

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2019.03.001

谷胱粉肽美拉德反应中间体的制备及风味形成能力研究

Preparation of Maillard reaction intermediates (MRIs) of gluten peptides-xylose and study on its flavor formation capacity

孙福犁 徐 慢 崔和平 于静洋 张晓鸣

SUN Fu-li XU Man CUI He-ping YU Jing-yang ZHANG Xiao-ming

(江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122)

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

摘要:以半胱氨酸为示踪剂,通过二阶段变温美拉德反应制备了谷胱粉肽和木糖的美拉德反应中间体(MRIs),确定最佳制备条件:温度 80 °C、反应时间 60 min。在模拟烘烤土豆片的升温程序以及将之添加到烘烤土豆片中,发现美拉德反应中间体可快速产生大量的醛类、吡嗪类和呋喃类等风味化合物,增强了土豆片的烘烤香气,且添加美拉德反应中间体还可改善烘烤土豆片的色泽。主成分分析(PCA)进一步显示了分别添加美拉德反应中间体及美拉德反应产物(MRPs)的烘烤土豆片在挥发性化合物组成上的差异;并发现添加美拉德反应中间体后烘烤土豆片挥发性风味物质在种类及含量上都得到改善,其烘烤土豆片的特征香气更加明显,风味轮廓更加丰富。

关键词:谷胱粉肽;二阶段变温美拉德反应;美拉德反应中间体;风味形成能力

Abstract: With *L*-cysteine as an indicator, the Maillard reaction intermediates (MRIs) derived from gluten peptides and xylose was prepared via Maillard reaction performed under two-stage increase of temperature. The optimal formation temperature and time of the MRIs were 80 °C and 60 min, respectively. By simulating the heating process of baked potato chips and adding the MRIs to baked potato chips, it was found that the MRIs could quickly produce more flavor compounds such as aldehydes, pyrazines and furans, and enhanced the baking aroma of potato chips. Moreover, the MRIs could also improve the color of baked potato chips. The principal component analysis (PCA) clearly re-

vealed the difference between volatile composition in baked potato chips added with the MRIs and with Maillard reaction products (MRPs). In addition, the kinds and relative content of volatile compounds in baked potato chips were improved with addition of the MRIs. The MRIs of gluten peptides and xylose could enrich the chemical profile and provide potential flavoring properties to baked potato chips.

Keywords: gluten peptides; Maillard reaction performed under two-stage increase of temperature; Maillard reaction intermediates; processing flavor formation

美拉德反应是发生在羰基化合物与氨基化合物之间的一种重要的非酶促相互作用^[1-2]。美拉德反应整个过程非常复杂,在初级阶段,羰基与氨基缩合形成加成物,加成物快速脱水形成希夫碱。经环化形成 *N*-葡糖胺,再重排形成更稳定的 Amadori 或 Heyns 重排产物(ARP 或 HRP)^[3], ARP 和 HRP 也称为美拉德反应中间体(Maillard reaction intermediates, MRIs)。MRIs 是极其重要的非挥发性香气前体,化学性质相对稳定,在室温下不易形成芳香物质或类黑精^[4]。且 MRIs 在食品后续加工过程中可快速产生新鲜的风味,并为消费者提供烹饪愉悦感^[5]。因此,美拉德反应产物(Maillard reaction products, MRPs)的香气挥发性问题有望通过在食品中添加 MRIs 来解决。

美拉德反应产生的香气物质主要来源于氨基酸的 Strecker 降解,然而单独氨基酸和还原糖的美拉德反应只能形成单一风味,难以满足香气丰富性的要求。例如,果糖-苯丙氨酸制备的中间体被用作花香前体物^[6];木糖-半胱氨酸制备的中间体可在热处理时产生肉类风味^[7]。据文献^[8]报道,谷胱粉蛋白的总氨基酸含量和每种必需氨基酸皆较高,可作为优质的蛋白质来源。以蛋

基金项目:国家自然科学基金(编号:31671826);国家“十三五”重点研发计划(编号:2017YFD0400105)

作者简介:孙福犁,女,江南大学在读硕士研究生。

通信作者:张晓鸣(1965—),男,江南大学教授,博士。

E-mail: xmzhang@jiangnan.edu.cn

收稿日期:2018-12-25

白质含量高的谷朊粉为原料,通过酶解手段将蛋白质转化成小肽等物质,可为研制天然 MRIs 提供丰富的风味前体物质。

目前为止,美拉德反应大多数是在有机相和水相中进行,少量发生在固相体系和乳液体系。在无甲醇或其他有机溶剂中 MRIs 的合成成本较为昂贵且可导致环境污染,仅适用于理论研究,不能满足工业生产需要。因此,本研究拟以水作为美拉德反应的溶剂,基于半胱氨酸和中间体在水溶液中的反应机制,优化和调控中间体的形成条件。然后,进一步评估中间体在焙烤土豆片中的风味形成能力,并与 MRPs 的风味形成能力进行比较。以期为肽类和还原糖制备 MRIs 提供一种新的方法,并进一步开发出快速产生风味的稳定前体物。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

