

食品加热时某些化学成份的变化

北京轻工业学院 辛哲华 莫述诚

食品的热加工包括烧、煮、烘、烤、巴斯德杀菌等过程。人们希望通过热加工,一方面改善食品的色、香、味,使其易于贮存;另一方面希望不要产生有害物质,尽量避免营养物质的损失,更有利于消化和吸收。因此,了解食品主要成分在热加工时的化学变化很有必要。

食品中的蛋白质、碳水化合物、脂肪、维生素、矿物质、水分都是人体所必需的。前三种物质是人体能量的主要来源。热加工时,三者都发生相当复杂的化学变化。

蛋白质的变化

蛋白质是氨基酸以酰胺键联成的肽链以氢键和双硫键交织而成的复杂物质。食物中常含有组成、结构各异的多种蛋白质。热加工时,它们发生十分复杂的化学变化。一般地说,这些变化包括:Maillard 反应、蛋白质的热变性、蛋白质的聚集、降解以及其它的热诱导反应——例如形成双硫键、产生硫化氢、形成异肽(isopeptide)、发生氨基酸的外消旋作用、酶活性变化等等。

Maillard 反应是一种非酶褐变反应。烘烤食品大多有一层棕褐色外皮,并有烘烤后所独有的香味,就是这种褐变反应的结果。反应的第一步是蛋白质中的游离氨基和还原糖中的羰基形成 Schiff 碱,然后经重排生成糖酮胺(Keloseamine),它们与 Schiff 碱作用又生成许多产物,其中包括类黑精(melanoidins),它是棕褐色的,是褐变的主要原因。实际反应非常复杂,产物达上万种,目前尚无法从食品中一一加以分离鉴别^{[1][2]}。

Maillard 反应对食品有好处,例如改善了食品的色、香、味。但反应进行过度也是有害

的。它会使某些氨基酸(尤其是赖氨酸)受到损失,从而降低了蛋白质的营养特性。有时还会产生不良气味,甚至产生抑制生长物质或毒素。有人曾以小鼠进行试验,发现仅以褐变食物喂养时,生长速度明显地变慢^[2]。

热加工会使蛋白质中氢键和某些非共价键(例如离子键、Van der Waals 键)断裂,破坏了它的二级或更高级的天然结构,从而形成变性状态^[3]。

在天然状态和变性状态之间,还存在着一种过渡态,叫做预变性状态(predenatural),它可以变回天然状态,受热则能变为变性状态。这种过渡状态的蛋白质也可以和食物中其它组分反应而形成新的产物。

食品中蛋白质的热稳定性与其所处的环境有明显的关系。例如原胶原蛋白分子在溶液中的变性温度约为37°C,但在结缔组织的胶原纤维中,变性温度约为60°C^[4]。无机盐、离子强度、pH 值、溶剂的种类等因素对蛋白质的热稳定性均有影响^[5]。

加热还能使蛋白质之间发生共聚。蛋白质之间的聚集物中,一定存在着共价键,因为这些聚集物相当稳定^{[4][6]}。热加工时,蛋白质也可以超越聚集作用而形成沉淀或明胶化,甚至发生降解。沉淀时,食品中蛋白质保水量要下降;但明胶化时,水进入蛋白冻胶的母体,保水量可能会增加^[4]。降解使肽链水解,氨基酸要遭到破坏,所以过分的或不适当的热加工会降低蛋白质的功能性质和可消化性。热加工方法是一个很值得研究的问题。实验证明,豌豆用一般水煮和微波热处理时,后者对氨基酸的破坏性略大,但却可较多地保留维生素 B₁ 和 B₂^[6]。

蛋白质中含有丰富的巯基(-SH),它受热

时可以使肽键在横向形成双硫键而交联[7]。例如 β -乳球蛋白与 K-酪蛋白受热时, 就会以双硫键结合。这种结合, 能降低它们的变性, 提高烘烤制品中奶类添加物的功能性质[8]。为此, 在生产奶粉前, 将牛奶温热是很有好处的[3]。肉类食品中双硫键的交联作用发生在 $70\sim 120^{\circ}\text{C}$ 之间。但在 80°C 以上长期加热肉类蛋白则几乎会使其中的巯基与双硫基丧失殆尽, 并释出硫化氢, 它主要来自巯基的分解。

