たばこ用巻紙の熱分解特性に関する研究（第3報）

亜麻パルプ、木材パルプおよび両者を配合した

巻紙の熱分解による揮発性生成物

日本たばこ産業株式会社 山崎 晃, 前田 和生
中央研究所**Thermal Decomposition of Cigarette Paper. III
Volatile Compounds in Pyrolysis Products of Flax
Pulp, Wood Pulp and Handmade Cigarette Paper
Composed of Both Pulps***Akira Yamazaki and Kazuo Maeda*

Central Research Institute, Japan Tobacco Inc.

Volatile compounds produced by pyrolysis of flax pulp, wood pulp and handmade cigarette papers from both pulps in helium atmosphere at 650°C were investigated by pyrolysis gas chromatographic analysis. It was observed that there are some differences in amount of products from pyrolyzates of flax pulp, wood pulp and handmade cigarette paper. Furfurylformate (No. 54), which had never been reported as the pyrolysis product of cellulose, was newly identified from flax pyrolyzates.

In the case of flax pulp, the pyrolysis in air atmosphere was studied over the range of 350°C–650°C. The optimum temperature of pyrolysis for maximum production of volatile compounds in number and yield in air was 400°C.

The cellulose cigarette smoke is similar to the pyrolyzate in helium atmosphere in the ratio of volatile compounds. This shows that flavor and taste of cigarette paper smoke could be evaluated based on the pyrolyzate in helium.

Keywords: Volatile products, Pyrolysis, Flax pulp, Wood pulp, Cigarette paper

1. 緒 言

本研究の第1報¹⁾および第2報²⁾において、著者らは亜麻パルプ、木材パルプ（L材、N材およびN材混合パルプ）および両者を配合して作成した手すき巻紙、さらに各種の有機酸塩類を添加した巻紙を用いて、これらの熱分解特性を明らかにするために、熱重量測定

（TG）および示差走査熱量測定（DSC）により検討した結果について報告した。

セルロースの熱分解生成物およびそれらの生成機構に関しては、Pictet と Sarasin³⁾の研究を初めとして多数の報告がなされている。また、たばこの香嗅味に及ぼすセルロースの熱分解生成物の検索もかなり詳細に進められ⁴⁾⁵⁾、最近 Sakuma ら^{6)~12)}によってセル

ロースの熱分解生成物について、主として紙焦げ臭成分と目や鼻に対する刺げき成分の観点から一連の研究が行われている。しかし、たばこの香喫味に及ぼす影響が少なくないと考えられる巻紙の熱分解生成物に関する報告は非常に少ない。

本試験では、木材パルプを配合した亜麻パルプ巻紙の熱分解生成物を明らかにすることを目的として、本研究の第1報で用いた亜麻パルプ、木材パルプおよび両者を配合した手すき巻紙をヘリウム又は空気雰囲気中で熱分解し、それらの分解生成物について紙焦げ臭成分や目や鼻に対する刺げき成分が多く存在するとされる揮発性成分¹⁴⁾を中心に検討した。さらに、細刻したろ紙を亜麻パルプ巻紙で巻いたシガレット（セルロースたばこと略称）の煙成分を探索し、前述した各試

料の熱分解生成物と比較検討した。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

本研究の第1報で用いた亜麻パルプ、木材パルプおよび木材パルプを配合した亜麻パルプ手すき巻紙（たばこ用巻紙の物性に準じて調製）の中から、亜麻パルプ1種、木材パルプ3種および手すき巻紙3種の計7点を試験に供した。また、東洋汙紙K.K.製 No.2 ろ紙（ α -セルロース含量98%）を1.0mm幅に細刻し、長さ70mm 円周25mmのシガレット状に亜麻パルプ巻紙で巻いてセルロースたばことし、20°C、60%RHで調湿後、重量を 0.7 ± 0.03 gにそろえ試験に供した。これらの試料を表1に示した。

