

五粮浓香型白酒发酵过程中黄水变化规律探究

黄治国¹, 江科¹, 乔宗伟², 安明哲², 任志强^{1,3}, 卫春会^{1,3}, 邓杰^{1,3*}

(1. 四川轻化工大学酿酒生物技术及应用四川省重点实验室, 四川宜宾 644000) (2. 宜宾五粮液股份有限公司, 四川宜宾 644000) (3. 中国轻工业酿酒生物技术及智能制造重点实验室, 四川宜宾 644000)

摘要: 为探究五粮浓香型白酒发酵过程中黄水的理化指标及风味物质的变化规律, 该研究通过对五粮浓香型白酒酒醅发酵过程中的黄水进行连续采样, 检测黄水理化指标, 结合顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用仪 (HS-SPME-GC-MS) 以及高效液相色谱 (HPLC) 分析黄水中的风味物质, 比较不同天数的黄水理化指标和风味物质差异。结果表明, 黄水 pH 值在整个发酵周期稳定在 3.35~3.50; 酸度在 35 d 达到最大值 57.77 mmol/100 mL; 淀粉和还原糖含量整体呈现下降趋势; 酒精度在 28 d 达到最大值 3.41% vol; 固形物含量波动较大, 与淀粉和还原糖含量变化存在一定关系; 正交偏最小二乘法判别分析结果表明: 不同发酵时期的黄水风味物质存在较大差异, 变异权重参数值大于 1 的风味物质有 11 个, 主要为酯类和酸类, 其中乳酸乙酯及己酸乙酯大量产生于 7~35 d, 乙酸乙酯、丁酸乙酯在 42~70 d 大量积累。该研究获得了浓香型白酒发酵过程黄水物质变化规律, 为后期选择黄水作为介质监控发酵过程提供了一定参考价值。

关键词: 浓香型白酒; 黄水; 风味物质; 色谱分析; 正交偏最小二乘法判别分析

文章编号: 1673-9078(2023)05-210-216

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.5.0708

Change Patterns of Huangshui in Wuliang Nongxiang Baijiu during the Fermentation Process

HUANG Zhiguo¹, JIANG Ke¹, QIAO Zongwei², AN Mingzhe², REN Zhiqiang^{1,3}, WEI Chunhui^{1,3}, DENG Jie^{1,3*}

(1. Sichuan University of Science & Engineering, Liquor Brewing Biotechnology and Application Key Laboratory of Sichuan Province, Yibin 644000, China) (2. Wuliangye Yibin Co. Ltd., Yibin 644000, China) (3. Liquor Brewing Biotechnology and Intelligent Manufacturing Key Laboratory of China Light Industry, Yibin 644000, China)

Abstract: To explore the change patterns of the physical and chemical indicators as well as flavor substances of *Huangshui* during the fermentation process of Wuliang Nongxiang baijiu (NXB), *Huangshui* from the fermented grains of NXB was sampled continuously during the fermentation process to evaluate its physical and chemical properties. The flavor substances in *Huangshui* were analyzed by combining headspace solid-phase microextraction with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME/GC-MS) and high-performance liquid chromatography (HPLC); thereafter, the physical and chemical indicators and flavor substances of *Huangshui* on different days were compared. The pH of *Huangshui* was stable at 3.35~3.50 throughout the fermentation period, and acidity peaked to reach 57.77 mmol/100 mL on the 35th day. The contents of starch and reducing sugars showed a decreasing trend, while alcohol content reaches a peak of 3.41% (volume) on the 28th day. The content of solids fluctuated greatly, which was related to changes in the contents of starch and reducing sugars. The results of orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) showed large differences in flavor substances of *Huangshui* on different fermentation days, and the variable importance in projection (VIP) of 11 flavor substances, primarily esters and acids, exceeded 1. Ethyl lactate and ethyl hexanoate were produced in large quantities between the 7th and 35th days, whereas ethyl acetate and ethyl butyrate were accumulated

引文格式:

黄治国,江科,乔宗伟,等.五粮浓香型白酒发酵过程中黄水变化规律探究[J].现代食品科技,2023,39(5):210-216.

HUANG Zhiguo, JIANG Ke, QIAO Zongwei, et al. Change patterns of *Huangshui* in Wuliang Nongxiang Baijiu during the fermentation process [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2023, 39(5): 210-216.

收稿日期: 2022-06-02

基金项目: 五粮液集团公司产学研合作项目 (CXY2019ZR009)

作者简介: 黄治国 (1978-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 酿酒生物技术及应用, E-mail: hzguo@suse.edu.cn

通讯作者: 邓杰 (1988-), 男, 在读博士, 实验师, 研究方向: 酿酒生物技术及应用, E-mail: 380553839@qq.com

in large quantities between the 42nd and 70th days. This study explored the change patterns of Huangshui during the fermentation process of NXB, which has a certain reference value for monitoring the NXB fermentation process with Huangshui as the medium.

