

泸州酒贮存过程中微量成分变化规律研究

张宿义, 张 良, 赵金松, 卢中明

(泸州老窖股份有限公司酿酒生物技术及应用四川省重点实验室, 四川 泸州 646000)

摘 要: 利用气相色谱(GC)及气-质联用(GC-MS)技术, 对同一档次贮存半年、1 年、2 年、3 年、5 年的泸州酒主要微量成分进行了定性、定量分析, 统计分析影响泸州酒风味的主要组分的含量在陈酿过程中随贮存时间的变化特征。

关键词: 白酒; 气相色谱; 微量成分; 变化规律

中图分类号: TS262.3; O657.71; TS261.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2008)08-0061-04

Research on the Change Rules of Trace Components in Luzhou-flavor Liquor During Storage

ZHANG Su-yi ZHANG-Liang, ZHAO Jin-song and LU Zhong-ming

(Sichuan Key Lab of Liquor-making Biotech, Luzhou Laojiao Group Luzhou, Luzhou, Sichuan 646000, China)

Abstract: The quantitative analysis and qualitative analysis of the main trace components in Luzhou-flavor liquor samples (stored for half a year, one year, 2 years, 3 years and five years respectively) were carried out by GC and GC-MS techniques. The factors influencing trace components content and the change rules of trace components content in Luzhou-flavor liquor during storage were investigated.

Key words: Luzhou-flavor liquor; gas chromatography; trace component; changed law

白酒是含香味物质的高浓度酒精-水溶液, 其中酒精-水溶液占到 98% 以上, 而香味物质含量不到 2%, 这部分香味物质称之为微量成分。微量成分在各种酒中的含量和相互比例不同, 以及它们各自的呈香呈味的强度不同, 构成了各种酒的不同香型和不同风格。研究白酒中决定酒体香型、质量的微量成分在陈酿过程中的变化规律, 有着极其重要的意义。本文以不同档次的泸州酒酒样在不同贮存期为研究对象, 探讨酒体中主要微量成分含量在陈酿过程中的变化规律。

1 材料与方法

1.1 仪器

使用 Agilent 6890 GC 仪, FID 检测器; 数据处理采用 Agilent 6890 工作站; 检测器与进样口的温度均为 250℃。Agilent 5975I GC-MS, EI 源, 离子源温度 180℃, 接口温度 200℃, 电离电压 70 eV。

1.2 色谱条件

交联石英毛细管柱 HP-INNOWAX 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 起始柱温 40℃, 恒温 2 min 后以 5℃/min 速率升至 80℃, 再以 10℃/min 升至 260℃, 继续恒温约

10 min。载气均为高纯氮, 全部采取分流进样, 分流比约 1:30, 色谱进样 1 μL, 质谱进样 2~5 μL。

1.3 样品的制备

样品为泸州老窖不同贮存期基础酒的同一酒样, 定性分析时将酒样直接注入, 定量分析时需以 60%vol 乙醇为基体, 配制含 2%vol 叔戊醇、2%vol 乙酸正戊酯与 2%vol 2-乙基正丁酸的 3 种内标混合液, 然后准确移取 10 mL 酒样, 添加 0.1 mL 内标混合液后混匀即可供进样。此时, 每种内标对酒样而言含量均为 0.02%vol。

1.4 定性与定量

组分的定性主要依靠 GC-MS 分析, 定量采用内标法, 3 个内标分别用于不同沸点和不同挥发度组分的测定^[1]; 各组分的 f_i 用市售的纯样配成混合标样后测定。

2 结果与分析

泸州基础酒在贮存过程中^[2]会发生一系列的物理、化学变化, 不但能减少刺激味, 并且能增加白酒的喷香、醇甜、后味绵长。以泸州老窖不同贮存时间的基酒为酒样, 对不同档次贮存半年、1 年、2 年、3 年、5 年的基酒进行取样检测, 采用毛细管气相色谱直接进样检测酒中微

收稿日期: 2008-06-16

作者简介: 张宿义(1971-), 男, 四川人, 生物工程硕士, 高级工程师, 国家白酒评委, 现任泸州老窖股份有限公司副总工程师、泸州老窖酿酒公司副总经理, 省科技进步一等奖获得者, 市级有突出贡献的专业技术拔尖人才, 发表技术论文 30 余篇。

量成分。

表 1 不同贮存期基酒

贮存时间	A	B	C
半年	0-1	2-1	3-1
1 年	0-2	2-2	3-2
2 年	0-3	2-3	3-3
3 年	0-4	2-4	3-4
5 年	0-5	2-5	3-5

