

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2022.90136

封闭/敞开体系对酪氨酸美拉德反应 香味成分的影响

The influence of closed/open conditions on the flavoring compounds
produced from tyrosine-based Maillard reaction

阴晓晴 李瑞 裴琪 卢子琦 赵铭钦

YIN Xiao-qing LI Rui PEI Qi LU Zi-qi ZHAO Ming-qin

(河南农业大学烟草学院, 河南 郑州 450002)

(The College of Tobacco Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou, Henan 450002, China)

摘要:目的:揭示封闭/敞开反应条件下酪氨酸美拉德反应产物香味成分变化规律。方法:以酪氨酸、葡萄糖、木糖为反应原料,通过气相色谱质谱联用分析技术测定封闭/敞开体系下原料在不同溶剂和不同反应温度产生的美拉德反应香味成分的类型和含量。结果:封闭/敞开体系下产物类型和含量均有较大差别。封闭条件下醇类香味成分含量更高;而敞开体系下酯类、酮类香味成分含量更高。结论:美拉德反应过程中活性氧以及活性中间体的含量可能是导致封闭/敞开体系下香味成分差异的原因。

关键词:封闭体系;敞开体系;美拉德反应;酪氨酸

Abstract: Objective: This article is aimed to explore the influence of closed/open conditions on the flavor compounds of Maillard reaction. **Methods:** The species and amounts of flavor compounds produced from Tyrosine-based Maillard reactions under closed/open conditions in different solvents and reaction temperatures were determined by GC-MS. **Results:** The results showed that the species and contents of flavor products are quite different under closed and open conditions. The amounts of alcohol flavor compounds were higher in closed system, while the amount of esters and ketones were higher in open system. **Conclusion:** The amounts of active oxygen and intermediates produced during the reactions likely result in the difference between closed and open systems from the proposed mechanisms.

Keywords: closed system; open system; Maillard reaction; tyrosine

基金项目:河南省高等学校重点科研项目(编号:21A150022)

作者简介:阴晓晴,女,河南农业大学在读硕士研究生。

通信作者:李瑞(1989—),女,河南农业大学讲师,博士。

E-mail: 15238318869@163.com

赵铭钦(1964—),男,河南农业大学教授,博士。

E-mail: zhaomingqin@126.com

收稿日期:2021-12-15

美拉德反应是发生在羰基化合物和氨基化合物之间的复杂反应,最终产物包括吡嗪、呋喃、吡咯等香味物质和大分子化合物类黑精^[1-2]。美拉德反应广泛存在于面包、肉类、酒类、饮料以及烟草的生产、加工、储存等过程中^[3-4],赋予食品特殊的烤香、坚果香和焦糖香^[5-7],因此,美拉德反应产物被广泛应用到食品加香中^[8-10]。现有研究侧重于氨基酸的种类、还原糖的种类、反应温度、反应时间和 pH 对美拉德反应香气成分的影响^[11-14],而有关封闭或敞开体系对美拉德反应香气成分的影响的研究较少。罗丽娜等^[15-16]研究了丙氨酸和缬氨酸与还原糖在无氧密闭条件下的美拉德反应产物以及加香效果,结果表明虽然密闭条件阻碍了美拉德反应的进程,但仍产生较多的挥发性香味成分。

酪氨酸与葡萄糖在敞开体系下发生的美拉德反应产物呈显著的焦甜香味^[17-18]。目前,有关封闭或敞开体系下对酪氨酸美拉德反应产物香味成分的影响的研究较少。研究拟以酪氨酸/葡萄糖/木糖为反应体系,考察封闭或敞开环境对不同反应溶剂和不同反应温度下的美拉德反应香气成分种类和含量的影响,并探讨封闭/敞开环境下活性氧和挥发性活泼中间体对美拉德反应进程和产物的影响,以为食用香料的开发提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

L-酪氨酸($\geq 99.0\%$)、D(+)-木糖($\geq 99.0\%$):分析纯,北京索莱宝科技有限公司;

D(+)-无水葡萄糖:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

氢氧化钠:分析纯,天津市大茂化学分析厂;

无水乙醇:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

甲醇:色谱纯,河北四友卓越科技有限公司。

1.2 仪器设备

耐压瓶: P160004DF 型, 北京欣维尔玻璃仪器有限公司;
恒温加热磁力搅拌器: DF-101S 型, 河南省予华仪器有限公司;

电子天平: BS200S 型, 北京赛多利斯公司;
旋转蒸发器: N-1100D-WD 型, 日本东京理化;
气质联用仪: 7890A/5975C 型, 美国 Agilent 公司。

1.3 方法

1.3.1 美拉德反应产物制备 封闭体系下条件的设置参照文献[19], 并稍作修改。将酪氨酸(906 mg, 5 mmol)、还原糖[木糖(1 501 mg, 10 mmol)或者葡萄糖(1 802 mg, 10 mmol)]和反应溶剂(30 mL 水或者 40%乙醇水溶液)依次加入到 48 mL 密闭的厚壁耐压瓶中(敞开体系下, 上述原料依次加入到 48 mL 的普通烧瓶中, 其上安装回流冷凝管和活塞, 未严格密封^[20]), 用 NaOH 水溶液(6 mol/L)调节 pH 至 7.5, 在设定温度条件下(80, 100, 120 °C)反应 4 h, 反应结束后用冰水终止反应。过滤除去白色不溶物, 在 50 °C 条件下用旋转蒸发器旋干待用。

