

热裂解气质技术在卷烟工业中的应用

杨皓, 刘文静* (浙江中烟工业有限责任公司技术中心, 浙江杭州 310024)

摘要 热裂解仪在有氧氛围下对卷烟进行热裂解, 可较简单地实现对卷烟燃烧过程的模拟, 同时可通过气相色谱-质谱联用仪对裂解产物进行在线分析。热裂解-气相色谱质谱联用技术(Py-GC-MS,) 具有操作简便、快速、用量少、灵敏度高、分离度好、可重复性强等特点, 在烟草研究领域中的应用越来越广泛, 成为烟草化学研究的重要方法。介绍了裂解-气相色谱质谱联用技术和装置, 总结了近十年来其在烟草行业的应用研究, 并对其发展方向和应用前景进行了展望。

关键词 卷烟; 烟用材料; 热裂解; 气相色谱质谱联用
中图分类号 S572 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)24-091-04

Application of Py-GC-MS in Cigarette Industry
YANG Hao, LIU Wen-jing* (Technology Center of Zhejiang Tobacco Industry Co. Ltd., Hangzhou, Zhejiang 310024)

Abstract Pyrolysis could simulate cigarette combustion process, meanwhile, the products were analyzed by GC-MS. Py-GC-MS has the advantages of simple operation, fast, low consumption, high sensitivity, good separation degree, strong repeatability, etc., and is widely used in the field of tobacco research, and is an important method for the research of tobacco chemistry. Py-GC-MS technology and device were introduced, the application of Py-GC-MS in tobacco industry in recent ten years were summarized, the development direction and application prospect was forecasted.
Key words Cigarette; Cigarette materials; Pyrolysis; Gas Chromatography Mass Spectrometry

卷烟作为目前市场上销售广泛的一种特殊消费品, 通过其燃吸的烟气使消费者获得满足感和愉悦感。因此烟气的成分分析是烟草化学的重要研究课题之一。卷烟烟气的成分十分复杂, 目前检测出的化学成分有 4 800 多种, 其成分主要来自烟草、卷烟纸的燃烧过程^[1-4]。另外, 烟草生产、加工过程中的外源添加物也是重要来源之一。

卷烟烟气是卷烟通过燃烧、裂解降解、蒸馏等一系列过程形成的, 且高温热裂解是一个相当重要的环节^[5], 因此研究卷烟的燃烧条件与烟气组分的关系, 对保障卷烟产品品质有重要意义。随着新技术、新材料的不断应用, 许多改变使用量或用途的物质可能被应用到卷烟中, 鉴于卷烟安全性控制, 需要对这些物质进行科学、规范的安全性评估。建立烟用安全性评估程序, 可为全面开展烟用新物质的安全性评估工作奠定基础。然而对卷烟燃烧过程进行实时检测比较困难, 模拟试验成为一种有效的分析方法。利用热裂解仪在有氧氛围下对烟丝进行热裂解, 可较简单地实现对卷烟燃烧过程的模拟, 同时通过气相色谱-质谱联用仪对裂解产物进行在线分析, 能对烟气化学组分的生成有一定的了解和认识。并且, 由于直接与分析仪器连接, 减少了烟气组分捕集、试样制备等程序, 大大简化了分析操作, 并有利于烟气中微量组分与痕量组分的检测分析。因此, 研究卷烟燃烧条件与烟气组分构成变化, 热裂解色谱模拟分析技术是一种相对有效的手段, 在烟草化学研究中, 常被用来检测裂解产物、预测烟气组分的形成机理和安全性评估。

1 热裂解气质技术和装置

1.1 热裂解气质技术 热裂解技术是通过热裂解装置在高

温、惰性或有氧氛围下对样品进行加热或燃烧, 使其迅速裂解为挥发性小分子, 然后由载气将裂解产物直接导入分析仪器对裂解产物进行在线分析。通过对裂解产物及裂解条件的分析, 研究原样品的组成、结构和性质。热裂解色谱分析技术(Py-GC, pyrolysis-gas chromatography) 即是热裂解和色谱 2 种技术有机结合起来, 裂解器可以看作是 GC 的一种特定的进样系统。1959 年, Martin 等首次建立起了热裂解-色谱分析技术^[6-7], 实现了裂解分析技术的重大突破。20 世纪 70 年代开始, 热裂解-气相色谱质谱联用技术(Pyrolysis-Gas Chromatography Mass Spectrometry, Py-GC-MS,) 逐渐应用于烟草的研究领域中, 成为烟草化学研究的重要方法^[8-12]。由于其操作简便、快速、用量少、灵敏度高、分离度好、可重复性强, 在化工^[13]、医药^[14]、材料^[15]、烟草化学、聚合物^[16]、天然产物^[17]等领域都得到了广泛的应用。

