

黄酒中的苦味物质及其来源探讨

杨国军

(浙江省绍兴东风酒厂技术中心 绍兴 312030)

摘 要 对黄酒品尝过程中产生的苦味以及苦味物质的性质、来源作了详细介绍。并认为,黄酒中的苦味主要来自于发酵产生的高级醇、氨基酸、酯醇、二肽等物质。提出了减少苦味物质产生的措施(1)严禁使用霉变、发黄的原料(2)控制酵母增殖倍数,保证后酵低温发酵(3)防止酵母自溶现象,尽量减少纯种曲用量(4)重视曲房温度管理,严防杂菌感染。

关键词 黄酒 苦味物质 来源

苦味是啤酒、黄酒以及某些果酒特有的属性之一。在品评黄酒的过程中,经常遇到酒的“后味”偏苦,这是指酒进入口腔以后留在舌根上的一种持续的不易消失的苦味。在品酒过程中产生的苦味主要有2种:一种是正常的苦味,一般消失较快,不留后苦,饮后给人以爽快的感觉,受到人们的喜爱,如啤酒、黄酒、咖啡、绿茶等,如果没有苦味,这些食品反而缺少风格,也可以说,苦味是这些食品风格的一部分;另一种是异常的苦,即持续性的苦,这种苦在口中消失得比较慢,产生的余味长,令人厌恶。以黄酒中的代表品种——绍兴加饭酒为例,主要有甜、酸、苦、辣、鲜、涩6味,感官品尝要求:口味醇厚,柔和,甘顺、爽口。“爽口”即有适度的酸味和苦味,无酸无苦不成味,但又“酸不挤口,苦不留口”,其酸度适中,苦得轻爽,即为好酒。在黄酒生产过程中,如果酿酒工艺条件比较差,原料质量有缺陷,车间卫生状况不符合要求,黄酒的苦味就会显得粗糙、苦涩、后苦味长。因此,有必要对黄酒中有关苦味物质的性质和来源、途径作一番探讨,以确保黄酒的质量。

1 苦味物质的性质

1.1 苦味物质的特征

苦味物质在舌头中的感觉主要分布在舌头的根部,其最显著的特征在于阈值极低,如奎宁,当含量在0.005%时就可以品尝出来^[3]。此外,

强烈的苦味会使人的心理产生不愉快的感觉,甚至感到痛苦。但适当的苦味却能起着丰富和改善食品风味的作用。试验证实,在偏甜和偏酸味的酒中适当添加微量的苦味物质,可使成品酒的风味显得更为丰满,风格更具特色,并产生类似咖啡一样的嗜好性作用。

人的味觉器官对苦味的反应比较慢,且具有比较强的持续性,不易消失,如在饮用一些质量较差的白酒和某些黄酒时,会碰到酒出现后苦的情况。

1.2 苦味物质与其他味间的关系

苦味物质与甜味物质混合,如果苦味物质含量多,则呈苦味,但甜味物质对苦味具有抑制作用,在酸酒中添加一点苦味物质,会使酸味更为明显^[5]。

2 黄酒中主要苦味物质的种类

2.1 由氨基酸分解脱氨产生的杂醇油

通过氨基酸分解脱氨产生的杂醇油如正丁醇、正丙醇、异丁醇、异戊醇基本上都呈苦,其中正丁醇、正丙醇的苦味较重,异丁醇的极苦,异戊醇的则是微带甜苦^[2]。

2.2 由酪氨酸产生的酯醇

发酵过程中由酪氨酸生成的酯醇,其香气虽然很柔和,但苦味却重而长^[1]。

2.3 酒中含量丰富的氨基酸

黄酒特别是绍兴黄酒中含有大量的氨基酸,

第一作者 学士 高级工程师。

改回时间 2003-09-09

且其含量之高,种类之全居各发酵酒之首(见表1)。各种氨基酸都有自已的味道,并给黄酒带来了独特的风味,这些氨基酸中苦味氨基酸占全部氨基酸种类的44%,而且这些苦味物质的阈值比较低,详见表2。可以这么说,黄酒中的苦味有很大一部分来自于氨基酸-肽等物质。

