

烤烟烟叶和造纸法再造烟叶主流烟气成分对比分析

王小飞¹, 祖萌萌¹, 武超伟^{1*}, 常岭¹, 聂聪², 樊新顺¹, 郭吉兆²

(1. 河南卷烟工业烟草薄片有限公司, 河南许昌 461100; 2. 中国烟草总公司郑州烟草研究院, 河南郑州 450001)

摘要 对比分析烤烟烟叶、造纸法再造烟叶主流烟气成分含量的差异, 并剖析影响造纸法再造烟叶感官质量的关键成分, 为造纸法再造烟叶品质的改善提供方向。结果表明, 3种香型烤烟烟叶、再造烟叶主流烟气成分含量有较显著的差异, 主要表现为造纸法再造烟叶主流烟气中醛类、醇类含量高于烟叶, 而有机酸、糖类、氮杂环类、氧杂环类含量低于烟叶; 进一步对比国内外再造烟叶发现, 国外造纸法再造烟叶产品感官质量得分和烟气 pH 显著高于国内产品。结合余弦相似的理论分析发现烟气中吡啶类、咪唑酮类化合物与感官质量指标中木质气、烧纸气有一定的相关性。

关键词 烤烟烟叶; 造纸法再造烟叶; 主流烟气; 成分含量; 感官质量

中图分类号 TS41⁺1 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2019)15-0194-04

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2019.15.053



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Comparative Analysis of Mainstream Smoke Components in Flue-cured Tobacco Leaves and Paper-making Reconstituted Tobacco Leaves

WANG Xiao-fei, ZU Meng-meng, WU Chao-wei et al (Henan Cigarette Industry Tobacco Sheet Co., Ltd., Xuchang, Henan 461100)

Abstract In order to improve the sensory quality of reconstituted tobacco sheet, the main stream smoke of tobacco and paper-making reconstituted tobacco leaves was researched. The results showed that the content of the mainstream smoke components in flue-cured tobacco and reconstituted tobacco leaves varied significantly; the content of aldehydes and alcohols in paper-making reconstituted tobacco leaves was higher than that of tobacco, while the content of organic acids, sugars, nitrogen heterocyclic compounds and oxygen heterocyclic compounds was lower; the sensory quality scores and the smoke pH of foreign product was significantly superior to other products; the pyridines and furanones in the smoke were negatively correlated with the odour of burning paper taste by the analysis of cosine similarity.

Key words Flue-cured tobacco leaves; Paper-making reconstituted tobacco leaves; Mainstream smoke; Component content; Sensory quality

卷烟烟气中化学成分种类接近 4 000 种^[1], 烟气成分的组成、含量、比例及相互作用决定着产品香气品质。与天然烟叶相比, 造纸法再造烟叶生产过程涉及提取、浓缩、抄造、涂布等工艺, 加工过程中不可避免地损失了部分烟草成分^[2-4], 同时为满足成型工艺要求, 使用了木纤维、碳酸钙等非烟草物质, 这些都会导致造纸法再造烟叶产品主流烟气成分与天然烟叶有一定的差异, 进而影响造纸法再造烟叶产品感官质量和在卷烟配方中的适用性^[5-7]。

目前, 关于造纸法再造烟叶的研究主要集中在产品成分对比分析、品质改善研究以及减害降焦等领域。在造纸法再造烟叶成分分析方面研究报道较多^[8-11], 如吴丽君等^[8]对比分析不同牌号、厂家造纸法再造烟叶产品化学成分的差异, 研究发现不同厂家产品在无机氯、总糖、烟碱、还原糖、总氮上具有显著差异。陈祖刚等^[9]对比国内外造纸法再造烟叶产品发现, 国产造纸法再造烟叶吸味和主要香味成分的含量较国外同类产品有一定差距。在品质改善方面的研究报道也较多^[12-19], 如 Sakuma 等^[12]提出在产品中加入烟叶水提物能降低刺激; Stevenson 等^[13]报道 Philip Morris 在再造烟叶产品中使用铵以提升产品香气; Cox 等^[14]采用糖胺反应物提高产品香气。在减害降焦方面, Gao 等^[20]、Ge 等^[21]研究发现再造烟叶产品中添加柠檬酸盐、磷酸尿素能一定程度上降低烟

