



引用格式:付祺,李锋,史近文,等.不同气氛和温度区间造纸法再造烟叶基片热裂解产物研究[J].轻工学报,2019,34(2):16-23.

中图分类号:TS411;TS425 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.02.003

文章编号:2096-1553(2019)02-0016-08

不同气氛和温度区间造纸法再造烟叶基片热裂解产物研究

Study on the pyrolysis products in paper-making reconstituted tobacco substrate under different atmospheres and temperature ranges

付祺^{1,2},李锋²,史近文³,陶文梅³,卫青³

FU Qi^{1,2},LI Feng²,SHI Jinwen³,TAO Wenmei³,WEI Qing³

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001;

2. 吉林烟草工业有限责任公司,吉林 长春 130000;

3. 云南瑞升烟草技术(集团)有限公司,云南 昆明 650106

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

2. Jilin Tobacco Industrial Co., Ltd., Changchun 130000, China;

3. Yunnan Reascend Tobacco Technology (Group) Co., Ltd., Kunming 650106, China

关键词:

造纸法再造烟叶基片;热裂解产物;氮气气氛;空气气氛;温度区间

Key words:

paper-making reconstituted tobacco substrate; pyrolysis product; nitrogen atmosphere; air atmosphere; temperature range

摘要:为研究不同气氛(氮气和空气)、不同温度区间(300~500℃,300~700℃,300~900℃)对造纸法再造烟叶基片热裂解产物成分及其总量的影响,采用固相微萃取、吸附解附和气相色谱-质谱联用法进行分析,结果表明:1)在氮气和空气气氛下,基片在300~700℃和300~900℃温度区间内的热裂解产物种类均明显多于300~500℃温度区间,且产生了大量稠环芳烃、烯烃类物质,烟碱只在300~500℃区间检出,糠醛和新植二烯在不同温度区间的含量均较高;2)在相同温度区间内,在空气气氛下,相对分子质量较小的巴豆醛、2-甲基-呋喃、糠醛等重要热裂解产物的释放量均高于氮气气氛下的释放量,醇类物质的相对释放量增大,且空气中氧气的存在促进基片组分的充分燃烧,致使其热解产物的总量降低。

收稿日期:2018-08-07

基金项目:中国烟草总公司科技重大专项项目(110201201037)

作者简介:付祺(1983—),男,吉林省长春市人,吉林烟草工业有限责任公司工程师,郑州轻工业大学硕士研究生,主要研究方向为卷烟集成开发及再造烟叶质量评价。

通信作者:卫青(1980—),男,云南省昆明市人,云南瑞升烟草技术(集团)有限公司高级工程师,主要研究方向为卷烟集成开发及再造烟叶质量评价。

Abstract: In order to study the effects of different atmospheres (nitrogen and air) and temperature ranges (300 ~ 500 °C, 300 ~ 700 °C and 300 ~ 900 °C) on the composition and amount of pyrolysis products in paper-making reconstituted tobacco substrates, solid phase microextraction, adsorption-desorption and gas chromatography-mass spectrometry methods were used for analysis. The results showed that under the nitrogen and air atmospheres, the pyrolysis products of substrates at the range of 300 ~ 700 °C and 300 ~ 900 °C obviously increased when compared with those at the range of 300 ~ 500 °C. A large number of polycyclic aromatic hydrocarbons and olefins were produced in these two temperature ranges. Nicotine was only found in the pyrolysis products of substrates at the range of 300 ~ 500 °C. The contents of furfural and phytadiene were higher at these three temperature ranges. In the same temperature range, under the air atmosphere, the release amount of important cleavage products such as crotonaldehyde, 2-methyl-furan and furfural with relatively low molecular weight was higher than that under nitrogen atmosphere. The relative release of alcohols increased, and the presence of oxygen in air promoted the full combustion of substrates, thereby resulting in the reduction of total pyrolysis products.

