

麻浆卷烟纸热裂解行为研究

孙 川^{1,2}, 桂永发¹, 陆舍铭¹, 许 永^{1,2}, 缪明明¹

(1. 红塔烟草集团有限责任公司技术中心, 云南 玉溪 653100; 2. 昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650224)

摘要:采用热失重(TG)和裂解气相色谱-质谱法(PyGC/MS)研究麻浆卷烟纸的热裂解行为,在氦气中,将麻浆卷烟纸分别在 400、500、600、700、800 和 900 °C 下进行热裂解,并分别用两种色谱柱(PE-Elites 5MS 毛细管色谱柱和 PE-Elites Wax 毛细管色谱柱)对其裂解产物进行定性和半定量分析。结果发现,用两种色谱柱分析麻浆卷烟纸裂解产物,共检测出包括烯类、酮类、酸类、苯及其衍生物以及一些稠环芳烃等 202 种成分;随着裂解温度的增加,烯酮类的含量下降,而苯及其衍生物和稠环芳烃的含量逐渐增加。两种色谱柱分析出 63 种共同组分,5MS 色谱柱分析出 46 种 Wax 色谱柱未分析出的裂解产物,Wax 色谱柱则分析出 93 种 5MS 色谱柱未分析出的裂解产物,这主要是由于两种色谱柱的固定相类型和性质不同所导致的。

关键词:裂解气相色谱-质谱;卷烟纸;热裂解行为

中图分类号:O657.63;O658 文献标识码:A 文章编号:1004-2997(2008)04-237-11

Investigation of the Pyrolysis Behavior of Hemp Pulp Cigarette Paper

SUN Chuan^{1,2}, GUI Yong-fa¹, LU She-ming¹, XU Yong^{1,2}, MIAO Ming-ming¹

(1. R&D Center of HongTa Tobacco Group Co. Ltd., Yuxi 653100, China;

2. School of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract: The pyrolysis behavior of hemp pulp cigarette paper was investigated using thermal mass loss (TG) and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (PyGC/MS). In helium atmosphere, the compound was pyrolyzed at 400, 500, 600, 700, 800 and 900 °C, respectively. The pyrolysis products were directly introduced into GC/MS with two columns (PE-Elites 5MS capillary column and PE-Elites Wax capillary column), and were qualitatively and semi-quantitatively analyzed. At the six pyrolysis temperatures mentioned above, complex pyrolysis products are formed, and 202 products are detected altogether, including alkenes, ketones, acids, benzene, benzene derivatives and PAHs. Moreover, with the elevation of the pyrolysis temperature, the contents of alkenes and ketones are decreasing, and the contents of benzene, benzene derivatives and PAHs are increasing gradually. 63 products are detected by both 5MS and Wax capillary column. 93 pyrolysis products of hemp pulp cigarette paper are detected with Wax column, which can not detected by

5MS. While 46 pyrolysis products are detected with 5MS column, which can not be detected by Wax column. The main difference between the two columns is due to the type and nature of the stationary phase of columns.

Key words: pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry(PyGC/MS); cigarette paper; pyrolysis behavior

卷烟纸作为卷烟的主要辅料(约占烟条总重量的 5%),其最主要的特点是卷烟纸将直接参与燃烧,所以对卷烟的燃烧性能、香气和吸味有着直接的影响^[1]。

卷烟纸在卷烟抽吸过程中一部分完全燃烧,而另一部分则为无氧裂解,卷烟纸在氦气中的裂解可以模拟其中的无氧裂解部分。本工作采用裂解气相色谱-质谱(PyGC/MS)联用技术在氦气中于不同温度下对麻浆卷烟纸无氧裂解部分进行热裂解研究,对其裂解产物与温度的关系进行探讨,检测裂解产物并计算其相对含量,旨在为麻浆卷烟纸在卷烟中的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Claire 500 气相色谱-质谱联用仪:美国 Perkin-Elmer 公司产品;Pyrojector II 型热裂解仪:澳大利亚 SGE 公司产品;热重/差热综合热分析仪:美国 Perkin-Elmer 公司产品;麻浆卷烟纸由红塔集团玉溪卷烟厂提供;热失重部分:在坩埚中称取 1.9 mg 纸样碎片,根据不同的升温程序进行实验数据的采集。

1.2 实验方法与条件

热失重条件:升温程序为 100 °C 保持 2 min,以 5 °C · min⁻¹ 升至 200 °C,保持 1 min,以 15 °C · min⁻¹ 升至 1 000 °C,保持 5 min;载气 N₂(纯度为 99.999%),流速为 100 mL · min⁻¹。

热裂解部分:称取 2.2 mg 麻浆卷烟纸样品于固体进样器中,再将样品加入已设定好温度的裂解炉中,裂解炉压力为 1.03 × 10⁵ Pa(高于气相色谱柱头压),分别在 400、500、600、700、800 和 900 °C 下进行瞬间裂解,裂解产物被载气直接导入气相色谱-质谱联用仪中进行分离和鉴定。

气相色谱条件:PE-Elites 5MS 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);PE-Elites Wax 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);进样口温度 250 °C;载气 He(纯度 99.999%)流速 1 mL · min⁻¹;气相色谱柱头压:7.24 × 10⁵ Pa;

升温程序为 50 °C 保持 1 min,以 2 °C · min⁻¹ 升至 70 °C,保持 1 min,以 7 °C · min⁻¹ 升至 230 °C,保持 3 min;分流比 20 : 1。

