

白酒固态蒸馏中馏分变化的研究

王林祥 汤 坚 袁身淑 刘杨岷

(中央研究所)

摘要 通过收集白酒固态蒸馏过程中各段馏分,采用改进的“巴勃科克”(Babcock)溶剂萃取法,经 GC-MS 定性定量分析,测出大糟酒 18 个,调味酒 25 个馏分中的酒度和 9 个主要香味成分的变化规律。

主题词 蒸馏酒;萃取蒸馏;芳香性组分

中图分类号 TS262.3

0 前 言

目前我国白酒研究的热点主要集中在酒醅发酵和成型勾兑二个环节上,并取得了进展,但对于白酒蒸馏仍缺乏系统的研究。各酒厂的酒甑大小不同,形状各异,操作控制也各不相同。蒸馏效率低,酒精的蒸馏效率低于 90%,正品酒蒸馏效率低于 70%,总酯提出率只有 30%~40%^[1],说明经过长期发酵生成的香味物质并没有很好被提馏出来。作者通过研究白酒固态蒸馏过程中各馏分中乙醇和微量香味成分的变化规律,对提高白酒固态蒸馏的出酒率,优质酒率,蒸馏设备的改造和自动控制以及低度酒的研究提供有益的依据。

1 材料与方 法

1.1 白酒固态蒸馏馏分收集

1.1.1 主要原料及蒸馏装置 酒醅及白酒固态蒸馏装置均由江苏某酒厂提供。

1.1.2 大糟酒蒸馏过程中的馏分收集 酒醅拌料、装甑结束后,加入回酒,以盖甑盘为起始时间,记录下相应时间的甑颈温度。馏酒开始后,以一定时间内连续收集的馏酒混匀,取 50ml 作为待分析的酒样,按国标 GB 10345.3-89 第二法测定每一馏分的酒度^[2](见表 1)。

1.1.3 调香酒蒸馏过程中的馏分收集 酒醅拌料、装甑结束后,加入当天蒸出的大糟酒和上次调香酒蒸出的软酒和尾酒,以盖甑盘为起始时间,同 1.1.2 操作,记录下甑颈温度,各馏分酒度并取 50ml 各馏分酒样待分析(见表 2)。

收稿日期:1995-06-16

表1 大粮酒各馏分的主要香味成分(mg/100ml)

收集馏分的时间(min)	甑颈温度(℃)	酒度(20℃)	乙酸乙酯	丁酸乙酯	己酸乙酯	乙酸	己酸	棕榈酸乙酯	油酸乙酯	备注
0	54.4									盖甑盘
1.0	76.6									
2.0	81.5									
3.0~3.5	85.3	73.4	270.6	33.8	256.2	20.5	25.9	18.4	21.4	酒头
3.5~4.0	85.7	73.6	288.1	35.4	287.5	25.8	26.7	16.8	16.7	甑颈温度
4.0~4.5	86.0	73.8	205.6	25.0	251.7	26.7	36.9	15.5	10.6	为各馏分
4.5~5.0	86.2	73.8	178.1	21.3	220.3	25.3	31.8	14.0	8.9	开始时的
5.0~5.5	86.4	73.8	176.5	18.4	198.7	23.0	27.1	12.9	7.0	温度
5.5~6.0	86.6	73.8	170.4	20.3	181.1	17.9	22.3	8.6	4.9	
6.0~7.0	86.8	73.9	151.0	19.6	170.2	20.4	27.6	5.3	2.4	
7.0~8.0	87.2	73.6	131.3	17.1	159.8	23.2	29.1	3.0	1.7	酒身
8.0~9.0	87.8	73.2	124.1	15.7	140.1	26.4	32.0	2.4	0.8	
9.0~10.0	88.7	73.1	108.9	12.8	121.3	30.8	32.5	1.6	0.5	
10.0~13.0	90.3	72.7	66.1	9.8	116.0	33.8	36.3	1.2	0.4	
13.0~16.0	93.2	72.2	39.4	4.9	67.7	36.1	41.3	0.9	0.8	
16.0~19.0	94.4	69.1	25.0	3.2	39.4	43.6	55.2	1.2	0.7	
19.0~20.0	95.7	61.6	14.0	2.0	27.0	46.9	62.1	1.8	1.0	
20.0~21.0	96.1	52.0	12.3	1.9	24.4	50.5	80.6	2.2	1.4	
21.0~26.0	97.3	45.6	9.5	1.5	19.0	54.7	91.5	3.9	1.9	
26.0~31.0	99.4	40.5	3.3	1.0	8.2	60.8	128.9	5.3	2.3	酒尾
31.0~36.0	99.9	19.6	1.5	0.6	6.7	72.4	142.5	7.3	2.7	
36.0~结束	99.9	5.8								尾水