Table 1 Samples for pyrolysis

Pulp*	Flax Shirakanba BKP Ponderosa pine BKP Mixed A Douglas-fir BKP 75% and Redwood BKP 25%
Handmade Cigarette Paper*	FL-100 Flax pulp only FL- 90 Flax/Mixed A pulp=9/1 FL- 50 Flax/Mixed A pulp=5/5
Cellulose Cigarette**	Cellulose TOYO ROSHI No.2 (α -cellulose content ca. 98%) 1mm width cut Shape of cigarette 70 mm length, 25 mm circumference, weight 0.7 ± 0.03 g

* Pulps and handmade cigarette paper are the same as used in the previous paper¹⁾

** Finely cut filter paper was wrapped for a cigarette with cigarette paper of flax pulp.

2.2 熱分解生成物の分析および同定

2.2.1 熱分解ガスクロマトグラフ

1) パルプおよび木材パルプを配合した手すき亜麻パルプ巻紙

各試料の所定量（ 1 ± 0.1 mg）を石英ボート（7 mm $\times$ 2 mm $\times$ 1.5 mm）に入れ、熱分解装置島津 PYR-2Aを用いてヘリウム雰囲気中で、また亜麻パルプについてはヘリウムと空気の両雰囲気中で熱分解を行った。ヘリウム中で熱分解した理由は、Sakuma ら¹²⁾ がヘリウム中と空気中におけるセルロースの熱分解生成物中の揮発性成分について検討し、その生成物質の種類は両雰囲気中ともほぼ一致すると報告していることに基づいた。一方、亜麻パルプをヘリウム中以外に空気中で熱分解した理由は、以下の通りである。すなわちSakuma ら¹²⁾ は、セルロースの空気中における熱分

解生成物中の揮発性物質の種類と生成量は、550°Cで最大になると報告している。しかし、空気中における熱分解は、熱による分解の他に酸素による酸化反応で急激に進行すると考えられること、また本研究の第1報¹⁾で得られたパルプのTG-DSC曲線から、空気中でセルロースの熱分解挙動が最も活発化する温度は、350°C付近から420~430°Cであると考えられたことから、空気中でのセルロースの熱分解生成物の種類と生成量が最大になる温度領域は、Sakuma らの報告した550°Cより低い温度領域に存在するのではないかと推定し、後述する350°Cから650°Cまでの温度範囲の空気中で、本試験の試料を代表する亜麻パルプを用いて熱分解を行った。

ヘリウム中では、流速30 ml/minでヘリウムを熱分解管（容量3 ml、石英製）に供給しながら、650°C

で30秒間熱分解を行った。熱分解温度を650°Cに設定した理由は、予備実験における熱分解生成物の種類と量が最も多かったことに基づく。ちなみに、Sakumaら¹⁷⁾は400~800°Cの温度範囲の窒素雰囲気中で50°Cごとにろ紙を熱分解し、650°Cで熱分解生成物の種類および量が最も多いことを明らかにしている。

亜麻パルプの空気雰囲気中における熱分解は、流速20 ml/minの供給量で30秒間熱分解管内を空気置換した後、同一流速で空気を供給しながら350, 400, 450, 500 および650°Cの5段階に設定した所定温度で30秒間熱分解を行った。

熱分解生成物は、250°Cに保温したガラスコートステンレス管によりガスクロマトグラフに導入した。

2) セルロースたばこ

セルロースたばこは定流量型自動喫煙装置(東洋理工製自動分注器JA-I型)を用い、35 ml/2秒, 2秒/1回, 1回/分の標準喫煙条件で喫煙させ吸殻長さは30 mmとした。人工喫煙させたセルロースたばこ3本分の煙をガラス繊維フィルター(東洋沄紙, GB100 R)で捕集後、フィルターを1 ml容のバイアル管に入れジクロルメタン・メタノール溶液(混合比4/1)0.5 mlを加えてフィルターを十分圧碎し抽出した。この溶媒抽出液上澄2 μ lを石英ポートに注入後、揮発性成分分析のため直ちに250°C加温の熱分解装置に挿入しガスクロマトグラフへ導いた。

熱分解生成物は、ガスクロマトグラフ(島津GC7A)により分析した。PEG20Mで内面処理したガラスキャピラリーカラム(ϕ 0.25 mm $\times$ 30 m)を用い、カ

