多步逐级裂解技术研究卷烟燃时香味成分形成与温度之间的关系

罗昌荣[1,2]，张 乾[1]，印黔黔[2]，曾令杰[1]，王 兵[1]，顾文博[1]，谢雯燕[1]

（1. 上海烟草集团有限责任公司，上海 201315；2. 上海牡丹香精香料有限公司，上海 201200）

摘要：为了解卷烟燃吸过程中温度对主流烟气香味成分形成的影响以及烟气香味成分形成与烟草前体物的对应关系，采用多步逐级裂解-气质联用分析方法，模拟研究了多步逐级裂解温度对香味成分形成的影响。结果表明：1）多步逐级裂解技术可以很好地用来研究裂解温度对烟叶裂解时所释放的挥发性和半挥发性物质的影响，从而揭示所释放的物质与温度间的关系。2）卷烟燃吸时，250 ℃以下是游离的香味物质蒸馏释放阶段，释放的挥发性物质相对较少，主要是游离的尼古丁、烟碱烯和新植二烯；300~600 ℃是烟叶的裂解阶段，其中碳水化合物、氨基酸、色素、色素长链脂肪酸酯、非环状异戊二烯类、西柏烷类物质等前体物在300~500 ℃裂解形成大量的挥发性和半挥发性物质，蛋白质在600 ℃降解形成大量含氮杂环化合物；700~900 ℃是烟叶的碳化和燃烧阶段，主要产物是二氧化碳、一氧化碳等简单气体。3）与裂解相比，烟叶自身可蒸馏的挥发性和半挥发性化合物占比很小（5.74%），高温裂解（300 ℃及以上）所形成的香味成分可能决定了卷烟的抽吸风格特征。

关键词：卷烟燃吸；多步逐级裂解；香味物质形成

中图分类号：TSS411　**文章编号：**1673-1689(2022)12-0096-11　**DOI：**10.3969/j.issn. 1673-1689.2022.12.011

Relationship Between Volatiles Formation and Temperature During Cigarette Smoking Investigated by Multi-Step Pyrolysis Technology

LUO Changrong[1,2]，*Zhang Qian*[1]，*YIN Qianqian*[2]，*ZENG Lingjie*[1]，*WANG Bing*[1]，*GU Wenbo*[1]，*XIE Wenyan*[1]

(1. Shanghai Tobacco Group Co., Ltd., Shanghai 201315, China; 2. Shanghai Peony Flavor and Fragrance Co., Ltd., Shanghai 201200, China)

Abstract: In order to understand both effects of combustion temperature of cigarettes on the formation of main volatile components in cigarette smoke and the relationship between the volatile compounds formation in cigarette smoke and tobacco precursors, the effects of sequential pyrolytic temperatures on the formation of volatile components were simulated and investigated using the multi-step pyrolysis technology coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that 1) the multi-step pyrolysis technology could be used to well-study the effect of pyrolysis temperature on the volatile and semi-volatile substances released from tobacco during

收稿日期：2022-07-26

作者简介：罗昌荣（1970—），男，博士，高级工程师，硕士研究生导师，主要从事卷烟原辅料的裂解行为分析以及烟用香料制备和应用方面的研究。E-mail：luocr@sh.tobacco.com.cn

pyrolysis to reveal the relationship between the released substances and temperature. 2) During the combustion of cigarette, the free flavoring substances distillated and released under 250 ℃ with less volatile substances released, which were mainly free nicotine, nicotyrine and neophytadiene. The tobacco cracked within 300~600 ℃, and many volatile and semi-volatile substances were formed when the precursors, i.e., carbohydrates, amino acids, pigments, pigment esters with long-chain fatty acids, acyclic isoprenoids and cembrenoids, cracked at 300~500 ℃. Protein degraded and formed a large amount of nitrogen containing heterocyclic compounds at 600 ℃. The carbonization and combustion of tobacco occurred within 700~900 ℃, mainly producing simple gases such as carbon dioxide and carbon monoxide. 3) Compared with pyrolysis, the proportion of volatile and semi-volatile compounds distilled from cigarette itself was very small (about 5.74%), while the volatile components formed by pyrolysis under high temperature (300 ℃ or above) might determine the aroma style characteristics of cigarettes.

Keywords: cigarette smoking, multiple-step pyrolysis, volatiles formation

卷烟燃吸过程主要存在 3 个区域,分别为高温燃烧区、裂解蒸馏区和低温冷凝区。燃烧区位于烟支的前部,主要由炭化体组成,抽吸时,其温度变化范围为 600~900 ℃。后面是裂解蒸馏区,温度变化范围为 300~600 ℃。从裂解蒸馏区到烟支的末端称为低温冷凝区,烟气的温度由 300 ℃降至室温[1-3]。在卷烟燃吸时,烟叶中的成分会发生干馏转移、裂解、裂解合成、聚合等复杂的物理和化学反应,最后形成烟气。因此,卷烟燃烧的温度、烟叶化学组成对卷烟香气和卷烟风格具有非常重要的影响。但是,卷烟燃烧温度对烟气化学成分的影响、烟叶化学成分和烟气化学成分之间的关系非常复杂,难以揭示清楚。

