

复粮芝麻香酒特征香味成分初探

信春晖¹, 朱 政¹, 赵纪文², 郝景峰², 胡凤艳²

(1. 山东轻工业学院, 山东 济南 250000; 2. 山东扳倒井股份有限公司, 山东 淄博 256300)

摘 要: 芝麻香型白酒的芝麻香是以结构不同的吡嗪类化合物为主体, 辅以呋喃类、酚类、噻唑、含硫化合物等共同构成的典雅、舒适、芳香、怡人的复合香气。芝麻香酒典型的芝麻香来源于酿造原料、生产用大曲、以霉菌为主的多菌种微生物菌群发酵和典型的酿造工艺。(孙悟)

关键词: 芝麻香型白酒; 香味成分; 吡嗪

中图分类号: TS262.3; TS261.4; TS261.7

文献标识码: B

文章编号: 1001- 9286(2008)03- 0069- 04

Investigation on the Characteristic Flavoring Compositions of Sesame-flavor Liquor

XIN Chun-hui¹, ZHU Zheng¹, ZHAO Ji-wen², HAO Jing-feng² and HU Feng-yar²

(1. Shandong Light Industry College Ji'nan, Shangdong 250000; 2. Shandong Bandaojing Co.Ltd., Zibo, Shandong 256300, China)

Abstract: Sesame-flavor liquor has elegant and enjoyable complex aroma which are composed of pyrazine compounds (main body) and furan, phenols, thiazole and sulfur compounds (auxiliary substances). The characteristic flavoring compositions of sesame-flavor liquor come from liquor-making materials, Daqu, the fermentation of microflora (mainly as streptomyces), and the typical production techniques. (Tran. by YUE Yang)

Key words: sesame-flavor liquor; flavoring compositions; pyrazine

芝麻香酒以其典雅怡人的风格, 优美舒适的香味而深受消费者欢迎, 成为酒中的上品。然而典型芝麻香酒风味的形成却似隐似现, 似乎难于找出规律, 这给工艺的定型带来了很大困难。同时也限制了“芝麻香酒”的这一酒种的发展。

笔者自 20 世纪 80 年代开始研制芝麻香酒, 历经 20 多个春秋, 有了几点粗浅的认识, 愿与同行共商榷。

要想稳定地产出风格典型的芝麻香酒, 首先需要科学合理的生产工艺。要制定科学合理的生产工艺, 必须要弄清其呈香、呈味机理; 首先要找出其特征香味成分。因此, 特征香味成分的确认, 是研究芝麻香的基础和核心。

1 芝麻香

芝麻香酒, 就是具有焙炒芝麻特有的香气。那么焙炒芝麻是什么香气呢? 有人从芝麻油中鉴定了 221 种组分^[1], 其中有 8 个类型共 103 种组分属于杂环类化合物, 包括 38 种吡嗪类、17 种呋喃类、9 种吡咯类、8 种吡啶类、4 种恶唑类、14 种噻唑类、11 种噻吩类和 2 种吡啶

类, 另有 20 种含硫化合物和 13 种酚类化合物。

由此可知, 芝麻油中富含杂环化合物, 且香味成分复杂、种类多。大多数杂环化合物和含硫化合物均具有强烈的放香作用, 它们与其他组分一起构成了芝麻油所特有的香气。就组分的含量而言, 其中 2- 甲基吡嗪占 17.2 %, 糖醇 5.89 %, 2, 5- 二甲基吡嗪 4.77 %, 2, 6- 二甲基吡嗪 3.52 %, 愈疮木酚 3.13 %, 吡咯 2.86 %, 3- 甲基- 2- 丁酮 2.09 %, 三甲基吡嗪 1.67 %, 吡嗪 1.44 %, 2- 乙基吡嗪 1.43 %, 2- 乙酰基吡嗪 1.35 %, 2- 乙酰基吡咯 1.22 %, 2- 乙酰基- 5- 甲基吡嗪 1.18 %, 2- 乙基- 6- 甲基吡嗪 1.13 %, 1- 辛烯- 3- 醇 1.08 %, 2, 3- 甲基吡嗪 1.02 %和 2- 吡咯基甲醛 1.02 %, 其余组分的含量均在 1 %以下。从以上分析可知, 吡嗪类化合物在芝麻香气中起着重要的作用, 仅 10 种含量在 1 %以上的吡嗪类组分的含量之和已达到了 34.7 %, 显著高于其他杂环化合物。吡嗪类化合物的单体多数具有焙烤香, 有些具有爆米花香(如乙酰基吡嗪), 其香气作用与俗称的“焦香”相似。当它们与呋喃类(甜香)、酚类(烟味)、噻唑(坚果香)、含硫化合物(葱香)等组分以适当的比例共存时构

