

美拉德反应产物对芝麻香典型风格形成的影响

高传强

(江苏泰州梅兰春酒厂有限公司,江苏 泰州 225300)

摘要: 论述了美拉德反应的机理及美拉德反应的影响因素,提出了芝麻香型白酒典型风格是由 3-甲硫基丙醇等为特征成分的含硫化合物与美拉德反应产物的复合体,美拉德反应对芝麻香型典型风格的影响。讨论了美拉德反应对指导芝麻香型白酒生产与科研工作建议。

关键词: 芝麻香型白酒; 美拉德反应; 典型风格

中图分类号:TS262.39;TS261.4

文献标识码:B

文章编号:1001-9286(2010)01-0053-04

Effects of Maillard Reaction Products on the Formation of Typical Styles of Sesame-flavor Liquor

GAO Chuan-qiang

(Taizhou Meilanchun Distillery Co.Ltd., Taizhou, Jiangsu 225300, China)

Abstract: The mechanism and the influencing factors of maillard reaction were introduced. It was put forward that the complex of sulfur-containing compounds such as 3-methylthio propanol and maillard reaction products finally formed the typical styles of sesame-flavor liquor. In addition, the effects of maillard reaction on the typical styles of sesame-flavor liquor were investigated and the guidance of maillard reaction in the production of sesame-flavor liquor was discussed. (Tran. by YUE Yang)

Key words: sesame-flavor liquor; maillard reaction; typical styles

芝麻香型白酒是建国后自主创新的两大香型白酒之一,自 20 世纪 60 年,由山东景芝酒厂研制并提出芝麻香型至今,已有 40 多年的历史。经过白酒行业广大科技工作者的努力,对其典型风格形成的影响因素、香气成分的剖析、典型特征成分的认识等方面,都有着长足的进步与发展,芝麻香型酒典型风格特征的体现也由以前的时隐时现到现在风格的基本稳定。无论是生产实践,还是理论研究都取得了一定的突破性进展。特别是近年来,随着人们消费观念的变迁以及消费多元化的需求,芝麻香型白酒以其独特的细腻、幽雅、飘逸、诱人的似焙炒芝麻的香气,引起了消费者的极大兴趣,成为白酒家族中的新贵。促进白酒生产企业研究的积极性,使得芝麻香型白酒的研究取得了迅速的进步。然而相对于浓、清、酱等三大主体香型酒而言,人们对于芝麻香型白酒的认识,仍有着太多的未知。

1 芝麻香型白酒典型风格特征的研究

通过多年的研究与探索,对芝麻香型白酒典型风格特征影响因素的认识,现在已有了初步的统一。芝麻香型白酒也不再像以前那么神秘。“四高一长”即高氮配料、高温堆积、高温发酵、高温流酒、长期贮存;泥底砖

窖;清蒸续糟;大麸结合,即高、中温大曲、河内白曲、多种酵母、高温细菌等作为糖化发酵剂共同发酵;分级贮存、分型勾兑;从这些典型特征的认识,为芝麻香型白酒的生产提供了重要的指导作用。

对其典型风格与香气成分的认识,现在也初步形成一定的共识。芝麻香型位于以清、浓、酱 3 种基本香型为端点所构成的三角形的中心,自成一格,香味成分组成及特征成分有自己的特点。其酿酒原料、生产工艺、发酵窖池、糖化发酵剂等融合了浓、清、酱 3 种香型白酒的特点,现阶段所测定的一些微量香气成分的含量位于浓、清、酱 3 种香型酒所构成的三角形的中心位置。其感官质量也融合了浓、清、酱三大香型的特点,具有清香的清雅与醇正,浓香的柔绵与细腻,酱香的丰满与醇厚,其风味特征独特而优美。当然芝麻香型作为一种越来越被人们所喜爱与推崇的白酒新香型,也有着其独特的风味特征与个性特点。在 1991 年,原轻工部食品发酵科研所与山东景芝酒厂的科研成果中,认定 3-甲硫基丙醇为芝麻香型白酒的特征性成分,并列入 1995 年制定的“芝麻香型白酒”行业标准中,确定了测定方法。芝麻香国家标准 GB/T 20842—2007 的颁布与实施,为芝麻香型白酒香型的发

