

三种 Amadori 化合物的热解研究

张敦铁 殷发强 何佳文

(华中科技大学化学系 武汉 430074)

摘要: 采用离线裂解装置在不同温度点对三种 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(VDF)、1-L-脯氨酸-1-脱氧-D-果糖(PDF)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:三种 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。

关键词: Maillard 反应; Amadori 化合物; 热解

中图分类号: TS41⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1004-5708(2006)02-0013-04

Comparison of the pyrolysis of selected Amadori compounds

ZHANG Dun-tie YIN Fa-qiang HE Jia-wen

(Department of Chemistry, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, 430074)

Abstract: Amadori compounds 1-L-Ala-1-deoxy-D-fructose (ADF), 1-L-Val-1-deoxy-D-fructose (VDF), and 1-L-Pro-1-deoxy-D-fructose (PDF) were pyrolyzed respectively in a pyrolyzer at different temperature. The pyrolyzates were absorbed by dichloromethane and qualitatively analyzed with GC/MS. Results showed that the pyrolyzates were various at different temperature, i.e. more pyrolyzates at higher temperature. The major pyrolyzates were heterocyclic compounds, such as aldehydes, pyrazines, furan, furanone, pyrrole, pyranone, etc., which were essential aromatic components in food and cigarette smoke. Structures of some pyrolyzates could directly reflect the structures of sugar or amino acid in the Amadori compounds.

Key words: Maillard reaction; Amadori compounds; pyrolysis

Maillard 反应在不同反应条件下可产生具有不同香型和香气特征的香味物质。这些产物不但可用于食品增香,而且还可以作为卷烟增香、去杂、修饰卷烟烟气的辅料,以达到提高卷烟品质的目的。Amadori 化合物是由氨基酸与还原糖发生 Maillard 反应过程中的中间产物,这种中间体大多为白色或略带黄色的固体,易溶于水,没有气味,是重要的不挥发的致香前体物。国外曾有人将 Maillard 反应中间体应用于食品增香工艺中,也有少数人将其用于卷烟增香^[1]。本文作者设定不同温度点,选定由丙氨酸(Ala)、缬氨酸(Val)、脯氨

酸(Pro)与葡萄糖生成的 Amadori 产物,即 1-L-丙氨酸-1-脱氧-D-果糖(ADF)、1-L-缬氨酸-1-脱氧-D-果糖(VDF)、1-L-脯氨酸-1-脱氧-D-果糖(PDF),对其进行热解研究,观察其热解产物的变化情况,其目的是为了开辟中间体在卷烟中的应用途径,创新中间体的应用领域。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

ADF、VDF、PDF(由湖北省烟草化学研究室提供,其结构已采用 IR、MS、NMR 表征),二氯甲烷(AR,上海试一)重蒸二次,无水硫酸钠(AR,沈阳试三),高纯氮气,高纯氦气;FA2104S 型分析天平(感量:0.1 mg,上海天平仪器厂),裂解器(自制),固体加料漏斗,HP6890GC,5973MS 色/质联用仪(美国 Hewlett-Packard 公司)配备 HP 化学工作站, Wiley275 数据库。

作者简介: 张敦铁(1975-),男,硕士,华中科技大学化学系,武汉,430074,研究方向:烟草化学。E-mail: zdt799@163.com

基金项目: 国家烟草专卖局基金资助项目(110200202010)项目的一部分。

收稿日期: 2006-01-06

1.2 热解与分析

裂解: 采用高温盐熔加热裂解, 调节变压器电压稳定熔盐温度(分别做 200、300、400 ℃) 0.5 h, 称取 0.5 g 的中间体通过固体加料漏斗加入裂解器中, 连接好氮气, 尾接装置, 尾接口插入盛有 2 mL 的二氯甲烷的捕集器中(尾接口插入液面以下)。裂解条件: 热解时间: 3 min, 载气: 高纯氮气(99.999%), 热解温度: 200 ℃、300 ℃、400 ℃。热解完成后, 用二氯甲烷反复清洗管道 3 次。在捕集的样品中加入 100 mg 无水硫酸钠, 静置 20 min, 转入自动进样瓶中, 准备进行 GC/MS 分析。采用 GC/MS 条件为:

(1) GC 条件: 色谱柱: DB-5MS(50 m×0.25 mm i.

d. ×0.25 μm .d.f.)毛细管柱; 载气: 高纯氮气, 流速: 1 mL/min; 进样量: 1 μL, 分流比: 1: 5; 进样口温度: 250 ℃; 程序升温: 60 ℃(4 min) 15 ℃/min 170 ℃(3 min) 5 ℃/min 230 ℃(8 min)

