

工 业

TGA 和 Py-GC/MS 研究琥珀酸单薄荷酯的热失重和热裂解行为

杨 柳¹, 缪明明¹, 吴亿勤^{1,2}, 向能军¹

1 红塔烟草(集团) 有限责任公司技术中心, 玉溪 653100;

2 云南大学化学科学与工程学院, 昆明 650091

摘 要: 应用热重分析法(TGA)和裂解气相色谱/质谱联用仪(Py-GC/MS)对天然香料琥珀酸单薄荷酯的热失重和热裂解行为及其产物进行了研究。用热重分析法建立了琥珀酸单薄荷酯主反应区热失重过程的动力学模型,并计算出相应的动力学参数。通过Py-GC/MS,分别在300, 400, 500, 600, 700, 800和900 °C下对琥珀酸单薄荷酯进行热裂解,对裂解产物进行了定性和半定量分析。共鉴定出薄荷醇、薄荷烯和琥珀酸等75种裂解产物,并研究了其相对含量随温度升高而变化的规律。结果表明,琥珀酸单薄荷酯在700 °C以下裂解出薄荷醇、*p*-薄荷-3-烯和3-甲基-6-异丙基环己烯等具有致香和清凉作用的物质,而700 °C以上没有释放出致香物质。随着裂解温度的升高,裂解产物越来越复杂,有害物质如苯、甲苯、蒽和荧蒽等的含量也逐渐增加。此研究为该化合物在卷烟燃烧过程中的转移行为提供了例证,并为烟草制品加香技术提供了一定的理论依据,有利于琥珀酸单薄荷酯在卷烟产品中的应用。

关键词: 琥珀酸单薄荷酯; 热失重; 热裂解行为; 热重法; 裂解-气相色谱/质谱

中图分类号: TS412

文献标识码: A

文章编号: 1004-5708(2008)04-0001-07

Investigation of thermal decomposition and pyrolysis behavior of monomenthyl succinate by TGA and Py-GC/MS

YANG Liu¹, MIAO Ming-ming¹, WU Yi-qin^{1,2}, XIANG Neng-jun¹

1 R&D Center of Hongta Tobacco (Group) Co., Ltd., Yuxi 653100, China;

2 College of Chemical Science and Engineering, Kunming 650091, China

Abstract: The thermal decomposition and pyrolysis behavior of monomenthyl succinate, a natural essence, were investigated by thermogravimetry (TGA) and pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS). The kinetic model of monomenthyl succinate in the main reaction zone of the thermal decomposition process was established and kinetic parameters E_a , A and n were obtained. The qualitative and semi-quantitative analyses of the pyrolysis products of monomenthyl succinate were performed by PyGC/MS at 300, 400, 500, 600, 700, 800 and 900 °C. Seventy-five pyrolysis products, including menthol, menthene, and succinic acid were identified. Results indicated that flavoring and refreshing substances, such as menthol, *p*-menth-3-ene, and 3-methyl-6-isopropyl-cyclohexene, were released from monomenthyl succinate below 700 °C, while no flavors were found above 700 °C. Moreover, with the increase of pyrolysis temperature, complicated products were generated and the relative content of harmful substances, such as benzene, anthracene, and fluoranthene were also increased. This investigation gave an exemplification for the transfer behavior of monomenthyl succinate in the cigarette burning process, and provided a conceivable theoretical foundation for the perfume reinforcement technology in tobacco products, which contributes to the application of monomenthyl succinate in cigarette products.

Key words: monomenthyl succinate; thermal decomposition; pyrolysis behavior; thermogravimetry; Py-GC/MS

作者简介: 杨柳,男,理学博士,工程师,主要从事烟草化学研究。Tel: 0877-2968271, E-mail: luyang929@126.com

基金项目: 红塔集团科研开发项目(K-07003.01.03)

收稿日期: 2008-01-25

琥珀酸单薄荷酯(Monomenthyl succinate)又名丁二酸单薄荷酯,是一种从枸杞(*Lycium barbarum* L.)和薄荷(*Mentha piperita* L.)中提取的天然香料。它具有凉味持久,无刺激性和使用安全的特点,比普通薄荷类香精具有更广泛的应用,常用于食品,口腔清凉品、化妆品、药物、烟草等领域。琥珀酸单薄荷酯是GB 2760-1996中允许使用的食品香料,同时它被列入世界卫生组织(WHO)食品添加剂名单(No. 447)^[1]和日本食品指定添加剂名单(2000年)中。由于琥珀酸单薄荷酯应用广泛,目前对它的提取^[2]、分离检测^[3]、合成^[4]、毒性^[5]及应用^[6-10]等研究已有报道。

