

张弓杯 低度白酒征文

低度白酒生产技术的现状与创新

庄名扬

(中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 低度白酒在货架期易出现结晶形沉淀、白色絮状沉淀或失光现象, 及发生水解、氧化与还原、缔合与离解、凝胶与溶胶等变化。可采用胶溶特性、助溶原理的应用和提高酒体的缔合度措施延缓中低度白酒质量变化。中国低度白酒应该从淡化香型概念、缩短发酵周期、降低有机酸酯的含量、全液法发酵生产等方面突破, 进行生产工艺的创新、创新中国白酒。(孙悟)

关键词: 低度白酒; 生产技术; 现状与创新

中图分类号: TS262.3; TS261.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001- 9286(2007) 08- 0068- 03

Present Status & the Innovation of Low- alcohol Liquor Production Techniques

ZHUANG Ming-yang

(Chengdu Biology Research Institute of CAS, Chengdu, Sichuan 610041, China)

Abstract: Crystalloid precipitate, white floc and gloss lost easily occurred for low-alcohol liquor in shelf period. Besides, hydrolysis, oxidation, reduction, association and dissociation, and gelatinization and colloidization might also happen in liquor. Liquor quality change could be delayed based on peptizing properties and dissolve-helping theories and by increasing the association degree of liquor body. Low-alcohol liquor-making enterprises should make breakthrough in production techniques including liquor flavor types, shortening fermentation period, reducing the content of organic acids and organic esters, and full-liquid fermentation etc. to develop new low-alcohol liquor products. (Tran. by YUE Yang)

Key words: low-alcohol liquor; production techniques; present status & innovation

近年来随着人们物质、文化生活水平的提高, 健康意识的增强, 白酒的消费逐步由高度转向中低度。自 1974 年张弓酒厂研制低度大曲酒以来, 生产工艺推陈出新, 质量日益提升。我国低度白酒生产工艺普遍使用吸附法和过滤法。吸附剂有活性炭、树脂等, 由于高级脂肪酸酯在化学结构、分子量等方面与其他微量成分有明显差异, 其亲和力强, 故存留于吸附剂表面而被去除。过滤法有硅藻土、膜过滤等, 主要利用化合物分子直径不同而分离。无论哪一分离原理, 由于微量成分的化学物理性质的相似性及差异较小, 因而在低度白酒除浊过程中, 其他微量成分的含量也相应减少。目前, 我国低度白酒存在的主要问题, 是货架期的质量变化, 其产生原因和应对措施值得关注。本文就低度白酒货架期质量变化原因和解决措施谈点粗浅的看法, 供大家参考。

1 低度白酒货架期质量变化现象与原因

1.1 结晶形沉淀

低度白酒出现块状或片状结晶往往是由于白酒中的钙、镁离子浓度偏高, 与无机或有机酸形成钙盐、镁盐所致。钙盐和镁盐其溶度积极小, 一般在 $10^{-8} \sim 10^{-9}$, 所以当酒体中钙镁离子浓度大于 0.3 mg N 时, 夏季或气温升高必然出现片状或块状结晶, 气温愈高愈明显。这是因为钙盐随温度升高其溶解度减小所致。

所以低度白酒的降度用水, 不仅要符合生活用水的标准, 且总硬度一定要小于 0.3 mg N, 最好使用无离子水。如出现上述现象, 在温度较高状态下, 再精过滤一次即可。

1.2 白色絮状沉淀或失光现象

一般而言, 这种现象是因酯溶性物质含量偏高, 尤

收稿日期 2007- 07- 16

作者简介: 庄名扬(1940-), 男, 江苏通州市人, 大学本科, 研究员, 中心主任, 从事药物化学及酿酒微生物研究工作多年, 获得多项创造性成果, 对提高中国白酒质量与产量作出了卓有成效的贡献, 获国内贸易部、四川省、成都市多项科技进步奖, 出版有《低度浓香大曲酒生产技术》专著, 发表学术论文 30 余篇。