ラム恒温槽温度を60°Cから170°Cまで2°C/minで昇温した。キャリアガス(He)流量は1.0 ml/min, スプリット比を1/60とし、検出器はFIDを用いた。ガスクロマトグラム上のピーク高さを、JASCO・DP-L220インテグレータで測定し、各成分量を求めた。分析は3回以上繰返して行い、その平均値を求めた。

2.2.2 ガスクロマトグラフ・質量分析(GC-MS)

GC-MS分析はHewlett Packard社製HP5996Aを用いた。ガスクロマトグラフ部には、PEG20Mで内面処理したガラスキャピラリーカラム(ϕ 0.2 mm $\times$ 50 m)を用い、カラム恒温槽温度を60°Cから170°Cまで2°C/minで昇温した。キャリアガス(He)流量は、0.6 ml/minとした。質量分析部のイオン化電圧は70 eV, イオン化室温度は200°Cとした。

各成分物質の同定は、既知のGCおよびGC-MSデータと比較することにより行った。また、GCの保持時間は市販の標品を用いて求めた。

3. 結果および考察

3.1 ヘリウム雰囲気中における熱分解生成物の揮発性成分

ヘリウム中の熱分解ガスクロマトグラムのうち、代表的な亜麻パルプのクロマトグラムを図1に示した。また、そのピーク成分物質を表2に示した。さらに、亜麻パルプおよび亜麻パルプ手すき巻紙(FL-100)の主な揮発性生成物質を表3に示した。同表では、木材パルプおよび木材パルプを配合した亜麻パルプ手すき巻紙(FL-90, FL-50)からの熱分解揮発性生成物質

Fig. 1 Gas chromatogram of the volatile products from pyrolysis of flax pulp at 650°C in helium.

の生成量を、それぞれ亜麻パルプおよび亜麻パルプ手すき巻紙 (FL-100) からの生成量を基準にして相対比として表わした。

木材パルプおよび木材パルプを配合した亜麻パルプ手すき巻紙の熱分解ガスクロマトグラムでは、それぞれ量は異なるがいずれも約260のピークを認め、ガスクロマトグラムの保持時間および GC-MS データから、表2に示す主なピーク56から61物質を同定した。Sakuma ら¹⁰⁾ はろ紙を細刻してセルロースたばこを作製し、その煙をガラスフィルターで捕集して PEG 20M で内面処理したガラスキャピラリーカラムで GC 分析した結果、セミ揮発性成分 (煙の捕集用ガラス繊維フィルターを acetol などの低沸点成分の大部分が通過し易いために完全な揮発性成分とは称し難くセミ揮発性成分とした)⁷⁾ として約260のピークを報告し、その主要ピーク59から64物質を同定している。本試験で用いた亜麻パルプは、第1報で示したようにαセ

ルロース含量が89%および主としてキシロースやマンノースなどからなるペントサンを約7%含有し、Sakuma らの用いたαセルロース含量98%のろ紙と比べて組成に差が認められた。しかし、本試験で同定した61物質の中、furfurylformate を除く60物質は、Sakuma らの同定したセミ揮発性生成物質と一致した。この結果から、亜麻パルプの熱分解生成物中の揮発性生成物質は、その大部分をセルロースからの熱分解生成物質に由来していることが認められた。

亜麻パルプの熱分解揮発性成分で同定した61物質中に認められた furfurylformate (No. 54) は、セルロースの熱分解生成物質として初めて確認されたものである。

熱分解揮発性成分物質の生成量のパルプ試料間での違いをみると、キシロースを主とするペントサンを約23%含有する¹¹⁾ シラカンパ材パルプで、acetoin + cyclohexanone (No. 17), 2-furaldehyde (No. 47),

Table 2 The volatile products from pyrolysis of flax pulp at 650°C in helium.

