

添加苹果汁对清香型白酒酯含量的影响*

刘 岩¹, 张彦青², 师俊玲¹, 陈木兰², 薛 洁², 李建飞², 王晓拓¹

1(西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西 杨凌, 712100)

2(中国食品发酵工业研究院, 北京, 100027)

摘 要 通过考察苹果汁的不同添加方式和添加量研究其对清香型白酒酯含量的影响。在实验室规模的基础上进行了酿造和蒸馏实验, 优化了工艺参数。结果表明, 添加苹果汁可明显提高清香型白酒主体酯含量; 理化指标及感官品评结果表明。适宜的苹果汁添加方式为混合发酵方式, 添加量为 5%。同时, 利用气质联用技术分析了加果汁白酒和原酒的挥发性香气成分。结果表明, 添加果汁后增加了 9 种白酒风味成分, 其中 8 种为酯类成分, 从而提高了白酒的质量。

关键词 苹果汁, 清香型白酒, GC/MS, 酯香

清香型白酒作为中国四大基本香型白酒之一, 以其清香纯正、醇甜柔和、自然谐调、余味净爽的特点著称于世^[1]。1996 年以前, 清香型白酒占我国市场份额较大, 作为其代表, 汾酒在 1970、1980 年代产量都较高, 1994 年又是第一家年产量突破 30 000 t 的酒种。但是近几年, 清香型白酒的市场占有率逐渐减少, 目前仅占市场份额的 10% 左右。出现这种情况一方面是由于受到浓香型白酒的冲击^[2], 但更重要的原因在于清香型白酒自身的香气特点, 据资料显示, 清香型白酒的总酯含量比浓香型白酒低 44%, 主体香气成分含量比浓香型低 47%^[3]。因此, 提高清香型白酒的酯香可能是提高产品质量, 解决其市场占有率低的关键所在。

目前, 有关清香型白酒增香方面的研究主要集中在改变工艺参数, 如缩短装甑时间、提高蒸馏技术、控制流酒温度等^[4]方面; 应用纯种微生物, 如纯种产酯酵母^[5]、生香活性酵母^[6]等。然而这些方法不具有普遍性, 而且酯香的增加幅度也很有限。

众所周知, 白酒的香气除受发酵工艺及微生物类型影响外, 原料类别也是影响香气浓度的主要因素^[7], 但受白酒传统工艺思想的束缚, 目前通过改变原料配比来提高清香型白酒酯含量的研究还未见报道。

本研究通过在传统清香型白酒的酿造原料中添加一定量的苹果汁, 研究果汁对清香型白酒酯含量的影响, 以其找到较佳的工艺参数, 为工业化生产提供

科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原 料

高粱、稻壳、大曲: 购自北京某名优白酒厂; 浓缩果汁: 购自山东鲁菱果汁有限公司。

1.1.2 主要仪器

PerkinElmer Autosystem XL 气相色谱仪, 配 FID 检测器, 美国 PE 公司; PerkinElmer Clarus600 气质联用仪, 美国 PE 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 工艺流程

热水
大曲
↓
↓
 高粱→粉碎→润糝→蒸料→扬凉→入缸发酵→出缸
 →装甑蒸馏→清香型白酒

工艺操作要点:

(1) 润糝: 加入原料量 70% 的热水(90℃), 多次翻拌, 使吸水均匀, 拌匀后堆积 24 h。堆积时用苇席覆盖堆料, 每隔 5 h 翻拌 1 次。

(2) 蒸料: 先煮沸锅底水, 在甑篦上撒 1 层稻壳(辅料), 然后装甑上料, 要求见汽撒料, 均匀上平。圆汽后, 在料上泼加 60℃ 热水, 称为“闷头浆”, 加水量为原料质量的 2%, 然后称取原料量 10% 的稻壳于红糝顶部, 蒸煮 90 min。

(3) 扬凉: 将蒸煮后的红糝趁热出甑, 泼入 30% 左右的冷水(20℃), 快速翻拌, 使其迅速冷却至室温。

(4) 入缸发酵: 加入原料量 10% 的大曲和 5% 的

第一作者: 硕士研究生(张彦青博士为通讯作者)。

*“十一五”国家科技支撑计划项目“我国优势传统食品制造业关键技术研究与应用”(No. 2007HBK36B02)

收稿日期: 2008-01-22, 改回日期: 2008-10-29

果汁(浓缩果汁稀释5倍),混合均匀后入缸发酵28 d。

(5) 蒸馏:实验室蒸馏设备为小型甑桶,按照清香型白酒厂实际甑桶比例制造而成,装粮量为2.5 kg。整个蒸馏过程均模拟大生产实际操作,采用“蒸汽两小一大”的装甑方法。接酒开始时,去除酒头(约10 mL),乙醇体积分数低于65%时停止接酒。蒸馏过程通过调节冷却水流量来控制流酒温度为25℃左右。从上甑开始到蒸馏结束,耗时约1 h,得到白酒约400 mL。