封闭体系和敞开体系条件下的试验分别由 1~12, 1'~12' 表示, 其中 1、2、3、1'、2'、3' 为葡萄糖与酪氨酸在 40%乙醇水溶液中分别于 80, 100, 120 °C 下的反应; 4、5、6、4'、5'、6' 为葡萄糖与酪氨酸在水中分别于 80, 100, 120 °C 下的反应; 7、8、9、7'、8'、9' 为木糖与酪氨酸在 40%乙醇水溶液中分别于 80, 100, 120 °C 下的反应; 10、11、12、10'、11'、12' 为木糖与酪氨酸在水中分别于 80, 100, 120 °C 下的反应。其中, 选择 40%乙醇水作为溶剂的原因为溶剂水分含量对 Maillard 反应速率有一定影响, 加入乙醇使水活度降低, 反应速率加快, 生成物产率得到改善^[12]。选择 NaOH 而非磷酸盐缓冲溶液调节 pH 的原因为磷酸盐缓冲溶液中的磷酸根离子对美拉德反应有催化作用^[21], 进而影响美拉德反应产物, 故根据文献[22]用 6 mol/L 的 NaOH 调节初始 pH 值。为了使敞开体系温度达到 120 °C, 在反应过程中采取了以下措施: ① 增大反应烧瓶与油浴的接触面积; ② 在反应烧瓶上方加装回流冷凝管, 减少溶剂散失; ③ 在反应瓶及油浴锅上方加盖一层铝箔纸, 减少热量散失。

1.3.2 美拉德反应香味成分分析 根据文献[23]修改如下: 取 0.1 g 上述样品溶于 1 mL 甲醇中, 经 0.22 μm 有机相滤膜过滤, 进行 GC-MS 分析。

气相色谱条件: HP-5MS 熔融石英毛细管柱(30 m×250 μm×0.25 μm); 进样口温度 300 °C; 进样量 1 μL; 载气为高纯氮气(纯度 99.999 9%); 流速 1 mL/min; 分流比 20:1; 升温程序为初始温度 40 °C, 保持 3 min, 以 3 °C/min 升到 100 °C, 保持 3 min, 以 10 °C/min 的速率升温到 150 °C, 保持 3 min, 以 10 °C/min 的速率升温到 200 °C, 保持 1 min; 溶剂延迟 3.5 min。

质谱条件: 电子轰击离子源, 离子源温度 250 °C, 电离能量 70 eV, 传输线温度 200 °C, 质谱扫描范围 30~400 amu。

1.3.3 美拉德反应产物的嗅香评价 参照文献[24]。

1.3.4 颜色深度的测试方法 根据文献[16]修改如下: 取 30 mg 美拉德反应产物溶于 5 mL 蒸馏水中, 以蒸馏水作参比液, 在紫外分光光度计上分别测量 280 nm 和 420 nm 处的吸光度, 重复 3 次, 结果以平均值±标准偏差表示。

1.3.5 数据处理 定性分析采用气质工作站 NIST14 和 Wiley 谱图检索, 以匹配度高于 85% 定性, 并与文献资料中图谱解析结果进行比较。定量分析参照文献[25]。采用 Origin 8、Microsoft Excel 2020 以及 MATLAB 软件进行柱状图分析、显著性分析($P < 0.05$)以及 PCA 主成分分析。

