

面包的风味和营养与米拉德反应

王 兰

随着国民经济的发展,面包已逐渐进入我国人民的主食领域。研究面包的风味和营养,已经成为食品科技工作者的一项重要课题。

面包经过烘焙加热,外皮呈黄褐色,并有一种香气。据研究,面包的这种色泽和香气,都是和烘焙加热过程中发生的米拉德反应有密切关系。同时,米拉德反应也使面包的营养发生一定的变化。

一、关于米拉德反应

米拉德反应,就是氨基化合物(如蛋白质、多肽、氨基酸及胺类等)的自由氨基与羰基化合物(如酮、醛及还原糖等)的羰基之间发生的氨基-羰基反应。反应最后生成物为褐色物质。因这一反应是由米拉德(L. C. Maillard)最先发现的,所以称米拉德反应。也有人用产物的颜色命名为褐色反应。米拉德反应在一般

的食品加工和贮藏过程中也都会发生,如制酱油、制酱、黄变米的产生及蚕豆种皮的褐变等,也就是通常所指的非酶促褐变现象。米拉德反应除了使食品的外皮发生褐变以外,还给食品带来一种特殊的风味及气味。同时,由于该反应的基团是还原糖的羰基和氨基酸(或蛋白质)的自由氨基,所以反应后食品中的还原糖和有效氨基酸的利用率下降,特别是必需氨基酸——赖氨酸的利用率明显降低,从而使食品的营养受到一定的影响。

关于米拉德反应的历程,经过几十年的研究,已经基本上清楚。大致可分为三个阶段:

①初期阶段。葡萄糖(或其它羰基化合物)与氨基酸结合成N-葡萄糖基氨基酸,再经过阿玛得利(Amadori)重排,生成N-果糖基氨基酸。这一阶段的反应产物无色,在紫外区没

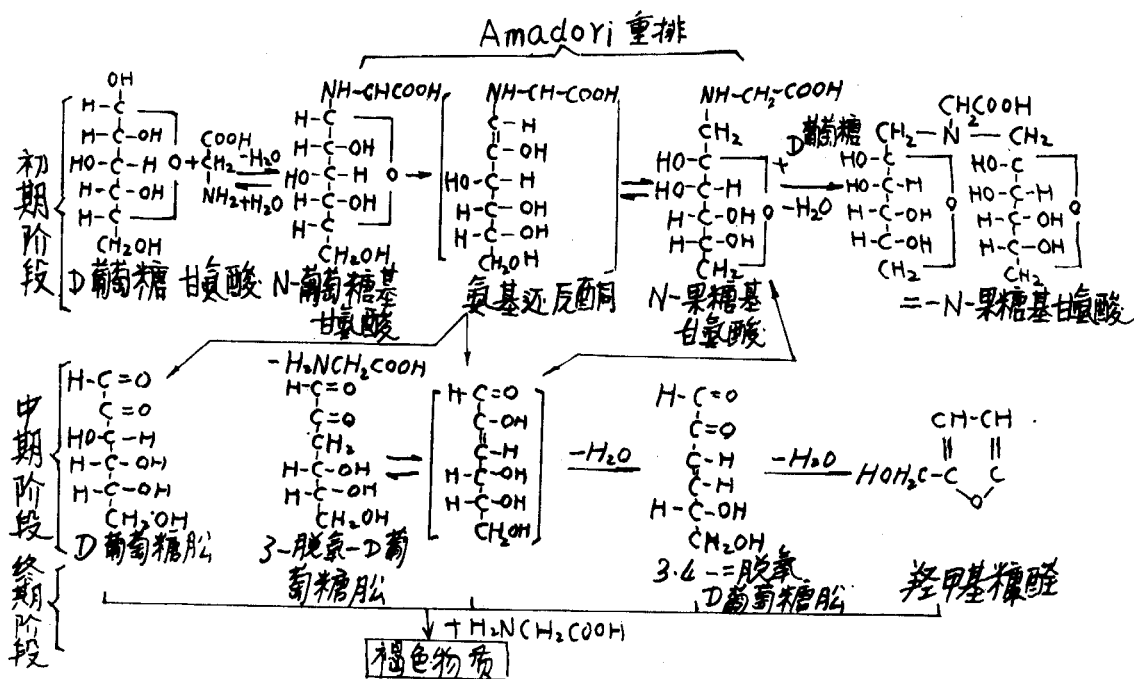


图1 葡萄糖和甘氨酸反应的基本历程

有光吸收②中期阶段。初期阶段生成的葡萄糖——氨基酸结合体，经过自动氧化、脱水等步骤，生成葡萄糖肼及其衍生物，并生成羟甲基糖醛。这一阶段的产物无色或呈黄色，在近紫外区有强烈的光吸收。③终期阶段。中期阶段的反应产物与氨基酸进一步缩合，产物即为褐色物质。下面以葡萄糖和甘氨酸为例，来表示反应的基本历程。(图1)

