

菠萝浓缩物为糖源的 Amadori 焦甜香型烟用香料制备

巩 丹^{1,2}, 周志磊^{1,2,3}, 孟祥勇^{1,2,3}, 毛 健^{*1,2,3}

(1. 江南大学 粮食发酵工艺与技术国家工程实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122; 3. 国家黄酒工程技术研究中心, 浙江 绍兴 312000)

摘要: 为了探讨水果糖源体系下 Amadori 香料在卷烟加香方面的应用, 作者利用菠萝浓缩物作为糖源与不同氨基酸在有利于 Amadori 化合物合成的条件下反应, 通过感官评吸选出了加香效果最好的菠萝浓缩物-脯氨酸 Amadori 香料(Pine-Pro), 制备了焦甜香型且具有典型果香的混合型烟用香料。同时用高效液相色谱和在线裂解 GC-MS 分析了葡萄糖-脯氨酸模型体系下脯氨酸-Amadori 单体(Fru-Pro)在反应过程中的变化规律及不同温度下的热裂解产物。结果表明: 0~2 h Fru-Pro 生成量与葡萄糖消耗量相当, 8~24 h Fru-Pro 合成速度逐渐降低但大于分解速度, 24 h 后其分解速度大于合成速度; 整个过程中葡萄糖是限制反应物, 与葡萄糖相比, 脯氨酸的含量降低相对较缓。实验表明: Fru-Pro 的裂解产物中含有多个有吡咯类、吡啶类、吡喃酮类、呋喃酮类、环戊烯酮、吡嗪类等成分, 其中的许多成分具有焦甜香, 可能是复合香料燃烧产生焦甜香的主要贡献成分。

关键词: Amadori 化合物; 焦甜香; 热裂解; 菠萝浓缩物

中图分类号: TS 264.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673—1689(2017)01—0105—07

Preparation of Cigarette Spices with Caramel Flavor Using Pineapple Concentrates as Sugar Sources

GONG Dan^{1,2}, ZHOU Zhilei^{1,2,3}, MENG Xiangyong^{1,2,3}, MAO Jian^{*1,2,3}

(1. National Engineering Laboratory for Cereal Fermentation Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 3. National Engineering Research Center of Chinese Rice Wine, Shaoxing 312000, China)

Abstract: The study aimed to use Amadori compounds with fruit concentrates as sugar sources for cigarette flavoring. Under the reaction conditions for the synthesis of Amadori compounds, pineapple concentrates reacted with different amino acids to form pineapple and caramel-like flavors. Products were added into cigarettes and the sensory evaluation found that the perfume, Fru-Pro, produced by pineapple concentrate with proline, was the best. Then under the glucose-proline model system the

收稿日期: 2015-01-15

* 通信作者: 毛 健(1970—), 男, 安徽砀山人, 工学博士, 教授, 主要从事食品生物技术研究。E-mail: biomao@263.net

引用本文: 巩 丹, 周志磊, 孟祥勇, 等. 菠萝浓缩物为糖源的 Amadori 焦甜香型烟用香料制备[J]. 食品与生物技术学报, 2017, 36(01): 105-111.

synthesis of Fru-Pro was conducted and monitored by HPLC and its pyrolysis products were analyzed by GC/MS. Results showed that the formation of Fru-Pro corresponded approximately to the consumption of glucose during 0~2 h, the synthesis rate gradually decreased but was always higher than the decomposition rate during 8~24 h, and after 24 h, the decomposition became faster than the synthesis. For the whole process, glucose was the limiting reactant. The main pyrolysis products included pyrroles, pyridines, pyrans, furans, cyclopentenone and pyrazines and many of them were caramel-like compounds.

