

张弓杯 低度白酒征文

低度优质白酒研究中的几个技术问题

沈怡方

(江苏南京市一科技园 5 号 5-413 室, 江苏 南京 210018)

摘要: 在低度白酒生产过程中, 白酒加水降度时, 会产生白色絮状沉淀, 沉淀物主要是棕榈酸乙酯、油酸乙酯和亚油酸乙酯。这 3 种成分是区别于其他蒸馏酒的特征之一, 可能主要来自于粮食原料中所含的脂肪酸, 经发酵由酵母合成乙酯。低度白酒的絮状沉淀可采用冷冻过滤法、吸附法及再蒸馏法除去。(小雨)

关键词: 低度白酒; 絮状沉淀; 技术问题

中图分类号: TS262.3; TS261.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001- 9286(2007) 06- 0077- 05

Some Technical Problems in the Production of Low- alcohol Liquor

SHEN Yi-fang

(Yizhiyuan No.5 Unit 5-413, Nanjing, Jiangsu 210018, China)

Abstract: The addition of water to reduce alcohol content in liquor would produce white floc. The floc mainly contained ethyl palmitate, ethyl oleate and ethyl linoleate. The three compositions (the distinguishing characteristic from other distilling liquor) mainly came from fatty acids in grains and further converted into ethyl ester through fermentation and yeast synthesis. The floc could be eliminated by freezing filtration, absorption method or redistillation method. (Tran. by YUE Yang)

Key words: low-alcohol liquor; white floc; technical problem

低度优质白酒是近年来试制的一个新品种, 它有利于人民健康、节约粮食和扩大出口贸易。江苏双沟大曲(酒度 39 %vol) 和河南张弓大曲(酒度 38 %vol) 已有一定量的生产规模。一些地方的名、优质白酒厂也有小批量的生产或正在积极试制。这是应该提倡的一种新产品。兹就有关研制低度优质白酒中一些技术问题介绍于后。

1 白色絮状沉淀物的确认

在过去的生产活动中, 我们有时接触到一些现象, 如在白酒常规分析的浑浊度项目时最初出现的白色浑浊物; 蒸馏时酒尾上漂浮的油珠及出现的浑浊; 在冷天有时放在室外的瓶酒中出现白色絮状沉淀, 加温后又复溶解; 以及试制低度酒加水降度后出现浑浊等。在 20 世纪 60 年代之前, 由于分析手段所限, 人们将此现象统称为杂醇油的析出, 这样的解释是不够确切的。1975 年,

黑龙江轻工所对北大仓酒冬天出现的絮状沉淀以及玉泉大曲酒尾上漂浮的油珠应用气相色谱进行了鉴定, 明确这 2 种物质同为高沸点棕榈酸乙酯、油酸乙酯及亚油酸乙酯的混合物^[1,2]。结合有关文献的报道及对洋河大曲低度酒的初步分析, 说明低度酒在用原酒加水降度时出现的白色絮状沉淀主要是这 3 种高沸点脂肪酸的乙酯。

2 高级脂肪酸乙酯在白酒中的含量

日本产的烧酒在原酒中 3 大高级脂肪酸乙酯含量和我国白酒大体相仿, 经贮存过滤后的成品酒含量大为降低。在老姆酒等其他蒸馏酒中含量也少, 唯独我国白酒中这三大高级脂肪酸乙酯含量较多, 这是在香气成分上的又一特征(见表 1)。

3 物理特性

这 3 种高级脂肪酸乙酯均为无色的油状物, 沸点在

收稿日期 2007- 05- 30

作者简介: 沈怡方(1933-), 男, 江苏人, 教授级高级工程师, 白酒界著名专家, 中国白酒协会副会长, 1953 年大学毕业后就开始了酿酒生涯。他负责的“提高液态白酒质量研究课题”获全国科学大会奖, 其中己酸菌的分离培养及应用试验, 为我国微生物学填补了一项空白, 后又解决了人工发酵窖泥的科技关键, 发表学术论文近百篇, 提出了许多全国白酒生产发展具有重要作用的学术上的新见解, 并著有多部著作, 1998 年主编出版了宏篇巨著《白酒生产技术全书》。

