

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2020.02.011

加热卷烟烟草材料分段裂解分析

Investigation of sectionalized pyrolysis behavior of heated cigarette tobacco materials

朱桂华¹ 刘春波² 杨晨² 刘哲¹ 刘志华²ZHU Gui-hua¹ LIU Chun-bo² YANG Chen² LIU Zhe¹ LIU Zhi-hua²蒋丽红¹ 申钦鹏² 司晓喜² 张昕³ 杨继²JIANG Li-hong¹ SHEN Qin-peng² SI Xiao-xi² ZHANG Xin³ YANG Ji²

(1. 昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650106; 2. 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 云南 昆明 650231; 3. 云南民族大学民族医药学院, 云南 昆明 650504)

(1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650106, China; 2. Yunnan Key Laboratory of Tobacco Chemistry, Yunnan Academy of Tobacco Science, Kunming, Yunnan 650231, China; 3. Faculty of Ethnic Medicine Yunnan Minzu University, Kunming, Yunnan 650504, China)

摘要:利用热重法(TG)及热裂解—气相色谱质谱联用(Py-GC/MS)法,对典型的中心加热(A)、周向加热(B)及传统卷烟(C)烟草材料进行了热行为分析。结果表明:①两种加热卷烟烟草材料的热失重分为3个阶段,主要的热失重阶段发生在242~350℃;传统卷烟烟草材料热失重分为4个阶段,主要的失重阶段发生在381~534℃,加热卷烟烟草材料相对于传统卷烟失重峰较宽,失重速率较缓慢。②随着裂解温度升高,3种烟草材料所检测到的化合物种类、数量逐渐增加。第2阶段甘油、丙二醇有较高的释放量,卷烟样品A甘油8.96%,丙二醇5.38%;卷烟样品B甘油24.65%,丙二醇13.82%;卷烟样品C甘油25.09%,丙二醇11.23%。加热卷烟烟碱释放量随温度变化呈先减后增再减的趋势,释放量在第1阶段达到峰值,A:84.50%,B:91.82%,传统卷烟烟碱释放量呈逐级递减的趋势,释放量在第1阶段达到峰值,71.41%。③加热卷烟主要裂解产物释放量于第1阶段达到峰值,传统卷烟于第2阶段达到峰值。两种不同的加热卷烟致香成分在第3和第4阶段均有较高的释放量且稳定。

关键词:加热卷烟;分段热裂解;烟草材料

Abstract: The thermogravimetry (TG) and pyrolysis-gas chromatog-

raphy-mass spectrometry (Py-GC/MS) were used to analyze the thermal behavior of three tobacco materials, including typical center heated (A), circumferential heated (B) and traditional cigarette (C). Results showed as follows. ① The thermal mass loss of the two types of heated tobacco materials could be divided into 3 stages, and the main thermal mass loss stage was 242~350℃; the traditional cigarette tobacco material thermal mass loss could be divided into 4 stages, and the main mass loss stage was 381~534℃. Compared with traditional cigarettes, the mass loss peaks of heated cigarettes were wider and the mass loss rate was slower. ② With the pyrolysis temperature increased, the types and numbers of compounds by detected was gradually increased in three tobacco materials. The glycerin and propylene glycol had higher release amounts at stage 2, cigarette sample A contained 8.96% of glycerol and 5.38% of propylene glycol. However, 24.65% of glycerol and 13.82% of propylene glycol were found in sample B. There were 25.09% of glycerin and 11.23% of propylene glycol in sample C. The release of nicotine in heated cigarette showed a trend of first decrease, then increase, and final decrease with temperature increased. The release amount reached the peak at stage 1 with sample A at 84.50% and sample B at 91.82%, respectively. However, the traditional cigarette nicotine release showed a gradual decreasing trend, and the release amount reached a peak of 71.41% at stage 1. ③ The release of the main pyrolysis products of heated cigarettes reached its peak at stage 1, and that of traditional cigarettes reached its peak at stage 2. The aroma components of two different heated cigarettes had higher release amounts and were stable at stages 3 and 4.

Keywords: heated cigarette; sectionalized pyrolysis; tobacco materials

基金项目:中国烟草总公司重大专项项目(编号:110201901002 [XX-02],110201802002);云南中烟科技项目(编号:2019XY01,2019XY02)

作者简介:朱桂华,男,昆明理工大学在读硕士研究生。

通信作者:杨继(1980—),女,云南中烟技术中心工程师,博士。

E-mail: yangji052@163.com

收稿日期:2019-11-26

烟草的燃烧热解研究主要是指烟草和烟草制品燃烧热解工程中物理化学变化规律及相关技术的一类研究。无论是传统卷烟还是新型卷烟,必须通过燃烧热解来体现其品质。对卷烟进行燃烧热解的综合性分析,对其降焦减害、品质的提升有着重要的意义。加热卷烟是通过特殊的加热源对烟丝进行加热,加热烟丝中的尼古丁以及香味物质,挥发产生烟气来满足消费者感官感受的一种新型烟草制品^[1-3]。加热卷烟与传统卷烟相比,本质上是加热温度的降低。由于烟草不发生燃烧,烟气中的致癌成分含量降低 80%,诱变剂摄入降低 70%,消费者支气管炎及肺炎的发病率减少 36%~46%^[4-5]。

