

信阳毛尖挥发油的热裂解产物分析

段宾宾^{1,2}, 刘鹏飞², 宁夏¹, 段孟¹, 卫青¹, 赵铭钦²

(1. 云南瑞升烟草技术(集团)有限公司, 云南昆明 650106)

(2. 河南农业大学烟草学院/国家烟草栽培生理生化基地, 河南郑州 450002)

摘要: 采用水蒸气蒸馏法提取信阳毛尖挥发油。用热失重(TG)技术以及在线热裂解(Py)技术对信阳毛尖挥发油热裂解产物进行了研究。TG曲线显示主要失重区间在25~443.4℃,质量损失高达93%,选取了失重比较大的2个温度点(200、500℃)和800℃作为裂解温度,以气相测谱/质谱法(GCMS)分析其在不同温度下的裂解产物。结果表明,信阳毛尖挥发油经GCMS测定共鉴定出45种化学成分,主要是醇、酮、萜烯类物质;裂解实验中,挥发油在200℃热裂解后共分离鉴定出31种化合物,500℃热裂解后共鉴定出30种化合物,并出现稠环芳烃类物质。800℃热裂解后共分离鉴定出45种化合物,且稠环芳烃类物质的含量随温度的升高而增加。

关键词: 信阳毛尖;挥发油;热重分析;气质联用;热裂解-气质联用

文章编号: 1673-9078(2012)12-1813-1817

Analysis of Pyrolyzed Constituents in Essential Oil of Xinyang Maojian Tea

DUAN Bin-bin^{1,2}, LIU Peng-fei², NING Xia¹, DUAN Meng¹, WEI Qing¹, ZHAO Ming-qin²

(1. Yunnan Reascend Tobacco Technology (Group) CO., LTD, Kunming 650106, China) (2. Tobacco College of Henan Agriculture University/National Tobacco Physiology and Biochemistry Research Center, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The essential oil of Xinyang Maojian tea was extracted with steam distillation extraction. The pyrolyzed products of the Xinyang Maojian tea extract was investigated by thermogravimetric analysis and on-line pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GCMS). The TG curve shows that between 25~443.4℃ the largest weight loss occurs, and the total weight loss was about 93%. Py-GCMS was used for the qualitative and semi-quantitative analysis of the pyrolysis products at the main weight loss temperature(200, 500 and 800℃). The results showed that 45 volatile compositions were identified from Xinyang Maojian tea by GCMS. Alcohols, ketones and terpenes were the main efficacious ingredients in the essential oil. Pyrolysis products of the essential oil at 200, 500 and 800℃ were compared. 31 compounds were identified at 200℃ and 30 compounds were identified at 500℃. Polycyclic aromatic hydrocarbons occurred when hydrolysis at temperature higher than 500℃ and 45 compounds were identified at 800℃. Its quantity increased with the rise of temperature.

Key words: Xinyang maojian tea; essential oil; thermogravimetry analys; GCMS; Py-GCMS

信阳毛尖茶产于河南省信阳市8个县、区,是我国十大名茶之一,也是河南省著名的土特产之一,其品质优异,外形条索细、圆、紧、直,色泽翠绿,白毫显露;内质汤色碧绿明亮,香气高鲜,滋味鲜浓、爽口、耐泡,叶底嫩绿匀整^[1-2]。

茶叶中的提取物不仅与茶叶风味密切相关,而且具有许多独特功能。茶叶提取物具有抗癌的作用,其有阻断亚硝胺体内合成,放置动物食道肿瘤发生的作用^[3];茶叶中芳香类物质具有特殊的功能,如酚类有镇痛杀菌等作用;醛类具灭菌作用和作为祛痰药物;

