白酒生产中的美拉德反应与工艺调控

庄名扬
(中国科学院成都生物研究所,四川 成都 610041)

摘 要: 介绍了美拉德反应机理、美拉德反应重要前体物质——羰基、氨基化合物在酿酒生产中的生成途径、影响美拉德反应的因素及其美拉德反应在酿酒生产中的调控措施。

关键词: 白酒生产; 美拉德反应; 工艺调控; 乙偶姻(3-羟基丁酮)
中图分类号:TS262.3;TS261.4 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-9286(2010)04-0056-03

Maillard Reaction & Technical Control in Liquor Production

ZHUANG Ming-yang
(Chengdu Biological Research Institute of CAS, Chengdu, Sichuan 610041, China)

Abstract: Maillard reaction mechanism, the formation routes of the important precursors of Maillard reaction including carbonyl compound and amino compounds, the factors influencing Maillard reaction, and the control measures of Maillard reaction in liquor production were introduced in this paper. (Tran. by YUE Yang)

Key words: liquor production; Maillard reaction; technical control; 3-hydroxy-2-butanone

1912 年法国化学家 Maillard 发现甘氨酸与葡萄糖混合加热后形成褐色物质,这类物质不仅影响食品颜色,且对食品香味起着重要作用。就中国白酒而言,美拉德反应产物的种类多少、含量高低,决定了白酒香型、风格与质量。酱香、兼香、芝麻香型白酒中美拉德反应产物的种类、含量高于浓香、清香型白酒,其中,某些重要物质如四甲基吡嗪,酱香型白酒含量最高。所以,要了解中国白酒香味物质的形成机理,首先必须深入、完整地了解美拉德反应机理。轻率地否认白酒生产中存在美拉德反应是不恰当的。

1 美拉德反应机理

1953 年,Hodge 对美拉德反应的机理进行了系统的论述。

1.1 起始阶段

氨基酸与还原糖加热,氨基与羟基缩合生成希夫碱,经环化、重排,形成 Amadori 化合物。

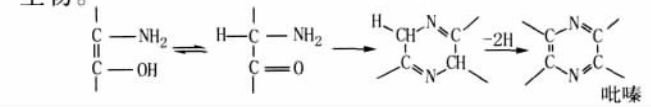
1.2 中间阶段

Amadori 化合物经不同路线生成各种化合物。

1.2.1 Amadori 化合物 2~3 位置不可逆转地烯醇化,从 C_1 消去胺基生成甲基二羰基中间体,其进一步的产物如 C-甲基醛类、酮醛类、二羟基化合物和还原酮裂解产物,包括乙醛(CH_3-CHO)、丙酮醛($CH_3-CO-CHO$)、3-羟基丁酮($H_3C-\underset{OH}{CH}-\underset{O}{C}-CH_3$)、丁二酮($H_3C-\underset{O}{C}-\underset{O}{C}-CH_3$)等。

1.2.2 Amadori 化合物在 1~2 位置上烯醇化,并消去 C_3 上的羟基,加水分解生成 3-脱氧己酮糖,然后脱水生成糠醛类风味成分。如 2-羟甲基-5-醛基呋喃(H_2COH、O、CHO)。

1.2.3 Strecker 降解:Amadori 化合物裂解产生 α-羰基和其他共轭二羰基化合物。在 Strecker 降解中 α-氨基酸与 α-二羰基化合物反应失去一分子 CO_2 而生成少一个碳原子的醛及烯醇胺。各种不同的特殊醛类统称为 Strecker 醛(R-CHO),而烯醇胺经环化生成吡嗪及其衍生物。



1.3 最终阶段

上述中间产物继续发生复杂反应,有羟基与氨基反应、醛基与氨基反应、羰基与氨基反应,最终生成类黑精。其反应的主要特点是羰基与氨基反应,故又称为羰氨反应。在此阶段除产生类黑精外还产生大量的挥发性含氧、

收稿日期:2010-03-02

作者简介:庄名扬(1940-),男,江苏通州市人,大学本科,研究员,中心主任,从事药物化学及酿酒微生物研究工作多年,获得多项创造性成果,对提高中国白酒质量与产量做出了卓有成效的贡献,获国内贸易部、四川省、成都市多项科技进步奖,出版《低度浓香大曲酒生产技术》专著,发表学术论文 30 余篇。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

含氮、含硫等杂环化合物，主要包括呋喃酮、吡喃酮、噻吩、噻唑、吡啶、吡嗪等及其衍生物，这类化合物风味自然，安全性高，已为全世界所公认。

2 重要中间产物羰基化合物的来源

2.1 基本组分的受热裂解

2.1.1 Amadori 化合物的裂解

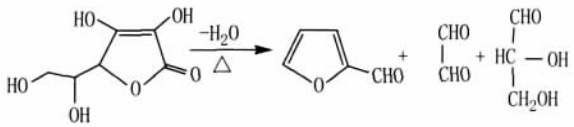
前文已经阐述了 Amadori 化合物 2～3 位置不可逆烯醇化，从 C_1 消去胺基生成甲基二羰基中间体、乙醛、丙酮醛、3-羟基丁酮、丁二酮等裂解产物。

