



引用格式: 张国强, 毛多斌, 黄朝章, 等. 不同类型卷烟纸浆原料的热裂解产物分析[J]. 轻工学报, 2016, 32(1): -.

中图分类号: TS411.2 文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2096-1553.2017.1.007

文章编号: 2096-1553(2017)01-0043-07

不同类型卷烟纸浆原料的热裂解产物分析

Investigation of the pyrolysis products of different materials of pulp for cigarette paper

张国强^{1,2}, 毛多斌¹, 黄朝章², 李跃锋², 张颖璞², 陈笃建²
ZHANG Guo-qiang^{1,2}, MAO Duo-bin¹, HUANG Chao-zhang², LI Yao-feng²,
ZHANG Ying-pu², CHEN Du-jian²

1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 福建中烟工业有限责任公司 技术中心, 福建 厦门 361022

1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Technology Center, China Tobacco Fujian Industrial Co., Ltd., Xiamen 361022, China

摘要: 采用热裂解-固相微萃取-气相色谱-质谱法(Py-SPME-GC-MS)分析17种常用卷烟纸浆原料的热裂解产物,在空气气氛中,将浆原料分别在300℃、500℃和700℃条件下热裂解后进行固相微萃取,采用HP-5MS毛细管色谱柱对热裂解产物进行定性分析.结果表明:随着热裂解温度的升高,阔叶木浆、针叶木浆和麻浆3种纸浆的热解产物种类也随之增加,主要是以醛类、酮类化合物为主;在300℃条件下,阔叶木浆的热裂解产物种类最多(7种).在500℃条件下,阔叶木浆和麻浆的热裂解产物种类相当(13种);在700℃条件下,3种纸浆的热裂解产物种类基本相当(≈15种);同一温度下阔叶木浆热裂解产生的酚类物质、巴豆醛和稠环芳烃类物质最多.

关键词:

卷烟纸; 浆原料; 热裂解

Key words:

cigarette paper;
materials of pulp;
pyrolysis

收稿日期: 2016-04-25

基金项目: 福建中烟技术中心科技项目(JSZXJH2013024)

作者简介: 张国强(1977—),男,福建省漳州市人,福建中烟工业有限责任公司工程师,郑州轻工业学院硕士研究生,主要研究方向为烟用辅材.

通信作者: 毛多斌(1962—),男,河南省南阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为烟草化学和烟草香精香料.

Abstract: The pyrolysis products of different materials of pulp for cigarette paper were investigated by using solid phase micro-extraction (SPME) coupled with pyrolysis gas chromatography mass spectrometry (Py-GC-MS). In air atmosphere, the pulp was pyrolyzed at 300 °C, 500 °C and 700 °C, respectively. The pyrolysis products were extracted by SPME and introduced into GC-MS with HP-5MS capillary column, and were qualitatively analyzed. The results showed that: with the increasing of the pyrolysis temperatures mentioned, the types of the pyrolysis products of hardwood pulp, softwood pulp and hemp pulp were increased, mainly with aldehydes and ketones compounds. And at 300 °C the type and amount of the pyrolysis products of hardwood pulp were most at different pyrolysis temperatures (7 types). While at 500 °C the pyrolysis products of hardwood pulp were the same in amount with that of hemp pulp (13 types). At 700 °C the pyrolysis products of the 3 types of pulp were about the same in amount (about 15 types).

