

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2019.04.002

谷氨酸—木糖美拉德中间体的水相制备及其在桃酥中的应用

Aqueous preparation of glutamic acid-xylose Maillard intermediate and its application in walnut cookie

徐 慢 孙福犁 崔和平 于静洋 张晓鸣

XU Man SUN Fu-li 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:以谷氨酸和木糖为原料,研究反应时间、反应物配比、初始反应 pH 及真空脱水对谷氨酸—木糖美拉德反应中间体转化率的影响。结果表明,脱水过程可显著提高谷氨酸—木糖美拉德中间体的转化率至 75.11%。为研究中间体在烘焙食品中的应用,将中间体以不同比例添加到桃酥中,通过 GC/MS 及感官评定等方法分析其对桃酥的风味影响,研究发现,中间体的添加可显著提高桃酥中吡嗪、吡咯的含量,丰富焙烤香气。随着中间体添加量的增大,桃酥中挥发性风味物质的总量提高,结合感官评定的结果,最终确定添加 0.3% 谷氨酸—木糖美拉德中间体时,整体增香效果最好。

关键词:谷氨酸—木糖;美拉德中间体;水相制备;真空脱水;风味

Abstract: The effects of reaction time, reactant ratio, initial reaction pH and vacuum dehydration on the conversion of glutamic acid-xylose Maillard reaction intermediate (Glu-Xyl MRI) were studied and the conversion from Glu to Glu-Xyl MRI could be increased to 75.11% by thermal reaction coupled with vacuum dehydration. Subsequently, the application of the MRI in baked foods was researched. The Glu-Xyl MRI were added into walnut cookie with different proportions, and the flavor of the walnut cookie were analyzed by GC/MS and sensory evaluation. It was found that the addition of Glu-Xyl MRI in walnut cookie could significantly increase the content of pyrazines and pyrroles in walnut cookie and enrich the baking aroma. And with the increase of

the MRI addition, the total amount of volatile flavor compounds in walnut cookie increased. Combined with the results of sensory evaluation, it was finally determined that the addition of 0.3% Glu-Xyl MRI had the best enhancement effect on overall flavor walnut cookie.

Keywords: glutamic acid-xylose; Maillard reaction intermediate; aqueous preparation; vacuum dehydration; flavor application

美拉德反应是羰基和氨基化合物脱水缩合最终形成褐色聚合物类黑精^[1]的一种非酶促褐变反应,产生的醛、酮、吡嗪、呋喃等挥发性物质赋予食物令人愉悦的香气,在香精工业中得到广泛的应用^[2]。完全美拉德反应香精风味浓郁,但香气损失快^[3];而美拉德反应中间体(Maillard reaction intermediate, MRI)作为风味化合物前体,具有稳定的化学性质,本身无香味也不会褐变,但可通过后续热加工过程继续发生美拉德反应而产生风味^[4],这使得 MRI 具有代替完全美拉德香精应用于食品中的潜力。

对于无羟基保护的 MRI 的合成,目前集中在以甲醇作为溶剂的研究中^[5-6],该方法操作简单、转化率高,但因成本较高不适合工业化生产而仅适用于实验室研究,还会带来环境问题^[7]。以水作为溶剂可缓解环境问题,但水相中的美拉德反应是一系列的多级联反应,会产生多种副产物而导致 MRI 产量较低。而谷氨酸的两个羧基抑制其美拉德反应的活性,降低了反应速率及 MRI 产量,限制了谷氨酸作为美拉德反应原料的应用^[8]。

Zhou 等^[9]发现当谷氨酸的比例较高时,美拉德反应产物可产生较强的烘烤和坚果香,为谷氨酸美拉德反应在烘焙食品中的增香提供了新思路。以谷氨酸为原料的美拉德反应主要用于改善肉的风味和鲜味^[10-11],而缺乏应用于烘焙食品的研究。桃酥作为一种中式糕点,口感

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:徐慢,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:2019-01-21

酥脆、味道香甜、做法简便,广受消费者喜爱^[12],且仅由面粉、糖、油组成,体系相对简单,因此,选择桃酥体系研究 MRI 对烘焙食品的增香作用。

本研究拟以谷氨酸和木糖为原料,优化水相中制备 MRI 的工艺条件,通过热反应与真空脱水耦联的方法提高谷氨酸 MRI 的转化率;并将其应用于桃酥体系,通过 GC/MS 及感官评定等方法研究其对桃酥风味的影响,为谷氨酸 MRI 在烘焙食品中的应用及开发提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

D-木糖、L-谷氨酸:食品级,上海源叶生物科技有限公司;

L-半胱氨酸、氢氧化钠、甲酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

乙腈:HPLC 级,国药集团化学试剂有限公司;

1,2-二氯苯:标准品,国药集团化学试剂有限公司;

谷氨酸—木糖 MRI 纯品:纯度为 98.33%,实验室自制;

