

引用格式:

张改红, 杜帅, 许航, 徐月莹, 石栋栋, 毛多斌. 4-甲基愈创木酚- β -D-葡萄糖苷的合成及其在卷烟加香中的应用研究[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2025, 51(2): 16–23.

ZHANG G H, DU S, XU H, XU Y Y, SHI D D, MAO D B. Synthesis of 4-methylguaiacol- β -D-glucoside and its application in cigarettes flavoring[J]. Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences), 2025, 51(2): 16–23.

投稿网址: <http://xb.hunau.edu.cn>



4-甲基愈创木酚- β -D-葡萄糖苷的合成 及其在卷烟加香中的应用研究

张改红, 杜帅, 许航, 徐月莹, 石栋栋, 毛多斌*

(郑州轻工业大学烟草科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 为了开发热稳定及释香稳定型烟用香料, 采用离子液体催化法合成4-甲基愈创木酚- β -D-葡萄糖苷, 对合成的4-甲基愈创木酚- β -D-葡萄糖苷进行热稳定及热裂解分析, 并考察其加入卷烟后向主流烟气粒相中释放4-甲基愈创木酚的情况。结果表明: 以1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓为离子液体催化剂, 合成了4-甲基愈创木酚-2,3,4,6-四-O-乙酰基- β -D-葡萄糖苷, 收率为49.3%; 脱去乙酰基, 得到4-甲基愈创木酚- β -D-葡萄糖苷, 收率为87.3%; 热重-微商热重(TG-DTG)分析表明4-甲基愈创木酚- β -D-葡萄糖苷的热稳定性优于4-甲基愈创木酚; 热裂解-气相色谱-质谱(Py-GC-MS)分析表明4-甲基愈创木酚- β -D-葡萄糖苷在300、600、900 °C的主要裂解产物均为4-甲基愈创木酚; 烟丝加香方式和卷烟纸加香方式下烟气中4-甲基愈创木酚的释放量不同, 加香效果不同; 添加4-甲基愈创木酚- β -D-葡萄糖苷的加香卷烟燃吸时能释放4-甲基愈创木酚, 并且释香更均匀、逐口稳定性更好, 效果优于添加4-甲基愈创木酚的; 推测4-甲基愈创木酚- β -D-葡萄糖苷可能是一种释香稳定的香料前体。

关键词: 卷烟; 4-甲基愈创木酚- β -D-葡萄糖苷; 糖苷化; 离子液体; 加香

中图分类号: O629.13; TS41^{†1}

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2025)02-0016-08

Synthesis of 4-methylguaiacol- β -D-glucoside and its application in cigarettes flavoring

ZHANG Gaihong, DU Shuai, XU Hang, XU Yueying, SHI Dongdong, MAO Duobin*

(College of Tobacco Science and Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou, Henan 450001, China)

Abstract: In order to develop thermal and aroma stable tobacco flavorings, 4-methylguaiacol- β -D-glucoside was synthesized using ionic liquid catalytic method, the synthesized 4-methylguaiacol- β -D-glucoside was subjected to thermal stability and pyrolysis analysis, and added to cigarettes to investigate the release of 4-methylguaiacol into mainstream smoke particles. The results showed that 1-Butyl-3-methyl-imidazonium bromide was selected as an ionic liquid catalyst to synthesize 4-methylguaiacol-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucoside with a yield of 49.3%. The target 4-methylguaiacol- β -D-glucoside was obtained by deacetylation of 4-methylguaiacol-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucoside with a yield of 87.3%. The thermal stability of 4-methylguaiacol- β -D-glucoside was found to be superior to that of 4-methylguaiacol using the thermogravimetric analysis (TG-DTG). Through pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC-MS) technology, it was shown that the main cracking product of 4-methylguaiacol- β -D-glucoside at 300, 600 and 900 °C was 4-methylguaiacol. The release amount of 4-methylguaiacol in smoke is different between the tobacco flavoring method

收稿日期: 2024-07-17

修回日期: 2025-03-20

基金项目: 中国烟草总公司重大科技项目(110202201053(SJ-03)); 河南省科技攻关计划项目(192102110212); 郑州轻工业大学校基础研究基金项目(23XJCYJ032)

作者简介: 张改红(1980—), 女, 河南中牟县人, 博士, 副教授, 主要从事烟草化学与香精香料研究, 50654048@qq.com; *通信作者, 毛多斌, 博士, 教授, 主要从事烟草化学与香精香料研究, maoduobin@sohu.com

and the cigarette paper flavoring method, resulting in different flavoring effects. Flavored cigarettes added with 4-methylguaiacol- β -D-glucoside can release 4-methylguaiacol during smoking, and the release of fragrance is more uniform, with better stability per bite, and the effect is better compared to 4-methylguaiacol addition. We speculate that 4-methylguaiacol- β -D-glucoside can be a stable fragrance precursor.

