

基于低场核磁技术和环境扫描电镜的 卷烟吸湿机制研究

Study on moisture adsorption mechanism by LF—NMR and ESEM

韩 聃¹

田兆福²

王宏生²

张晓鸣¹

HAN Dan¹ TIAN Zhao-fu² WANG Hong-sheng² ZHANG Xiao-ming¹

(1. 江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 广西中烟工业有限责任公司, 广西 南宁 530001)

(1. The State Key labtory of Food Science and Technology, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China; 2. Tobacco Guangxi Industrial Co., Ltd, Nanning, Guangxi 530001, China)

摘要:卷烟易吸湿,其水分含量对其品质有着较大的影响,为分析卷烟吸湿过程中水分变化规律及添加剂对其吸湿特性的影响,利用低场核磁技术(LF—NMR)测定不同卷烟样品弛豫时间分布,及其对应横向弛豫积分面积,采用环境扫描电镜(ESEM)分析不同湿度下卷烟样品表面特征及变化。结果表明,卷烟存在 3 个 T2 区间,其中 T21 反映的化学结合水是烟草水分主要存在形式;烟草自身吸湿以毛细管吸附为主,添加羟基等极性基团后吸湿机制转向化学吸附为主;海绵组织与栅栏组织是烟草内部重要的组织形态,其组织结构对卷烟吸湿有较大影响,其存在状态与组织结构受到水分含量与化学物质添加作用的共同影响。

关键词:卷烟; 烟丝; 吸湿特性; 低场核磁; 环境扫描电镜; 机制分析

Abstract: Tobacco is hygroscopic products, and the moisture content has a significant impact on its quality. The relaxation time of different cigarette samples were measured by low-field NMR techniques to study the moisture adsorption mechanism and the microstructure difference between different tobacco samples which in different water content and were observed by ESEM. T21 values are the most sensitive indicators reflected the bonding strength of water. The dominated way of tobacco absorption is through the capillary sorption while after adding a polar group such as a hydroxyl the absorption mechanism steering chemisorptions. Spongy tissue and palisade tissue is an important organizational form of tobacco, its present state and organizational structure is subjected to the combined effect of moisture and chemicals adding

Keywords: tobacco cigarette; moisture absorption characteristics; low-field NMR; ESEM; mechanism analysis

烟草是一种胶质毛细多孔物质,它的组织结构由毛细管和多孔体构成,含有果胶、蛋白质等胶体物质和水溶性糖等亲水性物质,具有极其敏感的吸湿性能^[1,2]。

近年来,低场核磁共振技术(LF—NMR)广泛应用于生物体系中结合水的研究。通过分析 T2 弛豫时间的不同,较容易区分出易流动损失和通过物理、化学作用紧密结合的水分^[3]。Li Rong-rong 等^[4]通过测定水中氢核的横向弛豫时间研究面团中水分子的流动性和结合情况,进而研究水分含量对面团流变性质的影响,试验表明通过低场核磁技术可以有效区分样品中水分的不同状态,为进一步研究水分状态对流变性质的影响提供了参考。

环境扫描电镜(environmental scanning electron microscope, ESEM)的出现使观察新鲜含水生物样品表面结构成为现实^[5,6]。朱银凤等^[7]利用扫描电镜技术直观检测烟草细胞表面细微结构变化,从而研究其生长发育机理。

本研究拟利用低场核磁技术,对弛豫时间以及弛豫面积进行分析,区分卷烟吸湿过程中不同水分结合状态,利用环境扫描电镜对卷烟吸湿过程中表面微观结构变化进行观察,总结其吸湿规律,探究不同添加剂对吸湿机制的影响,旨在烟草制品吸湿机制的探索与分析提供相关依据。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

卷烟及其原料烟丝:中国某中烟公司;包括空白样品、加香样品(加香剂按卷烟重量 0.1% 添加)、加糖样品(混合液按卷烟重量 0.1% 添加)、加料样品(丙二醇、丙三醇混合液,按卷烟重量 1.0% 添加)、加酸样品(按卷烟重量 0.15% 添加),所有化学物质添加比例及方法按照卷烟生产工艺标准;

丙二醇、丙三醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

核磁共振成像分析仪:NMI20 型,上海纽迈电子科技有限公司;

环境扫描电镜:ESEM-2020 型,美国 Philips 公司;