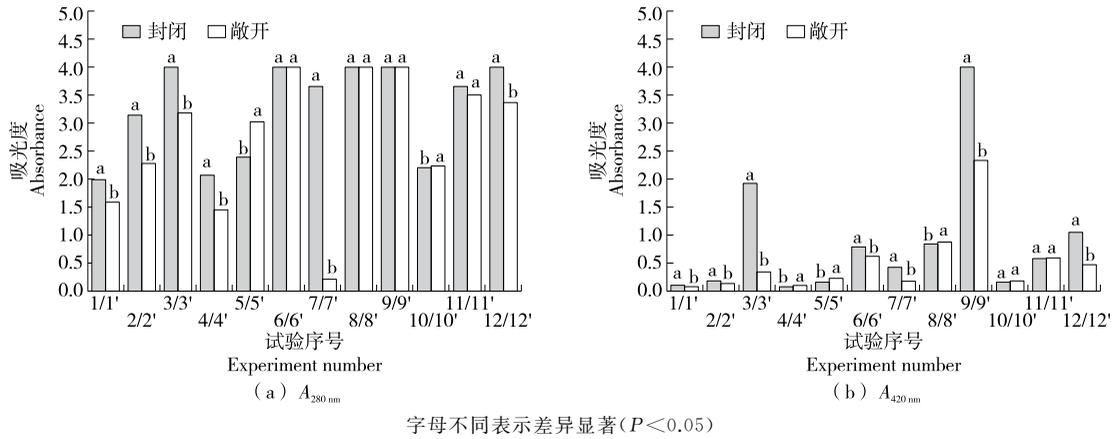
2 结果与讨论

2.1 封闭/敞开条件对美拉德反应产物棕色化程度的影响

美拉德反应在 280 nm 处的紫外吸收($A_{280\text{ nm}}$)常用来指示美拉德反应的中间产物, 而在 420 nm 处的可见吸收指示美拉德反应终期阶段产物^[26]。由图 1 可知, 葡萄糖/木糖与酪氨酸在封闭或敞开条件下均在 $A_{280\text{ nm}}$ 和 $A_{420\text{ nm}}$ 处表现较高的吸光度值, 说明反应过程中均产生了活性中间体和棕色化产物; 此外, 除试验 5 外, 封闭条件下体系在 280 nm 处的吸光度值均大于或者等于敞开条件下体系相应的吸光度值, 说明封闭体系更有利于无色中间产物和终期棕色化产物的积累, 封闭与敞开条件最大的区别在于有无氧气参与美拉德反应过程以及活性中间体的挥发性强弱, 敞开条件下氧气的参与以及挥发性活性中间体的挥发加速了反应过程中间产物的消耗, 故敞开条件下 280 nm 处吸光度值较小。在 280 nm 处吸光度值较大的体系其在 420 nm 处的吸光度值也较大, 说明美拉德反应过程中产生的大量无色中间产物为终期棕色化产物的前体物质。

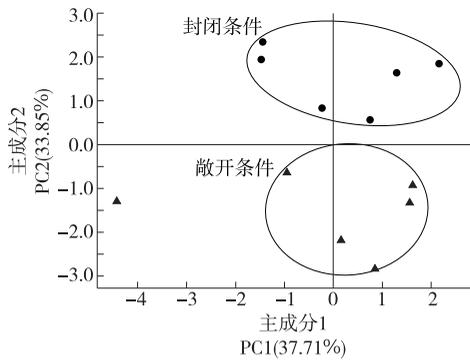
2.2 封闭/敞开条件下美拉德反应香气成分

将每个试验的产物进行气质分析, 并将产物按照官能团的差异分为醛类、酯类、酮类、醇类、呋喃类、吡喃类、芳香族类、酸类、其他类, 分别计算各类产物的总含量。以上述 9 类产物含量为特征通过 PCA 来分析不同类别产物对封闭/敞开体系的贡献率。由图 2 可知, 主成分 1 和主成分 2 的方差贡献率分别为 37.71% 和 33.85%, 累计方差贡献率达 71.56%, 说明主成分 1 和 2 包含了大部分试验数据。主成分 PC1 单独解释了原始变量 37.71% 的信息, 起主要作用的产物种类有: 呋喃类、芳香族类, 其次为酯类和吡喃类(见表 1); 主成分 PC2 单独解释了原始变量 33.85% 的信息, 起主要作用的是醇类, 其次为酮类



字母不同表示差异显著(P<0.05)

图 1 封闭/敞开条件对美拉德反应体系紫外可见光吸收的影响
Figure 1 The effect of closed/open conditions on UV-vis absorbance of Maillard reaction products



圆点表示封闭条件下葡萄糖/木糖与酪氨酸在水溶液中的反应产物,即试验 4,5,6,10,11,12;另外 6 个三角为敞开条件下葡萄糖/木糖与酪氨酸在水溶液中的反应产物,即试验 4',5',6',10',11',12'

图 2 对封闭/敞开条件下美拉德反应产物进行主成分分析的得分散点图

Figure 2 Plot of PCA analysis based on Maillard reactions under closed/open conditions

化合物(见表 1)。此外,从 PC1 和 PC2 的得分散点图可看出,封闭条件下的美拉德产物分布在 PCA 图中的上半部分,而敞开条件下的美拉德反应产物主要分布在 PCA 图中下半部分,且两者之间存在较大距离,说明封闭与敞

开条件对美拉德反应产物类型和含量有较大影响。

封闭/敞开条件下葡萄糖与酪氨酸在不同反应溶剂和不同反应温度下的美拉德反应产物主要有醇类、酮类、酯类、呋喃类、吡喃酮类化合物,其中乙酸异丙酯^[27]呈水果香气,稀释后有苹果香味;丙三醇^[28]为常用食品添加剂,在食品工业中用作甜味剂、烟草剂的吸湿剂和溶剂。糠醛^[27]有甜的类似面包的焦糖味,用于烤坚果香精。糠醇^[15]具有奶油焦糖香韵。呋喃酮^[27]具有典型的焙烤焦糖香味;5-羟甲基糠醛具有柑橘花味,其含量与产物颜色具有相关性^[29-30]。除了以上共同物质外,封闭体系中产生的主要物质还包括:丁酸丙酯、反式-1,2-环戊二醇、2-甲基-4,5-二氢-1H-咪唑、3,4-二羟基四氢呋喃等;敞开体系中产生的主要物质还包括:丁酸甲酯、4,5-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮、环戊-4-烯-1,3-二醇等。这些结果说明封闭/敞开体系可在一定程度上影响反应路径,最终影响产物种类及其含量。

由图 3(a)~图 3(c)可知,葡萄糖和酪氨酸在封闭条件下 40%乙醇水溶液中反应时,酯类和酮类物质含量在 80,100 °C 条件下较高,而芳香族类和呋喃类化合物则在 120 °C 条件下含量较高。这可能是由于较低温度更有利于形成美拉德反应初级或者中级阶段的反应产物,即还

表 1 对封闭/敞开条件下美拉德反应产物进行 PCA 分析的主成分贡献度表

Table 1 Contribution of principle components based on Maillard reaction under closed/open conditions

