

Maillard 反应合成咸味香精研究进展

吴 肖¹, 彭小红²

(1. 华南理工大学轻工食品学院, 广东广州 510640; 2. 广东汇香源生物科技有限公司, 广东广州 510665)

摘 要 阐明了国内外 Maillard 反应合成咸味香精的研究进展, 并对其目前存在的问题及发展趋势作了进一步的说明。

关键词 Maillard 反应, 咸味香精

Abstract: This article introduces the development in the field of meat flavor synthesis through Maillard Reaction at home and abroad and the existing problems and developing tendency.

Key words: Maillard reaction; meat flavour

中图分类号: TS264.3 文献标识码: B
文章编号: 1002-0306(2006)05-0182-04

自从 1912 年法国化学家 Maillard 发现非酶褐变 (nonenzymatic browning) 之后, Maillard 反应就开始渗透入食品领域, 并被人们用于食品加工、贮藏等过程。Maillard 反应以还原糖和氨基酸发生羰氨反应为主, 一般认为这个过程分三个阶段: 初级阶段—氨基与羰基之间的缩合作用, 中间阶段—缩合产物的降解, 终了阶段—降解产物的聚合形成类黑色素。反应体系产物复杂多样, 不仅使食品的颜色发生变化, 更重要的是产生了众多的香味物质, 这些是通过食物的组分即前驱体 (Precursor) 在加热过程中发生反应形成的。目前, 食品工业在 Maillard 反应领域的一个重要应用则是生产香味料, 尤其是咸味香精。在国内外的研究成果中, 关于 Maillard 反应是产生肉类风味化合物的最重要途径的报道很多, Maillard 反应也一直成为大量研究有关肉类风味的主题。方便面、调味品、休闲膨化、肉制品、鸡精等行业的迅速发展为咸味香精的发展创造了契机, 同时, 调味品及其相关食品配料行业的发展, 将会极大地推动咸味香精行业的发展, 尤其在在我国相对生活水平不是很高, 人民逐步奔向小康的过程中, 如何提高调味品档次和科技

含量, 缩小国内调味品生产技术及其产品质量与国外发达国家之间的差距, 在调味食品中引入高新技术, 提高产品质量和市场竞争力, 以满足人们对于味、香的追求是科研工作者需要解决的问题。

1 国内外研究概况和发展趋势

咸味香精不同于甜味香精的果香、酯香等, 其核心主要是以肉类风味为主, 如鸡肉、牛肉、猪肉、海鲜类等。肉的风味是由于受热而产生的, 因为生肉很少或根本没有香味, 只有类似血腥的味道。当肉受热或经过其它处理之后, 会不同程度地产生各种香气。对于肉类风味形成机理, 前人做过许多研究工作, 近代关于肉类风味的研究表明, 脂质及其衍生物对于产生肉类的特征风味起到了不可忽视的作用, 这是因为在烹煮过程中由于脂质的降解能够形成几百种挥发性物质, 其中包括脂肪族烃、醛类、酮类、醇类、羧酸等。为了模拟逼真的肉香气, 对于 Maillard 反应的肉味前体物质的研究, 人们做了许多工作, 大量实验证明了氨基酸、肽、碳水化合物 (尤其木糖) 和半胱氨酸是重要肉味前体物, 只有分子量小于 200 的提取物在加热时才会产生肉风味。这就说明一些可溶性的小分子化合物是发生 Maillard 反应的前体物, 包括糖肽、核酸、游离核苷酸、肽核苷酸、核糖、核苷酸糖氨、游离糖、核苷酸、肽、游离氨基酸、游离糖、磷酸糖、糖氨、氨、有机酸等等。这些前驱体有的有香味, 有的没有香味, 通过反应形成新的香味物质, 从而改变或产生新的香味, 这些通过反应形成的香味物质通常叫作热加工食品香料 (Process Flavor), 也叫“反应香料 (Reaction Flavor)”, 因其安全性较好, 国际上将其列入天然香料范畴, 用来调配某些风味食用香精效果很好。

1.1 Maillard 反应研究现状

目前 Maillard 反应研究涉及的内容和覆盖面非

收稿日期: 2005-10-21

常广泛,综合起来,主要体现在以下几个方面:

1.1.1 Maillard 反应机理方面的研究 原材料不同,如不同的糖(主要为核糖、葡萄糖、蔗糖、果糖、二羧基丙酮)与不同的氨基酸、酶解多肽反应时,在不同的反应条件下(温度、pH、压力、时间、 A_w 、介质即缓冲液、油脂包括植物油和类脂等),在生成不同产物时机理方面的研究,采用的手段包括对于生成高活性反应中间体的 Amadori 分子重排产物同位素标记跟踪研究,非 Amadori 分子重排产物形成机理探讨,以及采用不同分析手段(包括 GC-MS、静态顶空分析及动态顶空分析、固相微萃取、离子阱捕集等),人工神经网络对于最终生成的化合物拟推反应机理的探讨等。

1.1.2 Maillard 反应动力学方面的研究 根据在 Maillard 反应可能机理探讨和研究的基础上,形成某种假设条件,对 Maillard 反应过程进行零级、一级、二级或者多级动力学研究,指导实际生产利用或限制 Maillard 反应。

1.1.3 Maillard 反应产物物理、化学和生化等功能性方面的研究 处于复杂体系中 Maillard 反应中间产物和终产物的物理、化学和生化功能等方面具有一定程度改变,不仅在物质组成、香气、口感和色泽等物理性状方面发生明显变化,在抗氧化性、乳化性等化学方面也有改变,更重要的是在其功能性方面的变化,如诱导突变、神经病变、糖尿病、老化、白内障、肾病等与人类健康密切相关的生理功能和营养功能方面的变化,主要的是在于该反应中亚硝胺和丙烯酰胺生成方面的研究较多。

1.1.4 Maillard 反应对于食品生产加工过程和食品贮存中品质的影响 这种影响涉及食品原材料中的动物、植物和微生物,通过对 Maillard 反应机理研究以及过程控制手段,以达到在食品工业中合理利用或有效抑制 Maillard 反应,尤其是在焙烤、饮料、贮藏食用咸味香精生产等工艺过程中 Maillard 反应的利用或抑制。

1.2 咸味香精研究现状

热反应型咸味香精体系的研究是目前国内外研究的重点,它与食品加工、食品品质、疾病生理过程等有重要关系,肉类风味一直是奉为研究领域的热门话题。综合目前国内外对这种热反应型咸味香精的研究主要集中在以下几个方面:

1.2.1 肉类风味合成的模拟体系的建立 通过利用不同的前体和原料物质,在一定条件下获得具有不同肉类风味的体系。

1.2.2 对所建立的不同的肉香化合物成分的鉴定、分离和提取 先提取其中的有效呈香和呈味活性成分,然后再通过不同的合成方法和合成工艺来制备这种活性成分,为肉香化合物的调配以及天然等同

肉味原料开发方面提供良好的原材料。

1.2.3 对已经建立的咸味香精体系的分析和鉴定、分离检测方法的研究 食品的香和味是复杂的现象,咸味香精同样面临着分离、鉴定和检测的难题,不同的提取工艺、不同的分离检测方法所得结果相差很远,目前研究较多的提取方法是顶空采样及直接热解吸、溶剂萃取和蒸馏萃取技术^[8,9],在国外研究较多的则是固相微萃取技术,在挥发性风味化合物的仪器分析中常采用气相色谱-质谱连用(GC-MS)技术,对于 GC、MS 的不断改进^[10-16],在鉴别前采用不同的分离手段,如高效液相色谱 HPLC^[17,18]、超临界流体色谱(SFC)^[19]、毛细管电泳(CE)^[20]等;在分离后,用其他方法代替 MS,作为鉴别手段,如傅立叶变换红外光谱^[21-23]等的运用则成为国外研究的主要趋势。

1.2.4 对已建立的咸味香精体系的功能性方面的研究 如抗氧化作用^[24-27]、增香作用、乳化作用和稳定作用、与蛋白质交联作用^[28]的研究等。

1.2.5 对已建立的咸味香精体系与人类健康毒理方面的研究 如最近文献表明,可能的神经毒素和致癌物质-丙烯酰胺存在于该种体系^[29]。另外,对热反应型咸味香精的最终产物-类黑素的结构还不清楚,但最终糖基化产物被证明与糖尿病有关^[30]等。