表1 绍兴黄酒中的氨基酸含量

| 检测项目 | 样品名称 | |
|---------|----------------------------|----------------------------|
| | 1 [#] 绍兴酒 | 2 [#] 绍兴酒 |
| | /mg·(100 mL) ⁻¹ | /mg·(100 mL) ⁻¹ |
| 游离氨基酸含量 | 331.19 | 356.20 |
| 天门冬氨酸 | 20.37 | 24.23 |
| 苏氨酸 | 20.91 | 22.01 |
| 丝氨酸 | 19.37 | 20.99 |
| 谷氨酸 | 21.87 | 24.49 |
| 甘氨酸 | 20.61 | 22.63 |
| 丙氨酸 | 30.11 | 34.11 |
| 缬氨酸 | 19.12 | 21.04 |
| 蛋氨酸 | / | 0.51 |
| 异亮氨酸 | 12.80 | 13.24 |
| 亮氨酸 | 31.87 | 33.19 |
| 酪氨酸 | 23.34 | 24.51 |
| 苯丙氨酸 | 22.95 | 23.96 |
| 组氨酸 | 27.39 | 28.50 |
| 赖氨酸 | 15.93 | 16.88 |
| 鸟氨酸 | 1.03 | 1.05 |
| 精氨酸 | 43.50 | 44.88 |
| 胱氨酸 | - | - |
| 脯氨酸 | - | - |

数据来源:浙江省轻工业研究所(1999)。

2.4 酒中含量丰富的二肽和多肽

除氨基酸之外,黄酒中还含有丰富的肽、二肽和多肽,即小分子蛋白质,有人曾用专门的检测仪器对绍兴酒中的总氮和小、中、大分子蛋白质进行过系统测定,结果表明,酒中各类蛋白质含量相当丰富,这是因为酿造黄酒用的大米和小麦中均含有7%~15%的蛋白质,这些蛋白质经曲麦中的酸性蛋白酶、羧肽酶作用后分解成为小分子的肽、二肽、多肽,这些肽中有相当部分也是有苦味的,特别是其中有疏水性的氨基酸或碱性氨基酸的二肽,差不多都呈现苦味^[2]。其机理如下^[5]:

(1)亮氨酸和苯丙氨酸等疏水性氨基酸的C-端呈苦味特强。

(2)肽的苦味与氨基酸的排列无关,是由肽

中疏水性氨基酸引起的。肽的氨基或羧基,无论保留哪一个都比原来的肽基味增加,由天冬氨酸即疏水性氨基酸合成β-天冬氨酸肽酯时,有时呈苦味,有时则无味。

(3)从蛋白酶加水分解酪蛋白的产物中所取得,由亮氨酸和色氨酸组成的二酮吡嗪感应体是苦的。

表2 各种苦味氨基酸的阈值^[5]

| 氨基酸 | 刺激阈 /mg·L ⁻¹ | 辨别阈 /% | 味觉特征 | | | |
|------------|----------------------------|-----------|------|---|---|-----|
| | | | 咸 | 酸 | 甜 | 苦 鲜 |
| DL-异亮氨酸 | 90 | 15 | | | | ⊙ |
| DL-赖氨酸 HCC | 50 | 20 | | | ⊙ | ⊙ |
| DL-苯丙氨酸 | 150 | 20 | | | | ⊙ |
| DL-苏氨酸 | 260 | 7 | | | ⊙ | ⊙ |
| DL-色氨酸 | 90 | 10 | | | | ⊙ |
| L-缬氨酸 | 150 | 30 | | | ⊙ | ⊙ |
| DL-亮氨酸 | 380 | 10 | | | | ⊙ |
| L-精氨酸 | 10 | 20 | | | | ⊙ |
| L-羟基脯氨酸 | 50 | 35 | | | ⊙ | ⊙ |
| L-脯氨酸 | 300 | 50 | | | ⊙ | ⊙ |
| L-瓜氨酸 | 500 | 20 | | | ⊙ | ⊙ |
| L-鸟氨酸 | 30 | 20 | | | ⊙ | ⊙ |
| L-组氨酸 | 20 | 50 | | | | ⊙ |
| L-天冬氨酸 | 100 | 30 | | | ⊙ | ⊙ |

3 黄酒中苦味物质的可能来源

3.1 发酵过程中酵母产生的代谢产物

酒精发酵时酵母的代谢产物,如酪氨酸生产酪醇,色氨酸生产色醇,特别是酪醇,在酒中低含量时是极好的香味成分,它的香气也比较柔和,但量一多,则呈现苦味,而且苦味较重,根据试验,白酒中若含有0.005%浓度的酪醇,尝评起来就有苦味。

3.2 异常发酵时可能产生的丙烯醛

当发酵醪液感染杂菌,发酵异常时,酵母菌和乳酸菌共同作用会生成一种称为丙烯醛的物质,该物质不但刺辣,而且具有极大的持续性苦味^[1]。

3.3 原料中所用的部分麦曲

黄酒生产原料中的麦曲,在黄酒生产中占到超过总配料所用麦曲量的1/6,给黄酒带来了苦味。黄酒麦曲属于中温曲,制曲过程中最高品温超过50℃,在发酵过程中,曲中的淀粉、蛋白质

