

在线热裂解-气相色谱/质谱联用技术 分析葫芦巴净油的热裂解产物*

叶荣飞¹, 程侠², 宋森川², 李峰¹, 黄飞², 任成龙², 宋化灿²
(1. 广东中烟工业有限责任公司技术中心, 广东 广州 510385;
2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 采用在线热裂解-气相色谱/质谱(Py-GC/MS)联用技术研究了氦气氛围中葫芦巴净油在300、400、500、600、700、800℃下的热裂解行为。结果表明:①在上述条件下共鉴定出86种裂解产物,主要是酯、酸、醇、烯炔类化合物;②裂解温度低于500℃时,检测到的成分基本相同;③裂解温度从600℃升至800℃,检测到危害性的苯系物种类增多、相对含量增大。此外,对葫芦巴净油裂解产物的致香机理和苯系物的形成机理进行了简单讨论。

关键词: 热裂解-气相色谱/质谱联用技术; 葫芦巴净油; 热裂解; 致香机理

中图分类号: O656.21 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2015)02-0083-06

Analysis of Pyrolysates from Fenugreek Absolute by On-Line Pyrolysis-Gas Chromatography /Mass Spectrometry

YE Rongfei¹, CHENH Xia², SONG Senchuan², LI Feng¹, HUNNG Fei²,
REN Chenglong², SONG Huacan²

(1. Technical Center of China Tobacco Guangdong Industrial Co. Ltd., Guangzhou 510385, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Fenugreek absolute was pyrolyzed under helium atmospheres at 300, 400, 500, 600, 700 and 800 °C, respectively. The pyrolysates were analyzed by on-line gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). The results showed that, first, eighty-six constituents were identified, and the major of the pyrolysates were esters, acids, alcohols and alkenes. Second, the pyrolysates were almost same at lower temperature (300~500 °C). Third, more and more benzene derivates were identified with higher percentage with increasing temperature (600~800 °C). In addition, the flavor mechanism and the attribution of benzene compounds were investigated.

Key words: Py-GC/MS; fenugreek absolute; pyrolysis; flavor mechanism

葫芦巴 (*Trigonella foenum-graecum* L.), 系豆科蝶形花亚科一年生草本植物, 具驱寒除湿、降糖降脂和抗氧化等功效^[1-5]; 同时它又是一种广泛种植的香料, 被广泛用于食品、饮料、卷烟等中。葫芦巴净油略带黄色, 具有浓甜、香辣、枫槭样的特征香味, 稍呈焦糖香和坚果香, 可赋予卷烟坚果和

枫槭的香甜韵, 抑制烟叶的辛辣刺激, 在烟用香原料中占有十分重要的地位。关于葫芦巴和葫芦巴浸膏、葫芦巴酮剂的研究已有报道^[6-10], 多是采用GC/MS分析葫芦巴的挥发性成分, 对其在不同温度下的热裂解研究鲜见报道。为此我们用在线热裂解-气相色谱/质谱联用技术研究了氦气氛围中

* 收稿日期: 2014-05-16

基金项目: 广东省主题科研机构创新能力建设专项资助项目(粤财政2013-168号)

作者简介: 叶荣飞(1983年生), 男; 研究方向: 食用香料; 通讯作者: 李峰; E-mail: lif@gdzygy.com

葫芦巴净油在 300、400、500、600、700、800 °C^[11-12]下的热裂解行为,并分析了其主要的裂解产物,为葫芦巴净油产品在卷烟中的应用提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 试剂、仪器与条件

葫芦巴净油(上海彼艾孚实业发展有限公司)制备成 10 mg/mL 样品。Agilent(美国)7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪;Frontier(日本)PY-2020iD 型热裂解仪。

HP-5MS 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 m);载气 He(99.999%),流量 1 mL/min,分流比 100:1;升温程序,40 °C 保持 2 min,以 10 °C/min 升至 240 °C 保持 5 min,以 20 °C/min 升至 280 °C 保持 21 min。离子源(EI),电子能量 70 eV;离子源温度 230 °C;四级杆温度 150 °C;扫描范围 35~550 amu;传输线温度 280 °C。

