

引用格式:

崔雨琪, 邓婷, 丁莎, 杨华武, 郑聪慧, 周建良, 尹双凤. 聚乳酸-活性炭-异戊酸乙酯复合膜的制备及其缓释性能[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2020, 46(6): 664–669.

CUI Y Q, DENG T, DING S, YANG H W, ZHENG C H, ZHOU J L, YIN S F. The preparation of composite film of ethyl isovalerate-active carbon-polylactic acid and its slow-release property[J]. Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences), 2020, 46(6): 664–669.

投稿网址: <http://xb.hunau.edu.cn>



聚乳酸-活性炭-异戊酸乙酯复合膜的制备及其缓释性能

崔雨琪¹, 邓婷¹, 丁莎¹, 杨华武^{1*}, 郑聪慧², 周建良², 尹双凤³

(1.湖南中烟工业有限责任公司技术中心, 湖南 长沙 410007; 2.中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083; 3.湖南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410082)

摘 要:为解决低沸点酯类香料异戊酸乙酯应用于加热卷烟时极易挥发散失的问题,以活性炭为吸附剂、聚乳酸(PLA)为膜包覆材料,制备了聚乳酸-活性炭-异戊酸乙酯复合膜。通过扫描电镜(SEM)表征结构、利用热重分析、Py-GC/MS 考察复合膜中异戊酸乙酯的受热释放特性,采用烟气实时在线分析系统对添加复合膜的加热卷烟进行逐口烟气分析,考察烟气中异戊酸乙酯的逐口释放均匀性。结果表明:聚乳酸-活性炭-异戊酸乙酯复合膜中活性炭表面被聚乳酸膜包裹,这样的结构能帮助阻挡活性炭孔道中吸附的香精香料的挥发;与异戊酸乙酯香原料对比,复合膜中香料的起始释放温度可提升至 100 ℃,并能在 100~300 ℃时缓慢释放异戊酸乙酯香气;与直接加香相比,含复合膜的加热卷烟烟气中异戊酸乙酯的丰度提高了近 90 倍,且能持续、均匀释放至第 8 口。

关 键 词: 加热卷烟; 缓释; 复合膜; 异戊酸乙酯; 聚乳酸; 活性炭

中图分类号: TS426

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2020)06-0664-06

The preparation of composite film of ethyl isovalerate-active carbon-polylactic acid and its slow-release property

CUI Yuqi¹, DENG Ting¹, DING Sha¹, YANG Huawu^{1*}, ZHENG Conghui², ZHOU Jianliang², YIN Shuangfeng³

(1.Technology Center, China Tobacco Hunan Industrial Co. Ltd, Changsha, Hunan 410007, China; 2.School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China; 3.College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha, Hunan 410082, China)

Abstract: To prevent the rapid release of volatile flavor ethyl isovalerate which was applied in the heated tobacco product(HTPs), a slow-release composite film of ethyl isovalerate was prepared with activated carbon as adsorbent and polylactic acid as coating material. The surface structure of the composite film was observed by scanning electron microscope(SEM), the release property of ethyl isovalerate within the film during heating was evaluated by thermogravimetric analyzer and pyrolysis-GC/MS, and the puff-by-puff release uniformity of ethyl isovalerate from HTPs with the composite film was analyzed using mainstream aerosol online analysis system. Results indicated that the structure of the composite film can prevent the ethyl isovalerate from rapid volatilization. The TG curves showed that the ethyl isovalerate in the composite film could maintain stable till 100 ℃, and can be continuously and uniformly released from the composite film at temperature from 100 ℃ to 300 ℃. Compared to HTPs with directly spraying ethyl isovalerate, the intensity of ethyl isovalerate in the smoke of HTPs with the composite film increased by nearly 90 times, and the ethyl isovalerate can be consistently released till the eighth puff of smoke.

