

# 橙花醇- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷的热行为及热分解动力学

## Thermal behavior and decomposition kinetics of nerol- $\beta$ -D-glycoside

雷 声<sup>1</sup> 赵英良<sup>1</sup> 杨乾栩<sup>1</sup> 夏建军<sup>1</sup>

LEI Sheng<sup>1</sup> ZHAO Ying-liang<sup>1</sup> YANG Qian-xu<sup>1</sup> XIA Jian-jun<sup>1</sup>

丁美玉<sup>2</sup> 杨锡洪<sup>2</sup> 解万翠<sup>2</sup> 张天栋<sup>1</sup>

DING Mei-yu<sup>2</sup> YANG Xi-hong<sup>2</sup> XIE Wan-cui<sup>2</sup> ZHANG Tian-dong<sup>1</sup>

(1. 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 云南 昆明 650231; 2. 青岛科技大学海洋科学与生物工程学院, 山东 青岛 266042)

(1. Technology Center of China Tobacco Yunman Industrial Co., Ltd, Kunming, Yunnan 650231, China; 2. College of Mairine Science and Biological Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao, Shandong 266042, China)

**摘要:**为研究一种天然等同结构的键合态香料前体橙花醇- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷的热稳定性及热降解机理,采用热重分析/同步差示热分析(DTA/SDTG)法分析糖苷在 5, 10, 15 °C/min 的升温速率下, 30~500 °C 范围内其热行为,利用 Friedman 法和 Flynn-Wall-Ozawa 法计算其热降解参数。结果显示: TG-DTG 曲线表明其热降解温度主要受升温速率(B)的影响,橙花醇糖苷质量开始损失的温度  $T_0 = 1.102 3B + 199.4$ , 质量损失最大速率时的温度  $T_p = 2.102 3B + 251.9$ , 质量损失最终的温度  $T_f = 2.602 3B + 315.23$ , 均随升温速率的提高而按照一定的线性规律增加; DSC 曲线表明其降解过程中熔融与分解同时发生; 据 Friedman 法和 Flynn-Wall-Ozawa 法得到的热降解表观活化能  $E_a$ 。相关性较好, 分别为 180.90, 168.76 kJ/mol。研究结果可为糖苷类香料前体的性质及其应用研究提供基础数据。

**关键词:**橙花醇- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(NGLY); 热分解; TGA/SDTG; DSC

**Abstract:** Thermal decomposition was studied by DTA/SDTG to indicate the thermal degradation mechanism of a natural identical flavor precursor of nerol- $\beta$ -D-glucopyranoside. The heating rate was adapted of 5, 10, and 15 °C/min in the temperature range from 30 to 500 °C. The parameters were obtained by Friedman method and Ozawa-Flynn-Wall method. The TG-DTG curves showed that with the increase of heating rate, the thermal degradation temperature was

mainly determined by the heating rate B. Initial temperature of mass reduction was  $T_0 = 1.102 3B + 199.4$ , and that at the maximum rate was  $T_p = 2.102 3B + 251.9$ . However, the final temperature of mass reduction was  $T_f = 2.602 3B + 315.23$ . The DSC curve showed that the process of melting and decomposition proceeded at the same time. The activation energies  $E_a$  of thermal degradation process obtained by Friedman method and Ozawa-Flynn-Wall method were 180.90 kJ/mol and 168.76 kJ/mol respectively. This study aimed to provide more important basic theory data on the mechanism of thermal degradation and offer suggestions for future works.

**Keywords:** nerol- $\beta$ -D-glucopyranoside (NGLY); thermal degradation; TGA/SDTG; DSC

橙花醇(顺-3, 7-二甲基-2, 6-辛二烯醇)天然存在于橙花油和香柠檬油中, 香气醇和, 具有典雅的玫瑰香气。被广泛用做食用香料或调配玫瑰香精等, 是重要的单萜烯醇香料<sup>[1-3]</sup>。橙花醇糖苷是其糖苷键合态风味前体物质, 不具香气, 广泛存在茶叶、鲜花等植物中, 在植物成熟期间通过  $\beta$ -糖苷酶水解释放橙花醇, 是一种重要的香气前体<sup>[4]</sup>。研究表明, 高温加热、辐射等也可破坏糖苷键而释放橙花醇<sup>[5-6]</sup>。探索糖苷的热稳定性、揭示其降解机理, 可为橙花醇糖苷开发利用提供科学依据, 并可进一步改进橙花醇生产工艺。

