

2-L-丙氨酸-2-脱氧-D-葡萄糖的合成、热裂解 及保润性能研究

Synthesis, pyrolysis and its moisture retentivity of
2-L-alanine-2-deoxy-D-glucose

芦昶彤 赵永振 王宏伟 顾亮 李耀光

LU Chang-tong ZHAO Yong-zhen WANG Hong-wei GU Liang LI Yao-guang

王鹏飞 李红涛 赵志伟 孙志涛 段鹏

WANG Peng-fei LI Hong-tao ZHAO Zhi-wei SUN Zhi-tao DUAN Kun

(河南中烟工业有限责任公司技术中心, 河南 郑州 450000)

(Technology Center of China Tobacco Henan Industrial Co., Ltd., Zhengzhou, Henan 450000, China)

摘要: L-丙氨酸(Ala)和 D-果糖(Fru)经缩合、脱水和重排反应合成了一种美拉德反应中间体 2-L-丙氨酸-2-脱氧-D-葡萄糖(Ala-Glu);采用热重-微商热重(TG-DTG)和在线裂解气相色谱/质谱联用法(Py-GC/MS)对化合物热失重和热解行为进行研究;以烟丝干基含水率为指标,对化合物物理保润性能进行测试,并考察其对卷烟感官舒适度的影响。结果表明:产物为目标化合物;Ala-Glu 初始裂解温度为178.9℃, 800℃时总失重达到90%;裂解产物数量随温度的升高而增多,裂解产物主要为吡嗪类、吡啶类、吡咯类、呋喃类和吡喃酮类等化合物;Ala-Glu 保湿性能优于丙二醇和甘油;Ala-Glu 具有使烟气圆润、柔和,减少刺激性和杂气,提升口感舒适性的作用。

关键词: 2-L-丙氨酸-2-脱氧-D-葡萄糖(Ala-Glu);卷烟;合成;热裂解;保润性能

Abstract: 2-L-Alanine-2-deoxy-D-Glucose(Ala-Glu) was synthesized from L-Alanine(Ala) and D-fructose(Fru) through condensation dehydration and rearrangement reaction. The thermal weight loss and pyrolysis properties of Ala-Glu were investigated by thermogravimetry-derivative thermogravimetry(TG-DTG) and pyrolysis gas chromatography-mass spectroscopy(Py-GC/MS). Using the moisture content(d.b.) of tobacco shred as an indicator, the physical moisture retention properties of Ala-Glu were measured. The effect of these

compounds on sensory comfort of cigarette was investigated. The results show that: ① The synthetic product was the target compound; ② The primary pyrolysis temperature of Ala-Glu was 178.9℃, and the thermal mass loss reached about 90% at 800℃. The number of pyrolytic products of the target compound increased with the rise of temperature, and the major pyrolytic products of Ala-Glu were including pyrazine, pyridine, pyrrole, furan, pyrone; ③ Moisture retention of Ala-Glu was better than that of propylene glycol and glycerin; ④ Ala-Glu can make mainstream cigarette smoke mellow and full, reduce irritation and miscellaneous odor, and have a role to enhance on cigarette sensory comfort.

Keywords: 2-L-alanine-2-deoxy-D-Glucose(Ala-Glu); cigarette; synthesis; pyrolysis; moisture retentivity

Maillard 反应是食品加工和贮藏过程中发生的一类重要化学反应,对食品的风味、颜色及营养等品质具有重要影响^[1-2]。Amadori 化合物与 Heyns 化合物是烟草或烘焙食品中重要香味前体物,分别由葡萄糖和果糖与氨基酸经 Maillard 反应产生,该类化合物无色无味,但经加热可裂解释放大量呋喃、吡咯及吡嗪类香味化合物,提升烟草制品感官质量^[3-4]。

Amadori 化合物已有较多研究报道。Stefanowicz 等^[5]报道了 Amadori 化合物合成方法;Sanz 等^[6]和 Davidek 等^[7]利用高效阴离子色谱串联质谱法测定了杏干和西红柿干中 Amadori 化合物;Yuan 等^[8]采用高效液相色谱串联质谱法测定了葡萄干中 Amadori 化合物和 Heyns 化合物含量。Despointes 等^[9]和 Yaylayan 等^[10]研究了 1-L-脯氨酸-1-脱氧-D-果糖在不同温度下热裂解产物;Koch^[11]发现番茄制品

基金项目: 河南中烟工业有限责任公司 2015 年度科技攻关项目(编号:YN2015002)

