

烟叶新植二烯的提取及热裂解分析

Study on extraction and pyrolysis analysis of neophytodiene in tobacco leaves

胡 超¹ 张玎婕² 胡志忠¹ 宋凌勇¹

HU Chao¹ ZHANG Ding-jie² HU Zhi-zhong¹ SONG Ling-yong¹

李志华¹ 务文涛¹ 张峻松²

LI Zhi-hua¹ WU Wen-tao¹ ZHANG Jun-song²

(1. 广西中烟工业有限责任公司, 广西 南宁 530000; 2. 郑州轻工业大学食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001)

(1. China Tobacco Guangxi Industrial Co., Ltd., Nanning, Guangxi 530000, China; 2. College of Food
and Biological Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou, Henan 450001, China)

摘要:目的:明确新植二烯对烟叶或卷烟品质的影响。方法:利用索式提取法、层析柱法提取分离纯化烟末中的新植二烯,结合 IR、¹H NMR 及 MS 谱等技术证实其结构,并利用 Py-GC/MS 对不同条件下新植二烯的热裂解产物进行分析。结果:新植二烯在无氧、有氧的不同温度条件下的裂解热稳定性较好,在高温下仍可保持原态;新植二烯裂解产物种类随温度的升高而增加,无氧条件下裂解产物主要包括烷烃和烯烃,有氧条件下裂解主要产物除烷烃和烯烃外,还生成了大量醇、醛、酮、酯类、苯系物等其他类化合物;有氧条件下,新植二烯裂解生成的醇、醛、酮、酯类以及呋喃类等含有氧原子的化合物;裂解产物的形成主要源自于一次反应和二次反应,新植二烯的一次反应以共轭双键的 α 键和 β 键断裂为主,其中二次反应相对复杂。结论:新植二烯对提高卷烟的燃吸品质有积极作用。

关键词:新植二烯;烟叶;分离;结构鉴定;热裂解产物

Abstract: Objective: In order to clarify the heat release behavior of neophytadiene under different conditions. **Methods:** Use Soxhlet extraction method, chromatography column method to extract and purify neophytadiene in tobacco powder, combined with IR, ¹H NMR and MS spectrum technology, the structure was confirmed, and Py-GC/MS was used to analyze and study the

pyrolysis products of neophytadiene under different conditions.

Results: The performance of neophytadiene at different temperatures under anaerobic and aerobic conditions had good cracking thermal stability, and it can still maintain its original state at high temperature. The types of new phytadiene cracking products increased with the increasing of temperature. Under anaerobic conditions, the anaerobic cracking products of cracking products mainly include alkanes and alkenes. In addition to alkanes and alkenes, the main products of cracking under aerobic conditions also produce a large amount of alcohols, aldehydes, ketones, esters, benzene series, and other compounds. Under aerobic conditions, the neo phytadienes were cracked Alcohols, aldehydes, ketones, esters, furans and other compounds containing oxygen atoms, these components have a positive effect on improving the smoking quality of cigarettes. The formation of cracked products mainly comes from primary and secondary reactions The primary reaction of neophytadiene is mainly the scission of α and β bonds of conjugated double bonds, and the secondary reaction is relatively complicated. **Conclusion:** Neophytadiene has a positive effect on improving the smoking quality of cigarettes.

Keywords: neophytadiene; tobacco leaves; isolate; structure identification; thermal cracking products

基金项目:广西中烟工业有限责任公司科技项目(编号:2020450000340025)

作者简介:胡超,男,广西中烟工业有限责任公司中级工程师,硕士。

通信作者:宋凌勇(1978—),男,广西中烟工业有限责任公司工程师,硕士。E-mail:gxzy-song@163.com

收稿日期:2021-12-01 **改回日期:**2022-05-16

新植二烯是含有 20 个碳原子的共轭二烯烃,是烟叶挥发性中性香味成分中含量最高的物质,其含量高低可直接影响卷烟的吸味和香气^[1-4]。卷烟燃吸时温度从室温升至 900 °C,且无氧裂解和有氧裂解同时发生^[5-6],新植二烯在卷烟的燃烧过程中会发生复杂的热裂解,其裂解产物对卷烟品质亦有重要影响^[7-8]。近年来,主要采

用热裂解—气相色谱—质谱联用技术(Py-GC-MS)模拟卷烟燃烧行为并分析其裂解产物^[9-12],董宁宁等^[13]认为热裂解技术可以较好地描述卷烟燃烧过程和机理。而目前烟叶中新植二烯热裂解行为及其机理研究鲜有报道,杨晓云等^[14]研究表明新植二烯的前体物植醇的热裂解产物虽有一定量香味成分,但残留的植醇所带的青杂气对卷烟的感官品质有不利影响。研究拟从烟叶中分离、纯化得到新植二烯,经红外、质谱及核磁共振进行结构鉴定,并通过热裂解技术研究不同条件下新植二烯的热裂解行为,对其裂解机理进行探索,为进一步明确新植二烯对烟叶或卷烟品质的影响提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂和仪器

烟叶:于50℃下烘干,粉碎过0.25 mm筛网备用,广西中烟工业有限责任公司;

正己烷:色谱级,重蒸后使用,天津市富宇精细化工有限公司;

层析柱:郑州科技玻璃厂;

硅胶:青岛海洋化工厂;

气相色谱—质谱仪(GC-MS):7890B/5977A型,美国Agilent公司;

红外光谱分析仪:Thermo Nicolet Avatar370型,美国Thermo Nicolet公司;

核磁共振仪:Bruker Avance AMX-400型,德国Bruker公司;