正构烷烃 C₆~C₂₆:标准品,美国 Sigma 公司;

低筋面粉、色拉油、鸡蛋、白砂糖、小苏打、泡打粉:市售。

1.1.2 仪器与设备

紫外可见分光光度计:UV-1800 型,岛津-GL(上海)有限公司;

超高效液相色谱串联四极杆质谱仪: MALDI SYNAPT MS 型,美国沃特世公司;

全数字化核磁共振波谱仪: Aduance III 400MHZ 型,德国布鲁克 AXS 有限公司;

旋转蒸发仪: BUCHI R-210 型,上海岛通应用科技有限公司;

冻干机: SCIENTZ-18N 型,宁波新芝生物科技有限公司;

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 MRI 水相制备 木糖和谷氨酸以 2:1 的摩尔比溶于去离子水(总浓度为 0.026 g/mL),NaOH 溶液调节 pH 至 7 后转移到美拉德反应瓶中,在 90 °C 加热 10~180 min 后冷却,得到谷氨酸—木糖 MRI 溶液。

1.2.2 MRI 的表征和检测 将 1.2.1 得到的 MRI 溶液使用超高效液相色谱串联四极杆质谱联用仪(UPLC-ESI-MS)进行检测。色谱条件:色谱柱 CSH C18(1.7 μm, 2.1 mm×150 mm);流动相为乙腈—0.1%甲酸;梯度洗脱程序为 20 min 内流动相 2~100%线性梯度;流速

0.3 mL/min;进样量 1 μL;质谱条件:电喷雾离子源,正离子模式;毛细管电压 3.5 kV;锥孔电压 20 V;离子源温度 100 °C;去溶剂温度 400 °C;气流量 700 L/h;锥孔气体流速 50 L/h;碰撞能量为 6 V;扫描范围 m/z 20~1 000,扫描时间 1 s,扫描延迟 0.1 s;探测器电压 1 800 V。

MRI 溶液通过半制备高效液相色谱进行纯化,色谱条件:Xbrige® BEH Amide(4.6 mm×250 mm,5 mm)色谱柱;流动相为乙腈—0.1%甲酸/超纯水—0.1%甲酸梯度洗脱;流速 1 mL/min;进样量 200 μL。纯化后的样品通过冻干后得到固体纯品,通过上述 UPLC-ESI-MS 及 NMR 进行定性分析。将纯化的后的 MRI(纯度为 98.33%)作为标准品用于后续样品的定量,通过计算不同浓度标准品的峰面积得到标准曲线: $y = 6.2656x - 1.0522$, $R^2 = 0.9975$ 。

1.2.3 MRI 转化率随时间变化曲线的测定 将木糖和谷氨酸以 2:1 的摩尔比溶于去离子水,调节 pH 至 7,在 90 °C 下加热 10~190 min,每隔 10 min 取样,用 UPLC-ESI-MS 测定 MRI 峰面积,根据 1.2.2 中的标曲计算 MRI 浓度,通过 MRI 摩尔浓度与初始谷氨酸浓度百分比来计算 MRI 的转化率,以转化率为纵坐标,反应时间为横坐标作图,即可得到 MRI 转化率随时间变化的曲线。

1.2.4 反应物配比对 MRI 生成的影响 将木糖和谷氨酸以不同摩尔比(2:1,1.5:1,1:1,1:1.5,1:2)溶于去离子水,调节溶液 pH 至 7,分别于 90 °C 反应 140 min,冷却后测定 MRI 转化率,研究反应物配比对 MRI 转化率的影响。

1.2.5 溶液初始 pH 对 MRI 生成的影响 将木糖和谷氨酸以 2:1 的摩尔比溶于 100 mL 去离子水后,将溶液 pH 分别调节为 5,6,7,8,9,于 90 °C 下反应 140 min 后立即冷却,测定 MRI 的转化率,研究溶液初始 pH 对 MRI 生成的影响。

1.2.6 真空脱水对 MRI 转化率的影响 根据 MRI 生成的临界条件,将木糖和谷氨酸以 2:1 的摩尔比溶于去离子水,pH 调至 7,90 °C 下反应 140 min 后,使用旋转蒸发仪在 85 °C 下分别脱水 5,10,15,20 min,测定 MRI 转化率,研究脱水过程对 MRI 转化率的影响。

1.2.7 桃酥的制备 按上述条件得到 MRI 转化率最高的条件制备谷氨酸—木糖 MRI 样品,经冷冻干燥后得到粉末,按 0.1%,0.3%,0.5%,0.7%(相对于面粉质量)的添加量添加到桃酥体系中,以未添加的体系作空白对照,研究不同 MRI 添加量对桃酥风味的影响。桃酥的制作参考汪晓琳等^[12]的方法并将配方稍作修改:低筋面粉 210 g,色拉油 90 g,白砂糖 70 g,鸡蛋液 30 g,泡打粉 2 g,小苏打 1 g,添加 MRI 粉末的样品相应减少面粉的量。制作方法:原料混合,揉成面团,塑型,烤箱中 200 °C 烤制 15 min。

