

文章编号:1004-1478(2011)04-0035-06

1-L-丙氨酸-1-脱氧-D-果糖的热裂解分析

芦昶彤¹, 白兴^{1,2}, 贾春晓¹, 毛多斌¹

(1. 郑州轻工业学院 烟草科学与工程学院, 河南 郑州 450002;
2. 贵州中烟工业公司 技术中心, 贵州 贵阳 550003)

摘要:采用热重/差热(TG-DTA)和在线裂解气相色谱/质谱联用(Py-GC/MS)分析技术对1-L-丙氨酸-1-脱氧-D-果糖(Ala-Fru)的热裂解进行了研究. TG-DTA 分析结果显示, Ala-Fru 的初始裂解温度为147.47℃, 600℃时样品质量损失至原重的25%;在350℃, 450℃, 550℃, 650℃, 750℃和850℃这6个温度下的Py-GC/MS结果显示, 裂解产物的种类和数量随裂解温度的升高而增多, 其裂解产物主要为吡嗪类、吡啶类、吡咯类和呋喃类等杂环类化合物以及少量酮类化合物, 这些物质是卷烟烟气中重要的香味成分.

关键词:热裂解; Amadori 化合物; 热重/差热; 在线裂解气相色谱/质谱联用
中图分类号:TQ031.3 **文献标志码:**A

Pyrolysis analysis of 1-L-alanine-1-deoxy-D-fructose

LU Chang-tong¹, BAI Xing^{1,2}, JIA Chun-xiao¹, MAO Duo-bin¹

(1. College of Tobacco Sci. and Eng., Zhengzhou Univ. of Light Ind., Zhengzhou 450002, China;
2. Tech. Center, China Tobacco Guizhou Ind. Co., Ltd., Guiyang 550003, China)

Abstract: The thermal decomposition of 1-L-Alanine-1-deoxy-D-fructose (Ala-Fru) was investigated by Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis (TG-DTA) and online pyrolysis gas chromatography-mass spectroscopy (Py-GC/MS). The analysis results of TG-DTA showed that the primary pyrolysis temperature of Ala-Fru was 147.47℃, and the residual mass was 25% of the original weight in 600℃. The pyrolysis results of Ala-Fru at 350℃, 450℃, 550℃, 650℃, 750℃ and 850℃ by on line Py-GC/MS showed that different pyrolytic compounds were obtained at different temperatures, the number of pyrolytic products increased with temperature. The major of pyrolytic compounds was heterocycle including pyrazine, pyridine, pyrrole, furan etc and ketones, which were the important components of producing flavor and aroma in cigarette smoke.

Key words: pyrolysis; Amadori compound; TG-DTA; Pyrolysis-GC/MS

收稿日期:2011-05-03

作者简介: 芦昶彤(1983—), 男, 河南省平顶山市人, 郑州轻工业学院硕士研究生, 主要研究方向为烟草化学与香精香料.

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与香精香料.

0 引言

1-L-丙氨酸-1-脱氧-D-果糖(Ala-Fru)是烟草在调制、陈化、发酵过程中所产生的一种重要的潜香物质^[1],国外主要将其用于卷烟增香、去除杂气、修饰烟气^[2].研究其裂解规律,有助于人们深入认识该物质对卷烟品质的重要作用.

关于该物质的热裂解研究,J. Birch. Edward 等^[3]采用差示扫描量热法(DSC)、热重分析(TG)和 GC/MS 对其裂解所发生的物理变化和化学反应进行了研究.殷发强等^[4-6]对该物质清除化学体系和卷烟烟气中自由基的作用及其裂解产物进行了相关研究.对该物质的在线热裂解研究,文献[3]选取 195 ℃ 和 400 ℃ 2 个温度点,文献[4-6]选取 300 ℃、500 ℃ 和 800 ℃ 3 个温度点,均无法全面反映 1-L-丙氨酸-1-脱氧-D-果糖在卷烟抽吸时产生香味成分的规律;同时对其差热分析未见报道,因此有必要对其裂解规律做进一步研究.本文拟采用热重/差热分析仪(TG-DTA)获得样品在升温过程中的重量变化及热效应信息,并采用在线裂解气质联用技术,分别选取 350 ℃、450 ℃、550 ℃、650 ℃、750 ℃、850 ℃ 这 6 个温度点对 Ala-Fru 热裂解规律进行深入研究,观察其热裂解产物含量的变化,分析该物质香味的成因,为 Ala-Fru 在卷烟中的应用提供理论支持.

