

茉莉微胶囊的热失重及其对卷烟纸热裂解产物的影响



作者简介：任周营先生，农艺师；主要从事卷烟开发、卷烟原料研究等方面的工作。

任周营¹ 何力¹ 邹恩凯¹ 占小林¹ 邵灯寅¹ 肖维毅² 沈妍^{2,*} 黄海群²
 (1. 江西中烟工业有限责任公司, 江西南昌, 330096;
 2. 云南瑞升烟草技术(集团)有限公司, 云南昆明, 650106)

摘要：采用热失重分析仪及热裂解-气相色谱/质谱联用仪对自制茉莉微胶囊及微胶囊卷烟纸进行热失重和热裂解产物分析。结果表明，微胶囊在235℃以上发生主要质量损失，囊芯物质从壁材分解的孔洞中逐步释放出来，整个质量损失过程比较平缓，未出现突释；茉莉微胶囊卷烟纸热裂解产物以易挥发的小分子醛类、酮类化合物为主，随裂解温度的升高，其热裂解产物在600℃时增加明显，而在900℃时增幅不如空白卷烟纸。茉莉微胶囊卷烟纸在300℃时裂解产生具有茉莉特征的二氢茉莉酮酸甲酯，对卷烟烟气成分和感官质量产生一定的影响。

关键词：微胶囊；卷烟纸；热重分析；热裂解

中图分类号：TS761.2 **文献标识码：**A **DOI：**10.11980/j.issn.0254-508X.2020.08.010

Thermogravimetry of Jasmine Microcapsule and Its Effect on Pyrolysis Products of Cigarette Paper

REN Zhouying¹ HE Li¹ ZOU Enkai¹ ZHAN Xiaolin¹ SHAO Dengyin¹ XIAO Weiyi² SHEN Yan^{2,*} HUANG Haiqun²
 (1. China Tobacco Jiangxi Industrial Co., Ltd., Nanchang, Jiangxi Province, 330096;
 2. Yunnan Reascend Tobacco Technology (Group) Co., Ltd., Kunming, Yunnan Province, 650106)
 (*E-mail: shenyankm@126.com)

Abstract: The thermogravimetric and pyrolysis products of homemade microcapsules and cigarette paper containing microcapsule were analyzed by thermogravimetric analyzer and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. The results showed that the main loss of microcapsule mass occurred above 235℃, the core material was gradually released from the holes where the wall material was decomposed, The whole process of mass loss was relatively smooth without sudden release; The pyrolysis products of cigarette paper containing jasmine microcapsule were mainly volatile small molecule aldehydes and ketones. With the increase of pyrolysis temperature, the products of pyrolysis increased obviously at 600℃, but the increase was not as high as the control at 900℃. Cigarette paper containing jasmine microcapsule pyrolysis at 300℃ produced methyl dihydrojasmonate with characteristics of jasmine, which created a certain impact on the composition and sensory quality of cigarette smoke.

Key words: microcapsule; cigarette paper; thermogravimetry; pyrolysis

卷烟纸是一种用于包裹烟丝的卷烟辅材，由于它是唯一参与燃烧的辅材，因此它对卷烟的燃烧状态及感官抽吸品质有较大的影响^[1-3]。目前针对卷烟纸进行增香保润的助剂研究^[4]，为卷烟纸技术开发提供了新的思路。但很多油性香味物质存在易挥发、易氧化等弊端，无法在卷烟纸上实现很好的应用，因此微胶囊技术成为了行业研究的热点。微胶囊可以把香味物质进行包裹^[5-6]，将不易添加于卷烟纸上的油性香精香料进行负载，并可降低香料的挥发性。微胶囊卷烟纸参与卷烟燃烧并对卷烟吸味发挥较大的影响^[7-8]，但

