

米饭焖制过程中焦香味及危害物的生成与关联

邵帅臻¹, 夏书芹^{*1}, 张晓鸣¹, 龚艳玲², 李晶²

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 美的电热电器制造有限公司, 广东 佛山 528311)

摘要: 传统焦香米饭颇受青睐, 但目前尚未有成熟的电饭煲蒸煮程序。采用气-质联用结合气味活度值鉴定得到焦香米饭特征挥发性风味物质为己醛、甲基吡嗪等 7 种。其中吡嗪类和噻唑类物质贡献了焦香风味, 醛类和酚类物质贡献了清香风味。焦香风味物质以及伴生危害物(5-羟甲基糠醛和丙烯酰胺)的质量分数随着焖饭温度的升高和时间的延长而逐步增加。米饭经 175 °C 焖制 20 min 后, 吡嗪类物质含量已趋于稳定, 5-羟甲基糠醛和丙烯酰胺质量分数仅为 1.71、0.08 mg/kg。丙酮醛等二羰基化合物的生成积累促进了焦香特征性风味成分的产生, 而 Amadori 化合物在极端高温(200 °C 以上)更容易转化为有害产物。该研究可为焦香米饭风味的定向调控和电饭煲蒸煮程序的合理设计提供科学依据。

关键词: 米饭; 焖制; 焦香; 吡嗪; 危害物

中图分类号: TS 213.3 文章编号: 1673-1689(2021)08-0045-09 DOI: 10.3969/j.issn. 1673-1689.2021.08.006

Generation and Correlation of Scorch Aroma and Hazardous Substances during Rice Stewing

SHAO Shuaizhen¹, XIA Shuqin^{*1}, ZHANG Xiaoming¹, GONG Yanling², LI Jing²

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Midea Electric Appliance Manufacturing Co., Ltd., Foshan 528311, China)

Abstract: Traditional burnt rice is widely desirable, however, the rice cooker program is not yet mature. Seven characteristic volatile flavor components of burnt rice, i.e., hexanal, methylpyrazine and etc., were identified by gas-mass spectrometry combined with odor activity value. Among them, pyrazines and thiazoles contributed to the burnt flavor, and aldehydes and phenols contributed to the fragrance flavor. The content of scorched flavor substances and associated harmful substances (5-hydroxymethyl-2-furaldehyde and acrylamide) gradually increased with the increase of temperature and time of stewing rice. The pyrazines in rice tended to be stable after heating at 175 °C for 20min, while the content of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde and acrylamide in rice were only 1.71 mg/kg and 0.08 mg/kg, respectively. The formation and accumulation of α -dicarbonyl compounds such as methylglyoxal promoted the production of characteristic flavor components of burnt aroma, and Amadori compounds were more likely to be transformed into harmful products at extremely high temperature (above 200 °C). This study can provide a scientific basis for the

收稿日期: 2021-01-06

基金项目: 国家“十三五”重点研发计划项目(2016YFD0400801)。

* 通信作者: 夏书芹(1979—), 女, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事食品加工与配料研究。E-mail: sqxia@jiangnan.edu.cn

directional regulation of the flavor of burnt rice and the reasonable design of cooking procedure of electric rice cooker.

Keywords: rice, stewing, burnt flavor, pyrazine, hazards

随着生活水平的提高,消费者对米饭品质的要求也逐渐提高,电饭煲蒸煮米饭的风味受到人们的关注。在传统的柴火饭、煲仔饭等烹饪过程中,由于不均匀加热或者过度受热,会发生美拉德反应并且在器具接触面形成一层锅巴,从而赋予米饭特殊的焦香风味,为食用者带来愉悦感。目前生产的电饭煲还未形成成熟的焦香蒸煮程序,并且缺乏对焦香风味的评判标准。因此,确定焦香型米饭的特征风味物质并形成针对性调控策略对电饭煲的设计与改良具有指导价值。

谷物类食物在烘烤、油炸等加工过程中都会逐渐脱水变干,温度也不断上升,最后发生包括美拉德反应等的一系列反应,生成吡嗪^[1]、噻唑^[2]、糠醛^[3]等挥发性物质,这些物质被证明与焦香风味密切相关^[4]。目前鉴定得到的米饭风味物质达 300 多种,包括各种醛、酮、醇、酯、杂环类等物质,但是区分香稻和非香稻的化合物仅有 2-乙酰基吡咯啉一种^[5]。糙米直接通过烘烤可以生成糠醛、5-甲基糠醛、2,5-二甲基吡嗪、2-甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪和 2-乙基-3,5-二甲基吡嗪等风味物质^[6]。然而,谷物类食物若未合理控制热加工参数也会生成 5-羟甲基糠醛、丙烯酰胺^[7]等危害因子,这些物质有潜在的致癌风险^[8-10]。在进入焖饭阶段前,由于米粒被持续加热,其中的淀粉糊化程度已经达到较高水平,米粒间的游离水分已消耗殆尽。此时继续进行加热,由于锅底温度较高使得底部米粒中的构造水蒸发,而上部米饭的水分来不及向下转移,因此锅底的米饭温度会持续上升造成失水变干。脱水后的米饭一方面质构变脆,慢慢达到锅巴的口感;另一方面米饭中的各种物质发生以美拉德反应为主的化学反应,生成多种挥发性风味成分,甚至有可能生成 5-羟甲基糠醛、丙烯酰胺等潜在危害因子。虽然有颇多关于其他食物在高温下生成的各种风味物质及危害物的报道,但缺少将焦香型米饭在热加工过程中形成的各种物质进行剖析,并探寻这些产物之间的相互关联性。

