

# 再造烟叶烟气中刺激性气味的关键化学组分研究

庄海锋<sup>1</sup>, 杨振<sup>1</sup>, 章存勇<sup>2</sup>, 彭晓萌<sup>2</sup>, 贾良元<sup>1</sup>, 王健<sup>2,3</sup>, 葛少林<sup>2,3</sup>

(1. 合肥工业大学化学与化工学院, 安徽合肥 230009; 2. 烟草化学安徽省重点实验室/安徽中烟工业有限责任公司, 安徽合肥 230088; 3. 烟草行业燃烧热解研究重点实验室, 安徽合肥 230088)

**摘要:** 为研究再造烟叶烟气中刺激性气味的关键化学组分, 本工作利用元素分析仪(EA)与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)表征天然烟叶、再造烟叶以及基片, 解析 3 种原料的化学组成差异。利用 U 型固定床热解反应器对 3 种原料进行热解实验, 产生的气态产物先通过与固定床反应器出口相连的光电离质谱(SPI-MS)进行实时在线检测, 同时结合气相色谱-质谱(GC-MS)的离线定性分析结果确定热解产物的具体组成。随后, 采用主成分分析(PCA)法对谱图进行统计学分析, 以区分 3 种原料热解后特征产物的质荷比( $m/z$ ), 选择含量显著差异的产物作为模型化合物, 开展嗅辨实验。结果表明, 再造烟叶烟气中刺激性气味的关键化学组分主要为环戊酮、环己酮和 4-乙基苯酚。此外, 根据产物随温度的实时变化谱, 能够准确了解上述模型化合物在热解过程中的温度释放范围。该研究可为后续减少再造烟叶中刺激性气味提供数据支撑。

**关键词:** 再造烟叶; 刺激性气味; 光电离质谱(SPI-MS); 主成分分析(PCA)

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)03-0422-10

doi: 10.7538/zpxb.2023.0086

## Study on the Key Chemical Components of Irritating Smoke from Reconstituted Tobacco

ZHUANG Hai-feng<sup>1</sup>, YANG Zhen<sup>1</sup>, ZHANG Cun-yong<sup>2</sup>, PENG Xiao-meng<sup>2</sup>,

JIA Liang-yuan<sup>1</sup>, WANG Jian<sup>2,3</sup>, GE Shao-lin<sup>2,3</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Anhui Key Laboratory of Tobacco Chemistry, China Tobacco Anhui Industrial Co., Ltd, Hefei 230088, China;

3. Key Laboratory of Combustion & Pyrolysis Study of China National Tobacco Corporation, Hefei 230088, China)

**Abstract:** Reconstituted tobacco (RT) has the advantages of low density, high filling value and low tar release, which can significantly reduce production consumption and control the release of tar and harmful components in cigarette smoke. However, some tobacco components will be lost during the processing of RT, while some non-tobacco components (such as pulp, etc.) will be introduced, which makes the sensory quality of RT different from that of natural tobacco (NT) cigarettes, that is, RT will produce an irritating odor when smoking, which directly affects the proportion of their doping in the preparation of cigarettes. In order to explore the key chemical components of irritating odor in the smoke of RT, elemental analysis (EA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were used to characterize NT, RT, and substrates to analyze the chemical composition differences of

the three raw materials. Then, an U-shaped fixed-bed reactor (UFBR) was used to conduct pyrolysis experiments on the three raw materials. The volatile products generated by pyrolysis were detected in real-time by a single photoionization mass spectrometry (SPI-MS), which was connected to the outlet of UFBR. Besides, the condensed liquid products were also characterized by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) to provide the supplementary informations on chemical structures of detected compounds. In addition, the principal component analysis (PCA) was used to obtain the variance in SPI mass spectra and to distinguish the characteristic pyrolytic products of the three raw materials. Finally, the products with significant differences in concentration in the raw materials were identified as model compounds for sensory evaluation. The results showed that the key chemical components of irritating odor in RT smoke mainly contain cyclopentanone, cyclohexanone and 4-ethylphenol. Furthermore, the temperature range for the release of various model compounds during the pyrolysis process were determined based on the temperature-evolved profiles. This work provides a fundamental data and clues for future research on reducing the generation of irritating odors in RT.

**Key words:** reconstituted tobacco; irritating odor; single photoionization mass spectrometry (SPI-MS); principal component analysis (PCA)

浓缩、抄造与涂布等生产工艺能够制得与天然烟叶理化性质相近的再造烟叶<sup>[1-2]</sup>。再造烟叶具有密度小、填充值高、焦油释放量低等优点,将其掺配于卷烟中可显著降低生产消耗,同时控制卷烟焦油、烟气等有害成分的释放量<sup>[3]</sup>。然而,再造烟叶在生产加工过程中会损失部分烟草成分,并引入一些非烟草成分(如纸浆等)<sup>[4]</sup>,使其与天然烟叶卷烟的感官品质存在差异<sup>[5]</sup>,即再造烟叶卷烟在品吸时会产生较重的刺激性气味,这直接影响到其掺杂于卷烟中的比例。因此,如何改善再造烟叶的烟气质量成为近年来学者们关注的主要问题。目前的研究主要涉及两方面:1)改进生产工艺,从而改善再造烟叶卷烟的感官品质。如,采用超滤膜技术对再造烟叶生产过程中的烟梗和烟末萃取液进行过滤处理,能够大幅降低萃取液中的总氮量和果胶类物质,进而有效降低再造烟叶烟气中的刺激性气味<sup>[6]</sup>。钟科军等<sup>[7]</sup>将超细烟粉加入烟梗萃取液中制得薄片涂布液,随后与基片混合制成再造烟叶成品,缓解了再造烟叶卷烟香气不足、木质气和辛辣感重的问题;2)通过向再造烟叶中添加特定试剂来降低或中和烟气中的刺激性气味。如,糖类物质能够与氨基化合物发生美拉德反应而产生较多的致香成分,因此添加糖类物质可明显提高再造烟叶的香气量,减轻刺激性气味<sup>[8]</sup>。此外,陈刚等<sup>[9]</sup>发现,通过加入磷酸氢二铵/尿素复合添加剂可抑制再造烟叶烟气中部分羰基化合物的

