

β -紫罗兰酮与 β -环糊精包合物的制备及卷烟加香效应

姬小明¹, 刘云², 赵铭钦^{1*}

(1.河南农业大学 烟草学院, 河南 郑州 450002; 2.宝鸡市烟草公司, 陕西 宝鸡 721000)

摘 要: 利用饱和水溶液法制备了 β -环糊精和 β -紫罗兰酮的包合物, 通过正交试验确定最佳包合工艺为: β -环糊精与 β -紫罗兰酮投料比1:1, 搅拌时间6 h, 包合温度60℃, 溶媒(无水乙醇)加入量为整个反应体系的20%。通过红外光谱和核磁共振方法证实了包合物的生成。将包合物添加于卷烟中, 具有提高卷烟烟气的香气质和香气量、降低刺激性和改善余味的作用。进一步的稳定性试验表明, β -紫罗兰酮香料经环糊精包合后稳定性增加。

关 键 词: β -环糊精; β -紫罗兰酮; 包合物; 卷烟加香

中图分类号: S572; TQ656⁺5 文献标志码: A 文章编号: 1007-1032(2011)01-0094-03

Ionone cyclodextrin preparation and the application of tobacco flavoring

Ji Xiao-ming¹, Liu Yun², Zhao Ming-qin^{1*}

(1.College of Tobacco Science, Henan Agriculture University, Zhengzhou 450002, China; 2. Baoji Tobacco Company, Baoji, Shanxi 721000, China)

Abstract: The inclusion compound of β -cyclodextrin and β -ionone was made by using the saturated solution. Through the orthogonal test, it was found that the optimized processing technology was that the molar ratio of β -CD and β -ionone was 1:1, the stirring time was 6 h, the reacting temperature was 60℃ and the quantity added to dehydrated alcohol was 20% of the whole reaction system. Its structure was confirmed by IR analysis and ¹H NMR characterization. The compound was applied to cigarette flavoring, which could play an important role in enhancing the aroma quality of cigarette, obviously reducing the stimulus and smoothing the smoke. The further stability test indicated that the flavor stability increased after being included.

Key words: β -cyclodextrin; β -ionone; inclusion compound; cigarette flavoring

β -紫罗兰酮是一种重要的香料及医药中间体^[1-2], 双键结构, 易氧化。 β -环糊精与香料分子形成包合物后, 不仅可提高香料分子的水溶性, 还可增加香料分子的稳定性, 提高香料分子的可用性, 延长保质期^[3-10]。将环糊精包合的香精香料加香卷烟, 可以克服烟草香味物质氧化变质, 提高贮存、运输和应用的方便性等^[11-14]。笔者用饱和水溶液法制备 β -紫罗兰酮与 β -环糊精包合物, 优化了包合物的制备

条件, 并进行卷烟加香试验, 结果报道如下。

1 材料和方法

1.1 材 料

β -紫罗兰酮(自制), β -环糊精(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 七匹狼加料未加香配方烟丝(福建中烟工业公司龙岩卷烟厂提供)。

主要仪器: DPX-400 型超导核磁共振仪(400

收稿日期: 2010-03-08

基金项目: 国家烟草专卖局重大科技攻关项目(110200401014); 河南省教育厅自然科学基金项目(2008A208013)

作者简介: 姬小明(1972—), 女, 河南舞钢人, 博士, 副教授, 从事烟草化学和香精香料研究, jxm0371@163.com; *通信作者,

Mqzhao999@tom.com

MHz, 瑞士 Bruker 公司); IR 200 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司, KBr 压片)。

1.2 方 法

1.2.1 β -紫罗兰酮环糊精包合物的制备

参照文献[2, 9, 15], 用饱和水溶液法制备。

为优化制备工艺, 选择以下 4 个因素进行正交试验: ① β -环糊精和 β -紫罗兰酮的投料比(量比): 1 2、1 1 和 2 1; ②搅拌时间 3、6 和 9 h; ③包含温度: 50、60 和 70 $^{\circ}\text{C}$; ④溶媒: 0、20%和 40%(无水乙醇占整个反应体系体积百分比)。

1.2.2 包合物的鉴定

采用红外光谱和核磁共振方法。

1.2.3 卷烟加香及稳定性试验

1) 烟丝加香: 分别取 0.25、0.50、0.75 g 包合物, 用 10 mL 95%乙醇分别溶解后, 用喷雾器均匀喷洒到 50 g 烟丝上, 在恒温(22 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 、恒湿(相对湿度 65%)条件下平衡 48 h 后, 将烟丝卷制成烟支, 组织专家进行评吸。未加包合物卷烟作为对照 1(CK1), 只加 β -环糊精的烟丝作为对照 2(CK2)。