1.2 热裂解色谱装置 热裂解装置的分类一般有 2 种方法, 按照加热方法分类: 电阻加热型(如热丝裂解器和管炉裂解器)、感应加热型(如居里点裂解器)、辐射加热型(如激光裂解器); 按加热机制分类(更为常见): 连续式裂解器(如管炉裂解器)和间歇式裂解器(热丝裂解器和居里点裂解器)。2 种分法的方式如图 1 所示。

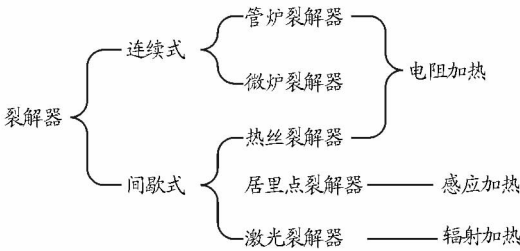


图 1 裂解器分类

Fig.1 Classification of cracker

按照加热机制对连续式裂解器和间歇式裂解器的各项性能指标进行比较, 结果见表 1。从表 1 可以看出, 间歇式裂

基金项目 浙江中烟工业有限责任公司科技项目(ZJZY2014007)。
作者简介 杨皓(1991-), 男, 浙江杭州人, 助理工程师, 硕士, 从事“三纸一棒”等烟用材料的研究。* 通讯作者, 硕士, 从事烟用材料研究。
收稿日期 2016-06-24

解器的各项性能指标明显优于连续式裂解器,间歇式裂解器又分为热丝裂解器、居里点裂解器和激光裂解器(图 1)。间歇式裂解器中激光裂解器具有极高的热平衡速度,但因温度不易控制且难以准确测量,目前暂未普遍使用。居里点裂解器具有进样速度快、重复性好的优点,但不能对温度进行连续调节,且加热时所用的铁磁包裹材料有催化作用,对样品裂解反应过程造成干扰。相比较而言,热丝裂解器平衡温度范围宽(从室温至1 400 ℃),目前较常用的热丝裂解器优点在于热丝裂解器升温速率快,而且连续可调,裂解参数控制精度高,重复性好,二次反应少,但高温下温度控制有波动。

表 1 连续式裂解器和间歇式裂解器性能指标比较
Table 1 Performance index comparison of continuous cracker and intermittent cracker

性能指标 Performance index	连续式裂解器 Continuous cracker	间歇式裂解器 Intermittent cracker
加热时间 Heating time	一般不可调	短且可调
热量传递 Heat transfer	慢,且样品内部有温度梯度	快
裂解温度 Pyrolysis temperature	低于炉温	接近平衡温度
恒温降解 Constant temperature degradation	难以达到	可实现
进样技术 Sampling technique	低	高
样品用量 Sample dosage	mg 量级	μg 量级
载气流速依赖性 Carrier gas flow rate dependence	高	低
二次反应率 Secondary reaction rate	高	低
裂解产物转移 Pyrolysis product transfer	慢速且至高温区	快速其至低温区
检测器灵敏度要求 Detector sensitivity requirement	低	高
重复性 Repeatability	较低	较高

卷烟纸热裂解产物分析所使用的仪器主要有傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR)、高效液相色谱仪 (HPLC)、质谱仪 (MS)、气相色谱-质谱仪 (GC-MS) 等。与 FTIR、HPLC、MS 相比,GC-MS 自带的毛细管色谱柱可以将混合在一起的裂解产物进行分离,质谱检测器将分开后的分子化合物电离为碎片离子,电离后的碎片离子图与标准质谱库比对后可以实现裂解产物的定性,通过色谱峰面积的积分可以对裂解产物进行半定量分析。