目前已有大量学者对卷烟燃吸机理、燃烧温度对烟气化学成分的影响以及卷烟化学成分和烟气化学成分之间的关系进行了研究[4-9],其中裂解是最常用的技术手段,但是目前裂解技术大都采用恒温裂解、程序升温裂解[7,10],不能很好地揭示裂解温度、化学成分和裂解产物之间的关系,其中的反应机理和变化规律难以得到真正的发现。基于此,采用多步裂解技术对烟叶进行逐级升温裂解,每一次裂解都是在前次裂解后残留的样品上进行,把每一步裂解的产物转移到气相色谱进行分离和质谱鉴定,因此可以更加真实和准确地推算烟叶裂解时形成的组分和温度之间的关系,对揭示卷烟燃吸时香味物质的形成规律具有良好的借鉴作用。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

烟叶粉末:来自云南红河烟叶产区;裂解石英管及石英杆、石英棉(农残级):美国 CDS Analytical 公司产品。

1.2 仪器与设备

CDS5250T 热裂解仪:美国 CDS Analytical 公司产品;Agilent 7890-5975C 气相色谱-质谱联用仪:美国 Agilent 公司产品;XP603S 分析天平:瑞士 Mettler Toledo 公司产品。

1.3 实验方法

1.3.1 样品准备 取裂解样品管一根,放入一根裂解石英杆于裂解管中,在中央位置装填适量石英棉(用量约 1 mg,缠绕成团),称取 2 mg 左右的烟草粉末样品置于石英棉上,再在样品上端装填 1~2 mg 石英棉并压实,防止样品被裂解时所使用的气流吹入裂解腔,然后将裂解管放入裂解仪中待裂解[11]。

1.3.2 烟叶的多步逐级裂解升温程序 在样品不出裂解腔的情况下,对同一烟草粉末样品采取 10 步逐级裂解方式进行裂解,具体方法如下:

1)100 ℃保持 5 s,以 150 ℃/s 升温至 150 ℃并保持 60 s;

2)150 ℃保持 5 s,以 150 ℃/s 升温至 200 ℃并保持 60 s;

3)200 ℃保持 5 s,以 150 ℃/s 升温至 250 ℃并

保持 60 s;

4)250 ℃保持 5 s,以 150 ℃/s 升温至 300 ℃并保持 60 s;

5)300 ℃保持 5 s,以 150 ℃/s 升温至 400 ℃并保持 60 s;

6)400 ℃保持 5 s,以 150 ℃/s 升温至 500 ℃并保持 60 s;

7)500 ℃保持 5 s,以 150 ℃/s 升温至 600 ℃并保持 60 s;

8)600 ℃保持 5 s,以 150 ℃/s 升温至 700 ℃并保持 60 s;

9)700 ℃保持 5 s,以 150 ℃/s 升温至 800 ℃并保持 60 s;

10)800 ℃保持 5 s,以 150 ℃/s 升温至 900 ℃并保持 60 s。

1.3.3 烟叶的多步逐级裂解和 GC-MS 条件 裂解氛围:氧气和氮气体积比 9∶91;裂解气流量:70 mL/min;阀箱温度:280 ℃;传输线温度:280 ℃;裂解产物捕集条件:采用冷阱捕集,冷阱温度-60 ℃;热脱附进样条件:将捕集阱温度由-60 ℃升至 280 ℃,5 min 内完成脱附。色谱柱:DB-5MS 弹性毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气流量:1.0 mL/min;分流体积比:30∶1;升温程序:40 ℃(保持 3 min),以 5 ℃/min 升温至 240 ℃,再以 10 ℃/min 升温至 280 ℃(保持 10 min);进样口温度:250 ℃;质谱传输线温度:280 ℃;离子源温度:230 ℃;四极杆温度:150 ℃;电离方式:电子轰击电离(EI);电子能量:70 eV;扫描范围:*m/z* 29~450;溶剂延迟时间:1.5 min。

1.3.4 裂解气相成分分析 热裂解产物采用 RTE 积分方式,峰面积大于最大峰峰面积 0.1%的予以积分,并应用质谱库进行检索定性。产物含量采用峰面积归一化进行计算,以两次平行测定的平均值为测定结果。

