢阻肺等^[21-25]。

2000 年,我国烟草行业在“降低卷烟烟气中有害成分的技术研究”项目^[26]中开发了一整套降低卷烟烟气有害成分的实用技术,通过将 1.5%的 SRM 溶液加入增塑剂制成醋纤活性炭复合滤嘴的方式生产出低自由基焦油的 5 mg 中南海卷烟,可降低 41.2%的烟香气相自由基释放量。

张举成等^[27]基于自制的自由基捕获装置,采用电子自旋顺磁共振(ESR)法对 9 种活性炭滤嘴卷烟的粒相和气相自由基进行检测。结果显示,活性炭并不一定能降低卷烟烟气中的自由基释放量,且活性炭对气相自由基释放量的影响明显大于对粒相自由基释放量的影响。而 Dey 等^[28]和 Goel 等^[6]的研究结果与张举成的研究结果相反。Dey 等^[28]研究发现,美国、印度、俄罗斯等市售的 16 个品牌卷烟的主流烟气均含有一定量的对苯半醌自由基(100~200 μ g/支),但在滤嘴中添加活性炭(150 mg/支)可减少 73%~80%的释放量。Goel 等^[6]采用 EPR 研究了活性炭对主流烟气粒相和气相中自由基的降低作用,结果显示,在 ISO 和 CI 抽吸模式下,相比对照,活性炭对气相自由基的降幅分别为 41% ($P=0.07$) 和 47% ($P<0.01$),且通过增加活性炭的施加量(25~300 mg/支)能明显提升对气相自由基的去除率(41%~88%),但对烟碱的降幅相对较小(6%~33%),表现出一定的选择性,且对抽吸的口数和 TPM 无明显影响,但对粒相自由基的降低效果不明显,降幅为 25%~27% ($P=0.06\sim 0.22$)^[6]。

综上,活性炭对卷烟烟气中的自由基具有良好的降低性能,尤其对气相中自由基的降低效果更好。受活性炭种类、施加量、卷烟个性化等因素影响,各研究间的数据不具同比性且部分结论间存在矛盾,这可能与其采用的方法不同有关。鉴于自由基较高的反应活性,原位、实时、在线且具有较高分辨率的检测分析方法以及相关国家或国际标准还有待开发和研究。

2.3 其它有害成分

活性炭对气相中的氮氧化物、HCN、CO、苯、苯乙烯、苯酚、以及低挥发性的稠环芳烃和烟草特有亚硝胺等也具有一定的吸附能力,吸附效果的优劣与吸附分子的沸点、活性炭的孔道结构、滤嘴结构以及抽吸模式等密切相关。

在有害成分沸点及在气、粒相中分布的差异等对活性炭吸附效率的影响方面, Hearn 等^[29]基于美国市

售卷烟,重点研究了活性炭滤嘴对烟气中稠环芳烃(PAHs)、酚类(Phenols)和烟草特有N-亚硝胺(TSNAs)的影响,发现活性炭对低分子量的PAHs具有选择性吸附效果,但对较高分子量的PAHs的吸附效果不明显,而对酚类和亚硝胺的吸附与具体化学成分、滤嘴结构设计以及抽吸模式等均有一定关系,主要因为这些低挥发性有机物主要存在于粒相中,而活性炭仅对气相中的化学成分有吸附优势。

在活性炭孔道结构对有害成分吸附效率的影响方面,Branton等^[15,30]研究显示,不同的添加方式(Dalmatian style和Plug style)、烟支尺寸、抽吸行为(ISO和HCI)等条件下,聚合物基炭的吸附效果均约是椰壳活性炭的2倍。Zhang等^[31]以蓖麻根茎为原料,经KOH高温活化制备出高比表面积多孔炭材料,比表面积和介孔率分别为2079 m²/g和79%,且表面富含羟基、胺基和羧基,添加至卷烟滤嘴(66 mg/支)可降低29.8%苯酚、18.5%HCN、21.6%苯并芘和8.8%CO的释放量,焦油和总粒相物均下降12%左右,表现出一定的选择性减害效果。此外,陈敏等^[18]研究发现,活性炭对烟气中氮氧化物、烯烃和苯系物的吸附还与卷烟是否打孔有关,在添加量范围内(0~60 mg/支),非打孔卷烟的最优添加量为45 mg/支,可降低约20%的氮氧化物、32%的异戊二烯、60%的甲苯;打孔卷烟的最优添加量为60 mg/支,相应成分的降幅分别为8%、42%和62%;还发现,在实验条件下活性炭对焦油无明显的吸附,该结论与王凯等^[17]的前期研究一致。Polzin等^[3]对比了5种市场测试品牌卷烟主流烟气中22种气相挥发性有机物的释放水平,发现活性炭的吸附效果随抽吸深度的增加而降低,ISO、Massachusetts和HC模式下降幅分别为67.4%、41.9%和24.0%。

2.4 减害评价

低害卷烟主要通过降低烟气中有害成分的释放量降低消费者的暴露水平,然而烟气中有害成分的降低是否直接减弱烟气的风险水平仍未知。为此,研究者针对活性炭卷烟进行了较严格的临床评估实验。

Rees等^[32]基于万宝路卷烟(UltraSmooth),考察了活性炭添加对消费者的抽吸模式和短期(48 h)风险暴露水平的影响规律。结果显示,转吸活性炭卷烟后,消费者的吸烟行为发生了改变,倾向于深度抽吸,且存在补偿抽吸的现象,但基于CO和唾液可替宁的暴露水平研究显示,活性炭卷烟与低焦卷烟间并无明

显区别。Scherer等^[11]通过切换抽吸实验(1周+1周)发现,在相似焦油和烟碱释放水平前提下,添加活性炭可降低消费者尿液中有害烟气成分(丙烯醛、巴豆醛、1,3-丁二烯和苯)的生物标志物水平,但对烟气的毒理并未进行评估。Laugsen等^[10]对比研究了Mild Seven品牌(含活性炭)和Holiday Extra品牌卷烟烟气的毒理学,发现尽管烟气中丙烯醛和甲醛释放量有所降低,分别为14%~17%和26%~37%,同时HCN的量有所升高,整体上,基于呼吸系统和心血管系统相关主要有害成分及其最低毒性效应的参考暴露水平(Reference exposure level for minimum toxic effect),无论是采用有害成分释放量还是有害成分/烟碱比值评估,研究认为烟气对心血管-呼吸系统的毒性并未降低。

