

葡萄酒酿造中乙醛的形成及其重要作用

魏运平节译 赵光鳌校

(江南大学生物工程学院酿酒科学系,江苏 无锡 214036)

摘要: 乙醛是葡萄酒中的一种重要的风味化合物。对乙醛的生化合成进行了综述,并就SO₂对乙醛的影响以及乙醛对葡萄酒颜色和物理稳定性的影响进行了概述,最后,对乙醛在葡萄酒酿造实践中的微生物学意义进行重点综述。

关键词: 葡萄酒酿造; 发酵; 酚类物质; SO₂

中图分类号: TS262.6; TS261.4

文献标识码: C

文章编号: 1001-9286(2003)02-0077-02

The Formation of Aldehydes in the Brewery of Grape Wine and Its Important Functions

Tran. by WEI Yun-ping and Revised by ZHAO Guang-ao

(Liquor-making Science Department of Biological Engineering College of Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214036, China)

Abstract: Aldehyde is an important flavoring compound for grape wines. The biochemical composition process of aldehyde was introduced, and the effects of SO₂ on aldehyde and the effects of aldehyde on the color and physical stability of grape wine were also summarized. Finally, the microbiological significances of aldehyde in the brewery of grape wine in practice were illustrated emphatically in this paper. (Tran. by YUE Yang)

Key words: grape wine brewery; fermentation; polyphenol; SO₂

葡萄酒是由葡萄汁发酵生成。葡萄酒中的醛类、醇类、酯类等众多的挥发性化合物构成了葡萄酒的风味。乙醛是酿酒过程中产生的一种最重要的羰基类风味化合物之一,它构成了葡萄酒中醛类化合物总含量的90%。葡萄酒中低含量的乙醛具有一种愉快的水果香气,但浓度较高时,会产生一种青草或类似青苹果的异味。乙醛在葡萄酒中的风味阈值为100~125 mg/L。不同的葡萄酒中乙醛的含量如表1。

表1 不同葡萄酒中的乙醛含量 (mg/L)

项目	红葡萄酒	白葡萄酒	甜葡萄酒	雪利酒
乙醛含量	4~212	11~493	188~248	90~500

乙醛具有高反应活性,能够与氨基酸反应生成不同的风味化合物。

1 葡萄酒中乙醛的形成

1.1 由酵母发酵生成乙醛

乙醛是酵母酒精发酵的一种副产物,其合成能力因酵母菌种的不同而不同。例如,酿酒酵母发酵可产生0.5~286 mg/L的乙醛,而柠檬形克氏酵母可产生9.5~66 mg/L的乙醛。还原糖是乙醛形成的主要前驱物质,但丙氨酸等氨基酸的代谢也能合成乙醛。此外乙醛还可通过片式酵母对乙醇的氧化形成。乙醛主要是在酵母的生长阶段被分泌于胞外且能进行再代谢。酵母形成乙醛受温度、发酵液中的含氧量及SO₂的添加量等因素的影响。厌氧、低pH或高的还原糖浓度都可以明显地提高酵母的乙醛生成量。

1.2 由乙酸菌合成乙醛

除了酵母菌,来自葡萄和酿酒设备的乙酸菌(AAB)也能产生乙醛,乙酸菌氧化乙醇生成乙醛和乙酸,乙醛的生成量最高可达250 mg/L。这一浓度远远超出了其100~125 mg/L的感官阈值而不可避免地影响酒的感官特性。在低氧环境和乙醇浓度高于10%

(v/v)又不会被进一步氧化为乙酸的情况下,乙醛会积累。

1.3 通过乙醇和一些酚类化合物的自动氧化生成乙醛

Wildenrad和Singleton研究发现由乙醇直接氧化产生乙醛并不明显,乙醇的氧化往往伴随着一系列特定酚类化合物的自动氧化。这可能是由于酚类物质的氧化而产生一种强氧化剂H₂O₂,能够氧化乙醇生成乙醛。这一发现被Ribéreau-Gayon的实验证实。

1.4 由乳酸菌产生乙醛

目前,还不清楚葡萄酒中乳酸菌能否真的产生乙醛。但制奶业中乳酸菌合成乙醛却得到了证实。奶品中乙醛由乳酸菌通过葡萄糖、2-脱氧-5-磷酸-D核糖及苏氨酸的代谢产生。这些乙醛的前驱物质在葡萄酒中同样存在,因此确定葡萄酒中的乳酸菌能否合成乙醛具有重要实践价值。

2 SO₂对乙醛形成的影响

SO₂在酿酒过程中常用来做微生物抑制剂、抗氧化剂和风味修饰剂。酒中总SO₂以结合和自由态两种形式存在。在pH3~4的葡萄酒中,活性SO₂主要以亚硫酸离子和少量的分子SO₂及硫酸根离子的形式存在。许多羰基化合物(主要是乙醛、丙酮酸和α-酮戊二酸)都能和活性SO₂(尤其是亚硫酸根离子)结合形成复合物(结合SO₂)。这种亚硫酸-醛类加成化合物构成了总SO₂的主要部分。复合物形式的SO₂对微生物的抑制作用很微弱。

