

酸溶壳聚糖对卷烟主流烟气中 苯并[a]芘、苯酚释放量的影响

胡苏林¹, 周仕禄¹, 巩文萍^{1,2}, 王晓婷¹, 刘丽丽¹, 丁丽华¹, 刘坤¹, 潘明毅¹

(1. 山东中烟工业有限责任公司技术中心, 山东济南 250100;

2. 中国海洋大学食品科学与工程学院, 山东青岛 266003)

摘要: 为寻找更好的选择性降焦减害手段, 本文将卷烟滤嘴浸入壳聚糖酸溶液中, 考察其对有害物质的去除效果。首先考察了四种有机酸对壳聚糖的溶解能力, 然后结合酸对卷烟吃味的影响, 选择乳酸作为溶解酸, 考察壳聚糖脱乙酰度、添加量及酸浓度的变化对主流烟气中苯酚和苯并[a]芘的去除效果。结果表明: 实验考察范围内, 酸种类、壳聚糖脱乙酰度、壳聚糖添加量以及乳酸对苯并[a]芘和苯酚的释放均有明显影响。

关键词: 乳酸, 壳聚糖, 主流烟气, 苯酚, 苯并[a]芘

Study on B[a]P and phenol from mainstream smoke by chitosan dissolved in acid solution

HU Su-lin¹, ZHOU Shi-lu¹, GONG Wen-ping^{1,2}, WANG Xiao-ting¹,

LIU Li-li¹, DING Li-hua¹, LIU Kun¹, PAN Ming-yi¹

(1. Technology Centre, China Tobacco Shandong Industrial Co., Ltd., Jinan 250100, China;

2. College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract: In order to find methods to selectively reduce tar and harm in cigarette, chitosan dissolved in organic acid solution was added into filter, and the removal of B[a]P and phenol in mainstream smoke were investigated. Firstly, chitosan solubility in four organic acid solutions was explored. According to the solubility laws and effect of acid on the smoke flavor, lactic acid solution was chosen. Then the influences of chitosan adding content, deacetylation degree (D.D.) and acid concentration on B[a]P and phenol removal were discussed. The results showed that, in the range of the experiments, acid type, concentration of lactic acid, and deacetylation degree and adding content of chitosan all had evident influences on removal efficiency of B[a]P, phenol.

Key words: citric acid; chitosan; mainstream smoke; phenol; B[a]P

中图分类号: TS41

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2014)09-0109-04

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2014.09.014

壳聚糖(chitosan, 简称 CTS) 是甲壳素 N-脱乙酰基的产物, 由 2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖以 β -1,4 糖苷键形式连接而成^[1]。CTS 是一种天然可降解的高分子多糖, 安全无毒且资源丰富、廉价易得。因其具有良好的吸附性、生物相容性、成膜性和通透性等, 已广泛地应用于食品、医药轻纺工业等各个领域^[2-5]。

文献^[6]表明壳聚糖添加到烟丝中对卷烟主流烟气中焦油和烟碱的去除效果较加入滤嘴中的吸附效果差。在添加量一定时, 滤嘴中的壳聚糖可有效改善卷烟的吸味和口感^[7]。在壳聚糖添加方式的研究^[6-9]中, 首先都要将壳聚糖溶解, 然后再进行添加。壳聚糖易溶于弱酸, 难溶于酸性水溶液以外的其他

溶剂体系。通常用于溶解壳聚糖的是乙酸水溶液, 但乙酸酸味和挥发性较强, 如将溶解了壳聚糖的乙酸溶液添加到卷烟嘴棒中, 势必会对卷烟烟气内在品质产生影响。然而, 鲜有文献报道酸种类及其浓度等参数对壳聚糖的溶解以及卷烟主流烟气中有害物质释放量的影响。

此外, 壳聚糖具有特殊的生物活性及理化性质与壳聚糖残基上有氨基、羟基和乙酰氨基等活性基团关系密切^[1-5], 而可查烟草文献中尚未出现脱乙酰度等壳聚糖性能参数对烟气中有害物质吸附方面的研究。

