

文章编号 :1009-038X(2003)03-0067-09

β -胡萝卜素裂解温度对其裂解产物的影响

罗昌荣, 赵震毅, 刘涵刚, 孙旭波, 李 军
(华宝香化科技发展(上海)有限公司, 上海 201821)

摘 要 :分别对 β -胡萝卜素在 300、400、500、600、700、800 $^{\circ}\text{C}$ 裂解时形成的产物进行了研究. 结果表明 : β -胡萝卜素高温裂解是一个十分复杂的过程, 其产物为许多化合物的混合物, 而且裂解的温度不同, 裂解时所得到的产物也不相同. 在相对较低的温度下进行裂解时, 形成芳香物质的种类比较多, 含量也比较高, 随着裂解温度的升高, 这些芳香物质的含量逐渐减少; 到 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, β -紫罗兰酮和二氢猕猴桃内酯已完全消失, 取而代之的是, 蒽、蒎和菲等稠环化合物的含量迅速增加; 到 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, 产物基本上是苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等芳环化合物以及蒽、蒎和菲等稠环化合物.

关键词 : β -胡萝卜素; 裂解; 温度; 产物; 机理

中图分类号 :Q 562

文献标识码 :A

Effect of Pyrolytic Temperature of β -Carotene on the Pyrolytic Products

LUO Chang-rong, ZHAO Zhen-yi, LIU Han-gang, SUN Xu-bo, LI Jun
(Huabao Flavors & Chemicals(Shanghai)Co. Ltd., Shanghai 201821, China)

Abstract : The products formed in the pyrolysis of beta-carotene under nitrogen condition at different high temperatures such as 300, 400, 500, 600, 700 and 800 degree C were investigated respectively. The results indicated that the pyrolysis of beta-carotene at high temperature was a very complex process and the pyrolytic products were mixtures of many compounds. Additionally, the pyrolytic products were different when beta-carotene was pyrolysed at different temperature. The content of aromatic compounds obtained was higher when the pyrolytic temperature was relatively lower. The content of all those flavors decreased with increase of pyrolytic temperature, and beta-ionone and dihydroactinidiolide disappeared completely when the pyrolytic temperature reached 600 degree C. On the contrary, the content of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) such as naphthalene, anthrene and phenanthrene increased quickly in this case. Above 800 degree C, the pyrolytic products were mainly composed of benzene, toluene, p-xylene, m-xylene and PAHs such as naphthalene, anthrene, phenanthrene, indene and derivatives of those compounds. In addition, the pyrolytic mechanism of beta-carotene was deduced.

Key words : β -carotene; pyrolysis; temperature; products; mechanism

收稿日期 2002-11-14; 修回日期 2003-01-12.

作者简介:罗昌荣(1970-)男,湖南衡阳人,高级工程师,工学博士.

万方数据

β -胡萝卜素是烟草中一种较重要的类胡萝卜素,它不仅影响烟草的颜色,而且还与烟草香气有关.利用 β -胡萝卜素加热降解可制备相应的香料物质^[1~3].高温热解还可以用来热解一些烟草的成分,并根据这些结果指出与吸烟有相互联系.当然热解并不等于吸烟,但考虑到两者之间的相互关系,热解研究可以提供一些有用的信息和有价值的信息^[4].

作者利用高温裂解方法模拟研究烟草燃吸过程中 β -胡萝卜素的变化,研究了不同的裂解温度对其裂解产物变化的影响.

1 材料与方法

1.1 实验材料

β -胡萝卜素, Sigma Co. 产品; Pyrojector 裂解仪 SGE Co. 产品; 6890 气相色谱仪-5973 质谱仪; Agilent Co. 产品.

1.2 实验方法

1.2.1 色谱条件 色谱柱: HP-5ms 弹性毛细管柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m); 分流/不分流进样口温度: 250 $^{\circ}$ C; GC-MS 接口温度: 280 $^{\circ}$ C; 载气: 氦气; 分流比: 100:1.

