

叶黄素氧化降解产物 GC/MS 分析及 在卷烟加香中的应用

刘金霞¹, 李元实¹, 姬小明², 赵铭钦²

(1. 吉林烟草工业有限责任公司 技术中心, 吉林 长春 130031;

2. 河南农业大学 烟草学院, 河南 郑州 450002)

摘要:采用化学法对叶黄素进行氧化降解,产物用 GC/MS 进行检测.结果表明:以 95% 乙醇作溶剂,叶黄素在 H_2O_2 , $AgNO_3$, $KMnO_4$ 作用下,氧化降解生成的产物分别确定出 6 种、12 种、17 种化合物,共有的成分有二氢猕猴桃内酯、3-氧代紫罗兰酮、异佛尔酮等,并均以二氢猕猴桃内酯相对含量最高.加香试验结果表明:在烤烟中添加适宜浓度的叶黄素降解产物对感官质量有显著的改善作用,可以增补烟香,减轻杂气和刺激性,改善吃味;较为合适的用量为 0.01%.

关键词:叶黄素;氧化降解;卷烟加香

中图分类号:TS411

文献标志码:A

GC/MS analysis of oxidative degradation of lutein and its flavoring application in cigarette

LIU Jin-xia¹, LI Yuan-shi¹, JI Xiao-ming², ZHAO Ming-qin²

(1. Center of Tech., Tobacco Ind. Co., Ltd. of Jilin, Changchun 130031, China;

2. College of Tobacco Sci., He'nan Agr. Univ., Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Chemistry method was used to oxidate degradation of lutein, and the products of degradation were analysed by GC/MS. The results indicated that the oxidative degradation of lutein was respectively determined 6, 12 and 17 kinds of compounds under the effect of H_2O_2 , $AgNO_3$ and $KMnO_4$, by using 95% ethanol as solvent. Common components had dihydroactinone, 3-oxygen violet alcohol, isophorone and so on among them and the content of dihydroactinone was relative higher. The degradation products of lutein were applied in unblended cut tobacco and cut filler. The results indicated that adding the suitable amount of degradation products of lutein could efficiently improve smoking quality of the cigarettes, increase quantity of tobacco aroma, reduce offensive odor and irritation and amend aftertaste. The rational consumption was 0.01%.

Key words: lutein; oxidative degradation; flavoring in cigarette

收稿日期:2010-10-02

基金项目:吉林烟草工业有限责任公司科技攻关项目(JY2006012);河南省教育厅自然科学基金项目(2008A208013)

作者简介:刘金霞(1982—),女,河南省项城市人,吉林烟草工业有限责任公司助理工程师,主要研究方向为烟草理化。

0 引言

类胡萝卜素是烟草中最重要的萜烯类化合物之一,烟叶中性挥发性香气成分中有很大一部分化合物是类胡萝卜素降解产物,其含量仅次于叶绿素降解产物^[1-2]。类胡萝卜素降解产生的香味物质阈值相对较低,刺激性小,香气质较好,对烟叶香气贡献率大,是影响烟叶香气质和香气量的重要组分,如巨豆三烯酮具有可可香气,可增加烟气的舒适口感,改善烟气香气; β -大马酮可产生玫瑰花香和甜香;香叶基丙酮和二氢猕猴桃内酯可增加烤烟香气和抑制刺激性等^[3]。另有实验表明,叶黄素和 β -胡萝卜素的光氧化和高温氧化降解均产生许多与烟草中发现的相同的类胡萝卜素降解成分^[4]。侯英等^[5]对叶黄素在不同温度裂解时形成的产物进行了研究,结果表明在相对较低的温度下可形成较多的芳香物质,随着温度升高,芳香物质含量逐渐减少。

在烟叶类胡萝卜素各组分中, β -胡萝卜素和叶黄素含量相对较高。目前关于烟草叶黄素的研究多集中于生态、栽培、调制、醇化等因素对叶黄素含量和代谢的影响,叶黄素及其降解产物对烟叶品质和评吸质量的影响等方面^[6-13],而叶黄素的降解方法及其降解物在卷烟加香中的应用研究鲜有报道^[14-15]。本文拟对此进行研究,旨在寻求一种通过化学降解叶黄素制备烟用香料的方法,以改善卷烟吸食品质。