收稿日期: 2007- 11- 02; 修回日期 2007- 12- 10

作者简介: 信春晖(1967-), 男, 山东高青人, 高级工程师, 在读研究生, 淄博市劳动模范, 有突出贡献的中青年专家, 中国白酒工业优秀科技专家, 曾获中国白酒优秀学术论文奖、山东省轻工业科技进步奖等奖项, 发表论文 10 余篇。

成了炒芝麻特有的香气。

由此可见, 芝麻香是以结构不同的吡嗪类化合物为主体, 辅以呋喃类、酚类、噻唑、含硫化合物等共同构成的典雅、舒适、芳香、怡人的复合香气。

2 酿造过程芝麻香的产生

为什么在淀粉质原料为基础的酿造过程中会产生芝麻香气呢? 笔者认为, 其理由有以下几个方面。

2.1 芝麻香酒的酿造原料

2.1.1 传统原料的选择

原料是风味产生的基础。芝麻香酒的酿造, 多数厂家选择以高粱为主体, 辅以小麦和麸皮。

高粱的无机元素及维生素含量丰富, 碳氮源充足, 是微生物生长繁殖良好的物质基础。

小麦蛋白质含量较高^[2], 麦皮中富含阿魏酸, 在一定的温度、酸度及微生物的作用下, 生成香兰醛、香兰酸等, 经氧化生成酚类化合物。小麦蛋白质中占主导地位的麦胶蛋白和麦谷蛋白, 溶于稀酸及乙醇, 易被微生物分解利用。

麸皮中蛋白质含量相对较高。加入麸皮的主要目的多是为了增加配料中蛋白质的含量, 调整碳氮比。加入麸皮也确能增加芝麻香酒的焦香。

2.1.2 传统原料的局限性及复粮的优势

以上原料的选择有一定的科学道理, 也确实在芝麻香酒的生产中起到了明显的积极作用, 但也有一定的局限性。在酿酒原料中加入大米、小米等多种粮食复合配料, 更能增加芝麻香的典型性, 丰富口感, 起到事半功倍的好效果。

2.1.2.1 传统原料的局限性

酿酒中蛋白质所起的作用, 不仅与原料蛋白质的品种与数量有关, 更与发酵环境及蛋白质的利用率有关。高粱中的蛋白质有 60 % 以上为碱溶性^[3]。因此, 在酿酒发酵的酸性环境中利用率较低。小麦中的蛋白质也有 30 %~40 % 为碱溶性的, 因此, 在发酵环境中的利用也受到限制。

2.1.2.2 复粮的优势

大米中的蛋白质仅有 5 %~10 % 为碱溶性的, 因此, 相对利用率大大高于高粱与小麦。小米等谷物原料中蛋氨酸、半胱氨酸等含硫氨基酸较多。它们是含 S 杂环化合物生成的前体物质。在生化反应过程中产生强烈的风味, 是芝麻香风味形成的重要成分。

原料中蛋白质种类和含量的增加, 意味着氨基酸含量高, 品种多。为杂环化合物的形成提供了物质基础。扳倒井采用多种原料复合酿制的芝麻香酒, 其品质明显优于以高粱为主要原料的传统芝麻香。就是很好的明证。

2.2 芝麻香酒酿造的菌群

2.2.1 芝麻香酒酿造主要微生物

芝麻香酒的风味需要与反复发酵的陈年老糟来共酵产生。因此, 芝麻香酒的酿造, 配醅比较大, 其粮醅酸度较高。这样的发酵环境不利于高温细菌的生长繁殖。而酵母菌、霉菌则适宜在偏酸性环境中生长。因此, 芝麻香酒酿造的微生物菌群主要是霉菌。

2.2.2 芝麻香酒酿造菌种的选择

2.2.2.1 河内白曲^[4]

在芝麻香酒酿造过程中, 白曲成为主要菌种的原因在于它的高酸性蛋白酶活力和耐酸性。以大米为原料时白曲生长过程的酸性蛋白酶活力很高, 比米曲高出 13 倍。以麦为原料时其酸性蛋白酶活力, 比米曲霉高 6 倍。以大米为原料时白曲的羧基多肽酶的活力, 远高于米曲霉。然而, 以大米为原料的白曲比以麦为原料的白曲的羧基多肽酶活力高出近 3 倍。几种微生物的产酶比较见表 1。