作者简介: 芦昶彤,男,河南中烟有限责任公司工程师,硕士。

通信作者: 段鹏(1986—),男,河南中烟有限责任公司工程师,硕士。

E-mail: Lduan123@163.com

收稿日期: 2018-01-02

中的 1-*L*-组氨酸-1-脱氧-*D*-果糖具有较强抗氧化活性,与番茄红素相互作用可降低前列腺癌风险;Ha 等^[12]研究发现红参中 Amadori 化合物具有降血糖作用,可通过抑制糖在胃和肠内吸收,降低餐后血糖升高。由于酮糖反应活性低于醛糖,较难发生 Maillard 反应^[13],Heyns 化合物合成报道较少,其中 2-*L*-丙氨酸-2-脱氧-*D*-葡萄糖(Ala-Glu)合成研究未见报道。

本试验以 *L*-丙氨酸(Ala)和 *D*-果糖(Fru)为原料合成了一种 Heyns 化合物——2-*L*-丙氨酸-2-脱氧-*D*-葡萄糖(Ala-Glu),采用 TG-DTG 和 Py-GC/MS 研究化合物热裂解,并对其物理保润性能检测及在卷烟应用研究,为 Heyns 化合物合成及在卷烟中应用提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

L-丙氨酸:99.5%,北京索莱宝科技有限公司;

D-果糖:99%,国药集团化学试剂有限公司;

硅胶:300~400 目,CP 纯,青岛海洋化工厂;

无水甲醇、正丁醇、柠檬酸、无水乙醇、甘油、茚三酮、冰乙酸、丙二醇:国产分析纯。

1.1.2 主要仪器设备

电子天平:AY 120 型,日本岛津公司;

智能恒温磁力搅拌器:ZNCL-G 型,上海长城仪器科技有限公司;

旋转蒸发仪:R201 型,瑞士 Buchi 公司;

红外光谱仪:5DDXB FT-IR 型,美国 Bruker 公司;

核磁共振谱仪:Varian INOVA-600 型,美国 Varian 公司;

高分辨率质谱仪:MAT 95XP 型,美国 Thermo 公司;

热分析仪:SDTQ600 型,美国 TA 公司;

气质联用仪:6890N+5975 型,美国 Agilent 公司;

热裂解器:Pyroprobe 5200 型,美国 CDS 公司。

1.2 方法

1.2.1 2-*L*-丙氨酸-2-脱氧-*D*-葡萄糖(Ala-Glu)的合成

Ala-Glu 的合成路线见图 1。

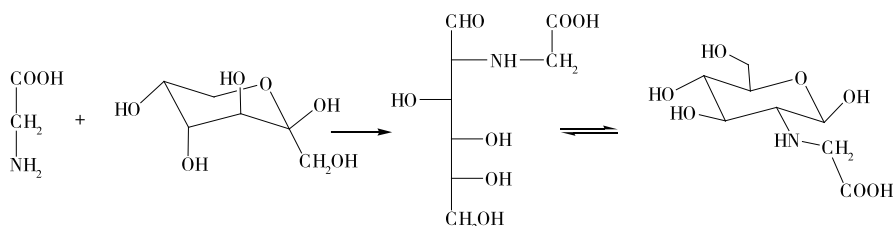


图 1 Ala-Glu 的合成反应路线

Figure 1 Reaction diagram of the synthesis of Ala-Glu

向三口瓶中加入 19.0 g (0.11 mol) 无水 *D*-果糖和 250 mL 无水甲醇,搅拌回流溶解,加入 8.9 g (0.1 mol) *L*-丙氨酸并回流反应 0.5 h,加入 0.384 g (0.002 mol) 的柠檬酸继续反应 4 h。反应液冷却至室温后,过滤、减压蒸馏除净溶剂后,采用硅胶柱层析分离,洗脱剂为正丁醇—冰乙酸—水混合液(4:2:1,体积比)。采用薄层色谱法(TLC)监控,展开剂为正丁醇—冰乙酸—水混合液(4:2:1,体积比),显色剂为 2%茚三酮甲醇溶液。合并含有目标产物洗脱液,减压蒸馏至干后,在甲醇中重结晶 2 次后得白色晶体,称重计算产率为 69.15%。

