

亚临界水体系中几种氨基酸的自降解反应

冯亮^{1,2}, 杨艳^{1,2*}, 谢雅婷^{1,2}, 刘双双^{1,2}, 余爱农^{1,2}

¹湖北民族大学化学与环境工程学院 湖北恩施 445000

²生物资源保护与利用湖北省重点实验室 湖北民族大学 湖北恩施 445000

摘要 在亚临界水体系中对几种常见且具有代表性结构的氨基酸自降解行为进行研究,探讨 pH 对氨基酸自降解生成挥发性物质的影响及氨基酸降解机理。结果表明:由于甘氨酸(Gly)、L-丙氨酸(Ala)、L-精氨酸(Arg)、L-天冬氨酸(Asp)结构简单且热稳定性较好,在亚临界水体系中不会发生降解反应;L-丝氨酸(Ser)和 L-苏氨酸(Thr)在亚临界水体系中,可通过脱羧生成中间氨基乙醛母体,继而生成各种吡嗪类衍生物,其中包括 2,3,5-三甲基吡嗪、3,5-二甲基-2-(3-甲基丁基)吡嗪和 3,6-二甲基-2-乙基吡嗪等;L-苯丙氨酸(Phe)在亚临界水体系中主要生成苯甲醛、苯乙醛、苯乙酮和 7-乙基-1,3,5-环庚三烯等;L-半胱氨酸(Cys)自降解会生成关键中间体巯基乙醛,再通过与小分子醛相互作用生成噻吩、噻唑类化合物和多硫化物。根据各体系中挥发性物质生成情况,提出了各氨基酸在亚临界水体系中挥发性物质可能的生成机制。

关键词 氨基酸; 自降解; 挥发性物质; 亚临界水; 机理

文章编号 1009-7848(2024)04-0151-08 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.04.015

食品加工过程中会产生丰富的挥发性物质,这些物质的相互作用构成食品的特征风味,而这些特征风味正是吸引消费者的重要原因之一。挥发性物质主要通过挥发性前体物(如氨基酸、碳水化合物、核酸等)热降解、美拉德反应、脂质的氧化 3 条途径形成^[1-3],氨基酸在其中发挥了非常重要的作用。在食品加工过程中,游离态氨基酸和蛋白质、多肽降解生成的氨基酸会发生自降解反应,生成小分子羰基化合物,这些羰基化合物是食品中重要的挥发性风味物质^[4-6]。除此之外,羰基化合物等小分子还会参与美拉德反应,生成种类更复杂的挥发性风味物质,进一步提升食品的风味强度^[7-10]。研究氨基酸自降解机理,找到挥发性物质生成规律,是揭示食品风味奥秘的重要研究方向。

亚临界水又称高温压缩水(Subcritical water, SCW),是指在一定压力条件下,将水加热到沸点以上,水体仍然保持液态特殊状态的水^[11-13]。相比普通条件下的水,亚临界水的介电常数更低,离子积常数更高,物质的反应机理在亚临界水条件下会改变^[14-15]。亚临界水近年来被广泛应用到食品工

业中,如天然有效成分的提取,食品有害成分的检测,食品工业残渣的再利干等方面^[16-18]。然而,目前关于氨基酸在亚临界水中自降解生成挥发性物质的机理和规律尚不明确。为进一步探讨氨基酸在亚临界水体系中因自降解而对食品风味的贡献,本文选取几种常见且结构颇具代表性的氨基酸进行自降解研究,同时考察体系 pH 值对它们自降解的影响。氨基酸包括中性氨基酸:甘氨酸(Glycine, Gly)、L-丙氨酸(Alanine, Ala)、L-丝氨酸(Serine, Ser)、L-苏氨酸(Threonine, Thr)、L-苯丙氨酸(Phenylalanine, Phe)、L-半胱氨酸(Cysteine, Cys);酸性氨基酸:L-天冬氨酸(Aspartic acid, Asp),碱性氨基酸:L-精氨酸(Arginine, Arg),探讨了它们在亚临界水体系中自降解行为及生成挥发性物质的规律,并根据挥发性物质生成情况,推导其在亚临界水体系中挥发性物质可能的生成机制。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