微胶囊在燃烧的过程中，其热失重及在卷烟纸上的热裂解产物研究却鲜有报道，因此有必要对微胶囊的热裂解行为进行研究^[9]。

本研究主要分析了茉莉微胶囊的热失重及对卷烟纸热裂解产物的影响，初步摸索微胶囊热失重和热裂解产物的规律，为微胶囊卷烟纸对卷烟的释香效果提供数据支撑，为微胶囊在卷烟纸中的应用奠定基础。

收稿日期：2020-05-26（修改稿）

*通信作者：沈妍，硕士，工程师；主要从事卷烟材料的技术研究和产品开发。

1 材料及方法

1.1 仪器、试剂与材料

仪器：HT1600型TGA/DSC热失重分析仪（Mettler，瑞士）；Pyroprobe 5200型热裂解仪（CDS，美国）；6890-5973N气相色谱/质谱联用仪，配自动进样器（Agilent，美国）；AB204-S型电子天平（Mettler Toledo，瑞士）；热裂解专用石英管（CDS，美国）；固相微萃取头（75 μm Carboxen-PDMS，Supelco，美国）；01500G型实验喷雾干燥机（上海欧蒙）；HG63水分测定仪（Mettler，瑞士）；台式扫描电子显微镜（飞纳，德国）。

试剂与材料：卷烟纸（28 g/m^2 ，50 CU），牡丹江恒丰纸业集团有限责任公司；茉莉精油，外购；明胶，国药集团化学试剂有限公司；羧甲基纤维素钠，泸州北方侨丰化工有限公司；二氯甲烷、萘、无水乙醇，均为色谱纯溶剂。

1.2 实验方法

1.2.1 茉莉微胶囊粉末的制备

按文献[9]采用复凝聚法制备茉莉微胶囊，并得到茉莉微胶囊溶液。将茉莉微胶囊溶液用倾析法去除水分并调整质量分数至10%，通过喷雾干燥得到茉莉微胶囊粉末。

1.2.2 茉莉微胶囊卷烟纸的制备

将卷烟纸浸涂于制备好的质量分数为1%的茉莉微胶囊溶液中，并用玻璃棒刮去多余的溶液，晾干备用。采用同样的方法将卷烟纸浸涂蒸馏水制备空白样。

1.2.3 热失重方法

称取一定量的样品置于氧化铝坩埚内，升温程序为：初始温度30 $^{\circ}\text{C}$ ，升温速率20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，最终温度700 $^{\circ}\text{C}$ ，载气空气。

1.2.4 卷烟纸样品的热裂解检测

称取一定量样品（4 mg）加入到热裂解石英管中间位置，然后将石英管装入热裂解仪，分别在空气氛围中的3个设定温度300、600、900 $^{\circ}\text{C}$ 下进行热裂解，并分别在此温度下保持20 s，热裂解产物用自行设计

的热裂解瓶收集，热裂解完成后将固相微萃取头置于热裂解瓶中对热裂解产物进行萃取，萃取时间30 min，萃取温度80 $^{\circ}\text{C}$ ，然后将固相微萃取头进样针插入气相色谱的进样口中进行解吸附，时间为2 min，热裂解产物进入气相色谱/质谱联用仪（GC/MS）分离与鉴定，并经NIST14标准谱库进行检索，热裂解产物含量为峰面积归一化百分含量。

GC/MS条件：进样口温度280 $^{\circ}\text{C}$ ，载气为He、流量为1.0 mL/min，分流比10:1。升温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ 保持2 min、10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到140 $^{\circ}\text{C}$ 并保持1 min、10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到280 $^{\circ}\text{C}$ 并保持1 min。GC/MS接口温度280 $^{\circ}\text{C}$ ，离子源EI源，电子能量70 eV，扫描范围29~350 amu，标准NIST14图谱库。