收稿日期: 2012-07-24

作者简介: 段宾宾(1987-),女,硕士研究生,主要研究方向:烟草化学与烟用香料

通讯作者: 赵铭钦(1964-),男,教授,博导,主要从事烟草质量评价、烟草化学与香精香料、烟草生物发酵工程研究

酸类有杀菌,治疗粘膜及皮肤伤口作用;脂类有消炎镇痛、治疗急性风湿性关节炎、减轻糖尿病、促进尿酸排泄和治疗痛风等作用^[4]。

Py-GCMS联用技术在烟草单体添加剂以及中草药质量控制等方面,国内外已有报道^[5-7]。由于烟支在燃吸过程中,需要经历蒸馏、裂解、合成、聚合、冷凝等一系列复杂过程,其中裂解是烟支燃烧过程的一个重要环节^[8-9]。在烟用添加剂的热裂解研究中,一般选取卷烟具有代表性的3个温度300、600和900℃作为裂解温度,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,但不能全面地反映添加剂在烟气中的裂解^[10]。前人有报道信阳毛尖茶叶挥发性成分的研究,本文在研究挥发性成分的基础上,更深层次的采用热重分析确定热裂解温度,以热裂解为媒介,模拟卷烟燃烧的环境,用气相色谱-质谱联用

仪在较短时间内即可对信阳毛尖挥发油的热裂解产物进行分离和鉴定,为烟用添加剂的应用效果评价提供了新思路,对卷烟加香具有一定意义。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

信阳毛尖:2010年8月购于河南省信阳西南山区的浉河港乡,经河南农业大学农学院高致明教授鉴定为信阳毛尖品种;取一定量信阳毛尖放入真空干燥箱中干燥4h,30℃,经干燥处理后作为试验样品。

石油醚(AR,天津市德恩化学试剂有限公司);无水硫酸钠(AR,天津市恒兴化学试剂制造有限公司)。

1.2 仪器与设备

真空干燥箱(江苏镇江仪器制造厂);挥发油提取器(上海禾汽玻璃仪器有限公司);JA2003N型电子分析天平(感量0.001g,上海精密科学仪器有限公司);KBF240恒温恒湿箱(香港路易企业有限公司);98-1-B型电子调温电热套(天津市泰斯特仪器有限公司);RE-52AA旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);同步热分析仪(德国NETZSCH STA 409 PC/PG);Agilent 7890型气相色谱-5975型质谱联用仪(美国Agilent公司);CDS Pyroprobe 5200热裂解仪(美国CDS公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 信阳毛尖挥发油的提取

准确称取100.000g信阳毛尖样品,置于2000mL圆底烧瓶中,加入1400mL蒸馏水与数粒玻璃珠,振荡混匀后,连接挥发油提取器,用电热套加热,回流3h,待回流提取液冷却后,用石油醚10mL萃取提取液3次,萃取液置于50mL的圆底烧瓶中,再用无水硫酸钠干燥,过滤,滤液在40℃减压蒸馏浓缩至约1.0mL,得淡黄色挥发油,置于冰箱中备用。

1.3.2 热重分析^[11]

取约5.00mg样品,置于高纯氧化铝坩埚内。光谱纯Al₂O₃为参考物质,静态空气气氛,流速为20mL/min,从室温25℃开始,以10℃/min的升温速率加热至900℃,在持续线性升温过程中,氮气流量为100mL/min。测定样品的热重分析(TG)曲线,微分热重分析(DTG)曲线和差示扫描量热分析(DSC)曲线。

1.3.3 GC/MS条件及热裂解条件^[12]

1.3.3.1 色谱条件

色谱柱:DB-5(60m×0.25mm×0.25μm),载气:He,进样量:1.0μL,分流比:20:1,柱流速:0.8mL/min,程序升温:初始温度50℃,保持3min,升温每分钟10℃至260℃,保持10min。

1.3.3.2 质谱条件

EI电离能量:70eV,离子源温度:230℃,溶剂延迟:5min,扫描离子质量范围:35~550amu,质谱库:NIST06,传输线温度:280℃,进样口温度:260℃。用色谱峰面积归一化法计算各色谱峰的相对含量。利用Nist98谱库对采集到的质谱图进行检索。

