

## 活性炭对薄荷醇的封装及热释放性能影响

潘曦<sup>1</sup>, 李冉<sup>1</sup>, 魏敏<sup>1</sup>, 董爱君<sup>1</sup>, 彤霖<sup>1</sup>, 王鹏<sup>2</sup>, 王磊<sup>2</sup>

(1.湖北中烟工业有限责任公司, 武汉 430040;

2.湖北工业大学 材料与化学工程学院, 武汉 430068)

**摘要:** **目的** 研究活性炭对薄荷醇的封装和热释放性能影响, 为活性炭用于加热不燃烧烟草制品的加香提供依据。**方法** 利用红外光谱 (ATR-FTIR)、热重分析 (TGA) 和扫描电镜 (SEM) 分析活性炭对薄荷醇的封装性能, 并采用热裂解气相色谱/质谱联用法 (Py-GC/MS) 分析 350 °C 温度下活性炭中薄荷醇的热释放性能。**结果** 活性炭表面有众多的小孔, 对薄荷醇有强的封装性能。薄荷醇被活性炭封装后, 热稳定性明显提高, 最大挥发峰从 195 °C 提高到 251 °C, 薄荷醇在 350 °C 温度下热裂解产物组分少, 主产物仍然是薄荷醇, 相对质量分数为 82.879%。**结论** 活性炭能够有效封装薄荷醇, 延缓其释放速度, 达到保香的效果。在加热不燃烧烟草制品的温和加热状态下, 活性炭封装的薄荷醇具有良好的热稳定性和可释放性, 活性炭可以作为薄荷醇的封装剂用在加热不燃烧烟草制品中。

**关键词:** 活性炭; 薄荷醇; 封装; 热释放; 加热不燃烧烟草制品

中图分类号: TB489 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2022)17-0237-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.17.031

## Effect of Activated Carbon on Package and Heat Release Properties of Menthol

PAN Xi<sup>1</sup>, LI Ran<sup>1</sup>, WEI Min<sup>1</sup>, DONG Ai-jun<sup>1</sup>, RONG Lin<sup>1</sup>, WANG Peng<sup>2</sup>, WANG Lei<sup>2</sup>

(1. China Tobacco Hubei Industrial Co., Ltd., Wuhan 430040, China;

2. School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the effects of activated carbon on the package and heat release properties of menthol. The package property of activated carbon on menthol was analyzed by ATR-FTIR, TGA and SEM, and the thermal release property was analyzed by Py-GC/MS. The results showed that there were many small holes on the surface of activated carbon, which had strong package property on menthol. After the menthol was packaged with activated carbon, the thermal stability of menthol was significantly improved, and the maximum volatile peak increased from 195 °C to 251 °C. The menthol had few pyrolyzates at 350 °C. The main product was menthol with a relative content of 82.9%. The above results show that activated carbon could effectively package menthol, delay its release rate and achieve the effect of preserving fragrance. The menthol packaged with activated carbon has good stability and release properties under mild heating condition of heat-not-burn tobacco products. Activated carbon can be used as an adsorbent of menthol in heat-not-burn tobacco products.

**KEY WORDS:** activated carbon; menthol; package; thermal release; heat-not-burn tobacco products

收稿日期: 2021-11-15

作者简介: 潘曦 (1987—), 女, 工程师, 主要研究方向为烟草化学。

通信作者: 王鹏 (1979—), 男, 教授, 主要研究方向为植物纤维资源化学。

薄荷醇是一种重要的香料,具有薄荷凉味。在20世纪20—30年代,薄荷醇被应用于烟草中,可以调和卷烟的香气,使吸味柔和<sup>[1-2]</sup>。由于薄荷醇扩散力强,透发而不持久,暴露在空气中易升华,导致薄荷型卷烟产品的保质期短,有较大的燃吸品质缺陷<sup>[3]</sup>。为了降低卷烟中薄荷醇的挥发性,延长卷烟中薄荷醇的留香时间,人们开发了溶剂法、衍生物法、包合物法、胶囊法、封装剂和香线法等6种技术<sup>[4]</sup>。封装剂法是利用多孔性固体封装剂将薄荷醇封装,然后将封装薄荷醇的封装剂添加到卷烟中,可以实现薄荷醇存储和释放的可控性,而且能够充分利用薄荷醇香料,因此,封装剂法得到了各国烟草研究者的关注。活性炭是一种孔隙丰富、比表面积大、封装能力强的碳材料<sup>[5]</sup>。作为一种优良的封装剂,活性炭封装薄荷醇的能力很强,可应用于卷烟加香中,但是,活性炭对薄荷醇的保留能力也很大,导致在传统的活性炭加香卷烟中,烟气中的香料成分释放量过小,从而大大限制了活性炭在传统卷烟加香中的应用<sup>[4]</sup>。

