

果酒中高级醇形成及其控制

裴婷婷^{1,2}, 兰彦平¹, 周连第¹, 李秀娟², 田金强¹

(1.北京市农林科学院农业综合发展研究所,北京 100097;2.华中农业大学,湖北 武汉 430070)

摘要: 对高级醇与果酒风味的关系,高级醇形成途径以及酵母菌种、接种量、温度、pH 值和 α -氨基氮等影响高级醇含量的因素进行阐述,并对高级醇的研究方向进行了展望。

关键词: 果酒; 高级醇; 形成机理; 控制

中图分类号:TS262.7;TS261.4

文献标识码:A

文章编号:1001-9286(2011)03-0024-03

Synthesis and Control of Higher Alcohols in Fruit Wine

PEI Ting-ting^{1,2}, LAN Yan-ping¹, ZHOU Lian-di¹, LI Xiu-juan² and TIAN Jin-qiang¹

(1. Institute of Agricultural Integrated Development, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097;

2. Huazhong Agricultural University, Wuhan, Hubei 430070, China)

Abstract: The relations between higher alcohols and fruit wine, the synthesis pathway of higher alcohols, and the factors influencing the synthesis of higher alcohols including yeast strains, inoculating quantity, temperature, pH value, and α -amino nitrogen etc. were elaborated in this paper. Besides, the research directions of higher alcohols in the future were put forward.

Key words: fruit wine; higher alcohols; formation mechanism; control

高级醇是指含有 3 个碳以上的一元醇物质的总称,因其溶于酒精不溶于水,酒度低时呈油状,习惯上称之为“杂醇油”。酒精饮料中主要的高级醇包括正丙醇、正丁醇、异丁醇、活性戊醇、异戊醇和苯乙醇。适量的高级醇赋予果酒浓郁芬芳的感官特性,但若含量过高,不仅产生不愉快的味道,容易引起饮后“上头”。因此,控制果酒中高级醇含量对提高果酒质量、改善果酒风味有着重要意义。

1 高级醇与果酒品质

高级醇对果酒品质的影响主要有两方面:一方面,高级醇是果酒重要的风味物质,适量的高级醇赋予酒体浓郁芬芳的感官特性。FAO/WAO 专家 Committee 在食品添加剂中将高级醇归属于芳香风味的代表^[1],除乙醇外高级醇对果酒香气成分的贡献约占 50 %^[2]。果酒中主要高级醇的风味见表 1。

但另一方面,高级醇含量若超过其感官阈值,不仅对果酒风味有不良影响,更有毒害作用。高级醇在人体内经醇脱氢酶转化为醛类物质,使血管收缩、脑血流量降低,造成脑缺氧而发生功能障碍,引起剧烈头痛,即通常所说的“酒上头”。Beer(1958)及 Wallgren(1960)等发现高级醇毒性随碳链增长而增大,随伯、仲、叔醇依次降低^[3-4]。与乙醇对人体的毒性相比,高级醇毒性更大,如丙醇、异

表 1 高级醇的风味特征

高级醇类	结构式	风味
异丁醇	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	杂醇油味,刺激性大,香气闷人不适,有较重的苦味
异戊醇	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	典型杂醇油味,有强烈的冲辣感
正丙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	似乙醇香气,带轻的醚味,香气清雅,有较重的苦味
仲丁醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	似乙醇香气,香气舒适,有清香味
正丁醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	微弱清香味和醇厚感,微苦微涩
活性戊醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	似异戊醇香气,芳香浓烈
正戊醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	似异戊醇香气,芳香浓烈
正己醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	有刺激性气味,稍微油哈味,令人烦闷
正辛醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	有刺激性气味,油哈味,令人烦闷
β -苯乙醇	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	具有新鲜面包香、清甜的玫瑰样花香,微苦微涩

注:引用丁祥庆《对白酒中杂醇油含量的看法》。

丁醇和异戊醇毒性分别是乙醇的 8.5、8 和 19 倍。因此,控制高级醇含量非常重要。GB/T 5009.48—2003 规定,每 100 mL 饮料酒中高级醇不超过 0.15 g (以戊醇计)或 0.30 g (以异丁醇与异戊醇计)。

基金项目:北京市农村经济研究中心项目“北京山区特色林果资源整理与利用示范”(PXM2010-146202-107320)。

收稿日期:2010-12-23

作者简介:裴婷婷(1986-),女,硕士研究生,研究方向为食品化学。

通讯作者:田金强(1971-),男,博士,副研究员,研究方向为农产品加工及全程质量控制。

2 高级醇形成途径

高级醇是酒精发酵中酵母代谢的副产物, 其形成机理最早是德国化学家伊里希于 1907 年提出的由蛋白质分解代谢生成高级醇。目前, 认为高级醇形成主要有两条途径。其一是分解代谢途径, 氨基酸通过转氨基作用生成酮酸, 酮酸进一步生成高级醇, 其过程见图 1。