1.2.8 风味分析 使用顶空—固相微萃取(HS-SPME)—气相色谱串联质谱(GC/MS)技术分析挥发性风味物质。HS-SPME 条件:样品粉碎后称取 2.0 g 于 20 mL 顶空瓶中,加入饱和 NaCl 溶液 3 mL 及 0.015 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 的 1,2-二氯苯内标 10 μL 后立即密封。样品在 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴平衡 5 min 后插入已老化的萃取头(75 μm ;CAR/PDMS)于顶空瓶中距离样品上方 1 cm 左右处,萃取 30 min 后进样,进样口 250 $^{\circ}\text{C}$,解吸 7 min。GC/MS:采用 DB-Wax 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm),参考 Pasqualone 等^[13]报道的检测曲奇饼干香气成分的方法。

1.2.9 感官分析 感官评定小组由 20 名经验丰富的感官评定员(20~50 岁,8 男 12 女)组成,感官评分标准见表 1。

表 1 桃酥感官评分标准

Table 1 The sensory evaluation standards of walnut cookie

项目	评分标准	分数
形态	起泡,不完整,破碎严重,无龟裂	1~7
	完整,龟裂少,不明显龟裂过度,表明多孔	8~14
	完整,无缺损,龟裂均匀、明显,表明无明显气孔	15~20
色泽	表面发白或发黑等异常色	1~7
	表明浅黄,色泽不均匀,或颜色偏深	8~14
	表明呈金黄色,均匀,无烤焦,有油滑感	15~20
气味	无香味,有异味	1~7
	焙烤香味不明显,无异味	8~14
	具有焙烤特有的香味,无异味	15~20
口感	偏硬或偏软,口感粗糙,粘牙	1~7
	口感紧实不细腻,不融化颗粒少	8~14
	酥松香脆、细腻,不粘牙不硌牙,口感纯正无不融化颗粒	15~20
滋味	甜度较淡或过甜,油腻且有焦糊味或味道寡淡	1~7
	甜度适中,稍油腻,香味偏淡或香气持续时间较短	8~14
	甜度适中不油腻,透发感强,余味绵长	15~20

1.2.10 数据分析 使用 SPSS 19.0 进行显著性差异分析,数据存在显著性差异时 $P < 0.05$ 。GC/MS 数据由 Xcalibur 软件处理,未知物质经计算机检索后与 NIST 谱库和 Wiley 谱库进行匹配。使用软件 Excel 2016 制表和绘图。

2 结果与分析

2.1 低温反应过程 MRI 转化率随时间变化曲线

通过测定 MRI 的浓度,研究在 90 $^{\circ}\text{C}$ 加热谷氨酸—木

糖溶液不同时间后 MRI 转化率的变化情况,结果如图 1 所示。

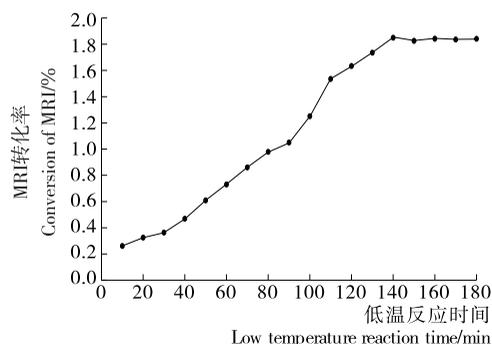


图 1 低温反应时间对 MRI 转化率的影响

Figure 1 Effect of low temperature reaction time on the conversion of MRI

从图 1 可以看出:谷氨酸—木糖 MRI 的转化率随着低温反应时间的延长逐渐增加,在 140 min 时达到最大(1.85%),之后基本保持不变。由于随着加热时间的增加,MRI 逐渐产生,同时也继续进行美拉德反应而被消耗掉,在 140 min 后 MRI 生成速率和消耗速率基本持平而达到动态平衡状态,因此 MRI 的转化率基本不变。

2.2 反应物配比对 MRI 转化率的影响

改变木糖—谷氨酸的配比(2:1,1.5:1,1:1,1:1:1.5,1:2)后,MRI 转化率的变化如图 2 所示。结果表明,木糖与谷氨酸的配比为 2:1 时,MRI 的转化率最大,作为反应底物,木糖的含量增多促进了谷氨酸的反应从而导致 MRI 转化率的提高。当谷氨酸的量多于木糖的量时,其 MRI 的转化率反而低于等摩尔比时的转化率,源于 MRI 转化率是按 MRI 与初始谷氨酸的摩尔比计算,即使谷氨酸增加会促进 MRI 的形成使其浓度增大,但按摩尔氨基转化率计算却不会使得 MRI 转化率增大。继续增加木糖的量可促进 MRI 形成,但对转化率并不会会有较大提高,而剩余的木糖反而会会造成浪费,增加成本,故选取木糖与谷氨酸的摩尔比为 2:1。