米拉德反应受多种因素的影响，这里就主要的因素叙述如下。

1. 碳基化合物的影响。碳基化合物如醛、酮、还原糖及糖分解或脂肪氧化生成的碳基化合物，是发生米拉德反应的物质之一。其中有重要意义的是还原糖。还原糖只有醛式结构才发生反应，五碳糖的褐变速度比六碳糖快近十倍；而且同是五碳糖或六碳糖，其褐变速度也不一样，顺序是：核糖>阿拉伯糖>木酮糖；半乳糖>甘露糖>葡萄糖。

2. 氨基化合物的影响。氨基化合物如氨基酸、多肽、蛋白质及胺类，只有在与碳基化合物共同存在时，才能引起褐变。其中以氨基酸中赖氨酸的ε—氨基最容易引起褐变。各种氨基酸引起褐变的程度不一样，见表1。

3. pH的影响。反应环境在pH3以上时，褐变速度随pH值的增大而加快。

4. 水分的影响。反应物的浓度越高，反应的速度越快。在完全干燥的状态下不发生褐变，水分在10~15%之间最容易发生褐变。

5. 氧气的影响。在室温下贮藏食品时，氧气的存在能促进褐变。但对正在加热的食品，温度超过80℃时，则与氧气无关。

6. 温度的影响。褐变可以在室温下发生，但食品贮存在10℃以下则不会发生褐变。如在10℃以上，温度越高，褐变速度越快，一般是温度每升高10℃，褐变速度加快3~5倍。

从上述影响褐变的诸因素中，我们可以得到启发，即：通常食品的水分含量在10~15%之间容易发生褐变；室温下缺氧贮藏可以防止褐变；低温(10℃以下)贮藏也可以防止褐变。

上面叙述的食品褐变反应，是指不加热情况下发生的反应历程。在加热情况下，例如面包在烘焙过程中，反应更深刻、更激烈，除了产生褐色物质外，还产生与面包香气有关的其它物质。

二、米拉德反应与面包的风味

这里所说的面包的风味，是指由米拉德反应引起的风味。

烘焙面包加热时，一方面加速米拉德反应的进行；另一方面，米拉德反应生成的中间产物3—脱葡萄糖肼除参加生成褐色物质外，还

经斯特累克尔降解反应(Strecker degradation)生成比原来氨基酸少一个碳原子的醛及主要由葡萄糖部分生成的1-氨基-4,5,6-三羟基-己酮类化合物，后者再经环化反应生成吡嗪类化合物(图2)。这种吡嗪类化合物以及不同反应物所生成的多种碳基化合物，还有结构复杂的褐色物质，就是食品加热香气的主要成分。

据P. E. Kochler等报道，不同氨基酸和糖反

各种氨基酸引起褐变程度的比较*

表 1

氨基酸	结 构 式	着色度 (500nm)
甘 氨 酸	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	1.65
D,L-α-丙氨酸	$\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COOH}$	0.77
β-丙氨酸	$\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	2.00
D,L-2氨基酪酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$	1.00
4-氨基酪酸	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	2.30
2,4-二氨基酪酸(2HCl)	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH} \cdot 2\text{HCl}$	0.85
D,L-缬氨酸	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHNH}_2\text{COOH}$	1.07
5-氨基吉草酸	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	1.88
D,L-鸟氨酸(HCl)	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH} \cdot \text{HCl}$	3.07
D,L-亮氨酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$	1.21
6-氨基己酸	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	0.70
L-赖氨酸	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$	0.70
D-葡萄糖(本身)	—	0.64

