

美拉德反应中间体对卷烟评吸品质的影响 及其风味受控形成研究

Effects of Maillard reaction intermediates on smoking quality and study on
controlled formation of flavor

甘学文¹ 王光耀¹ 邓仕彬² 张春晖¹ 崔和平²
GAN Xue-wen¹ WANG Guang-yao¹ DENG Shi-bin² ZHANG Chun-hui¹ CUI He-ping²
刘曙光¹ 于静洋² 成涛¹ 张晓鸣²
LIU Shu-guang¹ YU Jing-yang² CHENG Tao¹ ZHANG Xiao-ming²

(1. 江苏中烟工业有限责任公司, 江苏 南京 210019; 2. 江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122)

(1. China Tobacco Jiangsu Industrial Co., Ltd., Nanjing, Jiangsu 210019, China;

2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

摘要:完全美拉德反应产物(MRPs)是构成烟草特征香味的重要来源,但普遍存在易逸失、不稳定的问题。以果糖为原料,制备了 6 种 Heyns 重排产物(HRP)类美拉德反应中间体,通过卷烟感官评吸筛选发现,果糖和苯丙氨酸反应得到的中间体 2-脱氧-2-L-苯丙氨酸-D-葡萄糖具有最理想的加香效果。比较了苯丙氨酸—果糖的完全美拉德反应产物溶液和相应中间体 HRP 溶液的后续热加工稳定性,随着热处理时间延长,完全美拉德反应产物的香气降低了 74.7%,而中间体 HRP 溶液挥发性风味成分增加为未加热的 12.1 倍,具有加工风味受控形成的特点,从而很好地克服了完全美拉德反应产物在食品、烟草加工过程中的加香缺陷。

关键词: Heyns 重排产物; 感官评吸; 风味受控形成

Abstract: The complete Maillard reaction products are important sources of tobacco flavor, but there are some problems of gas diffusing and instability. In this study, six Maillard reaction intermediates of Heyns rearrangement product were prepared by using fructose as raw material. The intermediates derived from fructose and phenylalanine were identified to form the best flavor in cigarettes by sensory evaluation. The stability of the complete Maillard reaction products and intermediates derived from phenylalanine-fructose during subsequent heat treatment in aqueous solution was compared. As the heat

treatment time prolonged, the aroma generated from the complete Maillard reaction product was reduced by 74.7%, while the volatile compounds from the intermediate HRP increased to 12.1 times of the unheated solution, indicating a characteristic of controlled flavor formation, which was a good way to overcome the drawback of complete Maillard reaction products in flavor enhancement during food and tobacco processing process.

Keywords: Heyns rearrangement products; sensory evaluation; controlled formation of flavor

美拉德反应是氨基化合物和还原糖或其他羰基化合物之间发生的一系列复杂反应,最终生成棕色甚至是黑色的大分子物质类黑精,又称非酶褐变反应^[1-3]。美拉德反应产物与卷烟天然烟香味较为相似或接近,含有多种烟香前驱物,应用在烟草中与烟草本身香味比较容易协调,而且对烟草的刺激性、涩度、苦味、酸味等具有良好的抑制和掩盖作用,能够增进吃味、圆润烟气、降低刺激性、提高抽吸口感,对提升卷烟香气具有显著的作用,因此广泛用于烟草加工中^[4-5]。但是美拉德反应十分复杂,产物繁多,反应过程不好控制,很多香味物质也易挥发,容易造成部分产品加香效果不理想^[6-7],特别是在烟草热加工工序中甚至燃吸过程中香气逐渐减弱,大大降低了卷烟产品品质。HRP 是美拉德反应过程中非常重要的致香前体^[8],在通常状态下化学性质较稳定,没有气味;但通过加热,很容易裂解产生具有令人愉悦的芳香化合物如吡嗪类、呋喃类以及吡喃类化合物等^[6, 9]。HRP 作为卷烟中非常重要的一类潜香物质,其种类和含量与烟草的香型和质量关系密切,可改善卷烟吃味、柔和烟气,

基金项目: 国家烟草局科技重点项目(合同号:110201402039); 国家自然科学基金(编号:31671826)

作者简介: 甘学文(1967—),男,江苏中烟工业有限责任公司高级工程师,学士。E-mail: nj01812@jszygs.com

收稿日期: 2017-05-06

增加烘烤香和甜香,是卷烟燃吸品质的一个重要指标^[10]。因此,基于美拉德反应的机理和历程分析,如果能针对性地制备具有增香功能的 HRP,并在烟丝加工过程中添加稳定的非挥发性的外源性 HRP,可在后续热加工和燃吸过程中通过裂解产生香味物质,就能够显著改善和稳定卷烟品质。

本试验将 HRP 作为研究对象,以果糖和脯氨酸、缬氨酸、苯丙氨酸、天冬氨酸、丙氨酸、赖氨酸等氨基酸为原料,制备了 6 种 Heyns 重排产物类美拉德反应中间体。选择未加香的烟丝,添加功能性 HRP,通过感官评吸对卷烟的香气特性、烟气特性以及口感特性进行评价,筛选出评吸效果较好的 HRP。采用 SPME/GC-MS 研究完全美拉德反应产物和相应中间体的后续热加工稳定性,比较其含量差异,提出 HRP 应用于卷烟加工的优势,为美拉德反应中间体在卷烟中的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