高温下, 肽链交联而形成的异肽增多[6][9]。赖丙氨酸、羊毛硫氨酸、鸟丙氨酸等物质的出现, 会降低蛋白水解酶对蛋白质的裂解能力, 降低其它氨基酸的吸收情况[6]。人们还发现, 许多常用食品经加热后, 氨基酸残基有外消旋现象。实验表明, D-氨基酸转变为L-氨基酸的速度很慢, 而人体对D-氨基酸的吸收速率也很慢, 所以外消旋的结果是食品中D-氨基酸残基的比例增加了。以上这些情况都会降低蛋白质的营养价值。

碳水化合物的变化

烘烤过程中, 碳水化合物按上述的 Maillard 反应发生非酶褐变反应。与蛋白质氨基发生缩合的还原糖可以是制作过程中加入的 (例如加入的牛奶中的乳糖或加入的葡萄糖等), 也可能是淀粉、蔗糖等经酵母作用而形成的。

即使没有游离氨基存在, 糖类也会在烘烤过程中发生褐变, 这种褐变称为焦糖化。反应是在中等 pH 值下进行的 (见图 1)。糖类先失

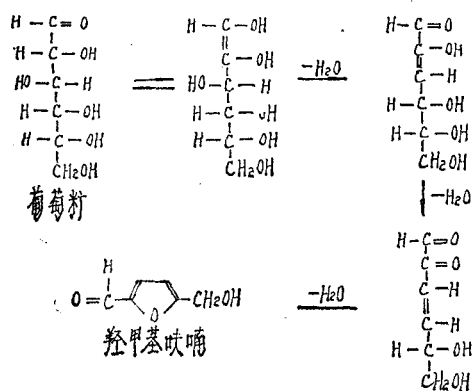


图 1 葡萄糖向羟甲基呋喃的转化

水环构成羟甲基呋喃, 后者再经聚合而形成褐色色素。焦糖化的食品具有特殊的焦糖香味。

谷类食物是我国目前的主要食品。谷类中 70% (干量) 以上是淀粉。淀粉是一种结构复杂的大分子碳水化合物。生淀粉多呈粒状或颗粒的团聚体。淀粉的分子在颗粒内部按一定程度的有序方式排列, 因此具有双折射性和一定的结晶度。淀粉和过量的水一起加热, 分子的排列方式会从有序态变为无序态, 这种移变称为明胶化。用差示扫描量热计进行差示分析可以对明胶化现象进行研究。图 2 是小麦淀粉与水按不同比例混合均匀后体系的差示分析图。

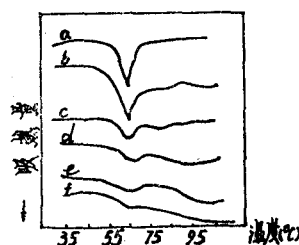


图 2 小麦淀粉加热时的差示扫描热分析图。

水—淀粉的比, (a) 2.0; (b) 1.0; (c) 0.75; (d) 0.5; (e) 0.44; (f) 0.35。

从曲线包围的面积可以估计明胶化所需要的能量。由图可知, 在一定范围内增大水—淀粉比, 吸收热量会增加, 表明明胶化程度也更彻底。随着明胶化程度的发生, 淀粉颗粒吸收水分而肿胀, 并失去其结晶度, 同时失去生淀粉的味道而产生熟淀粉的味道。

不同种类的淀粉明胶化温度不同。需要注意的是, 这个温度实际上是一个温度范围, 它一般在 10°C 以内。

超过明胶化温度后, 部分淀粉溶于水形成淀粉糊。我们的谷类熟食实际上是溶解的和未溶解的淀粉混合物。将淀粉糊冷却, 就形成一种冻胶, 它是水与溶解了的淀粉分子间以氢键结合的结果。这种冻胶在贮存过程中 (尤其是低温贮存时) 常常会形成云絮状物质, 这是淀粉重结晶的缘故。

