

文章编号: 1673-1689(2011)04-0549-07

反应时间对 L-阿拉伯糖/半胱氨酸体系 挥发性产物形成的影响

罗昌荣¹, 侯亚龙², 徐利³, 陈正行⁴

(1. 上海昌荣香料科技有限公司, 上海 201800; 2. 花臣香精(昆山)有限公司, 江苏 昆山 215345; 3. 山东瑞博斯烟草有限公司, 山东 沂水 276400; 4. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 对反应时间对 L-阿拉伯糖/半胱氨酸模型体系挥发性产物形成规律的影响进行了详细研究。结果表明: 随反应时间的延长, 不同风味物质含量变化并不一致, 在反应时间 60~120 min 间多数肉类风味物质含量达到最大, 而醇、醛、酮和酚等化合物的含量随反应时间延长有减少的趋势。

关键词: 反应时间; 阿拉伯糖/半胱氨酸; 模型体系; 挥发性产物

中图分类号: TS 264.3

文献标识码: A

Effect of Duration on the Formation of Volatiles in the L-Arabinose/ Cysteine Model Systems

LUO Chang-rong¹, HOU Ya-long², XU Li³, CHEN Zheng-xing⁴

(1. Changrong Flavor & Fragrance (Shanghai) Co. Ltd., Shanghai 201800, China; 2. Frutarom Flavor (Kun Shan) Co. Ltd., Kunshan 215345, China; 3. Shandong Rebirth Tobacco Co. Ltd., Yishui 276400, China; 4. School of Food Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The effect of reaction time on the formation rules of volatiles and L-arabinose/ cysteine system kinetic properties were investigated in this manuscript. It was found that that: (1) the higher temperature favored to the formation of meaty flavors; (2) the acidic condition help to the formation of furyl-containing compounds; (3) the largest quantity of volatiles produced in pH5; (4) As the contrary, basic condition was beneficial to browning. The volatile compounds changed differently as the increasing time and most of meaty flavor compounds maximized at the time of 60~120min. But the quantity of alcohols, aldehydes, ketones and phenols decreased with the increasing of time.

Key words: reaction time, arabinose/ cysteine, model system, volatiles

阿拉伯糖是一种戊糖, 常见的为 L-阿拉伯糖和 D-阿拉伯糖, 自然界中 D-阿拉伯糖很少见, 仅在某

些细菌多糖中存在, 而 L-阿拉伯糖广泛存在于植物中, 通常与其它单糖结合, 以杂多糖的形式存在于

收稿日期: 2010-07-12

基金项目: 上海市引进技术的吸收和创新计划项目(08-081)。

作者简介: 罗昌荣(1970-), 男, 湖南衡阳人, 工学博士, 高级工程师, 主要从事新型香精香料的开发和香精香料的缓释控释研究。E-mail: luochangrong@hotmail.com

阿拉伯胶、半纤维素、果胶酸、细菌多糖及某些糖苷中,在许多松柏科(如红杉树)的芯材中含有游离状态的 L-阿拉伯糖。与其它常用于反应型香精生产的单糖(如核糖、木糖、葡萄糖、果糖)相比,阿拉伯糖是一种稀有糖,尽管许多国际知名的香精香料企业申请了大量的专利^[6],报道阿拉伯糖在制备反应型香料中的广泛应用,引起了人们足够的重视, Danisco 公司也开发了含阿拉伯糖的产品作为反应前体物进行销售,但是阿拉伯糖在 Maillard 反应中所起的作用及对产品风味的贡献度少有文献报道,更没有建立模型体系详细研究其对挥发性产物及产物风味的影响。作者在研究了戊糖对 Maillard 反应挥发性产物贡献度的基础上,着重探讨 L-阿拉伯糖/半胱氨酸体系挥发性产物形成的规律及动力学特性。

作者研究了 Maillard 反应时间对阿拉伯糖/半胱氨酸模型体系挥发性产物形成的影响,以期对利用 L-阿拉伯糖为糖源进行反应型香精的生产提供一定的参考。

1 实验材料

L-阿拉伯糖:纯度为>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;磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、氯化钠、氢氧化钠、盐酸:AR 级,国药集团化学试剂有限公司产品。

Vortex XW-80A 型漩涡混和器:上海医科大学仪器厂产品;AL204 型分析天平:瑞士 METTLER TOLEDO 公司产品;DELTA 320pH 计:瑞士 METTLER TOLEDO 公司产品;油浴:HE-4 型,德国 JULABO 公司产品;气相色谱仪(Finnigan Trace 2000),质谱仪(Finnigan Trace MS):美国 Finnigan 公司产品;顶空固相微萃取手动进样手柄及 75 μ m CAR/PDMS 纤维萃取头:SUPELCO 公司产品。20 mL 螺口玻璃瓶、开口铝盖、聚四氟乙烯/硅橡胶垫、封盖器:美国 Agilent 公司产品。

