

浓香型大曲酒丢糟用于制曲的研究进展

王小军,敖宗华,沈才萍,许德富,鄢捷锋,徐勇,陕小虎,李长江

(泸州老窖股份有限公司,四川 泸州 646000)

摘要: 介绍了浓香型大曲酒丢糟的性质,并就浓香型大曲酒丢糟制曲过程中,丢糟的加入方式、加入量以及制曲坯方式的研究进展进行了概述。

关键词: 浓香型大曲酒; 丢糟; 制曲; 综合利用

中图分类号: TS262.31; TS261.4

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2011)08-0104-03

Research Progress in Starter-making by Waste Luzhou-flavor Distiller's Grains

WANG Xiaojun, AO Zonghua, SHEN Caiping, XU Defu, WU Jiefeng, XU Yong, SHAN Xiaohu and LI Changjiang

(Luzhou Laojiao Co.Ltd, Luzhou, Sichuan 646000, China)

Abstract: In this paper, the properties of waste Luzhou-flavor distiller's grains were introduced and the research progress in starter-making by such distiller's grains was reviewed including the addition way of waste distiller's grains, the addition quantity, and the production way of semi-finished starter etc.

Key words: Luzhou-flavor Daqu; waste distiller's grains; starter-making; comprehensive utilization

我国传统大曲酒采用固态酿造,蒸酒后的固态残渣是其主产物,一般称为酒糟或丢糟,据统计,全国每年白酒丢糟量在2500万t以上^[1]。因此,丢糟的资源化利用是实现我国白酒生产可持续发展的重要保证。目前,我国关于丢糟的资源化利用方面做了许多研究,主要包括生产饲料、肥料、食品、板材、曲药等5个方面,获得了发明专利100余项,与制曲(生产曲药)相关的有4项,在《酿酒科技》、《酿酒》等中国酿酒行业学术龙头刊物上共发表了200余篇文章,与制曲相关的有20余篇。

丢糟制曲的研究报道在20世纪50年代已经出现。丢糟中含有比较丰富的粗蛋白、粗脂肪、矿物质,其中钙、铁等主要微量元素,其含量比小麦、玉米高10倍以上,并且丢糟所含蛋白质中氨基酸的组成比较平衡。丢糟用于制曲,不仅可以节省制曲用的粮食,而且也解决了丢糟资源化难的问题,还能够提高曲坯培养前的酸度,有利于酿酒有益微生物的生长和抑制产酸杂菌的生长。由于浓香型大曲酒酿造工艺的特殊性,使得丢糟产量极大,因此,丢糟制曲成为其资源化利用的优先之选。以下本文就我国浓香型大曲酒丢糟制曲的研究进展进行介绍。

1 浓香型大曲酒丢糟性质研究

1.1 物理性状

浓香型大曲酒丢糟颜色呈棕褐色,疏松泡气,带酸

味。

1.2 化学性质

浓香型大曲酒丢糟酸度在1.8~2.2^[2],残留酒精含量较低^[3](一般低于0.3%vol),水分含量在58%~63%之间。

1.3 营养成分

浓香型大曲酒丢糟中的营养成分相当丰富,具体见表1^[4-5]。

表1 浓香型大曲酒丢糟的营养成分分析结果

名称	含量(%)	名称	含量(mg/100 mL)
粗淀粉	10~13	己酸	40.8
粗纤维	17~21	乙酸	34.7
粗蛋白	14~22		
粗脂肪	4~7		
无氮浸出物	42~46		

另外,丢糟中还含有18种氨基酸,所有这些营养成分共同为微生物的生长繁殖提供了良好的条件。

总体来讲,依据浓香型大曲酒丢糟的性质,丢糟是适合用来制曲的。但究竟具有何种特性的丢糟最适合制曲仍需要进一步研究。

2 浓香型大曲酒丢糟的加入方式研究

早期的丢糟制曲,采用辅料与丢糟等完全代替小麦制曲。随着研究的不断深入,又逐渐以小麦为主要原料,

收稿日期:2011-04-27

作者简介:王小军(1982-),男,学士,助理工程师,现从事制曲生产管理工作。

添加一定量的丢糟的方式进行制曲,同时不断优化丢糟添加方式——丢糟分离组分后的添加方式、丢糟粉碎后的添加方式、部分脱去丢糟水分的添加方式、直接添加丢糟的方式等。

2.1 辅料、丢糟添加制曲

2.1.1 辅料、丢糟共同添加、不加小麦制曲

20世纪50年代,孙学敏^[6]等人先用丢糟、麸皮、种曲进行小型制曲试验,获得成功后,再在当时的泸州市国营第一酒厂(今泸州老窖股份有限公司)进行了大型的丢糟制曲试验。为了更加适合生产的需要,大型试验中采用的是添加湿丢糟。丢糟曲用于酿酒生产后,一般出酒率都在40%以上,效果优于麦曲与麸曲。