1 实验

1.1 试剂及仪器

试剂:叶黄素,纯度>95%,天津一方科技有限公司产;无水乙醇, H₂O₂, KMnO₄, AgNO₃ 均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司产。

仪器:安捷伦 6890GC/5973MS 气质联用仪,美国 Agilent 公司产。

1.2 叶黄素降解方法

降解方法 1:取 0.1 g 叶黄素加入到 250 mL 的蒸馏瓶中,再加入 95% 的乙醇 50 mL,轻轻摇动,使叶黄素均匀分散到乙醇中,然后加入 5 mL 30% H₂O₂ 作氧化剂,并加入催化剂 A,在 85 °C 条件下水浴加热回流。加热 3~8 h,橙黄色的叶黄素-乙醇悬浊液变为淡黄色透明溶液,冷却后过滤。

降解方法 2:取 0.1 g 叶黄素加入到 250 mL 的蒸馏瓶中,再加入 95% 的乙醇 50 mL,轻轻摇动,使叶黄素均匀分散到乙醇中,然后加入 0.1 g KMnO₄ 作氧化剂,并加入催化剂 A,在 85 °C 条件下水浴加热回流。加热 3~8 h,橙黄色的叶黄素-乙醇悬浊液变为淡黄色透明溶液,冷却后过滤。

降解方法 3:取 0.1 g 叶黄素加入到 250 mL 的蒸馏瓶中,再加入 95% 的乙醇 50 mL,轻轻摇动,使叶黄素均匀分散到乙醇中,然后加入 0.1 g AgNO₃ 作为氧化剂和催化剂,在 85 °C 条件下水浴加热回流。加热 3~8 h,橙黄色的叶黄素-乙醇悬浊液变为淡黄色透明溶液,冷却后加入 KCl 过滤,除去 Ag⁺。

1.3 GC/MS 分析条件

HP-INNOWaX 色谱柱(0.25 mm × 30 m × 0.25 μm);载气为氦气;进样口温度 260 °C,接口温度 250 °C;载气流量 1 mL/min;程序升温:初温 50 °C,恒温 2 min 后,以 4 °C/min 的速度升至 230 °C,保持 20 min;进样量:1 μL;分流比 10:1;溶剂延迟 5 min;EI 电离能量 70 eV;离子源温度 230 °C;电子倍增器电压 1 200 V;质量扫描范围 30~550 amu;采用 Wiley 和 Nist98 谱库检索法定性,峰面积归一法定量。

1.4 降解产物的加香应用

用 KMnO₄ 作为氧化剂的叶黄素降解产物应用于卷烟加香。将叶黄素降解产物按照 0.01 mg/g, 0.05 mg/g, 0.1 mg/g, 0.2 mg/g, 0.5 mg/g 5 个用量,用微量喷雾器均匀地喷洒到烤烟型加料烟丝和单料烟丝中,制成烟支后于(22 ± 1) °C, (60 ± 2)% 条件下平衡 48 h,使烟样含水率保持在 12% 左右,由评吸专家进行感官评吸,确定其降解产物的增香效果及最佳添加量。

2 结果与分析

2.1 叶黄素降解产物的 GC/MS 分析

用 H₂O₂, AgNO₃, KMnO₄ 3 种氧化剂对叶黄素进行氧化降解,产物经 GC/MS 检测分析,结果见表 1—表 3。可以看出:3 种氧化剂都可以使叶黄素氧化降解,降解产物共有的香味物质为异佛尔酮和二氢猕猴桃内酯,并以二氢猕猴桃内酯的含量相对较高。但由于其氧化性的强弱不同,叶黄素的降解产物也表现出一定的差异。用 H₂O₂ 作氧化剂,所检测到的降解产物比较少,以二氢猕猴桃内酯、3-甲基

环戊酮含量相对较高(见表1);以 AgNO_3 为氧化剂,共确定出12种降解产物,其中二氢猕猴桃内酯、 β -紫罗兰醇、香茅醇和异佛尔酮等含量较高(见表2);而用 KMnO_4 作氧化剂,所得到的降解产物最多,共确定出17种,除二氢猕猴桃内酯外,氧化异佛尔酮、2,2,6-三甲基环己酮、2,6-二甲基环己醇、异佛尔酮等比较重要的烟用香料含量也较高。

