

# 枫槭浸膏热裂解产物分析及其在卷烟中的应用

苏东赢

(河南中烟工业有限责任公司 技术中心, 河南 郑州 450000)

**摘要:**采用裂解-气相色谱-质谱联用(Py-GC-MS)模拟卷烟燃烧过程,将枫槭浸膏分别在不同温度(300℃,600℃,900℃)下进行热裂解,将热解产物直接引入气相色谱-质谱仪进行定性、定量分析,并进行卷烟加香实验.结果表明:枫槭浸膏裂解产物主要是醛类、酮类、酯类和杂环类物质,大多具有优雅的香味;随着裂解温度的升高,裂解产物变得较为复杂,这有助于提高卷烟香韵的丰富性.卷烟加香试验表明,枫槭浸膏在烟丝中的添加量宜控制在0.02%,可突出焦甜香韵和改善卷烟的抽吸品质.

**关键词:**热裂解;枫槭浸膏;在线裂解气相色谱/质谱联用;卷烟加香

**中图分类号:**TS452+.1 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.010

## Pyrolysis analysis of maple concrete and its application in cigarette

SU Dong-ying

(Tech. Center, China Tobacco He'nan Ind. Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China)

**Abstract:** The pyrolysis of maple concrete was performed by an on-line pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC-MS) for simulation cigarette combustion process. The maple concrete was pyrolyzed at different temperatures (300℃, 600℃, 900℃); the pyrolysis products were directly introduced into GC-MS to make, qualitative and quantitative analysis and cigarette flavoring experiments were carried out. The analysis results showed that the main pyrolysis products are aldehydes, ketones, esters and heterocyclic substances at different temperature, most of which have elegance flavor. The pyrolytic compounds were more and more complex with the increase of temperature. The tobacco flavoring experiment showed that the maple concrete added in the tobacco at 0.02% was appropriate, imparting a sweet, caramelic flavor to the cigarette and improving cigarette sensory quality.

**Key words:** pyrolysis; maple concrete; on line pyrolysis-GC-MS; cigarette flavoring

## 0 引言

枫槭,为槭树科,槭树属,落叶乔木,树皮呈暗灰色,片状剥落,主产区为我国长江流域各省,喜温

暖气候,适生于半荫环境、疏松、肥沃之地<sup>[1]</sup>.枫槭浸膏作为传统的卷烟加香原料,在烟草行业已得到较广泛的应用,但对其在卷烟燃吸过程中所发生的变化缺乏必要的了解和理论研究,这限制了枫槭浸

膏在卷烟中的进一步应用。

在卷烟燃吸过程中,卷烟中的添加剂(如香精香料)和烟丝化学成分会发生非常复杂的变化,对提高卷烟香韵的丰富性有重要的作用<sup>[2-3]</sup>。分析卷烟添加剂的裂解行为及裂解产物,可以模拟卷烟添加剂在卷烟燃烧过程中化学物质变化,对卷烟加香及感官评吸具有指导意义<sup>[4-8]</sup>。本文将采用在线裂解-气相色谱-质谱(Py-GC-MS)联用技术对枫槭浸膏的裂解产物进行定性、定量分析,结合加香评吸结果,给出枫槭浸膏在卷烟中的可应用性评价。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

枫槭浸膏,广州日化化工有限公司产;烟丝,2009年玉溪NC297;95%乙醇,AR,天津德恩化学试剂有限公司产;Agilent GC6890-MS5973N型气相色谱-质谱联用仪,美国Agilent公司产;CDS 5000热裂解仪,美国CDS公司产,配备热裂解专用石英管。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 裂解方法** 用液体进样针(10  $\mu\text{L}$ )吸取0.2  $\mu\text{L}$ 枫槭浸膏样品,注入裂解专用石英管中,两端塞入石英棉,再置于热裂解仪的裂解头加热丝中。裂解升温程序为:初始温度为40  $^{\circ}\text{C}$ ,以20  $^{\circ}\text{C}/\text{ms}$ 升到300  $^{\circ}\text{C}$ ,600  $^{\circ}\text{C}$ ,900  $^{\circ}\text{C}$ ,持续15 s,在氦气氛