其是高级脂肪酸乙酯未能彻底去除而造成的。高级脂肪酸乙酯在 40 %vol 的白酒中含量必须小于 0.002 g/L, 随着酒度的降低其含量也相应降低, 否则货架期必然出现絮状沉淀或失光现象。温度越低, 失光越明显, 这是因为这些物质随温度降低其溶解度减小, 其他酯溶性物质与其产生沉淀而造成。这是酒基中高级脂肪酸乙酯及总酯含量过高, 酒度太低, 吸附剂使用量不足等原因引起的。必须分析原因, 采用相应的方法加以解决。

1.3 货架期低度白酒的化学变化

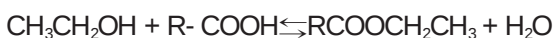
低度白酒由于乙醇的减少, 水的增加, 许多化学反应要产生新的平衡, 有合成与水解、氧化与还原、缔合与离解、凝胶与溶胶等各类反应。

对白酒中有机酸酯而言, 在不同条件下可能发生酸基交换反应(酸水解反应)、醇基交换反应(醇解反应)、酸酯交换反应、还原反应等, 其中低度白酒酯的水解反应是一重要反应。在 30 %vol 左右的白酒中己酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯、乳酸乙酯含量呈直线下降趋势。29 %vol 酒精水溶液中有机酸酯在贮存期间的变化见表 1。

表 1 29 %vol 酒精水溶液中有机酸酯在贮存期间的变化^[1] (g/L)

名称	初始浓度	2 个月	4 个月	6 个月
己酸乙酯	1.64	1.44	1.08	0.81
乙酸乙酯	1.00	1.06	0.77	0.56
乳酸乙酯	1.34	1.19	0.78	0.55
丁酸乙酯	1.32	1.25	1.02	0.81

就原度酒而言, 酒体中随贮存时间的延长, 总酯下降, 总酸升高, 所以中国白酒中的醇、酸、酯、水反应趋于平衡后各物质含量不变化。



该醇与酸反应生成酯和水, 是一可逆反应。实验证明, 1 mol 反应物, 最终将产生 2/3 mol 的生成物, 还有 1/3 mol 的醇和酸未反应, 由此可计算出平衡常数:

$$K = \frac{[\text{酯}] \times [\text{水}]}{[\text{醇}] \times [\text{酸}]} = \frac{2/3 \times 2/3}{1/3 \times 1/3} = 4$$

根据醇、酸反应的平衡常数, 即可计算出各种酒精度的白酒, 在总酸定量的情况下, 其总酯的含量。现以 38 %vol 为例以示说明:

38 %vol 的白酒比重为 0.9521;

38 %vol 的白酒中含乙醇为 299.9 g, 含水 652.1 g;

乙醇的克分子量为 46, $299.9/46=6.52 \text{ mol}$;

水的克分子量为 18, $652.1/18=36.2 \text{ mol}$;

设该低度酒总酸含量为 1.2 g/L (以乙酸计), 则该白酒中的总酸为 $1.2/60=0.02 \text{ mol}$;

代入 $\frac{[\text{酯}] \times [\text{水}]}{[\text{醇}] \times [\text{酸}]} = 4$ 式, 设酸含量为 X;

$$\frac{X \times 36.2}{6.52 \times 0.02} = 4$$

$$X = 4 \times 6.52 \times 0.02 \div 36.2 = 0.0144 \text{ mol}$$

则总酯 (以乙酸乙酯计) = $88 \times 0.0144 = 1.267 \text{ g/L}$, 即 38 %vol 的白酒中总酸含量为 1.2 g/L 时, 反应平衡时总酯应为 1.267 g/L, 当白酒中总酯含量大于此数值时, 各类酯必然水解, 促使反应趋于平衡。这是不可逆转的化学反应规律。同理可以计算出各酒精度平衡时的总酯含量。

各酒精度白酒中醇、酸、酯、水反应平衡时总酸、总酯的含量见表 2。

由表 2 可知, 在总酸定值的情况下, 随着酒精度的降低, 白酒中的总酯含量减少。因而我们不难得出如下的结论:

中低度白酒的质量标准, 总酸、总酯的含量是一对应值, 且酒精度不同, 则总酸、总酯含量应不同。

在勾兑过程中, 要达到酸酯平衡, 在已知总酸前提下, 可通过反应式及平衡常数计算出总酯含量, 或已知某有机酸含量的前提下, 可计算出该有机酸酯的含量, 通过勾兑使酒体酸酯平衡。