由表1—表3可以看出,强氧化剂 KMnO_4 的氧化效果比较好,叶黄素的降解产物种类比较多,且气味芳香浓馥。

表1 H_2O_2 氧化叶黄素后的降解产物

编号	保留时间/min	降解产物	降解产物相对含量/%
1	5.53	苯乙醛	4.428
2	11.08	2,7-二甲基-3,5-辛二烯	10.332
3	13.71	异佛尔酮	5.166
4	19.00	未知	16.236
5	25.65	3-甲基环戊酮	15.129
6	38.09	二氢猕猴桃内酯	48.708

表2 AgNO_3 氧化叶黄素后的降解产物

编号	保留时间/min	降解产物	降解产物相对含量/%
1	7.51	3-戊烯-2-庚酮	1.601
2	8.34	4-甲基-2-吡啶啉-5-酮	1.183
3	13.73	异佛尔酮	1.392
4	15.24	4,4-二乙氧基-2-丁酮	1.670
5	20.96	β -环柠檬醛	1.670
6	21.28	3-甲基-3-乙炔基-环己酮	1.879
7	22.34	2,6,6-三甲基-2-环己烯基-1,4-二酮	6.541
8	23.12	1-甲氧基-四氢-1,4-亚甲基-5,8-二酮	4.454
9	28.87	β -紫罗兰醇	23.382
10	31.38	2(1-异丙基)环己酮	1.601
11	31.88	香茅醇	8.142
12	38.09	二氢猕猴桃内酯	46.486

2.2 叶黄素降解产物加香应用研究

叶黄素降解产物对卷烟吸食品质有重要影响。本试验对用 KMnO_4 作氧化剂的叶黄素降解产物进行了单料烟丝和加料烟丝加香试验,评吸结果见表4。可以看出:添加不同用量的叶黄素降解产物后,对卷烟烟气的香气质、香气量、杂气、刺激性和余味影响比较大,而对浓度、劲头、燃烧性和灰色影响较

小;单料烟丝和加料烟丝的评吸总分较对照有很大的提高。在0.01%用量范围内,随着用量的增加,烟气中的香气质得以改善,香气量增加,杂气、刺激性减轻,余味更舒适。当用量超过0.01%时,杂气和刺激性则随着用量的增加而增加,评吸总分呈现递减趋势。综合考虑后认为,单料烟丝和加料烟丝的感官质量均以0.01%用量最好。

表3 KMnO_4 氧化叶黄素后的降解产物

编号	保留时间/min	降解产物	降解产物相对含量/%
1	11.14	2,2,6-三甲基环己酮	12.186
2	13.49	6-十五酮	0.664
3	13.76	异佛尔酮	6.006
4	16.66	环氧双环[3,2,0]庚-2-酮	1.704
5	19.68	2,6-二甲基环己醇	9.500
6	20.26	2-(2-甲基异丙基)环己酮	1.675
7	28.06	未知	3.148
8	28.76	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮	0.404
9	28.85	二氢紫罗兰酮	5.371
10	30.45	二氢大马酮	1.790
11	33.92	4,4-二甲氧基-2,5-环己二烯-1-酮	11.002
12	35.21	未知	3.292
13	37.28	未知	4.851
14	38.09	二氢猕猴桃内酯	22.177
15	39.54	3-(1,1,1-二甲基丙基)-2,5-咪唑二酮	1.011
16	40.70	氧化异佛尔酮	13.774
17	42.13	6,6-二甲基-2,5,10-十一烷三酮	1.444

3 结论

采用化学方法对叶黄素进行氧化降解,结果表明:叶黄素在 H_2O_2 , AgNO_3 , KMnO_4 作用下,氧化降解产物分别确定出6种、12种和17种化合物,这些已知的降解产物在烟叶类胡萝卜素的自然降解产物中均能找到,其中,二氢猕猴桃内酯、 β -紫罗兰醇、异佛尔酮、二氢大马酮等都是重要的烟用香料。因此,叶黄素的化学降解产物应用于卷烟工业加香中,对于提高卷烟的香气质量,特别是提高卷烟的本香,具有重要的现实意义,也为我国卷烟工业加香技术提供了新的思路。

