

# 同位素示踪法研究烟丝水分在加工过程中的转移

王 磊<sup>1</sup>, 胡延奇<sup>2</sup>, 李肖玲<sup>1</sup>, 谢益民<sup>1</sup>, 高洪贵<sup>1</sup>

(1. 山东轻工业学院 制浆造纸科学与技术省部共建教育部重点实验室, 山东 济南 250353;

2. 山东中烟工业公司 技术中心, 山东 济南 250100)

**摘 要:** 利用同位素重水 (deuterium oxide,  $D_2O$ ) 跟踪烟草中的水分子, 从而研究水分在加工过程中的转移变化。首先将烟丝真空干燥以脱去烟丝中的全部水分 (游离水和结合水), 加入等量  $D_2O$  使其真空复吸, 达到平衡。然后在不同的取样点对烟丝加工过程中的水分  $D_2O$  用真空管道技术进行完全提取。经乙酸酐衍生化处理, 再用气相色谱质谱联用仪 (GC-MS) 分析, 通过分析氘代乙酸与乙酸的摩尔比, 得到  $D_2O$  与  $H_2O$  的摩尔比。从而确定在整个工艺过程中烟丝中的水分损失量和损失点。实验结果表明: 烟丝中的水分流失几乎全部集中在炒制过程, 从而为优化烟丝的加工工艺提供了理论依据。

**关键词:** 烟丝; 水分; 同位素示踪; 气相色谱-质谱; 真空管道技术; 重水

**中图分类号:** S124.2; T545.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2008)08-0812-04

## Study on the Water Transfer in the Processing of Cut Tobacco by Isotope Tracer Method

WANG Lei<sup>1</sup>, HU Yan-qi<sup>2</sup>, LI Xiao-ling<sup>1</sup>, XIE Yi-min<sup>1</sup>, GAO Hong-gui<sup>1</sup>

(1. Key Lab of Paper Science and Technology of Ministry of Education, Shandong

Institute of Light Industry, Jinan 250353, China; 2. Technology

Center, Jinan Cigarette Factory, Jinan 250100, China)

**Abstract:** Isotope (deuterium oxide,  $D_2O$ ) tracer method was used to trace the water content in cut tobacco in order to reveal the variation of water transfer in the course of tobacco processing. The cut tobacco obtained from each stage of the processing was dried in a vacuum oven to remove all of the water. It was then loaded into the vacuum line assembly (VLA) in which the same mass of deuterium oxide ( $D_2O$ ) was injected. The diffused  $D_2O$  was absorbed by the dried tobacco till in equilibrium. The  $D_2O$  at different stages of the processing were then extracted with the VLA, respectively. The  $D_2O$  extract was derivatized with acetic anhydride, and analysed by GC-MS to obtain the mole ratio of  $CH_3COOD$  to  $CH_3COOH$ , through which the mole ratio of  $D_2O/H_2O$  was obtained. The amount of water lost at each stage of the processing was confirmed. It was found that the loss occurred mainly in the parching process. The result may be useful for the optimization of cut tobacco processing.

**Key words:** cut tobacco; water; isotopic tracer; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); vacuum line technology; deuterium oxide

稳定性同位素示踪技术是 20 世纪 50 年代随着质谱和核磁共振技术的进步而迅速发展起来的一项新型实验技术, 已在生命科学、农学、医学等领域得以广泛应用<sup>[1]</sup>。

烟草经烤制后进入卷烟厂, 内部的水分会发生变化<sup>[2]</sup>, 烟丝的加工过程为: 原烟丝 炒制 恒温 卷制成烟卷 恒温 24 h。原烟丝经过炒制, 烟丝中的水分会产生很大的变化, 大部分的水分可能在此处流失, 而其后的恒温过程中流失很少, 在卷制成烟卷的过程中水分也会发生变化<sup>[3]</sup>, 其中添加香精香料时还可能带入水分<sup>[4]</sup>。这些都会影响烟丝的含水率, 对主流烟气中的水分有很大的影响<sup>[5]</sup>。由于烟丝在加工过程中始终存在着水分的挥发和从空气 (或添加剂) 中吸附的过程, 要了解烟丝中原有水分在加工过程中变化的规律, 重水的示踪法是非常有效的手段。

收稿日期: 2007-11-22; 修回日期: 2008-01-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30471365, 20674046)

