

^{60}Co - γ 射线辐照处理的酱香型白酒及其香气成分的变化

林平^{1,2}, 李咏富^{1,2*}, 唐洪涛³, 刘志会²

(1. 贵州省农业科学院现代农业发展研究所, 贵州贵阳 550006) (2. 贵州省特色农产品辐照保鲜与加工工程技术研究中心, 贵州贵阳 550006) (3. 中国儿童中心儿童营养与健康研究中心, 北京 100035)

摘要: 该研究采用辐照技术处理新酿酱香型白酒, 利用气质联用仪 (GC-MS-MS) 分析辐照前后样品中香气成分变化, 探讨辐照对酱香型白酒的影响。辐照处理后, 酱香型白酒样品中杂醇含量明显降低。当辐照剂量达到 3.203 kGy 时, 异戊醇、异丁醇、丁醇、己醇和戊醇的含量较对照组分别下降了 20.11%、57.65%、23.14%、90.13% 和 71.42%。辐照处理会显著降低酱香型白酒中糠醛的含量。在 2.93 kGy 和 3.203 kGy 辐照处理下, 糠醛的含量较对照组分别下降了 34.48% 和 68.07%。在辐照吸收剂量在 1.347 kGy 和 3.203 kGy 之间时, 白酒中酯类物质的含量未发生明显变化 (乙酸丙烯酯除外)。但是, 高剂量的辐照处理会造成酱香型白酒中挥发性酯类的含量出现明显下降, 风味及回味变差。在吸收剂量为 5.59 kGy 时, 乳酸乙酯、己酸乙酯、乳酸戊醇、辛酸乙酯和乙酰丙酸乙酯的含量相较于对照组分别下降了 8.73%、13.52%、23.58%、44.01% 和 67.54%。辐照处理对酒中有机酸、酚类、醚类、吡嗪类物质影响较小。辐照剂量在 2~3 kGy 之间时, 辐照处理酱香型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。因此, 酱香型白酒辐照处理剂量应控制在 2~3 kGy 之间。

关键词: 辐照技术; 酱香型白酒; γ 射线; 香气成分

文章编号: 1673-9078(2021)10-230-236

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.10.0132

Maotai-flavor Liquor Processed by ^{60}Co - γ Ray Irradiation and Changes of Its Aroma Components

LIN Ping^{1,2}, LI Yong-fu^{1,2*}, TANG Hong-tao³, LIU Zhi-hui²

(1. Institute of Integrated Agricultural Development, Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550006, China) (2. Guizhou Engineering Technology Research Center for Irradiation Preservation and Processing of Agricultural Products, Guiyang 550006, China) (3. National Center for Child Nutrient Quality Supervision and Testing, Beijing 100035, China)

Abstract: In this study, the newly brewed Maotai-flavor liquor was treated by irradiation technology, and the change of aroma components in samples before and after irradiation was analyzed by GC-MS-MS, and the effect of irradiation on Maotai-flavor liquor was discussed. After irradiation, the contents of alcohols in Maotai-flavor liquor samples were decreased obviously. Under 3.203 kGy irradiation treatment, the contents of isoamylol, isobutanol, butanol, hexanol and amyl alcohol were decreased by 20.11%, 57.65%, 23.14%, 90.13% and 71.42%, respectively, compared with the control group. Irradiation treatment can significantly reduce the content of furfural in Maotai-flavor liquor. Under 2.93 and 3.203 kGy irradiation treatment, the contents of furfural were decreased by 34.48% and 68.07%, compared with the control group. When the irradiation absorption dose was between 1.347 kGy and 3.203 kGy, the contents of ester substances in liquor did not change

引文格式:

林平,李咏富,唐洪涛,等. ^{60}Co - 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

LIN Ping, LI Yong-fu, TANG Hong-tao, et al. Maotai-flavor liquor processed by ^{60}Co - γ ray irradiation and changes of its aroma components [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(10): 230-236, +260

收稿日期: 2021-02-04

基金项目: 贵州省工程技术研究中心建设项目 (黔科合人才平台字[2016]5203 号); 贵州省特色农产品辐照保鲜技术服务企业行动计划 (黔科合人才平台字[2016]5712 号)

作者简介: 林平 (1965-), 男, 助理研究员, 研究方向: 农产品加工、辐照加工技术应用, E-mail: 1113037558@qq.com

通讯作者: 李咏富 (1985-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 农产品加工, E-mail: liyongfu1985@163.com

significantly, except acetic acid propenyl ester. However, the contents of volatile esters in Maotai-flavor liquor were decreased obviously after high dose irradiation treatment, and caused the flavor and aftertaste becoming worse. When the absorbed dose was 5.59 kGy, the contents of ethyl lactate, ethyl caproate, amyl lactate, ethyl octanoate and ethyl levulinate decreased by 8.73%, 13.52%, 23.58%, 44.01% and 67.54%, respectively, compared with the control group. Organic acids, phenols, ethers and pyrazines were barely affected by irradiation treatment. When the irradiation dose was between 2 kGy and 3 kGy, the irradiation treatment can not only quickly reduce the contents of fusel alcohol and furfural in the liquor, but also will not cause the significant degradation of esters in the liquor, which was helpful to improve the smoothness and flavor coordination of Maotai-flavor liquor. Therefore, the dose for irradiation processing of Maotai-flavor liquor should be between 2 kGy and 3 kGy.

