

烤烟烟叶与造纸法再造烟叶热裂解产物的 对比分析

刘维涓^{1,2}, 王亚明¹, 刘刚², 候英², 段孟², 车靖²

(1. 昆明理工大学化工学院, 云南 昆明 650093; 2. 云南瑞升烟草技术(集团)有限公司, 云南 昆明 650106)

摘要: 为了更好的评价天然烤烟烟叶与造纸法再造烟叶在卷烟中的作用, 对比研究了烤烟烟叶和造纸法再造烟叶的化学组成以及它们在不同温度下的热裂解产物。利用改进后的热裂解装置模拟了卷烟的燃烧行为, 研究了烤烟烟叶和造纸法再造烟叶在大气环境中于 300、600 和 900 °C 下的热裂解行为, 并采用气相色谱-质谱联用仪对热裂解产物进行分析。结果表明, 烤烟烟叶和造纸法再造烟叶的热裂解产物种类随着热裂解温度的增加而增多; 在相同热裂解温度条件下, 造纸法再造烟叶与烤烟烟叶的热裂解产物种类也存在差异。

关键词: 热裂解; 烤烟烟叶; 造纸法再造烟叶; 气相色谱-质谱

中图分类号: TQ35

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2009)06-0086-07

Analysis of Pyrolysates from Flue-cured Tobacco and Paper-making Reconstituted Tobacco

LIU Wei-juan^{1,2}, WANG Ya-ming¹, LIU Gang², HOU Ying², DUAN Meng², CHE Jing²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Yunnan Reascend Tobacco Technology Ltd., Co., Kunming 650106, China)

Abstract: To further evaluate the effects of natural flue-cured tobacco and paper-making reconstituted tobacco in cigarettes, a detailed comparative study of chemical components of flue-cured tobacco and paper-making reconstituted tobacco before and after combustion was carried out. A modified apparatus of pyrolyzer was used to simulate the combustion behavior of cigarette. The pyrolysis behavior of flue-cured tobacco and paper-making reconstituted tobacco was studied by heating at 300, 600 and 900 °C in air, and the pyrolysates were analyzed by GC-MS. The results indicated that the kinds of pyrolysate from flue-cured tobacco and paper-making reconstituted tobacco were positively related to the pyrolysis temperature. On the other hand, the kinds of pyrolysate from flue-cured tobacco were much more than those from paper-making reconstituted tobacco at the same temperature level.

Key words: pyrolysis; flue-cured tobacco; paper-making reconstituted tobacco; GC-MS

造纸法再造烟叶是近年来国内一项新兴的烟草制造技术, 该技术利用烟草生产中形成的碎片和短梗等原料通过造纸的技术和方法, 制成具有一定烟草原料特征和调节烟气功能的新型原料。造纸法再造烟叶在卷烟中掺兑一定比例后能有效提高卷烟叶组原料的利用率, 降低卷烟生产成本, 目前世界卷烟工业对造纸法再造烟叶的使用越来越重视^[1]。由于造纸法再造烟叶密度较小, 填充性好, 可以改善卷烟的某些性能(如燃烧性和焦油释放量等), 对烟草物质本身的性质进行较大的调节, 是降低卷烟焦油量和其他有害成分的有效手段之一。为了研究和分析造纸法再造烟叶与天然烟叶在卷烟叶组配方中的作用, 更好的改进造纸法再造烟叶的品质, 作者对造纸法再造烟叶和天然烟片的化学成分以及它们在不同温度下的热裂解产物进行了详细的研究。热裂解仪与气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术早在 1970 年就已应用于烟草研究领域, 国外的相关报道主要集中于烟用添加剂在不同温度梯度和不同氧气浓度

收稿日期: 2009-08-27

基金项目: 国家烟草专卖局基金资助项目(110200401055)

