

# Py-GC/MS 分析技术与其在烟用中草药 添加剂中的应用

高茜<sup>a,b</sup> 向能军<sup>①a</sup> 许永<sup>a,b</sup> 沈宏林<sup>a,b</sup> 缪明明<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 红塔烟草(集团)有限责任公司技术中心大楼化学分析室 云南省玉溪市红塔大道 118 号 653100]

<sup>b</sup> 昆明理工大学 昆明市 650224)

**摘要** 通过热裂解实验,可以更加深入地了解卷烟燃吸过程中各个燃烧条件和整个烟气化学的关系,还可对不同温度下的裂解产物和作用机理进行研究。本文综述了裂解-气相色谱/质谱法在烟用中草药添加剂研究中的应用。

**关键词** 中草药,热裂解产物,裂解-气相色谱/质谱,烟草。

中图分类号:O657.63 文献标识码:A 文章编号:1004-8138(2008)05-1015-05

## 1 前言

从烟草的起源来看,烟草与中草药同源,是一种特殊的天然植物药。烟草最早用于治疗,后来才发展为一种嗜好品。吸烟有害健康已是毋庸置疑的事实<sup>[1]</sup>,因此降低烟草的危害性,是烟草行业的当务之急。我国是中草药的故乡,中草药在防治疾病方面有着不可比拟的优势(如讲究标本兼治、副作用小等)。运用我国传统中医学理论,将中草药直接加入到烟草中,或结合现代先进的提取、分离技术将其提取物加入到烟草中,可以起到降低卷烟危害、保护吸烟者健康的目的。

在卷烟燃吸过程中,中草药添加剂中的挥发性物质因具有低沸点或易升华的性质,不会发生明显热解,部分会从烟草中转移到主流烟气;而其中的非挥发性物质由于受到热裂解的作用,得到新的物质,从而改变烟气成分(种类或相对含量),并随主流烟气吸入人体,可减轻吸烟过程中对心血管和微循环系统的毒害,起到镇咳、平喘和提高免疫功能<sup>[2]</sup>等作用。大多数烟气产物是在热解/蒸馏区域经过许多吸热反应而产生的<sup>[3]</sup>。了解烟用添加剂在燃烧前后的变化(产物、机理和迁移率)对设计新的卷烟产品、降低卷烟危害具有重要的理论指导作用。本文对裂解-气相色谱/质谱技术(Py-GC/MS)在烟用中草药添加剂的研究进行综述。

## 2 裂解气相色谱-质谱技术

热裂解色谱分析技术(Py-GC, Pyrolysis-gas chromatography)开始建立于 1959<sup>[3,4]</sup>。随着分析仪器和计算机技术的发展,1966 年真正实现了 Py-GC/MS 联用技术,同时可进行精确的产物定性定量分析。近几年来,Py-GC/MS 由于具有分离效能好,灵敏度高,样品用量少,分析速度快等优点,越来越受到人们的关注,是一种很有发展潜力的分析方法。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<sup>[5]</sup>。

① 联系人,电话:(0877)2968271; E-mail: xnj3511@sohu.com

作者简介:高茜(1982—),女,甘肃省张掖市人,在读硕士。

向能军(1973—),男,湖南省古丈县人,博士,工程师,主要从事烟用添加剂、卷烟纸等烟用辅料研究工作。

收稿日期:2008-04-23;接受日期:2008-05-28

热裂解技术是将待测样品置于裂解装置内,在严格控制的条件下加热使之迅速裂解成可挥发性小分子产物,然后将裂解产物送入色谱柱直接进行 GC/MS 分离分析。通过产物的定性定量分析,及其与裂解温度、裂解时间等操作条件的关系,可以研究裂解产物与原样品的组成、结构和物理化学性能的关系,进而推理判断裂解机理和反应动力学<sup>[6]</sup>方程。在 1970 年前后逐步应用于烟草的研究<sup>[7,8]</sup>,推动了烟草化学的发展。一般认为在卷烟的燃烧过程中(如图 1),其燃烧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℃<sup>[9]</sup>。