生产低度白酒的基酒, 应选用总酯低, 而总酸高的中后段酒, 高酯酒的使用是得不偿失的浪费。

要使中低度白酒的口感改善, 应增加水溶性的香味成分。如杂环化合物, 它们虽是酯溶性化合物, 但在酸性介质中生成盐而溶于水, 可使酒体丰满、幽雅、醇和、净爽。

生产中低度白酒的酒基, 其发酵周期应该缩短而不是延长, 蒸馏时多收后段酒。

2 延缓中低度白酒质量变化的几项措施

2.1 胶溶特性的应用

表 2 各酒精度白酒醇、酸、酯、水反应平衡时总酸、总酯的含量

项目	酒精度 (%Vol)					
	60	52	46	38	30	20
比重 $[d]_{40}^{20}$	0.90915	0.92617	0.93776	0.95120	0.96224	0.97359
酒精含量 (g/L)	473.6	410.5	363.1	299.9	236.8	157.7
酒精克分子数 (mol)	13.0	8.92	7.89	6.52	5.15	3.43
水的含量 (g/L)	435.55	515.67	574.66	652.10	725.44	815.89
水的克分子数 (mol)	24.20	28.65	31.92	36.20	40.38	45.32
总酸 (g/L)	0.800	0.800	0.800	0.800	0.800	0.800
总酯 (g/L)	2.522	1.461	1.086	0.845	0.598	0.382
总酸 (g/L)	1.200	1.200	1.200	1.200	1.200	1.200
总酯 (g/L)	3.784	2.191	1.628	1.267	0.899	0.572
己酸 (g/L)	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600
己酸乙酯 (g/L)	1.2682	0.9283	0.8190	0.5364	0.3806	0.2253

注: 总酸以乙酸计, 总酯以乙酸乙酯计。

中低度白酒经贮存或技术处理,促使其形成胶体溶液,溶液中的微粒表面由于电离或吸附离子而带电荷,在它的周围分布着与固相表面电性相反、电荷相等的离子,由于离子的热运动,使它们扩散分布在界面周围,这是斯特恩等人建立溶胶扩散的双电层理论(见图 1)。

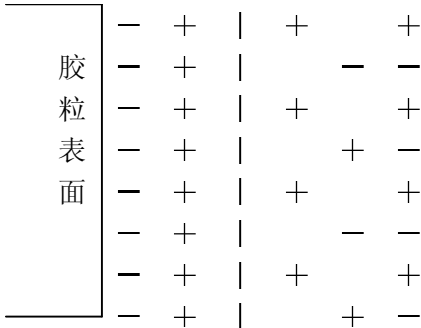


图 1 溶胶扩散双电层

由此理论,我们在技术上可以加速白酒中胶粒的形成,使酯溶性物质与中心离子形成胶粒或胶团。同时溶胶是动力学的稳定体系,由于它的颗粒或胶团之间的相互排斥和布朗运动使胶粒不凝聚而下沉,所以溶胶在特定条件下,相当长时间内是稳定的。这对中度白酒是行之有效的,但在温度升高时,布朗运动加快,碰击的几率增加,可使胶粒聚积而沉淀,如温度较低(10)时,布朗运动减弱,则胶粒沉积而浑浊。在酒液中加入带电荷的电解质中和胶团外层的电荷,使胶团间斥力降低而使胶团聚积而沉淀。这种方法的运用,可使中低度白酒保持原质原味,但经不住低温和高温的考验。

2.2 助溶原理的应用

众所周知,高级脂肪酸具有助溶作用,因为它有亲酯性基团烷基和亲水性基团羧基。当它遇到高级脂肪酸乙酯时,亲酯性的烷基即浸入酯的内部,而亲水性羧基则在酯的外部而溶入水中,这使高级脂肪酸乙酯被高级脂肪酸转化成可溶于水的分子。由于脂肪酸的碱金属溶于水,其他盐不溶于水,所以酒体中钾、钠离子的存在不影响助溶,但钙、镁离子的存在使脂肪酸产生沉淀而消失。

