

液相美拉德反应优化烟梗烟末提取液的应用研究

Optimization on tobacco powder extracts by Maillard reaction

黎新钦¹ 张 静² 田兆福¹ 李志华¹ 张 鹏²

LI Xin-qin¹ ZHANG Jing² TIAN Zhao-fu¹ LI Zhi-hua¹ ZHANG Peng²

白家峰¹ 于静洋² 龙章德¹ 张晓鸣²

BAI Jia-feng¹ YU Jing-yang² LONG Zhang-de¹ ZHANG Xiao-ming²

(1. 广西中烟工业有限责任公司, 广西南宁 530001; 2. 江南大学食品学院, 江苏无锡 214122)

(1. China Tobacco Guangxi Industrial Co., Ltd., Nanning, Guangxi 530001, China; 2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

摘要:以烟梗烟末浓缩液为基液,通过添加不同的氨基酸与糖类进行美拉德反应,通过单因素试验筛选出最适反应条件为:甘氨酸和木糖比 2:1($m:m$),木糖添加量 6%,反应体系初始 pH 6.5,最适反应温度 100 ℃,反应时间 3 h。评吸结果表明:添加木糖与甘氨酸制备的美拉德反应液香味成分充足,能明显减轻薄片的杂气和木质气,改善薄片的吸味品质。通过固相微萃取(SPME)提取并结合三重四极杆气相色谱—质谱联用仪分析美拉德反应产物的挥发性成分,GC—MS 结果表明:甘氨酸与木糖的美拉德反应产物中产生了较多对烟草香味贡献较大的吡嗪类、吡啶类和呋喃类等风味物质。

关键词:美拉德反应;烟末提取液;再造烟叶;气质联用

Abstract: Different kinds of amino acids and saccharides were added to the concentrated tobacco extract for Maillard reaction. Based on the results of single factor tests, the optimized reaction conditions were as follows: ratio of xylose to glycine 2:1($m:m$), xylose addition 6%, initial pH 6.5, reaction temperature 100 ℃, reaction time 3 h. The evaluation results demonstrated that the toast aroma of Maillard reaction products of xylose and glycine was enhanced significantly, and accompanied by significant reduction of offensive odor and wood. Furthermore, the flavor of product got well improved. The method of SPME was chosen to extract the volatile compounds of the Maillard reaction products. Analysis was determined by TSQ Quantum XLS. The GC—MS results showed that Maillard reaction

products of glycine and xylose contained more volatile compounds, including pyrazine, pyridine and furan, etc., which contributed a lot to the flavor of tobacco.

Keywords: Maillard reaction; tobacco powder extract; reconstituted tobacco; GC—MS

烟草行业每年都会产生一些低等级烟叶^[1],而薄片开发利用正好解决了这一难题。烟草薄片又称再造烟叶或匀质烟叶^[2]。造纸法烟草薄片是一种烟草资源再生利用的产品,是将烟草原料经水萃取后浓缩制得萃取浓缩液,萃取后的烟草原料经造纸工艺制成片基,最后将萃取浓缩液回涂到片基上制成的^[3]。因此,萃取浓缩液的质量与再造烟叶的感官品质直接相关,改善萃取浓缩液的质量对开发具有优良吸味品质的薄片具有积极意义。

烟末浓缩液中含有较多的有害物质前体,如纤维素、果胶、蛋白质等,这些物质会导致薄片产生杂气重、刺激性强和木质气强等燃吸缺点。而美拉德反应产物中含有较多的优质烟草的致香成分,能够较好地改善烟制品的质量,主要表现为降低烟气刺激性、减轻杂气,增浓烟味,产生天然烟丝香味;美拉德反应程度相对高的烟草,烟气质量也较好^[4]。

近年来,针对再造烟叶工艺研究的改进取得了一定的成果^[5]。冯洪涛等^[6]发现将 L-脯氨酸与 D-葡萄糖的美拉德反应产物应用于薄片产品中,不仅能有效调控其糖含量,还能减轻刺激性、杂气,同时增补薄片烟香。程昌合等^[7]发现经醇化处理后的烟末浓缩液中的挥发性组分含量增加明显,处理后的烟草薄片在香气量、协调性、木质杂气和余味等方面有很大改善。孙凤玲等^[8]发现将 105 ℃ 条件下制备的美拉德反应产物应用于卷烟中,能明显提升香气、圆润烟气和掩盖杂气。然而,国内再造烟叶的抽吸品质与国外相比仍有较

基金项目:广西中烟工业有限责任公司技术创新项目(编号:2014035)

作者简介:黎新钦(1968—),男,广西中烟工业有限责任公司农艺师。
E-mail: guipinglinxin@163.com

通讯作者:龙章德,张晓鸣

收稿日期:2015-07-29

大差距,对如何提高再造烟叶工艺过程中浸提液的品质还有待进一步深入研究。因此,针对薄片的生产原料和工艺本研究拟通过优化美拉德反应参数,实现再造烟叶的化学组分重组^[9]考察不同反应条件对产品感官品质和香味成分的影响,降低薄片的杂气和刺激感,以提高烟末浓缩液质量,改善中国再造烟叶的吸味品质。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

烟梗烟末提取液:广东韶关薄片厂;

甘氨酸、木糖等:生物试剂,国药集团化学试剂有限公司;

