

黄酒纯生低温大容量陈酿的研究

黄庭明,刘盈福,周建明,陈峰

(江苏张家港酿酒有限公司,江苏 张家港,215631)

摘要 以低温(-5℃)和纯生陈酿两方面为出发点,研究了低温对黄酒非生物稳定性和氨基甲酸乙酯(EC)含量的影响,纯生陈酿(黄酒不经过煎酒,直接入罐陈酿)对EC含量的影响。结果表明:纯生陈酿降低了黄酒中EC的初始含量,低温陈酿降低了EC的生成速度,纯生低温陈酿2年黄酒中EC的平均含量仅增加10%左右,而经过煎酒的常温陈酿2年黄酒中EC含量增加8倍以上;且低温陈酿能提高黄酒的非生物稳定性。在此基础上,研发低温陈酿罐(300 m³)并进行生产应用,结果表明:黄酒不经过煎酒,采用纯生低温陈酿能够实现对EC含量的有效控制,且提高了非生物稳定性,黄酒的基本理化指标和感官品质完全符合要求。

关键词 大容量陈酿;纯生;低温;氨基甲酸乙酯

新生产的黄酒需要经过一段时间贮存,黄酒陈酿是黄酒酿造过程中的一个重要工序。黄酒传统的陈酿方式为陶坛贮存,该方式有2个弊端:陶坛陈酿室内每年的损失在3%左右,室外可达5%,陶坛封口所用的棉纸、竹壳、荷叶等材料,易破损或被风化,如控制不好,损失增大;陈酿堆放一般需要专用的库房和场地,并处于常温状态。近年来,江苏张家港酿酒公司在充分试验的基础上大胆采用大容量陈酿技术,即大罐贮存^[1],该方式在酒损、占地和劳动生产率方面都有显著优势。

陈酿过程中的非生物稳定性是影响黄酒品质的主要问题之一,非生物稳定性即浑浊和沉淀明显表现为冷冻稳定性、氧化稳定性和热稳定性。研究认为,黄酒中的蛋白质与多酚所形成的缔合物是影响酒体非生物稳定性的最主要因素。而蛋白质中又以凝固蛋白质与多酚的氧化结合最为突出,特别是低温时,酒中常析出大量沉淀物^[2]。目前提高黄酒非生物稳定性的方法主要从去除酒中多余的蛋白质和多酚入手,方法有超滤、微滤及添加吸附剂吸附、冷冻凝固等,实验表明超滤和微滤方法只能去除少量蛋白质,对多酚几乎没有作用。本研究采用低温陈酿黄酒提高其非生物稳定性^[3]。

陈酿过程中发生许多重要的物理化学变化:水分子和酒精分子缔合,构成大分子结合群,降低了酒精分子的活度,使酒味柔和;糖类与含氮化合物结合生成

类黑精,又称美拉德反应,这类反应使酒的色泽在陈酿过程中逐步加深;有机酸与醇类物质化合成各种酯,这是黄酒陈酿后酯香的主要来源,如乙酸乙酯、己酸乙酯;醇氧化成醛,醛再氧化成酸,这类物质是陈年黄酒的典型香气物质之一^[4-5],黄酒陈酿前大都经过煎酒工序,破坏了这些氧化酶的活性。然而,陈酿过程中也会产生微量有害物质,如氨基甲酸乙酯(EC)^[6]。

EC为氨基酰胺化合物与醇类物质的反应产物,氨基酰胺化合物主要为尿素、瓜氨酸、氨基酰胺磷酸、尿膜素等。研究表明,90%的EC是由尿素与乙醇反应生成的。EC为2A类致癌物,其对人类健康的影响受到世界卫生组织(WHO)的重视。国际上已有部分国家制订了在酒中的限量标准,我国尚未制定此标准,但对EC的控制已引起了行业的普遍重视。影响黄酒中EC含量的因素主要有:温度、陈酿时间、发酵时尿素的产生量、pH、乳酸菌的污染等^[7-9]。

本研究试图通过对黄酒非生物稳定性及产生EC的关键因子温度的控制来实现对EC的有效控制,新酒不经过高温煎酒,直接经过降温至-5℃低温陈酿,而张家港酿酒有限公司具有的大容量陈酿技术,能够有效提高陈酿的生物稳定性,为本研究的成功提供了技术支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料及仪器设备

