

烟草中多羟基吡嗪的提取及其热裂解行为研究

陈 峰¹, 杨伟祖², 陈永宽^{2*}

(1. 广西南宁卷烟厂, 南宁 530000; 2. 云南瑞升科技有限公司, 昆明 650106)

摘 要:从云南烤烟中提取分离得到了一个多羟基吡嗪化合物 1, 采用 IR、MS 和 NMR 进行了鉴定。并采用热裂解直接进气相色谱的方式, 研究了该多羟基吡嗪的热裂解行为, 分析鉴定了 13 个挥发性热裂解产物, 占挥发性化合物总量的 94.65 %。

关键词:烤烟; 提取; 鉴定; 多羟基吡嗪; 热裂解

中图分类号: TS41⁺1

Study on Extraction and Thermolysis of Polyhydroxypyrazine in Flue-cured Tobacco

CHEN Feng¹, YANG Wei-zu², CHEN Yong-kuan^{2*}

(1. Nanning Cigarette Factory, Nanning 530000, China;

2. Yunnan Reascend Science & Technology Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The compound 1, polyhydroxypyrazine, was extracted from Yunnan flue-cured tobacco and identified by IR, MS and NMR. And its thermolysis was studied with a pyrolyser connected directly to a gas chromatograph. 13 compounds have been identified as volatile thermolysis products. The quantity ratio of these identified compounds to the total is 94.65 %.

Key words: Flue-cured tobacco; extraction; identify; polyhydroxypyrazine; thermolysis

有关烟草组分与烟气组分成相关性的烟草潜体的热裂解研究很多^[1-3]。有人曾研究了烟草中主要的多酚化合物——芦丁的热裂解行为^[4]; 也曾报道了烟草中 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)吡喃-4-酮的热裂解行为及可能的热裂解过程^[5]。

我们从云南烤烟中分离得到了一个多羟基化合物 1, 采用 IR、MS 和 NMR 对其进行了鉴定。在空气氛下直接热裂解, 用 SPME 吸附热裂解挥发性产物的方式, 研究了该化合物 1 的热裂解挥发性产物, 分析鉴定出了 13 个裂解的挥发性化合物, 并讨论了热裂解产生这些化合物的可能过程。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

热裂解采用美国 Analytical Inc 的 CDS 2000 裂解仪; 质谱分析采用美国 HP 公司的 HP5890 GC/MS

气质联用仪; ¹H NMR 采用德国 Bruker AM400 型的核磁共振仪 (CDCl₃ 为溶剂, 内标 TMS)。

甲醇、正己烷等试剂均为分析纯 (AR 级, 上海化学试剂厂)。

云南烤烟为玉溪中二。

1.2 化合物 1 的提取分离

分离提取化合物 1 的具体工艺流程如图 1 所示。

化合物 1 的 mp. 380 (分解); [α]_D²⁰ = -94.8 (1.15 × 10⁻³, H₂O); IR (cm⁻¹): 3307; FAB MS (m/z): 305 (M + 1); UV (nm): 375; ¹H NMR (δ): 2.95 (m), 3.16 (m), 3.61 (m), 3.62 (m), 3.63 (m), 3.78 (m), 3.79 (m), 3.82 (m), 3.83 (m), 4.00 (m), 5.14, 5.15 (d), 8.20 (s), 8.40 (s); ¹³C NMR (δ): 38.7, 63.5, 64.0, 72.1, 72.2, 72.4, 74.4, 75.4, 141.2, 144.4, 155.0, 157.0。对照文献^[6], 化合物 1 鉴定为 2-(1',2',3',4'-四羟基丁基)-6-(2'',3'',4''-三羟基丁基)-吡嗪, 其结构式如图 2 所示。

