

移入烧杯中。加水500~600毫升、搅拌。几分钟后,将不沉淀的粒子以倾泻法除去。重复操作直到成中性为止。加1N盐酸溶液500~600毫升搅拌。。放置30~40分钟。用布氏漏斗过滤除去盐酸溶液。再用水洗到中性。树脂的再生亦用同样方法进行。

2. 试液的制备: 在10毫升离心管中称取鱼肉1克。加冰冷的10%高氯酸溶液2毫升。用玻璃棒捣碎。使用2000~3000RPM离心机、离心2~3分钟。把上面的澄清液,移到另一只离心管中。在残渣里加冰冷的5%高氯酸溶液2毫升,同样方法离心,上清液合并到第一次的上清液里,重复此操作二次。以BTB试液试验用10N氢氧化钾中和上清液,接着使用1N氢氧化钠正确调节pH为6.5。再离心除去高氯酸钾的沉淀。把上清液移入10毫升容量瓶中,以1毫升冰水洗涤残渣、洗液移入容量中,再重复操作一次,定容到10毫升。

3. 柱子的准备: 在0.6×15cm玻璃柱底,装上不要太紧的脱脂棉,离此表面5cm处做个记号,使用吸管把树脂装到记号处为止。这时要注意不得有气泡进入,上面再装上一层脱脂棉。

4. 吸附与解吸: 取制备的试样溶液2毫升

于小型容器里,使用BTB试液试验,以0.5M氢氧化铵溶液,调节溶液的pH9.4。此液移入柱子里,立即以0.5M氢氧化铵调节pH值为9.4的少量水洗涤。洗液移入使柱子上面的水不中断。假使制备的试液下降到树脂上1cm左右时,以水20毫升洗涤柱子。除去ATD分解产物以外吸收紫外线的物质。水流尽后,把50毫升容量瓶放在柱子下,用试剂A溶解。解吸分出HxR、Hx。把另一只50毫升容量瓶放在柱子下,用试剂B溶液,则ATP、ADP、AMP、IMP解吸分出下来。把解吸液A和B,分别用试剂A和B液定容到50毫升。

5. 测定: 用分光光度计,在250nm处,测定其吸光度。

〔计算〕

$$K\% = \frac{E_{250nmA}}{E_{250nmA} + E_{250nmB}} \times 100$$

式中:  $E_{250nmA}$ ——解吸液A在250nm处吸光度。

$E_{250nmB}$ ——解吸液B在250nm处吸光度。

#### 主要参考文献:

1. 小原哲二郎著: 食品分析ハンド“ブック”(p.541—546页)建帛社
2. 食品开发 1981 Vol.16, No.9 p27—33。

黄礼法编译

## 肉香——母体和生成机理

肉香,在人们的食物中占有非常重要的地位。它被人们广泛爱好,既在于它有丰富蛋白质的营养特性,又在于它有良好的味觉特性。但生肉,能引起食欲的要素少,经过不同的加热处理后,才能呈现能引起人们食欲的特征香气来。不同肉类加热后生成的香气不同,烹调方法不同(如煮、油炸、烘烤),出现的香气也不同。

肉香是生肉中各种成分经加热发生化学变化而生成的。基本上是水溶性不挥发成分,经加热反应,主要是糖——氨基反应(Maillard反

应)的结果。

本文主要阐述目前关于肉香母体的研究结果及加热肉香气中的几种特征化合物,特别是含O、N、S的杂环化合物的生成机理与Maillard反应的关联。

### 一、肉香母体

从生肉加热后产生肉香这一现象,可推测生肉中有能成为香气成分母体的物质。许多研究者一直对这类物质进行研究。从迄今的研究结果来看,作为水溶性香母体,可例举出核

酸、核甙酸、核甙、缩氨酸、氨基酸、游离糖、糖原、胺等。加热肉水溶性成分所生成的香气，各种肉几乎没有差别，是基本的肉样香气。即如要从加热不含脂肪的羊、猪、牛瘦肉所生成的香气来判别肉的种类是困难的。不同肉的特征香气主要起因于脂肪中的可溶性成分。

Bender 等对市售肉汁和实验室中在不引起化学变化情况下从新鲜牛肌肉中慎重抽出的肉汁，进行了分析比较。尽管肉汁的抽出和其后的处理不同，但两者成分十分相似。市售肉汁的游离氨基酸和糖较少，存在有考虑是 Maillard 反应产生的褐变物质。又，Wood 对还原物质进行了研究，它是使新鲜牛肌肉抽出物迅速褐变的主要原因。发现磷酸糖起了重要作用。说明了肉香的产生是 Maillard 反应的结果是毫无疑问的。

Kramlich 等报告说，如分别加热生牛肉汁和经烹调后的牛肉汁，生肉汁呈现出更强的肉香。

Hornstein 等将瘦牛肉冷水抽提物冻结干燥，得到粉末状物质。当这些粉末以水溶液加热时，生成熟牛肉样香气；直接加热粉末，则生成烤牛肉样香气。对此水溶性母体物质再进行透析，并用离子交换树脂分离，得到两组份，分别为还原糖和氨基酸。当两者单独加热时，无肉香生成，将它们混和后加热，肉香生成。由此可得出结论：肉香是由氨基酸和糖反应生成的。

Batzer 等透析了生牛肉水抽提物，得透析和非透析两部份。当透析部份的冻结干燥物和油脂一起加热时，生成烤牛排香气，如在水中加热，则生成牛肉汤香气。显示出糖蛋白、肌甙酸、天冬酰胺、谷氨酸、牛磺酸、鹅肌肽、肌肽、肌酸是都能成为肉香母体的成分。当糖蛋白和肌甙酸、葡萄糖在油中一起加热时，出现了肉香。加水分解糖蛋白时，葡萄糖作为残糖基被确认。氨基酸中的谷氨酸和天冬氨酸可能是在烹调肉的挥发成分中见到的氨的母体。

