

烟用改性壳聚糖的制备及其降苯酚效果

Preparation of tobacco flavor-modified chitosan materials and application of reducing phenol in cigarette smoke

胡少东 刘欢 王鹏飞 王宏伟 于建春 杨金初

HU Shao-dong LIU Huan WANG Peng-fei WANG Hong-wei YU Jian-chun YANG Jin-chu

(河南中烟工业有限责任公司技术中心, 河南 郑州 450000)

(Tehenology Center of China Tobacco Henan Industry Co. DLtd, Zhengzhou, Henan 450000, China)

**摘要:**为了选择性降低主流烟气中苯酚含量,选用常见烟用香料,分别与壳聚糖(CS)通过希夫碱反应制备得到了香兰素化学改性的壳聚糖(CS-Va)、柠檬醛化学改性的壳聚糖(CS-Ci)。利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、热重分析(TGA)和扫描电子显微镜(SEM)对材料结构进行表征。利用烟气模拟评价装置,评价了改性材料添加剂的减害效果。结果表明:①添加有CS-Va的5种卷烟样品中(3R4F,CM6,市售A、B、C卷烟),与相应的对照样相比,苯酚最大降低率为28.94%,添加CS-Ci的5种卷烟样品中,苯酚最大降低率为22.04%;②随着添加剂含量的增加,对苯酚的截留量增加;③CS-Va具有奶甜香气,CS-Ci具有清新果香气息,为卷烟减害材料领域提供了新的选择。

**关键词:**烟用香料;壳聚糖;希夫碱;苯酚;功能材料

**Abstract:** In order to reduce phenol in main stream cigarette smoke common-used tobacco flavor (vanillin and citral) were chosen to modify chitosan (CS) via schiff base reaction to prepare vanillin-modified chitosan (CA-Va) and citral-modified chitosan (CS-Ci). The synthesized products were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal gravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). The phenol reduction performance of modified chitosan was evaluated with a simulation device. The results showed that: ① When CS-Va was added infive cigarettes, the biggest reducing rate was 28.94%, whereas the biggest reducing rate was 22.04% when CS-Va was added in these five samples; ② The phenol retention increased with the increase of the additive contents; ③ CS-Va had specific milk flavor and CS-Ci had fresh fruit flavor. The research provided new options for reduced-toxicant cigarette material field.

**Keywords:** tobacco flavor; chitosan; schiff base; phenol; function materials

酚类化合物是卷烟烟气中一种主要有害物质,可通过皮肤黏膜、呼吸道进入体内与细胞中的蛋白质发生化学反应,其中尤以苯酚毒性最大,需要对其进行监控。在中式卷烟减害技术体系构建过程中,利用功能材料进行选择性减害降焦一直是重要研究课题之一,目前针对降低酚类化合物的卷烟功能材料的研究如火如荼<sup>[1-4]</sup>。国内外研究者通常采用在滤嘴中加入改性材料添加剂的方式来实现预期目的<sup>[5-8]</sup>。然而,普遍存在着添加剂制备方法复杂、影响产品感官质量、自身毒性等问题。在降焦减害的同时,也伴随着一些香味物质的损失,研究者需要利用香味补偿技术来弥补香味损失。

壳聚糖是天然高分子材料,价格低廉,无毒无害,分子中含有丰富的氨基和羟基,是天然的氢键型吸附剂,被广泛地应用于食品行业<sup>[9-11]</sup>。纯壳聚糖在卷烟领域已有相关研究和应用,被证明可以降低烟气中的自由基和一氧化碳等<sup>[12-13]</sup>。烟用香料是指添加在卷烟中的香精香料,主要起到修饰烟香、突出产品特点等作用<sup>[14-15]</sup>。然而目前,将其通过化学反应改性壳聚糖,用于卷烟减害中的应用研究还鲜有报道。本研究结合实际需求,拟利用化学反应,选择不同香型具有特定结构的香料来修饰壳聚糖,设计不同香味的壳聚糖减害材料,旨在为卷烟设计、减害增香领域提供支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