2.1 羰基化合物 醛、酮类)

对不同档次基酒在不同贮存期的主要羰基化合物的含量进行测定, 结果见表 2。

表 2 不同档次基酒不同贮存期主要羰基化合物的含量

(mg/L)					
名称	0-1	0-2	0-3	0-4	0-5
乙醛	0.25370	0.20136	0.17043	0.10114	0.09871
异戊醛	0.01373	0.00785	0.00749	0.005612	0.004830
糠醛	0.01181	0.02525	0.06933	0.05193	0.04543
异丁醛	0.01044	0.01076	0.01243	0.00960	0.005082
2-戊酮	0.09131	0.08293	0.09728	0.03566	0.01435
3-甲基-2 (5H)-呋喃酮	0.00949	0.00873	0.01064	0.01083	0.01097
名称	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
乙醛	0.44017	0.44769	0.45088	0.46302	0.59175
异戊醛	0.04536	0.03148	0.03608	0.04433	0.04150
糠醛	0.04137	0.03546	0.04019	0.01903	0.02780
异丁醛	0.01452	0.01067	0.00892	0.009043	0.00911
丙酮	0.07154	0.05739	0.11555	0.03342	0.06529
2-戊酮	0.10240	0.01673	0.03071	0.07218	0.07597
2-丁酮	0.01143	0.01794	0.02017	0.01342	0.01456
名称	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
乙醛	0.44905	0.52248	0.50174	0.59525	0.60577
异戊醛	0.04712	0.03084	0.03972	0.05490	0.02664
糠醛	0.04633	0.03348	0.02776	0.03765	0.04660
异丁醛	0.01044	0.01031	0.01025	0.01649	0.02136
丙酮	0.07279	0.05647	0.06023	0.06975	0.14505
2-戊酮	0.10827	0.01578	0.02974	0.06120	0.19198

泸型酒的香味组分中, 羰基类化合物(不含乙缩醛)占总量的 6%~8%。这些化合物主要是一些低碳链的醛、酮类化合物。它们的沸点极低, 易挥发。这一类化合物实际起到了“提扬”、入口“喷香”的作用^[3]。

从表 2 可看出: 等级 B 和 C 酒在陈酿过程中, 大体上是半年至 1 年呈下降趋势, 之后随着贮存时间的延长, 其含量逐渐增加。等级为 A 的基酒羰基类物质的含量在半年至 1 年呈下降趋势, 1~2 年内达到最大, 以后又逐渐减少, 其幅度变化比较大。醛类物质在半年至 1 年内, 含量减少, 在自然老熟过程中, 由于温度的作用, 低沸点醛类物质产生了分子扩散, 逐渐挥发, 因而白酒刺激性减弱, 口感变得柔和。随后醛含量呈上升趋势, 可能是由于在贮存过程中, 空气中的氧分子不断进入白酒中, 进行着一系列的氧化还原反应, 使酒中的醛含量逐

渐增加。

2.2 醇类化合物 表 3)