收稿日期:2009-10-09

作者简介:高传强(1966-),大专,食品发酵工程师,第六届、第七届中国白酒国家评委,江苏省白酒评酒专家组专家,从事白酒的生产与科研工作。

展起着进一步的推动作用。

对其典型风格的形成机理也有着一定的认识,那就是美拉德反应对芝麻香典型风格的形成有着十分极其重要的作用。曾经有很多人希望像浓香型酒那样去寻找芝麻香型酒的主体香气成分,然后进一步去探寻改进与提高质量的措施。然而,这在近期内,可能是个死胡同,一方面由于分析手段的限制,另一方面芝麻香型酒中的微量成分的种类太多。作为现阶段,如何以现有的知识来认识它呢?笔者认为,特定条件之下,美拉德反应的产物对芝麻香型酒典型风格的形成有着极其重要的作用,其典型风格可能是由以3-甲硫基丙醇等含硫化合物为特征成分,与特定条件下美拉德反应产物的复合效应而形成的,是由含硫化合物对特定工艺条件下所形成的美拉德反应产物香味强度的增强与放大,对芝麻香型白酒工艺路线的设计也应围绕着这一中心进行。

2 美拉德反应机理

1912年,法国化学家 Maillard 发现甘氨酸与葡萄糖混合加热时形成褐色的物质。后来人们发现这类反应不仅影响食品的颜色,而且对其香味也有重要作用,并将此反应称为非酶褐变反应,是广泛存在于食品工业的一种非酶褐变,是羰基化合物和氨基化合物间的反应,所以又称羰胺反应。

1953年,Hodge对美拉德反应的机理提出了系统的解释,大致可以分为3阶段。

2.1 起始阶段

氨基酸与还原糖加热,氨基与羰基缩合生成席夫碱,席夫碱再经环化生成。N-取代糖基胺经 Amadori 重排形成 Amadori 化合物(1-氨基-1-脱氧-2-酮糖)。

2.2 中间阶段

在中间阶段,Amadori 化合物通过3条路线进行反应:酸性条件下,经1,2-烯醇化反应,生成羰基甲呋喃醛;碱性条件下,经2,3-烯醇化反应,产生还原酮类褐脱氢还原酮类;有利于 Amadori 化合物重排产物形成 1de-oxyosome。它是许多食品香味物质的前驱体。

Strecker 聚解反应,继续进行裂解反应,形成含羰基和双羰基化合物,以进行最后阶段反应或与氨基进行 Strecker 分解反应,产生 Strecker 醛类。

2.3 最终阶段

此阶段反应复杂,机制尚不清楚,中间阶段的产物与氨基化合物进行醛基-氨基反应,最终生成类黑精。美拉德反应产物除类黑精外,还有一系列中间体还原酮及大量的挥发性含氧、氮、硫的杂环化合物,其中主要包括种类众多的呋喃酮、吡喃酮、吡咯、噻吩、吡啶、吡嗪等及其

衍生物。这一阶段所形成的产物也最复杂,有资料介绍,以现有的分析手段测定美拉德反应产物有1000多种,当然除此之外,还含有许多微量成分的物质,现有检测设备及方法可能还无法检测出来。然而在感官质量上,并不能否定其作用。由此可见,美拉德反应的产物是如此的复杂。现阶段国外对这方面做的研究比较多,国内目前做得还很少。如国外已采用将特定条件下美拉德反应的产物与一定化合物进行复合,从而合成与牛肉等各种肉类风味极其相似的天然肉类香精。这种香精既有牛肉的鲜美,同时又不会因脂肪过高而影响人体的健康。利用美拉德反应制备各种类型的风味食品,风味自然,安全性高,已为全世界所公认。

3 美拉德反应的影响因素

3.1 糖氨基结构

还原糖是美拉德反应的主要物质,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,六碳糖则是半乳糖>甘露糖>葡萄糖。还原性双糖分子量大,反应速度也慢。在羰基化合物中, α -乙醛褐变速度最慢,其次是 α -双糖基化合物,酮类最慢。胺类褐变速度快于氨基酸。在氨基酸中,碱性氨基酸褐变速度慢,氨基酸比蛋白质慢。

