

WS 系列凉味剂的热分析

Thermal analysis of WS series cooling agent

李奕蓉^{1,2} 朱瑞芝¹ 蒋薇¹ 蒋丽红² 杨继¹

LI Yi-rong^{1,2} ZHU Rui-zhi¹ JIANG Wei¹ JIANG Li-hong² YANG Ji¹

(1. 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 云南 昆明 650231; 2. 昆明理工大学化学与工程学院, 云南 昆明 650106)

(1. Technology Center of Yunnan China Tobacco Industry Co., Ltd., Kunming, Yunnan 650231, China; 2. School of Chemistry and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650106, China)

摘要:目的: 评价烟用 WS 系列凉味剂的安全性。方法: 采用热裂解—气相色谱—质谱联用(Py-GC/MS)法和热重(TG)法研究了烟草中 WS 系列凉味剂在不同氛围和升温条件下的热解行为及其含量分布规律。结果: 通过 TG/DSC 分析, WS-3、WS-5、WS-23 均只有一个明显热失重阶段, 最大失重率分别发生在 251.8、281.6、206.5 °C, 3 种凉味剂失重之前均出现了尖锐吸热峰, 发生了熔融的相变过程, 可能是晶型的转换或晶体溶解; 在模拟卷烟燃烧的含 9% 氧气的氮氧混合气氛下, 3 种凉味剂的裂解产物和数量均随温度的升高而增加, 相比较而言, WS-3 和 WS-23 较稳定, 热裂解产物较少, 而 WS-5 较不稳定, 晶型转变所需热量最低且完全失重所需热量最少, 热裂解产物相对较多; 3 种凉味剂热裂解结果主要是原型转移, 原型转移峰面积归一化百分含量均在 99% 以上。结论: WS-3、WS-5、WS-23 3 种凉味剂在加热条件下的裂解产物中未出现 HPHCs 或 SVHC 名单上的物质, 且能够在 350 °C 以前完全热解, 均适合作为添加剂运用于加热卷烟。

关键词: 加热卷烟; WS 凉味剂; 热裂解; 热重法

Abstract: **Objective:** Evaluation of the safety of WS series cooling agents for cigarettes. **Methods:** In this paper, pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC/MS) and thermogravimetric (TG) methods were used to study the pyrolysis behavior and content distribution of WS series cooling agents in tobacco under different atmospheres. **Results:** Through TG/DSC analysis, WS-3, WS-5, and WS-23 had only one obvious thermal

weight loss stage, and the maximum weight loss rates occurred at 251.8, 281.6, and 206.5 °C, respectively. The three cooling agents all showed sharp endothermic peaks before weight loss, and a phase transition process of melting occurred. It was speculated that it may be the transformation of crystal form or the dissolution of crystal. Under the atmosphere of 9% oxygen-containing nitrogen-oxygen mixture simulating cigarette combustion, the cracking products and quantities of the three cooling agents increased with the increase of temperature. In comparison, WS-3 and WS-23 were more stable, with less thermal cracking products, while WS-5 was less stable, the heat required for crystal transformation was the lowest and the heat required for complete weight loss was the least, and the thermal cracking products were relatively more. The thermal cracking results of the three cooling agents were mainly prototype transfer, and the normalized percentage content of the peak area of prototype transfer was above 99%. **Conclusion:** The three cooling agents, WS-3, WS-5, and WS-23, do not appear in the list of HPHCs or SVHC under heating conditions, and can be completely pyrolyzed before 350 °C, they are all suitable as additives for heating cigarettes.

Keywords: heated cigarettes; WS cooling agent; pyrolysis; thermo gravimetry

基金项目: 中国烟草总公司重大专项(编号: 110202101019[XX-05]); 云南中烟工业公司科技开发计划(编号: 2021JC05)

作者简介: 李奕蓉, 女, 昆明理工大学在读硕士研究生。

通信作者: 杨继(1980—), 女, 云南中烟工业有限责任公司高级工程师, 博士。E-mail: yangji052@163.com

收稿日期: 2021-11-02 **改回日期:** 2022-04-16

为了改善烟草的理化性能和卷烟吸食品质, 通常在卷烟的生产加工过程中会添加各种助剂, 包括香精香料、保润剂、助燃剂、防霉剂和凉味剂等^[1]。烟用添加剂一般需符合食品添加剂的国家标准。除此以外, 烟草行业还参照世界四大烟草公司: 菲莫国际、英美烟草、日本烟草和帝国烟草公司的相关标准, 按照权威资料查证、热裂解试验、烟气有害成分分析和烟气体外毒理学测试四步法, 形成最终许可使用添加剂名单^[2-3]。

