

两种 Amadori 衍生物的合成 及其热降解产物研究

张士怡, 李 瑞, 张豫丹, 来 苗, 赵铭钦*

(河南农业大学烟草学院, 河南郑州 450002)

摘 要:文章以 D-果糖、L-苯丙氨酸和 L-酪氨酸为原料合成两种 Amadori 衍生物:PDFD(二-O-异亚丙基-2,3:4,5-β-D-吡喃果糖基苯丙氨酸酯)和 TDFD(二-O-异亚丙基-2,3:4,5-β-D-吡喃果糖基酪氨酸酯),用氢谱(¹H NMR)、碳谱(¹³C NMR)以及高分辨质谱(HRMS)表征了物质的结构。采用热重(TG-DTG)、差示扫描量热法(DSC)、热裂解-气质(Py-GC/MS)联用技术研究了两种物质的热特性和热降解产物。结果表明,PDFD 和 TDFD 最大质量损失率 T_p 值分别是 273.3 和 340.5 °C;两种物质均热降解产生大量的挥发性香味物质,如 2-丁酮、苯甲醛、2-乙酰基呋喃、糠醛等,而且 TDFD 所需热降解温度较高且热降解产物含有酚类物质。对两种物质的热降解机理研究表明,保护糖环上的羟基在一定程度上可抑制吡喃糖环的降解,而氨基酸部分的降解几乎不受影响。该研究提供了一类基于 Amadori 化合物的香味前体物质,且为调控 Amadori 化合物热降解产物提供新思路。

关键词:Amadori 衍生物,热裂解-气质联用技术(Py-GC/MS),热重(TG-DTG),热降解

Synthesis and Thermal Degradation Products of Two Amadori Derivatives

ZHANG Shi-yi, LI Rui, ZHANG Yu-dan, LAI Miao, ZHAO Ming-qin*

(College of Tobacco Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract:Two Amadori derivatives, PDFD(di-O-isopropylidene-2,3:4,5-β-D-fructopyranosyl phenylalanine ester) and TDFD(di-O-isopropylidene-2,3:4,5-β-D-fructopyranosyl tyrosine ester), were synthesized based on D-fructose, L-phenylalanine and L-tyrosine, whose structures were characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR and HRMS. TG-DTG, DSC and Py-GC/MS were conducted to investigate the thermal decomposition properties and the degradation products for PDFD and TDFD. The results showed that T_p of PDFD and TDFD with the largest mass loss rate were 273.3 and 340.5 °C, respectively. Both derivatives could release aromatic compounds such as 2-butanone, benzaldehyde, 2-acetyl furan and furfural. The degradation of TDFD needed higher temperature to provide phenolic compounds. The discussion of thermal degradation mechanisms for PDFD and TDFD showed that the protection of hydroxyl groups on the sugar ring could inhibit the degradation of glucopyranose moieties while the degradation of amino acids was not affected. This research provides a new kind of potential flavor precursors and offers a new strategy to control the degradation processes of Amadori compounds.

Key words: Amadori derivatives; pyrolysis - gas chromatography/mass spectrometry (Py - GC/MS); thermogravimetry - differential thermogravimetry (TG-DTG); thermal degradation

中图分类号:TS201.1

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2019)17-0069-10

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2019.17.012

引文格式:张士怡,李瑞,张豫丹,等.两种 Amadori 衍生物的合成及其热降解产物研究[J].食品工业科技,2019,40(17):69-78.

Amadori 化合物是美拉德反应中起关键作用的中间产物,它是由氨基酸和还原糖缩合进而发生分子重排形成的^[1-2]。Amadori 化合物广泛存在于面包^[3-4]、肉类^[5]、咖啡以及烟草^[6-10]等的制造和储存过程中,对食品的色泽、风味和营养价值起着重要作用。国内外很多学者对 Amadori 化合物热裂解过程的研究表明,Amadori 化合物可作为一类重要香味前

体物质^[11-13]。对于 Amadori 化合物的研究仍存在以下问题:一是 Amadori 化合物的合成较难,分离过程需要多次过柱子纯化,产率低,导致纯品 Amadori 化合物价格偏高;二是缺乏有效调控 Amadori 化合物降解产物的方法。目前调控 Amadori 化合物降解产物的方法主要采用改变反应的外界条件比如温度、pH、反应时间以及含水量等方式实现。比如 Hofmann

收稿日期:2019-04-08

作者简介:张士怡(1994-),男,硕士研究生,研究方向:烟草化学,E-mail:13803995229@163.com。

* 通讯作者:赵铭钦(1964-),男,博士,教授,研究方向:烟草化学,E-mail:zhaomingqin@126.com。

基金项目:河南省科技厅重点科技项目(132102210042);河南农业大学校内基金(30500569)。

等^[14]研究表明 1-L-苯丙氨酸-1-脱氧-D-果糖在有氧条件下生成的苯乙醛的含量较高;Martins 等^[15]通过在线热裂解气质对 1-L-甘氨酸-1-脱氧-D-果糖的热裂解研究表明,pH 对部分裂解产物有影响。Amadori 化合物热降解产物难以调控的主要原因是 Amadori 化合物为活泼中间体,可通过 1,2-烯醇化、2,3-烯醇化、重排、Strecker 降解等多种途径降解^[16-18]。因此,开发基于 Amadori 化合物的衍生物,尤其是易合成且热降解产物可调控的衍生物,具有广阔的应用前景。

本研究以廉价果糖为原料,通过羟醛缩合、磺酸化等反应合成两种 Amadori 衍生物^[19-20]:二-O-异亚丙基-2,3:4,5-β-D-吡喃果糖基苯丙氨酸酯(PDFD)和二-O-异亚丙基-2,3:4,5-β-D-吡喃果糖基酪氨酸酯(TDFD)。与 1-L-苯丙氨酸-1-脱氧-D-果糖和 1-L-酪氨酸-1-脱氧-D-果糖相比,PDFD 和 TDFD 糖环上的活泼羟基由异亚丙基保护,从而降低糖环的反应活性,一定程度上抑制其重排、失水等降解反应^[21]。文章通过热重(Thermogravimetry-differential thermogravimetry, TG-DTG)和差示扫描量热法(Differential scanning calorimetry, DSC)测定两种衍生物的热失重和热降解温度。并进一步利用在线热裂解-气质(Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, Py-GC/MS)联用技术研究两种衍生物在 300、600、900 °C 条件下的热降解产物,重点分析物质作为香味前体物质的潜能,并对其热降解机理进行简要探讨。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

