

# 烟叶低温裂解挥发油的GC-MS检测及组分分析

刘浩<sup>1</sup>, 周冰莹<sup>1</sup>, 李健文<sup>1</sup>, 胡永华<sup>2</sup>, 谢映松<sup>2</sup>, 吴泽宇<sup>1</sup>, 惠爱玲<sup>1</sup>, 张文成<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>合肥工业大学食品与生物工程学院, 农产品生物化工教育部工程研究中心, 安徽 合肥

<sup>2</sup>安徽中烟工业有限责任公司技术中心, 安徽 合肥

收稿日期: 2023年2月20日; 录用日期: 2023年3月20日; 发布日期: 2023年3月29日

## 摘要

本文以烟草为研究对象, 采用管式炉热解反应收集250°C、300°C、400°C下的烟草裂解挥发油, 以热解温度和溶剂为影响因素, 以生成香气化合物的类型和含量为评价标准, 进行气相色谱-质谱(GC-MS)分析。结果表明: 1) 挥发油中的化学成分随着温度的上升大致呈先上升后下降的趋势, 低温250°C有利于芳香类化合物的生成, 特别是杂环类与醛酮类等主要香味物质。2) 二氯甲烷对裂解油中香气物质的萃取效果优于环己烷和石油醚(60~90°C), 对香气物质的最大萃取得率为30.72%。3) 烟碱在高温下通过二次分解转化为含氮杂环化合物。由于生物油中氮的含量较高, 杂环是生物油中含量最多的组分, 其次是醛酮类组分。4) 此外, 由于生物油产量较高, 烟叶可用于生产芳香化合物, 烷烃类产物较多, 废弃烟草也可作为生物质燃料。

## 关键词

烟草, 裂解, 香气物质, GC-MS

# Determination and Component Analysis of Volatile Oil from Low-Temperature Pyrolysis of Tobacco Leaves by GC-MS

Hao Liu<sup>1</sup>, Bingying Zhou<sup>1</sup>, Jianwen Li<sup>1</sup>, Yonghua Hu<sup>2</sup>, Yingsong Xie<sup>2</sup>, Zeyu Wu<sup>1</sup>, Ailing Hui<sup>1</sup>, Wencheng Zhang<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Engineering Research Center of Bio-Process from Ministry of Education, School of Food and Biological Engineering, Hefei University of Technology, Hefei Anhui

<sup>2</sup>Technology Center, China Tobacco Anhui Industrial Co., Ltd., Hefei Anhui

\*通讯作者。

文章引用: 刘浩, 周冰莹, 李健文, 胡永华, 谢映松, 吴泽宇, 惠爱玲, 张文成. 烟叶低温裂解挥发油的 GC-MS 检测及组分分析[J]. 化学工程与技术, 2023, 13(2): 130-137. DOI: 10.12677/hjct.2023.132015

## Abstract

In this paper, tobacco was taken as the research object, and the pyrolysis reaction of the tube furnace was used to collect the volatile oil of tobacco pyrolysis at 250°C, 300°C, and 400°C. The pyrolysis temperature and solvent were the influencing factors, and the types and contents of the aroma compounds of the volatile oil were used as the evaluation criteria for Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) analysis. The results showed that: 1) The chemical components in the volatile oil generally showed a trend of first increasing and then decreasing with the increase of temperature, and the low temperature of 250°C was conducive to the formation of aromatic compounds, especially the main aroma compounds such as heterocycles and aldehydes and ketones. 2) The extraction effect of dichloromethane on aroma substances in pyrolysis oil was better than that of cyclohexane and petroleum ether (60~90°C), and the maximum extraction rate of aroma substances is 30.72%. 3) Nicotine was converted into nitrogen-containing heterocyclic compounds through secondary decomposition at high temperatures. Due to the high content of nitrogen in bio-oil, heterocycles were the most abundant components in bio-oil, followed by aldehydes and ketones. 4) In addition, due to the high yield of bio-oil, tobacco leaves can be used to produce aromatic compounds, and there were more alkane products, and waste tobacco can also be used as biomass fuel.

