

微炉裂解气相色谱-质谱联用法研究 α -紫罗兰酮的热裂解行为及产物

高茜^{1,2}, 向能军¹, 沈宏林^{1,2}, 吴亿勤¹, 缪明明¹

¹ 红塔烟草集团有限责任公司技术中心, 玉溪 653100 ² 昆明理工大学化学工程学院, 昆明 650224

摘要: 为了研究烟用香料 α -紫罗兰酮在不同温度下的热裂解行为和热裂解产物, 采用微炉热裂解技术(Py)对 α -紫罗兰酮进行了 300、400、500、600、650、700、800 和 900 °C 下裂解, 通过 GC/MS 对其中的裂解产物进行定性和半定量分析。 α -紫罗兰酮可裂解为 α -紫罗兰烯、 γ -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、2-甲基呋喃和 5,5-二甲基环戊二烯等 76 种物质。在 600 °C 以下 27% 的 α -紫罗兰酮没有裂解, 在 700 °C 时 α -紫罗兰酮完全裂解。在 800 °C 和 900 °C 裂解产物大致一样。根据主要的裂解产物和其相对含量的变化对 α -紫罗兰酮的裂解机理进行了初步探讨。

关键词: α -紫罗兰酮, 热裂解行为, Py/GC-MS, 烟用添加剂

中图分类号: R282.71 文献标识码: A 文章编号: 1004-5708(2009)01-0016-06

Investigation of pyrolysis behavior and products of α -ionone by micro-furnace pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry

GAO Qian^{1,2}, XIANG Neng-jun¹, SHEN Hong-lin^{1,2}, WU Yi-qin¹, MIAO Ming-ming¹

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

² KunMing University of Science and Technology, Kunming 650224, China

Abstract: Pyrolysis behavior and products of α -Ionone were investigated by micro-furnace pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Py/GC-MS). Py/GC-MS was used for qualitative and semi-quantitative analysis of pyrolysis products at 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 650°C, 700°C, 800°C, and 900°C. 76 substances were detected from the pyrolysis products including α -Ionene, γ -Ionone, β -Ionone, 2-methylfuran, and 5,5-dimethylcyclopentadiene. Results indicated that under 600°C, 27% α -Ionone was not pyrolyzed. α -Ionone was absolutely pyrolyzed at 700°C. The pyrolysis products were almost the same at 800°C and 900°C. According to the relative content of the pyrolysis products from α -Ionone, possible pyrolysis mechanism of α -Ionone was preliminarily discussed. The study provided important theoretical basis for the role of flavor in cigarettes evaluation.

Key words: α -ionone, pyrolysis behavior, Py/GC-MS, tobacco additive

α -紫罗兰酮是天然芳香植物如桂花、紫罗兰、西番莲、茶叶、烟草等的重要香味物质, 具有较强的紫罗兰香气^[1], 稀释后呈鸢尾根香气, 香味好于 β -紫罗兰酮, GB2760-86 规定为允许使用的食用香料^[2], 广泛应用于精细化工、制药及香料工业。其环己烯结构的烯丙基位(既 3 号位, 4 号位)不但可以引入羰基这种活性基团以进一步衍生得到其他化合物, 而更为重要的是

这类化合物经烯丙基位氧化(既 3 号位, 4 号位氧化)^[3-4]后, 香气会变得很独特^[5], 因而在卷烟调香中适当使用此类香料, 可有效丰富烟香、降低刺激性、掩盖杂气、改善余味, 使吸味更加柔和、津润, 具有较高的应用价值^[6]。

裂解气相色谱-质谱联用法(Py-GC/MS)是一种分离天然物质的好方法, 具有进样量少, 可直接进样, 分析速度快, 重现性好的优点。广泛应用于聚合物科学、微生物学、生物工程、医药卫生、司法检验、能源、地质及地球化学等领域。由于卷烟的品质需要通过烟支燃烧后所产生的烟气来体现, 以热裂解为媒介, 通过模拟卷烟燃烧的环境, 用 GC/MS 在瞬间即可对烟用添加剂的热裂解产物进行分离和鉴定。在国内, 陈峰、杨伟祖