2 结果与讨论

2.1 烟草多步逐级裂解温度对挥发性和半挥发性组分形成的影响

2.1.1 150~200 ℃裂解 从表 1 可知,烟叶在 150 ℃时,只检测到尼古丁、烟碱烯、麦斯明和新植二烯,这时烟草中的化合物主要以蒸馏的方式挥发出来。尼古丁是烟草中一种主要的生物碱,主要以 3 种形式存在,分别为游离态、单质子化和二质子化的尼古丁。绝大部分尼古丁是与有机酸以单质子化形式结合成盐而存在,比如单质子化的柠檬酸尼古丁和苹果酸尼古丁,而游离的尼古丁占总烟碱质量不到 5%。在 150 ℃裂解时,游离烟碱以蒸馏的方式转移到裂解产物中。这与前人的研究结论[12]非常一致,纯的尼古丁转移到气相的温度是 135~150 ℃;并且利用热重测定尼古丁和乙酸尼古丁转移到气相的温度大约是 110~125 ℃,当尼古丁和苹果酸的质量比为 1.00∶0.56~1.00∶1.00 时,尼古丁转移到气相的温度为 110~210 ℃,而尼古丁和苹果酸的质量比为 1∶2 时,转移到气相的温度大约是 160~210 ℃。酒石酸尼古丁的降解温度为 195~230 ℃。烟草样品中的尼古丁转移到气相中的温度大约是 160~220 ℃。新植二烯是烟草中一种重要的烃类化合物,沸点是 124~126 ℃,在该温度范围释放的是游离态的新植二烯。但在 400~500 ℃裂解时也检测到新植二烯的存在,推断是烟叶中前体物植醇(phytol)的裂解所致,植醇脱水就可以形成新植二烯。实验中没有检测到烟草中其他香味化合物的存在,可能是因为样品量比较小(2 mg),分流比较高,导致游离的香味化合物相对较少。

从表 2 可知,在 200 ℃以前,除了尼古丁、烟碱烯、麦斯明和新植二烯以外,未能检测到其他挥发性、半挥发性风味化合物,可能是烟叶通过蒸馏挥发出来的风味化合物的浓度比较低,或者是在 150 ℃和 200 ℃作用的时间不够长的缘故。

表 1 烟叶 150 ℃主要裂解产物

Table 1 Main volatiles of tobacco leaf pyrolyzed at 150 ℃

保留时间/min	鉴定的化合物	峰面积	峰面积占比/%
22.602	尼古丁	14 752 551	70.151
24.661	麦斯明	65 739	0.313
26.022	烟碱烯	2 176 402	10.349
34.117	新植二烯	4 035 085	19.187

表 2 烟叶 200 ℃主要裂解产物

Table 2 Main volatiles of tobacco leaf pyrolyzed at 200 ℃

保留时间/min	鉴定的化合物	峰面积	峰面积占比/%
22.592	尼古丁	1 032 285	72.370
26.018	烟碱烯	379 213	26.585
34.117	新植二烯	14 902	1.045

2.1.2 200~250 ℃裂解 200~250 ℃裂解是质子化尼古丁裂解和碳水化合物初步降解阶段。由表 3 可知,当裂解温度达到 250 ℃时,尼古丁的释放有非常明显地增长,可能因为烟草中结合态的尼古丁盐开始发生裂解,这从柠檬酸尼古丁盐和苹果酸尼古丁盐的裂解可以得到佐证。另外,其他生物碱,比如麦斯明、烟碱烯和 2,3'-联吡啶又重新释放出来。但在 250 ℃时进行裂解,没有检测到新植二烯,说明游离的新植二烯已经完全得到挥发[11]。

糖类降解形成的某些产物开始出现,如:2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮、羟基麦芽酚、麦芽酚、糠醛、糠醇、2,5-二糠醛等。但 5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛以及葡萄糖、果糖和蔗糖脱水形成的左旋葡萄糖酮、左旋葡聚糖、1,6-脱水-α-*D*-呋喃半乳糖、1,4:3,6-二脱水-α-*D*-吡喃葡萄糖等产物还没有形成,说明在 200~250 ℃条件下,提供的热量只能供碳水化合物进行初步降解。烟草中碳水化合物降解的行为与葡萄糖和蔗糖单独降解行为有些不同[13],葡萄糖和蔗糖单独降解时,在250 ℃尚未检测到降解产物,直至 300 ℃时才检测到它们的降解产物。

表 3 烟叶 250 ℃主要裂解产物

Table 3 Main volatiles of tobacco leaf pyrolyzed at 250 ℃

保留时间/min	鉴定的化合物	峰面积	峰面积占比/%
7.027	糠醛	185 498	0.682
7.647	2-糠醇	67 720	0.249
14.776	2,5-二甲酰基呋喃	38 217	0.141
15.703	麦芽酚	33 103	0.122
16.727	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	504 487	1.856
17.889	3,5-二羟基-2-甲基-4H-吡喃-4-酮	182 366	0.671
18.547	未知物(43)	38 508	0.142
22.612	尼古丁	23 777 035	87.453
22.909	茄酮	68 670	0.253
24.661	麦斯明	56 499	0.208
26.018	烟碱烯	1 743 990	6.414
29.994	未知物(179)	38 595	0.142
34.103	3,7,11,15-四甲基-2-十六烯-1-醇	26 881	0.099
36.464	未知物(255)	51 716	0.190
36.537	棕榈酸	54 774	0.201
36.977	未知物(255)	32 476	0.119
38.328	未知物(270)	41 730	0.153
38.523	未知物(270)	91 513	0.337
38.684	未知物(207)	61 462	0.226
38.962	未知物(270)	54 148	0.199
39.304	未知物(160)	38 987	0.143