表 3 不同档次基酒不同贮存期主要的醇类化合物的含量

(mg/L)					
名称	0-1	0-2	0-3	0-4	0-5
甲醇	0.05143	0.07191	0.04465	0.02953	0.03413
仲丁醇	0.18536	0.05693	0.22439	0.09878	0.08537
正丙醇	0.23627	0.09666	0.21737	0.18652	0.17547
异丁醇	0.11322	0.04152	0.09911	0.12722	0.06913
2-戊醇	0.11508	0.03846	0.13857	0.05929	0.05073
正丁醇	0.33141	0.12898	0.20249	0.13206	0.11034
异戊醇	0.02501	0.13338	0.29999	0.21942	0.23514
正戊醇	0.02294	0.00913	0.01540	0.00587	0.00828
正己醇	0.19280	0.10174	0.11289	0.13558	0.11986
糠醇	0.05090	0.03186	0.03179	0.02666	0.01764
2,3 丁二醇	0.09387	0.04367	0.02666	0.02765	0.03252
名称	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
甲醇	0.14375	0.10537	0.13108	0.11653	0.13588
仲丁醇	0.11334	0.06184	0.04490	0.05083	0.05139
丙醇	0.25142	0.16323	0.14845	0.15656	0.15508
异丁醇	0.19543	0.13294	0.10632	0.09878	0.08280
2-戊醇	0.10547	0.01578	0.021214	0.02521	0.00543
丁醇	0.12272	0.11387	0.11436	0.11564	0.11192
异戊醇	0.29397	0.40866	0.36742	0.25744	0.28175
戊醇	0.00783	0.00492	0.01014	0.00637	0.00825
己醇	0.10392	0.09847	0.11848	0.10878	0.09249
糠醇	0.02357	0.01769	0.03523	0.02841	0.01948
2,3 丁二醇	0.08732	0.0643	0.03514	0.03493	0.02181
名称	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
甲醇	0.14989	0.09573	0.13001	0.15448	0.12374
仲丁醇	0.06427	0.03185	0.05402	0.06031	0.03740
丙醇	0.15241	0.15803	0.15814	0.17710	0.11762
异丁醇	0.09541	0.11597	0.10176	0.10501	0.11254
2-戊醇	0.08432	0.01578	0.06243	0.03441	0.04582
丁醇	0.12272	0.11387	0.15389	0.12075	0.11189
异戊醇	0.29397	0.40866	0.35413	0.33140	0.17469
戊醇	0.00794	0.00325	0.01260	0.00762	0.01014
己醇	0.10575	0.09734	0.14394	0.10130	0.12590
糠醇	0.01747	0.01259	0.01357	0.01493	0.13942
2,3 丁二醇	0.01672	0.00749	0.02225	0.01471	0.01538

醇类化合物在白酒微量香味成分中, 占 12%左右的比例。从测定的泸州老窖基酒香味组分中可知, 在泸型酒中低碳链的醇含量居多, 其中含量较多的是一些小于 6 个碳的醇。它们一般较易挥发, 表现出柔和的刺激感和微甜、浓厚的感觉, 有时也赋予酒体一定的苦味。其中有一部分在贮存过程中呈上升趋势, 有一部分呈下降趋势, 而且对绝大多数醇类物质而言, 无论是呈上升还是下降变化, 这种趋势都不明显, 故对醇类物质而言, 虽然总体趋势是下降, 但下降量很小, 证明醇类物质的含量比较稳定。

2.3 有机酸类化合物 表 4)

有机酸类化合物在白酒组分中除水和乙醇外, 它们

表 4 不同等级基酒不同贮存期主要有机酸类化合物 (mg/L)

名称	0-1	0-2	0-3	0-4	0-5
乙酸	0.71590	0.57165	0.68514	0.66401	0.66652
丙酸	0.08286	0.05835	0.09459	0.10924	0.10337
异丁酸	0.02699	0.01631	0.01730	0.11397	0.23518
丁酸	1.16708	0.35075	0.47751	0.43050	0.38801
戊酸	0.11508	0.05875	0.08348	0.07323	0.06368
己酸	1.75972	0.89161	1.09225	5.13039	1.04924
庚酸	0.01910	0.01205	0.01459	0.01585	0.01488
辛酸	0.02317	0.01352	0.01266	0.01451	0.01534
总酸	3.9099	1.97299	2.27752	2.33095	2.53622
名称	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
乙酸	0.53138	0.47815	0.52162	0.54151	0.56412
丙酸	0.07384	0.05213	0.06266	0.07791	0.07159
异丁酸	0.10769	0.08114	0.09472	0.05834	0.11746
丁酸	0.24412	0.16872	0.22446	0.17308	0.19664
戊酸	0.03795	0.02414	0.02709	0.03624	0.03095
己酸	0.63381	0.43596	0.44966	0.57651	0.59605
总酸	1.62879	1.24024	0.54438	1.19593	1.23176
名称	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
乙酸	0.57435	0.37833	0.63758	0.70476	0.69781
丙酸	/	0.02167	0.06359	0.09780	0.06880
异丁酸	/	0.08315	/	/	/
丁酸	0.24412	0.16872	0.27463	0.23518	0.22082
戊酸	0.03795	0.02314	0.03413	0.04815	0.04109
己酸	0.63381	0.35590	0.63346	0.81846	0.69719
总酸	1.49023	1.03081	0.63346	0.93994	1.4638