1.2 实验方法

用进样针(10 μL)吸取 2 μL 葫芦巴净油样品注入裂解室中,分别在 300、400、500、600、700 和 800 °C 下进行瞬间裂解。裂解产物被氦气导入 GC-MS 中进行分离和鉴定,通过 WILEY 09 与 NIST 08 串联检索鉴定裂解物种类,用峰面积归一化法进行半定量分析。

2 结果与讨论

2.1 葫芦巴净油热裂解产物的分析

葫芦巴净油在 300、600、800 °C 热裂解产物总离子流图见图 1。在 300、400、500、600、700、800 °C 时测定得到的裂解产物信息列于表 1。

葫芦巴净油在 300 °C 时,基本以挥发为主。如对比图 1(b)与(a)可以看出,图 1(b)中保留时间在 21.0~21.2、34.0~35.0 和 41.5~42.0 和 44.0~45.0 min 范围内组分含量减少,说明这些物质在 600 °C 时相对于 300 °C 时其裂解比例有所增加。

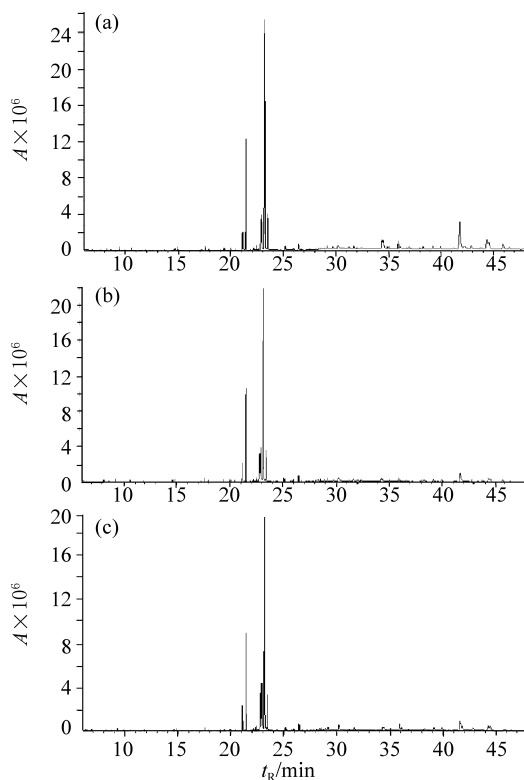


图 1 300 °C (a), 600 °C (b), 800 °C (c), 时葫芦巴净油热裂解产物的总离子流色谱图
Fig. 1 Total ion chromatogram of pyrolysates of fenugreek absolute at 300 °C (a), 600 °C (b), 800 °C (c)

表 1 葫芦巴净油裂解产物

Table 1 Pyrolysates of fenugreek absolute at different temperatures

序号	t_R/min	化合物名称	匹配度/%	不同温度 $t/^\circ\text{C}$ 下归一化后的质量分数 $w/\%$					
				300	400	500	600	700	800
1	6.239	乙苯	92	-	-	-	-	0.049	0.134
2	6.458	间二甲苯	93	-	-	-	0.058	0.081	0.144
3	6.822	环己醇	84	0.051	0.067	0.064	0.065	0.073	0.056
4	6.863	苯乙烯	93	-	-	-	0.065	0.075	0.217
5	7.487	α -侧柏烯	91	0.041	0.048	0.053	-	-	-
6	7.634	α -蒎烯	91	0.066	0.061	0.037	-	-	-
7	8.110	间甲基苯	89	-	-	-	-	-	0.044
8	8.598	戊酸	81	0.054	0.057	0.081	0.083	0.069	0.065
9	8.722	正己酸乙酯	86	0.045	0.065	0.060	0.058	0.067	0.101
10	8.804	邻甲基苯乙烯	89	-	-	-	-	-	0.039