Keywords: Amadori compounds, caramel like aroma, pyrolysis, pineapple concentrates

烟用香精香料是卷烟生产中不可缺少的添加剂,其配方是烟草企业的核心技术之一,其应用更是与卷烟品牌的树立及卷烟风格的形成发展休戚相关^[1]。“焦甜香”是浓香型烟叶的典型香韵之一,也是高端卷烟主原料津巴布韦烟叶突出的风格特征。皖南烟叶与进口优质津巴布韦烟叶具有较大的相似性^[2-3],但香味和性能仍有差距。如何突出这得天独厚的“焦甜香”风格并改善产品质量,对烟草公司来说非常重要。日本学者通过烟气、烟叶烘焙挥发物分析,认为焦甜香气较重要的成分是环戊烯酮、呋喃酮和吡喃酮等3大类。张启东等^[4]分析了主流烟气粒相物水溶性组分中烤甜香成分,也得到了相同的结论。而这些成分同时也是部分 Amadori 化合物的裂解产物^[5]。

Amadori 化合物是 Maillard 反应初级阶段产物, Maillard 反应产物能产生与烟草相协调的香味,可以有效改善低次烟草的品质,减少木质杂气,增加烟香,提高抽吸口感^[6],到目前为止,已有大量人工合成的 Maillard 反应产物作为香料被应用到卷烟产品中。但是大部分产物具有较强挥发性,易加工损失,严重影响了卷烟产品质量的稳定性,而开发非挥发性香料前体可以有效避免上述缺陷^[7]。Amadori 化合物是不挥发致香前体物,是安全的天然香料,也是一种减害和能够提高喉部舒适度的重要香料^[8]。研究表明,其在加工过程中不易损失,尤其是能够产生焦甜香的 Amadori 化合物^[9]。

然而,目前对 Amadori 化合物的研究和应用都集中于单糖和氨基酸单一反应模型,用水果浓缩物复杂体系与氨基酸制备 Amadori 化合物并用于卷烟增香的研究还不足。水果浓缩物中含有多种可参与 Maillard 反应的还原糖,而且水果本身具有的果香、甜香,可以丰富卷烟香气,尤其可以增加卷烟的顶

香,从而增加消费者的抽吸欲望^[10]。此外,当加入量适宜时,水果浓缩物与烟香自然协调,具有增加卷烟香气质香气量、掩盖杂气、改善余味的作用,是安全天然的烟用香料^[11]。菠萝是多年生热带水果,具有浓郁香甜风味,菠萝汁是烟草中较常用的香料之一。

因此,作者选用菠萝浓缩物作为 Maillard 反应糖源,分别与不同氨基酸反应,在 Amadori 合成条件基础上,开发焦甜香型且具有典型果香的新型烟用香精,并进一步研究与菠萝浓缩物最为匹配的氨基酸 Amadori 产物的性质,旨在为烟用香料的生产提供一定思路。

1 材料与方法

1.1 实验材料与试剂

空白卷烟(烟丝重 0.6 g):安徽中烟工业有限公司技术中心提供;新鲜优质海南菠萝:无锡朝阳集团提供;无水葡萄糖、D-果糖、蔗糖、丙二酸、无水乙醇、无水甲醇、脯氨酸、缬氨酸、甘氨酸、苏氨酸、赖氨酸、谷氨酸、天冬氨酸、丙氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、丝氨酸、酪氨酸:均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司提供;Fru-Pro:实验室自制,已进行质谱及核磁鉴定。

1.2 实验仪器与设备

Waters e2695 高效液相色谱仪、示差折光检测器、XBridge BEH Amide XP 色谱柱(4.6×250 mm, 5 μm 粒径):沃特世公司产品;CDS Pyroprobe 5000 Series 热裂解仪:北京博赛德科技有限公司产品;Agilent 6890-5973 气相色谱-质谱联用仪:美国 Agilent 公司产品;CIS4 程序升温进样器及 C506 控制器:德国 Gerstel 公司产品;AL204 电子天平:梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产品;RE-52AA 型旋转蒸发器:上海亚荣生化仪器厂产品。