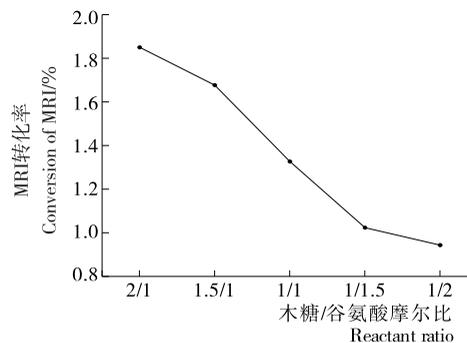


图 2 反应物配比对 MRI 转化率的影响

Figure 2 The effect of reactant ratio on the conversion of MRI

2.3 反应初始 pH 对 MRI 转化率的影响

图 1 中,谷氨酸—木糖 MRI 在加热到 140 min 时转化率达最大,但转化率仅为 1.85%,由于在水相中美拉德反应是一个复杂的多级反应,还原糖和氨基酸脱水缩合生成席夫碱,再由席夫碱重排生成 MRI,而 MRI 生成后随参与后续反应而消耗掉。据 Ge 等^[14]的报道,MRI 的形成遵循一级动力学方程且所需的活化能较大,而席夫碱的生成遵循二级动力学方程,MRI 的生成不仅受反应底物浓度的限制,还受席夫碱的限制。同时,反应液初始 pH 也会影响 MRI 的转化率,改变不同初始 pH,得到 MRI 转化率的变化如图 3 所示。MRI 的转化率随着 pH 的升高而逐渐升高,pH 为 9 时,转化率为 2.2%,MRI 转化率的提高不明显。Ge 等^[14]研究 pH 对 Amadori 化合物的转化率的影响也发现,当体系 pH 在 2~10 时,MRI 的转化率随着 pH 的升高而逐渐提高,但当 pH 升至 12 时 MRI 的转化率大幅升高,这主要是因为形成席夫碱反应的亲核性。参与美拉德反应的是氨基而不是胺离子,碱性条件(pH > 7)下,胺离子的质子被释放,增加了参与席夫碱形成反应的氨基酸的有效浓度。体系 pH 增加有利于席夫碱的形成,从而促进席夫碱向 MRI 转化。随着美拉德反应的进行,体系的 pH 值随之下降^[15],故仅调节体系的初始 pH 并不能对 MRI 的生成起到持续性的影响,从而导致调整初始 pH 并不能大幅度提高转化率,应尝试其他方法来提高 MRI 的转化率。

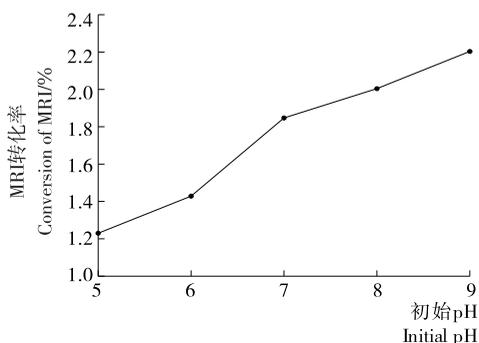


图 3 初始 pH 对 MRI 转化率的影响

Figure 3 Effect of initial pH on the conversion of MRI

2.4 真空脱水过程对 MRI 转化率的影响

由上述研究可知,反应时间、pH 和反应物配比均会影响 MRI 的转化率,改变这些条件并不会对谷氨酸—木糖 MRI 的转化率有很大的提升。Cui 等^[16]报道过在水相中脱水过程可促进 MRI 的形成。因此,拟通过在常压水相反应后添加真空脱水过程提高 MRI 的转化率。在图 1 中,MRI 在加热 140 min 后转化率达最高并随后趋于平稳,考虑在脱水的前期体系中水分含量变化不大,因而选择在 MRI 达到最大之前加入脱水过程,从而研究真空脱水过程对 MRI 转化率的影响。将谷氨酸—木糖溶液在

