

添加半胱氨酸-葡萄糖Amadori重排产物于饼干中生成挥发性气味物质的解析

尹文举, 雷礼鸣, 张素芳, 董亮*

(大连工业大学食品学院, 国家海洋食品工程技术研究中心, 辽宁大连 116034)

摘要: 阿马多里 (Amadori) 重排产物作为一种潜在的食品香精在食品工业中具有较好的应用前景。该文为进一步探究半胱氨酸-葡萄糖 Amadori 重排产物作为食品香精的应用效果, 明确其对食品风味产生的具体影响, 将半胱氨酸-葡萄糖 Amadori 重排产物加入到饼干的制作过程中, 使用电子鼻及气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 对饼干中挥发性风味成分进行分析。利用 GC-MS 共检测出 30 种不同挥发性化合物。其中, 吡嗪类挥发性化合物从空白组的 2 种增加至 10 种; 噻吩类挥发性化合物从空白组 0 种增加至 3 种; 呋喃类挥发性化合物从空白组 0 种增加至 2 种。添加不同量的 Amadori 重排产物的饼干香气特征存在差异, 差异物质主要是硫类、有机化合物、萜烯类化合物。其中, 添加 2.4% (以制作饼干所用的面粉质量为基准) Amadori 产物于 33 g 饼干中更有利于噻吩等化合物的形成。这些化合物的种类及含量的增加, 使饼干的肉香等风味更加浓郁。该研究明确了添加半胱氨酸-葡萄糖 Amadori 重排产物的饼干主要香气成分, 为 Amadori 重排产物在肉味香精中的应用提供了科学依据。

关键词: Amadori 重排产物; 电子鼻; 气相色谱-质谱法 (GC-MS); 挥发性风味成分; 饼干

文章编号: 1673-9078(2026)4-233-241

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.4.0108

Analysis of Volatile Aroma Compounds Generated in Biscuits by Adding Cysteine-glucose Amadori Rearrangement Products

YIN Wenju, LEI Liming, ZHANG Sufang, DONG Liang*

(School of Food Science and Technology, Dalian Polytechnic University, National Engineering Research Center of Seafood, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: Amadori rearrangement products (ARPs) have promising application potential in the food industry as novel food-flavoring agents. The aim of this study was to investigate the effects of cysteine-glucose ARPs as food-flavoring agents and clarify their specific effects on food flavors by adding cysteine-glucose ARPs during the production process of biscuits. The volatile aroma compounds of the biscuits were analyzed using electronic nose detection and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). A total of 30 different volatile compounds were detected using GC-MS. Compared with the blank group, the varieties of pyrazine volatiles in the treatment group increased from two to 10, the number of thiophene volatiles increased from zero to three, and the number of furan volatiles increased from zero to two. Biscuits with different doses of ARPs exhibited varied aroma characteristics,

引文格式:

尹文举,雷礼鸣,张素芳,等.添加半胱氨酸-葡萄糖Amadori重排产物于饼干中生成挥发性气味物质的解析[J].现代食品科技,2026,42(4):233-241.

YIN Wenju, LEI Liming, ZHANG Sufang, et al. Analysis of volatile aroma compounds generated in biscuits by adding cysteine-glucose Amadori rearrangement products [J]. Modern Food Science and Technology, 2026, 42(4): 233-241.

收稿日期: 2025-01-18; 修回日期: 2025-03-12; 接受日期: 2025-03-14

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (31871760)

作者简介: 尹文举 (1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品风味化学, E-mail: 3315856375@qq.com

通讯作者: 董亮 (1981-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品风味化学, E-mail: dongliang@dlpu.edu.cn

with sulfur-containing substances, organic compounds, and terpenes being major differential compounds. Among them, the addition of 2.4% ARPs (based on the mass of flour used to prepare biscuits) to 33 g of biscuits was more favorable to the formation of thiophenes and other compounds. The increase in the variety and content of these compounds enhanced the richness of biscuit flavors, such as introducing a meat aroma. The main aroma compounds of biscuits with cysteine-glucose ARPs were identified, providing a scientific basis for their application as meat-flavoring agents.

Key words: Amadori rearrangement products; electronic nose; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); volatile aroma compounds; biscuits

美拉德反应是氨基化合物与羰基化合物通过非酶促缩合、分子重排及裂解等一系列反应,生成类黑精、杂环化合物和风味物质的一种非酶褐变过程^[1]。通过热反应制备美拉德反应型香精、香料被广泛的应用于食品工业中^[2]。但美拉德反应产物的理化性质不稳定,在运输和储存过程中容易分解或挥发,导致香气损失,限制了其在食品中的稳定性应用^[3]。Amadori重排产物是美拉德在反应初期,氨基亲核攻击还原糖羰基,经过脱水和重排反应形成的中间产物^[4]。该化合物在常温下理化性质稳定、无色无味,但是在高温下会继续发生重排反应,生成具有浓郁香气的物质^[5],是食品加工特征风味、色泽形成的重要前体物质^[6,7]。因此,Amadori重排产物可作为新型美拉德香精香料应用于食品中,以改善传统美拉德香精香料由于储存和运输导致的香气损失问题。目前Amadori重排产物作为香精在食品中已有广泛的应用,例如范丽等^[8]采用半胱氨酸-木糖体系的美拉德反应中间体为风味基料,制备出了红烧型调味品,该产品可以有效提升菜品的风味品质。Pan等^[9]将酶解的乳脂与谷氨酸-半乳糖Amadori重排产物进行复配制备了甜乳香前体,显著提升热加工甜品的乳香味和甜香味。Wang等^[10]以脯氨酸和葡萄糖为原料,在水介质中制备Amadori重排产物,发现脯氨酸-葡萄糖体系Amadori重排产物能够产生焙烤香气和稻米的特征香气,从而强化焙烤食品的特征风味轮廓。