生成,进而降低产品的刺激性和杂气味。

上述主要从生产工艺和掺杂试剂的角度来改善烟气品质,而从分子水平上开展再造烟叶烟气中刺激性气味的化学本质研究也至关重要。如,王小飞等<sup>[10]</sup>对比研究了烤烟烟叶和再造烟叶主流烟气中的成分含量,发现烟气中吡啶类、呋喃酮类化合物与感官品质指标中木质气、烧纸气等有明显的相关性。主流烟气组分会受到多种因素的影响,如烟丝填充均匀性、卷烟抽吸口数和卷烟陈化时间等,从而导致测定结果的重复性较差。然而,直接分析再造烟叶的热解产物将在克服上述缺点的同时保证分析结果具有良好的重复性。此外,除了再造烟叶组分,由烟草原料纤维、木浆纤维、填料等制成的基片是造纸法再造烟叶的重要组成部分<sup>[11]</sup>,可能是潜在的刺激性气味源头。因此,选取合适的气体分析技术至关重要。单光子电离质谱(SPI-MS)作为一种高灵敏、高时间分辨的“软电离”质谱技术,对气态产物具有良好的在线分析能力,近年来广泛应用于燃烧、生物质热解等领域<sup>[12-13]</sup>,尤其是烟草烟气成分的在线分析<sup>[14]</sup>。

本文拟将热解装置与SPI-MS联用,以实现天然烟叶、再造烟叶以及基片热解产物的在线监测。同时,结合气相色谱-质谱(GC-MS)分析结果和主成分分析(PCA)法对产物数据进行剖析和对比,旨在溯源再造烟叶中刺激性气味的关键化学组分。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与装置

微型固定床热解反应系统(FBR)、单光子电离质谱装置:自行设计;7890A-5975C气相色谱-质谱仪、7500a电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS):美国安捷伦科技公司产品;Vario EL cube元素分析仪(EA):德国Elementar公司产品。

### 1.2 材料与试剂

天然烟叶、再造烟叶与基片:均由安徽中烟工业有限责任公司提供。

甲醇(HPLC级)、二氯甲烷(HPLC级)、苯酚(分析纯)、丙酸正丙酯(纯度98%)、2,3-二甲苯酚(纯度98%):上海麦克林生化科技有限公司产品;环戊酮(纯度99.50%)、环己酮(纯度99.50%)、4-乙基苯酚(纯度97%)、1-甲基萘(纯度98%)、4-乙烯基-2-甲氧基苯酚(纯度98%)、4-乙基-2-甲氧基苯酚(纯度99%):上海易恩化学技术有限公司产品;DL-3-甲基环戊酮(纯度

97%)、丁香酚(纯度99%):上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品;异丙醇(分析纯):国药集团化学试剂有限公司产品;1-十四烯:梯希爱化工工业发展有限公司产品。

### 1.3 热解实验装置及在线检测方法

本研究的实验装置主要由FBR、SPI-MS以及冷凝系统组成,结构示于图1<sup>[15]</sup>。其中,热解实验在FBR中完成,具有控温准确、质量平衡性好等优点。取300 mg样品置于FBR反应器中的石英砂芯上,由砂芯上方的热电偶实时监测样品温度(热解温度设为600 °C),反应器内产生的气态热解产物由氮气(300 mL/min)载出。其中,约1%的气态热解产物通过加热的石英毛细管(290 °C)进入SPI-MS进行实时在线分析,其他产物则通入三级冷阱进行冷凝收集(溶剂为甲醇-二氯甲烷混合液(1:1, V/V)),冷凝液由GC-MS离线定性分析,各样品均进行3次重复实验。

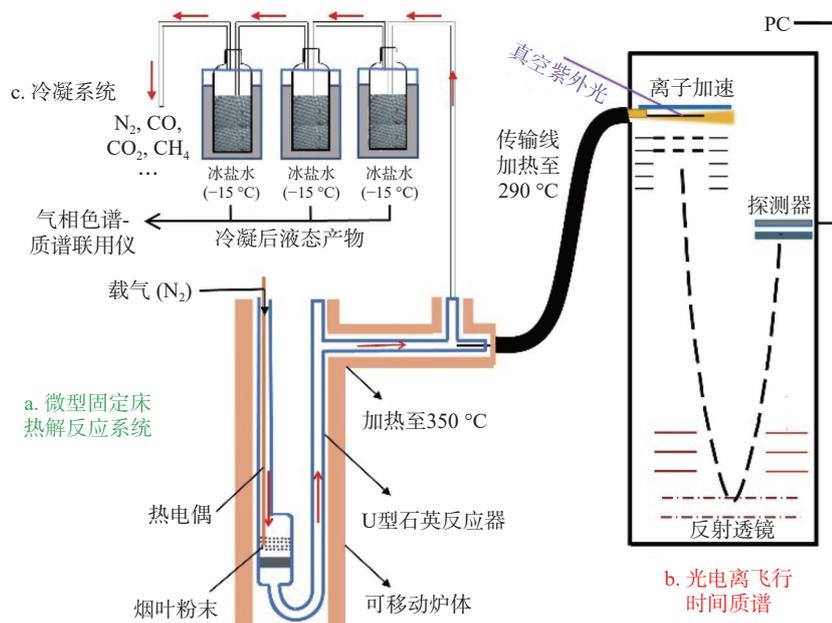


图1 微型固定床热解反应装置(a)连接单光子电离质谱仪(b)及冷凝器(c)

Fig. 1 Microfixed-bed pyrolysis system (a) connected to photoionization mass spectrometer (b) and condensers (c)

SPI-MS 能够在线检测气态产物,利用真空紫外光直接电离进入质谱的气态产物,产生的离子进入飞行时间质谱(TOF-MS)分析<sup>[16]</sup>。单光子光电离作为一种软电离方法,能够有效避免碎片离子的产生<sup>[12]</sup>。因此,SPI-MS适用于动态监控

热解产物的组成信息。本研究设置的SPI-MS工作条件为:真空紫外光的光子能量10.6 eV,质量扫描范围 $m/z$  10~550,质量分辨约4000( $m/z$  200)。

