

引用格式: 张祺玲, 徐远芳, 周毅吉, 等. 辐照处理对高粱小曲白酒品质的影响 [J]. 湖南农业科学, 2023 (2): 81-84.

DOI:10.16498/j.cnki.hnnykx.2023.002.017

辐照处理对高粱小曲白酒品质的影响

张祺玲¹, 徐远芳¹, 周毅吉¹, 张菊华², 易靖超¹, 刘伟², 李文革¹

(1. 湖南省核农学与航天育种研究所, 湖南省农业生物辐照工程技术研究中心, 生物辐照技术湖南省工程研究中心, 湖南长沙 410125; 2. 湖南省农产品加工研究所, 湖南长沙 410125)

摘要: 为了探究辐照对高粱小曲白酒催陈的效果, 采用电子鼻、电子舌检测技术和气相色谱分析法研究了不同剂量 (0、2、4 和 6 kGy) 辐照处理后高粱小曲白酒的气味、滋味及主要成分含量的变化。结果表明: 不同剂量辐照处理后样品的主要气味组分不变, 均为 W5S (氮氧化物)、W1S (烃类物质)、W1W (无机硫化物)、W2S (醇类和部分芳香型化合物)、W2W (芳香化合物和有机硫化物), 但辐照处理对高粱小曲白酒气味产生明显影响; 不同剂量辐照处理后样品滋味指标中苦味差异不显著 ($P > 0.05$), 甜味和酸味差异显著 ($P < 0.05$), 其中样品的酸味表现出随着辐照剂量的增加而酸味值增加的趋势; 不同剂量辐照处理样品的主要成分含量与对照的差异随着辐照剂量的增大而增大。总体而言, 高粱小曲白酒经辐照处理后表现出一定程度的老熟现象, 其变化规律符合白酒自然老熟规律, 可在生产过程中尝试用辐照催陈高粱小曲白酒, 以提升其品质。

关键词: 高粱小曲白酒; 辐照; 气味; 滋味; 主要成分; 品质分析

中图分类号: TS262.3

文献标识码: A

文章编号: 1006-060X (2023) 02-0081-04

Effect of Irradiation on Quality of Sorghum Xiaoqu Baijiu

ZHANG Qi-ling¹, XU Yuan-fang¹, ZHOU Yi-ji¹, ZHANG Ju-hua², YI Jing-chao¹, LIU Wei², LI Wen-ge¹

(1. Hunan Institute of Nuclear Agricultural Science and Space Breeding, Hunan Engineering Technology Research Center of Agricultural Biological Irradiation, Hunan Biological Irradiation Technology Engineering Research Center, Changsha 410125, PRC;

2. Hunan Agricultural Products Processing Institute, Changsha 410125, PRC)

Abstract: To explore the effect of irradiation on aging of sorghum Xiaoqu Baijiu, electronic nose and electronic tongue detection technology and gas chromatography were used to analyze changes of odor, flavor and main components of sorghum Xiaoqu Baijiu after different doses of irradiation treatments (0, 2, 4, and 6 kGy). Results showed that the main volatile components of sorghum Xiaoqu Baijiu were the same before and after different doses of irradiation treatments, including W5S (nitrogen oxides), W1S (hydrocarbons), W1W (inorganic sulfides), W2S (alcohols and some aromatic compounds), and W2W (aromatic compounds and organic sulfides), but the irradiation treatment had obvious effect on the odor of sorghum Xiaoqu Baijiu; there were no significant differences in bitter taste index among different treatments ($P > 0.05$), but there were significant differences in sour taste and sweet taste indexes ($P < 0.05$), and the sour taste value increased with the increase of irradiation doses. The differences in the content of main components in sorghum Xiaoqu Baijiu samples between different doses of treatments and CK (0 kGy) increased with the increase of irradiation doses. Generally, after irradiation treatments, sorghum Xiaoqu Baijiu exhibits a certain degree of aging which conforms to the natural aging rule of Baijiu, so it can try to use irradiation to promote the aging of sorghum Xiaoqu Baijiu in the production process, thus improving its quality.

