

白酒生产副产物黄水及其开发利用现状

杨 瑞, 周 江

(四川大学食品工程系, 四川 成都 610065)

摘 要: 黄水是固态法白酒生产过程中产生的一种棕黄色、微粘稠的混浊液体。黄水不经处理直接排放, 会造成环境污染。黄水中含有大量的含氮化合物、还原糖及醇、醛、酸、酯等香味物质以及有益微生物菌群。可将黄水用于勾调白酒、养窖、培养人工窖泥和拌糟醅回窖发酵; 生产有机酸、酿造食醋; 提取黄水中的乳酸、制备乳酸钙、复合有机酸钙; 提取香味物质; 发酵制备丙酸; 制酒曲等。(孙悟)

关键词: 白酒; 黄水; 综合利用

中图分类号: TS262.2; TS261.9; X797

文献标识码: B

文章编号: 1001- 9286(2008) 03- 0090- 03

Byproduct in Liquor Production - Yellow Water & Its Development and Utilization Status

YANG Rui and ZHOU Jiang

(Department of Food Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, China)

Abstract: Yellow water, brown and sticky muddy liquid, is the byproduct in liquor production by solid fermentation. Direct discharge of yellow water without treatment would result in environmental pollution. Yellow water contains large amount of nitrogen compounds, reducing sugar, alcohols, aldehyde, acids, esters, flavoring substances and some beneficial microflora. It could be used in liquor blending, pits maintenance, man-made pit mud culture, and reflux fermentation of distiller's grains etc. Besides, it could be used to produce organic acid and edible vinegar. The extraction of lactic acid from yellow water could produce calcium lactate and compound organic calcium. And the extraction of flavoring substances from yellow water could produce propionic acid and starter etc.

Key words: liquor; yellow water; comprehensive utilization

黄水是固态法白酒生产过程中,因酒醅在微生物的作用下,部分水分渗出,而沉积在窖底的一种棕黄色、微粘稠的混浊液体。发酵正常的黄水具有窖香和酯香,是一种粘稠状混浊液体,有明显的涩味和酸味。黄水中含大量的含氮化合物、还原糖及醇、醛、酸、酯等香味物质,还含有大量的经长期驯化的有益微生物菌群。一般情况下,年产万吨规模的大曲酒厂日产黄水量 10 t 左右。黄水的 pH3.0 ~ 3.5, COD_{Cr} 25000 ~ 40000 mg/L, BOD₅ 25000 ~ 30000 mg/L, 远远超过国家允许的废水排放标准^[1]。长期以来,一些酒厂或采用黄水串蒸,生产“丢糟黄水酒”,或采用黄水灌窖发酵等方法对黄水加以利用,黄水的利用率较低。部分厂家甚至将黄水作为废物直接排放,对环境造成严重污染。近年来,有关合理开发利用黄水资源的研究在酿酒行业越来越受到重视。

1 黄水的成分

由于白酒生产企业使用的酿酒原料、原料配比及原料的质量、窖龄和窖池质量等因素存在差异,导致各厂

家产出的黄水的主要成分及各成分的含量(尤其是各成分的含量)差异较大。资料表明,黄水的成分及其含量较丰富,见表 1、表 2 和表 3。

表 1 黄水的常规分析结果^[4]

项目	含量
淀粉(g/100 mL)	2.0~4.5
蛋白质(%)	0.08~0.27
总固形物(g/100 mL)	1.36~17.5
总氮(%)	0.238~0.37
黏度(Pa·S)	0.00265~50.1
酸度	3.85~6.7
单宁及色素(%)	0.1~0.221
总酯(g/100 mL)	0.09~3.06
还原糖(g/100 mL)	0.6~4.5
pH	2.5~4.2
总糖(g/100 mL)	5.32~5.4

2 黄水污染力分析

2006 年国家环保总局和国家质检总局联合发布的《发酵酒精和白酒工业污染物排放标准》是对白酒工业

收稿日期: 2007- 11- 02

作者简介 杨瑞, 副教授, 硕士生导师, 主要从事生态食品与生物技术方面的教学与科研工作。

表2 黄水中醇、醛、酸、酯的含量⁻⁴ (mg/100 mL)