### 1.4 离线测试分析及感官评价

GC-MS 测试条件:HP-5MS 色谱柱(30 m×

250  $\mu\text{m}$   $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ); 程序升温: 先以 3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  从 50  $^{\circ}\text{C}$  升至 170  $^{\circ}\text{C}$ , 再以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 280  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 1 min 根据 NIST 谱库对检测到的产物进行鉴定。

ICP-MS 测试条件: 射频功率 1300 W, 等离子流气体(Ar)流速 15 mL/min, 辅助气(Ar)流速 1 mL/min, 信号采集时间 50 s。测试前采用微波消解法进行样品前处理, 即将 0.1 g 样品与 8 mL 硝酸置于聚四氟乙烯消解罐中, 160  $^{\circ}\text{C}$  加热 8 h, 随后定容至 25 mL, 待测。

EA 测试条件: 1) 碳氢氮硫(CHNS)模式下的燃烧温度 1050  $^{\circ}\text{C}$ , 氧气流速 8 mL/min; 2) 氧(O)模式下的热解温度 850  $^{\circ}\text{C}$ , 氮气流速 140 mL/min。

嗅辨实验: 由安徽中烟(集团)有限公司的卷烟嗅辨专家小组(7人)根据烟草行业标准感官评价方法<sup>[17]</sup>进行评估。

### 1.5 主成分分析

主成分分析(PCA)是处理和分析多变量下复杂质谱图的重要手段, 它以一种降维的思想, 通过将多种相关变量转换成少数不相关变量, 以期用较少的变量代替多变量。并且, 转换后的变量仍能保留原始变量的大部分信息, 从而有效避

免主观随意性、减少原始数据缺失、简化数据结构等, 更加直观地反映变量间的关系<sup>[18]</sup>。本研究先采用乘法散射校正/扩展乘法散射校正(MSC/EMSC)法对获得的质谱数据进行归一化预处理, 再进行 PCA 分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原料化学组分分析

天然烟叶、再造烟叶和基片中有有机元素的相对含量及微量金属元素的绝对含量分别示于图 2a、2b。对于有机元素, 天然烟叶与再造烟叶中的 S 元素含量相差不大, 且远高于基片中的 S 含量, 表明蛋白质对再造烟叶刺激性气味的影响不大。由于 O 元素在再造烟叶与基片中的含量高于天然烟叶, 推测刺激性气味的关键化学组分可能来源于含氧生物质模型化合物。此外, N 元素在天然烟叶中含量最高, 在基片中含量最低, 这与烟碱、二烯烟碱等烟草主要成分有关。对于微量金属元素, 再造烟叶中 K 和 Mg 元素含量均显著高于天然烟叶和基片; 再造烟叶和基片中 Ca 和 Fe 元素含量远高于天然烟叶。

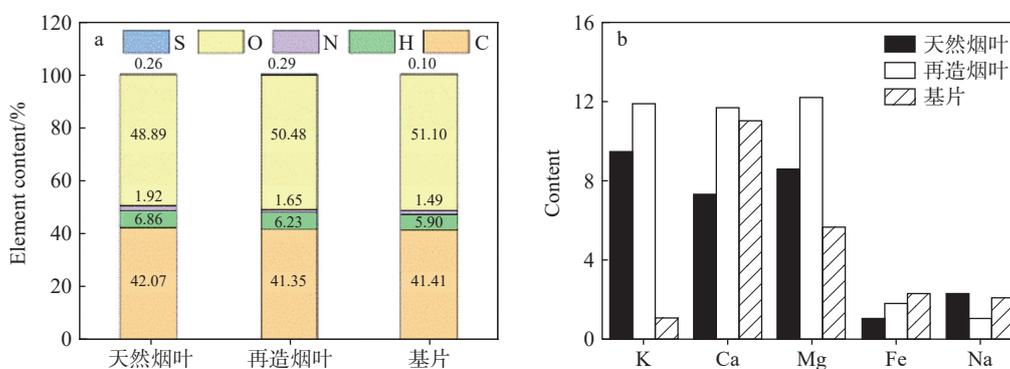


图 2 天然烟叶、再造烟叶和基片中有有机元素的相对含量(a)与无机元素的绝对含量(b)  
Fig. 2 Relative content of organic elements (a) and absolute content of inorganic elements (b) in NT, RT and substrate

### 2.2 热解产物组成分析

SPI-MS 能够实时监测热解过程, 并获得产物组分的时间分辨信息以及在任意时间点的全组分谱图, 示于图 3, 但其定性和定量能力有限。GC-MS 能够对热解产物进行准确地定性和定量分析, 其定性得到的主要产物(相对含量大于 0.5%)列于表 1。因此, 将 SPI-MS 与 GC-MS 的数据相结合, 能够对反应过程中的热解产物进

行有效地定性定量及动态变化分析。由图 3 可以看出, 天然烟叶、再造烟叶和基片的热解产物组成相似, 但不同成分的相对含量存在差异。如, 烟碱( $m/z$  162)作为烟草最主要的成分, 其在天然烟叶和再造烟叶中的含量远高于基片。此外, 烟碱产生的碎片峰也使得天然烟叶和再造烟叶中  $m/z$  84 的信号强度大幅增强。除  $m/z$  162 和 84 外, 天然烟叶、再造烟叶和基片的其他产

物组成主要包括  $m/z$  96(甲基环戊烯酮和糠醛), 98(1,2-环戊二酮、环己酮、*DL*-3-甲基环戊酮和糠醇), 110(2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮、5-甲基呋喃醛和 2-乙酰基呋喃), 124(愈创木酚), 126(乙基环戊烯醇酮), 136(柠檬烯和 4-乙基苯甲醚), 144(1,4:3,6-二脱水- $\alpha$ -*D*-吡喃葡萄糖)以及 158(1,2,3-三甲基-1H-茛), 与文献<sup>[19]</sup>报道一致。同天然烟叶相比,再造烟叶与基片烟气中均含有刺激性气味,且基片烟气中最为显著。为探究刺激性气味的关键化学组分,需筛选出基片和再造烟叶热解后的特征产物。从图3可以看出,大部分产物(如  $m/z$  84、110、126、136、144、158 和 162)在天然烟叶烟气中的含量比再造烟叶和基片中高,但部分产物(如  $m/z$  96 和 98)在天然烟叶烟气中的含量相对较低。其中,  $m/z$  98 的含量在基片烟气中的含量最高,且在再造烟叶烟气中的含量高于天然烟叶,故推测  $m/z$  98 对应的 4 种物质(1,2-环戊二酮、环己酮、*DL*-3-甲基环戊酮和糠醇)可能是产生刺激性气味的重要成分。