裂解仪:5250T型,美国CDS公司。

1.2 试验方法

1.2.1 新植二烯的提取、分离纯化 根据文献^[1]修改如下:称取200 g烟末置于装有滤纸筒的干燥索氏提取管中,加入1 800 mL正己烷,85℃水浴回流9 h,将提取液转移至浓缩瓶中,经旋转蒸发浓缩至无液滴流出,得到新植二烯粗提物6.50 g。称取粗提物2.0 g,用少许正己烷溶解,转移至层析柱(120 cm×2.0 cm)中,洗脱剂为正己烷,洗脱流速0.6 mL/min,每10 mL收集一次溶液,供GC-MS分析。取纯度一致的溶液进行合并浓缩,得产物目标物质0.165 g。

1.2.2 GC-MS分析条件 根据文献^[1]修改如下:色谱柱为DB-5毛细管柱(60 m×250 μm×0.25 μm);进样口温度280℃;载气为He;载气流速1 mL/min;分流比20:1;升温程序:50℃保持5 min,以50℃/min升至280℃,保持20 min;传输线温度280℃;电离方式EI;电离能量70 eV;离子源温度230℃;四极杆温度150℃;全扫描;扫描范围50~550 amu。

1.2.3 新植二烯的热裂解分析条件 根据文献^[15]修改如下:将适量新植二烯置于裂解专用石英管中,两端塞入

石英棉,再置于热裂解仪的裂解头加热丝中,按程序升温分别进行有氧和无氧裂解,裂解产物由载气He直接导入GC-MS进行分离鉴定。热裂解升温程序:初始温度40℃,以20℃/ms分别升到300,600,750,900℃,保持15 s。有氧热裂解氛围90% N₂+10% O₂;无氧热裂解氛围100% N₂。

1.2.4 数据处理 经NIST14标准谱库检索定性,采用面积归一化法对裂解成分进行半定量分析。

2 结果与讨论

2.1 新植二烯结构鉴定

按试验方法得到纯度为99.41%的新植二烯,其总离子流图见图1。并利用¹H NMR、IR和MS对其结构进行表征。

(1) ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 0.83~0.87 (m, 3H×4, CH₃), 1.03~1.39 [m, 2H×8, (CH₂)₈], 1.46~1.50 [m, H×2, CH₃CH(CH₂)₂], 1.51~1.55 [m, 1H, —CH(CH₃)₂], 2.16~2.20 (m, 2H, =CCH₂CH₂), 4.99~5.25 (m, H×4, H—C=), 6.34~6.41 [m, H, CH₂CHC=(CH₂)₂]。

(2) IR (ν): 3 090.25, 1 595.41, 730.06, 990.24, 1 169.76, 1 377.81 cm⁻¹。

(3) MS (*m/z*): 278[M]⁺。

2.2 热裂解分析

2.2.1 新植二烯的热裂解 对分离纯化后的新植二烯进行Py-GC-MS分析,得到不同温度(300,600,750,900℃)下无氧和有氧裂解时新植二烯的热裂解产物及其相对含量,结果见表1。

由表1可知,新植二烯热裂解产物的种类随温度的上升而增加。无氧条件下,300,600℃的热裂解产物分别为21,51种,主要为烯烃、烷烃类化合物;750℃的热裂解产物有78种,主要为烯烃、烷烃、苯系物等;相较于750℃,900℃的热裂解产物主要增加苯系物以及炔类化

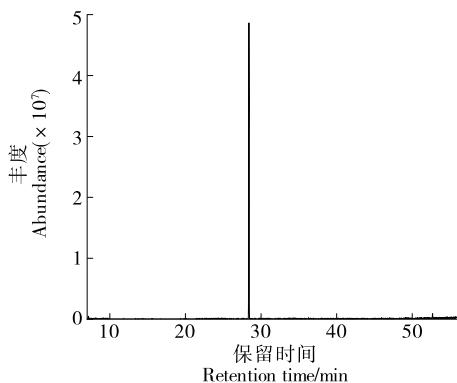


图1 分离纯化后新植二烯的总离子流图

Figure 1 Total ion chromatogram of neo phytadiene after separation and purification

表 1 不同温度下无氧和有氧新植二烯的热裂解产物及其相对含量[†]

Table 1 Thermal cracking analysis and relative content of anaerobic and aerobic neophytadiene at different temperatures

