

多粮浓香型白酒糟醅微量香味组分 蒸馏提取效率的研究

陈云宗,周瑞平,唐代云,彭礼群

(四川省宜宾市叙府酒业有限公司技术中心,四川 宜宾 644000)

摘要: 对蒸馏前、后的糟醅与蒸馏所得的原酒中各微量香味组分的含量进行比较,从色谱分析的 63 种香味物质来看,底窖糟醅和面窖糟醅中微量香味组分的蒸馏提取效率分别为 8 %和 11 %左右。而乙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯四大酯底窖和面窖的蒸馏提取效率分别为 6.62 %、3.56 %、32.54 %、8.24 %和 9.60 %、3.58 %、29.39 %、10.41 %。蒸馏所得的原酒中香味骨架成分的四大酯所占总酯的比例在 85 %以上。

关键词: 多粮浓香型白酒; 糟醅; 香味; 效率

中图分类号: TS262.31; TS261.4

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2009)09-0080-04

Research on the Distilling Extraction Rates of Trace Flavoring Compositions in Fermented Grains of Multiple-grains Luzhou-flavor Liquor

CHEN Yun-zong, ZHOU Rui-ping, TANG Dai-yun and PENG Li-qun

(Technical Center of Xufu Liquor Industry Co.Ltd., Yibin, Sichuan 644000, China)

Abstract: The content of each trace flavoring composition in fermented grains before and after distillation was compared with that in distilled original liquor. For all the GC-detected 63 kinds of flavoring compositions, the distilling extraction rates of trace flavoring compositions in bottom pits fermented grains and in surface fermented grains were only about 8 % and 11 % respectively, however, the distilling extraction rates of four main esters (ethyl acetate, ethyl butyrate, ethyl caproate, and ethyl lactate) were only 6.62 %, 3.56 %, 32.54 % and 8.24 % respectively in bottom fermented grains and 9.60 %, 3.58 %, 29.39 % and 10.41 % respectively in surface fermented grains. The proportion of four main esters (skeleton flavoring compositions) in distilled original liquor was above 85 % in total esters. (Tran. by YUE Yang)

Key words: multiple-grains Luzhou-flavor liquor; fermented grains; flavor; rate

在多粮浓香型白酒生产中将乙醇和其伴生的香味组分从固态发酵香醅中分离浓缩,得到白酒所需要的含有众多微量香味成分及高浓度乙醇的单元操作称之为蒸馏,它属于简单蒸馏^[1]。传统多粮浓香型白酒生产工艺采用传统的甑桶蒸馏,蒸粮蒸酒同时进行,在酒的蒸馏浓缩提取过程中将醇溶性和水溶性的微量香味物质分段蒸出。蒸馏过程中伴随着甑桶内醅层的升高,经过气相液相交错出现不断浓缩,甑桶上层糟醅的乙醇浓度的上升对于酒体的呈香呈味物质的提取有促进作用。因而,在蒸馏过程中糟醅中呈香呈味物质的蒸馏提取效率因其自身的物理化学性质、甑内复杂环境及操作人员的技术水平不同而差异很大,其香味成分以及蒸馏提取效率分析历来是个难题^[3-4]。

本文旨在探讨普通甑桶蒸馏过程中糟醅的主体香味物质和呈味微量香成分的提取效果。这对于研究传统的

蒸馏方法对原酒酒体中香味物质的影响及探讨多粮浓香型白酒蒸馏操作方法有非常重要的意义。

1 材料与方法

1.1 材料

四川宜宾叙府酒业生产车间长期产、质量都比较稳定班组发酵完成后准备蒸馏的糟醅(该糟醅是公司建厂以来就长期循环使用的香醅)。底窖糟为黄水浸泡经滴窖后的糟醅,面窖为黄水糟以上的糟醅。