Peak No.	Compounds	Identification	
		MS	G C
1	Toluen	+	+
4	Crotonaldehyde	+	+
9	Cyclopentanone	+	+
17	Cyclohexanone + Acetoin (3-Hydroxy-2-butanone)	+	+
18	Acetol (1-Hydroxy-2-propanone)	+	+
19	Glycolaldehyde + 2-Methylfuran	+	+
25	2-Cyclopentenone	+	+
28	2-Methyl-2-Cyclopentenone	+	—
29	1-Hydroxy-2-butanone	+	+
33	Tetrahydropyran-3-one	+	—
40	Succinaldehyde	+	+
42	Acetic acid	+	+
45	1-Hydroxy-2-pentanone + Methylfuraldehyde	+	—
47	2-Furaldehyde	+	+
48	Acetolformate + Methylfuraldehyde	+	—
49	Acetolacetate + 4-oxopentanal	+	+
54	Furfurylformate	+	+
56	Acetyl furan	+	+
57	2, 5-Hexanedione	+	+

58	Benzaldehyde	+	+
61	Propionic acid	+	+
69	5-Methyl-2-furaldehyde	+	+
71	2,4-Pentadien-4-olide(Protoanemonine)	+	+
79	m-Tolualdehyde	+	+
80	γ-Butyrolactone	+	+
82	n-Butyric acid	+	+
84	p-Tolualdehyde(p-Methylbenzaldehyde)	+	+
85	Acetophenone(Methylphenylketone)	+	+
92	Furfuryl alcohol	+	+
100	2-Methyl-2-buten-4-olide	+	+
107	Naphtalene	+	+
109	2-Buten-4-olide	+	+
113	Cyclopentane-1,2-dione	+	+
117	1-(2-Furyl)-1,2-propanedione	+	+
122	5-Hydroxy-2-cyclopentenone	+	+
124	1-Methylnaphtalene	+	+
126	2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one(Cyclotene)	+	+
134	3-Methyl-2-buten-4-olide	+	+
138	5-Methoxymethyl-2-furaldehyde	+	+
139	2-Hydroxy-3-ethyl-2-cyclopentenone	+	+
149	3-Hydroxy-4H-pyran-4-one	+	+
150	3-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one(Maltol)	+	+
155	Furyl hydroxymethyl ketone	+	+
162	Phenol	+	+
163	o-Cresol	+	+
167	5-Oxohexan-4-olide(soleron)	+	+
172	2-Hydroxy-δ-valerolactone	+	+
177	p-Cresol	+	+
178	m-Cresol	+	+
186	5-Methyl-1-indanone	+	-
189	2-Hydroxy-4-butanolide	+	+
194	2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	+	-
205	3,5-Dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	+	-
230	1,4:3,6-Dianhydroglucopyranose	+	+
242	4-Hydroxymethyl-4-butanolide	+	+
247	5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde	+	+

Table 3 Major volatile products from pyrolysis of various pulps and handmade cigarette paper comprised of flax and wood pulp

Peak No.	Compounds	Pulp		Handmade Cigarette Paper				
		Peak height*	Peak height ratio to flax pulp	Peak height	Peak height ratio to FL-100			
		Flax CV** (%)	Mixed A Ponderosa pine	FL-100 Mixed A	FL-90 FL-50			
4	Crotonaldehyde	11215	29.9	0.96	0.81	6698	1.34	0.85
5	Unknown	1177	5.2	0.89	0.73	798	1.51	1.05
17	Acetoin(3-Hydroxy-2-butanone) + Cyclohexanone	1009	6.7	1.33	1.13	614	1.28	0.91
18	Acetol(1-Hydroxy-2-propanone)	7497	5.2	1.01	0.90	7128	1.18	1.00
19	Glycolaldehyde+2-Methylfuran	10717	9.9	0.89	1.00	7612	1.13	0.93
25	2-Cyclopentenone	2811	7.5	1.02	0.88	2007	1.24	0.98
29	1-Hydroxy-2-butanone	1642	10.6	1.06	0.85	1156	1.25	1.04
40	Succinaldehyde	1146	6.2	0.48	1.07	934	1.06	1.14
42	Acetic acid	2178	3.6	1.06	0.87	1867	1.22	1.12
47	2-Furaldehyde	4498	2.3	1.87	1.11	2502	1.39	1.10
48	Acetolformate	1428	14.8	0.60	1.04	966	1.22	1.29
61	Propionic acid	2041	11.2	1.23	0.92	1504	1.24	0.93
69	5-Methyl-2-furaldehyde	1098	3.5	0.97	0.85	698	1.29	0.96
80	7-Butyrolactone	1368	10.3	1.15	0.95	1062	1.12	1.05
82	n-Butyric acid	2409	17.5	0.62	0.89	1983	1.08	0.92
92	Furfuryl alcohol	1664	5.2	1.08	0.92	1069	1.15	1.11
109	2-Buten-4-olide	1836	3.3	0.72	0.90	1205	1.14	1.33
111	Unknown	1357	7.4	1.19	0.83	759	1.32	1.01
113	Cyclopentane-1, 2-dione	7408	5.1	1.12	0.97	4666	1.14	0.97
126	2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one(Cyclotene)	2428	5.7	0.77	0.77	1617	1.18	1.03
149	3-Hydroxy-4H-pyran-4-one	1199	5.8	0.86	0.71	627	1.10	0.81
162	Phenol	1498	8.4	1.26	0.81	1024	0.58	1.00
172	2-Hydroxy-δ-valerolactone	1250	21.1	0.74	0.90	587	1.68	1.25
202	Unknown	2394	5.4	0.62	0.87	1030	1.25	0.93
205	3, 5-Dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	1184	13.5	0.97	0.84	597	1.17	0.88
230	1, 4 : 3, 6-Dianhydroglucopyranose	1252	9.3	0.73	0.74	624	1.14	0.80
247	5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde	3350	3.2	0.82	0.99	1691	1.14	0.83