占香味组分总量的 14%~16%。质量好的酒总酸含量也高, 每下降 0.3~0.4 g/L, 就降低一个等级。在泸型酒中, 乳酸的含量较多, 约占总酸含量的 52% 以上, 由于乳酸极性高、沸点高, 所以采用毛细管柱无法直接测定, 其他部分酸 5 年内陈酿过程中的变化规律见图 4。等级为 A 的基酒贮存 1 年内呈下降趋势, 随后开始呈上升趋势。B、C 的基酒在 2 年内呈递减趋势, 2 年以后开始逐渐增加, 5 年后总酸大体上都趋于平衡。有机酸含量的减少是由于酸与醇发生了酯化反应, 随着贮存时间的延长, 酒中的醇氧化成醛, 醛类物质又进一步氧化成酸, 酯类物质在不断的水解。5 年后, 酒中的氧化反应越来越弱, 水解和酯化反应逐渐趋于平衡。

2.4 酯类化合物

酯类化合物是白酒香味的重要组分, 在白酒中, 除乙醇和水以外, 酯的含量是微量组分中含量最高的一类。低级酯具有芳香气味, 沸点比相应的酸、醇都低, 在水中的溶解度较小。不同贮存期基酒酯类化合物总量的变化见图 2, 不同等级基酒不同贮存期主要酯类化合物变化见表 5。

从图 2 和表 5 可以看出: 几乎所有的酯类物质在贮存过程中其含量均呈减少趋势, B、C 基酒半年到 1 年间的减幅相对较小, 在 1 年到 2 年间减少幅度比较大; A

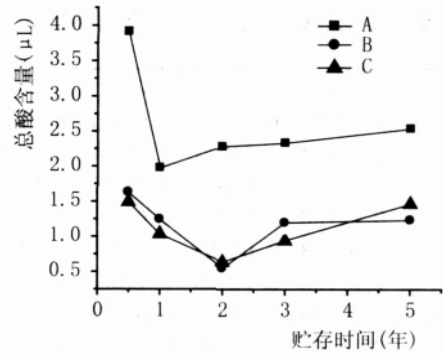


图 1 不同贮存期基酒有机酸化合物总量变化

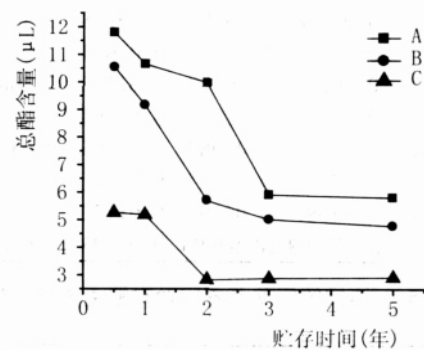


图 2 不同贮存期基酒酯类化合物总量变化

基酒在半年到 2 年间减少幅度不大, 2 年至 3 年间的减少幅度比较大; 3 年以后几种等级基酒的酯类物质变化不大。所以酯类物质的水解作用占主导地位。随着贮存期的延长, 酒中的酸酯可逆反应、正反应和逆反应速度相等, 反应达到平衡。

3 讨论

白酒贮存是一个复杂的物理、化学过程, 陈酿白酒是多种物质动态平衡的综合体系。研究白酒主要成分含量随贮存时间的变化规律可以为确证白酒老熟机理提供一定的认识。本研究工作是按数理统计中随机抽样的原则随机抽取不同等级不同贮存期的泸型酒, 统计分析其主要成分含量随贮存时间的变化规律。统计结果显示, 泸型酒主要成分的含量在贮存过程中随贮存时间的变化与其自身的风格特征和贮存工艺有关。

从实验数据中可以看出, 泸型酒中醛类含量半年至 1 年内含量在减少, 之后随贮存时间的延长而增加, 开始减少可能是挥发所致, 随着贮存时间的延长, 空气中的氧不断进入白酒中, 进行着一系列的氧化还原反应, 使酒中的醛含量增加。其他高分子醇类含量基本不变。有机酸的含量随贮存期的增长而呈上升的趋势, 酯类物质含量大体呈下降趋势, 3 年以后变化幅度不大, 逐渐趋于平衡。说明在贮存过程中的确存在酯类物质的水解反应, 即酯类物质水解生成相应的醇和酸。然而醇的总体含量比较稳定, 也有少量的减少, 由此可以充分说明,

