

利用裂解技术模拟测定烤烟的热释放行为

Determination of release behaviour of flue-cured tobacco by simulated pyrolysis technology

陈耀歧¹ 洪源² 曾令杰² 谢雯燕² 罗昌荣^{1,2}

CHEN Yao-qi¹ HONG Yuan² ZENG Ling-jie² XIE Wen-yan² LUO Chang-rong^{1,2}

(1. 上海牡丹香精香料有限公司, 上海 201200; 2. 上海烟草集团有限责任公司, 上海 200082)

(1. Shanghai Peony Flavor & Fragrance Co., Ltd., Shanghai 201200, China;

2. Shanghai Tobacco Group Co., Ltd., Shanghai 200082, China)

摘要:为研究加热型卷烟制品在不同加热温度下的热释放行为,采用热裂解技术对粉末型烤烟在 150~400 °C 下受热时挥发性化合物的释放行为进行研究。结果表明:随着受热温度的增加,烟草所释放出的挥发性产物的种类和数量都发生了明显变化,挥发性产物种类不断增多,释放的产物总量也在不断增加。与烟草模拟燃烧裂解所释放的尼古丁相比较,150 °C 时所释放的尼古丁仅为其 5% 左右,到 200 °C 和 250 °C 时,烟碱的释放量分别达到模拟燃烧时的 62% 和 82% 左右,当烟粉在 300 °C 加热时,烟碱的释放量有所减少,但随着受热温度的提高,烟碱的释放量缓慢提高。烟碱烯的释放量在 350 °C 达到峰值,这时释放的烟碱烯量约为该温度下所释放的烟碱量的 15.68%,而模拟燃烧状态下所释放的烟碱烯量约为 350 °C 加热状态时的 35% 左右。可替宁的释放量与烟碱烯非常相似,麦斯明的释放量随着加热温度的升高而迅速增加,150,200,250,300,350 °C 加热时所释放的麦斯明分别为模拟燃烧状态时所释放的麦斯明的 2.57%,18.78%,39.39%,65.62%,85.72%。烟草组分在 250 °C 以下加热,烟草中的香味物质基本上得到挥发,同时不会形成对人体有害的成分。随着温度的继续升高,有害物质的形成量会随之增加,形成的主要有害物质包括苯酚、甲基苯酚、乙基苯酚、邻苯二酚、间苯二酚、苯并呋喃衍生物以及苯腈、苯丙腈类化合物。

关键词:卷烟;烤烟型;挥发性化合物;裂解;香味物质;有害物质

Abstract: In order to investigate the heating-release behaviour of heated tobacco products, powdered Virginia tobaccos were decomposed at the temperature of 150, 200, 250, 300, 350 and 400 °C by pyrolytic technology respectively. It was shown that total volatiles increased with the increasing heating temperature. Compared with

burned tobacco, only 5 percent of nicotine was released at 200 °C, while 62% and 82% at 200 and 250 °C respectively. The heating temperature had obvious effects on the release of nicotine, myosmine, cotinine and 2,3-dipyridyl. The content of nicotine reached the highest level at 350 °C, up to 15.68% of the released nicotine content at the same temperature. However, the nicotine delivered from burned tobacco was only 35% of released nicotine from the heated tobacco at 350 °C. Cotinine showed the similar changing behavior to nicotine. The released myosmine increased quickly with increasing temperature, compared to the burned cigarette, reached 2.57%, 18.78%, 39.39%, 65.62%, 85.72% of the content of delivered myosmine respectively. Heated at below 250 °C, the aromatic substances were vaporized and no harmful or potential harmful substances formed basically. With the elevated temperature, the harmful substances formed and increased with the increasing heated temperature. The main harmful or potential harmful substances included phenol, methyl phenol, ethyl phenol, hydroquinone, 1,2-benzenediol, benzofuran derivatives, benzyl nitrile and benzenepropanenitrile.

Keywords: powdered Virginia tobacco; pyrolysis; volatile compounds; aromatic substances; harmful substances; heated tobacco products

当传统卷烟燃吸时,其燃烧锥中心温度可以达到 900 °C。当温度上升到 200 °C 以上时,烟草中的尼古丁和挥发性香气成分开始挥发而进入烟气。但是,在更高的温度下,充足的热量可以导致蒸馏、干馏、热解、合成等反应同时发生,从而形成大量的有害或潜在有害的烟气成分,如气相的一氧化碳、硫化氢和焦油中的自由基、亚硝胺、苯并[a]芘等。20 世纪 50 年代以来,随着吸烟与健康问题的提出和日益关注,在过去的 50 年中,国外大型烟气企业致力于开发更安全或减害型烟草制品,并开展了大量的研究工作^[1-7]。1996 年 RJ Reynolds 公司推出了一种加热型卷烟或热释放型卷烟(heated tobacco)产品“Eclipse”^[8],它采用一个碳头作

