

叶黄素催化氧化降解产物的 GC-MS 分析鉴定

刘维涓^{1,2}

(1. 昆明理工大学化学与化工学院, 云南 昆明 650093;
2. 云南瑞升烟草技术(集团)有限公司, 云南 昆明 650663)

摘要: 叶黄素在催化氧化降解反应中能产生各种各样复杂的氧化降解产物,其组成成分基本上能通过 GC 以及 GC-MS 分析得以鉴定。结果表明,叶黄素在进行同步催化氧化降解反应过程中,还伴随有自身羟基的氧化和脱水作用,生成物中以酮类、醛类、醇类等含氧化合物为主,还有烯烃和芳烃类物质,其中最重要的化合物是异佛尔酮、 β -紫罗兰醇、二氢猕猴桃内酯、 α -环柠檬醛、 β -环柠檬醛、 α -紫罗兰烯等。叶黄素在催化剂作用下被氧化形成氢过氧化物,然后再断裂分解而形成含氧类化合物,而直接裂解、环化与脱氢作用后则形成烃类及芳烃类成分。

关键词: 叶黄素;氧化降解产物;GC-MS 分析;形成机理

中图分类号:TQ351.0

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2009)02-0085-05

GC-MS Identification of Degradative Products from Catalytical Oxidation of Lutein

LIU Wei-juan^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Yunnan Reascend Tobacco Technology Ltd., Co., Kunming 650663, China)

Abstract: Various kinds of degradation products can be formed from catalytical oxidation of lutein, which were identified by gas chromatography and GC-MS analysis. As results, the generated compounds are mainly identified as low-boiling-point oxygen-containing compounds such as ketones, aldehydes, alcohols, as well as alkenes and aromatic hydrocarbons. Among them the most important compounds are isophorone, β -ionol, dihydroactinidiolide, α -cyclocitral, β -cyclocitral, α -ionene, etc. From the pathway proposal, oxygen-containing compounds may be formed from degradation of hydroperoxides owing to the catalytic oxidation of lutein, accompanied with oxidation and dehydration of hydroxyl group. Alkenes and aromatic hydrocarbons may be formed directly from degradation, cyclization and dehydrogenation of lutein.

Key words: lutein; oxidative degradation products; GC-MS analysis; formation mechanism

叶黄素($C_{40}H_{56}O_2$, 相对分子质量为 568.85, 英文名 lutein (也称为 xanthophyll, phytoanthin)), 又名“植物黄体素”, 是一种广泛存在于蔬菜、花卉、水果等植物中的天然物质, 纯品呈棱格状黄色晶体, 有金属光泽。叶黄素是 β -胡萝卜素的羟基衍生物, 其化学名称为 3,3'-二羟基- β -胡萝卜素, 因此, 化学性质与 β -胡萝卜素一样十分活泼, 在空气中易氧化, 在一定条件下发生降解可产生一系列挥发性致香物质, 是重要的香料前躯体化合物^[1-2]。目前有报道的类胡萝卜素降解方式主要有高温氧化降解、热裂解、化学氧化降解、光氧化降解、生物氧化降解、酶催化降解等多种不同的方式, 作者曾对 β -胡萝卜素的降解反应进行了详细的总结和评述^[3], 并通过 GC-MS 方法详细分析鉴定了 β -胡萝卜素的氧化降解反应产物组成并探讨了主要成分的形成机理^[4]。叶黄素虽然是 β -胡萝卜素羟基衍生物, 但由于其羟基的存在可能使氧化降解反应产物与 β -胡萝卜素的反应产物有所不同。为探索叶黄素新的利用途径和氧化降解类香料的新资源, 作者着重探讨了叶黄素的催化氧化降解产物的组成及特征, 并与以 β -胡萝卜素为

