

## 《 論 文 》

## FAUゼオライトによるシガレット煙中成分の吸着挙動

佐々木隆<sup>\*,\*\*</sup>, 松本明彦<sup>\*</sup>

\* 豊橋技術科学大学 工学部 物質工学系, \*\* 日本たばこ産業株式会社 たばこ中央研究所

シガレットフィルター中の多孔性材料による煙中成分の吸着性制御とその機構を解明するために、H-FAUゼオライトの細孔容積 $V_0$ および表面親疎水性の指標である水の特性吸着エネルギー $E_g$ と煙中成分の吸着性能との関係を調べた。煙中成分の吸着率は細孔容積の大きさに従って向上する傾向を持ち、例えば煙中アセトンに対するH-FAU単位質量当たりの吸着率は、ゼオライトの細孔容積が0.37 mL/gから0.47 mL/gに増大するとともに約2倍となった。煙中成分の吸着傾向は、298 Kでのそれぞれの成分の飽和蒸気圧と相関し、煙中において蒸気で存在すると考えられる飽和蒸気圧が $10^{-2} \sim 10^3$  atmの成分は、飽和蒸気圧が低くなるにつれて吸着率が増加した。これに対して飽和蒸気圧が $10^{-5} \sim 10^{-2}$  atmの成分は、比較的蒸気圧が高い成分は高い吸着率であったが、飽和蒸気圧が低く凝集し易い成分の吸着率が低下した。飽和蒸気圧が $10^{-5}$  atm以下の成分は煙中にほとんど蒸気が存在しないため、吸着が観察されなかった。さらに、FAUゼオライト細孔表面の親水性向上により、煙中の疎水性成分の吸着率が低下した。FAUゼオライトのアルミニウム組成比とフィルター導入量を設定することにより、シガレット煙中成分のフィルター出口量および吸着バランスを制御できる可能性が見出された。

キーワード：FAUゼオライト，吸着率，たばこ，フィルター

## 1. 緒 言

シガレット主流煙は、たばこの燃焼，熱分解および蒸留による生成物である数千の化学物質の複雑な混合物であり，気相に液体および固体のコロイド微粒子が分散したエアロゾルである<sup>1,2)</sup>。近年，喫煙と健康問題についての関心の高まりとともに，煙中に存在する好ましくない成分を効率的に低減する手段の研究・開発が進められてきた<sup>3-13)</sup>。シガレットフィルターにおける解決手段としては，ガスおよび蒸気相成分の除去に優れた吸着剤の導入が検討され，多孔性材料に関する数多くの研究がなされてきた<sup>3-13)</sup>。代表的な例が活性炭であり，1960年代以降活発に研究が行われ，チャコールフィルターとして多くのシガレット製品に活用されてきた<sup>3,4)</sup>。活

性炭は大きな比表面積を有することから煙中の揮発性成分全般の吸着除去に有効な材料である<sup>3)</sup>。好ましくない成分をより効率的に除去するためには，フィルターへの活性炭の添加量を増やし，賦活度の高い活性炭を使用することが有効であるが，活性炭への吸着は非選択的な物理吸着を主とするため，良好な香気味を呈する成分も除去され希薄化することが懸念される<sup>4)</sup>。

対象成分の選択的な除去を目的に，種々の多孔性材料が研究されてきた<sup>5-10)</sup>。これらは活性吸着サイトへの化学吸着に着目した技術で，例としてアミンによるアルデヒド<sup>5)</sup>，サルコミンによる窒素酸化物<sup>6)</sup>，金属酸化物によるシアン<sup>7,8)</sup>の吸着除去，および触媒による一酸化炭素の酸化除去<sup>9)</sup>などがある。しかしこれらの材料は成分選択性に優れる反面，フィルター添加質量当たりの低減効率は低く，活性炭と同程度の効果を得るためには多量に導入する必要がある。さらに，シガレットの保存中の吸湿あるいは喫煙中に発生する水分による不活性化やタール等による被毒のために効力を発揮し得ないケースも多い<sup>10)</sup>。従って，シガレットフィルター用の吸着剤は，

受付日：2008年9月17日

採択日：2008年11月26日

441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1

豊橋技術科学大学工学部物質工学系

e-mail: aki@tutms.tut.ac.jp

成分選択性を発現する官能基あるいは表面特性を有し、活性炭と同様にマイクロ孔性で吸着容量が大きい材料が求められる。また、保存中・喫煙中の水分に影響されずに吸着性を発現することも重要になる。

ゼオライトはマイクロ多孔性材料であり、Si/Al比、構造、カチオン種・数により表面の親疎水性などの表面化学特性を制御できることから、触媒、陽イオン交換剤、分子ふるい、ガス分離、および乾燥剤などに幅広く使用されている<sup>14-16)</sup>。シガレット材料としての研究も数多く行われ、フィルターの添加剤としてだけではなく、たばこコラム部での活用も検討されている<sup>3,11-13)</sup>。例えばCvetkovicらはCu-ZSM-5をたばこ刻およびフィルターに添加し、低分子ガスを低減する触媒機能を調査した<sup>11)</sup>。Xuらは煙中揮発性ニトロソアミンの吸着剤としてNa-LTA, Na-ZSM-5, Na-FAU, メソポーラスシリカ等の機能評価を行った<sup>12)</sup>。MeierらはNa-FAUをたばこ刻に添加し、多核芳香族炭化水素類化合物の生成抑制効果を検証した<sup>13)</sup>。また、前田らは活性炭に代わる良好な香喫味を呈する吸着剤の探索を目的として、各種ゼオライトの機能を比較している<sup>4)</sup>。しかし、研究に用いたゼオライトは非常に親水性なSi/Al = 1のK-LTA, Na-FAU (LSX) 等に限定されており、活性炭との吸着容量や香喫味の比較に留まっている。従って、対象成分以外の煙成分全般に関する吸着性についての知見およびゼオライトの親疎水性の影響に関する報告は未だない。

ゼオライトは孔路と空洞を持つ堅固な陰イオン骨格を基本構造としており、Si/Al比の制御や陽イオン交換により親疎水性を制御することが可能である<sup>14)</sup>。特にFAUは、多くのシガレットで現在利用されている活性炭と同等の細孔容積 (0.3~0.4 mL/g) を有し、かつ細孔表面の親疎水性の制御が可能である。このため、FAUは活性炭同様シガレットフィルターへの利用が期待できる。

