

# 白葡萄酒的马德拉化与酶处理

张春晖<sup>1</sup>, 张军翔<sup>2</sup>

(1. 西北农林科技大学葡萄酒学院, 陕西 杨凌 712100; 2. 宁夏农学院园林系, 宁夏 永宁 750002)

**摘要:** 葡萄酒的马德拉化是酒中多酚类物质的氧化及因氧化所引起的一系列后续反应的过程, 马德拉化能引起葡萄酒颜色和口味的变化。在防止白葡萄酒马德拉化的工艺操作中, 酶处理显示出良好的应用前景。较全面地介绍了马德拉化的反应机制和能消除葡萄酒中引起马德拉化反应的多酚类物质的酶的种类及其酶促反应类型; 比较了酶处理与传统方法的异同, 并给出了酶处理防止马德拉化的工艺流程。

**关键词:** 酶处理; 马德拉化; 白葡萄酒

中图分类号: Q814.9; TS262.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2001)03-0055-03

## Enzyme Treatments to Avoid Madeirization in White Wine

ZHANG Chun-hui<sup>1</sup>, ZHANG Jun-xiang<sup>2</sup>

(1. College of Enology, Northwest Science & Technology University of Agriculture & Forestry, Yangling, Shanxi 712100, China;

2. Department of Horticulture, Ningxia Agricultural college, Yongning, Ningxia 750002, China)

**Abstract:** Madeirization in white wine was induced by polyphenol oxidation and subsequent reactions. Madeirization resulted in a loss of freshness, colour intensification, turbidity and off-flavour in wine. In order to avoid Madeirization, enzyme treatments provided with a prospective method. In this paper, the mechanism of Madeirization, enzymes, polyphenols and enzyme oxidations which related to Madeirization were discussed. Comparison between traditional methods and enzyme treatment processing technology in white wine were also reviewed.

**Key words:** Enzyme treatment; Madeirization; White wine

白葡萄酒是用白葡萄汁经过酒精发酵后获得的酒精饮料, 在发酵过程中不存在葡萄汁对葡萄固体部分的浸渍现象。白葡萄酒的质量, 主要来源于葡萄品种的一类香气(果香)和源于酒精发酵的二类香气(发酵香)以及酚类物质和有机酸含量所决定的。对于白葡萄酒而言, 其感官质应体现在新鲜怡人的果香味、澄清透明、浅黄或浅禾杆黄色的酒体以及清爽酸味的口感等方面。这些质量风格应该在消费之时达到最佳并能在相当长的时间内保持不变。然而在实际生产中, 白葡萄酒在贮藏和装瓶后很容易发生马德拉化(Madeirization), 即白葡萄酒因氧化作用, 造成外观上出现颜色变黄、泛棕、失去光泽, 口感上失去清爽感, 同时果香消失, 并出现与马德拉酒相似的气味, 而且存放时间越长, 这种现象就越严重。因此, 在白葡萄酒生产上, 防止马德拉化就显得尤为重要。

### 1 马德拉化反应机制

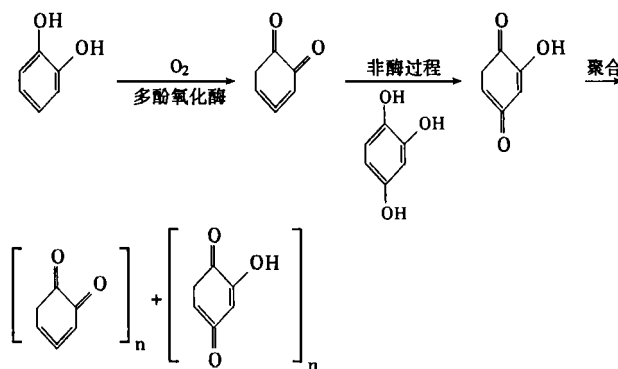
#### 1.1 葡萄酒中酚类物质的种类和结构

葡萄酒的马德拉化过程包括一系列的化学反应, 但其主要反应是酒中酚类物质的氧化以及其他的后续反应。白葡萄酒中的酚类物质主要来源于葡萄浆果, 其次来源于果梗。酚类物质是黄酮类化合物的前体物, 在葡萄酒成分中具有重要作用, 它赋予葡萄酒的颜色和风味。另外黄酮类化合物(儿茶酚和原花色素)的氧化也是造成葡萄酒褐变、混浊和风味改变的主要原因。葡萄酒中主要酚类化合物的种类和结构见图1。

#### 1.2 酚类物质的氧化反应与马德拉化反应

研究表明, 白葡萄酒中所有的多酚类物质在氧化剂存在的条件下都能发生氧化反应, 而且这些反应被酒中的铁、钙和铜离子

以及氨基酸、蛋白质等所催化(激活)。马德拉化包括酶促氧化(儿茶酚酶(邻苯二酚酶)、漆酶等)和非酶氧化(由于醌类物质的积累而引起的氧化现象)过程, 反应过程如下:



根据对酚类物质氧化特性, 以及醌类物质与葡萄酒中氨基酸、蛋白质、己糖、酒精等的结合反应的认识, 葡萄酒马德拉化是酚类物质的氧化后并随着其他的结合反应的过程, 用图2表示。

### 2 马德拉化的酶法防止

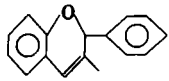
#### 2.1 防止马德拉化的传统方法

在传统的酿造工艺中, 防止白葡萄酒的马德拉化主要是通过酚类物质氧化反应的抑制来实现的。包括降低葡萄汁中酚类物质(底物)和酶蛋白的浓度, 抑制或钝化酶活性, 依靠外界环境降低酶促反应速度和降低氧化剂含量等方法。具体措施包括:

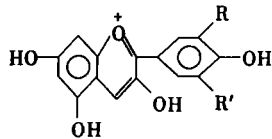
收稿日期: 2000-07-26

作者简介: 张春晖(1971-), 男, 河南人, 博士研究生, 发表论文20篇。

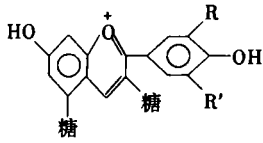
—花色素



花色素骨架结构



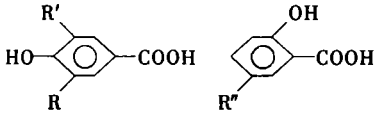
花色素



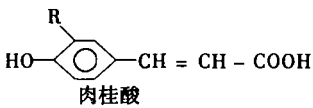
双糖苷花色素

- 青醇 R = -OH, R' = -H
- 水芹醇 R = -OCH<sub>3</sub>, R' = -OH
- 飞燕草醇 R = R' = -OH
- 锦葵醇 R = R' = -OCH<sub>3</sub>
- 矮牵牛醇 R = -OCH<sub>3</sub>, R' = -OH

酚酸



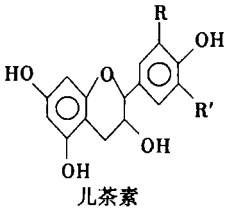
- 五倍子酸 R = R' = -OH
- 儿茶酸 R = -OH, R' = -H
- 香子兰酸 R = -OCH<sub>3</sub>, R' = -H
- 水杨酸 R'' = -H



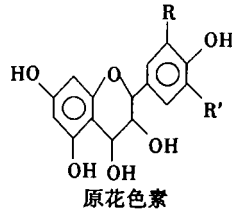
肉桂酸

- 香豆酸 R = -H
- 咖啡酸 R = -OH
- 阿魏酸 R = -OCH<sub>3</sub>

—聚合多酚



儿茶素



原花色素

图1 葡萄酒中的酚类物质

氧化反应;其次,不加区别地把葡萄酒中的优质单宁(不易被氧化)同劣质单宁(易被氧化)一同去除,会导致葡萄酒的酒体平淡、柔弱;另外,过多地使用SO<sub>2</sub>在生产上不应提倡甚至是不被允许;用活性炭去除儿茶酚和花色素时有可能把活性炭中的可溶性物质带入酒中从而影响酒质;葡萄汁在酒精发酵前进行的冷处理是个耗能过程,增加了生产成本等等。

2.2 酶法防止马德拉化

现代生物技术和酿酒技术的发展,使得酶法防止葡萄酒马德拉化可能成为现实。酶法防止的策略是:使葡萄酒在贮藏期间和装瓶后的酚类物质氧化反应在酒精发酵前进行。这些反应是在可控状态下,通过氧化酶、脱氢酶和转移酶等对酚类物质的氧化和水解作用,使能引起葡萄酒马德拉化的多酚类物质发生聚合作用和絮凝作用,酒精发酵后再通过澄清和过滤处理,去除多酚类物质和酶蛋白,从而获得质量稳定的葡萄酒。

2.2.1 酶的种类

2.2.1.1 氧化酶类

过氧化物酶( EC 1.11.1.7); O- 联苯酚氧化酶( EC 1.10.3.1), 包括儿茶酚氧化酶、多酚氧化酶、酚氧化酶、酪氨酸酶; P- 联苯酚氧化酶( EC 1.10.3.2), 如漆酶; 儿茶酚-1,2- 氧化酶( EC 1.13.1.1); 原儿茶酚(3,4- 二羟基苯甲酸) 氧化酶( EC 1.13.1.3)。

