

# 也谈清香型白酒贮存过程中的物质变化

张和笙

(福建厦门安发陈高酒业有限公司,福建 厦门 361004)

摘要:对清香型白酒贮存过程的物质变化进行研究,认为清香型白酒贮存过程中,总酸逐渐升高,总酯逐渐下降,后期趋于平稳状态,低度酒比降度酒升、降幅度明显,高级醇有先上升后下降趋势。

关键词:清香型白酒;贮存;物质变化

中图分类号:TS262.32;TS261.4

文献标识码:A

文章编号:1001-9286(2003)04-0058-02

## Discussion on the Compounds Changes in the Storage of Fen-flavor Liquors

ZHANG He-sheng

(Anfa Chen'gao Wine Industry Co. Ltd., Xiamen, Fujian 361004, China)

**Abstract:** The compounds changes in the storage of Fen-flavor liquors were investigated and the results indicated that the contents of total acids increased gradually and the contents of total esters decreased gradually and the decrease trend tended to be stable in anaphase, low alcohol liquor had evidently higher decrease and increase range than alcohol-dropping liquor, and the contents of higher alcohols increased firstly and dropped latter. (Tran. by YUE Yang)

**Key words:** Fen-flavor liquor; storage; compounds change

### 1 白酒的贮存目的

蒸馏后未经贮存的新酒饮后总感觉燥辣、暴糙、不绵软、不醇和,香味未能体现。究其原因主要来自游离乙醇的刺激性和杂质物质的干扰。白酒在贮存老熟过程中可以克服这些不良因素。在贮存中还发生化学变化,其结果是达到各香味物质的动态平衡,化学变化的利弊尚待探讨。

#### 1.1 乙醇—水的氢键缔合

众所周知,白酒系酒精、水和微量香味成分组成。新蒸馏的白酒开始时是以游离单个乙醇分子体现并存在于酒精水溶液中。单个乙醇分子活性大,自由度也大,从而刺激味觉神经,使酒产生冲、辣感觉,并掩盖和抹杀酒中香味成分的放香作用。新酒经一段时间贮存,水分子和乙醇分子之间可通过氢键作用缔合,逐渐形成乙醇和水的较大分子缔合体,约束了乙醇分子的活度,减少了酒的刺激性,使酒味变得柔和、绵软,并且促进香味物质的充分体现和放香作用,从而达到香味突出、醇和、协调之效果。

#### 1.2 酒中杂味挥发

新酒中含有硫化氢、硫醚、硫醇等挥发性硫化物,少量丙烯醛、丁烯醛、游离氨等杂味物质,以及乙醛(沸点20.8~21.5℃)、甲醇(沸点64.7℃)等低沸点不良物质。这些物质沸点低,它们与其他沸点接近的物质组成新酒味的主体,白酒贮存时大量挥发而被排除,减少杂味和臭味,从而使被掩盖的香味呈现出来,促进白酒质量的改善。所以说白酒贮存起到了“除杂增香”的效果,印证了“酒是陈的香”之道理。

#### 1.3 化学变化

白酒中除了酒精和水外,还含有其他微量有机物质,是一种混合溶液。白酒中多种物质的积集必然在贮存过程中在外界条件影响下发生化学反应,主要有氧化还原、酯化、分解及加成作用。化学

变化初期较活泼,后期迟缓,最后达到新的动态平衡。没有外界因素或人为施加条件,这种变化是非常缓慢的,因此,通过化学变化来达到增加香味是比较困难。白酒贮存中化学反应非常复杂,变化后的效果有的向促进白酒质量方面转化,而有些转化结果并不一定理想,这与新酒初期各香味物质组成有关。各种白酒香味物质组成不同,贮存后效果也不同。因此必须用辩证法的观点来分析看待白酒贮存的化学变化。

