

高温流化 α -化工艺对酿造黄酒风味的影响*

张建华, 陶绍木, 毛忠贵

(江南大学工业生物技术教育部重点实验室, 江苏无锡, 214122)

摘 要 以传统蒸饭黄酒为参照, 分析了高温流化 α -化工艺对酿造黄酒风味的影响。结果表明: 高温流化 α -化米黄酒和蒸饭黄酒的酒精度、糖分、酸度和挥发酯含量基本相同, 但氨基酸含量降低。呈味物质中, 甜味、鲜味、涩味氨基酸含量相差不大, 但苦味氨基酸含量明显低于蒸饭黄酒, 有机酸含量则高于蒸饭黄酒; 主要呈香物质中, 酯类物质的种类增多, 含量也高于蒸饭黄酒, 以丙醇、异丁醇、异戊醇为代表的高级醇含量明显高于蒸饭黄酒, 含氮杂环类香味化合物无论从种类上还是从含量上都明显高于蒸饭黄酒, 赋予黄酒特殊的香味。由于 2 种黄酒的酿造工艺相同, 说明大米高温流化 α -化工艺是影响酿造黄酒风味的主要因素。

关键词 高温流化 α -化, 黄酒, 风味

高温流化 α -化是一种淀粉“干法糊化”工艺, 其原理是利用高温热气流使大米内部的水分瞬间蒸发, 从而破坏淀粉之间的氢键, 使淀粉 α -化^[1]。高温流化 α -化后的大米和传统的蒸饭一样容易被淀粉酶分解成可发酵性糖, 为酵母生长和酒精发酵提供碳源。高温流化 α -化免去了传统黄酒生产工艺中的洗米、浸泡、蒸饭和水淋冷却等多废水工序, 减轻了对环境的污染。更有意义的是, 高温流化 α -化过程中, 大米中的淀粉、蛋白质在高温下的热降解产物之间发生了剧烈的美拉德反应, 从而形成了大量的吡嗪、吡咯、噻吩、噻唑等杂环类香味化合物, 赋予高温流化 α -化大米一种特殊的奶油香味^[2]。

本文选用相同的大米, 分别经过“高温流化 α -化”和“蒸饭”2 种不同的糊化方法处理后, 采用相同的发酵工艺酿造黄酒, 在对成品黄酒的常规理化指标分析和风味感官评定的基础上, 利用动态顶空-气质联用色谱法、高效液相色谱法等分析方法, 比较 2 种黄酒中氨基酸、挥发性香味物质、杂环化合物和有机酸等主要风味物质的差别, 探讨高温流化 α -化工艺对酿造黄酒风味的影响。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪 器

Trace Mass 气-质联用色谱, 美国 Finnigan 公司; Agilent 1100 高效液相色谱仪, 美国 Agilent 公司; 氨基酸自动分析仪, 日本岛津仪器公司。

第一作者: 在读博士, 助理工程师。

* 江苏省科技攻关计划项目 (No. cy20030017)

收稿日期: 2008-01-07

1.1.2 试 剂

乙酸正丁酯、正丙醇、正丁醇及异戊醇为气相色谱纯试剂 (上海化学试剂有限公司), 其余均为分析纯试剂。

1.2 实验与分析方法

1.2.1 发酵试验

取 2 份大米各 200 g, 分别高温流化 α -化 (270℃, 55s) 和蒸饭 (100℃, 45min), 冷却后移入三角瓶中加水定重到 700 g, 接种发酵。发酵条件相同: 麦曲量 10%, 接种量 12%, 前发酵: 30℃, 4d。后发酵: 15℃, 16d。发酵结束后压榨, 并用 0.45 μ m 微孔滤膜过滤待用。