Key words: irradiation technology; Maotai-flavor liquor; γ ray; aroma component

新酿造的酱香型白酒, 入口有较重的辣味, 回甘弱, 气味不正, 刺激性强, 需经过较长时间的贮存陈化(一年或数年), 才能使各香气组分趋于协调^[1]。但长时间的陈酿过程会导致酒厂产品大量积压, 资金回笼速度满, 增加了设备投资, 加之每年近 3%~5% 的酒损, 给企业造成巨大的损失, 成为各酒厂亟待解决的重大技术难题^[2,3]。加速酱香型白酒陈酿, 缩短酱香型白酒陈酿周期是酿酒企业一直关心的问题。

辐照技术是食品加工中常用的物理非热加工, 对于包装产品加工有着得天独厚的优势^[4-6]。商用辐照技术包括 ^{60}Co - γ 射线辐照和高能电子束辐照两种方式, 这两种辐照处理技术在白酒陈酿研究中均有应用, 主要针对的酒类是浓香型白酒。付立新等^[7]研究表明, ^{60}Co - γ 射线辐照会引起白酒中总酸、总酯等有益成分含量不同程度的提高, 其中 2 kGy 处理组最佳。刘颖等^[8]研究发现, 经辐照处理后白酒的总酸、总酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯含量相对空白对照都有不同程度的增加。张苗苗等^[9]利用高能电子束对浓香型白酒进行辐照处理, 研究发现电子束辐照技术对低年份浓香型白酒具有催陈效果。张满满等^[10]研究发现, 新酒中的酮类、醛类物质经过高能电子束辐照处理后(≥ 4 kGy)后基本消失, 酒体挥发性香气成分中的醇类、酯类、烷烃类变化不大。

虽然利用 ^{60}Co - γ 射线辐照处理白酒已有相关学术报道, 但研究内容多集中于白酒中总酸、总酯成分的含量变化, 对具体香气成分的种类和含量变化并未做系统分析。辐照处理后, 白酒中物质种类和含量随着辐照剂量的变化不断发生着挥发、扩散、氧化、酯化、缩合、水解等物理化学变化^[11,12], 酒中的风味物质的种类及含量也同辐照剂量密切相关。目前, 国内针对酱香型白酒的 ^{60}Co - γ 射线陈化技术的研究还较少, ^{60}Co - γ 射线对酱香型白酒中香气成分的影响还不够深入。本研究为解决酱香型白酒加速陈酿的技术难题, 对辐照前后酱香型白酒的香气成分变化进行系统分析, 以期阐明酱香型白酒辐照陈化机理, 弥补这一技

术领域研究中的不足。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

原料: 酱香型白酒取样于贵州省茅台镇某酒厂, 酒样规格为 500 mL/瓶, 白酒中酒精含量 53%, 酒瓶为白瓷瓶。

试剂与仪器: 乙醚(色谱纯), 上海国药集团化学试剂有限公司; 2-辛醇(标准品), 美国 Sigma-Aldrich 公司; 氯化钠(分析纯), 中国国药试剂有限公司; 正构烷烃(标准品), 美国 Sigma-Aldrich 公司; 实验用水为超纯水; 气相色谱-三重四极杆质谱联用仪, 赛默飞世尔科技公司(Thermo Fisher-ISQ 8000 EVO, 美国); 漩涡振荡器, 奥然科学技术有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 酱香型白酒的辐照处理

白酒样品整瓶(带外包装)进行辐照处理, 辐照剂量范围为 0、1、2、3、4、5 kGy, 剂量率为 0.327 kGy/h, 其中, 未辐照白酒样品为对照组(CK 组)。样品最终吸收剂量利用重铬酸银剂量计确定。辐照实验在贵州省金农辐照有限公司进行。对照组白酒样品及辐照组白酒样品于 25 °C 培养箱内贮藏 6 个月, 进行后续香气成分分析。

1.2.2 样品前处理方法

白酒样品(53%)用超纯水稀释至乙醇体积分数为 10% 的测试样。吸取 10 mL 测试样品于 15 mL 离心管内, 加入氯化钠至饱和。加入 10 μL 内标 2-辛醇(终质量浓度 0.1642 mg/L), 然后添加 1 mL 乙醚漩涡振荡萃取 3 min, 静置分层后吸取有机相进行 GC-MS 分析。

1.2.3 气相色谱-质谱条件

色谱柱系统: 色谱柱 TG-5MS(60 m \times 250 μm \times 0.25 μm)。柱温箱升温程序: 起始温度 30 °C, 保持 10 min;