谷朊粉肽:食品级,安徽强旺调味食品有限公司;

盐酸、氢氧化钠、木糖、L-半胱氨酸、1,2-二氯苯等试剂:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

C₆~C₂₆ 正构烷烃:标准品,美国 Sigma 公司;

土豆、盐:市售。

1.1.2 仪器与设备

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;

pH 计:DELTA320 型,瑞士 Mettler Toledo 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;

紫外可见分光光度计:UV-1800 型,岛津(中国)有限公司;

家宝德烤箱:E5200 型,德国 UKOEO 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 方法

1.2.1 二阶段变温美拉德反应及褐变程度的测定 取适量谷朊粉肽配成一定浓度的溶液,按谷朊粉肽固形物含量的 15% 添加木糖,并混合均匀,6 mol/L NaOH 溶液调节 pH 至 7.4。将溶液分装在耐温耐压反应瓶中,于一定低温(80,90,100 °C)下反应一段时间(0~2 h)后,取出冷却。然后添加 1.00% 半胱氨酸,并用 6 mol/L NaOH 溶液重新调节 pH 至 7.4。迅速将溶液温度升高至 120 °C,反应 110 min 后,立即冰浴停止反应。将反应终产物用蒸馏水稀释 5 倍,以去离子水做空白,在 420 nm 下测定吸光值 A₄₂₀,每个样品重复测定 3 次,取平均值。

1.2.2 谷朊粉肽 MRIs、MRPs 的制备 通过测量变温美

拉德反应产物的褐变程度(A₄₂₀)来确定中间体形成的关键条件。MRIs 形成的临界条件即变温美拉德反应产物色泽(A₄₂₀)最低点所对应的第一阶段低温反应条件。在不添加半胱氨酸的情况下,制备来自谷朊粉肽和木糖的 MRIs,第一阶段低温反应结束后立即在冰水中终止反应,此产物即谷朊粉肽 MRIs。

按制备谷朊粉肽 MRIs 时的谷朊粉肽和木糖浓度配制美拉德反应溶液,在 120 °C 下反应 120 min,得到谷朊粉肽 MRPs 溶液。

1.2.3 焙烤土豆片的制备 将土豆切成 3 mm 左右的薄片,泡水除去淀粉,捞出后,晾干,两面刷适量的油和盐,并添加一定量的谷朊粉肽 MRIs 和 MRPs。烤箱设定为 190 °C,预热 10 min,将土豆片放入烤箱中,焙烤 20 min。焙烤结束后,自然冷却,并取样进行下一步分析。

1.2.4 挥发性风味物质的测定

(1) SPME 条件:5.0 g 样品添加 0.015 μg/μL 1,2-二氯苯甲醇内标溶液 10 μL。采用 100 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头在 60 °C 下吸附 30 min,再在 250 °C 下解吸 7 min。

(2) GC 条件:毛细管色谱柱为 DB-WAX(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气为 He,流速 1.8 mL/min,不分流;起始柱温为 40 °C,保持 3 min,以 5 °C/min 的速率升温至 80 °C,再以 10 °C/min 的速率升温至 160 °C,保持 0.5 min,再以 2 °C/min 的速率升温至 175 °C,最后以 10 °C/min 的速率升温至 230 °C,保持 7 min。

(3) MS 条件:EI 电离源,电子能量 70 eV,离子源温度 200 °C,接口温度 250 °C,检测器电压 1 000 V,扫描质量范围 35~450 amu。

1.2.5 数据分析 使用 Excel 2016 制表,SPSS 19.0 对数据进行显著性分析,Origin 9.0 绘图;用 Unscrambler X 10.4 进行主成分分析(PCA);GC/MS 数据处理由 Xcalibur 软件系统完成,未知化合物经计算机检索。所有数据为 3 次重复试验的平均值。

2 结果与分析

2.1 制备条件的确定

二阶段变温美拉德反应是一种用于检测水相中 MRIs 形成的简单有效的方法,只需以半胱氨酸为示踪剂,无需使用任何标准物质和高效液相色谱的分析^[5,9]。对于蛋白酶解液等复杂的美拉德反应体系,使用标准物质和高效液相色谱检测 MRIs 是不切实际的。因此,此方法将为确定和调控 MRIs 制备条件提供一定参考。其主要是基于半胱氨酸作用于 Amadori 重排产物可有效抑制色泽物质形成的机理,通过比较终产物色泽抑制效果来确定 MRIs 制备的关键条件。

反应分成 2 个阶段,第一阶段反应温度分别为 80,

90, 100 °C, 反应时间 0~100 min, 即低温反应阶段; 第二阶段加入半胱氨酸, 迅速升温至 120 °C, 反应 110 min, 即高温反应阶段; 图 1 反映了低温反应温度对美拉德反应终产物褐变程度(A_{420})的影响。