1.3 水果浓缩物制备

挑选成熟度、大小相近的优质菠萝,去皮、榨汁,8层纱布过滤,滤渣用2倍体积70%乙醇超声浸提1h,8层纱布过滤,合并滤液,之后60℃、0.095 MPa下真空浓缩,得到固形物质量分数为70%的菠萝浓缩物,于-80℃冰箱备用。

1.4 糖类成分测定

采用高效液相色谱(HPLC)测定菠萝浓缩物糖类成分及含量,参照陆新华等^[12]方法并加以改进。每个样品做3个平行,取平均值。

1.5 Amadori 香料的制备

取5g菠萝浓缩物(含还原糖1.064g,5.9mmol),0.5g葡萄糖与0.564g果糖的混合物(含还原糖1.064g,葡萄糖/果糖质量比与菠萝浓缩物中葡萄糖/果糖质量比相当),分别与5.9mmol脯氨酸、缬氨酸、苏氨酸、谷氨酸、丙氨酸、甘氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、赖氨酸、天冬氨酸、丝氨酸、酪氨酸共12种氨基酸,于50mL无水乙醇中80℃下回流反应30min,向反应液中加入0.21mmol丙二酸,继续反应6h。反应液趁热过滤掉多余氨基酸,立即转移至试剂瓶中,放入-80℃冰箱备用。

1.6 感官评吸方法

评吸小组7人均为专业评吸人员。将所有实验样品分别用体积分数75%乙醇溶液配制成质量分数为353μg/kg的样品溶液,用加香机向空白卷烟中均添加10μL,制作成相同浓度的对照卷烟和测试卷烟,于(22±1)℃、相对湿度(60±2)%环境下平衡48h后评吸。

样品评吸参照国标GB5606.4-2005^[13]的方法,采用定量打分制进行评价,打分内容为品质特征和风格特征。其中,品质特征为9分制,风格特征为5分制,分值越高代表该属性越强,品质特征的总分作为评价香料的主要指标,而风格特征作为辅助指标。

1.7 Fru-Pro 合成过程中主要物质变化情况监测

采用高效液相色谱(HPLC)测定葡萄糖与脯氨酸反应过程中主要物质含量动态变化。

以7.2g葡萄糖与4.6g脯氨酸为反应物制备Fru-Pro反应液,方法同1.5,于不同时间取样,取样前用冷水快速冷却终止反应并摇匀,取样量均为1mL,样品用氮吹仪除去乙醇后用1mL超纯水溶解,过0.22μm水系滤膜,直接进样。

混合标准溶液的配制:分别精密称取葡萄糖、脯氨酸、Fru-Pro标品500、600、2000mg置于10mL容量瓶中,用超纯水定容至刻度,作为储备液。准确吸取适量各储备液混合,超纯水定容至10mL容量瓶中,配制成不同浓度梯度的混合标准溶液。

液相色谱条件:流动相为V(超纯水):V(乙腈)=15:85;柱温35℃;流量1mL/min;进样体积5μL。

样品含量计算:通过与标样比对保留时间对目标物进行定性,并通过外标法建立标准曲线进行定量。每个样品做3个平行,取平均值。数据用Excel 2010和SPSS 19.0进行处理和分析。

1.8 不同温度下 Fru-Pro 热裂解研究

热裂解方法和条件参照Fru-Phe热裂解的研究条件。

应用NIST05质谱谱库(Agilent Technologies Inc.)进行检索定性,采用面积归一化法计算产物相对含量,结果取两次测定的平均值。

2 结果与分析

2.1 菠萝浓缩物糖类组成分析

所得菠萝浓缩物中含葡萄糖147.98mg/g,果糖157.71mg/g,蔗糖290.74mg/g,葡萄糖与果糖质量比为1:1.06。感官评吸时,选用质量比为m(葡萄糖):m(果糖)=1:1的混合糖体系作为对比糖源。