与上述研究结论不同,Sarkar等^[33]在同等焦油条件分别研究了气相和粒相烟气的风险水平,结果显示,消费者转吸活性炭卷烟后,短期研究(8 d)中气相烟气生物标志物的风险水平显著降低(>70%, $P<0.001$),降低率与戒烟组相当,且与长期研究(24周)中的趋势一致($P<0.001$),但活性炭对粒相烟气生物标志物的风险水平影响较小。Aufderheide等^[34]采用气液界面暴露法研究了活性炭添加与否K3R4F卷烟主流烟气对人支气管上皮细胞的纤毛毒性(4支卷烟、每周5 d,重复8次)。结果显示,活性炭卷烟烟气对人支气管上皮细胞组织病理学的影响很小,且这些细微变化经随后的两天恢复可以逆转。

综上所述,添加活性炭能否真正起到降低卷烟烟气对消费者的风险水平仍存在争议,基于生物标志物的研究与烟气成分研究结果一致,但并不一定代表烟气整体风险水平的降低,针对活性炭卷烟严格的风险评估方案设计、细胞毒性实验以及长期的流行病学研究仍值得系统深入研究。

3 活性炭材料的改造

3.1 化学改性

滤嘴中活性炭对烟气的过滤特性主要是基于炭材料的孔径与吸附分子的匹配性以及炭材料表面能的作用,属于物理吸附。化学吸附也起一定的作用,可通过表面改性有针对性和目的地进行调变和强化,进而提高炭材料对烟气中有害成分吸附或反应的选择性。目前的改性方法主要有负载金属元素、生物制剂、或通过化学反应在其表面引入羧基、氨基等官能团。

3.1.1 活性炭酸性调控

活性炭的酸性调控包括酸洗或氧化两种方式，常用的改性剂有 HCl、H₂O₂ 和 HNO₃ 等。Kim 等^[35]采用 2 mol/L 的 HNO₃ 处理活性炭，能最大限度在炭材料表面引入酸性官能团 (-COOH)，进而强化对烟气中丙胺的化学吸附，增幅约 17%。袁淑霞等^[36]研究发现，活性炭经酸洗 (HCl) 或氧化改性 (H₂O₂ 和 HNO₃)，其碱性消失，同时总酸量分别增加 1~2 个数量级，强化了滤嘴对烟气中碱性成分的吸附能力，尤其是烟碱。张亮等^[37]研究显示，相比于 HCl、H₂O₂、NaOH 和丙酮，HNO₃ 改性的活性炭对烟碱和焦油的吸附作用最强，降幅分别由对照的 2.76%、7.63% 提高到 11.02%、9.95%，但同时也减弱了滤嘴对主流烟气中 5 种主要 VOCs (1,3-丁二烯、异戊二烯、丙烯腈、苯、甲苯) 的吸附效果。可见，在活性炭表面引入酸性官能团仅能通过化学作用强化对分子尺寸匹配的碱性成分的吸附作用，具有明显的选择性。

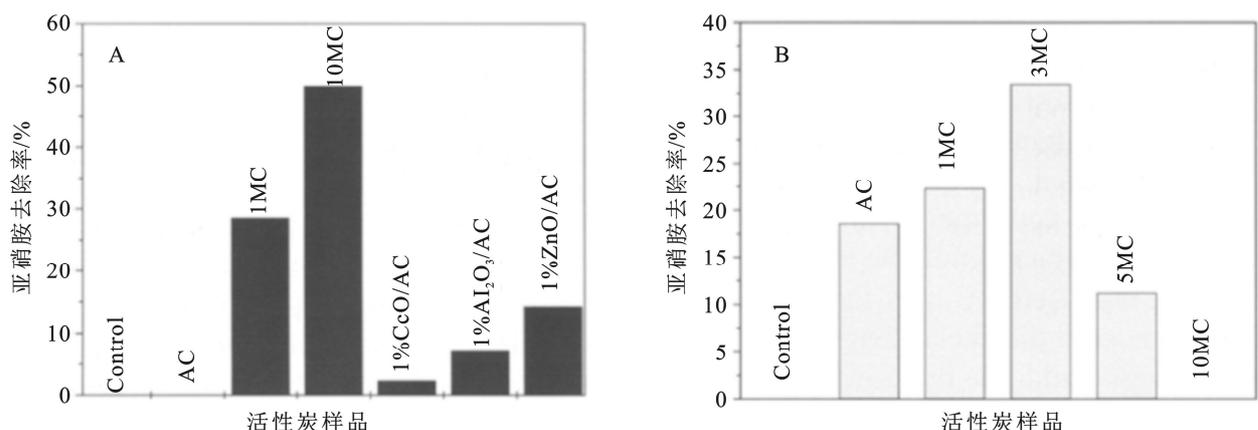
3.1.2 活性炭碱性调控

Peter 等^[12]分别以赖氨酸和乙二胺为氮源经酚醛缩聚反应制备出含氮活性炭，含氮量为 1%~2%，向活性炭中引入了伯胺和仲胺等官能团，添加到卷烟滤嘴 (60 mg/支) 可显著增强对烟气中甲醛的滤除效果，但对其它小分子醛类的吸附作用并不理想；而同等条件下胺基官能化的离子交换树脂 (CR20) 滤除醛类的选择性则比活性炭高，二者的差异可能与材料自身表面官能团的种类、数量、可触及性以及所处的化学环境等因素密切相关。可见，碱性官能团的引入强化了

对烟气中挥发性醛类成分的吸附。

3.1.3 活性炭金属元素负载改性

Dai 等^[38]采用多元醇还原法在活性炭表面负载上 Cu₂O，添加到卷烟可降低卷烟烟气中约 14% 的 HCN 释放量。Cao 等^[39]研究显示，通过浸渍法对活性炭进行金属 (CuO、Al₂O₃ 和 ZnO) 改性能够明显改善炭材料对烟气中亚硝胺的吸附性能，当金属负载量为 1% (质量分数) 时，ZnO 改性材料的吸附效果最好。相比单一金属改性，双金属改性的协同作用则更为显著，同时负载 ZnO 和 Al₂O₃ 可大幅增加活性炭对亚硝胺的吸附性能^[39]。此外，研究显示，活性炭在滤嘴中的添加位置也会直接影响其对有害成分的吸附效果 (见图 3)，当 Zn-Al 双金属负载量为 1% 时，将活性炭放置于醋酸纤维段前或后，对烟气中亚硝胺的吸附率分别为 20% 和 29%^[39]。主要是因为前者条件下，活性炭可直接接触初始烟气，烟气中的其它成分会通过竞争吸附占据部分活性位，进而减缓或降低了活性炭对亚硝胺的吸附能力^[39]。詹望成等^[40]采用等体积浸渍法制备了 Pd-Cu 负载型活性炭材料，研究显示，不同原料源活性炭 (椰壳炭、木质炭、超级活性炭) 的表面含氧官能团会影响所负载金属元素的价态，其中超级活性炭上的 Pd 均为 Pd²⁺ 形式，具有更好的 CO 催化氧化活性，负载量为 3.4% (质量分数) 的超级活性炭可去除卷烟主流烟气中 25.4% 的 CO 释放量。可见，金属元素负载改性强化了炭材料对烟气中亚硝胺和 CO 的吸附或转化。