表 1 几种微生物的产酶比较

酶类	白曲 (以米为原料)	白曲 (以麦为原料)	米曲霉
α -淀粉酶	159	88	1220
葡萄糖淀粉酶	282	189	223
酸性蛋白酶	29. 101	13. 933	2. 285
羧肽酶	9. 224	3. 574	1. 750
转移葡萄糖苷酶	1. 534	6. 01	1. 82

由表 1 可以看出, 酸性蛋白酶及羧肽酶的活力强, 正是首选白曲为菌种的重要原因。

以大米为原料时, 白曲的 α -淀粉酶活力、淀粉酶活力、酸性蛋白酶活力、羧肽酶活力都远高于以麦为原料的白曲。这充分说明, 白曲在大米培养基上能良好地生长、繁殖与代谢, 对大米蛋白质的分解利用能力强。配料中辅以大米, 对增强酒的芝麻香风味及提高出酒率都有益处。

白曲的另一重要特性是它具有较好的耐酸性, 白曲霉、米曲霉产酶的 pH 适宜范围见表 2。

表 2 两种曲霉产酶的 pH 的适宜范围

酶类	白曲霉	米曲霉
α -淀粉酶	2. 5~6. 5	5. 0~8. 0
葡萄糖淀粉酶	2. 5~8. 0	3. 5~8. 0
酸性蛋白酶	3. 2~6. 0	3. 0~6. 0
羧基多肽酶	2. 5~6. 0	3. 0~6. 5
转移葡萄糖苷酶	3. 3~6. 0	3. 5~5. 5

酿酒发酵过程的 pH 值一般为 3.5~4.0, 白曲产的各种酶系的 pH 值涵盖此范围。因此, 白曲在芝麻香白酒的酿造过程中具有较强的液化、糖化力及蛋白质分解力。

2.2.2.2 米曲霉

米曲霉的酶系丰富, 是酱油酿造的重要菌种。它的代谢产物风味好。米曲霉的 α 淀粉酶活力高, 这对淀粉原料的液化起到重要作用。米曲霉也含有较多的酸性蛋白酶及羧肽酶, 并有较好的耐酸性。在芝麻香酒的堆积发酵过程中, 米曲霉与白曲霉混合使用, 可起协同作用。而任何 2 种或 3 种菌种之间的协同作用都要好于单一菌种。对分解代谢不同原料中的复杂蛋白质起到意想不到的好效果。

2.2.2.3 红曲霉

在芝麻香酒的酿造过程中, 红曲霉也起到了重要作用。红曲霉的重要特性之一就是嗜酸。在弱酸性环境中能生长繁殖, 并消耗有机酸。红曲霉的另一重要特性就是酯化作用, 即将酒醅中发酵生成的有机酸转化成相应的酯类。这对维持窖内的动态平衡, 保持良好的发酵环境, 使微生物代谢发酵的各种酶系保持活性有重要意义。第三, 红曲霉次生代谢的氨基酸种类多、含量高, 这为白酒的醇、酸、酮、醛、吡嗪等香味物质的形成提供了丰富的前驱物质。

2.2.2.4 嗜热芽孢杆菌

嗜热芽孢杆菌在芝麻香酒的酿造过程中不起主导作用, 但也是不可缺少的。高温细菌大都有一定的糖化力、液化力和较高的蛋白质分解力。在酱香酒的酿造过程中, 嗜热芽孢杆菌是产生酱香风味的主要菌种。但这些菌种单体培养, 却大多产生芝麻香^[5]。笔者认为, 这主要与酿酒原料有关, 即主要与酿酒原料的蛋白质成分有关。在酱香的形成过程中, 小麦蛋白中的‘面筋’蛋白质是其风味生成的基础。芝麻香酒的原料蛋白主要是高粱蛋白、麸皮蛋白、大米和小米蛋白及部分小麦蛋白, 因此不会产生浓郁的酱香。

2.2.2.5 生香酵母

在芝麻香酒的酿造过程中, 复合生香酵母是除白曲外的第二类重要微生物。芝麻香酒的酿造过程中应用的复合酵母主要有: 汉逊氏酵母、假丝酵母、球拟酵母、酒精酵母、地衣酵母及意大利酵母。假丝酵母和汉逊酵母有较强的产酯能力, 并且耐高温。在 45℃左右的温度下仍不影响其活力。汉逊酵母发酵酒酱香明显, 后味好; 球拟酵母发酵酒焦香较大; 假丝酵母发酵酒酯香较浓; 酒精酵母发酵酒味甜并略带高级醇味; 地衣酵母^[6]、意大利酵母发酵产生各类有机酸、酯类及各类醇、硫甲基丙醇等。各种酵母复合菌株共酵为芝麻香风味的形成提供了丰富的物质基础。