2 实验方法

2.1 反应时间对模型体系挥发性产物的影响

将等摩尔的 L-阿拉伯糖、L-半胱氨酸溶于 0.2 mol/L 的 pH 5 磷酸盐缓冲溶液,定容得到反应物浓度为 0.2 mol/L 的溶液,装入具螺旋口的玻璃瓶中,盖上衬有聚四氟乙烯/硅橡胶衬垫的开口铝盖,用封盖器封好,放入 120 $^{\circ}$ C 油浴中分别反应 20、40、60、120、180 min。反应完毕立即取出迅速放入冰水

浴冷却至室温以下,放入 4 $^{\circ}$ C 冰箱存放备检测用。

2.2 顶空固相微萃取(HS-SPME)

反应液 8 mL 加入 15 mL 顶空瓶,用氯化钠饱和,放入磁力搅拌子,封盖后置于恒温磁力搅拌器上 40 $^{\circ}$ C 恒温,待瓶内溶液温度稳定后将已老化好的固相微萃取针插入顶空瓶上部,推出纤维萃取头,吸附挥发性风味物质 40 min。完毕后取回萃取头,迅速将其插入气相色谱仪进样口,250 $^{\circ}$ C 解吸 4 min。

2.3 气相色谱-质谱联用法

2.3.1 色谱条件 J&W 的 DB-5 (60 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m) 毛细管柱,进样口温度 250 $^{\circ}$ C,载气为氦气,体积流量 1.2 mL/min,分流比 10:1,升温程序:40 $^{\circ}$ C 保持 2 min,然后以 3 $^{\circ}$ C/min 升至 200 $^{\circ}$ C,接着以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 250 $^{\circ}$ C,保持 5 min。

2.3.2 质谱条件 电离方式 EI,电子能量 70 eV,灯丝发射电流 20 μ A,离子源温度 200 $^{\circ}$ C,接口温度 250 $^{\circ}$ C。全扫描, m/z 33~495。

2.3.3 数据处理 实验数据处理由 Xcalibur 软件系统完成,未知化合物经计算机及手动检索,将所得化合物的质谱图与 NIST 谱库(107K 种化合物)和 Wiley 谱库(320 000 种化合物)进行比对,正反匹配度均大于 800(最大值为 1 000)的结果给予采用。

3 结果与讨论

从图 1 可以看到在 pH 5、120 $^{\circ}$ C 反应条件下,0~180 min 反应时间内随着反应时间的延长挥发性产物的总量不断增加,但增速不同,表现为 3 个阶段。0~60 min 挥发性产物量的增加最快,60~120 min 增速减慢,120~180 min 增速再度加快,但速度不如第一阶段。