表2 调味酒各馏分的主要香味成分(mg/100ml)

收集馏分的时间(min)	甑颈温度(℃)	酒度(20℃)	乙酸乙酯	丁酸乙酯	己酸乙酯	乳酸乙酯	乙酸	丁酸	己酸	棕榈酸乙酯	油酸乙酯	备注
0	48.6											盖甑盘
1.0	67.3											
2.0	82.0											
3.0~3.5	85.8	73.4	439.0	139.2	441.8	82.6	28.5	8.2	38.8	34.7	34.0	酒头
3.5~4.0	86.0	74.2	430.2	149.3	506.8	82.2	34.0	7.9	37.7	33.2	32.6	甑颈温度
4.0~4.5	86.1	74.4	408.3	155.2	566.4	81.7	24.7	7.5	37.8	31.6	32.0	为各馏分
4.5~5.0	86.3	74.8	372.3	131.3	607.2	81.2	19.9	6.9	33.3	28.3	29.6	开始时的
5.0~5.5	86.4	74.8	343.0	130.4	574.5	81.5	19.2	6.2	32.6	27.6	24.2	温度
5.5~6.0	86.6	74.8	334.1	127.5	550.0	81.9	18.3	6.5	32.9	26.5	18.6	
6.0~7.0	86.7	74.4	310.9	115.9	475.4	82.7	19.6	7.5	34.1	8.3	7.0	
7.0~8.0	86.8	74.4	301.8	101.3	467.4	83.4	21.4	7.8	32.3	5.4	5.1	
8.0~9.0	86.9	73.9	261.2	94.9	370.9	84.0	23.2	8.0	36.4	3.7	3.3	酒身前
9.0~11.0	87.0	73.4	207.6	84.1	307.6	85.2	26.1	8.7	38.4	1.9	2.5	
11.0~13.0	87.1	72.9	174.3	72.2	276.5	89.6	27.4	9.3	41.2	1.7	2.3	
13.0~18.0	87.3	72.2	118.2	45.7	256.8	92.7	29.8	9.9	42.8	1.5	1.4	
18.0~23.0	87.7	71.5	80.3	40.3	246.7	109.8	33.4	11.6	43.3	1.6	1.3	
23.0~28.0	87.9	70.9	51.9	33.5	226.3	141.6	35.6	13.2	41.6	1.9	1.0	
28.0~29.0	88.1	70.4	49.9	33.0	217.4	178.9	41.2	15.6	41.8	2.0	1.1	