热重分析/同步差示热分析(DTA/SDTG)以及差示扫描量热分析法(DSC)利用热化学原理对物质的物理性能或成分进行分析, 是现代热分析技术发展的产物<sup>[7]</sup>。目前广泛用于研究在加热的情况下固体物质所发生的物理和化学性质的变化, 以此确定其热行为以及热降解机理<sup>[8]</sup>。解万翠等<sup>[9]</sup>利用 DTA/SDTG、DSC 以及在线 Py-GC-MS 研究了叶醇糖苷的热降解行为, 得出了叶醇糖苷主要重量损失的温度范围和叶醇释放量最大温度。王燕等<sup>[10]</sup>通过热重分析, 研

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(编号:21275035); 红云红河烟草(集团)有限责任公司科技计划项目(编号:HYHH2013HX03)

**作者简介:**雷声, 男, 云南中烟工业有限责任公司, 博士。

**通信作者:**张天栋(1974—), 男, 云南中烟工业有限责任公司高级工程师, 硕士。E-mail: 15887129085@139.com

**收稿日期:**2017-03-18

究了紫罗兰醇葡萄糖苷衍生物的热降解机理。糖苷类香料前体的开发及热化学研究尚需深入,借助热化学分析手段研究糖苷的热行为及热性质,能够为糖苷类香料前体的应用提供更多基础,是新型香原料开发过程中的有力手段。

本试验采用 DTA/SDTG 及 DSC 等热分析技术详细研究了天然等同结构的橙花醇- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(nerol- $\beta$ -D-glucopyranoside, NGLY)在非等温条件下的热稳定性及其热降解过程。获得热降解动力学方程,计算热降解参数及热降解机理函数。为研究糖苷类香料前体的热性质及其热降解机理提供参考,并为进一步开发糖苷类香料前体的应用提供了理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

溴- $\alpha$ -D-四乙酰葡萄糖:纯度 98%,天津药明康德新药开发有限公司;

橙花醇:纯度 99%,食品级,江西环球天然香料公司;

其他试剂:分析纯,购自广州科密欧试剂公司。

### 1.2 仪器与设备

液相色谱仪:Agilent 1200 型,美国安捷伦公司;

高效液相制备柱:ODS-AQ C<sub>18</sub> (250 mm×20 mm)、

ODS-AQ C<sub>18</sub> (250 mm×4.6 mm),日本 YMC 公司;

热重分析/同时差热分析仪:TGA /SDTA 851e 型,瑞士 Mettler toledo 公司。

### 1.3 NGLY 的合成

取 250 mL 三口烧瓶,倒入 100 mL 丙酮溶液,磁力搅拌下滴加 15 mmol 的橙花醇,然后加入 5 g 4 A 分子筛;再将 10 mmol 溴代糖分批加入烧瓶中,继续搅拌 10 min;加入新制备碳酸银催化剂 10 mmol,磁力搅拌 10 min 后;58 °C 水浴回流加热,反应 4 h。迅速冷却至室温,过滤掉沉淀,真空旋转蒸发去除丙酮溶剂得棕黄色糖浆约 4.51 g,冰箱冷藏。

取以上所得粗品 4.50 g,加入到 125 mL 水—三乙胺—甲醇混合溶液(水:三乙胺:甲醇质量比例为 1:1:8)中,室温下磁力搅拌反应 12 h,旋转蒸发去除溶剂得棕黄色糖浆状粗品约 3.96 g;用制备 HPLC 法分离纯化得 NGLY 样品<sup>[11]</sup>。

### 1.4 热分析条件

精确称取约 5 mg 的 NGLY 样品至氧化铝盘中,对照为空白的氧化铝盘。以高纯度的氮气为载气,流速 30 mL/min,样品分别以 5.0,10.0,15.0 °C/min 的加热速率从 30 °C 加热到 500 °C,记录其在不同的加热速率下的 TG-DTG 以及 DSC 曲线。

