

烤烟烟叶和烟梗的热裂解产物的研究

杨伟祖^{1,2}, 谢 刚¹, 王保兴², 侯 英²,
徐济仓², 杨 勇², 杨 燕², 王 玉²

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093; 2. 云南瑞升科技有限公司, 云南 昆明 650106)

摘要 :为了加深理解梗丝在卷烟叶组配方中的作用,对比研究了烤烟叶片和烟梗的化学组成以及它们在不同温度下的热裂解产物。一个改进后的热裂解装置被用来模拟卷烟的燃烧行为。采用热裂解仪研究了烤烟叶片和烟梗在大气环境中于 300 ℃、600 ℃ 和 900 ℃ 下的热裂解行为,并采用气相色谱-质谱联用仪对它们的热裂解产物进行分析。结果表明,烤烟烟叶和烟梗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,烟叶的热裂解产物种类明显多于烟梗的热裂解产物。

关键词 :气相色谱-质谱法;热裂解;烤烟;烟叶;烟梗;化学成分

中图分类号 :O658 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-8713(2006)06-0606-05 **栏目类别** :研究论文

Study of Pyrolysates of Flue-Cured Tobacco Leaves and Stems

YANG Weizu^{1,2}, XIE Gang¹, WANG Baoxing², HOU Ying²,
XU Jicang², YANG Yong², YANG Yan², WANG Yu²

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

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

Abstract :To further understand the effect of tobacco stems in tobacco blend, a detailed comparative study of chemical components of tobacco leaves and stems before and after combustion was carried out. Pyrolysis of tobacco leaves and stems was carried out by a CDS Pyrolyser 2000 coupled to a Finnigan 8000^{TOP} Gas Chromatograph and a Voyager Mass Spectrometer (GC-MS). A modified apparatus of pyrolysis was used to emulate the behavior of combustion of cigarette. A set of pyrolysis conditions was also developed that approximated those occurring in the pyrolysis region of the burning cigarette. The conditions included heating the sample at 20 ℃/ms from 30 ℃ to 300 ℃, 600 ℃ and 900 ℃ in air, and their pyrolysates were analyzed by GC-MS. The results indicated that the values of routine chemical constituents in tobacco leaves and stems were obviously different. The pyrolysates belonged to numerous classes of compounds such as hydrocarbons, alcohols, phenols, aldehydes, ketones, nitriles, alkaloids etc. The kinds of pyrolysates of tobacco leaves and stems were positively related to the pyrolysis temperature levels. On the other hand, at the same temperature level, the types of the pyrolysates from the tobacco leaves were much more than those from the tobacco stems.

Key words :gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); pyrolysis; flue-cured tobacco; tobacco leaves; tobacco stems; chemical components

卷烟的质量主要取决于烟气的抽吸品质,烟气的抽吸品质是由烟气的化学组成决定的,而烟气的化学组成取决于烟叶组配方及加香加料的化学组成及物理状态。因此,广泛而深入地对烟叶原料的化学组成进行系统的研究对于掌控卷烟的品质是非常重要的。近年来随着现代分析手段的发展,已经可

以获得更为丰富的烟叶、卷烟和烟气的化学信息,通过这些化学信息和感官评吸可以初步建立它们与卷烟抽吸品质之间的相关性,从而指导卷烟的配方技术、加香加料技术、工艺技术从传统的经验型向化学配方、数字化配方和智能化加工方向发展。

绝大部分的卷烟叶组配方中,都掺有适量的梗

丝,在配方中一般把它作为填充料使用。单独的梗丝和烟丝所表现出的烟气风格特点的差异是极其显著的,梗丝对于卷烟的烟气抽吸品质有重要影响。为此,我们对梗丝和叶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。