0 引言

卷烟纸是卷烟生产的主要辅助材料,在卷烟抽吸过程中,卷烟纸直接参与燃烧,在烟草工业中占有重要的地位^[1-4]。卷烟纸主要由碳酸钙和纸浆组成,在卷烟燃烧的过程中,碳酸钙裂解生成 CaO 和 CO₂,对卷烟质量无影响;但纸浆的裂解产物极其丰富,直接影响卷烟的香味、焦油及烟气有害成分的释放^[5-13]。黄朝章等^[5]研究了卷烟纸参数设计对卷烟有害成分的影响;周春平^[6]考察了卷烟纸亚麻含量与烟气常规成分释放量的相关性;谢卫等^[7]研究了卷烟纸助剂含量变化对焦油和危害指数的影响;王晔等^[14]通过裂解-气质联用(Py-GC-MS)技术对比了 550~650 °C 条件下木浆和麻浆热裂解后苯、酚类化合物等有害产物的生成量;孙川等^[15]采用热失重(TG)和裂解气相色谱-质谱法研究麻浆卷烟纸在 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C 和 900 °C 条件下的热裂解行为。现有研究存在以下问题:涉及的纸浆类型不全,未能涵盖现有卷烟纸厂使用纸浆的类型;涉及的裂解温度段较窄;前处理没有采用富集手段,难以测定痕量化学成分。鉴于此,本文拟采用热裂解-固相微萃取-气相色谱-质谱法(Py-SPME-GC-MS)联用技术,在空气中于不同温度下对常见的 17 种卷烟纸浆进行热裂解研究,对其裂解产物与数量进行探讨,旨在为卷烟减害

和增香研究提供全面可靠的数据支撑。

1 材料与方法

1.1 仪器和材料

Agilent 7890 GC / 5975C MS 型气相色谱/质谱联用仪,美国 Agilent 公司产;Pyroprobe 2000 热裂解仪,美国 Cds 公司产;75 m CAR/PDMS 固相微萃取头,美国 Supelco 公司产。纸浆由华丰卷烟纸厂和民丰卷烟纸厂提供,样品信息及编号列于表 1。

表 1 纸浆信息及其编号

Table 1 The information and number of pulp

华丰卷烟纸厂		民丰卷烟纸厂	
纸浆信息	编号	纸浆信息	编号
巴西鸚鵡阔叶木浆	HF-A	乌拉圭桉木阔叶木浆	MF-A
泰国 AA 阔叶木浆	HF-B	瑞典斯道拉阔叶木浆	MF-B
加拿大北木针叶木浆	HF-C	巴西金鱼阔叶木浆	MF-C
加拿大金虹鱼针叶木浆	HF-D	赛丽莎麻浆	MF-D
芬兰 J0 针叶木浆	HF-E	芬兰 LPM 桦木阔叶木浆	MF-E
芬兰 KML 针叶木浆	HF-F	瑞典森林阔叶木浆	MF-F
国产亚麻浆	HF-G	瑞典森林针叶木浆	MF-G
进口亚麻浆	HF-H	巴西鸚鵡阔叶木浆	MF-H
西班牙小草浆	HF-I		

1.2 实验方法

1.2.1 热裂解(Py)条件 初始温度为 30 °C, 升温速率为 10.00 °C/ms, 裂解温度为 300 °C, 500 °C, 700 °C, 持续时间为 15 s, 裂解氛围为空气环境。

1.2.2 固相微萃取(SPME)条件 采用萃取

头从自行设计的裂解瓶中对裂解产物进行萃取,萃取温度为 70 ℃,萃取时间为 30 min,然后将 SPME 进样针头插入气相色谱高温气化室中进行解吸附,解吸附时间为 2 min.

1.2.3 GC-MS 条件 毛细管柱为 HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),进样口温度为 240 ℃,载气为 He,流速为 1 mL/min,GC-MS 接口温度为 250 ℃,升温程序:50 ℃ (1 min) → 100 ℃ (1 min) → 260 ℃ (5 min).分流比为 10:1,离子源为 EI 源,电子能量为 70 eV,扫描范围 35~455 amu,标准图谱库为 NIST, WILEY 谱库.

2 结果与分析

2.1 不同阔叶木浆的热裂解结果分析

2.1.1 300 ℃ 条件下不同阔叶木浆热裂解产物分析

300 ℃ 条件下阔叶木浆热裂解产物比较如图 1 所示.从图 1 可以看出,阔叶木浆在 300 ℃ 条件下热裂解产物和种类较少,以易挥发的小分子醛类、酮类和醇类化合物为主,8 种不同的阔叶木浆均产生了醛类物质,5 种阔叶木浆产生了醇类物质,其中, MF-C 在 300 ℃ 条件下的热裂解产物最为丰富,有醛类、酮类、醇类、呋喃类、氮杂环类、苯酚类等种类化合物.

