

Maillard反应中间体裂解GC-MS研究

殷发强¹ 马舒翼² 何佳文¹

(1. 武汉市洪山区珞瑜路1037号华中科技大学化学性 430074)

(2. 武汉烟草集团公司技术中心)

关键词: Maillard反应 中间体 裂解

摘要: 采用在线裂解GC-MS技术对Maillard反应中间体在不同温度下的裂解产物的研究, 结果表明: 中间体在不同裂解温度下其裂解产物不一样, 在高温时裂解产物较多; 裂解温度在500℃温度时, 裂解产物最多。裂解产物大部分为杂环类化合物如吡嗪、甲基吡嗪、吡啶、呋喃酮、吡唑、吡咯、吡喃酮等等, 这些物质是卷烟烟气中重要的致香成分, 其裂解机理有待进一步分析。

Study on Pyrolysis GC-MS of Maillard Intermediate

YIN FAQIANG, MA SHUYI, HE JIAWEN

Huazhong University of Science and Technology

Wuhan Tobacco (Group) Co.Ltd

Key words: Maillard; Intermediate; Pyrolysis

Abstract: We have studied the pyrolysis of Maillard intermediate in different temperature by online pyrolysis gas chromatograph-mass spectrum (Py-GC-MS). The resulted show: the pyrolysis compounds were varied with different temperature, and more pyrolysis compounds in high temperature, and the most in 500℃. The major pyrolysis compounds were heterocycle: pyrazine, methylpyrazine, pyridine, furanone, pyrazole, pyrrole, pyranone etc. All of which possess powerful sensory attributes at a wide range of concentration. The pyrolysis mechanism will be further studied later.

Maillard反应中间体是Maillard反应过程中的一个中间产物, 中间体呈黄白色粉末, 没有任何气味, 在国外主要用于食品保鲜、增香等方面, 加入卷烟中可以增加卷烟烟香, 协调烟气, 降低卷烟的辛辣味和刺激性, Maillard反应中间体在国内卷烟行业中还未见有应用研究方面的报道。

任何添加剂加入卷烟中后, 在卷烟燃吸过程中会发生蒸馏、裂解、合成、聚合、冷凝、分解等一系列化学反应, 其中高温裂解是卷烟燃吸过程中较为重要的环节^[1], 研究中间体在不同的裂解温度下所产生的裂解产物, 有助于中间体在卷烟中的广泛应用, 并为其在卷烟中的广泛应用提供了可靠的依据, 本文作者应用在线裂解GC-MS技术对中间体在不同温度下裂解进行研究。

1 材料与方法

1.1 仪器与化学试剂

材料: 中间体PF由湖北省烟草化学研究室提供, 并进行了IR、MS、NMR表征。

仪器: HP5890series plus HP5972气相色谱-质谱联用仪, HP-5毛细柱(60×0.25mm), HP化学工作站, Wiley275数据库, SGE Pyrojector在线裂解器。

1.2 裂解

采用在线裂解产物直接进入色谱仪的方法进行裂解分析, 其具体操作: 打开色质联用仪, 调出方法预热仪器, 并将裂解器打开, 将其设定到所需温度, 待温度到达设定温度后, 让其恒温平衡30分钟, 用进样器装少量

固体样品，迅速注入裂解器中，同时进行数据采集。裂解温度分别为：300℃、500℃、800℃。

(1) GC条件

色谱柱：HP-5 (60m×0.25mm, id0.25mm)；载气：高纯氮气；分流比1:100。

(2) MS条件

电离方式：EI，电离能量70eV；离子原温度：250℃；扫描范围：33~350；扫描时间：0.3s，扫描间隔：0.2s，采用Wiley275谱图库联机检索。

2 结果与讨论

2.1 不同温度下的中间体裂解产物

本研究采用不同温度对中间体进行研究，裂解产物的总离子流图见图1-3，采用Wiley275数据库对谱图进行检索，其鉴定出的可能裂解产物见表1-3。由图表可见，不同温度其裂解产物不一样，在高温时裂解产物较多，其中大部分为杂环类化合物如吡嗪、甲基吡嗪、吡啶、呋喃酮、吡唑、吡咯、吡喃酮等等，这些化合物对烟草增香起到很大作用。