采用气-质联用对焦香米饭的特征性风味物质进行鉴定,考察焖饭阶段的温度与时间对米饭焦香

风味的影响,并基于美拉德反应中间产物形成途径探索焖饭阶段参数对危害因子实现控制的原因,通过寻求米饭焦香风味物与危害成分的平衡从而明确电饭煲焖饭阶段最佳的升温参数,为焦香米饭风味的定向调控和电饭煲蒸煮程序的合理设计提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

徽两优丝苗米:安徽燕之坊食品有限公司产品;5-羟甲基糠醛(5-HMF 纯度 99%)、丙烯酰胺(AM 纯度 99%)、2,4,6-三甲基吡啶(色谱纯):美国 Sigma-Aldrich 公司产品;1-脱氧-1-L-谷氨酸-D-果糖、1-脱氧-1-L-丙氨酸-D-果糖:子起生物科技有限公司产品;乙二醛:美国 Sigma-Aldrich 公司产品;丙酮醛:日本 TIC 公司产品;2,3-丁二酮:美国 Sigma-Aldrich 公司产品;甲醇、甲酸、乙腈(均为色谱纯):国药集团化学试剂有限公司产品;硫酸镁、邻苯二胺、氯化钠(分析纯):国药集团化学试剂有限公司产品;十八烷基硅烷键合硅胶、N-丙基乙二胺(分析纯):博纳艾杰尔科技(天津)有限公司产品。

1.2 仪器与设备

CFXB 型电饭煲(4 L):广州轻工集团股份有限公司产品;QP2010 型气相嗅闻系统:岛津公司产品;KCMG 程序控温仪:余姚精创仪表有限公司产品;DVB/CAR/PDMS 萃取头:上海安普科学仪器有限公司产品;7890A 气相色谱质谱联用仪:美国 Agilent 公司产品;UPLC-TQD 超高效液相色谱串联四级杆质谱联用仪:美国沃特世公司产品;HH-2 型数显式恒温水浴锅:荣华仪器有限公司产品;5810R 冷冻高速离心机:Eppendorf 公司产品。

1.3 实验方法

1.3.1 米饭蒸煮方法 称取 100 g 丝苗米,快速清洗 2 遍,按照米水质量比 1:1.4 进行蒸煮。加热主程序参照市面主流电饭煲,使用 KCMG 程序段控温仪控制,温度传感器置于电饭煲底部中心。程序可以控制任意煮饭阶段的温度和持续时间,加热功率为

400 W。电饭煲加热主程序及各煮饭阶段如图 1 所示,分为 $T_1 \sim T_5$ 5 个阶段。 T_1 为电饭煲第一快速升温阶段, T_2 为浸泡阶段, T_3 为第二快速升温阶段, T_4 为沸腾阶段, T_5 为焖饭阶段。 T_5 焖饭阶段参数设置为,温度:100、125、150、175、200 $^{\circ}\text{C}$;时间:10、20、30 min。

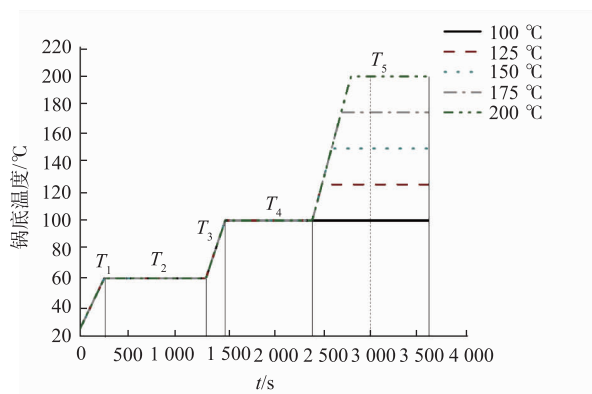


图 1 电饭煲程序的升温曲线

Fig. 1 Heating curve of rice cooker program

1.3.2 米饭挥发性风味物质测定

1) 固相微萃取 (SPME) 条件 准确称取 10 g 电饭煲煮蒸后锅底的米饭,加入饱和氯化钠溶液至总质量为 40 g,加入 20 μL 的 2,4,6-三甲基吡啶 (质量浓度 0.276 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 作为内标进行定量。萃取头老化后固定在米饭上方约 1 cm 处,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下萃取吸附 30 min 后将萃取头插入进样器解吸 8 min,进样口温度设置为 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

2) 气相 (GC) 条件 DB-WAX 弹性毛细管柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.2 μm);载气 (He) 流量 0.8 mL/min;升温程序:初始柱温 40 $^{\circ}\text{C}$,持续 3 min,然后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 90 $^{\circ}\text{C}$,再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 230 $^{\circ}\text{C}$,持续 7 min;分流设置为不分流。

3) 质谱 (MS) 条件 EI 离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度 250 $^{\circ}\text{C}$,检测器电压 1 000 V,发射电流 80 μA ,电子能量 70 eV。

4) 挥发性风味物质的分析 通过比对 NIST17 标准质谱库;注入 C7—C30 的正构烷烃进行 GC-MS 分析,得到正构烷烃的保留时间,通过 Kratz 法计算保留指数的方法对所有风味成分计算保留指数;己醛、壬醛等 8 种物质通过比对标准物质的保留指数,其余没有标准物质的通过文献对照保留指数定综合确定挥发性风味成分;通过内标 2,4,6-三甲基吡啶对所有挥发性风味物质进行定量。