升温程序: 60 $^{\circ}$ C 保持 2 min, 然后以 2 $^{\circ}$ C/min 升到 150 $^{\circ}$ C, 再以 5 $^{\circ}$ C/min 的升温速率升到 200 $^{\circ}$ C, 再以 10 $^{\circ}$ C/min 的速率升到 240 $^{\circ}$ C, 保持 5 min.

1.2.2 质谱条件 EI 离子源温度: 230 $^{\circ}$ C; 四极杆温度: 150 $^{\circ}$ C; 电子倍增器电压: 1 247 V; 质谱扫描范围: 29~550 amu; 谱图检索: 采用 Wiley 和 Nist98 谱库进行检索.

1.2.3 香味物质质量分数计算 采用峰面积归一化处理, 以峰面积的相对百分含量表示.

2 结果与讨论

2.1 β -胡萝卜素的化学结构

图 1 为 β -胡萝卜素的分子结构式.

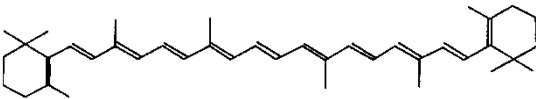


图 1 β -胡萝卜素的分子结构式

Fig.1 The Molecular Structure of beta-Carotene

β -胡萝卜素分子式为 C₄₀H₅₆, 是一个具有 11 对双键的不饱和烃类化合物, 在它的两端具有两个紫罗兰酮环. 正是由于它的不饱和结构, 从而使它具有较强的抗氧化活性和清除自由基的能力, 因而具

有一定的生理活性. 但是, 也正是由于它的多双键结构, 它对光、热、氧等因素很敏感, 容易氧化降解和异构化, 一些金属离子也可以催化其氧化.

2.2 β -胡萝卜素在不同温度下裂解时的总离子流图

图 2~图 7 为 β -胡萝卜素在不同温度下裂解时的总离子流图.

从图 2~图 7 可以看出, β -胡萝卜素高温裂解是一个十分复杂的过程, 其产物为许多化合物的混合物, 裂解温度不同, 裂解时所产生的化合物也不相同. β -胡萝卜素在高温的作用下, 断裂分解为紫罗兰环、短链烯烃、烷烃和氢, 但同时也有异构化、环化、芳构化、缩合、聚合等反应发生, 因此, 产物非常复杂.