(2) MS 条件: 传输线温度: 280 ℃; 电离方式: EI, 电离能量 70 eV; 离子源温度: 250 ℃, 扫描范围: 33 ~ 350; 扫描时间: 0.3 s, 扫描间隔: 0.2 s; 采用 Wiley275 谱库联机检索进行质谱鉴定。

2 结果与讨论

2.1 主要热解产物的异同

表 1 几种 Amadori 化合物热解的主要产物

序号	Major compounds	名称	ADF	VDF	PDF
1	Ethanal	乙醛	+		
2	2-Propanone	丙酮	+	+	+
3	Iso butyraldehyde	异丁醛		+	
4	Furan, 2, 5-dimethyl-	2, 5-二甲基呋喃	+	+	+
5	Propanoic acid, 2-methyl-	2-甲基丙酸		+	
6	Pyrazine, methyl-	甲基吡嗪		+	
7	1-Propanamine, 2-methyl-N-2-(2-methylpropylidene)-	2-甲基-N-(2-甲基亚丙基)-1-丙胺		+	
8	Pyrazine, 2, 5-dimethyl-	2, 5-二甲基吡嗪	+	+	
9	Pyrazine, 2, 6-dimethyl-	2, 6-二甲基吡嗪	+		
10	2, 3, 4, 5-Tetrahydropyridazine	2, 3, 4, 5-四氢哒嗪		+	
11	Pyrazine, trimethyl-	三甲基吡嗪	+	+	
12	1-Pyrrolidineethanol	1-四氢吡咯乙醇			+
13	3-Hydroxy-2, 5-dimethyl-3(2H)-4-furanone	2, 5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮	+	+	+
14	Pyrazine, 3-ethyl-2, 5-dimethyl-	3-乙基-2, 5-二甲基吡嗪	+	+	
15	2, 3-dihydro-3, 5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	2, 3-二氢-3, 5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	+	+	+
16	Pyrrolidine, 1-acetyl-	1-乙酰基吡咯烷			+
17	Pyrazine, 3, 5-diethyl-3-methyl-	3, 5-二乙基-2-甲基吡嗪	+		
18	2, 5-dimethyl-3-isobutylpyrazine	2, 5-二甲基-3-异丁基吡嗪		+	
19	Pyrazine, 2, 3, 5-trimethyl-6-ethyl-	2, 3, 5-三甲基-6-乙基吡嗪	+		
20	1-Methyl-9-aminoxanthine	1-甲基-9-氨基黄嘌呤			+
21	1H-1, 2, 4-Triazol-3-amine, 1-ethyl-	1-乙基-1H-1, 2, 4-三唑-3-胺			
22	7-Methyl-2, 3, 6, 7-tetrahydrocyclopent(b) azepine-8(1H)-one	7-甲基-2, 3, 6, 7-四氢环戊(b)吡嗪因-8(1H)-酮			+
23	5-Methylfurfural	5-甲基糠醛			+
24	Droserone	茅膏酮	+		
25	5, 6, 7, 8-tetrahydro-8-hydroxy-1-methyl-2(1H)-chinolinon	5, 6, 7, 8-四氢-8-羟基-1-甲基-2(1H)-氮杂酞醇			+
26	3-tert-Butyl-4-methoxyphenol	3-叔丁基-4-甲氧基苯酚		+	
27	N-methyl-L-benz (F) isoindole	N-甲基苯并[F]异吲哚			+
28	3, 9-Diazatricyclo [7. 3. 0. 0(3, 7)] dodecam-2, 8-dione	3, 9-二氮杂三环[7. 3. 0. 0(3, 7)] 十二-2, 8-二酮			+
29	5, 6, 8, 9, 10, 11-Hexahydrobenz[A] anthracene	5, 6, 8, 9, 10, 11-六氢苯并[A]蒽			+

“+”表示检出。

从表 1 中三种 Amadori 化合物的主要热解产物发现, 这些产物主要有丙酮、醛、吡嗪类、吡咯类、呋喃酮

及羧酸等。而且一般来看, 结构复杂的 PDF 的热解产物的结构也相应复杂一些。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, 如表中产生几种特征的醛, 乙醛、异丁醛分别由 ADF、VDF 发生 strecker 降解时分子结构中的氨基酸直接脱羧转化而来。这几种 Amadori 化合物都是由葡萄糖与相应氨基酸反应得到, 它们在热解中也产生了部分相同的物质, 如 2, 5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮、2, 3-二氢-3, 5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮等。ADF 与 VDF 结构的相似性也形成了一些相同或相似结构的产物, 如吡嗪类化合物。总之, 这几种 Amadori 化合物热解产物的差