第一作者: 王 磊 (1982-), 男, 山东日照人, 硕士

通讯作者: 谢益民, Tel: 0531-89631621, E-mail: ppyxmie@sdili.edu.cn

采用  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  同位素示踪法研究主、侧流烟气形成前后相互作用的关系。但该研究只是将  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  与烟丝进行简单的混合与提取, 很难将烟丝中的原有水分与  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  进行完全置换并提取, 而且由于采用  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  跟踪, 空气和烟草的有机物中少量  $^{18}\text{O}$  会产生一定的干扰, 造成实验结果误差较大。本文利用氢的同位素氘来跟踪烟草中的水分子, 采用真空管道技术 (vacuum line technology) 对原烟丝中的水分进行完全置换并将处理过程中烟丝所含水分完全提取出来。找出烟草在加工和燃烧过程中水分子的转移规律, 以便控制烟草中的水分, 提高烟丝的口感, 减少焦油的吸入量, 降低对吸烟者的伤害<sup>[7-10]</sup>。从而为优化烟丝的加工工艺提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

GC/MS (6890N (Network GC system), 5973 (Mass selective detector)) 气相色谱质谱联用仪, Agilent 公司。济南将军集团提供的不同品种及不同阶段的原烟丝、重水 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) (美国 Sigma 公司, 纯度 99.9%)、无水氯化钙 (山东莱阳经济技术开发区精细化工厂)、干燥剂  $\text{P}_2\text{O}_5$  (天津市大茂化学试剂厂)、乙酸酐 (分析纯), 干冰 (济南市气体厂)。

### 1.2 实验方法

1.2.1 烟丝在真空干燥箱中的脱水 在 50 真空干燥箱中干燥烟丝样品, 期间不断更换干燥剂五氧化二磷 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 以提高脱水速率, 根据烟丝中水分的含量确定干燥时间为 12~24 h, 当含水率在 7% 左右时, 干燥 4 h, 含水率在 11% 左右时, 干燥 6 h。

1.2.2  $\text{D}_2\text{O}$  的复吸 采用如图 1 所示的真空管道装置 (自制), 首先将烟丝样品放入盛放烟丝的圆底烧瓶, 关闭 2<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 活塞, 打开 1<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 活塞, 用旋片式真空泵抽真空, 直到真空表指示为零, 关闭 1<sup>#</sup> 活塞。调节水浴温度为 45, 在高真空状态下, 用注射器将  $\text{D}_2\text{O}$  注入到烟丝中, 复吸 24 h。

1.2.3 烟丝 ( $\text{D}_2\text{O}$  复吸) 水分在真空管道装置中的提取 采用如图 1 所示的真空管道装置, 首先将已复吸  $\text{D}_2\text{O}$  的烟丝样品放入盛放烟丝的圆底烧瓶, 调节水浴温度为 50~60, 关闭 4<sup>#</sup> 活塞, 打开 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 活塞, 将 U 型管放入干冰中低温捕获烟丝中的水分。用旋片式真空泵抽真空, 直到真空表指示为零。在高真空状态下提取 8 h。

1.2.4 GC-MS 分析  $\text{D}_2\text{O}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  的摩尔比 H、O 同位素是水的理想示踪剂<sup>[11]</sup>, 重水中的氢、氧同位素组成分析方法有质谱法、气相色谱法、红外光谱法、密度计法和落滴法等。采用密度计法和落滴法测量时, 重氧水和重氢水的测量互相干扰, 采用 GC-MS 分析采样量小, 分析精度较高, 结果基本可靠<sup>[12-13]</sup>。因此本实验采用 GC-MS 测量, 由于水的相对分子质量太小, MS 定量分析的精度太低, 需要通过衍生化提高相对分子质量, 转换时采用乙酸酐衍生化的方法<sup>[14]</sup>。

### 1.3 GC-MS 分析条件

色谱柱为 HP-FFAP (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )。自动进样, 进样量为 1.0  $\mu\text{L}$ 。进样开始温度为 80, 保留 5 min, 采用程序升温, 升温速率为 5 /min, 最终升温至 120。进样口的温度为 120, 离子源的温度为 230, 四极杆的温度为 200。载气为氦气 (He), 恒流, 流速为 1.0 mL/min, 分流比为 100:1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{D}_2\text{O}$ 的复吸与提取条件优化