そこで、本報ではFAUのシガレットフィルターへの導入を視野に入れ、Si/Al比の変化が、細孔構造や表面親疎水性、並びに煙中成分吸着率に及ぼす影響について調べた。

## 2. 実験

### 2.1 試料

H型FAUにベントナイト15 wt%をバインダーと

表1 FAUゼオライト粉体試料の化学組成

Sample name	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Cation
	mol/mol	wt%	wt%	wt%	type
H-FAU <sub>5</sub>	5.5	84.1	15.9	< 0.05	H
H-FAU <sub>10</sub>	12	92.0	8.0	< 0.05	H
H-FAU <sub>30</sub>	29	96.5	3.5	< 0.05	H
H-FAU <sub>70</sub>	65	98.4	1.6	< 0.01	H
H-FAU <sub>100</sub>	110	99.0	0.9	< 0.01	H
H-FAU <sub>200</sub>	195	99.4	0.5	< 0.01	H

して加え、1/8 inch × 3 mm程度に押出成型したペレット (日揮触媒化成 (株)) を実験に用いた。用いた試料の化学組成を表1に示す。ペレットをミルで粉碎した後、JISふるい (28/70 mesh) にかけて、シガレットフィルター内での評価に適したサイズ粒度212~600 μmの顆粒を調整して実験に用いた。対照サンプルには細孔を持たないガラスビーズを用い、FAUゼオライト試料と同様に粒度を調整した。

### 2.2 細孔構造評価

試料の細孔構造は、Autosorb-1 (Quantachrome Instruments) を用いた77 Kにおける窒素吸着等温線の測定結果より評価した。試料は673 K, 1 mPaで15 h前処理した。

### 2.3 親疎水性評価

298 Kにおける水の吸着等温線をBelsorp-max (日本BEL (株)) を用いて測定し、Dubinin-Astakhov (DA) プロットから算出した特性吸着エネルギー ( $E_g$ ) を細孔表面の親疎水性の指標とした。試料の前処理条件は前述の細孔構造評価と同様である。

### 2.4 シガレットサンプル

シガレットサンプルの概念図を図1に示す。所定量 (30, 50, 100 mg) のゼオライト顆粒を5 mmアセテートフィルター (AF) セグメントで挟んだPlug-Space-Plug (PSP) 形態を採用した。用いたAF (5Y/35,000, トリアセチン6 wt%) の通気抵抗は非常に低く (5 mmH<sub>2</sub>O/5 mm), 図1の構成においては煙成分の吸着・濾過にほとんど寄与しない。シガレットには国内市場の代表的な銘柄であるマイルドセブンスーパーライト (タール6 mg製品, 日本たばこ産業 (株)) を用いた。たばこの燃焼量および

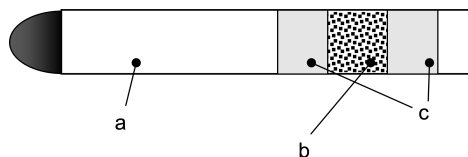


図1 試験シガレットサンプルの概念図。a) シガレット, b) ゼオライト顆粒, c) アセテートフィルター

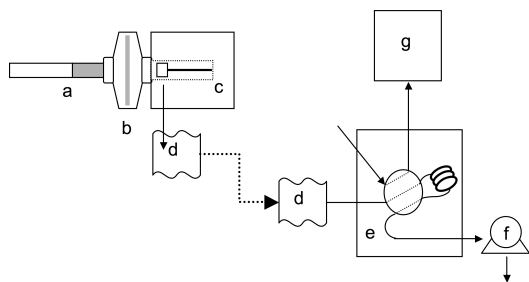


図2 ガス揮発性煙成分分析の装置概念図。a) シガレット, b) ケンブリッジフィルター, c) 喫煙器, d) ガスバッグ, e) ガスサンプリング装置, f) ロータリーポンプ, g) GC-FID

煙成分生成量を一定にするため、ISO3402<sup>17)</sup>に従って、シガレットを295 K、相対湿度 (RH) 60 % で調和した後、質量が100本の平均質量 $\pm$ 10 mgとなるシガレットを選別した。これらのシガレットよりフィルターを取り除き、手詰めでPSP形態にしたものを試験シガレットサンプルとした。フィルターの開孔部はテープで閉じた。対照のシガレットサンプルは、ゼオライト顆粒によって発生する通気抵抗に合わせてガラスビーズの質量を調整し、図1の形態としたものを用いた。

## 2.5 ガス揮発性煙成分の分析

ガス揮発性煙成分分析の装置構成を図2に示す。RM20C/S自動喫煙器 (Borgwaldt KC Inc.) を用いて、試験シガレットサンプル5本をISO4387<sup>18)</sup>に定義された喫煙様式 (吸煙流量17.5 mL, 吸煙時間2 sec/回, 吸煙頻度1回/min) で自動喫煙させ、ケンブリッジフィルター (CM-133, Borgwaldt KC Inc.) を通過した喫煙器のシリンダー排気煙を3 Lアルミニウムガスバッグ ((有)折原製作所) に捕集した。ガスサンプリング装置 (横河アナリティカルシステムズ (株)) を用いてガスバッグ中のガス揮発性成

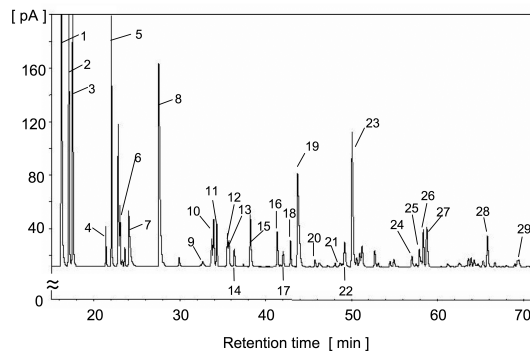


図3 ガス揮発性煙成分分析のクロマトグラム例。

1) methane, 2) ethylene, 3) ethane, 4) propene, 5) propane, 6) ethylacetylene, 7) methanol, 8) acetaldehyde, 9) methylpropane, 10) 1-butene, 11) 1,3-butadiene, 12) n-butane, 13) trans-2-butene, 14) cis-2-butene, 15) acetonitrile, 16) acrolein, 17) furan, 18) propionaldehyde, 19) acetone, 20) acrylonitrile, 21) methylacetate, 22) cyclopentadiene, 23) isoprene, 24) methylvinylketone, 25) methylfuran, 26) diacetyl, 27) methylethylketone, 28) benzene, 29) isopropylmethylketone