收稿日期: 2004-04-24

接受日期: 2004-05-31

*通讯作者 Tel: 86-871-8325989; E-mail: xlzchen@public.km.yn.cn

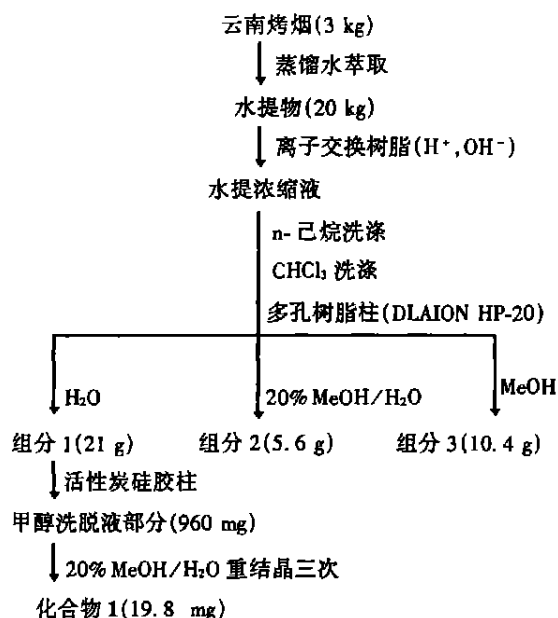


图 1 化合物 1 的分离流程图

Fig. 1 Isolation procedure of compound 1

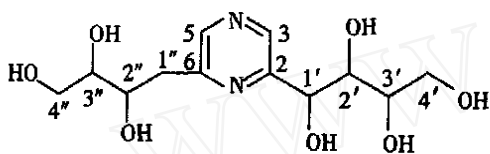


图 2 化合物 1 的结构式

Fig. 2 The structure of compound 1

1.3 裂解

约 0.1 mg 样品装入裂解仪探头中,在空气氛和 900 °C 下热裂解 10 sec,热裂解产物用 SPME 吸附 5 min。

1.4 SPME 解析

进样口温度为 240 °C,吸附热裂解产物的 SPME 解析 1 min,然后直接进样进行 GC/MS 分析。

1.5 GC/MS 条件

HP5890 型气质联用仪,70 eV,离子源温度为 220 °C。色谱柱采用 SE-54,30 m × 0.25 mm 石英毛细管柱。程序升温条件为 60 °C 保持 4 min,以 15 °C/min 程序升温至 250 °C 保持 5 min。载气为氮气,分流比为 20:1,汽化器和分离器温度为 220 °C。

1.6 鉴定

挥发性的热解产物通过保留时间和质谱数据库检索鉴定,结果见表 1。

表 1 化合物 1 的挥发性热裂解产物

Table 1 Volatile pyrolysis products of compound 1

序号 No.	保留时间 Retention time (min)	相对含量 Content (%)	化合物名称 Compound
1	3.61	18.22	乙醛 Acetaldehyde
2	4.62	25.44	2-甲基丙醇 2-Methyl-1-propanol
3	6.52	8.44	甲基吡嗪 Methyl-pyrazine
4	7.17	1.90	2,3-二甲基丁醛 2,3-Dimethylbutal
5	7.90	9.29	2,6-二甲基吡嗪 2,6-Dimethyl-pyrazine
6	9.38	1.83	2-乙基-6-甲基吡嗪 2-Ethyl-6-methyl-pyrazine
7	9.88	26.93	2-氨基吡啶 2-Pyridinamine
8	10.91	0.94	2-甲基-6-丙基吡嗪 2-Methyl-6-propyl pyrazine
9	11.32	0.21	2-甲基-5-丙烯基吡嗪 2-Methyl-5-(1-propenyl)-pyrazine
10	11.78	0.64	2-甲基-6-丙烯基吡嗪 2-Methyl-6-(1-propenyl)-pyrazine
11	12.22	0.26	6-甲基-2-烯丙基吡嗪 2-Allyl-6-methylpyrazine
12	13.38	0.40	喹喔啉 Quinoxaline
13	15.28	0.15	3-(1-甲基-2-吡咯烷基)吡啶 3-(1-Methyl-2-pyrrolidinyl)-pyridine
合 计		94.65	

2 结果与讨论

化合物 1 是一种白色、无味的结晶,室温隔绝空气的条件下比较稳定,暴露在空气中极易潮解。在实验条件下,化合物 1 热裂解的挥发性成分中,共检出 13 个化合物,占挥发性组分的 94.65%。

从表 1 结果我们可以得到,化合物 1 在热裂解过程产生的化合物中含有大量吡嗪化合物的衍生物,这些化合物都具有特殊的香味,而且能影响卷烟产品的风味特征。其中甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪等吡嗪化合物是卷烟加香加料中常常使用的香原料,以期达到改善卷烟产品的内在品质和香味特征的目的。在裂解后的挥发性组分中,含量最高的是 2-氨基吡啶(26.93%),依次减少的是 2-甲基丙醇(25.44%),乙醛(18.22%),2,6-二甲基吡嗪(9.29%)和甲基吡嗪(8.44%)。挥发性的热裂解产物中,吡嗪类化合物占 21.61%,吡啶类化合物占 27.08%。