在水浴加热的条件下, 通过设定不同的温度加速  $\text{D}_2\text{O}$  在真空系统中的挥发速率。观察不同时间烧杯壁上出现的气雾情况, 对比 40、45、50、60 条件下, 烧杯壁上出现的气雾情况和气雾消失的时间

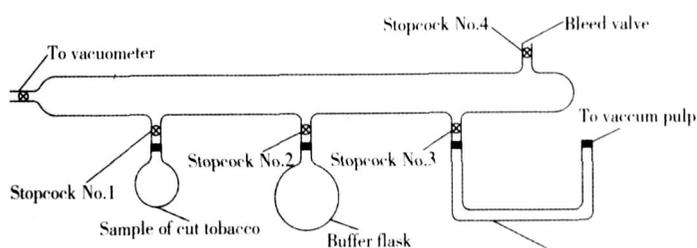


图 1 真空管道装置

Fig. 1 Schematic diagram of home-made vacuum line assembly

可知: 45 比较合适, 约 1 h 后烧杯壁上出现气雾, 停止加热后约 15 min 气雾消失, 大约循环 3 次后, 再在高真空状态下平衡水分 20 h 就能全部回吸。时间总共约为 24 h。

理论上讲, 只要烟丝样品所处环境的压力低于 0.097 8 MPa, 烟丝中的水分 (包括游离水和结合水) 都能被提取出来, 但在实验中, 由于烟丝的细胞壁较厚等因素的影响, 很难达到预期目的。于是在抽真空的同时, 对烟丝样品进行水浴加热, 将烟丝样品的温度控制在 50~60, 完全达到要求。

## 2.2 D<sub>2</sub>O 标记的原料烟丝经吸烟机燃烧后到剑桥滤片中水分的测定

首先将津巴布韦 LMF 烟丝样品在真空干燥箱中干燥脱水, 温度控制在 50, 再用真空管道装置将 D<sub>2</sub>O 完全复吸, 经乙酸酐衍生化法处理后, 用 GC-MS 联用仪测定 CH<sub>3</sub>COOD 与 CH<sub>3</sub>COOH 的摩尔比, 从而计算 D<sub>2</sub>O 与 H<sub>2</sub>O 的摩尔比, 见表 1, 图 2、3。

表 1 原烟丝真空干燥脱水与复吸的测定结果

Table 1 Determination results of vacuum drying dewatering and reabsorption

Number*	Original cut tobacco m/g	Mass loss of water in vacuum m/g	Loss rate of water /%	D <sub>2</sub> O added m/g	Actual D <sub>2</sub> O- absorption m/g	The rate of reabsorption /%
1	66.90	7.32	10.95	7.32	7.32	100
2	67.01	7.71	11.51	7.71	7.71	100

\* No. 1 and No. 2: cut tobacco of Zimbabwe (LMF) (津巴布韦 LMF 烟丝)

由于在处理剑桥滤片过程中, 会引入一些实验误差, 而且在吸烟机吸烟时水分的流动也不规律, 吸烟机中的残余水分会进入剑桥滤片中, 因此需要做空白实验 (图 2) 作为对照, 在讨论实验结果时必须考虑空白实验的影响。

由图 2 可以看出, 空白样中 CH<sub>3</sub>COOD 与 CH<sub>3</sub>COOH 的摩尔比非常低。从质谱图并结合摩尔响应值计算, 在重水与乙酸酐反应生成的乙酸 (CH<sub>3</sub>COOD) 和水与乙酸酐反应生成的乙酸 (CH<sub>3</sub>COOH) 之间的摩尔比是 2:1 000, 即 D<sub>2</sub>O 与 H<sub>2</sub>O 的摩尔比是 2:1 000。由于自然界中同位素氘的丰度只有 0.139‰~0.151‰<sup>[15]</sup>, 空白实验中的数据偏高, 主要原因可能是电离过程中产生的部分质子与 CH<sub>3</sub>COOH 相结合, 导致水分子质量的增加。由图 3 可以看出, D<sub>2</sub>O 标记的原料烟丝经吸烟机燃烧后到剑桥滤片这一步得到的 CH<sub>3</sub>COOD 与 CH<sub>3</sub>COOH 的摩尔比是 617:1 000, 即 D<sub>2</sub>O 与 H<sub>2</sub>O 摩尔比 617:1 000, 可见原料烟丝中的水分用氘得到了很好的标记, 而且在吸烟过程中大部分水分保留在剑桥滤片上。