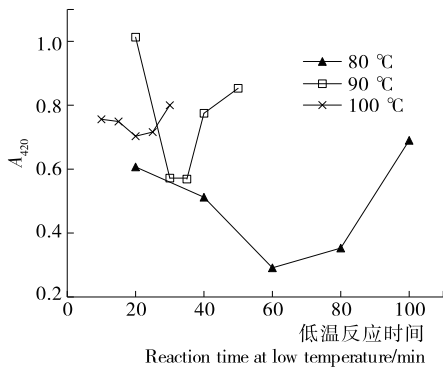


图 1 反应温度对二阶段变温 MRPs 褐变程度的影响

Figure 1 Effect of first stage reaction temperature on browning (A_{420}) of MRPs performed under two stepwise increase of temperature

由图 1 可知, 在 80, 90, 100 °C 条件下, 不同时间添加半胱氨酸, 变温 MRPs 的褐变程度(A_{420})均呈现先降低后上升的趋势; 80, 90, 100 °C 下的色泽最浅点分别为 60, 30, 20 min 时添加半胱氨酸。说明半胱氨酸的添加时间对二阶段变温美拉德反应中褐色物质的形成具有重要影响, 由于半胱氨酸和 MRIs 之间的相互作用有效抑制了次级反应产生褐变物质, 并且 MRIs 含量越高, 半胱氨酸和 MRIs 之间相互作用越强, 二阶段变温 MRPs 的 A_{420} 也越小。

若要最大程度抑制二阶段变温 MRPs 的褐变程度, 必须严格控制半胱氨酸的添加时间, 时间过早或过晚均将会影响抑制效果, 这些研究结果与 Huang 等^[9]、Cui 等^[10]报道基本一致。当第一阶段反应温度为 80, 90, 100 °C 时, MRIs 出现最大含量的时间分别为 60, 30, 20 min。然而, 90, 100 °C 时二阶段变温 MRPs 色泽(A_{420})明显比 80 °C 反应终产物色泽加深, 主要源于较高温度下, MRIs 形成后可快速发生烯醇化和降解等次级反应而进入美拉德反应中期阶段, 从而导致 MRIs 含量明显降低, 说明相对温和的条件(80 °C)有利于 MRIs 的形成和积累^[2]。因此, 最终确定 MRIs 的最优制备温度和时间分别为 80 °C 和 60 min。

2.2 加工风味受控形成分析

2.2.1 加热曲线 在最优条件下制备 MRIs 后, 为进一步研究其风味形成能力, 测定了其模拟焙烤土豆片升温程序的加热曲线。据文献^[11]报道, 谷朊粉经过酶解后, 酶解液中的总氨基酸含量较高, 并且谷氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、天冬氨酸、蛋氨酸等氨基酸占有较大比例。由于氨

基酸种类在很大程度上影响着 MRPs 的风味特征, 而焙烤土豆片固有的风味较为单一, 故将谷朊粉肽 MRIs 应用到焙烤土豆片中, 有望丰富其原有风味特征, 并辅以焙烤土豆片一定的色泽和营养价值。由图 2 可知, MRIs 溶液与焙烤土豆片的加热曲线较为吻合。随加热时间的延长, 两个体系的温度均呈先升高而后趋于平稳; 但焙烤土豆片和 MRIs 溶液的加热曲线存在一些差异, 这是由于 MRIs 溶液为水溶液体系, 而马铃薯成分复杂, 含有大量的水、碳水化合物、蛋白质等。MRIs 溶液温度上升速度稍快于土豆片, 但两曲线差异并不明显, 因此, 可在焙烤土豆片的升温程序下, 对谷朊粉肽 MRIs 溶液进行加热处理, 进一步分析其在模拟焙烤土豆片升温程序时的风味形成能力。

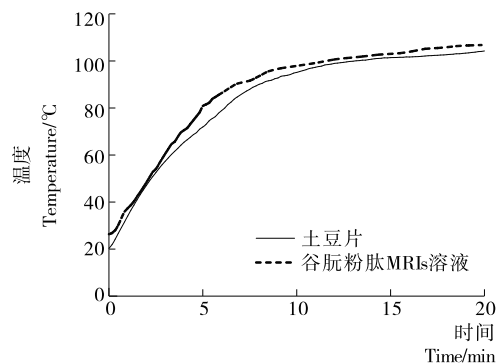


图 2 谷朊粉肽 MRIs 和土豆片在焙烤过程中的加热曲线

Figure 2 Heating curve of gluten peptide MRIs and potato chips during baking

2.2.2 挥发性风味成分变化 按制备 MRIs 时的谷朊粉肽和木糖浓度配制美拉德反应溶液, 于 120 °C 下反应 120 min, 得到 MRPs 溶液; 同时按最适条件制备谷朊粉肽 MRIs 溶液。将 2 种样品溶液置于 190 °C 烤箱中分别加热 0, 5, 10, 15, 20 min 后定时取样, 采用 SPME/GC-MS 分析样品的挥发性风味物质。2 种样品中挥发性物质的含量随加热时间的变化如图 3 所示。