1.2.2 感官评定方法

采用盲评的方式依据香气、口味的特征, 综合评价酒的整体风格。

1.2.3 酒精度、糖分、总酸、氨基酸氮的测定

参见标准 GB/T 13662-2000。

1.2.4 挥发酸、挥发酯测定

水蒸气蒸馏-滴定法^[3]。

1.2.5 高级醇测定

气相色谱法, 以乙酸正丁酯为内标。酒样先按照测定酒精度的方法蒸馏、定容到 100 mL, 取 10 mL, 准确加入配制好的乙酸正丁酯内标 0.1 mL。色谱条件: 气相色谱柱: PEG-20M, 30 m \times 0.25 mm, 液膜厚度 0.25 μ m。进样口温度: 220℃, 检测器温度: 220℃。程序升温: 起始温度 60℃, 维持 2 min, 以 10℃/min 升温至 160℃, 保持 3 min, 进样量 0.8 μ L。

1.2.6 挥发性香味物质测定

酒样预处理同上, 动态顶空法进样。

气相色谱条件: 色谱柱, OV1701, 30 m \times 0.25

mm,液膜厚度 0.25 μm ;程序升温:起始温度为 34℃,保留 4 min,以 10℃/min 的速度升至 60℃,再以 4℃/min 的速度升至 140℃,最后以 15℃/min 的速度升至 250℃,保留 10 min;进样口温度:260℃;分流比:12:1;载气:He,流量为 0.8 mL/min;进样量:1 μL 。

质谱条件:电离方式:EI⁺;发射电流:150 μA ;电子能量:70eV;接口温度:250℃;离子源温度:200℃;检测器电压:350V。

1.2.7 杂环香味化合物测定^[4,5]

取 200 mL 酒样,浓盐酸调节 pH<1,真空蒸发浓缩至 20 mL,用 60 mL 乙醚分 3 次萃取,弃乙醚萃取液,水相用 30%NaOH 调节 pH>9,60 mL 乙醚分 3 次萃取,合并萃取液,加入内标后高纯 N₂ 吹扫浓缩至适当体积。

气相色谱条件:色谱柱:OV-1701 柱,30 m×0.25 mm,液膜厚度 0.25 μm ;柱温:34℃ 恒温 3 min,以 4℃/min 程序升温到 60℃,在以 8℃/min 升温到 100℃,继续以 12℃/min 升温至 250℃,继续恒温 10 min;进样口温度:250℃;分流流量:10 mL/min;载气流量:0.8 mL/min;载气:He;进样量:1 μL 。

质谱条件:电离方式:EI⁺;发射电流:150 μA ;电子能量:70eV;接口温度:250℃;离子源温度:200℃;检测器电压:350 V。

1.2.8 有机酸测定^[6,7]

准确吸取样品 10.00 mL,用纯水定容至 50 mL。用 20~25 mL 甲醇过 Sep-Pak C₁₈ 柱,将柱活化处理,再用纯净水 20 mL 冲洗,以除去甲醇。吸取 5mL 样液过 Sep-Pak C₁₈ 柱,丢弃前 2~3mL,后接过柱液 2 mL。

色谱条件:流动相:0.01 mol/L KH₂PO₄ 水溶液,pH 2.30;流速:1.0 mL/min;柱温:28℃;紫外检测波长:215 nm;运行时间:20 min;进样量:10 μL 。

1.2.9 黄酒中氨基酸测定^[8]

酒样用 0.02 N 的 HCl 稀释 25 倍后上机检测。

色谱条件:离子交换柱,柱长 2.6 mm×150 mm;柱温:53℃;柱压:80~130 kg/cm²;茚三酮流速:0.3 mL/min;标准蛋白质分析程序。

2 结果与讨论

2.1 常规理化指标分析比较

从表 1 可知,高温流化 α -化米黄酒和蒸饭黄酒的

酒精度、糖分、酸度和挥发酯含量大致相同,而氨基酸氮和挥发酸 2 项指标明显低于蒸饭黄酒。这说明高温流化 α -化工艺对淀粉的糊化效果与蒸饭相同,高温流化 α -化米的液态发酵能正常进行。但由于在高温流化 α -化过程中,蛋白质深度变性,严重脱水交联,部分蛋白质和糖类发生了美拉德反应,导致高温流化 α -化米中蛋白质可降解性降低^[1],成品酒中氨基酸含量低于蒸饭黄酒。