## Keywords

Tobacco, Pyrolysis, Aroma Substances, GC-MS

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 前言

烟草(*Nicotiana tabacum* L.)是全球经济市场上一种重要的经济作物,2021年,中国生产了总计212.76万吨烟叶,占世界总产量的三分之一[1]。在卷烟制造过程中,每年都会产生大量的烟草废物,废弃的烟叶和烟叶茎具有重要的经济意义,具有回收生物活性化合物用于其他用途的潜力[2]。例如,卷烟工业的烟草废料可以通过热解从烟叶中回收尼古丁,其含量在1.21%~2.19%之间[3]。

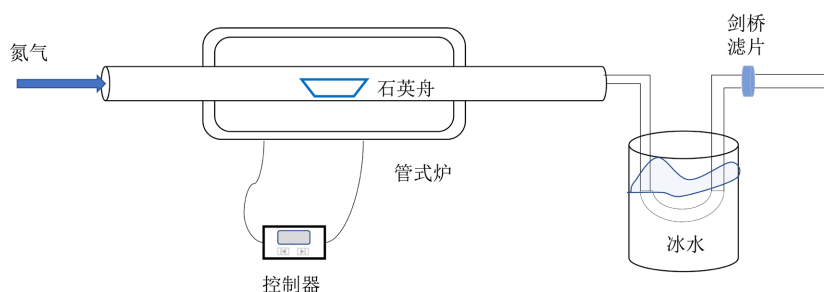
在卷烟燃烧过程中,烟气的形成主要包括低温条件下的蒸馏、转移、热解以及高温条件下的燃烧等物理和化学过程,其中蒸馏、转移和热解是烟气中香味成分的主要来源途径[4][5]。在此阶段中,不仅会释放氮杂环类、醛类、酮类、酯类等化合物[6],还会生成焦甜香味成分,提供了卷烟抽吸时的主要的香气特性。然而,当前对于烟草裂解的研究大都集中在烟气释放特性和热解动力学方面,关于烟草焦糖化产物方面的研究相对较少,在烟草调制、发酵、燃烧等过程中均会发生焦糖化反应[7],生成甲基环戊烯醇酮、乙基环戊烯醇酮、糠醛、糠醇、呋喃酮、5-甲基糠醛等焦糖化产物[8][9]。因此,利用热解法结合分离纯化技术制备焦甜香类烟用香料,探讨不同烟草样品和热解温度对生物油香气化合物种类和含量的影响,并考察其在卷烟产品中的应用效果,对于彰显卷烟产品的焦甜香风格具有现实意义和研究价值。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 试剂材料与设备

二氯甲烷、石油醚(60℃~90℃)、环己烷(均为分析纯, 国药集团)、蒸馏水、无水乙醇(工业纯, 国药集团)。

实验用的烟草热解油来自安徽中烟工业有限责任公司技术中心, 管式裂解炉(自制)见图 1。



**Figure 1.** Schematic diagram of the preparation device of oil from low-temperature pyrolysis of tobacco leaves

**图 1.** 烟叶低温热解油制备装置简图

### 2.2. 裂解产物制备方法

#### 2.2.1. 制备裂解产物

由于热重分析仪单次使用的样品量较少, 为了增大烟叶样品的使用量以便收集到更多的热解产物, 产物的收集实验是在自制的管式裂解炉中进行的。为了除去任何可能的污染物, 实验前石英管预热 1 h。热解实验前, 将装有 3 g 烟末样品石英舟放置于石英管的未加热区域, 期间一直通入流量 100 ml/min 的氮、氧混合气(流量比: 氮/氧 = 9:1); 然后采用程序升温的方式, 在室温下以 20℃/min 加热速率给炉子升温; 当温度达到实验初始设定温度时, 将石英舟推入热解炉的均匀温度区, 样品进行热解, 产物采用喷淋法水收集焦油态产物; 当温度达到实验结束温度时, 重复上述实验 3 次。

以往的研究表明<sup>[10] [11]</sup>, 卷烟在 600℃时裂解产生了大量的苯类和稠环芳香类化合物, 蛋白质在此时裂解产生甲基吡啶、甲基吡咯等含氮杂环化合物, 这些化合物会给人体造成损伤, 因此热解温度分别设置为 250℃、300℃、400℃下制得的 3 个烟草裂解物样品进行了分析。