收稿日期: 2020-05-12

修回日期: 2020-09-05

基金项目: 中国烟草总公司重大专项(110201601009)

作者简介: 崔雨琪(1989—), 女, 湖南长沙人, 硕士, 主要从事新型烟草制品研发及香精香料研究, cuiyq0428@hngytobacco.com; *通信作者, 杨华武, 研究员, 主要从事卷烟产品开发、香精香料研究, yanghw0918@hngytobacco.com

Keywords: heated tobacco products; slow-release; composite film; ethyl isovalerate; polylactic acid; activated carbon

加热卷烟又称加热不燃烧烟草制品(HTP 或 HNB), 是风味最接近传统卷烟的一种新型烟草制品, 烟气有害化学成分和生物毒性较低, 是当前世界各国烟草行业的发展热点^[1-3]。由于加热卷烟的烟草物料部分持续处于 200~350 °C 的低温加热状态, 与传统卷烟的“逐口燃烧”有显著区别^[4], 导致加热卷烟的香味物质, 尤其是挥发性强的外加香味物质的释放极不均匀, 抽吸口味前后差异较大, 难以保证稳定的质量风格和香气风格特征, 使得加热卷烟产品普遍存在香气单调、感官品质与传统卷烟差距较大等问题^[5-6]。

调香常用的低沸点酯类香料异戊酸乙酯具有类似香蕉、苹果的水果酸甜香气, 能增添卷烟的果香和酒香风味, 还可以改进吸味, 但异戊酸乙酯的沸点仅为 131~132 °C, 在传统卷烟加香中尚且存在散失过快、留香时间短、烟气转移率低等问题^[7-9], 将其应用于加热卷烟更加受限; 因此, 亟待开发有效的香味缓释技术, 解决加热卷烟中异戊酸乙酯等高挥发性香料的逐口均匀性问题。

笔者利用活性炭对香料的良好吸附性能^[10]、以及膜材料聚乳酸(PLA)的包覆作用^[11-12], 制备了一种异戊酸乙酯复合膜以提高该香料在加热卷烟中的翻译均匀性。通过扫描电镜(SEM)表征了其结构, 利用热重分析、Py-GC/MS 研究了复合膜中异戊酸乙酯的受热释放特性和缓释效果。采用烟气实时在线分析系统对添加了复合膜的加热卷烟进行了逐口烟气分析, 以期更为客观、全面地表征加热卷烟烟气和香气成分的缓释效果提供分析方法。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

聚乳酸(DL-PLA) 为济南岱罡生物工程有限公司产品; 异戊酸乙酯(食品级), 为广州华芳烟用香精有限公司产品; 活性炭(比表面积 890 m²/g), 为博之源净水材料有限公司产品; 加热卷烟用稠浆法烟草薄片, 由湖南中烟工业有限责任公司出品。

主要仪器设备: 实验室刮刀涂布机(XKR-

TBJRCM4900, 厦门欣科瑞机械科技有限公司); 扫描电子显微镜(SEM, Phenom ProX); 热重分析仪(NETCH STA 449C); 热裂解-气相色谱质谱联用仪(Py-GC/MS, Frontier LAB EGA/PY-3030 D, SHIMADZU GCMS-QP2020); 加热卷烟烟气在线分析系统(进样系统为 Puffly 电加热细支卷烟器具, 烟气分析系统为 SHIMADZU GC/MS-QP2010SE 气相色谱质谱联用仪)。

1.2 方法

1.2.1 复合膜的制备和加热卷烟的试制

1) 将异戊酸乙酯与活性炭按质量比 1 : 1 混合均匀, 待充分吸附 1 h 后, 称取 2 倍质量的聚乳酸, 用乙酸乙酯溶解成黏稠的聚乳酸溶液, 加入异戊酸乙酯-活性炭吸附体系, 充分搅拌, 使其均匀分散, 用刮刀涂布机涂布于平板上, 室温自然干燥去除溶剂, 即得聚乳酸-活性炭-异戊酸乙酯复合膜。

2) 将复合膜剪切成 1 mm × 5 mm 的丝状, 以 10% 的添加量掺配至稠浆法烟草薄片, 卷制成细支加热卷烟。

将制备试验样复合膜消耗的等量的异戊酸乙酯香料采用喷涂加香的方式均匀施加于烟草薄片, 再卷制成细支加热卷烟 71 mm × 17 mm (长度 × 圆周), 作对照。

