工作简报

DOI:10.11973/lhjy-hx230279

基于低温冻融核磁共振技术的烟叶纳米孔隙结构评价

王先颖[1],高 鑫[2],薛诗凡[1],戚大伟[1*],吴 达[1]

(1. 上海烟草集团有限责任公司,上海 201315;2. 中国林业科学研究院木材工业研究所,北京 100091)

摘 要:采用低温冻融核磁共振技术,结合Gibbs-Thomson效应确定液体凝固点温度与液体所处孔隙孔径的关系,提出了一种无损且非侵入式的烟叶纳米孔隙结构分析方法。以烘丝前后云南烟叶样品的B2F上部烟、C2F中部烟、X2F下部烟为对象,分析研究了烟叶部位、烘丝方式与烟叶纳米孔隙分布间的关系。结果表明:核磁共振信号量与样品中水分含量高度线性相关,拟合线性相关系数高于0.99,样品的核磁共振信号量直接可以反映烟叶样品中水分含量与体积的大小。烟叶纳米孔隙的孔径相对较小,且呈非均匀分布,约90%的孔隙孔径在[1.9, 20.6] nm内,上部和中部烟(4.6, 8.6] nm孔隙占比显著低于下部烟,而(10.6, 20.6] nm孔隙占比显著高于下部烟,相较于下部烟而言孔隙结构更为疏松,孔隙结构的差异可能主要受烟叶部位、光照、营养、水分等因素的影响。烟叶经烘丝处理后纳米孔隙结构发生显著变化,气流式烘丝与滚筒式烘丝均使得较小孔径的孔隙占比提高,较大孔径的孔隙占比下降。

关键词:烟叶;核磁共振;纳米孔隙;低温冻融

中图分类号:O657.61 **文献标志码**:A **文章编号**:1001-4020(2024)11-1124-08

烟叶是来源于植物体的生物质多孔材料,具有较强的吸附性,其孔隙结构会显著影响烟叶干燥、加香加料等生产过程[1]。同时,孔隙结构及其变化还决定了烟草制品存储、运输过程中的水分状态及最终消费者吸食过程的燃烧特性。因此,烟叶孔隙结构的评价具有重要意义[2-3]。

目前烟叶孔隙结构评价主要采用多孔材料常用研究方法,如压汞法、氮气吸附法、显微分析法等[4-6]。烟叶材质轻软,容易发生形变,如采用压汞法测定孔隙时需将汞压入样品,压力作用下烟叶的孔隙结构很容易发生改变[7-8]。此外,在吸附与毛细凝结作用下,烟叶孔隙(特别是纳米尺度孔隙)中存在一部分从周围空气环境中吸收的水分。采用压汞法、氮气吸附法测试烟叶孔隙前需进行干燥处理,将被水分占据的孔隙暴露出来,以便汞或液氮进入[9]。但植物类多孔材料在干燥过程中孔隙结构会显著改变,虽然可以通过溶剂置换、临界点干燥或冷冻干燥等前处理方法减少干燥过程对孔隙结构的影响,但干燥过程造成的孔隙结构的改变仍不可完全避免[3],因此急需建立一种适用于烟叶特性的分析方法。

时域核磁共振(NMR)作为一类无损、非侵入式的分析技术,近年来已广泛应用于多孔介质孔隙研究。特别是低温冻融核磁共振技术的应用,可直接分析含有水分的多孔材料孔隙结构,减少了试验过程对样品孔隙结构的影响[10-13]。目前,核磁共振技术已被应用于烟草水分含量与状态研究中[14-16]。本工作基于低温冻融核磁共振分析技术,建立了分析烟叶纳米孔隙结构的方法,并探讨了烟叶部位、干燥方式与烟叶孔隙结构的关系。该方法前处理简单、温和、无损,可进一步应用于烟叶加工、燃烧性能等相关研究,为卷烟生产工艺的改进提供参考依据。

1 试验方法

1.1 仪器与试剂

NMRC12-010V型低温核磁共振分析测试仪(设定磁体磁场强度0.5 T,磁体温度32 ℃,变化范围±0.01 ℃,测试腔温控范围-50~30 ℃);LHU-113型恒温恒湿箱;BSA124S型电子天平(精度0.000 1 g);DKN611型电热鼓风干燥箱;Milli-Q纯水仪;2460型比表面与孔径分析仪;DZF-6020型真空干燥箱。

收稿日期:2023-08-22

基金项目:上海烟草集团有限责任公司科技项目(K2021-1-014P)

作者简介:王先颖,工程师,硕士,主要从事烟草化学相关检测与方法开发等工作

*通信联系人。qidw@sh.tobacco.com.cn

FC-770氟化液制冷剂；五氧化二磷为分析纯；试验用水为去离子水。

选取2017年产经过陈化后的云南烟叶样品（取样烟叶部位分别为B2F上部烟、C2F中部烟、X2F下部烟）作为试验样品，由上海烟草集团有限责任公司提供。未经烘丝处理的烟叶样品取自切丝后，烘后烟叶样品取自烘丝线风选后。