D-果糖、L-酪氨酸、L-苯丙氨酸 北京索莱宝科技有限公司;无水硫酸镁 天津市登科化学试剂有限公司;氢氧化钠 天津市大茂化学试剂厂;三氟甲磺酸酐 萨恩化学技术(上海)有限公司;2,6-二叔丁基-4-甲基吡啶 阿拉丁试剂(上海)有限公司;N,N-二异丙基乙胺 上海麦瑞尔化学技术有限公司;薄层层析硅胶 青岛海洋化工有限公司;去离子水 Millipore 公司 Milli-Q 系统(经 0.22 μm 薄膜

过滤器过滤, > 18.2 MΩ cm) 净化;浓硫酸、丙酮、石油醚、乙酸乙酯、二氯甲烷、甲醇 分析级,天津市富宇精细化工有限公司。

400-MHz 核磁共振仪 德国 Bruker 公司;Q-TOF1290LC-6540 高分辨质谱仪 美国 Agilent 公司;STA409PC 综合热分析仪 德国 Netzsch 公司;CDS Pyroprobe 5000 热裂解和气质联用仪 美国 Agilent 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 PDFD 和 TDFD 的制备合成 PDFD 和 TDFD 的制备合成参考文献[19]和[20],并在文献的基础上优化了部分反应条件(图 1)。保护果糖吡喃糖环上的羟基有利于 C1' 位羟基经磺酸化后与氨基酸酯发生亲核取代反应而形成目标 Amadori 衍生物。化合物 2(二-O-异亚丙基-2,3:4,5-β-D-吡喃果糖)和 3(二-O-异亚丙基-2,3:4,5-β-D-吡喃果糖基三氟甲磺酸酯)的合成参考文献[19]和[20]。

1.2.2 化合物 2 的合成 将 D-果糖(2.00 g、11.09 mmol)、丙酮(39 mL)、浓硫酸(1.94 mL、36.4 mmol)依次加入到烧瓶中,于冰水浴下搅拌 4 h。通过薄层色谱法(TLC)对反应进程进行跟踪,直至混合物中 D-果糖反应完全为止。展开剂为乙酸乙酯-石油醚(V/V = 1:3)。反应结束后,在反应液中加入冰 NaOH 溶液(5.50 mol/L, 27.78 mL),用无水二氯甲烷(30 mL)萃取 8 次。将萃取液经无水硫酸镁干燥,过滤减压浓缩后得到淡黄色化合物 2(2.20 g, 产率为 76%)。

1.2.3 化合物 3 的合成 在氮气保护条件下,于无水二氯甲烷中依次加入 2,6-二叔丁基-4-甲基吡啶(523.62 mg、2.55 mmol)、三氟甲基磺酸酐(0.43 mL、2.55 mmol)和化合物 2(603.11 mg、2.32 mmol),在冰水浴中反应 1 h,通过薄层色谱法(TLC)对反应进程进行跟踪,直至混合物中化合物 3 反应完全为止。展开剂为乙酸乙酯-石油醚(V/V = 1:3)。反应结束后,在反应液中加入冰水(15 mL),用无水二氯甲烷(15 mL)萃取 8 次。将萃取液经无水硫酸镁干燥,过滤减压浓缩后得到粗产物。用硅胶柱对粗产物进行分离纯化,流动相为乙酸乙酯-石油醚(V/V = 1:3),

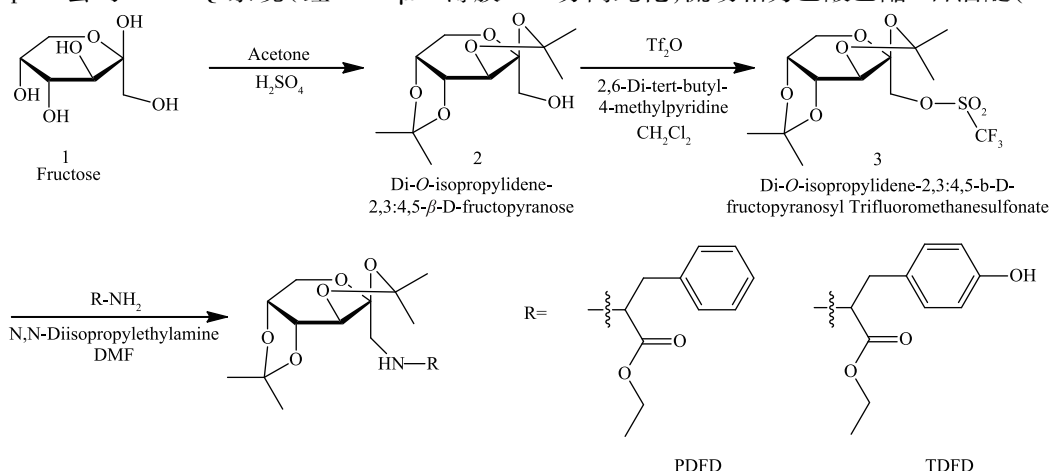


图 1 PDFD 和 TDFD 的合成路线

Fig.1 Synthetic route of PDFD and TDFD

最后得黄色油状化合物 3 (869.40 mg, 产率为 96%)。

1.2.4 PDFD 的合成 在氮气保护的条件下, 于无水二甲基甲酰胺 DMF (10 mL) 中依次加入化合物 3 (153.90 mg, 0.39 mmol)、苯丙氨酸酯 (113.70 mg, 0.59 mmol) 以及 *N,N*-二异丙基乙胺 (0.13 mL, 0.78 mmol), 混合物在 120 °C 条件下加热回流反应 6 h。通过薄层色谱法 (TLC) 对反应进程进行跟踪, 直至混合物中化合物 3 反应完全为止。展开剂为乙酸乙酯-石油醚 (V/V = 1:3)。反应结束后减压浓缩反应液, 用硅胶柱对粗产物进行分离纯化, 流动相为乙酸乙酯-石油醚 (V/V = 1:3), 最后得橘黄色油状化合物 PDFD (139.10 mg, 产率为 82%)。

1.2.5 TDFD 的合成 在氮气保护的条件下, 于无水二甲基甲酰胺 DMF (10 mL) 中依次加入化合物 3 (179.88 mg, 0.46 mmol)、酪氨酸酯 (143.80 mg, 0.69 mmol) 以及 *N,N*-二异丙基乙胺 (0.15 mL, 0.92 mmol), 混合物在 120 °C 条件下加热回流反应 6 h。通过薄层色谱法 (TLC) 对反应进程进行监控, 展开剂为乙酸乙酯-石油醚 (V/V = 2:1)。反应结束后减压浓缩反应液, 用硅胶柱对粗产物进行分离纯化, 流动相为乙酸乙酯-石油醚 (V/V = 2:1), 最后得橘黄色油状化合物 TDFD (151.20 mg, 产率为 73%)。