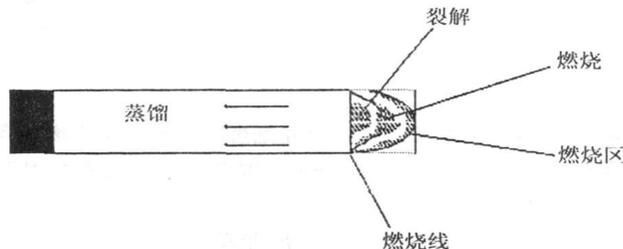


图 1 香烟燃烧剖面图

### 3 中草药的化学成分及其裂解产物

中草药是由复杂的化学成分组成的,主要有生物碱、黄酮类、萜类、甾体、苷类、蒽醌、香豆素、有机酸、氨基酸、单糖、低聚糖、多糖、蛋白质、酶及鞣质等。下面对主要物质的裂解产物进行讨论。

#### 3.1 糖类物质

糖类是植物光合作用的初生产物,在中草药分布十分广泛,占植物干重的 80%—90%。糖类物质也是烟叶的天然组分,在烤烟和香料烟中糖含量可达到 33%(烟草干重),但大部分在 5%—25% 之间;晒烟(如白肋烟和马里兰烟)总糖含量较低,在调制过的烟叶中糖的最大含量才达到 0.2%(干重)<sup>[10]</sup>。

糖的热解产物非常多,主要是一氧化碳、二氧化碳和水;也有报道产生少量糠醛、5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛和呋喃;其他报道更少的产物包括呋喃衍生物、酚类(特别是儿茶酚)、挥发性醛酮、乙酰丙酸和苯<sup>[11,12]</sup>。殷发强<sup>[13]</sup>采用在线裂解-GC/MS 技术研究了 1-羧乙基氨基-1-脱氧-D-果糖,其结果表明在氦气和不同的温度条件下,热解产物大部分为杂环类化合物如吡嗪、甲基吡嗪、吡啶、呋喃酮、吡啶、吡咯和吡喃酮等,这些物质都是卷烟烟气中重要的致香成分。张敦铁等<sup>[14]</sup>采用离线裂解装置在不同温度点对 3 种 Amadori 化合物 1-L 丙氨酸-1-脱氧-D-果糖(ADF), 1-L-缬氨酸-1-脱氧-D-果糖(VDr), 1-L-脯氨酸-1-脱氧-D-果糖(PDr) 分别进行裂解试验,并采用 GC/MS 联用技术对其产物进行初步定性研究。结果表明:3 种 Amadori 化合物在不同温度下裂解产物不同,高温时裂解产物较多;热解产物主要为醛类、吡嗪类、呋喃、呋喃酮、吡啶、吡咯、吡喃酮等杂环化合物,部分产物结构可以直接反映出 Amadori 化合物中糖或氨基酸的结构,这些物质是食品及卷烟烟气中重要的致香成分。

多糖是烟草中的天然组分,其热解产物主要是水、二氧化碳、一氧化碳、酚类、有机酸、呋喃和一些呋喃衍生物;其他少量的热解产物是苯、甲苯、挥发性醛酮和一些痕量的多环芳烃。这类类似于糖的热解产物,但侧重酚类、芳烃和酸类。纤维素是多糖化合物,在快速中温热裂解条件下,纤维素热裂解主要生成焦油和少量气体<sup>[15]</sup>。

糖是烟草加料的主要成分,并且用于调节卷烟烟气的 pH 值,从而减少卷烟刺激性,使卷烟口

感纯和;糖也有助于使卷烟保持必要的物理性质,它可以作为一种增塑剂和保润剂,有利于保持烟丝水分、弹性和柔韧性。

### 3.2 萜类化合物

萜类化合物为异戊二烯的聚合体及其含氧的饱和程度不等的衍生物。在自然界分布很广,挥发油、树脂、橡胶及类胡萝卜素的组分多属于萜类化合物。以 $\beta$ -胡萝卜素为例,其结果表明在不同氧气含量的气体气氛和不同温度条件下, $\beta$ -胡萝卜素裂解产物中发现诸如二氢大马酮、二氢猕猴桃内酯等烟草中常见的致香物质<sup>[16]</sup>,这些物质的种类随着裂解温度和氛围的不同有所差异。低温时产生的物质种类较少,高温时产生的物质种类较多,特别是生成多环芳烃等化合物,如二甲基萘、9-甲基-9H-茚等物质<sup>[17]</sup>。侯英<sup>[18]</sup>对烟草中叶黄素进行了热裂解研究。其结果表明在不同氧气含量的气体气氛和不同温度条件下,叶黄素的热裂解产物主要是甲苯和对二甲苯及其同系物、1,2-二氢-1,1,6-三甲基-萘和2,7-二甲基萘等萘及其同系物,另外还生成氧化异佛尔酮和巨豆三烯酮等酮类物质和烯炔类物质等。这些物质对烟气成分贡献较大。如巨豆三烯酮具有可可香味,可增加烟气的舒适口感,改善侧流烟气的香气;氧化异佛尔酮是目前国内外广泛使用的烟用香原料。

