

文章编号:1673-1689(2010)01-0071-06

# L-阿拉伯糖 /L-半胱氨酸模型体系 Maillard 反应热学性质分析

侯亚龙

(花臣香精(昆山)有限公司, 上海 200235)

**摘 要:** 采用热重分析、同步差热分析以及差示扫描量热分析等热分析方法,对 L-阿拉伯糖、L-半胱氨酸以及阿拉伯糖/半胱氨酸模型体系非水相 Maillard 反应热学性质进行了详细的研究。同时,采用热质联用分析方法对阿拉伯糖/半胱氨酸体系挥发性产物形成的热学特性进行了分析。结果表明:(1)L-阿拉伯糖和 L-半胱氨酸混合物的降解活化能大大低于它们各自的降解活化能;(2)L-阿拉伯糖/L-半胱氨酸体系早期 Maillard 反应是一个吸热过程,反应的进行对温度及特定温度条件下的加热时间有依赖性;(3)大多数 Maillard 反应挥发性风味物质是在第二失重阶段形成,  $H_2S$  也只在第二失重段产生,说明半胱氨酸 Strecker 降解脱  $H_2S$  需要较高的反应温度,含硫化化合物的形成需要  $H_2S$  的参与,因而它们的产生同样需要较高反应温度条件。

**关键词:** 阿拉伯糖/半胱氨酸模型体系;热重分析;同步差热分析;热质联用;挥发性风味物质

**中图分类号:** TS 264. 3

**文献标识码:** A

## Thermal Properties of Maillard Reaction on L-Arabinose/ L-Cysteine Model System

HOU Ya-long

(Frutarom Flavors (Kun Shan) Co., Ltd., Shanghai 200235, China)

**Abstract:** The thermal properties of D-ribose, L-cysteine and Maillard reaction of non-aqueous phase ribose/ cysteine model system were detailed investigated through thermal analysis methods such as thermal gravity, simultaneous differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. The thermal behavior of the formation of volatiles in the reaction of ribose/ cysteine was also studied by thermal gravity-mass spectrometry. It showed that the degradation temperature of L-arabinose and cysteine, respectively, were higher than that of their mixed counterparts. The earlier reaction of L-arabinose/ cysteine was an endothermonic process and it must be depend on the reaction temperature and reaction duration under specific temperature. Most of volatile compounds produced in the second phase of weight loss and hydrogen sulfide also occurred in this period. It shown that Strecker degradation of cysteine into hydrogen sulfide required more higher reaction temperature. Furthermore, sulfurous compounds could generate as a result of the formation of hydrogen sulfide. Hence, the formation of sulfurous compounds had

**收稿日期:** 2009-03-10

**基金项目:** 上海市引进技术的吸收和创新项目 (04-202)。

**作者简介:** 侯亚龙(1971 - ),女,四川绵阳人,工学博士,高级工程师,主要从事新型香精香料产品研发和香精香料缓释研究。Email:helen.frutarom@gmail.com

strong temperature dependence.

**Key words :** arabinose/ cysteine model system , thermal gravity analysis , simultaneous differential thermal analysis , thermal gravity-mass spectrometry , volatile compounds

人们利用 Maillard 反应产生期望的风味物质主要是在加热条件下进行的,然而自从人们开始研究 Maillard 反应至今,主要研究 Maillard 反应的动力学和挥发性产物,也有少数学者研究非挥发性产物,在 Maillard 反应热力学方面却几乎无人涉及。作者利用热重-同步差示热分析(TG-SDTA)、差示扫描量热仪(DSC)、热质联用仪(TG-DTA-MS)和微量热仪(MDSC)研究 Maillard 反应,探讨阿拉伯糖/半胱氨酸体系水相和非水相 Maillard 反应热力学分析在 Maillard 反应产物形成机理研究方面的可用性,为 Maillard 反应的理论研究选择新的研究手段、建立新的分析方法,进一步补充、证实和完善 Maillard 反应理论体系。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