作者简介: 刘维涓(1973-), 女, 云南昆明人, 副研究员, 博士生, 主要从事烟草化学、材料等方面的研究工作。

下的热裂解产物研究^[2-4];国内曾报道过大气环境中烤烟烟叶及烟梗的热裂解研究^[5]。作者采用热裂解仪和 GC-MS 研究了烤烟烟叶和造纸法再造烟叶在大气环境中于 300、600 和 900 °C 下的热裂解行为,旨在了解烤烟烟叶和造纸法再造烟叶燃烧前后化学成分的差异,具有独创性和新颖性。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 供试材料 2003 年云南大理地区的烤烟烟叶 20 个;利用大理烤烟碎片制成的造纸法再造烟叶样品 20 个。

1.1.2 仪器 GC 8000top/Voyager 气相色谱-质谱联用仪,美国 Finnigan 公司, DB-5MS 毛细管柱 (50 m × 0.32 mm × 0.25 μm), 美国 Agilent 公司; Pyroprobe2000 热裂解仪, 美国 CDS 公司; 固相微萃取 (SPME) 装置, 美国 Supelco 公司; 75 m Carboxen-PDMS 萃取头, 美国 Supelco 公司; AB-204 分析天平 (感量: 0.000 1 g), 美国 Mettler-Toledo 公司; R-300 旋转蒸发仪, 瑞士 Buchi 公司; 连续流动化学分析仪, 法国 Alliance 公司; 自动定氮仪, 德国 Bran luebbe 公司; 电感耦合 (ICP) 等离子发射光谱仪; 同时蒸馏萃取装置; 索氏提取器。

1.1.3 分析试剂 石油醚 (沸程 30~60 °C)、二氯甲烷、无水硫酸钠, 均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备 将待测烤烟烟叶与造纸法再造烟叶分别置入烘箱内, 于 (40 ± 1) °C 下干燥 4 h, 粉碎后过筛 (直径 0.38 mm), 烟叶末装入棕色瓶中待用。

1.2.2 常规化学成分分析 采用 YC/T 176-2003 方法测定石油醚提取物含量, 其他常规化学成分采用国际惯用法, 其中总糖、还原糖、总烟碱、氯采用连续流动化学分析仪, 总氮采用自动定氮仪, 钾采用 ICP 等离子发射光谱仪进行测定。

1.2.3 GC-MS 分析 分析方法: 致香成分提取物添加内标后, 采用 GC 8000top/Voyager 气相色谱-质谱联用仪进行分析, 结果采用内标法计算 (表格中致香成分含量为内标校正峰面积相对含量, 在不考虑仪器信号响应差异的情况下, 即相对校正因子为 1 的时候, 数值的单位为 μg/g)。

分析测试条件: 进样口温度 240 °C; 载气 He 流量 1 mL/min; 升温程序: 50 °C (保持 1 min) $\xrightarrow{3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 100 °C (保持 1 min) $\xrightarrow{8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 260 °C (保持 10 min); GC-MS 接口温度 250 °C; 电喷雾离子源 (EI) 温度 250 °C; 电离能量 70 eV; 质量扫描范围为 35~455 u。

1.2.4 热裂解实验 称取 2 mg 烟叶末样品于热裂解石英管中, 将样品平铺在石英管里, 用石英棉塞堵住管两端, 然后把石英管塞入热裂解仪的加热丝中。将热裂解丝插入一个自制的封闭的玻璃容器中, 在大气环境中进行热裂解。采用的热裂解条件为: 初温 30 °C, 以 20 °C/ms 的升温速率分别升至 300、600 和 900 °C, 并各保持 10 s。热裂解产物经 SPME 萃取富集后插入 GC-MS 进样口进行解吸附, 解吸附温度为 240 °C。裂解产物进入 GC-MS 进行分离和鉴定, 采用 NIST98 和 WILEY275 标准谱库检索定性。

2 结果与讨论

2.1 石油醚提取物的对比

对 20 个烤烟烟叶及造纸法再造烟叶样品的石油醚提取物分析结果表明, 烤烟烟叶的提取物平均得率为 5.97%, 造纸法再造烟叶样品的提取物平均得率为 1.33%, 仅仅是烤烟烟叶的 22%。

2.2 常规化学成分的对比

常规化学成分是评价烟草质量的重要指标之一, 表 1 显示了 20 个烤烟烟叶和造纸法再造烟叶样品常规化学成分的平均值。

表1 20个烤烟烟叶与再造烟叶样品常规化学成分的平均值

Table 1 Average values of routine chemical constituents in 20 flue-cured tobacco and reconstituted tobacco %