0 引言

造纸法再造烟叶,是由烟梗、烟片、烟末等烟草原料经提取、制浆、抄造、涂布加香、分切等工艺制成的片状或丝状再生品^[1-3],具有填充值高、加工性能好、焦油释放量低等特性,近年来在中式卷烟中的应用受到业界广泛关注^[4].造纸法再造烟叶作为中式卷烟的重要组成部分,其品质主要通过燃烧后产生的烟气物质来反映.由烟草原料纤维、木浆纤维、填料等经抄造制成的基片,是造纸法再造烟叶的脊梁和再造烟叶燃烧的重要载体,其质量约占再造烟叶总质量的60%左右^[5-9].秦国鑫^[10]、白晓莉^[11]、牛勇^[12]、王维胜^[13]等利用热重分析仪(TG)和示差扫描量热仪(DSC)研究再造烟叶的燃烧特性,结果发现,升温速率提高,剩余物的比例增大,且在相同升温速率下,空气与氮气气氛相比,空气气氛下剩余物较少;宁敏等^[9]研究了造纸法再造烟叶基片的热降解和燃烧特性发现,基片的热裂解由5个阶段组成,分别为:1)游离水和小分子挥发物热解;2)纤维素的部分解聚,半纤维素和果胶热解;3)纤维素和淀粉的热解;4)热解残留物的焦炭化;5)纸基碳层的高温裂解.但目前关于造纸法再造烟叶基片在不同气氛和温度区间的热裂解特性的研究

情况未见报道.鉴于此,本文拟采用固相微萃取、吸附解附和气相色谱-质谱联用法来考察造纸法再造烟叶基片在氮气和空气两种气氛下、不同温度区间的热裂解产物成分及其释放量,旨在深入了解造纸法再造烟叶的热裂解特性,为卷烟烟气成分调控提供理论参考.

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

再造烟叶基片,由云南某再造烟叶公司提供;高纯氦(He,99.999%)和空气,钢瓶装,均购于昆明广瑞达工贸有限责任公司.

CDS Pyroprobe 2000 热裂解仪,美国 CDS 公司产;安捷伦 6890N/5973N GC/MS 气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司产;手动 SPME 进样器、75 μm CAR/PDMS 固相微萃取头,美国 Supelco 公司产.

1.2 实验方法

1.2.1 热裂解成分的测定 称取 8 mg 再造烟叶基片样品平铺于热裂解石英管中,用石英棉塞堵住石英管两端,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,分别在氮气和空气两种气氛下进行热裂解.

热裂解探头初始温度为 30 °C,升温速率为 20.00 °C/ms,升温至所需温度区间(300 ~

500 °C, 300 ~ 700 °C 和 300 ~ 900 °C, 分别标记为 T_1 , T_2 和 T_3), 持续时间 10 s. 热裂解产物经 SPME 萃取吸附后, 在 GC-MS 进样口进行解吸附直接进样, 解吸附温度为 240 °C.

裂解产物进入 GC-MS 进行分析, 分析条件为: HP-5MS 毛细管柱 (30 mm × 0.25 mm × 0.25 μm); 进样口温度为 240 °C; 接口温度 250 °C; 载气为 He, 流速为 1.0 mL/min; 升温程序为初始温度 50 °C, 保持 1 min, 以 3 °C/min 升至 100 °C, 保持 1 min, 再以 8 °C/min 升至 260 °C (5 min); 电离方式 EI 源; 电离能量 70 eV; 离子源温度 230 °C; 四极杆温度 150 °C; 检测方式为全扫描模式; 质量扫描范围 35 ~ 455 amu; 溶剂延迟 3.5 min; 标准质谱库为 NIST 和 WILEY 谱库.

1.2.2 数据统计与分析方法 实验数据经 Microsoft Excel 2010 初步整理后, 运用 Minitab

统计软件进行单因素方差分析和 Pearson 相关性分析.

2 结果与讨论

2.1 氮气气氛下造纸法再造烟叶基片热裂解产物分析

在氮气气氛下, 造纸法再造烟叶基片在 T_1 , T_2 , T_3 区间的热裂解产物及其相对峰面积见表 1. 由表 1 可知, 基片在不同的温度区间热裂解成分的种类和含量均不同. 其中, 烟碱组分仅在 T_1 温度区间被检出; 与 T_1 温度区间相比, 在 T_2 和 T_3 温度区间下的热裂解成分种类明显增多, 且在这两个温度区间下均含有一定量的稠环芳烃类及烯烃类物质, 而在 T_1 温度区间下的热裂解成分中几乎不含此类化合物; 在 3 个不同温度区间下, 基片的裂解产物中含量较高的是 2-甲基-呋喃、糠醛、5-甲基-2-糠

表 1 氮气气氛下造纸法再造烟叶基片在不同温度区间热裂解产物的相对峰面积

Table 1 Relative peak area of pyrolysis products in paper-making reconstituted tobacco substrates at different temperatures under nitrogen atmosphere