围中进行裂解反应,裂解产物直接导入GC-MS进行分析。

**1.2.2 仪器条件** 气相色谱-质谱条件:DB-5MS弹性石英毛细管色谱柱(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ );进样口温度260  $^{\circ}\text{C}$ ;进样量1  $\mu\text{L}$ ;载气为氦气;升温程序为50  $^{\circ}\text{C}$ 保持2 min,然后以4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到280  $^{\circ}\text{C}$ ,保持10 min;分流比50:1。

质谱条件:离子源温度230  $^{\circ}\text{C}$ ;EI源电子能量70 eV;质量扫描范围30 ~ 550 amu;传输线温度280  $^{\circ}\text{C}$ 。

**1.2.3 枫槭浸膏在卷烟中的感官评价** 将枫槭浸膏样品用95%乙醇稀释成2%(质量比)的溶液,分别取烟丝20 g,按照0.01%,0.02%,0.05%,0.10%(样品占烟丝质量比)称取配好的枫槭浸膏乙醇溶液,用喷雾器均匀喷洒在叶组中;对照样采用等量的2%乙醇溶液处理。处理好的样品置于(60  $\pm$  2)%相对湿度,(22  $\pm$  2)  $^{\circ}\text{C}$ 的恒温恒湿箱内平衡48 h,然后手工制成卷烟。评吸小组从香气量、香气质、刺激性、杂气、余味等方面进行感官评价。

## 2 结果与讨论

### 2.1 裂解产物成分分析

利用Nist11谱库对枫槭浸膏样品在300  $^{\circ}\text{C}$ ,600  $^{\circ}\text{C}$ ,900  $^{\circ}\text{C}$ 下裂解产物进行定性分析,并用面积归一法对裂解产物进行定量分析,结果见表1。

表1 不同温度下枫槭浸膏的热裂解产物测定结果

序号	化合物名称	保持时间/min	质量百分比/%			匹配度	序号	化合物名称	保持时间/min	质量百分比/%			匹配度
			300 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	900 $^{\circ}\text{C}$					300 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	900 $^{\circ}\text{C}$	
1	2-氧丙烷	1.58	—	6.03	7.01	84	63	2-甲基苯并呋喃	12.41	—	0.07	0.13	96
2	2-酮丁酸	1.77	—	—	3.69	78	64	麦芽酚	12.48	0.29	0.22	0.27	97
3	丙酮醛	1.78	—	2.60	—	89	65	$\beta$ -苯乙醇	12.54	—	—	0.10	87
4	丙醇	1.96	—	—	2.94	72	66	二氢-6-甲基-2H-吡喃-3-(4H)酮	12.78	—	0.07	—	92
5	乙酸	1.97	—	2.19	—	89	67	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)吡喃-4-酮	13.39	0.40	0.68	0.75	93
6	羟基乙酸	2.02	—	1.48	1.68	80	68	2,4-二甲基苯酚	13.54	—	0.07	0.06	96
7	2-甲基呋喃	2.15	—	1.29	1.18	96	69	1-甲基-1H-茚	13.59	—	—	0.08	92
8	2,5-二氢呋喃	2.41	—	—	0.21	76	70	戊五醇	13.68	—	0.10	0.11	93
9	甲酸甲酯	2.60	—	0.26	0.84	82	71	(S)-3-羟基- $\gamma$ -丁内酯	14.25	0.10	0.13	0.15	90

(续表1)