注：A：活性炭放置于醋酸纤维后，B：活性炭放置于醋酸纤维前；AC：常规活性炭；1MC：代表 Zn-Al 双金属改性活性炭，且 Al₂O₃ 的负载量为 1% (质量分数)，其它同理。

图 3 添加活性炭及其金属改性物对主流烟气中亚硝胺的吸附效果^[39]

Fig.3 Adsorption effect of adding activated carbon and its metal modifier on nitrosamine in mainstream flue gas

3.1.4 活性炭表面进行材料覆盖改性

针对活性炭卷烟存在烟气干燥的问题, 鉴于前期 Velasco-Santos 等在氧化碳纳米管上的硅烷化研究^[41], He 等^[42]对活性炭依次进行 HNO_3 氧化、 LiAlH_4 还原和硅烷偶联剂 KH-560(3-Glycidoxypolytrimethoxy silane) 步骤对其表面进行了硅烷化疏水改性, 相比未改性活性炭, 每支卷烟主流烟气中水分释放量由 1.68 mg 增加到 2.36 mg, 抽吸口感明显提升。但改性后, 活性炭的 BET 比表面积下降了近 50%, 对烟气中有害成分的吸附性能是否降低文章并未提及。何沛等^[43]先用氯化铁溶液和 0.4 mol/L 氢氧化钠溶液制备出溶胶态羟基铁, 而后通过负载在活性炭表面形成了一层细密的羟基铁层, 整个改性过程对活性炭的孔隙结构无明显影响。改性材料对烟气中含有氢键和 Lewis 碱性的成分具有较强的吸附性能, 添加到卷烟滤嘴(20 mg/支)可降低 9.85% CO、30.65%氨、40.48% HCN、23.69% 焦油和 20.7%烟碱的释放量, 同时烟气中水分增加了 35.14%。这一研究打破了传统有机保水材料的束缚, 为烟气的减害保润提供了一条新的技术途径。

3.2 生物改性

卟啉类物质具有多种生物活性, 是一类非常重要的生命物质, 也是材料改性常用的生物制剂。早在 1980 年, 日本的 Michiko Yagi^[44]就研究了金属离子键合的原卟啉化合物及其固化到多孔炭在卷烟减害中的应用, 包括血红素、高铁血红蛋白及过氧化氢酶等, 均可有效降低卷烟烟气中的苯并[a]芘及其衍生物, 且卷烟香味风格得到明显提升。1994 年, Delicostantinos 等^[45-46]通过浸渍法制备了干血红蛋白负载的活性炭, 添加到卷烟滤嘴(生物滤嘴)可有效降低主流烟气的相中 NO、CO、 NO_x 、 H_2O_2 、醛类、痕量元素及亚硝胺类成分的释放量。基于这一技术, 1997 年希腊烟草公司开发了相应卷烟产品。2001 年, Valavanides 等^[47]发现, 这类生物滤嘴还可降低卷烟主流烟气的相中 30%~35%的氧中心自由基的释放量, 对颗粒物中相应成分没有降低效果, 但研究发现侧流烟气的相中自由基的浓度会明显增加。2002 年, 杨俊^[48]研究了活性炭负载血红蛋白、血红素合成铁卟啉等对卷烟烟气有害成分的吸附作用, 结果显示, 血红蛋白改性活性炭对丙烯醛、自由基、CO、氢氰酸、焦油、尼古丁的降低率分别为 39.3%、34.3%、30.4%、25.1%、8.1%和 6.5%; 氯化血红素和合成铁卟啉改性活性炭的降低效果分别为 19.6%~21.1%、27.8%~28.7%、34.5%~37.6%、29.4%~31%、6.9%~5.8%和 5.6%, 整体卷烟

品吸口感柔和, 有一定的实用价值, 但生物制剂以及仿生物制剂的储存和使用稳定性有待进一步研究。

综上, 改性后活性炭通过化学作用增强了对烟气中某一成分或某类成分吸附的选择性, 吸附效果显著增强。酸性官能团的引入强化了材料对分子尺寸匹配的碱性成分的吸附, 碱性官能团的引入强化了对烟气中挥发性醛类成分的吸附, 金属元素负载改性强化了对烟气中亚硝胺和 CO 的吸附或转化, 羟基基团的引入在改性活性炭减害的同时增加了材料的保润性能, 血红蛋白等生物制剂的固化增强了对烟气中 NO、CO、 NO_x 、 H_2O_2 、醛类、痕量元素、亚硝胺类以及自由基成分吸附效果。值得注意的是, 部分改性在增强特定有害成分选择性吸附的同时, 也难免存在弱化对其它有害成分的吸附效果。

3.3 新型炭材料

近年来, 随着炭材料技术的发展, 人们开始研究用活性炭纤维、碳纳米管以及生物炭与其它材料的复合或改性等新型多孔炭材料来降低卷烟烟气中的有害成分。

3.3.1 碳纳米管

碳纳米管, 又称巴基管, 是一种管状一维新型材料, 可被视为由二维炭材料卷曲而成, 依据管壁数量可分为单壁和多壁纳米炭管两种, 具有较高的纵横比, 相比活性炭重量更轻、厚度更小、比表面积更高^[49-50]。Beyeler 等^[51]研究了多壁碳纳米管对慢阻肺患者原支气管上皮细胞的急性影响, 急性暴露浓度分别为 0.16 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 和 0.34 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 并不会影响上皮的完整性, 也不会引起细胞死亡、凋亡或炎症等变化。