Wasserman 等对 Batzer 等的研究进行了进一步的试验。他们将瘦牛肉的水抽提物的透析

和非透析部份分别用 Dowex-50 和 Sephadex G-25 进行分离。透析部份经过分离，得到相当于 Batzer 等报告的母体组份(Aa<sub>2</sub>)，其组成如表 1 所示。透析部份使用离子交换色谱划分为三部份。对只含有甘氨酸的第一部份和主要含有碳水化合物(葡萄糖、脱氧核糖、丁二酸)的第二部份，分别单独加热，无肉香生成。第三部份(表 1 中 Ab<sub>2</sub>馏份)加热后有肉香生成。Ab<sub>2</sub>馏份加水分解后，通过分析，检出如表 1

表 1 生瘦肉水抽提物中肉香母体成分

Aa <sub>2</sub>	Ab <sub>2</sub>	Ab <sub>2</sub> 水解产物
丙氨酸	丙氨酸	天冬氨酸
精氨酸	精氨酸	苏氨酸
谷氨酸	谷氨酸	丝氨酸
谷酰胺	谷酰胺	谷氨酸
甘氨酸	甘氨酸	脯氨酸
羧基脯氨酸	异亮氨酸	甘氨酸
亮氨酸	蛋氨酸	丙氨酸
蛋氨酸		缬氨酸
	次黄质	蛋氨酸
次黄质	肌甙	异亮氨酸
肌甙		亮氨酸
		酪氨酸
葡萄糖		苯基丙氨酸
脱氧核糖		赖氨酸
		组氨酸
		精氨酸
		色氨酸
		氨

所示的氨基酸。Aa<sub>2</sub>、Ab<sub>2</sub>两部份中的次黄质主要是嘌呤碱，这一点和 Batzer 等所取得的结果不同。考虑核酸碱的不同是肉在成熟及分离操作中由于酵素或化学分解而引起的。从 Wasserman 所指出的母体部分含有蛋氨酸这一点，使我们得到了要生成肉香必须要有含硫氨基酸的启示。

Macy 等对牛、猪、羊肉的水可溶性香气

母体作了一系列的研究<sup>[1]</sup>，指出这三种肉的水溶性母体组份的低分子化合物成份十分相似，氨基酸、碳水化合物、核甙酸、核甙组成。牛肉的水溶性母体组份的氨基化合物主要是丙氨酸、鹅肌肽、肌肽、牛磺酸。它们在母体组份的水溶液在沸腾水中加热一小时后，减少很多。其它氨基酸，如甲基组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、蛋氨酸、胱氨酸、丝氨酸、赖氨酸、甘氨酸、谷氨酸加热后也相应减少(表2)；碳水化合物加热后也同样减少，如表3所示，其

表2 牛肉透析液冻干粉末加热前后由离子交换色谱测得的氨基化合物含量

氨基化合物	未加热 (mg/100组织)	加 热 (mg/100组织)	变化量%
磷酸丝氨酸	0.36	0.29	-19.4
丙三基磷酸乙醇胺	0.02	0.01	-50.0
磷酸乙醇胺	0.66	0.82	+24.2
牛磺酸	9.05	4.02	-55.6
尿	0.01	0	-100.0
天冬氨酸	0.82	0.32	-61.0
苏氨酸	1.11	0.74	-33.3
丝氨酸+天冬酰胺	7.53	1.35	-82.1
谷氨酸	4.63	2.22	-52.1
甘氨酸	2.40	1.32	-45.0
丙氨酸	11.28	6.22	-44.9
胱氨酸	4.37	0	-100.0
缬氨酸	2.99	1.47	-50.8
蛋氨酸	2.01	0.75	-62.7
异亮氨酸	2.04	0.87	-57.4
亮氨酸	3.81	2.34	-38.6
酪氨酸	1.85	0.80	-56.8
苯基丙氨酸	1.36	0.97	-28.7
NH <sub>2</sub> +赖氨酸	6.19	4.11	-33.6
组氨酸	4.10	4.17	+1.7
鹅肌肽+肌肽	90.14	38.17	-57.7
1-甲基组氨酸	4.80	0.49	-89.8
总 和	161.83	71.45	-55.77

表3 牛肉透析冻干物加热前后不同的糖浓度

糖	未加热	加热后	损失%
葡萄糖	43.86	25.25	42.4
果 糖	3.56	3.21	9.8
核 糖	1.09	微量	100
未知核甙(以核糖计)	0.15	0	100
总 和	48.66	28.46	41.5

+浓度: mg/每100g组织

中核糖减少得最显著；葡萄糖是稳定的；胱氨酸和核糖加热后完全消失，考虑两者主要参与了肉香的生成反应。

将牛腿肉在163°C炉中加热至肉内部温度达77°C时，整个氨基酸的含量增加了38.3%。酸可溶性的全部氨基态N增加18%。从生肉抽提物经透析并分离了蛋白质后的游离氨基酸加热后大部份减少情况来看，氨基酸和N的增加大概是由于肉组织中组织胺酶或其它蛋白质分解酵素所起的作用。牛腿肉经过加热，大部份氨基酸虽然增加，但苏氨酸、丝氨酸、谷氨酸、组氨酸、精氨酸减少了。从氨基酸参与褐变反应来看，通过加热氨基酸含量的增加，对肉香的出现是重要的。但是另据 Penet 等报告：将牛、猪肉的肉末放在表面温度为121°C的电热板上加热，比较加热前后全部氨基酸的量，每25g新鲜猪肉游离氨基酸从25.23mg降至17.60mg，牛肉从32.77mg降至30.09mg。将抽提出氨基酸的生猪肉残渣再次加热，只能检出微量氨基酸。这表明氨基酸在 Penet 等的烹调条件下加热是不能生成的。