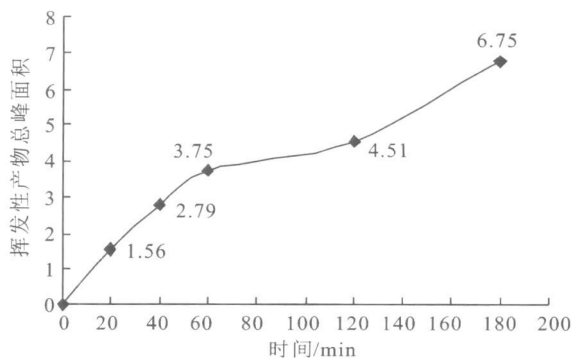


图1 不同反应时间 Maillard 反应挥发性产物总峰面积

Fig. 1 The total peak area of Maillard reaction volatiles with different time

通过图 2 的比较可以发现,随着反应时间的延长 Maillard 反应挥发性产物的种类和数量都发生

了明显变化,反应时间越长挥发性产物种类越多产 物量越大。

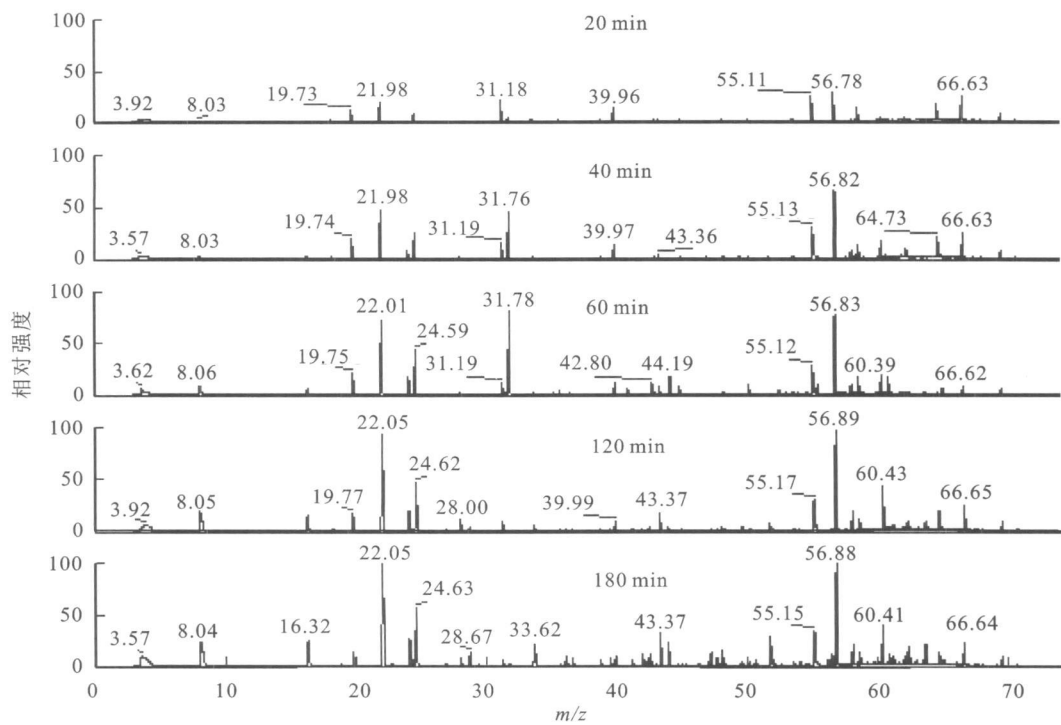


图 2 不同反应时间下模型体系 Maillard 挥发性产物 GC-MS 图

Fig. 2 The GC-MS program of Maillard volatiles with different time

表 1 列出了不同反应时间内产生的挥发性产物及其峰面积和相对峰面积百分比。对比不同反应时间产物可以发现,某些产物在较短的反应时间(20 min)内不能生成,如 1-甲硫基-2-丁酮、反-1,2-二(2-呋喃基)-乙烯、二糠基二硫醚、2-甲基[(2-甲基-3-呋喃基)二硫]呋喃、2,3-二氢-5-甲基-4[(2-甲基-3-呋喃基)二硫]呋喃等;尤其是噻吩类物质大部分都需较长的反应时间(≥ 60 min)才能产生,反应 20 min 挥发性产物中噻吩类化合物仅占 0.42%,而 180 min 产物中占 15.23%。噻吩类化合物的形成需要较长的反应时间。另一些化合物则完全相反,当反应温度达到 120 ℃时,它们形成后随着反应时

间的延长相对百分含量逐渐减少,如糠醛、2-乙基己醇、1-辛醇、薄荷醇、1-十二烷醇、薄荷酮、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酯、3-羟基-2,2,4-三甲基戊基异丁酸酯、2,4-二叔丁基酚、4-甲基-2,6-二叔丁基酚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醛、2-丁基硫醚、苯并噻唑等,其中糠醛的减少是由于与 H₂S 反应形成糠硫醚、二糠基二硫醚、噻吩等化合物。还有一些化合物它们的相对百分含量在一定时间范围内随反应时间延长而增加,随后开始减少,最典型的例子是 2-甲基-3-呋喃硫醇、2-糠硫醇和柠檬烯,2-甲基-3-呋喃硫醇反应到 120 min 时达到最高含量,而后两者在 60 min 达到最高含量。

表 1 不同反应时间条件下模型体系中的挥发性产物

Tab. 1 Data of volatiles with different time

化合物名称	RT	20 min		40 min		60 min		120 min		180 min	
		峰面积	峰面积比例%	峰面积	峰面积比例%	峰面积	峰面积比例%	峰面积	峰面积比例%	峰面积	峰面积比例%
呋喃	5.37	—	—	—	—	—	—	13 931 322.8	0.31	31 579 357.02	0.47
乙醚	5.44	3 914 131.98	0.25	1 338 896.4	0.05	3 457 186.06	0.09	—	—	—	—
二硫化碳	6.32	5 107 140.43	0.33	8 067 857.84	0.29	9 147 988.04	0.24	18 887 889.03	0.42	25 008 225.68	0.37
2-甲基呋喃	8.03	10 213 231.51	0.65	48 612 075.47	1.74	105 382 253.4	2.81	305 314 265.2	6.77	428 019 430.4	6.34
4-苯氧基-2H-吡喃-3-酮	11.2	6 264 990.74	0.40	4 901 531.66	0.18	5 374 758.25	0.14	7 563 237.18	0.17	7 642 684.69	0.11
2-戊酮	11.55	4 323.29	0	1 004 587.47	0.04	2 040 622.74	0.05	8 158 086.11	0.18	15 464 685.64	0.23
3-戊烯-2-酮	14.35	—	—	894 308.85	0.03	1 441 276.93	0.04	5 463 471.3	0.12	3 994 046.59	0.06