表 1 各种酒中的高级脂肪酸乙酯含量比较 (mg/L)

酒种	棕榈酸 乙酯	油酸 乙酯	亚油酸 乙酯	硬脂酸 乙酯
茅台酒	24.1	10.5	18.3	
泸州特曲	40.5	26.5	31.0	
汾酒	30.5	11.6	15.0	
桂林三花酒	50.2	15.1	17.0	
包头二锅头	24.0	12.7	25.8	
呼市液态法白酒	19.8	6.4	11.4	
日本米烧酒原酒	49.0	29.7	23.3	1.9
日本米烧酒成品酒	0.4	+	+	+
日本甘薯烧酒原酒	39.0	12.9	22.0	2.4
日本甘薯烧酒成品酒	5.4	2.0	1.5	+
老姆酒	<10	/		

185.5 (10 mm 汞柱) 以上。油酸乙酯及亚油酸乙酯为不饱和脂肪酸乙酯, 性质不稳定, 它们都溶于醇, 而不溶于水。据此, 这些成分在白酒中的稳定性和其在乙醇中的溶解度、酒精度及温度具有密切的关系。亚油酸乙酯和这 3 者的关系见图 1^[3]。

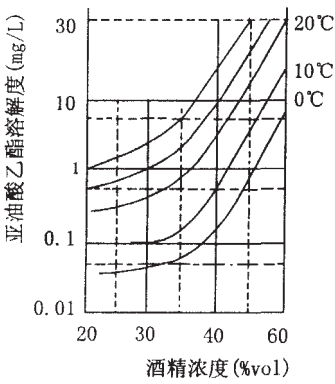


图 1 亚油酸乙酯温度及酒精度不同的溶解度

由图 1 可见, 酒精度超过 30 %vol 时, 其溶解度急剧增大。当温度上升时, 溶解度也提高, 其对数值变大, 而且明确了白酒中所以含量这样大而澄清透明是由于高酒度的条件所致。而当白酒中存在的亚油酸乙酯等高级脂肪酸乙酯在酒精度稀释到 40 %vol 以下时, 由于其溶解度降低而出现了白色絮状胶体沉淀物。采用过滤法除去时降低品温及过滤温度是必要的。

4 脂肪酸的由来及其在酿造生产工艺过程中的动向

西谷尚道等人研究日本烧酒中高级脂肪的来龙去脉颇有参考价值。

4.1 原料米中的脂肪酸^[4]

原料米中的脂质是甘油基等非极性脂质约占 76 % 及磷脂质的极性脂质约占 24 % 的比例所构成, 这些脂肪酸的种类是含碳 16~18 个的高级脂肪酸, 其含量见表 2。

从对有机溶剂抽出上的不同把脂质分类 (详见图 2), 分别以脂肪酸的量表示, 为便于与各制造工序间对比, 其定量值都换算成对白米干物的脂肪酸重量(mg)

表 2 日本碎米中的脂肪酸含量 (mg/100 g 白米干物)

脂肪酸区分		脂肪酸种类					合计
		C _{16:0}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	
外部脂肪酸	E _{FFA}	34	4	36	67	3	144
	E _{LFA}	13	1	26	37	1	78
	EA	47	5	6	104	4	222
内部脂肪酸	I _{FFA}	79	4	66	193	7	349
	I _{LFA}	256	9	44	143	6	458
	EA	335	13	110	336	13	807
总脂肪酸	T _{FFA}	113	8	102	260	10	493
	T _{LFA}	269	10	70	180	7	536
	TA	382	18	172	440	17	1029
TA 的脂肪酸组成 (%)		37	2	17	42	2	100