1.3.3.3 热裂解条件

称取4mg样品放入热裂解仪的裂解专用石英管中并置于热裂解仪的加热丝中瞬间裂解,裂解产物由载气直接导入GC/MS中进行分离和鉴定。裂解探头温度以10℃/ms的升温速率分别从50℃的初始温度升至200,500和800℃的最终温度,并在此温度下各保持10s。裂解炉压力:1.03×10⁶Pa(高于气相色谱柱头压力),接口温度280℃。

2 结果与分析

2.1 信阳毛尖挥发油的主要挥发性成分分析

采用水蒸气蒸馏法,浓缩得到信阳毛尖挥发油的得率为0.21%。根据GC-MS系统分析得到各组分离谱图,经计算机质谱库检索,从水蒸气蒸馏法中提取出的挥发油中共鉴定出45种化合物,其中分离鉴定匹配度≥85%的已知化合物有28种,主要为醇、醛、萜烯类物质。其中相对含量较高的有:羊脂醛(1.25%)、2,6-二甲基-6-庚烯-2-醇(1.03%)、柠檬烯(1.18%)、芳樟醇(7.43%)、二氢芳樟醇(1.46%)、正壬醇(1.13%)、2,6-二甲基-5,7-辛二烯-2-醇(1.83%)、α-松油醇(4.72%)、α,4-二甲基-3-环己烯-1-乙醛(1.42%)、香叶醇(1.21%)、雪松烯(1.08%)、萜澄茄烯(2.53%)、反式-橙花醇(2.96%)、(-)-α-红没药醇氧化物(1.38%)等。

2.2 信阳毛尖挥发油热重分析

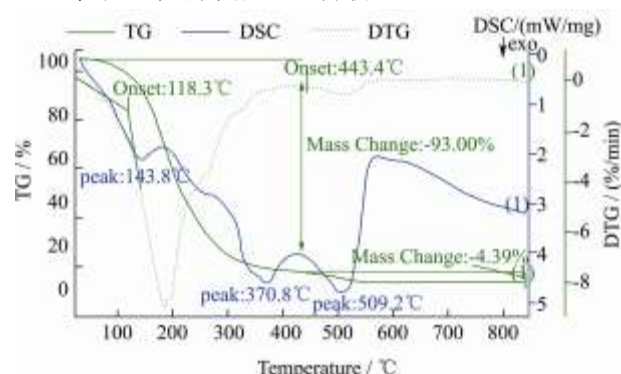


图1 信阳毛尖挥发油的TG-DTG-DSC曲线

Fig.1 TG, DTG and DSC curve of the essential oil from Xinyang Maojian tea

由图1中热重分析(TG)和微分热重分析(DTG)曲线可知,信阳毛尖热解分3个阶段:第一阶段为挥发油挥发阶段,从初始温度延伸到约200℃,此阶段

挥发油逐渐受热, 沸点较低的挥发性物质挥发明显, 挥发油的质量有较大损失。当达到约 200 °C 时, 由 DTG 可知, 物质的挥发速率达到最大, 有邻氨基苯乙酮、香茅醇、4,8-二甲基-1,7-壬二烯等物质被检测出(见表 1)。第二阶段为物质分解阶段, 从约 200 °C 至 443.4 °C, 物质进行剧烈的热解反应, 分解产生大量挥发性物质, 失重多达 93%, 裂解产物有 2,6-二甲基-5,7-辛二烯-2-醇、橙花醇、萜澄茄烯等物质(见表 1); 第三阶段从 443.4 °C 至 600 °C, 此阶段分解较为缓慢。当温度超过 443.4 °C 后, 信阳毛尖挥发油已失去了约 93% 的质量, 生成大量挥发性物质。之后, 是一缓慢轻微的热失重, 一直持续到 900 °C 左右, 质量失去了 4.39%, 其中大部分物质可能是由于在缺氧的情况下, 物质发生聚合反应, 生成 4-氨基苯乙酮等稠环芳烃。三个阶段物质总共失重达 97.39%, 仍有小部分物质没有分解完全, 可能是由于提取物中的挥发性成分含有部分杂质, 也可能是热聚产生的大分子稠环芳烃无法分解, 未能完全热解。