综上所述,白酒贮存过程中化学变化是存在的。这种变化结果是否都能提高白酒质量?符合国家理化指标要求?尚有待于研究。因此,笔者认为白酒贮存最大贡献应归功于醇—水的氢键缔合及邪杂味的挥发。然而贮存时间应该掌握个“度”,过度老熟有时不仅不能提高质量,反而会减少香味,使味道平淡,降低质量。

### 2 清香型白酒贮存过程中的物质变化

#### 2.1 总酸的变化

有机酸的形成途径主要来自两个方面,一是醇、醛的氧化作用

( $\text{RCH}_2\text{OH} \xrightarrow{[\text{O}]}$   $\text{RCHO} \xrightarrow{[\text{O}]}$   $\text{RCOOH}$ ),二是酯的水解作用。醇先氧化为醛,进而再氧化为相应的羧酸。醇在没有氧化剂存在下氧化反应缓慢,而醛很容易氧化为相应的酸。

白酒贮存中由于溶解氧的存在必然引起物质的氧化,然而分子氧很难将高级醇氧化,必须把氧激活形成氧的活化中间产物,如过氧化物、氧自由基等,才能有效将醇氧化为醛,进而氧化为酸。因为氧的活化中间产物是分子氧受不完全还原作用的缘故,它比氧分子本身更具有活性。要使氧得到活化,白酒中要有金属离子铁或铜等其他激活物质存在,使氧产生链式反应,这些超氧离子、过氧化氢、羟基自由基、过氧基自由基具有相当大的氧化活性,它们通过氧化偶合途径促进氧化的进行。由此可见,在白酒中必须存在

收稿日期:2002-12-28

作者简介:张和笙(1957-),男,福建人,大学,高级工程师,总工程师,发表论文40余篇。

表1 清香型白酒贮存过程中酸类、酯类、醇类的变化情况

	酒度	贮存期(月)										
		0	2	4	6	8	10	12	16	20	24	
38度低度酒	1#样	总酸(g/L)	0.67	0.73	0.79	0.84	0.89	0.94	0.98	1.04	1.07	1.09
		总酯(g/L)	2.02	1.91	1.79	1.69	1.60	1.52	1.45	1.40	1.36	1.34
		乙酸乙酯(mg/100 ml)	123.1	—	—	101.3	—	—	85.98	—	—	—
	2#样	乳酸乙酯(mg/100 ml)	99.18	—	—	84.62	—	—	73.12	—	—	—
		高级醇(g/L)	0.84	—	1.02	—	0.97	—	0.87	0.84	0.85	0.83
		总酸(g/L)	0.64	0.73	0.80	0.87	0.93	0.98	1.03	1.07	1.09	1.10
52度降度酒	1#样	总酯(g/L)	2.15	2.38	2.25	2.14	2.04	1.95	1.87	1.81	1.79	1.78
		高级醇(g/L)	0.91	—	1.11	—	1.02	—	0.93	0.94	0.91	0.89
		总酸(g/L)	0.88	0.93	0.99	1.03	1.07	1.10	1.12	1.14	1.15	1.15
	2#样	总酯(g/L)	2.91	2.80	2.69	2.60	2.52	2.45	2.40	2.38	2.36	2.35
		乙酸乙酯(mg/100 ml)	178.4	—	—	156.5	—	—	143.6	—	—	—
		乳酸乙酯(mg/100 ml)	142.2	—	—	130.3	—	—	121.1	—	—	—
60度原酒	1#样	高级醇(g/L)	1.15	—	1.28	—	1.23	—	1.18	1.16	1.17	1.15
		总酸(g/L)	0.90	0.96	1.02	1.07	1.11	1.15	1.19	1.22	1.25	1.27
		总酯(g/L)	3.32	3.19	3.07	2.97	2.86	2.77	2.69	2.65	2.62	2.59
	2#样	高级醇(g/L)	1.06	—	1.25	—	1.19	—	1.10	1.08	1.07	1.05
		总酸(g/L)	1.02	—	—	1.07	—	—	1.10	—	—	1.11
		总酯(g/L)	3.42	—	—	3.29	—	—	3.21	—	—	3.18
		高级醇(g/L)	1.36	—	—	1.38	—	—	1.36	—	—	1.37

