

影响固态发酵白酒中杂醇油生成因素的研究

王立钊¹ 梁慧珍² 马树奎² 李长文²

(1.河北农业大学食品科技学院,河北 保定 071001; 2.天士力集团有限公司食品研究所,天津 300402)

摘要: 研究了固态发酵白酒生产中发酵力、糖化力、蛋白分解力对杂醇油生成量的影响。试验结果表明,发酵速度对杂醇油的生成有影响,当发酵速度快时,杂醇油的生成量较低,增加糖化力可有效降低杂醇油的生成量,调节蛋白分解力,可有效降低白酒中杂醇油的含量,增加发酵速度,可适当降低杂醇油的生成量,当发酵力、糖化力和蛋白分解力三者协调时,杂醇油的生成量最低。

(孙悟)

关键词: 白酒; 固态发酵; 杂醇油; 生成因素

中图分类号: TS262.3; TS261.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2006)05-0043-03

Study on the Factors Influencing the Formation of Fusel Oil in Liquor by Solid Fermentation

WANG Li-zhao¹, LIANG Hui-zhen², MA Shu-kui² and LI Chang-wen²

(1.Food Science & Technology College of Hebei Agricultural University, Baoding, Hebei 071001;

2.Foodtech R&D Center of Tasly Group Co. Ltd., Tianjin 300402,China)

Abstract: The effects of fermenting power, saccharifying power, and proteolytic power on the yield of fusel oil in liquor by solid fermentation were studied and the results were as follows: fermentation rate would influence the formation of fusel oil and fast fermentation would result in low fusel oil yield, the enhance of fermenting power would effectively reduce fusel oil yield, and the adjustment of proteolytic power could also reduce fusel oil content in liquor. Furthermore, the harmony among fermenting power, saccharifying power and proteolytic power would achieve the minimum fusel oil yield. (Tran. by YUE Yang)

Key words: liquor; solid fermentation; fusel oil; formation

在进入 21 世纪后,“饮酒与健康”的问题得到了人们前所未有的重视和思考,中国白酒产业也面临新的发展趋势,白酒现在正向低度、低毒、低损害方向发展。其中低度指的是低酒精度,低毒和低损害则是指要降低白酒中的有害物质和降低白酒对人体的损害程度。白酒中的有害物质主要有甲醇、醛类和杂醇油,前两类通过原料的选择和提高流酒温度等措施已经可以得到较好的控制。但是杂醇油,由于其自身的理化性质,在白酒生产过程中还没得到很好的控制。

杂醇油是指乙醇以外的具有 3 个碳链以上的一价醇类。这些醇类包括正丙醇、异丁醇、正丁醇、仲丁醇、戊醇、异戊醇、活性戊醇、正己醇、-苯乙醇等,是白酒中含量较多的一类微量物质,是一类高沸点的混合物,具有特殊的、强烈的刺激性气味。白酒中如杂醇油含量过高,

对人体有毒害作用,能使神经系统充血,使人感觉头痛,其毒性随分子量增大而加剧。杂醇油在人体内的氧化速度比乙醇慢,在人体内停留时间长,而且杂醇油也是造成白酒苦味、涩味、出现白色浑浊的原因之一^[1]。

在传统的固态发酵法生产白酒中,杂醇油的含量过高问题已经引起了业界的关注,但由于其工艺复杂,影响因素繁多,生产中还未得到很好的解决,我们针对此问题在酱香白酒工艺上进行了一系列试验探讨。

1 材料和方法

1.1 材料

高粱: 贵州仁怀茅台镇金士酒业有限公司提供;
大曲: 贵州仁怀茅台镇金士酒业有限公司提供;
酿酒高活性干酵母: 安琪酵母股份有限公司;

收稿日期: 2006-01-11

作者简介: 王立钊(1980-),男,河北省唐山市人,在读硕士研究生。

液体糖化酶(1×10^5 u/mL): 无锡赛德生物工程有限公司;

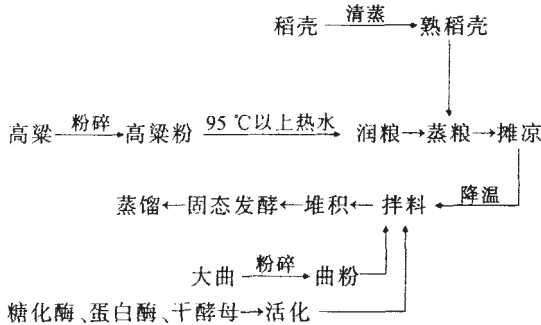
酸性蛋白酶(5×10^4 u/g): 北京奥博星生物技术有限责任公司;