气中 CO 释放量; 孙德平等^[22]利用中性蛋白酶、果胶酶和糖化酶去除产生巴豆醛的前体物质, 并结合碱法预处理、助燃剂应用从而减少再造烟叶主流烟气中巴豆醛的释放量。

由于烟气组成与产品感官质量直接相关, 明确国内外造纸法再造烟叶产品、烟叶在烟气组成方面的差异, 对改善造纸法再造烟叶感官品质有重要意义。笔者系统分析烤烟烟叶、国内外造纸法再造烟叶产品烟气成分的区别, 并探索影响产品感官质量的关键成分, 为造纸法再造烟叶产品设计以及在卷烟中的应用提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试材。河南许昌烟叶、云南曲靖烟叶、贵州遵义烟叶、国内外造纸法再造烟叶产品 1#~5#, 均由郑州烟草研究院提供。

1.1.2 试剂。乙酸苯乙酯(98%, 英国 Alfa Aesar 公司); 氘代苯(99.5%, 美国 CIL 公司); 二氯甲烷(色谱纯, 美国 JT Baker 公司); 甲醇(色谱纯, 美国 Dikma 公司); 异丙醇(分析纯, 天津市凯通化学试剂有限公司)。

1.1.3 仪器与设备。SM450-PC107 直线型吸烟机, 英国 Cerulean 公司; Agilent 7890B-5977A 气相色谱质谱联用仪, 美国 Agilent 公司; Metrohm720 电位滴定仪, 瑞士万通公司; 101-3AB 型干燥箱, 北京中兴伟业仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 样品制作与烟气捕集。按照 GB 5606.3—2005 规定要求, 将 3 种烤烟烟叶、5 种造纸法再造烟叶产品分别卷制成卷烟样品, 并在(22±1)℃、相对湿度(60±2)%的环境中平

基金项目 河南卷烟工业烟草薄片有限公司科技开发项目(2018410010340016)。

作者简介 王小飞(1981—), 男, 安徽合肥人, 工程师, 博士, 从事再造烟叶产品技术研究。*通信作者, 高级工程师, 硕士, 从事再造烟叶技术工艺研究。

收稿日期 2019-02-15

衡 48 h。

1.2.2 分析与检测。依据 GB 5606.4—2005《卷烟第 4 部分 感官技术要求》、YC/T 498—2014《再造烟叶(造纸法)感官评价方法》评价再造烟叶产品感官质量;依据李孟华等^[23]方法测定卷烟烟气 pH;按照 ISO 3308—2012 规定检测产品主流烟气成分。

2 结果与分析

2.1 烤烟烟叶主流烟气成分对比分析 从 3 种不同香型烤烟烟叶主流烟气成分分析结果(表 1~2)可看出,不同香型烤

烟烟叶主流烟气成分含量有较大的差异。许昌烟叶主流烟气中醇类、有机酸、氮杂环类化合物占比较高,如乙二醇、1,3-丙二醇、乳酸、2-异丙基-3-羧基-丁酸、3-甲基呋喃、2-乙炔基呋喃等成分释放量显著高于其他 2 种香型烟叶;遵义烟叶主流烟气中醛类(如甲醛、丙烯醛等)、酮类(如丙酮、2-丁酮、2,3-丁二酮、1-羟基-2-丙酮)、酚类(如对苯二酚)含量较高;曲靖烟叶主流烟气中氧杂环类化合物含量分别是许昌烟叶、遵义烟叶的 1.02 倍、1.33 倍。

表 1 烤烟烟叶主流烟气中不同成分含量

Table 1 Contents of different components in mainstream smoke of flue-cured tobacco leaves