因此, 本文首先考察了酸种类、酸浓度对壳聚糖溶解行为的影响, 然后考察了壳聚糖添加量和壳聚糖脱乙酰度(Degree of Deacetylation, D.D.)对卷烟主流烟气 TPM 中苯并[a]芘(B[a]P)和苯酚释放量的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

甲醇 色谱纯, Merck 公司; 环己烷、乙腈 色谱

收稿日期: 2013-08-23

作者简介: 胡苏林(1974-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事卷烟新产品的开发、烟草化学研究。

纯,Tedia 公司;醋酸 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;B[a]P、B[a]P-D₁₂ 纯度 $\geq 98.5\%$,Sigma 公司;苯酚 纯度 $\geq 99.5\%$,天津恒兴化学试剂执照有限公司;苹果酸 分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司;柠檬酸 分析纯,天津市北辰方正试剂厂;乳酸 化学纯,天津市富宁精细化工有限公司;壳聚糖(脱乙酰度分别为 75%、85%、95%) 食品级,青岛利中甲壳素厂。

GX-274 全自动固相萃取仪 法国 Gilson 公司;KQ3200E 型超声波清洗器昆山市超声仪器有限公司;Milli-Q 超纯水仪 法国密理博公司;XP105 电子天平 瑞士 METTLER TOLEDO 公司;6890N-5973 气相色谱-质谱联用仪 美国 Agilent 公司;HP1100 高效液相色谱仪 美国 Agilent 公司;50mg Sep-Pak Silica 固相萃取(SPE)小柱 美国 Waters 公司;44mm 剑桥滤片 德国 Borgwaldt 公司;pHS-2F 型 pH 计 上海精科公司。

卷烟样品 烤烟型卷烟,来自山东中烟青岛卷烟厂。

1.2 实验方法

1.2.1 壳聚糖酸溶液饱和度的测定 分别配制不同浓度的四种酸(乙酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸)溶液,然后将不同质量的壳聚糖样品分别溶于不同浓度四种酸溶液中,直至壳聚糖不能完全溶解为止。

1.2.2 卷烟样品制备 准确称取不同质量(1%、2%、3%或4%以及空白0%)、不同脱乙酰度(75%、85%或95%)的壳聚糖样品分别溶于浓度为3%、4%、5%的乳酸溶液(V:V)中。将卷烟滤嘴浸在已配好的壳聚糖乳酸溶液中,放置常温下直至滤嘴干燥,将滤嘴与卷烟进行接装。将制成的卷烟样品放入恒温恒湿箱中,在 $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $60\% \pm 2\%$ 条件下平衡48h。

1.2.3 样品处理及分析 参照文献[10]。实验数据采用 Origin7.5 软件进行分析和绘图处理。

2 结果与讨论

2.1 4种酸溶液对壳聚糖的溶解能力

本文首先考察了壳聚糖在几种较为常见的有机酸(乙酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸)溶液中的溶解性能,并对酸的种类进行确定。

2.1.1 4种酸溶液对壳聚糖的溶解能力 表1为壳聚糖在不同浓度下四种酸的饱和溶解度。由表1可知,四种酸均能达到对壳聚糖的较高溶解力,且均存在随着酸浓度的增加壳聚糖溶解量增大的规律。实验中发现,当乳酸和乙酸浓度大于2%时,壳聚糖饱和溶解度大($\geq 5\text{g}/100\text{mL}$),导致溶液体系的粘度增加(在嘴棒成型工艺上很难将高粘度溶液喷洒于其中,因此在实验中没有采用高粘度溶液),因而后续实验中也很少将壳聚糖添加量超过5%。

通过表中实验结果对比可知:其一,多元酸(苹果酸和柠檬酸)对壳聚糖的溶解力明显小于单元酸。其二,碳数对壳聚糖溶解可能有影响。单元酸中,乳酸碳数为3,乙酸碳数为2;多元酸中,苹果酸的碳数是4,柠檬酸的碳数是6。在本实验范围内,四种酸对