Key words: Nongxiang baijiu; Huangshui; flavor; chromatographic analysis; orthogonal partial least squares discriminant analysis

浓香型白酒是以大曲为发酵剂,以粮谷为原料,以泥窖为容器,经发酵、蒸馏、贮存、陈酿、勾调后得到的酒精饮料^[1]。在发酵过程中大曲微生物、窖泥微生物和酿酒环境微生物共同参与,从而形成了浓香型白酒独特的风味^[2,3]。已有浓香型白酒发酵过程研究都是以酒醅为介质,探究物系、酶系和菌系的变化规律^[4,5]。但以酒醅为对象监测发酵过程需开窖取样或打孔取样,容易导致酒醅被杂菌污染或取样不均,且开窖带入的氧气会影响窖内微生物群落结构^[6,7],因此对发酵过程的监控较为困难。

黄水是白酒酿造过程中产生的代谢产物以及淋浆水沉降到窖底形成的棕褐色液体。入窖酒醅的水分含量在 55%左右,淀粉含量一般为 20%。发酵初期酒醅中的淀粉颗粒含量高,吸水性强,随着发酵的进行,淀粉被分解成糖,在微生物作用下生成乙醇和风味物质,同时酒醅吸水能力下降,水分和其它代谢物下沉到窖池底部形成黄水。黄水中含有微生物及其自溶物和代谢产物,还原糖、淀粉、单宁、氨基酸等;是酒醅与窖泥间物质及能量交换的介质^[8]。黄水作为浓香型白酒发酵过程中的主要副产物,在风味成分的形成中起着重要作用^[6,9]。

本研究以不同发酵天数的黄水为研究对象,通过对理化指标及风味物质进行检测分析,比较不同发酵时期的黄水理化和风味物质差异,利用正交偏最小二乘法判别分析(Orthogonal Partial Least Squares Discrimination Analysis, OPLS-DA)与变量权重参数值(Variable Importance in the Projection, VIP),探究黄水中变化突出的风味物质。以期从理化指标变化及风味物质变化两个方面探究发酵过程中黄水的差异,为后期选择黄水作为介质监测窖池内发酵情况奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

黄水样品,取自川南某五粮浓香型酒厂某车间的三口平行窖池。试剂及耗材:2-辛醇(色谱纯),成都市科隆化学品有限责任公司;乙酸、乳酸(均为色谱纯),美国 Simga 公司;乙酸正丁酯(色谱纯),天津光复精细化工研究所;无水乙醇(色谱纯),南京化学试剂股份有限公司;甲醇(色谱纯),北京迪科马科技有限公司;固相微萃取头(30/50 cm

DVB/CAR/PDMS),美国 Supelco 公司,常规试剂均由成都市科隆化学品有限责任公司提供。

1.2 仪器与设备

AR2140 电子天平,梅特勒托利多仪器有限公司; Starter2100 pH 计,奥豪斯仪器(上海)有限公司;电子万用炉,北京市永光明医疗仪器有限公司;电子调温加热套,北京科伟永兴仪器有限公司;7890A-597B 气相色谱-质谱联用仪、8890 气相色谱、1260 Infinity II 液相色谱仪,美国 Agilent 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 黄水的取样方法

投料前于窖池内不同部位安装管道,管道出口安装单向阀(未抽取黄水时关闭阀门,避免空气进入窖池),采用真空泵抽取黄水。选取 3 口窖池作为平行,从第 7 天开始每 7 d 抽取一次黄水直到发酵结束,每个样品设置 3 组平行,同时间点多个部位黄水收集后混合均匀,迅速分装于无菌蓝盖瓶中,按照发酵时间及窖池号对样品编号,放入冰盒后迅速运回实验室,置于 4 °C 储存。

1.3.2 黄水理化指标的测定

参照 DB 34/T1728-2012《白酒固态发酵黄浆水中常规指标的分析方法》^[10]对黄水中的常规指标进行检测。

1.3.3 黄水挥发性物质的测定

1.3.3.1 样品前处理

吸取 5 mL 黄水于装有 1.50 g 氯化钠的顶空瓶中,加入 100 μ L 的乙酸正丁酯(17.64 mg/100 mL)作为内标混匀,置于 70 °C 下平衡 10 min,插入固相微萃取头萃取 30 min^[11],准备 GC-MS 分析。

1.3.3.2 GC-MS 测定条件

利用气相色谱-质谱联用仪对黄水中的挥发性酯和酸进行定性分析。

采用 DB-WAX (60.0 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m) 毛细管色谱柱;手动进样,进样口温度为 230 °C,不分流;起始柱温 40 °C,保持 3 min 后以 4 °C/min 升至 150 °C,保持 2 min,接着再以 8 °C/min 升至 230 °C 保持 6 min,总运行时间 48.50 min;离子源的温度为 230 °C;EI 电子强度 70 eV;扫描范围 35~400 u。

1.3.4 黄水中部分酯和酸的定量分析

1.3.4.1 气相色谱测定黄水中的挥发性酯和酸

利用气相色谱进行乙酸乙酯、乳酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、丁酸和己酸的定量分析。

前处理方法:吸取 20 mL 黄水样品于 50 mL 的离心管中, 16 000 r/min 离心 10 min, 取 1 mL 上清液加入 9 mL 超纯水稀释, 用 0.22 μm 微孔滤膜过滤后超声脱气 30 min 备用。