质谱条件:电子轰击离子源(EI);温度 190 °C;电子能量 70 eV;质量扫描范围 m/z 45 ~ 450;传输线温度 250 °C。

2 结果与讨论

2.1 热裂解温度的选择

麻浆卷烟纸的热失重图示于图 1。从图中可以看出,麻浆卷烟纸 TG 曲线有两段明显的下降过程,在 360 °C 发生了剧烈的化学变化过程为卷烟纸中纤维素的分解过程,670 °C 的化学变化过程为卷烟纸中碳酸钙的分解过程^[2]。在优化后的气相色谱和质谱条件下,分别在 400、500、600、700、800 和 900 °C 对麻浆卷烟纸进行热裂解。结果发现,麻浆卷烟纸裂解产物组分非常复杂,且不同的裂解温度直接影响生成产物的类型和相对含量。

2.2 裂解产物的定性定量分析

用 Nist 02 和 Wiley 7n 标准质谱库,对麻浆卷烟纸在一系列温度下裂解色谱图中的挥发性组分进行定性和半定量分析。

2.2.1 5MS 色谱柱的定性定量分析

在不同裂解温度(400、500、600、700、800 和 900 °C)下,

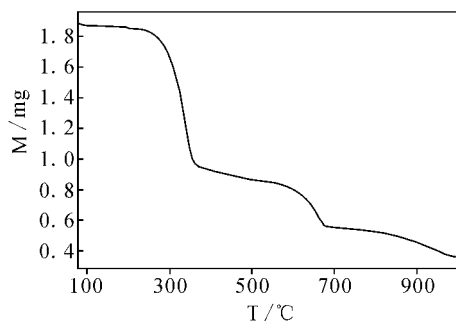


图 1 麻浆卷烟纸的热失重图

Fig. 1 Thermal mass loss chromatograms of hemp pulp cigarette paper

用 5MS 色谱柱检测出的麻浆卷烟纸裂解产物的分析结果列于附表 1。

从附表 1 可以看出,用 5MS 色谱柱检测出麻浆卷烟纸裂解产物的分析结果比较复杂,共检测出 110 种挥发性裂解产物。在 400、500、600、700、800 和 900 ℃ 条件下,依次鉴定出 39 种、50 种、63 种、67 种、66 种和 57 种挥发性成分,分别占总挥发性组分的 36.26%、41%、60%、73.96%、76.89%和 96.54%。

在 400 ℃ 和 500 ℃ 裂解温度下,裂解产物少,多为一些烯类和酮类,其中 1,3-环戊二烯含量最高,其次是 2-甲基-2-环戊烯酮和 1-戊烯-3-酮。在 600 ℃,热裂解的挥发性产物中,含量最高的仍然是 1,3-环戊二烯,其次是 2-甲基-2-环戊烯酮、甲苯和间甲酚。在 700 ℃ 下,热裂解的挥发性产物中,含量最高的是 1,3-环戊二烯,其次是甲苯和苯。在 800 ℃ 下,含量最高的是苯,其次是甲苯和萘。在 900 ℃ 下,含量最高的是苯(37.756%),其次是萘(18.23%)。

2.2.2 Wax 色谱柱的定性定量分析 在不同裂解温度(400、500、600、700、800 和 900 ℃)下,用 Wax 色谱柱检测出的麻浆卷烟纸裂解产物的分析结果列于附表 2。

从附表 2 可以看出,在 6 种裂解温度下,用 Wax 色谱柱共检测出 156 种挥发性裂解产物。在 400、500、600、700、800 和 900 ℃ 条件下,依次鉴定出 53 种、60 种、68 种、78 种、84 种和 63 种挥发性成分,分别占总挥发性组分的 59.11%、71.661%、63.68%、72.278%、89.408% 和 92.579%。

在 400 ℃ 裂解温度下,裂解产物少,多为一些烯类和酮类,其中 1-甲基-1,3-环戊二烯含量最高,达到 16.463%,它具有类似萜烯的芳香气味,能影响卷烟的风味特征和品质,但是随着裂解温度的增加,1-甲基-1,3-环戊二烯的相对含量逐渐降低;其次是 1-(2-呋喃基)-2-丁酮和 2-甲基-2-环戊烯-1-酮。在 500 ℃ 下,热裂解的挥发性产物中,含量最高的是 1-甲基-1,3-环戊二烯,其次是 2-甲基呋喃、环戊烯酮和糠醛。在 600 ℃ 下,热裂解的挥发性产物中,含量最高的仍然是 1-甲基-1,3-环戊二烯,其次是苯和 2-甲基呋喃。在 700 ℃ 下,含量最高的是苯,其次是甲苯和 1-甲基-1,3-环戊二烯。在 800 ℃ 下,含量最高的苯,其次是甲苯和萘。在 900 ℃ 下,含量最高是

苯(52.942%),其次是萘(12.014%)。

2.2.3 两种色谱柱分析结果讨论 从附表 1 和附表 2 可以看出,在 6 种裂解温度下,用两种色谱柱(PE-Elites 5MS 毛细管色谱柱和 PE-Elites Wax 毛细管色谱柱)对裂解产物进行分析,共检测出麻浆卷烟纸中 202 种挥发性裂解产物。在热裂解过程中可以产生烯类(如 1,3-环戊二烯),酮类(如 2-乙基环戊酮),酸类(如 2-甲基庚酸、丙酸),呋喃类(如 2-甲基呋喃),苯及其衍生物(如甲苯、乙苯)和一些稠环芳烃(如蒽、菲等)。

用 5MS 色谱柱和 Wax 色谱柱分析的裂解产物中,烯类和酮类、苯及其衍生物以及稠环芳烃含量随温度变化曲线示于图 2、图 3。由图可知:随着裂解温度的增加,烯酮类的含量逐渐下降,苯及其衍生物和稠环芳烃的含量逐渐增加。高温变化期间,苯及其衍生物以及稠环芳烃的含量急剧增加,即高温下对人体有害物质的含量大大增加,说明降低卷烟燃烧温度可降低高温卷烟纸裂解产生的有害成分。

