

脂肪醛对Maillard模型体系含硫挥发性产物的影响

张 浩¹, 田红玉^{1,*}, 孙宝国¹, 励建荣², 韩晓祥²

(1.北京工商大学化学与环境工程学院, 北京 100037; 2.浙江工商大学食品生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310035)

摘 要: 本实验研究了脂类氧化产物脂肪醛包括己醛、庚醛、辛醛和壬醛对 L-半胱氨酸与 D-葡萄糖组成的 Maillard 反应体系含硫挥发性成分的影响。D-葡萄糖与 L-半胱氨酸组成的模型体系在 140℃ 反应 1h, 通过 GC-MS 分析, 共检测到 29 种含硫的挥发性产物, 其中包括 13 种噻吩类化合物、7 种噻唑类化合物和 9 种硫醇及硫醚类化合物, 噻吩类化合物种类最多而且含量最高; 在反应体系加入脂肪醛以后, 增加了 2-烷基噻唑类和长链脂肪族硫醇两类化合物, 原来体系中的大多数含硫挥发性化合物的含量都有一定程度的减少, 但具有烤香及焦香味的 4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-噻吩酮的量有一定增加, 噻吩类化合物的总量略微下降, 噻唑类增加, 硫醇及硫醚类产物基本保持不变, 总的含硫挥发性产物的量在加入脂肪醛后基本保持不变。

关键词: Maillard 反应; D-葡萄糖; L-半胱氨酸; 脂肪醛; 含硫化合物

Effects of Aliphatic Aldehydes on Volatile Sulfur-containing Compounds in Maillard Model Systems

ZHANG Hao¹, TIAN Hong-yu^{1,*}, SUN Bao-guo¹, LI Jian-rong², HAN Xiao-xiang²

(1.School of Chemistry and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100037, China;
2.College of Food Science, Biotechnology and Environmental Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China)

Abstract: Effects of primary lipid oxidation products of aliphatic aldehydes on volatile sulfur-containing compounds in Maillard reaction system consisting of L-cysteine and D-glucose were investigated. The reaction system containing L-cysteine and D-glucose reacted at 140 °C for 1 h and 29 kinds of sulfur-containing volatile compounds were identified by GC-MS analysis including 13 kinds of thiophenes, 7 kinds of thiazoles and 9 kinds of thiols and sulfides. Thiophenes represent the majority of volatile compounds and two new kinds of 2-alkyl thiazolidines and long chain aliphatic thiols were formed in addition of aliphatic aldehyde to reaction system. Significant reductions were found in the concentrations of sulfur-containing volatile compounds in the original reaction system while the contents of 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-thiophenone flavoring roast and caramel increased. The total amount of thiophenes decreased slightly and thiazoles increased. No changes in the amount of thiols and sulfides were observed. The presence of aliphatic aldehydes had less effect on the total amount of all sulfur-containing volatile compounds.

Key words: Maillard reaction; glucose; cysteine; aliphatic aldehydes; sulfur-containing compounds

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)11-0033-04

Maillard 反应是香料化学领域最重要的反应之一, 自 1912 年法国化学家 Louis Maillard 首次报道以来, Maillard 反应一直是香料化学研究的热点^[1-2]。Maillard 反应对于热加工食品尤其是肉类食品的香味形成具有重要的贡献作用^[3]。除 Maillard 反应外, 脂类物质的氧化降

解是肉香味的另一个重要来源。脂类物质对肉香味贡献途径之一是通过形成一些香味前体化合物与 Maillard 反应中间产物相互作用。脂类物质的氧化降解过程中形成数百种挥发性成分, 包括烃类、醛类、酮类、醇类、羧酸类、酯类、内酯类以及烷基呋喃类等^[4]。脂肪醛

收稿日期: 2008-08-26

基金项目: 浙江省“食品科学与工程”重中之重学科建设项目(ZSZKF200714);

北京市新世纪百万人才工程培养经费资助项目

作者简介: 张浩(1983-), 男, 硕士研究生, 主要从事香料化学研究。E-mail: azure-zh@163.com

* 通讯作者: 田红玉(1972-), 女, 副教授, 主要从事香料化学以及食用香料的开发研究。E-mail: tianhy@btbu.edu.cn

是一类重要的脂类氧化产物,本身对肉香味的贡献并不大,但由于其具有较高的反应活性,能和 Maillard 反应中间产物作用,对 Maillard 反应产生重要的影响。研究醛类与 Maillard 反应体系的相互作用,可以进一步认识复杂的食品体系中发生的 Maillard 反应,对于更好地利用 Maillard 反应具有重要意义。