2.1.2 单糖受热分解

单糖受热后，分解生成 $H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CHO$（丙酮醛）、CHO－CHO(乙二醛)、$CH_2OH$－CHO(乙醇醛)。

2.1.3 抗坏血酸的热降解

抗坏血酸受热裂解为糠醛、乙二醛、丙二醇醛。

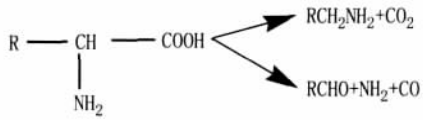


2.1.4 酿酒原料中的酮醛类化合物

酿酒原料小麦、高粱、大米及辅料糠壳均含有微量的酮类、醛类等羰基化合物。

2.1.5 氨基酸来源及其裂解

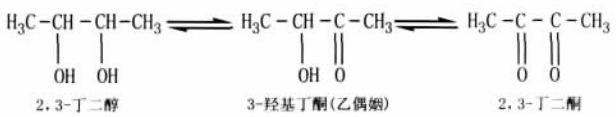
氨基酸主要来源于谷物和菌体蛋白质的酶解而获得。氨基酸受热则易发生脱羧、脱氨、脱羰反应。



2.2 微生物发酵代谢

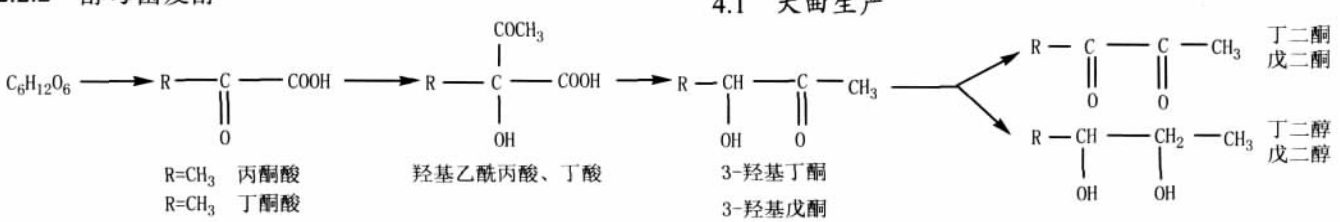
2.2.1 嗜热芽孢杆菌的发酵

在酿酒过程中存在多种芽孢杆菌[1]，如地衣、环状、枯草芽孢杆菌等，它们不仅在发酵过程中产生活力较高的蛋白水解酶，还同时生成 2,3-丁二醇，经氧化生成了 3-羟基丁酮、2,3-丁二酮。



Hespell[2]报道，多粘杆菌可利用木聚糖生成丁二醇和 3-羟基丁酮。

2.2.2 酵母菌发酵



Teixeira[3]等人报道，汉逊酵母发酵产生 3-羟基丁酮产量最高可达 0.36 g/L。

2.2.3 乳酸菌发酵

Braneni[4]等人利用乳用酸菌发酵产生丁二醇、3-羟基丁酮及 2,3-丁二酮。

所以，在酿酒过程中，由于细菌及酵母菌发酵产生羰基类化合物，积累了羰氨反应的前体物质，对美拉德反应作出贡献。

3 美拉德反应的影响因素

3.1 美拉德反应前体物质的结构

3.1.1 还原糖

酿酒原料小麦、高粱、玉米等中的淀粉、纤维素在各类淀粉水解酶、纤维素酶等作用下，生成各类单糖，反应速率：五碳糖＞六碳糖，而六碳糖的反应速率则：半乳糖＞甘露糖＞葡萄糖。

3.1.2 氨基酸

酿酒原料中小麦、豌豆、高粱等及微生物自溶物均含有蛋白质，在蛋白水解酶的作用下，生成各种氨基酸。在氨基酸中反应速率顺序：羟基氨基酸＞含硫氨基酸＞酸性氨基酸＞碱性氨基酸。胺的速度最快。

3.2 水分

美拉德反应在低水分时(15 %～20 %)极易发生，随着含水量的升高，反应速度减慢。

3.3 温度

当氧化反应发生的时候，即可发生美拉德反应(20～30 ℃)，每当温度上升 10 ℃，则反应速率呈 3～5 倍的增加，但物料温度升至 80 ℃后，反应速度受温度及氧气的影响逐步减小。

3.4 pH 值

美拉德反应速度及产物受 pH 值影响较大，在酸性、中性、碱性条件下均可发生美拉德反应，pH 值高时反应剧烈，难以控制，pH5～6 时风味最佳。

综上所述，酿酒过程中的美拉德反应，首先应注意原料中的淀粉、纤维素、蛋白质的酶解，应考虑淀粉、蛋白质水解酶的最适温度、pH 值、时间等因素，其次才是美拉德反应的其他各种影响因素。

4 酿酒生产中的工艺调控

4.1 大曲生产

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

4.1.1 原料的选择

酿酒原料不仅需考虑淀粉含量及结构，且需注意蛋白质含量。大曲生产中一般选用小麦、豌豆等原料，因为这两种原料在谷物中蛋白质含量较高。酱香型白酒用曲量大，小麦蛋白质含量高，芝麻香型白酒提出高氮配料，配入一定量的麸曲，使氮碳比达到 1:5～1:5.5，其目的是增加氨基酸的种类及含量。

