

黄酒挥发性风味物质的研究

郭 翔¹, 胡普信², 徐 岩³, 赵光鳌³

(1. 国家发改委经济运行局, 北京 100000; 2. 绍兴咸亨食品有限公司, 浙江 绍兴 312000; 3. 江南大学, 江苏 无锡 214000)

摘 要: 利用现代先进的分析设备和仪器, 对黄酒所含的挥发性风味成分进行系统的研究和分析。首先, 采取固相微萃取技术来分析测定挥发性物质, 这是一个分析简便有效、数据较为可靠的分析方法, 可比较不同黄酒中的醇、酯等成分的构成, 并对这些成分进行系统的分析。其次, 根据黄酒中挥发性风味物质的含量与强度, 提出黄酒醇酯比的概念和划分区间。

关键词: 黄酒; 风味物质; 风味评价; 挥发成分; 黄酒口感

中图分类号: TS262.4; TS261.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2004)05-0079-03

Research on the Volatile Flavoring Substances in Yellow Rice Wine

GUO Xiang¹, HU Pu-xin², XU Yan³ and ZHAO Guang-ao³

(1. Economy Operation Bureau of National Development & Reformation Committee, Beijing 100000;

2. Xianhen Food Co. Ltd., Shaoxing, Zhejiang 312000; 3. Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214000, China)

Abstract: The volatile flavoring substances in yellow rice wine were analyzed and studied by the application of modern advanced analytical instruments. The technique of solid phase micro-extraction was applied to determine volatile substances, which was an effective and simple method with reliable analytic data. Through the operation, the systemic analysis of the formation of esters and alcohols in different yellow rice wine were done and the differentiation was contrasted. Besides, the theory of yellow rice wine alcohol and ester ratio was put forward based on the content and intensity of volatile flavoring substances in yellow rice wine and its divisions were defined. (Tran. by YUE Yang)

Key words: yellow rice wine; flavoring substances; flavor judgement; volatile components; yellow rice wine taste

中国黄酒是世界上著名酿造酒之一, 是中国独有的酒种。它具有 5000 多年的历史, 具有极其丰富的文化内涵。

随着人们物质文化生活水平的日益提高, 消费者对黄酒这一产品的要求也不断提高和变化, 黄酒的营养价值和口感, 尤其是形成黄酒风味的微量成分越来越受到消费者的普遍重视, 传统的黄酒产品宣传和介绍已经制约着消费群体的进一步迅速扩大, 也制约着地域性市场的进一步开拓。如何利用现代科学技术给消费者和生产者一个客观科学的黄酒风味物质的介绍, 及如何应用现代科学技术进一步改善黄酒风味和黄酒口感, 吸引更多的消费群体, 运用研究成果不断改进传统工艺技术等, 这些已成为黄酒行业重点研究的当务之急。本着这一目的, 作者对黄酒的风味物质进行了较为系统的研究。

1 分析方法

采取固相微萃取技术(SPME)与GC和GC/MS相结合来分析测定挥发性物质。固相微萃取与液-液萃取相比, 虽然不能分析更多的物质, 但它具有操作时间短、样品量小、无需萃取溶剂, 适于分析挥发性与非挥发性物质, 重现性好等优点。固相微萃取装置外形如一只微量进样器, 由手柄(holder)和萃取头或纤维头(fiber)两部分构成, 萃取头是一根涂有吸附剂的熔融纤维, 接在不锈钢丝上, 外套细不锈钢管(保护石英纤维不被折断), 纤维头在钢管内可伸缩或进出, 细不锈钢管可穿透橡胶或塑料垫片进行取样或进样^[1,2]。手柄用于安装或固定萃取头, 装置见图 1。

收稿日期: 2004-06-22

作者简介: 郭翔, 男, 江南大学毕业, 食品发酵工程研究生, 国家发展改革委经济运行局副局长。

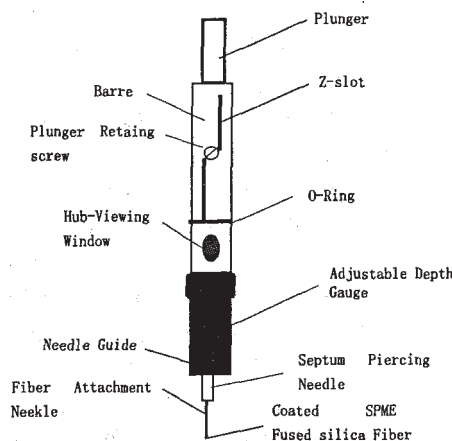


图 1 固相微萃取装置示意图

2 检测数据

检测过程中为了可以对比, 研究中选择了两个著名的黄酒品牌, 这里暂且称为“ A 产品 ”和“ B 产品 ”, 同时采用了实验室中的液化法新工艺酿制的黄酒作为参照, 称“ C 产品 ”, 使酒中的挥发性风味成分尤其是其中的醇酯物质在同类产品中有一个比较明显的对比, 也为黄酒生产过程中如何控制有关风味物质建立一个基础。