2.2 菠萝浓缩物-氨基酸最佳加香效果筛选情况

先用混合糖体系与12种氨基酸反应制备Amadori香料,卷烟加香结果如表1所示。

由表1可以明显看出,在同样5μg/kg添加量下,单独添加混合糖的空白卷烟,只有甜香味、烟气浓度和烘烤香有微弱的增加,而加入反应混合物的空白卷烟,品质特征和风格特征均得到较大程度的改善。其中,8种氨基酸与还原糖反应所得混合物燃烧后能产生焦甜香,分别是:Leu、Ile、Val、Thr、Lys、Gly、Pro、Tyr。另外4种非焦甜香反应混合物,GF-Glu燃烧后主要表现出烘烤香和酸的吃味,GF-Ser主要表现出正甜香,GF-Asp主要表现出果香,GF-Ala则主要表现出果香和花香。此外,在这8种能产生焦甜香的混合物中,GF-Thr能显著提高空白卷烟的品质特征,其次是Ile和Val,而GF-Tyr则效果甚微,并且抽吸时有苦味感,这可能是由于Tyr与还原糖反应生成了更多的Tyr特有产物,例如酚类和芳香烃类物质。酚类物质在卷烟抽吸时可以直接进入

表 1 混合糖体系下 Amadori 香料卷烟加香评分结果

Table 1 Sensory evaluation of amadori spice with reducing sugar mixture as the sugar source

感官特性			GF-Leu	GF-Ile	GF-Val	GF-Thr	GF-Ser	GF-Glu	GF-Asp	GF-Lys	GF-Gly	GF-Ala	GF-Pro	GF-Tyr	混糖	空白
品质特性	舒适感特性	口腔刺激/舌部灼烧	3.5	4.0	3.4	4.0	3.6	4.0	3.5	3.2	3.5	3.5	3.0	3.0	3.0	3.0
		口腔残留/干燥感	3.5	4.0	3.5	4.5	4.0	5.5	3.5	3.0	3.7	4.0	3.0	2.5	3.0	3.0
		喉部刺激	3.5	3.3	3.5	3.5	3.5	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.5	3.0	3.0
		喉部干燥	3.5	3.5	3.5	4.0	3.5	3.0	3.2	3.0	3.0	3.2	3.0	3.5	3.0	3.0
		鼻腔刺激	3.5	3.5	3.5	3.7	3.5	3.0	3.2	3.5	3.5	3.3	3.0	3.5	3.0	3.0
	烟气特性	香气	4.0	4.0	4.0	4.0	3.7	3.5	3.7	4.0	4.5	4.5	5.0	3.7	3.5	3.0
		丰富性	4.0	4.0	4.0	4.0	3.7	3.5	3.5	3.7	4.5	4.5	4.5	4.0	3.0	3.0
		细腻柔和/圆润	4.0	4.0	4.0	4.5	4.0	4.0	4.0	3.5	4.0	4.0	4.0	3.0	3.0	3.0
		杂气	4.3	4.0	4.2	3.7	3.7	3.0	4.2	3.7	4.0	4.5	2.0	2.0	2.7	2.0
		烟气浓度	5.0	5.0	5.5	5.5	4.5	4.5	4.0	4.5	5.0	4.5	5.0	4.0	4.0	3.0
总分			38.8	39.3	39.1	41.4	37.7	37.0	35.8	35.1	38.7	39.0	35.5	32.7	31.2	29.0
风格特征	口味风格	甜味	1.0	1.2	1.0	1.5	1.0	0.5	1.0	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5
		酸味	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0	0	0
		苦味	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0
		凉味	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	香韵	烤烟烟香	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.0	1.5	1.5	1.3	1.0	1.2	1.0
		果香	0	0	0	0	0	0	1.4	0	0	1.0	0.7	0	0	0
		花香	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.3	0.5	1.5	0	0
		木香	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0
		烘烤香	1.0	1.0	1.0	1.0	0	2.0	0	1.0	1.0	0	1.0	1.0	0.8	0
		正甜香	0	0	0	0	2.0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0.6
焦甜香	2.0	2.0	2.0	2.0	0	0	0	2.5	2.5	0	3.0	1.0	0	0		

