

食品加工中非酶褐变反应对风味的影响

杨克同

食品在加工过程中,常发生与酶无关的褐变作用,被称之为非酶性褐变反应。糖是这种反应的主要物质。由于此种反应的发生,往往使食品的风味,组织形态发生变化,食品的颜色初是黄色,继之变为红色,棕色以至黑色,食品的营养价值也受到破坏。非酶性褐变反应,通常是在较高温度下进行的,例如用糖制糖色——焦糖;烘烤类制品、面包、饼干、糕点、油炸食品等等。非酶性褐变反应是一个很复杂的化学反应过程,基本上可分为二类:

(1)有氮化合物参加与糖在一起加热而发生的褐变反应,称为“羰氨反应”,即所谓的美拉德反应(Maillard reaction);(2)没有氮化合物参加,只是糖受热而引起的非酶性褐变,一般称之为焦糖化反应。对于这两种非酶性褐变反应的前期,无论机理或者反应生成物,都已有了统一的认识,而后期由于参与反应的变化因素较多,如温度、pH、反应物性质、反应物浓度等,这些因素又互相影响,特别是美拉德反应的最后生成物,还有待进一步的探讨。尽管如此,有关食品科学中的非酶性褐变,对于研究除了动植物本身特有色素细胞所构成的颜色外的食品的颜色、色素以及颜色和风味之间的关系和加工过程中出现的褐变现象都有实际的指导意义。

(一)美拉德反应(Maillard Reaction): (略)

(二)焦糖化作用:

糖类在没有含氮基化合物存在的情况下加热到其熔点以上时,也会变成黑褐色的色素物质,这种作用称为焦糖化作用(Caramelization)。焦糖化作用在酸性或碱性条件下都能进行,但速度不同,在pH 8时要比pH 5时快10倍。糖在受强热时,生成两类物质,一类是糖的

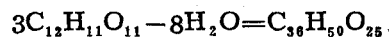
脱水产物,即焦糖或称酱色;一类是裂解产物,是一些挥发性的醛、酮类物质。在一些食品中,例如焙烤、油炸食品等,焦糖化作用控制得当,可以使产品得到悦人的色泽与风味。

糖类在无水条件下加热,或者高浓度时以稀酸处理,可发生焦糖化反应。由葡萄糖形成右旋葡聚糖和左旋葡聚糖,前者的比旋度为 $+60^\circ$,后者为 -67° 。蔗糖焦糖化反应初期是比较复杂的,当加热并保持至 160°C 熔化时,则形成果聚糖(Levulosan, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$);当温度升至 200°C 时,水解作用和脱水作用同时发生,果聚糖发生聚合反应,生成异聚蔗糖。异聚蔗糖(Isosacchrosan)无甜味,带中等程度的苦味,熔点 $94\sim 94.5^\circ\text{C}$ 旋光度 $+64^\circ$ 。

蔗糖焦化反应在 200°C 时,有三个反应过程:①蔗糖熔化后形成泡沫,至35分钟后逐渐减少,糖减少4.5%,对应每分子蔗糖脱去一分子水,生成异聚蔗糖的类似物;

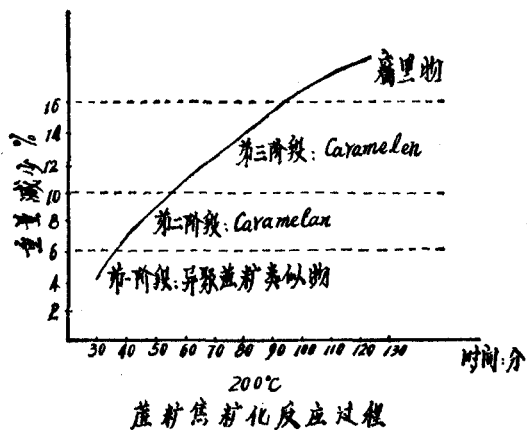
②泡沫很快又开始形成,并维持在55分钟左右,重量减少9~10.5%,与此相对应的是:
$$2\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - 4\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_{18}$$
形成黄色、红色色素的焦化产物——焦糖,此阶段焦糖色素溶解于水和乙醇中,熔点 138°C ,具有苦味;