文建辉^[52]将碳纳米管负载到棉线上再添加至卷烟滤嘴(1.8~2.0 mg/支), 可降低主流烟气中 21.45%的焦油、24.31%的苯并[a]芘、20.83%的苯酚、28.17%的镉和 19.35%的铅等有害成分的释放量。Pandey 等^[53]采用真空过滤+喷雾热解技术合成了单片式的柔性多壁碳纳米管, 添加到卷烟滤嘴可降低烟气中 99%的 PM_{2.5}, 对烟碱、焦油和重金属(铅等)也具有显著的吸附性, 吸附效率约为 30%。在碳纳米管改性方面, Yoosefian 等^[54-55]研究发现, 过渡金属元素(Pd 和 Ni)掺杂改性和羧酸改性单壁碳纳米管可增强材料对烟气中 NNK 和丙烯醛的亲合力。另外, 随聚烯烃经催化热解制备多壁碳纳米管方法的开发, 相比传统制备方法如电弧放电法、化学气相沉积法和激光烧蚀法, 碳纳米管的制备成本得到明显降低^[56]。Zhou 等^[57]采用 N_2O_3 催化热解聚丙烯改性的蒙脱石纳米组合物制备出碳纳

米管混合物,由碳纳米管和少量无定型炭、Ni元素、蒙脱石热解物等组成,具有介孔和大孔结构,对卷烟烟气中焦油、烟碱、苯并[a]芘和酚类化合物的吸附效率显著优于商业活性炭,这可能与复合炭材料较大的孔体积以及碳纳米管的空间构型有关,同时碳纳米管与含苯环烟气成分之间的 π - π 相互作用也增强了其对相应成分的吸附作用。在酸改性方面,陈志钢等^[58]研究发现,采用浓硝酸对碳纳米管进行浅处理(浸泡处理5 min)对卷烟烟气总粒相物的吸附效果优于深处理(浓硝酸煮沸40 min),且研究显示,碳纳米管对烟气总粒相物的吸附作用优于活性炭。Chen等^[59]对比研究了氧化碳纳米管、活性炭和分子筛(NaY)对卷烟主流烟气中烟碱和焦油的吸附性能,结果显示,添加氧化碳纳米管滤嘴的吸附效率最高,少量添加(20~30 mg/支)即可降低烟气中大部分的烟碱(50.9%)和焦油(81.3%)。庄雨婷等^[60]研究显示,将碳纳米管/氧化石墨烯负载到醋酸纤维(4 mg/支)可降低卷烟主流烟气中64%~69%的铬和镉。在碳纳米纤维材料应用方面,南京师范大学基于“改性ACF卷烟复合滤嘴”项目,以粘胶基活性炭纤维为基材,负载纳米二氧化钛及铜、钡盐类物质,研制出新型改性ACF复合功能材料,与醋酸纤维或丙纶纤维按一定比例制成卷烟选择性减害复合过滤嘴,既能有效降低卷烟烟气中的主要有害成分,又能保持卷烟固有的香气和吃味^[61]。

3.3.2 其它多孔炭

Li等^[62]采用草酸亚铁和醇类为原料在550℃自生压力下制备出纳米笼状炭材料,添加到卷烟滤嘴可显著增强对烟气中酚类、氨和总粒相物的吸附性。Dittrich等^[63]研究发现,聚合物基球形炭颗粒的孔道结构和商业活性炭明显不同,且所制备的炭颗粒对卷烟烟气中挥发性有害成分的吸附性明显更强,在20.4~88.0 mg/支添加范围内具有剂量-效应关系,烟气中羰基及吡啶等有害成分的最大降幅可达97%,异戊二烯、乙醛和丙酮的降幅达60%~85%。

在新型多孔炭材料开发方面,研究最多的主要是碳纳米管,其次是孔道有别于活性炭的笼状炭材料或炭球。由于各自在结构上的特点,相比于常规活性炭材料,新型多孔炭的吸附性更强,尤其是碳纳米管及其改性材料,对烟碱和焦油等具有更强的吸附作用。

4 其它应用方式

4.1 活性炭吸附纸

活性炭吸附纸领域的研究相对较少。娄性义等^[64]

采用粉末活性炭、某些经改性的矿石粉和木浆经调浆后或涂布或抄纸,制得活性炭吸附纸(含炭粉43%),用于卷烟复合滤嘴,焦油的释放量可降低15%~30%,但研究发现炭粉对烟碱也存在吸附作用,且当滤嘴对焦油释放量的降幅超过5 mg/支时,卷烟的抽吸口感(劲头)会受到影响。

在含活性炭卷烟纸与其它技术集成研究方面,2005年,红塔烟草(集团)有限责任公司采用活性炭涂层成型纸滤嘴,并集成了叶组优化和通风技术,所得卷烟产品的焦油、CO和挥发性羰基化合物释放量分别降低20.6%、30.6%和31.9%,相比活性炭二元复合滤嘴,活性炭使用量可节约50%以上,且卷烟香气柔和、细腻度等指标明显增加,在刺激性和余味方面也有更好地消费体验^[65]。

在活性炭与其它材料复合方面,2007年,湖南中烟工业有限责任公司分别将电气石、碱金属络合物和活性炭3种功能性材料涂敷在成型纸上制备了具有减害降焦效果的功能性成型纸,与对照卷烟相比,在保证感官质量基本一致的前提下,试制卷烟烟气的焦油、CO、HCN、苯并[a]芘、巴豆醛分别降低了13.5%、15.5%、31.7%、20.7%和25.1%^[66]。

可见,在炭纸制备方面,活性炭主要作为一种添加剂来制备成型纸,辅助其它吸附剂或集成其它降焦减害技术进一步降低卷烟烟气中焦油、CO等有害成分,部分结果甚至优于Dalmatian style和Plug style滤嘴的使用方式。

4.2 增香技术

吸附对象不同,活性炭的功能定位也不同。活性炭对烟气中有害成分的吸附主要起降低烟气危害的作用,但当吸附对象为香味成分时,活性炭还具有延缓香精香料挥发和保证香气均匀释放的特性。

β -苯乙醇具有淡雅细腻的玫瑰香味,是香料用芳香化合物中应用最重要和使用最为广泛的一种。卢真保等^[67]研究了吸附 β -苯乙醇的4种活性炭(SY-1、椰壳、ZX-100和ZX102)对滤嘴的加香效果,发现SY-1活性炭可有效延长 β -苯乙醇在卷烟中的保留时间,提高卷烟加香的稳定性,存放3个月卷烟的评吸总分、香气质和香气量基本无变化。朱景溯等^[68]研究了不同存储周期条件下活性炭对薄荷型卷烟中薄荷醇转移行为的影响,发现在同等薄荷醇添加量条件下,由于活性炭的强吸附作用,抽吸过程中纯醋纤滤嘴烟支薄荷醇向烟气中的迁移量均高于活性炭滤嘴,但后者薄荷