烟草在 250 ℃裂解时,检测到茄酮的存在,茄酮是烟草中一种非常重要的致香成分,是烟草中西柏烷类物质的降解产物,同时,西柏烷类物质在降解时还会形成茄醇、降茄二酮、螺岩兰草酮(solavetivone)和 6-甲基-2,5-庚二酮等物质。

2.1.3 300~600 ℃裂解 众所周知,香料物质的沸点基本在 300 ℃以下。在 250 ℃以前,采用多步逐级裂解技术主要是模拟烟草中自身香味物质的蒸馏和蒸发。在 300~600 ℃,主要是模拟烟草中香味前体物质的裂解和裂解合成。从表 1 至表 6 可知,烟叶裂解形成的香味化合物主要发生在 300~500 ℃,该温度区形成的香味化合物远远高于 300 ℃以前产生的香味物质。150~250 ℃裂解所形成的总挥发性化合物的峰面积为 150~600 ℃裂解所形成的总挥发性化合物峰面积的 5.74%,150~300 ℃裂解所形成的总挥发性化合物的峰面积为 150~600 ℃裂解所形成的总挥发性化合物峰面积的 28.73%。这与 Baker 的研究结果一致,其研究发现,在烟支点燃的过程中,当温度上升到 300 ℃时,烟丝中的挥发性成分开始挥发而形成烟气;上升到 450 ℃时,烟丝开始焦化;上升到 600 ℃时,烟支被点燃并开始燃烧[2]。在 300 ℃之前,只有尼古丁和其他生物碱等少数物质直接从烟丝转移到烟气中;在 300~500 ℃时,烟丝中的许多物质,比如萜烯类、植物甾醇类(如豆甾醇)、石蜡类、糖类、氨基酸类、纤维素类等,在该温度区进行剧烈、复杂的化学反应(主要包括热分解、裂解合成、干馏、聚合、缩合等反应),形成了大量的挥发性、半挥发性物质,烟气中大约 5 000 个香味物质都是在燃烧区后端的裂解蒸馏区形成的,这是烟草香味物质形成的主要阶段。而燃烧区(600~900 ℃)是形成二氧化碳、一氧化碳、氢气、甲烷等简单气体的区域[11]。也就是说卷烟燃烧时,烟气中的香味物质只有 5.74%来自烟叶中蒸馏的游离香味物质,绝大多数来自烟叶中前体物质的裂解。因此,决定烟叶抽吸风格的可能是烟叶裂解所产生的风味物质,而不是烟叶自身所含有的挥发性、半挥发性物质。

在300 ℃时,烟叶中碳水化合物裂解形成的糠醛、糠醇、5-甲基糠醛、2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮、5-羟基麦芽酚、5-羟甲基糠醛等产物开始增加。同时,巨豆三烯酮、3-羟基-β-二氢大马酮、3-氧代-α-紫罗兰醇开始产生,这些物质可能是烟草中的β-胡萝卜素、叶黄素以及类胡萝卜素类物质的脂肪酸酯在有氧条件下裂解所形成的。另外烟草中还存在月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、亚油酸和亚麻酸等长链脂肪酸,以及β-隐黄素、花药黄质、辣椒黄素、玉米黄质、紫黄素、辣椒红素等类胡萝卜素类物质的单酯或二酯。

400~500 ℃是烟叶裂解的主要阶段,也是碳水化合物裂解、氨基酸和香料前体物降解、美拉德反应最剧烈的阶段。该阶段形成了大量的金合欢基丙酮、香叶基丙酮、香叶醛、金合欢醛、金合欢醇等香味化合物,这些化合物是烟草中的无环异戊二烯类化合物(acyclic isoprenoids)在有氧条件下热降解所形成的,烟草中的无环异戊二烯类物质主要包括茄尼醇、植烯(phytene)和新植二烯等,这些物质在降解的过程中形成大量的中链酮类和醇类物质,比如6-甲基-5-庚烯-2-酮、香叶基丙酮、香叶醇、6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮、法尼基丙酮、法尼醇等重要致香成分,这些物质可以赋予卷烟良好的清甜香韵[11]。另外,400~500 ℃有氧裂解形成了吡啶、吡咯、甲基吡啶、甲基吡咯等物质。这些物质可能是烟草中氨基酸和生物碱热裂解的产物[11]。

烟叶在600 ℃裂解时,则形成了大量的苯、甲苯、乙苯、二甲苯、萘以及其他稠环芳香类化合物,同时也形成了腈类物质。同时,烟草物质在600 ℃裂解,形成了大量的含氮杂环化合物,比如甲基吡啶、甲基吡咯、二甲基吡啶和二甲基吡咯类化合物等[11]。由于烟草中的尼古丁在400 ℃以前就已经完全裂解,脯氨酸在600 ℃以前也已经基本裂解完成,因此,烟叶在600 ℃裂解所形成的甲基吡啶、甲基吡咯、二甲基吡啶等含氮杂环化合物以及腈类化合物都可能来自烟草中蛋白质的降解。这与前人的研究相符合,研究者认为蛋白质存在3个失重区,200~480 ℃、480~680 ℃和680~820 ℃[14]。而丙氨酸、亮氨酸和异亮氨酸等氨基酸在260~290 ℃左右就已经完成了绝大部分的裂解,但是脯氨酸在200~380 ℃完成第一次失重,第二次失重要持续到700 ℃左右。