这里主要对黄酒的风味成分的醇酯作一剖析, 见表 1。分析结果表明, 乳酸乙酯、乙酸乙酯、苯乙醇、丁酸 2-甲基丁酯、异戊醇等

是构成黄酒芳香主体的主要来源。黄酒中酯类化合物可能一部分是由酵母产生的,在贮存过程中可能进一步酯化使其含量增加^[3-5]。

表 1 用 SPME 测定半干型黄酒中醇和酯的含量 (mg/L)

组分	A 产品	B 产品	C 产品
乙酸乙酯	31.99	39.69	30.61
甲酸丁酯	0.34		
丁酸 2-甲基丁酯	1.61	1.60	1.57
乳酸乙酯	248.10	42.92	29.22
琥珀酸二乙酯	7.64	1.50	0.065
乙酸异戊酯	0.041	10.48	10.32
辛酸乙酯	痕量		
乙酸正戊酯	痕量		
软脂酸乙酯	痕量		
丙醇	9.33	16.29	3.30
2-丁醇(仲丁醇)	3.54	0.65	0.57
1-戊烯-4-醇			
异丁醇	45.10	150.63	71.90
异戊醇	210.56	295.55	162.32
活性戊醇	50.23	58.58	41.73
苯乙醇	51.28	35.28	35.03

醇酯类物质所表现的感官刺激首先是嗅觉,其次是味觉,即黄酒的气味和一部分口感。A 产品之所以比别的酒要香,且黄酒的典型性比较明显,其原因是代表黄酒典型风格的乳酸乙酯、琥珀酸二乙酯均要高于其他酒数倍,甚至数十倍,且具有芳香成分的苯乙醇、仲丁醇也要远高于其他酒;另外,具有刺激性气味和苦涩味的异丁醇、异戊醇又明显比其他的酒要低。因此,要改善黄酒口感和风味,需在黄酒的生产工艺和采用的原料上进行分析对比,找出其根源所在。本课题在研究过程中对黄酒中醇酯类物质的生成的解释是:

从表 1 可以看出,从种类的角度看,不同的工艺方式对黄酒风味成分影响不大,它们所酿制的黄酒醇和酯的种类大多相同,但从数量上来看,A 产品和 B 产品醇类和酯类均较高,液化法新工艺 C 产品较低。这可以解释为:黄酒酿造是边糖化边发酵的,A 产品和 B 产品的工艺均是采用蒸饭法,蒸饭过程淀粉部分糊化,在发酵过程中,曲中各种酶的作用和酵母发酵能够很好地协调,而醇酯类物质多为酵母发酵前期的产物,所以各物质的含量均较高,液化法在液化过程中淀粉降解得最为完全,这样糖化酶的作用就削弱了,同样其他各种酶的作用也会削弱,酵母的迟滞期缩短,发酵进行得迅速而彻底,导致中间产物减少,所以醇类和酯类的含量均最低。

酯类物质中最大的差别在于乳酸乙酯,A 产品中所含的量是其他酒的 7~10 倍。其中的原因可能与长时间浸米有关,因在长时间的浸米过程中,乳酸菌进行了一定量的发酵积累,导致生产的酒中乳酸含量明显升高,这样在醇酸反应中使乳酸乙酯含量升高。实际上,发酵过程中产生的醇类物质部分转化为酯类,形成一个平衡过程,生成的量与酒中醇类物质的含量相对应,即蒸饭法黄酒中酯类物质含量较高,新工艺液化法较低。

3 黄酒挥发性风味物质的风味评价

3.1 黄酒挥发性风味物质的显味特征与阈值

要评价黄酒的风味,则需首先了解阈值的概念,黄酒中的风味阈值是指酒中某种风味成分,以刺激味蕾,为人们所感觉到的最低浓度的数值,即最低风味浓度,又称滋味阈值。也就是说只要黄酒中的风味物质的量大于或等于该物质的风味阈值就可以被人们所感受到^[5]。下面将本研究中所检出的多数挥发性风味物质的风味阈值及其显味特征列于表 2。

