

通过微量指标反映黄酒发酵状况的变化

胡 健,毛严根,袁军川,俞建霖

(上海金枫酿酒有限公司技术中心,上海 201501)

摘要: 对出现发酵异常的加饭黄酒大罐发酵过程进行了跟踪取样,采用毛细管气相色谱结合自动顶空进样技术,对其发酵过程中微量指标乙醛的变化进行检测。发现乙醛在发酵状况将要出现异常前,其浓度会发生急剧的下降。

关键词: 黄酒; 发酵; 静态顶空; 乙醛

中图分类号: TS262.4; TS261.4

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2009)03-0084-03

Reflection of the Fermentation Status of Yellow Rice Wine through Trace Indexes

HU Jian, MAO Yan-gen, YUAN Jun-chuan and YU Jian-shen

(Technical Center of Shanghai Jinfeng Wine Co. Ltd., Shanghai 201501, China)

Abstract: The exceptional fermentation process of yellow rice wine in big pots (rice addition) was detected. The change of trace index (aldehyde) in the fermentation was detected by static headspace and GC. The results indicated that the concentration of aldehyde would drop sharply before the occurrence of exceptional fermentation.

Key words: yellow rice wine; fermentation; static headspace; aldehyde

黄酒的酿造生产是非常复杂的,受到很多因素的影响,包括发酵醪液组成、温度、pH值、菌种、氧气、杂菌等,同时这些因素都是在不停变化、互相影响的^[1~2]。过去的生产实践过程中,已经对黄酒的发酵过程进行了很多研究,建立了很多指标用来观察发酵过程的变化,以便控制酿造过程顺利完成。这些常规理化指标包括糖度、酒精度、酸度和pH值等,此外还有现场观察、显微镜观察等。这些指标能在一定程度上帮助我们了解发酵状况,但是对于发酵过程的了解还未达到完美。由于各种已知或未知因素的影响,发酵过程中有时会出现异常情况,尤其会导致严重的酸败情况的发生,使企业蒙受较大的损失^[3]。

黄酒的发酵过程是多菌种、开放式的,参与作用的微生物包括酵母、霉菌和细菌等,数量有数十种之多^[4]。虽然参与作用的微生物比较多,具体的发酵过程比较复杂,但是发酵过程中还是酵母占主导地位。但是一旦发酵出现异常,酒精度上升缓慢,残留的总糖比较高,则有可能引发细菌等微生物大量繁殖,抑制酵母活动并导致酸败^[5~6]。如何通过化学指标^[7]反映发酵状况的变化,并进一步实现对发酵过程的控制,在酸败情况发生前,尽可能地通过延长后酵时间来提高酒精度,顺利完成黄酒酿造,这是需要我们研究并解决的。

本试验通过静态顶空气相色谱法,对发酵醪液中乙

醛浓度的变化进行了跟踪,并对异常情况进行了研究分析。试图通过乙醛等微量指标的变化来反映出黄酒发酵状况的变化,从而实现对发酵过程的了解和控制。

1 材料与方法

1.1 实验材料

糯米:市售;麦曲、酒母:公司自制。

无水酒精和NaCl为A.R.级,其余标样均为GC级。

1.2 实验仪器

气相色谱仪 agilent 6890N;色谱柱 DB-WAX 30 m×0.32 mm×0.25 μm;顶空进样器 HP-7694E。发酵设备为60 t发酵罐。

1.3 实验方法

1.3.1 发酵过程跟踪

对加饭酒的机械化大罐发酵过程进行了跟踪检测,本实验发酵过程分为前酵和后酵,前酵一般为5 d,后酵为10~20 d,期间每隔2~3 d对其中2个大罐进行取样分析,实验结果为2个大罐检测数据的平均值。

1.3.2 色谱检测

柱温:起始柱温为40℃,保持5 min后以10℃/min的速率升温至230℃,并保持7 min;顶空条件:在20 mL顶空瓶内加入10 mL黄酒和3 g NaCl,混匀后在50℃下

