

米浆水回用技术对黄酒酿造的影响

胡 健 张国华 张 雨 毛严根

(上海金枫酒业股份有限公司技术中心, 上海 201501)

摘 要: 对米浆水回用技术在黄酒酿造中的影响进行了研究, 分析了米浆水回用在黄酒酿造中的优点。结果表明, 米浆水中含有丰富的氨基酸, 有助于提高黄酒中氨基酸态氮及 β -苯乙醇的含量。同时, 米浆水中含有的丰富有机酸也使各种酯类物质的浓度也有所提高。此外, 添加米浆水后, 酒精度等指标也略微提高。

关键词: 黄酒; 米浆水; 回用技术; 氨基酸; β -苯乙醇

中图分类号: TS262.4; TS261.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2010)08-0025-03

Effects of the Reclamation of Rice Milk on Yellow Rice Wine Production

HU Jian, ZHANG Guo-hua, ZHANG Yu and MAO Yan-gen

(Technical Center of Shanghai Jinfeng Wine Industry Co. Ltd., Shanghai 201501, China)

Abstract: The effects of the reclamation of rice milk on yellow rice wine production were investigated and the advantages of rice milk reclamation were analyzed. The results showed that rice milk contains rich amino acid which is helpful for enhancing the content of amino acid nitrogen and β -phenylethanol in yellow rice wine. And rich organic acids in rice milk is also helpful for enhancing esters content in yellow rice wine. Besides, the addition of rice milk could also enhance the indexes such as alcoholicity in yellow rice wine.

Key words: yellow rice wine; rice milk; reclamation; amino acid; β -phenylethanol

在传统的黄酒酿造工艺中, 需要对糯米进行一段时间的浸泡, 等米质疏松后才能进行下一道蒸饭工序, 因此浸米过程耗水量较大, 同时会产生较高 COD 及总酸含量的米浆水^[1-2]。而且随着黄酒产业的扩大, 米浆水的产生量也逐年提高。如果还是沿用处理污水的思路对米浆水进行处理, 如采用酸化、UASB 厌氧、SBR 好氧等联合处理工艺^[3], 则处理成本、设备投入都必须相应提高。此外, 米浆水内营养物质非常丰富, 含有大量的有机酸、氨基酸、蛋白质、淀粉、糖类、脂肪、维生素等^[4-5], 如果不能有效利用, 也是一种很大的浪费。

此外, 从国家的产业调整, 以及黄酒产业长远的发展角度出发, 也必须向节能环保的方向发展。因此, 如何节约水资源, 减少高浓度污水排放, 提高循环利用效率, 不仅体现了企业的社会责任, 也是企业生存和发展的必需。目前, 已经有一些企业对黄酒米浆水的回用技术进行了研究, 主要技术路线是对米浆水进行简单处理后, 作为投料水回投到酿造过程中, 实现米浆水的循环利用^[6]。

本课题主要是研究米浆水回用技术对黄酒酿造的影响, 包括对黄酒质量、风味及理化指标的影响。并通过数据分析, 不仅要实现提高水资源利用率、减少排放的目

的, 还要进一步提高黄酒的品质, 为产品升级提供基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

糯米: 市售; 酒母: 公司自制; 液化酶、糖化酶和蛋白酶: 市售。

无水酒精、NaCl、磷酸及磷酸二氢钾为 A.R. 级, 其余标样均为 GC 级。

1.2 实验仪器

气相色谱仪 agilent 6890N; 色谱柱 DB-WAX 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m; 顶空进样器 HP-7694E。

高效液相色谱 Waters 2695; 四元泵; 二极管阵列检测器 2996; 色谱柱: AccQoTag 3.9 $\times$ 150 mm, ATTLANTIS DC18 4.6 $\times$ 250 mm; 自动进样器。

1.3 方法

1.3.1 米浆水回用试验

取浸泡 48 h 后的米浆水, 煮沸冷却, 按一定比例添加到黄酒发酵醪中。米浆水添加量分别为 0、20%、40% 和 60%, 相应地减少清水用量, 并保持总用水量不变。酒母用量控制在 10%, 并用 2‰ 的液化酶、糖化酶和蛋白