为单位。括号内为本文所使用的符号。

4.1.1 区分

脂肪酸的分类图见图 2。

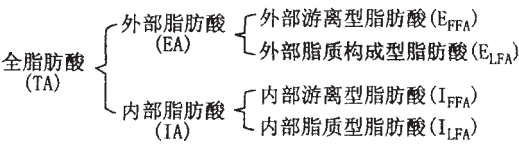


图 2 脂肪酸的分类图

4.1.2 脂肪酸的种类

C_{16:0} 棕榈酸、C_{18:0} 硬脂酸、C_{18:1} 油酸、C_{18:2} 亚油酸和 C_{18:3} 亚麻酸。

日本烧酒用的原料破碎精白米中脂质 (作为脂肪酸) 存在量约 1 %, 从表 2 可知, 脂肪酸的种类是亚油酸最多, 占 42 %; 以下为棕榈酸, 占 37 %; 油酸占 17 %; 这三者占原料米中脂肪酸的大部分。脂肪酸的区分是 IA 约占 80 %, EA 区分的 FFA 型占 65 %, IA 区分的 LFA 型占 57 %。分别占到过半数。

4.2 在酿造各工序中脂肪酸区分的动向

从原料处理到蒸馏工序的脂肪酸动向见图 3, 全脂肪酸(TA)以原料米作为 100 时, 在蒸米及蒸馏工序中减少, 制曲及发酵工序中增加, 大部分脂肪酸在蒸馏工序中除去约 4 %的脂肪酸移行到制品酒中。

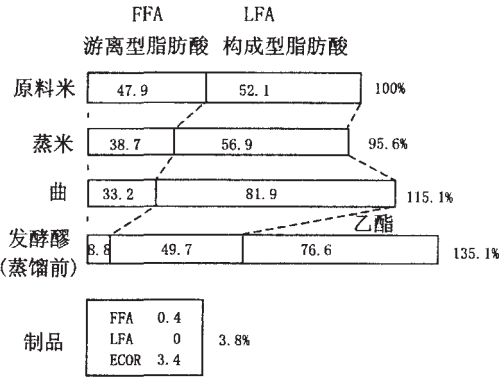


图 3 烧酒酿造过程脂肪酸成分的动向

脂质构成型的脂肪酸(LFA)在制曲工序增加颇多, 即曲菌吸收游离型脂肪酸新合成 LFA 区分的脂肪而增

加,并对制曲条件和脂肪酸生成关系作了调查^[5]。在发酵工序中,LFA减少,此区分的脂肪酸在蒸馏时不被蒸出。故在制品酒中不存在。

游离型的脂肪酸(FFA)在酿造全工序中都逐渐减少,在蒸馏时一部分蒸入制品酒中。

乙酯型的脂肪(EtOR)从原料米到制曲工序均不存在。在发酵醪中由酵母自 FFA 区分生成,从入池后至第8天激增,以后陆续有所增加,它和发酵醪生成的酒精分并行上升。而在发酵醪初期至中期 FFA 相应地减少,EtOR 蒸馏时蒸入制品酒中,它占制品酒中脂肪酸总量的90%左右。

4.3 酿造工序中各脂肪酸组成的变化(图4)

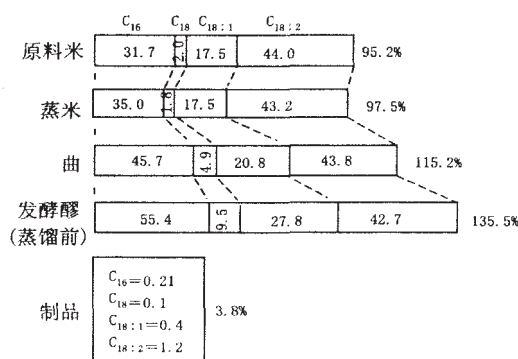


图4 烧酒酿造过程脂肪酸组成的动向

从图4可见,在制曲及发酵工序中,C₁₆、C₁₈及C_{18:1}由曲菌及酵母生化合成而增加,特别是C_{18:0}原来量不大而增加最多,曲菌也能生化合成C_{18:2}及C_{18:3}等不饱和脂肪酸。但当原料米中这些脂肪酸存在相当量时,则几乎不再进行生化合成,同时烧酒用的酵母几乎不能合成这些不饱和酸,相反在发酵醪中有所减少。