不添加SO₂酿造的葡萄酒中会存在大量的自由态乙醛,会给酒质带来难以控制的不良影响。尽管SO₂的使用带来了一些问题,但是没有SO₂,高质量的稳定的葡萄酒是酿造不出来的。因此,添加SO₂的一个作用就是限制乙醛的形成或与已形成的乙醛结合进而保护葡萄酒的风味。不过,葡萄酒中的这两种重要的组分间必定存在一个浓度平衡。取决于其自身的浓度,SO₂除能降低酒的颜色外还能够可逆地影响乙醛与酚类物质的聚合反应。

由于能够和SO₂结合,乙醛也有自由态和结合态两种存在形

收稿日期: 2002-11-23

作者简介: 魏运平(1977-),男,山东人,硕士,发表论文数篇。

态。这使乙醛的分析变得复杂。酒中乙醛的总量可以通过化学法(碘量滴定法)或酶法(乙醛脱氢酶法)测定,但是通常用化学法的测定结果会比酶法的结果高出1%~20%。由于乙醛是葡萄酒中的主要醛类,一般认为用酶法较合适,结果较准确。自由态存在的乙醛可以通过气相色谱测定或通过总醛量减去结合乙醛的量而直接获得。当酒中的乙醛过量,SO₂大部分与乙醛结合,结合乙醛的量可达总SO₂的0.688倍。

3 乙醛对葡萄酒颜色和物理稳定性的影响

葡萄酒中存在大量的多种酚类化合物,如花青素、儿茶酚和单宁。葡萄酒的色度主要由花青素决定,而其收敛性和苦味是由儿茶酚、单宁等物质引起的。

新酿造的葡萄酒的颜色主要取决于高含量的花青素,而在随后的葡萄酒的贮存过程中其颜色的变化是由于葡萄酒中酚类物质的缩合。没有乙醛时,花青素和儿茶酚或单宁的直接缩合非常缓慢。而在乙醛存在的情况下,花青素能够与儿茶酚或单宁迅速聚合,同时可以增加酒的色度和稳定性,但是如果它与聚合儿茶酚和单宁继续反应就会降低酒的稳定性,造成沉淀,降低酒的色度。颜色稳定性的加强是由于在乙醛存在的情况下形成的花青素-儿茶酚和花青素-单宁聚合物可抵制SO₂的脱色作用。此外正如前所述,由于乙醛能够与SO₂形成聚合物,乙醛还能够通过结合SO₂对葡萄酒的颜色稳定性施加间接影响。

红葡萄酒中加入乙醛可以强化酒的色度,但是无论从酒的风味还是从健康角度考虑这都是不必要和不允许的。采取能够促进乙醛合成的措施,如通气,可以提高花青素和儿茶酚或单宁的聚合,进而改善酒的色度和稳定性。事实上,由乙醇和一些酚类物质的一系列氧化所形成的乙醛能够促使花青素和儿茶酚或单宁的共同聚合。从感官方面考虑,这种聚合也是必要的,因为它能够降低单宁的含量从而降低酒的收敛性和苦味。

红葡萄酒中存在乙醛会导致酒浑浊和沉淀,这可能是由于大分子的花青素-儿茶酚和花青素-单宁复合物的析出,或者是由于形成了儿茶酚-乙醛的胶体聚合物沉淀析出造成的。事实上,当酒中存在足量(约>5 mg/L)的自由态乙醛时,它们会引起酚类物质沉淀和酒中缩合性的色素物质的逐渐析出而使酒变得不稳定,而当乙醛含量较高时,这种反应会很迅速。

4 乙醛对葡萄酒微生物的影响及其酿酒学意义

4.1 乙醛对酵母的影响及在酒精发酵中的应用

乙醛是具有高反应活性和生物毒性的一种化合物,并且极性较强,能够造成酵母细胞脱水。有研究认为,酒精发酵中乙醇对酵母生长抑制的关键机制之一就是乙醛的积累(胞内的和胞外的)。最近有证据表明,在酿酒酵母发酵过程中细胞内乙醛积累会远高于胞外的积累水平。胞内的乙醛积累是否真正对酵母酒精发酵具有抑制作用还需要进一步证实。但外源添加乙醛的确能够限制酵母的生长和发酵。有研究表明,外源添加乙醛400 mg/L或以上,可明显地限制酵母细胞数量及葡萄糖的利用率和乙醇的产生量,并且会改变酵母细胞的形态。

与这种限制性作用相比,还有一些现象表明,低水平的乙醛在特定的条件下能够刺激酵母生长。即低含量的乙醛能够缩短酵母的滞后期,无论是在厌氧的或是在好氧的状况下,即使存在3%~6%的乙醇,它也能提高酵母的对数生长率。此外,低水平(<100 mg/L)的添加乙醛可明显地缩短由于乙醇和温度造成的酿酒酵母生长的滞后期。乙醛之所以对酵母菌株生长起刺激作用可能是由于它在NAD⁺的再生及通过糖苷的能量产生过程中发挥了作用。