## 2.3 D<sub>2</sub>O 标记的加料全配方烟丝炒制后水分的测定

津巴布韦 LMF 烟丝经真空干燥箱干燥后, D<sub>2</sub>O 完全复吸, 再加香精香料到炒制后的水分用真空管道装置提取 D<sub>2</sub>O, 经乙酸酐衍生化法处理后, 用 GC-MS 仪测定 CH<sub>3</sub>COOD 与 CH<sub>3</sub>COOH 的摩尔比, 并计算 D<sub>2</sub>O 与 H<sub>2</sub>O 的摩尔比, 见图 4、5。

通过图 4、5, 并结合摩尔响应值计算可知: 重水与乙酸酐反应生成的乙酸 (CH<sub>3</sub>COOD) 和水与乙酸酐反应生成的乙酸 (CH<sub>3</sub>COOH) 之间的摩尔比是 33:1 000, 即 D<sub>2</sub>O 与 H<sub>2</sub>O 的摩尔比为 33:1 000, 与空白样的剑桥滤片中 D<sub>2</sub>O 与 H<sub>2</sub>O 的摩尔比 2:1 000 相比, 仍然偏高。说明烟丝样品经炒制后仍然带有相当数量的 D<sub>2</sub>O, 但是与经 D<sub>2</sub>O 标记的原烟丝 (100% D<sub>2</sub>O) 相比, D<sub>2</sub>O 与 H<sub>2</sub>O 的摩尔比大幅度下降, 这说明原烟丝中的水分在炒制这一步绝大部分损失掉。这一步是烟丝中水分最易丢失 (控制水分) 的关键一步。

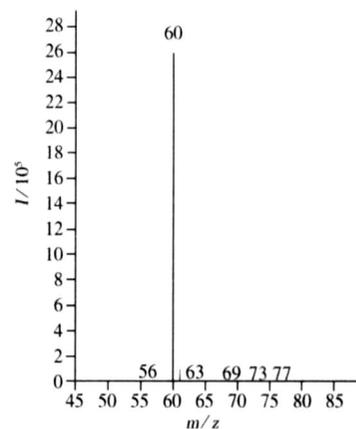


图 2 空白样的剑桥滤片的质谱图  
Fig. 2 Mass spectrum of Cambridge filter pad blank

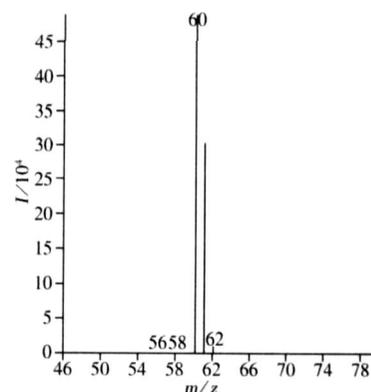


图 3 津巴布韦 LMF 的剑桥滤片质谱图  
Fig. 3 Mass spectrum of Cambridge filter pad of Zimbabwe LMF

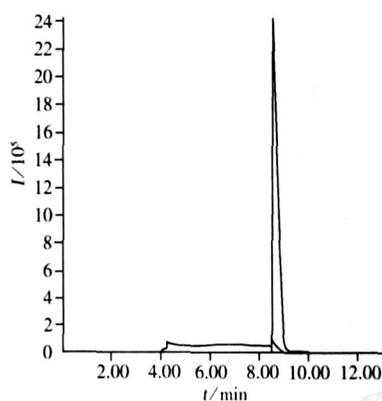


图 4 津巴布韦 LJMF 的剑桥滤片 GC - MS 离子流图

Fig. 4 Total ion chromatogram of Cambridge filter pad of Zimbabwe LJMF acquired by GC - MS