5) 挥发性风味物质香气活度值 香气活度值 (OAV) 为某种挥发性风味物质含量除以该物质在常温下水中的阈值。

1.3.3 米饭特征性风味物质的鉴定 由经专业筛选过的评价员基于气-质-嗅闻 (GC-MS-O) 系统采用时间-强度法对米饭的气味特征进行鉴定。分析方法同 1.3.2 挥发性物质测定的条件。实验过程中分别记录每种挥发性风味物质的保留时间、气味强度以及气味的具体描述。气味强度由弱至强共分为 4 个等级:1 为气味很弱,2 为气味较弱,3 为气味中等,4 为气味较为明显,5 为气味非常明显。

1.3.4 米饭中丙烯酰胺 (AM) 和 5-羟甲基糠醛 (5-HMF) 的痕量测定

1) 萃取方法 基于文献采用分散固相萃取的方法进行样品预处理^[11]。将米饭用液氮快速冷冻、打粉,制成米饭粉末。称取 5 g 米饭粉末样品于 50 mL 离心管中,然后加入 20 mL 乙腈用均质机进行匀浆 (8 000 r/min, 3 min)。加入 0.5 g NaCl 和 1 g MgSO_4 ,立即旋涡振荡 1 min 后离心 (8 000 r/min, 5 min),取 5 mL 上清液加入 120 mg 十八烷基硅烷键合硅胶,100 mg N-丙基乙二胺迅速旋涡振荡 1 min 后离心 (8 000 r/min, 5 min),取上清液进样分析。

2) 液质联用方法 液相色谱条件: C18 柱 (50 mm $\times$ 2 mm, 2.5 μm),流动相为水和甲醇,等度洗脱程序: $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=5:95$ 。进样体积为 10 μL ,柱温 40 $^{\circ}\text{C}$ 。

数据在正离子模式下多反应监测 (MRM) 获得。采集 ESI 的参数为:喷雾电压 3 500 V,碰撞能量 (CE)=15 eV,离子源温度 600 $^{\circ}\text{C}$,源气体和辅助气体流量设定分别为 15 L/min 和 18 L/min。用于分析 5-HMF 的 MS/MS 产物离子参数如下:母离子 (m/z 为 127.1),子离子包括 (定量离子, m/z 为 109.2) m/z 为 53.1、81.1。用于 AM 的 MS/MS 产物离子参数如下:母离子 (m/z 为 72.1),子离子 (定量离子 m/z 为 55.1 和定性离子 m/z 为 44.1)。采用外标法进行定量分析。

1.3.5 米饭中 Amadori 化合物及二羰基化合物的痕量测定

1) 衍生化方法 基于文献采用邻苯二胺衍生化的方法^[12]。称取 10 g 米饭样品,加入 30 mL 去离子水和 10 mL 质量浓度为 20 mg/mL 的邻苯二胺水溶液,均质混匀后,在 100 W 超声波下超声 15 min,

10 000 r/min 离心 15 min, 取 2 mL 上清液加入 4 mL 的甲醇溶液, 充分混匀后静置 10 min, 再次以 10 000 r/min 离心 15 min。

2)固相萃取方法 向 5 mL 的 C18 萃取小柱中加入 5 mL 甲醇进行活化, 然后加入 5 mL 超纯水淋洗萃取小柱进行平衡。取衍生化后的样品上清液进行上样, 待样液流干后加入 5 mL 超纯水淋洗, 最后用 3 mL 体积分数为 50%乙腈-水溶液洗脱, 全程流量控制为 3 mL/s, 洗脱液过 0.22 μm 有机膜, 处理后的样品避光冷藏保存。

3)液质联用方法 色谱条件: C18 柱(50 mm×2 mm, 2.5 μm), 流动相为甲醇(A 相)和水(B 相), 梯度洗脱程序的体积分数: 初始条件为 B 相 100%, 2~6 min 内 B 相由 100%变为 90%, 6~8 min 内 B 相由 90%变为 50%, 8~10 min 内 B 相由 50%变为 100%, 10 min 后 B 相保持 100%维持 10 min, 总运行时间 20 min。进样体积为 0.5 μL, 柱温 40 ℃。

质谱基本参数与 1.3.4 一致, 用于分析的 MS/MS 产物离子参数^[12-13]如表 1 所示, 采用外标法进行定量分析。

表 1 Amadori 化合物及二羰基化合物的 MS 参数

Table 1 MS parameters of Amadori compounds and dicarbonyl compounds

化合物英文名称	化合物中文名称	m/z (母离子)	m/z (定量离子)	碰撞能量/eV
Fru-Glu	1-脱氧-1-L-谷氨酸-D-果糖	310	148	20
Fru-Ala	1-脱氧-1-L-丙氨酸-D-果糖	252	234	15
GO	乙二醛	131	77	30
MGO	丙酮醛	145	77	30
2,3-BD	丁二酮	159	118	25

2 结果与分析

2.1 米饭特征性风味物质的鉴定

为明确挥发性物质对焦香米饭风味的影响, 采用 GC-MS-O 对挥发性风味化合物进行鉴定, 通过嗅闻、保留指数以及数据库的匹配进行风味物质的定性分析。对不同温度下焖制 10 min 得到的米饭样品进行嗅闻强度的比较, 结果如表 2 所示。通过比较发现, GC-MS-O 分析总共得到了 19 种挥发性风