续上表

序号	t_R/min	化合物名称	匹配度/%	不同温度 $t/^\circ\text{C}$ 下归一化后的质量分数 $w/\%$					
				300	400	500	600	700	800
11	9.316	柠檬烯	89	0.031	0.043	0.053	0.043	0.014	-
12	9.593	蒎	90	-	-	-	-	-	0.110
13	10.210	1, 1-二乙氧基己烷	87	0.031	0.041	0.042	0.055	0.039	0.043
14	10.275	正十一醇	90	-	-	-	-	0.037	0.040
15	10.493	葫芦巴内酯	88	0.229	0.256	0.231	0.178	0.175	0.159
16	11.898	辛酸乙酯	94	0.078	0.083	0.073	0.07	0.152	0.131
17	13.375	2, 4-癸二烯醛	88	0.039	0.043	0.037	0.039	0.027	0.036
18	13.528	1-甲基萘	88	-	-	-	0.041	0.052	0.064
19	13.710	2, 4-癸二烯醛	89	-	-	-	0.095	0.076	0.062
20	13.751	1-乙烷基-1-氢蒎	88	-	-	-	-	-	0.045
21	14.110	9-癸烯酸	89	-	-	-	-	0.052	0.071
22	14.592	1, 2-二甲基哌啶	75	0.165	0.186	0.152	0.195	0.183	0.161
23	14.868	未知物 1		0.254	0.290	0.274	0.274	0.228	0.242
24	15.633	蒈烯	91	-	-	-	-	-	0.039
25	15.857	α -紫惠槐烯	88	0.031	0.038	0.032	0.042	0.039	0.033
26	16.598	二氢猕猴桃内酯	88	0.050	0.056	0.047	0.050	0.050	0.038
27	17.151	正癸酸乙酯	76	0.056	0.066	0.063	0.061	0.052	0.039
28	17.257	石竹烯氧化物	88	0.089	0.104	0.098	0.089	0.075	0.065
29	17.551	未知物 2		0.353	0.420	0.384	0.357	0.311	0.291
30	17.886	T-杜松醇	86	0.154	0.148	0.138	0.133	0.124	0.109
31	18.686	3, 7, 11-三甲基正十二醇	83	-	-	-	-	0.018	0.024
32	18.992	肉豆蔻酸	82	0.064	0.081	0.076	0.071	0.073	0.074
33	19.386	肉豆蔻酸乙酯	90	0.174	0.203	0.191	0.179	0.171	0.158
34	19.568	菲	94	-	-	-	-	-	0.034
35	19.857	乙酸叶绿醇酯	78	0.035	0.036	0.046	0.054	0.039	0.047
36	19.915	6, 10, 14-三甲基-2-十五酮	92	0.164	0.189	0.183	0.177	0.159	0.146
37	20.427	正十五酸乙酯	89	0.101	0.124	0.113	0.113	0.100	0.102
38	21.098	棕榈酸	94	1.561	1.684	1.520	1.731	2.106	2.620
39	21.427	棕榈酸乙酯	91	7.110	7.273	7.704	7.500	6.696	6.390
40	21.856	17-十八炔酸	75	0.081	0.083	0.079	0.071	0.083	0.093
41	22.051	十七烷酸	82	0.079	0.084	0.072	0.081	0.088	0.104
42	22.157	10-十七烯酸甲酯	83	0.217	0.252	0.229	0.198	0.200	0.199
43	22.386	十七烷酸乙酯	91	0.370	0.430	0.394	0.390	0.383	0.384
44	22.468	6-十八烯酸甲酯	75	0.063	0.073	0.065	0.068	0.076	0.078
45	22.574	叶绿醇	90	0.190	0.224	0.189	0.197	0.188	0.199
46	22.845	亚油酸	95	3.797	3.588	3.271	3.957	4.675	5.687
47	22.909	油酸	89	4.043	4.180	3.735	3.644	5.666	6.472
48	23.151	亚油酸乙酯	95	24.026	23.949	23.614	23.555	23.938	23.072
49	23.221	油酸乙酯	84	20.764	21.754	21.971	21.443	21.632	21.983
50	23.339	棕榈酸酰胺	81	0.315	0.325	0.421	0.330	0.512	0.514
51	23.480	硬脂酸乙酯	93	2.960	3.216	3.214	3.049	3.096	3.241
52	25.121	未知物 3		0.582	0.618	0.456	0.471	0.501	0.438
53	25.221	1-(9-十八烯基)-2-吡咯烷酮	75	0.446	0.467	0.361	0.383	0.442	0.405
54	25.880	油酸酰胺	88	0.202	0.199	0.171	0.211	0.236	0.261
55	25.986	13-二十烯酸甲酯	88	0.245	0.265	0.219	0.243	0.277	0.285
56	26.433	19-甲基二十烷酸甲酯	89	0.884	0.980	0.780	0.894	1.181	1.154
57	27.203	亚油酸正丙酯	80	0.116	0.118	0.094	0.109	0.126	0.132