2.2.1.2 水解酶类

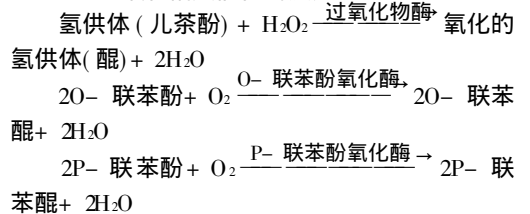
单宁酸- 酰基水解酶(单宁酶)( EC 3.1.1.20); 花色素酶( EC 3.1.1)。

2.2.1.3 转移酶类

甲基转移酶(儿茶酚-O- 甲基转移酶)( EC 2.1.1.6)。

2.2.2 主要的酶促反应

2.2.2.1 氧化酶类催化的反应



2.2.2.2 水解酶类催化的反应

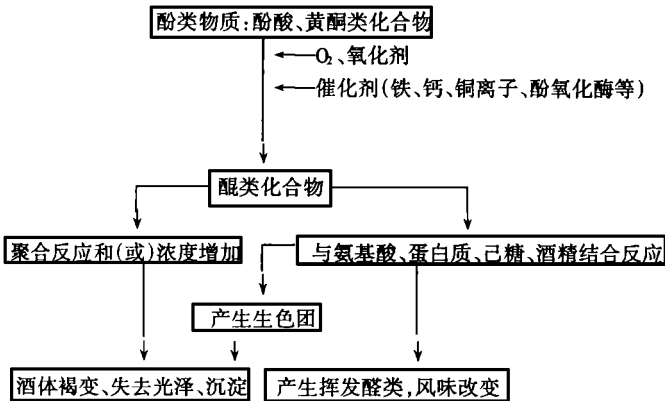
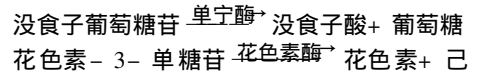


图2 马德拉反应机制

- 榨汁后, 添加膨润土、活性炭、聚乙烯吡咯烷酮(PVPP)、硅胶、明胶、酪蛋白等澄清剂降低多酚类物质和蛋白质的含量;
- 添加SO<sub>2</sub>抑制或钝化酚类氧化酶的酶活;
- 低温(0~ 5℃)处理葡萄汁, 降低酶促反应, 提高澄清效果。

采用以上方法可以有效地避免酚类物质的过度氧化, 从而在很大程度上减少和延迟了葡萄酒贮藏和装瓶后马德拉化的发生。但这些方法也有其不足之处, 首先表现在引起马德拉化的底物和酶蛋白无法彻底去除, 在葡萄酒装瓶后仍然能够进行缓慢的

糖

2.2.3 酶处理的作用效果

通过酶处理在可控条件下进行的酚类物质酶促反应, 可以消除影响葡萄酒稳定性的多酚类物质, 这为生产上提供了防止马德拉化的有效措施。通常使用的酶有单宁酶[从曲霉(*Aspergillus sp*)中提取]、酚氧化酶[从野蘑菇(*Agaricus campestris*)中提取]以及漆酶[从变色多孔菌即云芝(*Polyporus versicolor*)中提取]等。Cantarelli考察了以上3种酶在防止马德拉化过程中, 酶对酚类物质浓度及色度影响的比较研究中发现, 通过酶法氧化多酚类物质后, 葡萄

酒具有更好的抗氧化能力和色泽稳定性(见表1),而且以漆酶的作用效果最佳。这是因为漆酶的氧化活性比其他的氧化酶(如酪氨酸酶)酶活性大得多的缘故(见表2)。

表1 酶处理对葡萄酒酚类物质和色度的影响

项 目	非酶处理	漆酶	酚氧化酶	单宁酶	花色素酶
多酚类物质(mg/L)					
总 酚	339	310	319	333	330
非单宁酚类	267	261	284	284	283
色 度					
OD <sub>420nm</sub> (×1000)	92	82	78	64	72
马德拉化引起的色度增加	121	95	160	156	174

注:据 Cantarelli, 1986。

表2 酪氨酸酶和漆酶对酚类底物的相对活性(25℃, pH4.75)

底物种类	酪氨酸酶	漆酶	底物种类	酪氨酸酶	漆酶
4-甲基邻苯二酚	100		香豆酸	100	90
邻苯二酚	25	104	咖啡酸	27.5	132
间苯二酚	4	143	阿魏酸	0	109
对羟基苯甲酸	0	1	绿原酸	106	104
原儿茶酸	12	119	儿茶酸	49	100
五倍子酸	8	109	单宁	3	84
香草酸	0	33	葡萄花青素苷	3	97

注:转引自李华《现代葡萄酒工艺学》(第二版),2000。

在用 Trebbiano 葡萄酿成的白葡萄酒中,把漆酶和硅胶结合使用处理葡萄汁,用于防止白葡萄酒的马德拉化。结果表明,酶法处理后葡萄酒的多酚类物质含量、色度、稳定性都较采用传统工艺方法为好(见表3)。在玫瑰香和雷司令白葡萄酒的防止马德拉化的研究中,采用8300u/L的漆酶处理与采用明胶-硅胶的传统方法处理结果相似,在葡萄汁中未添加SO<sub>2</sub>时,酶处理效果要好于传统方法(见表4)。