* 在pH8的缓冲溶液中，114℃下20分钟，葡萄糖与氨基酸的浓度各为0.1M

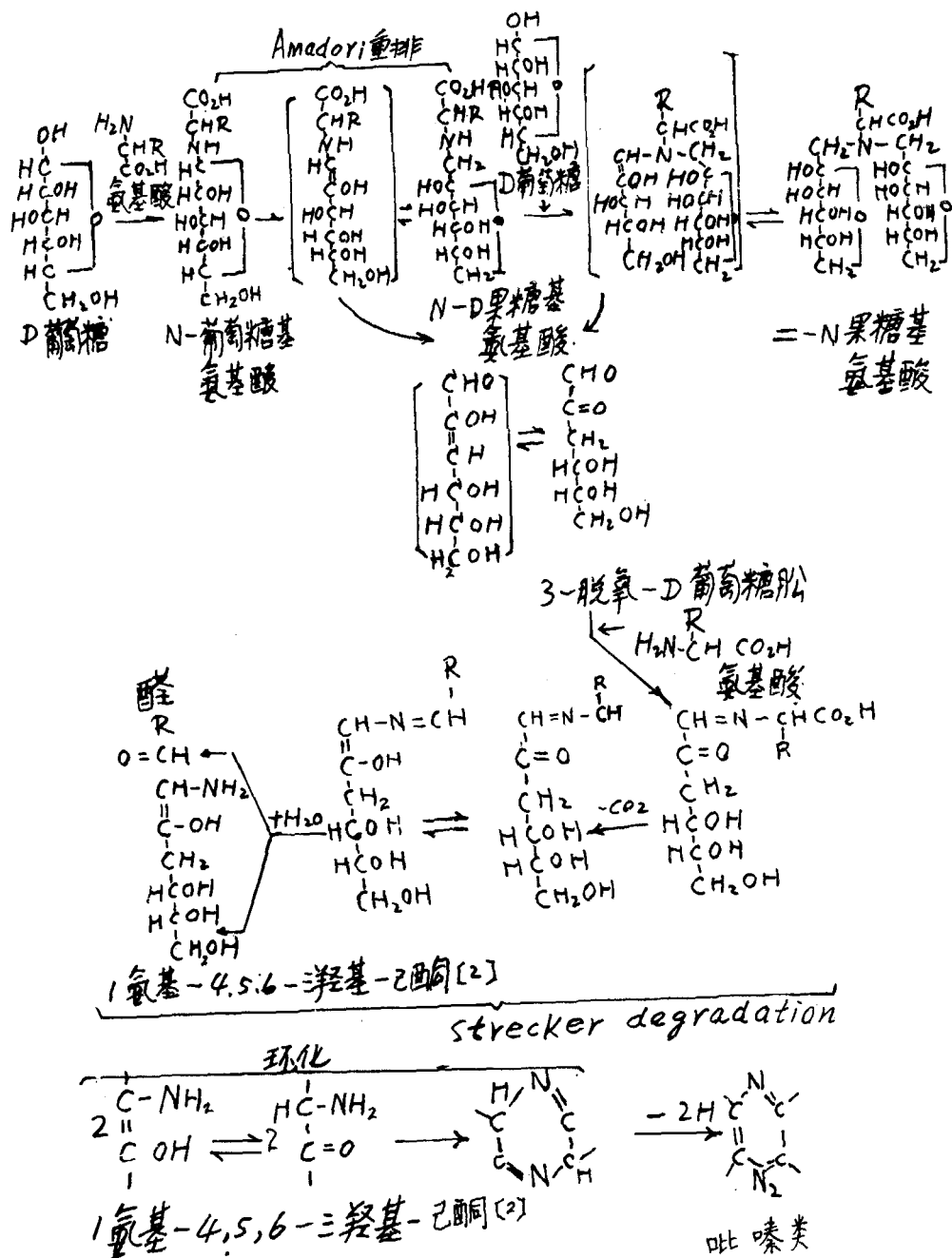


图 2 葡萄糖与氨基酸反应生成醛类及吡嗪类

应,可以得到多种多样的吡嗪类化合物,这种化合物一般都具有焦糊香气,这种香气物质是炒花生产生香气的主要成分。Baker及Luers指出,不同的氨基酸形成不同气味的褐色物质。Thomas等用葡萄糖及甘氨酸进行反应,得到24种不同化合物,其中大部分是活泼的羰基化合物;他们还用不同的糖与氨基酸进行实验,得到的最终产物为不同的醛(表2)。藤卷正生等用葡萄糖与缬氨酸进行加热实验,得到十多种羰基化合物,并指出烘焙面包时产生多种羰基化合物,可鉴定的达70种之多。E. J. Pylar把面包发酵及烘焙时产生的香气物质分成挥发性的、较少挥发性的及低挥发性的三类(表3),其中丙酮醛、糠醛及褐色物质(面包外皮),是烘焙面包过程中产生的香气物质。