由图 1 中差示扫描量热分析(DSC)曲线可知, 热解约在 200 °C 时有一个明显的吸热峰, 可能是因为水分的蒸发需要吸热; 随着温度的逐渐增加, 热解反应逐渐开始, 热解过程开始放热, 直到 370 °C 之后又有回落并形成一个峰谷, 推断可能是之前新生成的某些物质在高温下不稳定, 又吸热分解成其他物质, 出现了热解反应中的热过渡态。

2.3 信阳毛尖挥发油热裂解产物分析

卷烟热解蒸馏区的温度大约在 200~900 °C, 烟气的大部分成分主要在这个区域产生^[9]。结合热失重分析, 选取卷烟燃烧有代表性的 200、500、800 °C 三个温度进行裂解比较, 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。挥发油的热裂解成分分析表明(表 1), 在匹配度≥80%的已知化合物中, 200 °C 热裂解共检出化合物 31 种, 各种单萜、倍半萜及其氧化物占 45.16%, 醇类 35.48%, 酯类 3.23%, 酮类 12.9%, 醛类 3.23%。有 2 种成分与挥发油的相同, 但其相对含量有所降低, 其中, α -松油醇相对含量由原有的 4.72% 降为 2.35%, 萜澄茄烯由 2.53% 降为 1.66%, 说明这 2 种成分在 200 °C 下被部分热解, 且热解速度不尽相同。同时生成了 29 种新成分, 其中主要成分有邻氨基苯乙酮(16.57%)、香茅醇(11.41%)、6,6-二甲基双环[3.1.1]庚烷-2-甲醇(4.16%)、4,8-二甲基-1,7-壬二烯(2.41%)、2,6-二甲基-2,6-辛二烯(2.41%)、萜澄茄烯(1.66%)等 6 种成分。其中香茅醇具有香甜玫瑰香^[13-15]。

500 °C 热裂解共检出化合物 30 种, 单萜、倍半

萜及其氧化物占 43.33%, 醇类 23.33%, 酯类 10%, 酮类 3.33%, 醛类 6.67%, 苯及稠环芳烃类 13.34%。有 4 种成分与挥发油的相同, 但其相对含量有所变化, 其中 2,6-二甲基-5,7-辛二烯-2-醇和橙花醇在 200 °C 下未有检测, 在 500 °C 时 2,6-二甲基-5,7-辛二烯-2-醇由原有的 1.83% 增为 5.66%, 说明在 200 °C 时该化合物基本裂解完全, 随着温度的继续升高, 此时又存在其他物质裂解为此化合物, 也可能是在此条件下新合成了此化合物; 橙花醇由原有的 2.96% 减少为 1.48%, 说明在 200 °C 时该化合物基本裂解完全, 随着温度的继续升高, 此时亦有其他物质裂解为少量该化合物。结合 800 °C 来看, 这两种化合物遇热不稳定。 α -松油醇与萜澄茄烯相对含量有所降低, 分别由 4.72% 减为 1.70%, 2.53% 减为 1.14%, 而且与 200 °C 下相比, 亦有所降低, 说明这两种成分正在被热解; 同时生成 26 种新成分, 如 2,6-二甲基-5,7-辛二烯-2-醇(5.66%)、 α -松油醇(1.70%)、香茅醇(10.87%)、橙花醇(1.47%)、邻氨基苯乙酮(19.06%)、(Z)-己酸-3-己烯酯(5.65%)、3-羟基苯乙酮(1.80%)、十氢-1,1,7-三甲基-4-亚甲基-1H-环丙烯并[E]奥(1.68%)、异胡薄荷醇(2.03%)等。其中, α -松油醇具有似紫丁香花香气, 稀释一定倍数后有桃子香味; 橙花醇有淡而愉快的木香, 花香、并略有青草气; (Z)-己酸-3-己烯酯、异胡薄荷醇具有一定的香气^[13-15]。

