

• 综 述 •

美拉德反应研究现状及对中药炮制和制剂工艺研究方法的影响

周逸群^{1,2,5}, 贺福元^{1,2,3,5*}, 杨岩涛^{1,3,5}, 石继连^{1,2,5}, 邓凯文⁴, 唐宇^{2,5}, 刘文龙^{1,2,5}

1. 湖南中医药大学药学院, 湖南 长沙 410208
2. 中药药性与药效国家中医药管理局重点实验室, 湖南 长沙 410208
3. 湖南中医药大学 现代中药制剂制备技术与评价实验室, 湖南 长沙 410208
4. 湖南中医药大学第一附属医院, 湖南 长沙 410007
5. 湖南中医药大学 中药超分子与数理特征化实验室, 湖南 长沙 410208

摘 要: 美拉德反应主要是羰基和氨基化合物之间发生的非酶促反应, 也称为羰氨反应, 广泛存在于食品加工中。“药食同源”的中药在加工炮制与制剂过程中, 存在比食品加工更复杂的美拉德反应, 攸关中药炮制与制剂产品的质量, 会改变中药炮制及制剂成品的色泽、药味, 会产生具有药理活性的新成分, 是中药制剂呈“黑精”的重要原因, 将对中药炮制与制剂质量产生重要影响, 应对目前中药炮制与制剂的研究方法进行补充完善。从美拉德反应机制、历程、影响因素与生理作用等方面进行综述, 根据“药食同源”论探讨中药炮制与制剂过程的美拉德反应及工艺研究方法。

关键词: 美拉德反应; 中药炮制; 中药药剂; 超分子化合物; 药食同源; 黑精; 药味

中图分类号: R283.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)01-0125-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.01.024

Research situation of Maillard reaction and its influence on research methods for processing and preparation process of Chinese materia medica

ZHOU Yi-qun^{1,2,5}, HE Fu-yuan^{1,2,3,5*}, YANG Yan-tao^{1,3,5}, SHI Ji-lian^{1,2,5}, DENG Kai-wen⁴, TANG Yu^{2,5}, LIU Weng-long^{1,2,5}

1. College of Pharmacy, Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410208, China
2. Property and Pharmacodynamic Key Laboratory of TCM, State Administration of Traditional Chinese Medicine, Changsha 410208, China
3. Pharmaceutical Preparation Technology and Evaluation Laboratory of TCM, Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410208, China
4. The First Affinity Hospital, Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410007, China
5. Supramolecular Mechanism and Mathematic-Physics Characterization Laboratory for Chinese Materia Medicine, Changsha 410208, China

Key words: Maillard reaction; processing of Chinese materia medica; pharmaceutics of Chinese materia medica; supramolecule compounds; medicinal and edible; melanoidin; ingredients in prescription

中药来源于自然界, 多以动植物的药用部位入药, 均有食物的天然属性, 俗称“药食同源”。由多个中药依中医基本理论遣方用药组成的中药复方从

化学物质的存在形式上也具有“药食同源”性。中药需经炮制和制备成制剂方可临证治病救人, 因此, 要阐明中药复方配伍与作用机制, 首先就要解决中

收稿日期: 2013-08-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81073142, 81173558, 81270055); 国家博士点基金项目(20124323110002); 湖南省自然科学基金重点资助项目(11JJ2055); 湖南省教育厅“十二五”药学重点学科资助