1.2　试验方法

1.2.1　样品前处理

低温冻融核磁测试：将烟叶样品置于恒温恒湿箱（20 ℃，相对湿度98%）中放置48 h以上，直至样品质量恒定，使烟叶孔隙被水分充分填充。

氮吸附测试：由于毛细作用，且烟草等植物类纤维材料本身具有吸湿性基团，导致烟草样品内含有一定水分，这部分水分会占据烟草的孔隙。氮吸附试验前需要将烟草中水分排除，从而保证试验过程中孔隙充分吸附液氮。采用真空干燥方式处理样品以减少高温干燥对烟草孔隙的影响。取2 g左右样品，置于真空干燥箱内，开启真空泵，在真空度－89 kPa、温度50 ℃条件下对样品进行干燥处理，时间不低于72 h。

1.2.2　核磁共振分析

分别称取0.4，0.6，0.8，1.0，1.2，1.4 g的烟叶样品，采用Carr-Purcell-Meiboom-Gill法（CPMG）脉冲序列对样品的T_2弛豫衰减曲线进行采集，仪器参数如下：90°脉冲宽度8 μs；180°脉冲宽度16 μs；采样频率 250 kHz；回波时间间隔 0.1 ms；回波个数15 000；重复采样等待时间 5 000 ms；重复采样次数64次。采样完成后，提取样品T_2弛豫衰减曲线采样首点信号量，并将不同质量样品的采样首点信号量与样品质量的关系进行线性拟合。

另取1.0 g烟叶样品进行低温冻融核磁共振试验，设定的试验温度如下：－40，－35，－30，－25，－20，－15，－10，－8，－5，－4，－3，－2，－1.5，－1，－0.8，－0.5，－0.2，0，5，10 ℃。由于液体冷冻过程存在“过冷”效应，因此低温核磁共振试验采用“升温”方式，即首先将试样降低至最低温度。在本试验中先将样品温度降低至－45 ℃后保持40 min，随后升温至－40 ℃保持40 min，然后采用CPMG序列对样品的T_2弛豫衰减曲线进行采集，其余温度点测试过程也保持同样的步骤。

1.2.3　氮吸附分析

氮吸附测试在温度77 K环境下进行，真空脱附后，进行氮吸附，每一个相对压力点位平衡时间为20 s，获得烟草样品吸附增量曲线，并根据吸附增量曲线计算孔径分布。

2　结果与讨论

2.1　烟叶核磁共振T_2弛豫信号与其水分含量的关系

根据以往的研究，以质子（H）为检测目标时，烟叶的核磁共振信号一般来源于两部分，即烟叶基质化学结构中所含的H和烟叶孔隙结构所含水分的H。烟叶及其他植物纤维类材料化学结构中的H横向弛豫时间（即T_2弛豫时间）较短，一般仅有10～30 μs，而烟叶孔隙结构中液态水分所含H的T_2弛豫时间为毫秒级。水分冻结为固态冰后，T_2弛豫时间仅为6 μs，通过核磁共振分析可以对不同来源的H加以区分[15,17]。试验中设定核磁设备检测回波时间为0.1 ms，用于测定烟叶孔隙结构中的液态水分的T_2弛豫信号。

图1为不同部位的云南烟叶样品（B2F上部烟、C2F中部烟、X2F下部烟）的核磁共振T_2弛豫衰减曲线（左侧），以及衰减曲线首点信号量与样品质量线性拟合曲线（右侧）。从左侧的不同质量样品的原始T_2弛豫衰减曲线中可以看出，样品质量越大，弛豫衰减曲线首点信号量也越大，这是因为核磁共振信号量与烟叶内水分含量正相关。虽然T_2弛豫衰减曲线首点信号量受烟叶样品质量的影响，但不同质量的样品最终弛豫衰减至基态的时间相似，约为100 ms。这是因为弛豫衰减过程只与样品内水分所处环境或者与样品基质结合作用有关，而样品质量的改变并不会造成水分环境或者结合作用的改变。

从右侧的T_2弛豫衰减曲线首点信号量与样品质量线性拟合曲线可以看出，核磁共振信号量与烟叶样品质量高度线性相关，3种不同部位的样品拟合直线的线性相关系数均高于0.99，结果与以往研究结论一致[14]。由于核磁共振信号来源于烟叶样品中的水分，因此样品的核磁共振信号量可以直接反映烟叶样品中水分含量与体积。

2.2　冷冻温度与烟叶不同孔径内水分凝固点的关系

利用低温冻融核磁共振技术分析多孔材料孔隙结构的原理基于Gibbs-Thomson效应[12,18]，即处于微小孔隙内的液体在渗透压与毛细张力作用下其凝固点低于宏观状态下的液体，具体表达式见公式（1）。