续表 1

化合物名称	RT	20 min		40 min		60 min		120 min		180 min	
		峰面积	峰面积比例%	峰面积	峰面积比例%	峰面积	峰面积比例%	峰面积	峰面积比例%	峰面积	峰面积比例%
2-甲基噻吩	16.31	3 715 017.67	0.24	18 214 863.01	0.65	39 267 820.57	1.05	121 366 988.2	2.69	214 281 557.2	3.17
3-甲基-2-丁硫醇	18.86	—	—	—	—	1 677 537.21	0.04	5 208 280.12	0.12	13 717 504.71	0.20
糠醛	19.73	73 251 480.55	4.69	144 519 366.9	5.17	153 731 531.2	4.10	131 013 497.5	2.90	100 547 535.1	1.49
2-甲基-3-呋喃硫醇	21.98	107 102 468.2	6.86	280 982 936.6	10.06	468 089 564.4	12.49	656 635 542.3	14.56	856 693 324.4	12.69
2,4-二甲基噻吩	22.70	—	—	—	—	755 293.99	0.02	6 930 756.86	0.15	18 547 855.62	0.27
3-巯基-2-戊酮	24.04	7 461 478.02	0.48	33 621 985.61	1.20	86 215 659.4	2.3	100 889 248.9	2.24	148 810 519.6	2.20
1-甲巯基-2-丁酮	24.36	—	—	126 594.53	0	2 938 942.63	0.08	11 607 645.47	0.26	39 447 233.9	0.58
糠硫醇	24.56	37 725 560.87	2.42	136 785 202.2	4.90	245 501 151.4	6.55	272 112 146.1	6.03	362 840 328.1	5.37
崖柏烯	26.80	—	—	782 859.03	0.03	1 731 838.19	0.05	7 874 451.63	0.17	16 837 792.41	0.25
3-羟基-2,4-戊二酮	27.97	4 547 215.16	0.29	12 169 922.04	0.44	15 377 849.48	0.41	50 141 648.47	1.11	39 361 118.72	0.58
2-噻吩硫醇	28.69	—	—	—	—	8 015 254.75	0.21	22 360 500.67	0.50	71 877 792.01	1.06
6-甲基-5-庚烯-2-酮	28.70	2 346 868.77	0.15	2 828 749.15	0.1	—	—	—	—	—	—
辛醛	29.86	4 068 568.25	0.26	958 256.6	0.03	6 039 700.97	0.16	—	—	—	—
2-乙基-己醇	31.18	91 406 983.21	5.85	67 379 216.9	2.41	52 611 522.77	1.40	51 300 318.64	1.14	39 383 152.42	0.58
伞花烃	31.45	2 366 842.22	0.15	3 911 968.05	0.14	16 570 114.9	0.44	1 105 592.53	0.02	1 115 503.31	0.02
乙二酰脲	31.62	—	—	945 478.96	0.03	2 487 618.22	0.07	3 050 346.26	0.07	10 936 494.66	0.16
柠檬烯	31.74	17 380 253.72	1.11	214 957 444.1	7.69	473 994 521.7	12.64	2 516 608.86	0.06	8 554 295.23	0.13
桉树脑	32.07	2 413 468.67	0.15	780 514.09	0.03	736 793.22	0.02	1 241 881.74	0.03	4 213 783.18	0.06
1-辛醇	33.53	1 356 0188.77	0.87	11 125 047.32	0.4	10 433 870.59	0.28	9 782 814.98	0.22	—	—