作者简介: 周逸群(1990—), 女, 湖南中医药大学2011级硕士研究生, 主要从事中药制剂与炮制新技术的研究。

Tel: 15074953073 E-mail: zhouyiqun123@sina.com

***通信作者** 贺福元(1965—), 男, 教授, 博士生导师。Tel: (0731)5381372 13787213681 E-mail: pharshmsharking@tom.com

药复方在炮制和制剂过程中的基本化学变化规律：是原成分的动态迁移为主还是化学反应为主？或两者兼有？这是保证中药制剂临床疗效稳定的最基本条件。众所周知，食品在加工过程中，还原糖类与蛋白质会产生美拉德反应（Maillard reaction），对食品的色泽、香味与营养产生重大影响，那与食品同源的药也会产生类似的反应，同时还有还原性的药物成分介入，因此可以预期中药在炮制加工与制剂过程中，定会产生比食品加工更为复杂的美拉德反应，将对中药复方制剂质量产生重大影响。基于此，本文对美拉德反应研究、在食品行业应用及生理活性研究的基本情况综述，然后预测中药炮制与制剂过程中可能存在的美拉德反应，并对中药炮制与制剂中美拉德反应的研究提出思路。

1 美拉德反应及研究现状

1912年，法国化学家 Maillard 发现甘氨酸和葡萄糖混合加热的时候形成褐色物质，1953年 Hodge 等^[1]把这个反应正式命名为美拉德反应，又称为非酶褐变（non-enzimic browning）。在日常生活中，美拉德反应随处可见。煮奶茶的香味、加热咖啡的芳香、烘焙糕点的诱人色泽和芳香，甚至于传统美食北京烤鸭的特殊风味等都来自这种反应。由此想到中药炮制与制剂过程中所产的“药香与黑精”，这一现象与美拉德反应不无关系，而美拉德反应产物又具有一定的生理活性，甚至毒性，因此研究中药炮制与制剂过程的美拉德反应对指导正确建立中药炮制、制剂及药理研究方法是不可或缺的重要内容。下面就从该反应的化学机制、历程、影响因素及生理活性方面的研究进行综述。

1.1 美拉德反应机制、历程与产物

1.1.1 反应机制 美拉德反应主要是氨基化合物（可来源于动植物中的有机胺、氨基酸、蛋白质等，还包括中药中的生物碱）和羰基化合物（如还原糖、脂质以及由此而来的含醛、酮、多酚、抗坏血酸、类固醇等，还包括中药中蒽酮、黄酮、环烯醚萜、挥发油及甾酮类）之间发生的非酶促反应，也称为羰氨反应^[2]。

1.1.2 反应历程 Maillard 在 1912—1917 年对美拉德反应做了卓有成效的研究，而后 Hodge 等将这个反应历程归纳成反应线路图，可概括为 3 个阶段。

（1）开始阶段：含氨基化合物中的亲核性氮原子对含羰基碳化合物的羰基进攻，加成得到 1 个羟基胺（N-葡萄糖基胺），经脱水得到不稳定的亚胺衍

生物——薛夫碱，再经过 Amadori 重排反应后，生成 1-氨基-1-脱氧-2-酮糖，该反应是可逆的，在 25℃ 时可自发进行^[3]。

（2）中间阶段：1-氨基-1-脱氧-2-酮糖可以通过 3 条路径进行反应^[4]。①当 pH≤7 时，利于 1, 2-烯醇化。若参与反应的是戊糖，则 Amadori 重排反应的产物主要发生 1, 2-烯醇化而形成糠醛（furfural）；若参与反应的是己糖，则生成羟甲基糠醛（hydromethyl furfural, HMF），这一过程可看成糖类脱去 3 分子水生成糠醛衍生物，其中含氨基化合物先加成后脱除，相当于起催化剂的作用；②当 pH>7 且温度较低时，利于 2, 3-烯醇化。1-氨基-1-脱氧-2-酮糖较易发生 2, 3-烯醇化而形成还原酮类（reductones），如乙酰基烯二醇。还原酮较不稳定，既有较强的还原作用，也可异构成脱氢还原酮（dehydroreductones），如 1-甲基-2, 3-二羰基化合物，这一过程含氨基化合物也起催化作用，帮助糖类脱去 2 分子水生成邻二羰基衍生物。③当 pH>7 且温度较高时，利于裂解。1-氨基-1-脱氧-2-酮糖较易裂解产生很多高活性的中间体，如 1-羟基-2-丙酮、丙酮醛、二乙酰基等。这些中间体还可继续参与反应，如脱氢还原酮易使氨基酸发生脱羧、脱氨反应形成醛类和 α-氨基酮类，即 Strecker 降解反应。