卷烟的燃烧过程非常复杂,其中热裂解是一个极其重要的过程,研究烟叶和烟梗的热裂解行为及其产物对于提高卷烟配方水平、加香加料水平和降低烟气中的有害成分具有重要意义。热裂解-气相色谱-质谱联用技术(Py-GC-MS)早在1970年前后就已应用于烟草研究领域,国外的相关报道主要集中在烟用添加剂在不同温度梯度和不同氧气浓度下的热裂解产物研究^[1-6];国内报道了卷烟在无氧条件下的热裂解研究^[7],但未见大气环境中烤烟烟叶及烟梗的热裂解研究的报道。本文作者采用热裂解仪和GC-MS研究了烤烟叶片和烟梗在大气环境中于300、600和900℃下的热裂解行为,旨在了解烤烟叶片和烟梗燃烧前后内在化学成分的差异,为提高卷烟叶组配方和加香加料水平提供理论指导。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GC 8000^{TOP}/Voyager 气相色谱/质谱联用仪(美国 Finnigan 公司);DB-5MS 毛细管柱(60 m × 0.32 mm i. d. × 0.25 μm,美国 Agilent 公司);Pyroprobe 2000 热裂解仪(美国 CDS 公司);固相微萃取(SPME)装置(美国 Supelco 公司);75 μm 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);全自动化学分析仪;同时蒸馏萃取装置;索氏提取器。

石油醚(沸程 30~60℃)、二氯甲烷(重蒸)、无水硫酸钠,均为分析纯。

40 个 2003 年云南大理地区的烤烟烟梗和烤烟叶片样品。

1.2 样品的制备与常规化学成分分析

将待测烟叶的叶片与烟梗分别置入烘箱内,于(40±1)℃下干燥 4 h,粉碎后过 40 目筛,烟末装入

棕色瓶中待用。

石油醚提取物(据 YC/T 176-2003 方法测定)和其他常规化学指标采用国际惯用法(总糖、还原糖、总烟碱、氯采用法国 ALLIANCE 自动仪,总氮用德国 BRAN LUEBBE 自动定氮仪,钾用射频电感耦合(ICP)等离子体发射光谱仪)进行测定。

1.3 GC-MS 工作条件

进样口温度:240℃;载气及流量:He,1 mL/min;升温程序:50℃(保持 1 min)→^{3℃/min}100℃(保持 1 min)→^{8℃/min}260℃(保持 10 min);GC-MS 接口温度:250℃;电喷雾离子源(EI)温度 250℃;电离能量 70 eV;质量扫描范围:35~455 u。

1.4 热裂解实验

称取 2 mg 烟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^[8],在大气环境中进行热裂解。采用的热裂解条件为:初温 30℃,以 20℃/ms 的升温速率分别升至 300、600 和 900℃,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℃。裂解产物进入 GC-MS 进行分离和鉴别,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

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。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。

对 40 个烤烟烟叶及烟梗样品的分析结果表明,不同品种、不同产地、不同等级的烤烟,其石油醚提取物(PEE)的含量是不同的。表 1 显示了 40 个烤烟烟叶和烟梗样品的石油醚提取物含量的平均值。

表 1 40 个烟叶与烟梗样品的常规化学成分的平均值
Table 1 Average values of routine chemical constituents in 40 tobacco leaves and stems

Sample	Contents/%								Content ratios		
	PEE	TS	TRS	TN	N	Cl	K	Protein	TS/Protein	TS/N	TN/N
Tobacco leaves	5.97	28.25	25.48	1.77	2.09	0.23	2.10	8.81	3.22	13.50	0.85
Tobacco stems	2.19	19.04	16.01	1.52	0.52	1.31	4.89	8.95	2.13	36.96	2.94
SD	0.32	2.56	1.54	0.23	0.55	0.095	0.03	0.95	0.55	2.53	0.20

PEE: petroleum ester extracts; TS: total sugar; TRS: total reducing sugar; TN: total nitrogen; N: nicotine; SD: standard deviation.