10	丙酸	2.69	—	0.31	—	90	72	2-乙基苯酚	14.82	—	—	0.10	92
11	3-己酮	2.76	—	0.18	0.23	88	73	(S)-5-羟甲基二氢呋喃-2-酮	14.93	0.07	—	—	86
12	2,5-二甲基呋喃	2.90	—	0.59	0.68	97	74	邻苯二酚	14.97	—	0.12	0.22	96
13	1,2-丙二醇	3.19	7.95	4.45	3.04	91	75	5-甲基糠醛	15.18	—	0.10	0.11	93
14	3-甲基-3-丁烯-2-醇	3.27	—	—	0.46	72	76	1,4:3,6-脱水- $\alpha$ -D-葡萄糖	15.30	—	0.15	—	86
15	1,4-戊二醇	3.43	—	0.32	—	92	77	5-羟甲基糠醛	16.00	7.16	11.79	13.71	89
16	反式-2-甲基-2-丁烯醛	3.43	—	—	0.40	91	78	苯乙酸	17.32	46.06	26.93	23.87	94
17	羟基丙酮	3.62	—	0.14	0.15	84	79	3,5-二羟基甲苯	17.67	—	0.17	—	88
18	4-羟基-2-丁酮	3.69	—	0.46	—	86	80	2,6-二甲基-4-吡喃酮	17.68	—	—	0.16	95
19	甲苯	3.71	—	—	3.57	95	81	5-(羟甲基)-2-呋喃-乙酮	17.78	—	0.08	0.08	92
20	丙酮酸甲酯	3.99	—	0.25	0.22	90	82	山楂花酮	18.03	—	—	0.07	86
21	叔丁基-3-烯基碳酸乙酯	4.15	—	0.28	0.31	88	83	麦芽酚	18.11	—	0.24	—	82
22	2-乙酰基呋喃	4.26	—	—	0.13	64	84	对羟基苯硫酚	18.12	—	—	0.22	89
23	2-乙基-5-甲基呋喃	4.29	—	0.13	—	62	85	苯乙酸烯丙酯	18.64	—	—	0.15	94
24	DL-甘油醛	4.61	—	0.45	0.17	78	86	胡椒醛	18.78	0.15	0.16	0.14	97
25	辛烷-1,2-二酮	4.79	—	0.09	—	91	87	顺六角-3-烯基丙酯丁二酸	19.88	—	—	0.33	95
26	糠醛	4.86	—	4.34	5.21	96	88	壬基酚(E)-2-甲基-2-烯酸乙酯	19.89	—	0.56	—	95
27	4-环戊烯-1,3-二酮	5.00	—	0.27	0.18	62	89	香草醛	20.52	3.21	2.11	1.90	97
28	甲醛,甲基(2-丙炔)脞	5.13	—	0.32	—	89	90	苯乙酸	20.69	—	0.14	0.16	90
29	糠醇	5.33	—	0.20	0.19	98	91	3-苯基-2-丙炔-1-醇	21.07	—	—	0.11	64
30	2-丁酮	5.41	—	0.12	0.10	92	92	1,6-脱水- $\beta$ -D-葡萄吡喃糖	21.36	—	—	0.17	72
31	乙基苯	5.55	—	—	0.41	94	93	$\beta$ -D-阿洛糖	21.38	—	0.26	—	80
32	S(-)-缩水甘油	5.61	—	0.20	—	88	94	2-脱氧-D-核糖	21.58	—	—	0.36	93
33	1,3-二氧戊环-4-甲醇	5.61	—	—	0.30	88	95	4-丁氧基丁烷-1-醇	21.66	—	0.44	—	97
34	过氧化乙酰丙酮	5.67	—	—	0.19	89	96	$\beta$ -D-乳糖	21.75	—	0.12	—	87
35	1,3-二羟基丙酮	6.11	—	0.59	0.48	88	97	1,6-脱水- $\beta$ -D-葡萄吡喃糖	22.36	0.10	—	—	80
36	苯乙烯	6.25	—	—	0.19	96	98	$\beta$ -D-阿洛糖	22.61	—	2.00	1.62	90
37	甲基环戊烯酮	6.62	—	0.06	0.08	93	99	1,6-脱水- $\beta$ -D-葡萄吡喃糖	22.82	—	0.13	—	91
38	2-乙酰基呋喃	6.74	—	0.09	0.12	90	100	苯乙酸异戊酯	23.10	24.59	11.64	9.47	72

(续表1)