Key words: sorghum Xiaoqu Baijiu; irradiation; odor; taste; main components; quality analysis

白酒为中国特有的一种蒸馏酒, 是世界六大蒸馏酒 (白兰地、威士忌、伏特加、金酒、朗姆酒、中国白酒) 之一^[1]。中国酒业协会第五届理事会工作报告指出, 2015—2019 年我国白酒利润增幅达

99.5%, 利润分配占比严重向优质白酒倾斜, 预示着白酒产业正在向高质量发展稳步推进^[2]。其中陈酿白酒占据了重要地位^[3]。由于白酒自然老熟耗时耗资, 因此通过技术手段缩短白酒的陈化老熟过程对白酒生产企业有着极其重要的经济意义。

目前白酒自然陈化主要包括“缔合说”“酯化说”“氧化说”“溶出说”“挥发说”这 5 种机理学说^[4], 基于这 5 种机理学说研究出的人工催陈技术主要分

收稿日期: 2022-12-07

基金项目: 湖南农业科技创新资金项目 (2020CX03-3)

作者简介: 张祺玲 (1986—), 女, 湖南新化县人, 副研究员, 主要从事辐射加工应用研究。

通信作者: 李文革

为物理催陈法、化学催陈法和生物催陈法^[3]。其中辐照催陈是使被辐射酒体中分子发生电离,产生自由基从而加速酒体中的氧化酯化反应。林平等^[5]研究表明,以 2~3 kGy 的辐照剂量处理白酒既可快速降低酒中杂醇和糠醛的含量,又不会引起酒中酯类物质的降解,有助于提升酱香型白酒的顺口性和香味协调性;张义杰等^[6]研究表明,采用 8 kGy 单圈辐照剂量处理的方式有助于浓香型白酒熟化;何江等^[7]研究表明,在 10 kGy 剂量范围内,清香型白酒中相对组分变化规律与白酒自然陈化变化规律相似。但目前利用辐照技术加速小曲白酒陈化的研究报道较少。

高粱小曲白酒属于清香型白酒^[8],具有醇香清雅、酒体柔和、回甜爽口、纯净怡然的风格特征^[9],小曲白酒用曲量少、出酒率高,几乎在全国白酒生产省份都有生产,尤其在中国南部的安徽、湖南、湖北、江西、贵州、云南、四川、重庆等地产量较高^[10]。为了探究辐照处理对小曲白酒催陈的效果,以高粱小曲白酒为研究对象,比较了不同辐照剂量处理后白酒的香气特征差异,以期为辐照催陈小曲白酒提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试高粱小曲白酒购自湖南某酒厂。主要试剂有 30 种白酒组分混合标样(色谱纯)、氯化钠(分析纯)等。试验用水为超纯水。主要仪器与设备有 7890B 气相色谱仪、7890B-5977A 气质联用仪(美国 Agilent 科技有限公司),PEN3 型电子鼻系统(德国 AIRSENSE 公司),TS-5000Z 电子舌系统(日本 INSENT 公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 高粱小曲白酒的辐照处理 ^{60}Co - γ 射线辐照在湖南省农业科学院核农学与航天育种研究所湖南辐照中心进行,辐照方式采取动态步进式,辐照剂量设定为 0、2、4 和 6 kGy,分别编号 CK、R2、R4、R6;样品贮藏 3 个月后进行后续试验。

1.2.2 电子鼻、电子舌测定 直接将进样针头插入电子鼻的顶空瓶中进行测定,采样时间为 1 s/组;传感器自清洗时间为 120 s;传感器归零时间为 10 s;样品准备时间为 5 s;进样流量为 400 mL/min;分析采样时间为 120 s。取 10 mL 白酒与 50 mL 纯水混合均匀,上电子舌仪器测定,采样时间为 1 s/组,分析采样时间为 120 s。

