

综 述

# 食品风味化学中的美拉德反应

胡见曙

(轻工业部香料工业科学研究所)

## 0 前 言

美拉德反应(Maillard Reaction)是指氨基化合物和还原化合物之间发生的反应,在食品中的反应物通常是氨基酸、肽、蛋白质和还原糖类,它是食品香味产生的主要来源之一。美拉德反应是法国著名化学家Maillard L.C.在1912年发现的,他首先对葡萄糖和甘氨酸混合液加热后产生的褐色色素和类黑精作了详细描述,在以后的5年中他对该反应进行了深入的研究,美拉德反应就是以他的名字命名的。

食品在加热过程中发生的美拉德反应(也称非酶褐变反应)会产生某些特有的食品风味,但该反应也会使食品的营养价值降低,甚至还会产生毒性物质。近年来,不少国家发表了许多有关该反应的专利,并出版了有关美拉德反应的国际研讨会的论文专集。本文就美拉德反应与食品香味的关系作一综合性的简要介绍。

## 1 美拉德反应机理

美拉德反应的研究包括了醛、酮、还原糖与胺类、氨基酸、肽和蛋白质之间的反应,目前只是对该反应产生低分子和中分子的反应机理比较清楚,而对产生高分子聚合物的机理仍不能得到满意的解释。

美国化学家Hodge于1953年首先提出了美拉德反应的网络系统分类图解,对该反应机理作了系统的论述<sup>[1]</sup>,以后又有Ellis<sup>[2]</sup>, Mauron<sup>[3]</sup>, Hayase和Kato<sup>[4]</sup>等对此工作作了论述,至今为止, Hodge提出的网络分类图解被认为是美拉德反应机理最简明扼要的阐述。

美拉德反应可以分为二个反应阶段和三条反应路线。

### 1.1 初级美拉德反应

初级美拉德反应包括还原糖的羰基与氨基酸或蛋白质的游离氨基之间进行缩合,缩合物迅速失去一分子水转变为希夫碱(Schiffs Base),希夫碱经过环化形成相应的N-取代的葡萄糖胺,然后又经过阿马多利(Amadori)分子重排转变成1-胺基-1-脱氧-2-酮糖,这一步包含了由醛糖转变到酮糖衍生物(图1)。如在酮糖(果糖)和胺之间发生反应,通常形成酮基胺,经过海因斯(Heynes)重排生成2-氨基-2-脱氧醛糖。

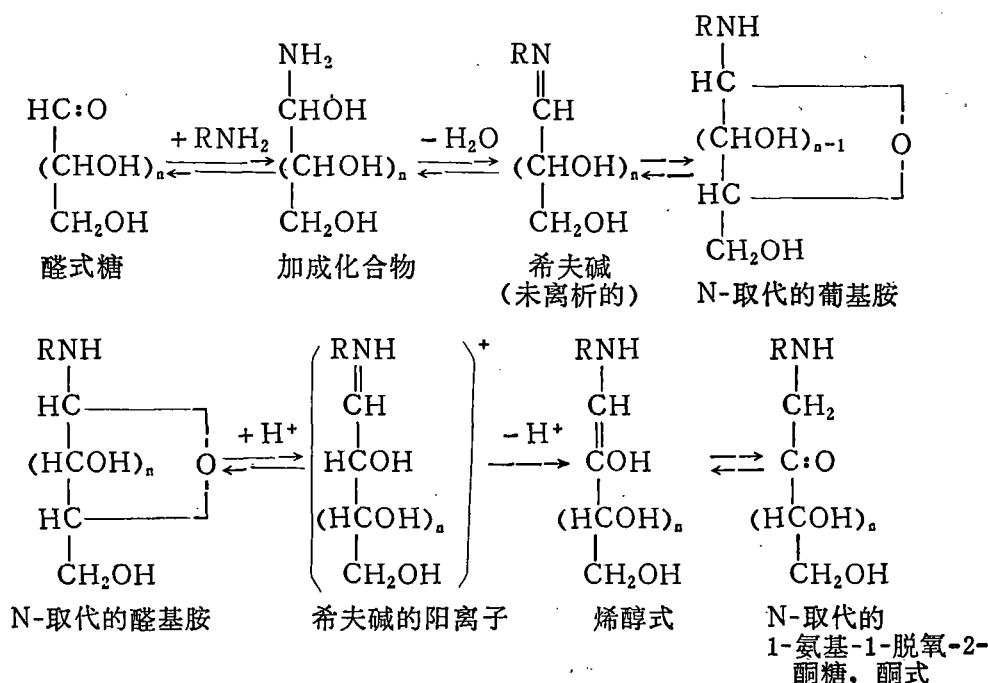


图1 美拉德反应的开始阶段(Hodge, 1953)

