采用皂化返滴定

酯的快速检测要求。

企业家日报 热线电话:028-87369123 监督电话:028-87363110 运营邮箱:3086645109@qq.com

2017年4月22日 星期六



酒人小传 | Brinkers biography

曲为酒骨 匠心酿造

-访贵州珍酒酿造有限公司制 曲师李长生

■ 王文娟

众所周知,酱香型白酒酿造工艺极其复 杂,一曲二窖三工艺,每一环都有几十道工序, 而其中的曲被誉为酒之骨,充分说明了"曲"的 重要性。因为曲决定了酒的香味,曲里面的微 生物和微量元素决定了酒的风格和味道。从 1981年进入珍酒厂到现在,36年来,李长生已 经成为一位资深制曲专家,心中装的满满的都 是"珍酒制曲经"。

传承传统制曲工艺

1981年,22岁的李长生从贵州省都匀调 回了遵义,落脚在了当时在遵义北郊十字铺还 在进行科学试验的茅台易地试验厂, 进入了 "制曲部"。通过去茅台酒厂参观学习,跟着张 支云老师一步一步地学制曲,李长生知道了制 曲技术是我国特有的民族遗产,最早可上溯于 殷周时代。《齐民要术》中记载了九种酒曲生产 技术,其中8种以小麦为原料。而这些落到实 处时,却是各种复杂和磨练人。李长生从来也 没想过,原来酿造一瓶酒,光是制曲这一项居 然会有这样的不容易。

首先精选优质小麦,磨碎后加水拌母曲配 料,再踩曲成形,最后入仓,高温发酵40天后 拆曲,检验合格的曲药再继续贮存6个月,经 过碾磨,经检验合格后,才算制曲成功,送制酒 车间进行下一步操作。

李长生顶住艰辛,全心投入学习制曲。从 小麦的碎度把控做起,小麦应该有多碎,大了 不行小了也不行;加母曲和水分的监测,达到 多少量适度;发酵房的温度控制,当时没有仪 器,全靠人工掌握;压曲、入仓、翻仓、拆曲,李 长生跟着老师傅们认真学习每一个制曲的工 艺流程,付出了全部的心血投入到其中,用力 做用心琢磨。一步一步终于从外行转变成了懂

边学边做边思考,根据酒厂的地理位置, 李长生向当时的珍酒厂负责人提出,为了保证 质量,应该把制曲过程从机械制曲改为人工制 曲,通过赤脚踩曲,达到四边紧中间松的工艺 要求,更适合于微生物的生长,从而提高曲香

在曲块的发酵过程中, 李长生还提出,应 该根据当地气候条件,按季节不同,对仓库结 构、地面设置、层高、母曲配比作出调整,让曲 块更天然更醇和。李长生的意见得到了领导的 支持和采纳,珍酒酿造在传统工艺上又有了更 适用的经验。

再苦再累也愿意

有一种说法叫"粮为酒本、曲为酒骨",曲 和老百姓家里蒸馒头用的酵母是一类东西。 "制曲就是制曲药,是酿造白酒过程中的重要 原料,曲药的质量直接影响酒的质量。"当上制 曲车间主任后,身为大曲的把关人,李长生深 知曲药在酿酒过程中的重要性,一直严守质量 关,一丝不苟地保证曲药的质量。

曲药是由百分之百的小麦为原料制成。拿 到原料时,就要对小麦进行筛选,除掉杂质,然 后润粮、粉碎、加水拌和、压缩……为了让制出 的曲更天然,李长生一直要求所有的制曲工人 严格按照传统的生产工艺操作,加水拌和和压 缩是完全由人工完成,对工人的体力要求高, 更费事费时。但对于这些,珍酒厂从领导到工 人,都表示:只要是为了珍酒的品质,再苦再累

2009年华泽集团收购珍酒厂后,李长生根 据新气候条件下的大环境,对制曲工艺参数进 行了修订,使之更适应生产需要,大曲质量得 到了季克良老先生的高度赞赏,认为他在珍酒 厂制曲车间看到的大曲:"比想象中的还要

