

白酒发酵副产物丢糟、黄水、底锅水中提取香味成分在酒用香料中的应用

宋柯^{1,2}, 杜岗^{1,2}, 刘念³

(1.四川省天府名优酒研究中心, 四川 温江 611130; 2.四川省申联生物科技有限责任公司, 四川 温江 611130;

3.四川省食品发酵工业研究设计院酿酒研究所, 四川 温江 611130)

摘要: 利用超临界 CO₂ 萃取技术从白酒发酵副产物丢糟、黄水、底锅水中提取酒用香味物质, 并将其和天然己酸酯化生产出不同风味的己酸乙酯(天然己酸乙酯、窖香己酸乙酯、粮糟己酸乙酯), 应用到生产实践, 对提高酒质、增加酒体复杂微量成分具有明显的效果。

关键词: 白酒; 发酵副产物; 香味成分; 超临界 CO₂ 萃取技术; 酒用香料

中图分类号: TS261.4; T262.3; TS261.9

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2008)06-0082-03

Application of Flavoring Compositions Extracted from Fermented Grains, Yellow Water and Bottom Pot Water in the Production of Spices Used for Liquor-making

SONG Ke^{1,2}, DU Gang^{1,2} and LIU Nian³

(1.Sichuan Tianfu Famous Liquor Research Center, Wenjiang, Sichuan 611130; 2.Sichuan Shenlian Biotech Co.Ltd., Wenjiang,

Sichuan 611130; 3. Sichuan Food Fermentation Industry Research & Design Institute, Wenjiang, Sichuan 611130, China)

Abstract: Flavoring compositions were extracted from fermented grains (byproduct in the fermentation), yellow water and bottom pot water by supercritical CO₂ extraction. Then they were used with natural caproic acid to produce spices of different flavor such as natural ethyl caproate and ethyl caproate with pit aroma etc. by esterification. The use of such spices in liquor production could effectively improve liquor quality and increase microconstituents in liquor.

Key words: liquor; byproduct in fermentation; flavoring compositions; supercritical CO₂ extraction; spices used for liquor-making

传统浓香型曲酒发酵过程中产生丢糟、黄水、底锅水等发酵副产物。丢糟是面糟发酵经固态蒸馏取酒后的残糟, 黄水是发酵过程中在窖底形成的黄褐色淋浆水, 底锅水是蒸馏过程中水蒸汽蒸发遇酒醅冷凝回流形成于锅底的蒸浆水。这些副产物均富含大量的香味物质成分, 有残淀、还原糖、有机酸、酯类、醇类、羟基化合物、酚类化合物、含氮化合物、杂环类化合物等。酒厂大都没有对其进行有效利用而直接将其放弃, 这样既没有经济效益, 又带来环境污染。有部分酒厂很重视其利用价值的开发: 如利用其开发成为酯化液、串蒸液、回窖发酵液等, 但提取利用率低, 产品质量不稳定。

四川省食品发酵工业研究设计院、四川省天府名优酒研究中心、四川省申联生物科技有限责任公司等几家科研单位利用超临界 CO₂ 萃取技术, 将丢糟、黄水、底锅水中的香味成分有效提取, 生产成酒用香料, 在白酒中应用效果明显, 给酒厂带来了较好的经济效益和社会效益。

1 试验方案

1.1 丢糟、黄水、底锅水

收稿日期: 2008-05-25

对丢糟、黄水、底锅水中的香味物质用超临界 CO₂ 萃取工艺, 在不同温度、不同压力条件下, 提取出不同成分的香味物质, 用于生产粮糟增香液。

1.2 天然蓖麻油

天然蓖麻油→水解→仲辛醇→氧化成天然己酸

1.3 香味物质生成

不同时间段的香味物质与天然己酸→酯化→生产出天然己酸乙酯、窖香己酸乙酯、粮糟己酸乙酯。

1.4 粮糟增香液及其衍生物

粮糟增香液及其衍生物(天然己酸乙酯、窖香己酸乙酯、粮糟己酸乙酯)在酒体中的应用。

2 丢糟、黄水、底锅水中香味成分的分析

2.1 丢糟中的香味成分分析 见表 1)

