温度与时间对玉米肽美拉德产物风味特性的影响

于静洋，周 烨，张晓鸣，夏书芹*
（江南大学 食品学院，江苏 无锡 214122）

摘要：基于玉米肽-木糖-半胱氨酸体系，剖析了温度和时间与美拉德反应产物风味轮廓及物质组成的关系。结果表明，随着温度的升高（100~140 ℃）和时间（60~180 min）的延长，美拉德反应产物的肉香味、醇厚味、持续性和焦香味均不断增强，但整体接受性感官评分呈现先增后减的趋势，于 120~130 ℃反应 120~150 min 感官接受度较高。温度的升高促进体系向着降解方向进行，呈味氨基酸、关键挥发性风味成分的种类及质量分数均随温度和时间的增加而增多。基于偏最小二乘回归分析，明确了不同感官特性的相关贡献成分，呋喃类化合物、含硫化合物以及酮类化合物与肉香味显著正相关，呋喃类化合物对焦香味产生了显著的影响，相对分子质量<1 000 肽段对醇厚味和持续性具有重要贡献，异味主要来源于含硫化合物。该研究可为不同风味特性玉米肽美拉德反应产物的定向制备提供指导。

关键词：美拉德反应产物；反应温度；反应时间；风味特性
中图分类号：TS 202.3　**文章编号**：1673-1689(2022)04-0064-10　**DOI**：10.3969/j.issn. 1673-1689.2022.04.009

Effect of Temperature and Time on Flavor Characteristics of Corn Peptides Maillard Reaction Products

YU Jingyang, *ZHOU Ye*, *ZHANG Xiaoming*, *XIA Shuqin**
(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Based on the system of corn peptides-xylose-cysteine, the relationship between temperature, time and flavor profile and composition of Maillard reaction products was investigated. Results showed that with the increase of temperature (100~140 ℃) and the expansion of time (60~180 min), the meaty flavor, roasted flavor, mouthful taste and flavor persistence of Maillard reaction products increased continuously. But the overall acceptability increased at first and then decreased, the score of 120~150 min was higher at 120~130 ℃. The increase of temperature promoted the reaction toward degradation, and the types and contents of flavor amino acids and key volatile flavor compounds increased with the increase of temperature and time. Based on partial least square regression analysis, the relevant contribution components of different sensory characteristics

收稿日期：2021-05-28
基金项目：国家重点研发计划项目（2016YFD0400801）。
作者简介：于静洋（1989—），女，硕士，实验师，主要从事食品风味化学研究。E-mail：yujingyang@jiangnan.edu.cn
* **通信作者**：夏书芹（1979—），女，博士，教授，博士研究生导师，主要从事食品风味化学研究。E-mail：sqxia@jiangnan.edu.cn

were clarified. Furan, sulfur and ketone compounds were significantly positively correlated with meaty flavor, furan compounds have a significant effect on the roasted smell, peptides with relative molecular weight less than 1 000 had an important contribution to mouthful taste and flavor persistence, and bad smell mainly came from sulfur-containing compounds. This study can provide guidance for the directional preparation of Maillard reaction products of corn peptides with different flavor characteristics.

Keywords: Maillard reaction products, reaction temperature, reaction time, flavor characteristics

随着食品工业的快速发展和消费者需求的日益提升,如何使食品安全、美味与健康并存已成为食品科学关注的焦点之一。因此,食品风味特性的增强与改善对现代食品与餐饮业的发展具有重要意义。基于美拉德反应开发不同风味的调味品核心基料是改善食品风味品质的有效措施。借助该反应不仅可以通过加热形成各类挥发性风味化合物增强食品的香气,而且也会产生非挥发性的呈味物质如美拉德肽等显著增强食品的鲜味、醇厚味和持续性[1]。然而,美拉德反应错综复杂,所形成的风味也迥然不同,因此,实现调味品核心基料风味的定向调控对促进食品工业的发展具有指导价值。

相比于氨基酸-还原糖模型体系,引入肽所构建的美拉德反应体系在多种风味的形成方面更具优势。考虑到安全性和经济成本的问题,人们逐渐由以动物蛋白肽作为反应原料转向价格低廉、质量稳定的植物蛋白肽[1-2]。木糖由于其反应活性高且价格低的优势,常作为碳源进行美拉德反应,赋予多肽良好的风味特性;半胱氨酸的添加则有助于提升大豆肽-木糖体系产物的肉香味[3]。除了体系的基质外,温度和时间是影响美拉德反应过程的直接因素,其变化会促使反应沿不同途径进行,通过影响中间体的形成速率和积累量,使得产物的风味和滋味产生差异[4-5]。通常反应速度会随反应温度升高而加快,温度每升高 10 ℃,反应速度增加 3~5 倍。但过高的反应温度可能会形成一些潜在的危害因子,因此通常控制在 180 ℃以下,以 100~150 ℃较为适宜。目前,部分学者以植物蛋白酶解物为原料,在美拉德反应强化多肽风味方面进行了系列研究。He 等以菜籽肽为原料,与木糖在 80~140 ℃、pH 7.4 条件下加热 2 h,制得了不同风味特性的菜籽肽风味增强剂[6]。玉米蛋白质因其水溶性差、气味特殊限制了其在食品工业中的应用,作者所在课题组前期研究发现玉米肽的美拉德反应产物醇厚味比较突出[7-9]。但迄今为止,以玉米蛋白质为原料,通过美拉德反应调控兼具肉香味和醇厚味的美拉德反应产物的研究还未见报道。

作者基于玉米肽-木糖-半胱氨酸体系,重点考察了反应温度和时间对其美拉德反应产物风味特性的调控作用;以相对分子质量分布、游离氨基酸组成以及挥发性化合物为指标,考察了反应条件对美拉德反应产物化学组成的影响。在此基础上,基于偏最小二乘回归对美拉德反应产物风味成分和感官特性之间的相关性进行分析,明确影响各感官指标的相关贡献成分,为不同风味特性玉米肽美拉德反应产物的定向制备奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