测定方法:采用内标法定量, 内标为乙酸正丁酯和 2-辛醇, 采用聚乙二醇极性毛细管柱 (60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm), 进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$; 进样量为 1 μL ; 分流比为 40:1, 起始柱温 35 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min 后以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 70 $^{\circ}\text{C}$, 以 3.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$, 再以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 210 $^{\circ}\text{C}$ 保持 6 min, 总运行时间 52.10 min, 检测器为 FID。

1.3.4.2 液相色谱测定难挥发性酸

利用液相色谱测定黄水中的乙酸和乳酸。

前处理方法:吸取 20 mL 黄水于 50 mL 离心管中, 16 000 r/min 离心 10 min, 取 1 mL 上清液加入 9 mL 超纯水稀释, 用 0.22 μm 微孔滤膜过滤后超声脱气 30 min 备用。

检测方法:采用 Venusil MP (4.6 mm \times 250 mm \times 5 μm) 色谱柱, 以 0.10 mol/L 的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 溶液 (pH 值 2.5) 和 100% 色谱甲醇为流动相, 流动相比 (磷酸二氢钾: 甲醇) 为 95:5, 流速 1 mL/min, 检测波长为 215 nm, 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$, 进样量为 5 μL 。

1.4 数据分析

所有黄水样品采集 3 个平行样品, 每个样品测定 3 次, 数据结果采用 $\bar{X} \pm SD$ 表示。GC-MS 检测数据采用 NIST 8.0 谱库进行风味物质检索, 利用 SIMCA 13.0 软件进行聚类分析和正交偏最小二乘法判别分析 (OPLS-DA) 并绘图, 采用 Origin 2018 软件绘制折线图。

2 结果与讨论

2.1 发酵过程中窖池温度变化曲线

根据生产记录的窖池温度变化数据, 得到各窖池温度随时间变化的曲线, 由图 1 可知, 窖池温度变化可大致分为三个阶段, 第一阶段为升温阶段, 温度以接近 0.95 $^{\circ}\text{C}/\text{d}$ 的速度上升, 在 15 d 左右达到顶温, 第二阶段为挺温阶段, 在 31~34 $^{\circ}\text{C}$ 挺温大概 16 d, 随后进入第三阶段降温阶段, 温度以约 0.41 $^{\circ}\text{C}/\text{d}$ 缓慢下降到 26~27 $^{\circ}\text{C}$, 在 55 d 后逐渐趋向稳定。温度变化趋势符合传统浓香型白酒发酵过程温度“前缓, 中挺, 后缓落”的变化规律, 但是传统的浓香型白酒发酵过程的

“中挺”阶段大约为 10~15 d, 而实验检测的窖池这个阶段要长一些, 主要原因可能是生物热维持较高的温度, 这个过程微生物需要消耗一定量的淀粉和糖。同时 4 号窖池因为回落较快, 在发酵 60 d 就开窖取酒, 所以没有 4 号窖池的 63 d 和 70 d 黄水样本。

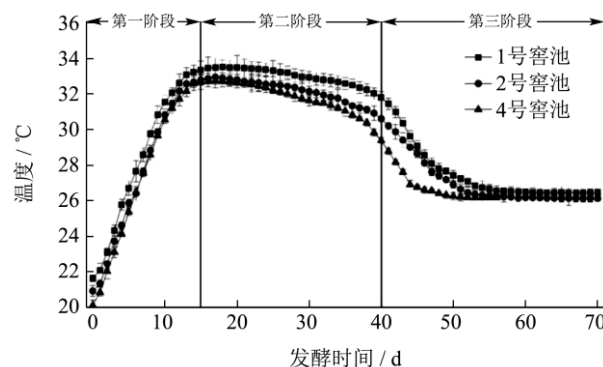


图 1 窖池温度变化曲线图

Fig.1 Temperature variation curve of cellar

2.2 发酵过程中黄水理化指标的变化规律

浓香型白酒发酵过程中 pH 值和酸度是评估发酵正常与否的重要指标, 过高和过低的 pH 值都会造成发酵异常, 影响出酒率, 适宜的 pH 有利于酵母菌等有益微生物生长, 同时起到抑制杂菌的作用。根据黄水理化变化趋势图 (图 2a) 可知, 在整个发酵周期中黄水的 pH 值稳定在 3.35~3.50, 属于正常范围。酸度表示的是每 100 mL 黄水中所含有的酸的毫摩尔数, 在整个发酵期间, 黄水酸度呈现先上升后趋向平稳的变化规律, 酸度在 7~35 d 呈现上升趋势并在 35 d 达到最大值 57.77 mmol/100 mL, 7~21 d 酸度上升幅度较大, 35~70 d 酸度变化不明显。这是因为在发酵前期营养物质丰富, 乳酸杆菌等产酸微生物大量繁殖、代谢产生乳酸、乙酸、戊酸等, 使得黄水酸度上升, 在 35~70 d 酸度基本维持稳定是因为过高的酸度抑制了产酸细菌的代谢, 同时在发酵中后期, 微生物的代谢逐渐向酯类合成转变^[5,12], 使得酸度达到了一个动态平衡。