90 °C 下反应 130 min 后,于 85 °C 下研究脱水时间对 MRI 转化率的影响,结果如图 4 所示。

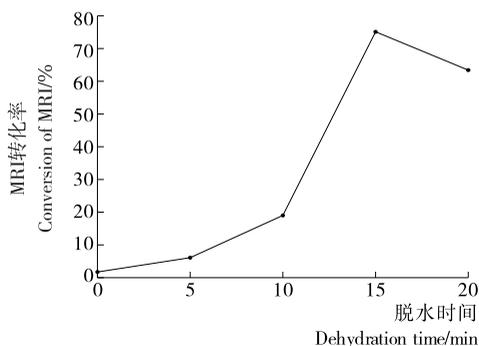


图 4 脱水时间对 MRI 转化率的影响

Figure 4 Effect of dehydration time on the conversion of MRI

结果表明,在真空脱水过程中,MRI 转化率随着脱水时间的延长呈先升高再降低的趋势。据 Beksan 等^[8]的研究,N-糖氨脱水生成席夫碱的反应为动态平衡。在真空脱水过程中,水被逐渐除去,导致化学平衡右移,席夫碱的大量生成促进其 Amadori 重排生成 MRI 并逐渐累积。同时,MRI 继续进行美拉德反应而被消耗掉。在脱水的早期(0~15 min),MRI 的累积量大于其消耗量,转化率升高;在脱水反应的后期(15~20 min),MRI 的消耗量大于累积量,转化率逐渐下降。故 85 °C 下最优的脱水时间为 15 min,此条件下的转化率为 75.11%。与不添加脱水过程而直接反应 140 min 后的转化率(1.85%)相比,脱水后 MRI 的转化率提高了 39.6 倍。

2.5 MRI 添加量对桃酥挥发性风味物质形成的影响

利用常压热反应和真空脱水耦联得到 MRI 转化率最高的样品,以不同的比例(0.1%,0.3%,0.5%,0.7%)添加到桃酥体系中,与未添加 MRI 的样品对比,采用 GC/MS 研究 MRI 添加量对挥发性风味物质的影响,结果如表 2.3 所示。

空白和 MRI 添加量为 0.1%,0.3%,0.5%,0.7% 的桃酥样品中检测到的主要挥发性风味物质的种类分别为:20,28,29,27,27 种(见表 3)。由此可见,添加 MRI 后桃酥中挥发性风味物质种类有所增加,而添加 MRI 的量不同时风味物质的种类差别不大。

醇类物质阈值较高,对风味的贡献不突出。醛类物质阈值较低,添加 MRI 的桃酥与空白样品相比醛类物质总量差别不大。添加 MRI 的桃酥中苯甲醛的含量增大,可能是 MRI 中的木糖、二羰基化合物等与鸡蛋里的苯丙氨酸发生美拉德反应或 Strecker 降解反应,导致桃酥中苯甲醛的含量增大。苯甲醛具有苦杏仁味,含量过高时可能会影响桃酥的整体风味,故 MRI 添加过多时可能会影响桃酥整体风味。

酮类物质阈值较低,对风味的贡献较大,空白样品中未检出,仅在添加 0.1% 及 0.3% MRI 的桃酥中检出,其中含量较高的为 2,3-戊二酮,具有奶香味,可能是添加的 MRI 经过美拉德反应生成的一种二羰基化合物;而 MRI 添加量较高时也未检出,可能是浓度提高后美拉德反应加剧,从而使二羰基化合物继续与氨基酸发生 Strecker 降解反应生成吡嗪而消耗掉。MRI 添加量升高后,吡嗪类物质也随之升高的现象也验证了这一推测。

杂环类化合物如呋喃、吡嗪、吡咯等物质主要由氨基酸与还原糖之间的美拉德反应、氨基酸降解产生。其中,

呋喃类化合物主要是通过 MRI 脱氨基形成脱氧糖酮后再脱水形成的,常见于烘焙食品中,为其提供了甜香、水果香、坚果香和焦香^[17]。与空白相比,添加 MRI 的桃酥中呋喃类物质的总含量相对较高,这主要是由于额外添加的 MRI 受热可进一步反应生成呋喃类物质,使得添加 MRI 的桃酥中呋喃类物质含量较高。

吡嗪类具有较低阈值,具有坚果、焙烤等香气^[18],可显著增加面包、蛋糕、饼干等烘焙食品的香气^[19],主要由美拉德反应中生成的二羰基化合物与氨基酸发生 Strecker 降解产生。添加 MRI 的桃酥中检测到吡嗪的种

表 2 添加 0.0%,0.1%,0.3%,0.5%,0.7% MRI 的桃酥中的主要挥发性风味物质[†]

Table 2 The major volatile compounds in walnut cookie with the MRI addition of 0.0%,0.1%,0.3%,0.5% and 0.7%