耐高温 - 淀粉酶(2×10^4 u/mL): 无锡赛德生物工程有限公司;

气相色谱仪: Aglient 6890N, 安捷伦科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 试验工艺流程



1.2.2 杂醇油测定方法

称取发酵结束的酒醅 100 g 于 800 mL 三角瓶中, 加水 200 mL, 蒸馏, 取前馏分 100 mL, 其中杂醇油含量用气相色谱法测定。具体色谱条件如下:

色谱柱: Aglient 19095F- 123, HP- FFAP, 内径 0.53 mm, 柱长 30 m, 液膜 1 μ m。

检测器: FID。

操作条件: 进样器温度 200 , 检测器温度 240 ; 进样量 0.2 μ L, 分流比: 20 1, 载气压力: 24.7 kPa。

④升温程序:

37 $^{\circ}$ C, 9 min $\xrightarrow{3.5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 45 $^{\circ}$ C, 0 min $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 100 $^{\circ}$ C, 4 min $\xrightarrow{22^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 210 $^{\circ}$ C, 5 min

2 结果与分析

2.1 酿酒酵母发酵过程杂醇油生成的代谢机理

已有研究表明, 发酵产生的杂醇油是酵母繁殖合成自身细胞蛋白过程中的代谢产物。杂醇油生成途径主要有二: 一是酵母以糖为基质的合成代谢路径, 常发生在发酵材料中氨基酸氮过低时, 酵母不得不通过糖代谢, 走酮酸路线去合成必需的氨基酸, 进而合成自身细胞蛋白, 其中间体酮酸在酶的作用下脱羧、还原可以生成杂醇; 二是酵母以氨基酸为基质的降解代谢路径, 常发生在发酵物料中氨基氮充足时, 过多的氨基酸在酵母酶系的作用下, 脱氨基、脱羧基生成比氨基酸少一个碳原子的杂醇^[2]。根据这一代谢机理, 在固态白酒的发酵过程中, 要想最大限度地减少杂醇油的生成, 需要发酵力、糖化力和蛋白分解成氨基酸的能力达到一定的平衡。

2.2 不同发酵力对杂醇油生成的影响

固态白酒发酵过程中的发酵力、糖化力、蛋白分解力主要来源于大曲, 为了考察不同发酵力对杂醇油生成的影响, 试验中采用大曲加量为 10%, 同时添加不同量的活性干酵母。酵母的加量分别为高粱用量的 0.4%, 0.8%, 1%, 1.5% 和 2%, 发酵周期 30 d。生成杂醇油(本实验中主要以正丙醇、异丁醇和异戊醇计)总量见图 1。

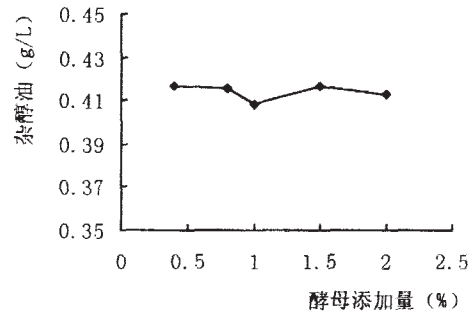


图1 不同酵母添加量对产杂醇油的影响

从图 1 可知, 添加不同的酵母量对杂醇油的生成量几乎没有影响, 杂醇油的生成量都在 0.41 g/L 左右, 其中在酵母添加量为 1% 时杂醇油生成量较低。适当加大酵母接种量, 减少酵母在发酵过程中的增殖倍数, 可以减少杂醇油的生成量^[3]。但白酒的固态发酵过程是边糖化边发酵, 酱香大曲为高温曲, 糖化力较弱, 此时的糖化速度成为决定发酵速度的关键因素。酵母量增加后, 由于糖化力没有得到相应的增加, 底物中可发酵糖不足, 发酵速度受酵母量的影响不大。同时, 酒醅中的氨基酸量主要由大曲中的蛋白酶分解而成的, 也是一个缓慢的过程, 由于受到可发酵糖量的限制, 酵母增殖缓慢, 对氨基酸的需求没有显著增加, 因此杂醇油的产量没有显著的变化。主要杂醇含量情况见图 2。