琥珀酸单薄荷酯在烟草制品中主要用作烟草长效清凉香料,可屏蔽苦涩味,使感觉清新。它在烟草制品中的用量通常为0.005%~0.05%。作为卷烟制品中的添加剂,琥珀酸单薄荷酯同样也参与卷烟的燃烧过程。众所周知,卷烟燃烧是一个复杂的化学反应过程,卷烟燃烧区域分为燃烧区和热裂解/蒸馏区。燃烧区温度较高且变化剧烈,气体浓度分布极其复杂;而热裂解/蒸馏区的温度及其变化相对较低,大部分烟气均在此区域产生。由于这些特点,热失重和热裂解的热分析技术适合于模拟卷烟燃烧过程^[11-13]。琥珀酸单薄荷酯作为卷烟中的一种重要添加剂,关于其热失重和热裂解行为的研究尚未见报道。

本文用热重分析法和裂解-气相色谱/质谱法(Py-GC/MS)对琥珀酸单薄荷酯的热失重和热裂解行为进行研究,建立热失重过程主反应区域的动力学模型并计算相应动力学参数。用Py-GC/MS在一系列温度下对琥珀酸单薄荷酯进行热裂解,分析其在不同温度下的热裂解产物类型和相对含量变化,并根据热裂解产物与温度的关系讨论裂解产物的生成机理。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

PerkinElmer Diamond 6300 TG/DTA 同步热分析仪(美国);SGE Pyrojector II 热裂解器(澳大利亚);PerkinElmer Clarus 500 气相色谱/质谱联用仪(美国)。Elite 5-MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 色谱柱。

琥珀酸单薄荷酯(CAS No. 77341-67-4,纯度99%,广州利硕分离科学研究所)。

2.2 实验方法与条件

2.2.1 热重法分析

每次称取约5 mg的琥珀酸单薄荷酯样品,置于50 μL铂坩锅内。热重分析仪控制温度范围30~

1000℃,分别以2.5, 5, 10, 20和30 K·min⁻¹的速率在氮气氛围中进行升温。在持续线性升温过程中,氮气流量为100 mL·min⁻¹。

2.2.2 Py-GC/MS 分析

称取0.2 mg琥珀酸单薄荷酯样品,放入固体进样器(Pelletiser)中,再置于已调节好预定温度的裂解炉中,分别在系列温度下进行瞬间裂解,裂解产物由载气直接导入GC/MS中进行分离和鉴定。

热裂解条件:裂解温度为300、400、500、600、700、800和900℃。裂解炉压力:1.03×10⁵ Pa(高于气相色谱柱头压力)。

气相色谱条件:进样口温度:250℃。载气:He(纯度为99.999%),流速为1 mL/min(气相色谱柱头压为7.24×10⁴ Pa)。升温程序:50℃保持1 min,以5℃·min⁻¹升至300℃,保持5 min。分流比100:1。

质谱条件:EI离子源,电子能量70 eV;扫描范围:40~400 amu.;传输线温度:280℃;离子源温度:200℃。

3 结果与讨论

3.1 非等温热重法分析

3.1.1 琥珀酸单薄荷酯的TG和DTG曲线

图1所示为琥珀酸单薄荷酯在10.0 K·min⁻¹升温速率下的热重(TG)和微商热重(DTG)图。从图中可以看出,在一定的升温速率下,随着温度的升高,琥珀酸单薄荷酯热裂解经历了3个不同的阶段。第1阶段为常温T₀(30℃)到T₁,热重曲线几乎为一个平台,期间发生轻微的热失重。这是发生“玻璃化转变”现象的一个相变过程。第2个阶段是从T₁到T₃,此区域是琥珀酸单薄荷酯热失重的主要阶段。琥珀酸单薄荷酯分解生成小分子气体和大分子的可冷凝挥发成分而造成明显热失重,并在T₂时其失重速率达到最大值。此阶段吸收的热量占整个反应的主要部分。第3个阶段为T₃之后,由于琥珀酸单薄荷酯热不稳定,总失重率达到100%,出现一个平台。

