

白酒风味化合物及其风味微生物研究进展

赵 爽 杨春霞 窦 岫 徐 曼 廖永红

(北京工商大学食品学院,北京市食品风味化学重点实验室,食品添加剂与配料北京高校工程研究中心,北京 100048)

摘 要: 对白酒风味化合物的检测技术及香型进行了概述,着重介绍了风味化合物及风味微生物的研究进展。提出了研究白酒风味化合物与风味微生物关系的重要性,为白酒酿造的理论研究奠定基础。

关键词: 白酒; 风味; 研究进展

中图分类号:TS262.3;TS261.7;Q93-3;TS971

文献标识码:A

文章编号:1001-9286(2012)03-0085-04

Research Progress in Liquor Flavoring Compounds and Its Flavoring Microbes

ZHAO Shuang, YANG Chunxia, DOU Shen, XU Man and LIAO Yonghong

(School of Food Science and Chemical Engineering, Beijing Key Laboratory of Food Flavor Chemistry, Beijing Higher Institution Engineering Research Center of Food Additives and Ingredients, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: The detection technology and the flavoring type of liquor flavoring compounds were reviewed in this paper. Especially, the research progress in liquor flavoring compounds and flavoring microbes was introduced. Besides, the significance in studying the relationship between liquor flavoring compounds and liquor flavoring microbes was elaborated, which could lay the foundation for theoretical research on liquor-making.

Key words: Baijiu(liquor); flavor; research progress

白酒是中国传统的蒸馏酒,为世界六大蒸馏酒之一。白酒的主要成分是乙醇和水(占总量的 98%~99%),而溶于其中的酸、酯、醇、醛等种类众多的微量有机化合物(占总量的 1%~2%)作为白酒的呈香呈味物质,决定着白酒的风格和质量。白酒风味物质中,除了极少量的无机化合物(固形物)之外,绝大部分是有机化合物,均具有挥发性,并且都具有呈香呈味的特定基团。这些风味物质是构成白酒典型特征的物质基础,它们以一定的比例共存于酒体中,互相配合、补充、衬托和制约,发挥各自的特点而形成不同香型和不同风格的白酒^[1]。20 世纪 60 年代以来,我国酿酒业界和科技工作者利用气相色谱法对占白酒 1%~2% 的风味物质进行了认真、广泛而深入的研究。

随着改革开放的进程,消费主体和消费观念不断发生变迁,人们对饮用产品的要求更高,饮酒方式更趋向科学化、文明化,怎样去适应人们日益增长的物质需求,这是我们研究的出发点。基于此,研究者们更深入细致地研究白酒风味物质的风味特征及产生香味的功能微生物,

以期在中国白酒风味科学认识、产品质量、风格以及其形成机理上取得突破性的认识,为寻求解决办法提供有力的理论基础。

1 白酒风味化合物

1.1 白酒风味成分研究技术的发展

白酒分析检测发展已 40 余年,其中经历了初期发展到稳定成熟阶段,目前进入新的发展阶段,获得了令人瞩目的成果。包括常规检测技术、色谱技术、光谱技术以及其他检测技术,构建起了白酒行业分析检测的体系^[2]。其中,白酒风味物质研究已成为行业研究的大趋势。

最初,一般采用常规的化学分析方法测定白酒中的总酸、总酯、总醛、甲醇和杂醇油等成分。1964 年,原中国轻工业部组织的茅台、汾酒试点研究组采用纸层析色谱法定性及半定量检出白酒中的酸和酯及芳香族化合物等成分;同时,在茅台试点应用薄层色谱法和柱层色谱法探讨茅台酒中的有机酸成分^[1,3]。1966 年,内蒙古轻工研究所用气相色谱分析定量白酒中较高沸点的酯类,如辛酸

基金项目 国家“十二五”科技支撑计划项目课题《食品香料香精制备关键技术研究及产业化》(2011BAD23B01)、《1 万吨/年富含蛋白质发酵残渣高值化利用技术及示范》(2011BAC11B06)。