原料的反应产物组成及香气特征进行了对比分析。

1 实验

1.1 原料及试剂

叶黄素为市售产品,纯度为 90 % 以上。丙酮、高温硅油、催化剂等均为市售化学纯试剂;空气(钢瓶)、氮气(钢瓶)、高温导热油等为工业产品。

实验样品为实验室自制产品,由叶黄素在一种氧化降解复合催化剂存在条件下经过高温空气氧化同步催化降解和蒸馏得到。

1.2 分析仪器及条件

GC 分析:仪器为 Shimadzu GC 2104 型, FID 检测器检测温度 260 °C, 进样温度 280 °C, 色谱柱为 0.25 mm × 30 m × 0.25 μm TRX-5(相当于 SE-54)石英毛细管柱, 初温 50 °C, 恒温 10 min, 以 4 °C/min 升温至 170 °C, 再以 5 °C/min 升温至 260 °C, 恒温 20 min, 载气为氮气。采用归一化法计算各组成峰的质量分数。

GC-MS 分析:GC 部分:仪器为 Agilent 6890 型 GC, FID 检测器检测温度 260 °C, 进样温度 280 °C, 色谱柱为 0.25 mm × 30 m × 0.25 μm HP-5MS(相当于 SE-54)石英毛细管柱, 初温 50 °C, 恒温 10 min, 以 4 °C/min 升温至 170 °C, 再以 5 °C/min 升温至 260 °C, 恒温 20 min, 载气为氮气。MS 部分:仪器为 Agilent 5973N 型, 离子化方式为 EI, 离子化电压 70 eV。化合物标准 MS 数据库部分: NIST 2002。

1.3 分析方法

将自制的叶黄素氧化降解产物用丙酮溶解配制成质量分数约为 10 % 的试样溶液, 取试样 1 μL 进样做 GC 分析, 测定其质量分数。同样取样 1 μL 进样做 GC-MS 分析测定进行定性鉴定, 分析结果通过 NIST2 数据库进行计算机检索, 再结合原料特征、反应特征和可能的产物形成机理进行判断, 达到产物化学结构的鉴定目的。

2 叶黄素的氧化降解产物

2.1 叶黄素催化氧化降解产物分析与鉴定

叶黄素在催化剂作用下通过空气氧化作用再经过分解形成的催化氧化降解产物, 经过 GC 分析的结果见图 1, 其组成非常复杂, 但是主要组分分布比较均匀, 没有质量分数特别高的成分, 这与 β-胡萝卜素的降解产物组成分布不太一样。

如图 1 所示, 经过 GC-MS 分析检测出至少 39 个主要成分, 鉴定 37 个化合物成分, 未鉴定成分 2 个。GC-MS 成分鉴定结果见表 1。另外, 在色谱图中还能观察到一些被夹带到产物中的硅油成分, 尤其是环状的甲基硅氧烷 (Si₄~Si₁₀), 含量最高的是 Si₅ 成分, 属于被夹带出来的反应介质。

2.2 叶黄素与 β-胡萝卜素的催化氧化降解产物对比分析

叶黄素和 β-胡萝卜素在基本相同的条件下进行催化氧化降解, 所得产物的香气很相近, 化学组成的差异也不是非常明显, 从能得以鉴定的主要化学成分数量上看, 叶黄素生成物有 37 种, 而 β-胡萝卜素生成物较多一些, 达到 56 种^[4]。叶黄素的 39 个主要生成物中, 酮类化合物有 18 个(占鉴定成分总数的 47.4 %), 醛类化合物有 4 个(占 10.5 %), 醇类化合物有 5 个(占 13.2 %), 呋喃类化合物 1 个(占 2.6 %), 烯炔类成分 3 个(占 7.9 %), 芳炔类成分 5 个(占 13.2 %), 醚类化合物 1 个(占 2.6 %), 未检测到明显的酸类成分和酯类成分。叶黄素和 β-胡萝卜素的氧化降解产物组成分布状况对比见表 2。