4.4 脂肪酸乙酯在蒸馏过程中的变化

内蒙古、北京协作曾对通州老窖酒的香气成分在蒸馏过程中的分布进行查定^[6]。关于这3种高级脂肪酸的移行见图5。

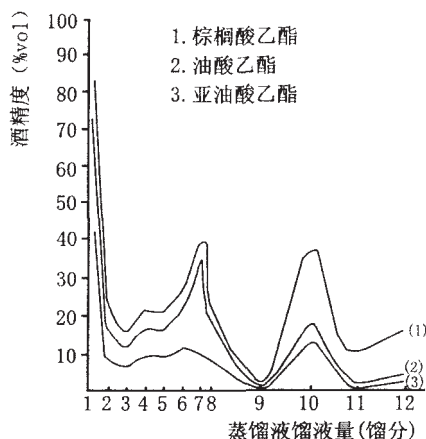


图5 通州老窖酒高级脂肪酸乙酯成分变化

椎木敏等人^[7]查定了日本甘薯制烧酒的蒸馏液成分变化,有关高级脂肪酸的部分见图6。

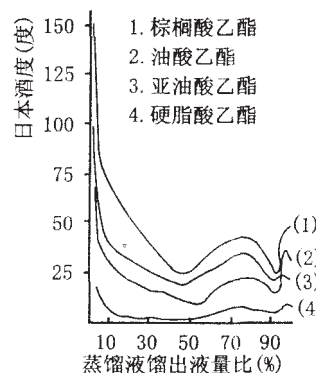


图6 高级脂肪酸乙酯成分变化

通州老窖酒采用传统的固体装甑蒸馏法,日本烧酒和我国液体发酵单釜式蒸馏类似,无论哪种蒸馏方式,这3种高级脂肪酸的成分变化规律基本是一致的,在初馏液中(即酒头)最多,随后急剧下降,又逐步回升。在固体装甑蒸馏时,到蒸酒完毕(第7馏分)呈现出第一个马鞍形(酒度由开始74.3%vol到57.6%vol);断花以后的酒尾又出现第二马鞍形(这一区分由7~10馏分,酒精度自48.9%vol至15.5%vol),从10~12馏分开始,酒精度从15.5%vol不断下降至6.8%vol,又有第三个马鞍形出现。因而和以往常规分析查定杂醇油的成分蒸馏曲线相似,高沸点的高级脂肪酸乙酯集中在酒头。所以,纠正人们经常误认为的低沸点成分在酒头、高沸点成分在酒尾的概念是十分必要的。

5 高级脂肪酸乙酯对成品酒风味质量的影响

一般含碳数在12个以上的乙酯本身是无臭的,但当它们微量存在于酒中,从感官鉴定看可能对味感上有一定的作用。低度优质白酒除了酒度降低,随之其他香气成分含量相应地稀释而减少外,主要除去了绝大部分的棕榈酸乙酯、油酸乙酯及亚油酸乙酯,在口感上觉得存在有后味短的不足。日本烧酒在除去这些油性成分后也觉得味变淡薄而辛辣^[8],但它们对味觉的影响,尚未进行必要的验证。

这3种脂肪酸乙酯中,除棕榈酸乙酯为饱和脂肪酸乙酯外,其余2种都属于不饱和脂肪酸乙酯,尤其亚油酸乙酯更为活泼而不稳定。近年来,在日本随着经济状态的变化,消费者希望买到更多的高档烧酒,以前一向就地生产,销售的烧酒随着流通机能停留的时间变长,作为制品的高级化需要延长贮存期使酒质熟成。流通过程时间长就要求品质稳定。恰好随着市场需要的这种变化出现了烧酒有“油臭”异味的质量问题。经过各种试验研究证明,油臭生产的根源在于亚油酸乙酯,它在贮存过程中氧化分解成壬二酸半醛乙酯(Ethyl azelate semi-aldehyde)并伴随有微量的正己醛、2,4-香堇叶醛、庚二酸半乙醛乙酯,这些都为油臭物质。油臭的产生和酒精度成反比;贮存液面比率大,日光、加热以及在低酒度时延长贮存期都能促进亚油酸乙酯的分解作用,使成品酒质量低劣。这些条件对我们低度优质白酒的生产工艺是