Gorbatov 等用猪肉进行实验，看到不同加热条件，游离氨基酸的变化情况不同。在高温下氨基酸分解多，而长时间低温加热，游离氨基酸的量增加。这和前述的 Macy 和 Penet 等的观点不同。由此，既说明在寻求母体途径上的困难，也可认识到：不同的加热烹调方法所生成的不同香气是和游离氨基酸的不同变化有着某种关联。

Zaika 等将牛肉冷水抽提液进行透析，再用交差结合型聚丙烯树脂分离透析部份。在所

得到的组份中, 含有糖和氨基酸的组份, 加热后生成的香气最强。如表 4 所示 Fr-1 组份含有包括含硫氨基酸在内的 18 种游离氨基酸和 6-磷酸葡萄糖, 加热后和整个透析部份加热香气十分相似。含有葡萄糖、果糖、核糖、氨基酸的 Fr-2 组份加热后虽也能生成肉样香气, 但伴有草样和植物样香气。当研究这些馏分中含 N 各化合物是如何参与肉香的生成时,

表 4 在 Bio-Gel P-2 上分离后牛肉透析液香气母体馏份的组成

Fr-1 香气—类肉样香气		Fr-2 香气—带草样类肉样香气
1-甲基-组氨酸	磺基丙氨酸*	牛磺酸
赖氨酸	牛磺酸*	尿
组氨酸	丝氨酸*	天冬氨酸
鹅肌肽	天冬酰胺*	谷氨酸
肌 肽	谷酰胺*	组氨酸
苏氨酸	精氨酸*	苏氨酸
脯氨酸	6-磷酸葡萄糖	天冬酰胺
谷氨酸	未知糖磷酸盐	谷酰胺
甘氨酸	乳酸	甘氨酸
丙氨酸	肌酸*	蛋氨酸
缬氨酸	胆碱	苯基丙氨酸
蛋氨酸	肉毒碱	丙氨酸*
异亮氨酸	有机磷酸盐	肌肽*
亮氨酸	PO <sub>4</sub> * <sup>a</sup>	肌酐酸
		肌 酸
		肌酸酐
		PO <sub>4</sub> - <sup>a</sup>
		有机磷酸盐
		葡萄糖
		果 糖
		核 糖

\* 痕量

得到如下结果: 苯基氨基酸、牛磺酸、谷氨酸对加热生成的香气无显著贡献; 肌酸、肌酸酐、嘌呤碱无助于香气的生成。

Mabrouk等叙述了牛腿肉水抽提物, 通过

表 5(1) 牛肉水抽提物中的类及有机酸

化 合 物	mg/每 100 <sup>a</sup> 新鲜重量
磷酸丝氨酸	1.81
未知物 no:1	(0.2; 0.49) <sup>a</sup>
牛磺酸	0.09
未知物 no:2	(1.2; 0.77) <sup>a</sup>
天冬氨酸	0.95
苏氨酸	3.17
丝氨酸	3.60
谷氨酸	11.60
脯氨酸	0.94
甘氨酸	3.10
$\alpha$ -丙氨酸	18.17
胱氨酸	0.60
缬氨酸	6.91
未知物 no:3	(0.3; 2.58) <sup>a</sup>
蛋氨酸和蛋氨酸亚砷	6.48 <sup>c</sup>
异亮氨酸	5.07
亮氨酸	9.73
酪氨酸	5.44
苯基丙氨酸	6.04
$\beta$ -丙氨酸	0.96
葡萄糖胺	3.04
羟基赖氨酸	0.59
赖氨酸	2.40
鹅肌肽	29.43
未知物 no:4	(8.7; 1.18) <sup>b</sup>
精氨酸	1.53
总 和	121.68
游离糖	
$\alpha$ -葡萄糖	17.23
$\beta$ -葡萄糖	22.83
果 糖	24.72
肌 醇	1.55

表 5(2)

化 合 物	mg/每 100g 新鲜重量
核 糖	1
总 和	67.35
磷酸糖盐	
6-磷酸葡萄糖	0.24
6-磷酸果糖	0.27
1,6-二磷酸果糖	0.76
一磷酸腺甙	0.40
总 和	1.67
有机酸	
乳 酸	356
丁二酸	2.8
总 和	358.8

a. 峰面积积分仪计算, 流出时期相对于天冬氨酸

b. 峰面积积分仪计算, 流出时期相对于赖氨酸

c. 以蛋氨酸计

透析和凝胶过滤后的组份, 经分析, 在所发现的成分中, 蛋氨酸、磺基丙氨酸(半胱氨酸+胱氨酸)是产生肉香的最重要的氨基酸。另, 他们报告了用80%的乙醇抽提牛肉水溶性组份干燥物, 再用离子交换树脂分离抽提物, 并进行了成分分析结果见表5(1)(2)。Alabran采用和 Mabrouk 等相同的方法, 对配制了的牛肉香气母体, 进行成分分析, 结果表明: 谷氨酸、乳酸、磷酸乙醇胺丙三醇、肌酸、肌酸酐占94%, 苏氨酸、丙氨酸、精氨酸、组氨酸、亮氨酸、嘌呤、甘氨酸、异亮氨酸约占5%。这些氨基酸虽不含香气特征成分, 但显示了母体活性。他指出, 这些成分尽管对香气生成无显著贡献, 但对通过它们之间的复合作用有助于香气的生成这一点, 也有进行考虑的必要。