项目	含量	项目	含量
甲醇	5.7~10.14	己酸	6.96~372
乙醇(%vol)	0.8~8.85	乳酸	97.5~7800
正丙醇	2.36~88.43	丁二酸	7.72~15
正丁醇	1.52~16.23	糠醛	0.26~2.00
异丁醇	0.25~4.33	乙酸乙酯	4.77~64.52
异戊醇	2.34~55.43	丁酸乙酯	0.93~15.16
β -苯乙醇	3.92~33.00	己酸乙酯	2.62~52.02
2,3-丁二醇	2.39~52	乳酸乙酯	21.14~293.3
乙缩醛	1.18~26.60	辛酸乙酯	0.89~10.2
甲酸	7.52~11.2	癸酸乙酯	10.30~35
乙酸	11~867	月桂酸乙酯	6.35~41
丙酸	0.2~37.59	总酯	90~3060
丁酸	6.97~203	乙醛	3.33~15.89
戊酸	0.67~18.6		

表3 黄水中主要微生物含量⁻⁴ ($\times 10^4$ 个/mL)

名称	数量	名称	数量
己酸菌	0.7~4.6	酵母菌	0.0033~0.032
乳酸菌	0.44~160	霉菌	未检出~0.015
丁酸菌	0.082~4.2	芽孢杆菌	100~300

污染物排放制定的新标准,新标准与黄水相应指标的比较见表4。

表4 发酵酒精和白酒生产企业水污染物预处理标准与黄水相应指标的对照

项目	标准限值	黄水 ⁻⁶
CODcr (mg/L)	500	25000~40000
BOD (mg/L)	300	25000~30000
SS (mg/L)	400	—
pH	6~9	2.5~4.2

表4表明,这一国家标准给白酒工业制定的污水排放标准较之GB8978-1996更加严格。以该标准来衡量,若黄水不经处理,其远远越过了国家的排污标准。

3 黄水开发利用的研究进展

近几年有关黄水开发利用的研究报告主要集中在对黄水进行不同程度的处理后用于勾调各种档次的白酒和将黄水用于养窖、培养人工窖泥以及拌糟醅回窖发酵等方面。此外,也出现了其他一些黄水应用方法的研究,也都有其各自的应用前景。

3.1 黄水用于勾调白酒

黄水经简单的脱色、除臭后,用于勾调低档白酒,这样可以增加原酒中的香味成分,赋予酒体自然协调的感觉;亦可以酯化后用于勾调各种档次的白酒。

关于黄水的酯化,相关研究几乎都集中在如何创造各种有利条件,使黄水中富含的各种有机酸和相当量的醇发生酯化反应,以产生能作为白酒勾调的香味成分的各种酯类物质。一般认为,比较成熟的酯化原料有黄水、

大曲粉、酒糟、酒尾、窖泥、酯化酶,可针对黄水的质量、要求的酯化效果及经济成本等多方面考察具体使用的原料品种及各原料的用量。引入酯化酶可以催化黄水中有机酸与醇的酯化,如:罗惠波等人^[7]在引入酯化酶的基础上还应用了TH-AADY(耐高温活性干酵母),黄水经酯化后,总酯含量上升率可达120%~150%,特别是作为浓香型大曲主体香成分的己酸乙酯上升幅度更为明显,达9倍。伍显兵等人^[8]利用自制的酯化酶对黄水进行酯化,取得了很好的效果(将己酸乙酯的含量提高了6倍左右);张培芳等人^[9]通过引入酯化酶的方法,有效地提高了黄水中香味成分的含量(其中黄水中己酸乙酯的含量由70.0 mg/L提高到2.49 g/L,提高了35.57倍)。