L-阿拉伯糖:纯度>99%,美国 Sanland 公司产品;L-半胱氨酸,BR级,国药集团上海试剂有限公司产品;热重-同步差示热分析仪(TG-SDTA):851e型,瑞士 Mettler-Toledo 公司产品;差示扫描量热仪(DSC):NETZSCH DSC 200 PC,德国 Netzsch 公司产品;热质联用仪(TG-DTA-MS)、同步热分析仪 NETZSCH STA 449C:德国 Netzsch 公司产品;Thermostar™四极质谱仪:瑞士 Balzers 公司产品。

### 1.2 方法

**1.2.1 热重-同步差示热分析(TG-SDTA)** 将待测粉末状阿拉伯糖或氨基酸样品取适量置于陶瓷坩埚中,放入热重-差热分析仪,在氮气气氛中进行分析,氮气流量 50 mL/min。仪器升温速率为 5 °C/min,从 25 °C升至 500 °C。

**1.2.2 差示扫描量热分析(DSC)** 将待测粉末状阿拉伯糖样品取适量置于铝坩埚中,放入 DSC 分析仪,氮气流量 15 mL/min,起始温度为 45 °C,按 5 °C/min 升至 500 °C,结果见图 1。

**1.2.3 热质联用分析(TG-DTA-MS)** 将等摩尔的阿拉伯糖和 L-半胱氨酸混匀放入石英研钵,仔细研磨成均匀粉末。取适量放入陶瓷坩埚,盖上陶瓷盖放入热质联用仪。样品在氮气气氛中测定,氮气流量 20 mL/min,仪器升温速率 10 °C/min,从 30

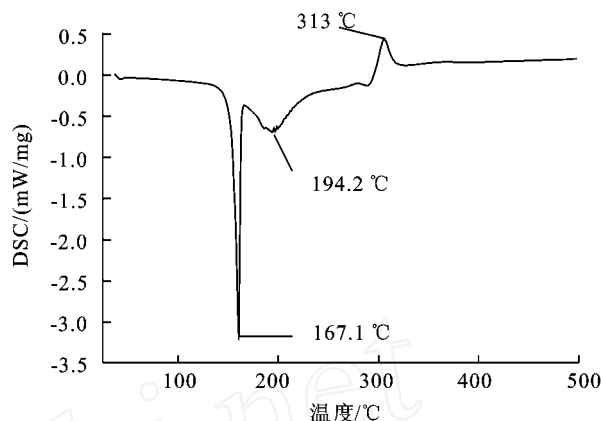


图1 L-阿拉伯糖 DSC 分析图

Fig. 1 DSC profile of L-arabinose

°C升至 280 °C。

热分析仪和四极质谱仪耦合接口使用石英毛细管。质谱测定采用多重离子检测(MID)模式。被监测离子的选择依据是,可能产生的挥发性组分的分子离子、基峰或特征碎片离子,并注意避免重复引起的干扰。质谱正离子信号用通道电子管 CH-7RON 记录。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阿拉伯糖及阿拉伯糖/半胱氨酸模型体系的热力学特性

图 2 的 TG 曲线表明,L-阿拉伯糖的第一个失重阶段出现在 161.1~263.8 °C范围,失质量为 20%;DSC 曲线表明,在此温度范围内出现了一个大的吸热峰,峰温 167.1 °C,峰值 -3.19 mW/mg,随后在 194.2 °C附近的小温度范围出现了一些小的吸热峰,峰值在 -0.69 mW/mg 左右,说明此时有一系列反应发生。263.8~500 °C结束时样品失重 60.5%,此段出现一个放热峰,峰温 313 °C,峰值 0.42 mW/mg,说明此时样品的热反应已由吸热反应转变为放热反应。

值得注意的现象是,阿拉伯糖没有像核糖一样先出现熔融峰再失重,而是熔融的同时就开始失重,失重起始温度明显高于核糖,在相同分析时间内核糖的失质量(86%)也高于阿拉伯糖(80.5%);第一失重段结束后,核糖出现了大量的小吸热峰,而阿拉伯糖小峰的数量很少;核糖的放热峰出现在 295.3 °C,而阿拉伯糖 313 °C时才出现放热峰,比核