化合物	保留指数		定性方法	主要挥发性风味物质含量(相对于内标)/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)				
	参考	试验		空白	0.1%	0.3%	0.5%	0.7%
1-己醇	1 386	1 383	MS,RI	0.983±0.010	0.446±0.014	0.415±0.007	0.535±0.006	0.655±0.008
1-辛烯-3-醇	1 451	1 453	MS,RI	0.132±0.006	0.114±0.009	0.114±0.008	0.136±0.006	0.123±0.007
苯甲醇	1 844	1 863	MS,RI	0.005±0.000	0.006±0.000	0.008±0.000	0.009±0.000	0.015±0.001
苯乙醇	1 875	1 886	MS,RI	0.004±0.000	0.013±0.002	0.016±0.001	0.020±0.001	0.019±0.001
异戊醛	916	920	MS,RI	0.458±0.019	0.486±0.007	0.487±0.009	0.386±0.050	0.407±0.018
1-己醛	1 097	1 085	MS,RI	0.370±0.009	0.221±0.006	0.225±0.007	0.234±0.010	0.271±0.013
壬醛	1 395	1 398	MS,RI	0.056±0.004	0.068±0.003	0.077±0.002	0.090±0.004	0.155±0.007
苯甲醛	1 521	1 538	MS,RI	0.080±0.004	0.094±0.005	0.103±0.008	0.099±0.004	0.095±0.004
反-2-壬烯醛	1 569	1 574	MS,RI	ND	0.023±0.004	0.020±0.002	0.020±0.002	0.019±0.002
苯乙醛	1 648	1 662	MS,RI	0.071±0.006	0.079±0.003	0.077±0.003	0.077±0.004	0.078±0.004
反,反-2,4-癸二烯醛	1 789	1 778	MS,RI	0.016±0.002	0.016±0.003	0.017±0.002	0.020±0.002	0.020±0.002
2,3-戊二酮	1 083	1 081	MS,RI	ND	0.066±0.001	0.061±0.003	ND	ND
2-甲基-3-羟基-4-吡喃酮	1 991	1 993	MS,RI	ND	ND	0.016±0.001	ND	ND
2-戊基呋喃	1 229	1 224	MS,RI	0.043±0.003	0.056±0.003	0.057±0.003	0.078±0.005	0.055±0.003
3-糠醛	1 455	1 468	MS,RI	0.085±0.002	0.099±0.005	0.092±0.002	0.101±0.005	0.090±0.003
糠醇	1 698	1 681	MS,RI	0.079±0.005	0.148±0.005	0.152±0.007	0.144±0.005	0.099±0.051
2-甲基吡嗪	1 256	1 254	MS,RI	0.308±0.009	0.358±0.006	0.386±0.011	0.398±0.007	0.429±0.008
2,5-二甲基吡嗪	1 314	1 314	MS,RI	0.218±0.008	0.225±0.009	0.250±0.007	0.343±0.007	0.392±0.014
2,6-二甲基吡嗪	1 320	1 320	MS,RI	0.060±0.002	0.170±0.003	0.189±0.008	0.213±0.008	0.214±0.009
2-乙基吡嗪	1 334	1 330	MS,RI	0.150±0.007	0.190±0.003	0.186±0.008	0.199±0.008	0.183±0.003
2,3-二甲基吡嗪	1 337	1 339	MS,RI	0.159±0.005	0.169±0.004	0.190±0.008	0.216±0.007	0.208±0.006
2-乙基-3-甲基吡嗪	1 406	1 402	MS,RI	ND	0.096±0.004	0.099±0.004	0.161±0.004	0.165±0.004
2-乙基-6-甲基吡嗪	1 382	1 385	MS,RI	0.050±0.003	0.069±0.004	0.066±0.002	0.057±0.003	0.055±0.004
2-乙基-5-甲基吡嗪	1 387	1 390	MS,RI	0.059±0.003	0.077±0.003	0.091±0.004	0.144±0.005	0.127±0.004
2,5-二甲基-3-乙基吡嗪	1 442	1 438	MS,RI	ND	0.007±0.000	0.011±0.002	0.018±0.001	0.021±0.001
6-甲基-2-乙基吡嗪	1 522	1 514	MS,RI	ND	0.125±0.005	0.111±0.010	0.101±0.010	0.010±0.001
3-甲基吡咯	1 569	1 582	MS,RI	ND	0.016±0.002	0.014±0.001	0.013±0.001	0.012±0.001
2-乙基-4-甲基吡咯	1 711	1 735	MS,RI	ND	0.026±0.003	0.019±0.002	0.010±0.001	0.011±0.001
2-乙酰吡咯	1 949	1 931	MS,RI	ND	0.001±0.000	0.007±0.000	0.009±0.000	0.009±0.000

[†] ND 表示未检出。

表 3 添加 0.0%, 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.7% MRI 的桃酥中的主要挥发性风味物质汇总

Table 3 Summary of major volatile flavor compounds in walnut cookie with the MRI addition of 0.0%, 0.1%, 0.3%, 0.5% and 0.7%

类别	空白		0.1%		0.3%		0.5%		0.7%	
	种类	含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	种类	含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	种类	含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	种类	含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	种类	含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
醇类	4	1.123±0.004	4	0.013±0.002	4	0.016±0.001	4	0.020±0.001	4	0.019±0.001
醛类	6	0.016±0.002	7	0.016±0.003	7	0.017±0.002	7	0.020±0.002	7	0.020±0.002
酮类	0	0	1	0.066±0.001	2	0.077±0.004	0	0	0	0
呋喃类	4	0.206±0.001	4	0.303±0.012	4	0.301±0.002	4	0.324±0.005	4	0.244±0.050
吡嗪类	7	1.005±0.006	10	1.486±0.024	10	1.577±0.023	10	1.850±0.002	10	1.803±0.035
吡咯类	0	0	4	0.043±0.001	4	0.039±0.003	4	0.032±0.002	4	0.032±0.002
总计	21	3.384±0.002	30	3.462±0.023	31	3.553±0.017	29	3.83±0.013	29	3.939±0.025