1.2 主要设备和仪器

白酒蒸馏不锈钢甑桶(桶高 0.8 m,上下直径分别为 1.8 m、1.7 m)、T6 紫外可见分光光度计、气相色谱仪(毛细柱)、烘干箱以及常规化验分析仪器。

1.3 主要药品

重铬酸钾、浓硫酸、无水乙醇等,所用药品均为分

收稿日期:2009-07-14

作者简介:陈云宗(1980-),公司总经理,发表论文多篇。

通讯作者:周瑞平(1975-),公司技术中心主任,工程师,高级技师,专门从事酿酒微生物、酿酒工艺研究,发表论文多篇。

析纯。

1.4 操作方法

1.4.1 取样方法

蒸馏前样为取自拌好辅料,在上甑过程中每装料高为 10 cm 处取多个点得到的综合样;蒸馏后样为蒸粮蒸酒完成后,刚好出甑在摊凉床旁,并在打量水前多个点的综合样;原酒酒样为流酒完成后各等级酒的综合样。

1.4.2 蒸馏前、后糟醅中呈香呈味物质的浸提

把取样的各种糟醅的综合样分别称取 100 g, 分别用 1000 mL 无水乙醇在摇床中振荡浸泡 12 h 后, 减压抽滤。

1.4.3 浸提液和原酒气相色谱分析

色谱仪:GC9790 II, 色谱柱:50 m×0.25 mm, 载气: N₂, 柱温:250 ℃, 内标法, 检测器:氢离子火焰。

2 结果与分析

2.1 分析结果统计

根据传统多粮浓香型白酒生产工艺的实际情况和特殊性, 底窖香醅和面糟蒸馏前后在相同操作的情况下随机跟踪取样 20 次进行分析, 平均结果见表 1。

由表 1 可知, 在可检测的 61 种成分中, 除 3 种内标外, 十四酸乙酯、异戊酸乙酯、葵酸 3 种成分生成量可能

表 1 20 次随机取样统计分析各成分含量平均值

序号	名称	底糟			面糟		
		蒸馏前平均含量 (mg/g)	蒸馏后平均含量 (mg/g)	综合酒样 (mg/mL)	蒸馏前平均含量 (mg/g)	蒸馏后平均含量 (mg/g)	综合酒样 (mg/mL)
1	乙醛	0.07907	0.06373	0.218102	0.04907	0.025775	0.15343
2	甲酸乙酯	0.5702	0.4343	0.976	0.28427	0.085715	0.8436
3	丙酮	0.0234	0.0198	0.0308	0.00913	0.00573	0.01262
4	乙酸乙酯	1.3839	1.1843	2.46654	0.60947	0.479836	1.82754
5	甲醇	0.7487	0.4768	0.4207	0.3213	0.1218	0.2989
6	乙戊醛	0	0	0.02643	0	0	0.01321
7	丙酸乙酯	0.00731	0.00231	0.1063	0.0563	0.01	0.00891
8	2-戊酮	0	0	0.002741	0	0	0.001321
9	乙酸仲丁酯	0.01362	0.00753	0.001242	0.0098	0.0067	0.001091
10	叔戊醇						
11	仲丁醇	0.069315	0.055555	0.0806	0	0	0.04879
12	丁酸乙酯	0.39634	0.34569	0.37944	0.222918	0.190105	0.24939
13	正丙醇	0.00501	0.002148	0.172	0.00475	0.00289	0.1776
14	异戊酸乙酯	0.001816	0.002886	0.000968	0.005695	0.002846	0.000805
15	2-己酮	0.011952	0.015288	0.01345	0	0	0.0107
16	乙酸异戊酯	0.01042	0.0067	0.07962	0.001573	0	0.05011
17	异丁醇	0.0985	0.0678	0.2771	0.06587	0.030255	0.5058
18	仲戊醇	0.1001	0.08798	0.04101	0.07505	0.0523	0.0487
19	戊酸乙酯	0.01264	0.00876	0.08352	0.0232	0.007635	0.04741
20	正丁醇	0.06351	0.04566	0.03752	0.02505	0.006915	0.04437
21	乙酸正戊酯						
22	异戊醇	0	0	0.6261	0	0	0.5827
23	丁酸丁酯	0	0	0.001481	0	0	0
24	己酸乙酯	0.47675	0.25101	4.177	0.3629	0.28295	3.333
25	正戊醇	0.000594	0.000496	0.022386	0.000548	0.000335	0.024556
26	乙酸己酯	0	0	0.001952	0	0	0.002568
27	醋酐	0.66185	0.5663	0.4681	0.0917	0.07099	0.08512
28	丁酸戊酯	0.017445	0.01011	0.005777	0	0	0.007518
29	庚酸乙酯	0.004755	0	0.07412	0	0	0.04525
30	乳酸乙酯	0.914552	0.648875	2.0289	1.007	0.82212	3.2759
31	正己醇	0	0	0.1405	0	0	0.2053
32	丙酸	0	0	0.007311	0	0	0.1175
33	庚醇	0	0	0.000313	0	0	0
34	辛酸乙酯	0	0	0.1107	0	0	0.1249
35	乙酸	0.4925	0.4246	0.7318	0.1282	0.03923	0.1599
36	糠醛	0	0	0.03311	0.10735	0.02231	0.03105
37	丁酸己酯	0	0	0.008018	0	0	0.009323
38	己酸丁酯	0	0	0.03387	0	0	0.0342
39	壬酸乙酯	0	0	0.000129	0	0	0.000326