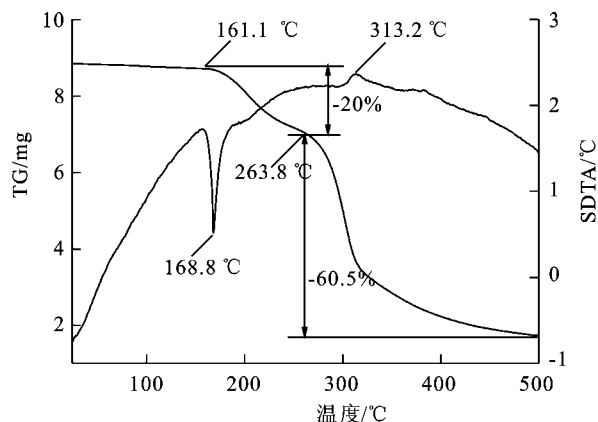


图 2 L-阿拉伯糖 TGSDTA 分析

Fig. 2 TGSDTA profile of L-arabinose

糖出现的晚,说明阿拉伯糖的热降解所需活化能高于核糖。以上分析说明核糖和阿拉伯糖由于分子立体结构差异导致热力学特性出现明显差异。

图 3 的 DTA 曲线显示 L-半胱氨酸的熔融峰出现在 185.2 °C,吸热量不大,最大吸热峰出现在 230.4 °C;TG 曲线显示,L-半胱氨酸在 198.4~241.7 °C 范围明显失重,质量损失达 74 %,而最大吸热峰在此温度区间出现,峰值为 1.58  $\mu\text{V}/\text{mg}$ ,说明 L-半胱氨酸降解需大量吸热;DTG 曲线显示,224.8 °C 时 L-半胱氨酸最大损失速率达到 48.07 %/min,表明 L-半胱氨酸的降解速度非常快,降解形成大量的挥发性化合物。

对比图 4 和图 2 不难看出,阿拉伯糖与半胱氨酸混合样品,失重起始温度大大降低,117.7~179.9 °C 为第一失重段,失质量为 25 %,并在 143.7 °C

出现最大吸热峰。阿拉伯糖在 30~280 °C 范围共失重 24.5 %,而经与半胱氨酸混合后的样品失重却高达 56.6 %,说明糖与氨基酸混合后不仅降低了降解所需的活化能而且大大增加了挥发物的产量,这与核糖/半胱氨酸混合物的实验结果一致。图 4 的 DTG 曲线分析结果显示在 139.7 °C 出现第一失重峰,峰值为 7.44 %/min,第二失重峰出现在 220.7 °C,峰值 13.78 %/min,说明第二失重段产生挥发性化合物的速度大大高于第一失重段。第二失重段过后的失重速度基本稳定在 1.6 %/min。从图 4 的 DTG 曲线情况看, Maillard 反应中后期,阿拉伯糖/半胱氨酸混合物产生挥发性化合物的速度非常高。

曾有文献报道利用裂解气相色谱/二级质谱联用研究模型体系的 Maillard 反应<sup>[1]</sup>,对裂解产生的挥发性产物进行了分析研究,但未有 Maillard 反应热力学特征同产物分析相结合的研究报道。

热力学分析检测的过程相当于程序升温裂解的过程,Yaylayan 和 Keyhani<sup>[2]</sup>的研究表明裂解条件下的 Maillard 反应途径类似于水相体系的。基于此,通过热质联用分析 Maillard 反应产物生成的热力学特征,并推测水相体系 Maillard 反应的热力学特性。

利用热质联用仪分析挥发性产物,首先要选择具有代表性的特征产物。Amadori 化合物形成过程及降解过程会产生  $\text{H}_2\text{O}$ ;半胱氨酸的 Strecker 降解会产生  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$  等;糖的降解会形成小分子化合物,如乙酸、2,3-丁二酮、羟基丙酮、3-甲基-2-丁酮