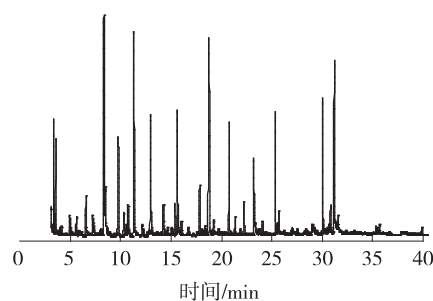


图 1 叶黄素氧化降解产物的 TIC 图
Fig. 1 TIC of oxidative degradation products of lutein

表1 叶黄素的氧化降解产物的 GC-MS 鉴定结果

Table 1 Identification of oxidative degradation products of lutein by GC-MS

序号 No	保留时间/ min R_t	化合物名称 compounds	分子式 formula	相对分子 质量 M_r	类型 kinds
1	3.114	1-(3-乙基环丁基)乙酮 1-(3-ethylcyclobutyl) ethanone	$C_8H_{14}O$	126	酮类 ketone
2	3.354	1,2,4,4-四甲基环戊烯 1,2,4,4-tetramethylcyclopentene	C_9H_{16}	124	烯烃 alkene
3	3.485	2,2-二甲基环戊酮 2,2-dimethylcyclopentanone	$C_7H_{12}O$	112	酮类 ketone
4	3.559	<i>o</i> -二甲苯 <i>o</i> -xylene	C_8H_{10}	106	芳烃 aromatic
5	3.971	未定 unidentified		114	
6	4.178	<i>p</i> -二甲苯 <i>p</i> -xylene	C_8H_{10}	106	芳烃 aromatic
7	4.971	1,5-二甲基-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷 1,5-dimethyl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptane	$C_8H_{14}O$	126	醚 ether
8	5.611	5-甲基-3-(1-甲基乙烯基)-环己烯 5-methyl-3-(1-methylethenyl)-cyclohexene	$C_{10}H_{16}$	136	烯烃 alkene
9	6.566	6-甲基-2-庚酮 6-methyl-2-heptanone	$C_8H_{16}O$	128	酮类 ketone
10	7.246	6-甲基-6-庚烯-2-酮 6-methyl-6-hepten-2-one	$C_8H_{14}O$	126	酮类 ketone
11	8.349	3-甲叉基-1,5,5-三甲基环己烯 3-methylene-1,5,5-trimethylcyclohexene	$C_{10}H_{16}$	136	烯烃 alkene
12	8.480	2,4,4-三甲基环戊酮 2,4,4-trimethylcyclopentanone	$C_8H_{14}O$	126	酮类 ketone
13	10.332	1,2,3-三甲苯 1,2,3-trimethylbenzene	C_9H_{12}	120	芳烃 aromatic
14	10.589	1-(4-甲基-3-环己烯-1-基)乙酮 1-(4-methyl-3-cyclohexen-1-yl) ethanone	$C_9H_{14}O$	138	酮类 ketone
15	10.744	1-(2,2-二甲基环戊基)乙酮 1-(2,2-dimethylcyclopentyl) ethanone	$C_9H_{16}O$	140	酮类 ketone
16	11.321	2,2,6-三甲基环己酮 2,2,6-trimethylcyclohexanone	$C_9H_{16}O$	140	酮类 ketone
17	12.161	2,2,5,5-四甲基-3-环戊烯-1-酮 2,2,5,5-tetramethyl-3-cyclopenten-1-one	$C_9H_{14}O$	138	酮类 ketone
18	12.961	异佛尔酮 isophorone	$C_9H_{14}O$	138	酮类 ketone
19	14.241	3,4,4-三甲基-2-环己烯-1-酮 3,4,4-trimethyl-2-cyclohexen-1-one	$C_9H_{14}O$	138	酮类 ketone
20	14.659	2,5-二甲基苯乙酮 1-(2,5-dimethylphenyl) ethanone	$C_{10}H_{12}O$	148	酮类 ketone
