

国外关于食品褐变机制的研究

食品褐变，是指食品在加工或贮藏期间颜色变褐，较原来颜色变深了的一种现象。食品褐变的类型有酶促褐变、非酶促褐变、以及由微生物引起的褐变等三种类型。

酶促褐变是由于在植物组织中含有酚类被多酚氧化酶作用结果产生的褐变。一般认为水果、蔬菜主要是酶促作用引起的褐变。非酶促褐变是由于食品中氨基和羰基反应的结果引起的，是在氨基化合物和羰基化合物共存条件下发生的。这一现象是1912年由Maillard等人发现的，因此将氨基和羰基反应称之为Maillard反应。后来Hardy于1948年又通过自己的实验进一步证明阐述了Maillard反应的机理。从而对产生非酶促褐变的原因比较清楚了。

由微生物作用引起褐变机制，目前研究的并不十分清楚，因此这里着重对酶促褐变及非酶促褐变作用的机制进行较详细的叙述。

食品褐变是广泛存在着的一种常见现象。例如食品中土豆、蘑菇、苹果变色以及粮食中玉米胚部变色、蚕豆表皮变色等皆属于典型的褐变现象。食品褐变影响食味，降低食用品质，商品外观不佳，直接影响商品价值。因此研究食品褐变机制及如何防止食品褐变，具有十分重要的理论意义和实际意义。

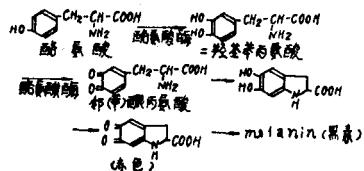
国外关于食品褐变机制的研究从1912年就开始了，关于食品褐变机制问题现已基本搞清楚。但关于如何防止食品褐变的问题，目前还缺少行之有效的方法。这是食品褐变研究方面，目前尚未彻底解决的问题。

一、酶促褐变(5—6)

在植物组织中含有酚类，通常又因含有氧化多酚的酶，致使新鲜植物及果实受损后，两者反应产生褐变。例如苹果去皮后，受损伤部位迅速变褐，就是这个道理。

多酚氧化酶的种类繁多，如酪氨酸酶、儿茶酚氧化酶、苯酚酶以及含有铁卟啉活性基的过氧化物酶，含有铜离子性基的酪氨酸酶，虫漆酶等。一般都认为是多酚氧化酶。但过氧化物酶引起多酚氧化时，过氧化氢的存在是必要的，但植物体内通常不存在更多的过氧化氢，当过氧化氢和过氧化氢酶共存在时，很多过氧化氢都被分解了。所以通常不认为过氧化物酶是褐变的主要原因。

现以酪氨酸酶为例，概述引起褐变的机理。酪氨酸在酪氨酸酶的作用下生成二氢基苯丙氨酸，继续在酪氨酸酶的作用下生成邻（苯）醌丙氨酸，继续反应生成赤色色素，最后形成黑素。



图<1>酪氨酸酶引起的褐变途径

由上述反应过程中可以看出，褐变的颜色变化是由浅到深，逐渐变褐的。即在多酚氧化酶的作用下，酚类氧化生成醌类，(酚类、醌类本身就具有淡褐色的特征)醌类继续氧化最后生成黑素。

褐变颜色的深浅，即表明褐变程度的强弱。直接与多酚氧化酶活性大小及多酚含量的多少，有密切关系。从表1中可以明显地看出：

虽然都是桃子，但品种不同，对其褐变有显著的影响。例如从表1中可见新白和罐桃C5号褐变最强烈，则相对应的多酚氧化酶活性也最大，绿原酸(多酚)含量也最

表 1 不同品种桃褐变的差异

品 种	褐变 E _{420nm}	多酚氧化酶活性 (O ₂ ·μl)	徐原酸 (mg%)	花色素 (E _{530nm})
白 大和白桃	0.083	125	0.67	0.067
新 白 桃	0.243	163	95.7	0.162
大 久 保	0.029	152	0.5	0.041
罐桃C32号	0.023	127	1.1	0.040
黄 罐桃C2号	0.050	93	4.1	0.049
明 星	0.034	144	6.6	0.063
桃 罐桃C12号	0.061	160	12.7	0.083
罐桃C5号	0.154	92	63.5	0.139