分1 mLを採取し、FID付ガスクロマトグラフ (Agilent Technologies Inc. Agilent6890) に導入した。煙中成分の分離は3.4 mL/minのHe流通下PoraPLOT Qカラム (25 m  $\times$  0.32 mm, Varian-Chrompack) を用いて行った。分離に用いた温度プログラムは次のとおりである: (1) 333 K, 16 min 保持, (2) 493 K まで2 K/min昇温, (3) 523 K まで10 K/min昇温して10 min 保持。Split ratioは10:1である。試験サンプルの代表的なクロマトグラムを図3に示す。この手法により煙中のガス蒸気相成分は個々に分離され、各成分の煙中濃度がクロマトグラムのピーク面積から決定される。クロマトグラムのピークと成分の対応は、この手法における試薬の保持時間から確認した。

## 2.6 半揮発性-不揮発性成分の分析

半揮発性-不揮発性成分分析装置の構成を図4に示した。リニア型自動喫煙器 (中央産商 (株)) を用いて、前述の喫煙様式と同様にシガレットサンプル5本を自動喫煙させた。その際、不揮発性成分はケンブリッジフィルターで濾別して収集した。ケンブリッジフィルターを通過した半揮発性成分は洗气瓶内のエタノール20 mLに溶解して捕集した。その後、

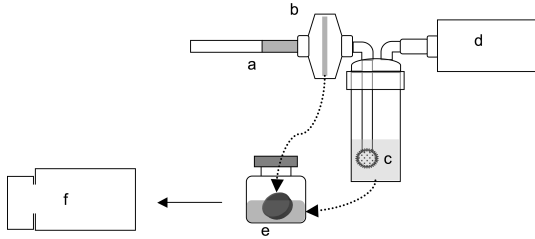


図4 半揮発性-不揮発性煙成分分析の装置概念図。a) シガレット, b) ケンブリッジフィルター, c) 洗気瓶, d) 喫煙機, e) バイアル, f) GC-MS

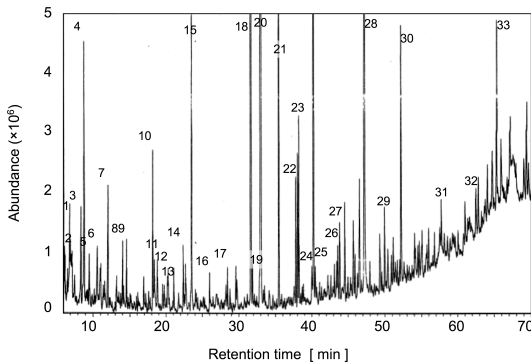


図5 半揮発性-不揮発性煙成分分析のクロマトグラム例。  
1) ethylbenzene, 2) xylene, 3) pyridine, 4) limonene, 5) 2-methylpyridine, 6) styrene, 7) 3-methylpyridine, 8) 2-cyclopentene-1-one, 9) 2-methyl-2-cyclopentene-1-one, 10) furfural, 11) acetic acid, 12) 3-methyl-2-cyclopentene-1-one, 13) pyrrol, 14) 5-methylfurfural, 15) propylene glycol, 16) furfuryl alcohol, 17) naphthalene, 18) trans-anethol, 19) o-guaiacol, 20) nicotine, 21) neophytadiene, 22) phenol, 23) o-cresol, 24) p-cresol, 25) m-cresol, 26) ethylphenol, 27) 4-vinyl-2-methoxy-phenol, 28) glycerol, 29) indole, 30) 5-hydroxymethyl-2-furfural, 31) catechol, 32) cotinine, 33) hydroquinone

このエタノール溶液をバイアル瓶 (容量30 mL) に移し, 不揮発性成分を捕集したケンブリッジフィルターを加えて298 Kで30 min 振とう抽出した溶液を, 半揮発成分-不揮発成分抽出液とした。この抽出液1  $\mu$ Lをマススペクトルメーター (MSD) 付ガスクロマトグラフ (Agilent Technologies Inc. Agilent6890, Agilent5973) に導入して分析した。成分の分離は1.0 mL/minのHe流通下DB-WAXカラム (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m, J&W) を用いて行った。分離に用いた温度プログラムは次のとおりである: (1) 303 K, 2 min 保持, (2) 513 Kまで3

K/min 昇温し10 min 保持。分析はSplitless injectionであり, Transfer lineの温度は513 K, Scan massは33~500 amuの範囲で, scanモードで行った。試験サンプルの代表的なクロマトグラムを図5に示す。本手法により煙中の半揮発性-不揮発性成分は個々に分離され, 各成分の煙中濃度がクロマトグラムのピーク面積から決定される。クロマトグラムのピークと成分の対応は, GC-MSライブラリデータのイオンフラグメント情報および本手法における試薬の保持時間から確認した。

## 2.7 煙成分の吸着率の計算

ゼオライト顆粒を導入した試験シガレットサンプルについて得られたクロマトグラムのピーク面積を, 同通気抵抗のガラスビーズを導入した対照シガレットサンプルについて得られたピーク面積と比較し, 次式に従ってFAUゼオライトの煙成分吸着率 $E$ を求めた<sup>3)</sup>。

$$E = \frac{C_g - C_z}{C_g} \quad (1)$$

ここで,  $C_g$ と $C_z$ はそれぞれ対象および試験シガレットサンプルの煙成分のピーク面積を示し, それぞれのシガレットの煙中成分濃度に対応する。両サンプルの燃焼・煙生成量, 煙成分のAFおよび充填顆粒表面への衝突・さえぎり・重力沈降等による沈着 (濾過) は同じと考えられるため, 本研究では, 細孔の有無によって生じる煙成分変化を吸着の効果とみなした。

また, 煙成分の吸着率は吸着媒の種類および質量と密接な関係があり, 以下に示す対数透過式で表すことができる<sup>3)</sup>。

$$\ln(1 - E) = -K \cdot w \quad (2)$$

ここで,  $w$ は吸着媒の質量 (mg) を示す。 $K$ は吸着媒と煙成分の物理化学特性および喫煙条件に依存する実験係数であり, 喫煙条件が一定の場合は吸着媒単位質量当たりの煙中成分の吸着効率を示す。なお,  $1 - E = C_z / C_g$ であり, 透過率と定義される<sup>3)</sup>。