匠人匠心为制曲保驾

说是制曲车间主任,可在工作时,李长生 在一线工作起来和其他工人也没什么两样。 "凡事都要去做,要做了才能准确地了解生产 过程中的问题。"在珍酒厂工作的35年,李长 生把更多的时间、精力都贡献给了工作。经常 是工人还没到岗,李长生就已经到了车间;工 人们下班了,他还要去车间巡查。去看制好的 曲块,去发酵房转转,检查温度,确保发酵正常 进行。

多年来,李长生始终坚持研究制曲工艺, 坚持将传统工艺与现代技术相结合,不断优化 制曲工艺。在李长生的带领下,制曲车间工人 们在生产操作上,严格执行工艺要求,从每个 细节抓起,不断总结和分析,使曲药的质量稳 步提高,为珍酒品质的提升提供了保障。

"踏实做事,精益求精,每一步都践行一个 制曲工匠的本份,才能最终酿造出让市场满意 的珍酒。"李长生是这样说的,也是这样做的。 "累积点滴不断改进,才能创造出完美品质。 回顾自己36年的制曲经历,李长生说,想要做 好,只有不断总结、不断寻找问题。珍酒要发 展,不仅要坚守传统技艺、培养工匠,也要不断 的创新,用科学的技术做到对部分传统工艺的 更精确把控。正是对工匠精神的执着坚守,珍 酒的金字招牌才越磨越亮,才得以经受住市场 洗礼,永葆青春。

原酒之形 | Vinification

探究酒醅中总酯含量检测方法

■ 戴诗皎 王晓慧 罗霞

酯类是中国白 酒的主要风味物 质,其含量约 法测定了酒醅中总酯的含量, 占白酒风味 并利用近红外光谱技术建立了酒醅总 物质总量的 酯的快速检测方法。通过解析不同酒醅 75% —95% 。酒中的风 样品的近红外光图谱,采用 MF 和 NCL 光 味物质是 谱前处理方法对光谱进行了平滑和去噪处 决定白 酒香气、 理,用偏最小二乘(PLS)算法建立了酒醅总酯 口感和风 的近红外模型。模型的决定系数 R2 为 格的关键。 97.15%, 预测标准偏差 (RMSEP)为 除了原料 中含有酯类 0.07%,表明建立的模型可靠,预测效果 外,大量的酯 好,能够满足白酒生产中酒醅总 类物质是在酒 醅发酵过程中由 微生物代谢产生 的。酒醅中总酯的含量 在一定程度上反映了其发酵 情况,通过测定酒醅的总酯,结合水

酵效果,从而有效地调整酿酒工艺。 酒醅检测是白酒生产过程中监测日常 生产的重要环节,一般检验的指标有:水 分、酸度、淀粉、糖份和酒精度,鲜有检测酒 醅总酯的报道。在2004年我国已成功将近 红外光谱技术应用于酒醅成分的分析,实 现了水分、酸度、淀粉、糖份和酒精度的快速 定量检测。但截至目前,还没有使用近红外 光谱仪检测酒醅总酯的报道。

分、酸度、淀粉、糖份和酒精度等指标的分

析,可以了解酒醅发酵过程的变化,以及发

1. 材料与方法

1.1 材料

试验所用材料为江苏洋河酒厂股份有 限公司浓香型大曲酒出池大茬酒醅。

1.2 仪器设备

分析天平,奥豪斯仪器(上海)有限公 司;电热恒温水浴锅,上海苏达实验仪器有 限公司;傅里叶变换近红外光谱仪,瑞士步 琦有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 酒醅总酯化学值的测定

样品预处理: 称取出池酒醅样品 10.00g, 溶于 100mL 的 95 % 乙醇中, 搅拌均 匀,常温浸泡 15 min 后(期间每隔 5min 搅 拌一次),用定性滤纸过滤,滤液备用。