续表 1 20 次随机取样统计分析各成分含量平均值

序号	名称	底糟			面糟		
		蒸馏前平均含量 (mg/g)	蒸馏后平均含量 (mg/g)	综合酒样 (mg/mL)	蒸馏前平均含量 (mg/g)	蒸馏后平均含量 (mg/g)	综合酒样 (mg/mL)
40	2,3-丁二醇(左旋)	0.003567	0.002042	0.00686	0	0	0.00125
41	1,2-丙二醇	0	0	0.03928	0	0	0
42	异丁酸	0.00174	0.00102	0.002742	0.014265	0.0094	0.002472
43	2,3-丁二醇(内消旋)	0	0	0.002496	0	0	0
44	丁酸	0.201855	0.1566	0.1503	0.0523	0.03093	0.1337
45	己酸己酯	0	0	0.000492	0	0	0.000132
46	戊酸	0	0	0.01913	0	0	0.01961
47	葵酸乙酯	0	0	0.000882	0	0	0.000558
48	异戊酸乙酯	0	0	0	0	0	0
49	正戊酸	0.008171	0.006224	0.005557	0.00509	0.003979	0.00553
50	2-乙基丁酸						
51	十二酸乙酯	0	0	0.000929	0	0	0.001485
52	十四酸乙酯	0	0	0	0	0	0
53	苯乙酸乙酯	0	0	0.000021	0	0	0.000009
54	己酸	0.637	0.5313	0.6293	0.206	0.1849	0.42469
55	β -苯乙醇	0	0	0.000023	0	0	0
56	庚酸	0	0	0.000016	0	0	0
57	辛酸	0.002354	0.001263	0.00069	0.004904	0.000906	0.001288
58	壬酸	0	0	0.001371	0.002217	0	0.00137
59	棕榈酸乙酯	0.01425	0.010175	0.003431	0.01341	0.0104	0.003791
60	葵酸	0	0	0	0	0	0
61	油酸乙酯	0.14167	0.13485	0.03481	0.13055	0.0995	0.03515
总量		7.175	5.572	14.784	3.890	2.606	13.014

较少,未检测出。有 55 种成分在蒸馏前后或者酒样中检测到。底糟样蒸馏前后分别检测到 32 种和 31 种成分,其总含量分别为 7.175 mg/g 和 5.572 mg/g; 面糟蒸馏前后均检测到 27 种成分,总含量分别为 3.890 mg/g 糟和 2.606 mg/g 糟。而在底糟综合酒样检测到 55 种成分,其总含量为 14.784 mg/mL; 面糟综合酒样中检测到 50 种成分总含量为 13.014 mg/mL。底窖糟和面糟原酒中色谱骨架成分的四大酯的含量分别为: 底窖糟原酒中己酸乙酯 4.177 mg/g、乙酸乙酯 2.466 mg/g、乳酸乙酯 2.029 mg/g、丁酸乙酯 0.379 mg/g,在总香味成分中其所占比例为 61.22 %; 面糟原酒中己酸乙酯 3.333 mg/g、乙酸乙酯 1.827 mg/g、乳酸乙酯 3.276 mg/g、丁酸乙酯 0.249 mg/g,在总香味成分中其所占比例为 66.74 %。说明本研究随机取样分析的母糟发酵正常,所分析的数据完全符合多粮浓香型各糟醅中各种香味物质的真实含量。印证了多粮浓香型白酒中酒体丰满、诸味谐调与工艺和发酵过程是密不可分的。