收稿日期:2011-11-23; 修回日期:2012-01-05

作者简介 赵爽(1988-),女,辽宁昌图县人,在读硕士。

通讯作者 廖永红(1965-),教授,主要研究方向:食品发酵技术和资源综合利用领域的应用微生物技术,E-mail:liao_yh@th.btbu.edu.cn。

优先数字出版时间 2012-01-31;地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20120131.1009.001.html>。

乙酯和乳酸乙酯等^[1,4]。1981年,金佩璋^[5]等通过填充柱、毛细管柱色谱分析和气相色谱-质谱联用技术(GC-MS),检出了玉冰烧酒的香味成分共150种。对于白酒中挥发性极低的物质,气相色谱无法检测,这时需要利用高效液相色谱进行分离和检测。银燕子1994年用高效液相色谱法测定酒中的有机酸^[6]。

目前,已经发展到全面应用气相色谱-质谱(GC-MS)、多维气相色谱-质谱(MDGC-MS)、气相色谱-闻香法(GC-O)等现代科学仪器对白酒成分进行剖析。朱书奎等^[7]应用全二维气相色谱/飞行时间质谱(GC×GC/TOFMS)对茅台的风味化合物进行了研究,共检出528种化合物,包括有机酸、醇、酯、酮、醛、缩醛、内酯,含氮和含硫化合物等。

余乾伟认为,分析技术对白酒风味化合物的剖析,对白酒工业的生产技术及产品质量产生了质的飞跃。它明确了中国白酒的香气特征,为白酒香型划分提供科学依据,认识到细菌发酵在白酒酿造中的重要作用,加速推动了新型白酒的发展,促进白酒业技术创新^[2]。

1.2 白酒香型的由来

所谓香型,是指具有历史悠久独特的酿酒生产工艺所形成的以某些香味成分为主的产品,这类产品的风格特征有别于其他香味类型的产品并拥有广大的消费群。高月明等专家认为,白酒香型的发展大体有4个主要阶段:自然存在阶段、国家评酒推动阶段、科技进步深化阶段、法规标准规范阶段。

白酒香型的确立始于1979年全国名优白酒协作会议及第三届全国评酒会。全国第三届评酒会于1979年在大连召开。在该次评酒会上,根据不同的酿酒工艺、不同的制曲工艺及白酒中不同的风味特征物质对感官的影响,正式提出和确立了浓香、酱香、清香和米香四大香型白酒。同时在该次评酒会上,有的酒样因不属于上述4种香型范围,而被列为其他香型。后来有关科研院所和生产企业又进行了大量、细致、深入的科学研究,先后增加了兼香型、药香型、特香型、芝麻香型和豉香型等香型。此后,西凤酒作为独立香型得到确认,凤香型于1992年成为第五大香型,逐渐形成了“五大香型、五小香型”之说。2005年,老白干香型正式确立,成为我国白酒的第11个香型。此外还有馥郁香型白酒之说。至此,我国白酒目前共有12个香型^[8]。已经明确了清香型和浓香型的香味成分,对其余的香型,经分析研究提出了其相应的主体香味成分^[9]。

1.3 微量成分研究概况

白酒中的微量香味成分是构成白酒香味和风格的重要物质。对中国白酒微量成分的研究始于1960年的茅台

试点,当时使用纸层析、柱色谱对白酒进行研究。目前,对中国白酒的微量成分研究已经进入一个全新阶段。前处理阶段分离方法包括顶空-固相微萃取(HS-SPME)、浸入式固相微萃取(DI-SPME)、液液萃取(liquid-liquid extraction, LLE),分析鉴定方法包括气相色谱-质谱(GC-MS)、全二维-飞行气质联用(GC×GC-TOFMS)、多维气相色谱-质谱(MDGC-MS)、气相色谱-闻香法(GC-O)等现代科学方法。