39	$\gamma$ -巴豆酰内酯	6.79	—	0.14	0.18	89	101	1-萘酚	23.26	—	—	0.06	70
40	2-羟基环戊-2-烯-1-酮	7.04	—	0.33	0.44	86	102	二芳基乙烷	23.52	—	—	0.45	95
41	5-甲基呋喃-2(5H)-酮	7.49	—	0.04	0.05	81	103	复盆子酮	24.23	—	0.04	0.06	81
42	3-甲基-1,2-环戊二酮	8.01	—	—	0.04	76	104	月桂酸	24.40	—	—	0.04	96
43	甲基环戊烯醇酮	8.01	—	0.04	—	88	105	乙基(苯基乙酰氧基)乙酸	24.87	0.06	—	—	72
44	5-甲基糠醛	8.16	—	1.85	2.11	95	106	1,6-脱水-D-呋喃葡萄糖	24.99	—	0.70	0.75	89
45	$\alpha$ -吡喃酮	8.38	—	—	0.07	96	107	硬脂酸	28.83	—	0.04	—	90
46	苯酚	8.65	—	0.11	0.25	93	108	正十四碳酸	28.84	—	—	0.06	97
47	4-甲基环己醇	8.84	—	0.10	0.10	86	109	苯乙酸苄酯	30.02	0.09	0.08	0.06	94
48	3-甲基-1,2-环戊二酮	9.96	2.46	1.49	1.19	93	110	邻苯二甲酸二异丁酯	31.17	0.12	0.07	0.17	90
49	4,5-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮	10.30	—	0.47	—	93	111	3-氨基-1H-吡唑-4-甲酰胺	32.87	—	0.61	0.15	90
50	4-苯基丁烯	10.50	—	—	0.16	83	112	棕榈酸	32.91	0.26	—	0.14	99
51	3-甲基-5-己酮	10.56	—	0.11	0.10	83	113	棕榈酸乙酯	33.59	0.25	0.18	0.14	97
52	2-甲酚	10.81	—	—	0.25	95	114	亚油酸	36.15	0.24	0.33	0.27	99
53	2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮	10.83	—	0.39	—	60	115	顺式-13-油酸	36.24	0.43	0.55	0.48	96
54	果糖酸	10.97	—	0.08	0.07	68	116	亚油酸乙酯	36.68	—	0.50	0.41	99
55	1-乙氧基-2-丙醇	11.18	0.13	—	—	89	117	9,12-十八碳二烯酸乙酯	36.68	0.75	—	—	99
56	糠酸	11.28	—	0.09	0.08	76	118	亚麻酸乙酯	36.80	0.69	0.42	0.35	98
57	2-羟基苯硫酚	11.43	0.19	—	—	90	119	棕榈酸酰胺	36.96	—	0.07	—	91
58	2,5-呋喃二甲醛	11.47	—	1.02	1.06	89	120	硬脂酸乙酯	37.24	0.07	0.05	0.04	95
59	菠萝酮	11.71	—	0.31	—	87	121	(2-硝基丙基)-苯	38.83	1.28	0.90	0.53	79
60	2-丁醇	11.76	0.12	—	—	93	122	油酰胺	40.05	0.18	0.21	0.25	99
61	2-(2-羰基丙基)-环戊酮	12.18	—	0.07	—	95	123	异丙醇亚油酸	41.23	0.08	0.09	—	93
62	壬醛	12.28	0.08	0.08	—	90	124	芥酸酰胺	46.38	0.43	0.38	0.41	97

注:“—”表示未检出。

由表1可知,枫槭浸膏在热裂解过程中可以释放苯乙酸异戊酯、苯乙酸、5-羟甲基糠醛、香草醛、3-甲基-1,2-环戊二酮、糠醛、5-甲基糠醛和甲基环戊烯醇酮等成分,这些成分对提高卷烟的香味特征有重要作用.例如:苯乙酸异戊酯呈可可和桦焦油香气,有甜味;苯乙酸具有花香、巧克力、蜜糖的香气;香草醛具有香茅兰香气及浓郁的奶香;糠醛、5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛可以增强烤烟香、甜香

及焦糖香;3-甲基-1,2-环戊二酮,稍似甘草的甜香味;甲基环戊烯醇酮具有甜的、烧焦糖味香气.