近年来,随着国际控烟力度不断加强和人们健康意识的提高,新型烟草制品在国内外市场迅速增长。与传统烟草相比,新型烟草制品更加健康、便利和时尚<sup>[6]</sup>。加热不燃烧烟草制品是新型烟草的一种,它通过加热源对烟草薄片或烟丝进行加热,使烟叶中的香味成分散发出来,满足吸食者的需求<sup>[7-8]</sup>。加热不燃烧烟草制品的加热源温度最高不超过350℃,不会导致烟草高温燃烧裂解产生有害成分,从而降低吸食者的健康风险<sup>[9-10]</sup>。加热不燃烧烟草制品这种加热不燃烧的特征为向新型烟草制品添加薄荷醇提供了有利条件:加热源有利于活性炭中薄荷醇的释放;不燃烧的特性避免薄荷醇的高温裂解,有利于薄荷醇的充分利用。

文中以活性炭为封装剂,薄荷醇为香料,研究活性炭对薄荷醇的封装和热释放特性,为活性炭用于加热不燃烧烟草制品加香提供依据。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

材料:活性炭,江西长远科技;薄荷醇,湖北中烟工业有限责任公司技术中心提供。

仪器:Nicolet 380 红外光谱仪,ThermoFisher Scientific Incorporated;TG/DTA 6300 热重/差热综合热分析仪,铂金-埃尔默仪器有限公司;SU-8010 高分辨场扫描电镜,日本日立公司;6890N/5975 热裂解-气质分析(Py-GC/MS),美国安捷伦公司。

## 1.2 方法

### 1.2.1 活性炭对薄荷醇的封装

将薄荷醇加热到40℃,使其融化,然后称取适量的活性炭与薄荷醇按照不同质量比(1:0.25、1:0.5、1:1、1:1.25、1:1.5)混合,封装。

### 1.2.2 傅里叶变换衰减全反射红外光谱法测定

NICOLET 380 智能型傅里叶变换光谱仪;ATR 采样附件,Ge 晶体,入射角为45°;在室温下将样品放在 ATR 采样附件上进行光谱采集,光谱范围为650~4 000 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为32,分辨率为4 cm<sup>-1</sup>。

### 1.2.3 样品扫描电镜分析

用镊子将样品黏结到样品座上,并在真空环境下进行表面喷金处理,然后采用 SU-8010 型高分辨场扫描电镜对样品的微观形貌进行分析。

### 1.2.4 热失重分析

称取约为20 mg 的样品置于氧化铝坩埚中进行热分析,载气为空气,流速为40 mL/min,氧化铝为参比物,以升温速率20℃/min 升温至600℃。

### 1.2.5 Py-GC/MS 分析

首先,称取0.1 mg 样品放入石英管中,初始温度为50℃,然后升温到350℃,升温速率为10℃/min,保持25 s。选取空气为产物载气,流速为70 mL/min,然后转至GC/MS 分析。封装条件:封装温度为50℃,脱附温度为280℃,脱附时间为2 min,传输线为280℃,炉温为270℃。进样口温度为300℃,采用HR-35MS 型色谱柱(30 m×250 μm×0.25 μm)。升温程序:在40℃下保持1 min,以6.0℃/min 的升温速率至290℃,保持10 min,分流比为50:1。质谱仪为HP 5971 A 型,EI 离子源,电子能量为70 eV,接口温度为230℃。质谱扫描范围(*m/z*)为20~400,检索谱图库为NIST-14。采用峰面积归一化的方法定量分析,计算产物中每组分在产物中的相对百分比含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 红外光谱分析