玉米蛋白质、复合蛋白酶:安徽强旺调味食品有限公司产品;木糖、半胱氨酸(均为食品级):上海源叶生物科技有限公司产品;三氯乙酸、乙腈、甲醇等(均为色谱级):国药集团化学试剂有限公司产品;C6~C24 的正构烷烃标准品:Sigma 试剂公司产品。

1.2 仪器与设备

DF-101SZ 型集热式磁力加热搅拌器:科瑞仪器有限公司产品;5810R 型冷冻离心机:德国 Eppendorf 公司产品;KDN-103F 型自动定氮仪:上海纤检仪器有限公司产品;TSQ 气质联用仪:美国赛默飞世尔科技公司产品;Waters 1525EF 高效液相色谱仪:美国沃特世公司产品;安捷伦 1100 氨基酸自动分析仪:美国安捷伦公司产品。

1.3 研究方法

1.3.1 美拉德反应产物的制备 称取适量玉米蛋白粉,加去离子水配成质量分数为 10%的分散悬浮液。于 58 ℃、pH 8 条件下采用3 000 U/g 的复合蛋

白酶酶解 3 h,灭酶 10 min 后迅速冷却。4 000 r/min 冷却离心 20 min,取上清液得到玉米肽[9]。按照一定比例称取玉米肽、木糖和半胱氨酸,混合均匀后调节 pH 至 7.4,在不同温度下反应 120 min,或者在 120 ℃下反应不同时间,迅速冷却终止反应,得到玉米肽-木糖-半胱氨酸美拉德反应产物[10]。

1.3.2 *美拉德反应产物的感官评定* 按照美拉德反应产物质量分数 0.1%和食盐质量分数 0.5%的比例配制待测溶液,等量食盐水为空白对照,所有样品于 60 ℃水浴中保温。邀请 15 位经验丰富的感官评定员,对样品的醇厚味、肉香味、焦香味、持续性、整体可接受性和异味 6 项指标进行打分(0~7 分),分值越高效果越强。重复 3 次取平均值计算最终得分[11]。

1.3.3 *相对分子质量分布的测定* 称取 100 mg 样品于 10 mL 容量瓶中,流动相定容,于 10 000 r/min 离心 15 min,微孔过滤后进样[12]。采用 GPC 软件处理数据,通过标准曲线方程计算样品的相对分子质量及其分布。色谱条件:色谱柱 TSKgel 2000SWXL (300 mm×7.8 mm),流动相 V(乙腈):V(水):V(三氟乙酸)=40:60:0.1,UV 检测波长 220 nm,流量 0.5 mL/min,柱温 30 ℃。

1.3.4 *游离氨基酸的测定* 取液体样品 3 mL,用三氯乙酸(10 g/dL)稀释 3 倍后于室温下超声 20 min,以 10 000 r/min 离心 10 min。取 400 μL 上清液进样检测。色谱条件:色谱柱 ODS Hypersil(250 mm×4.6 mm×5 μm),柱温 40 ℃;流动相:A 相为 0.6 mmol/L 乙酸钠,B 相为 0.15 mmol/L 醋酸钠、甲醇、乙腈(体积比 1:2:2);流量为 1.0 mL/min[13]。

1.3.5 *挥发性风味成分分析* 称 3.0 g 样品于 15 mL 气质瓶中,加入 2 μL 1,2-二氯苯甲醇内标溶液(0.056 μg/mL),混匀后迅速密封。采用 75 μm CAR/PDMS 萃取头于 50 ℃下萃取 30 min,250 ℃解吸 3 min。气相色谱条件:毛细管色谱柱为 DB-WAX;载气 He,流量 1.8 mL/min,不分流;程序升温初始柱温 40 ℃,保持 3 min,5 ℃/min 升温至 90 ℃,再以 10 ℃/min 的速率升至 230 ℃,保持 7 min;检测口温度 250 ℃。质谱条件:EI 电离源,电子能量 70 eV;离子源温度 200 ℃,接口温度 250 ℃;灯丝发射电流35 μA,检测器电压 1 000 V,扫描范围 m/z 35~450[13]。

1.3.6 *数据分析* 采用 Unscramber version 9.7 进行偏最小二乘回归(PLSR)分析,其中 PLS2 用于多个因变量与多个自变量之间的相关性分析,PLS1 用于多个自变量对一个因变量的显著性影响分析。使用 SPSS 19.0 软件进行显著性分析。

