

微波辐射对浓香型白酒中乙酸和乙酸乙酯的影响

Effect of microwave radiation on acetic acid and ethyl acetate in Luzhou-flavor liquor

代佳慧¹ 刘建学^{1,2} 韩四海^{1,2} 李璇^{1,2} 刘金科¹

DAI Jia-hui¹ LIU Jian-xue^{1,2} HAN Si-hai^{1,2} LI Xuan^{1,2} LIU Jin-ke¹

董新罗¹ 李佩艳^{1,2} 徐宝成^{1,2} 罗登林^{1,2}

DONG Xin-luo¹ LI Pei-yan^{1,2} XU Bao-cheng^{1,2} LUO Deng-lin^{1,2}

(1. 河南科技大学食品与生物工程学院, 河南 洛阳 471023;

2. 河南省食品原料工程技术研究中心, 河南 洛阳 471023)

(1. College of Food and Bioengineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang, Henan 471023, China; 2. Henan Engineering Research Center of Food Material, Luoyang, Henan 471023, China)

摘要:使用微波辐射对 3 种不同陈酿时期、不同品质的浓香型白酒进行不同温度的处理,每隔 20 min 测量酒体中乙酸和乙酸乙酯的含量。结果表明,微波辐射可以加快白酒中乙酸含量的减少,而乙酸乙酯含量随辐射时间的延长而增加。当微波辐射时间为 20~100 min 时,乙酸乙酯含量增加趋势呈 S 型曲线。通过拟合,认为在该时间段内,可以用 Logistic 回归模型来描述乙酸乙酯的变化规律。

关键词:浓香型白酒;陈化;微波辐射

Abstract: Microwave irradiation was used to treat three kinds of luzhou-flavor liquors with different ages and qualities at different temperatures, and the contents of acetic acid and ethyl acetate in the liquor were measured every 20 min. The results showed that microwave irradiation could accelerate the reduction of acetic acid content in liquor, while ethyl acetate content increase with the extension of irradiation time. When the microwave irradiation time was between 20 and 100 min, the increasing trend showed an S-shaped curve. Through the fitting study, the logistic regression model could be used to describe the change of ethyl acetate during this time period.

Keywords: luzhou-flavor liquor; aged; microwave radiation

白酒是中国传统的酒类品种,其独特的酒香与储藏陈酿时间紧密相关^[1]。储藏陈酿工艺可以使白酒中的杂质沉淀下来,提升白酒的香味,改善白酒的口感^[2-4]。然而酒厂中新酿成的白酒具有非常浓烈和辛辣刺激的口感,新酒必须经过 1 年以上的储存陈酿来使其有害物质以及刺激性气味减少甚至消失,同时使口感变得柔顺绵长、符合消费者的口味。这种通过储存新酿制的白酒用于改善白酒口感的过程称为白酒老熟、陈酿或陈化^[5]。由于白酒自然陈酿时,酒体中的各种分子变化十分缓慢,出现白酒生产周期长,酒体损耗等问题会导致白酒生产成本提高^[6-8]。为缩短白酒陈酿的时间,可以采取人工催陈的方法^[9-10]。

有关酒类催陈老熟方面的研究,在 20 世纪 80 年代就已有关于酒类人工催陈技术的报道。雷鸣书^[11]报道了使用红外线辐射对白酒进行催陈可以缩短白酒的贮存期;江洪声等^[12]通过使用电磁对“醇古大曲”酒进行处理,将白酒的老熟期缩短了 6 个月;蒋茂贵等^[13]使用毛细管超滤膜对白酒进行催陈,阐述了白酒老熟时分子内部的缔合反应;李宏涛等^[14]使用臭氧对白酒进行处理,说明了使用臭氧对白酒进行催陈可使新酒味减轻、高级脂肪酸乙酯含量降低;樊迪等^[15]以超高压水射流技术对白酒进行催陈,结果显示,压力越大,酒体风味及口感越好,且处理后再放置 6 个月口味更佳。但是这些催陈手段均存在一定的不足,例如红外辐射虽然可以达到催陈白酒的效果,但短时间内效果并不是特别明显;使用臭氧对白酒催陈,臭氧的制备成本较高且不能重复利用;使用超高压催陈白酒对催陈设备的质量有一定要求,成本较高且存在一定安全隐患等。本试验采用微波辐射对白酒进行催