傅里叶变换衰减全反射红外光谱法(ATR-FTIR)是分析物质表层成分结构信息的一种技术<sup>[11]</sup>。利用 ATR-FTIR 测试活性炭的表面,可以看出活性炭对薄荷醇的封装程度。图1为薄荷醇、活性炭以及封装薄荷醇的活性炭的红外光谱图。从图1中可以看出,薄荷醇有许多特征吸收峰<sup>[12]</sup>,3 237 cm<sup>-1</sup>为羟基的吸收峰,2 953、2 927、2 869 cm<sup>-1</sup>为甲基和亚甲基的—CH 伸缩振动吸收峰,1 442 cm<sup>-1</sup>和1 446 cm<sup>-1</sup>为甲基和亚甲基—CH 的变形振

动振动吸收峰。在  $1\ 044\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 025\ \text{cm}^{-1}$  处出现了 C—O 变形振动强吸收峰。图 1 中曲线 7 为未封装薄荷醇的活性炭红外谱图, 从曲线 7 可以看出, 活性炭的吸收峰少, 尤其在薄荷醇特征峰出现的位置活性炭没有吸收峰, 这为薄荷醇在活性炭的红外光谱辨别带来了便利。图 1 中曲线 2—6 为活性炭与薄荷醇不同质量比封装后的活性炭的红外谱图。结合薄荷醇和活性炭的图谱可以看出, 在活性炭与薄荷醇质量比为 1:0.25 时, 封装薄荷醇的活性炭红外图谱中薄荷醇的特征峰强度低, 表明薄荷醇主要被封装到活性炭内部。当活性炭与薄荷醇质量比为 1:0.5 时, 薄荷醇的特征吸收峰有所增强, 但是, 薄荷醇特征峰的强度还是不高, 这说明活性炭表面的薄荷醇的含量较低。当活性炭与薄荷醇的质量比分别为 1:1、1:1.25 和 1:1.5 时, 红外光谱图中薄荷醇的特征吸收峰逐渐增加, 而且特征峰的强度较大, 这表明在活性炭表面有较多未被封装的薄荷醇, 活性炭对薄荷醇的封装能力是有限的。综合来看, 活性炭与薄荷醇质量比为 1:0.5 时较为合适。

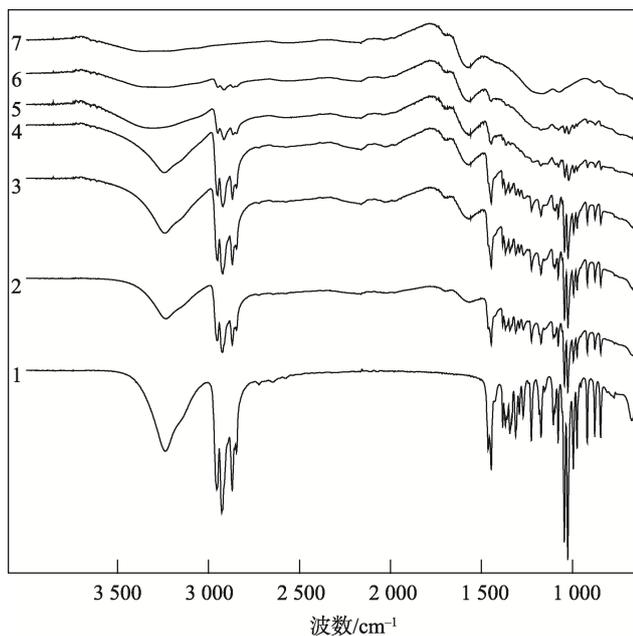


图 1 薄荷醇、活性炭以及封装薄荷醇的活性炭的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectra of menthol, activated carbon and activated carbon adsorbed with menthol

注: 1 为薄荷醇; 2 为活性炭与薄荷醇质量比 1:1.5; 3 为活性炭与薄荷醇质量比 1:1.25; 4 为活性炭与薄荷醇质量比 1:1; 5 为活性炭与薄荷醇质量比 1:0.5; 6 为活性炭与薄荷醇质量比 1:0.25; 7 为活性炭。

