

烟丝热解气体产物中有机物的分析

刘秀华, 钟志京, 谢 云, 何小波, 高尚飞

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 应用热解吸与气相色谱-质谱联用技术, 对某品牌卷烟烟丝的热解气体产物进行了成分分析。定性分析结果表明, 烟丝在 250 °C 热解产生的气体成分复杂, 除了部分形成烟草香味的化合物外, 大多数是有害成分, 如糠醛、糠醇、烟碱等。

关键词: 烟草; 热解气体; 有机成分; 气相色谱-质谱联用

中图分类号: TS452.3

文献标识码: A

文章编号: 1007-5119(2007)06-0013-05

Analysis of Organic Components in Gaseous Pyrolysis Products of Cut Rags

LIU Xiuhua, ZHONG Zhijing, XIE Yun, HE Xiaobo, GAO Shangfei

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang Sichuan 621900, China)

Abstract: The technique of pyrolysis and chromatography-mass spectrometry (GC/MS) was applied to analyze the organic components in gaseous pyrolysis products from the given cut rags. The qualitative results showed that in the complex gaseous components of cigarette, both some aroma constituents and harmful ingredients could be found, including furfural, 2-furancarbinol and nicotine.

Keywords: tobacco; gaseous pyrolysis; organic components; GC/MS

香烟在不完全燃烧过程中发生一系列的热分解与热合成的化学反应, 形成大量新的物质, 其化学成分很复杂, 主要是刺激性气体和致癌的焦油颗粒物的混合物, 对吸烟者及其周围人的健康造成严重危害^[1]。尽管目前国内外通过研制卷烟添加剂、分子筛、纳米贵金属催化氧化等方法降低卷烟烟气中有害成分, 但大多以专利形式加以保护。而且绝大部分的降害技术仍然停留在实验室阶段, 在实际的卷烟产品中的应用效果不明显。

为有效控制吸烟烟气的危害性, 探索烟草成分与烟气成分间的成因规律, 烟草热解建模和燃烧机理研究已成为重要研究领域之一。由于烟草燃吸的复杂性, 近年来, 国内外利用不同采样方法, 如水蒸气蒸馏、有机溶剂萃取、顶空共蒸馏、同时蒸馏萃取和固相微萃取等^[2-4], 与气相色谱-质谱(GC/MS)联用, 对烟草和烟气化学成分进行分析已有较多研究, 但因这些方法制样过程前处理步骤多, 持续时

间长, 易造成成分损失, 因此, 分析结果不能客观反映燃吸前后过程变化。本文模拟烟草低温燃吸的过程, 即快速使烟草升温, 产生烟气中有机气体的成分利用 GC/MS 联用进行在线分析研究。希望该热裂解成分的检测可以为烟草裂解动力学和裂解机理提供一定的理论参考。

1 材料与方法

1.1 试验仪器

HP5890 气相色谱仪、5989A 质谱仪(美国惠普公司); TJ-618 热解吸仪、色谱柱: 50 m×0.32 mm×0.1 μm 膜厚(兰州化物所)。前处理装置进样器的操作条件见参考文献[5]。

1.2 GC 测定条件

载气: 高纯氦气; 进样口温度: 250 °C; 检测器温度: 250 °C; 柱前压: 5 Psi; 柱温: 40 °C 保

基金项目: 中国工程物理研究院环保基金资助项目

作者简介: 刘秀华(1975-), 女, 博士, 助理研究员, 从事环境保护与污染控制研究。E-mail: liuxiuhua@julia@yahoo.com.cn

收稿日期: 2007-05-13

持 8 min, 然后以 8 /min 的速率升到 150 , 再以 5 /min 的速率升到 250 , 在此温度保持 4.00 min。

1.3 MS 测定条件

检测器 :MSD ;电离方式 :EI ;扫描范围 :20 ~ 250 amu ;四级杆温度 :100 ;离子源温度 :200 ;传输线温度 :280 。

1.4 试验方法

以天下秀牌香烟的烟丝为例,利用 TJ-618 热解吸仪与色质联机联用建立起来的在线热解方法,对烟丝在 250 环境下挥发和裂解产生的气体产物中的有机成分进行了在线分析。称取 0.10 g 研碎的烟丝,装入 TJ-618 热解吸仪配套的已清洁的玻璃管中,两端塞上清洁的玻璃棉,将装好的玻璃管放入热解吸炉内,密封。按照前处理装置进样器的操作条件控制热解吸仪,将烟丝快速升温至 250 后,用载气将产生的气体在线带入气质联机中进行分离检测。