以 2 °C/min 升温至 80 °C，保持 5 min；以 6 °C/min 升温至 230 °C 后，保持 15 min。溶剂峰延迟时间：6.50 min；传输杆温度：230 °C；离子源温度：300 °C；扫描模式：全扫模式；质量扫描范围：35~400。

1.2.4 定性与定量方法

定性方法：色谱峰通过标准谱库检索，选择检索相似度高的化合物为初步定型化合物，根据正构烷烃中各烷烃的保留时间，按照改进的 Kovats 法计算初步定性的各化合物的保留指数，并与文献报道的保留指数对比鉴定，保留二者数值差异在 30 以内的化合物^[13]。

定量方法：酱香型白酒中风味物质的定量采用内标法进行定量，内标物为 2-辛醇。

1.2.5 数据统计分析

每个样品重复三次平行实验，结果以平均值±标准差 (SD) 表示。统计学分析采用 SPSS 20.0 统计分析软件 (IBM 公司)。差异的显著性分析采用 t 检验，当 p 值 < 0.05，表明样品间存在显著差异。

2 结果与讨论

2.1 酱香型白酒样品中的组分分析

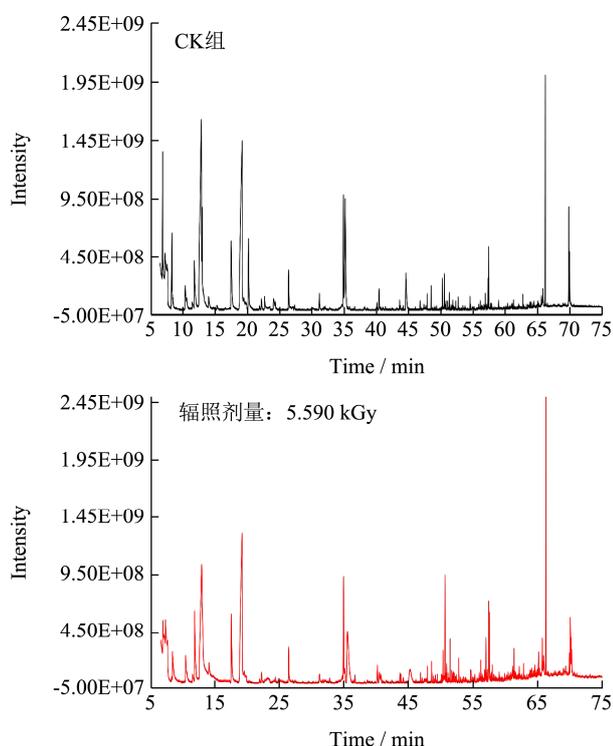


图 1 辐照前后酱香型白酒样品的总离子流色谱图

Fig.1 Total ion flow chromatogram of Maotai-flavor liquor sample before and after irradiation processing

该白酒样品共检测出不同种类风味物质共 55 种，其中醇类物质 9 种 (除乙醇外)，酯类物质 27 种 (除乙酸乙酯外)，吡嗪物质 2 种，有机酸类物质 3 种 (除

乙酸外)，醛类物质 6 种，酚类物质 2 种；其他组分共 6 种，包括呋喃类物质 2 种，噻唑类物质 1 种，醚类物质 2 种，芳香烃 1 种。不同厂家酱香型白酒中，白酒中的香气成分的含量及种类也存在一定的差异性。孟望霓等人^[14]研究不同窖藏时间酱香型白酒的风味物质，共检测出酯类共 11 种，醇类共 9 种，有机酸类 5 种，醛酮类 4 种，微量香味成分 5 种。该酱香型白酒样品辐照前后的总离子流色谱图见图 1，在实验气相色谱条件下，不同组分基本实现基线分离，可以进行定性及定量分析。高剂量辐照处理后，风味物质出现损失的情况，其中酯类物质、醛类物质各减少 1 种。