2-甲基-3-噻吩硫醇	33.61	—	—	—	—	5 415 275.49	0.14	26 727 897.75	0.59	112 320 214.5	1.66
丁基硫醚	34.81	3 925 595.12	0.25	3 080 568.25	0.11	1 344 691.41	0.04	2 391 782.97	0.05	1 689 112.12	0.03
萜品油烯	34.91	—	—	3 072 526.63	0.11	4 529 083.58	0.12	1 925 014.83	0.04	4 879 779.78	0.07
二甲基苯乙烯	35.14	729 707.59	0.05	4 275 506.4	0.15	10 795 873.21	0.29	—	—	—	—
壬醛	35.58	10 984 141.36	0.7	5 942 525.14	0.21	20 696 459.8	0.55	8 460 542.76	0.19	7 995 874.85	0.12
未知(M W148)	36.03	—	—	42 771.64	0	975 327.77	0.03	9 745 360.05	0.22	41 129 222.13	0.61
未知(M W146)	36.25	—	—	608 719.27	0.02	2 870 922.23	0.08	2 508 788.41	0.06	12 022 445.28	0.18
未知(M W148)	36.49	—	—	—	—	898 014.93	0.02	7 781 733.57	0.17	34 031 646.39	0.5
2-乙酰基-3-甲基噻吩	38.81	—	—	—	—	489 181.87	0.01	7 891 987.5	0.17	27 856 803.26	0.41
薄荷酮	38.92	8 572 166.05	0.55	8 061 809.5	0.29	6 146 174.38	0.16	5 649 655.58	0.13	5 074 377.77	0.08
壬醇	39.02	1 675 662.67	0.11	1 731 039.96	0.06	2 757 221.23	0.07	2 070 955.56	0.05	3 028 021.11	0.04
cis-薄荷酮	39.46	2 961 264.1	0.19	2 643 512.65	0.09	2 025 285.01	0.05	—	—	—	—
未知(M W162)	39.6	—	—	—	—	4 943 756.81	0.13	12 835 587.84	0.28	44 592 061.38	0.66
薄荷醇	39.96	62 096 208.34	3.98	61 490 273.43	2.2	48 315 023.09	1.29	46 185 536.79	1.02	39 580 060.34	0.59
癸醛	40.97	7 070 223.3	0.45	4 753 558.07	0.17	25 657 004.96	0.68	7 249 324.64	0.16	4 947 224.5	0.07
3-乙基-2-甲酰基噻吩	41.25	—	—	344 474.02	0.01	2 988 696.14	0.08	13 172 560.51	0.29	29 468 275.38	0.44
2,2,4-三甲基-3-戊烯-1-醇	41.94	1 678 865.69	0.11	2 894 990.14	0.1	2 594 317.78	0.07	—	—	—	—
噻吩基噻吩	42.04	177 071.58	0.01	533 892.69	0.02	—	—	12 262 558.73	0.27	58 810 766.61	0.87
4-羟基苯并噻吩	42.38	—	—	—	—	697 744.15	0.02	9 417 337.4	0.21	39 250 382.86	0.58
未知(M W148)	42.61	—	—	—	—	3 536 109.93	0.09	16 416 435.3	0.36	53 961 611.72	0.8
柠檬醛	42.79	13 001.67	0	1 761 213.96	0.06	47 367 245.59	1.26	170 697.48	0	1 663 739.44	0.02
苯并噻唑	42.99	8 573 079.74	0.55	8 531 878.99	0.31	8 782 059.66	0.23	7 279 557.41	0.16	9356 795.45	0.14