三重四极杆气相色谱—质谱联用仪:TSQ Quantum XLS型,美国赛默飞世尔公司;

电子天平:AL204型,上海梅特勒—托利多仪器有限公司。

1.2 分析方法

1.2.1 美拉德反应基液的制备 准确称取一定质量的提取液(取自生产车间)置于三口烧瓶中,按质量比分别加入氨基酸和糖,用氢氧化钠溶液和一水合柠檬酸溶液调节pH到设定值,在设定温度下油浴回流若干时间,得到美拉德反应液,冷却到室温,4℃保藏待用。

1.2.2 薄片卷烟感官评析 按照42 g/m²的涂布率将提取浓缩液均匀地喷涂在纸基上,在80℃下烘干,将薄片切丝。空白样为韶关提取液,不进行热反应,直接涂布制得。根据GB/T 16447—2004对薄片样品进行水分调节,制备薄片卷烟样品。根据GB 5606.4—2005和文献^[10],对卷烟进行感官评价。采用9分制,由12名评吸专家组成的评吸小组对卷烟样品进行综合评定。其中,感官评吸结果以10种感官指标得分总和的平均值计算。

1.2.3 烟末提取液美拉德香气成分的测定

(1) 固相微萃取:固相微萃取纤维在250℃老化1 h。取5 g美拉德反应液置于顶空瓶中,平衡温度60℃,顶空萃取30 min,250℃解吸5 min。

(2) 固相微萃取色谱条件:Tg-WAX毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),载气为He,流速为1.0 mL/min。程序升温^[11]:色谱柱起始柱温40℃,保持2 min,以5℃/min升温至200℃,保持10 min,以12℃/min升温至230℃,保持6 min。不分流进样,进样口温度250℃。

(3) 质谱条件:离子源:EI;电子能量:70 eV;离子源温度:250℃;四级杆温度:275℃,扫描质量范围:33~450 amu。

1.2.4 数据处理 采用Excel 2003和Origin 8.1软件制表和绘图。

GC—MS数据经计算机检索后,根据质谱匹配因子(包括相似度、反相似度 and 可能性)结合NIST谱库(107 k Compounds)及Wiley谱库(320 k Compounds, version 6.0)进行定性,内标法定量。

2 结果与讨论

2.1 美拉德反应参数优化

美拉德反应机制复杂,影响因素颇多^[12],不仅与氨基酸和单糖的种类有关,同时还受到反应体系pH、反应时间、反应温度和物料比等的影响。

2.1.1 氨基酸种类对美拉德反应产物感官品质的影响 氨基酸的种类会影响美拉德反应的速率和终产物的香气特征^[12]。氨基酸中的碱性氨基酸褐变速度较快^[13]。由图1可知:甘氨酸(Gly)的评吸得分最高,其次是精氨酸(Arg)、苯丙氨酸(Phe)、丙氨酸(Ala)、脯氨酸(Pro)、谷氨酸(Glu)、天冬氨酸(Asp),亮氨酸(Leu)评吸得分最低,且明显低于空白对照样。结合氨基酸分析和评吸结果得,甘氨酸本身具有较爽快的甜味,能稍增加香气量,并具有使烟气平滑细腻的修饰作用,其美拉德产物制备所得的烟草薄片具有烘烤香和果浆样香气的吃味风格;精氨酸是碱性氨基酸,味苦,产生甜中略带焦糊味香气,虽能增加香气量,但较散乱,口腔残留加重;而丙氨酸是带有苦味且阈值较低的甜味氨基酸,能给人以尖刺感。天冬氨酸美拉德反应产物制备的烟草薄片具有烤甜香气和木香气的吃味风格,但综合评吸得分不高。因此,选定甘氨酸为下一步热反应体系的最佳氮源。

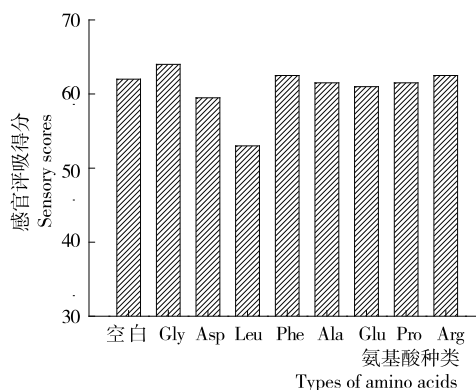


图1 不同氨基酸美拉德反应产物对应薄片的感官品质
Figure 1 Sensory quality of Maillard reaction sheets with different amino acids

2.1.2 还原糖种类对美拉德反应产物感官品质的影响 烟叶中糖类可以直接作为香味前体物,在卷烟抽吸时发生热解形成醛酮类化合物,对烟气香味产生重要贡献。由图2可知:木糖的评吸得分最高,其次是果糖、葡萄糖、麦芽糖和蔗糖。其中葡萄糖和麦芽糖得分稍高于空白,蔗糖评吸得分比空白低。糖的种类不同,美拉德反应速率不同,产物感官品质不同,一般是五碳糖>六碳糖>双糖,醛糖>酮糖^[14]。由评吸结果可知,只添加木糖的美拉德反应可增加烟气香味浓度,但变化不大,可能是由于糖添加过量,氨基酸含量不足,美拉德反应不完全,香气量有降低,但烟气的润感提高,香气质感更细腻柔滑,口感甜味增加。只添加果糖的美拉德制备液香气变化不大,基本维持原状,烟气的润度和甜感都不如添加木糖的效果。蔗糖赋予烟气粗刺感,引起刺呛与不适。因此,确定木糖为下一步热反应体系的碳源。