1.2.2 TG-DTG 分析 称取 3.00 mg Ala-Glu,置于高纯氧化铝坩埚内。热重分析仪温度区间设定为 25~800 °C,在体积分数为 10%氧气氛围中以 9 °C/min 速率升温,气体流速:90 mL/min。

1.2.3 在线 Py-GC/MS 热裂解产物分析

(1) 称取 Ala-Glu 样品 0.5 mg 放入裂解管中,在不同温度下瞬间裂解,裂解化合物通过氦气导入 GC/MS 中分析。

(2) 升温程序:初始温度为 50 °C,升温速率为 20 °C/ms,分别设定 250, 450, 650, 900 °C 4 个温度,保持 10 s;裂解氛围为体积分数 90%氮气和 10%氧气;传输线温度 250 °C;吸附阱条件:吸附温度 50 °C,脱附温度 280 °C。

(3) 色谱条件:毛细管色谱柱 DB-5MS 色谱柱(250 μm×

0.25 μm×50 m);升温程序:初始温度 50 °C,保持 1.5 min,以 10 °C/min 升温至 200 °C,保持 10 min;进样口温度 200 °C;载气为氦气;流速 1 mL/min;分流比 50:1。

(4) 质谱条件:离子源 EI;离子源温度 230 °C;电子能量 70 eV;扫描范围 30~1 000 amu;四极杆温度 150 °C。

1.2.4 保润性能测试 按参考文献^[14]的方法,测试烟丝在低湿和高湿 2 种环境条件下含水率变化,考察 Ala-Glu 对烟丝保润效果。将未添加保润剂的烟丝在温度(22±1) °C,湿度(60±2)%下平衡 2 d。以 0.5%的用量(烟丝质量)将 Ala-Glu、丙二醇和甘油添加到 3 份烟丝中,对照样为添加相同质量蒸馏水的烟丝。将 4 份烟丝于温度(22±1) °C,湿度(60±2)%下平衡 2 d,然后分别放置在低湿和高湿 2 种环境下,测试烟丝解湿和吸湿过程的含水率变化趋势,考察 3 种化合物的保润效果,低湿条件:温度(22±1) °C 和湿度(40±2)%;高湿条件:温度(22±1) °C 和湿度(70±2)%。

1.2.5 卷烟感官评定 分别以烟丝质量的 0.1%, 0.5%, 1.0%, 1.5%称取 Ala-Glu,并以适量体积分数为 95%的乙醇水溶液稀释后,均匀施加至烟丝中,卷制。按 GB/T 5606.1—2014 的方法挑选卷烟样品,各挑选出 100 支同一重量卷烟,并在温度为(22±1) °C、湿度为(60±2)%环境下平衡 2 d,按 GB 5606.4—2005 进行感官对比呼吸,对照样为未加香料空白烟丝。

2 结果与分析

2.1 结构分析与表征

Ala-Glu 的化学结构见图 2,其红外光谱(IR)、核磁共振氢谱(¹HNMR)、核磁共振碳谱(¹³CNMR)和高分辨率质谱(HRMS)数据见表 1。

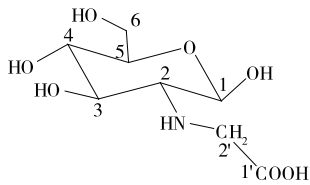


图 2 Ala-Glu 的化学结构

Figure 2 The Chemical structure of Ala-Glu

表 1 Ala-Glu 的 IR、¹HNMR、¹³CNMR 和 HRMS 数据
Table1 IR, ¹HNMR, ¹³CNMR and HRMS of Ala-Glu

方法	结构表征数据
IR(KBr, cm ⁻¹)	3 338.2(O-H); 2 922.5(C-H); 1 765.3(C=O); 1 050.1, 1 011.3, 992.9(C-O-C)
¹ HNMR(D ₂ O)	5.311, 5.560(d, 1H, 1-CH); 3.903-3.938(m, 1H, 6-CH ₂); 3.800-3.861(m, 1H, 5-CH); 3.704-3.765(m, 1H, 3-CH); 3.643-3.681(m, 1H, 6-CH ₂); 3.500, 3.516(d, 1H, 2'-CH); 3.391-3.443(m, 1H, 4-CH); 2.829-2.880(m, 1H, 2-CH)
¹³ CNMR(D ₂ O)	174.669(1'-C); 101.392(1-C); 80.757(5-C); 76.733(4-C); 73.002(3-C); 66.606(2-C); 63.883(6-C); 56.491(2'-C)
HRMS(ESI ⁺)	252.237 89[M+H] ⁺ (计算值:252.237 20)