有许多文献报道脂类对 Maillard 反应挥发性产物的影响^[5-7],但脂肪醛对 Maillard 反应挥发性产物影响的研究还很少见。含硫挥发性产物是一类非常重要的 Maillard 反应产物,本实验研究脂类氧化产物中脂肪醛包括己醛、庚醛、辛醛和壬醛对 L-半胱氨酸与 D-葡萄糖组成的 Maillard 反应体系含硫挥发性成分的影响。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

Sigma-aldrich 压力试管(B型, 15ml); 6890N/5973I 气相色谱-质谱联用仪 Agilent 公司; 己醛、庚醛、辛醛和壬醛 北京正元香料公司; 其他试剂 北京化学试剂公司; 所有试剂均为分析纯。

1.2 方法

1.2.1 磷酸盐缓冲液的配制

配制 0.2mol/L 的磷酸氢二钠溶液和 0.2mol/L 的磷酸二氢钠溶液各 200ml, 将 0.2mol/L 的磷酸氢二钠溶液与 0.2mol/L 的磷酸二氢钠溶液按一定的比例混合, 调 pH 值至 6.0 备用。

1.2.2 脂肪醛与 Maillard 模型体系的制备和挥发性产物的提取

准确称取 2mmol 的 L-半胱氨酸(242mg)和 2mmol 的 D-葡萄糖(328mg)加入到 15ml 的压力试管中, 然后加入 10ml 的磷酸盐缓冲溶液(0.2mol/L, pH6.0), 作为对照的标准样品。然后配制同样的反应体系, 分别加入 1mmol 的四种脂肪醛。每个实验重复 3 次。压力管用油浴加热, 控制反应温度在 140℃, 反应 1h。

待反应混合物冷却至室温后, 进行评香分析。然后将 0.05ml 内标(十三烷, 1.920mg/ml)加入到反应混合物中, 用二氯甲烷萃取(15ml × 4)。合并有机相后用无水硫酸钠干燥, 然后滤除干燥剂, 滤液在 55℃ 下蒸馏除去大部分二氯甲烷, 当剩余物约 10ml 左右时, 将剩余溶液转移至离心试管中用 N₂ 吹扫, 浓缩至 2ml, 然后待检测分析。

1.2.3 挥发性成分的 GC-MS 检测分析

色谱条件: HP-5MS 毛细管柱(30m × 0.25mm, 0.25μm), 从 40℃ 以 10℃/min 升温至 250℃。进样温度为 250℃, 色谱与质谱连接处温度 260℃, 载气为氦气, 柱头压力 61.70kPa, 气流量 12.10ml/min, 分流比 10:1。

进样量为 0.2μl。

质谱条件: 电子轰击离子源(EI), EI 电子能量 70eV, 离子源温度 150℃, 四级杆温度 230℃, 传输线温度 280℃, 质量扫描范围 40~450amu。

2 结果与分析

表 1 五种模型体系反应后的香气特征

Table 1 Odor characteristics of five Maillard reaction systems

模型体系	反应后香气特征
L-半胱氨酸+D-葡萄糖	烤香、弱的炖肉香、刺激的硫化物味
L-半胱氨酸+D-葡萄糖+己醛	脂香、葱香、略带烤肉香、较弱的硫化物臭味
L-半胱氨酸+D-葡萄糖+庚醛	脂香、略有焦香、肉香、较弱的硫化物臭味
L-半胱氨酸+D-葡萄糖+辛醛	脂香、焦香、略带烤肉香、略有刺激味
L-半胱氨酸+D-葡萄糖+壬醛	脂香、弱的肉香、弱的硫化物臭味

对 L-半胱氨酸与 D-葡萄糖组成的体系及加入脂肪醛后的反应体系进行评香分析, 结果见表 1。由 L-半胱氨酸与 D-葡萄糖组成的体系反应后呈现较强的刺激的硫化物的味道, 有较弱的炖肉香气; 在反应体系中加入脂肪醛以后, 都增加了明显的脂香味, 焦香、肉香也有所增强, 而硫化物的刺激臭味则相对减弱。

