



郑赛晶,刘广超,陈嘉彬,等. 烟芯材料吸湿特性评价技术研究进展[J]. 轻工学报,2024,39(3):109-118.
ZHENG S J, LIU G C, CHEN J B, et al. Research progress in evaluation techniques of moisture absorption characteristics of tobacco core materials[J]. Journal of Light Industry, 2024, 39(3): 109-118.
DOI: 10.12187/2024.03.013

烟芯材料吸湿特性评价技术研究进展

郑赛晶¹, 刘广超¹, 陈嘉彬², 高峰涵¹, 张轶辉¹, 邓锐杰³

1. 上海新型烟草制品研究院有限公司, 上海 201315;
2. 深圳新型烟草制品有限公司, 广东 深圳 457001;
3. 四川大学 轻工科学与工程学院, 四川 成都 610065

摘要: 针对烟芯材料在加工贮藏过程中极易受到环境湿度影响而产生吸湿或解湿的问题,对烟芯材料吸湿特性的评价技术进行梳理。指出:平衡含水率能够反映烟芯材料的持水能力,测试技术主要包括有损检测(烘箱法、气相色谱法、卡尔费休法、差量法)和无损检测(核磁法、微波法、红外法),前者具有较高的准确性,但耗时较长;后者具有快速无损的优点,但易受样品形态、堆积状态等的影响。进一步地,水分赋存形态则可通过水分活度表征法和低场核磁共振法进行解析,水分活度反映了水分的可利用程度,而低场核磁共振法则能监测区分自由水和结合水,但会受其他含氢成分干扰。吸附热力学可通过等温吸湿曲线、吸附模型、吸附热进行探究,吸湿动力学可通过吸湿时间曲线及其相关模型进行探讨,但仅从热力学或动力学角度来评价吸湿特性可能存在评价维度的片面性、适用范围的局限性等问题。未来可将二者结合,以建立更为合理、适用性更广的烟芯材料吸湿特性评价技术,为烟草制品在加工贮藏过程中的吸湿特性研究提供参考。

关键词: 吸湿特性; 烟芯材料; 动力学; 热力学; 评价技术

中图分类号: TS41 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-1553(2024)03-0109-10

0 引言

烟草是一种多孔体材料,具有便于储存水分的大量毛细管。烟草中的化学成分主要包含糖、果胶质、蛋白质、有机盐、无机盐等亲水性胶体物质和水溶性晶体物质^[1-2]。烟草的吸湿特性既与其组织结构和化学成分相关,也受环境温度和湿度的影响。复杂的内部结构决定了烟草的吸湿特性受表面吸附、毛细管凝结、胶体物质的渗透、晶体物质的潮解

等共同作用影响,其中表面吸附作用为主要机制,包括化学吸附和物理吸附^[3];毛细管凝结作用是指烟草的多孔体结构易于吸附水蒸气,但作用力较弱,易受环境湿度影响^[4];胶体物质的渗透作用是烟草表面吸附和凝结的水分由于渗透压力向内部转移,形成稳定的吸附水,不易受环境因素影响;晶体物质的潮解作用则是内部晶体物质吸收环境中的水分形成水合物,吸湿稳定,不易与外界发生水分交换^[5]。

在通过不同加工工艺制成烟芯材料的过程中,

收稿日期:2023-06-30;修回日期:2023-10-27;出版日期:2024-06-15

基金项目:中国烟草总公司重大专项项目(110202101019(XX-05))

作者简介:郑赛晶(1976—),女,浙江省温州市人,上海新型烟草制品研究院有限公司研究员,博士,主要研究方向为新型烟草制品。E-mail:zhengsj@sh.tobacco.com.cn

通信作者:邓锐杰(1990—),男,湖南省益阳市人,四川大学副教授,博士,主要研究方向为食品分析。E-mail:drj17@scu.edu.cn

烟叶原有的物理结构会发生改变;而不同添加剂的加入则改变了烟芯材料的化学组成和表面特性,因而不同的烟芯材料将表现出不同的吸湿特性。烟芯材料的吸湿特性不仅影响自身的加工特性,还影响成品烟支的感官品质,因此对不同烟芯材料的吸湿特性开展研究具有重要意义。

常见的烟草制品包括传统卷烟及各种新型烟草制品(如加热卷烟、口含烟等),不同烟草制品所用的烟芯材料不同。传统卷烟的烟芯材料为烟叶切丝制成的叶丝,而加热卷烟的烟芯材料为添加有较高含量发烟剂的再造烟草薄片或薄片丝。对于传统卷烟烟芯材料的吸湿特性,国内外学者已进行了大量研究,主要围绕平衡含水率^[6-8]、吸附等温线、水分存在状态等方面开展^[9]。康文功等^[10]通过检测烟叶含水率的变化研究烷烃对烟丝保润性能的影响,证明了烟叶烷烃对烟丝的保润具有积极作用。杨蕾等^[11]通过保湿率计算,验证了外加保润剂在烟草保润方面具有一定效果。对于加热卷烟,由于添加了较高含量的甘油、丙二醇等亲水性雾化剂,其烟芯材料在加工与贮藏过程中极易受到环境的影响而过度吸湿,降低加热卷烟的品质。目前,在加热卷烟的吸湿特性研究领域,吸湿特性评价可用于指导其防潮技术的研究。杨晨等^[12]采用稠浆法、稠浆造纸法、造纸法和湿法造纸法制备了不同工艺的加热卷烟专用基片,研究了其吸水、保水性能和吸附机理,发现其吸附过程主要受物理吸附控制,动力学符合一级吸附模型。李朝建等^[13]为探讨加热卷烟吸湿特性,采用气相色谱法分析了不同工艺烟草薄片的含水率随环境湿度的变化规律,发现当环境湿度为40%~50%时,更利于烟草薄片及烟支的存储。