试验用黄酒:沙洲优黄半干型基酒。

仪器设备:10 L小试罐(不锈钢自制),500 L中试罐(不锈钢自制),高压液相色谱仪(Agilent Tech-

第一作者:硕士,高级工程师(本文通讯作者,E-mail:mmaj63@qq.com)。

收稿日期:2015-0- , 改回日期:2015-0-

nologies,配荧光检测器);Agilent 1260 Infinity 荧光检测器(Agilent Technologies);浊度仪 WGZ 啤酒浊度仪,上海科德光电技术有限公司;冰箱,格力电器(180 L,双门)。

1.2 分析方法

1.2.1 酒样强化混浊浊度测定

60 ℃ 24 h、0 ℃ 24 h 作为一个强化循环,分别测定不同循环次数时的浊度。

1.2.2 氨基甲酸乙酯的测定

高效液相色谱荧光检测法^[10]。取 1.0 mL 样品加入 0.4 mL(0.02 mol/L)占吨醇溶液和 0.1 mL(1.5 mol/L)HCl 溶液混匀,置于暗处反应约 30 min,待测。HPLC 条件为:Agilent TC-C₁₈ 色谱柱(250 mm × 4.6 mm × 5 μm)分离,流动相 A:0.02 mol/L 乙酸钠水溶液,流动相 B:乙腈溶液,V(乙腈):V(水)=80:20,进行梯度洗脱,流动相梯度(0~18 min,流速为 0.45 mL/min,A 相为 55%,B 相为 45%;18~19 min,流速为 0.6 mL/min,A 相为 50%,B 相为 50%;19~25 min,流速为 0.6 mL/min,A 相为 0%,B 相为 100%;25~30 min,流速为 0.45 mL/min,A 相为 55%,B 相为 45%);荧光检测入射光波长为 233 nm,发射光波长为 600 nm;荧光反应时间为 6 min。

2 结果分析与讨论

2.1 低温陈酿对非生物稳定性的影响

采用 500 L 低温罐进行冷冻陈酿试验,在不同时期分别取样,按照方法 1.2.1 进行强化混浊浊度测定,判定其非生物稳定性的变化。结果见表 1。

表 1 -5 ℃低温陈酿黄酒强化混浊浊度测定结果(EBC 单位)

Table 1 Turbidity of Chinese rice wine stored at -5 ℃ during enhancement experiments

冷冻时间	未冷冻	1周	2周	1月	2月	3月	4月
1个周期	1.54	0.79	0.56	0.45	0.40	0.38	0.39
2个周期	2.01	0.95	0.82	0.73	0.68	0.65	0.61
3个周期	2.43	1.09	0.91	0.90	0.84	0.79	0.74
4个周期	2.72	1.26	1.15	1.10	0.98	0.94	0.89
5个周期	3.15	1.44	1.36	1.31	1.26	1.23	1.18

随着冷冻时间的延长,黄酒的非生物稳定性明显提高,尤其在冷冻的初始 2 周,仅 1 个测试周期,浊度就相差 3 倍,随着冷冻时间的延长变化逐渐减

小,因此,低温陈酿是黄酒生产中提高非生物稳定性的有效方法,该方法同样可用于对黄酒稳定性的预测。

2.2 低温陈酿 EC 变化的小试与中试

黄酒中 EC 已越来越引起人们的重视,如果不加以有效控制,过高的含量必将给黄酒的安全性带来隐患。目前研究控制方法主要从控制发酵液中尿素产生量着手,如通过添加尿酶降解尿素或选育低产尿素的酵母菌等,但这些方法目前仍未在行业中普遍推广应用。而陈酿时间对于优质的黄酒口感是必须的,缩短陈酿时间虽然可以减少 EC 的产生,但将牺牲黄酒的口感和香气。据报道,70% EC 是在煎酒和陈酿过程中产生,而煎酒温度高、煎酒时间长、以及陈酿温度高都会加速 EC 的产生,煎酒温度每增加 10 ℃,EC 含量几乎增加 1 倍;新酒中 EC 含量是很低的,而随着时间的延长,含量逐渐增加,仅 3 年的陈酿黄酒 EC 含量就是新酒的 4 倍,陈酿 9 年是新酒的 12 倍^[7-9]。