### 3.3 多酚类物质

植物多酚具有多元酚结构。儿茶素在高温下的热裂解反应,产生一些无色小分子产物,如没食子酸、苯甲酸和二氧化碳等<sup>[19]</sup>。多酚类化合物的热裂解产物主要为呋喃酮类、吡喃酮类等多种杂环化合物,及其小分子醛酮和酚类,国内外对多酚化合物进行了大量的研究工作。Park JW 等<sup>[20]</sup>应用 MS 研究烟草中多酚的裂解,其主要致香产物为小分子醛酮化合物;Amen-Chen C 等<sup>[21]</sup>用热分析法/MS 对多酚的热解进行研究,可以检测到一些小分子呋喃酮类、醛酮类化合物;陈永宽<sup>[22]</sup>对芸香甙热裂解进行研究,结果表明在500℃和770℃下裂解产物分别鉴定出24和23个裂解化合物,主要产物为醛酮类、呋喃及呋喃衍生化合物;李丛民<sup>[23]</sup>研究植物多酚对烟草制品品质的影响,结果表明在高温裂解时生成呋喃酮类、吡喃酮类化合物,同时也有部分多酚和氨基酸发生非酶棕反应,再裂解成吡嗪、吡啶、吡咯类物质。木质素是由四种醇单体(对香豆醇、松柏醇、5-羟基松柏醇、芥子醇)形成的一种复杂酚类聚合物。木质素热裂解主要生成气体、焦炭以及焦油中相对分子质量较大的部分<sup>[24]</sup>。

### 3.4 有机酸

研究表明,饱和脂肪酸及其甲脂化产物具有脂肪、蜡质气息,可改变烟气的柔和度。不饱和脂肪酸对烟气的影响较大,其在高级脂肪酸中所占的比例高时会增强烟气的刺激性,并使烟气变得粗糙。高级脂肪酸酯热裂解,裂解产物为小分子醇、酮芳香族化合物等<sup>[25]</sup>。高级脂肪酸酯热裂解产物有抑制刺激性、纯和烟香的作用。朱海军对苹果酸二薄荷酯热裂解研究<sup>[26]</sup>表明:在300℃下其热解产物中含量最高的是薄荷醇,依次为1-甲基-4-(1'-甲基)-乙基环己烷和酒石酸二薄荷酯。

许多有机酸特别是乳酸、草酸、马来酸和柠檬酸都是烟叶中的天然成分,烟叶中有机酸的总含量为9%,这些有机酸也常用作烟草添加剂。主要的热解产物如下<sup>[27]</sup>:大部分乳酸会分解成二氧化碳和乙醇;乳酸热解时还会形成部分甲酸和乙醛;大部分草酸将会在热解过程中产生二氧化碳、一氧化碳和甲酸;大部分马来酸热解产生二氧化碳、一氧化碳、水、丁二酸、富马酸、乙醇和其他少量低挥发性化合物;柠檬酸在卷烟中热解生成二氧化碳、水、酸酐和一些低挥发性物质。

非挥发性有机酸对烟草的香气没有直接作用,但它具有减轻烟气的刺激性,使吸味变得纯和,并增加烟气浓度的作用。非挥发性酸的研究,可以通过调节烟气pH值,来增加烟气柔和性和香味,都有着极其重要的意义。

### 3.5 氨基酸和蛋白质

三七中的田七氨酸具有止血作用,热裂解产物主要为醛类、吡嗪类、呋喃、呋喃酮、吡啶、吡咯、吡喃酮等杂环化合物<sup>[28]</sup>。蛋白质(Protein)大量存在于中草药中,据报道蛋白质和氨基酸的主要热解产物是氨、二氧化碳、一氧化碳和剩下的烷基断裂产物(如酚类化合物将产生简单酚类、吡啶类化合物将产生嘧啶)。其他产物包括氰化氢和其他腈类化合物以及不饱和醛和酸。含硫氨基酸和硫蛋白也产生一些二硫化碳化合物<sup>[29]</sup>。除了上述化合物外,有报道蛋白质和氨基酸热解会形成微量杂环胺,包括吡啶类型、喹啉、喹啉、吡啶、 $\alpha$ -氨基咪唑和 $\delta$ -氮杂咪唑。