针对烟芯材料吸湿特性,已有大量学者进行了相关研究,且获得一些较为重要的结论。鉴于此,本文将着重介绍烟芯材料平衡含水率的测定方法、水分赋存状态的解析方法,并对吸湿热力学、吸湿热力学研究方法及将两者结合的动态二维表征技术进行综述,以期为建立具有广泛适用性的烟芯材料吸湿特性评价方法提供参考。

1 烟芯材料平衡含水率的测定方法

烟芯材料的含水率对烟草制品的加工稳定性、

感官品质和货架期有着至关重要的影响。烟芯材料的平衡含水率是指烟芯材料在某一温度、湿度环境下达达到吸湿/解湿平衡时的含水率,能够反映烟芯材料的持水能力,是评价烟芯材料吸湿特性常用的热力学指标之一,常用测定方法包括烘箱法、气相色谱法、卡尔费休法、差量法、低场核磁共振法、微波法、红外法等^[14]。

1.1 烘箱法

烘箱法是一种较为常见且简单易行的含水率测定方法,主要基于烟草行业标准进行测定^[15],可计算烟草的平衡含水率^[7]。烘箱法的原理是将烟草材料研磨成烟末后烘干,由烘干前后的质量差计算样品的含水率^[2]。目前,烘箱法被广泛应用于卷烟烟丝保润和防潮技术中含水率的研究^[16-17]。例如,雷声等^[18]采用烘箱法研究了不同种类的植物多糖对烟丝吸湿特性的影响,发现在高湿和低湿的环境中,黄精多糖的平衡含水率均高于其他多糖,这可能与其中较多的羟基有关;在相同湿度下平衡后,添加黄精多糖的烟草样品可保有较多水分,在干燥环境中表现出较好的保润性能;王建民等^[19]通过烘箱法测定了烟叶的平衡含水率,并将其与烟碱、总糖、总氮等进行了关联分析,发现烟叶的平衡含水率与其还原糖、总糖、pH值呈正相关关系。虽然烘箱法测试周期较长,但测试结果精确度高、测试成本低、操作简便,目前仍被烟草行业广泛使用,当实验过程中涉及甘油等非水成分的挥发时烘箱法不再适用(如加热卷烟含水率的测定)。

1.2 气相色谱法

气相色谱法^[20]是一种定量测定烟草含水率的方法,具有精度高、选择性好的优点,适用于传统卷烟和加热卷烟含水率的测定^[21-24]。该方法利用溶剂萃取烟芯材料中的水分,再通过气相色谱仪对萃取液进行分离和测定。伍锦鸣等^[24]使用气相色谱法测定烟草含水率,并与烘箱法所测结果进行了比较,发现气相色谱法测得的含水率低于烘箱法,该结果在某种程度上反映了烘箱法测定的实际上是可挥发组分的总量。李朝建^[13]等采用气相色谱法检测加热卷烟烟草薄片的含水率,发现在结合图像分析技术和感官品质评价时,该方法能够对烟草薄片储

存在适宜环境湿度(环境湿度为40%~50%)下各指标的稳定性进行评价。张虎等^[25]借助气相色谱法研究了不同平衡湿度下加热卷烟烟支含水率,发现平衡湿度与烟芯材料含水率呈正相关。气相色谱法的优点是适用基质范围广,但样品前处理过程复杂。对于发烟剂(甘油、丙二醇等)含量较高的新型加热卷烟,采用气相色谱法测定其含水率可以有效避免差量法或烘箱法中非水成分释放造成的测试结果不准确的问题。

1.3 卡尔费休法

卡尔费休法是一种测定样品游离水和结晶水含量的通用方法^[26-27],其原理是卡尔费休试剂中的二氧化硫和碘单质能够与样品中的水发生氧化还原反应生成三氧化硫,因此可通过库仑电量法或滴定法测定试剂的水当量来计算样品中的水分含量^[27-28]。该方法能够实现微量水分的检测,且适用于大部分液体材料、无机和有机固体含水率的测定,也能够用于烟草样品中含水率的测定^[29-30]。但反应体系中另外添加有吡啶、甲醇等有利于氧化还原反应进行的试剂,因此,卡尔费休法不适用于含有还原剂或氧化剂的样品及能与卡尔费休试剂的主要成分发生反应的样品。总之,卡尔费休法准确度较高,但试剂消耗多,易受干扰,操作繁琐。

1.4 差量法

差量法的原理是假定样品质量的变化仅来自于样品中水分的增加或减少,且这些水分不参与化学反应,从而根据各时间点样品与起始样品的质量差和样品初始含水率计算得出样品的实时含水率。但差量法无法单独使用,需结合其他测试技术获得初始含水率。何保江等^[2]对比了烘箱法和差量法,发现两种方法对烟丝解湿过程含水率的测试结果很接近,说明差量法是一种较为准确的方法,具有与烘箱法同等的可靠性。另外,差量法应用于大批量样品的含水率测试时显示出了更高的效率。杨蕾等^[11]用差量法对比了天然新型保润剂(RSN-E)和丙二醇(PG)的保润防潮性能,发现该方法能够较好地评价RSN-E和PG的保湿和防潮效果。曾世通等^[21]利用差量法对烟叶保润性能的诸多影响因素进行了探讨,发现该方法能够实现多个烟叶保润性能的横向