1.3 分析方法

1.3.1 主体酯含量测定^[8,9]

按国家标准GB—T 10345—2007白酒中乙酸乙酯、乳酸乙酯的试验方法(气相色谱法)进行测定。

1.3.2 GC/MS 分析条件

(1) 气相色谱条件:色谱柱:CP-Wax 57CB(30 m×0.25 mm,0.2 μm);程序升温:初始温度36℃保持4 min,4℃/min升温至60℃,10℃/min升温至130℃,15℃/min升温至205℃,保持15min;载气:N₂;流速:1 mL/min;检测器温度:260℃;进样口温度:240℃;进样量:1.0 μL;分流比为40:1。

(2) 质谱条件:EI 电离源;电子能量:70eV;电子倍增器电压:270V;扫描范围:30~450amu;离子源温度:250℃;传输线温度:205℃;溶剂延迟:6.4~8.0min;进样量:1.0 μL;不分流。

2 结果与分析

2.1 添加果汁对清香型白酒主体酯含量的影响

在白酒入缸发酵前,添加5%的果汁,按照1.2.1的工艺流程进行生产,以未添加果汁的样品作为对照,气相色谱测定成品酒的风味物质,2个酒样的基本指标如表1所示,风味物质结果如图1和表2所示。

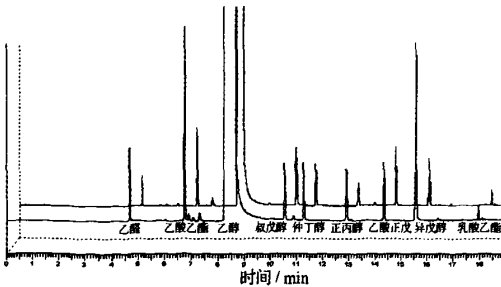


图1 原酒(上)、加果汁发酵白酒(下)气相图谱,其中乙酸正戊酯为内标物

表1 白酒理化指标测定结果

样品名称	理化指标		
	乙醇体积分数 /%	总酸(以乙酸计) /g·L ⁻¹	甲醇 /mg·L ⁻¹
原酒	75	0.47	46
加果汁发酵酒	75	0.52	72

表2 白酒中主体酯含量测定结果(n=3)

样品名称	乙酸乙酯/mg·L ⁻¹	乳酸乙酯/mg·L ⁻¹
原酒	972	312
加果汁发酵酒	2 146	338

从表1可以看出,添加果汁对清香型白酒基本理化指标无显著影响,但从图1和表2可以看出,加果汁发酵酒与原酒相比,酯香浓度增加非常显著,清香型白酒代表香气乙酸乙酯增加量达到120%,乳酸乙酯的增加量为8.3%,因此添加果汁发酵可显著提高清香型白酒主体香乙酸乙酯的含量。

2.2 果汁添加方式对清香型白酒总酯含量的影响

按照1.2.1的工艺流程,分别于入缸发酵前和出缸蒸馏前加入5%果汁,即混合发酵和混合蒸馏的添加方式,以未添加果汁的样品作为对照,气相色谱测定成品酒的风味物质,结果如图2和表3所示。

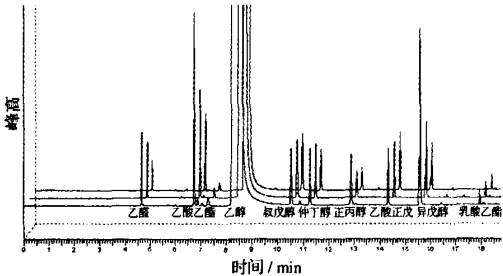


图2 原酒(上)、混合蒸馏酒(中)、混合发酵酒(下)气相图谱,其中乙酸正戊酯为内标物

表3 不同添加方式酯含量测定结果(n=3)

添加方式	乙酸乙酯/mg·L ⁻¹	乳酸乙酯/mg·L ⁻¹
原酒	972	312
混合蒸馏	1242	315
混合发酵	2146	338

与对照相比,2种添加方式均能显著提高清香型白酒主体酯乙酸乙酯的含量,但混合发酵的添加方式乙酸乙酯的增加量更为显著,其次2种添加果汁的酒样乳酸乙酯含量也稍有增加。

表3显示,混合蒸馏生产的白酒中乙酸乙酯含量达到了1 242 mg/L,与对照相比增加了270 mg/L,

可以推测这部分乙酸乙酯主要来源于苹果汁;混合发酵的白酒与对照相比乙酸乙酯的增幅达到了 1 174 mg/L,与混合蒸馏样品相比增加了 904 mg/L,这说明了除受自身含量影响外,果汁对清香型白酒中乙酸乙酯含量的影响主要是发酵过程,果汁可促进发酵过程中醇酸结合,生成更多的酯,这或许与果汁中高还原糖有关。因此本实验选择混合发酵方式作为果汁的添加方式。