1.2.6 对热反应型咸味香精建立的动力学模型研究 参见文献^[31-32]。

2 咸味香精研究趋势

以上这些研究不仅在肉类风味化合物的提取和制备方面取得了重要成果,而且在肉类风味的模拟体系研究中也许多新的进展和突破,这些研究成果为肉类风味研究提供了丰富的资料和奠定了良好基础。但是纵观这些研究,我们不难发现其中很多是从提取、分离和纯化这些化合物入手,然后在模型反应体系中通过加入这些化合物的前体反过来产生肉类风味,这种思维有其明确的方向性和目的性,为肉类风味合成提供了很好途径,但同时我们也知道,肉类风味的形成是一个很复杂的协同相互作用体系,受到许多因素的制约和影响,而且这些前体物质的制备又是工业化生产中的新问题。不仅如此,通过热反应所生成的肉类风味体系是一个动态变化体系,许多初级、次级甚至三级、更高级反应产物同处一个体系当中,如何控制这种动态变化体系而成为一个相对稳定的静态体系尚未研究,一直是肉类风味研究的空白。咸味香精的未来发展趋势总结如下:运用程序化处理方式,实现咸味香精体系建立的可控性;分离鉴定方法的进一步完善,发现更能体现肉味的新的化合物,以在调配型咸味香精和天然等同咸味香精方面提供新的原材料;咸味香精对人类健康方面的研究将会进一步深入,通过对咸味香精中有害物质形成机理研究和咸味香精体系建立的动力

学模型研究,如何控制和切断这些有害物质的形成和产生,使得咸味香精发展成为一种健康的食品工业配料。

3 总结

“文明病”、“富贵病”等的形成和产生直至现在对于人们身体健康的威胁,要求人们吃低脂肪食品。另一方面,“禽流感”、“疯牛病”、“瘦肉精”等一系列有关人畜共患病和原材料方面的质量问题迫使人们做出新的选择。“食以味为先”随着人民生活水平日益提高的今天,人们对香气和味觉的要求也提高了档次,越来越丰富化和多样化,所以,咸味香精生产成为调味品及相关食品配料行业发展的主流,这已经是不争的事实。

目前,食品行业的迅速发展对于香精香料的发展有很大推进作用,但同时也提出更高要求, Maillard 反应在香精香料生产中有着广阔的应用前景,但只是一种基础,其概念的延伸以及与其它先进食品生产技术的结合有待于进一步发展,如静态模拟固体 Maillard 反应,油溶性介质中的 Maillard 反应等。随着现代化分析仪器和分析测试手段的进步,特别是气相色谱—质谱—电子计算机连用仪的问世,促进了肉类香味化合物的研究。美国的 IFF 公司、荷兰 Naar-den 公司、美国 P.F.W 公司、瑞士 Givauden 公司、德威龙、日本长谷川等先后开展了制备肉味香精的合成工作,并已经成为规模较大的肉味香精制造商。所以,通过这种方式生产肉味香精在我国现实情况下具有重要意义。

参考文献:

- [1] MOTTRAM D S. Thermally Generated Flavours [M]. Washington DC: American Chemical Society,1995.105~126.
- [2] DONSLD S, MOTTRAM. Flavour formation in meat and meat products: a review[J]. Food Chemistry,1998,62(4):415~424.
- [3] 丁耐克编著.食品风味化学[M].北京:中国轻工业出版社,1996.
- [4] 李和编译.食品香料化学[M].北京:中国轻工业出版社,1992.
- [5] SARA MARTINS, WIN JONGEN, MARTINUS BOEKEL. A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modeling [J]. Trends in Science and Technology,2001(11):364~373.
- [6] CHHUY CHHEANG, EDGAR ALLEN. Edible compositions having a meat flavour and process fork making same[P]. US Patent4081565,1978.
- [7] 宋焕禄,孙宝国.天然肉味香精[J].食品与发酵工业,1999,25(1):50~54.
- [8] Etievant P X. Artifacts and contaminants in the analysis of food flavor[J]. CRC Crit Rev Food Sci Nutr,1996,36:733~745.
- [9] Reineccius G. Biases in analytical flavor profiles introduced by isolation method. In Flavor Measurement [M]. Eds C T Ho ,C H Manley ,New York : Marcel Dekker, 1993.61~76.
- [10] Grosch W. (1993). Detection of potent odorants in foods by aroma extract dilution analysis [J]. Trends Food Sci Technol, 1993(4):68 ~73.
- [11] Guth H ,Grosch W. Identification of the character impact odorants of stewed beef juice by instrumental analyses and sensory studies [J]. J Agric Food Owin,1994,42:2862~2866.
- [12] Kerscher R ,Grosch W. Comparative evaluation of potent odorants of boiled beef by aroma extract dilution and concentration analysis[J]. Z Lebensm Un-ters Forsch A,1997, 204:3 ~ 6.
- [13] Milo C ,Grosch W. Changes in the odorants of boiled salmon and cod as affected by the storage of the raw material[J]. J Agric Food Chem,1996,44:2366~2371.
- [14] Cadwallader K R, Tan Q, Chen F ,Meyers S P. Evaluation of the aroma of cooked spiny lobster tail meat by aroma extract dilution analysis [J]. J Agric Food Chem,1995, 43:2432~2437.
- [15] Garcia -Regueiro J A ,Diaz I. Evaluation of the contribution of skatole, indole, androstenone and androstenols to boar-taint in back fat of pigs by HPLC and capillary gas chromatography[J]. Meat Sci, 1989,25:307~316.
- [16] Thomas A F , Wilhalm B ,Flament I . Some aspects of GC - MS in the analysis of volatile flavors [M].In Chromatography and Mass Spectrometry in Nutrition Science and Food Safety, eds A Frigerio,H Milon Elsevier, Amsterdam,1984. 47~65.
- [17] Kim H J, Ball D, Giles J ,White F. Analysis of thermally produced compounds in foods by thermospray liquid chromatography -mass spectrometry and gas chromatography - mass spectrometry[J]. J Agric Food Chem,1994,42:2812~2816.
- [18] Mondello L, Dugo G ,Bartle K D. Coupled HPLC HRGC-MS : A new method for the on-line analysis of real samples[J]. Am Lab, 1996,28(12):41~ 49.
- [19] Ramsey E D ,Lawrence S D ,Games D E . Application of capillary supercritical fluid chromatography combined with benchtop mass spectrometry for the analysis of macrolide antibiotic mydecamycin Al[J]. Anal Proc, 1995,32:455~457.
- [20] Righetti P G, ed. Capillary Electrophoresis in Analytical Biotechnology[M]. CRC Press, Boca Raton, FL,1996.

(下转第 188 页)

