

中国白酒的非酶褐变反应的应用

庄名扬

(中国科学院成都生物研究所,四川 成都 610041)

摘要: 食品在加热处理或长期贮存中,会产生不同程度的类黑精色素,这类反应没有酶的参与,故称非酶褐变反应。白酒在长期贮存中出现微黄色或淡黄色,属非酶褐变反应。白酒中的非酶褐变反应受白酒中微量成分的种类及含量、水分、pH 值、温度、时间、金属离子和氧等因素影响。可利用非酶褐变反应鉴别酒曲培制温度及中挺时间、白酒香型和检测产品质量。(孙悟)

关键词: 白酒; 非酶褐变反应; 应用

中图分类号:TS262.3;TS261.4 文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2005)10-0021-02

Application of Maillard Reaction of Chinese Liquor

ZHUANG Ming-yang

(Chengdu Biology Research Institute of CAS, Chengdu, Sichuan 610041, China)

Abstract: Melanoidin coloring substance came into existence more or less after long-term food storage or food thermal treatment. Such phenomenon was named as Maillard reaction because enzymes were not involved in the reaction. Liquor presented faint yellow in appearance after long-term storage, which actually belonged to Maillard reaction. Maillard reaction in liquor was dominated by water content, pH value, temperature, time, metal ions, oxygen, and the varieties and contents of microconstituents in liquor. Maillard reaction could be used to identify liquor flavor types and to define liquor starter culture temperature and temperature time constant and to check liquor product quality. (Tran. by YUE Yang)

Key words: liquor; maillard reaction; application

食品在加热处理或长期贮存后,都会产生不同程度的类黑精色素,如面包、烤肉、熏鱼、咖啡、茶及酱油等调味品中,都有类黑精色素的产生,因为这一类反应没有酶的参与,故又称非酶褐变(No-enzymatic Browning)反应。中国白酒长期贮存后,出现微黄色或淡黄色,这是该反应在白酒中的一种体现。白酒中产生类黑精色素的非酶褐变,这是人们不希望看到的,必须加以控制。

1 褐变反应的机理

笔者在“美拉德反应与酱香型白酒”、“美拉德反应与中国白酒的香和味”等文中^[1,2],已对美拉德反应机理作了介绍。由于美拉德反应赋予中国白酒多种斯特雷克醛类、还原酮类及含氧、含氮、含硫杂环化合物,包括含氧杂环呋喃、吡喃类,含氮杂环吡嗪类、含硫杂环噻吩、噻唑类。这些物质的积累,在各种条件的作用或催化下,最终将生成类黑精色素——褐色含氮色素等高分子色素,而使白酒或中间产物显色。

2 褐变反应的影响因素

褐变反应机制相当复杂,不仅与反应产物的种类和数量有关,而且还与温度、氧气、水分、金属离子等外界因素有关。了解这些因素对褐变反应的影响,有助于我们控制和利用其褐变结果。

2.1 白酒中微量成分的种类及含量

白酒生产过程中,制曲、发酵等工艺过程均有褐变反应发生,因而积累了羟甲基糖醛类、双乙酰、丙酮醛及 5,6,7 杂环化合物,这些物质本身是白酒的风味物质,但可进一步与含氮化合物反应,生成类黑精色素——褐色含氮色素等高分子化合物,所以褐变程度与上述各类物质的含量成正相关。

2.2 水分和 pH 值

褐变反应水分要求为 10%~25%,反应速度随水分的增加呈上升趋势;在 pH3.0~pH10.0 范围内,随 pH 上升褐变反应加快。在偏酸性环境中,反应速率降低,当

收稿日期:2005-07-28

作者简介:庄名扬(1940-),男,江苏南通市人,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作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,出版有《低度浓香大曲酒生产技术》专著,发表学术论文 30 余篇。

pH<3 时反应被抑制。碱性条件下有利于反应进行。

2.3 温度和时间

褐变反应随温度升高而加快, 随着时间的延长而加强, 100℃反应得到的褐变色度在 56℃需反应 250 h 才能达到。

2.4 金属离子和氧

O₂ 的存在能加速反应, 金属铁离子和亚铁离子能加速反应, 而钙、镁离子则对反应有一定的抑制作用。

2.5 褐变抑制剂

亚硫酸盐如亚硫酸钠 (Na₂SO₃)、亚硫酸氢钠 (NaHSO₃)、焦亚硫酸钠 (Na₂S₂O₅) 等是使用最为广泛而有效的褐变抑制剂。NaClO、H₂O₂、O₃ 等可破坏生色基团的双键结构, 从而减少褐变程度, 抑制该类反应的发生。