20世纪90年代,张福^[7]首先进行红曲霉菌的菌液培养,然后将丢糟经常压灭菌处理,加入10%的菌液拌匀,再在35~40℃条件下培养7~8d,产生糖化力600U/g以上的丢糟红曲,丢糟红曲可部分替代白酒发酵中的糖化发酵剂生产白酒,使白酒的己酸乙酯含量提高,乳酸乙酯降低,从而增加白酒的醇香口味,提高产品质量,节约大量粮食。

2.1.2 辅料、丢糟共同添加、再加小麦制曲

在以小麦为主要原料的制曲模式中,吴士业^[8]等人采用小麦、玉米(木薯、红薯)粉、麸皮、啤酒糟、丢糟、酵母泥、窖泥功能菌固化剂、麸皮根霉菌、黑曲霉菌及酵母曲等制曲。该方法具有生产周期短的优点,每吨曲成本可降低15%左右,同时提高了曲的酯化能力,有效提高了酒质;许德富^[9]等人以浓香型大曲酒丢糟为基质,加入曲药,在酿酒生产工段网罗接种微生物后,取少部分与小麦粉混合均匀后制曲。此方法制曲,既可以节约小麦,又使大曲生产中接种了有益微生物菌群,成品曲曲香浓、纯正,还有一定的曲酒香味,理化指标正常。

谢国排^[10]以小麦为主要原料,新鲜丢糟添加比例占小麦的15%,飞箩曲(曲块粉碎过程中产生的副产物)添加比例占小麦和丢糟总和的4%,制成丢糟曲。曲坯水分控制在38%~40%之间,未加丢糟生产的曲称对照曲(下同)。经对比,丢糟曲培养时间较对照曲缩短5d;丢糟曲心有红丝状的红曲霉,对照曲无;贮存6个月后,丢糟曲的糖化力达840U/g曲,对照曲为540U/g;泸州老窖科研人员将20%(以小麦计)的玉米淀粉、10%(以小麦计)的丢糟与粉碎后的小麦拌和均匀后制曲,鲜曲坯含水量36%~40%。跟踪发现,丢糟曲在发酵过程及贮存过程中有较浓的糟香味,且贮存过程中曲虫病害较对照曲小;成品曲理化指标得到优化;按照常规方式用于酿酒生产,母糟升温情况符合“前缓、中挺、后缓落”规律;能够显著缩短母糟的发酵周期,并且每甑母糟的产酒量较对比

窖多出3.3kg;所酿基酒糟香味较强,酒体香味更加谐调,更为丰满。

2.2 丢糟分离组分后添加制曲

20世纪90年代初,研究人员对丢糟进行了分离,把其中一部分加入到小麦中制曲。袁光和、洪松^[11-12]以清水为分离介质,把丢糟分为糠壳和粮糟两个部分,将粮糟部分按干重1:3掺入小麦粉中制曲(简称粮糟曲)。粮糟曲贮存3个月后,用于酿酒生产,出库粮糟曲皮张薄,断面灰白色,菌丝分布面广而均匀,整个曲坯颜色偏棕黑色,糖化力和液化力显著高于对照曲。经试验对比后发现,粮糟曲所产酒的各项卫生指标都在国家食品卫生法规定的允许范围之内;出酒率较对照曲提高3.81%;酒中己酸乙酯含量较对照曲提高97.3%,酒体谐调且口感明显优于对照曲酿制的酒。

随着丢糟制曲研究的逐步深入,李家顺^[13-14]等人将丢糟进行堆积发酵一段时间后,烘干、筛分,使曲丢糟分离为糟粗壳、丢糟细壳、丢糟粉3部分,用其中的丢糟粉再加入到小麦中制成丢糟曲。丢糟曲贮存2个月后,用于酿酒生产,所酿酒的酸、酯含量均有提高,且出酒率比对照曲提高0.77%,对母糟也无甚影响。他们将此法申请了专利^[15],于1992年公布并获得专利保护。