比较,且得出了烟叶材料的保润性能受其化学成分和组织结构共同影响的结论。总体来讲,差量法具有简单易行、可多样品同步测试的优点。

1.5 低场核磁共振法

核磁共振(NMR)是指具有固定磁距的原子核在恒定和交变磁场下,自旋核吸收特定频率的电磁波,与交变磁场发生能量交换的现象^[31]。低场核磁共振(LF-NMR)技术是指恒定磁场强度弱于0.5 T的核磁共振技术^[32]。LF-NMR技术在测量物料内部水分时具有测量迅速、精确度高、无损、无侵入、一般不受物料形状和大小限制等特点,可实现原位测量、多参数成像、在任意层面成像,还可获得物料不同层面含水量、物料总体含水率等多种信息,是一种较理想的测量物料内部水分的方法^[33-35]。低场核磁共振法检测烟草含水率是通过对标样品的含水率和 T_2 衰减曲线的首点信号值或横向弛豫谱的峰面积进行拟合建立标准曲线,再代入待测烟草样品的核磁信号计算其含水率^[36]。梁海国等^[37]建立了利用低场核磁共振技术中的自由感应衰减信号测定含水率的方法,以烟丝样品为模型,在预先建立的工作曲线基础上,可对多个样品的水分进行快速测定;将结果与烘箱法的结果进行比较,发现核磁共振技术具有理想的重复性、精密度和稳定性,5次平行测定结果的标准差小于0.5%,4 d内测得的样品含水率极差为0.45%。核磁共振可作为一种研究工具和质量控制(离线和在线)方法检测烟草的含水量,但样品中部分含氢成分会对信号产生干扰。由于发烟剂(甘油、丙二醇等)均为含氢化合物,因此采用低场核磁共振法对发烟剂含量较高的烟芯材料的平衡含水率进行测定时,检测结果会比实际值高,准确性较低。

1.6 微波法

微波法是近几年发展起来的一项无损水分检测新技术,其原理是利用水分子中的偶极子受微波电磁场的作用而反复取向,不断从电场中得到和释放能量进行微波信号的相移和衰减,并通过这些信息测算物料的含水量,在水分检测中具有测量范围广、便于动态检测、可适应相对恶劣环境条件等优点^[38]。朱小会等^[39]利用微波法设计了一个水分检

测系统,实现了烟草加工生产中含水率的实时检测,且该系统具有精度高、设备简单、操作方便等优点。余姗姗等^[40]建立了微波水分与密度分布测量仪检测结果的修正模型,实现了烟草含水率的快速检测。段聆泽等^[41]研究证明了微波透射衰减、透射相移与烟草湿度间存在线性关系。微波法水分检测结果重复性较为理想,与烘箱法在测定水分方面的精确度较接近,可代替烘箱法对烟包水分进行检测。此外,微波法克服了烘箱法只能检测某一位点水分的缺点,能够反映烟包整体的水分分布状况,且能通过扫描烟包各断面水分模糊识别其内部是否存在霉变、烧心等问题^[42]。总地来讲,微波法具有检测速度快、无损、可实时在线检测等特点^[43],但对样品堆积状态要求严格。

1.7 红外法

红外法水分检测原理是水分子中的 H—O 键能吸收特定波长的红外线,因此,能发出红外光的红外水分仪可被用于测定烟草中的水分。在测量过程中,红外水分仪探头内部的光学元件接收从烟草表面反射回来的红外光,并将其转变为电信号,再经过变换、处理获得被测物的含水率^[44]。红外法可应用于烟用纸张材料的水分检测,陶冶^[45]证明了该原理测定烟用纸张含水率的可行性,建立了红外水分仪对各种烟用纸张材料的测量模型,并对软硬盒商标纸、水松纸、铝箔衬纸、瓦楞纸等材料的含水率进行了快速测定。杨守臣等^[46]针对红外水分仪的设备安装误差、波长及光源能量的变化带来的测量误差进行了剖析,提出通过静态标定、动态标定、建立测量曲线、定期清洁保养等措施可有效提高红外水分仪的测量精度。何亮等^[47]采用红外水分仪测定烟丝样品中的含水率,并与气相色谱法进行比较,发现

大部分测定结果的相对误差在 10% 以内。红外法水分检测结果易受环境光线、样品颜色和形状的影响,尤其当样品厚度较大时误差也较大^[45,48],仅适用于测定样品表面的含水量,对加热卷烟等烟芯材料的内部含水率无法给出精确结果。

含水率是烟草吸湿特性评价中最重要的一个指标,将以上关于含水率测定的 7 种方法进行对比,结果见表 1。由表 1 可知,可将这 7 种方法归为有损检测(烘箱法、气相色谱法、卡尔费休法、差量法)和无损检测(核磁法、微波法、红外法)两大类,前者具有较高的准确性,但耗时长;后者具有快速无损的优点,但易受样品形态、堆积状态等的影响。

2 烟芯材料水分赋存状态的解析方法

烟草是一种具有多通道结构、微孔容积较高的多孔胶质材料,对环境中的水分子具有强大的吸附能力。烟草对水分子的吸附过程为烟草表面通过理化作用吸附环境中的水分子,再通过毛细管凝结吸附及交替渗透作用使水分子进入烟草内部。此外,烟草内部富含蛋白质和亲水胶体物质,这些成分具有羟基等极性基团,能够与水分子相结合,进一步增强烟草对水分子的吸附能力。烟芯材料的吸湿特性不仅与平衡含水率有关,还与水分存在的状态有关,解析烟芯材料的水分赋存状态对于加深烟芯材料吸湿机制的了解,创新科学合理的吸湿特性评价技术具有重要作用。

2.1 水分活度表征法

水分活度植根于热平衡动力学概念,是指水分在试样中的结合程度(或游离程度),可在一定程度上体现物料与水分子的结合能力,已被广泛应用于与水分相关的研究工作中。与平衡含水率不同,水

表 1 不同含水率测定方法的优劣势对比
Table 1 Comparison of advantages and disadvantages of different methods

方法	优势	劣势
烘箱法	国家标准方法,简单,多样品同步测试	非水成分释放,耗时长
气相色谱法	行业标准方法,定量准确,抗干扰	样品前处理耗时长、相对复杂
卡尔费休法	国家标准方法	样品前处理耗时长、相对复杂,干扰多
差量法	简单,多样品同步测试	需与其他测量方法相结合
低场核磁法	快速,无损,可区分不同状态的水分	样品中部分含氢成分会干扰信号
微波法	快速,无损,实时在线检测	对样品堆积状态要求严格
红外法	快速,无损,实时在线检测	对样品形状、颜色和环境光线较敏感