### 2.3 热解产物统计学分析

烟草热解产物极其复杂,仅凭质谱图对比分析难以准确确定三者各自的特征产物峰,故对所得到的谱图信息进行 PCA 分析,示于图4。其

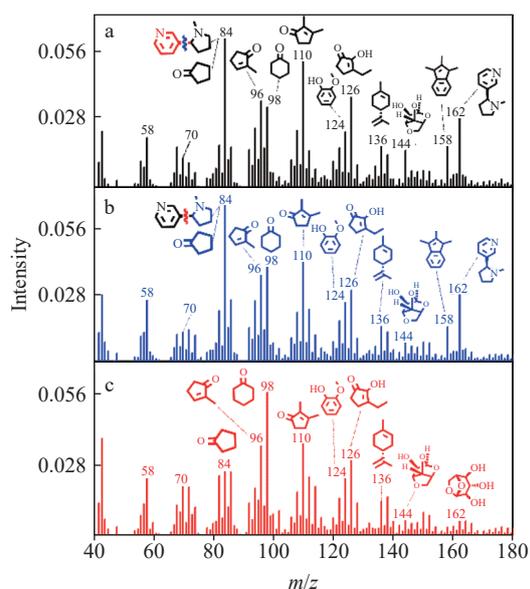


图3 天然烟叶(a)、再造烟叶(b)和基片(c)的快速热解产物质谱图

Fig. 3 Mass spectra of the products from fast pyrolysis of NT (a), RT (b) and substrate (c)

表1 天然烟叶、再造烟叶与基片的主要共有热解产物

Table 1 Main shared pyrolysis products from NT, RT and substrate

序号 No.	化合物 Compound	质荷比 ( $m/z$ )	CAS
1	环戊酮	84	120-92-3
2	甲苯	92	108-88-3
3	3-甲基吡啶	93	108-99-6
4	苯酚	94	108-95-2
5	甲基环戊烯酮	96	1120-73-6
6	糠醛	96	98-01-1
7	1,2-环戊二酮	98	3008-40-0
8	环己酮	98	108-94-1
9	<i>DL</i> -3-甲基环戊酮	98	1757-42-2
10	糠醇	98	98-00-0
11	邻二甲苯	106	95-47-6
12	对甲酚	108	106-44-5
13	邻甲酚	108	95-48-7
14	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮	110	1121-05-7
15	5-甲基呋喃醛	110	620-02-0
16	2-乙酰基呋喃	110	1192-62-7
17	甲基环戊烯醇酮	112	80-71-7
18	1-甲基-2-哌啶酮	113	931-20-4
19	丙酸正丙酯	116	106-36-5
20	吡啶	117	120-72-9
21	联三甲苯	120	526-73-8
22	4-乙基甲苯	120	622-96-8
23	4-乙基苯酚	122	123-07-9
24	2,3-二甲基苯酚	122	526-75-0
25	愈创木酚	124	90-05-1
26	乙基环戊烯醇酮	126	21835-01-8
27	3-甲基-1H-茛	130	767-60-2
28	7-甲基吡啶	131	933-67-5
29	1-茛酮	132	83-33-0
30	(+)-柠檬烯	136	5989-27-5
31	(-)-柠檬烯	136	5989-54-8
32	4-乙基苯甲醚	136	1515-95-3
33	1-甲基-4-异丙基-1-环己烯	138	5502-88-5
34	1-甲基萘	142	90-12-0
35	1,4:3,6-二脱水- $\alpha$ - <i>D</i> -吡喃葡萄糖	144	4451-30-3
36	麦司明	146	532-12-7

续表

序号 No.	化合物 Compound	质荷比 ( <i>m/z</i> )	CAS
37	四氢萘酚	148	529-35-1
38	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	150	7786-61-0
39	4-乙基-2-甲氧基苯酚	152	2785-89-9
40	3-叔丁基呋喃-2,5-二酮	154	18261-07-9
41	1,3-二甲基萘	156	575-41-7
42	1,2,3-三甲基-1H-茚	158	4773-83-5
43	5,7-二甲基四氢化萘	160	21693-54-9
44	烟碱	162	54-11-5
45	1,6-脱水-β-D-葡萄糖	162	498-07-7
46	丁香酚	164	97-53-0
47	5-甲基-1-苯基-5-己烯-1-酮	188	94227-05-1
48	茄酮	194	54868-48-3
49	1,5-二苯基-2-戊炔-1,5-二醇	252	42512-63-0
50	3-苯基丙酸苯乙酯	254	28049-10-7
51	棕榈酸	256	57-10-3
52	新植二烯	279	504-96-1
53	3,7,11,15-四甲基十六烷基乙酸酯	340	1000193-63-0
54	1,3-二乙酰氧基-2-丙基月桂酸酯	358	55191-43-0

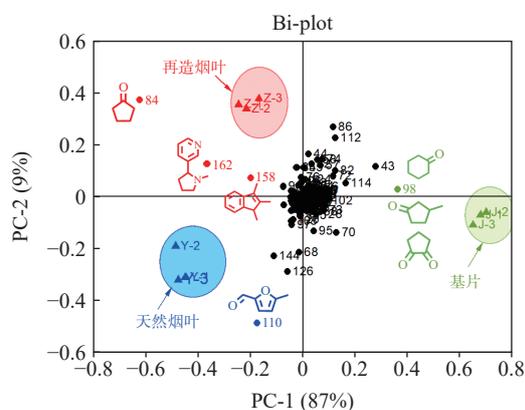


图4 天然烟叶、再造烟叶和基片热解产物的主成分分析

Fig. 4 Principal component analysis of pyrolysis products in NT, RT and substrate