不同的物质发生米拉德反应的最终产物 表 2

开始物质	最终产物
戊糖	糠醛
己糖	羟甲基糠醛
甘氨酸	乙醛
缬氨酸	2-甲基丙醛
亮氨酸	3-甲基丁醛
异亮氨酸	2-甲基丁醛
蛋氨酸	甲硫基丁氨酸
苯丙氨酸	苯乙醛
苏氨酸	2-羟基丙醛

面包发酵及烘焙时形成的香气物质 表 3

挥发性的	较少挥发性的	低挥发性的
乙醇	异戊醇	褐色物质(面包皮)*
丙酮醛*	乙酸	二羟基丙酮
双乙酰	丙酮酸	琥珀酸乙酯
异戊醛	糠醛*	乳酸
	3-羟基丁酮 ^[27]	琥珀酸
	丁二醇	
	乳酸乙酯	

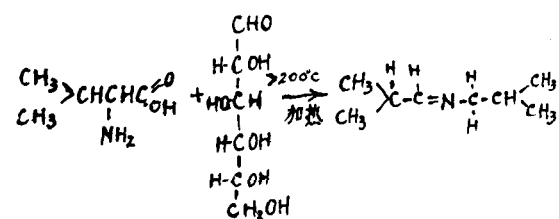
* 烘焙期间形成的

试验证明,面包只有放在烘焙箱中烘焙,才在外皮上发生米拉德反应,外皮呈黄褐色,并有香气产生。如果采用介质加热(dielectric heating)方法制成无皮面包,则既不呈现褐色,也不产生香气。

这里应当说明,面包外皮呈褐黄色,除了米拉德反应之外,还有焦糖化反应(Caramelization)。但据有关资料记载,焦糖化反应是在更高温度下发生的。所以面包外皮的褐变,可能主要是由米拉德反应引起的。

影响面包香气产生的因素,主要是:

1. 氨基酸的种类、糖的种类和温度的影响。不同氨基酸产生不同香气的褐色物质。据藤卷正生等报道,亮氨酸、缬氨酸和赖氨酸分别与葡萄糖共同存在时进行加热,产生令人愉快的香气。如果把这几种氨基酸的一种或几种加入到发面团中,则烘焙的面包香气加强。而胱氨酸、色氨酸分别与葡萄糖共同加热时,却产生异臭气味。产生的气味也受温度的影响,当加热温度超过一定范围,香气就会发生变化。如谷氨酸与葡萄糖在180℃以下加热产生香气,加热温度如超过180℃则产生令人讨厌的气味;缬氨酸与葡萄糖在100~160℃之间加热产生令人喜欢的香气,加热温度如高于200℃,则产生一种异臭气味,如同牛乳加热时产生的气味(Cooked flavour),又象啤酒放在日光下曝晒时出现的日光气味(Sun-struck flavour)。这时反应的生成物据认为是醛亚胺类。



缬氨酸 D-葡萄糖 异丁基异丁亚胺

不同的氨基酸、不同的糖、不同的温度与加热时产生的气味的关系见表4和表5。

正常情况下,面粉中含有的还原糖数量很少,在发酵期间,面粉中的淀粉酶可以水解淀粉产生少量的葡萄糖,但这些糖往往不能满足酵母生长的需要,为使发酵充分,也常外加一些糖供酵母发酵用和加强面包的色泽。面粉中也含有少量的氨基酸。面包的香气就是由糖和

不同氨基酸与葡萄糖加热褐变反应时产生的气味

表 4

氨基酸种类	加 热 温 度	
	100℃	180℃
甘 氨 酸		焦糖气味
丙 氨 酸		焦糖气味
缬 氨 酸	黑麦面包气味	刺激性强的巧克力气味
亮 氨 酸	甜巧克力气味	烧干酪气味
异亮氨酸		烧干酪气味
苯 丙 氨酸	甜花气味	莖菜花气味
酪 氨 酸		焦糖气味
蛋 氨 酸	马铃薯气味	马铃薯气味
组 氨 酸		玉米面包气味
苏 氨 酸	巧克力气味	烧焦气味
天门冬氨酸	冰糖糖气味	焦糖气味
谷 氨 酸	巧克力气味	黄油气味
精 氨 酸	爆玉米花气味	焦砂糖气味
赖 氨 酸		面包气味
脯 氨 酸	烧焦蛋白质气味	面包房气味