异主要是由其结构的不同。它们的结构如图 1。

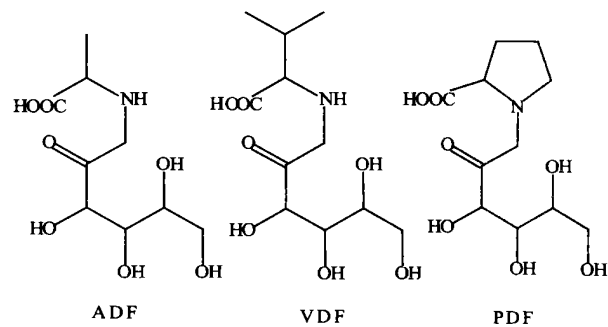


图 1 三种 Amadori 化合物的结构

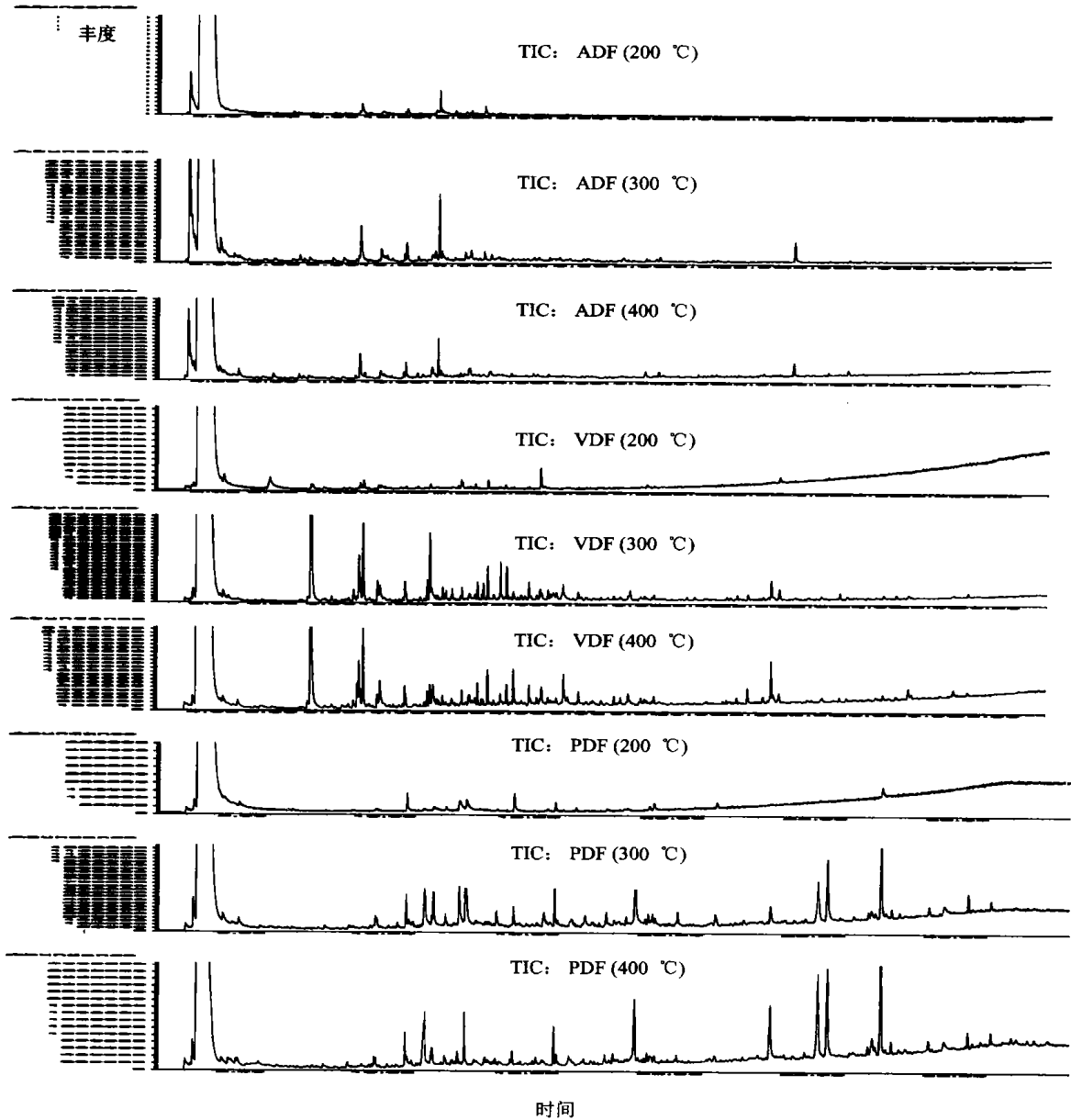


图 2 三种 Amadori 化合物在不同温度下的热解总离子图

2.2 温度对产物的影响

从三种 Amadori 化合物热解的总离子图(图 2)发现,温度对它们热解有较大的影响,在相同温度条件下 ADF 产生的挥发性产物相对较少,PDF 产物较多;VDF 和 PDF 在 200 °C 与 300 °C 热解产物差别非常大,而在 300 °C 与 400 °C 下差别不大。总之三种 Amadori 化合物在不同温度下裂解产物不同,随着裂解温度的升高,裂解产物增多;同时在不同温度下部分热解产物有重现性。这可能与这几种化合物的结构及熔点有关。

2.3 热解产物的致香作用

中间体的裂解产物有不少是食品及卷烟烟气中重要的致香成分,如:二甲基羟基呋喃酮具有果香焦糖香气,“焦香菠萝”的芳香香气^[4];5-甲基糠醛具有浓的、甜香、辛香气味,甜的象焦糖的味道^[4];丙酮具有特有的芳香气味,略带甜味的刺激性味道^[4];乙酰基呋喃具有强烈的香脂的甜香香气^[3];2,5-二甲基吡嗪具有坚果香气和马铃薯片的特有香气^[5,6],增加烟气药草样甜香^[3];2,6-二甲基吡嗪有芳香的炒食、烤食香气^[3,4],增加壤香、令人愉快的香气^[3];2,3,5-三甲基吡嗪能增加白肋烟的特征、甜香^[4],2-乙基-3,(5 或 6)-二甲基吡嗪、2,6-二甲-3-乙基-吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪具有巧克力、烤坚果的香味^[3];吡咯烷类拥有令人愉快的类似于谷类食品或芝麻的芳香气味。这些物质对食品及卷烟烟气的香味起着重要的作用。

3 结论

采用 GC-MS 对三种特定 Amadori 化合物在不同温

度下裂解进行了研究,结果表明:在不同温度下其裂解产物不一样,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、吡唑、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。

参考文献

- [1] 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.