从表 1 中可以清楚地看到烟梗的石油醚提取物含量仅仅是烟丝的 37% ,表明烟梗中致香物和潜香物含量要比烟叶中少得多。

2.2 常规化学指标的对比

烟草的常规化学指标是评价烟草质量的重要指标之一。表 1 的分析数据非常清晰地表明 ,烟叶和烟梗的常规化学指标除总氮(TN)和蛋白质之外 ,其他指标的差异是非常显著的。其中烟梗的钾含量、氯含量、糖碱比(TS/N)和氮碱比(TN/N)明显大于烟丝 ,而其他指标均是烟叶明显大于梗丝。另外 ,烟梗中含有较多的纤维素和木质素^[9] ,这些差异充分体现为它们在烟气风格特点上的极大不同。

2.3 烟叶和烟梗的热裂解反应

从以上的分析结果可以看出 ,烟梗与烟叶的化

学成分差别很大。虽然烟梗中的钾含量较高 ,燃烧性较好 ,但燃烧后会产生很强的刺激性和木质气味 ,烟味平淡。合理地利用烟梗 ,不仅可以提高卷烟的燃烧性 ,而且在降低卷烟成本和调节卷烟烟气的化学组成方面也是可取的。因此 ,要在卷烟中更好地使用烟梗 ,除改进烟梗的处理工艺技术外 ,对烟梗和烟叶的热裂解产物进行详细的研究很有必要 ,对烟梗和烟叶进行合理的加香加料也很重要。

图 1-a ,b 分别是 900 ℃ 下烟叶和烟梗裂解产物的总离子流图 ,图中显示了这些裂解产物的复杂情况。从它们的总离子流图显示的结果初步比较烟叶与烟梗的裂解产物可以看出 ,它们在 900 ℃ 条件下裂解所形成的产物在种类和含量上的差异还是比较明显的。

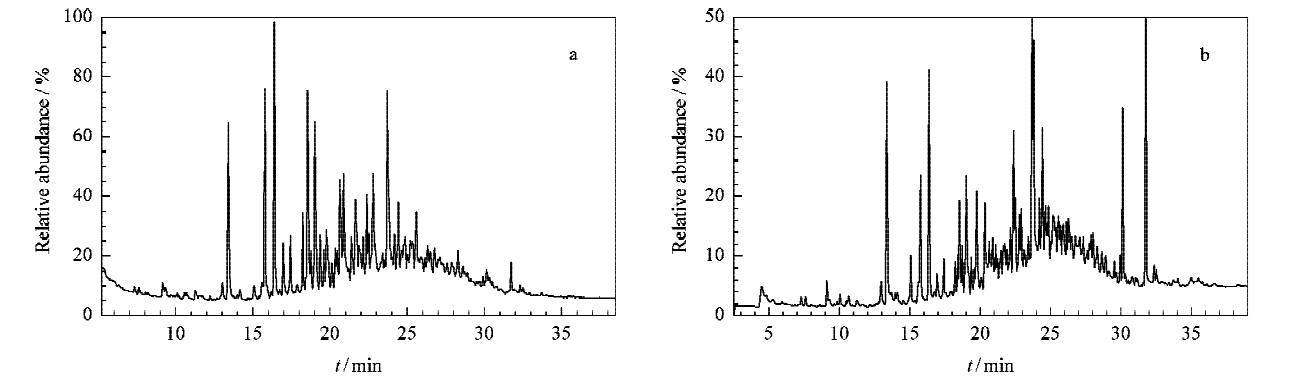


图 1 900 ℃ 时(a)烟叶和(b)烟梗裂解产物的总离子流图
Fig.1 The total ion current chromatograms of pyrolysates of (a) tobacco leaves and (b) tobacco stems at 900 ℃