还原糖是发酵过程中微生物直接利用的糖类, 其变化趋势反映着整个发酵周期微生物的代谢水平^[13]。还原糖主要来源于淀粉的分解, 乙醇则是微生物在厌氧条件下以还原糖为底物发酵形成的代谢产物。发酵初期, 窖内微生物大量增殖和代谢, 产生的水和乙醇等液态发酵产物渗入窖底, 导致还原糖被消耗和稀释, 同时微生物增殖产生各种淀粉酶, 加快淀粉的分解, 这一现象表现在理化指标上则是 7~14 d 淀粉及还原糖快速减少, 酒精度上升, 固形物含量减少。随着发酵时间增长, 窖内营养物质被微生物增殖、代

谢所消耗^[14], 可利用的淀粉减少, 酸度逐渐上升, 淀粉酶活性被抑制, 微生物对淀粉的利用效率下降^[14], 使得淀粉和还原糖消耗的速度在 14~70 d 变缓(图 2b); 同时, 固形物在 14~21 d 积累并在 21 d 达到最大值 177.47 g/L, 随后趋向稳定(图 2c)。酒精度在 21~28 d 上升尤为明显, 且在 28 d 达到最大值 3.41% vol, 在 28~70 d 缓慢下降并趋向平稳(图 2c)。这是由于黄水在发酵前 14 d 大量生成, 聚集在窖底使得乙醇浓度被稀释, 14 d 后黄水生成量减少而酒精的生成还在进行, 从而导致 21~28 d 酒精度明显上升, 随着发酵的进行, 窖内营养物质被消耗, 酸度上升, 酒精已经不是这个阶段的主要发酵产物, 以酒精为底物的产酸和酯化等反应消耗了部分酒精^[15], 造成酒精度在 28~70 d 有所下降。

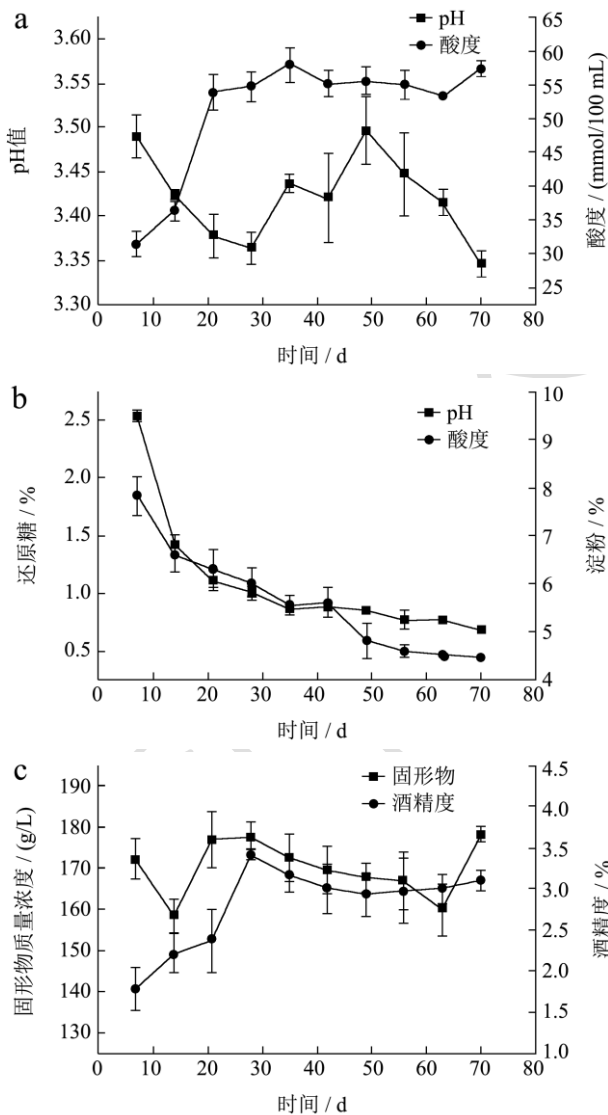


图 2 浓香型白酒发酵过程黄水理化指标变化

Fig.2 The changes of physicochemical indicators of Huangshui during NXB fermentation process

黄水主要来源于酒醅发酵, 黄水中的物质变化与

酒醅发酵情况密切相关。已有研究发现, 酒醅淀粉含量在发酵的前 14 d 以较快的速度消耗, 在随后的发酵过程中消耗速度较为平缓; 同时酒醅酸度在 7~21 d 有一个小幅增长, 在 30~40 d 达到一个最大值, 40 d 以后酸度小幅下降; 糟醅酒精度在发酵前期快速积累, 并在 20~25 d 达到最大值, 随后趋向平稳; 酒醅中还原糖含量在 5 d 左右达到最大值, 随后迅速下降, 在主发酵期结束后, 还原糖含量趋向平稳^[5,13,16]。综上, 对比酒醅和黄水理化指标发现, 黄水的淀粉、还原糖、酸度、酒精度等理化指标的变化趋势与他人报道的酒醅理化变化趋势较为一致, 黄水作为监测对象能够较好的反应出酒醅中的理化指标变化趋势。