醋纤丝束:南通醋酸纤维有限公司;  
科研用卷烟 3R4F、CM6:美国肯塔基大学研制;  
卷烟 A、B、C:市售;  
壳聚糖(200~400 mPa·s)、香兰素、柠檬醛:CP 级,阿拉丁试剂有限公司;  
甲醇、乙醇:CP 级,ACROS 试剂有限公司;  
乙酸、乙腈:HPLC 级,ACROS 试剂有限公司。

**作者简介:**胡少东(1988—),男,河南中烟工业有限责任公司技术中心工程师,硕士。E-mail:412497128@qq.com

**收稿日期:**2017-03-21

1.1.2 主要仪器设备

机械搅拌器:RW20 型,成都一科仪器公司;  
磁力搅拌器:MYP11-2A 型,上海梅颖浦仪器公司;  
真空干燥箱:DZF-6020 型,天津顺诺仪器公司;  
索氏提取器:B-811 型,瑞士 Buchi 公司;  
直线吸烟机:SM450 型,英国 Cerulean 公司;  
高效液相色谱:e2695 型,美国 Waters 公司;  
傅里叶红外变换光谱仪:Nicolet is50 型,美国 Thermo Scientific 公司;  
热重分析仪:Q 系列,美国 Thermo Scientific 公司;  
扫描电子显微镜:MERLIN 型,北京普瑞塞斯公司。

1.2 方法

1.2.1 改性材料的制备 参考文献[16~18]的制备方法,称取 5 g 壳聚糖,将其分散于 200 mL 甲醇溶剂中,壳聚糖在甲醇中不能溶解,只能溶胀,磁力搅拌,超声波溶胀 1 h。将 5 g 香兰素溶解在 50 mL 乙醇溶剂中,倒入恒压漏斗。在 60 ℃ 下,调节开关使其逐滴加入到壳聚糖的甲醇溶液中,反应使用冷凝回流装置,并保持机械搅拌,转速 450 r/min,反应 6 h 后,反应体系变成黄绿色。转移反应产物,用乙醇洗涤 3~5 次,过滤后取出滤渣,在真空烘箱中 30~40 ℃ 下真空干燥过夜,反应完成后得到具有奶甜香味微黄色固体物质 CS-Va,反应涉及化学反应见图 1(a)。CS-Ci 制备方法按照文献[19],柠檬醛为油状液体,反应完成后得到具有水果清香味的白色固体物质。反应涉及化学反应见图 1(b)。

1.2.2 材料的表征 使用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 表征材料的特征官能团结构,采用溴化钾压片法,扫描波数 400~4 000 cm<sup>-1</sup>。用热重分析仪 (TGA) 对材料的降解行为进行表征,升温速率为 20 ℃/min,升温范围从室温到

600 ℃,测试氛围为氮气。使用扫描电子显微镜 (SEM) 观察改性材料的表面形态,加速电压为 20 kV。

1.2.3 材料减害模拟评价 为了研究改性材料添加剂对卷烟主流烟气中苯酚的截留效果,使用卷烟减害模拟评价装置,将分散有改性材料的醋纤丝束填入吸附管,再把吸附管放入配套的烟气捕集器中。将卷烟插入烟气捕集器,点燃器点燃后,烟气先通过吸附管再通过滤片,苯酚分别在吸附管中和滤片上被截留。试验选取科研用卷烟 3R4F、CM6、市售某 A、B、C 5 种卷烟作为试验样和对照样,参照 GB/T 16447—2004《烟草及烟草制品调节和测试的大气环境》标准条件平衡卷烟样品。使用直线抽烟机,参照 YC/T 255—2008《卷烟主流烟气中主要酚类化合物的测定高效液相色谱法》、GB/T 19609—2004《卷烟用常规分析用吸烟机测定总粒相物和焦油》标准进行卷烟抽吸、样品处理和数据分析。