注:所得反应混合物均缩写为 GF-相应氨基酸缩写,例如混合糖与脯氨酸反应混合物缩写为 GF-Pro;添加量 5 μg/kg。

烟气,从而对烟气香味产生直接影响,有些具有特殊香气,有些单酚物质,如苯酚、对甲基苯酚等则含有药味、涩味,含量适当时会卷烟吃味有积极影响,而含量过高会有明显的抽吸苦味;从改善空白卷烟香气特征上来说,GF-Pro 效果较好,除了明显的焦甜香外,还能产生淡淡的烘烤香、干玫瑰花香和果香。

筛选出与还原糖反应能产生焦甜香的 8 种氨基酸之后,在保证还原糖含量相同的条件下,将菠萝浓缩物与上述 8 种氨基酸反应所得反应物加入空白卷烟,感官评吸结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出,单独添加菠萝浓缩物能增加卷烟吃味的甜感和酸感,同时其天然果香能改善空白卷烟的风格特征尤其是香气风格,这可能与菠萝浓缩物的挥发性物质有关,菠萝浓缩物挥发性成分

检测结果表明,菠萝浓缩物中酯类和酮类较多,并且主要是呋喃酮和吡喃酮,这些都是烟气中的重要呈香物质。但单独添加菠萝浓缩物并没有使烟气的刺激感得到改善。

与菠萝浓缩物反应后,反应物加香效果最好的氨基酸是 Pro,其次是 Thr 和 Val,该顺序与表 1 结果略有不同。对比表 1、2 不难发现,混合糖体系的脯氨酸-Amadori 香料抽吸时虽然香气丰富且焦甜香浓郁但对烟气的刺激性和杂气没有太大改善;而菠萝浓缩物体系的脯氨酸-Amadori 香料焦甜香强度较低但在降干掩杂方面有很好效果,这可能一方面是因为菠萝中含有较多的蔗糖,抽吸时增加了口腔甜感,利于降低口腔和喉部干燥感,另一方面对于混合糖体系,脯氨酸-Amadori 香料抽吸时焦甜香太过浓郁,对喉鼻的刺激增强,反而整体香气不

表 2 菠萝浓缩物为糖源的 Amadori 香料卷烟加香评分结果

Table 2 Sensory evaluation of Amadori spice with pineapple concentrates as the sugar source

感官特性			Pine-Leu	Pine-Ile	Pine-Val	Pine-Thr	Pine-Lys	Pine-Gly	Pine-Pro	Pine-Tyr	菠萝浓缩物	空白
品质特性	舒适感特性	口腔刺激/舌部灼烧	5.0	5.0	5.0	6.0	4.0	5.0	5.0	3.0	3.0	3.0
		口腔残留/干燥感	5.0	5.0	5.0	6.0	4.0	5.0	6.0	4.0	3.0	3.0
		喉部刺激	4.0	5.0	5.0	5.0	4.0	5.0	5.0	3.5	2.5	3.0
		喉部干燥	5.0	5.0	5.0	5.0	4.0	5.0	5.0	3.5	3.0	3.0
		鼻腔刺激	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	5.0	3.0	2.5	3.0
	烟气特性	香气	5.0	5.0	5.5	5.5	4.5	5.5	6.0	3.0	6.0	3.0
		丰富性	5.0	5.0	5.0	5.0	4.5	5.0	5.0	4.0	6.0	3.0
		细腻柔和/圆润	5.0	5.0	5.0	5.7	4.0	5.0	5.0	2.5	2.5	3.0
		杂气	5.0	5.0	5.4	5.5	3.0	5.0	6.0	2.0	5.0	2.0
		烟气浓度	5.0	5.0	5.0	5.0	4.0	5.0	5.5	4.0	5.0	3.0
总分			48.0	49.0	49.9	52.7	40.0	49.5	53.5	32.5	38.5	29.0
风格特征	口味风格	甜味	1.5	1.5	1.5	2.0	1.5	1.5	2.0	0.7	2.0	0.5
		酸味	0.9	1.0	1.0	1.0	0.7	0.7	1.0	0	0.5	0
		苦味	0	0	0	0	0	0	0	0.7	0	0
		凉味	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	香韵	烤烟烟香	1.5	1.5	1.5	1.5	1.0	1.5	1.5	1.0	1.8	1.0
		果香	1.5	1.5	1.5	1.5	1.0	1.5	1.8	0.7	1.2	0
		花香	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0
		木香	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		烘烤香	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0
		正甜香	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.6
		焦甜香	1.0	1.0	1.5	1.5	0.9	1.5	2.0	1.0	1.0	0