21	15.076	未定 unidentified		154	
22	15.402	(5 <i>E</i>)-6-甲基-5-壬烯-4-酮 (5 <i>E</i>)-6-methyl-5-nonen-4-one	$C_{10}H_{18}O$	154	酮类 ketone
23	15.624	2,6-二甲基环己醇 2,6-dimethylcyclohexanol	$C_8H_{16}O$	128	醇 alcohol
24	16.042	α -环柠檬醛 α -cyclocitral	$C_{10}H_{16}O$	152	醛 aldehyde
25	16.728	(5 <i>E</i>)-5,9-二甲基-5,8-癸二烯-2-酮 (5 <i>E</i>)-5,9-dimethyl-5,8-decadien-2-one	$C_{12}H_{20}O$	180	酮类 ketone
26	17.796	1,6,6-三甲基-8-氧杂双环[3.2.1]辛烷-2-酮 1,6,6-trimethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]octan-2-one	$C_{10}H_{16}O_2$	168	酮类 ketone
27	17.848	2-异丙基-5-甲基-6-氧杂双环[3.1.0]己烷-1-甲醛 2-isopropyl-5-methyl-6-oxabicyclo[3.1.0]hexane-1-carboxaldehyde	$C_{10}H_{16}O_2$	168	醛 aldehyde
28	18.711	5-异丙基-6-甲基-5-庚烯-3-炔-2-醇 5-isopropyl-6-methyl-5-hepten-3-yn-2-ol	$C_{11}H_{18}O$	166	醇 alcohol
29	20.763	β -环柠檬醛 β -cyclocitral	$C_{10}H_{16}O$	152	醛 aldehyde
30	22.203	2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙醛 2,6,6-trimethyl-1-cyclohexene-1-acetaldehyde	$C_{11}H_{18}O$	166	醛 aldehyde
31	22.283	(2 <i>E</i>)-1-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-2-丁烯-1-酮 (2 <i>E</i>)-1-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-buten-1-one	$C_{13}H_{20}O$	192	酮类 ketone
32	23.220	4,8-二甲基-1,7-壬二烯-4-醇 4,8-dimethyl-1,7-nonadien-4-ol	$C_{11}H_{20}O$	168	醇 alcohol
33	24.077	瓜菊醇酮 cinerolone	$C_{10}H_{14}O_2$	166	醇酮 alcoholic ketone
34	25.558	1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘 1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene	$C_{13}H_{16}$	172	芳烃 aromatic
35	25.701	α -紫罗兰烯 α -ionene	$C_{13}H_{18}$	174	芳烃 aromatic
36	30.044	β -紫罗兰醇 β -ionol	$C_{13}H_{22}O$	194	醇 alcohol
37	31.193	二氢猕猴桃内酯 dihydro-actinidiolide	$C_{11}H_{16}O_2$	180	呋喃酮 furanone
38	31.564	4,6,10,10-四甲基-5-氧杂三环[4.4.0.0(1,4)]癸-2-烯-7-醇 4,6,10,10-tetramethyl-5-oxatricyclo[4.4.0.0(1,4)]dec-2-en-7-ol	$C_{13}H_{20}O_2$	208	醇 alcohol
39	35.371	4-氧代- β -紫罗兰酮 4-oxo- β -ionone	$C_{13}H_{18}O_2$	206	酮类 ketone