2.1.2 500 ℃ 条件下不同阔叶木浆热裂解产物分析

500 ℃ 条件下阔叶木浆热裂解产物比较如图 2 所示.从图 2 可以看出,500 ℃ 条件下阔叶木浆中化学物质热裂解反应程度提高,其热裂解产物和种类与 300 ℃ 条件下的热裂解产

物相比均有所增加,8 种不同的阔叶木浆共产生 13 大类化合物.其中,除了产生巴豆醛、醛类、酮类、醇类物质外,8 种木浆均产生了较高沸点的呋喃类及苯酚类物质.由于 8 种木浆的热裂解前体物有差异,因此其热裂解产物在种类及数量上也有差异, MF-B 和 MF-C 两种木浆热裂解产物种类数最多,而 MF-B 热裂解产物数量最多; MF-B, MF-C, MF-F, MF-H 这 4 种阔叶木浆在 500 ℃ 条件下热裂解产生的呋喃类物质相对较多; HF-B 热裂解产生的苯酚类物质最少;只有 MF-B 和 MF-C 两种阔叶木浆热裂解产生苯类物质; MF-E 和 MF-H 未产生茈萜类物质.

2.1.3 700 ℃ 条件下不同阔叶木浆热裂解产物分析

700 ℃ 条件下阔叶木浆热裂解产物比较如图 3 所示.从图 3 可以看出,随着热裂解温度的进一步上升,阔叶木浆的热裂解产物数量和种类持续增加,8 种不同的阔叶木浆共产生