2 结果与分析

2.1 改性材料结构表征

由图 2 可知:对于 CS,1 593 cm<sup>-1</sup> 处的峰为氨基中 N—H 的弯曲振动峰,在 1 022,1 082,1 154 cm<sup>-1</sup> 处为壳聚糖环状部分的特征结构峰,3 388 cm<sup>-1</sup> 处为 N—H 和 O—H 的伸缩振动峰<sup>[18]</sup>。与之对比,CS-Va 的谱图中,1 593 cm<sup>-1</sup> 处的峰宽明显减小,在 1 644 cm<sup>-1</sup> 处出现了明显的 C=N 伸缩振动峰,700~800 cm<sup>-1</sup> 处出现新的苯环上的 C—H 变形振动峰,1 519 cm<sup>-1</sup> 处为 C—H 的面外和 C=C 的面外弯曲振动的倍频吸收峰;CS-Ci 的谱图中,N—H 和 O—H 的伸缩振动从 3 388 cm<sup>-1</sup> 转移到 3 443 cm<sup>-1</sup>,1 594 cm<sup>-1</sup> 处的峰明显减小,在 1 647 cm<sup>-1</sup> 处出现明显的 C=N 伸缩振动峰<sup>[19]</sup>,

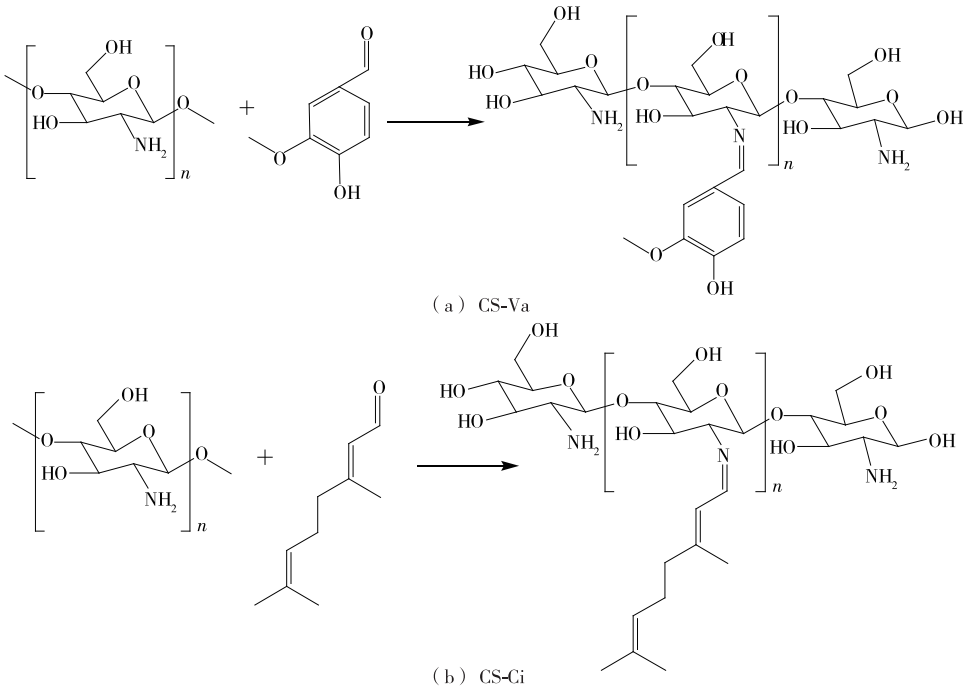


图 1 改性材料的制备合成路线图

Figure 1 Synthesis route of modified material

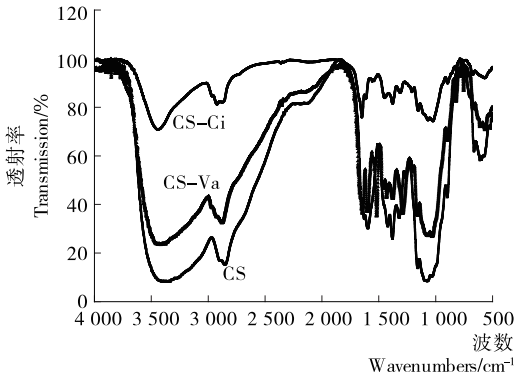


图 2 壳聚糖改性前后红外对比图

Figure 2 FTIR spectrum of CS and modified CS

1 531  $\text{cm}^{-1}$  处出现  $\text{C}=\text{C}$  的吸收峰。这说明香兰素和柠檬醛成功地通过化学反应接枝到壳聚糖分子侧链上。