分活度可用于描述不同性质水分的束缚程度。通常,水分活度可定义为一定温度下样品中的水蒸气分压与纯水饱和蒸气压的比值^[49],对于烟草制品体系,可反映其中水分的存在状态及可利用程度,对烟草制品的贮藏意义重大。刘力桥等^[50]根据卷烟含水量与水分活度的关系推导出烟草的吸湿能力公式呈二次多项式关系,并通过数学模型拟合分析了影响烟草贮藏期的部分因素,发现影响烟草吸湿特性的关键因素之一为水分活度,在恒温恒湿环境下,烟草样品的吸湿能力仅受水分活度的影响。由于水分活度仪在测定水分活度时依赖蒸气压,在加热卷烟的水分活度测定中需考虑醇类发烟剂等挥发性物质的干扰,司晓喜等^[51]研究了发烟剂对镜面露点法、电解式传感器检测法、电容传感器检测法水分活度检测结果的影响,发现加热卷烟中的丙二醇会对镜面露点法和电容传感器法测定水分活度的结果产生影响,而加热卷烟中的丙三醇则对水分活度检测结果基本无影响,并确定电解式传感器检测法可作为加热卷烟水分活度的测试方法。

2.2 低场核磁共振法

LF-NMR(恒定磁场强度低于 0.5 T)^[52-53]被广泛应用于材料中水分赋存状态的研究^[54]。不同的水分结合状态和分布情况会导致 T_1 和 T_2 弛豫时间的变化,该技术能通过不同 T_2 弛豫时间从微观角度区分易流动的水和通过物理化学作用紧密结合的水, T_2 弛豫时间越长,水的流动性越强。另外,该技术可快速测得样品的含水量,无侵入性和破坏性,对样品形态无特殊要求,可持续监测体系中水分在卷烟加工与贮藏过程中的变化^[55],对了解卷烟吸湿特性及水分赋存状态具有重要作用。

宋朝鹏等^[56]采用 LF-NMR 研究了水分在烟叶中的赋存形态,发现由于弛豫时间(T_{23} 、 T_{22} 、 T_{21} 分别为自由水、半结合水和结合水)对应氢质子的自由度,横向弛豫时间越长,则氢质子所受束缚力越小,水流动性越强。韩聘等^[57]利用 LF-NMR 测定不同卷烟样品的弛豫面积和弛豫时间,研究卷烟吸湿过程中水分的变化规律,得出卷烟水分变化存在 3 个 T_2 区间,其中 T_{21} 反映的化学结合水是烟草水分的主要存在形式。

水分活度表征法和低场核磁共振法均为无损测试方法。水分活度在一定程度上反映了烟草制品体系中水分的存在状态及可利用程度,而低场核磁共振法能进一步监测区分自由水和结合水,但会受到样品中其他含氢成分(如甘油组分)的干扰,可考虑引入氘代试剂以减少含氢成分的影响。

3 烟芯材料吸湿热力学研究方法

吸湿热力学能反映烟芯材料的吸湿能力,是吸湿特性评价技术的重要部分,可通过吸湿等温曲线、吸附模型及吸附热进行研究。吸湿等温曲线可表征平衡含水率与水分活度的关系,吸附模型可预测某一水分活度下烟芯材料的平衡含水率,等量吸附热则能进一步衡量烟芯材料吸湿性的强弱程度。

3.1 等温吸湿曲线

在某一温度和压力下,样品平衡含水率会随着水分活度的变化而变化,等温吸湿曲线则反映了二者的热力学关系,在样品的平衡含水率预测、温湿度参数优化等方面具有重要的指导作用。在恒温条件下,以样品平衡含水率对环境湿度作图所得的曲线为吸湿等温线^[58],其是反映样品吸湿特性的重要指标之一^[59],反映了烟芯材料的吸湿能力,可通过水蒸气吸附分析仪和其他能获得平衡含水率的测试技术获取。

动态水蒸气吸附测试技术(DVS)是测试样品吸湿解湿行为的一种重要方法^[16,57,60],其基本原理是通过干燥的载气与水蒸气结合精确获取湿度环境,研究被测物的平衡含水率随湿度的变化规律^[61]。该技术包括精密天平和控温控湿系统,能实时监测样品中水分细微的质量变化,简便易行,可靠稳定,常被用于绘制烟草的吸湿等温线。杨晨等^[12]利用 DVS 探讨了不同方法制备的加热卷烟烟草薄片的吸水 and 保水性能,发现烟草薄片的蒸汽吸附-脱附等温曲线均符合第Ⅲ类吸附曲线。常翔等^[48]利用水蒸汽吸附分析仪获取等温吸附曲线,建立相应 DLP 模型,对比烘箱法的含水率检测结果,对方程进行验证及修正,构建烟丝含水率与水分活度的预测模型方程,发现含水率预测值与实测值的最大差值为 0.46%,实现了对烟丝含水率的快速测定。

虽然 DVS 能实时监测样品中水分细微的质量变化并绘制等温吸湿曲线,但仪器价格昂贵、单次进样量小。研究人员仍普遍采用烘箱法、气相色谱法、差量法^[2,62-63]等测定不同湿度下的平衡含水率,并以平衡含水率为纵坐标、湿度为横坐标绘制等温吸湿曲线。

3.2 吸附模型

张峻松等^[8]采用静态法测定烟草样品不同相对湿度环境下的平衡含水率和水分活度得到等温吸湿曲线,选用食品行业中常见的 BET、Kuhn、GAB 和 Smith 4 种吸附模型对该曲线进行拟合研究,得出拟合烟草等温吸湿曲线的最优模型是 GAB 模型,该模型在 20%~80% 的相对湿度范围内可较准确地预测烟草的平衡含水率。马骥等^[64]在 0.2~0.8 的水分活度区间内,对比了 Smith 和 DLP 模型对不同样品的等温吸湿曲线拟合效果,发现 DLP 模型的拟合效果更优。迟广俊等^[65]选择了 14 种常用于食品等温吸湿研究领域的数学模型,含 6 种经验/半经验模型和 8 种理论模型,对 12 个不同类型烟草样品的实验数据进行拟合,并通过 18 个不同类型的烟草样品验证优选模型,发现 GAB 和 DLP 模型更具普遍适用性。