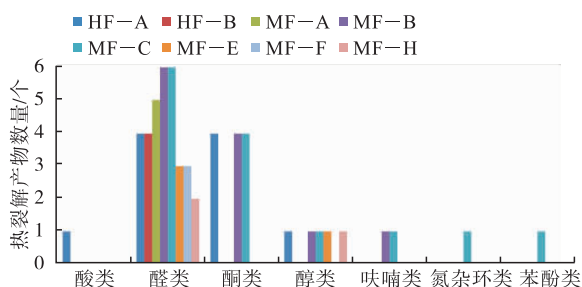


图 1 300 ℃ 条件下阔叶木浆热裂解产物比较

Fig. 1 Comparison of the pyrolysis products of hardwood pulp at 300 ℃

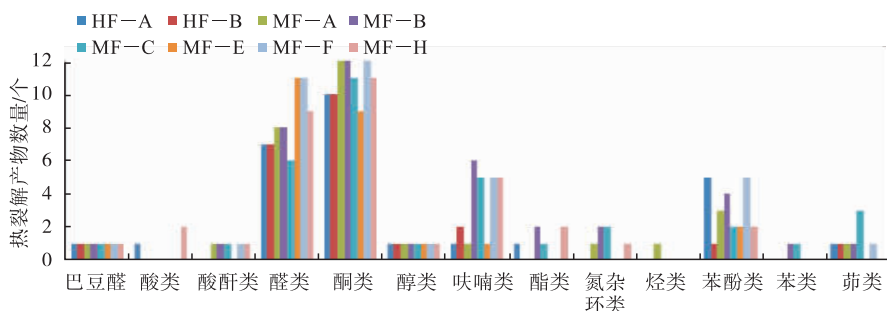


图 2 500 ℃ 条件下阔叶木浆热裂解产物比较

Fig. 2 Comparison of the pyrolysis products of hardwood pulp at 500 ℃

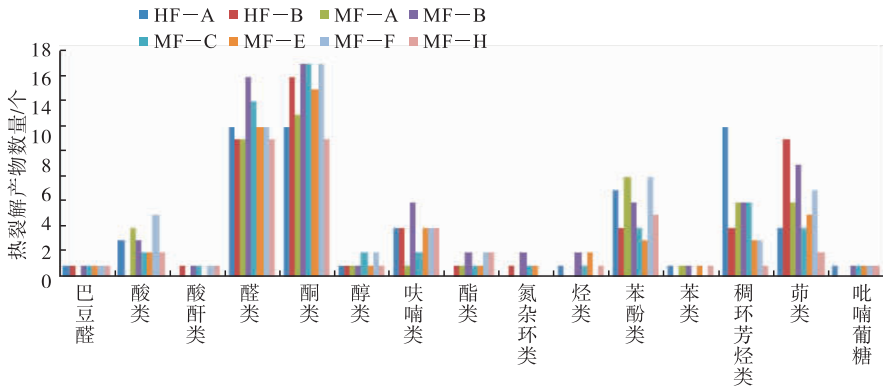


图3 700 °C条件下阔叶木浆热裂解产物比较

Fig. 3 Comparison of the pyrolysis products of hardwood pulp at 700 °C

15 大类化合物, 高温 (> 600 °C) 裂解产物——稠环芳烃类物质, 开始出现. 8 种阔叶木浆均产生了巴豆醛、醛类、酮类、醇类、呋喃类、苯酚类、稠环芳烃类和茛类物质, 其中, 醛类、酮类物质种类数量最多. 8 种阔叶木浆的热裂解产物在种类及数量上均有差异, MF - B 热裂解产物种类和数量最多, 产生了 15 大类 74 种化合物.

2.2 不同针叶木浆的热裂解结果分析

2.2.1 300 °C 条件下不同针叶木浆热裂解产物分析

300 °C 条件下针叶木浆热裂解产物比较如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 针叶木浆在 300 °C 条件下热裂解产物和种类较少, 主要为低沸点的挥发性醛类化合物和醇类化合物, 5 种不同的针叶木浆均产生了醛类物质, 与阔叶木浆的热裂解产物相比, 300 °C 条件下针叶木浆的热裂解产物种类相对较少.

2.2.2 500 °C 条件下不同针叶木浆热裂解产物分析

500 °C 条件下针叶木浆热裂解产物比

较如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 针叶木浆在 500 °C 条件下热裂解产物和种类与 300 °C 条件下热裂解产物相比均有所增加, 5 种不同的针叶木浆共产生 10 大类化合物. 5 种针叶木浆热裂解均新增加了较高沸点的酸酐类、呋喃类和苯酚类物质, 4 种针叶木浆热裂解产生了半挥发性的酯类物质和醚类物质, 热裂解产物均以醛类、酮类物质为主. 5 种针叶木浆内含物的差

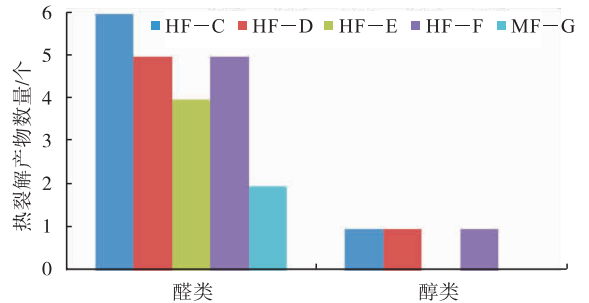


图4 300 °C条件下针叶木浆热裂解产物比较

Fig. 4 Comparison of the pyrolysis products of softwood pulp at 300 °C

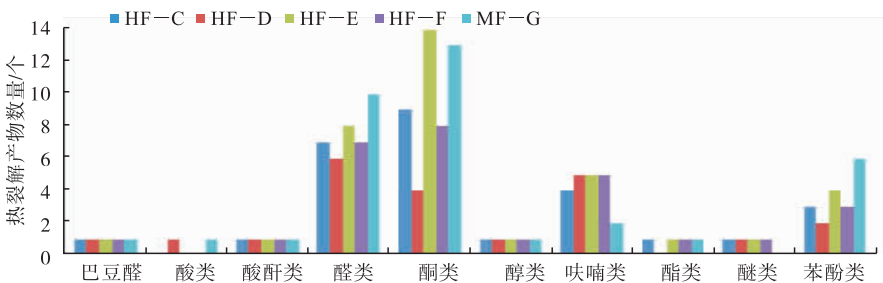


图5 500 °C条件下针叶木浆热裂解产物比较

Fig. 5 Comparison of the pyrolysis products of softwood pulp at 500 °C

异导致其热裂解产物数量有所差异, HF - E 和 MF - G 两种针叶木浆热裂解产物数最多; HF - D 热裂解产生的酮类物质最少; MF - G 热裂解产生的呋喃类物质最少, 但苯酚类物质数量最多。