作者简介:韩聃(1988—),男,江南大学在读硕士研究生。

E-mail:handanpower@163.com

通讯作者:张晓鸣

收稿日期:2015—05—21

水分活度仪:Fast-lab-GB 型,法国 GBA 公司;
恒温培养箱:DHP-9052 型,上海市欣荣有限科技公司。

1.2 试验方法

1.2.1 水分活度的测定 在室温 18~25 ℃,湿度 50%~80%的条件下,用饱和盐溶液校正水分活度仪。取约 0.1 g 试样,迅速放入样品皿中,封闭测量仓,进行测定,每间隔 5 min 记录水分活度仪的响应值,当相邻两次响应值之间误差小于 0.005 时的 A_w 为测定值。仪器平衡后,重复 3 次。

1.2.2 烟丝含水率的测定

(1) 样品前处理:将烟丝在温度 (25 ± 1) ℃,硅胶干燥器中平衡 24 h。

(2) 初始水分含量的测定:按 YC/T 31—1996 执行。

1.2.3 吸附等温线的测定 取 2~3 g 预处理后的样品,置于设定的环境下,前 12 h 每 2 h 测定一次含水率及水分活度,12 h 后每 4 h 测定一次含水率及水分活度,直至稳定。根据所得数据绘制水分活度、水分含量变化曲线以及吸附等温线。

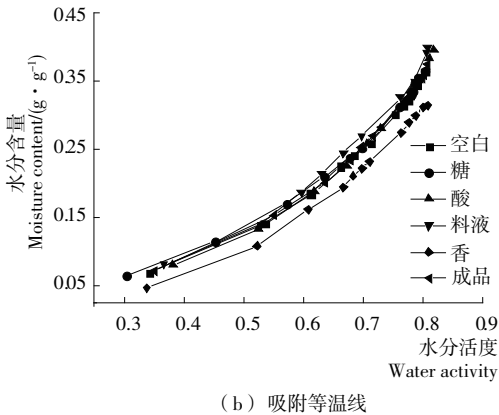
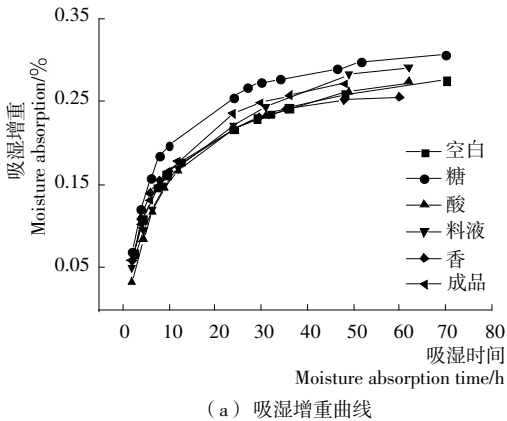
1.2.4 核磁共振测定 取约 1 g 预处理的样品置于磁场中心位置的射频线圈中心,利用 FID 信号调节共振中心频率,进行 CPMG 脉冲序列扫描试验。试验参数为采样点 $TD=8\ 192$,重复扫描次数 $NS=16$,弛豫衰减时间 $D0=1\ 000$ ms。扫描结束后,利用 T2 Fit 软件反演拟合出 T2 值分布及弛豫积分面积。

1.2.5 ESEM 图像采集 将待测样品烟叶分别于 $RH=30$ 、 $RH=60$ 、 $RH=80$ 及温度 22 ℃ 下放置 48 h,平衡后取出,选取形态特征较好、无明显破损与虫害、约为 5 mm×5 mm 大小的样品直接置于样品台上观察拍照。电镜样品室选择环境真空模式,采用气体二次电子信号成像;工作电压 15~20 kV,工作距离 10 mm,表面图放大倍数 200 倍,横切面放大倍数 400 倍。

2 结果与讨论

2.1 烟草增湿过程

吸湿增重曲线可从直观上反映不同样品吸湿性能的差异性,通过吸湿曲线可以分析不同化学物质的添加对烟草吸湿特性的影响。由图 1(a)可知,糖类物质的添加对烟草吸湿起到促进作用,吸湿量较空白样明显增多,其作用机制与样品内糖类物质添加,造成羧基等易与水分子结合的极性基团增加有关。料液物质(主要是丙二醇)易通过羟基与水分结合,对烟草吸湿也起到了促进作用,但效果不及糖类物质的作用。酸类物质添加后其吸湿曲线与空白样基本重合,表明其对吸湿增重无明显影响。加香剂添加后其吸湿曲线低于空白样,表明其对烟草吸湿能力起到了抑制作用,这可能与油溶特性有关。成品卷烟吸湿增重曲线高于空白样,但受到加香剂对吸湿的负面影响,吸湿低于单独添加糖、料液的样品。