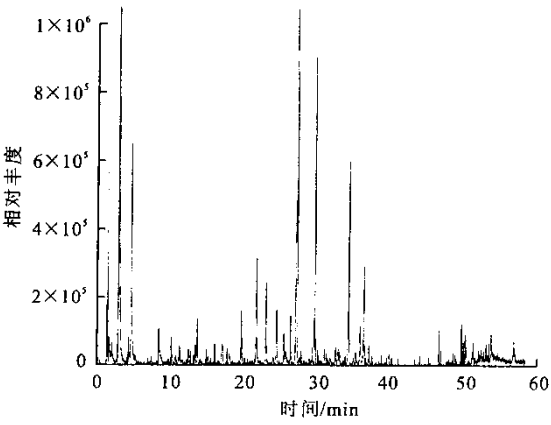


图 2 β -胡萝卜素在 300 $^{\circ}$ C 的裂解时的总离子流图

Fig.2 The TIC of beta-carotene pyrolysed at 300 $^{\circ}$ C

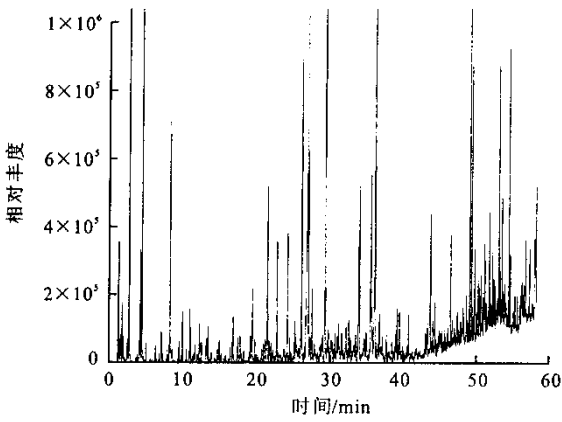


图 3 β -胡萝卜素在 400 $^{\circ}$ C 的裂解时的总离子流图

Fig.3 The TIC of beta-carotene pyrolysed at 400 $^{\circ}$ C

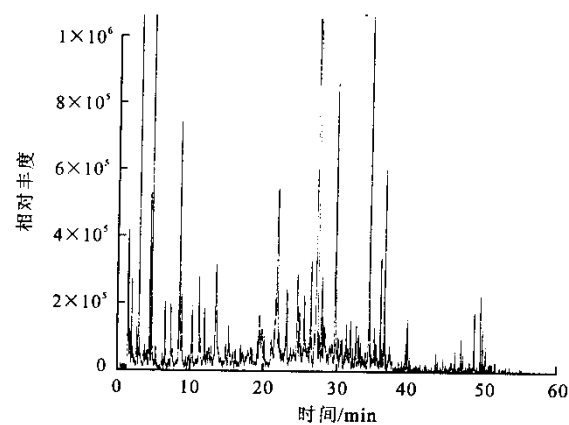


图 4 β -胡萝卜素在 500 °C 的裂解时的总离子流图
Fig.4 The TIC of beta-carotene pyrolysed at 500 °C

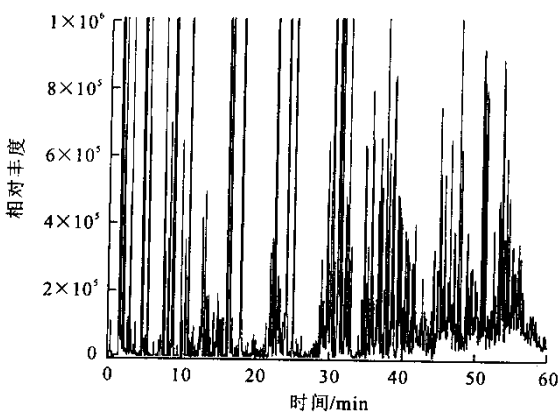


图 7 β -胡萝卜素在 800 °C 的裂解时的总离子流图
Fig.7 The TIC of beta-carotene pyrolysed at 800 °C

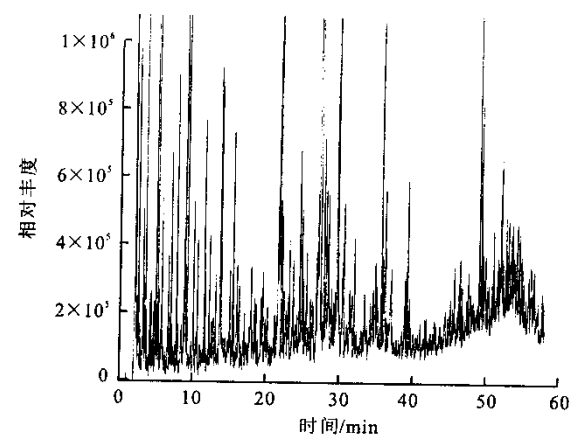


图 5 β -胡萝卜素在 600 °C 的裂解时的总离子流图
Fig.5 The TIC of beta-carotene pyrolysed at 600 °C

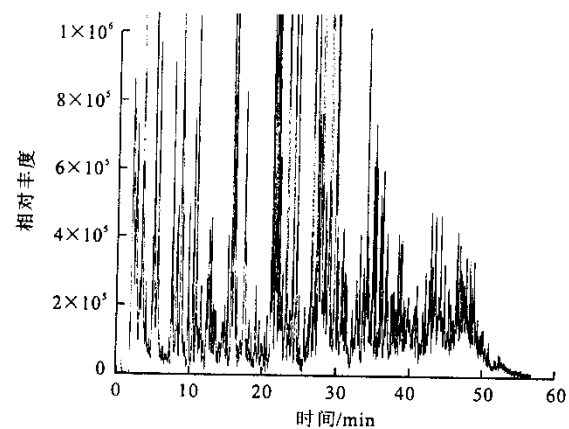


图 6 β -胡萝卜素在 700 °C 的裂解时的总离子流图
Fig.6 The TIC of beta-carotene pyrolysed at 700 °C