1.3 分析方法

1.3.1 化合物结构鉴定 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图是在 Bruker 400-MHz 核磁共振仪上测得的。将 PDFD、TDFD 分别溶于含有四甲基硅烷 (TMS) 作内标的氘代氯仿 (CDCl_3) 中进行测定。高分辨质谱是在郑州大学分析测试中心测得, 所用仪器型号为 Q-TOF1290LC-6540。

1.3.2 热分析 分别称取 PDFD 和 TDFD 约为 10 mg, 光谱纯 Al_2O_3 作为参照。整个测量过程在静态空气环境下 (气流流速为 60 mL/min) 的氧化铝坩埚中进行。测试温度范围为 30~900 °C, 升温速率为 10 °C/min。可同时得到样品的 TG、DTG 和 DSC 曲线。

1.3.3 在线热裂解气质联用 (Py-GC/MS) 分析 称取固体样品 1 mg, 加入中空小石英管中, 两端塞入石英棉, 将其置于热裂解仪的裂解头加热丝中。裂解氛围为 10% 氧气和 90% 氮气。热裂解条件和气质条件参照文献 [22] 设置。

热裂解条件: 初始温度为 40 °C, 保持 1 min, 以 10 °C/s 的速度分别升至 300、600、900 °C 保持 100 s。最后在氮气的氛围中将裂解产物导入 GC/MS 进行分析。

气相色谱条件: DB-5MS 熔融石英毛细管柱 (50 m × 250 μm × 0.25 μm); 进样口温度为 280 °C; 进样量为 1 μL; 载气选择高纯氮气 (纯度 99.9999%); 流速为 1 mL/min; 升温程序为初始温度 50 °C 保持 2 min, 然后以 5 °C/min 升到 280 °C, 保持 20 min; 分流比为 25:1; 溶剂延迟时间为 3.6 min。

质谱条件: 电子轰击离子源 (EI), 离子源温度为 230 °C, 电离能量为 70 eV, 传输线温度为 280 °C, 质量扫描范围 30~400 amu。

数据处理: 定性分析采用气质工作站 NIST10 标

准质谱图库检索完成, 并与文献资料中图谱解析结果进行比较。定量分析利用手动积分方法, 按面积归一化法计算出各化学成分的相对含量。

2 结果与分析

2.1 PDFD 和 TDFD 的结构表征

文章采用薄层层析色谱、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 以及 HRMS 对 PDFD 和 TDFD 的结构进行表征, 结果如图 2 和表 1 所示。薄层层析色谱结果表明 PDFD 和 TDFD 在不同展开剂条件下均呈现一个点; 氢谱碳谱的结果表明氢原子、碳原子的种类个数与目标化合物一致; 质谱数据也检测到目标化合物的分子峰; 综上 PDFD 和 TDFD 两种物质符合预期的化学结构且纯度较高。化合物 2^[20] 和 3^[19] 的表征文献中已有报道。

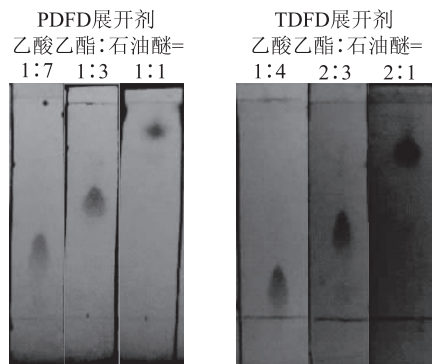


图2 PDFD 和 TDFD 在不同展开剂下的薄层层析色谱图 (紫外灯下显色)

Fig.2 TLC results of PDFD and TDFD in different mobile phase (visualized by UV light)

2.2 PDFD 和 TDFD 的 TG-DTG 分析

TG-DTG 曲线反映温度变化与试样质量损失之间的关系。图 3 显示了 PDFD 的 TG (%) 和 DTG 曲线 (%/min)。从 PDFD 在室温至 900 °C 之间的温度变化曲线可以看出, 其热降解过程分为两个阶段: 第一阶段为 145.6~340.6 °C, 质量损失 98.3%, 这是 PDFD 的主要降解阶段, 在此阶段试样最大质量损失率出现在 T_p 为 273.3 °C, 该阶段可能是由 C-N 键断裂脱氨造成的^[23]; 第二阶段为 340.6~900 °C, 试样的质量损失过程较慢, 质量损失为 1.7%, 这部分可能是试样在高温下发生炭化的结果^[24]。

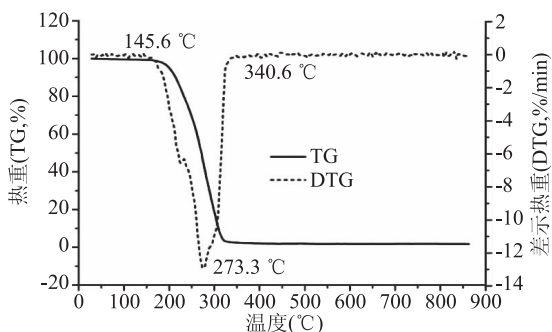
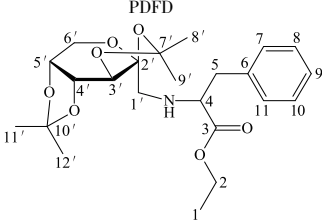
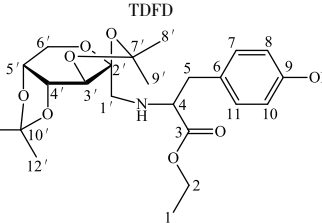