经过霉菌、酵母菌以及其他多种微生物的共同作用,使曲中含有大量的氨基酸以及酵母的代谢产物,从而给酒带来了苦味。

3.4 原料中所用的熟麦曲

苦味还来自于生产配料中的熟曲。机械化生产黄酒是在 30~50 t 的不锈钢罐中发酵,为确保发酵顺利进行,生产过程中需采用约 16% 的麦曲,且其中一部分为纯种曲,曲中蛋白酶活力高于手工曲,从而使成品酒醪中含有较高的氨基酸,特别是发酵时所产生的酪氨酸,经酵母作用脱氨、脱羧生成酪醇,从而使酒呈苦味,这也是“曲大酒苦”的原因^[4]。此外,制曲时曲子过老,会产生较多的霉菌孢子,也给酒带来苦味。

3.5 制曲和发酵温度过高

制曲和发酵温度过高,前酵升温速度过快,均会产生大量的高级醇,给酒带来苦味。其原因在于较高的发酵温度会加速酵母对氨基酸的脱氨作用,有利于高级醇的生成,同时还会加速酵母的自溶,自溶后产生大量的氨基酸,会引起高级醇的含量增加和酪醇的生成,导致成品酒苦重味长。另外,根据我国白酒生产的经验,制曲时霉菌孢子较多,酿酒时加曲量过多,也会给酒带

来苦味。

3.6 原辅材料发霉

原料及辅料发霉,酒曲感染青霉菌等杂菌都会造成酒味发苦。此外,酒曲含水量过高造成黑曲、窝心曲、烂曲等,也会引起酒味发苦。用脂含量高的原料酿酒,脂肪被氧化或原料发霉,不但会使酒有油酯味,苦味也重。

3.7 原料中蛋白质含量过高

黄酒以糯米、小麦为主要原料,而糯米和小麦中均含有比较多的蛋白质,这些蛋白质在麦曲中羧肽酶和酸性蛋白酶的作用下,分解成为小分子的多肽和氨基酸,氨基酸进而分解脱氨生成杂醇油,也称高级醇,如正丙醇、正丁醇、异戊醇、异丁醇和 β -苯乙醇等,适量的高级醇是黄酒香味的主要组成成分,但当含量过高时,却会给酒带来苦涩味,因此,杂醇油含量高的酒苦。表 3 为 2 家绍兴酒企业的产品中杂醇油的含量。

3.8 工艺管理中存在的问题

工艺管理不合理或松懈造成曲麦中生长大量杂菌,发酵工段不注意卫生,会导致杂菌感染,酵母发酵受到抑制,而乳酸菌、醋酸菌等细菌大量繁殖,从而产生较大的苦味和杂味。

表 3 绍兴酒中杂醇油含量检测

| 企业 A | | | 企业 B | | |
|---------|------------------------------------|------------------------------------|-------|------------------------------------|------------------------------------|
| 品 种 | 异丁醇/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 异戊醇/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 品 种 | 异丁醇/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 异戊醇/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ |
| 1 年陈 | 91.25 | 97.56 | 1 年陈 | 77.20 | 95.58 |
| 3 年陈 | 65.86 | 84.35 | 3 年陈 | 81.86 | 99.36 |
| 4 年陈 | 57.69 | 75.81 | 4 年陈 | 91.60 | 116.18 |
| 12 年陈 | 38.35 | 56.35 | 5 年陈 | 106.98 | 126.64 |
| 20 年陈 | 62.93 | 82.78 | 7 年陈 | 54.35 | 71.21 |
| 8 年陈机加饭 | 82.19 | 100.31 | 8 年陈 | 77.80 | 87.57 |
| 7 年陈机加饭 | 87.38 | 103.72 | 10 年陈 | 63.32 | 76.68 |
| 6 年陈机加饭 | 85.46 | 88.33 | 13 年陈 | 37.66 | 49.54 |
| 5 年陈机加饭 | 89.67 | 97.06 | 加饭酒 | 66.86 | 94.27 |
| 6 年陈机元红 | 94.95 | 112.36 | 机黄酒 | 141.17 | 153.88 |

数据来源:浙江省轻工业研究所(1999)。

3.9 配料或加浆用水中含有碱土金属盐

配料用水或加浆用水中如果含有碱土金属的盐类,或硫酸根的盐类,这些物质多数是苦味物质,如硫酸镁、碘化钾、氯化铯等。一般说来,盐的阳离子和阴离子的原子量越大,越有增加苦味的倾向,所以,应去掉配料水中这些物质^[2]。