3.2 用于养窖、培养人工窖泥和拌糟醅回窖发酵

黄水中含有大量的有益微生物菌群,而这些微生物菌群又是白酒生产所用到的酒窖和窖泥中所必需包含的生物体;另外,黄水中含有大量的糖类、蛋白质及氨基酸态氮等微生物生长、繁殖所必需的营养物质。因此,白酒厂常常将黄水用于养窖、培养人工窖泥和拌糟醅回窖发酵。2003年,张建华等人^[10]将黄水加大曲粉、酒糟、酒尾、窖泥等发酵制备的酯化液,然后将酯化液用以拌糟醅回窖发酵,使糟酒的质量得到了明显提高。用黄水直接灌窖,可起到养窖接种的目的,为下次发酵奠定基础,可增加母糟的酸度,促进母糟中的酸醇酯化;黄水也可用于促进窖泥酯化老熟、用于修补老窖、进行人工培窖,促进窖内发酵正常进行。

3.3 黄水中有有机酸的利用

3.3.1 利用黄水酿造食醋

黄水中含有大量的乳酸和醋酸,且其他的香气成分的含量与醋十分接近,因此,可以对黄水进行适当处理后,直接调配或再发酵,加工成具有很好风味的食醋。2005年,张志刚等人^[12]利用大曲对黄水进行再次发酵(醋酸发酵),生产出了优质的香醋。1991年,杨新力^[17]采用“黄水(新鲜)→分离酸、酯、醛等物质→脱臭→脱色→分解→浓缩→调配→成品”的工艺,调配出了几种不同风味的食醋。

3.3.2 提取黄水中的乳酸或者制备乳酸钙、复合有机酸钙

乳酸是世界公认的三大有机酸之一,其在食品、医药、化学等行业都有较大的需求量,且其需求量还有逐年扩大的趋势。据中国食品产业网的最新报价表明,食品级乳酸钙的最新市场价高达7800~9000元/t。

黄水中的乳酸含量高达97.5~7800 mg/100 mL,且黄水中还含有高达5.32~5.4 g/100 mL的糖,可以通过对黄水进行乳酸发酵,进一步提高乳酸的含量。提取黄

水中的乳酸或利用黄水中的乳酸制成乳酸钙,是将黄水变费为宝的一个好方法。但黄水中含有许多与乳酸性质相似的有机酸,要利用黄水制成纯度较高的乳酸或乳酸钙存在一定的困难。但如果能利用黄水制成复合有机酸钙,还是一种值得考虑的方法。

3.4 提取香味物质

黄水中含有醇、醛、酸、酯等香味物质,杨新力^[17]对黄水进行除杂、脱臭、脱色、过滤、调配等处理后,用于烟香精的调配。叶鑫等人^[18]采用连续逆流萃取塔来提取黄水中的香味成分。通过正交试验,得到了超临界 CO₂ 萃取黄水中香味物质的较佳的操作条件,为压力 20 MPa、温度 35℃、CO₂ 流量 1000 L/h、原料流量 40 g/h。除超临界 CO₂ 萃取法以外,还有很多研究者采用一些更传统的萃取方法,以萃取黄水中香味成分。

3.5 用作食品防腐剂

利用多种有机酸混合使用时有很好的防腐效果以及黄水安全性高的特点,可将黄水经简单处理后用作食品防腐剂。杨新力^[17]对黄水进行除杂、脱臭、脱色、分解、浓缩等处理后,用于酱油的防腐。试验表明,将其加工的酸度为 8% 的黄水处理液按 8% 的浓度进行添加时,防腐效果最好。

3.6 利用黄水发酵制备丙酸

乳酸是黄水有机酸中含量最高的,同时黄水中还原糖的含量也特别高,它们都可以作为丙酸发酵的底物,而且黄水中含有丙酸菌生长所需的氮源,所以,可以利用黄水发酵生产出产品附加值较高的丙酸。

