

美拉德反应与食品风味

王晓华 赵保翠 杨兴章 胡小静 雷学锋

(云南农业大学食品科技学院 昆明 650201)

摘要: 文章主要介绍了美拉德反应及简单叙述了影响美拉德反应的一些因素,并对美拉德反应产物对一些食品风味所作的一些贡献做了简单的介绍。

关键词: 美拉德反应; 食品风味

Abstract: This text mainly introduces Maillard reaction and the factors which affect the reaction, and the contribution Maillard reaction gifts some food

Keyword: Maillard; Reaction Food Flavour

1912年法国化学家发现了美拉德反应(Maillard reaction)近几十年来,美拉德反应(Maillard reaction)一直是食品化学、食品工艺学、营养学、香料化学等领域的研究热点。美拉德反应是加工食品中食品的色泽和浓郁芳香的各种风味的主要来源,特别是对于一些传统的加工工艺过程,如对咖啡、可可豆的焙炒,饼干、面包的烘烤以及肉类食品的蒸煮中形成良好风味所不可缺少的化学反应。但同时由于生成这些风味物的前提物质大多来自食品中的营养成分,如糖类、蛋白质、脂肪以

大,它们是构成机制、维持生命活动、机体新陈代谢和神经系统不可缺少的因子,一旦哪种元素供应不足,都会引起生命正长活动的不良表现,甚至缺乏症。下表列出了牦牛肉、普通黄牛肉中各元素的含量,又同FAO模式对比,结果显示牦牛肉中这些人体必需的矿物质元素含量较丰富。

表4:(%)

矿物质元素	牦牛肉	普通黄牛肉	FAO理想模式 ng/日	
			儿童	成人
Ca	0.047	0.007	800~1000	400~540
Fe	0.0036	0.002	10~12	5~8
Zn	0.0033	g	10	15
Mg	0.0213	e	250~400	200~300
P	0.146	0.083	400~800	800
Mn	e	e	e	e
Cu	e	e	e	e

及核酸、维生素等,从营养学角度来说,食品在贮藏加工过程中发生生成风味物质的反应是不利的。反应不但使食品的营养成分受到损失,尤其使那些人体需要而自身不能合成或合成量远远不能满足人体需要的氨基酸、脂肪酸和维生素等达不到充分利用。当这些反应控制不当时,甚至还会生成抗营养的或有毒性的物质,如黑色素、稠环化合物等。因此对美拉德反应的机理进行深入的研究,有利于在食品贮藏与加工的过程中,控制食品的色泽、香味的变化或使其反应向着有利于色泽、香味生成的方向进行,减少营养价值的损失,增加有益产物的积累,从而提高食品的品质。

1 美拉德反应化学

美拉德反应按其本质而言是羰基间的加缩反应,它可以在醛、酮、还原糖及脂肪氧化生成的羰基化合物与胺、氨基酸、肽、蛋白质甚至氨之间发生反应,其化学过程十分复杂。关于美拉德反应的反应过程,食品化学家Hodge在早年作出了初步的解释,认为美拉德反应可分成三个反应阶段^[1]。

5 结论

本次实验测定了长年生长在3000米以上高原上的牦牛的营养成分,又从相关资料中查得普通黄牛的营养成分和FAO的各种理论模式,相对比较后明显地反映出了牦牛肉营养价值高于普通黄牛肉。结果显示,牦牛肉含蛋白22.52%,较其它肉的蛋白质都高,而脂肪仅为3.15%,较其它肉中脂肪含量都低,且矿物质元素含量丰富,氨基酸结构比例更与人体相近。同时该畜种长年生活在无污染的高寒地带,其肉质天然、保健,是人们选择消费肉食的最理想产品。

参考文献

[1] 黄德智,张向生.新编肉肉制品生产工艺与配方.

1.1 起始反应阶段

美拉德反应初期阶段反应包括还原糖的羰基碳首先遭到氨基氮上孤对电子的亲核加成,接着失去水和闭环而形成葡基胺,如果还有过量的还原糖存在,就能进一步形成二葡基胺。葡基胺再经过Amadori重排而生成1-氨基-2-酮糖。它已在褐变的冷冻干燥杏仁中被检测出来。美拉德反应初级阶段不引起褐变,也不产生香味,但其产物是产生极重要的不挥发性香味物质的前驱物。

1.2 中间反应阶段

在氨基酮糖和氨基醛糖等重要的不挥发性香味前驱物形成之后,美拉德反应变得更为复杂,Amadori重排产物经过消去机理脱水,在经过水脱掉氨基而生成3-脱氧己糖醛酮、奥苏烯糖和HMF等,这些不同的化合物依次反应,开始形成无氮及含氮褐色可溶性化合物。