### 3 结 语

采用酶法防止白葡萄酒的马德拉化与传统工艺相比,是截然不同的工艺策略。传统工艺强调尽可能地采用各种方法抑制多酚类物质氧化现象的发生,而酶处理则是利用酶促反应在马德拉化

表4 漆酶与澄清剂处理对葡萄酒酚类、花色素及色泽的影响 (mg/L)

项 目	品 种					
	玫瑰香(未加SO <sub>2</sub> )			雷司令(添加150mg/L SO <sub>2</sub> )		
	未处理	澄清剂处理	漆酶	未处理	澄清剂处理	漆酶
总 酚	232	184	90	303	282	286
花色素	43	56	30	29	28	29
色泽 OD <sub>420nm</sub> (×1000)	226	99	89	83	53	60

注:Colagrande O. et al, 1994。

(上接第58页)

3.2 感官评价:色泽呈深紫红色,有浓郁宜人的天然果香,口感爽顺,稍具涩味,无苦味,余味悠长,典型性很强,具备优质干红的特点,用于调配或单品种出酒都具有很高的价值。

### 4 讨 论

4.1 干白原酒可选用贮存多年,果香较淡的原酒。由于酒中SO<sub>2</sub>的平衡释放,原酒中的SO<sub>2</sub>即可满足山葡萄酒生产要求。

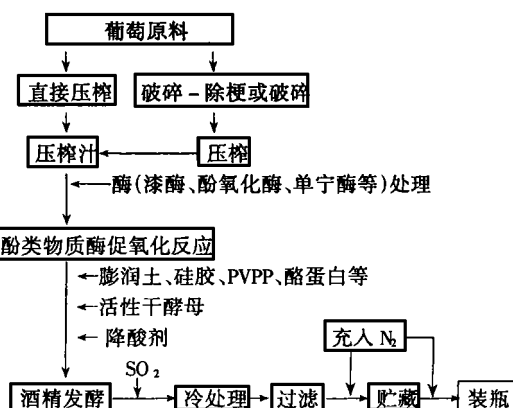
4.2 原料破碎后掺送干白酒时流量要尽量小,以能顺利泵送进行为目的。30t发酵罐中需掺送5~6t干白原酒,每罐可出酒18~

表3 漆酶处理与传统方法在防止马德拉化的作用效果比较

项 目	酶处理	酪蛋白+ 加SO <sub>2</sub>	活性炭+ 膨润土 不加SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> 单独处理
多酚类物质				
总 酸	201	200	213	212
非单宁酚类	179	181	196	193
色 泽				
OD <sub>420nm</sub> (×1000)	77	108	87	111
马德拉化引起的色度增加				
在 瓶 中	28	59	13	24
在试管中	83	210	176	143

注:据 Zamorani A, 1989。

应发生之前除去不稳定的多酚类物质。当然,酶处理应当与葡萄酒澄清方法结合使用。比如物理方法(过滤、超滤)和化学方法(添加SO<sub>2</sub>,加入澄清剂去除蛋白质),都能在酶促反应后尽快地去除酶蛋白和氧化产物。综上所述,白葡萄酒的酶处理阻止马德拉化的工艺流程如下:



### 参考文献:

- [1] 刘邻渭. 食品化学[M]. 西安:陕西科学技术出版社, 1996.
- [2] 李华. 现代葡萄酒工艺学(第二版)[M]. 西安:陕西人民出版社, 2000.
- [3] Boulton R B, Singleton V L, Bisson L F, et al. Principles and practices of winemaking[M]. New York: Chapman & Hall, 1995.
- [4] Canterelli, C., Brenna O and Giovannelli G., et al. Beverage stabilization through enzymatic removal of phenolics[J]. Food Biotechnol, 1989, (3): 203- 213.
- [5] Colagrande O, Silva A and Fumi M D. Recent applications of biotechnology in wine production[J]. Biotechnol. Prog, 1994, (10): 2- 18.

19,即山葡萄酒中大约有1/3干白酒。

4.3 发酵中决定分离淋酒的另一主要因素是色泽,一旦酒色达到要求或皮渣色素基本已褪都应尽快分离,避免皮渣过度浸渍,分离后不加处理继续发酵直至发酵结束。

### 5 结 论

该工艺解决了以往山葡萄酒生产加水,加酒精及操作欠规范等问题,摸索出了一般葡萄酒厂利用老产品(现在不流行的干白酒),在不增添设备、人工的情况下生产优质畅销山葡萄酒的方法,有较好的实用性。●