

“张弓杯”低度白酒征文

活性炭吸附性能对低度白酒质量的影响

钟方达, 胡 峰

(贵州茅台酒厂集团习酒有限责任公司, 贵州 习水 564622)

摘 要: 对活性炭产品除浊、损香及化学性能等指标进行了研究。结果表明, 活性炭的用量不同, 酒中的磷、铁、固形物、总酸、总酯等指标存在一定的差异。磷、铁、固形物指标随着活性炭添加量增加而加大, 总酸、总酯随着活性炭添加量增大而有一定程度减小; 随着活性炭用量的增加, 酒中己酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯等色谱骨架成分及棕榈酸乙酯、亚油酸乙酯、油酸乙酯等高级脂肪酸乙酯的含量均有一定程度的降低, 至用量为 2.0 % 时, 酒中的高级脂肪酸酯成分则被完全吸附; 对酒中的微量香味成分及除浊效果的影响差异不大。(孙悟)

关键词: 低度白酒; 活性炭; 吸附性能; 质量

中图分类号: TS262.3; TS261.4 文献标识码: B 文章编号: 1001-9286(2007)07-0108-04

Effects of the Absorption Performance of Active Carbon on the Quality of Low-alcohol Liquor

ZHONG Fang-da and HU Feng

(Xijiu Co., Ltd. of Moutai Group, Xishui, Guizhou 564622, China)

Abstract: The performance of active carbon in turbidity removal and flavor deterioration and their chemical properties etc. were studied. The results indicated that different use level of active carbon would result in different content of phosphorus, iron, solids, total acids and total esters in liquor. As the addition level of active carbon increased, the content of phosphorus, iron and solids kept increasing. However, the content of total acids and total esters decreased. Besides, the content of the chromatographic backbone components including ethyl caproate, ethyl lactate, ethyl acetate and ethyl butyrate etc. and the content of higher ethyl fatty acid including ethyl oleate, ethyl linoleate and ethyl palmitate decreased. As the addition level of active carbon was 2.0 %, the higher ethyl fatty acid in liquor was absorbed completely. There was little difference in turbidity removal effects and flavor deterioration effects for different active carbon. (Trans. by YUE Yang)

Key words: low-alcohol liquor; active carbon; absorption performance; quality

近年来,随着国家产业调控政策的实施,人民生活水平的提高,以及饮酒消费习惯的逐步改变,市场需求的白酒产品结构发生了较大变化。各种香型的低度和降度白酒市场份额达到 80 % 以上,已成为中国白酒生产消费的主流产品。低度白酒的发展既有利于人民健康又能降低单位产品耗粮,并且在酒度方面实现了与国际接轨,体现了酿酒工业“优质、低度、多品种、低消耗”的发展方向 and “四个转变”的方针。

我国白酒种类繁多,已从 1963 年第二届全国评酒会的酱香、浓香、清香和米香四大香型发展到六大香型 10 个类型。除了传统生产的玉冰烧、米酒将发酵醪直接蒸馏至 32 % vol 酒精含量外,其余所有的低度白酒均采用高度原酒和水稀释的工艺路线^[1]。由于传统固态发酵的高度白酒加浆降度后会出现白色浑浊物,影响白酒的

感官质量以及货架期产品质量风味特征的稳定性等技术问题,在一定程度上制约了优质低度白酒的发展。自河南省张弓酒厂率先采取冷冻除浊过滤法研制成功 38 % vol 张弓酒以来,广大酿酒科研工作者和工程技术人员围绕稳定和提高低度白酒的质量课题进行了深入的研究,并取得了一系列的成效,极大地推进了中国酿酒工业的技术创新和技术进步,推动了中国酒类产业结构的调整和酒业产销格局的重大变革。

贵州茅台酒厂(集团)习酒有限责任公司是国家大型二级企业,具有年产浓香型、酱香型优质白酒上万千升的生产能力,是茅台集团的浓香白酒酿造基地,贵州浓香白酒的典型代表。其主体品牌浓香型五星习酒系列具有“无色透明、窖香浓郁、芳香独特、绵甜爽净、回味悠长”的质量风格特点而深受消费者喜爱。38 % vol 五星习