（3）终期阶段：包括环化、降解、重排、异构和进一步缩合等一系列反应，过程复杂，机制尚不清楚。主要是中间阶段的产物与胺类发生醛基-氨基等反应，最终生成棕色甚至是黑色的的大分子物质，统称为类黑素（melanoidin）。

1.2 美拉德反应的影响因素

影响美拉德反应的因素很多，主要有糖类和氨基酸的结构，还有温度、反应时间、pH 值、水分、高压、辐照等，前者主要影响美拉德反应产物的类型，后者通常是反应的动力学影响因素。

1.2.1 底物 在美拉德反应中，参与反应的主要是还原糖和氨基酸，可以是双糖、戊糖和己糖。可用的双糖有乳糖和蔗糖；戊糖有木糖、核糖和阿拉伯糖；己糖有葡萄糖、果糖、甘露糖、半乳糖等。据报道，五碳糖褐变速度是六碳糖的 10 倍，还原性单糖中五碳糖褐变速度排序为核糖>阿拉伯糖>木糖，六碳糖排序为半乳糖>甘露糖>葡萄糖。不同的糖与赖氨酸反应的活性次序为木糖>半乳糖>葡萄糖>果糖>蔗糖^[4]。氨基酸的种类和浓度对美拉德反应的产物类型也有很重要的影响，不同种类的

氨基酸在美拉德反应中可产生不同的风味物质,这一特点对食品工业意义重大,同样对中药炮制与制剂产品的质量影响很大。

1.2.2 温度和时间 一般在 20~25 °C 条件下即可发生美拉德反应,其受温度的影响很大。温度越高,褐变速度越快。温度每提高 10 °C,反应速度大约增加 3~5 倍。如 100 °C 反应 2 h 得到的甘氨酸和葡萄糖的色度,在 56 °C 条件下需要 250 h^[5]。温度不仅影响反应的速度,而且影响反应物的浓度和它们之间的相互作用。Chen 等^[6]研究发现,温度为 45 °C 时,葡萄糖反应的速度比半乳糖要快,产生的褐色物质要多,但是在 60 °C 时,两者的情况相反。

1.2.3 反应体系中的 pH 值 pH 值可影响美拉德反应的许多途径,因此对反应的速度有重要的影响。美拉德反应一般随着 pH 值的升高而加剧,对大多数美拉德反应来说,仅限于 pH 3~10。而 pH 值偏酸性时则会抑制美拉德反应的发生,偏碱性时会加速美拉德反应^[7]。此外,反应体系的 pH 值对美拉德反应的产物类型也有着至关重要的影响。因为羰基和氨基随着体系氢离子浓度的变化会发生不同程度的离子化,而这些基团的离子化是非常关键的。羰-氨缩合具有依赖性,是非酶褐变的限速步骤。在酸性环境中,羰-氨的亲核加成比较困难,所以含氮物质的种类和产量都很低,但是易于发生糖的异构和脱水,产生糠醛类物质^[8]。

1.2.4 含水量 水分在食品中作为一种介质,其量与美拉德反应密切相关,通常用水分活度来表示食品中含水量的高低。当水分活度为 0.3~0.7 时,美拉德反应的速率较快,高于或低于这个范围,反应速度则较慢。一般情况下,食品中含水量在 10%~15% 时反应容易进行,含水量在 3% 以下时反应受到抑制。在完全无水的情况下,几乎不能发生美拉德反应,这是由于氨基化合物和羰基化合物的分子完全无法流动的缘故^[9]。但也不是含水量越高越利于美拉德反应,因为水过多将反应物稀释会导致反应速度下降。