图3 PDFD 的 TG-DTG 曲线

Fig.3 TG-DTG curves of PDFD

图 4 显示了 TDFD 的 TG (%) 和 DTG 曲线

表1 PDFD 和 TDFD 的结构表征
Table 1 Characterization of PDFD and TDFD

化合物	¹ H NMR, δ(ppm)	¹³ C NMR, δ(ppm)	HRMS(m/z)
	7.28~7.15(m, 5H, H-7, 8, 9, 10, 11), 4.58(dd, J=7.9 Hz, J=2.6 Hz, 1H, H-4'), 4.38(d, J=2.6 Hz, 1H, H-2'), 4.22(dd, J=7.9 Hz, J=1.0 Hz, 1H, H-3'), 4.06(q, J=7.2 Hz, 2H, H-2), 3.81(dd, ² J=64.6 Hz, ³ J=12.9 Hz, 2H, H-5'), 3.66(t, J=6.8 Hz, 1H, H-4), 2.97(m, 2H, H-5), 2.84(s, 2H, H-1'), 1.51(s, 3H, H-8'), 1.46(s, 3H, H-9'), 1.38(s, 3H, H-11'), 1.34(s, 3H, H-12'), 1.13(t, J=7.2 Hz, 3H, H-1)	174.21(C-3), 137.19(C-6), 129.27(C-8, 10), 128.36(C-7, 11), 126.64(C-9), 108.91(C-7'), 108.15(C-10'), 103.48(C-2'), 71.12(C-3'), 71.07(C-5'), 70.40(C-4'), 63.23(C-4), 61.24(C-2), 60.46(C-6'), 52.94(C-1'), 39.26(C-5), 26.55(C-9'), 25.89(C-8'), 25.56(C-11'), 24.06(C-12'), 14.11(C-1).	458.2154[M + Na] ⁺ (计算值:458.2155)
	6.99(d, J=8.5 Hz, 2H, H-8, 10), 6.70(d, J=8.5 Hz, 2H, H-7, 11), 4.59(dd, J=7.9 Hz, J=2.6 Hz, 1H, H-4'), 4.36(d, J=2.6 Hz, 1H, H-2'), 4.22(dd, J=7.9 Hz, J=1.1 Hz, 1H, H-3'), 4.08(q, J=7.2 Hz, 2H, H-2), 3.80(dd, ² J=63.7 Hz, ³ J=12.9 Hz, 2H, H-5'), 3.63(t, J=6.4 Hz, 1H, H-4), 2.96~2.81(m, 2H, H-5), 2.85(d, J=3.3 Hz, 2H, H-1'), 1.51(s, 3H, H-8'), 1.46(s, 3H, H-9'), 1.38(s, 3H, H-11'), 1.34(s, 3H, H-12'), 1.17(t, J=7.2 Hz, 3H, H-1)	174.52(C-3), 154.77(C-9), 130.36(C-7, 11), 128.61(C-6), 115.32(C-8, 10), 108.97(C-7'), 108.26(C-10'), 103.46(C-2'), 71.19(C-3'), 71.03(C-5'), 70.34(C-4'), 63.35(C-4), 61.20(C-2), 60.65(C-6'), 53.13(C-1'), 38.28(C-5), 26.51(C-9'), 25.87(C-8'), 25.51(C-11'), 24.06(C-12'), 14.16(C-1)	452.2206[M + H] ⁺ (计算值:452.2284)

(%/min)。从图 4 中可看出, TDFD 热降解过程分为三个阶段:初始降解阶段为 60.8~183.5℃, 质量损失 13.0%, 此阶段可能是样品脱水脱羧等原因造成的。第二阶段是 TDFD 的主要降解阶段, 温度范围为 183.5~413.7℃, 质量损失为 67.2%, 此阶段试样最大质量损失率 T_p 为 340.5℃, 该阶段降解可能是由 C-N 键的断裂以及其它化学键的断裂引起的^[23]; 第三阶段是 413.7~900℃, 试样的质量损失过程较慢, 质量损失为 9.7%。PDFD 和 TDFD 的 TG-DTG 曲线表明两种试样在室温下均有较好的稳定性。

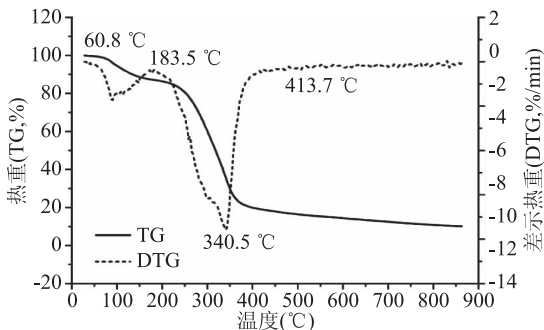


图4 TDFD 的 TG-DTG 曲线
Fig.4 TG-DTG curves of TDFD

2.3 PDFD 和 TDFD 的 DSC 分析

这两种物质的 DSC 曲线如图 5 和图 6 所示。DSC 曲线表现的是物质的热性质随温度的变化关系。两种物质均表现出由氧化降解等反应产生的放热峰。对于 PDFD, 峰值出现在 223.1℃, 这与 TG-DTG 曲线上 T_p 值相近; 对于 TDFD, 峰值出现在 349.3℃。两种物质 DSC 曲线在 700~900℃ 出现的远离基线的峰是由同步热分析仪在测试过程中造成的^[25]。TDFD 与 PDFD 相比热降解所需温度更高, 原因可能是因为 TDFD 苯环上羟基可通过形成氢键来

增强分子间相互作用力, 从而增强了 TDFD 的热稳定性^[26]。

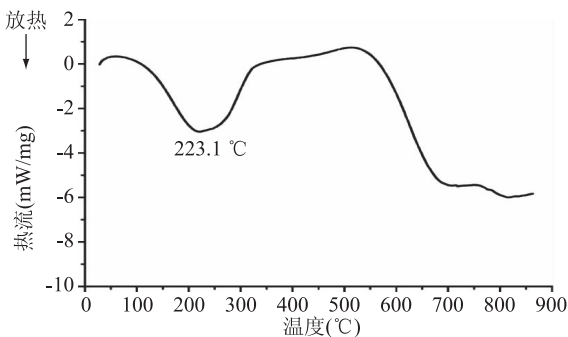


图5 PDFD 的 DSC 曲线
Fig.5 DSC curve of PDFD

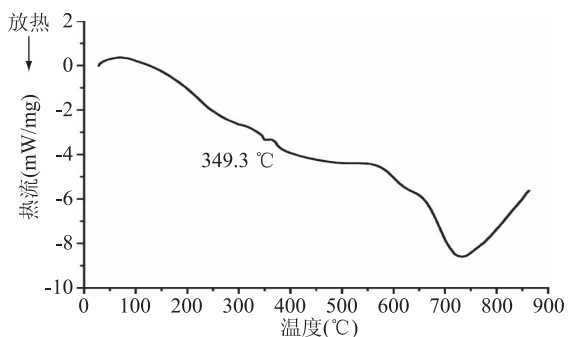


图6 TDFD 的 DSC 曲线
Fig.6 DSC curve of TDFD

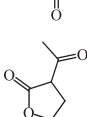
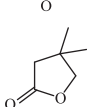
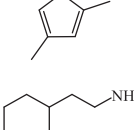
2.4 PDFD 和 TDFD 的热降解产物分析