表 2 挥发性风味物质的风味阈值及其显味特征

物质名称	显味特征	阈值 (mg/L)
醇类物质		
乙醇	酒精香味、稀释带甜,有温和的烧灼感	14000
丙醇	刺激的酒精味,似醚臭,有苦味	25~800
2-丁醇	有微弱戊醇味,具有苦味感	75
异戊醇	有杂醇油气味,刺舌头,稍涩,有香蕉味	50
正戊醇	类似杂醇油味,稍芳香,甜味	75
1-戊烯-4-醇	可使酒香发甜味,后味绵长,稍带苦味	4500
苯乙醇	似玫瑰香味,持久性强,微带苦涩	50
酯类物质		
乙酸乙酯	香蕉、苹果香、味辣带涩,味淡	17
甲酸丁酯	类果香、有涩味	150
乳酸乙酯	香气弱,味微苦,适量有浓厚感,多则带涩	14
琥珀酸二乙酯	具有微弱令人愉快的香气	
辛酸乙酯	具有微弱令人愉快的香气	0.2~0.9
乙酸异戊酯	梨香,香蕉油香	0.23
软脂酸乙酯		

由于各种风味物质含量不同,彼此之间的共同作用又会影响到某种风味物质阈值的变化,造成各风味物质阈值不会是某一个特定的数值,它是根据大多数人的感觉而定的。同时由于消费者对风味物质的灵敏程度不同,对同一种酒样的品评就会有不同的结果。而且,同一种风味物质在不同的酒种中也会有不同的风味阈值。鉴于我国对黄酒中各微量成分的风味阈值尚未作出系统的研究,表中数据引自啤酒、白酒等酒精饮料中各微量组分的风味阈值。

3.2 黄酒中挥发性物质的风味评价

黄酒特殊的生产工艺赋予了黄酒一种醇和、柔顺、丰满、浓郁的感觉形象,同时也赋予了黄酒香、醇、柔的综合风味,黄酒这种特有的风味特征,不是某一种或某一类物质的突出体现,而是众多风味成分综合反应的集中体现。黄酒的风味成分非常丰富,包括糖类、醇类、酯类、酸类、醛类及羰基化合物等多种成分,而且这些风味成分之间又具有风味协同作用或风味累加、相杀作用,因此,在进行风味评价时要考虑不同化合物对风味的影响^[5,6]。

3.2.1 黄酒风味强度的测定

风味强度(Fu)是表征某种物质对风味贡献程度的大小,由下式表示:

$$\text{风味强度}(Fu) = \frac{\text{风味物质浓度}}{\text{风味阈值}}$$

如果某物质 Fu 值>1.0,表示风味显著,Fu 值在 0.5~1.0,表示有风味,Fu 值<0.5,表示风味不显著。

利用 SPME-GC/MS 法对黄酒中挥发性风味化合物进行测定,通过分析可以得出,每一类风味物质中均有一种或几种化合物的含量较高(见表 1),对风味的贡献也较为明显。例如,黄酒中醇类物质除主体物质乙醇以外,主要是高级醇,其中异戊醇、苯乙醇、异丁醇是黄酒中含量最高的 3 种高级醇,赋予黄酒典型的醇香味,而且含量均超过其风味阈值,对黄酒的风味影响较大。因此,在进行黄酒风味评价时,主要研究这些化合物对黄酒风味的影响。

表 3 黄酒风味特征与相关化合物

风味特征	相关化合物
醇味、戊醇味	异丁醇
醇味、杂醇油味	异戊醇
醇味、玫瑰香味	苯乙醇
酯香味、香蕉苹果香味	乙酸乙酯
酯香味	乳酸乙酯

表 4 A 产品与 B 产品的风味强度		
风味特征	A 产品	B 产品
醇味、戊醇味	1.26	0.22
醇味、杂醇油味	4.21	5.91
醇味、玫瑰香味	1.03	0.71
酯香味、香蕉苹果香味	1.88	2.33
酯香味	20.10	3.07
醛香味、水果味	2.21	0.30

从表 3 和表 4 可以看出 ,异戊醇、乳酸乙酯对黄酒挥发性风味的贡献最明显。但由于黄酒中各种风味物质的协同作用 ,在品尝时高级醇的异味其实并不十分明显。从表 4 中还可以看出 ,两种酒中 ,风味强度变化较大的是酯香味、醛味物质 ,尤其是酯香味和醛香风味强度差别最大。

应用上述原理 ,以 A 产品黄酒进行品评 ,以 B 产品黄酒作为对比 ,进行了风味差别判别 ,结果如表 5 所示。

表 5 黄酒样品风味差别品评结果		
风味特征	A 产品	B 产品
醇味、戊醇味	0	0
醇味、杂醇油味	-	-
醇味、玫瑰香味	0	0
酯香味、香蕉苹果香味	+	-
酯香味	+++	++
醛香味、水果味	++	+

注：“0”表示正常，“-”表示没反应，“+”表示有反应，+号多表示反应强。

从表 5 可以看出 ,A 产品黄酒的酯香味强 ,醛香味和类似水果的愉快香味也较强 ,与表 4 中的分析结果相同。

3.2.2 黄酒样品的醇酯比分析

高级醇和总酯的比值称为醇酯比，由于醇酯比在白酒中是对其风味特点进行评价的重要依据，而且高级醇和酯类又是黄酒风味物质中最重要的组成部分 ,因此 ,在本实验中也引用醇酯比作为黄酒风味评价的一项依据。