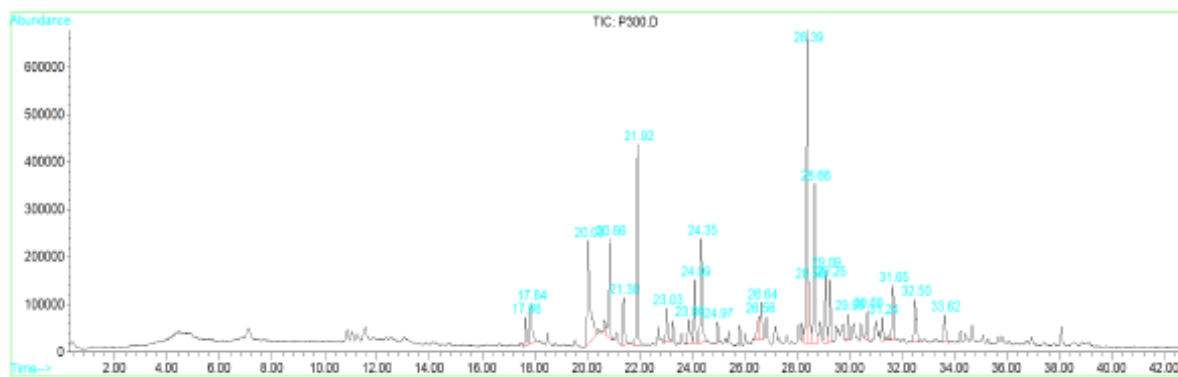


图1 中间体在300℃下裂解TIC谱图

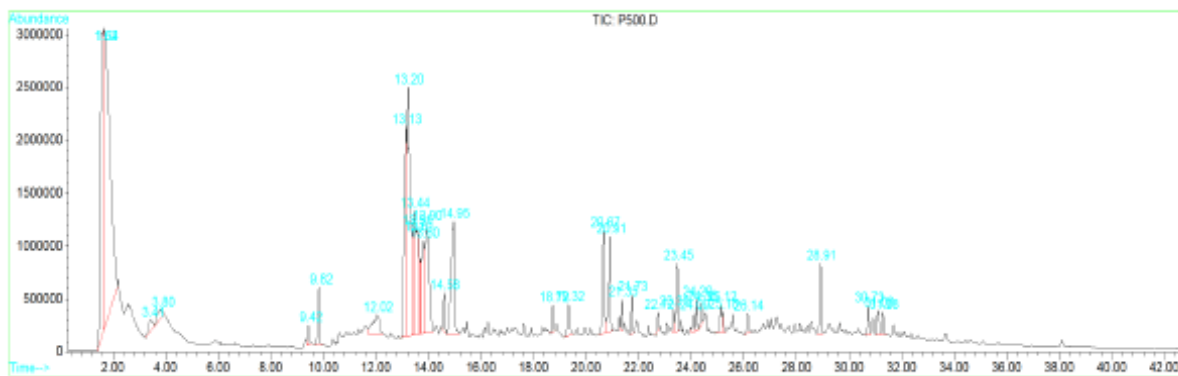


图2 中间体在500℃下裂解TIC谱图

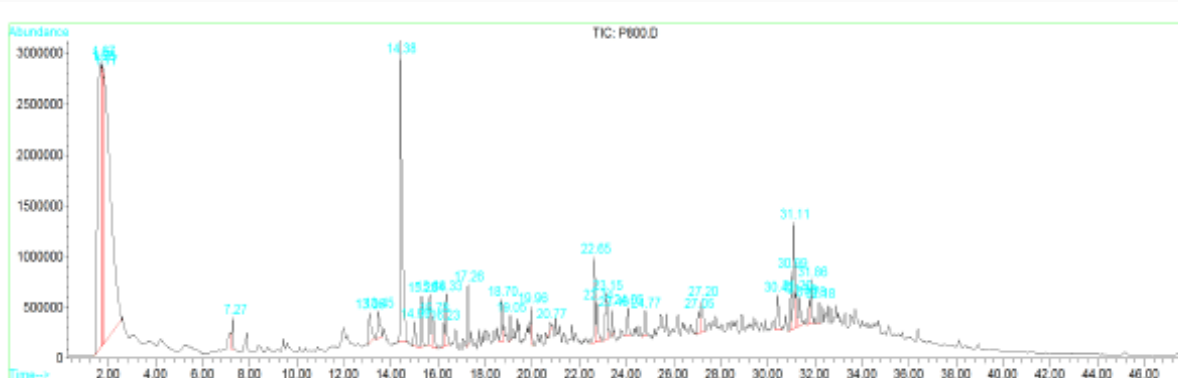


图3 中间体在800℃下裂解TIC谱图

表1 中间体可能裂解产物

序号	可能产物	300℃	500℃	800℃
1	1-(2-呋喃)-乙酮		*	
2	1,3,5-三甲基吡唑		*	
3	1,5-环辛二烯		*	
4	1-甲基-1H-吡唑		*	
5	1-甲基吡咯(1,2-A)吡嗪			*
6	1-羟基丙酮	*		
7	1-乙基吡咯		*	
8	1-异丙基-3-甲基-2-吡啶啉		*	
9	2-(2-呋喃)-5-甲基呋喃酮		*	
10	2,3,5-三甲基-6-乙基吡嗪		*	
11	2,3,5-三甲基吡嗪	*	*	*
12	2,3-2H-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃酮	*		
13	2,3-2H-5-羟基-6-甲基-4H-吡喃酮		*	
14	2,3-丁二酮单肟		*	
15	2,5-二甲基吡咯		*	
16	2,5-二甲基吡嗪			*
17	2,6-二甲基-3-羟基吡啶	*		
18	2,6-二甲基-3-乙基吡嗪	*		