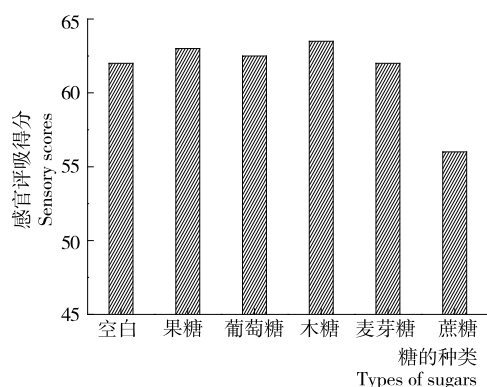


图 2 不同糖类美拉德反应产物对应薄片的感官品质

Figure 2 Sensory quality of Maillard reaction sheets with different sugar

2.1.3 初始 pH 对美拉德反应产物感官品质的影响 由图 3 可知,反应体系初始 pH 为 6.5 时,评吸得分最高,而且此时反应体系的表现品质也较好。在较低的 pH 体系中,氨基氮处于质子化状态,使氮代葡萄糖基胺不能形成,从而抑制了美拉德反应的进行;当 pH 升高至碱性范围时,反应速率大幅度提升,结合反应时间的延长加速了不利风味物质的产生。因此,选择反应体系初始 pH 为 6.5。

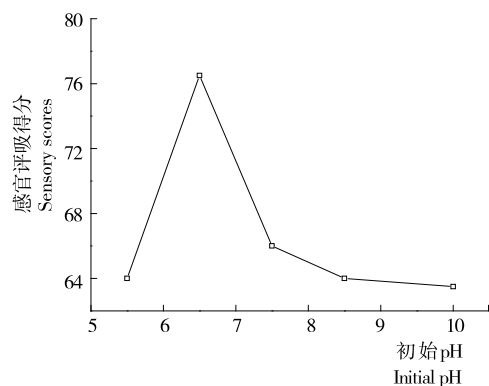


图 3 不同初始 pH 的美拉德反应产物对应薄片的感官品质

Figure 3 Sensory quality of Maillard reaction sheets with different initial pH

2.1.4 反应时间对美拉德反应产物感官品质的影响 加热时间能影响美拉德反应程度,对产品风味的形成具有重要作用。时间过短,风味不足;时间过长,容易发生过度焦糖化反应,产生焦糊味及异味。此外,反应时间还影响着产品的色泽,过长或者过短都不易产生诱人的色泽。由图 4 可知,感官评吸得分在 3.0 h 时达到最高,此时烟草香协调,香气量明显增加,香气较醇厚、成熟,杂气减轻,刺辣感降低,可能由于糖稍有残留,焦香过多,但整体效果较好。随着反应时间的延长,感官评吸得分逐渐降低,反应 1 h 和 2 h 的产物刺激性较大,反应 3.5 h 的样品有焦糊味,且颜色较深,虽然香气增加,但产品整体风味下降,可能由于此时糖已消耗殆尽,干燥感明显增加所致。因此,选择反应时间为 3 h。

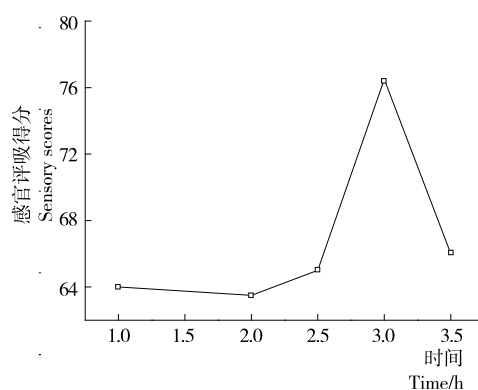


图 4 不同反应时间美拉德反应产物对应薄片的感官品质

Figure 4 Sensory quality of Maillard reaction sheets with different reaction times

2.1.5 反应温度对美拉德反应产物感官品质的影响 温度影响着美拉德反应的效果和速率。温度为 20~25 ℃ 时即可发生美拉德反应,一般温度相差 10 倍,褐变速度会相差 3~5 倍,在 30 ℃ 以上时反应速率加快。温度升高,反应速率提高,但并不意味着反应所得产物的感官效果好。由图 5 可知,随着反应温度的逐渐升高,感官评吸得分呈上升趋势,在温度为 100 ℃ 时达最高值,继续升温,评吸得分呈下降趋势,有焦苦味;可能是温度升高,糖的开链程度增加,反应活性提高,反应速率过快,发生过度焦糖化反应,产生了对风味不利的物质。因此,确定热反应体系的最适温度为 100 ℃。

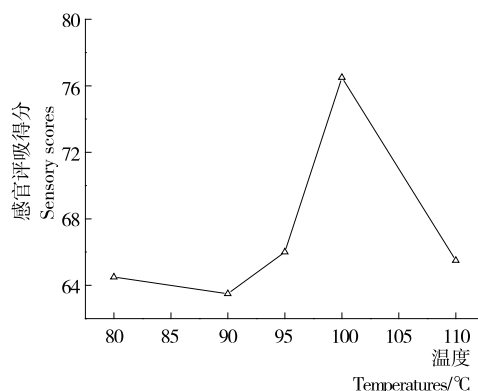


图 5 不同反应温度下美拉德反应产物对应薄片的感官品质

Figure 5 Sensory quality of Maillard reaction sheets with different reaction temperatures