不同氨基酸在美拉德反应中会产生不同的风味。例如,甘氨酸和丙氨酸产生焦糖香味,赖氨酸和组氨酸具有烤面包香味,缬氨酸则赋予巧克力香味,而半胱氨酸则主要贡献肉香味^[11]。半胱氨酸因含有巯基官能团,常被用作肉香味经典反应模型使用,其经斯特雷克尔(Strecker)降解会形成硫化氢和还原糖^[12,13],进一步形成含硫化合物,是肉类风味的主要贡献者^[14]。相较于半胱氨酸-还原糖体系,以Amadori重排产物作为风味前体形成的风味往往具有更好的效果^[15,16]。例如,Deroos等^[17]研究发现半胱氨酸体系Amadori重排产物形成风味物质的强度是半胱氨酸-还原糖体系

的10倍左右。我们先前的研究中,明确了半胱氨酸-葡萄糖美拉德反应中Amadori重排产物的制备纯化及在不同温度下热分解时挥发性化合物的组成和特征,揭示了Amadori重排产物主要热分解产物2-甲基噻吩的形成机理,为半胱氨酸-葡萄糖Amadori重排产物的应用奠定了基础。其中,Amadori产物的结构式如图1所示^[18],Amadori重排产物存在呋喃型和吡喃型两种异构形式,呋喃环中C-9的化学位移为141.40,而吡喃环中C-4的化学位移为75.48,其中,呋喃环结构为主要存在形式。

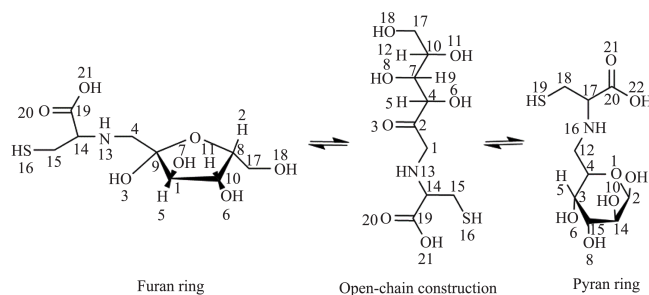


图1 半胱氨酸-葡萄糖Amadori重排产物的互变异构形式

Fig.1 Reciprocal isomeric forms of the cysteine-glucose Amadori product

目前,半胱氨酸-葡萄糖Amadori重排产物在食品香精中的应用及其对食品风味的具体影响尚不明确,其添加量与风味变化之间的关系也缺乏系统性研究。因此,为进一步评估半胱氨酸-葡萄糖Amadori重排产物作为食品香精的应用效果,并明确其对食品风味的影响,在饼干的制作过程中加入半胱氨酸-葡萄糖Amadori重排产物,以改善饼干在焙烤过程中的风味。使用电子鼻及GC-MS对饼干中挥发性风味成分进行分析。分析了Amadori化合物的添加对于饼干风味的影响,为Amadori重排产物的有效应用及食品风味调节提供了科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

低筋面粉、鸡蛋、玉米油、碳酸氢铵、白砂糖,

购自沃尔玛超市(中国大连); D-葡萄糖(99.5%)、L-半胱氨酸(99%)、亚硫酸氢钠(NaHSO_3 , AR)、乙醇(95%, 色谱级)、甲醇(色谱级)、甲酸(色谱级)、邻二氯苯购自 Macklin(中国上海); 甘油(分析级)和乙酸(分析级), 购自大茂化学试剂有限公司; Dowex 50WX4 离子交换树脂 H+ 型, 购自阿拉丁(中国上海); 二甲基亚砜-d6(DMSO-d_6 , 色谱级), 购自百灵威科技有限公司。所有实验均使用超纯水(UPW)。

1.2 仪器与设备

HH-4 数显恒温水浴锅, 常州智博瑞仪器制造有限公司; BS224S 电子分析天平, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司; 7890B-5977B 气相色谱-质谱联用仪, 安捷伦科技有限公司; XW-80A 漩涡混合器, 上海精科实业有限公司; RE-52A 旋转蒸发仪, 上海亚荣生化仪器公司; SCIENTZ-10ND 真空冷冻干燥机, 宁波新芝生物科技股份有限公司; CV2900 电烤箱, 佛山市伟仕达电器实业有限公司; Supelco 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 手动固相微萃取(SPME)萃取头; 美国 Supelco 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 半胱氨酸-葡萄糖美拉德反应 Amadori 重排产物的合成

半胱氨酸-葡萄糖 Amadori 重排产物的制备方法为将葡萄糖(0.2 mol)、 NaHSO_3 (2 g)、乙醇(60 mL)和甘油(30 mL)置于圆底烧瓶中, 并在水浴中加热。当溶液温度达到 105 $^{\circ}\text{C}$ 时加入 Cys(0.06 mol)和乙酸(8 mL)。混合物溶液在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下加热持续 5 h。然后, 立即使用冰水将样品冷却至室温^[18]。

1.3.2 半胱氨酸-葡萄糖美拉德反应 Amadori 重排产物的纯化

将活化的 H+Dowex 50WX4 离子交换树脂装入 40 mm $\times$ 400 mm 色谱柱中取样。色谱柱用流速为 2 mL $\cdot$ min⁻¹ 的水洗脱, 当洗脱液经 TTC 实验^[19]呈阴性时停止, 然后用 1 mol $\cdot$ L⁻¹ 氨水流速为 1 mL $\cdot$ min⁻¹ 洗脱。洗脱液用旋转蒸发仪浓缩, 然后用真空冷冻干燥机制成固体粉末。使用半制备型液相色谱对半胱氨酸-葡萄糖 Amadori 重排产物进行进一步纯化, 纯化条件与 Lei 等^[18]相同。