800 °C 热裂解共检出化合物 45 种, 单萜、倍半萜及其氧化物占 42.22%, 醇类 8.89%, 酯类 6.67%, 苯及稠环芳烃类 42.22%。主要成分为: 甲苯(4.31%)、乙苯(4.21%)、邻二苯(4.48%)、苯乙烯(7.17%)、1-乙基-4-甲基苯(3.12%)、2-丙烯基苯(4.71%)、十一碳烯(4.18%)、香茅醇(7.54%)、蒾烯(4.39%)、4-氨基苯乙酮(6.88%)、邻氨基苯乙酮(6.88%)、2-(3,3-二甲基环亚己基)-乙醇(3.92%)。另外, 在此裂解温度下, 还检测出一些含氮成分, 如 5-乙酰基-2-甲基嘧啶、2-(1-甲基-2-吡咯烷基)嘧啶、2,3,5,6-四甲基-1,7-二氢吡咯[2,3-b:3',2'-e]嘧啶等。可能是由于挥发油中含有一些分子量较大的含氮成分, 这些成分不挥发或挥发量很小低于仪器的检测限度, 而在裂解过程中又被瞬间加热裂解而释放出小分子的含氮成分。这些含氮成分究竟来自何处, 有待进一步研究。

综合分析, α -松油醇、香茅醇、邻氨基苯乙酮、萜澄茄烯、(-)-顺式(6,6-二甲基双环[3.1.1]2-庚基)乙酸甲酯、2-(3,3-二甲基环亚己基)-乙醇等 6 种成分同时存在于 200, 500, 800 °C 热裂解成分中, 说明这些成分可直接进入燃吸的卷烟烟气中; 外型-4-乙氧基双环[3.2.0]2-庚烯、5-亚甲基环丙基-1-戊醇等 19 种成

分只存在于 200 °C 热裂解成分中, 说明这些成分在 200 °C 下稳定存在, 在 500 °C 下被完全热解; 2,6-二甲基-5,7-辛二烯-2-醇等 18 种成分只存在于 500 °C 热裂解成分中, 说明这些成分在 500°C 下热裂解过程中生成的, 而在 800 °C 下又被完全热解; 甲苯、十一碳烯、蒎烯、2-(1-甲基-2-吡咯烷基) 嘧啶等 31 种成分只存在 800 °C 热裂解成分中, 说明这些成分是在 800 °C 热解过程中生成的。由此可见, 实验条件不同, 定性结果差别很大。随着热裂解温度升高, 裂解产物变得更为复杂, 并且开始出现少量的取代萘等稠环芳香烃以及含氮化合物。高温裂解后, 仍存在部分物质不能被检测出, 可能由于热聚产生的大分子稠环芳烃无法分解或者提取物中存在少量杂质高温不能分解。