而所分析的酒样中检测到的物质种类数量远高于糟醅浸提样的数量,其原因可能是糟醅中的含量太低,色谱无法检测出,而原酒综合酒样则是糟醅蒸馏浓缩之后的样,故而其检测到的种类数量远高于糟醅浸提样。未检测出的成分均属于少数高级酯、酸、醇。可能与本研究重点

分析原酒的提取效率有关,与取样分段点(酒度在 20 % vol 时,尾段作为回下一甑底锅水)有直接联系。

2.1.1 甑桶原酒蒸馏总效率

原酒蒸馏总提取效率计算公式:

$$\text{总效率} = \frac{\text{综合酒样含量} \times \text{酒样体积}}{\text{蒸馏前总量}} \times 100\%$$

式中:总提取效率——每甑原酒中香味物质从糟醅中提取的效率;
综合酒样含量——原酒综合酒样中能够分析出的香味物质含量的总和;

酒样体积——根据单甑综合原酒样后该酒样实际重量÷密度;

蒸馏前总量——甑桶内糟醅的实际体积×所测该糟醅香味物质的含量。

根据实际分析 20 次样品的平均结果综合,计算得出甑桶蒸馏底糟提取总效率为 7.65 %,面糟总提取效率为 7.77 %。

2.1.2 蒸馏后糟醅微量成分残留率

$$\text{残留率} = \frac{\text{蒸馏后总量}}{\text{蒸馏前总量}} \times 100\%$$

式中:残留率——蒸馏后所取糟醅中香味物质的含量占该甑蒸馏前糟醅中香味物质含量的比例;

蒸馏后总量——该甑糟醅蒸馏后取样能够分析得出的糟醅中香味物质含量的总和;

蒸馏前总量——该甑糟醅蒸馏前取样能够分析得出的糟醅

表2 醇、醛、酸、酯类物质的统计结果

名称	底糟			面糟		
	蒸馏前平均含量 (mg/g)	蒸馏后平均含量 (mg/g)	综合酒样 (mg/ml)	蒸馏前平均含量 (mg/g)	蒸馏后平均含量 (mg/g)	综合酒样 (mg/ml)
总量	7.175	5.572	14.784	3.890	2.606	13.014
醇类	1.08930	0.73848	1.86439	0.49257	0.2145	1.93797
醛类	0.07907	0.06373	0.27764	0.15642	0.04809	0.19769
酸类	1.34362	1.12101	1.548217	0.41298	0.26935	0.86606
酯类	3.96567	3.04750	10.57614	2.72709	1.99781	9.90297

中香味物质含量的总和。

根据实际分析 20 次样品平均结果综合, 计算得出底糟中实际残留率为 77.66 %, 面糟中实际残留率为 67.01 %。

2.2 醇、醛、酸、酯类香味组分的蒸馏提取效率

对表 1 中能检测出的醇(乙醇除外)、醛、酸、酯等物质的数据进行统计后, 结果见表 2。通过表 2 数据计算出的 4 类物质的蒸馏提取率和残留率结果见表 3。

表3 醇、醛、酸、酯类物质的蒸馏提取效率和残留率 (%)

名称	底糟		面糟	
	蒸馏提取效率	残留率	蒸馏提取效率	残留率
醇类	6.36	67.79	12.59	43.55
醛类	13.04	80.60	4.04	30.74
酸类	4.28	83.43	6.71	65.22
酯类	9.91	76.85	11.62	73.26

从表 2 和表 3 可以看出, 底窖糟醅中醇类、醛类、酸类、酯类物质的蒸馏提取效率分别为 6.36 %、13.04 %、4.28 %和 9.91 %; 面糟糟醅中的醇类、醛类、酸类、酯类物质的蒸馏提取效率分别为 12.59 %、4.04 %、6.71 %、11.62 %。从中可以看出, 醇、醛、酸类物质的蒸馏提取效率较低, 而酯类物质蒸馏提取效率较高。这可能与酯类物质沸点较碳原子相同的其他有机物较低和分子键的活性大小有很大的关系。