1 实验

1.1 试剂与仪器

材料:1-L-丙氨酸-1-脱氧-D-果糖(Ala-Fru),经 HPLC 测定其纯度 $\geq 98\%$,结构经 IR、NMR 和 HRMS 表征,郑州奥利实业有限公司提供.

设备:Diamond TG-DTA 热重/差热分析仪,美国 PerkinElmer 公司产;7890A-5975C 气相色谱/质谱联用仪,美国 Agilent 公司产;Pyroprobe 5200 型裂解器,美国 CDS 公司产;AB265-S 型电子天平(感量 0.01 mg),瑞士 Mettler 公司产.

1.2 测定方法

1.2.1 TG-DTA 分析 准确称量样品(Ala-Fru) 5.00 mg,放入容积为 100 μL 的高纯氧化铝坩埚中,氮气流量 100.0 mL/min,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度检测范围 25~600 $^{\circ}\text{C}$,在氮气氛围下进行测试.

1.2.2 Py-GC/MS 分析 热裂解条件:将裂解器

直接连接到 GC/MS 上,准确称量样品(Ala-Fru) 0.25 mg,初始温度设定为 50 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{ms}$,分别设定 350 $^{\circ}\text{C}$ 、450 $^{\circ}\text{C}$ 、550 $^{\circ}\text{C}$ 、650 $^{\circ}\text{C}$ 、750 $^{\circ}\text{C}$ 和 850 $^{\circ}\text{C}$ 6 个温度,保持 20 s.

色谱条件:DB-5MS 型毛细管柱(0.25 mm $\times$ 50 m $\times$ 0.25 μm);载气 He(纯度为 99.999%).流速 1.0 mL/min;进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$;压力 102.0 kPa;程序升温:初始温度为 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,升温速率为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升至 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;分流比 10:1.

质谱条件:接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$,EI 离子源,电离能量 70 eV,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,电子倍增器电压 1.106 V,质谱扫描范围 40~350 u,工作方式全扫描(SCAN),采用 NIST02 MS 图谱库定性.

2 结果与讨论

2.1 TG-DTA 分析

TG-DTA 分析结果见图 1.

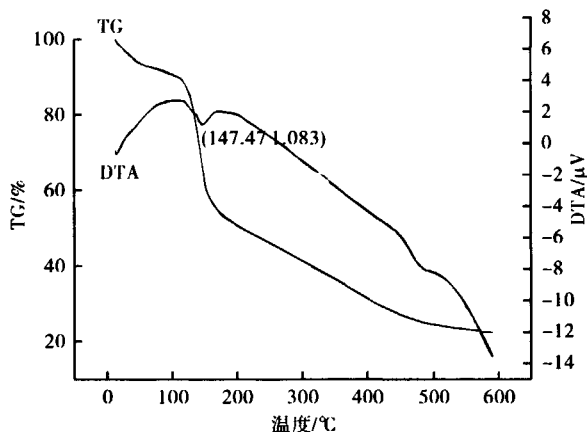


图 1 Ala-Fru 的热重/差热分析曲线

由图 1 可知,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温,将 Ala-Fru 从室温(25 $^{\circ}\text{C}$)加热到 600 $^{\circ}\text{C}$ 的过程中,TG 曲线显示 3 次明显的失重过程:第 1 次为 25~110 $^{\circ}\text{C}$,该区间失重缓慢,约失重 10%;第 2 次为 110~140 $^{\circ}\text{C}$,该区间失重迅速,约失重 35%;第 3 次为 140~500 $^{\circ}\text{C}$,该区间失重缓慢,约失重 30%,合计失重 75%.当样品被加热到 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,样品质量约损失至原重的 25%.DTA 曲线显示在第 2 个失重区间有一次明显吸热过程,由此可以判断 Ala-Fru 的裂解温度为 147.47 $^{\circ}\text{C}$,此时样品失重至原重的 60% 左右.同时,可以判断 Ala-Fru 为无熔点化合物.