%

种类	化合物	无氧裂解				有氧裂解			
		300 ℃	600 ℃	750 ℃	900 ℃	300 ℃	600 ℃	750 ℃	900 ℃
烯烃类	1,3-丁二烯	—	0.23	0.94	1.98	—	4.98	2.33	1.17
	3-甲基-1-丁烯	—	0.04	0.14	0.21	—	—	0.55	0.22
	戊烯	—	—	0.72	1.62	—	—	0.57	0.39
	异戊二烯	—	0.11	0.33	0.34	0.56	1.22	0.86	0.54
	反式-1,3-戊二烯	—	—	0.08	0.16	—	—	0.16	0.11
	环戊二烯	—	—	—	—	—	—	0.17	0.11
	4-甲基-1-戊烯	—	0.29	0.26	0.18	—	0.47	1.23	0.49
	2-甲基-1-戊烯	—	—	—	0.18	—	0.27	—	0.52
	甲基环戊二烯	—	—	0.02	0.08	—	—	0.15	—
	3-甲基-2-戊烯	—	—	0.02	0.04	—	—	—	—
	2,4-己二烯	—	0.08	0.12	0.27	—	—	0.20	0.13
	4-甲基-1,3-戊二烯	—	—	0.02	0.04	—	—	—	0.02
	1,3,5-己三烯	—	—	0.08	0.39	—	—	0.10	0.07
	1-甲基-2,4-环戊二烯	—	—	0.08	—	—	—	0.10	0.07
	1,3-己二烯	—	—	0.10	0.08	—	—	0.21	0.17
	4-亚甲基环戊烯	—	—	0.05	0.20	—	—	0.12	0.12
	4-甲基-1,4-己二烯	—	—	—	—	—	—	—	0.13
	2-庚烯	—	—	0.03	0.05	—	—	0.12	0.05
	3,4-庚二烯	—	—	—	—	—	—	0.03	0.02
	3-甲基-1,3,5-己三烯	—	—	0.04	—	—	—	0.04	0.07
	4-甲基环己烯	—	—	—	—	—	—	0.05	0.02
	6-甲基庚烯	—	—	0.27	0.33	—	0.33	0.67	0.37
	2-甲基庚烯	—	0.10	0.18	0.15	—	0.10	0.31	0.25
	辛烯	—	0.04	0.12	0.05	—	—	0.15	0.11
	2-甲基-2-庚烯	—	—	—	—	—	0.07	0.07	0.04
	1,2-二甲基-2-环己烯	—	—	—	—	—	—	0.04	0.02
	1,2-甲基-2,4-己二烯	—	—	—	0.03	—	—	0.03	0.03
	2,6-二甲基庚烯	—	0.34	0.46	0.28	—	0.61	1.09	0.92
	2,5,5-三甲基环戊二烯	—	—	—	—	—	—	0.03	0.03
	2,6-二甲基-3-庚烯	—	—	0.06	0.12	—	—	0.09	0.08
	2,6-二甲基-1,6-庚二烯	—	—	—	—	—	—	0.05	0.03
	5-甲基庚烯	—	0.02	0.04	0.06	—	—	0.07	0.06
	2-壬烯	—	—	—	—	—	—	0.05	0.03
	香茅烯	—	0.04	0.09	0.06	—	0.06	0.18	0.13
	苯乙烯	—	—	0.05	0.13	—	—	0.08	0.07
	2,6-二甲基辛烯	—	0.03	0.04	0.03	0.43	0.42	0.25	0.27
	2-甲基-4-壬烯	—	—	—	0.03	—	—	0.05	—
	2-甲基-6-亚甲基-1,7-辛二烯	—	—	0.02	0.04	—	—	0.04	0.02
	2-薄荷烯	—	—	0.04	—	—	—	0.03	0.09
	正癸烯	—	0.07	0.21	0.13	—	0.11	0.23	0.17
	1-甲基-1-醛基-3-环己烯	—	0.01	—	—	—	—	0.04	0.03

续表 1

种类	化合物	无氧裂解				有氧裂解			
		300 ℃	600 ℃	750 ℃	900 ℃	300 ℃	600 ℃	750 ℃	900 ℃
烯烃类	8-甲基-1-癸烯	—	—	0.02	—	—	—	0.06	0.02
	1-苯基-2-丁烯	—	—	—	0.01	—	—	0.02	0.01
	十一烯	—	0.06	0.17	0.09	—	0.09	0.19	0.15
	1,5-二甲基-1,5-环辛二烯	—	—	0.03	0.04	—	0.06	0.10	0.07
	10-甲基十一烯	—	—	0.04	0.03	—	—	0.05	0.04
	9-甲基十一烯	—	—	0.03	0.01	—	—	0.02	—
	十二烯	—	0.05	0.14	0.10	—	0.08	0.17	0.14
	十三烯	—	—	0.03	0.02	—	—	0.03	0.02
	7-甲基-6-十三烯	—	0.68	0.92	0.68	0.08	0.74	1.90	1.61
	3-十四烯	—	—	0.07	0.10	—	—	0.08	0.07
	3,7-二甲基辛烯	—	1.48	2.44	2.44	—	0.84	2.57	2.19
	2-十四烯	—	0.07	0.18	0.13	—	0.07	0.25	0.13
	1,10-十一二烯	—	—	—	0.01	0.12	0.08	0.05	0.07
	α -柏木烯	0.13	—	0.03	0.03	0.12	—	0.06	0.05
	β -柏木烯	0.06	—	0.03	—	0.06	—	0.03	0.03
	十五烯	—	0.07	0.18	0.13	—	0.06	0.13	0.11
	1-十六烯	—	0.03	0.04	0.17	0.06	—	0.15	0.07
	2,5-二甲基-2-十一烯	0.05	0.04	0.11	0.10	0.45	0.34	0.19	0.24
	3-十六烯	—	0.08	0.18	—	—	—	0.11	0.14
	7-十八烯	—	0.02	0.18	0.14	—	—	—	0.02
	十八烯	—	0.03	0.18	0.14	—	—	0.10	0.12
	新植二烯(未裂解)	94.31	90.62	86.74	82.21	60.27	48.67	57.13	30.45
	1,4-二十碳二烯	0.12	—	—	0.42	—	—	0.12	0.13
	3,7,11-三甲基-2,4-十二碳二烯	0.39	—	—	0.25	—	0.29	0.15	0.07
	顺式-7-乙基二环[4.3.0]-3-壬烯	—	—	—	—	—	—	0.12	—
	Z-5-十九碳烯	—	0.05	0.16	—	—	—	0.16	—
	反式-8-乙基双环[4.3.0]-3-壬烯	0.15	0.07	—	—	1.25	1.16	0.69	0.02
	5,14-二羟基-1,3,12-十九烷三烯	—	—	—	—	—	0.14	0.11	0.04
	1-二十二烯	—	—	—	0.13	—	—	0.27	—
	1-甲氧基-1,9-十八烯	—	—	—	—	0.20	—	0.03	0.09
	9-二十三烯	—	—	—	0.05	—	—	0.03	—
烷烃类	(1-甲基乙基)环丁烷	—	0.05	0.17	0.13	—	0.08	0.23	0.16
	2-甲基庚烷	—	0.04	0.06	0.04	—	0.09	0.21	0.20
	1,5-二甲基-二环[3.1.0]己烷	—	0.02	0.01	0.01	—	—	0.04	0.03
	2,6-二甲基庚烷	—	—	—	—	—	—	0.06	0.06
	2-乙基-1,1-二甲基环戊烷	—	—	—	—	—	—	0.03	0.03
	3-甲基辛烷	—	—	—	—	—	—	0.03	0.04
	3,6-二甲基辛烷	—	—	—	—	—	0.05	0.15	0.18
	2,3-二甲基壬烷	—	0.48	0.60	0.35	—	0.63	1.30	1.13
	1,1-二甲基-2-丙基环己烷	—	—	0.02	—	—	—	0.06	0.06
	丁基环戊烷	—	—	0.03	0.02	—	—	0.05	0.04
	十一烷	—	—	—	—	—	—	0.04	0.02
	1-乙基-2-庚基环丙烷	—	—	—	—	—	—	0.03	0.03