产物种类	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9
醛类	0.290 5	0.378 8	-0.445 2	0.223 2	-0.268 4	0.201 6	-0.375 3	0.349 9	-0.384 9
酯类	0.377 2	-0.274 4	-0.329 2	-0.017 7	-0.434 0	-0.530 9	0.325 3	0.179 6	0.255 8
酮类	-0.020 3	-0.394 5	0.555 8	0.550 2	-0.356 2	0.102 2	-0.142 2	0.270 3	-0.041 1
醇类	0.052 8	0.526 9	0.213 0	0.004 8	-0.424 1	0.034 6	-0.231 3	-0.276 8	0.602 5
呋喃类	-0.402 4	-0.184 4	0.035 0	-0.595 4	-0.255 3	-0.195 3	-0.496 7	0.312 4	-0.026 8
吡喃类	0.386 7	-0.324 0	-0.135 3	0.044 5	0.465 2	0.122 7	-0.489 3	0.127 4	0.488 0
芳香族	-0.377 0	-0.265 6	-0.435 4	0.381 5	-0.122 0	-0.167 8	-0.306 0	-0.560 7	-0.035 1
酸类	-0.296 7	0.370 1	0.050 2	0.365 3	0.361 7	-0.601 3	-0.060 1	0.360 7	0.113 5
其他	-0.478 0	-0.038 6	-0.357 1	0.108 3	-0.074 4	0.472 2	0.310 1	0.370 6	0.410 8

原酮裂解产生小分子醇醛酮,而在 120 °C 高温条件下可产生美拉德反应高级阶段反应产物吡咯喹啉等杂环化合物。相同反应原料和溶剂的敞开体系中,呋喃类物质含量在 80,100 °C 下较高,而酮类物质则在 120 °C 下较高。在反应温度为 80,100 °C 时,封闭体系香气成分总量 > 敞开体系香气成分总量,且酯类、酮类、醇类的含量在封闭条件下较敞开条件下高,呋喃类、吡喃类和芳香族类含量在敞开条件下较封闭条件下高,说明加热温度较低时,敞开条件更有利于杂环物质的产生;而在 120 °C 时,敞开体系香气成分含量 > 封闭体系成分含量,呋喃类、吡喃类、芳香族类的含量在封闭条件下较敞开体系下高,酯类、酮类、醛类含量在敞开条件下较封闭条件下高[图 3(c)],原因可能是反应温度较高时,封闭体系挥发性活性中间体损失较少,更有利于杂环化合物的生成。

由图 3(d)~图 3(f)可知,当水为反应溶剂时,葡萄糖/酪氨酸美拉德反应在封闭条件下醇类物质含量较敞开条件下高,而酯类物质含量较低,原因可能是在封闭体系且有大量水存在时美拉德反应过程中产生的醇类物质与酸性物质发生了可逆的酯化反应,酯类物质水解进而使醇类物质含量增加。此外,敞开条件下水溶液中吡喃类物质含量较封闭条件下高,说明敞开体系中挥发性物质的挥发可促进吡喃类前体物质(比如还原酮)的产生和积累。

由图 4 可知,封闭/敞开条件下木糖与酪氨酸在不同反应溶剂和不同反应温度下的美拉德反应产物主要有酮类、醇类、酯类、呋喃类、吡喃酮、芳香族类化合物,其中香

味物质有乙酸异丙酯(具有水果香气)、正辛醛(具有甜橙香气)、醋酸-2-辛酯(具有花香与清香的脂蜡香气)、丁酸甲酯(具有甜的菠萝香气)以及甲基麦芽酚(具有焦香奶油香气)。与葡萄糖为原料的美拉德反应产物相比,酮类、醇类以及芳香族类化合物的含量较高,且在香味成分总量上木糖 > 葡萄糖,这与文献[31-32]中报道结果一致,可能是因为五碳糖的反应活性大于六碳糖。此外,以木糖为原料时,产物含量在不同条件的封闭/敞开体系中的差异与葡萄糖为原料时的变化趋势基本一致,不同的是以木糖为原料时美拉德反应产物在 3 个反应温度下香气总量均为封闭 > 敞开,说明封闭条件更有利于木糖—酪氨酸美拉德反应的进行。

2.3 封闭/敞开条件下美拉德反应香气类型

由表 2 可知,在封闭条件下产物颜色较敞开条件下深,说明封闭条件下棕色化反应进行的程度较高,与 2.1 中的结果一致。酪氨酸参与的美拉德反应产物的整体香味为焦甜香,但与敞开条件下的产物相比,封闭条件下的产物香味带有明显的甜味或者咖啡味(试验 6、11),这可能与产物中含有较多的呋喃类和醇类物质有关。除试验 6、6'、11、11'外,其余试验条件下封闭/敞开体系香气类型基本无差别。

2.4 封闭/敞开条件下主要香气成分产生机理

封闭/敞开条件下以木糖/葡萄糖与酪氨酸为原料制备的美拉德反应产物中,甘油、甘油醛、4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-吡喃酮、甲基麦芽酚、糠醛、糠醇、5-羟甲基糠