1.2.5 高压的影响 高压通常指压力在 100~800 MPa,压力越大,美拉德反应速度越快^[10]。

1.2.6 金属离子 金属离子对美拉德反应的影响在很大程度上依赖于金属离子的类型,而且在反应的不同阶段,其影响程度不同^[11]。据报道,Fe³⁺、Fe²⁺ 能促进美拉德反应,且 Fe³⁺ 比 Fe²⁺ 更能促进反应颜色的加深;Ca²⁺、Mg²⁺ 对美拉德反应起抑制作用,且

Mg²⁺ 比 Ca²⁺ 抑制作用强,K⁺ 对美拉德反应影响较小。

1.2.7 辐照的影响 以 X、γ 射线辐射灭菌是食品药品加工过程常用手段。近来研究表明,辐照也可引起美拉德反应^[12],但与加热条件下的反应有所不同。原本在加热条件下不产生褐色色素的非还原糖、蔗糖在辐照条件下形成了褐色物质。此外,在热反应中,糖类影响反应速度的顺序是戊醛糖>庚醛糖>己酮糖>双糖;而在辐照时,糖类影响反应速度的顺序为蔗糖>果糖、阿拉伯糖、木糖>葡萄糖。其原因可能是因为辐照释放出来的能量使糖苷键断裂,从而释放出羰基,进一步与氨基化合物发生反应。

2 美拉德反应在食品行业中的应用

美拉德反应是基于食品加工过程所发现的化学反应,目前也主要用于食品加工的色泽、香味与营养研究,医药行业研究较少,但有地黄炮制机制方面的研究报道。通过以下对食品色泽、香味与营养的影响分析,可推测该反应对中药炮制与制剂过程的影响。

2.1 对食品色泽的研究

美拉德反应是食品色泽的重要来源之一。根据反应底物和加热时间及加热温度的不同,会产生从浅黄色、金黄色、浅褐色、红棕色直至深棕黑色等色泽。

2.1.1 焦糖色素 焦糖色又称酱色,焦糖色素颜色为深褐色或黑褐色,是具有焦糖香味和愉快的焦苦味的稠状液体、粉状或块状的物质。它可溶于水,是我国传统使用的天然色素之一,被广泛使用于食品的加工和生产。合格的焦糖色素是以大米、蔗糖等为原料,在高温高压和一定催化剂作用下,经过美拉德反应和焦糖化褐变反应,长时间生成的混合物^[13]。它是糖的脱水产物,其中代表性的焦糖化产物是麦芽酚和乙基麦芽酚。

2.1.2 类黑精 类黑精是美拉德反应的产物,是一种不溶于水的大分子高聚物。美拉德反应是在产品生产、加工及贮藏过程中经常发生的反应。正如水可溶的小分子生色成分的结构受起始原料、反应条件影响而不同一样,类黑精的结构及生成量取决于还原糖和氨基酸的浓度,受多因素的影响^[14]。众所周知,中药汤剂在煎煮过程中颜色会变深,其中浸出物“粗、大、黑”,过去一直认为是中药制剂的缺点。现与美拉德反应联系,很容易理解中药制剂“黑”的科学内涵,同时从另一个侧面说明中药制剂制备

过程中发生的美拉德反应的普遍性。

2.2 对食品香味的研究

美拉德反应产物多具有香味,分为4类:第1类是含氮杂环化合物,如吡嗪、吡啶、吡咯等;第2类是环状烯醇结构化合物如麦芽酚等;第3类是多羰基化合物如丙酮醛等;第4类是单羰基化合物,如 strecher 降醛类。除挥发性致香成分外,还包括具有抗氧化活性的类黑精中的褐变色素及其他成分。当美拉德反应温度提高或加热时间延长时,表现为色度增加,碳氮比、不饱和度、化学芳香性也随之增加^[15]。美拉德反应型调味料列入天然调味料范畴,可以作为天然香精安全使用,而且,美拉德反应制得的香精、香料风味天然、自然、逼真,安全可靠,低脂低热值,是人们保健的美食产品,因此被广泛使用。上述美拉德产物在中药制剂制备过程中同样也会产生,由于中药有效成分中也可能具有还原羰基,也会参与美拉德反应,因此中药制剂煎煮过程所产生的药香与此相关,值得深入研究。