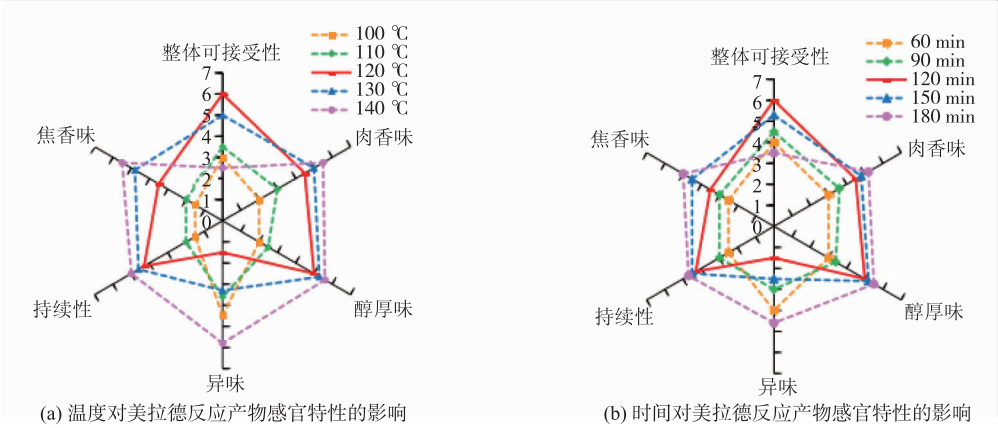
2 结果与分析

2.1 不同温度和时间下美拉德反应产物风味特性的差异

感官评定是食品风味分析中最真实且直接的方法。采用感官评定对美拉德反应产物风味特性进行分析,可以对其整体风味和各指标的差异做出直观的判断。不同反应温度和时间下美拉德反应产物的感官评定结果如图 1 所示。温度过低及时间过短会导致反应不完全,这使得体系中会形成明显的生粮食味,100、110 ℃以及 60 min 条件下所产生的异味主要来源于此,除异味以外其他指标评分均不高,导致整体可接受性较差。随着反应温度的升高和时间的延长,玉米肽美拉德反应产物的肉香味、醇厚味、持续性和焦香味均不断增强。这是因为许多风味物质需要一定温度与时间反应生成,当其累积达到一定量才能形成特定的风味轮廓。有研究表明,美拉德反应过程中形成的含硫化合物,如噻吩和噻唑类化合物对肉香味的形成具有重要贡献[14]。醇厚味是指样品中的浓厚感和复杂感,与味道的持久性相关。当反应温度达到 120 ℃、时间延长至 120 min 及以上时,美拉德反应产物的肉香味和醇厚味明显增强。焦香味则来源于呋喃和呋喃酮等风味物质,主要是由高温促进焦糖化反应及碳水化合物的降解反应所形成[15]。但温度过高或者反应时间过长又会导致焦糊味和苦味的产生,温度超过 140 ℃或者反应超过 150 min 的美拉德反应产物正是由于受此不良异味的影响,导致整体接受性较差。有研究发现,猪骨蛋白质美拉德反应产物在反应 40~60 min 时风味最好,时间过长会产生明显的糊味和硫臭味[16]。因此合理控制反应温度和时间对于玉米肽美拉德反应产物的感官特性非常关键,感官评价结果显示,于 120 ℃温度下反应 120 min 可以制备风味特性良好的玉米肽美拉德反应产物。

2.2 美拉德反应过程中相对分子质量分布的变化

感官评定法虽然直接、真实且灵敏,但无法解释食品风味的化学本质,结合分子感官技术一起分析,才能更准确地对食品风味进行全面解析。采用



(a) 温度对美拉德反应产物感官特性的影响　(b) 时间对美拉德反应产物感官特性的影响

图 1　温度与时间对美拉德反应产物感官特性的影响

Fig. 1　Effect of temperature and time on the sensory characteristics of Maillard reaction products

液相色谱对相对分子质量分布进行分析,能明晰美拉德反应过程中肽的降解或交联规律,更准确地评价终产物的风味特性。不同反应温度和时间下美拉德反应产物的相对分子质量分布结果如表 1 所示。由表可知,玉米肽美拉德反应产物中相对分子质量<1 000 的组分随反应温度升高,相对含量显著增加,随着反应时间的延长由 95.73%逐渐增加至 96.65%,说明升高反应温度和延长时间均能加速肽的降解,释放出更多相对分子质量较小的肽和游离氨基酸。当反应温度从 100 ℃上升至 140 ℃时,相对分子质量 1 000~5 000 组分的相对含量减少了 1.35%,说明该相对分子质量范围的肽发生了降解,或相互交联形成更大相对分子质量产物,导致此肽段比例略微下降。120 min 之前相对分子质量 1 000~5 000 组分相对含量不断下降,之后趋于稳定,说明在该时间点前,相对分子质量 1000~5 000 的肽段反应活性较强,超过 120 min 之后达到了降解与交联的动态平衡。相对分子质量> 5 000 的组分相对含量随着温度的升高与时间的延长,变化趋势较为一致,均呈现略微下降的趋势,但总体变化幅度仅有 0.27%和 0.26%,可能是由于小分子肽段的交联与大分子肽段的降解反应达到了动态平衡,使得该组分变化不大。

综上可知,所有样品中相对分子质量<1 000 的组分所占比例最大,其次是相对分子质量 1 000~5 000 和相对分子质量>5 000 的组分,说明在此美拉德反应体系中降解反应占据了优势。这与牛肉酶解物-木糖美拉德反应体系的研究结果相一致[17],即随反应温度的升高,肽相对分子质量分布向小肽方向转移。Su 等研究也表明多肽在美拉德反应中同时存在聚合和降解两种反应[18]。肽在美拉德反应过程中存在两种转化方式,一是直接参与美拉德反应生成风味物质,即肽交联作用;而另外一种途径则是通过热降解产生一些小分子物质,这些小分子物质再参与美拉德反应形成风味物质,即肽降解作用。

2.3　美拉德反应参数对游离氨基酸组成的影响

相比于相对分子质量分布,游离氨基酸含量及组成更能显著影响美拉德反应产物的滋味感官特性[19]。对不同温度和时间下的美拉德反应产物进行游离氨基酸分析,结果如图 2 所示。由图可知,美拉

表 1　不同反应温度与时间下美拉德反应产物相对分子质量分布的变化

Table 1　Changes of relative molecular weight distribution of Maillard reaction products under different reaction temperature and time

相对分子质量	相对含量 [1]/%					相对含量 [2]/%				
	100 ℃	110 ℃	120 ℃	130 ℃	140 ℃	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min
<1 000	95.17^{e}	95.35^{d}	95.82^{c}	96.40^{b}	96.79^{a}	95.73^{d}	96.13^{c}	96.48^{b}	96.53^{b}	96.65^{a}
1 000~5 000	4.12^{a}	3.92^{b}	3.50^{c}	3.05^{d}	2.77^{e}	3.51^{a}	3.18^{b}	2.94^{c}	2.90^{cd}	2.85^{d}
>5 000	0.71^{ab}	0.73^{a}	0.68^{b}	0.55^{c}	0.44^{d}	0.76^{a}	0.69^{b}	0.58^{c}	0.57^{c}	0.50^{d}