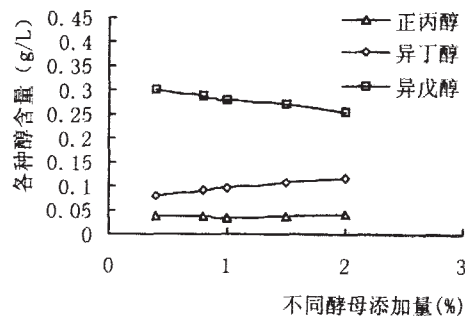


图2 不同酵母添加量对产各种杂醇油的影响

从图 2 可知, 添加不同的酵母量对不同的杂醇油的生成量有一定的影响, 随着酵母量的增加异戊醇的生成量有所降低, 而异丁醇的量却有所增加, 正丙醇的量没有明显的变化。根据高级醇的生成途径^[4], 亮氨酸转氨脱羧形成异戊醇, 缬氨酸经转氨脱羧生成异丁醇^[5], 异戊醇和异丁醇生成量的不同, 是由于酵母对亮氨酸和缬氨酸

的需求量或分解此两种氨基酸的酶活力不同所至。

2.3 不同糖化力对杂醇油生成的影响

试验中可通过添加糖化酶来改变糖化力的大小, 糖化酶添加量分别为 0 u/g, 4×10^2 u/g, 7×10^2 u/g, 1×10^3 u/g, 1.3×10^3 u/g 和 1.6×10^3 u/g, 发酵时间 30 d。基于不同发酵力试验中, 酵母添加量为 1% 时杂醇油生成量较低的结果, 为了使在酵母量充足的情况下考察糖化力对杂醇油生成的影响, 在处理中添加了 1% 的活性干酵母。所产杂醇油总量见图 3。

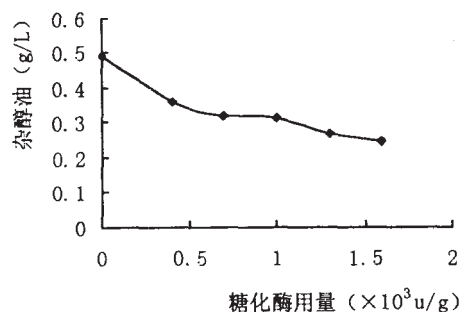


图3 不同糖化酶添加量对产杂醇油的影响

从图 3 可知, 糖化力大小对杂醇油的生成量影响较大。随着糖化酶用量的增加, 杂醇油的生成量逐渐减少, 糖化酶加量为 1% 时, 杂醇油的生成量为 0.316 g/L, 比不加糖化酶时(0.49 g/L)减少了 35.5%。这是由于随着糖化力的增加, 加快了淀粉转化为可发酵糖的速度, 使其逐步与酵母的发酵能力相配合, 加快了发酵速度。在酵母量充足的情况下, 减少酵母在发酵过程中的增殖倍数, 会迅速消耗糖分, 而对氨基酸的作用不充分, 大大降低杂醇油的生成^[3,4]; 当糖化力相对不足时, 没有足够的糖分供应, 发酵速度减慢, 使酵母增加了对氨基酸的代谢, 导致大量杂醇油的产生^[4]。也就是说, 在酵母量充足的情况下, 通过增加糖化力来增加发酵速度, 可以减少杂醇油的生成量。在一定范围内发酵力和糖化力二者协调时, 可以明显降低杂醇油的生成量。所产杂醇油中主要杂醇油的含量情况见图 4。

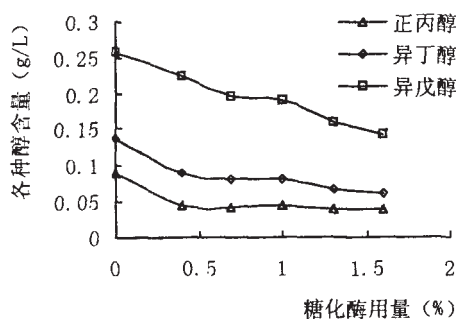


图4 不同糖化酶用量对产各种杂醇油的影响

从图 4 可知, 不同糖化力水平对正丙醇、异丁醇、异戊醇的生成量都有影响, 而且正丙醇、异丁醇、异戊醇的

变化趋势与杂醇油总量的变化趋势一致。

2.4 不同蛋白分解力对杂醇油生成的影响

基于以上试验结果, 处理中添加 1% 的活性干酵母和 1% 的糖化酶固定了发酵力和糖化力, 通过添加不同量蛋白酶考察氨基酸供给量对杂醇油生成的影响。蛋白酶添加量分别采用 10 u/g, 15 u/g, 20 u/g, 25 u/g, 30 u/g 和 40 u/g, 发酵时间 30 d。杂醇油生成量见图 5。