在 Wasserman 等的研究中, 将牛肌肉水抽提物的透析部分, 在125°C炉中加热后, 分析其成分发生的变化: 加热30分钟, 生成牛肉汤样香气, 除去了精氨酸的氨基酸浓度仅稍微地

减少。但加热45分钟, 热分解显著, 生成烤肉的芳香, 发生褐变化, 大部份氨基酸减少了40~60%。葡萄糖和果糖浓度, 加热30分钟只有很小变化, 核糖减少25%。加热45分钟时, 糖全部消失。另据 Wasserman 等的研究, 加热牛、猪、羊的脂肪组织所生成的各种特征香气的香气母体, 在其组织的氯仿+甲醇的混合抽提物中存在。水洗该抽提物后, 参与特征香气生成的成分被消除。在水洗所得部分中, 加热所发现的氨基酸和葡萄糖, 生成无特征的烤肉样香气。

Pepper 等用硼酸缓冲溶液抽提牛脂肪组织后进行透析。非透析部份虽未检出核蛋白和糖蛋白, 但发现有核酸和其它蛋白质存在。分析其氨基酸组成, 谷氨酸、天冬氨酸、赖氨酸、亮氨酸、丙氨酸、缬氨酸、苏氨酸、丝氨酸、甘氨酸、脯氨酸各在5%以上构成整个氨基酸残基。由此可见: 存在于瘦肉和脂肪组织中的蛋白质不同, 脂肪组织的水溶性部分比脂肪部分更参与了肉香的生成。再从脂肪组织在盐的存在下, SH基增加这一现象, 可考虑是其它方面贡献于肉香的出现。

从以上许多研究者的研究结果基本可以看出: 包含含硫氨基酸在内的氨基酸和游离糖是肉香气母体必须的要素, 但肉香的生成也依赖于包含肽、核酸碱类等各种水溶性成分的相互作用。其它水溶性母体, 这里不再叙述。但要提及, 脂溶性成分也参与了香气的生成。这种种成分按一定组成比例存在时, 一经加热就生成了肉香。另外, 和这些母体成分溶为一体的筋蛋白、脂肪以至水分, 作为母体接触和分散媒介, 对肉香的生成也起了辅助作用。

## 二、生成肉香模式系的组成

参照肉水溶性组份中肉香气母体的研究结果, 组成氨基酸、糖、蛋白质等肉香气母体模式体系。下面就这个模式体系加热后组成物所发生的变化及生成香气的研究进行阐述。

Bouthilet 叙述了加热谷胱甘肽水溶液时, 生成类似肉的香气, 用NaOH中和加热物

时,也呈现近似于肉的香气。

Hornstein 等报告了对肌肉中存在有的还原糖和蛋白质直接反应生成肉香进行进一步试验的结果。他们以动物胶、卵白胨为蛋白质和葡萄糖一起减压分解,但无肉香生成。因为肉汁中含有相当量的乳酸,他们采用和单离肉香母体相同的方法,处理由卵白胨(10 g)葡萄糖(2 g)、乳酸(100 g)的水溶液,得到的冻结干燥粉末经加热后虽有香气生成,但和烹调肉的香气不同。

为了显示糖—氨基酸参与肉香生成的反应,Wood 按照自己对牛肌肉汁成分的分析结果,将调制了氨基酸等混和物和葡萄糖一起加热,生成,肉汁样香气。

Wasserman 等按与牛肌肉水抽提物透析部份大致相同的组成,调制了氨基酸和糖的混和物。另将它们单独构成的模式体系在125℃的炉中加热,观察了各氨基酸和糖的减少程度:加热45分钟,氨基酸单独体系减少25%;糖单独体系减少20~50%;糖—氨基酸混合体系,加热其透析部份,氨基酸也显著减少,但这个模式体系加热30分钟,无香气生成;加热45~60分钟,虽有强而甜的谷物样香气,但和透析部份加热生成的香气不相似。

为了决定成为肉香母体各成分的最适当浓度,Hsieh等采用审议者进行官能评价和统计手段的曲面应答法(Surface response method),构成了如表6所示的肉香母体组成。在这些组分中,含硫氨基酸、单糖类对肉香的生成起了重要作用。其它组成物遮掩了尖锐的硫黄气味,增强了肉香。再,他根据这个模式体系,调制了氨基酸—糖、动物胶—糖、氨基酸—动物胶—糖的组合,分析加热后氨基酸减少的情况:氨基酸—糖系,半胱氨酸、蛋氨酸、亮氨酸、异亮氨酸分别减少95、58、38、37%,其它氨基酸减少19~31%;三种组分的混合体系,半胱氨酸、蛋氨酸、组氨酸分别减少94、60、55%,其它氨基酸减少20~35%。因为含硫氨基酸加热后也减少很多故而证实了它们参与了香气的生成。

表6 组成香气模式体系成分及其浓度

组 分	干重比例 (%) (a)	重 量 (mg/50ml水) (a)
试样糖	(17.1)	(160)
葡萄糖	6.4	60
核 糖	4.3	40
木 糖	6.4	60
氨基酸(b)(c)	(15.9)	(150)
丙氨酸	2.5	23
谷氨酸—钠盐	2.1	20
胱氨酸—氢氯化物	2.1	20
异亮氨酸	1.0	9
蛋氨酸	1.2	11
牛磺酸	2.4	22
丝氨酸	2.2	21
亮氨酸	1.0	10
甘氨酸	0.8	8
精氨酸	0.6	6
核武酸	(2.7)	(25)
肌武—磷酸盐(IMP)	2.7	25
鸟武—磷酸盐(GMP)	任 意	
糖 胨	(53.5)	(500)
动物胶	53.5	500
盐	(10.7)	(100)
氯化钠	10.7	100
脂 肪	任 意	
加入时	(69.7)	2.2g
总 计(除脂肪)	99.9(d)	935mg

