

溶剂浸提烟丝降焦减害工艺优化及其机理与效果

Study on process optimization and mechanism, effect of solvent extraction to reduce cigarette harm and tar

付瑜锋¹ 田海英¹ 程向红¹ 王宏伟¹ 张展¹

FU Yu-feng¹ TIAN Hai-ying¹ CHENG Xiang-hong¹ WANG Hong-wei¹ ZHANG Zhan¹

陈伟¹ 李国政¹ 董艳娟¹ 聂聪²

CHEN Wei¹ LI Guo-zheng¹ DONG Yan-juan¹ NIE Cong²

(1. 河南中烟工业有限责任公司技术中心, 河南 郑州 450000; 2. 中国烟草总公司郑州烟草研究院, 河南 郑州 450001)

(1. Technology Center, China Tobacco Henan Industrial Co., Ltd., Zhengzhou, Henan 450000, China;

2. Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou, Henan 450001, China)

摘要:为探索卷烟降焦减害新途径,根据处理前后烟丝模拟热裂解时 HCN 和氨的释放量变化,对浸提溶剂、破壁方式、浸提次数等浸提条件进行优化,探讨其降低卷烟 HCN 和氨的减害机理,并对处理后烟丝的可用性进行评价。结果表明,烟丝经过液态二氧化碳破壁后,采用调节 pH 值为 3 的 80% 乙醇萃取剂,浸提 30 min,能显著降低烟丝中的 HCN 和氨的释放量;溶剂浸提萃取出了烟丝中 HCN 和氨的前体物;烟丝浸提处理后保润性能基本不变,添加浸提后烟丝的卷烟焦油、CO、苯并芘、苯酚也有明显降低,柔细程度、余味、刺激均有所改善。

关键词:烟丝;溶剂浸提;降焦;有害成分;HCN;氨

Abstract: To explore the solvent extraction to reduce cigarette harm and tar, the optimal extraction conditions of tobacco, according to the change of release amount of HCN and ammonia treated tobacco pyrolysis simulation, were determined by optimizing the conditions such as extraction solvent, broken wall, and extraction times. Additionally, reduction mechanism of the solvent extraction on the reduction of hydrogen cyanide and ammonia was discussed. Tobacco treated with optimal extraction conditions could significantly reduce the release of HCN and ammonia in tobacco because of the solvent

extraction to extract the precursor of HCN and ammonia content in tobacco. The results showed that moisture retention ability of tobacco was almost unchanged, and the tar, CO, benzopyrene and phenol of tobacco were also decreased, whereas the degree of softness, aftertaste and irritant were improved. The study could provide new ideas and methods for cigarette industry enterprises to reduce the harm and tar and use the low-grade tobacco.

Keywords: tobacco; solvent extraction; reduce tar; harmful components; hydrogen cyanide; ammonia

烟叶原料的化学成分是造成有害成分释放量差异的物质基础。对于烟气中有害成分的形成机理和主要前体成分已有大量研究报道^[1-2],其中卷烟烟气中的氨来源于烟草及其它辅助材料中的含氮化合物,包括蛋白质、氨基酸、硝酸盐、铵盐、生物碱及含氮杂环化合物,而烟草中的蛋白质、氨基酸和硝酸盐等物质是 HCN 的主要前体物^[3]。因此烟草中蛋白质、氨基酸、硝酸盐等含氮化合物是 HCN 和氨的共同前体物。从有害成分产生的根源出发,通过溶剂浸提的方式去除有害成分前体物,从而降低烟气中有害成分释放量,已有相关研究报道。McCormack 等^[4]研究了多种介质包含自来水、95% 乙醇、磷酸、柠檬酸、NaOH 溶液去除烟草不溶性蛋白质和不溶性氮;Li 等^[5]用含过氧化氢和某种碱金属氢氧化物的溶液提取烟草,降低烟草中的含氮化合物和木质素;John 等^[6]在一定温度和压力用超临界二氧化碳浸提烟草,浸提液用吸附剂如活性炭、铝硅酸盐、沸石或离子交换剂吸附,再通过酸洗和 UV 光照除去 TSNAs;Monrad 等^[7]用甲醇、乙醇等溶剂处理烟草,减少烟气中的苯并芘;田海英等^[8]