近年来加热卷烟的燃烧热解成为国内外各大烟草行业研究的重点之一。Baker^[6]针对卷烟测温、热解产物分析、卷烟阴燃模拟等领域开展了系统性研究,综述了烟草的燃烧机制;杨继等^[7-8]利用热重/差式扫描量热法和热裂解分析研究了空气氛围下典型炭加热和电加热卷烟烟草材料的热行为,分析得到了加热卷烟的热失重行为以及裂解的主要产物;周顺等^[9]利用实时升温红外光谱仪(RTR-IR)在线检测分析了烟草原料化学结构随温度的变化规律,得到了不同失重区域不同官能团随温度的变化差异;李巧灵等^[10]利用热重分析了不同年份、不同区域以及不同部位间烟草热解的差异度;Eaton 等^[11]结合加热器和烟丝棒的加热温度剖面,验证了加热卷烟的安全性,采用多步骤方法对一种新型烟草加热产品 THP1.0 的热物理和热化学性能进行了评估,包括评估烟草消耗品棒的潜在热分解性能。马鹏飞等^[12]采用热重技术结合标准均方根误差的方法,研究了不同烟草薄片以及烟草自身纤维的热解性及差异度,表明传统卷烟用薄片与加热卷烟用薄片存在较大热解差异;陈耀歧等^[13]采用热裂解技术对粉末型烤烟在 150~400 °C 下受热行为化合物的释放进行了研究。以上研究主要对加热卷烟的加热机制、烟草材料成分及热行为方面进行了分析。热裂解热失重等热分析手段可用来模拟卷烟加热或燃烧行为^[14-15],研究加热卷烟烟草材料的燃烧和分段热解过程及产物的释放规律,有助于了解烟气中主要成分的释放规律,对加热卷烟产品的开发,加热烟具温度程序的设置也有现实意义。而目前对加热卷烟分阶段热解的研究罕见报道。

试验拟通过热重法(TG)及热裂解—气相色谱质谱联用(Py-GC/MS)法,对典型的中心加热、周向加热及传统卷烟烟草材料进行热行为分析,对其分阶段裂解机理及化学成分的释放进行分析比较,为加热卷烟的热解特性综合评价及产品开发提供基础性数据,指导加热卷烟的产品设计及品控。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

典型中心加热卷烟样品 A: Philip Morris Company;

典型周向加热卷烟样品 B: British American Tobacco Company;

传统卷烟样品 C: 云南中烟工业有限责任公司技术中心;

热失重分析仪: TGA4000 型, 美国 PerkinElmer 公司;

热裂解仪: CDS5200 型, 美国 CDS 公司;

冷进样系统: CIS3 型, 德国 Gerstel 公司;

气相色谱仪(配 Clarus 600 MS 质谱检测器): Clarus 600 GC 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

弹性石英毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm): DB-5 MS 型, 美国 Agilent 公司;

电子天平: BT224S 型, 感量 0.000 1 g, 德国赛多利斯科学仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 热重方法 样品分析前, 设置热重分析仪在 800 °C 的条件下保持 10 min, 将炉体内杂质排净。热天平灵敏度为 1 μg, 以空坩埚为参比物。称取(10.00 ± 0.05) mg 原料烟叶置于热重坩埚内。在 20 mL/min 空气流量下, 升温程序为: 加热卷烟以 10 °C/min 的速率从 30 °C 升至 350 °C; 传统卷烟以 10 °C/min 的速率从 30 °C 升至 900 °C。

1.2.2 分段裂解方法 在前期研究^[16-18]方法的基础上, 制定分段裂解—气质联用方法。称取一定量烟草原料(1.0 ± 0.5) mg 于热裂解石英管中, 用石英棉堵塞石英管两端, 将石英管装入热裂解仪。分段裂解条件:

① 一级: 裂解探针初始温度 50 °C, 以 10 °C/s 的速率升至 100 °C, 保持 5 s;

② 二级: 裂解探针初始温度 100 °C, 以 10 °C/s 的速率升至 200 °C, 保持 5 s;

③ 三级: 裂解探针初始温度 200 °C, 以 10 °C/s 的速率升至 300 °C, 保持 5 s;

④ 四级: 裂解探针初始温度 300 °C, 以 10 °C/s 的速率升至 400 °C, 保持 5 s;

各级附件初始温度 50 °C, 终温 200 °C, 保持 5 min; 吸附阱条件: 吸附温度 30 °C, 脱附温度 260 °C。裂解辅助气: 氮气(N₂)。

1.2.3 气相色谱质谱联用条件 选择 DB-5 MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 毛细管柱; 进样口温度 250 °C; 氮气流速 1 mL/min; 升温程序: 起始温度 40 °C, 保持 1 min, 以 3 °C/min 的速率升温至 300 °C, 保持 10 min; 分流比 30:1, 总运行时间 97.67 min。选择电子源轰击(EI)方式; 离子源温度 200 °C; 传输线温度 280 °C; 电离能 70 eV; 质量扫描范围: 40~400 amu; 溶剂延迟 3 min; Nist05.d 标准谱库检索定性。

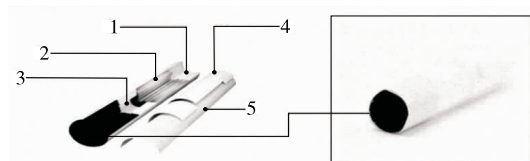
2 结果与讨论

2.1 典型加热卷烟及传统卷烟烟草材料热分析

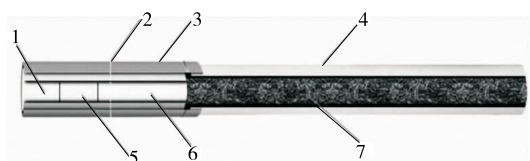
中心加热是将加热元件插入烟支中心进行加热, 而

周向加热是将烟支置于杯状的加热元件内部进行加热,二者的加热方式截然不同^[19]。所用烟支的结构、烟雾生成剂及香料的使用量都有一定的差异。

如图 1 所示,A 卷烟烟支主要包括实心丝束段、降温段、中空丝束段和烟草材料段,烟草材料主要由再造烟叶薄片有序排列卷制而成;B 卷烟烟支主要包括中空段、实心丝束段、降温中空段、烟草材料填充段,烟草材料主要由再造烟叶烟丝无序填充卷制而成。不同的烟草材料的配方会影响其热失重行为^[20],因此,利用热失重分析仪对不同加热方式的烟草原料及传统卷烟进行热失重行为分析。



