

人工窖泥老熟程度的研究进展

张东跃^{1,2} 沈才洪² 敖宗华² 邓波² 倪斌² 钱志伟² 何诚² 林锋²

(1.四川理工学院生物工程学院,四川 自贡 643000;2.泸州老窖股份有限公司,四川 泸州 646000)

摘要: 在浓香型大曲白酒生产中,窖泥起着至关重要的作用,其老熟程度直接决定白酒的质量和产量。就窖泥的感官、窖泥中的微生物、理化成分等方面对近年来关于人工窖泥老熟程度的研究进行综述。

关键词: 浓香型白酒; 人工窖泥; 老熟

中图分类号: TS262.31; TS261.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2012)04-0098-04

Research Progress in the Aging Degree of Man-made Pit Mud

ZHANG Dongyue^{1,2}, SHEN Caihong², AO Zonghua², DENG Bo², NI Bin², QIAN Zhiwei², HE Cheng² and LIN Feng²

(1.Bioengineering College, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong, Sichuan 643000;

2.Luzhou Laojiao Co. Ltd., Luzhou, Sichuan 646000, China)

Abstract: Pit mud plays a crucial role in the production of the Luzhou-flavor liquor. Its aging degree directly determines liquor quality and liquor yield. In this paper, the study on the aging degree of man-made pit mud in recent years was reviewed in terms of pit mud sensory indexes, microbes in pit mud, and pit mud physiochemical compositions etc.

Key words: Luzhou-flavor liquor; man-made pit mud; aging

众所周知,老窖出好酒,其根本原因是窖泥在长期培养和驯化过程中,逐渐富集了大量与产酒和增香有关的各种功能微生物,主要包括:放线菌、甲烷杆菌、己酸菌等厌氧微生物,它们之间互利共生,代谢产生了浓香型白酒中的各种香味成分^[1]。但是新窖产酒酒质较差,而且由于老窖的形成时间较长,至少20年以上,这样远远不能满足人们物质生活的需要。因此,为了缩短新窖泥老熟时间,使之可在短时间内达到老窖水平并生产出优质白酒,人工窖泥便应运而生。通过对老窖泥中各种理化成分及其功能微生物的分析研究,各大酒厂纷纷根据自己的实际情况,设计出了人工窖泥的各种制备方法^[2-3]。其思路基本上是:选择优质的原始基础泥土,通过添加营养物质、老窖泥及各类功能菌,并营造良好的环境条件,使有益功能菌迅速生长繁殖成优势菌群,培养出能够达到老窖泥特性的人工窖泥。但由于天然老窖稀缺,再加上其老化问题一直存在^[4],造成人工窖泥质量参差不齐。关于窖泥老熟程度的评价问题,由于国内关于这方面的研究甚少,迄今为止尚没有一个统一的标准,尤其是对窖泥年份的评判方面的研究更少报道。原因较多,归纳起来,大概有以下3种:①窖泥中的成分较多,检测繁琐、工作量

大、花费时间较长;②窖泥中的微生物繁杂,想对其单独分离,实属不易,短时间内是不能完成的;③窖泥中的多种组分与白酒的质量关联性较大,尚且找不到具可行性的途径进行研究。为了探究人工窖泥的老熟机制,笔者从以下几个方面对前人在人工窖泥方面的研究进展进行综述,并提出了自己的观点。

1 窖泥老熟的感官评定

老窖泥在颜色上,表面层呈灰白色,中间层呈乌黑色,阳光下有荧光色;质感湿润,细软、泥质脆、无粘稠性;外观闻香细腻,有浓郁芳香,香气协调,有明显的硫化氢气味和氨气味。新窖泥呈黄色,粘性大、无香味,所产酒邪杂味和泥臭味较重,酒质差。在新窖泥老熟过程中,泥色由黄转乌,又逐渐为乌黑色,并由粘性变绵软再变脆硬,粘性降低,并出现绿色,带有浓郁的窖香^[5]。

研究发现,新窖泥在老熟过程中,气味变化成芳香浓郁,主要原因还是由于随着窖泥的老熟,其中的厌氧微生物不断富集、增多,微生物的种类越多,其代谢调控产生的有机酸种类也就越多。因此,各种有机酸与酒糟中的乙醇发生酯化反应生成各种酯,形成了窖泥独特的窖香;但

基金项目:四川省科技厅项目(2010SZ0228)。

收稿日期:2012-03-01

作者简介:张东跃(1986-),男,山东诸城人,发酵工程硕士研究生,主要从事发酵工程研究。

通讯作者:沈才洪(1966-),男,教授级高工,硕士研究生导师,泸州老窖股份有限公司董事、副总经理、总工程师。

优先数字出版时间:2011-03-31;地址:<http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20120331.0943.001.html>。