μg/支

烟叶类型 Tobacco type	甲醛 Formaldehyde	丙烯醛 Acrolein	乙二醇 Ethylene glycol	1,3-丙二醇 1,3-propanediol	苯乙醇 Phenylethanol	乳酸 Lactic acid	羟基乙酸 Glycolic acid	2-异丙基-3-羧基-丁酸 2-isopropyl-3-carbonylbutyric acid	苯甲酸 Benzoic acid	油酸 Oleic acid	丙酮 Acetone	2-丁酮 2-butanone
曲靖烟叶 Qijing tobacco leaves	3.65	2.76	0.09	0.04	0.02	0.88	1.67	1.83	0.08	0.06	9.19	1.97
遵义烟叶 Zunyi tobacco leaves	5.35	2.93	0.08	0.08	0.02	0.79	1.59	1.59	0.08	0.07	10.07	2.22
许昌烟叶 Xuchang tobacco leaves	2.72	2.16	0.13	0.16	0.03	1.26	1.32	2.15	0.10	0.07	9.75	2.21

烟叶类型 Tobacco type	2,3-丁二酮 2,3-butanedione	2-戊酮 2-pentanone	环戊酮 Cyclopentanone	1-羟基-2-丙酮 1-hydroxy-2-propanone	2-羟基-2-环戊酮 2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	3-羟基-β-二氢大马酮 3-hydroxy-β-dihydrodamascone	甘油十六酸酯 Hexadecyl glyceride	丙酸甲酯 Methyl propionate	2-甲基吡啶 2-methylpyridine	3-乙基吡啶 3-ethylpyridine	2,6-二甲基吡啶 2,6-lutidine	2,3,5-三甲基吡啶 2,3,5-trimethylpyridine
曲靖烟叶 Qijing tobacco leaves	1.11	0.22	0.09	0.57	0.07	0.02	0.08	0.03	0.07	0.52	0.30	0.09
遵义烟叶 Zunyi tobacco leaves	1.79	0.14	0.13	0.92	0.04	0.02	0.05	0.01	0.07	0.43	0.19	0.05
许昌烟叶 Xuchang tobacco leaves	0.64	0.26	0.15	0.46	0.05	0.02	0.07	0.03	0.08	0.67	0.30	0.09

烟叶类型 Tobacco type	吡咯 Pyrrole	对甲基苯酚 P-methylphenol	邻甲基苯酚 O-methylphenol	1,2,3-苯三酚 1,2,3-benzenetriol	对苯二酚 Hydroquinone	3-甲基呋喃 3-methylfuran	2-乙炔基呋喃 2-vinylfuran	2-甲基四氢呋喃-3-酮 2-methyltetrahydrofuran-3-one	苝苕亭 Scopoletin	2-糠醛 2-furfural	苯 Benzene	甲苯 Toluene
曲靖烟叶 Qijing tobacco leaves	0.02	0.07	0.03	0.23	0.49	0.74	0.06	0.03	0.33	0.20	1.56	2.93
遵义烟叶 Zunyi tobacco leaves	0.01	0.06	0.03	0.19	0.70	0.30	0.03	0.03	0.26	0.22	0.94	3.94
许昌烟叶 Xuchang tobacco leaves	0.04	0.09	0.05	0.23	0.36	0.84	0.07	0.02	0.23	0.13	1.89	3.51