19	2,6-二甲基吡嗪		*	*
20	2,3-2H-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃酮		*	
21	2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮		*	
22	2-6-二甲基吡嗪	*		
23	2-吡咯烷酮		*	
24	2-呋喃甲醇		*	
25	2-甲基-1H-吡咯		*	
26	2-甲基-3,5-二羟基-4H-吡喃酮	*		
27	2-甲基-3-乙炔基苯并呋喃			*
28	2-甲基-5-丙炔基吡嗪		*	
29	2-甲基-5-乙基吡啶			*
30	2-甲基-6-乙炔基吡嗪			*
31	2-甲基苯酚			*
32	2-甲基吡啶			*
33	2-甲基吡咯			*
34	2-甲基戊酮		*	
35	2-甲酰基-1-甲基-4-嘧啶酮		*	
36	2-羟基-3-甲基-2-环戊烯酮		*	
37	2-羟基-3-乙基吡嗪	*		
38	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	*	*	*
39	2-乙基-5-甲基吡嗪			*
40	2-乙基-6-甲基吡嗪		*	*
41	2-乙基吡啶			*
42	2-异丙基-1H-吡咯[2,3-b]吡啶	*		
43	3,4-二甲基-1H-吡唑			*
44	3,5-二甲基-6,7-2H-5H-环戊烯吡嗪		*	