从表 1 可以看出, 丢糟中含有很多酯、酸、醇、醛等香味物质。

2.2 黄水中的香味成分分析 见表 2)

从表 2 可以看出, 黄水中除了含有大量有机酸、醇、

表1 丢糟中的香味成分 (mg/100 mL)

项目	指标	项目	指标
乙醛	15.6	己酸	40.8
3-甲基丁醛	3.26	乙酸	34.7
正丙醇	30.71	总酸 (%)	21.98
异丁醇	15.8	总酯 (%)	40.53
异戊醇	38.7	总醇 (%)	23.81
己酸乙酯	127.11	总醛 (%)	11.08
乳酸乙酯	87.6	其他 (%)	2.6
戊酸乙酯	8.7		

表2 黄水中的香味成分 (mg/100 mL)

项目	指标	项目	指标
乙酸	47.5	乳酸乙酯	160.87
丙酸	70.42	乙酸乙酯	15.94
丁酸	48.37	有机物(蛋白质、还原糖、含氮物质) (%)	8.06
乳酸	870.93	总酸 (%)	58.67
戊酸	23.43	总酯 (%)	28.75
正丙醇	15.49	总醇 (%)	3.87
己酸乙酯	102.39	总醛 (%)	0.65

酯、醛外,还含有大量的蛋白质、还原糖、含氮物质、有机物等香味成分。

2.3 底锅水的成分分析 见表3)

表3 底锅水中的香味物质成分 (mg/100 mL)

项目	指标	项目	指标
正丙醇	5.49	总酸 (%)	8.95
异丁醇	6.87	总酯 (%)	26.35
异戊醇	24.10	总醇 (%)	12.56
己酸乙酯	38.98	总醛 (%)	0.34
乳酸乙酯	703.87	其他 (%)	51.8
乙酸乙酯	5.49		

从表3可以看出,底锅水中含有大量的杂醇油、乳酸乙酯等物质,这些有益成分对产品质量有一定的影响作用。

3 萃取方法

用超临界 CO₂ 萃取工艺萃取丢糟、黄水、底锅水中的香味物质。

3.1 丢糟超临界 CO₂ 萃取工艺

3.1.1 工艺流程

新鲜丢糟→干燥→粉碎→超临界萃取→
 分离釜→过滤→产品
 萃取釜→丢糟残余物

3.1.2 操作步骤

丢糟经粉碎机粉碎,放在超临界 CO₂ 萃取设备中,萃取温度 45℃,萃取压力 20 MPa,CO₂ 流量为 10 L/h,分别浸提 1 h、1.5 h、2 h 和 2.5 h;在分离温度 30℃、压力 5 MPa 下收集萃取物,得淡黄色透明溶液 1[#]、2[#]、3[#] 和 4[#]。

3.2 黄水超临界 CO₂ 萃取工艺

3.2.1 工艺流程

新鲜优质黄水→过滤→超临界萃取
 分离釜→萃取物→过滤→产品
 萃取釜→黄水残余物

3.2.2 操作步骤

萃取条件为:萃取釜、分离釜温度为 45℃,萃取压力为 30 MPa,CO₂ 流量为 10 L/h,萃取时间分别为 1 h、1.5 h、2 h 和 2.5 h,每 30 min 从分离釜取 1 次提取物。

3.3 底锅水超临界 CO₂ 萃取工艺

3.3.1 工艺流程

新鲜优质底锅水→粗蒸→超临界萃取→
 萃取釜→废液
 分离釜→过滤→产品

3.3.2 操作步骤

萃取条件为:萃取压力为 20 MPa,萃取温度为 45℃,CO₂ 流量为 10 L/h,分别萃取 1 h、1.5 h、2 h 和 2.5 h,每 30 min 从分离釜取 1 次提取物。

4 萃取物质成分分析

利用丢糟、黄水、底锅水 3 种不同原料按不同时段萃取出的提取液中均含有大量的酸、酯、醛、羟基、酚类、杂环类化合物外,还有大量的微量风味成分,因其量比关系的变化,从而形成不同风味的呈香呈味物质。萃取物质经分析,成分主要有:

酯类: 乳酸乙酯、十三酸乙酯、十四酸乙酯、十五酸乙酯、十六酸乙酯、十七酸乙酯、甲酸-2-丁酯、棕榈酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯、亚麻酸乙酯、油酸单甘油酯、苯甲酸乙酯、月桂酸乙酯、丁二酸单乙酯、甲氧基乙酸乙酯、2-氯油酸乙酯、6,9-二烯十八酸甲酯、11-十六烯酸乙酯、4-羟基-3-甲氧基苯丙酸乙酯。

酸类: 乙酸、丙酸、丁酸、乳酸、己酸、庚酸、辛酸、葵酸、十五酸、十六酸、十七酸、十八酸、二十酸、油酸、亚油酸、7-烯十六酸。

醇类: 异戊醇、正丙醇、异丙醇、苯甲醇、苯乙醇、9,12,15-三烯十八醇。

多元醇: 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-丁醇、2,3-丁二醇、1,3-丁二醇、丙三醇。

醛类: 乙醛、乙缩醛、2,4-二烯奎醛、5-羟甲基-2-呋喃甲醛。

酮类: 丁二酮、6,10,14-三甲基-2-十四酮。

酚类: 对丁酸甲酯酚、对乙基酚。

胺类: 乙酰胺、3-甲基丁酰胺、3-甲基戊酰胺。

烷类: 辛烷、2-乙氧基苯烷、1,3,12-三烯十九烷。

杂环类: 2-苯基-4,5-二甲基-1,3-二氧五环、2-甲基吡嗪、2-苯基-1,3-二氧六环、2-苯基-4-甲基-1,3-二氧五环、糠醇、2-甲酰吡咯、2-羟基-3,4,5-三氢呋喃、2-羟基吡咯、氮甲基-2,4-二烯-2-甲酰吡咯。

5 利用不同时间段的香味物质生产不同风味的己酸乙酯

5.1 天然己酸生产

5.1.1 工艺流程

表 4 呈香、呈味物质特点及成分比较

产品名称	天然己酸乙酯	窖香己酸乙酯	粮糟己酸乙酯	粮糟增香液
特点	加入酒中香气自然纯正,味绵软圆润丰满,固态感强	加入酒中,有典型的四川浓香老窖风格,增加酒体更多发酵复杂微量成分,适用于调制窖香浓郁的浓香型中、高档瓶装酒	加入酒中,五粮香突出、糟香浓郁,增加酒体更多发酵复杂微量成分,回味固态感强	加入酒中,五粮香、糟香突出,使酒体发酵固态感更强,增加酒体更多发酵复杂微量成分,香、味协调舒适
成分比较	己酸乙酯≥98%、主要微量成分:戊酸乙酯、丁酸乙酯、庚酸乙酯等	己酸乙酯≥85%,主要微量成分:丁二酮、2-戊酮、丙酮、正己醇、异丁醇、糠醇、苯乙醇、棕榈酸乙酯、己酸丁酯、苯丙酸乙酯、2-甲基丁酯、辛酸、油酸、3-甲基吡嗪、11-十六烯酸乙酯、3-甲硫基丙醇、油酸乙酯、3-甲基丁酰胺、对乙基酚、十四酸乙酯、4-羟基-2-4 二甲基-3-呋喃酮、2-甲氧基-3-异丁基吡嗪等	己酸乙酯≥90%,主要微量成分:乳酸乙酯、油酸乙酯、己酸异戊酯、甲氧基乙酸乙酯、2-氯油酸乙酯、6.9-二烯十八酸甲酯、4-羟基-3-甲氧基苯丙酸乙酯、正丙醇、异丁醇、异戊醇、苯乙醇、左旋 2.3-丁二醇、右旋 2.3-丁二醇、糠醇、7-烯十六酸、糠醛、9,12,15-三烯十八醇、2-甲基吡嗪、2-苯基-4、5-二甲基-1.3 二氧五环、2-羟基-3.4.5-三氢呋喃、2.4-二烯奎醛、乙酰胺、2-乙氧基苯烷、2-乙基呋喃等	见前述“萃取物质经分析成分”

