

不同配方人工窖泥微量挥发性成分研究

卢中明¹,姚万春^{2,3},唐玉明^{2,3},易彬¹,任道群^{2,3},何诚¹

(1.泸州老窖股份有限公司,四川 泸州 646003;2.四川省农科院水稻高粱研究所,四川 泸州 646000;

3.四川省泸州市酿酒科学研究所,四川 泸州 646000)

摘要: 应用气相色谱分析浓香型白酒不同配方人工窖泥中微量挥发性成分,结果表明,不同配方的人工窖泥中微量挥发性成分种类和含量存在差异。以百年老窖泥中微量挥发性成分为参照,初步确定配方2最好。

关键词: 浓香型白酒; 窖泥; 配方; 气相色谱; 微量成分

中图分类号:TS262.31;TS261.4

文献标识码:B

文章编号:1001-9286(2011)03-0065-03

Research on the Trace Volatile Compositions in Manmade Pit Mud Produced by Different Formula

LU Zhon-ming¹,YAO Wan-chuan^{2,3},TANG Yu-ming^{2,3},YI Bin¹,REN Dao-qun^{2,3} and HE Cheng¹

(1. Luzhou Laojiao Co.Ltd., Luzhou, Sichuan 646003; 2. Sichuan Agricultural Science Academy, Luzhou, Sichuan 646000;

3. Luzhou Liquor-making Science Research Institute, Luzhou, Sichuan 646000, China)

Abstract: The trace volatile compositions in manmade pit mud produced by different formula were analyzed by GC. The results showed that there was difference in trace compositions varieties and compositions content in manmade pit mud produced by different formula. And No.2 formula was preliminarily determined as the best formula with trace volatile compositions in centennial pit mud for reference.

Key words: Luzhou-flavor liquor; pit mud; formula; gas chromatography; trace composition

浓香型白酒生产与其他香型白酒不同之处在于使用窖泥,窖泥是浓香型白酒生产最关键的物质基础。白酒生产传统工艺经验总结“老窖出好酒”,浓香型大曲酒生产离不开老窖这一特殊容器,窖泥是老窖的根本。长期以来,人们对窖泥质量的判别主要是依靠感官鉴定和一些理化分析数据,如色泽、手感、气味、水分、总酸、总酯、腐殖质、氨态氮、有效磷、有效钾、细菌总数、芽孢菌数和己酸产量等指标来衡量窖泥的优劣。目前,生产上尚未发现一种有效判定窖泥质量好坏的指标体系。感官评价能否上升到对微量成分精确的检测评价,这值得酿酒行业研究工作者去探索和研究。

本文拟通过对不同配方人工窖泥发酵成熟期的微量挥发性成分的检测分析,发现一些科学规律,为浓香型白酒窖泥培养提供理论指导,推动窖泥生产技术不断完善。可能为窖泥质量标准的制定提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料

收稿日期:2010-12-09

作者简介:卢中明(1975-),男,在读研究生,工学学士,工程师,国家级白酒评委,获省级科技进步一等奖1项、三等奖2项、市科技进步奖3项,发表论文30余篇。

通讯作者:姚万春(1964-),女,四川泸县人,副研究员,从事工业微生物和酿酒生物技术研究20余年,获部、省级重大科技成果7项,发表论文50余篇。

窖泥,由泸州老窖股份有限公司提供,为基础泥、4个配方培养的人工窖泥和百年老窖泥。编号分别为Y0、Y1、Y2、Y3、Y4和Y5。

1.2 方法

1.2.1 窖泥中微量挥发性成分的提取方法

准确称取10g窖泥→加50mL 65%vol的冷乙醇→冰浴研磨后密封→浸取12h→倒出上清液→又加50mL 65%vol冷乙醇→冰浴研磨后密封→浸取12h→将2次浸取液混匀→5000r/min冷冻离心15min→上清液用微孔滤膜过滤→采用毛细管柱气相色谱法测定微量成分,以65%vol乙醇为对照,同时分析基础泥。

1.2.2 色谱条件

使用高纯氮气为载气,流速1.8mL/min,尾吹气约30mL/min。起始柱温为40℃,保持4min,以5℃/min升温至120℃,保持15min,再以10℃/min升温至230℃,保持10min。进样口温度为230℃,检测器温度为240℃。