表 1 高温流化 α -化米黄酒和蒸饭黄酒常规理化指标

理化指标	高温流化 α -化米黄酒	蒸饭黄酒
酒精度/%	14.20	14.40
糖分/g·L ⁻¹ (以葡萄糖计)	3.52	3.21
总酸/g·L ⁻¹ (以乳酸计)	4.35	4.28
氨基酸态氮/g·L ⁻¹	3.20	4.35
挥发酸/g·L ⁻¹	0.25	0.51
挥发酯/g·L ⁻¹	0.39	0.37

2.2 氨基酸种类与含量分析比较

从高温流化 α -化米和蒸饭黄酒中共检测出 18 中氨基酸,如表 2 所示。2 种黄酒中甜味、鲜味、涩味氨基酸含量相差不大,但高温流化 α -化米中苦味氨基酸含量,特别是含有游离羟基、氨基的精氨酸、亮氨酸

表 2 高温流化 α -化米和蒸饭黄酒中氨基酸含量

氨基酸名称	保留时间 /min	高温流化 α -化米 黄酒含量/mg·L ⁻¹	蒸饭黄酒 含量/mg·L ⁻¹
甜味氨基酸			
甘氨酸	4.35	98.00	103.47
丙氨酸	5.93	201.93	237.92
丝氨酸	3.36	68.28	67.91
苏氨酸	4.69	41.43	44.57
半胱氨酸	8.68	21.26	19.67
甲硫氨酸	9.61	30.78	35.77
脯氨酸	16.56	157.78	141.13
总含量		521.46	546.97
苦味氨基酸			
组氨酸	4.12	42.62	32.53
精氨酸	6.27	79.94	257.43
缬氨酸	9.37	62.28	67.02
亮氨酸	11.90	102.77	135.36
异亮氨酸	11.21	37.65	41.56
苯丙氨酸	11.00	73.76	96.88
色氨酸	10.43	51.66	18.49
赖氨酸	12.49	54.13	88.78
总含量		504.81	738.05
涩味氨基酸			
半胱氨酸	8.68	21.26	19.67
鲜味氨基酸			
天冬氨酸	1.14	59.19	62.41
谷氨酸	1.25	164.36	167.42
总含量		223.55	229.83
活性氨基酸			

和赖氨酸等美拉德反应活性较高的氨基酸含量明显低于蒸饭黄酒中的含量。这种氨基酸组成的改变,有利于减少成品黄酒的后苦味。氨基酸含量减少主要是因为高温流化 α -化工艺中,大米中蛋白质通过脱水、脱羧和脱氨等反应使蛋白分子之间交联、聚合;在无水或水分含量较低的情况下,经过“ β -转变”机制发生脱氨反应^[9],破坏了蛋白酶降解的作用位点,降低了大米中蛋白质在酿造过程中的可降解性。

2.3 感官评定结果比较

表3 高温流化 α -化米黄酒和蒸饭黄酒感官评定结果

项 目	高温流化 α -化米黄酒	蒸饭黄酒
颜 色	金黄色	浅黄色
清 浊	酒液清亮透明	酒液清亮透明
香 味	黄酒特有的醇香,并有类似奶油香味	黄酒特有的醇香,有较明显麦曲气味
口 感	淡爽,柔和,酒体协调,无异味	醇厚,鲜美,酒体较协调,无异味