加热卷烟是利用特殊热源对烟丝进行加热而不发生燃烧, 仅发生蒸馏及较简单的热解反应的新型烟草制

品^[2],它能够显著降低主流烟气中的有害成分,具有低危害、低风险的优点^[4-5]。加热卷烟由于只加热不燃烧,在抽吸过程中损失了大量来自烟草燃烧产生的香味物质,因此需要外加较多的香味添加剂对加热卷烟进行提味增香,而凉味剂就是使用最广泛的外源添加剂之一^[6-7]。

烟用凉味剂是用于各种卷烟制品中产生清凉效果且药性不强的化学物质的总称,最常见的凉味剂是薄荷醇,但薄荷醇易挥发,凉感持续时间短,作用强烈且伴有苦味。为了克服上述缺点,20 世纪 60 年代开始,人们开展了很多其他凉味剂的研究,其中包括天然凉味剂的提取以及化学合成凉味剂的制备。近 30 年来被合成出来的新型凉味剂,或是能增强凉感,或是能克服薄荷醇的缺点。大部分皆是以薄荷醇或薄荷酮为原料进行合成的,包括薄荷醇酯类、薄荷醇醚类、羧酸酯类、WS 系列化合物等,在掩盖卷烟苦涩味,使感觉清新的同时还提高了卷烟烟气协调性和柔和性、降低口腔和喉部刺激,至今在卷烟工业应用广泛^[8-10]。

根据 Leffingwell 等^[11]和 Diomede^[12]所提供的数据,WS 系列凉味剂作为卷烟中的一种重要添加剂,关于其裂解产物以及热失重分析鲜有研究,且目前尚未见 WS 系列凉味剂应用于加热卷烟的相关报道。其中,已成功商业化的化合物有 *N*-乙基-*L*-薄荷基甲酰胺(WS-3)、3-(对薄荷烷-3-甲酰胺基)乙酸乙酯(WS-5)、2-异丙基-*N*,2,3-三甲基丁酰胺(WS-23)、(1*R*,2*S*,5*R*)-*N*-(4-甲氧基苯基)-*p*-薄荷烷甲酰胺(WS-12)、*N*-乙基-2,2-二异丙基丁酰胺(WS-27)、*N*-环丙基-5-甲基-2-异丙基环己烷甲酰胺(WS-NA),但考虑到价格以及工业化生产等因素,目前应用最广泛的 WS 凉味剂主要是 WS-3、WS-5 和 WS-23 3 种^[13-14]。因此,研究拟以 WS-3、WS-5、WS-23 为代表,参照烟用添加剂安全性评价“四步法”原则,对比 WS 系列凉味剂在加热卷烟和传统卷烟两种热裂解条件下生成的热裂解产物类型和相对含量的变化趋势,并根据热裂解产物与温度的关系进一步讨论化合物断裂规律及裂解产物的生成机理、是否属于有害物质等,以期 WS 系列凉味剂能否作为添加剂应用于加热卷烟中而提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

N-乙基-*L*-薄荷基甲酰胺(WS-3)、3-(对薄荷烷-3-甲酰胺基)乙酸乙酯(WS-5)、2-异丙基-*N*,2,3-三甲基丁酰胺(WS-23);Wilkinson Sword Ltd;

无水乙醇:色谱纯,默克股份有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

热失重分析仪:TGA/DSC 1 LF 型,德国 Mettler Toledo 公司;

热裂解仪:PyroprobeCDS6200 型,美国 CDS 公司;

气相色谱-质谱联用仪:7890A/5975C 型,美国 Agilent 公司;

弹性石英毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm):DB-5 MS 型,美国 Agilent 公司;

电子天平:XPR105DR 型,德国 Mettler Toledo 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 热重分析

(1) 分析条件:空气氛围内,初始温度为 30 °C,以 10 °C/min 的速率升至 900 °C。

(2) 热重方法:称取(5.00 ± 0.05) mg 样品置于热重石英坩埚内。在 20 mL/min 空气流量下,升温程序为:30 °C 以 10 °C/min 升至 900 °C。

1.2.2 热裂解条件^[15]

(1) 加热卷烟热裂解条件:空气氛围,初始温度 40 °C,保持 5 s,以 30 °C/s 升至 350 °C,保持 5 min。

(2) 卷烟热裂解条件:含 9% 氧气的氮氧混合气氛围下,初始温度 30 °C,保持 5 s,以 30 °C/s 分别升至 300, 600, 900 °C,保持 5 s。

1.2.3 GC-MS 条件^[15]

(1) 色谱柱:Agilent DB-5MS(30 m × 250 μm × 0.25 μm),进样口温度 220 °C,进样量 1 μL,分流比 100:1。

(2) 加热卷烟 GC-MS 条件:升温程序,初始温度 40 °C,保持 3 min,以 10 °C/min 升至 240 °C,再以 20 °C/min 升至 280 °C,保持 15 min;载气:He,流量 1.0 mL/min。