L-苯丙氨酸、*L*-脯氨酸、*L*-丙氨酸、*L*-缬氨酸、*L*-天冬氨酸、*L*-赖氨酸、*L*-半胱氨酸、*D*-果糖:分析纯,上海源叶生物科技有限公司;

氢氧化钠、盐酸、1,2-二氯苯:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

南京牌参比烟:江苏中烟工业有限责任公司。

1.1.2 主要仪器设备

电子天平:EL104 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

磁力搅拌器:C-MAG-HS7 型,德国 IKA 公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司;

实验室 pH 计:FE20 型,梅特勒-托利多仪器有限公司;

紫外可见分光光度计:A360 型,翱艺仪器(上海)有限公司;

恒温恒湿培养箱:HWS-150 型,上海森信实验设备有限公司;

加香注射机:CIJECTOR 型,德国 Burghart 公司;

手动卷烟器:DELUXE 型,德国 Mascotte 公司;

三重四级杆气质联用仪:TSQ Quantum XLS 型,美国赛默飞世尔科技公司。

1.2 分析方法

1.2.1 三重四级杆气质联用仪(SPME/GC-MS)分析条件 参照文献[11]。

(1) SPME 条件:样品中挥发性组分采用顶空固相微萃取方法进行提取,具体方法为:取样品 3 mL 加入到固相微萃取样品瓶中,并加入 1,2-二氯苯标准溶液作内标定量。将老化的 100 μm DVB/ CAR/ PMDS 萃取头插入样品瓶(50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴)中大约 1 cm 处吸附 30 min,然后至气相解吸 15 min,进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 气相色谱条件:采用 DB-WAX 毛细管柱(L.D 为 30 m $\times$ 0.25 mm,液膜厚度为 0.25 μm),载气为氦气,流速

1.8 mL/min。色谱柱初始柱温 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 80 $^{\circ}\text{C}$,然后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 160 $^{\circ}\text{C}$,保持 0.5 min,再以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 175 $^{\circ}\text{C}$,然后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 230 $^{\circ}\text{C}$,保持 7 min。进样口温度 230 $^{\circ}\text{C}$,无分流进样,检测器温度为 230 $^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 质谱条件:电离方式为 EV,电子能量 70 eV,灯丝发射电流 200 μA ,离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$,接口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,扫描质量范围(m/z)35~450。

1.2.2 不同体系 HRP 的水相制备 以 *D*-果糖和 *L*-苯丙氨酸、*L*-脯氨酸、*L*-丙氨酸、*L*-缬氨酸、*L*-天冬氨酸、*L*-赖氨酸等氨基酸为原料,按羰基、氨基的摩尔比为 2:1 均匀混合,配制 50 mL 反应溶液,根据氨基酸的溶解度差异,分别配制浓度为 68.8,101.4,97.0,101.4,14.4,158.1 mg/mL 的溶液。放入转子,置于磁力搅拌器上搅拌,使其完全溶解,再用 6 mol/L NaOH 或 6 mol/L HCl 溶液调节 pH 至 7.4。将溶液平均分装 5 份,转移至美拉德反应瓶中,根据二阶段变温美拉德反应的基本原理^[12],在低温(60~110 $^{\circ}\text{C}$)条件下分别反应不同的时间,取出冷却后分别加入与苯丙氨酸等摩尔的半胱氨酸,并用 6 mol/L NaOH 溶液重新调节 pH 至 7.4。迅速升温至 120 $^{\circ}\text{C}$ (天冬氨酸体系 130 $^{\circ}\text{C}$),反应 110 min,冰浴停止反应,用蒸馏水稀释合适的倍数后,在 420 nm 下测定吸光度^[13],对比各个体系美拉德反应终产物的褐变程度,色泽最低点所对应的低温反应时间和温度即为美拉德反应中间体形成的临界条件,在此条件下加热反应,获得不同体系的美拉德反应中间体溶液。

1.2.3 卷烟试验样品的制备 采用 CIJECTOR 型加香注射机向烟丝中分别添加一定比例的 6 种体系 HRP 水溶液,加香浓度为 0.1 g 中间体/kg 烟丝。采用 DELUXE 型手动卷烟器将试验烟打入空烟筒内,充制成卷烟样品,筛选质量为(0.80 $\pm$ 0.02) g 的烟支。将得到的试验烟放在(22 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$ 、湿度(60 $\pm$ 2)%的恒温恒湿箱中平衡 48 h 以上,备用于感官品质评吸。

1.2.4 卷烟的感官评定 建立 LAM 标度感官评价方法,感官评价指标分为香气特性和口感特性,香气特性包括:香气质、香气量、杂气、浓度、透发性;口感特性包括:细腻、柔和、刺激、残留。以空白烟的感官评价为基准(空白烟各项指标分值为 0 分),试验样品依据这些指标进行打分,然后对评分数据进行分析。评吸结果采用记分制,对卷烟的各项评吸指标没有起到任何变化的记 0 分,能够起到改善作用的记正分,导致卷烟变差的记负分。LAM 标度法赋值体系见表 1。