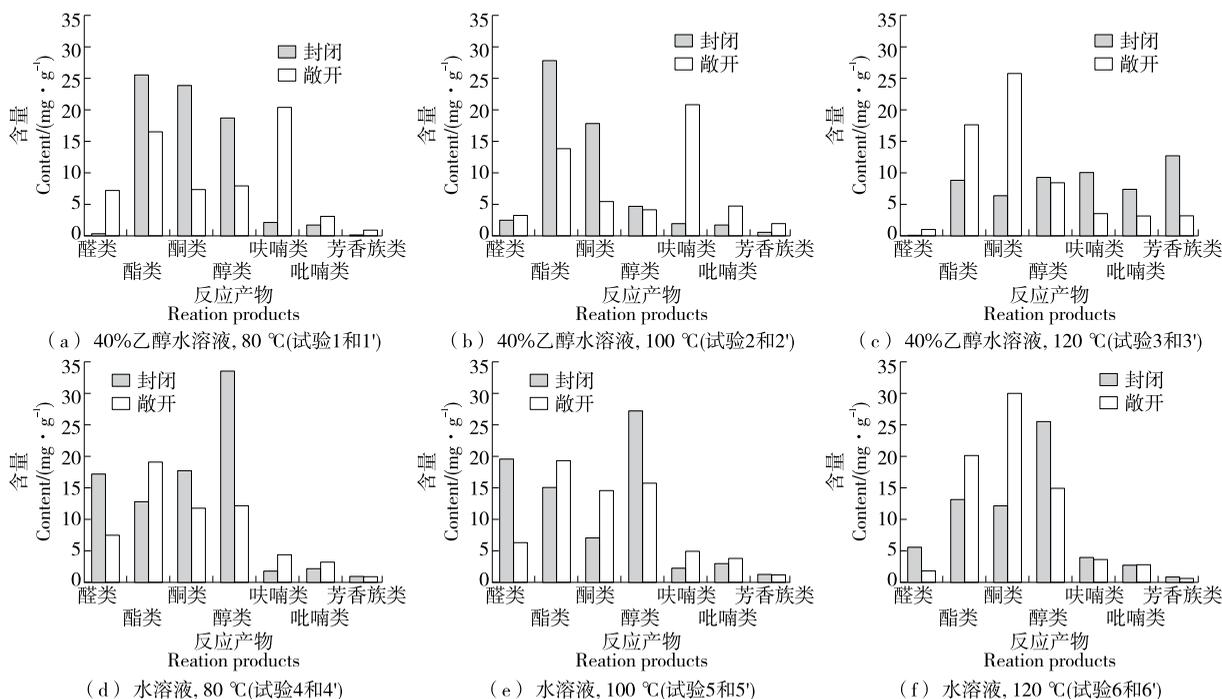


图 3 封闭/敞开条件下葡萄糖/酪氨酸美拉德反应产物对比

Figure 3 Comparison of Maillard reaction products produced from glucose and tyrosine between closed and open conditions

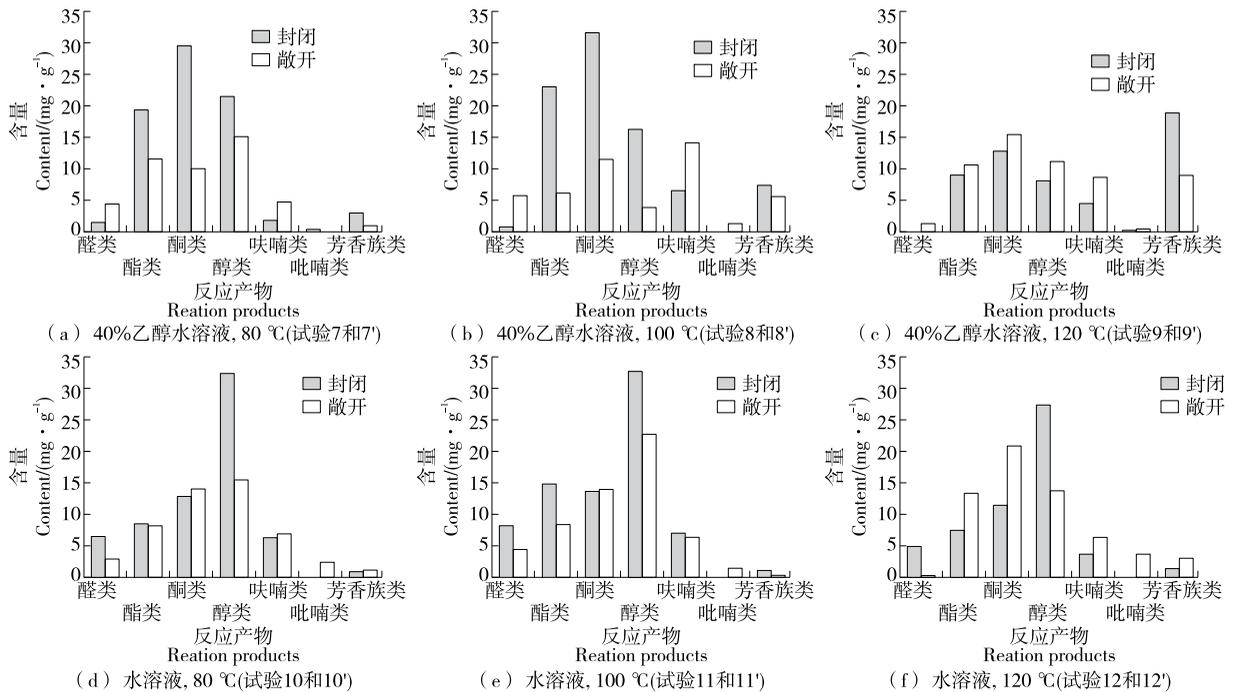


图4 封闭/敞开条件下木糖/酪氨酸美拉德反应产物对比

Figure 4 Comparison of Maillard reaction products produced from xylose and tyrosine between closed and open conditions