注:表中同一行不同上标字母表示有显著性差异(P<0.05);[1] 代表不同反应温度下,不同相对分子质量组分相对含量;[2] 代表不同反应时间下,不同相对分子质量组分相对含量。

德反应体系中游离氨基酸的质量浓度随着反应温度的升高和时间的延长，有着较为一致的变化趋势。半胱氨酸作为底物参与反应，其变化幅度最大，从 100 ℃的 0.75 mg/mL 降至 140 ℃的 0.08 mg/mL，表明温度升高会加快半胱氨酸的消耗速率，提高其利用率。这与曹长春等研究的反应温度对“半胱氨酸-木糖”体系的影响[20]结论相一致。说明反应温度是影响底物活性的重要因素之一，高温条件使得非质子化半胱氨酸质量浓度增加，利于反应发生[21]。而随着时间从 60 min 延长至 180 min，半胱氨酸质量浓度逐渐下降，由于半胱氨酸对低分子肽之间交联的抑制和对高分子肽降解的促进作用[10]，导致其他游离氨基酸的质量浓度随时间延长而逐渐增多，这与相对分子质量分布随时间延长的变化情况相呼应。

Ser、Ala、Thr、Gly、Pro、Lys 等属于甜味氨基酸。Ile、His、Phe、Leu、Val、Arg、Met、Tyr 由于其疏水性较大，呈苦味[22]。而高浓度的 Glu 和亲水性氨基酸残基会形成具有鲜味口感的肽[23]，因此 Asp 和 Glu 属鲜味氨基酸。如图可知，随着温度的升高和时间的延长，甜味氨基酸与苦味氨基酸质量浓度均呈现先升高后略微降低的趋势，分别于 120 ℃和 120 min 时达到最高。随着反应温度的升高，鲜味氨基酸质量浓度逐渐上升，于 140 ℃时达到了 0.187 mg/mL。当反应时间从 60 min 延长至 120 min 时，鲜味氨基酸质量浓度上升幅度较大，之后则趋于平缓。游离氨基酸的组成、含量与比例，对食品滋味有重要的影响，多种氨基酸协同存在才能产生丰富的味感，可以通过改变温度与时间对美拉德反应进行调控，进而获得目标呈味产物。

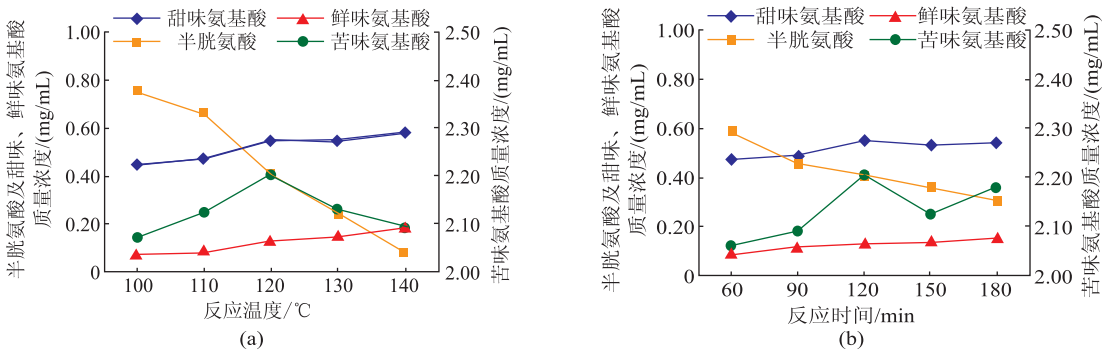


图 2　温度与时间对体系中游离氨基酸组成与质量浓度的影响

Fig. 2　Effect of temperature and time on the composition and mass concentration of free amino acids

2.4　反应温度与时间对关键挥发性风味成分的影响

挥发性化合物是美拉德反应产物香气的重要组成部分，决定其整体气味轮廓，常作为评价风味特性的首要因素。采用 SPME-GC-MS 对美拉德反应产物进行分析，研究不同加热温度和时间对其挥发性风味成分的影响。为便于分析，根据文献报道选取关键挥发性风味成分进行讨论，如表 2 所示。

通过比较发现，不同反应温度下的产物，其关键挥发性成分的种类及质量分数不尽相同。其中含氮和含硫化合物的种类及质量分数均随温度的升高呈增加趋势，这是由于较高的反应温度有利于提高半胱氨酸和羰基化合物的降解和交联反应，促进一些含硫及含氮化合物的聚合[24]。具有肉香特征风味的噻吩、噻唑及二硫化物类化合物，由含硫氨基酸和美拉德反应中间体反应生成，随温度升高质量分数不断增多，如检测到的 3-甲基噻吩、3-噻吩甲醛、5-甲基-2-噻吩甲醛和 2,5-噻吩二甲醛等仅在温度达到 120 ℃及以上时才生成，因此高温下制备的玉米肽美拉德反应产物，具有更突出的肉香味。吡嗪、吡咯类含氮化合物通常具有坚果、烤香和焦香等特征风味。在温度高于 120 ℃的美拉德反应产物中检测到的 2-甲基吡嗪和 1-糠基吡咯，随温度的升高而逐渐增多。呋喃类化合物是由还原糖经脱水、分解以及环化一系列步骤形成的[25]，含硫呋喃类化合物具有明显肉香特征，不含硫的呋喃类化合物则是焦糖香风味的主要贡献者。结果表明，该类物质在 120 ℃及以上制备的美拉德反应产物中才检测出，生成量随温度的升高而逐渐增加。醛类化合物主要来源于脂肪氧化及氨基酸的降解，检测到的醛类物质主要为异戊醛和苯甲醛，以及少量呈青草

表 2　反应温度与时间对美拉德反应产物中关键挥发性风味成分的影响

Table 2　Effect of reaction temperature and time on the key volatile flavor compounds of Maillard reaction products