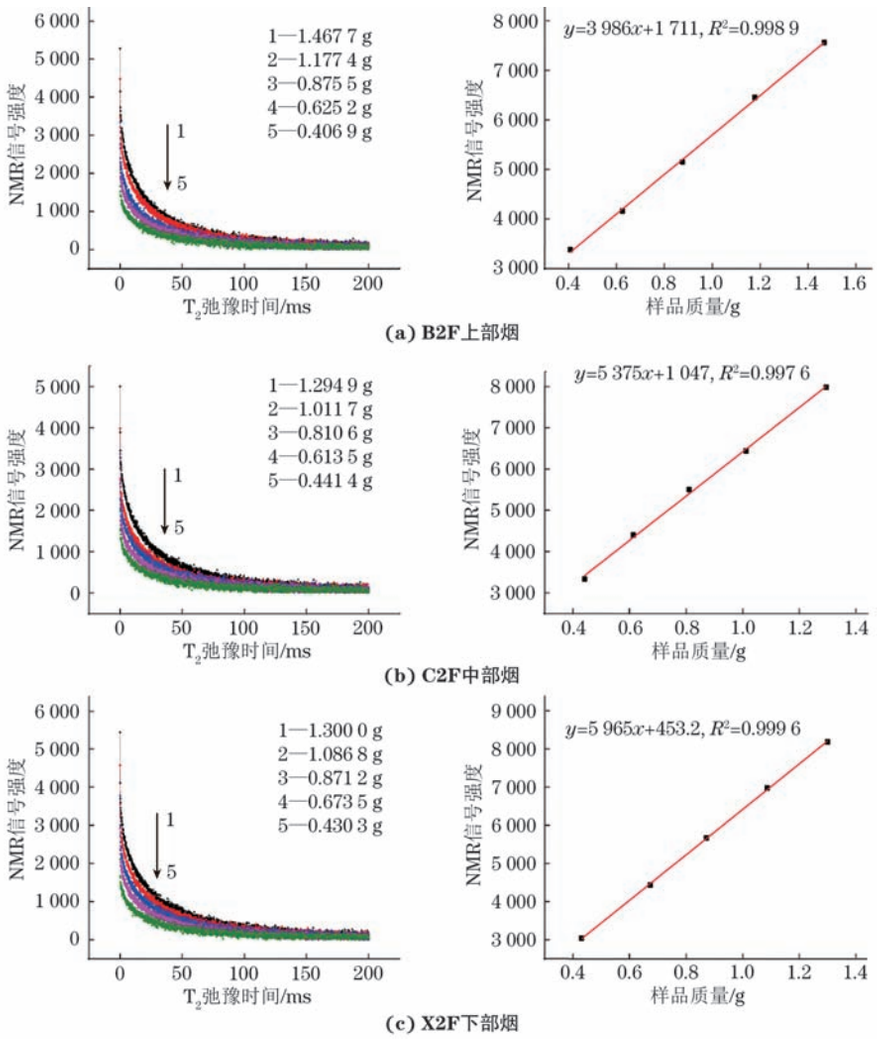

图 1　不同部位烟叶核磁共振 T_2 弛豫信号与样品质量的关系

Fig. 1　Relationship between NMR T_2 relaxation signal and sample mass of tobacco leaves from different parts

$$\Delta T_m = T_m - T_m(D) = \frac{4\sigma T_m \cos\theta}{DH_f\rho} \quad (1)$$

式中：T_m为宏观状态下液体凝固点温度，K；$T_m(D)$为孔径为D的孔隙中液体的凝固点温度，K；ΔT_m为孔隙中液体凝固点温度下降值，K；σ为孔隙中液体表面张力，mJ·m^{-2}；θ为接触角，°；ρ为液体密度，kg·m^{-3}；H_f为液体溶解焓，J·g^{-1}。由于烟叶样品孔隙内液体为水，Gibbs-Thomson方程可采用以下参数计算：T_m=273.15 K，σ=12.1 mJ·m^{-2}，θ=180°，ρ=1.0×10^3 kg·m^{-3}，H_f=333.6 J·g^{-1}[18-19]，将上述参数带入公式(1)，可以得到公式(2)，即冷冻温度与不同孔径之间的关系，具体对应数据见表1。对于直接吸附于固体表面的一层水分子，其性质更接近于固体，属于类冰结构，弛豫时间较短。由于核磁设备检测回波时间为0.1 ms，这部分水分无法被检测，因此需要在Gibbs-Thomson方程确定的孔径基础上加上两层水分子厚度，即孔径需增加0.6 nm[20]。

表1　冷冻温度与孔径的对应关系

Tab. 1　Corresponding relationship between freezing temperature and pore size

冷冻温度/℃	孔径/nm	冷冻温度/℃	孔径/nm
−40	1.6	−5	8.6
−35	1.8	−4	10.6
−30	1.9	−3	13.9
−25	2.2	−2	20.6
−20	2.6	−1.5	27.3
−15	3.3	−0.8	50.6
−10	4.6	−0.5	80.6
−8	5.6	−0.2	200.6

$$D=\frac{4\sigma T_{\mathrm{m}}\cos\theta}{\Delta T_m H_{\mathrm{f}}\rho}=\frac{k}{\Delta T_m} \quad (2)$$

其中，$k=\frac{4\sigma T_{\mathrm{m}}\cos\theta}{H_{\mathrm{f}}\rho}\approx 40\ \mathrm{nm\cdot K}$。

