

氨基酸和糖类的美拉德反应

——开发新型风味剂和食品抗氧化剂的新途径

(中国食品添加剂生产应用工业协会,北京 100088) 尤新

摘要:介绍了美拉德反应的影响因素及其产物开发为新型风味剂及食品抗氧化剂的途径。

关键词:美拉德反应,风味剂,食品抗氧化剂

中图分类号:TS201.2 文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2004)07-0138-02

1 什么是美拉德反应

美拉德反应是非酶促褐变反应之一,它是指单糖(羰基)和氨基酸(氨基)的反应。

和焦糖化反应(caramelization)比较,美拉德反应发生在较低的温度和较稀的溶液中。研究证明,美拉德反应的程度与温度、时间、系统中的组分、水的活度、以及pH有关。当美拉德反应温度提高或加热时间增加时,表现为色度增加,碳氮比、不饱和度、化学芳香性也随之增加。在单糖中,五碳糖(如核糖)比六碳糖(如葡萄糖)更容易反应;单糖比双糖(如乳糖)较容易反应;在所有的氨基酸中,赖氨酸(lysine)参与美拉德反应,可获得更深的色泽。而半胱氨酸(cysteine)反应,获得最浅的色泽。总之,富含赖氨酸蛋白质的食品,如奶蛋白易于产生褐变反应。糖类对氨基酸化合物的比例变化也会影响色素的发生量。例如,葡萄糖和甘氨酸体系,含水65%,于65℃储存时,当葡萄糖对甘氨酸比值从10:1或2:1减至1:1或1:5时,即甘氨酸比重大幅增加时,色素形成迅速增加。如果要防止食品中美拉德反应的生成,就必须除去其中之一,即除去高碳水化合物食物中的氨基酸化合物,或者高蛋白食品中的还原糖。在高水分活度的食品中,反应物稀释后分散于高水分活度的介质中,并不容易发生美拉德反应;在低水分活度的食品中,尽管反应物浓度增加,但反应物流动转移受限制。所以,美拉德反应在中等程度水分活度的食品中最容易发生,具有实用价值的是在干的和中等水分的食品中。pH对美拉德反应的影响并不十分明显。

收稿日期:2004-04-22

一般随着pH的升高,色泽相对加深。在糖类和甘氨酸系统中,不同糖品在不同pH时,色度产生依次为:

pH<6时:木糖>果糖>葡萄糖>乳糖>麦芽糖;

pH6时:木糖>葡萄糖>果糖>乳糖>麦芽糖。

在日常生活中,也经常接触到美拉德反应。面食烘烤产生棕黄色和香味,就是面团中糖类和氨基酸或蛋白质反应的结果,这也是食用香料合成的途径之一。现今市场大量肉类香精的合成,均离不开美拉德反应,但美拉德反应在有些场合是有害的。例如淀粉糖生产,如有少量蛋白质存在,就会因美拉德反应使糖浆产生棕色,影响质量。所以,淀粉糖生产用原料淀粉,其蛋白质含量有严格规定,即食品工业用为0.5%,医药用为0.35%。

2 美拉德反应和新型风味剂

各种不同糖类和氨基酸化合物的美拉德反应,能获得各种不同的风味。如以同样一份葡萄糖,和另一份不同的氨基酸,在不同温度下加热,产生不同的香味如表1。

表1 氨基酸种类及温度对香味的影响

氨基酸种类	100℃	180℃
甘氨酸	焦糖味	烧糊的糖
丙氨酸	甜焦糖	烧糊的糖
缬氨酸	黑麦面包	沁鼻巧克力
亮氨酸	果香、甜巧克力	烧糊干酪
丝氨酸	枫糖浆	
苏氨酸	巧克力	烧糊味
蛋氨酸	马铃薯	马铃薯
苯丙氨酸	紫罗兰玫瑰香	紫罗兰紫丁香
酪氨酸	焦糖	
脯氨酸	烧糊蛋白	烤面包
组氨酸		玉米面包黄油
精氨酸	黄油	烧糊的糖
赖氨酸盐酸盐		类似面包
天冬氨酸	硬糖	烧糊的糖
谷氨酸	焦糖	烧糊的糖
谷氨酰胺	巧克力香	奶油糖果
半胱氨酸	硫化物肉香	

因此,美拉德反应可以作为改进食品风味和制取新型风味剂的重要手段。例如,用酵母生产酵母提取物(yeast extract),这是一种国际流行的营养性增鲜

剂。但酵母提取物往往存在一种令人不喜爱的味道。因此,企业在出厂前,为了改进酵母提取物的风味,对其进行美拉德反应(又称热处理)。酵母提取物中主要有十几种氨基酸,它们各有自己的味感。据国外研究,当这些不同口味的氨基酸和葡萄糖,在1:1和180℃美拉德反应后,能产生各种新的风味,见表2。

表2 氨基酸种类对美拉德反应风味的影响

氨基酸种类	甜	苦	甘	鲜	美拉德反应风味
甘氨酸	+++				焦糖
丙氨酸	+++				焦糖
缬氨酸	+	+++			巧克力
亮氨酸		+++			烤乳酪
异亮氨酸		+++			烤乳酪
脯氨酸	+++	++			烤面包
羟脯氨酸	++	+			薄脆饼
蛋氨酸		+++			烤土豆
苯丙氨酸		+++			紫罗兰
天冬氨酸	+			+++	焦糖
谷氨酸		+	++	+++	太妃
组氨酸	+	+++			玉米面包
赖氨酸	++	+++			新鲜面包
精氨酸		+++			烤糊的糖