经多年研究证明,白酒香味组成极其复杂,组分种类很多,含量范围很广,主要香味成分种类有:醇类、酯类、酸类、醛酮类化合物、缩醛类、芳香族化合物、含氮化合物和呋喃化合物等^[10]。经鉴定已发现的各种香味成分约346种(据粗略统计),其中鉴定检出180余种,它们分别为醇类38种、酯类100种、酸类55种、羰基化合物20种、缩醛37种、芳香族化合物26种、含氮化合物38种、呋喃化合物7种、含硫化合物6种、醚类14种、芳香烃类1种,其他4种^[2]。1994年,胡国栋^[11]从芝麻香型白酒中检测出3-甲硫基-1-丙醇(3-methylthio-1-propanol)、3-甲硫基丙醛(3-methylthiopropional)、3-甲硫基丙酸乙酯(ethyl 3-methylthiopropionate);2007年,范文来应用HS-SPME技术从酱香型大曲中共检出112种微量挥发性成分,烷烃3种,硫化物3种,呋喃类化合物9种,醛类6种,酯类8种,酮类7种,醇类12种,芳香族化合物21种,吡嗪类化合物23种,酸类11种,酚类4种,其他杂环化合物有5种。含量最高的化合物是异戊酸,其次是2-苯乙醇^[12];同年,范文来应用DI-SPME技术从浓香型白酒中检测出52个微量香味成分,酒中酯的含量约占整个微量香味成分含量的91%^[13];2008年,范文来应用HS-SPME技术从浓香型白酒中分析出的重要挥发性化合物是己酸乙酯、己酸、辛酸乙酯、丁酸、乙酸乙酯、乳酸乙酯和丁酸乙酯^[14];王勇应用DI-SPME、LLE、GC-MS技术从清香型白酒中获得了101种香味化合物的确切定性结果,其中包括35种酯类、13种酸类、15种醇类、5种醛类、1种酮类、15种芳香族及酚类、5种呋喃类、2种吡嗪类、3种缩醛类、1种硫化物、6种其他类化合物^[15];柳军应用LLE、GC-O、GC-MS技术从兼香型白酒中共鉴定出90种香气化合物,香气贡献较大的化合物是己酸乙酯、4-乙烯基愈疮木酚、己酸、3-甲基丁醇、3-甲基丁酸乙酯、4-乙基愈疮木酚、香草醛、乙酸-2-苯乙酯和丁酸^[16];丁云连应用LLE、GC-O、GC-MS技术在老白干香型白酒中共检测到107种香气成分,鉴定出了其中的90种,其中对老白干香型白酒整体香气贡献大的香气成分有4-乙基愈创木酚、乙酸-2-苯乙酯、丁酸、3-甲基丁醇(异戊醇)、 β -苯乙醇、2-乙酰基-5-甲基呋喃、苯丙酸乙酯、 γ -壬内酯、

3-甲基丁酸(异戊酸)、香兰素、乙酸乙酯、1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷和(2,2-二乙氧基乙基)苯等物质,这些香气成分是老白干香型白酒的重要香气成分^[17];2009年,徐占成应用 GC×GC-TOFMS 技术研究浓香型白酒,得出剑南春中含有近百种萜烯类化合物,其中又以金合欢烯、古芸烯、香橙烯、香柠檬烯、雪松烯、蛇床烯、罗汉柏烯、榄香烯、杜松烯等倍半萜居多,这类化合物普遍存在于植物体中,是具有较强香气和特殊功效的生理活性物质^[18];2010年,范文来应用 HS-SPME、GC-MS 技术从浓香型白酒中共检测 184 种微量挥发性成分,其中醇类 18 种,酸类 11 种,羰基化合物 13 种,酯类 78 种,酚类化合物 7 种,芳香族化合物 26 种,内酯类化合物 5 种,硫化物 6 种,呋喃类化合物 7 种,吡嗪类化合物 3 种,吡啶类化合物 2 种,其他化合物 8 种^[19]。