1.2.3 气相色谱分析 (1) 气相色谱条件。升温程

序: 60℃保持 5 min, 3.5℃/min 升至 200℃, 维持 5 min。进样口温度 250℃, 色谱柱为 HP-INNOWAX 毛细管柱(30 m×320 μm ×0.5 μm), 载气(高纯氮)流速为 1 mL/min, 分流比约 20:1, 氢气流速为 30 mL/min, 空气流速为 400 mL/min;直接进样,进样量 1 μL 。(2) 定量方法。分别吸取 30 种白酒混合标样和试验待测样品各 5 mL,加入 0.1 mL 内标样(乙酸丁酯和 2-乙基丁酯),记录混标峰和样品峰及二者内标峰的保留时间和峰面积,计算目标分析成分的相对校正因子,分析成分含量。

1.3 数据分析

试验数据采用 Excel 软件整理,利用 SPSS 19 和 Origin 2018 进行数据分析及绘图。

2 结果与分析

2.1 不同剂量辐照处理对高粱小曲白酒气味的影响

电子鼻中 10 个传感器 W1C、W5S、W3C、W6S、W5C、W1S、W1W、W2S、W2W、W3S 对应的敏感物质分别为芳香型化合物、氮氧化物、氨类和芳香型化合物、氢化物、烯烃和芳香型化合物、烃类物质、无机硫化物、醇类和部分芳香型化合物、芳香化合物和有机硫化物、烷烃。经方差分析和 LSD 多重比较,不同辐照处理后高粱小曲白酒样品对各气味的响应显著($P < 0.05$),且样品间差异显著($P < 0.05$)。

根据电子鼻检测结果平均值绘制雷达图(图 1A)可以看出,各样品主要的挥发性组分为 W5S(氮氧化物)、W1S(烃类物质)、W1W(无机硫化物)、W2S(醇类和部分芳香型化合物)、W2W(芳香化合物和有机硫化物),说明辐照前后高粱小曲白酒主要的挥发性组分相同。

对不同辐照剂量高粱小曲白酒样品气味指标进行线性判别分析,由 LDA 分析图谱可见(图 1B),判别式 LD1 和 LD2 的方差贡献率分别为 82.9% 和 9.3%,总方差贡献率 92.2%,能够反映原始数据的大部分信息。其中,辐照高粱小曲白酒样品数据点聚在一起且相互重叠,未辐照高粱小曲白酒样品数据点单独聚为一类,在第一主成分上能明显区分辐照前后高粱小曲白酒样品,表明辐照处理对高粱小曲白酒气味产生了显著影响。

2.2 不同剂量辐照处理对高粱小曲白酒滋味的影响

电子舌 6 个传感器分别对应鲜味、咸味、酸味、苦味、涩味、甜味。若样品对某传感器的数值低于

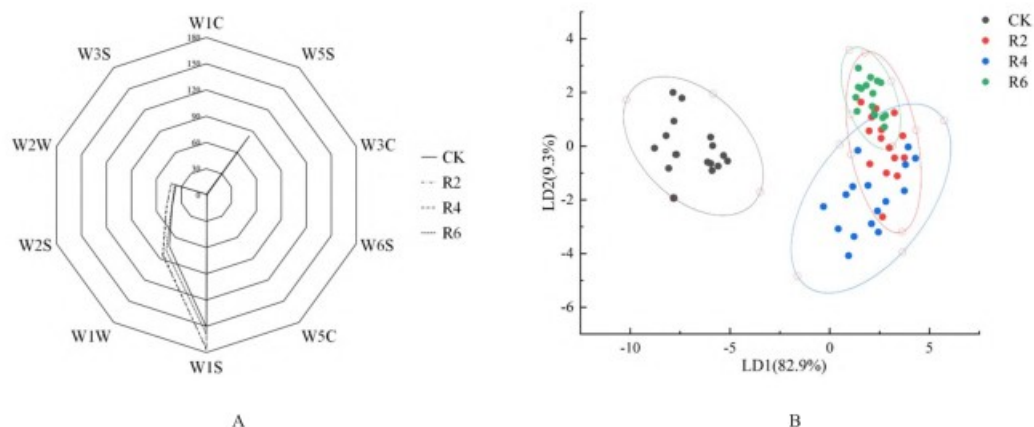


图1 不同剂量辐照处理样品的电子鼻数据雷达分析图(A)和LDA分析图谱(B)