从表 1 可知,当 β -胡萝卜素在 600 °C 以前裂解时,其主要产物为 1,2,3,4-四氢萘、甲苯、对甲苯和 2,7-二甲基萘,其中 1,2,3,4-四氢萘的相对质量分数都在 25% 以上,但其它 3 种产物的含量随着裂解温度的增加而有所降低.当裂解温度高于 600 °C 以后,1,2,3,4-四氢萘的含量迅速降低.这就是说,1,2,3,4-四氢萘、甲苯、对甲苯和 2,7-二甲基萘等 4 种物质形成的活化能比较低,1,2,3,4-四氢萘在 600 °C 以前非常稳定,即裂解时提供的能量不足以使它的环状结构发生断裂,而裂解温度超过 600 °C 以后,提供的能量达到了其结构发生断裂所需的活化能.同时,当 β -胡萝卜素在 600 °C 以前裂解时,形成的芳香物质的种类较多,而且其含量也较高,随着裂解温度的升高,这些芳香物质的含量逐渐减少.到 600 °C, β -紫罗兰酮和二氢猕猴桃内酯已完全消失,取而代之的是,萘、蒽和菲等稠环化合物的含量迅速增加;到 800 °C,产物基本上是苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等芳环化合物以及萘、蒽和菲等稠环化合物.这就说明,在温度较低情况下进行裂解,主要产物是 C_9 、 C_{10} 、 C_{11} 以及 C_{13} 芳香类成分,由于提供的能量相对不足,不足以使这些刚形成的化合物发生进一步的裂解、聚合或缩合,即提供的能量达不到这些反应所需的活化能.当处于更高的温度下,这些物质会发生进一步的裂解、聚合和缩合反应,生成更为稳定的稠环芳烃.

裂解的温度越高,由于提供的能量非常充足,超过了一些反应所需的活化能,裂解时所形成的碳氢化合物可以进一步反应,从而形成更为稳定的芳香烃,而这些芳香烃则进一步发生聚合和缩合,形成更为稳定的稠环化合物.这符合化学反应的一般规则,即趋向于形成能量较低且更为稳定的化

合物.

根据 β -胡萝卜素在裂解时形成的产物种类和含量变化,作者推断 β -胡萝卜素在裂解时主要存在以下反应:

(1) β -胡萝卜素断裂形成带侧链的紫罗兰环和许多短链烯烃. 这些短链烯烃包括甲基环己烯、甲基环己二烯、甲基环己三烯、二甲基环己烯、二甲基环己二烯、三甲基环己二烯以及戊二烯等.

(2) 带侧链的紫罗兰环脱氢形成芳烃.

(3) 烯烃环化再形成芳烃. β -胡萝卜素裂解时所形成的短链烯烃在高热量状态下非常不稳定,在形成的同时又马上与裂解过程中所产生的氢迅速反应,形成更为稳定的化合物. 其中主要的反应应包括: 甲基环己烯、甲基环己二烯、甲基环己三烯与氢形成甲苯,二甲基环己烯、二甲基环己二烯、三甲基环己二烯与氢形成二甲苯.

(4) 当提供的热量足够高时,形成的芳烃受热,侧链发生降解形成苯环自由基、支链较少或较短的芳烃自由基和短链烷烃或烯烃自由基. 由于苯环所组成的芳香核对热非常稳定,而其侧链或官能团比较不稳定,首先从苯环上断裂下来.

(5) 苯环自由基、支链较少或较短的芳烃自由基发生缩合或聚合形成稠环芳烃. 在更高的温度下,所产生的苯环自由基、支链较少或较短的芳烃自由基形成在高温下更为稳定的稠环化合物. 关于这一点,金闻博等人^[5]也有相同的观点.

由于 β -胡萝卜素在裂解时的反应非常复杂,许多中间产物在生成的同时又会迅速与其它物质发生反应,这些中间产物的分离鉴定非常困难,从而要推断 β -胡萝卜素的真正裂解机理比较困难. 有关 β -胡萝卜素的裂解机理尚需进一步的研究.