收稿日期: 2007-06-26

作者简介: 钟方达(1965-),男,贵州人,大学,工程师,常务副总,第六届国家评酒委员,发表论文数篇。

酒开发于 20 世纪 80 年代中期, 是公司的高档形象产品。为了保持其固有的典型风格, 达到香气突出、口味低而不淡的要求, 创新地采用了专用工艺路线组织生产。

降度除浊是低度白酒生产的关键工艺, 五星习酒采用活性炭吸附法, 选择适宜的酒用活性炭至关重要。活性炭的性质主要表现为吸附性、化学性、催化性和机械性。制造活性炭的关键工艺是活化, 由于所用活化剂的不同可以分为化学品活化法和气体活化法两类。在活化中原料所含矿物质集中到活性炭里成为灰分, 灰分的主要成分是碱金属和碱土金属的盐类, 如磷酸盐等^[2]。在长期的酒体试验和批量生产的验证过程中发现, 生产厂家不同, 用途不同, 活性炭的质量不同。即使厂家相同, 型号相同, 产品批次之间的吸附性能也存在着较大的差异, 这种差异集中表现为活性炭的化学性。不同的活性炭, 其表面的化学元素组成和灰分含量亦不同。白酒属于食品, 同时又具有胶体溶液的特性, 在选用吸附剂时对其质量标准应该有严格的要求。国内有的工厂称生产了用于降度酒的专用活性炭, 酒厂在选用时应倍加小心。如果生产活性炭的有机质原料碳化不过关, 活化剂选用不当, 活化方式不当, 纯净度不够等, 这样的活性炭中将含有较多的可溶于水或乙醇的其他有机物或无机物, 使酒体带色、固形物超标或产生货架期沉淀现象, 给酒质带来恶劣的无法挽回的影响^[3]。纵观近年来关于活性炭的种类、使用量及作用时间, 对产品的酸、酯等香气成分保留量的影响等方面的文献, 一般侧重于活性炭的物理吸附, 而忽视了其化学吸附对酒质的影响。活性炭的吸附性既取决于孔隙结构, 又取决于化学组成。为此, 探讨活性炭吸附性能的稳定性十分必要。

1 材料与方法

1.1 试验材料

传统固态发酵的高度白酒: 本公司自产优质基酒, 酒精度 65 % vol;

加浆水: 本公司自产纯净水, 电导率 $\leq 10 \mu\text{S}/\text{cm}$;

活性炭: 市售甲、乙两厂酒用粉末活性炭, 产品出厂检验合格。

1.2 试验仪器

HP-6890N 气相色谱仪: 安捷伦科技有限公司;

TAS-990 原子吸收分光光度计: 北京普析通用仪器有限公司;

UV 751GD 紫外 / 可见分光光度计: 上海精密科学仪器有限公司。

1.3 检测方法

酒精度: 酒精计法 (GB 10345.3-89);

总酸: 中和滴定法 (GB 10345.4-89);

总酯: 中和滴定 (指示剂) 法 (GB 10345.5-89);

固形物: 称量法 (GB 10345.6-89);

色谱分析: 内标法;

铁含量分析: 原子吸收光谱分析法 (标准曲线法);

磷含量分析: 磷钼蓝比色法;

感官品评测定: 组织公司省级以上白酒评委进行综合感官评定。

1.4 试验方法及工艺流程

1.4.1 不同生产厂家活性炭吸附性能对比试验

选取 65.0 % vol 五星习酒优质基酒, 组合后加浆降度至 38.0 % vol, 分别采用不同生产厂家的酒用活性炭产品, 按照 0.5 %、1.0 %、1.5 %、2.0 %、2.5 %、3.0 % 的用量吸附 48 h, 酒样过滤后进行理化、色谱分析和口感尝评, 并留样观察酒体质量的稳定性。

活性炭吸附工艺流程:

高度基础酒 → 组合 → 加浆降度至规定的酒度 → 活性炭吸附 → 搅拌 → 静置 → 过滤 → 检测

1.4.2 酒体验证试验

针对试验过程中产生的异常现象, 根据检测结果分别配制不同磷、铁含量梯度的 38 % vol 酒样, 进行产品货架期质量稳定性模拟试验, 以探讨酒中沉淀物与活性炭溶出的无机物成分离子浓度积的关系。