中, PC-1 与 PC-2 代表影响质谱图差异最大的 2 个变量; 标记为三角形的“得分图”表示 PCA 区分不同样品的结果; 标记为圆点的“载荷图”反映各样品对应的特征组分; 位于“载荷图”中间的点不影响 PC 变量, 即热解产物在 3 个样品所有热解产物中的相对含量相差很小, 距离中心

点越远的点对 PC 变量影响越大。PC-1 和 PC-2 的贡献率分别为 87% 和 9%, PC-1 能区分基片与 2 种烟叶, PC-2 能区分天然烟叶与再造烟叶。标记为三角形的“得分图”表明, 天然烟叶(Y)、再造烟叶(Z)和基片(J)可以被清晰地区分在图中不同的象限。标记为圆点的“载荷图”反映 3 种样品对应的特征组分。烟碱(*m/z* 162)及其碎片峰(*m/z* 84)位于谱图左侧, 分离度显著, 是天然烟叶和再造烟叶共同的特征产物。然而, 由于天然烟叶和再造烟叶中烟碱含量过高, 导致其他组分, 如纤维素、木质素等热解产物的差异性在 PCA 图中不明显。先前的研究表明<sup>[20]</sup>, 再造烟叶中纤维素热解产物可能是刺激性气味的重要来源。因此, 需要分别对热解中纤维素和木质素的典型产物开展 PCA 分析。

天然烟叶、再造烟叶和基片热解后, 纤维素产物与木质素产物的 PCA 结果示于图 5a。对于纤维素产物, 天然烟叶的特征产物为 *m/z* 110、126 和 144, 再造烟叶的特征产物为 *m/z* 96, 基片的特征产物为 *m/z* 98 和 112; 对于木质素产物, 天然烟叶的特征产物为 *m/z* 108、120 和 136, 再造烟叶的特征产物为 *m/z* 96 和 122, 基片的特征产物为 *m/z* 150、152、166 和 164。为进一步区分天然烟叶和再造烟叶的纤维素热解产物与木质素热解产物的差异, 对天然烟叶和再造烟叶的谱图数据进行 PCA 分析, 示于图 5b。结果表明, *m/z* 96、98、112、116 和 142 为再造烟叶的纤维素特征产物, 而 *m/z* 94、124、150、152、164 以及 194 为木质素产物中刺激性气味的可能组分, 故初步筛选上述产物作为再造烟叶热解产生刺激性气味的可能组分。

根据文献<sup>[8, 21-22]</sup>, 在上述得到的特征产物中, 甲基环戊烯酮(*m/z* 96)、糠醛(*m/z* 96)、1,2-环戊二酮(*m/z* 98)、糠醇(*m/z* 98)、甲基环戊烯醇酮(*m/z* 112)、愈创木酚(*m/z* 124)以及茄酮(*m/z* 194)均为烟草烟气中的致香物质, 为缩小目标范围, 将上述特征产物排除。此外, GC-MS 结果表明, *m/z* 84 除归属为 *m/z* 162 的碎片峰外, 还能够归属为环戊酮, 故将环戊酮考虑在内。最终, 筛选出环戊酮(*m/z* 84)、苯酚(*m/z* 94)、环己酮(*m/z* 98)、DL-3-甲基环戊酮(*m/z* 98)、丙酸正丙酯(*m/z* 166)、4-乙基苯酚(*m/z* 122)、2,3-二甲基苯酚(*m/z*

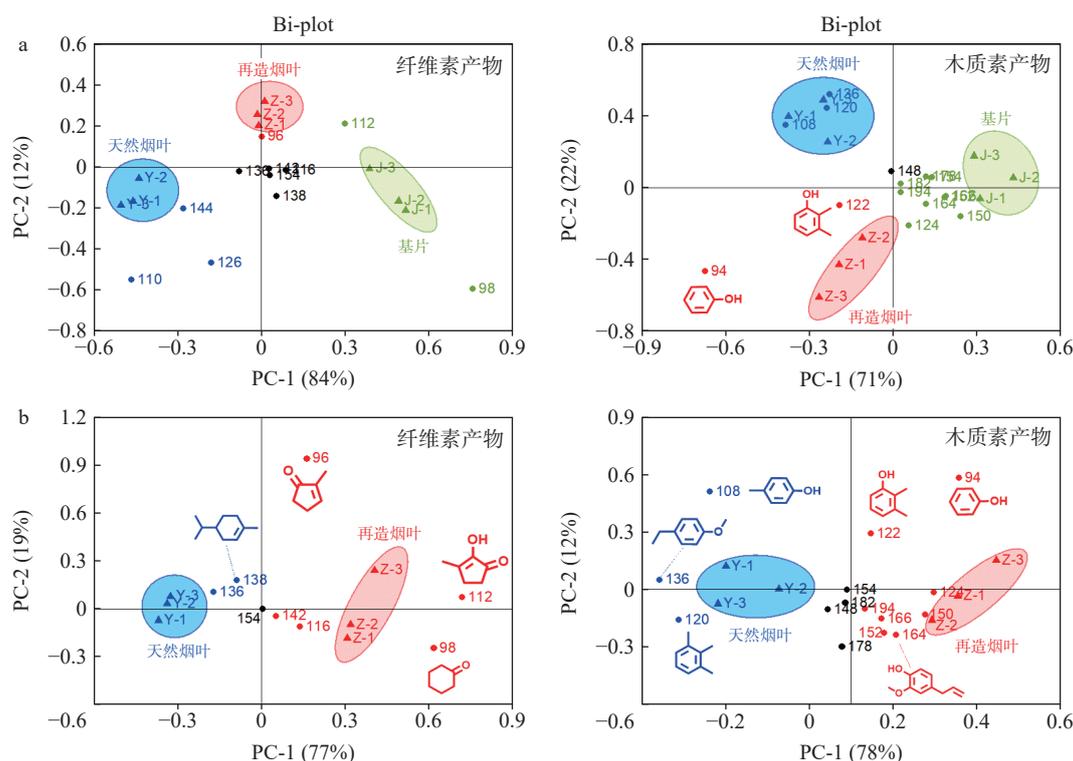


图5 天然烟叶、再造烟叶和基片热解产物中纤维素和木质素产物的主成分分析  
 Fig. 5 Principal component analysis of cellulose- and lignin-derived products in NT, RT and substrate pyrolysis products

