

丙二醇及其聚合物对烟丝保润效果的影响

杜宇, 张天栋, 林文强, 陈微, 杨莹, 陈兴, 凌军*

(云南中烟工业有限责任公司 技术中心, 云南 昆明 650231)

摘要: 为寻找新型烟草保润剂,以丙二醇(PG)为对照,研究了不同聚合度的聚丙二醇(PPG)和PG+PPG组合对烟丝保湿及防潮性能的影响。结果表明,PG+PPG400组合保润剂在相对湿度(40±2)%和(80±2)%条件下的保湿及防潮效果均极显著优于PG($\alpha=0.01$);在感官质量方面,PG+PPG400优于丙二醇,主要表现在提升卷烟香气和舒适性;PPG400的裂解试验表明,其裂解产物含有多种烟草致香物质及特殊增香酮类、醇类化合物。

关键词: 聚丙二醇;烟丝;保润及防潮;感官质量

中图分类号:TS 4 文献标志码:A 文章编号:1673-1689(2017)07-0762-05

Effect of Propylene Glycol and Its Polymer in Cut Tobacco as Humectant

DU Yu, ZHANG Tiandong, LIN Wenqiang, CHEN Wei, YANG Ying, CHEN Xing, LING Jun*
(Technology Centre, China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650231, China)

Abstract: In order to find new tobacco humectants, taking Propylene glycol as a control, we studied the effects of PPG and (PG+PPG) group on the moist-keeping and humidity resistance of cut tobacco. The results indicated that PG+PPG400 had better moist-keeping and humidity-resistant effects than propylene glycol under the conditions of RH (40±2)% and RH (80±2)%, respectively. PG+PPG400 had more advantageous to the improvement of sensory quality (especially aroma and comfort) of cigarette than propylene glycol. The pyrolysis test for PPG400 at 650°C showed that its cleavage products contained a variety of aroma components in cigarette smoke and some special flavourous ketone and alcohols compounds.

Keywords: poly (propylene glycol), cut tobacco, moisture retention and humidity resistance, sensory quality

保湿化合物广泛应用于卷烟产品中,其对卷烟的感官品质具有十分重要的作用。目前,卷烟生产中常用的保润剂为丙二醇、甘油、二甘醇、山梨醇、

三甘醇等多羟基化合物,这些多羟基化合物具有吸湿性,同时可以使水的表面张力降低而易于润湿,添加到卷烟中,由于其羟基与水分形成氢键,使水

收稿日期: 2015-08-24

基金项目: 中国烟草总公司重大专项项目(110201301032(BR-01));云南中烟工业有限责任公司项目(2014CP03);云南中烟工业有限责任公司技术中心项目(HYHH2013YL06,JSZX2014CP05)。

作者简介: 杜宇(1985—),男,云南昆明人,理学博士,工程师,主要从事卷烟产品开发研究。E-mail: duyuseu@163.com

*通信作者: 凌军(1983—),男,广西玉林人,理学博士,工程师,主要从事卷烟产品开发研究。E-mail: lingchaojun@163.com

引用本文: 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(07):762-766.

分受束缚而散失速度减缓^[1-9]。

聚丙二醇含有亲油链段,能与植物表面蜡质层物质如高级脂肪烷烃、烯烃和高级脂肪酸等具有较好的相容性^[10],且与香精香料互溶性好,对卷烟料液吸收具有促进作用^[11]。尽管聚丙二醇在日化、医药等领域应用较多,但是其对烟丝保润效果的研究尚未见报道。作者采用不同聚合度的聚丙二醇作为保润剂,以丙二醇作为对照,研究不同聚合度的聚丙二醇对卷烟叶组烟丝保润及防潮效果的影响,并进一步对其裂解产物进行了评价。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料 “云烟(紫)”未加料叶组烟丝:自制;丙二醇(PG)、聚丙二醇(PPG-400、PPG-1000、PPG-2000平均相对分子质量分别为400、1 000和2 000):分析纯,购自上海晶纯生化科技股份有限公司。

1.1.2 仪器 FED-115 鼓风干燥机:德国 BINDER 公司产品;KBF 240 恒温恒湿箱:德国 BINDER 公司产品;Mettler Toledo XS204 分析天平:梅特勒-托利多集团产品;Foss Cyclotec 1093 样品粉碎磨:丹麦福斯集团产品;HP6890GC/5973MS 气质联用仪(配有澳大利亚 SGE 裂解器):美国惠普公司产品;AAⅢ流动分析仪:德国布朗卢比公司产品;HB200 全自动吸烟机:德国 HB 公司产品。