值得注意的,如若处理不当,就会影响到风味质量,见表 3、表 4 及图 7、图 8。

表 3 高级脂肪酸及其乙酯加热后的变化

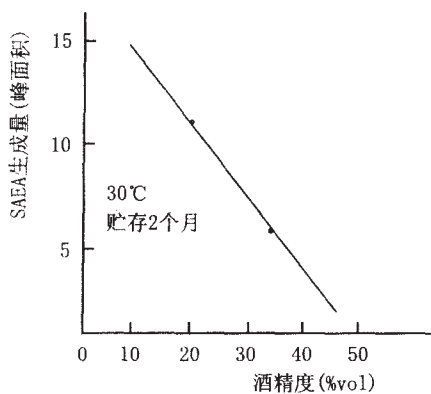
基质	游离酸	乙酯
棕榈酸	—	±
硬脂酸	—	—
油酸	—	+
亚油酸	—	++++

注:基质浓度:3000mg/L,30%乙醇溶液;加热条件:50℃,48h;“+”气相色谱图上壬二酸半乙醛乙酯峰形的大小表示。

表 4 日光照射对亚油酸及其乙酯的影响壬二酸半乙醛乙酯

基质	酒精度(%vol)	e 峰(mm)	臭味
游离酸	99.5	未检查出	臭味低
	30.0	痕迹	弱的油臭
乙酯	99.5	6	弱的油臭
	30.0	22	油臭,木香样臭

注:基质浓度:1000mg/L;照射 12h;e-壬二酸半乙醛乙酯。



SAEA——壬二酸半乙醛乙酯^[9]。

图 7 贮存酒精度和油臭产生的关系

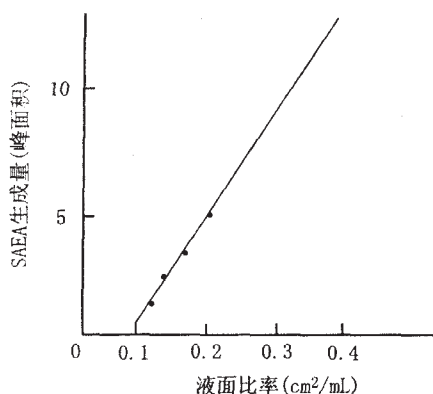


图 8 贮存液面比率和油臭产生的关系

从图 7 可知,当酒精度超过 35 %vol,由于亚油酸乙酯的溶解度增加较大(见图 1),它在我国的高酒精度(60 %vol 左右)白酒中能很好地溶解而不产生胶状沉淀,因此并不分解成壬二酸半乙醛乙酯的油臭物质。相反,近年来,有的白酒厂^[10]采用固体发酵的优质酒尾直

接勾兑优质酒精,充分利用酒尾中乳酸乙酯及部分高级脂肪酸乙酯等香气成分,所制成的液态法白酒作为大路货产品,其风味质量较好,值得效仿。所以对于产品风味质量,需要根据不同情况,科学地分别对待,才能正确地采取必要的技术措施。

6 低度优质白酒研制中絮状沉淀物的除去方法

大体上有 3 种方法:过滤法、使用活性炭吸附剂的吸附法以及利用比挥发度不同的再蒸馏法。

6.1 过滤法

目前国内采用的比较普遍的一种方法,将原酒加水稀释后,进行冷冻降温处理,放置一定时间,以使胶体粒子成长,然后吸取上清液过滤除去絮状沉淀物。若在常温下过滤,当然效果不及冷冻的好。此法工艺的主要根据是这 3 种高级脂肪酸乙酯的溶解度特性(见图 1)。