续表 2

收集馏分的时间(min)	甑颈温度(℃)	酒度(20℃)	乙酸乙酯	丁酸乙酯	己酸乙酯	乳酸乙酯	乙酸	丁酸	己酸	棕榈酸乙酯	油酸乙酯	备注
29.0~30.0	88.1	70.4	49.4	32.7	208.4	203.2	42.6	15.2	37.2	2.0	1.2	酒身后
30.0~32.0	88.1	70.3	48.0	35.2	203.5	224.0	44.7	17.3	41.6	2.2	1.4	
32.0~42.0	88.2	69.4	44.6	32.6	192.0	292.3	52.3	24.2	47.5	2.7	2.2	
42.0~43.0	88.3	69.2	38.6	29.2	184.1	345.2	65.8	30.2	49.2	3.0	2.4	
43.0~44.0	88.4	69.2	34.2	24.1	168.5	356.8	65.2	30.6	50.1	3.3	2.4	
44.0~45.0	88.5	68.9	26.9	19.2	157.8	367.0	67.8	22.0	51.3	3.3	2.5	软酒
45.0~50.0	89.0	67.7	19.0	12.6	109.2	392.2	76.3	27.8	56.7	4.5	3.2	
50.0~60.0	92.3	60.3	9.6	8.5	69.2	435.6	81.6	35.6	65.2	8.2	6.7	
60.0~70.0	96.0	41.2	4.9	4.1	51.9	456.8	92.8	44.2	81.3	16.4	15.1	尾酒
70.0~80.0	99.2	22.2	2.8	2.3	32.0	468.5	103.4	52.6	91.7	20.1	20.6	

1.2 样品处理步骤

用移液管精确量取 10ml 酒样加入改良的巴勃科克(Babcock)瓶^[3]中(见图 1),加入 1.0ml 体积比为 1:1 的乙醚与戊烷的混合溶剂,1.0ml 浓度为 1.50mg/ml 的橙花醇和 0.50mg/ml 的硬脂酸甲酯的双内标溶液,再加入 10ml 饱和食盐水,振荡 200 次,静止分层,在瓶侧管内再加入饱和食盐水至液面接近瓶颈部,4000r/min 离心分层 5min,再适当加入饱和食盐水,使溶剂层进入瓶顶部的厚壁毛细管内,供 GC-MS 分析。

1.3 定性定量分析

采用美国 Finnigin MAT 4610B 型色谱质谱(GC-MS-DS)联用仪。

1.3.1 气相色谱条件 氮气为载气,流速 1ml/min,30m 弹性石英毛细管柱 PEG-20m, I. D. 0.25mm. 起始温度 40℃,保持 2min,以 5℃/min 的升温速率升温至 150℃,再以 10℃/min 的升温速率升至 190℃,保持 30min. 气化室温度 230℃,分流比 30:1.

1.3.2 质谱条件 电离方式 EI,电子能量 70eV,灯丝发射电流 0.25mA,电子倍增器电压 1050V,接口温度 200℃,离子源温度 190℃,扫描速度全程 33~500AMU/S.

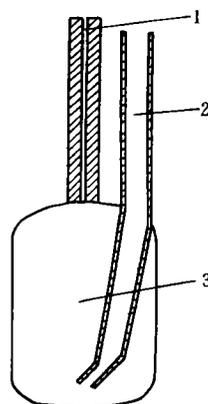


图 1 改良巴勃科克(Babcock)瓶示意图

1 厚壁毛细管 2 侧管 3 瓶体

2 结果与讨论

2.1 大粒酒与调香酒各馏分的分析

根据 GC-MS 总离子流图,采用峰面积归一化方法,以橙花醇和硬脂酸甲酯为双内标,二个高级脂肪酸酯以硬脂酸甲酯为内标,其余组分以橙花醇为内标,分别计算出各馏分主要香味成分,结果见表 1,表 2.

2.2 白酒固态蒸馏的特点及乙醇的馏出规律

目前我国白酒固态蒸馏仍采用传统的蒸馏器(俗称“酒甑”)和冷却器组成的蒸馏装置。酒甑为圆台形(或称花盆状)桶身,下部为甑篦,支撑着蒸馏的物料,即固态发酵的酒醅。蒸馏过程大致为:发酵好的固态酒醅在加入破碎的粮粉以及稻壳拌合均匀后,由工人用木锨按蒸汽上升穿过酒醅的方式一层层均匀地铺撒在甑内,上满酒醅后盖甑盘,在冷却器的出口按

