

影响衡水老白干酒酯中酯含量变化的相关性分析

黄建华¹,王继花¹,张煜行²,张希君²,赵长新¹

1(大连工业大学生物与食品工程学院,辽宁大连,116034) 2(河北衡水老白干酿酒集团,河北衡水,053000)

摘要 以4月份入池酒醅为例,监测衡水老白干老五甬工艺发酵过程中主要酯类、化学物质、微生物动态变化。实验结果表明,老白干香型酒发酵过程中主要酯类、微生物、化学物质3者间的变化有明显趋势,分析结果对于实际生产具有一定的指导意义。

关键词 老白干香型,发酵,微生物,乳酸乙酯,乙酸乙酯

衡水老白干酒是中国名优白酒之一,是老白干香型白酒的代表^[1]。其主要芳香物质由乳酸乙酯和乙酸乙酯组成,且 $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{乳酸乙酯})=(0.8\sim 1.2):1$ ^[2]。乳酸乙酯主要是酒醅带人和发酵过程中乳酸菌产生大量乳酸酯化形成。乙酸乙酯是酵母菌在酒精发酵时的副产物和原粮配酯工艺操作法在酒醅发酵中残存的多量乙酸经生物酯化而成^[3]。最近几年来,对浓香白酒中的相关酯类研究报道日益增多^[3~5]。但对于老白干酒的酯类分析的文章并不多见,笔者通过在线监测酒醅发酵过程中酯类及相关指标变化,从而对衡水老白干酒醅发酵代谢过程中乳酸乙酯和乙酸乙酯的生成影响做初步探讨,以期为企业实际生产提供参考。

1 试验试剂与仪器

1.1 试验试剂

重铬酸钾(分析纯);浓硫酸(分析纯);乳酸乙酯(色谱纯);乙酸乙酯(色谱纯);乙酸正丁酯(色谱纯);无水乙醇(色谱纯)。

1.2 试验器材

分析天平,上海海康电子仪器厂;PHS-3C型精密酸度计,上海雷磁仪器厂;电子天平,上海海康电子仪器厂;岛津GC-14C型气相色谱仪,岛津苏州;FZ102微型植物试样粉碎机,天津泰斯特仪器有限公司。

2 试验内容和方法

2.1 样品来源及采样方法

样品来自衡水老白干酒厂,取样时分别在发酵缸的上、中、下3层取,每层取3个点并将其混匀。实验

取样时间按入池0,2,4,6,8,11,14,17,20,25,28 d采集。监测4月份入池酒醅中乳酸乙酯和乙酸乙酯的变化及相关指标。

2.2 测定方法

pH测量:用酸度计测量^[4]。水分含量测量:烘箱干燥^[5]。乙醇含量测量:采用重铬酸钾法^[6]。酵母菌对数:活菌计数法^[7]。细菌对数:活菌计数法^[7]。霉菌对数:活菌计数法^[7]。乳酸乙酯和乙酸乙酯的测量:样品处理,取样品5 g加入无水乙醇(CP)25 mL振荡浸提24 h^[8]。

采用气相色谱法进行测定。色谱条件:

(1)仪器:岛津GC-14C,带FID检测器;色谱柱:LZP-930Φ0.53 mm×18 m;浙江大学N2000气相色谱数据工作站;SGH-300高纯氢发生器。

(2)柱温:70℃恒温;进样器温度:250℃;检测器温度:230℃。

(3)氢气流量:10 mL/min;空气流量:120 mL/min;氮气流量:13 mL/min。

(4)进样:取5 mL率浸出液,加入0.1 mL 2%乙酸正丁酯为内标,进样量0.5 μL。

3 结果与讨论

3.1 品温和水分变化

如图1所示,发酵过程中的酒醅品温在0~2 d明显下降。2 d后迅速升高,到第4天达到最大值。入池的酒醅为22℃,4 d之后又持续下降,并出现小幅度波动。这是由于发酵前期的降温主要是受淀粉降解速度小和菌体生长的影响,之后经历了一个迅速提高的过程。在发酵过程中受地层温度和微生物的自身代谢影响,使酒醅品温度产生波动。老白干酒醅入池水分含量控制在53%左右,发酵过程中水分是含量上升,前4 d水分迅速升高到58%,发酵中后期变化趋于平稳,出池含水量60%。酒醅发酵过程中