两种色谱柱分析出 63 种共同组分,5MS 色谱柱分析出 46 种 Wax 色谱柱未分析出的麻浆卷烟纸裂解产物,其中芳香化合物和稠环芳烃 17 种、烯类 6 种、醛类 3 种、醇类 2 种、酚类 5 种、呋喃类 1 种、酮类 11 种。Wax 色谱柱分析出 93 种 5MS 色谱柱未分析出的麻浆卷烟纸裂解产物,其中芳香化合物和稠环芳烃 34 种、烯类 8 种、醛类 7 种、醇类 6 种、酸类 7 种、酚类 14 种、呋喃类 6 种、酮类 8 种、酯类 1 种。两种色谱柱分析麻浆卷烟纸裂解产物存在较大的差别,这主要是由于两种色谱柱的固定相类型和性质不同所导致的。PE-Elites 5MS 毛细管色谱柱的固定相为聚硅氧烷,是所有 GC/MS 通用的色谱柱,对多种不同的分析方法都适用;PE-Elites Wax 毛细管色谱柱的固定相为聚乙烯乙二醇,是一种高惰性交联柱,特别适用于极性大的化合物分析,如酸(如 2-甲基庚酸、丙酸、正丁酸)、醇(如 2-糠醇、1-茛醇)、酮(如 2-乙基环戊酮、环戊烯酮)、醛(如 α -甲基苯乙醛、1-萘甲醛)、呋喃(如 2-乙酰呋喃、5-甲基呋喃)、酚(如愈疮木酚、邻苯二酚、2,5-二甲苯酚)和芳香化合物(如 4-乙炔基联苯、五甲基苯)。PE-Elites Wax 毛细管色谱柱对大分子多苯环物质的分析效果差,如用 5MS 色谱柱分析出的 9-甲基菲、荧蒽、芘等,用 Wax 色谱柱则未分析出,其原因就在于此。

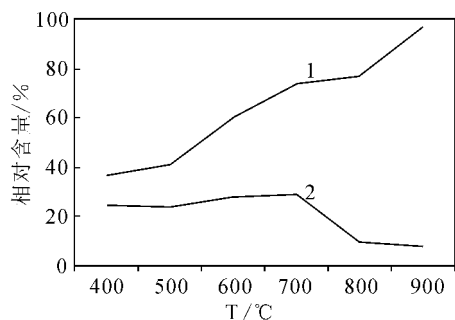


图 2 挥发性裂解产物含量随温度变化曲线
(PE-Elites 5MS 毛细管色谱柱)

1. 苯及其衍生物和稠环芳烃; 2. 烯类和酮类

Fig. 2 The curve of contents volatile pyrolysis products changed with temperatures
(PE-Elites 5MS capillary column)

1. benzene, benzene derivatives and PAHs;
2. alkenes and ketones

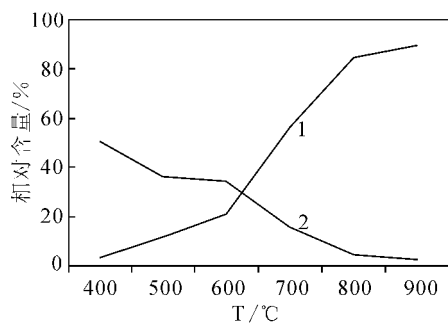


图 3 挥发性裂解产物含量随温度变化曲线
(PE-Elites Wax 毛细管色谱柱)

1. 苯及其衍生物和稠环芳烃; 2. 烯类和酮类

Fig. 3 The curve of contents volatile pyrolysis products changed with temperatures
(PE-Elites Wax capillary column)

1. benzene, benzene derivatives and PAHs;
2. alkenes and ketones

3 结 论

采用 PyGC/MS 研究了麻浆卷烟纸在 400 ~900 °C 下的热裂解行为,用两种色谱柱(PE-Elites 5MS 毛细管色谱柱和 PE-Elites Wax 毛细管色谱柱)对裂解产物进行分析。结果发现,用两种色谱柱共分析检测出 202 种麻浆卷烟纸裂解产物,包括烯类(如 1,3-环戊二烯)、酮类(如 2-乙基环戊酮)、酸类(如 2-甲基庚酸,丙酸)、呋喃类(如 2-甲基呋喃)、苯及其衍生物(如甲苯,乙苯)以及一些稠环芳烃(如蒽,菲等)。随着裂解温度的增加,烯酮类的含量逐渐下降,苯及其衍生物和稠环芳烃的含量逐渐增加。两种色谱柱分析出 63 种共同组分,5MS 色谱柱分析出 46 种 Wax 色谱柱未分析出的麻浆卷烟纸裂解产物,Wax 色谱柱分析出 93 种 5MS 色谱柱未分析出的麻浆卷烟纸裂解产物。这主要是由于两种色谱柱的固定相类型和性质不同所导致的,5MS 色谱柱对多种不同的分析方法都通用,而 Wax 色谱柱则特别适用于极性大的化合物分析。通过比较可以看出,用一种色谱柱分析卷烟纸的复杂裂解产物是不够的,采用不同色谱柱,利用各自的优点能够从不同角度分析麻浆卷烟纸的裂解产物,从而获得全面准确信息。这为烟草降焦减害技术提供了可靠的理论依据,有利于开发出低焦油、低危害,且具有更好香味和吸味的卷烟产品。

参考文献

- [1] 侯 轶,刘明友,徐程程,等. 卷烟纸对降低烟气污染危害的作用及其研究进展[J]. 造纸科学与技术,2004,23(6):115-117.
- [2] 廖艳芬,王树荣,骆仲决,等. 纤维素热裂解过程动力学的试验分析研究[J]. 浙江大学学报:工艺版,2002,36(2):172-176.