③泡沫开始形成,大约55分钟后,形成焦糖色素(Caramelen),对应反应是:



焦糖色素仅能溶解于水中,熔点 154°C ,如果继续加热最后形成腐黑物,它是暗黑色高分子量的难溶物质。

从下图可看出蔗糖焦化反应生成物的性质和组分是随加热温度和时间而发生了质的变化。



(三) 非酶褐变对食品的影响

非酶褐变对食品营养质量的主要影响是氨基酸因形成色素复合物和在strecker降解反应中的破坏而造成损失。氨基酸的不同单体和葡萄糖形成的美拉德反应，虽然产物色素大体相同，但其风味却很有研究价值，因为在许多食品的色素构成上，由于风味不同可能影响对于焦糖色的利用，特别是对风味要求很严格的饮料更是如此。

美拉德反应新产生的风味和焦糖化反应的风味有些是相似的，但由于羰氨反应的反应物有多种多样，故产生的风味和焦糖化新产生的风味又很不相同。不同的物质产生不同的风味。影响美拉德反应不同风味原因除反应物不同外，其次就是羰氨反应中发生的strecker降解而生成的醛类化合物，影响了人体对于风味的感觉。下表是不同氨基酸与葡萄糖以1:1比例加热后产生的风味情况：

(四) 影响非酶褐变的因素：

无论那种褐变，提高温度会使反应加速进行，这是公认的规律。蔗糖在较低温度下是不活泼的，只有在较高温度下，才能使它水解生成葡萄糖和果糖，然后转入焦化反应。在一定环境下，温度每增加10°C，其速率可增加2~3倍。果糖的焦化或果糖与胺化合物的褐变反应，温度每增加10°C，其速率增加5~10倍。

褐变反应中的pH，如在较大范围内有所变化，它对于褐变有影响，从品质上也有影响。羰氨反应一般来说是在碱性条件下较易进

氨基酸与葡萄糖(1:1)加热后的风味

α-氨基酸	Sfrecker 降解后产生 的 醛	风 味	
		100°C	180°C
无	—	—	焦 糖 味
甘 氨 酸	甲 醛	焦 糖 味	糊 糖 味
α-丙氨酸	乙 醛	甜焦糖味	糊 糖 味
α-氨基丁酸	丙 醛	焦 糖 味	糊 糖 味
赖 氨 酸	异 丁 醛	黑面色味	刺鼻的巧克力香味
亮 氨 酸	异 戊 醛	果香，巧克力香	烧奶酪味
异亮氨酸	α-甲基丁醛	腐霉味，果香	烧奶酪味
丝 氨 酸	α-羟基乙醛	枫树糖浆	烧 糖 味
苏 氨 酸	乳 醛	巧克力香	烧 糖 味
蛋 氨 酸	甲硫基丙醛	土 豆 味	土 豆 味
苯基甘氨酸	苯 甲 醛	苦杏仁味	
苯丙氨酸	α-甲基苯醛	紫罗兰，玫瑰花 香	紫罗兰、紫丁 香味
酪 氨 酸		焦 糖	
脯 氨 酸		烧糊的蛋白质	悦人的烤面包 的香气
羟脯氨酸		土 豆 味	
组 氨 酸		没 有	玉米面包，黄 油味
精 氨 酸		黄 油	糊 糖 味
赖氨酸·HCl		无	类似面包味
天门冬氨酸		冰 糖	焦 糖 味
谷 氨 酸		焦 糖	焦 糖 味
谷氨酰胺		悦人的巧克力香	奶油糖果味
丰胱氨酸		硫化物，肉香	
胱 氨 酸		硫化物，烧糊的 火鸡皮	