醇的释放量和转移率稳定性更好。

4.3 加热卷烟用滤棒材料

除了在传统燃吸类卷烟上使用外,陈浩^[69]发现将活性炭添加到加热不燃烧卷烟的醋纤段中也可有效吸附烟气中的 NNK、苯并[a]芘和苯酚等高沸点有害成分,结构为图 4 所示。活性炭与降温材料 NH_4Cl 复合使用还表现出一定的协同作用,烟气的降温和减害效果均优于单纯添加活性炭,温度下降 15°C 左右, H 指数由 3.61 降低至 3.2,且活性炭的使用量可节约 45%。活性炭添加量的减少及降温材料 NH_4Cl 的酸性特点均降低了复合滤嘴对烟气中酸性成分的吸附,保障了加热卷烟烟气的柔和性。这种降温、减害以及与烟气性质的匹配性设计,为低危害型加热卷烟的产品设计提供了一种新思路。

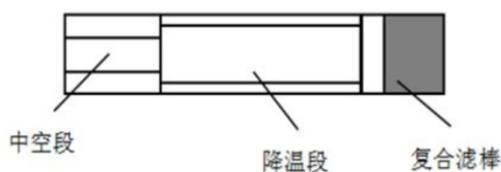


图 4 含复合滤棒的加热不燃烧样品卷烟^[68]

Fig.4 heated-not-burn sample cigarette with composite filter rod

5 结论与展望

5.1 结论

活性炭在卷烟中的应用主要有添加到卷烟滤嘴和制备炭纸(如含炭成型纸)两种,以前者研究居多。活性炭在卷烟滤嘴中的应用主要用于减少主流烟气中有害成分的释放量,减害效果与活性炭的物化参数(比表面积、孔道结构、表面基团)、活性炭的添加方式、添加量以及抽吸模式密切相关。

在减害性能方面,常规活性炭主要是降低主流烟气气相中的部分挥发性和半挥发性有害成分,且烟碱和焦油释放量的降幅较小,呈现出一定的选择性,通过改性可在炭材料表面引入酸性官能团、碱性官能团、金属氧化物等或负载上生物制剂或类生物制剂进而调控炭材料的表面性质和孔道结构,进一步通过化学键合或催化转化等作用选择性降低烟气中特定种类的有害成分,并将靶标对象进一步扩展到氮氧化物、CO 等常规活性炭难以吸附的物质。

新型炭材料在卷烟滤嘴中的应用主要有碳纳米管、纳米笼状炭材料和球形炭颗粒等,以碳纳米管的

研究最多。相比常规活性炭,新型多孔炭的吸附性更强,尤其是碳纳米管及其改性材料,对烟碱和焦油等具有更强吸附作用,在制备成本许可范围内,未来在低烟碱低焦油卷烟品类开发方面具有一定的应用前景。

毒理学的相关研究目前主要集中在有害成分及其生物标志物方向,至于活性炭添加到卷烟滤嘴后能否在真实抽吸条件下降低对消费者的风险水平仍存在争议,相关严格的风险评估方案设计、细胞毒性实验以及长期的流行病学研究仍值得深入研究。

5.2 展望

随着烟草制品品类的日益丰富,全球范围内传统燃吸类卷烟与以加热卷烟为代表的新型烟草制品共存趋势已经形成,且为以传统卷烟为主导、新型烟草制品为补充的烟草体系结构,二者均是通过技术创新降低烟气中的有害成分来减小对消费者的风险水平。相比新型制品,超低危害卷烟新品类在消费体验如口味和价格方面具有无可比拟的优势,仍是未来行业的重要发展方向。

卷烟减害是一项系统工程,仅通过向滤嘴中添加单一的活性炭仍难满足消费者需求,唯有通过技术集成,才能进一步开发出超低危害的卷烟产品(主、侧流烟气中有害成分共同降低)。如在叶组配方上,可采用基因工程、生物技术或预处理工艺去除或减少焦油中有害成分的前体物;在烟支燃吸过程中,通过卷烟结构设计或催化作用,减少有害成分的生成和促进原位降解、衍生有害成分;在滤嘴等烟气传递的末端,可采用活性炭及其功能化添加剂,通过吸附或催化作用进一步降低烟气成分中的有害成分。在支撑技术开发的分析测试方面,针对卷烟烟气复杂、瞬时易变的性质,原位、且具有较高时空分辨率的分析仪器及相关分析方法的开发是未来重要的研究方向。

在卷烟烟气毒理学研究方面,普遍认为烟气中有害成分的降低会减少对消费者风险暴露水平,但从生物学效应方面考虑,这些有害成分的降低量在整个卷烟烟气中对消费者风险水平贡献度有多少、有害化学成分与烟气中其它成分在毒理学上是否存在协同作用、以及长期的慢性暴露风险等还值得深入研究。另外,随着超低危害卷烟品类的开发,相应卷烟烟气的模拟、以及主侧流烟气和全烟气暴露条件下的细胞或组织毒理学等的研究也有待开展。