溶剂萃取的关键在于要根据相似相溶性特征选择与烟草中待提取活性成分的性质相对应的溶剂。物质所含极性基团可选择甲醇和丙酮作为溶剂, 物质分子量较低可选用乙醚作为溶剂, 若所提化合物分子量大于 1500 可选择水作溶剂, 而烟草作为一种特殊的食品, 其消费方式主要为吸食选择溶剂时需考虑到绿色健康, 因此本实验采用水喷淋的方式收集裂解物, 再用有机溶剂反萃取进一步分析其成分。

#### 2.2.2. 反萃取香味物质

移取 50 ml 热解产物在机械振荡 30 min 并过滤, 使用有机试剂萃取 3 次, 每次用量 30 mL; 重复上述萃取实验 3 次, 共获得 90 mL 萃取液; 将萃取液在压力为 90 kPa, 水浴条件下减压浓缩至 10 mL, 取 1 ml 过 0.22 μm 有机膜, 同时加入 30 μL 乙酸苯乙酯作为内标, 留样进行 GC-MS 分析。

### 2.3. 检测方法

色谱柱: Elite-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气: He (99.9999%); 载气流速: 恒流,

1.0 mL/min; 进样口温度: 250°C; 程序升温: 50°C (0.2 min) 5°C/min → 250°C (5 min); 冷却剂: 液氮; 热调制气: 压缩空气; 冷调制气: 高纯 N<sub>2</sub>; 调制周期: 5 s, 热气持续: 1.0 s; 进样量: 1 μL; 分流比: 50:1; 传输线温度: 250°C。电离方式: EI; 离子源温度: 230°C; 传输线温度: 250°C; 电离能量: 70 eV; 检测器电压: 1500 V; 溶剂延迟: 5 min; 扫描模式: 全扫描; 扫描范围: 35~400 amu; 数据处理采用 Masshunter, 谱图检索库为 NIST 数据库, 当所鉴定化合物的匹配度大于 85 时, 认为定性结果可靠。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 萃取溶剂的选择

为了评价热解生物油的实用性, 将生物油中的香气成分的种类和含量作为评价指标。烟草裂解产物种类繁多, 含量和香气也各不相同, 有些物质含量较低但对卷烟吃味有重要影响, 如 5-羟甲基糠醛。因此, 将裂解后检测到的香气物质分为杂环类、醛酮类、酚类和醇类 4 大类物质, 并介绍其香气特性。在所有样品中检测到香气成分的种类和感官气味见表 1。

**Table 1.** Classes and sensory taste of aromatic compounds in pyrolysis oil  
**表 1.** 裂解油中香气化合物的类别和感官味道

组分	类别	感官气味
吡啶	杂环类	鱼腥味和烟熏味
2-环戊烯酮	醛酮类	焦糖香气和椰子香韵
3-甲基吡啶	杂环类	浓焦糖气味
3-甲基苯酚	酚类	医用、木质和酚类香料
4-甲基苯酚	酚类	烟熏和草药口味
麦芽酚	酚类	焦奶油硬糖芳香
愈创木酚	酚类	香草奶油和木质香味
甲基庚烯酮	醛酮类	柠檬草和乙酸异丁酯般的香气
2-甲基-2-丁烯醛	醛酮类	青香、坚果香, 并带有水果的味道
巨豆三烯酮	醛酮类	干果香和辛香
5-甲基-2(5H)呋喃酮	醛酮类	呈未熟青水果香气和枫糖、司考其奶糖香气
2-乙酰呋喃	杂环类	杏仁、坚果、醇香、牛奶和甜的焦糖似香气
2-乙基-6-甲基吡嗪	杂环类	烤马铃薯香气
三甲基吡嗪	杂环类	烤土豆、坚果和咖啡口味
糠醛	醛酮类	类似杏仁油的气味
糠醇	醇类	微弱的烘烤和苦味
5-羟甲基糠醛	醛酮类	甘菊花味
三甲基吡嗪	杂环类	烤土豆、巧克力、坚果等食品的特殊香味
2, 6-二甲基吡嗪	杂环类	具有咖啡和炒花生似的香气
2-乙基-3-甲基吡嗪	杂环类	具有坚果香、谷物香、面包香
2,3-二乙基-5-甲基吡嗪	杂环类	呈咖啡和仁果类香气

