

纯粮固态白酒中含共轭 π 键极性化合物在碱性加热条件下变色的研究(一)

张志刚,向双全

(甘肃金徽酒业集团公司,甘肃 陇南 742308)

摘要: 对纯粮固态白酒在碱性加热条件下显色的试验进行了深入的研究,发现引起固态白酒在碱性加热条件下变色的主要成分为双乙酰、醋酸、糠醛、2,3-戊二酮等。这些物质大部分都具有羰基($C=O$)或共轭 π 键等,在碱性加热条件下能通过分子内电子的转移、重排形成交叉共轭体系,使 π 键延长,呈现更明显的颜色。白酒中的杂环类化合物,如呋喃类、吡喃类能形成多电子共轭体系多 π 芳杂环,而在碱性加热条件下显色。

关键词: 固态发酵; 碱性加热; 交叉共轭体系

中图分类号:TS262.3;TS261.4;TS261.7 文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2012)08-0077-05

Research on Color Change of Liquor Containing Conjugate π Bond Polar Compounds in Conditions of Alkaline Heating (I)

ZHANG Zhigang and XIANG Shuangquan

(Jinhui Liquor Industry Group Co.Ltd., Longnan, Gansu 742308, China)

Abstract: The color change experiments of liquor produced by pure grains through solid fermentation in conditions of alkaline heating were carried out. It was found that color change of liquor mainly induced by the compounds including diacetyl, acetoin, furfural, and 2,3-diketone etc. Most of these compounds contained carbonyl ($C=O$) or conjugate π bond, in conditions of alkaline heating, intramolecular electron transfer and rearrangement of these compounds would form cross conjugated system and further prolong π bond and display evident color eventually. Besides, heterocyclic compounds in liquor such as furan and pyran would form multiple electron conjugated system for multi π aromatic heterocycles which displayed evident color in conditions of alkaline heating. (Tran. by YUE Yang)

Key words: solid fermentation; alkaline heating; cross conjugated system

纯粮固态发酵法是中国积累千年的传统白酒酿造工艺,在世界六大蒸馏酒中享有独一无二的地位。中国传统白酒采用独特的原料,以开放式生产、固态糖化发酵、自然微生物接种制曲、甑桶蒸馏、陶坛或酒海贮存陈酿等一系列独特的工艺和设备酿造而成,因而具有鲜明的风味特征。我国传统白酒独有的固态发酵、固态蒸馏,采用了独创的甑桶蒸馏设备。在蒸馏过程中,甑桶内的物料发生着一系列极其复杂的物理化学变化,酒醅、水蒸汽进行激烈的热交换,对酒醅中的酒体及其香味成分起到蒸发、浓缩、分离的作用。固态发酵酒醅中成分相当复杂,除含水 and 酒精外,有机酸、酯、醇、醛、酮等芳香成分众多,沸点相差悬殊。通过独特的甑桶蒸馏,使酒精成分得到浓缩,并

馏出微量芳香组分,使酒具有独特的香和味。因此就生产出了以乙醇为主体,数以万计微量呈香呈味组分为辅的传统白酒。其中很多微量组分对人体健康是有益的,如四甲基吡嗪、4-乙基愈创木酚等^[1-2]对清除体内自由基、缓解疲劳、抗菌、消炎、提高免疫是有一定帮助的。

基于饮用传统固态白酒在闻香、口感、风格乃至精神上给人以高品质的享受,是新工艺白酒不能达到的,但普通消费者又难以凭感官区分两者。因此目前研究重点在于通过理化检测判定纯粮固态白酒。如王东新采用碱性条件下加热使固态白酒显色区分于新工艺白酒^[3];张荣欣分析了不同酒度下固态白酒的变色^[4];项蓓运用气相色谱法鉴别真假国家名优白酒^[5];张薇君利用原子吸收