2 结果与分析

2.1 HRP 的水相制备研究

氨基酸的结构会影响美拉德反应速率,总体而言 ϵ -氨基或碳链末端的氨基具有较高的反应活性,碱性氨基酸的反应速率要高于中性或酸性氨基酸。因此,氨基酸的结构特征及其反应活性,是本研究低温反应温度选择的依据。结合工业化生产易操作、安全、节约成本的需求,选择不同的低温反应温度进行二阶段变温美拉德反应。赖氨酸由于存在 ϵ -氨基,

极易发生美拉德反应,选择赖氨酸体系在 60 ℃ 下反应制备赖氨酸体系美拉德反应中间体。为提高天冬氨酸体系的反应速率,选择反应温度 110 ℃。其他氨基酸的低温反应温度都设定在 100 ℃。对比低温反应下,不同反应时间添加半胱氨酸后美拉德反应产物的褐变程度,得到半胱氨酸添加时间对色泽形成的影响关系,见图 1。

表 1 LAMs 感官指标赋值体系
Table 1 LAMs sensory index assignment system

感官特性	评价指标	标度										
香气特性	香气质	-100.00	-75.51	-55.50	-31.88	-10.63	0.00	11.24	36.23	56.11	74.22	100.00
	香气量	-100.00	-75.51	-55.50	-31.88	-10.63	0.00	11.24	36.23	56.11	74.22	100.00
	杂气	-100.00	-75.51	-55.50	-31.88	-10.63	0.00	11.24	36.23	56.11	74.22	100.00
	浓度	-100.00	-75.51	-55.50	-31.88	-10.63	0.00	11.24	36.23	56.11	74.22	100.00
	透发性	-100.00	-75.51	-55.50	-31.88	-10.63	0.00	11.24	36.23	56.11	74.22	100.00
口感特性	细腻	-100.00	-75.51	-55.50	-31.88	-10.63	0.00	11.24	36.23	56.11	74.22	100.00
	柔和	-100.00	-75.51	-55.50	-31.88	-10.63	0.00	11.24	36.23	56.11	74.22	100.00
	刺激	-100.00	-75.51	-55.50	-31.88	-10.63	0.00	11.24	36.23	56.11	74.22	100.00
	残留	-100.00	-75.51	-55.50	-31.88	-10.63	0.00	11.24	36.23	56.11	74.22	100.00