选择二氯甲烷、石油醚(沸点 60~90°C)、环己烷作为萃取溶剂, 在所有生物样品中检测到化合物分为

典型基团(杂环、醛酮类、胺和酚类、醇类), 图 2 显示了不同溶剂萃取裂解样品中典型基团的分布。400℃ 下二氯甲烷对四类物质的萃取总得率为 15.33%, 高于石油醚的 12.22% 和环己烷的 10.11%。由图 2 分析可知, 随着温度的升高, 香味物质的释放总量先减少后增加, 当温度达到 300℃ 时, 香味物质的释放总量最低, 这是由于烟草中半纤维素在 200℃ 开始热解, 提高了挥发性香味物质的释放量, 在 300℃ 时, 烯烴类香味物质会裂解, 导致热解释放量减少。

值得注意的是, 在 400℃ 下环己烷的萃取物中只检测到了部分醛酮类物质和大量的烷烴类化合物, 原因可能有两方面, 一是由于裂解油中主要含有多烷烴类物质, 根据相似相溶原理, 拥有环状结构的环己烷对油中的烷烴拥有较好的萃取能力[12]。二是纤维素和木质素热解区间在 300℃~365℃ 之间[13], 温度继续升高, 氧化反应剧烈产生的小分子产物和短链烴含量增大。

在 250℃ 温度下, 二氯甲烷对杂环类化合物的萃取得率均是质量分数最高, 分别为 10.56%、5.56%、9.03%, 而杂环类化合物是卷烟烟气中一类重要的香气成分, 具有焦甜香、烘烤香特征风格, 能够显著提高卷烟的香气特性和感官品质, 因此选择二氯甲烷作为萃取溶剂。

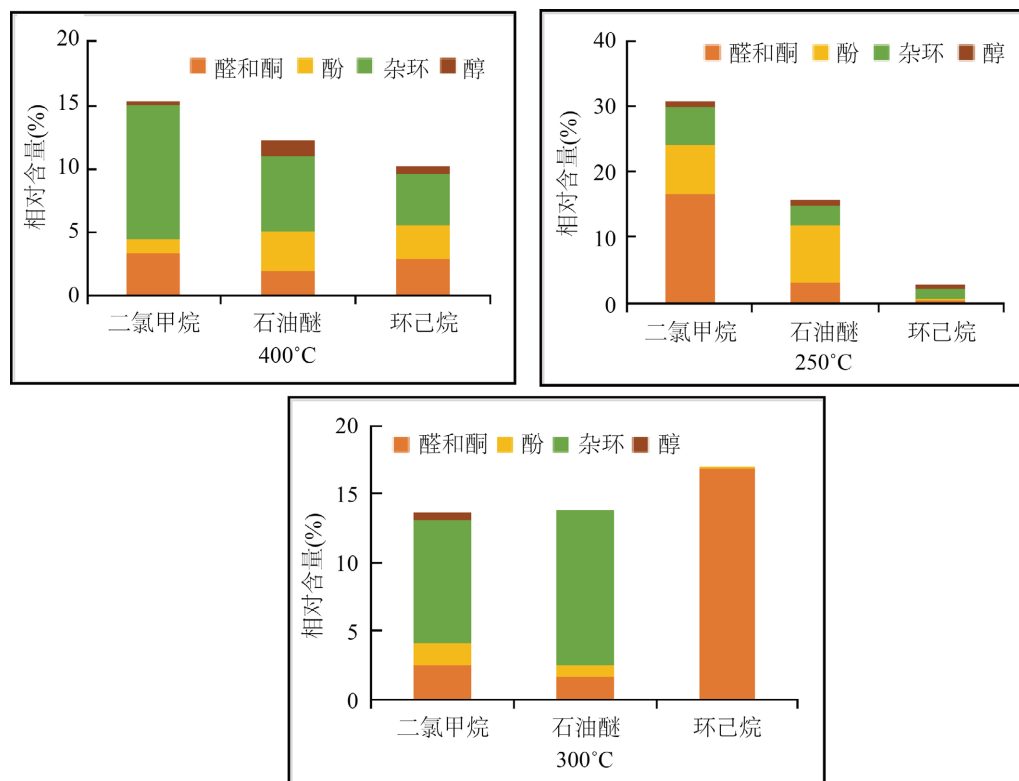
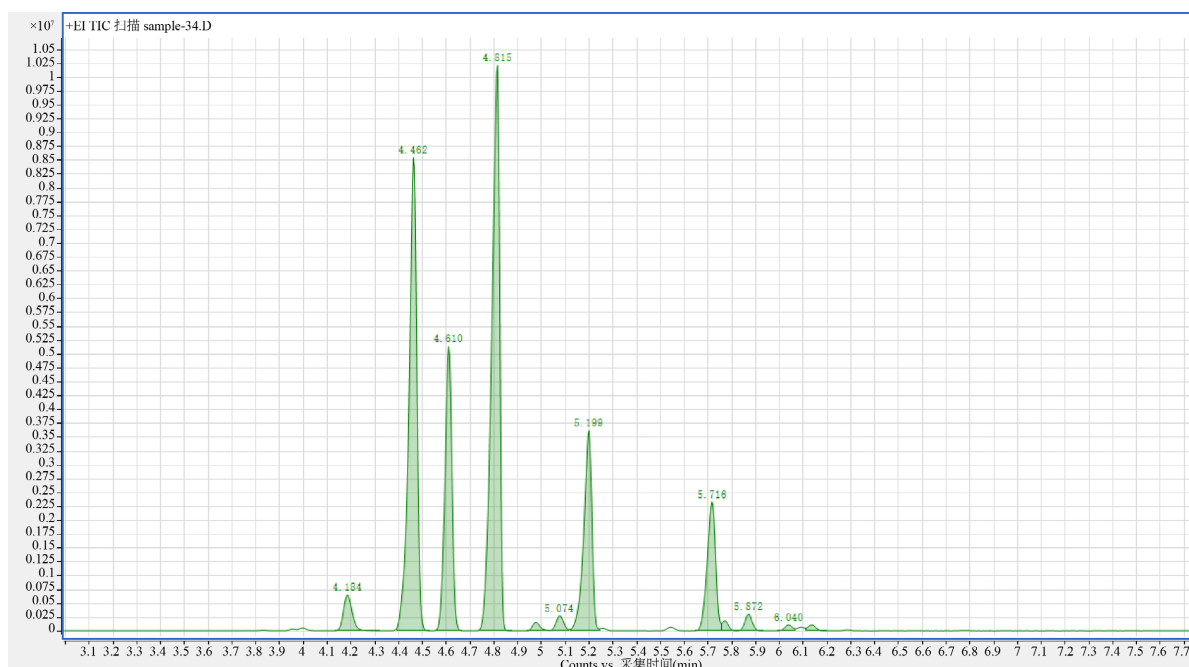