采用差示扫描热重分析所制备的改性材料的热降解性能。由图 3 可知:① CS-Va 与 CS 失重曲线相比,降解温度从 280  $^{\circ}\text{C}$  降低到 273  $^{\circ}\text{C}$ ,升温到 600  $^{\circ}\text{C}$ ,失重量低于 CS,在 290  $^{\circ}\text{C}$  时失重速度最大,而 CS 在 300  $^{\circ}\text{C}$  时失重速度最大,且 CS 的最大失重速度大于 CS-Va 的,可能是在 CS-Va 中,由于侧链苯环结构的引入,增加了分子链的刚性,升温过程中更不容易降解;② CS-Ci 与 CS 失重曲线相比,降解温度从 280  $^{\circ}\text{C}$  降低到 270  $^{\circ}\text{C}$ ,升温到 600  $^{\circ}\text{C}$ ,失重量明显大于 CS,在 290  $^{\circ}\text{C}$  时失重速度最大,而 CS 在 300  $^{\circ}\text{C}$  时失重速度最大,且 CS 的最大失重速度小于 CS-Va 的,可能是壳聚糖本身是易于结晶的聚合物<sup>[20]</sup>,但是在 CS-Ci 中,由于侧链引入了柠檬

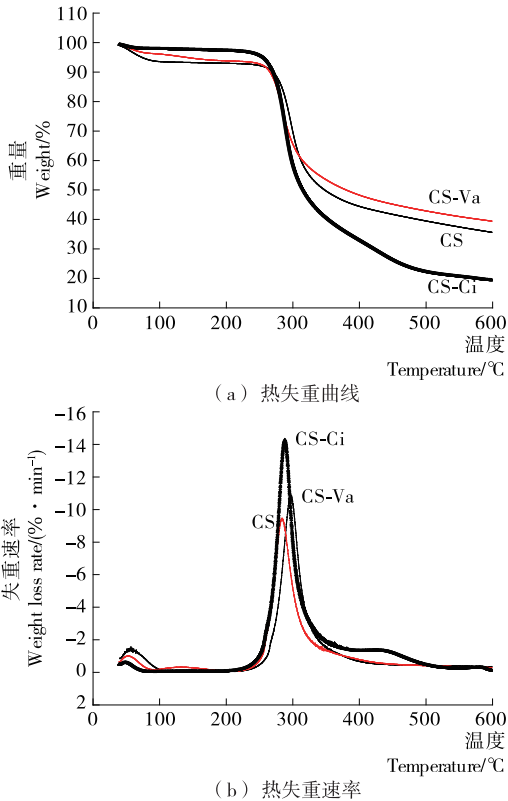


图 3 壳聚糖改性前后的热失重对比曲线

Figure 3 TGA-DTG curves of CS and modified CS

醛的长链结构,降低了 CS 本身分子结构的规整性,增加了分子间的相互碰撞,结晶性能减小,使降解更容易发生。而文献[5]表明,卷烟烟气通过滤嘴温度时不会高于 80  $^{\circ}\text{C}$ ,所以添加剂在实际使用温度下不会发生降解。

