

褐变反应与酱香型白酒(上)

崔 利

(广西丹泉酒业,广西 南丹 547200)

摘 要: 褐变反应与形成酱香型酒的风格质量有着十分密切的关系——它是产生酱香物质的基础,因为酱香型酒的主体香来源于高温曲。产生酱香物质的高温曲的颜色变化、香气变化都是高温下的褐变反应造成的。高温曲由于香气好,糖化力、发酵力低决定了酱香型酒大用曲量、窖外高温堆积、窖内高温发酵的工艺,这是区别于其他酒种关键的、独特的工艺环节,同时也是形成酱香的工艺环节。

关键词: 酱香白酒; 高温曲; 酶; 褐变反应

中图分类号: TS262.33; TS261.4 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-9286(2007)07-0054-03

Browning Reaction and M aotai-flavor L iquor(I)

CU I L i

(Guangxi D anquan L iquor Industry, N andan, Guangxi 547200, China)

Abstract: Brow ning reaction has close relations w ith the form ation of the quality and the style of M aotai-flavor liquor. It is the base producing M aotai-flavor substances because the m ain flavor of M aotai-flavor liquor com es from high tem perature daqu (the color change and the flavor change of high tem perature daqu caused by brow ning reaction under high tem perature). The advantages of high tem perature daqu including agreeable arom a, strong saccharifying pow er and low ferm enting pow er have determ ined the use level of daqu and the unique production techniques of M aotai-flavor liquor including high-tem perature stacking outside of pits and high-tem perature ferm entation in pits, w hich are key and unique techniques for M aotai-flavor liquor only (such techniques could form M aotai-flavor).

Key w ords: M aotai-flavor liquor; high tem perature D aqu; enzym e; brow ning reaction

褐变(Browning)是食品在加工、贮存过程中经常发生的变色现象。这种变色现象是由褐变反应引起的。如面包、糕点、咖啡等食品在焙烤过程中生成的焦黄色和由此产生的香气、酱香高温大曲在培曲房的发酵过程中生成的褐色、深褐色、黑色与产生的酱香、曲香就是褐变反应的结果。褐变反应控制得当,可以使某些食品具有良好的独特风味,从而提高其风格质量。酱香型酒的主体香虽然没有定论,但来源于高温大曲却是不争的事实。而高温大曲恰恰是人类科学利用褐变反应提高大曲质量、酒的质量的成功之作。那么,褐变反应与神秘的‘酱香’有什么关系呢?首先,简单说一下褐变反应的类型、途径以及生成物质。

1 褐变反应的类型、反应机制及反应物质

褐变反应按其发生机制分为酶促褐变(生化褐变)、

非酶促褐变(非生化褐变)两大类型。其中非酶促褐变又分羰氨反应褐变、焦糖化反应褐变、抗坏血酸反应褐变。

1.1 酶促褐变

发生在水果、蔬菜等新鲜植物性食物中。正常情况下,完整的果蔬组织中氧化还原反应是偶联进行的,但当发生机械性的损伤(如削皮、切开、压伤、虫咬、磨浆)及处于异常的环境变化(受冻、受热)时,便会影响氧化还原的平衡,发生氧化产物的结果,造成变色。这类变色作用非常迅速,需要和氧接触,由酶所催化,称为‘酶促褐变’(Enzym ic brow ning)。适当的褐变反应会使食品形成良好的风味与色泽。酶促褐变是酚酶催化酚类物质形成醌及其聚合物(黑色素)的结果。它需要 3 个条件:适当的酚类底物、酚氧化酶、氧。

1.2 非酶促褐变

收稿日期:2007-04-24

作者简介: 崔利,曾任四川郎酒集团副总经理、郎酒厂副厂长、高级工程师、国务院特殊津贴享受者,现任广西丹泉酒业有限公司总工,获四川省和原国内贸易部科技进步二等奖各 1 项,三等奖 3 项,发表论文多篇。