Figure 2. Results of different solvents at different pyrolysis temperatures

图 2. 不同裂解温度下不同溶剂萃取产物结果

### 3.2. 萃取产物 GC-MS 结果

图 3 是热解温度 400℃ 的烟草废弃物热解油二氯甲烷萃取物的 GC-MS 总离子流色谱图。由表 2 可知, 裂解油中产物十分复杂, 其中含氮化合物较多, 如吡啶、吡嗪、烟碱等化合物。一方面, 由于高温下热解产物中大分子化合物的二次裂解反应更为强烈, 由生物碱和蛋白质所提供的, 热解时烟草本身含有的生物碱随热解析出, 并且也可能发生部分裂解反应生成含烟碱氮类化合物等。另一方面, 烟草废弃物中蛋白质热分解形成含氮自由基, 这些自由基相互结合生成含氮类化合物[14]。



**Figure 3.** GC-MS total ion flow chromatogram of pyrolysis oil at 400°C  
**图 3.** 400°C下裂解油的 GC-MS 总离子流色谱图

二氯甲烷萃取物中杂环类物质较多,其中包括 2-乙基-6-甲基吡嗪、三甲基吡嗪和环戊烯酮类等物质,具有特殊的焦甜香风味,作为卷烟增香调味的香精香料方面具有广阔的应用前景。从相对含量来看,烷烃类物质,如 2-甲基丁烷时裂解油中的主要组成部分,吡嗪和酮类是裂解油中种类最多的成分,其中烷烃具有沸点高、黏度大的物理特性,在裂解油中影响香气物质的挥发。因此,对于本研究得到的香味物质采取进一步分离措施是不可避免的,根据文献[15][16]使用的萃取、膜分离和蒸馏等多种方法从液体或烟气中回收香气化合物和烟碱,这些方法将在今后的研究中成为重点。

**Table 2.** Components of pyrolysis oil extracted by dichloromethane was analyzed by GC-MS  
**表 2.** GC-MS 分析二氯甲烷萃取裂解油的组成