参考常规卷烟水分平衡的标准方法^[13], 将细支加热卷烟封装后置于温度 22 °C、相对湿度 60% 的恒温恒湿箱中平衡 48 h。

1.2.2 复合膜受热缓释性能的测试

1) 采用扫描电子显微镜观察复合膜样品的结构特征。将复合膜样品用刀片切丝后粘贴于导电胶上, 放大约 300 倍观察复合膜表面和截面的形态。

2) 采用热重分析仪比较异戊酸乙酯香原料及聚乳酸-活性炭-异戊酸乙酯复合膜的热稳定性。进样量约 10 mg, 吹扫气为氦气, 流速 40 mL/min, 以 10 °C/min 的升温速率从 40 °C 升至 500 °C。

3) 采用 Py-GC/MS 考察聚乳酸膜和聚乳酸-活性炭-异戊酸乙酯复合膜在不同裂解温度下释放的

化学成分。

裂解条件:采用 Single-Shot 模式,将裂解温度分别设置为 100、200、300、500 °C,样品量 1 mg,载气为氦气,裂解时间为 0.2 min。

GC/MS 分析条件:HP-INNOWAX(60 m, 0.25 mm×0.25 μm)色谱柱;进样口温度 250 °C;载气 He(纯度为 99.999%),流速 1.0 mL/min;分流比 50:1。升温程序为:40 °C 保持 2 min;再以 4 °C/min 升温速率升到 250 °C,保持 15 min;再以 10 °C/min 升温速率升到 260 °C,保持 3 min。EI 离子源温度 230 °C;接口温度 250 °C;溶剂延迟 0 min;扫描范围 33~400 m/z。

1.2.3 复合膜应用于加热卷烟的逐口烟气分析

采用湖南中烟工业有限责任公司自主搭建的加热卷烟烟气在线分析系统,连接 QP2010SE 气相色谱质谱联用仪(GC/MS),分析加热卷烟的逐口烟气成分和释放均匀性。

进样系统:抽吸器具为湖南中烟自主开发的 puffly 电加热细支卷烟器具,采用加拿大深度抽吸(HCI)方法^[14],抽吸容量为 55 mL/puff,抽吸频率 30 s/puff,抽吸持续时间 2 s,每次抽吸后取 0.5 mL

进行 GC/MS 分析(逐口检测),进样系统保温 250 °C。

GC/MS 分析条件:Agilent DB-WAXETR 色谱柱(60 m, 0.25 mm×0.25 μm);进样口温度 250 °C;载气 He(纯度为 99.999%),流速 1.0 mL/min;分流比 5:1。升温程序:40 °C 保持 5 min;以 7 °C/min 升温速率升到 110 °C,再以 20 °C/min 升温速率升到 250 °C,保持 5 min。进样量为 0.5 mL 烟气样品。EI 离子源,温度 230 °C;四级杆温度 150 °C;传输线温度 260 °C;溶剂延迟 0 min;扫描范围 33~400 m/z。

2 结果与分析

2.1 聚乳酸-活性炭-异戊酸乙酯复合膜的结构

聚乳酸-活性炭-异戊酸乙酯复合膜的电镜扫描结果如图 1 所示。从复合膜的表面(图 1-a)及截面(图 1-b)形态可以看出,活性炭颗粒分布较均匀,表面基本被聚乳酸膜包裹,这样的结构能帮助阻挡活性炭孔道中吸附的香精香料的挥发。在电镜扫描过程中发现,电子束在复合膜表面聚焦一段时间后,膜材料表面出现了一些塌陷并产生微孔,说明复合膜材料在受热时,会发生形变,产生孔洞,包裹在其中的香味成分可释放出来。