(3) 传统卷烟 GC-MS 条件:升温程序,初始温度 40 °C,保持 3 min,以 10 °C/min 升至 240 °C,再以 20 °C/min 升至 280 °C,保持 5 min;载气:He,流量 1.5 mL/min。

1.2.4 质谱条件 电子轰击(EI)离子源,电子能量 70 eV,传输线温度 280 °C,离子源温度 230 °C,四极杆温度 150 °C,扫描方式为全扫描。加热卷烟质谱条件:质量扫描范围 29~450 amu,溶剂延迟 2.5 min。卷烟质谱条件:质量扫描范围 35~450 amu,溶剂延迟 5 min。经过 GC-MS 分析检测,采用 Nist17 标准谱库进行定性,选择匹配度 50% 以上的物质,并采用峰面积归一法对裂解产物进行半定量,在不同燃烧条件下,某些裂解产物暂未收入质谱库,因此谱库检索匹配度很低(<40%),且检出成分与凉味剂关联不大,无法确认热裂解产物名称,此类物质以“未知物”标识^[15]。

1.2.5 热裂解方法 称取 0.1 g 样品(精确至 0.01 mg),用无水乙醇色谱纯配制成浓度约为 10 mg/mL 的溶液,加入 1 μL 到裂解管中,而后将裂解管放入热裂解仪中待裂解,最终分别在上述 2 种不同的裂解氛围中及 4 个设

定的温度下进行热裂解反应^[15]。

2 结果与讨论

2.1 WS-3 的热分析

2.1.1 热重、微商热重和热流分析 图 1 为 WS-3 在 10 ℃/min 升温速率下的热重(TG)、微商热重(DTG)和热流(DSC)曲线。在 30~900 ℃温度范围内,随热解温度的不断升高,主要经历了 1 个明显热失重阶段,主要发生在 145.15~274.29 ℃,失重率约为 98.50%,剩余 1.32%,在 251.80 ℃左右 DTG 曲线上出现一个大的尖峰,其热失重速率也达到最大。WS-3 在 145.15 ℃之前质量几乎不发生改变,但在 93.90 ℃时出现一个吸热峰,归一化热焓变化为 89.63 J/g,WS-3 在整个失重过程中共消耗 166.15 J/g。

2.1.2 加热卷烟条件下的热裂解 由表 1 可知,在加热卷烟热裂解条件下,WS-3 主要是原型转移(峰面积归一化百分含量 99.941%)。

2.1.3 燃烧卷烟条件下的热裂解 WS-3 在模拟卷烟燃烧条件下的分析结果见表 2,对比表 1 和表 2 可得,WS-3 在低温条件时,不同裂解气氛下的裂解产物种类与数量相似,说明裂解气氛对裂解产物影响不大。在模拟卷烟燃烧的裂解氛围下,随着温度升高,WS-3 逐渐裂解出少量苯、甲苯等小分子有害物质,裂解产物的种类和数量都随温度有所增加。结合图 2,表 2 中未知物 2 含有薄荷醇

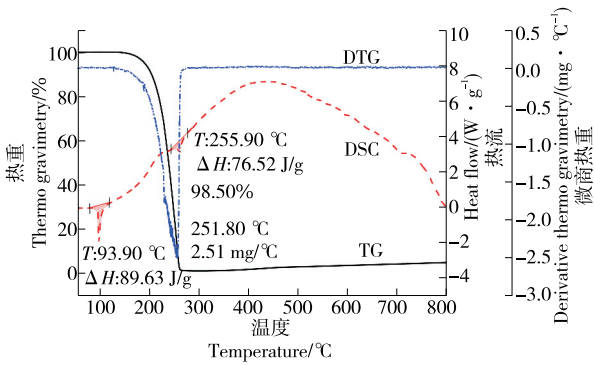


图 1 WS-3 在空气氛围下的燃烧特性曲线
Figure 1 Thermal decomposition characteristic curve of WS-3 in air atmosphere

的碎片离子(m/z : 168)以及 WS-3 的碎片离子(m/z : 100),推测可能为薄荷醇。由表 2 可知,WS-3 在同种氛围的不同裂解温度下主要是原型转移,峰面积归一化百分含量均超过 99%。

根据 WS-3 的结构并结合未知物 1 和未知物 2 推测得到,在模拟卷烟燃烧条件过程中,WS-3 可能断裂的化学键如图 2 所示,裂解产物主要是烷基化合物、羰基化合物和氨基化合物。