表4 烟叶300 ℃主要裂解产物

Table 4 Main volatiles of tobacco leaf pyrolyzed at 300 ℃

保留时间/min	鉴定的化合物	峰面积	峰面积占比/%
2.135	甲醇	3 909 081	1.868
2.147	乙醛	13 885 800	6.637
2.334	丙酮	832 998	0.398
2.574	2-甲基丙醛	188 749	0.090
2.829	乙酸	10 069 796	4.813
3.433	1-羟基-2-丙酮	1 614 763	0.772
3.906	2,3-戊二酮	644 521	0.308
4.831	吡啶	109 603	0.052
5.378	1,2-乙二醇单乙酸酯	189 891	0.091
6.943	2,5-呋喃二酮	242 730	0.116
6.995	糠醛	8 429 420	4.029
7.618	糠醇	4 315 245	2.062
8.048	乙偶姻乙酸酯	275 693	0.132
8.450	4-环戊烯-1,3-二酮	1 230 906	0.588
9.298	2(5H)-呋喃酮	366 267	0.175
9.331	2-乙酰基呋喃	393 688	0.188
10.715	5-甲基糠醇	152 489	0.073
11.007	5-甲基糠醛	2 952 818	1.411
11.657	2,4-二羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃-3-酮	146 348	0.070
12.058	甘油	392 457	0.188
12.989	2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮	162 550	0.078
13.563	2-甲基-3-己酮	332 987	0.159
14.114	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮	592 080	0.283
14.308	2-乙酰基吡咯	176 600	0.084
14.763	2,5-二甲酰基呋喃	6 513 303	3.113
14.968	2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮	470 049	0.225
15.692	麦芽酚	825 406	0.395
15.830	苯乙酸-2-甲基环己-2-烯醇酯	110 249	0.053
16.255	4-羟基-5-酮代己酸内酯	184 725	0.088
16.527	2-乙酰基-2-羟基-γ-丁内酯	809 738	0.387
16.892	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	14 874 427	7.109
17.039	松香芹酮	110 307	0.053
17.368	1,5-二氢-1-甲基-2H-吡咯-2-酮	688 284	0.329

续表 4

保留时间/min	鉴定的化合物	峰面积	峰面积占比/%
18.039	3,5-二羟基-2-甲基-4H-吡喃-4-酮	3 763 686	1.799
18.206	5-羟甲基二氢呋喃-2-酮	403 045	0.193
18.612	1,2-苯二酚	312 702	0.149
19.356	5-羟甲基糠醛	16 213 826	7.749
20.616	2-乙酰基间苯二酚	96 007	0.046
21.505	5-乙酰氧基甲基-2-糠醛	420 968	0.201
21.647	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	175 772	0.084
22.326	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	212 736	0.102
22.671	尼古丁	89 425 784	42.741
22.918	茄酮	404 446	0.193
23.923	1,2-二氢-1,4,6-三甲基萘	133 883	0.064
24.197	1,2-二氢-1,1,6-三甲基萘	135 244	0.065
24.670	麦斯明	310 698	0.148
25.981	降茄二酮	203 676	0.097
26.022	烟碱烯	2 550 409	1.219
27.358	2,3'-联吡啶	490 241	0.234
27.966	乙酰藜芦酮	138 340	0.066
29.187	3-羟基-β-二氢大马酮	224 375	0.107
29.503	巨豆三烯酮	153 920	0.074
34.112	乙酸植醇酯	184 967	0.088
36.567	棕榈酸	1 135 912	0.543
38.331	(*R*)-松柏烯	473 397	0.226
38.523	4,8,13-西柏烷三烯-1,3-二醇	1 321 531	0.632
39.176	3-乙酰氧基-17-酮代雄甾-5,7,9(11)-三烯	111 537	0.053
39.304	未知物(286)	584 122	0.279
39.770	亚油酸	285 400	0.136
39.888	亚麻酸	2 211 377	1.057
40.321	硬脂酸	516 214	0.247