第一作者:硕士研究生。

收稿日期:2006-12-28,改回日期:2007-05-17

微生物代谢十分旺盛,产生大量的水分。

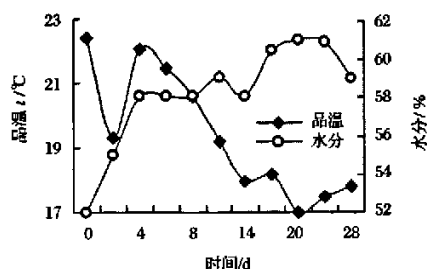


图1 品温和水分含量随时间变化趋势

3.2 pH和乙醇变化

如图2所示,入池酒酯pH 3.89,发酵前期pH变化曲线呈波浪式,发酵10 d以后趋于平稳,出池时pH 3.9。发酵过程中变化原因是在酒酯发酵的前2 d酵母菌等发酵微生物快速繁殖,致使pH快速下降。在中后期因为微生物代谢趋缓和数量递减,酒酯发酵过程中pH和酸度曲线的整体趋势平稳。乙醇作为白酒酯类的前体物质之一,对白酒的酯化起重要的作用。图2所示,0~10 d酒酯中乙醇的含量随着发酵时间的推移而不断增加,在10 d以后酒精含量保持稳定,同时发酵进入以产酸和产酯为主的阶段,由于酯化作用以及呼吸作用都会消耗乙醇,酒精含量趋于稳定。在酒精发酵中受到品温和产酒微生物影响,在发酵中后期乙醇含量趋于平稳,出池时酒酯中乙醇含量在9.7 mL/100 g。

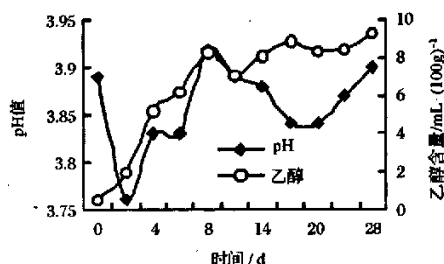


图2 pH和乙醇含量随时间变化趋势

3.3 霉菌和酵母菌对数变化

如图3所示,霉菌对数动态变化,在0~4 d霉菌含量稳中有降,维持在一个较高的范围($2.17 \times 10^4 \sim 1.08 \times 10^4$)个/g,4~11 d是个相对平稳过程,在11 d以后霉菌迅速减少,17 d后霉菌数几乎为0。原因是霉菌主要是来源于曲,且好氧,因而在发酵前期霉菌的数量较多,并主要参与完成淀粉质原料的糖化过程。发酵后期,由于氧气耗尽,霉菌可利用的营养物减少,霉菌数量急剧减少,在发酵后期基本消失。

细菌的对数值动态变化,在0~4 d细菌的含量呈迅速降低的趋势,含量最低时可达 1.62×10^4 个/g,之后又逐渐升高,第14天霉菌含量最高为 3×10^5 个/g,之后细菌数不断下降。原因是酒酯发酵细菌分为兼性厌氧细菌和兼性好氧菌,在发酵前期酒酯中氧气不断减少使兼性好氧菌数量下降,在氧气消耗殆尽使兼性厌氧细菌(乳酸菌)迅速繁殖,产生了波动上升的曲线。在发酵后期细菌能利用的营养物质在不断减少,细菌数也在下降。酵母菌对数值动态变化,在0~6 d酵母菌数量呈现一个急剧增加的过程,最高为 1.1×10^7 个/g。品温在第4天达到最高点的22℃,说明4 d以后,就基本上完成了酵母菌从菌体增殖向酒精发酵方向的角色转换,在4~14 d是酒精发酵的最旺盛期间,酒精发酵在14 d后趋于减弱。在发酵后期酵母菌基本上一直处于厌氧和酸性的环境,一些有机性代谢产物的积累,不利于酵母菌的大量增殖(酵母菌的酯化作用酶主要为胞内酶)。

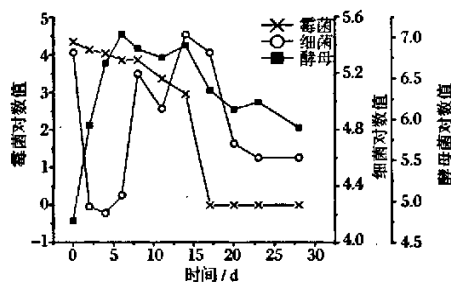


图3 霉菌、细菌和酵母菌对数值随时间变化趋势

3.4 乳酸乙酯和乙酸乙酯含量变化

如图4所示,乳酸乙酯在酒酯中变化是经过一个先下降再上升的过程。入池时酒酯中乳酸乙酯含量为19.14 mg/100 g,经过一个波浪式下降在第8天为最低,6.81 mg/100 mg。之后开始不断地积累,出池时含量达到38.27 mg/100 g。乙酸乙酯的变化与乳酸乙酯相似,在0~8 d是一个缓慢下降的过程,在第8天含量为8.51 mg/100 g,然后缓慢上升,出池时为22.31 mg/100 g。在乳酸乙酯含量变化过程中,在0~2 d乳酸乙酯含量上升,主要原因是酒酯中的溶氧可以使发酵中的微生物分泌酯化酶,提高了乳酸乙酯的含量。在发酵的中前期,由于乙醇含量低,分泌酯化酶的能力小,酯的分解率高,造成了乳酸乙酯和乙酸乙酯含量不断下降。在发酵中后期,产生的乙醇不断减少,乙醇含量很高和产酯的前体物质不断积累,酿酒酵母数量不断减少,乳酸菌和生香酵母(球