(a) 吸湿增重曲线 (b) 吸附等温线

图 1 烟草吸湿规律曲线

Figure 1 Hygroscopic law curve of different taboo samples

吸附等温线不仅能够反映样品在不同湿度下的水分含量,也可以表示在相同水分含量下,样品与水分结合能力的强弱。吸附等温线可以为进一步判断样品吸湿特性提供依据。由图 1(b)可知,加香剂添加后,吸附等温线较空白样有明显下降趋势。无论在高、低湿度环境下其水分含量均少于空白样,与吸湿增重曲线相符。在相同水分含量下,加香样品水分活度高于空白样,与水分结合强度较低。加香剂对烟草吸湿特性的抑制作用可能是由于加香剂的油溶特性,易在烟草表面成膜,一方面减少了易与水分子结合的极性基团数量,另一方面易形成油膜阻碍了表面吸附水分,从而减弱了烟草本身的吸湿能力。

2.2 基于低场核磁技术应用的分析

2.2.1 弛豫时间分析 体系中不同水分所处状态的不同与

物料本身结合水分能力的大小相关,因此,可以将体系中的水分分为三部分:近似纯水的自由水,与物料通过一定物理、化学力作用的结合水,与物料结合极为紧密的“结构水”。这三部分水分都有各自弛豫率以及弛豫时间 T_2 。大多数物料属于多组分体系,所以体系的 T_2 值不止一个。 T_2 的大小代表了水分流动性的强弱,可以表示物料中水分的自由度, T_2 值越小,代表水分与非水组分结合得越紧密,越不容易排出; T_2 越大,代表水分的自由度越大,越容易排出^[8]。通过 NMR 所得到的弛豫时间与横向弛豫总积分面积的关系曲线可以间接反映出物料中水分的含量和存在状态。

通过低场核磁共振对卷烟吸附过程中横向弛豫时间 T_2 进行测定,得到不同吸附时间、不同原材料的 T_2 时间分布,见表 1。结果表明无论是成品卷烟还是空白样都存在 3 个

T_2 区间,分别是 $T_{21}(0\sim 2\text{ ms})$ 、 $T_{22}(2\sim 10\text{ ms})$ 、 $T_{23}(10\sim 150\text{ ms})$,其中 T_{21} 表示的可能是与水分子通过极性基团紧密结合的不易分离的结构水分子层, T_{22} 表示的可能主要是以微毛细管结合得较为紧密的结合水分子层, T_{23} 表示的可能是存在于孔隙以及表面的自由水。

表 1 不同样品吸湿过程的 T_2 值变化情况
Table 1 T_2 values during the moisture adsorption of different samples

样品	吸附时间/h	T_{21}/ms	T_{22}/ms	T_{23}/ms
空白样	3.0	1.00	9.32	74.97
	6.0	0.75	3.05	75.64
	12.0	0.57	2.31	99.82
	48.0	1.32	9.32	132.19
空白+糖	1.5	0.49	6.13	131.01
	4.0	0.37	8.11	86.97
	12.0	1.05	8.48	50.78
	48.0	0.37	3.51	70.00
空白+香	1.5	0.86	4.05	57.22
	4.0	0.83	6.32	70.48
	12.0	0.65	3.05	100.00
	48.0	1.00	4.64	112.80
成品	3.0	0.65	3.05	94.77
	6.0	0.86	6.32	81.01
	12.0	1.14	9.32	75.64
	48.0	1.00	4.03	65.79

观察弛豫时间及横向弛豫总积分面积可以发现卷烟材料中结构水分子层与结合水分子层超过 90%,占水分吸附绝大多数,可见烟草中的水分主要是以这两种形式存在的。 T_{23} 对应的自由水在卷烟水分含量中所占比例少,含量较低。

空白样品吸附初始阶段(2~12 h)内, T_{21} 值不断减小,表明水分与卷烟内部化学物质结合越来越牢固。可以推断在这一阶段 T_{21} 值的减少与化学结合水在一定程度上的重排有关。空白样在吸湿初始阶段毛细管吸附起主要作用,吸附水和烟丝内部亲水物质的化学结合相对较少,随着吸湿过