4 预防黄酒酒质过苦的相关措施

(1) 加强对原辅材料的检测。严禁使用霉变、发黄的原料,尽量采用当年产糯米,以提高酒质,确保产品质量。

(2) 控制菌种增殖倍数,加强后酵品温控制。

为防止高级醇的大量产生 ,应严格控制酵母增殖倍数和后发酵温度 ,确保在低温 (<15℃)下发酵。

(3)防止酵母自溶 ,加强原料检控 ,减少纯曲使用量。酵母自溶会产生有苦味的氨基酸 ,如组氨酸、蛋氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、鸟氨酸等。当其含量偏高时 ,会给黄酒带来不愉快的后苦味。提高原料大米的精白度 ,或选用蛋白质含量低的原料 ,合理控制发酵温度是防止酵母自溶的关键。此外 ,在确保发酵正常的前提下 ,尽量减少

纯种曲的使用量有助于减少成品酒的苦味。另外 ,蛋白质含量过高会产生过量的高级醇。

各种发酵酒(包括蒸馏酒)均含有或多或少的杂醇油 ,它们主要是异戊醇、活性异戊醇、异丁醇、正丙醇 ,正丁醇及 β-苯乙醇 ,以及少量的己醇、辛醇、壬醇。适量杂醇油是酒类的风味物质 ,能使酒体风满和香气协调 ,并具刺激性 ,但过量 ,则能使酒具有典型的杂醇油臭和脂肪臭。异丁醇微辣、涩 ,异戊醇则苦、粗重。各种酒中高级醇含量适宜范围已有研究报道(见表4)。

表 4 不同酒类中高级醇含量适宜范围^[1]

| | 黄酒 | 大曲酒 | 白兰地 | 威士忌 | 啤酒 | 葡萄酒 | 普通白酒 |
|-------------------------|---------|----------|-----------|----------|--------|---------|-----------|
| 通常范围/mg·L ⁻¹ | 100~400 | 600~1200 | 1500~2500 | 800~1200 | 80~150 | 400~600 | 800~1500 |
| 适宜范围/mg·L ⁻¹ | 200~300 | 800~1000 | 2000 | 800~1000 | 80~120 | 500 | 1000~1200 |

加强曲房管理 ,确保成曲质量。在制曲期间应根据原料含水的情况严格控制曲麦含水分 ,加强曲房温度管理 ,提高麦曲质量 ,严防杂菌感染 ,严防烂曲、黑曲应用于生产过程。

参 考 文 献

1 李大和编著 .大曲酒生产问答 [M]. 北京 :中国轻工业出版社 ,1990.230~231
2 梁雅轩 ,廖鸿生编著 .酒的勾兑和调味 [M]. 北京 :

中国食品出版社 ,1989.65~67
3 钱 松 ,薛惠茹编著 .白酒风味化学 [M]. 北京 :中国轻工业出版社 ,1997.126
4 周广景 .浓香型酒苦味浅析 [J]. 酿酒 ,1997(3):36~37
5 焦作市立达食品开发有限公司编 .调味学 [M]. 河南 2001.39-43,47~48
6 顾国贤 .论啤酒“上头”及其防治 [J]. 酿酒 ,1991(4):17~22

市场
动态

2003 年我国啤酒产量超过 2002 年

据国家统计局统计(国有及年销售收入在 500 万元以上的非国有企业)到 2003 年 11 月份 ,我国啤酒产量达 2415.20 万 t ,超过 2002 年全年的 2386.83 万 t。照此增长速度 ,2003 年虽然受到各种因素的影响 ,啤酒产量不但未有下降 ,反而上升。全国各省市中 ,仍以山东省为最多 ,超过 300 万 t ;其次为广东省 ,超过 200 万 t。

政策
、法规
、标准

有机农产品国家标准即将制订

我国有机认证机构已有近 30 家 ,开展认证工作已有 10 年 ,但由于没有国家标准 ,各个认证机构依据标准不能统一 ,影响了我国有机农产品认证的权威性。目前 ,国家认监委正式下达了有机农产品国家标准制订任务。该标准预计将于 2004 年 3 月份发布。有机农产品国家标准的制订对我国有机产品认证与国际接轨、促进认证有机农产品进入国际市场具有重要意义。国家认监委和国家标准委共同组织了有机农产品国家标准的制订工作 ,包括有机生产标准、有机加工标准、有机产品标识与销售标准、管理体系标准 4 个部分。该标准由中国标准化研究院、国家环保总局有机食品发展中心、中国农业大学有机农业研究中心杭州万泰认证有限公司、中绿华夏有机食品认证中心、中国合格评定国家认可中心等单位起草。