表 5　烟叶 400 ℃主要裂解产物

Table 5　Main volatiles of tobacco leaf pyrolyzed at 400 ℃

保留时间/min	鉴定的化合物	峰面积	峰面积占比/%
2.077	硫化氢	470 685	0.094
2.135	甲醇	2 563 272	0.512

续表 5

保留时间/min	鉴定的化合物	峰面积	峰面积占比/%
2.191	甲硫醇	1 216 141	0.243
2.328	3-丁烯酸甲酯	1 932 893	0.386
2.399	N,N-二甲基甲胺	847 495	0.169
2.512	甲酸	2 678 238	0.535
2.576	2-甲基丙醛	327 012	0.065
2.721	3-甲基-2-丁醇	797 459	0.159
2.741	2,3-丁二酮	5 148 095	1.029
2.854	丙酸酐	1 995 085	0.399
3.195	乙酸	42 814 624	8.560
3.297	2-丁烯醛	541 926	0.108
3.367	2-甲基戊醛	837 462	0.167
3.477	2-甲基丁醛	231 505	0.046
3.538	1-羟基-2-丙酮	13 773 956	2.754
3.910	2,3-戊二酮	1 871 861	0.374
4.174	3-羟基-2-丁酮	4 212 811	0.842
4.279	哌啶	467 980	0.094
4.650	1-甲基吡咯	611 360	0.122
4.699	二甲基乙醇胺	1 429 277	0.286
4.754	2-甲基-2-丁烯醛	171 870	0.034
4.814	吡啶 1	1 213 643	0.243
4.882	吡啶 2	1 083 722	0.217
4.912	吡咯	1 380 596	0.276
4.983	2-甲基呋喃	365 089	0.073
5.288	甲苯	440 952	0.088
5.362	1-羟基-2-丁酮	2 079 710	0.416
5.438	1,2-乙二醇单乙酸酯	948 169	0.190
5.722	3-甲基-2-丁烯醛	910 561	0.182
5.869	丙酮酸甲酯	2 794 158	0.559
6.133	未知物(84)	1 404 851	0.281
6.326	2-甲基四氢呋喃-3-酮	413 010	0.083
6.523	3-糠醛	568 863	0.114
6.960	2,5-呋喃二酮	1 322 617	0.264
7.014	糠醛	14 575 280	2.914
7.250	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	190 495	0.038
7.684	糠醇	14 250 222	2.849
7.821	乙苯	534 186	0.107
7.914	3-甲基吡啶	459 077	0.092
8.084	乙偶姻乙酸酯	3 425 105	0.685
8.115	对二甲苯	590 319	0.118
8.477	4-环戊烯-1,3-二酮	5 257 658	1.051
8.581	1-(1 环己烯-1-基)-乙酮	498 183	0.100

续表 5

保留时间/min	鉴定的化合物	峰面积	峰面积占比/%
8.785	苯乙烯	503 497	0.101
9.091	反-2-甲基环戊醇乙酸酯	257 107	0.051
9.182	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	880 463	0.176
9.230	甲酸糠酯	151 924	0.030
9.332	2-乙酰基呋喃	1 326 296	0.265
9.359	2(5H)-呋喃酮	2 679 393	0.536
9.439	4-羟基丁酸	2 566 797	0.513
9.486	未知物(58)	337 573	0.067
9.516	5-甲基糠醛	986 847	0.197
9.605	3-糠醇	1 268 397	0.254
9.661	2-(甲氧基甲基)四氢呋喃	572 905	0.115
9.820	1,2-环戊二酮	1 368 016	0.273
10.182	5-甲基-2(5H)呋喃酮	776 046	0.155
10.415	3-甲基-2,5-呋喃二酮	672 846	0.135
11.029	5-甲基糠醛	9 370 084	1.873
11.086	苯甲醛	1 630 878	0.326
11.234	4-乙烯基吡啶	447 734	0.090
11.614	苯酚	9 417 180	1.883
11.823	6-甲基-5-庚烯-2-酮	398 735	0.080
11.991	5-异丙烯基-2-甲基-2-乙烯基四氢呋喃	908 475	0.182
12.065	2-羟基-γ-丁内酯	1 753 389	0.351
12.165	3,4-二甲基-2-丁烯酸-γ-内酯	441 354	0.088
12.231	1,2-环己二酮	1 076 668	0.215
12.401	3-吡啶甲醛	348 796	0.070
12.913	2-甲基环己酮	606 244	0.121
13.042	2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮	2 059 848	0.412
13.238	*dl*-柠檬烯	539 444	0.108
13.265	3,4-二甲基-2,5-呋喃二酮	865 102	0.173
13.400	2-羟基苯甲醛	624 729	0.125
13.529	4-甲基-5H-呋喃-2-酮	834 968	0.167
13.717	未知物(128)	1 591 890	0.318
13.959	苯甲醇	558 849	0.112
14.230	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮	1 783 181	0.356
14.293	2-乙酰基吡咯	561 323	0.112
14.773	2,5-二甲酰基呋喃	2 628 739	0.526