* Peak height was expressed by figure recorded by the integration apparatus ** Coefficient of variation

propionic acid (No. 61) が他のパルプよりも多く生成する傾向が認められた。また、同じくシラカンパ材パルプで succinaldehyde (No. 40) が少なく、acetolformate (No. 48) はシラカンパ材パルプでは少ないが混合パルプ A では多く生成する傾向が認められた。一方、木材パルプを配合した手すき亜麻パルプ巻紙試料間の違いをみると、木材パルプ 10% 配合品 (FL-90) で crotonaldehyde (No. 4), 未知物質 (No. 5), acetoin+cyclohexene (No. 17), 2-cyclopentenone (No. 25), 1-hydroxy-2-butanone (No. 29), 2-furaldehyde (No. 47), propionic acid (No. 61), 5-methyl-2-furaldehyde (No. 69), 未知物質 (No. 111), 2-hydroxy- δ -valerolactone (No. 172) および未知物質 (No. 202) が多く生成する傾向があり, phenol (No. 162) は生成量が少なかった。木材パルプ 50% 配合品では, 2-buten-4-olide (No. 109) の生成量が多い傾向が認められた。

本試験で用いた木材パルプは, L 材を代表してシラカンパ材パルプ, N 材を代表して ponderosa pine 材パルプおよび N 材の混合パルプ A を用いた。これらのパルプは第 1 報で示したように, 各試料の成分組成が相互に異り, 煙の香嗅味順位も亜麻パルプ>混合パルプ A>シラカンパ材パルプ>ponderosa pine 材パルプの順であったが, これらの熱分解生成物中の揮発性成分と香嗅味の関連については, これまでの試験結果からは明確な結論を得ることはできなかった。

3.2 空気雰囲気中における熱分解揮発性生成物

亜麻パルプの空気雰囲気中, 400°C における熱分解生成物中の揮発性成分のガスクロマトグラムを図 2 に, また 350°C から 650°C まで熱分解温度を変えた時の主な揮発性生成物の量を, ヘリウム雰囲気中, 650°C での熱分解時と比較して, それぞれのピーク高さの比で表 4 に示した。

Sakuma ら¹²⁾ は, 空気雰囲気中でのセルロースの熱分解生成物中の揮発性成分を, 熱分解温度 400°C から 800°C まで 50°C ごとに検討した結果, 550°C で生成物の種類と量が最大になることを認めたが, 本試験では 350°C から 650°C までの範囲では 400°C で最も生成物の種類と量が多く, 450°C からは急激に減少した(表 4)。この結果は, 試料パルプの空気雰囲気中における熱分解速度が最大となる温度 350°C 付近から着火温度 420~430°C までの, 熱分解挙動が最も顕著な温度領域¹⁾ に対応していた。