是,窖泥在老熟过程中为什么会发生颜色的变化,在这一系列的过程中,到底是什么物质引起的,这与窖泥老熟有没有潜在的内在关系,其机理又为何,迄今为止还没有一个定论。能否通过对窖泥颜色变化的研究来作为窖泥老熟程度的标准,还有待进一步研究。

2 主要理化指标对窖泥老熟的影响

2.1 水分

水在微生物的生长过程中,不仅起到物质运输作用,而且对微生物生长、代谢起着重要的调节作用。细胞中的各种生理生化反应都必须有水的参与才能进行。同样,窖泥中也须存有一定水分,才能保障其中微生物能正常进行必要的生理代谢调节。在一定程度上,窖泥中水分的含量高低影响着窖泥质量的好坏。水分过低,窖泥便会表现出不同程度的板结现象,影响微生物的生长繁殖,从而影响到窖泥质量;水分过高,不仅影响窖泥中一些微生物的物质代谢,而且还造成窖泥的粘着力下降,影响酒的质量,在一定程度上,同样影响窖泥的质量^[6]。因此,在人工新窖泥老熟过程中,水分含量必须保持在一定的范围内才能使窖泥在连续发酵过程中不断走向老熟。

2.2 pH值

pH值变化的主要作用一方面是影响微生物代谢过程中一些酶的活性,超出一定的范围都会使微生物的生长受到限制;另一方面是引起微生物细胞膜内外电荷的变化,从而影响微生物对营养物质的吸收。优质窖泥的pH值一般在5~7范围内,低于或高于这一范围,窖泥中一些微生物的生理代谢就会受到不同程度的影响,表现出不同程度的差异^[7]。因此,pH值高低,在一定程度上也会影响人工新窖泥的老熟。

2.3 腐殖质

所谓腐殖质是窖泥中的有机物经微生物降解而生成的简单化合物。这些小化合物又重新缔合形成新的结构复杂的有机化合物,即腐殖质。它不仅为窖泥中的微生物提供一个良好的生长环境,对窖泥水分的保持、酸度的调节等具有重要的作用,而且是窖泥微生物营养物质的主要来源,为微生物的生长提供重要的营养元素。王春平等人对腐殖质的测定方法进行了研究,得出采用冷凝回流法具有简单、经济和可靠的特点^[8]。后来,随着对人工新窖泥的深入了解,经研究发现,新窖泥对腐殖质的转化能力比较低,且发酵蒸馏产生的酒,酒质较差,异杂味多,口感不好;相反,老窖泥对腐殖质的转化率较高,所产酒质较好。因此,能否用窖泥对腐殖质的转化率作为窖泥老熟的评定指标,还有待于进一步证实。

2.4 无机盐

在细胞的代谢过程中,无机盐的主要作用是维持细胞内一定的渗透压、参与合成细胞所需的物质、构成细胞主体结构及能量的转移等。在浓香型白酒生产中,窖泥中的无机盐组分是微生物生态系统中重要的组成部分,也是窖泥微生物生长繁殖的重要基质,其在不同程度上影响窖泥微生物群落的组成、分布及菌群演替。因此,对窖泥中的无机盐成分进行研究,可以更好地探究人工新窖泥的老熟进程。泸州老窖是中国浓香型白酒的典型代表,拥有国内唯一的且连续使用至今的400年以上的老窖池群。为进一步探明不同年份窖泥老熟程度与无机盐的含量之间的关系,唐玉明^[9]等人以泸州老窖不同年份的窖池作为研究对象,并讨论了不同窖龄及不同层次窖泥的化学特性。结果表明:窖泥中的各种成分与原建窖土壤和封窖泥均有较大差异,其中的N、P、K及有机质含量均远高于原建窖土壤;同一类型窖池不同层次的窖泥成分含量差异较大;锰、锌、钙、铜含量有随窖龄增加而增加的趋势;已连续使用430年的国宝窖池同其他窖龄池的特性有明显差异。其中,全窖平均锰含量分别比100年、40年和20年窖泥高7.5%、63.2%、48.5%;锌含量分别高112%、37%和170%;钙含量分别高47.8%、39.4%和33.9%。

罗惠波、甄攀^[10]等人采用X射线荧光分析技术,对20年、100年、200年、300年窖龄的窖泥的Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、P、S、Zn、Al、Ba、Cl、Cr、Rb、Sr共计15种矿质元素进行检测分析。研究表明,有14种矿质元素(Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、P、S、Zn、Al、Ba、Cl、Cr、Rb)的含量随窖泥窖龄的长短呈现出明显的规律性变化。