1.2.5 水分测定

用水分测定仪检测样品水分，每个样品测定3次，取3次平均值作为实验结果。

2 结果与讨论

2.1 微胶囊热解结果

茉莉精油（1 $\#$ ）、茉莉微胶囊粉末（2 $\#$ ）、微胶囊壁材原料粉末（3 $\#$ ）的热失重（TG）曲线见图1。热失重的主要数据参数见表1。其中微胶囊壁材原料粉末为一定比例的明胶和羧甲基纤维素钠混合物。

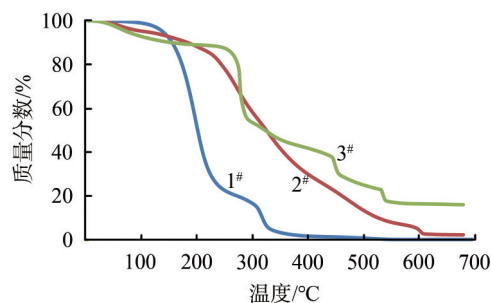


图1 微胶囊的TG曲线图

经测定微胶囊粉末的水分含量为5.92%，微胶囊壁材原料粉末的水分含量为5.89%，二者的水分含量相差不大，因此水分含量对热失重的实验结果影响较小。

表1 微胶囊的热失重数据

样品	第一阶段		第二阶段		第三阶段		第四阶段	
	质量损失速率最大时温度/ $^{\circ}\text{C}$	质量损失率/%	质量损失速率最大时温度/ $^{\circ}\text{C}$	质量损失率/%	质量损失速率最大时温度/ $^{\circ}\text{C}$	质量损失率/%	质量损失速率最大时温度/ $^{\circ}\text{C}$	质量损失率/%
1 $\#$	175.11	79.53	296.16	20.16				
2 $\#$	78.62	13.52	286.02	31.86	354.93	28.52	436.00	23.82
3 $\#$	68.66	9.42	291.26	36.71	336.49	11.33	479.65	26.43

由图1和表1可知, 未经包埋的茉莉精油质量损失主要发生在175~322℃; 在360℃以后质量基本损失完全, 质量损失阶段主要有2个, 并且曲线的下降幅度较大。可以看出茉莉精油在加热过程中质量损失温度相对低、质量损失速率快。

微胶囊壁材原料粉末从68.66℃开始有少量的质量损失, 主要是壁材原料中的水分挥发。在260~320℃范围内, 质量损失率为36.71%; 在320~410℃范围内, 质量损失率为11.33%; 在410~557℃范围内, 质量损失率为26.43%, 这主要是明胶和羧甲基纤维素钠的分子链断裂分解及产物热解所致^[10]。

茉莉微胶囊粉末在235℃以内出现了多个较小的热质量损失峰, 这与样品水分及少量残留在壁材表面的囊芯损失有关。在235~330℃范围内, 质量损失率为31.86%; 在330~445℃范围内, 质量损失率为28.52%; 在445~635℃范围内, 质量损失率为23.82%, 可以看出这3个质量损失阶段与壁材原料的质量损失阶段较一致, 根据前面的分析及文献报道可知^[11-12], 该阶段的质量损失主要是由于壁材在升温过程中分子键断裂出现了热分解, 得到了多孔结构(如图2所示), 囊芯物质从壁材分解的孔洞中逐步释放出来共同造成质量损失。另外从图1中还可以看出, 微胶囊粉末的TG曲线较壁材原料的TG曲线平滑, 质量损失速率也较平缓, 没有出现质量损失平台。

综上所述, 微胶囊在温度升高的过程中, 开始出现的质量损失主要与样品水分和少量残留在壁材表面的囊芯有关; 随着温度升高, 在235℃以上微胶囊发生主要的质量损失, 壁材的分解和囊芯的挥发随着温度的上升同时发生, 整个质量损失过程比较缓和。因