2.2.1 低温陈酿 EC 变化的 10 L 罐小试

张家港酿酒有限公司自 2009 年开始进行对黄酒纯生低温陈酿的小试与中试,小试是在 5 只自制 10 L 不锈钢罐内进行,分别装入不同批次的酒样,酒样不进行煎酒,置于 -5 ℃ 冰柜中,按预先制定的抽样时间表抽样,采用方法 1.2.1 对其进行非生物稳定性测定,每个试样同时进行对照实验,条件为正常煎酒且常温陈酿,得到了满意的结果,纯生低温陈酿小试结果见表 2,对照试验结果见表 3。从表中可见,新酒不经过煎酒,降低了起始的 EC 的含量,采用了低温陈酿,降低了 EC 的生成速度,在近 2 年的期间内 EC 含量平均仅增加 10% 左右,而经过煎酒的常温陈酿 2 年后 EC 含量增加 8 倍以上,特别是煎酒工序 EC 增加 3 倍以上。

2.2.2 低温陈酿 EC 变化的 500 L 罐中试

在取得小试实验数据的基础上,利用现有的生产冷冻系统,采用非生物稳定性试验罐,进行 500 L 中型放大试验,以验证小试结果。中试结果见表 4。

500 L 试验进行了 2 批,表中数据为平均值,在 12 个月与 24 个月时进行了品评,口感与醇香正常。

从表 4 中数据可看出,中试结果与小试结果完全重合,而其他指标均保持正常。表明黄酒不经过煎酒工序,采用纯生低温陈酿完全可以实现对 EC 的有效控制。

表2 纯生黄酒低温陈酿10 L 试验结果

Table 2 Content of EC, acid, total sugar and alcohol in ageing draft rice wine at low temperature

样品	指标	酒龄/月								
		新酒	3	6	9	12	15	18	21	24
1#酒样	EC含量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	15.0	18.5	17.6	17.8	18.8	18.9	20.0	20.2	19.4
	酸度(以乳酸计)/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	5.5	5.8	5.7	5.2	5.9	5.3	5.7	5.5	5.8
	总糖(以葡萄糖计)/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	20.0				20.3				20.2
	乙醇体积分数/%	17.1	17.2	16.9	17.0	17.2	17.8	17.1	17.2	17.0
2#酒样	EC含量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	11.0	10.5	10.6	9.8	10.8	9.9	10.5	10.2	10.6
	酸度(以乳酸计)/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	4.5	4.3	4.2	4.2	4.3	4.3	4.4	4.2	4.3
	总糖(以葡萄糖计)/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	22.3				21.8				21.3
	乙醇体积分数/%	16.5	16.3	16.8	16.6	16.6	16.5	16.6	16.7	16.6
3#酒样	EC含量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	9.0	11.5	10.6	12.0	10.8	10.9	11.5	11.2	10.2
	酸度(以乳酸计)/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	5.1	5.0	5.5	5.0	5.3	5.2	5.1	5.5	5.0
	总糖(以葡萄糖计)/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	16.8				17.5				16.3
	乙醇体积分数/%	17.8	18.2	17.5	17.8	17.6	17.6	17.5	18.0	18.1
4#酒样	EC含量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	13.0	14.5	12.7	14.2	12.5	12.9	13.2	13.5	13.8
	酸度(以乳酸计)/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	4.3	4.0	4.5	4.1	4.6	4.2	4.0	5.2	4.3
	总糖(以葡萄糖计)/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	15.9				15.4				16.3
	乙醇体积分数/%	18.5	18.0	18.3	17.9	17.6	17.8	17.9	18.2	18.2
5#酒样	EC含量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	12.0	7.5	11.5	10.2	11.1	11.9	9.8	10.9	13.0
	酸度(以乳酸计)/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	5.6	7.4	6.1	7.5	6.4	7.5	7.8	5.6	7.1
	总糖(以葡萄糖计)/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	15.0				17.5				18.3
	乙醇体积分数/%	17.6	16.3	17.0	17.2	17.0	18.3	16.9	16.9	18.1
5个样平均	EC含量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	12.0	12.5	12.6	12.8	12.8	12.9	13.0	13.2	13.4
	酸度(以乳酸计)/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	5.0	5.3	5.2	5.2	5.3	5.3	5.4	5.2	5.3
	总糖(以葡萄糖计)/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	18.0				18.5				17.4
	乙醇体积分数/%	17.5	17.2	17.3	17.3	17.2	17.6	17.2	17.4	17.6