甘氨酸、L-丙氨酸、L-丝氨酸、L-苏氨酸、L-苯丙氨酸、L-精氨酸、L-天冬氨酸、L-半胱氨酸、十二水合磷酸氢二钠、二水合磷酸二氢钠、氢氧化钠、氯化钠均为分析纯级,上海国药集团化学试剂有限公司;C5-C20 正构烷烃、3-氯-2,5-二甲基吡

收稿日期: 2023-04-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(31960512);湖北省自然科学基金项目(2018CFB650)

第一作者: 冯亮,男,硕士生

通信作者: 杨艳 E-mail: yanyang8069@163.com

嗪,美国 Sigma-Aldrich 公司;试验用水为二次蒸馏水。

DHG-9073BS-III 电热恒温鼓风干燥箱,上海新苗医疗器械制造有限公司;间歇式水热反应釜(316 L,50 mL,PPL 内衬),中泰仪器设备有限公司;BS-124S 分析天平、PB-21 pH 计,德国赛多利斯公司;6890N-5975I 气相色谱质谱联用仪,美国安捷伦公司;CONCEPT 多功能样品前处理系统,德国 PAS 公司;DB-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)毛细管色谱柱,美国安捷伦公司;固相萃取头(DVB/CAR/PDMS, 50/30 μm),美国 Supelco 公司。

1.2 方法

1.2.1 反应液的配制 参考课题组前期研究结果^[9],选择固定的反应时间(60 min)和温度(210 ℃),并用磷酸盐缓冲溶液配制不同 pH 值(pH 值分别为 5.0,7.0,9.5)的反应溶液,各氨基酸初始浓度为 0.07 mol/L。每组试验平行反应 3 次,结果取平均值。

1.2.2 定量和定性分析方法 采用多功能自动进样系统、顶空固相微萃取及气相-质谱联用技术(HS-SPME-GC-MS),对反应所得溶液的挥发性物质进行定性和定量分析。检测方法与条件参数

参见文献[19]。

采用内标法进行物质定量。通过内标物质(3-氯-2,5-二甲基吡嗪)的标准曲线($A = 37885.51C + 8863280, R^2 = 0.9996$),式中 C 为质量浓度(mg/L),结合检测样品的峰面积,计算各挥发性物质的浓度。

在相同条件下,对 C5-C20 正构烷烃进行检测,并以此计算各物质的保留指数(Linear retention index, RI),计算公式如式(1)所示。将检测样品结果与 NIST 20 数据库进行对比筛选,计算得到各化合物的 RI 值并与文献报道 RI 值对比,最终确定化合物。

$$RI = \left(n + \frac{t - t_n}{t_{n+1} - t_n} \right) \times 100 \quad (1)$$

式中, n ——目标产物保留时间前的正构烷烃的碳原子数; t ——目标产物的保留时间,min; t_n ——目标产物前正构烷烃的保留时间,min; t_{n+1} ——目标产物后正构烷烃的保留时间,min。

2 结果与分析

2.1 氨基酸自降解反应

各种氨基酸在亚临界水体系中生成挥发性物质的结果,如表 1 所示。

表 1 各种氨基酸自降解

Table 1 The self-degradation of various amino acids

氨基酸种类	编号	名称	RI ^a /RI ^b	质量浓度/μg·L ⁻¹		
				pH=5.0	pH=7.0	pH=9.5
Ser	A1	2,3,5-三甲基吡嗪	1 002/1 004	512.40	1 468.48	35.36
	A2	3,5-二甲基-2-(3-甲基丁基)吡嗪	1 012/~	76.17	126.45	67.11
	A3	2,3-二甲基吡嗪	917/919	370.51	460.73	-
	A4	3,6-二甲基-2-乙基吡嗪	1 083/1 083	38.83	62.13	-
	A5	3,5-二甲基-2-乙基吡嗪	1 086/1 082	121.76	119.51	-
	A6	5-甲基-2-烯丙基吡嗪	1 098/1 090	26.85	-	-
	A7	2,5-二甲基-3-异丙基吡嗪	1 166/~	13.48	-	-
	A8	2-甲基-6-(1-丙烯基)吡嗪	1 098/~	-	12.59	-
Thr	B1	2,3,5-三甲基吡嗪	1 002/1 004	1 532.10	43.95	27.19
	B2	3,5-二甲基-2-(3-甲基丁基)吡嗪	1 012/~	101.84	58.76	44.88
	B3	3,6-二甲基-2-乙基吡嗪	1 083/1 083	1 863.06	915.45	124.69
	B4	2,5-二甲基吡嗪	914/915	233.80	-	-
	B5	3,5-二甲基-2-丙基吡嗪	1 159/1 152	45.78	-	-
Phe	C1	苯甲醛	965/964	10 123.45	16 201.60	21 169.13
	C2	苯乙醛	1 056/1 051	30 569.12	20 931.80	1 205.75
	C3	苯乙酮	1 077/1 076	590.28	304.03	4 755.11

