

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202005024



水合肼修饰壳聚糖在卷烟 烟气吸附的应用

张 艺¹, 李 华 杰², 张 建 平², 李 明 春¹, 辛 梅 华¹

(1. 华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021;

2. 福建中烟工业有限责任公司 技术中心, 福建 厦门 361012)

摘要: 以壳聚糖(CS)、水合肼等为原料,制备氨基化壳聚糖(AHCS).采用傅里叶红外光谱、X-射线衍射及热重分别对产物的化学结构、结晶性和热稳定性进行表征.将 CS 和 AHCS 作为添加剂分别添加到卷烟滤嘴中,研究其对卷烟主流烟气中有害成分的吸附作用.对卷烟烟气中有害成分及气粒相物进行测定,结果表明:含 CS 和 AHCS 的卷烟滤嘴的危害指数分别为 7.41 和 7.11,与常规滤嘴相比分别下降 7.84% 和 11.57%;添加 AHCS 滤嘴的苯酚释放量为 $6.92 \mu\text{g} \cdot \text{支}^{-1}$,下降 30.52%,其对苯酚具有选择性吸附.

关键词: 壳聚糖; 水合肼; 卷烟主流烟气; 有害成分; 吸附

中图分类号: TS 411.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2020)05-0625-06

Application of Hydrazine Hydrate Modified Chitosan on Adsorption of Cigarette Smoke

ZHANG Yi¹, LI Huajie², ZHANG Jianping²,
LI Mingchun¹, XIN Meihua¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. Technology Center, China Tobacco Fujian Industrial Limited Company, Xiamen 361012, China)

Abstract: Aminated chitosan (AHCS) was prepared from chitosan (CS) and hydrazine hydrate. The chemical structure, crystallinity, and thermal stability of AHCS were characterized by Fourier transform infrared, X-ray diffraction, and thermogravimetric analysis, respectively. CS and AHCS were added into cigarette filters to probe their adsorption capability for the harmful components in the cigarette smoke, and the harmful components and gaseous particles in cigarette smoke were determined. The results show that: the harm indexes of cigarette filter containing CS and AHCS are 7.41 and 7.11, which are 7.84% and 11.57% lower than that of conventional filter, respectively. Particularly, the filter with AHCS demonstrates selective adsorption for phenol in the cigarette smoke, which has release amount of $6.92 \mu\text{g}$ per branch for phenol, 30.52% lower than that of conventional filter.

Keywords: chitosan; hydrazine hydrate; mainstream cigarette smoke; harmful components; adsorption

卷烟烟气中含有大量有害物质,其中,焦油中的有害成分对人体有致癌作用,尼古丁对人体的神经系统及心血管有极大危害^[1-4].因此,卷烟减害技术被烟草行业确定为 9 个烟草科技重大专项之一.在卷

收稿日期: 2020-05-22

通信作者: 辛梅华(1962-),女,教授,博士,博士生导师,主要从事功能高分子材料的研究. E-mail: mhxin@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省海洋高新产业发展专项(闽海洋高新[2015]22 号);福建省高校产学研合作项目(2019H6014)

烟烟支中添加功能性材料达到降低卷烟烟气中的有害成分是研究的重点方向^[5]. 用于卷烟烟支添加剂的减害材料主要有碳材料、分子筛、介孔材料、高分子材料、天然提取物及纳米贵金属催化材料等^[6-12], 壳聚糖(CS)是众多添加剂材料中的一种^[13].

CS 作为自然界唯一的天然碱性多糖,具有来源丰富、可再生、无毒、可降解等性质^[14-15]. 将 CS 应用于卷烟主流烟气中有害成分的吸附已有报道^[9,16-17]. 考虑到烤烟型卷烟(中式卷烟)的烟气 pH 值约为 5.0~6.0,呈弱酸性^[3],因此,CS 上的化学基团特别是氨基能够降低卷烟烟气中有害成分^[17]. 对 CS 进行改性,增加 CS 结构单元上的氨基数量,破坏 CS 紧密的氢键结构,使 CS 结构中原有的功能性基团能更好的裸露,与烟气中的有害成分结合,达到降低烟气有害成分释放量的效果. 本文以 CS 和水合肼为原料,制备氨基化壳聚糖(AHCS).