表3 正常煎酒常温陈酿对照试验 EC 含量

Table 3 Content of EC in ageing rice wine at normal temperature before and after boiling 单位: $\mu\text{g}/\text{L}$

酒龄/月	煎酒前	煎后酒	3	6	9	12	15	18	21	24
1#	13.9	42.3	50.7	58.9	67.4	75.8	83.1	90.3	98.8	106.5
2#	11.3	48.6	52.3	58.1	64.7	70.9	76.2	82.0	88.3	95.6
3#	9.8	25.6	48.3	60.3	69.1	77.2	68.6	76.9	87.2	90.7
4#	12.6	36.3	47.9	57.2	67.2	79.5	85.8	90.1	96.7	103.2
5#	12.2	50.3	54.6	63.2	75.9	84.7	96.5	101.4	108.3	115.9
平均	12.0	40.6	50.8	59.5	68.9	77.6	82.0	88.1	95.9	102.4

表4 纯生黄酒低温陈酿500 L 试验结果

Table 4 Content of EC, acid, total sugar and alcohol in ageing rice wine at low temperature from 500L fermentation tank

酒龄/月	EC含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	酸度(以乳酸计)/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	总糖(以葡萄糖计)/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	乙醇体积分数/ %
新酒	10.4	4.8	37.0	18.5
3	11.5	5.1		17.9
6	12.1	5.2		18.3
9	11.8	5.4		18.5
12	11.3	4.3	36.3	18.2
15	11.9	4.6		18.1
18	11.0	4.7		18.3
21	11.2	4.9		18.4
24	11.4	5.3	36.7	18.3

2.3 大容量纯生低温陈酿罐的研制及应用

低温陈酿的关键是研制低温陈酿罐,张家港酿酒有限公司在经小、中试的基础上结合常温大容量陈酿罐的

特点,于2012年设计研制了低温陈酿罐,单罐容积达到300 m³,主体采用食品级304B不锈钢材质,底部基础衬垫防腐枕木,纯生低温陈酿工艺见图1。大容量陈酿与陶坛陈酿的比较见表5。结果表明,大容量陈酿每年的损失不超过0.5%,占地不到陶坛陈酿的1/10,劳动生产率是陶坛陈酿的15倍,具有无可比拟的优点。

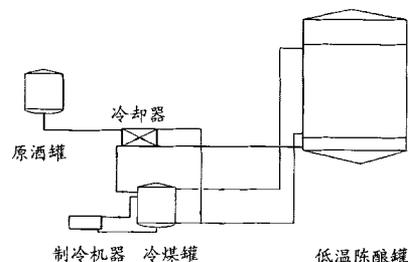


图1 纯生低温陈酿工艺流程

Fig.1 Technological processes for ageing rice wine at low temperature

表5 大容量陈酿与陶坛陈酿的比较

Table 5 Comparison of large tank storage and pottery jar storage

指标	陶坛陈酿	大容量陈酿
3年耗损/%	8~10	0.5
劳动生产率/(人工·t ⁻¹)	0.45	0.03
场地占用/(m ² ·t ⁻¹)	1.2	0.09
能源消耗/(吨蒸汽·t ⁻¹ 酒)	0.15	0.05
耗电/(度·t ⁻¹)	3	0.6
污水排放/(t污水·t ⁻¹ 酒)	0.25	0.01

2012年江苏张家港酿酒有限公司对纯生低温陈酿进行了大规模生产试验,试验规模达9 000 t,通过跟踪检测,主要理化指标与小、中试接近,表6为300 m³纯生低温陈酿主要理化指标跟踪检测结果。

表6 300 m³纯生低温(-5℃)陈酿指标跟踪Table 6 Content of EC, acid, total sugar and alcohol in ageing rice wine at -5℃ from 300 m³ fermentation tank

