

文章编号 :1009-038X(2000)02-0128-05

大米增香的反应型香料的制备^①

毛锦生, 姚惠源, 张 晖

(无锡轻工大学食品学院, 江苏无锡 214036)

摘要 :模仿天然食品加工中产生风味物的途径,制备了目前国内尚处萌芽阶段的反应型香料,作为大米主增香剂,并利用排序检验法优化了制备反应型香料的反应条件;同时对该反应型香料和增香米的顶空气体进行了 GC-MS 分析。

关键词 :稳定型大米增香剂;美拉德反应;反应型香精;香米;芳香物

中图分类号 :TS210.1 **文献标识码** :A

Manufacture of the Reaction Flavor in Rice Flavor Enhancer

MAO Jin-sheng, YAO Hui-yuan, ZHANG Hui

(School of Food Science and Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

Abstract : The reaction flavor as the stabilized rice flavor enhancer, which is in initial stage at home, was made by studying the essence of forming aromatic rice scented and imitating ways to form process flavor in natural foods. The ultimate reaction conditions of manufacturing the reaction flavor were found by optimization. The steam volatile of the reaction flavor and flavoring rice was determined by GC-MS analysis.

Key words : stabilized rice flavor enhancer; Maillard reaction; reaction flavor; aromatic rice; aromatic compounds

天然食品香气物质的来源主要有两个方面^[1,2] :一是在动植物生长或加工过程中,由酶促反应形成的食品香味料,如苹果、香蕉、蔬菜中的芳香物。二是食品在蒸煮、焙烤及煎炸中产生的食品香料,即食物经加热而分解、氧化、重排或降解,形成前体,进而生成具有特殊风味的食品香料,一般称之为热加工食品香料(Process flavor),亦叫反应食品香料(Reaction flavor),如烤面包、爆花生米、炒咖啡等所形成的香气物质。这些反应均为非酶参与的褐变反应,也称之为美拉德反应(Maillard reaction)。

Maillard 反应是羰基化合物与氨基酸类所发生的一系列复杂反应的总称。其反应过程主要经历了如下 3 个阶段:初始阶段(包括羰氨缩合和分子重排)、中间阶段(Strecker 降解)及终了阶段(醇醛缩合与聚合反应),最终形成了一种黑色素。上述反应的第二步 Strecker 降解物极易发生杂环化,进而形成具有各种食品特征香气的噻唑、吡咯、吡啶、吡嗪及咪唑类物。此外, Maillard 反应所形成的醛和 α -氨基酮类物亦极易与各种氨基酸发生杂环化。这些羰基化合物与氨基酸的伯氨基缩合,形成易变的亚胺,

① 收稿日期 :1999-05-12;修订日期 :1999-10-22

作者简介 :毛锦生(1964 年 7 月生),男,江苏太仓人,工学硕士,工程师。
万方数据

进一步转化为杂环芳香物质,如 2-乙酰基吡啶和 2-乙酰基吡咯啉等.其中 2-乙酰基吡啶和 2-乙酰基吡咯啉被认为是香米的主要芳香物^[3-5].因此,可以利用 Maillard 反应的产物为大米增香.据文献^[1,6,7] 21 种氨基酸与常用糖的各种反应有 400 多种,而与香米特征香气爆玉米香比较接近的香型为烤烟型、烤面包香型、坚果香型和烤蛋白香型.为此,根据文献^[1,6~8],研究中对几十种天然物或代谢产物在水介质体系中煮沸 15 min,再进行评香,予以筛选考核,最终筛选出了较佳的氨基酸为 RO,较佳的羰基化合物为 MO,作为反应型香料的前体.影响 Maillard 反应的因素有许多^[6,9~11],如温度、糖与氨基酸的摩尔比、pH 值、反应时间及所添加的第三组分等.其中的任何一个因素变化均可导致 Maillard 反应产物和香型的变化,因此如何选择一个合适的反应条件是制备反应型香料成功与否的关键.本研究侧重对这方面进行了一些实验,所制得的反应型香料经感观评定和现代仪器分析,证明含有香米主要芳香物——2-乙酰基吡咯啉.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料 氨基酸 RO;糖类化合物 MO.重蒸乙醚 分析纯,上海马陆制药厂生产;大米增香剂 自制;增香大米 自制;TMP(2,4,6-三甲基吡啶) 分析纯,英国进口.