3.3 吸附热

吸附热是判断烟草材料吸水能力强弱的重要指标之一。吸附过程产生的热为吸附热,其大小可以衡量吸附的强弱程度,吸附热值越大则表明吸附越强。吸附热除了用量热计直接测量外,还可利用不同模型对样品的等温吸湿曲线进行拟合,根据 Clausius-Clapeyron 方程计算净等量吸附热,并描绘净等量吸附热与含水率的关系曲线。朱龙杰等^[66]研究了甘油在加热卷烟中的热稳定性,发现甘油在高温条件下化学性质不稳定,能够促进烟草薄片某些化合物的释放。净等量吸附热与样品含水量关系密切,其随着样品含水率的增加呈降低趋势。相同干基含水率下,甘油含量越高,对应的净等量吸附热越高,水分与烟草的结合力越强,这主要是由于甘油分子上含有的大量羟基与水分子形成了较强的氢键^[67]。因此,在烟草样品中添加甘油会导致样品含水量发生变化,从而影响烟草样品的净等量吸附热;

还可能导致烟草中的水分与纯水的性质产生差异,因此在烟草的实际加工中应当科学地评价烟草吸湿特性,充分考虑甘油含量对吸附热的影响,选择适当的工艺条件,以提高烟草产品品质。

在吸附热力学的研究中,等温吸湿曲线、吸附模型、吸附热的作用各不相同,但存在递进关系,吸附模型用于等温吸湿曲线的拟合,而吸附热除直接测量外,则需通过吸附模型拟合等温吸湿曲线后,根据 Clausius-Clapeyron 方程计算。等温吸湿曲线可反映烟芯材料的吸湿能力,吸附模型可预测烟芯材料的平衡含水率,吸附热则能衡量吸附的强弱程度。

4 烟芯材料吸湿动力学研究方法

热力学指标能在一定程度上反映烟芯材料持水能力,而吸湿动力学参数能够反映烟芯材料吸湿速度的快慢,也是烟草吸湿特性评价中值得关注的一个方面。烟芯材料吸湿过程复杂,吸湿速度除受到环境的温度、湿度影响外,还受到烟草内部结构和添加剂的影响^[68]。在烟芯材料的吸湿过程中,通常采用吸湿时间曲线及其吸湿动力学模型进行吸湿动力学的研究。

4.1 吸湿时间曲线

吸湿时间曲线描述了在恒定温度和压力下,样品含水率随吸湿时间变化的曲线。将不同烟芯材料的吸湿时间曲线进行直观比较,可以反映各材料的吸湿快慢。与等温吸湿曲线类似,吸湿时间曲线可通过动态水蒸气吸附分析仪和其他能获得平衡含水率的测试技术获取。黄锋等^[69]对比研究了烟叶在不同温度、湿度下的吸湿含水率变化曲线,曲线显示相同湿度下,温度越高,吸湿越快;而相同温度下,湿度越高,则吸湿越快。

4.2 吸湿动力学模型

在吸湿动力学模型的研究中,为了确定吸湿曲线参数模型的适应性,一般采用相关系数(R^2)、残差平方(RSS)、标准估计误差(SEE)、平均相对偏差(MRD)判定模型与实验数据的拟合度^[70]。其中 R^2 值越接近 1, RSS 越接近 0,表示拟合效果越好,也说明吸湿曲线的适应性越好^[71]。在茶叶、中药材、谷物等植物类产品中,吸湿动力学模型主要有双指数

模型、二项式方程、Higuchi 模型、Weibull 模型、零级过程和一级过程。Weibull 分布函数是 1937 年瑞典数学家 Weibull 提出的,常用于食品吸湿解湿动力学研究,已用于膨化谷物在水和牛奶中的吸水过程模拟^[70]。易斌等^[72]利用 Weibull 模型对动态水蒸气吸附仪所测得的数据进行拟合,分析了梗片和梗条吸水率、失水率的差异,得出在相同温度、湿度下,梗片吸湿和解湿速率均大于梗条,说明梗条具有更好的保润性能。杨晨等^[12]利用动态水蒸气吸附分析技术对烟草吸湿动力学进行研究,采用 McKay 模型和 Lagergren 模型对基片解湿动力学过程进行拟合,发现 Lagergren 模型拟合时的计算值与实验值差异较小,烟草基片对水分的吸附为物理吸附过程,符合拟一级吸附模型。黄锋等^[69]选取了 Page、Newton、Midilli、Logarithmic、Wang and Singh、Henderson and Pabis 6 种薄层模型,分别对吸湿实验数据进行拟合,结果显示 Midilli 模型的拟合效果最优,能很好地描述与预测吸解湿过程中的水分变化规律,具有较高的参考与应用价值。

通过吸湿时间曲线可衡量样品在不同温度、湿度下水分变化的快慢,采用吸湿动力学模型对吸湿时间曲线进行拟合得到优选模型,有助于加深对烟芯材料吸湿机制的认识。

5 吸湿特性动态二维表征技术

吸湿特性评价技术是传统卷烟物理保润和加热卷烟水分稳定控制相关研究的重要部分,主要以平衡含水率、水分赋存形态、等温吸湿曲线、吸附热等热力学参数为评价指标,可反映烟芯材料吸湿程度,但在卷烟打开后的一段时间内,烟支水分变化的快慢(动力学指标)更为消费者所关注。传统卷烟领域关注保润问题^[73-74],而加热卷烟领域关注防潮问题^[75]。如何评价传统卷烟保润效果或加热卷烟防潮效果,即吸湿特性评价,目前行业尚无公认的统一方法。传统卷烟的吸湿特性评价是通过测量水分活度及平衡含水率绘制等温吸湿曲线,选择不同的等温吸湿模型确定其拟合情况,进行水分吸附方式、保润性能等研究^[65]。但对于新型加热卷烟等含有发烟剂的烟草制品,仅从吸湿程度或吸湿快慢角度来