收稿日期:2008-11-24

作者简介:胡健(1981-),男,苏州人,硕士研究生,从事发酵工程研究。

平衡 30 min; 检测器: FID, 氢气 40 mL/min, 空气流速 450 mL/min; 检测器温度 250 °C; 载气: 高纯氮气, 流速 1 mL/min; 采用分流进样, 分流比为 1:1。

2 结果与分析

2.1 样品酒样乙醛浓度检测

对黄酒的发酵过程已经进行了多次跟踪研究, 结果发现, 大部分的挥发性香气成分都是随着发酵过程而不断增加的, 但是乙醛等醛类化合物的变化过程却相反, 其浓度随着发酵过程是不断减少的^[8]。同时, 对市场上得到的大量酸败及发生严重酸败的酒样进行检测, 其乙醛检测结果见表 1。

表 1 不同黄酒样品中乙醛的浓度

酒样	发酵起始	发酵结束	成品酒	酸败	严重酸败
乙醛(mg/L)	8~15	3~8	10~20	0~1	10~25

对样品酒样乙醛浓度的检测发现, 当酒样发生酸败等情况时, 酒体浑浊, 镜检可观察到大量细菌, 此时乙醛浓度非常低, 甚至低于检测限, 而当酒样发生严重酸败, 酸度普遍大于 10 g/L 时, 乙醛的浓度反而会上升, 达到普通酒样的浓度范围。由于乙醛在黄酒发生酸败时特殊的变化, 因此对其进行了进一步的跟踪研究。

2.2 乙醛在黄酒中变化过程的分析

乙醛在各种微生物的代谢过程中都会出现, 是乙醇到乙酸的中间化合物, 反应过程见图 1。与乙醇和乙酸相比, 乙醛的化学性质不稳定, 容易发生氧化还原反应, 因此在黄酒中的浓度要远远低于乙醇和乙酸。



图 1 乙醇到乙酸的化学反应式

乙醛浓度低, 且容易受到微生物的影响。从细菌的特性可知, 微生物中的细菌普遍具有较强的产乙酸的能力。当酒体发生酸败时, 细菌开始大量繁殖, 乙醇往乙酸的方向转化。由于乙醛性质比较不稳定, 容易发生氧化还原反应, 其反应速度比较快, 在反应初期乙醛即被大量消耗, 因此其浓度会发生突然的急剧下降。反应过程见图 2。

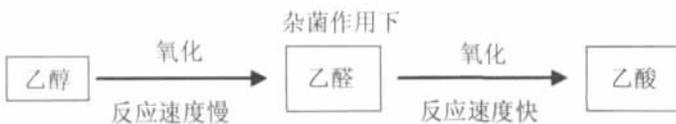


图 2 杂菌作用下乙醇到乙酸的化学反应式

而当细菌大量繁殖, 酒样严重酸败后, 乙酸浓度会提高好几倍, 此时乙醛的积累速度大于乙醛的消耗速度, 因此乙醛的浓度反而会上升, 在积累到一定浓度后, 三者会

达到一个新的平衡。这也解释了部分发生严重酸败的酒样, 为什么酒精度会有下降, 总酸异常的高, 并且乙醛浓度反而会上升。

因此, 利用乙醛变化灵敏, 在黄酒将要发生严重酸败前浓度就会发生急剧变化的特性, 将乙醛作为细菌性酸败的指示指标。同时跟踪大罐发酵出现异常情况时, 各种指标的变化, 检验其是否有效, 能否起到预警的作用。

2.3 发酵异常情况下乙醛的变化

在一次大罐跟踪发酵过程中, 发现有一罐发酵过程出现异常情况, 具体表现为在前酵罐转入后酵罐后, 其酒精度上升缓慢, 总糖、糖度偏高。在不出现酸败的情况下, 按照生产要求, 一般会继续放在后酵罐中发酵, 待各项理化指标达标后再压榨煎酒。但是这样做, 出现酸败的风险较大。图 3 是正常情况下及此次异常发酵情况下, 乙醛浓度的不同变化曲线。