基金项目:河南中烟工业有限责任公司重点项目(编号:ZW2014051)

作者简介:付瑜锋,男,河南中烟工业有限责任公司工程师,硕士。

通信作者:聂聪(1972—),男,郑州烟草研究院研究员,博士。

E-mail: congnie@aliyun.com

董艳娟(1985—),女,河南中烟工业有限责任公司工程师,

硕士。E-mail: dongyj@hatic.com

收稿日期:2017-08-14

利用亚临界状态的溶剂萃取烟丝,降低卷烟烟气中的焦油和有害成分等。但上述方法通常操作比较繁琐,所需仪器设备要求较高,投入较大。

本研究根据 HCN 和氨具有共同的前体物,拟采用溶剂浸提技术处理烟丝,依据模拟卷烟燃烧裂解试验结果,考察浸提溶剂、浸提方式、浸提时间等对 HCN 和氨释放量的影响,并对处理前后烟丝的可用性进行了评价,以期对卷烟减害提供新思路。

1 材料与方 法

1.1 材料、试剂和仪器

样品:2014 年洛阳 BO11 烤烟,河南中烟工业有限责任公司;

NNK 标准品:纯度>99%,美国 Arcos 公司;

巴豆醛-DNPH、氢氰酸、氨、苯并[α]芘、苯酚标准品:纯度>99%,美国 Sigma-Aldrich 公司;

烟碱标准品:纯度>99.5%,美国 Sigma-Aldrich 公司;

CO 标准气体:纯度>99%,中国国家标准物质中心;

环己烷、甲醇、乙腈、盐酸、氢氧化钠、乙醇、丙酮:分析纯,纯度>99%,国药集团化学试剂有限公司;

异丙醇:色谱纯,纯度>99.5%,美国 J. T. Baker 公司;

卷烟模拟卷烟燃烧裂解装置:中国烟草总公司郑州烟草研究院研制;

连续流动分析仪:AA3 型,德国布朗卢比公司;

气相色谱仪:7890A 型,配 TCD 和 FID 检测器,美国 Agilent 公司;

高效液相色谱仪:1200 XS-365M-SCS 型,配备紫外检测器,美国 Agilent 公司;

离子色谱仪:ICS-3000 型,美国戴安公司;

气质联用仪:7890a/5975c 型,美国 Agilent 公司;

质谱:4000-Q-TRAP 型,美国 AB SCIEX 公司;

电子天平:XS 225A-SCS 型,感量 0.000 1 g,美国普利赛斯公司;

烟丝振动分选筛:YQ-2 型,郑州嘉德机电科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 工艺流程

烟丝→破壁处理→浸提溶剂处理→烘丝→卷制卷烟

1.2.2 试验烟丝制备 将试验选定的 BO11 烤烟经制丝工艺加工成烟丝,储存于温度(22±1)℃、相对湿度(60±2)%条件下,备用。

1.2.3 浸提溶剂优化 将 100 g 平衡烟丝样品打包固定,置于浸提溶剂中,浸提溶剂与烟丝质量比为 15:1,处理后的烟丝采用模拟生产线烘丝条件(125℃烘箱,烘 4.5 min)烘制,取出后自然冷却,置于温度(22±1)℃、相对湿度(60±2)%条件下平衡 48 h 后进行相关分析检测。

(1) 浸提溶剂的 pH 优化:固定浸提时间 30 min,浸提次数为 1 次,考察 pH 值为 3,7,9(采用盐酸、KOH 调节)的水溶液对单位质量烟丝 HCN 和氨释放量的影响。

(2) 浸提溶剂优化:固定浸提时间 30 min,浸提次数为 1 次,同时将 1.2.2(1)优化好的 pH 固定,分别考察 60%,80%,100%乙醇或丙酮的水溶液对单位质量烟丝 HCN 和氨释放量的影响。

1.2.4 破壁方式优化 固定浸提时间 30 min,浸提次数为 1 次,同时将 1.2.2(1)和(2)优化好的 pH 和浸提溶剂固定,考察微波和 CO₂膨胀破壁处理对单位质量烟丝 HCN 和氨释放量的影响。

1.2.5 浸提次数优化 固定 1.2.3 优化好的破壁方式,浸提时间 30 min,同时将 1.2.2(1)和(2)优化好的 pH 和浸提溶剂固定,考察浸提次数为 1,2,3 次对单位质量烟丝 HCN 和氨释放量的影响。