评价吸湿特性,存在片面性。

宁汝曦等^[76]使用动态二维表征技术对中药提取物的吸湿特性进行表征,将吸湿热力学和吸湿动力学进行有机地结合,描述中药提取物的动态吸湿过程,利用数学模型对吸湿率-时间曲线进行拟合,得到能代表该曲线的特征参数,再从吸湿快慢和吸湿度两方面同时描述中药提取物的动态吸湿过程,构建二维分类体系。以半吸湿时间($t_{1/2}$)为横坐标、以平衡含水率(F_{∞})为纵坐标构建二维坐标系(如图 1 所示)。按吸湿行为可将中药提取物划分为 4 类:1)吸湿速度快,平衡含水率大;2)吸湿速度慢,平衡含水率大;3)吸湿速度慢,平衡含水率小;4)吸湿速度快,平衡含水率小。未来在对烟芯材料吸湿特性进行研究时可借鉴此方法,对其吸湿行为进行划分,从而进行综合评价。推测对于加热卷烟,第 3)类是防潮的理想区域,第 4)类次之。然而,要实现上述研究,需积累大量数据以确定坐标系的中心,但随着人工智能、烟草数据库的快速发展,这个问题有望在不久的将来得到解决。

6 总结与展望

本文梳理了测定烟芯材料平衡含水率、解析水分赋存状态的方法,概述了烟芯材料的吸湿热力学和动力学的研究方法。发现当前研究多仅从热力学或动力学角度来评价烟芯材料吸湿特性,可能存在评价维度的片面性、适用范围的局限性等问题。而结合吸湿热力学和吸湿动力学的动态二维表征技术,为研究人员提供了新的思路,有望成为更全面、

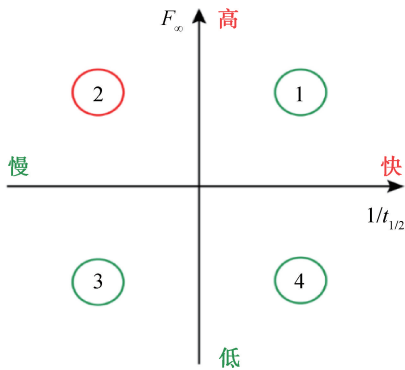


图 1 吸湿特性二维坐标系
Fig. 1 Two-dimensional characterization of the hygroscopicity

适用性更广的烟芯材料吸湿特性评价技术。

目前烟芯材料吸湿特性评价技术依然存在几点问题:1)在吸湿特性的研究中,吸湿热力学和动力学相互关联却又难以统一起来,缺乏对吸湿特性整体量化的表征;2)传统卷烟的吸湿机制已较为明确,而新型加热卷烟由于较高含量的发烟剂及烟芯材料加工利用方式的差异性,其吸湿机制尚不明确。今后该技术的研究重点,一方面是通过模型拟合,从动力学或热力学角度分析吸湿规律及机制;另一方面是寻找合适的方法将动力学与热力学结合起来,并找出合适的吸湿特征值,以更为准确、全面地描述烟芯材料吸湿特性。

参考文献:

- [1] 杨继,杨帅,段沅杏,等.加热不燃烧卷烟烟草材料的热分析研究[J].中国烟草学报,2015,21(6):7-13.
- [2] 何保江,刘强,赵明月,等.烟草保润性能测试方法[J].烟草科技,2009,42(2):25-28,45.
- [3] SAMEJIMA T, SOH Y, YANO T J A, et al. Moisture sorption isotherms of various tobaccos [J]. Tobacco Abstract, 1978, 5: 337-338.
- [4] HAWKS S N, COLLINS W K. Principles of flue-cured tobacco production [M]. 1st ed. Raleigh N C, 1993: 105-131.
- [5] 杨斌.卷烟原料物理保润性能评价及封阻性保润剂的应用研究[D].上海:复旦大学,2013.
- [6] LOCKLAIR E E, VEASEY L G, SAMFIELD M. Tobacco moisture, equilibrium desorption of water vapor on tobacco [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1957, 5 (4): 294-298.
- [7] 刘博,李洪涛,徐凤仓,等.烟草在制品解吸湿特性研究[J].湖北农业科学,2018,57(23):105-108,117.
- [8] 王迅键,钟芳,陈茂深,等.烟草薄片平衡含水率影响因素探究[J].食品与机械,2017,33(3):189-194,215.
- [9] 张峻松,李强,崔凯,等.不同烟草原料物理保润性能影响因素研究[J].轻工学报,2016,31(2):47-53.
- [10] 康文功,马林,胡军,等.烷烃对烟叶保润性能的影响[J].烟草科技,2014,47(5):55-59,71.
- [11] 杨蕾,刘煜宇,何雪峰,等.新型天然烟用保润剂 RSN-E 保润性能研究[J].食品工业,2015,36(1):199-203.
- [12] 杨晨,向本富,董高峰,等.加热卷烟不同类型专用基片水吸附特性研究[J].中国造纸,2021,40(8):56-63.
- [13] 李朝建,吴承澄,罗亮,等.加热卷烟烟芯材料及烟支的吸湿特性研究[J].中国造纸,2022,41(10):118-123.
- [14] HAČ P, PADARIYA C, CIEŠLIK B M, et al. Evaluation of mercury content in combustible tobacco products by employing cold vapor atomic absorption spectroscopy and considering the moisture content: A comprehensive study [J]. Monatshefte Für Chemie-Chemical Monthly, 2022, 153(9): 829-836.
- [15] 谢忱.标准烘箱法对烟草水分测试的影响分析[J].企业科技与发展,2017(3):90-92.
- [16] 杜宇,张天栋,林文强,等.丙二醇及其聚合物对烟丝保润效果的影响[J].食品与生物技术学报,2017,36(7):762-766.
- [17] 张旭倩,田兆福,王宏生,等.新型卷烟双向阻湿剂的性能研究及其应用效果评估[J].食品与机械,2015,31(4):19-22,87.
- [18] 雷声,刘秀明,李源栋,等.不同植物多糖对烟丝吸湿性和保润性的影响及其作用机制[J].食品与机械,2019,35(8):49-54.
- [19] 王建民,韩明,张相辉,等.烤烟化学指标和平衡含水率间的关系[J].烟草科技,2011,44(2):43-46.
- [20] 王维维,张丽,阮艺斌,等.气相色谱法同时测定烟草中水分及1,2-丙二醇与丙三醇的含量[J].贵州农业科学,2018,46(3):39-43.
- [21] 曾世通,刘洋,刘珊,等.烟叶保润性能影响因素研究[J].烟草科技,2011,44(8):62-67.
- [22] 王雨凝,朱书秀,许高燕,等.GC-TCD法测定卷烟滤棒中的水分[J].烟草科技,2018,51(2):41-47.
- [23] 庄海涛,袁广翔,刘玉坤,等.加热卷烟烟芯材含水率的快速测定[J].中华纸业,2023,44(4):28-33.
- [24] 伍锦鸣,彭斌,刘克建,等.气相色谱法测定烟草含水率[J].烟草科技,2012,45(12):49-51.
- [25] 张虎,段沅杏,赵杨,等.含水率对加热卷烟气溶胶主要成分释放量的影响[J].食品与机械,2022,38(7):43-46,56.
- [26] 孔伟,孟庆宇,蒋甜燕,等.卡尔·费休法测定食用油中的水分[J].现代食品,2018(16):102-104,107.
- [27] 李丽清.卡尔费休法测定标准水及无水乙醇水分含量的改进研究[J].中国资源综合利用,2021,39(3):13-15.
- [28] 段海波,马晓年,李超,等.卡尔费休法在大米水分测定中的应用[J].安徽农业科学,2014,42(10):3056-3057.
- [29] 周博,屈利娟.两种不同水分测试方法在烟气分析中的应用[J].烟草科技,2000,33(11):22-23.
- [30] 李雪梅,林志奎,李斌,等.卷烟主流烟气气相水分的捕集及其卡尔·费休法测定[J].烟草科技,2009,42(2):38-41.
- [31] 陈珊珊,李然,俞捷,等.永磁低场核磁共振分析仪原理和应用[J].生命科学仪器,2009,7(8):49-53.
- [32] LU R S, LIU S Y, CAI Q S, et al. A low-cost low-field nuclear magnetic resonance cryoporometry system for nan-