由图 3 可知, 热处理期间 MRIs 中挥发性风味物质的总含量呈先快速增加而后平缓的趋势, 且在加热时间为 10 min 时挥发性风味物质的总含量达到最大值(277.88 ng/g)。随加热时间的延长, 挥发性风味物质含量在最大值间波动, 可能是 Amodori 产物的烯醇化和降解反应所致, 并导致形成更稳定的风味物质, 如酮类、醇类、醛类和呋喃等^[12]。然而, 在热处理期间, MRPs 中挥发性风味物质的总含量显著降低($P < 0.05$), 可能源于加热时 MRPs 中不稳定风味组分的挥发。MRPs 中一些具有氨基、羰基、芳香族等活性官能团的特征风味物质, 在热处理过程中易经历一系列复杂反应而形成更多的类黑精^[13]。与加热过程中 MRPs 溶液中的风味物质相比,

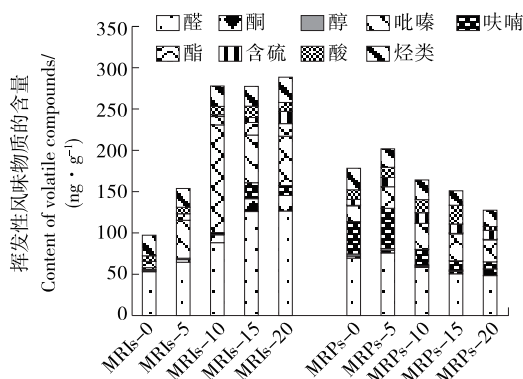


图 3 加热时间对 MRIs 和 MRPs 中挥发性风味物质的影响

Figure 3 Effect of heating time on volatile flavors in MRIs and MRPs

MRIs 溶液中醛类、吡嗪类和呋喃类化合物的含量明显增加,且此类化合物均属常见焙烤食品香气化合物^[14]。有研究^[15]报道,醛类化合物中的甲硫基丙醛具有泥土味和类似马铃薯味,虽然浓度低,但因其具有较低的检测阈值而极易被检测到。在马铃薯焙烤过程中,吡嗪被认为是最重要、最典型的烤马铃薯风味组分^[16],加热后 MRIs 中 2,5-二甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、2-异丁基-3-甲基吡嗪等吡嗪类总含量呈增加趋势。以上结果表明,在模拟焙烤土豆片的升温程序下,谷朊粉 MRIs 不仅可快速产生大量风味物质,且添加至焙烤土豆片中有望使其香气成分更加浓郁。

2.3 对焙烤土豆片色泽和风味的影响

2.3.1 色泽 食品加工中形成的颜色是影响顾客对食品感知的最重要参数之一,同时,颜色形成与热处理过程发生的美拉德反应密切相关。美拉德反应可产生大量香气成分,但也是引起焙烤土豆片颜色变深的主要原因之一。虽有偏向浅色的视觉倾向,但被蒙上眼睛的感官评定小组成员都选择了更具味道和气味的深色马铃薯片^[17]。为了获得色泽均匀的浅色焙烤土豆片,本研究考察了不同添加量的 MRIs 和 MRPs 对焙烤土豆片色泽的影响,结果如图 4 所示。

图 4 显示,添加 MRPs 组的色泽明显高于空白组和添加 MRIs 组,说明 MRPs 在后续的热处理过程中,美拉德反应进入终期反应阶段,终产物类黑素含量明显增多,从而导致焙烤土豆片发生严重褐变^[22]。且 MRPs 添加量越多,焙烤土豆片褐变程度越大,严重偏离消费者对色泽感官的喜好。与空白组相比,添加 MRIs 的焙烤土豆片褐变程度较小,色泽较为均匀,表面有光泽,未出现过焦或过白的情况,表明 MRIs 继续发生次级反应产生中期产物,但未完全进入终期阶段,产生类黑素的含量较少,从而使得焙烤土豆片褐变程度较浅,并改善了其原有色泽。

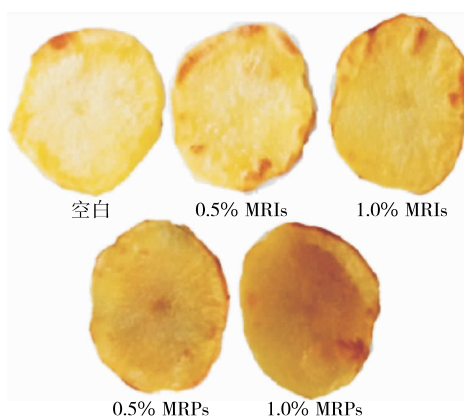


图 4 不同添加量的 MRIs 和 MRPs 对土豆片色泽的影响

Figure 4 Effect of different additions of MRIs and MRPs on the color of potato chips