保留时间/min	化合物名称	相对峰面积/%			保留时间/min	化合物名称	相对峰面积/%		
		T_1	T_2	T_3			T_1	T_2	T_3
2.35	巴豆醛	1.19	1.33	0.53	8.79	苯酚	0.19	0.35	0.22
2.44	1-羟基-2-丙酮	0.70	0.64	0.29	8.99	α -羟基- γ -丁内酯	—	0.17	0.12
2.69	1,2-乙二醇	—	0.67	0.25	9.57	1H-吡咯-2-甲醛	—	0.06	0.07
3.22	1,2-丙二醇	0.20	0.25	0.07	10.10	2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮	0.19	0.31	0.20
3.27	3-戊烯-2-酮	0.19	0.13	0.10	10.21	D-柠檬烯	0.52	0.43	0.27
3.44	2-甲基-呋喃	2.33	2.58	1.05	10.51	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮	—	—	0.09
4.96	糠醛	12.12	5.68	3.9	10.64	2-羟基-苯甲醛	0.34	—	—
5.43	糠醇	0.27	0.10	0.09	10.95	2-甲基-苯酚	—	0.28	0.25
5.62	乙基苯	—	0.09	0.05	11.33	苯乙酮	—	—	0.09
5.80	p-二甲苯	—	0.29	0.2	11.54	4-甲基-苯酚	0.29	0.42	0.50
6.15	2-环戊烯-1,4-二酮	1.61	0.54	0.46	11.64	2,5-呋喃二甲醛	—	0.13	0.21
6.32	苯乙烯	0.18	0.25	0.10	11.80	2-糠酸甲酯	—	0.18	0.16
6.72	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	—	0.10	0.08	12.01	2-甲氧基-苯酚	0.19	0.15	0.16
6.84	1-(2-呋喃基)-乙酮	0.22	0.16	0.12	12.50	4-甲基苯甲醇	—	—	0.15
6.91	2(5H)-呋喃酮	0.16	0.28	0.31	12.56	2-甲基-苯并呋喃	0.09	0.15	0.47
7.21	2-羟基-2-环戊烯-1-酮	—	0.21	—	12.64	麦芽酚	0.34	0.30	0.32
8.21	苯甲醛	0.31	0.23	0.17	13.05	1-丁烯基-苯	—	0.04	0.07
8.30	5-甲基-2-糠醛	2.14	0.93	0.62					
8.66	糠酸甲酯	1.37	0.31	0.19					