对白酒的研究已经有很长的时间了。近几年,由于分离、检测技术的飞速进步,使得对白酒的分析认识有了质的飞跃。目前研究者主要集中在对浓香型白酒进行研究,提取方法主要为 HS-SPME、DI-SPME、LLE, 鉴定方法为 GC-MS、GC×GC-TOFMS、GC-O。研究结论主要表现在香味化合物种类和种数上。

1.4 特征风味化合物研究

白酒中的香味成分由许多单体成分组成,由于这些单体成分在白酒中的含量不同、各自的香味阈值也不同,形成了不同的香味强度。含量高的、阈值小的单体成分,其呈香呈味的强度大,对白酒的质量和风格影响也大。

酱香型酒的特征香味成分尚无定论,比较一致的认识是:乙基愈创木酚(4-EG)、糠醛(呋喃甲醛)、高含量多种类的有机酸、高含量的多元醇和己酸乙酯等成分,构成了酱香型酒的独特风格。清香型酒的香味成分主要是由乙酸乙酯为主的酯类、以乙醛和乙缩醛为主的醛类、以异丁醇为主的高级醇类、以乙酸和乳酸为主的酸类等香味成分组成。浓香型酒的香味成分主要由有机酸、酯类、高级醇和羰基化合物等组成,种类和数量有所不同。酯类以己酸乙酯为主,己酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯也起着很重要的作用。米香型酒的香味成分以乳酸乙酯、乙酸乙酯、苯乙醇为主体香成分,构成米香型酒的固有风格。香味组分总含量较少,总醇含量大于总酯含量,乳酸乙酯含量大于乙酸乙酯含量,羰基化合物含量较低^[10]。

2 风味微生物研究

风味微生物是指具有产生风味功能的微生物。1975年,贵州省轻工业科学研究所风味为导向首次开始对茅台酒酿造微生物进行研究,认定了茅台酒曲是一种高温细菌酒曲。酒曲中以芽孢杆菌最多,并首次鉴定出的

17 种芽孢杆菌(枯草芽孢杆菌)中有 5 株产生黑色素,这些菌株在碎麦粉中培养,也可生成像茅台酒曲的香味。1979 年,胡国栋^[20]等人用气相色谱法分析茅台等酒的挥发性酚类化合物,共检出苯酚、愈创木酚、4-乙基愈创木酚等 12 种酚类化合物。同时,与其他酒进行对比,证明 4-乙基愈创木酚不是茅台酒的主题香。1982 年,贵州省轻工业科学研究所对茅台酒主题香进行研究,认为茅台酒的酱香是由“前香”和“后香”两部分组成的复合香。“前香”以酯类为主,“后香”以酸性物质为主,为“空杯留香”的特征成分,对酱香的呈味作用较大^[33]。随着产香功能菌的研究不断深入和分析技术的发展,为阐述酱香型白酒风味物质的形成与微生物关系提供了更多的理论和技术支持。2003 年,中国科学院成都生物研究所的庄名扬、孙达^[21]等以普通酱香型白酒生产所使用的高温大曲为含菌样品,经分离获得 1 株嗜热芽孢杆菌,对它的生化及香气特征进行测定,并鉴定其形态特征、生理生化特征,把这一菌株归属于地衣芽孢杆菌,应用于高温制曲能获得良好的酱香风格,尽管对产生酱香的物质有所争议,但仍不失为是酱香型白酒的一大技术突破。