2.3　孔隙分布数据处理

2.3.1　低温冻融核磁共振法

结合Gibbs-Thomson方程，对烟叶样品进行不同温度冷冻处理，可以根据不同冷冻温度条件下样品核磁共振信号量的变化以及冷冻温度与孔隙孔径的对应关系确定烟叶样品的孔隙分布。常温状态下，烟叶核磁共振T_2弛豫信号为$S_{室温}$，代表了常温状态下烟叶孔隙中所有的水分对应的信号量。由于液体的不可压缩性，水分质量与体积呈线性正比，此时T_2弛豫信号$S_{室温}$也代表了烟草样品中所有孔隙的总体积对应的信号量。假设冷冻温度为－40 ℃，按照Gibbs-Thomson方程确定的冷冻温度与孔径的对应关系，孔径小于1.6 nm的孔隙中的水仍为液态，而孔径大于1.6 nm中的水被冻结成冰，此时T_2弛豫信号为$S_{-40\,℃}$，也代表了孔径小于1.6 nm孔隙的体积。冷冻温度为－10 ℃时，对应的孔径为4.6 nm，此时的T_2弛豫信号为$S_{-10\,℃}$，也代表了孔径小于4.6 nm孔隙的体积。$S_{-10\,℃}$与$S_{-40\,℃}$的差值，则代表了1.6～4.6 nm孔径分布区间内孔隙的体积。对烟叶样品进行不同温度冷冻处理后，烟叶样品某一孔隙范围内的孔径分布（PSD）可按照公式（3）计算。

$$\mathrm{PSD}=\frac{S_1-S_2}{S_{室温}}\times 100\% \quad (3)$$

式中：S_1和S_2分别为两个冷冻温度条件下烟叶内未冻结水核磁共振信号量；$S_{室温}$为室温状态下烟叶样品内水分核磁共振信号总量。

2.3.2　氮吸附法

氮吸附法测定的孔隙分布采用吸附量曲线进行计算，首先对样品抽真空进行脱附，当相对压力低于0.003时开始进行升压吸附，逐渐恢复至相对压力为1时获得样品吸附液氮量随相对压力的变化曲线。根据Kelvin方程，孔隙的饱和蒸气压与孔径大小相关，随着相对压力增加，烟叶中孔隙由小至大不断吸附液氮。烟叶样品某一孔隙范围内的孔径分布可按照类似低温冻融核磁法计算，如公式（4）所示。

$$\mathrm{PSD}(\mathrm{N_2})=\frac{Q_{P_1}-Q_{P_2}}{Q_{P_0}}\times 100\% \quad (4)$$

式中：Q_{P_1}和Q_{P_2}分别为相对压力P_1和P_2状态下烟叶内氮气吸附量；Q_{P_0}为相对压力恢复到1时烟叶样品内氮气吸附总量。

2.4　不同部位烟叶纳米孔隙分布情况分析

图2分别为不同部位烟叶样品低温冻融试验过程样品核磁共振T_2弛豫信号变化曲线（左），以及由核磁共振T_2弛豫信号量和温度的变化关系按照Gibbs-Thomson方程计算的孔隙分布比例（右）。烟叶样品核磁共振T_2弛豫信号随温度的升高不断增大，这是由于样品孔隙内冻结的固态冰随着测试温度升高，逐渐由固态冰融解为液态水，使检测到的核磁共振信号不断增加。当温度上升至0 ℃以上时，样品孔隙内冰完全融解，核磁共振T_2弛豫信号量也趋于稳定。

通过孔径分布图可以看出烟叶纳米孔隙的孔径相对较小，并且呈现非均匀分布特征。以B2F上部烟样品为例，90%以上的孔隙的孔径分布范围为[1.9，20.6] nm，小于1.9 nm的孔隙占比小于7%，大于20.6 nm的孔隙占比小于3%。孔径在[1.9，3.3] nm和(4.6，8.6] nm区间的孔隙占比最高。烟叶样品孔径分布特征与以往采用低温冻融核磁共振分析技术测定木材、竹材细胞壁以及纤维素结果相似[10-13]。

C2F中部烟和X2F下部烟样品纳米孔隙的孔径分布规律与B2F上部烟样品相似，大部分孔隙的孔径分布范围同样为[1.9，20.6] nm。但X2F下部烟样品在(4.6，8.6] nm和(10.6，20.6] nm孔径范围区间的孔隙占比与B2F上部烟样品和C2F中部烟样品存在一定差异。在(4.6，8.6] nm孔径区间，X2F下部烟样品的孔隙占比为35.66%，高于B2F上部烟样品（26.62%）和C2F中部烟样品（28.51%）。在(10.6，20.6] nm孔径区间，X2F下部烟样品的孔隙占比仅为1.15%，低于B2F上部烟样品（15.53%）和C2F中部烟样品（8.95%）。而造成孔隙分布差异的原因可能是因烟叶部位不同，烟叶接受光照、营养、水分等存在不同，从而造成烟叶细胞壁生长差异[3]。位于上部和中部的烟叶可能更加容易受到光照作用，产生更好的光合作用，烟叶生长发育更加完全，因此细胞壁可能发育的更加完全，细胞壁结构也更加疏松，因此导致壁层中相对较大的孔隙(10.6，20.6] nm占比提高。由于生物质材料自身变异性，采样植株的差异也可能产生影响，因此本试验进行了3次重复样测试，测试结果与图2类似。