表 1 β -胡萝卜素在不同温度下进行裂解时的主要产物

Tab.1 The main pyrolytic products of beta-carotene at different temperature

裂解产物	保留时间/ min	裂解温度/℃					
		300	400	500	600	700	800
1,3-戊二烯	1.73				0.90	1.79	0.66
1,3-环戊二烯	1.78						0.39
2-甲基呋喃	2.02	0.37	0.10	0.15	0	0	0
1,3-环己二烯	2.16				0.80		0.33
苯	2.28				0.10	1.10	2.21
1-甲基-1,4-环己二烯	2.91				0.59		
(Z)-3-甲基-1,3,5-三己烯	2.97			0.23			
2-甲基-1,3,5-三己烯	3.03		0.11				
2-甲基-1,3-环己二烯	3.07			0.21			
1-甲基-1,4-环己二烯	3.17					0.29	
甲苯	3.31	16.17	7.36	6.94	5.06	2.75	5.27
5,5-二甲基-1,3-环己二烯	3.48				0.10		
2,5,5-三甲基-环己二烯	4.04				0.24		
1,2-二甲基-1,4-环己二烯	4.07			0.12			
3,5-二甲基-环己烯	4.21			0.10			
1,3-二甲基-1-环己烯	4.23				0.18		
2,3-二甲基-1,3-环己二烯	4.64				0.21		
1,2,4,4-四甲基环戊烯	4.93	0.29			0.82		
6,6-二甲基-2,4-庚二烯	4.96		0.60	1.36			
三甲基-1,3-环戊二烯	5.14				0.11		
乙基苯	5.22					0.35	0.71

续表 1

裂解产物	保留时间/ min	裂解温度/℃					
		300	400	500	600	700	800
对甲苯	5.25	7.40	3.49	4.40	3.96	2.02	5.13
1,4-二甲基-1,3-环己二烯	5.41				0.18		
苯乙烯	5.76						1.16
1,2-二甲基-1,4-环己二烯	5.89					0.15	
1,2-二甲基苯	5.91			0.15		1.39	
1,2,5,5-四甲基-1,2-环戊二烯	6.95				0.26		
5,5-二甲基-1,3-环戊二烯	6.96			0.15			
α -异松油烯	7.36			0.48			
1-乙基-3-甲基苯	8.17						0.92
1-乙基-2-甲基苯	8.40					1.38	0.19
1,2,4-三甲基苯	8.52				0.17	0.22	0.16
1,2,3-三甲基苯	8.98				0.14		
α -甲基苯乙烯	9.01						0.38
1-甲基乙烯基苯	9.07				0.10	0.51	
4-甲基苯甲醇	9.39				0.29		
1,6-二甲基-1,3,5-庚三烯	9.42			0.20			
1-乙烯基-3-甲基苯	9.57						2.09
1,2,3,4,5-五甲基-1,3-环戊二烯	9.57				2.55		
1-乙烯基-2-甲基苯	9.64						0.27
乙烯基甲基苯	9.71						0.72
1-乙烯基-4-甲基苯	9.77				0.17	1.59	
1-乙烯基-3-甲基苯	9.90					0.73	
3-乙基苯酚	9.94					0.99	
5,5-二甲基-1,3-环戊二烯	9.96			0.75		0.39	
1,2,4-三甲基苯	10.90				0.50		0.38
1,2,3-三甲基苯	11.05					0.49	
1,2,5,5-四甲基-1,3-环戊二烯	11.34				0.09		
2,2,6-三甲基环己酮	11.45	0.59	0.46	0.77			
2,3-二氢-1H-茚	11.79					1.01	
1,3-二甲基-1-环己烯	12.10	0.15					
1-丙烯基苯	12.28					1.12	2.53
2-乙烯基-1,3,3-三甲基环己烯	12.57		0.38	0.85	0.66		
4-乙基-1,2-二甲基苯	12.68						0.18
异佛尔酮	12.73	0.35	0.27	0.39			
1-乙基-2,3-二甲基苯	13.99					0.14	0.09
2-甲基-3-乙基-2-庚烯	14.09	0.36	0.32				
1-甲基-2-丙烯基苯	14.35						0.35
4-(1-甲基乙基)苯甲醛	14.41	0.19	0.14				
1-甲基-2-苯基环丙烷	14.42					0.39	
1-甲基-4-(1-甲基乙基)苯	14.48			0.25	0.68	0.74	0.37
邻位异丙烯基甲苯	14.67					0.60	