## 2.2 SEM 分析

图 2 为活性炭以及封装薄荷醇的活性炭的 SEM

图, 从图 2a 可以看出, 活性炭表面有众多的小孔, 表明活性炭有良好的封装性。图 2b—f 为薄荷醇和活性炭不同质量比封装后的活性炭 SEM 图。图 2b 和图 2c 为低薄荷醇用量的活性炭 SEM 图, 从图 2b—c 中可以看出, 在薄荷醇封装量低的条件下, 活性炭封装薄荷醇后, 它的表面仍然有较多的空隙, 这表明活性炭还未封装饱和。随着薄荷醇用量的增加, 活性炭表面的空隙越来越少, 在活性炭与薄荷醇的质量比为 1:1.5 时, 活性炭表面出现了众多小块状物质, 如图 2f 所示, 这可能是活性炭表面有未被封装的薄荷醇, 这与红外光谱分析结果一致。

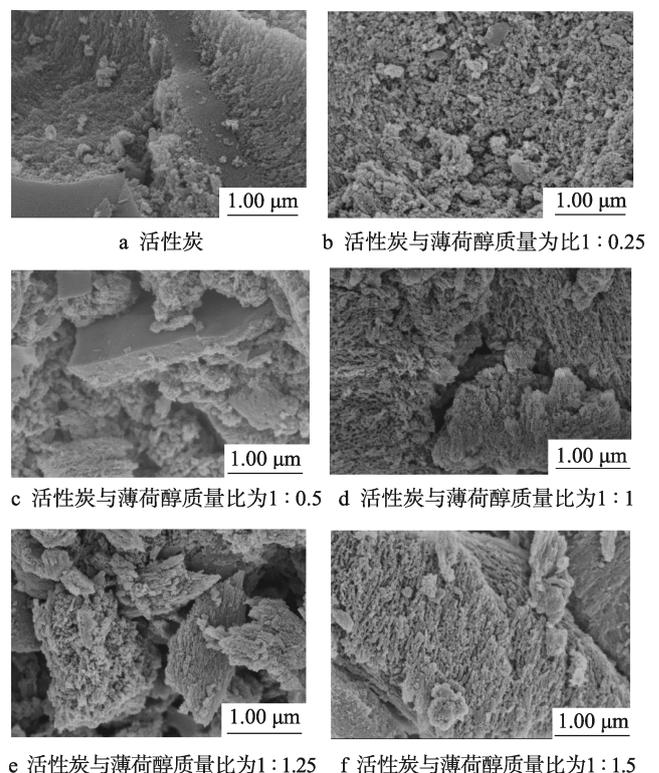


图 2 活性炭以及封装薄荷醇的活性炭的 SEM 图

Fig.2 SEM image of activated carbon and activated carbon adsorbed with menthol

## 2.3 热失重分析

热重分析可以准确地分析样品的热稳定性。大多数情况下, 香精香料包合物是为了提高客体分子的热稳定性, 减小其挥发率, 达到缓释的效果。图 3 和图 4 是薄荷醇、活性炭以及封装薄荷醇的活性炭的 TG 和 DTG 曲线。从图 3 可以看出, 薄荷醇在初始温度至  $200\ ^\circ\text{C}$  区间连续质量损失, 最大吸热峰在  $195\ ^\circ\text{C}$  处, 在  $200\ ^\circ\text{C}$  以后质量损失曲线趋于平稳, 表明薄荷醇已挥发殆尽。从活性炭的 TG 和 DTG 图上可以看出, 在温度为  $100\sim 400\ ^\circ\text{C}$  内, 活性炭没有明显的降解峰。图 4 中活性炭与薄荷醇质量比为

1:0.25 时,在温度 80~200 °C 内没有明显热分解峰。从图 4 中曲线 1 可知,薄荷醇在 200 °C 基本挥发殆尽,而由图 4 中曲线 6 可知,薄荷醇被活性炭封装后,在 200 °C 前没有明显的挥发,在 251 °C 处有质量损失峰,这主要是薄荷醇的挥发峰。这表明薄荷醇被活性炭封装后,热稳定性明显提高,最大挥发峰从 195 °C 提高到 251 °C。这一结果表明了活性炭对薄荷醇有较强的保香性能,需要较高的温度才能将其从活性炭中释放出来,这限制了活性炭在传统卷烟加香中的应用,但是,活性炭这一特性使其非常适合应用于加热不燃烧烟草制品中,因为加热不燃烧烟草制品的加热装置能够将活性炭中的薄荷醇释放出来。从图 4 中曲线 2—5 也可以看出,随着活性炭中薄荷醇添加量的增加,从起始温度到 200 °C 区间出现了吸热峰,这是薄荷醇的挥发峰<sup>[13]</sup>。同时,在温度为 200~400 °C 内也有薄荷醇的挥发峰,这表明随着薄荷醇添加量的增加,有部分薄荷醇没有被活性炭封装,而是在活性炭的表面,这一结果与红外分析结果相一致。