### 1.5 固体物热降解理论

一般一种固体化合物的热降解过程是:A 固体→B 固体 + C 气体,A 固体为反应起始物,B 固体和 C 气体为反应起始物热降解过程形成的反应产物<sup>[12]</sup>。A 固体热降解度(转化率)可以表述为:

$$X = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f}, \quad (1)$$

式中:

X——反应物转化率;

W<sub>0</sub>——样品起始质量,g;

W<sub>t</sub>——样品 t 时刻的质量,g;

W<sub>f</sub>——样品最后质量,g。

转化率随着时间的增加不断地变动,对其求导可得:

$$\frac{dX}{dt} = kF(X), \quad (2)$$

式中:

$\frac{dX}{dt}$ ——反应物降解速率;

k——降解速率常数;

F(X)——依据降解机理所得的函数。

假定 k 遵守 Arrhenius 方程,降解速率常数可以表述为:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (3)$$

式中:

A——指前因子,s<sup>-1</sup>;

E<sub>a</sub>——反应活化能,J/mol;

R——气质常数,8.314 J/(mol·K);

T——开尔文温度,K。

把式(3)带入式(2)可得:

$$\frac{dX}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} F(X). \quad (4)$$

如果样品在热重分析时,其温度 T(T=T<sub>0</sub>+B<sub>t</sub>)按照一定的速率 B 稳定线性升高,则反应物降解度的变化是一个与温度相关的方程,把 dt=dT/B 带入式(4)可得:

$$\frac{dX}{df(X)} = \frac{A}{B} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT. \quad (5)$$

方程式(4)、(5)为热降解动力计算的基本公式。

1.5.1 Friedman 法 Friedman 法<sup>[13]</sup>是一种基于公式(4)的微分方法,可得式(6):

$$\ln\left(B \frac{dX}{dT}\right) = -\frac{E_a}{RT} \ln[Af(X)]. \quad (6)$$

根据式(6)可知,ln(B  $\frac{dX}{dT}$ ) 对  $\frac{1}{T}$  作图可得到在各个转化率一定的条件下,每条线的斜率为  $-\frac{E_a}{R}$ ,横坐标的截距为 ln[Af(X)],由此可以得到不同转化率下的活化能 E<sub>a</sub>。

1.5.2 Flynn-Wall-Ozawa 法 根据文献[14]对式(5)积分可得:

$$g(X) = \int_{x_0}^{x_p} \frac{dX}{f(X)} = \frac{A}{B} \int_{x_0}^{x_p} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT. \quad (7)$$

假如定义  $x = \frac{E_a}{RT}$ ,并对式(7)右边进行积分可得:

$$\frac{A}{B} \int_{x_0}^{x_p} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT = \frac{AE_a}{BR} p(x). \quad (8)$$

把式(8)带入式(7),并对两边同时取对数可得:

$$\lg B = \lg \frac{AE_a}{g(X)R} + \lg p(x). \quad (9)$$

根据 Doyle 近似可得,方程 p(x)可以由式(10)代替:

$$\lg p(x) = -2.315 - 0.456 7x. \quad (10)$$

把式(10)带入式(9),可得:

$$\lg B = \lg \frac{AE_a}{g(X)R} - 2.315 - 0.456 7x. \quad (11)$$

因此,当样品在一系列特定的转化率下,lgB 对  $\frac{1}{T}$  作图

可得,每条线的斜率为  $-\frac{0.456 7E_a}{R}$ ,横坐标的截距为  $\lg-2.315$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热重分析

由图 1 可知,各 TG 曲线都只有 1 个台阶且 DTG 曲线也只有 1 个吸收峰,表明 NGLY 的热降解过程是一步完成的<sup>[15]</sup>。峰值温度代表了糖苷键降解速度最大时的温度,3 个升温速率下的峰值分别为 262.23, 273.29, 283.25 °C。而 NGLY 分子结构中最不稳定的化学键应该是糖苷键,故推测该降解过程为脱去葡萄糖残基,与王韶旭<sup>[16]</sup>研究结果一致。