叶黄素的化学降解方法工艺设备简单,反应条件温和,易于操作,反应速度快,效率高,产物种类

表4 叶黄素降解产物对卷烟评吸质量的影响

试验样品	用量/%	香气质	香气量	浓度	劲头	杂气	刺激性	余味	灰色	总分
南阳 C3F	CK	6.97	6.96	6.29	6.23	5.14	5.78	6.09	6.01	55.94
	0.01	7.03	7.07	6.31	6.29	5.34	5.83	6.09	6.02	56.46
	0.05	7.12	7.19	6.31	6.31	5.41	5.92	6.13	6.03	56.92
	0.1	7.19	7.32	6.31	6.28	5.47	5.96	6.18	6.04	57.25
	0.2	7.14	7.22	6.30	6.27	5.35	5.83	6.20	6.04	56.86
	0.5	7.08	7.21	6.32	6.27	5.20	5.76	6.22	6.04	56.60
加料烟丝	CK	7.29	7.04	6.34	5.3	6.07	6.39	6.31	6.22	57.54
	0.01	7.57	7.62	6.33	5.62	6.14	6.19	6.70	6.23	59.00
	0.05	7.69	7.71	6.34	5.59	6.22	6.23	6.79	6.23	59.41
	0.10	7.76	7.83	6.35	5.64	6.33	6.29	6.82	6.24	59.87
	0.20	7.70	7.74	6.34	5.63	6.18	6.23	6.82	6.24	59.51
	0.50	7.65	7.69	6.34	5.61	6.11	5.99	6.82	6.24	59.01

多。采用乙醇为介质,替代类胡萝卜素降解常用的乙醚、石油醚等有毒有机溶剂,安全、环保,且乙醇本身就是烟用香料的常用溶剂,因此,降解物不用复杂的后续处理即可用于卷烟加香,易于在工业生产中推广使用。

叶黄素降解产物的卷烟加香试验表明,添加适宜浓度的叶黄素降解产物可使烤烟香气质得到提高,香气量明显增加,杂气、刺激性减轻,余味得到改善,加料烟丝和单料烟丝的感官质量均以0.01%用量最好。但该降解产物在混合香料中的应用效果及用量范围尚需进一步研究确定。

参考文献:

- [1] 周冀衡,杨虹琦,林桂华,等.不同烤烟产区烟叶中主要挥发性香气物质的研究[J].湖南农业大学学报:自然科学版,2004,30(1):20.
- [2] 史宏志,刘国顺.烟草香味学[M].北京:中国农业出版社,1998:153-157.
- [3] Kaneko H, Harada M. 4-Hydroxy- β -damascone and 4-hydroxy-dihydro- β -damascone from cigar tobacco [J]. Agr Biology Chem, 1972, 36(1):168.
- [4] 景延秋,官长荣,高玉珍,等.烟草香味物质及其形成的前体物质研究进展[J].湛江海洋大学学报,2006,(1):94.
- [5] 侯英,徐济仓,王保兴,等.叶黄素的热解产物分析[J].烟草科技,2007(12):27.
- [6] Week W W. Chemistry of tobacco constituents influencing flavor and aroma [J]. Recent Adv of Tobacco Sci, 1985, (11):175.
- [7] 杨虹琦,周冀衡,杨述元,等.不同产区烤烟中主要潜香型物质对评吸质量的影响研究[J].湖南农业大学学报:自然科学版,2005,31(1):11.
- [8] 于建军,庞天河,任晓红,等.烤烟中性致香物质与评吸结果关系研究[J].河南农业大学学报,2006,40(4):346.
- [9] 周冀衡,王勇,邵岩,等.产烟国部分烟区烤烟质体色素及主要挥发性香气物质含量比较[J].湖南农业大学学报:自然科学版,2005,31(2):128.
- [10] 韦凤杰,刘国顺,杨永锋,等.烤烟成熟过程中类胡萝卜素变化与其降解香气物质关系[J].中国农业科学,2005,38(9):1882.
- [11] 宋朝鹏,高远,武圣江,等.密集烘烤定色期烟叶类胡萝卜素降解及相关酶活性变化[J].中国农业科学,2009,42(8):2875.
- [12] Enzell C R. Leaf composition in relation to smoking quality and aroma [J]. Recent Adv of Tobacco Sci, 1980(6):64.
- [13] Leafingwell J C. Chemical and sensory aspects of tobacco flavor [J]. Recent Adv of Tobacco Sci, 1988(14):169.
- [14] 缪明明,王昆仑,古昆,等.叶黄素的化学降解产物及机理研究[J].烟草科技,1998(2):30.
- [15] 古昆,陈静波,刘玫,等.叶黄素的几类降解反应研究[J].化学研究与应用,1999,11(5):543.