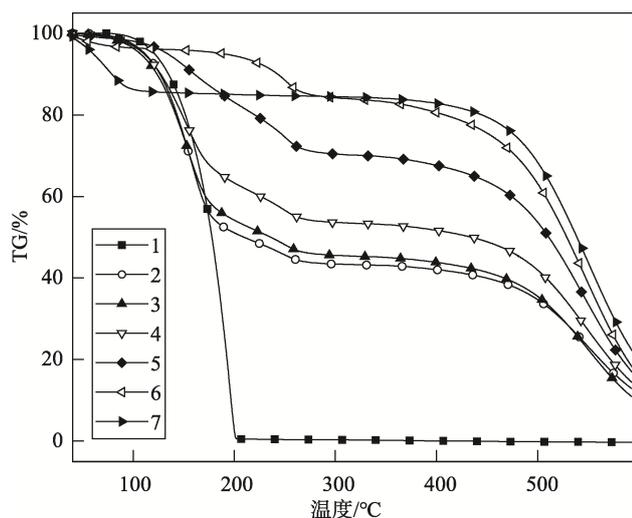


图 3 薄荷醇、活性炭以及封装薄荷醇的活性炭的 TG 曲线

Fig.3 TG curves of menthol, activated carbon and activated carbon adsorbed with menthol

注: 1 为薄荷醇; 2 为活性炭与薄荷醇质量比 1:1.5; 3 为活性炭与薄荷醇质量比 1:1.25; 4 为活性炭与薄荷醇质量比 1:1; 5 为活性炭与薄荷醇质量比 1:0.5; 6 为活性炭与薄荷醇质量比 1:0.25; 7 为活性炭。

## 2.4 Py-GC/MS 分析

热裂解气相色谱/质谱联用法 (Py-GC/MS) 能够快速地将样品全部均匀裂解,分离鉴定裂解产物,从而分析出初始样品的组成和特征<sup>[14]</sup>。为了研究活性炭中薄荷醇在加热不燃烧烟草制品的加热状态下的热释放性和稳定性,利用热裂解气相色谱/质谱联用法研究了活性炭中薄荷醇在 350 °C 时的热裂解特性。

图 5 是活性炭封装的薄荷醇在 350 °C 的热裂解产物的总离子流色谱图,其产物分析结果见表 1。由表 1 可知,活性炭封装的薄荷醇在 350 °C 的温度下热裂解产物组分少,只检测到 18 种微量产物,主产物仍然是薄荷醇,相对质量分数为 82.879%。这一结果表明,在加热不燃烧烟草制品的温和加热状态下,活性炭封装薄荷醇具有良好的热稳定性和可释放性,在加热不燃烧烟草制品中,活性炭可以作为薄荷醇的封装剂。

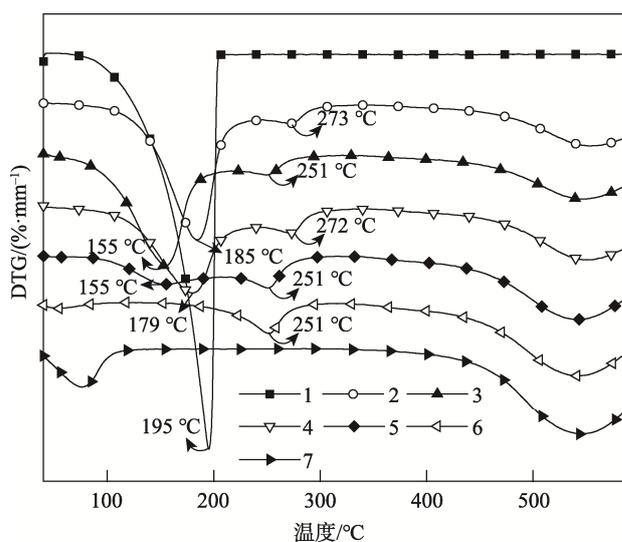


图 4 薄荷醇、活性炭以及封装薄荷醇的活性炭的 DTG 曲线

Fig.4 DTG curves of menthol, activated carbon and activated carbon adsorbed with menthol