表2 叶黄素与 β -胡萝卜素的氧化降解产物组成对比Table 2 Comparison of identified oxidative degradation products of lutein and β -carotene

产物类型 types	叶黄素 lutein	比例/% rate	β -胡萝卜素 β -carotene	比例/% rate
酮类 ketones	18	47.4	23	41.1
醛类 aldehydes	4	10.5	10	17.9
醇类 alcohols	5	13.2	8	14.3
呋喃酮 furanone	1	2.6	3	5.4
烯烃 alkenes	3	7.9	3	5.4
芳烃 aromatic hydrocarbons	5	13.2	6	10.7
酸类 acids	0	0.0	1	1.8
酯类 esters	0	0.0	2	3.6
醚类 ethers	1	2.6	0	0.0
鉴定总数 total identified	37		56	

3 叶黄素的催化氧化降解产物形成机理探讨

由于叶黄素和 β -胡萝卜素一样在结构中存在大量的双键,对光、热、氧等都极为敏感,易发生光分解、热裂解、氧催化降解等反应。尽管叶黄素和 β -胡萝卜素的氧化降解产物组成差别不大,香气特征也很相似,二者产物的化学组成还是具有明显的区别,其最大的组成差异表现为叶黄素的催化氧化降解产物中含有较多的 β -紫罗兰醇和二氢猕猴桃内酯,还有明显的4-氧代- β -紫罗兰酮,但是没有检测到明显的 β -紫罗兰酮,而在 β -胡萝卜素降解生成物中最主要的两个成分则是 β -紫罗兰酮和二氢猕猴桃内酯,几乎没有检测到 β -紫罗兰醇。据此, β -紫罗兰醇、 β -紫罗兰酮、二氢猕猴桃内酯等成分具有可以区分反应产物来源的特征性质。

就反应机理而言,叶黄素虽然是 β -胡萝卜素的衍生物,二者在催化氧化条件下降解,生成产物组分相似,酮、醇、醛等含氧化合物占主要比例,同时还有少量的烯烃类化合物以及芳香族化合物。但是,由于在叶黄素中多2个羟基,导致了反应产物组成具有明显的差异,尤其是分子中已经存在的羟基明显地容易在氧化作用下形成羰基,异佛尔酮即是最典型的代表产物。由于分子中已经存在的羟基在氧化降解反应中可能具有抑制生成羰基的作用,使得产物停留在了氧化程度较低的醇的阶段,因而在产物中生成了较多的 β -紫罗兰醇,而没有生成 β -紫罗兰酮。其他含氧化合物如酮、醛、醇等成分是分子中 $C=C$ 受到氧原子的攻击形成氢过氧化物,然后再经过分解、环化、脱氢等过程形成,主要包括3-氧- β -紫罗兰酮、6-甲基-6-庚烯-2-酮、 β -异佛尔酮、2,6-二甲基环己醇、 α -环柠檬醛、 β -环柠檬醛、二氢猕猴桃内酯等,这些组分都是重要的致香物,也是降解产物香气的主要来源。而产物中比较重要的芳烃化合物 β -紫罗兰烯和1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘(或称之为去氢 β -紫罗兰烯)则应是裂解、环化和脱水以及加氢等一系列反应的结果,其他链状烯烃或单环烯烃类物质则应是原料分子经直接裂解形成的。结合文献资料[4~5]推测的 β -胡萝卜素氧化热降解机理,叶黄素也应在氧化降解作用下于C-6~C-7、C-7~C-8、C-8~C-9和C-9~C-10等不同位置发生键的氧化断裂,分别生成有含9、10、11和13个碳的化合物。而上面所提及化合物大都在这一范围内,比如2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙醛、 α -环柠檬醛、 β -环柠檬醛、 β -紫罗兰醇、二氢猕猴桃内酯、3-氧- β -紫罗兰酮等。典型产物形成机理示意如图2。

4 结论

4.1 叶黄素的催化氧化降解产物中含有上百种化学成分,主要包括酮类、醛类、醇类、呋喃类、烯烃类、芳烃类化合物,含量较高的主要成分是异佛尔酮、 β -紫罗兰醇、二氢猕猴桃内酯、 α -环柠檬醛、 β -环柠檬醛、 β -紫罗兰烯等。

4.2 叶黄素的催化氧化降解反应机制与 β -胡萝卜素类似,也类似于 β -胡萝卜素的化学氧化降解及光氧化降解,主要是先发生氧化作用形成氢过氧化物后再发生降解,并伴随有环化、脱氢等过程。分子中