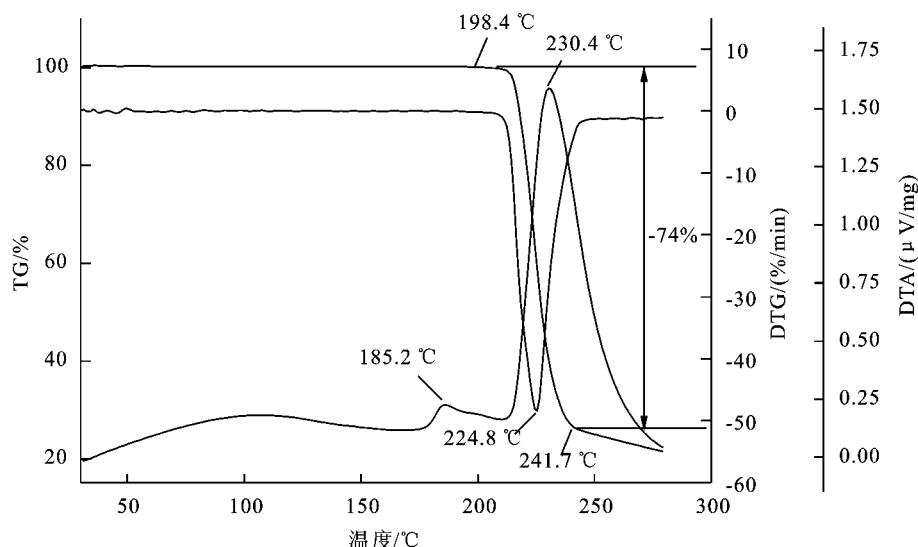


图 3 半胱氨酸 TGDTA-DTG 分析图

Fig. 3 TGDTA-DTG profile of L-cysteine

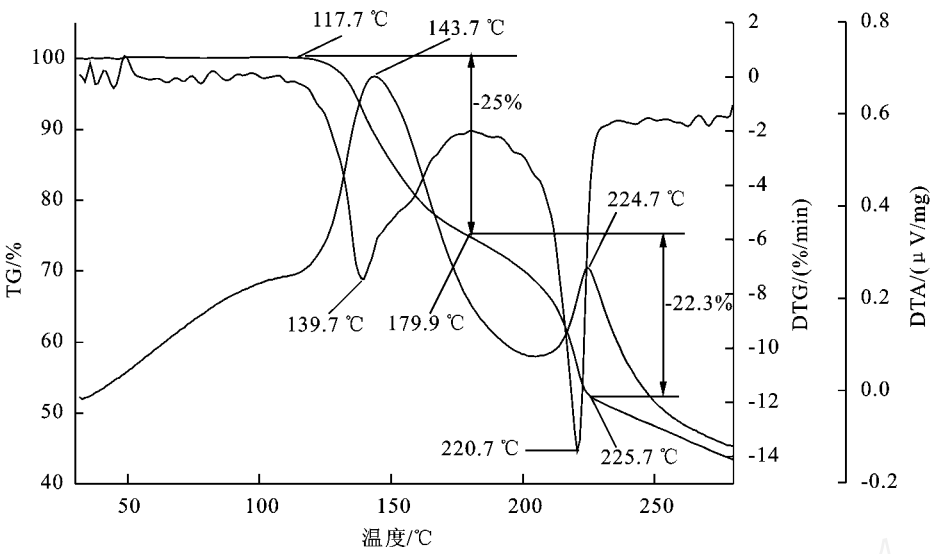


图 4 L-阿拉伯糖/半胱氨酸体系 TGDTA-DTG分析

Fig. 4 TGDTA-DTG profile of L-arabinose/L-cysteine system

(及其同分异构体 2-戊酮)等;戊糖降解的特征产物糠醛;戊糖/半胱氨酸模型体系的特征性产物 3-巯基-2-戊酮、1-甲巯基-2-丁酮、2-甲基-3-呋喃硫醇及其二聚物双(2-甲基-3-呋喃基)二硫醚等<sup>[3]</sup>;低水分活度高温 Maillard 反应的特征化合物烷基吡嗪、吡啶、烷基噻唑等。