TG-DTG 和 DSC 是研究有机化合物热性能的重要手段, 从中可以了解物质的降解温度, 但其热降解产物没有得到鉴定。而对 PDFD 和 TDFD 的热降解产物研究在卷烟加香中的应用具有重要指导意义。TG-DTG 结果表明两种物质在 500℃ 就已基本降解

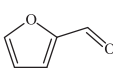
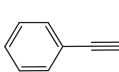
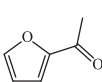
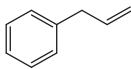
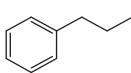
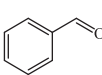
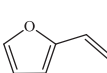
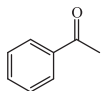
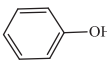
完全,但卷烟抽吸时最高温度可达 873 ℃^[27],考虑卷烟燃烧的实际温度情况,选择在 300、600 和 900 ℃ 条件下分别进行热裂解实验,其热降解产物由热裂解气质色谱联用仪(Py-GC/MS)测得,且根据 NIST10 标准库进行定性分析鉴定,并将主要的热降解产物

列于表 2。
对 PDFD 和 TDFD 的热降解产物分析可看出,在高温下两种物质均降解出多种挥发性香味物质,按照官能团进行分类,大致可分为酮类、醛类、酯类以及呋喃类。具体而言,PDFD 热降解产物中酮类物质

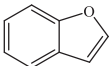
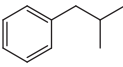
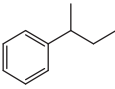
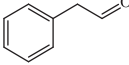
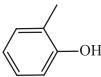
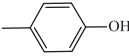
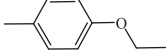
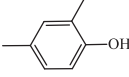
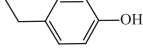
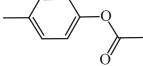
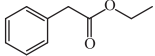
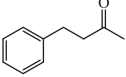
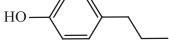
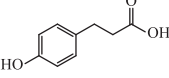
表 2 PDFD 和 TDFD 的热降解产物
Table 2 Pyrolysis products of PDFD and TDFD

保留时间 (min)	降解产物名称 及所呈香型	结构	匹配度 (%)	相对含量(%)					
				300 ℃		600 ℃		900 ℃	
				PDFD	TDFD	PDFD	TDFD	PDFD	TDFD
6.09	乙醇		93	3.55	0.89	2.07	3.68	1.71	3.04
6.27	丙酮		94	11.38	4.47	14.61	16.86	13.61	12.20
6.73	2-甲基丙烯醛		88	-	-	0.37	0.10	-	0.06
6.82	丁烯酮		95	-	-	0.24	0.67	0.99	0.45
6.83	2,5-二氢呋喃		84	-	-	-	-	0.18	-
6.86	乙酸		80	-	-	-	-	0.19	-
6.97	3-烯-2-丁酮		94	-	-	1.30	0.67	-	-
7.06	2-丁酮(醚香和果香) ^[28]		81	-	-	0.28	0.17	0.27	0.15
7.17	2-甲基呋喃		84	-	-	0.25	0.19	0.21	0.17
7.26	乙酸乙酯(甜的果香味) ^[28]		80	-	0.88	0.23	0.35	0.28	0.30
7.93	3-甲基丁酮		80	-	-	0.05	-	-	-
8.40	α-乙酰基-γ-丁内酯		80	-	-	0.16	-	0.18	-
8.50	戊烷-2,3-二酮(奶油香味) ^[28]		80	-	-	0.04	0.37	0.03	0.43
8.59	4,4-二甲基二氢呋喃-2-酮		80	-	-	0.10	-	0.10	0.06
8.68	3-乙基呋喃(焦糖似香味) ^[28]		80	-	-	-	-	0.04	-
8.81	2,5-二甲基呋喃(甜的水果香味) ^[28]		80	-	-	0.06	0.12	0.04	0.08
8.95	2,4-二甲基呋喃		81	-	-	-	-	-	0.06
9.14	2-(四氢-2H-吡喃-3-基)乙胺		80	-	-	-	-	0.01	-

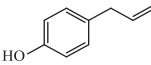
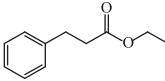
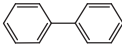
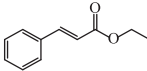
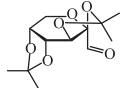
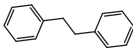
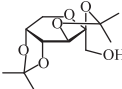
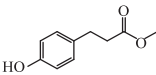
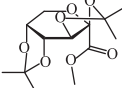
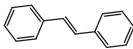
续表

保留时间 (min)	降解产物名称 及所呈香型	结构	匹配度 (%)	相对含量(%)					
				300 ℃		600 ℃		900 ℃	
				PDFD	TDFD	PDFD	TDFD	PDFD	TDFD
9.20	3,5-二烯-1,2-环己二醇		80	-	-	-	-	0.02	-
9.50	3-甲基-3-烯-2-酮		80	-	-	-	-	0.08	-
9.70	吡啶		80	-	-	0.08	0.07	0.10	0.16
9.87	吡咯(醚样香气) ^[28]		80	-	-	0.08	0.09	0.09	0.14
10.28	甲苯		97	-	-	0.42	-	0.32	1.75
11.58	3-甲基吡啶		80	-	-	0.02	-	0.03	-
12.07	糠醛(焦糖似香气) ^[28]		80	-	-	0.31	0.24	0.28	0.10
12.97	间二甲苯		97	-	-	6.79	0.33	6.11	0.32
13.89	苯乙烯(花香香气) ^[28]		96	-	-	4.34	0.18	5.59	1.00
13.92	苯乙炔		90	-	-	-	-	-	0.13
14.49	2-乙酰基呋喃(焦糖似香气) ^[28]		80	-	-	0.05	0.05	0.09	0.08
14.96	异丙基苯		92	-	-	0.37	0.16	0.27	-
15.66	苯丙烯		93	-	-	0.30	-	0.31	-
15.91	丙基苯		94	-	-	2.42	-	1.60	-
16.26	苯甲醛(苦杏仁香气) ^[28]		93	1.31	-	0.62	-	0.51	-
16.51	2-乙烯基呋喃		80	-	-	-	-	0.22	-
16.81	苯乙酮(杏仁香气) ^[28]		86	-	-	-	-	0.20	0.16
16.54	苯酚		95	-	-	0.2	7.97	0.24	6.90