2.3 黄水理化指标的时间差异

由黄水理化指标的层次聚类分析(图 3)可知, 黄水的理化指标在不同发酵阶段存在明显差异。根据发酵过程温度变化, 浓香型白酒发酵过程通常被分为“前缓、中挺、后缓落”三个阶段, 在发酵前期主要为微生物增长和产酒阶段, 中后期为产酸生香阶段^[1]。本探究中发酵前期主要是淀粉及原糖的消耗, 酒精度的上升; 发酵中期淀粉及还原糖的消耗减慢, 酸度上升, 酒精度先上升后呈现下降趋势; 发酵后期淀粉及还原糖的消耗进一步放缓, 酸度及酒精度呈现动态平衡。上述指标的变化最终表现为不同发酵天数黄水理化指标的差异。由窖池温度变化曲线图推测, 图 3 中 42-4 号样品出现在第三组, 可能是因为 4 号窖池发酵进程稍快于其他两口窖池。根据聚类分析结果, 可将不同天数黄水划分为三个组, 即 7~14 d 为第一组, 21~42 d 为第二组, 49~70 d 为第三组。

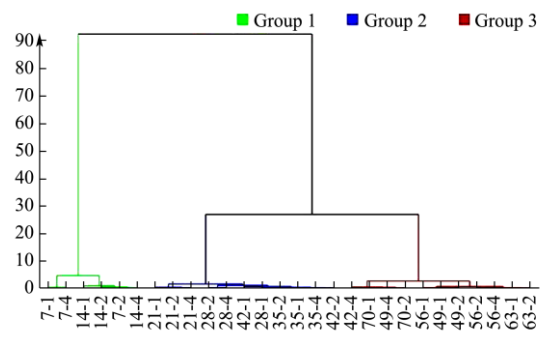


图 3 黄水理化指标聚类分析

Fig.3 Cluster analysis of physicochemical indicators of Huangshui

2.4 不同发酵时间黄水中风味物质差异分析

采用气相色谱-质谱联用仪及高效液相色谱分析黄水中的风味物质, 共检测出 48 种主要风味物质, 其

中酯类 17 种, 醇类 16 种, 酸类 11 种, 其他种类物质 4 种。按照黄水理化指标聚类分析结果进行样品分组, 将 7~14 d 样本分为第一组、21~42 d 的样本分为第二组, 49~70 d 的样本分为第三组, 然后利用正交偏最小二乘法判别分析。由 OPLS-DA 散点图 (图 4) (Q^2 : 0.95; R^2X : 0.84; R^2Y : 0.91) 可知, Q^2 及 R^2Y 均大于 0.5 且接近 1, 说明该模型稳定可靠且区分程度较好, $R^2X=0.84$ 说明该模型能反应 84% 的数据变化^[17,18]。三组样本间较为分散, 组内样品聚集紧密, 这说明不同发酵阶段的黄水中风味物质具有明显的差异。

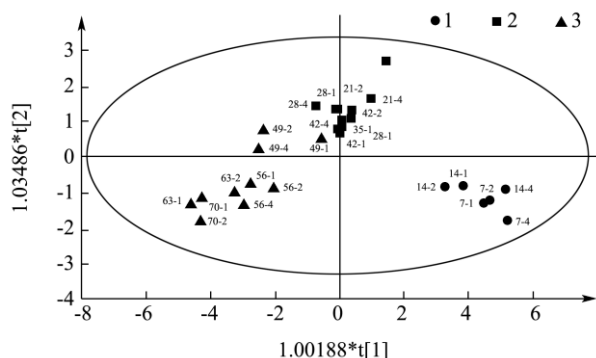


图 4 黄水样品主要风味物质 OPLS-DA 分析

Fig.4 OPLS-DA analysis of flavor substances in Huangshui samples

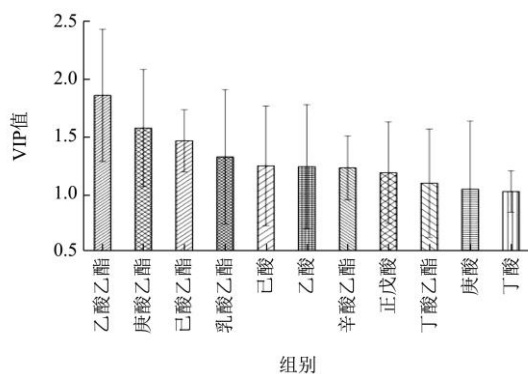


图 5 黄水风味物质变异权重参数值

Fig.5 VIP of Huangshui flavor substances

变异权重参数值表征了分类过程中各个变量的重要性, 通常 VIP 值大于 1 的变量在不同样本组之间的区分中起着重要作用^[19]。采用 VIP 值挖掘出差异显著指标, 筛选其中大于 1 的差异标记物。结果表明, 不同天数的黄水风味物质中, VIP 值大于 1.00 的风味物质有 11 个 (图 5), 这些物质主要是浓香型白酒中的酯类 (6 个) 和酸类 (5 个)。众所周知, 浓香型白酒的主体香是己酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸乙酯和丁酸乙酯, 黄水样品中这四大酯的 VIP 值均大于 1.00, 同时己酸、乙酸和丁酸的 VIP 值也大于 1.00, 乳酸是黄水中含量最高的风味物质。所以说四大酯及其前体物质是影响不同天数黄水风味的重要物质。