存在的羟基同时还要进行脱水、氧化以及抑制其他产物生成等重要反应。

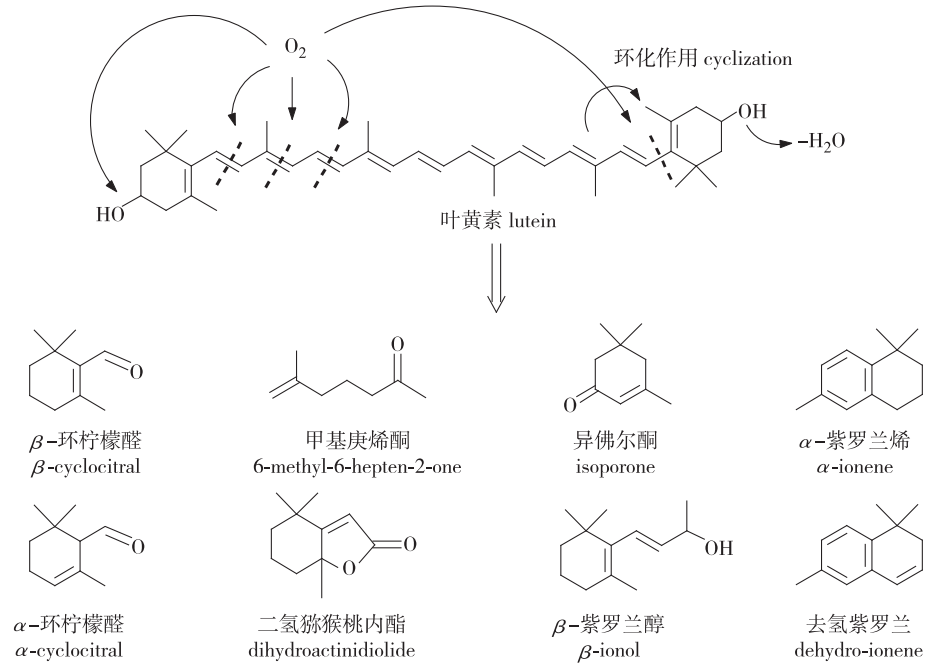


图 2 叶黄素主要氧化降解途径及产物

Fig. 2 Main oxidative degradation pathway of lutein and major oxidative degradation products

参考文献:

- [1] 杨虹琦, 岳 骞, 黎 娟, 等. 高效液相色谱法测定烤烟类胡萝卜素的研究[J]. 烟草农业科学, 2006, 2(3):246-249.
- [2] 云南烟叶信息网. 烟草质体色素代谢对烟叶品质的影响[EB/OL]. (2006-02-01) [2008-04-21]. <http://www.yntsti.com/utilitytech/view.asp?id=5161>.
- [3] 刘维涓. β-胡萝卜素降解裂解反应研究进展[J]. 林产化学与工业, 2008, 28(3):122-126.
- [4] 刘维涓. β-胡萝卜素催化氧化降解产物的 GC-MS 研究及形成机理探讨[J]. 林产化学与工业, 2008, 28(6):20-25.
- [5] MORDI R C. Mechanism of β-carotene degradation[J]. Biochem J, 1993(292):310-312.

过刊邮购信息

《生物质化学工程》原刊名《林产化工通讯》

年份	1988 ~ 1991	1992 ~ 1993	1994 ~ 2005	2006 ~ 2008
价格	10 元/年	16 元/年	33 元/年	42 元/年

注:1)1988 年第 1 期、1991 年第 1、2 期、1994 年第 1、2、4 期已售完,其他请以最近出版的期刊公布的为准;
2)2006 年《生物质化学工程》增刊,100 元/本。

《林产化学与工业》

年份	1982 ~ 1988	1989 ~ 1993	1994 ~ 1995	1996 ~ 2001	2002 ~ 2005	2006	2007 ~ 2008
价格	10 元/年	15 元/年	20 元/年	30 元/年	40 元/年	60 元/年	90 元/年

注:1)1984 年第 4 期,1987 年第 1 期,1989 年第 4 期,1992 年第 1 期,1994 年第 3 期,2008 年第 2 期和第 3 期已售完;
2)1994 年特刊《松香·松节油再加工专辑》,10 元/本;2004 年增刊,主要为松香、松节油及其深加工研究论文,20 元/本;2005 年增刊,主要内容为生物质能源、化学品和材料相关的研究论文,36 元/本;2007 年增刊,主要内容为植物提取物加工与利用,20 元/本。

如有漏订或收藏不全需补购者可直接汇款至编辑部,汇款人须在汇款单上写清详细地址,附言栏内注明所购年份、期号及数量。所有价格均含邮费。

编辑部地址:210042 南京市锁金五村 16 号 林化所内 《生物质化学工程》编辑部 电话:(025)85482492;《林产化学与工业》编辑部 电话:(025)85482493。