(续表 1)

氨基酸 种类	编号	名称	RI ^a /RI ^b	质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		
				pH=5.0	pH=7.0	pH=9.5
	C4	7-乙基-1,3,5-环庚三烯	1 069/~	319.00	2 648.45	-
	C5	3-苯基咪喃	1 225/1 225	66.90	20.85	-
	C6	阿托醛	1 158/1 152	77.30	-	-
	C7	苯丁酮	1 170/~	-	59.19	-
	C8	1-亚甲基-1H-茛	1 187/~	-	-	16.68
Cys	D1	2-甲基-5-乙基噻唑	1 008/1 015	1 574.62	347.88	184.94
	D2	3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷	1 152/1 148	29 245.12	17 065.76	712.59
	D3	噻吩并[3,2-b]噻吩	1 207/1 214	1 889.99	5 329.87	1 277.74
	D4	2-乙基噻吩并[2,3-b]噻吩	1 412/~	1 472.65	817.73	185.37
	D5	二乙基二硫醚	922/925	4 065.70	170.88	-
	D6	2-甲基-1,3-二硫戊环	1 001/~	306.52	75.14	-
	D7	二硫代乙酸	1 167/~	655.63	414.99	-
	D8	4-甲基-3,5-二硫庚烷	1 324/~	4 990.55	912.81	-
	D9	1,3,5-三噻烷	1 340/~	3 250.12	3 144.51	-
	D10	1,2,5,6-四噻环辛烷	1 407/~	28 111.16	26 623.85	-
	D11	1,2,3-三硫杂环戊烷	1 537/~	2 530.24	317.33	-
	D12	4,5-二甲基-2-丙基噻唑	1 185/1 180	555.37	-	-
	D13	1,3,3a,4,7,7a-六氢-2-苯并噻吩	1 058/~	123.86	-	-
	D14	2,3,5-三甲基噻吩	1 087/~	242.45	-	-
	D15	2-甲基噻唑	806/808	41.63	-	-
	D16	2-甲基-4-乙基噻唑	973/~	374.28	-	-
	D17	四氢-1,2-二噻英	1 029/~	311.33	-	-
	D18	双硫乙基硫醚	1 162/~	268.62	-	-
	D19	3,4-二甲基噻吩	887/888	-	7.07	-
	D20	5-甲基-2-噻吩甲酸	1 307/~	-	315.83	-
	D21	2,3-二甲基-4-乙基-1H-吡咯	1 100/~	-	193.77	-
	D22	2-甲基-3,4-二乙基-1H-吡咯	1 173/~	-	94.38	-
	D23	3,5-二乙基-1,2,4-三硫杂环戊烷	1 347/1 345	-	1 973.93	-
	D24	噻吩-2-硫醇	974/961	-	266.27	-
	D25	3-乙酰基噻吩	1 085/~	-	843.32	-
	D26	2-正丁酰噻吩	1 273/~	-	120.36	-
	D27	3-甲基噻吩醛	1 087/1 105	-	-	5 523.00
	D28	5-甲基-2-噻吩甲醛	1 119/1 118	-	-	879.93
	D29	2,4-二甲基噻吩	1 357/~	-	-	318.46
	D30	2,5-二丙基噻吩	1 381/~	-	-	252.10
	D31	硫酚	904/~	-	-	127.90
	D32	2-甲氧基苯硫酚	1 192/~	-	-	586.07
	D33	2-乙酰基噻唑	1 020/1 020	-	109.64	214.15
	D34	2-(1-甲基丙基)噻唑	1 125/~	-	1 953.51	1 514.27
	D35	1-(2-噻吩基)-1-丙酮	1 187/1 188	-	292.11	1 169.87
	D36	噻吩[2,3-b]噻吩	1 201/1 212	-	583.03	182.16
	D37	2-甲基-5-丙酰基噻吩	1 243/~	-	183.06	398.62
	D38	2,5-二甲基-3-乙酰基噻吩	1 284/~	-	544.79	604.13
	D39	2-甲基噻吩并[3,2-b]噻吩	1 292/~	-	267.47	1 113.74
	D40	1,2,5-三硫代环庚烷	1 378/~	-	712.44	333.97