2.5 黄水中四大酯及其前体物质含量变化规律

黄水中乳酸和乙酸变化趋势相似 (图 6a), 呈现先增加后减少再增加的变化趋势, 发酵前期乳酸和乙酸含量快速上升, 乳酸含量在 35~56 d 缓慢下降, 随后有所上升, 在 70 d 达到最大值 123 471.80 mg/L, 乙酸含量在 28~49 d 呈现下降趋势, 在 49~70 d 先上升随后又缓落下, 63 d 时达到最大值 8 532.62 mg/L。丁酸与己酸的含量变化趋势相近 (图 6b), 整体呈现先增加后减少再增加的趋势, 己酸含量在 7~28 d 和 42~70 d 呈现增加趋势, 并在 70 d 达到最大值 276.81 mg/L; 丁酸含量在 7~28 d 快速增加, 在 28~42 d 出现下降趋势, 随后波动式上升, 63 d 时达到最大值 26.56 mg/L。

在发酵过程中, 乳酸乙酯与己酸乙酯含量整体呈现上升的趋势 (图 6c), 在 7~35 d 以较快速度上升, 在 35~70 d 缓慢上升, 70 d 时达到各自最大值 1 441.09 mg/L、54.83 mg/L。乙酸乙酯的含量在 7~28 d 和 42~70 d 呈现上升趋势, 且在 42~70 d 上升速度较快 (图 6d), 并在 70 d 达到最大值 32.77 mg/L。发酵前 56 d, 丁酸乙酯含量增加缓慢, 56~70 d 其含量快速上升 (图 6d), 并在 70 d 达到最大值 14.23 mg/L。

已有研究表明己酸和丁酸是通过 FAB 和 RBO 途径合成, 底物可以为葡萄糖、乳酸和乙酸等^[20-22]。短链脂肪酸酯有两种合成途径^[23]: (1) 短链脂肪酸和乙醇在酰基辅酶 A 作用下生成短链脂肪酸乙酯; (2) 短链脂肪酸和乙醇在酯酶作用下生成短链脂肪酸乙酯。发酵的前 35 d, 黄水中的营养物质含量丰富, 乳酸菌等微生物利用这些物质大量增殖并代谢生成乳酸, 使得乳酸含量呈现上升趋势。在 7~28 d, 随着乳酸含量快速升高, 后期微生物以乳酸为底物代谢生成乙酸、丁酸、己酸, 因此乙酸、丁酸、己酸含量快速上升, 相应酯的含量在此时期也快速上升。随着发酵的进行, 酯类合成加快, 消耗大量有机酸, 乙酸、丁酸、己酸含量均下降, 乳酸被用于合成这三种酸, 同时也参与到乳酸乙酯的合成, 这导致乳酸含量在 21~35 d 增长缓慢, 而己酸乙酯、丁酸乙酯、乳酸乙酯在 28~42 d 含量升高。发酵过程中, 酯类的合成与分解是可逆的, 乙酸乙酯含量在 28~42 d 下降可能是因为丁酸、己酸和己酸乙酯含量增加消耗了乙酸, 从而使得乙酸乙酯分解。在 42~70 d, 由于乳酸乙酯、己酸乙酯、丁酸乙酯含量逐渐趋向稳定, 己酸、丁酸被积累下来, 相应含量逐渐升高, 乳酸及乙酸向丁酸与己酸的代谢减弱, 乙酸和乳酸的消耗量减少, 黄水中的乙酸及乳酸含量再次上升, 乙酸乙酯含量也随之上升。