2.2 Py-GC/MS 分析

2.2.1 裂解产物的定性分析 采用 NIST02 MS 数

数据库联机检索,对 Ala-Fru 在 350 ℃,450 ℃,550 ℃,650 ℃,750 ℃ 和 850 ℃ 下的热裂解产物进行定性分析,利用 Hewlett-Packard 软件按峰面积归一化法计

算得到各组分的相对含量(选取匹配度≥70 的组分),其结果见表 1.

由表1可知,不同温度下,Ala-Fru裂解所释放

表1 1-L-丙氨酸-1-脱氧-D-果糖的裂解产物各组分相对含量 %

保留时间/min	裂解成分	裂解温度/℃					
		350	450	550	650	750	850
5.60	2,5 二甲基呋喃	—	1.96	3.16	3.26	3.54	3.90
5.75	乙酸	35.51	29.09	24.71	18.31	19.80	16.35
7.09	吡啶	—	0.78	0.48	0.53	0.59	0.96
7.53	1-乙基-1H-吡咯	—	—	0.67	—	—	—
8.10	2-甲基吡嗪	—	1.71	0.29	0.73	1.40	0.48
8.56	2-甲基吡啶	—	0.56	1.20	1.52	1.39	1.40
8.61	3-甲基-1H-吡咯	—	0.50	0.83	0.89	0.77	—
8.69	4,5-二氢-4,5-二甲基-1H-吡唑	—	—	—	—	0.62	—
8.92	2,4-二甲基-1H-吡咯	—	—	—	—	0.59	0.72
9.43	4-甲基吡啶	—	1.01	—	—	0.64	—
9.66	3-甲基吡啶	0.25	0.64	0.63	0.74	0.91	0.89
9.97	2,6-二甲基吡啶	—	0.42	0.43	0.46	0.71	0.39
10.03	2-环戊烯-1,4-二酮	0.66	0.57	0.59	0.61	0.43	—
10.18	2-甲基-2-环戊烯基-1-酮	—	—	—	—	0.57	0.16
10.21	2-乙基吡啶	—	—	—	0.17	—	—
10.55	4,6-二甲基嘧啶	1.59	1.85	—	—	—	2.21
10.68	2,6-二甲基吡嗪	1.59	—	—	—	—	0.82
10.92	2,5-二甲基吡嗪	0.63	1.74	1.91	2.03	2.87	—
11.27	2,3-二甲基吡啶	—	—	0.27	—	—	—
11.33	3,4-二甲基吡啶	—	—	0.32	—	—	0.78
11.65	2,5-二甲基吡啶	—	0.73	0.41	0.38	0.45	0.47
11.92	3-甲基-2-环戊二烯-1-酮	—	—	—	0.84	—	—
12.02	5-甲基-2-糠醇	4.40	4.07	3.19	2.67	2.01	2.46
12.11	2-甲基-2-环戊烯基-1-酮	—	—	—	—	—	0.36
12.21	4-乙基吡啶	—	0.23	—	—	—	0.36
12.45	2,3,5-三甲基-1H-吡咯	—	—	0.12	0.35	—	0.12
12.93	2-乙基-6-甲基吡嗪	0.37	0.54	—	0.61	0.68	0.70
13.08	2-乙基-5-甲基吡嗪	0.56	—	—	—	—	—
13.11	2-甲基-1,4-苯并二胺	—	—	—	—	—	1.02
13.18	三甲基吡嗪	1.20	0.93	1.27	1.38	1.65	0.77
13.34	2,3,6-三甲基吡啶	—	—	—	—	—	0.50
13.46	2,3,4-三甲基吡咯	—	0.15	0.35	0.27	0.22	0.15
13.58	2-乙烯基-6-甲基吡嗪	—	—	—	—	—	0.65
13.96	2-乙酰吡啶	—	0.12	0.63	0.26	0.30	—
13.98	5-乙基-2-甲基吡啶	0.34	0.38	0.77	0.56	0.42	0.39
14.00	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮	—	—	0.20	0.42	0.49	—
14.44	茚	—	—	—	—	—	0.35
14.89	5-乙基-2-甲基吡啶	—	—	—	—	0.28	0.35
15.05	2-乙基-4,6-二甲基吡啶	—	—	—	0.08	0.10	0.15
15.32	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	2.62	2.28	2.25	2.84	2.43	1.74
15.60	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	—	—	—	—	0.98	0.64