1.3 最终反应阶段

高级美拉德反应阶段形成的众多活性中间体如葡萄糖酮醛、3-脱氧、3、4-二脱氧、HMF、二还原酮类、不饱和醛亚胺等等,又可继续与氨基酸反应,最终生成类黑精色素——褐色含氮色素,吡嗪和咪唑啉等风味物质。此过程包括醇醛缩合、醛氨聚合、环化合反应等。

影响美拉德反应的因素有pH、温度、反应时间、水分活度、金属离子、糖结构等^[2]。pH对美拉德反应褐变是显著的,如果溶液的pH为6或低于6,那么即使反应发生,反应程度也是低的。在pH为7.8~9.2范围内,随着pH的增加出现了氨基但最显著的减少。

在温度较高的条件下利于美拉德反应中生成的一些低分子量的杂环化合物的形成。吡喃环对热敏感,开环后使产物结合增加,然后再环化,从而形成新的碳环或杂环化合物,大多数是含有5、6、7个原子的芳香族化合物如苯、呋喃、噻唑、咪咯、吡咯、吡啶等风味物质。烯醇胺或 α -氨基酸在高温下也可缩合成吡嗪类风味化合物。同时在温度较高的条件下,斯特勒克(Strecker)降解经常伴随美拉德反应进行,它也是食品风味物形成的一个重要反应。反应物包括邻二羰基物和氨基酸,直接产物包括二氧化碳、邻氨基醛(或酮)糖和醛类,间接产物包括吡嗪类风味物质。其中醛和吡嗪都对食品风味有很大的影响,例如商业上利用斯

特勒可降解产生巧克力、蜂蜜、槭糖和面包的风味。

水分活度对美拉德反应的影响也很明显,当水分活度为0.3~0.7时,美拉德反应的速率较快。不同食品体系中水分活度活水含量及参与美拉德反应的物质不同,所以这一影响的程度在不同食品体系中有所区别。

铜和铁能促进美拉德反应, Fe^{3+} 比 Fe^{2+} 更为有效,钠离子对反应基本没有影响。另外,不同种类的糖与氨基酸作用时,将降解产生不同的嗅感。此外,反应时间对美拉德反应的速率以及最终产物的组成有着重要的影响。

2 美拉德反应与食品风味

天然食品风味物质的来源主要有两个途径:除一部分是由生物体本身直接合成;其余是在动植物在贮藏和加工过程中,由酶促反应形成的食品风味物质,如苹果、香蕉、蔬菜中的芳香物,或是食品在蒸煮、焙烤及煎炸中产生的食品风味物质,即食物经加热而分解、氧化、重排或降解,形成风味前体,进而生成具有特殊风味的食品香料,一般称之为热加工食品香料,亦叫反应食品香料。如烤面包、爆花生米、炒咖啡等所形成的香气物质。这类风味物质形成的化学机理就是美拉德反应^[3]。

食品原料一般都含有还原糖、淀粉、氨基酸。这些物质在加热中生成的风味物质与加热温度和加热时间等条件有关。食品在加热过程中所发生的美拉德反应包括氧化、脱羧、缩合和环化反应,可产生各种香味特风味物质,如含氧、含氮和含硫杂环化合物,包括氧杂环的呋喃类,氮杂环的吡嗪类,含硫杂环的噻吩和噻唑类,同时也生成硫化氢和氨。选用不同种类的氨基酸和糖在不同的温度、时间等条件下,反应可有目的获得含有吡嗪类、吡咯类、呋喃类等不同香型的香料^[4]。

2.1 美拉德反应对焙烤食品风味的影响

焙烤或焙烤香气似乎是综合特征类香气。吡嗪类、吡咯类、呋喃类噻唑类中都发现有多种具有此类香气的物质,而且他们的结构有明显的共同点。而这些香味主要是在食品焙烤中产生,他们的前提物质非常广泛,例如:蛋白质、氨基酸、糖、脂类、绿原酸、阿魏酸、葫芦巴碱、高级醇、木质素等。一些前人研究这些香味物质产生的途径包括的反应主要有:美拉德反应与斯特勒克降解生成挥发醛;美拉

德反应与其中间产物的环化和再脱水; 美拉德反应产生吡咯; 美拉德反应产生的醛与氨或氨基酸反应产生吡啶; 美拉德反应中间产物和含硫氨基酸降解产物之间发生反应生成噻吩; 美拉德反应中间产物和含硫氨基酸降解产物之间发生反应形成噻唑; 美拉德反应产生的邻二羰基化合物与氨基酸发生斯特勒克降解生成吡嗪。

