

绍兴黄酒生产及贮存中的美拉德反应

魏桃英 张秋汀

(会稽山绍兴酒股份有限公司,浙江 绍兴 312030)

摘要: 绍兴黄酒中参与美拉德反应的糖类和氨基类化合物含量丰富。美拉德反应是绍兴黄酒酿造、加工及贮存过程中的重要反应之一。阐述了美拉德反应的机理、影响因素及绍兴黄酒在生产、贮存过程中发生的美拉德反应。

关键词: 绍兴黄酒; 还原糖; 氨基酸; 美拉德反应

中图分类号:TS262.4;TS261.4

文献标识码:B

文章编号:1001-9286(2011)05-0076-02

Study on Maillard Reaction in the Production and the Storage of Shaoxing Yellow Rice Wine

WEI Taoying and ZHANG Qiuding

(Kuajishuan Shaoxing Yellow Rice Wine Co. Ltd., Shaoxing, Zhejiang 312030, China)

Abstract: Shaoxing yellow rice wine contains rich sugars and amino compounds involving in Maillard reaction. Accordingly, Maillard reaction is the important reaction in the processing and the storage of Shaoxing yellow rice wine. In this paper, the mechanism and the influencing factors of Maillard reaction and maillard reactions in the production and the storage of Shaoxing yellow rice wine were introduced briefly.

Key words: Shaoxing yellow rice wine; reducing sugar; amino acid; Maillard reaction

美拉德反应(Maillard reaction)又称为“非酶棕色化反应”,是法国化学家 L.C.Maillard 在 1912 年提出的,美拉德反应也称为羰基反应(Amino-carbonyl reaction),是引起食品非酶褐变(Nonenzymic browning)的主要因素之一。美拉德反应是生产、加工食品色泽和各种风味的重要来源,在黄酒的生产、贮存过程中发生的一系列复杂的化学反应中也包括了美拉德反应,美拉德反应的产物不仅影响黄酒的感官,而且对黄酒的香味也起着一定的作用。

1 美拉德反应的机理

所谓美拉德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(还原糖类)和氨基化合物(氨基酸和蛋白质)间的反应,经过复杂的历程最终生成棕色甚至是黑色的的大分子物质类黑精或称拟黑素,所以又称羰基反应。其反应过程一般主要由下列 3 个阶段进行^[1]:

①起始阶段:还原糖如葡萄糖与氨基酸或蛋白质中的自由氮化合物进行缩合反应,氮生成席夫碱,再经环化形成相应的 N-取代醛糖基胺,经 Amadori 重排形成 madori 化合物(1-氨基-1-脱氧-2-酮糖)。

②中间阶段:Amadori 化合物在中间阶段进行的反应,主要有 3 条路线:一是在酸性条件下进行 1,2-烯醇化反应,产生成羟甲基呋喃醛或呋喃醛;二是碱性条件下进行的 2,3-烯醇化反应,产生还原酮类及脱氢还原酮类;

三是继续进行裂解反应形成含羰基或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。

③最终阶段:此阶段反应相当复杂,其反应机制尚不清楚,中间阶段产物与氨基化合物进行醛基-氨基反应、羟基-氨基反应、羰基-氨基反应,最终生成类黑精。美拉德反应产物除终产物类黑精外,还有一系列美拉德反应的中间体——还原酮及挥发性杂环化合物。反应经过复杂的历程,最终生成棕色甚至是黑色的的大分子物质类黑素。

2 影响美拉德反应的主要因素

影响美拉德反应的主要因素有羰基化合物种类,氨基化合物种类、反应体系的 pH 值、反应物浓度、水分含量、温度、时间等,在一定条件下,温度越高、时间越长,美拉德反应越强烈、颜色越深^[2]。

3 黄酒中的美拉德反应

3.1 黄酒生产中发生美拉德反应的底物

3.1.1 还原糖

酿酒原料中糯米、小麦中的淀粉在各类淀粉酶的作用下,生成各类还原糖,又经酵母酒精发酵后残留下来的糖分主要是葡萄糖,占总糖的 50%~65%,其次是麦芽

收稿日期:2011-01-28

作者简介:魏桃英(1972-),女,浙江绍兴人,大学本科,高级工程师,质量工程师发表论文 10 多篇。

糖和潘糖及低聚糖等等,还原糖是美拉德反应的主要物质。反应速率顺序为:五碳糖褐变速度是六碳糖的好几倍,而六碳糖中的反应速率则为葡萄糖大于果糖,蔗糖无明显反应。还原性双糖分子量大,反应比还原性单糖慢。

3.1.2 氨基酸

酿酒原料中糯米、小麦及微生物自溶物均含有蛋白质,在蛋白酶的作用下生成各种氨基酸。在氨基酸中反应速率顺序为羟基氨基酸>含硫氨基酸>酸性氨基酸>碱性氨基酸。胺类的褐变速度快于氨基酸。

3.2 黄酒生产中发生美拉德反应的条件

3.2.1 水分和温度

美拉德反应在低水分时(15%~20%)极易发生,随含水量的上升而反应速度下降。水分条件主要表现在制生麦曲的过程中。对于温度在20~25℃范围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。