续表 1

保留时间/min	裂解成分	裂解温度/℃					
		350	450	550	650	750	850
15.73	2-乙酰吡咯	1.52	—	—	0.43	0.33	0.17
15.78	3-乙基-2,5-二甲基-1H-吡咯	—	—	0.15	0.30	—	0.22
16.01	(E)-2-甲基-5-(1-丙烯基)-吡嗪	—	—	—	—	1.18	0.74
16.21	(E)-2-甲基-5-(1-丙烯基)-吡嗪	—	0.10	0.66	0.63	—	0.44
17.23	1-(2-吡啶基)-1-丙酮	0.23	0.11	—	—	—	—
17.44	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-4-酮	—	—	0.28	0.32	—	0.18
17.68	2,3,5-三甲基-6-乙基吡嗪	—	—	—	—	—	0.64
17.69	3,5-二乙基-2-甲基吡嗪	0.48	0.41	0.44	0.71	0.81	—
17.91	四氢喹啉	—	—	—	—	—	0.44
18.25	2,3-二甲基-5-(2-丙烯基)吡嗪	—	—	—	—	—	0.52
19.27	3-甲氧基-2,5-二甲基吡嗪	—	—	0.44	—	—	—
19.45	6-甲基-4-茛醇	—	0.20	0.23	0.14	0.28	0.18
19.67	喹啉	—	—	—	—	—	0.36
19.78	2,5-二甲基-6,7-二氢-5H-环戊并吡嗪	0.26	—	—	—	—	—
19.83	6-甲基-4-茛醇	0.09	—	—	—	—	0.27
20.60	4,6-二甲基-2-嘧啶酮	0.08	0.14	—	—	—	—
20.80	1,1-二甲基-1H-茛	—	—	—	—	—	0.19
21.03	2,5-二甲基-1H-苯并咪唑	—	—	—	—	—	0.40
21.10	4,5-二氢-3-苯基-1H-吡唑	—	0.11	0.39	0.50	0.42	0.38
21.36	1,2,3,4-四氢-6,7-二甲基萘	—	0.11	0.16	0.13	0.19	0.55
21.45	4-甲基吡咯[1,2-a]吡嗪	0.04	—	0.29	0.20	0.61	—
21.53	2-乙基-1H-吡咯[2,3-b]吡啶	—	0.20	0.37	—	—	—
22.18	2-甲基喹唑啉	—	0.27	0.35	0.59	0.69	0.81
22.84	2-乙基-1H-苯并咪唑	—	0.25	—	0.39	—	—
24.25	1-十四碳烯	—	—	—	—	—	0.44
24.56	1,2,3-三甲基-1H-吡啶	—	—	—	—	—	0.29
25.44	2,3,7-三甲基吡啶	—	—	—	—	—	0.44
25.63	1,4-二甲基-2-环戊基苯	—	—	—	—	—	0.32
26.13	1,2,3,4-四氢-5,7-二甲基萘	—	—	0.08	0.52	—	—
26.22	1,4-二甲基-2-环戊基苯	—	—	—	—	—	0.30
26.36	2-乙基-3,3-二甲基-3H-吡啶	—	—	0.38	0.63	0.53	0.39
29.26	1-十六烯	—	—	—	—	—	0.22