1.2.6 烟丝热裂解方法 将装有 100 mg 烟丝样品的石英管置于卷烟模拟燃吸装置中燃烧,燃烧条件为:40℃(保持 5 s),以 100℃/s 的升温速率加热至 900℃(保持 5 s);气体氛围为 O₂/N₂(体积比 9/91);流量为 17.5 mL/s^[9-10]。

1.2.7 常规化学成分分析方法

(1) 氨基酸:按 YCT 282—2009 执行。

(2) 总糖和还原糖:按 YC/T 159—2002 执行。

(3) 总氮:按 YC/T 161—2002 执行。

(4) 蛋白质:按 YC/T 249—2008 执行。

(5) 总植物碱:按 YCT 160—2002 执行。

(6) 硝酸盐:按 YC/T 296—2009 执行。

(7) 钾:按 YC/T 217—2007 执行。

(8) 氯:按 YCT 162—2002 执行。

1.2.8 卷烟抽吸、相关成分分析和感官评吸方法

(1) 卷烟样品抽吸:按 GB/T 16447—2004 和 GB/T 16450—2004 执行。

(2) HCN:按 YC/T 253—2008 执行。

(3) 苯酚:按 YC/T 255—2008 执行。

(4) 巴豆醛:按 YC/T 254—2008 执行。

(5) 苯并[α]芘:按 GB/T 21130—2007 执行。

(6) 氨:按 YC/T 377—2010 执行。

(7) NNK:按 GB/T 23228—2008 执行。

(8) CO:按 GB/T 23356—2009 执行。

(9) 烟碱:按 GB/T 23355—2009 执行。

(10) 焦油:按 GB/T 19609—2004 执行。

(11) 烟丝结构:按 YC/T 289—2009 执行。

(12) 感官评吸:按 GB 5606.4—2005 执行。

1.2.9 HCN 或氨释放量降低率计算公式

$$c = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

c ——HCN 或氨释放量降低率,%;

m_1 ——对照样 HCN 或氨释放量, $\mu\text{g/g}$;

m_2 ——样品 HCN 或氨释放量, $\mu\text{g/g}$ 。

1.3 数据处理

采用统计学软件 SPSS 19.0 版进行数据统计分析, $P < 0.05$ 认为有显著差异, $P < 0.01$ 认为有极显著差异。

2 结果与讨论

2.1 溶剂浸提工艺优化

2.1.1 浸提溶剂的选择 由表 1 可知,采用不同的水溶液浸提的样本数据的 $P < 0.05$,说明上述方法处理烟丝都能显著降低烟丝中 HCN 和氨释放量。用水溶液浸提后烟丝中 HCN 和氨释放量均呈降低趋势,但整体来说氨的降低效果更加显著,调节 pH 值可增强该效果。这是因为烟丝中铵盐、氨基酸和部分蛋白质溶解于浸提溶剂中,故经过浸提的烟丝在热裂解过程中 HCN 和氨的释放量有所降低。浸提溶剂 pH 值通过影响蛋白质的水化作用而直接影响蛋白质在水中的溶解度,在 pH 为 3 时,蛋白质的水化作用较 pH 为 7 和 9 时的大,溶解度比较大,所以,经过 pH 为 3 的浸提溶剂浸提的烟丝与 pH 为 7 和 9 的相比烟丝热裂解过程中 HCN 和氨的释放量低。因此,浸提溶剂的 pH 选择 3。

表 1 不同 pH 水溶液浸提后烟丝热裂解过程 HCN 和氨的释放[†]

Table 1 The release of HCN and ammonia from pyrolysis of tobacco by different pH-aqueous solutions

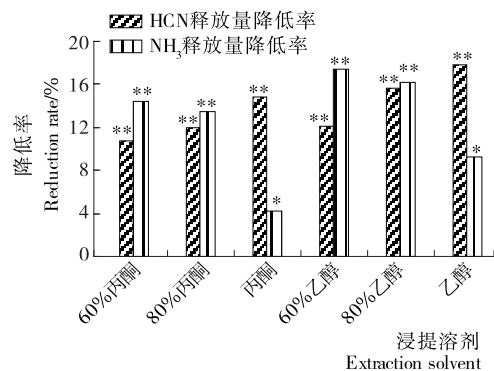
pH	HCN		氨	
	释放量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	降低率/ %	释放量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	降低率/ %
3	3 752	-5.73*	791	-15.85*
7	3 834	-3.67*	842	-10.43*
9	3 802	-4.47*	811	-13.72*
对照样	3 980	—	940	—