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

CS(相对分子质量为 50 ku,脱乙酰为 87%,浙江省澳兴生物技术有限公司);氢氧化钠、甲醇、苯甲醛、二甲基亚砷(AR,上海国药集团化学试剂有限公司);氯乙酸甲酯(AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);水合肼(质量分数为 80%,AR,广东省西陇化工股份有限公司);七匹狼某牌号卷烟样品.

IRTracer-100 型傅里叶变换红外光谱仪(日本岛津公司);SDT-2960 型热重分析仪(美国 TA 仪器有限公司);SmartLa 型 X 射线粉末衍射仪(日本 Rigaku 公司);Sanplus 型自动分析仪(荷兰 Skalar 公司);SM400 直线型吸烟机(英国 Filtrona 公司);Human 型超纯水系统(北京普析通用仪器有限责任公司);AG104 型电子天平(瑞士 Mettler Toledo 仪器公司);离子色谱仪(带 ED-50 电导检测器、CSRS-II 抑制器、IonpacCS12A 阳离子交换分析柱,美国戴安公司);Acquity 型超高效液相色谱仪(带荧光/PDA 检测器,美国 Waters 公司);950HTAE 型超声波清洗器(美国 Crest 超声波公司);TurboVap II 型氮吹浓缩仪(美国 ZYMARK 公司);6890N-联合层析型 CSI-TEA610 型气相色谱-热能分析联用仪(美国安捷伦公司);PE600-600T 型气相色谱-质谱联用仪(美国 PE 公司).

1.2 AHCS 的制备

称取 5 g CS,分散在质量分数为 40%的 NaOH 溶液中碱化 2 h,用大量的蒸馏水洗涤至中性,抽滤烘干得碱化 CS. 称取 4 g 碱化壳聚糖,分散于体积分数为 50%的甲醇水溶液中;将苯甲醛溶于适量的甲醇后,滴加到上述体系中,60 ℃反应 4 h,抽滤,甲醇索氏提取 24 h,得到 *N*-苯亚甲基壳聚糖盐. 称取 5 g 的 *N*-苯亚甲基壳聚糖盐分散于 40 mL 的二甲基亚砷溶液中,滴加 2 mL 氯乙酸甲酯,110 ℃反应 2 h,抽滤,乙醇洗涤. 将上述产物分散于水合肼中,100 ℃反应 3 h,冷却至室温,抽滤,丙酮洗涤,烘干,得到氨基化壳聚糖(AHCS)产物.

1.3 卷烟主流烟气的吸附

将常规卷烟的滤嘴棒抽出至中间部位,切断,再将余下的滤嘴棒塞回卷烟. 在卷烟滤嘴棒中分别填充 20 mg 的 CS 和 AHCS 样品,再将切下来的醋酸纤维塞入卷烟. 按照国家和行业标准规定测定主流烟气中的有害成分释放量^[18-21].

1.4 卷烟烟气粒相物成分分析

在温度为 22 ℃、相对湿度为 60%的条件下,平衡 48 h,用剑桥滤片捕集燃烧的气粒相物,将滤片置于锥形瓶中,加入 20 mL 甲基叔丁基醚和 400 μL 脂肪酸甲酯混标溶液(戊酸甲酯、庚酸甲酯、壬酸甲酯、十一酸甲酯、十三酸甲酯),振荡 45 min 后取样,采用气相色谱-质谱法分析卷烟粒相成分.

2 结果与讨论

2.1 AHCS 的 FTIR 分析

CS 和 AHCS 的 FTIR 谱,如图 1 所示. 图 1 中: ν 为波数;a 为 CS 的红外吸收谱线;b 为碱化壳聚糖红外吸收谱线;c 为 *N*-苯亚甲基碱化壳聚糖盐红外吸收谱线;d 为滴加氯乙酸甲酯后的产物红外吸收谱线;e 为 AHCS 红外吸收谱线.

由图 1 可知:b 与 a 相比,在 $3\,200\sim3\,500\text{ cm}^{-1}$ 的 -OH 和 -NH_2 伸缩振动吸收峰变宽,在 $1\,084$ 和 $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 的处 CS 骨架 C—3 的 OH 和 C—6 的 OH 不对称振动峰消失,说明 CS 的羟基发生了反应;c 在 $694,755\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为苯环单取代的特征吸收峰, $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 为苯环 C—C 骨架的特征吸收峰,同时,在 $1\,641\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动吸收峰,说明苯甲醛与碱化壳聚糖反应形成了席夫碱;d 和 c 相比,在 $1\,751\text{ cm}^{-1}$ 处出现了酯基的特征吸收峰,说明氯乙酸甲酯和 N-苯亚甲基碱化壳聚糖发生反应;e 在 $3\,200\sim3\,500\text{ cm}^{-1}$ 处出现的宽峰为 N—H 伸缩振动吸收峰,而在 $1\,751\text{ cm}^{-1}$ 处的酯基特征峰消失,说明在水合肼的作用下,酯基与氨基发生反应生成了酰胺,同时,苯环的特征吸收峰也消失. 通过各步反应,获得的最终产物为 AHCS.