图3为不同部位烟叶样品氮吸附曲线（左）和由此计算获得的孔隙分布比例（右）。结果显示：氮吸

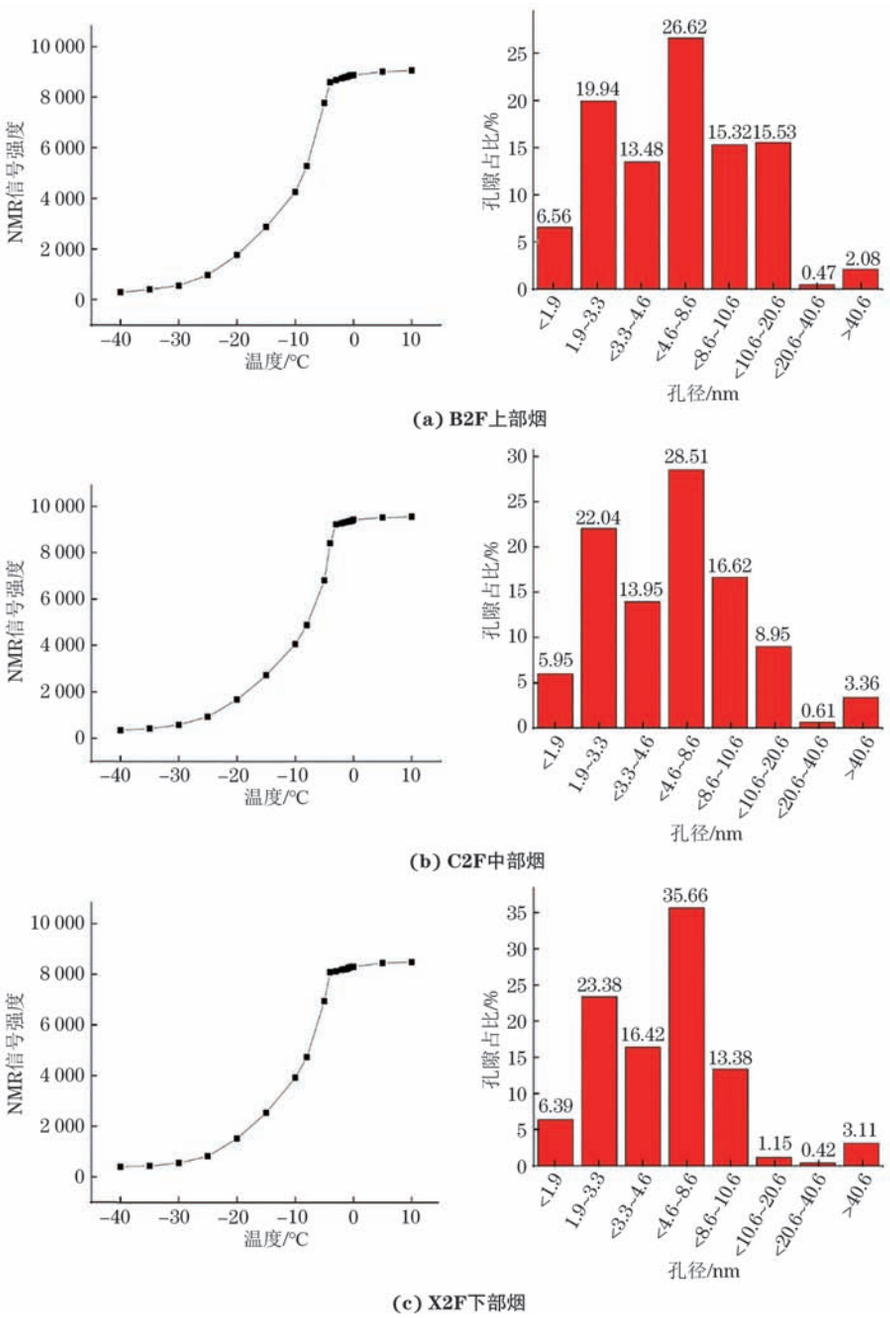

图 2　烟叶样品核磁共振 T_2 弛豫信号随温度变化曲线及其孔径分布

Fig. 2　Curves of NMR T_2 relaxation signal with temperature variation and the pore size distribution of tobacco leaf samples

附法测得的烟叶孔隙分布与低温冻融核磁共振法测试的结果存在一定相似之处，烟叶的孔隙分布呈非均匀分布，且孔径超过20.0 nm的孔隙占比较少，两种方法测定的20.0 nm以上孔隙占比小于15%。两种方法测定的微孔（小于2.0 nm）的比例较为接近，约为5%。但两种测试方法在2.0～20.0 nm内的孔隙比例结果存在一定差异，主要表现为：氮吸附法测定在1.8～3.2 nm内的孔隙比例为35%～45%，高于低温冻融核磁共振法在相似范围（1.9～3.3 nm）内的测定结果（20%～25%）；氮吸附法测定结果在4.5～8.3 nm内的孔隙占比不超过20%，明显低于低温冻融核磁共振法在相似范围（4.6～8.6 nm）内的测定结果（占比约为30%）。造成孔隙分布结果差异的可能原因如下：首先，样品状态不同，低温冻融核磁共振法在样品测试过程中需一直保持饱水状态，而氮吸附法则需要样品不含水分，将孔隙充分暴露后进行液氮吸附；其次，烟叶具有干缩湿胀特性，在进行氮吸附之前进行的干燥处理可导致其孔隙结构