味物质, 这些风味物质对米饭的整体风味均有一定程度的贡献。其中噻唑类物质、吡嗪类物质、糠醛类物质均为焦香米饭(焖饭温度>100 ℃)特有的风味成分。糠醛类物质的风味强度很弱, 是焦香米饭中少量糊味及苦味的来源之一^[14]。只有噻唑类物质和吡嗪类物质的嗅闻强度为较弱以上, 对焦香米饭的整体风味贡献程度最高, 且随着温度的升高, 这两种物质的嗅闻强度也逐渐提高。

表 2 米饭的风味活性物质及气味强度

Table 2 Aroma intensity and characteristic flavor compounds of cooked rice

组分	气味描述	不同焖饭温度下的嗅闻强度				
		100 ℃	125 ℃	150 ℃	175 ℃	200 ℃
己醛	青草、油脂	ND	ND	1	1	ND
2-庚酮	水果	ND	1	ND	ND	1
4-甲基噻唑	烤肉	ND	ND	ND	1	2
甲基吡嗪	焦香	ND	ND	ND	1	3
2,5-二甲基噻唑	肉香	ND	ND	ND	1	3
2,5-二甲基吡嗪	坚果、焦香	ND	ND	1	2	3
2,6-二甲基吡嗪	坚果、焦香	ND	1	3	4	5
乙基吡嗪	水果、青草	ND	ND	ND	1	2
6-甲基-5-庚烯-2 酮	蘑菇、草莓	1	ND	ND	ND	ND
壬醛	柑橘、肥皂	1	ND	ND	ND	1
2-乙基-6-甲基吡嗪	坚果、焦香	ND	ND	2	3	4
5-乙基-2,4-二甲基噻唑	肉汤	ND	ND	ND	ND	2

续表 2

组分	气味描述	不同焖饭温度下的嗅闻强度				
		100 ℃	125 ℃	150 ℃	175 ℃	200 ℃
3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	炸土豆	ND	ND	1	2	4
糠醛	烧焦、刺鼻	ND	ND	ND	ND	1
2-甲基-1H-吡咯	焦香、泥土	ND	ND	1	1	1
5-甲基-2-糠醛	焦糖	ND	ND	1	1	2
1H-吡咯-2-甲醛	甜香	ND	ND	1	1	2
2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	丁香、烟、咖喱	ND	ND	1	2	3

由于 GC-MS-O 为非标准定量仪器,难以对物质进行直接定量分析。采用 GC-MS 结合内标法对挥发性风味化合物进行定量,再综合风味化合物的阈值,可以获得挥发性风味物质的香气活力值(OAV)。该指标是风味物质的含量与其在某种基质中阈值的比值,可反映相应风味的强度。一般认为 OAV>1,则该物质对风味有贡献,记为特征性风味物质。对嗅闻到的 19 种物质,比较其在所有程序中最大的含量及对应的 OAV 值,最终将 7 种物质确定为焦香米饭的特征性风味物质,结果如表 3 所示。

表 3 基于 OAV 确定的特征性风味物质

Table 3 Characteristic flavor substances based on OAV

物质名称	焦香米饭特有风味	阈值/ (μg/kg)	质量分数/ (μg/kg)	OAV
己醛	否	1.1	27.37	24
壬醛	否	2.6	17.39	6
2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	否	20	32.42	1
甲基吡嗪	是	60	233.73	3
2-乙基-6-甲基吡嗪	是	40	149.66	3
3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	是	0.4	73.13	121
4-甲基噻唑	是	20	24.44	1

上表中各风味物质阈值的基质为纯水,数据来源于风味物质查询网站 <https://www.vcf-online.nl/>。

醛类物质是米饭中常见的风味物质^[15],在低浓度下赋予米饭清甜香和水果香。在各种醛类物质中,己醛和壬醛含量最高,而且己醛的 OAV 值也最高,达到 24,是最重要的醛类物质。米饭中的脂肪质量分数虽然仅有 2%,但是其在蒸煮过程中易水解后成低级的脂肪酸,并进一步被氧化生成脂肪醛^[16]。米饭中的 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚 OAV 值很低,具有丁香、咖喱等辛香风味,丰富了整体米饭风味轮