	挥发性化合物	质量分数/(ng/g)									
		反应温度/℃					反应时间/min				
		100	110	120	130	140	60	90	120	150	180
含氮化合物	吡嗪	3.076	0.216	0.582	0.685	5.420	0.582	1.534	1.586	4.254	5.556
	2-甲基吡嗪	ND	ND	2.221	8.105	19.986	2.221	2.538	3.119	11.649	18.519
	吲哚	1.016	1.809	2.750	4.110	5.759	2.750	4.600	4.654	11.512	11.649
	3-甲基-中氮茚	2.180	2.619	3.490	9.703	22.358	3.490	8.620	8.935	23.477	30.030
	2,5-二甲基吡嗪	ND	ND	ND	1.142	4.743	ND	ND	ND	ND	ND
	1-糠基吡咯	ND	ND	0.635	1.256	31.843	ND	ND	ND	ND	ND
呋喃类化合物(不含硫)	3-苯基呋喃	ND	ND	3.014	13.813	111.111	3.014	5.287	7.721	18.100	38.038
	2-甲基呋喃	ND	ND	5.869	13.927	12.371	ND	ND	1.792	2.380	5.869
含硫化合物	3-甲基噻吩	ND	ND	9.888	20.205	51.152	2.909	4.441	9.888	13.262	23.273
	噻唑	0.209	0.540	1.586	6.735	30.149	0.000	2.696	1.586	0.000	0.000
	2-呋喃甲硫醇	ND	1.485	47.219	98.174	4.743	5.817	7.191	47.219	44.086	29.279
	5-甲基-2-噻吩甲醛	ND	ND	4.759	32.192	131.098	6.029	4.653	4.759	31.362	73.574
	2,5-噻分二甲醛	ND	ND	6.874	26.142	79.268	6.822	6.397	6.874	30.466	52.553
	双(2-甲基-3-呋喃基)二硫醚	ND	2.646	10.099	47.489	84.350	10.099	13.379	27.229	155.556	203.203
	噻吩	ND	ND	ND	3.995	29.810	ND	ND	ND	ND	ND
	3-噻吩甲醛	ND	ND	2.538	15.297	43.022	ND	ND	ND	ND	ND
	甲基糠基二硫	ND	ND	ND	19.635	133.808	ND	ND	ND	ND	ND
	2-噻酚甲醛	ND	ND	ND	ND	ND	2.538	4.759	4.917	27.240	45.295
醛类化合物	异戊醛	ND	0.351	1.904	2.854	247.629	1.904	2.856	3.648	32.975	75.576
	己醛	5.765	1.431	10.628	6.050	5.081	3.808	4.283	10.628	14.337	26.527
	糠醛	0.568	0.594	3.120	13.242	51.829	3.120	6.556	9.466	23.118	39.540
	苯甲醛	74.044	29.110	56.948	129.909	194.106	56.948	84.137	106.748	374.373	504.254
醇类化合物	正己醇	9.170	6.292	5.235	6.963	9.485	5.235	8.671	9.572	19.355	21.271
	薄荷醇	2.091	6.319	ND	6.963	ND	0.000	5.710	6.187	10.511	12.545
	糠醇	ND	ND	3.490	8.790	34.553	2.696	3.913	3.490	9.140	15.265
酚类化合物	对甲苯酚	1.852	1.485	3.278	9.018	31.504	3.278	4.971	4.494	15.412	24.274
	2,4-二叔丁基苯酚	7.139	13.637	11.210	22.260	22.358	11.210	14.120	16.760	35.285	37.814
酮类化合物	2-庚酮	5.765	7.183	10.470	16.667	0.000	8.303	9.675	10.470	30.466	0.000
	2-辛酮	2.360	2.970	4.177	5.479	5.759	2.856	4.018	4.177	9.140	11.011
	薄荷酮	3.315	5.995	5.499	11.758	18.293	3.755	4.018	5.499	7.348	16.016
酸类化合物	己酸	ND	ND	5.446	16.667	42.005	1.903	3.649	5.446	8.602	22.022
	庚酸	ND	0.405	1.956	8.562	16.938	ND	1.956	2.115	5.018	12.012
	辛酸	0.597	1.053	3.278	19.178	49.797	ND	3.278	3.542	6.293	33.784
酯类化合物	十四酸异丙酯	0.388	0.756	0.370	ND	ND	ND	0.793	0.370	2.867	1.502
	3,7,11-三甲基-3-羟基-6,10-十二碳二烯-1-基乙酸酯	0.747	1.782	2.538	6.735	ND	ND	ND	2.538	9.498	0.000

注:“ND”代表未检出。

气味的己醛。醇类化合物的风味阈值相对较高,在整体风味中起协同作用,主要以正己醇、薄荷醇和糠醇为主,作为风味前体物质参加到后期的反应中。除此以外,还检测到大量的酮类、酚类、酸类等化合物,反应温度对其生成量也具有一定的影响。虽然这些物质对风味没有直接的贡献,但其中的部分化合物是形成杂环化合物的重要中间体,因此可以为整体风味的形成奠定基础[26]。

反应时间对关键挥发性风味成分的影响也较为显著。时间控制在 120 min 以内的玉米肽美拉德反应产物中各类挥发性成分的生成量相当,当反应达到 150 min 时,各类化合物的生成量大幅度上升,产生了非常明显的变化。不同反应时间制备的美拉德反应产物中,含氮化合物、不含硫呋喃类化合物、含硫化合物以及醛类、醇类和酚类化合物,其生成量与时间呈正相关。此外,有机酸的生成量随反应时间的延长有所上升,这也是美拉德反应体系在反应过程中 pH 不断下降的主要原因。酯类和酮类化合物的生成量是随反应时间的延长,呈现出先增多后减少的趋势。这与何保江等研究的时间对 Maillard 模型体系挥发性产物的影响[27]结果相一致。说明过长的反应时间会导致部分挥发性成分的分解或再反应,最终影响其呈香特性。总的来说,反应时间对挥发性风味成分的生成具有一定的影响,时间过短不足以形成某些化合物,但若一味地延长反应时间,又会导致部分化合物的过度积累或分解,使得风味物质失衡,最终影响总体的风味轮廓。