类和数量都高于空白样品,说明 MRI 为桃酥增添了更丰富的焙烤香气;且随着 MRI 添加量增加,桃酥中吡嗪含量也升高。MRI 热反应产生的二羰基化合物可与谷氨酸以及桃酥体系中其他游离氨基酸发生 Strecker 降解,使得吡嗪类物质种类增加;而添加 MRI 样品中还有未反应的木糖和谷氨酸等物质,还可在受热时继续发生美拉德反应而产生更多的挥发性风味物质,进一步说明 MRI 的添加可提高桃酥的焙烤香气。

吡咯类物质通常被描述为焦糖香,有类似爆米花的香气^[20],主要是通过美拉德反应或焦糖化反应产生。添加 MRI 的桃酥中均检测到 3 种吡咯类物质,而空白样品中未检出。

综上所述,通过对比添加 MRI 的桃酥和空白组样品,可发现谷氨酸-木糖 MRI 的添加并不会带来额外的异味,添加 MRI 的桃酥风味明显优于未添加的;MRI 添加量较低时对风味提升效果不明显,而 MRI 添加量过高时可能会产生异味物质而影响桃酥整体风味。

2.6 感官分析

由表 4 的感官评定结果可知:对于各项感官指标, MRI 的添加均会对桃酥的色泽、气味、口感、滋味产生影响。不同样品的形态评分之间无明显差别,说明 MRI 的添加对桃酥的形态无显著影响。桃酥的色泽评分随着 MRI 的添加呈先升高再降低的趋势,说明添加的 MRI 发生美拉德反应有利于桃酥形成良好的色泽,但添加量过

表 4 不同 MRI 添加量的桃酥感官评价综合评分[†]

Table 4 Comprehensive scores of sensory evaluation for different MRI addition in walnut cookie

MRI 添加量/%	形态	色泽	气味	口感	滋味	总分
0.0	15±2 ^a	15±4 ^a	11±2 ^a	10±3 ^a	11±4 ^a	61±11 ^a
0.1	16±2 ^a	15±3 ^a	13±3 ^b	15±3 ^b	14±4 ^b	72±8 ^b
0.3	16±1 ^a	16±2 ^a	16±2 ^c	16±2 ^b	16±2 ^b	80±5 ^c
0.5	15±2 ^a	14±3 ^a	16±1 ^c	14±3 ^b	14±4 ^b	74±8 ^b
0.7	14±2 ^a	11±4 ^b	17±1 ^c	15±3 ^b	15±2 ^b	73±7 ^b

† 不同字母表示差异显著性(P < 0.05)。

多会使美拉德反应加剧、褐变加深而影响桃酥色泽评分。桃酥的气味感官分数也随着添加量增大而增大且显著高于未添加的样品,与 GC/MS 检测的挥发性风味物质含量的结果一致,说明 MRI 的添加可提升桃酥香气。对于桃酥的口感和滋味指标,感官评定的结果均是添加 MRI 的样品显著高于未添加的样品,但添加不同量的样品之间差别不显著。添加 MRI 影响桃酥的口感可能是添加的 MRI 在美拉德反应高级阶段产生二氧化碳等气体,使得桃酥的口感更酥脆。添加 MRI 的桃酥其感官评定总评分均高于空白样品,说明 MRI 的添加可提高桃酥的整体感官品质,且添加量为 0.3% 时综合感官评分最高。

3 结论

利用谷氨酸-木糖水相美拉德反应制备 MRI,通过优化反应物配比、初始反应 pH 及真空脱水方法提高水中 MRI 转化率,将转化率从 1.85% 提高到 75.11%。为研究 MRI 在实际烘焙食品中的增香效果,将不同量的 MRI 添加到桃酥中,通过 GC/MS 及感官评定的方法分析 MRI 对实际体系风味的影响。GC/MS 结果表明 MRI 添加会增加挥发性风味物质的种类和数量,且风味物质数量随添加量增大而增大。结合感官评定结果分析, MRI 添加量为 0.3% 时,对桃酥色泽和风味有较好贡献。上述研究