续表 1

种类	化合物	无氧裂解				有氧裂解			
		300 ℃	600 ℃	750 ℃	900 ℃	300 ℃	600 ℃	750 ℃	900 ℃
烷烃类	2,3,5-三甲基癸烷	—	0.07	0.09	0.05	—	—	0.16	0.16
	甲基环癸烷	—	0.05	0.08	0.08	—	—	—	0.14
	2,6-二甲基十一烷	—	0.05	0.02	0.01	—	0.10	0.28	0.31
	1,2-二甲基环戊烷	—	0.11	0.17	0.14	—	0.12	0.50	0.28
	2-丁基-1,1,3-三甲基环己烷	0.03	—	—	—	1.00	0.21	0.16	0.24
	3-己基-1,1-二甲基环戊烷	—	—	—	—	—	—	0.03	0.02
	十三烷	—	0.03	—	—	0.03	0.04	0.14	0.19
	7-甲基十三烷	0.05	0.03	0.02	0.02	0.05	—	0.04	0.04
	1,2-二甲基戊基环丙烷	—	0.03	—	—	—	—	0.04	0.03
	2,6,10-三甲基十二烷	—	0.14	0.07	0.04	0.09	0.16	0.62	0.71
	十四烷	0.09	0.06	0.02	0.03	0.10	—	0.07	0.06
	1,2,3-三甲基环己烷	—	—	—	—	—	—	0.02	0.02
	2,3-二甲基十二烷	0.07	0.28	0.06	0.04	0.22	0.17	0.38	0.51
	十五烷	0.12	0.09	0.05	0.05	0.13	—	0.08	0.10
	辛基环己烷	0.05	0.06	0.05	0.04	0.22	—	0.05	0.04
	蒎烷	—	0.01	0.06	—	—	0.06	0.09	0.08
	十六烷	0.16	—	—	—	0.18	0.06	0.10	—
	2,6,10-三甲基十五烷	0.07	0.08	0.06	0.05	—	—	0.08	0.09
	2,6,10,14-四甲基十五烷	0.08	0.09	0.06	—	0.09	0.04	0.06	0.06
	2,10-二甲基十七烷	0.07	0.08	0.06	0.04	0.10	—	0.03	0.05
	环十四烷	—	—	—	—	—	0.07	0.03	0.30
	2,10-二甲基-6-亚甲基十一烷	0.23	0.36	0.26	0.20	0.27	0.15	0.47	0.30
	环十六烷	—	—	0.04	—	0.07	0.05	0.05	0.06
	1,2,3,6-四甲基二环[2.2.2]辛烷	—	—	0.02	0.04	—	—	0.04	0.03
	十八烷	0.03	0.03	—	0.02	0.03	—	0.04	0.03
	植烷	0.04	0.06	—	0.05	—	—	0.06	0.09
	3-甲基双环[4.1.0]庚烷	—	—	—	—	—	—	—	0.03
	反式-双环[10.8.0]二十烷	—	—	—	—	—	0.09	0.04	—
	环二十烷	—	—	0.02	0.07	—	—	0.07	0.06
	1,2-二乙基环十六烷	—	—	—	0.17	0.02	0.05	0.04	—
醛类	甲基丙烯醛	—	—	—	—	—	0.19	0.22	0.16
	2-戊烯醛	—	—	—	—	0.09	—	—	—
	异戊醛	—	—	—	—	—	0.25	0.13	0.08
	庚醛	—	—	—	—	—	—	0.03	0.01
	辛醛	—	—	—	—	—	0.06	0.05	0.03
	2-甲基壬醛	—	—	—	—	0.06	0.07	0.04	0.03
	对甲基苯甲醛	—	—	—	—	—	—	0.04	0.02
	壬醛	—	—	—	—	0.05	0.07	0.05	0.03
	癸醛	—	—	—	—	0.06	—	0.05	0.02
	2,5-二甲基环己醇	—	—	—	—	—	—	0.03	0.02
醇类	L-香芹醇	—	—	—	—	—	—	0.03	0.02
	3,7,11-三甲基-1-十二烷醇	—	—	—	—	0.07	0.14	0.67	0.22
	金合欢醇	—	—	—	—	0.12	0.14	0.08	0.22
	2,6,6-三甲基-2-环己烯醇	—	—	—	—	0.70	0.10	0.04	0.28
	4,4,6-三甲基-2-环己烯-1-醇	—	—	—	—	—	0.46	0.17	0.21