作者简介:陈耀歧(1959—),男,上海牡丹香精香料有限公司工程师。

E-mail:chenyq@sh.tobacco.com.cn

通讯作者:罗昌荣

收稿日期:2014-12-25

为热源,利用加热代替传统的燃烧烟草,使其在更低的温度下释放尼古丁和香味物质,从而避免大多数燃烧产物的产生,简化了主流烟气和侧流烟气的化学组成,减弱了主流烟气和侧流烟气的生物活性,大大减弱了环境烟气。1998年 Philip Morris 公司也在美国和日本市场推出了一款加热型烟草产品“Accord”^[8]。但加热不燃烧型烟草产品在中国目前处于初步研究阶段,尚未有产品投入市场。研究烤烟烟粉在不同的加热温度下其释放出的生物碱类化合物、香味化合物以及有害成分,对于选择正确的加热温度,合理设计加热不燃烧型卷烟产品具有重要的意义。本研究拟采用简单的裂解技术模拟热释放型卷烟复杂体系,研究裂解过程中的生物碱类物质的形成和其它挥发性化合物产物变化规律,旨在揭示复杂体系的反应机理并合理设计热释放型卷烟。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

裂解管:CDS Analytical Inc. ;

石英棉:农残级,CDS Analytical, Inc. ;

某品牌烤烟型卷烟:上海烟草集团有限责任公司。

1.2 设备与仪器

热裂解仪:CDS5250T型,美国 CDS Analytical 公司;

气相色谱—质谱联用仪:Agilent 6890/5973型,美国 Agilent 公司;

分析天平:XP603S型,瑞士 Mettler Toledo 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品配制 将某品牌烤烟型卷烟的烟丝进行粉碎,粒度为60~80目。准确称取(1±0.02)mg烟粉至裂解管中,两端填上石英棉把烟粉封在裂解管中间。

1.3.2 裂解方法 分别将CDS 2000裂解仪的界面温度调节到150,200,250,300,350℃,在相应的温度下,将装有样品的裂解管插入界面中进行加热裂解,加热时间5min,裂解气为10%的氮气/90%氧气混和气,气流速度275 mL/min。

将CDS 2000裂解仪的界面温度调节到350℃,将裂解升温程序直接调到400℃保持300s,把装有样品的裂解管插入界面中进行样品在400℃的热裂解。

按照 Baker 裂解试验方法^[9,10],设定模拟卷烟燃烧的裂解程序为:300℃保持5s,30℃/s升温到900℃,保持5s。

1.3.3 气相色谱以及质谱条件 气相色谱条件为:恒流模式,氮气为载气,载气流速为1.0 mL/min,分流比为50:1,色谱柱为DB5-MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm),柱升温程序为:40℃保持3min,5℃/min升温到240℃,然后以10℃/min升温到280℃,保持5min。溶剂延迟为1min,其它具体质谱条件参见文献[9]。

1.3.4 裂解产物定性和分析 热裂解产物采用RTE积分方式,峰面积大于最大峰峰面积0.1%的予以积分,并应用质谱库进行检索定性。产物含量采用峰面积归一化进行计算,以两次平行测定的平均值为结果,具体参见文献[9]。

2 结果与讨论

2.1 加热温度对烤烟挥发性化合物释放量的影响

决定热释放型烟草制品尼古丁和风味物质释放速率的重要因素有两个:①热释放型烟草制品中尼古丁和风味物质的挥发性(热力学因素);②尼古丁和风味物质从产品(喷雾干燥烟末)到抽吸时主流烟气的传质阻力(动力学因素)。尼古丁和香味化合物的挥发性通常用其平衡时气相浓度和物相浓度的比值来表示:

$$P_{ap} = \frac{C_a}{C_p} \quad (1)$$

式中:

P_{ap} ——空气—产品分配系数,g/L;

C_a ——尼古丁或风味物质在主流烟气中的浓度,mg/L;

C_p ——尼古丁或风味物质在产品中的浓度,mg/g。

烟粉在加热情况下释放的总挥发性化合物是热释放型卷烟的焦油的重要组成部分,对热释放型卷烟的焦油量具有一定的影响。由图1~3可知,随着受热温度的增加,烟草所释放出的挥发性产物的种类和数量都发生了明显变化,挥发性产物种类不断增多,释放的产物总量也在不断增加。在150℃加热时,烟草中的香味成分未能得到挥发(低于许多香味物质的沸点),同时许多产物在较低的温度下和较短的时间内不能生成,美拉德反应尚处于初级阶段,其主要的释放产物为烟碱、丙二醇和新植二烯,因此,热释放型卷烟的加热温度应高于150℃,否则,烟草中的许多致香成分无法得到释放。

随着加热温度的提高,挥发性产物的释放量随之迅速增加,150℃时所释放的挥发性化合物的总峰面积为4 778 150(以峰面积表示),200,250,300,350,400℃加热时所形成的挥发性化合物的总峰面积分别为71 648 065,118 139 507,136 582 052,180 899 714,198 122 348,而模拟卷烟燃吸状态时所形成的挥发性化合物的峰面积为230 357 570。

2.2 加热温度对烤烟生物碱类物质释放的影响

烟碱是热释放型烟草产品最主要的生理活性物质,摄入适量的烟碱可以提神兴奋、精神振作、消除紧张状态等^[11],这是因为烟碱具有兴奋大脑神经的生理作用。内在质量好的热释放型卷烟制品应在加热条件下,释放适量的烟碱和香味成分,给吸烟者以适当的生理强度和好的香气与吃味,同时减少有害成分的形成和释放。