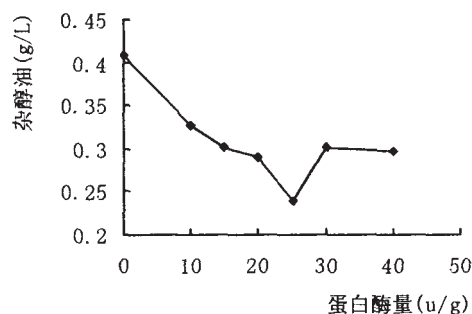


图5 不同蛋白酶添加量对产杂醇油的影响

从图 5 可知, 蛋白分解力与杂醇油的生成量有很大的关系, 添加蛋白酶后整体上杂醇油都有下降。蛋白酶的添加量为 25 u/g, 杂醇油的生成量最少, 为 0.239 g/L, 比未添加蛋白酶时减少了 41.4%。蛋白酶量较低时, 蛋白质被分解得比较少, 酵母在有足够糖分的情况下通过酮酸途径合成增殖所需的氨基酸, 生成杂醇油的量就比较大; 蛋白酶的添加量为 25 u/g 时, 杂醇油的生成量是最少的, 说明此时酒醅中氨基酸的含量、糖分与酵母的生长代谢之间是一个平衡的关系; 当蛋白酶的添加量大于 25 u/g 时, 蛋白酶分解蛋白质产生较多的氨基酸, 根据杂醇油的生成机理, 酵母增加了对氨基酸的降解代谢, 杂醇油的生成量随之增大。在固态白酒发酵中, 增加蛋白酶量, 增加氨基酸含量, 可以减少发酵中杂醇油的生成。结合图 3 进一步分析得出, 在白酒的固态发酵过程中, 当物料中发酵力、糖化力与蛋白分解力三者平衡协调时能更有效地降低杂醇油的生成量。蛋白分解力对不同种类杂醇油生成量的影响结果见图 6。

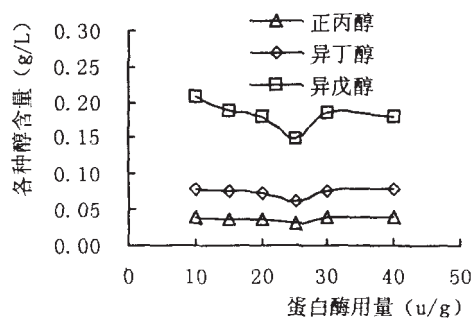


图6 不同蛋白酶用量对产各种杂醇油的影响

从图 6 可知, 正丙醇、异丁醇、异戊醇都是在蛋白酶 (下转第 48 页)

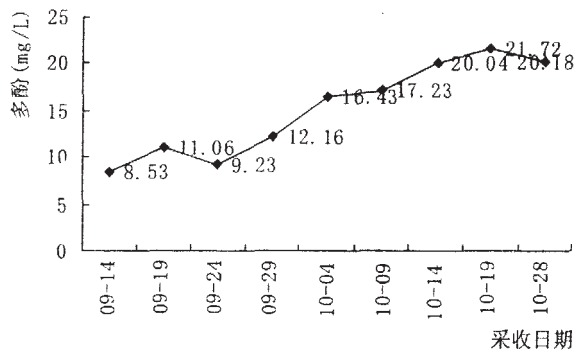


图2 不同采收期多酚的变化

14日多酚含量为8.53 mg/L, 而10月19日为21.72 mg/L。

2.4 不同采收期发酵后原酒质量对比 见表3)