续表

保留时间 (min)	降解产物名称 及所呈香型	结构	匹配度 (%)	相对含量(%)					
				300 ℃		600 ℃		900 ℃	
				PDFD	TDFD	PDFD	TDFD	PDFD	TDFD
17.40	苯并呋喃		94	-	-	-	-	-	0.26
17.67	异丁基苯		85	-	-	0.11	-	0.07	-
17.78	仲丁基苯		88	-	-	0.16	-	0.07	-
18.81	苯乙醛(风信子香气) ^[28]		84	-	-	-	-	0.42	-
18.94	邻甲基苯酚		93	-	-	-	0.83	-	1.03
19.64	对甲基苯酚		80	-	0.1	-	17.00	-	13.12
20.10	2,5-二甲基呋喃-3,4-二酮		80	-	-	0.37	0.20	0.22	-
20.35	4-乙氧基甲苯		95	-	-	-	0.20	-	0.20
21.28	3-甲基环己烯酮		80	-	-	0.19	-	0.11	0.24
21.90	2,4-二甲基苯酚		91	-	-	-	0.84	-	0.71
22.41	4-乙基苯酚		95	-	-	-	2.15	-	2.10
22.63	乙酸对甲苯酯(百合香味) ^[28]		80	-	-	-	0.26	-	0.23
23.94	2-甲基苯甲醛		84	-	-	-	1.41	-	0.08
24.88	2-乙酸苯乙酯(甜蜜香味) ^[28]		81	-	-	0.20	-	0.24	-
24.96	4-苯基-2-丁酮		92	-	-	0.95	-	-	-
25.13	4-丙基苯酚		91	-	-	-	-	-	0.49
25.20	酪氨酸		80	-	0.17	-	-	-	-
25.66	喹啉(烟草香气) ^[28]		85	-	-	-	-	0.64	-

续表

保留时间 (min)	降解产物名称 及所呈香型	结构	匹配度 (%)	相对含量(%)					
				300 ℃		600 ℃		900 ℃	
				PDFD	TDFD	PDFD	TDFD	PDFD	TDFD
25.92	吡啶(花香香气) ^[28]		81	-	-	-	-	0.62	0.16
27.51	4-烯丙基苯酚		80	-	-	-	0.15	-	0.18
27.84	3-苯丙酸乙酯(花香香气) ^[28]		94	1.25	-	5.55	0.04	4.03	0.04
28.92	联苯		85	-	-	-	-	0.17	0.17
30.93	肉桂酸乙酯(水果香气) ^[28]		96	-	-	2.01	-	1.93	-
31.03	化合物 2 衍生物(1)		88	11.79	0.22	0.50	0.22	0.67	0.19
32.59	1,2-二苯乙烷		96	-	-	14.04	0.24	10.60	-
33.98	化合物 2		92	9.03	2.51	0.23	22.60	0.56	21.16
35.23	3-(4-羟基苯基)丙酸甲酯		80	-	-	-	3.56	-	3.98
35.54	化合物 2 衍生物(2)		80	9.06	0.12	0.15	0.46	0.22	0.10
36.94	1,2-二苯乙烯		94	-	-	0.84	-	0.60	-

注:“-”表示该化合物未被检测到。

有丙酮、2-丁酮、3-甲基丁酮、戊烷-2,3-二酮、苯乙酮等,其中2-丁酮存在于咖啡中,有飘逸的醚香和轻微果香;戊烷-2,3-二酮具有巧克力奶油香味;苯乙酮具有类似杏仁香气。醛类物质有苯甲醛、苯乙醛、2-甲基苯甲醛等,其中苯甲醛具有苦杏仁香气和焦甜味;苯乙醛具有类似风信子香气。酯类物质有乙酸乙酯、乙酸对苯甲酯、2-乙酸苯乙酯、3-苯丙酸乙酯和肉桂酸乙酯,它们分别具有果香味、百合香味、甜蜜香味、蜂蜜似花香香气和水果香气。呋喃类物质包括2-甲基呋喃、2,5-二甲基呋喃、2-乙基呋喃、2-乙酰基呋喃以及糠醛等,其中后三种物质均具有浓郁的焦糖似香气。TDFD热降解产物与PDFD的热降解产物种类大致类似,比如均包含丙酮、乙酸乙酯、2-乙基呋喃、2-丁酮、糠醛、2-乙酰基呋喃、3-苯丙酸乙酯等挥发性香味物质,不同的是,TDFD热降解产物中包含了一定量的酚类物质,比如邻甲基苯酚、对甲基苯酚以及苯酚等。

随温度的升高,PDFD和TDFD的热降解产物在种类和含量上均呈现出一定的变化。在300℃降解

时,PDFD的主要降解产物为苯甲醛、3-苯丙酸乙酯、化合物2及其衍生物,含量分别为1.31%、1.25%和29.88%。在600℃降解时,化合物2及其衍生物的含量迅速减少至0.88%,同时伴随着酮类、醛类、呋喃类等挥发性香味物质的产生,在此温度条件下,也生成了少量的有害物质如甲苯等。当继续升温至900℃时,PDFD降解产生更多的香味物质,比如苯乙醛、2-乙酰基呋喃、吡啶、喹啉等。值得注意的是,与600℃条件下降解相比,有害物质的含量却变化不大,比如甲苯在600和900℃降解条件下含量分别为0.42%和0.32%。可见600℃及其以上温度是PDFD释放挥发性致香物质的理想温度,且温度越高,香味物质种类越多。TDFD在300℃条件下热降解产物种类和含量均较少,主要为酪氨酸(0.17%)和化合物2(2.85%)。600℃条件下,TDFD主要降解产物为对甲基苯酚(17.00%)、化合物2(22.6%)、苯酚(7.97%)以及其它挥发性物质。其在900℃高温下降解产物中仍含有大量的化合物2(21.16%)未降解完全,说明TDFD热降解所需温度比PDFD高,该结