续表 1
Table 1

保留时间/min	化合物名称	相对峰面积/%			保留时间/min	化合物名称	相对峰面积/%		
		T ₁	T ₂	T ₃			T ₁	T ₂	T ₃
13.47	苯乙腈	—	0.06	0.09	21.25	2,3-二甲基-萘	—	0.78	0.45
13.71	2,4-二甲基-苯酚	—	0.15	0.22	21.35	1,6-二甲基-萘	—	—	0.79
13.75	1-甲基-1H-茛	—	0.26	0.3	22.21	金合欢烯	0.15	0.24	—
13.92	2-甲基-1H-茛	—	0.16	0.18	22.64	D-阿洛糖	2.15	1.16	1.73
14.31	3-乙基-苯酚	—	—	0.14	22.83	烟碱烯	0.60	—	—
14.40	辛酸	—	0.13	0.23	22.85	1-异丙基-萘	—	0.37	0.40
14.58	2,3-二甲基-苯酚	—	—	0.15	22.96	1-十五碳烯	—	0.63	0.67
14.79	3-甲基苯乙酮	0.92	—	—	23.33	α-金合欢烯	—	0.66	0.83
15.02	2-甲氧基-4-甲基-苯酚	—	0.28	0.26	23.80	4,6,8-三甲基-萘	—	0.57	1.25
15.16	1,2-苯二酚	0.56	0.75	0.80	24.15	1,6,7-三甲基-萘	—	0.55	0.64
15.46	1,4:3,6-二酐-α-d-吡喃葡萄糖	—	0.43	0.48	24.69	巨豆三烯酮	0.23	0.28	0.23
15.7	2,3-二氢-苯并呋喃	0.52	0.96	1.09	24.74	苻	—	0.41	1.00
15.96	5-羟甲基-糠醛	1.6	2.15	2.08	24.82	1-十六碳烯	0.33	0.78	0.91
16.30	1-乙基-4-甲氧基-苯	—	0.26	0.37	25.06	2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)-苯酚	0.70	—	—
16.77	1,3-二甲基-1H-茛	—	0.99	1.02	25.16	十四醛	0.47	—	—
17.09	壬酸	0.33	—	—	25.38	[1,1'-二苯基]-4-甲醛	—	—	0.60
17.36	2,6-二羟基苯乙酮	0.22	0.12	0.34	25.59	4-甲基-2-苯并呋喃	—	0.40	0.80
17.48	2,3-二氢-1H-茛-1-酮	—	—	0.50	26.34	1-十七碳烯	—	0.50	0.51
17.84	吡啶	0.49	—	—	26.43	E-2-十四烯-1-醇	0.53	0.28	—
17.87	1-甲基-萘	—	0.66	0.85	26.51	9-甲基-9H-苻	—	—	0.77
18.05	香芹酚	0.28	—	—	26.65	十五醛	1.15	1.33	1.14
18.18	4-羟基-苯甲醛	0.2	0.36	0.58	26.80	2-甲基-9H-苻	—	—	0.47
18.34	2-甲基-萘	—	—	0.57	26.96	4-羟基-2-甲氧基肉桂醛	0.42	—	—
18.40	2-甲氧基-4-乙基苯酚	1.04	0.74	0.63	27.39	2,3,6-三甲基-1,4-萘二酮	0.51	0.56	0.54
18.45	2,4-癸二烯醛	0.36	—	—	28.13	3,7,11,15-四甲基-2-十六烯	0.19	0.27	0.29
19.28	烟碱	0.76	—	—	28.20	新植二烯	6.05	3.12	2.21
19.56	丁香酚	1.14	—	—	28.27	6,10,14-三甲基-2-十五酮	1.06	0.73	0.55
19.78	茄酮	1.16	0.6	0.62	28.68	3,7,11,15-四甲基-2-十六烯-1-醇	—	0.64	0.54
20.01	1,1,3-三甲基茛	—	0.73	0.78	29.07	角鲨烯	0.52	0.54	1.63
20.13	2-乙基-萘	—	—	0.38	29.13	金合欢基丙酮	0.54	0.29	0.28
20.31	3-甲基-1H-吡啶	0.29	0.49	0.68	29.39	氧代环十七碳-8-烯-2-酮	—	—	0.16
20.42	1-十四烯	—	0.31	0.52	29.50	十六酸	—	0.20	0.13
20.65	香兰素	0.56	0.62	0.79		总量	52.83	46.29	48.54
20.83	2,7-二甲基-萘	—	0.64	1.04					
20.92	(E)-2-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯酚	1.66	1.41	1.40					

注:—表示未检出,下同

醛、5-羟甲基糠醛、茄酮和新植二烯等物质,其中,含量最高的热裂解产物糠醛是由纤维素和半纤维素热分解产生的油状液体^[14].在基片热裂解过程中,T₁区间糠醛的相对峰面积达到

12.12%,随着温度的升高,其相对峰面积随之降低,这可能是由于高温诱导其进一步分解所致.

从总体上看,在3个温度区间内,基片的热

裂解成分主要为酮类、醇类、酚类、醛类、酸类、苯环及杂环类(简称为杂环类,本研究的苯环类物质不包含苯酚及其同系物等)、酯类、烯烃类等物质.在不同的温度区间,酮类、醇类、酚类、醛类、酸类、酯类、杂环类、烯烃类物质在热裂解产物总量中的占比(即相对含量),如图1所示.由图1可以看出,醛类物质的相对含量最高;随着热裂解温度的升高,醛类、酮类、酯类等

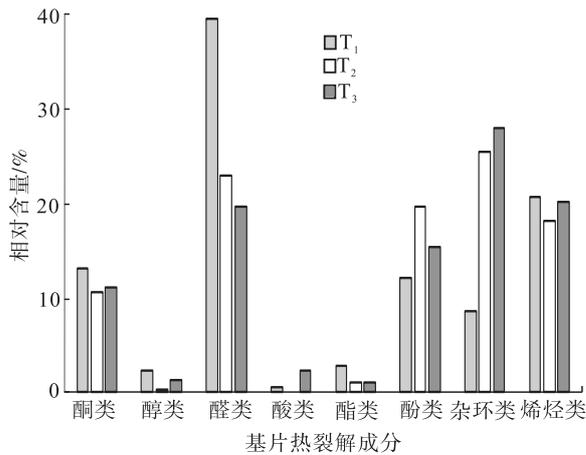


图1 氮气气氛下不同温度区间基片热裂解成分的相对含量

Fig.1 Relative content of various pyrolysis components in different temperature ranges under nitrogen atmosphere