1.1.2 仪器 Oldershow 玻璃浓缩精馏柱 本校中央研究所提供;SDE 装置 本校中央研究所提供;GC-MS 仪 美国 Finnigan MAT4610B;其他玻璃仪器于 120℃ 烘 2 h.

1.2 方法

1.2.1 最佳反应温度的确定 考虑煮饭温度为 100℃,煮饭时间为 20 min 左右的实际情况,分别取温度为 70、80、90、100℃,上述最佳量的 RO 与 MO 加 80 mL 水,在适当温度下反应 5 s 和 20 s,加水冷却,使体积为 80 mL,再评香.

1.2.2 最佳糖与氨基酸摩尔比的确定

1) 判别 RO 与 MO 对香气强度的影响.分别对 RO 和 MO 选择三水平为 A、A + B 和 A + 2B,按照二因素三水平进行正交实验,结果见表 2.

具体实验方法如下:80 mL H₂O + 适量 RO 和 MO $\xrightarrow{\text{煮沸 15 min}}$ 加水冷却并使体积至 80 mL $\rightarrow$ 评香;

2) RO 与 MO 最佳摩尔比的确定.将对香气影响大的 RO 用量水平调整为 A、10A 及 25A,对香气

影响小的 MO 用量水平调整为 A/2、A 及 3A/2,按调整后的二因素三水平进行正交试验,再按排秩选优法分别进行感官评定,然后选优确定最佳比.

1.2.3 最佳 pH 值的确定 在不同 pH 的缓冲液 80 mL 中加入最佳量的 RO 与 MO,煮 15 min,冷却后加水至 80 mL 评香.

1.2.4 最佳无机盐种类和浓度的确定 分别对 NaCl、CaCl₂、Na₂SO₄、Na₃PO₄、FeCl₃ 等一价、二价和三价无机盐进行筛选,确定对 Maillard 反应影响最大的无机盐.然后按照不同浓度的无机盐对香气影响的大小进行排秩选优,确定最佳无机盐及其浓度.将上述 0.1 mol/L 无机溶液 40 mL,加入到最佳量的 RO 与 MO 中,煮沸 15 min,加水冷却并使体积至 40 mL 后评香.

上述最佳无机盐,配制成 0、0.001、0.01、0.1、1.0 mol/L 不同浓度的溶液.各取上述溶液 40 mL 分别加入不同的烧杯中,然后加入前述最佳量的 RO 和 MO,煮沸 15 min,加水冷却并使体积至 40 mL,评香,实验结果见秩次、秩和统计表 6.然后进行排秩选优,确定无机盐的最佳浓度.

1.2.5 反应型香料的 SDE 顶空气体分析方法

1) 大米增香剂 SDE 收集.重介质 1 L 的烧瓶:20 mL 3% 增香剂 + 500 mL 无挥发物水 + 少量沸石;轻介质 250 mL 的烧瓶:50 mL 重蒸乙醚 + 磁力搅拌子.两烧瓶中分别有上述轻、重介质,SDE 萃取 2 h,醚层用 40 g 无水 Na₂SO₄ 干燥过夜,滤液浓缩至 2 mL,为 1 号样.

2) 增香米 SDE 收集.重介质 1 L 的烧瓶:200 g 增香米 + 600 mL 无挥发物水 + 5 mL 130.0 μg/g TMP + 50 mL 消泡液;轻介质 250 mL 的烧瓶:80 mL 2 g/dL H₂SO₄ + 磁力搅拌子 + 120 mL 重蒸乙醚.

两烧瓶中分别装有上述轻、重介质,SDE 萃取 2 h,轻介质用分液漏斗分离,分离所得的醚层用 2 g/dL H₂SO₄ 洗涤 3 次(每次用 30 mL 2 g/dL 的硫酸),洗涤所得酸层与上述 SDE 萃取所得的酸层合并后再加 120 mL 乙醚,边搅拌边加入 30 g NaHCO₃ 中和至无泡为止,然后用分液漏斗分离,分离所得的水层用乙醚萃取 3 次,每次乙醚用量为 30 mL.上述萃取所得的醚层与中和后分离所得的醚层合并,再用 60 g Na₂SO₄ 干燥过夜,过滤后浓缩至约 0.2 mL,为 2 号样.

3) 普通无香大米 SDE 收集.