## 2.8 水の特性吸着エネルギーの計算

FAUの298 Kにおける水の特性吸着エネルギーは次のDA (Dubinin-Astakhov) 式を用いて解析した<sup>19)</sup>。

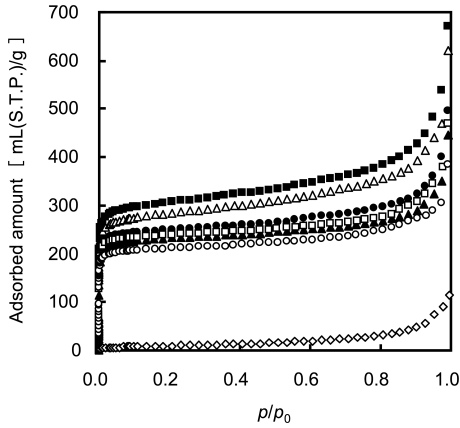


図6 造粒ゼオライトの $N_2$ 吸着等温線。

○ H-FAU<sub>5</sub>, □ H-FAU<sub>10</sub>, ● H-FAU<sub>30</sub>, ▲ H-FAU<sub>70</sub>,  
△ H-FAU<sub>100</sub>, ■ H-FAU<sub>200</sub>, ◇ bentonite

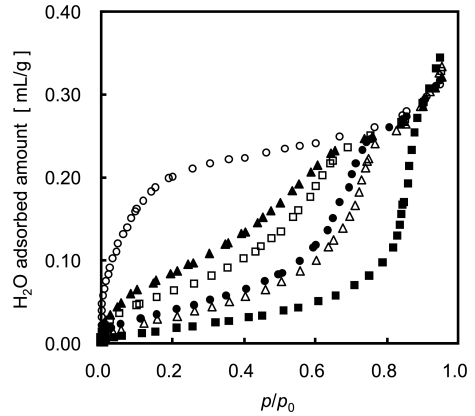
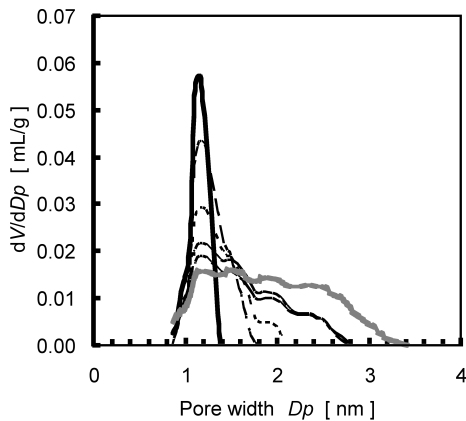


図8 298 Kにおける造粒ゼオライトの水の吸着等温線。

○ H-FAU<sub>5</sub>, □ H-FAU<sub>10</sub>, ● H-FAU<sub>30</sub>, ▲ H-FAU<sub>70</sub>,  
△ H-FAU<sub>100</sub>, ■ H-FAU<sub>200</sub>



— H-FAU<sub>5</sub>; - - - H-FAU<sub>10</sub>; - · - H-FAU<sub>30</sub>;  
· · · H-FAU<sub>70</sub>; - - - H-FAU<sub>100</sub>; — H-FAU<sub>200</sub>.

図7 造粒ゼオライトの細孔径分布

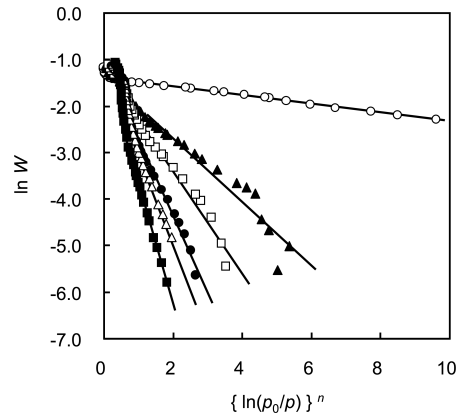


図9 298 Kにおける水の吸着等温線のDAプロット。

○ H-FAU<sub>5</sub>, □ H-FAU<sub>10</sub>, ● H-FAU<sub>30</sub>, ▲ H-FAU<sub>70</sub>,  
△ H-FAU<sub>100</sub>, ■ H-FAU<sub>200</sub>

$$W = W_0 \exp[-(A/E_g)^n] \quad (3)$$

ここで、 $A = RT \ln(p_0/p)$  である。 $W$ は相対圧 $p/p_0$ での吸着量である。 $W_0$ は飽和吸着量であり、 $E_g$ は吸着の特性エネルギーとよばれ、吸着の強さに対応する。DA式のパラメータ $n$ は吸着分子と細孔の相対的な大きさによって決まるとされている<sup>20)</sup>。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 細孔特性と親疎水性

各FAU試料の77 Kでの窒素吸着等温線を図6に

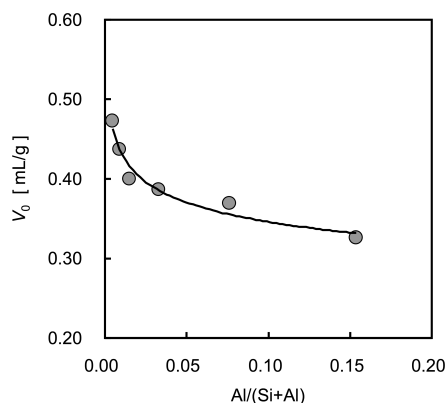
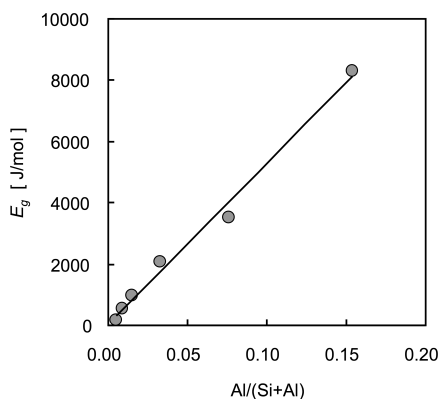
示す。いずれの等温線も相対圧 ( $p/p_0$ ) 0.01 以下で吸着量が急激に増加するIUPAC I型の等温線となり、試料がマイクロ多孔性であることを示している。 $p/p_0 > 0.6$ での吸着量増加はゼオライト粒子の凝集および造粒により生成した2次細孔への凝縮による考えられる。バインダーであるベントナイトは $p/p_0 < 0.8$ で吸着がほとんど観察されず、細孔を持たないことが判る。NLDFT法を用いて求めた細孔径分布を図7に示す<sup>21)</sup>。解析に際しては、FAUの細孔形状を考慮してシリンダーモデルを用いた。見かけの細孔分布の最頻値はSi/Al比の違いによらず1.2