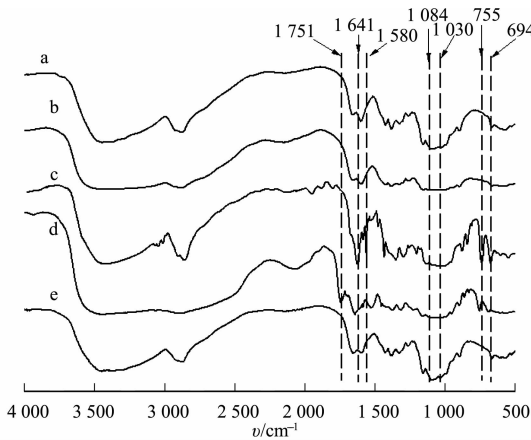


图 1 CS 和 AHCS 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of CS and AHCS

2.2 AHCS 的 XRD 分析

CS 和 AHCS 的衍射角(XRD)图,如图 2 所示. 图 2 中: θ 为衍射角. 由图 2 可知:CS 在 2θ 为 11.3° 和 20.0° 处出现两个较强的衍射尖峰,这主要是 CS 分子内及分子间的氢键作用所致;与 CS 相比,AHCS 在 2θ 为 11.3° 处的峰消失,同时,在 2θ 为 20.0° 处出现了一个明显较宽的衍射峰,但强度较 CS 低,说明引入乙酰肼基后在一定程度上破坏了 CS 本身的氢键,但由于肼基本身也能与 CS 未反应的羟基或氨基形成氢键,所以在 2θ 为 20.0° 处仍然存在较宽的衍射峰.

2.3 AHCS 的 TG 分析

CS 和 AHCS 的热重(TG)图,如图 3 所示. 图 3 中: t 为温度; w 为质量分数. 由图 3 可知:CS 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的失重为 CS 结合水的挥发,在 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现的失重是由于 CS 主链的降解;AHCS 的热失重在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,这可能是由于肼基的引入具有一定的吸水性能.

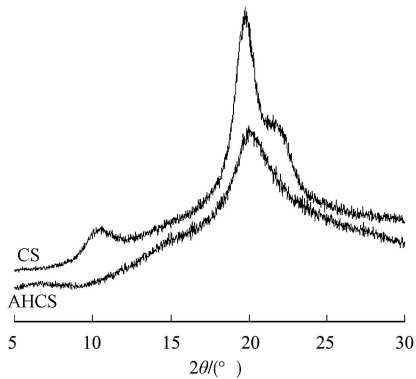


图 2 CS 和 AHCS 的 XRD 图

Fig. 2 XRD spectra of CS and AHCS

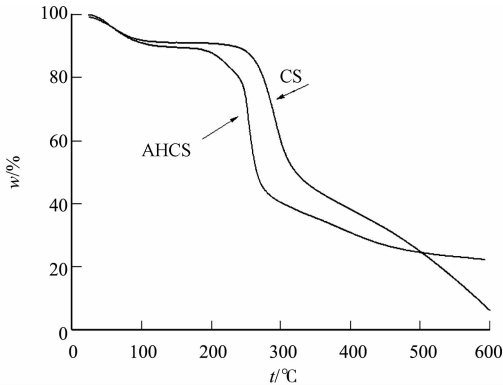


图 3 CS 和 AHCS 的 TG 图

Fig. 3 TG diagrams of CS and AHCS

2.4 复合滤嘴的减害评价

在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的失重是由于 AHCS 主链的降解,此温度较 CS 的热分解温度有所降低,这可能是由于乙酰肼基的引入破坏 CS 分子内及分子间的氢键,CS 分子内和分子间作用力减小,导致所得 AHCS

热稳定性降低. 这为 CS 和 AHCS 滤嘴添加剂提供热稳定性的实验基础.

