

试论中国白酒的甜味(上)

李大和

(四川食品发酵工业研究设计院,四川 温江 611130)

摘要: 中国白酒是蒸馏酒中独具特色的产品,因其工艺独特,微量成分约占2%,已发现的香气成分总数为322种,特点是酸高、酯高、醛酮高及高级醇低。中国白酒甜味物质的生成主要来自工艺过程,纯净的酒精在一定浓度下都呈甜味,乙酸、丁酸、正戊酸、己酸乙酯、异戊酸乙酯、棕榈酸乙酯、乙醇、正己醇、 β -苯乙醇、丙三醇、乙醛等都带甜味,带甜味的物质除个别以外,一般是浓香型酒多于酱香型,酱香型又多于清香型、米香型。(晓)

关键词: 中国白酒; 甜味物质; 微量成分; 特色

中图分类号: TS262.3(2); TS971; TS261.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2004)06-0026-03

Discussion on Sweetness of Chinese Liquors(Part I)

LI Da-he

(Sichuan Food Fermentation Industry Research & Design Institute, Wenjiang, Sichuan 611130, China)

Abstract: Chinese liquor is a special liquor product among distilling liquors because of its unique production techniques. Chinese liquor has the characteristics of high acid content, high ester content, high aldehyde ketone content, and low higher alcohol content. Up to now, 322 kinds of flavoring components had been found in liquor microconstituents (about 2% of the total amount). The sweetness of Chinese liquors mainly developed during production. Pure alcohol of certain concentration was sweet in taste, and acetic acid, butyric acid, pentanoic acid, ethyl caproate, ethyl isovalerate, ethyl palmitate, alcohol, n-hexyl alcohol, β -phenethylol, glycerin and aldehyde etc. all are sweet in taste. Generally, the amount of sweet components in Luzhou-flavor liquor is more than that in Maotai-flavor liquor and far more than that in Fen-flavor liquor and Rice-flavor liquor. (Tran. by YUE Yang)

Key words: Chinese liquor; sweet substance; microconstituents; characteristics

中国白酒是世界著名六大蒸馏酒之一,是蒸馏酒中独具特色的产品,历史悠久,源远流长,是中华民族珍贵的遗产,它代表了我国酿酒工艺及蒸馏技术的独特技艺和高超的技术水平。国家重点文物“泸州老窖池”、“水井坊酿酒作坊遗址”是我国蒸馏酒的见证。

1 中国白酒的工艺特点

中国白酒采用独特的原料、固态糖化发酵、开放式生产、自然微生物接种制曲、甑桶蒸馏、陶坛或酒海贮存陈酿等一系列独特的工艺和设备酿造而成,因而具有鲜明的风味特征。

1.1 原料广泛并有特色

世界上其他蒸馏酒采用的原料比较单一,如“白兰地”用葡萄、“威士忌”用大麦、“芬姆酒”用甘蔗汁或糖蜜、“伏特加”用高纯度的酒精稀释、“金酒”则是用中性酒精经杜松子浸泡串香或调配而成。中国白酒酿造使用的原料十分广泛,原料是影响酒体风味特征的重要因素之一。

中国白酒是以高粱、糯米、大米、玉米、小麦、大麦、豌豆等为主要原料,以稻壳、玉米芯、高粱糠等为辅料(填充料),采用固态或半固态法酿造、蒸馏而成。不同的原料,其成分不同,如淀粉、蛋白质、维生素、纤维素、单宁含量和比例差异很大,淀粉的结构也不同,故通过微生物发酵,其产物差异亦较大,成品酒的风味也就千姿百态。

高粱是酿造大曲酒的主要原料,其皮壳和籽粒中都含有单宁,

它经蒸煮和发酵后,可转变为芳香物质(如丁香酸、丁香醛等),故“高粱酿酒香”;大米(包括糯米和粳米)质地纯正,蛋白质、脂肪及纤维素等含量均较少,多粮型酒生产时,配以一定比例的大米,故酒质纯净、味甘甜;玉米是一种营养丰富的谷物,它的各种成分适中,特别含有较多的植酸,在发酵过程中可分解为环己六醇和磷酸,是酒中甜味物质的来源;小麦是制曲的主要原料,也是酿酒原料之一,小麦除含丰富的碳水化合物及蛋白质外,还含有钾、铁、镁、硫、磷等微生物生长的必需元素,小麦中还含有较多的阿魏酸、香草酸和香草醛,小麦制曲和发酵后,香草酸大量增加,但曲子经酵母发酵后,香草酸有部分变成4-乙基愈创木酚,阿魏酸和香草醛经酵母和细菌作用,也会生成愈创木酚,这类物质是中国白酒芳香族化合物(环状化合物)的重要物质。白酒中的糠醛是由辅料中的多缩戊糖分解产生的。呋喃类化合物、吡嗪类化合物等环杂化合物与辅料的成分密切相关。