2.1.6 底物配料比对美拉德反应产物感官品质的影响 还原糖与氨基酸之比对美拉德反应体系有显著影响,当氨基酸添加量不足时,反应程度不够,产物风味不明显;而当氨基酸添加过量时,不但增加了反应成本,同时氨基酸本身还会分解产生一些对风味不利的物质,造成负面影响^[15]。由图 6 可知,加入糖与氨基酸之后,感官评吸得分均高于空白对照;随着木糖与甘氨酸之比从 1:1(m:m)增加到 2:1(m:m),感官评吸得分显著增加,当进一步增加至 5:1(m:m)时,评吸得分呈明显下降趋势。因此,确定反应体系的最佳糖氨比为 2:1(m:m)。

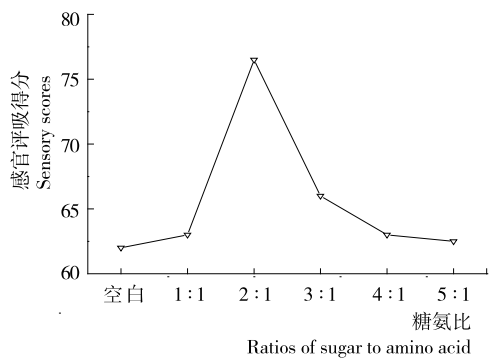


图 6 不同糖氨比的美拉德反应产物对应的薄片感官品质

Figure 6 Sensory quality of Maillard reaction sheets with differentrations of sugar to amino acid

2.2 美拉德反应产物的 SPME—GC—MS 分析

2.2.1 木糖和不同氨基酸的美拉德反应产物对薄片感官质量的影响 由图 7 可知,除了亮氨酸与木糖反应组的评吸得分比空白评吸得分低,其余氨基酸组均高于空白组,其中甘氨酸与木糖反应组的感官评吸得分值最高,香气与烟草香协调,且产品色泽较好。脯氨酸与木糖组香气量增加,香气品质提高,香气较醇和、成熟,刺辣感降低,余味较干净。

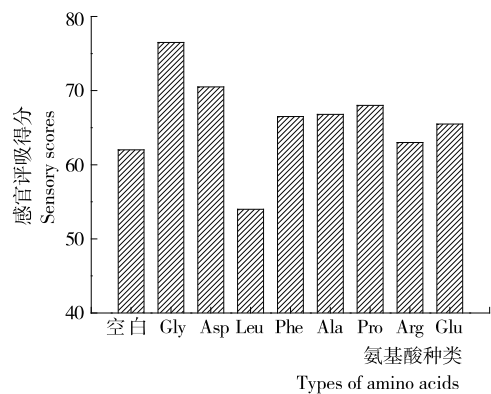


图 7 不同氨基酸与木糖的美拉德反应产物对应薄片的感官品质

Figure 7 Sensory quality of Maillard reaction sheets with different amino acids and xylose

针对不同氨基酸与木糖的美拉德反应产物分别进行了 GC—MS 分析,通过探究不同氨基酸—木糖美拉德反应产物香气成分之间的差异,及其与感官属性的相关性关系,寻找与木糖最佳组合的氨基酸种类,确定美拉德反应底物。氨基酸—木糖的 GC—MS 分析结果见表 1。

表 1 不同氨基酸与木糖美拉德反应产物的主要挥发性成分

Table 1	The volatility components in Maillard reaction products with different amino acids and xylose									μg/kg
化合物	空白	Gly	Asp	Leu	Phe	Ala	Pro	Arg	Glu	
丙酮	—	2.8	—	—	—	7.0	—	—	—	
2,3-戊二酮	—	0.3	—	—	—	2.2	—	—	—	
5-甲基-2-己酮	—	0.3	—	2.9	—	—	—	—	—	
3,4-己二酮	—	0.3	—	—	—	1.9	—	—	—	
6-甲基-2-庚酮	1.8	2.7	1.1	1.7	—	1.1	1.7	1.3	1.0	
3-羟基-2-丁酮	—	1.7	1.5	—	—	2.2	3.0	1.4	1.9	
羟基丙酮	—	19.8	25.1	15.5	27.4	25.6	34.3	21.2	28.3	
1-羟基-2-丁酮	—	3.4	8.8	1.2	—	7.8	4.5	—	4.1	
异佛尔酮	—	7.3	—	—	—	6.3	—	—	6.2	
茄酮	119.1	94.9	76.7	51.6	84.8	83.1	81.5	100.6	87.9	
糠基亚基丙酮	3.4	3.9	15.0	8.9	15.7	13.3	18.0	—	16.1	
4,7,9-巨豆三烯-3-酮	—	186.0	96.0	57.1	—	105.4	160.2	100.3	113.0	
4,6,8-巨豆三烯酮-3-酮	—	110.1	229.9	—	261.6	—	—	—	222.5	
巨豆三烯酮	—	162.9	193.2	—	200.7	—	—	—	—	
4-羟基-β-二氢大马酮	—	16.6	—	—	—	23.6	—	21.0	—	
(6R,7E,9R)-9-羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮	20.0	32.8	16.8	8.8	14.4	19.1	31.6	17.9	26.3	
2-甲基呋喃	—	2.3	6.8	5.7	13.6	9.6	—	7.1	8.5	
2-正丁基呋喃	—	0.4	—	0.7	—	—	—	—	—	
2-烯丙基呋喃	—	1.1	—	—	—	5.1	—	—	—	
2-戊烷基呋喃	1.6	0.7	—	—	—	—	—	—	—	
2,2-联呋喃	—	19.6	30.3	18.6	38.1	32.2	41.3	36.0	35.4	
5,5-二甲基-2-呋喃基甲烷	—	19.0	—	20.2	—	41.3	34.7	—	39.4	
2-甲基丁醛	—	1.5	3.0	—	—	5.1	5.3	3.7	4.0	
3-甲基丁醛	4.6	—	—	125.8	—	—	—	—	—	
3-糠醛	—	12.5	21.7	12.4	21.6	18.9	36.9	36.5	31.8	
苯甲醛	—	12.0	—	—	34.1	—	—	—	—	
1-乙基-1H-吡咯-2-甲醛	—	10.1	22.7	—	17.1	23.2	—	17.1	27.3	

