

# 白酒高温陶坛贮存机理探讨

程志强

(甘肃滨河九粮酒业有限责任公司, 甘肃 民乐 734500)

**摘要:** 陶坛具有多微孔网状结构和极大的表面积及其含有  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  等离子, 使陶坛对白酒贮存具有氧化、吸附和催化作用; 升高温度可增加分子的平均动能, 加快醇酸酯化、醛醇缩合、醛醛缩合等反应的速度。实践表明, 以适当的高温, 利用陶坛贮酒可加快白酒老熟, 缩短生产时间, 提高设备利用率, 增加经济效益。(孙悟)

**关键词:** 白酒; 陶坛; 高温; 贮存

中图分类号: TS262.3; TS261.4 文献标识码: B 文章编号: 1001-9286(2006)07-0069-02

## Investigation on Liquor Storage Mechanism (Stored by Pottery Jar under High-temperature)

CHENG Zhi-qiang

(Juliang Liquor Industry Co. Ltd., Minle, Gansu 734500, China)

**Abstract:** Pottery jar storage was helpful for liquor oxidation, liquor absorption and liquor catalysis because of the ions such as  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  contained in jar and its multiple-pole reticular formation and large surface area. Temperature rise could increase molecular average kinetic energy and quicken alcohol acid esterification, aldol reaction and aldehyde-aldehyde condensation. The practice suggested that adequate high-temperature and pottery jar storage could accelerate liquor aging, shorten production time, improve apparatus utilization rate, and increase economic benefits. (Trna. by YUE Yang)

**Key words:** liquor; pottery jar; high-temperature; storage

白酒作为一种蒸馏酒, 合理的贮存老熟是必要的, 也是必需的。以什么容器贮存、贮存多长时间、以多高温贮存, 一直是从事白酒行业工作人士所关注和探讨的问题, 业内的众多人士进行了各种各样的人工老熟试验<sup>[1]</sup>: 如, 河南宝丰酒厂和武汉电子仪器厂采用 5 kW 和 20 kW 微波机进行多次微波老熟处理; 洋河酒厂采用 14 MQ 兆周、功率为 80 W, 输出 50 % 的中子处理仪对瓶装酒进行高频处理; 梧州市酿酒厂采用梧州磁性材料厂生产的 Q-H20- 型和 Q-H2- 型老熟器串联进行磁场处理; 还有过冷过热处理、振荡处理及声波处理等措施。其中有些能起到一定的老熟效果, 有些效果则不佳, 总的来说效果不是太理想, 没有自然老熟的效果好。

### 1 白酒的老熟机理<sup>[1,2]</sup>

#### 1.1 物理因素

1.1.1 新蒸馏出的白酒之所以呈现出辛辣气味以及不太醇甜柔和, 主要是因为新酒含有某些刺激大、挥发性的化学物质所引起的, 新酒中含有硫化氢、硫化醇、二

乙基硫等挥发性硫化物, 同时也含有丙烯醛、丙烯醇、丁烯醛等刺激性很强的挥发性物质, 这些物质是导致新酒刺激性强的主要成分, 上述物质挥发性强, 在贮存期间能够自然挥发, 从而大大减弱了刺激性。

1.1.2 酒精和水都是极性分子, 其分子间有较强的缔合力, 并且可以通过氢键缔合成大分子结构, 其结构式为  $(\text{ROH} \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ , 即  $\text{HROHHO}(\text{ROH} \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ 。由缔合关系表明, 由于氢键的作用力加强了对乙醇分子的束缚力; 降低了乙醇分子的活度, 使白酒的口味变得柔和, 同理, 白酒中的其他香味物质也会产生缔合作用。但是分子量越大的物质, 氢键的作用力就越小。而当缔合的大分子群增加, 酒中受束缚的极性分子越多时, 酒质就会变得绵软柔和。

#### 1.2 化学因素

1.2.1 醇类的氧化:  $\text{RCH}_2\text{OH} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{RCHO} + \text{H}_2\text{O}$

1.2.2 醛类的氧化:  $\text{RCHO} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{RCOOH}$

收稿日期 2006-05-09

### 1.2.3 醇酸的酯化: $\text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH} \longrightarrow \text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O}$

在醇酸的酯化过程中,生成新的酯,可赋予白酒以酯香,增强白酒的香味。

1.2.4 醇醛缩合可以生成缩醛,降低了醇类的含量,减轻了白酒中的辛辣味,并形成和增加了白酒中的柔和香味。

## 2 陶坛贮存机理及优点<sup>[3]</sup>

### 2.1 微孔结构促进白酒的老熟

陶坛是在 750℃ 左右用粘土烧结而成,其中的有机物被烧掉,气体被排除,因而形成了许多大小不一的孔隙,正是由于这种孔隙具有网状结构和极大的表面积,使陶坛具有氧化作用和吸附作用。

氧化作用:  $\text{RCHO} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{RCOOH}$  (不排除空气的氧化)