基金项目:国家自然科学基金项目(编号:31471658);河南省自然科学基金项目(编号:162300410074);河南省科技攻关项目(编号:172102310694)

作者简介:代佳慧,女,河南科技大学在读硕士研究生。

通信作者:刘建学(1964—),男,河南科技大学教授,博士。

E-mail:jx_liu@163.com

收稿日期:2018-08-16

陈,微波对白酒中各种缔合分子群有切割作用和致热效应。一方面微波可以将白酒中大型缔合分子切割成小分子,使得白酒口感更佳醇香;另一方面,微波的热效应能够增加白酒内分子的活性,加快酒体中的物理化学反应,最终不但可以在短时间内达到更好的催陈效果,而且微波设备常见,成本较低,可以循环利用,也不会对酒体造成二次污染^[16]。

白酒中的有机酸是酒体香味的主要成分之一,同时也是发生酯化反应进而生成酯类化合物的必需物质之一^[17]。适量的酸类物质可使酒体口感饱满、浓郁。新酒中一般酸的含量过多,因此新酒的酒味一般都比较粗糙,甚至入口会有酸味;而如若酸的含量过少,则会使酒味淡薄,后味短^[18]。酯类化合物是白酒中最主要的物质^[19]。其中乙酸乙酯是一种具有香蕉或苹果果香味的物质,有刺激性、涩味和白酒的清香感^[20]。在浓香型白酒中,如果乙酸乙酯的含量过高,会使酒的口感略显淡薄。因此控制乙酸乙酯和己酸乙酯的比例较为重要。本试验拟讨论微波催陈对乙酸和乙酸乙酯含量的影响,以期探索出这两种物质含量在催陈过程中的变化规律。

1 材料与方法

1.1 材料

新酿优级浓香型杜康原酒(1号样品)、4年陈酿优级浓香型杜康原酒(2号样品)、中档浓香型杜康原酒(3号样品):酒精度为 65% Vol,杜康控股有限公司。

1.2 仪器

傅里叶变换近红外光谱仪:Vector 33 型,德国布鲁克公司;

实验室微波合成反应仪:XH-MC-1 型,北京祥鹤科技发展有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 微波处理 将 1、2、3 号样品分别分为 6 组,每组分别在 35、40、45、50 °C 下进行微波处理,处理时间分别为 0、20、40、60、80、100 min。取待测样品于烧瓶中,使用硅胶塞将烧瓶口密封,将烧瓶放入实验室微波合成反应仪中,按照所设定时间和温度分别对 6 组样品进行处理。设置微波功率为 500 W,当酒体温度逐渐接近所设置的温度时,微波合成仪将通过自身的计算系统计算出适合的功率,然后微波合成仪自动将微波的输出功率调节到所需功率,从而使酒体温度处于相对稳定状态,实现自动控温。为减少白酒成分挥发,待样品处理完成后,将密闭的烧瓶置于自来水中降温,至样品恢复室温后再进行成分检测。

1.3.2 成分检测 使用傅里叶变换近红外光谱仪测量出微波处理后白酒样品中乙酸和乙酸乙酯的预测值,找出成分含量的变化趋势。

(1) 采集微波处理后白酒样品红外图谱:将实验室温

度控制在 20~25 °C。打开傅里叶变换近红外光谱仪预热 30~40 min。打开 OPUS 6.5 光谱采集及分析软件进行信号检查并保存峰位,光谱仪参数设置:采样方式为透射采样,使用 InGaAs 检测器,光谱扫描范围为 12 000~4 000 cm^{-1} ,仪器分辨率为 8 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次。放入空的比色皿,以空气作为参比背景,然后将处理后的待测白酒样品移至 1 mm 的石英比色皿的 1/2~2/3 处,放入样品采集室进行近红外图谱的采集。每个样品重新装样测定采集 3 次,并求平均值作为最终光谱数据。