收稿日期:2012-04-24

作者简介: 张志刚(1964-),男,大学,白酒国家评委,高级酿酒师,主要从事白酒酿造、勾调的应用技术研究、产品开发和技术监督工作。1985年师从于五粮液勾兑创始人范玉平、总工程师万裕学习白酒酿造和品评技术。历任五粮液技术中心产品开发室主任,车间副主任、主任、书记等职;现任江南大学客座教授,金徽酒业总工程师;个人多次荣获企业、地区、国家食品行业先进科技工作者称号。

通讯作者: 向双全,HH.XSQ@163.com。

分光光度计鉴别伪白酒的方法研究^[6];李杰研究了蒸馏酒与配制酒的简易鉴别法^[7];汤道文做了关于固态发酵白酒在碱性条件下变色的研究探讨^[8]。

本实验基于王东新采用碱性条件下加热使固态白酒显色区分于新工艺白酒^[3]的方法进行了深入研究,发现引起固态白酒变色的主要物质是双乙酰、酯类、2,3-戊二酮、糠醛等。它们都具有大 π 键,且在碱性加热条件下能通过分子内电子转移、重排形成交叉共轭体系,使 π 键延长,因而呈现更明显的颜色^[9]。同时参阅了大量关于紫外可见光谱分析羰基化合物、酮类有机物、药品分析或者白酒中有机物引起变色的研究。如宋远志的导数光谱法分析白酒中糠醛^[10];许汉英的紫外光度法直接测定白酒中糠醛及其对配制酒的鉴别^[11];许龙福的蒸汽蒸馏-紫外光度法测定酒中糠醛的改进^[12];贾廷见的糠醛分子的拉曼光谱与红外光谱研究^[13];王建刚的反相高效液相色谱法测定白酒中糠醛^[14];孔鲁裔的紫外分光光度计法测定啤酒中的双乙酰^[15];陈淑珠的荧光法测定酒类中的双乙酰^[16]等;特别值得注意的是黄酮类物质在测定时也大量采用碱性条件显色方法,在500 nm或360 nm附近处进行定量分析^[17],黄酮醇类在碱性条件下先呈黄色,通入空气后变成棕色,可以和其他类加以区别。这些都足以说明这些年来业内一直进行着对固态白酒鉴别的紫外可见光谱分析。

本课题组分析比较了不同香型、不同区域、不同批次、不同窖池、不同层次、不同储存时间段、不同馏段的固态白酒在碱性条件下的显色实验,以及部分主要单体的显色实验,进一步证明了使固态白酒变色的主要呈香呈味组分。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器

样品酒:46 %vol 金徽十八年陈酿;52 %vol 五粮液;53 %vol 茅台;20年汾酒。

单体物质:糠醛,双乙酰,酯类,四甲基吡嗪,乙缩醛等色谱纯。

仪器:TU1810 紫外可见分光光度计;恒温水浴锅;石英比色皿等。

金徽基酒:酒头,前段,中段,尾段,酒尾,以及各层次基础酒。

1.2 实验方法

准确移取3.0 mL(或1.5 mL)待测酒样或单体乙醇溶液于50 mL具塞比色管中,加入0.45 mL 1 mol/L(或0.225 mL 1 mol/L)氢氧化钠溶液,在70 °C恒温水浴中加热4 h。加热完毕后冷却至室温,用乙醇碱液定容至

50 mL,在600~200 nm间做全波长扫描。

2 结果与分析

2.1 样品碱性加热处理后的全波长扫描

图1为茅台、五粮液、金徽18年陈酿酒、汾酒的全波长扫描结果;图2为糠醛与茅台、五粮液、金徽18年酒的比较结果。

从图1可以看出在相同的条件下,酱香型茅台酒的吸光度高于浓香型的五粮液和浓香型金徽18年陈酿酒,同时浓香型的吸光度又高于清香型汾酒20年陈酿。这些都可以从酱、浓、清3种不同的生产工艺加以解释,酱香型白酒属于高温大曲酒,高温制曲(65 °C以上)、高温润料(90 °C以上),高温堆积(50 °C以上),这些都有利于杂环类化合物和双乙酰、酯类等含共轭 π 键化合物的产生,特别是呋喃类、吡喃类、吡嗪类化合物的生成;清香型酒因发酵周期短,制曲温度低,产生显色物质总量相对较低。从这些化合物的总量^[18]来比较,也是酱香>浓香>清香,与图1的光谱扫描结果相吻合。