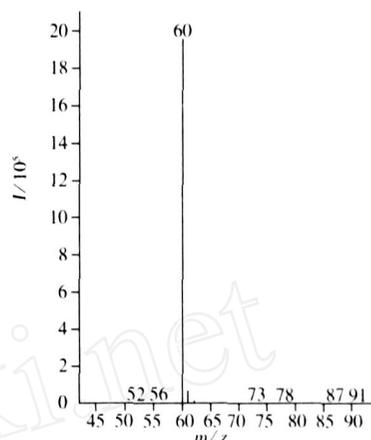


图 5 津巴布韦 LJMF 的剑桥滤片质谱图

Fig. 5 Mass spectrum of Cambridge filter pad of Zimbabwe LJMF

### 3 结 论

经过  $D_2O$  标记的原料烟丝经过吸烟机燃烧后留在剑桥滤片中水分的  $D_2O$  与  $H_2O$  的摩尔比为 617 1 000, 比空白样  $D_2O$  与  $H_2O$  摩尔比 2 1 000 要高得多, 因此可以确定烟丝样品在燃烧后生成的主流烟气中含有较多的重水, 吸烟过程中烟丝中原有的水分损失不大。测定  $D_2O$  标记的加料全配方烟丝经炒制后烟丝中  $D_2O$  与  $H_2O$  的摩尔比为 33 1 000, 比燃烧后吸附到剑桥滤片上的  $D_2O$  与  $H_2O$  摩尔比 617 1 000 要小, 比经标记的原料烟丝 (100%  $D_2O$ ) 要小得多, 说明在炒制过程中有大量的  $D_2O$  损失, 这与实际卷烟工艺的经验值相符。因此, 原料烟丝经加料全配方炒制后, 再经恒温处理, 随后经吸烟机到剑桥滤片的过程, 烟丝的水分流失几乎全部集中到炒制过程。

致谢: 本实验得到济南将军集团的贾玉国高工、张东海工程师的悉心指导, 在此表示衷心感谢!

#### 参考文献:

- [1] 陈光宏, 强继业, 李佛琳. 同位素示踪及辐射技术在烟草科学研究中的应用 [J]. 中国烟草科学, 1998, (4): 18
- [2] 赖伟玲, 刘江生, 蔡国华, 等. 卷烟加工关键工序烟草碱、中性香味成分变化研究 [J]. 分析测试学报, 2004, 23(5): 273
- [3] 席年生, 赵兵, 李明哲, 等. 烟丝含水率——影响卷制质量的一个重要因素 [J]. 烟草科技, 2001, (7): 8
- [4] SHEN Gang, LEE Hiankee. Headspace liquid-phase microextraction of chlorobenzenes in soil with gas chromatography-electron capture detection [J]. Anal Chem, 2003, 75(1): 98 - 103
- [5] STABBERT R, VONCKEN P, RUSTEMEIER K. Toxicological evaluation of an electrically heated cigarette. Part 2: Chemical composition of mainstream smoke [J]. Appl Toxicol, 2003, 23: 329 - 339.
- [6] AKORNFELD R, HNEWMAN R, BROWN Jr.  $H_2^{18}O$  - cigarette smoke gas phase interaction [J]. Chem Ind, 1979, 10(6): 664 - 666
- [7] 金闻博, 董金荣. 降低卷烟有害成分研究 [J]. 合肥工业大学学报, 1999, 22(1): 108
- [8] LANE K S. Method and system for assay and removal of harmful toxins during processing of tobacco products [P]. US Patent: 6058940, 2000 - 05 - 09.
- [9] STAVR D I S. Removal of noxious oxidants and carcinogenic volatile nitroso compounds from cigarette smoke using biological substances [P]. US Patent: 5909736, 1999 - 06 - 08
- [10] SUNGM. Method and product for reducing tar and nicotine in cigarettes [P]. US Patent: 6153119, 2000 - 11 - 28
- [11] 尚英男. 环境同位素示踪技术在地热地球化学研究中的应用 [J]. 世界核地质科学, 2006, 23(1): 22
- [12] 李立武, 杜晓宁. 重水中氢氧同位素的质谱分析 [J]. 同位素, 2005, 3(3): 134
- [13] DONG Jizhou, MOLDOYEANU S. Gas chromatography - mass spectrometry of carbonyl compounds in cigarette mainstream smoke after derivatization with 2,4-dinitrophenylhydrazine [J]. J Chromatogr. A, 2004, 1027: 25 - 35.
- [14] STEPHEN Y L, CARLTON W. Methods in Lignin Chemistry [M]. Springer - Verlag, 1992: 413 - 415.
- [15] 郑宇. 重水与细胞增殖 [J]. 闽江学院学报, 2002, 23(2): 81 - 82