表 1 信阳毛尖挥发油成分热裂解产物分析结果

Table 1 The essential oil of Xinyang Maojian tea analyzed by Py-GC/MS

序 号	保留时 间/min	成分	匹配 度	相对含量/%		
				200	500	800
1	3.51	甲苯	94	-	-	4.31
2	4.66	2,6-二甲基庚烯	82	-	-	0.96
3	5.20	乙苯	91	-	-	4.21
4	5.75	邻二甲苯	97	-	-	4.48
5	6.07	苯乙烯	92	-	-	7.17
6	7.67	1-乙基-4-甲基苯	87	-	-	3.12
7	8.00	癸烯	89	-	-	0.74
8	8.41	2-丙烯基苯	90	-	-	4.71
9	8.66	1-丙烯基苯	86	-	-	1.80
10	9.04	4-甲基-苯甲醛	90	-	-	1.73
11	9.22	7-(1-甲基亚乙基)双 环[4.1.0]庚烷	83	-	-	0.96
12	9.46	1-丙炔基苯	87	-	-	3.28
13	9.61	3-苯基丙炔	90	-	-	3.80
14	10.04	外型-4-乙氧基双 环[3.2.0]2-庚烯	87	0.02	-	-
15	10.05	5-甲氧基-2-戊炔	90	0.16	0.03	-
16	10.39	5-亚甲基环丙基-1-戊醇	83	0.95	-	-
17	10.42	E-1,6-十一烷双烯	88	0.82	-	-
18	10.45	十一碳烯	91	-	-	4.18
19	10.57	4-环戊烯-1-酮	86	0.69	-	-
20	10.62	4-异丙烯基甲苯	96	-	-	0.16
21	10.96	1,5-二甲基-7-氧 杂环[4.1.0]庚烷	86	0.18	-	-
22	11.20	(1R,4S)-4-(1-甲基乙基) -2-环己烯-1-甲醇	88	0.08	-	-
23	11.30	4,8-二甲基-1,7-壬二烯	85	2.41	-	0.08

24	11.35	2,5-二甲基苯乙烯	90	-	-	0.06
25	11.36	1-(3-甲基环丁基)-苯乙酮	88	0.64	-	-
26	11.62	(E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇	82	0.56	-	-
27	11.70	α -甲基-2-异丙叉基 -环丙甲醇	88	0.58	-	-
28	11.75	2,6-二甲基-5,7 -辛二烯-2-醇	86	-	5.66	-
29	11.78	(1R)-2,2-二甲基-3 -亚甲基双环[2.2.1]庚烷	94	0.23	-	-
30	11.80	橙花醛	90	0.74	-	-
31	11.94	1-甲基-1,2-丙二烯基苯	91	-	-	0.22
32	12.12	3-甲基-1H-茚	91	-	-	0.15
33	12.35	α -松油醇	94	2.35	1.70	0.65
34	12.50	6,6-二甲基双环[3.1.1] 庚烷-2-甲醇	80	4.16	-	-
35	13.02	异松油烯	80	-	-	1.06
36	13.24	香茅醇	99	11.41	10.877	5.4
37	13.53	蒎烯	91	-	-	4.39
38	13.82	橙花醇	89	-	1.48	-
39	14.61	4-氨基苯乙酮	81	0.05	-	6.88
40	14.73	邻氨基苯乙酮	96	16.57	19.066	8.8
41	15.00	5-乙酰基-2-甲基嘧啶	80	-	-	0.83
42	15.50	2-(1-甲基-2-吡咯 烷基)嘧啶	90	-	-	2.75
43	15.96	(Z)-己酸-3 己烯酯	93	-	5.65	-
44	16.07	6,6-二甲基双环[3.1.1] 庚烷-2-甲醛	87	-	0.73	-
45	16.15	双环[10.1.0]1-十三烯	86	-	-	0.30
46	16.74	2,6-二甲基-2,6-辛二烯	84	2.41	-	-
47	16.84	N,N,2-三甲基-4-氨基吡啶	80	-	0.16	-
48	16.88	3-羟基苯乙酮	80	-	1.80	-
49	17.10	对甲基苯甲醛	80	-	0.64	-
50	17.21	(1S,3S)-(+)-1-甲基-3 -异丙烯基-4-环己烯	83	-	0.32	-
51	17.24	(Z)-2-(3,3-二甲基 环亚己基)乙醇	86	-	0.46	-
52	17.56	十氢-1,1,7-三甲基-4-亚 甲基-1H-环丙烯并[E]奥	91	-	1.68	-
53	18.05	石竹烯	89	-	0.63	0.04
54	18.31	萜澄茄烯	98	1.66	1.14	0.76
55	18.53	顺式- α -红没药烯	93	-	-	0.17
56	18.54	依兰烯	91	-	0.32	1.58
57	18.62	(-)-反式(6,6-二甲基双 环[3.1.1]2-庚基)乙酸甲酯	90	-	-	0.47