在食品的加工和贮存过程中,常发生与酶无关的褐变反应,称为非酶褐变。这类褐变有3种。

1.2.1 羰氨反应褐变(美拉德反应褐变)

1912年,法国化学家美拉德(Maillard, L.G.)发现,当甘氨酸和葡萄糖的混合液在一起加热时会形成褐色的所谓“类黑色素”(Melanoidins)。这种反应后来在文献中称为美拉德反应(Maillard reaction),包括其他氨基化合物和羰基化合物之间的类似反应在内。羰氨反应是食品在加热或长期贮存后发生褐变的主要原因。反应过程分为初始阶段、中间阶段、终了阶段。

初始阶段:包括羰氨缩合和分子重排两种反应。

①羰氨缩合:羰氨反应的第一步是氨基酸等含氨基和糖等含羰基的化合物之间的缩合作用,最初产物是一个不稳定的亚胺衍生物,称为薛夫碱,此物随即环化为N-葡萄糖基胺。羰氨缩合反应是可逆的,在稀酸条件下,羰氨缩合产物很容易水解。羰氨缩合过程中封闭了游离的氨基,反应体系的pH值就下降,所以碱性条件有利于羰氨反应,即美拉德反应。

②分子重排:N-葡萄糖基胺经过阿马多利(Amadori)分子重排作用,生成氨基脱氧酮糖(1-氨基-1-脱氧-2-己酮糖)。酮糖也可以与氨基化合物生成酮糖基胺,例如果糖与氨基化合物缩合成果糖基胺,果糖基胺可通过海因斯(Heynes)分子重排作用异构为2-氨基-2-脱氧-葡萄糖。

中间阶段:重排产物1-氨基-1-脱氧己酮糖(果糖基胺)的进一步降解。这个阶段有3条途径。

①果糖基胺脱水生成羟甲基糠醛(HMF)。这一过程的总结是脱去胺残基(-R_{NH₂})和糖衍生物的逐步脱水,含氮基团的消去并非一定,它也可以保留在分子上,这时的最终产物就不是HNF而是HMF的薛夫碱。HNF的积累与褐变速度有很强的相关性,HNF积累后不久就可发生褐变。

②果糖基胺脱去胺残基重排生成还原酮。还原酮类是化学性质比较活泼的中间产物,它可能进一步脱水后再与胺类缩合,也可能裂解成较小的分子如二乙酰、乙酸、丙酮醛等。

③在二羰基化合物存在下,氨基酸可发生脱羧、脱氨作用,成为少一个碳的醛,氨基则转移到二羰基化合物上,这一反应称为斯特勒克(Strecker)降解作用,二羰基化合物接受了氨,进一步形成褐色色素。

终了阶段:羰氨反应的终了阶段包括两类反应。

①醇醛缩合:醇醛缩合反应是两分子醛的自相缩合作用,加成产物常脱水成为更稳定的不饱和醛。

②生成黑色素的聚合作用。由一种糖和一种氨基酸

组成的模拟体系,很快就可变成含有众多的高度活泼的中间产物的复杂混合物,其中有糠醛及其衍生物、二羰基化合物、还原酮类、由斯特勒克降解和糖的裂解所产生的醛等等。显然,褐变反应的最后阶段是这些含羰基的中间产物在有氨基酸或没有氨基酸的参与下的随机聚合作用,在连续不断的醇醛缩合反应之后,在氨基酸和蛋白质的参与下聚合为黑色素(Melanoidins)。这是羰氨反应即美拉德反应的最终产物。黑色素是分子结构未知的复杂高分子色素。除了糖类以外,脂肪酸氧化产物也是羰氨反应中羰基化合物的来源之一。

1.2.2 焦糖化反应褐变

糖类在没有含氨基化合物存在的情况下加热到其熔点以上时,也会变为黑褐色的色素物质,这种作用称为焦糖化反应(Caramelization)。焦糖化反应在酸性或碱性条件下都能进行,但速度不同,在pH 8时要比pH 5.9时速度快10倍。糖在受强热的情况下,生成两类物质:一类是糖的脱水产物,即焦糖或酱色,一类是挥发性的醛、酮类物质。焦糖化反应褐变控制得当,可以使食品得到悦人的色泽与风味。