122)、1-甲基萘( $m/z$  142)、4-乙烯基-2-甲氧基苯酚( $m/z$  150)、4-乙基-2-甲氧基苯酚( $m/z$  152)和丁香酚( $m/z$  164)共 11 种化合物作为模型化合物,通过嗅辨实验来感官评价刺激性气味的关键化学组分。

#### 2.4 模型化合物嗅辨实验结果

由 7 名专业嗅辨人员组成专家组,根据烟草行业标准感官评价方法<sup>[17]</sup>对上述筛选出的模型化合物进行嗅辨评价,结果列于表 2。

由表 2 可见,大部分物质属于烟草的香气风味成分,能够提升烟草感官气味的丰富度。苯酚和 1-甲基萘不属于香气成分,分别呈特殊臭味和樟脑味,但并不具有显著的鼻腔刺激性;DL-3-甲基环戊酮呈苦杏仁味,但刺激性较轻;而环戊酮、环己酮以及 4-乙基苯酚具有令人不适的油漆味以及特殊臭味,且有着较强的鼻腔刺激性。因此,最终确定再造烟叶中具有刺激性气味的关键化学组分主要为环戊酮、环己酮以及 4-乙基苯酚。

与其他 10 种化合物不同,苯酚在天然烟叶中的相对摩尔含量高于再造烟叶与基片,这可能

是部分木质素模型化合物“碎片化”的结果。以再造烟叶与天然烟叶中 3 种刺激性气味关键化学组分的相对摩尔含量为比例,分别配制 2 组混合液,并再次进行嗅辨实验。结果表明,以再造烟叶中 3 种产物相对摩尔含量为比例配制的混合液具有显著的刺激性气味,验证了本方法的准确性。

#### 2.5 模型化合物随温度的变化规律

模型化合物中非香气成分的产物浓度随温度的动态变化示于图 6。在天然烟叶热解产物中,首先生成烟碱的碎片峰  $m/z$  84(100 °C),其含量随温度升高先增后减,并于 168 °C 时达到峰值,示于图 6a。然后,在 143 °C 时逐渐生成具有刺激性气味的环己酮( $m/z$  98)和 4-乙基苯酚( $m/z$  122),以及具有特殊臭味的苯酚( $m/z$  94)、苦杏仁味的 DL-3-甲基环戊酮( $m/z$  98)和樟脑味的 1-甲基萘( $m/z$  142)。其中,  $m/z$  142 在 180 °C 时率先达到峰值,  $m/z$  98 在 200 °C 时达到峰值。随着温度不断升高,  $m/z$  98 和 142 的含量分别在 330 和 340 °C 时达到第 2 个峰值,  $m/z$  94 和 122 的释放趋势较缓慢,呈单峰形态且峰值分别位于 320 和

表2 11种模型化合物的GC-MS定量信息及嗅辨实验结果  
Table 2 GC-MS quantitative information and olfactory identification results of 11 model compounds

化合物 Compound	质荷比 ( <i>m/z</i> )	CAS	相对摩尔含量 Relative molar content/%			感官评价 Sensory evaluation
			天然烟叶 Natural tobacco	再造烟叶 Reconstituted tobacco	基片 Substrate	
环戊酮	84	120-92-3	0.70	1.18	2.40	油漆味, 刺激性
苯酚	94	108-95-2	3.80	3.07	2.50	特殊臭味, 无刺激
环己酮	98	108-94-1	0.84	1.12	1.54	油漆味, 刺激性
DL-3-甲基环戊酮	98	1757-42-2	—	0.18	0.31	苦杏仁味, 低刺激
丙酸正丙酯	116	106-36-5	0.14	0.49	0.83	瓜香味, 无刺激
4-乙基苯酚	122	123-07-9	1.44	1.66	2.05	特殊臭味, 刺激性
2,3-二甲基苯酚	122	526-75-0	1.23	1.57	2.59	药熏味, 无刺激
1-甲基萘	142	90-12-0	0.24	0.29	0.46	樟脑味, 无刺激
4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	150	7786-61-0	0.16	0.36	0.73	辛香味, 无刺激
4-乙基-2-甲氧基苯酚	152	2785-89-9	0.08	0.20	0.25	浓木香, 无刺激
丁香酚	164	97-53-0	—	0.15	0.43	淡木香, 无刺激

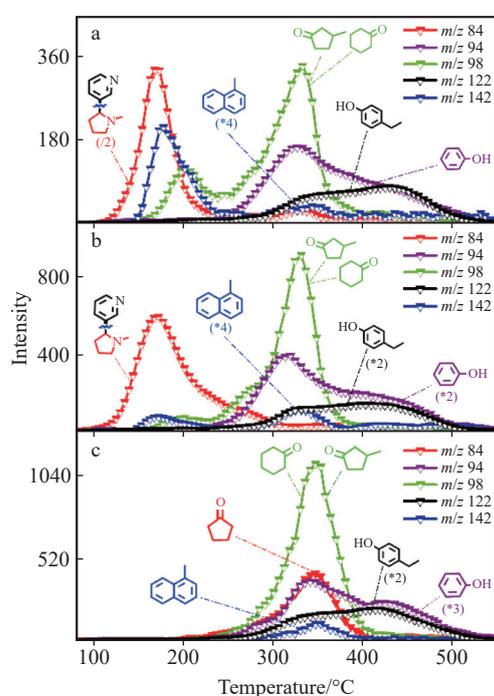


图6 天然烟叶(a)、再造烟叶(b)和基片(c)中典型热解产物随温度的变化趋势

Fig. 6 Temperature-evolved profiles of typical pyrolysis products in NT (a), RT (b) and substrate (c)