万方数据

续表 1

裂解产物	保留时间/ min	裂解温度/℃					
		300	400	500	600	700	800
4-乙烯基-1,2-二甲基苯	14.69						0.24
4-乙烯基-1,3-二甲基苯	14.77						0.12
4-乙烯基-1,4-二甲基苯	14.99						0.13
2,4-二甲基苯乙烯	15.08					0.30	
1-乙基-4-(1-甲基乙基)苯	15.11			1.99	1.72		
2-乙基-4,5-二甲基苯酚	15.15	0.32	0.20				
2-乙烯基-1,4-二甲基苯	15.31					0.16	0.08
1-甲基-4-(2-丙烯基)苯	16.62					0.19	0.19
2-甲基-1-丁烯基苯	16.62				0.28		
2,5-二甲基-2,3,4-己三烯	16.81	0.23					
(E)-1-苯基-1-丁烯	16.93					0.33	
2,3-二氢-5-甲基-1H-茚	17.10						0.08
2-叔丁基甲苯	17.16			0.50			
1,1,4,4-四甲基环己烷	17.32			0.21	0.15		
3-甲基-1H-茚	17.85			0.21	0.52		
1-甲基-1H-茚	17.97					2.18	
3-乙基环戊烯	18.11	0.34					
2-甲基茚	18.19			0.24	0.45	2.09	3.30
1,2,3,4-四氢萘	19.67				0.15		
萘	19.94					1.04	4.74
2-乙烯基-1,4-二甲基苯	19.98				0.64		
1-(甲基苯基)乙酮	19.98	0.37	0.25	0.10			
1,3-二甲基-1H-茚	20.83					3.40	
2,3-二甲基-1H-茚	21.88					0.27	
藏红花醛	22.17	1.14	0.60	0.75	0.20		
2-乙烯基-1,3,5-三甲基苯	22.31				0.19		0.06
2-乙基-1H-茚	23.70					0.21	0.09
2,3-二氢-1,1,3,3-三甲基-1H-茚	24.44				2.60		
2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙醛	24.47	2.68	1.86				
1,3-二甲基茚	24.55			3.37	0.67		
(E)-9,13-巨豆三烯	24.74		0.24				
苯并环庚三烯	24.78						1.12
二环丙基甲酮		1.60	1.01				
1,2-二氢-6-甲基萘	25.07				0.27	1.67	0.21
4,7-二甲基-1H-茚	25.24					1.26	0.91
1H-环丙并萘	25.55					0.85	
1-甲基萘	26.55				0.48	1.82	0.46
2-甲基萘	26.74					3.65	11.85
1,2,3-三甲基茚	27.55	1.37	1.90	2.40	2.89	8.28	

