

文章编号:1673-1689(2009)05-0656-04

脯氨酸与葡萄糖 Maillard 初级反应动力学

张敦铁¹, 殷发强², 彤霖¹, 喻世涛¹, 朱巍¹, 熊国玺¹, 何佳文²

(1. 湖北中烟工业有限公司技术中心, 湖北 武汉 430040; 2. 华中科技大学烟草化学所, 湖北 武汉 430074)

摘要: 用 HPLC 对脯氨酸与葡萄糖 Maillard 初级反应动力学进行了研究, 结果表明: 该反应是一个二级反应, 在 $T=327\text{ K}$ 和 $T=337\text{ K}$ 下的总速率常数分别为 $k=0.2578\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{h})$ ($r=0.9954$) 和 $k=0.6381\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{h})$ ($r=0.9974$); $E_s=101.47\text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{L})$ 。

关键词: Maillard 反应; 动力学; 脯氨酸; 葡萄糖

中图分类号: TS 426

文献标识码: A

Study on the Kinetics in the Early-Stage Maillard Reaction of the Proline-Glucose

ZHANG Dun-TIE¹, YIN Fa-qian², RONG Lin¹, YU Shi-tao¹,
ZHU Wei¹, XIONG Guo-xi¹, HE Jia-wen²

(1. Technology Center of China Tobacco Hubei Industrial Corporation, Wuhan 430051, China; 2. Department of Tobacco Chemistry, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The manuscript study the kinetics of the initial Maillard reaction of the proline and glucose by HPLC, The results suggested that it is a second order reaction with $k=0.2577\text{ (mol/L)}^{-1}\text{ h}^{-1}$ at $T=327\text{ K}$, and $k=0.6381\text{ (mol/L)}^{-1}\text{ h}^{-1}$ at $T=337\text{ K}$, and $E_s=101.47\text{ kJ/mol}$.

Key words: Maillard reaction, kinetics, proline, glucose

天然香料主要来自 Maillard 反应, Maillard 反应中间体的合成及其应用是对这一反应应用领域的扩展和创新。1-L-脯氨酸-1-脱氧-D-果糖(N-(1-Deoxy-D-fructos-1-yl)proline, 以下简称 PDF 中间体)是由脯氨酸与葡萄糖 Maillard 反应初级阶段产生的中间产物, 是一种没有香味的白色固体, 但它却是重要的香味前体物, 在卷烟的燃吸过程中裂解而产生各种香味物质, 是一种重要的安全的天然香料, 也是一种减害和提高喉部舒适感的重要香原料。Maillard 反应中间体动力学研究对中间体合成

具有理论和现实的指导作用。

1 材料与方法

1.1 器材

1-L-脯氨酸-1-脱氧-D-果糖(PDF 中间体), 湖北省烟草化学研究所提供; 葡萄糖(分析纯), 天津大茂试剂厂提供; 脯氨酸(分析纯), 武大弘元股份有限公司提供; 高纯水, 催化剂, 均为自制; HP1100 型高效液相色谱仪, 安捷伦科技有限公司提供。

收稿日期: 2008-11-17

基金项目: 国家烟草专卖局基金资助项目(110200202010)。

作者简介: 张敦铁(1975-), 男, 湖南溆浦人, 工学硕士, 工程师。主要从事烟草化学研究。

1.2 方法

配制起始浓度为 1 mol/L 的脯氨酸及葡萄糖甲醇反应体系,加质量分数 1% 催化剂,分别在 64 °C 和 54 °C 条件下反应,反应 6 h,每隔 0.5 h 取样 25 μL 真空冷冻干燥抽去甲醇,再用高纯水定容至 1 mL,准备进行 HPLC 定量分析。测出反应过程中的脯氨酸、葡萄糖及中间体的浓度。

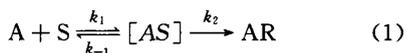
色谱条件:洗脱剂,高纯水;体积流量 0.8 mL/min;检测器,示差—RI;进样量 1 μL;分析时间 6 min。

2 动力学研究的可能模型

2.1 第一种模型

Maillard 初级反应是还原糖的羰基与氨基之间进行加成,加成物迅速失去 1 分子水转变为希夫碱(Shiff base),再经环化形成相应的 N-取代的醛经 Amadori 重排转成有反应活性的 1-氨基-1-脱氧-2-酮糖。