与阔叶木浆在 500 °C 条件下的热裂解产物相比, 针叶木浆的热裂解产物种类相对较少, 未出现氮杂环类、苯类和茛类物质, 而阔叶木浆热裂解时未产生醚类化合物。

2.2.3 700 °C 条件下不同针叶木浆热裂解产物比较 700 °C 条件下针叶木浆热裂解产物比较如图 6 所示。从图 6 可以看出, 针叶木浆在 700 °C 条件下热裂解产物数量和种类与 500 °C 条件下的热裂解产物数量相比均有所增加, 5 种不同的针叶木浆共产生 16 大类化合物, 出现了高沸点的氮杂环类、烃类、苯类、稠环芳烃类、茛类和吡喃葡萄糖类物质, 热裂解产物以酮类化合物为主, 醛类物质次之。MF - G 热裂解产物种类最多, 其热裂解产物中稠环芳烃类、苯酚类和茛类物质的数量也最多; HF - C 热裂解未产生稠环芳烃类物质。

与阔叶木浆在 700 °C 条件下的热裂解产物相比, 针叶木浆的热裂解产物数量相对较少, 尤其是稠环芳烃类物质。

2.3 不同麻浆的热裂解结果分析

2.3.1 300 °C 条件下不同麻浆热裂解产物分析 300 °C 条件下麻浆热裂解产物比较如图 7

所示。从图 7 可以看出, 麻浆在 300 °C 条件下热裂解产物种类较少, 主要为低沸点的醛类、酮类和醇类化合物。4 种麻浆均产生醛类物质, HF - I 为西班牙小草浆, 其在 300 °C 条件下热裂解产生了 3 大类化合物。

2.3.2 500 °C 条件下不同麻浆热裂解产物分析 500 °C 条件下麻浆热裂解产物比较如图 8 所示。从图 8 可以看出, 麻浆在 500 °C 条件下热裂解产物数量和种类与其在 300 °C 条件下相比均有所增加, 4 种不同的麻浆共产生 13 大类化合物, 以醛类化合物为主, 酮类化合物次之。HF - I 的热裂解产物种类与另外 3 类麻浆略有差异, 其热裂解产物中出现了酸类, 而未出现氮杂环类、苯酚类、苯类和茛类物质; 3 种麻浆热裂解产物有差异: HF - H 未出现酸酐类物质、氮杂环类、苯类和茛类物质; HF - H 和 MF - D 热裂解产物中的烃类数量较多。

与木浆在 500 °C 条件下的热裂解产物相比, 麻浆的热裂解产物除 HF - I 外, 未出现酸类物质, 而烃类物质含量相对较高。

2.3.3 700 °C 条件下不同麻浆热裂解产物分析 700 °C 条件下麻浆热裂解产物比较如图 9 所示。从图 9 可以看出, 麻浆在 700 °C 条件下热裂解产物数量和种类与其在 500 °C 条件下裂解结果基本一致, 共产生 14 大类化合物, 出现了高沸点热裂解产物稠环芳烃类物质。麻浆裂解产物以酮类化合物为主, 醛类物质次之。与木浆