45	3,5-二乙基-2-甲基吡嗪		*	
46	3-甲基-1-氧化吡啶		*	
47	3-甲基苯酚			*
48	3-甲基吡啶	*	*	*
49	3-甲基吡咯[1,2-A]吡嗪	*	*	
50	3-糠醛酸		*	
5	3-乙基吡咯		*	
52	4-胺基苯酚	*		
53	4-异丙烯基-5-甲基-4-己烯醛	*		
54	5-甲基-2(1H)-吡啶酮	*		
55	5-甲氧基本并呋喃		*	
56	5-乙基-2(3H)-呋喃酮	*		
57	5-乙基-2-甲基吡嗪		*	
58	7,7-二甲基二环[3.3.0]辛酮	*		
59	7-甲基苯并呋喃			*
60	N-(1-丁烯)吡咯烷-2-酮		*	
61	N-乙基乙酰胺		*	
62	苯酚			*
63	吡啶			*
64	吡咯		*	*
65	吡咯基乙酮	*	*	
66	丙酸	*	*	
67	二甲基-2-乙烯基吡嗪			*
68	二甲基萘满三酮	*		
69	二甲基羟基呋喃酮	*		
70	呋喃羧酸	*		
71	甲基吡嗪		*	*
72	甲氧苯基丙酮	*		
73	茅膏酮	*		
74	肉桂醛			*
75	十六烷酸			*
76	乙基吡咯		*	
77	乙基香兰素	*		
78	乙醛		*	
79	乙酸	*	*	*
80	乙烯基吡嗪			*
81	异丙烯基吡嗪		*	
82	异丁醇		*	
83	异喹啉			*
84	吡啶			*
85	茚			*

2.2 中间体在不同温度下产物的重现性:

从表1-3中可以看出, 同一种中间体在不同的温度下重复出现, 而且这些重复出现的产物大部分是卷烟烟气中重要的致香物。例如: 中间体在三个不同温度段同时有2,3,5-三甲基吡嗪、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、3-甲基吡啶、乙酸, 这可能与中间体的结构有关。

2.3 中间体裂解产物随裂解温度的升高而变化。

本研究设置中间体的裂解温度为300℃、500℃、800℃，裂解产物随着裂解温度的升高而变化，例如：中间体在裂解温度为300℃时裂解产物有15种，500℃时裂解产物有20种，800℃时有22种；由此可见，500℃为中间体裂解产物最多的裂解温度，300℃为中间体裂解产物最少的温度段，这可能与裂解物沸点有关。

2.4 中间体裂解产物在卷烟中的致香作用

中间体的裂解产物有不少是卷烟烟气中重要的致香成分^[2,3]，如：3,5-二羟基-2-甲基-4H-吡喃酮（俗称5-羟基麦芽酚）具有焦糖香；2-甲基-3-羟基-4H-吡喃酮（俗称麦芽酚）具有甜的，果味的-焦糖的香味；2,3,5-三甲基吡嗪有烤香；5-甲基糠醛具有甜的，辛辣的、面包的、焦糖的香味和味道；5-乙基-2-甲基吡啶具有坚果的香韵；羟基甲基呋喃酮具有甜的，焦糖的香味，二甲基羟基呋喃酮具有强烈的、焦糖的芳香；2,5-二甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、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的；烤坚果的香味；异丙烯基吡嗪具有强烈的香味，天然存在于白肋烟中；吡咯、乙酰基甲基吡咯具有弱的，甜的，花的香韵；乙基吡啶具有强烈的，甜的，烟的香韵，类似烟草的风味；异喹啉在烟草中可提供甜的香脂的味道；甲基喹啉具有甜的、花的、烟草的香味；吡啶稀释后具有花的香味和味道；这些物质对卷烟香味起着重要的作用。

3 结论

采用在线裂解GC-MS技术对中间体在不同温度下裂解进行了研究，结果表明：1. 中间体不同温度其裂解产物不一样，在高温时裂解产物较多；2. 裂解产物大部分为杂环类化合物如吡嗪、甲基吡嗪、吡啶、呋喃酮、吡啶、吡咯、吡喃酮等等，这些物质是卷烟烟气中重要的致香成分，其裂解机理有待进一步分析；3. 裂解温度在500℃温度时，裂解产物最多。

参考文献

- [1] 钟庆辉编著，烟草化学[M]，上海卷烟厂。
- [2] 夏云译，香料科学[M]，轻工业出版社，1987。
- [3] 济南轻工研究所编译，合成食用香料手册，轻工业出版社，1985。

基金项目：国家烟草专卖局基金资助项目（110200202010）的一部分

作者介绍：殷发强（1965-），硕士，华中科技大学化学系，从事烟草化学、降焦减害、香精香料的研究开发工作验研究。