1. 唇端 2. 生物降解膜 3. 中空醋酸纤维管 4. 接装纸 5. 外层纸
(a) 样品A



1. 醋纤中空 2. 降温微孔 3. 接装纸 4. 卷烟纸 5. 醋纤 6. 纸质中空 7. 特种芯材
(b) 样品B

图 1 典型加热卷烟结构示意图

Figure 1 Schematic diagram of typical heated cigarette

图 2 为典型加热卷烟与传统卷烟烟草材料的热分析 TGA 曲线。对比中心加热卷烟烟草材料与周向加热卷烟烟草材料 TG-DTG 曲线发现,在相同的升温速率、相同氛围下,二者具有较好的一致性。因此,以样品 A 为例,分析两种不同加热卷烟烟草材料的热行为特性。由 TG-DTG 曲线可知,30~350 °C 范围内,热失重分为 3 个阶段:第 1 阶段为 30.00~123.91 °C,质量损失约 9.28%,主要是水分与小分子挥发性成分的散失^[21];第 2 阶段为 123.91~242.18 °C,质量损失约 25.27%,主要是烟草添加剂(甘油、丙二醇等)、易挥发性成分、半纤维素成分受热分解^[22];第 3 阶段为 242.18~350.05 °C,质量损失约 30.78%。由 DTG 曲线可知,在 300.31 °C 左右,DTG 曲线呈现一个较大的尖峰,质量损失速率达到最大值,DSC 曲线呈现一个较宽的吸热峰。由文献^[23]可知,该阶段主要是碳水化合物、高沸点化合物和纤维素的热分解,大分子化合物、纤维素晶体、难挥发性成分的降解。进一步分析两样品在 30~100 °C 温度区间的 DSC 曲线发现,样品 A 的 DSC 曲线呈现出一个较为平缓的吸热峰,峰值

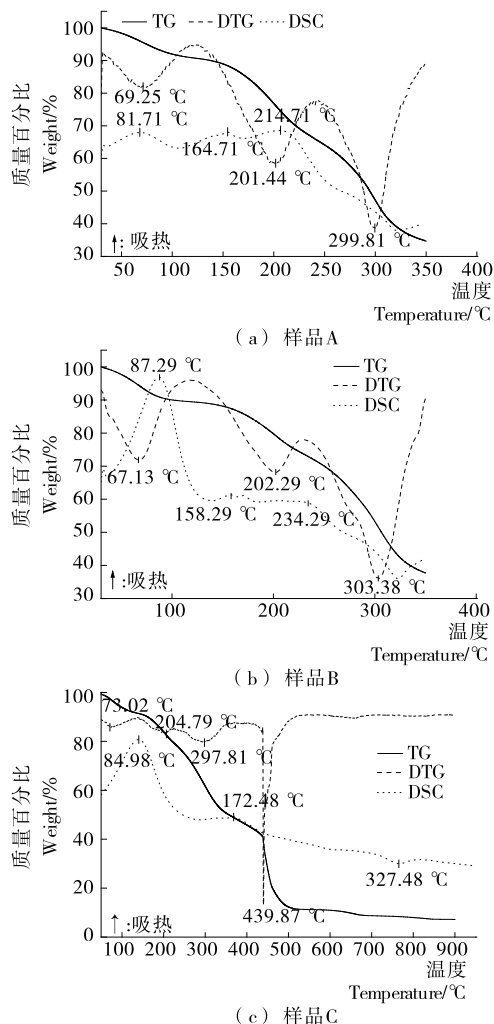


图 2 不同卷烟样品的热重(TG)、微商热重(DTG)、热流(DSC)曲线

Figure 2 TG, DTG, DSC-Temp curves of different tobacco materials

81.71 °C,热焓变为 20.2 J/g,变化比较缓和,而样品 B 呈现出一个大的吸热峰,峰值 87.29 °C,热焓变为 258.9 J/g,变化比较剧烈。结合 Py-GC/MS 数据可知,在该温度区间内所检测到的化合物种类有所区别,其中:样品 A 在该温度区间检测到了异丁香酚、乙酸、乙基环戊烯醇酮、3-甲基吡啶等化合物,而样品 B 检测到了二烯烟碱等化合物,不同物质的结构差异导致了燃烧热的不同^[24]。

不同于加热卷烟,传统卷烟在 30~900 °C 的热失重可分为几个阶段:第 1 阶段 30.00~134.83 °C,质量损失 8.63%左右,对于 DSC 曲线出现一个较大的吸热峰,峰值 84.98 °C,热焓变 175.5 J/g,变化比较剧烈,对应水分与小分子挥发性成分及烟草所添加的易挥发保润剂的散失^[25];第 2 阶段 134.83~224.29 °C,质量损失 11.95%左右,对应 DSC 曲线出现一较为平缓的吸热峰,峰值 172.48 °C,热焓变 26.25 J/g,变化较为平缓,对应小分子

挥发性化合物和较大分子分解过程,如糖的分解;第3阶段 224.29~367.81 °C,质量损失 30.55%,对应 DSC 曲线出现一较为平缓的放热峰,峰值 327.48 °C,热焓变 -9.642 J/g,大分子难挥发性化合物的分解过程,可能发生了轻微燃烧^[8];第4阶段:367.81~542.25 °C,质量损失 37.59%左右,主要是由于焦炭的燃烧,残留物的进一步裂解和碳化所引起的^[20,26-27]。加热卷烟与传统卷烟前3个阶段的热失重行为情况大致相同,主要区别是加热卷烟的失重峰较宽,说明加热卷烟的烟草材料结构比较紧密,加热过程中没有快速失重^[28]。