$\text{ROH} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{RCOOH} + \text{H}_2\text{O}$

吸附作用:当贮存新酒时,陶坛中无数微孔形成的庞大表面积具有极强的吸附力,将腥味和其他异杂味吸附掉,加快了白酒的老熟速度。

随着长时间的使用,陶坛的氧化作用和吸附作用大为减弱,可以通过通风干燥一段时间进行自然活化,恢复其氧化吸附能力,可以提高贮酒效果。

### 2.2 金属离子的催化作用加快白酒的老熟

白酒中有许多性质各异的分子,在不停地高速运动,分子间的碰撞次数是巨大的(高达  $10^{33}$ ),而能够发生反应的次数是相当少的。能发生反应的碰撞是有效碰撞,能发生有效碰撞的分子称为活化分子,活化分子存在活化能。

催化作用只是加快反应速度,并不影响反应平衡常数,不同的催化剂具有特殊的选择性。实践证明,一些金属离子( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  等)对许多有机反应具有催化作用,现以酒中的酯化反应予以阐述。

如酯化反应  $\text{RCOOH} + \text{HOR} \longrightarrow \text{RCOOR} + \text{H}_2\text{O}$ ,在普通条件下直接反应是很慢的,如果加入催化剂 G,则:

$\text{RCOOH} + \text{G} \longrightarrow \text{RCOOHG}$  此反应活化能低,易进行)

$\text{RCOOHG} + \text{HOR} \longrightarrow \text{RCOOR} + \text{H}_2\text{O} + \text{G}$  (催化剂复原反应,此反应活化能低,易进行)

所以加入催化剂后,有效地加快了反应速度。

陶坛中本身存在着  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  等离子,对酒质的老熟具有催化作用,它降低了反应的活化能,从而增加了活化分子数,单位时间内的有效碰撞次数增多,加快了化学反应速度,促进了酒质的老熟。

酯化反应:  $\text{RCOOH} + \text{HOR} \xrightarrow[\text{催化}]{\text{Ni}^{2+} + \text{Cu}^{2+}} \text{RCOOR} + \text{H}_2\text{O}$

缩合反应:  $\text{RCHO} + \text{R}'\text{CHO} \xrightarrow[\text{催化}]{\text{Ti}^{4+}} \text{RCHOHCH}_2$

( $\text{R} - \text{CH}_3$ )CHO 醛醛缩合)

$\text{RCHO} + 2\text{R}'\text{OH} \xrightarrow[\text{催化}]{\text{Ti}^{4+} + \text{Cu}^{2+}} \text{RCH}(\text{OR}')_2 + \text{H}_2\text{O}$  (醛醇缩合)

因此,陶坛具有三大作用:氧化作用、吸附作用和催化作用,这是其他贮酒容器无法比拟的。

## 3 温度对白酒老熟的影响

### 3.1 温度对化学反应速度的影响<sup>[4]</sup>

一般来讲,温度可以使化学反应速度加快,温度每升高 10℃,反应速度增加 2~4 倍(范特荷夫近似规则:  $k_{i+10}/k_i = 2 \sim 4$ )。

根据活化能和碰撞理论:要发生化学反应,碰撞分子所具有的总动能必须至少等于活化能,才可能发生化学反应,除了一些催化剂可以降低活化能而发生化学反应外,还可以升高温度来增加分子的平均动能,增加可发生有效碰撞的分子数,所以,一般来说,化学反应随温度的升高而加快。但不是绝对的,有些反应随温度的升高而下降。

### 3.2 温度对白酒老熟速度的影响

白酒是一个复杂的体系,不同的物质间进行着复杂的反应,依据经验和测定分析,其主要的反应如醇酸酯化反应、醛醇缩合反应、醛醛缩合反应等,在升高温度后,其反应速度大幅提升(由室温 20℃ 升到 50℃,依据范特荷夫近似规则化学反应速度可提高 6~12 倍)。

为了系统地研究陶坛、温度对白酒老熟速度的影响,甘肃滨河食品工业集团的科技工作人员设计以陶坛为贮酒容器,40~60℃ 高温贮存 2~3 个月,取样对照品尝,认为醇厚绵甜、窖香突出,效果不错。后经白酒权威人士沈怡方等人的品尝鉴定,一致认为,用此法贮存 2~3 个月的新酒,完全可以达到自然老熟一年的效果,是白酒贮存方法的一次革新。

由此可见,充分利用陶坛贮酒的优异性能,在加以适当的高温,完全可以大幅加快白酒的老熟,可以缩短生产时间,提高设备的使用率,减少资金的占用,有很好的经济效益。

### 参考文献:

- [1] 刘建利,等.曲酒生产技术[M].郑州:河南科学技术出版社,1993.
- [2] 沈怡方,等.白酒生产技术全书[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
- [3] 杨小柏,等.陶瓷容器机理探讨[J].酿酒科技,2001,(3):39-40.
- [4] 陈荣三,等.无机及分析化学(第二版)[M].北京:高等教育出版社,1985.