† * 表示与对照样相比有显著差异, $P < 0.05$ 。

烟草中含氮化合物种类较多,除了水溶性物质外,一些和脂质结合比较牢固或分子中非极性侧链较多的蛋白质和酶不溶于水、稀酸或稀碱溶液。而乙醇、丙酮和丁醇等有机溶剂,具有一定的亲水性还有较强的亲脂性,是理想的提取脂蛋白的提取液^{[11][12][13]}。由于丁醇沸点比较高(117.5 °C),考虑到浸提后烟丝中浸提溶剂的去除和烟丝平衡条件,本研究选用调节 pH 为 3 的乙醇和丙酮的水溶液作为浸提溶剂进行试验,结果见图 1。

由图 1 可知,有机溶剂浸提烟丝热裂解过程 HCN 和氨释放量都有所降低,HCN 的降低幅度更大。随着浸提溶剂中水比例的增加,烟丝氨的降低率逐渐增大,而 HCN 的降低率逐渐减小。为达到同时降低 HCN 和氨释放量的目标,选用 80% 的乙醇溶液作为浸提溶剂,可以达到最佳的浸提效果,与对照烟丝相比,HCN 和氨的释放量分别降低 15.70% 和 16.17%,并且此时烟丝质量损失较少,只有 5.94%。因此,本试验选择 pH 为 3 的 80% 的乙醇溶液作为浸提溶剂。

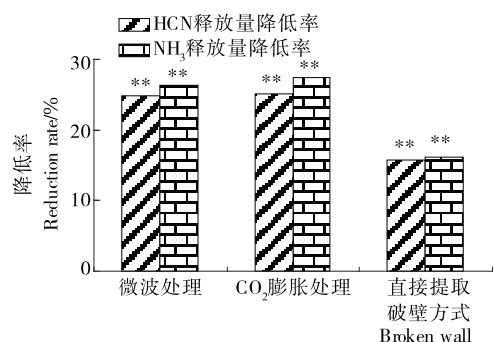
2.1.2 烟丝破壁方式的选择 目前常用的物理破壁方法有高压匀浆法^[11]、珠磨法^{[12][12][13]}、冷冻压榨法^[14]、超声法^[15]和微波辅助提取法^[16]。结合烟草的工业应用情况,考察了微波破壁处理和二氧化碳膨胀破壁处理对烟丝 HCN 和氨释放量的影响,结果见图 2。



* 表示与对照样相比有显著差异, $P < 0.05$; ** 表示与对照样相比有极显著差异, $P < 0.01$

图 1 不同浸提溶剂对 HCN 和氨释放量的影响

Figure 1 The effect of different extraction solvents on HCN and ammonia release



** 表示与对照样相比有极显著差异, $P < 0.01$

图 2 破壁方式对烟丝 HCN 和氨释放量的影响

Figure 2 The effects of different broken wall methods on HCN and ammonia release from Tobacco

由图 2 可知,经过微波和 CO₂ 膨胀破壁处理的烟丝与未破壁的烟丝相比,HCN 和氨释放量都有比较显著的降低。说明破壁处理有助于提高后期烟丝浸提效率,可能是由于微波或 CO₂ 膨胀破壁使烟叶细胞破裂有利于蛋白质和氨基酸等前体物的萃取。微波处理和二氧化碳膨胀处理的效果相当,而且目前二氧化碳膨胀烟丝在烟草行业有广泛的应用,因此本研究确定采用二氧化碳膨胀作为烟丝的破壁方式。