注:(a) 括号内数字为每类化合物总量,其它数字为各化合物实际量。

(b) 这个基本体系用来试验包括丙氨酸、谷氨酸、甘氨酸在内的氨基酸的最佳用量。

(c) 在香气母体混合物,所有氨基酸均为L构型

(d) 总量不包括脂肪。

有一些关于各氨基酸与糖加热反应生成香气的报告,其中关于生成肉样香气的组合及加热温度,汇集于表7中。从报告的组合来看,含有作为氨基酸的半胱氨酸、胱氨酸和作为糖

表 7 生成肉香的糖-氨基酸体系

糖	氨基酸	加热温度	香气描述
葡萄糖	半胱氨酸	100°C	肉香气
葡萄糖	胱氨酸	100°C	肉香气 烧火鸡皮香
核糖	谷氨酸	180°C	烤肉香气
" "	蛋氨酸	180°C	烤肉表皮香气
" "	半胱氨酸	180°C	硫黄香气, 辛辣肉香气
" "	胱氨酸	180°C	含H <sub>2</sub> S香调肉香气
" "	磺基丙氨酸	180°C	类似肉香, 硫黄香气
" "	$\alpha$ -吡咯烷酮-5-羧基酸	180°C	类似肉舒适香气
" "	瓜氨酸	180°C	类似肉香气
	肌肽	180°C	类似肉香气

表 8 由糖-氨基酸反应生成肉香的几篇专利

JPn Tokkyo Koho NO	专利出让人	反应体系
42-22194	Maggi	半胱氨酸+谷胱甘肽+单糖+氨基酸
44-31752	Kyowa Hakko Kogyo Co	5-磷酸核糖+氨基酸
45-26057	Corn Products	氨基酸+还原糖+牛磺酸
46-42590	T Hasegawa Co	烷基磺基羧酸(C <sub>2</sub> -C <sub>12</sub> )+单糖+氨基酸
46-42591	T Hasegawa Co	烷基硫代羧酸(C <sub>2</sub> -C <sub>12</sub> )+单糖+氨基酸
47-17548	Alinomoto Co	胱氨酸+半胱氨酸+还原糖, 在pH8~10 70~200kg/cm <sup>2</sup> 加热
49-39824	Pfizer Inc	已糖, 戊糖+胱氨酸 $\xrightarrow{\text{加热}}$ HVP+5-核糖核武酸 $\rightarrow$ 加热
52-48186	Ajinomoto Co	血清蛋白和(或)蛋白胨+核糖, 果糖
54-13499	Givauban	脯氨酸+半胱氨酸+蛋氨酸+戊糖+聚醇
54-13500	Takasago Perfumery Co	糖+氨基酸+磷脂(从动物组织中抽取)
57-58904	Daiichi Kogyo Seiyaku Co	酶水解动物皮肤+已糖和(或)戊糖+蛋白胨 $\rightarrow$ 蒸气蒸馏

### 三、肉香挥发性成分的生成机理

从加热烹调肉或肉香母体加热反应物中分离出来的挥发性香气成分达 600 种。Maclead 等列出了牛肉香气成分的 450 多种化合物。加热的香气成分, 既有原在肉中已经存在的, 但大部分是肉中香气母体, 通过加热生成的。其香气不是依靠单一化合物, 而是多种挥发成分作用之总和生成的。

据 Ohloff 等, 从加热肉中分离出来的 600 多种挥发性成分中, 有 233 个成分是具有 26 种

的核糖体系对肉香香气的生成似乎是适合的。

通过加热含糖和氨基酸模式体系, 生成肉香的“赋香剂”的开发, 从各个角度进行了试验, 其结果应用对肉香香气的制造。这一技术的部份内容, 能从各公司专利中见到。这些专利, 包括本国的国外的, 方面很多。

从专利中所看到的反应组成, 多数包含有含硫化合物, 主要有半胱氨酸、噻吩、H<sub>2</sub>S 或能产生它们的化合物。由含硫化合物、糖(主要是已糖、戊糖)、氨基酸、动植物蛋白质的水解物、酵母汁和脂质的组成占多数。表 8 基本只收集了日本专利中糖和氨基酸的肉香母体组成。

不同基本骨架的杂环化合物。Shibamoto 汇集了烹调肉中确定有的噻吩、呋喃、吡嗪、噻唑、噻唑啉、吡咯、噁唑、噁唑啉、吡啶、环状多硫化物等 161 种杂环化合物。这些化合物占整个肉香成分的量虽然少, 但因阈值低, 从官能特性来看, 对肉香生成的贡献显著。一般讲, 这些化合物是肉水溶性香气母体, 经加热生成的。这里主要想叙述它们的生成机理和 Maillard 反应的关系。

#### 1. 低沸点化合物

如表 9 所示, 烹调后的牛肉的几种低沸点

表 9 烹调牛肉低沸点挥发成分的沸点及其母体

化 合 物	沸 点 °C	母 体
甲 醛	-19.5	甘氨酸
乙 醛	21.0	丙氨酸
丙 醛	49.0	$\alpha$ -氨基丁酸
2-甲基丙醛	64.0	缬氨酸
3-甲基丁醛	92.0	亮氨酸
丙酮*	56.0	糖
丁二酮	88.0	糖
2-丁酮*	79.6	糖
H <sub>2</sub> S*	-60.0	含硫氨基酸
甲硫酸*	6.1	蛋氨酸
乙硫酸	37.0	乙硫宁
二甲硫	38.0	蛋氨酸
氨*	-33.5	蛋白质
甲 胺	-6.3	甲硫醇+NH <sub>3</sub>
甲醇*	64.7	糖
乙醇*	78.5	糖