2005 年,梁慧珍等人^[13]利用固定化丙酸菌对黄水中的乳酸和葡萄糖进行发酵以制取丙酸,其产酸量高达 17.7 g/L。

3.7 对黄水中氮资源的利用

韩小龙等人^[19]通过酶解黄水中残留蛋白质的方法制得氨基酸,然后将这些氨基酸应用于木薯类酒精生产中酒母的培养。结果表明,此氮源的效果优于以尿素作为氮源的效果。

此外,针对黄水中含有大量的蛋白质及氨基酸态氮的特点,还可以将黄水用于加工生产液体蛋白饲料。

3.8 用于制酒曲

黄水含有经长期驯化的有益微生物、糖类物质、含氮化合物和少量的单宁及色素等。其中,有益微生物主要为梭状芽孢杆菌,是产生己酸和己酸乙酯不可缺少的有益菌种。可利用其作为菌源制作强化大曲。陈柄灿等人^[20]将黄水用于诱导制备生产浓香型大曲酒的大曲。其加入 20% 的黄水后制得的大曲在酯化力、发酵力及糖化力等各方面都有了明显提高。

4 结论和展望

综上所述,全国白酒厂每年产生的黄水量十分巨大,由于黄水具有高酸、高 BOD 值、高 COD 值的特性,如果直接排放,黄水带来的污染将是很严重的。若能充分利用黄水这一资源,积极寻找黄水的新利用途径,提高其利用水平,不仅能缓解环境污染问题,而且能给白酒企业带来一定的经济利润。

参考文献:

- [1] 吴廷东,卜春文.黄水的酯化与脱色处理[J].酿酒科技,1999,(1):39-40.
- [2] 刘琼,张跃廷.酿酒副产物黄水的综合利用[J].酿酒,2001,(4):39-42.
- [3] 罗惠波,张宿义,卢中明.浓香型白酒黄水的应用探索[J].酿酒,2004,(2):71-72.
- [4] 初春玲,徐世江.利用酯化酶制剂生产黄水酯化液[J].中国酿造,2000,(1):29.
- [5] 刘兴禹,张为民,徐光.浓香型白酒生产中黄水的应用[J].酿酒,2000,(3):43-44.
- [6] 杨小柏,沈才洪,赵元森.黄水功能调酒液的研制开发[J].酿酒科技,2001,(6):89-90.
- [7] 罗惠波,左勇,TH-AADY 和酯化酶对黄水酯化作用的条件优化[J].四川食品与发酵,2002,(2):24-26.
- [8] 伍显兵,卓忠惠,张庆国,莫孝廉.黄水、滴窖水、己酸菌液酯化效果对比试验[J].酿酒,2004,(1):33-35.
- [9] 张培芳,李冰,夏秀梅,张敏.浅谈黄水的综合利用[J].酿酒科技,2006,(8):108-109.
- [10] 赫江华.黄水调味液在新型白酒中的应用[J].酿酒科技,2005,(1):52-53.
- [11] 崔凤元,张荣,杨春艳.黄水浸糟工艺的研究与应用[J].酿酒,2004,(3):78-79.
- [12] 张志刚,何汝良,程江红.黄水酿醋工艺研究[J].中国酿造,2005,(6):29-30.
- [13] 梁慧珍,赵树欣,杨志岩,等.固定化丙酸菌发酵生产丙酸——黄水应用新途径[J].酿酒科技,2005,(2):75-78.
- [14] 孙启栋.利用老窖黄水提高泰山特曲质量的探讨[J].酿酒,1998,(1):33-34.
- [15] 王传荣,沈洪涛.黄水在新型白酒生产中的应用[J].中国酿造,2005,(2):26-28.
- [16] 张建华,徐大好,王传荣,沈洪涛.黄水酯化液在浓香型大曲酒丢糟中的应用[J].广州食品工业科技,2003,(4):67-68.
- [17] 杨新力.黄水提取混合有机酸及其应用[J].酿酒科技,1991,(3):33-35.
- [18] 叶鑫,石冰洁,张泽廷,于恩平.超临界 CO₂ 萃取黄水中香料物质的研究[J].酿酒,2004,(4):18-20.
- [19] 韩小龙,宋文霞,薛洁,等.黄水在木薯原料酒精生产中的应用[J].酿酒科技,2006,(10):89-91.
- [20] 陈柄灿,饶佳家,等.黄水诱导制曲初探[J].酿酒,2003,(5):47-48.