2 结果与分析

2.1 不同生产厂家活性炭吸附性能对比试验

低度白酒生产一般采用粉末活性炭, 用量为 0.05 % ~ 0.3 %。习酒公司于 2003 年开展了“活性炭吸附性能对低度白酒质量的影响”研究课题。

2.1.1 活性炭不同用量试验分析检测结果

按照选定的方案 (1.4.1) 进行了多次平行对比试验, 以考察不同活性炭产品、不同吸附比例对酒质的影响, 分析结果见表 1 ~ 表 4 (多次试验平均值)。

表 1 甲厂 1# 粉末活性炭不同用量试验理化分析结果

炭用量 (%)	总酸 (g/L)	总酯 (g/L)	固形物 (g/L)	磷含量 (mg/L)	铁含量 (mg/L)
0	1.05	3.23	0.104	0.11	0.122
0.5	1.04	3.12	0.132	0.32	0.215
1.0	1.04	3.10	0.133	0.34	0.223
1.5	1.03	3.08	0.134	0.37	0.250
2.0	1.02	2.97	0.152	0.43	0.259
2.5	0.95	2.92	0.156	0.60	0.271
3.0	0.90	2.88	0.214	0.73	0.280

表 2 乙厂 2# 粉末活性炭不同用量试验理化分析结果

炭用量 (%)	总酸 (g/L)	总酯 (g/L)	固形物 (g/L)	磷含量 (mg/L)	铁含量 (mg/L)
0	1.05	3.23	0.104	0.11	0.122
0.5	1.04	3.12	0.157	1.32	0.313
1.0	1.03	3.10	0.193	1.84	0.318
1.5	1.02	3.06	0.247	2.37	0.327
2.0	1.01	2.96	0.262	2.73	0.339
2.5	0.97	2.90	0.287	3.09	0.342
3.0	0.93	2.85	0.301	3.73	0.375

表 1、表 2 结果表明, 活性炭的用量不同, 酒中的磷、

铁、固形物、总酸、总酯等指标存在着一定的差异。磷、铁、固形物指标随着活性炭添加量的增加而加大,总酸、总酯随着活性炭添加量的增大而有一定程度减小。不同的活性炭产品对酒体理化指标的影响程度也不同。

表 3、表 4 结果表明,随着活性炭用量的增加,酒中己酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯等色谱骨架成分及棕榈酸乙酯、亚油酸乙酯、油酸乙酯等高级脂肪酸乙酯的含量均有一定程度的降低,用量为 2.0‰时,酒中的高级脂肪酸酯成分被完全吸附。不同的活性炭产品对酒中的微量香味成分及除浊效果的影响差异不大。

从不同活性炭用量的总体结果来看,添加量以 1.5‰左右为宜,此时酒体澄清透明,耐低温效果良好,并且酒中微量香味成分损失率较低,口感相对最好。但不同产品吸附性能差异较大,乙厂 2# 粉末活性炭吸附后酒中固形物、磷、铁元素含量的净增值明显高于甲厂 1#。

2.1.2 留样酒观察结果

在自然条件下,将所有试验酒样留样观察,以考察货架期酒体质量的稳定性。静置存放 3 个月后,乙厂 2# 粉末活性炭添加量为 1.5‰、2.0‰、2.5‰和 3.0‰的酒样均产生了白色絮状沉淀;用量越大,沉淀越明显。

2.1.3 试验过程中出现的特殊情况及处理措施

针对留样酒产生的异常现象,将沉淀酒样浓缩后送权威部门检测,其结果为:

样品用 0.45 μm 滤膜过滤,将所得沉淀物烘干,呈灰白色。

沉淀物用红外光谱定性,沉淀中未见明显的有机

物,无机物不是典型的硫酸盐,类似焦磷酸盐。

沉淀物做光电子能谱分析,结果表明,沉淀中含有大量的磷、铁、铝元素。

沉淀物用发射光谱仪做元素定性定量分析,其中主要含有磷、铁、铝及微量钙、镁、钠、锌等元素,与光电子能谱分析结果一致,测试结果见表 5。

表 5 沉淀物质定性定量分析结果 (%)

项目	指标	项目	指标
磷(P)	16.96	镁(Mg)	0.05
铁(Fe)	12.50	钠(Na)	0.21
铝(Al)	3.90	锌(Zn)	0.04
钙(Ca)	0.22		