2.3.2 挥发性风味成分 香气特性是焙烤土豆片品质及大众接受度的重要因素,焙烤土豆片的香味主要取决于其所含的挥发性芳香物质^[18]。为更充分了解添加 MRIs 和 MRPs 对焙烤土豆片在挥发性风味物质种类及含量上的差异,采用 GC/MS 对其进行分析,结果如表 1、2 所示。

由表 2 所示,醛类物质在所有检测样品中所占比例最大,主要来源于不饱和脂肪酸的降解以及土豆和谷朊粉肽链上的氨基酸的 Strecker 降解。其中己醛主要呈现出花香、果香和青草香,是典型的不饱和脂肪酸的氧化产物,通常被视为脂质氧化的标记物^[19]。在 Strecker 醛中相对含量最高的 3-甲基丁醛具有麦芽、水果、巧克力香气;甲硫基丙醛呈现出泥土味和类似马铃薯味;苯甲醛、苯乙醛分别呈现出坚果香气和花香^[20]。MRIs 组的 Strecker 醛的相对含量均高于空白组和 MRPs 组,表明 MRIs 迅速发生降解、环化聚合等次级反应,影响美拉德一系列反应,进而导致 Strecker 醛有所增加。随 MRIs 添加量的增加,Strecker 醛的相对含量增加,且添加量在 1.0% 时到达峰值(468.639 ng/g),赋予了焙烤土豆片特有的香气。

吡嗪类化合物是典型的 MRPs,此类化合物可强烈地影响焙烤食品的香气^[21]。有研究报道,在烤马铃薯^[22]和薯片^[17]中吡嗪含量和感官品质具有极显著的正相关性。所有的吡嗪类化合物都可以提供烘烤香,但 2,5-二甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、2-乙基-3-甲基吡嗪和 2-乙基-3,5-二甲基吡嗪可能是最重要的焙烤土豆香气的贡献者。从表 1 可以看出,吡嗪类化合物的含量从 0.5% MRIs 下的 14.007 ng/g 增加到 1.0% MRIs 下的 53.351 ng/g,极大地增强了土豆片的焙烤香气。

呋喃化合物具有青草香和果香,对焙烤土豆片的总体风味轮廓有重要贡献^[23]。添加 1.0% MRIs 的烤制土豆片中的呋喃类化合物含量为 41.788 ng/g,明显高于其

