

4.3 美拉德反应一般随 pH 值的升高而加剧, 大多数工作者将该反应限于 pH3~10, pH 值偏酸性时会抑制美拉德反应, 偏碱性时则会加速该反应。因为氨基酸是一类两性离子, 它在碱性介质中 (pH $\geq$ 5) 呈阴离子, 此时氨基反应性较强, 易发生褐变反应。

4.4 仅靠美拉德反应产物作为香味料的制取是不够的。还需要增添某些微量的添加剂, 如二羰基化合物 (Vc、丁二酮、乙二醛) 或杂环化合物。这与增加 strecker 降解反应的强度有关, 故能起明显增香效果。当然应当选用那些对人体健康完全无妨的化合物作为添加剂。

## 5 结束语

美拉德反应赋予食品以整体的愉快、诱人的风味。目前风味化学家们研制了各种模拟食品香味料及烟用香味料。预计今后的工作主要是加强应用研究, 不仅要研制出与天然食品一样的香味料, 并且还要研制出能为人们所喜爱

的新型食用香味料。因此美拉德反应的发展远景无限广阔。但是从营养观点来考虑, 美拉德反应是不利的, 因为氨基酸与糖在长期加热过程中会使营养价值下降甚至会产生有毒物质。因此利用美拉德反应制取香味料时就必需控制好反应条件, 如温度不超过 180℃、时间不超过 4 h、pH $\geq$ 7、含水量不超过 25%、注意增添某些活性添加剂等。

## 参考文献

- 1 Miloslar Rechcigl et al. Handbook of Nutritive Value of Processed food. 北京: 轻工出版社, 1989, 477~503, 523~531.
- 2 胡见曙. 食品香味与美拉德反应. 化妆品与香料, 1991, 18 (2) : 19~25.
- 3 Hodge J. E. J. Agric. Food chem. I. 1953, 928~943.
- 4 李家瑞编译. 食品化学. 北京: 轻工出版社, 1987, 153~156.

# 美拉德反应机理研究新进展

王 擎 施正学 东北农学院食品科学系 150030

**摘要** 美拉德反应在食品、生物体系中具有重要的意义。现在一般接受的反应机理是: 开环形式的 Amadori 重排产物经 1、2-和 2、3-烯醇化, 然后进行脱水, 但这一假说不能很好地说明模拟体系中美拉德反应产物的形成途径。新近提出的现状 Amadori 产物直接脱水机理则能对反应过程中杂环和多聚产物的来源作出很好的解释。该机理对美拉德反应的控制, 风味化学研究都具有直接的指导意义。

**关键词** 美拉德反应 反应机理 环状阿马多里重排产物 直接脱水

**Abstract** A new mechanism for Maillard reaction (direct dehydrations from cyclic forms of the Amadori products) proposed by Yaylayan was introduced, which expounded the origin of different heterocyclic and polymeric compounds produced during the course of the reaction.

**Key words** Maillard Reaction Reaction Mechanism Cyclic Form of ARP Direct Dehydration

在一次不成功的人工合成多肽的尝试中 (1912) Louis-Camille Maillard 偶然发现了现今以他名字命名的著名反应。近年美拉德反应继续成为医学、食品营养界的研究热点<sup>[1]</sup>, 1981~

1990 年间还专门举行了五次美拉德反应国际专题讨论会。由于美拉德反应在温和条件下就能被启动, 因而具有特别重要的意义。许多室温下储存的食品会慢慢变成棕色; 在生理条件

下酶和其它体蛋白(如胶原蛋白和眼晶体蛋白)也会发生糖基化反应,从而改变其生理活性。DNA也能发生糖基化,因此产生“葡萄糖诱导的致癌作用。”蛋白质和DNA功能的这种改变可能导致生理和免疫过程的失调,并引起早衰<sup>[2]</sup>。