溶于水的碳水化合物在不太高的温度下能发生水解[10]。水解情况与介质的 pH 值有很大

关系。PH 值低时，即使是室温，淀粉的无定形区也会以显著的速率水解，结果使 α -1,4 葡萄糖甙键断开(见图 3)。但在接近中性时，即使在高温下，水解也十分缓慢。虽然缓慢，但这种水解过程是确实存在的。烘烤时，水解的结果是产生了糊精和少量的还原糖。

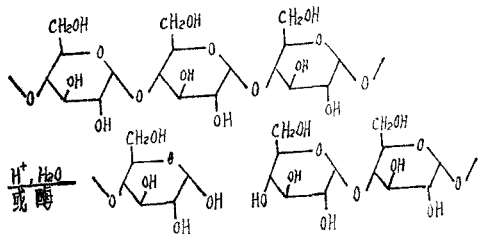


图 3 淀粉的 α -1,4 葡萄糖甙键水解示意图

脂类的变化

食品在热加工时，脂类所发生的化学变化与食品的成分和加热的条件有关。缺氧时，主要发生热解反应；富氧时，除了非氧化性热解反应外，同时还发生氧化反应。

饱和脂肪酸化合物的非氧化性热解反应常常需要较高的温度。热解产物主要是一些正烷烃、单烯烃、对称的酮类以及脂肪酸、含酰基的甘油等，其中有相当数量的三碳烷烯烃，并有丙烯醛、CO、CO₂等产生[11]。

不饱和脂肪酸化合物受热时，主要的反应是二聚化。产物中包括脱氢二聚物、含环戊烷结构的饱和二聚物以及因分子内部双键部位发生加成而产生的多环化合物。也可以按 Diels-

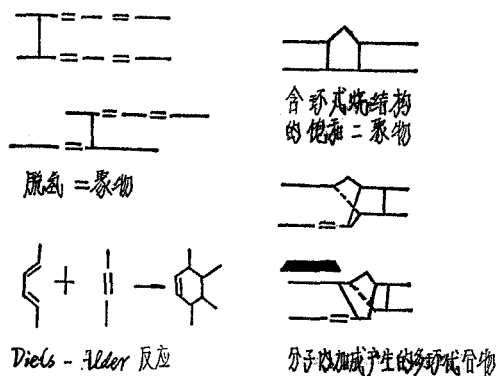


图 4 二聚物和多聚物

Alder 反应发生二聚化，例如亚油酸酯中的共轭双键就可以和油酸酯聚合为四取代环己烯(见图 4)。

由于脂肪类化合物中含有大量的脂肪酸甘油酯，所以二聚化过程还可以发生在同一分子的酰基之间。

不饱和脂肪酸的氧化反应一般认为是一种自由基反应。但是，氧很难与不饱和键直接反应，所以反应开始的第一步必须由其它方法产生少量的自由基。人们认为，这些引发反应的自由基可能是由受热、受光照或受催化后的过氧化物产生的，也可能是单重态氧所引起的(单重态氧是一种活性物质)。有足够量的自由基后，链反应就按图 5 所示的方式进行下去。由于 R· 基的共振稳定性，所以氧化过程中还常常发生双键的位移，从而产生一些含共轭双烯基团的异构化的过氧化物。

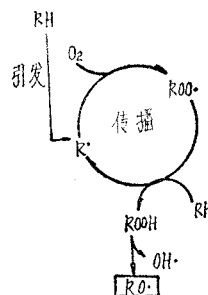


图 5 脂类物质自氧化时自由基反应的机理示意图

脂类物质中不饱和化合物的氧化过程是非常复杂的。它氧化后所形成的过氧化物作为一种自氧化的原始产物，会进一步经过许多复杂的分解和化合，产生数以万计的化合物。这些产物的分子量不同，有不同的香味阈值和不同的生理学作用。