续表 1

裂解产物	保留时间/ min	裂解温度/℃					
		300	400	500	600	700	800
5-叔丁基-1,2,3-三甲基萘	27.90				0.51		
1,2-二氢-1,3-二甲基萘	28.03				0.11		
4-(E)-(Z)-巨豆三烯	28.92				0.19		
4-(E)-(E)-巨豆三烯	30.47	3.17			0.34		
1,2,3,4-四氢萘	30.66	26.82	24.71	31.63	20.49	4.56	
1,2-二氢-1,1,6-三甲基萘	30.87				0.81		
4-(Z)-(Z)-巨豆三烯	30.99				0.37		
1,7-二甲基萘	31.57						0.61
1,1'-联苯	31.83						0.31
1,2-二氢-2,5,8-三甲基萘	33.11				0.26		
2,7-二甲基萘	33.34	6.26	5.19	3.18	4.30		
巨豆三烯酮	33.63		0.19				
1,2-二氢-3,5,8-三甲基萘	33.65				0.20		
α -松油烯	33.81	0.36					
1,5-二甲基萘	34.45			0.36	1.19	0.35	
2-乙基萘	35.07						0.34
4-乙烯基-1,2-二甲基萘	35.31			0.37			
1,3-二甲基萘	35.43					0.38	0.41
2,6-二甲基萘	35.51				0.24	12.99	13.94
茚	35.91					0.37	1.14
1,2-二甲基萘	36.22						0.34
2,3-二甲基萘	36.32					0.25	
二氢茚	37.90						0.16
4-甲基-1,1'-联苯	38.34					0.55	0.99
β -紫罗兰酮	38.53	3.97	1.52	3.97	0.29		
2,2'-二甲基联苯	38.98					0.98	0.17
2-(1-甲基乙基)萘	39.26						0.94
1,4,5-三甲基萘	39.69					1.42	
2,4,6-三甲基萘	40.02					0.33	0.54
1,1,4,5,6-戊甲基-2,3-二氢茚	40.30	1.01	2.51		1.19		
2,3,6-三甲基萘	40.52				0.29	0.48	
二氢猕猴桃内酯	40.89	2.11	4.68	2.25	0.88		
2-甲基-1,1'-联苯	41.51					0.97	1.59
1,4,6-三甲基萘	41.70				0.25	1.97	0.23
1,6,7-三甲基萘	41.83				0.24	0.77	2.47
9H-芴	42.63					1.23	2.93
3,4'-二甲基-1,1'-联苯	44.89				0.13	0.50	
三甲基丙基锡烷	45.59					0.65	
2,3,6-二甲基-1,1'-联苯	46.02						0.21

万方数据

续表 1

裂解产物	保留时间/ min	裂解温度/℃					
		300	400	500	600	700	800
1,2,3,4-四甲基萘	47.03					0.17	
4,4'-二甲基联苯	47.37				0.11	0.85	1.00
3,3'-二甲基联苯	47.45					0.41	0.58
4-氧-β-紫罗兰酮	48.77	0.08	0.26	0.12			
2-甲基-9H-芴	48.84					1.95	3.04
1-甲基-9H-芴	51.23					0.41	1.12
3-(1-甲基乙基)-1,1'-联苯	51.59					0.18	
蒽	52.44				0.20		
菲	52.50	1.09				0.45	1.01
9,10-二氢-1-甲基蒽	53.44					0.34	
2-苯基-2,3-二氢茚	53.73					0.42	0.48
2,3-二甲基-9H-芴	54.24				0.16	1.52	1.14
1,2-二氢-1,5,8-三甲基萘	54.69		0.19				
1-苯基萘	55.02	0.13					
9,10-二氢-1-甲基菲	55.06					0.54	
2-甲基菲	55.92	0.94			0.27		2.45
1-甲基蒽	56.28	0.26			0.28	0.66	0.20
5,6-二甲基-BbF	56.39		0.53	0.12			
4H-环戊菲	56.44	0.13					0.21
2-甲基蒽	56.57	0.46			0.19		
1-甲基菲	56.69					0.15	
9-苯基-5H-苯并环庚烯	57.55	0.12					
2-苯基萘	57.82	0.31					0.17
8,10-二甲基蒽	58.49				0.10		
3,6-二甲基菲	58.65	0.19			0.50		1.04
2,5-二甲基菲	58.67	0.11			0.38		0.73
2,7-二甲基菲	59.10				0.45		
1,4-二甲基蒽	59.11	0.13					0.55
荧蒽	59.43	0.34			0.15		0.12
芘	60.25	0.16			0.30		0.20
2,3,5-三甲基菲	60.75						0.15
11H-苯[a]并芴	61.87				0.31		0.24
1-甲基芘	61.97				1.22		0.40
1,3-二甲基芘	63.45				0.89		0.17
二十八烷	64.13	0.42					
6,11-二甲氧基-8,9-二甲基萘	64.33		0.67				