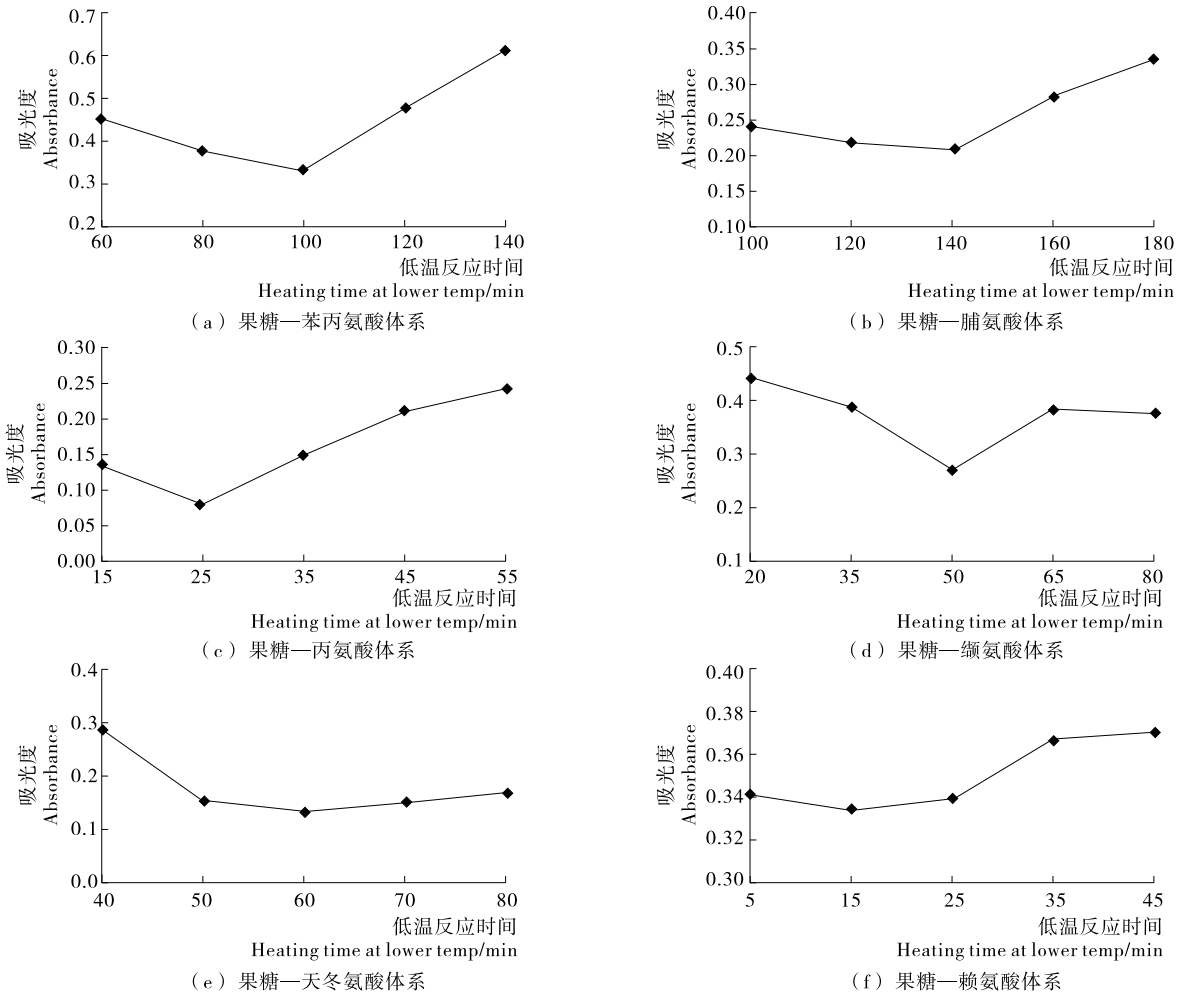


图 1 半胱氨酸添加时间对果糖体系变温美拉德反应产物色泽的影响
Figure 1 The influence of cysteine addition time on the color of temperature-elevating Maillard reaction product in fructose system

由图 1 可知,在低温反应阶段不同的时间加入半胱氨酸,变温美拉德反应终产物的色泽均呈现出先减小后增大的趋势,说明半胱氨酸的添加时间对美拉德反应褐变物质的形成具有重要的影响,以此反映 HRP 在体系中的形成情况。果糖—苯丙氨酸体系、果糖—脯氨酸体系、果糖—丙氨酸体系、果糖—缬氨酸体系,在 pH 7.4、100 ℃ 下分别反应 100, 140, 25, 50 min 后添加半胱氨酸,进一步高温美拉德反应得到的美拉德反应终产物的褐变程度最低,即为果糖—苯丙氨酸体系、果糖—脯氨酸体系、果糖—丙氨酸体系、果糖—缬氨酸体系生成 HRP 的临界条件。果糖—天冬氨酸体系在 pH 7.4、110 ℃ 下反应 60 min 后添加半胱氨酸,进一步高温美拉德反应后具有最佳的色泽抑制效果,即为果糖—天冬氨酸体系生成 HRP 的临界条件。果糖—赖氨酸体系在 pH 7.4、60 ℃ 下反应 15 min 后添加半胱氨酸,进一步高温美拉德反应后具有最佳的色泽抑制效果,此即为果糖—赖氨酸体系生成 HRP 的临界条件。传统工业化美拉德反应产物通常在高温水相中制备,该条件下美拉德反应中间体一旦形成很容易发生脱水、降解等重重叠叠的次级反应,很难稳定获得目标中间体。因此,通过二阶段变温美拉德反应,降低 HRP 在第一阶段的生成速率,就能达到可控制备的目的。按照变温美拉德反应所确定的不同 HRP 体系的水相形成临界条件,低温制备 HRP 溶液。

2.2 添加 HRP 的卷烟感官评定

2.2.1 不同 HRP 在卷烟中的感官描述分析 表 2 是 6 个体系的 HRP 溶液添加到卷烟中的感官质量描述,各个体系的

加香效果有很大的差异。苯丙氨酸—果糖、脯氨酸—果糖 2 个体系的香气质和香气量明显提高,香气浓度增大,透发性改善,口感细腻柔和,而且杂气小,刺激小,残留较少,具有最佳的评吸效果。缬氨酸—果糖、赖氨酸—果糖、丙氨酸—果糖 3 个体系香气量和香气质有所提高,但是香气协调性较差,残留较重,总体评吸效果尚可接受。天冬氨酸—果糖体系香气质不佳,口味不佳,刺激重,质感太硬、残留较重,评吸效果较差,不适于添加到卷烟中。

2.2.2 不同 HRP 在卷烟中的品质特征得分 通过感官评吸对添加 6 种 HRP 体系前后卷烟的香气特性和口感特性进行评价,其中包括香气质、香气量、杂气、浓度、透发性、细腻、柔和、刺激、残留等指标。这些指标得分越高表示卷烟感官品质越好,如香气量/香气质得分越高,表示卷烟香气越足;杂气得分越高,表示杂气越小;刺激得分越高,代表卷烟抽吸时对口腔刺激越小。对 6 个卷烟样品进行品质特征评分,评吸结果见表 3。

香气质和香气量是卷烟感官评吸非常重要的指标。由表 3 可知,添加 6 种 HRP 的卷烟香气量得分均在 13 分以上,其中苯丙氨酸—果糖、脯氨酸—果糖、缬氨酸—果糖 3 种香料的得分最高,香气量显著提高。添加不同 HRP 的卷烟香气质得分有所差异,其中苯丙氨酸—果糖、脯氨酸—果糖、缬氨酸—果糖 3 种香料的香气质得分较高。添加缬氨酸、丙氨酸以及天冬氨酸体系中间体的卷烟刺激和残留得分为负,说明这些 HRP 添加到卷烟中刺激性和残留较大,会影响卷烟的口感。对 9 项指标总分进行分析,苯丙氨酸—果糖体系