由图 4 可知,壳聚糖原样和改性样的分散尺寸均在微米级别,微观结构未发生变化或破坏,相比之下,壳聚糖颗粒大小从几十到几百微米,而改性样分散更为均匀,基本都在几十微米左右,均一性更好。当改性添加剂分散在滤嘴中时,不会改变主流烟气的流向,并且可以最大限度地截留烟气中的苯酚。

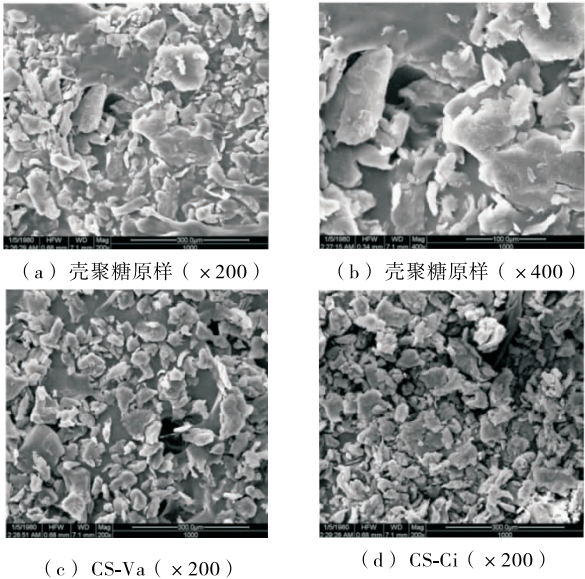


图 4 壳聚糖改性前后扫描电镜图

Figure 4 SEM images of CS and modified CS

2.2 减害模拟评价结果

2.2.1 改性壳聚糖添加量对主流烟气中苯酚的影响 以 CM6 为模型卷烟,分别按照改性壳聚糖量 0, 10, 20, 50  $\text{mg}/\text{支}$  的添加量分散在醋纤滤嘴中,再装填入吸附管,进行减害模拟评价。结果(见图 5)表明,随着添加剂含量增加,添加剂所吸附的苯酚量增加,相应地,在滤片上截留的苯酚含量减少,试验样和对照样整支烟总共释放的苯酚量基本保持一样。综合考虑减害模拟结果和今后实际应用成本,选择 20  $\text{mg}/\text{支}$  为后续试验的添加量。

2.2.2 改性壳聚糖对主流烟气中苯酚的影响 卷烟烟气中的苯酚被截留在吸附管和滤片上。试验结果见图 6,从选取的 5 种卷烟来看,对于 CS-Va 组,与吸附管中不含改性壳聚糖的对照样相比,试验样中滤片上截留的苯酚分别减少了 28.83%, 21.10%, 15.99%, 28.94%, 16.47%;吸附管中截留的苯酚分别增加了 26.12%, 33.21%, 24.64%, 23.62%, 29.47%。说明 CS-Va 对主流烟气中的苯酚有一定的降低作用。

对于 CS-Ci 组,与对照样相比,试验样中滤片上截留的苯酚分别减少了 17.62%, 17.71%, 7.75%, 22.04%, 15.72%;吸附管中残留的苯酚分别增加了 34.4%, 28.59%, 22.26%,