(2) 红外图谱的分析:使用 OPUS 6.5 光谱采集及分析软件进行光谱分析,将采集到的图谱导入到已经建立好的乙酸和乙酸乙酯的近红外白酒快速检测模型中进行数据计算,每个样品的 3 个扫描图谱会得到 3 组数据,求平均值,得出最终预测值的数据^[21-23]。

2 结果与分析

2.1 白酒样品处理后的近红外图谱

从图 1 可以看出,白酒样品在近红外区域有多个明显的吸收峰,并且经过不同时间以及温度处理后的白酒样品出现的吸收峰相似,但吸收峰的大小和强度有较为明显的不同。

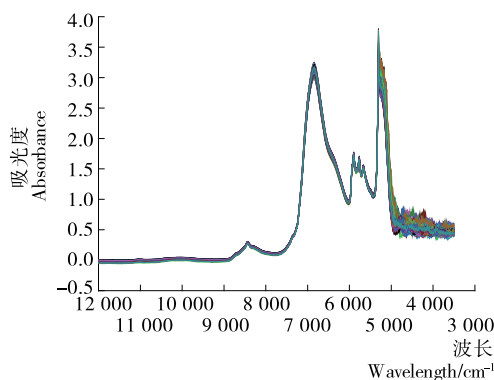


图 1 白酒样品红外吸收图谱

Figure 1 Infrared absorption spectrum of liquor sample ($n=72$)

2.2 乙酸含量的变化

由图 2 可知,在微波的作用下,随着处理时间的延长,3 种不同样品原酒中乙酸含量都发生了明显的变化。随着时间的变化,3 种原酒样品中乙酸的含量都处于动态变化过程中。在 0~100 min 时乙酸含量有增有减,增加是因为原酒在陈酿过程中部分乙醇分子经过氧化反应生成大量乙酸,致使乙酸含量增加;减少是由于乙酸分子和乙醇分子之间相互作用发生了酯化反应生成乙酸乙酯,乙酸消耗导致酒体中乙酸含量减少;最终乙酸含量呈减少趋势,说明酯化反应的强度总体要大于氧化反应的。