2 热裂解气质技术在卷烟工业中的应用

2.1 卷烟原料热裂解行为的研究 烟草是一种成分复杂的植物,做为卷烟产品最主要的原料,其燃烧产物直接影响着卷烟的品质。抽吸卷烟时,烟草燃烧成分随燃烧区氧气浓度变化而显著变化。为探究卷烟燃烧过程对烟气组成的影响,许多烟草化学研究者应用各种模拟技术进行了研究。

孔浩辉等^[18]在氦气氛围下用热裂解器,比较了烤烟型卷烟烟丝分别在 400、600、800、1 000、1 200 ℃ 温度下的热裂解行为,直接导入 GC-MS 对裂解致香成分进行检测。在热裂解产物中分别检测出 57、70、76、77 和 68 种香味成分,香味成分的释放量随热裂解温度升高而逐渐增大,不同温度对应的释放香味组分亦有不同,卷烟烟气的香味随着卷烟燃吸温

度的变化而变化。这为卷烟品质的研究提供了重要的理论依据。董宁宁^[19]在氦气氛围中对不同温度下(200 ~ 900 ℃)卷烟烟丝的热裂解行为进行了研究。用 GC-MS 对裂解产物进行分析,发现裂解产物的总体含量随着裂解温度的升高而上升,当温度达到 800 ℃ 时,尼古丁几乎完全被裂解,而尼古丁的沸点为 247 ℃,烟丝中的绝大部分尼古丁保留在卷烟烟气中。800 ℃ 温度以下,烟丝的裂解占主导作用,温度过高则裂解产物会发生聚合。

再造烟叶(也叫烟草薄片)是一种以烟梗、烟末等烟草物质为主体原料,经过重新组合加工而成的产品,目前也是卷烟原料的一项重要部分。卢岚等^[20]用热裂解 GC-MS 技术,对不同涂布率的再造烟叶进行了热裂解研究,发现裂解过程生成了较多的致香物质,不同涂布率的再造烟叶主要热裂解产物的种类是一致的,仅在相对百分含量上具有一定的差异。该研究为再造烟叶的使用提供了理论依据。

2.2 卷烟辅料热裂解行为的研究 卷烟纸约占烟支总重量的 5%,它影响卷烟的静燃速率、压降、抽吸口数、通风度和侧流及主流烟气的输送量,并且在卷烟燃吸时高温裂解,会产生新的物质,影响卷烟的香气和吸味。采用裂解技术模拟卷烟燃吸时的环境,根据裂解产物对这些物质进行评价具有一定的科学性和便捷性。目前,国外烟草公司如 Philip Morris USA, Brown William 在进行卷烟纸质量控制时均采用热裂解试验。按照中国烟草总公司《烟用材料新物质安全性评估规程》评估原则,卷烟纸中新物质的安全性评估应进行热裂解试验,模拟卷烟燃吸时所处的温度、气氛条件,考察裂解产物中有害物质的释放量。卷烟纸在生产和使用过程中会添加一些助剂,包括阻燃剂、助燃剂、胶黏剂等,以及搭口胶和油墨,都直接影响着卷烟的燃烧成分。研究卷烟辅料的热裂解行为,分析其裂解产物的分布状况及变化规律,对指导卷烟辅料的使用具有重要意义。

王晔等^[21]用气相色谱质谱联用在线裂解方法 (PY-GC-MS) 探究了木浆和全麻卷烟纸的热裂解行为,结果表明,氧气的存在能够加速卷烟纸的热分解。木浆卷烟纸的裂解产物中苯及其酚类物质含量相对全麻卷烟纸较多,这可能是木浆卷烟纸较全麻卷烟纸吸味差的原因之一。丁丽婷等^[22]对低引燃倾向 (LIP) 卷烟纸进行热裂解发现,由于添加的阻燃剂吸收部分热量,低引燃倾向卷烟纸在较低的温度下即可裂解完全,采用热裂解气质联用方法检测和对照卷烟纸相比,裂解产物种类相同,而在低引燃倾向卷烟纸中检测的致香成分明显多于对照卷烟纸,这一结论对提升卷烟的品质有着重要的意义。孙川等^[23]用热裂解-气相色谱质谱联用技术,并且使用 2 种色谱柱对麻浆卷烟纸的成分进行分析,2 种色谱柱检测出 63 种共有成分,总共裂解产物 202 种。