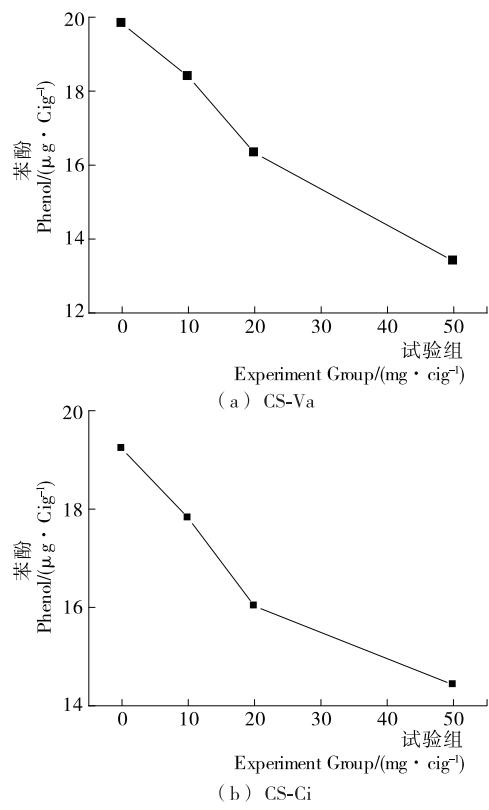


图 5 不同改性壳聚糖添加量下降低苯酚模拟评价结果  
Figure 5 Simulation results of reducing phenol at different modified chitosan contents

28.41%, 40.98%。说明 CS-Ci 对主流烟气中的苯酚有一定的降低作用。相比含 CS-Va 的样品,含 CS-Ci 的样品减害效果较低,可能是 CS-Va 侧链引入了香兰素的苯环共轭结构,分子结构与苯酚更为接近,分子接触过程中更容易相互作用,达到截留苯酚的目的。

2.2.3 对主流烟气中焦油的影响 卷烟烟气大部分香气物质存在于焦油之中,所以在考察改性材料降低苯酚作用的同时,还应该研究其对焦油的降低程度。由表 1 可知,试验样与对照样相比,在常规化学指标方面,抽吸口数、总粒相物 (TPM) 和烟碱基本保持不变,水分增加 10% 左右,焦油略有降低,其中, C 样品焦油降低率最大,为 6.89%。由表 2 可知,抽吸口数、TPM 和烟碱基本保持不变,水分增加 10% 左右,焦油略有降低,其中, C 样品焦油降低率最大,为 4.25%。由此可见,在降低苯酚的同时,CS-Va、CS-Ci 并不会对焦油起到较大幅度的影响,对主流烟气中的苯酚有一定的选择性降低作用。

3 结论

本试验用烟用香料香兰素和柠檬醛为原料,通过希夫碱反应对壳聚糖进行化学改性。通过减害模拟结果表明,改性材料具有香料的特征香味,且对苯酚有一定选择性的减害效果。结论如下:

(1) 对于同一种卷烟,随着改性材料添加量的增加,对苯酚的截留量也逐渐增加,综合减害效果和生产实际,改性材料在滤棒中添加量最大选定为 50 mg/支。添加 CS-Va 的