1.2 方法

1.2.1 不同保润剂处理烟丝制备

1)保润剂料液配制 用称量皿称取 1.5 g 丙二醇及不同相对分子质量聚丙二醇,然后添加到 13.5 g 云烟(紫)料液和 15 g 蒸馏水,用磁力搅拌器在 45 ℃条件下搅拌 30 min,得到相应的保润剂料液。以蒸馏水替代保润剂制备空白料液。

2)烟丝样品前处理 “云烟(紫)”空白烟丝在相对湿度(60±2)%,温度(22±1)℃的恒温恒湿箱中平衡 48 h。称取平衡好的空白烟丝 50 g,然后采用喉头喷雾器均匀加入上述保润剂料液 10 g,每个处理样品作 3 个重复。

1.2.2 不同保润剂处理烟丝的保润及防潮测试 将处理好的烟丝放置于温度(22±1)℃、相对湿度(60±2)%的恒温恒湿箱中,平衡 48 h,再分别放入温度(22±1)℃、相对湿度(40±2)%和(80±2)%的恒温恒湿箱中,每隔一定时间测定烟丝含水率,并将

烟丝含水率对测试时间作图,分析烟丝不同湿度环境下的含水率变化。

烟丝含水率的测定按中华人民共和国烟草行业标准 YC/T31-1996 进行,准确称取平衡好的烟丝样品质量 m_1 (10 g 左右),放入 40 ℃烘箱中烘干,直至可用手捻碎,称得质量 m_2 ,水分质量分数 w_1 按下式计算。

$$w_1(\%) = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100\%$$

从烘箱中取出烘好的烟丝样品,碾磨成粉末,准确称量磨好的烟末 3 份,每份质量 m_3 , (2 g 左右),放入(105±1)℃烘干 2 h,干燥器中放置室温后称量 m_4 ,水分质量分数 w_2 按式(1)计算,总水分质量计算按式(2)计算。

$$w_2(\%) = \frac{(m_3 - m_4)}{m_3} \times 100\% \quad (1)$$

$$w = w_1 + w_2 \quad (2)$$

1.3 统计分析

对不同保润剂处理样品进行 3 次平行实验,用统计学软件 SPSS18.0 中“单因素方差分析-Duncan (新复极差法)”方法对不同样品两两之间的显著性差异进行了分析。

1.4 烟气常规化学指标分析

加入不同保润剂料液和空白料液的烟丝,在恒温恒湿箱中平衡 48 h 后,以云烟(紫)辅材手工制备成卷烟,根据中华人民共和国国家标准 GB/T19609-2004 进行烟气分析,测定烟气中总粒相物、焦油、烟碱、CO 的含量。

1.5 热裂解成分分析

称取丙二醇及其聚合物各 2.0 mg,分别置于裂解进样针管中,待气流平稳后,进行丙二醇及其聚合物试样的裂解组分分析。鉴于卷烟燃烧过程的复杂性和多次试验,试验仅进行裂解温度为 650 ℃时丙二醇及其聚合物的定性对比分析。

1.6 保润剂感官作用评价

聘请红云红河集团有评吸资质的 7 位评吸专家参照 YC/T 415-2011 标准对添加丙二醇及其聚合物的样品(加入量均为烟丝质量分数 1%)感官质量进行评吸鉴定,并给出卷烟抽吸品质评价。

2 结果与讨论

2.1 丙二醇及其聚合物保湿效果分析

对 PG 及其聚合物处理样品和对照样品在温度

(22 ± 1) $^{\circ}\text{C}$,相对湿度(40 ± 2)%环境下的解湿过程和在温度(22 ± 1) $^{\circ}\text{C}$,相对湿度(80 ± 2)%环境下的吸湿过程的烟丝含水率进行了测试,将烟丝含水率对测试时间作图,变化趋势见图1和图2。

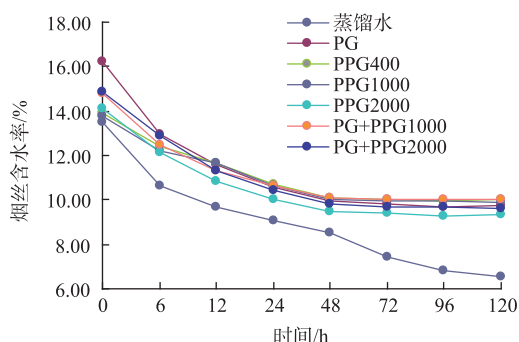


图1 PG及不同相对分子质量PPG处理紫云叶组在相对湿度(40 ± 2)%条件下含水率变化

Fig. 1 Change in moisture content of “ZI YUN” treated by PG and different molecular weight PPG at (40 ± 2)%RH