此, 微胶囊壁材对囊芯起到了一定的保护作用, 在升温过程中微胶囊对囊芯的释放比较平缓, 未出现突释, 热稳定性得到了提高。

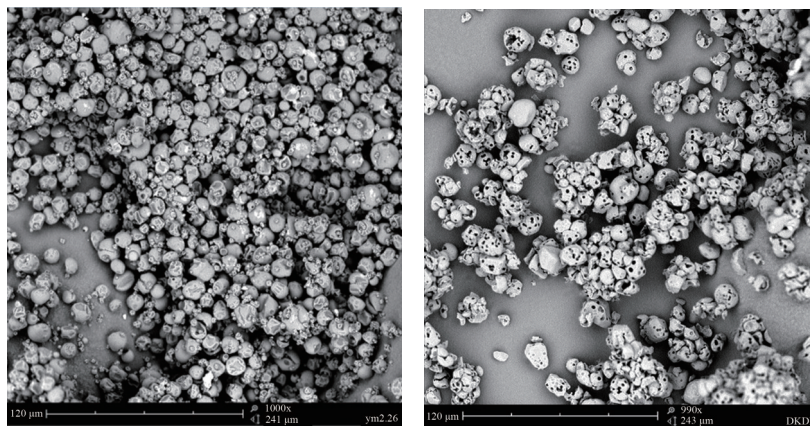
2.2 茉莉微胶囊卷烟纸的热裂解产物研究

茉莉微胶囊卷烟纸(1[#])、空白卷烟纸(2[#])在300、600、900℃条件下的热裂解产物分析结果见表2、表3和图3所示。

表2 不同热裂解温度下卷烟纸热裂解产物种类对比结果

化合物	300℃		600℃		900℃	
	1 [#]	2 [#]	1 [#]	2 [#]	1 [#]	2 [#]
巴豆醛	-	-	1	1	1	1
酸类	1	-	1	-	-	2
醇类	3	2	1	-	3	3
醛类	5	7	12	13	9	13
酮类	3	1	15	14	18	20
烃类	-	-	1	6	2	10
苯酚	-	-	7	9	9	11
苯类	-	-	-	-	3	3
酯类	3	-	1	-	-	1
呋喃类	-	-	2	2	7	7
酚类	-	-	1	1	1	2
吡喃葡萄糖	-	-	1	1	1	1
稠环芳烃类	-	-	8	7	13	18
合计	15	10	51	54	67	92

从表3、图3可以看出, 在300℃的条件下热裂解产物的种类较少, 以挥发的小分子醛类、酮类和醇类化合物为主。此条件下茉莉微胶囊卷烟纸的热裂解产物有15种, 空白卷烟纸的热裂解产物有10种; 茉莉微胶囊卷烟纸的热裂解产物还检出了酸类和酯类; 醛类的个数在茉莉微胶囊卷烟纸和空白卷烟纸中是最多



(a) 微胶囊粉末 (b) 微胶囊粉末在290℃、加热2 min下

图2 茉莉微胶囊加热前后扫描电子显微镜图

表3 微胶囊卷烟纸特有热裂解产物的相对百分含量 %

化合物	300℃		600℃		900℃	
	1#	2#	1#	2#	1#	2#
丁内酯	0.5	-	-	-	-	-
1,2-环戊二酮	2.19	-	0.35	-	-	-
2,5-二羟基苯甲醛	-	-	0.51	-	-	-
2-香豆满酮	-	-	0.97	-	-	-
2-甲基-1,4-苯二甲醛	-	-	0.69	-	-	-
2-萘甲醛	-	-	-	-	0.88	-
二氢茉莉酮酸甲酯	5.6	-	-	-	-	-

的。另外，从表3还可以看出，在300℃时，茉莉微胶囊卷烟纸热裂解产生了具有茉莉特征香味的二氢茉莉酮酸甲酯。

在600℃的条件下热裂解反应程度提高，其热裂解产物种类和含量与300℃条件下的热解产物和种类相比有明显增加。茉莉微胶囊卷烟纸的热裂解产物有51种，空白卷烟纸的热裂解产物有54种。茉莉微胶囊卷烟纸热裂解产物在300℃裂解产物的基础上还检出了巴豆醛、烃类、苯酚类、呋喃类、酚类、吡喃葡萄糖共12类物质，其中醛类、酮类的种类数最高；空白卷烟纸的热裂解产物检出了巴豆醛、醛类、酮类、烃类、苯酚类、呋喃类、酚类、吡喃葡萄糖、稠环芳烃类共9类物质，种类数最高的也是醛类和酮类。