作者简介: 高茜, 女, 在读硕士研究生, 研究方向为烟草化学, Tel: 0877-

2968271, E-mail: zyqgq@126.com

向能军(通讯作者), 男, 工程师, 博士, 研究方向为烟草化学,

Tel: 0877-2968271, E-mail: xnj3511@sohu.com

收稿日期: 2008-07-03

等^[7-8]对烟草提取物多羟基吡嗪及烤烟烟叶和烟梗进行了热裂解研究;钟洪祥等^[9]对香兰素进行了热解研究;张敦铁等^[10]报道了3种 Amadori 化合物的热解研究。在国外 Baker 等^[11-12]做了大量烟草燃烧相关的研究工作,包括对单一淀粉、纤维素、糖、羧酸、酯和氨基酸等热分解或燃烧反应研究;Torikai 等^[13]就温度、空气和 pH 对卷烟裂解影响进行了研究;Oja 等^[14]对卷烟制品在热裂解时半挥发性成分进行了研究。

裂解器用电阻加热的主要有热丝(带)裂解器和管炉裂解器,都具有进样量少,可直接进样,分析速度快,重现性好,信息量大及样品物理状态不限等优点,但是热丝(带)裂解器的铂丝或铂带对样品有催化作用,管炉裂解器死体积大,二次反应严重。微炉裂解器(micro-furnace pyrolyzer)也属于管式炉裂解器的范围,但其又有明显不同:①将卧式改为立式,重现性大为提高;②裂解室改成锥型石英管,大大减少了死体积,增加了载气线流速,从而抑制了二次反应。本文采用 Py/GC-MS 对 α -紫罗兰酮进行了一系列温度的裂解,并根据主要的裂解产物和其相对含量的变化对 α -紫罗兰酮的裂解机理进行了初步探讨。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:Clarus 500 气相色谱-质谱联用仪(美国 PerkinElmer 公司);NIST02 和 WILEY7n 标准质谱数据库;Pyrojector II 型热裂解仪(澳大利亚 SGE 公司);电子分析天平(Mettler AE240)。

试剂: α -紫罗兰酮(标品,华宝公司,纯度 $\geq 99\%$)。

1.2 试验方法与条件

热裂解部分:裂解炉为一长约 10 cm、内径约 8 mm

的石英管,由其控制器设定电炉加热至设定的平衡温度,用液体进样针(10 mL)吸取 0.3 μ L α -紫罗兰酮标品,然后从液体进样口隔垫进样,把样品推入石英管的载体(石英棉)上,分别在 300、400、500、600、650、700、800 和 900 $^{\circ}$ C 下进行瞬间裂解,裂解产物被载气直接导入 GC-MS 中进行分离和鉴定。

热裂解条件:裂解温度分别选择 300、400、500、600、650、700、800 和 900 $^{\circ}$ C。裂解炉压力为 1.5×10^5 Pa。

气相色谱条件:PE-Elites 5MS 毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm ϕ , 0.25 μ m),进样口温度 250 $^{\circ}$ C,载气 He(纯度为 99.999%),流速为 1 mL/min(气相色谱柱头压为 1.03×10^5 Pa);升温程序为 50 $^{\circ}$ C 保持 1 min,以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 300 $^{\circ}$ C,保持 5 min;分流比为 100:1。

质谱条件:电子轰击离子源(EI),温度 190 $^{\circ}$ C;电子能量 70 eV;扫描范围 40~400 amu;传输线温度 250 $^{\circ}$ C。