在不同升温速率下琥珀酸单薄荷酯热失重的TG和DTG曲线如图2所示。

从图中可以看出,TG与DTG曲线在2.5, 5.0, 10.0, 20.0和30.0的不同升温速率下具有一致的变化趋势,即随着升温速率的增加,各个阶段的起始和终止温度向高温侧移动,且主反应区间也增加。这是因为达到相同温度,升温速率越高,试样经历的反应时间越短,从而反应程度越低。同时升温速率影响测点与

试样、外层试样和内部试样间的传热温差和温度梯度, 从而导致热滞后现象加重, 致使曲线向高温侧移动^[13]。在不同升温速率下琥珀酸单薄荷酯达到最大热失重速率时的温度如表 1 所示。

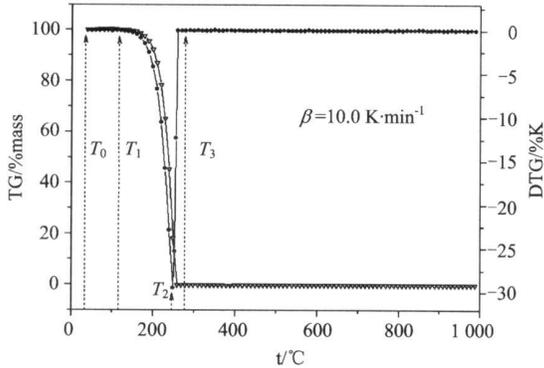


图 1 琥珀酸单薄荷酯的热失重过程

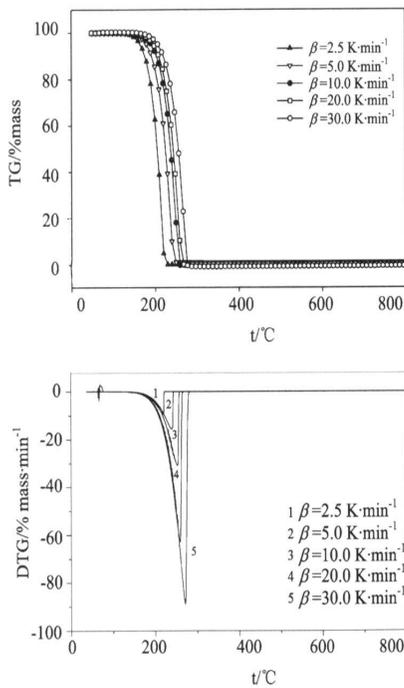


图 2 不同升温速率下琥珀酸单薄荷酯的 TG 和 DTG 曲线

3.1.2 热分解动力学模型和动力学参数的确定

使用热重法对琥珀酸单薄荷酯主反应区进行分析, 求得其动力学参数, 从而建立该区间的表观反应动力学模型。对于一个非等温热分解动力学, 最常使用如下的动力学方程。

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

在此研究中, 使用公式(1) 所示的简单动力学方程来模拟琥珀酸单薄荷酯的热失重现象, 其中 α 为相对失重或称转化率, 定义为 $\alpha = (m_0 - m_t)/(m_0 - m_\infty)$ 。 m 为样品质量, m_0 和 m_∞ 分别代表反应初始和终止时的样品质量。

表 1 不同升温速率下琥珀酸单薄荷酯达到最大热失重速率时的温度

$\beta / (\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	最大失重速率/ $(\% \cdot \text{min}^{-1})$	$T_2 / ^\circ\text{C}$
2.5	-9.63	219.52
5.0	-15.53	239.72
10.0	-30.74	253.19
20.0	-62.91	258.24
30.0	-88.72	270.86

速率常数 k 由 Arrhenius 公式 $k = A \exp(-E_a/RT)$ 求得, 指数前因子 A 和活化能 E_a 的表达式由热重曲线的分析计算求得。机理函数 $f(\alpha)$ 的表达式通常假设为 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, 用以描述反应模式。 n 为反应级数, 结合公式(1) 并引入升温速率与反应时间的线性关系, 即 $\beta = dT/dt$, 可得到公式(2)

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

将公式(2) 取对数后差分得到公式(3)

$$\frac{\Delta \ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{\Delta \ln(1 - \alpha)} = -\frac{E_a}{R} \left[\frac{\Delta \ln(1/T)}{\Delta \ln(1 - \alpha)} \right] + n \quad (3)$$

公式(3) 左边与 $\Delta \ln(1/T)$ 成线性关系, 由直线斜率可求得活化能 E_a , 再根据公式(1) 和 Arrhenius 公式 $f(\alpha)$ 及可计算出指数前因子 A 。