\* 在生牛肉挥发成分中也发现有的。

化合物，是母体氨基酸、糖的热分解和相互作用 (Maillard 反应) 生成的。这里所示的低沸点化合物对加热肉香气生成的帮助虽然不大，但由于它们自体反应性丰富，再由于相互间或与它成分进行反应，认为是参与了香气的生成。例如 H<sub>2</sub>S 在加热了的鸡油中与乙醛反应，生成数种含硫化合物，产生泡白菜样香气。认为有助于由香生成的 1-甲硫基乙硫醇，在肉汤的头香挥发性成分中被发现，有报告说，在 PH 为 6 的水溶液中加热乙醛、甲硫醇、H<sub>2</sub>S 便能生成。已知乙醛、甲硫醇、H<sub>2</sub>S 是在如酮醛二羰基化合物存在下，以同样条件加热丙氨酸、蛋氨酸、半胱氨酸，通过斯垂克尔 (Strecker) 分解生成的。(图 1)

## 2. 呋喃和呋喃酮诱导体

在肉香中发现的多数呋喃诱导体是由肉香母体糖的分解或糖-氨基反应生成的，例如糖醛、乙酰呋喃诱导体及 2-甲基呋喃被确定为

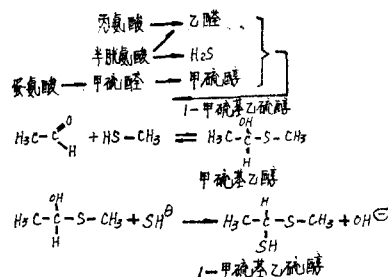


图 1 由氨基酸的 strecker 分解 1-甲硫基 2 硫醇的生成是半胱氨酸和核糖或木糖加热反应生成的。

在牛肉汤中发现的 4-羟基-5-甲基-3(2H)-酮及其 2,5-二甲基同系物是由肉中磷酸核糖、吡咯烷酮羧酸和牛磺酸为母体生成的。Peer 等从图 2 所示的由磷酸糖核到 4-羟基-5-甲基-3-酮的生成路线，得出：以前记的肉中三种母体为起始的生成路线也与此相类似。

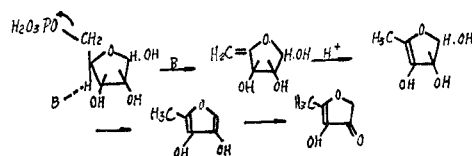


图 2 由磷酸核糖的呋喃酮的生成

因为已知呋喃酮诱导体是由糖和胺反应生成的，因此考虑肉中也可能是通过这个路线生成的。

将前述的二种呋喃酮分别烘烤，呈现出樱桃样和焦菠萝样香气，考虑这有助于加热肉整个香气的生成。另外，呋喃酮诱导体和其它化合物反应也可能生成有助于肉香香气生成的化合物。Van den Ouweland 等通过 4-羟基-5-甲基-3(2H)-呋喃酮和 H<sub>2</sub>S 反应，得到类似于烤肉样香气的混和物，并从这个混和物中单离和鉴定了几种含硫基的呋喃和噻吩诱导体 (图 3)。虽然确定的化合物在实际的肉香中并没有发现，但可充分地认为：通过这样的反应路线，呋喃酮诱导体的二次反应生成物可能有助于肉香的生成。

## 3. 吡嗪诱导体

肉香中含有许多烷基、烯基、乙酰基、二环吡嗪类化合物，Shibamoto 显示了在烹调肉



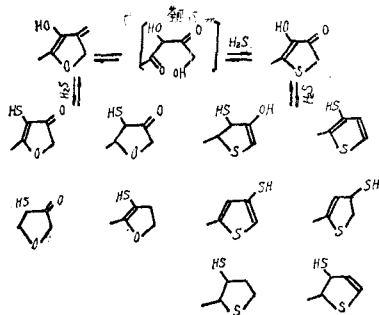


图3 4-羟基-5-甲基-3(2H)-咪喃酮和  $H_2S$  反应生成类似肉香的反应产物

中发现的52种吡嗪。

Watanabe 等从加热了的牛脂中确定了5种吡嗪, 并指出它们是由混和在牛脂中的蛋白质、氨基酸、磷脂质分解生成的氨、胺和  $\alpha$ -二羰基化合物反应生成的。

多数研究者报告, 吡嗪类一般由 Maillard 反应生成, 肉香中大部分吡嗪类也是经过这条反应路线生成的。另外, 已知几种烷基吡嗪是由丝氨酸、苏氨酸的热分解生成的。根据加热条件, 也可考虑羧氨基酸单独作为母体的情况。

从烤肉中确认的二环吡嗪类, 如图4所示, 由戊糖、己糖生成的  $\alpha$ -二羰基中间体(a), 和由氨基酸与二羰基化合物反应生成的  $\alpha$ -氨基羰基化合物(b), 经脱水缩合生成。

