

## 大曲质量标准的研究(第二报)

## 大曲“酯化力”的探讨

沈才洪,应 鸿,许德富,沈才萍,刘 强  
(泸州老窖集团公司,四川 泸州 646000)

**摘 要:**“酯化力”是大曲自身经发酵后固有的催化生酯的能力,在曲坯发酵过程中,随霉菌为主体的微生物生长繁殖而代谢积累。其检测方法,可以用总酯法替代传统的色谱法。“酯化力”在曲坯中的分布规律为曲心显著大于曲皮。在相近制曲生产环境及工艺条件下,以传统感官判定的优级曲与普级曲,其“酯化力”无显著差异。

**关键词:** 大曲; 酯化力; 检测方法; 总酯法

中图分类号:TQ920.1;TS261.11 文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2005)03-0017-04

## Study on Daqu Quality Standards ( II ) ——Research on Daqu Esterifying Power

SHEN Cai-hong, YING Hong and XU De-fu et al.  
(Luzhou Laojiao Group. Co., Luzhou, Sichuan 646000, China)

**Abstract:** Esterifying power referred to the inherent ester-producing capability of Daqu after fermentation and such power gradually intensified with the growth and propagation of microbes (mainly as mildew) during the fermentation of semi-finished starter. Total esters method, instead of traditional chromatography, was used to detect such power. The distribution rule of “esterifying power” in semi-finished starter was that the power in the center was significantly higher than that on the surface. Quality Daqu and ordinary Daqu (judged by traditional sensory judgement) produced under similar starter-making environments and technical conditions, their esterifying power presented no distinct difference. (Tran. by YUE Yang)

**Key words:** Daqu; esterifying power; detecting methods; total esters method

大曲在泸型大曲酒酿造中的作用,除具备将酿酒原料中的淀粉转化为乙醇,表现出大曲的产酒能力(酒化力)外,传统泸型大曲酒酿造离不开大曲参与发酵的奥秘就是大曲的生香(生酯)能力。

在大曲酒酿造过程中,大曲复合曲香物质向体系的融入并在体系中进一步生化演化,赋予大曲酒典型的“大曲复合曲香香气”(通俗地说,大曲酿造的就是曲酒,小曲酿造的只能是烧酒),这是大曲酒与小曲酒的本质区别所在。

在泸型酒酿造体系中,大曲微生物代谢的酯化酶,具备将己酸(窖泥功能菌代谢)与乙醇(糟醅体系代谢)

缩合生成己酸乙酯(泸型大曲酒主体香味物质)的功能,表现出大曲的生酯能力(酯化力)。

### 1 大曲酯化力检测方法的探讨

#### 1.1 大曲酯化力的传统检测方法

用吸管吸取 1.5 mL(约 1.5%)己酸于 500 mL 三角瓶中,再加入 25 mL(约 25%)无水乙醇,稍加振荡后加入 75 mL 自来水,充分混匀,再称取大曲粉 25 g 于三角瓶中,摇匀后用塞子塞上,置于 35℃ 恒温箱内保温酯化 7 d。将酯化 7 d 后的试样倒入 500 mL 蒸馏烧瓶中,量取 50 mL 30%乙醇溶液充分洗涤盛装酯化液的三角瓶,将洗液一并倒入蒸馏烧瓶中蒸馏,取蒸馏液前馏分 50

收稿日期 2004-12-14

作者简介:沈才洪(1966-),男,四川人,工程硕士,泸州老窖股份有限公司总工程师、副总经理,国家白酒评委,国家生产许可证高级审核员,四川省优秀专家,研究建立了“泸型固态白酒窖内发酵模式”、“有机酸控制发酵”、“窖外发酵生香”、“微氧环境曲药发酵”等传统固态发酵新理论,发表学术论文 30 余篇。