公式(3) 即为琥珀酸单薄荷酯主反应区热失重过程的动力学模型。计算出相应的动力学参数如表 2 所示。

表 2 琥珀酸单薄荷酯在不同升温速率下的动力学参数

升温速率 $\beta / (\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	活化能 $E_a / (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	指数前因子 $A / (\text{s}^{-1})$	反应级数 n
2.5	102.45	19.11	0.94
5.0	108.35	20.57	0.99
10.0	104.33	21.61	0.94
20.0	106.35	22.49	0.96
30.0	104.30	22.18	0.92

从表中可以看出, 不同升温速率下的活化能差异不大, 证实了主反应区的热失重是简单级数反应。

3.2 PyGC/MS分析

裂解气相色谱/质谱联用法(Py-GC/MS)是分离鉴定天然产物的有力方法。它可将样品在瞬间全部均匀裂解,减少了二次反应,能反映初始样品的组成及特征,此外还具有可直接进样,样品量少,分析速度快和重现性好的优点^[14]。本文用Py-GC/MS在一系列温度下对琥珀酸单薄荷酯进行热裂解,并研究其裂解产物的变化规律。

3.2.1 热裂解产物的定性分析

在优化后相同的GC/MS条件下,分别在300、400、500、600、700、800和900℃下对琥珀酸单薄荷酯进行了热裂解试验。

用NIST02和WILEY7标准质谱库检索琥珀酸单薄荷酯在300、400、500、600、700、800和900℃下的热裂解产物,并进行定性和半定量分析。结果如表3所示。

表3 琥珀酸单薄荷酯的热裂解产物分析结果

保留时间 /min	裂解成分	CAS No.	相似度	相对含量/%						
				300℃	400℃	500℃	600℃	700℃	800℃	900℃
1.43	乙醛 Acetaldehyde	75-07-0	849	4.94	1.82	1.16	1.66	4.06	5.87	7.09
1.47	琥珀酸 Succinic acid	110-15-6	885	38.06	27.18	16.60	5.78	5.35	2.58	2.03
1.56	2-甲基-1,3-丁二烯 2-Methyl 1,3-butadiene	78-79-5	913					0.38	1.37	
1.59	1,3-环戊二烯 1,3-Cyclopentadiene	542-92-7	864		5.99	1.05	0.06	0.19	0.32	
1.89	2,4-己二烯 2,4-Hexadiene	592-46-1	955					0.86	0.07	
2.00	1-甲基-1,3-环戊二烯 1-Methyl-1,3-cyclopentadiene	96-39-9	967					1.16	1.95	
2.06	4-亚甲基环戊烯 4-Methylene-cyclopentene	14548-32-4	919						0.10	4.31
2.14	苯 Benzene	71-43-2	914				0.53	9.55	21.21	22.47
2.19	3-亚甲基环戊烯 3-Methylene-cyclopentene	930-26-7	978				1.91	4.68	3.30	
2.62	4-戊烯-2-醇 4-Penten-2-ol	625-31-0	899		5.00	1.06	0.60			
2.84	4-甲基环己烯 4-Methylcyclohexene	591-47-9	981		0.03	0.40	0.61			
3.10	双环[4,1,0]庚-2-烯 Bicyclo[4,1,0]hept-2-ene	2566-57-6	958	0.39	0.40	0.43	0.49			
3.14	甲苯 Toluene	108-88-3	969				0.19	9.39	13.69	9.85
4.70	乙苯 Ethylbenzene	100-41-4	994				2.36	2.11	0.16	
4.87	1,4-二甲苯 1,4-Dimethyl-benzene	106-42-3	989					2.65	2.36	0.91
5.03	苯乙炔 Phenylethyne	536-74-3	970						0.10	0.53
5.35	苯乙烯 Styrene	100-42-5	993					5.31	8.30	8.88
6.09	枯烯 Cumene	98-82-8	966				0.40	2.24	0.05	
6.20	反-8-p-薄荷烯 (trans)-8-p-menthene	1124-25-0	913					2.03	0.03	0.42
6.64	2-乙烯基甲苯 2-Vinyltoluene	611-15-4	983						0.15	0.12
6.83	正丙基苯 Propylbenzene	103-65-1	974					0.80	0.10	0.11
7.02	3-乙基甲苯 3-Ethyltoluene	620-14-4	983					0.60	0.35	0.41
7.09	4-乙基甲苯 4-Ethyltoluene	622-96-8	986						0.19	0.13
7.14	1-甲基-3-(2-甲基-2-烯丙基)-环戊烷 1-Methyl-3-(2-methyl-2-propenyl)-cyclopentane	75873-00-6	983	0.12	0.19	0.18	0.20			
7.23	1,2,4-三甲基苯 1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	954					0.04	0.10	
7.32	3-乙烯基环庚烯 3-Ethylidenecycloheptene	900211-16-7	930				1.04	0.69		
7.57	3-甲基-6-异丙基环己烯 3-Methyl-6-isopropylcyclohexene	1124-26-1	955	2.01	8.13	18.27	15.88	0.81		
7.58	α-甲基苯乙烯 α-Methylstyrene	98-83-9	990						0.62	0.13
7.65	p-薄荷-3-烯 p-Menth-3-ene	500-00-5	987	14.88	23.30	38.45	31.84	11.15		
7.72	1-甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)-环戊烷 1-Methyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-cyclopentane	75873-01-7	900		0.11	0.51	0.64			
7.93	3-甲基苯乙烯 3-Methylstyrene	100-80-1	975					1.16	1.73	0.77
8.05	二氢茛 Inden	496-11-7	969		0.10	0.24	0.51	0.74	1.08	0.44