注:甘氨酸、L-丙氨酸、L-精氨酸、L-天冬氨酸未检测到挥发性化合物;a为RI计算值,b为文献RI值,来源于NIST 20数据库;~,无文献RI值;-未检出。

分析表1结果可知,氨基酸自降解生成挥发性化合物受氨基酸自身结构与反应体系pH的影响较大,不同pH值下氨基酸自降解生成挥发性物质种类和含量相差较大。其中,甘氨酸、L-丙氨酸、L-精氨酸和L-天冬氨酸这4种氨基酸经反应后,未检测到挥发性物质。分析其原因,可能是由于这些氨基酸结构简单,热稳定性较好所致。有文献报道此类氨基酸在氮气氛围下,被加热到250℃左右才开始失重、分解^[20-22],其热稳定性良好。由于L-丝氨酸和L-苏氨酸的结构比较相似,它们在酸性、中性条件下均生成了大量吡嗪类化合物,然而在碱性条件下生成的吡嗪类化合物均较少。其中,L-丝氨酸和L-苏氨酸均能生成2,3,5-三甲基吡嗪、3,5-二甲基-2-(3-甲基丁基)吡嗪和3,6-二甲基-2-乙基吡嗪。L-苯丙氨酸属于芳香族氨基酸,其自降解挥发性物质分布于酸、中、碱性条件,主要为苯甲醛、苯乙醛、苯乙酮和7-乙基-1,3,5-环庚三烯4种化合物。分析L-丝氨酸、L-苏氨酸和L-苯丙氨酸3种氨基酸在各pH环境下的降解产物发现,3种氨基酸在酸性和中性条件下挥发性物质种类更多,这可能与等电点有关。当溶液偏酸或中性时,它们不稳定,在亚临界体系中更易降解。L-半胱氨酸其降解产物种类丰富,主要为噻吩、噻唑类化合物和多硫化物,各化合物的生成受pH值影响较大,在不同pH溶液中挥发性物质分布及含量不同。这表明L-半胱氨酸降解生成噻吩、噻唑和多硫化物的机理比较复杂,取决于溶液的pH值。值得关注的是L-半胱氨酸并无吡嗪类化合物生成。

2.2 氨基酸自降解机理研究

根据亚临界水体系中氨基酸自降解挥发性物质的生成与分布,对各氨基酸的自降解机理进行了探讨和研究,提出氨基酸在亚临界水体系中生成各挥发性物质可能的机理。

2.2.1 L-丝氨酸 L-丝氨酸自降解生成一系列吡嗪类化合物,其可能的机理如图1所示。L-丝氨酸通过热降解,生成甲醛、乙醛等小分子化合物。这些小分子化合物反应活性高,将参与后续吡嗪类化合物的生成。同时L-丝氨酸通过脱羧反应生成乙醇胺,进而乙醇胺再脱氢生成2-氨基乙醛。2-氨基乙醛是生成吡嗪的重要前体物^[23],2分子2-

氨基乙醛可以通过亲核加成、去氢反应生成吡嗪。在亚临界水体系中,活性中间体与小分子化合物(甲醛、乙醛)相互反应生成各种具有不同侧基的吡嗪类化合物。

2.2.2 L-苏氨酸 亚临界水体系中L-苏氨酸自降解机理如图2所示。由于L-苏氨酸和L-丝氨酸有类似结构,因此两者降解机制也有相似之处。同样L-苏氨酸可通过脱羧、脱氢等反应生成氨基丙酮。氨基丙酮也为生成吡嗪的活性中间体^[23],其可以通过加成-消除反应生成吡嗪类化合物,同时也可与小分子化合物甲醛、乙醛等反应生成不同侧基的吡嗪类化合物。