注:“—”表示未检出。

出的物质组成不同,裂解产物的数量随温度的升高而增多,在 350℃,450℃,550℃,650℃,750℃和 850℃这 6 个温度下裂解,分别鉴定出 19 种,31 种,33 种,34 种,35 种和 52 种成分,其中 350℃变化至 450℃与 750℃变化至 850℃相比,裂解产物数量显著增加,而 450℃,550℃,650℃与 750℃时比较,裂解产物数量变化不明显.模拟卷烟抽吸最高温度条件即约为 850℃,其裂解产物含量为咪唑类占 3.90%,吡嗪类占 6.84%,吡咯类占 1.26%,吡啶类占 5.18%,酮类占 0.52%.

350℃时主要裂解产物为 4,6-二甲基嘧啶,2,

6-二甲基吡嗪,5-甲基-2-糠醇、三甲基吡嗪、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪和 2-乙酰吡咯等杂环化合物.450℃时裂解产物急剧增多,特别是香味成分增加得更明显,除裂解出上述物质外,新裂解的产物主要为 2-甲基吡嗪、4-甲基吡啶和 2,5-二甲基咪唑等物质.同时,乙酸、5-甲基-2-糠醇和三甲基吡嗪的含量有所降低,2,6-二甲基吡嗪和 2-乙酰吡咯发生进一步裂解并消失.

550℃时主要裂解产物中出现了 1-乙基-1H-吡咯、2,3-二甲基吡啶、3,4-二甲基吡啶和 3-甲氧基-2,5-二甲基吡嗪等物质.650℃时主要裂

解产物为2,5-二甲基呋喃、乙酸、2-甲基吡啶、2,5-二甲基吡嗪和5-甲基-2-糠醇等物质。

750℃时裂解所产生的物质数量较多,香味成分主要是吡嗪类、吡咯类和吡啶类化合物等,其中裂解产物中出现了4,5-二氢-4,5-二甲基-1H-吡唑、2,4-二甲基-1H-吡咯、2-甲基-2-环戊烯基-1-酮和5-乙基-2-甲基吡啶等物质。

在850℃时裂解产物种类最多,由750℃的35种迅速增至52种。新裂解的物质主要为2-甲基-2-环戊烯基-1-酮、2,3,6-三甲基吡啶、2-乙烯基-6-甲基吡嗪、2,3,5-三甲基-6-乙基吡嗪和2,3,5-三甲基-6-乙基吡嗪等杂环化合物,1-十四碳烯、1-十六烯以及少量稠环化合物等。

2.2.2 裂解产物致香成分分析 通过卷烟加香对比评吸实验发现,Ala-Fru的香气特征为烘烤香、焦糖香,烟气协调性较好,刺激性较小,能较好地改善和提高卷烟产品的品质,这些作用可能与裂解产生的物质有关。根据文献报道^[7-10],Ala-Fru裂解产物中具有烘烤样特征香气的物质有3-乙基-2,5-二甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪(阈值1 700 μg/L)、2,6-二甲基吡嗪(阈值8 000 μg/L)、2-甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、三甲基吡嗪(阈值1 000 μg/L)、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪(阈值500 μg/L)、2-乙酰吡咯等,这些香味物质的活性阈值(相对含量与阈值之比)较高,对香气特征起关键作用,虽然乙酸(阈值 1×10^4 μg/L)在裂解产物中的相对含量较高,但其活性阈值较低,对总体的香气特征不起关键作用。

另外,2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃酮和2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮为甜的焦糖香;2-环戊烯基-1,4-二酮为香甜香,并略带甘草样甜香;5-甲基-2-糠醇为奶甜香,这些成分对吸味特征起主要作用。

2.2.3 部分香味成分含量变化分析 图2a)为Ala-Fru裂解产物中2,5-二甲基呋喃、5-甲基-2-糠醇和3-乙基-2,5-二甲基吡嗪的相对含量随温度变化的趋势图,其中2,5-二甲基呋喃出现在450℃至850℃的5个温度点内,其含量总体趋势为不断增多,其中由450℃温度点变化到550℃时含量增加更为显著;5-甲基-2-糠醇出现在350℃至750℃的5个温度点内,其含量总体趋势为不断降低,但850℃时的含量与750℃相比有所