[接下页]

[续上页表 3]

8 34	4-乙炔基甲苯 4-Ethynyltoluene	766-97-2	979					0.72	0.10	
8 68	(+)- <i>p</i> -薄荷-1-烯 (+)- <i>p</i> -Menth-1-ene	1195-31-9	975			0.61	0.83	1.35		
8 75	<i>p</i> -甲基异丙基苯 <i>p</i> -Cymene	99-87-6	977			0.03	1.08	1.47		
8 84	莰烷 Camphane	464-15-3	954	2.20	2.32	3.01	6.66	1.54		
9 52	邻甲酚 <i>o</i> -Cresol	95-48-7	952					0.06	0.05	
10 05	3,8- <i>p</i> -薄荷二烯 3,8- <i>p</i> -Menthadiene	586-67-4	979			0.08	5.52	3.19		
10 44	1-苯基-1-丁烯 1-Phenyl-1-butene	824-90-8	961					0.24	0.22	
10 61	<i>p</i> , α -二甲基苯乙烯 <i>p</i> , α -Dimethylstyrene	1195-32-0	977					0.26	0.16	
10 76	β -二甲基苯乙烯 β -Dimethylstyrene	768-49-0	967					0.13	0.21	
11 31	<i>m</i> -二乙烯基苯 <i>m</i> -Divinylbenzene	108-57-6	968					0.09	0.15	
11 69	<i>p</i> -二乙烯基苯 <i>p</i> -Divinylbenzene	105-06-6	992					0.15	0.11	
12 34	2-甲基茛 2-Methylindene	2177-47-1	988					0.35	0.67	0.27
12 56	1-甲基茛 1-Methylindene	767-59-9	988					0.13	0.99	0.52
13 12	薄荷醇 Menthol	1490-04-6	991	29.08	14.19	9.64	5.84	1.83		
13 36	萘 Naphthalene	91-20-3	992					0.29	3.31	11.02
16 45	2-甲基萘 2-Methylnaphthalene	91-57-6	977					0.16	0.97	1.35
16 87	1-甲基萘 1-Methylnaphthalene	90-12-0	979					0.12	0.70	1.03
18 69	联苯 Biphenyl	92-52-4	986					0.06	0.62	1.95
19 05	1-乙基萘 1-Ethyl-naphthalene	1127-76-0	976					0.21	0.31	
19 15	2-苯基甲苯 2-Phenyltoluene	643-58-3	952							0.11
19 52	茈 Acenaphthene	83-32-9	969					0.01	0.13	0.28
19 80	2,6-二甲基萘 2,6-Dimethylnaphthalene	581-42-0	984					0.03	0.05	0.08
19 70	1,8-二甲基萘 1,8-Dimethylnaphthalene	569-41-5	975					0.02	0.08	0.10
20 01	2-乙基萘 2-Ethyl-naphthalene	827-54-3	976					0.01	0.39	1.03
20 50	茈烯 Acenaphthylene	208-96-8	977					0.02	0.45	1.99
21 37	1-异烯丙基萘 1-Isopropenyl-naphthalene	1855-47-6	921						0.26	0.41
21 61	4-甲基-1,1'-联苯 4-Methyl-1,1'-biphenyl	644-08-6	966						0.10	0.15
23 76	芴 Fluorene	86-73-7	955					0.02	0.23	0.99
24 36	4-乙基-1,1'-联苯 4-Ethyl-1,1'-biphenyl	2350-89-2	943						0.05	0.16
28 20	菲 Phenanthrene	85-01-8	993					0.02	0.31	2.20
28 43	蒽 Anthracene	120-12-7	976					0.08	0.60	
29 80	1-苯基萘 1-Phenyl-naphthalene	605-02-7	985							0.25
29 97	2-苯基茛 2-Phenyl-1H-indene	4505-48-0	948							0.13
30 56	9-甲基蒽 9-Methyl-anthracene	779-02-2	941							0.11
30 67	1-甲基蒽 1-Methyl-anthracene	610-48-0	955							0.11
30 99	环戊[def]菲 Cyclopenta[def]phenanthrene	203-64-5	931							0.41
32 11	2-苯基萘 2-Phenyl-naphthalene	35465-71-5	979							0.50
34 27	荧蒽 Fluoranthene	206-44-0	979							0.19
34 80	芘 Pyrene	129-00-0	982							0.39
36 54	苯并[b]芴 2,3-Benzofluorene	243-17-4	935							0.07