程的不断进行,毛细管吸附水逐渐迁移到烟丝亲水物质表面,水分子和亲水大分子的氢键作用不断加强,其动力学过程由单个水分子和一个极性基团的单个氢键作用不断地演化为一个水分子和邻近的多个亲水基团(最多 4 个)的氢键作用,因此最终表现为 T_{21} 值不断减小。当吸附水增加到一定程度,亲水基团表面的单分子层结合水饱和,结合水逐渐以多层水为主,随着多层水比例的不断增加,虽然结合水的总比例是增加的,但其整体结合强度不如未饱和时的单层水结合强,因而 T_{21} 值又开始变大。

其他样品的 T_{21} 起始值都小于空白样品,是因为烟丝中加入的亲水物质,如加香剂、糖、料液物质等,增强了形成氢键的结合水能力。随着吸水量不断增加,加香样品同空白样品的吸湿过程类似,单层水比例减小,多层水比例增加,整体表现为 T_{21} 值又开始变大。而加糖和加保润剂的成品卷烟情况更为复杂,吸湿后期 T_{21} 值都有所减小,但 T_{21} 值的持续减少,与这些样品吸湿 48 h 时样品中结构水含量的继续增加是完全一致的,由此说明 T_{21} 值是反映水结合强度的最敏感指标,可以作为卷烟控湿研究的重要技术参数。

T_{22} 是指烟草吸附水中次为牢固的吸附水,一般可以认为这部分水主要是通过毛细管凝聚吸附(微毛细管为主)构成的水分子层。其变化过程与毛细管的种类、粗细和含量有关,因而其吸附动力学比较复杂,不同样品的 T_{22} 变化无明显规律可循。

T_{23} 可以认为是指烟草表面的自由水,主要是孔隙水与表面吸附水,其数值远大于 T_{21} 和 T_{22} ,表明这部分水和烟丝结合很弱。

2.2.2 基于弛豫积分面积的结合水性分析 测定自旋—自旋弛豫时间可以得到不同弛豫时间对应的质子信号强度,以峰面积表示的这类信号强度在一定程度上可以反映体系内部不同水分含量之间的关系(见图 2)。

横向弛豫总积分面积与烟丝中水分含量有着较好的线性关系,相关系数 R^2 均值大于 0.9(0.915 8,0.921 1,0.988 4,0.891 4,0.974 7),这表明通过 NMR 检测烟丝中氢质子信号绝大部分是水分子中的氢质子,利用 NMR 测定弛豫时间可以较为准确的表示烟丝中水分分布状态及含量的实际情况。

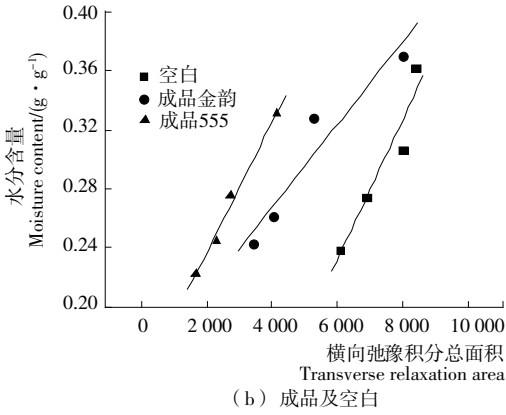
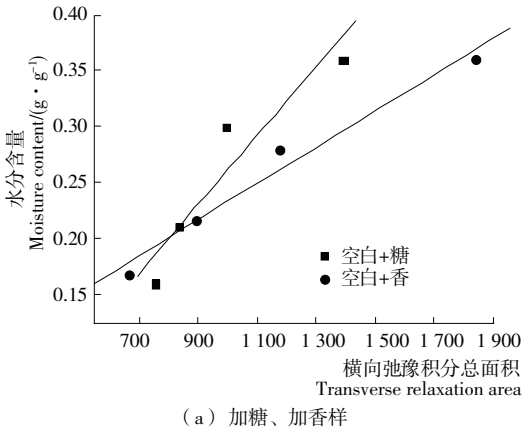