2.1.3 浸提次数 由图 3 可知,浸提次数对于 HCN 和氨的释放量降低效果不明显,考虑时间和溶剂的成本,选择浸提处理 1 次为最优的处理强度。

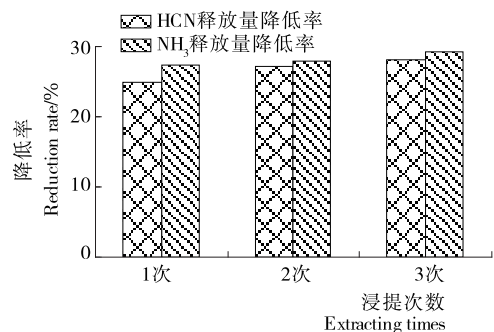


图 3 浸提次数对烟丝 HCN 和氨释放量的影响

Figure 3 The effects of the extraction times on HCN and ammonia release from Tobacco

2.2 浸提烟丝减害机理探讨

烟丝经过不同溶剂浸提后重量都有一定程度的损失,主要是由于烟丝中部分可溶于水及有机溶剂的糖类、盐、氨基酸、蛋白质等溶于浸提溶剂中。相关文献^{[17][18][20][19]}表明,蛋白质、脯氨酸、天冬氨酸、含氮化合物是 HCN 和氨共同的

前体物质,为进一步探讨溶剂浸提技术减害降焦的原理,本试验对浸提前后烟丝的上述化学成分进行了分析研究。

2.2.1 浸提前后烟丝中氨基酸分析 采用优化后的方法对样品烟丝进行处理,并采用氨基酸分析仪对浸提前后烟丝中氨基酸进行分析,主要氨基酸及总量结果见表 2。

表 2 萃取前后烟丝中主要氨基酸分析结果

Table 2 The analysis results of major Amino Acids in extract before and after Tobacco and extract liquor

$\mu\text{g/g}$ Picadura										
样品	磷丝氨酸	苏氨酸	丝氨酸	天冬氨酸	肌氨酸	甘氨酸	丙氨酸	瓜氨酸	缬氨酸	胱氨酸
对照样	0.40	0.15	0.41	14.76	0.24	0.05	0.52	1.09	0.42	0.24
浸提后烟丝	0.38	0.15	0.37	12.72	0.19	0.05	0.44	0.77	0.39	0.13
样品	异亮氨酸	亮氨酸	络氨酸	苯丙氨酸	高胱氨酸	赖氨酸	组氨酸	脯氨酸	总量	
对照样	0.04	0.22	0.20	0.38	0.07	0.25	0.23	5.80	26.38	
浸提后烟丝	0.03	0.19	0.18	0.36	0.05	0.14	0.21	5.19	22.63	

由表 2 可知,与对照样品相比,烟丝浸提后,氨基酸总量由 26.38 $\mu\text{g/g}$ ·烟丝降为 22.63 $\mu\text{g/g}$ ·烟丝,其中 HCN 和氨的主要前体物质天冬氨酸和脯氨酸的降低量占总降低量的 70.61%。因此,可以认为烟丝浸提后的天冬酰胺和脯氨酸减少,是导致 HCN 和氨的释放量降低的原因之一,这与文献^{[18][19]}报道结论一致。

2.2.2 总氮 采用连续流动法分别测定对照烟丝和浸提后烟丝中总氮的含量,考察处理前后总氮的变化,结果见表 3。

表 3 萃取前后单位干重烟丝总氮含量

Table 3 Total nitrogen content of dry weight tobacco per unit before and after extraction

样品	重量/g	总氮/mg
对照烟丝	100.0	2 403.6
浸提烟丝	94.3	2 030.7

由表 3 可知,与对照烟丝相比,100 g 烟丝经过溶剂浸提后总氮降低了 372.9 mg。对卷烟烟气中 HCN 及氨产生机理研究表明,卷烟烟气中的 HCN 主要来源于氨基酸、蛋白质^{[17][20]},但也有报道^[19]认为含氮化合物都可能产生氢氰酸;氨来源于烟草及其他辅助材料中的含氮化合物,包括蛋白质、氨基酸、硝酸盐、铵盐、生物碱及含氮杂环化合物等。因

此浸提后烟丝中总氮的减少也是导致 HCN 和氨的释放量降低的原因。

2.3 溶剂浸提烟丝可用性评价

将采用溶剂浸提处理烟丝和未经过处理烟丝以相同比例(20%)添加到同一卷烟配方中卷制卷烟,分别为浸提样品和对照样品,卷制过程控制单支重量。

2.3.1 烟丝保润性能 对浸提前后的烟丝在湿度(60±2)%、温度(22±1)℃的条件下平衡 48 h 后,测得对照烟丝的含水率为 10.28%,浸提后烟丝的含水率为 10.72%,表明浸提处理后烟丝的平衡含水率基本不变,因此浸提处理不影响烟丝的持水能力,即烟丝的保润性能基本不变。