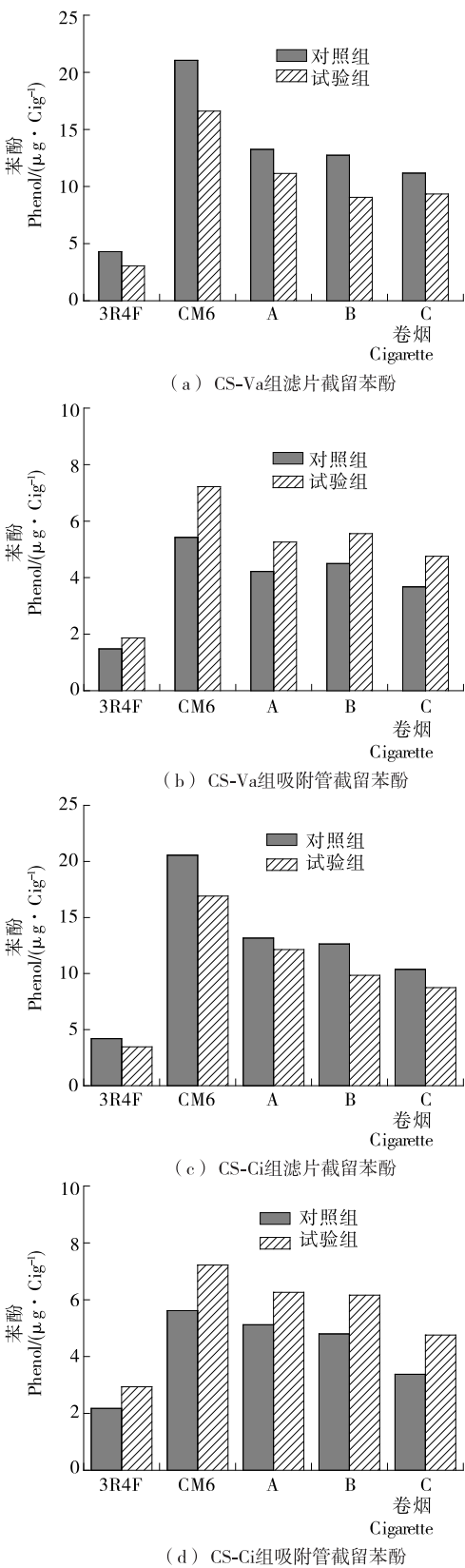


图 6 改性壳聚糖试验样与对照样对苯酚的截留情况  
Figure 6 Results of retaining phenol of experiment group and control group

样品比添加 CS-Ci 的降低苯酚效果更好。

(2) 对于不同种卷烟,添加改性材料后,都能够有效地

表 1 CS-Va 组卷烟样品常规烟气指标

Table 1 Conventional mainstream smoke indexes of CS-Va cigarette samples

| 指标                           | 对照样滤片 |       |      |      |      | 试验样滤片 |       |      |      |      |
|------------------------------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|
|                              | 3R4F  | CM6   | A    | B    | C    | 3R4F  | CM6   | A    | B    | C    |
| 抽吸口数                         | 7.2   | 7.9   | 7.0  | 7.1  | 7.0  | 7.2   | 8.0   | 6.9  | 7.2  | 7.2  |
| 总粒相物/(mg·Cig <sup>-1</sup> ) | 6.27  | 11.01 | 8.92 | 8.61 | 9.46 | 5.98  | 11.35 | 9.03 | 8.21 | 9.01 |
| 烟碱/(mg·Cig <sup>-1</sup> )   | 0.57  | 1.00  | 0.86 | 0.75 | 0.84 | 0.52  | 0.99  | 0.84 | 0.69 | 0.81 |
| 水分/(mg·Cig <sup>-1</sup> )   | 1.31  | 1.14  | 1.24 | 1.06 | 1.22 | 1.25  | 1.53  | 1.39 | 1.34 | 1.31 |
| 焦油/(mg·Cig <sup>-1</sup> )   | 4.39  | 8.87  | 6.82 | 6.80 | 7.40 | 4.21  | 8.83  | 6.80 | 6.18 | 6.89 |

表 2 CS-Ci 组卷烟样品常规烟气指标

Table 2 Conventional mainstream smoke indexes of CS-Ci cigarette samples

| 指标                           | 对照样滤片 |       |      |      |      | 试验样滤片 |       |      |      |      |
|------------------------------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|
|                              | 3R4F  | CM6   | A    | B    | C    | 3R4F  | CM6   | A    | B    | C    |
| 抽吸口数                         | 7.1   | 8.0   | 7.0  | 7.2  | 7.1  | 7.2   | 8.0   | 6.9  | 7.2  | 7.2  |
| 总粒相物/(mg·Cig <sup>-1</sup> ) | 6.37  | 11.11 | 8.87 | 8.71 | 9.41 | 6.48  | 11.35 | 8.53 | 8.41 | 9.11 |
| 烟碱/(mg·Cig <sup>-1</sup> )   | 0.51  | 1.00  | 0.82 | 0.77 | 0.87 | 0.55  | 0.99  | 0.86 | 0.79 | 0.81 |
| 水分/(mg·Cig <sup>-1</sup> )   | 1.32  | 1.11  | 1.34 | 1.26 | 1.24 | 1.45  | 1.43  | 1.39 | 1.34 | 1.31 |
| 焦油/(mg·Cig <sup>-1</sup> )   | 4.54  | 9.00  | 6.71 | 6.68 | 7.30 | 4.48  | 8.93  | 6.28 | 6.28 | 6.99 |