基金项目: “十一五科技支撑计划”优势传统白酒、黄酒制造业关键技术研究与应用(NO.2007BAK36B02)。

收稿日期: 2010-06-24

作者简介: 胡健(1981-), 男, 苏州人, 硕士研究生, 工程师, 从事发酵工程研究。

酶代替麦曲,减少对发酵过程的影响,便于实验分析。

发酵试验采用小桶,容量约为40 L。每隔几天取样,并做理化指标和氨基酸分析,发酵15 d结束发酵,对酒液过滤杀菌后进行常规理化指标和气、液相色谱分析。

1.3.2 色谱检测

采用顶空气相色谱法检测风味物质含量,柱温:起始柱温为40℃,保持5 min后以10℃/min的速率升温至230℃,并保持7 min;顶空条件:在20 mL顶空瓶内加入10 mL黄酒和3 g NaCl,混匀后在50℃下平衡30 min;检测器:FID,氢气40 mL/min,空气450 mL/min;检测器温度250℃;载气:高纯氮,流速1 mL/min;采用分流进样,分流比为1:1。

采用液相色谱法检测氨基酸含量,并参照Waters公司的AccQoTag氨基酸检测方法来进行检测。

采用液相色谱法检测有机酸含量,将酒样稀释4倍,经0.45 μm膜过滤后进样。柱温:30℃;进样量:10 μL;流动相:0.01 mol/L磷酸二氢钾(用磷酸调节pH2.45);流速:1 mL/min;检测波长:210 nm。

1.3.3 理化指标检测

总酸、氨基酸态氮、酒精度、总糖:参照GB/T 13662—2008中的测定方法。

2 结果与分析

由于米浆水酸度较高,企业处理难度较大。因此,在添加米浆水试验中,米浆水的添加量不能太高,否则既会影响最终的酸度又会影响发酵过程的顺利进行。回用米浆水试验将添加比例控制在0%~60%,所有的发酵试验都顺利平稳完成。

2.1 米浆水添加量对黄酒风味物质的影响

黄酒的风味物质中包含了两类化合物,一类物质浓度较高,但对风味的贡献较小,如醇类化合物,只是构成了黄酒的风味骨架;另一类物质浓度较低,但是对风味的贡献较高,形成了黄酒的特征风味,较难检测,但是可以通过闻香等手段识别。因此,对添加不同量的米浆水进行发酵后得到的黄酒进行气相色谱分析。

表1 米浆水添加量对醇类浓度的影响 (mg/L)

米浆水添加量(%)	正丙醇	异丁醇	异戊醇	β-苯乙醇	合计
0	41.0	291	273	114	719
20	37.1	253	281	130	701
40	37.4	227	283	155	702
60	50.1	259	335	192	836

从表1可以看出,正丙醇、异丁醇和异戊醇等醇类物质,其浓度均处在一定范围内,总浓度也变化不大,说明添加米浆水对酵母的发酵过程没有大的影响,不影响黄

酒的风味骨架。此外,黄酒的重要风味物质β-苯乙醇的浓度随着米浆水添加量的增加而不断提高,表明米浆水中的某些营养成分对β-苯乙醇代谢浓度的提高有一定的帮助。

表2 米浆水添加量对醛类、酯类浓度的影响 (mg/L)

米浆水添加量(%)	乙醛	异戊醛	甲酸乙酯	乙酸乙酯	丙酸乙酯	乙酸异丁酯	乙酸异戊酯	乳酸乙酯
0	19.0	0.06	0.24	23.5	0.09	0.13	0.54	14.0
20	20.9	0.07	0.33	19.4	0.10	0.09	0.46	14.3
40	29.0	0.16	0.34	18.2	0.10	0.06	0.33	27.4
60	26.4	0.16	0.37	20.8	0.20	0.08	0.46	34.5