图4~8分别列出了烤烟烟粉在不同受热温度下其所释放的烟碱、烟碱烯、麦斯明、2,3-联吡啶和可替宁的变化情况。对比不同的温度可以发现,当温度为150℃时,烟草受热释放的烟碱相对较少,与烟草模拟燃烧裂解所释放的尼古丁相比较,150℃时所释放的尼古丁仅为其5%左右,这是由于烟碱的沸点为247℃,远高于加热温度,烟粉中的烟碱只有少量得到挥发。随着加热温度的升高,烟碱的释放量得到了迅速提升,到200℃和250℃时,烟碱的释放量分别达到

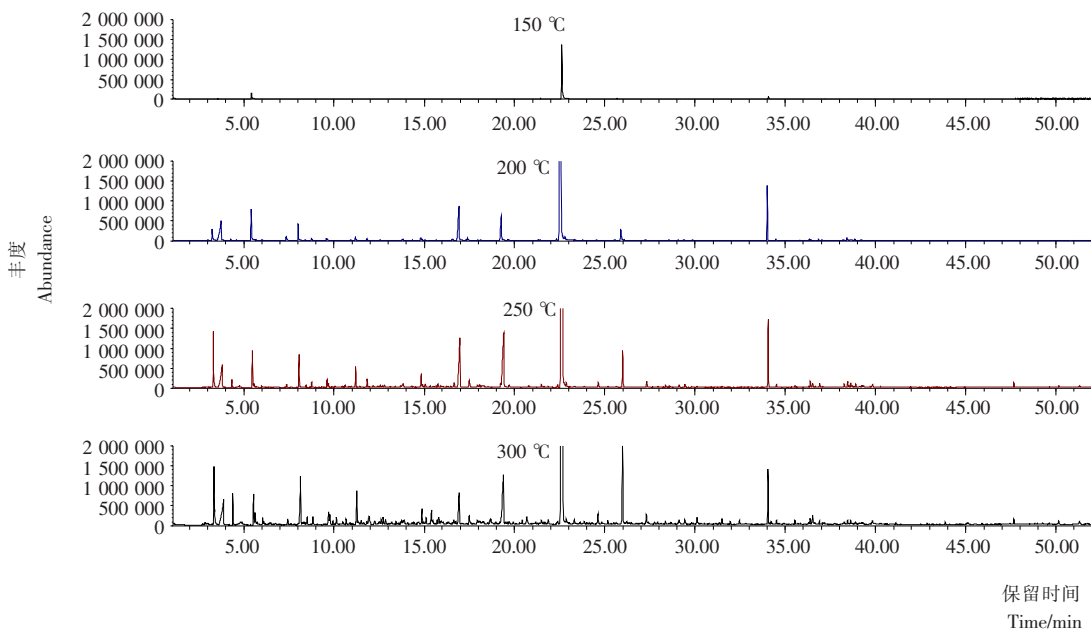


图 1 烤烟烟粉在 150,200,250,300 °C 加热裂解时的总离子流图

Figure 1 Total ion chromatography of pyrolysates of flue-cured tobacco powder at 150~300 °C