酒龄/ 月	EC含量/ (μg·L ⁻¹)	酸度(以乳酸计)/ (g·L ⁻¹)	总糖(以葡萄糖计)/ (g·L ⁻¹)	乙醇体积分数/ %
新酒	10.1	5.8	13.5	18.5
1	10.6	5.4	13.0	18.2
2	9.7	5.6	14.0	18
3	11.0	5.3	14.2	18.3
4	10.3	5.5	13.5	18.6
5	10.9	5.6	13.8	18.5
6	10.8	5.5	13.2	18.3
7	10.9	5.7	13.6	18.3

实验过程中,温度的实际控制范围为-2~-8℃,从检测结果看,纯生低温陈酿能有效控制黄酒在长时间陈酿过程中产生EC的量,在低温情况下,陈酿1~2年EC的量一般增加10%左右,大大低于经过煎酒和常温陈酿的酒,同时又会使非生物稳定

性得到较大提高。

经三杯法品评,低温陈酿黄酒与同时间常温陈酿的酒几乎没有差别,完全符合黄酒陈酿的要求。

由于低温罐在设计时充分考虑了保温措施,在冬季几乎不要控温,即使在盛夏,平均日温升仅0.2℃,仅需配备30万kcal/h制冷机就可,增加的能耗并不多。

由此可见,大容量纯生低温陈酿黄酒不论从技术上还是经济上都是切实可行的,值得在行业中进行推广。本研究中大容量低温陈酿工艺已由江苏张家港酿酒有限公司申请专利保护。

参 考 文 献

- [1] 范伟国,张艳梅,乔新建,等. 大容量不锈钢罐贮存黄酒的研究及应用[J]. 酿酒科技,2014,(5):67-70.
- [2] 王一菲,林峰,蔡小芸. 黄酒非生物稳定性主要影响因素的研究[J]. 嘉兴学院学报,2012(3):66-69.
- [3] 林峰,白少勇. 黄酒非生物浑浊和沉淀的特点与解决方法[J]. 酿酒科技,2005(10):68-74.
- [4] 兰玉倩,薛洁,江伟等. 黄酒陈酿过程中主要成分变化的研究[J]. 中国酿造,2011(5):165-170.
- [5] 王益翔. 浅谈黄酒的陈酿[J]. 酿酒科技,1999(3):56-57.
- [6] 新浪网 <http://news.sina.com.cn/o/2012-06-20/093924625951.shtml>
- [7] 吴世嘉,王洪新. 发酵食品中氨基甲酸乙酯的研究进展[J]. 化学与生物工程,2009(9):15-19.
- [8] 巫景铭,洪瑞泽,马丽辉,等. 黄酒生产中氨基甲酸乙酯的监测与控制[J]. 酿酒,2011(3):64-67.
- [9] 刘俊. 中国黄酒中氨基甲酸乙酯控制策略及机制的研究[D]. 无锡:江南大学,2012.
- [10] 钟其顶,姚亮,熊正河. 采用GC/MS和HPLC-FLD2种方法测定黄酒中的EC含量[J]. 食品与发酵工业,2007,33(3):115-119.

Study on ageing Chinese rice wine treated at low temperature without boiling

HUANG Ting-ming, LIU Ying-fu, ZHOU Jian-ming, CHEN Feng

(Jiangsu Zhangjiagang Brewery Co.,LTD, Zhangjiagang 215631, China)

ABSTRACT The present work aimed to study storage mode of Chinese rice wine, including storage temperature, storage tank and draft rice wine without boiling. Lab test, pilot test and industrial tests were carried out. After clarification process, Direct storage of Chinese rice wine could reduce the initial content of ethyl carbamate (EC), and ageing at low temperature (-5℃) could decrease EC production rate. The EC average content in draft rice wine was increased only about 10% after ageing two years at -5℃, while the content increased more than 8 times in boiled rice wine after ageing two years under room temperature. Moreover, the non-biological stability of rice wine could be advanced after ageing at low temperature. Furthermore, 300 m³ storage tank for ageing draft rice wine at low temperature was developed and utilized. The results showed that EC content could be controlled effectively. Overall, the physicochemical indexes and sensory evaluation were in full compliance with the requirements.

Key words ageing; draft rice wine; low temperature; ethyl carbamate