空気雰囲気中での揮発性生成物とヘリウム雰囲気中でのそれとは, 一部を除いてほぼ一致していた。各ピークの高さから生成量をみると, 熱分解温度 400°C では低沸点生成物群の留出温度域である 120°C 付近までは, ヘリウム雰囲気中(図 1)より空気雰囲気中(図 2)の方が分解生成物量は少ない。120°C 以上で留出するうち, 高沸点生成物群ではピーク高さが高いものが多く, 特に 3-methy-2-buten-4-olide (No. 134) をはじめとするピーク (No. 110, 121, 130, 132, 134, 150, 157, 174, 175, 189, 208, 211) では顕著であった。これらのピークのうち, No. 134, 150,

Fig. 2 Gas chromatogram of the volatile products from pyrolysis of flax pulp at 400°C in air.

Table 4 Major volatile products from pyrolysis of flax pulp over the range of 350°C and 650°C in air and peak height ratio to those of the same pulp at 650°C in helium

Peak No.	Compounds	Pyrolysis temperature				
		350°C	400°C	450°C	500°C	650°C
17	Cyclohexanone + Acetoin (3-Hydroxy-2-butanone)	0.13	0.57	0.36	0.50	0.15
18	Acetol (1-Hydroxy-2-propanone)	—	0.34	0.25	0.27	0.03
19	Glycolaldehyde + 2-Methylfuran	—	0.26	—	—	—
42	Acetic acid	0.02	0.35	0.29	—	0.11
47	2-Furaldehyde	0.21	0.52	0.38	0.22	0.06
82	n-Butyric acid	0.02	0.38	—	—	—
92	Furfuryl alcohol	0.07	0.61	0.20	0.15	—
109	2-Buten-4-olide	0.11	0.81	0.51	0.18	0.10
110	Unknown	—	2.81	1.40	—	—
113	Cyclopentane-1-, 2-dione	0.02	0.30	0.10	—	—
121	Unknown	0.30	3.18	1.41	0.63	—
126	Cyclotene (2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopentenone)	0.02	0.42	0.11	0.05	—
132	Unknown	2.53	37.28	15.16	9.11	—
134	3-Methyl-2-buten-4-olide	0.58	4.61	2.17	0.82	—
149	3-Hydroxy-4H-pyran-4-one	0.27	1.86	0.90	0.35	—
150	Maltol (3-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one)	0.41	1.57	0.72	0.30	—
172	2-Hydroxy- δ -valerolactone	0.19	0.75	0.41	0.25	—
174	Unknown	0.37	1.92	0.62	0.42	—
189	2-Hydroxy-4-butanolide	0.45	1.44	0.81	0.48	0.14
202	Unknown	0.67	1.65	1.14	0.86	0.20
205	3, 5-Dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	1.10	1.73	1.55	0.92	0.21
211	Unknown	1.66	2.31	2.25	0.92	—
230	1,4 : 3, 6-Dianhydroglucopyranose	2.39	1.76	1.73	0.89	0.14
347	5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde	1.38	1.46	1.28	0.90	0.12

Fig. 3 Gas chromatogram of the semivolatile compounds in cellulose cigarette tobacco smoke.

189の3物質を除く9物質は未知物質であるので今後検討する予定である。

3.3 セルロースたばこ煙のガスクロマトグラム

セルロースたばこを自動喫煙装置により空気中で燃焼して得られた煙のセミ揮発性成分のガスクロマトグラムを図3に示した。

セルロースたばこを空気雰囲気中で燃焼して捕集した煙のセミ揮発性成分(図3)および亜麻パルプを空気雰囲気中(図2)とヘリウム雰囲気中(図1)で熱分解した際の揮発性成分は、それぞれピークの位置が一致し物質の種類はほぼ同一であった。しかし、生成量を示すピークの高さをみると、前項3.2で述べたように400°Cにおける空気雰囲気中(図2)および650°Cにおけるヘリウム雰囲気中(図1)での熱分解では、留出温度域120°C付近まではヘリウム中の方がどの生成物ピークも高くなるが、120°C以上では空気中の方が高くなる傾向が認められた。一方、ヘリウム雰囲気中での熱分解揮発性成分(図1)とセルロースたばこ煙のセミ揮発性成分(図3)では、いずれも各生成物ピークの高さがそれぞれの全体の生成物ピーク高さに占める割合が非常に類似していた。このことから、セルロースたばこ煙の熱分解生成物の生成量は、ヘリウム雰囲気中での熱分解生成物の生成量に近いものと考えられた。従って、巻紙の煙の香気味は、空気雰囲気中よりもヘリウム雰囲気中での熱分解生成物の生成量から判断するのが望ましいと推定された。