物质的相对含量减少,而杂环类物质的相对含量显著增加.这是由于在热裂解过程中,随着热裂解温度的升高,基片中沸点较低、相对分子质量较小的物质首先气化挥发;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^[13,15].同时,芳香族化合物的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烃,芳烃则趋向于形成更稳定的稠环芳烃化合物^[16].因此,从检测结果可以看出,在300~700℃和300~900℃条件下基片产生了更多大分子量的杂环类、烯烃类物质.这类化合物经过卷烟热解区后进入主流烟气,由于自身熔沸点较高,很容易冷凝形成焦油^[17].

2.2 空气气氛下造纸法再造烟叶基片热裂解产物分析

在空气气氛下,造纸法再造烟叶基片在T₁,T₂和T₃区间的热裂解产物及其相对峰面积见表2.由表2可知,不同温度区间基片热裂解产物的总量表现为T₁>T₂>T₃,与氮气气氛下热裂解产物分布情况相同,烟碱组分仅在T₁区

表2 空气气氛下造纸法再造烟叶基片在不同温度区间下的热裂解产物及其相对峰面积

Table 2 Relative peak area of pyrolysis products in paper-making reconstituted tobacco substrates at different temperatures under air atmosphere

保留时间/min	化合物名称	相对峰面积/%			保留时间/min	化合物名称	相对峰面积/%		
		T ₁	T ₂	T ₃			T ₁	T ₂	T ₃
2.36	巴豆醛	1.04	0.54	0.43	8.21	苯甲醛	0.20	0.13	0.09
2.44	1-羟基-2-丙酮	0.67	0.40	0.27	8.30	5-甲基-2-糠醛	2.20	0.58	0.41
2.68	1,2-乙二醇	—	0.37	0.34	8.66	糠酸甲酯	1.49	0.17	0.23
3.44	2-甲基-呋喃	2.62	1.22	0.78	8.79	苯酚	0.16	0.21	0.17
4.96	糠醛	13.45	3.54	2.53	8.98	α-羟基-γ-丁内酯	—	0.15	0.08
5.43	糠醇	0.31	0.10	0.04	9.14	2H-吡喃-2,6(3H)-二酮	—	0.21	0.12
5.79	p-二甲苯	—	—	0.11	9.56	1H-吡咯-2-甲醛	0.07	0.09	0.05
6.15	2-环戊烯-1,4-二酮	2.08	0.52	0.35	10.10	2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮	0.18	0.23	0.13
6.33	苯乙烯	—	0.05	0.06	10.21	D-柠檬烯	0.58	0.32	0.23
6.72	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	—	0.05	0.04	10.66	蒈	—	—	0.17
6.85	1-(2-呋喃基)-乙酮	0.21	0.1	0.07	10.95	2-甲基-苯酚	0.13	0.18	0.16
6.91	2(5H)-呋喃酮	—	0.39	0.24					