由于美拉德反应过程的复杂性,对其机理的研究进展还很慢。Amadori重排产物(ARP)是所有机理中都涉及的一个重要的中间产物,由氨基和羰基缩合形成,可以稳定存在(见图1第1个结构式)。室温下ARP的形成很慢,因为作为反应物的还原糖首先需经互变异构形成开链形式,而正常情况下,单糖和ARP中无环形式只占1%左右。随着温度的上升,开链形式所占比例有所增大,但所增加的绝对数量并不大<sup>[3]</sup>。

1953年Hodge提出,美拉德反应全部产物都是由中间产物经“洛伯丢希伦-Van Ekenstein”转换产生的,反应中必须经过开环,1,2-及2,3-烯醇化等步骤(见图2)。此后许多人对氨基酸残基和pH对ARP降解途径的影响进行了研究,并根据Hodge的ARP1,2-和2,3-烯醇化机理预测,试图对美拉德反应产物进行分类鉴定。一般认为,碱性条件下,由于邻近N原子的影响,糖碱基C<sub>1</sub>上的电子密度增大,使1,2-烯醇化转为困难,对含强碱性

氨基酸碱基的ARP来说,这种作用更明显。因此碱性条件下ARP一般进行2,3-烯醇化。酸性条件下,N被质子化,由于带正电的N原子的吸引,电子离开C<sub>1</sub>,使1,2-烯醇化较易进行。但这种ARP无环互变异构体烯醇化假说无法解释ARP受热形成的产物的复杂性,并且理论预计的产率也与实际值也有很大的差异。酸性氧化氮溶液中D-果糖或D-葡萄糖受热分解形成5-羟甲基-2-糖醛(HMF)的实验表明,所形成的HMF呋喃环上并不含有与碳结合的氧,这一结果表明反应中未发生开环,而可能是以呋喃糖直接脱水的途径进行的。

与变旋反应相比,温度上升更有利于脱水反应的进行。因此更应考虑单糖和ARP的呋喃或吡喃糖环直接脱水的可能性。根据新提出的假说,ARP椅式吡喃果糖环可能是以半缩醛羟基和C-3H的反式消去(E2型机理)方式进行直接脱水的,由于有180°的扭转角加之半缩醛羟基的不稳定性都使这一过程更易进行(见图1结构式1)。脱水开始以后环可呈现船式构象(图1结构式2),以容纳分子C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>间的双键。C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>键再失去一分子水,就形成一个吡喃环,其3,4位各有一个羟基(图1结构式3)。这种脱水作用可由酸碱催化。

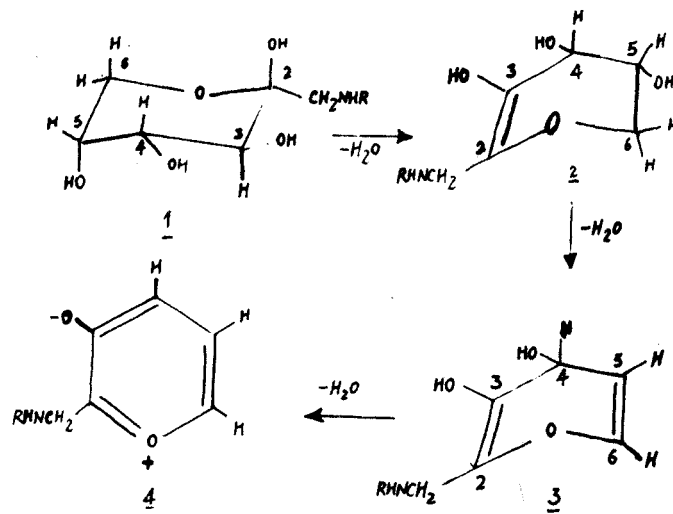


图1 环状ARP的间接脱水

在酸性和碱性条件下,4-羟吡喃可进行芳化形成吡喃锌离子(吡喃 翁甜菜碱)<sup>[4]</sup>(图 1 结构 4)。由此我们也可以推测 ARP 的呋喃果糖互变异构体也应该能够以类似的脱水反应形成呋喃锌离子。Yaylayan & sporns (1987) 还据此提出了由呋喃糖直接脱水形成 HMF, 由吡喃糖直接脱水形成 2, 3-二氢-3, 5-二羟-6-甲基-4H-吡喃-4-酮的机理<sup>[5]</sup>。长期以来这两种物质一直被当作 1, 2-和 2, 3-烯醇化途径的指示物, 改用直接脱水机理我们也同样能很好地说明其来源。