天然蓖麻油→水解→仲辛醇→氧化→天然己酸

5.1.2 操作条件

氧化剂为稀硝酸,氧化温度:100℃,常压,氧化时间:5 h;精馏温度:100~110℃,真空度:-0.098 MPa。

5.2 不同风味己酸乙酯的生产

5.2.1 工艺流程

不同时段的香味物质与天然己酸→酯化→天然己酸乙酯、窖香己酸乙酯、粮糟己酸乙酯。

5.2.2 操作条件

优质食用玉米酒精,不同时段发酵副产物在不同时段利用超临界 CO₂ 萃取的香味物质,天然己酸;酯化温度:90~100℃,常压,酯化时间:5 h。

6 结果与分析

采用超临界萃取法萃取的呈香、呈味物质远远高于其他提取法提取物质,其成分、品种、数量相比较均高 20 倍以上,提取液为淡黄色透明液体,香气浓郁、持久,其特点及成分比较见表 4。

7 粮糟增香液及其衍生物 天然己酸乙酯、窖香己酸乙酯、粮、糟己酸乙酯) 在酒体中的应用

7.1 粮糟增香液应用效果 表 5)

表 5 粮糟增香液应用效果				
项目	基酒	参考用量	效果	
浓香型酒	基酒	0.3 %左右	粮、糟香突出,固态感强	
清香型酒	瓶酒	0.2 %左右	粮、糟香舒适,微量成分增加较多	
其他香型	基酒	0.2 %左右	粮、糟香舒适,固态感强	
	瓶酒	0.1 %左右	粮、糟香舒适,增加很多微量成分	
		0.1 %~0.3 %	粮糟香突出,固态感明显	

7.2 天然己酸乙酯、窖香己酸乙酯、粮糟己酸乙酯

天然己酸乙酯具有典型的浓香曲酒香气,是调制浓

香型白酒最理想主体香,用量为 1 %~2 %。

窖香己酸乙酯具有典型的四川浓香老窖酒风味的窖香,用量为 1 %~2 %，它与天然己酸乙酯搭配使用,窖香舒适,浓香醇正。

粮、糟己酸乙酯一般不单独使用,单独使用,粮、糟香太突出,它与天然己酸乙酯搭配使用,效果更优。

8 结论

从白酒发酵副产物丢糟、黄水、底锅水中有效提取香味物质,并将其转化生产为酒用香料后用于白酒生产中,是酒用香料发展的必然趋势,也是未来白酒添加剂的发展方向,在行业的倡导、国家的规范下只有纯天然、纯发酵产品才能用于白酒中,非发酵物质将逐渐淘汰。

注:本文经四川省食品发酵工业研究设计院著名酿酒专家、教授级高工李大和审阅、指导而成,特此致谢!

参考文献:

- [1] 王国春,等.利用超临界 CO₂ 萃取技术从酿酒副产物中提取酒用呈香呈味物质的研究[J].酿酒科技,2008,(1):38-44.
- [2] 沈怡方.白酒生产技术全书[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
- [3] 李大和.新型白酒生产与勾兑技术问答[M].北京:中国轻工业出版社,2004.
- [4] 曾祖训.试论白酒香味成分与质量风格的关系[J].酿酒,2002,(1):8-10.
- [5] 张宿义,等.黄水调味液在白酒调味中的应用[J].酿酒科技,2002,(3):45-46.
- [6] 谢义贵.提高白酒质量值得注意的几个问题[J].酿酒,2003,(4):32-33.
- [7] 李家明,等.应用模糊数学理论创建蒸馏白酒勾兑新方法[J].酿酒科技,2000,(6):1-3.
- [8] 徐占成.酒体风味设计学[M].北京:新华出版社,2003.
- [9] 尹礼国,等.黄水超临界 CO₂ 萃取物香味成分分析[J].酿酒科技,2008,(4):105-107.