续表 1

化合物	空白	Gly	Asp	Leu	Phe	Ala	Pro	Arg	Glu
1-甲基-2-吡咯甲醛	—	14.9	10.4	—	8.1	10.2	16.4	10.8	11.6
藏花醛	—	10.4	—	—	—	17.9	—	11.8	—
苯乙醛	23.8	22.2	—	—	0.1	—	—	—	—
4-茛满甲醛	1.9	0.2	12.0	—	14.9	8.6	—	—	—
可卡醛	10.2	2.5	—	30.7	27.0	—	—	—	—
乙醇	—	4.7	5.6	—	4.0	5.8	—	—	4.4
(S)-1,2-丙二醇	—	30.9	32.1	—	30.9	31.0	42.9	25.6	32.5
糠醇	—	179.9	—	109.7	212.7	—	—	—	—
5-甲基-2-呋喃甲醇	6.1	18.3	43.4	25.7	—	42.6	78.3	27.0	53.5
苯甲醇	11.6	15.5	14.3	5.6	14.8	11.2	16.2	10.1	13.2
苯乙醇	—	24.7	20.8	—	—	—	—	—	—
叶绿醇	171.2	90.0	96.9	—	85.5	—	141.0	113.9	144.4
2-亚丙烯基环丁烯	—	0.4	—	—	1.9	—	—	—	—
苯酚	—	1.3	1.9	1.8	3.2	2.5	—	2.0	2.1
3,5-二甲基苯酚	1.6	0.4	—	—	—	—	—	—	—
4-乙基-1,3-苯二酚	—	7.0	14.2	—	7.3	18.4	20.7	—	17.1
麦芽酚	10.6	12.9	14.1	6.7	15.4	12.3	21.5	12.4	14.2
萘二酚	—	11.9	—	30.3	53.4	—	53.1	36.0	49.3
十一烷	—	0.9	1.0	—	0.7	0.7	—	—	—
5,5-二甲基-2-呋喃基甲烷	—	19.0	—	20.2	—	41.3	34.7	—	39.4
2-丁基-4-甲基-1,3-二氧戊环	—	0.4	—	15.5	—	—	—	—	—
吡啶	—	6.8	9.7	5.0	8.1	11.0	15.7	10.0	11.4
4-乙酰基吡啶	—	22.2	—	—	—	—	3.2	—	—
4-羟基吡啶	—	5.3	11.1	—	10.7	10.0	18.9	9.7	11.8
2,5-二甲基吡嗪	—	1.5	2.0	1.2	2.0	3.0	2.3	—	4.8
2,6-二甲基吡嗪	—	4.1	6.0	2.0	3.6	6.9	8.8	—	7.9
2-甲基吡嗪	—	0.1	2.0	—	—	0.8	1.0	—	—
2-甲基-6-乙基吡嗪	—	2.1	8.6	—	—	9.9	6.5	—	5.3
2,3,5-三甲基吡嗪	—	3.9	—	—	—	3.1	2.5	—	3.1
乙酸	69.5	103.1	116.7	—	118.8	124.9	158.8	96.3	117.4
棕榈酸	7.9	13.2	4.5	3.9	—	6.0	10.6	7.3	8.5
1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萘	—	43.1	—	—	—	27.8	—	47.3	—
2,3-二氢-1H-吡啶	—	11.3	—	—	—	—	5.0	—	—
乙酸糠酯	—	5.2	7.0	9.7	—	11.6	14.6	—	—
4-羟基丁酸乙酯	—	7.8	—	—	—	12.5	15.0	9.4	—
三乙酸甘油酯	24.5	19.1	—	—	—	—	—	—	—
1,1,5-三甲基-二氢化萘	28.5	18.9	12.8	—	10.1	9.6	3.2	16.9	9.0
1-糠基吡咯	—	13.8	—	—	32.3	26.9	66.9	28.3	41.9
[1-(4,5,5-三甲基-1,3-环戊烯基)]苯	—	26.0	32.5	22.3	26.7	31.6	42.8	35.5	37.7
二烯烟碱	—	14.5	15.5	—	23.4	25.0	24.5	13.9	24.1
柠檬酸三乙酯	—	25.1	—	—	—	—	12.8	—	—
邻苯二甲酸二己酯	1.6	—	—	116.6	5.7	3.0	—	4.0	3.6
邻苯二甲酸二丁酯	1.0	4.4	2.5	—	—	—	—	—	—
2,3-二氢-1,1,5,6-四甲基-1H-茛	16.2	12.3	—	—	—	9.3	9.4	15.5	9.0
总量	536.8	1 424.0	1 263.0	717.7	1 462.0	941.6	1 285.0	920.3	1 310.0