2.2 辐照处理对酱香型白酒中醇类物质含量的影响

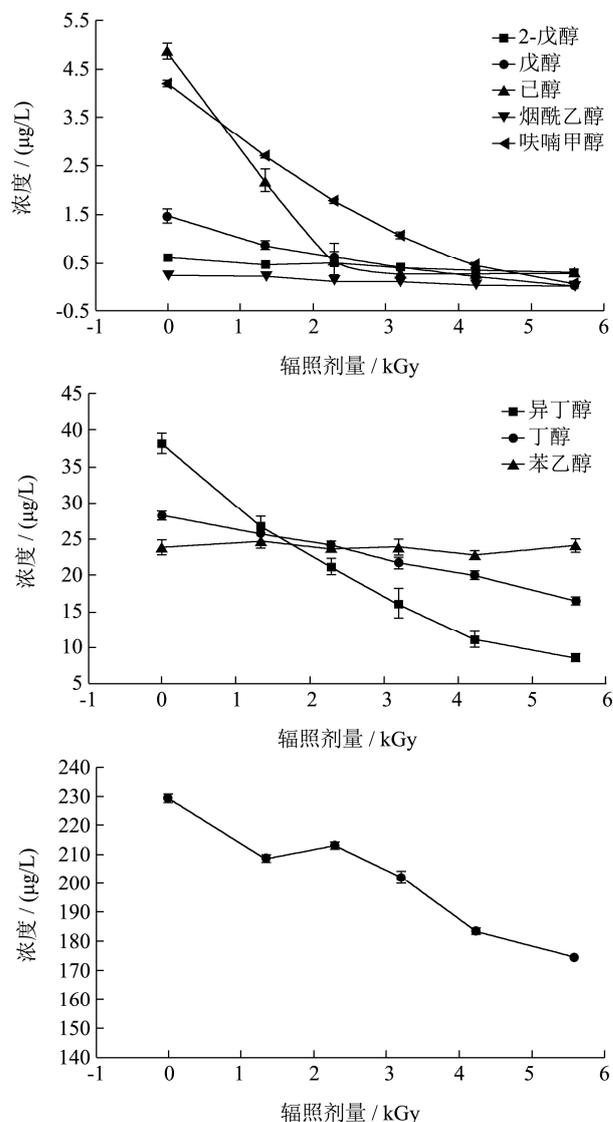


图 2 辐照处理后酱香型白酒中醇类物质含量的变化情况

Fig.2 Changes of alcohols content in Maotai-flavor liquor after irradiation processing

该酱香型白酒中杂醇含量最高的是异戊醇。其他醇类含量由高到低依次是异丁醇、丁醇、苯乙醇、己醇、呋喃甲醇、戊醇、2-戊醇和烟酰乙醇。酱香型白酒中醇类物质对辐照处理最为敏感,辐照处理可显著降低新酿白酒中杂醇的含量。杂醇含量过高,白酒的口感刺激、辣口、顺口性差。醇类物质中,除苯乙醇外,其他醇类物质均随辐照剂量的增加,其含量发生明显下降(如图2所示,0 kGy对应数据为未辐照白酒样品中醇类物质初始含量)。在1.35 kGy处理下,异戊醇、异丁醇、丁醇、己醇和戊醇的含量较对照组分别下降了9.08%、29.85%、8.52%、54.61%和39.86%,说明在较低剂量处理下,醇类物质就发生了降解。随着辐照剂量增加,醇类物质含量逐渐降低。当辐照剂量达到3.203 kGy时,异戊醇、异丁醇、丁醇、己醇和戊醇的含量较对照组分别下降了20.11%、57.65%、23.14%、90.13%和71.42%。辐照剂量在2~3 kGy之间时,该样品白酒中异丁醇、己醇和戊醇的含量降低了50%以上,异戊醇含量降低了20%左右。当辐照剂量达到5.59 kGy时,异戊醇、异丁醇、丁醇、己醇和戊醇的含量较对照组分别下降了24.00%、77.51%、41.64%、93.66%和100%,说明辐照剂量越高,酱香型白酒中的杂醇含量越低(苯乙醇除外)。苯乙醇对 $^{60}\text{Co-}\gamma$ 射线辐照处理不敏感的原因可能是因为其苯环结构增加了分子结构的稳定性。张义杰等人^[15]研究发现高能电子束(8 kGy)处理白酒,酒中的异戊醇由0.23%降为0.17%,降低了26.08%;此外,己醇、辛醇、苯乙醇等含量都显著降低,与本研究结果相一致;而丁醇的含量变化不大。不同辐照方式处理,白酒中醇类物质的含量都呈现降低的趋势,总体来说 $^{60}\text{Co-}\gamma$ 射线处理更容易引起白酒中杂醇含量的减少。许蓉珠

等人^[16]也发现 $^{60}\text{Co-}\gamma$ 射线辐照处理会造成仲丁醇的色谱峰面积有所减少,但未说明具体含量降低多少。

2.3 辐照处理对酱香型白酒中有机酸含量的影响

该酒样中共检测出三种有机酸,分别为苯甲酸、辛酸和苯乙酸。 $^{60}\text{Co-}\gamma$ 射线辐照处理对酱香型白酒中有机酸含量变化无明显影响,见表1。不同辐照剂量处理条件下,有机酸含量均未出现显著的升高或下降。不同辐照处理技术,对有机酸的影响也不同。有研究表明高能电子束辐照处理白酒,会造成酒中有机酸含量的下降^[15]。

2.4 辐照处理对酱香型白酒中吡嗪类物质含量的影响

吡嗪类物质是酱香型白酒中的特征风味物质,酱香型白酒中杂环类化合物种类较多,包括吡嗪及其衍生物、噻唑及其衍生物等,这类化合物具有极强的香气强度和极低的感官阈值,赋予酒体典型而幽雅的风格^[14]。该样品共检测出两种吡嗪类化合物,分别为2,6-二乙基吡嗪和四甲基-吡嗪。辐照处理在一定程度上造成酱香型白酒中吡嗪类物质含量的降低,随着吸收剂量的增加酒中吡嗪类物质含量略有下降。其中2,6-二乙基吡嗪对辐照处理更为敏感,在2.293 kGy处理下,其含量发生显著降低;而四甲基吡嗪只有在5.59 kGy剂量下含量发生显著下降,如表2所示。低剂量辐照处理可以保留酱香型白酒中的吡嗪类物质,但高剂量处理下,会影响酱香型白酒的风味。