“酒花”(经验型的酒度大小)截取酒头、酒身、酒尾等馏分,酒尾再回到下一甑锅底。调香酒蒸馏时,在酒身和酒尾之间再收集酒度较低的软酒,回到下一甑调香酒的锅底,并将当天蒸出的糙子酒酒身回到调香酒蒸馏的锅底,以提高己酸乙酯等香味物质的提出率。整个过程从上甑到吊酒、拉尾存在着诸多因素的影响,是个不稳定的过程。其蒸馏方式属于简单的间歇蒸馏,但蒸馏原理极为复杂,不同于一般的酒精蒸馏。蒸馏工艺属于“经验型”。

传统的固态发酵和固态蒸馏工艺得到典型的中国白酒风味。国外的名酒主要是液态发酵和液态蒸馏方式生产。造成二者风味不同的主要原因在于酸、酯、醇三者的关系^[4]。

白酒固态蒸馏的任务是设法使易挥发的与不易挥发的组分,单一分子与缔合分子团,都能有效地蒸馏出来。白酒固态蒸馏,由于酒醅中含有酒精及微量香味成分,酒醅的颗粒又形成了接触面很大的填充塔,所以甑桶是一个特殊的填料塔,醅料既是填料,又是被蒸馏的物料。在白酒蒸馏中,酒醅上甑与蒸馏操作同步进行,提取酒精与多种微量香味成分也同步进行。上甑时通过水蒸汽上升穿过酒醅时,把热量传递给酒醅,酒醅中的酒精挥发,被蒸汽带动向上运动,遇到上层新盖上的冷酒醅冷凝下来,由于水蒸汽不断地将热量传递给酒醅,酒精又继续汽化向上升,尔后是探气上甑,又被冷凝下来。如此不断地以“汽化——冷凝——再汽化”的模式使酒精进行浓缩。盖盘之后,馏出的各馏分酒度与甑颈温度的关系见图2。

开始馏酒时,酒度略有上升,甑颈温度慢慢升高,酒度慢慢回降,当酒身流完,甑颈温度上升较快,同时酒度下降也较快。所以根据经验型的蒸馏工艺在馏酒身时要求“小火慢蒸”就是这个道理。同时,利用这一密切关系,也为自动控制断酒提供实现的可能。