在900℃的条件下，随着热裂解温度的进一步上升，热裂解产物数量和种类持续增加。茉莉微胶囊卷烟纸的热裂解产物有67种，空白卷烟纸的热裂解产物达到了92种。茉莉微胶囊卷烟纸的热裂解种类增加了

苯类，减少了酸类和酯类共11类；种类数较高的是酮类和稠环芳烃类。空白卷烟纸的热裂解产物检出了13类物质，其中种类数较高的也是酮类和稠环芳烃类。

综合比较茉莉微胶囊卷烟纸和空白卷烟纸的热裂解产物可知，①在300、600、900℃条件下，热裂解产物均以低挥发的小分子醛类、酮类化合物为主，这两种卷烟纸的热裂解产物种类和含量存在一定的差异，其中茉莉微胶囊卷烟纸独有的热裂解产物有18个，这主要是由于微胶囊参与卷烟燃烧并热裂解释放出化合物导致的；另外随着温度升高，茉莉微胶囊卷烟纸的热裂解产物种类增加幅度不如空白卷烟纸的明显。②对于茉莉微胶囊卷烟纸来说，随着温度的升高，醛类、酮类、苯酚类、稠环芳烃类在600℃时数量有明显的增加，但到900℃时除了稠环芳烃类外，其余数量增加不明显，其中醛类数量还有所降低。该结论与前面茉莉微胶囊的质量损失温度范围主要集中在690℃以下的结果相一致，即在690℃以下，微胶囊发生了主要的质量损失，因此在该温度范围内检测到的热裂解产物种类数增加较多，而对于更高的900℃来说，质量损失已经完成，此时除了产生稠环芳烃类物质外，其余热裂解产物增加不明显。③对于空白卷烟纸来说，随着温度的升高，醛类、酮类、烃类、苯酚类、呋喃类、稠环芳烃类在600℃时数量有明显的增加，到900℃时数量也还有小幅增加。④茉莉微胶囊主要由壁材和茉莉香精组成，其成分相对复杂，但是从热裂解产物来看，其热裂解产物均以易挥发的小分子醛类、酮类化合物为主。在不同的热裂解温度下，除产生部分特有的热