由表 3 结果可以看出,琥珀酸单薄荷酯分别在 300、400、500、600、700、800 和 900 °C 条件下裂解的挥发性成分中,依次鉴定出 8 种、13 种、16 种、21 种、46 种、49 种和 46 种裂解成分,分别占总挥发性组分的 91.68%、88.76%、91.72%、82.27%、78.43%、78.27% 和 85.57%。

该化合物在热裂解过程中可以释放出单萜和琥珀酸等化合物,单萜主要以薄荷醇、薄荷烯及其衍生物为主,是一些具有薄荷型香味物质,能影响卷烟的风味特

征和品质。随着裂解温度的升高,裂解越来越复杂,裂解产物种类也越来越多。

3.2.2 热裂解的重复性实验

分别在 300、600 和 900 °C 下进行 5 次平行裂解实验,选取裂解产物中琥珀酸、苯、3-甲基-6-异丙基环己烯、*p*-薄荷-3-烯和薄荷醇等 5 种化合物,计算其在典型裂解温度下含量的相对标准偏差(RSD),结果如表 4 所示。

选取 5 种有代表性化合物,在不同温度下 RSD 最

大为 2.01%，表明裂解方法具有很好的重复性。

3.2.3 热裂解温度对裂解产物的影响

对于一个典型的卷烟燃烧过程，其燃烧锥中心处于无氧的裂解状态，温度通常在 700~900℃，裂解区周围的温度在 400~700℃，靠近抽吸端的蒸馏区温度一般低于 400℃^[5]。因而在裂解炉中设定相应的温度可部分模拟这一过程。

本文选取卷烟燃烧有代表性的 3 个温度 300、600 和 900℃ 进行比较，分别代表挥发性物质开始进入烟气、烟草开始燃烧和抽吸时最高温度这 3 个典型温度^[6]。图 3 所示为 300、600 和 900℃ 条件下香精琥珀

酸单薄荷酯裂解产物的总离子流色谱图(TIC)。

表 4 琥珀酸单薄荷酯裂解产物重复性测定结果(n=5)

裂解组分名称	相对标准偏差 RSD/%		
	300℃	600℃	900℃
琥珀酸 Succinic acid	2.01	1.08	1.52
苯 Benzene	—	1.56	1.01
3-甲基-6-异丙基环己烯 3-Methyl-6-isopropyl-cyclohexene	1.21	0.98	—
p-薄荷-3-烯 p-Menth-3-ene	0.99	1.14	—
薄荷醇 Menthol	1.86	1.06	—