由表 2 可知, L-半胱氨酸与 D-葡萄糖反应, 共检测到了 13 种噻吩类化合物, 在检测到的含硫化合物中, 噻吩类种类最多, 而且量最大。噻吩类化合物普遍存在于蔬菜、肉类、坚果、咖啡、茶等食物的挥发性香成分中, 许多研究表明噻吩类化合物对于肉类食品的整体肉香味具有重要的贡献^[8-9]。噻吩类化合物也是许多含有 L-半胱氨酸的 Maillard 模型反应体系主要的一类挥发性产物^[10-11]。噻吩类化合物形成的机理比较复杂, 噻吩、2-甲基噻吩、2-乙基噻吩、2,5-二甲基噻吩、2,3-二甲基噻吩这些噻吩类化合物在只有 L-半胱氨酸没有还原糖存在的条件下也可以产生, 而有些噻吩类化合物必须在还原糖的参与下才能形成, 如 2-乙酰基噻吩, 通常认为是由糖形成 α, β-不饱和的羰基化合物与 L-半胱氨酸的巯基通过 Michael 加成反应产生^[11]。许多噻吩类化合物都是通过还原糖的降解产物如 1,4-二羰基类化合物与 L-半胱氨酸产生的硫化氢作用而形成的。在本研究中, 4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-噻吩酮是所有检测到的噻吩类化合物中含量最高的, 具有烤香及焦香味^[12-13]。在许多由 4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮与胱氨酸、L-半胱氨酸或硫化钠组成的模型体系进行的反应中都检测到了该化合物的存在^[14-15]。Tressl 等采用 ¹³C 标记的还原糖对其形成的机理进行了推测, 认为其由 D-葡萄糖产生的 1-脱氧二酮糖通过酮-烯醇互变异构、脱水、亲核加成等反应形成^[16]。在 L-半胱氨酸与 D-葡萄糖的反应体系中分别加入己醛、庚醛、辛醛或壬醛后, 检测到噻吩类化合物的种类不变, 大多数的噻吩类化合物的

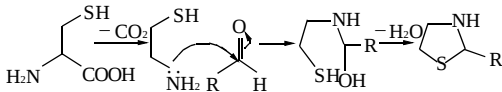
量都有所减少,只有4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-噻吩酮的量有一定增加,但检测到噻吩类化合物的总量略微下降。

表2 各反应体系形成的主要含硫挥发性产物
Table 2 Main sulfur-containing components produced in five Maillard reaction systems

化合物	产量(mg/mol)				
	L-半胱氨酸 +D-葡萄糖	L-半胱氨酸 +D-葡萄糖 +己醛	L-半胱氨酸 +D-葡萄糖 +庚醛	L-半胱氨酸 +D-葡萄糖 +辛醛	L-半胱氨酸 +D-葡萄糖 +壬醛
噻吩	0.6	0.4	0.3	0.5	0.7
2-甲基噻吩	13.5	12.6	12.9	13.0	13.2
2-乙基噻吩	4.6	4.2	4.1	4.5	4.7
2,5-二甲基噻吩	3.3	1.8	2.1	2.3	2.0
2,3-二甲基噻吩	2.8	1.9	1.8	2.4	2.6
5-甲基四氢噻吩-3-酮	2.4	1.5	1.7	1.8	2.0
噻吩类	2-甲基四氢噻吩-3-酮	24.1	20.6	20.9	20.4
	2-乙酰基噻吩	2.5	1.7	1.8	2.1
	2-乙基噻吩	10.7	8.2	7.9	7.5
	2-乙酰基-5-甲基噻吩	8.7	6.2	6.4	7.1
	噻吩[3,2-b]并噻吩	2.9	2.1	2.2	2.0
	2-噻吩基甲硫醇	3.6	1.4	1.5	2.3
	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-噻吩酮	34.6	40.2	41.6	40.7
	噻吩类产物总量	114.3	102.8	105.2	106.6
	噻唑	8.1	7.5	7.3	7.0
	2-甲基噻唑	2.7	2.2	1.8	2.4
噻唑类	4-甲基噻唑	2.4	2.3	2.1	2.5
	5-甲基噻唑	1.3	0.9	1.1	1.3
	2,5-二甲基噻唑	2.0	1.4	1.6	1.9
	2,4,5-三甲基噻唑	1.8	1.3	1.5	1.1
	2-乙酰基噻唑	23.6	21.4	20.9	21.6
	2-戊基噻唑烷	—	8.6	—	—
	2-己基噻唑烷	—	—	8.9	—
	2-庚基噻唑烷	—	—	—	8.5
	2-辛基噻唑烷	—	—	—	—
	噻唑类产物总量	41.9	45.6	45.2	46.3
硫醇及硫醚类	糠硫醇	10.3	8.9	8.7	9.2
	2-甲基-3-呋喃硫醇	7.8	7.0	6.4	6.7
	2-巯基-3-丁酮	4.9	4.1	4.6	3.7
	2-巯基-3-戊酮	5.5	4.3	4.0	4.4
	3-巯基-2-戊酮	5.1	3.6	3.9	4.1
	2-(1-巯基乙基)呋喃	11.2	7.4	7.8	8.1
	1-己硫醇	—	16.1	—	—
	1-庚硫醇	—	—	14.8	—
	1-辛硫醇	—	—	—	13.2
	1-壬硫醇	—	—	—	—
	二(2-甲基-3-呋喃基)-二硫醚	4.2	2.9	2.4	2.7
	二(2-甲基-3-呋喃基)-二硫醚	3.8	2.1	1.7	1.6
	3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷	5.2	3.6	3.9	3.8
	硫醇及硫醚类总量	58.0	60.0	58.2	57.5
	含硫挥发性产物总量	214.2	208.4	208.6	210.4