从表2看出,添加米浆水后,不仅醛类物质浓度有增加,部分酯类物质的浓度也有增加,尤其是乳酸乙酯的浓度成倍增加。说明米浆水中的营养物质丰富,不仅含有大量淀粉质可以提高发酵程度,还含有大量的酸类物质,有助于各种酯类物质的合成。因此,有必要借助液相色谱对黄酒成分的变化进行进一步的分析。

2.2 米浆水添加量对黄酒中酸类物质的影响

通过液相色谱,对过滤后酒样中的有机酸含量进行分析,结果见表3。

表3 黄酒中主要酸类物质的浓度 (g/L)

米浆水添加量(%)	乳酸	乙酸	柠檬酸	琥珀酸	总酸
0	7.20	3.04	0.21	0.66	5.79
20	7.83	3.67	0.26	0.48	6.43
40	9.10	3.93	0.66	0.64	7.02
60	11.4	4.73	0.72	0.73	8.26

注:总酸以乳酸计,按酸碱滴定法测定。

随着米浆水添加量的提高,总酸含量增加,同时各种有机酸含量都有不同程度的增加,且乳酸上升的幅度比乙酸上升的幅度大。说明米浆水中乳酸占的比重比较高,约占酸类物质浓度的50%以上,并且添加了米浆水后,发酵时的乳酸浓度随之提高,直接促进了乳酸乙酯浓度的提高,因此对增强黄酒风味有一定帮助。

2.3 米浆水添加量对理化指标的影响

对酒样进行理化指标分析,结果见表4和图1。从表4和图1的数据看出,添加米浆水后,酒精度和总糖略微上升,说明米浆水内含有一定量的淀粉等物质,在发酵时可以被利用。

表4 米浆水添加量对酒精度和总糖的影响

米浆水添加量(%)	酒精度(%vol)	总糖(g/L)
0	18.9	2.60
20	19.3	2.55
40	19.0	3.70
60	19.0	8.95

此外,米浆水的添加量对总酸和氨基酸态氮的影响最大,尤其是对氨基酸含量的提高有很大帮助。这主要是

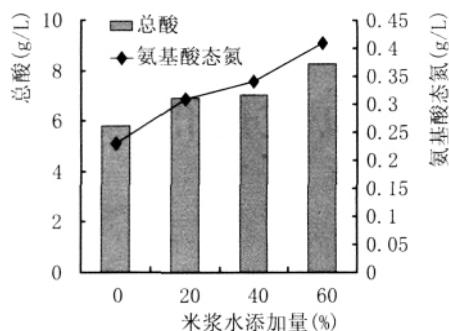


图1 米浆水添加量对总酸和氨基酸态氮的影响

由于米浆水中总酸和氨基酸态氮的含量都很高,在浸米罐中得到的高浓度米浆水,其总酸一般在 10~20 g/L,而氨基酸态氮含量甚至高达 1 g/L。因此,添加米浆水后,发酵醪的发酵起始总酸和氨基酸态氮含量都明显提高,并最终促进了酒样中各项指标的提升。

2.4 米浆水添加量对氨基酸的影响

米浆水中有有机酸和氨基酸态氮含量丰富,适量添加后对酒的品质有较大影响。其中,有机酸是属于代谢终产物,在发酵过程中较难被酵母利用。而氨基酸等物质在被酵母利用的同时,也不断地通过代谢产生,因此其变化过程较为复杂,有必要进行深入分析。通过氨基酸态氮含量的测定不能很好地分析其中的变化过程,因此通过液相色谱分析发酵过程中各种氨基酸的变化。

图2是发酵过程中总氨基酸含量的变化过程,在发酵的前10 d增加速度较快。从图2中可看出,米浆水添加量不同,发酵起始的氨基酸含量有较大差距,且与最终氨基酸含量间的差距相当。说明米浆水中含有大量氨基酸,提高了黄酒中氨基酸的含量。