增加;3-乙基-2,5-二甲基吡嗪的含量变化趋势不稳定,650℃时含量最高,其中450℃时的含量与350℃相比有所降低,450℃和550℃时含量差别不大,650℃与550℃相比含量有所增加,850℃与650℃相比含量有所降低。

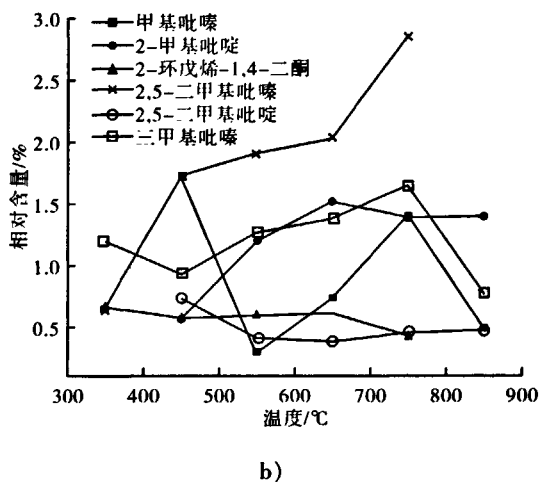
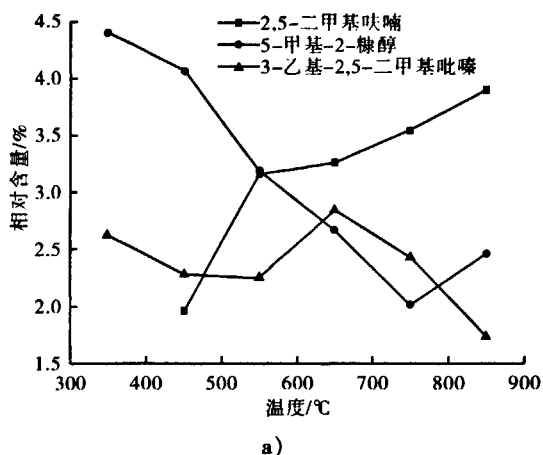


图2 Ala-Fru部分致香成分相对含量随温度变化曲线

图2b)为Ala-Fru裂解产物中2,5-二甲基吡嗪等6种香味成分的相对含量随温度变化的趋势图,其中2,5-二甲基吡嗪与其他5种香味成分相比含量相对较高,在450℃时的含量与350℃时相比迅速增多,650℃时的含量与450℃时相比增多幅度变缓,750℃时与650℃时相比含量又迅速增加;甲基吡嗪在550℃时的含量与450℃时相比迅速减少,但由550℃温度点变化至750℃时含量迅速增加,850℃时的含量与750℃时相比迅速降低,其中在450℃和750℃这2个温度点时的含量较多;由450℃温度点变化至850℃时,2-甲基吡啶的相对含量先增多后减少,其中在650℃时的含量

最多;2,5-二甲基吡啶和2-环戊烯-1,4-二酮的相对含量变化不大,但2,5-二甲基吡啶的相对含量在450℃时最高;在350℃变化至450℃时,三甲基吡嗪的相对含量变化趋势为减少,450℃变化至750℃时变化趋势为增加,850℃时的含量与750℃时相比有所降低。

3 结论

1-L-丙氨酸-1-脱氧-D-果糖为无熔点的 Maillard 反应中间体,其稳定性对温度较敏感,通过热重/差热分析,得到其裂解初始温度为147.47℃;600℃时样品质量损失至原重的25%,在350℃,450℃,550℃,650℃,750℃和850℃这6个温度下,通过Py-GC/MS分别对Ala-Fru进行裂解研究,结果表明,其裂解产物数量随温度的升高而增多,裂解产物主要为吡嗪类、吡啶类、吡咯类和呋喃类等杂环化合物和少量酮类化合物;Ala-Fru裂解释放出的2,6-二甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪和3-乙基-2,5-二甲基吡嗪等具有烘烤香的香味成分,可以明显增强烟草香气,改善和提高卷烟的吸味品质。