2.3.2 烟气常规化学成分 采用行业标准测定溶剂浸提样品和对照样品的吸阻和主流烟气指标,结果见表 4。

表 4 表明,与对照样品相比,相同烟支重量条件下,浸提样品平均吸阻降低了 5.9%,卷烟抽吸口数没有明显的变化,焦油释放量降低了 7.15%,烟碱释放量降低了 23.2%,CO 量降低了 9.9%。因此,相同单支重量下,浸提样品相比于对照样品能够有效降低卷烟主流烟气中焦油、烟碱和 CO 释放量。

2.3.3 有害成分释放量 采用行业标准测定溶剂浸提样品和对照样品主流烟气中 7 种有害成分释放量,结果列于表 5。

表 4 样品卷烟主流烟气检测结果

Table 4 The detection results of mainstream smoke of sample cigarette

样品	平均重量/ (g·Cig ⁻¹)	平均吸阻/ Pa	抽吸口数/ (Puff number·Cig ⁻¹)	总颗粒物/ (mg·Cig ⁻¹)	实测水分/ (mg·Cig ⁻¹)	烟碱量/ (mg·Cig ⁻¹)	焦油量/ (mg·Cig ⁻¹)	CO 量/ (mg·Cig ⁻¹)
对照样品	0.95	1 190	9.6	19.08	1.77	1.89	13.42	12.1
浸提样品	0.96	1 120	9.2	13.20	1.67	1.45	12.46	10.9

表 5 样品卷烟 7 种有害成分释放量及危害指数

Table 5 The release of seven harmful components and the damage index of sample cigarettes

样品	CO /(mg·Cig ⁻¹)	HCN /(μg ·Cig ⁻¹)	NNK /(ng·Cig ⁻¹)	氨/ (μg ·Cig ⁻¹)	苯并芘/ (ng·Cig ⁻¹)	苯酚/ (μg ·Cig ⁻¹)	巴豆醛/ (μg ·Cig ⁻¹)	危害性指数 H 值
对照样品	12.1	138.3	3.3	15.8	14.2	35.2	23.6	12.8
浸提样品	10.9	105.3	3.2	12.5	11.8	29.8	23.8	11.0

由表 5 可知,与对照样品相比,浸提样品 HCN 和氨释放量分别降低了 23.9% 和 20.9%,CO、苯并芘、苯酚的释放量降低率也接近或超过 10%,卷烟危害性指数(H 值)由 12.8 降为 11.0,降低了 1.8。因此,烟丝浸提技术能够显著降低卷

烟主流烟气中 HCN 和氨的释放量;CO、苯并芘和苯酚的释放量也有明显降低,危害性指数(H 值)降低了 14.1%。

2.3.4 感官评价 对浸提样品和对照样品进行对比评吸,结果见表 6。

表 6 样品卷烟对比评吸结果

Table 6 The results of sample cigarette contrast smoking

样品	香气质(9)	香气量(9)	浓度(9)	柔细度(9)	余味(9)	杂气(9)	刺激性(9)	劲头(9)	燃烧性(9)	灰色(9)	突出特点
对照样品	6.5	6.5	6.5	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	5.0	5.0	浓度较高爆发力强
浸提样品	6.5	6.0	6.0	7.0	6.5	6.5	6.5	5.5	5.0	5.0	清甜感明显平淡、劲小

由表 6 可知,浸提样品柔细程度、余味、刺激均好于对照样品,杂气中的碱性刺激变小,清甜感比较明显;香气量略有下降,浓度稍有下降,劲头稍有变小。这与浸提后烟丝中烟碱、蛋白质、总氮等含氮物质含量降低有密切关系。因此对于刺激性强、劲头过大的低次烟叶,采用溶剂浸提处理不但能降低卷烟主流烟气中 HCN 和氨的释放量,还能降低低次烟叶卷烟的刺激,增强烟气的柔细度,从而提高低次烟叶的使用价值。