2.3 白酒色谱骨架中四大酯类物质的蒸馏提取效率

根据表 1 中四大酯类物质的数据, 计算其蒸馏率和残留率, 结果见表 4。

表4 四大酯的蒸馏提取效率和残留率 (%)

序号	名称	底糟		面糟	
		蒸馏提取效率	残留率	蒸馏提取效率	残留率
4	乙酸乙酯	6.62	85.58	9.60	78.73
12	丁酸乙酯	3.56	87.22	3.58	85.28
24	己酸乙酯	32.54	52.65	29.39	77.97
30	乳酸乙酯	8.24	70.95	10.41	81.64

从表 4 可以看出, 底窖糟醅中乙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯的蒸馏提取效率分别为 6.62 %、3.56 %、32.54 %和 8.24 %; 面糟糟醅中乙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯的蒸馏提取效率分别为 9.60 %、

3.58 %、29.39 %和 10.41 %。

3 讨论

蒸馏实际是将各种呈香呈味物质从自然发酵糟醅中浓缩到高浓度的原酒中。其从糟醅在通过蒸馏过程分离出来的过程来看: 受香味物质的沸点、香味物质分子键的活性大小、蒸馏温度、蒸馏气压、糟醅含水量、糟醅本身香味物质含量、糟醅松散程度以及分析设备等很多复杂环境因子的影响, 可能会为本研究带来一定的误差; 为了减少人为误差, 控制操作过程在最大程度相同的情况下进行, 尽量减小波动, 随机多次测定后综合取其平均值, 使其数据线性度提高。

可检测的 61 种成分中, 除 3 种内标外, 十四酸乙酯、异戊酸乙酯、葵酸 3 种成分生成量可能较少, 未被检测出。有 55 种成分在蒸馏前后或者酒样中检测到, 在 55 种香味物质中除了占绝对优势的酒体色谱骨架成分外, 还含有数量众多的香味协调微量成分; 充分说明了多粮浓香型白酒的酒体丰满、口味协调与糟醅中产生的香味物质有直接联系。在蒸馏过程中底窖糟和面糟糟醅中香味成分的生成含量和水分含量差别较大。底窖糟醅和面糟糟醅香味成分的蒸馏总提取效率均在 7 %左右, 其残留率分别在 75 %和 65 %以上, 而底窖糟生产的原酒中香味物质含量绝大部分都比面糟生产的原酒中多, 由于多粮浓香型白酒半跑半不跑工艺决定了底窖香糟长期与老窖泥接触, 接触面积又比面糟大, 而底窖糟醅的残留效率又比面糟高, 通过长年的累积作用, 其香味成分的含量和丰富性都比面糟大; 从而印证“千年老窖, 万年糟”对传统多粮浓香型白酒酒体香味成分的贡献作用。

本研究中为了更切合生产实际, 糟醅的综合酒样为每甑细花前(酒度在 20 %vol 时)的综合酒样。由于酒度在 20 %vol 以下的尾段酒, 乙醇浓度较低, 高沸点的物质增加对于原酒中的呈香呈味物质的提取效率方面研究意义不大, 为减少本研究的误差, 此部分尾段酒在后一甑放入底锅回甑, 这样也可能还会给分析糟醅蒸馏提取效率方面带来一定的误差(主要增大了蒸馏过程中呈香呈味物质的损失率); 但对于本研究原酒的提取效率并无很大

(下转第 86 页)

陶坛 2800 多个,既有利于新酒质量的提高和风格的形成,又能够保证充足的优质酒及调味酒。

1.5 工艺对枝江酒风格的影响

没有严格规范的工艺操作,就不可能产出优质酒。枝江酒业在长期生产实践中已经形成了一整套独特而完整的酿造工艺。总结出的“料、曲、酿、窖、藏”五字诀,体现了枝江酒业人对酿酒工艺的精益求精,努力探索。