1.2.2.1 焦糖的形成

糖类在无水条件下加热,或者高浓度时以稀酸处理,可发生焦糖化反应。在同样条件下,果糖可形成果糖酐(2,3-脱水-β-D-呋喃果糖)、葡萄糖可形成右旋光性的葡萄糖酐(1,2-脱水-α-D-葡萄糖)和左旋光性的葡萄糖酐(1,6-脱水-β-D-葡萄糖)。蔗糖在温度达到约200℃时,同时发生水解与脱水两种反应,并迅即发生脱水产物的二聚合作用,产物是失去一分子水的蔗糖,叫做异蔗糖酐(1,3',2,2'-双脱水-α-D-吡喃葡萄糖苷基-β-D-呋喃果糖)。这是蔗糖焦糖化的初始反应。

由蔗糖形成焦糖(酱色)的过程分3个阶段:第一阶段由蔗糖熔融开始,经35min的起泡,蔗糖脱去一分子水,生成异糖酐(熔点为138℃),起泡暂时停止。稍停又发生第二次起泡现象,这就形成焦糖的第二阶段,持续时间55min,在此期间失水量达9%,形成的产物为焦糖酐,是一种分子式为C₂₄H₃₆O₁₈的色素。第三阶段,焦糖酐进一步脱水形成焦糖稀(C₃₆H₅₀O₂₅),熔点154℃,可溶于水。若继续加热,则生成高分子量的难溶性的深色物质,称为焦糖素(Caramelin),分子式为C₁₂₅H₁₈₈O₈₀。这些复杂的色素物质的结构还不清楚,但已知的官能团有羰基、羧基、烯醇基、羟基和酚羟基。

1.2.2.2 活性醛的形成

糖在强热下的第二种变化是分解反应,产生一些醛类物质,由于性质较为活泼,称为活性醛。

酸性条件下活性醛的形成:糖和糖醛酸很容易在酸

性条件下加热分解,这些分解产物又经过复杂的聚合作用,生成褐色物质。这种反应主要是由于生成了糠醛类物质。如起始物质是己糖,产物为羟甲基糠醛,若是戊糖,产物则为糠醛。

碱性条件下活性醛的形成:单糖在碱性条件下发生互变异构反应,形成中间产物 1,2-烯醇式己糖,在强热下裂解,生成 C₃ 化合物(烯醇丙糖、甘油醛、水合丙酮醛、乳酸等)。与前述酸性条件下一样,生成的醛类经过现在还不清楚的复杂反应聚合为褐色物质。