在模拟卷烟燃烧条件下,裂解产物中出现少量气溶胶的有害成分和潜在有害选定成分(HPHCs)或欧盟

表 1 WS-3 空气氛围下热裂解产物
Table 1 WS-3 Thermal cracking products in air atmosphere

保留时间/min	裂解产物名称	峰面积	峰面积归一化百分含量/%	是否属于 HPHCs 或 SVHC 名单
17.132	1,5-二甲基己胺(碎片离子:169,83,168,44)	290 193	0.059	否
17.703	WS-3(碎片离子:100,87,211,168)	487 475 628	99.941	否

表 2 不同温度下 WS-3 的热裂解产物[†]
Table 2 Thermal cracking products of WS-3 at different temperatures

保留时间/min	裂解产物名称	不同温度下热裂解产物相对含量/%			是否属于 HPHCs 或 SVHC 名单
		300 ℃	600 ℃	900 ℃	
2.936	苯(碎片离子:78,44,58,50)	—	0.002	0.004	是
3.344	1-庚烯(碎片离子:44,41,55,50)	—	0.007	—	否
4.731	甲苯(碎片离子:91,92,44,1,78)	—	0.003	0.003	是
7.379	对三氟甲基苯腈(碎片离子:102,44,56,71)	—	0.019	—	否
9.174	1-异丙基-4-甲基环己烯(碎片离子:95,81,138,67)	—	—	0.007	否
9.984	右旋萘二烯(碎片离子:68,93,44,67)	—	—	0.003	否
11.313	未知物 1(44,80,55,121)	—	—	0.006	否
12.616	十四烷稀(碎片离子:41,56,70,83)	—	0.008	—	否
17.551	未知物 2(100,168,87,44)可能为薄荷醇	0.019	0.023	0.027	否
18.187	WS-3(碎片离子:100,87,211,168)	99.942	99.838	99.926	否

[†] “—”表示未检出。

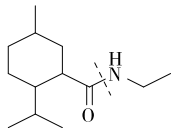


图 2 WS-3 可能发生断裂的化学键

Figure 2 Chemical bonds that may be broken of WS-3

REACH 法规 2018 年最新发布的高关注物质清单 (SVHC) 名单上的物质。

2.2 WS-5 的热分析

2.2.1 热重、微商热重和热流分析 图 3 为 WS-5 在 10 °C/min 升温速率下的热重(TG)、微商热重(DTG)和热流(DSC)曲线。对于 WS-5 来说,最明显的热失重阶段主要发生在 135.61~337.49 °C,失重率约为 96.26%,剩余 2.03%,在 281.56 °C 左右其热失重速率达到最大。WS-5 在 81.37 °C 时出现一个小的吸热峰,归一化热焓变化为 25.77 J/g,WS-5 在整个失重过程中共消耗 158.85 J/g。

2.2.2 加热卷烟条件下的热裂解 由表 3 可知,在加热卷烟热裂解条件下,WS-5 主要是原型转移(峰面积归一化百分含量 99.578%),同时热裂解产生了一些化合物。

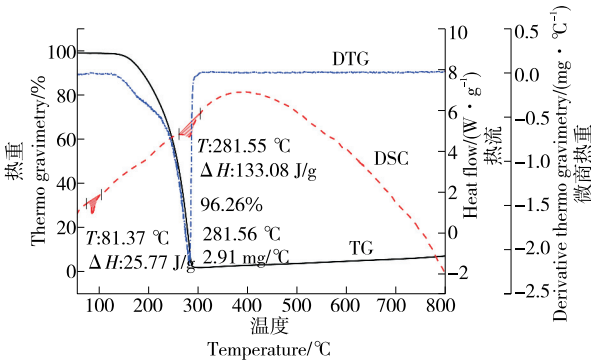


图 3 WS-5 在空气氛围下的燃烧特性曲线

Figure 3 Thermal decomposition characteristic curve of WS-5 in air atmosphere

未知物 3 含有薄荷甲酰胺的分子离子(m/z :183)以及对薄荷烷的碎片离子(m/z :140),推测可能为薄荷甲酰胺;未知物 4 含有对薄荷烷的分子离子(m/z :140),推测可能为对薄荷烷;未知物 6 含有 WS-5 的分子离子(m/z :269),同时含有 WS-5 的碎片离子(m/z :104),推测可能为 WS-5 的异构体。

表 3 WS-5 空气氛围下热裂解产物[†]

Table 3 WS-5 Thermal cracking products in air atmosphere

保留时间/min	裂解产物名称	峰面积	峰面积归一化百分含量/%	是否属于 HPHCs 或 SVHC 名单
8.354	未知物 1(碎片离子:106,105,77,32)	119 904	0.027 5	—
13.712	未知物 2(碎片离子:150,122,69,81)	353 364	0.081 2	—
17.059	未知物 3(碎片离子:183,140,72,59)可能为薄荷甲酰胺	535 737	0.123 0	否
17.630	未知物 4(碎片离子:140,97,55,96)可能为对薄荷烷	562 735	0.129 0	否
18.035	未知物 5(碎片离子:166,122,95,44)	86 390	0.019 8	—
20.918	未知物 6(碎片离子:104,226,44,269)可能为 WS-5 异构体	179 756	0.041 3	—
21.382	WS-5(碎片离子:104,145,269,122)	433 442 878	99.578 0	否