3 褐变反应在白酒生产及特性鉴别中的应用

3.1 对药曲培制温度及中挺时间的鉴别

因褐变反应随温度升高、时间延长而呈上升趋势, 所以测定其褐变程度, 即可判别其培菌温度高低、中挺时间长短、曲香优劣等。

褐变程度测定用 721 分光光度计于波长 420 nm 或 510 nm 处测定其吸收值 (ABS) 结果见表 1、表 2。

表 1 510 nm 处测定的吸收值

大曲种类	高温曲	中高温曲	中温曲	低温曲
ABS _{510nm}	0.525	0.482	0.420	0.341

表 2 中高温曲中挺温度天数与 ABS 值

中高温曲中挺温度天数 (d)	2	4	6	8
ABS _{510nm}	0.360	0.405	0.432	0.472
曲香	+	++	+++	++++

3.2 对中国白酒香型的鉴别

不同香型白酒因美拉德反应产物的种类及含量而存在差异, 因而在碱性条件下加热后其褐变程度更存在明显差异。在 pH 8.0, 70℃, 2 h 条件下, 于 510 nm 处测得的吸收值见表 3。

表 3 不同香型白酒的吸收值

白酒香型	酱香	兼香	浓香 (多粮)	浓香 (单粮)	大曲清香	麸曲清香
ABS _{510nm}	0.582	0.485	0.505	0.452	0.140	0.020

不同香型白酒的吸收值与白酒中杂环化物的种类及含量成正相关, 不同香型白酒中杂环化物的含量结果见表 4。

3.3 褐变反应在产品质量检测中的应用

产品批次、大小样质量是否一致, 可在碱性条件下通过测定其褐变程度即 (ABS) 值而加以判断, 因为在相同 pH、温度、时间的前提下, 同质产品 ABS 值相同, 反之亦然。

3.4 褐变反应在白酒中的趋势

能引起褐变反应的物质一般为水溶性物质, 故褐变

表 4 不同香型白酒中杂环化物的含量

化合物名称	酱香	兼香	浓香 (多粮)	浓香 (单粮)	清香
吡嗪	20	23	—	—	—
2-甲基吡嗪	119	154	21	25	12
2,5-二甲基吡嗪	110	57	8	10	9
2,6-二甲基吡嗪	673	341	376	75	
2,3-二甲基吡嗪	117	48	11	18	11
2-乙基-6-甲基吡嗪	349	244	106	73	
3-乙基-5-甲基吡嗪	23	21		4	
三甲基吡嗪	712	217	294	53	27
2,6-二乙基吡嗪	36	40	8	14	
3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	23	31	57	8	
2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	231	93	195	57	
四甲基吡嗪	731	156	23	195	75
2-甲基-3,5-二乙基吡嗪	40	17	45	23	
3-异丁基-2,5-二乙基吡嗪	139	12		45	14
2-乙基-3-异丁基-6-一甲基吡嗪	10	33			64
3-异戊基-2,5-二甲基吡嗪	300	7		82	
3-异丁基吡啶	114	100	100		
噻唑	83	49	49	98	22
三甲基噻唑	30	49	49		59

反应程度随酒度降度而增强。一般 ABS 在白酒中的关系为二级酒>一级酒>特级酒。

4 白酒生产中非酶褐变反应的应用前景

白酒生产各工艺过程中普遍存在褐变反应, 这一反应的主要产物为一类结构复杂、聚合度不等的高分子化合物的混合物。这类物质有极强的生理活性, 如豆豉类黑精具有很强的消除羟基自由基的能力^[3,4]; 在模拟人胃液条件下能抑制 N-2 甲基亚硝胺的合成。M.Daglia 在研究中发现, 焙炒咖啡中的类黑精对革兰氏阳性菌和阴性菌均具有抗菌活性, 包括齿斑葡萄聚糖链球菌, 该细菌是危害人类牙齿的主要致病菌。

食品类黑精已受世界科技界所瞩目, 国际上于 1999 年 3 月成立了一题为“食品类黑精与健康”的 919 活动, 这个由 Jennifer Ames 教授负责, 有 16 个欧洲国家科学家参与的大型科研活动, 分 5 个领域进行了研究, 至今已取得许多重要成果。

中国白酒在酿制过程中尤其“万年糟”等多种废弃物中含有大量的类黑精物质, 我们应该加以深入研究, 大力开展综合利用, 为人类健康作出贡献。

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] 庄名扬. 再论美拉德反应产物与中国白酒的香和味[J]. 酿酒科技, 2005, (5): 34-38.
- [3] 阚建全, 等. 豆豉非透析类黑精抗氧化和抑制亚硝胺合成的研究[J]. 营养学报, 1999, 21 (3): 349-351.
- [4] 王延平, 等. 美拉德反应产物的抗氧化性能研究进展[J]. 食品与发酵工业, 1998, 24 (1): 70-73.