化合物 1 在实验条件下热裂解产生的一系列化合物,是通过 GC/MS 鉴定而确定的。但是由于热裂解是一个相当复杂的过程,部分热裂解产物因含量低而无法确认。热裂解产物的可能形成过程有待¹⁴C 标记化合物 1 的合成和热裂解研究进行详细探讨。

(下转第 357 页)

中更含有大量的果胶、粗纤维。可以说,柚果皮的保健价值更大于柚果。而在柚果的传统的食用或加工中,往往只限于柚果肉,对占到柚果的50%以上(干燥重量)的柚皮往往弃之不用,既污染环境,也是资源的浪费。我们利用先进科学工艺以柚全果进行产品开发,实现柚果的完全利用,拓展柚果的开发途径,研究开发纯天然保健食品,具有良好经济效益和社会效益^[8,9]。

参考文献

- 1 Ministry of Healthy(卫生部). Methods of Testing and Evaluating on Function of Health Food (保健食品功能学评价程序和检验方法). Beijing: People's Medical Publishing House, 1996
- 2 Alessandra B, Marie E, et al. *J Agric Food Chem*, 1998, 46: 2123-2129
- 3 Wu TS. Alkaloids and coumarins of *Citrus grandis*. *Phytochemistry*, 1988, 27: 3717-3718
- 4 Sawamura M, Kurigawa T. Quantitively determination of Volatile constituents in the pummelo (*Citrus grandis* Osneck forma Tosabutan). *Phytochemistry*, 1988, 86: 567-569
- 5 Yang YN(杨亚妮), Su ZX(苏智先). Resources and actualities of breeds of famous citrus grandis in china. *J Sichuan Teachers Col* (四川师范学院学报), 2002, 23: 163-168
- 6 Gong SZ(龚盛昭), Chen QJ(陈秋基), Zeng HY(曾海宇). Comprehensive utilization of effective component in citrus grandis peel. *Guangzhou Food Sci Tech* (广州食品工业科技), 2003, 19(3): 81-82, 96
- 7 Jia DY(贾冬英), Yao K(姚开), Tan M(谭敏), et al. Advance in research of physiologically-active compounds in pummelo peel. *Food Fermentation Ind* (食品与发酵工业), 2001, 27(11): 74-78
- 8 Yan LF(颜令飞). The habitat of yuhuan Wentarr Yuhuan country of Zhejiang province. *China Planting* (中国林业), 2002, 06B: 36
- 9 He HY(何红英), Li HJ(李华钧), Yan J(杨坚). The research progress in antihyperlipidaemia food. *Food and Machine* (食品与机械), 2001, (1): 4-5, 8

(上接第 350 页)

参考文献

- 1 Park JW. Study on the pyrolysis of polyphenols from tobacco by direct inlet/MS. *Yakhak Hoe Chi*, 1982, 26: 123-128
- 2 Schlotzhauer WS, Martin RE, Snook ME, et al. Pyrolytic studies on the contribution of tobacco leaf constituents to be the formation of smoke catechols. *J Agric Food Chem*, 1982, 30: 372-374
- 3 Sakuma H, Kusama M, Munakata S, et al. Imitation and paper-buring aroma of cigarette smoke derived from cellulose. *Kenkyu Hokokur Nippon Senbai Kosha Chou Kenkyusho*, 1980, 122: 21-31
- 4 Chen YK(陈永宽), Kong NC(孔宁川), Zeng XY(曾晓鹰), et al. Studies on the thermolysis of rutin. *Natural Product Res Dev* (天然产物研究与开发), 2002, 14(6): 4-6
- 5 Chen YK(陈永宽), Kong NC(孔宁川), Wu Y(武怡), et al. Study on synthesis and thermolysis of 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one. *Chemical Research and Application* (化学研究与应用), 2003, 15(1): 45-47
- 6 Li Q(李琦), Ye YH(叶蕴华), Yan AH(闰爱华), et al. Isolation, identification and physiological activities of 2-(1',2',3',4'-tetrahydroxybutyl)-6-(2'',3'',4''-trihydroxybutyl)-pyrazine from Panax Notoginseng. *Chem J Chinese Univ* (高等学校化学学报), 2001, 22: 1824-1828