2.3 果汁添加量对清香型白酒总酯含量的影响

虽然添加果汁有利于白酒中乙酸乙酯含量的提高,但并不是果汁添加量越多越好,本实验分别研究了 3%、5%、7% 的果汁添加量对清香型白酒总酯含量的影响,结果如图 3 所示。

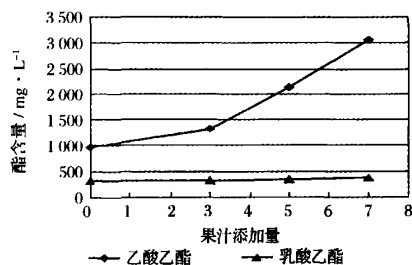


图3 不同果汁添加量对酯含量的影响

由图3可以看出,随着果汁添加量的增大,乙酸乙酯的含量不断增大,乳酸乙酯的增加不明显。但当果汁添加量达到7%时,白酒中乙酸乙酯含量达到了 3050mg/L,已超出了清香型白酒优级品的指标要求(国家标准优级品的范围为 0.80~2.60g/L),而且通过感官品评结果发现,该酒样酯香过为明显,酒体失去了平衡。因此本实验确定最适果汁添加量为5%。

2.4 果汁对清香型白酒香气种类的影响

清香型白酒中除乙酸乙酯和乳酸乙酯两大主体酯类物质外,还有其它众多风味物质。为了研究添加果汁对其它风味物质的影响,利用 GC-MS 分析了发酵前添加 5% 果汁酒样的香气物质种类。图4和图5分别为对照酒样、加果汁酒样的总离子流图。

根据总离子流图,对照酒样中共获得 18 个组分峰,加果汁白酒中共获得 27 个组分峰。通过 GC-MS 分析,结合标准样品核对,对照酒样中 14 个组分获得确切定性,加果汁白酒中 21 个组分获得确切定性;通过 TurboMass 化学工作站检索 NIST2005 标准质谱库,并结合同类柱型的典型色谱图,依照组分峰流出顺序的色谱保留规律对没有标样的 6 种组分(带“*”)进行定性。结果由表4所示。

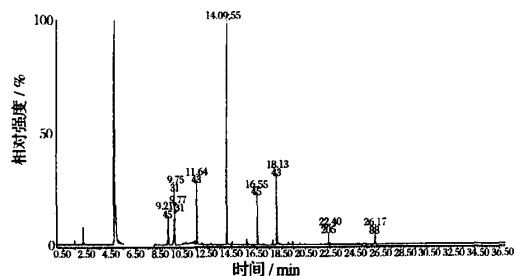


图4 对照酒样 GC/MS 总离子流图

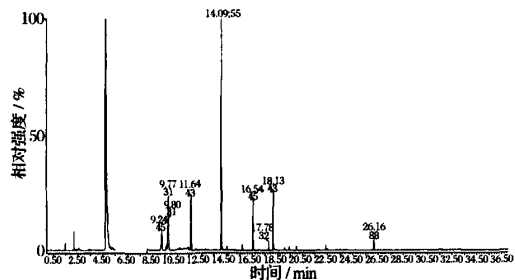


图5 加果汁白酒 GC/MS 总离子流图

表4 对照酒、加果汁发酵白酒 GC/MS 分析结果

序号	保留时间 /min	化合物名称	对照白酒	加果汁白酒
1	2.16	乙醛	✓	✓
2	4.77	乙酸乙酯	✓	✓
3	9.24	仲丁醇	✓	✓
4	9.77	正丙醇	✓	✓
5*	10.70	1,1-二乙氧基异戊烷	—	✓
6	11.64	异丁醇	✓	✓
7	12.05	乙酸异戊酯	—	✓
8	12.82	戊酸乙酯	—	✓
9	14.09	异戊醇	✓	✓
10	14.52	己酸乙酯	—	✓
11	15.70	正戊醇	✓	✓
12	15.89	庚酸乙酯	—	✓
13	16.54	乳酸乙酯	✓	✓
14	17.78	辛酸乙酯	✓	✓
15	18.13	乙酸	✓	✓
16	18.99	壬酸乙酯	—	✓
17*	19.06	3-甲基-2-己醇	✓	✓
18*	19.42	2-壬醇	✓	✓
19	20.02	癸酸乙酯	✓	✓
20*	20.42	琥珀酸二乙酯	✓	✓
21	21.76	苯乙酸乙酯	✓	✓
22	22.39	乙酸苯乙酯	—	✓
23	22.50	β-苯乙醇	✓	✓
24	23.50	十四酸乙酯	✓	✓
25	26.16	棕榈酸乙酯	✓	✓
26*	31.49	油酸乙酯	—	✓
27*	33.16	亚油酸乙酯	—	✓