由表 1 可知,在木糖与氨基酸 2 : 1(*m* : *m*)的美拉德反应体系中,除精氨酸以外其余 5 种氨基酸的美拉德产物都形成了大量的吡嗪类物质,生成的产物都具有焙烤、浓郁焦烤、咖啡样香气,可见吡嗪类物质对卷烟的烤香香味具有积极贡献。烟草中葡萄糖胺热解时可以生成大量的吡嗪,不仅可使产品风格独特,掩盖杂气,改善余味而且能使烟气丰满,提高烟气浓度^[12]。反应生成的吡嗪类物质有 2,5-二甲基吡嗪、

2-甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、2-甲基-5-乙基吡嗪、2-甲基-6-乙基吡嗪、3-乙基-2,5-甲基吡嗪等,它们都具有浓郁的焦烤香气,能使卷烟劲头适中,并能掩盖部分杂气,改善余味^[16]。其中,如 2-甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪能使烟气丰满,提高烟气浓度,掩盖杂气;2-甲基-5-乙基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪和 2-甲基-6-乙基吡嗪能增强烟香,提升烟草成熟感,同时掩盖一定的杂气,还可以使烟气圆润柔和细腻^[17]。这

几种物质在苯丙氨酸的美拉德反应产物中的含量最高,为 264.4 $\mu\text{g/kg}$,在甘氨酸、精氨酸和脯氨酸分别与木糖的美拉德反应产物中的含量依次为 241.2,180.5,154.3 $\mu\text{g/kg}$ 。感官评吸中,苯丙氨酸、甘氨酸分别与木糖反应的美拉德产物杂气都有较大程度的降低,烟气的成熟感、柔和细腻感具有较明显提高,同时甘氨酸美拉德反应产物的香气量也明显增多。甘氨酸、脯氨酸分别与木糖的美拉德反应产物的抽吸余味好,可能因其挥发性组分中含有较多的 4-乙酰基吡啶;在烟气中,吡啶类物质能与呋喃酮和环戊烯酮发生协同作用,降低焦糖化合物的甜焦味,并改善余味。

醛酮类是美拉德反应产物中生成的主要香味物质,天冬氨酸和甘氨酸与木糖的反应液中,酮类含量分别高达 649.1,521.9 $\mu\text{g/kg}$;如 β -大马酮和 β -二氢大马酮能赋予烟叶花香、木香、果香和甜香^[18],尤其 β -大马酮具有较浓的玫瑰和水果的香气味,能特别赋予充分成熟的烟草香味特征。醛类多数可以改善卷烟烟味,如苯乙醛能与烟香谐调,增加烟草的自然风味和玫瑰味花香,降低刺激性,掩盖杂气。苯丙氨酸、亮氨酸、甘氨酸与木糖的美拉德反应产物中醛类香味物质含量分别为 301.6,278.6,255.2 $\mu\text{g/kg}$ 。

甘氨酸、天冬氨酸、脯氨酸分别与木糖的美拉德反应产物的感官评吸结果为烟香气较柔和、成熟,刺辣感降低,这可能与某些酯类有关,如邻苯二甲酸二己酯能增加烟气的辛辣和刺激感^[19],而在添加这 3 种氨基酸的美拉德反应产物中均未检测出,所以其感官评吸的刺辣感减轻。总之,在与木糖反应的不同种氨基酸中,甘氨酸效果最好,美拉德反应产物中的呈香物质含量最多。

2.2.2 甘氨酸和不同糖类的美拉德反应产物对薄片感官质量的影响 还原糖类和氨基酸发生反应生成的糖—氨基酸缩合物能降解转化为多种致香物质,包括氮杂环类化合物、酸类和羰基化合物,这些化合物能赋予烟叶坚果香、爆米花香和甜香等优质香气。由图 8 可知,除了蔗糖与甘氨酸反应组的感官评吸得分值较空白组的稍低,其余各组均高于空白组,其中木糖与甘氨酸反应组的感官评吸得分值最高,且产品色泽较好,香气醇厚、成熟,香气量明显增加,杂气减轻,刺辣感降低。果糖与甘氨酸组甜润度稍差,杂气掩盖不如木糖效果好,余味不如木糖干净。

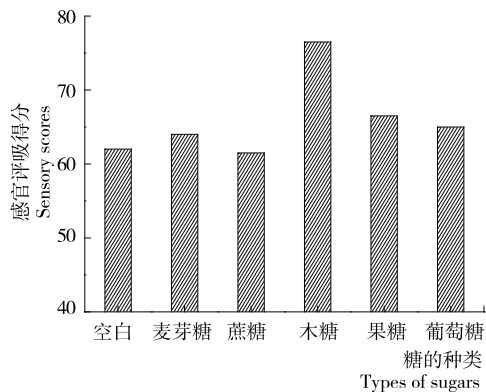


图 8 不同糖类与甘氨酸美拉德反应产物对应薄片的感官品质

Figure 8 Sensory quality of Maillard reaction sheets with different sugar and glycine