2) 包合物加香稳定性: 把 10%的包合物按 1%的投料比对烤烟型配方烟丝进行加香, 烟丝在恒温恒湿箱中(22 ± 1) $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度 65%)平衡 48 h 后制成卷烟, 放入冰箱中保存。每个月取样 1 次进行评吸, 共 3 次, 以评价包合物在卷烟中的稳定性。以只添加紫罗兰酮的卷烟处理为对照。

2 结果与分析

2.1 包合物制备工艺的优化

正交试验结果(表 1)表明, 包含温度对包合物形成的影响最大, 其次为投料比和包含时间, 溶媒加入量的影响最小。最佳工艺条件为投料比 1 1, 搅拌时间 6 h, 包含温度 60 $^{\circ}\text{C}$, 溶媒加入量为整个反应体系的 20%。

表 1 包合物正交试验结果

Table 1 Orthogonal test of inclusion compound						
试验号	投料比	搅拌时间/h	包含温度/ $^{\circ}\text{C}$	溶媒加入量/%	包含率/%	
1	1 2	3	70	20	81.50	
2	1 1	3	50	0	82.12	
3	2 1	3	60	40	83.93	
4	1 2	6	60	0	89.79	
5	1 1	6	70	40	83.24	
6	2 1	6	50	20	81.92	
7	1 2	9	50	40	79.37	
8	1 1	9	60	20	88.34	
9	2 1	9	70	0	76.51	
I	250.66	247.55	243.41	248.42		
II	253.70	254.95	262.06	251.76		
III	242.36	244.22	241.25	246.54		
R	11.34	10.73	20.81	5.22		
i	83.55	82.52	81.14	82.81		
ii	84.57	84.98	87.35	83.92		
iii	80.79	81.41	80.42	82.18		
R	3.78	3.58	6.94	1.74		

2.2 包合物的红外光谱鉴定

通过 β -环糊精和 β -紫罗兰酮的混合物(量比 1 1)与包合物的红外光谱图对比可以得知: 包合物的谱峰数比混合物明显减少, 峰强明显变弱, 峰形变宽。在包合物中, 最典型的变化是: β -紫罗兰酮的特征峰 1 675 cm^{-1} 向低波数位移了 17 cm^{-1} , 位移至 1 658 cm^{-1} 出峰, 并且峰强大为减弱, 说明双键振动受到了限制, 形成了包合物。

2.3 包合物的核磁共振鉴定

表 2 是 β -紫罗兰酮与包合物中的 β -紫罗兰酮部分 ^1H NMR 谱峰归属对比, 从表中数据可知: 在包合物中, 客体分子 β -紫罗兰酮的质子化学位移 δ 全部移向低场, 表现为去屏蔽效应, δ 值的变化同样证明紫罗兰酮与环糊精已形成了包合物。

表 2 β -紫罗兰酮与包合物 ^1H NMR 谱峰归属

Table 2 ^1H NMR analysis of β -Ionone and inclusion compound cm^{-1}			
归属	β -紫罗兰酮 δ	包合物 δ	δ
$\text{CH}_3(\text{s}, 3\text{H}, \text{H}-6'')$	0.856	0.883	0.027
$\text{CH}_3(\text{s}, 3\text{H}, \text{H}-6')$	0.930	1.006	0.076
$\text{CH}_2(\text{m}, 2\text{H}, \text{H}-5')$	1.244	1.295	0.051
$\text{CH}_2(\text{m}, 2\text{H}, \text{H}-4')$	1.472	1.496	0.024
$=\text{CHCH}_3(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3)$	1.569	1.644	0.075
$\text{CH}_2(\text{m}, 2\text{H}, \text{H}-3')$	2.045	2.108	0.063
$\text{COCH}_3(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3)$	2.259	2.294	0.035
$=\text{CH}(\text{d}, 1\text{H}, \text{H}-3)$	6.051	6.103	0.052
$=\text{CH}(\text{d}, 1\text{H}, \text{H}-4)$	6.599	6.623	0.024

