

反应香料

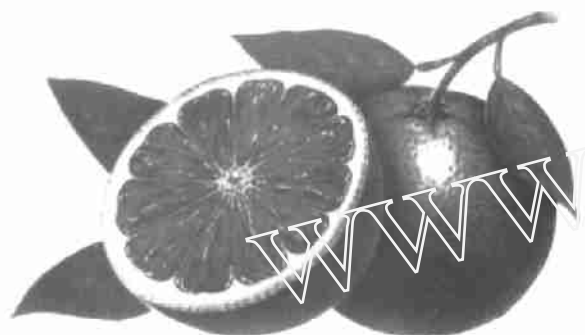
汪秋安

摘要: 本文对食品加热调味料产生具有重要位置的美拉德反应进行了描述,并介绍美拉德反应——糖与氨基酸的反应在调制反应香料中的应用。

关键词: 反应香料 美拉德反应 应用

Abstract: The Flavor of cooked food is attributed to a complex mixture of compounds produced by heat processing. The Maillard reaction (amino acids reacting with reducing sugars via strecker's degradation) producing these aroma components is described. Application of carbohydrate and amino acid in processing flavor is presented.

Key words: processing flavor, Maillard reaction, application



酸、碳水化合物、脂质与维生素等。这些原料的用量比例,反应时的酸碱值,加热时间,温度等都会对香料基质香味造成影响。下面就以肉类香料为中心,对加热香气,前体,生成机理及其调制法进行论述。

1 美拉德(Maillard)反应

食品分为像新鲜蔬菜,水果等在新鲜状态时食用的食品 and 通过某种方法加热加工烹调后食用的食品。后者由于在加热过程中发生热分解、氧化反应或生物化学反应,形成了食品独特的风味。这类由加热处理所生成的香料被称为过程香料或反应香料。

反应香料的制法是将食品或食品的组成成分以热加工方式产生香味,使之成为香料基质,然后再添加香味增强剂或其他风味剂而制成调味香料。反应香料的制造原料包括蛋白质、氨基



图1

1912年L.C. Maillard发现了食品加工过程中,发生在氨基酸与还原糖之间的非酶褐变反应(后称美拉德反应),1953年Hodge对该反应的机理提出了系统的解释(见图1)。在该反应中有大量的呋喃、吡嗪、噁吩等杂环化合物的生成,这些化

汪秋安 湖南大学化学化工学院 410082
收稿日期: 1997-07-11

合物赋予各种食品以独特的香气。

美拉德反应一般分为3个阶段,(1)起始阶段:还原糖(如葡萄糖、果糖等)与含氨基化合物进行缩合反应形成西佛碱,再进行环化产生N—取代糖胺,最后进行Amadori转位,形成Amadori化合物(即1—氨基—1—脱氧—2—酮糖)。如果反应物是酮糖则生成酮糖胺,进行Heyns转位产生Heyns化合物(2—氨基—2—脱氧—1—醛糖)。(2)中间阶段:Amadori(成Henys)化合物主要经过以下3路径:1)在酸性下进行1,2—烯醇化反应生成羟甲基糠醛(HMF)或糖醛;2)碱性下进行2,3—烯醇化反应,产生还原酮类及去氢还原酮类,继续进行分裂反应形成含羰基及含双羰基化合物以进行最后阶段的反应,或是与氨基酸进行Strecker分解反应产生strecker醛类;3)在高温下进行分解反应;(3)最终阶段:此阶段最为复杂,主要包括还原酮类及去氢还原酮与反应分解生成的NH₃或H₂S化合生成杂环化合物,和由中间阶段裂分的含羰基化合物、醛类和其他小分子(如H₂S、NH₃等)杂环化。以及中间阶段的产物与含胺基化合物发生聚合反应产生类黑精色素等。

2 影响反应香料产生的条件

一般由氨基酸和糖加热反应所生成的香气受糖的种类,更受氨基酸的种类变化的影响,会发生显著的变化。如苯丙氨酸与麦芽糖加热生成令人愉快的焦糖样甜的香气;它与果糖加热时,产生令人不快的焦糖臭味;它与二羟基丙酮加热时,生成风信子香气。使用蛋氨酸时,与二羟基丙酮的加热生成令人愉快的烤土豆香气;它与葡萄糖加热时,则变为烹调过头的土豆样香气;它与还原性二糖麦芽糖加热,生成烹调过度的甘蓝样香气。

即使是同一种氨基酸和同一种糖进行加热反应,因加热温度等反应条件不同,生成的香气也有相当的差异。(表1)表示各种氨基酸与葡萄糖

组合,在120℃、180℃加热时生成的香气评价。

(表1) 在120℃和180℃下加热葡萄糖和各种氨基酸时产生的香气

氨基酸	香气特征(120℃)	香气特征(180℃)
缬氨酸	温和的面包皮	浓郁的巧克力
亮氨酸	温和的面包皮	烧焦的乳酪
异亮氨酸	温和的面包皮	烧焦的乳酪
苯丙氨酸	强烈的花香	紫罗兰、紫丁香
天冬氨酸	强烈的面包皮	焦糖
谷氨酸	温和	烧焦的糖
精氨酸	无明显香气	烧焦的糖
蛋氨酸	强烈的烤土豆	土豆
脯氨酸	强烈的面包、饼干	令人愉快的面包、饼干
组氨酸	无显示香气	黄油香调
赖氨酸	微弱	面包