图 2 不同样品吸附等温线图
Figure 2 Water content-relaxation integral area

空白样品不同吸湿时间水分组成比例图见图 3,通过卷烟不同时刻总含水量以及其对应不同状态水分比例图可以得到各个时刻不同状态水分含量的具体值见表 2。

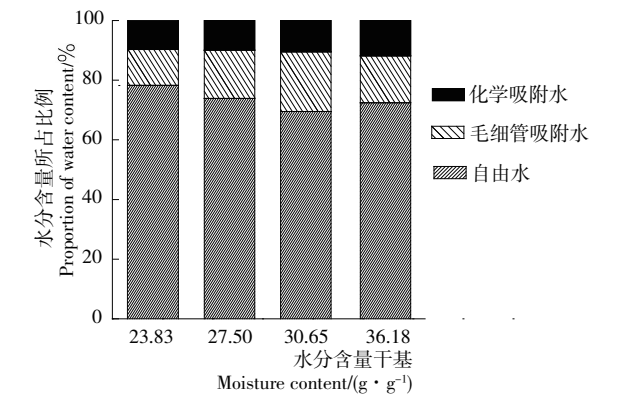


图 3 空白样不同吸湿时间水分组成比例图
Figure 3 Water composition ratio in different adsorption time

表 2 空白样不同时刻不同状态水分含量
Table 2 Moisture content of different water status in different adsorption time %

水分状态	吸湿时间			
	3 h	6 h	12 h	48 h
化学吸附水	18.64	20.32	21.27	26.20
毛细管吸附水	2.86	4.43	6.10	5.69
自由水	2.32	2.73	3.21	4.28
合计	23.83	27.50	30.60	36.18

由表 2 可知,烟草中水分存在的主要状态是不易移动的化学吸附水,包括晶体细胞中的水分、大分子内部结合水以及化学结合水等^[9]。烟草制品中另外一种结合力较强的水分是以微毛细管凝结水为主的结合水,这部分水分结合能力略弱,但是明显强于自由水。自由水含量较少,主要为表面物理吸附水以及润湿水等。吸湿初始阶段 0~12 h,空白样品化学吸附水比例减少,毛细管吸附水所占比例增加,从吸附水分含量中也可以发现,毛细管吸附水量占主要部分。据此可以认为未添加保润剂的原材料系列,卷烟水分吸附以毛细管吸附为主,化学结合水吸附含量较少。随着水分吸附的增加,自由水比例上升,吸附量不断增多。这可能是因为吸附水分增多,毛细管吸附以及化学吸附在一定程度上饱和,表面吸附水向内部扩散速率减慢,造成自由水含量提升。在 12~48 h 阶段,吸附机制的转移,由化学吸附、毛细管凝结吸附转向通过胶体渗透作用与烟草内部大分子亲水胶体物质结合吸附,这使得化学吸附结合水比例上升,毛细管凝结吸附水比例下降。

由表 3 可知,空白+香样品水分比例图与空白样趋势基本一致,其吸附机制无明显变化。值得注意的是香气物质的添加一方面少量增加了羟基、羧基等极性基团,使得化学吸附仍然不断增加,同时香气物质的添加并没有对毛细管吸附起抑制作用,使得这类样品水分吸附由两方面共同作用完成。

表 3 空白+香样不同时刻不同状态水分含量
Table 3 Moisture content of different water status of spice sample in different adsorption time %

水分状态	吸湿时间			
	3 h	6 h	12 h	48 h
化学吸附水	11.86	15.06	21.86	25.23
毛细管吸附水	2.46	3.73	5.68	5.31
自由水	1.63	2.33	3.78	5.13
合计	15.96	21.14	31.32	35.68

由表 4 可知,这类样品毛细管吸附水含量已经明显受到抑制,在整个吸附阶段以化学结合水吸附为主要吸附手段,与空白样品吸附明显不同。这也证明了糖类易溶于水的极性基团在一定程度上改变卷烟本身的吸附机制,是不同卷烟吸附量明显不同的重要原因之一。

表 4 空白+糖样不同时刻不同状态水分含量
Table 4 Moisture content of different water status of sugar sample in different adsorption time %

水分状态	吸湿时间			
	1.5 h	4 h	12 h	48 h
化学吸附水	11.80	15.92	20.87	27.40
毛细管吸附水	3.18	3.33	3.62	3.83
自由水	1.75	2.42	3.46	4.85
合计	16.76	21.68	27.95	36.09