表2 造粒ゼオライトの細孔特性とDAパラメータ

Granulated samples name	Specific surface area <sup>※1</sup>	Pore volume <sup>※1</sup>	Mean pore width <sup>※2</sup>	DA parameters <sup>※3</sup>		
	$S$	$V_0$	$D_p$	$W_0$	$E_g$	$n$
	m <sup>2</sup> /g	mL/g	nm	mL/g	J/mol	—
H-FAU <sub>5</sub>	810	0.33	1.17	0.31	8310	1.87
H-FAU <sub>10</sub>	920	0.37	1.17	0.32	3520	0.92
H-FAU <sub>30</sub>	960	0.39	1.17	0.33	2080	0.65
H-FAU <sub>70</sub>	980	0.40	1.17	0.32	980	0.50
H-FAU <sub>100</sub>	1080	0.44	1.17	0.33	560	0.43
H-FAU <sub>200</sub>	1170	0.47	1.22	0.35	180	0.36

※1 determined by BET ※2 mean value by NLDFT ※3 determined by DA plot

図10 Al/(Si + Al) と細孔容積  $V_0$  の関係図11 Al/(Si + Al) と  $E_g$  の関係

nm程度であったが、Si/Al比の増加に伴い、細孔径1.5 nm以上の大きな細孔の容量が増大する。バインダーであるペントナイトは細孔特性に大きく影響しないと考えられるから、この細孔容量の増大はFAUゼオライトの脱アルミニウム過程で生じた欠陥構造によると考えられる<sup>22)</sup>。

図8に水の吸着等温線を示す。Si/Al比が小さいH-FAU<sub>5</sub>はI b型の等温線を示し、水に対する親和性が高いことが示唆された。一方、Si/Al比が高いFAUほど $p/p_0 < 0.2$ の水吸着量は減少し、等温線が下に凸になることから、疎水的であることを示唆する。吸着等温線より、DAプロットを行い(図9)、DA式パラメータ $n$ および特性吸着エネルギー $E_g$ を決定した。 $n$ 、 $E_g$ 、 $W_0$ を変数とし、各 $p/p_0$ における吸着量の計算値 $W_{calc}$ を式3より算出して、最小二乗法により $W_{calc}$ と実測値 $W$ の差が最も小さくなる時の $n$ と $E_g$ を求めた。得られた $n$ および $E_g$ を細孔特

性データとともに表2に示した。

細孔容積 $V_0$ および特性吸着エネルギー $E_g$ は、図10および図11に示すように、T原子(Si, Al)に対するAl原子の割合に対して規則的に変化し、以下の関係式で表される。

$$V_0 = 0.28 \times \left( \frac{\text{Al}}{\text{Si} + \text{Al}} \right)^{-0.098} \quad (4)$$

$$E_g = 52508 \times \left( \frac{\text{Al}}{\text{Si} + \text{Al}} \right) + 46.1 \quad (5)$$

相関係数はそれぞれ0.96および0.99であり、これらの関係式は、Si/Al比が $V_0$ と $E_g$ に関係することを示している。また、式5はAl原子の量の減少につれて $E_g$ が直線的に減少する、つまりFAUが疎水的になることを示している。

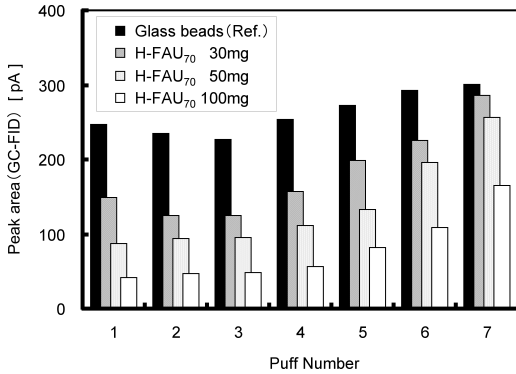


図12 H-FAU<sub>70</sub> 添加試験シガレットの吸煙ごとの煙中 benzene の濃度変化

### 3.2 煙成分の吸着

煙中成分量をガスクロマトグラフで分析し、各 FAU ゼオライト試料の煙成分吸着性能を評価した。図12に所定量 (30, 50, 100 mg) の H-FAU<sub>70</sub> を導入したシガレットサンプルにおける一吸煙ごとの煙中 benzene 濃度 (GC-FID のピーク面積値) の推移を示す。対照には吸着を生じないガラスビーズを用いた。ガラスビーズの導入量に関わらず煙中 benzene 濃度は変化しなかったため、H-FAU<sub>70</sub> を 100 mg 導入した場合の通気抵抗に等しい通気抵抗を有するガラスビーズ導入シガレットを作成して、対照サンプルとした。図12からゼオライトの導入により煙中 benzene 濃度が減少したが、吸煙ごとにゼオライト層通過後の煙中 benzene 濃度は増加した。ゼオライトの充填量は実際にシガレットフィルター の体積中に導入可能な量に設定しているため、吸着層であるゼオライト層の厚みは、吸煙時の煙の流速に対して非常に薄い。このため、煙が吸着層を通過する際に、十分な吸着時間が得られない。また、シガレット煙は多くの成分から構成されており、benzene 以外の煙成分の吸着も同時に進行する。従って、吸着による細孔充填率を明確に議論することは困難であるが、図12よりシガレット1本の最終喫煙に相当する7回目の吸煙においても benzene 濃度を対照サンプル以下に抑制していることから、かなりの細孔充填率に達しつつも、破過には至っていないと考えられる。図13にH-FAU<sub>70</sub>の添加量の異なるシガレットの吸煙回数による吸着率の変化を示す。いずれのサンプルについても、喫煙回数が4回以上

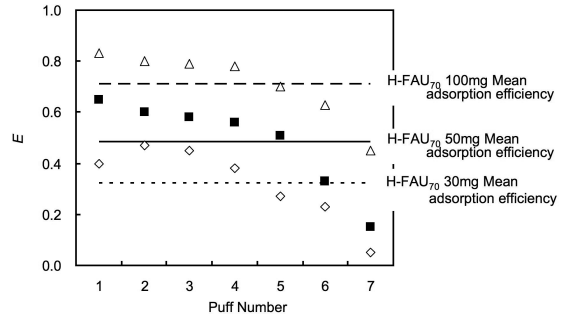


図13 H-FAU<sub>70</sub> 添加試験シガレットの吸煙ごとの煙中 benzene の吸着率変化。◇ H-FAU<sub>70</sub> 30 mg, ■ H-FAU<sub>70</sub> 50 mg, △ H-FAU<sub>70</sub> 100 mg