壳聚糖溶解能力的大小顺序为乙酸>乳酸>苹果酸>柠檬酸,即碳数越小,壳聚糖在酸溶液中的饱和度越大。

表1 壳聚糖溶解在不同酸溶液中的溶解
Table 1 Chitosan dissolving in different acid solutions

酸种类	酸浓度(%)	饱和度(g/100mL)
乙酸	1	2.5
乙酸	2	6.0
乳酸	1	1.9
乳酸	2	5.0
苹果酸	2	1.3
苹果酸	4	4.2
柠檬酸	2	0.9
柠檬酸	4	2.6

2.1.2 酸种类的选择 壳聚糖在酸溶液中的饱和度决定其在滤嘴中添加量的多少。四种酸溶液中乙酸对壳聚糖溶解力最强,乳酸其次。然而,乙酸挥发性强,酸味较浓,加入滤嘴中对卷烟吸食口感及烟气香味有不良影响;乳酸能够在一定程度上改善卷烟吃味^[11-12]。经本实验评吸发现,乳酸组确实吃味相对较好,因此,本文选择对壳聚糖溶解能力较强,且能有效改善卷烟吃味的酸—乳酸^[13]。

2.2 乳酸溶壳聚糖对卷烟主流烟气中 B[a]P 和苯酚的影响

2.2.1 乳酸浓度对 B[a]P 和苯酚的去除效果研究 酸浓度影响着壳聚糖溶解能力,因而可能进一步影响壳聚糖对有害物质的去除能力。图1为乳酸浓度的变化对卷烟主流烟气中 B[a]P 和苯酚的影响。其中,图1a和图1b分别为不同酸浓度未添加壳聚糖和相对应酸浓度下添加1%壳聚糖制成的卷烟样品主流烟气中 B[a]P 和苯酚的释放量。

图1中数据显示:未加壳聚糖时,酸浓度的变化对烟气中苯酚和 B[a]P 释放量影响不大;添加壳聚糖后,B[a]P 及苯酚的释放量普遍降低,且这种降低幅度基本不随酸浓度的变化而变化。甚至随着乳酸浓度的增加而略有增加。当乳酸浓度3%时,添加壳聚糖制成卷烟的烟气中苯酚释放量与同浓度下未加壳聚糖的相比,降低了13.58%,此时 B[a]P 降低了11.59%;然而当乳酸浓度为5%时,这两个数字分别为:12.07%,10.68%。

上述结果及分析表明:其一,单纯的改变乳酸浓度对烟气中 B[a]P 和苯酚等有害物质释放量几乎没影响;其二,过多乳酸的存在还可能影响壳聚糖对有害物质的吸附效果。这是因为当乳酸浓度增加时,溶液 pH 增大,壳聚糖内部的吸附点位可能因此受到影响^[14],进而影响壳聚糖对卷烟主流烟气中 B[a]P 和苯酚的化学吸附效果。

2.2.2 壳聚糖脱乙酰度对 B[a]P 和苯酚的去除效果研究 壳聚糖的 D.D. 高低,反应了壳聚糖分子链上 $-\text{NH}_2$ 的含量^[1]、溶解能力和与 $-\text{NH}_2$ 有关的化学反应能力等,是影响对卷烟主流烟气中 B[a]P 和苯酚去除效果的重要因素之一。因此,本文考察了不同脱