[†] “—”表示未检出。

2.2.3 卷烟燃烧条件下的热裂解 WS-5 在模拟卷烟燃烧条件下的分析结果见表 4。对比表 3 和表 4 可得,在低温且氛围不同的裂解条件下,WS-5 在空气氛围下的裂解产物数量更多。在模拟卷烟燃烧的氮氧混合气条件下,随着温度的升高,WS-5 裂解出的产物数量和种类增加,相比较而言,WS-3 和 WS-23 比较稳定,热裂解产物较少,而 WS-5 稳定性稍弱,热裂解产物相对较多,推测热裂解产物大多数为含有对薄荷烷基的物质。在同种氛围的不同裂解温度下 WS-5 主要是原型转移,峰面积归一化百分含量均超过 99%。

根据 WS-5 的结构特点,模拟卷烟燃烧条件过程中可能断裂的化学键如图 4 所示。

无论是加热条件下或是燃烧条件下,WS-5 裂解产物中未出现 HPHCs 或 SVHC 名单上的物质。裂解产物较

WS-3 增多,除了烷基化合物、羰基化合物和氨基化合物还包括醚类化合物,除薄荷醇外,未裂解出其余特征香味物质。结合热重和热裂解试验结果,WS-5 晶型转变所需热量最低且完全失重所需热量最少,推测其在加热过程中可能更容易发生裂解。

2.3 WS-23 的热分析

2.3.1 热重、微商热重和热流分析 图 5 为 WS-23 在 10 °C/min 升温速率下的热重(TG)、微商热重(DTG)和热流(DSC)曲线。对于 WS-23 来说,主要的热失重阶段发生在 98.70~212.90 °C,失重率约为 99.04%,剩余 0.17%,在 206.51 °C 达到最大热失重速率,在 64.27 °C 出现了吸收峰,归一化热焓变化为 69.83 J/g,整个失重过程共消耗 254.06 J/g。

对比图 1、图 3、图 5,从 TG 曲线上可看出,WS-3、

表 4 不同温度下 WS-5 的热裂解产物[†]

Table 4 Thermal cracking products of WS-5 at different temperatures

保留时间/min	裂解产物名称	不同温度下热裂解产物相对含量/%			是否属于 HPHCs 或 SVHC 名单
		300 ℃	600 ℃	900 ℃	
8.530	1-异丙基-4-甲基环己烯(碎片离子:95,81,44,67)	—	0.006	0.002	否
8.535	4-异丙基-1-甲基环己烯(碎片离子:95,81,138,67)	—	—	0.008	否
10.663	1,2-二甲基-5-乙烯基吡咯(碎片离子:80,121,55,79)	—	—	0.006	否
13.456	9-癸烯腈(碎片离子:44,150,108,69)	0.005	—	0.017	否
16.793	未知物 1(140,183,72,59,44)可能为薄荷甲酰胺	—	0.012	0.007	否
16.798	未知物 2(140,44,72,59)可能为对薄荷烷	0.005	—	—	否
17.371	2-(2-甲基亚丙基)-环庚酮(碎片离子:44,126,112,84)	0.005	0.012	—	否
17.376	未知物 3(112,166,84,126)	—	—	0.073	否
20.659	顺-7-十二碳烯-1-基乙酸酯(碎片离子:44,104,55,226)	—	0.020	0.024	否
20.664	未知物 4(44,104,81,145)	0.019	—	—	—
21.156	WS-5(碎片离子:104,145,269,122)	99.937	99.869	99.780	否
24.849	未知物 5(102,260,207,44)	—	0.037	—	—

[†] “—”表示未检出。

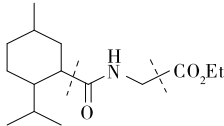


图 4 WS-5 可能发生断裂的化学键

Figure 4 Chemical bonds that may be broken of WS-5

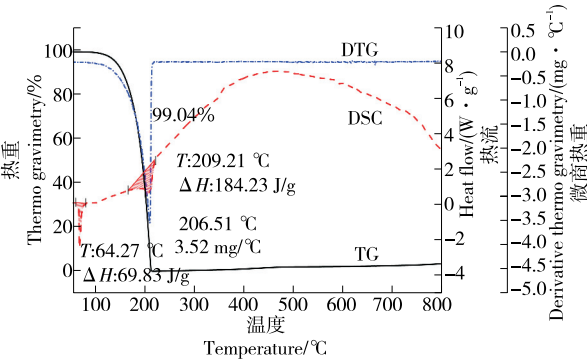


图 5 WS-23 在空气氛围下的燃烧特性曲线

Figure 5 Thermal decomposition characteristic curve of WS-23 in air atmosphere

WS-5、WS-23 均只有一个明显热失重阶段,在发生主要热解过程后几乎无残留量,且 3 种凉味剂都在 350 ℃ 以内完全失重。从 DSC 曲线上可看出,3 种凉味剂失重之前