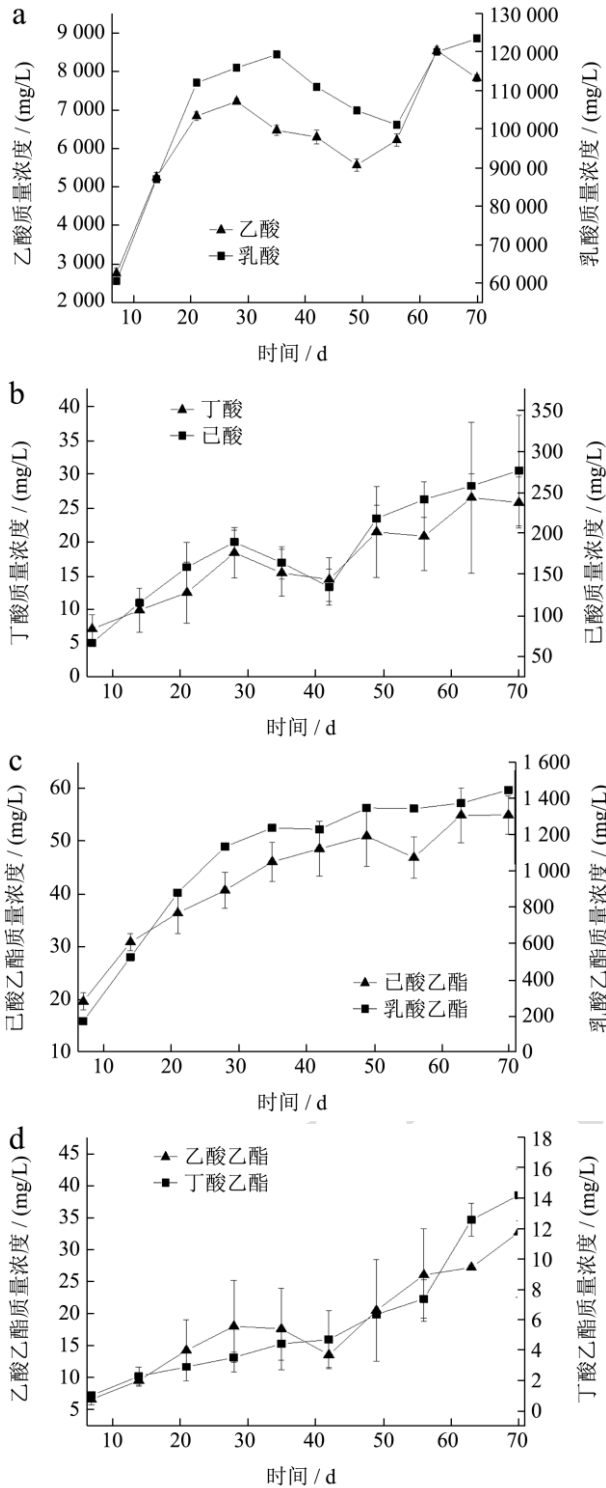


图6 黄水中主要酸类与酯类变化

Fig.6 Changes of major acids and esters in HuangShui

浓香型白酒糟醅发酵过程中，己酸含量整体呈现上升趋势；乙酸乙酯含量在7~21 d快速增长，随后增长趋势放缓，趋于稳定，直到发酵结束^[14]。乙酸含量在0~20 d上升较快，20~45 d较为平缓，期间出现最大值后缓慢下降；乳酸乙酯在0~45 d时一直保持快速增长的趋势，45 d后增长趋势放缓；己酸乙酯在发酵初期快速增加，随后缓慢增加，在45 d后快速下降；

在发酵过程中丁酸乙酯含量整体呈现增长趋势^[4,5,24]。结合黄水中主要风味物质变化趋势发现，乙酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯、丁酸乙酯等酯类及乙酸、己酸等酸类的变化趋势与酒醅中的相应风味物质变化趋势较为相近。

窖池内温度变化是酒醅发酵的外在表现，在实际生产中，经验丰富的酿酒工人能够根据温度变化情况判断出窖池内发酵的好坏。根据窖池升温曲线可将发酵过程按照“前缓，中挺，后缓落”划分为三个阶段，这三个阶段和黄水的理化变化和风味变化规律相似。在酒醅的发酵“前缓”阶段，黄水的淀粉和还原糖下降最快，酸度上升最快，pH降低最快，这个阶段酒醅中的风味组分和后期差异较大，酒醅“前缓”期与黄水发酵的初期在时间上大致一样。在“中挺”阶段和黄水发酵中期，淀粉和还原糖消耗较发酵初期放缓，酸度也趋于稳定，但是己酸乙酯、乳酸乙酯和丁酸乙酯快速上升，乳酸、乙酸、丁酸和己酸在这个阶段都呈现先上升后下降趋势，并且在40 d左右含量再次上升。“缓落”时期与黄水发酵的后期基本吻合，这个阶段淀粉、还原糖、酸度、酒精度等理化指标基本趋于平稳，主要风味物质己酸乙酯趋于平稳。综上所述，发酵过程中黄水的理化、风味与窖池内温度变化均能将发酵过程分为三个阶段，且所划分的阶段在时间上较为一致，同时黄水作为浓香型白酒酒醅发酵过程的产物，其本身的理化和风味变化也反映了窖池的发酵进程。

3 结论

本研究检测了不同发酵天数的黄水理化指标及风味物质，并对四大酸及四大酯进行了定量分析。根据理化指标变化情况，可将发酵大致分为前期、中期、后期三个阶段。在发酵前期，淀粉、还原糖与固形物是引起理化差异的重要指标；淀粉与酒精度是发酵中期主要变化的指标；发酵后期，理化指标趋向稳定，并无较大变化。根据风味物质的变化情况，也可将发酵过程分为三个阶段，四大酯及前体物质含量存在较大的时间差异。四大酸呈现先增加后下降的趋势，后期整体呈现上升趋势。乳酸乙酯与己酸乙酯在发酵前期与中期快速积累，乙酸乙酯与丁酸乙酯在发酵后期积累迅速。研究结果表明黄水中的淀粉、还原糖、酸度、酒精度、乙酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯、丁酸乙酯、乙酸、己酸等物质的变化规律与他人报道的酒醅中这些物质变化规律相似，这说明黄水存在替代糟醅作为监控介质的潜力。后期将在本研究的基础上深入探究黄水物质变化与酒醅物质变化的关联性，筛选利用黄水作为监测发酵过程介质的指标，从而达到利用