到目前为止,对人工窖泥中矿质元素的研究,采用的方法越来越多,研究也随之深入,其在窖泥老熟过程中的变化也逐渐变得清晰起来。但能否采用矿质元素的变化规律作为窖泥的老熟机制,还有待于进一步研究。

2.5 挥发性香味物质

白酒中的风味物质对酒质特别是风格方面有重要作用。白酒香气不是由单种成分所决定,而是由多种物质共同作用产生一种复合香。经研究,四大酯中香味强弱顺序:己酸乙酯>丁酸乙酯>乳酸乙酯>乙酸乙酯^[11]。白酒中的香味成分比较复杂,而且不同白酒的主体香味物质是不同的,如浓香型白酒的主体香味物质是己酸乙酯。而这些主体香气是由窖泥中的功能微生物利用乙醇作为前体物质来合成的。由此可见,窖泥是这些主体香气的主要来源。然而窖泥中的成分极其复杂,研究起来比较困难,引起了许多研究者的兴趣。范文来、徐岩^[12]等人应用HS-SPME(顶空-固相微萃取)结合GC-MS(气相色谱-质谱)技术对浓香型白酒生产用窖泥的微量成分进行了分析。

在窖泥中共检测到 184 种微量挥发性成分,其中醇类 18 种,酸类 11 种,羰基化合物 13 种,酯类 78 种,酚类化合物 7 种,芳香族化合物 26 种,内酯类化合物 5 种,硫化物 6 种,呋喃类化合物 7 种,吡嗪类化合物 3 种,吡啶类化合物 2 种,其他化合物 8 种。

卫春会、甄攀^[13]等人采用气相色谱质谱联用技术,对不同窖龄的窖泥浸出液进行分析,结果表明,检出的 20 种主要物质中,有 10 种是各个窖龄窖泥所共有的。最后得出:窖池窖泥使用时间越长,其中成分就越复杂,窖泥微生物代谢多样性越高,越利于产出优质白酒。这些都为窖泥质量标准的制定提供了理论基础。

对于以上研究发现,在有机酸调控理论中^[14],乙醇在醋酸菌的作用下生成乙酸,乙醇和乙酸在窖泥功能菌的作用下生成丁酸、己酸等有机酸,最后乙醇和这些有机酸发生酯化反应,生成相应的丁酸乙酯、己酸乙酯等主体香气,构成了白酒的主体香气。然而,在研究窖泥老熟过程中笔者发现,新窖泥对乳酸和乙酸的转化率较弱,生成的酯类较少,发酵蒸馏后的酒质较差,产出的酒辣口而无香味;相反,老窖酿造出的酒,酒味醇厚芬芳。由此看来,从酒质入手建立窖泥的老熟机制,以此作为窖泥老熟程度的标准,其前景比较乐观。

3 微生物对窖泥老熟的影响

经研究发现,窖泥中微生物群系较为复杂,栖息着大量功能微生物,主要包括醋酸菌、放线菌、己酸菌、丁酸菌、乳酸菌、甲烷杆菌、酵母菌等,它们之间共同作用,以乙醇为发酵底物,经过一系列的生理生化反应,产香生酯,形成了不同香型白酒的典型风格。笔者发现,在窖泥老熟过程中,窖泥中的功能微生物的种类、数量及其分布情况会呈现出不同形式的变化,并且在一定程度上影响着浓香型白酒的香气和口味。研究还发现,产甲烷菌只能以氢气和二氧化碳为底物,它与己酸菌之间是互利共生关系,对于己酸菌的生长和提高酒质质量具有一定的作用^[15];放线菌可以利用硫化物,可以防止窖泥老化,同时,它还拥有独特的合成多种结构复杂的次生代谢产物的能力,可以产生抗生素、维生素、酶等,与己酸菌共酵,可大幅提高己酸产量,对白酒的香气同样产生重要影响。而且,不同窖泥中放线菌分布不一样,并且随窖泥不断老熟,放线菌不断递增^[16];己酸菌在白酒发酵过程中的主要作用是产生己酸,后与乙醇经过一定的生理生化反应而形成己酸乙酯,构成了浓香型白酒的主体香气。己酸乙酯在窖池中的含量从窖底到窖口是逐渐降低的,而且,在新窖泥中己酸菌的数量很少,随着窖泥的老熟,己酸菌的数量也随之增加^[17]。总之,厌氧型微生物随窖泥的老熟而逐