1.3.3 饼干的制备

选取新鲜鸡蛋, 使用去离子水对蛋壳表面进行清洗, 随后破壳, 将蛋内容物转移至洁净容器中进行搅

拌, 获得适量蛋液备用。将 0.9 g 碳酸氢铵、17 g 低筋面粉、4 g 白砂糖, 过筛混合均匀, 加入 5 g 玉米油、6 g 蛋液和适量去离子水继续搅拌至各组分充分分散。油+糖和小麦粉的比例为 1:2, 符合酥性饼干的标准配比^[20]。在实验组中, 再额外分别加入 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g 半胱氨酸-葡萄糖 Amadori 重排产物。将混合物转移至撒有少量低筋面粉的操作台上, 采用手工揉面法, 用双手均匀揉搓约 5 分钟, 直至面团表面光滑、质地均匀且无明显干粉颗粒。将揉好的面团均分成两个质量相同的小剂子(每剂约 17.5 g), 放入到长、宽、高分别为 4.5、4.5、1 cm 的模具中定型, 定型后的饼干整齐排列在铺有烘焙纸的烤盘上, 烤箱预热至 170 $^{\circ}\text{C}$ (上下火均匀), 烘烤 25 min, 烘烤结束后, 将烤盘取出, 饼干在室温下自然冷却至常温, 待饼干完全冷却后进行真空压缩包装。

1.3.4 饼干的挥发性物质采集的方法

将饼干样品 1.0 g 和 20 μL 浓度为 50 mg $\cdot$ L⁻¹ 的邻二氯苯(内标)与 2 mL 的超纯水加入 20 mL 顶空瓶中。在 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中加热 30 min 后用 SPME 萃取头吸附 30 min, 完成挥发性物质的萃取, 随即立刻插入到 GC-MS 进样口中进行检测。

1.3.5 GC-MS 分析

1.3.5.1 GC 条件

色谱柱: Agilent 7890A/5975C GC-MS (Santa Clara, CA, USA) 系统配备 HP-5 ms 色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness; J&W Scientific); 升温程序: 初始 GC 烤箱温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 3 min。以 3 $^{\circ}\text{C}\cdot$ min⁻¹ 增加到 80 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 3 min。以 3 $^{\circ}\text{C}\cdot$ min⁻¹ 增加到 140 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 3 min 然后以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot$ min⁻¹ 增加到 230 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 3 min。整个运行周期时间长度为 54 min。载气(He)的流量 1 mL $\cdot$ min⁻¹, 采用不分流模式。进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; MSD 温度: 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3.5.2 MS 条件

电离方式: EI; 离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$; 电子能量: 70 eV; 接口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 扫描范围: 40~400 u, 模式选取的是 Scan。四极杆检测器的温度设置为 150 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3.5.3 化合物的种类的确定方法

相同色谱条件下检测正构烷烃(C7-C30), 并计算保留其指数 RI 值。通过与 Wiley 质谱(MS)库(第 8 版, John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, USA)和 NIST/EPA/NIH MS 库(2014 版, John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, USA)中参考化合物的质谱进行比对, 对挥发性化合物进行初步鉴定, 并根据从文献中获得的质谱以及计算所得 RI 值与文献中报道的保留指数进

行比较进行验证。最后，在相同的条件下与相关标准化化合物进行比对以确定鉴定的准确性。

1.3.5.4 定量方法

根据峰面积和内标含量的比例计算出所测成分的相对含量。

1.3.6 饼干电子鼻测定

1.3.6.1 样品前处理

每个样品准确称取 1.0 g 于 100 mL 烧杯中，用保鲜膜覆盖静置 2 h，待香气富集完毕后开始检测，重复 3 次。

1.3.6.2 电子鼻条件

样品的挥发性气体通过样品注射器针头泵入传感器室，并分析传感器信号 80 s，采样流量为 400 mL·min⁻¹，采样间隔 1 s，零点微调时间 5 s、重采样时间 5 s，每次样品分析后，在下一次样品注入之前，用过滤空气吹扫系统 80 s，以重新建立仪器基线，电子鼻传感器阵列由 10 个金属氧化物半导体（MOS）型化学传感器组成。每种类型的传感元件相对应的主要敏感物质如表 1 所示。

表 1 传感器性能描述		
Table 1 Sensor performance description		
编号	传感器名称	敏感化合物
R1	W1C	芳香族化合物
R2	W5S	范围较广的氮氧化物
R3	W3C	芳烃及其衍生物和氨
R4	W6S	氢气
R5	W5C	极性低的芳香族成分和碳氢化合物
R6	W1S	甲烷
R7	W1W	硫类、有机化合物、萜烯类
R8	W2S	醇、醛、酮
R9	W2W	芳香环结构的化合物、含硫有机化合物
R10	W3S	长链烷烃

1.4 数据分析

所有实验均重复三次。测量数据以平均值 ± 标准偏差表示。相关样本之间的显著性差异根据 SPSS 18.0（SPSS Inc., Chicago, IL, USA）进行的单因素方差分析，检验水平为 0.05（*P* < 0.05）。

2 结果与讨论

2.1 饼干挥发性风味物质的组成分析

以制作饼干所用的面粉质量为基准，分别添加 0.6%、1.2%、1.8%、2.4%、3.0% 的半胱氨酸-葡萄

糖 Amadori 重排产物，采用 GC-MS 技术对制成的饼干中产生的挥发性风味化合物进行分析，得到的总离子流图如图 2 所示。结果如表 2 所示，由图 2 和表 2 可知，从添加 Amadori 重排产物后的饼干中共检测出 30 种不同挥发性化合物。包括吡嗪类 10 种、醛类 7 种、烷烃类 4 种、噻吩类 3 种、其他含硫化合物和呋喃类各 2 种、吡咯类和其他化合物各 1 种。