3 小 结

1) 当 β -胡萝卜素在 600 $^{\circ}\text{C}$ 以前裂解时 ,其主要产物为 1,2,3,4-四氢萘、甲苯、对甲苯和 2,7-二甲基萘 ,其中 1,2,3,4-四氢萘的相对质量分数都在 25% 以上 ,但其它 3 种产物的含量随着裂解温度的增加而有所降低。

2) 当 β -胡萝卜素在 600 $^{\circ}\text{C}$ 以前裂解时 ,形成的芳香物质的种类比较多 ,而且其含量也比较高 ,随着裂解温度的升高 ,这些芳香物质的含量逐渐减

少 ,到 600 $^{\circ}\text{C}$, β -紫罗兰酮和二氢猕猴桃内酯已完全消失 ,取而代之的是 ,萘、蒎和菲等稠环化合物的含量迅速增加 ;到 800 $^{\circ}\text{C}$,产物基本上是苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等芳环化合物以及萘、蒎和菲等稠环化合物。

3) 裂解的温度越高 ,由于提供的能量非常充足 ,超过了一些反应所需的活化能 ,裂解时所形成的碳氢化合物可以进一步反应 ,从而形成更为稳定的芳香烃 ,而这些芳香烃则进一步发生聚合和缩合 ,形成更为稳定的稠环化合物。

参考文献 :

[1] Van Dort , Johannes M , De Heij , *et al.* . Processing for preparing flavorings and perfumes based on one or more carotenoids as starting materia[P] . 美国专利 :USP 5084292 , 1992 - 01 - 28 .

[2] 张成敏 , 缪明明 , 胡群 . 从提取的天然类的胡萝卜素制备烟用香料的方法 [P] . 中国专利 :CN98115875 , 2000 .

[3] 张槐苓 . 类胡萝卜素化学降解产物在卷烟加香中的应用 [J] . 烟草科技 , 1996 , (5) 30 .

[4] 张岩磊 , 谢文浩 , 戴亚 . 卷烟降焦工程 [M] . 北京 :中国轻工业出版社 , 2000 . 68 - 69 .

[5] 金文薄 , 戴亚 . 烟草化学 [M] . 北京 :清华大学出版社 , 1994 . 138 - 140 .

(责任编辑 朱 明)

(上接第 66 页)

[6] Alessandro Baldi , Annalisa Romani . HPLC/MS application to anthocyanins of *Vitis vinifera* L[J] . **J Agric Food Chem** , 1995 , 43 :2104 - 2109 .

[7] Yizhong CAI , Mei SUN . Identification and distribution of simple and acylated betacyanins in the Amaranthaceae[J] . **J Agric Food Chem** , 2001 , 49 :1971 - 1976 .

[8] [日] 刈米达夫 . 植物化学 [M] . 北京 :科学出版社 , 1985 . 132 .

[9] 石碧 , 狄莹 . 植物多酚 [M] . 北京 :科学出版社 , 2000 . 30 .

[10] 王立 , 汪正范 . 色谱分析样品处理 [M] . 北京 :化学工业出版社 , 2001 . 84 .

[11] [台] 张为惠 . 高等食品化学 [M] . 台北 :华香园出版社 , 1973 . 168 .

[12] 王璋 , 许时婴 , 汤坚 . 食品化学 [M] . 北京 :中国轻工业出版社 , 1999 . 294 .

[13] Naoko Kobayashi , Jurgen Schmidt , Victor Wray , *et al.* . Formation and occurrence of dopamine-derived betacyanins[J] . **Phytochemistry** , 2001 , 56 :429 - 436 .

[14] Naoko Kobayashi , Jurgen Schmidt , Victor Wray , *et al.* . Betalains from christmas catus[J] . **Phytochemistry** , 2000 , 54 :419 - 426 .

[15] Slawomir Wybraniec , Itzhak Platzner , Shimona Geresh , *et al.* . Betacyanins from vine cactus *Hylocereus polyrhizus*[J] . **Phytochemistry** , 2001 , 58 :1209 - 1212 .

[16] WANG Hong . Oxygen radical absorbing capacity of anthocyanin[J] . **J Agr Food Chem** , 1997 , 45 :304 - 309 .

(责任编辑 朱 明)