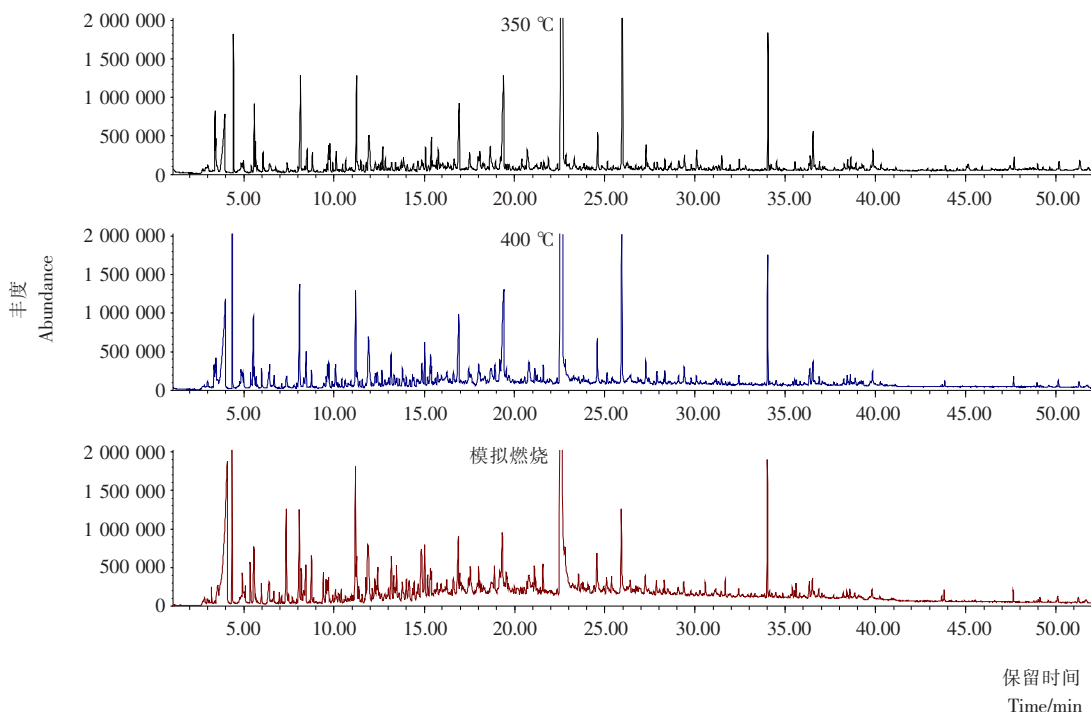


图 2 烤烟烟粉在 350,400 °C 和模拟燃烧加热裂解时的总离子流图

Figure 2 Total ion chromatography of pyrolysates of flue-cured tobacco powder at 350, 400 °C and simulated cigarette combustion condition

模拟燃烧时的 62% 和 82% 左右,当烟粉在 300 °C 加热时,烟碱的释放量有些减少,但随着受热温度的提高,烟碱的释放量缓慢提高。如果烟草的烟碱全部是以游离的形式存在,那么从热力学角度来看,烟草中的烟碱基本上会全部挥发,即使温度升高,其释放量也不会有大的增长。这从另一个角度说明,烟草中的烟碱有一部分是以结合态的形式存在的,随

着受热温度的继续提高,结合态的烟碱也开始降解释放出烟碱。

当加热温度从 150 °C 上升到 350 °C 时,烟碱烯的释放量随之增加,350 °C 达到峰值,这时释放的烟碱烯量约为该温度下所释放的烟碱量的 15.68%。但是,随着温度的进一步提升,烟碱烯的释放量开始随之迅速下降,到 400 °C 时,其释

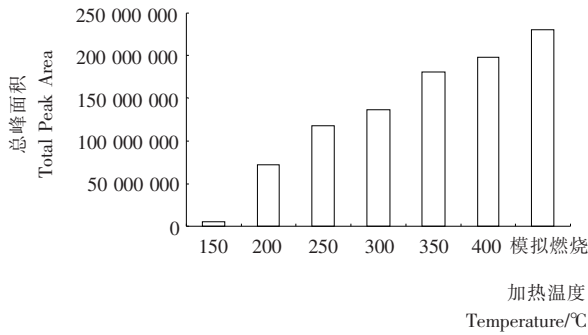


图3 加热温度对烤烟烟粉挥发性化合物释放量的影响
Figure 3 Effect of heat temperature on the released total volatile compounds of flue-cured tobacco powder

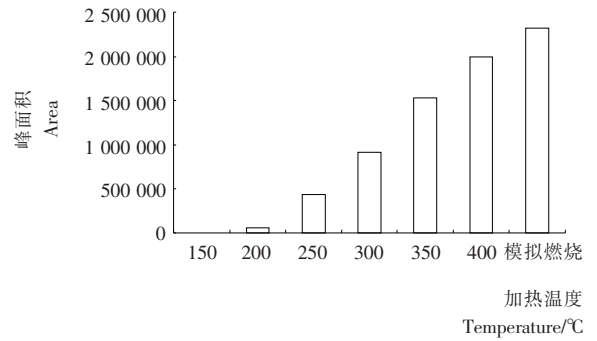


图6 加热温度对烤烟烟粉麦斯明释放量的影响
Figure 6 Effect of heat temperature on the released myosmine of flue-cured tobacco powder

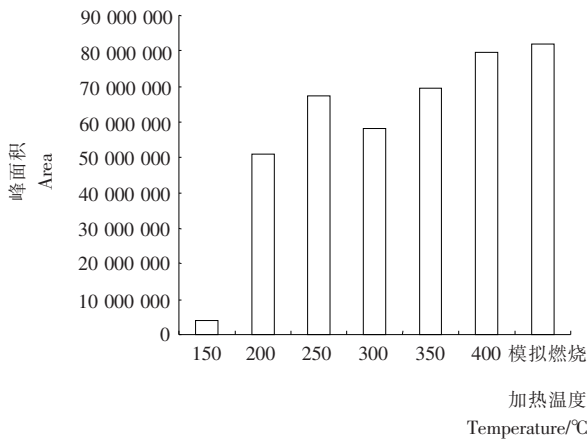


图4 加热温度对烤烟烟粉烟碱释放量的影响
Figure 4 Effect of heat temperature on the released nicotine of flue-cured tobacco powder

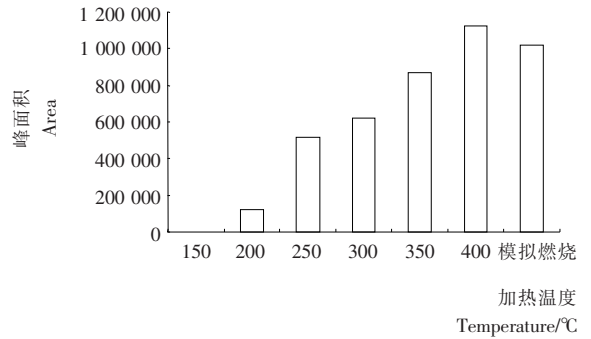


图7 加热温度对烤烟烟粉2,3-联吡啶释放量的影响
Figure 7 Effect of heat temperature on the released 2,3-dipyridyl of flue-cured tobacco powder