针对不同糖类与氨基酸反应制得的美拉德反应产物分别进行了 GC—MS 分析,通过探究不同糖类—甘氨酸美拉德反应产物香气成分之间的差异,结合感官评吸结果及其香味物质与感官属性的相关性关系,寻求与甘氨酸最佳组合的糖类,以确定美拉德反应的最佳底物。糖类—甘氨酸美拉德反应产物香气成分见表 2。

表 2 不同糖类与甘氨酸美拉德反应产物的主要挥发性成分

Table 2 The volatility components in Maillard reaction products with different sugars and glycine

	$\mu\text{g/kg}$				
化合物	麦芽糖	蔗糖	果糖	葡萄糖	木糖
2-甲基丁醛	—	—	4.5	3.0	—
壬醛	1.2	—	2.5	2.8	1.1
苯甲醛	6.9	13.4	9.7	9.8	12.0
藏花醛	10.9	—	—	—	10.4
乙醇	6.4	5.3	—	—	4.7
6-甲基-2-庚醇	—	—	2.3	1.9	3.4
1-辛烯-3-醇	—	—	—	1.7	103.1
苯甲醇	18.1	30.0	17.7	16.4	15.5
β -苯乙醇	—	—	21.9	23.1	24.7
植醇	222.6	305.5	136.5	153.2	90.0
丙二醇	52.7	67.4	—	—	30.9
2-呋喃甲醇	—	419.6	—	127.4	179.9
5-甲基-2-呋喃甲醇	54.7	—	25.3	32.9	18.3
愈创木酚	19.2	41.3	13.6	12.1	14.6
麦芽酚	—	45.8	11.5	8.6	12.9
2,7-萘二酚	25.6	32.5	—	—	11.9
乙酸乙烯酯	2.3	2.8	—	—	—
乙酸甲酯	20.2	31.8	12.7	10.7	19.8
乙酸糠酯	16.5	—	—	—	5.2
γ -丁酸内酯	10.9	18.5	—	—	7.8
甘油三乙酸酯	12.0	—	15.0	15.4	19.1
柠檬酸三乙酯	24.2	33.4	11.2	8.7	25.1
2-正戊基呋喃	—	—	0.9	0.7	0.7
2-乙酰基呋喃	—	—	—	14.5	39.5
2,5-二甲基吡嗪	14.2	39.2	11.0	3.9	1.5
2,6-二甲基吡嗪	17.0	37.2	12.5	6.6	4.1
2-乙基吡嗪	0.7	2.6	—	—	0.1
2,3,5-三甲基吡嗪	24.5	58.5	15.1	7.6	3.9
6-甲基-2-庚酮	1.3	2.2	3.2	2.6	2.7
2-甲基四氢呋喃-3-酮	—	—	—	7.6	4.1
3-羟基-2-丁酮	4.9	7.4	2.9	2.2	—
6-甲基-5-庚烯-2-酮	2.0	4.0	3.1	2.3	1.4
3-甲基-1,2-环戊二酮	—	30.7	11.1	—	13.8
3-甲基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮	13.6	—	—	—	—
紫罗兰酮	19.7	29.8	—	—	44.9
9-羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮	39.2	47.8	22.2	20.1	12.8

续表 2

化合物	麦芽糖	蔗糖	果糖	葡萄糖	木糖
巨豆三烯酮 1	184.6	324.7	108.7	96.8	86.0
巨豆三烯酮 2	—	—	192.1	173.1	162.9
异氟尔酮	15.0	22.8	10.7	8.6	7.3
茄酮	49.5	85.8	97.5	90.1	94.9
吡啶	13.3	25.7	5.9	5.0	6.8
2-乙基-5-甲基吡啶	6.6	14.5	4.6	2.0	2.1
2-乙酰基-1-甲基吡咯	—	16.2	4.8	3.9	3.5
乙酸	60.3	86.1	79.6	73.6	103.1
棕榈酸	15.3	21.0	9.5	9.3	3.2
2,3-二氢-1,1,5,6-四甲基-1H-茚	—	11.3	12.5	7.0	12.3
紫罗烯	—	—	41.3	25.8	43.1
1,1,5-三甲基-1,2-二氢化萘	—	14.1	6.0	5.0	14.4
[1-(4,5,5-三甲基-1,3-环戊烯基)]苯	27.6	39.0	16.0	18.6	26.0
二烯烟碱	25.6	42.8	15.7	12.9	14.5
总量	1 039.2	2 010.7	971.4	1 027.6	1 320.2