编号	时间/min	相对峰面积	化合物名称
1	3.591	0.28	异丁烷
2	3.815	61.33	2-甲基丁烷
3	3.943	100	正戊烷
4	4.462	0.29	1-戊烯
5	10.511	0.42	2-甲基-2-环戊烯-1-酮
6	10.59	0.69	2,6-二甲基吡嗪
7	11.343	0.03	4-甲基戊酸
8	11.647	0.43	3-甲基-2-环戊烯-1-酮
9	11.872	0.54	苯酚
10	12.172	0.13	4,4-二甲基-2-环戊烯-1-酮
11	12.24	0.33	6-甲基-2-乙基-吡嗪
12	12.316	0.78	三甲基吡嗪
13	12.697	0.08	4,4-二甲基-2-环戊烯-1-酮

Continued

14	12.792	0.33	3-甲基-1,2-环戊二酮
15	13.012	0.55	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮
16	13.202	0.25	2-甲基苯酚
17	13.411	0.48	3,4,4-三甲基-2-环戊烯-1-酮
18	13.529	0.56	对甲基苯酚
19	13.659	0.14	2,5-二甲基-3-乙基吡嗪
20	13.761	0.24	2,5-二甲基-3-乙基吡嗪
21	13.803	0.84	2,3-二甲基-5-乙基-吡嗪
22	13.879	0.08	2-甲氧基苯酚
23	14.366	0.18	3-乙基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮
24	14.982	0.36	2-甲基-3,5-乙基吡嗪
25	15.537	0.34	木焦油醇
26	16.012	0.77	6,7-二氢-2,5-二甲基-5H-环戊吡嗪
27	16.83	0.14	4-乙基-2-甲氧基苯酚
28	17.829	0.18	2,6-二甲基苯酚
29	17.921	0.61	尼古丁
30	24.985	0.18	酞酸二丁酯

### 3.3. 裂解温度对产物影响

图 4 是采用二氯甲烷萃取不同温度下裂解产物分布量变图, 热裂解生物油中杂环化合物的含量随温度升高而降低, 在 250℃时为 30.72%, 300℃时为 13.59%。杂环类从 250℃的 5.56%增长到 400℃的 10.53%, 酚类物质随着温度升高醇类基团总含量较少, 所以变化不明显。杂环和酸仍然是生物油中含量最多的化合物, 但随着温度的升高, 这两种成分的含量先上升后下降。热解生物油的醛酮类物质含量随温度升高而降低, 从 250℃时的 16.69%减少到 400℃时的 3.37%, 酮类及醛类组成的羰基化合物主要来源于糖类组分的分解, 因此随着温度的上升生成量增加, 而与呋喃类变化一致, 在 400℃时羰基化合物发生脱羰反应使得羰基化合物产量大幅下降。其他含氧化合物中主要包括有机酸、酯、醚等化合物, 主要由于脱羧及脱水反应需克服的能垒低于脱羰反应, 因此在 400℃时生成量就逐渐下降。含氮化合物是烟草中重要的致香成分, 含氮组分的释放随着温度上升而逐渐增加。

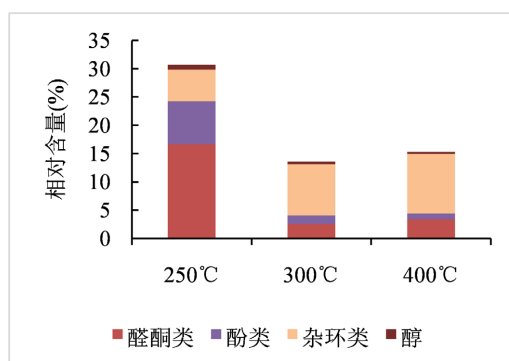


Figure 4. Distribution of pyrolysis products under different temperatures of dichloromethane extraction

图 4. 二氯甲烷萃取不同温度下裂解产物分布

## 4. 结论

本文研究了裂解温度和萃取溶剂对香气物质种类和含量的影响。经 GC-MS 分析, 香气化合物可分为 4 类。由于裂解油中氮的含量较高, 杂环是裂解油中含量最多的组分, 其次是醛酮类组分, 最大萃取总得率达到 30.72%; 杂环化合物和酚类化合物是影响烟草感官口感的主要芳香化合物, 其中大部分化合物在 500℃ 以下的温度下可以形成。因此, 250℃ 足以生产出一种香气浓郁的生物油。此外, 由于裂解油产量较高, 烟叶可用于制备卷烟用“原味”芳香化合物。