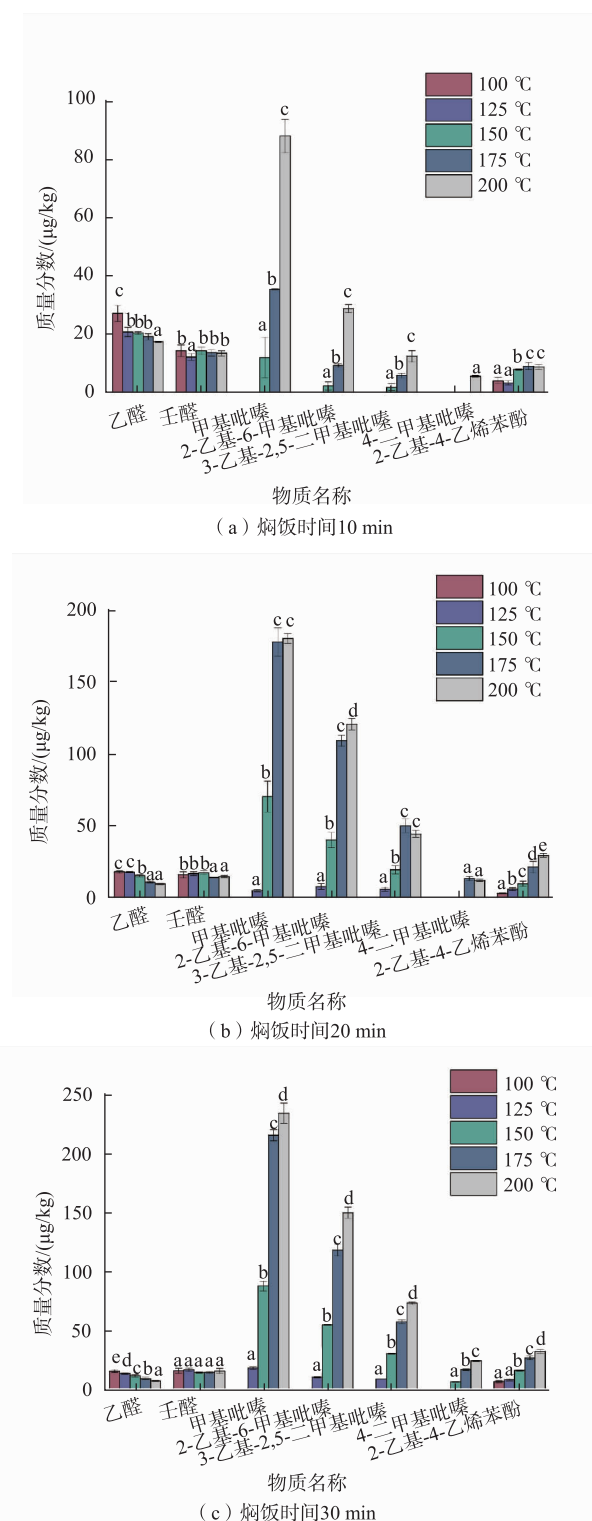
廓,其可能通过阿魏酸氧化反应与微生物途径产生^[17]。

吡嗪类物质是焦香风味最重要的来源^[1],具有坚果香、爆米花、烤香等风味,含量较高的同时有着极低的阈值,因此 3-乙基-2,5-二甲基吡嗪的 OAV 值最高,达到 121。从表 2 中可以看出,吡嗪类物质的嗅闻强度随着温度的升高以及时间的延长而增加。在 100 ℃ 的条件下,未检测到吡嗪,这是由于吡嗪的生成受着米饭温度、含水率、pH 等因素的影响^[1]。噻唑类物质与吡嗪类物质都是高温下美拉德反应的产物,噻唑主要是含硫氨基酸产生^[18]。在米饭中更容易生成吡嗪类物质,而且大部分噻唑的阈值更高,因此噻唑对 OAV 的贡献较低。4-甲基噻唑只有在 150 ℃ 以上才能生成,特别是在 200 ℃ 下会大量生成。4-甲基噻唑具有烤肉香,对焦香风味的轮廓具有烘托作用。噻唑类物质是含硫氨基酸的 Strecker 降解产物,所以往往会伴随着 H₂S 等刺激性气味的产生。

2.2 焖饭参数对焦香米饭特征性风味物质的影响

米饭的气味是影响其食用品质的关键因素之一,它是由不同种类、不同含量的风味化合物混合而成的,各种挥发性物质的组合会得到风味迥异的米饭。为明晰焖饭温度及时间与米饭焦香风味物质组成及含量的关系,采用气质联用测定了 7 种特征性挥发性风味物质的质量分数,结果如图 2 所示。

通过比较发现,己醛和壬醛为所有焖饭程序中均含有的成分。其中,己醛含量会随着焖饭温度的升高以及焖饭时间的延长呈现下降趋势。而壬醛含量相对稳定,各不同焖饭程序下的差异不明显。造成这种现象的原因可能是二者的沸点不同(常压下己醛 130 ℃,壬醛 191 ℃),并且由于它们均为油脂氧化产生,所以加热温度越高,加热时间越长,其损失越多。



图中不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$), 下同。

图 2 不同焖饭温度及时间下焦香米饭特征性风味物质的含量

Fig. 2 Contents of characteristic flavor substances of burnt rice under different stewing temperature and time

吡嗪类物质为焦香的最重要的特征性风味成分,其阈值很低,焦香米饭中的吡嗪含量较高^[9]。甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪和 3-乙基-2,5-二甲基吡嗪这 3 种物质均随着焖饭温度的升高和焖饭时间的延长而增加。由图 2(a)可见,当焖饭时间为 10 min 时,只有温度升至 150℃以上才能产生吡嗪类物质,并且随着焖饭温度的升高变化明显;而当焖饭时间延长至 20~30 min 时(见图 2(b)和 2(c)),吡嗪类物质在 125℃就已经产生,且在 175℃和 200℃这两个焖饭温度下的差别要远小于较短焖饭时间下的样品。这可能是因为美拉德反应的程度与温度和水分活度密切相关,延长了焖饭时间,会降低米饭中的水分活度,并在一定程度上提高了米饭中心温度。但是在 20 min 和 30 min 以及 175℃和 200℃的极端条件下,美拉德反应趋于平缓,此时可能受制于米饭中还原糖和氨基酸的含量,而导致反应达到了平衡。

噻唑类物质同样由美拉德反应产生,但是与几乎所有氨基酸都可产生吡嗪不同,噻唑必须有含硫氨基酸参与反应。米饭中的含硫氨基酸仅占总氨基酸质量分数的 5%以下^[20],因此噻唑类物质的生成对温度程序的要求很高。当焖饭时间为 10 min 时,仅在 200℃的焖饭温度下才能检测到 4-甲基噻唑;即使焖饭时间延长到 30 min,也只有焖饭温度在 150℃以上的样品中才能检测到该物质。