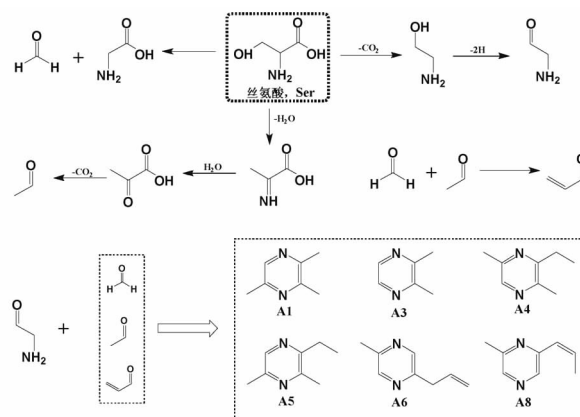


图1 L-丝氨酸自降解机理

Fig.1 The mechanism of self-degradation of L-serine

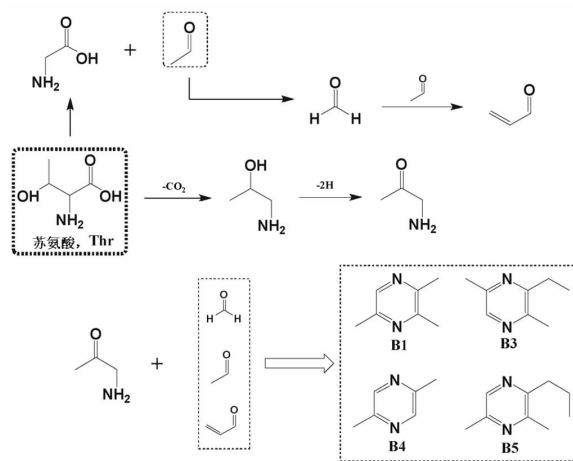


图2 苏氨酸自降解机理

Fig.2 The mechanism of self-degradation of L-threonine

2.2.3 *L*-苯丙氨酸 *L*-苯丙氨酸属于芳香族氨基酸,在亚临界水体系中降解产物大多为芳香族化合物,如图 3 所示。在水热体系中,*L*-苯丙氨酸可通过脱羧生成苯乙胺,继而苯乙胺脱氨生成苯乙烯。苯乙烯与水的加成具有选择性,同时生成 1-苯乙醇和 2-苯乙醇,二者通过脱氢反应生成苯乙酮和苯乙醛。根据表 1 的结果分析发现,在酸性和中性条件下,苯乙醛含量远高于苯乙酮,即 2-

苯乙醇的生成量大于 1-苯乙醇。这说明苯乙烯与水的加成可能遵循反马氏规则的加成方式。这可能是由于在亚临界水条件中,此类加成不是离子型的反应,而是自由基类型的反应^[24]。在羟基自由基的作用下,苯乙烯还可以生成苯甲醛,再经亲核加成、重排等步骤,最终生成 7-乙基-1,3,5-环庚三烯。

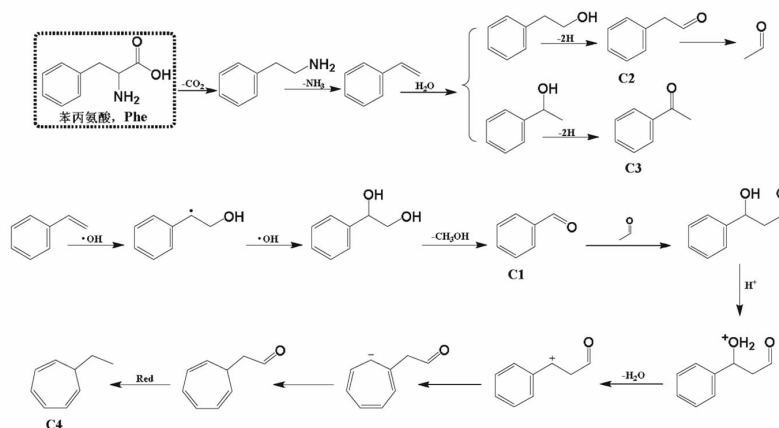


图 3 苯丙氨酸自降解机理

Fig.3 The mechanism of self-degradation of *L*-phenylalanine

2.2.4 *L*-半胱氨酸 *L*-半胱氨酸是一种含硫氨基酸,是生产肉味香精重要的食品添加剂^[25-26],其自降解机理如图 4 所示。根据其生成挥发性物质的种类,将 *L*-半胱氨酸的自降解分成 2 类,一类为杂环化合物(噻吩、噻唑类等)的生成方式,一类为多硫化物的生成方式。