如图1所示,在环境相对湿度(40 ± 2)%条件下,向叶组烟丝中分别添加质量分数1%的聚丙二醇、丙二醇和蒸馏水,各叶组烟丝样品相对湿度随着放置时间的延长而逐渐下降。其中,0~24 h间,各组烟丝含水率下降均较快;24~72 h,烟丝含水率下降相对缓慢,72 h以后(除蒸馏水处理样品外),含水率变化较小并趋于稳定。从120 h平衡含水率来看,所采用的PG、不同相对分子质量PPG以及PG与PPG组合均表现出优于空白的保湿效果,主要源于PG或PPG保湿剂所含的羟基或醚键能与水分子间形成氢键作用,增加了对水分子的束缚力,从而提升了烟丝的抗失水能力。对于不同相对分子质量的PPG,表现为随PG聚合度的增加,平衡含水率先增加后下降,其中PPG400保湿效果最好,其次是PPG1000,二者均略优于PG;但当PPG相对分子质量达到2 000时,保湿效果明显下降,这可能跟PPG分子链长度有关,当PPG分子链长度到一定程度时,其分子链弯曲且相互缠绕,使部分羟基及醚键被包埋或形成分子内氢键,减少了与水分子形成氢键几率(或数量),从而使其平衡含水率降低。将PG与保湿效果较好的PPG400和PPG1000按质量比1:1配合,进行保湿效果试验,从图1可以看出,PG+PPG400获得较好的保湿效果,与PPG400相当;而PG+PPG1000配合的保湿效果却较PG或PPG1000

单用效果略差。

对不同保湿剂处理样品平衡含水率(120 h)进行单因素方差-多重比较分析(见表1),结果表明, (40 ± 2)%条件下不同处理叶组烟丝平衡含水率大小表现为 PPG400>PG+PPG400>PPG1000>PG>PG+PPG1000>PPG2000>蒸馏水;PPG1000、PG+PPG400、PPG400处理后的烟丝含水率相当,且均极显著高于PG、PPG2000、PG+PPG1000及蒸馏水处理样品;PG处理后的烟丝含水率极显著高于PPG2000、PG+PPG1000及蒸馏水处理样品。实验结果表明,添加PG、不同相对分子质量PPG以及PG与PPG组合对烟丝具有一定的保湿效果,其中PPG400、PG+PPG400以及PPG1000在低湿度(40 ± 2)%环境下的保湿效果均极显著优于PG。

表1 不同保湿剂对烟丝平衡含水率(120 h)影响的多重比较(相对湿度40%)

Table 1 Multiple comparisons of different humectants for cut tobacco equilibrium moisture content (120h) at (40 ± 2)%RH

保湿剂	平衡含水率 (120 h)/%	$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
蒸馏水	6.52	a	A
PPG2000	9.31	b	B
PG+PPG1000	9.58	c	C
PG	9.74	d	D
PPG1000	9.87	e	E
PG+PPG400	9.99	ef	E
PPG400	10.02	ef	E

注:小写字母不同表示0.05显著性差异水平;大写字母不同表示0.01显著性差异水平。

如图2所示,在环境相对湿度(80 ± 2)%条件下,向叶组烟丝中分别添加质量分数1%的PPG、PG+PPG组合、PG和蒸馏水,各叶组烟丝样品相对湿度随着放置时间的延长均呈上升趋势。表明在防潮效果方面,PG、PPG400和PPG1000防潮效果相当,120 h平衡含水率均在22.20%左右,PPG2000防潮效果优于聚合度较低的PPG及丙二醇;PG与PPG400、PPG1000联用,在120 h时平衡含水率相当。从图2中也可以看到PG及其聚合物处理的叶组烟丝平衡含水率均高于空白对照样,主要原因是PG及其聚合物能够附着在烟丝表面增加烟丝对水的亲和性和束缚能力,在湿度较大的情况下能够吸附更多的水分,从而降低了烟丝的防潮性能。