2 结 果

烟丝气体产物得到的总离子流色谱图见图 1。烟气中挥发性组分种类多,挥发性成分的总离子流图上有些谱峰中有部分峰形重叠,因此本实验根据匹配度较高,峰形分离较好,含量较显著的原则,采用谱库自动检索和人工谱图解析的方法,分别对图中各个峰进行综合分析鉴定,得到定性的分析结果(表 1)。

烟丝在氮气的惰性氛围中经过 250 的加热以后,颜色变灰黑,有碳化的倾向,刺激性和香味均变差。热解后产生多种有机气体,由图 1 和表 1 可以看出,气体产物有有机酸、酯类、醇类、酚类等。在所检测到的气体产物中,大部分为呋喃、吡咯、吡啶和苯的甲基、乙基、羟基、醛基、乙酰基衍生物等。其中丁二酮、苯乙醛、糠醛、甲基麦芽酚、肉桂醛、吡嗪等为形成香气的化合物。其可能部分来自于烟丝中易挥发成分的释放,部分来自于纤维素、木质素等的分解转化。

有机酸主要是指除氨基酸以外的有机酸,大体

上可分为挥发性酸、半挥发性酸和不挥发性酸^[6]。本文检测到的挥发性有机酸有甲酸和乙酸,甲酸和乙酸的挥发性较强,刺激性较大,其中乙酸的峰较大,说明热解气体中乙酸的含量较高。检测到的半挥发性有机酸有棕榈酸,在柱温升到 250 以后,延长在此温度的检测时间至 10 min (40 保持 8 min, 然后以 10 /min 的速率升到 250 , 在此温度保持 10 min), 在棕榈酸甲酯峰的后面还检测到了硬脂酸,硬脂酸是 C₁₈ 酸, C₁₈ 酸是烤烟中含量最多的非挥发性高级脂肪酸, C₁₆ 酸(棕榈酸)次之。由于高级脂肪酸及其脂具有抑制刺激的效果,所以这类酸可以增加烟气酸性,能使烟气醇和,且带有蜡味,使烟味变得甜润舒适^[7], 但其对烟草香气只起间接影响作用。

本文检测到的醇有丙二醇、糠醇、3-呋喃甲醇、3-氧代- α -紫罗兰醇等,这些醇均是与脂类代谢相联系的香味物质。检测到的酯有羟基乙酸甲酯、烟酸甲酯、苯甲酸苄酯、棕榈酸甲酯等。高分子量脂肪的甲酯可增加烟香气,和顺吸味,某些低分子量酯类是具有洋酒和果实味的香气成分,故该类酯类有抑制刺激的效果。检测到的内酯类化合物有 5-氢-2-呋喃酮、5-甲基-2-呋喃酮、3,4-二甲基呋喃二酮,内酯类是果实、乳制品等的主要香气成分,对于烟草的加料变味有一定效果,而且对烟梗杂味和刺激性有一定的抑制效果^[7]。

烟丝热解气体中除了产生一些重要的香味成分外,还产生大量的有害成分,如乙酸、糠醛、糠醇、烟碱等。乙酸、糠醛和烟碱的峰都比较大,说明含量较高。乙酸对人体有刺激和腐蚀作用。糠醛的蒸气有强烈的刺激性,并有麻醉作用。动物吸入、摄入或经皮肤吸收均可引起急性中毒,表现有呼吸道刺激、肺水肿、肝损害、中枢神经系统损害、呼吸中枢麻痹,以致死亡;人吸入 7.4 ~ 52.7 mg/m³ × 3 个月,发生粘膜刺激、结膜炎、流泪、头痛。糠醇的蒸气对眼有刺激性,高浓度持续吸入还会引起咳嗽、气短和胸部紧束感,极高浓度可引起死亡。烟碱是烟草中的一种主要生物碱,对植物神经和中枢神经系统有先兴奋后麻痹的作用。有剧毒,对人畜毒性大^[8]。