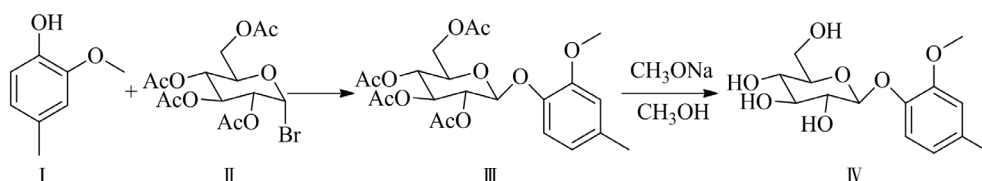
Keywords: cigarette; 4-methylguaiacol- β -D-glucoside; glycosidation; ionic liquid; flavoring

糖苷是重要的潜香物质^[1-6], 天然存在于水果、茶叶和烟叶中, 本身没有香味, 但在热解、酶解等条件下会释放出香味成分^[7-10], 因此, 糖苷在医药、烟草等领域具有较好的应用前景。

4-甲基愈创木酚天然存在于依兰油、茴香油和茉莉精油中, 具有类似愈创木酚的芳香气味, 呈辛香、丁香和烟熏香气^[11], 在香料工业中已被广泛用作增香剂^[12-15]。但4-甲基愈创木酚挥发性较强, 在储存和使用时损耗明显, 会导致卷烟燃吸后留香时间短、香韵不均匀以及加香效果欠佳等问题。将4-甲基愈创木酚衍化为4-甲基愈创木酚- β -D-葡萄糖苷香料前体, 可以延长留香时间、改善加香效果。有报道指出, 4-甲基愈创木酚- β -D-葡萄糖苷存在于浆果和葡萄酒中^[16]。至今已有少量关于其分离分析和结构鉴定方面的报道^[17-20], 但关于它的化学合成、

热裂解及在卷烟中的热解释放行为鲜见报道。

离子液体作为一种新型的绿色催化剂, 可催化多种有机反应。为寻找高效合成4-甲基愈创木酚- β -D-葡萄糖苷的方法, 本研究尝试利用离子液体催化4-甲基愈创木酚(I)与乙酰溴- α -D-葡萄糖(II)的糖苷化反应, 合成中间体4-甲基愈创木酚-2, 3, 4, 6-四-O-乙酰基- β -D-葡萄糖苷(III), 并对反应条件进行探索, 以期能高效合成4-甲基愈创木酚- β -D-葡萄糖苷(IV)。采用热重-微商热重分析(TG-DTG)法探索化合物IV的热解特性, 应用热裂解-气相色谱-质谱(Py-GC-MS)技术分析化合物IV热解产生的挥发性产物, 并对化合物IV在卷烟主流烟气粒相中的热解转移行为进行研究, 以期为化合物IV在卷烟加香中的应用提供参考依据。目标产物4-甲基愈创木酚- β -D-葡萄糖苷的具体合成路线如下所示:



1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

4-甲基愈创木酚(质量分数95%)购自上海普迈生物科技有限公司; 1-丁基-3-甲基溴化咪唑鎓(质量分数98%)、乙酰溴- α -D-葡萄糖(质量分数98%)、无水碳酸钾、氢氧化钠及其余试剂均为分析纯。

剑桥滤片(直径92 mm、44 mm)和RM20H吸烟机购自德国Borgwaldt公司; Diamond TG/DTA综合热分析仪购自美国PerkinElmer公司; 7890B-5977A气相色谱-质谱联用仪购自美国Agilent科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 化合物III的合成

参照文献[21]的方法, 向250 mL的圆底烧瓶中加入4A分子筛5 g、10 mmol离子液体催化剂、1.4 g

化合物I、100 mL二氯甲烷、缚酸剂(NaOH水溶液、 K_2CO_3 水溶液、吡啶、三乙胺), 室温下搅拌30 min。加入4.1 g化合物II继续进行室温反应, 反应完毕后, 用硅胶柱分离, 产物称重, 计算收率。

1.2.2 4-甲基愈创木酚- β -D-葡萄糖苷IV的合成

参照文献[21]的方法, 向反应瓶中加入150 mL甲醇、25 mL 0.2 mol/L甲醇钠/甲醇溶液和2.34 g化合物III, 室温反应完毕后, 用硅胶柱分离。

1.2.3 化合物III和化合物IV的结构表征

1) 核磁共振氢谱、碳谱测定

将2 mg化合物III放入核磁管中并加入0.5 mL氘代氯仿溶解, 将3 mg化合物IV放入另一核磁管中并加入0.5 mL氘代甲醇溶解, 待样品全部溶解后上样检测。