表 1 焙烤土豆片中挥发性风味物质含量

Table 1 The volatile compounds in baked potato chips

ng/g

类别	组成	LRI	KI	ID	空白	0.5% MRIs	1% MRIs	0.5% MRPs	1% MRPs
醛类	3-甲基丁醛	915	900 ^N	DE1 ^{PC}	45.111±1.726	122.195±1.510	246.680±3.153	60.818±1.501	54.679±2.502
	己醛	1 077	1 078 ^{N,STD}	DE2 ^{PC}	24.689±1.351	45.977±1.056	81.744±1.774	13.945±1.210	13.665±1.240
	辛醛	1 278	1 291 ^{N,STD}	DE3 ^{PC}	ND	ND	ND	3.444±0.237	ND
	2-庚烯醛	1 278	1291 ^{N,STD}	DE4 ^{PC}	7.814±0.725	6.461±0.615	5.988±1.056	ND	ND
	壬醛	1 384	1 396 ^{N,STD}	DE5 ^{PC}	30.985±1.144	27.846±1.113	34.471±1.449	23.138±1.014	16.039±0.910
	2-辛烯醛	1 401	1 420 ^N	DE6 ^{PC}	4.605±0.808	5.204±0.769	7.710±0.723	ND	ND
	3-甲硫基丙醛	1 430	1 451 ^{N,STD}	DE7 ^{PC}	33.730±1.610	48.842±3.114	74.503±2.122	54.623±2.330	35.436±1.330
	苯甲醛	1 513	1 515 ^{N,STD}	DE8 ^{PC}	20.239±2.058	26.398±0.945	41.390±2.280	21.693±1.671	19.323±1.244
	2-壬烯醛	1 507	1 542 ^N	DE9 ^{PC}	6.057±0.613	5.710±1.003	6.359±0.454	3.857±0.213	2.476±0.297
	苯乙醛	1 621	1 646 ^N	DE10 ^{PC}	33.354±1.151	61.280±1.505	106.066±2.126	49.109±2.004	42.582±2.414
酮类	肉桂醛	2 115	2 037 ^N	DE11 ^{PC}	8.713±0.562	2.121±0.546	4.037±0.981	2.005±0.342	1.524±0.187
	1-癸烯-3-酮	1 271		ONE ^{PC}	2.450±0.287	ND	ND	ND	ND
	1-戊醇	1 237	1 255 ^N	HOL1 ^{PC}	2.982±0.277	ND	ND	ND	ND
醇类	1-辛烯-3-醇	1 430	1 456 ^{N,STD}	HOL2 ^{PC}	2.705±0.412	2.196±0.519	3.095±0.541	1.870±0.193	1.598±0.224
	2-乙基-1-己醇	1 469	1 484 ^N	HOL3 ^{PC}	12.145±0.856	ND	ND	ND	ND
	里那醇	1 528	1 552 ^N	HOL4 ^{PC}	4.959±0.307	5.699±0.513	ND	6.548±0.373	ND
吡嗪	苯甲醇	2 051	1 885 ^N	HOL5 ^{PC}	ND	ND	ND	3.739±0.447	4.904±0.722
	2-甲基吡嗪	1 247	1 263 ^N	PY1 ^{PC}	ND	ND	6.621±0.806	2.996±0.334	ND
	2,5-二甲基吡嗪	1 300	1 316 ^N	PY2 ^{PC}	3.555±0.372	6.188±0.716	22.942±1.398	8.344±0.272	ND
	2,6-二甲基吡嗪	1 306	1 319 ^N	PY3 ^{PC}	ND	4.584±0.457	5.487±0.395	2.781±0.229	ND
	2-乙基吡嗪	1 308	1 323 ^N	PY4 ^{PC}	ND	ND	2.210±0.332	0.956±0.180	ND
	2-乙基-6-甲基吡嗪	1 367	1 392 ^N	PY5 ^{PC}	ND	ND	4.221±0.285	1.624±0.208	ND
	2-乙基-3-甲基吡嗪	1 378	1 402 ^N	PY6 ^{PC}	ND	ND	4.794±0.986	ND	ND
	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	1 418	1 438 ^N	PY7 ^{PC}	ND	3.235±0.425	7.077±0.694	ND	ND
	2-正戊基呋喃	1 205	1 235 ^N	OC1 ^{PC}	4.637±0.376	9.950±1.000	20.280±1.389	4.363±0.261	5.444±0.348
	呋喃类	2-糠醛	1 447	1 468 ^N	OC2 ^{PC}	5.413±0.232	9.363±0.826	19.464±1.733	10.157±1.099
糠醇		1 646	1 666 ^N	OC3 ^{PC}	2.603±0.320	1.876±0.617	2.044±0.559	1.270±0.279	1.274±0.185
含硫化物	二甲基三硫化物	1 341	1 356 ^N	SC1 ^{PC}	9.836±0.344	8.472±0.621	8.610±0.834	4.278±0.307	3.850±0.987
	苯并噻唑	2 124	2 002 ^N	SC2	ND	1.496±0.485	ND	ND	ND
	十一烷	1 068	1 100 ^N	NE1	34.546±2.016	35.383±1.281	38.301±2.597	35.317±1.033	39.517±3.643
其他	柠檬烯	1 168	1 189 ^N	NE2 ^{PC}	3.197±0.178	ND	ND	ND	ND
	苯乙烯	1 223	1 254 ^N	NE3 ^{PC}	4.690±0.222	5.608±0.857	5.445±0.781	4.294±0.425	ND
	十三烷	1 244	1 300 ^N	NE4	0.795±0.154	ND	ND	ND	ND
	对二甲苯	1 111	1 139 ^N	NE5	2.668±0.347	3.598±0.777	1.198±0.288	1.815±0.382	ND
	甘菊环	1 706	1 706 ^N	NE6	6.143±0.231	6.399±0.451	6.476±0.509	5.230±0.194	4.268±0.700
	烟碱	2 032	1 863 ^N	SPY ^{PC}	3.385±0.194	5.790±0.664	3.287±0.325	2.825±0.214	ND
	2-乙酰基吡咯	2 147	1 952 ^N	ETH	5.453±0.295	4.050±0.721	6.715±0.492	ND	2.359±0.442

† ND表示样品中未检测出;LRI表示以C₆~C₂₆正构烷烃为标准,根据 $LRI = 100(n + \frac{t_R - t_n}{t_{n+1} - t_n})$ 计算得到的保留指数;KI为通过NIST谱库查得的保留指,网址为<http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/>;通过以下方式对物质进行鉴定:(N)将所得物质的质谱与NIST 98和Wiley 6.0进行对比;(STD)将所得物质的质谱与标准品质谱比较;PC:表示该物质用于2.3.3中的PCA分析;HOL:醇,DE:醛,ONE:酮,PY:吡嗪,SC:含硫化物,OC:呋喃类化合物,NE2:柠檬烯,NE3:苯乙烯,SPY:烟碱。

表 2 焙烤土豆片中挥发性风味物质含量汇总[†]
Table 2 The summary of volatile compounds in baked potato chips