1.2 采用间歇式、开放式生产,并用多菌种混合发酵

传统的固态法白酒生产,主要是手工操作,生产的主要环节除从原料蒸煮到灭菌的过程外,其他过程都是开放式的操作,各种微生物通过空气、水、工具、场地等渠道,进入酒醅,与曲中的微生物一同参与发酵,产生出丰富的芳香成分。

1.3 采用配糟、双边发酵

中国白酒生产大多采用配糟来调节酒醅淀粉浓度、酸度,浓香型白酒使用“万年糟”,更有利于芳香物质的积聚和形成。固态法酿

收稿日期:2004-09-17

作者简介:李大和(1941-),男,广东中山人,大学,高级工程师,我国著名酿酒专家,从事酿酒科研工作40年,主持参与了“提高泸型曲酒名优酒比率的研究”等10余项部、省级科研项目,获部、省级多项科技进步奖,编著“大曲酒生产问答”等多部著作,发表论文近100篇。

酒,采用低温蒸煮、低温糖化发酵,而且糖化与发酵同时进行(即双边发酵),有利于多种微生物共酵和酶的共同作用,使微量成分更加丰富多彩。

1.4 独特的发酵设备

中国白酒香型种类繁多,发酵设备对其风格影响甚大。酱香型白酒发酵窖池是条石砌壁、黄泥作底,有利于酱香和窖底香物质的形成;清香型白酒采用地缸发酵,对减少杂菌污染,利于“一清到底”;浓香型白酒是泥窖发酵,利于己酸菌等窖泥功能菌的栖息和繁衍,对“窖香”的形成十分关键。独特的发酵设备为中国白酒三大基本香型风格的形成提供了基础条件。

1.5 自然接种培养的糖化发酵剂

中国白酒传统使用的糖化发酵剂是大曲和小曲,均采用自然接种培养,尽管使用的原料不尽相同,但都是网罗空气、工具、场地、水中的微生物在不同的培养基上富集,盛衰交替,优胜劣汰,最终保留着特有的微生物群体,为淀粉质原料的糖化发酵和香味成分的形成,起着十分关键的作用。由于制作工艺,特别是培菌温度的差异,对曲中微生物的种类、数量及比例关系起着决定性的作用,造成各种香型白酒微量成分的不同和风格的差异。

1.6 绝无仅有的酿造工艺

中国白酒是珍贵的民族遗产,千百年来,世代相传,积累了宝贵的经验,因地制宜采用了不同的酿造工艺,创造了多种香型的白酒。酱香型酒以高粱为原料,采用高温制曲、高温润料、高温堆积、高温流酒、长期贮存的“四高一长工艺”;清香型白酒采用清蒸二次清、高温润糝、低温发酵的“一清到底”工艺;浓香型酒则是以单粮或多粮为原料,采用混蒸混烧、百年老窖、万年糟、发酵期长的工艺。这些工艺酿造出丰富多彩的中国白酒。

1.7 固态甑桶蒸馏

我国白酒传统采用固态发酵、固态蒸馏,采用独创的甑桶设备。白酒蒸馏甑桶呈花盆状,虽然它的形状结构极其简单,但其机理至今尚未搞清楚。有人认为,甑桶是一个无数层的填料塔。在蒸馏过程中,甑桶内的物料发生着一系列极其复杂的理化变化,酒、汽进行激烈的热交换,起着蒸发、浓缩、分离的作用。固态发酵酒醅中成分相当复杂,除含水 and 酒精外,酸、酯、醇、醛、酮等芳香成分众多,沸点相差悬殊。通过独特的甑桶蒸馏,使酒精成分得到浓缩,并馏出微量芳香组分,使中国白酒具有独特的香和味。