“枝江”的酿酒师们在配料、上甑、摊晾、下曲入窖、蒸馏、摘酒等关键环节上皆驾轻就熟、游刃有余,“匀、透、适、稳、细、净、低、准”的八字诀贯穿于酿酒生产的全过程,成为固定的工艺过程控制要求。

匀:指拌和糟醅,物料上甑,泼打量水,摊晾撒曲,入窖温度等操作上要做到均匀一致。

透:指润粮时粮粉须吸透糟醅中的水分,而蒸粮时须蒸透心致柔熟不腻。

适:指入窖时温度、水分、酸度、淀粉含量等工艺参数必须适宜与酿酒有关的微生物的正常繁殖生长,这才有利于糖化发酵。

稳:指配料要稳定,入窖条件要稳定,工艺操作程序要稳定,窖内发酵温度变化曲线要稳定,班产量及所产酒质量要稳定。

细:指原料粉碎细度合理,拌料匀细,装甑操作细致,发酵管理细心。

净:指工艺过程须卫生干净,严防杂菌感染,确保发酵正常。

低:指低温入窖,缓慢发酵,促进醇甜物质的生成。

准:指执行工艺操作规程须准确,化验分析数据要准确,掌握工艺条件变化要准确,各种原辅料计量要准确。

在此“八字方针”的指导下,“枝江”相应规范了起窖起糟、出窖鉴定、续糟配料、拌料酿造、上甑蒸馏、量质摘酒、出甑打量水、摊粮下曲、踩窖封窖等 100 多个工艺技术环节的操作要领,使之系统完备,疏而不漏,同时制订考核体系标准,强化控制力度和检查措施,从而有效地保证了枝江大曲四季稳定的产量和风味独特的过硬品质。

2 结语

枝江大曲酒不仅具有浓香型白酒的共性,也有其独特的个性。这也是枝江酒一直能经受住市场的考验,为消费者所喜爱的原因。当然,我国地域广阔,饮酒文化有较强的地域性、民族性,饮酒风格也千差万别,为进一步提高市场竞争力,就必须在保持原有传统工艺的基础上,不断创新与改进,才能跟上市场的需求。

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] 谭崇尧,徐军.浅谈“枝江大曲”酿造工艺要点[J].酿酒科技,2008,(10):70-71.
- [3] 谭崇尧.枝江大曲窖内微生物的探讨[J].酿酒科技,2008,(9):35-37.

(上接第 83 页)

的影响。而蒸馏过程中平均每甑糟醅重量是每甑糟醅的实际上甑前的糟醅密度和根据甑桶的实际容积来算。每甑糟醅的原酒产量为当甑取到酒度为在 20 %vol 以上的实际产量。本身色谱分析过程中有部分微量香味物质由于其含量较少,本研究的色谱还不能完全分析检测出来,可能会带入一部分误差。而在试验过程中,每甑糟醅的乙醇含量和操作人员操作过程存在一定差异,但对于本研究方向的结果影响不是很大。

4 结论

4.1 通过以上对传统的蒸馏方法对原酒酒体中香味物质的影响及探讨多粮浓香型白酒蒸馏操作方法。比较得出从色谱分析的 63 种香味物质来看:底窖糟醅和面窖糟醅中微量香味组分的蒸馏提取效率均在 7 %左右。而乙

酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯等四大酯类物质底窖和面窖的蒸馏提取效率分别为 6.62 %、3.56 %、32.54 %、8.24 %和 9.60 %、3.58 %、29.39 %、10.41 %。

4.2 虽然经过几十年的发展,传统的蒸馏设备有很大的改进,但糟醅的微量香味组分的蒸馏提取效率仍然十分低,有待加强此方面的研究。

参考文献:

- [1] 章克昌.酒精与蒸馏酒工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,1995.
- [2] 沈怡方.白酒的甑桶蒸馏[J].酿酒,1995,(5):7-18.
- [3] 沈尧绅,王海平,等.固态发酵糟醅中微量香味成分分析方法的研究[J].酿酒,1995,(1):62-64.
- [4] 蒲凌龙.醅层高度对白酒蒸馏及酒质影响的研究[J].酿酒科技,2005,(2):42-45.