2.2 典型加热卷烟与传统卷烟烟草材料分段热裂解对比分析

图3为典型加热卷烟与传统卷烟烟草材料各阶段热裂解的总离子流色谱图。经谱库检索后得到不同裂解温度段下主要的裂解产物,计算不同裂解温度段下裂解产物的相对含量列于表1。4个阶段的主要裂解产物主要有酮类、醛类、呋喃类、烟碱类、酸类、苯系化合物和烟碱类化合物。结合表1和图3可知,随裂解温度的升高,出现的峰增多,表明裂解产物随裂解温度的升高,种类、含量逐渐增加,产物变得复杂。图3(a)和(b)裂解产物的释放量在36 min之前变化不明显,但当裂解温度达到200 °C以上时[图3(c)和(d)]36 min之前裂解所得产物的种类、含量明显增多。观察发现,在不同的裂解温度下,3种不同的烟草材料均在36 min左右出现一较高的峰,经谱库定性知该物质为烟碱。烟草原料本身含有游离态和结合态的烟碱,外加添加剂中的烟碱含量,故其含

量的释放远高于其他成分^[29]。

由图4可知,随温度的升高,各裂解产物表现出不同的释放规律。甘油、丙二醇均为满足抽吸感而人为添加的烟雾生成剂(传统卷烟中称保润剂),3种烟草材料均在第2阶段开始释放,二者释放量均在第1阶段达到峰值,300 °C前基本完全释放。这主要是甘油、丙二醇的沸点低所致(甘油 290 °C,丙二醇 188 °C)。不同的是3种烟草最大释放量,样品A:甘油 8.96%,丙二醇 5.38%;样品B:甘油 24.65%,丙二醇 13.82%;样品C:甘油 25.09%,丙二醇 11.23%,这种差异主要与其本身添加量的大小有关。3种卷烟样品裂解产生的乙酸其释放量随温度的升高而逐渐增加,在第4阶段(300~400 °C)释放量达到最大值;此外,吡啶、叶绿醇、麦司明、巨豆三烯酮、4-乙烯基-2-甲氧基苯酚等致香成分,在整个裂解过程中,释放量随温度的升高呈先减后增的趋势。其中,吡啶、巨豆三烯酮在第1温度区间的释放量高于其他3个温度区间的;叶绿醇、4-乙烯基-2-甲氧基苯酚在第4温度区间的释放量高于其他3个温度区间的,麦司明在整个过程中释放量均较低,仅发生了轻微的变化。而2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮在第2温度区间开始释放,释放量呈先升后减的趋势,在第3温度区间达到释放峰值。可见,不同的香味成分随温度的升高呈上升、下降或轻微变动的趋势,因此,不同的香味成分在热解或燃烧过程中的释放表现形式不同。

烟碱作为满足抽吸感的重要物质,其主要的释放温度区间于300 °C之前,由图4(d)可知,两种典型加热卷烟

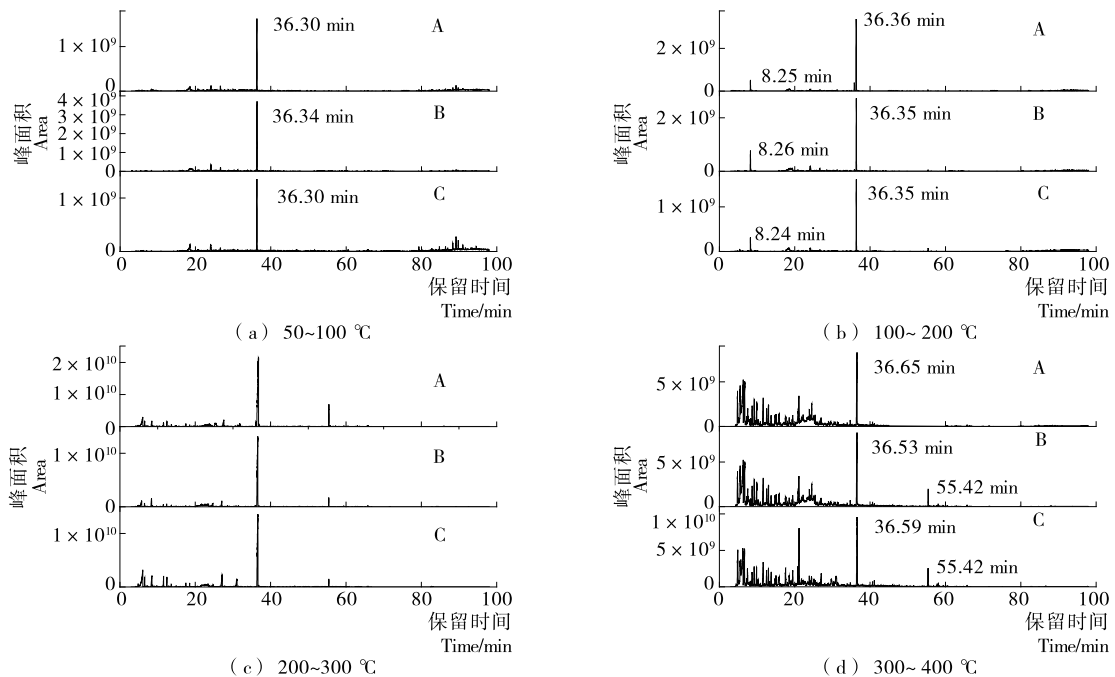


图3 典型加热卷烟与传统卷烟各阶段热裂解对比色谱图

Figure 3 Comparative TIC of the heated and traditional cigarette tobacco materials at sectionalized pyrolysis

表 1 典型加热卷烟与传统卷烟烟草材料各阶段主要裂解产物[†]

Table 1 Pyrolysis products of heated and traditional cigarette tobacco materials at sectionalized pyrolysis %