3.2 温度

于20~25℃氧化即可发生美拉德反应。一般每相差10℃,反应速度相差3~5倍。30℃以上速度加快,高于80℃时,反应速度受温度和氧气影响小。

3.3 水分

水分含量在10%~15%时,反度易发生,完全干燥的食品难以发生。

3.4 pH值

当pH值在3以上时,反应速度随pH值增加而加快,但风味差,并且反应变得难以控制。

3.5 化学试剂

酸式亚硫酸盐抑制褐变,钙盐与氨基酸结合成不溶性化合物可抑制反应。

4 芝麻香型白酒生产的美拉德反应

堆积过程,经过24~48h,使其温度从28~32℃升到50℃左右,有人把这一过程称为二次制曲的过程,也有一定的道理,它是从酱香型工艺而来的。在堆积过程中不但发生一定的美拉德反应,产生一定量的美拉德反应产物,而且产生大量的美拉德反应的前体物质,为后续工艺过程的美拉德反应创造条件,更重要的是培养了大量的微生物,调整了整个堆积醅中各种微生物数量与种类的比例关系。

4.1 不同的原料对比对美拉德反应产物的影响

原料配比不同,经淀粉酶、蛋白酶等酶分解后,所形成的糖与氨基酸的组成不同,那么美拉德反应的产物也必然不同。

芝麻香型白酒一个很重要的工艺特征是高氮配料。有人提出氮碳比要达到 1:5,远高于浓香型和清香型白酒,一般以高粱、小麦为主料,配入一定量的麸皮,以达到高氮配料的目的,有的还会加入一定量的大米、小米、糯米等。配料中增加蛋白质的比例,就是为了提高美拉德反应物的浓度。当然不同的原料所提供蛋白质及其氨基酸的组成有所不同,因而美拉德反应产物必然不同。

原料配比中,高分子糖类的组成相对简单,主要是葡萄糖及少量的五碳糖,并且糖类物质的含量远比蛋白质含量高。而蛋白质氨基酸的种类多达 20 多种,蛋白质分解后的不同分子量、不同氨基酸组成的小分子物质种类极其繁多。因此,原料配比中蛋白质的种类与数量的不同,对美拉德反应产物的影响要比糖类物质远远大得多。芝麻香型白酒的生产应十分重视原料配比中蛋白质的数量与种类。

在堆积过程所进行的美拉德反应中,另一个最不容忽视的蛋白质就是酵母菌蛋白质。酵母菌蛋白质含量可达干重的 50%,而且菌体蛋白质与牛肉等蛋白质的氨基酸组成基本相近。堆积过程也是一个生产单细胞蛋白质的过程。

4.2 不同的糖化发酵剂对美拉德反应产物的影响

糖化发酵剂不同,美拉德反应的产物不同。作为芝麻香型白酒现在一般使用麸曲或麸曲、中温曲、高温曲相混合作为糖化发酵剂。其用曲量为粮食的 45%~50%,比浓香型、清香型高得多,比酱香型低。

不同的糖化发酵剂所带入的蛋白质种类不同。当然曲中存在着大量的香味物质以及前体物质,所含的微生物与酶的数量与种类不同,最终的代谢产物也必然不同等,这就会对最终酒的风味带来影响。

糖化发酵剂中酵母的种类与数量的不同,通过堆积培养后,其蛋白质的含量与组成也不同。

不同的堆积工艺,美拉德反应所形成的产物不同。芝麻香型白酒的与酱香型白酒一样,有堆积工艺过程,一般为 1~2 d,温度从 28~32℃升至 50℃左右,温度比酱香型白酒要低且时间短。堆积工艺不同,堆积过程所形成的美拉德反应产物不同,以及为后续工艺中美拉德反应进一步发生而产生的前体物质也不同。