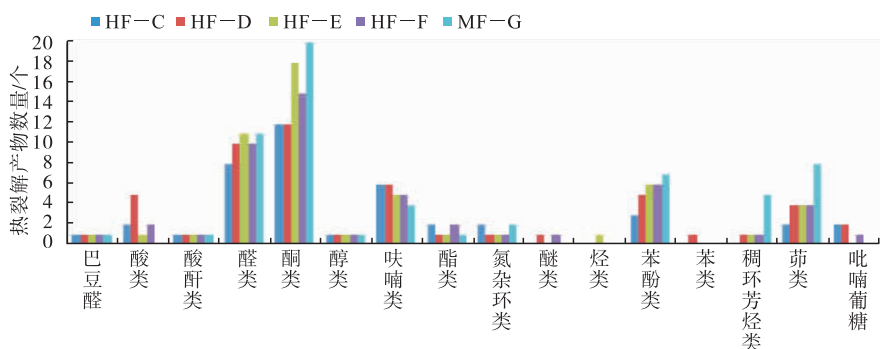


图 6 700 °C 条件下针叶木浆热裂解产物比较

Fig. 6 Comparison of the pyrolysis products of softwood pulp at 700 °C

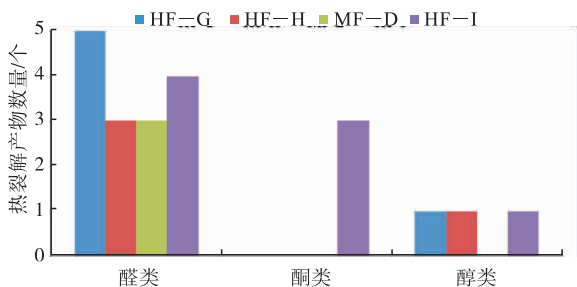


图7 300 °C条件下麻浆热裂解产物比较

Fig. 7 Comparison of the pyrolysis products of hemp pulp at 300 °C

相比,麻浆的热裂解产物中的烃类物质含量相对较高.

2.4 不同纸浆的热裂解产物总量分析

将3个裂解温度下17种纸浆的热裂解产物总数量统计于表2.由表2可以看出,在300 °C条件下,阔叶木浆的热裂解产物数量较多,其中巴西金鱼阔叶木浆、瑞典斯道拉阔叶木浆和巴西鸚鵡阔叶浆的热裂解产物数量分别达到了14种、12种和10种.在500 °C时,3种类

型纸浆的热裂解产物数量急剧上升,大部分浆原料的热裂解产物数量≥30种;其中赛丽莎麻浆的热裂解产物从3种上升到50种,变化最为明显.随着温度的上升,到700 °C时,3种类型纸浆的热裂解产物更加丰富,大部分浆原料的热裂解产物数量≥50种;其中瑞典斯道拉阔叶木浆的热裂解产物数量达到了74种.

3 结论

本文系统地分析了17种常用卷烟纸浆原料在300 °C,500 °C和700 °C下的热裂解产物,对产物中的气味物质和有害物质进行了归类和比对,得到以下结论.

1)阔叶木浆、针叶木浆和麻浆3种纸浆在300 °C,500 °C,700 °C条件下的热裂解产物均以低沸点小分子醛类、酮类化合物为主,不同产地的木浆内含物不同,导致其热裂解产物种类和数量存在一定差异;随着热裂解温度的升高,3种纸浆的热裂解产物及种类也随之增加.