参考文献

- [1] 张宇航, 应浩, 李伟, 等. 落叶松基氮掺杂泡沫炭的制备及其CO₂吸附性能研究[J]. 林产化学与工业, 2021, 41(02): 1-9.
ZHANG Yuhang, YING Hao, LI Wei, et al. Preparation and CO₂ adsorption performance of larch-based N-doped carbon foam[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2021, 41(02): 1-9.
- [2] 谢剑平. 中国烟草科学与技术(1982-2020) [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2020.
XIE Jianping. China tobacco science and technology (1982-2020) [M]. Beijing: China Light Industry Press Ltd., 2020.
- [3] PPLZIN G M, ZHANG L, HEARN B A, et al. Effect of charcoal-containing cigarette filters on gas phase volatile organic compounds in mainstream cigarette smoke[J]. Tobacco Control, 2008, 17(S1): i10-16.
- [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,(01): 21-22+25.
GAO Shangyu, HU Chengwen. Application prospect of activated carbon in cigarette industry[J]. Forest Chemical Communication, 1992, (01): 21-22+25.
- [5] TAKAHASHI I, MATSUZAKA M, UMEDA T, et al. Differences in the influence of tobacco smoking on lung cancer between Japan and the USA: possible explanations for the 'smoking paradox' in Japan[J]. Public Health, 2008, 122(9): 891-896.
- [6] 胡超, 吴东川, 务文涛, 等. 活性炭滤嘴对卷烟主流烟气中香味成分截留规律的影响[J]. 轻工学报, 2022, 37(4): 73-80.
HU Chao, WU Dongchuan, WU Wentao, et al. Effect of activated carbon filter on the retention law of aroma components in mainstream cigarette smoke[J]. Journal of Light Industry, 2022, 37(4): 73-80.
- [7] MORABITO J A, HOLMAN M R, DING Y S, et al. The use of charcoal in modified cigarette filters for mainstream smoke carbonyl reduction[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2017, 86: 117-127.
- [8] BRANTON P, LU Anhui, SCHUTH F. The effect of carbon pore structure on the adsorption of cigarette smoke vapour phase compounds[J]. Carbon, 2009, 47(4): 1005-1011.
- [9] 何君, 张亮, 王颖, 等. UPC²法测定不同滤嘴卷烟主流烟气中8种羰基化合物[J]. 湖南文理学院学报(自然科学版), 2015, 27(01): 82-85.
HE Jun, ZHANG Liang, WANG Ying, et al. Determination of carbonyls in the mainstream smoke of different filter cigarette by UPC²[J]. Journal of Hunan University of Arts and Science (Science and Technology), 2015, 27(01): 82-85.
- [10] LAUGESEN M, FOWLES J. Scope for regulation of cigarette smoke toxicity: the case for including charcoal filters[J]. New Zealand Medical Journal, 2005, 118(1213): U1402.
- [11] SCHERER G, URBAN M, ENGL J, et al. Influence of smoking charcoal filter tipped cigarettes on various biomarkers of exposure[J]. Inhalation Toxicology, 2006, 18(10): 821-829.
- [12] BRANTON P J, 刘川, MCADAM K G, 等. 主流烟气中醛类物质滤除效率的系统化改进. 烟草科技, 2012,,(06): 5-15.
BRANTON P J, LIU Chuan, MCADAM K G, et al. A systematic improvement in filtration efficiency of aldehydes in mainstream cigarette smoke[J]. Tobacco Science & Technology, 2012,(06): 5-15.
- [13] MOLA M, HALLUM M, BRANTON P. The characterisation and evaluation of activated carbon in a cigarette filter[J]. Adsorption, 2008, 14: 335-341.
- [14] 冉国莹, 王华, 王建民. 活性炭部分指标对烟气中低分子醛酮类物质含量的影响[J]. 应用化工, 2010, 39: 549-551.
RAN Guoying, WANG Hua, WANG Jianmin. Effect of some activated carbon standards on low molecular carbonyls in mainstream cigarette smoke[J]. Applied Chemical Industry, 2010, 39: 549-551.
- [15] BRANTON P, BRADLEY R H. Effects of active carbon pore size distributions on adsorption of toxic organic compounds[J]. Adsorption, 2011, 17: 293-301.
- [16] REILLY S M, GOEL R, TRUSHIN N, et al. Effects of charcoal on carbonyl delivery from commercial, research, and make-your-own cigarettes[J]. Chemical Research in Toxicology, 2018, 31(12): 1339-1347.
- [17] 王凯, 龚为民, 秦云华, 等. 几种吸附材料去除主流烟气中的挥发性醛酮类化合物[J]. 光谱实验室, 2011, 28: 1243-1248.
WANG Kai, GONG Weimin, QIN Yunhua, et al. The adsorption of volatile aldehydes and ketones in mainstream cigarette smoke by several adsorption materials[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2011, 28: 1243-1248.
- [18] 陈敏, 陶立奇, 傅靖刚, 等. 离子分子反应质谱法研究滤嘴中活性炭添加量对卷烟主流烟气有害成分的影响[J]. 烟草科技, 2016, 49(01): 38-45.
CHEN Min, TAO Liqi, FU Jinggang, et al. Effects of activated carbon quantity in filter on selected harmful components in mainstream cigarette smoke by IMR-MS[J]. Tobacco Science & Technology, 2016, 49(01): 38-45.
- [19] SASAKI T, MATSUMOTO A, YAMASHITA Y. The effect of the pore size and volume of activated carbon on adsorption efficiency of vapor phase compounds in cigarette smoke[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 325(3): 166-172.
- [20] FLICKER T M, GREEN S A. Comparison of gas-phase free-radical populations in tobacco smoke and model systems by HPLC[J]. Environmental Health Perspectives, 2001, 109(8): 765-771.
- [21] PRYOR W A. Cigarette smoke radicals and the role of free radicals in chemical carcinogenicity[J]. Environmental Health Perspectives, 1997, 105(S4): 875-882.
- [22] MESSNER B, BERNHARD D. Smoking and cardiovascular disease: mechanisms of endothelial dysfunction and early atherogenesis[J]. Arteriosclerosis, Thrombosis and Vascular Biology, 2014, 34(3): 509-515.
- [23] DOMEJ W, OETTL K, RENNER W. Oxidative stress and free radicals in COPD—implications and relevance for treatment[J]. International Journal of Chronic Obstructive Pulmonary Disease, 2014, 9: 1207-1224.
- [24] DEKHUIJZEN P N R. Antioxidant properties of N-acetylcysteine: their relevance in relation to chronic obstructive pulmonary disease[J]. European Respiratory Journal, 2004, 23(4): 629-636.
- [25] BANERJEE S, CHATTOPADHYAY R, GHOSH A, et al. Cellular and molecular mechanisms of cigarette smoke-induced lung damage and prevention by vitamin C[J]. Journal of inflammation (London, England), 2008, 5: 21.
- [26] 王彦亭. 降低卷烟烟气中有害成分的技术研究[R]. 国家烟草专卖局科技教育司, 2003.
WANG Yanting. Technical Research on Reducing Harmful Components in Cigarette Smoke [R]. Department of Science, Technology and Education, State Tobacco Monopoly Administration, 2003.
- [27] 张举成, 郭亚力, 李聪, 等. 活性炭复合滤嘴对香烟烟气中自由基含量的影响[J]. 环境与健康杂志, 2007, (07): 532-534.
ZHANG Jucheng, GUO Yali, LI Cong, et al. Efficiency of compound active carbon filter in reducing free radicals in cigarettes