2.3 提高酒体的缔合度

当氢原子同负电性大的氧原子形成化合物时,H 的多余的作用力,吸引另一分子中负电性的原子生成分子间的氢键而缔合,由于酒精分子与水分子中均含有-OH 基团,则形成氢键而缔合。门捷列夫证实了 51.3 %vol 伏特加的缔合程度最佳。由核磁共振的氢谱图也可知道 52 %vol 中国白酒的缔合度最佳。当酒度降低后,由于酒精含量变化,缔合度也发生了变化。乳酸和乳酸乙酯均含有羟基,所以能有效提高缔合度,形成网状构型而使

酒体趋于稳定。低度白酒中乳酸及乳酸乙酯含量高,不仅可改善口感,且使酒体稳定。

上述几项措施只是改善或延缓低度白酒货架期质量变化的措施。因而中国低度白酒的生产,必须走技术创新之路。

3 中国低度白酒生产工艺的创新

3.1 淡化香型概念,创新中国白酒

随着现代生活方式和消费观念的改变,中国白酒消费群体“老龄化”现象日趋明显。年青一代远离白酒,他们崇尚自由、个性和品味,无地域、香型、风格等概念,他们希望体验新鲜的、愉快的感受。所以我们必须变革现代白酒质量风格的理念和文化宣传的内涵,及重视对消费群体生活方式的关注和研究。

近年来,许多知名品牌或区域品牌纷纷登上白酒舞台,其实质是走香型融合之路。从工艺技术角度而言,归根结底是集众家之长,改造、创新自身生产工艺,而生产出具有某一个性化的产品。这不仅是生产低度白酒的启示和借鉴,也是克服中国低度白酒品质缺陷的必由之路。在原香型白酒精湛工艺的基础上,吸取其他香型工艺的精华,既保持自身产品风格、质量的基本要素,又使各香型白酒风味特征互融互补,生产出幽雅、细腻、醇和、爽净的低度白酒的基酒。

如以清香型白酒生产工艺为基本出发点,结合酱香、芝麻香型白酒的生香机理,浓香型复合产酸菌功能菌的应用,进行固态发酵、蒸馏、降度、勾调,经微滤或超滤处理,贮存,出厂。这种产品虽香型特征不明显,但克服了单一香型低度白酒之不足。

3.2 缩短发酵周期,降低有机酸酯的含量

中国白酒生产工艺的研究与创新,尤其浓香型白酒,大部分内容是围绕着有机酸酯的产率而展开,低度白酒货架期质量的变化,主要因有机酸酯的水解而引起的,酿酒过程中尽一切之所能,生产出优质基酒。但为了达到低度、低温下清澈而透明,其中许多香味物质被吸附、沉淀而减少,明知酯在水相中必然水解,还要保证总酯达到一定的含量,使低度白酒货架期因酯的水解而变质,因而低度白酒的生产工艺、质量标准等问题,必须走出误区,才能获得高速发展。因而延长发酵期、翻沙、双轮底等技术措施在低度白酒的基酒生产中是没有必要的。所以缩短发酵期,降低有机酸酯的含量,既可降低生产成本,又可避免货架期产品质量变化。一些水溶性的呈味物质,可通过发酵工程、生化反应等技术措施,加以补充。

3.3 全液法生产低度白酒,突破洋酒的围堵

(下转第 75 页)

点,应停止操作,再生后才能使用。

3 结果与讨论

3.1 通过以上研究试验,初步解决了低度白酒加浆降度后出现的浑浊、沉淀、风格变化和低温出现浑浊的问题,通过精滤,还解决了酒体长期贮存过程中可能引起白色絮状沉淀等问题,使酒体清亮透明,经酒体抽凝试验,酒体毫无杂质,在一定程度上促进了酒体老熟,去除了低度白酒的水味,提高酒体爽净度。

3.2 引起低度白酒浑浊失光问题的主要原因是高级脂肪酸及其酯类物质和杂醇油等遇冷析出引起的。以上试验主要解决了此类问题。白酒的浑浊、沉淀等问题还与水中的钙、镁等金属离子等其他因素有关,应做好以下

几方面的工作:

勾兑用水应使用软化水,最好使用纯净水,瓶洗净后,应用软化水或纯净水润洗几遍晾干后方可使用。

根据不同的生产要求、酒质要求确定处理方法和净化介质,要掌握使用好处理酒度、介质使用量和处理时间,达到最佳处理效果。

净化介质的合理使用和相应的过滤设备组合,才能达到理想的效果。

参考文献:

- [1] 沈怡方.白酒生产技术全书[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
- [2] 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.