无味点(标样),则该传感器相应滋味就不是样品味觉的有效评价指标。试验结果显示,高粱小曲白酒的有效评价指标为酸味、甜味、苦味。经方差分析和LSD多重比较(表1),不同剂量辐照处理后高粱小曲白酒样品间的苦味差异不显著($P > 0.05$),酸味和甜味表现出显著差异($P < 0.05$);高粱小曲白酒的酸味随着辐照剂量的增加而增加,除R2与CK的差异不显著外,其他处理的差异均达显著水平;辐照处理降低了高粱小曲白酒的甜味,其中R²处理样品的甜味显著低于CK处理的。

表1 不同剂量辐照处理样品的电子舌检测数据

组别	酸味	苦味	甜味
CK	5.962±0.120 c	3.330±0.092 a	11.048±0.120 a
R2	6.032±0.104 c	3.312±0.108 a	10.763±0.467 ab
R4	6.185±0.125 b	3.375±0.058 a	10.703±0.034 b
R6	6.357±0.110 a	3.385±0.068 a	10.733±0.135 ab

注:表中同列不同小写字母表示处理间差异显著($P < 0.05$),下同。

2.3 不同剂量辐照处理对高粱小曲白酒主要成分含量的影响

经气相色谱直接进样分析,在高粱小曲白酒样品中共发现16种主要成分,包括乙酸乙酯、乳酸乙酯、己酸乙酯和辛酸乙酯4种酯类物质,乙醛、异丁醛和糠醛3种醛类物质,甲醇、仲丁醇、异丁醇和异戊醇4种醇类物质,乙酸、丙酸、异丁酸、异戊酸和己酸5种酸类物质,其定量结果见表2。(1)酯类物质中,与CK相比,R4处理样品的总酯含量增加了4.35%,R6处理样品的总酯含量减少了4.95%;辐照处理对样品中乙酸乙酯的含量影响较大,而对己酸乙酯、乳酸乙酯、辛酸乙酯含量的影响相对较小;与CK相比,R2处理样品的乙酸乙酯含量增加了3.68%,R6处理样品的乙酸乙酯含量减少了4.50%。张丽敏等^[11]研究表明,清香型白酒在

陈酿过程中乙酸乙酯含量逐渐减少,与研究中R6处理的结果一致。(2)醛类物质中,与CK相比,R4处理样品的总醛含量增加了3.43%,R2处理样品的总醛含量减少了4.71%;辐照处理能明显增加乙醛的含量,降低异丁醛和糠醛的含量,尤其是糠醛含量降低了约92.59%,表明糠醛对⁶⁰Co-γ射线非常敏感,这与辐照处理会显著降低酱香型白酒中糠醛的含量的结论一致^[5],糠醛的焦苦味会对白酒气味产生不利影响,糠醛含量的降低有助于提升白酒口感。(3)醇类物质中,与CK相比,R4处理样品的总醇含量增加了3.21%,R6处理样品的总醇含量减少了4.77%;其中,R4处理样品的甲醇含量增加了6.76%,R6处理样品的异丁醇含量减少了5.34%;值得注意的是,辐照处理对样品中仲丁醇含量的影响显著($P < 0.05$),随着辐照剂量的增加样品中的仲丁醇含量随之增加。仲丁醇是陈化标志性组分之一^[13],少量存在有减轻闷感、延长后味的作用。(4)酸类物质中,与CK相比,R4处理样品的总酸含量增加了2.60%,R6处理样品的总酸含量减少了3.48%;辐照处理对样品中乙酸、异戊酸和己酸含量没有显著影响,但样品中丙酸的含量随着辐照剂量的增加而减少,R6处理样品的丙酸含量比CK减少了74.07%;样品中异丁酸含量则随着辐照剂量的增加而显著增加,R6处理样品的异丁酸含量是CK的19.25倍;总体来看,4 kGy剂量以下的辐照处理能引起高粱小曲白酒总酸含量的增加,这与清香型白酒贮存过程中酸类物质变化规律一致^[12]。