续上表

序号	t_R/min	化合物名称	匹配度/%	不同温度 $t/^\circ\text{C}$ 下归一化后的质量分数 $w/\%$					
				300	400	500	600	700	800
58	27.291	亚油酸单甘油酯	76	0.092	0.097	0.080	0.066	0.072	0.11
59	27.774	亚油酸正丁酯	79	0.048	0.053	0.058	0.051	0.069	0.059
60	28.327	棕榈酸甘油酯	83	0.258	0.197	0.190	0.215	0.295	0.445
61	28.538	邻苯二甲酸异辛醇二酯	93	0.160	0.162	0.142	0.166	0.190	0.194
62	28.944	芥子酸乙酯	83	0.082	0.086	0.070	0.083	0.092	0.171
63	29.185	二十二酸乙酯	80	0.241	0.492	0.574	0.214	0.280	0.316
64	30.174	亚油酸单甘油酯	91	-	-	-	-	0.833	0.604
65	30.221	油酸单甘油酯	76	0.784	0.738	0.705	0.622	1.503	1.315
66	31.185	芥子酸酰胺	74	0.079	0.072	0.066	0.122	0.087	0.077
67	32.020	未知物 4		0.186	0.185	0.16	0.195	0.206	0.241
68	32.291	未知物 5		0.162	0.149	0.157	0.292	0.374	0.497
69	34.326	亚油酸单甘油酯	78	1.434	1.315	1.363	1.246	0.788	0.662
70	35.044	β -香树脂醇	82	0.508	0.258	0.299	0.302	0.427	0.406
71	35.914	α -香树脂醇	83	1.034	1.088	1.191	1.204	1.333	1.488
72	36.097	未知物 6		0.331	0.364	0.477	0.468	0.501	0.735
73	36.673	胆甾醇	87	0.316	0.185	0.273	0.399	0.296	0.301
74	36.908	未知物 7		0.258	0.215	0.266	0.194	0.118	0.088
75	37.126	4-甲基胆甾-2-烯-4-醇	80	-	0.184	0.192	0.293	0.287	0.276
76	37.955	6-甲基胆甾-5-烯-3-醇	75	-	0.272	0.357	0.356	0.368	0.365
77	39.191	菜油甾醇	90	1.006	1.076	1.122	1.466	1.096	0.952
78	39.914	二甲基胆甾烯醇	81	1.082	0.611	0.792	1.209	0.922	0.812
79	41.149	β -豆甾醇	75	0.338	0.259	0.363	0.358	0.244	0.233
80	41.720	γ -谷甾醇	93	9.746	9.656	9.431	8.981	6.871	5.765
81	42.838	24-甲基环木菠萝醇	86	1.480	1.395	1.347	1.322	1.051	0.889
82	43.714	未知物 8		-	-	0.227	1.020	0.812	0.742
83	44.302	9, 19-环-9 β -木菠萝-24-烯-3 β -醇	85	3.493	3.048	3.511	3.199	2.064	1.886
84	44.484	羽扇豆醇	84	3.083	2.516	2.244	2.300	1.826	1.584
85	45.861	豆甾-3, 5-二烯	85	2.051	1.612	1.436	1.078	0.911	0.799
86	46.496	维生素 E	88	0.729	0.691	0.686	0.477	0.443	0.345
芳香物总含量					0.164	0.257	0.797		