注:“—”未检出。

L-半胱氨酸与D-葡萄糖反应,共检测到7种噻唑类化合物。在检测到的噻唑类化合物中,2-乙酰基噻唑的量最大,其可能由D-葡萄糖降解形成的乙二醛、丙酮醛与L-半胱氨酸分解形成的硫化氢、氨反应产生的。在牛肉以及许多Maillard模型反应体系的挥发性成分中都检测到噻唑类化合物,其对整体肉香味的形成也具有重要贡献,广泛用于肉味香精的配方中。噻唑类化合物的形成机理通常认为是由还原糖降解产生的 α -二羰基类化合物与L-半胱氨酸分解形成的醛、硫化氢和氨反应产生^[17]。在本实验中检测到的噻唑类化合物的量比噻吩类要少得多,可能由于L-半胱氨酸分解产生氨的速度比硫化氢慢。在反应体系中分别加入己醛、庚醛、辛醛或壬醛后,在检测到的挥发性产物中增加了2-烷基噻唑烷。其形成的机理推测见图1,首先L-半胱氨酸在反应条件脱羧生成半胱胺,然后氨基与脂肪醛的羰基发生亲核加成反应,得到的中间体脱水关环形成2-烷基噻唑烷类化合物。目前还没有这些2-烷基噻唑烷类化合物天然存在的报道。加入脂肪醛后,原来反应体系的噻唑类化合物的量有所降低,但检测的总的噻唑类化合物的量增加。



R 为 -C₅H₁₁、-C₆H₁₃、-C₇H₁₅、-C₈H₁₇。

图1 2-烷基噻唑烷的形成机理

Fig.1 Formation mechanism of 2-alkyl thiazolidine

在没有脂肪醛的条件下L-半胱氨酸与D-葡萄糖反应,共检测到9种硫醇及硫醚类的化合物。其中包括糠硫醇、2-甲基-3-呋喃硫醇及它们相应的二硫醚,这几个化合物具有浓郁的烤香、肉香香气,天然存在于咖啡及各种肉类食物中,广泛应用于各种肉味香精的配方中^[18]。在D-葡萄糖和L-半胱氨酸反应体系中,糠硫醇和2-甲基-3-呋喃硫醇的形成机理通常认为是由D-葡萄糖降解产物羟基乙醛和丙酮醛反应形成糠醛和4-羟基-5-甲基-3(2H)-呋喃酮的中间体,然后与L-半胱氨酸分解产生的硫化氢反应产生。2-巯基-3-丁酮、2-巯基-3-戊酮和3-巯基-2-戊酮也天然存在于一些肉类的挥发性成分中,一般认为是由D-葡萄糖降解产生的 α -二羰基类化合物与硫化氢反应产生。2-(1-巯基乙基)呋喃具有硫臭味,是D-葡萄糖和L-半胱氨酸模型体系特有的反应产物,其可能由中间体2-乙酰基呋喃与硫化氢反应产生^[13]。在反应体系中还检测到了多硫杂环产物3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷,该化合物具有葱香、烤香和肉香的香味,是重要的肉香味的化合物,通常认为1,1-乙二硫醇是其重要的前体化合物^[17]。加入脂肪醛后,反应体系

增加了较多的长链的硫醇,其形成的机理可能是脂肪醛在反应体系中被还原为脂肪醇,然后与硫化氢反应产生硫醇。1-己硫醇具有油脂、葱蒜、烤肉等香气,天然存在于烧鸡、牛肉等食物中,广泛用于烤香、肉香等香精的配方中^[18]。原来反应体系中的硫醇及硫醚类产物的量减少,但总量基本保持不变。

3 结 论

D-葡萄糖与L-半胱氨酸组成的模型体系,在140℃反应1h,反应物主要呈现较强的刺激的硫化物的味道,有较弱的炖肉香气;在反应体系中加入脂肪醛以后,脂香味明显增加,焦香、肉香也有所增强,而硫化物的刺激臭味则相对减弱。