亚临界水体系中 *L*-半胱氨酸可通过脱羧、脱氨反应生成巯基乙醛。巯基乙醛可进一步降解生成甲醛、乙醛等小分子。图 4a 中,噻吩、噻唑类化合物的生成主要是经 *L*-半胱氨酸降解的醛类化合物与氨反应生成亚胺,最终亚胺与巯基乙醛生成噻唑类化合物。同时巯基乙醛也可相互反应,并经脱硫化氢、脱水、脱氢等作用,生成一系列噻吩类化合物。高活性的巯基乙醛可以与 *L*-半胱氨酸分子发生反应,生成噻吩并[3,2-*b*]噻吩、噻吩[2,3-*b*]噻吩等类似结构的双环化合物。

图 4b 为多硫化物的生成过程。*L*-半胱氨酸降解生成的乙醛、巯基乙醛等醛类化合物,在硫化氢的作用下反应生成各种硫化物,这些硫化物

通过脱氢、脱硫化氢作用结合,生成种类繁多的链式、环状多硫化物。

3 结论

通过各氨基酸在亚临界水中自降解生成挥发性化合物分布发现,氨基酸自降解生成各挥发性物质与自身结构及反应体系的 pH 有很大关系。甘氨酸、*L*-丙氨酸、*L*-精氨酸、*L*-天冬氨酸由于结构简单,在不同 pH 反应体系中均表现为较高的热稳定性。亚临界水体系中 *L*-苯丙氨酸的自降解产物主要是苯甲醛、苯乙醛、苯乙酮以及 7-乙基-1,3,5-环庚三烯,同时发现 *L*-苯丙氨酸在亚临界水中降解产物发生加成反应的产物符合反马氏规则,揭示了 *L*-苯丙氨酸自降解在亚临界水体系中可能属于自由基型反应,而并非传统条件下的离子型反应。*L*-半胱氨酸自降解会生成关键中间体巯基乙醛以及各种小分子醛类化合物,两者再相互反应生成诸多噻吩、噻唑类化合物和多硫化物。此研究发现并总结了亚临界水中各氨基酸可能的