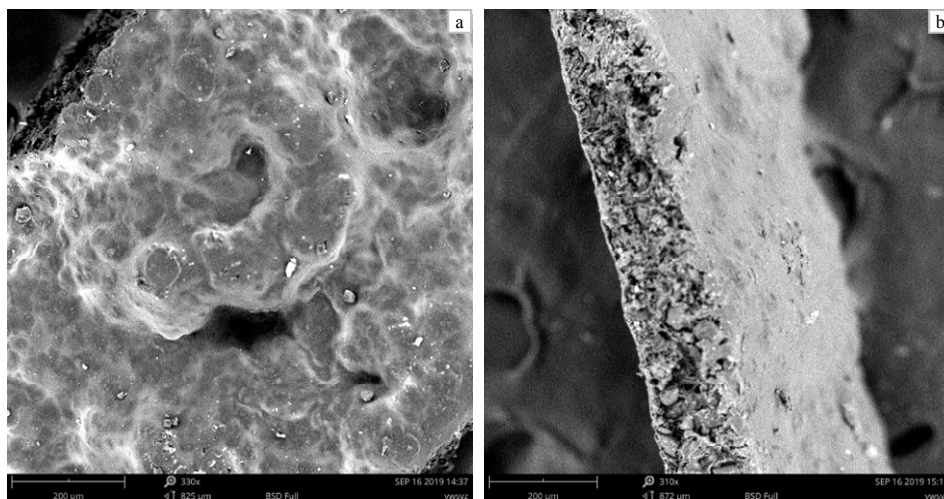


图 1 聚乳酸-活性炭-异戊酸乙酯复合膜的结构

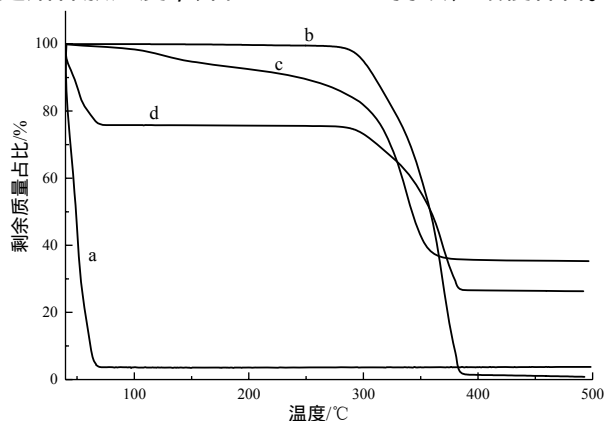
Fig.1 SEM graphs of the composite film of the PLA-active carbon-ethyl isovalerate

2.2 聚乳酸-活性炭-异戊酸乙酯复合膜的热稳定性

聚乳酸膜、异戊酸乙酯原料及异戊酸乙酯缓释复合膜的热重曲线如图 2 所示。70 °C 时,异戊酸乙酯就已经完全挥发;聚乳酸膜在 300 °C 以下结构稳定,之后温度升高至 380 °C 时受热分解;异戊酸乙

酯复合膜起始释放温度提高至 100 °C,减缓了异戊酸乙酯的快速挥发,在随后升温至 300 °C 过程中,异戊酸乙酯均匀释放,失重率为 17.8%。为了排除复合膜中膜材料及活性炭的质量变化对热重曲线的影响,将异戊酸乙酯香原料的热重曲线、聚乳酸

膜的热重曲线和活性炭按 1 : 2 : 1 的质量比例进行拟合(活性炭在 500 °C 下质量稳定,其质量比例始终维持 25%),获得异戊酸乙酯复合膜的热重拟合曲线。可以看出,假设复合膜对异戊酸乙酯没有缓释作用,其热重曲线将在 40~80 °C、300~370 °C 呈现 2 个明显的台阶式变化,分别对应香料的快速挥发和膜材料的分解。比较复合膜的实际热重曲线,可推断出复合膜缓释体系有助于提高异戊酸乙酯的起始释放温度,并在 100~300 °C 持续、缓慢释香。



a、b、c、d 分别为异戊酸乙酯香原料、聚乳酸膜、复合膜热重曲线、复合膜热重拟合曲线。

图 2 聚乳酸-活性炭-异戊酸乙酯复合膜的热重曲线

Fig.2 The thermogravimetric curve of the composite film of PLA-active carbon-ethyl isovalerate

2.3 聚乳酸-活性炭-异戊酸乙酯复合膜的热裂解行为

分别对聚乳酸膜和聚乳酸-活性炭-异戊酸乙酯复合膜进行 Py-GC/MS 分析,考察在不同裂解温度

度下的热稳定性及释放的化学成分的差异性。

结合质谱定性分析结果可知,聚乳酸膜在 200~300 °C 时化学性质稳定,200 °C 时仅释放出少量游离的乳酸(40.648 min)以及聚乳酸中间体丙交酯(47.485 min);从 300 °C 开始,释放出十一烷醇(42.242 min)、十五烷醇(51.662 min)长链醇,未见有毒有害成分;至 500 °C 时会发生裂解,释放出丙烯酸(4.977 min)、乙醛(5.737 min)、丙酮(7.1 min)等气体。