行，所以降低pH值是控制这类褐变的方法之一。

水促进了还原糖的烯醇化作用。烯醇式化合物容易降解和脱水，因此，水对褐变反应速率有明显作用。有人发现木糖和甘氨酸反应在含水量30%时，有最大褐变值，而含水量90%或零时，褐变有最小值。当葡萄糖和甘氨酸被放在一起时，由于不同的相对湿度，褐变在相对湿度100%或零时有最小值，而相对湿度在70%，有最大褐变反应发生。而在相对短的时间和高温的条件下，由于水的存在，能够推迟或延缓美拉德反应。

不同的氨基酸在褐变反应中，其反应能力是不同的，活化性与氨基酸的氨基位置及氨基酸的浓度有关，并不是氨基酸中所有的氨基氮

空气、阳光、温度和振动对啤酒混浊的影响

张 宝 钦

啤酒是一个复杂的多相体系，其中含有多亲水胶体物质(蛋白质、丹宁、果胶质等)，这些物质在空气、光、温度、振动，或与金属接触时，常会凝聚，使胶粒逐渐增大，从而破坏了胶体动力稳定性，酒体变得混浊、沉淀。

啤酒中胶粒分散度很高，因此表面积很大。粒子表面的自由能也就很高，而聚结的结果，使表面能降低。因此，即使避免了上述各种外界因素的影响，也不能长期存放。

一、啤酒的氧化

啤酒氧化，分自身氧化和氧气氧化两种情况。

目前，还没有办法使啤酒不接触空气或防止空气渗入啤酒之中。由于氧气的存在，能将啤酒所含的蛋白质分子中的一SH基氧化为—S—S键，—S—S键促使蛋白质、丹宁等物质的分子形成聚集体，从而破坏了胶体的稳定性。

氧除了能氧化含硫蛋白质外，还能使丹宁的成分——花色甙氧化。有资料表明：未经除去花色甙的啤酒，其瓶颈内含有10毫升空气，8~10天后，就呈现可见的混浊；同样的啤酒，除去30%的花色甙，亦在瓶颈中留有10毫升空气，40天后仍能保持透明；当瓶颈中含1毫升空气，同样除去30%花色甙时，200天后才发生混浊。

某些金属能溶解于啤酒之中（每一种金属在啤酒中的溶解度决定于金属的种类和啤酒的pH值）。这些金属，如铜、铁、钙在啤酒的氧化过程中，起着激活氧的作用。

激活了的氧与蛋白质，主要是含硫为1.8~2.0%且以SH—基形式存在的 β -球蛋白反应，生成双硫链。

丹宁也能被氧化，氧化之后与蛋白质生成复杂的复合物，并与丹宁结合的 β -球蛋白和冷凝物或酵母一起沉淀。一升啤酒中只要含有几毫克此种沉淀，就容易引起混浊。

在啤酒完全不与空气接触的情况下，即使啤酒中不溶有任何少量的氧气，也不能阻止啤酒氧化变质。因为啤酒中还存在有自身氧化—还原过程。参与这一过程的主要是硫氢基和含硫化合物，还有能与氨基酸反应的聚苯酚或丹宁的酚基。

某些微量金属，特别是铜和铁，由于具有多种原子价，能够传递电子，可起催化剂的作用，促使氧化而生成沉淀。或者由于它们具有较强的整合力，能和酚基或蛋白质的羧基、氨基起螯合作用而形成复杂的沉淀物质。

为了防止氧气氧化，啤酒应尽可能避免与空气接触，例如：商店销售散装生啤酒应勤进勤销，尽量少贮存。同时，因氧气溶入速率与和啤酒接触的面积成正比，所以盛啤酒的容器应是锥式的或密封的。

二、光照的影响

光对啤酒的破坏作用是很大的。受到光照后，啤酒温度升高，啤酒内各种物质要发生光化反应，由于紫外线照射，蛋白质也会因变性而沉淀下来。

啤酒中含有的大量多种含硫化合物，如胱

原子都很活泼，易参加反应的。

主要参考资料

- [1] 食品生物化学，天津轻工业学院合编
无锡轻工业学院

- [2] 调味副食品科技，1982.7.
[3] 中国微生物学会酿造学会资料选编1980.12.
[4] Hodge, J.E., In "Chemistry and physiology of Flavours", (H.W. Schultz ed) P.465(1967).