转下页

接上页						
58	18.70	异胡薄荷醇	92	2.49	2.03	-
59	18.86	(E,Z)- α -金合欢烯	93	-	0.08	1.00
60	18.95	1,3,3-三甲基-2-羟 甲基-3,3-二甲基-4 -(3-甲基-2-丁烯)环己烯	70	-	0.12	-
61	19.51	2,3,5,6-四甲基-1,7-二 氢吡咯[2,3-b:3',2'-e]啉	87	-	-	0.15
62	19.52	1,3-二甲基-4-羟基 -1H-吡唑并[3,4-b]喹啉	88	-	0.03	-
63	19.83	3-氨基苯甲酸乙酯	85	-	0.06	-
64	20.26	7,11,11-三甲基-2,4 -二氧化螺[5.5]8-十一烯	90	-	-	0.01
65	20.27	双环[10.1.0]1-十三烯	89	0.04	-	-
66	20.60	(Z)-b-金合欢烯	87	-	0.03	-
67	20.68	反-2,7-二甲基-3,6 -辛二烯-2-醇	93	0.05	-	-
68	20.69	十七烷	90	-	0.04	-
69	21.12	3-萘烯	95	0.04	-	0.73
70	21.13	[S-(Z)]-3,7,11-三甲基 -1,6,10-十二烷三烯-3-醇	91	0.12	-	-
71	21.15	(E)-3-十一碳烯	90	0.11	-	-
72	21.23	2-丁基-1,1,3-三甲 基-环己烷	84	-	0.14	-
73	23.01	罗勒烯	92	0.91	-	0.68
74	24.04	2-萘烯	91	-	-	0.52
75	24.08	双环[10.1.0]1-十三烯	86	-	0.33	-
76	24.96	甲酸 $\alpha,\alpha,4$ -三甲基 -3-环己烯酯	84	-	-	0.03
77	25.79	5-乙酰基-2-甲基噻啉	86	-	0.06	0.11
78	26.11	(-)-顺式(6,6-二甲基双环 [3.1.1]2-庚基)乙酸甲酯	80	0.02	0.32	0.74
79	27.57	1,3-二(环戊基)-1-环戊烯	90	-	0.71	-
80	28.50	7,7-二甲基-2-亚甲基 -双环[2.2.1]庚烷	82	-	-	0.29
81	29.55	2-(3,3-二甲基环 亚己基)-乙醇	91	0.82	0.42	3.92
82	29.89	9-甲基双环[3.3.1]壬烷	81	0.55	-	-
83	30.15	1-甲基-4-(1-甲基乙基)- 3-环己烯-1-醇	88	-	-	0.47
84	31.76	7-十五碳炔	81	0.54	-	-

注：表中百分含量为峰面积归一化百分含量，“-”表示未检出。

3 结论

3.1 通过水蒸气蒸馏提取法提取信阳毛尖挥发油，得率为0.21%。挥发油中共鉴定出28种已知化合物，主要为醇、醛、萜烯类物质。这些成分大都具有致香作用，可以赋予卷烟特殊的香气。其中柠檬烯、 α -松油醇、香叶醇、雪松烯、葑澄茄烯、反式-橙花醇等本身具有各自特定的香气，芳樟醇具有似芫荽香气，可增加烟气的木香和青香，亦是烟草本香物质，对卷烟加香有重要的影响意义。

