

不同品种甘蔗汁酿造的银朗姆酒中杂醇油含量测定

王松磊¹, 杨华峰¹, 于淑娟^{1*}, 曾新安¹, 朱思明¹, 万行海², 刘加强²

(1.华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510640; 2.云南太阳魂酒业有限公司, 云南 昆明 650217)

摘 要:为探索酿酒原料对银朗姆酒中杂醇油含量的影响,采用冷汁生石灰澄清法对甘蔗汁进行处理,经18℃低温发酵和蒸馏后,选取中间蒸馏组分,调配成40%(V/V)的基础酒,利用气相色谱法进行分析。结果显示:银朗姆酒中异戊醇含量最高,占杂醇油总量的46.70%~63.22%;其次为正丙醇和异丁醇,分别占20.26%~36.08%和14.47%~15.87%;正丁醇和正戊醇含量较低。6种蔗汁原料酒中,大黑熊品种的银朗姆酒中杂醇油含量最高,达到389.54 mg/L,其次是蔗94128(316.91 mg/L)、台优(312.27 mg/L)、粤00236(295.83 mg/L),含量较低的为台22(254.76 mg/L)和桂00122(239.48 mg/L)。本方法可快速、准确检测银朗姆酒中杂醇油的含量,用以选择适宜酿酒的甘蔗品种。

关键词:甘蔗品种;发酵;银朗姆酒;杂醇油;气相色谱

Determination of Fusel Oil Contents in Silver Rums Fermented from Sugarcane Juice from Six Different Varieties

WANG Song-lei¹, YANG Hua-feng¹, YU Shu-juan^{1*}, ZENG Xin-an¹, ZHU Si-ming¹, WAN Xing-hai², LIU Jia-qiang²

(1. College of Light Industry and Food Science, South China University of Science and Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Yunnan Sunspirit Winery Co. Ltd., Kunming 650217, China)

Abstract: In order to investigate the effect of raw material sources on the contents of fusel oils in silver rum, after cold juice lime clarification, low-temperature fermentation at 18℃ and distillation, the intermediate fraction of silver rum was collected and then mixed into 40%(V/V) basic rum. The samples were analyzed by gas chromatography (GC). The results indicated that isoamyl alcohol was the most abundant component in fusel oil of silver rum, which accounted for 46.70%~63.22% of the total fusel oil. The contents of propanol and isobutanol were 20.26%~36.08% and 14.47%~15.87%, respectively. The contents of butanol and pentanol were relatively lower in silver rum. Among six sugarcane varieties, the rum made from Daheixiong variety had the highest content of fusel oil (389.54 mg/L), followed by Zhe 94128 (316.91 mg/L), Taiyou (312.27 mg/L), Yue 00236 (295.83 mg/L), Tai 22 (254.76 mg/L) and Gui 00122 (239.48 mg/L). These results may provide a scientific and technical basis to analyze the fusel oil content in silver rum and select suitable sugarcane varieties for the production of high-quality rum.

Key words: sugarcane varieties; fermentation; silver rum; fusel oils; gas chromatography

中图分类号: TS261.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2014)02-0137-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201402025

朗姆酒是用蔗汁或者甘蔗糖蜜为原料,经过发酵、蒸馏、陈酿、调配而成的一种国际知名烈性酒。它与白兰地、威士忌、伏特加一起被称为世界4大蒸馏酒。根据陈酿时间不同,朗姆酒主要分为银朗姆酒、金朗姆酒和黑朗姆酒3大类。银朗姆酒又称白朗姆酒,是指蒸馏后未经橡木桶陈酿的朗姆酒。其酒体轻淡,能充分保留甘蔗原料本身的特点,可以作为生产金朗姆和黑朗姆的基酒^[1]。

杂醇油是指含有2个碳原子以上的醇类,又称为高级醇^[2-3]。酒精饮料中常见的杂醇油有正丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、异戊醇和正戊醇等^[2-6]。高级醇是酒精饮料中的主要香气成分,除乙醇外,它们的贡献值占酒体香气的50%^[7]。杂醇油往往带有浓烈、刺鼻的味道,当含量低于300 mg/L时,对朗姆酒的香气有积极的贡献^[8]。但是当杂醇油含量过高时,则会严重影响产品的品质,