杨卫花^[24]建立了卷烟黏合剂裂解产物分离分析方法,模拟卷烟燃烧条件,在 200、400、600、800 ℃ 4 个不同温度下,空气氛围下对聚醋酸乙烯型和淀粉型的 2 种卷烟搭口胶用热裂解气质色谱-质谱联用方法检测。研究发现,聚醋酸乙烯型卷烟搭口胶的裂解产物主要以多环烃 (PAHs)、苯衍生

物为主,淀粉型的搭口胶裂解产物则主要以呋喃类化合物为主。李国政等^[25]建立了用气相色谱质谱联用法测定烟用搭口胶裂解产物的方法,对5种搭口胶样品裂解产物中苯、甲苯和乙苯的含量进行了定量测定,为搭口胶的安全性评价提供了理论基础。黄海群等^[26]对柠檬酸钾、柠檬酸钠、柠檬酸钙、柠檬酸镁、柠檬酸锌5种助剂在大气环境以及300、600、900℃条件下进行热解分析,结果表明,5种卷烟纸助剂在不同温度条件下的主要裂解产物为醛酮、呋喃类、稠环芳烃类化合物,柠檬酸镁、柠檬酸钙和柠檬酸锌在600和900℃条件下产生刺激性很大的丙烯醛物质。柠檬酸钙在热解过程中产生有刺激性的乙酸,柠檬酸镁、柠檬酸锌在热解过程中产生杂环类香味物质。说明金属离子对材料的热解过程及产物有一定的影响,在卷烟纸添加剂产品开发过程中,必须考虑金属离子在配方中对热解过程和热解产物的影响。

2.3 烟草致香物、潜香成分和天然香料热裂解行为的研究

2.3.1 多酚类。多酚类化合物,对烟草的品质、色泽和卷烟烟气的香气品质等方面有着重要的影响,某些酚类物质可能是影响卷烟的口感,引起涩味、辣味、余味不干净的一种因素。因此,研究酚类的裂解产物对研究卷烟的吸食品质十分必要。刘静等^[27]在900℃下,9%的氧气氛围中对绿原酸、芸香苷和葛苳亭进行热裂解-气相色谱-质谱(GC-MS)分析,并进行了感官评吸。结果表明,多酚的热裂解产物中存在一定量的致香成分,但是裂解同时也产生苯酚、间苯二酚、对苯二酚、儿茶酚等有害成分。感官评吸结果也显示,这些多酚物质会使卷烟的杂气、刺激性增强,协调性变差,不利于卷烟品质的提升。

2.3.2 氨基酸。氨基酸燃烧会产生含氮杂环化合物,与烟草的品质有直接的关系。郑宏伟等^[28]在300、600、900℃温度,氮气氛围下用热裂解气相色谱-质谱联用技术(PY-GC-MS)研究了天门冬氨酸的热裂解行为,以及卷烟中天门冬氨酸的热裂解对卷烟品质的影响。结果得出,其裂解产物主要有酮类、胺和酰胺类、酸类、氮杂环类等物质,其中含量较高的物质是2,5-吡咯二酮,可以提供给卷烟甜香气,含氮杂环类化合物,可增强卷烟的烤甜、焦甜香气。随着裂解温度的升高,裂解产物越来越复杂,产生了大量的含氮化合物,有助于保持烟气适当的生理强度和烟气浓度,但烟气也变得粗糙、刺激性增强,同时会产生氢氰酸、腈类和亚硝胺类化合物。这一结论为天门冬氨酸在卷烟中的应用提供了理论依据。

2.3.3 醛酮类。卷烟烟气中挥发性醛、酮主要是烟草在卷烟燃吸过程中非酶棕色化反应形成,是影响烟草吸味的一类重要香气成分,在加香中也广泛使用。李石头等^[29]对3-羟基- β -二氢大马酮的合成及在线热裂解进行了研究,对目标产物结构进行了在线热裂解气相色谱-质谱联用技术分析,分析结果表明,3-羟基- β -二氢大马酮在300℃基本不裂解,在600、750、900℃能裂解出 β -大马酮、环柠檬醛、异佛尔酮等重要烟草香味物质,可以明显增强烟草香气,改善和提高卷烟的吸味品质。这一结论为卷烟加香提供了理