2.4 包合物的加香应用

结果如表 3 所示, 烟丝中添加 1%的包合物, 评吸效果较好, 与烟香协调。

2.4.1 包合物在烟丝中的加香效应

对七匹狼配方烟丝以不同的投料比加香, 评吸

表 3 添加包合物烟丝加香评吸结果

Table 3 Result of inclusion compound in cigarette flavoring effect

加香烟丝	投料比	香气质	香气量	浓度	杂气	劲头	刺激性	余味	燃烧性	灰色	协调性	质量档次
七匹狼	CK1	中	少	较浓	重	中	较大	欠舒适	中	白	欠协调	较差
	CK2	中	少	较浓	重	中	较大	欠舒适	中	白	欠协调	较差
	0.5%	中	中	较淡	有	中	有	尚舒适	中	白	尚协调	中
	1%	较好	较足	较淡	微量	中	微量	舒适	中	白	较协调	较好
	1.5%	中	足	较淡	微量	中	有	欠舒适	中	白	欠协调	中

2.4.2 包合物加香稳定性

后总分下降 1.8, 香气质稍变差, 香气量有所下降。说明紫罗兰酮被包合后可以降低紫罗兰酮的氧化, 延缓香气的释放, 具有一定的香料缓释性能, 提高卷烟存放期的稳定性。

稳定性试验结果(表 4)表明, 包合物加香的卷烟存放 3 个月后, 评吸总分、香气质、香气量基本无变化; 而以 β -紫罗兰酮直接加香的对照组在 3 个月

表 4 包合物加香稳定性评吸打分

Table 4 Stability evaluation of inclusion compound

处理	放置时间/d	香气质	香气量	浓度	杂气	劲头	刺激性	余味	燃烧性	灰色	总分
包合物加香	0	7.5	7.5	7.0	7.5	6.5	6.5	7.5	6.5	7.0	63.5
	30	7.5	7.5	7.0	7.5	6.5	6.5	7.5	6.5	7.0	63.5
	60	7.2	7.5	7.0	7.5	6.5	6.5	7.5	6.5	7.0	63.2
	90	7.2	7.4	7.0	7.5	6.5	6.5	7.5	6.5	7.0	63.2
直接加香(CK)	0	7.5	7.5	7.0	7.5	6.5	6.5	7.5	6.5	7.0	63.5
	30	7.0	7.5	7.0	7.5	6.5	6.5	7.3	6.5	7.0	62.8
	60	6.9	7.4	6.8	7.3	6.5	6.3	7.3	6.5	7.0	62.0
	90	6.9	7.3	6.8	7.3	6.5	6.2	7.2	6.5	7.0	61.7

参考文献:

[1] 和承尧, 于军, 陶元器. 香料紫罗兰酮合成工艺研究[J]. 云南化工, 2006, 33(1): 1-14.

[2] 夏春秀, 李宗. 用山苍子油合成 α -紫罗兰酮和 β -紫罗兰酮的研究[J]. 湖南理工学院学报, 2005, 18(2): 39-41.

[3] 罗明生, 高天惠. 药剂辅料大全[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1993: 504.

[4] 邵超群, 陈均志. β -环糊精包含皮革防霉剂 OIT 的研究[J]. 陕西科技大学学报, 2008, 26(5): 47-50.

[5] 姚力, 姚静, 于洪生. 环糊精在药物制剂方面的新应用[J]. 药学进展, 2003, 27(5): 279-283.

[6] 袁宁宁. β -环糊精水凝胶的制备及其在药物控释中的作用[J]. 化学工程与设备, 2009(6): 16-18.

[7] 葛艳蕊. 缓释型香料微胶囊的研制[D]. 北京: 北京化工大学, 2003.

[8] 何翊, 孙挺. 1-甲基环丙烯与 β -环糊精的相互作用及热分解动力学[J]. 食品科学, 2006, 27(8): 25-28.

[9] 杨波, 杨光, 李代禧, 等. 苯乙醇香精与 β -环糊精包合物的制备工艺研究[J]. 食品工业科技, 2007(1): 210-212.

[10] 闫有望. 环糊精包合物[J]. 化学世界, 2006(4): 252-254.

[11] 袁超. 羟丙基- β -环糊精的制备、性质及应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008: 90-95.

[12] 刘利雅, 陈水林. 缓释微胶囊及其在芳香保健纺织品上的应用[J]. 印染助剂, 2002, 19(4): 42-44.

[13] 李光水. 烟用香料环糊精包合物结构与性质研究[D]. 无锡: 江南大学, 2004: 30-35.

[14] 刘荔深, 何松. 微胶囊技术及其在现代食品工业中的应用[J]. 广州食品工业科技, 1999, 18(3): 64-68.

[15] 夏春秀, 李宗. 丁香油 β -环糊精包合工艺的影响因素研究[J]. 药剂, 2006, 18(2): 21-22.

责任编辑: 杨盛强

英文编辑: 易来宾