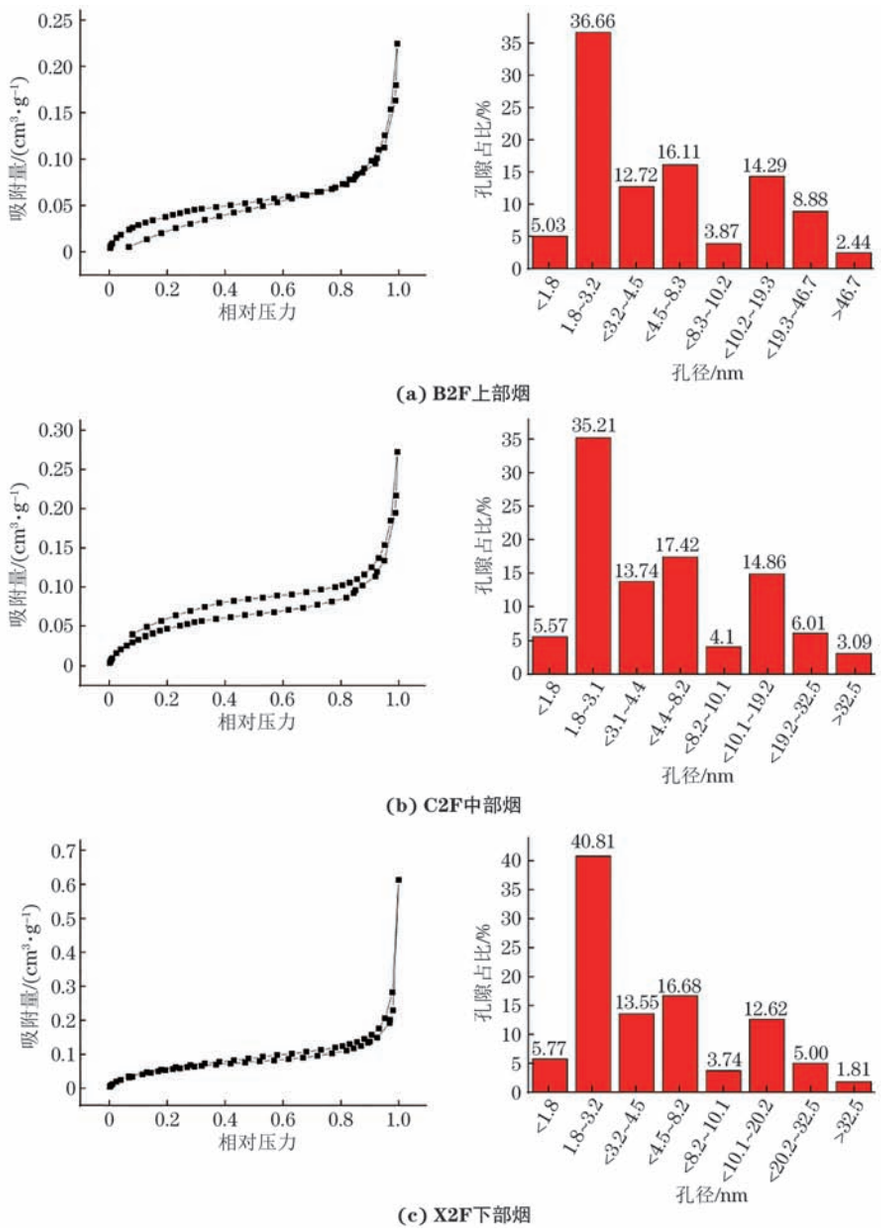

图 3　烟叶样品氮吸附曲线及其孔径分布

Fig. 3　Nitrogen adsorption curves and the pore size distribution of tobacco leaf samples

发生改变[20]，液体在纳米尺度范围产生的毛细张力会对孔隙结构产生影响，孔径较小（小于3.2 nm）的孔隙占比显著提高，而4.5～8.3 nm孔隙占比明显降低可能是干燥过程中较大孔径的孔隙干缩造成的。

相较于传统的氮吸附和压汞法，低温冻融核磁共振分析法是少数可以直接对带水样品进行测试的孔隙分析方法，避免干燥脱水对材料的孔隙结构产生影响。

2.5　烘丝工艺对烟叶纳米孔隙结构的影响

图4为不同烘丝方式对烟叶纳米孔隙结构分布比例的影响结果。总体而言，不同烘丝方式对不同部位的烟叶样品产生的影响一致。以B2F上部烟样品为例，烘丝处理前后烟草样品孔隙结构存在显著差异，特别是在1.9～20.6 nm内。气流式烘丝（HDT）使得烟叶样品在[1.9，10.6] nm孔径区间的孔隙占比提高，而使得（10.6，20.6] nm孔径区间的孔隙占比下降。滚筒式薄板烘丝（KLD）后也呈现相似的规律。滚筒式薄板烘丝方式使得烟叶样品在[1.9，8.6] nm孔径区间的孔隙占比提高，而使得（8.6，20.6] nm孔径区间的孔隙占比下降。