表2 封闭与敞开条件美拉德反应产物香气类型

Table 2 Olfactory type of Maillard reaction products under closed and open conditions

试验序号	产物颜色	主体香韵	试验序号	产物颜色	主体香韵
6	红褐色	焦甜香、咖啡香	6'	棕褐色	焦甜香
11	红褐色	焦甜香、甜香	11'	红棕色	焦甜香

醛的含量较高,其产生机理如图5所示。葡萄糖与酪氨酸缩合生成葡萄糖胺,经 Amadori 重排生成 Amadori 化合物,再经 1,2-烯醇化和 2,3-烯醇化生成还原酮或者脱氢还原酮。1,2-烯醇化和 2,3-烯醇化反应过程与体系的 pH 有关,在碱性条件下,N 原子上的电子流向葡萄糖上的 C1 原子,使得 Amadori 化合物更倾向于通过 2,3-烯醇化降解生成 1-氨基-1,4-脱氧-2,3-己二酮糖或者 1-脱氧葡萄糖醛酮,后者经 2,5 位环化最终生成呋喃酮,经 2,6 位环化最终生成吡喃酮和甲基麦芽酚。而在酸性条件下,由于氨基质子化,使得 Amadori 化合物更易通过 1,2-烯醇化生成 3-脱氧葡萄糖醛酮,再经 3,4 位碳键断裂生成丙酮醛和甘油醛,或者经 2,5 位环化最终生成 5-羟甲基糠醛^[33-34]。一般情况下,随着美拉德反应中有机酸的不断积累,体系 pH 均逐渐降低^[35],反应后期体系更倾向于发生 1,2-烯醇化。此外,研究^[36]表明葡萄糖经氧化脱二氧化碳可生成木糖和戊糖醇,木糖经 2,5 位环化脱水最终生成糠醛,而戊糖醇经 3,6 位环化最终生成糠醇。同时,葡萄糖可经逆羟醛缩合反应生成羟乙醛和 2,3,4-三羟基

丁醛^[37],而后者可能发生氧化脱羧最终生成丙三醇。丙三醇可经氧化生成 1,3-二羟基丙酮^[38]。对于木糖可发生类似的反应,生成以上美拉德反应产物。综上,美拉德反应机理涉及氧化脱羧、环化脱水、小分子缩合、活性中间体碳键断裂等一系列复杂过程,而封闭/敞开条件主要影响活性氧、活性中间体、挥发性小分子等物质的含量,进而导致封闭/敞开条件下产物含量的差异。比如糠醇、糠醛、5-羟甲基糠醛的总含量为敞开>封闭,因为这些物质形成过程中均涉及氧化脱羧反应,而敞开条件更有利于氧气的参与以及二氧化碳的释放,故敞开体系中总含量较高;而 2,3-二羟基丙醛和甲基麦芽酚的总含量为封闭>敞开,原因则可能为封闭条件下产生较多的活性中间体从而使得这类物质含量较高。美拉德反应过程中产生的紫外吸收特性的活性中间体一般指还原糖与氨基酸通过亲和加成形成的 N-葡萄糖胺、重排后得到的 Amadori 化合物、Amadori 化合物与第二个氨基酸或葡萄糖的加和产物、氨基酸经 Strecker 降解产生的 Strecker 醛等,因为这些物质是小分子二羰基化合物 3-DG、丙酮醛、乙二醛的前体物质,故它们的含量也可以反映小分子二羰基化合物的含量。这与 2.1 中描述的结论一致。

