

糟烧白酒风味组分的研究

鲍忠定,许荣年,顾秀英,欧菊芳,王东铭

(国家轻工业黄酒产品质量监督检测中心,浙江 杭州 310009)

摘要: 采用直接进样毛细管气相色谱法对糟烧白酒的微量风味组分含量进行了测定,从准确定量的组分中确定了构成糟烧白酒风味特征的骨架成分。通过比较其醇、醛、酸、酯等各类微量组分的含量及量比关系,探讨糟烧白酒有别于其他白酒的独特酒体风格特征。

关键词: 糟烧; 毛细管气相色谱法; 风味组分; 量比关系

中图分类号:O657.7;TS262.3;TS261.4;TS261.7 文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2013)05-0023-03

Study on the Flavoring Compositions of Liquor Produced by Distiller's Lees

BAO Zhongding, XU Rongnian, GU Xiuying, OU Jufang and WANG Dongming

(National Light Industry Yellow Rice Wine Quality Supervising & Testing Center, Hangzhou, Zhejiang 310009, China)

Abstract: The flavoring compositions of liquor produced by distiller's lees were detected and analyzed by direct sample injection plus capillary gas chromatography. Then the content of flavoring compositions was quantified to determine the frame components for liquor flavoring characteristics. Through the comparison of the content and the quantity relative ratio relationship of alcohols, aldehydes, acids and esters etc. in liquor, the special body styles and characteristics of liquor produced by distiller's lees, different from other liquor products, were explored.

Key words: liquor produced by distiller's lees; capillary gas chromatography; flavoring compositions; quantity relative ratio relationship

绍兴黄酒天下一绝,而具有“小茅台”之称的绍兴“糟烧白酒”早已风靡江南塞北^[1]。黄酒糟是黄酒生产的副产物,是黄酒成熟醪压榨后留下的固形物,其产量大,一般出糟率在20%~30%之间。黄酒糟经轧碎,稍加压后密封,经从发酵醪中留下来的酵母、细菌等进行一个月左右的发酵,再经蒸馏即可制得香味独特的糟烧白酒^[2]。因其具有浓郁的酒糟香,口感柔和,绵甜爽净,余味悠长,而且价格适中,作为一种地方名白酒,深受浙江等地消费者的喜爱。不同香型的白酒虽然闻香口感上千差万别,但是其定性组成骨架成分却是大致相同的,只是由于各组分含量及其比例关系的差别构成了不同的香型。因此,本研究对糟烧白酒风味成分进行剖析和研究,对深入了解糟烧的风味特征,进一步探寻糟烧酒体风格特征的规律性,总结其含量特征及量比关系,以及揭示其独特风味的化学本质,从而为改进工艺及稳定产品质量提供科学依据,具有深远的意义。

1 材料与amp;方法

1.1 材料、试剂及仪器

糟烧: 由浙江不同糟烧白酒生产企业提供的原汁酒共5种样品,分别以A、B、C、D、E表示。

收稿日期:2012-11-02

作者简介:鲍忠定(1972-),男,浙江余姚人,高级工程师,大学本科,发表论文多篇,研究方向为食品风味化学。

优先数字出版时间:2013-02-05;地址:<http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20130205.1454.002.html>。

所有试剂均为分析纯,水为蒸馏水。

仪器设备:Agilent 6890 plus 气相色谱仪,美国 Agilent 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

①以60%vol乙醇为基体,配制2%(v/v)叔戊醇、乙酸正戊酯、2-乙基正丁酸3内标混合液;