为进一步了解不同辐照剂量处理后高粱小曲白酒主要成分的总体特征差异,对不同辐照剂量处理的高粱小曲白酒进行聚类分析,从图2可以看出,相比,R2处理的高粱小曲白酒与CK的差异最小,R6处理的高粱小曲白酒与CK的差异最大,表明辐

表2 不同剂量辐照处理样品的主要成分含量

(mg/L)

组别	乙酸乙酯	乳酸乙酯	己酸乙酯	辛酸乙酯	乙醛	异丁醛	糠醛	甲醇
CK	1 560.1±0.2 b	1 287.8±11.0 ab	3.0±0.2 ab	3.1±0.1 ab	133.2±5.0 b	16.8±0.9 a	13.5±0 a	71.0±1.2 b
R2	1 617.5±22.9 a	1 270.9±29.2 ab	3.7±0.5 a	3.3±0.1 a	140.6±2.1 ab	14.2±0 b	1.0±0.3 b	71.4±1.0 ab
R4	1 581.7±9.7 b	1 390.2±100.1 a	3.3±0.7 ab	2.9±0.1 bc	153.2±8.6 a	14.9±1.0 b	1.0±0.1 b	75.8±2.8 a
R6	1 489.9±6.2 c	1 217.8±27.7 b	2.1±0.3 b	2.8±0.1 c	148.7±1.6 a	14.5±0.2 b	1.1±0.3 b	72.5±0.6 ab
组别	仲丁醇	异丁醇	异戊醇	乙酸	丙酸	异丁酸	异戊酸	己酸
CK	0±0 d	288.6±5.8 a	756.2±16.2 ab	1 042.5±41.6 a	5.4±1.7 a	0.4±0.6 c	4.7±0.2 a	57.5±0.4 a
R2	0.2±0.1 c	292.6±5.2 a	765.0±16.6 ab	1 051.8±14.8 a	5.6±1.5 a	3.3±1.2 b	5.1±0.4 a	57.3±1.0 a
R4	0.6±0 b	295.8±7.9 a	779.4±27.3 a	1 059.1±53.8 a	4.7±1.0 ab	6.2±1.5 a	4.4±0.7 a	65.0±5.3 a
R6	0.9±0 a	273.2±0.3 b	716.0±4.2 b	998.0±5.6 a	1.4±1.2 b	7.7±0.2 a	4.7±0.1 a	60.0±1.3 a

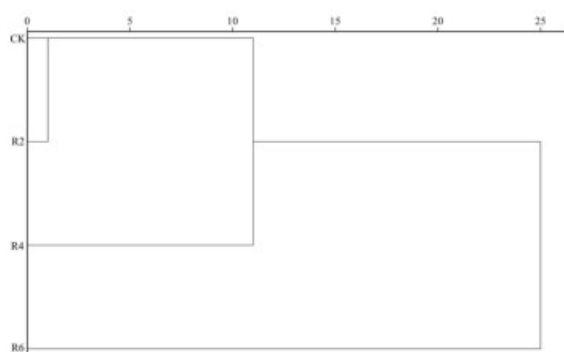


图2 不同辐照剂量处理高粱小曲白酒聚类分析图

照剂量越大,高粱小曲白酒主要成分的变化越明显。

3 结论与讨论

白酒样品在电子束辐照作用下会被电离激发,产生大量自由基和高活性分子产物,这些由辐照产生的自由基会加快酒体的氧化还原反应和酯化反应^[14]。有研究表明,辐照处理后酒体酸类物质含量明显增加,酯类物质含量下降,乙醛含量明显增加^[15],这与试验结果基本一致。白酒在自然老熟过程中的“酸增酯降”规律^[16]也与辐照处理后成分变化规律一致,表明辐照处理对高粱小曲白酒有一定的提质作用。

