

枇杷叶浸膏的热裂解行为研究

戴建国¹, 李永杰¹, 张鹏², 王聚奎¹, 刘媛媛³, 聂鑫³

- (1. 河南中烟工业有限责任公司 漯河卷烟厂, 河南 漯河 462400;
2. 红塔辽宁烟草有限责任公司 营口卷烟厂, 辽宁 营口 115002;
3. 红云红河烟草(集团)有限责任公司 原料部, 云南 昆明 650202)

摘要:采用热裂解-气相色谱-质谱联用技术,研究枇杷叶浸膏在不同裂解氛围(N_2 和含10% O_2 的 N_2)和不同温度(300 °C, 600 °C和900 °C)下的热裂解行为,将裂解产物直接引入气相色谱-质谱联用仪,用质谱法对其进行定性分析,并用面积归一法作半定量分析.结果表明:枇杷叶浸膏无氧裂解产物主要为醛类、醇类和酚类等,而有氧裂解产物主要为羧酸类、酮类和酚类等;这些裂解产物可以产生草香、辛香、烘烤香、焦糖香、坚果香、甜香、花香等韵调,添加至卷烟中可以丰富卷烟香气;有氧条件下枇杷叶浸膏的裂解产物多于无氧条件,高温下氧气的引入加剧了枇杷叶浸膏的裂解反应;裂解产物随温度的升高而变复杂,苯系物和稠环芳烃类有害物质增加.

关键词:枇杷叶;热裂解;热裂解-气相色谱-质谱;致香成分

中图分类号:TS41⁺¹ **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2015.01.007

Study on the pyrolysis behavior of loquat leaf extract

DAI Jian-guo¹, LI Yong-jie¹, ZHANG Peng²,
WANG Ju-kui¹, LIU Yuan-yuan³, NIE Xin³

- (1. Luohe Cigarette Factory, China Tobacco He'nan Industrial Co., Ltd., Luohe 462400, China;
2. Yingkou Cigarette Factory, Hongta Liaoning Tobacco Co., Ltd., Yingkou 115002, China;
3. Department of Tobacco Leaf, Hongyun Honghe Tobacco (Group) Co., Ltd., Kunming 650202, China)

Abstract: In order to study the pyrolysis behavior of loquat leaf extract that pyrolyses effect to the component of cigarette smoke, the pyrolyses were investigated in N_2 , N_2 containing 10% O_2 and at three temperature levels of 300 °C, 600 °C and 900 °C, respectively. The pyrolyses were directly introduced into GC-MS, qualitative analysis of the pyrolyses by mass spectrometry, and a semi-quantitative analysis by area normalization were made. The results showed that loquat leaf extract anaerobic pyrolysis products were mainly the aldehydes, alcohols and phenols, and aerobic pyrolysis products were mainly carboxylic acids, ketones and phenols, etc. The pyrolysis products could produce grassy, spicy, fragrant baked, caramel aroma, nutty aroma, sweet, floral and other rhyme tune, which could enrich the aroma of cigarettes. The amount of these pyrolyses under aerobic conditions was more than anaerobic pyrolyses, the oxygen introduced could exacerbate the pyrolysis of loquat leaf extract. With the increase of temperature, pyrolysis was

收稿日期:2014-11-26

作者简介:戴建国(1966—),男,河南省许昌市人,河南中烟工业有限责任公司工程师,主要研究方向为卷烟配方和烟叶质量.

通信作者:王聚奎(1969—),男,河南省临颖县人,河南中烟工业有限责任公司工程师,博士,主要研究方向为烟草工艺、质量管理.

more and more complex, benzenes and polycyclic aromatic hydrocarbons substances released was found to increase.

Key words: loquat leaf; pyrolysis; Py-GC-MS; aromatic component

0 引言

枇杷叶系蔷薇科枇杷属,常用于中草药。《本草新编》载:枇杷叶,味苦,气平,无毒。入肺经,止咳嗽,下气,除呕哕不已,亦解口渴。枇杷叶为肺胃之药,能清肺气而澄胃浊,长于理咳治呕^[1-3],因而枇杷叶浸膏有清热、润肺、止咳化痰等之功效。