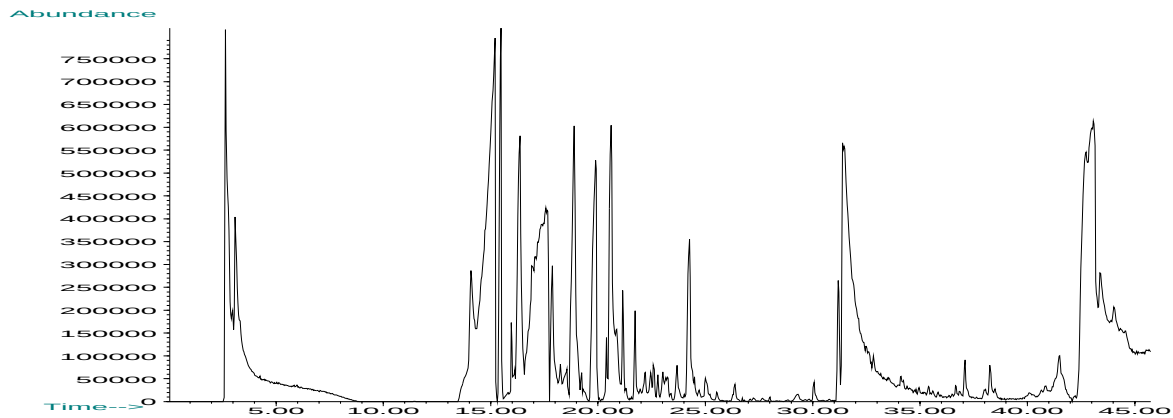


图 1 烟草热解气体的总离子流色谱图

Figure 1 Total ion chromatogram for gaseous pyrolysis products in cut rags

表 1 卷烟热解气体的定性分析结果

Table 1 Qualitative analysis results for gaseous pyrolysis products in cut rags

保留时间/min	分子结构	化合物名称	分子式	分子量
3.98		丙酮(acetone)	C ₃ H ₆ O	58.04
8.88		一氯甲烷(methyl,chloro-)	CH ₃ Cl	49.99
9.33		甲硫醇(methanethiol)	CH ₄ S	48.00
5.94		丁二酮 (2,3-butanedione)	C ₄ H ₆ O ₂	86.04
14.10		甲酸(formic acid)	CH ₂ O ₂	46.01
15.19		乙酸(acetic acid)	C ₂ H ₄ O ₂	60.02
15.47		1-羟基-2-丙酮(2-propanone,1-hydroxy-)	C ₃ H ₆ O ₂	74.04
15.98		羟基乙酸甲酯(acetic acid,hydroxy-,methyl ester)	C ₃ H ₆ O ₃	90.03
16.06		3-羟基-2-丁酮(2-butanone,3-hydroxy-)	C ₄ H ₈ O ₂	88.05
16.36		糠醛(furfural)	C ₅ H ₄ O ₂	96.02
16.74		丙二醇(Propylene glycol)	C ₃ H ₈ O ₂	76.05
16.95		吡啶(pyridine)	C ₅ H ₅ N	79.04
17.87		2-环戊烯-1,4-二酮(2-cyclopentene-1,4-dione)	C ₅ H ₄ O ₂	96.02
18.89		糠醇(2-furancarbinol)	C ₅ H ₆ O ₂	98.04
19.24		3-呋喃甲醇(3-furancarbinol)	C ₅ H ₆ O ₂	98.04
19.89		5-氢-2-呋喃酮(2(5H)-furanone)	C ₄ H ₄ O ₂	84.02
20.61		5-甲基-2-呋喃酮(2(5H)-furanone,5-methyl-)	C ₅ H ₆ O ₂	98.04
21.17		5-甲基糠醛(furfural,5-methyl-)	C ₆ H ₆ O ₂	110.04
22.46		2-吡咯甲醛(1H-pyrrole-2-carboxaldehyde)	C ₆ H ₇ NO	109.05
22.61		3,4-二甲基呋喃二酮(2,5-furandione,3,4- dimethyl-)	C ₆ H ₆ O ₃	126.03

* 表示还有其他的同分异构体

烟丝在低温热裂解中会释放出多种成分，本文在天下秀牌烟丝的气体裂解产物中检测到了几十种化合物，包括苯乙醛、肉桂醛、吡咯等香味成分和多种有害物质，如乙酸、糠醛、糠醇、烟碱等。要有效的避免烟气对人体健康的危害，必须了解烟草成分与烟气成分间的成因规律，本文中烟丝热解

[1] 裘著革, 晁福寰, 孙咏梅. 香烟侧流烟雾引起的 DNA (下转第 21 页)