表 2 给出了烤烟烟叶及烟梗在不同温度下的热裂解产物的绝对峰面积值。从总体上看 ,烤烟烟叶

和烟梗在 3 个温度下的热裂解产物主要有酚类、酮类、醛类、烯炔类等物质。其中 ,在600 ℃ 和900 ℃

表 2 烤烟烟叶及烟梗在不同温度下的热裂解产物的绝对峰面积的比较								
Table 2 The absolute peak areas of pyrolysates of tobacco leaves and stems at three temperature levels								
$t_R^{1)}/\text{min}$	Compound	Tobacco leaves			Tobacco stems			Similarity ²⁾ /%
		900 ℃	600 ℃	300 ℃	900 ℃	600 ℃	300 ℃	
5. 23	acetic acid(?)	91265	56070	—	398026	440827	1265205	70
7. 29	pyrrole	241947	197186	—	153388	—	119047	96
7. 59	toluene	220284	183929	—	151984	—	—	96
9. 11	furfural	676923	469375	379025	432424	167362	1665987	97
9. 29	furan ,3-methyl-	227496	127331	—	353471	—	—	86
9. 67	furanmethanol	—	—	50807	64736	—	684955	72
9. 83	ethylbenzene	71403	69589	—	42834	—	—	90
10. 10	benzene ,1 ,4-dimethyl-	229285	180561	—	—	—	—	94
10. 50	2-cyclopentanene-1 ,4-dione	129257	63456	69032	185970	66646	1237480	86
10. 70	styrene	277454	204127	—	191539	—	—	92
11. 20	2-methyl-2-cyclopentene-1-one	245552	62353	—	310245	—	—	84
13. 00	furfural ,5-methyl-	777073	252895	180680	606143	68143	1054951	86
13. 40	phenol	5143886	298586	281595	4583322	132091	510613	92
14. 00	benzene ,1 ,2 ,3-trimethyl-	182291	171702	—	96292	—	—	91
14. 10	benzofuran(?)	266982	109921	—	—	—	—	68
15. 10	L-limonene	935957	1152238	—	—	—	—	81