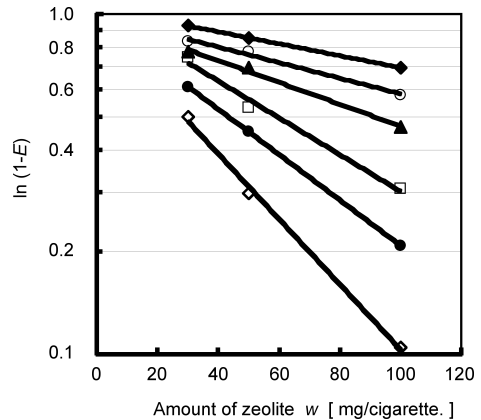


図14 H-FAU<sub>70</sub> 添加試験シガレットの煙成分透過率。

- ◆ acetaldehyde, ○ indole, ▲ p-cresol, □ benzene,
- furfuryl alcohol, ◇ furfural

になると、吸着率は顕著に減少する。通常、シガレット煙の評価はタールおよびニコチンの表示値に代表されるようにシガレット1本分の煙量で行われており、またシガレット1本を喫煙した際の吸着率は各吸煙における吸着率の平均値として得られることから、以降の各サンプルの煙成分吸着率はシガレット1本当りの値、つまり各吸煙における吸着率の平均値を扱うこととする。なお、図12および図13は煙中 benzene の例を示したが、他の煙成分についても吸着率の値は異なるが同様の傾向を示す。

図14に代表的な煙成分 acetaldehyde, indole, p-cresol, benzene, furfuryl alcohol, furfural の H-

表3 煙成分の物性値

成分名	蒸気圧 <sup>※1</sup> [ atm ]	水溶解度 <sup>※2</sup> [ mg/L ]	成分名	蒸気圧 <sup>※1</sup> [ atm ]	水溶解度 <sup>※2</sup> [ mg/L ]
methane	—	22	pyridine	0.027	∞
ethane	41	60	acetic acid	0.021	∞
propene	11	200	2-cyclopenten-1-one	0.016	$3.22 \times 10^4$
propane	9.4	62	2-methylpyridine	0.015	∞
methylpropane	3.4	49	ethylbenzene	0.013	169
1-butene	3.0	221	pyrrol	0.011	$4.50 \times 10^4$
1,3-butadiene	2.8	735	<i>m</i> -xylene	0.011	162
<i>n</i> -butane	2.4	61	styrene	0.0084	310
<i>trans</i> -2-butene	2.3	511	3-methylpyridine	0.0080	∞
<i>cis</i> -2-butene	2.1	659	2-methyl-2-cyclopenten-1-one	0.0068	$1.02 \times 10^4$
ethylacetylene	1.9	$2.87 \times 10^3$	3-methyl-2-cyclopenten-1-one	0.0068	$1.02 \times 10^4$
acetaldehyde	1.2	∞	furfural	0.0029	$7.70 \times 10^4$
furan	0.79	$1.00 \times 10^3$	5-methyl furfural	0.0025	$2.91 \times 10^4$
isoprene	0.72	642	limonene	0.0020	8
cyclopentadiene	0.57	471	furfuryl alcohol	$8.01 \times 10^{-4}$	∞
propionaldehyde	0.42	$3.06 \times 10^5$	phenol	$4.61 \times 10^{-4}$	$8.28 \times 10^4$
acrolein	0.36	$2.12 \times 10^5$	<i>o</i> -cresol	$3.93 \times 10^{-4}$	$2.59 \times 10^4$
acetone	0.30	∞	propylene glycol	$1.70 \times 10^{-4}$	∞
methylacetate	0.28	$2.43 \times 10^5$	<i>p</i> -cresol	$1.45 \times 10^{-4}$	$2.15 \times 10^4$
methylfuran	0.21	$3.00 \times 10^3$	<i>m</i> -cresol	$1.45 \times 10^{-4}$	$2.27 \times 10^4$
methylvinylketone	0.20	$6.06 \times 10^4$	<i>o</i> -guaiacol	$1.35 \times 10^{-4}$	$1.87 \times 10^4$
methanol	0.17	∞	naphthalene	$1.12 \times 10^{-4}$	31
acrylonitrile	0.14	$7.45 \times 10^4$	ethylphenol	$6.58 \times 10^{-4}$	$1.13 \times 10^4$
benzene	0.12	$1.79 \times 10^3$	nicotine	$5.00 \times 10^{-4}$	∞
methylethylketone	0.12	$2.23 \times 10^5$	indole	$1.61 \times 10^{-4}$	$3.56 \times 10^3$
acetonitrile	0.12	∞	catechol	$4.81 \times 10^{-4}$	$4.61 \times 10^5$
diacetyl	0.075	$2.00 \times 10^5$	glycerol	$2.21 \times 10^{-7}$	∞
isopropylmethylketone	0.069	$6.08 \times 10^4$	cotinine	$1.13 \times 10^{-7}$	$9.99 \times 10^5$
			hydroquinone	$3.16 \times 10^{-8}$	$7.20 \times 10^4$

※1) 298 Kにおける飽和蒸気圧 ※2) 298 Kにおける水への溶解度

FAU<sub>70</sub>への吸着における、ゼオライト添加量 ( $w$ ) とシガレット1本の喫煙における透過率 ( $1-E$ ) の関係を示す。各成分の透過率の対数値と添加量の関係は式2で表される対数透過式に従い、傾きから  $K$  値が決定できた。他成分における  $\ln(1-E)-w$  プロットも同様の傾向を示した。図3および5に示したガスクロマトグラム各煙成分の保持時間は、成分の沸点や、飽和蒸気圧の序列にはほぼ対応する。各成分の298 Kにおける飽和蒸気圧 (表3) に着目し、測定した全煙成分の  $K$  値と煙成分の飽和蒸気圧<sup>23)</sup>との関係を求めると (図15)、飽和蒸気圧が  $10^{-2} \sim 10^3$  atm の範囲では、煙成分の飽和蒸気圧の増加とともに  $K$  値は減少した。この範囲に飽和蒸気圧を持つ成

分は煙中において蒸気であり、飽和蒸気圧の高い成分ほど細孔内での凝縮性が低いために  $K$  値が減少したと考えられる。また、飽和蒸気圧が  $10^{-5}$  atm 以下の成分はほとんど蒸発しないことから、吸着そのものが生じない。一方、飽和蒸気圧が  $10^{-2} \sim 10^{-5}$  atm の成分は、粒子濾過率99%のケンブリッジフィルターに捕集されたタール中とケンブリッジフィルター透過後の捕集液中の両方で検出されることから、煙中で蒸気相-粒子相の両相に分配していると考えられる<sup>24)</sup>。たばこの燃焼温度はおよそ1100 Kであり、熱分解・蒸留等によって生成された直後の煙成分は蒸気状態と考えられるが、煙がフィルターに到達するまでに室温まで冷却されるため、煙中成分同