收稿日期: 2013-08-11

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21076088); 广东省重大科技攻关项目(2012A020200002; 2012A020100005)

作者简介: 王松磊(1988—),男,硕士研究生,研究方向为果酒酿造。E-mail: w.songlei@mail.scut.edu.cn

*通信作者: 于淑娟(1955—),女,教授,博士,研究方向为制糖工程。E-mail: lfshjyu@scut.edu.cn

增加酒的苦涩感^[9-10]。杂醇油有一定毒性,毒副作用高于同剂量的乙醇,摄入过量时会出现上头等症状,严重时甚至会导致酒精性肝病^[11-16]。

传统的杂醇油检测方法采用分光光度计法,该法是通过硫酸作用于异丁醇和异戊醇,使其生成戊烯和丁烯,然后与对二甲胺基苯甲醛反应显橙黄色,并通过标准系列比较来定量^[17]。该法灵敏度低,干扰因素多,测定误差大^[18]。随着技术发展,气相色谱法检测杂醇油得到了更广泛的认可^[19]。目前,国标中关于杂醇油检测的气相色谱法只是以异丁醇和异戊醇的总量作为杂醇油的总量^[20],没有涉及其他杂醇油的检测。

我国甘蔗资源丰富、种植面积广泛,是世界第3大产糖国^[21-22]。本研究选择产量较大、性能稳定的6种甘蔗,采用气相色谱技术,对不同品种蔗汁采用相同工艺及工艺条件酿造的银朗姆酒中的杂醇油进行气相色谱分析,建立朗姆酒中杂醇油的检测方法,探索原料对银朗姆酒品质的影响,从而为生产高品质朗姆酒提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜甘蔗由广东省翁源县糖厂提供、品种为台22、粤00236、桂00122、台优、蔗94128、大黑熊;Maurivin R2酵母菌 澳大利亚Maurivin酵母有限公司。

酒石酸 天津市科密欧化学试剂有限公司;无水乙醇 国药集团化学试剂有限公司;正丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、正戊醇、异戊醇、叔戊醇(均为色谱纯) 阿拉丁(上海)试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

FE20型pH计 瑞士Mettler Toledo仪器有限公司;WYA-2W型阿贝折光仪 上海精科仪器有限公司;LRH-250型恒温培养箱 上海一恒科学仪器有限公司;TDL-50B型离心机 上海安亭科学仪器厂;GC7820A型气相色谱仪、HP-INNOWAX色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 美国Agilent公司。

1.3 方法

1.3.1 酒样制备

不同品种甘蔗经压榨、过滤后得新鲜蔗汁各4 L。经6层纱布过滤后,蔗汁放置在50℃的水浴锅中加热60 min。加入预先配制好的6°Be'的石灰乳使其体积分数为1.5%,常温冷却后取上清液。加酒石酸调节pH值至3.5,加入Maurivin R2酵母菌使其质量浓度为0.2 g/L,在18℃条件下恒温培养发酵至残糖量低于4 g/L。发酵完成后,发酵汁在4 000 r/min的转速下离心10 min,收集上清液,即得发酵完的酒样3.5 L。将发酵完成的酒样在5 L的玻璃容器中蒸馏2次。其中1次蒸馏至酒精度29%(V/V),不

进行掐头操作;2次蒸馏至酒精度69%(V/V),按照酒头度数为90%(V/V),掐去总酒精度的1%。检测相关指标,然后进行调配得40%(V/V)的银朗姆酒约1 L待测。

1.3.2 标准品制备

将无水乙醇配成40%(V/V)乙醇溶液;准确称取1.00 g正丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、正戊醇、异戊醇、叔戊醇,用40%乙醇溶液做溶剂,分别定容于100 mL的容量瓶中,配成10 g/L的标准液待用,其中内标物为叔戊醇。取1 mL 10 g/L的正丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、正戊醇、异戊醇、叔戊醇溶液,移入预先加有40%乙醇溶液(减少香气损失)的100 mL容量瓶中,用40%乙醇溶液定容至刻度线,得混标液。取1 mL 10 g/L的叔戊醇,单独定容到100 mL容量瓶内得质量浓度为100 mg/L的内标液。然后取1 mL 100 mg/L的叔戊醇内标液,加入1 mL酒样,混合均匀作为待测样品。