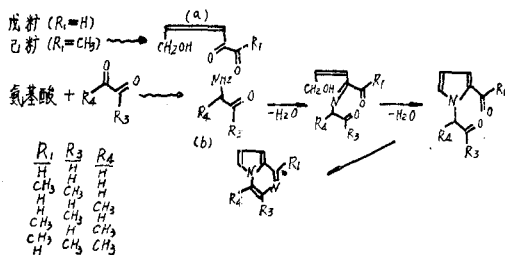


图4 烤肉香气中烷基吡嗪(1,2-a)并吡嗪及其生成路线

#### 4. 噻吩诱导体

肉香中的噻吩诱导体 Shibamoto 和 Macleod 等分别汇集了29和36种。多数噻吩诱导体可在糖和半胱氨酸或  $H_2S$  的加热反应生成物中发现。另 Shibamoto 通过糠醛和  $H_2S$  反应, 生成了  $\alpha$ -噻吩羧基醛启示了咪喃环的H原子, 在和  $H_2S$  反应时, 与硫原子发生了交

换。

3-甲基和5-甲基-2-甲酰噻吩分别显示了藏红花样和樱桃样香气, 它们虽然不直接有助于肉香香气的生成, 但因为阈值低, 考虑对整个肉香也显示了某种贡献。这些甲酰噻吩诱导体, 在半胱氨酸和核糖的反应物中被鉴定存在, 是巯基乙醛和2-丁烯醛经图5所示反应路线生成的。巯基乙醛已知是半胱氨酸和二羰基化物的反应生成物; 2-丁烯醛是通过半胱氨酸分解生成的乙醛和丁间醇醛缩合而生成

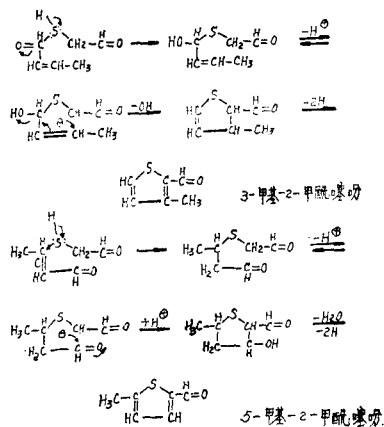


图5 甲基甲酰噻吩可能的生成路线

#### 5. 噻唑、噻唑啉诱导体

Macleod 等提出了15种牛肉香气成分中的噻唑、噻唑啉诱导体。噻唑和噻唑啉诱导体在糖和半胱氨酸的反应生成物中鉴定有多种, 在肉香中发现的基本是通过半胱氨酸和糖的分解产物缩合而成。烷基噻唑类一般显示以新鲜香气为基调的香气; 2, 4, 5-三甲基噻唑显示了坚果、可可样香气; 2, 4, 5-三甲基噻唑啉显示有坚果、葱头和肉样香气, 特别是后者, 应充分考虑它对肉香生成的贡献。这些化合物是丁二酮、乙醛、 $H_2S$ 、氨经如图6所示路线生成的。

2-乙酰噻唑, 显示了坚果、谷物、罂粟根样香气; 2-乙酰噻唑啉显示有新鲜烤制面包香气, 考虑它们都有助于肉香的生成, 是半胱氨酸和酮醛反应生成的。(图7)

#### 6. 噁唑、噁唑啉诱导体

在烹调肉中发现了5种噁唑、噁唑啉诱导

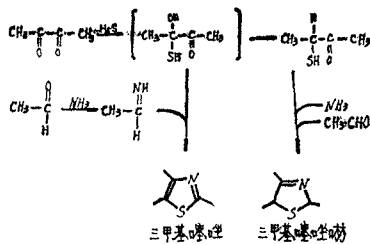


图6 由丁二酮、乙醛 $\text{NH}_3\text{HS}_2$ 生成2,4,5-三甲基噻唑和2,4,5-三甲基噻唑

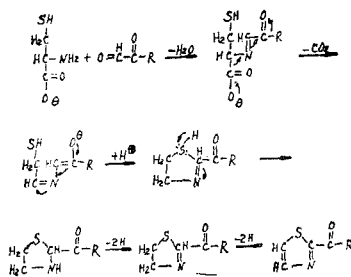


图7 乙酰噻唑和乙酰噻唑可能的生成路线

体,其中2,4,5-三甲基-3-噻唑啉是Chang等在热牛肉中首次发现的,报告它有特征的熟牛肉香气。另,具有相同代换基的噻唑也在罐头嫩牛肉中发现。一般认为前者显示了新鲜霉臭的木样香气,后者显示新鲜坚果样香气。

Mussinan等启示2,4,5-三甲基-3-噻唑啉是由乙醛、羟丁酮和氨反应生成的。 $\text{HO}$ 等以模式体系试验证明了噻唑和噻唑啉是通过丙氨酸、半胱氨酸和丁二酮的Strecker分解生成的。图8(1)(2)表示了它们的生成路线。

## 7. 环状多硫化化合物

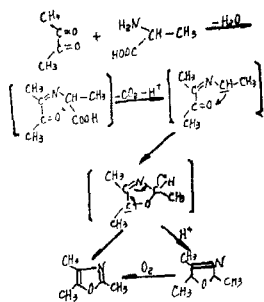


图8(1)由丙氨酸和丁二酮生成2,4,5-三甲基噻唑和2,4,5-三甲基噻唑

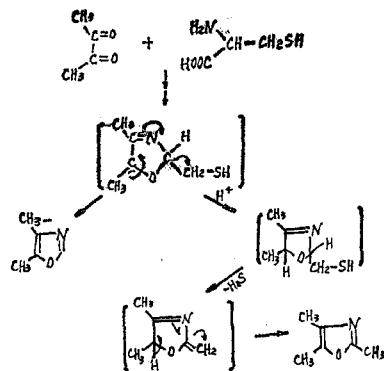


图8(2)由半胱氨酸和丁二酮反应生成2,4,5-三甲基噻唑和4,5-二甲基噻唑

具有5元或6元环构造的多硫化化合物类,一般认为图9所示的化合物,有助于肉香的生成。3,5-二甲基-1,2,4-三硫噻烷在浓厚状态时,显示有硫化物样香气,稀释后显示了肉样香气。另,3-甲基-1,2,4-三噻烷显示了非常有兴味的官能特性,如添加0.05—0.5 PPM,就能看到对肉香的效果。