表 2 不同 HRP 体系在卷烟中的感官描述分析

Table 2 Sensory description of different HRP systems in cigarettes

体系	感官描述
苯丙氨酸—果糖	香气质和香气量都有非常明显提高,香气浓度提高,透发性改善,有坚果香,而且杂气小,刺激小,残留较少
脯氨酸—果糖	香气量明显提高,香气质较好,清香更丰富,烘烤香和焦香明显提高,坚果香优美,杂气略有减轻,残留不变,细腻度略有改善
缬氨酸—果糖	香气量和香气质明显提高,香气浓度有所提高,香气改善效果较好,透发性提高,香韵增加,残留较重
赖氨酸—果糖	香气量有所提高,香气浓度有所提高,加香效果明显,但香味风格完全压制了叶组原有香韵,香气协调性差
丙氨酸—果糖	香气量有所提高,香气浓度有所提高,烟香厚腻,涩感稍重,残留较重
天冬氨酸—果糖	无加香效果,涩味较重

表 3 不同 HRP 体系在卷烟中的品质特征得分

Table 3 Scores of different HRP systems in cigarettes

体系	香气质	香气量	杂气	浓度	透发性	细腻	柔和	刺激	残留	总分
苯丙氨酸—果糖	17.56	20.38	5.14	5.57	17.06	16.93	17.32	2.50	10.27	112.72
脯氨酸—果糖	17.49	22.58	3.42	3.20	6.91	11.15	14.90	3.42	2.27	85.33
缬氨酸—果糖	14.91	22.49	3.18	5.48	14.98	9.20	10.10	1.34	—12.27	69.40
丙氨酸—果糖	6.94	19.77	2.23	10.05	7.58	3.91	4.30	—1.67	—11.68	41.43
赖氨酸—果糖	5.62	15.49	5.91	12.18	5.46	5.81	4.17	2.96	—9.14	48.47
天冬氨酸—果糖	3.36	13.47	—0.90	4.68	6.56	2.66	3.00	—3.12	—13.57	16.14

的总得分最高,且 9 项指标得分相对于其他体系均较高,具有最佳的评吸效果。苯丙氨酸—果糖体系有较高的香气质和香气量,杂气较低,口感细腻柔和,刺激性小,残留小,具有最好的评吸效果,对卷烟产品内在质量具有提升作用,适用于作为烟用香料添加到卷烟生产工艺中。蒋思翠等^[14]将苯丙氨酸—果糖体系产生的 HRP 应用到烟草中,具有明显的焦香、烤香,烟气更柔和,刺激稍有降低,余味较干净、较舒适,增香作用明显,与本研究的结果具有一致性。

果糖作为卷烟中含量较多的糖类化合物,既能降低卷烟焦油量,又是卷烟香气重要的前体物质^{[15]130-134}。糖类物质在卷烟燃吸过程中很容易裂解生成大量的挥发、半挥发烟气成分,包括羰基化合物、氧杂环类(呋喃和吡喃类)、简单酚类等,是烟气中含氧化合物的主要来源,这些成分对烟气的香味、吃味产生十分重要的影响。氨基酸在烟草香味中的作用比较重要,从调制、醇化、加料、储存直至燃吸过程中,氨基酸与还原糖发生持续的美拉德反应,生成具有甜味、烤香、爆米花香、坚果香、奶酪香等特征香味的化合物,对烟叶和卷烟抽吸质量具有十分重要的意义,是构成完美烟香的重要组成成分^{[15]197-199}。苯丙氨酸是烟草中重要的香味前体物质,在烟草加工过程中,苯丙氨酸可以经过一系列生化反应生成重要的风味物质,形成烟草特征香气^{[15]200}。将苯丙氨酸—果糖体系的 HRP 添加至卷烟中,可以强化烟草特征香气,并且具有安全、高效的特点,应用前景广阔。

2.3 HRP 的风味受控形成分析

根据 6 种 HRP 在卷烟中的评吸结果,苯丙氨酸—果糖体系对卷烟的评吸品质提升作用明显,因此选择该体系的 HRP 进行风味受控形成研究。首先配制果糖、苯丙氨酸溶液(糖胺比例及溶液浓度如 1.2.2),在 100 ℃ 反应 100 min,得到 HRP 溶液;另取一份在 130 ℃ 下反应 120 min,得到 MRPs 溶液。基于烟草热加工(如物料烘丝工艺)、食品热加工(如干燥、烹饪)过程中的温度接近 100 ℃,于是选择100 ℃作后续热加工稳定性研究。将 2 种样品溶液置于100 ℃下分别反应 0, 30,60,90,120 min 后定时取样,采用 SPME/GC-MS 分析样品中挥发性成分。其中 HRP 溶液、HRP 加热 120 min 的溶液、MRPs 溶液、MRPs 加热 120 min 的溶液的挥发性成分种类和含量见表 4,共检测到 56 种化合物。

表 4 显示,4 种溶液均主要含有醛类、呋喃类、含氮化合物、酮类、酸类、酯类、醇类、酚类、苯类等化合物,其中以醛类、呋喃类物质的含量最多。醛类物质主要是苯甲醛和苯乙醛,产生的令人愉快的花香、果香和甜香对卷烟风味具有重要作用^[16]。呋喃类物质主要是 3-苯基呋喃,具有浓郁的焦糖风味,能够显著增强卷烟的焦香^{[15]132-134}。烟草中很多挥发性芳香族化合物的产生与苯丙氨酸和木质素(木质素组成的基本构架为苯丙素)的代谢转化有关。烟草调制和陈化期间,苯丙氨酸和苯丙烯酸(肉桂酸)代谢活跃,大多数芳香族挥发性化合物的浓度发生变化。苯丙氨酸的代谢产物主要包括苯乙醛、苯乙醇、苯乙酸、甲酸苯甲酯、乙酸苯甲酯、苯甲醛、苯甲醇、苯甲酸、甲酸苯乙酯、乙酸苯乙酯、酚等挥发性化