烟叶 tobaccos	总糖 total sugar	还原糖 reducing sugar	总氮 total nitrogen	烟碱 nicotine	钾 potassium	氯 chlorine	蛋白质 protein	糖碱比值 sugar/ nicotine value	氮碱比值 nitrogen/ nicotine value
烤烟烟叶 flue-cured	28.25	25.48	1.77	2.09	2.10	0.23	8.81	13.50	0.85
再造烟叶 reconstituted	12.7	11.9	1.34	0.59	2.51	0.75	7.74	21.53	0.44

表1的数据表明,烤烟烟叶和造纸法再造烟叶在常规化学指标方面,除总氮、钾和蛋白质含量差别不大,其他指标的差异是非常显著的,造纸法再造烟叶的氯含量和糖碱比明显高于烤烟烟叶,总糖、还原糖、烟碱含量和氮碱比明显低于烤烟烟叶。

2.3 烤烟烟叶和造纸法再造烟叶的热裂解对比

图1是900℃下造纸法再造烟叶和烤烟烟叶的热裂解产物总离子流图。从图中可以看出,热裂解产物在种类和含量上的差异均比较明显。

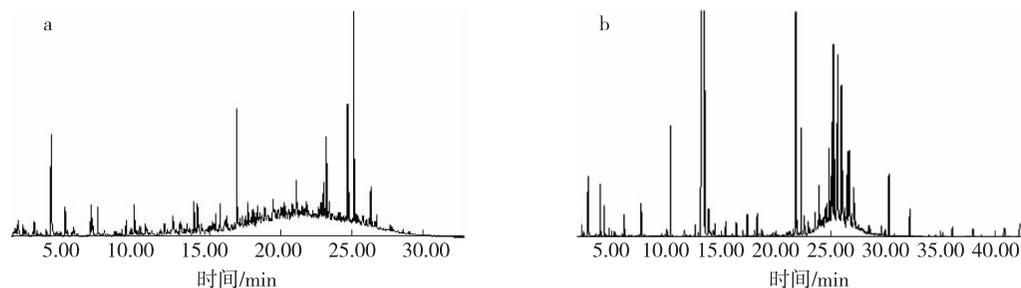


图1 再造烟叶(a)和烤烟烟叶(b)900℃热裂解总离子流图

Fig.1 Total ion current chromatograms of pyrolysates of reconstituted tobacco(a) and flue-cured tobacco(b) at 900℃

造纸法再造烟叶和烤烟烟叶在不同温度下热裂解产物的GC含量见表2、表3。

表2 再造烟叶在不同温度下热裂解产物GC含量的比较

Table 2 GC contents of reconstituted tobacco pyrolysates at different temperatures

序号 No.	保留时间/min retention time	化合物名称 compounds	GC含量 GC content/%		
			300℃	600℃	900℃
1	1.59	乙酸 acetic acid	2.553	1.018	0.637
2	1.91	巴豆醛 crotonaldehyde	0.543	0.599	0.451
3	2.56	1,2-丙二醇 1,2-propylene glycol	—	0.192	0.124
4	2.73	2-甲基-呋喃 2-methyl-furan	1.316	0.628	0.468
5	2.94	甲苯 toluene	—	0.224	0.137
6	3.90	糠醛 furfural	14.762	4.253	2.572
7	4.29	糠醇 3-furanmethanol	1.435	0.525	0.109
8	4.59	1,3-二甲基苯 1,3-dimethyl-benzene	—	0.242	0.140
9	4.89	4-环戊烯-1,3-二酮 4-cyclopentene-1,3-dione	7.635	1.282	0.689
10	5.04	苯乙烯 styrene	—	0.230	0.152
11	5.37	2-甲基-2-环戊烯-1-酮 2-methyl-2-cyclopenten-1-one	—	0.248	0.105
12	5.49	1-(2-呋喃基)-乙酮 1-(2-furanyl)-ethanone	0.431	0.303	0.368
13	5.54	2(5H)-呋喃酮 2(5H)-furanone	—	0.430	0.480
14	6.67	苯甲醛 benzaldehyde	—	0.108	0.274
15	6.73	5-甲基-2-呋喃甲醛 5-methyl-2-furancarboxaldehyde	7.037	1.674	0.611
16	6.82	3-乙烯基-吡啶 3-vinyl-pyridine	—	0.334	0.450
17	7.07	呋喃羧酸甲酯 methyl furoate	0.732	—	—
18	7.18	苯酚 phenol	0.741	0.821	0.574
19	7.62	苯并呋喃 benzofuran	—	0.264	0.111