2 结果与分析

2.1 不同窖泥的微量成分比较分析

对不同窖泥中的微量成分进行分析比较, 结果见表1、表2。

从表1可看出, 浸提介质(65%vol 乙醇)自身带有少量微量挥发性化合物, 主要是杂醇和少量酯和醛; 基础泥中含有0.6855%(Y0-CK)微量挥发性化合物, 主要种类有异丁酸、己酸和乙酸乙酯; 人工窖泥配方1、配方2、配方3、配方4的微量挥发性化合物含量分别为3.0537%、3.2495%、2.7545%、2.5315%, 分别是基础泥的3.7倍、3.9倍、3.3倍和3.0倍, 数量分别有11种、16种、16种、15种, 比基础泥分别增加4种、9种、9种和8种。人工窖泥配方不同, 其中含有的微量挥发性化合物的含量和数量不同, 含量是配方2略高于配方1, 远高于配方3和配方4, 数量是配方2和配方3最多, 其次是配方4, 配方1最少; 百年老窖泥中微量挥发性化合物含量为3.1928%, 是基础泥的3.8倍, 数量有19种, 比基础泥增加12种; 百年老窖泥与人工窖泥比, 微量挥发性化合物含量与配方2、配方1接近, 数量分别比配方1、配方2、配方3、配方4人工窖泥多8种、3种、3种和4种。

2.2 各种微量成分在样品间的差异分析

2.2.1 酸类化合物

由表1、表2可知, 酸类化合物是窖泥中最重要的一类化合物, 无论在人工窖泥还是百年老窖泥中酸类化合物所占比例和增加倍数都是最多的, 而且种类也较多。窖泥发酵产生的酸类化合物主要有乙酸、丁酸、己酸、戊酸、丙酸、辛酸、异戊酸等7类, 其中乙酸和丁酸最多, 其次是己酸, 戊酸、丙酸、辛酸、异戊酸较少。异丁酸在基础泥中多, 在窖泥反而少, 百年老窖泥中甚至未测出, 说明通过发酵, 异丁酸转化成了其他化合物。人工窖泥和百年老窖泥酸类化合物含量和数量上差异不大。

2.2.2 酯类化合物

由表1、表2可知, 窖泥中酯类化合物在含量上增加倍数位居第二, 但增加数量最多, 特别是百年老窖泥, 比基础泥增加6种, 比人工窖泥增加3种, 是窖泥中的第二类重要化合物。窖泥发酵产生的酯类化合物主要有乙酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯、亚油酸乙酯、油酸乙酯、己酸异戊酯、葵酸乙酯和丁酸乙酯等8种, 其中乙酸乙酯最多, 丁酸乙酯最少。百年老窖泥中酯类化合物比人工窖泥含量多1~3倍, 数量多3~5种。

2.2.3 醇类化合物

表1 不同配方窖泥微量挥发性成分检测结果 (g/100 g)

微量成分	CK(65 %vol 乙醇)	Y0(基础泥)	Y1(配方1)	Y2(配方2)	Y3(配方3)	Y4(配方4)	Y5(百年窖泥)
乙醛	0.0151	0.0488	0.0518	0.0768	0.0668	0.0667	0.0409
乙酸乙酯	ND	0.0427	0.0535	0.1205	0.1108	0.0929	0.1530
丁酸乙酯	0.0201	0.0125	0.0136	0.0183	0.0174	0.0204	0.0162
己酸乙酯	ND	ND	0.0219	0.0187	0.0170	0.0202	0.0259
乳酸乙酯	ND	ND	ND	0.0219	0.0187	0.0170	0.0202
亚油酸乙酯	ND	ND	ND	0.0193	0.0135	0.0181	0.0274
油酸乙酯	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0158
己酸异戊酯	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0197
葵酸乙酯	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0138
甲醇	0.0290	0.2940	0.3124	0.2687	0.2969	0.2877	0.2848
丙醇	0.0828	0.0796	0.0897	0.1165	0.0811	0.0931	0.0984
丁醇	ND	ND	0.0105	ND	ND	ND	ND
仲丁醇	ND	ND	ND	ND	0.0153	ND	ND
2, 3-丁二醇	ND	ND	ND	0.0206	0.0189	0.0127	0.0108
乙酸	ND	ND	1.2137	1.1562	1.0189	0.9289	1.1694
丙酸	ND	ND	ND	ND	0.0170	0.015	0.0177
丁酸	ND	ND	1.2111	1.2263	0.8791	0.7799	0.9440
异丁酸	ND	0.2819	0.005	0.0400	0.042	ND	ND
异戊酸	ND	ND	ND	0.0081	ND	ND	0.0099
戊酸	ND	ND	ND	0.0199	0.0189	0.0225	0.0276
己酸	ND	0.073	0.0705	0.1156	0.1212	0.1144	0.2771
辛酸	ND	ND	ND	0.0015	ND	ND	0.0153
3-羟基-2-丁酮	ND	ND	ND	ND	ND	0.0359	ND
总含量	0.1470	0.8325	3.0537	3.2495	2.7545	2.5315	3.1928
与对照的量比关系	/	/	3.7倍	3.9倍	3.3倍	3.0倍	3.8倍
数量	4种	7种	11种	16种	16种	15种	19种
数量比对照多	/	3种	4种	9种	9种	8种	12种