论基础,具有重要的应用价值。

2.3.4 糖苷。糖苷是许多天然香味成分的前体物质,以糖苷的形式存在使得许多易挥发性香味物质稳定地保存,甲基环戊烯醇酮是一种具有浓郁焦甜香的环戊烯醇酮类化合物。李有桂等^[30]用热裂解,通过GC-MS测定了环戊烯醇酮- β -D-吡喃葡萄糖苷(MCP-葡萄糖苷)的热裂解转移率,3-甲基-1-氧代环戊-2-烯-2-基- β -D-吡喃葡萄糖苷裂解为MCP的转移率为16.13%,5-甲基-1-氧代环戊-2-烯-2-基- β -D-吡喃葡萄糖苷裂解为MCP的转移率为16.40%。在卷烟燃吸条件下,烟气组分中除了MCP的量有显著变化外,其他成分没有变化,这说明在燃吸温度和GC分析温度下,MCP-葡萄糖苷只发生了苷键的断裂,生成了MCP。这为焦甜香型卷烟的研发提供了理论依据。

2.3.5 天然香料。秦云华等^[31]在氮气氛围中,利用热裂解过程模拟烟用添加剂黄芩浸膏的燃烧过程,将其在300~900℃范围内进行热裂解,用GC-MS对其裂解产物进行分析。黄芩浸膏在低温区(300~450℃)裂解后产生大量构成卷烟香味的重要物质,如醛类、酮类、酯类和呋喃类物质,这些物质能改善卷烟吸味、减轻刺激性;在高温区(750~900℃)产生大量的芳香族化合物,如苯、甲苯、乙苯、萘等。这一研究为黄芩浸膏在卷烟中的应用提供了很好的理论依据。赵瑞峰等^[32]在氮气氛围中采用在线热裂解-气相色谱-质谱联用技术研究了 β -紫罗兰酮在300~800℃的热裂解行为。结果表明, β -紫罗兰酮可以裂解生成9种酮类化合物,5种烯烃类化合物,34种芳香烃化合物等,共48种物质;随着裂解温度的升高,生成的危害性芳香烃类化合物的相对含量也逐渐增大,根据主要裂解产物对 β -紫罗兰酮的裂解机理进行了初步探讨,为 β -紫罗兰酮在卷烟加香研究中的应用提供了指导。杨燕等^[33]用热裂解-气相色谱-质谱联用(PY-GC-MS)方法探究了无花果提取物的热裂解产物。无花果提取物热裂解后产生大量醛类、酮类和呋喃类物质,这些裂解产物是构成卷烟香味的重要成分,具有甜香气、水果香气、烟草香气等香味特征,能改善卷烟吸味、减轻刺激性。这一研究对无花果提取物在卷烟加料上的应用具有一定的指导意义。

3 展望

热裂解仪在有氧氛围下对卷烟进行热裂解,可较简单地实现对卷烟燃烧过程的模拟,同时通过气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对裂解产物进行在线分析。热裂解-气相色谱质谱联用技术具有操作简便、快速、用量少、灵敏度高、分离度好、可重复性强等特点,成为烟草化学研究的重要方法,在烟草研究领域中的应用越来越广泛。2000年以来,热裂解技术开始越来越多地应用于卷烟安全性的评价,尤其是对多环芳烃、酚类、小分子醛等成分。在卷烟热裂解领域,目前热裂解的氛围大多不能模拟真实的空气氛围,模拟得出的结论依然与实际卷烟燃吸存在一定的区别,还需结合更多精细的控制技术。

国内烟草行业在卷烟纸的热裂解领域进行了许多研究,

但是相关文献研究以卷烟纸、助燃剂的裂解行为为主,但这些文献主要用于不同温度裂解行为研究,而不是用于模拟裂解评价,采用的裂解温度、气氛均有较大差异。建立热裂解试验方法的标准规范,获得科学一致的试验数据,是开展这部分烟用材料物质安全性评估工作的前提。当前,烟草行业无法规范化地对卷烟纸中的物质进行安全性评估程序。目前,烟草行业对烟用材料的热裂解研究主要用于不同裂解条件下的裂解行为研究,尚无参与燃烧烟用材料的热裂解试验条件方面的规程,研究工作还不系统,这将是今后需要努力的方向。