异戊酸乙酯-活性炭-聚乳酸复合膜的 TIC 总离子流如图 3 所示。结合质谱定性分析结果可知,异戊酸乙酯(即 3-甲基丁酸乙酯)的出峰时间为 13.603 min,100 °C 裂解时仅释放出极少量的目标物,而在 200、300、500 °C,异戊酸乙酯的丰度明显升高,且三者的丰度基本一致,说明复合膜结构可在低温条件下减缓异戊酸乙酯的快速挥发,在 200 °C 以上即可完全从复合膜中释放出来,释放效率高。此外,在 200 °C 和 300 °C,除了释放出异戊酸乙酯(13.603 min)外,还能检测到少量乙酸乙酯(8.303 min)、2-甲基丁酸乙酯(12.994 min)等,其中乙酸乙酯是用来溶解聚乳酸膜的溶剂,有少量残留;2-甲基丁酸乙酯是异戊酸乙酯的同分异构体,经检测来自于异戊酸乙酯香原料;当裂解温度为 500 °C 时,膜材料发生裂解,出峰数明显增多,会裂解释放出 CO₂、乙醛等气体。

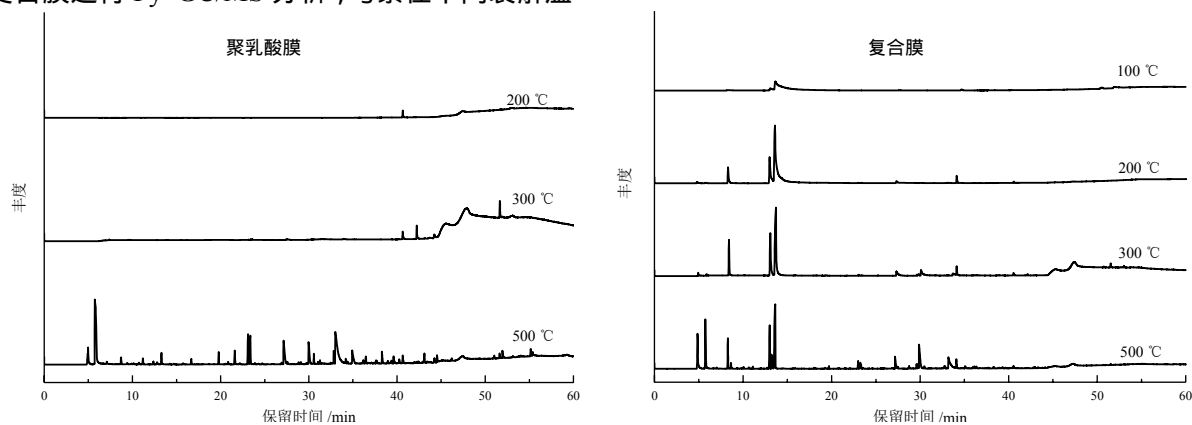


图 3 不同裂解温度下聚乳酸-活性炭-异戊酸乙酯复合膜的 TIC 总离子流图谱

Fig.3 The TIC chromatograms of pyrolysis products of the composite film under different temperatures

2.4 聚乳酸-活性炭-异戊酸乙酯复合膜的逐口烟气和释放均匀性

试验样的烟气分析结果(图 4)表明,复合膜中异

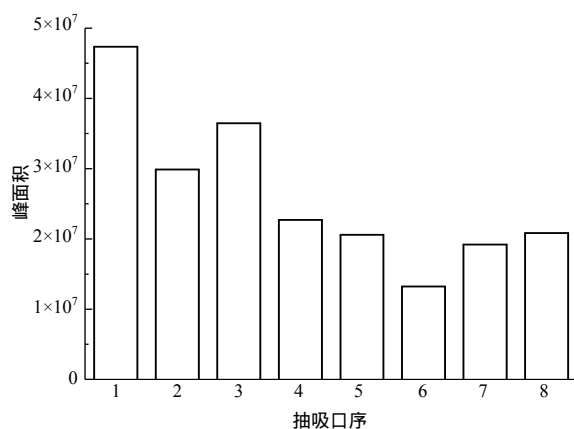


图 4 复合膜中异戊酸乙酯的释放量随抽吸口序的变化

Fig.4 Puff-by-puff amounts of ethyl isovalerate releasing from the composite film