由表 5 可知,成品卷烟由于保润剂的添加,烟草水分吸附主要以化学结合吸附为主,化学结合水的比例不断增加。从具体含量上看,毛细管在初期几乎无吸附,水分含量的增加主要集中在结合水部分。卷烟吸附最后阶段吸附机制转移,毛细管凝结吸附、化学吸附转向与烟草内部亲水性物质的结合。

表 5 成品烟丝不同时刻不同状态水分含量
Table 5 Moisture content of different water status of end product sample in different adsorption time %

水分状态	吸湿时间			
	3 h	6 h	12 h	48 h
化学吸附水	16.89	19.09	24.27	28.92
毛细管吸附水	4.70	4.57	5.61	4.81
自由水	2.70	2.40	2.87	3.31
合计	24.30	26.08	32.76	37.06

2.2.3 基于表观特征对烟草吸湿规律的分析 卷烟样品中不同添加物质一方面因其不同的化学基团对烟草吸湿机制产生作用,另一方面由于其溶解性等物理性质差异,在一定程度上对其表观特征产生改变,影响其吸湿机制。分析不同水分含量下不同样品表观形态差别有利于对吸湿机制的全面了解,不同样品 RH=30 环境扫描电镜观察图见图 4。

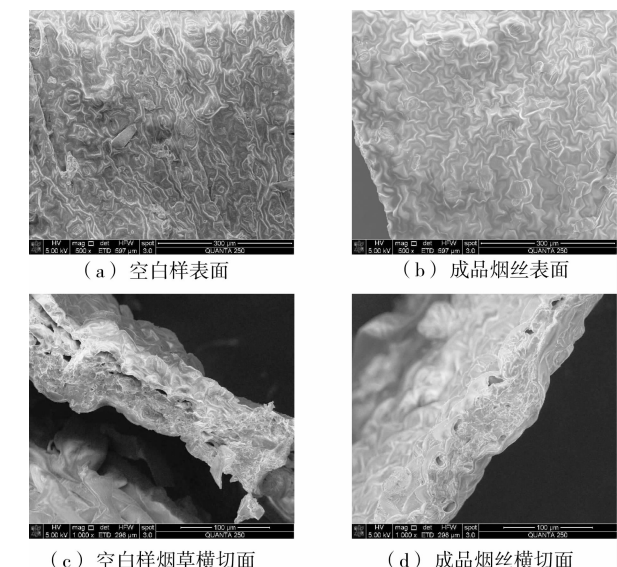


图 4 不同样品在 $RH=30$ 环境扫描电镜观察图

Figure 4 ESEM micrographs of tobacco transection in $RH=30$

由图 4 可知,空白样品叶片表面气孔分布较多,表皮细胞中部平滑向上突起,褶皱感较强,成品烟丝气孔结构相对较少,且气孔外表皮细胞平滑,结合松散,细胞轮廓相对清晰。从图 4(c)中可以观察到样品中存在的栅栏组织与海绵组织。烟草中海绵组织薄壁细胞大小和形状不规则,形成短臂突起并相互连接形成较大的细胞空隙,多呈网状。观察成品样品可以发现,较空白样,其横切面存在空隙结构较少,组织之间结合较为紧密。

由图 5 可知, $RH=60$ 环境湿度下样品表皮细胞结构与干燥样区别不大。空白样以不规则的表面排列结构以及较强的褶皱感区分于成品卷烟。值得注意的是空白样气孔数量呈减少的趋势,成品烟丝并没有这种情况。从图 5(c)中可以发现空白样原来较大的细胞间空隙减小,海绵结构与栅栏