氧的激活物质,否则依靠氧分子要将高级醇氧化为酸往往较慢或较困难。

然而,白酒在降低酒度时水的比例增多,酯的水解作用产生酸表现得较明显,因此,白酒贮存过程中酸度的上升主要来自酯的水解。羧酸是有机物中碳的最高氧化态,一般条件下很难被还原为醛或醇,加上羧酸本身就能以氢键缔合,沸点比分子量相近的其他有机物高,挥发系数小,贮存中不易挥发,一旦形成很难再减少。

通过两年时间对清香型白酒的原度酒(60度)、降度酒(52度)及低度酒(38度)酸度进行跟踪摸索,结果见表1。由表1可知:

(1)贮存过程中总酸呈上升趋势,总酸上升幅度明显比浓香型酒多,可能是浓香型酒酸含量较高,抑制了酯水解的缘故。

(2)在第一年里,原酒总酸年平均上升0.08 g/L,降度酒年平均上升0.27 g/L,低度酒年平均上升0.35 g/L。原酒总酸上升幅度很小,低度酒比降度酒上升幅度大很多,平均高出0.08左右。

(3)降度酒和低度酒总酸上升幅度与酯含量高低有关,新酒中酯含量高,总酸上升幅度也大。可能是总酯含量高,酯化反应中的平衡有利于向生成酸和醇的方向移动,即有利于酯的水解作用。

(4)贮存一年半左右,总酸上升幅度开始缓慢,二年后趋于平稳。

我们对清香型白酒放置在不同温度下进行试验,发现温度越高,升酸幅度也越大(见表2)。提高温度有利于醇和醛氧化反应的进行,也有利于酯的水解。

表2 贮存温度对清香型白酒总酸的影响

温度(℃)	酒度(度)	贮存期(月)				
		0	3	6	9	12
0~4	38	0.68	0.71	0.73	0.76	0.77
	52	0.86	0.88	0.90	0.92	0.92
28~32	38	0.68	0.83	0.95	1.03	1.09
	52	0.86	0.98	1.05	1.14	1.20

白酒在贮存中明显存在总酸升高的现象。清香型白酒的国标中规定了总酸的上限,此限制往往造成因贮存酸度提高而达不到国家标准,或瓶装酒出厂后随货期延长酸度超标现象。有机酸既

是香味物质又是呈味物质,并与白酒后味关系很大,酸度高酒体更醇厚,香味更柔软,后味也愈长。一般认为在一定比例范围内,酸度高酒质也较好。我国南方许多地区如福建、广东喜欢喝低度酒,清香型白酒酒度一般在38~42度,酒度低香味差,口味淡薄,若提高酸度就可改善质量。台湾民众喜欢酸度高的清香型高粱酒,从表3看出金门高粱酒总酸达1.66 g/L,比我国GB10781.2-89一级酒标准规定高出0.56 g/L。一般台湾高粱酒酸度仅规定下限(见表4),因此,清香型白酒国标中总酸的规定是否合理,尚需进一步探讨。

表3 58度金门高粱酒化验结果 (g/L)

项目	酒度(% ,v/v)	总酸(乙酸计)	总酯(乙酸乙酯计)	甲醇	杂醇油
结果	58.4	1.66	3.30	0.1	0.8

注:本数据取自厦门产品质量检验所。

表4 本公司与台湾某公司鉴定的清香型白酒质量标准

组分	38度	52度	58度
酒度(% ,v/v)	38±1	52±1	58±1
总酸(g/L)	≥0.7	≥0.9	≥1.0
总酯(g/L)	≥2.2	≥3.1	≥3.3
甲醇(g/L)	<0.4	<0.4	<0.4
杂醇油(g/L)	<2.0	<2.0	<2.0