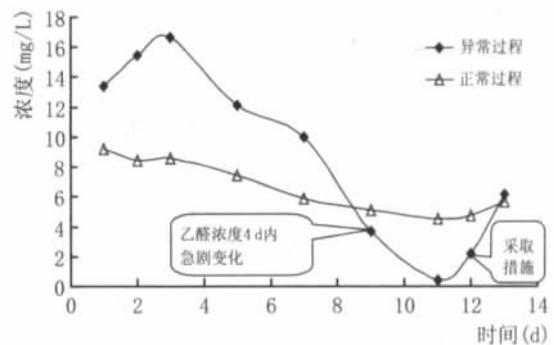


图 3 发酵过程中不同情况下乙醛的浓度变化曲线

对图 3 中 2 条曲线的对比发现, 在正常发酵过程中, 乙醛的浓度是缓慢变化的, 而在异常发酵过程中, 乙醛的浓度是突然的、跳跃式的变化。在 7~11 d 内, 乙醛浓度急剧下降, 从 10 mg/L 左右下降到 1 mg/L 以下。此时也对发酵醪进行了镜检观察以及总酸检测, 发现细菌数量还没有显著增加, 总酸也没有明显升高, 都是在正常范围内, 各理化指标的变化曲线见图 4。但是该批加饭酒极有可能在未来 2 d 中酸度迅速上升, 出现酸败等情况。因此在第 12 天, 立即采取措施, 将发酵醪压榨煎酒, 乙醛的浓度也恢复到正常的范围。此时虽然原酒的理化指标还没有全部达标, 但是避免了发生酸败的情况, 将生产损失降低到了最低。

图 5 是不同试验条件下发酵正常的黄酒, 其发酵过程中乙醛的浓度变化曲线。从图 5 中可以看出, 尽管试验中发酵温度不同, 但是发酵过程都正常, 乙醛的变化过程也都相似, 变化平缓, 无急剧的变化。因此, 发酵正常的加饭黄酒, 其在发酵过程中乙醛的浓度都不会出现剧烈的变化, 不会下降到 1 mg/L 以下。

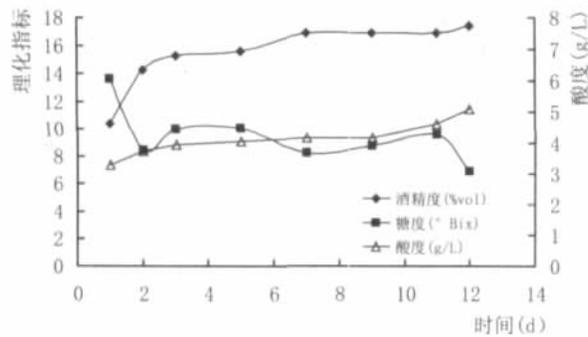


图4 异常发酵过程中常规理化指标的变化曲线

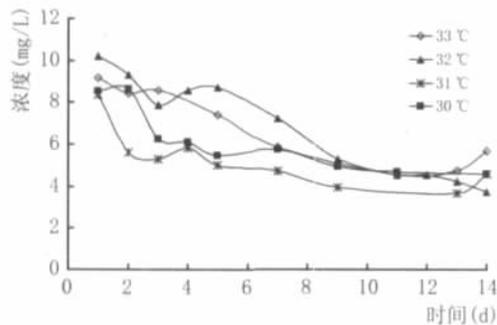


图5 发酵过程中正常情况下乙醛的浓度变化曲线

3 结论

3.1 乙醛浓度的变化受到细菌等微生物的影响,当发生酸败等情况时,乙醛浓度会急剧下降,而当严重酸败时,乙酸浓度会异常高,乙醛浓度反而会上升。

3.2 对出现异常情况的加饭酒大罐发酵过程进行了跟

踪检测,发现在发酵醪有可能出现酸败、总酸上升前,乙醛的浓度已经出现急剧下降。此时,有针对性地采取措施,可尽量避免产生损失。

3.3 根据发酵过程中各种情况下乙醛浓度的变化,可以将微量指标乙醛作为发酵过程的跟踪指标,利用其灵敏的变化,提前反映出黄酒发酵状况的变化。

3.4 采用静态顶空气相色谱法可以快速准确地检测发酵过程中发酵醪内乙醛的浓度,以便生产上及时采取应对措施。

参考文献:

- [1] 魏桃英. 关于黄酒发酵过程中 pH 的探讨[J]. 酿酒科技, 2005, (3):78-79.
- [2] 毛青钟. 关于黄酒发酵过程中成分变化的探讨[J]. 中国酿造, 2004, (12):1-5.
- [3] 毛青钟, 鲁瑞刚, 陈宝良, 等. 黄酒安全性的研究和分析[J]. 酿酒, 2006, (5):60-65.
- [4] 黄平. 中国酒曲[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2000. 67-68.
- [5] 夏艳秋, 朱强, 汪志君. 黄酒醪液酸败的影响因素及控制[J]. 食品与发酵工业, 2004, (7):33-37.
- [6] 汪建国, 汪琦. 黄酒醪酸败原因分析及预防措施[J]. 中国酿造, 2005, (8):36-39.
- [7] 李振林, 李福玉, 林万福. 谈乙醛、乙缩醛在白酒中的含量及其量比关系[J]. 酿酒, 2002, (3):42-45.
- [8] 胡健, 池国红, 何喜红. 黄酒发酵过程中主要香气成分变化的研究[J]. 酿酒科技, 2007, (12):60-61.

(上接第 83 页)

表 2 TRAP 值与新鲜度得分

项目	TRAP 值	新鲜度得分	项目	TRAP 值	新鲜度得分
1	1.63	5	13	1.17	5.8
2	1.11	4.5	14	1.46	6.8
3	2.04	6.8	15	1.01	4.5
4	1.48	5.5	16	1.23	6
5	1.98	6.2	17	1.22	5.4
6	0.94	6.5	18	1.01	4.2
7	0.83	4.5	19	1.15	4.9
8	1.15	6.5	20	1.32	5
9	1.02	5.2	21	1.47	6
10	1.16	6.5	22	1.12	4.3
11	1.24	6.2	23	1.1	4.2
12	1.49	6	24	0.87	4.2

表 3 TRAP 值与新鲜度得分的相关性分析

项目	TRAP 值	新鲜度得分
TRAP 值	1	
新鲜度得分	0.529	1

的货架保质期。该方法操作简单,使用仪器少,测定快速,有较高的应用价值。

参考文献:

- [1] Hudson J R. The physical stability of beer [J]. Eur Brew Con, 1981.421-431
- [2] Grigsby J H, Palamand S R. The use of thiobarbituric acid as a mean of the degree of beer staling. [J] J. Am. Soc. Brew. Chem. 1976, (34):89-98.
- [3] 顾国贤. 酿造酒工艺学[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1996.
- [4] 严敏, 李崎, 顾国贤. 利用 DPPH 自由基清除率评价啤酒内源性抗氧化能力[J]. 食品工业科技, 2005, 26(8):82-83.
- [5] 严敏, 李崎, 顾国贤. 一个评价啤酒老化程度的新指标——DPPH 清除率[J]. 食品科技, 2006, (3):91-93.
- [6] Maria I Gil, Francisco A Tomas-Barberan. Antioxidant activity of pomegranate juice and its relationship with phenolic composition and processing[J]. J Agric Food Chem, 2000, 48: 4581-4589.
- [7] Shigeki A, Tatsuji K, Chikako S et al. Estimation of antioxidative activity and its relationship to beer flavor stability [J]. J. Am. Soc. Brew. Chem. 1999, 57(1):34-37.