随着新技术、新材料的不断应用,在烟用材料安全性评估领域,许多改变使用量或用途的物质可能被应用到烟用材料中,需要对这些物质进行科学、规范的安全性评估。因此,建立烟用材料新物质的安全性评估程序,为全面开展烟用材料新物质的安全性评估工作奠定了基础。采用模拟裂解对参与燃烧的烟用物质进行评价是一种方便有效的方法。卷烟纸在卷烟燃吸时高温裂解,会产生新的物质。采用裂解技术模拟卷烟燃吸时的环境,根据裂解产物对这些物质进行安全性评价具有一定的科学性和便捷性。

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] 于川芳,罗登山,王芳,等. 卷烟“三纸一棒”对烟气特征及感官质量的影响(一)[J]. 中国烟草学报,2001,7(2):1-7.
- [3] 张宏宇,刘春波,王晋,等. 烟草燃烧行为的研究进展[J]. 现代科学仪器,2014(4):23-28.
- [4] 胡永华,徐迎波. 卷烟烟气化学成分的在线和实时分析研究进展[J]. 中国烟草学报,2010,16(2):78.
- [5] 李巧灵,陈晓东,李军,等. 卷烟燃烧模型研究进展[J]. 中国烟草学报,2013(2):115-122.
- [6] MARTIN S B. Gas chromatography: Application to the study of rapid degradative reactions in solids[J]. Journal of chromatography A, 1959, 2(3): 272-283.
- [7] IRWIN W J. Analytical pyrolysis: An overview[J]. Journal of analytical & applied pyrolysis, 1979, 1(2): 89-122.
- [8] SCHEIJEN M A, BOON J J. Micro-analytical investigations on lignin in enzyme-digested tobacco lamina and midrib using pyrolysis-mass spectrometry and Curie-point pyrolysis-gas chromatography / mass spectrometry[J]. Journal of analytical & applied pyrolysis, 1991, 19(7): 153-173.
- [9] SCHMELTZ I, SCHLOTZHAUER W S. Benzo(a)pyrene, phenols and other products from pyrolysis of the cigarette additive, (d,1)-menthol[J]. Nature, 1968, 219(5152): 370-371.
- [10] MITSUI K, DAVID F, DUMONT E, et al. LC fractionation followed by pyrolysis GC-MS for the in-depth study of aroma compounds formed during tobacco combustion[J]. Journal of analytical & applied pyrolysis, 2015,

116:68-74.