表1 辐照处理后酱香型白酒中有机酸含量的变化情况($\mu\text{g/L}$)

Table 1 Changes of organic acid content in Maotai-flavor liquor after irradiation processing

化合物名称	保留时间/min	CK组	辐照处理组/kGy				
			1.347	2.293	3.203	4.233	5.590
苯甲酸	47.27	0.43±0.01	0.40±0.02	0.46±0.12	0.35±0.02	0.30±0.01	0.41±0.13
辛酸	47.70	1.21±0.12	0.87±0.15	1.08±0.28	1.11±0.12	0.92±0.08	1.09±0.08
苯乙酸	50.46	0.66±0.07	0.75±0.08	1.29±0.12	1.08±0.05	0.91±0.11	0.95±0.04

表2 辐照处理后酱香型白酒中吡嗪类物质的变化情况($\mu\text{g/L}$)

Table 2 Changes of pyrazines in Maotai-flavor liquor after irradiation processing

化合物名称	保留时间/min	CK组	辐照处理组/kGy				
			1.347	2.293	3.203	4.233	5.590
2,6-二乙基吡嗪	43.11	0.24±0.01	0.20±0.01	0.14±0.03*	0.12±0.02*	0.10±0.02*	0.10±0.02*
四甲基吡嗪	43.19	0.41±0.06	0.32±0.02	0.28±0.01	0.27±0.03	0.28±0.01	0.19±0.01*

表 3 辐照处理后酱香型白酒中酯类物质的变化情况 (μg/L)

Table 3 Changes of esters in Maotai-flavor liquor after irradiation processing

化合物名称	保留时间/min	CK 组	辐照处理组/kGy				
			1.347	2.293	3.203	4.233	5.590
乙酸丙烯酯	7.28	0.86±0.15	0.85±0.08	0.19±0.07*	0.06±0.01**	--**	--**
丙酸乙酯	10.36	11.23±0.39	10.76±0.59	11.8±0.71	10.54±0.47	11.76±1.16	13.32±1.53
异丁酸乙酯	14.01	6.21±0.57	4.38±0.10	5.42±0.11	4.94±0.05	4.83±0.43	5.90±1.21
丁酸乙酯	17.49	44.74±1.03	41.16±1.52	41.64±1.09	41.28±0.73	42.08±1.68	40.43±1.93
乳酸乙酯	19.21	223.18±3.54	223.52±2.77	219.84±1.06	213.36±4.97	208.47±6.19*	203.68±3.68*
2-甲基丁酸乙酯	20.19	1.49±0.02	1.21±0.21	1.34±0.27	1.44±0.04	1.42±0.07	1.43±0.04
3-甲基丁酸乙酯	21.89	4.61±0.22	3.93±0.17	4.18±0.11	3.87±0.07	3.69±0.19	3.61±0.05
乙酸异戊酯	24.33	1.82±0.07	1.61±0.05	1.37±0.15	1.32±0.25	1.43±0.19	1.45±0.15
丁酸丙酯	26.21	0.36±0.05	0.38±0.05	0.34±0.01	0.38±0.04	0.37±0.01	0.33±0.04
己酸乙酯	34.91	35.72±0.33	32.61±1.07	33.54±0.61	33.27±0.18	31.43±0.14*	30.89±0.09*
呋喃甲酸乙酯	39.88	0.18±0.01	0.17±0.01	0.20±0.01	0.18±0.02	0.14±0.01	0.09±0.01
2-羟基-4 甲基-戊酸乙酯	40.43	8.76±0.10	7.80±0.30	7.04±0.68	6.88±0.27	6.04±0.42*	4.92±0.63*
乙酰丙酸乙酯	40.99	1.18±0.01	0.76±0.12	0.71±0.04	0.75±0.03	0.68±0.08*	0.38±0.05*
乳酸戊酯	41.42	1.07±0.01	0.97±0.04	0.93±0.01	0.88±0.04	0.86±0.02*	0.82±0.05*
庚酸乙酯	43.62	2.68±0.04	2.38±0.28	2.81±0.02	2.84±0.07	2.63±0.08	2.71±0.13
丁二酸二乙酯	47.88	3.05±0.04	3.03±0.08	2.99±0.04	2.92±0.06	2.92±0.07	2.85±0.17
辛酸乙酯	48.49	5.49±0.09	4.42±0.11	4.27±0.06	4.45±0.13	3.84±0.16*	3.07±0.16*
苯乙酸乙酯	50.26	5.64±0.05	5.50±0.21	6.38±0.14	6.20±0.14	5.54±0.4	5.45±0.17
乙酸苯乙酯	50.67	1.21±0.05	1.14±0.05	1.62±0.13	1.63±0.11	1.45±0.07	1.44±0.08
苯丙酸乙酯	53.42	0.70±0.05	0.73±0.10	1.19±0.09	1.04±0.05	1.02±0.06	0.94±0.07
癸酸乙酯	54.52	2.15±0.03	2.01±0.07	0.86±0.15	0.86±0.15	0.86±0.15	0.86±0.15
邻苯二甲酸二甲酯	56.11	2.03±0.12	1.91±0.15	4.05±0.16	3.84±0.03	4.08±0.27	3.72±0.05
月桂酸乙酯	58.95	1.35±0.03	1.33±0.05	1.47±0.15	1.47±0.06	1.38±0.15	1.48±0.09
肉豆蔻酸乙酯	62.74	2.42±0.07	2.47±0.11	3.04±0.08	3.02±0.07	2.96±0.06	2.84±0.20
硬脂酸乙酯	66.21	46.46±1.76	46.90±2.36	53.39±1.47*	53.90±0.91*	52.09±1.84*	55.62±2.83*
亚油酸乙酯	69.85	27.68±1.18	24.92±0.43	19.75±0.83*	17.61±0.95*	8.04±0.20**	5.25±0.26**
油酸乙酯	69.97	15.50±0.49	15.01±0.86	17.69±0.68	18.10±0.92	20.14±0.64*	21.56±1.26*