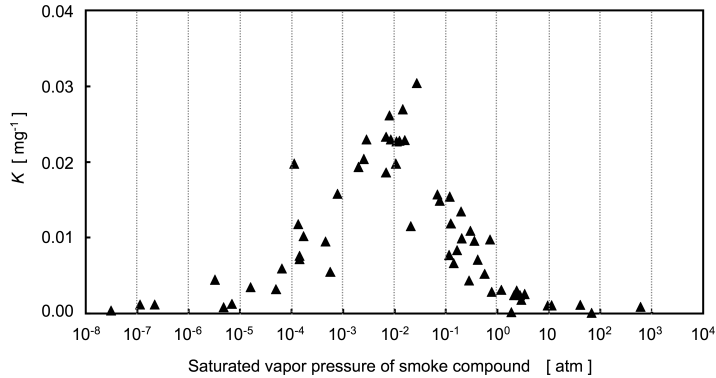


図15 H-FAU<sub>70</sub>の $K$ 値と298 Kにおける煙成分の飽和蒸気圧の関係

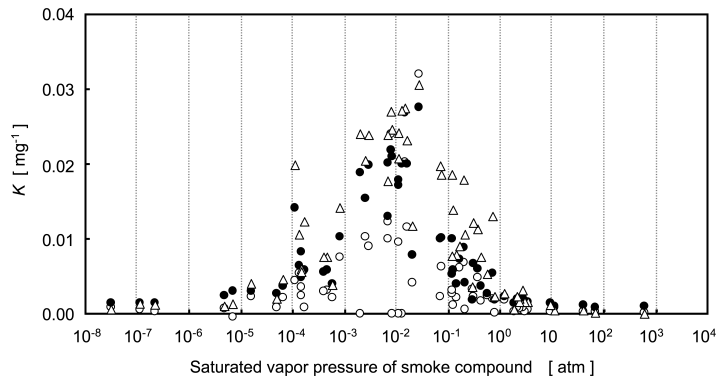


図16 FAUゼオライト試料の $K$ 値と298 Kにおける煙成分の飽和蒸気圧の関係。○ H-FAU<sub>5</sub>, ● H-FAU<sub>30</sub>, △ H-FAU<sub>100</sub>

士の凝集が進行する<sup>25)</sup>。この機構のため、これら成分の蒸気状態での存在割合が低下し、見かけの吸着率が低下したものと推察される。これらはたばこ煙が高濃度の多成分エアロゾルと蒸気の流束であるために生じるシガレット特有の挙動と考えられる<sup>24)</sup>。

他のFAUゼオライト試料(H-FAU<sub>5</sub>, H-FAU<sub>30</sub>, H-FAU<sub>100</sub>)も図16に示すようにH-FAU<sub>70</sub>と同様の傾向を示した。表2に示す細孔容積 $V_0$ との比較から、各煙成分の $K$ 値はおおむねゼオライトの $V_0$ に依存することがわかった。また、H-FAU<sub>5</sub>においては $V_0$ の減少による効果以上に $K$ 値の低下が進行している成分もあった。これは $V_0$ のような幾何学的因子の他に、細孔内の静電場強度などが吸着に寄与するためと考えられる。

### 3.3 煙成分の選択的吸着能

FAUゼオライトは細孔表面の親疎水性をSi/Al比

の調節によって制御でき、これにより煙成分の選択吸着性を制御できることが期待できる。しかし、Si/Al比を変えると細孔表面の親疎水性とともに細孔構造も変化する。そこでH-FAU<sub>200</sub>を50 mg使用した場合の細孔容積(23.7  $\mu\text{L}$ )を基準とし、親疎水度の異なる各種煙成分の細孔容積当たりの吸着率を比較した。即ちPSPフィルター中のゼオライトの細孔容積が23.7  $\mu\text{L}$ のときの各FAUゼオライト試料の質量を算出し、式2より各煙成分の吸着率を算出した。表3に示した、298 Kにおける水への溶解度<sup>23)</sup>を親疎水性の指標として、親水性の代表物質であるpyridine(水への溶解度:無限大)、疎水性のbenzene(1.79  $\times 10^3$  mg/L)、そしてある程度の親水性を示す5-methyl furfural(2.91  $\times 10^4$  mg/L)について、それぞれの煙成分の吸着率と、H-FAUのAl/(Si + Al)との関係を求め、図17に示した。5-methyl furfuralはAl/(Si + Al)に関わらずほぼ一定の吸着率

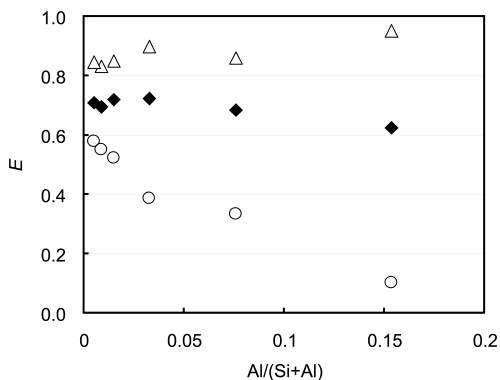


図17 フィルター中のゼオライト細孔容積が同じ場合における Al/(Si + Al) と煙成分吸着率の関係。△ pyridine, ◆ 5-methyl furfural, ○ benzene

を示した。この結果から、水溶解度が  $10^4$  mg/L オーダーの成分はフィルター内のゼオライトの総細孔容積が同じならば Si/Al 比に関係なく一定の吸着率を発現すると考えられる。一方 benzene の吸着率は Al/(Si + Al) の増加に伴って著しく低下した。これは細孔表面が親水的になると、親水的な煙成分が競争的にゼオライト細孔内に強く吸着するため、疎水性成分の吸着が阻害されるためと考えられる。pyridine については、親水性相互作用とともに酸点との酸・塩基相互作用の寄与が想定されたが、吸着率の顕著な増加が認められないことから、Al/(Si + Al) の変化に伴う酸・塩基相互作用は変化しないと考えられる。

これらの結果から、Si/Al 比の調整により H-FAU の細孔表面の親疎水性を制御することによって、煙成分の吸着バランスを制御することが可能であり、その機構は親水化細孔表面への親水煙成分の優先吸着による疎水性煙成分の吸着阻害によって発現すると考えられる。また、各煙成分の吸着率は式 2~5 を活用することによって推定されることから、H-FAU をフィルターに導入したシガレット設計に活用可能と思われる。