据研究资料看,科研人员虽然对浓香型白酒进行了大量研究,但只是在菌种的分离、鉴定上,以及微生物区系的研究,但微生物的作用与产香之间的确切关系尚不清楚。目前研究深入并得到应用的就是甲烷菌与己酸菌共酵培养“人工老窖”技术,使己酸乙酯生成量大幅提高,并且乳酸乙酯生成量明显下降,四大酯类之间更趋平衡,产酒质量明显提高。人工窖泥的成功培养,打破了新窖不能出好酒的规律,对浓香型大曲酒的发展起到了重要推动作用,促使许多习惯于喝清香型白酒的地区,或自然条件很不适合搞浓香型白酒的地区,也大搞窖泥培养和人工老窖,因此浓香型白酒很快占领了白酒的大部分市场。清香型酒也只是初步开展微生物的分离、鉴定及微生物区系方面的研究,对微生物与产香联系的研究刚刚处于起步阶段。

3 展望

白酒中含有大量的呈香呈味物质,这些物质是影响白酒闻香和口感的主要成分。因此,运用 GC-O 和 GC-MS 分析技术,结合液液萃取、固相微萃取等前处理技术,剖析这些成分,研究它们对白酒的作用,对推动中国白酒的发展具有十分重大的意义。每种香型白酒都具有典型的风格,决定白酒典型风格的是白酒香味成分及其量比关系。不同香型的白酒,其香味成分的种类不同,香味成分的量比关系也不同,所以白酒香味成分的量比关系是影响白酒质量和风格的重要因素,需要进一步研究。

目前,对于白酒风味物质的形成与微生物关系的研究一般都是对白酒酿造水平上的研究,多数只是在工艺上的改进或者用纯种的微生物强化发酵;对白酒酿造微生物的研究也主要集中在那些影响白酒生产的模式菌株的分离、筛选和鉴定上,而对各种风味微生物之间的相互作用了解甚少,影响白酒生产的风味微生物之间关系还有待于进一步研究。

各种香型的白酒确认了主体或特征风味后,可以通过微生物工程、酶工程以及分子生物学的方法,研究整个发酵过程,系统深入地研究微生物与白酒香味物质的关系,寻找风味微生物,甚至找到控制产生这些风味物质的基因,通过诱变或者其他分子生物学方法构建出产香性能优异的功能菌株。不仅可以强化白酒中的主体风味物质,从而提高酒类产品的品质,而且对我国整个食品工业的发展都会起到重要的促进作用。

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,1998.
- [2] 余乾伟.传统白酒酿造技术[M].北京:中国轻工业出版社,2010.
- [3] 熊子书.贵州茅台酒调查研究的回眸[J].酿酒科技,2000(4):26-29.
- [4] 内蒙古自治区轻工科学研究所分析室.白酒中芳香成分的分析[J].食品与发酵工业,1979(2):20-28.
- [5] 金佩璋,沈怡方,陈炳豪.玉冰烧酒香气成分特征研究技术总结[J].酿酒,1984(3):32-36.
- [6] 银燕,沈尧坤.高效液相色谱法测定果酒中的有机酸[J].食品与发酵工业,1990(5):44-47.
- [7] Shukui Zhu, Xin Lu, Keliang Ji. et al. Characterization of flavor compounds in Chinese liquor Moutai by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 597: 340-348.
- [8] 王传荣.白酒的香型及其风味特征研究[J].酿酒科技,2008(9):49-52.
- [9] 邵长军,李刚,李亮,等.白酒香型与香味成分探究[J].酿酒科技,2005(8):92-93.
- [10] 沈怡方.白酒香气成分特征形成的缘由[J].酿酒,1984(1):12-17.
- [11] 胡国栋,陆久瑞,蔡心尧,尹建军.芝麻香型白酒特征组分的分析研究[J].酿酒科技,1994,64(4):75-77.
- [12] 范文来,张艳红,徐岩.应用 HS-SPME 和 GC-MS 分析白酒大曲中微量挥发性成分[J].酿酒科技,2007(12):74-78.
- [13] 范文来,徐岩.应用浸入式固相微萃取(DI-SPME)方法检测中国白酒的香味成分[J].酿酒,2007,34(1):18-21.
- [14] 范文来,徐岩.应用 HS-SPME 技术测定固态发酵浓香型酒醅微量成分[J].酿酒,2008,35(5):94-98.
- [15] 王勇,范文来,徐岩,等.液液萃取和顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术分析牛栏山二锅头酒中的挥发性物质[J].酿酒科技,2008(8):99-103.
- [16] 柳军,范文来,徐岩,等.应用 GC-O 分析比较兼香型和浓香型白酒中的香气化合物[J].酿酒,2008,35(3):103-107.
- [17] 丁云连,范文来,徐岩,等.老白干香型白酒香气成分分析[J].酿酒,2008,35(4):109-113.
- [18] 徐占成,陈勇,莫凯,周泽华.剑南春酒中萜烯类生理活性物质的 GC×GC-TOFMS 研究[J].酿酒科技,2009(9):48-49.
- [19] 范文来,徐岩.白酒窖泥挥发性成分研究[J].酿酒,2010,37(3):24-31.
- [20] 熊子书.中国三大香型白酒的研究(二)酱香·茅台篇[J].酿酒科技,2005(4):25-30.
- [21] 庄名扬,孙达孟,等.美拉德反应与酱香型白酒[J].酿酒科技,1997(1):79-84.