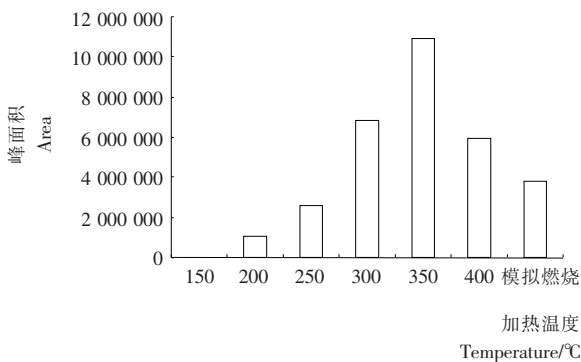


图5 加热温度对烤烟烟粉烟碱烯释放量的影响
Figure 5 Effect of heat temperature on the released nicotine of flue-cured tobacco powder

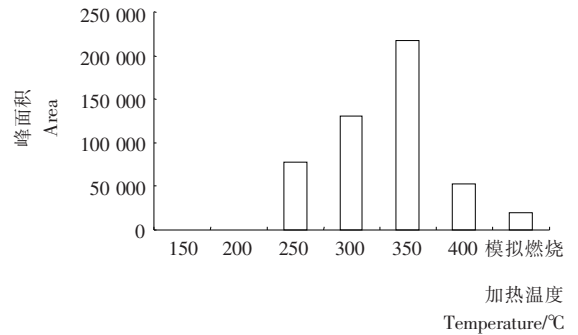


图8 加热温度对烤烟烟粉可替宁释放量的影响
Figure 8 Effect of heat temperature on the released cotinine of flue-cured tobacco powder

放的烟碱烯量仅为350℃烟碱烯释放量的55%左右,而模拟燃烧状态下所释放的烟碱烯量约为350℃加热状态时的35%左右。

在烟粉加热状态下,可替宁的释放量与烟碱烯非常相似,只是在150℃和200℃,未能检测到可替宁的存在,当然

150℃时,也未能检测到烟碱烯的存在。随着加热温度的提高,可替宁的释放量也随之增加,350℃时到达峰值,这时可替宁的释放量约为同温度下尼古丁释放量的0.3%,然后随着温度的进一步提高,可替宁的释放量迅速下降。

麦斯明与烟碱烯和可替宁的情况不同,它的释放量随着加热温度的升高而迅速增加,与烟丝模拟燃烧状态相比,150,200,250,300,350℃加热时所释放的麦斯明分别为模拟燃烧状态时所释放的麦斯明的2.57%,18.78%,39.39%,65.62%,85.72%。而在各温度下加热时以及模拟燃烧状态

时所释放的麦斯明分别为同温度下所释放的烟碱量的 0, 0.12%, 0.65%, 1.57%, 2.20%, 2.49%, 2.84%。

2,3-联吡啶的释放量也是随着加热温度的升高而逐渐增加,400 °C 达到最大值。与烟粉 400 °C 加热相比,模拟卷烟燃烧状态时所释放的 2,3-联吡啶约为 400 °C 加热时的 91% 左右。各温度下加热时以及模拟燃烧状态时所释放的 2,3-联吡啶分别为同温度下所释放的烟碱量的 0, 0.24%, 0.77%, 1.07%, 1.26%, 1.41%, 1.25%。

2.3 加热温度对烤烟重要香味物质释放的影响

2.3.1 加热温度对 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮释放的影响

当烤烟烟粉在 200 °C 加热时,烟草中的单糖或二糖组分开始发生降解形成一些重要的挥发性化合物;此外,在高温作用下,烟草中的碳水化合物会与氨基酸组分进行反应,形成许多重要的挥发性化合物,比如 5-羟甲基糠醛、2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮(DDMP)、糠醇和 2,5-呋喃二醛等,其中,DDMP 是烤烟型烟草中一种非常重要的成分,它是麦芽酚的衍生物,具有和麦芽酚相似的性质,它和麦芽酚共同构成了烤烟的特征性甜味^[10]。烟气中的 DDMP 形成可能存在 3 种途径:① 由烟草中的单糖或二糖组分单独裂解形成 DDMP;② 烟草中的脯氨酸 Amadori 产物裂解可以形成 DDMP;③ 烟草中的单糖或二糖组分在脯氨酸的催化作用下,裂解形成 DDMP。这 3 种形成 DDMP 途径难易程度不一样,烟草中的单糖单独裂解时,其主要产物是糠醛、5-甲基糠醛和 5-羟甲基糠醛,葡萄糖单独裂解所形成的挥发性化合物中,DDMP 的比例为 0.718%,而果糖和蔗糖分别为 1.285% 和 0.848%。当单糖和脯氨酸共裂解时所产生的 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮的绝对量比单独裂解时增长了几乎 10 倍,这可以从热力学角度进行解释,单糖单独裂解时,其活化能较高,需要更多的热量才能形成糠醛和 DDMP,但是,当单糖和脯氨酸进行共裂解时,单糖与脯氨酸混合后反应活化能要比其单独降解时的活化能有了很大程度的降低。脯氨酸 Amadori 产物裂解最容易形成 DDMP,而且形成量最大。烤烟中除了存在游离的脯氨酸外,它还与葡萄糖、果糖形成脯氨酸 Amadori 产物,约占烟草干重的 2%~4%。脯氨酸 Amadori 产物在高温下,很容易裂解形成 DDMP。三条途径形成的 DDMP,构成了烤烟的特征性甜味^[8]。