- smoke[J]. *Journal of Environment and Health*, 2007, (07): 532-534.
- [28] DEY N, DAS A, GHOSH A, et al. Activated charcoal filter effectively reduces p-benzoemiquinone from the mainstream cigarette smoke and prevents emphysema[J]. *Journal of Biosciences*, 2010, 35: 217-230.
- [29] HEARN B A, DING Y S, VAUGHAN C, et al. Semi-volatiles in mainstream smoke delivery from select charcoal-filtered cigarette brand variants[J]. *Tobacco Control*, 2010, 19(3): 223-230.
- [30] BRANTON P J, MCADAM K G, DUKE M G, et al. Use of classical adsorption theory to understand the dynamic filtration of volatile toxicants in cigarette smoke by active carbons[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2011, 29(2): 117-138.
- [31] ZHANG Ling, ZHANG Tiandong, WANG Wenyuan, et al. Structural characteristics and application in cigarette filter of castor based porous materials[C]. Conference: 4th Annual International Conference on Material Engineering and Application (ICMEA 2017), 2017, 146: 224-228.
- [32] REES V W, WAYNE G F, CONNOLLY G N. Puffing style and human exposure minimally altered by switching to a carbon-filtered cigarette[J]. *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention*, 2008, 17(11): 2995.
- [33] SARKAR M, LIU Jianmin, KOVAL T, et al. Evaluation of biomarkers of exposure in adult cigarette smokers using Marlboro Snus[J]. *Nicotine & Tobacco Research*, 2010, 12(2): 105-116.
- [34] AUFDERHEIDE M, SCHEFFLER S, ITO S, et al. Ciliotoxicity in human primary bronchiolar epithelial cells after repeated exposure at the air-liquid interface with native mainstream smoke of K3R4F cigarettes with and without charcoal filter[J]. *Experimental and Toxicologic Pathology*, 2015, 67(7-8): 407-411.
- [35] KIM B K, LEE Y S, RYU S K, et al. A study of surface modification on adsorption behaviors of nanoporous carbon[J]. *Solid State Phenomena*, 2007, 119: 211-214.
- [36] 袁淑霞, 吕春祥, 李永红, 等. 活性炭改性对滤嘴吸附性能的影响[J]. *太原理工大学学报*, 2007, (06): 509-513.
- YUAN Shuxia, LV Chunxiang, LI Yonghong, et al. Effect of the modification of activated carbon on adsorptive performance of activated carbon filters[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2007, (06): 509-513.
- [37] 张亮, 王颖, 王冲, 等. 活性炭改性对卷烟烟气中 VOCs 吸附效率的影响[J]. *广州化工*, 2014, 42(22): 99-101+155.
- ZHANG Liang, WANG Ying, WANG Chong, et al. Effect of modified activated carbon on the adsorption of the volatic organic compounds in the mainstream smoke[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2014, 42(22): 99-101+155.
- [38] DAI Yimin, TAN Rubin, SHI Wenmin, et al. A study on the reduction of HCN in cigarette smoke by loading cuprous oxide on the surface of activated carbon[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 239-242: 306-309.
- [39] CAO Y, SHI L Y, ZHOU C F, et al. Generating selective adsorptive sites on activated carbon[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2005, 156: 595-602.
- [40] 詹望成, 周国俊, 储国海, 等. 载体对 Pd-Cu/活性炭催化剂在消除卷烟主流烟气中 CO 活性的影响[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(03): 705-710.
- ZHAN Wangcheng, ZHOU Guojun, CHU Guohai, et al. Effect of supports on the catalytic performance of Pd-Cu/activated carbon catalyst for eliminating CO in cigarette smoke[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(03): 705-710.
- [41] VELASCO-SANTOS C, MARTINEZ-HERNANDEZ A L, LOZADA-CASSOU M, et al. Chemical functionalization of carbon nanotubes through an organosilane[J]. *Nanotechnology*, 2002, 13(4): 495-498.
- [42] HE Qing, XU Yingbo, WANG Chenghui, et al. Silane modification and characterization of activated carbon[J]. *Adsorption*, 2012, 18: 23-29.
- [43] 何沛, 王昆淼, 刘春波, 等. 羟基铁改性活性炭的制备及其烟气吸附性能研究[J]. *材料导报*, 2015, 29(S1): 323-326+329.
- HE Pei, WANG Kunmiao, LIU Chunbo, et al. Synthesis and study of smoke adsorption of hydroxyl-Fe modified activated carbon[J]. *Materials Reports*, 2015, 29(S1): 323-326+329.
- [44] MICHIKO Y. Tobacco smoke filter: US4414988[P].1983-11-15.
- [45] VILLIOTOU V D G, STAVRIDES J. Scavenging effects of hemoglobin and related heme containing compounds on nitric oxide, reactive oxidants and carcinogenic volatile nitrosocompounds of cigarette smoke[J]. *Anticancer Research*, 1994, (6B): 2717-2726.
- [46] IOANNIS S, GEORGE D. Removal of noxious oxidants and carcinogenic volatile nitrosocompounds from cigarette smoke using biological substances: US5909736 [P]. 1999-06-08.
- [47] VALAVANIDIS A, HARALAMBOUS E. A comparative study by electron paramagnetic resonance of free radical species in the mainstream and sidestream smoke of cigarettes with conventional acetate filters and 'bio-filters'[J]. *Redox Report*, 2001, 6(3): 161-171.
- [48] 杨俊. 血红蛋白(血红素)降低卷烟有害成分的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2002.
- YANG Jun. The study on reducing hazardous components in cigarette smoke by using hemoglobin and hemin[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2002.
- [49] 周亚平, 冯奎, 孙艳, 等. 述评碳纳米管储氢研究[J]. *化学进展*, 2003, (05): 345-350.
- ZHOU Yaping, FENG Kui, SUN Yan, et al. A brief review on the study of hydrogen storage in terms of carbon nanotubes[J]. *Progress in Chemistry*, 2003, (05): 345-350.
- [50] 吴宏禄. 基于碳纳米管的复合材料及其超级电容器性能的研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2020.
- WU Honglu. Study of properties of supercapacitor based on carbon nanotube composited materials[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2020.
- [51] BEYELER S, CHORTAREA S, ROTHEN-RUTISHAUSER, et al. Acute effects of multi-walled carbon nanotubes on primary bronchial epithelial cells from COPD patients[J]. *Nanotoxicology*, 2018, 12(7): 699-711.
- [52] 文建辉, 钟科军, 蒋健晖, 等. 加线碳纳米管复合嘴棒用于降低卷烟烟气有害成分[C]. 北京: 第七届全国环境催化与环境材料学术会议, 2011-8-12.
- WEN Jianhui, ZHONG Kejun, JIANG Jianhui, et al. Wire-added carbon nanotube composite tip rod for reducing harmful components in cigarette smoke[C]. Beijing: The 7th National Conference on Environmental Catalysis and Eco-materials, 2011-8-12.
- [53] PANDEY S K. Multiwalled carbon nanotube filters for toxin removal from cigarette smoke[EB/OL]. 2020-9-10. <https://nanoseen.com/en/ionic-liquid-functionalized-multiwalled-carbon-nanotube-based-hydrophobic-coatings-for-robust-antibacterial-applications/>.
- [54] YOOSEFIAN M. A high efficient nanostructured filter based on functionalized carbon nanotube to reduce the tobacco-specific nitrosamines, NNK[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 434: 134-141.
- [55] YOOSEFIAN M, PAKPOUR A, ETMINAN N. Nanofilter platform based on functionalized carbon nanotubes for adsorption and elimination of Acrolein, a toxicant in cigarette smoke[J].