从表 1 看出, w 超过 3% 的有 8 种物质, 这些组分是脂肪酸与脂肪酸酯, 相对较难发生裂解。 w 超过 1% 的其他组分, 如甾醇类、菠萝醇类和羽扇豆醇等, 由于其含有多个相并和的脂肪环, 热裂解时通过断裂开键, 脱去氢和取代基, 可形成相应的苯系和萘系物质。

300 $^\circ\text{C}$ 时, 在葫芦巴净油中检测到 68 种物质, 与文献 [7] 报到的相近。从 400 $^\circ\text{C}$ 开始, 相关组分开始裂解, 在 400、500、600、700 和 800 $^\circ\text{C}$ 时所检测到物质种类分别增加到 70、71、73、78、83 种裂解产物。

当裂解温度升高时, 产物逐渐增多。从 600 $^\circ\text{C}$ 开始, 芳香族物质 (如间二甲苯、苯乙烯、1-甲基萘) 开始检出; 同时开始检测到 2, 4-癸二烯

醛, 但再检测不到 α -蒎烯、 α -侧柏烯; 其他物质与 500 $^\circ\text{C}$ 条件下的裂解产物相同。

700 $^\circ\text{C}$ 时开始检测到乙苯, 间二甲苯、苯乙烯、1-甲基萘的相对含量大于高于 600 $^\circ\text{C}$; 同时检测到正十一醇、9-癸烯酸、3, 7, 11-三甲基正十二醇、亚油酸单甘油酯。

在 800 $^\circ\text{C}$ 时, 芳香族物质种类进一步增加, 如间甲基乙苯、邻甲基苯乙烯、茛、蒎烯、菲; 柠檬烯未检出, 其他物质与 700 $^\circ\text{C}$ 条件下的裂解产物相同。

2.2 葫芦巴净油裂解产物的致香机理分析

葫芦巴净油的热裂解产物中有许多具有特殊香味物质, 如柠檬烯有类似柠檬香味; α -蒎烯有松木、针叶及树脂样的气息; α -紫惠槐烯也是一种

香味物质；十一醇具有淡甜脂腊香、玫瑰花香和柑橘、菠萝样的果香；9-癸烯酸呈显著脂肪酸和蜡香，略有果香和乳香；亚油酸、油酸、肉豆蔻酸、十七烷酸等高级脂肪酸具有淡甜柔和的吸味。葫芦巴内酯是“焦糖香、枫槭香特征香”最主要的贡献者^[6]。大量存在的脂肪酸酯类如肉豆蔻酸乙酯、棕榈酸乙酯、棕榈酸甘油酯、亚油酸乙酯、油酸乙酯、硬脂酸乙酯、正十七烷酸乙酯、亚油酸丙酯可以抑制烟叶辛辣刺激性的重要物质。从 400 °C 开始，裂解产物中出现了 4-甲基胆甾-2-烯-4-醇、6-甲基胆甾-5-烯-3-醇、豆甾-3,5-二烯、 α -香树脂醇和 2,4-癸二烯醛，这些物质可能会增加或改变气相物质的味道。

2.3 芳香族物质产生的可能机理分析

研究工作证明糖类、烃类、类脂等化合物，高温时会裂解产生苯系物^[13-14]。 α -蒎烯和 α -侧柏烯在裂解温度上升至 600 °C 时未检出，说明这二种物质几乎全部裂解转化为其他物质。根据它们的结构推测，二者此条件下可能转化为苯系物（图 2）。

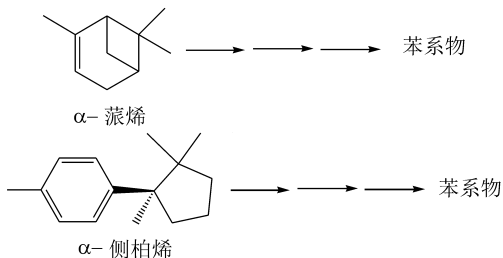


图 2 α -蒎烯和 α -侧柏烯热裂解为苯系物
Fig. 2 Pyrolysis of α -pinene and α -thujene to benzene compounds