- [10] Biedermann M, Grob K. Studies on acrylamide formation in potato, wheat flour and corn starch: ways to reduce acrylamide contents in bakery ware[J]. *Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*, 2003, 94(5): 406~422.
- [11] Pedreschi F, Moyano P, Kaack K, et al. Color changes and acrylamide formation in fried potato slices[J]. *Food Res Int*, 2005, 38: 1~9.
- [12] 黄伟, 邓勤, 刘雪峰, 方云. 家用微波烹制米饭对生成致癌物质丙烯酰胺的影响[J]. *食品科技*, 2005(2): 92~95.
- [13] Biedermann-Brem S, Noti A, Grob K, et al. How much reducing sugar may potatoes contain to avoid excessive acrylamide formation during roasting and baking[J]. *European Food Res Technol*, 2003, 217: 369~373.
- [14] Becalski A, Lau B P Y, Lewis D, et al. Acrylamide in foods: Occurrence, sources, and modeling[J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51: 802~808.
- [15] Wilde T de, Meulenaer B de, Mestdagh F Czech. Acrylamide formation during frying of potatoes: thorough investigation on the influence of crop and process variables[J]. *J Food Sci*, 2004, 22: 15~18.
- [16] Noti A, Biedermann-Brem S, Biedermann M. Storage of potatoes at low temperature should be avoided to prevent increased acrylamide formation during frying or roasting [J]. *Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*, 2003, 94: 167~180.
- [17] Vass M, Amrein T M, Schonbachler B. Ways to reduce the acrylamide formation in cracker products[J]. *Czech Journal of Food Sciences*, 2004, 22 Special Issue: 19~21.
- [18] Fredriksson H, Tallving J, Rosen J. Fermentation reduces free asparagines in dough and acrylamide content in bread[J]. *Cereal Chem*, 2004, 81: 650~653.
- [19] Pedreschi F, Kaack K, Granby K. Reduction of acrylamide formation in potato slices during frying [J]. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 2004, 37 (6): 679~685.
- [20] Gama-Baumgartner F, Grob K, Biedermann M. Citric acid to reduce acrylamide formation in French fries and roasted potatoes[J]. *J AOCS*, 2004, 81(3): 265~268.
- [21] Jung M Y, Choi D S, Ju J W. A novel technique for limitation of acrylamide formation in fried and baked corn chips and in French fries[J]. *J Food Sci*, 2003, 68(4): 1287~1290.
- [22] Friedman M. Chemistry, biochemistry and safety of acrylamide. A review[J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51: 4504~4526.
- [23] 林奇龄, 欧仕益, 黄才欢, 欧云付. 几种添加剂对热加工食品中丙烯酰胺产生的影响[J]. *食品科技*, 2005(3): 53~55.
- [24] Levine RA, Smith RE. Sources of variability of acrylamide levels in a cracker model[J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53: 4410~4416.
- [25] Brown R (2003). Formation, occurrence and strategies to address acrylamide in food. FDA Food Advisory Committee Meeting on Acrylamide, 2003 February 24~45, University of Maryland, College Park, Maryland, US. [<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/acrybrow.html>].
- [26] 欧仕益, 林其龄, 汪勇, 等. 几种添加剂对食品中丙烯酰胺的脱除作用[J]. *中国油脂*, 2004(7): 61~63.
- [27] 欧仕益, 林奇龄, 黄才欢, 等. 用于高温加工食品的丙烯酰胺抑制剂及其应用工艺方法 [P]. 中国专利 ZL0410026727.3, 2004.
- (上接第 184 页)
- [21] Herres W. Capillary GC-FTIR analysis of volatiles : HRGC-FTIR [M]. In *Analysis of Volatiles*, ed P Schreier Walter de Gruyter, Berlin, 1984. 183~217.
- [22] Schreier P, Idstein H. High-resolution gas chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy in flavor analysis [J]. *Z Lebensm Unters Forsch*, 1985b: 181, 183~188.
- [23] Werkoff P, Bretschneider W, Herrman H J, Schreiber K. Progress in analysis of odorous substances Part II[J]. *Techniques for structure determination of odorous and flavor compounds*. *Laborpraxis*, 1990, 14: 256~264.
- [24] 朱敏. 抗氧化作用的精氨酸-木糖美拉德反应产物的制备条件[J]. *食品工业科技*, 2002, 23: 82~83
- [25] 詹沛鑫. 美拉德反应的抗氧化活性研究[J]. *四川轻化工学院学报*, 1998(11): 62~65
- [26] 马志玲, 等. 模式美拉德反应产物抗氧化性能的研究[J]. *中国油脂*, 2002, 27(4): 68
- [27] 王延平, 等. 美拉德反应产物研究进展[J]. *食品科学*, 1999(1): 15.
- [28] Baynes J W, Monnier V M. Progress in Clinical and Biological Research, The Maillard Reaction in Aging, Diabetes and Nutrition [M]. New York: Alan R Liss, Inc, 1989.
- [29] Zyzak D V, Sanders R A, Stojanovic M, et al. *J Agric Food Chem*[J], 2003, 51: 4782~4787.
- [30] Baynes J W, Thorpe S R. *Diabetes*[J], 1999, 48: 1~9.
- [31] Higgins P J, Bunn H F. *J Biol Chem*[J], 1981, 256: 5204~5208.
- [32] Brands C M J, Van Boekel M A JS. *J Agric Food Chem*[J], 2002, 50: 6725~6739.