2) 高分辨质谱测定

称取0.1 mg化合物III放入色谱瓶中,加入5 mL甲醇溶解,待样品完全溶解后进行高分辨质谱测定。化合物IV的操作与化合物III的相同。

3) 红外光谱测定

采集参比背景光谱图后进行样品处理,将2 mg纯的化合物III和100 mg干燥的色谱级溴化钾粉末放入玛瑙研钵中研磨,研磨好的粉末倒入模具中放在压片机上压制成1 mm的薄片。将薄片放入光谱仪样品仓内的样品架上,设置扫描波数为 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,采集谱图,并对谱图进行分析处理。化合物IV的操作与化合物III的相同。

1.3 化合物I和化合物IV的TG-DTG分析和Py-GC-MS分析

参考文献[21]中的热重条件,采用热重分析仪对化合物I和化合物IV进行热重分析。参考文献[22]中的热裂解条件及GC-MS条件对化合物I和化合物IV进行热裂解分析。

1.4 化合物I和IV的加香应用

1.4.1 卷烟加香处理

1) 烟丝加香处理:称取化合物I、化合物IV各0.05 g,分别用2.5 mL无水乙醇溶解后,各取50 μL 注射入空白卷烟中,得到化合物I及化合物IV的烟丝加香卷烟(加香量均为1.0 mg/支)。

2) 卷烟纸加香处理:称取化合物I、化合物IV各0.05 g,分别用2.5 mL无水乙醇溶解后,各取50 μL 均匀涂抹在卷烟纸上,得到化合物I或化合物IV的卷烟纸加香卷烟(加香量均为1.0 mg/支)。

空白对照卷烟和加香卷烟均平衡48 h待测。

1.4.2 主流烟气颗粒物中4-甲基愈创木酚释放量的测定

1) 2种加香方式下4-甲基愈创木酚释放量的测定:参考文献[22]中的方法,取空白卷烟、烟丝加香卷烟和卷烟纸加香卷烟,ISO抽吸模式下进行抽吸,每组抽吸20支。抽吸完毕后,用30 mL二氯甲烷超声萃取剑桥滤片,加入200 μL 内标溶液(1.000 8 mg/mL的丙酸苏合香酯溶液),用有机膜过滤,取1 μL 滤液

进行GC-MS检测。

2) 烟丝加香方式下4-甲基愈创木酚逐口释放量的测定:取空白卷烟、烟丝加香卷烟,ISO抽吸模式下进行抽吸,每组抽吸20支。用不同的剑桥滤片分别捕集20支卷烟的第1至第5口主流烟气颗粒物,每张剑桥滤片用20 mL二氯甲烷萃取,后续操作同上。

1.4.3 GC-MS标准曲线绘制

参考文献[21]中的方法,称取106.77 mg化合物I于100 mL容量瓶中,用二氯甲烷定容。分别移取该溶液0.02、0.05、0.10、0.30、0.50、0.70、0.90、1.00、2.00 mL于9个10 mL容量瓶中,各加入200 μL 内标溶液(1.000 8 mg/mL的丙酸苏合香酯溶液),后续操作参照文献[21]进行。

1.4.4 GC-MS分析条件

采用气相色谱/质谱联用仪对化合物I进行检测。气相条件:参考文献[21]中的方法进行,所不同的是升温程序为 $40\sim 165\text{ }^{\circ}\text{C}$,按 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温。质谱条件:参考文献[10]中的质谱条件。定性分析采用标准品测定和NIST17谱库检索方法,定量分析采用内标-标准曲线法。

2 结果与分析

2.1 糖苷化反应探讨

不同离子液体催化的糖苷化反应结果见表1。由实验1~7可知,1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓为催化剂时,化合物III的收率(实验3, 49.3%)最高;1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、氧化-1-丁基-3-甲基咪唑、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐为催化剂时,化合物III的收率较低;其他几种离子液体为催化剂时,化合物III的收率中等。由实验3、8、9、10可知,NaOH水溶液为缚酸剂,化合物III收率(实验3, 49.3%)最高, K_2CO_3 水溶液为缚酸剂时,化合物III的收率(实验8, 42.7%)次之,碱性较弱的吡啶、三乙胺为缚酸剂,延长反应时间,仍无产物生成。

基于上述实验,本研究确定了以1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓为催化剂、NaOH水溶液为缚酸剂的反应体系,化合物III的收率最高,可达49.3%。