样品经多种手段分析表明,沉淀物主要源于含磷、铁和铝的化合物所带来的污染。

根据上述检测结果,将试验所使用的两种活性炭送检,其测试结果见表 6。

表 6 活性炭磷、铁、铝元素含量检测结果 (%)

样 品	磷	铁	铝
市售酒用粉末活性炭 2#	0.34	0.51	0.18
汪洋牌 JT-207 粉末活性炭	0.24	0.40	0.20

表 6 结果表明,乙厂 2# 活性炭中的磷、铁等元素的含量明显高于甲厂 1# 活性炭。在相同吸附比例条件下,造成酒体中磷、铁含量超标,这一结论与表 1、表 2 的检测结果相吻合。

2.2 酒体验证试验结果

按照试验方案(1.4.2),分别配置不同浓度梯度的磷铁含量的酒样,以验证沉淀的生成情况。试验酒样自然放置 3 个月后,其感官结果见表 7。

从整体试验结果来看: 16# 样品出现沉淀最早,最严重,这表明酒中离子浓度积越高,沉淀时间越短,沉淀现象越明显; 浓度积在 1.0 以上的 12#、15#、16# 酒样均产生了严重的白色絮状沉淀; 浓度积在 0.8 以上的 8#、11#、14# 酒样均出现轻微沉淀现象。

3 讨论

3.1 应用活性炭处理低度酒要控制好活性炭的用量。

在浓香型低度白酒生产中,选用活性炭的基本要求: 除浊处理后的白酒既能保持原酒风味,又能在一定的低温范围内不复浑浊。不同的活性炭,对主体香味物质己酸乙酯和高级脂肪酸乙酯的吸附作用也不同。只有选用孔径大于 2.0 nm 的活性炭,才能达到生产工艺的要求,除

表 3 甲厂 1#粉末活性炭不同用量试验对酒质的影响 (mg/100 mL)

项目	炭用量 (‰)						
	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
己酸乙酯	2155.03	2097.75	2097.57	2091.55	2068.22	2052.36	1969.13
乳酸乙酯	1309.52	1255.18	1230.34	1217.74	1215.40	1209.33	1205.15
乙酸乙酯	844.03	799.45	793.86	792.22	791.11	762.84	678.55
丁酸乙酯	169.66	167.58	164.18	163.25	162.81	158.20	146.35
棕榈酸乙酯	21.85	11.61	7.21	1.90	/	/	/
亚油酸乙酯	13.31	5.48	2.54	0.81	/	/	/
油酸乙酯	7.91	3.97	1.90	0.63	/	/	/
冷冻实验	浑浊	失光	清亮	清亮	清亮	清亮	清亮
尝评排名	/	/	2	1	3	4	5

表 4 乙厂 2#粉末活性炭不同用量试验对酒质的影响 (mg/100 mL)

项目	炭用量 (‰)						
	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
己酸乙酯	2155.03	2101.37	2089.71	2084.93	2062.45	2041.87	1973.47
乳酸乙酯	1309.52	1296.95	1228.56	1211.44	1205.06	1201.91	1198.34
乙酸乙酯	844.03	787.42	783.66	780.79	779.31	765.93	688.43
丁酸乙酯	169.66	164.18	163.56	163.11	162.02	155.90	143.27
棕榈酸乙酯	21.85	10.57	5.89	2.03	/	/	/
亚油酸乙酯	13.31	6.03	3.21	1.32	/	/	/
油酸乙酯	7.91	4.97	2.10	1.01	/	/	/
冷冻实验	浑浊	失光	清亮	清亮	清亮	清亮	清亮
尝评结果	/	/	2	1	3	4	5

表7 酒体验证试验结果

编号	磷含量 (mg/L)	铁含量 (mg/L)	浓度积	沉淀情况
1	1.0	0.1	0.10	感官正常
2	1.0	0.2	0.20	感官正常
3	1.0	0.3	0.30	感官正常
4	1.0	0.4	0.40	感官正常
5	2.0	0.1	0.20	感官正常
6	2.0	0.2	0.40	感官正常
7	2.0	0.3	0.60	感官正常
8	2.0	0.4	0.80	轻微沉淀
9	3.0	0.1	0.30	感官正常
10	3.0	0.2	0.60	感官正常
11	3.0	0.3	0.90	轻微沉淀
12	3.0	0.4	1.20	严重沉淀
13	4.0	0.1	0.40	感官正常
14	4.0	0.2	0.80	轻微沉淀
15	4.0	0.3	1.20	严重沉淀
16	4.0	0.4	1.60	严重沉淀