新酿优级原酒中乙酸含量为 80.373 mg/100 mL,经过 50 °C,100 min 的微波辐射处理后,乙酸含量变为

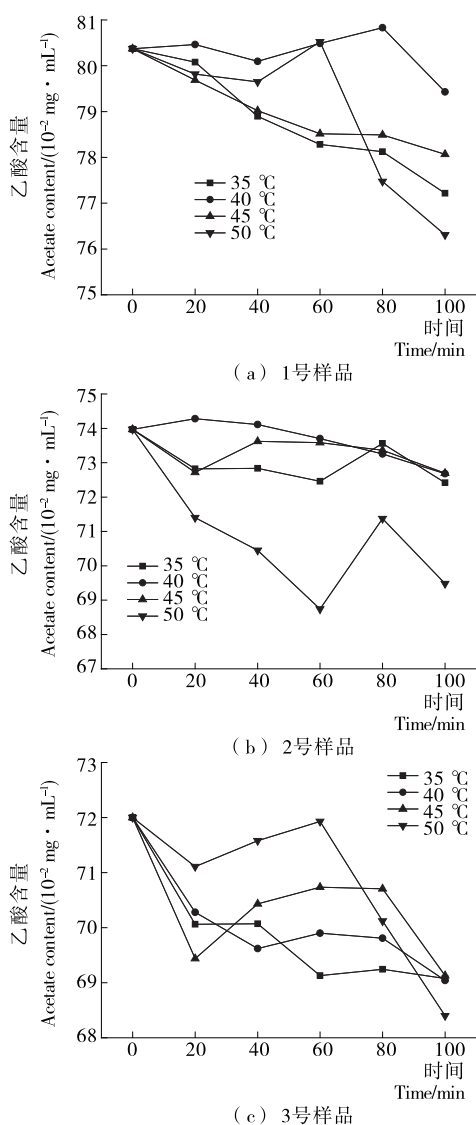


图2 不同处理样品中乙酸含量的变化曲线

Figure 2 Curve of acetic acid content in different treated samples

76.310 mg/100 mL, 乙酸较其他温度减少幅度最大, 达到了 4.060 mg/100 mL; 经过 40 °C, 100 min 的微波处理后, 乙酸含量变为 79.430 mg/100 mL, 乙酸减少幅度最小, 为 0.940 mg/100 mL。4 年陈酿优级原酒中乙酸含量为 73.968 mg/100 mL, 通过对比可以发现新酿优级原酒经过 4 年时间的自然陈酿, 酒体中乙酸含量减少了 6.405 mg/100 mL。说明微波辐射与自然陈酿相比, 前者能够快速减少新酿白酒中乙酸含量, 能够有效缩短白酒陈酿时间; 在微波处理时间相同的条件下, 温度也会对乙酸含量减少有较大的影响。

4 年陈酿优级原酒及 4 年陈酿中档原酒中乙酸含量分别为 73.968, 72.000 mg/100 mL, 经过对比发现 2 种白酒虽然经过了相同时间的自然陈酿, 但是不同等级白

酒中乙酸含量不同。优级白酒比中级白酒中的乙酸含量更高。这是由于一方面适量的乙酸在白酒中可以使酒体丰满醇厚、回味悠长; 另一方面, 白酒中主要呈香物质是酯类, 只有足够多的酸类物质作为基础, 才能在陈化过程中生成更多的酯类物质, 使白酒口感更加香醇浓厚。

2.3 乙酸乙酯的变化

由图 3 可知, 在微波辐射处理前 20 min, 3 种原酒样品中乙酸乙酯含量都有不同程度地减少, 20 min 后乙酸乙酯含量开始缓慢增加。这种现象产生的原因可能是白酒中的各种物质在微波作用下相互之间发生反应, 其中包括乙酸乙酯水解使酒中乙酸乙酯含量减少, 还有乙酸和乙醇之间发生酯化作用生成乙酸乙酯, 使乙酸乙酯含

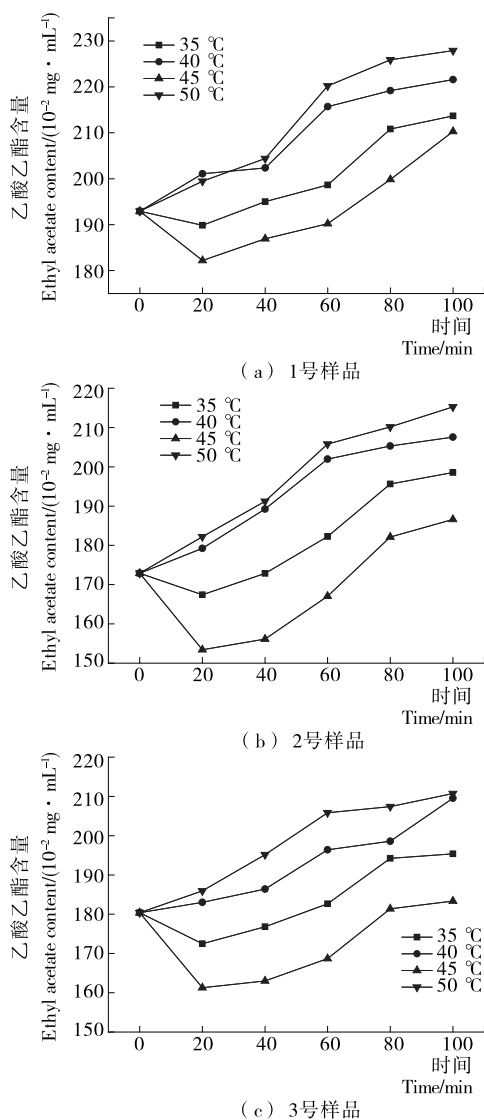


图3 不同处理样品中乙酸乙酯含量的变化曲线

Figure 3 Curve of ethyl acetate content in different treated samples

量增加。在 20 min 之前,水解作用占据主导地位,因此表现出乙酸乙酯含量减少;20~100 min 时酯化作用占据主导地位,结果表现为 3 种白酒原酒样品中乙酸乙酯含量都有不同程度地升高。并且在微波不同处理温度下,乙酸乙酯最终增加的量也有所不同。这说明在微波处理时间相同的条件下,温度对乙酸乙酯的增加作用也有所不同,整体表现出 $50\text{ }^{\circ}\text{C}>40\text{ }^{\circ}\text{C}>35\text{ }^{\circ}\text{C}>45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