续表 2

序号 No.	保留时间/min retention time	化合物名称 compounds	GC 含量 GC content/%		
			300 °C	600 °C	900 °C
20	8.38	2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮 2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopentene-1-one	—	0.275	0.110
21	8.47	1,4-环己-2-烯-2-酮 1,4-cyclohex-2-en-2-one	—	0.188	0.091
22	8.75	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮 2,3-dimethyl-2-cyclopentene-1-one	—	0.178	0.100
23	8.89	苯乙醛 benzeneacetaldehyde	1.014	0.240	0.158
24	9.50	苯乙酮 acetophenone	—	0.290	0.255
25	10.33	苯甲酸甲酯 methyl benzoate	7.856	—	—
26	10.59	壬醛 nonanal	1.932	—	—
27	10.63	2,7-二甲基-氧杂松香酯 2,7-dimethyl-oxo-rosin ester	—	0.143	0.109
28	10.98	1-(2-呋喃基)-2-羟基乙酮 1-(2-furanyl)-2-hydroxy-ethanone	—	0.173	0.139
29	12.67	1-(3-甲基苯基)-乙酮 1-(3-methylphenyl)-ethanone	—	0.311	0.257
30	13.03	1-(4-甲基苯基)-乙酮 1-(4-methylphenyl)-ethanone	1.727	0.845	0.802
31	13.25	2-甲氧基-4-甲基-苯酚 2-methoxy-4-methyl-phenol	—	0.409	0.262
32	13.44	1,2-苯二酚 1,2-benzenediol	1.078	0.464	0.342
33	13.63	癸醛 decanal	1.654	—	—
34	14.18	5-羟甲基-糠醛 5-(hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyde	3.648	0.751	1.271
35	14.28	2,3,6-三甲基-苯酚 2,3,6-trimethyl-phenol	—	0.463	0.453
36	14.47	4-乙基-3-甲基-苯酚 4-ethyl-3-methyl-phenol	—	0.303	0.272
37	16.08	2,3-二氢-2-甲基-1H-茛-1-酮 2,3-dihydro-2-methyl-1H-indene-1-one	—	0.542	0.528
38	16.16	1-甲基-萘 1-methyl-naphthalene	—	0.576	0.412
39	16.25	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚 2-methoxy-4-vinylphenol	0.874	1.281	0.448
40	16.31	1-甲基茛-2-酮 1-methyl-indene-2-one	—	0.215	0.304
41	16.59	1-萘酚 1-naphthol	—	0.871	0.663
42	16.80	4-(2-丙烯基)-苯酚 4-(2-propenyl)-phenol	—	0.423	0.350
43	16.94	烟碱 nicotine	—	3.572	3.113
44	17.17	反式丙烯基-愈创木酚 <i>trans</i> -propenyl-guaiacol	—	0.610	0.518
45	17.34	1S- α -蒎烯 1S- α -pinene	2.238	1.294	1.028
46	17.73	3-甲基-1H-吲哚 3-methyl-1H-indole	—	1.088	0.888
47	18.91	丁香酚 eugenol	—	1.283	0.916
48	18.96	香叶基丙酮 6,10-dimethyl-5,9-undecadien-2-one	0.804	0.760	0.649
49	19.29	2,3-二氢-5,7-二甲基-1H-茛-1-酮 2,3-dihydro-5,7-dimethyl-1H-indene-1-one	—	0.558	0.569
50	19.51	3-(1-甲基-1H-吡咯-2-基)-吡啶 3-(1-methyl-1H-pyrrole-2-yl)-pyridine	1.614	1.785	1.534
51	19.61	1-十五碳烯 1-pentadecene	—	1.449	0.943
52	19.74	十五烷 pentadecane	—	0.833	0.859
53	20.84	巨豆三烯酮 A megastigmatrienone A	0.576	1.424	2.193
54	21.11	巨豆三烯酮 B megastigmatrienone B	1.074	0.815	1.357
55	21.14	芴 fluorene	—	0.948	0.914
56	21.22	1-十七碳烯 1-heptadecene	—	1.048	1.084
57	21.63	巨豆三烯酮 C megastigmatrienone C	0.751	0.815	0.861
58	21.75	2,5-二甲氧基苯甲酸 2,5-dimethoxy-benzoic acid	—	0.691	0.767
59	21.84	巨豆三烯酮 D megastigmatrienone D	0.908	1.231	1.357
60	23.64	十四酸 tetradecanoic acid	—	0.108	0.734
61	24.05	菲 phenanthrene	—	0.386	0.557
62	24.50	9,9-二甲基-9H-芴 9,9-dimethyl-9H-fluorene	—	0.428	0.469
63	24.63	2-(1-环戊烯-1-基)-萘 2-(1-cyclopenten-1-yl)-naphthalene	—	0.561	0.882
64	24.73	新植二烯 neophytadiene	2.200	1.884	2.062
65	24.82	6,10,14-三甲基-2-十五酮 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	0.514	0.731	0.974
66	25.80	金合欢醇 farnesol	—	0.524	1.079
67	26.24	十六酸 <i>n</i> -hexadecanoic acid	—	0.555	0.770