续表 1

种类	化合物	无氧裂解				有氧裂解			
		300 ℃	600 ℃	750 ℃	900 ℃	300 ℃	600 ℃	750 ℃	900 ℃
酮类	苯乙酮	—	—	—	—	—	—	0.09	0.06
	1,7,7-三甲基双环[2.2.1]庚烷-2,5-二酮	—	—	—	—	—	—	0.03	0.01
	2,2,5,5-四甲基环己烷-1,3-二酮	—	—	—	—	0.08	—	0.21	0.04
	4-甲基环己酮	—	—	—	—	0.13	0.17	0.09	0.06
	1-(1-羟基-环戊基)-乙酮	—	—	—	—	—	0.09	0.04	0.03
	2,8-二甲基-4,6-壬二酮	—	—	—	—	—	0.08	0.04	0.06
	六氢假紫罗兰酮	—	—	—	—	0.68	0.47	0.27	0.28
	6,10,14-三甲基-2-十五酮	—	—	—	—	0.19	0.22	—	—
	3,3-二甲基-1-(6-甲基-2-四氢吡喃基)-2-丁酮	—	—	—	—	—	0.12	0.05	0.03
	1,13-十四碳二烯-3-酮	—	—	—	0.02	0.52	0.44	0.12	0.20
	4-异丙基环己酮	—	—	—	—	0.41	0.18	0.12	0.29
	环壬酮	—	—	—	—	4.09	2.10	0.44	3.02
	乙酸-7-十二碳烯醇酯	—	—	—	—	—	—	0.02	0.01
酯类	乙酸香茅酯	—	—	—	—	—	0.07	0.03	0.05
	γ-十二内酯	—	—	—	—	—	0.15	0.06	0.04
	戊酸-2-十三炔酯	—	—	—	—	0.06	—	0.03	0.04
	苯	—	—	0.32	0.80	—	—	—	—
苯系物	甲苯	—	—	0.19	0.37	0.35	0.20	0.25	0.24
	间二甲苯	—	—	0.02	0.07	—	—	0.05	0.06
	间乙基甲苯	—	—	—	0.03	0.07	—	0.03	0.03
	对乙基甲苯	—	—	—	0.02	—	—	0.07	0.03
	间乙烯基甲苯	—	—	0.04	0.05	—	—	0.08	0.06
	十六烷基苯	—	—	—	0.04	—	0.14	0.09	0.06
	蒎	—	—	—	—	—	—	—	0.03
	蒎	2.51	0.63	—	—	2.87	4.94	2.33	0.87
	甲基蒎	—	—	—	—	—	—	0.02	0.01
	茛	—	—	—	0.04	—	—	—	0.02
	2-甲基茛	—	—	—	0.03	—	—	—	0.02
	3-壬炔	—	—	0.02	0.03	—	—	0.04	0.03
	十五炔	—	—	—	0.01	0.17	0.31	0.02	—
其他类	油酸	—	—	—	—	0.77	0.60	0.27	1.66
	2,2-二甲基四氢呋喃	—	—	—	—	—	0.07	0.05	—
	2,5-二乙基四氢呋喃	—	—	—	—	—	0.06	0.05	0.02
	3-(4,8,12-三甲基十三烷基)呋喃	—	—	—	—	2.02	1.08	0.79	2.71
	2-庚酰呋喃	—	—	—	—	0.05	—	—	0.05

† “—”代表未检出。

合物,共有 86 种裂解产物;有氧条件下,300,600 ℃ 的热裂解产物较少,分别为 48,70 种,对于相同温度无氧环境下,主要是增加了醛类、酮类、醇类、呋喃类化合物;较前两个温度,750,900 ℃ 的裂解产物明显增多,分别为 148,151 种,此过程释放出了大量的烯烃、烷烃、脂肪醛类、醇

类、酮类及酯类化合物。

在无氧和有氧条件下,随着反应温度的上升,新植二烯的相对含量均呈减少趋势。但也有部分新植二烯稳定性较好,在较高裂解温度下仍可保持原态,这与卷烟烟气中含有大量新植二烯报道是一致的^[16-19]。无氧条件下

新植二烯的热裂解产物以烷烃、烯烃、苯系物为主,其相对含量随温度的变化趋势如图 2(a)所示,且当裂解温度 $>600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,烯烃类化合物相对含量随温度的升高而明显增加,在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达最高,烷烃类化合物整体变化较平缓。当有氧气参与热裂解时,新植二烯的热裂解产物种类较复杂,热裂解产物所含有氧原子官能团的物质明显,

主要增加了含有氧原子的醛类、酮类、酯类、醇类、呋喃类等化合物,其中烯烃类化合物随温度的升高呈先上升后下降的趋势,在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达最高;各温度下酮类化合物较其他含氧官能团生成量均为最高,且随着温度的升高,其相对含量呈先下降后上升的趋势,在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时最低,如图 2(b) 所示。