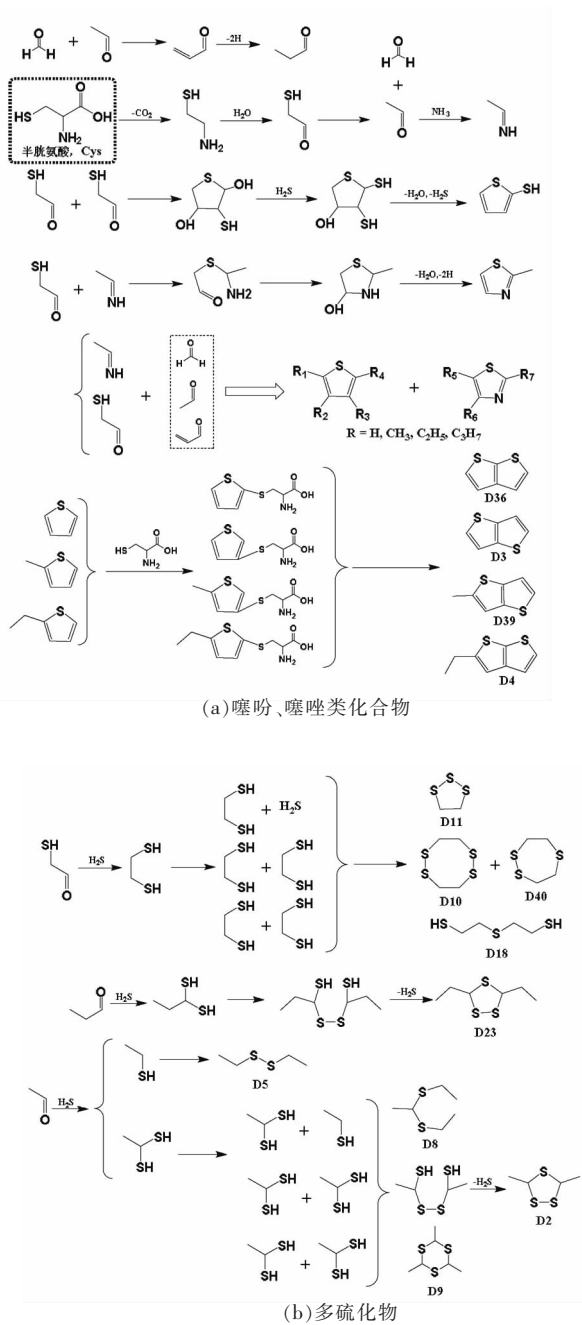


图4 L-半胱氨酸自降解机理

Fig.4 The mechanism of self-degradation of L-cysteine

自降解反应机理，其研究结果可为后续基于氨基酸的美拉德反应提供理论研究数据。

参 考 文 献

[1] 罗玉龙, 靳志敏, 刘夏炜, 等. 肉制品中香味物质形成原因研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41

(2): 254-258.

LUO Y L, JIN Z M, LIU X W, et al. Development of research on aroma of mechanism in meat products[J]. Food and Fermentation Industries, 2015, 41(2): 254-258.

[2] 封莉, 邓绍林, 黄明, 等. 脂肪酶对中式香肠脂肪降解、氧化和风味的影响[J]. 食品科学, 2015, 36(1): 51-58.

FENG L, DENG S L, HUANG M, et al. Effect of palatase on lipid hydrolysis, lipid oxidation and sensory attributes of Chinese sausage[J]. Food Science, 2015, 36(1): 51-58.

[3] 张培培, 吴雪燕, 汪淼, 等. 肉制品中脂肪氧化与蛋白质氧化及相互影响[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(5): 143-148.

ZHANG P P, WU X Y, WANG M, et al. The interaction of lipid and protein oxidation of meat products[J]. Food and Fermentation Industries, 2013, 39(5): 143-148.

[4] 冯亮, 杨艳, 刘双双, 等. 基于L-抗坏血酸非酶褐变反应研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(22): 301-308.

FENG L, YANG Y, LIU S S, et al. Advances in non-enzymatic browning based on L-ascorbic acid[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(22): 301-308.

[5] WEISS I M, MUTH C, DRUMM R, et al. Thermal decomposition of the amino acids glycine, cysteine, aspartic acid, asparagine, glutamic acid, glutamine, arginine and histidine[J]. BMC Biophys, 2018, 11(2): 1-15.

[6] HIDALGO F J, ALCÓN E, ZAMORA R. Cysteine- and serine-thermal degradation products promote the formation of Strecker aldehydes in amino acid reaction mixtures[J]. Food Research International, 2013, 54(2): 1394-1399.

[7] YANG Y, LI Y, FENG L, et al. The effects of reaction parameters on the non-enzymatic browning reaction between L-ascorbic acid and glycine[J]. International Journal of Food Engineering, 2021, 17(1): 49-56.

[8] YU A N, ZHANG A D. The effect of pH on the formation of aroma compounds produced by heating a model system containing L-ascorbic acid with L-threonine/L serine[J]. Food Chemistry, 2021, 119(1): 214-219.