2-甲氧基-4-乙烯基苯酚会随着焖饭温度的升高而增加,而焖饭时间在 20 min 之后达到最大值。这可能是稻米中的 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚在高温下逸出,且在 20 min 之后达到平衡。2-甲氧基-4-乙烯基苯酚的前体物质为稻米胚芽中的阿魏酸,稻米中的内源酶与外源性的微生物均可能促进生成 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚^[17],该过程往往发生在大米的储藏过程中。在焖饭阶段,过高的温度使内源酶与微生物失活,因此焖饭阶段的 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚的含量变化主要为米饭形态结构的变化,而使得原本结合于淀粉与蛋白质内部的 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚逸出。

2.3 焖饭阶段参数对潜在危害因子的影响

丙烯酰胺(AM)和 5-羟甲基糠醛(5-HMF)均为烘烤油炸类食物热加工过程中风味物形成的同时伴生的危害因子^[21]。其中,5-HMF 是 5-甲基糠醛、糠醛等糠醛类物质的上游产物^[14],也是焦香米饭的焦

苦味的重要来源。高温焖饭过程中也可能产生AM和5-HMF等危害物,因此需对其进行定量并将含量超过安全限值的参数作为焦香米饭的蒸煮程序的上限温度和时间。作者采用分散固相萃取-液质联用的方法对不同焖饭参数下所得米饭中的5-HMF和AM进行同时分析,结果如图3所示。

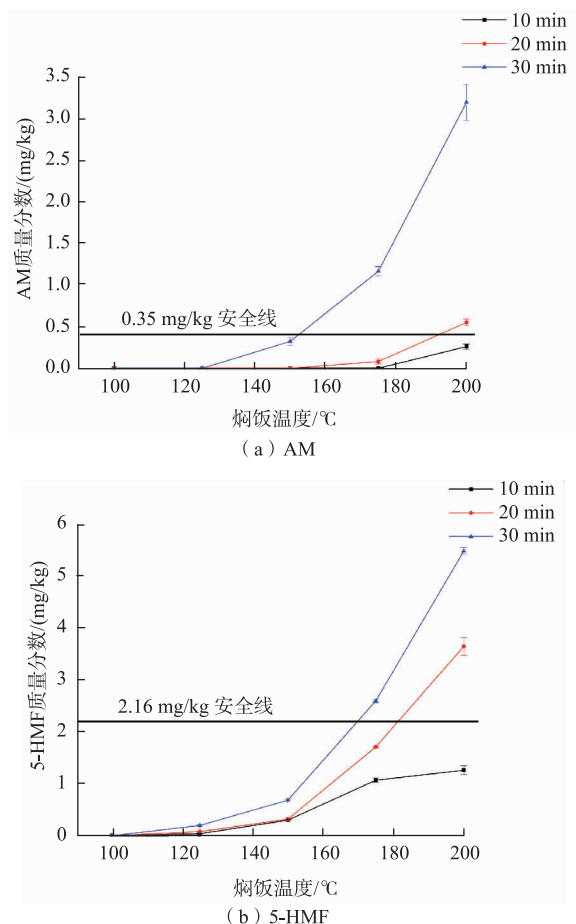


图3 不同焖饭程序下米饭中伴生危害物的质量分数

Fig. 3 Content of associated hazards in rice under different stewing programs

根据欧盟委员会的条例^[10],饼干等烘烤谷物类制品的丙烯酰胺质量分数应控制在0.35 mg/kg,由图3(a)可见,只有175 °C、30 min,200 °C、20 min,200 °C、30 min这3个条件下焖制米饭中的AM质量分数超过此限值。根据联合国卫生组织的添加剂规范^[9],5-HMF通过大量急性和亚急性动物毒理实验得到每人每天540 μg的标准,按照每人每天食用250 g米饭计算,上限为2.16 mg/kg。由图3(b)中结果可见,同样只有上述3个条件下焖制米饭中的5-HMF超过此限值。AM与5-HMF均为美拉德反

应产物,因此与焦香风味的产生趋势几乎一致。在考虑到安全限值后,为了尽可能最大化提升米饭香气,选用175 °C、20 min或者200 °C、10 min作为米饭焦香焖饭程序。以甲基吡嗪为例,175 °C、20 min焖饭程序下的质量分数为(177±10) μg/kg,而200 °C、10 min焖饭程序下则为(88±6) μg/kg,前者远高于后者,其他吡嗪以及噻唑类的风味物质也是如此。因此,综合考虑吡嗪类风味物质的生成以及伴生危害物的控制,选择175 °C、20 min作为适宜的焖饭加热参数。

2.4 焦香米饭特征风味物形成及伴生危害物的控制机制

焦香米饭的焦香特征性风味成分如吡嗪类物质和噻唑类物质均与美拉德反应有关^[21],此外,危害产物5-羟甲基糠醛(5-HMF)和丙烯酰胺(AM)等有害产物也会随着美拉德反应的进行而生成。从图4可知,危害产物与焦香特征性风味成分的部分反应路径重合,如5-HMF的前体为脱氧酮糖,该物质可裂解生成二羰基化合物,进而生成特征性风味成分,而脱氧酮糖为Amadori化合物的水解产物。因此,如果能找到米饭焖饭阶段中Amadori化合物与二羰基化合物的生成变化规律,有助于促进特征性风味成分的生成并控制有害因子。