3.2 用TG以及Py-GC/MS技术部分模拟卷烟的燃烧过程，对信阳毛尖挥发油进行热裂解分析。在200℃热裂解产物共鉴定出31种化合物，主要为萜烯类和醇类物质。由于该阶段温度相对较低，裂解物质大部分是受热生成沸点较低的挥发性物质，有香茅醇、4,8-二甲基-1,7-壬二烯等。500℃热裂解产物共鉴定出30种化合物，主要为萜烯类、醇类、酯类还出现了少部分稠环芳烃类物质。该温度下裂解物质分解明显，产生了大量的萜烯类物质如葑澄茄烯，醇类物质如2,6-二甲基-5,7-辛二烯-2-醇等。随着温度的升高，该温度下产生了少量的苯及稠环芳烃类物质。800℃热裂解产物共鉴定出45种化合物，主要为萜烯类和苯及稠环芳烃类物质。由于温度较高，开始生成苯、乙苯、含氮化合物及稠环芳烃等物质，随着温度进一步升高，这些物质的含量逐渐积累，不利于人体的健康。裂解过程中，有部分物质不能被检测出，可能是由于信阳毛尖在提取过程中产生了一定的杂质或者仪器的精密度等问题而导致的。就裂解产物而言，部分物质具有甜香香气、水果香气、烟草香气等香味特征，能改善卷烟吸味、减轻刺激性。

3.3 本研究为信阳毛尖挥发油提取物在卷烟燃烧过程中物质的相互转化提供例证，并为下一步进行卷烟加香提供了一定的理论依据。

参考文献

- [1] 霍权恭,杨京,刘钟栋,等.信阳毛尖茶叶挥发性成分 GC/MS 分析[J].中国农学通报,2005,21(7):108-110
- [2] 郭桂义,胡强,刘黎,等.信阳毛尖茶春季不同时期化学成分与品质的变化[J].河南农业科学,2007,12:48-50
- [3] 毛清黎.茶叶的营养与保健功能[J].茶叶通讯,1993,2:43-45
- [4] 李拥军,施兆鹏.柱吸附法和 SDE 法提取茶叶香气的研究[J].湖南农业大学学报(自然科学版),2001,27(4):294-298
- [5] Shin E J, Hajaligol M R, Anal F R J. Characterizing Biomatrix Materials using Pyrolysis Molecular Beam Mass Spectrometer and Pattern Recognition [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 68/69: 213 - 229
- [6] 王海燕,王鸿旻,刘百战,等.烟草糖酯的分类、检测及其应用

- 研究进展[J].现代食品科技,2010,26(8):866-870
- [7] Baker R R, Bishop L J. The Pyrolysis of Tobacco Ingredients [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 71: 223-311
- [8] Osvalda S, Stefano C, Alfredo N. Composition of the Gaseous Products of Pyrolysis of Tobacco under Inert and Oxidative Conditions [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, 79(1/2): 234 - 243
- [9] 魏跃伟,王建玲,姬小明,等.金莲花挥发油的热裂解产物分析及卷烟加香应用研究[J].河南农业大学学报,2011,45(3): 275-279
- [10] 欧阳群香,陈翠玲,孔浩辉,等.热裂解-GCMS评估烟草苯系物产生量的影响因素[J].现代食品科技,2011,27(8):1033-1035,967
- [11] 杨柳,缪明明,吴亿,等.TGA 和 Py-GCMS 研究琥珀酸单薄荷酯的热失重和裂解行为[J].中国烟草学报,2008,14(4):1-7
- [12] 鹿洪亮.银杏叶挥发油热裂解产物分析及其在卷烟中的应用[J].中国烟草科学,2011,32(1):66-70
- [13] 文瑞明.香精香料手册[M].长沙:湖南科学技术出版社,2000
- [14] 凌关庭.天然食品添加剂手册[M].北京:化学工业出版社,2000
- [15] 赵铭钦.卷烟调香学[M].北京:科学出版社,2008