均出现了吸热峰,可能是发生了熔融的相变过程,相比较而言,WS-5 发生晶型转变所需的热量最低。从初始热解温度来看,WS-3 的起始热稳定性优于 WS-23 和 WS-5;从完全失重所需温度来看,WS-23 完全失重所需的温度最低,WS-5 所需温度最高;从完全失重所需焓值来看,WS-5 只需很少的热量就能完全失重,WS-23 完全失重所需热量最多。综合热重分析结果,WS-5 相较于其他两种凉味剂来说,在升温过程中较为不稳定,可能更容易裂解出不同的产物。

2.3.2 加热卷烟条件下的热裂解 由表 5 可知,在加热卷烟热裂解条件下,WS-23 主要是原型转移(峰面积归一化百分含量 99.872%)。

2.3.3 卷烟燃烧条件下的热裂解 WS-23 在模拟卷烟燃烧条件下的分析结果见表 6。对比表 5 和表 6 可得,在低温且氛围不同的裂解条件下,WS-23 的裂解产物种类与数量相似,说明裂解气氛对裂解产物影响不大。相较于其他两种凉味剂,WS-23 最为稳定,在模拟卷烟燃烧条件下的裂解产物都较少,结合图 6 推测表 6 中未知物 1 的碎片离子(m/z : 113.0)以及 WS-23 的碎片离子(m/z : 58.2),可能为 2,3,4-三甲基戊烷。在同种氛围的不同裂解温度下,WS-23 主要是原型转移,峰面积归一化百分含量均超过 99%。

表 5 WS-23 空气氛围下热裂解产物

Table 5 WS-3 Thermal cracking products in air atmosphere

保留时间/min	裂解产物名称	峰面积	峰面积归一化百分含量/%	是否属于 HPHCs 或 SVHC 名单
13.658	WS-23(碎片离子:114.1,57.2,58.2,129.2,43.2)	333 880 612	99.872	否
13.716	二仲丁胺(碎片离子:114,129,44,41)	428 038	0.128	否

表 6 不同温度下 WS-23 的热裂解产物[†]
Table 6 Thermal cracking products of WS-23 at different temperatures

保留时 间/min	裂解产物名称	不同温度下热裂解产物相对含量/%			是否属于 HPHCs 或 SVHC 名单
		300 ℃	600 ℃	900 ℃	
7.981	N-甲基吡咯烷酮(碎片离子:41,98,99,69)	—	—	0.012	是
9.478	2-氰基-2-乙基丁酰胺(碎片离子:82,97,44,41)	—	0.009	0.011	否
10.692	未知物 1(113,55,58,2,83)可能为三甲基戊烷	—	—	0.276	否
11.371	N,2,3-三甲基-2-丁烯酰胺(碎片离子:69,97,44,41)	—	—	0.014	否
13.446	WS-23(碎片离子:114,1,57,2,58,2,129,2,43,2)	99.957	99.919	99.494	否
14.077	1-乙基-6-甲基-3-哌啶醇(碎片离子:128,143,57,44)	0.010	0.012	0.014	否
21.059	4-哌啶醇酸(碎片离子:44,104,123,145)	—	0.013	—	否

[†] “—”表示未检出。

根据 WS-23 的结构特点,模拟卷烟燃烧条件过程中可能断裂的化学键如图 6 所示。裂解产物主要包括烷基金化合物、羰基化合物和氨基化合物,除薄荷醇外,未裂解出其他特征香味物质。