表3 烤烟烟叶在不同温度下热裂解产物GC含量的比较

Table 3 GC contents of flue-cured tobacco pyrolysates at different temperatures

序号 No.	保留时间/min retention time	化合物名称 compounds	GC含量 GC content/%		
			300 °C	600 °C	900 °C
1	2.15	苯 benzene	—	0.06	0.29
2	2.50	2,5-二甲基呋喃 2,5-dimethyl-furan	—	0.16	0.07
3	3.09	2-甲基-1,4-戊二烯 2-methyl-1,4-pentadiene	—	0.17	
4	3.28	甲苯 toluene	—	0.35	0.67
5	4.55	糠醛 furfural	6.11	3.47	2.22
6	4.69	2,4-二甲基-呋喃 2,4-methyl-furan	—		0.28
7	5.13	3-呋喃甲醇 3-furanmethanol	—	0.21	0.10
8	5.33	3-甲基-吡啶 3-methyl-pyridine	—	0.07	0.28
9	5.53	1,3-二甲基-苯 1,3-dimethyl-benzene	—	0.50	0.57
10	5.99	2-环戊烯-1,4-二酮 2-cyclopentene-1,4-dione	—	0.99	0.61
11	6.20	苯乙烯 styrene	—	0.30	0.84
12	6.93	1-(2-呋喃基)-乙酮 1-(2-furyl)-ethanone	—	0.14	0.08
13	8.74	D-柠檬烯 D-lemonen	—	2.55	1.51
14	8.87	苯甲醛 benzaldehyde	—	—	0.12
15	8.94	1-乙基-3-甲基-苯 1-ethyl-3-methyl-benzene	—	0.24	0.23
16	9.04	5-甲基-2-糠醛 5-methyl-2-furancarboxaldehyde	15.0	1.99	1.60
17	9.08	3-乙烯基-吡啶 3-vinyl-pyridine	—	0.62	6.02
18	9.99	苯酚 phenol	—	0.13	0.64
19	10.20	2,6-二甲基-2,6-辛二烯 2,6-dimethyl-2,6-octadiene	—	0.13	0.10
20	10.40	1,2,4-三甲基苯 1,2,4-trimethylbenzene	—	0.15	0.41
21	10.47	乙烯基甲苯 vinyltoluene	—	0.32	0.77
22	10.91	顺式-2,6-二甲基-1,6-辛二烯 <i>cis</i> -2,6-dimethyl-1,6-octadiene	—	0.16	0.12
23	11.66	2,5,6-三甲基-1,3,6-庚三烯 2,5,6-trimethyl-1,3,6-heptatriene	—	0.15	0.15
24	11.83	1-甲基-4-异丙基-环己烯 1-methyl-4-isopropyl-cyclohexene	—	0.36	0.26
25	12.06	1,1-(1-乙烯基-1,3-丙烷二基)-苯 1,1-(1-vinyl-1,3-dipropyl)-benzene	—	0.26	0.28
26	12.96	茚 indene	—	0.08	0.78
27	13.05	苯乙醛 benzeneacetaldehyde	4.11	0.11	0.05
28	13.42	苯甲酸乙酯 ethyl benzoate	—	0.18	0.18
29	13.84	2-甲基-苯酚 2-methyl-phenol	—	0.12	0.14
30	14.31	苯乙酮 acetophenone	—	0.10	0.09
31	14.38	2-甲基-苯甲醛 2-methyl-benzaldehyde	—	0.09	0.10
32	15.06	4-甲基-苯酚 4-methyl-phenol	—	0.06	0.09
33	16.70	2-甲基-苯并呋喃 2-methyl-benzofuran	—	0.25	0.22
34	17.00	1,3,8- <i>p</i> -薄荷三烯 1,3,8- <i>p</i> -menthatriene	—	0.36	0.19
35	18.08	2,4-二甲基苯乙烯 2,4-dimethyl-styrene	—	0.12	0.16
36	18.21	3,4-二甲基-2,4,6-辛三烯 3,4-dimethyl-2,4,6-octatriene	—	0.32	—
37	18.92	1,2,3,4,5-五甲基-1,3-环己二烯 1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclohexadiene	—	0.29	0.21
38	19.10	1-甲基-1H-茚 1-methyl-1H-indene	—	0.30	0.79
39	19.45	1-甲基-2-环戊烯-1-基-苯 1-methyl-2-cyclopentene-1-yl-benzene	—	0.45	1.06
40	20.65	2-乙基-苯酚 2-ethyl-phenol	—	0.06	0.09
41	21.13	萘 naphthalene	—	0.25	2.50
42	21.47	1-甲基-苯乙酮 1-methylphenyl-ethanone	—	0.37	0.32
43	22.20	1-十二烯 1-dodecene	—	0.20	0.31
44	23.10	(<i>Z</i>)-2-十二烯 (<i>Z</i>)-2-dodecene	—	0.15	0.12
45	23.34	4,7-二甲基-苯并呋喃 4,7-dimethyl-benzofuran	—	0.23	0.21
46	23.75	苯并噻唑 benzothiazole	14.29	0.18	0.35
47	24.53	5-羟甲基-糠醛 5-(hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyde	—	2.39	1.86