4) 顶空气体 GC-MS 分析. GC-MS 仪为美国 Finnigan MAT4610B,电离电压 70 eV,离子源温度

190 ℃ ,载气 He 体积流量 1 mL/min ;毛细管柱为 0.25 mm×30 m(PEG-20M)。

2 结果与讨论

2.1 最佳反应温度

不同反应温度对香气的影响见表 1。

表 1 不同反应温度对香气的影响

Tab.1 Flavor evaluation of reaction flavor
in different temperature

温度/℃	时间/min	香气
70	5	无
	20	无
80	5	无
	20	无
90	5	无
	20	无
100	5	稍有
	20	很香

由表 1 可知 :形成香气的最佳反应温度为 100 ℃ ,最佳反应时间为 20 min。当然反应温度越高、反应时间越长 ,香气可能会越浓 ,但这与煮饭条件相差太大。同时 ,这一结果与文献[6]的论述相一致 ,即不同温度不仅会使 Maillard 反应所生成的产物和香型不同 ,而且会使香气强度受到影响。

2.2 最佳糖与氨基酸摩尔比

最佳糖与氨基酸摩尔比的因子-水平表见表 2。

表 2 最佳糖与氨基酸摩尔比的因子-水平表

Tab.2 The relation of factors and levels between
sugar and amino acid in Maillard reaction

实验号	RO	MO	色	香
1	1	1	无	9
2	1	2	无	6.5
3	1	3	5	6.5
4	2	1	无	8
5	2	2	4	5
6	2	3	1	2
7	3	1	6	4
8	3	2	3	3
9	3	3	2	1

注 :表中香一栏中数字表示香气强度大小。数字越小 ,强度越大。色一栏中数字越大 ,颜色越深。

由上述实验结果可知 ,MO 对色泽影响较 RO 大 ,而 RO 对香气影响较 MO 大。因此 ,应选择 RO 较大而 MO 较小的体系排队选优。

上述 9 个反应体系 ,分别由食品学院本科及研

究生等 8 人组成的评价员进行评价 ,结果见表 3。根据表 3 的实验结果 ,进行排队选优^[13] ,在 1% 的显著水平上 ,9 号样品最香 ,其次为 6 号和 4 号样品 ,再次为 8 号样品 ,考虑到成本 ,选 6 号为最佳样品 ,其最佳糖与氨基酸的摩尔比为 20:3。

表 3 秩次、秩和统计表

Tab.3 The statistics of ranking method

评价员	增香剂								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	9	7	8	4	6	2	5	3	1
2	9	7	8	4	6	3	5	2	1
3	8	7	8	3	5	1	6	4	2
4	9	7	8	4	5	1	6	3	2
5	9	7	8	3	6	2	4	5	1
6	9	7	8	2	4	5	3	6	1
7	9	7	8	5	3	1	6	4	2
8	9	7	8	2	6	5	4	3	1

每种样品的秩和

R_p	72	56	64	27	41	20	43	30	11
-------	----	----	----	----	----	----	----	----	----

2.3 最佳 pH 值

pH 对香气及色泽的影响见表 4。

表 4 pH 对香气及色泽的影响

Tab.4 The change of flavor and color
in Maillard reaction with various pH

pH	色泽	香气
2	无	无
2.9	无	无
3.5	无	无
4.5	绿 3	7
5.5	绿 1	5.5
6.5	绿 2	5.5
7.5	绿 4	4
8.5	绿 4	1
9.1	绿 5	1
10	红 3	1
10.4	红 1	难闻
11.6	红 2	难闻
12.3	无	无

注 :香气一栏中数字越小 ,强度越大 ;色泽一栏中数字越大 ,颜色越深。

可见 ,Maillard 反应形成香气的最佳 pH 范围为 5.5~10 ;Maillard 反应所生成的色泽在 pH 6.5~9.1 范围为最淡。结合 IOFI 关于反应香料的指导性意见 ,故选择最适 pH 为 6.5~8。

由上述实验可知 ,pH 值对香气的产生具有较

大的影响. pH 值太小 ,不能使在 Maillard 反应中形成的 Shiff 碱脱 H^+ ,从而无法使 N-取代物转化为亚胺杂环物 若 pH 值太高 则无法给杂环 N 提供游离的 H^+ ,从而不能形成 Shiff 碱异构互变 ,这样就不能在杂环的 2 位上接上酰基而产生芳香. 因此 ,pH 值对 2-乙酰化合物的形成极为重要. 研究中考察了不同缓冲液中 (pH 2~13) 香气的形成 ,经感官评定及排秩选优 ,确定最适 pH 范围为 6.5~8.

2.4 最佳无机盐种类和浓度

无机盐对香气的影响见表 5.