2.4 挥发性香味物质分析比较

为探讨高温流化 α -化工艺对黄酒中挥发性香味物质的影响,采用动态顶空进样-气质联用色谱法分

感官评定结果如表3所示。大米高温流化 α -化处理后,外观呈微黄到金黄色,并具有浓郁的焦香味^[1]。在酿造过程中,其颜色和香气也引入成品黄酒中,使酒液颜色呈金黄色;高温流化 α -化米黄酒的色泽较蒸饭黄酒深,具有黄酒特有醇香的同时,还有一种与蒸饭黄酒不同的令人愉快的奶油香味,掩盖了麦曲的气味;由于大米高温流化 α -化后酿造的成品黄酒中氨基酸含量比蒸饭黄酒低,所以口味更加淡爽。

析了2种黄酒中挥发性香味物质的种类及相对含量的差别,结果如表4所示。

表4 高温流化 α -化米黄酒和蒸饭黄酒挥发性香味物质

化合物	保留时间 /min	高温流化 α -化米黄酒中 相对含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	蒸饭黄酒中相对 含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
酯 类			
乙酸乙酯	2.90	14.40	8.89
丁酸乙酯	7.77	0.17	—
乳酸乙酯	9.93	47.22	18.97
乙酸异戊酯	10.69	0.04	—
2-羟基-3-甲基丁酸乙酯	14.07	1.28	0.24
乳酸丁酯	14.39	0.34	—
丙二酸二乙酯	14.73	0.13	—
己酸乙酯	16.11	1.32	0.28
乳酸异戊酯	16.40	0.26	0.20
乳酸戊酯	16.44	0.17	0.08
丁二酸二乙酯	18.08	6.41	7.18
丁二酸乙酯	19.32	49.57	27.10
醇 类			
丙 醇	4.50	40.75	26.61
异丁醇	5.00	181.57	102.84
异戊醇	6.80	134.74	68.65
2,3-丁二醇	11.20	56.78	43.37
β -苯乙醇	15.40	84.21	86.25

注:表4中所有物质含量均为与内标的相对含量,内标乙酸正丁酯含量为5.01 mg/kg。

从表4可以看出,黄酒中的酯类主要以乙酸乙酯、乳酸乙酯、丁二酸二乙酯和丁二酸乙酯为主。高温流化 α -化米酿造酒中检测出的酯类物质的种类比蒸饭黄酒多,含量也高于蒸饭黄酒。其次,高温流化 α -化米黄酒中以丙醇、异丁醇、异戊醇为代表的高级醇含量高于蒸饭黄酒中的含量。其原因一方面可能是因为高温流化 α -化米中蛋白质过度变性,可降解

性降低,造成发酵液中酵母可同化氨基酸含量下降,氨基酸异生作用加强,造成成品酒中高级醇含量增加;另一方面,大米经过高温流化 α -化,大米颗粒内部产生丰富的孔隙,比表面积增大^[1],有利于淀粉酶和酵母作用,因而发酵速率快,发酵升温快,导致高级醇含量增加。

2.5 含氮杂环类香味物质分析比较

高温流化 α -化过程中大米中蛋白质、淀粉、脂肪等大分子物质分解的同时,游离氨基和羰基之间在高温低湿条件下,发生剧烈的美拉德反应形成大量的杂环类香味化合物,使高温流化 α -化米有一种浓郁的“焙烤”香^[2],从表 5 可以看出,高温流化 α -化米中含

氮杂环类香味化合物无论从种类上还是从含量上都明显高于蒸饭黄酒,2 种黄酒从原料,酿造工艺到成品酒处理所有过程完全一致,唯一不同的就是原料 α -化方式不同,说明大米高温流化 α -化过程中形成的吡嗪类等杂环化合物能保留在成品酒中。