3.2.2 pH值

美拉德反应速度及产物受pH值影响较大,在酸性、中性、碱性条件下均可能发生美拉德反应,当pH值在3以上时,反应随pH值增加而加快。黄酒酿制过程中pH在3.5~4.8之间,所以对于黄酒来讲pH值对其中的美拉德反应是有促进的。

3.3 黄酒生产过程中发生的美拉德反应

3.3.1 黄酒制曲过程中发生的美拉德反应

制生麦曲与熟麦曲全过程中都有美拉德反应的发生,但在生麦的制曲过程中发酵品温为50~60℃,在此温度时美拉德反应速度是很快的。美拉德反应的速率随温度的升高而加快,因而要产生种类多、含量高的含氮、含氧等杂环类化合物,必须保证一定的制曲温度,在此温度下嗜热芽孢杆菌不仅产生活力高的蛋白水解酶,也生成许多种黄酒的风味物质。使部分淀粉酶分解淀粉成单糖,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化合物,甚至产生类黑精。美拉德反应效率与时间成正相关,时间长则生成产物的种类多、含量高,所以温度达到最高时,要控制维持反应时间,如达到最高温而迅速下降,则效果不佳。块曲制成后,因水分减少,进行贮存继续发生羰氨反应,而且也有一些低沸点的酮醛类化合物发生挥发而损失。

3.3.2 黄酒发酵过程中发生的美拉德反应

黄酒在生产发酵过程中,其落罐温度在26~28℃,最高品温为32~34℃,也就是说主发酵过程中温度的范围在26~34℃之间。在后发酵过程中,品温控制在15~20℃,所以说虽然有充足的反应物质,但由于受温度、水分的影响,黄酒在发酵过程中美拉德反应是缓慢的。

3.3.3 黄酒煎酒(杀菌)过程中的美拉德反应

坛装酒煎酒过程中煎酒温度很高,在85~95℃,保

持的时间不长,只有黄酒流过设计好的蛇形管道那段时间,为1~2min;同时瓶装黄酒杀菌过程中杀菌最高区温度一般在92℃左右,低温区在45~55℃,瓶从杀菌机进入到出来的时间大概为40~50min,这段时间是由杀菌机转速调节器设定的,按实际杀菌效果来调节。由于酒体中反应底物非常充足,因而进一步发生美拉德反应,特别是瓶装酒杀菌,持续时间较长,美拉德反应剧烈。

3.3.4 黄酒贮存过程中的美拉德反应

由于黄酒是一种特殊的产品,为了确保成品酒的质量,新酒都要用一定的贮存时间进行陈酿,而且贮存时间至少1年以上,但也不是说贮存期越长越好,若发生过熟,酒的质量反而会下降。贮存期的长短由酒的成熟速度而定,而成熟速度又与浸出物的多少及pH值高低等因素有关,特别是糖、氮的含量多少影响较大,一般干型、半干型黄酒含糖量低,所以贮存期可以长些;对于含糖、氮等浸出物高的甜黄酒和半甜黄酒,贮存期过长会影响酒的色、香、味,往往会发生酒色变深(色泽从橙黄变成深褐)并有焦糖气味。这就反映了在贮存过程中发生了美拉德反应,所以甜黄酒和半甜黄酒贮存期不应过长,否则会影响酒的品质。

3.4 黄酒中美拉德反应的利弊

类黑精是美拉德反应的产物。美拉德反应是在产品生产、加工及贮藏过程中经常发生的反应,生成类黑精的量取决于还原糖和氨基酸的浓度。黄酒中的还原糖和氨基酸的含量高,且贮存时间长,因而生成较多的类黑精。黄酒在贮存过程中色泽变深,也与美拉德反应生成的类黑精有关。类黑精是还原性胶体,具有较强的抗突变活性。有研究认为,其抗突变机理是清除致突变自由基和通过与致突变化学物结合而减少其致突变毒性的。在香气和色泽的产生方面,美拉德反应能产生人们所需要或不需要的香气和色泽。例如亮氨酸与葡萄糖在高温下反应,能够产生令人愉悦的面包香。香雪酒由于总糖含量高,更有利于产生美拉德反应,贮存不了多长时间,色泽很快变为深褐色,而且有一股很重的焦香气味,过重的焦香是黄酒香气的一种缺陷。有时瓶装黄酒刚用湿热法杀好菌,堆积在一起色泽也会变深,有的消费者发现批与批之间色泽有深浅差异就会来投诉。这同样也是美拉德反应造成的。这就需要抑制美拉德反应以减少褐变的发生。

高温杀菌会导致黄酒营养价值的降低,现在黄酒都用湿热杀菌,温度最高达93℃左右,在组成蛋白质的所有氨基酸中,最易在褐变反应中损失的是赖氨酸,其他如精氨酸、色氨酸、组氨酸、苏氨酸等在加热过程中,也极易和还原糖反应而损失其功能。室温条件下氨基与羰基共存时都会引起美拉德反应,当加热后特别是60℃以上时速度加剧^[3]。美拉德反应发生后,氨基酸与糖结合造成了营养成分的损失,蛋白质与糖结合,结合产物不易被酶利用,营养成分不被消化。美拉德反应中产生的褐变色素对