类别	空白		0.5% MRI		1.0% MRI		0.5% MRPs		1.0% MRPs	
	种类	含量/(ng·g ⁻¹)	种类	含量/(ng·g ⁻¹)	种类	含量/(ng·g ⁻¹)	种类	含量/(ng·g ⁻¹)	种类	含量/(ng·g ⁻¹)
醛类	10	215.298±2.717	10	352.033±11.890	10	608.949±15.553	9	232.633±9.001	8	185.723±10.064
酮类	1	2.450±0.287	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
醇类	4	22.792±1.746	2	7.895±0.992	1	3.095±0.541	3	12.156±0.998	2	6.502±0.945
吡嗪类	1	3.555±0.372	3	14.007±0.780	7	53.351±4.672	5	16.702±0.752	ND	ND
呋喃类	3	12.653±0.925	3	21.189±0.873	3	41.788±2.713	3	15.790±1.639	3	18.778±1.759
含硫化合物	1	9.836±0.344	2	9.968±1.099	1	8.610±0.834	1	4.278±0.307	1	3.850±0.987
其他	8	60.875±1.810	6	60.828±0.533	6	61.423±4.923	5	49.481±2.118	3	46.144±3.358
总计	27	327.459±8.201	26	465.920±16.167	28	786.901±29.236	26	331.042±14.813	17	265.336±17.113

[†] ND 表示样品中未检测出。

他样品。呋喃类化合物可能是由还原糖降解产生,含量虽少,却是形成杂环化合物的重要中间体,对马铃薯香气的形成起到不可忽视的作用。炔类物质阈值较高,风味特征不明显,对烤制土豆片的风味贡献较小。

2.3.3 挥发性风味物质的主成分分析 主成分分析(PCA)更为直观地揭示了添加 MRIs 和 MRPs 的焙烤土豆片在挥发性风味物质种类和含量上的差异。如图 5 所示,PC1 和 PC2 分别解释了 52% 和 32% 的变量,总贡献率为 84%,此数据说明 PCA 能较好地反映变量信息。5 个样品之间表现出显著差异,空白、0.5% MRPs、1.0%

MRPs 在 PCA 图的右侧,与大部分挥发性风味成分都不具有相关性。而 0.5% MRIs、1.0% MRIs 在 PCA 图的左侧,并且随添加量增大而向左移动,同时与越来越多的挥发性物质呈现相关性。大部分醛类、吡嗪类和呋喃化合物与 1.0% MRIs 相关性较高,位于 PCA 的左上象限,说明它所含挥发性风味物质种类较多,且挥发性化合物在此样品中含量较高。总体而言,PCA 能揭示添加 MRIs 及 MRPs 的焙烤土豆片在挥发性化合物组成上的差异;与空白和 MRPs 试验组相比,MRIs 试验组具有更丰富的挥发性风味物质轮廓。

3 结论

本研究通过二阶段变温美拉德反应确定谷朊粉肽和木糖的美拉德反应中间体的最佳制备条件:反应温度 80 °C,反应时间 60 min。模拟焙烤土豆片的升温程序,发现谷朊粉肽 MRIs 可快速产生大量的醛类、吡嗪类和呋喃类等风味化合物。在焙烤土豆片中添加谷朊粉肽 MRIs 不仅能辅以焙烤土豆片诱人的色泽,还能丰富焙烤土豆片的风味轮廓,强化其香气特征。谷朊粉肽美拉德反应中间体作为即将投放市场的新产品,除风味特征外,其他性质也尤为重要,如该产品的加工适用性、稳定性等。后续可针对不同焙烤食品的应用特性,开展系列研究,为实际生产提供理论依据。

参考文献

[1] MARTINS S I F S, JONGEN W M F, BOEKEL M A J S V. A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling[J]. Trends in Food Science and Technology, 2001, 11(9/10): 364-373.
[2] HARRY N. The chemistry of nonenzymic browning[M]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2005: 5-30.
[3] HODGE J E. The Amadori rearrangement[J]. Advances in Carbohydrate Chemistry, 1955, 10: 169-205.