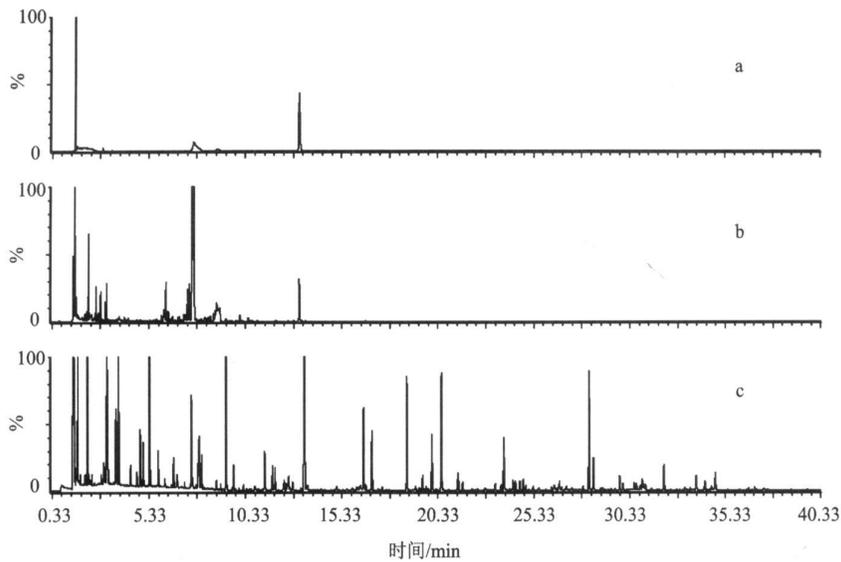


图 3 琥珀酸单薄荷酯的裂解产物总离子流色谱图, a、b、c 分别为 300、600、900℃

结果表明,在 300℃ 的 TIC 中,由于裂解温度温和,琥珀酸单薄荷酯裂解程度不激烈(主要停留在酯键的裂解),组分数少。最高峰(保留时间为 1.47 min)为琥珀酸,相对含量为 38.06%;次高峰(保留时间为 13.12 min)为薄荷醇,相对含量为 29.08%。

在 600℃ 的 TIC 中,主要组分比 300℃ 明显增多,说明裂解程度比较激烈。含量最高的组分变为 p-薄荷-3-烯(保留时间为 7.65 min),相对含量为 31.84%;但在其附近出现色谱峰,且峰形较复杂,主要是其异构体。在此温度下共检索到裂解物质 21 种,说明该温度下琥珀酸单薄荷酯裂解程度较完全,但在 13.12 min 之后没有其它峰,说明琥珀酸单薄荷酯只是停留在裂解过程。

在 900℃ 的 TIC 中,峰形更为复杂,说明琥珀酸单薄荷酯裂解充分。由于 TIC 中 30 min 后还有峰,经检

索有一些分子量比它本身还要大的稠环芳烃,在该温度下琥珀酸单薄荷酯不只是裂解过程,而且可能还有重排、环化、芳构化、聚合反应过程。

总体来说,香精琥珀酸单薄荷酯裂解产物组分非常复杂。600℃ 以下时,琥珀酸单薄荷酯裂解产物种类很少;600℃ 时,裂解产物组分明显增多,但裂解程度不深,主要是释放薄荷醇、p-薄荷-3-烯及其异构体等致香物质;随着裂解温度的升高,裂解产物越来越复杂,并检索到稠环香族化合物如蒽、荧蒽等。

在 300℃ 热裂解过程中,主要是酯键上断开和脱掉羟基,含量最高的是琥珀酸(38.06%),其次是薄荷醇(29.08%)和 p-薄荷-3-烯(14.88%)。在 400℃ 热裂解过程中,主要仍是酯键上断开和脱羟基,含量最高的是琥珀酸(27.18%),其次是 p-薄荷-3-烯(23.30%)和薄荷醇(14.19%),从相对含量可知比 300℃ 时裂解程

度更激烈。在 500 °C 热裂解过程中, 含量最高的是 p-薄荷-3-烯 (38.45%), 其次是 3-甲基-6-异丙基环己烯 (18.27%)、琥珀酸 (16.60%) 和薄荷醇 (9.64%), 从而说明 p-薄荷-3-烯是薄荷醇裂解而来。

在 600 °C 的裂解温度下, 裂解产物含量最高的是 p-薄荷-3-烯 (31.84%), 其次是 3-甲基-6-异丙基环己烯 (15.88%) 和薄荷醇 (5.84%)。在 700 °C 热裂解过程中, 含量最高的是 p-薄荷-3-烯 (11.15%), 其次是苯 (9.55%) 和甲苯 (9.39%)。