- [11] LEE J G, LEE C G, KWAG J J, et al. Fast analysis of nicotine in tobacco using double-shot pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of agricultural & food chemistry, 2007, 55(4): 1097-1102.
- [12] HALKET J M, SCHULTEN H R. Rapid characterization of tobacco by combined direct pyrolysis-field ionization mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of analytical & applied pyrolysis, 1985, 8(1/2/3/4): 547-560.
- [13] 黎军,陈纪文,陈满英,等. 热裂解-气相色谱-质谱联用法鉴定水性涂料中表面活性剂[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(6): 665-669.
- [14] 李明静,王勇,赵东保,等. 怀山药成分的热解气相色谱-质谱分析[J]. 化学研究, 2008, 19(1): 77-79.
- [15] 续大义,程光荣,曹淑兰,等. 居里点裂解-气相色谱-质谱鉴别热固性树脂研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1988(2): 28-32.
- [16] 潘永红,王万卷,余巧玲,等. 基于热重分析和热裂解气相色谱-质谱联用法的液晶聚合物热裂解成分检测[J]. 塑料科技, 2016, 44(1): 90-93.
- [17] 蔡波,周博,冯斌,等. 猕猴桃提取物的制备、表征及其在卷烟加香中的应用[J]. 食品工业, 2016(1): 153-157.
- [18] 孔浩辉,郭璇华,沈光林. 卷烟烟丝热裂解产物香味成分分析[J]. 烟草科技, 2009(5): 38-43.
- [19] 董宁宁. 不同温度条件下卷烟的热裂解 GC/MS 研究[J]. 质谱学报, 2003, 24(1): 283-286.
- [20] 卢岚,严新龙,李新生,等. 不同涂布率再造烟叶热裂解产物比较分析[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(33): 11875-11878.
- [21] 王晔,姚伟,王维生,等. 卷烟纸的热失重与热裂解[J]. 烟草科技, 2008(11): 19-22.
- [22] 丁丽婷,王笛,张瑞,等. 低引燃倾向(LIP)卷烟纸热失重和热裂解产物的研究[J]. 应用化工, 2010, 39(12): 1857-1859.
- [23] 孙川,桂永发,缪明明. 麻浆卷烟纸热裂解产物的气相色谱/质谱分析[J]. 应用化学, 2008, 25(12): 1478-1483.
- [24] 杨卫花. 卷烟粘合剂中的挥发性有机化合物的测定及搭口胶热裂解产物研究[D]. 昆明:云南大学, 2009.
- [25] 李国政,邱建华,张峻松,等. 气质联用法测定烟用搭口胶热裂解产物中的苯系物[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2014(5): 44-46.
- [26] 黄海群,杨绍文,李庚,等. 五种卷烟纸助剂热裂解产物分析[J]. 应用化工, 2009, 38(2): 300-301.
- [27] 刘静,侯英,杨蕾,等. 烟草中多酚热裂解产物研究[J]. 化学研究与应用, 2011, 23(1): 63-65.
- [28] 郑宏伟,刘新建,崔伟,等. 天门冬氨酸热裂解行为对卷烟烟气成分的影响[J]. 湖北农业科学, 2014(9): 2149-2152.
- [29] 李石头,李山,王莹莹,等. 3-羟基- β -二氢大马酮的合成及在线热裂解研究[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2013, 28(2): 64-68.
- [30] 李有桂,卢梦梦,朱成峰,等. 甲基环戊烯醇酮- β -D-吡喃葡萄糖苷的合成及其热裂解[J]. 烟草科技, 2015, 48(6): 45-51.
- [31] 秦云华,向能军,缪明明. Py-GC/MS 分析烟用添加剂黄芩浸膏的热裂解产物[J]. 化学研究与应用, 2010, 22(4): 420-425.
- [32] 赵瑞峰,程侠,叶荣飞,等. β -紫罗兰酮热裂解行为的初步探讨[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2014, 53(2): 88-93.
- [33] 杨燕,曹秋娥,徐济仓,等. 烟用香料无花果提取物的热裂解产物研究[J]. 光谱实验室, 2006, 23(6): 1288-1291.

(上接第 68 页)

- [35] 徐明珠. 工夫红茶加工新工艺的研究[D]. 武汉:华中农业大学, 2011.
- [36] 黄建琴. 糖氮化合物优化红茶品质研究[J]. 茶叶科学技术, 1998(1): 7-10.
- [37] 冯林. 工夫红茶通气氧发酵技术及其化学成分变化研究[D]. 重庆:西南大学, 2012.
- [38] 董春旺,叶阳,江用文,等. 工夫红茶可视化富氧发酵机设计及试验研究[J]. 茶叶科学, 2015, 35(4): 370-376.
- [39] SHARMA P, GHOSH A, TUDU B, et al. Monitoring the fermentation process of black tea using QCM sensor based electronic nose[J]. Sensors

and actuators B: Chemical, 2015, 219: 146-157.

- [40] GHOSH A, BAG A K, SHARMA P, et al. Monitoring the fermentation process and detection of optimum fermentation time of black tea using an electronic tongue[J]. IEEE sensors journal, 2015, 15(11): 6255-6262.
- [41] 周颖,刘任,谭婷,等. 电子鼻对不同加工处理工夫红茶香气聚类的方法评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(5): 1611-1618.
- [42] 国家茶叶产业技术体系产业经济研究室. 2015 年我国茶叶产销形势通报[EB/OL]. [2016-06-05]. <http://www.chinatss.cn/index.php?a=show&c=index&catid=49&id=729&m=content>.