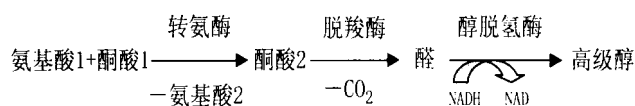


图1 高级醇的分解代谢途径

其二是通过糖代谢生成高级醇, 其过程见图 2。

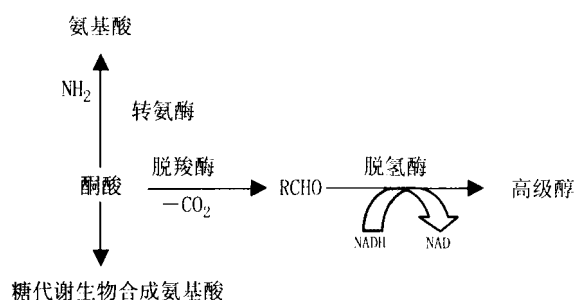


图2 高级醇的合成代谢途径

这两条途径合成的高级醇有一定比例, Mangas 等(1994)发现, 25 %的高级醇来自氨基酸代谢, 75 %来自糖代谢^[5]。在氨基酸代谢中特定氨基酸形成特定高级醇: 如亮氨酸生成异戊醇, 缬氨酸生成异丁醇, 色氨酸生成色醇等。Cerdan 等(2008)发现, 在氮源不足的发酵液中添加不同氨基酸造成正丙醇和异丁醇比例不同^[6]。

3 影响高级醇含量的因素及其控制方法

3.1 酵母菌种

高级醇是酵母代谢的副产物, 控制酵母种类及增殖倍数能控制高级醇产量。Rous 等(1983)以甲磺酸乙酯作为诱变剂处理菌株 552X 获得突变株 ATCC20602, 发现该菌株是亮氨酸缺陷型, 异戊醇产量只有亲株的 47.2 %, 总高级醇降低近 20 %^[7]。Kunkee 等(1994)发现菌种种类对乙醇、异丁醇、异戊醇有较大影响^[8-10]。另外, Beech 等(1977)也指出, 菌株对高级醇生成有很大作用^[11]。Torrens 等(2008)采用 6 种不同酵母发酵, 成品酒中高级醇含量不同^[12]。王晓茹等(2006)发现, 采用安琪和丹宝利活性干酵母发酵苹果酒, 异丁醇含量随发酵温度增加而增加, 而采用 Y 酵母发酵正好相反^[13]。

3.2 初始 pH 值

初始 pH 值影响菌种的生长和繁殖, 从而影响高级醇的生成, 这可能与菌种中某些酶的活性、菌种增殖倍数等有关。宫英振(2003)发现, 初始 pH 值升高可促进苹果酒中高级醇的生成^[14]。张崇军(2005)发现, 麦汁 pH 值愈高, 啤酒中高级醇含量愈高, 生产各阶段宜控制麦汁 pH 5.2~5.4^[15]。

3.3 发酵温度

同初始 pH 类似, 发酵温度影响菌种的酶活性及其增殖倍数, 从而影响高级醇产量。张宇赤(2003)认为, 低温缓慢发酵可控制白酒中高级醇的生成, 若发酵温度过高、发酵过快, 高级醇会较大增长^[16]。

3.4 α -氨基氮含量

通过高级醇生成途径可看出 α -氨基氮对高级醇生成有很大作用。酵母进行糖代谢合成氨基酸时, 若氮源不足, 则不能供其全部氨化, 从而生成过剩酮酸, 这些酮酸经脱羧、还原生成高级醇, 而不合成新氨基酸; 若氮源过量, 则分解代谢产生的高级醇增加。Liberatore 等(2010)发现, 用木桶较不锈钢桶发酵高级醇增加 550 $\mu\text{g/L}$, 这可能是由于木桶中含有 α -氨基氮的原因^[17-19]。张斌等(2007)发现, 在荔枝汁中添加 100 mg/L 谷氨酸可抑制高级醇生成^[20]。宫英振(2003)发现, 苹果酒中加入氮源 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 高级醇生成受到抑制且随氮源增加而减少, 但添加到一定量, 高级醇生成量不再减少反而增加^[14]。因此, 适量的 α -氨基氮含量对防止高级醇产生非常必要。