注: *表示 $p < 0.05$, 与对照组存在显著差异; **表示 $p < 0.01$, 与对照组存在极显著差异, 下同。

2.5 辐照处理对酱香型白酒中酯类物质含量的影响

酯类物质是白酒中的主要呈香物质, 酯类成分的变化直接影响着白酒的香气。有学者指出, 辐照处理会增加白酒中的酯类物质的含量。低剂量辐照条件下, 辐照处理对白酒中酯类物质的含量影响不大, 在辐照吸收剂量在 1.347 kGy 和 3.203 kGy 之间时, 白酒中酯类物质的含量未发生明显变化 (乙酸丙烯酯除外), 对白酒的香气影响较小。当辐照吸收剂量高于 3.203 kGy 时, 酱香型白酒中乳酸乙酯、乙酰丙酸乙酯、己酸乙酯和辛酸乙酯等挥发性酯类的含量出现明显下降。当

吸收剂量为 5.59 kGy 时, 乳酸乙酯、己酸乙酯、乳酸戊醇、辛酸乙酯和乙酰丙酸乙酯的含量相较于对照组分别下降了 8.73%、13.52%、23.58%、44.01% 和 67.54%。这解释了高剂量辐照条件下, 白酒中香气降低、回味变差的原因, 与张义杰等^[15]的研究结果相一致。在本研究中, 并未发现酒中的酯类物质显著升高, 与张满满等人^[10]研究结果不同。对于乙酸丙烯酯, 在吸收剂量高于 2.29 kGy 时, 其损失率高达 100%, 这与乙酸丙烯酯中含有不饱和双键有关。在高剂量辐照处理条件下, 长链脂肪酸乙酯出现了不饱和脂肪酸的氢化现象, 其中亚油酸乙酯含量随着辐照剂量的增加显著降低, 而油酸乙酯和硬脂酸乙酯的含量随着辐照剂量的增加, 其含量逐渐增高, 见表 3。此外, 邻苯二甲酸二甲酯的

含量随着辐照剂量的增加略有升高。

2.6 辐照处理对酱香型白酒中醛类和酚类物

质的影响

该酱香型白酒样品中含量较高的醛类物质主要是糠醛、二乙基乙缩醛和异丙醛。醛类物质是酱香型白酒中的主要不良气味物质,糠醛具有焦糊臭味、馊味。醛类物质中,糠醛及5-甲基-糠醛对辐照处理更加敏感,随着辐照剂量增大,其含量显著降低(见表4)。1.347 kGy 处理下,该酱香型白酒中的醛类和酚类物质没有发生明显变化。当辐照剂量达到2.93 kGy 时,白酒中糠醛发生显著降低,含量为21.28 $\mu\text{g/L}$,其含量

较对照组降低了34.48%;当辐照剂量达到3.203 kGy 时,糠醛含量降低到10.37 $\mu\text{g/L}$,其含量较对照组降低了68.07%。说明辐照剂量在2~3 kGy 之间时,可显著降低不良气味物质糠醛的含量。5-甲基糠醛的含量在高剂量辐照下也发生显著降低,在4.233 kGy 和5.59 kGy 处理下,5-甲基糠醛的含量较对照组分别下降了52.94%和94.12%。张义杰等人^[15]研究发现高能电子束辐照会造成醛类物质含量的降低;张满满等人^[10]研究发现高剂量电子束辐照处理后,酮类和醛类物质基本消失;这些结论均与本研究结果相一致。说明辐照处理可使酱香型白酒更加醇香。辐照处理对酱香型白酒中酚类物质的影响不大,不同剂量辐照处理条件下,未见白酒样品中酚类物质含量发生明显变化。