4.3 发酵过程中的美拉德反应

芝麻香型白酒的入池温度一般为 28~32℃,其发酵顶温要达到 40~45℃,称之高温发酵,与浓香型、清香型

相比要高得多,而与酱香型相类似。在堆积过程中所形成的还原糖与各种蛋白质分解产物,在入池后的特定条件下,进行着温和的美拉德反应,形成了极其复杂的美拉德反应产物。

4.3.1 酒醅入池首先进行酒精发酵,由于堆积时酒醅中积累的还原糖含量较高,营养丰富,因此入池后酵母菌快速发酵产酒,并使得发酵温度进一步上升到 40~45℃,美拉德反应在窖内反应速度比较温和。

4.3.2 芝麻香型酒的入池水分一般在 52%~54%之间,水分相对而言较少,再经过高温堆积过程,水分会进一步的散失,在满足微生物发酵的前提下,较少的水分有利于美拉德反应的进行。

4.3.3 窖池内酒醅的 pH 值在 4.5~6 之间,有利于风味的产生,pH 值高,尽管美拉德反应的速度加快,但反应产物的风味较差。

4.3.4 持续时间较长,芝麻香型白酒的发酵期一般在 30~40 d,池内的温度大部分持续在 30~45℃温度区间,有利于美拉德反应的发生。

4.3.5 堆积过程中所形成的美拉德反应的前体物质以及中间产物在发酵过程会进一步发生美拉德反应。

4.3.6 堆积过程中由于嗜热芽孢杆菌所形成的酸性蛋白酶等催化作用,与曲中所含有的各种酶类,在较适宜的温度条件下,分解糟醅中的大分子物质,为美拉德反应提供了大量的前体物质。

4.3.7 发酵过程是微生物代谢活动,各种酶的酶促反应,与美拉德非酶褐变反应等交织在一起,相互促进,也可能相互影响,是一个十分复杂的反应体系,形成了极其复杂的反应产物。

4.3.8 芝麻香型酒生产经过高温堆积、高温发酵以及美拉德反应的产物都会使得发酵结束后的酒醅中残存的单糖、氨基酸含量相对而言较高。因而芝麻香型酒的出酒率相比浓香、清香型白酒要低得多。然而正是因为发酵结束后,酒醅还残存着一定量的单糖与氨基酸,为后续蒸馏工艺过程中,美拉德反应的进一步发生创造了前提条件。

4.4 蒸馏过程的美拉德反应

在发酵结束的酒醅中,虽然总糖的含量大幅度降低,但此时种类较丰富,且为单糖,如核糖、葡萄糖等,同时各种氨基酸的种类也较丰富。因此在蒸馏过程 100℃左右的温度条件下,美拉德反应还会进一步发生,而且反应产物的风味物质更加丰富。

4.4.1 蒸馏过程酒醅一边被加热,一边发生着美拉德反应,同时酒醅中的酒精、美拉德反应产物、发酵过程所产生的其他香味物质被提取出来。

4.4.2 为让酒醅中的美拉德反应进一步发生,尽管有着

美拉德反应的前体物质与前提条件,但必须有一定的时间,因此有必要进行缓慢蒸馏。当然美拉德反应的产物以及酒醅中的许多香味物质被提取,也需要一个溶入和浸出的过程,需要一定的时间过程。这同样也需要缓慢蒸馏。

4.4.3 芝麻香型酒的蒸馏强调高温流酒,一方面冷凝器冷凝温度高,使得冷凝器内的压力增加,从而使得甑桶的蒸馏压力增加,与低温流酒相比,相当于加压蒸馏,从而有利于美拉德反应产物等高沸点物质的馏出;另一方面,流酒温度高,有助于含量甚微、数量众多、沸点较高、溶解性较差的香味物质在一定浓度的酒精溶液中的均相分布。

5 讨论

特定条件下的美拉德反应产物对于芝麻香型白酒典型风格的形成有着极其重要的作用,其种类数众多、含量甚微,有的即使用最精密的仪器也难以捕捉,在3-甲基丙醇等含硫化合物的增强作用下,与发酵过程中其他香味物质相复合,从而形成了芝麻香型白酒独特、幽雅、诱人、高贵而尊雅的香气典型特征。