2 结果与讨论

2.1 裂解温度对裂解产物的影响

优化气相色谱和质谱的条件,在相同的色谱条件、不同的时间下,分别在 300、400、500、600、650、700、800 和 900 $^{\circ}$ C 下进行了多次实验,对 α -紫罗兰酮进行热裂解。结果表明 α -紫罗兰酮裂解产物非常复杂。500 $^{\circ}$ C 以下时 43.2% 的 α -紫罗兰酮没有裂解;600 $^{\circ}$ C 时,裂解产物组分明显增多,但是裂解尚不完全,主要是烯、酮和 27% 没有裂解的 α -紫罗兰酮;随着裂解温度的升高,裂解程度越来越完全,在 700 $^{\circ}$ C 时 α -紫罗兰酮完全裂解;由于从 600 $^{\circ}$ C 变到 700 $^{\circ}$ C 所得到的裂解图会发生明显的变化,所以在这个温度梯度上增加了 650 $^{\circ}$ C 以获得更加详细的信息。图 1 为 700 $^{\circ}$ C、650 $^{\circ}$ C 和 600 $^{\circ}$ C 条

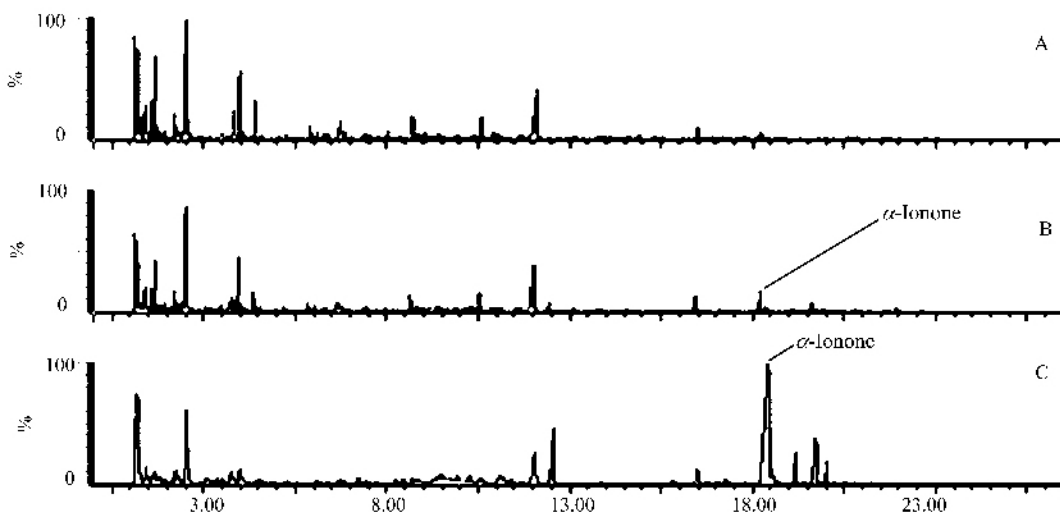


图 1 α -紫罗兰酮裂解产物总离子流色谱图,其中 A、B、C 分别为 700、650 和 600 $^{\circ}$ C

件下 α -紫罗兰酮裂解产物的总离子色谱图(Total Ion Chromatogram, TIC)

2.2 裂解产物的定性分析

对 α -紫罗兰酮在 300、400、500、600、650、700、800

和 900℃温度下裂解图中的挥发性组分进行定性分析,用 NIST02 和 WILEY7n 标准质谱库进行匹配,并对其相对含量进行半定量。表 1 为不同裂解温度下 α -紫罗兰酮裂解产物的分析结果。