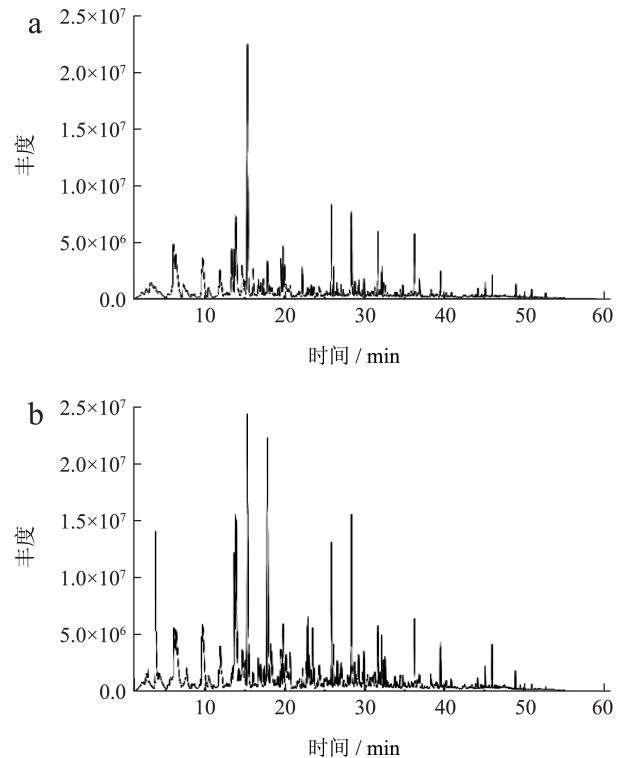


图 2 添加不同量 Amadori 产物的饼干挥发性成分总离子流图
Fig.2 Total ion flow diagrams of volatile components of biscuits spiked with different amounts of Amadori product

注：(a) 对照；(b) 0.5 g。

添加 Amadori 重排产物后饼干样品产生的吡嗪类挥发性化合物种类明显增多，从空白组的 2 种增加至 10 种，总含量从 0.26 μg·g⁻¹ 增加至 1.27 μg·g⁻¹。其中含量变化最大的为 3- 乙基 -2,5- 二甲基吡嗪，其具有烘烤味。徐慢等^[6]通过 GC-MS 及感官评定等技术研究将谷氨酸-木糖美拉德反应中间体加入到桃酥中形成的风味，结果显示，随着中间体的添加吡嗪等化合物的含量显著提高，其中含量变化最大的是 2,5-二甲基吡嗪，其具有可可香气。吡嗪类物质是具有较强风味和气味的一大类物质^[21,22]，其含量及种类的增加赋予饼干更好的气味。添加 Amadori 重排产物后，醛类挥发性化合物的种类也有所增加，这使饼干的风味更加丰富。

除此之外，呋喃和噻吩类化合物的种类和含量均有增加，这是美拉德反应与油脂氧化降解反应共同作

用的结果^[23]。但油脂原有的氧化分解的产物如酯类，在饼干中未检测出，可能是酯类在美拉德反应中被消耗，从而改变饼干的香味^[24]。其中，呋喃类从空白组 0 种增加至 2 种。但糠醛的浓度显著升高，可能引发苦涩味而对食品风味造成负面影响。潘彩星^[25]测定了谷氨酸-半乳糖 ARPs 热加工后的挥发性风味物质，也存在糠醛的浓度升高的情况，这可能是美拉德反应中间体在热加工时产生的，但目前已有可能解决策略。Zhang 等^[26]发现槲皮素能够通过捕获 5- 羟甲基糠醛（HMF）中的羰基形成加合物，从而显著降低荞麦面包中 HMF 的生成量。鉴于糠醛与 HMF 在结构上的相似性，采用天然多酚类化合物抑制 Amadori 重排产物在热加工过程中糠醛生成量的增加，可能是应对 Amadori 重排产物热加工生成糠醛浓度过高的可行策略。

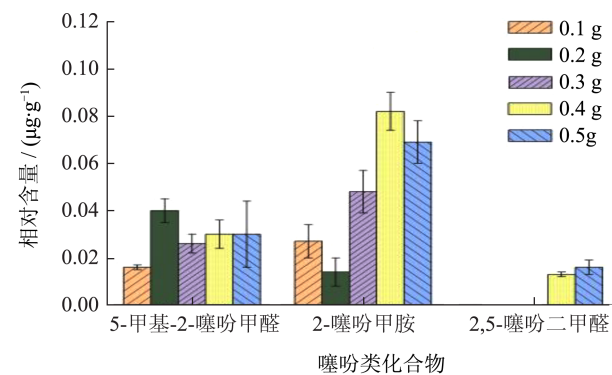


图 3 添加 Amadori 重排产物后三种噻吩相对含量的柱状图
Fig.3 Histogram of the relative amounts of the three thiophenes after addition of the Amadori product

噻吩类化合物从空白组 0 种增加至 3 种，总含量也从 $0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加至 $0.12\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。噻吩是一类重要的含硫杂环风味物质，广泛的存在于熟肉、坚果制品、咖啡等食物中，通常赋予食品以肉香味，是烘焙、烧烤食品中的关键风味化合物。添加 Amadori 重排产物后饼干中噻吩的含量变化如图 3 所示，空白组中未检测到噻吩类化合物。随着 Amadori 重排产物的添加，饼干中新生成了三种噻吩类化合物：5-甲基-2-噻吩甲醛、2-噻吩甲胺、2,5-噻吩二甲醛。5-甲基-2-噻吩甲醛通常表现出杏仁樱桃的甜味和木质香味^[27]，当添加 0.2 g Amadori 重排产物时，该风味物质的相对含量最高，为 $0.04\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。2-噻吩甲胺在添加 0.4 g Amadori 重排产物时达到最高值，为 $0.08\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。对于 2,5- 噻吩二甲醛，当 Amadori 重排产物添加量为 0.1~0.3 g 时未检测到该物质的生成，随着添加量增至 0.4 g 时，有 $0.01\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 2,5- 噻吩二甲醛产生，而在添加 0.5 g 时，该风味物质的含量增加至 $0.02\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。综合考虑 Amadori 重排产物的消耗量与饼干风味的增强效