2.2 TG-DTG 分析

Ala-Glu 的 TG-DTG 曲线图见图 3。

由图 3 可知,Ala-Glu 发生 3 次失重过程,第一次失重发生在常温 200 ℃,样品发生明显热失重,约失重 45%;第二次失重发生在 200~500 ℃,样品发生略缓慢热失重,约失重 40%,第一、第二阶段为样品主要失重阶段,合计失重 85%。500 ℃之后样品失重较缓慢,当样品被加热到 800 ℃时,样品总失重达到 90%。Ala-Glu 在 178.9 ℃处失重速率最大。

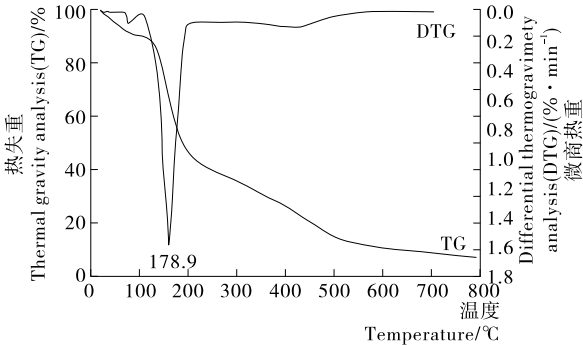


图 3 Ala-Glu 的 TG-DTG 图

Figure 3 TG-DTG curves of Ala-Glu

综合分析,Ala-Glu 为没有熔点化合物,裂解温度为 178.9 ℃。

2.3 Py-GC/MS 热裂解产物分析

为确定 Ala-Glu 的主要裂解产物,在相同试验条件下,对裂解产物的保留时间及质谱图进行比对分析,利用标准品混合标样法分析 2-乙基呋喃等 18 种物质,其他化合物采用质谱库分析,采用峰面积归一法确定各组分相对含量(质量分数),结果见表 2。为保证试验结果的可重复性和准确性,4 个裂解温度分别重复试验 3 次,计算含量相对标准偏差,各裂解产物的 RSD 为 0.86%~13.21%,说明试验方法准确可靠。

Ala-Glu 在 250,450,650,900 ℃ 4 个裂解温度下裂解产物分别为 18,28,41,45 种,产物数量随裂解温度升高而逐渐增多。Ala-Glu 在 250 ℃下裂解时,产生 15 种杂环类化合物(相对含量 43.38%,呋喃类、吡嗪类、吡啶类、吡咯类、糠醇类、呋喃酮类和吡喃酮类),1 种羧酸类物质(相对含量 10.02%,乙酸),酮类 2 种物质(相对含量 1.73%,2-环戊烯-1,4-二酮、2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮)。其中 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4*H*-吡喃-4-酮(DDMP)的相对含量最高,为 25.10%;乙酸次之,为 10.02%;2,5-二甲基-4-羟基-3(2*H*)-呋喃酮和 2-乙基呋喃的相对含量均在 2.60%以上。

Ala-Glu 在 450 ℃下裂解,裂解产物数量较 250 ℃下增加 10 种,产生 24 种杂环类物质(相对含量 60.59%,呋喃类、吡嗪类、吡咯类、吡啶类、糠醇类、呋喃酮类、吡喃酮类和吡啶类),1 种羧酸类物质(相对含量 3.80%,乙酸),3 种酮类物质(相对含量 3.01%,2-环戊烯-1,4-二酮、3-甲基-2-环戊烯-1-酮、2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮)。2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4*H*-吡喃-4-酮(DDMP)相对含量最高,为 32.51%;2,5-二甲基-4-羟基-3(2*H*)-呋喃酮次之,为 4.67%;乙酸、2,5-二甲基吡嗪、2-乙基呋喃和 2,6-二甲基吡嗪的相对含量均在 1.98% 以上。

Ala-Glu 在 650 ℃下裂解,产生 33 种杂环类物质(相对含量 55.33%,呋喃类、吡嗪类、吡咯类、吡啶类、糠醇类、呋喃酮类、吡喃酮类和吡啶类),1 种羧酸类物质(相对含量 2.23%,乙酸),2 种芳烃类物质(相对含量 0.60%,甲苯和 1-甲基茚),5 种酮类物质(相对含量 5.72%,环戊烯酮类)。2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4*H*-吡喃-4-酮(DDMP)相对含量最高,为 15.67%;2,3,5-三甲基吡嗪相对含量次之,为 2.82%;2,5-二甲基吡嗪、2-甲基-3-羟基-4-吡喃酮、2,5-二甲基呋喃、乙酸和 2,5-二甲基-4-羟基-3(2*H*)-呋喃酮相对含量均在 2.21% 以上。600 ℃下裂解产物数量较 450 ℃下增加 13 种,其中杂环类化合物数量增加了 9 种。