表1 两种方法检测不同感官特征的机制曲的酯化力

样品 编号	大曲感官特征描述				酯化力			
	表面	皮张	菌丝	颜色	曲体	曲香	色谱法	总酯法
1	无穿衣,粗糙	薄	健壮,均匀	深灰色	泡气	有	356	342
2	少量穿衣	一般	健壮,均匀	深灰色	泡气	较浓	789	795
3	少量穿衣	较厚	健壮	灰白色,较多黄曲霉	泡气	较淡	967	968
4	穿衣好	薄	健壮	灰白色,有杂菌	泡气	较浓	660	657
5	穿衣好,光滑	薄	密集,整齐	灰白色	泡气	浓	687	692
6	穿衣好,光滑	薄	密集,整齐	灰白色	泡气	淡	797	803
7	穿衣	薄	密集,整齐,健壮	灰白色	泡气	较浓	888	892
8	穿衣好	较厚	密集,整齐	灰白色,少量水圈及红曲霉	泡气	有	1084	1079
9	穿衣好	薄	密集,整齐,健壮	灰白色	泡气	浓郁	1070	1074
10	无穿衣	较厚	密集	灰白色	泡气	较浓	1106	1098
酯化力平均值							840.4	840

mL,用色谱分析蒸馏液中己酸乙酯含量。

因己酸乙酯为醇溶性物质,150 mL被乙醇溶液稀释的酯化液经蒸馏取前馏分50 mL,应该视为己酸乙酯已被提馏到了前馏分50 mL中,因而在50 mL蒸馏液中己酸乙酯的总量就是在100 mL酯化液中己酸乙酯的总量。原酯化液中己酸乙酯的含量就是用色谱分析蒸馏液中己酸乙酯含量的一半。设定用色谱分析蒸馏液中己酸乙酯含量为A,则原酯化液中己酸乙酯的含量就是 $A \times 50 \div 100$  (mg/mL),用该数值反映该大曲样品中已经代谢的酯化酶在这种特定条件下催化合成己酸乙酯的能力大小,即酯化力。该数值是一个相对值,它将随反应体系中己酸或乙醇浓度等因素而改变,因而就需要行业有一个统一条件下的酯化力测定标准(酯化力单位mg/100 mL·50 g)。

## 1.2 大曲酯化力检测新方法的探索

己酸和乙醇在大曲酯化酶作用下合成己酸乙酯,是一个可逆反应,酯化发酵7 d后的酯化液中,要么是己酸乙酯含量高,要么是己酸含量高,己酸乙酯和己酸都是醇溶性物质,将随蒸馏过程被提馏到前馏分中,采用色谱分析蒸馏液的己酸乙酯含量,蒸馏液中高含量的己酸乙酯或己酸对色谱柱腐蚀较严重,造成分析检测成本高。

我们分析认为:酯化液中发生的生化反应主要是“己酸+乙醇→己酸乙酯”酶促可逆过程,因而,采取了利用皂化法测定蒸馏液中总酯的检验方法来衡量大曲的酯化力。白酒总酯的传统检验方法是以乙酸乙酯为衡量标准,在浓香型(泸型)大曲酒的发酵体系中,酯化力主要反映的是大曲酯化酶催化生成己酸乙酯的能力,为此,本方法采取以己酸乙酯为衡量标准进行计算。

表1,表2,表3所列举的不同类型曲药结果表明:

①相近环境和制曲工艺条件下生产的成品大曲,其感官特征与酯化力无正相关性。

表2 两种方法检测人工曲的酯化力

样品编号	样品来源	色谱法	总酯法
1	自产	378	379
2	自产	682	687
3	自产(曲皮)	286	282
4	自产(曲心)	484	481
5	外来样	491	498
6	外来样	400	412
7	外来样	777	768
8	外来样	553	543
酯化力平均数值		506.4	506.3

表3 两种方法检测高温曲的酯化力

样品编号	样品来源	色谱法	总酯法
1	自产	51	58
2	自产	107	103
3	自产	248	256
4	自产	289	297
5	外来样	370	375
6	外来样	98	97
酯化力平均值		193.8	197.7

②相近环境和制曲工艺条件下生产的成品大曲,其酯化力不尽相同,有高有低;但曲坯压制越紧密、曲坯培菌期堆积越紧密,其酯化力越低。在这种条件下,曲坯微生物处于一种“超微氧”环境,而代谢酯化酶的霉菌类微生物属于好氧微生物,因而其酯化酶代谢相对受到抑制;“久香”牌机制大曲酯化力的平均数值均为840左右,人工踩制曲坯生产的大曲,其酯化力的平均数值为506左右,高温曲的酯化力平均数值为195左右(仅就检测统计而言)。