②准确移取酒样10mL,添加0.1mL内标混合液,充分混匀后进样。

1.2.2 色谱条件

色谱柱:CP-Wax 57CB 毛细管柱 50 m×0.25 mm×0.20 μm。

柱温:起始温度35℃保持2min后以4℃/min程序升温至100℃,保持2min;再以10℃/min升温至200℃,保持25min。

载气为高纯氮,分流进样,分流比1:30,进样量为1 μL,进样口温度为230℃,检测器温度为240℃。

1.2.3 质谱条件

EI源,电子能量70eV,离子源温度230℃,质量扫描范围50~500 amu,对采集到的质谱图以NIST谱库进

表1 5种不同糟烧白酒样品的微量成分

微量成分	样品					含量范围	平均
	A	B	C	D	E		
乙酸乙酯	1109.9	1447.7	1954.4	1913.6	1164.2	1110~1954	1518
乳酸乙酯	752.9	967.4	1147	405.2	213.9	214~1147	697.3
丁二酸二乙酯	36.5	53.1	48.6	27.9	25.9	26~53	38.4
己酸乙酯	15.5	25.8	13.3	24.8	20.9	13~26	20.1
乙酸异戊酯	13.8	24.5	31.1	38.5	20.8	14~38	25.7
丁酸乙酯	18.4	3.2	12.9	4.1	6.4	3~18	9
异戊醇	715.7	1153.8	890.6	1262.9	1001.2	716~1263	1004.8
异丁醇	208	388.8	251.3	531.3	537.7	208~538	383.4
正丙醇	142	199.1	166.5	213.4	168.2	142~213	177.8
β -苯乙醇	42.6	40.5	25	56.6	53.2	25~57	43.6
正丁醇	9.4	5.9	8.9	9	11.3	6~11	8.9
2,3-丁二醇	6.5	9.1	2.5	1.3	0.6	1~9	4
乙醛	68.5	31.2	43.8	89.3	82	31~89	63
乙缩醛	140.1	131.8	202.4	279.8	322.3	132~322	215.3
糠醛	98.2	49.2	96.7	59	48.2	48~98	70.3
苯甲醛	4.4	2.6	4.4	1.7	1.9	2~4	3
乙酸	186.9	183.1	265.4	190.4	131.1	131~265	191.4
丙酸	44.4	15	50.6	42.7	63.9	15~64	43.3
乙酸乙酯:乳酸乙酯	1:0.7	1:0.7	1:0.6	1:0.2	1:0.2	—	1:0.46
异戊醇:异丁醇	1:0.3	1:0.3	1:0.3	1:0.4	1:0.5	—	1:0.38
异戊醇:正丙醇	1:0.2	1:0.2	1:0.2	1:0.2	1:0.2	—	1:0.18
乙醛:乙缩醛	0.49:1	0.24:1	0.22:1	0.32:1	0.25:1	—	0.29:1

行检索。

1.2.4 定性定量分析^[3-4]

定性:组分的定性主要依靠 GC/MS 分析,同时结合标样核对和相关化学知识,确认分析组分。

定量:采用内标法,3个内标分别用于不同沸点和不同挥发度组分的测定,采用三内标可部分抵消由歧视效应带来的影响,提高定量的准确性。

2 结果与分析

2.1 不同糟烧白酒样品的微量成分检测

香味成分含量的差别及其量比关系的差别,决定着白酒风味的优劣,也决定了不同香型白酒的风格特征。评价白酒的风味研究,提高白酒的质量,必须从剖析白酒的微量香味成分入手。通过比较糟烧白酒与其他几种典型香型白酒中所具有的有机酸、醇、酯、醛类化合物等微量组分的含量及量比关系,确定糟烧白酒有别于其他白酒的酒体风格特征(见表1)。

2.2 糟烧的风格和醇类物质的关系

黄酒糟在发酵过程中除生成大量乙醇外,在微生物作用下产生醇类,一部分酸也可以还原为相应的醇类化合物,是糟烧中醇甜和助香的主要成分。有的醇还具有特殊的风味,醇与酸经酯化生成各种酯类,从而形成糟烧的风格。糟烧中的醇类物质除乙醇外最主要的是异戊醇、异丁醇和正丙醇,还有 β -苯乙醇、正丁醇、正戊醇和正己

醇、2,3-丁二醇等。糟烧白酒中主要醇之间的量比关系为:异戊醇>异丁醇>正丙醇> β -苯乙醇,其中异戊醇含量在0.7~1.3 g/L,且异戊醇:异丁醇:正丙醇为1:(0.28~0.54):(0.17~0.20)。

高级醇(指正丙醇(P)、异丁醇(B)、异戊醇(A))是白酒中不可缺少的风味物质,A:B:P是区别不同典型风格的重要指标;其中异戊醇有一种独特的酒香味,和其他成分之间存在相乘效果,能起到衬托香气的作用。糟烧中高级醇含量和组成比不同于其他香型酒,其异戊醇特别高,但A:B:P(1:0.38:0.18)与清香型酒(1:0.29:0.24)相似,却不同于浓香型酒(1:0.44:0.68)^[5]。高级醇一方面是构成糟烧白酒风味的主要成分,另一方面如失去控制,含量过多会导致苦、涩、辣味增大,对其风格产生不利影响^[6]。