浊而又保质。吸附剂在白酒中不应溶解,也不应有任何溶出物。乙醇溶液是良好的溶剂,吸附剂的化学成分在其中不溶解是极难的,但至少应要求吸附剂在其中的溶解度十分微小^[9]。因此,在选用活性炭处理低度白酒时,应根据酒质、酒度、酒温等实际情况对各批次产品的吸附性和化学性进行验证,以确保其货架期产品质量的稳定性。

3.2 根据沉淀形成机理,酒中沉淀物的化学反应式可表述为“阴离子(A^-)+金属阳离子(B^+)→盐类物质”,当 $[A^-][B^+]>S_{CP}$ 时,即阴、阳离子的浓度之积大于其溶度积(S_{CP})时,在一定的温度和时间作用下逐渐产生沉淀现象。酒体验证试验结果表明,酒中的磷铁元素离子浓度积 ≥ 0.80 时,在一定条件下能发生化学反应,产生货架期白色絮状沉淀,并且酒度、温度越高,放置时间越长,沉淀现象越明显。由于受技术水平所限,其他金属元素含量对沉淀的影响有待于进一步的分析研究。

3.3 为了杜绝质量隐患,一方面各白酒生产厂家应对每批活性炭实行入库验收制度,根据自身酒质和工艺情况,确定适宜的活性炭品种和添加量,并通过酒体试验制定吸附剂的可溶物含量的企业内控技术标准。另一方面酒用活性炭生产企业应进一步规范相应的产品标准,使其达到或超过医用级粉末活性炭的质量标准。在任何情况下,都不能在吸附过程中引入白酒固有成分之外的物质,这是选用吸附剂时必须遵守的基本原则。

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] 郑其庚.活性炭的应用[M].上海:华东理工大学出版社,2002.
- [3] 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107页)

着急,催促笔者一定要想办法提高产量。怎么办?经过反复思考后,笔者决定打开设备看能否寻找突破口。该设备的原理是用特制的过滤介质用很厚的滤布包裹后放入不锈钢设备内压紧,再用酒泵高压过滤,根据判断,可能是阻力太大而影响流速。因此,我们决定取消滤布,直接把介质放入不锈钢桶罐进行过滤。没想到这一小小的改动,使设备流速加快了一倍,产量翻番,质量丝毫不变。从此,32% vol 玉林泉酒的生产和销售走入正轨。

1997年,玉林泉酒业在兼并峨山县国营食品厂的基础上进行改制,由4家股东组建了云南峨山玉林泉酒业有限公司,生产规模逐步扩大。1999年公司利税首次突破千万元大关,同年,32% vol 玉林泉酒获得玉溪市科技进步一等奖,被专家评定为“云南首创,全国领先”产品。2001年2月,32% vol 玉林泉酒在哈尔滨举行的2000届国家级白酒评委培训会上得到专家的一致好评。

在以后的几年发展中,玉林泉酒业陆续开发出了39% vol、36% vol、35% vol、29% vol和12% vol等系列低度白酒,其中12% vol“怡人缘”超低度白酒被中国白酒专家栗永清、赵建华誉为“全国首创,中国唯一”产品,

深受消费者青睐。

4 玉林泉酒业低度白酒发展的意义

回顾玉林泉酒业低度白酒发展的历程,我们认为有以下几方面的特点。

4.1 玉林泉酒业低度白酒的开发,加快了云南小曲白酒低度化发展的进程,引导了云南白酒向低度化发展的方向,具有划时代意义。

4.2 玉林泉酒全部采用纯粮固态发酵法生产,不添加食用酒精,不添加任何香精香料,全靠自身工艺生产,加大了低度白酒生产的难度。

4.3 未出现水解现象。存放5~10年的样品酒酒水不分离,口感除增加了陈香陈味外无任何改变。

以上3点足以让玉林泉人自豪,特别在低度酒的水解问题上,玉林泉已经进入了全国同行业的先进水平。展望未来,我们充满信心。随着企业的发展和科技的进步,我们将进一步揭示白酒低度化发展进程中出现的各种问题,把部分感性的认知提升到理性的科学指标标准体系上来,为发展云南白酒业发挥更好的作用。●