(下转第80页)

表1 瓶装啤酒样品的检测结果

项目	吸光度(A)前	吸光度(A)后	乙醛实际浓度(mg/L)前	乙醛实际浓度(mg/L)后	平均浓度(mg/L)前	平均浓度(mg/L)后
样品一 a	0.007	0.016	1.90722	3.99486	2.13918	4.07218
样品一 b	0.008	0.017	2.13918	4.22682		
样品一 c	0.009	0.016	2.37144	3.99486		
样品二 a	0.007	0.018	1.90722	4.45878	2.06186	4.30414
样品二 b	0.008	0.018	2.13918	4.45878		
样品二 c	0.008	0.016	2.13918	3.99486		

表2 罐装啤酒样品的检测结果

项目	吸光度(A)前	吸光度(A)后	乙醛实际浓度(mg/L)前	乙醛实际浓度(mg/L)后	平均浓度(mg/L)前	平均浓度(mg/L)后
样品一 a	0.006	0.014	1.67526	3.53094		
样品一 b	0.008	0.013	2.13918	2.13918	1.90722	3.45362
样品一 c	0.007	0.014	1.90722	3.53094		
样品二 a	0.007	0.014	1.90722	3.53097		
样品二 b	0.007	0.015	1.90722	3.76290	1.98454	3.68559
样品二 c	0.008	0.015	2.13918	3076290		

为了加速试验进程,用出厂时间1个月的瓶装啤酒和罐装啤酒都采用60℃水浴加热,每天加热6h,连续加热3d,分别用上述方法测定样品中乙醛含量^[7]。瓶装啤酒样品的检测结果见表1,罐装啤酒样品的检测结果见表2。

从图2中可以发现,在啤酒贮存过程中,距出厂日期约1个月和2个月的啤酒中乙醛的含量在1mg/L以下;到3个月时,啤酒中的乙醛含量有了明显变化,增大了1倍;约6个月时,乙醛含量比出厂时又增大了2倍;到距出厂日期1年时,啤酒中的乙醛含量比出厂时增大了将近5倍。啤酒中乙醛的含量逐渐增高的原因可能一是瓶中与二氧化硫结合的乙醛释放,二是乙醇氧化成乙醛。

从表2中可以发现,瓶装啤酒相对于罐装啤酒受环境的影响要大,瓶装啤酒的瓶颈空气含量高,氧气会使与二氧化硫结合的乙醛释放出来(通过氧化二氧化硫),但是罐装啤酒中氧气含量少,乙醛含量的变化较瓶装要小。

3 讨论

本实验初步证明了啤酒中乙醛的含量会随着贮存时

间的增加而增加。而贮存时温度较高会使玻璃瓶啤酒中乙醛的含量快速增加,罐装啤酒中乙醛含量也有明显增加,所以建议夏天啤酒应放在阴凉处保存,且啤酒的最佳饮用时间是在啤酒出厂的3个月内,货架期越长,啤酒的风味破坏越大,同时对人体的伤害也越大。

参考文献:

- [1] 管敦仪.啤酒工业手册(修订版)[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
- [2] 李红,吴永阳,张五九.啤酒中的乙醛[J].酿酒,2004(11):35-37.
- [3] 顾国贤.酿造酒工艺学[M].2版.北京:中国轻工业出版社,1996.
- [4] 韩龙.探讨啤酒乙醛及其影响因素[N].华夏酒报,2007-07-04.
- [5] 陈晓瑜.啤酒酿造过程中影响乙醛的因素分析[J].啤酒科技,2006,103(7):13-16.
- [6] 顾国贤.啤酒风味物质代谢与控制[C]//2006年啤酒酿造新技术高级研讨班培训讲义.无锡:江南大学,2006.
- [7] 汪勇,王海龙.比色法测定啤酒中乙醛含量[J].啤酒科技,2008(3):50-51.

(上接第77页)

油脂类自动氧化表现出抗氧化性,这主要是由于褐变反应中生成醛、酮等还原性中间产物的原因。

4 小结

美拉德反应为在黄酒的生产、贮存过程中确实存在的一类化学反应。对它的研究是一个复杂的系统工程,因为它的反应非常复杂,而且很多中间体或者产物的量非常少,有的甚至还不知是何种产物,要弄清美拉德反应的每个步骤仍然十分困难。随着科技不断的进步,研究手段

不断的改进,相信美拉德反应在黄酒中的研究会取得更大的进展。

参考文献:

- [1] 郑文华,许旭.美拉德反应的研究进展[J].化学进展,2005,17(1):122-129.
- [2] 吴惠玲,王志强,韩春,彭志妮,陈永泉.影响美拉德反应的几种因素研究[J].现代食品科技,2010(5):441-444.
- [3] 兰云贤,陈代文,林鹏.美拉德反应对养分消化代谢影响的研究现状[J].饲料工业,2005,26(9):12-16.