2 白酒中的甜味物质

中国白酒的主要成分是乙醇和水,约占总量的 98% 以上。但决定白酒香型风味质量的却是许多的呈香呈味的有机化合物,微量香味成分约占总量的 2%。因其含量少,有的仅为 10⁻⁹ 级,种类繁多,导致研究白酒风味质量的复杂性。对白酒微量成分的认识,经历了一个较漫长的历程,自 20 世纪 60 年代后,色谱分析技术应用到白酒香气成分的剖析中,历经纸色谱、柱色谱直至气相色谱分析技术的发展,使白酒中微量香味成分的定量分析研究工作迅速开展。通过色谱质谱联用、色谱与红外光谱联用等先进分析方法,根据各有关科研成果报道,在各种香型白酒中至今已发现的香气成分总数为 322 种,其中醇类 37 种,酯类 100 种,酸类 42 种,氨基酸类 15 种,羟基化合物 30 种,缩醛 21 种,含氮化合物 38 种,含硫化合物 7 种,呋喃化合物 6 种,酚类化合物 13 种,醚

类 10 种,其他 3 种。

白酒和其他蒸馏酒相比,一般地说,除白酒的酒精含量高之外,在香气成分中,白酒的酸高、酯高、醛酮高及高级醇低。其中脂肪酸乙酯含量占首位,其绝对含量超过其他蒸馏酒几十倍甚至百倍以上,其次是高级醇或酸互有上下,第三是总酯多。

2.1 白酒中的甜味物质

白酒中的微量成分数百种,它们既有原单体的香、味,又有相互协调、缓冲、平衡的作用,以致造成研究中的困难。已检出的白酒中带甜味的物质见表 1。

白酒中的微量成分众多,很多成分尚缺乏标样,对其风味研究尚较肤浅,无论酸、酯、醇、醛、酮,特别是酚类、呋喃类、吡嗪类、硫化物等很多成分尚不清楚。表 1 所列仅是资料可查到的部分白酒中带甜味的物质,不能代表白酒中甜味物质的全部,更不能说明白酒中各种成分相互配合、协调后的甜味。

即使是带甜味的物质,但不同浓度时,味感“甜度”差异较大(见表 2)。

表 2 所列,只是少数白酒中甜味物质不同浓度的感官品评印象,而且不同的人,对甜的感觉也不尽相同。只是供同行引起重视而已。

2.2 有关甜味的学说

关于甜味的化学机制,有几种学说,其中以夏伦贝格尔(Shallenberger)的学说比较完整,也最流行。

夏伦贝格尔等在总结前人的理论基础上,提出了甜味与化学结构之间关系的新学说,即 AH-B 生甜团学说。根据这一学说,所有具有甜味感的物质都有一个负电性的原子 A,例如氧或氮原子,它的原子上有一个质子(H⁺)以共价键相连,所以,AH 可以代表羟基(OH)、亚氨基(NH)、氨基(NH₂)等基团。以 AH 基团的质子为中心,在 0.25~0.4 nm 距离范围内,必须有另外一个负电性原子 B,这个 B 原子也就是氧或氮。甜味化合上的 AH-B 单位可与味觉感受器上的 AH-B 单位发生作用,形成氢键结合,从而产生甜味感觉。