可用以下化学方程式表示:



A 表示氨基酸,S 表示糖,[AS] 表示希夫碱中间体的浓度,AR 表示阿马杜利化合物, k_1 、 k_{-1} 、 k_2 为反应常数。

因此 Maillard 反应初级阶段的速率方程可表示如下(物质代号的字母斜体加中括号表示此物质的浓度):

$$-d[A]/dt = k_1[A][S] - k_{-1}[AS] \quad (2)$$

$$d[AS]/dt = k_1[A][S] - (k_{-1} + k_2)[AS] \quad (3)$$

$$d[AR]/dt = k_2[AS] \quad (4)$$

对希夫碱、氨基酸、糖之间平衡常数 K 可用下式表示:

$$K = [AS]/([A][S]) = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (5)$$

如起始氨基酸浓度与糖的浓度相等,那么这个平衡常数还可表示为:

$$K = \frac{[AS]}{[A][A]} \quad (6)$$

由(4),(5),(6)式可得到如下方程:

$$d[AR]/dt = k_2[AS] = k_2K[A][S] \quad (7)$$

$$\text{或} \quad d[AR]/dt = k_2K[A]^2 \quad (8)$$

$$\text{或} \quad d[AR]/dt = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [A]^2 \quad (9)$$

设反应总动力学常数为 k ,那么有 $k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}$,

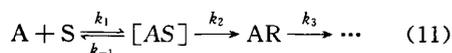
可得

$$d[AR]/dt = k[A]^2 \quad (10)$$

在该模型下只要能在反应中随时间变化同时定量[AR]和[A],就可以求出动力学方程。只要求出不同温度下的方程,由阿仑尼乌斯定理可求出表观活化能。

2.2 第二种模型

Maillard 初级反应是还原糖的羰基与氨基之间进行加成,加成物迅速失去 1 分子水转变为希夫碱(Shiff base),再经环化形成相应的 N-取代的醛经 Amadori 重排转成有反应活性的 1-氨基-1-脱氧-2-酮糖。并迅速向高级反应进行。可用如下化学方程表示:



同样的处理方法可得:

$$d[AR]/dt = k[A]^2 - k_3[AR] \quad (12)$$

3 结果与讨论

3.1 各物质的 HPLC 图谱

从图 1 到图 4 可以看出,这几种物质在色谱中能较好的分离。

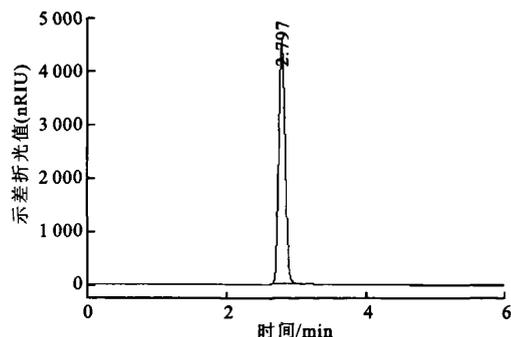


图 1 葡萄糖 HPLC 图

Fig. 1 HPLC curve of glucose

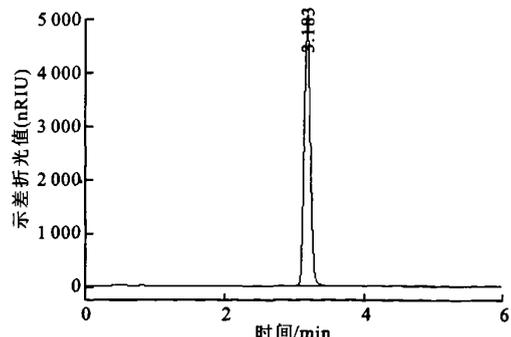


图 2 脯氨酸 HPLC 图

Fig. 2 HPLC curve of proline

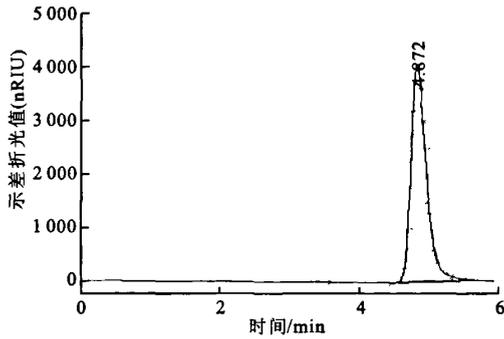


图3 PDF 中间体 HPLC 图

Fig.3 HPLC curve of PDF intermediate

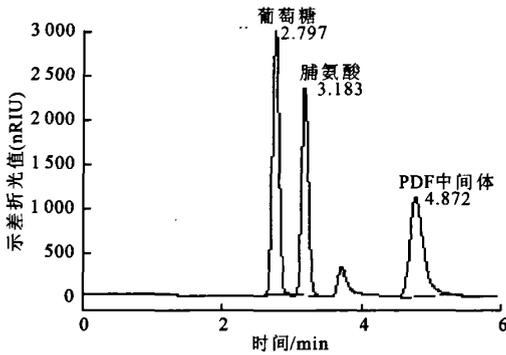


图4 反应过程中各物质的 HPLC 图

Fig.4 HPLC curve of the matters of the reaction course

3.2 各物质的标准曲线

见图5。

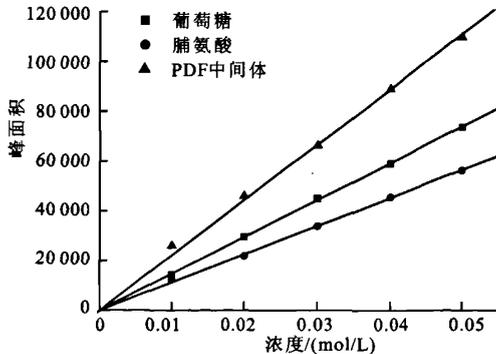


图5 葡萄糖、脯氨酸及 PDF 中间体的标准曲线

Fig.5 The criterion curve of glucose, proline, PDF intermediate

从标准曲线得到糖在 HPLC 分析时的峰面积与浓度的线性方程

y = 1.480 6 × 10⁶ x (13)

相关性:

r = 0.999 9

脯氨酸在 HPLC 分析时的峰面积与浓度的线性方程

y = 1.131 2 × 10⁶ x (14)

相关性

r = 0.999 4

PDF 中间体在 HPLC 分析时的峰面积与浓度的线性方程

y = 2.222 6 × 10⁶ x (15)

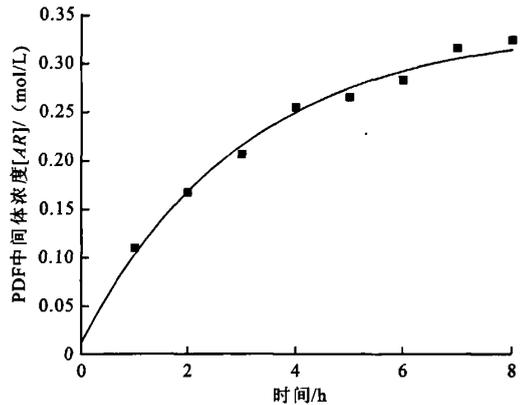
相关性

r = 0.999 7

脯氨酸、葡萄糖及 PDF 中间体能在色谱中得到较好的分离,并且具有非常好的线性关系,因此可以利用 HPLC 对反应过程中各物质浓度进行定量测定。

3.3 反应过程的动力学分析

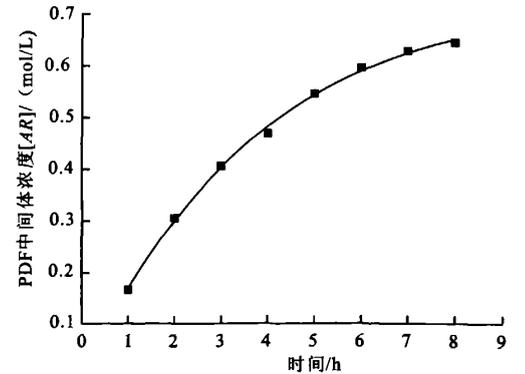
不同温度及时间下 PDF 中间体(阿马杜利化合物的一种)的生成速率分析见图6-9。