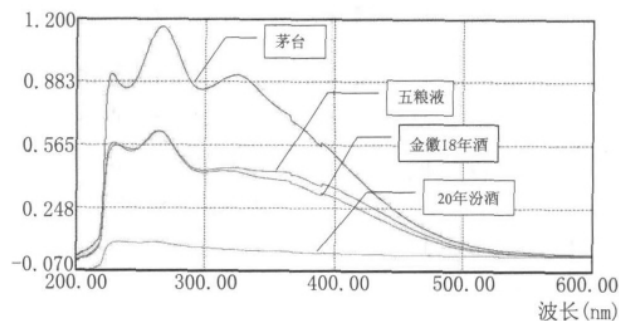


图1 茅台、五粮液、金徽18年陈酿酒、汾酒的全扫描

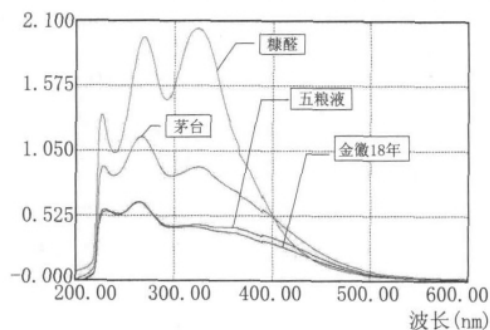


图2 糠醛与茅台、五粮液、金徽18年酒的比较图

由图2看出,糠醛乙醇溶液的浓度为8.2 mg/100 mL,其在碱性加热条件下变为黄色,且显色灵敏度非常高,无需加热即可部分显色,光谱吸收曲线与固态白酒相似度较高。高温工艺的茅台酒显色最深,吸光度整体高于中高温工艺的浓香型白酒五粮液与金徽18年陈酿酒。

2.2 单体物质全波长扫描

选择了在碱性加热条件下显色程度与显色灵敏度不同的3种具有代表性的单体加以说明,糠醛的显色灵敏

度最高,2,3-丁二酮次之,四甲基吡嗪最小,结果见图3。

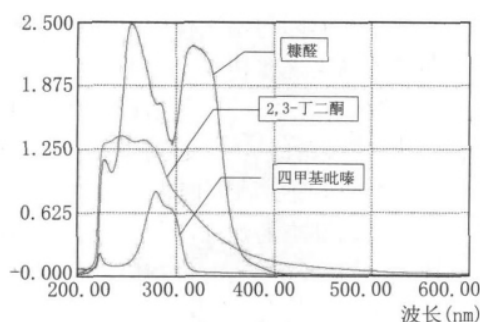


图3 单体物质的全波长扫描光谱比较

从图3可以看出,能在碱性加热条件下产生光谱吸收的固态白酒微量成分均为富电子共轭 π 键物质,且极性越强,显色灵敏度越高。这些众多的单体类物质的光谱吸收总和就构成了固态白酒的光谱吸收图。这其中也包括了不显色但是有很高灵敏度与吸光度的吡嗪类化合物,如四甲基吡嗪,其不显色,但是吸光度很好,这类物质对固态白酒的光谱吸收影响很大。本实验部分显色物质见表1。