3 结论

对封闭/敞开条件下酪氨酸与木糖/葡萄糖在不同反应条件下美拉德反应产物香气成分进行的研究结果表明:醇类含量在封闭条件下更高,美拉德产物呈甜的焦糖

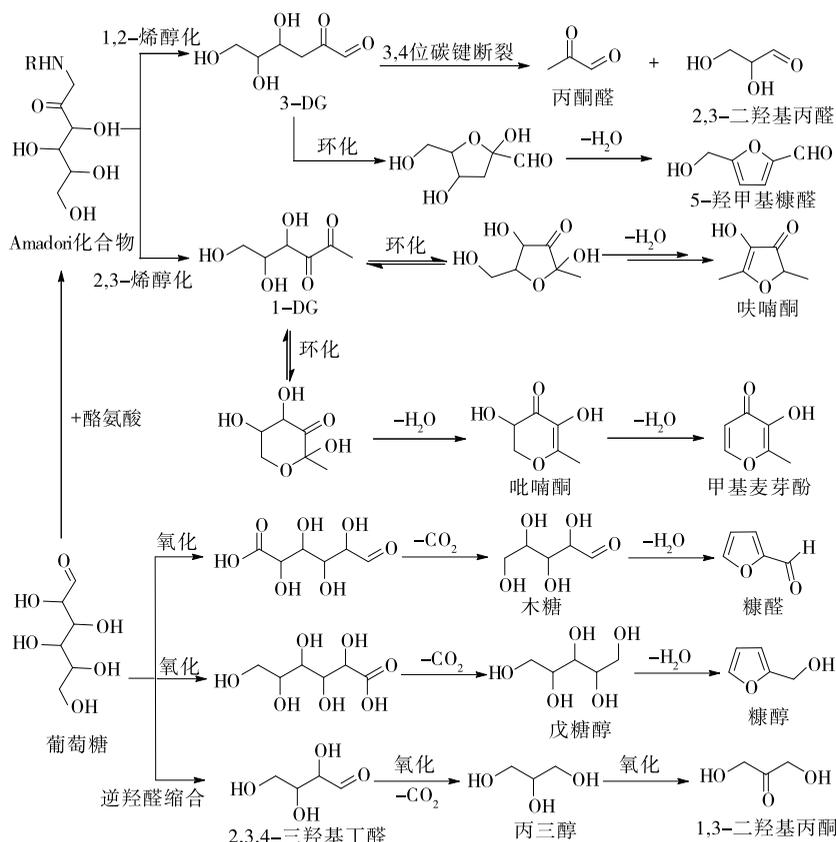


图 5 推测的主要香味物质产生机理

Figure 5 Proposed mechanisms of main flavoring products

香;而酯类、酮类含量在敞开条件下更高,总体美拉德反应产物呈焦甜香。该结果说明封闭/敞开条件对美拉德反应产物种类和含量均有较大影响。以往研究中揭示了氧气对封闭/敞开体系美拉德产物的影响,该研究则表明除了氧气,活性中间体以及挥发性小分子的产生和积累也是导致封闭/敞开条件香气成分含量差异的原因。后续将研究封闭/敞开体系下特征香味成分的确定及在食品中的加香应用。

参考文献

[1] MOSSINE V V, MAWHINNEY T P. 1-Amino-1-deoxy-D-fructose ("fructosamine") and its derivatives[J]. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 2010, 64: 291-402.

[2] 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): 4 537-4 552.

[3] 张翼鹏, 段焰青, 张晓燕, 等. 美拉德反应及其产物在食品改性中的应用研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(11): 175-182. ZHANG Yi-peng, DUAN Yan-qing, ZHANG Xiao-yan, et al. Research progress on the application of Maillard reaction and its products in improvement of functional properties of food[J]. *Food Research and Development*, 2021, 42(11): 175-182.

[4] 韩富根. 烟草化学[M]. 2版. 北京: 中国农业出版社, 2010:

213-223.

HAN Fu-gen. *Tobacco chemistry*[M]. 2nd ed. Beijing: China Agriculture Press, 2010: 213-223..

[5] 赵铭钦. 卷烟调香学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2013: 72-105. ZHAO Ming-qin. *Cigarette Perfumery Science* [M]. China Agriculture Press, 2013: 72-105.

[6] 肖龙泉, 王新惠, 包莉民, 等. L-脯氨酸与 L-苯丙氨酸对美拉德反应产物烤香味的影响[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(10): 58-63, 68. XIAO Long-quan, WANG Xin-hui, BAO Li-min, et al. Effects of L-proline and L-phenylalanine on roast flavor of Maillard reaction products[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2018, 39(10): 58-63, 68.

[7] 谷寿林. 酪蛋白美拉德产物的制备、性质及在烟草中的应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2010: 1-9. GU Feng-lin. Study on preparation, properties and application in tobacco of Cacein[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2010: 1-9.

[8] 钱蕾, 侯亚龙, 杨程, 等. Maillard 反应物在梗丝中增香及改善吸味的研究[J]. *香料香精化妆品*, 2018(6): 20-25, 32. QIAN Lei, HOU Ya-long, YANG Cheng, et al. Study on improving the aroma profile and smoking quality of cut stem by Maillard reaction products[J]. *Flavour Fragrance Cosmetics*, 2018(6): 20-25, 32.

[9] 李寿波, 吴俊, 洪盛, 等. 基于美拉德反应焦甜感特征香韵香精的制备及其在电子烟中的应用[J]. *香料香精化妆品*, 2017(2):