表 4 不同溶液的挥发性成分种类和含量				
Table 4 The type and content of volatile compounds of different solutions				
易挥发化合物	HRP 溶液		MRPs 溶液	
	加热前	加热后	加热前	加热后
氨基甲酸铵	0.29	2.09	—	—
氨基甲酸甲酯	—	2.24	—	—
己醛	—	2.12	—	—
异庚胺	—	—	13.48	7.72
2-亚丙烯基-环丁烯	—	—	—	2.54
6-甲氧基-2-[(3-甲氧基苯基)亚甲基]-3(2H)-苯并呋喃酮	—	3.21	—	—
二甲胺	—	4.65	—	—
10-十五碳烯-5-炔-1-醇	—	348	—	—
2,3-丁二酮	0.42	—	—	—
吡嗪	0.20	—	—	3.20
苯基丁二酸	2.20	—	—	—
2-(1,1-二甲基乙基)-3-乙基-环氧乙烷	—	4.05	—	—
甲基庚烯酮	—	0.06	—	—
苯乙烯	1.11	—	6.30	4.62
辛醛	0.46	—	—	—
2,5-二甲基吡嗪	—	—	6.91	47.24
壬醛	1.89	19.69	12.72	6.15
2,4-二甲基-嘧啶	0.38	—	—	—
2-乙烯吡嗪	—	—	7.49	4.25
糠醛	—	7.50	92.12	34.46
癸醛	0.20	2.02	3.85	—
苯甲醛	70.46	1126.04	988.30	399.29
5-甲基-1-庚醇	—	5.53	—	—
辛醇	—	2.81	—	—
4-环戊烯-1,3-二酮	—	—	8.95	—
苯乙醛	139.84	1877.77	5567.63	1435.81
4-甲基呋喃醛	—	—	20.93	8.25
丁苯	—	2.69	—	—
甲酸苯甲酯	—	—	26.04	12.28
苯基丙酮	—	—	24.94	23.86
双环(3,2,2)-壬-6,8-二烯-3-酮	—	2.97	—	—
阿托醛	3.06	27.54	42.25	22.75
苯丙醛	—	—	11.43	6.12
4-烯丙基苯甲醚	—	—	—	—
2-甲氧基苯乙酮	—	—	—	—
3-甲基噻啉	—	—	4.28	4.81
3-苯基呋喃	73.62	427.86	3 541.91	571.20
4-苯基-2-丁酮	—	—	22.56	—
2-苯基巴豆醛	—	—	55.03	25.43

续表 4

易挥发化合物	HRP 溶液	HRP 溶液	MRPs 溶液	MRPs 溶液
	加热前	加热后	加热前	加热后
2,6-吡啶二甲醛, 3-(苯基甲氧基)-双[甲基(2-吡啶基)胺]	—	2.37	—	—
苯酚	0.31	9.20	11.09	5.75
2,3-二氢-1H-茚-4-甲醛	—	4.69	—	—
10,13-二甲基十四烷酸甲酯	—	1.88	—	—
4-乙氧基苯甲酸乙酯	0.18	—	—	—
3-甲基-2-丁醇	0.37	—	—	—
六聚乙二醇	0.19	8.50	2.25	—
2,4-二叔丁基苯酚	—	63.46	—	12.64
邻苯二甲酸异丁基-4-辛酯	—	1.87	—	—
2-(1-甲基庚基)-环戊酮	—	4.18	—	—
2-(甲酰氧基)-1-苯基-乙醇	—	—	—	2.50
苯乙酸	—	—	5.52	3.20
2,2-二甲基偶氮苯	—	—	5.19	2.60
2,3-二氢-1-乙基-1H-3-甲基环戊二烯并[b]喹啉	—	—	5.61	3.18
甲基 3-O,5-O-二甲基- α -D-木糖呋喃糖苷	—	2.66	—	—
2,3,5,6-四-O-甲基- α -D-半乳糖呋喃糖苷	—	2.88	—	—
1,1-二乙基-肼	—	2.11	—	—

合物,这些产物对卷烟香气具有显著提升作用^{[15]200}。HRP 经过热反应后也会产生这些物质,表明苯丙氨酸—果糖体系的 HRP 在热加工过程中产生的香气物质能够与烟草自身香气轮廓相协调。