在没有脂肪醛存在的条件下,D-葡萄糖与L-半胱氨酸组成的模型体系通过GC-MS分析,共检测到29种含硫的挥发性产物,其中包括13种噻吩类化合物、7种噻唑类化合物和9种硫醇及硫醚类化合物,噻吩类化合物种类最多而且含量最高;在反应体系加入脂肪醛以后,增加了2-烷基噻唑类和长链脂肪族硫醇两类化合物,原来体系中的大多数含硫挥发性化合物的含量都有一定程度的减少,但具有烤香及焦香味的4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-噻吩酮的量有一定增加,噻吩类化合物的总量略微下降,噻唑类增加,硫醇及硫醚类产物基本保持不变,总的含硫挥发性产物的量在加入脂肪醛后也基本保持不变。

参考文献:

- [1] LEDL F, SCHLEICHER E. New aspects of the Maillard reaction in foods and in the human body[J]. *Angew Chem Int Edn English*, 1990, 29: 565-594.
- [2] NURSTEN H. The Maillard reaction[M]. Cambridge CB4 0WF, UK: Thomas Graham House, 2005.
- [3] WEENEN H, KERLER J, VAN DER VEN J. The Maillard reaction in flavor formation[M]//SWIFT KAO. *Flavors and fragrances*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997: 153-171.
- [4] LIN J, BLANK I. Odorants generated by thermally induced degradation of phospholipids[J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51: 4364-4369.
- [5] WHITFIELD F B, MOTTRAM D S, BROCK S, et al. Effect of phospholipid on the formation of volatile heterocyclic compounds in heated aqueous solutions of amino acids and ribose[J]. *J Sci Food Agric*, 1988, 42: 261-272.
- [6] FARMER L J, MOTTRAM D S. Interaction of lipid in the maillard reactions between cysteine and ribose: the effect of a triglycerides and three phospholipids on the volatile products[J]. *J Sci Food Agric*, 1990, 53: 505-525.
- [7] 谢建春, 孙宝国, 汤渤, 等. 鸡脂控制氧化-热反应制备鸡肉香精[J]. *精细化工*, 2006, 23(2): 141-144.
- [8] WERKHOFF P, BRUNIG J, EMBERGER R, et al. Flavor chemistry of meat volatiles. New results on flavor components from beef, pork, and chicken[M]//HOPP R, MORI K. *Recent developments in flavor and fragrance chemistry*. VCH: Weinheim, 1993: 183-213.
- [9] WILSON R A, MUSSINAN C J, KATZ I, et al. Isolation and identification of some sulfur chemicals present in pressure-cooked beef[J]. *J Agric Food Chem*, 1973, 21: 873-876.
- [10] ZHANG Y, HO C T. Comparison of the volatile compounds formed from the thermal reaction of glucose with cysteine and glutathione[J]. *J Agric Food Chem*, 1991, 39: 760-763.
- [11] UMANO K, HAGI Y, NAKAHARA K, et al. Volatile chemicals formed in the headspace of a heated D-glucose/L-cysteine Maillard reaction model system[J]. *J Agric Food Chem*, 1995, 43: 2212-2218.
- [12] MUNCH P, HOFMANN T, SCHIEBERLE P. Comparison of key odorants generated by thermal treatment of commercial and self-prepared yeast extracts: influence of the amino acid composition on odorant formation[J]. *J Agric Food Chem*, 1997, 45: 1338-1344.
- [13] HOFMANN T, SCHIEBERLE P. Identification of potent aroma compounds in thermally treated mixtures of glucose/cysteine and rhamnose/cysteine using aroma extract dilution techniques[J]. *J Agric Food Chem*, 1997, 45: 898-906.
- [14] SHU C K, HAGEDORN M L, HO C T. Two novel thiophenes identified from the reaction between cysteine and 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone[J]. *J Agric Food Chem*, 1986, 34: 344-346.
- [15] ZHANG Y, BROWN S, WALTER L O, et al. Formation of sulfur-containing flavor compounds from reactions of furaneol and cysteine, glutathione, hydrogen sulfide, and alanine/hydrogen sulfide[J]. *J Agric Food Chem*, 1997, 45: 894-897.
- [16] TRESSL R, KERSTEN E, NITTKA C, et al. Formation of sulfur-containing flavor compounds from [¹³C]-labeled sugars, cysteine, and Methionine[M]//MUSSINAN C J, KEELAN M E. *Sulfur compounds in food*. Washington, DC: American Chemical Society, 1994: 225-235.
- [17] TAI C Y, HO C T. Influence of cysteine oxidation on thermal formation of Maillard aromas[J]. *J Agric Food Chem*, 1997, 45: 3586-3589.
- [18] 孙宝国, 何坚. *香料化学与工艺学*[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 373-387.