因为有醛的形成,因此只要有一点氨基化合物存在,就有发生羰氨反应的可能,从而和羰氨反应联系起来。

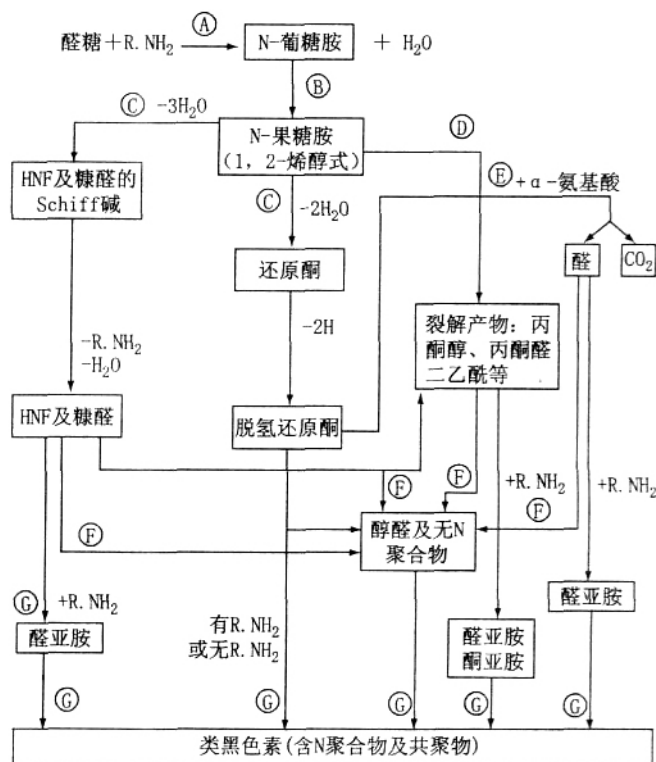
1.3 抗坏血酸(维生素 C)反应褐变

抗坏血酸褐变在果汁及果汁浓缩物的褐变中起着主要作用,尤其在柑橘汁的变色中起着主要作用。抗坏血酸-氨基酸模拟溶液的颜色变深的速度比同样条件下的糖氨基酸体系要快得多。如前所述,醛类可聚合为褐色物质,而且,在果汁中事实上不可能没有氨基酸或其他氨基化合物的存在,因而糠醛与氨基化合物又可发生羰氨反应褐变。

2 非酶褐变之间的联系

以上是非酶褐变的简单过程。非酶褐变的过程中有共同的中间产物,霍奇(Hodge 1953)把已知过程的联系以图来解释,见图 1^[1]。

从图 1 可以看出,羰氨反应、焦糖化反应、抗坏血酸反应褐变具有共同的中间产物,因而在食品加工或贮存中不止一种褐变反应在起作用。具体到酱香型酒的生产过程中,笔者认为褐变作用不止一种,发生褐变的环节



说明:(A)—Maillard 反应;(B)—Amadori 分子重排;(C)—糖的脱水作用;(D)—糖的裂解;(E)—Strecker 降解作用;(F)—醇醛缩合作用;(G)—醛胺聚合作用。

图 1 霍氏(Hodge)褐变反应历程综合图

也不止一处。也就是说酱香型酒的褐变反应不仅是羰氨反应(美拉德反应)一种,褐变反应的环节也不止高温曲一环。那么,褐变反应在酱香型酒中的可能环节有哪些呢?

(未完,待续)

贵州茅台将建循环经济示范园

本刊讯:贵州茅台董事长袁仁国表示,茅台要坚持走新型工业化道路,利用自身拥有的白酒业唯一的国家技术中心优势,不断应用高新技术、信息技术和先进实用技术来改造传统工艺。

在 6 月 20 日举行的“贵州茅台酒科技创新发展战略高峰论坛”上,联合国工业发展组织中国投资促进办事处与茅台酒厂有限公司举行了共建贵州茅台循环经济特色科技示范园的签字仪式。据悉,贵阳到茅台镇的高速公路正在建设中,计划于 2009 年通车。

袁仁国表示,作为中国非物质文化遗产,以及我国唯一集绿色食品、有机食品 and 原产地域产品为一身的健康白酒品牌,通过持续努力,茅台实现了在酒微量成分分析和酒业产业链相关领域应用研发方面的两个重大突破,运用信息技术提升企业管理水平,运用机械化和自动化手段提升劳动生产率。今后,茅台在科技创新及茅台酒相关的研究方面,还将进一步加强产品研发对企业发展的先导和增益作用,真正体现行业最高研发水平。

茅台酒厂董事长、总工程师季克良表示,“十一五”期间,在贵州省政府的支持下,围绕茅台集团发展的关键共性技术进行攻关已取得阶段性成果,如目前白酒香气成分研究达到世界先进水平,在国际上首次采用全二维气相色谱与飞行时间质谱联用,建立了包括样品前处理在内一整套先进的白酒检测分析技术,使中国白酒中可知微量成分从 300 多种上升到近 1000 种。

季克良强调,水资源、土地资源和生态环境将成为制约茅台集团发展的瓶颈,增长速度与可持续发展的关系平衡,是需要认真研究的课题。(肖小)