由表 2 可知,蔗糖和甘氨酸的美拉德反应产物的挥发性成分含量最高,然而评吸时杂气最重;葡萄糖和甘氨酸的美拉德反应产物对薄片整体香味改善不明显,其挥发性成分含量也最低,为 971.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。木糖和甘氨酸的美拉德反应产物的香味成分最多,其中木糖、葡萄糖分别与甘氨酸的美拉德反应产物中的呋喃类物质含量较高,分别为 296.0、198.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。木糖、甘氨酸的美拉德反应产物中紫罗兰酮含量高达 44.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$;紫罗兰酮具有紫罗兰花香和柏木香气特征,可增进烟草花香味,柔和烟气并赋予烟气甜味。在果糖、葡萄糖、木糖与甘氨酸制备的美拉德反应液中,酯类香味成分的含量分别为 15.0、15.4、32.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$;其中木糖与甘氨酸的美拉德制备液中的羟丁酸内酯检出量为 7.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$,在果糖、葡萄糖与甘氨酸的美拉德制备液中未检出。酯类物质的芳香比醇类物质更浓,且一般具有甜味、水果香味或者酒香味,能与烤烟香气协调,使烟气醇和;内酯类分子结构中含有重要的致香基团—CO—O—C—,其中的丁烯羟酸内酯是重要的致香因子,如在抽吸烟草时二氢猕猴桃内酯具有消除刺激性的作用^[17]。这恰好解释了感官评吸结果中,添加木糖、甘氨酸美拉德反应产物的薄片香气醇厚、成熟,与烟草香协调,香气量明显增加,杂气减轻,刺辣感降低;而添加果糖、甘氨酸的美拉德反应产物的薄片与之相比,杂气掩盖较差。如表 2 所示,果糖、葡萄糖、木糖分别与甘氨酸反应产生的吡啶类化合物含量分别为 10.5、7.0、9.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。而评吸结果中,葡萄糖、甘氨酸的美拉德反应产物和果糖、木糖分别与甘氨酸的美拉德反应物相比,甜润度稍差,余味也不如其干净;这说明吡啶类物质可以增强烟草味和烟气丰满度,使余味干净,结合与呋喃酮和环戊烯酮的协同作用可以减轻抽吸的焦糖味。因此,与甘氨酸反应的不同糖类中,木糖产生的风味物质足,效果最好。

3 结论

在薄片生产工艺中,通过液相美拉德反应有针对性地对烟梗烟末浓缩精制液进行强化修饰,以实现薄片的增香提质。以感官评价为指标,通过单因素试验确定合理的美拉德反应工艺参数。结果表明:在木糖与甘氨酸之比 2 : 1 ($m : m$)、反应初始 pH 6.5、反应温度 100 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 3 h 时,制备的美拉德反应产物香气物质含量最高,吡嗪类、吡啶类、吡咯类、呋喃类、酮类和醛类等香气成分含量增加明显,对应薄片的卷烟香气量明显提高,烟香较醇厚,杂气减轻,具备低质烟叶的气息。

参考文献

1 孙伟峰. 利用酶法和外加香料法对下部烟叶的增香提质研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013.

2 徐永建, 赵睿, 谭海风. 烟草废次物综合利用研究进展[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2012, 30(5): 16~21.

3 冀雅文, 王亚明, 刘维涓, 等. 糖类化合物对造纸法烟草薄片品质影响及调控技术研究现状[J]. 化学工程师, 2013, 27(12): 31~33.

4 杜咏梅, 郭承芳. 水溶性糖, 烟碱, 总氮含量与烤烟吃味品质的关系研究[J]. 中国烟草科学, 2000, 21(1): 7~10.

5 孙括, 唐向阳, 杨斌, 等. 造纸法再造烟叶浸提液处理技术的研究进展[J]. 新技术新工艺, 2013(12): 51~55.

6 冯洪涛, 周桂园, 刘利勤, 等. 葡萄糖与脯氨酸的梅拉德反应物致香成分分析及其在造纸法再造烟叶中的应用[J]. 光谱实验室, 2011, 28(5): 2 387~2 390.

7 程昌合, 吴继忠, 廖付, 等. 浓缩液醇化处理对烟草薄片致香成分及感官质量的影响[J]. 安徽农学通报, 2011, 17(1): 142~144.

8 孙凤玲, 蔡妙颜, 蔡金, 等. 不同反应条件下的 Maillard 反应产物对卷烟燃吸品质的影响研究[J]. 中国烟草科学, 2005, 4(5): 5~7.

9 孙先玉, 孙博, 李冬玲, 等. 造纸法再造烟叶加工技术研究进展[J]. 生物质化学工程, 2011, 45(6): 49~56.

10 龙章德, 林顺顺, 田兆福, 等. 基于电子鼻分析的原料烟叶鉴别[J]. 食品与机械, 2013, 29(4): 35~39.

11 文冬梅, 伍锦鸣, 赵谋明, 等. 烟末酶解物美拉德反应配料的优化[J]. 现代食品科技, 2013, 29(2): 354~357.

12 肖怀秋, 李玉珍, 林亲录. 美拉德反应及其在食品风味中的应用研究[J]. 中国食品添加剂, 2005(2): 27~30.

13 苏强. 美拉德反应产物提高卷烟舒适度的研究[D]. 上海: 上海应用技术学院, 2014.

14 陈华. 影响食品中美拉德反应的因素[J]. 四川食品与发酵, 1998(3): 21~23.

15 王瑞新. 烟草化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003: 16~83.

16 郭正, 吕建明. 烟用香精中烷基吡嗪类化合物的合成及应用[J]. 烟草科技, 1996(3): 4~5.

17 何建龙. 国内低焦油卷烟市场现状及发展前景流通经济[J]. 中国市场, 2011(6): 137~140.

18 张欢欢. 卷烟制丝过程中烟丝化学成分和感官质量的动态变化研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2014.

19 谢剑平. 烟草香料技术原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 9~56.