日本烧酒除去这些油性物质较多的是使用石棉助滤剂。比较了石棉过滤的条件,即石棉层的制作、石棉使用量、过滤机种类等对油性物质的除去率是不同的。

西谷^[11]依据溶解度式制作了由石棉过滤除去油性成分管理图(见图 9),使用比较方便。

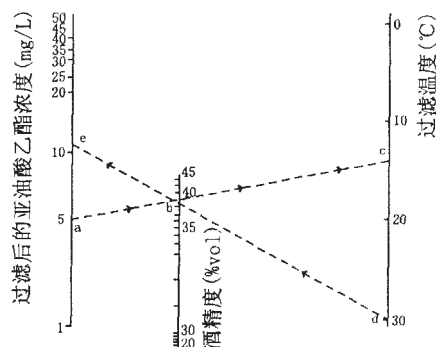


图 9 由石棉过滤除去油性成分管理图

6.1.1 设一个酒样经过滤后的亚油酸乙酯浓度要求为 5 mg/L (a 点),此酒样的酒精度是 40 %vol (b 点),求过滤温度。

解:将 a 和 b 点相连的直线延长至和过滤温度线相交点 c。它的数值是 14.2 ,即为所求的过滤温度。

6.1.2 当这一酒样过滤时温度为 30 (d 点),求过滤后的酒中含亚油酸乙酯量。

解:将 a 点和 b 点相联的直线延长至和过滤后的亚油酸乙酯浓度线相交点 e,他的数值是 10.7 mg/L,即为所求值。

(注:图 9 对油酸乙酯、棕榈酸乙酯、硬脂酸乙酯也大致适用。)

此外,还研究了用纤维素粉代替石棉作为助滤剂,效果也不差。

6.2 吸附法

西谷等人^[12]选用聚乙烯醇(聚合度 200)、氧化硅(200~300 目)、活性矾土(酸性)、粉末纤维素(200 目)、聚酰胺(TLC 用)、马铃薯蛋白、粉末滑石、合成吸附剂

(孔径 90 Å)、粉末活性炭(A、B、C 3 种)等各种吸附剂进行试验,结果以活性炭最好。在油性成分完全溶解状态(酒精度 60 %vol)活性炭的添加量和油性成分及香气成分吸着率关系如图 10 所示,烧酒加活性炭 0.05 %,亚油酸乙酯即可完全除去,而香气成分乙酸乙酯和异戊醇几乎不被除去。

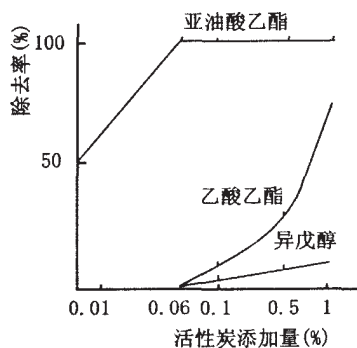


图 10 粉末活性炭添加量和油性成分、香气成分的除去率

这个方法在低度白酒中可以试验,但对活性炭吸附剂需要选择。

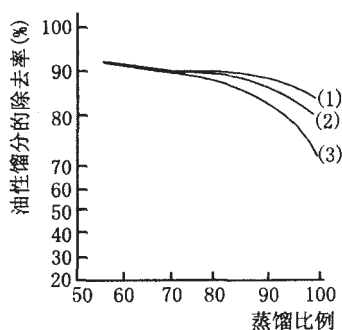
$$\text{除去率}(\%) = (1 - \frac{A}{B}) \times 100$$

式中: A——吸附剂处理后, 试料滤液中的各种成分浓度(mg/L);
B——对照试料滤液中的各种成分浓度(mg/L)。

6.3 再蒸馏法

调制酒精分为 25 %vol, 分别含棕榈酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯 200 mg/L 的试料在烧瓶中间接加热进行再蒸馏。其蒸馏比例和油性成分的去除率(%)如下式和图 11。

$$\text{蒸馏比例} = \frac{\text{馏出液的纯酒精量}}{\text{开始瓶内液的纯酒精量}} \times 100 \%$$



(1)—亚油酸乙酯;(2)—油酸乙酯;(3)—棕榈酸乙酯。

图 11 蒸馏比例与油性成分除去率的关系

由上式和图 11 可知, 蒸馏比例在 95 %复蒸馏停止时, 亚油酸乙酯可除去 85 %, 油酸乙酯约 80 %, 棕榈酸乙酯约 75 %。

将液态法白酒加水稀释至 30 %vol, 出现白色浑浊, 在上述条件下复蒸至蒸馏比例 98 %, 酒度 60 %vol 左右, 将此复蒸酒再加任何比例的水都不出现浑浊现象, 说明高级脂肪酸乙酯主要残存于残液之中。