注:所得反应混合物均缩写为 Pine-相应氨基酸缩写,例如混合糖与脯氨酸反应混合物缩写为 Pine-Pro;添加量 5 μg/kg。

够协调。可见,在菠萝浓缩物的作用下,脯氨酸-Amadori 香料抽吸香气得到了补充和修饰,增强了加香效果。这也从侧面很好的说明了水果糖源可以使 Amadori 香料与卷烟烟香更协调。

2.3 不同温度下 Fru-Pro 的热裂解研究

为了证明在卷烟抽吸过程中 Fru-Pro 的确对焦甜香有一定贡献,作者在葡萄糖-脯氨酸简单模型体系下制备了 Fru-Pro,并对其做了不同温度下的热裂解实验,初步定性结果如表 3 所示。

Fru-Pro 裂解产物中焦甜香的主要贡献者环戊烯酮类、呋喃类、吡喃类、吡啶类、吡嗪类在各个温度下均有产生,并且不同温度下它们的种类和含量变化很大。550 ℃下最多,相对峰面积为 11.04%,650 ℃下次之,为 10.49%。其中吡啶类物质含量与温度呈很好的正相关性,450 ℃下吡嗪类、环酮类、吡喃酮类含量较高,而 350 ℃下呋喃酮类含量较

高。相当部分裂解产物在不同裂解温度下有重现性,如 3-甲基-2-环戊烯-1-酮、DDMP、2,5-二甲基-4-(1-吡咯烷基)-3 (2H)-呋喃酮、2-乙酰基吡啶、甲基吡啶、甲基吡嗪等。从结构上说,Fru-Pro 既有己糖残基又有 Pro 残基,因此形成了很多具有结构特征的产物,如来自于己糖脱水的呋喃酮、吡喃酮、甲基环戊烯醇酮,来自 Pro 残基的吡咯烷、二氮杂如吡嗪类。呋喃酮如菠萝酮、2,5-二甲基-4-(1-吡咯烷基)-3(2H)-呋喃酮,其中菠萝酮主要在较低温度(350 ℃)下产生,而 2,5-二甲基-4-(1-吡咯烷基)-3 (2H)-呋喃酮则几乎存在于各个裂解点产物中。吡喃酮典型如 DDMP,在各个裂解点均有产生。

2.4 Fru-Pro 合成反应动态变化

为了得到 Fru-Pro 的生成规律,在葡萄糖-脯氨酸简单模型体系下,检测不同时间反应液中葡萄糖、脯氨酸及 Fru-Pro 的含量变化,以为其制备提供

表 3 Fru-Pro 热裂解产物中焦甜香相关成分初步定性结果

Table 3 Preliminary Qualitative Results of Related Caramel like Components in Fru-Pro Thermal Cracking Products