430 °C 处。在再造烟叶热解产物中, *m/z* 98 和 142 第一阶段产物的相对含量显著降低, 其中 *m/z* 98 主要生成温度区间位于 240~380 °C 之间。*m/z* 84、94 和 122 的动态变化规律与天然烟叶基本一致, 示于图 6b。与再造烟叶和天然烟叶不同, 基片中烟碱含量较低, 无较强的碎片峰, 故图 6c 中 *m/z* 84 为刺激性产物环己酮。此外, 图 6c 中基片热解产物均从 200 °C 时开始生成, 释放量随温度升高呈先增后减的趋势, 并在 350 °C 左右达到峰值。

与基片相比, 天然烟叶和再造烟叶中产物的释放温度存在提前的现象, 这与样品中金属元素的含量有关。有研究<sup>[23]</sup>表明, K 和 Mg 元素对生物质热分解过程具有较好的促进作用, 使热分解温度显著降低<sup>[24-25]</sup>。Ca 元素含量较低时对纤维素的热分解具有一定的促进作用, 含量较高时促进作用逐渐下降<sup>[24]</sup>。3 种样品中微量金属元素的含量示于图 2b, 天然烟叶和再造烟叶中 K 和 Mg 元素含量远高于基片, 因此, 其产物的生成和热分解温度显著提前。此外, 虽然 Ca 元素在再造烟叶与基片中的含量接近, 但由于其含量相对较高, 故对产物的生成趋势无明显影响。

### 3 结论

本工作首先利用 EA 与 ICP-MS 表征天然烟叶、再造烟叶以及基片, 确定 3 种原料的化学组成, 再结合 SPI-MS 在线和 GC-MS 离线分析, 确定热解过程中气态产物的组成和具体结构。随后, 采用 PCA 法分析比对三者的产物, 结果表明, 不同物质在三者中的含量存在显著差异, 并筛选出 11 种可能引起刺激性气味的化合物作为模型化合物。通过对模型化合物进行嗅辨实验来确定刺激性气味的种类, 环戊酮、环己酮和 4-乙基苯酚具有较强的刺激性气味, 是再造烟叶烟气中刺激性气味的关键化学组分。此外, 还探究了上述物质在热分解过程中的生成趋势, 为制造过程中抑制再造烟叶刺激性气味的生成提供数据。

#### 参考文献:

- [1] 黄晶, 郑彬, 施建在, 王圣军. 造纸法再造烟叶的研究进展[J]. 黑龙江造纸, 2019, 47(1): 30-31, 38.  
HUANG Jing, ZHENG Bin, SHI Jianzai, WANG Shengjun. Research progress of paper-making reconstituted tobacco[J]. Heilongjiang Pulp & Paper, 2019, 47(1): 30-31, 38(in Chinese).
- [2] LUO B, AN X, YANG J, LIU L, ZHANG H, HU Q, ZHANG R, NIE S, WU S, CAO H, CHENG Z, LIU H. Isolation and utilization of tobacco-based cellulose nanofiber (TCNF) for high performance reconstructed tobacco sheet (RTS)[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 261: 117 865.
- [3] 王建, 刘晶, 马迅, 卢伟, 殷艳飞, 王浩雅, 向海英. 国内外造纸法再造烟叶总灰分和水不溶灰分含量对比分析及其相关性研究[J]. 中国农学通报, 2015, 31(5): 116-119.  
WANG Jian, LIU Jing, MA Xun, LU Wei, YIN Yanfei, WANG Haoya, XIANG Haiying. Study on total ash and water insoluble ash contents and their correlation analysis of paper-process reconstituted tobacco[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2015, 31(5): 116-119(in Chinese).
- [4] 况志敏, 刘建平, 王茜茜. 造纸法再造烟叶发展综述[J]. 纸和造纸, 2018, 37(6): 26-31.  
KUANG Zhimin, LIU Jianping, WANG Qianqian. A summary of the development of the manufacturing technology of paper-process reconstituted tobacco[J]. Paper and Paper Making, 2018, 37(6): 26-31(in Chinese).
- [5] 汪华文. 造纸法薄片在卷烟中的应用效果分析[J]. 烟草科技, 2000, 33(8): 15-16.  
WANG Huawen. Analysis on the application effect of paper-making slices in cigarette[J]. Tobacco Science & Technology, 2000, 33(8): 15-16(in Chinese).
- [6] 杜锐, 李猷, 袁润蕾, 孙艳娟, 李廷婉, 万端极. 膜技术提高造纸法再造烟叶的感官品质[J]. 烟草科技, 2008, 41(2): 39-41.  
DU Rui, LI You, YUAN Runlei, SUN Yanjuan, LI Tingwan, WAN Duanji. Improving smoking quality of paper-making process tobacco sheet with membrane filtering technology[J]. Tobacco Science & Technology, 2008, 41(2): 39-41(in Chinese).
- [7] 钟科军, 钟德义, 李和平. 一种改良型造纸法生产烟草薄片的方法: CN101011182B[P]. 2011-06-15.
- [8] 龙章德, 张鹏, 薛云, 于静洋, 黄东业, 韦康, 张晓鸣, 李志华. 酶解-美拉德反应修饰改善烟草薄片品质的研究[J]. 食品与机械, 2016, 32(5): 188-193.  
LONG Zhangde, ZHANG Peng, XUE Yun, YU Jingyang, HUANG Dongye, WEI Kang, ZHANG Xiaoming, LI Zhihua. Improving quality of tobacco sheets by enzymolysis and Maillard reaction[J]. Food & Machinery, 2016, 32(5): 188-193(in Chinese).
- [9] 陈刚, 余世科, 葛少林, 周顺. 磷酸氢二铵/尿素复配体系对造纸法再造烟叶热解行为及羰基化合物的影响[J]. 中国农学通报, 2015, 31(3): 265-269.  
CHEN Gang, SHE Shike, GE Shaolin, ZHOU Shun. Effects of diammonium phosphate/urea on the thermal behaviour and carbonyl compounds of paper-making process reconstituted tobacco sheet[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2015, 31(3): 265-269(in Chinese).
- [10] 王小飞, 祖萌萌, 武超伟, 常岭, 聂聪, 樊新顺, 郭吉兆. 烤烟烟叶和造纸法再造烟叶主流烟气成分对比分析[J]. 安徽农业科学, 2019, 47(15): 194-197.  
WANG Xiaofei, ZU Mengmeng, WU Chaowei, CHANG Ling, NIE Cong, FAN Xinshun, GUO Jizhao. Comparative analysis of mainstream smoke components in flue-cured tobacco leaves and paper-making reconstituted tobacco leaves[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2019, 47(15): 194-197(in Chinese).
- [11] 付祺, 李锋, 史近文, 陶文梅, 卫青. 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.  
FU Qi, LI Feng, SHI Jinwen, TAO Wenmei, WEI Qing. Study on the pyrolysis products in paper-making reconstituted tobacco substrate under different atmospheres and temperature ranges[J]. Journal of Light Industry,