附表 1 麻浆卷烟纸裂解产物的分析结果 (PE-Elites 5MS 毛细管色谱柱)

Table 1 Analytical results of the pyrolysis product of hemp pulp cigarette paper (PE-Elites 5MS capillary column)

序号 t_R /min			裂解产物	相对含量/%					
				400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃	800 ℃	900 ℃
1	1.351	1,3-环戊二烯	1,3-Cyclopentadiene	7.761	6.895 2	9.397	11.134	4.958	1.648
2	1.654	1,3-环己二烯	1,3-Cyclohexadiene						0.336
3	1.656	1-甲基-1,3-环戊二烯	1-Methyl-1,3-cyclopentadiene	0.571	1.32	3.168	3.443	2.229	
4	1.706	1-甲基环戊烯	1-Methylcyclopentene					0.185	
5	1.825	苯	Benzene		1.576	2.075	4.588	16.819	37.756 4
6	2.012	3-戊酮	3-Pentanone	1.733	1.654				
7	2.045	2,5-二甲基呋喃	2,5-Dimethylfuran		0.436 5	0.347	0.563		
8	2.1	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	2-Methyl-2-cyclopenten-1-one	0.444 1	0.58	0.436	0.209		
9	2.432	5,5-二甲基-1,3-环戊二烯	5,5-Dimethyl-1,3-cyclopentadiene	0.033 8	0.962 2	1.14	1.763	0.155	
10	2.549	2-甲基呋喃	2-Methylfuran				0.598		
11	2.673	甲苯	Toluene		0.59	3.392	5.428	12.187	5.782
12	2.728	1,3,5-环庚三烯	1,3,5-Cycloheptatriene						5.11
13	3.111	1-戊烯-3-酮	1-Penten-3-one	3.078 7	2.415 1	2.372	1.823	0.278	0.024 8
14	3.853	糠醛	Furfural						0.015 63
15	3.895	2-环戊烯	2-Cyclopentenone(酮)			2.736	4.653		
16	4.332	乙苯	Ethylbenzene		0.798 4	0.579	0.984	1.143	0.14
17	4.538	1,4-二甲苯	1,4-Xylene		0.476 6	1.304	1.862	2.274	1.18
18	4.74	苯乙炔	Phenylethyne						0.079 3
19	5.134	苯乙烯	Styrene						3.967
20	5.688	2-甲基-2-环戊烯酮	2-Methyl-2-cyclopentenone	4.285	4.07	3.698	2.535	0.09	
21	6.692	1,3-二甲基-3-环己烯	1,3-Dimethyl-3-cyclohexene			1.561			
22	7.145	7-甲基,1,3,5-环庚三烯	7-Ethyl-1,3,5-cycloheptatriene			0.094			
23	7.448	间乙基甲苯	<i>m</i> -Ethyltoluene			0.414			
24	7.468	对乙基甲苯	<i>p</i> -Ethyltoluene				0.465	0.297	0.023 1
25	7.715	安息香醛	Benzaldehyde		0.304 4	0.177	0.241	0.093	0.033 8
26	7.899	5-甲基-2-糠醛	5-Methyl-2-furfural	1.202					
27	8.187	3-甲基-2-环戊烯-1-酮	3-Methyl-2-cyclopenten-1-one	1.25	1.504 3	1.119	1.022		
28	8.351	2-苯丙烯	2-Phenylpropene				0.227	0.296	0.084 9
29	8.492	苯酚	Phenol	0.598	0.675 1	0.999	4.73	2.405	1.08
30	8.83	1,2,3-三甲基苯	1,2,3-Trimethylbenzene			0.886	0.665	0.215	0.063 7
31	8.956	香豆酮	Benzofuran						0.893
32	9.107	邻甲基苯乙烯	<i>o</i> -Methylstyrene			2.455	2.784	2.194	0.156
33	9.276	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	1.465	1.753 2	1.155	0.695		
34	10.086	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-Trimethylbenzene		0.167 5	0.152	0.137	0.107	0.234
35	10.726	2,3-二氢茚	2,3-Dihydroindene			0.066	0.113	0.107	0.024 7
36	11.22	1-氢茚	1H-Indene	4.14	1.913 2	3.903	4.061	4.541	3.868