3.5 氧气含量

充氧可使酵母繁殖, 大部分高级醇随之产生, 原因是在酵母的生长繁殖阶段合成组成细胞的大量中间产物, 包括高浓度的 α -酮酸, 从而生成大量高级醇。吴继生(2003)发现, 溶氧条件差, 高级醇含量降低^[21]。Beech 等(2006)发现, 酵母通风发酵与不通风相比所产异戊醇要高^[11]。但若含氧量过低会导致发酵液中酵母数量不足、质量下降, 进而影响酒的最终品质。因此, 应合理控制含氧量以确保既能控制高级醇含量, 又能保证酒的品质。

3.6 加糖方式

若果汁含糖量不足, 果酒酿造中可添加糖, 加糖方式分为一次和多次加糖。发酵液含糖量可改变渗透压及其溶氧量, 从而影响酵母活性, 进而影响高级醇产量。因此, 改变加糖方式可控制高级醇含量。

3.7 发酵方式

啤酒工业中用密闭容器在二氧化碳压力下发酵, 酵母繁殖明显降低, 发酵副产物也减少。刘敏等(2009)发现加压密闭发酵与高温发酵相结合既可缩短发酵周期, 又可抑制高级醇生成^[22], 而张文叶等(2008)发现, 超高压处理干红枣酒使高级醇含量增高^[23]。因此, 发酵方式对高级醇的影响还有待于进一步研究。

3.8 树脂吸附

大部分高级醇在发酵中合成, 发酵一旦停止, 上述措施不再起作用, 需采取补充手段控制高级醇。采用树脂定向吸附酒中的高级醇, 不引入杂质, 能保持酒的纯净度, 并且树脂可重复使用, 能减少成本, 具有重要的理论意义与应用价值。张建华等(2006)发现树脂吸附可降低黄酒中高级醇含量, 消除酒后口干、头痛等症状^[24]。边文刚等(2006)对黄酒中高级醇处理中发现, 在温度 20 $^{\circ}\text{C}$ 、pH 4~5.5、树脂加入 5 %、静态处理 40 min 条件下, 高级醇去除率可达 62.39 %, 且此条件下感官评定结果与原

酒基本相同^[25]。

3.9 其他因素

大量研究表明,麦汁中缺乏 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、泛酸、生物素等营养物质时,酵母生长繁殖会受抑制,造成高级醇含量偏高,因为这些营养物质是许多酶的辅助因子,能激活许多酶的催化活性,缺乏它们可导致高级醇生成。另外,汪江波等(2000)发现,发酵中及时排出酵母可抑制高级醇生成,发酵后的储藏条件如温度、湿度等也影响高级醇含量^[26]。Klingshirn(1987)发现,澄清果汁比浑浊果汁发酵后含有较少高级醇^[27],Sudraud(1991)也得出相似的结论^[28]。

4 小结与展望

综上所述,选用优良菌种、控制氮源、改变 pH 值、低温发酵等均有利于降低高级醇含量。但由于原料成分不同、菌种不同以及工艺不同,目前对果酒酿制中高级醇控制还未有统一的技术规程,只能在保证果酒风味、色泽及稳定性的基础上,针对实际情况来控制高级醇含量。

通常来说,果酒中高级醇含量比白酒高,可能因为白酒酿造中“掐头去尾”工序降低了高级醇含量。近几年有报道称,果酒饮后上头还与“醇酯比”有关。有些白酒高级醇高达 1000 mg/L,但饮后并不“上头”;而果酒高级醇在 300~400 mg/L 时,就会引起头疼,原因在于白酒“醇酯比”相对果酒“醇酯比”低得多。醇类物质在人体内经醇脱氢酶转化为醛类物质使血管收缩,而酯类物质具有缓释神经紧张、使血管扩张以达到供血、供氧平衡的作用,因此适宜的“醇酯比”可以改善“上头”症状。但适宜的“醇酯比”范围鲜有报道,有待于进一步研究。另有报道称,果酒中添加对血管有扩张等作用的植物提取物可改善“上头”,对身体无害,或将成为研究的热点。

参考文献:

- [1] JECFA. Summary of evaluations performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives[S]. World Health Organization, Geneva. 1997.
- [2] Jackson, RS.. Wine Science Principles, Practice, Perception[M]. San Diego, Academic Press, USA. 2000. 306.
- [3] Beer, CT., Quastel, JH.. The effects of aliphatic alcohols on the respiration of rat brain cortex slices and rat brain mitochondria [J]. Can. J. Med. Sci. 1958, 36(6): 543-556.
- [4] Wallgren, H.. Relative in toxicating effects on rats of ethyl, propyl and butyl alcohols[J]. Acta Pharmacol. Toxicol. 1960, 16(3): 217-222.
- [5] Mangas, J. et al. Influence of cider making technology on cider taste[J]. Lebensmittelund Wissenschaft Technologie, 1994, 27(6): 583-586.
- [6] Cerdan, TG., Azpilicueta, CA.. Effect of the addition of different quantities of amino acids to nitrogen-deficient must on the formation of esters, alcohols, and acids during wine alcoholic fermentation[J]. LWT, 2008, 41(6): 501-510.
- [7] Rous, CV., Snow, R.. Reduction of higher alcohols by fermentation with a leucine-auxotrophic mutant of wine yeast[J]. Journal of the Institute of Brewing, 1983, 89(7): 274-278.
- [8] Giudici, P., Kunkee, RE. The effect of nitrogen deficiency on a sulphur-containing amino acids on the reduction of sulfate to hydrogen sulfide by wine yeasts[J]. American Journal of Enology and Viticulture, 1994, 45(1): 107-112.
- [9] Kunkee, RE., Vilas, MR. Toward an understanding of the relationship between yeast strain and flavour production during vinifications: flavour effects in vinifications of a nondistinct variety of grapes by several strains of wine yeast[J]. Viticultural and Enological Sciences, 1994, 49(1): 46-50.
- [10] Leguerinel, I. et al. Yeast strain and kinetic aspects of the formation of flavour components in cider[J]. Journal of the Institute of Brewing, 1989, 95(6): 405-409.
- [11] Beech, FW., Carr, JG. Cider and Perry. Alcoholic Beverages[M]. London: Academic Press. 1977, 139-293.
- [12] Torrens, J., et al. Different commercial yeast strains affecting the volatile and sensory profile of cava base wine[J]. Int. J. Food Microbiol. 2008, 124(1): 48-57.
- [13] 王晓茹, 王颖. 苹果酒酿造工艺及高级醇的气相色谱分析[J]. 中国食品学报, 2006, 6(1): 351-356.
- [14] 宫英振. 苹果酒酿造过程中高级醇的控制[D]. 保定: 河北农业大学, 2003.
- [15] 张崇军. 啤酒中高级醇的形成与控制[J]. 成都电子机械高等专科学校学报, 2005, (2): 25-28.
- [16] 张宇赤. 控制低温缓慢发酵 提高白酒质量[J]. 酿酒, 2003, (2): 26-27.
- [17] Liberatore, MT., et al. Aroma quality improvement of Chardonnay white wine by fermentation and ageing in barrique on lees [J]. Food Research International, 2010, 43(4): 996-1002.
- [18] Torrea, D., et al. Production of volatile compounds in the fermentation of chardonnay musts inoculated with two strains of *Saccharomyces cerevisiae* with different nitrogen demands[J]. Food Control, 2003, 14(8): 565-571.
- [19] Marco, AG., Moreno, NJ., Azpilicueta, CA.. Concentration of volatile compounds in Chardonnay wine fermented in stainless steel tanks and oak barrels[J]. Food Chemistry, 2008, 108(1): 213-219.
- [20] 张斌, 曾新安, 陈勇, 于淑娟. 添加复合氨基酸对荔枝酒发酵进程的影响[J]. 酿酒科技, 2008, (3): 23-25.
- [21] 吴继生, 肖更生, 陈卫东, 等. 桑椹酒中高级醇的研究[J]. 酿酒科技, 2003, (3): 71-72.
- [22] 刘敏, 王彦恩, 杨秀芬. 啤酒酿造过程高级醇形成的控制[J]. 食品与发酵科技, 2009, (3): 19-21.
- [23] 张文叶, 等. 超高压处理对干红枣酒中高级醇的影响[J]. 中国酿造, 2008, (3): 35-37.
- [24] 张建华, 黄君君, 陶绍木, 毛忠贵. 树脂吸附法降低酒中高级醇的工艺研究[J]. 酿酒科技, 2006, (7): 27-30.
- [25] 边文刚. 树脂降低黄酒中高级醇含量的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2006.
- [26] 汪江波, 郭建. 啤酒酿造过程中的高级醇[J]. 湖北工业学报, 2000, (1): 75-77.
- [27] Klingshirn, LM., Liu, JR., Gallander, J. F. Higher alcohol formation in wines as related to the particle size profiles of juice insoluble solids[J]. American Journal of Enology and Viticulture, 1987, 38(3): 207-210.
- [28] Ribereau-Gayon, P., Sudraud, P.. Technologia enologica moderna[J]. Brascia Edizioni AEB. 1991, 157-159.