拟酵母属)数量高,造成了发酵后期乳酸乙酯和乙酸乙酯的含量不断提高^[9]。在图3中,在发酵后期霉菌的数量几乎为0,酵母含量在保持一个较高水平,充分说明了老白干酒发酵中生香酵母和生香细菌是主要的产酯微生物。

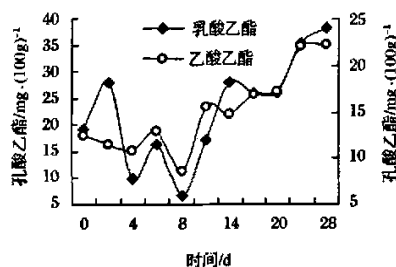


图4 乳酸乙酯和乙酸乙酯值随时间变化趋势

4 结论

通过对衡水老白干老五甬工艺发酵过程中酯类的变化及相关指标进行的动态检测和分析,酒酯在发酵过程中酯类及相关指标的变化存在一定的规律性。主要表现为:

(1) 在发酵前期,乳酸乙酯先是缓慢下降,从第8天开始升高,出池时比入池提高99.95%。乙酸乙酯的含量变化与乳酸乙酯变化相似,出池时提高了

78.34%。

(2) 发酵中后期,主要是产酯阶段,这一阶段中生香酵母和细菌是主要产酯微生物,乙醇发酵基本停止,水分含量不断升高,品温也在下降。

参考文献

- 1 衡水地区制酒厂. 衡水老白干[M]. 北京:中国食品出版社,1988. 2~7
- 2 李泽霞,姜东明. 衡水老白干酒贮存老熟的研究[J]. 酿酒科技,2004(4):55~56
- 3 沈怡方. 白酒中四大乙酯在酿造发酵中形成的探讨[J]. 酿酒科技,2003(5):28~31
- 4 大连轻工业学院. 食品分析[M]. 北京:中国轻工业出版社,1994. 86~89
- 5 沈怡方. 白酒生产技术全书[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998. 598~608
- 6 岳元媛,向文良. 白酒发酵糟醅中残余酒精含量检测方法的探讨[J]. 中国酿造,2005(7):55~57
- 7 杨文博. 微生物学实验[M]. 北京:化学工业出版社,2004. 37~41
- 8 沈尧绅,王海平. 固态发酵酒酯中微量香气成分分析方法的研究[J]. 酿酒,1995(1):62~64
- 9 施安辉,周波. 酯酶的微生物类群酯化特性及应用前景[J]. 中国酿造,2002(6):14~16

Research on Esterase in Fermentation Grains of Hengshuilao Baigan Flavor Liquor

Huang Jianhua, Wang Jihua, Zhang Yuhang, Zhang Xijun, Zhao Changxin

1(College of Biotechnology and Food Technology, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

2(Hengshui Lao Baigan Liquor-making Group, Hengshui 053000, China)

ABSTRACT The changes of chemical composition, ester, microbe, in ferment grains paste were detected on a continuous basis and were analyzed dynamically during multiple feeding solid fermentation of Lao Bai Gan liquor. The biological changes during the fermentation were obvious. The analysis showed significance in terms of providing guidelines for mass production of this type of liquor.

Key words laobaigan-flavour, fermentation, microbe, ethyl lactate, ethyl acetate

信息窗

英国发现燕麦含有可产生抗生素的酶

英国科学家在燕麦中发现了一种可以产生抗生素的酶,这一发现将有助于科学家培育出能抗作物疾病如全蚀病的谷物。

这种酶是由英国诺里奇研究中心的科研人员发现的,被命名为 Sad2。全蚀病是一种由真菌引发的作物疾病,它感染作物的根部,具有很强的破坏力。而研究人员发现,Sad2 可以在作物中最容易受到真菌攻击的地方制造出抗菌物质。

研究人员说,这种酶是从一个古老而又稳定的酶群中进化而来的。这项研究数据显示,Sad2 是从细胞色素 P450 酶群通过基因复制进化而来,其功能从原先生成固醇转为制造叫做 AVENACIN 的抗菌物质。