可见 ,无机盐对 Maillard 反应的影响较大 ,这一实验现象与文献 [10~12] 相一致 ,同时 $CaCl_2$ 比其他无机盐对香气增效的效果明显. 这可能是由于二价 Ca^{2+} 离子的外层电子云上具有空穴轨道 ,而特征

香米香气一般为五元或六元含 N 杂环化合物 ,其 N 原子上具有一对孤对电子 ,易与 Ca^{2+} 形成配位体而降低游离态的杂环生成物的浓度 ,使得 Maillard 反应趋于生成杂环物方向.

不同浓度 $CaCl_2$ 对模型体系形成香气的影响见表 6.

表 5 0.1 mol/L 无机盐对香气的影响
Tab.5 The effects of 0.1 mol/L inorganic salts on flavor

无机盐	香气	色泽
$FeCl_3$	最淡带酸	棕红色
Na_2SO_4	较浓	绿色
$CaCl_2$	较浓 ,冷后最香	浅绿色
$NaCl$	较浓	无色
Na_3PO_4	较浓	绿色

表 6 秩次、秩和统计表
Tab.6 The statistics of ranking method

$CaCl_2$ 浓度/ (mol/L)	评价员 1	评价员 2	评价员 3	评价员 4	评价员 5	评价员 6	评价员 7	评价员 8	每个体系秩和 R_i
0	3	1	1	1	1	3	1	1	12
0.001	2	3	2	3	3	2	4	3	22
0.01	1	2	3	2	2	1	3	2	16
0.1	4	5	4	5	4	4	2	4	31
1.0	5	4	5	6	5	5	5	5	39

上述实验结果经排秩选优法分析 ,可知在 1% 显著水平上 ,5 号样品最香 ,即 1.0 mol/L $CaCl_2$ 对 Maillard 反应所形成的香气增效最强 ,其次为 0.01 , 0.1 ,0.001 mol/L 的 $CaCl_2$;再次为蒸馏水. 考虑到成本 ,选用 1 mmol/L 的 $CaCl_2$ 水溶液作为反应体系的介质.

2.5 反应型香料及大米增香剂的 GC-MS 分析

由反应型香料的顶空气体的 GC-MS 分析的重

构离子图(见图 1)可知 ,在质荷比第 716 扫描处有一个明显的峰且质谱图(见图 2)表明 ,它与 2-乙酰基吡咯啉标准质谱图(见图 3)基本一致 ,故该峰为 2-乙酰基吡咯啉. 对含该主香剂的大米增香剂所增香的大米进行顶空气体的 GC-MS 分析 ,其重构离子图的质荷比第 723 扫描处有一个明显的峰形 ,且其质谱图(见图 4)与 2-乙酰基吡咯啉标准图谱基本吻合. 因此 ,可以证明该峰为 2-乙酰基吡咯啉.

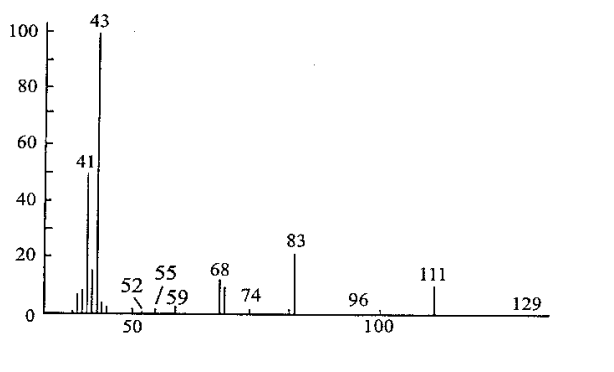
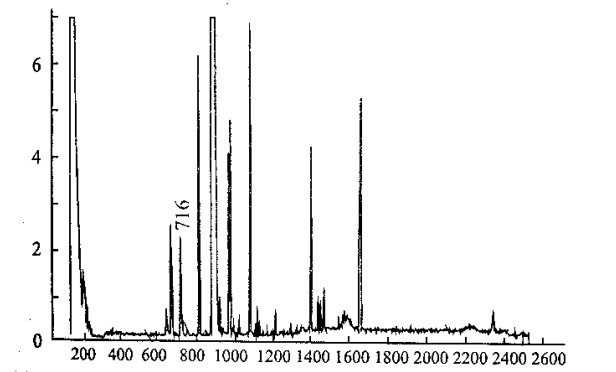


图 1 反应型香料 SDE 收集物的重构总离子图

图 2 反应型香料在第 716 次扫描处的质谱图

Fig.1 Mass spectrum system——total ion chromatography of SDE extract from reaction flavor
万方数据