对 HRP 溶液和 MRPs 溶液在加热过程中挥发性成分含量的变化进行进一步分析,后续热加工时间对溶液中挥发性成分含量的影响见图 2。

由图 2 可知,MRPs 溶液的挥发性成分含量初始值为 10.49 $\mu\text{g/mL}$,100 $^{\circ}\text{C}$ 加热 120 min 后含量为 2.65 $\mu\text{g/mL}$,即热加工处理后含量降低了 74.7%,说明后续热加工过程对 MRPs 溶液中风味物质含量有显著的影响($P<0.05$)。主要是因为风味物质作为一类易挥发的产物,在后续加热过程中易逸失,而且在高温条件下这些产物会继续完成美拉德反应,进一步聚合形成复杂的高分子色素,这些都会导致其含量明显降低^[17-18]。HRP 溶液的挥发性成分含量初始值仅为 0.30 $\mu\text{g/mL}$,100 $^{\circ}\text{C}$ 加热 120 min 后含量增加为 3.63 $\mu\text{g/mL}$,即热加工处理后其含量增大了 12.1 倍。加热约 110 min 后的 HRP 溶液挥发性成分含量高于 MRPs 溶液。说明 HRP 溶液在加热过程中不断反应产生风味物质,这是因为 HRP

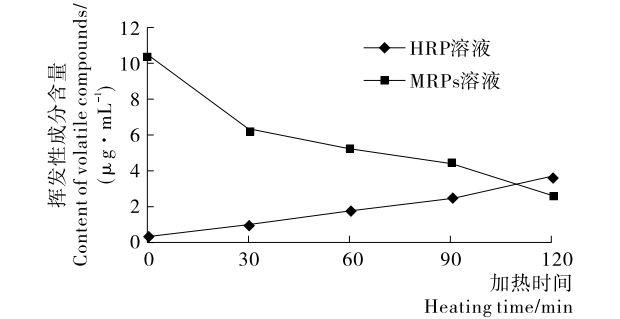


图 2 加热时间对挥发性成分含量的影响
Figure 2 Effect of heating time on the content of volatile compounds

作为美拉德反应过程中的一种非常重要的不挥发性香味前体物,受热后很容易裂解产生脱氧糖酮,并进一步发生脱水、裂解,氨基化合物也会发生降解^[19-20],一系列复杂的次级反应导致各种各样风味物质的形成,所以 HRP 在烟草或食品的增香应用中具有加工风味受控形成的特点。从图 2 的变化趋势可以发现,如果进一步延长 HRP 溶液的加热时间,将产生更多的挥发性成分。因此,如果在食品、卷烟加工过程中添加具有增香功能的 HRP,使其在后续加工过程中裂解产生香味物质,就能显著改善和稳定产品加香品质,克服完全美拉德反应产物普遍存在易逸失、不稳定的缺陷,具有较高的应用价值。

3 结论

以果糖为原料,通过变温美拉德反应确定了 6 种 Heyns 重排产物类美拉德反应中间体的水相形成临界条件,并在该条件下对中间体进行制备。将其应用到卷烟中,通过感官评价对卷烟的燃吸品质进行评价,发现添加苯丙氨酸—果糖体系中间体的卷烟综合评分最高,卷烟香气质和香气量都有明显提高,香气浓度提高,透发性改善,有坚果香,而且杂气小,刺激小,残留较低,具有最佳的加香效果。比较了苯丙氨酸—果糖的完全美拉德反应产物溶液和相应中间体 HRP 溶液的后续热加工稳定性,随着热处理时间延长,完全美拉德反应产物溶液的香气降低了 74.7%,而中间体,HRP 溶液挥发性成分增加为未加热时的 12.1 倍,具有加工风味受控形成的特点,从而很好地克服了完全美拉德反应产物在食品、烟草加工过程中的加香缺陷,应用前景广阔。

参考文献

[1] COCA M, GARCI M T, GONZALEZ G, et al. Study of coloured components formed in sugar beet processing[J]. Food Chemistry, 2004, 86(3): 421-433.
[2] REN Ge-rui, ZHAO Li-jiang, SUN Qiang, et al. Explore the reaction mechanism of the Maillard reaction: a density functional theory study[J]. Journal of Molecular Modeling, 2015, 21(5): 132-148.
[3] 龚巧玲, 张建友, 刘书来, 等. 食品中的美拉德反应及其影响[J]. 食品工业科技, 2009, 30(2): 330-334.
[4] 毕莉莎, 李璠, 刘志华. 美拉德反应产物的抗氧化性及在烟草中

应用研究进展[J]. 云南化工, 2010, 37(1): 58-61.

[5] 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.

[6] CERNY C. Origin of carbons in sulfur-containing aroma compounds from the Maillard reaction of xylose, cysteine and thiamine[J]. LWT-Food Science and Technology, 2007, 40(8): 1 309-1 315.

[7] CERNY C, GUNTZ-DUBINI R. Identification of 5-hydroxy-3-mercapto-2-pentanone in the Maillard reaction of thiamine, cysteine, and xylose[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(22): 10 679-10 682.

[8] DU Qin-qin, LIU Shu-ying, XU Rui-feng, et al. Studies on structures and activities of initial Maillard reaction products by electrospray ionisation mass spectrometry combined with liquid chromatography in processing of red ginseng [J]. Food Chemistry, 2012, 135(2): 832-838.

[9] SHIPAR M A H. Formation of the Heyns rearrangement products in dihydroxyacetone and glycine Maillard reaction: A computational study[J]. Food Chemistry, 2006, 97(2): 231-243.

[10] ZHOU Wan-hong, WANG Jun, WU Da. Determination of important flavour precursor compounds (Amadori compounds) in cigarettes by LC-MS/MS[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2014, 69(7): 691-695.

[11] 黄梅桂. 大豆肽美拉德反应体系中色泽抑制及其机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2012: 24.