表 5 高温流化 α -化米黄酒和蒸饭黄酒中杂环类香味物质

化合物	保留时间/min	高温流化 α -化米黄酒中	蒸饭黄酒中相对含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
		相对含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	
吡 嗪	6.23	0.52	—
2-甲基噻唑	8.47	0.08	—
2-甲基吡嗪	9.25	2.56	0.16
2,5-二甲基吡嗪	11.98	0.68	0.02
2,6-二甲基吡嗪	12.03	0.8	0.01
2-乙基吡嗪	12.15	0.4	—
2,3-二甲基吡嗪	12.3	0.76	0.01
呋喃甲醇(糠醇)	12.85	0.92	0.08
二甲基噻唑啉	13.01	0.24	—
2-乙基-6-甲基吡嗪	14.19	0.32	—
2-乙基-5-甲基吡嗪	14.24	0.12	—
三甲基吡嗪	14.29	0.04	—
2-乙基-3-甲基吡嗪	14.33	0.04	—
2-乙基-3,6-甲基吡嗪	15.77	1.72	—
2-乙基-3,5-甲基吡嗪	15.97	0.08	—
2,3-二乙基-5-甲基吡嗪	16.95	0.04	—
3,5-二乙基-2-甲基吡嗪	17.05	0.12	—
2-乙酰基吡嗪	17.45	0.04	—

注:表 5 中所有物质含量均为与内标的相对含量,内标乙酸正丁酯的含量为 5.01 mg/kg 。

蒸饭和发酵过程中也会因美拉德反应形成少量吡嗪类杂环化合物,但从表 5 可知,其种类和含量均很少。

对于含氮杂环类化合物中吡嗪类、噻唑类化合物的香味特征一般描述为奶油香、爆玉米花香、焦香和巧克力香味^[2]。因此,高温流化 α -化米黄酒中这种有别于蒸饭黄酒、令人愉快的奶油香味的化学本质为以吡嗪类为主的杂环类香味化合物,而这些化合物都是在大米高温流化 α -化处理过程中形成的。

2.6 有机酸含量分析比较

有机酸是黄酒中的重要口味物质,“无酸不成酒”,它在黄酒中有增加浓厚感和减少甜味的作用,赋予酒类以口感活泼、爽口,它能促进酯类稳定,并能促进其他风味物质呈良好口味。但酸过多或不协调,会使黄酒风味恶化。

原料处理方法的不同,会影响黄酒发酵过程中有机酸形成,进一步影响到成品酒的口感。从表 6 可以看出,高温流化 α -化米酿造酒中的有机酸种类与蒸饭黄酒相同,但含量明显高于蒸饭黄酒中的含量。除外源酸外,黄酒中的有机酸是酵母等微生物代谢的产物,实验中发现,高温流化 α -化米的发酵过程容易出

现“前急后缓”现象(数据未给出),在后酵期生酸较多。因此,高温流化 α -化米的发酵工艺不能简单套用蒸饭黄酒的发酵工艺,有待优化。

表 6 高温流化 α -化米黄酒和蒸饭黄酒有机酸含量

化合物	保留时间/min	高温流化 α -化米黄酒中	蒸饭黄酒中相对含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
		相对含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	
草 酸	4.848	32.56	21.46
丙酮酸	6.765	59.64	36.85
苹果酸	6.682	654.52	587.64
α -酮戊二酸	7.740	25.67	38.56
乳 酸	8.332	1 235.60	1 034.25
乙 酸	8.532	1 764.25	1 564.23
柠檬酸	10.923	45.21	58.46
富马酸	11.757	68.45	73.26
琥珀酸	6.898	135.25	146.78
酒石酸	5.357	86.54	68.54

3 结 论

(1)高温流化 α -化米黄酒具有传统蒸饭黄酒的一般特征,各项理化指标与蒸饭黄酒基本相近,仅氨基态氮和挥发酸含量低于蒸饭黄酒中含量,表明高温流化 α -化工艺适用于黄酒生产。