1.3.3 色谱条件

色谱柱:HP-INNOWAX毛细柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);进样量2 μL;载气为氦气(He);流速10 mL/min;无分流模式;隔垫吹扫气体流速20 mL/min;进样口温度250℃;升温程序:40℃保持2 min,以1℃/min升至60℃,然后以10℃/min升至220℃,保持2 min,全程40 min。

1.4 SPSS统计分析

将不同品种蔗汁所酿得银朗姆酒中杂醇油的数据录入SPSS软件,设定6种甘蔗品种作为变量,采用类间平均法和平均欧式距离法进行聚类分析。

2 结果与分析

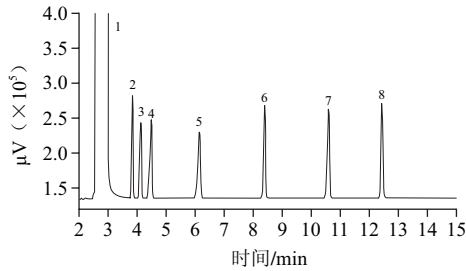
2.1 蔗汁发酵前的糖度、酸度以及发酵后的酒精度

表1 不同品种蔗汁初始糖度、酸度及发酵完成后酒精度
Table 1 Sugar content, acidity and alcohol content of fermented sugarcane juice from different varieties

指标	桂00122	台22	粤00236	蔗94128	台优	大黑熊
总糖/(mg/L)	207.7	194.4	182.6	173.3	175.6	129
酸度(酒石酸计)/(g/L)	0.775 6	1.206 5	1.206 5	0.861 8	1.120 3	1.206 5
酒精度(发酵完)%(V/V)	12.3	12.0	12.0	11.1	9.0	8.5

根据GB/T 15038—2006《葡萄酒、果酒通用分析方法》^[23],对6种品种蔗汁发酵前的糖度、酸度以及发酵后的酒精度进行分析,结果如表1所示。桂00122品种含糖量最高,其次台22、粤00236、蔗94128、台优,大黑熊含糖量最低。蔗汁发酵完成后的酒精度与原蔗汁的含糖量正相关,其中桂00122发酵完成的酒精度达到了12.3%(V/V),而大黑熊仅有8.5%(V/V)。桂00122和蔗94128的酸度相对较低,分别为0.775 6 g/L和0.861 8 g/L;台22、蔗94128和大黑熊酸度较高,均为1.206 5 g/L;台优酸度为1.120 3 g/L。

2.2 色谱定性分析



1.乙醇; 2.叔戊醇; 3.仲丁醇; 4.正丙醇; 5.异丁醇; 6.正丁醇; 7.异戊醇; 8.正戊醇。下同。

图1 杂醇油标准物质的气相色谱图

Fig.1 GC profile of fusel oil standard

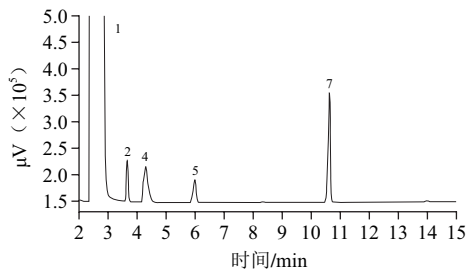


图2 台优酿造朗姆酒中杂醇油的气相色谱图

Fig.2 GC profile of fusel oil in silver rum fermented from Taiyou sugarcane juice

图1为7种杂醇油标准物的混标谱图,结合单标谱图得出各组分出峰先后顺序依次为乙醇(2.86 min)、叔戊醇(3.86 min)、仲丁醇(4.15 min)、正丙醇(4.50 min)、异丁醇(6.16 min)、正丁醇(8.39 min)、异戊醇(10.59 min)、正戊醇(12.43 min)。图2为蔗汁台优发酵所得的银朗姆酒的气相色谱图,结合混标谱图可知,使用HP-INNOWAX色谱柱,在设定的条件下进样,基线平稳,各种杂醇油峰形良好,保留时间适中,分离效果较好。

2.3 内标物选择及相对校正因子的确定

实验中选择叔戊醇作为内标物的原因如下:1)朗姆酒中不含有叔戊醇;2)叔戊醇属于高级醇,根据相似相

溶原理,易溶于酒样,从而减少挥发、增加检测的准确性;3)由图1和图2可知,在选定的色谱条件下,叔戊醇出峰时间适中,与样品峰不重叠、峰形良好,适合做朗姆酒定量检测的内标物。