初级美拉德反应不引起褐色变化, 也不产生食品香味, 其中关键的一步是阿马多利重排(图2), 阿马多利产物是极为重要的不挥发的香味前驱物。

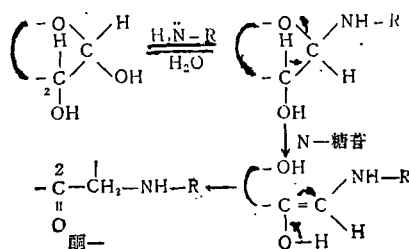


图2 阿马多利重排

## 1.2 高级美拉德反应

高级美拉德反应包括三条主要反应路线, 其中二条是从阿马多利重排产物开始, 另一条是间接地由阿马多利产物开始。图3是Hodge1967年资料改编的美拉德反应简化图解。

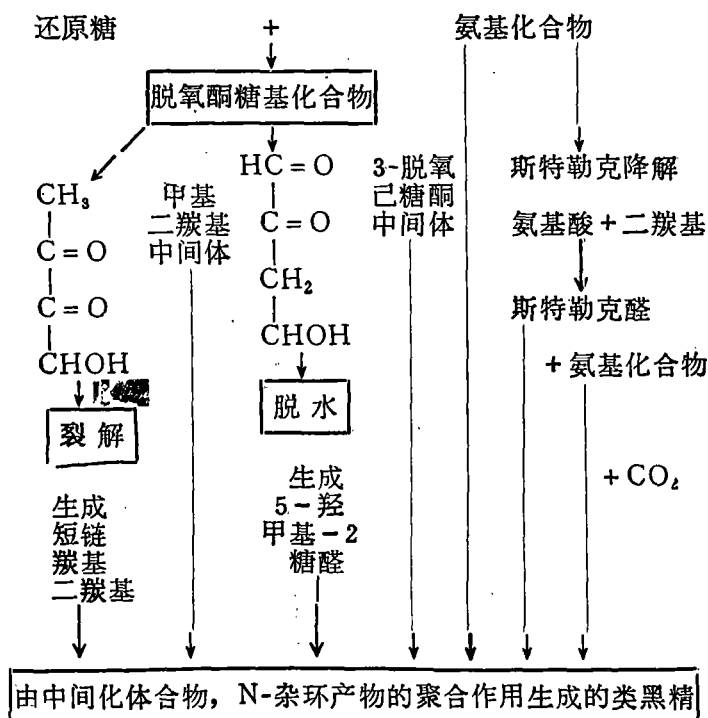


图3 美拉德反应的简化图解

第一条反应路线由1-氨基-1-脱氧-2-酮糖在2-3位置不可逆地烯醇化，从C-1消去胺基生成甲基二羰基中间体，其进一步反应产生如C-1-甲基-醛类、酮醛类二羰基化合物和还原酮类等裂解产物，反应产物包括乙醛、丙酮、丁二酮和醋酸等香味成分(图4)。

第二条反应路线从烯醇式阿马多利产物在1-2位置烯醇化，并消去C-3上的羟基而生成3-脱氧-己糖酮，然后脱水生成2-糖醛类香味成分。

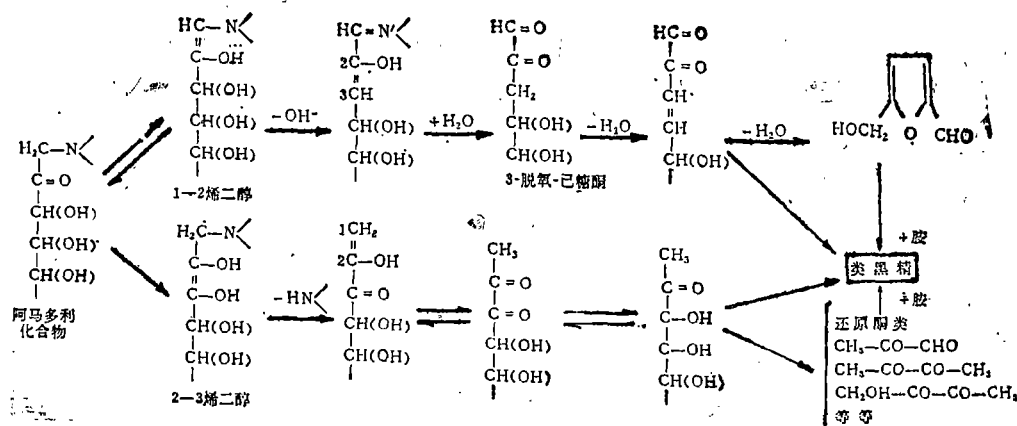


图4 阿马多利化合物的降解

上述二条路线生成的中间产物及以后发生的反应是相当复杂的，此过程中包括了醇醛缩合，醛-胺聚合，以及生成诸如吡嗪、吡咯和吡啶类等含氮杂环化合物，加热食品具有的烤香，

烘焙香和坚果香与此类杂环化合物有密切关系。

第三条反应路线是斯特勒克降解(The Strecker degradation), 其中包括阿马多利产物裂解产生的 $\alpha$ -二羰基和其他共轭二羰基化合物与氨基酸产生的氧化降解。在斯特勒克降解中, 氨基酸与 $\alpha$ -二羰基化合物反应失去一分子 $\text{CO}_2$ 而降解成为少一个碳原子的醛类, 这种斯特勒克醛类是香味物质的重要组成成分, 但它们也能自身缩合, 或者和糖醛或其他脱水产物缩合生成各种化学物质。