利用乙醛对酵母菌株生长的抑制和刺激作用,在葡萄酒酒精发酵中具有重要意义。低水平的乙醛可对酵母菌株生长起促进作用,而高浓度的乙醛(胞内的和胞外的)会延缓甚至抑制酒精发酵,

造成酒精发酵缓慢或发酵中止。发酵缓慢会造成发酵周期延长,还原糖的利用率低,而发酵中止是一个不完全的发酵过程,酒精发酵还没有完成发酵就终止了,因此发酵液中残留的还原糖的浓度会很高(远远高于预期的干葡萄酒中2~4 g/L的含量水平)。无论是发酵缓慢还是发酵中止其最终结果都是造成酒的质量和葡萄酒酿造的经济性受到损害。在造成酒精发酵缓慢和酒精发酵中止的众多的因素中,乙醛对发酵缓慢和发酵中止的重要影响长期以来被人们忽视了。我们假设认为无论胞内还是胞外乙醛的高浓度积累都是造成酒精发酵缓慢和发酵中止的重要因素之一。当然还需要更多的工作来证实这一假设。

4.2 乙醛对乳酸菌的影响及其在苹果酸乳酸发酵中的应用

尽管人们早就发现在苹果酸乳酸发酵和葡萄酒贮存过程中乙醛消耗降低的现象,但到目前为止,还没有关于乙醛对葡萄酒中乳酸菌影响的权威性报道。一些葡萄酒乳酸菌尤其是异形发酵菌如*L.brevis*和*Oenococcus oeni*能够分解代谢乙醛-二氧化硫结合物的乙醛部分,从而释放出自由态的SO₂,葡萄酒中的乳酸菌其他的可能暗含的对乙醛的生化利用途径目前还不清楚。相比较而言,自由态乙醛对奶制品中的乳酸菌,尤其是对*Leuconostoc mesenteroides* subsp. *cremoris*的影响研究得较清楚。有研究说明,低浓度的乙醛(<100 mg/L)能够刺激像*Leuc. mesenteroides* subsp. *cremoris*等的异形发酵乳酸菌的生长,而高浓度的乙醛(>100 mg/L)会抑制这些乳酸菌的生长。

在苹果酸乳酸发酵过程中,葡萄酒乳酸菌对乙醛的利用被认为会对葡萄酒的风味产生影响。如同SO₂的作用,苹果酸乳酸发酵可用来降低乙醛的含量而消除由其带来的青草味。这进一步为葡萄酒中乳酸菌对乙醛的分解代谢作用提供了证明。通过苹果酸乳酸发酵去除乙醛进而矫正葡萄酒的风味可能是苹果酸乳酸发酵除了降酸和增加葡萄酒风味复杂性之外的又一作用。人们发现乳品中乙醛可以由*Leuc. Mesenteroides* subsp. *cremoris*转化为乙酸和乙醇。并且,乙醛的存在(<100 mg/L)能够明显地强化乳液中乳酸菌产生双乙酰和乙偶姻,尽管乙醛自身并不会参与合成。不过,高浓度的乙醛(>100 mg/L)会抑制双乙酰和乙偶姻的合成,这一点与其对菌株生长的抑制作用相似。

苹果酸乳酸发酵通常在酵母酒精发酵结束后自然发生或接种引起,有时二者会同时进行。因此,在酵母菌和乳酸菌之间常会发生代谢间的相互抑制或相互促进的作用,并且发生哪一类的相互作用取决于酵母菌和乳酸菌之间的互容性。酵母菌对乳酸菌的抑制作用往往会造成乳酸发酵缓慢甚至发酵中止。正如前所述,低水平的乙醛会促进有些乳品中的乳酸菌的生长,而高浓度的这种化合物却会抑制这些乳酸菌的生长。乙醛主要在酵母生长过程中产生,随着酵母对其吸收和它与其他物质的反应,其浓度又会降低。在同时进行的酒精发酵和苹果酸乳酸发酵过程中,葡萄酒乳酸菌可能会被酵母菌产生的乙醛完全抑制。在酵母酒精发酵之后引发苹果酸乳酸发酵,如果存在高残留浓度的乙醛也会抑制葡萄酒乳酸菌的生长。乙醛浓度的高低非常重要,它直接决定了是抑制还是促进作用发生。

5 结论

葡萄酒中的乙醛是由酵母菌、乙酸菌合成或通过乙醇和一些酚类化合物的一系列自动氧化反应形成的。乙醛与SO₂的结合降低了SO₂的抑制微生物活性和抗氧化的效果。乙醛与酚类物质的相互作用改善了葡萄酒的色度但也会造成浑浊。乙醛对微生物的生长既有促进作用也会产生抑制作用,主要取决于其浓度的大小,这一点在酒精发酵和苹果酸乳酸发酵中有重要意义。细菌对乙醛的代谢可能会产生影响葡萄酒感官特性的风味化合物。

参考文献(略)

(节译自国际食品科技杂志 2000年35卷)