续表

序号	<i>t_R</i> /min	裂解产物	相对含量/%					
			400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃	800 ℃	900 ℃
37	11.578	α -甲基-苯乙醛 <i>α</i> -Methyl benzeneacetaldehyde			0.124			
38	12.108	邻甲酚 <i>o</i> -Cresol	1.045	0.68	2.532	2.403	1.408	0.36
39	12.274	1,2,3-三甲基环己胺 1,2,3-Trimethylcyclohexane		0.540 1				
40	12.536	2,3,4-三甲基-环戊-2-烯-1-酮 2,3,4-Trimethyl-cyclopent-2-ene-1-one	0.611	0.15	0.344			
41	12.679	苯乙酮 Acetophenone				0.146	0.136	
42	13.277	3-乙基-2-环戊烯-1-酮 3-Ethyl-2-cyclopenten-1-one	0.523 1	0.434				
43	13.298	间甲酚 <i>m</i> -Cresol	0.350 4	1.045	3.655	3.081	1.996	0.516
44	13.738	2,3,4-三甲基-2-环戊烯-1-酮 2,3,4-Trimethyl-2-cyclopenten-1-one	1.4					
45	13.903	桂皮醛 Cinnamylaldehyde			0.088	0.577	0.866	0.273
46	14.367	2-甲基苯并呋喃 2-Methyl-benzofura				0.76	0.256	0.071 1
47	14.419	2,6-二甲基苯酚 2,6-Dimethyl phenol	0.274	0.434 2	0.462	0.338	0.164	
48	14.654	间二乙烯基苯 <i>m</i> -Divinylbenzene					0.17	0.047 6
49	15.139	对二乙烯基苯 <i>p</i> -Divinylbenzene					0.069	0.015 7
50	15.327	3-丁烯基环己烷 Butylenecyclohexane	0.575					
51	15.614	2-乙基苯酚 2-Ethylphenol			0.211	0.121	0.118	
52	15.779	2-甲基茚 2-Methylindene		0.887 7	0.407	0.791	0.325	0.064 2
53	15.845	1-甲基茚 1-Methylindene		0.1	0.276	0.574	0.835	0.18
54	15.942	二环[3.3.1]壬烷-2 酮 Bicyclo[3.3.1]nonan-2-one	0.447 6					
55	16.038	1-亚甲基-2-丙烯基苯 1-Methylene-2-propenyl benzene				0.815	1.23	
56	16.082	甘菊环 Azulene						0.352
57	16.139	2,4-二甲基苯酚 2,4-Dimethyl phenol	0.242 3	1.18	1.046	0.886		
58	16.298	1,4-二氢萘 1,4-Dihydronaphthalene				0.26	0.121	0.030 5
59	16.5	1-苯基-1-丙酮 1-Phenyl-1-propanone			0.074			
60	16.732	3,5-二甲基苯酚 3,5-Dimethyl phenol			1.211	0.779	0.333	0.05
61	16.964	邻乙基苯酚 <i>o</i> -Ethylphenol	0.11	0.624 5				
62	16.989	萘 Naphthalene			0.747	1.212	6.239	18.23
63	17.369	3,4-二甲基苯酚 3,4-Dimethyl phenol	0.113	0.186 4	0.149	0.179	0.179	
64	17.698	焦儿茶酚 Pyrocatechol	1.51	1.59	0.499	0.764		
65	17.879	4,7-二甲基苯并呋喃 4,7-Dimethyl-benzofuran		0.022 3	0.111	0.09	0.199	0.027 1
66	17.952	2,3-二氢苯并呋喃 2,3-Dihydro benzofuran					0.263	0.035 8
67	18.841	2,3-二甲基-1 氢茚 2,3-Dimethyl-1H-indene	0.022 4	0.353 5	0.203	0.149	0.09	
68	18.907	3-甲基-2(3H)-苯并呋喃酮 3-Methyl-2(3H)-benzofuranone	0.21					
69	18.967	1,3-二甲基-1 氢茚 1,3-Dimethyl-1H-indene	0.038	0.185 5	0.354	0.281	0.078	
70	19.223	1,1-二甲基-1 氢茚 1,1-Dimethyl-1H-indene		0.086 9	0.322			

续表

序号	t_{R}/min	裂解产物	相对含量/%					
			400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃	800 ℃	900 ℃
71	19.263	4-甲基-1,2-苯二醇 4-Methyl-1,2-benzenediol	0.49	0.504 2				
72	19.435	2,3,6 三甲基苯酚 2,3,6-Trimethyl phenol			0.146			
73	19.581	1-乙缩醛-1 氢-茛 1-Ethylidene-1H-indene					0.171	0.055
74	19.618	α -二氢茛酮 α -Hydrindone	0.271	1.397 3	0.601	0.623	0.452	
75	19.869	2-甲基萘 2-Methylnaphthalene			0.406	0.706	2.245	1.81
76	19.979	3-甲基-1,2-苯二醇 3-Methyl-1,2-benzenediol	0.35	0.377 3				
77	20.216	2-甲基茛酮 2-Methylindanone	0.32	0.108				
78	20.232	1-甲基萘 1-Methylnaphthalene		0.539	0.699	1.871	1.24	
79	20.368	4-甲基-茴香硫醚 4-Methyl-thioanisole	0.083 6	0.168 6				
80	20.484	4-羟基苯甲醛 4-Hydroxy benzaldehyde	0.442 3	0.5				
81	21.265	3,5-二羟基甲苯 Orcinol		0.202				
82	21.588	1,1,3-三甲基茛 1,1,3-Trimethyl-indene		0.189	0.149			
83	21.74	联苯 Biphenyl				0.091	0.447	0.791
84	22.054	1-乙基萘 1-EthylNaphthalene			0.044	0.069	0.284	
85	22.244	2,6-二甲基甲基萘 2,6-Dimethylnaphthalene			0.234	0.237	0.21	0.048 2
86	22.39	茈 Acenaphthene				0.085	0.304	0.109
87	22.526	2,3-二甲基萘 2,3-Dimethylnaphthalene			0.21	0.235	0.352	0.131
88	22.607	1,5-二甲基萘 1,5-Dimethylnaphthalene			0.084 2	0.129	0.181	0.057
89	22.92	1,3-二甲基萘 1,3-Dimethylnaphthalene			0.088	0.099	0.251	0.044 6
90	23.147	亚联苯基 Biphenylene	0.143	0.165	0.183	0.209	1.545	4.495
91	23.198	1,2-二甲基萘 1,2-Dimethylnaphthalene			0.081	0.07	0.094	
92	23.807	2-甲基联苯 2-Methylbiphenyl						1.683
93	23.984	4-甲基联苯 4-Methylbiphenyl				0.039	0.08	0.039 1
94	24.328	1-萘酚 1-Naphthol	0.041	0.092 4	0.113	0.358	0.276	
95	24.397	氧茈 Dibenzofuran				0.112	0.159	0.196
96	24.515	3-苯基呋喃 3-Phenylfuran			0.08	0.345	0.171	
97	24.881	1,4,5-三甲基萘 1,4,5-Trimethyl-naphthalene	0.02	0.082 5	0.053			
98	25.587	茈 Fluorene	0.031 3	0.074	0.13	0.25	0.747	1.403
99	26.283	2-甲基-1 萘酚 2-Methyl-1-naphthol		0.308	0.043			
100	26.465	(夹)氧杂蒽 Xanthene						0.039
101	27.509	2-甲基茈 2-Methylfluorene				0.142	0.211	0.133
102	27.599	1-甲基茈 1-Methylfluorene				0.046	0.065	0.044 7
103	27.772	4-甲基茈 4-Methylfluorene				0.04	0.07	
104	28.825	蒽 Anthracene	0.021	0.135	0.145	0.154	0.422	1.115
105	28.986	菲 Phenanthrene	0.016 2	0.068 1	0.08	0.078	0.163	0.257
106	29.944	1-苯基萘 1-Phenylnaphthalene						0.03
107	30.727	9-甲基菲 9-Methylphenanthrene			0.032 3	0.112	0.112	0.051
108	30.813	4H-环戊[def]菲 4H-Cyclopenta[def]phenanthrene					0.195	
109	32.849	荧蒽 Fluoranthene					0.107	0.03
110	33.575	芘 Pyrene				0.096	0.113	0.037