焙烤可可豆时产生的大部分杂环化化合物和含硫化物等, 都主要是由可可豆中的氨基酸和糖类物质相互作用及热降解所产生。许多人对焙烤咖啡的嗅感组分进行过研究, 发现其中的挥发性成分在 580 种以上, 包括有呋喃、噻吩类、吡嗪类、噻唑类、吡咯类、吡啶类、萜烯类、酚类、酸类及羰化物等。据报道, 在咖啡香气中呋喃类、噻吩类化合物首先起着重要作用, 他们形成了咖啡的甜香气味。其次是挥发性成分中的吡嗪类、噻唑类等碱性物质。咖啡豆通常是在 180~260 °C 下进行烘烤, 其特征香气是在加热过程中产生的, 在这同时, 咖啡中的蛋白质和氨基酸(甲硫氨酸、半胱氨酸、赖氨酸、丝氨酸)、蔗糖(咖啡中的主要糖类)和还原糖、脂肪以及绿原酸、葫芦巴碱等急剧减少(表 1)。有人曾将含有蔗糖、果糖、葡萄糖、葫芦巴碱和多种氨基酸的水溶性组分混和后加热时便产生了类似咖啡的香气, 但当将这种组分分成糖和氨基酸后, 在分别加热时不产生咖啡香气。这说明组成咖啡香气的许多化合物都是在糖和氨基酸的 Maillard 反应和 Strecker 分解中生成的。

表 1 咖啡烘烤前后集中组分的干基含量变化 (%)

组分	纤维素	半纤维素	蔗糖	还原糖	蛋白质	脂肪酸	绿原酸	未知物
生咖啡豆	12.7	23.0	7.3	0.7	11.6	11.4	7.6	14.0
烘烤后咖啡豆	13.2	24.0	0.3	0.5	3.1	11.9	3.5	31.7

2.2 美拉德反应对熟肉风味的影响

目前虽然还不能说美拉德反应、糖的热解及 Strecker 降解是产生熟肉风味的最关键反映, 但大量研究表明美拉德反应是产生肉风味的重要途径之一, 在肉类风味形成的途中, 首先是糖、肽和氨基酸、脂肪和脂肪酸、核苷酸、维生素等在加热的作用下发生了 Maillard 反应及基本和非基本成分的热降解, 现已证实, 带巯基的呋喃和噻吩衍生物都是参与肉香形成的组分。但当肉类的加热方法

不同的是, 生成的香气成分虽有类似之处, 但也会显示出各自的特征。猪肉香气的特征成分以硫化物、呋喃类化合物和苯环型化合物为主体, 烤肉香气的特征成分则主要是吡嗪类、吡咯类、吡啶类化合物等碱性组分和异戊醛等羰化物, 以吡嗪为主。炒肉香气的特征成分介于猪肉和烤肉之间。微波加热产生的香气特征成分中, 以醇类和吡嗪类化合物含量较多。

2.3 美拉德反应对酱香型白酒风味的影响

酱香型白酒风味物质的产生、风格的形成, 就是美拉德反应的结果的一个典型^[4]。酱香型白酒的高温大曲的制作及酿酒发酵过程, 均在微酸或偏酸条件下进行, 因而 Amadori 化合物主要发生 1, 2- 烯醇化, 而 3, 4- 烯醇化则较缓慢, 即反应产物主要是呋喃类衍生物——糠醛类风味成分, 而吡喃酮等特征组分含量则较少。美拉德反应所产生的糠醛类、酮醛类、二羰基化合物、吡喃类及吡嗪类化合物, 对酱香酒风格的形成起着决定性作用。

3 美拉德反应的应用

目前利用美拉德反应制作肉味香精。肉味香精生产的主要原理是基于对肉类物质在加热过程中产生风味物质的反应的模拟, 利用前体物质制备肉味香精主要是以糖类和含硫氨基酸如半胱氨酸为基础, 通过加热时所发生的反应, 主要包括脂肪酸的氧化、分解, 糖和氨基酸的热降解、羰氨反应以及各种生成物的二次或三次反应等。它们形成的肉味香气成分包括了数百种化合物, 以这些物质为基础, 通过调和可制成具有各种不同特征的肉味香料。肉味香精的原料大多数来自天然物质, 而且其生产过程如酶解、加热等也近似于天然过程, 所以所制得的香精也可视为天然香精。

国外一些研究机构将参加美拉德反应的原料、可能发生的反应类型、可能产生的中间体等条件输入计算机, 借助计算机来发现可能生成的各种香味物质。三十多年来, 人们应用上述方法, 使食品风味的研究和生产有了快速的发展。目前国外市场上出售的各类巧克力香精、面包香精、咖啡香精、坚果香精(如胡桃、杏仁、榛子等)及肉类香精大都是美拉德反应的产物。