2.3 对食品营养的研究

美拉德反应可能引起一些不必要的食品营养价值下降。主要包括:①氨基酸的损失:美拉德反应消耗的主要是食品原料中的氨基酸和糖类。氨基酸因形成色素复合物和在 strecher 降解中的破坏而遭受损失,且色素复合物在消化道内不能水解,降低了蛋白质的生物学效价^[16]。实验表明,最易在褐变反应中损失的是人体必需氨基酸,如赖氨酸,从而降低了食品的营养价值。②矿物质的生物有效性下降:研究发现,一旦美拉德反应发生,食品中矿物质元素有效性也有所下降,这可能是金属元素与美拉德产物生成金属络合物所致^[17]。

3 美拉德反应产物的生理活性研究

3.1 抗氧化作用

美拉德反应产物(Maillard reaction products, MRPs)是食品加工和贮藏过程中自身产生的一类物质,可以认为是天然的。MRPs中含有类黑精、还原酮及一系列含氮、硫的挥发性杂环化合物。研究表明,这些物质都具有一定的抗氧化能力,其中某些物质的抗氧化强度可以和食品中常用的抗氧化剂相媲美^[18]。美拉德反应产物中非挥发性成分抗氧化机制比较复杂,人们还没有完全了解其作用原理,但目前有报道指出该类物质的抗氧化机制主要表现在2个方面^[19]:①具有螯合金属离子的作用;②具有很强的消除活性氧的能力。美拉德反应产物的抗氧化

性能可能是由于美拉德反应终产物类黑精具有很强的消除活性氧的能力。MRPs具有螯合金属离子的能力。美拉德反应产物的中间体(还原酮化合物)通过供氢原子而终止自由基的链,并发现美拉德反应产物具有络合金属离子和还原过氧化物的特性;美拉德反应产物中致香挥发性成分中噻吩、呋喃、吡咯、噻唑等多 π 电子物质,具有一定的抗氧化性^[20]。

3.2 抗突变作用

美拉德反应产物,如从酱油、黑啤酒、焦糖、糖蜜中分离出来的类黑精都具有很强的抗突变活性,但其抗突变化合物的本质并不是很清楚。一些研究者认为,抗突变的作用可能与类黑精中的活性物质有一定的联系,这类物质可消除自由基,钝化抑制酶活力^[21]。也有研究认为,美拉德反应产物可能与2-氨基-3-甲基咪唑并(4,5-f)喹啉(IQ)的初期代谢产物发生作用而形成不具活性的加合物,从而抑制IQ的诱变作用^[22]。

3.3 抗菌作用

目前,美拉德反应产物的抑菌作用已经逐渐被人们认识并应用。郭先霞^[23]在研究中发现,蔗糖与沙蚕美拉德反应产物水溶液对受试细菌和真菌有不同程度的抑制活性。其中,对蜡质芽孢杆菌和大肠杆菌有较强的抑菌效果,对黑曲霉、水稻纹枯菌、金黄色葡萄球菌和绿脓杆菌的抑制效果较弱。

3.4 保健作用

四甲基吡嗪(tetramethylpyrazine, TMP)又称川芎嗪,是从川芎中分离得到的一种活性生物碱,其是中药川芎中的主要功效成分,TMP也是美拉德反应的产物,在山西老陈醋的发酵、熏醅、陈放过程均有产生,不仅为老陈醋提供了色泽和醇香,还赋予了老陈醋降血压、活血化瘀和清除自由基的保健价值^[24]。美拉德反应产生的黑色物质有很强的吸附、运送功能,且在人体的细胞组织和新陈代谢过程中也起着很重要的作用。这些黑色物质在人体内经过酶的活化后,可能具有很强的吸附病毒、细菌和体内代谢产物的作用,从而调节机体内环境,达到阴平阳谧。