表4 辐照处理对酱香型白酒中醛类和酚类物质的影响($\mu\text{g/L}$)

Table 4 Effects of irradiation on aldehydes and phenols in Maotai-flavor liquor

化合物名称	保留时间/min	CK 组	辐照处理组/kGy				
			1.347	2.293	3.203	4.233	5.590
异戊醛	7.22	12.54 \pm 1.13	11.25 \pm 0.50	12.10 \pm 0.82	10.63 \pm 0.48	10.31 \pm 0.80	12.46 \pm 1.36
二乙基乙缩醛	11.77	32.14 \pm 1.03	31.45 \pm 1.24	48.47 \pm 0.33	47.43 \pm 1.26	44.38 \pm 3.89	44.61 \pm 2.92
糠醛	20.19	32.48 \pm 0.72	28.82 \pm 0.42	21.28 \pm 1.05*	10.37 \pm 0.75**	0.45 \pm 0.04**	0.28 \pm 0.04**
苯甲醛	31.17	6.43 \pm 0.14	5.71 \pm 0.32	5.23 \pm 1.00	6.00 \pm 0.63	5.50 \pm 0.19	5.17 \pm 0.28
5-甲基-糠醛	31.75	0.51 \pm 0.02	0.50 \pm 0.01	0.48 \pm 0.89	0.48 \pm 0.21	0.24 \pm 0.16*	0.03 \pm 0.01**
苯乙醛	38.60	0.80 \pm 0.03	0.79 \pm 0.02	0.89 \pm 0.01	1.01 \pm 0.02	1.01 \pm 0.05	0.96 \pm 0.05
间-二叔丁基苯酚	57.32	5.73 \pm 0.88	6.19 \pm 0.64	5.89 \pm 0.31	6.26 \pm 1.01	6.01 \pm 0.82	6.10 \pm 0.90
2,6-二叔丁基-4 甲基-苯酚	57.43	10.59 \pm 0.11	10.35 \pm 0.19	11.31 \pm 0.18	11.06 \pm 0.18	10.82 \pm 0.30	11.64 \pm 0.26

表5 辐照处理对其他微量组分的影响($\mu\text{g/L}$)

Table 5 Effect of irradiation treatment on other trace components in Maotai-flavor liquor

化合物名称	保留时间/min	CK 组	辐照处理组/kGy				
			1.347	2.293	3.203	4.233	5.590
糠醇乙醚	26.40	16.84 \pm 0.27	14.52 \pm 0.37	15.44 \pm 0.18	15.15 \pm 0.13	15.02 \pm 0.27	14.67 \pm 1.27
2-乙酰基-5-甲基咪唑	38.19	1.41 \pm 0.16	0.81 \pm 0.14	0.74 \pm 0.04	0.72 \pm 0.02	0.60 \pm 0.06	0.36 \pm 0.01
2, 4, 5-三甲基噻唑	39.71	0.67 \pm 0.01	0.65 \pm 0.01	0.30 \pm 0.01	0.27 \pm 0.03	0.25 \pm 0.02	0.23 \pm 0.02
邻苯二甲醚	46.31	0.14 \pm 0.01	0.14 \pm 0.01	0.08 \pm 0.01	0.05 \pm 0.01	0.04 \pm 0.01	0.02 \pm 0.01
间-2 叔丁基苯	50.56	7.62 \pm 0.43	8.46 \pm 0.59	21.72 \pm 1.45**	21.56 \pm 0.31**	20.58 \pm 0.27**	18.34 \pm 0.26**
5-庚基-二氢咪唑	53.82	0.28 \pm 0.01	0.27 \pm 0.01	0.26 \pm 0.01	0.31 \pm 0.02	0.27 \pm 0.02	0.26 \pm 0.02

2.7 辐照处理对酱香型白酒中其他微量组分

的影响

辐照处理酱香型白酒,其中的糠醇乙醚、2-乙酰基-5-甲基咪唑、2,4,5-三甲基噻唑、邻苯二甲醚和庚基-二氢咪唑等组分的含量无明显变化。间-二叔丁基苯在剂量高于2.23 kGy 时,其含量显著上升。辐照处理后,酒中间-二叔丁基苯含量上升的原因尚不明确,由于间-二叔丁基苯酚的含量并未出现明显下降,不可

能由间-二叔丁基苯酚脱羟基形成间-二叔丁基苯。

3 结论

白酒风味在不同程度上受带杂味的各类挥发性物质的影响,如杂醇、高级脂肪酸、含羰基的醛酮类物质等^[17]。辐照处理可有效降低酱香型白酒中杂醇及糠醛类物质的含量,使得酒体快速协调,杂醇及糠醛类物质的含量降低也有助于提升酱香型白酒的口感及顺口性。白酒中杂醇在低剂量处理时,其含量已发生显著变化,且辐照剂量越高酒中的杂醇含量越低。不