果，为优化饼干的肉香味，推荐在配方中添加 0.4 g Amadori 重排产物。

2.2 添加Amadori产物的饼干电子鼻分析

电子鼻是一款模仿人类嗅觉器官从而识别不同气味的高效的检测设备^[28]，其中传感器的响应强度与样品中相应化合物的含量密切相关^[29]。利用电子鼻的 10 个传感器，对添加 0、0.1、0.2、0.3、0.4 和 0.5 g Amadori 化合物制备的饼干样品进行挥发性化合物的电子鼻响应值检测，结果如图 4 所示。在未添加 Amadori 化合物的饼干样品中，W1W 传感器响应值最高，表明饼干本身富含硫类有机化合物和萜烯类化合物，赋予其坚果及烘焙香气，是饼干的主要风味特征。添加不同含量的 Amadori 化合物后，W1W 传感器响应值出现了不同程度的升高，表明其促进了饼干中硫化物等物质的增加，进一步加强了饼干的坚果、烤肉等香气。其中，当 Amadori 化合物的添加量为 0.4 g 时，W1W 传感器的响应值达到最高，表明这一添加量最有助于提升饼干的肉香风味。此外，相较于空白组，添加 Amadori 化合物后，W1C、W5C、W3C、W6S、W3S 传感器的响应值未出现明显变化，表明 Amadori 化合物对饼干中芳香族及其衍生物等物质的含量影响较小。相比之下，W1S 和 W2S 传感器的响应值略有下降，表明 Amadori 重排产物的加入导致饼干中芳香族化合物、甲烷、醇、醛和酮类物质的含量有所降低。考虑到芳香族化合物、甲烷、醇和酮类物质的嗅觉阈值较高，其含量的轻微下降对整体风味影响不大^[30]。醛类物质的阈值较低，其含量的降低使饼干的肉香风味更加柔和、圆润，具有层次感^[31]。

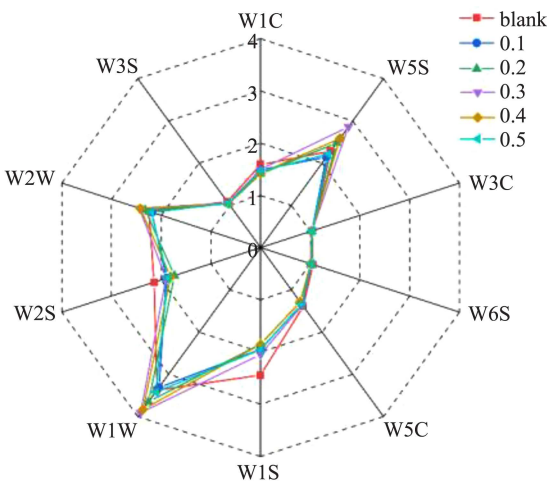


图 4 添加不同克数 Amadori 化合物制备的饼干电子鼻响应值雷达图
Fig.4 Radar plot of response values of biscuit electronic nose prepared by adding different grams of Amadori compounds

表 2 半胱氨酸-葡萄糖 Amadori 产物不同添加量饼干的挥发性化合物
Table 2 Volatile compounds from cysteine-glucose Amadori product of differentially spiked cookies

