

# 浅谈绍兴酒中的有机酸

徐岳正,周建弟,丁关海

(浙江古越龙山绍兴酒股份有限公司,浙江 绍兴 132000)

**摘要:** 有机酸是绍兴酒中重要的风味物质,其极小部分来源于水、米饭、酒母、曲和酸浆水等原辅料,而绝大部分则来源于微生物的代谢。醋酸菌氧化酒精生成醋酸;各种氨基酸绝大部分来源于曲中酸性蛋白酶和羧肽酶分解蛋白质及酵母自溶产生。有机酸的主要作用有呈味、呈香、呈色、抑菌等,同时还能影响酶的催化效能;酒体中游离  $H^+$  的浓度越高,pH 值越低,酸度越高。(孙悟)

**关键词:** 绍兴酒; 有机酸; 来源; 作用

中图分类号: TS262.4; TS261.4 文献标识码: B 文章编号: 1001-9286(2004)06-0077-02

## Discussion on Organic Acids in Shaoxing Yellow Rice Wine

XU Yue-zheng, ZHOU Jian-di and DING Guan-hai

(Guyuelongshan Shaoxing Yellow Rice Wine Co. Ltd., Shaoxing, Zhejiang 132000, China)

**Abstract:** Organic acids, some from raw materials such as water, rice, yeast and acetic seriflux etc. and most from the metabolism of microbes, are the important flavoring substances in Shaoxing yellow rice wine. Oxidation of alcohol by acetic acid bacteria finally produces acetic acid, and majority of varieties of amino acids are produced by yeast autolysis and analysis of proteins by acid protease and carboxypeptidase. Organic acids have the functions mainly including aroma-producing, taste-producing, color-producing and bacteria-inhibiting etc. Besides, organic acids could influence the catalysis effects of enzymes. Higher concentration of free  $H^+$  and lower pH values in wine body would result in higher acidity. (Tran. by YUE Yang)

**Key words:** Shaoxing yellow rice wine; organic acid; source; function

“无酸不成味”,酸是许多食品中的一类重要成分。绍兴酒中的酸主要是有机酸,这与绍兴酒的发酵工艺及其独特风格的形成有着极其重要的关系。总酸的测定始终贯穿整个发酵工艺,GB17946-2000 绍兴酒国家标准也将总酸作为成品酒的一项常规理化指标。正因为有机酸在绍兴酒酿造中的重要地位,因此认识和了解绍兴酒中的有机酸,对于绍兴酒的酿造具有深远的意义。

### 1 绍兴酒中有机酸的来源

绍兴酒中的有机酸除极小部分是由水、米饭(因浸米是在酸性环境下进行的)、酒母、曲和酸浆水(或添加的乳酸)带入外,绝大部分来源于微生物的代谢。绍兴酒中含量最多的有机酸——乳酸是由丙酮酸在乳酸杆菌产生的脱氢酶作用下生成的;醋酸是由酒精被醋酸菌氧化而成;各种氨基酸绝大部分来源于曲中酸性蛋白酶和羧肽酶分解蛋白质的产物及酵母自溶等。

### 2 绍兴酒中有机酸的种类及含量

由于绍兴酒的发酵系采用多菌种敞开发酵方式,其中的各种生化反应及微生物的代谢相当复杂,因而也导致了绍兴酒中有机酸种类的多样性,到目前为止,绍兴酒中到底有多少种类有机酸还是一个未知数。表 1<sup>[1]</sup>,表 2<sup>[2]</sup>,表 3<sup>[3]</sup>是利用 GC,GC/MS,LC 等对绍兴酒中一些主要有机酸的定性、定量分析。