附表 2 麻浆卷烟纸裂解产物的分析结果 (PE-Elites Wax 毛细管色谱柱)

Table 2 Analytical results of the pyrolysis product of hemp pulp cigarette paper (PE-Elites Wax capillary column)

序号	t_R/min	裂解产物	相对含量/%					
			400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃	800 ℃	900 ℃
1	1.428	1-丁烯-3-炔 1-Buten-3-yne						0.154 8
2	1.447	1,3-环戊二烯 1,3-Cyclopentadiene	2.137	2.316	2.538	8.17	3.038	1.674 3
3	1.694	1-甲基-1,3-环戊二烯 1-Methyl-1,3-cyclopentadiene	16.46	12.57	14.7	5.505	1.164	0.363 9
4	1.913	2-甲基呋喃 2-Methylfuran	3.73	6.517	5.656			
5	2.056	1-(2-呋喃基)-2-丁酮 1-(2-furanyl)-2-butanone	12.67					
6	2.261	2,5-二甲基-1,3-环戊二烯 2,5-Dimethyl-1,3-cyclopentadiene			1.252			
7	2.319	苯 Benzene	1.232	5.688	13.63	34.35	52.942	
8	2.446	2,5-二甲基呋喃 2,5-Dimethylfuran	4.361					
9	2.627	2-乙基呋喃 2-Ethylfuran	3.744					
10	3.209	2,6-二甲基-1,3-环戊二烯 2,6-Dimethyl-1,3-cyclopentadiene			0.079			
11	3.282	甲苯 Toluene	2.287	3.071	10.82	13.72	9.492	
12	3.854	苯酚 Phenol	0.4	0.33	0.062	0.008		
13	4.629	乙苯 Ethylbenzene			0.439	1.08	0.29	0.082 1
14	4.795	1,4-二甲苯 1,4-Xylene				0.997	0.398	0.230 1
15	4.961	3,4-二甲苯 3,4-Xylene		0.172	1.518	2.288	1.129	0.564 4
16	5.291	1,3,5-环庚三烯 1,3,5-Cycloheptatriene						0.014 5
17	5.759	3,4-二甲基-2,5-呋喃二酮 3,4-Dimethyl-2,5-furandione		0.205				
18	6.138	间二甲苯 <i>m</i> -Xylene			0.275	0.358	0.778	0.28
19	6.401	1-戊烯-3-酮 1-Penten-3-one	3.604	1.773	1.108			
20	7.362	对乙基甲苯 <i>p</i> -Ethyltoluene			0.64	0.02	0.019	0.013
21	7.388	3-甲基呋喃 3-Methylfuran		0.949				
22	7.458	间乙基甲苯 <i>m</i> -Ethyltoluene				0.672	0.062	
23	8.103	1,2,3-三甲基苯 1,2,3-Trimethylbenzene			0.076	0.113	0.069	0.015 3
24	8.622	苯乙烯 Styrene			0.17	2.114	2.934	2.62
25	8.726	1-甲基乙基苯 1-Methylethylbenzene			0.205			
26	9.46	1,2,4-三甲基苯 1,2,4-Trimethylbenzene		0.114	0.248	0.545	0.207	0.043 1
27	9.715	2-乙基环戊酮 2-Ethylcyclopentanone	1.748					
28	10.501	间丙基甲苯 <i>m</i> -Propyltoluene				0.102		
29	11.076	2-甲基庚酸 2-Methylheptanoic acid		3.852	1.184			
30	11.715	α -甲基苯乙烯 α -Methylstyrene						0.078
31	12.044	4-甲基环戊烯 4-Methylcyclopentene			0.43			
32	12.674	环戊烯酮 Cyclopentenone	3.321	4.57	3.4	0.068		
33	12.853	邻甲基苯乙烯 <i>o</i> -Methylstyrene				1.139	1.117	0.475 5
34	13.221	苯乙炔 Phenylethyne					0.068	0.141 6
35	13.244	2-甲基-2-环戊烯-1-酮 2-Methyl-2-cyclopenten-1-one	4.041	3.852	3.45	0.623		