在 20~100 min 时,从图 3 中还可以看出,乙酸乙酯的含量随着时间的延长而增加,其含量变化曲线形状近似 S 形。采用 Logistic 回归模型的拟合研究,其模型为:

$$Y = \frac{1}{1 + e^{-\beta_0 t}} + \beta_1, \tag{1}$$

式中:

Y ——物质的含量,mg/100 mL;

β_0, β_1 ——拟合系数;

t ——时间,min;

e ——自然常数。

用相关系数 r 和标准差 s 对模型进行检验并对微波处理时间进行单因素方差分析,检验结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,3 种样品在不同温度下相关系数 $r>0.95$,说明微波处理时间与白酒中乙酸乙酯浓度具有相关性;标准差 s 的值均接近于 0,说明乙酸乙酯浓度的实测值与建立的 Logistic 回归方程离散程度小,因此该回归方程拟合度高。单因素方差分析结果如表 2 所示。表 2 中 3 种白酒样品的 F 值 $>F_{0.01(1,18)}$,显著性 $P<0.01$,说明微波处理时间对白酒中乙酸乙酯含量的影响极显著。

3 结论

本试验研究了不同温度下微波辐射对浓香型白酒中乙酸和乙酸乙酯含量的影响。结果表明,微波辐射可以加快白酒原酒中乙酸减少和乙酸乙酯的增加,能使其快

表 1 拟合系数及检验结果

Table 1 Fitting coefficient and test results

样品	处理温度/ $^{\circ}\text{C}$	β_0	β_1	r	s
1 号	35	0.998	0.005	0.979	0.012
	40	0.999	0.005	0.953	0.016
	45	0.998	0.006	0.978	0.014
	50	0.998	0.005	0.979	0.015
2 号	35	0.998	0.006	0.985	0.015
	40	0.998	0.006	0.951	0.022
	45	0.997	0.007	0.978	0.021
	50	0.998	0.006	0.973	0.019
3 号	35	0.998	0.006	0.977	0.014
	40	0.998	0.006	0.981	0.012
	45	0.998	0.007	0.964	0.018
	50	0.998	0.005	0.970	0.015

表 2 时间单因素方差分析[†]

Table 2 Time one-way anova

样品	方差来源	SS	f	MS	F 值	P
1 号	回归	0.044	1	0.044	19.991	0.001
	残差	0.040	18	0.002		
	总计	0.084	19			
2 号	回归	0.082	1	0.082	14.976	0.001
	残差	0.099	18	0.005		
	总计	0.181	19			
3 号	回归	0.048	1	0.048	11.046	0.004
	残差	0.078	18	0.004		
	总计	0.125	19			

[†] $F_{0.01(1,18)}=8.28$ 。

速达到陈酿之后的状态。在相同时间内,50 $^{\circ}\text{C}$ 时微波辐射对白酒中乙酸和乙酸乙酯含量变化更有利。在 20~100 min 时,白酒中乙酸含量随微波处理时间的延长而降低,而乙酸乙酯含量随处理时间的延长呈 S 型曲线增加。经拟合检验和方差分析,3 种白酒的 F 值 $>F_{0.01(1,18)}$,微波处理时间对乙酸乙酯含量的影响极显著,可以用 Logistic 回归模型来描述该时间段乙酸乙酯的变化规律。

虽然微波辐射可以缩短白酒的陈酿时间,但是微波辐射忽略了金属离子对白酒老熟过程中的影响,且白酒熟化后会出现一定程度的“回生”现象。因此,在未来白酒人工催陈技术的发展中,采用多种不同原理的催陈手段进行复合处理可能成为今后研究的主要方向。

参考文献

[1] 徐占成. 中国名酒剑南春的独特酒体风味质量及经典工艺特色[J]. 酿酒科技, 2010(11): 53-56.

[2] 白雪, 刘有智, 袁志国. 白酒催陈技术的发展与用用现状[J]. 中国酿造, 2009(11): 1-4.