续表 2
Table 2

保留时间/min	化合物名称	相对峰面积/%			保留时间/min	化合物名称	相对峰面积/%		
		T ₁	T ₂	T ₃			T ₁	T ₂	T ₃
11.39	糠酸	—	0.37	0.08	20.66	香兰素	0.81	0.93	0.61
11.55	4-甲基-苯酚	0.22	0.46	0.34	20.84	2,7-二甲基萘	—	1.08	1.30
11.63	2,5-呋喃二甲醛	—	0.21	0.19	20.92	(E)-2-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯酚	0.33	0.34	0.28
11.78	2-糠酸甲酯	—	0.17	0.11	21.03	7-甲基茚满-1-酮	—	—	0.27
12.01	2-甲氧基-苯酚	0.14	0.10	0.08	21.25	2,3-二甲基-萘	—	0.38	0.35
12.65	麦芽酚	0.43	0.43	0.22	21.35	1,6-二甲基-萘	—	0.62	0.64
13.47	苯乙腈	—	0.05	0.05	21.77	1,7-二甲基-萘	—	—	0.32
13.55	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	—	0.07	0.04	22.05	(Z)-2-甲氧基-4-(1-丙烯基)-苯酚	1.40	1.50	0.95
13.71	2,4-二甲基-苯酚	—	0.15	0.11	22.83	烟碱烯	0.42	—	—
13.76	1-甲基-1H-茛	—	0.18	0.18	22.96	1-十五碳烯	—	0.73	1.04
13.93	2-甲基-1H-茛	—	0.11	0.13	23.33	E,E- α -金合欢烯	—	0.83	0.63
14.24	4-乙基-苯酚	—	0.67	0.39	23.80	4,6,8-三甲基-萘	0.33	0.69	0.8
14.31	3-乙基-苯酚	—	0.10	0.26	24.10	1,4,5-三甲基-萘	—	0.53	0.54
14.58	2,3-二甲基-苯酚	—	0.11	0.06	24.15	1,6,7-三甲基-萘	—	—	0.61
14.8	3-甲基苯乙酮	0.56	—	—	24.74	苻	—	0.47	1.64
15.03	2-甲氧基-4-甲基-苯酚	—	0.25	0.12	24.83	1-十六碳烯	—	1.12	0.99
15.16	1,2-苯二酚	1.01	1.16	0.79	25.06	2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)-苯酚	0.12	0.47	—
15.45	1,4:3,6-二酞- α -D-吡喃葡萄糖	—	0.53	0.33	25.59	4-甲基-二苯并呋喃(氧苻)	—	0.40	0.90
15.72	2,3-二氢-苯并呋喃	—	1.32	0.76	26.12	8-十七碳烯	—	0.79	—
15.97	5-羟甲基-糠醛	1.74	2.49	2.2	26.34	1-十七碳烯	—	0.48	0.57
16.77	1,3-二甲基-1H-茛	—	1.01	0.12	26.65	十六醛	0.99	1.18	1.37
16.94	3-甲基-邻苯二酚	—	0.76	0.88	27.22	十四酸	—	—	0.32
17.09	壬酸	0.36	—	—	27.39	2,3,6-三甲基-1,4-萘二酮	0.33	0.53	0.7
17.36	2,6-二羟基苯乙酮	0.30	0.31	—	28.14	3,7,11,15-四甲基-2-十六烯	0.19	0.21	0.45
17.48	2,3-二氢-1H-茛-1-酮	—	0.48	0.34	28.20	新植二烯	9.76	2.31	2.97
17.75	4-甲基-1,2-苯二酚	—	0.69	0.52	28.27	6,10,14-三甲基-2-十五酮	0.90	0.40	0.81
17.84	吡啶	0.45	—	—	28.53	金合欢醇	—	0.02	0.36
17.86	1-甲基-萘	—	0.55	0.94	28.69	3,7,11,15-四甲基-2-十六烯-1-醇	0.84	—	—
18.05	香芹酚	0.27	—	—	29.07	角鲨烯	0.50	0.85	0.47
18.15	4-羟基-苯甲醛	0.57	0.39	0.47	29.13	金合欢基丙酮	0.62	0.21	0.41
18.25	5-乙酰基-2-糠醛	—	0.24	—	29.39	氧代环十七碳-8-烯-2-酮	—	0.09	0.25
18.40	2-甲氧基-4-乙基苯酚	1.00	1.21	0.66	29.52	十六酸	—	—	0.66
18.87	7-甲基-苯并呋喃	—	0.33	0.16	29.64	(E,E,E)-3,7,11,15-四甲基-1,3,6,10,14-十六碳五烯	—	0.13	0.41
19.09	4-(2-丙烯基)-苯酚	—	—	0.32	29.86	二十碳烯	—	—	0.32
19.19	2-甲基-1,4-苯二酚	—	—	0.31	30.38	(E,E)-3,7,11,15-四甲基-1,6,10,14-十六碳四烯-3-醇	0.06	0.02	0.15
19.30	烟碱	0.57	—	—	33.41	2,6,10,14,18-五甲基-2,6,10,14,18-二十碳五烯	—	—	0.10
19.56	丁子香酚	1.24	—	—		总量	53.36	44.79	42.65
19.79	茄酮	1.24	0.77	0.46					
20.01	1,2,3-三甲基茛	—	1.06	0.60					
20.32	3-甲基-1H-吡啶	0.27	0.84	0.50					
20.42	5-十四碳烯	—	0.36	0.41					
20.57	1-(3-羟基苯基)-乙酮	—	—	0.23					