物质及类别	保留时间/ min	匹配度	相对峰面积/%					
			350 ℃	450 ℃	550 ℃	650 ℃	750 ℃	850 ℃
吡啶类								
2,3,4,5-四氢吡啶	10.213 4	68		0.500 0	0.975 9	0.700 2	0.570 8	0.415 1
2-甲基吡啶	12.071 1	96		0.280 8	0.647 5	0.666 9	0.647 7	0.984 2
3-甲基吡啶	14.308 7	95				0.782 4	1.664 6	1.591 6
2,6-二甲基吡啶	15.299 9	96			0.203 6	0.458 6	0.408 8	0.378 3
3,4-二甲基吡啶	18.220 1	97		0.328 5	0.223 3	0.273 1	0.194 9	0.656 5
2,5-二甲基吡啶	18.326 9	76			0.163 0	0.210 1	0.618 0	0.405 8
2,3-二甲基吡啶	19.033 2	93		0.110 9	0.135 4	0.228 9	0.256 2	0.293 8
4-乙基吡啶	20.920 6	90						0.154 1
2-乙基-6-甲基吡啶	23.668 7	90		0.044 3	0.219 6	0.356 9		0.163 7
2,3-环戊烯并吡啶	31.028 4	87		0.176 7		0.317 2	0.364 2	0.383 2
2-丙酰基吡啶	32.731 7	96		0.225 7				
2-乙酰基吡啶	25.187 9	95		0.270 7	0.320 7	0.423 0	0.438 1	0.399 5
2,4-二甲基吡啶	18.036 0	93			0.262 5	0.346 6		
吡啶	9.162 7	93			0.439 0			
2,4,6-三甲基吡啶	22.066 2	94				0.039 1		0.076 2
2,3,5-三甲基吡啶	27.603 8	87				0.073 8	0.310 9	0.096 5
2,3,6-三甲基吡啶	23.122 7	87				0.083 3	0.133 4	0.146 7
3,5-二甲基吡啶	21.371 7	96					0.139 2	0.080 6
2-乙基-3,5-二甲基吡啶	19.021 3	90					0.254 2	0.126 4
3-乙基-5-甲基-吡啶	25.093 2	93						0.110 2
吡嗪类								
2,3,5-三甲基吡嗪	22.903 1	87		0.048 3		0.051 8	0.088 8	0.110 8
2,5-二甲基吡嗪	16.985 6	81		0.219 5		0.148 5		
2,6-二甲基吡嗪	17.033 0	81					0.144 5	0.155 4
呋喃酮类								
2,5-二甲基-4-(1-吡咯烷基)-3(2H)-呋喃酮	48.513 8	91	0.549 8		0.900 1	0.723 2	0.548 6	0.508 4
4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮	28.132 0	87	0.765 6					
吡喃酮类								
3,5-二羟基-2-甲基-4H-吡喃-4 酮	36.839 1	90	0.620 7		0.436 3			
DDMP	34.269 1	91	4.889 0	6.513 2	5.658 8	3.940 0		
环戊烯酮类								
3-甲基-2-环戊烯-1-酮	20.350 7	94		0.266 4	0.449 7	0.516 6	0.427 6	0.445 3
2-甲基环戊酮	12.996 8	83		0.507 5				
4,4-二甲基-2-环戊烯-1-酮	21.478 6	78				0.152 0		
2-环戊烯-1-酮	12.617 2	84						0.420 3
总量			6.825 1	9.492 5	11.035 4	10.492 2	7.210 5	8.102 6

依据。如图 1,0~24 h 内,随反应时间延长,葡萄糖和 Pro 的含量不断降低,而 Fru-Pro 含量不断升高。0~2 h 内,Fru-Pro 含量迅速增加,且其生成量与葡萄糖的消耗量基本相当,随着反应继续进行,葡萄糖

的消耗量超过了 Fru-Pro 的生成量,直到 24 h Fru-Pro 合成速度一直大于分解速度,但 8 h 后含量增长缓慢。24 h 后,Fru-Pro 的含量开始下降,葡萄糖和 Pro 的含量也依然在缓慢减少,说明此阶段 Fru-Pro