## 基金项目

安徽中烟工业有限责任公司科技计划项目(编号: 2021169)。

## 参考文献

- [1] 国家统计局. 国家数据年度数据——主要农作物产品产量[EB/OL]. <https://m.shujujidi.com/hangye/1393.html>, 2023-02-05.
- [2] 张晓宇, 田振峰, 朱青林, 徐志强, 胡永华. 热解法制备氧杂环类香料及其在卷烟中的应用[J]. 烟草科技, 2016, 49(9): 33-41.
- [3] Hossain, M.M., Scott, I.M., Berruti, F. and Briens, C. (2018) A Two-Dimensional Pyrolysis Process to Concentrate Nicotine during Tobacco Leaf Bio-Oil Production. *Industrial Crops and Products*, **124**, 136-141. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.064>
- [4] 陈翠玲, 孔浩辉, 曾金, 等. 不同部位烟叶的热失重和热解行为研究[J]. 中国烟草学报, 2013, 19(6): 9-18.
- [5] 李巧灵, 刘江生, 邓小华, 等. 烟草热解燃烧过程香味成分的释放变化[J]. 烟草科技, 2014(11): 62-66.
- [6] 胡永华, 宁敏, 张晓宇, 朱青林, 田振峰, 徐迎波, 王程辉, 徐志强. 不同热失重阶段烟草的裂解产物[J]. 烟草科技, 2015, 48(3): 66-73.
- [7] 朱远洋, 郭鹏, 郑美玲, 茹琦, 单凯, 张文洁, 杨泽恩, 张峻松. 焦糖化香料的制备及其在卷烟中的应用研究[J]. 化学试剂, 2020, 42(10): 1154-1159.
- [8] 甘学文, 王光耀, 邓仕彬, 张春晖, 崔和平, 刘曙光, 于静洋, 成涛, 张晓鸣. 美拉德反应中间体对卷烟评吸品质的影响及其风味受控形成研究[J]. 食品与机械, 2017, 33(6): 46-52.
- [9] 程传玲, 杨艳勤, 刘仕民, 宋辉, 李瑞丽, 杨若嵩. 美拉德反应产物在烟草工业中的应用[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2014, 29(1): 59-62.
- [10] Sanders, E.B., Goldsmith, A.I. and Seeman, J.I. (2003) A Model That Distinguishes the Pyrolysis of D-Glucose, D-Fructose, and Sucrose from That of Cellulose. Application to the Understanding of Cigarette Smoke Formation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **66**, 29-50. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00104-3](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00104-3)
- [11] Guo, Z., Zhang, K., Zhang, Q., et al. (2022) Tobacco Fractionation and Its Effects on Pyrolysis Chemistry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **167**, Article ID: 105650. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105650>
- [12] 刘洋, 黄剑波, 闫伦靖, 廖俊杰, 鲍卫仁, 王建成, 常丽萍. 脂肪烃溶剂对煤液化油渣的萃取行为及正庚烷萃取物的分离表征[J]. 太原理工大学学报, 2022, 53(5): 822-829.
- [13] 杨华美, 陈紫钦, 李靖, 等. 纤维素与木质素共热解对轻质产物形成的影响[J]. 徐州工程学院学报(自然科学版), 2022, 37(4): 36-41.
- [14] Akalin, M.K. and Karagöz, S. (2011) Pyrolysis of Tobacco Residue: Part 1: Thermal. *Bioresources*, **6**, 1520-1531.
- [15] Gao, W., Chen, K. and Xiang, Z. (2013) Kinetic Study on Pyrolysis of Tobacco Residues from the Cigarette Industry. *Industrial Crops and Products*, **44**, 152-157. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.10.032>
- [16] Ochiai, N., Sasamoto, K. and David, F. (2016) Solvent-Assisted Stir Bar Sorptive Extraction by Using Swollen Polydimethylsiloxane for Enhanced Recovery of Polar Solutes in Aqueous Samples: Application to Aroma Compounds in Beer and Pesticides in Wine. *Journal of Chromatography A*, **1455**, 45-56. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.05.085>