表 1 α -紫罗兰酮裂解产物分析结果

| 保留时间 /min | 裂解成分 | 相似度 | 相对含量/% | | | | | | | | |
|--------------|--|-----|--------|-----|------|------|------|------|------|------|--|
| | | | 300 | 400 | 500 | 600 | 650 | 700 | 800 | 900 | |
| 1.132 | 2-甲基丙烯/2-Methylpropene | 720 | | 0.1 | 0.43 | 4.48 | 6.86 | 7.55 | 14.5 | 10.4 | |
| 1.237 | β -异戊烯/ β -Isoamylene | 807 | | | 6.73 | 4.55 | 4.57 | 5.8 | | | |
| 1.247 | 丙酮/Acetone | 944 | 0.86 | 1.7 | | | | | | | |
| 1.292 | 环戊二烯/1 β -Cyclopentadiene | 955 | | | 7.54 | 0.37 | 0.27 | 0.58 | 1.63 | 1.61 | |
| 1.403 | 2-乙基丁醇/2-Ethyl-1-Butanol | 700 | | | | | | | 0.13 | | |
| 1.408 | 丁烯酮/2-Butenone | 902 | | | | 0.33 | | | | | |
| 1.448 | 2-甲基呋喃/2-Methylfuran | 867 | | | | 0.92 | 1.32 | 1.89 | 0.57 | | |
| 1.483 | 2 β -二甲基-2-丁烯/2 β -Dimethyl-2-Butene | 940 | | | | | | | 0.24 | | |
| 1.613 | 1 β -环己二烯/1 β -Cyclohexadiene | 830 | | | | 0.76 | 1.32 | 3.24 | | | |
| 1.628 | 甲基环戊烯/1-methyl-1-cyclopentene | 668 | | | | | | | | 0.21 | |
| 1.708 | 苯/Benzene | 815 | | | | 0.31 | 0.75 | 4.48 | 9.27 | 13.6 | |
| 1.783 | 乙酸酐/Acetic anhydride | 869 | | | | 0.16 | | | | | |
| 1.813 | 2-甲基-戊醇/2-Methylpentanol | 716 | | | | | | | 0.24 | | |
| 1.934 | 2 β -二甲基呋喃/2 β -Dimethylfuran | 950 | | | | | | | 0.41 | | |
| 2.244 | 月桂烯/Myrcene | 759 | | | | 0.71 | | | | | |
| 2.55 | 甲苯/Toluene | 891 | | | 2.26 | 7.18 | 16.4 | 14.1 | 15.7 | 16.2 | |
| 2.6 | 5 β -二甲基环戊二烯/5 β -Dimethylcyclopentadiene | 886 | | | | 0.25 | 0.2 | 0.67 | 1.35 | | |
| 3.832 | 乙基苯/Ethylbenzene | 974 | | | 1.82 | 0.34 | 7.3 | 2.14 | 2.86 | 0.72 | |
| 4.013 | 间二甲苯/M-Xylene | 986 | | | | 1.39 | 0.56 | 6.84 | 6.81 | 5.09 | |
| 4.133 | 苯乙炔/Phenylacetylene | 922 | | | | | | | | 0.28 | |
| 4.443 | 2-苯乙基- β -苯基丙酸酯/Phenethyl- β -Phenylpropionate | 811 | | | | | 0.46 | 2.7 | 5.52 | 7.53 | |
| 5.25 | 3 β -二甲苯酚/3 β -Xylenol | 843 | | | | | | 0.3 | | | |
| 5.911 | 间乙基甲苯/M-Ethyltoluene | 981 | | | | | 0.3 | 0.8 | 0.73 | | |
| 5.976 | 异丙苯/Isopropylbenzene | 960 | | | | | | 0.32 | 0.28 | | |
| 6.097 | 1 2 β -三甲苯/1 2 β -Trimethylbenzene | 988 | | | | | 0.62 | 0.44 | 0.35 | 0.18 | |
| 6.337 | 对乙基甲苯/P-Ethyltoluene | 865 | | | | | | 0.4 | 0.27 | | |
| 6.427 | 2-苯丙烯/2-Phenylpropene | 975 | | | | | | 0.3 | 0.63 | 0.49 | |
| 6.723 | 1 2 4-三甲苯/1 2 4-Trimethylbenzene | 840 | | | | | | 0.74 | 0.63 | | |
| 6.778 | 邻甲基苯乙烯/O-Methylstyrene | 970 | | | | | 0.51 | 1.49 | 2.36 | 2.13 | |
| 6.878 | 烯丙基苯/Allylbenzene | 987 | | | | | | 0.5 | 0.84 | 0.95 | |
| 7.404 | 1 β 5-三甲苯 /1 β 5-Trimethylbenzene | 936 | | | | | | 0.45 | | | |
| 7.414 | 1 2-二乙基苯/1 2-Diethylbenzene | 960 | | | | 0.35 | | | 0.33 | | |
| 7.464 | 邻二乙基苯/O-Diethylbenz | 925 | | | | 1.38 | | | | | |
| 8.09 | 茚/Indene | 957 | | | | | | 0.6 | 1.76 | 4.68 | |
| 8.712 | 乙酰苯/Acetophenone | 992 | | | | 0.77 | 2.33 | 2.16 | 1.36 | | |
| 9.052 | 2 4-二甲苯苯乙烯/2 4-Dimethylstyrene | 976 | | | | | 0.47 | 0.56 | 0.44 | | |
| 9.423 | 2 5-二甲苯苯乙烯/2 5-Dimethylstyrene | 976 | | | | 0.95 | 0.72 | 0.54 | 0.51 | 0.21 | |