[12] HUANG Mei-gui, ZHANG Xiao-ming, ERIC K, et al. Inhibi-

ting the color formation by gradient temperature-elevating Maillard reaction of soybean peptide-xylose system based on interaction of *L*-cysteine and Amadori compounds[J]. Journal of Peptide Science, 2012, 18(5): 342-349.

[13] LERTITTIKUL W, BENJAKUL S, TANAKA M. Characteristics and antioxidative activity of Maillard reaction products from a porcine plasma protein-glucose model system as influenced by pH[J]. Food Chemistry, 2007, 100(2): 669-677.

[14] 蒋思翠, 何林美, 伍阳, 等. *L*-苯丙氨酸参与的 Amadori 化合物的合成及其在卷烟中的应用[J]. 香料香精化妆品, 2013(4): 17-20.

[15] 谢剑平. 烟草香料技术原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.

[16] 蔡培钿, 白卫东, 钱敏. 美拉德反应在肉味香精中的研究进展[J]. 中国酿造, 2009, 28(5): 7-10.

[17] WANG He-ya, QIAN He, YAO Wei-rong. Melanoidins produced by the Maillard reaction; Structure and biological activity [J]. Food Chemistry, 2011, 128(3): 573-584.

[18] COLEMAN W M, CHUNG H L. Pyrolysis GC-MS analysis of Amadori compounds derived from selected amino acids and glucose[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 62(2): 215-223.

[19] BRUDZYNSKI K, MIOTTO D. The relationship between the content of Maillard reaction-like products and bioactivity of Canadian honeys[J]. Food Chemistry, 2011, 124(3): 869-874.

[20] 张晓鸣. 食品风味化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009: 156-160.

(上接第 20 页)

解 OVA 和 OVA 分别升高了 7.13,10.19 ℃;此外,由于磷酸基团的嵌入使蛋白的结构发生了变化,分子结构由球状体变成了层叠的片状结构。

参考文献

[1] 高艳华, 王联结. 国内外食品蛋白质发展概况[J]. 食品研究与开发, 2003, 24(5): 58-60.

[2] 潘超然. 卵白蛋白提取及其口服液的研制[J]. 福建农林大学学报: 自然科学版, 2005, 34(4): 531-534.

[3] 张治国, 王君虹, 陈新峰, 等. 酶解蛋清粉制备蛋清蛋白肽工艺条件研究[J]. 浙江农业科学, 2010(2): 318-320.

[4] 涂勇刚, 聂旭亮, 徐明生, 等. 响应曲面法优化木瓜蛋白酶改善蛋清蛋白起泡性能工艺[J]. 食品科学, 2011(20): 84-88.

[5] LI Can-peng, CHEN De-yi, PENG Jian-lin, et al. Improvement of functional properties of whey soy protein phosphorylated by dry-heating in the presence of pyrophosphate[J]. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, 2010, 43(6): 919-925.

[6] 刘丽莉, 王焕, 李丹, 等. 鸡蛋清卵白蛋白酶解工艺优化及其结构性质[J]. 食品科学, 2016(10): 54-61.

[7] WIRIYAUMPAIWONG S, SOPONRPNARIT S, PRACHAYAW-ARAKORN S. Comparative study of heating processes for full-fat soybeans[J]. Journal of Food Engineering, 2005, 65(3): 371-382.

[8] 卫生部. GB 5009.5—2010 食品中蛋白质的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.

[9] DUARTE M L, FERREIRA M C, MARYAO M R, et al. An optimised method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosan by FTIRspectroscopy[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2002, 31(1/2/3): 1-8.

[10] WANG Xin-wei, WANG Yang-liang, XU Su-ming. DSC analysis of a simply supported anisotropic rectangular plate[J]. Composite Structures, 2012, 94(8): 2 576-2 584.

[11] 金丽丽, 朱秀清, 赵兴明, 等. 磷酸化修饰对大豆分离蛋白酶解液溶解性的影响[J]. 食品工业, 2014(8): 98-103.

[12] 徐幸莲, 王霞, 周光宏, 等. 磷酸盐对肌球蛋白热凝胶硬度、保水性和超微结构的影响[J]. 食品科学, 2005, 26(3): 42-46.

[13] LAM R S H, NICKERSON M T. Food proteins: A review on their emulsifying properties using a structure-function approach [J]. Food Chemistry, 2013, 141(2): 975-984.

[14] 张利兵, 赵妍嫣, 姜绍通. 小麦醇溶蛋白磷酸化改性工艺及性质的研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(12): 318-321.

[15] 杨瑾, 唐传核. 鸡蛋清蛋白水解物的物化及功能性质的研究[J]. 现代食品科技, 2011, 27(11): 1 316-1 319.

[16] 黄群, 杨万根, 金永国, 等. 卵白蛋白起泡性影响因素研究[J]. 食品与机械, 2014, 30(5): 54-56, 63.

[17] MILLER L M, BOURASSA M W, SMITH R J. FTIR spectroscopic imaging of protein aggregation in living cells[J]. Biochimica Et Biophysica Acta, 2013, 1 828(10): 2 339-2 346.

[18] GENG Xiao-peng, CUI Bing, LI Yan, et al. Preparation and characterization of ovalbumin and carboxymethyl cellulose conjugates via glycosylation[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 37: 86-92.