结果可为以谷氨酸为原料制备 MRI 及其在烘焙食品中的应用提供一定参考。

参考文献

- [1] LUND M N, RAY C A. Control of Maillard reactions in foods: strategies and chemical mechanisms[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(23): 4 537.
- [2] OGUTU B, KIM Y J, KIM D W, et al. Optimization of Maillard reaction between glucosamine and other precursors by measuring browning with a spectrophotometer[J]. *Preventive Nutrition and Food Science*, 2017, 22(3): 211-215.
- [3] 于海艳, 杨剑, 张兴, 等. 香精微胶囊制备技术新进展及其发展趋势分析[J]. *食品与发酵工业*, 2007, 33(2): 108-113.
- [4] DAVIDEK T, CLETY N, DEVAUD S, et al. Simultaneous quantitative analysis of Maillard reaction precursors and products by high-performance anion exchange chromatography[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(25): 7 259-7 265.
- [5] HAU J, DEVAUD S, BLANK I. Detection of Amadori compounds by capillary electrophoresis coupled to tandem mass spectrometry[J]. *Electrophoresis*, 2004, 25(13): 2 077-2 083.
- [6] YU Jia-hao, ZHANG Shu-qin, ZHANG Lian-fu. Evaluation of the extent of initial Maillard reaction during cooking some vegetables by direct measurement of the Amadori compounds[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2018, 98: 190-197.
- [7] CHANDA D, HAROHALLY N V. Revisiting Amadori and Heyns synthesis: critical percentage of acyclic form play the trick in addition to catalyst[J]. *Tetrahedron Letters*, 2018, 59: 2 983-2 988.
- [8] BEKSAN E, SCHIEBERLE P, Robert F, et al. Synthesis and sensory characterization of novel umami-tasting glutamate glycoconjugates[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(18): 5 428-5 436.
- [9] ZHOU Yong-yan, LI Ya, YU Ai-nong. The effects of reactants ratios, reaction temperatures and times on Maillard reaction products of the L-ascorbic acid/L-glutamic acid system[J]. *Food Science and Technology*, 2016, 36(2): 268-274.
- [10] JOSEPHINE C, SONIA M, ARNE G. Analysis of umami taste compounds in a fermented corn sauce by means of sensory-guided fractionation[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(8): 1 863-1 871.
- [11] MOON J, CHOI I, CHOI H, et al. Flavor pattern and sensory properties of meat flavor based on Maillard reaction products with supercritical fluid extracted lard fractions. *Korean Journal for Food Science of Animal Resources*, 2012, 32(5): 644-651.
- [12] 汪晓琳. 桃酥的工艺技术及其改良研究[J]. *农产品加工*, 2015, 11(22): 40-41.
- [13] PASQUALONE A, BIANCO A M, PARADISO V M, et al. Physico-chemical, sensory and volatile profiles of biscuits enriched with grape marc extract [J]. *Food Research International*, 2014, 65(7): 385-393.
- [14] GE S, LEE T. Kinetic significance of the schiff base reversion in the early-stage Maillard reaction of a phenylalanine-glucose aqueous model system[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45(5): 1 619-1 623.
- [15] 吴少雄. 温度对美拉德反应的研究[J]. *食品科学*, 2005, 26(7): 63-66.
- [16] CUI He-ping, HAYAT K, JIA Cheng-sheng, et al. Synergistic effect of a thermal reaction and vacuum dehydration on improving xylose-phenylalanine conversion to N-(1-deoxy-d-xylulos-1-yl)-phenylalanine during an aqueous Maillard reaction [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(38): 10 077-10 085.
- [17] 孙宝国. 香料与香精[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000: 167-173.
- [18] MAEDA T, KIKUMA S, ARAKI T, et al. The effects of mixing stage and fermentation time on the quantity of flavor compounds and sensory intensity of flavor in white bread[J]. *Food Science and Technology Research*, 2009, 15(2): 117-126.
- [19] 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): 949-957.
- [20] 杨宇迪, 程湛, 满媛, 等. 葡萄籽超微粉添加对曲奇饼干香气的影响[J]. *食品科学*, 2017, 38(20): 110-118.

(上接第 6 页)

- [21] XU Rui, YUE Lu, KANG Shi-mo, et al. Assessment of the concentration of advanced glycation end products in traditional Chinese foods[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2016, 41(2): 1-9.
- [22] CHEN Geng-jun, SCOTT S J. Determination of advanced glycation endproducts in cooked meat products[J]. *Food Chemistry*, 2015, 168: 190-195.
- [23] 王锐, 何媚, 周云, 刘磊, 等. 山奈提取物抗氧化性能研究[J]. *广东农业科学*, 2011, 38(6): 156-157.
- [24] 李蜀眉, 王丽荣, 刘玉玲, 等. 白芷黄酮类化合物的提取及抗氧化性研究[J]. *食品科技*, 2018, 43(7): 221-224.
- [25] 钟方丽, 金龙哲, 王晓林, 等. 离子液体超声辅助提取香叶总黄酮及其抗氧化性研究[J]. *中国调味品*, 2018, 43(4): 69-74.
- [26] KIM H Y, LEE K H, LEE D G, et al. The protective activity of linear furanocoumarins from angelica dahurica against glucose-mediated protein damage[J]. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 2012, 55(3): 355-358.