2.5 风味成分对感官特性的贡献性分析

2.5.1 *风味成分与感官特性的相关性分析* 采用 PLSR 方法分析各样品的风味成分与感官特性之间的相关性,以相对分子质量分布、游离氨基酸(FAA)质量浓度、各类挥发性化合物质量分数作为 X 变量,以感官评分作为 Y 变量。根据 RMSE 值和解释方差大小确定 3 为最优主成分个数,建立了 PC1–PC2 和 PC2–PC3 模型,分析发现PC2–PC3 模型提供的可用相关性信息包含于 PC1–PC2 分析模型中,因此只讨论 PC1–PC2 模型。图 3 所示为相关性分析载荷图,PC1–PC2 模型对 X 变量解释方差达 74%,对 Y 变量解释方差为 70%。图中,两个椭圆分别代表 PLSR 模型 50%与 100%的解释方差,标记有小圆圈的为具有显著性的变量。从图中可以看出,相对分子质量 1 000~5 000、>5 000 肽段沿着 PC1 均分布于载荷图左侧,相对分子质量 <1 000 肽段、FAA 质量浓度、各类挥发性化合物质量分数及感官指标均分布于载荷图右侧,说明游离氨基酸、挥发性化合物等相对分子质量较小的组分与感官特性的相关性较大。沿着 PC2 轴方向,所有风味成分自下而上分布,而感官指标除异味外,均位于下方。所有的 X 和 Y 变量都位于 R^2=50%和 R^2=100%的椭圆之内,说明 PLSR 模型能够对各样品的风味成分及其感官特性具有良好的解释能力。

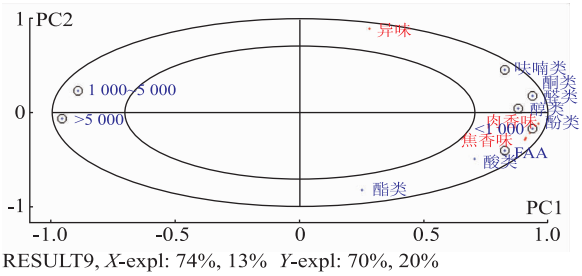


图 3 风味成分与感官特性的 PLSR 相关分析载荷图

Fig. 3 PLSR correlation loadings plot for flavor components and sensory characteristics

2.5.2 *风味成分对感官特性的显著性影响分析* 为进一步明确样品的风味成分对感官指标的显著性影响,进行 PLS1 分析,其中图 4 中灰色柱形图表示为显著性相关。如图 4(a)所示,呋喃类、含硫以及酮类化合物与肉香味表现出显著的正相关。酮类化合物对反应产物肉香味的形成必不可少[28]。含硫的杂环化合物对烤香和肉香具有很大贡献,有研究表明含硫呋喃类物质是对肉类风味形成作用最大的化合物[29]。除关键挥发性风味成分以外,相对分子质量<1 000 肽段和 FAA 质量浓度也与肉香味呈显著正相关,相对分子质量 1 000~5 000 肽段与肉香味呈显著负相关,说明许多小分子氨基酸和肽对于肉味的形成具有一定贡献。图 4(b)显示,呋喃类化合物与焦香味呈显著正相关,这与 Tressl 等研究的结论[25]相一致,醛类和醇类与焦香味呈显著负相关;相对分子质量<1 000 肽段和 FAA 质量浓度对焦香味有显著贡献,说明美拉德反应对焦香味的形成具有举足轻重的作用。由图 4(c)和(d)可知,风味成分对醇厚味和持续性的贡献较为一致,醇厚味与持续性均与相对分子质量<1 000 肽段呈显著正相关,而与相对分子质量 1 000~5 000 肽段呈显著负相关,这是由于醇厚味描述的是样品浓厚的复杂感,与味道