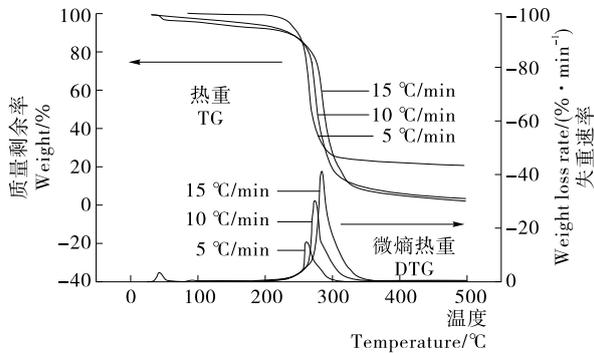


图 1 橙花醇糖苷的热降解 TG-DTG 曲线

Figure 1 The TG-DTG curve of the decomposition of NGLY

### 2.2 升温速率对热降解温度的影响

对 TG 曲线做切线可得到加热速率与热降解温度的关系,NGLY 重量开始损失时的温度为  $T_0$ ,最终质量损失的温度为  $T_f$ ;同时从 DTG 曲线中可以得到其质量损失最大速率时的温度  $T_p$ 。

由图 2 可知, $T_0$ 满足  $T_0 = 1.102 3B + 199.4$ ,其相关系数为 0.996 64, $T_p$ 满足  $T_p = 2.102 3B + 251.9$ ,其相关系数为 0.999 07, $T_f$ 满足  $T_f = 2.602 3B + 315.23$ ,其相关系数为 0.981 96;由此可以看出热降解温度随着热速率的增大而提高。

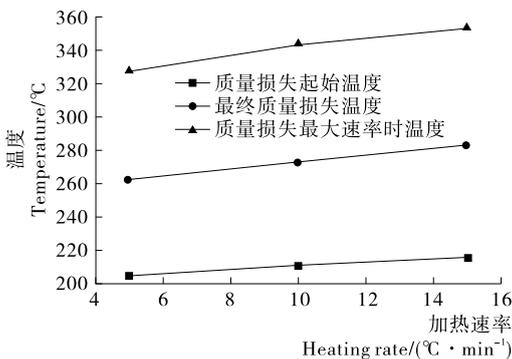


图 2 加热速率与热降解温度的关系

Figure 2 The relationship of heating rate B and degradation temperature

由图 3 可知,在 230~310 °C 内有 1 个最高吸热峰,与 TG-DTG 曲线得到的主要降解区间基本一致。且图中只有 1 个吸热峰,表明 NGLY 在热降解过程中无相变,熔融与降解同时反应。杨继等<sup>[17]</sup>研究表明,在 230 °C 左右烟草材料中的香料可能发生热裂解,与 NGLY 降解温度区间相近。

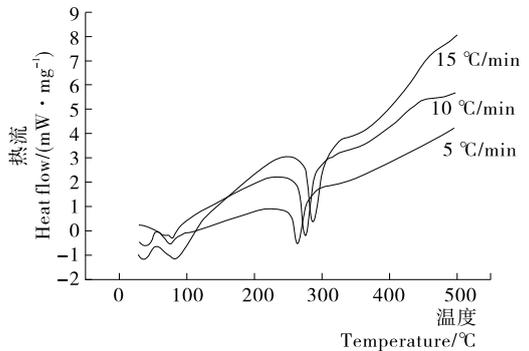
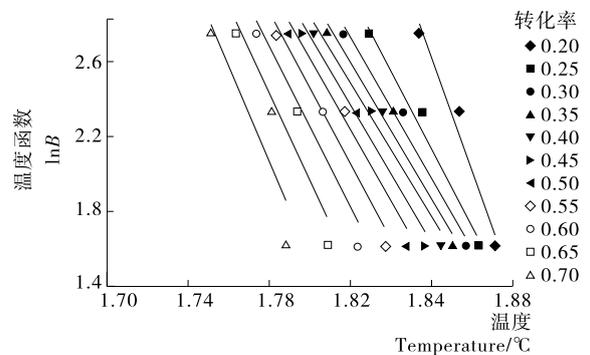