在卷烟滤嘴中添加了 20 mg 的 CS 和 AHCS 后,测试卷烟的物理参数和烟气常规参数,如表 1 所示.由表 1 可知:含有 CS 和 AHCS 的卷烟滤嘴焦油的降幅分别为 5.24%和 7.95%.

表 1 测试卷烟的物理参数和烟气常规参数

Tab. 1 Physical parameters and smoking general parameters of testing cigarette						
卷烟滤嘴	$m(\text{卷烟})/\text{g}\cdot\text{支}^{-1}$	$m(\text{总粒相物})/\text{mg}\cdot\text{支}^{-1}$	$m(\text{烟碱量})/\text{mg}\cdot\text{支}^{-1}$	$m(\text{水分})/\text{mg}\cdot\text{支}^{-1}$	$m(\text{焦油量})/\text{mg}\cdot\text{支}^{-1}$	抽吸口数
常规滤嘴	0.87	14.36	0.87	2.05	11.44	6.04
含 CS 滤嘴	0.89	13.61	0.80	1.97	10.84	6.04
含 AHCS 滤嘴	0.89	13.18	0.78	1.85	10.55	6.21

卷烟主流烟气中 7 种有害物质的释放量和降低率,如表 2 所示.表 2 中: H 为危害指数; η_1,η_2 分别为含 CS 滤嘴、含 AHCS 滤嘴与常规滤嘴相比的降低率.由表 2 可知:分别添加两种材料后,有害成分的释放量均有不同程度的下降;含 CS 和 AHCS 的卷烟滤嘴的危害指数分别为 7.41^[16]和 7.11,与常规滤嘴相比,分别下降 7.84%和 11.57%;通过添加 AHCS 滤嘴的苯酚释放量为 $6.92\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1}$,与常规滤嘴相比下降 30.52%,这表明含 AHCS 滤嘴对苯酚具有选择性吸附.这是因为水合肼修饰壳聚糖 AHCS 结构比 CS 含有更多氨基,更有利于与苯酚形成氢键,从而达到选择性吸附的效果.

表 2 卷烟主流烟气中有害成分释放量和降低率

Tab. 2 Emission and reduction rate of harmful components in cigarette mainstream smoke								
卷烟滤嘴	$Q/\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1}$							H
	CO	HCN	NNK	NH ₃	BaP	苯酚	巴豆醛	
常规滤嘴	10.65×10^3	109.12	4.58×10^{-3}	6.61	8.46×10^{-3}	9.96	21.05	8.04
含 CS 滤嘴	9.19×10^3	106.97	4.79×10^{-3}	5.71	7.27×10^{-3}	9.03	19.51	7.41
含 AHCS 滤嘴	10.33×10^3	102.45	4.26×10^{-3}	5.37	7.27×10^{-3}	6.92	19.50	7.11
$\eta_1/\%$	13.71	1.97	-4.59	13.62	14.07	9.34	7.32	7.84
$\eta_2/\%$	3.00	6.11	6.99	18.76	14.07	30.52	7.36	11.57

2.5 复合滤嘴的粒相分析

用气相色谱-质谱法分析了添加 AHCS 的复合滤嘴棒对卷烟烟气粒相成分的影响,通过与常规滤嘴棒的数值进行比较,进一步换算得到的卷烟烟气粒相成分的降低率(η_β),如表 3 所示.

表 3 卷烟烟气粒相成分的降低率

Tab. 3 Reduction rate of particle composition in cigarette smoke					
类别	气粒相物	$\eta_\beta/\%$	类别	气粒相物	$\eta_\beta/\%$
酚类	苯酚	30.7	酸类	乙酸	26.6
	邻甲酚	37.4		丙酸	23.7
	间甲酚	34.7		丁酸	27.7
	对甲酚	36.3		戊酸	21.6
	2-乙基苯酚	33.5		异戊酸	23.6
	2,5-二甲基苯酚	36.6		丙烯酸	24.4
	2-甲基对苯二酚	30.7		巴豆酸	25.4
醛酮类	环戊酮	13.1	多环芳 烃类	乙苯	0.5
	2-乙基环戊酮	15.7		二甲苯	5.7
	2-环戊烯-1-酮	11.8		萘	0.4
	1,2-环戊二酮	15.8	吡嗪类	蒽	2.4
	苯甲醛	19.7		2-甲基吡嗪	1.9
	丙烯醛	12.6		2,3-二甲基吡嗪	6.6
	4-甲基苯甲醛	2.5		2,3,5,6-四甲基吡嗪	0.2
	巨豆三烯酮	3.7		2-乙基吡嗪	1.1
	茄酮	10.3		2-乙基-5-甲基吡嗪	0.8