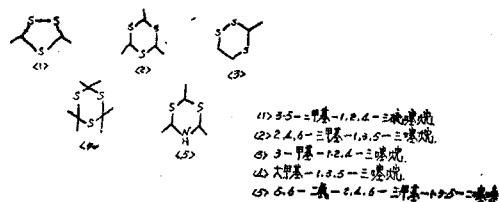


图9 肉香中杂环多硫化化合物

已知三硫噻烷、三噻烷由乙醛和 $\text{H}_2\text{S}$ ,噻啉由乙醛、 $\text{H}_2\text{S}$ 和氨反应很易生成。在肉中的生成和理考虑基本上也经图10所示路线。从丁二酮和 $\text{H}_2\text{S}$ 反应所生成的3,5,6-三甲基-1,2,4-三噻烷是经图11所示,推断3-

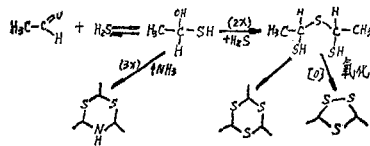


图10 由乙醛 $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{NH}_3$ 生成三硫噻烷、三噻烷和噻啉

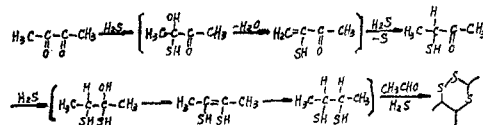


图11 2,4三硫噻烷生成路线

甲基-1, 2, 4-三噻烷也可用二巯基化合物、醛代替丁二酮经同样路线生成。

已经明确了肉香中重要香气成分是半胱氨酸等含硫氨基酸和糖经 Maillard 反应生成的, 但这些观点只不过说明了烹调肉香气中几种重要的赋香成分的生成机理, 对由于肉种类和烹调方法的不同, 生成香气之间的微妙差别, 还不能予以充分的阐明。今天, 通过先进分析技术的应用, 并对分析结果加以官能评价和统计性解析, 对于肉香的进一步认识是能够获得

的。作为肉香香料, 在对肉香研究的基础上, 通过对最合适的香气母体 Maillard 加热反应并组合以天然同类物质, 可期待开发出更加调和和接近天然属性的物质, 以及对自体不显示香气, 但通过食品加工阶段加热处理的不同变化, 便能产生多种多样受欢迎的肉香母体的开发也将成为可能。

张意宽译自(日)《香料》No  
144. 84. 10.

## 超过滤法加工中华猕猴桃清汁及回收蛋白酶的初步研究

无锡轻工业学院 臧大存 王 璋

### 摘 要

对超过滤法加工中华猕猴桃清汁同时回收蛋白酶的新工艺进行了研究。分别采用超滤器和管式超滤器及分子量截留值为1万的膜, 对猕猴桃汁进行了试验。结果表明, 从平板超滤器获得了稳定、澄清的果汁, 而由管式超滤器生产的清汁, 在贮藏过程中产生了微量沉淀。用平板超滤器时, 蛋白酶回收率可达60%, 而用管式超滤器时, 酶回收率为75%。这表明用超过滤法加工中华猕猴桃清汁同时回收蛋白酶的新工艺是有前途的。

### 前 言

超过滤技术(Ultrafiltration)是七十年代国外新发展起来的一种膜分离技术。它是一种对溶液加压, 利用溶质分子大小不同进行分离的方法。目前商业化的膜材料有醋酸纤维、聚砷等。根据膜的涂布形式不同, 将超滤器又分为平板、管式、中空纤维等几种类型。

近年来, 国外已将超滤法用来澄清果汁及果酒<sup>(1)</sup>1977年 Heatherbeu 等利用超过滤成功地生产出了稳定、澄清的果汁<sup>(2)</sup>。1983年 D.E Kirk 等对梨汁进行尝试, 并获得成功, 得到了色泽、风味俱佳的梨汁<sup>(3)</sup>。Urignaud 就超过滤法澄清果汁和通常热处理法生产澄清苹果

汁的加工工艺和产品质量进行了深刻的分析<sup>(4)</sup>指出超滤法生产澄清汁, 无论是在生产品质量上, 还是在生产工艺上, 都比通常方法(热处理法)优越, 主要表现在节省劳动时间及劳动强度, 降低成本, 减少能量消耗, 同时又提高了产品的质量。

目前, 中华猕猴桃果汁产品中, 绝大多数是浑浊汁, 而且质量欠佳, 主要表现在颜色太深, 沉淀太多, 维生素损失严重。至于澄清汁, 直到1982年为止, 国内外均未见报导。而且, 在现有的猕猴桃加工中, 作为猕猴桃重要成份之一的蛋白水解酶, 全部破坏了, 未能回收利用, 这是很可惜的。

1983年, 新西兰 Wilson 等第一次探讨了用热处理法和超滤法生产猕猴桃清汁<sup>(5)</sup>根据他们的报导, 在用超过滤法生产猕猴桃清汁的同时, 有可能回收猕猴桃中的部分蛋白水解酶。虽然他们得到的清汁仍不稳定, 但给中华猕猴桃的综合利用指明了一条新的途径。因此, 我们对超过滤法加工猕猴桃清汁及回收蛋白酶的新工艺进行了研究。

### 二、实验材料及分析方法

#### 1. 中华猕猴桃与安徽屯溪缸头食品厂提供