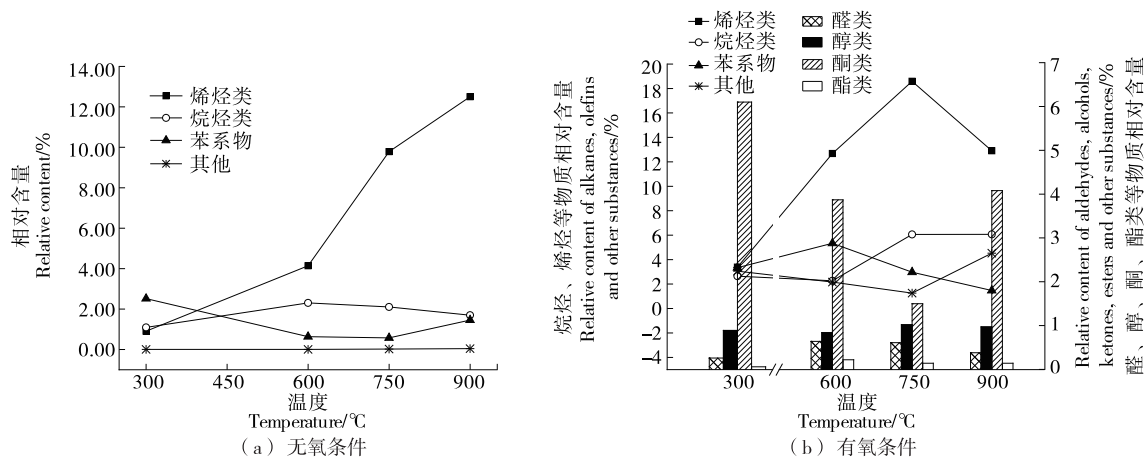


图 2 不同氧气氛围下各类热裂解产物相对含量随温度的变化图

Figure 2 The relative content of various thermal cracking products with temperature in different oxygen atmospheres

2.2.2 新植二烯热裂解产物中香味成分分析 有氧条件的热裂解可较为真实地反映卷烟燃烧时新植二烯对卷烟品质的影响^[15],该条件下新植二烯热裂解生成的醇类、醛类、酮类、酯类、呋喃类化合物对卷烟烟气的香味均具有积极贡献^[20]。其中呋喃类化合物中的 2,5-二乙基四氢呋喃具有强烈的本草气息^[21],增加了卷烟的焦糖香;醛类化合物中的脂肪醛同系物均具有玫瑰、橙子的香气,其中正庚醛的香气阈值较低,为 10^{-9} ,增加了卷烟的花香;酯类化合物中的 γ -十二内酯^[22]具有奶油、桃子的香气,可增加卷烟的奶香。综上,新植二烯可通过热裂解赋予卷烟香气更多的香韵,从而影响卷烟的感官品质。

2.2.3 不同裂解条件下新植二烯的裂解机理 新植二烯是含有共轭双键的烯烃。当烯烃裂解时,共轭双键所连的 α 和 β 位的碳碳键由于 R 基的推电子和 π 键作用^[23-26]易断裂,如图 3 所示。当 α 键断裂时,生成 1,3-丁二烯和 4,8,12-三甲基十三烯;当 β 键断裂时,生成异戊二烯和 3,7,11-三甲基十二烯,结果与表 1 相符。3,7,11-三甲基十二烯虽未出现在热裂解产物中,但各温度梯度的有氧或无氧条件下其脱氢产物 3,7,11-三甲基-2,4-

十二碳二烯和去甲基产物十二烯的相对含量均较高。

无氧条件下, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 主要裂解产物是萘(2.51%)和 3,7,11-三甲基-2,4-十二碳二烯(0.39%)。其中萘的生成途径如图 4 所示,其可能由 4,8,12-三甲基十三烯裂解产物乙烯和 1,3-丁二烯通过热合成而得到。

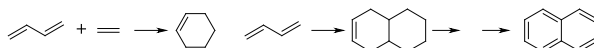


图 4 萘的生成途径

Figure 4 Pathway of naphthalene production

无氧条件下, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 裂解产物主要是 3,7-二甲基辛烯(1.48%)、7-甲基-6-十三烯(0.68%)、萘(0.63%)和 2,10-二甲基-6-亚甲基十一烷(0.36%)。其中萘和 2,10-二甲基-6-亚甲基十一烷的相对含量比 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的有所减少,可能是部分 4,8,12-三甲基十三烯发生了去甲基和双键移位,生成了 7-甲基-6-十三烯,如图 5 所示,使得图 4 所示生成萘的乙烯量减少;当新植二烯 β 键断开时,应生成的 3,7,11-三甲基十二烯可能经过如图 6 所示历程转化为 3,7-二甲基辛烯,其相对含量为 1.48%。

无氧条件下, $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 裂解的主要物质是 3,7-二甲基辛

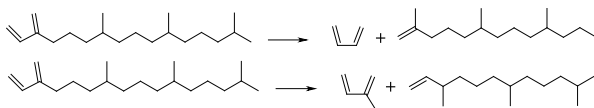


图 3 新植二烯的一次反应

Figure 3 A reaction of newphytadiene

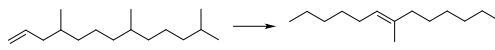


图 5 7-甲基-6-十三碳烯的生成途径

Figure 5 The formation pathway of 7-methyl-6-tridecene

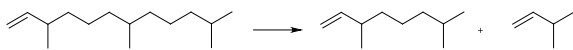


图6 3,7-二甲基辛烯的生成途径

Figure 6 3,7-Dimethyloctene production pathway

烯(2.57%)、1,3-丁二烯(0.94%)、7-甲基-6-十三烯(0.92%);无氧条件下,900℃裂解的产物主要是3,7-二甲基辛烯(2.44%)、1,3-丁二烯(1.98%)。该过程裂解产物的种类虽然增加,但新植二烯裂解的一次反应仍是以 α 键和 β 键的断裂为主,只是随着温度的升高具有更加复杂的二次反应。