脂肪酸与脂肪酸酯含量较大，它们的分子结构比较稳定，此环境下裂解的比例较小。甾醇类、菠萝醇类和羽扇豆醇等（图 3），它们分子内均含有羟基和多个相并合的脂肪环。该类分子中的羟基高温时很容易脱水消除转化为环烯烃类物质，接着消除去氢或其他取代基形成苯环体系。有机分子裂解时温度越高，分子越易裂解，同时较长的碳链首先断裂^[15]。由于裂解形成苯系物，从热力学上是有利的，这也促进了有机物的裂解。如 γ -谷甾醇含量较高， $w = 9.746\%$ ，但是当裂解温度上升到 700 °C 时， w 只有 6.871%，接近 30% 的 γ -谷甾醇发生了裂解。根据其结构特点推测，其中部分可能转化成了苯系物（图 4），程定玺等^[16]采用气-质联用/沸点 - Lee 保留指数法快速分析胆固醇裂解产

物，得到大量的苯系化合物，也证实了这一点。菜油甾醇 α -香树脂醇豆甾-3,5-二烯羽扇豆醇 24-甲基环木菠萝醇 9,19-环-9 β -木菠萝-24-烯-3 β -醇二甲基胆甾烯醇。

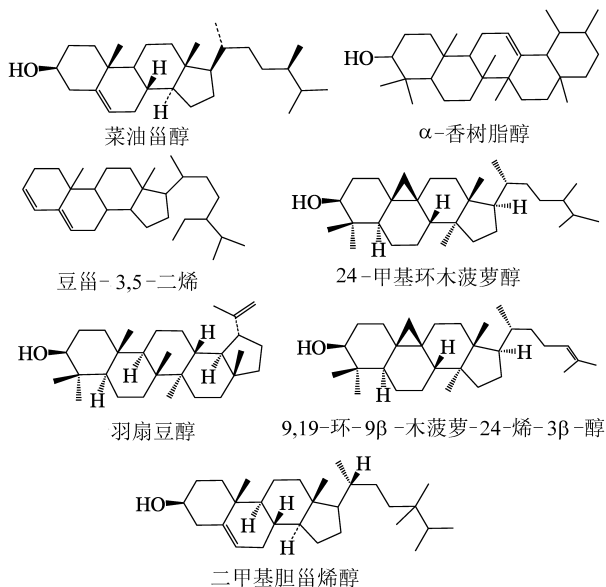


图 3 葫芦巴净油中结构类似于 γ -谷甾醇的其他组分的结构

Fig. 3 Structures of the other components similar to γ -sitosterol in fenugreek absolute