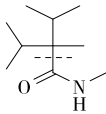


图 6 WS-23 可能发生断裂的化学键
Figure 6 Chemical bonds that may be broken of WS-23

在模拟卷烟燃烧的高温条件下,WS-23 裂解产物中出现少量 HPHCs 或 SVHC 名单上的物质,例如 N-甲基吡咯烷酮。

3 结论

通过热重法和热裂解法对 WS 系列中的 N-乙基-L-薄荷基甲酰胺、3-(对薄荷烷-3-甲酰胺基)乙酸乙酯、2-异丙基-N,2,3-三甲基丁酰胺 3 种凉味剂热特性进行研究。结果表明,3 种凉味剂在常温条件下可能都以晶体的形式存在。三者在 350 ℃ 以内完全失重,结合加热卷烟工作温度,其在温度条件上满足加热卷烟添加剂的使用要求。热焓值方面,3-(对薄荷烷-3-甲酰胺基)乙酸乙酯所需能量最低,其热解对烟具的要求较低,而 2-异丙基-N,2,3-三甲基丁酰胺所需能量最高。3-(对薄荷烷-3-甲酰胺基)乙酸乙酯无论是燃烧条件或是加热条件均不会裂解出有害物质,可以在传统卷烟和加热卷烟中使用。而 N-乙基-L-薄荷基甲酰胺和 2-异丙基-N,2,3-三甲基丁酰胺更适合于加热卷烟中添加。3 种凉味剂热裂解原型转移率在 99% 以上,口感上保留了原有的清凉感。综合而言,3-(对薄荷烷-3-甲酰胺基)乙酸乙酯在加热卷烟中的适用性优于 N-乙基-L-薄荷基甲酰胺和 2-异丙基-N,2,3-三甲基丁酰胺。

凉味剂与其他香精香料组合使用来彰显产品风格特

征以及凉味剂的安全性评价,将是未来的研究热点。

参考文献

[1] 赵瑞花,王菊,张江宏,等. 卷烟添加剂的应用和安全性研究进展[J]. 山西化工, 2010, 30(6): 14-17.
ZHAO R H, WANG J, ZHANG J H, et al. Research progress on application and safety of cigarette additives[J]. Shanxi Chemical Industry, 2010, 30(6): 14-17.

[2] EATON D, JAKAJ B, FORSTER M, et al. Assessment of tobacco heating product THP1.0 Part 2: Product design, operation and thermophysical characterisation[J]. Regulatory Toxicology & Pharmacology, 2018, 93: 4-13.

[3] BORGERDING M, BODNAR J H, MANGAN P, et al. Chemical and biological studies of a new cigarette that primarily heats tobacco Part 1: Chemical composition of mainstream smoke (corrected and republished with original paging)[J]. Food & Chemical Toxicology, 1998, 36(7): 169-182.

[4] PRYOR W A, CHURCH D F, EVANS M D, et al. A comparison of the free radical chemistry of tobacco-burning cigarettes and cigarettes that only heat tobacco[J]. Free Radical Biology and Medicine, 1990, 8(3): 275-279.

[5] BETHIZY J D, BORGERDING M F, DOOLITTLE D J, et al. Chemical and biological studies of a cigarette that heats rather than burns tobacco[J]. The Journal of Clinical Pharmacology, 1990, 30(8): 755-763.

[6] 席高磊,陈芝飞,杨静,等. 用于加热不燃烧卷烟的薄荷香精及烟草薄片: CN11047740A[P]. 2019-11-22.
XI G L, CHEN Z F, YANG J, et al. Mint flavors and tobacco sheets for heat-not-burn cigarettes: CN11047740A[P]. 2019-11-22.

[7] 雷声,杨乾栩,汤建国,等. 一种加热不燃烧卷烟用薄荷味香精配方及制备方法: CN10757406A[P]. 2017-10-20.
LEI S, YANG Q X, TANG J G, et al. A kind of formula and preparation method of special mint flavor essence for heat-not-burn cigarettes: CN10757406A[P]. 2017-10-20.

(下转第 218 页)

- [53] MOI I M, LEOW T C L, ALI M S, et al. Polyunsaturated fatty acids in marine bacteria and strategies to enhance their production[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2018, 102(14): 5 811-5 826.
- [54] ARRIENS C, HYNAN L, LERMAN R, et al. Placebo-controlled randomized clinical trial of fish oil's impact on fatigue, quality of life, and disease activity in systemic lupus erythematosus[J]. *Nutrition Journal*, 2015, 14(1): 82-93.
- [55] 王梅. 浅谈螺旋藻的营养保健功能[J]. *科技信息*, 2013(23): 494.
- WANG M. Discussion on nutrition and health care function of Spirulina [J]. *Scientific and Technological Information*, 2013(23): 494.
- [56] 张黎明, 陈志龙. 海蛇的药用价值[J]. *中医药学报*, 2002, 30(5): 25-26.
- ZHANG L M, CHEN Z L. Medicinal value of sea snake[J]. *Journal of Traditional Chinese Medicine*, 2002, 30(5): 25-26.
- [57] 李荣, 郁迪, 杨最素, 等. 海洋动物寡肽制备与功能特性研究进展[J]. *浙江海洋学院学报(自然科学版)*, 2012, 31(4): 361-365.
- LI R, YU D, YANG Z S, et al. Research advances in preparation and functional properties of marine animal oligopeptides [J]. *Journal of Zhejiang Ocean University (Natural Science Edition)*, 2012, 31(4): 361-365.
- [58] 张敏, 许朵霞, 王振华, 等. 水酶法提取米糠油的试验研究[J]. *粮油食品科技*, 2021, 29(5): 1-10.
- ZHANG M, XU D X, WANG Z H, et al. Study on water enzymatic extraction of rice bran oil[J]. *Science and Technology Cereals, Oils and Foods*, 2021, 29(5): 1-10.
- [59] 李斌. 海带岩藻黄素与褐藻多酚提取制备工艺的研究[D]. 厦门: 集美大学, 2015: 23-24.
- LI B. Study on extraction and preparation of fucoflavin and polyphenols from Kelp[D]. Xiamen: Jimei University, 2015: 23-24.
- [60] NALAE K, SEO Y K, SUM R, et al. Anti-fatigue activity of a mixture of seahorse (*Hippocampus abdominalis*) hydrolysate and red ginseng[J]. *Fisheries and Aquatic Sciences*, 2017, 20: 3-11.
- [61] 葛晓鸣, 顾伟, 徐永健. 海马水解蛋白的氨基酸组成与抗氧化能力的关系[J]. *核农学报*, 2019, 33(2): 322-329.
- GE X M, GU W, XU Y J. Relationship between amino acid composition and antioxidant capacity of hippocampal hydrolyzed protein[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2019, 33(2): 322-329.
- [62] 彭汶铎, 陈启亮. 海马酶法提取物的抗疲劳作用[J]. *中国食品卫生杂志*, 2005(5): 404-407.
- PENG W D, CHEN Q L. Antifatigue effect of enzymatic extract of hippocampus[J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2005(5): 404-407.