续表

序号	t_{R}/min	裂解产物	相对含量/%					
			400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃	800 ℃	900 ℃
36	14.59	茚 Indane			0.044	0.141	0.047	
37	15.656	2-甲基-1-丙烯基苯 2-Methyl-1propenylbenzene				0.113	0.031	
38	15.968	1-甲基-1-丙烯基苯 1-Methyl-1propenylbenzene				0.064	0.018	
39	16.236	临烯丙基甲苯 <i>o</i> -Allyltoluene				0.037	0.017	
40	16.331	2-乙烯基-1,4-二甲基苯 2-Ethenyl-1,4-dimethylbenzene					0.058	0.011
41	16.396	糠醛 Furfural	1.787	4.475	1.512	0.263		
42	16.473	反-1-丙炔基苯 <i>trans</i> -1-Propynylbenzene					0.01	0.023 3
43	16.75	1-氢茚 1H-Indene			0.972	2.021	2.859	2.481
44	17.167	2,3-二氢-4-甲基-1-氢茚 2,3-Dihydro-4-methyl-1H-indene					0.015	0.017
45	17.385	苯并环丁烯酮 Benzocyclobutenone				0.773	0.518	0.511 5
46	17.393	2-乙酰呋喃 2-Acetylfuran		0.652				
47	17.537	4-乙基-1,2-二甲基苯 4-Ethenyl-1,2-dimethylbenzene				0.335	0.056	0.033 2
48	17.641	3-甲基-2-环戊烯-1-酮 3-Methyl-2-cyclopenten-1-one	0.418	0.658	1.559			
49	17.728	安息香醛 Benzaldehyde	0.045	0.226	0.266	0.159	0.033	0.048 6
50	17.935	1-乙烯基-4-甲基苯 1-Ethenyl-4-methyl-benzene				0.011	0.006	0.007 6
51	18.12	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮 2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	2.828	2.543	1.893	0.332		
52	18.303	丙酸 Propanoic acid		1.418	0.695	0.127	0.011	0.025 2
53	18.5	愈疮木酚 Guaiacol	0.471					
54	18.878	5-甲基呋喃 5-Methyl furfural	1.768	1.195	1.101	0.15		
55	18.937	间二乙烯基苯 <i>m</i> -Divinylbenzene				0.05	0.07	0.043 3
56	19.065	2-甲基茚 2-Methylindene		0.203	0.44	0.431	0.07	0.060 2
57	19.201	1-甲基茚 1-Methylindene		0.556	0.601	0.772	0.312	0.118
58	19.428	桂皮醛 Cinnamylaldehyde					0.301	0.174 1
59	19.583	1-丁炔基苯 1-Butynylbenzene			0.284	0.467	0.216	
60	19.619	3-甲基茚 3-Methylindene				0.689	0.283	
61	19.912	临甲苯甲醛 <i>o</i> -Tolualdehyde				0.115	0.013	
62	20.023	4-丙氧基苯 Propoxybenzene					0.003	
63	20.143	正丁酸 Butanoic acid		0.567	0.37			
64	20.419	乙酰苯 Acetophenone						0.049 2
65	20.445	苯甘氨酸 Phenylgly			0.258	0.215		
66	20.808	1-亚甲基-1-氢茚 1-Methylene-1H-indene						0.012 2
67	20.818	2-糠醇 2-Furanmethanol	1.075	0.712	0.14			
68	21.026	苯并呋喃 Benzofuran	0.084					
69	21.228	1,3-二甲基-1-氢茚 1,3-Dimethyl-1H-indene		0.177	0.222	0.138	0.006	
70	21.283	α -甲基苯乙烯醛 α -Methyl cinnamic aldehyde				0.08	0.012	
71	21.445	甘菊环 Azulene				0.699	0.213	0.130 4
72	21.722	4,7-二甲基苯并呋喃 4,7-Dimethylbenzofuran				0.058	0.052	

续表

序号	<i>t_R</i> /min	裂解产物	相对含量/%					
			400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃	800 ℃	900 ℃
73	21.861	邻苯二酚 1,2-Benzenediol		0.119				
74	21.863	2,3-二甲基-1 氢茚 2,3-Dimethyl-1H-indene	0.023	0.026	0.053	0.227	0.02	
75	22.105	萘 Naphthalene			0.209	2.173	10.61	12.014
76	22.21	2(5 氢)-呋喃 2(5H)-Furan						0.03
77	22.225	3,4-二氢吡喃 3,4-Dihydropyran		0.669	0.265			
78	22.373	对甲基乙酰苯 <i>p</i> -Methylacetophenone			0.119	0.129	0.019	0.007 9
79	22.943	3-苯基呋喃 3-Phenylfuran					0.018	0.013
80	23.139	1,2,3-三甲基环己烷 1,2,3-Trimethylcyclohexane	0.157	0.637				
81	23.457	1,1,3-三甲基茚 1,1,3-Trimethyl-indene	0.015					
82	23.502	1-乙缩醛-1 氢-茚 1-Ethylidene-1H-indene				0.191	0.017	0.015 3
83	23.568	2-萘酚 2-Naphthol					0.011	
84	23.572	3-甲基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮 3-Methyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one		2.706	0.92			
85	23.677	苯并环庚三烯 Benzocycloheptatriene						0.019
86	23.679	1,6-亚甲基桥[10]轮烯 1,6-Methano[10]annulene				0.096	0.02	
87	23.971	2-甲基萘 2-Methylnaphthalene	0.087	0.108	0.436	1.339	2.401	1.318
88	24.247	1,2,3-甲基-1 氢茚 1,2,3-Trimethyl-1H-indene				0.023		
89	24.526	1-甲基萘 1-Methylnaphthalene	0.039	0.055	0.135	0.804	1.526	0.834 3
90	24.768	α -松油烯 α -Terpinene	0.021					
91	24.965	3,4-二甲苯酚 3,4-Xylenol	0.152	0.19	0.303	0.312	0.02	
92	25.009	2-茚酮 2-Indanone			0.135			
93	25.454	1-乙基萘 1-Ethynaphthalene				0.117	0.041	0.024 2
94	25.533	2-甲基茚酮 2-Methylindanone	0.08	0.077	0.127	0.107		
95	25.615	2-乙基萘 2-Ethynaphthalene				0.24	0.037	
96	25.686	1,3-二甲基萘 1,3-Dimethylnaphthalene				0.038	0.211	0.093
97	26.027	联苯 Biphenyl				0.244	0.569	0.61
98	26.153	2,3-二甲基萘 2,3-Dimethylnaphthalene				0.164	0.822	0.1
99	26.346	2-苯氧基乙醇 2-Phenoxyethanol				5.388	3.431	
100	26.473	顺-异丁子香酚 <i>cis</i> -Isoeugenol					1.253	
101	26.517	α -亚乙基-苯乙醛 α -Ethylidene-benzeneacetaldehyde	0.89	0.071	0.108	0.015		
102	26.533	1-甲氧基-4-异丙苯 1-Methoxy-4-propyl-benzene	0.004					
103	26.667	1,2-二甲基萘 1,2-Dimethylnaphthalene				0.057	0.061	0.025
104	26.805	2,3,6-三甲基苯酚 2,3,6-Trimethylphenol	0.082	0.104	0.188	0.101		
105	26.834	1,4-二甲基萘 1,4-Dimethylnaphthalene				0.022	0.033	
106	27.248	邻乙基苯酚 <i>o</i> -Ethylphenol	0.083	0.095	0.206			
107	27.324	2,6-二甲基苯酚 2,6-Dimethylphenol	0.183	0.984	0.597			
108	27.364	间乙基苯酚 <i>m</i> -Ethylphenol	0.147	0.127	0.512	1.348	0.295	
109	27.465	邻甲酚 <i>o</i> -Cresol	0.233	0.356	0.733	1.511		
110	27.637	2-甲基联苯 2-Methylbiphenyl				0.041	0.146	0.083 5
111	27.809	4-甲基联苯 4-Methylbiphenyl					0.11	0.063 7
112	27.935	1-萘甲醛 1-Naphthaldehyde					0.01	