No.	保留时间/min	化合物	RI 值	鉴定方法	阈值	气味描述	相对含量 (μg·g ⁻¹)					
							0 g	0.1 g	0.2 g	0.3 g	0.4 g	0.5 g
1	6.06	2-甲基吡嗪	781	RI, MS	0.1	坚果香、烤香	ND	0.14 ± 0.06 ^a	0.14 ± 0.02 ^a	0.15 ± 0.03 ^a	0.21 ± 0.00 ^a	0.21 ± 0.03 ^a
2	9.53	2,5-二甲基吡嗪	894	RI, MS	0.02	坚果、烤香、可可	0.14 ± 0.02 ^a	0.05 ± 0.01 ^b	0.04 ± 0.01 ^b	0.04 ± 0.01 ^b	0.07 ± 0.00 ^b	0.07 ± 0.01 ^b
3	9.67	乙基吡嗪	1 622	MS	0.05	坚果香、烤土豆	ND	0.07 ± 0.01 ^b	0.05 ± 0.01 ^b	0.12 ± 0.05 ^b	0.25 ± 0.01 ^a	0.23 ± 0.02 ^{ab}
4	10.41	2-乙烯基吡嗪	871	RI, MS	0.01	青草香、坚果香	ND	0.04 ± 0.02 ^{ab}	0.03 ± 0.02 ^{ab}	0.03 ± 0.01 ^{ab}	0.05 ± 0.01 ^a	0.04 ± 0.01 ^a
5	13.64	2-乙基-6-甲基吡嗪	994	RI, MS	0.02	烤榛子香、焦糖	ND	0.08 ± 0.02 ^b	0.09 ± 0.01 ^b	0.13 ± 0.03 ^b	0.21 ± 0.00 ^a	0.19 ± 0.02 ^a
吡嗪	6	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	1 107	RI, MS	0.01	坚果香、咖啡香、巧克力	0.12 ± 0.00 ^b	0.02 ± 0.00 ^c	0.03 ± 0.00 ^c	0.03 ± 0.01 ^c	0.06 ± 0.00 ^c	0.39 ± 0.04 ^a
	7	2,5-二乙基吡嗪	1 093	RI, MS	0.01	泥土香	ND	0.01 ± 0.00 ^c	0.01 ± 0.00 ^c	0.01 ± 0.00 ^{bc}	0.02 ± 0.00 ^a	0.02 ± 0.00 ^{ab}
	8	2,3-二乙基-5-甲基吡嗪	1 206	RI, MS	0.01	坚果香、烤麦芽香、焦糖	ND	0.01 ± 0.00 ^b	0.01 ± 0.00 ^b	0.01 ± 0.00 ^b	0.03 ± 0.00 ^a	0.03 ± 0.00 ^a
	9	2,6-二乙基-3-甲基吡嗪	1 206	RI, MS	0.01	坚果香、烤玉米香、焦香	ND	0.02 ± 0.01 ^b	0.02 ± 0.00 ^b	0.03 ± 0.01 ^b	0.07 ± 0.00 ^a	0.07 ± 0.01 ^a
醛类	10	2-乙酰基-3-乙基吡嗪	1 229	RI, MS	0.01	爆米花香、坚果香	ND	0.02 ± 0.00 ^c	0.03 ± 0.00 ^{bc}	0.04 ± 0.01 ^b	0.07 ± 0.00 ^a	0.02 ± 0.01 ^{bc}
	11	苯甲醛	965	RI, MS	0.05	苦杏仁香、樱桃核香	0.08 ± 0.01 ^a	0.08 ± 0.03 ^a	0.08 ± 0.01 ^a	0.08 ± 0.02 ^a	0.09 ± 0.02 ^a	0.11 ± 0.03 ^a
	12	苯乙醛	1 081	RI, MS	0.01	花香、蜂蜜甜香	0.05 ± 0.00 ^a	0.06 ± 0.00 ^a	0.05 ± 0.01 ^a	0.02 ± 0.00 ^b	0.02 ± 0.00 ^b	0.02 ± 0.00 ^b
	13	(E)-2-辛烯醛	1 013	RI, MS	0.01	青草香、黄瓜皮香	ND	0.02 ± 0.01 ^a	0.01 ± 0.00 ^{ab}	0.01 ± 0.00 ^{bc}	0.01 ± 0.00 ^{bc}	0.02 ± 0.01 ^{bc}
	14	1-壬醛	1 104	RI, MS	0.01	柑橘皮香、蜡香	0.12 ± 0.01 ^a	0.09 ± 0.01 ^a	0.08 ± 0.01 ^a	0.06 ± 0.01 ^a	0.08 ± 0.01 ^a	0.09 ± 0.03 ^a
	15	反式-2-壬烯醛	1 112	RI, MS	0.01	青草香、黄瓜香	ND	0.02 ± 0.00 ^a	0.02 ± 0.00 ^{ab}	0.01 ± 0.00 ^b	0.02 ± 0.00 ^{ab}	0.02 ± 0.01 ^a
	16	癸醛	1 204	RI, MS	0.01	柑橘香、蜡香	ND	0.05 ± 0.01 ^a	0.04 ± 0.00 ^a	0.03 ± 0.01 ^a	0.04 ± 0.00 ^a	0.05 ± 0.01 ^a
	17	反式, 反式-2,4-癸二烯-1-醛	1 220	RI, MS	0.001	油炸香	ND	0.01 ± 0.00 ^b	0.01 ± 0.00 ^b	0.01 ± 0.00 ^{bc}	0.05 ± 0.00 ^a	0.01 ± 0.00 ^b
噻吩类	18	5-甲基-2-噻吩甲醛	1 072	RI, MS	0.01	硫磺香、烤肉香	ND	0.02 ± 0.00 ^{ab}	0.04 ± 0.01 ^a	0.03 ± 0.00 ^a	0.03 ± 0.01 ^a	0.03 ± 0.01 ^a
	19	2-噻吩甲醛	1 038	RI, MS	0.01	鱼腥味、氨味	ND	0.03 ± 0.01 ^{cd}	0.01 ± 0.01 ^d	0.05 ± 0.01 ^{bc}	0.08 ± 0.01 ^a	0.07 ± 0.01 ^{ab}
	20	2,5-噻吩二甲醛	1 261	RI, MS	0.01	烤洋葱、焦香	ND	ND	ND	ND	0.01 ± 0.00 ^a	0.02 ± 0.00 ^a
	含硫化合物	21	1,2,3-三硫环戊烷	1 023	MS	0.001	硫磺香、洋葱	ND	0.03 ± 0.01 ^{bc}	0.04 ± 0.00 ^b	0.03 ± 0.01 ^{bc}	0.07 ± 0.01 ^a
22		1,2,3,4-三硫环戊烷	1 311	RI, MS	0.001	硫磺味	ND	0.02 ± 0.00 ^b	0.02 ± 0.00 ^b	0.02 ± 0.00 ^b	0.04 ± 0.00 ^a	0.04 ± 0.01 ^a

续表2

No.	保留时 间/min	化合物	RI 值	鉴定方法	阈值	气味描述	相对含量 (μg·g ⁻¹)					
							0 g	0.1 g	0.2 g	0.3 g	0.4 g	0.5 g
吡 喃 类	23	2-乙酰基呋喃	878	RI, MS	0.01	甜香、焦糖香	ND	0.01 ± 0.00 ^a	0.01 ± 0.00 ^{ab}	0.01 ± 0.00 ^a	0.01 ± 0.00 ^a	0.01 ± 0.00 ^a
	24	糠醛	831	RI, MS	0.1	甜面包香、杏仁香	ND	0.12 ± 0.09 ^a	0.16 ± 0.03 ^a	0.16 ± 0.03 ^a	0.24 ± 0.00 ^a	0.26 ± 0.01 ^a
烷 烃 类	25	十二烷	1 214	RI, MS	10	无味、弱蜡香	0.17 ± 0.01 ^a	0.13 ± 0.05 ^a	0.10 ± 0.01 ^a	0.07 ± 0.01 ^a	0.09 ± 0.00 ^a	0.13 ± 0.03 ^a
	26	壬烷	1 910	MS	10	无味、弱蜡香	ND	0.02 ± 0.00 ^b	0.02 ± 0.00 ^b	0.01 ± 0.00 ^b	0.02 ± 0.00 ^{ab}	0.03 ± 0.01 ^a
	27	正二十烷	2 009	MS	10	无味、弱蜡香	ND	0.02 ± 0.00 ^a	0.02 ± 0.00 ^a	0.01 ± 0.00 ^b	0.01 ± 0.00 ^b	0.01 ± 0.00 ^b
	28	2,6,10-三甲基十三烷	1 419	RI, MS	10	微弱脂肪香	0.09 ± 0.03 ^a	0.01 ± 0.00 ^b	0.01 ± 0.00 ^b	ND	0.03 ± 0.00 ^b	0.02 ± 0.00 ^b
吡 咯 类	29	2-乙酰基吡咯	1067	RI, MS	0.01	焦糖香、烤坚果香	ND	0.03 ± 0.01 ^{ab}	0.03 ± 0.01 ^{ab}	0.02 ± 0.00 ^{bc}	0.04 ± 0.01 ^a	0.04 ± 0.01 ^{ab}
	30	1,3-二叔丁基苯	1334	RI, MS	10	弱芳香味	0.02 ± 0.00 ^c	0.13 ± 0.04 ^{ab}	0.10 ± 0.01 ^{abc}	0.06 ± 0.01 ^{bc}	0.09 ± 0.00 ^{abc}	0.16 ± 0.05 ^a