热裂解-气相色谱-质谱(Py-GC-MS)联用技术是一种能有效预测燃烧产物的技术,随着仪器功能的扩展逐渐应用到烟草领域研究中^[4-5]。卷烟中的香精、香料等添加剂在卷烟燃吸时会发生热解过程,产生许多复杂的裂解产物,应用Py-GC-MS联用技术模拟卷烟添加剂在卷烟燃烧过程中化学物质的变化,对卷烟加香及感官评吸具有指导意义^[6-9]。目前对枇杷叶浸膏热裂解产物的分析尚未见文献报道。因此,本文拟采用Py-GC-MS联用技术模拟卷烟燃烧过程,对枇杷叶浸膏在不同氛围中和不同温度下的热裂解产物进行分析,以期对枇杷叶浸膏作为烟用添加剂在卷烟中的应用提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

枇杷叶浸膏,西安天瑞生物技术有限公司产。Agilent GC7890-MS59735型GC-MS联用仪,美国Agilent公司产;CDS 5200热裂解仪(配备热裂解专用石英管),美国CDS公司产;AB265-S型电子天平,瑞士Mettler公司产。

1.2 实验方法与条件

称取样品加入中空小石英管中,两端塞入石英棉,将其置于热裂解仪的裂解头加热丝中。

裂解氛围:无氧条件为N₂;有氧条件为10%的O₂+90%的N₂。

热裂解条件:初始温度为25℃,保持8 min,以1℃/min升温到72℃;接着以5℃/min升至280℃,保持5 min,然后以20℃/ms的速度分别升温到300℃,600℃,900℃,各保持10 s。最后将裂解产物导入GC-MS进行分析。

GC条件:DB-5MS型弹性石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度280℃,

进样量1 μL;载气选择高纯He(纯度99.999 9%);升温程序为50℃保持2 min,然后以5℃/min升到280℃,保持20 min;分流比为25:1。

MS条件:电子轰击离子源(EI),离子源温度230℃,电离能量70 eV,传输线温度280℃,质量扫描范围30~550 amu。利用NIST11 MS标准谱库联机定性检索。

2 结果与讨论

2.1 裂解产物分析

卷烟燃烧过程中由于温度和O₂供应量的不同,其燃烧机制不同,产生烟气的化学成分也不同。卷烟热解蒸馏区的温度大约为200~900℃,卷烟燃烧时,燃烧中心在无氧的裂解状态中,中心外热解蒸馏区氧气含量为8%~12%。为了有效地模拟卷烟燃烧过程,分别选择N₂和含10% O₂的N₂两种氛围,在不同温度条件下,对枇杷叶浸膏的热裂解产物进行对比分析研究。

枇杷叶浸膏在300℃,600℃,900℃下裂解,经过NIST11 MS数据库检索和人工解析,用质谱法对裂解产物进行定性分析,并用分析软件MSD ChemStation按峰面积归一法得到裂解产物的百分含量,结果见表1。

2.2 裂解氛围和温度对裂解产物的影响分析

表2为不同裂解氛围和不同裂解温度下枇杷叶浸膏裂解产物的释放量对比。由表1和表2可以看出,无论无氧或有氧裂解,裂解温度对裂解产物的数量均有显著影响。在无氧条件下,300℃检出33种物质,600℃检出75种,900℃检出71种;在有氧条件下300℃检出89种物质,600℃检出82种,900℃检出86种。在无氧条件下枇杷叶浸膏裂解产生了多种化合物,随着裂解温度的升高总离子流谱图越来越复杂,说明温度越高,裂解产生的化合物越多。300℃到600℃的裂解产物在种类和含量上变化最为明显,在有氧条件下,不同裂解温度产生的化合物数量都较多,300℃检出化合物明显多于无氧条件下。表明O₂参与加剧了枇杷叶浸膏的裂解行为,可能是有O₂存在时裂解过程伴随发生了一些氧化反应等。