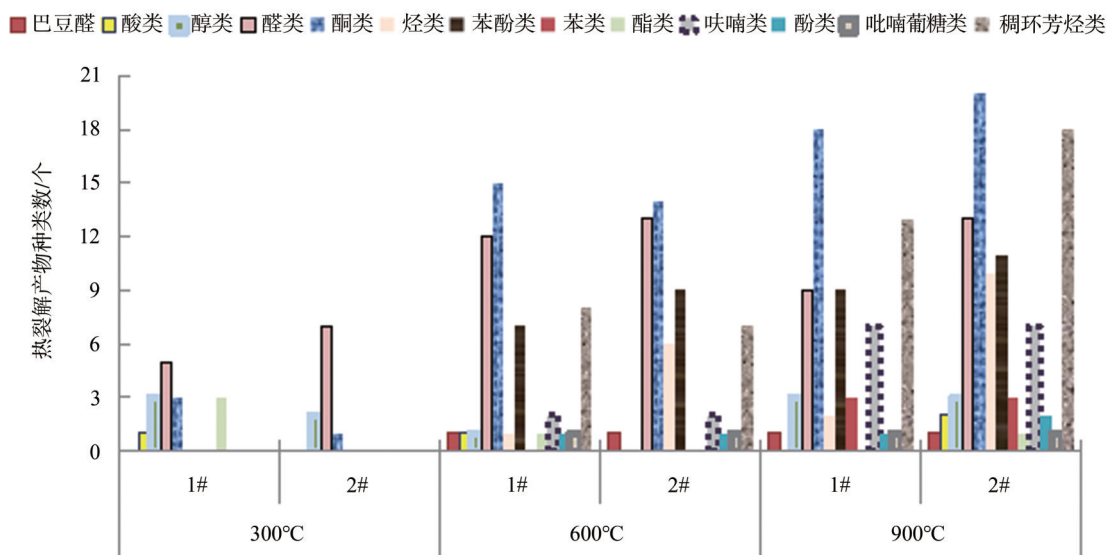


图3 不同热裂解温度下热裂解产物种类对比图

裂解产物外, 其余热裂解产物数量和含量与空白样比较一致; 另外, 在900℃时, 茉莉微胶囊卷烟纸的热裂解产物数量和含量较空白卷烟纸来说更低, 这些将使在不改变卷烟整体风格的情况下, 微胶囊卷烟纸可以对卷烟的烟气成分和感官质量产生一定的影响。

3 结 论

本课题主要研究了茉莉微胶囊的热失重及其对卷烟纸热裂解产物的影响。

3.1 从微胶囊的质量损失变化过程可知, 茉莉微胶囊在温度升高的过程中, 开始出现的质量损失主要是与样品水分和少量残留在壁材表面的囊芯有关; 随着温度升高, 在235℃以上微胶囊发生质量损失, 壁材的分解和囊芯的挥发随着温度的上升同时发生, 整个质量损失过程比较缓和。因此, 微胶囊壁材对囊芯起到了一定的保护作用, 在升温过程中微胶囊对囊芯的释放比较平缓, 未出现突释, 热稳定性得到了提高。

3.2 从茉莉微胶囊卷烟纸和空白卷烟纸的热裂解产物可知, 在300、600、900℃条件下, 热裂解产物均以低挥发的小分子醛类、酮类化合物为主, 这两种卷烟纸的热裂解产物种类存在一定的差异, 这主要是由于微胶囊参与卷烟燃烧并热裂解释放出化合物所导致。另外随着温度升高, 茉莉微胶囊卷烟纸的热裂解产物与空白卷烟纸比较一致, 但其热裂解产物数量上, 在600℃时增加明显, 而在900℃时, 增幅不如空白卷烟纸。这些都对卷烟的烟气成分和感官质量产生一定的影响。

综上所述, 自制微胶囊包裹香精香料在一定温度范围内使其热稳定性得到了提高, 在卷烟燃烧过程中可破壁释放出囊芯成分, 并对热解产物产生一定的影响, 这也直接影响到卷烟的烟气成分和感官质量。