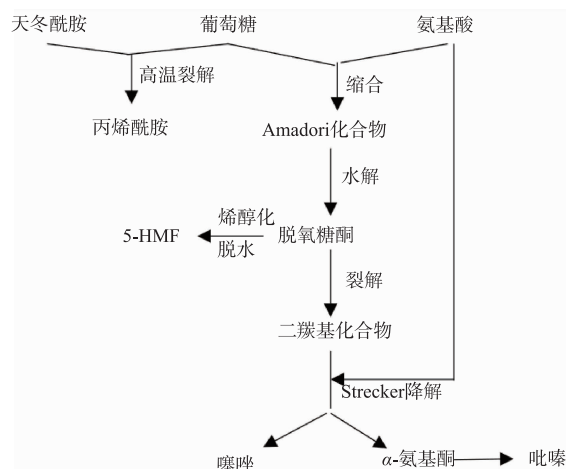


图4 焦香米饭美拉德反应生成风味物质及危害产物的路径
Fig. 4 Pathway of Maillard reaction of burnt rice to produce flavor compounds and harmful products

前期实验分析表明米饭中的还原糖主要为葡萄糖,氨基酸为谷氨酸、天冬酰胺、丙氨酸。天冬酰胺在高温下与葡萄糖生成丙烯酰胺,谷氨酸、丙氨酸分别与葡萄糖发生亲核加成并重排,形成稳定的

美拉德反应中间体:1-脱氧-1-*L*-谷氨酸-*D*-果糖 (Fru-Glu) 和 1-脱氧-1-*L*-丙氨酸-*D*-果糖 (Fru-Ala)^[23]。而通过葡萄糖生成的脱氧酮糖可以生成 3 种二羰基化合物,分别为乙二醛 (GO)、丙酮醛 (MGO)、丁二酮(2,3-BD)。不同焖制条件下米饭中这 5 种物质的质量浓度如图 5 所示。

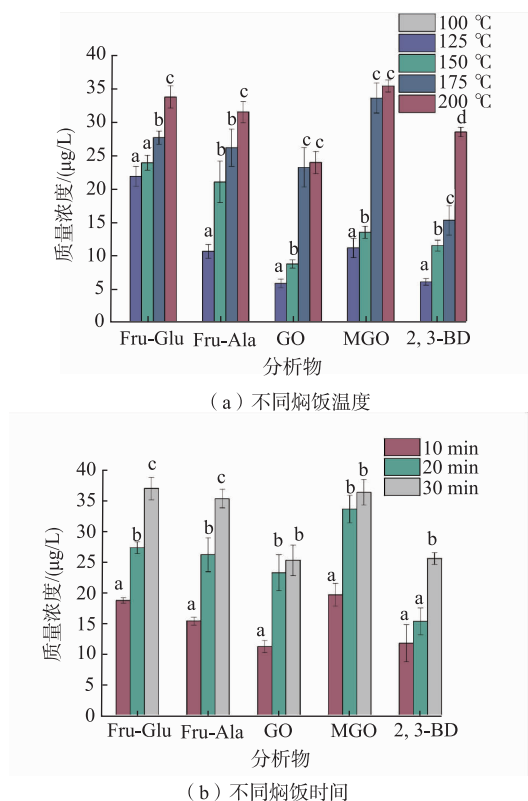


图 5 不同焖饭条件下的美拉德反应中间产物

Fig. 5 Maillard reaction intermediate products under different stewing conditions

吡嗪类化合物中的碳原子全部由二羰基化合物提供,因此可以根据二羰基化合物的种类和数量直接决定了吡嗪类物质的种类和数量:如吡嗪前体二羰基化合物为 2 分子的 GO, 甲基吡嗪前体二羰基化合物为 1 分子的 GO 和 1 分子的 MGO。由图 4 可知,Amadori 化合物为各风味成分和 5-HMF 的前体物质,二羰基化合物则为风味物质的直接前体产物,与 5-HMF 等有害产物无直接关系,但是生成二羰基化合物与 5-HMF 两条反应路径之间可能存在竞争关系。因此在可以积累和生成更多的二羰基化合物的前提下,应尽可能减少 Amadori 化合物的生成,即可降低 5-HMF 的产生。Amadori 化合物的性质稳定,在较低温度下就可反应生成;而二羰基化

合物相对性质活泼,且需要较高的反应温度。由图 5 (a)可知,当焖饭时间为 20 min、焖饭温度为 100 °C 时,这 5 种美拉德反应中间产物均未检测出。而在 125 °C 时,Fru-Glu 大量产生,Fru-Ala 的生成量次之,且明显高于 3 种二羰基化合物的质量分数。随着焖饭温度的升高,尤其是上升到 175 °C 时,GO 和 MGO 显著提高,此阶段大量的二羰基化合物的生成导致吡嗪类物质的焦香风味成分的产生。Amadori 化合物在此阶段上升不是很明显,Fru-Ala 的质量分数在 175 °C 和 150 °C 无明显差异。200 °C 条件下,两种 Amadori 化合物的含量均有显著提高,这可能是由于高温下水分的损失使得各种还原糖和游离氨基酸的相对浓度提高,并且美拉德反应逆向反应程度减弱,使得 Amadori 化合物的逐步生成并持续累积。由图 5(b)可见,维持焖饭温度 175 °C 并延长焖饭时间,Amadori 化合物持续产生,而二羰基化合物的 GO 和 MGO 在 20 min 后大量生成。2,3-BD 的生成条件相对更加严苛,在 30 min 后才能大量产生。3 种二羰基化合物中,MGO 质量浓度最高,2,3-BD 质量浓度最低,这可能与葡萄糖结构有关,1 分子葡萄糖最容易裂解为 2 分子 MGO。