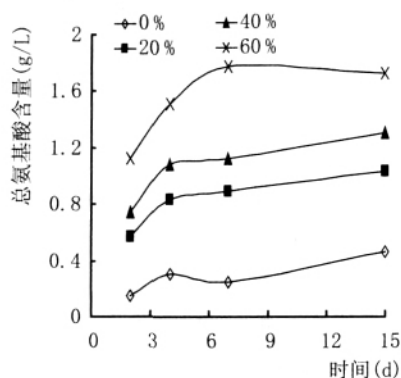


图2 米浆水添加量对总氨基酸含量的影响

同时对18种氨基酸的变化进行了分析,大部分氨基酸的变化趋势都类似,随着发酵过程的进行其浓度是增加的。部分氨基酸如精氨酸、丙氨酸、谷氨酸等浓度增长较快。图3精氨酸的变化曲线表明,这些氨基酸大部分是由酵母自身大量代谢所得。部分氨基酸如苯丙氨酸、缬氨酸、异亮氨酸等浓度增长较慢,图4苯丙氨酸的变化曲线

表明,这些氨基酸的来源主要是糯米和米浆水等原料。而黄酒的特征风味化合物 β -苯乙醇主要是由苯丙氨酸代谢产生,因此原料米的质量在一定程度上决定了 β -苯乙醇含量的高低。

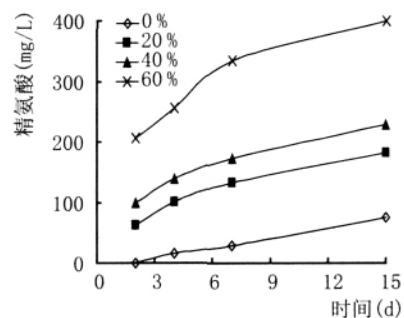


图3 米浆水试验中精氨酸含量的变化

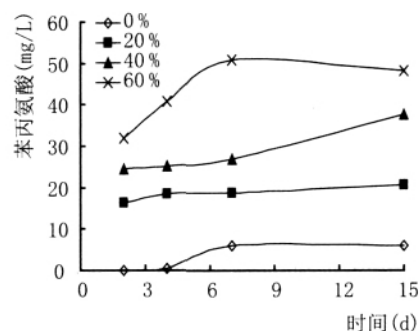


图4 米浆水试验中苯丙氨酸含量的变化

18种氨基酸中只有脯氨酸的变化曲线与别的氨基酸不同,图5表明,其浓度是不断降低的。说明糯米中的蛋白质会分解产生黄酒酵母所需的脯氨酸等各类氨基酸,米浆水中的脯氨酸也是在浸米过程中由微生物分解得到,黄酒酵母则在发酵过程中不断利用脯氨酸,同时产生量较少,导致最终的脯氨酸浓度有所降低。

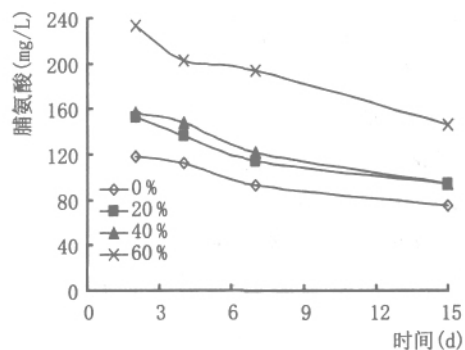


图5 米浆水试验中脯氨酸含量的变化

3 结论

3.1 添加米浆水到发酵醪中,对大部分醇类物质影响较小,但是有助于提高 β -苯乙醇的含量,同时部分醛类物质和酯类物质的浓度也有一定的提高。

(下转第31页)

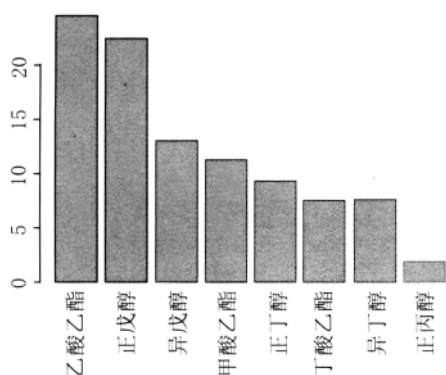


图3 Bagging 分类模型中指标贡献度排列

点结论:

- 4.1 小曲白酒明显区别于其他香型白酒, 风格独具一帜;
- 4.2 小曲白酒不属于清香型白酒和米香型白酒, 制订小曲白酒国家标准不仅有现实意义, 也具有科学依据;
- 4.3 小曲白酒特征指标集中体现在乙酸乙酯、正戊醇和异戊醇等重要指标, 在制订小曲白酒国家标准时可参考。

(上接第27页)

- 3.2 经液相色谱分析, 米浆水中含有大量有机酸, 其中乳酸占的比例比较高, 约占酸类物质浓度的 50% 以上, 并且添加了米浆水后, 发酵时各类有机酸浓度提高, 相应促进了各类酯类物质浓度的提高。
- 3.3 添加米浆水后, 不仅总酸含量提高, 氨基酸态氮含量也有了较大的增加, 对于提高黄酒质量有一定的帮助。此外, 酒精度等指标也有略微的提高。
- 3.4 通过对氨基酸含量变化的分析, 发现添加米浆水, 在一定程度上增加了发酵醪中的氨基酸含量, 不仅使最终的氨基酸含量增加, 还间接促进了 β -苯乙醇含量的提高。

本次研究普查的数据尚有一定的局限性, 在制订小曲白酒国家标准过程中, 还应采集更多数据, 进行更为周密的科学研究, 在此基础上, 完成国家标准的制订。

致谢 本研究得到科技部国际科技合作(2008DFA32880)项目“我国重要食品真实性判定前沿技术标准研究”和中国食品发酵工业研究院青年资金“数据驱动酿造质量管理标准体系”项目资助, 在此表示感谢。

参考文献:

- [1] Hunt E.B., Marin J. and Stone P.J., Experiments in Induction [M]. New York, Academic Press, 1966.
- [2] Trevor Hastie, Robert Tibshirani, Jerome Friedman. The Elements of Statistical Learning: Data Mining, Inference, and Prediction [M]. Springer, 2001.
- [3] 吴喜之. 统计学: 从概念到数据分析 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2008.
- [4] Breiman, Leo., J.H. Friedman. Classification and Regression Trees [M]. Monterey, 1984.

参考文献:

- [1] 杨百荣. 绍兴黄酒生产中米浆酸的控制技术 [J]. 中国酿造, 2002, (5): 32.
- [2] 毛青钟. 黄酒浸米浆水及其微生物变化和作用 [J]. 酿酒科技, 2004, (3): 73-76.
- [3] 鲁玉龙, 祁华宝. 黄酒酿制米浆废水的处理 [J]. 工业用水与废水, 2002, (2): 50-51.
- [4] 俞卫华. 米浆水循环利用处理方法的研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2002.
- [5] 傅金泉. 黄酒生产技术 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005. 317-373.
- [6] 薛洁, 王昇静, 刘岩, 孟世靖. 黄酒酿造中米浆水回用技术的研究 [J]. 酿酒科技, 2009, (9): 17-19.

河南开展白酒品酒师国家资格鉴定

本刊讯 为配合 2010 届国家白酒评酒委员换届, 7 月 9~12 日, 河南省酒业协会、中国酿酒工业协会职业技能鉴定站, 在郑州进行河南省白酒《品酒师》国家职业资格培训、鉴定。来自河南各地的 130 多名学员参加了白酒品酒师考试和技能鉴定。

中国酿酒工业协会酒精分会副秘书长张国红介绍, 品酒师系列职业技能鉴定今年首次举办, 以后将每 3 年举办 1 次。

参加此次鉴定的学员要通过理论考试和实践操作两部分测试, 其中理论考试占总成绩的 20%, 实践操作共分 8 轮进行, 占总成绩的 80%。

据悉, 本次品酒师职业技能培训和鉴定受到河南省各白酒企业的高度重视, 宋河、宝丰、仰韶、张弓、赊店、林河、君利、杜康、富平春、皇沟等重点白酒企业均派出技术骨干参加考试, 河南君利酒业有限公司总经理杨朝阳等企业负责人也参加了培训和考试。此外, 参加本次考试的 130 多名学员中, 有 40 多名女学员。(小小)