3 结论

通过对浸提溶剂、破壁方式、浸提次数等条件的优化,根据处理前后样品模拟热裂解时 HCN 和氨的释放量变化,确定了最优烟丝浸提条件为:经液态二氧化碳破壁后,采用 pH 值为 3 的 80% 乙醇萃取剂,浸提 30 min,此条件下能显著降低烟丝中的 HCN 和氨的释放量,CO、苯并芘、苯酚也有明显降低;同时烟丝的保润性能基本不变,感官质量有一定的提升。将该技术应用于低次烟叶能提升其使用价值。

HCN 和氨是卷烟烟气中主要的有毒有害物质,蛋白质、氨基酸、硝酸盐等含氮化合物是 HCN 和氨的共同前体物,本研究通过对减害机理探讨分析也验证了这一结论。通过溶剂浸提降低烟丝 HCN 和氨的释放量,同时提升低次烟叶使用价值有待于进一步进行工业应用评价。

参考文献

- [1] 秦亮生,银董红,金勇,等.一种降低卷烟主流烟气中氢氰酸含量的吸附剂及其应用:中国,101999756A[P].2010-11-02.
- [2] 黎成勇,李克,刘建福,等. Al_2O_3 和 TiO_2 吸附氢氰酸研究[J].烟草科技,2005(12):24-26.
- [3] 秦亮生,银董红,金勇,等.一种降低卷烟主流烟气氢氰酸含量的介孔氧化铜-氧化铝吸附剂及制备和应用:中国,101992058A[P].2010-11-02.
- [4] MCCORMACK A, TAYLOR M, WARBURTON A et al. Tobacco smoke filters: US, 20070295346[P], 2007-12-27.
- [5] LI P, HAJALIGOL M, SHIN E, et al. Oxidant/cataylyst nanoparticles to reduce tobacco smoke constituents such as carbon monoxide: US, 0113862[P]. 2007-05-24.
- [6] JOHN W, THADDEUS J. Selective filtration of cigarette smoke using chitosan derivatives: US, 0295345 [P]. 2007-12-27.
- [7] MONRAD J K, HOWARD L R, KINGJ W, et al. Subcritical

solvent extraction of procyanidins from dried red grape pomace [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(7): 4 014-4 021.

- [8] 田海英,董艳娟,蔡莉莉,等.亚临界萃取技术在卷烟减害降焦中的应用研究[J].中国烟草学报,2015,21(4):21-28.
- [9] 曹得坡,夏巧玲,郭吉兆,等.卷烟燃吸模拟装置的设计与应用[J].烟草科技,2013,47(3):54-60.
- [10] 陈耀歧,洪源,曾令杰,等.利用裂解技术模拟测定烤烟的热释放行为[J].食品与机械,2015,31(2):19-24.
- [11] 赵谋明,饶国华,林伟锋,等.低次烟叶中蛋白质提取工艺优化及氨基酸分析研究[J].农业工程学报,2006,22(1):142-146.
- [12] 茹湘波.大豆浓缩蛋白乙醇提取物中异黄酮、皂苷的提取与纯化[D].郑州:河南工业大学,2007.
- [13] 银董红,刘建福,黎成勇,等.一种用于脱除卷烟主流烟气中氢氰酸的催化剂及其制备方法和应用:中国,1583257A[P].2005-02-23.
- [14] 张承明,缪明明,杨光宇,等.一种降低卷烟烟气中氢氰酸含量的滤嘴添加剂及其制备方法:中国,101524186A[P].2009-09-09.
- [15] 任建新,杜文,曹继红,等.一种降低卷烟烟气中氢氰酸的卷烟滤嘴:中国,101336752A[P].2009-01-07.
- [16] MICHAEL D Lelah. Method and device for controlling hydrogen cyanide and nitric oxide concentration in cigarette smoke: US, 4763674[P]. 1988-08-16.
- [17] 李菲斐.蛋白质、氨基酸热裂解生成氢氰酸的研究[D].郑州:中国烟草总公司郑州烟草研究院,2012.
- [18] 郝菊芳.热裂解反应中氢氰酸形成机理研究[D].大连:中国科学院大连化学物理研究所,2013.
- [19] 郭吉兆,张晓兵,夏巧玲,等.形成烟气氨的烟草前体物研究[J].烟草科技,2014(10):19-51.