续表 1

序号	保留时间/min	化合物名称	无氧热裂解 质量百分比/%			有氧热裂解 质量百分比/%			序号	保留时间/min	化合物名称	无氧热裂解 质量百分比/%			有氧热裂解 质量百分比/%		
			300 °C	600 °C	900 °C	300 °C	600 °C	900 °C				300 °C	600 °C	900 °C	300 °C	600 °C	900 °C
77	28.50	异山梨醇	—	1.30	0.73	1.44	—	0.92	104	37.24	芴	—	—	1.31	0.16	—	—
78	29.13	2-甲氧基-4-乙炔基苯酚	—	3.20	1.92	2.97	5.13	4.95	105	37.47	9-芴甲醇	—	—	0.62	—	—	—
79	29.31	6-甲基-3(2H)-吡嗪酮	—	—	—	—	3.72	—	106	37.48	巨豆三烯酮1	0.21	0.76	—	0.68	0.82	0.86
80	29.33	对苯二酚	—	—	0.32	2.97	—	2.43	107	37.76	2-甲基联苯	—	0.15	0.19	—	—	—
81	29.88	1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萘	—	0.57	0.38	—	0.54	0.47	108	37.97	1,5,6,7-四氢-4-吡啶酮	—	0.44	—	0.53	—	—
82	30.44	2,6-二甲氧基苯酚	—	1.26	0.59	1.70	1.94	1.81	109	38.18	4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚	—	0.55	0.32	0.33	0.52	0.63
83	31.09	异丁酸丁酯	0.18	—	—	—	—	—	110	38.46	巨豆三烯酮2	—	0.30	—	0.33	0.35	0.42
84	31.63	1-乙基萘	—	—	0.58	—	0.43	0.50	111	38.80	巨豆三烯酮3	—	0.97	0.14	0.79	1.06	0.94
85	31.98	3-乙酰基-2,5-二甲基呋喃	—	—	—	—	1.25	—	112	38.97	对甲基-1(7)-烯-9-醇	0.26	0.17	0.22	—	—	—
86	31.98	2,7-二甲基萘	—	1.24	1.30	0.53	—	1.41	113	41.16	2,4-二甲基联苯	—	0.21	—	0.20	0.21	0.23
87	32.93	反式- β -法尼烯	—	0.57	0.20	—	—	—	114	41.41	法呢醇	—	—	—	—	0.14	0.14
88	33.37	联苯	—	—	0.92	—	—	—	115	41.42	反式-金合欢醇	—	—	—	0.14	—	—
89	33.44	对甲基苯甲醛	0.05	0.82	—	0.76	0.62	0.77	116	41.59	2-异己基-6-甲基-1-庚烯	—	0.33	0.29	0.22	0.23	0.20
90	33.64	(6E)-2,6-二甲基辛-2,6-二烯	0.42	2.07	0.90	2.69	2.73	2.67	117	41.87	1,4,5,8-四甲基萘	—	0.09	0.19	0.13	0.10	0.12
91	33.72	芳樟醇	0.98	1.27	—	1.76	1.75	1.72	118	42.54	正十四碳酸	—	0.07	0.13	0.15	0.20	0.15
92	33.96	5,9,13-三甲基-4,8,12-十四三烯醛	1.78	4.63	2.24	5.99	6.58	6.12	119	42.79	蒽	—	—	0.71	—	—	—
93	34.72	1-十三烯	0.07	0.99	0.34	0.70	0.54	0.83	120	44.45	醋酸叶绿醇酯	—	1.39	0.62	—	1.59	1.41
94	35.02	十五烷	—	0.22	0.40	0.19	—	0.16	121	44.47	顺式蒽烷	—	—	—	1.47	—	—
95	35.32	红没药烯	0.99	1.40	0.53	1.58	1.70	1.68	122	45.05	1,13-十四碳烯	—	0.15	—	0.23	0.22	0.24
96	35.56	2-烯丙基酚	—	0.56	—	—	0.51	0.56	123	45.21	邻苯二甲酸二异丁酯	—	0.25	0.18	—	0.28	—
97	35.64	二甲基萘	—	—	0.59	0.41	—	—	124	45.21	邻苯二甲酸二仲丁酯	1.19	—	—	0.20	—	0.30
98	35.96	5-叔丁基焦倍酚	—	—	—	0.48	0.40	0.42	125	45.50	1-甲基-4(1-甲基乙炔基)-环己烷	0.16	0.68	0.28	0.65	0.70	0.62
99	36.05	二氢猕猴桃内酯	0.39	—	—	—	—	—	126	46.60	十六酸甲酯	—	0.07	—	0.12	—	0.10
100	36.34	顺-Z- α -环氧红没药烯	0.35	0.71	0.36	0.73	0.63	0.76	127	47.68	棕榈酸	—	1.19	2.32	3.22	4.35	3.66
101	36.82	1,3,7-三甲基萘	—	1.02	1.09	0.99	0.71	1.08	128	48.25	棕榈酸乙酯	—	0.10	0.04	0.10	—	—
102	36.98	橙化叔醇	0.14	0.48	0.45	0.53	0.54	0.56	129	49.88	十七烷酸	—	—	—	0.09	0.16	0.13
103	37.10	2,3,5,6-四氟茴香醚	0.15	0.71	—	0.74	0.79	0.83	130	50.97	植物醇	—	0.17	—	0.46	0.61	0.56
									131	51.54	亚油酸	—	1.20	0.13	0.27	0.40	0.33
									132	51.90	α -亚麻酸	—	—	—	3.41	5.45	4.46
									133	52.25	硬脂酸	—	0.24	0.40	0.58	0.81	0.62