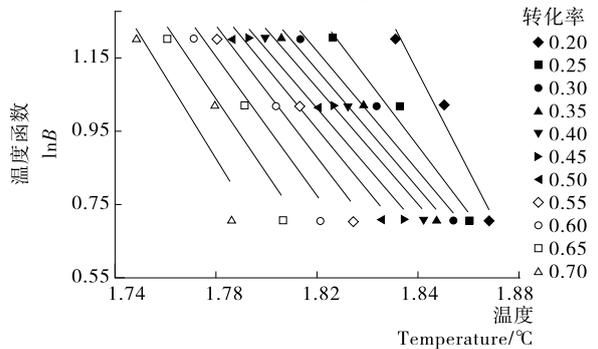
图 3 不同升温速率下橙花醇糖苷热降解 DSC 曲线  
Figure 3 The DSC curve of decomposition NGLY in different heating rates

### 2.3 NGLY 的热降解的表现活化能 $E_a$

利用这两种不同的热学模型求得所在直线的斜率和截距。纵坐标为  $\ln B$ ,横坐标为  $1/T$ 。Friedman 法通过在一系列特定的转化率下, $\ln B$  对温度函数作图,见图 4(a);Flynn-Wall-Ozawa 法通过在一系列特定的转化率下, $\lg B(\frac{dX}{dT})$  对  $\frac{1}{T}$  作图,见图 4(b)。



(a) Friedman法



(b) Flynn-Wall-Ozawa法

图 4 Friedman 法、Flynn-Wall-Ozawa 法 NGLY 的温度函数  $\ln B$  对  $1/T$  的关系曲线  
Figure 4 The relationship of  $\ln B$  with  $1/T$  by methods of Friedman and Flynn-Wall-Ozawa

由图4可见,随转化率的增加,温度升高,根据Friedman法和Flynn-Wall-Ozawa法<sup>[18]</sup>分别计算可求得NGLY降解过程的表观活化能 $E_a$ (见图5)。

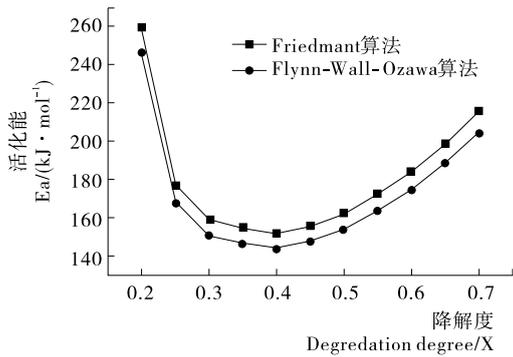


图5 Friedman法和Flynn-Wall-Ozawa法计算得到的橙花醇糖苷表观活化能 $E_a$ 。

Figure 5  $E_a$  of thermal degradation of NGLY by methods of Friedman and Flynn-Wall-Ozawa

由图5可知,不同的计算方法得到的活化能数值很接近,Friedman法得到的平均活化能为180.90 kJ/mol,Flynn-Wall-Ozawa法得到的平均活化能为168.76 kJ/mol。据此2种方法得到的动力学参数非常相近。

### 3 结论

通过热重分析/同步差示热分析(DTA/SDTG)以及差示扫描量热分析法(DSC)研究了橙花醇- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷的热降解过程和热分解动力学,研究发现:① TG-DTG曲线表明橙花醇糖苷降解是一步完成的,在5,10,15 °C/min的不同加热速率下,最大降解温度受加热速率的影响;② 由DSC曲线得出NGLY主要降解区间为230~310 °C。与TG-DTG结果一致,表明其降解为熔融与分解同时发生;③ 分别由Friedman法与Flynn-Wall-Ozawa法得到的平均活化能 $E_a$ 为180.90,168.76 kJ/mol,且相关性良好。作为一种香料前体,橙花醇- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷的热解释香速率也对其应用范围起着决定性作用。在本试验的热分析数据基础之上,进一步研究其热分解产物及释香机理,将为探讨糖苷类香料前体应用于新型卷烟加香及高温食品中具有重要参考意义<sup>[17]</sup>。

#### 参考文献

[1] LAPCZYNSKI A, FOXENBERG R J, BHATIA S P, et al. Fragrance material review on nerolidol[J]. Food and Chemical Toxicology, 2008, 46(11): 241-244.