3 小 结

黔西南州自然条件优异,适宜生产优质清香型特色烟叶。通过工、农、商共同参与,农业生产示范与工业验证相结合,对黔西南特色烟叶进行研发,烟叶质量有了准确的定位,探明烟叶特点是糖含量高、烟碱中等偏低、总氮和蛋白质中等偏高、香气类型为清香型、上部叶中偏清。香气质较好、细腻、清雅、飘逸。香气量足至充足。香气在燃吸过程中均匀、平稳、上部叶较稳定。吃味口感舒适、微甜,上部叶较舒适。余味干净。杂气量微有、杂气类型生青气。杂气在燃烧过程中逐渐减少。对鼻腔微有刺激、口腔无、中部叶对喉部无刺激、上部叶微有刺激。劲头适中、上部叶较大。烟气浓度适中,上部叶较浓,烟气细柔度细腻柔和,上部叶较细腻。

通过对黔西南特色烟叶进行研发,为黔西南州生产具有清香型特色烟叶技术配套组装提供了理论依据。黔西南特色烟叶以山地烟为主,品种以云烟85、云烟87、K326为主,形成了培育壮苗、田间管理、病虫害防治、成熟采收、科学烘烤、分级扎把等技术要点;有机肥施用油菜籽粉和农家肥,使用硝酸钾提苗,复合肥添加氯、硼、锌、镁四种中微量元素的平衡施肥措施,施纯氮 $105 \sim 120 \text{ kg/hm}^2$ 。通过组装技术,适应清香型烟叶开发生产,

使清香型特色更加凸现,产量、质量稳定提高,可为中式卷烟的生产提供优质原料,促进了黔西南州烟叶生产的可持续发展。

参考文献

- [1] 唐远驹.试论特色烟叶的形成和开发[J].中国烟草科学,2004,25(1):10-13.
- [2] 贵州省综合农业区划委员会.贵州省综合农业区划[M].贵州人民出版社,1981.
- [3] 柯油松,吴文斌.浅析南雄国际型优质烟叶开发[J].安徽农业科学,2003,31(2):217-218.
- [4] 赵立红.云南省主产烟区烟叶化学成分的年代间稳定性[J].云南农业大学学报,2006,21(6):749-755.
- [5] 王树声,董建新,刘新民,等.烟草集约化育苗技术发展概况[J].烟草科技,2003(5):43-45.
- [6] 江锡瑜,肖吉中,钱晓刚,等.烤烟施肥技术与提高肥效的研究[J].贵州农学院丛刊,1997(4):72-77.
- [7] 肖吉中,江锡瑜,周敏兰,等.烤烟鲜叶外观成熟特征[J].贵州农学院丛刊,1997(4):36-38.
- [8] 宫长荣,李巍,司辉,等.下部烟叶采收时间对上部叶生理生化变化及烤后质量的影响[J].烟草科技,2003(9):36-38.
- [9] 黄立栋,艾复清,江锡瑜,等.烤烟上部叶片的采收方法[J].贵州农学院丛刊,1997(4):156-158.
- [10] 赵兴.烤烟三段式烘烤工艺及配套技术的应用推广[J].烟草科技,1997(5):39-41.

(责任编辑 徐秋萍)

(上接第16页)

- 分子氧化损伤[J].环境与健康杂志,2002,19(1):29-31.
- [2] 张建勋,李克安,刘慧芳,等.热解与气相色谱-质谱联用技术在烟草分析中的应用[J].分析化学,2004,32(5):573-578.
 - [3] Wang Sufang, Liu Baizhan, Su Qingde. Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry as a useful technique to evaluate the pyrolysis pathways of phenylalanine[J]. J Annual Appl Pyrolysis, 2004, 71: 393-403.
 - [4] 陈永宽,曾晓鹰,陈峰,等.热裂解-气相色谱-质谱联用技术研究多羟基吡嗪的热裂解行为[J].分析化学,2005,33(8):1135-1138.

- [5] 刘秀华,钟志京,邓义,等.新装修居室内空气中有机污染物的定性分析[J].环境与健康杂志,2006,23(2):165-167.
- [6] 阎克玉,李兴波,李成刚,等.烤烟国家标准(40级)河南烟叶水浸液pH值、总酸度和总挥发酸含量的研究[J].烟草科技,1997(4):16-18.
- [7] 周正红,高孔荣,张水华.烟草中化学成分对卷烟香气品质的影响及其研究进展[J].烟草科技,1997(2):22-25.
- [8] 国家环境保护局有毒化学品管理办公室,化工部北京化工研究院环境保护研究所.化学品毒性、法规、环境数据手册[M].北京:中国环境科学出版社,1992.

(责任编辑 迟立鹏)