续表 3

序号 No.	保留时间/min retention time	化合物名称 compounds	GC 含量 GC content/%		
			300 °C	600 °C	900 °C
48	25.72	1,1-二甲基-1H-茛 1,1-dimethyl-1H-indene	—	0.31	0.37
49	26.07	2,3-二甲基-1H-茛 2,3-dimethyl-1H-indene	—	0.41	0.68
50	26.38	1,2-二氢-3-甲基-萘 1,2-dihydro-3-methyl-naphthalene	—	0.36	0.92
51	27.79	氢醌 hydroquinone	—	0.99	0.80
52	28.13	2-甲基-萘 2-methyl-naphthalene	—	0.58	2.51
53	28.40	吲哚 indole	—	0.18	0.27
54	28.59	1-十三烯 1-tridecylene	—	0.39	0.54
55	28.77	7-甲基-6-十三烯 7-methyl-6-tridecylene	—	0.17	0.25
56	28.85	(E)3-十三烯 (E)3-tridecene	—	0.10	
57	29.94	2,3,5,6-四甲基-p-苯醌 2,3,5,6-tetramethyl-p-benzoquinone	—	0.14	0.23
58	30.78	烟碱 nicotine	—	6.17	4.41
59	31.09	1,2-二氢-2,5,8-三甲基-萘 1,2-dihydro-2,5,8-trimethyl-naphthalene	—	0.56	0.54
60	31.23	紫罗烯 ionene	—	0.08	0.10
61	31.34	茄酮 8-methyl-5-(1-methylethyl)-6,8-nonadien-2-one	—	0.60	0.79
62	31.55	1-甲基-1,3-二戊烯基-苯 1-methyl-1,3-dipentenyl-benzene	—	0.27	0.59
63	31.80	三环烯 tricyclene	—	1.88	1.21
64	32.00	2-乙烯基-萘 2-vinyl-naphthalene	—	0.24	0.56
65	32.09	2,3-二氢-1,1-二甲基-1H-茛-4-甲醇 2,3-dihydro-1,1-dimethyl-1H-indene-4-methanol	—	0.36	0.19
66	32.70	(E)2-十四碳烯 (E)2-tetradecene	—	0.61	0.83
67	32.83	2,6-二甲基-萘 2,6-dimethyl-naphthalene	—	1.02	1.47
68	32.97	十四烷 tetradecane	—	0.58	0.33
69	33.13	β -榄香烯 β -elemene	—	1.25	0.58
70	33.30	2,6-二甲基-萘 2,6-dimethyl-naphthalene	—	0.85	1.01