由表1可以看出 α -紫罗兰酮在 300、400、500、600、650、700、800 和 900℃ 条件下的挥发性成分中,依次得到 3 种、6 种、14 种、26 种、24 种、36 种、40 种和 38 种裂解产物,分别占其总出峰面积的 93%、85%、83%、73%、70%、76%、83% 和 88%。 α -紫罗兰酮在热裂解的过程中可以裂解成 α -紫罗兰烯和 β -紫罗兰酮等化合物,它们是具有香味作用的物质,可以改善和修饰烟气的香味和抽吸口感;随着温度的升高, α -紫罗兰酮裂解的程度加深,裂解产物也变得越来越复杂。在 300℃ 下裂解,裂解很不充分,只检测到丙酮、 β -紫罗兰酮和大部分未裂解的 α -紫罗兰酮 3 种物质,其中的 α -紫罗兰酮就高达 89.2%,其次是丙酮(0.86%)和 β -紫罗兰酮(2.96%)。 β -紫罗兰酮具有重要的致香作用,主要的裂解过程为脱氢和重排,在 400℃ 下, α -紫罗兰酮还是没有充分裂解,占总出峰面积的 80.6%,其次是丙酮(1.7%)、邻羟基苯乙酮(0.53%)、 α -紫罗兰烯(1.09%)、 β -紫罗兰酮(1%)。同时还有一些小分子物质如 2-甲基丙烯(0.1%);在 500℃ 下, α -紫罗兰酮裂解了一半多,占总出峰面积的 43.2%,其次是异庚酮(6.73%)和环戊二烯(7.54%),在这个温度下 α -紫罗兰酮裂解过程中经过了断键和重排;在 600℃ 下, α -紫罗兰酮剩下 27%,裂解较激烈,已经出现大量的苯系物如甲苯(7.18%);在 700℃ 下, α -紫罗兰酮已完全裂解,含量最高的为甲苯(14.1%)其次为对甲基苯乙酮(10.1%)。还检测到一些稠环化合物,说明裂解非常激烈;由于从 600℃ 到 700℃ 的裂解总离子图(TIC)变化非常大,所以在中间加一个 650℃ 以获得更详细的信息,方便探讨 α -紫罗兰酮裂解机理;在高温 800℃ 和 900℃ 下, α -紫罗兰酮完全裂解,主要生成一些苯系物和多环芳烃。

α -紫罗兰酮在不同温度下的变化趋势和部分裂解产物随着温度变化曲线如下图 2。

2.3 重复性试验

分别在 400℃、600℃ 和 900℃ 下进行 3 次平行实验,选取热裂解产物中的 2-甲基丙烯、环戊二烯、对甲基苯乙酮、 α -紫罗兰烯、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮 6 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 2 所示。