③利用两种方法来测定同一大曲样品的酯化力,皂化法测定总酯含量得到的酯化力数值与色谱法测定己酸乙酯含量得到的酯化力数值趋于一致(均以己酸乙酯计)。

我们认为,在酯化力检测的反应体系中,其酯化反应的底物基本视为己酸和乙醇,因而其反应生成产物就只有己酸乙酯。总酯测定方法,首先是用碱中和蒸馏液

中的残余己酸,再用过量的碱进行皂化反应,最后用酸中和剩余的碱,测定的总酯含量应该是蒸馏液中的己酸乙酯含量(色谱检测结果也是如此),因而,测定酯化力数值,总酯法可以替代色谱分析方法。总酯法测定酯化力所需分析仪器相对简单,分析成本较低,更具有行业可操作性,适宜行业推广。

## 2 制曲发酵过程中大曲酯化酶代谢规律探讨

本研究设计了对制曲原料小麦进行酯化力测定,在此基础上,选择相邻发酵控制条件相近的两间发酵房的曲坯,采取平行样的方式测定其水分和酯化力,从曲坯入房的当天开始,连续测定 15 d,结果见表 4。

表 4 发酵过程中曲坯酯化力变化情况(绝干水分计)

发酵时间(d)	1室			2室			平均
	1室	2室	平均	1室	2室	平均	
0	10	16	13	8	585	270	428
1	11	23	17	9	607	473	540
2	31	58	45	10	652	499	576
3	125	96	111	11	773	517	645
4	160	148	154	12	776	526	645
5	266	185	226	13	776	528	652
6	329	211	270	14	741	485	613
7	415	248	332				

表 4 结果表明:

①制曲原料小麦按照酯化力测定方法,测得其平均数值为 10,曲坯入室(即为 0 d)时,测定其酯化力平均数值也在 13,基本可视为是测定体系内一定浓度的己酸和乙醇自发的合成己酸乙酯;

②曲坯入室 24 h 时,其测定的酯化力数值有所增大,特别是在以后的一段时间内,测定曲坯的酯化力数值逐渐呈上升趋势,表明曲坯入室后,霉菌在曲坯上开始生长繁殖的同时,也开始启动代谢酯化酶,这种酯化酶的代谢上升趋势一般要持续到 10 d 以上,等到曲坯水分降低到 20% 以内,曲霉菌的繁殖代谢受到抑制<sup>[1]</sup>,曲坯酯化力才逐渐稳定并略有下降趋势。

## 3 曲皮与曲心“酯化力”分布规律探讨

从大曲酯化力测定方法可以看出,大曲酯化力显示的只是制曲过程中大曲微生物所代谢的酯化酶催化酸和醇合成乙酯类物质的能力。

在制曲过程中,代谢积累酯化酶的微生物主要是曲霉菌。曲霉菌在曲坯中所表现的感官分布特征表现为:

①曲坯内层处于最有利的微氧环境,曲心霉菌生长繁殖处于优势,菌丝密集、粗壮,制曲过程中曲霉菌在曲心代谢积累的酯化酶必然丰富;