- [9] 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.
- [10] YU A N, TAN Z W, WANG F S. Mechanistic studies on the formation of pyrazines by Maillard reaction between *L*-ascorbic acid and *L*-glutamic acid[J]. LWT–Food Science and Technology, 2013, 50(1): 64–71.
- [11] CHO Y, HAQ M, PARK J, et al. Physicochemical and biofunctional properties of shrimp (*Penaeus japonicus*) hydrolysates obtained from hot-compressed water treatment[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2019, 147: 322–328.
- [12] TAKADA M, MINAMI E, SAKA S. Decomposition behaviors of the lignocellulosics as treated by semi-flow hot-compressed water[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2018, 133: 566–572.
- [13] LÜ X, SAKA S. New insights on monosaccharides' isomerization, dehydration and fragmentation in hot-compressed water[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2012, 61: 146–156.
- [14] KRUSE A, DINJUS E. Hot compressed water as reaction medium and reactant: Properties and synthesis reactions[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2007, 39(3): 362–380.
- [15] WATANABE M, AIZAWA Y, LIDA T, et al. Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473 K[J]. Carbohydrate Research, 2005, 340(12): 1925–1930.
- [16] QI X H, WATANABE M, AIDA T M, et al. Catalytic conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(13): 2244–2249.
- [17] LIU H M, WEI Y N, YAN Y Y, et al. Extraction and characterization of pectic polysaccharides from *Chaenomeles sinensis* fruit by hot compressed water[J]. BioResources, 2020, 15(1): 854–868.
- [18] SHEEHAN J D, ABRAHAM A, SAVAGE P E. Reaction pathways and kinetics for tetra-alanine in hot compressed liquid water[J]. Reaction Chemistry & Engineering, 2019, 7(4): 1237–1252.
- [19] FENG L, YANG Y, LIU S S, et al. The study of volatile products formation from the self-degradation of *L*-ascorbic acid in hot compressed water[J]. Food Chemistry, 2022, 371: 131155.
- [20] 唐万军. 温度积分及固体分解反应的热分析动力学研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2004.
TANG W J. Temperature integral and thermal analytic kinetics studies on the thermal decomposition reactions[D]. Wuhan: Wuhan University, 2004.
- [21] 李亚. *L*-抗坏血酸/中性和碱性氨基酸非酶褐变反应研究[D]. 恩施: 湖北民族学院, 2016.
LI Y. Study on non-enzymic browning reaction from *L*-ascorbic acid/ neutral and basic amino acid systems[D]. Enshi: Hubei University for Nationalities, 2016.
- [22] SHARMA R K, CHAN W G, WANG J, et al. On the role of peptides in the pyrolysis of amino acids[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 7(1): 153–163.
- [23] ADAMS A, POLIZZI V, BOEKEL M V, et al. Formation of pyrazines and a novel pyrrole in Maillard model systems of 1,3-dihydroxyacetone and 2-oxopropanal[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(6): 2147–2153.
- [24] ZHU X C, SHEN R W, ZHANG L X. Catalytic oxidation of styrene to benzaldehyde over a copper Schiff-base/SBA-15 catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(10): 1716–1726.
- [25] 谢建春, 孙宝国, 郑福平, 等. 以形成特征性羊肉香味为目标的热反应工艺研究[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(4): 1–5.
XIE J C, SUN B G, ZHENG F P, et al. Study on thermal reaction technology with oxidized lamb fat appended to develop characteristic mutton flavor[J]. Food and Fermentation Industries, 2007, 33(4): 1–5.
- [26] 梁森, 房子林, 李培, 等. 噻唑类食品香料的研究进展[J]. 食品科学技术学报, 2022, 40(6): 26–36, 51.
LIANG S, FANG Z L, LI P, et al. Research progress of thiazole flavor compounds[J]. Journal of Food Science and Technology, 2022, 40(6): 26–36, 51.

The Self-degradation of Several Amino Acids in Subcritical Water

Feng Liang^{1,2}, Yang Yan^{1,2*}, Xie Yating^{1,2}, Liu Shuangshuang^{1,2}, Yu Ainong^{1,2}

(¹School of Chemistry & Environmental Engineering, Hubei Minzu University, Enshi 445000, Hubei

²Key Laboratory of Biological Resources Protection and Utilization of Hubei Province, Hubei Minzu University, Enshi 445000, Hubei)

Abstract The volatile compounds formation mechanism from the self-degradation of several amino acids was studied in subcritical water (SCW). The effect of pH on the self-degradation of several amino acids to generate volatile substances was discussed. The results showed that glycine (Gly), *L*-alanine (Ala), *L*-arginine (Arg) and *L*-aspartic acid (Asp) could not be degraded in SCW, which might be due to their simple structure and excellent thermal stability. In SCW system, *L*-serine (Ser) and *L*-threonine (Thr) could be decarboxylated to generate the intermediate structure of aminoacetaldehyde, then various pyrazine compounds were generated, which included 2,3,5-trimethyl pyrazine, 3,5-dimethyl-2-(3-methylbutyl) pyrazine, and 3,6-dimethyl-2-ethyl pyrazine. Benzaldehyde, phenylacetaldehyde, acetophenone, and 7-ethyl-1,3,5-cycloheptatriene were the major self-degradation products of *L*-phenylalanine (Phe). The key intermediate mercaptoacetaldehyde was formed from the self-degradation of *L*-cysteine (Cys), and thiophenes, thiazoles, and polysulfides were formed by the reaction of mercaptoacetaldehyde with various aldehydes. According to the formation of volatile substances in each system, the possible volatile substances formation mechanism from various amino acids were proposed in SCW.

Keywords amino acid; self-degradation; volatile compounds; subcritical water; mechanism