表 1 离子液体催化的糖苷化反应合成化合物III的条件

Table 1 The condition of synthesis of compound III through glycosylation reaction catalyzed by ionic liquids					
实验	离子液体(ILS)	缚酸剂	溶剂	反应时间/h	收率/%
1	1-丁基-3-甲基-碘化咪唑鎓	NaOH水溶液	二氯甲烷	3	46.1
2	1-丁基-3-甲基-氯化咪唑鎓	NaOH水溶液	二氯甲烷	3	47.5
3	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	NaOH水溶液	二氯甲烷	3	49.3
4	1-丁基-3-甲基咪唑乙酸盐	NaOH水溶液	二氯甲烷	3	42.2
5	氧化-1-丁基-3-甲基咪唑	NaOH水溶液	二氯甲烷	3	26.3
6	1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐	NaOH水溶液	二氯甲烷	3	30.3
7	1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐	NaOH水溶液	二氯甲烷	3	18.7
8	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	K ₂ CO ₃ 水溶液	二氯甲烷	3	42.7
9	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	吡啶	二氯甲烷	12	NR
10	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	三乙胺	二氯甲烷	12	NR

注: K₂CO₃水溶液及NaOH水溶液浓度均为1 mol/L, $n(\text{I}) : n(\text{II})=1 : 1$, $n(\text{II}) : n(\text{ILS})=1 : 1$, $n(\text{II}) : n(\text{缚酸剂})=1 : 2$, n 表示物质的量, 反应温度为室温。

2.2 糖苷化反应机理探讨

可能的糖苷化反应机理^[23]如图1所示, 化合物I与1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓在强碱(NaOH)的作用下发生取代反应, 生成中间体咪唑盐, 同时失去NaBr和H₂O, 中间体咪唑盐进入有机相, 与化合物II进一步发生取代反应生成化合物III, 同时生成的

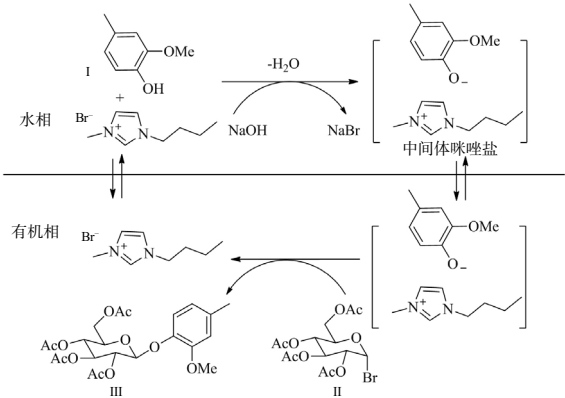


图 1 可能的糖苷化反应机理

Fig.1 Possible glycosylation reaction mechanism

1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓会继续参与水相催化反应。离子液体催化的糖苷化反应收率较高的原因可能是与化合物I相比, 中间体咪唑盐的亲核性显著增强, 更易与化合物II反应。对于碱性较弱的碱, 如三乙胺(Et₃N)、吡啶等, 则无法与化合物I反应生成酚氧负离子, 导致后续与化合物II的反应无法进行, 因此反应中所用的缚酸剂必须为碱性较强的碱。

2.3 化合物IV的合成

采用甲醇钠/甲醇为脱乙酰试剂, 化合物III在甲醇钠/甲醇作用下脱去乙酰基, 得化合物IV, 收率87.3%。

2.4 产物结构表征

采用核磁共振氢谱(¹HNMR)、碳谱(¹³CNMR), 红外光谱(IR), 高分辨质谱(HRMS)表征化合物III和IV的结构, 分析结果见表2。

表 2 ¹HNMR、¹³CNMR、IR 和 HRMS 分析结果

Table 2 Results of ¹ HNMR, ¹³ CNMR, IR and HRMS analyses					
化合物结构式		¹ HNMR	¹³ CNMR	IR/cm ⁻¹	HRMS
化合物III 		7.09(d, $J=8.2$ Hz, 1 H), 6.82(s, 1 H), 6.69(d, $J=8.2$ Hz, 1 H), 5.10~5.08(m, 1 H), 3.86(s, 3 H), 4.92~4.90(m, 1 H), 4.95(d, $J=7.8$ Hz, 1 H), 4.52~4.50(m, 2 H), 4.43~4.38(m, 2 H), 2.31(s, 3 H), 2.04(s, 6 H), 2.02(s, 3 H), 2.00(s, 3 H)	170.71, 169.70, 169.51, 169.20, 150.24, 145.46, 132.89, 120.01, 116.50, 113.42, 100.89, 77.54, 76.92, 74.16, 69.80, 62.12, 54.29, 20.82, 20.74, 20.65, 20.61, 19.67	2 938, 2 850, 1 740, 1 523, 1 459, 1 449, 1 358, 1 226, 1 224, 1 071, 1 047, 802, 796, 658	491.152 3
化合物IV 		7.06(d, $J=8.2$ Hz, 1 H), 6.84(s, 1 H), 6.72(d, $J=8.2$ Hz, 1 H), 4.84(d, $J=7.8$ Hz, 1 H), 3.90~3.87(m, 1 H), 3.86(s, 3 H), 3.69~3.72(m, 1 H), 3.52~3.45(m, 2 H), 3.43~3.38(m, 2 H), 2.31(s, 3 H)	149.24, 144.46, 132.67, 121.03, 116.89, 113.18, 101.82, 76.77, 76.44, 73.56, 69.96, 61.12, 55.25, 19.67	3 421, 2 931, 2 848, 1 515, 1 458, 1 453, 1 369, 1 228, 1 221, 1 076, 1 051, 800, 798, 669	323.110 2