Ala-Glu 在 900 ℃下裂解时,产物为 38 种杂环类物质(相对含量 47.06%,吡嗪类、呋喃类、吡咯类、呋喃酮类、吡啶类、糠醇类、吡喃酮类、糠醛类和吡啶类),4 种酮类物质(相对含量 3.81%,环戊烯酮类),1 种羧酸类物质(相对含量 1.71%,乙酸),2 种芳烃类物质(相对含量 1.62%,甲苯和 1-甲基茚)。2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4*H*-吡喃-4-酮相对含量最高,为 8.59%;3-甲基吡咯、吡咯、2-乙基呋喃和 2,3,5-三甲基吡嗪相对含量均在 1.94% 以上。900 ℃下裂解产

表2 不同温度下 Ala-Glu 的热裂解产物及相对含量[†]
Table 2 The analysis results of main pyrolysates of Ala-Glu

保留 时间	热裂解成分	匹配度/ %	相对含量/%			
			250 ℃	450 ℃	650 ℃	900 ℃
4.79	乙酸*	93	10.02	3.80	2.23	1.71
5.56	2-乙基呋喃*	85	2.67	2.10	1.58	2.32
6.05	2,5-二甲基呋喃*	94	0.59	1.43	2.56	1.36
6.87	吡嗪*	83	1.78	1.32	1.19	1.50
7.25	吡咯*	93	—	0.62	1.39	2.39
8.03	甲苯*	82	—	—	0.35	0.73
8.17	2-甲基吡啶	97	—	0.34	0.65	0.74
8.63	2-甲基吡咯	82	—	—	0.78	0.51
9.11	3-甲基吡咯	86	—	—	1.58	2.77
9.37	3-甲基吡啶	95	—	—	—	1.38
9.63	2-环戊烯-1,4-二酮	88	0.81	0.99	1.32	0.62
9.95	2,6-二甲基吡啶	96	—	—	0.54	0.90
10.26	2,3-二甲基吡咯	83	—	—	1.64	0.76
10.38	2-乙基吡啶	80	—	—	—	1.17
10.52	2,5-二甲基吡嗪*	83	1.01	2.56	2.22	1.78
10.78	2,6-二甲基吡嗪*	81	0.79	1.99	1.97	1.21
10.87	2,5-二甲基吡咯	88	—	0.17	0.64	0.45
11.06	1-乙基吡咯	90	—	—	0.26	0.70
11.21	3,4-二甲基吡啶*	94	—	0.38	0.90	1.18
11.37	3,5-二甲基吡啶	95	—	—	1.55	0.88
11.52	3-乙基吡咯	86	—	0.29	—	0.27
11.70	2-乙基吡咯*	85	—	—	1.16	0.92
11.77	2,3-二甲基吡啶*	92	—	—	0.25	1.08
11.89	5-甲基糠醇	91	0.96	1.34	1.55	0.98
12.68	3-甲基-2-环戊烯-1-酮	86	—	0.32	0.86	0.77
12.79	3-甲基-2(5H)-呋喃酮*	90	1.10	1.46	0.88	0.75
12.93	4,4-二甲基-2-环戊烯-1-酮	80	—	—	0.53	—
13.67	2,3,5-三甲基吡嗪*	86	0.69	1.33	2.82	1.95
14.01	2,3,4-三甲基吡咯	80	—	—	0.54	0.44
14.61	2-乙酰基吡啶*	87	1.37	1.11	1.60	1.28
14.75	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮	80	0.92	1.70	1.46	1.37
15.40	2,3,5-三甲基吡啶	85	—	—	—	0.35
15.61	2-乙基-4,6-二甲基吡啶	86	—	—	—	0.22
16.12	3-甲基-1,2-环戊二酮*	91	—	—	1.55	1.05
16.30	4-乙基吡啶	86	—	—	—	0.23
16.47	1-乙酰基吡咯	90	0.95	0.52	—	—
16.21	2,4-二甲基-3-乙基吡咯	83	0.39	0.55	0.86	—
16.70	2,5-二甲基-3-乙基吡咯	89	—	—	0.21	—
16.81	2,5-二甲基吡啶	82	—	—	—	0.25
16.94	2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮(菠萝酮)*	83	2.93	4.67	2.71	1.89
17.35	2-乙基-6-甲基吡啶	82	—	—	0.44	0.51
17.55	2-甲基-3-羟基-4-吡喃酮(麦芽酚)*	80	1.97	1.78	2.25	1.57
18.25	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮(DDMP)	80	25.10	32.51	15.67	8.59
18.52	1-甲基茚	95	—	—	0.25	0.89
19.09	2-乙酰基吡咯	90	1.08	0.90	0.82	0.52
20.96	2,6-二甲基吡咯	82	—	0.68	—	—
21.36	吡啶	90	—	—	0.66	—
21.43	2-甲基吡啶*	80	—	0.51	1.29	1.30
21.65	4-甲基吡啶	80	—	—	—	0.26
21.80	2-乙基-5-甲基吡啶	80	—	1.30	1.65	0.91
24.12	2-乙基-6-异丙基吡啶	82	—	0.73	—	—
27.47	1,2,3-三甲基吡啶	81	—	—	0.52	0.79