烟叶样品孔隙结构改变的原因可能有两点。首先在两种烘丝模式下，烟叶样品都经历了干燥脱水

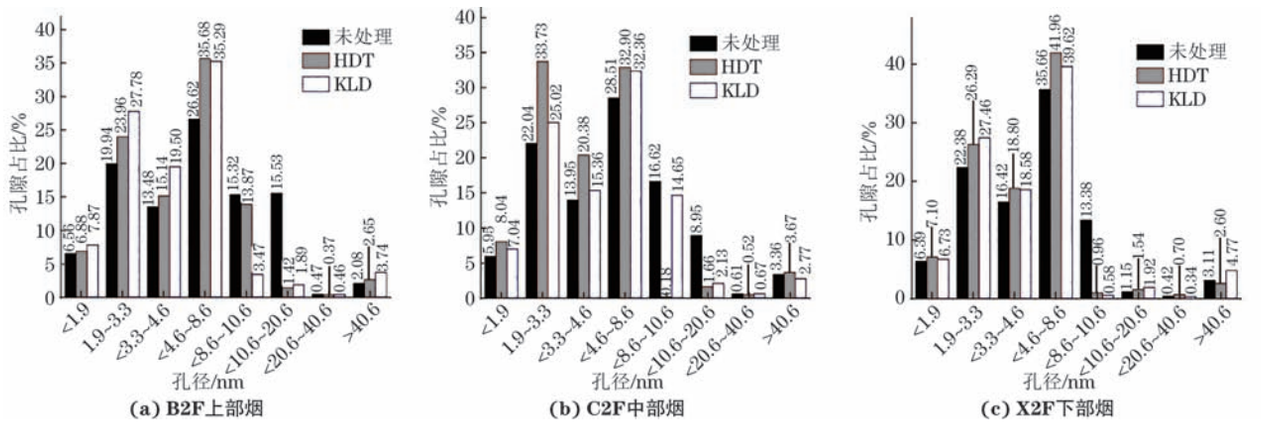

图 4　烘丝方式对烟叶样品孔径分布的影响

Fig. 4　Effect of drying methods on the pore size distribution of tobacco leaf samples

过程，与木材、竹材等其他生物质材料相似，烟叶在干燥过程中细胞壁也会脱水收缩，原本相对较大的孔隙如(10.6，20.6] nm，在干燥过程中收缩变为孔径更小的孔隙，从而改变了孔隙分布比例[1]。另外，气流式烘丝和滚筒式薄板烘丝干燥过程的温度通常为120～200 ℃，此温度高于常压下水的沸腾温度，使得烟叶内水分快速沸腾汽化，特别是原本存在于细胞壁微细孔隙内的吸附水，在水分沸腾汽化过程中产生的压力可能在细胞壁上“膨胀”出新的孔隙。与此同时，新孔隙的产生及水分的沸腾汽化作用也可能将原本较大的孔隙“挤压”成较小的孔隙。木材在过热蒸汽干燥或者高温热处理过程中，细胞壁就会产生类似的孔隙结构的改变[21-22]。

本工作提出了一种基于低温冻融核磁共振分析技术的烟叶纳米孔隙结构分析方法，并分析了不同干燥方式对烟叶孔隙结构的影响。核磁共振信号量与烟叶样品中水分含量高度线性相关，3种不同部位的样品拟合线性相关系数均高于0.99，样品的核磁共振信号量可以直接反映烟叶样品中水分的含量与体积；通过低温冻融核磁共振分析测定的烟叶孔径分布可以看出烟叶纳米孔隙的孔径相对较小，并且呈非均匀分布特征，约90%的孔隙孔径在[1.9，20.6] nm内，上部和中部烟(4.6，8.6] nm孔隙占比显著低于下部烟，而(10.6，20.6] nm孔隙占比显著高于下部烟，相较于下部烟而言孔隙结构更为疏松，孔隙结构的差异可能主要受烟叶部位、光照、营养、水分等因素的影响；烟叶经烘丝处理后纳米孔隙结构发生显著变化，两种烘丝方式对烟叶孔隙结构的影响一致，烘后烟叶中在[1.9，10.6] nm孔隙的占比较烘前有所提高，相应的(10.6，20.6] nm孔隙的占比下降。不同部位烟叶烘丝前后的变化规律相似。本方法可进一步应用于卷烟加工过程的优化，以及烟叶的燃烧特性研究。

参考文献：

[1] 许冰洋，朱文魁，潘广乐，等. 不同干燥方式下叶丝孔隙结构的变化特征[J]. 烟草科技，2015，48(4)：60-65.

[2] 孟黎明，王维超，姚云鹏，等. 烟草燃烧性研究综述[J]. 安徽农业科学，2019，47(11)：18-21.

[3] 刘洋，胡军，刘菲，等. 不同类型烟叶的孔结构表征[J]. 烟草科技，2015，48(3)：84-88.

[4] 郭华诚，李强，孙雪平，等. 烟草孔隙结构与其物理保润性能的关联性分析[J]. 食品与机械，2019，35(8)：44-48.

[5] 郭俊成，吴达，程晓蕾，等. 保润剂对烟草吸湿特性的影响研究[J]. 中国烟草学报，2013，19(4)：22-27.