[3] FAN Wen-lai, QIAN Michael C. Characterization of aroma compounds of Chinese “Wuliangye” and “Jiannanchun” liquors by aroma extract dilution analysis[J]. J Agr Food Chem, 2006, 54(7): 2 695-2 704.

[4] 王允圃, 任娜, 刘玉环, 等. 白酒陈酿技术的研究进展[J]. 中国酿造, 2011(7): 5-8.

[5] 梁承红, 蒋耀庭, 邢红宏. 酒的物理方法催陈[J]. 中国酿造, 2007(7): 1-6.

[6] 谭力, 张文学. 浅析白酒的人工老熟[J]. 酿酒, 2008(4): 57-59.

[7] 张苗苗, 陆栋, 曹国珍, 等. 电子束辐照浓香型白酒催陈效果的研究[J]. 原子核物理评论, 2014(2): 218-223.

[8] 阎玮, 毕阳. 白酒陈化机理及陈化技术研究进展[J]. 甘肃农业, 2017(22): 28-32.

[9] 陈立生. 白酒老熟过程讨论[J]. 金筑大学学报: 综合版, 1999(1): 113-117.

(下转第 54 页)

由于不同香气物质阈值不同,各成分之间可能相互影响,香气成分对果酒的影响与其含量并不呈正相关,所以不能单依据香气成分含量评价香坊肠杆菌发酵果酒与安琪酵母发酵果酒的优劣。要解决此问题可结合感官品评评价香坊肠杆菌发酵果酒。