Fig.2 Full-scan(M/I 32-134) mass spectrum of reaction flavor(scan No.716)

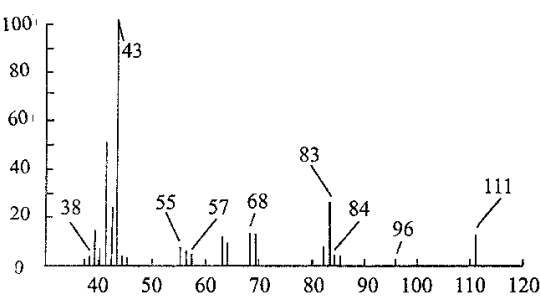


图 3 2-乙酰吡咯啉的标准质谱图

Fig.3 Full-scan(M/I 30-120) mass spectrum of 2-acetyl-1- pyrroline

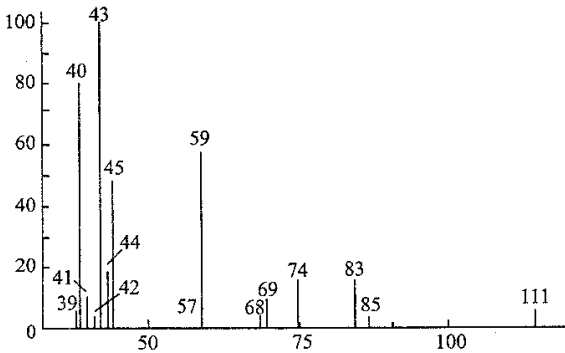


图 4 增香米第 723 次扫描处的质谱图

Fig.4 Full-scan(M/I 34-116) mass spectrum of aromatic rice(scan No. 723)

3 结 论

用符合 FEMA、FDA 的糖与氨基酸可制成反应型香料,该香料不仅本身具有强烈的爆玉米香型,而且由顶空气体分析法(SDE 法)检测得到了香米特征物 2-乙酰基吡咯啉.制备该主香剂的最适条件为 糖与氨基酸的摩尔比为 3:20 ,温度为 100 ℃ ,

pH 为 6.5~8 ,介质为 1 mmol/L CaCl₂ 的水溶液,反应时间为 15~20 min(与煮饭时间一致);用该香料作为大米增香剂的主香成分制得的大米增香剂,对普通无香大米增香后使其有明显的香米香气,并由 SDE 法检测得到了香米特征物 2-乙酰基吡咯啉.

参考文献

[1] 王建新,王嘉兴,周耀华. 实用香精配方[M]. 北京 :中国轻工业出版社 ,1995. 1
[2] 李和. 食品香料化学——杂环香味化合物[M]. 北京 :中国轻工业出版社 ,1992. 1
[3] 顾建明. 香米样香气成分的分析、合成及其应用[D]. 无锡 :无锡轻工大学 ,1995. 1
[4] RON GB , LING LC. 2-Acetyl-1-1pyrroline :an important aroma component of cooked rice[J]. **Chem Ind** ,1982 ,23 :958~986
[5] JOSEPH A M. Rice product volatilizate :A Review[J]. **J Agric Food Chem** ,1984 ,32 :964~970
[6] WALLER G R , FEATHER M S. The maillard reaction in food and nutritior[M]. USA Washington :ACS ,1983. 185~286
[7] FRANZ L , ERWIN S. New aspects of the maillard reaction in foods and in the human body[J]. **Chem Int Ed Engl** ,1990 ,29 :565~594
[8] THOMAS E F , NICOLO B. Fenaroli 's handbook of flavor ingredients[M]. USA Ohio :CRC Press ,1974. 709~759
[9] JOHN E H. Dehydrated foods chemistry of browning reactions in model systems[J]. **Agri food chem** ,1953 ,1(15) :928~943
[10] LARRY K F , LEWIS D S. Formation of Maillard reaction products in parenteral alimentation solutions[J]. **J Nutr** ,1982 ,112 :1631~1637
[11] HELEN C H Y , TAKAYUKI S. Flavor and browning enhancement by electrolytes during microwave irradiation of the mail-lard model system[J]. **Agric Food Chem** ,1991 ,39 :948~951
[12] 毛锦生. 稳定型大米增香剂的研究[D]. 无锡 :无锡轻工大学 ,1997. 1
[13] 朱红. 食品感官分析入门[M]. 北京 :中国轻工业出版社 ,1990. 1

(责任编辑 :李春丽)