[6] 王浩雅，王理珉，刘志华，等. 一种烤烟烟叶的比表面、孔容、孔径的测定方法[J]. 江苏农业科学，2012，40(2)：238-240.

[7] VITAS S，SEGMEHL J S，BURGERT I，et al. Porosity and pore size distribution of native and delignified beech wood determined by mercury intrusion porosimetry[J]. Materials，2019，12(3)：416.

[8] MOURA M J，FERREIRA P J，FIGUEIREDO M M. Mercury intrusion porosimetry in pulp and paper technology[J]. Powder Technology，2005，160(2)：61-66.

[9] 王哲，王喜明. 木材多尺度孔隙结构及表征方法研究进展[J]. 林业科学，2014，50(10)：123-133.

[10] 高鑫，蔡家斌，金菊婉，等. 利用核磁共振测定木材润胀细胞壁的水分含量与孔径分布[J]. 南京林业大学学报(自然科学版)，2017，41(2)：150-156.

[11] 宋路路，高鑫，王新洲，等. 低场NMR技术测定竹材的纤维饱和点[J]. 林业工程学报，2017，2(1)：36-40.

[12] ÖSTLUND Å，KÖHNKE T，NORDSTIERNA L，et al. NMR cryoporometry to study the fiber wall structure and the effect of drying[J]. Cellulose，2010，

17(2)：321-328.
[13] 高玉磊，徐康，蒋佳荔，等. 时域核磁共振技术在木材科学研究领域的应用[J]. 世界林业研究，2018，31(5)：33-38.
[14] 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.
[15] 韩李锋，陈良元，李旭，等. 不同烟草材料中水分赋存状态的低场核磁共振分析[J]. 烟草科技，2017，50(4)：65-71.
[16] 张渝婕，郑松锦，钟良，等. 低场核磁共振技术在烟草中的应用研究现状[J]. 河北农业科学，2019，23(3)：96-99.
[17] TELKKI V V，YLINIEMI M，JOKISAARI J. Moisture in softwoods：Fiber saturation point，hydroxyl site content，and the amount of micropores as determined from NMR relaxation time distributions[J]. Holzforschung，2013，67(3)：291-300.
[18] PARK S，VENDITTI R A，JAMEEL H，et al. Changes in pore size distribution during the drying of cellulose fibers as measured by differential scanning calorimetry[J]. Carbohydrate Polymers，2006，66(1)：97-103.
[19] ZAUER M，KRETZSCHMAR J，GROSSMANN L，et al. Analysis of the pore-size distribution and fiber saturation point of native and thermally modified wood using differential scanning calorimetry[J]. Wood Science and Technology，2014，48(1)：177-193.
[20] GAO X，ZHUANG S Z，JIN J W，et al. Bound water content and pore size distribution in swollen cell walls determined by NMR technology[J]. BioResources，2015，10(4)：8208-8224.
[21] 鲍咏泽，周永东. 过热蒸汽干燥对50 mm厚柳杉锯材质量及微观构造的影响[J]. 东北林业大学学报，2016，44(4)：66-68.
[22] 韦妍蔷，姜帅成，李昀彦，等. 过热蒸汽处理对马尾松木材干燥质量的影响[J]. 木材工业，2017，31(6)：50-53.

Evaluation of Nanopore Structure of Tobacco Leaves Based on Cryogenic Freeze-Thaw Nuclear Magnetic Resonance Technology

WANG Xianying[1], GAO Xin[2], XUE Shifan[1], QI Dawei[1*], WU Da[1]

(1.*Shanghai Tobacco Group Co., Ltd., Shanghai* 201315, *China*;
2.*Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing* 100091, *China*)

Abstract: A non-destructive and non-invasive method for analyzing the nanopore structure of tobacco leaves was proposed using cryogenic freeze-thaw nuclear magnetic resonance technology, combined with the Gibbs-Thomson effect to determine the relationship between the liquid freezing point temperature and the pore size of the liquid. Taking B2F upper part, C2F middle part, and X2F lower part of Yunnan tobacco leaves before and after drying as the objects, the relationship between tobacco leaf parts, drying methods and the distribution of nanopores in tobacco leaves was analyzed and studied. As shown by the results, the nuclear magnetic resonance signal intensity was highly linearly correlated with the moisture content in the sample, with fitting linear coefficients higher than 0.99. The nuclear magnetic resonance signal intensity of the sample could directly reflect the moisture content and volume in tobacco samples. The pore size of nanopores in tobacco leaves was relatively small and unevenly distributed, with about 90% of the pore size within [1.9, 20.6] nm. The proportion of pores (4.6, 8.6] nm in the upper and middle parts of tobacco leaves was significantly lower than that in the lower part of tobacco leaves, while the proportion of pores in the (10.6, 20.6] nm was significantly higher. Compared with the lower part of tobacco leaves, the pore structure was looser, and the differences in pore structure may be mainly influenced by factors such as tobacco leaf location, light, nutrition, and moisture. After drying, the nanopore structure of tobacco leaves underwent significant changes, increasing the proportion of smaller pore sizes and decreasing the proportion of larger pore sizes by both heated stream drying and drum drying.

Keywords: tobacco leaf; nuclear magnetic resonance; nanopore; cryogenic freeze-thaw