总酯的测定方法采用皂化返滴定法。准 确吸取滤液 50.00ml 于 250ml 带盖磨口三 角瓶中,加2滴酚酞,以0.1mol/L NaOH滴 定至微红色,30秒不褪色(切勿过量)。再准 确加入 25.00ml 的 0.1mol/L NaOH, 充分摇 匀,装上回流冷凝管,于沸水浴中回流 30min 后冷却至室温。用 0.1mol/L 硫酸溶液 滴定过量的 NaOH,使微红色刚好完全消失 为终点,记录消耗的 0.1 mol/L H2SO4 体积 Vb。同时吸取 25.00mL 乙醇无酯溶液,按上 述方法同样操作, 做空白实验, 记录消耗 H2SO4 标准滴定溶液的体积 Va。结果计

 $\chi = ((C \times Va - C1 \times Vb) \times 0.088)/50 \times 100 \times$ 100/10×100%

式中:χ-样品中总酯的含量(以乙酸乙酯 计),%;C-NaOH的浓度,mol/L;Va-空白 实验样品消耗 H2SO4 标准滴定溶液的体 积 ,mL;C1-H2SO4 的浓度 ,mol/L (1/ 2H2SO4);0.088—与 1.00ml NaOH 标准溶 液相当的乙酸乙酯质量,g;100/10—10为所 取酒醅重量 g,100 为换算成 100g 酒醅,g。

1.3.2 近红外光谱采集

使用瑞士步琦傅里叶变换偏正干涉仪 NIRMaster 和固体测量池和自动旋转采样 系统,利用配套软件 NIRWare Operator 采 集酒醅的漫反射近红外光谱。测量波长: 4000-10000 cm -1, 仪器自动扣除内外参 比;分辨率:8cm -1;扫描次数:32次。酒醅 样品光谱采集前都进行相同的混匀、装样, 且每个样品平行测量3次。

1.3.3 光谱预处理

在收集样品的近红外光谱时,有许多的 随机噪音会带入光谱中,干扰近红外吸收强 度与样品指标的关系。本实验在进行光谱 分析时,采用 MF 和 NCL 光谱预处理方法 来消除噪音。

1.3.4 总酯模型的建立

用 723 个样品建立酒醅总酯的近红外 模型,其中482个样品为校正集,241个样 品为验证集。利用 Nircal 软件,采用偏最小 二乘(PLS)算法建立酒醅总酯的定标模型。

1.3.5 模型评价方法

模型的评价指标主要有决定系数 R2、 预测标准偏差 (root mean square error of prediction, RMSEP), 通常 R2 越接近 1,则模 型相关性越好, 预测效果好; RMSEP 越小, 表明模型预测精度越高,误差越小。其中:

$$R^{2} = \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_{Ti} - y_{pi})^{2}}{\sum_{i=1}^{n} (y_{n} - y_{\alpha})^{2}}\right) \times 100\%$$

RMSEP = $\sum_{i=1}^{n} (yTi-ypi)^2$

式中:n一样本个数;yTi一样本的实测值;

戴诗皎,女,壮族,广西 南宁人,硕士研究生,工作 单位:江苏洋河酒厂股份有 限公司,主要从事白酒生产 过程检验工作。

yPi-样本的预测值;yα-样本实测值的平 均值。

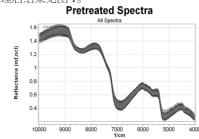
2、结果与分析

2.1 酒醅总酯化学实测值分析

酒醅总酯化学实测值见表 1,由校正集 和验证集中总酯的含量范围、平均值和标 准差可知,选取的酒醅样品范围较宽,代表 性强。(见表)

2.2 近红外光谱分析 对扫描过程中出现的异常光谱进行剔

除,并经过 MF 和 NCL 预处理后,消除了一 部分噪声的干扰,以提高模型的准确性和 可靠性。酒醅样品近红外吸收光谱经预处 理后结果见图 1。



2.3 定标模型的验证与评价

为好,预测标准偏差(RMSEP)越小,表明模 型预测精度越高,误差越小。在本分析中, 利用建立的定量模型预测 146 个样品,由图 2 可以看出,近红外光谱预测值与实测值基 本一致。酒醅总酯模型的决定系数 R2 为 97.15%, 预测标准差 RMSEP 为 0.07%, 说明 模型的预测效果很好,能满足企业在白酒生 产过程中对酒醅总酯的检测精度要求。