[†] “*”表示采用标准品定性；“—”表示该组分含量为0。

物数量较 650 ℃ 下增加 4 种,其中杂环类化合物增加了 5 种,酮类减少 1 种。

2.4 裂解化合物致香成分分析

Ala-Glu 在不同温度下裂解产生 52 种化合物,裂解产物大多为烟草或食品中致香成分,根据文献^[15-16]报道,裂解化合物表现为焦甜香、烘烤香、甜香和花香等香韵(表 3)。DDMP 是重要香味前体化合物,主要通过 Maillard 反应生成,形成于食品烘烤过程中,可裂解产生大量香味化合物,具有改善卷烟香气品质和增加甜香作用^[17-18]。由表 2 可知,在 4 个裂解温度下,DDMP 为 Ala-Glu 主要裂解产物,其含量分别达 25.10%,32.51%,15.67%,8.59%。

表 3 热裂解成分香韵分析
Table 3 The aroma notes of pyrolysis constituent

香韵	热裂解产物
焦甜香	2-乙基呋喃 ^[16] 、2,5-二甲基呋喃 ^[15] 、2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮 ^[16] 、2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮(菠萝酮) ^[15] 、2-甲基-3-羟基-4-吡喃酮 ^[15] 、2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮(DDMP) ^[15]
	2,6-二甲基吡嗪 ^[15] 、吡嗪 ^[15] 、2,3,5-三甲基吡嗪 ^[16] 、2,5-二甲基吡嗪 ^[15] 、2-乙基-5-甲基吡嗪 ^[16] 、3-甲基-2(5H)-呋喃酮 ^[15] 和 2-乙酰基吡咯 ^[16]
烘烤香	3-甲基-1,2-环戊二酮 ^[15] 、吡咯 ^[16] 、5-甲基糠醇 ^[16] 和 2-乙酰基吡啶 ^[15]
甜香	3-甲基-1,2-环戊二酮 ^[15] 、吡咯 ^[16] 、5-甲基糠醇 ^[16] 和 2-乙酰基吡啶 ^[15]
花香	吡啶 ^[16] 和 2-甲基吡啶 ^[15]

Ala-Glu 脱去 2-位氨基产生 1-脱氧-2,3-己二酮糖,再经环化及异构化反应,最后脱水生成 DDMP^[19-20]。DDMP 可进一步裂解产生 2-甲基-3-羟基-4-吡喃酮和 2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮等化合物^[20-22]。1-脱氧-2,3-己二酮糖可进一步降解产生乙酸、2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮和 3-甲基-1,2-环戊二酮等化合物^[23]。2-乙基呋喃和 2,5-二甲基呋喃等呋喃类化合物由 Ala-Glu 脱水裂解产生^[24]。吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪和 2,6-二甲基吡嗪主要经斯特勒克降解产生^[25]。吡咯和 2-甲基吡咯等吡咯类化合物主要由斯特勒克降解和氨基酸残基裂解产生的醛和 α -氨基醛或酮经烯醇化后脱水产生^[26]。

2.5 物理保润性能对比分析

添加 Ala-Glu、丙二醇和甘油样品烟丝在低湿和高湿 2 种环境条件下含水率变化趋势分别见图 4、5。结果表明,在低湿条件下(图 4),添加 Ala-Glu、丙二醇和甘油 3 种保润剂的烟丝含水率高于未添加任何保润剂的烟丝;在 36 h 内,含水率下降较快,之后较平缓;保润性能由大到小依次为 Ala-Glu、甘油和丙二醇。由于 Ala-Glu 含有氨基、羟基和羧基等强亲水基团可束缚水分的散失,提高烟丝的物理保润性能。在高湿条件下(图 5),添加 Ala-Glu、丙二醇和甘油 3 种保润剂的烟丝含水率高于空白烟丝;在 50 h 内,含水率上升较明显,之后趋于平缓。综上所述,Ala-Glu 的保润效果优于传统保润剂甘油和丙二醇,在低湿条件下具有保湿烟丝作用,而