根据得到的叔戊醇和杂醇油的混标气相色谱图(图1),采用气相色谱仪自带的工作站进行积分,可求出内标物和杂醇油的峰面积,进而计算得出正丙醇、仲丁醇、异丁醇、正丁醇、异戊醇、正戊醇的相对校正因子(表2)。仲丁醇、正丙醇、异丁醇、正丁醇、异戊醇、正戊醇的相对校正因子分别为0.873、0.983、1.025、1.029、1.096、1.170,相对标准偏差在0.022~0.054,说明各标准品的校正因子稳定,该检测方法重复性良好。

表2 不同杂醇油的相对校正因子

Table 2 Relative correction factors for different components of fusel oil to tert-amyl alcohol

保留时间/min	标准物质	相对校正因子均值	标准偏差	相对标准偏差/%
4.133	仲丁醇	0.873	0.039	0.044
4.490	正丙醇	0.983	0.029	0.030
6.147	异丁醇	1.025	0.022	0.022
8.390	正丁醇	1.029	0.034	0.033
10.597	异戊醇	1.096	0.059	0.054
12.432	正戊醇	1.170	0.052	0.045

2.4 不同品种银朗姆酒中杂醇油含量对比

由表3可知,银朗姆酒中主要的杂醇油为正丙醇、异丁醇和异戊醇,正丁醇和正戊醇的含量很少,仲丁醇则没有检测到。在3种主要的杂醇油中,含量最高的为异戊醇,在不同品种的甘蔗酿造的朗姆酒中占到杂醇油总量的46.70%~63.22%;其次为正丙醇和异丁醇,分别占20.26%~36.08%和14.47%~15.87%。这一结果与Sampaio^[24]及Pino^[25]等的研究成果相似。本研究表明:银朗姆酒中正丙醇的含量很高,而国标中关于杂醇油检测的气相色谱法只是以异丁醇和异戊醇的总量作为杂醇油的总量^[17],在测定朗姆酒中杂醇油含量时,正丙醇也应该作为主要的检测目标物质之一。

在杂醇油总量上,大黑熊酿造的银朗姆酒中杂醇油的含量远高于其他品种,其次是蔗94128、台优、粤00236、台22、桂00122。Hazelwood等^[20]研究表明:每种杂醇油都

表3 不同品种甘蔗汁酿制银朗姆酒中各杂醇油含量

Table 3 Content of fusel oil components in silver rum fermented from sugarcane juice from different varieties

物质种类	桂00122		台22		粤00236		蔗94128		台优		大黑熊	
	绝对含量/(mg/L)	相对含量/%	绝对含量/(mg/L)	相对含量/%	绝对含量/(mg/L)	相对含量/%	绝对含量/(mg/L)	相对含量/%	绝对含量/(mg/L)	相对含量/%	绝对含量/(mg/L)	相对含量/%
正丙醇	48.51±6.88	20.26	71.39±0.4	28.02	97.85±0.58	33.08	87.51±1.15	27.61	104.07±3.99	33.33	140.54±2.79	36.08
异丁醇	37.42±2.14	15.62	40.43±3.23	15.87	42.81±0.41	14.47	47.46±3.06	14.98	47.14±0.92	15.10	60.48±1.77	15.52
正丁醇	1.52±0.05	0.64	2.31±0.23	0.91	2.53±0.27	0.85	2.51±0.15	0.79	6.22±0.49	1.99	4.32±1.53	1.11
异戊醇	151.40±12.81	63.22	138.34±15.86	54.30	151.85±1.87	51.33	174.13±4.44	54.95	152.66±0.68	48.89	181.90±0.66	46.70
正戊醇	0.64±0.17	0.27	2.29±0.23	0.90	0.79±0.19	0.27	4.53±0.99	1.43	2.18±0.05	0.70	2.31±0.46	0.59
总含量(mg/L)	239.48±21.61		254.76±19.49		295.83±1.62		316.91±6.39		312.27±1.85		389.54±5.87	