续表

Continue table

类别	气粒相物	$\eta_{\beta}/\%$	类别	气粒相物	$\eta_{\beta}/\%$
吡咯类	2-乙酰基吡咯	0.5	吡啶类	吡啶	0.8
	吡啶	0.1		2-甲基吡啶	0.6
	3-甲基吡啶	0.1		3-甲基吡啶	2.1
	二烯烟碱	1.4		3-乙基吡啶	1.2
	2,3-联吡啶	1.6		3-乙酰氧基吡啶	3.6
	喹啉	1.5		6-甲基-3-吡啶醇	2.5
亚硝胺类	N-二甲基亚硝胺	9.3	烯类	月桂烯	8.7
	N-二乙基亚硝胺	8.7		β -罗勒烯	3.6
	N-亚小计吡咯烷	3.5		苧烯	0.7
呋喃类	呋喃	0.8	其他有机化合物	苯胺	2.6
	糠醛	0.1		丙烯腈	13.3
	5-甲基糠醛	0.1		氯乙酸	16.2
	2-乙酰基呋喃	1.3		氨基甲酸乙酯	2.6

由表 3 可知: 添加了 AHCS 的复合滤嘴棒, 其卷烟烟气的气粒相成分与常规滤嘴棒(100%)相比, 均有不同程度的降低, 对烟气中的酚类、酸类及醛酮类的降低率较为明显, 而对吡咯类、亚硝胺类及呋喃类等物质的降低率比较不明显。

由表 2, 3 可知: 乙酰肼基的引入, 有利于降低卷烟烟气中的偏酸性及醛酮类物质。可能是由于以下 2 个原因。

- 1) CS 含有大量具有吸附功能的羟基和氨基, 对卷烟主流烟气中的焦油、烟碱、醛酮类、酚类和 HCN 等均有吸附作用^[13, 17, 22], 但是由于这些基团之间形成了氢键, 使得 CS 有效的吸附基团较少, 吸附性能下降, 未能较好发挥。因此, 通过对 CS 进行化学修饰, 氢键结构被破坏, 裸露更多的功能基团, 吸附性能也随之增强、增加。
- 2) 乙酰肼基的引入, 使得 CS 单元上的氨基数量增加, 氨基较易与偏酸性或醛酮类物质进行化学反应, 故其对此类物质具有较好的选择性吸附。

3 结束语

通过对 CS 进行乙酰肼化改性, 在引入更多氨基的同时, 破坏了原有 CS 紧密的氢键结构, 使 CS 的氨基能更有效地与烟气中的有害成分结合。实验结果表明: 改性后所得的 AHCS 能更有效地吸附卷烟主流烟气的有害成分, 且对苯酚具有选择性吸附。与 CS 相比, AHCS 对卷烟的危害指数降低程度更大, 因此, AHCS 材料能一定程度上实现卷烟减害, 有望应用于新型的卷烟滤嘴中。

参考文献:

[1] ZHOU Wen, XU Ying, WANG Dongfeng, *et al.* Chitosan removes toxic heavy metal ions from cigarette mainstream smoke[J]. Journal of Ocean University of China, 2013, 12(3): 509-514. DOI: 10. 1007/s11802-013-2032-0.

[2] 谢剑平, 刘惠民, 朱茂祥, 等. 卷烟烟气危害性指数研究[J]. 烟草科技, 2009(2): 5-15. DOI: 10. 3969/j. issn. 1002-0861. 2009. 02. 001.

[3] 谢建平. 烟草与烟气化学成分[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.

[4] XIE Jianping, MARANO KM, WILSON C L, *et al.* A probabilistic risk assessment approach used to prioritize chemical constituents in mainstream smoke of cigarettes sold in China[J]. Regulatory Toxicology & Pharmacology, 2012, 62(2): 355-362. DOI: 10. 1016/j. yrtph. 2011. 10. 017.

[5] 胡建, 谢国勇, 赵海红, 等. β -环糊精/衣康酸接枝聚合物的合成及其对卷烟主流烟气中氨的选择性吸附[J]. 烟草科技, 2018, 51(10): 39-46. DOI: 10. 16135/j. issn1002-0861. 2017. 0360.