表1 固态白酒中部分变色单体物质

序号	产生光谱吸收的物质	碱性加热条件下的颜色
1	乙醛	淡黄色
2	乙缩醛	黄色
3	2-戊酮	粉红色
4	2,3-丁二酮	黄色
5	2,3-戊二酮	黄色
6	醋酐	黄褐色
7	糠醛	黄褐色
8	5-甲基糠醛	黄褐色
9	糠醇	黄色
10	2-乙酰基呋喃	黄褐色
11	呋喃	黄褐色
12	乙酸糠酯	黄色

2.3 金徽18年陈酿酒全波长扫描

在金徽18年陈酿酒当中添加不同量糠醛进行全波长扫描比较,结果见图4。

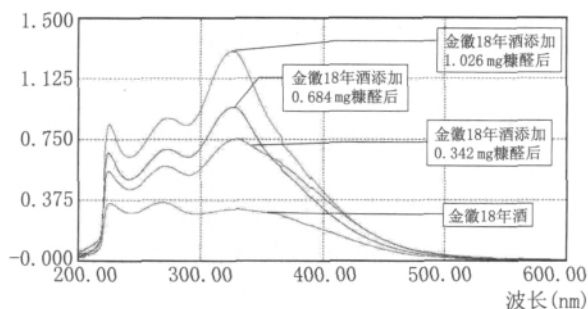


图4 金徽18年陈酿添加糠醛前后的谱图比较

从图4可以看出,在浓香型白酒中添加糠醛后对其光谱吸收曲线有较大的改变,整体吸收值升高。通过回归

拟合试验,又不呈线性关系,进一步说明了固态白酒在碱性加热条件下发生变色是由白酒中复杂的富电子 π 键共轭物质产生 π 键变形、延长而造成的。

2.4 不同馏段金徽基酒全波长扫描

同一甑不同馏段的金徽基酒显色试验后进行全波长扫描比较,结果见图5。

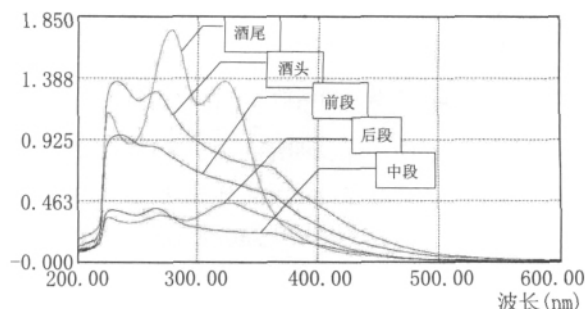


图5 不同馏段的金徽基酒全波长扫描图

从图5看出,由于酒头显色灵敏度非常高,产生的吸收值也非常大,以致于按量比关系,只吸取1 mL 酒头样品做该试验,其余均为4 mL。从各个吸收波谱可以看出,由于每段馏分所含显色物质的种类、含量不同,其产生的光谱吸收也完全不同。酒头、前段的醇溶性显色物质含量较高;中段的醇溶性显色物质的量相对头段、前段要小得多,所以波谱吸收相似,但吸光度整体较小;从后段开始,随着馏分酒精度的降低,水溶性的显色物质逐渐开始增加,特别是酒尾中的水溶性的显色物质含量达到极限。本实验以 $\lambda=264.2$ nm 来测定吸光度,得到各馏分的吸光度曲线关系结果见图6(酒头的吸光度按4 mL量折算)。

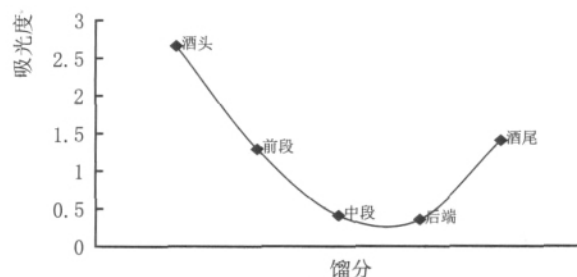


图6 各段馏分吸光度曲线图

2.5 金徽酒同一窖池内不同层糟醅蒸基酒的基础酒的显色比较

同一窖池不同层次糟醅的基础酒显色全波长扫描结果见图7。

由图7可以看出,底窖糟所产基础酒显色后的吸光度整体明显高于其他酒醅层的基础酒;下层2甑湿糟的基础酒显色后吸光度整体稍小于底窖糟醅基础酒,但又明显高于其上的其他5个粮糟基础酒;中层糟的基础酒显色明显低于下层湿糟,又略高于上层糟的试验结果;上层干糟的显色结果最小。结合各层次基础酒的浓香程度