表 2 (续) Table 2 (Continued)								
$t_{\text{R}}^{1)}/\text{min}$	Compound	Tobacco leaves			Tobacco stems			Similarity ²⁾ /%
		900 ℃	600 ℃	300 ℃	900 ℃	600 ℃	300 ℃	
15. 50	hyacinthin(?)	—	492345	79291	695660	146537	111850	64
15. 70	phenol 2-methyl-	3493714	1330758	—	482047	—	84510	97
16. 30	phenol 4-methyl-	5340827	2247213	—	6977010	—	—	96
16. 90	phenol 2-methoxyl-	663962	505454	38297	1288685	—	—	81
17. 40	phenol 2 3-dimethyl-	950705	568433	—	1482457	71090	—	78
17. 50	3-phenyl-2-propylenealdehyde(?)	124606	—	—	—	—	—	69
18. 20	phenol 2-ethyl-	725899	418188	—	1661643	50495	—	86
18. 40	benzonitrile	804246	360144	—	—	—	—	91
18. 50	phenol 2 4-dimethyl-	2405788	1089783	87355	5901979	629084	—	94
18. 70	1 <i>H</i> -indene 3-methyl-	939149	435659	—	835902	—	—	86
19. 00	phenol 4-ethyl-	4371112	1806980	—	5728610	—	—	91
19. 30	phenol 2 4-dimethyl-	842000	422640	—	1259719	—	—	74
19. 60	phenol 6-methyl- 2-ethyl-	537330	—	150732	794155	—	—	82
19. 70	naphthalene	2843398	1068024	—	1414416	374267	—	96
20. 10	phenol 2 3 6-trimethyl-	411131	96187	—	680484	—	—	79
20. 30	benzofuran ,1 2-dihydro-	2000480	1179516	—	1036298	—	—	94
20. 40	benzofuran 4 7-dimethyl-	505020	469745	—	909303	—	—	71
20. 60	5-hydroxymethyl furfural	1830906	284956	812521	3857273	3814881	767205	72
20. 80	phenol 5-methyl- 2-ethyl-	1267498	489481	—	3863465	—	—	86
21. 10	benzenpropanenitrile	1008474	471281	—	—	—	—	87
21. 40	naphthalene ,1 2-dihydro-3-methyl-	848223	805409	—	—	—	—	76
21. 60	hydroquinone(?)	821054	161134	—	3081033	454142	—	62
21. 80	isopropylpheno(?)	522513	—	—	—	—	—	68
22. 10	2 3-dihydro-1 <i>H</i> -indene-1-one	1241254	116250	—	—	—	—	72
22. 30	indole	3163099	1740234	44424	1892392	—	—	91
22. 40	naphthalene 2-methyl-	1377187	996658	—	941297	—	—	96
22. 70	2-methoxy-4-vinylphenol	1270161	168480	109119	3981180	87479	115234	78
22. 90	naphthalene ,1-methyl-	1334824	224171	—	—	—	—	94
23. 10	2 3 5 6-tetramethyl-2 5-cyclohexadiene-1 4-dione	515400	168796	—	—	—	—	76
23. 60	nicotine	4400778	4763592	2465310	2552381	2658532	1268978	91
23. 70	solanone	880156	952718	493062	510476	531706	253795	90
24. 40	3-methyl-1 <i>H</i> -indene	3507900	1549459	—	1911441	—	—	89
24. 80	naphthalene , 1 8-dimethyl-(?)	1215532	1014977	—	—	—	—	68
25. 50	phenol 2-methoxy-6-(1-propyl)	1388186	—	—	1722356	—	—	72
25. 63	3 6 ,10-dodecatrenacetone	623478	550246	—	—	—	—	76
25. 80	benzene (1 4-cyclohexandien-1-yl) (?)	1188402	291886	—	—	—	—	64
26. 40	benzenemethyltrile , 2 4 6-trimethyl-	741332	750484	—	—	—	—	73
26. 70	butylated hydroxyluene	1156627	148275	—	902528	1083015	39810	76
27. 90	megasigmatrienone	775951	645977	—	663301	32137	—	82
28. 20	9 <i>H</i> -fluorene	763812	223817	—	847709	—	—	88
28. 50	anthracene	636812	499269	—	457274	—	—	78
28. 80	3 4'-dimethyl-1 ,1'-diphenyl-	591256	468455	—	273771	66516	—	72
29. 40	1-octadecene(?)	330138	—	—	—	—	—	68
29. 80	17-octadeceneal	529565	—	—	251950	—	—	71
31. 70	neophytadiene	9047712	7626237	3057685	673444	615368	194620	86

1) For retention time , see Fig.1 ; 2) Obtained by matching with the NIST98 (or WILEY275) mass spectral library data.

下的热裂解产物种类无明显的差异,但它们的热裂解产物的种类和数量均明显多于 300 ℃ 条件下的,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 ℃ 条件下的热裂解产物中几乎不含此类化合物。

烟叶与烟梗发生热裂解时,随着热裂解温度的升高,烟叶和烟梗中沸点较低、相对分子质量较小的物质首先气化挥发出来,随着温度不断的增加,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在高温下比较稳定的芳香烃,芳香烃则趋向于形成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 ℃ 条件下烟叶和烟梗产生了更多的小分子化合物、苯及其同系物。而 900 ℃ 和 600 ℃ 条件下的热裂解产物差别较小,可能是因为较高的温度下烟叶和烟梗中发生了比较完全的热裂解反应。

在相同的热裂解温度下,烟叶热裂解产生的物质种类比烟梗热裂解产生的物质种类多,例如 300 ℃ 下的吡啶及酚类物质,如 2-甲氧基苯酚、4-乙基苯酚、2,4-二甲基苯酚、2-乙基-6-甲基苯酚等;600 ℃ 下的酚类,如 2-甲基苯酚、4-甲基苯酚、2-甲氧基苯酚、4-乙基苯酚、2,4-二甲基苯酚和 2-乙基-6-甲基苯酚;稠环化合物,如 1-甲基萘、2-甲基萘、1,2-二氢-3-甲基萘和 1,8-甲基萘;烯烃,如 L-柠檬烯、苯乙烯等物质,以及 900 ℃ 下的 1-甲基萘、1,8-二甲基萘、1,2-二氢-3-甲基萘和 2,4,6-三甲基苯腈等都仅存在于烟叶的热裂解产物中。