分析IR和¹³CNMR数据, 红外光谱上1 740 cm⁻¹信号峰为化合物III中乙酰基C=O的吸收峰, 碳谱上信号峰170.71、169.70、169.51、169.20为化合物III中乙酰基C=O的信号峰, 而化合物IV中无C=O信号峰, 由此可知化合物IV不含乙酰基。分析HRMS数据, 化合物III[M+Na]⁺的计算相对分子质量为491.152 4, 实测相对分子质量为491.152 3, 由此推出化合物III的结构式为C₂₂H₂₈O₁₁。化合物IV[M+Na]⁺的计算相对分子质量为323.110 1, 实测相对分子质量为323.110 2, 由此推出化合物IV的结构式为C₁₄H₂₀O₇。化合物III含有4个乙酰基(化合物III在红外谱1 740 cm⁻¹信号峰为乙酰基C=O的吸收峰, 在δ为170.71、169.70、169.51、169.20时, 为碳谱C=O的信号峰), 而化合物IV中无C=O信号峰, 说明化合物IV不含乙酰基。基于上述综合分析, 证实了化合物III和IV的结构。

化合物III中糖环上端基质子δ=4.95, J_{1,2}=7.8 Hz, 化合物IV中糖环上端基质子δ=4.84, J_{1,2}=7.8 Hz, 两者的耦合常数均位于6~8 Hz范围内, 证实化合物III和IV均为β构型。

2.5 化合物I和化合物IV的TG-DTG分析

化合物I和化合物IV的TG-DTG曲线见图2。化合物I在室温至600 °C之间出现了1个明显的失重阶段(63.7~205.1 °C), 失重速率最快的温度为193.5 °C, 区间失重占总失重的99.9%, 推测可能是4-甲基愈创木酚受热挥发所致; 化合物IV在室温至600 °C之间

出现3个失重阶段, 第1个阶段(150 °C以下), 区间失重占总失重的4.2%, 轻微热失重, 推测可能是样品含少量溶剂挥发所致; 第2个阶段(201.2~343.4 °C), 失重速率最快的温度为272.3 °C, 区间失重占总失重的79.5%, 为主要失重阶段, 推测可能是大部分化合物IV分解所致; 第3个阶段(343.4~600 °C), 样品缓慢失重。由此表明, 化合物IV比化合物I的热稳定性好。

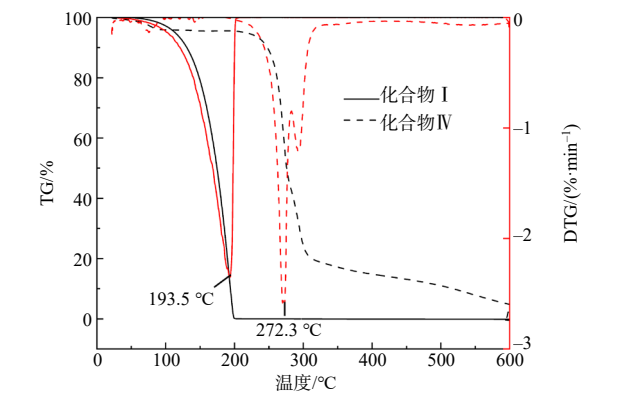


图2 化合物I和IV的TG-DTG曲线
Fig.2 TG-DTG curves of compound I and IV

2.6 化合物I和IV热裂解产物分析

化合物I和IV的热裂解产物分析结果见表3。由表3可知, 化合物I在300、600、900 °C下几乎均以原形转移, 4-甲基愈创木酚峰面积分别占总裂解产物峰面积的100.00%、99.80%和99.75%。在600、900 °C