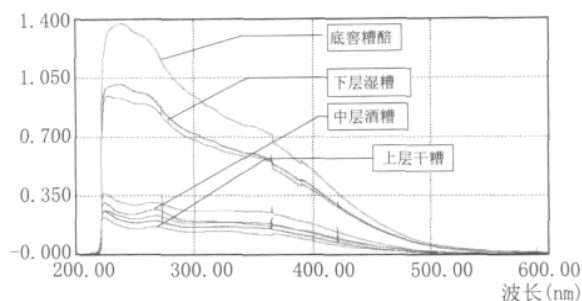


图7 同一窖池不同层次糟醅的基础酒显色全波长扫描图

比较,底窖糟基础酒最优,湿糟稍次,中上层酒糟基础酒再次,与本试验结果顺序吻合,同样在 $\lambda=264\text{ nm}$ 处明显吸收。验证了生产工艺中“分层起糟,分层蒸馏”的重要性。

2.6 不同级别基础酒的显色试验全波长扫描

不同级别基础酒的显色试验全波长扫描结果见图8。

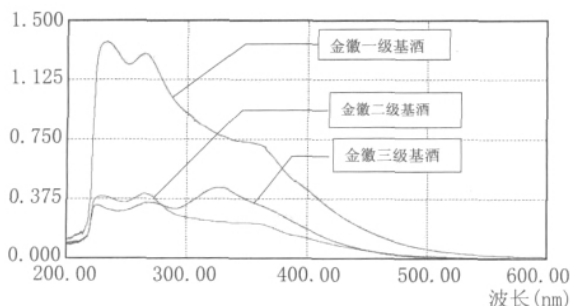


图8 一级、二级、三级基础酒显色试验比较

从图8可以看出,一级基础酒的显色物质含量远高于二级、三级基础酒,二级基础酒的显色物质又略高于三级基础酒,但三级酒中在 330 nm 附近有吸收,明显区别于二级基础酒的吸收曲线。这说明了一级基础酒醇溶性显色物质含量丰富,三级基础酒水溶性显色物质相对突出,验证了生产工艺中“量质摘酒、分级储存”的重要性。

2.7 酒头、酒尾、调味酒显色比较

对酒头、酒尾、调味酒进行全波长扫描,结果见图9。

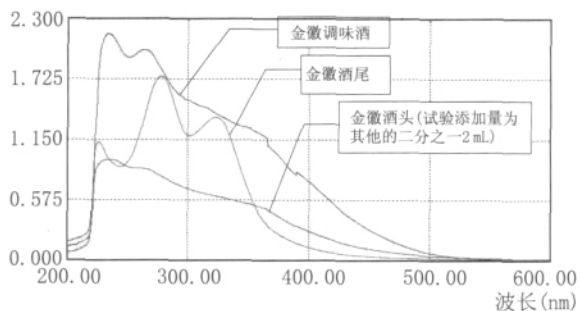


图9 酒头、酒尾、调味酒的显色试验比较图

从图9可以看出,酒头含有的显色物质产生的吸收波谱是最高的,其次是调味酒,最后是酒尾,而且酒尾的

吸收波谱很特别,是因为酒尾中的显色物质多数是水溶性物质所造成的。在实际勾调工作中这3种酒都有自身的特点,勾调师将利用这些特点,按照不同基础酒的特性,恰如其分地掌握各种调味酒(包括以上3类)的用量,勾调出色、香、味、格协调的美酒,起到画龙点睛的作用。