根据以上化合物的标准质谱图选择相应的分子离子峰及特征离子碎片,在进行热力学分析的同时监测这些离子的产生情况,从而推测 Maillard 反应进程及产物形成条件。

作者选择进行监测的特征离子及其对应的化合物见表 1。可以看出许多带有乙酰基的化合物都有  $m/z = 43$  的离子碎片,因此  $m/z = 43$  的离子流丰度可能是多个化合物离子流丰度的叠加,该离子只具参考价值,需根据其它离子来共同确定反应产生的化合物;糠醛的特征离子  $m/z = 95$  和  $m/z = 96$

的丰度比值为 1 : 1,因此糠醛的鉴定很容易。吡啶的分子离子为  $m/z = 79$ ,而吡啶衍生物也具有该离子碎片,因此该离子可作为吡啶类化合物出现的依据; $m/z = 122$  和  $m/z = 127$  的情况类似于  $m/z = 79$ ,仅根据它们不能鉴别特定化合物,但可作为某些化合物产生的参考依据。2-甲基-3-呋喃硫醇的特征离子  $m/z$  为 113、114 丰度比为 1 : 4.2,双(2-甲基-3-呋喃基)二硫醚的特征离子  $m/z = 113$ 、226 丰度比为 1 : 0.67,当检测到的离子流中同时存在  $m/z$  为 113、114、226 时,认为体系中可能产生了前述两种化合物,若只存在其中的两个离子则可根据丰度比来鉴别化合物。 $m/z$  为 44 为  $\text{CO}_2$  的分子离子; $\text{H}_2\text{S}$  的分子离子为  $m/z$  为 34; $\text{H}_2\text{O}$  的特征离子为  $m/z$  为 17、18,二者的丰度比 1 : 4.7; $\text{NH}_3$  的分子离子为  $m/z$  17。

表 1 热质联用过程中监测的特征离子

Tab. 1 Characteristic ion detected in the process of TGDTA-MS

| 化合物分子式                                                             | $m/z$  | 化合物分子式                                                                                    | $m/z$   | 化合物分子式                                                                                         | $m/z$ |
|--------------------------------------------------------------------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| $\text{H}_2\text{O}$                                               | 17,18  | $\text{NH}_3$                                                                             | 17      | $\text{CO}_2$                                                                                  | 44    |
| $\text{H}_2\text{S}$                                               | 34     | $\text{CH}_3\text{COOH}$                                                                  | 43,60   | $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ (糠醛)                                                          | 95,96 |
| $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ (羟基丙酮及其同分异构体)                     | 43,74  | $\text{C}_5\text{H}_6\text{OS}$ (2-甲基-3-呋喃硫醇)                                             | 113,114 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (吡啶及其衍生物)                                                       | 79    |
| $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OS}$ (3-巯基-2-戊酮或 1-甲巯基-2-丁酮或其它同分异构体) | 43,118 | $\text{C}_5\text{H}_5\text{NOS}$ (2-乙酰基噻唑)或 $\text{C}_6\text{H}_9\text{NS}$ (丙基噻唑及其同分异构体) | 127     | $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ (2,3-丁二酮)或 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (3-甲基-2-丁酮/2-戊酮) | 43,86 |
| $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$ (三甲基吡嗪或其同分异构体)                 | 122    | $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ 双(2-甲基-3-呋喃基)二硫醚                         | 113,226 |                                                                                                |       |

注:  $m/z$  为质核比

## 2.2 阿拉伯糖/半胱氨酸体系挥发性化合物热力学特性的热质联用分析

图 5~图 8 的阿拉伯糖/半胱氨酸模型体系离子流图表明,该体系在 143 °C 时出峰的离子有  $m/z$  为 17 和 18,二者丰度比为 1 : 3.9,  $m/z$  为 17 的比例高于在纯水中  $H_2O$  的相应丰度比 1 : 4.7,与核糖/半胱氨酸体系一样,此时  $m/z$  为 17 来自于  $H_2O$  和少量  $NH_3$ ,但阿拉伯糖的氨与水的比例似乎比核糖高;根据图 4 的 DTA 曲线可知,143.7 °C 有一个大的吸热峰,并且 TG 曲线表明体系失重起始于 117 °C,而  $m/z$  为 17 和 18 的出峰起始温度也在 117.7 °C,说明开始体系失重是由反应物脱水造成的。随后  $m/z$  为 95 和 96 在 124 °C 开始出峰,并在 147 °C 达到最大值,  $m/z$  为 95、96 丰度比为 1 : 1,这说明体系在 124 °C 开始产生糠醛,并且糠醛的产量在 147 °C 时达到最大值,在 220 °C 糠醛再次出峰,但峰强度大大小于 147 °C 的,说明糠醛的形成分两个阶段,第一阶段产量大大高于第二阶段,这与水相体系糠醛的形成规律基本一致。