褐变：丙酮粉和果汁30℃，反应1小时。
多酚氧化酶活性：P_{g5}，30℃，基质儿茶酚，30分钟O₂吸收量。

花色素：盐酸一异戊醇法异戊醇层的吸光度。中林敏郎(1963)〔食品工志〕10, 2120
多，因而由桃子品种不同引起的褐变的强弱被认为主要是多酚含量的差异。

二、非酶促褐变(4—7)

非酶促褐变与褐变酶没有直接的关系。非酶促褐变是由氨基和羰基反应(称之为Maillard反应)结果形成的。这一反应是在氨基和羰基共存场合下发生的，作为氨基不仅是游离氨基酸，而且肽，蛋白质，胺类也都参与反应了。作为羰基化合物一方，醛、酮或者由糖分解和脂肪氧化等生成的羰基化合物都包括在内。

现以葡萄糖和氨基酸的褐变反应为例，概述非酶促褐变的机理如图2所示：非酶促褐变大致可分为三个阶段进行，初期阶段(反应生成物为无色)，中期阶段(反应生成物为淡黄色)，终期阶段(反应生成物强烈着色)。

初期阶段，葡萄糖和氨基酸缩合成氮配糖体，然后与果糖氨基酸发生转位变成阿玛得利(Amadori)转位生成物(反应初期阶段)。

在相继的中期阶段糖—氨基结合体发生分解，由于阿玛得利转位生成物的1,2—烯醇化的氨基还原酮脱水之后生成3—脱氧葡萄糖酮醛(3-DG)，自动氧化生成葡萄糖醛。3-DG脱水生成3,4一二脱氧葡萄糖酮醛(不饱和酮醛糖)，再脱水生成5—羟甲基

—2—糠醛(HMF)中期阶段到此为止。

终期阶段：中期阶段的生成物3—脱氧酮醛糖和不饱和酮醛糖都具有酮醛的反应特性，不稳定与氨基酸反应形成褐色物质，完成了非酶促褐变的全过程。

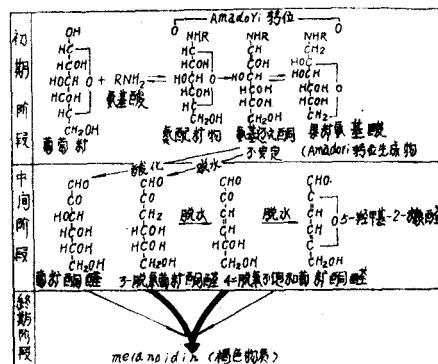


图2 由葡萄糖和氨基酸引起的褐变反应机理

三、与褐变有关的环境条件(5—6)

作为影响褐变因子的羰基化合物，氨基化合物主要是受PH、水份、温度、氧气、金属等影响而增加。

在羰基化合物中，褐变速度最快的是2—己烯醛(CH₃CH₂CH₂CH=CHCH₂O)这样的α·β—不饱和醛，α—二羰基化合物也容易褐变。但酮褐变速度慢，抗坏血酸这样的还原酮类具有烯二醇结构，显示出很强的还原力、易被氧化，在空气的存在下被氧化为氧化型的α—二羰基化合物，因此容易褐变。

在还原糖中，认为五碳糖反应活性强，平均约比六碳糖褐变速度快10倍。五碳糖的褐变速度顺序是核糖大于阿戊糖大于或者等于木糖；六碳糖的褐变顺序为半乳糖大于甘露糖大于葡萄糖。而果糖就其褐变速度的区别是属于酮糖。