2.2 国内外造纸法再造烟叶主流烟气成分分析 从国内外造纸法再造烟叶主流烟气成分及含量(表 3)可看出,1#国外

造纸法再造烟叶产品主流烟气中醛类含量与国内产品接近,醇类含量最高,是国内产品均值的 3.08 倍,其他成分如有机

酸、酚类、氮杂环类含量显著低于国内产品,分别仅为国内产品均值的47.6%、79.2%、56.9%。

表2 烤烟烟叶主流烟气中香味成分含量

烟叶类型 Tobacco type	醛类 Aldehyde	醇类 Alcohol	有机酸 Organic acid	酮类 Ketones	酯类 Esters	氮杂环类 Nitrogen heterocycle	酚类 Phenols	氧杂环类 Oxygen heterocycle	糖类及衍生物 Sugars and derivatives	烃类 Hydro-carbon	其他类 Other
曲靖烟叶 Qujing tobacco leaves	33.35	2.13	11.24	15.2	1.05	2.55	4.66	8.18	3.72	16.24	1.63
遵义烟叶 Zunyi tobacco leaves	36.91	2.10	11.56	17.42	1.13	2.17	4.71	6.32	3.34	13.01	1.30
许昌烟叶 Xuchang tobacco leaves	27.38	2.24	12.02	15.43	0.83	2.85	4.41	8.04	6.01	19.28	1.45

进一步对比烤烟烟叶、造纸法再造烟叶主流烟气成分发现,造纸法再造烟叶醛类、醇类含量显著高于天然烤烟烟叶,而有机酸、糖类、氮杂环类、氧杂环类等含量低于天然烤烟烟叶。造纸法再造烟叶在生产过程中,使用了丙二醇、甘油等保润剂,在抽吸过程中,丙二醇、甘油部分转移到烟气中,从而导致造纸法再造烟叶烟气醇类化合物含量高于天然烤烟烟叶。根据 Tarora 等^[24] 研究报道,烟气中醛类、酮类等羰基

化合物主要来源于烟叶中的碳水化合物(如纤维素等)热裂解产生,造纸法再造烟叶生产过程中使用一定量的木纤维,这可能是导致再造烟叶产品中醛类含量较高的重要原因;同时外源性木纤维燃烧、裂解产物一定程度上会稀释烟气中的有机酸、糖类、氮杂环类、氧杂环类化合物,从而使这类化合物含量整体上低于天然烤烟烟叶。

表3 国内外造纸法再造烟叶产品主流烟气成分对比分析

烟叶产品 Tobacco products	醛类 Aldehyde	醇类 Alcohol	有机酸 Organic acid	酮类 Ketones	酯类 Esters	氮杂环类 Nitrogen heterocycle	酚类 Phenols	氧杂环类 Oxygen heterocycle	糖类及衍生物 Sugars and derivatives	烃类 Hydro-carbon	其他类 Other
1#	37.93	20.99	4.42	15.52	0.74	0.77	1.89	2.41	1.34	12.09	1.88
2#	36.50	10.56	5.28	15.00	0.69	1.02	2.14	4.96	2.68	19.16	2.00
3#	40.54	8.35	10.03	16.76	1.25	1.62	2.69	4.05	2.46	10.45	1.76
4#	39.78	4.16	10.78	18.34	0.86	1.25	2.22	3.19	2.77	14.61	2.01
5#	39.82	4.12	11.08	17.81	0.93	1.53	2.49	3.26	2.3	12.21	4.42

2.3 烤烟烟叶、造纸法再造烟叶烟气 pH 分析 经分析,曲靖烟叶、遵义烟叶、许昌烟叶烟气 pH 分别为 5.50、5.73、5.86,国内外造纸法再造烟叶产品 1#~5#烟气 pH 分别为 6.07、5.47、5.53、5.28、5.63;1#国外产品烟气 pH 显著高于烤烟烟叶、国内产品,这可能是由于 1#国外产品烟气中有机酸含量较低所导致的。烟气 pH 的增加,一定程度上能提升产

品的劲头和满足感,改善产品抽吸品质^[25-26]。

2.4 再造烟叶感官质量评价 对比评价不同产品的感官质量(表4)可见,1#国外产品的感官质量最好,其香气、烟味得分最高,而感官质量缺陷(如木质气、烧纸气、残留等)较轻。国内产品感官质量得分有一定的差异,主要存在木质气、烧纸气、灼烧干燥等方面的不足。