用半胱氨酸—葡萄糖和半胱氨酸—丙酮醛组合,在无水条件下,在80~190℃下加热时所生成的香气见(表2)。

(表2) 含硫氨基酸与羰基化合物反应的香气评价

样品	温度(℃)	香气评价
	80	日本饼干
半胱氨酸	100	弱的芝麻香
+	130	芝麻香
丙酮醛	160	具芝麻香气的日本饼干
	190	烧焦的芝麻
	80	无气味
半胱氨酸	100	无气味
+	130	具芝麻香气的日本饼干
葡萄糖	160	具芝麻香气的日本饼干
	190	烧焦的芝麻

为了把美拉德反应用于食品工业,各国学者作了大量的研究。Shibamoto对D—葡萄糖与氨基酸反应的模拟系统中影响吡嗪类化合物生成的几种条件进行了研究。Golovaja研究了美拉德反应中对肉香起决定作用的硫化物,如含硫化物2—甲基—3—咪喃硫醇在低浓度时具有良好的肉类香味,它易于在酸性下由还原糖焦糖化

产物HMF与半胱氨酸裂解物 H_2S 反应所产生。我国研究工作者刘丹等人将所试验用的氨基酸和葡萄糖按量加入三口瓶中,加入适量的去离子水使干物浓度达60%,然后在105~110℃下搅拌反应30min,产物用去离子水稀释至50%浓度,在45~50℃下用闻香纸蘸取进行香气评价,结果表明,当Glu40%,ASP25%,Arg4%,Gly3.4%,Ala10%,Pro5%,lysH1.2%,D—葡萄糖1.4%时,采用该体系制得的物质肉香逼真、浓郁。当混合物中含有其他氨基酸时,反应产物带有异味。

3 反应香料的调制

实际作为食品赋香剂的反应香料,它是在参考各种加热加工食品的香气成分分析结果,其香气成分的前体,生成机理,以及各种食品成分模型体系的加热分解、相互作用(如美拉德反应)等众多基础性研究成果后,配制而成的。在制造肉味调味料配方中,也可配合使用某些植物萃取液如洋葱、芹菜等来增加香辛料特殊香气。而菇类萃取物如洋菇、香菇萃取物等,则由于含有硫化物、蛋白质与核苷酸,可用作香味增强剂。下面举出一些反应香料的调制例子。

例1: 半胱氨酸0.5份,核黄素0.5份,6—脱氧己糖0.5份,水20份,于100~110℃蒸汽浴中加热1~1.5h,可产生类似水煮牛肉或烘烤牛肉的香味料。

例2: 酵母自体水解液(固形物80%)69.5份,小麦蛋白水解液(固形物80%)21.4份,新鲜洋葱提取物0.53份,半胱氨酸0.8份,维生素B1 0.8份,次黄嘌呤核苷酸(IMP)5.3份,葡萄糖1.6份,于125℃下加热3min,得上佳肉味香料。

例3: 小麦面筋蛋白酸水解物480.9g,半胱氨酸盐酸盐56.0g,木糖(xylose)70.0g,油脂50.0g, H_2O 500.0g,在130℃的油浴中加热回流2h,然后冷却至50℃,再混入玉米淀粉400g及水600g,搅拌均匀后,即可喷雾干燥得烤猪肉香气的黄褐色粉末制品。

例4: 将巯基乙酸4g、核糖10g、木糖6g、小麦谷蛋白水解物(水分20%)115g和水105g混合后,调整到pH6.5,加入人造奶油72g,在100℃下搅拌2h,冷却后,除去上层的人造奶油,得到有烘烤牛肉香气的反应生成物。因此,可以将该赋香剂制造成溶液、酱、粉末中的任何一种形态,添加到汤、调味料、畜类肉加工食品中,能赋予强烈的肉香味。

例5: 将脯氨酸1.5g,半胱氨酸1.25g、蛋氨酸0.3g、核糖0.8g、黄油风味物0.2g、甘油20ml混合,在120℃下搅拌1h,所得的生成物有强烈的肉风味,用热水稀释(11:2g)后,得到具有显著的肉风味的清澈液体。

例6: 将麦芽糖9.6g,葡萄糖2.4g,精氨酸3.5g,精氨酸盐酸盐1g,甘氨酸0.5g,天冬氨酸1g,甘油100g,水50g装入密闭容器中。用二氧化碳加压到 $12kg/cm^2$,在120℃反应5h后,冷却,可得到具有咖啡风味的产物。将它加入乳糖咖啡和咖啡果子露等饮料、冰淇淋等冷食品,饼干和果子酱等糕点类中,能够赋予咖啡风味。

例7: 将精氨酸1份,木糖0.8份,卵磷脂0.3份混合,在190℃下搅拌5min,冷却后,得到具有杏仁香气的粉末,将本品少量涂在刚烤成的小甜饼干上,可使小甜饼干的风味明显改善。

例8: 将葡萄糖5g,缬氨酸3g,亮氨酸3.2g,水100g装入密闭容器中,用 N_2 加压到 $100kg/cm^2$,在115℃下搅拌加热3h后,冷却,得到具有奶油巧克力风味的赋香剂。

参 考 文 献

- [1] Anonymous, Perfumer & Flavorist, 1995,20(1):16~17.
- [2] 高桥英夫,香料(日)1994,184:77~90
- [3] 刘丹,陈锡明,香料香精化妆品,1996,(2):15~17.
- [4] British Patent,(1968),1,130,631.
- [5] U.S. Patent,(1973),3,761,287.