续表 5

保留时间/min	鉴定的化合物	峰面积	峰面积占比/%
14.994	2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮	3 150 163	0.630
15.155	3-乙基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮	686 861	0.137
15.355	未知物(57)	5 889 624	1.177
15.742	麦芽酚	2 637 545	0.527
15.872	苯乙醇	414 270	0.083
15.922	3-乙基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮	626 445	0.125
16.047	3-羟基吡啶	3 630 480	0.726
16.289	5-乙酰基二氢-2(3H)-呋喃酮	1 242 999	0.249
16.826	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	3 807 718	0.761
17.986	5-羟基-2-(羟甲基)-4H-吡喃-4-酮	2 796 401	0.559
18.005	3,5-二羟基-2-甲基-4H-吡喃-4-酮	311 369	0.062
18.436	儿茶酚	13 617 916	2.723
18.936	1,4:3,6-二脱水-α-*D*-吡喃葡萄糖	1 683 363	0.337
19.013	对乙烯基苯酚	1 250 144	0.250
19.370	5-羟甲基糠醛	15 850 056	3.169
19.414	3-甲基吲哚	464 535	0.093
19.460	甲基乙基马来酰亚胺	398 877	0.080
19.626	橙花醛	594 669	0.119
20.140	3-甲基邻苯二酚	1 613 381	0.323
20.455	香叶醛	1 042 802	0.208
20.665	对苯二酚	9 606 002	1.920
21.043	对甲基邻苯二酚	1 129 208	0.226
21.150	吲哚	457 723	0.092
21.508	5-乙酰氧基甲基-2-糠醛	1 265 667	0.253
21.631	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	1 011 132	0.202
21.881	2,4-癸二烯醛	760 446	0.152
22.696	尼古丁	51 125 617	10.221
22.927	茄酮	568 832	0.114
22.975	对羟基苯甲醛	408 893	0.082
23.455	4-乙基间苯二酚	2 138 209	0.427
23.700	未知物(128)	314 626	0.063
23.922	3-羟基-4-甲氧基苯甲醛	820 441	0.164

续表 5

保留时间/min	鉴定的化合物	峰面积	峰面积占比/%
24.703	麦斯明	1 394 992	0.279
24.944	未知物(136)	1 081 351	0.216
25.236	(*E*)–6,10–二甲基–5,9–十一烷二烯–2–酮	1 348 716	0.270
25.994	降茄二酮	923 933	0.185
26.040	烟碱烯	2 414 175	0.483
27.382	2,3'–联吡啶	1 572 254	0.314
27.549	1,6–脱水–α–*D*–半乳呋喃糖	1 401 964	0.280
27.980	乙酰藜芦酮	1 032 391	0.206
27.993	巨豆三烯酮 1	1 517 609	0.303
28.442	巨豆三烯酮 2	2 394 350	0.479
28.756	1,6:3,4–二脱水–2–O–乙酰基–β–*D*–别吡喃糖	678 222	0.136
29.044	3,4–二甲氧基苯甲醛	474 500	0.095
29.205	巨豆三烯酮 3	1 399 867	0.280
29.518	巨豆三烯酮 4	7 832 043	1.566
29.905	3–酮代–α–紫罗兰醇	942 402	0.188
30.255	法尼醇	505 556	0.101
31.293	可替宁	779 579	0.156
31.432	橙花叔醇	822 268	0.164
31.552	香叶基香叶醇 1	735 298	0.147
32.029	(*E*,*E*)–法尼醛	1 371 014	0.274
32.434	肉豆蔻酸	1 334 635	0.267
32.547	2,3,6–三甲基–1,4–萘二酮	2 149 393	0.430
32.674	9–羟基巨豆–4,6–二烯–3–酮	347 975	0.070
32.912	3–乙基–3,4–二氢–2(1H)–喹喔啉酮	877 007	0.175
34.114	新植二烯	1 316 373	0.263
34.293	环氧乙酸橙花叔醇酯	1 923 164	0.384
35.622	法尼基丙酮 1	2 263 356	0.452
36.177	环–*L*–脯氨酸	644 947	0.129
36.425	莨菪亭	2 726 163	0.545
36.615	棕榈酸	8 575 048	1.714
37.197	法尼醇 1	673 598	0.135
39.555	(*E*)–法尼醇甲醚	421 661	0.084
39.791	亚油酸	1 856 548	0.371
39.908	亚麻酸	8 370 937	1.674
40.340	硬脂酸	2 670 231	0.534
40.686	香叶基芳樟醇 2	1 338 507	0.268
41.164	法尼醇 2	1 871 972	0.374

续表 5

保留时间/min	鉴定的化合物	峰面积	峰面积占比/%
42.918	法尼醇 3	1 780 511	0.356
43.186	法尼基丙酮 2	1 231 910	0.246
43.606	香叶基芳樟醇 3	756 659	0.151
43.903	2,6,10,14,18–五甲基–2,6,10,14,18–二十碳五烯 1	2 251 582	0.450
44.882	角鲨烯	535 582	0.107
45.048	2,6,10,14,18–五甲基–2,6,10,14,18–二十碳五烯 2	1 398 667	0.280
45.383	(*Z*)– (+)–橙花叔醇	467 786	0.094
45.689	2–棕榈酸单甘油酯	1 230 624	0.246
46.423	法尼基丙酮 3	1 294 452	0.259
47.036	(*E*,*E*)–α–法尼烯	377 897	0.076
47.443	角鲨烯	1 755 280	0.351
48.537	香叶基芳樟醇 4	1 266 904	0.253
48.735	法尼醇乙酸酯	698 473	0.140
49.264	茄尼醇	1 671 467	0.334
49.780	4,6–胆甾二烯–3–β–醇苯甲酸酯	451 228	0.090
51.793	豆甾–4,7,22–三烯–3–β–醇	1 028 481	0.206
52.153	豆甾–3,5,22–三烯	548 523	0.110
52.869	2–甲基二十八烷	1 644 038	0.329
54.105	*dl*–α–生育酚	4 345 685	0.869
56.287	麦角甾–5–烯醇	561 370	0.112
56.952	豆甾醇	503 424	0.101