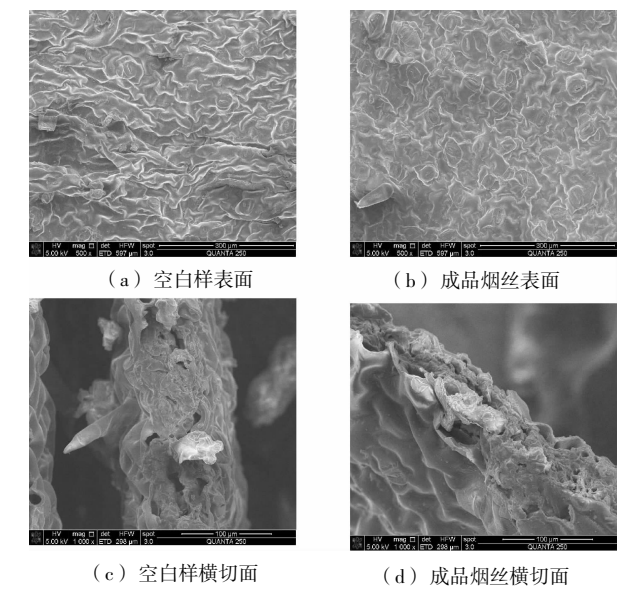


图 5 不同烟草样品在 $RH=60$ 环境下扫描电镜观察

Figure 5 ESEM micrographs of tobacco in $RH=60$

结构间结合紧密程度有所增加。这种结构上的变化与二者不同的吸附机制有关。空白样品吸附以毛细管吸附为主,其吸附水分集中在表面,表面水分含量较高,使得烟丝叶片表面气孔数量减少,而金韵吸附以化学吸附为主,水分更快地从表面结构向内部转移,对气孔的影响不明显。同时空白样毛细管大量吸附水后,海绵组织膨胀作用使得其栅栏组织细胞之间间距减小,细胞结合紧密,空隙结构减小。金韵烟丝水分增加以化学吸附为主,水分较多存在于烟丝内部,这使得海绵组织膨胀增大与栅栏组织结合加强的同时,其结构在一定程度上重新排列,使得空隙结构重新分布。

3 结论

卷烟烟丝吸湿过程中不同化学物质的添加对卷烟吸湿有着较大的影响,糖类(葡萄糖等小分子糖类混合物)及料液物质(丙二醇为主)的添加对吸湿起促进作用,而加香剂的添加一定程度上阻碍了卷烟吸附过程。应用低场核磁技术可以较为准确地反映烟草内部水分状态及含量,成品卷烟烟丝一般都存在 3 个 T_2 区间分别是 $T_{21}(0\sim2\text{ ms})$ 、 $T_{22}(2\sim10\text{ ms})$ 、 $T_{23}(10\sim150\text{ ms})$,分别代表体系中的化学结合水、毛细管结合水以及自由水。其中 T_{21} 大小变化与烟丝内单层水、多层水转化排列有关,其值是反映水结合强度的最敏感指标,可以作为卷烟控湿研究的重要技术参数。卷烟内部结合能力强的化学吸附水含量最多,是烟草内部水分的主要构成。烟草自身水分吸湿的过程中以毛细管吸附为主,化学结合吸附较少。羟基等极性基团物质大量添加后,改变了烟丝水分吸湿机制,化学吸附起主要吸附作用,毛细管吸附受到抑制。不同卷烟样品其表皮结构区别主要集中于表面气孔数量的多少以及细胞间结合的紧密程度。海绵组织与栅栏组织以及其形成的空隙结构是烟草内结构的主要组成部分,其组成结构与状态一方面受到烟丝水分含量的影响,另一方面与烟草内添加不同的化学物质有关。

参考文献

- 黄嘉初. 卷烟工艺[M]. 第 2 版. 北京:北京出版社,2000:25~29,31.
- 曾强,李斌,闫亚明,等. 增温增湿过程中烟叶吸湿速率的变化[J]. 烟草科技,2006(1):15~17,32.
- 阮榕生. 核磁共振技术在食品和生物体系中的应用[M]. 北京:中国轻工业出版社,2009
- Li Rong-rong, Kerr W L, Carpenter J A, et al. ^1H NMR studies of water in chicken breast marinated with different phosphates[J]. Journal of Food Science,2000,65(4):575~580.
- 郭素枝. 扫描电镜技术及其应用[M]. 厦门:厦门大学出版社,2006:1~13.
- 汤雪明,戴书文. 生物样品的环境扫描电镜观察[J]. 电子显微学报,2001,20(3):217~223.
- 朱银凤,郑唐春,赵学彩,等. 烟草组织的环境扫描电镜观察[J]. 安徽农业大学学报,2012,39(4):576~579.
- 孙丙虎,于建芳,赵红霞. 樟子松在不同干燥阶段水分弛豫时间的研究[C]//王喜明. 樟子松材浸渍热压强化与干燥—第十二次次全国木材干燥学会论文集. 北京:中国化工学会化学工程专业委员会干燥技术专组,2009:184~194.
- 赵莹洁. 烟草平衡含水率及含水率变化过程的研究[D]. 郑州:郑州烟草研究院,2000.