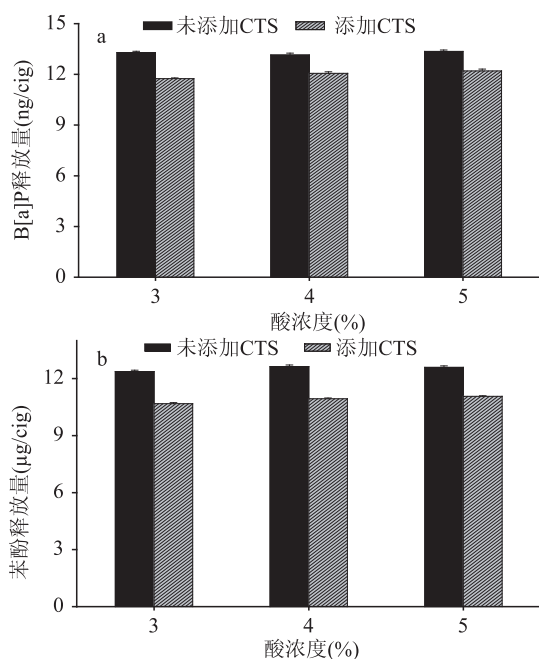


图1 酸浓度对卷烟主流烟气中 B[a]P 和苯酚的影响

Fig.1 Removal efficiencies of acid concentrations in filter for B[a]P and phenol from MS

注:a:酸浓度对 B[a]P 释放量的影响;
b:酸浓度对苯酚释放量的影响。

乙酰度的壳聚糖(浓度 1%)乳酸溶液(3% 浓度)对卷烟主流烟气中 B[a]P 和苯酚释放量的影响,结果见图 2。

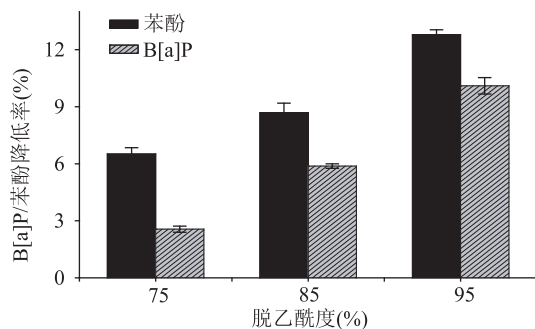


图2 壳聚糖脱乙酰度对卷烟主流烟气中 B[a]P 和苯酚的影响

Fig.2 Removal efficiencies of D.D.in filter for B[a]P and phenol from MS

由图 2 可知:壳聚糖脱乙酰度对卷烟主流烟气中 B[a]P 和苯酚去除效果的影响作用相似。随脱乙酰度的增加,B[a]P、苯酚的去除效果增加。当脱乙酰度为 95% 时,对 B[a]P 和苯酚的去除效果最佳:与对照相比,B[a]P 降低了 10.10%,苯酚降低了 12.80%。其中,脱乙酰度对主流烟气中苯酚的去除效果好于对 B[a]P 的去除效果,根据文献报道的壳聚糖吸附机理^[15],这可能是因为苯酚较 B[a]P 的极性更强,从而带来了附加的化学吸附作用。

2.2.3 壳聚糖添加量对 B[a]P 和苯酚的去除效果研究 壳聚糖添加量是影响壳聚糖对卷烟主流烟气中 B[a]P 和苯酚去除效果的另一重要因素。不同壳聚糖添加量对卷烟主流烟气中 B[a]P 和苯酚的去除效

果见图 3。

由图 3 数据可知:随着壳聚糖添加量的增多,其对卷烟主流烟气 TPM 中的 B[a]P 和苯酚的去除能力也增加;在壳聚糖质量分数为 2.0% 时,B[a]P 降低了 15.56%,苯酚降低了 19.51%。随着壳聚糖浓度的增加,滤嘴中所含的-NH₂ 和-OH 基也增加,因此对有害物质的去除效果增加。