表3 化合物I和IV在不同温度下的热裂解产物

Table 3 Thermal decomposition products of compounds I and IV at different temperatures								
序号	保留时间/ min	化合物名称	化合物I主要裂解产物峰面积比例/%			化合物IV主要裂解产物峰面积比例/%		
			300 °C	600 °C	900 °C	300 °C	600 °C	900 °C
1	2.572	1, 3, 5-己三烯,(Z)						1.50
2	2.723	苯						2.07
3	3.767	甲苯						1.53
4	8.702	对甲基苯酚						6.24
5	8.898	愈创木酚					1.99	1.19
6	9.911	2, 3-二甲基苯酚						5.06
7	10.123	2-羟基-6-甲基苯甲醛						7.09
8	10.751	4-甲基愈创木酚	100.00	99.80	99.75	100.00	91.93	43.28
9	10.800	2, 3, 6-三甲基苯酚		0.10	0.11			
10	10.880	4-乙基-2-甲氧基苯酚		0.10	0.14			
11	11.060	2-乙基-5-甲基苯酚						2.54
12	12.157	4-甲基儿茶酚					6.08	26.66
13	12.865	2, 5-二甲基间苯二酚						1.34
14	13.275	对羟基苯甲酸乙酯						1.50

时有少量裂解产物4-乙基-2-甲氧基苯酚和2, 3, 6-三甲基苯酚生成。化合物IV在300、600、900 °C下的主要裂解产物均为4-甲基愈创木酚(分别占总裂解产物峰面积的100.00%、91.93%和43.28%), 300 °C时裂解产物仅有4-甲基愈创木酚, 600 °C时裂解产物种类有所增加, 4-甲基愈创木酚占比减小, 900 °C时裂解产物的种类明显增多, 4-甲基愈创木酚占比进一步减小, 裂解产物除4-甲基愈创木酚外, 还有对甲基苯酚、2-羟基-6-甲基苯甲醛、2-乙基-5-甲基苯酚等化合物。热裂解分析结果表明, 化合物IV受热裂解主要释放出4-甲基愈创木酚。

2.7 GC-MS标准曲线的绘制及分析

2.7.1 标准曲线与线性相关系数

经GC-MS检测后, 将化合物I和丙酸苏合香酯的峰面积之比(y)与它们的质量浓度之比(x)进行回归分析, 得到标准曲线方程 $y=0.823\ 8x-0.051\ 5$,

$R^2=0.999\ 5$ 。该方程在质量浓度范围0.021 354~2.135 40 mg/mL内线性关系良好。

2.7.2 GC-MS分析

将化合物I标准溶液、空白对照卷烟及加香卷烟的主流烟气粒相物萃取液进行GC-MS分析得总离子流色谱图(图3)。由图3(a)可知, 4-甲基愈创木酚(保留时间21.66 min)与内标丙酸苏合香酯(保留时间24.05 min)达到了良好的分离。对比图3(b)、图3(c)和图3(d)可知, 空白对照卷烟主流烟气粒相物中不含4-甲基愈创木酚, 其他2种卷烟主流烟气粒相物中均含有4-甲基愈创木酚, 表明化合物IV裂解产生的4-甲基愈创木酚转移至主流烟气中。对比图3(c)和图3(d)可知, 图3(d)中4-甲基愈创木酚的离子强度相对较小, 推测可能是转移至主流烟气中的4-甲基愈创木酚量较少导致的。

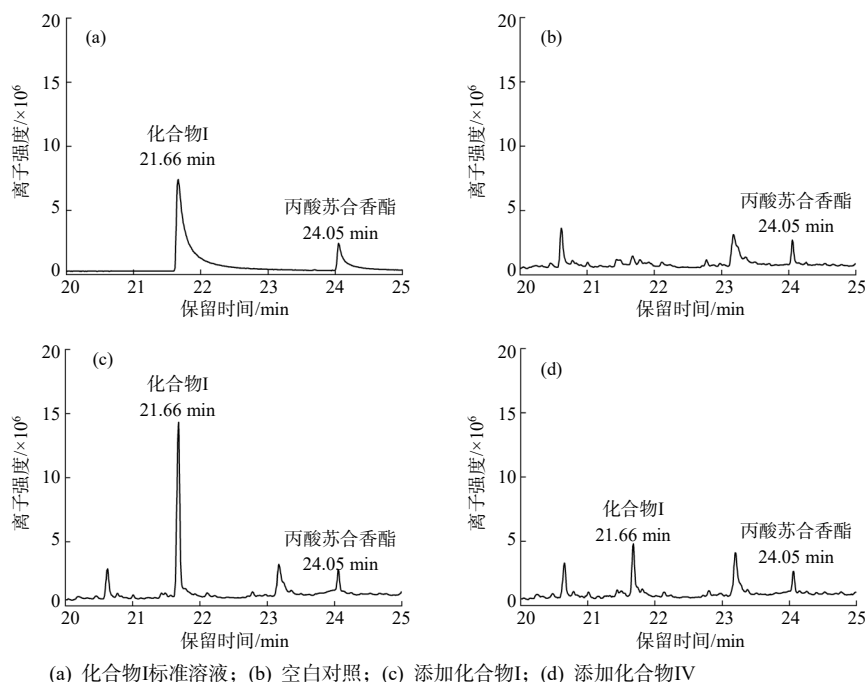


图 3 卷烟主流烟气粒相物的总离子流色谱

Fig.3 Total ion flow chromatogram of particulate matter in mainstream cigarette smoke