注: “ND”表示未测出, Y1-5以Y0为对照, Y0以CK为对照。

表2 各类微量挥发性化合物统计

项目	窖泥					
	Y0	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5
含量	0.0488	0.0518	0.0768	0.0668	0.0667	0.0409
含量与对照的量比关系	/	1.06倍	1.57倍	1.37倍	1.37倍	0.84倍
醛类 占微量成分的比例(%)	5.93	1.70	2.36	2.43	2.63	1.28
数量	1种	1种	1种	1种	1种	1种
数量增加	/	0	0	0	0	0
含量	0.0552	0.0890	0.1993	0.1784	0.1747	0.2969
含量与对照的量比关系	/	1.61倍	3.61倍	3.21倍	3.16倍	5.38倍
酯类 占微量成分的比例(%)	6.63	2.91	6.13	6.48	6.90	9.30
数量	2种	3种	5种	5种	5种	8种
数量增加	/	1种	3种	3种	3种	6种
含量	0.3736	0.4126	0.4056	0.4122	0.3935	0.3940
含量与对照的量比关系	/	1.10倍	1.09倍	1.10倍	1.05倍	1.05倍
醇类 占微量成分的比例(%)	44.88	13.51	12.48	14.96	15.54	12.34
数量	2种	3种	3种	4种	3种	3种
数量增加	/	1种	1种	2种	1种	1种
含量	0.3549	2.5003	2.5676	2.0971	1.8607	2.4610
含量与对照的量比关系	/	7.05倍	7.23倍	5.91倍	5.24倍	6.93倍
酸类 占微量成分的比例(%)	42.63	81.88	79.02	76.13	73.5	77.08
数量	2种	4种	7种	6种	5种	7种
数量增加	/	2种	5种	4种	3种	5种
含量	ND	ND	ND	ND	0.0359	ND
酮类 占微量成分比例(%)	0	0	0	0	1.42	0
数量	0	0	0	0	1种	0
数量增加	/	0	0	0	1种	0

由表1、表2可知,醇类化合物在基础泥中含量最高,占44.88%,在后期发酵过程增加得很少,含量最多增加10%,数量最多增加2种。窖泥中醇类主要有甲醇、丙醇、2,3-丁二醇、丁醇和仲丁醇等5类化合物,以甲醇为主,其次是丙醇和2,3-丁二醇,丁醇和仲丁醇很少。甲醇和丙醇主要来自基础泥,发酵产生量较少。百年老窖泥和人工窖泥中醇类化合物的含量接近,数量都主要是甲醇、丙醇和2,3-丁二醇。

2.2.4 醛类化合物

由表1、表2可知,醛类化合物在窖泥中不仅含量少,数量也只有1种(乙醛),且主要是由基础泥带入,人工窖泥中含量略有增加,百年老窖泥中含量与基础泥相当。

2.2.5 酮类化合物

由表1、表2可知,酮类化合物在窖中不但含量少,且种类也少,只在个别人工窖泥中检测出3-羟基-2-丁酮1种,基础泥和百年老窖泥中都未检测出酮类化合物。

3 结论

3.1 研究结果表明,基础泥中含有少量的微量挥发性化合物,其经发酵后含量和数量大幅度提高。增加的种类主要是乙酸、丁酸、己酸、戊酸、丙酸、异戊酸、辛酸等酸类化合物,己酸乙酯、丁酸乙酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯、亚油酸

乙酯等酯类化合物,丙醇、2,3-丁二醇、丁醇、仲丁醇等醇类化合物。部分配方人工窖泥中增加了酮类化合物。

四川大学陈益钊教授根据白酒微量成分的含量,将其划分为色谱骨架成分和微量复杂成分。骨架成分是指通过色谱分析含量大于1mg/100mL的成分,这些成分属于白酒常规定量分析指标,它们构成了白酒的骨架,所以叫白酒骨架成分。骨架成分占白酒微量成分的99%~95%。浓香型白酒中主要有乙酸乙酯、乳酸乙酯、己酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯、甲酸乙酯、异戊醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、正丙醇、仲戊醇、正戊醇、正己醇、乙醛、乙缩醛、糠醛、2,3-丁二醇、乙酸、乳酸、己酸、丁酸、丙酸、戊酸、异戊酸等25种。

从窖泥中检测出了其中17种,由此初步推测,浓香型白酒的色谱骨架成分大部分来源于窖泥,最终结论还需进一步探索。

3.2 不同配方人工窖泥的微量挥发性物质含量和数量不同,含量是配方2略高于配方1,远高于配方3和配方4,数量是配方2和配方3最多,其次是配方4,配方1最少。因此,适合的配方能提高人工窖泥中微量成分的含量和种类,缩短人工窖泥的老熟时间。