有氧条件下的裂解反应过程和路径变得更加复杂。如新植二烯中的碳碳键的断裂生成许多短链烯烃如4-甲基环己烯、1,2-甲基-2,4-己二烯以及3,7-二甲基辛烯^[27];新植二烯未经键断裂直接环氧化生成呋喃类化合物,如3-(4,8,12-三甲基十三基)呋喃^[28];新植二烯发生 Diels-Alder 反应或环化反应形成芳烃,如甲苯、间二甲苯等,在更高温度下,芳烃自由基进一步通过缩合或聚合反应形成更为稳定的稠环芳烃^[14],如萘、蒽、葱等,均对人体有害。酮类、酯类、醇类、醛类等化合物的生成机理未作出具体说明,主要是由于新植二烯的热裂解反应复杂,在高温的作用下,除了发生上述反应外,同时也有异构化、环化、芳构化、重排等反应发生,所产生的中间产物较多且难以鉴定,需进一步对新植二烯的热裂解机理进行研究。

3 结论

利用 Py-GC/MS 对分离提纯得到的新植二烯进行了热裂解研究。结果表明:新植二烯在无氧环境中,不同温度条件下的裂解热稳定性较好,在高温下仍可保持原态;新植二烯裂解产物种类随温度的升高而增加,无氧条件下裂解产物主要包括烷烃和烯烃,其中3,7-二甲基辛烯相对含量较高,有氧条件下产物组成较为复杂,主要裂解产物除了烷烃和烯烃外,还有大量的醇、醛、酮、酯类、苯系物、其他类化合物,其中3,7-二甲基辛烯和3-(4,8,12-三甲基十三烷基)呋喃等相对含量较高;有氧条件下,新植二烯裂解生成的醇、醛、酮、酯类以及呋喃类等含有氧原子的化合物能直接进入烟气,具有减轻卷烟刺激性、醇和烟气的作用;裂解产物的形成主要源自于一次反应和二次反应,新植二烯的一次反应以共轭双键的 α 键和 β 键断裂生成短链烯烃为主,其中二次反应相对复杂,中间产物较多且难以鉴定。因此,新植二烯的热解机理还需进一步探究,可为卷烟加香中烟草本香产品的开发和应用提供依据。

参考文献

- [1] 杜康, 张尉, 顾丽莉, 等. 初烤烟叶中烟碱和新植二烯的提取工艺研究[J]. 核农学报, 2021, 35(6): 1 394-1 401.
DU K, ZHANG W, GU L L, et al. Study on extraction technology of

- nicotine and neophytadiene from flue-cured tobacco leaves [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2021, 35(6): 1 394-1 401.
- [2] 徐清泉, 徐金巧, 陈勇, 等. 超临界 CO₂ 萃取烟草致香物质的工艺优化[J]. 精细化工, 2017, 34(4): 431-436.
XU Q Q, XU J Q, CHEN Y, et al. Optimization of supercritical carbon dioxide fluid extraction process for aroma components of tobacco[J]. Fine Chemicals, 2017, 34(4): 431-436.
- [3] 邓小华. 烟叶中新植二烯富集及应用[J]. 食品工业, 2009, 30(2): 36-38.
DENG X H. Rich collect and application of neophytodiene in tobacco[J]. The Food Industry, 2009, 30(2): 36-38.
- [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): 69-73.
WANG B H, WU J, GUO C S, et al. Study on phytodiene analysis of tobacco leaf[J]. Zhengzhou University of Light Industry(Social Science Edition), 2013, 28(2): 69-73.
- [5] BAKER R R, DAVIS D L, NIELSEN M T. Tobacco production[J]. Chemistry and Technology, 1999, 5: 398-439.
- [6] BAKER R R, BISHOP L J. The pyrolysis of tobacco ingredients[J]. Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 71: 223-311.
- [7] 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): 38-47.
KONG H H, Guo X H, SHEN G L. Analysis of aroma components in pyrolysis products of cut tobacco[J]. Tobacco Science & Technology, 2009(5): 28-47.
- [8] 杨盼盼, 周文忠, 李佛琳, 等. 近红外快速测定初烤烟叶中的新植二烯[J]. 云南农业大学学报(自然科学), 2019, 34(6): 994-999.
YANG P P, ZHOU W Z, LI F L, et al. Study on the rapid determination of new neophytadiene content in tobacco by NIR spectroscopy[J]. Journal of Yunnan Agricultural University(Natural Science)2019, 34(6): 994-999.
- [9] 姬小明, 于建军, 刘国顺, 等. 金莲花浸膏的热裂解行为及单料烟加香应用研究[J]. 中国烟草科学, 2011, 32(6): 72-76.
JI X M, YU J G, LIU G S, et al. Study on pyrolysis behavior of the extract of trollies chinensis bunge and application of unblended cigarette flavoring[J]. Chinese Tobacco Science, 2011, 32(6): 72-76.
- [10] 朱桂华, 刘春波, 杨晨, 等. 加热卷烟烟草材料分段裂解分析[J]. 食品与机械, 2020, 36(2): 62-68, 72.
ZHU G H, LIU C B, YANG C, et al. Investigation of sectionalized pyrolysis behavior of heated cigarette tobacco materials[J]. Food & Machinery, 2020, 36(2): 62-68, 72.
- [11] 陈峰, 杨伟祖, 陈永宽. 烟草中多羟基吡嗪的提取及其热裂解行为研究[J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(3): 349-350.
CHEN F, YANG W Z, CHEN Y K. Study on extraction of polyhydroxy pyrazine from tobacco and its pyrolysis behavior[J]. Natural Product Research and Development, 2005, 17(3): 349-350.
- [12] 潘曦, 宋旭艳, 魏敏, 等. 加热非燃烧烟草薄片理化特性及热裂解性能研究[J]. 食品与机械, 2020, 36(11): 39-45.
PAN X, SONG X Y, WEI M, et al. Study on physicochemical