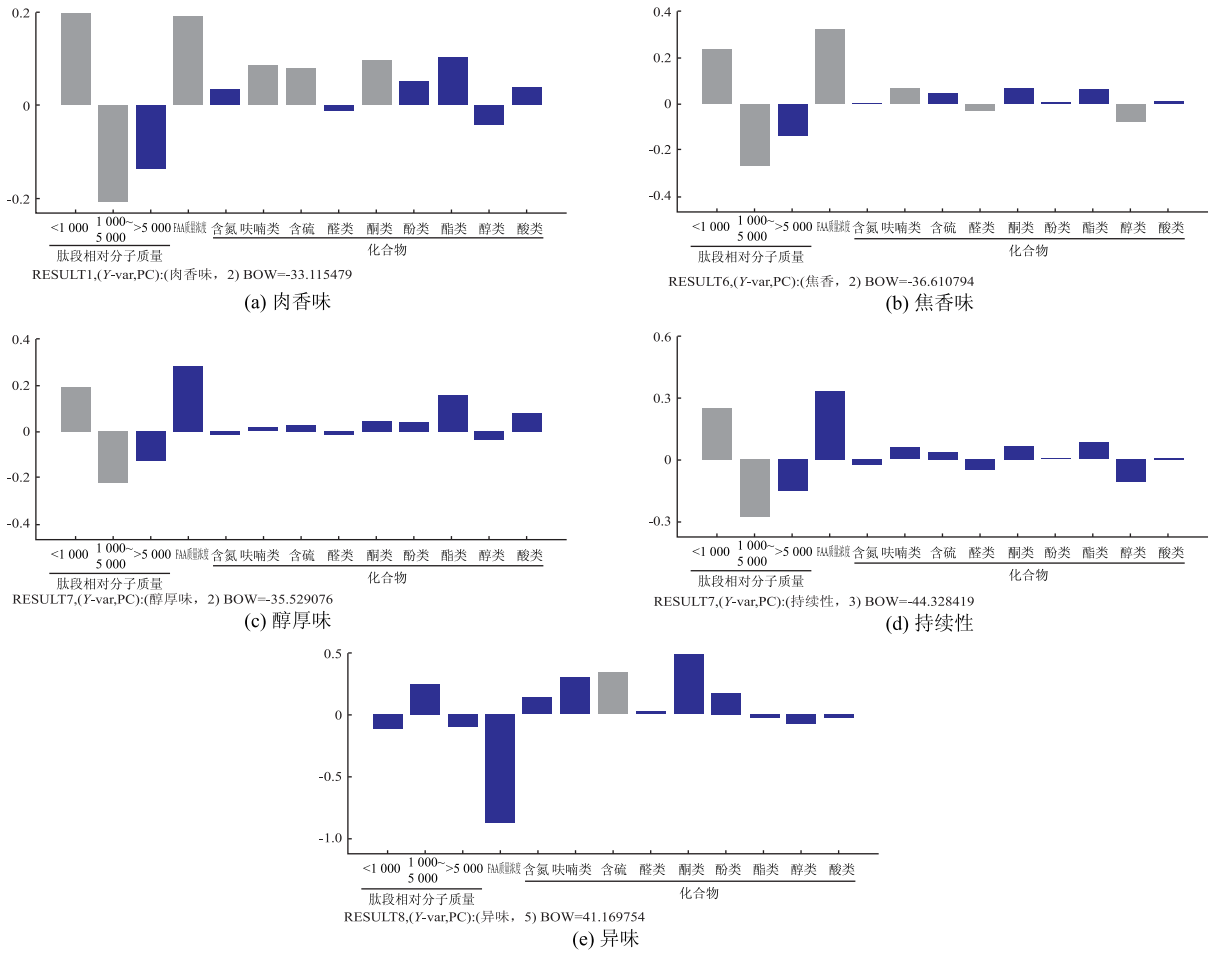


图 4　风味成分对感官特性的显著性影响分析

Fig. 4　Analysis of the significant influence of flavor components on sensory characteristics

的持久性相关。图 4(e)显示,含硫化合物与异味呈显著正相关,有研究发现美拉德反应产物的异味大多是一种焦糊味与硫臭味[16]。

3 结　语

以玉米肽-木糖-半胱氨酸为反应体系,考察了反应温度和时间对美拉德反应产物风味特性的影响。结果表明,随着温度的升高和时间的延长,肉香味、醇厚味和焦香味均有所提升,温度在 120~130 ℃,时间在 120~150 min 感官整体接受度评分较高。温度的提高促进了体系的降解反应,提高了半胱氨酸的消耗速率,使得呈味氨基酸总量逐渐上升,含氮、含硫化合物以及呋喃类、酸类、酚类物质的种类及质量分数不断增加。反应时间的延长亦能在一定程度上增强玉米肽美拉德产物的风味特性,其呈味氨基酸总量的变化、关键挥发性风味成分的累积趋势,均与温度升高对风味特性的影响效果相类似,尤其是 150 min 之后挥发性风味成分的种类及质量分数大幅度增加。风味成分的组成是影响感官特性的最直接因素,PLSR 分析结果表明,多种关键挥发性风味成分、游离氨基酸质量浓度和相对分子质量<1 000 的肽段对肉香味和焦香味的形成具有积极显著的贡献,相对分子质量<1 000 的肽段与醇厚味和持续性呈显著正相关,而含硫化合物则对异味具有重要影响。该研究可为不同风味特性玉米肽美拉德反应产物的定向制备提供理论基础。

参考文献:

[1] CHEN H N,CUI H P,ZHANG M,et al. Improving the flavor and oxidation resistance of processed sunflower seeds with Maillard peptides[J]. **Food and Bioprocess Technology**,2019,12:809-819.

[2] ZHANG J N,SUN D X,FENG Y Z,et al. The umami intensity enhancement of peanut protein isolate hydrolysate and its derived factions and peptides by Maillard reaction and the analysis of peptide(EP) Maillard products[J]. **Food Research International**,2019,120:895-903.

[3] ZHANG Z Y,ELFALLEH W,HE S D,et al. Heating and cysteine effect on physicochemical and flavor properties of soybean peptide Maillard reaction products[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**,2018,120:2137-2146.

[4] OGASAWARA M,YAMADA Y,EGI M. Taste enhancer from the long-term ripening of miso (soybean paste)[J]. **Food Chemistry**,2006,99(4):736-741.

[5] KATSUMATA T,NAKAKUKI H,TOKUNAGA C,et al. Effect of Maillard reacted peptides on human salt taste and the Amiloride-insensitive salt taste receptor(TRPV1t)[J]. **Chemical Senses**,2008,33(7):665-680.

[6] HE S D,ZHANG Z Y,SUN H J,et al. Contributions of temperature and *L*-cysteine on the physicochemical properties and sensory characteristics of rapeseed flavor enhancer obtained from the rapeseed peptide and *D*-xylose Maillard reaction system [J]. **Industrial Crops & Products**,2019,128:455-463.

[7] HABINSHUTI I,CHEN X,YU J,et al. Antimicrobial,antioxidant and sensory properties of Maillard reaction products(MRPs) derived from sunflower,soybean and corn meal hydrolysates[J]. **LWT – Food Science and Technology**,2019,101:694-702.

[8] KARANGWA E,MUREKATETE N,HABIMANA J D,et al. Contribution of crosslinking products in the flavour enhancer processing:the new concept of Maillard peptide in sensory characteristics of Maillard reaction systems[J]. **Journal of Food Science and Technology**,2016,53(6):2863-2875.

[9] 刘平,张晓鸣,黄湛. 美拉德反应风味料制备中底物肽的酶解工艺研究[J]. 食品与发酵科技,2014,50(2):20-26.

[10] HUANG M G,LIU P,SONG S Q,et al. Contribution of sulfur-containing compounds to the colour-inhibiting effect and improved antioxidant activity of Maillard reaction products of soybean protein hydrolysates[J]. **Journal of the Science of Food and Agriculture**,2011,91(4):710-720.