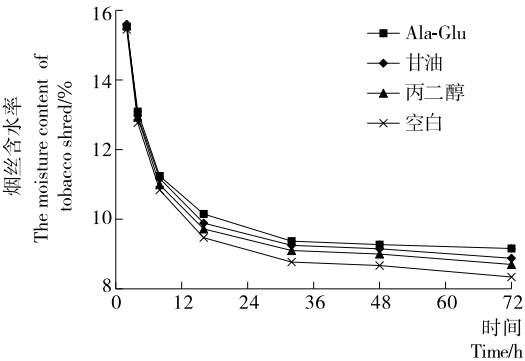


图 4 烟丝在低湿条件下含水率随时间的变化
Figure 4 The moisture retentivity in low humidity condition in tobacco

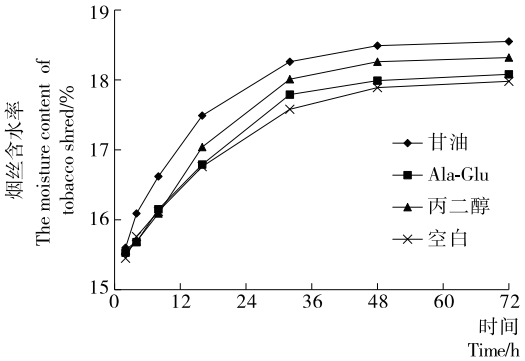


图 5 烟丝在高湿条件下含水率随时间的变化
Figure 5 The moisture retentivity in high humidity condition in tobacco

在高湿条件下 Ala-Glu、甘油和丙二醇均无防潮效果。

2.6 感官作用评价

Ala-Glu 的卷烟加香评吸结果见表 4。

表 4 Ala-Glu 的卷烟加香评吸结果

Table 4 Theresults of cigarettes smoking that added Ala-Glu

添加量/%	评吸结果
0.1	香气量略增加,其他作用不明显
0.5	香气量略增加,香气质略提升,杂气略降低
1.0	香气量和香气质明显提升,烟气圆润柔和,杂气明显降低,刺激性减少,余味干净舒适
1.5	香气量增加,香气质提升,但香气丰富性和余味略降低

评吸结果表明,Ala-Glu 可明显提升卷烟香气品质,使烟气变得圆润、柔和,降低刺激性和杂气,改善余味。当用量较小时,Ala-Glu 对卷烟作用不明显,当用量超过 1.0‰ 时,香气丰富性和余味略降低,因此,Ala-Glu 在卷烟中的适宜用量为 1.0‰。

3 结论

以 D-果糖和 L-丙氨酸为原料合成了 Ala-Glu,产率较高,且本方法原料易得、操作简便。Ala-Glu 的裂解温度为 178.9 ℃,800 ℃ 时总失重达到 90%;裂解产物数量随温度的

升高而增多,裂解产物主要为杂环类化合物,具有焦甜香、烘焙香、甜香和花香等香韵。Ala-Glu 的保润效果优于传统保润剂甘油和丙二醇,在低湿条件(40%)下具有保湿烟丝作用,而在高湿条件下(70%)Ala-Glu、甘油和丙二醇均无防潮作用。另外,卷烟中添加 1.0%的 Ala-Glu 可明显改善卷烟香气品质,使烟气变得圆润、柔和,刺激性和杂气降低,余味改善。