②曲皮因发酵过程水分散发过快,且曲表长时间接触空气,处于传统好氧环境,曲表面优势菌群生长而抑

制微生物曲霉菌生长繁殖,曲表面菌丝不密集,制曲过程中曲霉菌在曲皮代谢积累的酯化酶必然较少,因此,曲皮与曲心的参数有区别,见表 5。

表 5 同一块大曲曲皮与曲心参数比较

项目	大曲			发酵醪			
	酸度	淀粉	水分	酯化力	酸度	酒化力	总酯
曲皮 1	0.29	57.26	13.12	807	0.90	12.6	0.92
曲心 1	0.33	60.35	13.62	869	1.03	10.5	0.95
曲皮 2	0.52	58.55	12.32	466	1.65	9.48	2.13
曲心 2	0.31	54.50	13.48	1126	1.51	10.5	0.93
曲皮 3	0.57	58.33	12.84	930	1.23	11.4	0.99
曲心 3	0.62	57.69	14.82	1182	1.28	6.03	0.81
曲皮 4	0.83	59.43	10.94	286	1.06	5.43	1.34
曲心 4	0.73	63.25	11.44	484	1.26	6.73	2.40
曲皮 5	1.19	53.39	12.26	358	1.19	11.0	0.22
曲心 5	1.09	57.55	11.9	920	1.22	9.71	0.24
曲皮 6	0.89	55.39	11.58	791	2.37	5.76	0.60
曲心 6	0.99	56.55	11.48	844	2.06	5.98	0.71
曲皮 7	1.03	61.95	11.56	346	1.27	10.67	0.27
曲心 7	0.89	58.80	11.68	1049	1.37	9.79	0.31
曲皮 8	0.75	61.02	11.74	270	0.92	10.26	0.28
曲心 8	0.75	59.67	11.40	762	1.02	10.67	0.38

表 5 所列举的 8 组不同类型的同一块曲药样品检测结果表明:

①曲皮酒化力的平均数值为 9.6%,曲心酒化力的平均数值为 8.7%,两者基本趋于一致,均能满足酿酒发酵体系产酒能力的需求。

②酯化力数值呈现曲心显著大于曲皮的典型特征。曲皮酯化力的平均数值是 532,曲心酯化力的平均数值是 905,曲心是曲皮酯化力平均数值的 1.7 倍。

我们知道,代谢酯化酶的大曲微生物主要是曲霉菌,从大曲感官菌丝分布特征来看,霉菌在曲心生长繁殖比曲皮旺盛,因而在曲心酯化酶代谢也较曲皮旺盛,催化己酸和乙醇合成己酸乙酯的能力必然较强,表现出酯化力较高。

## 4 不同传统感官等级大曲的“酯化力”探讨

### 4.1 优级曲

优级曲感官描述为:曲坯穿衣好、无裂口,断面菌丝整齐,菌丝生长密集且健壮,菌丝呈灰白色,皮张薄、曲香味纯正、浓郁。

### 4.2 普级曲

普级曲感官描述为:曲坯穿衣较差或局部裂口,或断面菌丝不整齐,或菌丝生长较稀疏,或曲心局部呈灰黑色,或曲心有局部杂菌斑,或皮张较厚,或曲香味较淡。

表 6 所列举的 9 组不同类型的优级曲与普级曲比较结果表明:

表6 不同等级大曲的参数比较

样品名称	大曲				发酵醪		
	酸度	淀粉	水分	酯化力	酸度	酒化力	总酯
优级1	0.99	57.96	12.16	197	2.26	7.5	0.69
普级1	1.09	59.02	12.54	434	1.70	9.3	0.57
优级2	0.92	60.57	13.04	427	0.89	8.7	0.36
普级2	0.97	59.89	12.88	356	1.08	9.2	0.31
优级3	0.72	60.81	11.9	409	1.08	9.8	0.36
普级3	1.08	55.88	13.66	785	1.08	12.1	0.27
优级4	0.79	59.05	13.02	726.4	1.49	9.0	1.29
普级4	0.64	60.12	12.66	717.69	1.28	12.2	0.96
优级5	0.82	56.43	11.78	699	1.19	11.4	0.49
普级5	0.82	57.29	11.32	687	1.14	11.0	0.67
优级6	0.78	55.84	12.06	972	1.12	11.9	1.38
普级6	0.78	62.02	12.52	1098	1.12	12.9	1.67
优级7	0.47	57.90	10.78	888	1.49	7.9	1.44
普级7	0.62	57.27	13.18	1084	1.41	9.8	1.35
优级8	0.67	57.90	14.12	1070	1.43	10.6	1.98
普级8	0.73	57.07	14.30	1106	1.26	11.6	1.04
优级9	0.78	62.01	11.48	378	1.16	10.4	1.41
普级9	0.78	61.05	12.18	682	1.22	8.7	1.81