[11] 欧阳杰,武彦文. 肉类香精的感官评价[J]. 香料香精化妆品,2003(6):32-35.

[12] 兰小红. 大豆肽美拉德反应特性研究[D]. 无锡:江南大学,2009.

[13] 宋娜. 谷氨酰胺转氨酶交联对大豆蛋白酶解物美拉德反应产物感官性质的影响[D]. 无锡:江南大学,2013.

[14] ERIC K,RAYMOND L V,HUANG M G,et al. Sensory attributes and antioxidant capacity of Maillard reaction products derived from xylose,cysteine and sunflower protein hydrolysate model system[J]. **Food Research International**,2013,54(2):1437-1447.

[15] TAKAYUKI S. Heterocyclic compounds found in cooked meats[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,1980,28(2):237-243.

[16] 孙方达,孔保华,韩齐,等. 反应初始 pH 和加热时间对猪骨蛋白水解物美拉德产物特性的影响[J]. 食品工业科技,2013,34(22):106-110.

[17] 康乐. 牛肉中 Maillard 反应风味前体肽的鉴定及其产物形成机理的研究[D]. 北京:北京工商大学,2017.

[18] SU G,ZHENG L,CUI C,et al. Characterization of antioxidant activity and volatile compounds of Maillard reaction products derived from different peptide fractions of peanut hydrolysate[J]. **Food Research International**,2011,44(10):3250-3258.

[19] ZHANG Y,VENKITASAMY C,PAN Z,et al. Recent developments on umami ingredients of edible mushrooms[J]. **Trends in Food Science and Technology**,2013,33(2):78-92.

[20] 曹长春,石景艳,谢建春,等. 温度对“半胱氨酸 - 木糖”模型体系初始美拉德中间体及挥发性风味物质形成的影响[J]. 食品与发酵工业,2015,41(11):64-69.

[21] 李伶俐. 美拉德反应体系中影响烤肉风味形成的因素研究[D]. 无锡:江南大学,2011.

[22] SEO W H,LEE H G,BAEK H H. Evaluation of bitterness in enzymatic hydrolysates of soy protein isolate by taste dilution analysis[J]. **Journal of Food Science**,2010,73(1):41-46.

[23] TSAI C H,KONG M S,PAN B S. Water activity and temperature effects on nonenzymic browning of amino acids in dried squid and simulated model system[J]. **Journal of Food Science**,2010,56(3):665-670.

[24] HUANG M G,ZHANG X M,ERIC K. Comparation sensory characteristic,non-volatile compounds,volatile compounds and

antioxidant activity of MRPs by novel gradient temperature-elevating and traditional isothermal methods[J]. **Journal of Food Science and Technology**,2015,52(2):858-866.

[25] TRESSL R,WONDRAK G T,GARBE L A. Pentoses and hexoses as sources of new melanoidin-like Maillard polymers[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,1998,46(5):1765-1776.

[26] 吴昊,许时婴. 牛肉风味料的香气成分[J]. 无锡轻工大学学报,2001,20(2):158-163.

[27] 何保江,闫广,郝菊芳,等. 反应条件对葡萄糖/谷氨酸 Maillard 模型体系挥发性产物的影响[J]. 烟草科技,2016,49(5):234-246.

[28] MARYINS S I F S,JONGEN W M F,BOEKEL M A J S V. A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling[J]. **Trends in Food Science and Technology**,2000,11(10):364-373.

[29] 钱敏,白卫东,赵文红,等. SPME-GC-MS 法分析猪肉味香精中的挥发性成分[J]. 中国食品添加剂,2011(6):141-147.

科　技　信　息

纳米级磁性测量领域首个国际标准发布

据欧盟 2022 年 1 月 18 日消息,其欧洲创新与研究计量计划(EMPIR)项目“纳米级可追溯磁场测量”(Nano-scale traceable magnetic field,15SIB06,NanoMag)提高了欧洲的计量能力,对磁场的精确和可追溯测量扩展到微米和纳米尺度。这为高分辨率磁场测量的国际协调做出了贡献,并使得欧洲工业界能够以前所未有的精度水平来测量和使用磁场,可供计算机、磁感应和生物医学等领域的工业用户在质量控制和产品性能方面制定新的标准。

EMPIR 表示该项目的成果也促使《IEC TS 62607—9—1:纳米制造-关键控制特性-第 9—1 部分:可追溯的空间分辨纳米级杂散磁场测量-磁力显微镜》(IEC TS 62607—9—1: Nanomanufacturing- Key control characteristics - Part 9—1: Traceable spatially resolved nano-scale stray magnetic field measurements - Magnetic force microscopy)国际标准的发布,这是首个纳米级磁性测量领域的国际标准,将对活跃在磁成像领域以及纳米磁性材料和设备研发领域的公司和研究中心提供帮助。

该标准的摘要说明如下:

IEC TS 62607—9—1:2021 确定了一种标准化方法来表现空间变化的磁场,通过磁力显微镜(MFM)对平面磁性样品的空间分辨率低至 10 nm。MFM 主要检测垂直于样品表面的杂散磁场分量。该分辨率是通过使用磁性纳米结构的参考物质对 MFM 探针进行校准来实现的。

该 IEC 技术规范的目的在于规定和描述以下方面的内容:

1)用于可追溯的高分辨率杂散磁场测量的参考物质;

2)用来确定仪器校准功能(ICF)的校准程序,如果需要,还要确定进入去卷积处理的 MFM 关键参数;

3)去卷积处理,允许使用 ICF 从被测量的 MFM 数据中计算出定量的杂散磁场数据;

4)对测量不确定度的评估,包括防止可能在测量过程中出现的,会导致对结果错误解读的潜在人工制品。

[信息来源]广东省 WTO/TBT 通报咨询研究中心.纳米级磁性测量领域首个国际标准发布[EB/OL]. (2022-2-21).http://www.tbt.org.cn/