- properties and pyrolysis properties of heated non-combustion tobacco sheet[J]. Food & Machinery, 2020, 36(11): 39-45.
- [13] 董宇宁. 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.
- DONG N N. Pyrolysis research on cigarette at different temperatures by GC/MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2003, 24(1): 283-286.
- [14] 杨晓云, 胡志刚, 赵云川, 等. 烟草植醇热裂解产物研究[J]. 云南化工, 2016, 43(4): 68-72.
- YANG X Y, HU Z G, ZHAO Y C, et al. Researches on phytol pyrolysis in tobacco[J]. Yunnan Chemical Industry, 2016, 43(4): 68-72.
- [15] 黄世杰, 张文洁, 宋凌勇, 等. 罗汉果浸膏的提取及其热裂解产物分析研究[J]. 化学试剂, 2021, 43(1): 115-120.
- HUANG S J, ZHANG W J, SONG L Y, et al. Extraction of siraitia grosvenorii extract and analysis of thermal pyrolysis products[J]. Chemical Reagents, 2021, 43(1): 115-120.
- [16] 王爱华. 变黄温度对烟叶密集烘烤过程中香气物质和氨基酸含量的影响[J]. 中国烟草科学, 2014(3): 67-73.
- WANG A H. Effect of different yellowing temperatures on aroma constituents and amino acid contents of tobacco leaves during bulk curing process[J]. Chinese Tobacco Science, 2014(3): 67-73.
- [17] 韩翔宇. 烟叶烘烤过程中工艺对新植二烯含量变化规律的影响[J]. 安徽农业科学, 2014(35): 13 729-13 731.
- HAN X Y. Influence of flue-curing technology on change of new phytadiene in tobacco flue-curing[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2014(35): 13 729-13 731.
- [18] 马飞, 蒋历辉. 卷烟挥发产物冷凝分级装置的构建与评价[J]. 华东理工大学学报, 2014, 40(2): 74-80.
- MA F, JIANG L H. Construction and evaluation of condensate grading device for cigarette volatile product[J]. Journal of East China University of Science and Technology Company, 2014, 40(2): 74-80.
- [19] 黄世杰, 郭艳, 周晓, 等. 贮存时间对卷烟烟气致香成分的影响[J]. 南方农业学报, 2012, 43(3): 373-375.
- HUANG S J, GUO Y, ZHOU X, et al. Effect of storage duration on the aroma components of cigarette smoke[J]. Journal of Southern Agriculture, 2012, 43(3): 373-375.
- [20] 毛多斌, 张槐岭, 贾春晓. 卷烟香味化学[M]. 郑州: 河南科技出版社, 2003: 1-407.
- MAO D B, ZHANG W L. Cigarette aroma chemistry[M]. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press, 2003: 1-407.
- [21] 曹菲斐, 石兴红, 符秋美, 等. 高效液相色谱法测定化妆品中对羟基苯乙酮等 6 种防腐剂[J]. 广东化工, 2021, 48(19): 185-195.
- CAO F F, SHI X H, FU Q M, et al. Determination of 6 preservatives in cosmetics by HPLC[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(19): 185-195.
- [22] 王伟仙, 张琳, 刘迎新, 等. 气相色谱法测定 γ -戊内酯的方法学研究[J]. 浙江化工, 2014, 45(1): 40-42.
- WANG W X, ZHANG L, LIU Y X, et al. GC analysis and methodology research for γ -Valerolactone[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2014, 45(1): 40-42.
- [23] 陈祖绪. 共轭烃分子的稳定性问题[J]. 山西大学学报, 1985(2): 65-75.
- CHEN Z X. On the stability of conjugated hydrocarbon[J]. Journal of Shanxi University, 1985(2): 65-75.
- [24] 孙翠红, 张星辰. 离域 π 键对化学键稳定性的影响[J]. 山西大学学报, 2006(8): 32-34.
- SUN C H, ZHANG X C. The effect of delocalization π bond on the stability of chemical bond[J]. Journal of Shanxi University, 2006(8): 32-34.
- [25] 阳杰. 乙炔中的 π 键与卤化氢相互作用的理论研究[J]. 合肥学院学报, 2013, 23(1): 74-77.
- YANG J. A study on the π bond of C_2H_2 and HX ($X=F, Cl, Br, I$) interaction [J]. Journal of Hefei University (Natural Sciences Edition), 2013, 23(1): 74-77.
- [26] 裴圣洲. 共轭效应的类型及电子云移动的方向[J]. 高等函授学报(自然科学版), 1998(3): 37-38.
- PEI S Z. Types of conjugation effects and the direction of electron cloud movement[J]. Journal of Higher Correspondence Education (Natural Sciences), 1998(3): 37-38.
- [27] 罗昌荣, 赵震毅, 刘涵刚, 等. β -胡萝卜素裂解温度对其裂解产物的影响[J]. 无锡轻工大学学报, 2003(3): 67-75.
- LUO C R, ZHAO Z Y, LIU H G, et al. Effect of pyrolysis temperature of β -carotene on the pyrolysis products[J]. Journal of Wuxi University of Light Industry, 2003(3): 67-75.
- [28] 周冀衡, 王勇, 邵岩, 等. 产烟国部分烟区烤烟质体色素及主要挥发性香气物质含量的比较[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2005(2): 128-132.
- ZHOU J H, WANG Y, SHAO Y, et al. The comparison on the content of chromoplast pigments and volatile aromatic materials of flue-cured tobacco from domestic and abroad[J]. Journal of Hunan Agricultural University (Natural Science Edition), 2005(2): 128-132.