糟烧中醇酯之间必须保持一个适当的量比关系,才能使诸味协调,突出主体香。不同香型白酒其醇酯比也不同,浓香型白酒的醇酯比为1:6以下,清香型白酒的醇酯比为1:3左右,液态法大曲酒醇酯比为1:1左右,液态法白酒醇酯比为1:0.06~0.01^[7]。而糟烧白酒的醇酯比为1:1.5左右,介于清香型白酒与液态法大曲酒之间。

糟烧白酒的原料黄酒糟是以糯米为主要原料的,糯米中含有较多的苯丙氨酸,它在发酵过程中受酵母菌的氨基转移、脱羧后还原等作用而生成 β -苯乙醇。 β -苯乙醇是带有似玫瑰蜜香的香味物质,当其香味阈值达到25 mg/L时,就微带甜味,稳定性较好,香气持久性强。由

表2可看出,糟烧白酒其 β -苯乙醇含量仅低于豉香型白酒,高于米香型白酒和酱香型白酒,远高于清香型白酒和浓香型白酒,这对糟烧白酒独特的风味形成起着微妙的作用。

表2 糟烧白酒与其他香型白酒的 β -苯乙醇

香型	β -苯乙醇 ^[6]	香型	β -苯乙醇 ^[6]
酱香型	22.3	米香型	37.4
浓香型	3.7	豉香型	66
清香型	6.4	糟烧白酒	43.6

2.3 糟烧的风格和酯类物质的关系

酯类物质是重要的呈香呈味物质,各种酯的含量及其相互间的比例关系影响和决定着酒的风格。在酯的呈香呈味上,通常是相对分子质量小而沸点低的酯放香大,且有各自特殊的芳香;相对分子质量大而沸点高的酯类,其香味虽然不强烈却有极其幽雅的香气。乙酸乙酯、乳酸乙酯、丁二酸二乙酯、乙酸异戊酯、己酸乙酯、丁酸乙酯是糟烧白酒中比较重要的酯类。从表1表明,乙酸乙酯含量最高,也是其他各组分之冠。沸点较低、在水中溶解度差的乙酸乙酯在酒中易挥发,阈值低,气味特征明显。虽然5个糟烧酒样的乙酸乙酯含量差别较大,最大为1954 mg/L,最小1110 mg/L,平均值为1518 mg/L,明显高于浓香型白酒(平均1073 mg/L),但低于清香型白酒(平均1995 mg/L)^[9]。

乳酸乙酯的含量仅次于乙酸乙酯,这一特点与清香型白酒相同,与米香型白酒显著不同。乳酸乙酯沸点较高,气味相对较弱,味微甜,在酒中表现的气味特征不如乙酸乙酯那么强烈。由于它的不挥发性并含有羟基,能与多种成分发生亲合作用,它对酒的后味起到缓冲平衡作用,酒中若缺少乳酸乙酯则醇厚感差,但过量则出现苦涩味和粗糙感。在糟烧白酒中乙酸乙酯和乳酸乙酯的比例为1:0.2~0.6,乙酸乙酯为清香,乳酸乙酯为糟香,它们的绝对含量及量比关系构成糟烧白酒的特征风格。

丁二酸二乙酯具有微弱的清香果实气味,它在糟烧白酒的酯类微量芳香成分中占第3位,是较为重要的成分,具有清香型白酒的特征。5个不同企业的代表性样品其含量范围是26~53 mg/L,平均值为38.4 mg/L,这一数值明显高于清香型白酒(平均13.4 mg/L)、浓香型白酒(平均1.1 mg/L),也高于酱香型白酒(平均1.9 mg/L)^[9]。它与 β -苯乙醇相互作用,赋予糟烧白酒愉快的气味,同时又使香气持久。

乙酸异戊酯含量在糟烧白酒中最高(见表3),平均为25.7 mg/L,这与高异戊醇含量有直接关系;说明乙酸异戊酯是糟烧白酒的特征性成分之一。

表3 糟烧白酒与其他香型白酒的乙酸异戊酯平均含量对照表 (mg/L)