71	33.65	2,3-二甲基-萘 2,3-dimethyl-naphthalene	—	—	0.94
72	33.67	δ -愈创烯 δ -guaiene	—	0.46	0.41
73	33.81	E,E- α -金合欢烯 E,E- α -sesquictronellene	—	1.92	1.43
74	34.13	蒽烯 acenaphthylene	—	—	1.00
75	34.54	金合欢基丙酮 6,10,14-trimethyl-5,9,13-pentadecatrien-2-one	—	—	0.49
76	34.79	4,8-二甲基-十一烷 4,8-dimethyl-undecane	—	0.64	0.48
77	35.59	1-十五碳烯 1-pentadecene	—	0.93	0.83
78	35.79	十五烷 pentadecane	—	1.21	1.49
79	35.90	1,4,5-三甲基-萘 1,4,5-trimethyl-naphthalene	—	0.56	0.45
80	36.40	1,6,7-三甲基-萘 1,6,7-trimethyl-naphthalene	—	0.69	0.81
81	36.80	2,3,6-三甲基-萘 2,3,6-trimethyl-naphthalene	—	0.63	0.44
82	37.18	1,2,3,4-四甲基-萘 1,2,3,4-tetramethyl-naphthalene	—	0.80	0.22
83	37.67	巨豆三烯酮 megastigmatrienone	—	2.48	1.04
84	37.94	环十六烷 cyclohexadecane	—	0.49	0.43
85	38.02	邻苯二甲酸二乙酯 diethyl phthalate	6.99	0.37	0.22
86	40.45	1-甲基-环十二烯 1-methyl-cyclododecene	—	0.78	0.63
87	41.36	2,3,6-三甲基-1,4-萘二酮 2,3,6-trimethyl-1,4-naphthalenedione	—	0.12	0.19
88	42.75	1,19-二十烷二烯 1,19-eicosadiene	—	12.56	6.09
89	43.28	邻苯二甲酸二异丁酯 diisobutyl phthalate	13.04	0.42	0.18

从总体上看,造纸法再造烟叶和烤烟烟叶在 3 个温度下的热裂解产物主要有酚类、酮类、醛类、烯烃类等化合物,其中在 600 和 900 °C 下热裂解产物的种类无明显差异,但与 300 °C 下相比,种类明显较多,且二者的热裂解产物中都含有一定量的苯及其同系物,而 300 °C 下的热裂解产物中几乎不含此类化合物。

在相同的热裂解温度下,造纸法再造烟叶与烤烟烟叶热裂解产生的物质种类也存在差异。在 300 °C 下,造纸法再造烟叶热裂解产生的物质种类多于烤烟烟叶,在 600 和 900 °C 下,造纸法再造烟叶