裂解产物	30~100 °C			100~200 °C			200~300 °C			300~400 °C		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
棕榈酸乙酯	0.38	0.07	2.83	—	—	—	0.10	—	0.09	0.15	—	0.16
吡啶	1.39	1.49	1.37	0.11	0.51	0.38	0.05	0.11	0.06	0.66	0.58	0.54
异丁香酚	0.49	—	—	—	0.21	0.21	0.05	0.09	0.08	—	—	—
乙酸	1.04	—	—	0.23	0.21	3.30	8.10	5.76	16.53	19.51	30.70	26.16
乙基环戊烯醇酮	1.78	—	—	0.14	0.50	0.29	0.14	0.14	0.12	10.85	3.27	1.01
叶绿醇	0.55	0.62	1.78	0.48	0.63	1.76	4.23	2.69	1.56	2.89	2.84	2.38
烟碱	84.50	91.82	71.41	27.50	38.66	46.25	63.21	58.41	44.70	34.05	30.40	28.52
三醋精	—	—	0.37	—	—	0.13	0.85	0.38	0.06	0.38	0.18	—
羟甲基环丙烷	—	—	—	2.28	—	—	0.29	0.58	0.47	1.84	1.23	3.64
麦司明	0.38	0.44	0.85	0.03	0.12	0.12	0.12	0.18	0.09	0.23	0.29	0.23
糠醛	—	—	—	—	—	—	1.31	0.98	3.53	—	—	6.42
糠醇	—	—	—	—	—	—	1.54	1.02	3.21	5.51	5.80	4.27
巨豆三烯酮	0.89	1.19	1.44	0.05	0.28	0.19	0.18	0.31	0.27	1.02	0.84	0.70
角鲨烯	0.61	0.77	3.47	—	0.26	—	0.05	0.11	0.09	1.00	0.60	0.85
甲基麦芽酚	—	—	—	0.13	0.38	—	—	0.16	0.17	7.85	—	1.30
单乙酸甘油酯	—	—	2.07	0.78	9.95	7.95	5.02	3.18	1.15	1.11	—	—
甘油	—	—	—	8.96	24.65	25.09	3.54	7.31	6.03	—	—	—
呋喃酮	—	—	—	—	0.64	0.37	4.69	8.21	3.75	1.19	—	3.13
二乙酸甘油酯	0.87	0.58	—	2.51	0.71	—	—	—	—	—	—	—
二烯烟碱	—	0.29	1.15	0.04	0.10	—	0.06	0.07	0.04	0.19	0.18	—
大马酮	—	—	—	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—
丙酮酸甲酯	—	—	—	—	—	—	0.17	0.24	0.38	3.35	4.81	3.53
丙酮醇	—	—	—	—	—	—	1.73	1.53	2.54	2.23	5.12	11.03
丙二醇	—	—	—	5.38	13.82	11.23	—	4.80	6.29	—	—	—
4-乙基-2-甲氧基苯酚	0.87	1.03	0.56	0.05	0.24	0.12	0.11	0.13	—	0.98	1.05	0.69
3-甲基吡啶	0.74	—	—	—	—	0.19	—	0.10	0.06	0.41	0.36	0.29
3-甲基环戊烷-1,2-二酮	—	—	—	0.46	2.59	0.63	0.14	—	—	—	7.43	—
2-甲基二十烷	4.86	1.42	11.19	—	2.49	—	—	—	—	—	—	—
2,3-联吡啶	—	—	—	0.02	—	0.07	0.09	0.15	0.14	0.19	0.21	0.26
2,3-二氢苯并呋喃	—	—	1.30	—	0.63	—	—	0.18	—	1.11	1.15	1.08
2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮	—	—	—	0.85	2.34	1.68	4.24	3.18	8.58	2.91	2.76	3.81
1-萘酮	0.64	0.27	0.22	50.00	0.07	0.05	—	—	—	0.41	0.20	—

[†] “—”表示未检测到该物质;采用峰面积归一化法,以化合物色谱峰面积相对百分比表示其相对含量。

烟碱释放量随温度变化呈现出先减后增再减的趋势,释放量在第 1 阶段达到峰值,样品 A 84.50%,样品 B 91.82%;而传统卷烟烟碱释放量呈现逐级递减的趋势,释放量在第一阶段达到峰值,71.41%。300 °C 以后,3 种烟草材料烟碱释放量均呈下降趋势。这是加热卷烟与传统卷烟抽吸方式的不同所导致的。两种加热卷烟烟支结构不同,利用特定的烟具进行抽吸,两种烟具都有其特定的升温程序,但在抽吸前都会进行 30 s 的预热,热量累积,

导致加热单元烟碱迅速释放,释放量达到最大值,随后烟碱释放量呈下降趋势,烟具热量持续供热,为使烟碱均匀释放,累积的热量再次使烟碱释放量达到一峰值,但烟碱的含量是一定的,所以达到峰值后又呈下降趋势;而传统卷烟是通过加热燃烧的方式进行抽吸,燃烧导致热传递,燃烧部位为未燃烧部位预热,热量累积,促使烟碱释放,随着温度的慢慢升高,释放量增加,烟草材料所含烟碱含量一定,当达到峰值后,释放量降低。因为加热卷烟较低