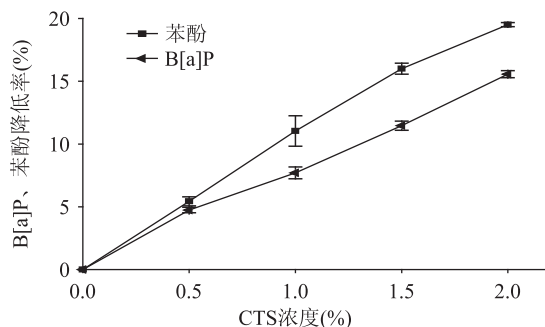


图3 壳聚糖添加量对卷烟主流烟气中 B[a]P 和苯酚的影响

Fig.3 Removal efficiencies of quantities in filter for B[a]P and phenol from MS

3 结论

3.1 酸种类影响着壳聚糖的溶解性能。乳酸浓度改变对卷烟烟气中的 B[a]P 和苯酚释放量没有影响,且乳酸浓度的变化影响着壳聚糖对有害物质的吸附能力。

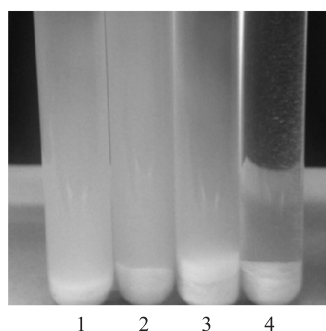
3.2 添加于滤嘴中的壳聚糖能够有效降低卷烟主流烟气中苯酚和 B[a]P 的释放量,壳聚糖的添加量和脱乙酰度影响着其对有害物质的吸附效果。

3.3 乳酸溶解后的壳聚糖添加于卷烟滤嘴中在一定程度上会改善卷烟的吸食口感,降低有害物质,且添加成本较低,可以应用于工业生产,具有一定的经济效益。

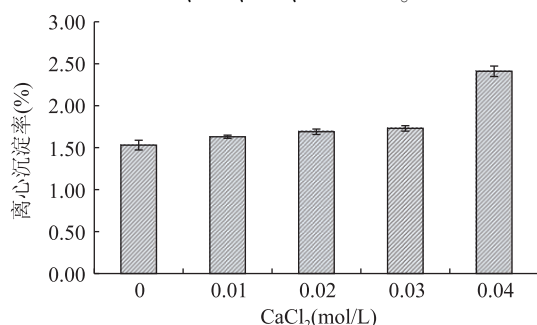
参考文献

- [1] 蒋挺大.壳聚糖[M].第二版.北京:化学工业出版社,2006 年,87-88.
- [2] Majeti N.V Ravi Kumar, A review of chitin and chitosan applications[J].Reactive and Functional Polymers,2000,46(1): 1-27.
- [3] 江君,王平.壳聚糖的物理/化学改性及其对含酚废水的处理[J].环境工程学报,2011,5(1):121-126.
- [4] 程霜,牛梅菊,薛勇.壳聚糖对油脂中游离脂肪酸的吸附研究[J].食品工业科技,2002,23(10):13-16.
- [5] Marguerite Rinaudo.Chitin and chitosan: Properties and applications[J].Progress in Polymer Science,2006,31(7): 603-632.
- [6] 李八方,于广利,梁平方.甲壳质及其衍生物降低香烟焦油和烟碱含量研究[J].中国海洋药物.1996,(1):48-51.
- [7] 谢山岭,朱瑞芝,任卓英,等.海泡石与壳聚糖吸附卷烟主流烟气中低分子醛酮的对比应用研究[J].精细化工中间体,2009,39(4):57-60.
- [8] 王进,杨占平,曹建华,等.壳聚糖改性醋纤滤嘴对烟碱和

(下转第 117 页)

图 15 CaCl_2 对体系稳定性的影响Fig.15 Effect of CaCl_2 on the stability of system

注:1、2、3、4 分别表示 CaCl_2 浓度为
0.01、0.02、0.03、0.04 mol/L。

图 16 不同浓度 CaCl_2 对离心沉淀率的影响Fig.16 The effects of CaCl_2 concentration
on the sedimentation