在熟肉类加工行业,为了获得更好的风味和口感,往往需要添加各种肉类香精,如牛肉香精、猪肉香精、鸡肉香精等。这些香精均可通过美拉德反应获得。例如,用半胱氨酸盐酸盐和葡萄糖、核糖混合加热,再和大豆蛋白水解物次黄嘌呤核苷酸混合加热,能产生牛肉香味。肉类风味有很多因素组成,诸如脂类、肽类、氨基酸类、糖类等。在肉制品中,含硫氨基酸,如半胱氨酸、蛋氨酸发挥着重要的作用。近年国内外研发的肉类香精主要是利用肉类酶解提取物为基料,然后配以氨基酸和糖,加热进行美拉德反应,能得到逼真的各种天然肉类香料,包括蛋黄味、海鲜味等。

美拉德反应制取肉类香料时,除蛋白质基料外,其配料所取糖类中木糖必不可少;氨基酸中含硫氨基酸、半胱氨酸是重要角色。总之,通过美拉德反应制取各种风味剂,特别是在菜肴香精的研发方面,已成为香精香料行业中新的增长点。

3 美拉德反应和抗氧化剂

为了防止食品,特别是含油食品氧化变质,一般均使用国家批准使用的抗氧化剂,如BHA、BHT等。随着经济发展和生活水平的提高,人们对化学合成抗氧化剂的疑虑日益增加,所以科技人员一直在研发低毒、无毒的天然抗氧化剂,如茶多酚、迷迭香、甘草黄酮、天然V_C等。这些天然提取物虽然安全性好,在抗氧化性能

方面,能达到食物保鲜的要求,但其生产成本比化学合成的要高,难以在价格上与合成抗氧化剂相竞争。因而,研究利用食物原料,合成廉价的抗氧化剂,来取代合成抗氧化剂,已成为国内外竞相研发的热点。由于食品级氨基酸和糖类安全可靠,且来源广泛,因而利用氨基酸和糖类获得具有抗氧化作用的美拉德反应产物(MRP),引起了国内外科技工作者的浓厚兴趣。

常用食品抗氧化剂,其功能和作用主要是抑制和消除自由基的生成;螯合食品中有催化氧化作用的金属离子,使其失去活性;清除和吸收食品中的氧,分解氢过氧化物等。

作为美拉德反应的氨基酸,自身有一定的防腐抗氧化功能。例如,半胱氨酸常常用来作为果汁的防褐变剂,因半胱氨酸有巯基,能产生还原作用。有些加工食品含有微量铜、锌等金属离子,能促进含油食品的氧化,而甘氨酸、丙氨酸等氨基酸,能和金属离子螯合,而使其失活,但只能局限在一定的水平,尚达不到代替抗氧化剂的程度。但某些氨基酸和糖类美拉德反应的产物,能达到和化学合成抗氧化剂BHA、BHT同样的水平。

国外研究表明,美拉德反应分成几个复杂的步骤,包括形成葡基胺,生成呈味羰基化合物、含氮有色物类黑精(melanoidins)、羰胺聚合物、杂环化合物等。其中,类黑精具有螯合金属抗氧化活性,可在面包和咖啡中发现它,但尚未能对纯的类黑精进行分离和定性。美拉德反应生成物(MRP)是一个复合物,其抗氧化作用是破坏自由基链和延缓其生成;还原过氧化物和钝化自由基,络合重金属。添加MRP于高脂类食品中的研究表明,如以脂类被氧化发生的2,3-辛烷二酮浓度表示,当不添加MRP时,则3d后辛烷二酮含量达0.5mg/kg;如加入0.18%的MRP,则辛烷二酮浓度为0.04mg/kg;当添加MRP 0.72%时,则辛烷二酮发生量降至0.01mg/kg以下。总之,MRP能抑制脂类的氧化,用较高浓度的MRP能获得较低浓度的脂类氧化物。

当用果糖、葡萄糖、木糖和六种不同氨基酸制取MRP时,测定其抗氧化性能,其比值如表3所示。

从表3可知,不同的糖和不同的氨基酸发生美拉德反应,获得不同抗氧化活性的MRP。要获得较高抗氧化活性的美拉德反应产物,原料中糖类以木糖最优,氨基酸以赖氨酸最佳。

综上所述,氨基酸和糖类的美拉德反应在生活中经常存在。随着技术进步,美拉德反应已成为新型风味剂的重要组成和新的增长点,并将成为开发食用原料制取食品抗氧化剂的新途径。

表3 糖及氨基酸种类对MRP抗氧化性的影响

	谷氨酸	半胱氨酸	缬氨酸	组氨酸	赖氨酸	精氨酸
果糖	0	0.3	0.3	0.5	0.8	0.4
葡萄糖	0.1	0.1	0.5	0.85	1.2	0.5
木糖	0.2	0.15	0.3	0.8	3.8	5.5