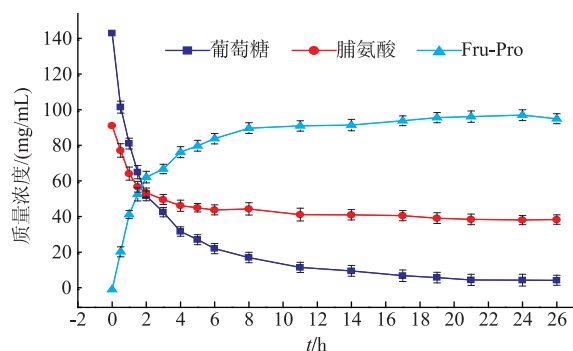


图1 Fru-Pro 合成反应动态变化

Fig. 1 Changes of Substances Contents in the Fru-Pro Synthesis Process

的分解速度开始大于其合成速度,反应更多地向 Maillard 高级反应方向进行。在整个过程中,葡萄糖

的消耗量明显高于 Pro 消耗量,说明在 Amadori 化合物合成过程中,葡萄糖是限量反应物。

3 结语

作者在合成 Amadori 化合物条件的基础上,选用菠萝浓缩物作为反应糖源,通过感官评吸和仪器检测手段筛选与菠萝糖源匹配的氨基酸,进而开发出性质稳定的焦甜香型且具有果香的新型 Maillard 烟用香料,并且在最佳匹配组合的基础之上,进一步探究了相应 Amadori 化合物的性质及对焦甜香的贡献。

对菠萝浓缩物进行了氨基酸的匹配筛选,而且只对 Fru-Pro 的性质进行了研究,后续研究中一方面可以进一步优化其生产工艺以及添加量,为企业规模化生产提供依据,另一方面,可以开发其它水果糖源,以丰富产品种类及多样性。

参考文献:

- [1] YU Jinheng, XU Mingzhong, HUANG Fenglin, et al. Research progress of tobacco flavors and fragrances [J]. *Journal of Henan Agricultural Sciences*, 2011, 40(2): 16-18. (in Chinese)
- [2] SHI Hongzhi, LI Zhi, LIU Guoshun, et al. Differences in contents of neutral aroma components and sensory evaluation of sweet aroma in soils with different textures in south anhui [J]. *Soils*, 2009, 41(6): 980-985. (in Chinese)
- [3] SHAO Yan, SONG Chunman, DENG Jianhua, et al. Similarity analysis of aromatic compounds between flue-cured tobacco leaves from Yunnan and Zimbabwe [J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 2007, 13(4): 19-25. (in Chinese)
- [4] ZHANG Qidong, LIU Junhui, CHAI Guobi, et al. Analysis of components with roasted sweet aroma in water-soluble portion of mainstream cigarette smoke particulate matter [J]. *Tobacco Science & Technology*, 2014(6): 54-59. (in Chinese)
- [5] 张敦铁. Maillard 反应中间体的研究 [D]. 上海: 华中科技大学, 2006.
- [6] TANG Sheng, SHEN Guanglin, RAO Guohua, et al. Study on preparation of maillard tobacco flavoring with tobacco power hydrolysate solutions [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2011, 32(4): 268-271. (in Chinese)
- [7] 夏平宇. 烟用香精香料前体的合成与应用 [D]. 长沙: 湖南师范大学, 2003.
- [8] ZHANG Duntie, YIN Faqiang, TONG Lin, et al. Study on the kinetics in the early-stage maillard reaction of the proline-glucose [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2009, 28(5): 656-659. (in Chinese)
- [9] MILLS F D, BAKER B G, HODGE J E. Amadori compounds as nonvolatile flavor precursors in processed foods [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1969, 4(17): 723-727.
- [10] LIU Zhongxiang. The design of blended cigarettes formula [J]. *Tobacco Science & Technology*, 1988(6): 29-31. (in Chinese)
- [11] TONG Lin, ZHU Wei, XIE Chao, et al. The double-column analysis of aroma components of extract from rosa roxburghii and its application in tobacco [J]. *Amino Acids & Biotic Resources*, 2011, 33(3): 10-15. (in Chinese)
- [12] LU Xinhua, WU Qingsong, LIU Shenghui, et al. Analysis for components and contents of soluble sugars in pineapple germplasm [J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2012, 33(5): 936-940. (in Chinese)