3 结 语

通过 SPME-GC-MS 对不同焖饭程序下丝苗米饭中的挥发性风味物质进行分析,发现甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪和 4-甲基噻唑是焦香的特征性风味物质,尤其以吡嗪类物质为主,赋予米饭烤香、坚果香等风味,这些物质随着加热温度的升高以及时间的延长而增加。醛类物质和酚类物质如己醛、壬醛、2-甲氧基-4-乙基苯酚等,是米饭基本的特征性风味物质,尤其是醛类物质为主,赋予米饭清甜香,醛类物质随着加热时间和温度的变化略微下降或是变化不明显。焖制温度在 125 °C 以上的焦香米饭中均存在 5-HMF,而焖制温度在 150 °C 以上逐渐产生 AM,且两者在 175 °C 以上随着加热温度的升高而快速增加。基于米饭焖制过程中美拉德反应中间产物之间的转化机制发现 175 °C、20 min 的焖饭条件最有利于二羰基化合物的形成和积累,从而产生大量风味成分;在此焖饭温度和时间下 Amadori 化合物的质量分数相对较低,从而使得 5-HMF 能维持在较低水平,从而保证焦香风味与安全性的平衡。

参考文献:

- [1] MULLER R, RAPPERT S. Pyrazines: occurrence, formation and biodegradation[J]. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 2010, 85(5):1315-1320.
- [2] MCGORRIN R J. Key aroma compounds in oats and oat cereals [J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2019, 67(50): 13778-13789.
- [3] ZHANG Y Y, SONG Y, LI Q H. A review on formation mechanism, determination and safety assessment of furfural and 5-hydroxymethylfurfural(HMF) in foods[J]. **Food Science**, 2012, 33(5):275-280.
- [4] 杨平, 尤梦晨, 刘少敏, 等. 3 种顶空萃取法比较并鉴定沙琪玛中关键气味活性化合物[J]. **食品科学**, 2018, 39(16):265-272.
- [5] CHAMPAGNE E T. Rice aroma and flavor: a literature review[J]. **Cereal Chemistry**, 2008, 85(4):445-454.
- [6] SHI Y, WANG L, FANG Y, et al. A comprehensive analysis of aroma compounds and microstructure changes in brown rice during roasting process[J]. **Food Science and Technology**, 2018, 98(6):13-21.
- [7] YANG L X, ZHANG G X, YANG L X, et al. LC-MS/MS determination of acrylamide in instant noodles from supermarkets in the Hebei province of China[J]. **Food Additives & Contaminants Part B, Surveillance**, 2012, 5(2):100-104.
- [8] AUTHORITY E F S. Opinion of the scientific panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food(AFC)[J]. **European Food Safety Authority Journal**, 2005, 215:1-73.
- [9] JFECFA. Toxicological evaluation of certain food additives[C]. Geneva: WHO Food Additives Series, 1996.
- [10] European Commission. Commission Regulation (EU) 2017/2158 of 20 November 2017 establishing mitigation measures and benchmark levels for the reduction of the presence of acrylamide in food[S/OL]. <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2017/2158/oj>
- [11] HUANG Y, LI C, HU H, et al. Simultaneous determination of acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural in heat-processed foods employing enhanced matrix removal-lipid as a new dispersive solid-phase extraction sorbent followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2019, 67(17):5017-5025.
- [12] 崔梅梅. LC-MS/MS 检测 α -二羰基化合物的方法建立与应用[D]. 天津:天津科技大学, 2017:1-30.
- [13] YU J, ZHANG S, ZHANG L. Evaluation of the extent of initial Maillard reaction during cooking some vegetables by direct measurement of the Amadori compounds[J]. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 2018, 98(1):190-197.
- [14] 李河. 美拉德反应中主要苦味物质的形成途径与调控机制研究[D]. 广州:华南理工大学, 2019.
- [15] 苗菁, 苏慧敏, 张敏. 米饭中关键风味化合物的分析[J]. **食品科学**, 2016, 37(2):82-86.
- [16] 姜平, 张晖, 王立, 等. 大米经不同包装方式贮藏后蒸煮风味物质的变化[J]. **食品与生物技术学报**, 2012, 31(10):1039-1045.
- [17] 吕诗文. 利用稻米副产物米糠联产米糠油、米糠蛋白和 4-乙烯基愈创木酚[D]. 大连:大连理工大学, 2018.
- [18] YU A N, TAN Z W, WANG F S. Mechanism of formation of sulphur aroma compounds from l-ascorbic acid and l-cysteine during the Maillard reaction[J]. **Food Chemistry**, 2012, 132(3):1316-1323.
- [19] LAURENCE M, FERREIDON S, PETER V. Encyclopedia of Food Chemistry[M]. Amsterdam: Elsevier, 2019.
- [20] 曹珍珍, 贾才华, 牛猛, 等. 模拟传统柴火烹饪方式对米饭食味及蛋白质营养特性的影响[J]. **中国粮油学报**, 2019, 34(8):1-7.
- [21] FENG T T, ZHANG Q X, WANG X J, et al. Determination of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde in cooked Japonica rice using a modified QuEChERS method combined with dispersive liquid-liquid microextraction followed by UPLC-ESI-MS/MS[J]. **Food Analytical Methods**, 2019, 12(1):1938-1848.
- [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, 2019:1-10.
- [23] 李硕, 张建, 张连富. 水相体系中 Amadori 化合物的合成及检测方法研究[J]. **食品与生物技术学报**, 2020, 39(7):59-66.