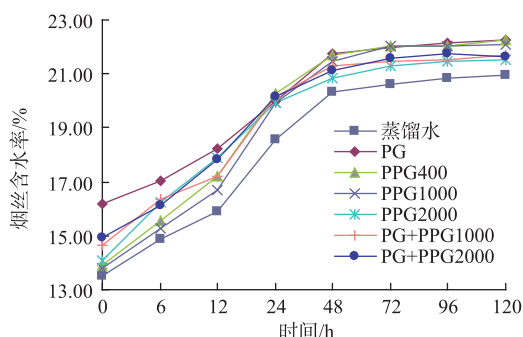


图2 PG及不同相对分子质量PPG处理紫云叶组在(80±2)%RH条件下含水率变化

Fig. 2 Change in moisture content of “ZI YUN” treated by PG and different molecular weight PPG at (80±2)% RH

对不同保润剂平衡含水率(120 h)进行单因素方差-多重比较分析(见表2),结果表明,(80±2)%条件下不同处理叶组烟丝平衡含水率大小表现为PG>PPG1000>PPG400>PG+PPG400>PG+PPG1000>PPG2000>蒸馏水;试验样品在高湿环境中的120 h平衡含水率均极显著高于蒸馏水处理的烟丝样品,说明它们相对蒸馏水而言均不具备防潮能力;其中PPG1000、PPG400防潮效果与PG无显著差异,PG+PPG400、PG+PPG1000、PPG2000处理的烟丝样品在高湿环境中的含水率极显著低于PG,说明它们的防潮效果明显优于PG。

综上所述,通过不同聚合度PG保润及防潮试验结果分析可知,PPG400、PPG1000保润效果均优于PG,防潮效果与PG基本相当,能较好的替代PG作为烟丝保润剂。PG+PPG400组合的保润性能和防潮性能均优于PG,是较好的双向保润剂组合^[10],但

表2 不同保润剂对烟丝平衡含水率(120 h)影响的多重比较(相对湿度80%)

Table 2 Multiple comparisons of different humectants for cut tobacco equilibrium moisture content (120 h) at (40±2)% RH

保润剂	平衡含水率(120 h)/%	$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
蒸馏水	20.93	a	A
PPG2000	21.54	b	B
PG+PPG1000	21.65	b	B
PG+PPG400	21.67	b	B
PPG400	22.18	c	C
PPG1000	22.19	c	C
PG	22.25	c	C

注:小写字母不同表示0.05显著性差异水平;大写字母不同表示0.01显著性差异水平。

这种组合协同效应的机理仍需进一步探索。

2.2 感官评吸比较

抽取聚丙二醇中保湿及防潮效果较好的处理样品,包括PPG400、PPG1000、PG+PPG400及PG对照样品进行感官评吸比较(见表3),与PG对照相比,PPG400及PG+PPG400处理卷烟样品在香气质、香气量方面改善较明显,且余味干净、舒适,甜润感增加;PPG1000处理的卷烟样品香气能保持,但杂气略冒、刺激性增加、干燥感略强。烟用保润剂的添加,应能保持或提升卷烟产品感官质量的同时,具有较好的保湿及防潮作用。因此,从感官评吸结果看,PPG400和PG+PPG400能更好的提升卷烟的感官质量,但其对不同卷烟叶组配方的最适添加量以及安全性仍需作进一步的研究。

表3 不同保润剂处理样品的感官评吸对比结果

Table 3 Sense evaluation of the cigarettes treated by different humectants

类别	香气质	香气量	刺激性	杂气	干燥感	干净程度	回甜	劲头
PG	较好	较充足	微有	微有	较弱	较干净	稍强	适中
PPG400	较好+	较充足+	微有	微有	较弱	较干净+	稍强+	适中
PPG1000	较好	较充足	稍有	稍有	稍弱	稍干净-	稍强-	适中
PG+PPG400	较好+	较充足+	微有	微有	较弱	较干净	稍强+	适中

2.3 热裂解成分分析

为了进一步探讨保润剂对卷烟烟气成分的影响,对PG以及PPG400进行了650℃的热裂解分析^[12-13]。PG裂解产物成分比较简单,由于PG沸点较低,裂解过程主要为丙二醇的迁移过程,其裂解主要成分是1,2-丙二醇,还含有少量的二烯烃及羟基

丙酮。PPG400是聚合度相对较低的丙二醇聚合物,其裂解成分中含有大量醇类化合物,如1,2-丙二醇、二丙二醇、2-甲基-3-戊醇等。此外,还含有一定量的烟草致香物质,如3-羟基-2-丁酮、5-己烯-2-酮、2-环戊烯-1-酮、2-甲基-2-环戊烯-1-酮等,说明其与烟草具有较好的配伍性,这可能是PPG400