参 考 文 献

- [1] QIU Jianhua, ZHOU Hao, LI Guozheng, et al. The Influence of Cigarette Paper Combustion Improver on Cigarette Combustion and CO Release in Mainstream of Cigarette Smoke [J]. *China Pulp & Paper*, 2019, 38(5):32.
邱建华, 周浩, 李国政, 等. 卷烟纸助燃剂对卷烟燃烧特性及主流烟气中CO释放量的影响[J]. *中国造纸*, 2019, 38(5):32.
- [2] Zhang Guo-qiang, Mao Duo-bin, Huang Chao-zhang, et al. Investigation of the pyrolysis products of different materials of pulp for cigarette paper [J]. *Journal of Light Industry*, 2017, 32(1):43.
张国强, 毛多斌, 黄朝章, 等. 不同类型卷烟纸浆原料的热裂解产物分析[J]. *轻工学报*, 2017, 32(1):43.
- [3] ZHU Donglai, ZHANG Youjin, QIAN Qiang, et al. The Effect Evaluation and Mechanism Analysis of Four Cigarette Paper Additives on Reducing Tar and Other Harmful Components [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2010, 25(1):57.
朱东来, 张悠金, 钱强, 等. 4种卷烟纸助剂的效果评价和分析[J]. *中国造纸学报*, 2010, 25(1):57.
- [4] LU Xinbo, DAI Lu, ZHANG Bo, et al. Research Progress in Cigarette Paper Technology [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2018, 33(2):65.
卢昕博, 戴路, 张博, 等. 卷烟纸技术研究进展[J]. *中国造纸学报*, 2018, 33(2):65.
- [5] Bai Xiao-li, Gong Rong-gang, Dong Wei, et al. Preparation and Optimization on the Controlled-release of Gelation-sodium Alginate Compound Based on Essential Oils from Tea Flower by Subcritical Water [J]. *The food Industry*, 2013(7):28.
白晓莉, 龚荣岗, 董伟, 等. 树花精油微胶囊的制备工艺及其在卷烟中的应用研究[J]. *食品工业*, 2013(7):28.
- [6] Xu Shi-tao, Zhang Hong-juan, Wei Jie, et al. Preparation for microcapsule rose essential oil and its evaluation for cigarette flavoring [J]. *Journal of Yunnan University (Natural Science Edition)*, 2013, 35(S1):293.
徐世涛, 张虹娟, 魏杰, 等. 微胶囊玫瑰精油的制备及其卷烟加香评价[J]. *云南大学学报(自然科学版)*, 2013, 35(S1):293.
- [7] PAN Gaofeng, LYV Jian, YU Gang. Application of Ultrasonic Degraded Chitosan to Prepare Microcapsule Used in Paper [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2006, 21(4):71.
潘高峰, 吕健, 于钢. 超声波降解壳聚糖制备纸用微囊的研究[J]. *中国造纸学报*, 2006, 21(4):71.
- [8] SHEN Yan, XU Lanlan, YAO Zhenyu, et al. Application of Complex Coacervation Microcapsules in Cigarette Paper [J]. *China Pulp & Paper*, 2017, 36(7):36.
沈妍, 徐兰兰, 尧珍玉, 等. 微胶囊在卷烟用纸上的应用评价[J]. *中国造纸*, 2017, 36(7):36.
- [9] Xiao Wei-yi, Shen Yan, Yao Zhen-yu, et al. Study on the technology for preparation of β -damascone microcapsules with complex coacervation method [J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2016, 46(11):643.
肖维毅, 沈妍, 尧珍玉, 等. 复凝聚法制备 β -大马酮微胶囊的工艺研究[J]. *日用化学工业*, 2016, 46(11):643.
- [10] Ge Jun, Sun Rui-xue, Shi Jing-jing, et al. Thermal Transition of Gelatin Microspheres with and Without Glutaraldehyde-Crosslinking [J]. *Imaging Science and Photochemistry*, 2009, 27(5):334.
葛军, 孙瑞雪, 史京京, 等. 戊二醛交联前后明胶微球热转变研究[J]. *影响科学与光化学*, 2009, 27(5):334.
- [11] Lai Ling-feng. Complex coacervation of gelatin and sodium Carboxymethyl cellulose and preparation of microcapsules [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017.
赖凌峰. 明胶与羧甲基纤维素钠的复合凝聚作用及其微胶囊制备[D]. 无锡: 江南大学, 2017.
- [12] Liu Jianxin, Shao Ziqiang, Li Lei, et al. Study on Thermal Stability of Sodium Carboxymethyl Cellulose with Different Degrees of Substitution and CMC/SiO₂[C]//Proceedings of the First Symposium on Research and Application of Natural Materials 2017. Beijing, Beijing University of Technology Press, 2017.
刘建新, 邵自强, 李磊, 等. 不同取代度羧甲基纤维素钠和CMC/SiO₂热稳定的分析研究[C]//2017第一届天然材料研究与应用研讨会论文集. 北京: 北京理工大学出版社, 2017. [CPP]

(责任编辑:董凤霞)