#### 4. 結論

H-FAU の Si/Al 比の変化が細孔構造、表面親疎水性の変化、並びに煙中成分の吸着率に及ぼす影響について調査した。H-FAU の細孔容積  $V_0$  および表面親疎水性の指標となる特性吸着エネルギー  $E_g$  は、試

料中の T 原子に占める Al 原子の割合の変化の関数としてそれぞれ  $V_0 = 0.28 \times (\text{Al/Si} + \text{Al})^{-0.098}$  および  $E_g = 52508 \times (\text{Al/Si} + \text{Al}) + 46.1$  で表される。また、煙中成分の吸着率  $E$  は、フィルター中の H-FAU の質量  $w$  と  $\ln(1 - E) = -K \cdot w$  の関係で表現される ( $K$  は実験定数)。  $K$  は細孔容積の大きさに従って増加する傾向を持ち、煙成分の飽和蒸気圧により変化した。煙成分の吸着では、煙中における成分の存在状態 (蒸気、粒子) の影響が示唆され、298 K における成分の飽和蒸気圧を指標に煙成分全般の吸着傾向が把握できた。また、H-FAU の  $E_g$  の増加に伴い、煙中疎水性成分の吸着率  $E$  が低下した。これらの結果から、Si/Al を変化させて H-FAU の細孔表面の親疎水性を制御することによって煙成分の吸着バランスを制御することが可能であり、その機構は細孔表面の親水化により疎水性成分の吸着が阻害されることによって発現する現象であると推察された。以上、H-FAU の Si/Al 比とフィルターへの導入量を適切に設定することにより、シガレット煙中成分のフィルター出口量と煙成分の吸着バランスが制御できる可能性が見出された。

#### 謝 辞

本試験の実施に当たり試料の調製ならびに造粒加工に御尽力戴いた日揮触媒化成 (株) の関係者の方々に感謝いたします。

#### 文 献

- 1) R. L. Stedman, *Chem. Rev.*, **68**, 153 (1968).
- 2) M. F. Dube and C. R. Green, *Recent Advances of Tobacco Science*, **8**, 42 (1982).
- 3) H. G. Horsewell, *Chem. Ind.*, **7**, 465 (1975).
- 4) 前田和生, 明永康次, 鴨志田 博, 松村由紀, 小林 馨, 石井迪江, 大西昭男, 中畑孝彦, 上原 実, 専売中研報, 115 (1973).
- 5) T. W. Tolman, *Chem. Ind.*, **15**, 60 (1972).
- 6) J. W. Reynolds and C. H. Sloan, US Patent, 3724469 (1973).
- 7) C. H. Keith, V. Norman, C. Hill, and W. W. Bates, US Patent, 3460543 (1969).
- 8) 佐々木 隆, 太郎良賢史, WO2003/056947 (2003).
- 9) D. R. Rowe and W. G. Lloyd, *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **28**, 253 (1978).
- 10) P. Ceschini, *Beitr. Tabakforsch. Int.*, **6**, 220 (1972).
- 11) N. Cvetkovic, B. Adnadjevic, and M. Nikolic, *Beitr.*

- Tabakforsch. Int.*, **20**, 43 (2002).
- 12) Y. Xu, J. H. Zhu, L. L. Ma, A. Ji, Y. L. Wei, and X. Y. Shang, *Microporous Mesoporous Mater.*, **60**, 125 (2003).
- 13) W. M. Meier and K. Siegmann, *Microporous Mesoporous Mater.*, **33**, 307 (1999).
- 14) 原 伸宜, 高橋浩編, ゼオライト 基礎と応用, 講談社, 2章 (1975).
- 15) R. M. Barrer, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 415 (1966).
- 16) N. Y. Chen, *J. Phys. Chem.*, **80**, 60 (1976).
- 17) ISO 3402: Tobacco and tobacco products: Atmosphere for conditioning and testing; International Organization for Standardization, Geneva (1999).
- 18) ISO 4387: Cigarettes: Determination of total and nicotine-free dry particle matter using a routine analytical smoking machine; International Organization for Standardization, Geneva (2000).
- 19) S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity 2<sup>nd</sup> ed.*, Academic, London, Chapter 4 (1982).
- 20) 川井利長, 化学工学, 第40巻, 第8号, 393 (1976).
- 21) A. V. Neimark and P. I. Ravikovitch, *Microporous Mesoporous Mater.*, **44-45**, 697 (2001).
- 22) T. Kawai and K. Tsutsumi, *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, 310 (1999).
- 23) Online Interactive PhysProp Database Demo, <http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm>, Website accessed (2007).
- 24) M. Inagaki, K. Katayama, and T. Ikeda, *55<sup>th</sup> Tobacco Science Research Conference*, Greensboro, North Carolina (2001).
- 25) R. R. Baker, *Nature*, **247**, 405 (1974).

---

## Adsorption behavior of cigarette smoke compounds by H-type FAU zeolite

Takashi Sasaki<sup>\*,\*\*</sup> and Akihiko Matsumoto<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Department of Materials Science, Toyohashi University of Technology,

<sup>\*\*</sup> Tobacco Science Research Center, Japan Tobacco Inc.

Adsorption of cigarette smoke compounds by H-type faujasite zeolites (H-FAU) was measured to elucidate the correlation between the adsorption efficiency of smoke compounds and characteristics of H-FAU such as pore volume and characteristic adsorption energy for water. The adsorption efficiency of the smoke compounds tended to be increased with the adsorption capacity or pore volume, *e.g.* the adsorption efficiency of acetone in smoke became double with increasing the pore volume of FAU from 0.37 mL/g to 0.47 mL/g. The smoke components with lower saturated vapor pressure ( $10^{-2} \sim 10^3$  atm at 298 K) showed higher adsorption efficiencies. On the other hand, the compounds with lower saturated vapor pressure ( $10^{-5} \sim 10^{-2}$  atm at 298 K) gave lower adsorption efficiencies. The compounds with very low vapor pressure (less than  $10^{-5}$  atm at 298 K) were not adsorbed on H-FAU, because the compounds are low evaporative and exist as aerosols in the smoke. The adsorption efficiency of hydrophobic compounds decreased with increasing the Si/Al ratio of H-FAU. The adsorption balance of smoke compounds could be controlled by the Si/Al ratio: the adsorption of hydrophobic compounds is inhibited by hydrophilic surface of low Si/Al samples. The adsorption amount and adsorption balance of smoke compounds at filter outlet could be controlled by design of the Si/Al ratio of the H-FAU zeolites and the loaded amount of the H-FAU in a cigarette filter.

Keywords: FAU zeolite, adsorption efficiency, tobacco, cigarette filter