由图 9 可知,在 150 °C 时,未能检测到 DDMP,但随着加热温度的提高,DDMP 的形成量迅速增加,到 250 °C 时,DDMP 的绝对释放量达到最高值,但是由于随着加热温度的升高,挥发性化合物的总量也随之增加,DDMP 占挥发性化合物总量则随之下降,从 200 °C 时的 5.16% 下降到 400 °C 时的 1.87%,而在模拟卷烟燃烧条件下,DDMP 约占挥发性化合物总量的 1.15% 左右。从 DDMP 占挥发性化合物总量来说,随着加热温度的提高,烟丝热释放的烟气的甜感将会逐渐下降。

2.3.2 加热温度对麦芽酚释放的影响

麦芽酚和 DDMP

是构成烤烟特征性甜味的关键成分,由图 10 可知,当烟粉在 150,200 °C 加热时,在所释放的挥发性化合物中,未能检测到麦芽酚的存在。随着加热温度的提高,麦芽酚从 250 °C 开始出现,在 350 °C 时到达峰值,然后随温度升高而下降。

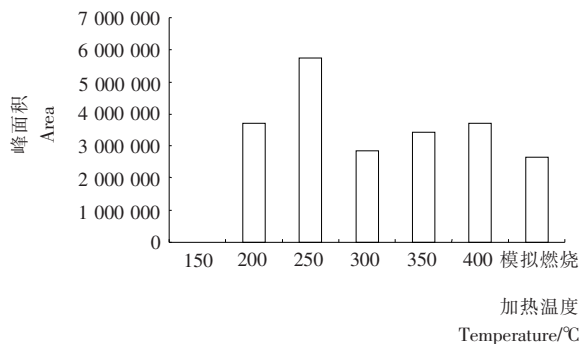


图 9 加热温度对烤烟烟粉 DDMP 释放量的影响

Figure 9 Effect of heat temperature on the released DDMP of flue-cured tobacco powder

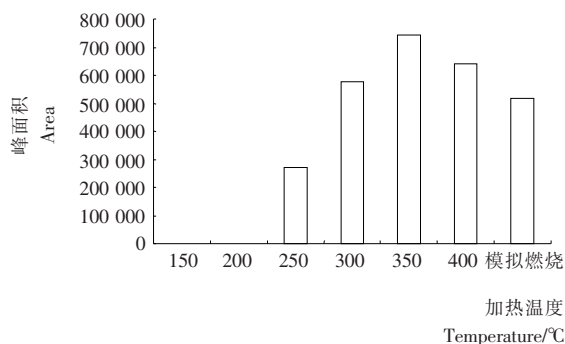


图 10 加热温度对烤烟烟粉麦芽酚释放量的影响

Figure 10 Effect of heat temperature on the released maltol of flue-cured tobacco powder

2.3.3 加热温度对其它香味物质释放的影响

烟粉在加热过程中也释放大量的其它香味物质,比如 3-羟基-2-丙酮、糠醛、糠醇、2-环戊烯-1,4-二酮、2-甲基-2-环戊烯-1-酮、2-乙酰基呋喃、2(5H)呋喃酮、丁内酯、1,2-环戊二酮、5-甲基糠醇、5-甲基糠醛、2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮、苯乙醛、苯乙醇、5-羟甲基糠醛、愈创木酚、金合欢醇、橙花醛、柠檬醛、巨豆三烯酮、二氢大马酮、茄酮、金合欢基丙酮、3-氧代- α -紫罗兰醇等,并且这些香味也随着加热温度的变化而呈现不同的变化。

2.4 加热温度对主要有害或潜在有害物质释放的影响

热释放型烟草制品,其主要目的就是利用较低的温度,把烟草中的烟碱和一些重要的香味物质蒸发挥发出来,满足消费者的感官需要,同时,就是避免烟草中的成分在高温下产生大量的裂解、裂解合成反应,继而形成大量的对人体健康有害的物质。通过裂解技术模拟烟草成分在 150~400 °C 的受热变化行为可以看出,烟草组分在 150 °C 和 200 °C 下加热,基本上不会形成对人体有害的成分。随着温度的继续升

高,有害物质的形成量会随之增加,形成的主要有害物质包括苯酚、甲基苯酚、乙基苯酚、邻苯二酚、间苯二酚、苯并呋喃衍生物以及苯腈、苯丙腈类化合物。一些主要的有害物质或潜在有害物质的形成情况见表1。由表1可知,烤烟组分在

300℃以上加热时,其烟草内部已经开始发生裂解和裂解合成反应,只是由于加热时间较短,形成的有害成分种类和量还比较有限,不过,如果从热释放型烟草的角度来看,250℃是非常适宜的加热温度。