3.5 毒性物质

美拉德反应在高温长时间加热会产生大量的中间体或终产物,其中一些成分为毒性物质。目前研究得比较清楚的有丙烯酰胺(acrylamide)和糖基化最终产物(AGEs)。丙烯酰胺是神经毒素和致癌物质^[25],与蛋白质交联生成糖基化最终产物(AGEs),

其与白内障的形成、动脉硬化、老年性痴呆、肾病、糖尿病有关^[26]。因此,开展中药制剂制备过程中的美拉德产物及活性的研究是中药制剂提取工艺研究不可或缺的基础性课题。

4 美拉德反应对中药炮制与制剂研究的影响

4.1 对炮制机制及产品的影响

美拉德反应是羰基化合物包括醛、酮、还原糖和含羰基中药有效成分,与氨基化合物包括氨基酸、蛋白质、胺、肽,也包括生物碱类之间的褐变反应。由于中药除了与食物有相同的糖类与氨基酸外,还含有还原性羰基与生物碱等中药有效成分,这些成分介入美拉德反应,其结果要比食品复杂得多。因此可以说中药炮制可发生美拉德反应,影响炮制品的色泽、药味,还产生新成分,影响炮制品的质量。美拉德反应对中药炮制的影响主要表现在以下几个方面。

4.1.1 对炮制方法的影响 美拉德反应的程度与温度、时间、系统中的组分、含水量以及 pH 值有关。也就是说,炮制过程中美拉德反应的程度受原料药物与辅料中糖类、氨基酸及药物成分的种类、数量影响,还与炮制方法有关。可根据该药材所产生的美拉德产物的药理活性,选择适宜的炮制方法与条件,如火候、固体辅料的投放、传热介质的种类和液体辅料的用量等来实现所要求的美拉德反应产物类型。

4.1.2 对炮制机制的阐明 对于某些含还原性糖类、活泼性醛基药物和氨基酸成分较多药材,如地黄、山药与山茱萸等药材可用美拉德反应阐明其炮制机制。如生地黄,质地金黄色,味甘、性寒而具有清热凉血、养阴生津之功效;熟地黄,质地油黑,味甘性温而具有滋阴生津之功。熟地由生地经烘烤而制得,可由美拉德反应阐明炮制机制。

4.1.3 对中药炮制产品质量的影响 在炮制过程中产生美拉德反应的结果能使药物颜色褐变并赋予药物一定的特殊气味。如鸡内金炒后变黄亮、麦芽稻芽炒后变香、何首乌和熟地黄炮制后的褐色,很大程度上都可能是美拉德反应的结果。诸如这些变化在中药炮制过程中也处处可见。另外,从新鲜药用植物的采摘、干制、炮制的过程中,多数中药都经历由青变黄,又由黄转呈黑褐色的非酶促褐变过程。因此,将美拉德反应引入中药炮制领域可阐明中药炮制过程的色泽、香味变化机制;阐明炮制所产生的新成分及影响产品内在质量的影响因素。

4.1.4 对炮制品质量标准建立的影响 不同的炮制方法与火候对饮片的质量影响不同,目前的炮制质

量标准大多依靠经验制定,特别是外观指标,如气味、色泽、水分、灰分等。而这些指标与美拉德反应不无关系,因此,可尝试将美拉德反应产物作为指标纳入中药炮制品质量标准之中,补充完善中药炮制品的质量标准内容。

4.2 对中药复方制剂制备工艺与质量的影响

中药复方需经煎煮提取制备成适宜的剂型才能应用于临床。中药复方除了富含还原糖与氨基酸外,还存在还原性较强的醛基与碱性较强的生物碱,因此在煎提过程中会产生比食品更为复杂的美拉德反应,将对浸出物的物性、药效及后续制备工艺产生重要影响。众所周知,中药浸膏看上去均“黑”,在药剂学上长期认为是中药制剂的劣势,将其除去。然而由美拉德反应可知,这种“黑”的物质是黑色络合物或类黑素,是美拉德反应产物,药物配伍可显著性地改变该产物种类与特性。该产物的产生与美拉德反应前体物质或维生素 C 的量、pH 值、水分活度、氧气浓度和温度密切相关。有氧存在时,反应速度会大大增加,但是生成类黑素的量还取决于还原糖和氨基酸的浓度。