由 ARP 产生吡喃锌离子可进一步进行 1, 3-偶极环加碱反应, 因此可用冰片烯作为捕获剂捕获吡喃锌离子。Yaylayan (1991) 的研究提供了葡萄糖-甘氨酸模拟美拉德反应体系中吡喃锌离子存在的间接证据。而采用糖类和 ARP 的电子碰撞质谱可直接观察到单糖类直接脱水, 形成吡喃锌离子的过程<sup>[6,7]</sup>, 由于电子碰撞裂解作用与高温下溶液中所进行的过程很相似, 因此可以认为溶液中的 ARP 也能发生同样的脱水反应。

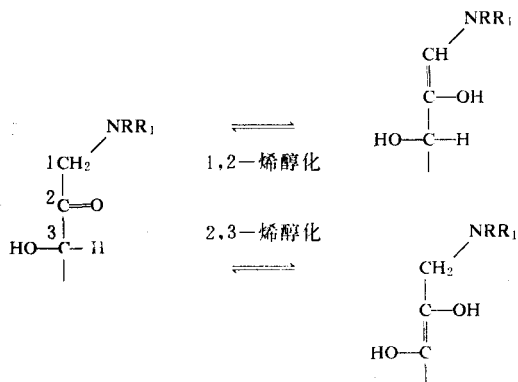


图 2 1, 2-和 2, 3-烯醇化

吡喃锌离子的形成具有重要的意义。由于该离子 2, 4, 6 位具有强的亲电子性, 可进行各种亲核反应, 形成吡喃。提高温度时, 吡喃可进行电环化开环, 形成共轭产物。这样的共

轭产物还可进行区域专一的再环化, 形成 5 员, 6 员, 7 员杂环化合物<sup>[4]</sup>, 而美拉德反应中的这些杂环化合物有许多是重要的风味物质。

吡喃锌离子的存在还可以说明美拉德反应初始阶段一些多聚物形成的机理: 如果吡喃锌离子侧链氨基酸碱基 I 仍然保留着 N 原子, 那么它就能加入到另一分子上的吡喃翁环上, 形成二聚物。第二个分子上的游离氨基可重复这一过程, 直至形成多聚物。若把吡喃锌离子作为其单体单元, 多聚体的结构就可以得到很好的解释。由于吡喃锌离子具有很强的荧光特性, 如果用直接脱水的机理, 也就能很好地解释美拉德反应中多聚物开始形成时荧光迅速减少的现象。

从以上的讨论可以看出, 近年提出的环状 Amadori 重排产物直接脱水假说能较好地说明美拉德反应机理, 有助于对热处理食品中美拉德反应过程的控制以及 ARP 分解产物的预测。由于 ARP 分解产物中有许多是重要的风味前体物质, 弄清 ARP 分解规律对风味化学研究也将具有重要的指导意义。

#### 参 考 文 献

- 1 Finot, P. A. et al. The Maillard Reaction in Food Processing. Human Nutrition and physiology, Birkhäuser Verlag, 1990.
- 2 Baynes, J. W. and Monnier, V. M. The Maillard Reaction in Aging. Diabetes, and Nutrition, Alan R. Liss, 1989.
- 3 Angyal, S. J. Adv Carbonhydr. Chem. Biochem, 1984, 42: 15.
- 4 Balaban, A. T. et al. Pyrylium Salts, Synthesis, Reaction and Physical Properties. Academic Press, 1982.
- 5 Yaylayan, V. and Sporns, P. Food Chem, 1987, 26: 283~305.
- 6 Yaylayan, V. Trends in Food Science and Technology, 1990, (1): 20~22.
- 7 Yaylayan, V. and Sporns, P. J. Agric. Food Chem, 1989, 37, 978~981.