所选取典型温度下的 6 种有代表性化合物,RSD 最大为 4.99%,表明本方法具有较好的重复性。

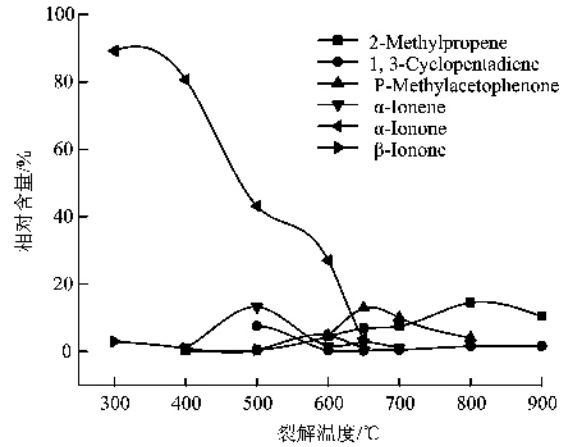


图 2 α -紫罗兰酮和部分裂解产物相对含量随温度的变化曲线

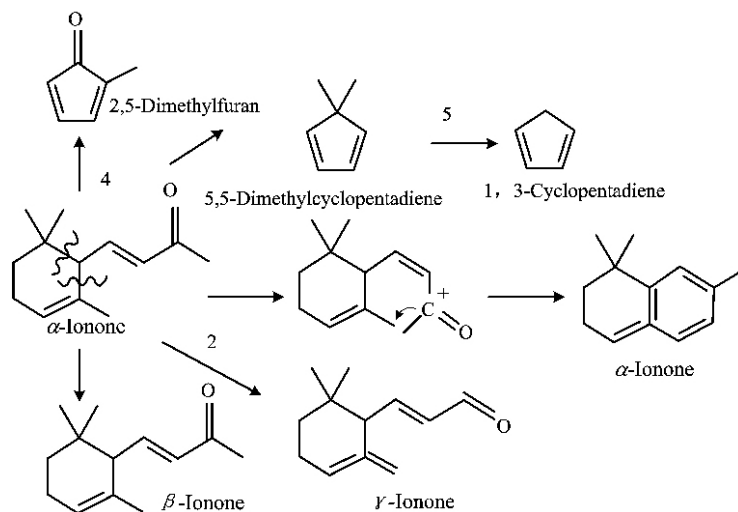
表 2 裂解产物重复性试验结果(n=3)

| 裂解成分 | RSD/% | | |
|---------------------------------|-------|------|------|
| | 400℃ | 600℃ | 900℃ |
| 2-甲基丙烯 2-Methylpropene | 1.31 | 2.74 | 1.71 |
| 环戊二烯 1,3-Cyclopentadiene | - | 0.70 | 4.99 |
| 对甲基苯乙酮 P-Methylacetophenone | - | 2.84 | - |
| α -紫罗兰烯 α -Ionene | 3.25 | 1.50 | - |
| α -紫罗兰酮 α -Ionone | 1.04 | 1.97 | - |
| β -紫罗兰酮 β -Ionone | 1.20 | 0.80 | - |

2.4 α -紫罗兰酮的裂解机理分析

α -紫罗兰酮可裂解为 α -紫罗兰烯、 γ -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、2-甲基呋喃和环戊二烯等香味物质,它们有可能经过降解、环化、重排、异构化、聚合、脱氢等反应形成,其机理非常复杂。根据 α -紫罗兰酮裂解过程中的裂解产物和主要裂解产物的含量变化,可以初步的推导出 α -紫罗兰酮按如图 3 所示的方式进行裂解。