在建模分析中,决定系数(R2)接近于1

为了进一步验证使用近红外光谱仪检 测酒醅总酯的可靠性, 我们将预测值和实 测值进行 t 检验分析,结果表明在 0.05 显著 性水平下, 传统化学值测量方法与近红外 光谱法不存在显著性差异,说明这两种方法 不存在系统误差,因此证明了所建立的酒醅 总酯近红外模型具有良好的预测能力,可以 达到常规分析方法的精度要求。

图 2 总酯预测值与实测值相关图

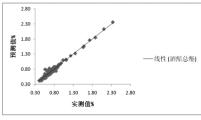


图 2 总酯预测值与实测值相关图。

结果与讨论

本研究通过皂化返滴定法,成功的检测 了酒醅中总酯的含量。利用傅里叶变换近 红外光谱技术 (FT-NIRS)结合化学计量学 软件 Nircal 建立了酒醅总酯的定量分析模 型。模型的决定系数 R2 为 97.15%, 预测标 准偏差(RMSEP)为 0.07%,表明模型的预测 效果很好,能够满足白酒生产中酒醅总酯的 检测精度要求。该近红外模型的建立,使得 酒醅总酯实现了快检,将检测一个样品的时 间由 1.5h 缩短至 30s,大大地提高了工作效

2004年近红外光谱仪开始应用于酒醅

的水份、酸度、淀粉、糖份和酒精度等指标的 分析检测,此后在白酒行业内便得到飞速的 发展,例如:应用于白酒原粮质量的测定、大 曲各指标的检测及质量的评判、白酒的打 假、原酒等级的判定和白酒中总酸和总酯的 测定等[6-9]。尽管该技术还存在一些不足, 但随着计算机技术、化学计量学等学科的不 断发展,近红外光谱技术的稳定性、重现性、 实用性和准确性将会得到不断的提高,从而 促进近红外光谱分析技术在白酒行业得到 更加广泛的应用。

校正集与验证集数据统计结果

建模集	样本数	最大值%	最小值%	平均值%	标准差%
校正集	482	3.32	0.23	0.86	0.35
验证集	241	2.36	0.42	0.76	0.28
			•		•

酿造工艺 | Vinification

智能化制曲、机械化制曲与传统制曲

曲为酒之骨, 曲药是制酒中的重要原 料,大曲又称块曲或砖曲,以大麦、小麦、豌 豆等为原料,经过粉碎,加水混捏,压成曲 醅,形似砖块,大小不等,让自然界各种微 生物在上面生长而制成,统称大曲。

什么是酱香型白酒的制曲?

所谓端午踩曲,就是每年端午时节开 始制作酒曲。端午踩曲是茅台镇正宗酱香 型白酒一个生产周期的开始,一般是端午 时节开始制作酒曲。酒曲是粮食发酵成酒 醅的必备原料。茅台镇酱香型白酒都是采 用当地优质的冬小麦制曲,在高温(一般 40 摄氏度以上)下制曲。每年端午后,酒师们 开始制造曲药。曲药以小麦为原料,先将小 麦粉碎,加入水和"母曲"搅拌,放在木盒子 里,工人站在盒子里用脚不停地踩。很多酱 酒品牌都是遵循这种古老的踩曲工艺。像茅 台、郎酒、习酒、国台、潭酒、金沙等品牌都是 遵循端午踩曲,人工踩曲的古老制曲方式。小 麦经过"踩曲"做成"曲块",用谷草包起来,进 行"装仓"。大约7天后再进行"翻仓",就是把 曲块进行上下翻转, 让每一面都能充分接触 微生物。前后一般要进行两次翻仓。40天左 右,曲块就做好可以出仓了,但是要使用的话 还需要存储3个月以上。在使用之前,要将曲 块"磨碎",越碎越好。

为什么酱香型白酒生产都说端 午制曲?



制曲时间在夏天,制曲车间里的温度 经常高达40摄氏度。高温有利于微生物的 生长,这些微生物混入曲块中分泌出大量 的酶,可以加速淀粉、蛋白质等转化为糖 分。每到夏天,制曲车间的门上爬满了一层 名为"曲蚊"的小虫,人一张口甚至能吸进 几只。制曲需要的就是这样的微生物环境。 实际上,现在的制曲,全年都可以进行。

酱香型白酒的机械制曲 是什么?