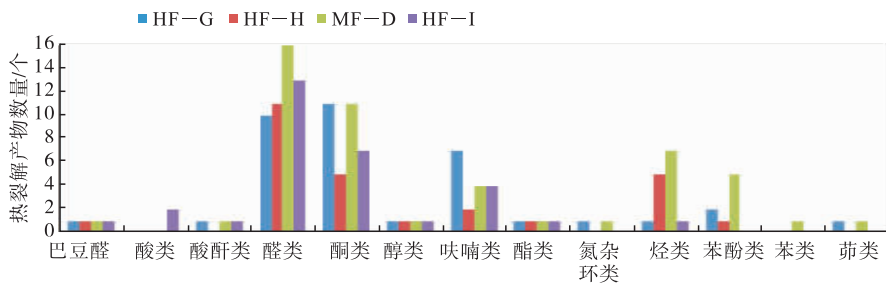


图8 500 °C条件下麻浆热裂解产物比较

Fig. 8 Comparison of the pyrolysis products of hemp pulp at 500 °C

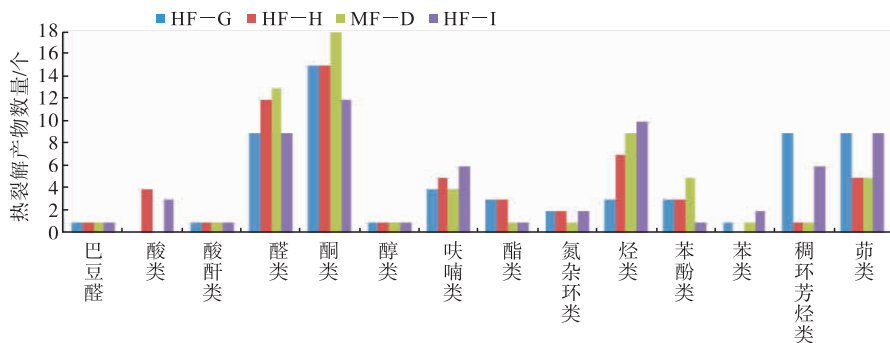


图9 700 °C条件下麻浆热裂解产物比较

Fig. 9 Comparison of the pyrolysis products of hemp pulp at 700 °C

表2 3种温度下不同纸浆的热裂解产物总量比较

Table 2 Total amount of pyrolysis products at the same 3 temperatures different paper pulp 种

纸浆原料	300 °C	500 °C	700 °C
巴西鸚鵡阔叶木浆	10	28	59
泰国 AA 阔叶木浆	4	23	55
加拿大北木针叶木浆	7	28	42
加拿大金虹鱼针叶木浆	6	22	52
芬兰 J0 针叶木浆	4	36	52
芬兰 KML 针叶木浆	6	28	51
国产亚麻浆	6	37	61
进口亚麻浆	4	27	60
西班牙小草浆	8	31	64
乌拉圭桉木阔叶木浆	5	30	52
瑞典斯道拉阔叶木浆	12	39	74
巴西金鱼阔叶木浆	14	34	57
赛丽莎麻浆	3	50	61
芬兰 LPM 桦木阔叶木浆	4	25	52
瑞典森林阔叶木浆	3	37	63
瑞典森林针叶木浆	2	36	61
巴西鸚鵡阔叶木浆	3	35	44

2) 在 300 °C 条件下,阔叶木浆的热裂解产物种类最多(7 种). 在 500 °C 条件下,阔叶木浆和麻浆的热裂解产物种类相当(13 种);针叶木浆的热裂解产物未出现氮杂环类、烃类、苯类和萘类物质,但出现醚类物质. 在 700 °C 条件下,3 种纸浆的热裂解产物种类基本相当(≈ 15 种);相较于针叶木浆,阔叶木浆的热裂解产物未出现醚类物质,麻浆的热裂解产物未出现醚类物质和吡喃葡萄糖类物质.

3) 同一温度下,不同纸浆热裂解产物中的有害成分不一致. 对于酚类物质,阔叶木浆和针叶木浆产生的种类和数量较多;对于巴豆醛,3 种纸浆产生的数量一致;而对于稠环芳烃类物质,阔叶木浆产生的种类及数量较多,麻浆次之,针叶木浆最少.

卷烟纸浆原料的热裂解产物,可以获得全面、准确的信息,为卷烟减害及增香研究提供可靠的数据支撑. 与以往的研究相比,本文涉及的纸浆品种多,热裂解温度段宽,测定的热裂产物种类多,为卷烟产品设计提供了更为全面的信息,为烟草企业开发出低焦低害、具有更好香味和吸味的卷烟产品提供辅助依据.