白酒中所含有的微量成分种类和数量的多少可以用

(下转第70页)

表2 调试后的运行结果

测试时间	COD _{Cr} (mg/L)		BOD ₅ (mg/L)		SS (mg/L)		pH		氨氮	
	进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	出水
2010-5-20	800	75	400	15.2	220.9	70	6.0	7.0	26	10.0
2010-5-21	780	58	380	13.0	219.2	50	5.9	6.8	25.5	9.1
2010-5-22	795	62	390	14.7	220.5	67	6.1	7.0	26.2	8.5
排放标准	≤80		≤20		≤70		6~9		≤15	

泥颗粒化程度高,结构密实,沉降性能好,污泥颗粒直径为2 mm左右,此时UASB反应池产气稳定,出水呈浅黑色,悬浮物少,去除效果明显。

环保部门连续监测结果表明,各项污染物的排放指标均达一级排放标准,结果见表2。

4 结论

4.1 采用本工艺技术路线,体现了两类生化处理技术的优势,具有运行费用低,每吨污水的处理费用为0.5元左右(不含设备折旧),厌氧阶段和好氧阶段几乎无需人工操作,操作管理方便等特点。

4.2 UASB反应池前设置水解酸化、沉淀等预处理构筑物减轻了UASB反应池的处理负荷,可减少布水系统堵塞的可能性。

4.3 采用UASB处理白酒污水,可以大幅度地减轻好氧处理阶段的负荷,降低处理设施土建投资和实际运行费用,节能效果明显。

4.4 SBR工艺的每一个周期按污染物浓度高低可划分为进水期、高浓度反应期、低浓度反应期、闲置期,各阶段

均得到优势菌种的净化作用,可以避免短路、异重流影响泥水分离效果,出水水质优于一般二沉池。

4.5 陶粒滤料质轻、表面积大、有足够的机械强度、水头损失小、吸附力强,价格较活性炭便宜,适宜于脱色等处理。

另外,为了避免污水处理站临时发生事故,废水不能未经处理排放,在检修期间产生的废水必须贮存起来,待检修后再进行处理。所以必须建造一个事故排放池用来贮存临时出现事故时产生的废水。

参考文献:

- [1] 王凯军.厌氧工艺的发展和新型厌氧反应器[J].环境科学,1998,(1):94-96.
- [2] 王德杰.白酒企业锅底水污染产生的原因及途径研究[J].酿酒,2000,(6):35-37.
- [3] 连学林.常温UASB装置处理五粮液酒厂废水[J].中国沼气,2002,(2):19-24.
- [4] 卢洁,梁永克,杨禾.UASB-SBR工艺在白酒锅底水处理中的应用分析[J].酿酒科技,2010,(9):86-88.

(上接第67页)

白酒的“复杂强度”来表示,简称“复杂度”。复杂度的强弱对酒的质量和风格产生着根本性的影响,复杂度的提高不仅仅使酒的质量得以大幅度提高,而且使酒的风格和典型性更加突出。根据这一理论,初步推断配方2较好,但还有待进一步证实。

3.3 百年老窖泥中酯类化合物的数量明显比人工窖泥多,增加的主要是油酸乙酸、己酸异戊酯和葵酸乙酯等酯类化合物。分析原因可能是随着窖池使用期的延长,窖泥接触发酵糟醅的时间随之延长,使有机酸及醇类再经过较长时间缓慢的发酵和酯化而使得窖泥中酯类化合物增加。这说明窖泥质量的优劣对浓香型白酒的质量起着至关重要的作用,正好与窖泥是浓香型白酒生产的基础、百年老窖产好酒的经验总结相符。

参考文献:

- [1] 沈怡方.白酒生产技术全书(1版)[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
- [2] 沈怡方.试论浓香型白酒的流派[J].酿酒,1992,(19):10-13.
- [3] 海超.白酒中微量成分的变化及其利用[J].酿酒科技,2010,(5):72-77.
- [4] 汤道文,谢玉球,朱法余,等.白酒中的微量成分及与白酒风味技术发展的关系[J].酿酒科技,2010,(5):78-81.
- [5] 范文来,徐岩.白酒窖泥挥发性成分研究[J].酿酒,2010,(5):24-30.
- [6] 陈益钊.中国白酒的嗅觉味觉科学及实践[M].成都:四川大学出版社,1996.
- [7] 杨小柏.陶瓷容器机理探讨[J].酿酒科技,2001,(3):39-40.

《酿酒科技》 酒圆曲苑