渐增加;好氧性微生物则逐渐减少^[18]。

随着社会的进步,仪器设备的不断发展,尤其是现代分子生物学技术的发展,由于其具有简便、快速、灵敏、特异等优点已被广泛应用于微生物的研究,使人工窖泥中微生物的种类及数目的研究也慢慢的深入到分子水平,这对进一步揭示窖泥的老熟机制提供了重要的研究手段。黄永光^[19]等人采用群体基因组学的方法对窖泥中的微生物进行总 DNA 进行提取,随后经纯化、PCR 扩增等处理后,可追踪检测不同时期、不同轮次发酵后窖泥中的各种微生物种类和数量的变化情况,实现发酵过程控制,对于揭示窖泥的老熟具有较好的应用前景。

由于可分离培养的微生物较少,且绝大多数是厌氧微生物,难以培养。因此,采用传统的分离培养方法仅能在一定程度上揭示可培养微生物的区系多样性,不能全真地反映系统当中的真实情况^[20]。随后,邓依、唐云容^[21]等人利用非培养的分子生物学方法对新窖和老窖窖泥中原核微生物的 16S-23SrRNA ITS 进行 AFLP(amplified fragment length polymorphism)分析,利用 NTSYSpc 2.10e 软件构建聚类图,分析它们之间关系,从而从分子水平的角度揭示了老窖和新窖窖泥中细菌种群结构的差异性。后来,陕小虎、敖宗华^[22]等人对原核微生物 DGGE 电泳条件进行了优化,为浓香型白酒窖泥微生物的研究提供方便、快捷的研究手段,这对于进一步研究窖泥老熟机制提供了分子水平上的理论支持。

4 展望

4.1 在窖池中,糟醅和窖泥中的物质成分是通过水作为载体而进行物质运输的,它们两者不是独立分开的,而是作为一个整体进行发酵,故应该从整体上对其进行研究。而前人对新窖泥老熟程度的研究只是针对窖泥,却忽略了对糟醅的研究。研究发现,在人工新窖泥老熟过程中,窖泥对糟醅的影响也是考察窖泥老熟程度的一个重要指标,尤其是对风味物质的影响有重要作用。

4.2 在人工新窖泥酿造发酵过程中,对于某一轮次,定时地进行追踪,来研究窖泥对糟醅的影响,尤其是在窖泥的感官、理化及微生物,糟醅中的淀粉、酸度、水分等方面,进一步比较两者之间的相互变化及其前后变化状况等等,这也是判断窖泥老熟的重要指标。然而,前人对这方面的研究甚少。

4.3 能否采用现代分子生物学方法,将不同窖龄窖泥中的微生物总 DNA 提取出来,并进行测序分析,再以不同窖龄的窖泥建立不同的基因库,作为窖泥老熟程度的标准。这项工作比较复杂,至于能不能实施,还有待于进一步研究。

现阶段,对于窖泥研究过程存在的问题很多,需要亟待解决的问题也很多,如何有效促进新窖泥的老熟,防止老窖泥的老化,以及更大程度地提高白酒的产量和优质酒的产率等,还有待于进一步的探索。相信在不久的将来,随着科学技术的进步以及研究者对窖泥更深入的研究,人工新窖泥的老熟问题将会变得越来越清晰。

参考文献:

- [1] 沈怡方.白酒生产技术全书[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
- [2] 黄芳.人工老窖泥培养及其应用[J].酿酒科技,2008(3):60-64.
- [3] 李国红.浓香型大曲酒窖泥生产的研究(下)[J].酿酒科技,1998(7):32-36.
- [4] 武玉涛.浅析人工窖泥退化的原因及其预防[J].邯郸职业技术学院报,2010(5):55-59.
- [5] 何光华.窖泥与泥窖[J].酿酒科技,2001(2):85-86.
- [6] 苏慧玉.窖泥中的水分和腐殖质对窖泥的影响[J].酿酒,1996(5):11-12.
- [7] 景晓卫,唐玉明,等.人工窖泥发展及其研究现状[J].酿酒科技,2010(9):77-79.
- [8] 王春平,傅宏兵,等.窖泥中腐殖质测定方法的分析[J].酿酒科技,2010(8):55-57.
- [9] 唐玉明,沈才洪,等.老窖池窖泥特性研究[J].酿酒,2005(32):24-27.
- [10] 罗惠波,甄攀,张宿义,等.X射线荧光光谱法对不同窖龄窖泥矿质元素演变趋势的研究[J].食品与发酵科技,2010(46):4-7.
- [11] 曾伟,朱力红,等.白酒溶液各主要溶质功能作用及调味启示[J].酿酒,2005(32):28-29.
- [12] 范文来,徐岩.白酒窖泥挥发性成分研究[J].酿酒,2010(37):24-30.
- [13] 卫春会,甄攀.采用气相色谱质谱联用技术对不同窖龄窖泥浸出液的分析研究[J].食品工业科技,2011(32):95-97.
- [14] 张良,沈才洪,等.解析窖泥功能菌代谢能力的调控[J].酿酒科技,2008(1):57-61.
- [15] 吴衍庸,等.中国传统酿造泸型酒微生物学研究[J].酿酒科技,1993(5):30-35.
- [16] 王涛,杜江,等.窖泥放线菌的分离方法研究[J].酿酒科技,2009(3):26-28.
- [17] 沈怡方.关于己酸菌的培养及应用[J].酿酒科技,1998(4):15-23.
- [18] 易彬,任道群,等.不同窖龄微生态变化研究[J].酿酒科技,2011(10):32-34.
- [19] 黄永光,黄平,等.窖泥微生物总DNA的提取纯化研究[J].酿酒科技,2004(3):41-42.
- [20] 邓依,唐云容,等.原核生物多样性分析中的应用[J].酿酒科技,2010(3):46-50.
- [21] 邓依,唐云容,等.16S-23S rRNA ITS-AFLP 指纹图谱分析在白酒窖泥原核生物多样性分析中的应用[J].酿酒科技,2010(9):46-47.
- [22] 陕小虎,敖宗华,等.浓香型白酒窖泥原核微生物 DGGE 电泳条件的优化[J].酿酒科技,2011(1):37-39.

鹤庆乾酒文化节暨鹤庆酒厂建厂 55 周年庆典举行

本刊讯 鹤庆乾酒文化节暨鹤庆酒厂建厂 55 周年庆典于 2012 年 3 月 6 日在鹤庆酒业公司隆重举行。云南省人民政府参事、云南省农村文化建设研究会会长、原云南省委副秘书长李森,云南省工商局、民进大理州委、大理州人大、大理州政协、大理学院、鹤庆县委、县政府、县政协、云南省食品处、云南省酒业协会、昆明市酒类行业协会的领导及大理州、鹤庆县相关职能部门的领导、经销商、行业相关媒体及云南省、大理州、鹤庆县新闻媒体等代表参加庆典仪式。庆典仪式由鹤庆县委常委、宣传部长主持,云南省委原秘书长李森宣布庆典开幕,中国酿酒工业协会等单位发来贺电。

鹤庆酒业公司董事长杨金林致辞,鹤庆酒厂建厂 55 周年,由小变大,由弱变强,得益于乾酒的文化,公司要充分挖掘鹤庆乾酒的文化底蕴,提升鹤庆乾酒文化内涵,争做云南白酒第一。鹤庆县委书记发表了热情洋溢的讲话,充分肯定了鹤庆酒业的成绩,介绍了鹤庆乾酒的历史底蕴,鹤庆乾酒目前实现产能 8000 多吨,实现产值 5000 多万元,实现税收 800 多万元,为鹤庆县的经济文化建设作出了重要贡献。

鹤庆乾酒始创于明朝正统年间,在明清时期已是云南的两大名酒之一,远销康、藏、川等地和缅、印等周边国家。现在,鹤庆乾酒已销往多个省市,建立了完善的销售网络和渠道,其注册商标“古翔”获云南省著名商标,产品被评为“云南十佳名酒”、“云南八大小曲酒”、“云南省消费者喜爱商品”等。

庆典上,还为 3 个先进集体和 24 名先进个人颁发了证书。

会议同期,举办了“鹤庆乾酒文化论坛”,鹤庆乾酒有限公司董事长杨金林,云南省人民政府参事、云南省农村文化建设研究会会长、原云南省委副秘书长李森,鹤庆县白族学会副会长鹤庆县民间文艺工作者协会理事长梁波,云南省酒类科学研究所所长、云南省酒类行业协会常务副会长兼秘书长马黔飞,昆明市酒类行业协会秘书长方志强、《新食品》总编向宁及经销商代表等分别从不同角度和不同层面阐释了鹤庆乾酒的文化背景、历史底蕴、个性特色、市场角色,并对鹤庆乾酒给予了良好的祝愿。

还举办了隆重的“桃花酒窖藏封缸仪式”,对 2010 年第一届封藏的两坛 50 kg 桃花酒进行了现场拍卖,201028 号成交价 19900 元,201034 号成交价 20000 元。在鹤庆县公证处公证员的公证下,现场封藏 10 坛 65 kg 和 45 kg 的“桃花酒”。(小雨)



开幕式