此外,绍兴酒中氨基酸也相当丰富,达 21 种之多,含量在 6000 mg/L 左右<sup>[4]</sup>。

### 3 绍兴酒中有机酸的主要作用

收稿日期:2004-03-26

作者简介:徐岳正(1964-),男,浙江绍兴人,大学本科,工程师,生产制造部部长,长期从事绍兴酒的生产技术工作,发表论文数篇。

表 1 GC/MS 法检出的绍兴酒中有机酸及其呈味特征

检出物	分子式	呈味特征
乙酸	$C_2H_4O_2$	醋酸气味,爽口带甜,闻有刺激味
丙酸	$C_3H_6O_2$	闻有酸味,进口柔和微涩
丁酸	$C_4H_8O_2$	有油臭味,似大曲酒的糟子气味和窖泥香味
异丁酸	$C_4H_8O_2$	南方白酒的香味,但没有丁酸的刺激臭,有酸败油气味
戊酸	$C_5H_{10}O_2$	脂肪臭,似丁酸气味
异戊酸	$C_5H_{10}O_2$	具有酸败油脂气味
乳酸	$C_3H_6O_3$	馊味,微酸味涩,适量有浓厚感,过量发涩
己酸	$C_6H_{12}O_2$	具有椰子油脂香气,柔和带甜
$\alpha$ -羟基苯丙酸	$C_9H_{10}O_3$	具有特殊的酚酸香气
苯甲酸	$C_7H_6O_2$	具有微弱的脂香气
苯乙酸	$C_8H_8O_2$	高浓度有蜜香,低浓度有香味,玫瑰香气,并持有甜韵
糠酸	$C_5H_8O_3$	具有类似水果和蘑菇香

#### 3.1 呈味作用

构成绍兴酒中的酸味物质基本上为有机酸。此外,有机酸还与绍兴酒中甜、苦、鲜、涩等味的形成有关。例如某些氨基酸具有苦味;谷氨酸、琥珀酸能产生鲜味;乳酸、酪氨酸是涩味的重要来源等。

#### 3.2 呈香作用

绍兴酒的香气主要是由一些挥发性的酯类、醇类、醛类等构成。而这些香味物质中的酯除一部分从原料、酒母等中直接带入外,很大一部分是由酒体中的乙醇等在酿造过程中在酯化酶的催

表2 绍兴加饭酒(坛装)有机酸含量

有机酸	例1		例2	
	含量 (mg/L)	比例 (%)	含量 (mg/L)	比例 (%)
乳酸	4444.3	57.76	4514.5	58.89
葡萄糖醛酸	118.0	1.53	71.0	0.93
焦谷氨酸	721.1	9.37	721.1	9.41
乙酸	1422.8	18.49	1504.7	19.62
酒石酸	417.0	5.42	287.0	3.74
柠檬酸	146.0	1.87	117.0	1.53
琥珀酸	424.6	5.52	451.5	5.89
谷氨酸	1.38		1.49	
总有机酸	7693.8	99.96	7666.2	100.01

化作用下与有机酸发生反应及在贮存过程中不断进行酯化反应生成。此外,绍兴酒中很多有机酸本身就具有特殊的气味。表1<sup>[1]</sup>是从绍兴酒中鉴定出的几种有机酸及其气味。

### 3.3 呈色作用

有机酸的呈色主要产生于贮存过程,绍兴酒中氨基酸的氨基与糖的羧基结合生成类黑精,能促进绍兴酒色泽的加深。

### 3.4 影响酶的催化效能

绍兴酒酿造用原料中的淀粉、蛋白质等大分子物质只有在酶的作用下分解成小分子的糖类、氨基酸等才能被酵母等微生物利用,因此酶是推动发酵正常进行的原动力。而酶的活力与酒体中[H<sup>+</sup>]有着很大的关系。同一酶在不同酸度下具有不同的催化效能。绍兴酒中适量有机酸产生的酸性环境,能使发酵醪中的糖化酶、液化酶、酸性蛋白酶等酶类较好地发挥催化效力,使淀粉源源不断地转化为可发酵性糖,为酵母的生长繁殖提供必要的养料。

表3 各种黄酒中乳酸、其他有机酸和磷酸含量 (mg/L)

项目	上海甲级黄酒	绍兴(加饭)花雕酒	绍兴元红酒	江苏老酒	九江封缸酒	丹阳封缸酒	长春玉米酒
乳酸	4409.1	5625.4	4407.7	3903.2	3170.4	2879.0	4075.0
草酸	17.0	31.3	30.0	6.3	33.8	40.0	42.5
α-羟基异戊酸	13.9	13.0	14.3	23.5	31.3	42.5	35.0
α-羟基异己酸	4.4	3.3	4.8	5.5	11.5	ND	15.3
磷酸	398.9	1248.8	1240.0	1043.8	767.5	812.5	1456.3
琥珀酸	321.3	312.5	378.8	285.0	165.0	157.5	305.0
苹果酸	24.9	47.5	45.0	37.5	42.5	57.5	13.5
α-羟基戊二酸	20.1	26.4	32.5	30.0	15.8	19.0	30.0
酒石酸	31.9	24.5	25.0	30.0	25.8	30.0	22.5
柠檬酸	35.0	24.0	55.0	60.0	82.5	176.3	—