### 3.6 油脂和蜡类

酯和酸一般在热解过程中产生二氧化碳<sup>[30]</sup>;链状烃在裂解时,如果燃烧锥后无氧或少氧,那么将裂解生成低分子量的烷烃、烯烃和一些芳性化合物;如果在氧气充足,将裂解生成挥发性醛酮。

### 3.7 其他裂解产物

在中药材裂解产物中,发现中药材中有一些共同的裂解产物,几乎所有药材裂解产物都检测出糠醛,有的还是以主要裂解产物形式存在,如山药、熟地黄、山茱萸等。关于糠醛的产生,与药材中纤维素、多醣、淀粉等组分有关。而在相当多的中药材裂解产物中检测出软脂酸、油酸、亚油酸等长链脂肪酸则是由于药材中所含油脂-甘油三羧酸酯裂解所致<sup>[31]</sup>。烟叶中烟碱的热解产物主要是二氧化碳和多种吡啶类化合物,如吡啶、3-甲基吡啶和3-乙炔吡啶<sup>[32]</sup>。

阮晓明等<sup>[32]</sup>人,比较了新型天然保润剂DPS、丙二醇、甘油在卷烟中的应用效果,结果表明,PDS是一种可替代传统保润剂的理想保湿剂,与添加丙二醇和甘油的效果相比,添加PDS样品的保湿能力和防潮效果优于对照样;PDS的裂解产物中含有多种与烟草致香物质相近的成分,同等条件下其改善烟气的作用优于丙二醇。

## 4 结论

卷烟燃烧过程的模拟是目前研究较为活跃的领域之一,通过对烟用添加剂在燃烧过程的模拟,可以对单一中药成分或中草药配伍在燃吸过程中是如何进入卷烟主流烟气、侧流烟气和滤嘴中的转移率进行研究;裂解物质是否含有致香物质,找出其香味特征与化学成分的关系;并对香味成分进行定性、定量测定,结合感官评吸结果,找到更多有利于改善烟气抽吸口感的中药添加剂;进一步对其裂解机理进行研究,对中草药添加剂提供科学的理论依据。

## 参考文献

- [1] 鲁春林.再谈“吸烟与健康”问题[J].中国烟草学报,2002,8(1):44—45.
- [2] 张剑,于伟林.卷烟中草药添加剂毒理学模式研究[J].中国烟草科学,2003,24(2):45—46.
- [3] Marin S B. Application to the Study of Rapid Degradative Reaction in Solids[J]. *Chromatography*, 1959, 2(3): 272—283.
- [4] Irwin W J. A nalytical Pyrolysis is an Overview[J]. *Anal. Appl. Pyrolysis*, 1979, 1(2): 89—122.
- [5] Wilkins R W T, George S C. Coal as a Source Rock for Oil: a Review[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2002, 50(1): 317.
- [6] Simkovic I, Surina I, Vrican M. Primary Reactions of Sucrose Thermal Degradation[J]. *Anal. Appl. Pyrolysis*, 2003, 70(2): 493.
- [7] Schmelz I, Scholotzhauer W S. Benzo[a]Pyrene, Phenols and Other Products From the Cigarette Additive, (d,l)-Methol[J]. *Nature*, 1968, (219): 370—371.
- [8] Jenkins R W, Ir, Newman R. H., Chavis M. K. Cigarette Smoke Formation Mechanism[J]. *Beitr Tabakforsch Int.*, 1970, (5): 299—301.
- [9] 胡群主编.卷烟辅料研究[M].昆明:云南科技出版社,2001.
- [10] 毛多斌,马宇平,梅业安编著.卷烟配方和香精香料[M].北京:化学工业出版社,2001: 11.