[2] YU S G, HILDEBRANDT L, ELSON C. Geraniol, an inhibitor of mevalonate biosynthesis, suppresses the growth of hepatomas and melanomas transplanted to rats and mice[J]. Journal of Nutrition, 1995, 125(11): 2 763-2 767.

[3] VANNINALORENZI A M, ANTOINE F B. Geraniol restores antibiotic activities against multidrug-resistant isolates from gram-negative species[J]. Antimicrob Agents Chemother, 2009, 53(5): 2 209-2 211.

[4] DZIADAS M, JELEN H H. Comparison of enzymatic and acid hydrolysis of bound flavor compounds in model system and grapes[J]. Food Chemistry, 2015, 190(1): 412-418.

[5] 章平毅, 陆惠秀, 金其璋. 葡萄糖苷的热解研究[J]. 香精香料化妆品, 2002(3): 5-7.

[6] KUMAR K K, ANANTHAKUMAR A A, AHMAD R, et al. Effect of gamma-radiation on major aroma compounds and vanillin glucoside of cured vanilla beans (*Vanilla planifolia*) [J]. Food Chemistry, 2010, 122(3): 841-845.

[7] MADARASZ J, KANEKO S, OKUYA M, et al. Comparative evolved gas analyses of crystalline and amorphous titanium(IV) oxo-hydroxo-acetylacetonates by TG-FTIR and TG/DTA-MS [J]. Thermochimica Acta, 2009, 489(1/2): 37-44.

[8] WANG Shao-xu, QUAN Shi-guang, DONG Chuang. Kinetic of glass transition of  $Zr_{57.2}Al_{21.4}Ni_{21.4}$  bulk metallic glass[J]. Thermochimica Acta, 2012, 532(20): 92-95.

[9] 解万翠, 顾小红, 汤坚, 等. DTA/SDTG、DSC和Py-GC-MS分析叶醇糖苷热降解性质[J]. 江苏大学学报: 自然科学版, 2006, 27(6): 475-478.

[10] 王燕, 刘志华, 刘春波, 等. 烟草中两种紫罗兰醇葡萄糖苷衍生物的分离鉴定及热分析研究[J]. 分析测试学报, 2012, 31(1): 22-28.

[11] 程东伟, 杨锡洪, 解万翠, 等. 化学合成香叶醇- $\beta$ -D吡喃葡萄糖苷的分离纯化[J]. 食品与机械, 2016, 32(6): 171-175.

[12] XU Guan-cheng, ZHANG Li, LIU Lang, et al. Kinetics of thermal decomposition of mixed-ligand nickel(II) and copper(II) complexes of 4-acyl pyrazolone derivative and pyridine[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007, 89(2): 547-553.

[13] TOMASZEWICZ E, KOTFICA M. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of nickel(II) sulfate(VI) hexahydrate [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004, 77(1): 25-31.

[14] DOWDY D R. Meaningful activation energies for complex systems: The application of Ozawa-Flynn-Wall method to multiple reactions[J]. Thermal Analysis, 1987, 32: 137-139.

[15] MARINI A, BERBENNI V, FLOR G. Kinetic parameters from thermogravimetric data [J]. Zeitschrift Fur Naturforschung A, 1979, 34(5): 661.

[16] 王韶旭, 林璐, 谭志诚, 等. 柚皮苷的热稳定性及其热分析动力学研究[J]. 化学学报, 2010, 68(21): 2 156-2 160.

[17] 杨继, 杨帅, 段沅杏, 等. 加热不燃烧卷烟烟草材料的热分析研究[J]. 中国烟草学报, 2015, 21(6): 7-13.

[18] POPESCU C. Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions non-isothermal conditions a variant on the Ozawa Flynn Wall method[J]. Thermochimica Acta, 1996, 285(1): 9-23.