不同的氨基酸与不同的糖在不同温度下

加热时产生的气味

表 5

温度	糖	甘氨酸	谷氨酸	赖氨酸	蛋氨酸	苯丙氨酸
100℃	葡萄糖	焦糖 (+)	香气 (+ +)	炒马铃薯气味 (+)	煮马铃薯气味 (+)	酸○焦糖 (-)
	果糖	焦糖 (-)	弱香气	煎炸黄油样物质的气味 (-)	切碎洋白菜气味 (-)	刺激焦气 (- -)
	麦芽糖	弱香气	弱香气	烧湿木头气 (-)	煮洋白菜气味 (-)	甜焦糖 (+)
180℃	葡萄糖	炒糖果气味 (+)	鸡窝气 (-)	烧油炸马铃薯气味 (+)	洋白菜气味 (-)	焦糖 (+)
	果糖	牛肉汁气味 (+ +)	鸡粪气 (-)	油炸马铃薯气味 (+)	豆浆气味 (+)	脏臭气味 (- -)
	麦芽糖	牛肉汁气味 (+ +)	煮熟火腿气味 (+)	腐烂马铃薯气味 (-)	西洋山○菜气味 (-)	甜焦糖 (+ +)

注: (+ +)好闻气味; (+)不难闻气味; (-)令人讨厌气味; (- -)非常令人讨厌气味

各种氨基酸之间作用的总结。当其中某一成分含量较多时,这一成分对面包的香气可起较大的作用。有时为了加强某种香气,也可以加入某种氨基酸到发面团中去。

2. 面包制做方式的影响。据 Pyter 报道,面包的烘焙条件如烘焙时间的长短,直接影响到面包中还原性挥发物质的含量,即影响到香气物质的含量(表 6)。他还发现和面程度对面包外皮的颜色和面包的香气有影响。他使用相同的制面包原料(包括面粉及配料等),但混合

(揉面)时间不一样,面包的风味就不一样。如果混合时间不足,面包外皮为灰色,而混合时间充分甚至过度混合,面包外皮颜色加深,由褐色变为深褐色;同时,面包的香气也发生相应的变化,即由香气不足到香气丰富到产生令人愉快的香气。据认为,这种变化就是由于在充分混合的过程中,蛋白质的自由氨基有更多的时间与葡萄糖接触,使米拉德反应发生得更充分的缘故。

烘焙条件对面包中还原性挥发物质的影响

表 6

类 型	微 氧 化 当 量 (Micro-Oxidation equiv) V. R. S. *
正 常	420
烘焙过度	365
烘焙不足	460

* V. R. S. 即 Volatile Reduction Substances, 挥发性还原物质

3. 面包贮存条件的影响。面包从烘焙箱取出后,其加热的香气随面包贮存时间的长短和贮存方式的不同而发生转移和丢失。面包心本来没有香气;但在面包放冷过程中,一部分香气渗透到面包心中去。伊藤启二等指出,面包放冷时,风味物质(主要指香气)的消失,是由于风味物质进入到小麦淀粉的直链淀粉中去了。面包放置时间和方式对香气物质变化的影响见表 7。

面包放置时间和方式对还原性挥发物质的影响

表 7

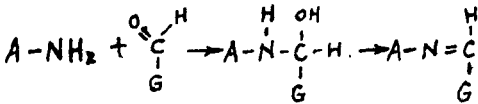
放置时间和方式	微氧化当量 (Micro-Oxidation equiv) (V. R. S.) 挥发性还原物质
从烘焙箱取出 15 分钟	440
从烘焙箱取出 1 小时	420
真空冷却 7 分钟	310
曝露在空气中 1 天	13
包起来 1 天	411
包起来 3 天	315
包起来 9 天	103
包起来并冷冻 7 天	414