机械制曲就是要用机械化取代传统的 人工踩制大曲的方式,节省人工劳动力,很 多企业,一直在做相关尝试。早在20世纪 80年代前后,茅台酒厂就有过大规模机械 制曲的尝试。茅台酒厂的第一代制曲机是 仿照砖块成型原理制造, 曲坯是一次挤压 成型,过于紧密,发酵内外温差大,散热差, 曲子断面中心出现烧曲的现象, 曲块发酵 力低。而且制曲机械简陋、故障率高。2013 年,国台酒庄由机械制曲逐步取代人工制 曲,克服了上述问题,降低劳动强度50%以

不确定性,确保质量稳定。小麦、母曲等原 料进入制曲机自动化,压曲成型过程液压 传动,曲饼自动传出,通过托盘传输系统直 接装车入库;曲饼储存温度、湿度等指标实 现数字化全天候自动监控, 曲粉研磨标准 化生产和封闭式管道输送, 改善生产和工 作环境,降低重体力劳动,确保食品安全。

浓香型、兼香型白酒的机械制 曲什么情况?

在浓香型的洋河基地粉碎制曲二车间

现代化制曲大楼内, 汗流浃背的机械式劳 作、高粉尘笼罩下近百公斤重的粮包搬上 运下、肩挑手提的装袋搬运等场景已难觅 踪迹,取而代之的是高大的厂房架构,整齐 划一的车间布局、井然有序的机械设备以 及快速均匀的机械制曲,彻底克服了传统 人工制曲劳动强度大、曲质不稳定、卫生条 件差的不足。制曲大楼为整体设计,各环节 相互连通,从原料入仓到成品曲粉碎形成 一个有机整体,展示出现代化制曲生产的 恢宏气魄。从原辅料的处理到曲坯成型两 个系统各环节经中心控制室电脑联网控 制,真正实现了一键控制和自动化、封闭 式,员工在操作过程中真正做到足不出户, 节约了大量的人力,减轻了劳动强度,并保 证了曲的生产过程中配料更精确、拌料更 均匀、各种技术参数控制更科学,确保曲块 松紧度一致, 曲坯成型规范、统一。

为节省人力,提高生产效率,兼香型的 湖北白云边酒业于 2008 年引进了一套机 械化生产设备用以生产白云边高温大曲。

目前,国内使用机械生产高温大曲的研究 很少,没有较为成熟的资料文献。因此,对 白云边高温机械制曲的工艺研究成为我们 当前的一大重要课题。经过两年多的科学 研究和生产实践, 高温机械制曲生产的成 品曲基本达到规定的质量标准,并成功应 用于白云边酒的酿造生产。白云边高温机 械制曲工艺现已形成资料文件, 用以指导 制曲生产。

智能化制曲是什么?

制曲车间智能化生产管理系统包括设 备层、控制层、生产管理层 MES(制造执行 系统)和公司 ERP 层(企业资源计划系统)。 预期将实现以下相关功能:生产过程监控、 质量分析、能源管理、性能分析、设备管理 和成本分析。通过在线测量仪表和传感器 对生产过程中的工艺参数进行测量和控 制,保证原料小麦自动输送、自动润粮、自 动粉碎、母曲液自动混合并传送压曲设备 进行自动压曲,生曲块自动入仓发酵,发酵 条件智能控制等关键工艺环节的稳定运 转,并能在线剔除不合格品。通过生产管理 MES 系统对生产线的工艺参数、能耗参数 进行监测、记录和分析,实现生产过程监 控、质量分析和设备性能分析的功能。通过 MES 系统与公司 ERP 系统对接,实现数据 共享, 车间管理层可以了解目前的库存状 态和订单状态;公司 ERP 管理层可以根据 车间的生产数据进行成品分析。

传统的制曲生产随着现代化的科技发 展,也在进行着变革提升,今后必然会朝着低 劳动强度,高机械数字智能化的方向发展。