- [2] W. M. Coleman III, H. L. Chung. Pyrolysis GC-MS analysis of Amadori compounds derived from selected amino acids and glucose[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 62: 215—223.
- [3] W. M. Coleman III, H. L. Chung. 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.
- [4] 毛多斌, 马宇平, 梅业安. 卷烟配方和香精香料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001, 11: 115—120.
- [5] 济南市轻工研究所编译, 合成食用香料手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1985: 302—765.
- [6] 刘树文. 合成香料技术手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000, 7: 724—745.
- [7] Raphael Ikan. The Maillard Reaction[M]. John Wiley & Sons Ltd, 1996: 21—49.

烤烟栽培品种机械化采收的效果

HAJI H. H., BRAMMALL R. A., AMANKWA G. A., MISHRA S., DEVOS M.

加拿大烟草研究基地, P. O. Box 1, Delhi, ON, N4B 2W8, 加拿大.

在 Ontario 种植的品种中,打顶高度、成熟度、叶数、节距、茎叶角度和叶片大小等各有不同。某些特性如叶位、茎叶角度和叶片大小明显影响不同品种对机采的适应性。过去对品种机采的效果尚无研究。这主要是由于使用机采的烟农人数有限。近几年,由于采用机采的烟农在增加,有必要了解不同品种机采的效果。因此,这项研究的目的是调研 Ontario 产区机采对烤烟品种产量和质量的影响效果。

2003 年,在种烟农场进行了重复试验,采用机采 5 次采完。记载产量、农艺性状以及 5 次机采后挂在烟株上的叶数和落在地面上的叶数。在大多数研究中,品种间的差异明显。采用机采时,节距宽的品种比窄的品种产量损失少。RG17、CT144 和 CT572 品种不适于机采,这些品种节距窄,第 5 次机采后挂在烟株上的叶数较多。与其它品种相比,机采产量损失较大。对比等级指数看出,机采和手工采收对烟叶质量无显著影响。2004 年重复此项试验。

孙福山(译自 2004 CORESTA CONGRESS Scientific Expertise Applied for the Future)