热裂解产生的物质种类少于烤烟烟叶。在化合物类型方面,造纸法再造烟叶的热裂解产物主要为酮类、酚类化合物,烤烟烟叶的热裂解产物主要为烯、萜及多种杂环化合物。

2.4 讨论

烟草品质的优劣在很大程度上取决于烟草中的香味成分,一般认为烟草中含有挥发性很强的易被石油醚所提取的物质^[6]。石油醚能将烟草中的芳香油、树脂、油脂、蜡脂、类胡萝卜素、西柏烷类等致香物和潜香物提取出来,因此,石油醚提取物的分析结果是评定烟草中致香物质含量多少和质量好坏的一项重要指标。本研究中造纸法再造烟叶样品的石油醚提取物平均得率仅仅是烤烟烟叶的22%,初步反映了两致香物质含量的差异。

化学成分的差异最终体现为热裂解产物种类及含量的异同,烤烟烟叶与造纸法再造烟叶的化学成分差别较大,热裂解产物的种类及含量也存在一定差异。对烤烟烟叶和造纸法再造烟叶的热裂解产物进行一定的分析研究,不仅能对两者燃烧后的裂解成分进行充分认识,同时也能对如何更好的改进造纸法再造烟叶品质,在卷烟叶组中合理的搭配烤烟烟叶和造纸法再造烟叶提供良好的帮助,具有较高的应用价值。

烟草物质发生热裂解时,沸点较低、相对分子质量较小的物质首先气化挥发出来;随着温度升高,失去杂原子后碳氢化合物碎片进一步受热发生聚合、缩合和裂解等复杂反应,同时芳香族化合物其侧链或官能团较不稳定,会从苯环上断裂下来,气化或进一步发生其他反应;在较高的温度下,碳氢化合物也趋向于形成比较稳定的芳香烃以及更稳定的稠环芳烃化合物。所以,在检测结果中可以看出,600和900℃条件下烤烟烟叶和造纸法再造烟叶产生了更多的小分子化合物、萜及其同系物,而600和900℃条件下的热裂解产物差别较小,可以认为600℃条件下热裂解反应已比较充分。

3 结论

为了更好的评价天然烤烟烟叶与造纸法再造烟叶在卷烟中的作用,对比研究了烤烟烟叶和造纸法再造烟叶的化学组成以及它们在不同温度下的热裂解产物。检测结果表明:在石油醚提取得率方面,造纸法再造烟叶仅仅是烤烟烟叶的22%;在常规化学指标方面,除总氮、钾和蛋白质含量差别不大,造纸法再造烟叶的氯含量和糖碱比明显高于烤烟烟叶,总糖、还原糖、烟碱含量和氮碱比明显低于烤烟烟叶;在热裂解产物方面,烤烟烟叶和造纸法再造烟叶的热裂解产物种类随着热裂解温度的增加而增多,在相同热裂解温度条件下,造纸法再造烟叶与烤烟烟叶的热裂解产物种类也存在差异,在300℃下,造纸法再造烟叶热裂解产生的物质种类多于烤烟烟叶,在600和900℃下,造纸法再造烟叶热裂解产生的物质种类少于烤烟烟叶,造纸法再造烟叶的热裂解产物的化合物类型主要为酮类、酚类化合物,烤烟烟叶的热裂解产物主要为烯、萜及多种杂环化合物。

参考文献:

- [1]张岩磊. 卷烟降焦工程[M]. 北京:中国轻工业出版社,2000:150-151.
- [2]SANDERS E B, GOLDSMITH A I, SEEMAN J I. A model that distinguishes the pyrolysis of *D*-glucose, *D*-fructose, and sucrose from that of cellulose. Application to the understanding of cigarette smoke formation[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2003, 66(1/2):29-50.
- [3]ZIMMERMANN R, DORFNER R, KETTRUP A. Direct analysis of products from plant material pyrolysis[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 1999, 49(1/2):257-266.
- [4]董宁宁. 碳水化合物的热裂解气相色谱-质谱研究[J]. *质谱学报*, 2004, 25(1):24-28.
- [5]杨伟祖, 谢刚, 王保兴, 等. 烤烟烟叶和烟梗的热裂解产物的研究[J]. *色谱*, 2006, 24(6):606-610.
- [6]洗可法, 沈朝智, 戚万敏. 云南烤烟中性香味物质分析研究[J]. *中国烟草学报*, 1992, 1(2):1-9.