- Applied Surface Science, 2018, 444: 598-603.
- [56] JIANG Zhiwei, SONG Rongjun, BI Wuguo, et al. Polypropylene as a carbon source for the synthesis of multi-walled carbon nanotubes via catalytic combustion[J]. Carbon, 2007, 45(2): 449-458.
- [57] ZHOU Shun, NING Min, ZHANG Yaping, et al. Significant removal of harmful compounds in mainstream cigarette smoke using carbon nanotubes mixture prepared by catalytic pyrolysis[J]. Adsorption Science & Technology, 2014, 32(6): 453-464.
- [58] 陈志钢, 宋丹丹, 贾志杰, 等. 碳纳米管对香烟烟气中总粒相物的去除[J]. 应用化学, 2004, (04): 365-368.
CHEN Zhigang, SONG Dandan, JIA Zhijie, et al. Removal of the total particulate matter from cigarette smoke through carbon nanotubes[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2004, (04): 365-368.
- [59] CHEN Zhigang, ZHANG Lisha, TANG Yiwen, et al. Adsorption of nicotine and tar from the mainstream smoke of cigarettes by oxidized carbon nanotubes[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(8): 2933-2937.
- [60] 庄雨婷. 碳纳米管/氧化石墨烯修饰的卷烟过滤嘴去除主流烟气中镉和铬的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
ZHUANG Yuting. Investigation on carbon nanotubes/graphene oxide modified cigarette filter for the removal of cadmium and chromium from mainstream smoke[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.
- [61] 顾中铸. 改性 ACF 卷烟复合滤嘴[R]. 南京师范大学.
GU Zhongzhu. Modified ACF cigarette composite filter[R]. Nanjing Normal University.
- [62] LI G, YU H, XU L, et al. General synthesis of carbon nanocages and their adsorption of toxic compounds from cigarette smoke[J]. Nanoscale, 2011, 3(8): 3251-3257.
- [63] DITTRICH D J, FIEBLEKORN R T, BEVAN M J, et al. Approaches for the design of reduced toxicant emission cigarettes[J]. Springerplus, 2014, 3: 374.
- [64] 娄性义, 潘绪森, 李文珍. 用炭纸做卷烟复合滤嘴材料的初步研究[J]. 烟草科技, 1994: (02): 7-9.
LOU Xingyi, PAN Xusen, LI Wenzhen. Preliminary study on carbon paper as composite filter material for cigarettes[J]. Tobacco Science & Technology, 1994: (02): 7-9.
- [65] 缪明明. 涂层成型纸滤嘴开发研究[R]. 红塔烟草(集团)有限责任公司, 2006.
MIAO Mingming. Development and research of coated wrap paper filter[R]. Hongta Tobacco (Group) Co., Ltd., 2006.
- [66] 孙贤军. 选择性降低卷烟烟气有害成分功能成形纸滤棒的研究[R]. 湖南中烟工业有限责任公司, 2009.
SUN Xianjun. Study on functional wrap paper filter rods for selectively reducing harmful components in cigarette smoke[R]. China Tobacco Hunan Industrial CO., Ltd., 2009.
- [67] 卢真保, 胡武, 孙胜南. β -苯乙醇-活性炭颗粒的制备及其卷烟滤嘴加香效应的研究[J]. 山东化工, 2018, 47(12): 22-24.
LU Zhenbao, HU Wu, SUN Shengnan. Preparation of activated carbon loaded phenethyl alcohol and its application of tobacco flavoring in cigarette filter[J]. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(12): 22-24.
- [68] 朱景溯, 曹伏军, 蒋成勇, 等. 活性炭复合滤嘴对卷烟中薄荷醇转移行为的影响[J]. 中国烟草学报, 2019, 25: 15-18.
ZHU Jingsu, CAO Fujun, JIANG Chengyong, et al. Effect of activated carbon filter on migration of menthol in cigarette[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2019, 25(01): 15-18.
- [69] 陈浩, 蔡超, 陈胜, 等. 加热不燃烧卷烟复合滤嘴的烟气释放特性研究[J]. 轻工科技, 2020, 36(11): 1-5.
CHEN Hao, CAI Chao, CHENG Sheng, et al. Study on smoke emission characteristics of heat-not-burn cigarette composite filter tip[J]. Light Industry Science & Technology, 2020, 36(11): 1-5.

Research status and prospects of porous carbon materials in the field of cigarettes

WANG Jinbang¹, CHI Zhexiang², ZOU Jun¹, WANG Zhibo¹, AI Jitao¹, HUA Chenfeng¹, CHEN Yan³, RAO Yuning³,
SUN Xuehui¹, HONG Qunye¹, QIU Jiqing^{1*}

¹ Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China;

² Science and Technology Department, State Tobacco Monopoly Administration, Beijing 100045, China;

³ China Tobacco Guangdong Industrial Co., Ltd., Guangzhou 510385, China

Abstract: This paper reviews the ways of adding porous carbon materials to cigarettes, investigates their harm reduction effects on cigarettes, the modification of carbon materials, the development of new carbon materials and their prospects in the domestic tobacco industry. The results showed that: 1) For the applications of activated carbon in cigarettes, the addition to the body of the filter and the preparation of carbon paper (such as carbon-containing shaped paper) are the major contents, especially the former; 2) The use of conventional activated carbon in cigarette filters is mainly to reduce the release amount of harmful components (mainly carbonyl compounds and free radicals,) in the gas phase of mainstream flue gas. After modification, harmful components such as nitrogen oxide, CO, can be eliminated as well; 3) Compared with conventional activated carbon and its derivatives, novel carbon materials such as carbon nanotubes has a stronger adsorption effect on nicotine and tar; 4) Whether charcoal filter cigarettes can reduce the risk level of consumers under real smoking conditions is still controversial. The development of conventional cigarettes with ultra-low harmful compound deliveries based on harm-reduction technologies will be an important direction for the future development of the tobacco industry.

Keywords: porous carbon material; carbon material; cigarette; harmful components

*Corresponding author. Email: qjq647@sina.com