但是考虑到固体发酵的白酒若采用复蒸法, 虽可除

去油性物质, 解决低度酒的浑浊问题, 可是另一方面, 其他香气成分可能变化也比较大, 而影响风味质量。

7 小结

7.1 白酒加水降度时, 产生的白色絮状沉淀主要是棕榈酸乙酯、油酸乙酯以及亚油酸乙酯, 在白酒中含量较多, 是区别于其他蒸馏酒的特征之一。

7.2 3 种高级脂肪酸乙酯可能主要来自于粮食原料中所含脂肪酸。经发酵由酵母合成乙酯。在蒸馏时绝大部分残留在发酵醪中, 蒸入成品酒的仅为总量的 4 %左右。

7.3 无论是固体发酵或液体发酵单釜式蒸馏, 它们都聚集在酒头, 随后急剧下降, 又逐步回升, 呈马鞍形。

7.4 它们对成品酒风味质量的影响, 依不同产品酒的具体情况应分别对待, 采取正确的技术措施。

7.5 低度优质白酒的絮状沉淀除去法有冷冻过滤法、吸附法及再蒸馏法。3 种方法需根据不同酒质具体实践。

参考文献:

- [1] 玉泉白酒试点组.玉泉大曲蒸馏试验报告[J].黑龙江发酵, 1975, (4): 12.
- [2] 齐齐哈尔制酒厂, 黑龙江省轻工业研究所.气相色谱法对“北大仓”酒絮状物的定性[J].黑龙江发酵, 1977, (1): 38.
- [3] 西谷尚道, 菅间诚之助.本格烧酎における油臭関連物質の溶解特性[J].日本醸造協会志, 1978, 73(4): 311-313.
- [4] 西谷尚道, 菅间诚之助.本格烧酎の贮藏过程に发现する油臭について(2)——醸造工程过程における油臭前驱物質の动向および贮藏管理法[J].日本醸造協会志, 1978, 73(12): 915-918.
- [5] 西谷尚道, 菅间诚之助.本格烧酎醸造工程における脂肪酸の动向(1)原料处理および制曲中的变化[J].日本醸造協会志, 1978, 73(6): 484-488.
- [6] 内蒙轻工所, 通县酒厂.通州老窖酒的芳香成分在蒸馏过程中分布测定报告[C].1978.
- [7] 椎木梅, 西谷尚道, 铃木昭纪, 志垣邦雄.本格しょうちゅうに関する研究(第 10 报)分割蒸りゅうにおけるりゅう出液の成分变化[J].日本醸造協会志, 1971, 66(3): 259-261.
- [8] 西谷尚道, 荒卷功, 久保井雅男, 菅间诚之助.油臭发现を防止するための贮藏管理法の检讨[J].日本醸造協会志, 1978, 73(4): 318-320.
- [9] 菅间诚之助, 西谷尚道, 河内邦英.本格烧酎の熟成に関する研究(第 1 报)贮存过程における成分变化[J].日本醸造協会志, 1975, 70(10): 739-742.
- [10] 玉泉白酒试点组.提高新工艺“香曲酒”质量试验报告[J].黑龙江发酵, 1975, (4): 18.
- [11] 西谷尚道, 久保井雅男, 菅间诚之助.本格烧酎の油臭前驱物質のろ過および除去[J].日本醸造協会志, 1977, 72(4): 310-313.
- [12] 西谷尚道, 久保井雅男, 菅间诚之助.本格烧酎に存在する油性成分の蒸馏および吸着による除去[J].日本醸造協会志, 1978, 73(4): 314-317.