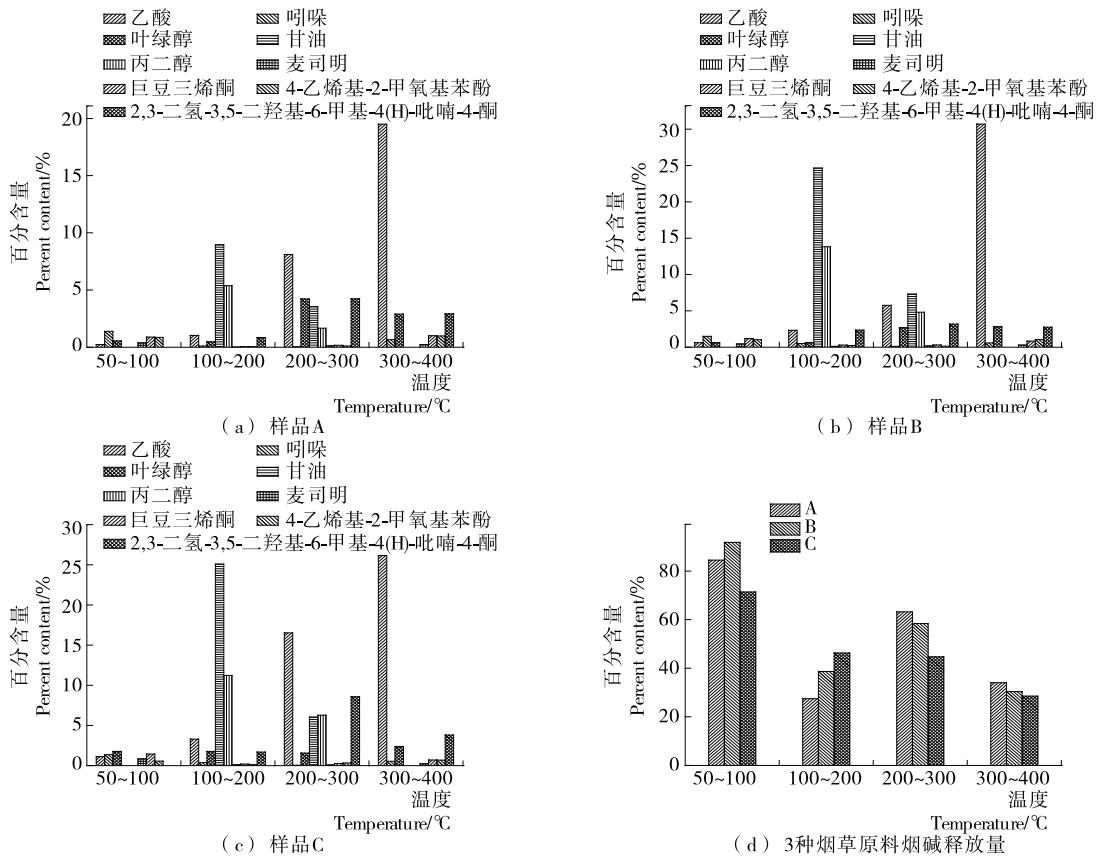


图4 典型加热卷烟与传统卷烟不同裂解阶段主要裂解产物释放量变化情况

Figure 4 Changes in the release amount of major cracking products in different cracking stages of typical heated cigarettes and traditional cigarettes

的加热温度及特有的抽吸特征,其感官质量的提升主要是添加剂赋予抽吸满足感,而传统卷烟是靠高温裂解所产生的挥发性成分。

由图5可知,样品A、B在第一裂解阶段的释放量便达到了峰值,释放量达88.82%,97.22%,与其前期较高的烟碱释放有关,样品C于第2裂解阶段达到峰值,释放量达90.11%,样品A、B释放量有所降低,样品A降低较为明显,到了第3裂解阶段,样品A、B释放量又升高,且与样品C释放量几乎持平,均有较高的释放量。第4裂解阶段,释放量有所降低,但变化没有前两阶段剧烈,在整个裂解过程中,样品A第2裂解阶段主要致香成分释放量的变化较为剧烈,其余阶段都较为平缓;样品B在整个裂解过程中主要致香成分的释放变化都较为平缓;样品C释放量的变化也较为平缓。可见,当裂解温度于第3和第4阶段时,两种加热卷烟样品主要致香成分的释放较为稳定。由于热解和燃烧的机理不同,加热卷烟更多的是烟草原料的碳化过程,而传统卷烟主要是烟草原料较为剧烈的氧化过程,所以裂解产物释放量存在差异^[30]。

不同的烟草原料在不同裂解阶段检测出与其他材料所不同的化合物。致香成分等的组成、含量、比例及相互

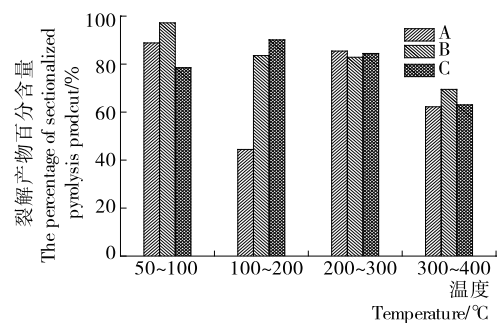


图5 各阶段典型裂解组分占裂解产物总含量的百分比
Figure 5 The percentage of typical cracking components in the total content of cracking products in each stage

作用影响卷烟的香气质量及感官质量^[31-32],不同的烟草材料所检测到的各化合物是影响其香气质量及感官质量的因素之一,具体情况有待进一步研究分析。

3 结论

两种加热卷烟烟草材料的热失重分为3个阶段,主要的质量损失阶段都为第3阶段,由于烟支结构、加热方

式及烟草添加剂配方的不同,不同加热卷烟烟草材料 DSC 曲线所表现的热量变化有所差异;传统卷烟烟草材料的热失重分为 4 个阶段,质量损失主要是由于焦炭的燃烧,残留物的进一步裂解和碳化所引起。加热卷烟烟草材料与之相比失重峰较宽,失重速率较为缓慢。

随着裂解温度的升高,所得到的裂解产物数量逐渐增多,种类变得复杂。3 种烟草材料均都在第 2 裂解阶段检测到甘油、丙二醇,300 °C 前基本完全释放;两种典型加热卷烟烟碱释放量随温度变化呈现出先减后增又增的趋势,而传统卷烟烟碱释放量呈现逐级递减的趋势,释放量均都在第 1 阶段达到峰值;加热卷烟主要裂解产物释放量于第 1 阶段达到峰值,传统卷烟于第 2 阶段达到峰值。两种不同的加热卷烟致香成分的释放在第 3 和第 4 阶段较为稳定。后续将对各温度区间释放物进行精确分析,为加热卷烟产品的研发提供更为科学的基础性数据。