4.1.2 高温制曲

美拉德反应的速率，随着温度的升高而加快，因而要产生种类多、含量高的含氮、含氧及含硫等杂环类化合物，必须提高制曲温度达 60～70 ℃。在此高温下，嗜热芽孢杆菌不仅产生活力高的蛋白水解酶，也生成相当含量的 2,3-丁二醇、3-羟基丁酮、2,3-丁二酮及酮醛类等风味物质。

高温 55～65 ℃是淀粉水解酶、蛋白水解酶最适酶解温度，使部分淀粉酶解成单糖，蛋白质酶解成氨基酸，其最终发生褐变反应生成各类酮醛类及杂环类化合物，甚至产生类黑精。中低温曲(50～60 ℃)不及中高温曲香气优雅、馥郁，断面由灰白至棕褐色，其原因是美拉德反应程度不同而造成的。

4.1.3 中挺时间

美拉德反应效率与时间成正相关，时间长，则生成产物种类多、含量高，所以温度达到最高温时，要控制维持的时间，如达到最高温而迅速下降，则效果不佳，中挺时间应在 7 d 以上。

4.1.4 大曲贮存

大曲制成后，因水分减少，进行贮存不仅继续发生羰氨反应，且有利于低沸点的酮醛类化合物挥发。

4.2 高温堆积

高温堆积是酿酒过程中不可忽视的一个控制环节。

4.2.1 增加单细胞蛋白

堆积过程中，可大量富集空气中的野生酵母，在糟醅表面层形成一层数厘米厚的白色菌体，其中有酿酒酵母、球拟酵母、汉逊酵母、意大利酵母等，这些酵母菌衰亡后，其自溶物是不可多得的动物性蛋白质，使糟醅中蛋白质含量增加。

4.2.2 加速淀粉、蛋白质酶解

堆积发酵一般温度高达 45～52 ℃，因加入大曲，大曲中的淀粉、蛋白水解酶在此温度下将有效发挥作用，增加了美拉德反应前体物质单糖与氨基酸的含量。

4.2.3 有利于进行美拉德反应的起始及中间阶段

高温堆积是美拉德反应的起始、中间阶段的最佳控制点，单糖、氨基酸含量高，反应剧烈，能感官到醛酮类、羰基类化合物的气味、及刺激感和馊味。堆积不升温，感觉不到特殊气味，应该说是不理想的。

4.2.4 堆积时间与温度

美拉德反应与温度、时间成正相关，堆积温度高、时间长，则产物种类多、含量高，则显酱香，次之则显芝麻香味，所以，可根据酒体风格和个性来控制堆积的温度和时间。

4.2.5 堆积过程中微生物发酵

堆积发酵并非厌氧固态发酵，因而有利于乳酸菌、酵母菌、嗜热芽孢杆菌等微生物增殖发酵，它们在发酵过程中代谢 2,3-丁二醇、3-羟基丁酮、2,3-丁二酮、2,3-戊二酮等美拉德反应前体物质，有利于美拉德反应的 Strecker 降解，而形成 Strecker 醛和烯醇胺，而烯醇胺经环化则生成吡嗪及其衍生物。所以，堆积发酵过程，嗅到馊味时，则效果最佳。

4.3 发酵与蒸馏

4.3.1 发酵容器中的美拉德反应

酒醅入池后，无论温度、水分、pH 值及前体物质，均具有发生美拉德反应的条件，但处于厌氧条件下，反应受氧的影响小，反应中氧化还原、脱水、脱羰等过程受到抑制，所以，在发酵容器中的美拉德反应是缓慢而温和的。

4.3.2 蒸馏过程中的美拉德反应

蒸馏过程温度高，前体物质丰富，因而进一步发生美拉德反应，使风味物质更为丰富。

4.3.3 缓慢高温流酒

缓慢高温流酒有利于美拉德反应进行，也有利于风味较差的低沸点物质的挥发。而杂环类化合物沸点高，在酸性介质中呈水溶性。所以要提取出来，蒸馏阶段最后应注意利用水蒸汽蒸馏的原理。

4.4 长期贮存

由于蒸馏出的基酒中有含羰基及氨基类的微量成分，它们同样可进行缓慢反应，酒体颜色经较长时间贮存后呈淡黄色。目前，有些企业使用较高温度环境下贮存，应该说是可行的。

参考文献：

[1] 庄名扬,等. 美拉德反应与酱香型白酒[J].酿酒科技,1997,(1):73-77.

[2] Hespell R.B. Fermentation of xylan corn fiber or sugars to acetion and butanedoil by bacillus polymyxa strains [J].Current Microbiology , 1996, 32:291-296.

[3] Teixeira R M. et al. Optimization of acetoin production by hanseniaspora guilliermondii using experimental design[J]. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2002, 119(2):181-186.

[4] Braneni AL, Keenan T W. Diactyl and acetion production by *Lactobacillas casei* [J]. Applied Microbiology, 1971, (10):517-521.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net