4.2.1 对提取工艺的影响 中药复方经煎煮提取获得黑褐色汤剂。在这一过程中可以发现由各种颜色的单味中药材加水煎提,最终得到黑褐色的浸膏,表明药材在煎提过程中的化学成分发生了美拉德变化,这一点目前被大家所忽视。由于还原糖与氨基酸普遍存在于中药材中,因此非常有必要开展以美拉德反应为基础的中药复方煎煮过程的物质变化规律研究,为中药提取工艺的研究方法确定提供科学依据。

4.2.2 对浸出物物性的影响 中药浸出物为黑褐色的浸膏,与美拉德反应相关。不同的原料与提取方法对美拉德反应产物产生影响,其浸出物的物性也会改变。因此使用美拉德反应来改变浸出物的物性,如吸湿性、溶解性、扩散性、吸收性及对主药的溶出性等进行研究,为中药制剂制备工艺、辅料的选择提供科学依据。

4.2.3 对成型工艺的影响 由于美拉德反应会改变浸出物的物性,因此在成型工艺研究时,应考虑这一反应对工艺方法、工序及辅料的影响;还应考虑这一反应对产品色泽、气味与成分生物药剂学的影响;同时还要考虑在成型工艺过程中是否会再次发生美拉德反应,因此非常有必要开展以美拉德反应产物为基础的成型工艺适宜性研究,为中药成型工艺的研究方法确定提供科学依据。

4.2.4 对成品质量的影响 主要考虑美拉德反应产生的新成分是否具有活性,同时还需考虑美拉德产物对中药有效成分的影响,主要有效成分是否参与反应,美拉德反应产物是否影响主要成分的释放,美拉德产物是否有毒,因此非常有必要开展以美拉德反应及产物特性规律为基础的研究,为中药制剂工艺及产品质量的研究方法提供科学依据。

4.2.5 对成品质量标准建立的影响 不同的提取制备工艺对美拉德反应影响不同。目前中药制剂的质量标准没有考虑美拉德反应产物的影响,因此,在制定中药制剂质量标准时,对外观如色泽、气味、水分、灰分等,有效与有毒的美拉德产物应补充建立质量标准,进而完善中药制剂的质量标准内容。

4.2.6 生成超分子 中药汤剂的胶束是随着美拉德反应产物的生成而出现,这种多组分自组装成超分子,因单味药材不同、炮制过程不同,其构造和形态、对于环境变化(如酸碱度)的响应也不同。经过炮制,药材固有成分和新生成分通过组装生成超分子构造,分别发挥构建、递送、识别、释放和药效等不同作用。因此,在阐明中药炮制过程的美拉德反应机制时,还可研究中药超分子存在形式,这为中药的物质基础研究提供了新的思路。

5 结语

中药炮制与制剂制备过程中均可发生美拉德反应,对其反应机制、影响因素及产物特性等方面的研究,可促进中药炮制方法规范化、制剂工艺标准化以及产品质量可控化的发展,可诠释中药制剂“黑精”的科学内涵,为中药现代化提供一个新的研究思路 and 模式,意义深远,应引起重视,值得深入探讨。