香型	乙酸异戊酯 ^[6]	香型	乙酸异戊酯 ^[6]
清香型白酒	5.59	酱香型白酒	1.82
浓香型白酒	2.37	糟烧白酒	25.7

2.4 糟烧的风格和有机酸类的关系

酸是白酒中最重要的味感物质,是白酒中的协调成分,恰当含量的酸可使酒体丰满、醇和、自然感好,可以延长酒的后味及消除酒的杂味;同时也是形成酯的前体物质。糟烧中的挥发性有机酸以乙酸为主,含量为131~265 mg/100 mL,低于大曲清香型、麸曲清香型和米香型白酒^[10]。它给酒带来愉快的香气和酸味,并使酒有爽快带甜的口感;对主体香气既起烘托作用,又起缓冲作用。由于它易挥发又具刺激作用,所以适当含量能烘托酒的主体香,同时酸和醇的亲合性强,能形成酯,可增加酒香,减少酒的刺激性。

2.5 糟烧的风格和醛类化合物的关系

醛类物质是构成酒香的不可缺少的重要成分之一。乙醛和糠醛是酱香、浓香等白酒中香味成分的骨干。糟烧白酒中乙醛含量为31~89 mg/L,乙醛沸点低,易挥发,有助于糟烧的放香。经贮存后乙醛与乙醇缩合成乙缩醛,其含量132~322 mg/L,乙缩醛具有清香味,柔和爽口,味甜带涩,它与乙醛一起对酒体的香气有较强的平衡和协调作用。在糟烧白酒中乙醛与乙缩醛的量比关系小于0.5:1,构成了糟烧优美的风味。

糠醛带有一定的焦香,在糟烧白酒中糠醛含量范围是48~98 mg/L,平均值为70.2 mg/L,这一数值高于浓香型白酒(平均40 mg/L),也高于清香型白酒(平均<10 mg/L),但明显低于酱香型白酒(平均260 mg/L)^[11]。糠醛对糟烧白酒的呈香呈味、协调和平衡酒体的醇和感,以及对风味的形成皆起重要作用。

3 结论

对5家不同生产企业的糟烧白酒原汁酒的分析可知,乙酸乙酯、乳酸乙酯、丁二酸二乙酯、乙酸异戊酯、异戊醇、异丁醇、正丙醇、 β -苯乙醇、乙酸等是糟烧的骨架成分,是构成糟烧其主体轮廓的成分,其强弱程度与糟烧的典型性有密切关系。

与其他品种白酒相比,在一些微量组分的量比关系上存在以下的规律性特点:

①乙酸乙酯含量大于乳酸乙酯,其比例为1:0.2~0.6,有别于米香型白酒,与清香型白酒相似,醇酯比在1:1.5左右。

②丁二酸二乙酯和乙酸异戊酯含量高是糟烧白酒的一大特点。

瓜氨酸的积累,而对于麦曲糖化过程中瓜氨酸的代谢尚缺乏详细研究。本实验证明,在麦曲的糖化过程中,也有瓜氨酸的积累。要控制黄酒生产过程中氨基甲酸乙酯含量,需要同样考虑到糖化阶段的影响。

采用加酵母后加麦曲的工艺,可以避免麦曲菌群活性太高,抑制酒化作用。在之前的研究中,大多关注酒化过程和酸化过程中瓜氨酸含量的积累,而对于麦曲糖化过程中瓜氨酸的代谢尚缺乏详细研究。本实验证明,在麦曲的糖化过程中也有瓜氨酸的积累。要控制黄酒生产过程中氨基甲酸乙酯含量,需要同样考虑到糖化阶段的影响。麦曲并不是单一微生物,其中是以根霉菌为主的微生物菌群,黄酒酿造中麦曲对于氨基甲酸乙酯的影响,尚待进一步研究。

参考文献:

- [1] Conacher H B S, Page B D. Ethyl carbamate in alcoholic beverages: a Canadian case history [J]. Proceedings of Euro Food Tox. Zürich, 1986, 237-242.
- [2] Jauniaux J C, Urrestarazu L A, Wiame J M. Arginine metabolism in *Saccharomyces cerevisiae*: subcellular localization of the enzymes [J]. Journal of Bacterial, 1978, 133(3): 1096-1107.
- [3] Plugg C M, Stams A J M. Arginine catabolism by *Thermanaerovibrio acidaminovorans* [J]. FEMS Microbiology Letters, 2001, 195: 259-262.
- [4] Jauniaux J C, Urrestarazu L A, Wiame J M. Arginine metabolism in *Saccharomyces cerevisiae*: subcellular localization of the enzymes [J]. Journal of Bacterial, 1978, 133(3): 1096-1107.
- [5] Watkins S J, Hogg T A, Lewis M J. The use of yeast inoculation in fermentation for port production effect on total potential ethyl carbamate [J]. Biotechnology Letters, 1996, 18: 95-98.
- [6] Uthurry C A, Varela F, Colomo B. Ethyl carbamate concentrations of typical Spanish red wines [J]. Food Chemistry, 2004, 88: 329-336.
- [7] Uthurry C A, Suárez Lepe J A. Ethyl carbamate production by selected yeasts and lactic acid bacteria in red wine [J]. Food Chemistry, 2006, 94(2): 262-270.
- [8] Lau B P, Weber D, Page D. Gas chromatographic-mass spectrometric determination of ethyl carbamate in alcoholic beverages [J]. Journal of Chromatography, 1987, 402: 233-241.
- [9] Ma Y P, Deng F Q, Chen D Z. Determination of ethyl carbamate in alcoholic beverages by capillary multi-dimensional gas chromatography with thermionic specific detection [J]. Journal of Chromatography A, 1995, 695: 259-265.
- [10] MacNamara K, Burke N, Mullins E, et al. Direct quantification of ethyl carbamate in distilled alcoholic beverages using a cold capillary injection system and optimised selected ion monitoring [J]. Chromatographia, 1989, 27: 209-215.
- [11] Matsudo T, Aoki T, Abe K, et al. Determination of ethyl carbamate in soy sauce and its possible precursor [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1993, 41: 352-356.
- [12] 贺小贤,孙莹,陈合.发酵液中L-精氨酸的检测方法[J].食品与药品,2007,9(1):18-20.
- [13] 李加友,曹瑜,焦庆才.酶法转化液中L-瓜氨酸的分光光度法测定[J].分析实验室,2005(12):8-10.
- [14] 黄爱清,苏国成,王璋. L-鸟氨酸快速定量检测方法[J].食品与发酵工业,2005(12):98-101.
- [15] Zuniga M, Perez G, Gonzalez Candelas F. Evolution of arginine deiminase (ADI) pathway genes [J]. Molecular Phylogenetics and Evolution, 2002, 25: 429-444.

(上接第25页)

③高级醇类含量较多,它本身有强烈香气,又是构成酒中酯类的重要成分,特别是异戊醇含量在0.7~1.3 g/L之间,且异戊醇:异丁醇:正丙醇=1:0.38:0.18。

④β-苯乙醇含量达43.6 mg/L,仅低于豉香型白酒且高于米香型白酒和酱香型白酒。其稳定性较好,香气持久性强,它的存在给糟烧以舒适的玫瑰蜜香之幽雅感。

参考文献:

- [1] 祁传林.封闭式糟法提高白酒产量的探讨[J].酒饮料技术装备,2006(1):61-62.
- [2] 毛青钟.耐高温干酵母在黄酒糟烧白酒生产中的应用[J].酿酒科技,2005(10):105-106.
- [3] 孙细珍.CP-WAX毛细管柱在白酒香味组分分析中的应用[J].酿酒科技,2005(12):87-89.
- [4] 蔡心尧,尹建军,胡国栋.毛细管柱直接进样法测定白酒香味组分的研究[J].色谱,1997,15(5):367-371.
- [5] 金佩璋.优质白酒梅兰春香味成分初析[J].酿酒科技,1993(1):62-65.
- [6] 熊子书.试论白酒中香味成分与风味的特征[J].酿酒科技,1998(3):82-85.
- [7] 王忠彦,尹昌树.白酒色谱骨架成分的含量及比例关系对香型和质量的影响[J].酿酒科技,2000(6):93-96.
- [8] 冯志强,邱晓红.豉香型白酒香型研究[J].酿酒,1995(4):75-82.
- [9] 胡国栋.景芝白干特征香味组分的研究[J].酿酒,1992(1):83-88.
- [10] 曾祖训.小曲清香型白酒的工艺特征与香型风格[J].酿酒,1995(5):37-41.
- [11] 许汉英.白酒中糠醛含量与香型之间关系的研究[J].酿酒,2002,29(5):37-39.