[6] 周顺, 宁敏, 张亚平, 等. 碳纳米管复合物的制备及其在选择性去除烟气酚类化合物中的应用[J]. 烟草科技, 2014(7): 30-36. DOI: 10. 3969/j. issn. 1002-0861. 2014. 07. 008.

[7] 方智勇,张悠金,韩开冬,等. CeO₂/NaZSM-5 分子筛降低卷烟主流烟气中烟草特有 N-亚硝胺的研究[J]. 中国烟草学报, 2010, 16(7): 61-65. DOI: 10. 3969/j. issn. 1004-5708. 2010. z1. 013.

[8] 孙学辉,朱静,王宜鹏,等. 介孔材料的双功能化修饰及降低卷烟烟气中氰化氢的性能[J]. 烟草科技, 2015, 48(6): 27-33. DOI: 10. 16135/j. issn1002-0861. 20150606.

[9] 谢山岭,王凯,朱瑞芝,等. 应用壳聚糖-分子筛复合材料选择性吸附卷烟烟气中低分子醛酮[J]. 理化检验(化学分册), 2009, 45(12): 1373-1376, 1379.

[10] 虞苏行,吴名剑,戴云辉. 分子印迹聚合物选择性降低烟气中稠环芳烃类物质[J]. 应用化学, 2014(1): 89-95. DOI: 10. 3724/SP. J. 1095. 2014. 30081.

[11] 李朝建,庄亚东,廖惠云,等. 茶多酚/ β -环糊精复合材料的合成条件对降低卷烟主流烟气 TSNA_s 的影响[J]. 烟草科技, 2014(4): 55-59. DOI: 10. 3969/j. issn. 1002-0861. 2014. 04. 011.

[12] 朱友,侯宏卫,唐纲岭,等. 球状 β -FeOOH 对卷烟主流烟气中烟草特有 N-亚硝胺的影响研究[J]. 中国烟草学报, 2010, 16(1): 55-60. DOI: 10. 3969/j. issn. 1004-5708. 2010. z1. 012.

[13] 高明奇,杨帆,顾亮,等. 氧化石墨烯-壳聚糖复合物涂布纸降低卷烟烟气中苯酚和巴豆醛[J]. 烟草科技, 2016, 49(11): 66-73. DOI: 10. 16135/j. issn1002-0861. 2016. 0165.

[14] SAHEB M, FERYDOUNI N, NEMATI S, *et al.* Chitosan-based delivery systems for curcumin: A review of pharmacodynamic and pharmacokinetic aspects[J]. Journal of Cellular Physiology, 2019, 234(2): 12325-12340. DOI: 10. 1002/jcp. 28024.

[15] 李明春,周盛全,辛梅华,等. N-长烷基壳聚糖季铵盐的合成及其抗菌活性研究[J]. 功能材料, 2012, 43(17): 2338-2342. DOI: 10. 3969/j. issn. 1001-9731. 2012. 17. 016.

[16] 张艺,龚安达,李华杰,等. 6-氨乙胺基-6-脱氧壳聚糖对卷烟烟气中苯酚的吸附性能[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2020, 41(1): 72-76. DOI: 10. 11830/ISSN. 1000-5013. 201905019.

[17] 王晓葵,许萍,叶侠英,等. 不同脱乙酰度的壳聚糖对降低卷烟焦油和烟碱释放量的作用[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2002, 17(2): 104-107. DOI: 10. 3969/j. issn. 1004-1478. 2002. 02. 027.

[18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 烟草及烟草制品 调节和测试的大气环境: GB/T 16447-2004[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.

[19] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 卷烟用常规分析用吸烟机测定总粒相物和焦油: GB/T 19609-2004[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.

[20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 卷烟总粒相物中烟碱的测定气相色谱法: GB/T 23355-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

[21] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 卷烟 烟气气相中一氧化碳的测定非散射红外法: GB/T 23356-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

[22] 胡苏林,周仕禄,巩文萍,等. 酸溶壳聚糖对卷烟主流烟气中苯并[a]芘、苯酚释放量的影响[J]. 食品工业科技, 2014, 35(9): 109-111, 117. DOI: 10. 13386/j. issn1002-0306. 2014. 09. 014.

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 刘源岗)