续表 1

化合物名称	RT	20 min		40 min		60 min		120 min		180 min	
		峰面积	峰面积比例%	峰面积	峰面积比例%	峰面积	峰面积比例%	峰面积	峰面积比例%	峰面积	峰面积比例%
壬酸	43.33	9 142 786.68	0.59	26 188 059.65	0.94	—	—	—	—	—	—
二甲基甲酰基噻吩	43.35	—	—	—	—	43 469 133.23	1.16	86 116 518.66	1.91	170 099 466.1	2.52
(E)-5-(2-噻吩基)-2-戊烯-4-炔-1-醇	44.03	—	—	—	—	2 660 410	0.07	18 858 141.37	0.42	104 248 255.3	1.54
1-癸醇	44.15	2 696 761.36	0.17	—	—	—	—	—	—	—	—
柠檬醛 B	44.19			6 944 384.47	0.25	82 284 252.87	2.2	4 003 926.39	0.09	—	—
Forbiat	45.04	14 864 351.15	0.95	13 109 682.09	0.47	11 282 727.77	0.3	8 760 175.8	0.19	9 566 785.19	0.14
未知(M W176)	46.35	—	—	—	—	—	—	1 867 750.4	0.04	12 420 839.73	0.18
2, 2, 4, 4, 6, 8, 8-七甲基壬烷	46.97	158 864.5	0.01	10 505 221.01	0.38	1 554 886.47	0.04	—	—	—	—
二氢噻吩基噻吩	47.1	—	—	—	—	337 318.79	0.01	4 796 588.6	0.11	23 739 053.99	0.35
2-甲基噻吩基噻吩	47.25	—	—	—	—	472 698.36	0.01	14 175 338.27	0.31	75 520 177.2	1.12
反-1,2-双(2-呋喃)-乙烯	47.7	—	—	15 852.1	0	590 589.09	0.02	9 878 692.47	0.22	43 119 416.45	0.64
癸酸	48.07	3 257 264.13	0.21	6 342 783.41	0.23	7 057 968.85	0.19	—	—	—	—
5-乙基-2-噻吩甲酸	48.12	—	—	—	—	—	—	24 256 355.73	0.54	75 369 175.2	1.12
未知(M W208)	48.27	6 993 449.22	0.45	9 919 538.55	0.36	1 126 4097.14	0.3	8 995 617.47	0.2	12094905.35	0.18
2, 2, 4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酯	48.51	2 391 259.78	0.15	5 289 761.44	0.19	3 446 900.62	0.09	2 449 861.63	0.05	4 602 580.43	0.07
4, 6-二甲基十二烷	49.04	605 590.43	0.04	4 241 744.56	0.15	2 486 825.19	0.07	1 093 610.76	0.02	5 303 154.63	0.08
3-羟基-2,2,4-三甲基戊基异丁酸酯	49.45	6 362 913.81	0.41	17 349 298.44	0.62	6 136 820.38	0.16	5 498 926.89	0.12	10 885 548.08	0.16
糠硫醚	49.64	431 114.2	0.03	7 517 740.92	0.27	4 884 623.85	0.13	17 853 414.51	0.4	15 485 348.08	0.23
十四烷	50.24	8 437 701.41	0.54	6 460 604.49	0.23	3 607 7238.36	0.96	7 310 733.65	0.16	14 392 929.87	0.21
未知(M W198)	50.71	—	—	—	—	—	—	8 238 820.73	0.18	36 232 857.83	0.54
未知	51.7	256 5074.48	0.16	11 426 631.99	0.41	—	—	—	—	—	—
甲基二氢噻吩基噻吩	51.77	—	—	—	—	7 635 084.63	0.2	42 806 256.37	0.95	161 396 631.3	2.39
未知(M W196)	52.00	—	—	332 106.88	0.01	3 515 542.79	0.09	10 934 163.81	0.24	30 548 250.47	0.45
2-甲基十四烷	53.09	2 112 692.82	0.14	2 808 558.57	0.1	9 370 425.85	0.25	4 933 006.08	0.11	6 317 937.53	0.09
1-十二醇	53.61	13 553 297	0.87	20 678 477.62	0.74	16 535 677.91	0.44	12 784 403.67	0.28	16 198 255.47	0.24
未知	53.99	2 420 736.77	0.15	3 921 141.05	0.14	5 669 506.69	0.15	9 053 916.14	0.2	9 883 803.3	0.15
二甲基二氢噻吩基噻吩	54.10	—	—	—	—	—	—	—	—	22 883 641.84	0.34
未知(M W202)	54.15	—	—	2 573 687.1	0.09	3 144 180.82	0.08	6 400 135.47	0.14	—	—
十五烷	54.67	3 240 174.56	0.21	5 281 285.07	0.19	8 334 152.11	0.22	3 266 749.16	0.07	9 887 666.05	0.15
2, 4-二叔丁基酚	55.11	121 580 247.6	7.78	151 842 083.2	5.44	138 692 251.5	3.7	146 968 275.2	3.26	169 132 423	2.5
丁基羟基甲苯	55.24	47 003 954.46	3.01	79 803 036.1	2.86	45 621 215.44	1.22	39 535 594.1	0.88	44 609 253.88	0.66
未知	56.24	—	—	—	—	—	—	1 795 317.66	0.04	21 538 405.32	0.32
双(2-甲基-3-呋喃基)-二硫醚	56.78	131 841 652	8.44	376 200 108.7	13.47	480 002 757.8	12.81	690 267 675.5	15.31	791 502 636.8	11.72
4-甲基十五烷	57.02	1 607 990.71	0.1	2 375 010.09	0.09	5 817 460.05	0.16	—	—	6 703 821.13	0.1
2-甲基十五烷	57.26	2 549 950.72	0.16	2 745 007.84	0.1	6 759 184.14	0.18	2 169 307.19	0.05	3 088 821.2	0.05
3-甲基十五烷	57.55	2 932 581.36	0.19	2 725 643.78	0.1	7 276 743.81	0.19	4 185 354.51	0.09	10 944 717.24	0.16
甲基丁二酸双(1-甲基丙基)-酯	57.68	3 824 000.39	0.24	5 564 220.78	0.2	4 523 324.53	0.12	3 459 189.27	0.08	6 267 249.45	0.09
2-甲基-3-呋喃基-2-氧-3-戊基-二硫醚	58.07	6 669 826.65	0.43	31 386 732.89	1.12	41 712 382.15	1.11	70 920 152.75	1.57	87 636 794.12	1.3