例如过氧化物中的过氧键 R-O-O-R' 断裂后，会产生 RO·，R· 又可以获得(或失去)氢

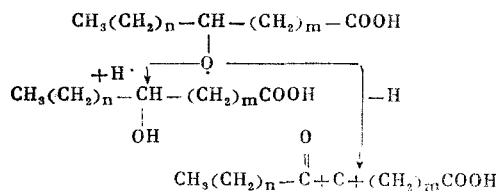


图 6 RO 获得(或失去)氢原子产生醇(或酮)的衍生物

原子而产生醇(或酮)的衍生物(见图6)。RO·两侧碳—碳键的断裂还会生成醛、半醛和酸。

又例如在长链的高度不饱和的脂肪酸氧化过程中,还会形成许多环状过氧化物。它们分解后,又能生成某些有特殊气味的化合物。亚麻酸酯的12-过氧化合物经过一系列变化生成3,5-辛二烯-2-酮(图7);亚麻酸酯的13-过氧化合物经一系列变化生成丙二醛(图8)。

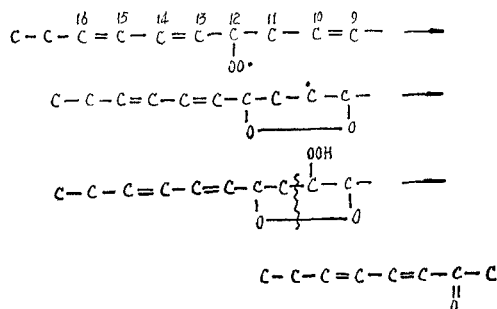


图7 12-过氧化化合物的变化过程

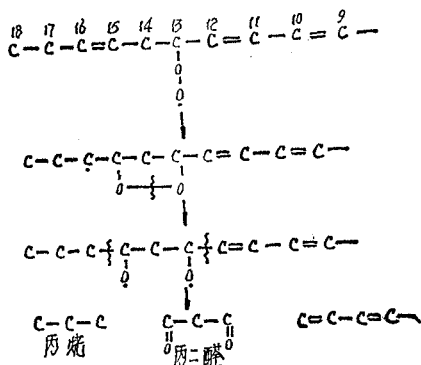


图8 13-过氧化化合物的变化过程

氧化过程中所产生的二级产物又会以极快的速度被氧化。温度与食品成分不同时,这种自氧化过程的结局也很不同。这是不同热加工方法和不同食品在热加工后具有不同香味的一个重要原因。

脂类中的饱和脂肪酸及其酯比较稳定,但在空气中当温度高于150°C时也会发生氧化。一般认为,饱和脂肪酸的热氧化过程中也有过氧化物生成。但饱和脂肪酸氧化后的主要产物链长往往接近于原来的脂肪酸,所以有人认为优先发生氧化的部位可能是在羰基附近的α-亚甲基上。氧化产物大多为羧酸、正烷烯、1-

烯类化合物、链烷基-2-酮、正链烷基醇及其内酯等。

值得注意的是,在食品中脂类物质与碳水化合物与蛋白是混杂共存的,所以它们在热加工过程中的反应和产物往往有相互影响。例如非酶褐变的产物有抗氧化作用。蛋白质的碱基可以催化脂类氧化后所产生的羰基发生酯醛缩合反应,促使其形成褐色素。脂类的过氧化物能诱发含硫蛋白质的氧化[12],使营养特性受到损失。脂类氧化过程中的二级产物则可使赖氨酸的ε-氨基与Schiff碱发生加成,这种加成反应显然会降低赖氨酸的营养特性。

总之,在热加工过程中,食品的某些成分发生了错综复杂的化学变化。本文仅涉及了蛋白质、碳水化合物及脂肪等三种主要成分,尚未涉及维生素问题。否则,情况将更为复杂。但从以上概述已可清楚地看出,这些变化可能改善食品的色、香、味,可能会使食品变得更有利于人类的消化和吸收,也可能造成营养物质的损失,甚至可能产生某些有害物质。鉴于这种变化的复杂性,人们目前对它的了解还相当不够。进一步研究食品中某些成分在热加工过程中的变化,将是食品科技工作者与化学工作者的共同任务。