注:(1)“✓”表示此成分检出;“—”表示此成分未检出。(2)序号中加“*”表示该物质仅仅通过质谱定性,没有经过标样核对;其它组分的定性均经过质谱定性,并通过标准物质核对。

由此可见,本实验中,加果汁白酒比对照酒样增加的风味物质是 1,1-二乙氧基异戊烷、乙酸异戊酯、

戊酸乙酯、己酸乙酯、庚酸乙酯、壬酸乙酯、乙酸苯乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯等 9 种物质,其中绝大部分是酯类物质。可见添加果汁不仅大幅提高了清香型白酒的主体酯含量,而且还进一步增加其它酯类物质的种类。

2.5 添加果汁对清香型白酒感官质量的影响

为了说明苹果汁对清香型白酒感官质量的影响,特邀请中国食品发酵工业研究院 4 名国家级评委对两种白酒进行感官品评,品评结果见表 5。

表 5 感官品评结果

酒样	感官指标	感官结果	评分	
			得分	总分
对照酒样	色泽和外观	无色、清亮、透明	9	78
	香气	清雅纯正、放香差	21	
	口味	入口爽净、余味不足、微苦	41	
	风格	酒体丰满、风格较突出	7	
加果汁白酒	色泽和外观	无色、清亮、透明	9	91
	香气	清香悠久、纯正、空杯留香	28	
	口味	绵甜爽净、后味长、微苦	46	
	风格	酒体较丰满、风格独特	8	

注:总分=色泽和外观(10%)+香气(30%)+口味(50%)+风格(10%)

感官品评结果表明,添加果汁的白酒无论在香气、口感等方面均优于对照酒样,而且加果汁发酵的白酒酒体更加丰满,风格更加独特、突出,品评结果充分说明了果汁混合发酵的方式可提高清香型白酒的感官质量。

香气和口感均优于对照酒样。

参 考 文 献

- 1 沈正祥,韩建书. 清香型白酒的特点优势及发展趋势[J]. 酿酒,1997(3):7~9
- 2 高月明. 对清香型白酒地位作用的思考[J]. 酿酒,2005,32(2):94~96
- 3 高月明,侯小波,沈淑梅. 清香型白酒潜力何在[J]. 酿酒,2002,29(6):6~8
- 4 李增胜. 清香型白酒蒸馏技术操作要领[J]. 酿酒科技,1992(2):20
- 5 隋延铎. 产酯酵母在白酒生产过程中的应用[J]. 酿酒,2004,31(3):16
- 6 陈文江,于凤荣,张全福,等. 生香活性干酵母在清香型大曲白酒生产中的应用[J]. 内蒙古科技与经济,2000(3):71~72
- 7 熊子书. 新工艺白酒的研究与发展[J]. 酿酒科技,2007(1):112~116
- 8 GB/T 10345.10,2007,白酒中乙酸乙酯的试验方法
- 9 GB/T 10345.12,2007,白酒中乳酸乙酯的试验方法

3 结 论

(1) 添加果汁对清香型白酒酯含量影响的实验结果表明加果汁明显提高了白酒主体酯含量,其中乙酸乙酯增加量为 120%,乳酸乙酯增加量为 8.3%。

(2) 适宜的果汁添加方式为混合发酵方式,添加量为 5% 为最佳。

(3) GC/MS 分析结果表明,与对照酒样相比,添加果汁发酵的白酒增加了 9 种风味成分,其中 8 种为酯类成分。

(4) 感官品评表明,加果汁发酵的清香型白酒的

Effects of Adding Cider on the Content of Esters of Fen-flavor Liquor

Liu Yan¹, Zhang Yanqing², Shi Junling¹, Chen Mulan², Xue Jie²,
Li Jianfei², Wang Xiaotuo¹

1(College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

2(China National Research Institute of Food and Fermentation Industry, Beijing 100027, China)

ABSTRACT The effects of adding cider on the content of esters of Fen-flavor liquor were studied in this paper. The optimal adding way of cider was obtained by laboratory scale fermentation and distillation experiments, as well as the proportion. The results were as follows: Adding cider could significantly improve the main esters of Fen-flavor liquor. According to the physical and chemical parameters as well as sensory evaluation, the optimal adding way was the method of mixed fermentation, and the optimal adding proportion was 5%. Meanwhile the volatile aroma compounds of control liquors and experimental liquors were analyzed by GC-MS. The results showed that adding cider could increase the quantity of aroma components of Fen-flavor liquor, among them the quantity of ester components was 8.

Key words cider, Fen-flavor liquor, GC/MS, ester components