注:—表示未检出,下同.

同时可以看出,无氧裂解产物类别主要为醛类、醇类和酚类,而有氧裂解产物类别主要为羧酸类、酮类和酚类.以600 °C裂解产物为例,无氧条件下检测到醛类和酚类分别占裂解产物百分含量的20.59%和18.96%;而有氧条件下检测到酚类和羧

酸类分别占裂解产物百分含量的19.46%和15.25%.有氧条件下检测到羧酸类、呋喃类和酮类占裂解产物百分含量比无氧裂解产物类别更多,有氧环境下裂解产生了更多的氧化物.

无氧和有氧条件裂解产物的品种有明显差异,

根据表1和表2可以得到不同裂解温度下有氧和无氧热裂解产物对比分析结果(见表3)。由表3可以看出,在300℃裂解温度下,无氧和有氧热裂解的产物相同有22种,不同的有108种;在600℃裂解温度下,两者相同的有55种,不同的有85种;在900℃裂解温度下,两者相同的有57种,不同的有101种。上述实验结果说明, O_2 分子在裂解过程中可能参与裂解反应过程,造成裂解产物数量和品种不同,这种不同可能造成最终裂解产物的总体香气的差异。因此,对添加剂热裂解模拟卷烟燃烧过程,有必要考虑有氧热裂解分析结果和无氧热裂解分析结果总和的影响。

表2 不同裂解氛围中和不同裂解温度下

枇杷叶浸膏裂解产物的释放量对比 %

裂解产物	无氧热裂解产物释放量			有氧热裂解产物释放量		
	300℃	600℃	900℃	300℃	600℃	900℃
醇类	2.85	11.14	1.73	9.05	8.10	8.96
酮类	1.84	3.91	0.84	6.30	12.20	7.59
呋喃类	—	4.42	1.47	10.70	8.38	8.31
醛类	3.15	20.59	4.00	15.97	11.97	8.71
羧酸类	17.94	3.42	1.00	11.78	15.25	12.69
酯类	2.71	2.03	1.16	0.63	2.02	2.15
烯类	2.54	10.01	6.55	7.35	7.88	8.05
酚类	1.47	18.61	11.61	21.00	18.21	20.84

表3 不同温度下无氧和有氧热裂解

产物数目对比分析

种

裂解温度/℃	无氧专有数	有氧专有数	共有数
300	23	85	22
600	47	38	55
900	55	46	57

2.3 裂解产物香气特征分析

枇杷叶浸膏无氧和有氧裂解产物类别有醇类、酮类、呋喃类、醛类、羧酸类、酯类、烯类、酚类,大多为致香成分,可以产生草香、辛香、烘烤香、焦糖香、坚果香、甜香、花香等韵调,在卷烟中添加可以丰富卷烟香气。

在无氧600℃裂解条件下,枇杷叶浸膏裂解产生醇类化合物含量最高,达到11.14%,主要包括环丙基甲醇(7.76%),芳樟醇(1.27%),橙化叔醇(0.48%),植物醇(0.17%)等。芳樟醇带有浓青带甜的木青气息,似玫瑰木,既有紫丁香、铃兰与玫瑰的花香,又有木香、果香气息;橙化叔醇具有木香花