2.1.4 700~900 ℃裂解　烟草在 700~900 ℃的裂解,其温度相当于卷烟燃烧区的温度。在该温度区裂解,基本上没有新产物出现,也可能是裂解产生了简单气体,而这些气体组分在实验分析条件下得不到检测。这说明烟叶在 600 ℃裂解后,基本上已经裂解完全,裂解后就剩下了碳,而在 700、800 ℃和 900 ℃裂解时,由于氧气的存在,碳与氧在 700~900 ℃的高温下,形成大量气体,比如二氧化碳、一氧化碳、水、氢气、甲烷等化合物。这与前人的研究结论[5]一致,他们认为卷烟燃吸时,在燃烧区,氧与碳化的烟草进行反应形成了二氧化碳、一氧化碳和氢气等简单气体[11]。

3 结　语

利用多步逐级裂解技术可以很好地用来研究

裂解温度对烟叶裂解所释放的挥发性和半挥发性物质的影响,从而可以用来揭示卷烟燃吸时所释放的物质与温度之间的关系和卷烟燃烧时的反应途径和机理。

在250 ℃以下裂解时,形成的香味物质的量很少,主要是游离的尼古丁、其他生物碱和新植二烯可以直接从烟叶蒸馏转移到烟气中。300~500 ℃是烟草中的碳水化合物、氨基酸、色素、色素长链脂肪酸酯、开链异戊二烯类、西柏烷类物质等前体物的裂解阶段,是绝大多数挥发性、半挥发性物质形成的主要温度区;烟叶在600 ℃裂解主要产物是苯系物、稠环芳烃和腈类物质,烟草在700~900 ℃裂解时,主要是碳化的烟草和氧燃烧形成二氧化碳、一氧化碳等简单气体。

多步逐级裂解技术表明:卷烟在燃烧时,自烟叶中蒸馏的游离香味物质只占很少一部分,绝大多数来自烟叶中前体物质的裂解。既然卷烟风格特征是由卷烟燃吸时产生的香味物质决定的,而燃吸所产生的香味物质绝大多数来自烟叶的裂解,蒸馏所产生的香味物质只占极少的一部分(5.74%),因此卷烟风格特征可能是由烟叶高温裂解所形成的物质决定,而不是取决于烟叶中存在的挥发性和半挥发性物质。

参考文献:

[1] BAKER R R,BISHOP L J. The pyrolysis of non-volatile tobacco ingredients using a system that simulates cigarette combustion conditions[J]. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**,2005,74(1/2):145-170.

[2] BAKER R R. Smoke generation inside a burning cigarette:modifying combustion to develop cigarettes that may be less hazardous to health[J]. **Progress in Energy and Combustion Science**,2006,32(4):373-385.

[3] OSVALDA S,STEFANO C,ALFREDO N. Composition of the gaseous products of pyrolysis of tobacco under inert and oxidative conditions[J]. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**,2007,79(1/2):234-243.

[4] ZSUZSANNA C,MARIANNE B,GABOR V,et al. Formation of selected toxicants from tobacco under different pyrolysis conditions[J]. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**,2009,85(1/2):47-53.

[5] THOMAS E M,ANTHONY P B. NAREN K M,et al. Phenolic compound formation from the low temperature pyrolysis of tobacco[J]. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**,2009,84(2):170-178.

[6] BAKER R R. A review of pyrolysis studies to unravel reaction steps in burning tobacco[J]. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**,1987,11(87):555-573.

[7] SUNG C Y,MOHAMMAD R H. Product distribution from the pyrolysis modeling of tobacco particles[J]. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**,2003,66(1/2):217-234.

[8] VAHUR O,MOHAMMAD R H,BRUCE E W. The vaporization of semi-volatile compounds during tobacco pyrolysis[J]. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**,2006,76(1/2):117-123.

[9] BAKER R R,BISHOP L J. The pyrolysis of tobacco ingredients[J]. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**,2004,71(1):223-311.

[10] 周顺,王孝峰,何庆,等. 烟草及烟草制品燃烧与热解检测分析技术研究进展[J]. 中国烟草学报,2017,23(2):130-142.

[11] BALIGA V,SHARMA R,MISER D,et al. Physical characterization of pyrolyzed tobacco and tobacco components[J]. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**,2003,66(1/2):191-215.

[12] 罗昌荣, 顾文博, 王亮, 等. 一种在线检测烟草添加剂或烟用材料不同温度下裂解气相成分的方法:201710386350[P]. 2017-05-24.

[13] SEEMAN J I,FOURNIER J A,PAINE J B,et al. The form of nicotine in tobacco. Thermal transfer of nicotine and nicotine acid salts to nicotine in the gas phase[J]. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**,1999,47(12):5133-5145.

[14] 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]. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**,2003,66(1/2):29-50.

[15] 李菲斐. 蛋白质、氨基酸热裂解生成氢氰酸的研究[D]. 郑州:郑州烟草研究院,2012.