2.2.2.6 高温大曲

高温大曲中的微生物种类繁多、酶系复杂、呈香呈

味物质丰富, 是芝麻香酒酿造过程中不可或缺的重要微生物来源及呈香呈味的物质基础, 没有高温大曲的作用, 芝麻香酒难以呈现典雅、怡人、优美、舒适的典型风格。

2.3 芝麻香酒酿造的工艺定型

有了科学、合理的原料配比, 选择了适宜的微生物类群作为糖化、发酵、生香的动力。但是, 如果没有得当的生产工艺, 原料及菌种的优势就发挥不出来, 产出的芝麻香酒风格不典型、不优美。芝麻香酒的酿造工艺条件如下。

2.3.1 原料的配比

扳倒井芝麻香的配料为高粱、大米、小米、小麦、麸皮、玉米等。原料的蛋白质种类对微生物的繁殖、代谢有重要影响; 同时, 原料的配比不同可调节培养基中的碳氮比, 对微生物类群也有较大影响。细菌、酵母菌需要较多的氮素营养物, 最适宜的培养基的 C/N 为 5:1 左右, 霉菌则需要较多的碳素营养物, 适宜的培养基 C/N 在 10:1 左右。因此, 不同的原料比对霉菌、酵母菌、细菌的类群有调节作用。

2.3.2 堆积

堆积是芝麻香酒酿造的重要工序。

2.3.2.1 堆积的作用

无论是酱香酒、芝麻香酒, 还是酱油酿造, 全料制曲的产品风味, 皆优于培菌、发酵分开酿造的产品风味。一是培菌的培养基与发酵的培养基有较大的差异。微生物在新的培养基上有一个适应、驯化、重新分布及优胜劣汰的过程。二是全料培菌制曲, 将不同原料、不同种类的蛋白质及其他成分, 重新分解成为大小不等的一系列中间产物。一部分成为呈香呈味物质或其前提物, 另一部分则被微生物重新合成利用, 转化为微生物菌体蛋白。在反复的发酵、蒸馏过程中, 微生物菌体蛋白不但分解成为丰富复杂的呈香呈味物质, 并且更与植物性蛋白分解产生的呈香呈味物质起到相乘的效果。这是任何单一种类的菌体蛋白或植物蛋白所无法比拟的。

2.3.2.2 堆积条件

芝麻香酒的堆积不同于酱香酒的堆积。酱香酒酿造的大曲微生物主要是高温细菌、少量霉菌, 几乎不含有酵母菌。酱香酒的堆积主要是网罗空气中的酵母菌, 而液化、糖化力较弱。酱香酿造中的高粱蛋白质 60% 以上为碱性蛋白, 小麦结构复杂的大分子面筋蛋白质也需要高温、长时的酶作用才能降解为系列产物。高温细菌中的蛋白酶也大多为碱性或中性蛋白酶。因此, 酱香酒的堆积需要高温、长时、低 pH 的环境。

芝麻香酒的堆积则不同。首先, 芝麻香酒酿造用的

菌种主要是白曲。白曲除有较高的酸性蛋白酶外,还有丰富的液化酶、糖化酶系,对淀粉原料的利用作用强。长时、高温堆积,会生成大量的还原糖,在后发酵中很难控制发酵的速度。其次,配料中麸皮中含有较多的氨态氮及低分子量的酶蛋白、球蛋白,易被微生物利用和降解。第三,大米等谷物原料中的蛋白质在偏酸性的环境中易被降解利用。第四,芝麻香酒堆积主要目的是利用酸性蛋白酶有效地降解原料中的蛋白质,形成丰富的呈香呈味物质或其前驱物。因此,芝麻香酒的堆积应选择适宜的 pH 值、堆积时间,以产风味为主,堆积温度不宜超过 45℃。

2.3.3 发酵

芝麻香酒的酿造主要依靠曲中的微生物,这一点像酱香;芝麻香酒丰富复杂的微量成分生成,则离不开反复发酵的陈年老糟,这一点又像浓香。因此,芝麻香酒酿造的窖池应选砖窖或石窖。芝麻香酒酿造的发酵期不宜短于 30 d,否则酒粗糙、复成分少;也不宜超过 45 d,一是没必要,二是出酒率会明显降低,三是发酵期过长,酯化作用生成的较多酯类会掩盖芝麻香的典型性。