参考文献

- [1] 赵光奎, 向泽攀, 胡文艺, 等. 我国果酒酿造工艺现状及发展趋势[J]. 农产品加工, 2018, 447(1): 68-69.
 - [2] 叶春苗. 我国果酒研究发展现状[J]. 农业科技与装备, 2016, 261(3): 60-61.
 - [3] 陈静, 程晓雨, 潘明, 等. 中国果酒生产技术研究现状及产业未来发展趋势[J]. 食品工业科技, 2017, 38(2): 383-389.
 - [4] GU Chun-tao, LI Chun-yan, YANG Li-jie, et al. Enterobacter xiangfangensis sp. nov. isolated from Chinese traditional sourdough, and reclassification of Enterobacter sacchari Zhu et al. 2013 as Kosakonia sacchari comb. nov.[J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2014, 64(8): 2 650-2 656.
 - [5] 徐赛男, 吴祖芳, 张鑫, 等. 浙东腌冬瓜产组胺微生物的分离及产组胺特性研究[J]. 现代食品科技, 2015, 31(10): 115-121.
 - [6] 陈梦娟, 周红丽, 蒋立文, 等. 一株产乙醇细菌的分离筛选与鉴定[J]. 食品与机械, 2017, 33(7): 31-34.
 - [7] JONES J A D, KERR R G, HALTLI B A, et al. Temperature and pH effect on glucose production from pretreated bagasse by a novel species of, Citrobacter, and other bacteria[J]. Heliyon, 2018, 4(6): 657.
 - [8] 张品, 左勇, 谢光杰, 等. 复合菌发酵对野生猕猴桃果酒风味物质的影响[J]. 食品工业科技, 2017, 38(19): 213-217.
 - [9] 王洋洋, 王积武, 吴志莲, 等. 不同酵母菌株发酵苹果酒香气成分比较[J]. 食品工业, 2016, 37(8): 280-284.
 - [10] 高雅慧, 李子杰. 母乳挥发性成分固相微萃取-气质联用检测条件的优化及测定[J]. 食品工业科技, 2018, 39(6): 199-203.
 - [11] 张峻松, 张文叶, 毛多斌. 干红山楂果酒风味物质的研究[J]. 酿酒, 2003, 30(5): 44-46.
 - [12] 李记明, 段辉, 赵荣华, 等. 苹果酒主要风味成分的分析研究[J]. 食品科学, 2007, 28(12): 362-365.
 - [13] WILLIAMS A A. Flavour research and the cider industry[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2013, 80(5): 455-470.
 - [14] 齐晓茹, 赵翊, 张玉杰, 等. 赤霞珠干红葡萄酒风味物质成分分析[J]. 酿酒科技, 2016, 269(11): 112-115.
 - [15] 李记明, 樊玺, 阮士立, 等. 苹果酒香味成分与感官质量研究[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(7): 87-90.
 - [16] 魏晓华. 市售葡萄酒风味物质与感官品质的关系分析[J]. 酿酒科技, 2015, 255(9): 78-81.
 - [17] 黄卉, 何丹, 李来好, 等. 复合添加剂对鲟鱼籽酱挥发性成分的影响[J]. 食品科学, 2015, 36(12): 97-103.
 - [18] 刘盼盼, 许勇泉, 尹军峰, 等. 主要水质因子对清香型黄山毛峰茶挥发性成分的影响[J]. 中国食品学报, 2016, 16(1): 245-257.
 - [19] 嵇海峰, 倪辉, 陈峰, 等. 巴氏灭菌对瑯溪蜜柚汁挥发性成分及香味的影响[J]. 中国食品学报, 2015, 15(5): 225-232.
 - [20] 李记明, 贺普超. 中国野生葡萄酒风味成分分析[J]. 果树学报, 2004, 21(1): 11-16.
 - [21] 何义, 张伟, 赵红梅, 等. 鸭梨果酒香气成分分析[J]. 园艺学报, 2006, 33(6): 1 267-1 268.
 - [22] 康明丽, 潘思铁, 郭小磊. 不同处理柑橘果汁发酵果酒中游离态及键合态风味物质分析[J]. 食品科学, 2016, 37(2): 153-159.
 - [23] 马海燕, 曹雪丹. 不同酵母发酵宁夏赤霞珠葡萄酒风味分析[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(3): 152-156.
- (本文系 2018 年湖南省研究生创新论坛一等奖论文)
-
- (上接第 36 页)
- [10] 刘明. 浓香型白酒酿造过程中酸类物质的调控[J]. 酿酒科技, 2014(8): 62-64.
 - [11] 雷鸣书. 红外线人工催陈白酒[J]. 酿酒科技, 1985(4): 11-14.
 - [12] 江洪声, 黄晓春. 磁处理加速醇古大曲酒老熟的研究[J]. 食品科学, 1987(10): 6-8.
 - [13] 蒋茂贵, 沈青, 喻力行, 等. 毛细管超滤膜对白酒的催陈作用[J]. 水处理技术, 1993, 19(1): 6-10.
 - [14] 杨婷, 农绍庄, 刘畅, 等. 白酒的微波陈化研究[J]. 食品工业, 2014(2): 109-112.
 - [15] 李宏涛, 王冰, 李次力. 臭氧对蒸馏白酒的催陈、除浊效果的研究[J]. 酿酒, 2004, 31(2): 75-77.
 - [16] 樊迪, 王盛民, 詹源文. 白酒超高压水射流催陈技术研究[J]. 酿酒科技, 2010(3): 89-91.
 - [17] 付淑凤. 探索色谱-质谱联用法区别白酒和啤酒[J]. 电子测试, 2013(13): 279-280.
 - [18] 贾巧唤, 任石苟. 浅述酸、酯、醇等成分对白酒的影响[J]. 食品工程, 2009(4): 12-13.
 - [19] 蔡定域, 任兴碧, 赵鹏骥, 等. 己酸和乙醇的酯化反应动力学: 白酒老熟机理初探[J]. 食品与发酵工业, 1990(1): 28-40.
 - [20] 周靖, 侯格妮, 邹雪, 等. 红曲霉 MZ-1 菌株液态发酵产酯条件的优化研究[J]. 酿酒科技, 2014(2): 22-26.
 - [21] 刘建学, 张卫卫, 韩四海, 等. 白酒基酒中己酸、乙酸的近红外快速检测[J]. 食品科学, 2016, 37(4): 181-185.
 - [22] 张卫卫, 刘建学, 韩四海, 等. 白酒基酒中醛类物质的傅里叶变换近红外光谱检测[J]. 食品科学, 2016, 37(6): 111-115.
 - [23] 吴同, 谭超. 近红外光谱同时测定白酒中总酯和杂醇油[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(10): 1 460-1 463.