- opore size measurement[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2022, 71: 1-6.
- [33] 祝树森, 张绪坤, 黄俭花, 等. 基于核磁共振的物料内部水分检测及应用进展[J]. 食品科技, 2012, 37(6): 294-298.
- [34] 魏硕, 王德勋, 苏家恩, 等. 低场核磁共振法测定烘烤过程中烤烟主脉的水分[J]. 烟草科技, 2016, 49(10): 31-35.
- [35] VOLKOV M, TURANOVA O, TURANOV A. Determination of moisture content of insulating oil by NMR method with selective pulses[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2018, 25(5): 1989-1991.
- [36] 郑松锦, 张渝婕, 钟良, 等. 基于低场核磁共振技术的烟草含水率检测方法[J]. 烟草科技, 2020, 53(8): 65-71.
- [37] 梁国海, 刘百战, 朱仲良, 等. 应用低场核磁共振技术分析烟丝样品含水率的方法[J]. 中国烟草学报, 2014, 20(5): 6-11.
- [38] 伟利国, 张小超, 车宇. 粮食烘干过程中水分在线检测系统研究[J]. 电子产品世界, 2014, 21(S1): 25-26, 33.
- [39] 朱小会, 陈艳, 姚毅. 微波检测在烟草水分检测中的应用[J]. 中国西部科技(学术), 2007, 6(9): 39, 41.
- [40] 余姗姗, 黄文俊, 张燕, 等. 微波水份与密度分布测量仪与烘箱测定卷烟成品含水率的差异性分析[J]. 轻工科技, 2022, 38(5): 81-83.
- [41] 段聆泽, 李泉凤, 胡玉民. 利用微波测量烟丝湿度的实验研究[J]. 微波学报, 1996, 12(1): 62-67, 29.
- [42] 任应习. 微波技术在烟草干燥和水分测定中的应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2012.
- [43] 朱妞. 微波技术在食品工业中的应用及研究进展[J]. 中国调味品, 2011, 36(10): 18-21, 25.
- [44] 王建腾, 李松, 董小卫. 用于烟草水分检测的两种红外水分仪[J]. 计测技术, 2006, 26(S1): 17-19.
- [45] 陶冶. 红外技术在烟用纸张材料含水率快速测定上的应用[C]//中国烟草学会 2012 年学术年会论文集. 南京: [出版社不详], 2012: 476-486.
- [46] 杨守臣, 吕健, 李成富, 等. 红外水分仪在卷烟制丝生产中测量误差分析及改进方法[J]. 计量技术, 2014(3): 29-31.
- [47] 何亮, 程光, 张楠, 等. 红外水分仪在电加热卷烟制品中的应用[J]. 设备管理与维修, 2022(24): 107-109.
- [48] 常翔, 张珍祺, 王巍巍, 等. 应用等温吸附曲线方程快速测定烟丝的含水率[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2021, 47(3): 356-360.
- [49] LABUZA T P. Sorption phenomena in foods: Theoretical and practical aspects[M]. Theory, Determination and Control of Physical Properties of Food Materials. Dordrecht: Springer Netherlands, 1975: 197-219.
- [50] 刘力桥, 奚德昌. 烟草包装保存期预测的数学模型[J]. 包装工程, 2004, 25(2): 45-48.
- [51] 司晓喜, 向本富, 朱瑞芝, 等. 加热卷烟水分活度的测定及随存放时间的变化[J]. 烟草科技, 2021, 54(2): 44-51.
- [52] YAO Y B, LIU D M, CHE Y, et al. Petrophysical characterization of coals by low-field nuclear magnetic resonance (NMR)[J]. Fuel, 2010, 89(7): 1371-1380.
- [53] LIN C, CUI H P, WANG X J, et al. Regulating water binding capacity and improving porous carbohydrate matrix's humectant and moisture proof functions by mixture of sucrose ester and *Polygonatum sibiricum* polysaccharide[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 147: 667-674.
- [54] MANALO F P, KANTZAS A, LANGFORD C H. Soil wettability as determined from using low-field nuclear magnetic resonance[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(12): 2701-2706.
- [55] 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.
- [56] 宋朝鹏, 魏硕, 贺帆, 等. 利用低场核磁共振分析烘烤过程烟叶水分迁移干燥特性[J]. 中国烟草学报, 2017, 23(4): 50-55.
- [57] 韩聃, 田兆福, 王宏生, 等. 基于低场核磁技术和环境扫描电镜的卷烟吸湿机制研究[J]. 食品与机械, 2015, 31(4): 14-18.
- [58] 袁晶, 方长华, 张淑琴, 等. 竹材细胞壁水分研究进展[J]. 竹子学报, 2020, 39(1): 24-32.
- [59] 古丽米热·如苏力, 李莎, 王昆银, 等. 谷朊粉对冻干枣粉抑制吸湿作用研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(11): 3602-3610.
- [60] 赵立杰, 王优杰, 冯怡, 等. 中药原料吸湿行为研究[J]. 中国新药杂志, 2018, 27(3): 361-368.
- [61] 张安丰, 刘春波, 申钦鹏, 等. 卷烟原料的保润性能研究[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(5): 666-672.
- [62] 何文婕, 付新明, 史蕾. 卷烟不同配方组分吸湿性能研究[J]. 科技创新与应用, 2016(31): 46-47.
- [63] 殷春燕, 徐志强, 汪华, 等. 贮藏过程中不同保润剂对烟丝保润效果及水分散失动力学的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2014, 42(1): 96-101.
- [64] 马骥, 马宇平, 陈芝飞, 等. 配方烟草样品等温吸湿曲线预测模型的构建与验证[J]. 烟草科技, 2015, 48(7): 64-69.
- [65] 迟广俊, 郭鹏, 洪广峰, 等. 烟草样品等温吸湿模型的比较与分析[J]. 中国烟草学报, 2017, 23(2): 50-59.
- [66] 朱龙杰, 曹毅, 秦艳华, 等. 甘油施加比例对加热卷烟薄片热性能及热解产物的影响[J]. 中国烟草学报, 2022, 28(5): 8-16.
- [67] 韩聃. 卷烟吸湿规律及机制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014.
- [68] 马林, 周冰. 烟草自身保润性能[J]. 广东化工, 2009, 36(10): 93-94.
- [69] 黄锋, 陈清, 王乐, 等. 片烟增湿与干燥的薄层动力学模型[J]. 中国烟草学报, 2014, 20(6): 34-40.