参考文献

- [1] 罗诚浩, 陈义坤, 魏敏, 等. 一种电干型烟草薄片的制备方法: 中国, 103181613 A[P]. 2013-07-03.
- [2] PRYOR W A, CHURCH D F, EVANSM D, et al. A comparison of the free radical chemistry of tobacco-burning cigarettes and cigarettes that only heat tobacco[J]. *Free Radical Biology & Medicine*, 1990, 8(3): 275-279.
- [3] BOMBICK B, MURLI H J, BOMBICKD, et al. Chemical and biological studies of a new cigarette that primarily heats tobacco Part 2: *In vitro* toxicology of mainstream smoke condensate[J]. *Food & Chemical Toxicology*, 1998, 36(3): 183-190.
- [4] GRIGGS T R. A safer cigarette a comparative study: A consensus report [J]. *Inhalation Toxicology*, 2000, 12(S5): 1-58.
- [5] FOY J W D, BOMBICK B R, BOMBICKD W, et al. A comparison of in vitro toxicities of cigarette smoke condensate from Eclipse cigarettes and four commercially available ultra low-“tar” cigarettes[J]. *Food & Chemical Toxicology An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association*, 2004, 42(2): 237-243.
- [6] BAKER Richard R. Smoke generation inside a burning cigarette; Modifying combustion to develop cigarettes that may be less hazardous to health[J]. *Progress in Energy & Combustion Science*, 2006, 32(4): 373-385.
- [7] 杨继, 赵伟, 杨柳, 等. “Eclipse”卷烟的热重/差热分析[J]. *化学研究与应用*, 2015(5): 560-565.
- [8] 杨继, 杨帅, 段沉香, 等. 加热不燃烧卷烟烟草材料的热分析研究[J]. *中国烟草学报*, 2015, 21(6): 7-13.
- [9] 周顺, 王孝峰, 宁敏, 等. 基于实时升温红外光谱研究烟草热解化学结构变化[J]. *烟草科技*, 2016, 49(10): 51-59.
- [10] 李巧灵, 陈昆焱, 刘泽春, 等. 基于热重的烟草热解差异度分析[J]. *烟草科技*, 2017, 50(8): 75-79.
- [11] EATON D, JAKAJ B, FORSTERM, et al. Assessment of tobacco heating product THP1.0 Part 2: Product design, operation and thermophysical characterisation [J]. *Regul Toxicol Pharmacol*, 2018, 93: 4-13.
- [12] 马鹏飞, 李巧灵, 林凯, 等. 加热非燃烧烟草薄片的热解特征研究[J]. *食品与机械*, 2018, 34(4): 71-74.
- [13] 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, 31.
- [14] 刘珊, 张军涛, 胡军, 等. 裙带菜多糖的热裂解产物分析及卷烟应用研究[J]. *中国烟草学报*, 2013, 19(5): 10-15.
- [15] 杨柳, 缪明明, 吴亿勤, 等. TGA 和 Py-GC/MS 研究琥珀酸单薄荷酯的热失重和热裂解行为[J]. *中国烟草学报*, 2008(4): 1-7.
- [16] 王保会, 吴键, 郭春生, 等. 烟叶热裂解产物的分析研究[J]. *郑州轻工业学院学报: 自然科学版*, 2013, 28(2): 69-73.
- [17] 陈翠玲, 孔浩辉, 曾金, 等. 不同部位烟叶的热失重和热裂解行为研究[J]. *中国烟草学报*, 2013, 19(6): 9-18.
- [18] 胡永华, 宁敏, 张晓宇, 等. 不同热失重阶段烟草的裂解产物[J]. *烟草科技*, 2015, 48(3): 66-73.
- [19] 河南中烟工业有限责任公司. 一种中心加热型新型卷烟: 中国, 206119175U[P]. 2017-04-26.
- [20] GÓMEZ-SIURANA A, MARCILLA A, BELTRANM, et al. Thermogravimetric study of the pyrolysis of tobacco and several ingredients used in the fabrication of commercial cigarettes; Effect of the presence of MCM-41 [J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 523(1): 161-169.
- [21] SOPHIA F, SPIEGELHALDER B, PREUSSMANNR. Preformed tobacco-specific nitrosamines in tobacco; Role of nitrate and influence of tobacco type [J]. *Carcinogenesis*, 1989, 10(8): 1 511-1 517.
- [22] 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(6): 696-699.
- [23] BURDICK D, BENNER J F, BURTONH R. Thermal decomposition of tobacco IV: Apparent correlations between thermogravimetric data and certain constituents in smoke from chemically-treated tobaccos [J]. *Tobacco New York*, 1969, 21: 21-24.
- [24] 杨滢, 周顺, 王孝峰, 等. 不同结构烟草纤维素的燃烧热解特性[J]. *烟草科技*, 2017, 50(5): 38-44.
- [25] 王洪波, 郭军伟, 夏巧玲, 等. 部分国产烟草样品的热重分析[J]. *烟草科技*, 2009(9): 47-49.
- [26] FISCHER S, SPIEGELHALDER B, EISENBARTH J, et al. Investigations on the origin of tobacco-specific nitrosamines in mainstream smoke of cigarettes [J]. *Carcinogenesis*, 1990, 11(5): 723-30.