表4 再造烟叶产品感官质量评价

烟叶产品 Tobacco product	香气 Fragrance	烟味 Smoke smell	木质气 Wood gas	烧纸气 Burning paper	灼烧干燥 Burning dry	残留 Residue	刺激 Stimulate	总分 Total score
1#	7.3	8.2	6.5	6.5	7.3	6.9	7.1	49.8
2#	6.7	6.8	5.8	6.0	6.8	6.2	7.0	45.4
3#	6.2	7.3	5.9	5.9	6.5	6.2	6.7	44.8
4#	5.8	5.9	5.1	4.7	6.1	5.6	6.1	39.2
5#	7.0	7.0	6.0	5.0	7.0	6.0	7.0	45.0

2.5 造纸法再造烟叶烟气成分与感官缺陷相关性分析 基于造纸法再造烟叶烟气成分数据和感官质量评价得分,根据余弦相似性原理^[27],分析烟气成分和感官缺陷相关性,并结合烟叶烟气成分验证,初步获得对感官木质气、烧纸气产生负影响的成分分别为 2-甲基四氢呋喃-3-酮、2,4-二羟基-2,5-二甲基-3-二氢-呋喃-3-酮、3-乙基吡啶、2,6-二甲基吡啶、2,3,5-

三甲基吡啶,对木质气、烧纸气息负面影响最大的主要是呋喃酮类、吡啶类化合物。这与文献报道基本一致^[28-29]。

3 结论

该研究对比分析了 3 种香型烤烟烟叶、造纸法再造烟叶主流烟气成分的差异,并在感官质量评价的基础上,采用余弦相似性分析烟气成分和感官质量相关性,研究结果表明:

(1) 3 种香型烤烟烟叶主流烟气成分有较为显著的差异,其中许昌烟叶主流烟气中醇类、有机酸、氮杂环类化合物含量较高;遵义烟叶主流烟气中醛类、酮类、酚类含量较高;曲靖烟叶主流烟气中氧杂环类化合物含量分别是许昌烟叶、遵义烟叶的 1.02 倍、1.33 倍。

(2) 国外造纸法再造烟叶产品主流烟气中醛类含量与国内产品接近,醇类含量最高,是国内产品均值的 3.08 倍,其他成分如有机酸、酚类、氮杂环类含量显著低于国内产品,分别仅为国内产品均值的 47.6%、79.2%、56.9%。国外产品烟气中有有机酸、糖类含量较低,这可能是其烟气 pH 较高的主要原因。

(3) 造纸法再造烟叶在生产过程中,使用了多元醇保润剂、木纤维,导致造纸法再造烟叶产品烟气中醇类、醛类含量显著高于天然烤烟烟叶,同时也降低了烟气中有机酸、糖类、氮杂环类、氧杂环类等含量。

(4) 采用余弦相似性原理分析烟气化学成分与感官质量的相关性,初步发现烟气中吡啶类、呋喃酮类化合物与感官质量指标中木质气、烧纸气有较明显的负相关性。

参考文献

[1] 谢剑平. 烟草与烟气化学成分[M]. 北京:化学工业出版社,2011.
 [2] 王茜茜,王浩雅,黄彪,等. 造纸法再造烟叶品质智能调控-烘润干燥系统工艺研究[J]. 纸和造纸,2017,36(5):25-31.
 [3] 李华雨,常岭,王相凡,等. 再造烟叶生产中浓缩温度对提取液中中性香味成分的影响[J]. 烟草科技,2016,49(7):60-69.
 [4] 李长昱. 干燥过程对再造烟叶关键致香成分的影响[J]. 云南化工,2016,43(4):5-7.
 [5] 曾健,饶国华,徐峻,等. 外加纸浆纤维特性对再造烟叶纸基感官评吸质量的影响[J]. 造纸科学与技术,2015,34(4):42-46.
 [6] 孙德平,王亮,王凤兰,等. 重质碳酸钙在造纸法烟草薄片基片生产中的应用[J]. 中华纸业,2010,31(24):54-58.
 [7] 黄明. 壳聚糖净化处理造纸法再造烟叶提取液的研究[J]. 食品工业,2014,35(11):1-4.
 [8] 吴丽君,段如敏,殷艳飞,等. 再造烟叶质量差异性分析与研究[J]. 食品工业,2016,37(4):192-196.
 [9] 陈祖刚,蔡冰,王建新,等. 国内外造纸法薄片工艺与品质比较[J]. 烟草科技,2002,35(2):4-10.
 [10] 王鹏,朱立军,尚军,等. 国内外不同卷烟糖碱比、糖氮比、氮碱比的差异分析[J]. 河南农业科学,2010(10):43-45,50.