2.3 白酒固态蒸馏中风味物质的变化规律

2.3.1 酯类物质的馏出规律 作者选择了浓香型白酒主体香中的乙酸乙酯、丁酸乙酯、己

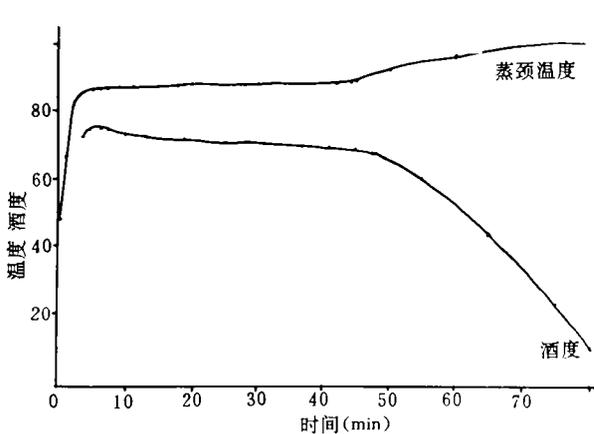


图2 馏酒过程中酒度与蒸颈温度的关系

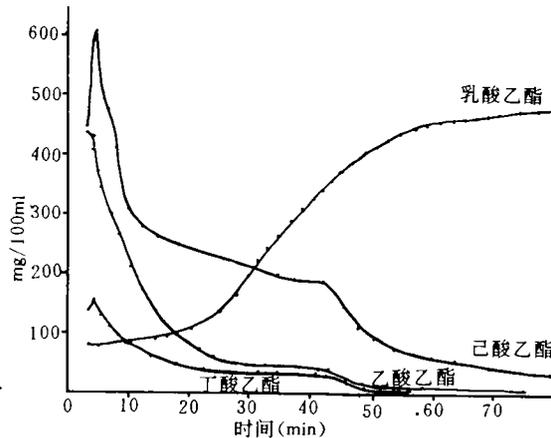


图3 “四大酯”在馏酒过程中的变化规律

酸乙酯和乳酸乙酯即“四大酯”,在馏酒过程中的变化情况作图,见图3。在“四大酯”中,除乳酸乙酯是随酒精浓度的降低而增加外,乙酸乙酯、丁酸乙酯和己酸乙酯都是随酒度的降低而降低。这是由于后三个酯分子极性较小,较难溶于水,而可以完全溶于乙醇,因此随着乙醇的馏出而馏出,随着馏分中酒度的降低而降低。而乳酸乙酯由于具有亲水的羟基,分子极性较大,易溶于水,所以其馏出规律为随着馏分酒度的降低而馏出增加。从图3中还可以看出,乙酸乙酯和丁酸乙酯由于其沸点较低,在蒸馏过程中较早蒸出,随即迅速下降。而已酸乙酯下

降稍缓慢,在整个馏酒身阶段一直维持较高含量。作为浓香型白酒香味成分最主要的己酸乙酯增加提出率对提高优质酒率有着直接的关系,也是优化蒸馏工艺的目标之一。

2.3.2 有机酸馏出规律 白酒中的有机酸对白酒风味起着重要的作用^[5]。作者选择乙酸、丁酸、己酸在馏酒过程中的变化规律列于表2。从表2中可以看出,这三个酸在前几个馏分中随酒度变化稍稍降低,之后随酒度的降低而渐渐增加,一直到结束。这是由于有机酸是极性较强的物质,有较强的亲水性,产生了“水蒸汽拖带”作用,特别在大汽追尾时,蒸出的馏分中有机酸含量较高。

2.3.3 高级脂肪酸酯的馏出规律 高级脂肪酸酯溶于乙醇,而不溶于水,是白酒加水降度后产生乳白色浑浊的主要原因。目前低度白酒在我国白酒行业是一个重点研究的课题。在白酒固态蒸馏过程中,高级脂肪酸酯在酒度较高的酒头较集中馏出,酒身中含量较低,而由于“水蒸汽拖带”作用,特别是大汽追尾时,在酒尾含量也较高,出现“二头高,中间低”的情况,见表2中的棕榈酸乙酯和油酸乙酯在各馏分中的变化情况。截取高级脂肪酸酯含量较低的酒身前中部分馏分,用水稀释降度至酒度分别为45°、35°、25°时,置冰箱冷藏室,均没有出现浑浊。因此取馏酒中部分馏分单独贮存,勾兑稍加处理的调香酒头就可以使低度白酒清澈透明。同时进一步探索改造蒸馏设备及蒸馏工艺,亦可使白酒直接降度成为现实。

参 考 文 献

- 1 徐岩. 酿酒. 1991, (1): 20~30
- 2 蔡定域. 酿酒工业分析手册. 轻工业出版社, 1988
- 3 黄伟坤. 食品检验与分析. 轻工业出版社, 1989
- 4 周恒刚. 酿酒. 1995, (2): 1~4
- 5 沈尧伸, 于振法等. 酿酒. 1995, (2): 39~41

Study on Fractional Change in Process of Traditional Distillation of Chinese Liquor

Wang Linxiang Tang Jian Yuan Shengshu Liu Yangmin
(Center Research and Design Institute)

Abstract 25 fractions in process of traditional distillation of liquor were collected, and changeable rule of 9 main components of liquor aroma in the distillation are found by GC-MS with imporvable Babcock bottle method. It was provided scientific basis for raising the yields of alcohol and flavor compounds.

Subject-words Distillation spirits; Extractive metallurgy; Aromaticity-constituents