2.3 丢糟粉碎后添加制曲

丢糟在粉碎后添加到制曲原料中,对曲坯成型时的紧实度影响很小,也使得丢糟在“以酸制酸”制曲模式中发挥更好的作用。程宏连^[16]等人将丢糟粉碎后代替部分小麦生产丢糟曲,其糖化力、液化力较对照曲高,且感官和理化指标均达到一级曲的质量标准。又因丢糟的成分与大曲酶系作用的粮糟成分相近且含有一定的酸,所以这对于制曲过程中筛选驯良微生物菌种,防止杂菌侵入,提高各类酶系活力有利,最终使得用曲量从26%降到22%~24%。张宝年^[17]也先将丢糟粉碎后,再添加到小麦中制曲,所得丢糟曲的感官指标优于对照曲,丢糟曲的液化力为250mg/g曲·h,对照曲为180mg/g曲·h,丢糟曲的糖化力为905mg/g曲·h,对照曲为658mg/g曲·h。

2.4 丢糟部分脱水后添加制曲

丢糟含有一定的水分,从而使得丢糟具有一定的酸度,这对制曲过程中微生物的生长繁殖有益,但考虑到丢糟水分过大,会使得酸度过高,进而会对微生物的生长繁殖产生不利影响,因此,一些研究人员先将丢糟进行部分脱水处理,收到了较好的效果。刘安然^[18]等人首先除去鲜丢糟50%的水分,然后再添加到制曲过程中,生产出丢糟曲,贮存3个月后用于酿酒生产。结果表明,丢糟制曲有利于改善大曲品质,优化大曲各项指标的配比,能提高大曲酒出酒率和优质酒率,降低制曲成本10%左右。

2.5 丢糟直接添加制曲

随着丢糟制曲研究的不断深入,人们通过调节其他制曲参数,直接将丢糟加入小麦中进行制曲以降低大曲生产成本。张彬、王君高^[19-21]在制曲过程中按照小麦:丢糟(湿)的重量比例 100:15 进行操作,曲坯升温正常,顶火温度略高于对照曲,丢糟曲贮存期为 3 个月,成品曲感官质量好于对照曲,酸度明显低于对照曲,糖化力与对照曲相当。用于酿酒生产后,得到丢糟曲与对照曲的出酒率相当,丢糟曲所产酒的己酸乙酯含量提高 9.73%,乳酸乙酯含量下降 14.2%,感官品评质优率提高 22.6%,最终实现节约制曲原料 5.71%。

丢糟制曲过程中,丢糟的加入方式多种多样,加上丢糟的特性又不尽相同,所以,使得各种加入方式都有其优点。但是对于最适合制曲的丢糟,还需要对其添加方式进行深入研究,以确立最佳添加方式。

3 浓香型大曲酒丢糟加入量研究

由丢糟加入量的研究得出,丢糟在制曲过程中的添加比例在 7%~15%(以小麦计)之间是比较合理的,但针对丢糟自身的理化数据,需要适时调整丢糟在制曲过程中的用量。

王计胜^[22]研究得出,添加 15%丢糟(以小麦计)较适宜,所得丢糟曲的曲皮薄,断面灰白,菌丝分布面广而均匀,有浓厚的曲香味,成品曲理化指标得到优化。王君高、刘环新^[23]、谢国排等人均添加 15%丢糟(以小麦计)来制曲,都收到了比较理想的效果。

李新社等人用 10%(以小麦计)的丢糟代替米糠生产小曲,其糖化力、酒化力均高于传统的米糠小曲,感官指标也较佳。张宝年等人也添加 10%(以小麦计)的丢糟进行制曲,所得的丢糟曲在感官上好于对照曲,而且缩短了大曲培养时间 2~3 d,解决了在提高糖化力的同时提高酯化力的技术难题,且丢糟中富含多种有益菌,转变了传统的自然接种方式,大大提高了菌种的质量和数量,也降低了制曲成本。

刘安然等人研究不同的丢糟添加量对大曲感官、理化和微生物指标以及对酿酒生产产生的影响,得出在中高温包包曲生产过程中添加 7%~11%(以小麦计)的丢糟较好。丢糟曲的糖化力为 600 mg/g 曲·h,对照曲为 400 mg/g 曲·h,用于酿酒生产能够提高出酒率 4.88%。