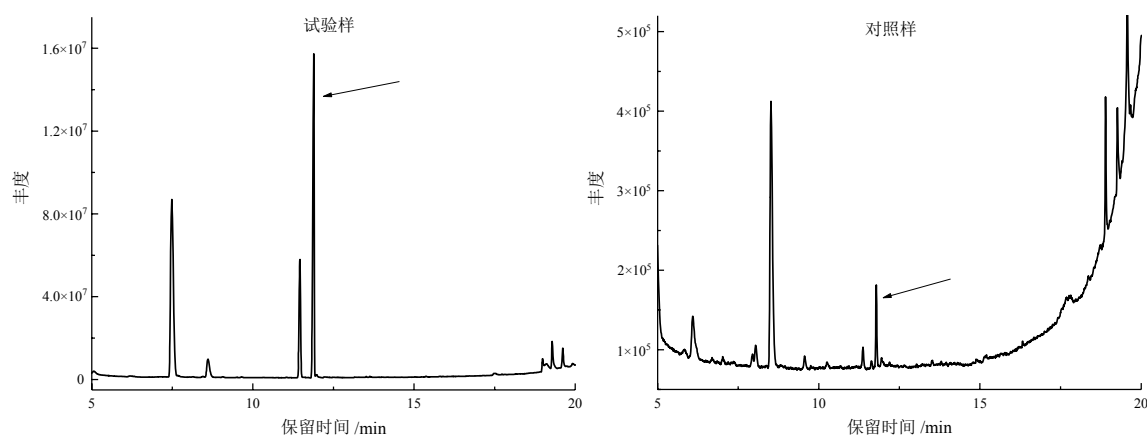


图 5 含复合膜加热卷烟与直接加香对照样的第 1 口烟气中异戊酸乙酯的丰度

Fig.5 The intensity differences of ethyl isovalerate(t_r 11.811 min) between the experimental sample(HTPs with composite films) and control sample(HTPs with spraying flavors) at the first puff

3 结论

采用吸附剂吸附、膜材料包覆的方法制备聚乳酸-活性炭-异戊酸乙酯复合膜,能有效减缓低沸点、高挥发性香料异戊酸乙酯的快速散失,使异戊酸乙酯的起始释放温度从 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提升至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,并可在 $100\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 缓慢释放出包裹在其中的香味成分;应用于加热卷烟烟草物料端,可解决异戊酸乙酯直接加香失效的问题,且能持续、较均匀地释放至第 8 口。

参考文献:

- [1] 窦玉青,沈轶,杨举田,等.新型烟草制品发展现状及展望[J].中国烟草科学,2016,37(5):92-97.

戊酸乙酯的释放从第 1 至第 8 口总体上呈现逐口均匀下降趋势,其中前 3 口维持较高的浓度,从第 4 口开始逐渐下降,约为第 1 口的 $1/2$ 左右,至第 8 口仍有适宜释放量。说明复合膜中异戊酸乙酯的香气持久性、逐口均匀性都较好。

图 5 比较了含复合膜的加热卷烟试验样与直接加香对照样的第 1 口烟气中异戊酸乙酯的丰度差异。其中,异戊酸乙酯的出峰时间为 11.811 min。从图 5 中可以看出,试验样中异戊酸乙酯的丰度为 1.6×10^7 ,而对照样中异戊酸乙酯的丰度仅为 1.8×10^5 ,仅为试验样的 1.1%,说明对照样的异戊酸乙酯在加香和样品放置过程中几乎挥发殆尽,相当于无效加香;而添加了复合膜的试验样可以较好地提高异戊酸乙酯的热稳定性,阻止其快速挥发。

DOU Y Q, SHEN Y, YANG J T, et al. The development and prospect of novel tobacco products[J]. Chinese Tobacco Science, 2016, 37(5): 92-97.