(上接第70页)

从高空俯瞰中国,洋酒已从广东、福建延伸至江浙沪区域一线,严重蚕食了中国高端白酒市场,尤其日本、韩国的烧酒,突破了内地市场防线,像韩国的“真露”、日本的“月桂冠”走进中国白酒生产大省及腹地,白酒行业应该引起关注和重视。

我国传统白酒市场的格局非常像20年前的日本和10年前的韩国,洋酒那时对日本和韩国传统的清酒和烧酒冲击甚大。两国通过品牌重新定位,尤其是酒度的降低,使传统的社交载体延伸至家庭日常佐餐用酒,增加了传统酒市场销量,弱化了洋酒冲击,现在大量出口,这一现象在当今我国白酒行业应该得到启示和借鉴。

笔者对韩国的“真露”和日本的“月桂冠”作了粗浅的剖析和研究,应该说获得不小的启发,即中国低度白酒必须走出误区。“真露”是以大麦、白薯为原料发酵而成的20%vol的纯净酒,除2.9 mg/L β -苯乙醇外,其他物质都含量痕迹。“月桂冠”是以大米为原料,经酒曲发酵,食用酒精勾调而制成的清酒,其总酸为1.109 g/L,包

括乙酸、丙酸、异丁酸、丁酸、戊酸、辛酸、乳酸等;总酯含量为0.223 g/L,包括乙酸乙酯、庚酸乙酯、乳酸乙酯、己酸丁酯等;杂醇油含量为0.188 g/L。它们的特点是微量成分种类少、含量低,但口感醇和爽净。日本和韩国用这种技术手段和观念弱化了洋酒冲击,并进入传统白酒的生产大国——中国,这不能不引起我们的深思。

对茅粮集团全液法生产的木瓜酒出口法国,河套集团用乳清全液发酵法生产的乳酒迅速走入沿海市场,作者深受启发,其机械化、自动化程度高,无菌半无菌操作,清澈透明,口感醇和,香气怡人,原汁原味。这应该是中国低度白酒生产的典范,也是低度白酒持续发展的切入点,即以粮食为原料,功能菌剂为糖化发酵剂,全液法生产,塔式蒸馏,膜过滤等技术,生产中、低度白酒。

参考文献:

- [1] 徐朝晖,周春红.有机酯在低酒精度水溶液中的贮存变化分析[J].酿酒,2004,(4):52-53.

会稽山降度技术通过 省级鉴定

本刊讯:由会稽山绍兴酒有限公司组织实施的“运用代分离等黄酒降度技术开发低度营养黄酒”项目于2007年7月13日通过了省级鉴定。据了解,该项目是以现行黄酒酿造工艺为基础,引入现代生物技术,同时融入功能性低聚糖、枸杞、茯苓、莲芯等时尚营养元素,借助冷冻和膜分离技术确保产品稳定性,构建了黄酒降度技术的平台。凭借这一技术,公司先后开发了水香国色、流金岁月等低度淡爽营养黄酒产品,并受到消费者的大力追捧,尤其在江苏市场后来居上,成为新型营养黄酒的第一品牌。(小小)

泸州老窖 15 处酿酒作坊 又成“文物”

本刊讯:近日,泸州老窖位于泸州市江阳区、龙马潭区等地的1615口百年原生态窖池群落及其相应的15处老窖酿酒作坊成为第七批省级文物保护单位。

泸州老窖公司现有生产性老窖池10084口,其中1573国宝窖池群已于1996年获得行业第一家“全国重点文物保护单位”,并于2006年入选“世界文化遗产预备名单”。这次申报的是除1573国宝窖池群以外的1615口百年以上窖池及其白酒作坊,在清代至民国初年建立,分别位于泸州市江阳区三星街营沟头、泸州市江阳区皂角巷、龙马潭区小市下大街、什字街、新街子、过江楼)及罗汉镇等地。(小小)