通过分析不同辐照剂量下白酒样品气味、滋味及主要成分含量的变化可知,不同剂量辐照处理高粱小曲白酒后,样品中的主要气味组分不变,但辐照处理对高粱小曲白酒气味产生了明显影响;不同剂量辐照处理样品的滋味指标中酸味差异显著,表现出随着辐照剂量的增加酸味增加的趋势;随着辐照剂量的增大,样品的主要成分含量与对照的差异随之增大。总体而言,高粱小曲白酒经辐照处理后表现出一定程度的老熟现象,其变化规律符合白酒自然老熟规律,可在生产过程中尝试用辐照催陈高粱小曲白酒,以提升其品质。

参考文献:

- [1] LIU H L, SUN B G. Effect of fermentation processing on the flavor of Baijiu[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66 (22): 5425-5432.
- [2] 王延才. 中国酒业协会第五届理事会工作报告(一): 2015—2019年中国酿酒产业发展概况[J]. 酿酒科技, 2020 (8): 17-27.
- [3] 蒋祥瑞, 蒋燕明, 张娟, 等. 白酒人工催陈技术研究进展[J]. 食品工业科技, 2021, 42 (17): 389-396.
- [4] 张满满, 谢康俊, 齐伟, 等. 电子束辐照陈化大曲白酒和小曲白酒[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2018, 36 (5): 41-47.
- [5] 林平, 李咏富, 唐洪涛, 等. ⁶⁰Co-γ射线辐照处理的酱香型白酒及其香气成分的变化[J]. 现代食品科技, 2021, 37 (10): 230-236, 260.
- [6] 张义杰, 李磊, 潘际林, 等. 高能电子束辐照剂量方式对白酒挥发性成分的影响[J]. 中国酿造, 2020, 39 (7): 151-155.
- [7] 何江, 冯峰, 高鹏, 等. ⁶⁰Co辐照清香型白酒挥发性成分的变化研究[J]. 湖北农业科学, 2021, 60 (13): 123-126, 142.
- [8] 孙细珍, 熊亚青, 杜佳伟, 等. 不同品种高粱小曲白酒感官表征及重要风味物质对比分析[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48 (9): 34-40.
- [9] 孙细珍, 杜佳伟, 黄盼, 等. 现代工艺和传统工艺酿造小曲清香型白酒感官表征及风味成分分析[J]. 食品科学, 2021, 42 (6): 282-290.
- [10] 李大和, 李国红. 固态法小曲白酒调味酒的制作[J]. 酿酒科技, 2022 (3): 83-88.
- [11] 张丽敏, 胡永钢, 史静霞, 等. 清香型白酒陈酿过程中微量成分变化规律研究[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2002, 25 (4): 334-337.
- [12] 全建波, 刘淑玲, 王东新, 等. 清香型白酒香味成分贮存变化规律的研究[J]. 酿酒科技, 2004 (2): 35-36.
- [13] 徐梦龙. 超高压对清香型白酒主要挥发性组分及陈化特性影响的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [14] MIHALJEVIĆ Ž M, BANDIĆ L M, BUJAK I T, et al. Gamma irradiation as pre-fermentative method for improving wine quality[J]. LWT, 2019, 101: 175-182.
- [15] 吴知非, 梁慧珍, 刘正, 等. 白酒陈酿机理及催陈技术研究现状[J]. 食品研究与开发, 2022, 43 (13): 196-202.
- [16] 马转转, 姚家琪, 杨泉勇, 等. 白酒陈化工艺在清香白酒中的应用[J]. 酿酒科技, 2022 (2): 69-73.

(责任编辑: 肖彦资)