(上接第 82 页)

- [8] 王三永, 李春荣, 曹敢星, 等. 新型凉味剂 N-乙基-L-薄荷基甲酰胺的合成研究[J]. *香料香精化妆品*, 2005(1): 7-8.
- WANG S Y, LI C R, CAO G X, et al. Study on synthesis of novel cooling agent N-ethyl-L-menthylcarboxamide[J]. *Flavour Fragrance Cosmetics*, 2005(1): 7-8.
- [9] 陈磊, 晏日安. 新型凉味剂薄荷酰胺(WS-3)[J]. *现代食品科技*, 2006(4): 269-270.
- CHEN L, YAN R. New cooling agent mentamide (WS-3) [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2006(4): 269-270.
- [10] 王紫燕, 韩敬美, 雷萍, 等. 烟用凉味剂研究进展[J]. *食品与机械*, 2019, 35(9): 204-210.
- WANG Z Y, HANG J M, LEI P, et al. Research progress of tobacco cooling agents [J]. *Food & Machinery*, 2019, 35(9): 204-210.
- [11] LEFFINGWELL J, ROWSELL D. Wilkinson sword cooling compounds: From the beginning to now[J]. *Perfumer & Flavorist*, 2014, 39: 34-44.
- [12] DIOMEDE L. The soothing effect of menthol, eucalyptol and high-intensity cooling agents[J]. *Nutrafoods*, 2017, 16: 79-83.
- [13] WATSON H R, ROWSELL D G, SPRING D J. P-menthane carboxamides having a physiological cooling effect: US 413613 [P]. 1979-01-23.
- [14] WATSON H R, ROWSELL D G, SPRING D J. N-substituted paramenthane carboxamides: US 422698 [P]. 1980-10-07.
- [15] RICHARD R B, LOUISE B. The pyrolysis of tobacco ingredients[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, 71(1): 223-311.

(上接第 123 页)

- [6] 李艳芳. 贮柜柔性仿生拨丝辊的设计[J]. *中国机械*, 2019(12): 2.
- LI Y F. Design of flexible bionic wire pulling roller for storage cabinet[J]. *Machine China*, 2019(12): 2.
- [7] 李鹏超, 吴国忠, 邵文池, 等. 储柜出料系统的优化设计[J]. *烟草科技*, 2022, 55(2): 108-112.
- LI P C, WU G Z, SHAO W C, et al. Optimization of tobacco silo discharge system[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2022, 55(2): 108-112.
- [8] 武占云, 杨彬, 周玉生, 等. 贮柜耙料机构的设计[J]. *烟草科技*, 2019, 52(10): 99-103.
- WU Z Y, YANG B, ZHOU Y S, et al. Design of raking mechanism for cut tobacco silo[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2019, 52(10): 99-103.
- [9] 刘亦坚, 陈占民, 任谦, 等. 卷烟供丝系统的优化设计[J]. *烟草科技*, 2017, 50(7): 100-104.
- LIU Y J, CHEN Z M, REN Q, et al. Optimized design of cut tobacco feeding system for cigarette makers[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2017, 50(7): 100-104.
- [10] 雷建生. 贮丝柜出料控制系统的改进[J]. *农村科学实验*, 2018(4): 85.
- LEI J S. Improvement of discharge control system of wire storage cabinet[J]. *Scientific Experiment in Countryside*, 2018(4): 85.