2.2 总酯的变化

酯类是白酒香味的重要成分,许多酯是白酒主体香的体现者。以往认为白酒贮存发生酸和醇的酯化反应产生酯,从而增加白酒香味。酯化反应是可逆反应,要提高酯的收得率,反应物酸和醇必须足够多,平衡才能向产生酯的方向移动,相反,酯和水含量高则出现水解产生酸和醇。酯化反应必须在酸催化或加热条件下进行,否则反应速度极慢。因此通过贮存要实现酯化是非常困难的。高度酒若酯含量低,而相对酸和醇较高的情况下,通过贮存可提高酯含量,若酯含量非常高贮存后有可能反而下降。低度酒由于含水量大发生水解的机会会大些。从表1可看出:

(1)总酯在贮存过程中呈下降趋势,原酒年平均下降0.21 g/L

(下转第61页)

表2 出池糟分析情况

项目	含量	项目	含量
出池温度(℃)	28~29	糖分(%)	0.2~0.3
出池淀粉(%)	7.5~8.0	产60%(v/v)糟酒(kg)	平均94.5
出池酸度	2.0~2.5	出酒率*(%)	3.78
出池水分(%)	60.0~63.0		

注:出酒率是指100kg的酒精所产60%(v/v)的糟酒量。

表3 所产糟酒(综合样)的理化分析 (g/L)

项目	酒精度(%,v/v)	总酸(以乙酸计)	总酯(以乙酸乙酯计)	甲醇	杂醇油
对照	60.5	0.66	2.00	0.20	0.82
加黄尾水酯化液	60.3	0.75	2.68	0.21	0.85
加己酸菌培养液和黄尾水酯化液	60.3	0.82	3.05	0.21	0.90

表4 所产糟酒GC分析结果 (mg/100ml)

项目	对照	加黄尾水酯化液	加己酸菌培养液和黄尾水酯化液
乙醛	24.89	24.92	25.33
甲醇	18.9	20.5	20.6
乙酸乙酯	42.16	73.62	80.20
正丙醇	42.30	45.68	46.35
仲丁醇	15.37	16.79	17.00
乙缩醛	26.89	30.67	30.82
异丁醇	6.61	7.10	8.34
正丁醇	5.98	7.45	8.29
丁酸乙酯	7.72	10.72	11.68
异戊醇	40.42	45.82	49.28
乳酸乙酯	119.72	137.92	164.82
己酸乙酯	65.02	100.64	134.78

人员工资等费用:787500元。

多产糟酒的效益:按5元/kg计,为2126250元。

则一个车间净创效益120.65万元。

2.4 讨论

2.4.1 TH—AADY和糖化酶在浓香型大曲酒丢糟中的应用是可行的,可使丢糟残余淀粉的含量从10.0%~11.0%降到7.0%~8.0%,

(上接第59页)

左右,降度酒年平均下降0.57g/L左右,低度酒年平均下降0.61g/L左右。低度酒比高度酒总酯下降的幅度大。

Q)低沸点的乙酸乙酯(沸点75~76℃)降低幅度较大,年平均下降24.85%;乳酸乙酯(沸点154.5℃)降低幅度较小,年平均下降20.56%。清香型白酒乙酸乙酯和乳酸乙酯占总酯96%以上,因此总酯的下降主要表现在这两酯的降低。乙酸乙酯降低幅度较大可能与其易挥发有关,加上南方年平均气温较高,加速其水解和挥发。

2.3 高级醇的变化

高醇级的变化表现为前期稍为上升,以后逐渐降低,一年后接近初始值,随时间延长还有下降趋势,但显得较平稳(见表1)。

高级醇的变化主要决定于两个因素,上升原因:酯的水解生成酸的同时产生醇;降低原因:醇发生氧化作用产生醛和酸,以及醇的挥发作用而降低。由于存在上升、下降两方面的影响,因此高级醇在贮存一段时间后升、降幅度不是很明显。是升?还是降?取决于哪种情况占优势。