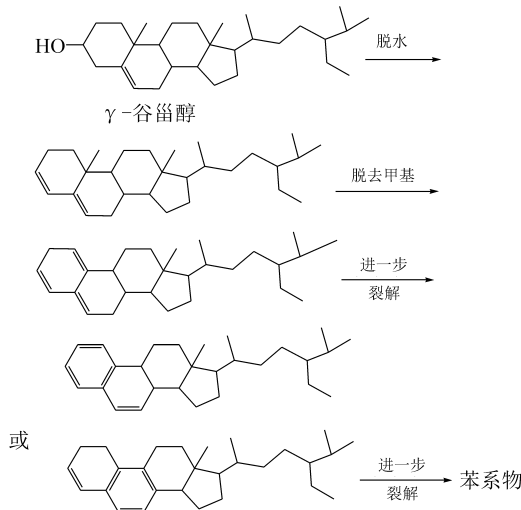


图 4 γ -谷甾醇裂解转化为苯系物
Fig. 4 Pyrolysis of γ -sitosterol to benzene compounds

3 结 论

利用热裂解 - 气相色谱/质谱联用技术，重点研究了在氦气氛围中葫芦巴净油在 300、400、500、600、700、800 °C 下的裂解行为，分析了其

主要的裂解产物, 结果表明: 裂解产物主要是酯、酸、醇、烯烃类化合物, 在温度较低 (300 ~ 500 °C) 时, 检测到的裂解产物基本相同; 随着温度的升高, 裂解产物种类增多, 当温度升高至 600 °C 时开始检测到苯系化合物; 800 °C 时裂解形成的芳香化合物总含量最大值为 0.797%。相对于其它只分析其挥发性成分的方法而言, 更接近实际应用, 根据不同温度下得到的裂解产物分析了其致香机理, 探讨了芳香物质可能的形成机理, 为葫芦巴净油产品在卷烟中的合理利用提供理论支撑。

参考文献:

- [1] 兰卫, 高晓黎, 毛新民. 葫芦巴药理作用的研究进展 [J]. 西北药学杂志, 2008(5): 81 - 83.
- [2] BASCH E, ULBRICHT C, KUO G, et al. Therapeutic applications of fenugreek [J]. *Alternative Medicine Review*, 2003, 8(1): 20 - 27.
- [3] RAMESH B K, YOGESH, RAGHAVENDRA H, et al. Antidiabetic and histopathological analysis of fenugreek extract on alloxan induced aiabetic rats [J]. *International Journal of Drug Development & Research*, 2010, 2(2): 356 - 364.
- [4] MOHAMED F A A. The effect of fenugreek on the bio-availability of glibenclamide in normal beagle dogs [J]. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2011, 5(6): 671 - 677.
- [5] VASUDEVAN D, SUBHASHASHREE S, LATHA P, et al. *In vitro* antioxidant effects of *Trigonella foenum graecum* (L.) fenugreek seed extract on sheep red blood cells [J]. *Journal of Medicinal Plants Research*, 2012, 6(38): 5119 - 5127.
- [6] 黄伟. SDE/GC-MS 法对两种不同葫芦巴浸膏香气成分的分析 [J]. 上海应用技术学院学报: 自然科学版, 2005(4): 80 - 83.
- [7] 姚健, 马君义, 张继, 等. 发酵对葫芦巴挥发性化学成分的影响 [J]. *食品科学*, 2006(12): 177 - 181.
- [8] 苏勇, 冒德寿, 李智宇, 等. 搅拌棒磁子萃取 - 热脱附 - 气相色谱/质谱联用分析葫芦巴酞剂的挥发性成分 [J]. *香料香精化妆品*, 2012(4): 9 - 14.
- [9] 苏勇, 冒德寿, 曲荣芬, 等. 搅拌棒磁子萃取 - 热脱附 - 气相色谱质谱联用分析葫芦巴浸膏的挥发性成分 [J]. *食品工业科技*, 2012(13): 40 - 42.
- [10] 刘世巍, 黄述州, 丁建海. 葫芦巴挥发油成分的 GC - MS 分析 [J]. *华西药学杂志*, 2013, 28(5): 504 - 505.
- [11] 赵瑞峰, 程侠, 叶荣飞, 等. β - 紫罗兰酮热裂解行为的初步探讨 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2014, 53(2): 88 - 93.
- [12] 胡静, 李峰, 程侠, 等. 香料成分的结构与高温裂解产生芳香物质含量的关系研究 [J]. *分析测试学报*, 2014, 33(4): 409 - 415.
- [13] 赵铭钦. 卷烟调香学 [M]. 北京: 科学出版社, 2008: 76 - 198.
- [14] 闫克玉. 烟气化学 [M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2002.
- [15] 崔彦斌, 王惠, 冉新权, 等. 碳/碳复合材料碳源化合物乙苯热裂解机理的热力学研究 [J]. *有机化学*, 2004(9): 105 - 111.
- [16] 程定玺, 刘保霞, 孙雨安, 等. 气 - 质联用/沸点 - Lee 保留指数法快速分析胆固醇裂解产物 [J]. *分析测试学报*, 2005, 24(6): 86 - 89.