(下转第 72 页)

- recognizes SP8 sequences in the 5' upstream regions of genes coding for sporamin and β -amylase from sweet potato[J]. *Molecular Genetics and Genomics*, 1994, 244(6): 563-571.
- [2] EULGEM T, RUSHTON P J, ROBATZEK S, et al. The WRKY superfamily of plant transcription factors[J]. *Trends in Plant Science*, 2000, 5(5): 199-206.
- [3] RUSHTON P J, SOMSSICH I E, RINGLER P, et al. WRKY transcription factors[J]. *Trends in Plant Science*, 2010, 15(5): 247-258.
- [4] EULGEM T, SOMSSICH I E. Networks of WRKY transcription factors in defense signaling[J]. *Current Opinion Plant Biology*, 2007, 10(4): 366-371.
- [5] ISHIHAMA N, YOSHIOKA H. Post-translational regulation of WRKY transcription factors in plant immunity[J]. *Current Opinion Plant Biology*, 2012, 15(4): 431-437.
- [6] LAGACÉ M, MATTON D P. Characterization of a WRKY transcription factor expressed in late torpedo-stage embryos of *Solanum chacoense*[J]. *Planta*, 2004, 219(1): 185-189.
- [7] HINDERHOFER K, ZENTGRAF U. Identification of a transcription factor specifically expressed at the onset of leaf senescence[J]. *Planta*, 2001, 213(3): 469-473.
- [8] PNUELI L, HALLAK-HERR E, ROZENBERG M, et al. Molecular and biochemical mechanisms associated with dormancy and drought tolerance in the desert legume *Retama raetam*[J]. *Plant Journal*, 2012, 31(3): 319-330.
- [9] JOHNSON C S, KOLEVSKI B, SMYTH D R. *TRANSPARENT TESTA GLABRA2*, a trichome and seed coat development gene of *Arabidopsis*, encodes a WRKY transcription factor[J]. *Plant Cell*, 2002, 14(6): 1359-1375.
- [10] LUO Ming, DENNIS E S, BERGER F, et al. *MINISEED3 (MINI3)*, a WRKY family gene, and *HAIKU2 (IKU2)*, a leucine-rich repeat (LRR) KINASE gene, are regulators of seed size in *Arabidopsis*[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, 102(48): 17531-17536.
- [11] ZHANG Zhong-lin, XIE Zhen, ZOU Xiao-lu, et al. A rice WRKY gene encodes a transcriptional repressor of the gibberellin signaling pathway in aleurone cells[J]. *Plant Physiology*, 2004, 134(4): 1500-1513.
- [12] RUSHTON D L, TRIPATHI P, RABARA R C, et al. WRKY transcription factors: Key components in abscisic acid signaling[J]. *Plant Biotechnology Journal*, 2012, 10(1): 2-11.
- [13] DU Li-qun, CHEN Zhi-xiang. Identification of genes encoding receptor-like protein kinases as possible targets of pathogen- and salicylic acid-induced WRKY DNA-binding proteins in *Arabidopsis*[J]. *Plant Journal*, 2000, 24(6): 837-847.
- [14] CHEN Li-gang, SONG Yu, LI Shu-jia, et al. The role of WRKY transcription factors in plant abiotic stresses[J]. *Biochimica Biophysica Acta*, 2012, 1819(2): 120-128.
- [15] BABITHA K C, RAMU S V, PRUTHVI V, et al. Co-expression of *AtbHLH17* and *AtWRKY28* confers resistance to abiotic stress in *Arabidopsis*[J]. *Transgenic Research*, 2013, 22(2): 327-341.
- [16] BO Chen, CHEN Hao-wei, LUO Guo-wei, et al. Maize *WRKY114* gene negatively regulates salt-stress tolerance in transgenic rice[J]. *Plant Cell Report*, 2019, DOI: 10.1007/s00299-019-02481-3.
- [17] PILLAI S E, KUMAR C, PATEL H K, et al. Overexpression of a cell wall damage induced transcription factor, *OsWRKY42*, leads to enhanced callose deposition and tolerance to salt stress but does not enhance tolerance to bacterial infection [J]. *BMC Plant Biology*, 2018, 18(1): 177.
- [18] 沈晓蕾, 李向红, 俞健, 等. 大豆分离蛋白、木薯淀粉与转谷氨酰胺酶组合对鲢鱼鱼糜凝胶品质的影响[J]. *食品与机械*, 2019, 35(9): 26-31.
- [19] SONG Hui, WANG Peng-fei, HOU Lei, et al. Global analysis of WRKY genes and their response to dehydration and salt stress in soybean[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2016, 7: 9.
- [20] YU Yan-chong, WANG Nan, HU Rui-bo, et al. Genome-wide identification of soybean WRKY transcription factors in response to salt stress [J]. *Springerplus*, 2016, 5(1): 920.
- [21] WEI Wei, CUI Meng-yuan, HU Yang, et al. Ectopic expression of *FvWRKY42*, a WRKY transcription factor from the diploid woodland strawberry (*Fragaria vesca*), enhances resistance to powdery mildew, improves osmotic stress resistance, and increases abscisic acid sensitivity in *Arabidopsis*[J]. *Plant Science*, 2018, 275: 60-74.
- [22] MZID Rim, ZORRIG Walid, BEN AYED Rayda, et al. The grapevine *VvWRKY2* gene enhances salt and osmotic stress tolerance in transgenic *Nicotiana tabacum*[J]. *3 Biotech*, 2018, 8(6): 277.
-
- (上接第 68 页)
- [27] 袁龙, 郑丰, 谢映松, 等. 不同类型烟草样品的热分析研究[J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(30): 16842-16843.
- [28] 戴路, 史春云, 卢昕博, 等. 加热不燃烧制品与传统卷烟再造烟叶物理特性及化学成分差异分析[J]. *中国烟草学报*, 2017, 23(1): 20-26.
- [29] 刘珊, 唐培培, 曾世通, 等. 加热状态下烟叶烟气的释放特征[J]. *烟草科技*, 2015, 48(4): 27-31.
- [30] 刘珊, 崔凯, 曾世通, 等. 加热非燃烧型烟草制品剖析[J]. *烟草科技*, 2016, 49(11): 56-65.
- [31] SEVERSON R F, SNOOK M E, ARRENDALER F, et al. Gas chromatographic quantitation of polynuclear aromatic hydrocarbons in tobacco smoke[J]. *Analytical Chemistry*, 1976, 48(13): 1866-1872.
- [32] SCHLOTZHAUER W S, CHORTYK O T. Recent advances in studies on the pyrosynthesis of cigarette smoke constituents[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 1987, 12(3): 193-222.