- [2] 李京波. 新型烟草制品的市场现状及未来发展研究[J]. 现代商业, 2019(19): 34-36.
LI J B. Research on market status and future development of novel tobacco products[J]. Modern Business, 2019 (19): 34-36.
- [3] 陈超英. 变革与挑战: 新型烟草制品发展展望[J]. 中国烟草科学, 2017, 23(3): 14-18.
CHEN C Y. Change and challenge: outlook for development of new tobacco products[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2017, 23(3): 14-18.
- [4] 刘亚丽,王金棒,郑新章,等. 加热不燃烧烟草制品发展现状及展望[J]. 中国烟草学报, 2018, 24(4):

- 91-106 .
LIU Y L ,WANG J B ,ZHENG X Z ,et al .Current status and prospect of heat-not-burn tobacco products[J] . Acta Tabacaria Sinica , 2018 , 24 (4) : 91-106 .
- [5] 张洪非,姜兴益,庞永强,等.两种抽吸模式下加热不燃烧卷烟主流烟气释放物分析[J].烟草科技,2018,51(9):40-48 .
ZHANG H F ,JIANG X Y ,PANG Y Q ,et al .Analysis of mainstream aerosol emissions of heat-not-burn tobacco products under two puffing regimes[J] . Tobacco Science & Technology , 2018 , 51(9) : 40-48 .
- [6] 刘鸿,陶立奇,陆怡峰,等.加热烟草制品(HTPs)气溶胶成分的 MD-GC/MS 分析[J].中国烟草学报,2020,26(3):9-14 .
LIU H ,TAO L Q ,LU Y F ,et al .Composition analysis of heated tobacco products(HTPs) aerosol by MDGC/MS[J] . Acta Tabacaria Sinica , 2020 , 26(3) : 9-14 .
- [7] 林翔云.调香术[M].2 版.北京:化学工业出版社,2008 .
LIN X Y . Perfumery[M] . 2nd ed . Beijing : Chemical Industry Press , 2008 .
- [8] 谢剑平.烟草香原料[M].北京:化学工业出版社,2009 .
XIE J P . Tobacco Flavor Materials[M] . Beijing : Chemical Industry Press , 2009 .
- [9] 赵铭钦.卷烟调香学[M].北京:科学出版社,2008 .
ZHAO M Q . Tobacco Perfumery[M] . Beijing : Science Press , 2008 .
- [10] 郑聪慧,崔雨琪,杨华武,等.高挥发性香料的吸附及缓释研究[J].昆明理工大学学报(自然科学版),2020,45(1):15-19 .
ZHENG C H ,CUI Y Q ,YANG H W ,et al .Adsorption and sustained release of volatile flavors[J] . Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science Edition) , 2020 , 45(1) : 15-19 .
- [11] LI X ,LIU L L ,YANG P F ,et al .Synthesis of collagen-modified polylactide and its application in drug delivery[J] . Journal of Applied Polymer Science , 2013 , 129(6) : 3290-3296 .
- [12] 柳先超.聚乳酸(PLA)基缓/控释膜的制备及性能表征[D].合肥:合肥工业大学,2017 .
LIU X C . Preparation and Characterization of Polylactic Acid(PLA) based slow/controlled release membrane[D]. Hefei : Hefei University of Technology , 2017 .
- [13] GB/T 16447—2004 烟草及烟草制品 调节和测试的大气环境[S] .
GB/T 16447—2004 Tobacco and Tobacco Products-Atmosphere for Conditioning and Testing[S] .
- [14] 胡启秀,陈再根,张怡春,等.HCI 抽吸模式对卷烟主流烟气 TNCO 释放量的影响[J].烟草科技,2013,46(11):41-47 .
HU Q X ,CHEN Z G ,ZHANG Y C ,et al .Deliveries of tar ,nicotine and CO in mainstream cigarette smoke under health Canada smoking regime[J] . Tobacco Science & Technology , 2013 , 46(11) : 41-47 .

责任编辑:罗慧敏

英文编辑:罗维