①大曲的传统感官等级与其酒化力无必然的对应关系,但其“酒化力”都在7.5%以上,显著高于酿酒发酵糟醅中的酒含量,能满足产酒的需要。

②大曲的传统感官等级与其酯化力也无必然的对应关系,有的批次是优级曲酯化力高于普级曲,有的批次又是普级曲酯化力高于优级曲。我们认为,传统方式确定大曲的感官等级,基本上是看到大曲具备曲坯穿衣较差、或局部裂口,或断面菌丝不整齐、或菌丝生长较稀疏、或曲心局部呈灰黑色、或曲心有局部杂菌斑,或皮张较厚、或曲香味较淡等方面的缺陷或多方面的缺陷,就判定为感官普级曲,这样的缺陷是否就在曲坯发酵过程中影响到或严重影响到曲霉菌的生长繁殖和酯化酶的代谢,可以继续探讨。

大曲酯化力测定方法表明,酯化力是反映大曲在制曲发酵过程中代谢的酯化酶在确定条件下催化合成酯的能力、或反映在确定条件下催化合成酯量的多少,是把大曲视为一种酶制剂来测定的结果。事实上,大曲是一种“多酶多菌”的微生物生态制品,进入酿酒发酵体系后,大曲中代谢酯化酶的微生物犹如产酒微生物一样,仍然存在一个“吸水复活、生长繁殖和微生物酶的代谢”过程。●

## 中国轻工业出版社图书邮购目录

书名	定价 (元/册)	邮费 (元/册)	书名	定价 (元/册)	邮费 (元/册)
酒精工业手册	30.00	5.00	葡萄酒工业手册	48.00	8.00
酒精与蒸馏酒工艺学	55.00	10.00	*白兰地工艺学	20.00	4.00
酒精工艺学(中专教材)	18.00	3.00	*新版配制酒配方	20.00	4.00
酒精蒸馏技术(第二版)	56.00	10.00	果酒工艺学(中专教材)	20.00	4.00
*生料酿酒技术	36.00	6.00	特种啤酒酿造技术	24.00	4.00
*玉米酒精生产新技术	50.00	10.00	啤酒工业手册	98.00	12.00
白酒生产技术全书	120.00	18.00	啤酒生产问答(修订版)	32.00	6.00
固态法白酒生产技术	12.00	2.00	啤酒生产工艺(技工教材)	48.00	10.00
白酒生产指南	32.00	5.00	啤酒工艺学(中专教材)	36.00	7.00
白酒工人培训教程	55.00	10.00	黄酒工艺学(中专教材)	18.00	3.00
低度白酒生产技术	30.00	6.00	黄酒生产工艺(第二版)	36.00	7.00
白酒勾兑技术问答	16.00	3.00	*药酒生产实用技术	28.00	5.00
小曲白酒生产指南	22.00	4.00	药酒配方800例	15.00	3.00
白酒工艺学(中专教材)	15.00	3.00	酶制剂应用手册	28.00	5.00
白酒生产问答	40.00	6.00	酶制剂应用技术	20.00	4.00
酿造酒工艺学(第二版)	50.00	10.00	新编调酒师手册	36.00	7.00
*英汉意法葡萄酒词典	45.00	7.00	调酒师教程	40.00	6.00
*葡萄酒酿造学—原理及应用(引进版)	88.00	14.00	工业微生物实验技术手册	30.00	6.00
*国际葡萄酒药典——葡萄酒辅料标准	28.00	5.00	英汉发酵工业词汇	30.00	6.00
*葡萄酒品尝法	20.00	4.00	*发酵食品微生物学(引进版)	85.00	12.00
葡萄酒酿造与欣赏	16.00	3.00	生物工程设备	50.00	8.00

(1) 邮购办法:收款地址:北京东长安街6号 中国轻工业出版社·发行部 收款人:读者服务部  
 邮政编码:100740 联系电话:010-65241695 传真:010-65129020

(2) 字迹务必清楚,以免误投。在汇款单的“附言”栏内注明所购书名和册数 (3) 有\*号为近期出版的新书。