可以看出, Ca^{2+} 对体系稳定性的影响更大, 盐离子可通过静电屏蔽和干扰疏水相互作用影响蛋白间相互作用。

3 结论

对拉胶/花生球蛋白混合体系的分析研究表明, 卡拉胶对卡拉胶/花生球蛋白体系增稠效果显著; 卡拉胶浓度为 0.03%~0.04% 时, 花生球蛋白的稳定性较好。花生球蛋白浓度为 1%, 卡拉胶的含量为 0.04% 时体系稳定性最好, 卡拉胶的含量增加反而不利于体系的稳定性。pH 为 7 时稳定效果最佳, 且温度越高越不利于体系的稳定。 Na^+ 对体系稳定性的影响较 Ca^{2+} 小。 Ca^{2+} 加入后导致卡拉胶与花生球蛋白发生了钙桥作用, 导致稳定性降低。

(上接第 111 页)

焦油的吸附效果[J]. 无锡轻工大学学报, 2004, 23(5): 34-37, 41.

[9] 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.

[10] 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): 104-106, 111.

[11] 刘百战, 舒俊生, 王素芳, 等. 烟叶类型和外加成分对卷烟烟气颗粒物 pH 的影响[J]. 烟草科技, 2003(3): 24-27.

参考文献

- [1] 王琼, 关寒芬, 杨哲林. 花生生产及系列产品深加工浅探[J]. 安徽农学通报, 2003(6): 59-60.
- [2] 裴建惠, 马荣山. 我国花生资源的开发利用[J]. 中国食物与营养, 2006(2): 24-26.
- [3] 丁海勇. 花生的食用价值及栽培技术[J]. 现代农村科技, 2012(20): 12.
- [4] 杨朝霞, 张丽, 李朝阳. 花生四烯酸的营养保健功能[J]. 食品与药品, 2005(1): 69-71.
- [5] 管叔琪. 花生综合加工利用前景更广阔[J]. 中国种业, 2003(8): 55.
- [6] 陈杰, 徐鹤龙, 方志伟, 等. 花生蛋白饮料加工技术研究[J]. 现代食品科技, 2009(12): 1445-1447, 1441.
- [7] 杜寅. 花生蛋白主要组分的制备及凝胶特性研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2012.
- [8] 宁发子, 何新益, 殷七荣, 等. 卡拉胶的特性与应用[J]. 食品工业, 2002(3): 30-32.
- [9] 乔庆林. 卡拉胶的性质及其在食品工业上的应用[J]. 现代渔业信息, 1998, 9(13): 2.
- [10] 华旭. 卡拉胶及其在中性乳制品中的应用[A]. 中国食品添加剂和配料协会、中国贸促会轻工行业分会. 第十三届中国国际食品添加剂和配料展览会论文集[C]. 中国食品添加剂和配料协会、中国贸促会轻工行业分会: 2009: 3.
- [11] De Velde F V, Knutsen S H, Usov A I, et al. ^1H and ^{13}C high resolution NMR spectroscopy of carrageenans: application in research and industry[J]. Trends in Food Science & Technology, 2002, 13: 73-92.
- [12] Chiou Y Y. Effects of heat treatment on peanut arachin and conarachin[J]. Journal of Food Biochemistry, 1990, 14: 219-232.
- [13] 邱蓉. CMC 和大豆多糖对酸性乳饮料中酪蛋白稳定机理的研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2010.
- [14] 李向东, 李娟. 粒径分析法研究稳定剂对含乳饮料稳定性的影响[J]. 食品科学, 2011(13): 58-61.
- [15] Mirhosseini H, Tan C P, Hamid N S A. Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on ζ -potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 315(1-3): 47-56.
- [12] 宗永立, 张晓兵, 屈展, 等. 混合型卷烟加料加香技术研究[J]. 烟草科技, 2004(3): 3-8.
- [13] 刘文, 徐春阳, 曾慧均. 改善卷烟吸味的一种方法[P]. CN101380139.
- [14] 江君, 王平. 壳聚糖的物理/化学改性及其对含酚废水的处理[J]. 环境工程学报, 2011, 5(1): 121-126.
- [15] 谢山岭, 朱瑞芝, 任卓英, 等. 海泡石与壳聚糖吸附卷烟主流烟气中低分子醛酮的对比应用研究[J]. 精细化工中间体, 2009, 39(4): 57-60.