续表

序号	<i>t_R</i> /min	裂解产物	相对含量/%					
			400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃	800 ℃	900 ℃
113	28.056	4-甲基二苯基甲烷 4-Methyldiphenylmethane					0.004	
114	28.157	芴 Acenaphthene	0.015	0.058	0.105	0.118	0.122	0.145 4
115	28.293	2,3,6-三甲基萘 2,3,6-Trimethylnaphthalene					0.02	
116	28.364	2,5-二甲苯酚 2,5-Xylenol	0.132	0.157	0.056	0.263	0.027	
117	28.616	丁香香酚 Eugenol					0.107	
118	28.671	2,6-二甲基茴香醚 2,6-Dimethylanisole	0.042					
119	28.722	2,3-二甲苯酚 2,3-Xylenol	0.065	0.093	0.203	0.202	0.075	
120	28.731	对乙基苯酚 <i>p</i> -Ethylphenol	0.057	0.143	0.154			
121	28.883	亚联苯基 Biphenylene	0.065	0.074	0.18	0.085	1.852	1.83
122	29.094	2,4,6-三甲苯酚 Mesitol	0.012	0.146	0.062	0.043		
123	29.107	对羟基苯甲醛 <i>p</i> -Hydroxybenzaldehyde			0.078			
124	29.266	1-烯丙基萘 1-Allylnaphthalene					0.037	0.021 7
125	29.312	2,4-二甲苯酚 2,4-Xylenol	0.033	0.062	0.061	0.158	0.032	
126	29.786	氧芴 Dibenzofuran				0.006	0.134	0.145 1
127	29.915	1-异丙烯萘 1-Isopropenylnaphthalene						0.029 7
128	30.016	4-甲基安息香醛 4-Methylbenzaldehyde				0.013		
129	30.243	2-甲基-4-乙基苯酚 2-Methyl-4-ethyl-phenol	0.012	0.068	0.022	0.013		
130	30.285	6-甲基-4-茛醇 6-Methyl-4-indanol	0.019					
131	30.429	4-乙烯基联苯 4-Vinyl-biphenyl					0.009	0.018 6
132	30.497	麝香草酚 Thymol	0.015					
133	30.724	芴 Fluorene	0.037	0.056	0.073	0.096	0.497	0.651 2
134	30.788	邻羟甲基苯甲酸内酯 Phthalanone			0.082			
135	30.885	临异丙基茴香醚 <i>o</i> -Isopropenyl-anisole	0.018					
136	31.076	1-茛醇 1-Indanol	0.035	0.055	0.066	0.01		
137	31.117	2,3-二氢香豆酮 2,3-Dihydrobenzofuran	0.008	0.033	0.036	0.036	0.044	0.017 5
138	31.359	氧杂蒽 Xanthene					0.027	
139	31.445	临甲苯甲醛 <i>o</i> -Tolualdehyde					0.061	
140	31.736	安息香酸 Benzoic acid			0.128			
141	32.104	9,10-二氢菲 9,10-Dihydrophenanthrene						0.053 3
142	32.146	5-茛醇 5-Indanol	0.03					
143	32.206	1-甲基芴 1-Methylfluorene					0.027	0.029 6
144	32.351	五甲基苯 Pentamethylbenzene	0.005	0.04	0.048			
145	32.388	2,4-二甲基苯乙酮 2,4-Dimethylacetophen	0.017					
146	32.453	2-甲基芴 2-Methylfluorene					0.034	0.059 7
147	32.625	羊蜡酸 Capric acid	0.02					
148	32.827	棕榈酸 Palmitic acid	0.045					
149	34.213	2,2-双环呋喃 2,2-Bifuran				0.006	0.004	0.024 1
150	34.595	4-甲基儿茶酚 4-Methylcatechol		0.433	0.088			
151	35.034	焦儿茶酚 Pyrocatechol	0.015	1.216	0.461			0.081 2
152	35.076	菲 Phenanthrene					0.011	1.047 4
153	35.424	蒽 Anthracene					0.026	0.23
154	35.69	2-甲基-1,4-苯二醇 2-Methyl-1,4-benzenediol		0.143				
155	35.714	芴酮 Fluorenone						0.013 4
156	35.797	对苯二酚 Hydroquinone	0.023	0.188				