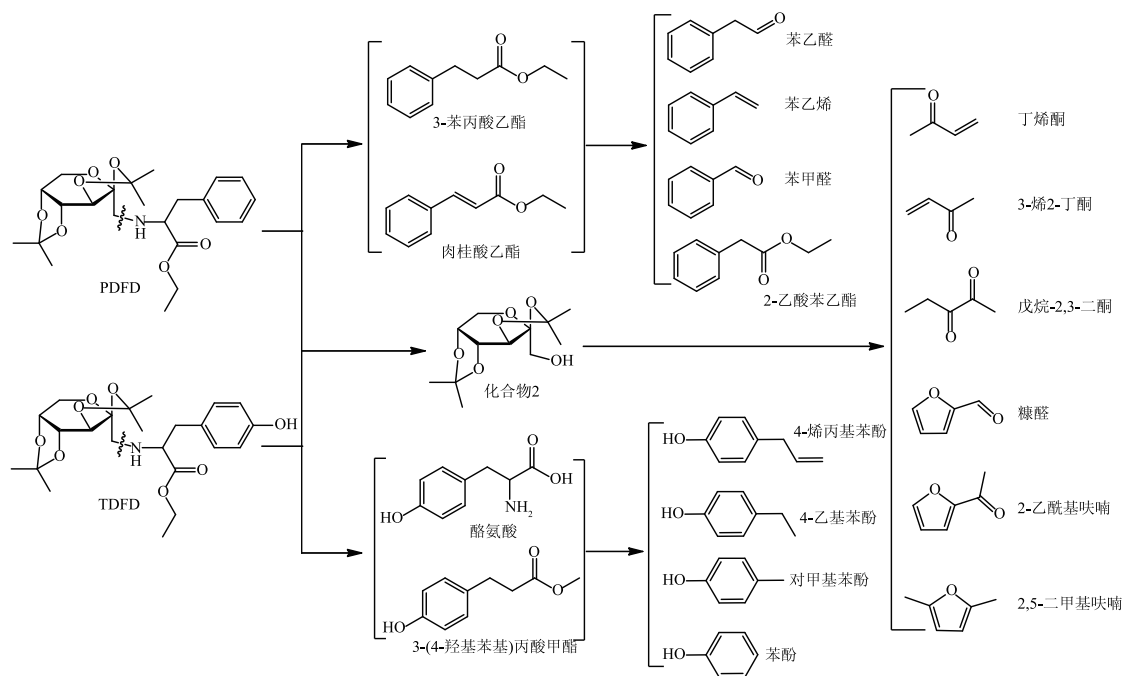


图7 PDFD 和 TDFD 热降解机理分析

Fig.7 Degradation mechanisms of PDFD and TDFD

论与 TG-DTG 热分析结果一致。

国内外很多学者研究未保护的 Amadori 化合物的热降解产物,其中欧亚非等^[23]和芦昶彤等^[29]采用在线热裂解气质联用技术研究了 1-L-苯丙氨酸-1-脱氧-D-果糖和 2-L-酪氨酸-2-脱氧-D-葡萄糖在不同温度条件下的热降解产物,结果表明各个温度条件下热降解产物种类多,包括酸类、醇类、酮类、芳烃类和杂环类(包括吡嗪类、呋喃类、吡咯类、吡啶类以及呋喃酮类),其中以芳烃类和杂环类为主要降解产物。PDFD 和 TDFD 与未保护 Amadori 化合物热降解产物相比表现为:一是热降解产物种类少,杂环类降解产物中以呋喃类为主,其它类的杂环化合物均较少。比如 1-L-苯丙氨酸-1-脱氧-D-果糖在 850 ℃ 的热降解共鉴定出 70 种成分,其中呋喃类 4 种(4.93%)、吡嗪类 5 种(7.44%)、吡咯类 3 种(3.06%)、吡啶类 5 种(3.60%)、喹啉类 1 种(0.75%),而 PDFD 在 900 ℃ 的热降解产物共 47 种,且呋喃类 8 种(1.16%)、吡啶 2 种(0.13%)、吡咯 1 种(0.09%)。这可能是由于吡喃糖上被保护的羟基阻碍了其它杂环化合物的形成^[30]。二是热降解产物中有害物质的种类及含量也较少,比如 1-L-苯丙氨酸-1-脱氧-D-果糖在 850 ℃ 的热降解产物中含量较大的稠环芳烃有茚类 3 种(3.34%)和萘类化合物 6 种(5.07%),而 PDFD 在 900 ℃ 降解产物中几乎不含稠环芳烃。

2.5 PDFD 和 TDFD 的热降解机理分析

热降解机理研究对 PDFD 和 TDFD 作为香料添加剂在食品高温加工中的应用具有重要意义。推测的热降解机理如图 7 所示。在 PDFD 和 TDFD 的热降解过程起始于果糖残基和氨基酸残基。果糖残基经过去保护、脱氨等反应形成还原酮类,进而发生分子间断裂形成小分子烯酮或烯醛,或者发生环化形

成糠醛类和呋喃类化合物^[31]。PDFD 中氨基酸部分通过脱氨和失水产生 3-苯丙酸乙酯和肉桂酸乙酯,而后经脱羧及不同位点 C-C 键断裂产生苯乙醛、苯乙烯、苯甲醛、2-乙氧基苯乙酯等烷基苯。TDFD 上酪氨酸酯部分通过脱氨、脱羧以及不同位点的 C-C 键断裂形成酪氨酸、3-(4-羟基苯基)丙酸甲酯,继而降解产生 4-烯丙基苯酚、4-乙基苯酚、对甲基苯酚、苯酚等酚类物质。在最后的降解过程中,氨基酸部分碳链的不同位点断裂和重排缩合生成其他化合物。

3 结论

本实验以 D-果糖、L-苯丙氨酸和 L-酪氨酸为原料,合成两种 Amadori 衍生物 PDFD 和 TDFD,利用 TLC、¹H NMR、¹³C NMR、HRMS 对产物结构进行了表征。文章通过 TG-DTG、DSC 以及 Py-GC/MS 等手段研究两种物质的热特性和热降解产物,并简要探讨了其热降解机理。TG-DTG 结果表明,PDFD 和 TDFD 主要质量损失范围分别为 145.6~340.6 ℃ 和 183.5~413.7 ℃, T_p 分别为 273.3 ℃ 和 340.5 ℃。DSC 结果表明,两种物质的 T_{peak} 分别为 223.1 ℃ (PDFD) 和 349.3 ℃ (TDFD),与 TG-DTG 结果基本一致。Py-GC/MS 结果表明两种物质均可热降解产生大量的挥发性香味物质,如 2-丁酮、苯乙烯、苯甲醛、3-苯丙酸乙酯、2-乙酰基呋喃、糠醛等,两者之间区别是 TDFD 所需热降解温度较高且热降解产物多为酚类物质。PDFD 和 TDFD 的热降解结果与文献中报道的 Amadori 化合物热降解产物相比,两种衍生物产生吡咯类、吡嗪类等杂环化合物的物质较少,说明通过保护吡喃糖环上活性羟基可在一定程度上调控降解产物。该研究不仅提供一类基于 Amadori 化合物的新型香料前体物质,而且为调控 Amadori 化合物降解产物提供新思路。