较高的发酵温度是丰富的呈香呈味物质生成的重要条件。但发酵温度不宜过高,这不同于酱香酒,酱香酒发酵主要依靠细菌产酒。较高的发酵温度,对产酒影响不大。但芝麻香酒的发酵则主要依靠酵母。因此,需兼顾蛋白质发酵与淀粉发酵 2 个因素。而适宜的堆积时间与温度,避免营养物质的过分消耗,则是保证发酵双丰收的重要条件。芝麻香酒的发酵规律也符合浓香酒的“前缓、中挺、后缓落”。发酵顶温以保持在 40℃左右为宜。

2.3.4 蒸馏、分级、贮存

2.3.4.1 蒸馏

发酵菌种的选择,堆积、发酵条件的确立,皆是为芝麻香风味的形成作准备,而蒸馏则是芝麻香酒风味形成的关键工序。

芝麻香是以结构不同的吡嗪类化合物为主体,辅以呋喃类、噻唑、酚类、含硫化合物等共同构成的复合香气。芝麻中的香气也是在焙炒过程中生成和增加的。

那么,发酵中的吡嗪类化合物是怎样生成的呢?大多数吡嗪类化合物是由己醛糖和氨基酸经过缩合反应而生成的。缩合后的产物发生 Strecker 降解生成氨基还原酮,然后再经过自身缩合及氧化反应生成吡嗪类化合物。吡嗪类化合物的种类和数量都受氨基酸种类及数量的影响。

在芝麻香酒的酿造过程中,多品种、高含量的含蛋

白质原料,在酸性蛋白酶及适宜发酵条件下生成了丰富、复杂的氨基酸。在加热蒸馏的条件下生成丰富复杂的吡嗪类化合物。

呋喃类化合物主要是原料中五碳糖在加热过程中生成的。原料中的五碳糖主要存在于皮层,如小麦的麸皮中。配料中相当数量的小麦、麸皮在微生物酶系的作用下,降解成较多的戊糖。在蒸馏条件下,生成了较多的呋喃类。

噻唑具有强烈的风味,是动物性食品风味的重要成分。在芝麻香酒的酿造原料中,小麦、麸皮、小米等含有蛋氨酸、胱氨酸、半胱氨酸、谷胱甘肽、硫胺素等含硫化合物,它们是产生含硫杂环化合物的前体物质。在微生物酶及加热的条件下,会生产多种噻唑类化合物。

酚类化合物由高温大曲及麸皮中的阿魏酸等生成。已有多种文献述及,不再复述。

2.3.4.2 分级

分级也是芝麻香形成的重要环节。芝麻香风味是某些香味成分的恰当组合。含量比例不同,也会导致酒的风味不同。根据酒醅的生香产味特点,一般分为上、中、下 3 层蒸馏。每层酒醅根据蒸馏规律,产酒风味成分的差异,又各为 10 个馏分。这样,整窖酒基本分为 30 个组分,分别贮存。

2.3.4.3 贮存

这一点类似于酱香,贮存期较长。一般基酒贮存 3 年,特殊风味酒贮存 5~10 年不等。

2.4 芝麻香与酱香

毋须讳言,芝麻香与酱香之间有着某种天然的‘近缘’关系。但是芝麻香与酱香永远是 2 条并行的轨道,相近但不相交。芝麻香的主体风味成分是含氮的吡嗪类杂环化合物,而酱香的特征香味成分则是含氧的呋喃类杂环化合物。其区别来自于酿酒原料、菌种及酿造工艺的差异。

以上是笔者对扳倒井研制芝麻香 20 余年来的几点浅见,有不当之处,还望同行批评指正。

参考文献:

- [1] Suichi Nakamura et.al. Agric. Biol.Chem., 53(7).1891(1989).
- [2] 信春晖.浅谈小麦蛋白质在酿酒中的功用[A].全国重点白酒企业总工程师(技术负责人)会议白酒论文[C].2005, 75- 77.
- [4] 周恒刚,徐占成.白酒生产指南,????? 2- 3.
- [5] 庄名扬.中国白酒酿造技术的传承和创新[A].全国重点白酒企业总工程师(技术负责人)会议白酒论文[C]. 2005, 114- 115.