- 2019, 34(2): 16-23(in Chinese).
- [12] JIA L, Le BRECH Y, MAUVIEL G, QI F, BENTE-VON FROWEIN M, EHLERT S, ZIMMERMANN R, DUFOUR A. Online analysis of biomass pyrolysis tar by photoionization mass spectrometry[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(3): 1 555-1 563.
- [13] QI F. Combustion chemistry probed by synchrotron VUV photoionization mass spectrometry[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, 34(1): 33-63.
- [14] 王健, 雷振, 彭晓萌, 朱青林, 汪华, 谢映松. 光电质谱技术快速采样研究自然抽吸卷烟烟气的口腔残留[J]. *质谱学报*, 2020, 41(5): 511-519.
- WANG Jian, LEI Zhen, PENG Xiaomeng, ZHU Qinglin, WANG Hua, XIE Yingsong. Rapid analysis of mouth retention in cigarette smoke during nature smoking by on-line photoionization mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2020, 41(5): 511-519 (in Chinese).
- [15] Le BRECH Y, JIA L, CISSÉ S, MAUVIEL G, BROSE N, DUFOUR A. Mechanisms of biomass pyrolysis studied by combining a fixed bed reactor with advanced gas analysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 117: 334-346.
- [16] HERTZ R, STREIBEL T, LIU C, McADAM K, ZIMMERMANN R. Microprobe sampling-photo ionization-time-of-flight mass spectrometry for *in situ* chemical analysis of pyrolysis and combustion gases: examination of the thermo-chemical processes within a burning cigarette[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 714: 104-113.
- [17] YC/T 497—2014 卷烟 中式卷烟风格感官评价方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [18] 张玺, 谢晋, 梁增发, 王寒, 王维. 基于主成分散点图的西南烟区烤烟质量综合评价[J]. *贵州农业科学*, 2023, 51(2): 91-98.
- ZHANG Xi, XIE Jin, LIANG Zengfa, WANG Han, WANG Wei. Comprehensive evaluation on flue-cured tobacco quality in southwest tobacco-growing region based on principal component scatter diagram[J]. *Guizhou Agricultural Sciences*, 2023, 51(2): 91-98(in Chinese).
- [19] 王健, 葛少林, 谢映松, 张朝, 黄兰, 汪华, 袁龙, 贾良元, 仰科, 雷振. 光电质谱技术在线监测不同部位烟草裂解产物[J]. *质谱学报*, 2023, 44(1): 78-86.
- WANG Jian, GE Shaolin, XIE Yingsong, ZHANG Zhao, HUANG Lan, WANG Hua, YUAN Long, JIA Liangyuan, YANG Ke, LEI Zhen. On-line monitoring of tobacco pyrolysis products in different parts by photoionization mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2023, 44(1): 78-86(in Chinese).
- [20] WANG J, QIU Y, LIU J. Study on physical and chemical properties of domestic and imported paper-process reconstituted tobacco[J]. *Advanced Materials Research*, 2011(356/357/358/359/360): 1 894-1 899.
- [21] 董惠忠, 毕艳玖, 赵晓华, 葛炯, 沙云菲. 基于致香成分的上部烟叶和中部烟叶分类判别[J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2019, 25(2): 309-316.
- DONG Huizhong, BI Yanjiu, ZHAO Xiaohua, GE Jiong, SHA Yunfei. Classification of upper and middle leaves of tobaccos based on aromatic components[J]. *Journal of Shanghai University (Natural Science Edition)*, 2019, 25(2): 309-316(in Chinese).
- [22] 丁一郎, 叶建斌, 杨金初, 胡仙妹, 尹献忠, 李鹏, 李浩亮, 张展, 杨雪鹏. 生物制备全烟草组分再造烟叶及结构特性分析[J]. *烟草科技*, 2022, 55(7): 56-65.
- DING Yilang, YE Jianbin, YANG Jinchu, HU Xianmei, YIN Xianzhong, LI Peng, LI Haoliang, ZHANG Zhan, YANG Xuepeng. Preparation and structure characterization of bio-reconstituted tobacco with whole tobacco components[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2022, 55(7): 56-65(in Chinese).
- [23] 王树荣, 廖艳芬, 文丽华, 骆仲泱, 岑可法. 钾盐催化纤维素快速热裂解机理研究[J]. *燃料化学学报*, 2004, 32(6): 694-698.
- WANG Shurong, LIAO Yanfen, WEN Lihua, LUO Zhongyang, CEN Kefa. Catalysis mechanism of potassium salt during rapid pyrolysis of cellulose[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2004, 32(6): 694-698(in Chinese).
- [24] 王昶, 柏龙佳, 刁呈翔. 钾、钙和镁金属盐对生物质热解的影响[J]. *天津科技大学学报*, 2015, 30(2): 33-37, 42.
- WANG Chang, BAI Longjia, DIAO Chengxiang. Effect of metallic salts of potassium, calcium and magnesium on biomass pyrolysis[J]. *Journal of Tianjin University of Science & Technology*, 2015, 30(2): 33-37, 42(in Chinese).
- [25] 王树荣, 廖艳芬, 骆仲泱, 文丽华, 岑可法. 氯化钾催化纤维素热裂解动力学研究[J]. *太阳能学报*, 2005, 26(4): 452-457.
- WANG Shurong, LIAO Yanfen, LUO Zhongyang, WEN Lihua, CEN Kefa. Study of potassium chloride catalysis mechanism on cellulose pyrolysis kinetics[J]. *Acta Ener-giae Solaris Sinica*, 2005, 26(4): 452-457(in Chinese).