从产物生成的顺序来看,体系第一阶段失重主要是由于脱水和乙酰基化合物、糠醛的产生造成的,然后有少量脱氨、脱羧形成的  $NH_3$ 、 $CO_2$ ,大部分挥发性风味物质是在第二失重阶段形成,产物生成量最大的温区为 223 °C 附近,图 4 的 DTA 曲线显示 224.7 °C 有一个吸热峰出现,说明这些挥发性化合物的形成是吸热反应,因此要形成这些化合物必须要达到一定的温度,这也解释了为什么反应型香精的生产都要在较高温度条件下进行。

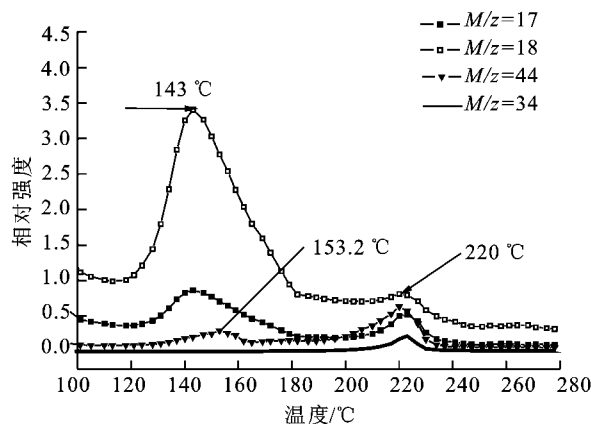


图 5 热质联用 L-阿拉伯糖/半胱氨酸体系挥发性产物离子流图( I )

Fig.5 Ion current chromatograms of the formed volatiles of arabinose/ cysteine sample

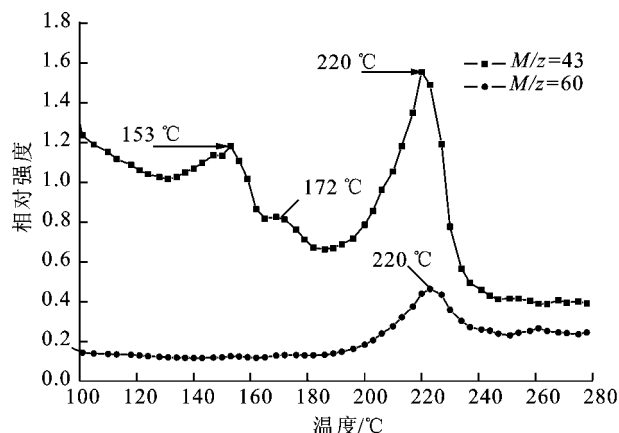


图 6 热质联用 L-阿拉伯糖/半胱氨酸反应产物离子流图( II )

Fig.6 Ion current chromatograms of the formed volatiles of arabinose/ cysteine sample

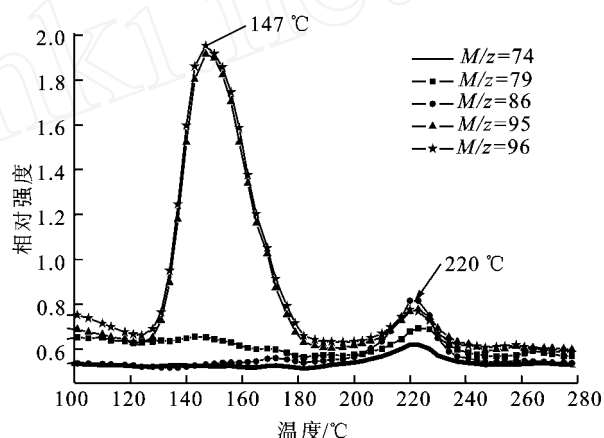


图 7 热质联用 L-阿拉伯糖/半胱氨酸反应产物离子流图( III )