注：“ND”表示样品中未检测到该化合物；不同小写字母之间表示显著性差异 ($P<0.05$)。

采用主成分分析(PCA)进一步分析各样品之间的挥发性风味物质差异。结果如图5所示,其中PC1(62.65%)和PC2(28.40%)贡献率之和达到91.05%,表明二维主成分图能较好地展示数据的聚类特征。而图形的距离远近代表着不同样品挥发性气味的差异大小。从样品的分布情况来看,添加量为0.1~0.5 g的几个饼干样品在PCA图中并不能被明确的区分开,其中,添加量为0.2、0.4 g的饼干样品更多的重叠在一起,不能有效区分。但未添加 Amadori 重排产物的饼干组(0组)气味与其他组别可明显区分。说明二者间存在显著差异。

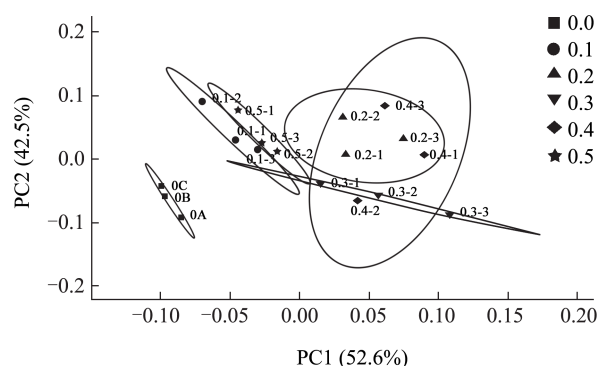


图5 添加 Amadori 化合物制备的饼干电子鼻响应值 PCA 图

Fig.5 PCA plot of response values of biscuit electronic nose prepared by adding Amadori compound

线性判别分析(LDA)也是一种聚类分析的方法,能缩小组内的差异,扩大样品组间差异。采用LDA进一步分析,结果如图6所示,在LDA线性判别分析中,PC1(50.6%)和PC2(21.81%)的贡献率之和70%以上,各克数之间在LDA中的区分更为清晰。其中,0.5与0.4、0.2 g之间区分更明显,说明0.5与0.4、0.2 g组内存在差异。0.1、0.3 g有部分重叠,说明两组内存在一定相似性。

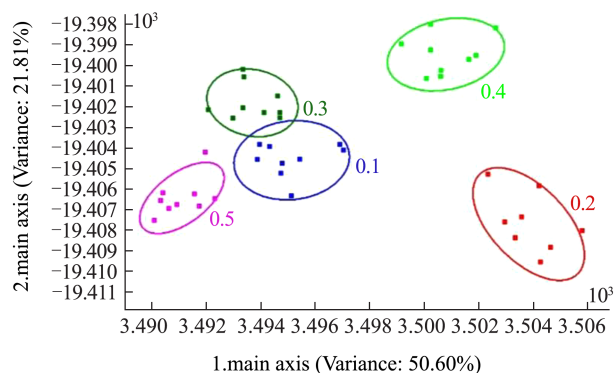


图6 添加 Amadori 化合物制备的饼干电子鼻响应值 LDA 图

Fig.6 LDA plot of response values of biscuit electronic nose prepared by adding Amadori compounds

3 结论

本研究通过在半胱氨酸-葡萄糖 Amadori 重排产物不同添加量(0.6%~3.0%,以制作饼干所用的面粉质量为基准)的饼干体系中系统分析挥发性化合物组成,揭示了 Amadori 重排产物作为食品香精的应用效果。添加 Amadori 重排产物显著改变了饼干的挥发性化合物谱,共检测到30种化合物。吡嗪类化合物种类从空白组的2种增至10种,总含量提升至 $1.27 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,噻吩类化合物的生成为饼干赋予了类似熟肉和坚果的香气,其含量与 Amadori 重排产物添加量呈正相关。然而,需要注意的是,添加 Amadori 重排产物后,糠醛的生成可能引发饼干的苦涩味,需通过工艺优化加以调控。综合风味增强效果与原料成本,推荐在饼干配方中添加2.4%(以制作饼干所用的面粉质量为基准)的 Amadori 重排产物。利用电子鼻评估不同 Amadori 重排产物添加对饼干挥发性风味特征的影响,结果显示,添加 Amadori 重排产物的饼干样品中 W1W(硫类、有机化合物、萜烯类)传感器响应值最高,表明半胱氨酸-葡萄糖 Amadori 重排产物主要赋予饼干浓郁的坚果与烤肉风味。该研究为美拉德反应中间体在食品风味工程中的应用提供了科学依据和技术参考。