[11] 刘维绢,卫青,师建全,等. 国内外部分造纸法烟草薄片有机酸及香味物质的分析比较[C]//云南省烟草学会 2003 年学术年会优秀论文集. 昆明:中国烟草学会,2003.
 [12] SAKUMA H,SUGAWARA S. Composition of the water-soluble portion of cellulose cigarette smoke condensate [J]. Agricultural and biological chemistry,1979,43(7):1585-1589.
 [13] STEVENSON T,PROCTOR R N. The secret and soul of Marlboro;Phillip Morris and the origins, spread, and denial of nicotine freebasing [J]. American journal of public health,2008,98(7):1184-1194.
 [14] COX R H,GRUBBS H J,HAUT S A. Smoking compositions containing a glycosylamine flavorant additive;US4638816[P]. 1987-01-27.
 [15] YOUNG H J,BERNASEK E. Tobacco reconstitution process;US498706[P]. 1991-01-29.
 [16] 曾健,陈克复,谢剑平,等. 木浆添加量对造纸法再造烟叶片基的影响[J]. 烟草科技,2013,46(9):5-9.
 [17] 郑建宇,张文军,熊珍,等. 碳酸钙对造纸法再造烟叶质量的影响[J]. 纸和造纸,2018,37(3):27-29.
 [18] 毛耀,刘志昌,姚元军,等. 利用白腐菌酶液提高再造烟叶柔软度和感官质量的方法;CN102823938 A[P]. 2012-12-19.
 [19] British American Tobacco Records. Reconstituted Tobaccos [DB/OL]. (1973-03-29) [2018-12-20]. <https://www.industrydocumentslibrary.ucsf.edu/tobacco/docs/lxgb019>.
 [20] GAO W H,CHEN K F,YANG R D, et al. Process for coating of reconstituted tobacco sheet with citrates[J]. Journal of analytical and applied pyrolysis,2015,114:138-142.
 [21] GE S L,XU Y B,TIAN Z F, et al. Effect of urea phosphate on thermal decomposition of reconstituted tobacco and CO evolution[J]. Journal of analytical and applied pyrolysis,2013,99:178-183.
 [22] 孙德平,刘志昌,姚元军,等. 一种低巴豆醛释放量的再造烟叶制备方法;CN104983057 A[P]. 2015-10-21.
 [23] 李孟华,卢丽娟,徐玉琼,等. 卷烟主流烟气 pH 值的测定研究[J]. 安徽农业科学,2009,37(29):13991-13992.
 [24] TARORA W,TORIKAI K,TAKAHASHI H. 烟气中羰基化合物生成研究[C]//第 57 届烟草科学研究会议论文集(摘要). 北京:中国烟草学会,2004:57.
 [25] 李青青,杨靖,李文伟,等. 卷烟主流烟气 pH 和颗粒物 pH 的测定及与感官质量的关系[J]. 烟草科技,2015,48(10):62-66.
 [26] 徐峻,蔡兵. 烟草 pH 值对烟气烟碱的影响[J]. 广州化工,2010,38(11):119-120.
 [27] 武永亮,赵书良,李长镜,等. 基于 TF-IDF 和余弦相似度的文本分类方法[J]. 中文信息学报,2017,31(5):138-145.
 [28] SAKUMA H. Chemical studies on the role of cellulose in the aroma and taste of tobacco smoke[D]. Tokyo: Tokyo University,1981.
 [29] SILBERMAN H C,MERRITT T T. The burning properties of cellulose [EB/OL]. (1965-08-02) [2018-12-20]. <http://industrydocuments.library.ucsf.edu/tobacco/docs/jfcd0131>.