5.1 芝麻香型白酒生产工艺设计应充分考虑美拉德反应的条件,如原料配比、糖化发酵剂的使用、生产工艺的控制等,将美拉德反应的条件、传统固态白酒发酵工艺,特别是浓香、清香、酱香三大香型的传统工艺很好地结合起来,并融入现代固态发酵研究与理论、现代生物工程最新科技成果,形成有机而系统的工艺体系。

5.2 美拉德反应是一个极其复杂的反应,国外在美拉德反应应用于调味品方面进行了很多的研究,然而仍面临着很多的未知问题。国内目前还比较少,相信今后会引起更多学者的关注。

5.3 美拉德反应对食品风味方面有着极其重要的贡献,在白酒方面的研究与应用也很早就开始,比如现在大曲的制曲温度都较以前有所提高,就是利用了美拉德反应对风味的贡献。

5.4 美拉德反应与酿酒发酵工艺需要很好地结合与平衡,有主有次,不能为美拉德反应而不顾一切,并要设法提高芝麻香型白酒的出酒率。

5.5 美拉德反应的产物在保健方面的功能主要包括:抗氧化、抗突变、抗癌、抗衰老、抗自由基,从而能提高对细胞的保护作用,这些已被证实。美拉德产物的抗突变性与其抗氧化活性和还原能力有良好的相关性。美拉德产物保护MDC细胞抵抗氧嘧啶损伤实验,证实美拉德产物的细胞保护功能。芝麻香型白酒中存在着大量美拉德反应的产物,如何实现风味独特优美与保健功能的统一,仍然需要做大量的研究工作。

参考文献:

- [1] 沈怡方.白酒生产技术全书[M].北京:中国轻工业出版社,2005.
- [2] 夏延斌.食品风味化学[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [3] 庄名扬.再论美拉德反应与中国白酒的香和味[J].酿酒科技,2005,(5):35-40.

泸州老窖启动发酵食品生产用功能微生物改良和发酵技术课题

本刊讯 2009年12月14日,由江南大学和泸州老窖股份有限公司共同主办的“发酵食品生产用功能微生物的改良和发酵技术国家科技支撑计划课题启动会暨高层论坛”在四川省泸州市召开。

据了解,以江南大学和泸州老窖股份有限公司为主体承担的课题“发酵食品生产用功能微生物的改良和发酵技术”,是2008年科技部国家科技支撑计划重点项目“生物技术产品中试与规模化生产配套技术与工艺的研究与示范”重点课题之一,旨在通过对我国传统优势酱油、食醋以及饮料酒(白酒、啤酒和黄酒)生产用功能微生物菌种的改良,及“绿色”发酵等关键共性技术进行研究与技术集成示范,为采用现代发酵工程、酶工程、现代风味化学和微生物生态学等高新技术手段对我国发酵食品工业进行改造与升级,实现产品生产过程中的节能减排和综合成本的降低,大幅度减少环境污染,缓解社会压力奠定坚实的基础。同时,本课题的实施还将为我国发酵食品的安全生产和质量控制提供重要技术保障,进一步提升我国优势发酵食品工业整体技术水平,初步建成国内一流的技术研发、技术孵化及技术辐射的中试孵化基地。会上,江南大学和泸州老窖股份有限公司共同签署了国家科技支撑项目合作任务分解书。(小小)

江苏评出23个白酒创新产品

本刊讯 2009年12月11日,在醉人的酒香中,洋河蓝色经典52度梦之蓝、双沟牌42度双沟大曲、品王牌43度品王盛鼎酒等23种白酒被评为2009年度江苏白酒创新产品。

此次评比是由江苏省食品工业协会、江苏省省质量管理协会、江苏省省白酒评委领导小组联合组织,每4年评比一次,共有21名国家级或省级评酒师对57家省内白酒骨干企业创新白酒产品进行鉴评。经过多轮严格评比,23个新产品脱颖而出,其中21个为浓香型产品。江苏省作为全国重要名酒产地,2009年1~9月,75家白酒生产企业实现总产值98.78亿元,同比增长超过50%,形成了以洋河、双沟、今世缘、汤沟两相和为代表的江苏白酒主导品牌。(小小)