参考文献

- [1] Mossine V V, Mawhinney T P. 1-Amino-1-deoxy-D-fructose ("fructosamine") and its derivatives [J]. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 2010, 64: 291-402.
- [2] John H E. The Amadori rearrangement [J]. *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 1955, 10: 169-205.
- [3] Lund M N, Ray C A. Control of Maillard reactions in foods: strategies and chemical mechanisms [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(23): 4537-4552.
- [4] Rannou C, Laroque D, Renault E, et al. Mitigation strategies of acrylamide, furans, heterocyclic amines and browning during the Maillard reaction in foods [J]. *Food Research International*, 2016, 90: 154-176.
- [5] Troise A D, Fogliano V. Reactants encapsulation and Maillard reaction [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2013, 33(1): 63-74.
- [6] 许春平, 肖源, 孙斯文, 等. 白肋烟花蕾制备烟用香料 [J]. *烟草科技*, 2014(11): 57-61.
- [7] 李寿波, 吴俊, 洪鑒, 等. 基于美拉德反应焦甜感特征香韵香精的制备及其在电子烟中的应用 [J]. *香料香精化妆品*, 2017(2): 28-32.
- [8] 胡志忠, 刘远上, 肖源, 等. 烤烟花蕾美拉德反应制备烟用香料的探讨 [J]. *浙江农业科学*, 2014(12): 1893-1895.
- [9] 程传玲, 杨艳勤, 刘仕民, 等. 美拉德反应产物在烟草工业中的应用 [J]. *郑州轻工业学院学报: 自然科学版*, 2014, 29(1): 59-62.
- [10] 彭洁, 曾世通, 胡军, 等. 葡萄糖/脯氨酸 Maillard 反应模型及其产物的烟草加香评价 [J]. *香料香精化妆品*, 2014(3): 11-16.
- [11] 蒋思翠, 何林美, 伍阳, 等. L-苯丙氨酸参与的 Amadori 化合物及其在卷烟中的应用 [J]. *香料香精化妆品*, 2013(4): 17-20.
- [12] 张敦铁, 殷发强, 何佳文, 等. 三种 Amadori 化合物的热解研究 [J]. *中国烟草学报*, 2006, 12(2): 13-16.
- [13] 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.
- [14] Hofmann T, Schieberle P. Formation of aroma-active Strecker-aldehydes by a direct oxidative degradation of amadori compounds [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(9): 4301-4305.
- [15] Martins S I F S, Boekel M A J S V. Kinetic modelling of Amadori *N*-(1-deoxy-D-fructos-1-yl)-glycine degradation pathways. Part II - kinetic analysis [J]. *Carbohydrate Research*, 2003, 338(16): 1665-1678.
- [16] Martins S I F S, Marcelis A T M, Boekel M A J S V. Kinetic modelling of Amadori *N*-(1-deoxy-D-fructos-1-yl)-glycine degradation pathways. Part I - reaction mechanism [J]. *Carbohydrate Research*, 2003, 338(16): 1651-1663.
- [17] Yaylayan V A, Huyghues-Despointes A, Feather M S. Chemistry of Amadori rearrangement products: Analysis, synthesis, kinetics, reactions, and spectroscopic properties [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1994, 34(4): 321-369.
- [18] Smuda M, Glomb M A. Fragmentation pathways during Maillard-induced carbohydrate degradation [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(43): 10198-10208.
- [19] Xenakis D, Moll N, Gross B. Organic synthesis of Amadori rearrangement products [J]. *Synthesis*, 1983, 1983(7): 541-543.
- [20] López M G, Gruenwedel D W. Synthesis of aromatic Amadori compounds [J]. *Carbohydrate Research*, 1991, 212: 37-45.
- [21] Yaylayan V, Sporns P. Novel mechanisms for the decomposition of 1-(amino acid)-1-deoxy-D-fructoses (Amadori compounds): A mass spectrometric approach [J]. *Food Chemistry*, 1987, 26(4): 283-305.
- [22] 毛多斌, 李山, 牟定荣, 等. 1-L-谷氨酸-1-脱氧-D-果糖的热裂解分析研究 [J]. *中国烟草学报*, 2014, 20(2): 18-29.
- [23] 欧亚非, 鞠华波, 贾春晓, 等. 1-L-苯丙氨酸-1-脱氧-D-果糖热解产物分析 [J]. *烟草科技*, 2011(4): 41-46.
- [24] Lai M, Ji X, Tao T, et al. Synthesis and pyrolysis of two flavor precursors of oct-1-en-3-yl methylpyrazinecarboxylates [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 128(3): 1627-1638.
- [25] Lai M, Zhao B, Ji X, et al. Thermal behavior of two synthesized flavor precursors of pyrazine esters [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 123(1): 479-487.
- [26] Li J, Liu Y, Shi J, et al. The investigation of thermal decomposition pathways of phenylalanine and tyrosine by TG-FTIR [J]. *Thermochimica Acta*, 2008, 467(1): 20-29.
- [27] 郑塞晶, 顾文博, 张建平, 等. 热电偶法测量卷烟内部动态温度 [J]. *烟草科技*, 2006(1): 5-9.
- [28] 林翔云. 香精香料词典 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [29] 芦昶彤, 郑峰洋, 李成刚, 等. 2-L-酪氨酸-2-脱氧-D-葡萄糖的合成及其热裂解 [J]. *天然产物研究与开发*, 2017, 29(10): 1728-1735.
- [30] Yaylayan V A, Keyhani A. Elucidation of the mechanism of pyrrole formation during thermal degradation of ¹³C-labeled L-serines [J]. *Food Chemistry*, 2001, 74(1): 1-9.
- [31] Cerny C, Davidek T. Formation of aroma compounds from ribose and cysteine during the Maillard reaction [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(9): 2714-2721.
- [18] 汪立平, 汪欣, 艾连中, 等. 纯种植物乳杆菌发酵低盐萝卜泡菜的研究 [J]. *食品科学*, 2013, 34(17): 182-186.
- [19] 沈菲儿. 乳酸菌发酵对莲藕泡菜质构和风味影响的研究 [D]. 扬州: 扬州大学, 2016: 72-94.
- [20] 韩千慧, 杨雷, 王念, 等. 襄阳地区腊肠的风味品质评价 [J]. *肉类研究*, 2016, 30(9): 8-12.

(上接第 68 页)

- [16] 杨成聪, 刘丹丹, 葛东颖, 等. 基于气相色谱-质谱联用技术结合电子鼻评价浸没时间对黄酒风味品质的影响 [J]. *食品与发酵工业*, 2018, 44(8): 265-270.
- [17] 薛丹, 欧阳一非, 高海燕, 等. 方便面感官品质特性与面条质构、色泽指标的关系研究 [J]. *食品工业科技*, 2010, 31(4): 97-99.