(2)和传统蒸饭黄酒比较,高温流化 α -化米黄酒酯类物质的种类多,含量高,并含有大量吡嗪类含氮杂环香味化合物,赋予黄酒愉快的奶油香味。

(3)高温流化 α -化米黄酒中高级醇和有机酸含量明显增多,表明传统的蒸饭黄酒发酵工艺不适用于高温流化 α -化米,其发酵工艺有待研究。

参 考 文 献

- 1 张建华,陶绍木,朱益波,等.高温流化 α -化在酿酒用大米预处理中的应用[J].食品与生物技术学报,2006,25(2): 88~92
- 2 李 和,李佩文,于振华,等.食品香料化学-杂环香味化合物[M].北京:中国轻工业出版社,1992
- 3 赵光鉴.黄酒生产分析与检验[M].北京:中国轻工业出

版社,1987

- 4 薛长湖,李兆杰,肖 辉,等.白酒中几种含氮杂环化合物[J].青岛海洋大学学报,1994,24(3): 357~363
- 5 范文来,徐 岩.从微量成分分析浓香型大曲酒的流派[J].酿酒科技,2000(5): 92~94
- 6 田 鹏,徐 焯,邓桂春,等.测定啤酒和白葡萄酒中有机酸的离子排斥色谱法[J].分析测试学报,2002,21(4): 68~70
- 7 谢文逸.酒类酸度及有机酸分析进展[J].酿酒科技,2002,(2): 81~82
- 8 王树英,徐 岩.中国黄酒与日本清酒中氨基酸成分和成因研究与分析[J].酿酒,1997,(6): 10~11
- 9 Riha W E, Izzo H V, Zhang J, et al. Nonenzymatic deamidation of food proteins[J]. Critical Reviews in Food Science & Nutrition, 1996, 36(3): 225~255

The Effect of High Temperature Gelatinization on the Flavor of Chinese Rice Wine

Zhang Jianhua, Tao Shaomu, Mao Zhonggui

(The Key Laboratory of Industrial Bitechology, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT By comparison with traditional wine from steam treated rice, the effect of high temperature gelatinization on the flavor of brewed rice wine was analyzed. The results showed that, except for the lower amino acid content, the contents of ethanol, sugar, acid and volatile ester in high temperature gelatinization treated rice wine was approximately the same with traditional wine. The flavor amino acid contents of fresh taste, sweet taste, and astringent taste have little difference. The bitter taste amino acids were obviously lower than the traditional wine while the organic acid contents were higher than the traditional one. With more ester varieties and higher ester contents, high temperature gelatinization treated rice wine had more aroma compounds and higher alcohols such as propanol, isobutanol and isoamyl alcohol. Since the brewing process was the same in two kinds of rice, high temperature gelatinization may be the main factor that influences the wine flavor.

Key words high temperature gelatinization, rice wine, flavor

信 息 窗

百事可乐推出节省 20%塑料原料的包装瓶

美国纽约州帕切斯市消息,百事可乐(Pepsi)正在推出最轻的 500mL 非碳酸饮料的包装瓶。使用该瓶减少了 20% 的塑料用量,可以减少 2 000 万磅的环境废物。

立顿冰茶(Liptoniced tea)、纯果乐(Tropicana)果汁饮料、Aquafina Flavor Splash 和 Aquafina Alive 4 种饮料将采用新的包装瓶。12 瓶或 24 瓶一箱。新包装除了所含塑料比原来的至少减少 20%,标签尺寸也减小 10%外,用于包装成箱的外层收缩薄膜也会减少 5%。

对包装瓶进行“轻量化”革新是百事公司努力实现“目的性绩效(Performance with Purpose)”(即:要在创造良好的经济效益的同时,回报所服务的社区)”的一个良好实例这个项目意味着对包装进行严格审视,在不有损设计、功能或口味的情况下努力减小包装和想方设法减少、重新使用、回收利用塑料。

百事使用新技术使包装瓶的外壳变薄,同时,瓶子的结构合理,能保护饮料成分,但瓶子仍然很坚固,能满足存放和运输的需要。