### 3.5 抑菌作用

“以酸制酸”是古代劳动人民在长期的酿酒过程中积累的宝贵经验,具有一定的科学性。微生物均需在一一定的酸碱度环境中才能正常生长繁殖。较高的酸度不仅会破坏微生物体内胶体溶液的等电点,从而使菌体蛋白质变性导致微生物死亡,而且还会干扰微生物酶系统发挥催化效能,影响微生物的正常代谢活动<sup>[5]</sup>。

不同微生物对酸的适应性各不相同。一般细菌的最适pH值在7.0左右,而黄酒酵母的最适pH值在3.8~4.0。因此通过调节酒醪中的总酸,使醪液中pH值保持在3.8左右,就可以在很大程度上抑制乳酸杆菌、醋酸杆菌等杂菌的生长繁殖。

### 4 有机酸与pH值的关系

在新颁布的GB17946-2000绍兴酒国家标准中增加了pH值为成品酒的常规理化指标,这是因为pH值同有机酸既有着紧密的关联,又存在着明显的区别。酒体中游离H<sup>+</sup>的浓度越高,则表明其pH值越低,酸度越高。而绍兴酒中游离H<sup>+</sup>主要来源于有机酸的电离:R-COOH → R-COO<sup>-</sup>+H<sup>+</sup>。有机酸电离产生游离H<sup>+</sup>同有机酸的电离常数K<sub>a</sub>值、酒体温度等有关<sup>[6]</sup>,不同有机酸的K<sub>a</sub>值各不相同。因此,在进行成品酒分析时,有时会出现总酸相同而pH值不同的情况。

由于绍兴酒中的有机酸不仅影响到整个发酵过程,同时又是绍兴酒中重要的风味物质,因此在绍兴酒的酿造过程中应重视有机酸的控制。在做好总酸控制的同时,也需通过研究与试验控制好各种有机酸的相互比例,以使绍兴酒的发酵和风味达到最佳水平。

### 参考文献:

- [1] 栾金水. 黄酒中风味物质的研究[J]. 中国酿造, 2002, (6):22.
- [2] 李家寿. 黄酒色、香、味成分来源浅析[J]. 酿酒科技, 2001, (3):50.
- [3] 刘峰. 黄酒中不挥发酸组分的分析研究[J]. 食品与发酵工业, 1989, (3):27.
- [4] 周家骥. 黄酒生产工艺[M]. 北京:轻工业出版社, 1988.
- [5] 无锡轻工学院, 天津轻工学院. 食品微生物学[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1993.
- [6] 汪小兰. 有机化学[M]. 北京:高等教育出版社, 1991.

## 欢迎订阅 2005 年《酿酒科技》(月刊)

《酿酒科技》是面向国内外公开发行的中国酒业科技龙头刊物,为“全国中文核心期刊”、“中国科技核心期刊”、“中国期刊方阵双效期刊”,在广大读者和中国酿酒行业中享有盛誉,多次获奖。“发扬酿酒传统技艺,光大科技新兴方略”是我们的办刊方针。本刊主要报道白酒、啤酒、黄酒、葡萄酒、果酒、配制酒以及酒精行业取得的科研成果、研究报告、学术论文和科学试验、技术革新、技术改造、提质降耗、企业创新等方面取得的经验总结,推广为酿酒行业服务的高新科技产品,推动酿酒行业的科技进步,介绍国内外的技经水平、市场动态,还辟有国内企业、企业管理、酒业经纬、市场研究、酒文化、国外研究动态、分析检测、综合利用、文摘、小品等专栏。

《酿酒科技》1980年创刊,A4开本,根据形势发展的需要,应广大读作者的要求,2005年改为月刊,全年定价国内96元人民币,全国邮局均可订阅,邮发代号66-23;境外定价96美元/年(含邮费)。邮局脱订者可直接汇款到本刊订阅,请按下列地址汇款到酿酒科技杂志社,并注明所订书刊名称及数量,收件人及详细通讯地址,也可通过网上订阅。

地址:中国·贵州·贵阳市沙冲中路58号

邮编:550002

联系人:吴萍

电话:86-851-5796163

传真:86-851-5776394

http://www.LMST.com.cn

E-mail:NJKJ@263.net