从表 2 还可以看出,随着热裂解温度的升高,烟梗产生的酚类物质的总量(以绝对峰面积表示)增幅较大,明显高于相同温度下烟叶所产生的酚类物质。根据 Schlotzhauer 等^[10]的研究,除了烟草中的糖类和多酚,如绿原酸等,通过热裂解会产生大量的酚类外,烟梗中高分子聚合物,如木质素和纤维素,也是烟气中单酚的最主要的前体。常规化学分析数据显示,烟梗中纤维素等的含量相对比较高,这些前体物质可能是导致烟梗裂解产物中酚类物质增加的重要原因。

从烟叶和烟梗的常规化学成分的分析数据来

看,烟碱含量的差异是非常明显的。烟碱在热裂解时,大部分以完整的形态转移到烟气中,只有极少部分发生裂解,这种差异可以从本文的热裂解实验数据得到证实。烟梗的裂解产物中的烟碱含量明显比烟叶中的烟碱含量低,因此卷烟配方设计掺入适量的烟梗可以降低卷烟烟气中烟碱的含量,达到降焦的目的。

3 结论

应用热裂解装置和 GC-MS 联用仪对烤烟烟叶和烟梗在大气环境中于 300,600 和 900 ℃ 下的热裂解产物进行了研究。烤烟烟叶和烟梗在 3 个温度条件下的热裂解产物主要有酚类、酮类、醛类、烯烃类等物质。由于烟叶和烟梗的石油醚提取物及它们的常规化学指标存在差异,所以在相同的热裂解温度下,烟叶和烟梗的裂解产物也存在明显差异,而且这种差异主要是体现在它们的含量上,而相应的烟叶和烟梗中作为裂解前的物质也主要体现在含量的差异上。烟叶热裂解产生的物质种类比烟梗热裂解后产生得多,而且随着热裂解温度的升高,烟梗产生的酚类物质的总含量增幅更明显。本实验对烟叶和烟梗在大气环境下和不同温度下的裂解产物进行了比较研究,研究结果可以为提高卷烟叶组配方和加香加料水平以及卷烟降焦减害提供一些数据参考。

参考文献:

- [1] Baker R R. J Anal Appl Pyrol, 1983, 4(4): 297
- [2] Müller B H. J Anal Appl Pyrol, 1985, 8: 577
- [3] Yi S C, Hajaligol M R. J Anal Appl Pyrol, 2003, 66(1/2): 217
- [4] Sanders E B, Goldsmith A I, Seeman J I. J Anal Appl Pyrol, 2003, 66(1/2): 29
- [5] Halket J M, Schulten H R. J Anal Appl Pyrol, 1985, 8: 547
- [6] Zimmermann R, Dorfner R, Ketrup A. J Anal Appl Pyrol, 1999, 49(1/2): 257
- [7] Dong Ningning. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society (董宁宁. 质谱学报), 2004, 25(1): 24
- [8] Yang Weizu, Xie Gang, Wang Baoxing, Hou Ying, Yang Yong, Xu Jicang, Yang Yan, Wang Yu. Chinese Journal of Chromatography (杨伟祖, 谢刚, 王保兴, 侯英, 杨勇, 徐济仓, 杨燕, 王玉. 色谱), 2006, 24(6): 611
- [9] Wang Ruixin. Tobacco Chemistry. Beijing: Chinese Agriculture Press (王瑞新. 烟草化学. 北京: 中国农业出版社), 2003: 34
- [10] Schlotzhauer W S, Chortyk O T. J Anal Appl Pyrol, 1987, 12(3/4): 193