注: 1 为薄荷醇; 2 为活性炭与薄荷醇质量比 1:1.5; 3 为活性炭与薄荷醇质量比 1:1.25; 4 为活性炭与薄荷醇质量比 1:1; 5 为活性炭与薄荷醇质量比 1:0.5; 6 为活性炭与薄荷醇质量比 1:0.25; 7 为活性炭。

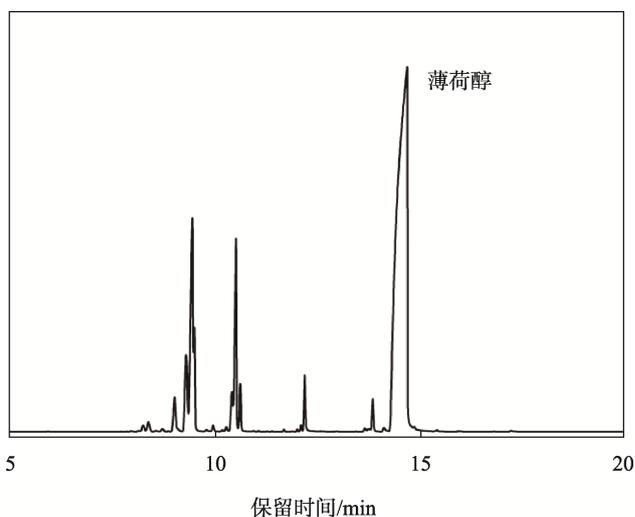


图 5 活性炭封装薄荷醇的热裂解产物 TIC 图  
Fig.5 TIC diagram of pyrolysis products of menthol packaged with activated carbon

表 1 活性炭封装薄荷醇的热裂解产物分析结果  
 Tab.1 Composition and content of pyrolysis products of menthol packaged with activated carbon

编号	保留时间/min	化合物名称	峰面积比/%
1	8.306 2	2,4-Nonadienal, (E,E)-	0.283
2	8.441 2	Cyclopropane, tetramethylpropylidene-	0.448
3	8.781 5	Cyclopentane, 1-methyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-	0.139
4	9.073 2	Cyclopentane, 1-methyl-3-(2-methyl-2-propenyl)-	1.578
5	9.348 7	Cyclohexene, 3-methyl-6-(1-methylethyl)-	1.572
6	9.5	Cyclohexene, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-	1.744
7	9.548 6	Cyclopentane, 1-methyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-	2.548
8	10.002 4	Cyclohexane, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, trans-	0.234
9	10.321 1	Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene, 3,7,7-trimethyl-	0.180
10	10.456 1	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-, (R)-	1.384
11	10.553 4	Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-	1.529
12	10.661 4	Cyclohexane, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	1.383
13	12.125 3	Cyclohexene, 4-methyl-3-(1-methylethylidene)-	0.166
14	12.217 2	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	0.559
15	13.670 3	Isopulegol	0.126
16	13.864 8	Cyclohexanone, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-, cis-	1.028
17	14.134 9	Cyclohexanone, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-, trans-	0.188
18	14.691 3	menthol	82.879

### 3 结语

活性炭具有多孔结构, 能够高效地封装薄荷醇, 提高薄荷醇的热挥发温度, 减缓薄荷醇的释放, 适合作为薄荷醇的封装材料, 用在加热不燃烧烟草制品中, 达到保香的效果。