表5 所产糟酒的感官品评情况

试验方案	评语
对照	香气稍杂,欠纯正,入口香味一般,后味短,尾欠净
加黄尾水酯化液	浓香较明显,酒体较醇厚,后尾较爽净
加己酸菌培养液和黄尾水酯化液	浓香明显,酒体较协调,醇厚,后尾较爽净

提高淀粉利用率3~4个百分点。每100kg丢糟可产60%(v/v)的糟酒3.78kg左右,丢糟还可作为饲料出售。

2.4.2 在浓香型大曲酒丢糟中应用TH—AADY和糖化酶时,应通过试验,找出糟量、TH—AADY、糖化酶三者最佳的配比用量;同时要根据不同季节等具体情况及时调整用量和有关入池工艺参数。

2.4.3 在高温季节生产浓香型大曲酒,入池温度较高,升温猛,酵母早衰,产酸菌大量繁殖,造成升酸过快,影响发酵过程的正常进行,而TH—AADY具有耐高温、耐酸度、耐高酒精度、抑制杂菌能力强的特性,在浓香型大曲酒丢糟中应用TH—AADY解决了安全度夏的生产难题。

2.4.4 在浓香型大曲酒丢糟中应用TH—AADY和糖化酶,同样要做好工艺操作和管理工作。

2.4.4.1 如要打量水时,要扣除TH—AADY和糖化酶活化、溶解、稀释的用水量,以免造成入池水分偏高,发酵升温过猛,影响发酵过程的正常进行,进而影响所产糟酒产量和质量。

2.4.4.2 装甑时,要轻撒匀铺,不压汽,不跑汽,装甑时间在30~40min,流酒温度在25~30℃,流酒速度1.5~2.0kg/min。

2.4.4.3 加强池口管理和检查,防止裂边、霉变等现象发生,保证酒精发酵的正常进行。

2.4.5 从表3~表5可以看出,在浓香型大曲酒糟中单纯应用TH—AADY和糖化酶,虽然可以降低残余淀粉的含量,提高出酒率,但所产酒酒质较差,必须采取相应的质量配套保证措施,如用优质人工窖泥保养池口,应用己酸菌液和酯化酶并适当延长发酵时间,利用生香ADY制作香醋串蒸,应用黄水酯化液串蒸等,进一步提高所产糟酒的质量,才能取得更好的效果。●

高级醇在贮存前期由于酯水解作用的速率大于醇氧化作用,使醇类上升较为显著,随着贮存时间的延长,酯的水解作用逐渐缓慢,而溶解在酒中的氧分子逐渐被激活,从而表现为醇的氧化作用较突出,因此后期高级醇呈下降趋势。

含5个碳以下的醇类沸点都比分子量相近的有机酸低,正丙醇、异丁醇、异戊醇、正丁醇这些主要醇类,一般沸点不超出140℃,因此它们有一定的挥发性。这些醇类在白酒贮存前期挥发性较强,中、后期显得较弱,因为它们和乙醇一样都含有—OH基,在白酒贮存一段时间后都能与水分子形成氢键缔合,限制了其挥发性能。

然而它们在贮存中、后期的挥发性还高于乙醇。这些醇类相对分子质量比乙醇大,分子间的作用比乙醇高,因此它们的沸点都高于乙醇,即在纯组分时较难挥发。可是在有大量水分存在下情况就不同了,由于它们分子质量大,也就削弱了它们与水分子氢键缔合的难度,所以它们在水中会比乙醇容易挥发,特别是异戊醇难溶于水,挥发性更强。因此,笔者认为白酒贮存中高级醇的降低不仅仅是其氧化作用,还可能与其挥发性有关。●