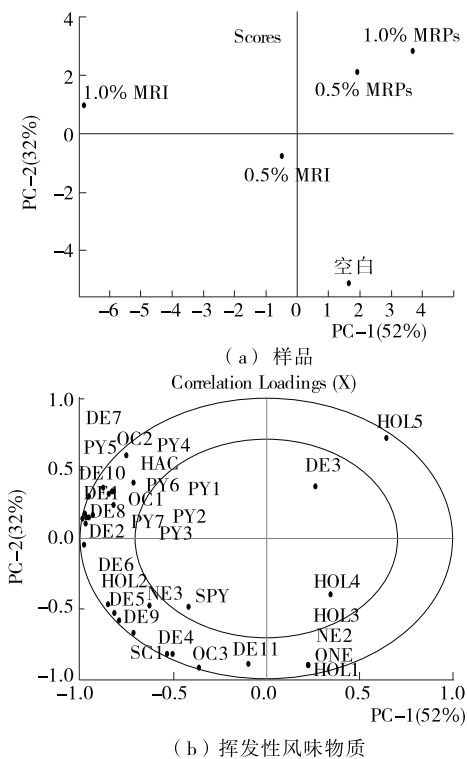


图 5 主成分分析图

Figure 5 Themap of principal component analysis

- [4] WEERAWATANAKORN M, WUJia-ching, PAN Min-hsiung, et al. Reactivity and stability of selected flavor compounds[J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2015, 23(2): 176-190.
- [5] CUI He-ping, YU Jing-yang, XIA Shu-qin, et al. Improved controlled flavor formation during heat-treatment with a stable Maillard reaction intermediate derived from xylose-phenylalanine[J]. Food Chemistry, 2019, 271: 47-53.
- [6] YANG Jun, DENG Shi-bin, YIN Jie, et al. Preparation of 1-Amino-1-deoxyfructose derivatives by stepwise increase of temperature in aqueous medium and their flavor formation compared with Maillard reaction products[J]. Food and Bioprocess Technology, 2018, 11(3): 694-704.
- [7] CAO Chang-chun, XIE Jian-chun, HOU Li, et al. Effect of glycine on reaction of cysteine-xylose: Insights on initial Maillard stage intermediates to develop meat flavor[J]. Food Research International, 2017, 99(1): 444-453.
- [8] 赵源, 刘爱国, 吴子健, 等. 碱性蛋白酶酶解谷朊粉制备谷朊粉蛋白多肽的研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(18): 216-220.
- [9] HUANG Mei-gui, ZHANG Xiao-ming, ERIC K, et al. Inhibiting 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.
- [10] CUI He-ping, JIA Cheng-sheng, Hayat K, et al. Controlled formation of flavor compounds by preparation and application of Maillard reaction intermediate (MRI) derived from xylose and phenylalanine[J]. RSC Advances, 2017, 7(72): 45 442-45 451.
- [11] 徐珊珊. 小麦面筋蛋白美拉德肽的制备及风味特性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018: 39-40.
- [12] CHEN Xiu-min, KITTS D. Correlating changes that occur in chemical properties with the generation of antioxidant capacity in different sugar-amino acid Maillard reaction models[J]. Journal of Food Science, 2011, 76(6): 831-837.
- [13] ECHAVARRIA A P, PAGAN J, IBARZ A. Melanoidins Formed by Maillard reaction in food and their biological activity[J]. Food Engineering Reviews, 2012, 4(4): 203-223.
- [14] ORUNNA-CONCHA M J, BAKKER J, AMES J M. Comparison of the volatile components of two cultivars of potato cooked by boiling, conventional baking and microwave baking[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2002, 82(9): 1 080-1 087.
- [15] MATSAKIDOU A, BLEKAS G, PARASKEVOPOULOU A. Aroma and physical characteristics of cakes prepared by replacing margarine with extra virgin olive oil[J]. LWT-Food Science and Technology, 2010, 43(6): 950-957.
- [16] DUCKHAM S, DODSON A, BAKKER J, et al. Volatile flavour components of baked potato flesh: A comparison of eleven potato cultivars[J]. Die Nahrung, 2001, 45(5): 317-323.
- [17] MAGA J A. Influence of freshness and color on potato chip sensory preference[J]. Journal of Food Science, 1973, 38(7): 1 251-1 252.
- [18] 龚兴旺, 郭华春. 马铃薯风味的研究进展[J]. 食品科学, 2016, 37(9): 264-268.
- [19] CHOE E, MIN D. Mechanisms and factors for edible oil oxidation[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2010, 5(4): 169-186.
- [20] DUCKHAM S C, DODSON A T, BAKKER J, et al. Volatile flavour components of baked potato flesh: A comparison of eleven potato cultivars[J]. Die Nahrung, 2001, 45(5): 317-323.
- [21] BUTTERY R, GUADAGNI D, LIN L. Volatile components of baked potatoes[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2010, 24(9): 1 125-1 131.
- [22] MAGA J, HOLM D. Subjective and objective comparison of baked potato aroma as influenced by varieties/clone[J]. Developments in Food Science, 1992, 29: 537-541.
- [23] COLEMAN E, HO Chi-tang, CHANG S. Isolation and identification of volatile compounds from baked potatoes[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1981, 29(1): 42-48.

信息窗

欧盟评估月桂酰精氨酸乙酯作为食品添加剂的安全性

2019年3月8日,欧盟食品安全局(EFSA)发布消息,根据现有毒理学数据的新解释以及对目前授权使用条件的拟议改变,对食品添加剂月桂酰精氨酸乙酯(Ethyl lauroyl arginate)(E 243)的安全性进行评估。

食品添加剂、调味品、加工助剂与食品接触材料科学小组(AFC小组)和食品添加剂和营养源科学专家小组(ANS)审议了所提供的新信息,包括重新审查

2007年提交的月桂酰精氨酸乙酯的初始评估的原始申请档案中所包含的毒理学研究的一些结果。经过评估,专家小组认为不需要改变目前月桂酰精氨酸乙酯的每日容许摄入量(ADI),目前月桂酰精氨酸乙酯的ADI为0.5 mg/kg·BW。

(来源:<http://news.foodmate.net>)