参考文献:

- [1] SHEN J, LI J, QIAN X, et al. A review on engineering of cellulosic cigarette paper to reduce carbon monoxide delivery of cigarettes [J]. Carbohydr Polym, 2014, 101: 769.
- [2] BERNHARD D. Cigarette smoke toxicity: Linking individual chemicals to human diseases [M]. Weinheim: John Wiley & Sons, 2011.
- [3] LIU C, DEGRANDPRÉ Y, PORTER A, et al. The use of a novel tobacco treatment process to reduce toxicant yields in cigarette smoke [J]. Food Chem Toxicol, 2011, 49: 1904.
- [4] MCADAM K G, GREGG E O, LIU C, et al. The use of a novel tobacco-substitute sheet and smoke dilution to reduce toxicant yields in cigarette smoke [J]. Food Chem Toxicol, 2011 (49): 1684.
- [5] 黄朝章, 李桂珍, 连芬燕, 等. 卷烟纸特性对卷烟主流烟气 7 种有害成分释放量的影响 [J]. 烟草科技, 2011(4): 29.
- [6] 周春平. 卷烟纸特性对卷烟主流烟气成分的影响研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
- [7] 谢卫, 黄朝章, 苏明亮, 等. 辅助材料设计参数对卷烟 7 种烟气有害成分释放量及其危害性指数的影响 [J]. 烟草科技, 2013(1): 31.
- [8] 焦观厚. 降低高档卷烟纸透气度变异系数的研究 [D]. 南京: 南京林业大学, 2005.

通过 Py-SPME-GC-MS 方法分析 17 种常用

(下转第 102 页)

参考文献:

- [1] 夏永泉,曾莎,李耀斌.一种改进的植物叶片病斑区域边缘提取技术[J].郑州轻工业学院学报(自然科学版),2015,30(1):67.
- [2] 王小俊,刘旭敏,关永.基于改进 Canny 算子的图像边缘检测算法[J].计算机工程,2012,38(14):196.
- [3] 郑英娟,张有会,王志巍,等.基于八方向 Sobel 算子的边缘检测算法[J].计算机科学,2013,40(11):354.
- [4] 郭方方,严高师,李旭东,等.一种改进的基于 Otsu 算法的 Canny 红外边缘检测方法[J].红外,2010,31(7):24.
- [5] 余洪山,王耀南.一种改进型 Canny 边缘检测算法[J].计算机工程与应用,2004,20:27.
- [6] 王兰,吴谨.一种改进的 Canny 边缘检测算法[J].微计算机信息,2010,26(1/2):198.
- [7] 吉玲,杨亚,付珊珊,等.一种改进的 Canny 边缘检测算法[J].微处理机,2015,2(1):40.
- [8] 刘志敏,杨杰.基于数学形态学的图像形态滤波[J].红外与激光工程,1999,28(4):10.
- [9] 王卫星,王李平,员志超.一种基于最大类间后验概率的 Canny 边缘检测算法[J].计算机应用,2009,29(4):962.
- [10] 张成斌,王开福.基于形态开闭算子的高浓度椒盐噪声的去除方法[J].计算机工程,2015,41(2):199.
- [11] 史长琼,易昂.基于 Canny 准则的颗粒图像边缘检测算法[J].计算机工程与科学,2004,26(3):52.
- [12] HU D, TIAN X. A multi-directions algorithm for edge detection based on fuzzy mathematical morphology[C]//16th International Conference on Artificial Reality and Telexistence-Workshops, Piscataway:IEEE, 2006:361-364.
- (上接第 49 页)
- [9] 赵艺强,连芬燕,吴清辉,等.卷烟纸对卷烟主流烟气中氢氰酸的影响[J].安徽农业科学,2010,38(31):17813.
- [10] 黄朝章.卷烟纸特性对卷烟主流烟气中苯酚的影响[J].江西农业学报,2010,22(11):81.
- [11] 白雪平,黄朝章,张建平,等.卷烟纸特性对卷烟主流烟气中氨含量的影响[J].中国造纸,2010,29(12):27.
- [12] 黄敏.含麻卷烟纸的试制[D].南京:南京林业大学,2005.
- [13] 周顺,徐迎波,王程辉,等.应用含有宣纸纸浆纤维的卷烟纸降低卷烟主流烟气有害成分释放量的方法:102733248A[P].2012-10-17.
- [14] 王晔,姚伟,王维生,等.卷烟纸的热失重与热裂解[J].烟草科技,2008(11):91.
- [15] 孙川,桂永发,陆舍,等.麻浆卷烟纸热裂解行为研究[J].质谱学报,2008,29(4):237.