表1 不同加热温度下烤烟烟粉所释放的有害或潜在有害物质

Table 1 The harmful substances or potential harmful substances released at the heated different temperature of flue-cured tobacco powder

化合物名称	250℃		300℃		350℃		400℃		模拟燃烧	
	峰面积	相对峰面积/%	峰面积	相对峰面积/%	峰面积	相对峰面积/%	峰面积	相对峰面积/%	峰面积	相对峰面积/%
苯酚	105 403	0.089	1 502 434	1.1	3 125 860	1.728	4 209 578	2.125	5 828 875	2.530
2-甲基苯酚	—	—	—	—	92 753	0.051	316 532	0.160	1 442 633	0.626
2-甲基-2-丙烯基苯	—	—	—	—	—	—	—	—	838 200	0.364
7-甲基苯并呋喃	—	—	—	—	—	—	—	—	180 209	0.078
苯腈	—	—	—	—	—	—	790 171	0.399	1 223 384	0.531
2,4-二甲基苯酚	—	—	—	—	—	—	—	—	528 215	0.229
4-乙基苯酚	—	—	—	—	—	—	—	—	1 868 736	0.811
2-乙基苯酚	—	—	—	—	881 083	0.487	478 329	0.241	393 235	0.171
1,2-邻苯二酚	—	—	296 261	0.217	1 852 164	1.024	1 683 935	0.850	1 235 658	0.497
2,3-二氢苯并呋喃	320 296	0.271	174 018	0.127	585 718	0.324	993 279	0.501	1 020 485	0.443
苯丙腈	—	—	—	—	—	—	393 694	0.199	826 065	0.359
1,1-二甲基-1H-萘	—	—	—	—	—	—	—	—	288 466	0.125
1,3-二甲基-1H-萘	—	—	—	—	—	—	—	—	683 201	0.297
1,2-二氢-3-甲基萘	—	—	—	—	—	—	—	—	345 632	0.150
对苯二酚	206 055	0.174	888 864	0.651	1 434 608	0.793	2 077 658	1.049	1 254 399	0.545
2,3,5-三甲基-1,4-对苯二酚	—	—	—	—	—	—	—	—	288 565	0.125

3 结论

(1) 随着受热温度的增加,烟草所释放出的挥发性产物的种类和数量都发生了明显变化,挥发性产物种类不断增加,释放的产物总量也在不断增加。

(2) 与烟草模拟燃烧裂解所释放的尼古丁相比较,150℃时所释放的尼古丁仅为其5%左右,到200℃和250℃时,烟碱的释放量分别达到模拟燃烧时的62%和82%左右,当烟粉在300℃加热时,烟碱的释放量有些减少,但随着受热温度的提高,烟碱的释放量缓慢提高。

(3) 当加热温度从150℃上升到350℃时,烟碱烯的释放量随之增加,到达350℃达到峰值,这时释放的烟碱烯量约为该温度下所释放的烟碱量的15.68%,400℃时,其释放的烟碱烯量仅为350℃烟碱烯释放量的55%左右,而模拟燃烧状态下所释放的烟碱烯量约为350℃加热状态时的35%左右。可替宁的释放量与烟碱烯非常相似。但麦斯明与烟碱烯和可替宁的情况不同。

(4) 烟草组分在150℃和200℃下加热,基本上不会形成对人体有害的成分。但随着温度的继续升高,有害物质的形成量会随之增加,形成的主要有害物质包括苯酚、甲基苯酚、乙基苯酚、邻苯二酚、间苯二酚、苯并呋喃衍生物以及苯腈、苯丙腈类化合物。

参考文献

- 1 Ralf Zimmermann, Romy Hertz-Schünemann, Sven Ehlert, et al. Highly time-resolved imaging of combustion and pyrolysis product concentrations in solid fuel combustion; no formation in a burning cigarette[J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(3): 1 711~1 717.
- 2 Chris Moyses, Alex Hearn, Andrew Redfern. Evaluation of a novel nicotine inhaler device; part 1—arterial and venous pharmacokinetics[J]. Nicotine and Tobacco Research, 2015, 17(1): 18~25.

(下转第31页)

比单酶水解玉米蛋白所得水解物的 DPPH 自由基清除率和还原力要高,采用 Alcalase+Flavourzyme 水解玉米蛋白所得水解物的 DPPH 自由基清除率和还原力较 Flavourzyme+Alcalase 要高,其中在 110 min 时,Alcalase+Flavourzyme 所得玉米蛋白水解物的 DPPH 自由基清除率和还原力最高,分别为 91.32% 和 1.341。