香香气;植物醇具有清香轻度辛辣味。在有氧600℃裂解条件下,枇杷叶浸膏裂解产生酮类化合物含量最高,达到12.21%,致香成分主要包括甲基环戊烯醇酮(0.41%),3-甲基-1,2-环戊二酮(1.71%),3种巨豆三烯酮(2.23%)等。甲基环戊烯醇酮具有咖啡似的焦糖样愉快香气,稀释时有枫槭样甜美香气;3-甲基-1,2-环戊二酮具有奶油香;巨豆三烯酮具有改善烟香,柔和丰满,掩盖杂味,增进吃味,是烟草重要挥发成分。在无氧600℃裂解条件下,枇杷叶浸膏裂解产生醛类化合物含量最高,达到20.59%,主要包括丙酮醛(11.16%),糠醛(2.25%),5-甲基糠醛(1.77%)等。糠醛具有焦糖、面包香气;5-甲基糠醛可以增强烤烟香、甜香及焦糖香,对烟香作用很大。在有氧600℃裂解条件下,枇杷叶浸膏裂解产生酮类化合物种类最多,共8种,含量为15.25%,非挥发酸可以调节烟草pH,改善抽吸质量,使吃味醇和,还能增加烟气浓度,其中棕榈酸(4.35%)有甜味,可增加丰满度;硬脂酸(0.81%)具有坚果香,蜡脂香;十七烷酸(0.16%)具有白肋烟样香。在有氧900℃裂解条件下,枇杷叶浸膏裂解产生酚类化合物含量最高,达到20.84%,主要致香成分包括4-甲基愈创木酚(0.71%),2-甲酚(0.6%),苯酚(2.79%),对甲苯酚(0.97%),4-乙基愈创木酚(0.81%)等。4-甲基愈创木酚,呈奶香和烟熏香气;2-甲酚可增加丰满,甜,白肋烟特征;苯酚(2.79%),甜香,药香,焦香;对甲苯酚粗糙酚香;4-乙基愈创木酚,有酱香味。在有氧900℃裂解条件下,枇杷叶浸膏裂解产生酯类化合物含量最高,达到2.71%,主要致香成分包括二氢猕猴桃内酯水杨酸甲酯(1.21%)等。二氢猕猴桃内酯(0.39%),带有香豆素样香气,并有麝香样气息;水杨酸甲酯具有薄荷、花香、茴香大料味。

3 结论

本文采用Py-GC-MS联用技术模拟卷烟燃烧过程,对枇杷叶浸膏在不同氛围中和不同温度下的热裂解产物进行分析,枇杷叶浸膏无氧裂解产物主要为醛类、醇类和酚类等,而有氧裂解产物主要为羧酸类、酮类和酚类等。这些裂解产物可以产生草香、辛香、烘烤香、焦糖香、坚果香、甜香、花香等韵调,减少卷烟刺激性,使其口感醇和。有氧条件下枇杷

叶浸膏裂解产物多于无氧裂解产物,高温下 O_2 的引入加剧了枇杷叶浸膏的裂解反应;裂解产物随温度的升高而变得复杂,苯系物和稠环芳烃类有害物质增加.对枇杷叶浸膏的热裂解产物进行分析,可为其在卷烟中的使用提供指导.

参考文献:

- [1] 张贵君.常用中药鉴定大全[M].哈尔滨:黑龙江科学技术出版社,1995:477-478.
- [2] 王立为,刘新民,余世春,等.枇杷叶抗炎和止咳作用研究[J].中草药,2004,35(2):174.
- [3] 钱萍萍,田菊雯.枇杷叶对小鼠的止咳、祛痰作用[J].现代中西医结合杂志,2004,13(5):580.
- [4] 王保会,吴键,郭春生,等.烟叶热裂解产物的分析研究[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2013,28(2):69.
- [5] 苏东赢.枫槭浸膏热裂解产物分析及其在卷烟中的应用[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2013,28(2):41.
- [6] Richard R, Louise J. The pyrolysis of tobacco ingredients [J]. Pyrolysis, 2004, 71: 223.
- [7] 闫克玉.卷烟烟气化学[M].郑州:郑州大学出版社, 2002:2-6.
- [8] Bakeer R, Coburn S, Liu C. Pyrolysis of saccharide tobacco ingredients: A TGA-FTIR investigation [J]. J Anal Appl Pyrol, 2005, 74(1/2): 171.
- [9] Senneca O, Ciaravol S, Nunziata A. Composition of the gaseous products of pyrolysis of tobacco under inert and oxidative conditions [J]. J Anal Appl Pyrol, 2007, 79: 234.

本刊数字网络传播声明

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)电子杂志社在中国知网及其系列数据库产品、万方数据资源系统、维普网等中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。其相关著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我刊上述声明。