良气味物质糠醛在辐照剂量 2~3 kGy 时, 其含量显著低于对照组。辐照剂量在 2~3 kGy 之间时, 该样品白酒中异丁醇、己醇和戊醇的含量降低了 50%以上, 异戊醇含量降低了 20%左右。虽然辐照剂量越高酒中杂醇和糠醛含量越低, 但是过高剂量的辐照处理也会对酱香型白酒的风味造成不利影响, 当辐照剂量高于 4.0 kGy 时, 白酒中的酯类物质含量发生显著降低。酯类物质是具有梨子香、荔枝香、水果香、甜香、百合花香等香气的风味物质, 对酱香型白酒的风味及回味影响很大^[18]。因此, 过高的辐照剂量处理会造成酱香型白酒香味成分的损失。同时, 高剂量辐照处理还会造成长链不饱和脂肪酸乙酯的饱和化现象, 亚油酸乙酯含量降低, 油酸和硬脂酸乙酯的含量升高。因此, 酱香型白酒辐照陈酿应以低剂量处理为宜, 剂量控制在 2~3 kGy; 在此辐照剂量之间处理酱香型白酒, 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。对于酱香型白酒的辐照陈酿, 控制辐照剂量及其重要, 否则会对白酒产生不可逆的影响, 造成白酒风味损失和劣变。

参考文献

- [1] 孙长花. 蒸馏酒人工陈酿工艺的研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2009
SUN Chang-hua. Study on artificial aging process of distilled spirits [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2009
- [2] 米盛刚, 张志刚. 白酒老熟的人工催化方法[J]. 酿酒科技, 2012, 4: 80
MI Sheng-gang, ZHANG Zhi-gang. Investigation on artificial aging of liquor [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2012, 4: 80
- [3] 王婧, 王晓丹, 邱树毅, 等. 酱香型白酒酿造体系风格特征形成探究[J]. 酿酒, 2015, 42(4): 99-104
WANG Jing, WANG Xiao-dan, QIU Shu-yi, et al. Advances in research on the formation of Maotai-flavor liquor brewing system features [J]. Liquor-Making, 2015, 42(4): 99-104
- [4] Zhao Y, Ha Y, Yue J, et al. Development of a novel biosensor based on F_0F_1 -ATPase for the detection of 2-dodecylcyclobutanone in irradiated beef [J]. Food Chemistry, 2015, 188: 320-324
- [5] Zhao Y, Wang F, Li W, et al. Development of a competitive indirect enzyme-linked immunosorbent assay based on monoclonal antibodies for the detection of 2-dodecylcyclobutanone in irradiated beef [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(32): 7749-7753
- [6] Yong-fu Li, Yue-liang Zhao, Bin Shi, et al. Gamma irradiation-induced degradation of dehydroacetic acid and sodium dehydroacetate in aqueous solution and pear juice [J]. LWT - Food Science and Technology, 2020, 134: 110013
- [7] 付立新, 孟丽芬. 辐照白酒对其理化指标影响的研究[J]. 激光生物学报, 1996, 5(3): 900-902
FU Li-xin, MENG Li-fen. Study on white spirits physics and chemistry index by irradiation [J]. Acta Laser Biology, 1996, 5(3): 900-902
- [8] 刘颖, 魏敏, 杨平华, 等. ^{60}Co - γ 射线辐照对白酒的影响[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(15): 37-39
LIU Ying, WEI Min, YANG Ping-hua, et al. The effect of ^{60}Co - γ ray irradiation on the white spirit [J]. Food Research and Development, 2016, 37(15): 37-39
- [9] 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, 31(2): 218-223
ZHANG Miao-miao, LU Dong, CAO Guo-zhen, et al. Improvement of aging effect on Luzhou-flavor liquor by electron beam-irradiated [J]. Nuclear Physics Review, 2014, 31(2): 218-223
- [10] 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): 1-7
ZHANG Man-man, XIE Kang-jun, QI Wei, et al. Electron-beam irradiation aging of Daqu liquor and Xiaoqu liquor [J]. Journal of Radiation Research and Technology, 2018, 36(5): 1-7
- [11] 李家明. 浓香型白酒贮存过程中主要酸、酯变化规律的研究[J]. 酿酒科技, 2009, 4: 34-38
LI Jia-ming. Investigation on the change of the content of main acids and main esters during the storage of Luzhou-flavor liquor [J]. Liquor Making Science & Technology, 2009, 4: 34-38
- [12] 杨涛, 李国友, 庄名扬. 中国白酒“年份酒”鉴别方法的研究[J]. 酿酒, 2008, 5: 6-12
YANG Tao, LI Gou-you, ZHUANG Ming-yang. Research on identification methods of Chinese "aged liquor" [J]. Liquor Making, 2008, 5: 6-12
- [13] 徐杨斌, 侯静林, 童俊, 等. 气相色谱保留指数在定性分析中的应用研究进展[J]. 香料香精化妆品, 2017, 3: 59-63
XU Yang-bin, HOU Jing-lin, TONG Jun, et al. Advance in application of gas chromatography retention index in the qualitative analysis [J]. Flavor Fragrance Cosmetics, 2017, 3: 59-63