α -紫罗兰酮在热的作用下可按照以下几种方式裂解。第 1 和 2 种方式 α -紫罗兰酮发生重排生成 β -紫罗兰酮和 γ -紫罗兰酮;第 3 种方式 α -紫罗兰酮的羰基由于氧原子的电负性较大,氧原子带部分负电荷而碳原子带有部分正电荷,碳正离子攻击甲基上的碳失去 1 个氧,得到 α -紫罗兰烯;第 4 种方式,在 5-6 位和 5-10 位断开成环就形成了 2-甲基呋喃和 5,5-二甲基环戊二烯;第 5 种方式中失去 2 个甲基得到环戊二烯。

图3 α -紫罗兰酮的裂解机理

3 结论

卷烟热解蒸馏区的温度大约在 200 ~ 900℃ 之间, 烟气的大部分成分主要在这个温度区域产生。在试验中选取的 700 ~ 900℃、500 ~ 650℃ 和 300 ~ 400℃ 分别相当于卷烟燃吸燃烧区、裂解区和蒸馏区。采用微炉裂解-气相色谱-质谱联用法对 α -紫罗兰酮进行了一系列温度下裂解产物的分析, 结果表明 α -紫罗兰酮可裂解出 α -紫罗兰烯、 γ -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、2-甲基呋喃和环戊二烯等 76 种物质。在 600℃ 以下 27% 的 α -紫罗兰酮没有裂解, 在 700℃ 时 α -紫罗兰酮完全裂解, 在 800℃ 和 900℃ 裂解产物大致一样, 主要为一些苯系物和多环芳烃。

参考文献

- [1] 丁健桦, 何海霞, 邱昌福, 等. 微波辐射法合成 α -紫罗兰酮的研究 [J]. 日用化学工业, 2007, 37(4): 242-245.
- [2] GB2760-86, 食品添加剂使用卫生标准(1990 年增补品种) [S].
- [3] 黄喜根, 赵爱军, 习运群, 等. 甲基紫罗兰酮的合成 [J]. 精细化工, 2003, 20(10): 605-608.
- [4] 一步法合成酮代 α -紫罗兰酮, 酮代 β -紫罗兰酮及其醚、酯类衍生物 [P]. 中国发明专利, CN 1817842A. 2006-08-16.
- [5] Ana P, Mariana U, Francisco F, et al. Cleavage of β -carotene for microorganisms isolated in Brazil-A production of β -ionone [J]. Journal of Biotechnology, 2007, 13(2): 242-245.
- [6] 毛多斌, 马宇平, 梅业安. 卷烟配方和香精香料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 112.
- [7] 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.
- [8] 杨伟祖, 谢刚, 王保兴, 等. 烤烟烟叶和烟梗的热裂解产物的研究 [J]. 色谱, 2006, 24(5): 606-611.
- [9] 钟洪祥, 王素方, 蔡继宝, 等. 香兰素的热解研究 [J]. 烟草科技, 2004(7): 22-26.
- [10] 张敦铁, 殷发强, 何佳文. 三种 Amadori 化合物的热解研究 [J]. 中国烟草学报, 2006, 12(2): 13-16.
- [11] Richard R Baker, Eian D Massey, Graham Smith. An overview of the effects of tobacco ingredients on smoke chemistry and toxicity [J]. Food and Chemical Toxicology, 2004, 42S: S53-S83.
- [12] Richard R Baker, Louise J Bishop. The pyrolysis of tobacco ingredients [J]. J Anal Appl Pyrol, 2004, 71: 223-311.
- [13] Torikai K, Yoshida S, Takahashi H. Effects of temperature, atmosphere and pH on the generation of smoke compounds during tobacco pyrolysis [J]. Food and Chemical Toxicology, 2004, 42: 1409-1417.
- [14] Vahur Oja, Mohammad R Hajaligol, Bruce E Waymack. The vaporization of semi-volatile compounds during tobacco pyrolysis [J]. J Anal Appl Pyrol, 2006, 76: 117-123.