从表 7 的数据可以看出,随着放置时间的延长,香气物质的丢失越来越多。但包装并冷冻贮藏,可减少香气物质的丢失。

三、米拉德反应与面包的营养

面包在烘焙过程中,伴随着米拉德反应的

发生，还原糖的含量减少，氨基酸或蛋白质的自由氨基利用率下降。该反应特别容易发生在赖氨酸的ε-氨基上，其它氨基酸如精氨酸、组氨酸、色氨酸、胱氨酸、天门冬氨酸及谷氨酸等的氨基也容易发生反应。这样就使面包的营养价值降低，特别是必需氨基酸赖氨酸的利用率下降。这一反应可表示如下：



A= 蛋白质或氨基酸 G= 糖

面包烘焙过程中赖氨酸的损失情况
(以100克面粉作原料,测定面包中的赖氨酸含量)
表 8

面包的种类		面包中赖氨酸含量			添加赖氨酸		
		实验值 (克)	计算值 (克)	损失率 (%)	实验值 (克)	计算值 (克)	损失率 (%)
总	没有添加	外皮 0.11	0.15	27			
		内部 0.20	0.20	0			
	计	0.31	0.35	10			
赖	添加0.5% D、E、赖氨酸单盐酸盐	外皮 0.15	0.23	35	0.04	0.08	50
		内部 0.30	0.32	6	0.10	0.12	17
	计	0.45	0.55	18	0.14	0.20	30
酸	添加0.25% 乙-赖氨酸单盐酸盐	外皮 0.17	0.22	23	0.06	0.08	25
		内部 0.32	0.33	2	0.12	0.12	0
	计	0.49	0.55	11	0.18	0.20	10
游	没有添加	外皮 痕量	0.004				
		内部 痕量					
	计						
离	添加0.5% D、E、赖氨酸单盐酸盐	外皮 0.038	0.084	55	0.038	0.084	55
		内部 0.087	0.120	27	0.087	0.120	27
	计	0.125	0.204	39	0.125	0.204	39
赖	添加0.25% 乙-赖氨酸单盐酸盐	外皮 0.043	0.084	48	0.043	0.084	48
		内部 0.090	0.120	25	0.090	0.120	25
	计	0.132	0.204	35	0.133	0.204	35

佐藤等研究了发酵及烘焙过程中原有赖氨酸及强化赖氨酸的丢失情况，发现赖氨酸的丢失不是在发酵过程中，而是在烘焙过程中；而且赖氨酸的丢失主要是在面包的外皮（表8）。这正说明，赖氨酸的丢失是由于烘焙过程中的米拉德反应所引起的。Morimot在制做法式面

包时，测定面包外皮及内部各种氨基酸的变化，也发现大部分氨基酸的丢失是在面包的外皮（表9）。Yu-Yen等在揉制生面团时添加不同的糖，研究面包外皮及内部氨基酸的变化情况，见表10。

法式面包制做时游离氨基酸的变化
(微克分子/克·干物) 表 9

氨基酸	面 包	
	内 部	外 皮
天门冬氨酸	0.067	0.028
苏 氨 酸	0.075	0.027
丝 氨 酸	0.100	0.042
谷 氨 酸	0.280	0.098
脯 氨 酸	0.132	0.075
甘 氨 酸	0.320	0.142
丙 氨 酸	0.177	0.078
缬 氨 酸	0.050	0.022
蛋 氨 酸	0.010	0.002
异亮氨酸	0.025	0.012
亮 氨 酸	0.052	0.022
酪 氨 酸	0.015	0.005
苯 丙氨酸	0.017	0.008
色 氨 酸	0.032	0.015
赖 氨 酸	0.177	0.075
精 氨 酸	0.060	0.052

添加不同的糖对面包内部和外皮游离氨基酸的影响
(毫克/100克干物) 表 10

糖的种类	天门冬氨酸		谷 氨 酸		丙 氨 酸	
	内部	外皮	内部	外皮	内部	外皮
阿拉伯糖	3.0	0.7	2.8	0.8	1.8	0.9
纤维二糖	3.0	0.2	4.0	1.0	1.5	0.6
半乳糖	3.6	1.4	3.6	1.2	1.4	0.8
葡萄糖	3.6	0.8	5.2	1.6	1.4	0.6
乳糖	3.6	0.6	2.8	0.7	1.6	0.8
麦芽糖	4.6	0.8	2.8	0.5	1.6	0.6
甘露糖	4.2	0.6	4.0	1.2	1.4	0.5
蜜二糖	3.4	0.5	2.8	0.4	1.5	0.8
棉子糖	4.2	0.4	4.0	0.9	1.5	0.5
鼠李糖	4.4	1.0	3.0	0.6	2.0	1.2
山梨糖	5.8	0.6	2.8	0.4	1.7	0.5
淀粉	5.8	0.6	3.0	2.9	2.2	1.2
砂糖	3.8	0.4	4.4	0.9	1.5	0.5
木糖	7.0	0.6	3.2	0.2	2.8	0.8