4. 結 論

亜麻パルプ、木材パルプ(L材、N材およびN材混合パルプ)および両者を配合した手すき巻紙のヘリウム雰囲気中、および亜麻パルプについては空気雰囲気中で熱分解し、それぞれの生成物中の揮発性成分について検討した。また、セルロースたばこの煙の揮発性生成物についても検討した。

1) ヘリウム中の熱分解による揮発性成分の生成量は、パルプ試料間では2-furaldehyde(No. 47)をはじめとする物質(No. 17, 61)の生成量がシラカンパ材パルプで多かったが、succinaldehyde(No. 40)およびacetolformateの生成量は少なかった。木材パルプを配合した手すき亜麻パルプ巻紙試料間では、未知物質(No. 5)をはじめとする11物質(No. 4, 17, 25, 29, 47, 61, 69, 111, 172, 202)の生成量が木材パルプ10%配合巻紙で多かったが、phenole(No. 162)の生成量は少なかった。2-buten-4-olide(No. 109)の生成量は、木材パルプ50%配合巻紙で多かった。

2) 亜麻パルプの熱分解による揮発性生成物から、セルロースの熱分解生成物として新規に、furfurylformate(No. 54)を見出した。

3) 亜麻パルプの空気雰囲気中での揮発性生成物の種類と生成量は、400°Cで最大であった。

4) 空気雰囲気中での熱分解による揮発性生成物は、ヘリウム雰囲気中の場合と比べて留出温度120°C以上では成分物質の生成量が増加するが、120°C以下では減少した。

5) セルロースたばこの煙のセミ揮発性成分の種類と生成量は、空気雰囲気中よりもヘリウム雰囲気中での熱分解生成物中の揮発性成分のそれと類似していた。このことから、巻紙の煙の香気味はヘリウム中での熱分解生成物に基いて検討するのが望ましいと考えられた。

謝 辞

本研究に当り御助言を賜りました東京大学農学部中野準三教授に深謝の意を表わします。ご指導を頂きました元専売公社中央研究所菅原志朗博士に感謝の意を表わします。

引用文献

- 1) 山崎 晃, 三木田敦, 前田和生: 紙・技協誌, 39(10), 959 (1985)
- 2) 山崎 晃, 武田和子, 三木田敦, 前田和生: 紙・技協誌, 39(11) (1985)
- 3) A. Pictet and J. Sarasin: Helv. Chem. Acta., 1, 78 (1918)
- 4) H. Wakeman and H. Silberman: Beitr. Tabakforsch., 3, 605 (1966)
- 5) Y. Obi, M. Muramatsu and Y. Shimada: Agric. Biol. Chem., 34, 1220 (1970)
- 6) H. Sakuma, M. Kusama, S. Sato and S. Sugawara: Agric. Biol. Chem., 40(10), 2013~2020 (1976)
- 7) H. Sakuma, N. Shimojima and S. Sugawara: Agric. Biol. Chem., 42(2), 359~363 (1978)
- 8) M. Kusama, H. Sakuma and S. Sugawara: Agric. Biol. Chem., 42(2), 479~481 (1978)
- 9) H. Sakuma and S. Sugawara: Agric. Biol. Chem., 43(7), 1585~1589 (1979)
- 10) H. Sakuma, T. Ohsumi and S. Sugawara: Agric. Biol. Chem., 43(2), 2619~2621 (1979)
- 11) H. Sakuma, T. Ohsumi and S. Sugawara: Agric. Biol. Chem., 44(3), 555~561 (1980)
- 12) H. Sakuma, S. Munakata and S. Sugawara: Agric. Biol. Chem., 45(2), 443~451 (1981)
- 13) 作間宏彦: “セルロースのたばこの香気味に及ぼす役割に関する化学的研究”, 東京大学審査学位論文, 1980