间被检出;在热裂解产物各成分中,糠醛的相对峰面积较大,在 T_1 , T_2 和 T_3 温度区间,分别占热裂解成分总量的 22.94%, 12.27% 和 8.03%。随着热裂解温度的升高,巴豆醛、糠醛、新植二烯等的相对峰面积依次减小。此外,与 T_1 温度区间相比,在 T_2 和 T_3 温度区间下的热裂解产物种类均明显增多,且在这两个温度区间下释放出大量的萘及其同系物、茚(芳香烃)等,而 T_1 条件下的热裂解产物中几乎不含此类化合物。

在空气气氛下,不同温度区间下基片热裂解所释放的酮类、醇类、酚类、醛类、酸类、酯类、杂环类、烯炔类物质在热裂解产物总量中的占比,即相对含量,如图 2 所示。由图 2 可以看出,醛类物质的相对含量依然最高;随着热裂解温度的升高,醛类、酸类、酯类、酮类物质的相对含量减少,而杂环类物质的相对含量显著增加,醇类、酚类、烯炔类相对含量的改变不明显。

2.3 不同气氛和温度区间对造纸法再造烟叶基片部分热裂解产物的影响分析

为考察不同气氛和温度区间对巴豆醛(相

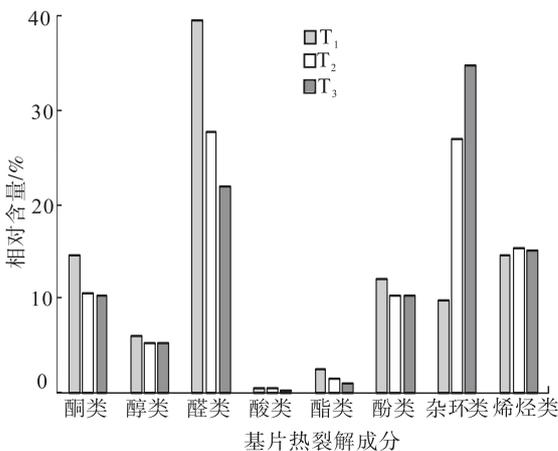


图 2 空气气氛下不同温度区间基片热裂解成分的相对含量

Fig. 2 Relative content of various pyrolysis components in different temperature ranges under air atmosphere

对分子质量 70)、2-甲基-呋喃(相对分子质量 82)、糠醛(相对分子质量 96)、茄酮(相对分子质量 194)、新植二烯(相对分子质量 278)等重要热裂解产物释放量的影响及以上组分间的相关性,本研究进行了单因素分析和 Pearson 相关性分析。图 3 为不同气氛条件和温度区间下,巴豆醛、2-甲基-呋喃、糠醛、茄酮、新植二烯的相对含量(各组分在热裂解产物总量中的占比)。由图 3 可知,在相同温度区间内,巴豆醛、2-甲基-呋喃、糠醛、茄酮、新植二烯在不同气氛条件下释放量不同;在空气气氛下,巴豆醛、2-甲基-呋喃、糠醛的相对含量均高于氮气气氛,这说明氧气的引入,致使较大分子的物质分解成相对分子质量更小的化合物。在相同气氛条件下,其释放量在不同温度区间也明显不同,随着温度区间的扩大,巴豆醛、2-甲基-呋喃、糠醛、茄酮、新植二烯释放量均呈现增加的趋势。此外,通过单因素分析可知,气氛条件和温度区间均对巴豆醛、2-甲基-呋喃、糠醛、茄酮、新植二烯的释放量产生显著影响,因此,气氛条件和温度是影响巴豆醛、2-甲基-呋喃、

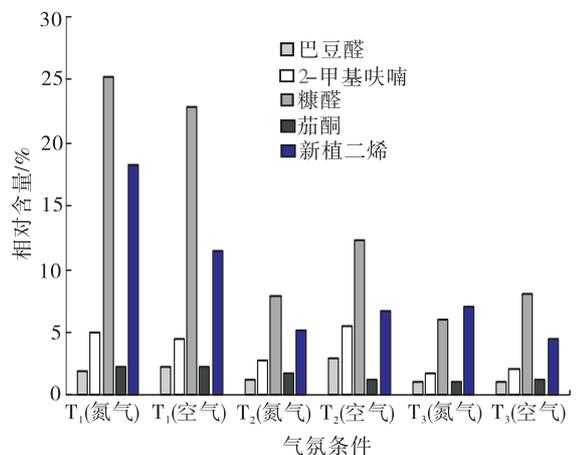


图 3 不同气氛下造纸法再造烟叶基片在不同温度区间重要热裂解成分释放量

Fig. 3 Release of important pyrolysis components of paper-making reconstituted tobacco substrates in different temperature ranges under nitrogen and air atmosphere