从表8、表9、表10所列的数据可以看出，面包在烘焙加热过程中，由于发生米拉德反应所造成的营养损失，主要是在面包的外皮。

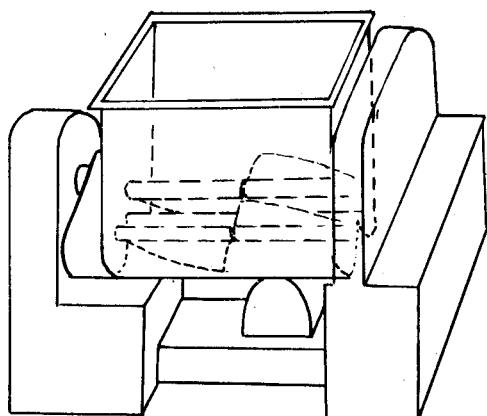
肉元生产线

童 士 佼

上海肉类食品厂生产的油炸大肉元，是上海市场的畅销肉品之一。其生产过程为：

绞肉
配料 → 拌料 → 冷冻 → 挤制肉元 → 烧煮 → 油炸 → 成品。

即：先将去皮去骨的精肉投入绞肉机，绞制肉糜；边绞边撒入2%精盐和0.2%生姜。肉绞好后，掺入熟肉皮8%，淀粉8%，白酱油2%，糖0.5%，一拼投入拌肉机（图1）图1肉元拌料机结构示意图拌和均匀；送入0℃左右的



的冷冻间冷冻一天。然后，掺入0.5%葱，挤成肉元；以90℃~100℃的温度煮或蒸约10分钟，再以140℃~150℃温度的油炸熟后即成。

过去，挤制肉元都是手工挤制的，即需耗费大量劳动力，又不卫生，肉元的大小规格也难掌握；烧煮、油炸二项也全赖手工操作，劳动强度大，效率低；而且在这些工序之间，还要穿插许多搬运环节。1958年，该厂通过技术革新，首先试制成功肉元机，将原来手工挤制肉元改由机器自动挤制；近年来，又在这一基础上试制成功肉元烧煮机和油炸机，并与肉元机连接在一起，成为“油炸肉元联合生产线”，实现了三道工序的自动化（图2）油炸肉元的生产过程，使肉元生产面貌大为改观：肉元大小规格一致；烧煮和油炸的“火候”使用仪表控制；大大简化了操作和搬运环节，防止了这些环节的对产品污染；产量也从原来的三十个劳动力每小时产量750市斤，提高到四个劳动力每小时产量2000市斤，提高20倍。

肉元机的构造原理：机器的前半部分附有绞肉机构，可将葱和冷冻后的馅充分绞碎拌；



× × × ×

综上所述，面包在烘焙过程中，由于发生米拉德反应，除了使面包外皮产生黄褐色以外，还给面包带来了特殊的香气，这是人们所欢迎的。但是，面包外皮的营养损失，特别是赖氨酸的损失，也是不可忽视的。因此，深入研究米拉德反应的机理及其各种影响因素，对于制做风味良好、营养丰富的面包以及其它粮食制食品，满足广大人民群众日益提高的生活需要，是具有重要意义的。

主要参考文献

1. 荣养学ハンドブック編集委員会编：《荣养学ハンドブック》（1974）
2. E. J. Pyler,《Baking Science and Technology》（1973）
3. 藤卷正生：《食品化学》（1976）
4. 内藤博，「荣养生化学」（1979）
5. 中林敏郎，木村进，加藤博通：《食品の变色とその化学》（1967）
6. 日本化学会编：《味とおいの化学，化学〇说》NO. 14（1976）
7. P. E. Koehler, M. E. Mason, J. A. Newell, J. Agr.《Food Chem》，17, 393（1969）
8. 食品科学便览編集委員会编：《食品科学便览》（1978）
9. Yu-Yen Linko, J. A. Johnson, J. Agrand《Food Chem》，11, 150（1963）