#### 参考文献:

- [1] 何智慧, 罗嘉, 练文柳. 薄荷卷烟研究进展[J]. 烟草科技, 2006, 39(9): 38-42.  
HE Zhi-hui, LUO Jia, LIAN Wen-liu. Mentholated Cigarette: A Review[J]. Tobacco Science & Technology, 2006, 39(9): 38-42.
- [2] 姚晶晶, 陈森林, 孔浩辉, 等. 活性炭的孔隙结构和表面酸性对其香料吸附性的影响[J]. 现代食品科技, 2014, 30(2): 72-77.  
YAO Jing-jing, CHEN Sen-lin, KONG Hao-hui, et al. Effects of Porosity Property and Acid Functional Groups of Activated Carbons on Adsorption of Three Flavors[J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(2): 72-77.
- [3] 黄富, 刘斌, 王平军. 特色薄荷型卷烟纸的开发与应用[J]. 中国造纸, 2012, 31(1): 42-44.  
HUANG Fu, LIU Bin, WANG Ping-jun. Manufacture of Menthol Cigarette Paper[J]. China Pulp & Paper, 2012, 31(1): 42-44.
- [4] 刘立全, 王月霞, 邵国泉. 薄荷卷烟生产技术进展[J]. 中国烟草学报, 1993(2): 40-45.  
LIU Li-quan, WANG Yue-xia, SHAO Guo-quan. Progress in Montholation of Tobacco Smoke[J]. Acta Tabacaria Sinica, 1993(2): 40-45.
- [5] 建晓朋, 许伟, 侯兴隆, 等. 活性炭改性技术研究进展[J]. 生物质化学工程, 2020, 54(5): 66-72.  
JIAN Xiao-peng, XU Wei, HOU Xing-long, et al. Research Progress on Activated Carbon Modification Technology[J]. Biomass Chemical Engineering, 2020, 54(5): 66-72.
- [6] 李磊, 周宁波, 屈湘辉. 新型烟草制品市场发展及法律监管[J]. 中国烟草学报, 2018, 24(2): 100-110.  
LI Lei, ZHOU Ning-bo, QU Xiang-hui. Market Development and Regulation of Novel Tobacco Products[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2018, 24(2): 100-110.
- [7] 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 Ya-li, WANG Jin-bang, ZHENG Xin-zhang, et al.

- Current Status and Prospect of Heat-not-Burn Tobacco Products[J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 2018, 24(4): 91-106.
- [8] 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.
- DOU Yu-qing, SHEN Yi, YANG Ju-tian, et al. The Development and Prospect of Novel Tobacco Products[J]. *Chinese Tobacco Science*, 2016, 37(5): 92-97.
- [9] 李书杰, 赵汉章, 门晓龙, 等. 国内加热不燃烧烟草制品发展现状与分析[J]. *科技与创新*, 2019(21): 115-116.
- LI Shu-jie, ZHAO Han-zhang, MEN Xiao-long, et al. Development Status and Analysis of Domestic Heating Non-Burning Tobacco Products[J]. *Science and Technology & Innovation*, 2019(21): 115-116.
- [10] 李翔, 谢复炜, 刘惠民. 新型烟草制品毒理学评价研究进展[J]. *烟草科技*, 2016, 49(1): 88-93.
- LI Xiang, XIE Fu-wei, LIU Hui-min. Recent Advances in Toxicological Evaluation of Novel Tobacco Products[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2016, 49(1): 88-93.
- [11] 徐琳, 王乃岩, 霸书红, 等. 傅里叶变换衰减全反射红外光谱法的应用与进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24(3): 317-319.
- XU Lin, WANG Nai-yan, BA Shu-hong, et al. Application and Progress of Fourier Transform Attenuated Total Reflect Ion Infrared Spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, 24(3): 317-319.
- [12] 陈勤, 郭鹏. 薄荷脑-羟丙基- $\beta$ -环糊精包合物的红外光谱分析[J]. *中南药学*, 2009, 7(10): 749-752.
- CHEN Qin, GUO Peng. Inclusion Compound of Menthol with Hydroxypropyl- $\beta$ -Cyclodextrin by Infrared Spectroscopy[J]. *Central South Pharmacy*, 2009, 7(10): 749-752.
- [13] 王颖, 张亮, 孙海峰, 等. 薄荷醇与  $\beta$ -环糊精包合物的制备及热分解动力学研究[J]. *中国食品添加剂*, 2019, 30(7): 98-103.
- WANG Ying, ZHANG Liang, SUN Hai-feng, et al. Preparation of Inclusion Compound of B-Cyclodextrin with Menthol and Study on Thermal Decomposition Kinetics[J]. *China Food Additives*, 2019, 30(7): 98-103.
- [14] 杨柳, 缪明明, 吴亿勤, 等. TGA 和 Py-GC/MS 研究琥珀酸单薄荷酯的热失重和热裂解行为[J]. *中国烟草学报*, 2008, 14(4): 1-7.
- YANG Liu, MIAO Ming-ming, WU Yi-qin, et al. Investigation of Thermal Decomposition and Pyrolysis Behavior of Monomenthyl Succinate by TGA and Py-GC/MS[J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 2008, 14(4): 1-7.

责任编辑: 曾钰婵