2.8 主流烟气粒相物中4-甲基愈创木酚的释放量

2.8.1 烟丝加香和卷烟纸加香方式下4-甲基愈创木酚的释放量

2种加香方式下化合物I和IV的加香量均为1.0 mg/支, 主流烟气粒相物中4-甲基愈创木酚的释放量如表4所示。由表4可知, 2种加香方式下, 添

加化合物IV的主流烟气粒相物中4-甲基愈创木酚释放量均低于添加化合物I的, 推测可能是因为是在卷烟燃吸过程中化合物IV裂解产生的4-甲基愈创木酚强度较小, 转移至主流烟气中的量也较少。

不论是添加化合物IV还是化合物I的卷烟, 烟丝加香方式下的释放量均高于卷烟纸加香方式的。原因可能是卷烟纸处在烟支的最外层, 卷烟纸上的香

料在卷烟抽吸时更易扩散至侧流烟气中,从而导致进入主流烟气中的量较少;而添加到烟丝中的香料,由于被烟丝和卷烟纸包裹,卷烟抽吸时更易进入主流烟气;可见,2种加香方式的加香效果不同。

表 4 2 种加香方式下主流烟气粒相物中 4-甲基愈创木酚的释放量

Table 4 Release of 4-methylguaiacol from mainstream smoke particles under two different flavoring methods

卷烟添加化合物	单支卷烟4-甲基愈创木酚的释放量/ μg	
	烟丝加香	卷烟纸加香
化合物I	92.80	73.51
化合物IV	17.68	15.08

2.8.2 烟丝加香方式下4-甲基愈创木酚的逐口释放量

烟丝加香方式下化合物I和IV的加香量均为1.0 mg/支,主流烟气粒相物中4-甲基愈创木酚的逐口释放量如图4所示。添加化合物I的卷烟主流烟气中4-甲基愈创木酚的逐口释放量前后差异较大,整体呈先上升后下降的趋势;添加化合物IV的卷烟主流烟气中4-甲基愈创木酚的逐口释放量前后差异不大。以上结果表明添加化合物IV的卷烟主流烟气中4-甲基愈创木酚的释放更加均匀、逐口稳定性较好。

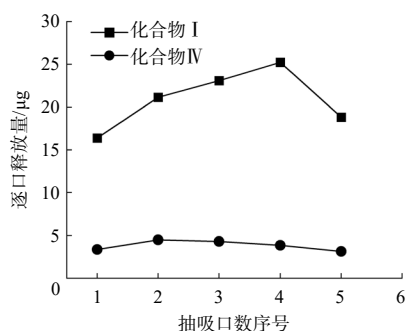


图 4 卷烟主流烟气中 4-甲基愈创木酚的逐口释放量

Fig.4 The mouthful release of 4-methylguaiacol in mainstream cigarette smoke

3 结论

本文以化合物I和化合物II为原料,探讨了离子液体催化的糖苷化反应,确定了以1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓为催化剂、NaOH水溶液为缚酸剂的反应体系合成化合物III的收率最高,可达49.3%,化合物III在甲醇钠/甲醇溶液中脱去乙酰基生成化合物IV,收率为87.3%。热重和热裂解分析结果表明

化合物IV的热稳定性明显比化合物I的高,且化合物IV在300、600、900 $^{\circ}\text{C}$ 下的主要裂解产物均为化合物I。将化合物IV以烟丝加香和卷烟纸加香2种方式添加在卷烟中,卷烟主流烟气粒相物中化合物I的释放量不同。烟丝加香方式下添加化合物IV的卷烟释香更均匀、逐口稳定性更好,效果优于化合物I的。

参考文献:

- [1] CHEN X, QUEK S Y. Free and glycosidically bound aroma compounds in fruit: biosynthesis, transformation, and practical control[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2023, 63(28): 9052–9073.
- [2] ZHANG K Y, ZHAO J, CHENG L, et al. Determination of tea aroma precursor glycosides: an efficient approach via liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2023, 71(9): 4083–4090.
- [3] LI T L, LI T, ZHANG Y Q, et al. Preparation of tea aroma precursor glycosides: an efficient and sustainable approach via chemical glycosidation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(7): 2320–2327.
- [4] LIU J, YIN X F, LI Z T, et al. Facile enzymatic synthesis of diverse naturally-occurring β -D-mannopyranosides catalyzed by glycoside phosphorylases[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(5): 2763–2768.
- [5] SEGURA-BORRERO M P, TEJERO S, PUERTAS B, et al. Under-vine Zulla cover crop: effect on glycosidic aroma precursors of *Vitis vinifera* L. cv Syrah musts[J]. Scientia Horticulturae, 2024, 323: 112535.
- [6] 彭振兴,郭东锋,王正刚,等. 双水相-SPE-TFA-GC/MS测定烟草中糖苷类潜香物质方法的建立[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2020, 46(3): 291–296.
- [7] LIANG Z J, FANG Z X, PAI A, et al. Glycosidically bound aroma precursors in fruits: a comprehensive review[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2022, 62(1): 215–243.
- [8] BARROS-CASTILLO J C, CALDERÓN-SANTOYO M, CUEVAS-GLORY L F, et al. Contribution of glycosidically bound compounds to aroma potential of jackfruit(*Artocarpus heterophyllus* lam)[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2023, 38(3): 193–203.
- [9] SUN Y J, ZHANG H J, PENG W, et al. Release of glycosidically-bound volatiles in orange juice under natural conditions[J]. Food Chemistry, 2023, 429: 136827.
- [10] 张改红,石栋栋,李童,等. 酱油酮- β -D-葡萄糖苷的合成及热解转移率[J]. 精细化工, 2023, 40(3): 621–626.
- [11] SCHRANZ M, LORBER K, KLOS K, et al. Influence

- of the chemical structure on the odor qualities and odor thresholds of guaiacol-derived odorants, Part 1: alkylated, alkenylated and methoxylated derivatives[J]. Food Chemistry, 2017, 232: 808–819.
- [12] WANG S, LI C, SHANG R J, et al. Co-Pd alloy nanoparticles supported on activated carbon for High-efficiency production of vanillin from 4-methylguaiacol[J]. Applied Catalysis A: General, 2023, 668: 119468.
- [13] 闫如毓, 郝慧宜, 苗子健, 等. 浓香型白酒发酵过程中4-甲/乙基愈创木酚的代谢规律分析[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(11): 41–46.
- [14] 郑峰洋, 尹献忠, 李耀光, 等. 加热卷烟中6种烤甜香单体香料的逐口转移行为[J]. 烟草科技, 2021, 54(12): 46–52.
- [15] 芦昶彤, 王丁众, 李鹏, 等. 短支卷烟烟气香味成分逐口释放分析[J]. 烟草科技, 2021, 54(12): 64–72, 94.
- [16] KRSTIC M P, JOHNSON D L, HERDERICH M J. Review of smoke taint in wine: smoke-derived volatile phenols and their glycosidic metabolites in grapes and vines as biomarkers for smoke exposure and their role in the sensory perception of smoke taint[J]. Australian Journal of Grape and Wine Research, 2015, 21(s1): 537–553.
- [17] HAYASAKA Y, BALDOCK G A, PARKER M, et al. Glycosylation of smoke-derived volatile phenols in grapes as a consequence of grapevine exposure to bushfire smoke[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(20): 10989–10998.
- [18] DUNGEY K A, HAYASAKA Y, WILKINSON K L. Quantitative analysis of glycoconjugate precursors of guaiacol in smoke-affected grapes using liquid chromatography-tandem mass spectrometry based stable isotope dilution analysis[J]. Food Chemistry, 2011, 126(2): 801–806.
- [19] HAYASAKA Y, DUNGEY K A, BALDOCK G A, et al. Identification of a β -D-glucopyranoside precursor to guaiacol in grape juice following grapevine exposure to smoke[J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 660(1/2): 143–148.
- [20] NOESTHEDEN M, DENNIS E G, ROMERO-MONTALVO E, et al. Detailed characterization of glycosylated sensory-active volatile phenols in smoke-exposed grapes and wine[J]. Food Chemistry, 2018, 259: 147–156.
- [21] 张改红, 徐月莹, 石栋栋, 等. 异丁香酚- β -D-葡萄糖苷的合成及热裂解转移率[J]. 精细化工, 2024, 41(2): 420–426, 457.
- [22] 张改红, 石栋栋, 许航, 等. 香芹酚- β -D-葡萄糖苷的合成及在卷烟中的应用[J]. 烟草科技, 2024, 57(3): 20–27.
- [23] KUMAR V, TALISMAN I J, BUKHARI O, et al. Dual role of ionic liquids as phase transfer catalyst and solvent for glycosidation reactions[J]. RSC Advances, 2011, 1(9), 1721–1727.

责任编辑: 毛友纯

英文编辑: 罗 维