参考文献

- [1] 李亚丽,刘晓徐,郑培华,等. 美拉德反应研究进展[J]. 食品科技, 2012, 37(9): 82-87.
- [2] 肖怀秋,李玉珍,林亲录. 美拉德反应及其在食品风味中的应用研究[J]. 中国食品添加剂, 2005(2): 27-30.
- [3] 付莉,李铁刚. 简述美拉德反应[J]. 食品科技, 2006, 31(12): 9-11.
- [4] TANJA M W, CHRISTIANE K. The Amadori rearrangement as key reaction for the synthesis of neoglycoconjugates[J]. Carbohydrate Research, 2008, 30(343): 2 057-2 066.
- [5] STEFANOWICH P, KAPCZYNSKA K, KLUCZYK K, et al. A new procedure for the synthesis of peptide-derived Amadori products on a solid support[J]. Tetrahedron Letters, 2007, 48(6): 967-969.
- [6] SANZ M L, CASTILLO M D, CORZO N, et al. Formation of Amadori compounds in dehydrated fruits[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(11): 5 228-5 231.
- [7] DAVIDEK T, KRAEHENHUBEL K, DEVAUD S, et al. Analysis of Amadori compounds by high-performance cation exchange chromatography coupled to tandem mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2005, 77(1): 140-147.
- [8] YUAN Heng, SUN Lin-juan, WANG Jun. The simultaneous analysis of amadori and heyns compounds in dried fruits by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(4): 1 097-1 105.
- [9] HUYGHUS-DESPOINTES A, YAYLAYAN V A, KEYHANI A. Pyrolysis/GC/MS Analysis of 1-[(2'-carboxyl) pyrrolidiny]-1-deoxy-D-fructose (ProlineAmadori Compound)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42(11): 2 519-2 524.
- [10] YAYLAYAN V A, HUYGHUES-DESPINTES A. Identification of per-O-(trimethylsilyl) derivatives of aldoses generated from thermal decomposition of N-(1-deoxy-D-fructopyranos-1-yl) proline: Reversibility of the Amadorirearrangement[J]. Carbohydrate Research, 1996, 286: 179-187.
- [11] KOCH J C. Analysis of FruHis, a potential bioactive Amadori compound in processed tomatoes[D]. Columbus: The Ohio State University, 2014: 38-55.
- [12] HA K S, JO S H, KANG B H, et al. In vitro and in vivo anti-hyperglycemic effect of 2 amadori rearrangement compounds, arginyl-fructose and arginyl-fructosyl-glucose[J]. Journal of Food Science, 2011, 76(8): H188-H193.
- [13] UMEMURA K, KAWAI S. Modification of chitosan by the Maillard reaction using cellulose model compounds[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68: 242-248.
- [14] 何保江,刘强,赵明月,等. 烟草保润性能测试方法[J]. 烟草科技, 2009(2): 25-28.
- [15] 济南市轻工研究所. 合成食用香料手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1985: 302-765.
- [16] 李明,王培义,田怀香. 香精香料应用基础[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2010: 75-270.
- [17] BAN J O, HWANG I G, KIM T M, et al. Anti-proliferate and pro-apoptotic effects of 2, 3-dihydro-3, 5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyranone through inactivation of NF-B in human colon cancer cells[J]. Archives of Pharmacal Research, 2007, 30(11): 1 455-1 463.
- [18] YOSHIKI Y, OKUBO K. Active oxygen scavenging activity of DDMP(2, 3-dihydro-2, 5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one) saponin in soybean seed[J]. Bioscience Biotechnology and Biochemistry, 1995, 58(8): 1 556-1 557.
- [19] 毛多斌,鞠华波,牟定荣,等. 1-L-亮氨酸-1-脱氧-D-果糖和 1-L-异亮氨酸-1-脱氧-D-果糖的热裂解分析[J]. 中国烟草学报, 2010, 16(6): 1-9.
- [20] YAYLAYAN V A, MANDEVILLE S. Stereochemical control of maltol formation in Maillard reaction[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42(3): 771-775.
- [21] AMEUR L A, REGA B. The fate of furfurals and other volatile markers during the baking process of a model cookie[J]. Food Chemistry, 2008, 111(3): 758-763.
- [22] KIM M O, BALTES W. On the role of 2, 3-dihydro-3, 5-dihydroxy-6-methyl-4 (H)-pyran-4-one in the Maillard reaction[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996, 44(1): 282-289.
- [23] ALEXIS H D, VAROUJAN A Y, KEYHANI A. Pyrolysis/GC/MS analysis of proline Amadori compounds[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42(2): 2 519-2 524.
- [24] PAINE J B, PITJAWALLA Y B, NAWORAL J D. Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling: Part 4. The pyrolysis of D-glucose: The formation of furans[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 83(1): 37-63.
- [25] 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: 100-120.
- [26] PAINE J B, PITJAWALLA Y B, NAWORAL J D. Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling Part 3: The pyrolysis of D-glucose: Formation of C3 and C4 carbonyl compounds and a cyclopentendion isomer by electrocyclic fragmentation mechanisms[J]. Journal of Agricultural and Applied Pyrolysis, 2008, 82(1): 42-69.