- [11] 董宁宁. 碳水化合物热裂解气相色谱-质谱研究[J]. 质谱学报, 2004, **25**(1): 24—28.
- [12] 刘立全. 梅拉德反应在烟草增香中的应用研究进展[J]. 烟草科技, 1994, (6): 21—24.
- [13] 殷发强, 马舒翼, 何佳文. 1-羧乙氨基-1-脱氧-D-果糖在氦气中的热解产物分析[J]. 烟草科技, 2005, (10): 12—14.
- [14] 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): 13—16.
- [15] 谭洪, 王树荣, 骆仲涣等. 木质素快速热裂解试验研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2005, **39**(5): 710—714.
- [16] 张永涛, 刘惠芳, 张东豫等.  $\beta$ -胡萝卜素的热裂解研究[C]. 2005. 会议交流论文报告. 海口: 中国烟草学会, 2005.
- [17] 杨祖伟, 谢刚, 王保兴等. 烟草中  $\beta$ -胡萝卜素的热裂解产物的研究[J]. 色谱, 2006, **24**(6): 611—614.
- [18] 候英, 王宝兴, 杨勇等. 烟草中叶黄素的热裂解产物研究[J]. 瑞升烟草技术研究快报(内部交流资料), 2005, (10): 30—32.
- [19] 袁敏, 张铭光, 袁鹏等. 热裂解气相色谱/质谱法研究茶叶的指纹图谱[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2006, **2**: 60—64.
- [20] Park J W. Study on the Pyrolysis of Polyphenols from Tobacco by Direct Inlet/MS[J]. *Yakhak Hoe Chi*, 1982, **26**: 123—128.
- [21] Amen-Chen C, Pakdei, Rho C. Product of Monomeric Phenols by Thermochemical Conversion of Biomass: A Review [J]. *Bioresource Technology*, 2001, **79**(3): 277—299.
- [22] 陈永宽, 孔宁川, 曾晓鹰等. 芸香甙热裂解研究[J]. 天然产物研究与开发(Eng), 2002, **14**(6): 4—6.
- [23] 李从民. 植物多酚对烟草制品品质的影响[J]. 烟草科技, 2000, (1): 272—278.
- [24] 谭洪, 王树荣, 骆仲涣等. 木质素快速热裂解试验研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2005, **39**(5): 710—714.
- [25] Richard R. Baker, Luise J. Bishop. The Pyrolysis of Tobacco Ingredients [J]. *Anal. Appl. Pyrolysis*, 2004, (71): 223—311.
- [26] 朱海军, 刘志华, 古昆等. 苹果酸二薄荷酯的制备及其热裂解性质[J]. 精细化工, 2004, (8): 586—616.
- [27] 杨叶昆, 陈章玉, 罗丽莉. 非挥发性有机酸热裂解行为[J]. 烟草科学研究, 2000, (2): 48—50.
- [28] Coleman III W M, Chung H L. Pyrolysis GC-MS Analysis of Amadori Compounds Derived from Selected Amino Acids with Glucose and Rhamnose[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002, (63): 349—366.
- [29] 王树荣, 郑赓, 骆仲涣等. 生物质组分热裂解动力学研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2007, **41**(4): 585—588.
- [30] 杨燕, 曹秋娥, 徐济仓等. 烟用香料无花果提取物的热裂解产物研究[J]. 光谱实验室, 2006, **23**(6): 1288—1291.
- [31] 董宁宁. 不同温度下卷烟的热裂解 GC/MS 研究[J]. 质谱学报, 2003, **24**(1): 283—286.
- [32] 阮晓明, 王青海, 徐海涛等. 新型天然保润剂 PDS 在卷烟中的应用[J]. 烟草科技, 2006, (9): 8—10.

## Application of Py-GC/MS in Herbal Medicine Additions to Chinese Cigarettes

GAO Qian<sup>a,b</sup> XIANG Neng-Jun<sup>a</sup> XU Yong<sup>a,b</sup> SHEN Hong-Lin<sup>a,b</sup> MIAO Ming-Ming<sup>a</sup>  
*a*(R&D Center of Hongta Tobacco Group Co., Ltd, Yuxi, Yunnan 653100, P. R. China)  
*b*(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, P. R. China)

**Abstract** The pyrolysis experiments carrying out under a series different condition are able to investigate the correlation between each burn condition and chemical components in tobacco and smoke, study the pyrolysis products and the pyrolysis mechanism under different temperature. The technology of on-line pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC/MS) and the application of Py-GC/MS in herbal medical additions to Chinese cigarettes are reviewed in this paper.

**Key words** Herbal Medicine, Pyrolysis Products, Py-GC/MS, Tobacco.

### 本刊可上网查阅

由于本刊在2001—2009年被《中国核心期刊(遴选)数据库》收录,全文上网,因此,读者、作者均可直接上网查阅。网址:

<http://www.periodicals.net.cn>

<http://www.wanfangdata.com.cn>

<http://gpsys.periodicals.net.cn>

<http://gps.chinajournal.net.cn>