表3 不同采收期发酵后原酒质量的对比

项目	采收期(月/日)	
	10-19	10-28
pH	3.86	3.89
色度	8.04	8.96
总酚(mg/L)	938	970
单宁(mg/L)	984	1040
感官分值(分)	90.5	91
感官评语	宝石红色, 透明, 具有果香及酒香, 口感平衡, 典型性突出	宝石红色, 透明, 香气浓郁, 典型性突出

表3为10月19日和10月28日所采收样发酵所产原酒的感官品尝及理化指标, 从中可看出, 两个不同采收期的葡萄原料所发酵的原酒, 色度均> 8, 总酚含量> 900 mg/L, 单宁> 900 mg/L, 感官品尝分数均在90分以上。

3 结论

3.1 成熟度是确定葡萄采收期的重要依据, 同年份、同

产地, 不同采收期葡萄的成熟度是不同的, 葡萄随着含糖量的增加, 成熟度也在不断增加, 本试验中10月19日采收葡萄的成熟度达到最大值35.66。

3.2 颜色在红葡萄酒中具有重要地位, 而影响葡萄皮色泽的主要因素是葡萄皮的花色素, 在葡萄成熟过程中, 花色素含量不断积聚增加, 使葡萄皮色泽也加深。不同采收期, 葡萄所含总酚、单宁及葡萄皮的着色度也是不断变化的, 随着葡萄的日渐成熟, 葡萄中总酚、单宁的含量不断增加, 葡萄皮的颜色也是不断加深的。

3.3 白藜芦醇存在于葡萄皮中, 而果汁中未发现。白藜芦醇的生成量与葡萄的成熟度呈负相关性。

3.4 不同采收期, 葡萄所含多酚成分也是不同的, 随着葡萄的成熟, 其所含多酚成分也是不断积累的。本试验中10月19日采收的葡萄多酚达到最大值21.72 mg/L。

3.5 影响葡萄成熟的因素很多, 要酿制出优质高档的葡萄酒, 葡萄加工过程就要合理选择葡萄采收期, 利用葡萄所含的各项指标相对较好和平衡时, 确定出最佳采收期。本试验对不同采收期葡萄各项指标进行了分析, 结合对不同采收期葡萄原料发酵原酒的感官品尝进行综合评价, 认为当年所试验地块蛇龙珠葡萄的最佳采收期为10月19日, 成熟度为35.66, 葡萄汁总酚含量为246 mg/L, 单宁含量为318 mg/L, 多酚含量达到21.72 mg/L。

参考文献:

- [1] 全国食品发酵标准化中心发酵部. 中国食品工业标准汇编饮料酒卷[M]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [2] 朱宝镛, 赵光鳌. 葡萄酒科学与工艺[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1992.
- [3] 桂祖发. 葡萄酒品质与单宁[J]. 酿酒工业, 2000, (4): 15-16.
- [4] 张振文. 葡萄品种学[M]. 西安: 西安地图出版社, 2000.

3.3 在固态白酒发酵中, 杂醇油的生成是有规律可循的。杂醇油的生成量与发酵力、糖化力和蛋白分解力之间存在着一定关系, 当三者比例协调时, 杂醇油的生成量最低。

参考文献:

- [1] 张跃廷, 刘琼. 浅谈杂醇油[J]. 酿酒, 2002, (7): 18-20.
- [2] 武庆尉, 韩煜, 吕秀琴. 合理使用酸性蛋白酶降低玉米普通白酒杂醇油含量[J]. 酿酒科技, 2001, (6): 56-57.
- [3] 李大和. 新型白酒生产与勾调技术问答[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- [4] 康明官. 白酒工业手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1993.
- [5] 徐庭超. 酒精生产中杂醇油的生成与提取[J]. 酿酒, 1995, (6): 9-14.

(上接第45页)

添加量为25 u/g时其生成量达最低, 在蛋白酶的其他添加量时, 杂醇油的生成量没有太大变化, 且各种杂醇的变化趋势与杂醇油总量的变化趋势一致。

3 结论

3.1 固态白酒发酵过程中, 单独增加酵母量, 酵母代谢受到酒醅中含糖量的限制, 对杂醇油的生成量影响不大, 增加糖化力后可以有效地降低杂醇油的生成量。在此基础上调节蛋白分解力, 可以更有效地降低白酒中杂醇油的含量。

3.2 通过发酵力和糖化力试验, 增加固态白酒的发酵速度, 可以适当降低杂醇油的生成量。