处理卷烟感官质量优于 PG 的重要原因。由于受试验条件所限，以上仅是单一条件下的试验结果，有必要在以后的试验中作更深入的研究。

2.4 烟气常规化学成分分析

卷烟保润剂的使用目的是提高烟丝的保湿能力，但同时要保证其使用的安全性。为此对添加了

1%PPG400 及 PG 的卷烟样品进行了烟气常规化学指标分析，如表 4 所示。与 PG 相比，添加相同比例的 PPG400 处理样品在总粒相物、烟碱、焦油及一氧化碳等指标上较接近，说明了该保润剂添加到卷烟中未引起烟气常规化学指标的明显波动。

表 4 PPG400 与 PG 处理样品的烟气常规化学指标结果

Table 4 Cigarettes–Mainstream smoke chemical technical specification treated by PPG400 and PG

样品名称	抽吸口数/(口/支)	总粒相物/mg	水分/mg	烟气烟碱/mg	焦油/mg	一氧化碳/mg
PG	9.3	15.21	2.00	1.31	11.90	11.5
PG+PPG400	8.9	14.91	1.90	1.28	11.73	11.3

3 结 语

对添加了 PG+PPG400 与 PG 的卷烟样品进行烟气常规化学指标测试结果表明，添加 PG+PPG400 的卷烟样品的总粒相物、烟碱、焦油及一氧化碳等指标上与 PG 较接近，说明了 PG+PPG400 的添加并

未引起烟气常规化学指标的明显波动。

与使用单一 PG 保润剂相比，PG+PPG400 组合保润剂不但具有更好的双向保润效果，且能较好的提升卷烟感官品质；同时，PPG400 是低聚合度的聚丙二醇，沸点较 PG 高，耐加工性能也较 PG 好，其在卷烟保润方面将具有较好的应用前景。

参考文献：

[1] YI Jinman, WEN Jun, YANG Qing. Characteristic comparison between several humectants[J]. **Tobacco Science & Technology**, 2006(4):9-12. (in Chinese)

[2] ZHANG Li, ZHANG Xianghui, XU Lixia, et al. Effect of humectant on moisture retention of cigarette[J]. **Journal of Zhengzhou University of Light Industry (Natural Science)**, 2006(4):9-12. (in Chinese)

[3] 张丽. 卷烟保润性能及其应用技术研究[D]. 长沙:湖南农业大学, 2012.

[4] ZHOU Bo, ZHANG Tiandong, LI Geng, et al. Lactic acid and lactate used as humectants in cigarettes [J]. **Acta Tabacaria Sinica**, 2011(6):8-12. (in Chinese)

[5] WU Jinming, ZHUO Haolian. Production of a modified-starch tobacco humectants additive [J]. **Modern Food Science and Technology**, 2012, 28(1):77-81. (in Chinese)

[6] CUI Haibin, WANG Xuejuan, ZHAO Shixing, et al. Development of humectants SLT and its application in cigarette production [J]. **Acta Tabacaria Sinica**, 2011, 17(1):38-41. (in Chinese)

[7] ZHANG Xiaokang. Humectant moisturizing properties and process of experiment [J]. **Tobacco Science & Technology**, 1994 (4):11-12. (in Chinese)

[8] ZHU Baokun, WANG Mingfeng, LI Xianyi, et al. Effects of several humectants on sensory pleasurable of “Yunyan” brand cigarette[J]. **Tobacco Science & Technology**, 2011, 10:12-16. (in Chinese)

[9] JIANG Xing tao, LIU Qiang, LI Qingting, et al. Studies on lipase-catalyzed synthesis of propanediol lactate in non-aqueous phase and its application[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2010(4):572-577. (in Chinese)

[10] SHANG Shanzhai, LEI Ping, WANG Kunmiao, et al. Progress in the research of tobacco humectants technology [J]. **Applied Chemical Industry**, 2014(3):535-538. (in Chinese)

[11] CHEN Jianun, LI Qi, AN Yi, et al. Study on bilateral humectants and its application in cigarette production [J]. **Acta Tabacaria Sinica**, 2008, S1:21-24. (in Chinese)

[12] SHU Junsheng, XU Zhiqiang, QU Xianzhong, et al. Study on formation of carbonyl compounds from pyrolysis of glycerol and 1,2-Propylene glycol[J]. **Tobacco Science & Technology**, 2010(2):23-27+47. (in Chinese)

[13] LIU Jinyun, ZHAO Yu, FU Jianshan, et al. Several humectant effects on chemical components in cigarette smoke [J]. **Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)**, 2013(6):738-742. (in Chinese)