可以由对应的氨基酸通过酵母代谢而产生,如正丙醇、异丁醇、正戊醇分别是由苏氨酸、缬氨酸和亮氨酸通过脱氨作用生成相应酮、酸,最终经过脱羧作用和脱氢作用而产生。因此大黑熊与其他蔗汁酿造的朗姆酒中杂醇油含量的差别可能与糖蔗和果蔗中氨基酸成分的差异有关。

巴西是朗姆酒的主要产地,也是朗姆酒的主要出口国,在朗姆酒质量指标方面有严格的规定。根据巴西朗姆酒的出口标准,朗姆酒中杂醇油的含量应不大于360 mg/L^[26]。本研究选用的6种甘蔗所酿得的朗姆酒中,除大黑熊外,均符合该要求。

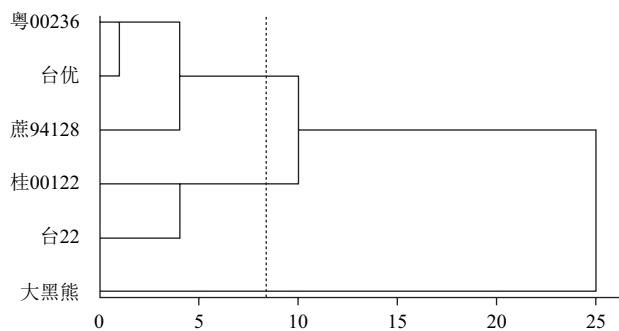


图3 不同品种蔗汁酿造银朗姆酒的聚类分析图

Fig.3 Cluster analysis of sliver rum fermented from sugarcane juice from different varieties

运用SPSS对6种银朗姆酒进行聚类分析。由图3可知,6种酿酒甘蔗可以分为3类。第1类为大黑熊,它酿得的银朗姆酒中含有最多的正丙醇、异丁醇和正戊醇,且杂醇油总量最高。第2类为桂00122和台22,其中桂00122所酿的银朗姆酒含有最少的正丙醇、异丁醇、正丁醇和正戊醇,异戊醇的含量也相对较小;台22酿造的银朗姆酒中则含有最少的异戊醇,另外正丙醇、异丁醇和正丁醇含量也比较低;二者对应银朗姆酒中杂醇油的总量也低于其他几种蔗汁。第3类为粤00236、台优和蔗94128。其中粤00236和台优距离最近,各杂醇油的含量相差不大。蔗94128对应的朗姆酒虽含有最多的正戊醇和相对较高的异戊醇,但是由于正丙醇含量较低,使得杂醇油总量与粤00236、台优相差不大,所以同属于一类。

不同种类蔗汁酿造的银朗姆酒之间杂醇油含量的差异与原料的组分有关。桂00122、台22、粤00236、台优、蔗94128酿得的银朗姆酒中杂醇油的总含量低于360 mg/L,较为适合酿造朗姆酒。

3 结论

利用气相色谱技术建立了快速、准确测定银朗姆酒中杂醇油的方法。通过数据分析得知,银朗姆酒中含量最高的杂醇油是异戊醇,其次是正丙醇和异丁醇。而GB/T 5009.48—2003《蒸馏酒与配制酒卫生标准的分析方法》中采

用异丁醇和异戊醇的含量作为蒸馏酒中杂醇油总量^[17]。基于本研究结果表明,在检测朗姆酒的杂醇油时,也应考虑正丙醇的含量。经统计分析,果蔗大黑熊酿得的银朗姆酒中杂醇油的含量最高,其次是蔗94128、台优、粤00236、台22、桂00122。对6种酿酒蔗汁进行聚类分析得到3类蔗汁:第1类为大黑熊;第2类为桂00122和台22;第3类为粤00236、台优和蔗94128。从控制杂醇油含量的角度考虑,糖蔗相比果蔗更适宜作为酿造朗姆酒的品种。这可为日后制定朗姆酒的生产标准提供了理论依据。

参考文献:

- [1] 杨华峰, L/min, 于淑娟, 等. 银朗姆酒不同蒸馏段香气物质的鉴定[J]. 现代食品科技, 2013, 29(9): 2252-2257.
- [2] LACHENMEIER D W, HAUPT S, SCHULZ K. Defining maximum levels of higher alcohols in alcoholic beverages and surrogate alcohol products[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2008, 50(3): 313-321.
- [3] FERREIRA M C, MEIRELLES A J, BATISTA E A. Study of the fusel oil distillation process[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(6): 2336-2351.
- [4] 王晗, 李跃中, 唐靓, 等. 气相色谱法测定酒中杂醇油含量的不确定度分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(8): 2077-2078.
- [5] 刘红河, 黎源倩, 孙成均. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定酒中的甲醇和杂醇油[J]. 色谱, 2002, 20(1): 90-92.
- [6] 童永鑫, 李玲, 杨文字, 等. 气相色谱法测定石榴葡萄酒中的甲醇和杂醇油[J]. 中国酿造, 2013, 32(3): 142-145.
- [7] JACKSON R S. Wine science: principles and applications[M]. California: Academic Press, 2000: 276-278.
- [8] DA PORTO C, DECORTI D, TUBARO F. Evaluation of volatile compounds and antioxidant capacity of some commercial rums from Dominican republic[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2011, 46(5): 988-993.
- [9] 延鑫. 气相色谱法测定地方白酒中乙酸乙酯、杂醇油含量[J]. 北京联合大学学报: 自然科学版, 2009, 23(3): 53-56.
- [10] 张邦建, 李长文, 梁慧珍. 应用SAS软件优化分析影响固态发酵白酒杂醇油的生成因素[J]. 酿酒科技, 2011(5): 46-49.
- [11] NARAWANE N, BHATIA S, ABRAHAM P, et al. Consumption of 'country liquor' and its relation to alcoholic liver disease in Mumbai[J]. The Journal of the Association of Physicians of India, 1998, 46(6): 510-513.
- [12] LAL J J, KUMAR C S, SURESH M, et al. Effect of exposure to a country liquor (Toddy) during gestation on lipid metabolism in rats[J]. Plant Foods for Human Nutrition, 2001, 56(2): 133-143.
- [13] MCKEE M, SZCZ S, SARVARY A, et al. The composition of surrogate alcohols consumed in Russia[J]. Alcoholism: Clinical and Experimental Research, 2005, 29(10): 1884-1888.
- [14] 王娟娟. 葡萄酒中杂醇油分析[J]. 酿酒科技, 2011(10): 201-202.
- [15] 夏小乐, 朱小明, 张斌, 等. 不同类型黄酒中杂醇油含量分析及其机制初探[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(12): 125-129.
- [16] 孔小勇, 冷云伟, 孙然, 等. 影响黄酒中高级醇含量的工艺因素探讨[J]. 中国酿造, 2011(10): 163-165.
- [17] 北京市卫生防疫站. GB/T 5009.48—2003 蒸馏酒与配制酒卫生标准的分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [18] 高敏, 曾新安, 于淑娟. 荔枝酒中杂醇油含量的测定[J]. 食品工业科技, 2010, 31(5): 356-358.
- [19] 吴林芬. 气相色谱法测定食用酒精中甲醇和杂醇油的含量[J]. 云南民族大学学报: 自然科学版, 2012, 21(4): 252-255.
- [20] HAZELWOOD L A, DARAN J-M, van MARIS A J, et al. The Ehrlich pathway for fusel alcohol production: a century of research on *Saccharomyces cerevisiae* metabolism[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2008, 74(8): 2259-2266.
- [21] 于淑娟, 张本山, 李奇伟. 广东省制糖产业节能减排技术路线图介绍: 上[J]. 甘蔗糖业, 2010(1): 49-54.
- [22] 李苗苗, 于淑娟. 甘蔗生产燃料乙醇的发展现状及前景展望[J]. 酿酒科技, 2007(6): 111-113.
- [23] 中国食品发酵工业研究院. GB/T 15038—2006 葡萄酒、果酒通用分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [24] SAMPAIO O M, RECCE R V, FRANCO D W. Chemical profile of rums as a function of their origin. The use of chemometric techniques for their identification[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(5): 1661-1668.
- [25] PINO J A, TOLLE S, GOK R, et al. Characterisation of odour-active compounds in aged rum[J]. Food Chemistry, 2012, 132(3): 1436-1441.
- [26] ALCARDE A R, SOUZA P A D, BELLUCO A E D S. Chemical profile of sugarcane spirits produced by double distillation methodologies in rectifying still[J]. Ciências Tecnologia de Alimentos, 2011, 31(2): 355-360.