参考文献

- [1] Hodge J E. Dehydrated foods, chemistry of browning reactions in model systems [J]. *J Agric Food Chem*, 1953, 1(15): 928-943.
- [2] 汪东风, 孙丽平, 张莉. 非酶褐变反应的研究进展 [J]. *农产品加工*, 2006, 79(10): 9-19.
- [3] 谢嘉宾, 谢青. 美拉德反应产物的研究现状 [J]. *四川畜牧兽医*, 2010, 231(1): 29-31.
- [4] Scaman C, Nakai S, Aminlari M. Effect of pH, temperature and sodium bisulfite or cysteine on the level of Maillard-based conjugation of lysozyme with dextran, galactomannan and mannan [J]. *Food Chem*, 2006, 99: 368-380.
- [5] 吴惠玲, 王志强, 韩春, 等. 影响美拉德反应的几种因素研究 [J]. *现代食品科技*, 2010, 26(5): 441-444.
- [6] Chen S L, Jin S Y, Chen C S. Relative reaction of glucose and galactose in browning and pyruvaldehyde formation in sugar/glycine model systems [J]. *Food Chem*, 2005, 92(1): 597-605.
- [7] 陈华. 影响食品中美拉德反应的因素 [J]. *四川食品与发酵*, 1998(3): 21-23.
- [8] 孙丽平, 汪东风, 徐莹, 等. pH 和加热时间对美拉德反应挥发性产物的影响 [J]. *食品工业科技*, 2009(4): 122-125.
- [9] 向智男, 宁正祥. 肉品风味的形成与美拉德反应 [J]. *广州食品工业科技*, 2004, 20(2): 143-146.
- [10] Martins S I F S, Marcelis A T M, van Boekel M A J S. Kinetic modelling of amadori N-(1-deoxy-D-fructos-1-yl)-glycine degradation pathways. Part I^{*} / Reaction mechanism [J]. *Carbohydr Res*, 2003, 338: 1651-1663.
- [11] 李林, 卢家炯. 美拉德反应的抑制及消除方法 [J]. *广西轻工业*, 2000(4): 16-18.
- [12] 赵丹, 肖平, 任雁, 等. 辐照加工技术在食品中的应用 [J]. *农产品科技*, 2007(2): 42-46.
- [13] 欧阳军. 为焦糖色“正身”——浅谈食品添加剂之焦糖色 [J]. *中国调味品*, 2005(1): 43-44.
- [14] 吕承秀, 王帅, 于晓旭. 类黑精研究进展 [J]. *粮食与油脂*, 2009(12): 45-47.
- [15] 严昊, 付惠, 谢冰. 美拉德反应及其产物抗氧化活性研究进展 [J]. *宜宾学院学报*, 2007(12): 82-84.
- [16] 兰云贤, 陈代文, 林鹏. 美拉德反应对养分消化代谢影响的研究现状 [J]. *饲料工业*, 2005, 26(9): 12-16.
- [17] 于彭伟. 美拉德反应对食品加工的影响及应用 [J]. *肉类研究*, 2010, 140(10): 15-19.
- [18] 万素英, 侯银菊, 李小六, 等. 美拉德反应产物的抗氧化性能研究 [J]. *中国食品添加剂*, 2005(6): 46-49.
- [19] Untachote T, Erghofer E. Antioxidative properties and stability of ethanolic extracts of holy basil and galagal [J]. *Food Chem*, 2005, 92: 193-202.
- [20] 孔保华, 李菁, 刘骞. 美拉德反应产物抗氧化机理及影响因素的研究进展 [J]. *东北农业大学学报*, 2011, 42(11): 9-13.
- [21] 蔡妙颜, 肖凯军, 袁向华. 美拉德反应与食品工业 [J]. *食品工业科技*, 2003(7): 90-93.
- [22] 钱建亚, 刘靖. 美拉德反应产物的抗突变作用 [J]. *食品科学*, 1997, 18(8): 11-13.
- [23] 郭先霞. 沙蚕美拉德反应产物的抑菌活性研究 [J]. *广东石油化工学院学报*, 2011, 21(3): 28-30.
- [24] 冯斌, 陈树俊, 姜慧, 等. 山西老陈醋中川芎嗪生成趋势分析 [J]. *农产品加工: 创新版*, 2011(9): 69-74.
- [25] 章银良, 夏文水. 高温加热食品丙烯酰胺问题的探讨 [J]. *食品研究与开发*, 2006(4): 134-136.
- [26] 刘翼翔, 景浩. 体内美拉德反应及其产物的病理作用研究进展 [J]. *食品与生物技术学报*, 2010, 29(2): 161-166.