- 28-32.
- LI Shou-bo, WU Jun, HONG Liu, et al. The preparation of coke sweet characteristic flavor based on Maillard reaction and its application in e-lectronic cigarettes[J]. *Flavour Fragrance Cosmetics*, 2017(2): 28-32.
- [10] 彭洁. 基于烟草加香的葡萄糖/脯氨酸 Maillard 反应模型体系研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2014: 10-18.
- PENG Jie. Studies on glucose/proline Maillard reaction model system based on cigarette flavoring [D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2014: 10-18.
- [11] 冯涛, 赵宇, 张治文, 等. L-阿拉伯糖与氨基酸美拉德反应挥发性风味物质分析[J]. *食品科学*, 2019, 40(8): 213-217.
- FENG Tao, ZHAO Yu, ZHANG Zhi-wen, et al. Analysis and formation mechanism of volatile flavor substances in Maillard reaction products from L-arabinose and amino acid[J]. *Food Science*, 2019, 40(8): 213-217.
- [12] 孙炜炜, 蔡超, 段丽萍, 等. 赖氨酸-木糖体系美拉德反应产物的优化制备及抑菌性[J]. *食品与机械*, 2021, 37(1): 40-48.
- SUN Wei-wei, CAI Chao, DUAN Li-ping, et al. Optimized preparation of Maillard reaction products from lysine and xylose and its antibacterial properties[J]. *Food & Machinery*, 2021, 37(1): 40-48.
- [13] WANG Wen-qiong, YUAN Pei-pei, ZHOU Ji-yang, et al. Effect of temperature and pH on the gelation, rheology, texture, and structural properties of whey protein and sugar gels based on Maillard reaction[J]. *Journal of Food Science*, 2021, 86(4): 1 228-1 242.
- [14] BOATENG I D, YANG Xiao-ming. Thermal and non-thermal processing affect Maillard reaction products, flavor, and phytochemical profiles of Ginkgo biloba seed[J]. *Food Bioscience*, 2021, 41: 101 044-101 051.
- [15] 罗丽娜, 谢剑平, 胡军. 无氧密闭体系 L-丙氨酸与 D-葡萄糖棕色化产物的研究[J]. *烟草科技*, 1998(4): 22-24.
- LUO Li-na, XIE Jian-ping, HU Jun. Studies on browning products in NO-oxygen closed model systems[J]. *Tobacco Science & Technology*, 1998(4): 22-24
- [16] 罗丽娜, 胡军, 谢剑平. 无氧密闭体系缬氨酸与还原糖棕色化产物的研究[J]. *中国烟草学报*, 1997(1): 10-17.
- LUO Li-na, HU Jun, XIE Jian-ping. Studies on the Maillard Reaction Products derived from L-Valine and reducing sugars in NO-oxygen closed model system[J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 1997(1): 10-17.
- [17] 许永, 黄丽佳, 刘欣, 等. 柱前衍生-高效液相色谱法测定新鲜烟叶中游离氨基酸[J]. *化学试剂*, 2021, 43(6): 801-805.
- XU Yong, HUANG Li-jia, LIU Xin, et al. Determination of free amino acids in fresh tobacco leaves by high Performance Liquid Chromatography with precolumn derivatization[J]. *Chemical Reagents*, 2021, 43(6): 801-805.
- [18] WONG K H, AZIZ S A, MOHAMED S. Sensory aroma from Maillard reaction of individual and combinations of amino acids with glucose in acidic conditions[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2008, 43(9): 1 512-1 519.
- [19] TAN Zhi-wei, YU Ai-nong. Volatiles from the Maillard reaction of L-ascorbic acid with L-glutamic acid/L-aspartic acid at different reaction times and temperatures [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2011, 7(4): 563-571.
- [20] 彭洁, 曾世通, 胡军, 等. Maillard 反应产物的分级分离及卷烟加香评价[J]. *烟草科技*, 2015, 48(1): 40-48.
- PENG Jie, ZENG Shi-tong, HU Jun, et al. Fractionation of Maillard reaction products and evaluation of fractions in cigarette flavoring[J]. *Tabacco Science & Technology*, 2015, 48(1): 40-48.
- [21] LANCKERFien V, ADAMS A, KIMPE N D. Formation of pyrazines in Maillard model systems of lysine-containing dipeptides[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(4): 2 470-2 478.
- [22] 崔和平. 美拉德反应中间体的水相制备及其加工风味形成规律研究[D]. 无锡: 江南大学, 2019: 14.
- CUI He-ping. Study on the regularity of aqueous preparation of Maillard reaction intermediates and its formation of processing flavors[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2019: 14.
- [23] ZHANG Shi-yi, LI Rui, ZHANG Yu-dan, et al. The effect of solvents on the thermal degradation products of two Amadori derivatives[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(16): 9 309-9 317.
- [24] 杨金初, 孙世豪, 胡军, 等. 以天然植物水提取物为美拉德反应原料制备天然香料[J]. *烟草科技*, 2017, 50(12): 44-53.
- YANG Jin-chu, SUN Shi-hao, HU Jun, et al. Natural flavor preparation via Maillard reaction of plant water extracts[J]. *Tabacco Science & Technology*, 2017, 50(12): 44-53.
- [25] 田红玉, 孙宝国, 张洁, 等. α -二羰基类化合物与 L-亮氨酸组成模型体系的 Strecker 降解反应研究[J]. *食品科学*, 2010, 31(4): 24-27.
- TIAN Hong-yu, SUN Bao-guo, ZHANG Jie, et al. Investigation of Strecker degradation in model systems consisting of α -dicarbonyls and L-leucine[J]. *Food Science*, 2010, 31(4): 24-27.
- [26] CAO Chang-chun, XIE Jian-chun, HOU Li, et al. Glycerol, 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.
- [27] 谢剑平. 烟草香原料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 262, 418, 417.
- XIE Jian-ping. *Tobacco flavors* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 262, 418, 417.
- [28] 林翔云. 香精香料辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 125.
- LIN Xiang-yun. *Dictionary of flavor & fragrance* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 125.
- [29] 吴翠, 刘超, 巢志茂. 大枣色泽与 5-羟甲基糠醛含量相关性分析[J]. *中国中医药信息杂志*, 2016, 23(8): 83-86.
- WU Cui, LIU Chao, CHAO Zhi-mao. Analysis on the correlation between colors and contents of 5-hydroxymethylfurfural in *Jujubae Fructus*[J]. *Chinese Journal of Information on Traditional Chinese Medicine*, 2016, 23(8): 83-86.
- [30] 吴翠, 高岳瑞, 巢志茂, 等. 五味子中 5-羟甲基糠醛含量与仓储和色泽的相关性[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2016, 22(15): 24-27.
- WU Cui, GAO Yue-rui, CHAO Zhi-mao, et al. Correlation between 5-hydroxymethylfurfural content in *Schisandra Chinensis Fructus* and its storage and color[J]. *Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae*, 2016, 22(15): 24-27.