续表 1

化合物名称	RT	20 min		40 min		60 min		120 min		180 min	
		峰面积	峰面积比例%	峰面积	峰面积比例%	峰面积	峰面积比例%	峰面积	峰面积比例%	峰面积	峰面积比例%
2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇二异丁酯	58.40	6 933 948.25	0.44	14 956 292.4	0.54	14 136 111.94	0.38	5 151 835.15	0.11	10 591 419.09	0.16
十六烷	58.60	47 020 006.27	3.01	46 968 786.28	1.68	61 769 177.42	1.65	43 059 892.64	0.95	46 818 342.03	0.69
十七烷	58.84	4 082 655.15	0.26	4 131 240.25	0.15	4 320 315.42	0.12	4 160 815.51	0.09	2 925 042.66	0.04
未知	59.70	—	—	—	—	36 914.58	0	4 450 219.98	0.1	10 997 023.76	0.16
2-甲硫基苯并噻唑	60.01	2 000 885.04	0.13	1 748 712.43	0.06	2 249 958.52	0.06	2 060 664.91	0.05	2 529 127.07	0.04
7-甲基十六烷	60.10	5 881 841.73	0.38	6 097 102.1	0.22	3 142 642.2	0.08	4 564 346.53	0.1	—	—
未知	60.18	4 300 939.06	0.28	7 249 180.78	0.26	6 818 070.71	0.18	7 610 395.02	0.17	1 194 2586.18	0.18
双(2-糠基)-二硫醚	60.37	14 248 268.25	0.91	70 017 203.79	2.51	79 207 312.64	2.11	188 387 378.7	4.18	168 032 428.8	2.49
8-己基十五烷	60.53	4 113 972.58	0.26	5 190 828.28	0.19	3 421 439.51	0.09	5 794 858.35	0.13	5 217 792.17	0.08
2-甲基十六烷	60.74	7 253 430.89	0.46	9 130 880.88	0.33	4 605 161.24	0.12	7 742 744.66	0.17	3 913 145.08	0.06
3-甲基十六烷	60.99	2 778 894.49	0.18	3 477 564.27	0.12	—	—	2 618 405.26	0.06	1 619 918.92	0.02
未知	61.20	1 598 748.7	0.10	6 249 195.76	0.22	4 597 084.53	0.12	17 361 756.57	0.38	31 681 874.91	0.47
双(2-甲基丙基)-己二酸酯	61.30	4 671 554.11	0.3	5 759 442.82	0.16	2 010 583.83	0.05	2 584 811.95	0.06	—	—
十七烷	61.88	7 673 231.4	0.49	10 839 112.24	0.24	5 686 563.79	0.15	9 597 816.68	0.21	8 238 844.68	0.12
烷烃	62.07	4 171 819	0.27	6 026 530.93	0.22	3 527 231.44	0.09	13 672 382.49	0.3	32 133 099.92	0.48
双(2-糠基)-二硫醚(同分异构)	62.23	—	—	—	—	6 174 969.33	0.16	38 843 335.98	0.86	19 129 079.76	0.28
未知	62.30	11 580 104.83	0.74	39 060 072.63	1.40	5 300 628.88	0.14	—	—	29 740 193.1	0.44
2, 3-二氢-5-甲基-4[(2-甲基-3-呋喃基)-二硫]呋喃	62.39	2 549 881.97	0.16	2 831 820.66	0.10	7 016 272.84	0.19	28 439 888.4	0.63	65 187 392.15	0.97
8-甲基十七烷	63.13	8 542 117.15	0.55	10 767 497.71	0.39	2 958 919.21	0.08	9 494 347.57	0.21	5 296 695.05	0.08
2-甲基-3-[(2-甲基-3-噻吩基)-二硫]呋喃	63.68	—	—	—	—	5 503 418.03	0.15	32 211 967.77	0.71	71 094 054.7	1.05
3-甲基十七烷	63.96	4 545 430.56	0.29	5 587 307.78	0.20	917 497.31	0.02	5 495 501.19	0.12	3 615 141.19	0.05
3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲醛	64.15	4 118 130.76	0.26	6 362 827.38	0.23	1 904 800.91	0.05	4 558 317.16	0.1	4 653 843.28	0.07
十八烷	64.73	53 713 437.48	3.44	63 955 836.94	2.29	9 257 008.18	0.25	60 872 533.86	1.35	38 550 254.39	0.57