## 2 影响美拉德反应的因素

美拉德反应非常强调反应条件, 其中温度的影响可能最为重要, 也是Maillard首先研究的问题, 他指出该反应的速率是随着温度的上升而增大。Hurrell指出, 该反应产生的香味物质主要是在较高温度时形成、是在高级美拉德反应阶段产生的<sup>[5]</sup>。其他如反应持续时间pH值、水分的含量等也是影响反应速率的因素。另外, 不同类型的还原糖其参加反应的速率是不相同的, 一般来讲, 五碳糖比六碳糖反应活性强, 在 $37^\circ\text{C}$ , 含水量为15%时, 反应的顺序是: 木糖>阿拉伯糖>葡萄糖>乳糖、麦芽糖>果糖, 葡萄糖的反应活性是果糖的10倍。

## 3 美拉德反应模型

为了弄清美拉德反应与食品香味之间的关系, 科学家对糖—胺模型反应极感兴趣。Hodge在1967年总结了加热相等克分子数量的葡萄糖和各种氨基酸混合物所产生的各种香味<sup>[6]</sup>。糖—蛋白质反应和糖—氨基酸反应路线相似, 但不生成斯特勒克醛类, 产生的香味物质要少得多。实验证明不同的还原糖和不同的氨基酸、蛋白质之间反应产生的香味是迥然不同的, 即使相同的混合物在不同条件下所产生的香味也区别很大。如等量的葡萄糖和缬氨酸混和液在 $100^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 产生面包香, 在 $180^\circ\text{C}$ 时则产生巧克力香。笔者曾将酵母水解蛋白和木糖混和液加热, 发现在 $90^\circ\text{C}$ 时产生饼干香, 当升温到 $160^\circ\text{C}$ 时, 闻到的却是一股酱肉香气。Hartman等曾在亮氨酸、葡萄糖和丙二醇的加热( $140^\circ\text{C}$ )模型反应中鉴定出一系列的吡嗪类和醛类<sup>[7]</sup>。Bedoukian在最近一次香料年度评论中报道了在谷氨酸-葡萄糖加热反应产生的挥发性物质中, 有17种呋喃, 4种吡嗪, 3种吡咯以及其他一些酸、醇、酯类化合物被鉴定, 有些是首次报道的<sup>[8]</sup>。对于含硫氨基酸与糖的模型反应尤其受到人们的重视, 因为该反应产生的硫化物对肉类香味至关重要。Kobaayasi和Fujmaki曾假设了从事半胱氨酸产生硫化氢的反应路线(图5)<sup>[9]</sup>, 微量的硫化氢对于肉类香味是必需的。

通过一系列的模型反应, 人们对许多香味物质的形成机理, 尤其是对吡嗪类、吡咯、吡啶等杂环类化合物的形成路线提出了不少理论上的假设<sup>[10, 11]</sup>, 这对于制备这些香味物质是很有用的。



## 6 结束语

Maillard发现美拉德反应已有四分之三个世纪,美拉德反应受到各国有关科学家的日益重视,尤其是近20多年来随着分析仪器的发展和分析技术的进步,研究人员使用气相、液相、色—质联用、红外—质谱联用等现代化手段,在分离和鉴定美拉德反应香味物质方面取得了突破性的惊人进展,并合成了许多美拉德香味物,包括一系列杂环化合物。相信,随着研究反应机理和应用研究的不断深入,如以来源丰富的动、植物水解蛋白作原料研制成的香味,将具有更广阔的前景。

### 参 考 文 献

- [1] Hodge J E. J Agric Food Chem, 1953, 1:928~943
- [2] Ellis G P. Adv Carbohydr Chem, 1959, 14:63~134
- [3] Mauron J. in Maillard Reaction in Food. 1981:5~35
- [4] Hayase F, Kato H. in Amino—carbonyl Reactions in Food and Biological Systems. 1986:39~48
- [5] Hurrell R F. in Food Flavours. 1982:399~437
- [6] Hodge J E. in Chemistry and Physiology of Flavours. 1967:465~491
- [7] Hartman G J, Scheide J D and C—T HO. Perf Elavor, 1983, 8(6):81—86
- [8] Bedoukian P Z. Perf Flavor, 1987, 12(2):1~30
- [9] Kobayasi N, Fujimaki M. Agric Biol Chem. 1965:29:698~699
- [10] Hodge J E, Mills J D and Fischer B F. Cereal Sci Today, 1972, 17:34~38
- [11] Heath HB, Reineccius G. in Flavor Chemistry and Technology, 1986: 71~92
- [12] Evenhuis B. Perf Flavor, 1986, 11(1):61~68
- [13] Kubota K, Shijimaya H, Kobayashi A. Agric Biol Chem, 1986, 11: 2867~2873
- [14] Ohloff G, Elament I. Heterocycles, 1978, 11:663
- [15] Macleod M. Food Sci Nutr, 1981, 14:309
- [16] 松仓十一.香料(日), 1986, 148(12):47~53
- [17] Hornstein I. in Chemistry and Physiology of Flavours. 1967: 228~250