Fig.7 Ion current chromatograms of the formed volatiles of arabinose/ cysteine sample

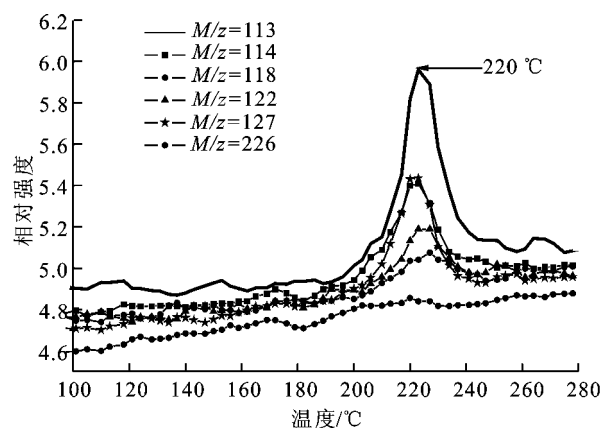


图 8 热质联用 L-阿拉伯糖/半胱氨酸反应产物离子流图( IV )

Fig.8 Ion current chromatograms of the formed volatiles of arabinose/ cysteine sample

### 3 结 论

从阿拉伯糖/半胱氨酸体系中典型挥发性产物糠醛的形成规律发现,采用热质联用法研究 Maillard 反应可以为水相体系 Maillard 反应热力学性质的研究提供参考。

阿拉伯糖、半胱氨酸及阿拉伯糖/半胱氨酸体系的热分析图谱比较发现,阿拉伯糖与半胱氨酸混合物的降解温度明显低于阿拉伯糖、半胱氨酸各自的降解温度,说明阿拉伯糖与半胱氨酸结合形成 Amadori 化合物后降解活化能大大低于阿拉伯糖及半胱氨酸单独的降解活化能。

阿拉伯糖/半胱氨酸体系的 DTA 曲线表明,早期 Maillard 反应是一个吸热过程,反应的发生需要吸收一定的热量,因此反应必定对温度或特定温度

条件下的加热时间有依赖性,这符合以往 Maillard 反应研究者在研究反应产物的基础上提出的 Maillard 反应对温度、加热时间具依赖性的结论。因此欲控制 Maillard 反应的进行可通过控制适当的温度条件来达到目的。

阿拉伯糖/半胱氨酸体系离子流图表明,各体系第一阶段失重主要是由于 Amadori 化合物形成时脱水造成的,还有少部分失重是由于 Amadori 化合物降解形成了乙酰基化合物、糠醛以及脱氨、脱羧形成了  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$  等化合物;大部分 Maillard 反应挥发性风味物质是在第二失重阶段形成,  $\text{H}_2\text{S}$  也只在第二失重段出现,说明半胱氨酸 Strecker 降解脱  $\text{H}_2\text{S}$  需要较高的反应温度,体系中含硫化合物由于需要  $\text{H}_2\text{S}$  的参与才能形成,因此体系中含硫化合物的形成对温度有依赖性。

### 参考文献(References) :

- [1] Andrzej Wnorowski. Applications of Py-GC/MS to the study of Maillard reaction: mechanistic and food quality aspects [D]. Montreal:McGill University, 2003.
- [2] Yaylayan V A, Keyhani A. The Origin of 2,3-pentanedione and 2,3-butanedione in D-glucose/L-alanine Maillard Model System[J]. *J Agric Food Chem*, 1999, 47, 3280 - 3284.
- [3] 侯亚龙,陈正行,罗昌荣,等. 戊糖的立体异构性对戊糖/半胱氨酸反应体系风味物质形成的影响[J]. *食品与生物技术学报*, 2006, 25(6) :63 - 69.
- HOU Ya-long, CHEN Zheng-xing, LUO Chang-rong, et al. Effect of pentose stereo-isomerization on the formation of volatiles in the reaction system of pentose/ cysteine[J]. *Journal of food science and biotechnology*, 2006, 25(6) : 63 - 69.

(责任编辑:朱明)