黄水作为介质监控浓香型白酒窖内发酵过程的目的。

参考文献

- [1] 沈怡方.白酒生产技术全书[M].中国轻工业出版社,1998.
- [2] 邓杰,卫春会,边名鸿,等.浓香型白酒不同窖龄窖池窖泥中古菌群落结构分析[J].食品科学,2017,38(8):37-42.
- [3] Liu H, Sun B. Effect of fermentation processing on the flavor of Baijiu [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(22): 5425-5432.
- [4] 高江婧,任聪,刘国英,等.浓香型白酒酒醅风味物质和微生物菌群结构随发酵时间的变化规律[J].食品发酵与工业,2019, 20(45):1-6.
- [5] Tan Y, Zhong H, Zhao D, et al. Succession rate of microbial community causes flavor difference in strong-aroma Baijiu making process [J]. International Journal of Food Microbiology, 2019, 311: 108350.
- [6] 郭辉祥,余东,龙远兵,等.发酵期间多粮浓香型白酒窖内黄水成分的变化趋势[J].中国酿造,2020,39:82-87.
- [7] 徐亚超,盛杰,刘安军.白酒发酵副产物黄水抑菌特性及稳定性研究[J].食品科学,2017,38(15):122-126.
- [8] Gao Z, Wu Z, Zhang W. Effect of pit mud on bacterial community and aroma components in Yellow Water and their changes during the fermentation of Chinese strong-flavor liquor [J]. Foods, 2020, 9(3): 372.
- [9] 盛杰,徐亚超,纪海玉,等.白酒发酵副产物黄水有机成分分析[J].食品工业科技,2017,38(19):231-235.
- [10] 周庆伍,李安军,万春环,等.DB34/T1728-2012 白酒固态发酵黄浆水中常规指标的分析方法[S].合肥:安徽省质量技术监督局,2012.
- [11] 樊杉杉,唐洁,乐细选,等.基于 HS-SPME-Arrow-GC-MS 和化学计量学的小曲清香型原酒等级判别[J].食品与发酵工业,2021,47(13):254-260.
- [12] 胡晓龙,王康丽,余苗,等.浓香型酒醅微生物菌群演替规律及其空间异质性[J].食品与发酵工业,2020,46(10):66-73.
- [13] 黄治国,刘燕梅,卫春会,等.浓香型酒醅微生物群落与理化指标的相关性分析[J].现代食品科技,2014,30(11):38-42.
- [14] 卫春会,郑自强,李浩,等.浓香型白酒酒醅发酵过程中风味物质时空差异分析[J].食品与发酵工业,2022,48(5):240-246.
- [15] Chai L J, Qian W, Zhong X Z, et al. Mining the factors driving the evolution of the pit mud microbiome under the impact of long-term production of strong-flavor Baijiu [J]. Appl Environ Microbiol, 2021, 87(17): e0088521.
- [16] 周新虎,陈翔,杨勇,等.浓香型白酒窖内参数变化规律及相关性研究(I):理化参数[J].酿酒科技,2012,4:39-43.
- [17] 赵昕琪,张妍,王天琪,等.非靶向代谢组学分析发酵谷物饮料中的小分子物质变化[J].现代食品科技,2021,37(10):96-102,18.
- [18] 王越男,孙天松.不同发酵方式的益生菌酸奶代谢组学的应用及探究[J].现代食品科技,2017,33(4):82-88.
- [19] Song X, Jing S, Zhu L, et al. Untargeted and targeted metabolomics strategy for the classification of strong aroma-type baijiu (liquor) according to geographical origin using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2020, 314: 126098.
- [20] Ding X, Wu C, Huang J, et al. Changes in volatile compounds of Chinese Luzhou-flavor liquor during the fermentation and distillation process [J]. Journal of Food Science, 2015, 80(11): C2373-81.
- [21] He Y, Liu Z, Qian M, et al. Unraveling the chemosensory characteristics of strong-aroma type Baijiu from different regions using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry and descriptive sensory analysis [J]. Food Chemistry, 2020, 331: 127335.
- [22] Han W, He P, Shao L, et al. Metabolic interactions of a chain elongation microbiome [J]. Appl Environ Microbiol, 2018, 84(22): e01614-18.
- [23] Xu Y, Wang X, Liu X, et al. Discovery and development of a novel short-chain fatty acid ester synthetic biocatalyst under aqueous phase from *Monascus purpureus* isolated from Baijiu [J]. Food Chemistry, 2021, 338: 128025.
- [24] 周新虎,陈翔,杨勇,等.浓香型白酒窖内参数变化规律及相关性研究(III):风味物质[J].酿酒科技,2012,6:47-51.