在 800 和 900 °C 的裂解温度下, 主要裂解产物为芳香化合物。

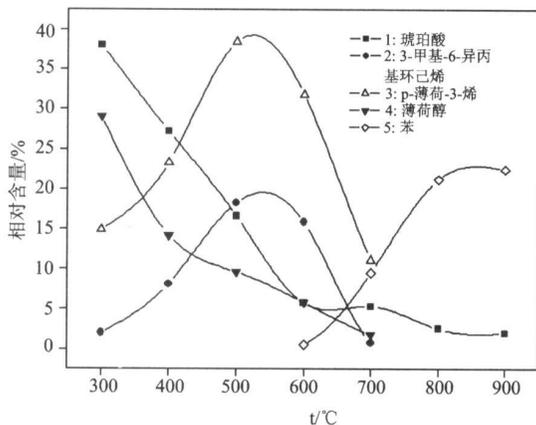


图 4 部分热裂解产物相对含量随温度变化曲线

如图 4 所示, 琥珀酸和薄荷醇在所考察的温度范围内始终存在, 两者都随温度的升高, 相对含量逐渐下降; p-薄荷-3-烯和 3-甲基-6-异丙基环己烯随裂解温度升高先增加, 而后减少。这说明琥珀酸单薄荷酯在 700 °C 之前, 释放出薄荷醇、p-薄荷-3-烯和 3-甲基-6-异丙基环己烯等致香物质; 另外在 600 °C 开始出现苯和甲苯, 相对含量较低, 随温度升高, 其含量上升。因此可认为添加到烟草中的琥珀酸单薄荷酯在 700 °C 以下裂解出薄荷醇、p-薄荷-3-烯和 3-甲基-6-异丙基环己烯等具有致香和清凉作用的物质, 而在 700 °C 以上没有释放出致香成分, 原有的致香物质也发生裂解, 参与到芳香系化合物的生成中。

4 结论

本文用非等温热重分析法和裂解气相色谱/质谱法研究了琥珀酸单薄荷酯的热失重和热裂解行为。建立了主反应区间热失重过程的动力学模型并计算了相

应的动力学参数。琥珀酸单薄荷酯的热裂解行为表明, 在不同的裂解温度下, 其裂解产物类型和相对含量有较大差异。

此研究为该化合物在卷烟燃烧过程中的转移行为提供了例证, 并为烟草制品加香技术提供了一定的理论依据, 有利于琥珀酸单薄荷酯在卷烟产品的应用。

参考文献

- [1] The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), Geneva, 1999.
- [2] Richard D, Hiserodt Jide Adedeji, John T V, et al. Identification of monomethyl succinate, monomethyl glutarate, and dimethyl glutarate in nature by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(11): 3536-3541.
- [3] Christophe Mann, Christine Schippa. Identification of monomethyl succinate in natural mint extracts by LC-ESI-MS-MS and GC-MS [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(13): 4814-4819.
- [4] Dewis Mark L, Huber Michelle E, Cossette Michael V. EP1493336 [P], 2004.
- [5] Stoffberg J, Grundschober F. The consumption ratio and food predominance of flavonoid materials [J]. Perfumer Flavonist, 1987, 12: 27-56.
- [6] Mane Jean M, Ponge Jean-Louis. US Patents, 5725865 and 5843466 [P], 1998.
- [7] Grainger Brian T, Kleinhenz Robert J, Christensen Gary W. US, 6365215 B1 [P], 2002.
- [8] Hiserodt Richard Dwyer, John Thumplasseril V, Adedeji Jide, et al. US, EP1518466 [P], 2004.
- [9] Leung Saur-Hung Spence, Leone Robert S, Kumar Lori D, et al. US, 6923981 [P], 2005.
- [10] Hiserodt Richard Dwyer, John Thumplasseril V, Adedeji Jide, et al. US, 7025997 B2 [P], 2006.
- [11] Basilakis R, Carangelo R M, Wojtowicz M A. TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis [J]. Fuel, 2001, 80: 1765-1786.
- [12] Telma Longanezia, Marcos P A, Camposa et al. Thermal investigation of uncased and cased tobacco [J]. Thermochim Acta, 2002, (392/393): 51-54.
- [13] 王树荣. 生物质热裂解制油实验与机理研究 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1999.
- [14] 李浩春. 分析化学手册, 第五分册 [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1999: 48.
- [15] Richard R, Baker, Louise J Bishop. The pyrolysis of tobacco ingredients [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 71: 223-311.
- [16] 闫克玉. 卷烟烟气化学 [M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2002: 2.