表 6 白酒醇酯比与风味特征	
醇酯比（高级醇：总酯）	风味特征
<2：1	酯香味突出
3~4：1	风味适中
>5：1	醇味突出

表 7 黄酒样品的醇酯比结果 (mg/L)			
成分	A 产品	B 产品	C 产品
总高级醇	658.6254	723.5790	628.7147
总酯	300.6723	202.6652	170.9524
醇酯比	2.19	3.57	3.68

从表 6 和表 7 可以看出 ,新工艺 C 产品和 B 产品其醇酯比与 A 产品相比较差别较大 ,为 2~4:1 ,从白酒角度讲 ,风味较为适中 ,但黄酒由于其本身的醇味不十分明显 ,故黄酒的醇酯比风味要进行适当的调整。

A 产品的醇酯比为 2.19 ,相对而言 ,酯类物质的含量较高 ,表现出来就是酯香味较强 ,体现出传统黄酒特有的香味 ,与前面的分析结果相符。根据表 5 及黄酒品评的实际情况 ,设计了黄酒的醇酯比风味特征表 ,见表 8。

表 8 黄酒醇酯比风味特征	
醇酯比（高级醇：总酯）	风味特征
<2：1	酯香味突出（浓郁）
2~3：1	风味适中
>3.5：1	醇味突出

4 小结与讨论

黄酒中风味物质强度的量化研究历来是黄酒科技工作者的努力方向，这一研究中利用黄酒中最为重要的风味物质醇酯的测定和评价，初步为黄酒风味物质的进一步研究开启一个可供操作的方法。

构成黄酒风味主体之一的醛类物质是研究的另一重要方面，虽然酒中的含量较小 ,但就挥发性来讲 ,也是比较重要的 ,有待进一步研究。

对构成黄酒风味主体的酸类物质，尤其是对有机酸和脂肪酸的研究也是黄酒风味物质研究的重要方面 ,须进一步分析探讨。

参考文献：

[1] 蔡定域.酿酒工业分析手册[M].北京:轻工业出版社,1988.
[2] 赵光鳌.黄酒分析检验[M].北京:中国轻工业出版社,1987.
[3] 鲍忠定 ,徐荣年.黄酒香气成分的分析[J].酿酒科技,1999,(5):66-67.
[4] 钱松 ,薛惠茹.白酒风味化学[M].北京:中国轻工业出版社,1997.
[5] 范怀德.黄酒风味物质初探[J].中国黄酒 2000 (2) 31-33.
[6] 宫原悦子.味增香气成分的探索[J].日本酿造协会志,1991,86,411-416.

争做时代先进 树立行业榜样

全国酿酒行业先进企业和先进个人表彰活动全面展开

本刊讯 近年来 ,我国酿酒行业广大职工在党的“十六大”精神的指引下 ,认真贯彻国家有关产业政策和“三农”政策 ,取得了可喜的成绩 ,涌现出一批优秀企业和个人 ,为国家经济发展作出了卓越的贡献。为了进一步深化我国酿酒企业改革 ,推动企业技术进步 ,提升行业整体水平 ,促进我国酒业的持续发展 ,中国酿酒工业协会和中国财贸轻纺烟草工会近日联合发出通知 ,决定对全国酿酒行业全心全意依靠职工办企业 ,同时产品销售收入连续 3 年位居全行业前列的先进企业和在企业管理、科研开发、生产销售、后勤保障、党群工作等本职岗位上具有突出贡献的先进个人进行表彰 ,对酿酒行业发展产生重大影响的研究成果 ,且做出突出贡献的科技人员授予特殊贡献奖。

“全国酿酒行业先进企业和先进个人”评选表彰活动的宗旨是 ,展现全国酿酒行业 200 多万职工开拓进取、爱岗敬业 ,在平凡的岗位上为国家和社会创造财富的精神风貌 ,激发广大干部职工为我国酿酒行业持续健康发展贡献力量的积极性和创造性。

本次评选表彰活动将坚持公开、公正、公平和自下而上、群众公认的原则。被推荐的先进企业和先进个人必须经职代会讨论同意 ,并在工商、税务、审计、纪检、监察、安全生产、环境保护等方面没有违规违纪问题。同时 ,规定凡在未组建工会、未签订集体合同、拖欠职工工资、欠缴职工社会保险金及工会经费、侵犯职工权益等方面存在问题之一的 ,不能作为评选表彰的对象。

本次评选表彰活动由各省、自治区、直辖市酿酒协会和相应的产业工会具体组织进行 ,预计在年底完成。(张立文)