双沟酒业首届乒乓球团体邀请赛圆满结束

本刊讯:由江苏双沟酒业股份有限公司主办,宿迁东泰工贸有限公司和宿迁华泰印务有限公司协办的双沟酒业首届乒乓球邀请赛,于2012年2月19日在我公司圆满结束。来自泗洪县直机关、洪泽湖农场、驻洪企业及双沟酒业等20个代表队参加比赛。

此次乒乓球邀请赛为团体赛,共有20个代表队近百运动员参赛,有久经沙场的60后老将,有身经百战的70后健将,有80后的新秀,个别代表队还派上乒乓“巾帼花”一展技艺,为比赛增加了看点。据了解,各个代表队都派出了最强阵容,泗洪县前十强乒乓球好手均参加了这次比赛,规模大、阵容强、层次高、看点多成为此次邀请赛的最大特点。

赛程分两个阶段进行,第一阶段将20个代表队分成4个小组,实行三盘二胜制、每盘三局二胜制的循环赛,小组前两名进入下一阶段,第二阶段采取五盘三胜制,每盘五局三胜制的淘汰赛。

经过激烈的角逐,决赛在县教育代表队和洪泽湖农场代表队之间进行。前两盘双方一号主力均轻松获胜,双方打了个平手,比分1:1,关键的第三盘,教育局代表队拿出杀手锏,派出我县著名削球手龚显位上场,洪泽农场代表队则派徐爱平应战,龚显位采取以削为主,攻削多变的打法,一度给对方造成很大的麻烦,此削球手获胜,双方比分被改写为2:1,背水一战的洪泽湖农场代表队再次派一号主力涂春生上场,而教育局代表队同样派出一号主力李垒迎战,一开局,双方就显示出必胜的信心,打出了对攻战,刁钻的发球,快带快抹结合弧圈球,攻的狠,守的稳,精彩场面不断出现,比分焦灼上升,并多次出现平局,前两局双方打到10平后,李垒抓住关键球,连胜两局,此时的涂春生已没有任何退路,关键时刻不仅比的是技战术,还要比心理比经验,从第三局开始,涂春生一改前两局凶狠的打法,以稳为主,以守为攻,以变取胜,逐渐掌握主动,连扳三局,以3比2取胜,双方回到同一起跑线上。决胜局,双方均派上二号主力,教育局稍胜一筹,拿下关键一分,以大比分3比2获胜,并最终摘得冠军,洪泽农场代表队、分金亭医院代表队并列二等奖,工商局代表队、双沟酒业代表队、泗洪中学代表队同获三等奖。(王昆)