y = 0.337 7 - 9.981 8 / (1 + exp((x + 10.125 9) / 2.988 3)) R² = 0.990 2

图6 [A₀] = 1 mol/L, T = 327 K 时 PDF 中间体浓度 [AR] 对时间 t 的关系曲线

Fig.6 The curve of [AR] vs time at [A₀] = 1 mol/L, T = 327 K



y = 0.718 2 - 3.834 / (1 + exp((x + 4.771 2) / 3.229 8)) R² = 0.998 3

图7 [A₀] = 1 mol/L, T = 337 K 时 PDF 中间体浓度 [AR] 对时间 t 的关系曲线

Fig.7 The curve of [AR] vs time at [A₀] = 1 mol/L, T = 337 K

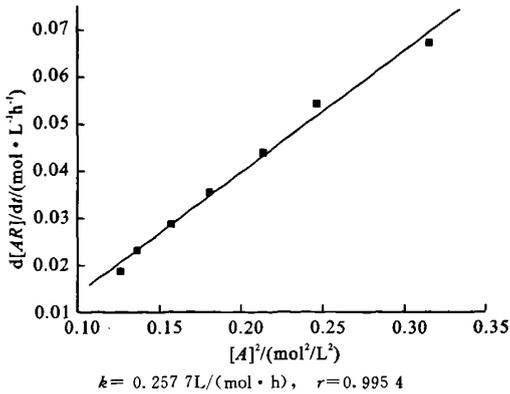


图8 $[A_0] = 1 \text{ mol/L}$, $T = 327 \text{ K}$ 时 PDF 中间体速率 $d[AR]/dt$ 对 $[A]^2$ 的关系图

Fig. 8 The curve of $[AR]/dt$ vs $[A]^2$ at $[A_0] = 1 \text{ mol/L}$, $T = 327 \text{ K}$

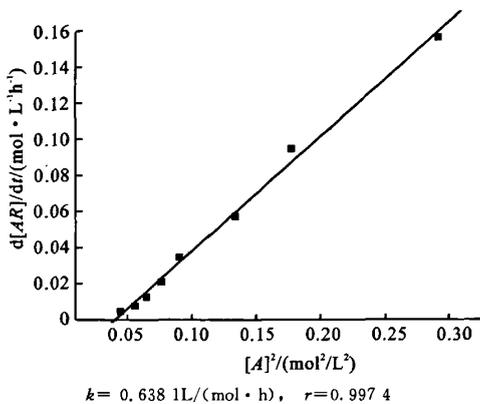


图9 $[A_0] = 1 \text{ mol/L}$, $T = 337 \text{ K}$ 时 PDF 中间体速率 $d[AR]/dt$ 对 $[A]^2$ 的关系图

Fig. 9 The curve of $[AR]/dt$ vs $[A]^2$ at $[A_0] = 1 \text{ mol/L}$, $T = 337 \text{ K}$

参考文献 (References):

- [1] 吴肖, 赵谋明. Maillard 反应合成香料机理的研究[J]. 中国调味品, 2004(4): 32-34.
WU Xiao, ZHAO Mou-ming. Study on the mechanisms of maillard reaction on the synthesis of flavor aroma[J]. China Condiment, 2004(4): 32-34. (in Chinese)
- [2] GE Shi-jun, LEE Tung-ching. Effective HPLC method for the determination of aromatic amadori compounds[J]. J Agric Food Chem, 1996, 44: 1053-1057.
- [3] GE Shi-jun, LEE Tung-ching. Kinetic significance of the schiff base reversion in the early-stage maillard reaction of a phenylalanine-glucose aqueous model system[J]. J Agric Food Chem, 1997, 45: 1619-1623.
- [4] Iain D Craig, Roger Parker, Neil M Rigby, et al. Maillard reaction kinetics in model preservation systems in the vicinity of the glass transition: experiment and theory[J]. J Agric Food Chem, 2001, 49: 4706-4712.
- [5] Imre Blank, Stea Phanie Devaud, Walter Matthey-doret, et al. Formation of odorants in maillard model systems based on L-proline as affected by pH[J]. J Agric Food Chem, 2003, 51: 3643-3650.
- [6] Ersan Beksan. Synthesis and sensory characterization of novel umami-tasting glutamate glycoconjugates[J]. J Agric Food Chem, 2003, 51: 5428-5436.
- [7] Coleman W M III, Chung H L. Pyrolysis GC MS analysis of Amadori compounds derived from selected amino acids and glucose [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 62: 215-223.

(责任编辑: 秦和平)