另外,分别以浓香型白酒的四大酯、四大酸(按浓香型白酒比例配制);高沸点的油酸乙酯、亚油酸乙酯、棕榈酸乙酯配制成60%乙醇溶液,再按碱性加热实验处理,均不见任何显色现象。

以各杂醇油单体(色谱纯级)为试验对象对其进行处理,结果显示在该条件下均无明显的显色现象。

2.8 固态与液态蒸馏模式对比

利用精馏装备对浓香型固态白酒进行精馏,再分别把不同馏分的酒样进行处理,发现显色为:前段>中段>后段,到最后精馏部分甚至不显色。这充分说明了固态白酒糟醅在装甑蒸馏分离阶段按照既有生产工艺操作提取呈香呈味物质的重要性,也说明了固态蒸馏比液态蒸馏能更多地聚集糟醅中的显色类物质,验证了中国白酒固态蒸馏“聚杂成醇”的重要性。

3 讨论

3.1 高温、中高温制曲及其生产工艺决定了酱香型与浓香型白酒产杂环类等风味物质的丰富程度,也决定了其在碱性加热条件下的显色程度。在碱性加热条件下,酱香型、浓香型白酒比清香型白酒更易变色(有的酒样无需加热就可变色),且变色程度更大;清香型白酒因制曲温度低、发酵期短等因素造就了其显色类物质总体偏低,且显色物质突出部分有异于酱香、浓香。鉴于以上原因,本实验在样品使用量以及其他试剂的用量上作了相应的调整,也满足试验要求。从所得到的谱图可以看出,酱香型、浓香型的最大吸收波长在 264.2 nm 附近,与清香型的最大吸收波长 363 nm 有较大差距。

3.2 固态白酒在碱性加热条件下变色的主要物质是含氧杂环的呋喃类、吡喃类化合物和一些极性较强的羰基化合物,如酯类、酮类等,也包括一些环醚、内酯、环状酸酐、交酯、吡咯、噻吩、萜烯等物质(将在下一试验中研究)。含羰基的如酯类、丙酮等由于它们分子空间结构对称性强、极性小,所以也不显色。

3.3 特别要提到的是吡嗪类风味物质,它们虽然在该条件下不显色,但对吸光度的影响特别灵敏,是构成该条件固态白酒光谱吸收的重要组成部分,在考察整体吸收时不容忽视。从固态白酒中部分微量组分对人体有利方面考虑,这些杂环类化合物多数具有极性,能清除人体内的部分带电子自由基,对缓解疲劳起到较好的作用。

3.4 弄清了固态白酒中的显色物质后,也就不难理解为什么同一口窖、不同层次的酒显色程度不一;同一甬不同馏段的酒也具有很大的区别;同一窖池、不同季节产的酒,因为外部环境和生产工艺的调整,特别是外界气温的变化,导致热季的酒比冬季的酒更易显色;同一窖房、不同窖池的酒,因为每天工人的操作不一,入窖条件控制的酸、水、淀,入窖温度等条件不一,每口窖池发酵情况不一样,所产生的各类微量香味成分含量也不一样,其显色程度也就不一样。这些都更能说明按照工艺操作的重要性,更能稳定生产,同时丰产、丰收。也就更能理解不同香型、不同工艺、不同区域的固态白酒显色程度不同的原因了。

3.5 以后将进一步验证不同贮存期基础陈酒、不同档次成品酒显色试验;研究国外蒸馏酒在碱性加热条件下的显色试验等等。

参考文献:

- [1] 赵东,李杨华,向双全,等.气相色谱-质谱法测定酒糟、白酒中的芳香族香味成分[J].酿酒科技,2006(10):92-94.
- [2] 赵东,李杨华,向双全,等.顶空固相微萃取气相色谱质谱法测定曲药中的香味成分[J].酿酒科技,2006(5):92-94.
- [3] 王东新,等.白酒中固态发酵酒的鉴别及含量的测定[J].酿酒科技,2005(2):79-81.
- [4] 张荣欣,等.不同酒精度对白酒在碱性条件下加热变色吸光度值的影响[J].酿酒科技,2011(2):83-85.
- [5] 项蓓,等.浅谈运用气相色谱法鉴别真假国家名优白酒[J].酿酒,1992(5):25-32.
- [6] 张薇君,等.利用原子吸收分光光度计鉴别伪白酒的方法研究[J].新疆质量与标准化,1992(5):39-42.
- [7] 李杰,等.蒸馏酒与配制酒的简易鉴别法的探讨[J].食品科学,1998,19(11):27-28.
- [8] 汤道文,等.关于固态发酵白酒在碱性条件下变色的研究探讨[J].酿酒科技,2006(4):23-24.
- [9] 徐大光,等.紫外一可见分光光度法在药物分析中的应用及进展[J].中国医学物理学杂志,2006,23(6):432-434.
- [10] 宋远志,等.导数光谱法分析白酒中糠醛[J].中国公共卫生,1996(10):15-20.
- [11] 许汉英,等.紫外光度法直接测定白酒中糠醛及其对配制酒的鉴别[J].检验检疫科学,1996(3):43-44.
- [12] 许龙福,等.蒸汽蒸馏-紫外光度法测定酒中糠醛的改进[J].中华预防医学杂志,1994(2):33-35.
- [13] 贾廷见,等.糠醛分子的拉曼光谱与红外光谱研究[J].光散射学报,2007(1):22-24.
- [14] 王建刚,等.反相高效液相色谱法测定白酒中糠醛[J].理化检验化学分册,2010(12):78-81.
- [15] 孔鲁裔,等.紫外分光光度计法测定啤酒中的双乙酰[J].酿酒,2007(4):57-60.
- [16] 陈淑珠,等.荧光法测定酒类中的双乙酰[J].青岛海洋大学学报自然科学版,2002(1):33-37.
- [17] 贾海红,等.紫外及可见分光光度法测定保健酒中总黄酮含量比较[J].中国卫生检验杂志,2009(5):1019-1020.
- [18] 沈怡方.白酒生产技术全书[M].北京:中国轻工业出版社,1999.

酒镇茅窖中国白酒专家鉴评会在筑举行

本刊讯 2012年7月26日,酒镇茅窖中国白酒专家品鉴会在贵州省贵阳市南天酒店举行。本次会议由贵州省轻工业科学研究所及贵州酒镇茅窖投资管理有限公司主办,会议由贵州省轻工业科学研究所所长、贵州省白酒专家黄平主持。应邀出席会议的有全国著名白酒资深专家沈怡方、高景炎、高月明、于桥、庄名扬、徐岩,贵州省白酒专家黄平、方长仲、贾翹彦、李其书、吴天祥与黑龙江省白酒专家高军,有关新闻媒体记者参加会议。

会上,贵州酒镇茅窖投资管理有限公司总经理致词,并向与会专家和来宾就公司简况、产品的特点、公司特色作简要介绍。品鉴会上,专家组对贵州酒镇茅窖投资管理有限公司所提供的3款系列酱香白酒——酒镇茅窖“龙腾四海至尊国香”、酒镇茅窖“贵州印记限量酒”、酒镇茅窖“龙腾四海”进行了细致品评,并从酒的品质、包装、营销方式等方面给予了高度评价,同时提出了宝贵意见和建议。对酒镇茅窖“龙腾四海至尊国香”的综合评语是:微黄透明,酱香突出,醇厚丰满,优雅细腻,回味悠长,空杯留香持久,酱香风格典型。

专家组一行参观了该企业的酱香酒窖,对其文化长廊的布局和古色古香的韵味给予了肯定,希望企业做好酒文化的传播工作。

本次品鉴会顺利完成各项议程,圆满结束。(萤子、晓文)



鉴评会现场