降低苯酚。不同于以往单一作用的减害材料,这种既具有特定香味,同时又能降低苯酚的滤嘴添加剂材料为卷烟应用领域提供了新的选择。在后续研究中可以探讨改性材料的加入对卷烟感官质量的影响,寻求实际应用中感官质量和减害效果的平衡点。

参考文献

[1] 王乃定, 向能军, 李春, 等. 不同吸附材料在卷烟降焦减害中的应用[J]. 光谱实验室 2010, 27(3): 1 135-1 138.

[2] 霍晓辉, 王玉林, 胡秀峰, 等. 卷烟滤嘴用纤维过滤材料减害降焦效果研究进展[J]. 科技导报, 2007, 25(22): 76-80.

[3] 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.

[4] 何景福. 新型材料在卷烟降焦减害中的应用[J], 郑州轻工业学报: 自然科学版, 2007, 22(2): 53-57.

[5] 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.

[6] 巩文萍, 盛志艺, 陈玉新, 等. 沸石分子筛降低卷烟主流烟气中苯并[a]芘和苯酚的研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(15): 104-111.

[7] 黄富, 金勇, 钟科军, 等. 改性纤维素纸沟槽滤棒选择性降低卷烟烟气中的苯酚[J]. 烟草科技, 2012(7): 54-60.

[8] 童保云, 陈开波, 李村, 等. 金属掺杂多孔氧化物选择性降低卷烟烟气 HCN 和苯酚研究[J]. 中国烟草学报, 2014, 20(1): 9-14.

[9] 沈玉庆. 壳聚糖及柠檬汁对甘蔗汁保鲜效果的影响[J]. 食品与机械, 2016, 32(5): 122-126.

[10] 于沛沛, 夏文水. 苯甲酸壳聚糖酯的合成及抑菌性能研究[J]. 食品与机械, 2011, 27(5): 115-119.

[11] 韩永萍, 龚平, 李可意. 低聚壳聚糖芳香醛希夫碱中酚羟基的

抑菌活性研究[J]. 食品与机械, 2015, 31(1): 127-131.

[12] 任军林, 李小斌, 杜红梅, 等. 壳聚糖在卷烟滤嘴中的应用[J]. 烟草科技, 2005(5): 32-33.

[13] 郭立民, 张谋真. 壳聚糖在卷烟滤嘴中的应用研究[J]. 延安大学学报: 自然科学版, 2000, 19(3): 60-62.

[14] 黄致喜, 徐晓瑾. 烟用香料研究进展简介[J]. 香精香料化妆品, 2003(2): 25-29.

[15] 谢剑平, 宗永立, 屈展, 等. 单体香料在卷烟中作用评价方法的建立及应用[J]. 烟草科技, 2008(4): 5-13.

[16] WANG Guang, LI Pu-wang, PENG Zheng, et al. Formulation of vanillin cross-linked chitosan nanoparticles and its characterization[J]. Advanced Materials Research, 2011, 335: 474-477.

[17] ZOU Qin, LI Jun-fen, LI Yu-bao. Preparation and characterization of vanillin-crosslinked chitosan therapeutic bioactive microcarriers[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 79: 736-747.

[18] PENG Hai-long, XIONG Hua, LI Jin-hua, et al. Vanillin cross-linked chitosan microspheres for controlled release of resveratrol[J]. Food Chemistry, 2010, 121(1): 23-28.

[19] JIN Xiao-xiao, WANG Jiang-tao, BAI Jie. Synthesis and antimicrobial activity of the schiff base from chitosan and citral[J]. Carbohydrate Research, 2009, 344: 825-829.

[20] 陈新, 邵正中, 黄郁芳, 等. 不同交联剂含量对戊二醛交联壳聚糖膜结构与性能影响的研究[J]. 化学学报, 2000, 58(12): 1 654-1 659.