丢糟制曲过程中,不同的加入方式与不同的加入量往往都会收到较好的效果。但对于最适合制曲的丢糟、最佳的丢糟添加方式都确定的前提下,需要结合丢糟曲的理化指标,对丢糟的添加量进行深入研究,以便确立最佳的添加量。

4 制曲坯方式研究

过去,许多企业、科研院所大都采用人工踩曲方式进行丢糟制曲,这使得制曲的生产效率显著下降。为了大生产的需要以及探讨机压丢糟曲的酿酒效果,张彬、张宝年、刘安然、余有贵^[24]进行了机压丢糟曲的研究。余有贵用含丢糟的机压包包曲与纯小麦机压包包曲进行酿酒对比试验,得出含丢糟的机压包包曲的糖化、发酵能力更强,能提高浓香型大曲酒的出酒率。传统踩曲方式有其优点,曲坯提浆较机压优,但随着生产需求的不断提高,机压制曲将成为一种趋势。

5 总结与展望

总体来说,丢糟制曲能够提高大曲的液化力及糖化力,同时能够优化大曲的理化指标。将丢糟曲用于酿酒生产,出酒率等相关数据基本都有一定提升,更重要的是能够节约制曲原料,降低制曲成本。浓香型大曲酒丢糟制曲研究从 20 世纪开始到现在,虽然取得了一些成绩,但浓香型大曲酒丢糟制曲仍然没有实现大规模生产。在推行循环发展模式的 21 世纪,要实现白酒行业的可持续发展,在丢糟制曲方面还需要做好以下 4 个方面的工作:

第一,研究具有何种特性的丢糟最适合制曲。

第二,在确定最适合制曲的丢糟的前提下,对丢糟的添加方式进行深入研究,确立最佳添加方式。

第三,在确定最佳丢糟添加方式的前提下,对丢糟的添加量进行深入研究,确立最佳的添加量。

第四,对丢糟曲在贮存过程中的防虫害能力进行研究,并且确立丢糟曲的最佳贮存期。

参考文献:

- [1] 李新社,陆步诗.大曲丢糟代替米糠生产小曲的效果研究[J].酿酒,2006(4):65-66.
- [2] 肖世政.TH-AADY 在浓香型习水大曲丢糟中的应用[J].酿酒科技,1998(5):73-74.
- [3] 柴政强.气相色谱分析法测定丢糟中残留酒精分[J].酿酒科技,2000(6):102.
- [4] 寇运同,胡永松,王忠彦.固态法白酒酒糟研究利用的评述[J].酿酒科技,1994(5):64-67.
- [5] 宋柯,杜岗,刘念.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[J].酿酒,2008(4):84-86.
- [6] 孙学敏,王国堂.酒糟制曲的试验[J].科学通报,1954(8):61-62.
- [7] 张福.酒糟红曲的制备方法及应用[P].中国专利:CN1124772,1996-06-19.
- [8] 吴士业,张良,沈才洪,等.浓香型大曲酒大曲及生产方法[P].中国专利:CN 1208764,1999-02-24.
- [9] 许德富,沈才洪,张良,等.一种利用浓香型大曲酒丢糟富集微生物生产大曲的方法[P].中国专利:101508948,2009-08-19.

(下转第 109 页)

2.1.4 标准的不确定度为 $u_r(C_1), u_r(C_2), u_r(C_3)$ 3 项合成

$$u_r(cal) = \sqrt{u_r^2(C_1) + u_r^2(C_2) + u_r^2(C_3)} \\ = \sqrt{0.00614^2 + 0.0756^2 + 0.0141^2} = 0.07715$$

2.1.5 由样品的量取引入的不确定度

样品的量取使用 10 mL 的移液枪吸取 2 mL 完成。根据 2.1.1.3 计算得到 10 mL 移液枪移取 2 mL 溶液引入的相对不确定度为:

$$u_{r4} = \sqrt{0.00866^2 + 0.00173^2 + 0.00053^2} = 8.847 \times 10^{-3}$$

2.1.6 由样品定容体积引入的不确定度

量取 2.0 mL 样品,消解后定容 50 mL,根据 2.1.1.2 得到该操作的不确定度为:

$$u_{r5} = \sqrt{0.000577^2 + 0.00116^2 + 0.00053^2} = 1.396 \times 10^{-3}$$

2.1.7 由回收率引入的不确定度

样品前处理的不确定度采用 5.0 $\mu\text{g/L}$ 分别 3 次添加到样品中进行回收率的相关计算。3 次回收率测定结果分别为:105.4 %、105.4 %和 100.6 %,平均回收率为 103.8 %,标准偏差 $S_R = 2.77\%$ 。按矩形分布,标准不确定度和相对不确定度分别为:

$$U(\bar{R}) = \frac{S_R}{\sqrt{3}} = \frac{0.0277}{1.732} = 0.0160$$

$$u_r(\bar{R}) = \frac{0.0160}{1.038} = 0.0154$$

用 t 检验确定平均回收率与 100 % 有无明显差异。

$$T = \frac{|1 - \bar{R}|}{U(R)} = \frac{1.038 - 1}{0.0160} = 2.38 > t_{0.05}$$

所以, R 与 1.0 有显著差异,将校正因子 R 应用于结

果计算。

2.2 合成标准不确定度分量和测量结果计算公式如下:

$$u_r(C) = \sqrt{u_r^2(cal) + u_r^2(V_4) + u_r^2(V_5) + u_r^2(\bar{R})} \\ = \sqrt{0.07715^2 + 0.008847^2 + 0.001396^2 + 0.0154^2} \\ = 0.07918$$

$$C(As) = C \times \frac{V_5}{V_4} = 6.28 \mu\text{g/L} \times \frac{50}{2.0} = 0.157 \text{ mg/L}$$

$$u(C) = u_r(C) \times C(As) = 0.157 \times 0.07918 = 0.0124 \text{ mg/L}$$

2.3 扩展不确定度

取包含因子 $k = 2$, 则 $U(C) = 2 \times 0.0124 = 0.0248 \text{ mg/L}$

2.4 报告结果

$$C(As) = (0.157 \pm 0.0248) \text{ mg/L} (k = 2)$$

3 结论

本方法测量不确定度的来源主要有标准溶液的配制、工作曲线、测量方法回收率、样品处理、测量重复性、稀释过程体积等。结果表明,工作曲线是该测定方法中不确定度的主要来源。因此,在测定过程中应重点注意,以保证检测结果的准确性。

参考文献:

- [1] JJF1059—1999,中华人民共和国国家计量技术规范.测量不确定度评定与表示[S].
- [2] 昃向君,陈世山,刘心同,等.食品安全检测实验室测量不确定度的评定与应用[M].青岛:中国海洋大学出版社,2007.
- [3] GB/T 5009.11—2003,食品卫生检验方法理化部分(一)食品中总砷及无机砷的测定[S].

(上接第 106 页)

- [10] 谢国排.酒糟大曲的生产技术及工艺探索[J].酿酒科技,2009(1):65-66.
- [11] 洪松,袁光和.曲酒丢糟中粮渣制曲回窖酿酒研究[J].酿酒,1990(4):16-21.
- [12] 袁光和,洪松.大曲酒厂丢糟再利用的研究报告[J].酿酒科技,1991(3):29-32.
- [13] 李家顺,李家明,邓林,等.丢糟谷壳在串香酒生产中的应用[J].酿酒科技,1991(4):42-43.
- [14] 李家顺,李家明,邓林,等.丢糟粉在大曲生产上的应用[J].酿酒科技,1992(2):67-69.
- [15] 李家明,李家顺.曲酒丢糟的综合利用技术[P].中国专利:CN1059557,1992-03-18.
- [16] 程宏连,李德敏.丢糟代替部分小麦用于大曲生产的可行性研究[J].酿酒科技,2009(8):63-64.
- [17] 张宝年,夏元金.酒糟在纯小麦制曲中的应用[J].酿酒,2010(3):61-62.
- [18] 刘安然,罗俊,熊翔,等.丢糟在中高温大曲生产中的应用研究[J].酿酒科技,2010(11):87-89.
- [19] 张彬,陈怀华,王君高.关于提高大曲质量、降低大曲生产成本的试验[J].酿酒,1996(2):17-18.
- [20] 王君高,张彬,陈怀华,等.添加丢糟生产大曲的试验报告[J].山东轻工业学院学报,1996(3):42-45.
- [21] 王君高.利用以酸制酸技术进行科学生产大曲[J].中国酿造,2000(6):29.
- [22] 王计胜.利用丢糟制曲的探讨[J].酿酒科技,2007(2):70-71.
- [23] 刘环新,陈敏,刘冬,等.用丢糟部分小麦制曲工艺的研究[J].酿酒科技,2003(3):85-86.
- [24] 余有贵,李娟,熊翔,等.机压丢糟包包曲酿酒效果[J].食品科学,2010(23):210-213.