参考文献

- 杨双,郑喜群,刘晓兰,等. 水解时间对玉米蛋白粉酶解物抗氧化活性的影响[J]. 食品与机械, 2014, 30(3): 154~158.
- 王层飞,李忠海,袭吉军,等. 生物活性肽的保健功能及其在食品工业中的应用研究[J]. 食品与机械, 2008, 24(3): 128~131.
- 王俊彤,郑喜群,刘晓兰. 酶解玉米黄粉制备降血压肽的研究[J]. 食品与机械, 2013, 29(3): 212~215.
- 郭庆启,张乃珣,王群,等. 玉米蛋白酶解工艺的优化及酶解液对乙醇脱氢酶活性的影响[J]. 食品科学, 2013, 34(13): 170~174.
- Zhang Gui-xiang, Sun Na-xin, Zheng Ming-yang, et al. Preparation of high F-value oligopeptides from corn gluten meal and its anti-fatigue functions[J]. Biomedical Engineering and Biotechnology, 2012(1): 429~432.
- 郑喜群. 玉米黄粉的酶解工艺与抗氧化活性肽的制备[D]. 北京: 中国农业大学, 2006.
- 陈星,李晓磊,吴琼. 不同蛋白酶酶解产物活性大豆肽分子量分布状态的研究[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2010, 32(7): 1~7.
- Lee J, Koo N, Min D B. Reactive oxygen species aging and antioxidative nutraceuticals[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2004, 3(1): 21~33.
- 吴建中. 大豆蛋白的酶法水解及产物抗氧化活性的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2003.
- Hide Yukil, Kaharat. Superoxide and 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical-scavenging activities of soyasaponin related to gallic acid[J]. Biosci. Biotechnol Biochem., 2001, 65(10): 2162~2165.
- Zhou Ke-quan, Sun Shi, Canning C. Production and functional characterization of antioxidative hydrolysates from corn protein via enzymatic hydrolysis and ultrafiltration[J]. Food Chemistry, 2012, 135(3): 1192~1197.
- Zheng Xi-qun, Li Li-te, Liu Xiao-lan, et al. Production of hydrolysate with antioxidative activity by enzymatic hydrolysis of extruded corn gluten[J]. Appl Micro Biol Biotechnol, 2006(73): 763~770.
- 宋占兰,郑喜群,刘晓兰. Alcalase 酶解高底物浓度玉米蛋白工艺优化[J]. 食品与机械, 2011, 27(6): 226~231.
- 陈毓莹,马静芳,文建雷,等. 生物化学实验方法和技术[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- Mina Memarpoor-Yazdi, Hanie Mahaki, Hadi Zare-Zardini. Antioxidant activity of protein hydrolysates and purified peptides from Zizyphus jujube fruits[J]. Journal of Functional Foods, 2013, 5(1): 62~70.
- 荣建华,李小定,谢笔钧. 大豆肽体外抗氧化效果的研究[J]. 食品科学, 2002, 23(11): 118~120.
- Zhang Yu-feng, Duan Xiu, Zhuang Yong-liang. Purification and characterization of novel antioxidant peptides from enzymatic hydrolysates of tilapia (*Oreochromis niloticus*) skin gelatin[J]. Peptides, 2012(38): 13~21.
- Li Xiu-xia, Han Lu-jia, Chen Long-jian. In vitro antioxidant activity of protein hydrolysates prepared from corn gluten meal[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2008, 88(9): 1660~1666.
- 陈星,李晓磊,吴琼. 不同蛋白酶酶解产物活性大豆肽分子量分布状态的研究[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2010, 32(7): 1~7.
- 王晓杰,郑喜群,胡立玉. 双酶分布水解时间对玉米肽功能性质的影响[J]. 食品工业科技, 2013, 34(8): 223~227.

(上接第 24 页)

- Dietrich Hoffmann, Ilse Hoffmann, Karam El-Bayoumy. The less harmful cigarette: a controversial issue. a tribute to ernst l. wynder[J]. Chemical Research in Toxicology, 2001, 14(7): 767~790.
- Cheryl A Oncken, Mark D Litt, Lynn D McLaughlin, et al. Nicotine concentrations with electronic cigarette use: effects of sex and flavor[J]. Nicotine and Tobacco Research, 2015, 17(4): 473~478.
- Barbara Davis, Michael Dang, Jisoo Kim, et al. Nicotine concentrations in electronic cigarette refill and do-it-yourself fluids[J]. Nicotine and Tobacco Research, 2015, 17(2): 134~141.
- Christine L Megerdichian, Vaughan W Rees, Geoffrey Ferris Wayne, et al. Internal tobacco industry research on olfactory and trigeminal nerve response to nicotine and other smoke components[J]. Nicotine and Tobacco Research, 2007, 9(11): 1119~1129.
- Fiammetta Cosci, Kenneth Abrams, Koen R J Schruers, et al. Effect of Nicotine on 35% CO₂-Induced anxiety: a study in healthy volunteers[J]. Nicotine and Tobacco Research, 2006, 8(4): 511~517.
- Tara Parker-Pope. "Safer" cigarettes: a history [EB/OL]. (2001-10-02) [2015-01-30]. <http://www.pbs.org/wgbh/nova/body/safer-cigarettes-history.html>.
- Richard R Baker, Louise J Bishop. The pyrolysis of tobacco ingredients[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 71(1): 223~311.
- 罗昌荣,谢焰,印黔黔. 葡萄糖、果糖和蔗糖/脯氨酸的共裂解行为研究[J]. 烟草科技, 2014(2): 61~69.
- David G Gilbert, Chihiro Sugai, Zuo Yan-tao, et al. Effects of nicotine on brain responses to emotional pictures[J]. Nicotine and Tobacco Research, 2004, 6(6): 985~996.