枫槭浸膏裂解产物主要是醛类、酮类、酯类、酚类和杂环类物质,随着裂解温度的升高,裂解越来越复杂.在300℃裂解温度下,检测到30种挥发性成分,占总峰面积的97.99%,大多具有香味,含量最高的物质为苯乙酸(46.06%),其次是苯乙酸异戊酯(24.59%)和5-羟甲基糠醛(7.16%).在600℃

裂解温度下,检测到84种裂解产物,占总峰面积的98.12%,主要裂解产物为苯乙酸(26.93%),苯乙酸异戊酯(11.64%)含量有所降低,裂解产生了许多具有焦甜香、烘烤香的香味成分,如糠醛(4.34%)、5-甲基糠醛(1.85%)、5-羟甲基糠醛(11.79%)、甲基环戊烯醇酮(0.037%)和5-甲基呋喃-2(5H)-酮(0.041%)等焦甜香香韵成分。在900℃裂解温度下,检测到90种挥发性成分,占总峰面积的99.88%,与600℃的热解产物相比,苯乙酸(23.87%)、苯乙酸异戊酯(9.57%)含量减少,糠醛(5.89%)、5-甲基糠醛(2.12%)和5-羟甲基糠醛(13.71%)含量增加,同时随着温度的增加亦产生了苯及其衍生物等物质,如裂解出甲苯(3.57%)、4-苯基丁烯(0.16%)、3-苯基-2-丙炔-1-醇(0.11%)和1-萘酚(0.060%),说明高温下,热解产物发生了芳香化和稠和反应。

## 2.2 加香效果

枫槭浸膏在烟草中的加香实验评吸结果见表2。结果表明:枫槭浸膏在烟丝中的添加量宜控制在0.02%(占烟丝质量),可增加卷烟的焦甜香香气,烟气质好,细腻柔和,基本无刺激,余味舒适干净,口腔中生津回甜感较好。

表2 枫槭浸膏的卷烟加香评吸结果

编号	添加量 $w/\%$	评吸结果
1	0.00	香气质中等,香气量有,杂气重,刺激性有,余味欠舒适
2	0.01	有微弱的甜香、焦香香气,杂气有,刺激性略有,余味欠舒适
3	0.02	有甜香、焦香香气,细腻柔和,烟气质好,基本无刺激,余味舒适,有回甜感
4	0.05	香气欠自然,除杂明显,余味舒适
5	0.10	谐调性稍欠,口感稍有不适

## 3 结论

对枫槭浸膏进行裂解实验,分别对300℃,600℃,

900℃这3个温度下产生的物质进行了鉴定。枫槭浸膏在线裂解产物主要是苯乙酸异戊酯、苯乙酸、5-羟甲基糠醛、香草醛、3-甲基-1,2-环戊二酮、糠醛、5-甲基糠醛和甲基环戊烯醇酮等香味的化合物。这些裂解产物主要具有甜香、焦甜香等香味特征,能改善卷烟吸味。随着裂解温度的升高,裂解越来越复杂,这有助于提高卷烟香韵的丰富性。

枫槭浸膏在烟草中的加香实验评吸结果表明:枫槭浸膏在烟丝中的添加量宜控制在0.02%(占烟丝质量),有焦甜香气,烟气质好,细腻柔和,基本无刺激,余味舒适干净,口腔中生津回甜感较好。

## 参考文献:

- [1] 谢宗万. 全国中草药汇编[M]. 北京:人民卫生出版社,1975:499-500.
- [2] Richard R, Louise J. The pyrolysis of tobacco ingredients [J]. Pyrolysis, 2004, 71: 223.
- [3] 闫克玉. 卷烟烟气化学[M]. 郑州:郑州大学出版社, 2002:2-6.
- [4] Richard R, Baker S, Liu C. Pyrolysis of saccharide tobacco ingredients: A TGA-FTIR investigation [J]. J Anal Appl Pyro, 2005, 74(2): 171.
- [5] 吴亿勤, 杨柳, 刘芳, 等. 在线裂解气相色谱-质谱法研究单琥珀酸薄荷酯的裂解行为[J]. 分析化学, 2007(7): 1035.
- [6] 倪朝敏, 毛多斌, 吴仪勤, 等. 柚皮浸膏及其热裂解产物挥发性成分分析[J]. 烟草科技, 2009(6): 39.
- [7] Senneca O, Ciravol S, Nunziata A. Composition of the gaseous products of pyrolysis of tobacco under inert and oxidative conditions [J]. J Anal Appl Pyro, 2007, 79: 234.
- [8] Bakerr R, Coburn S, Liu C. Pyrolysis of saccharide tobacco ingredients: A TGA-FTIR investigation [J]. J Anal Appl Pyro, 2005, 74(1): 171.