氨基化合物能单独引起褐变。当于羰基化合物共存时可促进褐变的进行。关于氨基酸肽蛋白质，胺类褐变，一般是胺类比氨基酸褐变速度快，而赖氨酸的ε-氨基那样的末端氨基比α-氨基酸的氨基容易褐变。各种氨基酸引起褐变的比较如表2所示：

各种氨基酸引起的褐度比较

表 2

氨基 酸	结 构 式	着色度 (500nm)
甘氨酸	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	1.65
DL-d丙氨酸	$\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{H}$	0.77
β -丙氨酸	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	2.00
DL-2-氨基酪酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{H}$	1.00
4-氨基酪酸	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	2.30
2,4-二氨基酪酸 (2 HCl)	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{H} \cdot 2 \text{HCl}$	0.85
DL-缬氨酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{H}$	1.07
5-氨基吉草酸	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	1.88
DL-鸟氨酸 (HCl)	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{HCl}$	3.07
DL-乙氨酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{H}$	1.21
6-氨基乙酸	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	0.70
L-赖氨酸	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{H}$	0.70
D-葡萄糖 (只此)		0.64

图 8 PH对糖和氨基酸引起褐变的影响
H Kato (1956): Bull. Agr Chem. Soc Jap 20 273 糖 (0.25M) 和氨基酸 (0.5M) 的水溶液100°C加热30分钟

A: 葡萄糖
B: 果糖
C: 葡萄糖 + β -丙氨酸
D: 果糖 + 甘氨酸
E: 木糖 + 甘氨酸
F: 木糖 + 赖氨酸 - HCl
G: 木糖 + β -丙氨酸

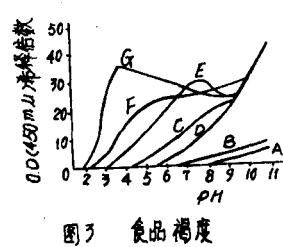


图 8 食品褐度

(1) PH
由图(3)可以明显看出，在PH3以上PH越大，褐变速度越快。抗坏血酸PH3左右最稳定，接近碱性越不稳定，容易褐变。在PH3以下酚糖不稳定产生褐变。

(2) 水份

氨基和羰基反应时，溶液浓度越高，反应进行的速度越快。完全干燥状态反应则不能进行。水份在10—15%认为最适宜褐变。

(3) 温度

褐变反应受温度的影响很大。温度相差10°C发生褐变的速度差3—5倍。因而在10°C以下的冷藏食品，可以防止褐变。

(4) 氧气

由抗坏血酸脂肪的自动氧化引起的酶促

褐变氧气能促进褐变。氨基和羰基反应，在加热80°C以上时与氧空存在与否无关。在室温贮藏时，氧气的存在能促进褐变。

(5) 金属

金属离子的影响由条件不同而改变。一般金属和酮作为还原酮类氧化的催化剂对褐变有促进作用。因而避免混入这些金属离子对防止褐变是必要的。

四、食品褐变的防止

关于添加亚硫酸盐(一般使用NaHSO₃)防止食品褐变的问题，目前在生产单位有些应用，因此这里简单的加以介绍。根据Embs等人见解，亚硫酸盐的防止褐变的机理是：在多酚类的氧化过程中形成的醌类与亚硫酸盐生成了加成化合物，使醌类不能继续进行反应形成黑素，这样即可推迟褐变反应的发生。可见亚硫酸盐不是直接作用于多酚氧化酶，多酚氧化酶所催化的从酚类到醌类的氧化反应仍可照常进行，直到添加的亚硫酸盐消耗完毕之后，褐变又将重新开始。

对于褐变非常迅速的食品，在加工处理之前，通过添加适当浓度的亚硫酸盐溶液推迟了褐变反应的时间，保持了加工食品的新鲜程度。因此亚硫酸盐之类的褐变防止剂具有很大的实际意义。(收稿日期 78.11)

孟庆生 莫汝金