自夏氏 1967 年提出这个论点以来,除有人对他的学说做过补

表 1 白酒中带甜味的物质		
名称	分子式	感官特征
乙酸	CH ₃ COOH	闻有酯味,爽口,带酸微甜,带刺激
丁酸	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	闻有脂肪臭,微酸,带甜
正戊酸	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	脂肪臭,微酸,带甜
己酸	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	较强脂肪臭,有酸刺激感,较爽口
乳酸	CH ₃ CHOHCOOH	脂肪臭,入口微酸,带涩,浓厚感
乙酸异戊酯	CH ₃ COO(CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂	似梨、苹果样香气,味微甜,带涩
己酸乙酯	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOC ₂ H ₅	有菠萝样果香,似窖香,甜味爽口
丁二酸二乙酯	(CH ₂) ₂ (COO-C ₂ H ₅) ₂	微弱果香,味微甜,带涩,苦
异戊酸乙酯	(CH ₃) ₂ CHCOOC ₂ H ₅	苹果样香气,味微甜,带涩
辛酸乙酯	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOC ₂ H ₅	似果香,略带甜味
壬酸乙酯	CH ₃ (CH ₂) ₇ COOC ₂ H ₅	芳香,脂肪酸味,略带甜味
乳酸乙酯	CH ₃ CHOHCOOC ₂ H ₅	香弱,味微甜,适量有浓厚感,带涩
丁酸戊酯	CH ₃ (CH ₂) ₂ COO(CH ₂) ₄ CH ₃	强烈的穿透性臭味,味甜
棕榈酸乙酯	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOC ₂ H ₅	油臭,脂肪酸臭,带甜味
乙酸丙酯	CH ₃ COO(CH ₂) ₂ CH ₃	果香,稀时带苦甜味
乙醇	CH ₃ CH ₂ OH	轻快的麻醉气味,刺激,微甜
正己醇	CH ₃ (CH ₂) ₅ OH	芳香气味,油状,粘稠感,微甜
庚醇	CH ₃ (CH ₂) ₆ OH	果香,微甜
β-苯乙醇	Ar-CH ₂ CH ₂ OH	似花香,甜香气,味甜,带涩、苦
2, 3-丁二醇	CH ₃ (CHOH) ₂ CH ₃	气味微弱,粘稠,微甜
丙三醇	(CH ₂ OH) ₂ CHOH	无气味,粘稠,浓厚感,微甜
乙醛	CH ₃ CHO	绿叶及青草气味,有刺激性,微甜、带涩
乙缩醛	CH ₃ CH(OC ₂ H ₅) ₂	青草气味,特殊气味,味微甜,带涩,爽口
双乙酰	CH ₃ COCOCH ₃	酸馊气味,带脂肪味、油味,微甜,爽口
3-羟基丁酮	CH ₃ COCOCH ₂ CH ₃	甜样的焦糖气味,带果香,微甜,带苦

表 2 白酒中一些甜味物质不同浓度时风味特征

名 称	浓度 (mg/L)	风 味 特 征
乙酸	1000	有醋气味, 刺激感, 进口爽口, 带甜, 有酸味
乙酸	100	稍有醋的气味和刺激感, 进口爽口, 微酸、微甜
乙酸	10	接近界线值
丁酸	1000	似大曲酒的糟香和窖香, 进口有酸甜味, 爽口
丁酸	100	似有轻微的糟香和窖泥香, 进口微甜, 爽口
丁酸	10	接近界线值
戊酸	1000	脂肪臭, 不愉快感
戊酸	100	轻微脂肪臭, 进口微酸涩
戊酸	10	无脂肪臭, 进口微酸甜
戊酸	1	无脂肪臭, 进口微酸甜、醇和
乳酸	1000	微酸, 微涩
乳酸	100	微酸, 微甜, 微涩, 有浓厚感
乳酸	10	微酸, 微甜, 微涩
乳酸	1	接近界线值
己酸	1000	似大曲酒气味, 进口柔和, 带甜, 爽口
己酸	100	似大曲酒气味, 微甜, 爽口
己酸	10	微有大曲酒气味, 稍带甜味
乳酸乙酯	1000	香弱, 稍味甜, 有浓厚感, 带涩
乳酸乙酯	100	香弱, 微涩, 带点甜味
乳酸乙酯	10	无气味, 接近界线值
己酸乙酯	1000	闻似浓香型白酒, 味甜、爽口, 带糟香, 浓厚
己酸乙酯	100	闻似浓香型白酒, 香短, 带苦涩
己酸乙酯	10	闻微有曲酒香味, 较爽口, 稍带回甜
己酸乙酯	1	稍有香气, 微甜带涩
辛酸乙酯	1000	闻有果香, 进口带甜
辛酸乙酯	100	闻有果香, 后味带涩
辛酸乙酯	10	闻无香气, 进口稍有果味, 略涩
庚酸乙酯	1000	进口有苹果香, 味浓厚, 较爽口, 微甜, 尾净
庚酸乙酯	100	进口有苹果味, 微甜, 带涩
庚酸乙酯	10	稍有果香, 味带涩
β -苯乙醇	1000	似玫瑰香, 微甜, 带刺激味
β -苯乙醇	100	有玫瑰香, 微甜, 爽口
β -苯乙醇	10	稍有玫瑰味, 微甜, 爽口
β -苯乙醇	0.1	无气味, 接近界线值

充外, 还未见有何异议。但事实上, 却有许多甜味分子并不具备双氢键结构, 并且有许多具备双氢键结构的分子, 如多糖和多肽, 却全然不甜。

Kinr 对夏氏甜味学说提出了补充。他指出, 在糖精、氨基酸等甜味物质中, 距离 A 原子 0.35 nm, 距离 B 原子 0.55 nm 的地方, 均有疏水基 X 存在, 它能增强甜度。这是因为甜味物质的疏水基能与味接受膜的疏水性部位相结合。