参考文献

- [1] JIA W, GUO A, ZHANG R, et al. Mechanism of natural antioxidants regulating advanced glycosylation end products of Maillard reaction [J]. Food Chemistry, 2023, 404: 1-11.
- [2] 刘慧.半胱氨酸-葡萄糖美拉德反应体系肉香味物质分析及量子化学计算[D].银川:宁夏大学,2023.
- [3] 张翼鹏,段焰青,张晓燕,等.美拉德反应及其产物在食品改性中的应用研究进展[J].食品研究与开发,2021,42(11):175-182.
- [4] HODGE E J. Dehydrated foods, chemistry of browning reactions in model systems [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 1(15): 928-943.
- [5] CUI H, YU J, ZHAI Y, et al. Formation and fate of Amadori rearrangement products in Maillard reaction [J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 115: 391-408.
- [6] 徐慢,孙福犁,崔和平,等.谷氨酸-木糖美拉德中间体的水相制备及其在桃酥中的应用[J].食品与机械,2019,35(4):7-13.
- [7] NOOSHKAM M, VARIDI M, BASHSH M. The Maillard reaction products as food-born antioxidant and antibrowning agents in model and real food systems [J]. Food Chemistry, 2019, 275: 644-660.
- [8] 范丽,唐琪,宋诗清,等.基于木糖-L-半胱氨酸Maillard反应中间体的红烧调味汁的制备研究[J].中国调味品,2017,42(1):65-71.
- [9] PAN C, CUI H, HAYAT K, et al. Exogenous glutamic acid effectively involved in N-(1-deoxy-d-galucosyl)-glutamic acid degradation for simultaneous improvement of both milk-like and baking flavor [J]. Food Bioscience, 2022, 47: 101697.

- [10] WANG Y, CUI H, ZHANG Q, et al. Proline-glucose Amadori compounds: Aqueous preparation characterization and saltiness enhancement [J]. Food Research International, 2021, 144: 110319.
- [11] SUN A, WU W, SOLADOYE O P, et al. Maillard reaction of food-derived peptides as a potential route to generate meat flavor compounds: A review [J]. Food Research International, 2022, 151: 110823.
- [12] 公敬欣, 曹长春, 侯莉, 等. 热反应肉味香精制备体系半胱氨酸产生肉香味的初始Maillard反应途径[J]. 中国食品学报, 2016, 16(2): 68-75.
- [13] XIAO Q, HUANG Q, HO C T. Influence of deamidation on the formation of pyrazines and proline-specific compounds in Maillard reaction of asparagine and proline with glucose [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2023, 71(18): 7090-7098.
- [14] XU Q, LIU J, ZHANG S, et al. Formation mechanism of volatile and non-volatile compounds in peptide-xylose Maillard reaction [J]. Food Research International, 2013, 54(1): 683-690.
- [15] XU M, CUI H, SUN F, et al. Preparation of N-(1-Deoxy-A-D-Xylulose-1-Yl)-Glutamic acid via aqueous Maillard reaction coupled with vacuum dehydration and its flavor formation through thermal treatment of baking process. [J]. Journal of Food Science, 2019, 84(8): 2171-2180.
- [16] DENG S, CUI H, HAYAT K, et al. Effect of methionine on the thermal degradation of N-(1-Deoxy-d-fructos-1-yl)-methionine affecting browning formation [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(17): 5167-5177.
- [17] ROOS K B D, WOLSWINKEL K, SIPMA G. Amadori compounds of cysteine and their role in the development of meat flavor [M]. New York: American Chemical Society, 2005.
- [18] LEI L, WANG S, ZHAO Z, et al. Analysis of volatiles from the thermal decomposition of Amadori rearrangement products in the cysteine-glucose Maillard reaction and density functional theory study [J]. Food Research International, 2024, 188: 114454.
- [19] DAVIDEK T, KRAEHENBUEHL K, DEVAUD S, et al. Analysis of Amadori compounds by high-performance cation exchange chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2005, 77(1): 140-147.
- [20] 马涛. 焙烤食品工艺第2版[M]. 北京: 焙烤食品工艺第2版, 2012.
- [21] 苏芳瑶. 吡嗪类香味化合物的合成及其卷烟加香效应研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2023.
- [22] CHEN H, CUI H, ZHANG M, et al. Improving the flavor and oxidation resistance of processed sunflower seeds with Maillard peptides [J]. Food and Bioprocess Technology, 2019, 12(5): 809-819.
- [23] SHI W, CHEN Q Y, WANG X C, et al. Research on predominant volatile compounds of grass carp meat [J]. Advanced Materials Research, 2013, 2606(781): 1852-1855.
- [24] 杨峥, 范梦蝶, 肖群飞, 等. 甘三酯氢过氧化物对“半胱氨酸-葡萄糖”体系肉香味形成的影响[J]. 中国食品学报, 2017, 17(4): 241-248.
- [25] 潘彩星. 美拉德反应中间体-酶解乳脂协同构建甜乳香风味前体[D]. 无锡: 江南大学, 2022.
- [26] ZHANG Y, AN X. Inhibitory mechanism of quercetin against the formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde in buckwheat flour bread by ultra-performance liquid chromatography coupled with high-resolution tandem mass spectrometry [J]. Food Research International, 2017, 95: 68-81.
- [27] SOHAIL A, AI-DALALI S, WANG J, et al. Aroma compounds identified in cooked meat: a review [J]. Food Research International, 2022, 157: 111385.
- [28] WU J, CHEN R, LI X, et al. Comprehensive identification of key compounds in different quality grades of soy sauce-aroma type baijiu by HS-SPME-GC-MS coupled with electronic nose [J]. Frontiers in Nutrition, 2023, 10: 1132527.
- [29] 孙光城, 罗秀群, 林丹, 等. 基于GC-MS分析牛肉不同部位对牛肝菌牛肉酱品质及挥发性香气成分的影响[J]. 食品工业科技, 2024, 45(19): 216-227.
- [30] DU X, SISSONS J, SHANKS M, et al. Aroma and flavor profile of raw and roasted agaricus bisporus mushrooms using a panel trained with aroma chemicals [J]. LWT, 2021, 138: 110596.
- [31] 邢贵鹏, 孙申宇, 黄卉, 等. 美拉德反应改良罗非鱼加工副产物熬煮液风味[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(5): 165-172.