参考文献:

- [1] 董志坚,陈江华,官长荣.烟叶烘烤过程中不同变黄和定色温度下主要化学组成变化的研究[J].中国烟草科学,2000(3):21.
- [2] 刘立全.美拉德反应在烟草增香中的应用研究进展[J].烟草科技,1994(6):21.
- [3] Edward J Birch, John Lelieber, Edward L Richards. Thermal analysis of 1-Deoxy-1-Glycino-D-Fructose and 1- β -alanino-1-Deoxy-D-Fructose[J]. Carbohydrate Research, 1980,83(2):263.
- [4] 殷发强,马舒翼,何佳文.1-羧乙基氨基-1-脱氧-D-果糖在氮气中的热解产物分析[J].烟草科技,2005(10):12.
- [5] 张敦铁,殷发强,何佳文.三种 Amadori 化合物的热解研究[J].中国烟草学报,2006,12(2):13.
- [6] 彤霖,殷发强,何佳文.1-羧乙基氨基-1-脱氧-D-果糖清除活性氧自由基研究[J].烟草科技,2005(11):17.
- [7] Bonvehi J S. Investigation of aromatic compounds in roasted cocoa powder [J]. Eur Food Res Tech, 2005, 221(1):19.
- [8] Coleman W M, Chung H L. Pyrolysis GC-MS analysis of Amadori compounds derived from selected amino acids and glucose [J]. J of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002,62(2):215.
- [9] 毛多斌,马宇平,梅业安.卷烟配方和香精香料[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [10] Afoakwa E O, Paterson A, Fowler M, et al. Matrix effects on flavour volatiles release in dark chocolates varying in particle size distribution and fat content using GC-mass spectrometry and GC-olfactometry [J]. Food Chemistry, 2009,113(1):208.
- [1] 董志坚,陈江华,官长荣.烟叶烘烤过程中不同变黄和定色温度下主要化学组成变化的研究[J].中国烟草科学,2000(3):21.
- [3] 方敦煌,宋春满,吴玉萍,等.烟叶“无公害”生产条件下有害物质含量状况评价[J].云南烟草,2008(3):26.
- [4] 索卫国,胡清源,陈再根,等.电感耦合等离子体质谱法同时测定成品烟烟丝中7种微量元素[J].分析实验室,2008,27(6):81.
- [5] 李力,戴亚,胡清源,等.卷烟中锂、铬、镍、铜、砷、硒、钼、铈和铅含量分析[J].烟草科技,2010(4):36.
- [6] 石杰,李力,胡清源,等.ICP-MS法同时测定烟草中的铬、镍、砷、硒、钼、汞、铅[J].烟草科技,2006(12):29.
- [7] 张华,郭国宁,王娟,等.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定烟叶中多种元素[J].中国烟草学报,2009,15(2):12.
- [8] 左天觉.烟草的生产、生理和生物化学[M].朱尊权译.上海:远东出版社,1993:222.
- [9] 徐照丽,吴玉萍,杨宇虹,等.不同重金属在烤烟中的累积分配特征研究[J].环境科学导刊,2007,26(1):7.
- [10] 徐照丽,吴玉萍,杨宇虹,等.烤烟中Cu,Zn,Mn交互作用研究[J].农业环境科学学报,2006,25(5):1162.
- [11] 吴玉萍,杨虹琦,徐照丽,等.重金属镉在烤烟中的累积分配[J].中国烟草科学,2008,29(5):37.
- [12] 王树会,黄成江.烤烟对不同土壤类型中镉的吸收及其分配[J].内蒙古农业科技,2008(3):40.
- [13] 王学锋,师东阳,刘淑萍,等.土壤中铅锰复合污染对烟草生长及其吸收铅和锰的影响[J].土壤,2007,39(5):742.
- [14] YC/T31-1996,烟草及烟草制品试样的制备和水分的测定——烘箱法[S].