参考文献

- [1] Hurrell, R. F., Carpenter, K. J., "Physical Chemical and Biological Change in Food Caused by Thermal Processing", (1977), p.10.
- [2] Feeney, R. E., Whitaker, J. R., "Food Protein Deterioration: Mechanisms and Functionality", (1982), p.201.
- [3] Kinsella, J. E., "Food Proteins", (1982), p.51.
- [4] Ledward, D. A., "Effects of Heating on Food stuffs", (1979).
- [5] Finch, A., Ledward, D. A., Biochim. Biophys. Acta, 295, 296(1973).
- [6] Neucere J.N., Cherry J.P., "Food Protein Deterioration: Mechanisms and Functionality", (1982) p.155.
- [7] Hospelhorn, B. C., Jensen, E. B., J. Amer. Chem. Soc., 76, 2380(1954).
- [8] Morr, C. V., J. Dairy Sci., 58, 977(1975).
- [9] Satterlee, L. D., Cheng, K. C., "Food Protein

Deterioration: Mechanisms and Functionality", (1982), p 409.

[10] Rasheed Khan, A., JoshnSon, J.A., Robinson, R.J. Cereal Chem., 56, 303(1979).

[11] Crnjar, E. D., Withwool, A., Nawar, W. W., J Agric. Food Chem., 29, 39(1981).

[12] Karel M., Schaich K., Roy, B. R., J Agric Food Chem., 23, 159(1975).

榨菜加工前后物质消长的初步研究

长沙市蔬菜研究所 桂健生
深圳市蔬菜研究所 唐树良

摘 要

作者对不同原料和不同加工工艺榨菜的水分、食盐、有机酸、氨基酸态氮、维生素C、还原糖、总糖(还原糖和非还原性双糖的总和)含量进行了分析。分析结果表明榨菜加工前后物质的消长规律。在其他条件相同下,维生素C的保存与有机酸含量成正相关;有机酸与糖含量成相互消长关系;有机酸的高低与制品成熟的趋势呈正相关;腌制后期非还原性双糖基本上转化为还原糖。分析结果还表明:半风基本上转化为还原糖分析结果还表明半。盐脱水以切片处理较好。

前 言

榨菜系属蔬菜腌制品中的咸菜类。四川榨菜久享盛誉,是闻名中外的特产。多年来,远销日本、菲律宾、南洋各国及美国各地,出口量也在不断增加。随着国内外市场需求量的不断增加,近年来榨菜生产量更要求成倍的增加。但因加工工艺落后,追求数量的结果,造成产品质量普遍下降,影响了在国内外的信誉。为解决榨菜品质,李友霖和上海奉贤县酿造厂作了有关榨菜不同加工工艺与成品质量的研究,但他们只是对榨菜成品质量的鉴定。到目前为止,未见报道对榨菜加工前后主要物质消长情况的具体分析。作者为提高榨菜品质,为教学科研单位以及生产单位进行蔬菜腌制原理的研究提供依据,而作了榨菜加工前后物质消长规律的初步研究。

一、试验材料和方法

(一)试验材料:青菜头(茎用芥菜)

(二)处理方法

(1)盐脱水处理 工艺流程:原料选择→整理→洗涤→切片→加盐4%腌制(2天)→压榨(1天)→加盐9%腌制(3天)→压榨(1天)→加盐2%入坛腌制。

(2)人工脱水处理 工艺流程:原料选择→整理→洗涤→切片→放入烘箱(50~60°C 10小时)→加盐11%搓揉放置1天后入坛腌制。

(3)半风干半人工脱水处理 工艺流程:原料选料→整理→洗涤→切片→风干18小时→放入烘箱(50~60°C 6小时)→加盐11%搓揉放置1天后入坛腌制。

2.不同原料的对比

(1)甲原料为早期收获的。

(2)乙原料为晚期收获的。

两种原料的工艺流程均为:原料选择→整理→洗涤→切片→加盐4%腌制(2天)→压榨(1天)→加盐9%腌制(3天)→压榨(1天)→加盐2%入坛腌制。

3.不同切分方法的对比

(1)切片处理 为菜头的横切面1~1.5cm

(2)切条处理 厚长宽规格为2×3×6cm

(3)切块处理 厚长宽规格为3×3×4cm

工艺流程:原料选择→整理→洗涤→切片切条切块→加盐3%腌制(2天)→压榨(1天)→加盐6%腌制(3天)→压榨(1天)→加盐