[70] 赵学伟,魏益民,王章存,等. 小米挤压膨化产品的吸湿动力学研究[J]. 粮油食品科技,2017,25(2):11-16.

[71] 刘晓燕,何雁,韩修林,等. 中药浸膏粉吸湿动力学曲线模型适应性评价[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(6):1-6.

[72] 易斌,熊开胜,常卫东,等. 不同加工方式烟梗的物理保润性能对比分析及应用[J]. 烟草科技,2020,53(1):89-95.

[73] 陈建军,李奇,安毅,等. 双向保润剂的性能及其在卷烟中应用[J]. 中国烟草学报,2008,14(S1):21-24.

[74] 贾云祯,王宜鹏,秦亚琼,等. 烟草保润剂研究现状与发展趋势[J]. 轻工科技,2018,34(1):26-29,33.

[75] 史健阳,郭林青,梁坤,等. 环境相对湿度对干法再造烟叶加热卷烟关键指标的影响[J]. 烟草科技,2022,55(2):84-90.

[76] 宁汝曦,熊志伟,赵樱霞,等. 中药提取物吸湿性的动态二维表征技术及影响因素分析[J]. 药学学报,2022,57(6):1887-1894.

Research progress in evaluation techniques of moisture absorption characteristics of tobacco core materials

ZHENG Saijing¹, LIU Guangchao¹, CHEN Jiabin², GAO Yihan¹, ZHANG Yihui¹, DENG Ruijie³

1. Shanghai New Tobacco Products Research Institute Co.,Ltd.,Shanghai 201315,China;
2. Shenzhen New Tobacco Product Co.,Ltd.,Shenzhen 457001,China;
3. College of Biomass Science and Engineering,Sichuan University,Chengdu 610065,China

Abstract: In response to the problem of moisture absorption or desorption of tobacco core materials during processing and storage, which were easily affected by environmental humidity, this paper summarized the relevant evaluation techniques for the moisture absorption characteristics of tobacco core materials. It was pointed out that the equilibrium moisture content could reflect the water holding capacity of tobacco core materials, and the testing techniques include non-destructive testing (oven method, gas chromatography, Karl Fischer method, difference method) and non-destructive testing (nuclear magnetic method, microwave method, infrared method). The former had high accuracy but took a long time. The latter had the advantage of fast and non-destructive testing, but was easily affected by sample morphology, stacking state, and other factors. Furthermore, the water status could be analyzed by water activity and low field nuclear magnetic resonance. Water activity reflected the availability of water, while low field nuclear magnetic resonance method could monitor and distinguish free water and bound water, but it was subject to interference from other hydrogen-containing components. Adsorption thermodynamics could be explored through isothermal hygroscopicity curves, adsorption models, and adsorption heat, while hygroscopicity kinetics could be explored through hygroscopicity time curves and related models. However, evaluating hygroscopicity characteristics solely from a thermodynamic or kinetic perspective might have limitations in evaluation dimensions and applicability. The future evaluation technology could combine the two to establish a more reasonable and applicable evaluation technique for the moisture absorption characteristics of tobacco core materials, providing reference for the research on the moisture absorption characteristics of tobacco products during processing and storage.

Key words:moisture absorption property;tobacco core material;thermodynamics;dynamics;evaluation technique

[责任编辑:吴晓亭]