糠醛、茄酮、新植二烯释放量的重要因素。

3 结论

采用固相微萃取、吸附解附和气相色谱-质谱联用法等方法,对造纸法再造烟叶基片在不同气氛及温度区间的热裂解产物进行比较分析,得出如下结论:

1)在氮气和空气气氛下,基片在 300 ~ 700 °C 和 300 ~ 900 °C 温度区间内的热裂解产物种类均明显多于 300 ~ 500 °C 温度区间,且在这两个温度区间产生了大量的稠环芳烃、烯烃类物质,热裂解成分的总量随温度区间的扩大呈下降趋势;基片的热裂解产物中,烟碱只在 300 ~ 500 °C 区间检出,糠醛和新植二烯在不同温度区间的含量均较高。

2)气氛条件和温度区间是影响巴豆醛、2-甲基-呋喃、糠醛、茄酮、新植二烯等造纸法再造烟叶基片重要热裂解产物释放量的重要因素,在相同温度区间内,空气气氛下相对分子质量较小的巴豆醛、2-甲基-呋喃、糠醛的释放量均高于其在氮气气氛中的释放量;空气条件下,醇类物质的相对释放量增大,且空气中氧气的存在可促进基片组分的充分燃烧,致使其热解产物的总量降低。

综上所述,从氮气和空气气氛下造纸法再造烟叶基片的热解产物种类和含量来看,在改善再造烟叶品质或降低其有害物质释放量方面,需要重点考虑基片对其产生的影响。

参考文献:

[1] 席年生,邓国栋,宋伟民,等.再造烟叶物理特性及其对切丝与卷制效果的影响[J].烟草科技,2014(4):15.

[2] 陶文梅,唐自文,史近文,等.造纸法再造烟叶原料提取过程中有机酸的溶出规律[J].烟草科技,2015(8):55.

[3] 赵英良,段孟,史近文,等.造纸法再造烟叶提

取过程中关键化学成分的溶出规律[J].湖北农业科学,2015(1):114.

[4] 鹿洪亮,林凯,于静,等.应用零距离抗张强度测试仪评价造纸法再造烟叶的物理性能[J].烟草科技,2016(11):74.

[5] 曾健,陈克复,谢剑平,等.木浆添加量对造纸法再造烟叶片基的影响[J].烟草科技,2013(9):5.

[6] 李涵,卫青,刘维涓,等.测定氯含量计算再造烟叶涂布率[J].云南农大学学报,2014,29(S1):10.

[7] 张文军,邱晔,苏丹丹,等.造纸法再造烟叶涂布率与有机化学成分对应关系研究[J].中国农学通报,2015,31(26):96.

[8] 王莉,王驰,葛少林,等.再造烟叶的纤维和组织微观结构及热解性能分析[J].烟草科技,2016(10):66.

[9] 宁敏,周顺,徐迎波,等.物理参数对造纸法再造烟叶纸基热降解和燃烧特性的影响[J].中国烟草学报,2013,19(1):15.

[10] 秦国鑫,李斌,鲁端峰,等.烟草生物质燃烧特性与机理研究[J].烟草科技,2015(1):76.

[11] 白晓莉,霍红,蒙延峰,等.几种烟草薄片的热性能分析[J].北京师范大学学报(自然科学版),2010,46:696.

[12] 牛勇,刘刚,刘维涓,等.全梗全叶再造烟叶热裂解产物与感官质量关系研究[J].光谱实验室,2010,27(4):1314.

[13] WANG W S, WANG Y, YANG L J, et al. Studies on thermal behavior of reconstituted tobacco sheet[J]. Thermochim Acta, 2005, 437:7.

[14] WU W X, MEI Y F, ZHANG L, et al. Kinetics and reaction chemistry of pyrolysis and combustion of tobacco waste[J]. Fuel, 2015, 156:71.

[15] 廖艳芬.纤维素热裂解机理试验研究[D].杭州:浙江大学,2003.

[16] 王瑞新.烟草化学[M].北京:中国农业出版社,2003.

[17] 丁朦朦.基于电渗析技术的再造烟叶热解过程与烟气组分的研究[D].合肥:中国科技大学,2016.