还有许多人认为, 糖有甜味是由于它存在着邻二醇结构, 而甜度与邻二醇中羟基的氢键缔合程度成反比。

以上简介的相关甜味学说, 不一定完全适合解释中国白酒中的甜味, 但可得到启示, 或许有助我们深入研究。

3 甜味物质的生成

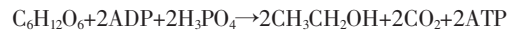
中国白酒甜味物质的生成, 主要来自工艺过程, 如制曲采用自然接种培养、开放式生产, 故微生物种类繁多, 发酵中各种微生物

协同作用, 生成众多的微量成分, 加上蒸馏、贮存中的氧化、还原、酯化、缩合等化学反应又会生成新的物质。因生成过程相当复杂, 许多物质生成的原理尚难搞清, 有待同行共同努力。

3.1 酒精的生成

淀粉糊化后, 再经糖化生成葡萄糖, 葡萄糖经发酵作用生成酒精。这一系列的生化反应中, 糖变酒的反应主要靠酵母菌细胞中的酒化酶系的作用。

在酒精发酵过程中, 要经过 4 个阶段、12 步反应, 称为 EMP 途径。由葡萄糖发酵生成酒精的总反应式为:



葡萄糖 二磷酸腺苷 磷酸 酒精 二氧化碳 三磷酸腺苷

酒精是中国白酒的主要成分, 纯净的酒精在一定浓度下都呈甜味。

3.2 有机酸的生成

据资料, 白酒中已检测出的酸类达 42 种。白酒中的各种有机酸, 在发酵过程中虽是糖的不完全氧化物, 但糖并不是形成有机酸的唯一原始物质, 因为其他非糖化合物也能形成有机酸。还有许多微生物可以利用有机酸作为碳源而消耗。所以发酵中有机酸既要产生又要消耗。特别是不同种类有机酸之间可不断转化。例如: 乙酸, 是酒精发酵中不可避免的产物, 是中国白酒有机酸的主体。在发酵过程中, 酒精生成的同时, 也伴随着乙酸和甘油生成:



在中国白酒酿造过程中, 醋酸菌是重要的产酸菌, 它可将乙醇氧化生成乙酸:

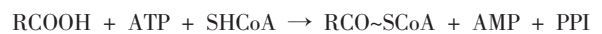


不同的有机酸, 由不同的微生物生成, 例如, 乳酸是由同型乳酸菌和异型乳酸菌发酵生成, 它赋予中国白酒特有的风味; 丁酸是由丁酸菌或异型乳酸菌发酵作用生成; 己酸可由丁酸再与酒精结合生成, 也可由葡萄糖发酵生成己酸、乙酸、二氧化碳和放出氢; 丙酸菌利用丙酮酸羧化形成草酰乙酸, 后者还原成苹果酸, 再脱水还原成琥珀酸, 再脱羧产生丙酸。接着再由梭状芽孢杆菌通过类似于丁酸、己酸的合成途径, 由丙酸合成戊酸, 进而还可合成庚酸等。

3.3 酯类物质的生成

中国白酒中的酯类物质多达百种, 主要是由发酵过程中的生化反应产生的, 此外也能通过化学反应合成, 即有机酸与醇相接触进行酯化作用, 生成酯。酯化反应速度非常缓慢, 许多反应到一定程度时即行停止。

在酒精发酵过程中, 酯是以副产物形式出现。它是在酯化酶的作用下合成的。酯化酶为胞内酶, 它催化细胞内的活性酸-酰基辅酶 A 与醇结合形成酯。酵母菌、霉菌、细菌中都含有酯化酶。由酸和醇生物合成酯的通式为:



(未完, 待续)

扬州酒类协会成立

本刊讯: 日前, 扬州市酒类协会正式成立, 专家说, 这有利于规范该市杂乱无章的酒类市场。

目前, 扬州市共有酒类生产和销售企业 500 多家, 市场上有上千个品牌的白酒销售, 年营业额达到了 12 亿元。不过, 这样一个大市场却长期处于无序状态。一位业内人士透露, 扬州市场上的假冒伪劣酒类产品高达三成, 成立一个行业协会规范管理已经是迫在眉睫。这位负责人表示, 协会成立后, 将配合政府主管部门做好行业管理, 打击违法违规行为, 促进市场的健康发展。(江源)