注：“—”表示未检出

从表 2 可以看出, 排名前十的这些化合物占各自反应时间内总挥发性产物的近 50% 或 50% 以上, 它们决定着产物的整体风味特征。2-甲基-3-呋喃硫醇、双(2-甲基-3-呋喃基)-二硫醚、糠硫醇、2, 4-二叔丁基酚在各个时间段的挥发性反应产物中均排在前十名; 醇、酮、醛、烃类化合物主要出现在较短

反应时间产物中, 噻吩类化合物主要出现在长时间反应产物中; 另发现反应时间不同导致的挥发性化合物的差异不是很大, 除部分噻吩类化合物外其余化合物均在各时间段内出现, 这说明在其他反应条件给定情况下, 反应时间对挥发性风味轮廓只有部分影响。

表 2 各反应时间段内排前十名的挥发性产物对比

Tab. 2 The comparative study of top 10 volatiles with different time

化合物名称	相对质量分数/ %				
	20 min	40 min	60 min	120 min	180 min
2-甲基-3-呋喃硫醇	6.86	10.06	12.49	14.56	12.69
双(2-甲基-3-呋喃基)-二硫醚	8.44	13.47	12.81	15.31	11.72
糠硫醇	2.42	4.90	6.55	6.03	5.37
2, 4-二叔丁基酚	7.78	5.44	3.7	3.26	2.5
糠醛	4.69	5.17	4.1	2.9	* *
柠檬烯	1.11	7.69	12.64	*	*

续表 2

化合物名称	相对质量分数/ %				
	20 min	40 min	60 min	120 min	180 min
2-乙基己醇	5.85	2.41	* *	* *	*
薄荷醇	3.98	* *	* *	* *	*
丁基羟基甲苯	3.01	2.86	* *	*	*
十八烷	3.44	2.29	*	* *	*
双(2-糠基)二硫醚	*	2.51	2.11	4.18	2.49
3-巯基-2-戊酮	*	* *	2.3	2.24	2.2
2-甲基呋喃	*	* *	2.81	6.77	6.34
柠檬醛	—	*	2.2	*	—
二甲基甲酰基噻吩	—	—	* *	1.91	2.52
2-甲基噻吩	*	*	* *	2.69	3.17
甲基二氢噻吩基噻吩	—	—	—	*	2.39

注: * 表示该化合物被检出; * * 表示相对质量分数大于 1(这些化合物排名不在前十以内); — 表示没有检出

4 结 语

综上所述, 反应时间主要影响挥发性产物的总量, 尤其对硫醚类化合物的形成影响较大, 而对挥发性产物种类的影响不大。大多数硫醚类化合物在 20 min 反应产物中没有检出; 2-甲基-3-呋喃硫醇、糠硫醇的质量分数随反应时间延长而增加, 糠硫醇在 60 min、2-甲基-3-呋喃硫醇在 120 min 达到它们的最高值, 随后其含量随反应时间的延长而减

少; 醇、酮、醛及烃类化合物在较短反应时间内产量较高, 随着反应时间的延长, 含量逐步减少; 噻吩类化合物的出现主要是在末期, 说明噻吩的形成需高温长时间的反应才能形成。

Maillard 反应产物的差异, 主要受不同反应物(糖/氨基酸)及不同的反应条件如反应温度、反应时间和 pH 值等因素影响。作者在确定反应时间对 L-阿拉伯糖/ 半胱氨酸体系中部分产物(硫醚类化合物)的影响后, 针对其他反应条件的后继研究将进一步展开。

参考文献(References):

[1] Barry A. Grilled flavor composition and process to produce [P]. US6316040, 2001-11-13.
[2] Sven Heyland, Karl Rolli, David Roschl. Preparation of a seasoning [P]. US4965085, 1990-10-23.
[3] Aart Rosing Egge, Turksma Hessel. Process for the preparation of a savory flavor [P]. US6074683, 2000-06-13.
[4] Sven Heyland, Karl Rolli, David Roschli. Process for preparation of a flavoring agent [P]. US4879130, 1989-11-07.
[5] Eldon Lee, Chen Hsiung, Elaine R Wedral. Process for preparing food flavor precursors [P]. US5958474, 1999-09-28.
[6] Sven Heyland. Process for drying a flavoring agent paste [P]. US6316039, 2001-11-13.
[7] 侯亚龙. L-阿拉伯糖/ L-半胱氨酸模型体系 Maillard 反应热学性质分析[J]. 食品与生物技术学报, 2010, 29(1): 71- 76.
HOU Ya-long. Thermal properties of Maillard reaction on L-arabinose/ L-cysteine model system[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2010, 29(1), 71-76. (in Chinese)