表 5 不同等级基酒不同贮存期主要酯类化合物

(mg/L)					
名称	0-1	0-2	0-3	0-4	0-5
甲酸乙酯	0.03400	0.03585	0.06501	0.07472	0.04465
乙酸乙酯	2.24902	1.24343	2.99000	2.33469	1.80053
丙酸乙酯	0.07372	0.04952	0.08305	0.05003	0.04797
异丁酸乙酯	0.04786	0.02425	0.05957	0.03206	0.02159
乙酸丙酯	0.02758	0.01785	0.03410	0.01946	0.01372
丁酸乙酯	1.87702	0.75428	2.17930	1.11010	0.77221
异戊酸乙酯	0.02286	0.01098	0.03256	0.01329	0.01178
戊酸乙酯	0.31407	0.21549	0.39524	0.23044	0.17723
己酸乙酯	7.68640	6.32381	7.33288	4.56425	4.84700
庚酸乙酯	0.08337	0.08087	0.09439	0.06586	0.06878
乳酸乙酯	0.95306	1.68088	1.16728	0.98059	1.93544
己酸丁酯	0.09340	0.03023	0.02624	0.01549	0.02066
辛酸乙酯	0.10751	0.06157	0.07485	0.06839	0.13233
己酸异戊酯	0.02949	0.02381	0.01765	0.01437	0.01585
棕榈酸乙酯	0.03280	0.05087	0.03405	0.03271	0.03911
油酸乙酯	0.02107	0.01927	0.01717	0.01417	0.02362
亚油酸乙酯	0.02087	0.02397	0.01759	0.01485	0.02251
总酯	11.79708	10.64693	9.97408	5.91808	5.80822

续表 5 不同等级基酒不同贮存期主要酯类化合物

(mg/L)					
名称	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
甲酸乙酯	0.03306	0.03427	0.03739	0.03513	0.03348
乙酸乙酯	2.13712	1.14503	1.72044	1.64863	1.4761
丙酸乙酯	0.07372	0.04952	0.01961	0.05311	0.02151
异丁酸乙酯	0.03287	0.02452	0.020457	0.01998	0.01474
乙酸丙酯	0.02647	0.01536	0.03058	0.031472	0.03250
丁酸乙酯	1.87702	0.75428	1.35806	1.07570	0.40270
异戊酸乙酯	0.02131	0.01258	0.00921	0.00653	0.04256
戊酸乙酯	0.30817	0.11394	0.07869	0.09720	0.09825
己酸乙酯	6.61613	5.23318	4.11224	2.03037	2.59233
庚酸乙酯	0.07136	0.07037	0.03243	0.02963	0.03641
乳酸乙酯	0.92116	1.48083	1.53682	1.27291	1.78230
己酸丁酯	0.09104	0.05025	0.04716	0.02849	0.02569
辛酸乙酯	0.10751	0.06157	0.05485	0.04619	0.06257
己酸异戊酯	0.02839	0.02318	0.02143	0.01945	0.01784
棕榈酸乙酯	0.03280	0.05087	0.05626	0.03686	0.04522
油酸乙酯	0.02107	0.01927	0.03040	0.02006	0.02407
亚油酸乙酯	0.02087	0.02397	0.03224	0.02230	0.02597
总酯	10.54305	9.16299	5.71222	5.019162	4.78402

续表 5 不同等级基酒不同贮存期主要酯类化合物

(mg/L)					
名称	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
甲酸乙酯	0.06820	/	0.05521	0.05126	0.11717
乙酸乙酯	1.87651	1.82305	1.91841	2.19770	2.28140
丙酸乙酯	0.04538	0.03548	0.02093	0.04367	0.02024
异丁酸乙酯	0.02483	/	/	0.04043	
乙酸丙酯	0.02224		0.02594		0.01936
丁酸乙酯	0.56706	0.26015	0.45474	0.44253	0.57021
异戊酸乙酯	0.03193		0.01094		0.00924
乙酸异戊酯	0.03912		0.02154		0.03596
戊酸乙酯	0.10728	0.06081	0.08961	0.08997	0.12359
己酸乙酯	2.45465	1.69366	2.29335	2.22754	2.28228
庚酸乙酯	0.02994	0.02616	0.03268	0.02956	0.02293
乳酸乙酯	1.72754	2.23259	1.68749	1.39028	1.35764
辛酸乙酯	0.03918	0.05319	0.06018	0.04694	0.03418
棕榈酸乙酯	0.04285	0.06387	0.06170	0.03922	0.03884
油酸乙酯	0.01953	0.03957	0.03311	0.02365	0.02026
亚油酸乙酯	0.02145	0.04052	0.03442	0.02354	0.01860
总酯	5.26414	5.18509	2.84515	2.89108	2.91527

挥发在泸型酒贮存过程中发挥着很重要的作用。从化学性质上分析,有一部分醇类物质易于挥发,故虽然酯类水解同时生成醇,多数醇类物质在酒中的含量仍然随贮存期的延长而减少。但是我们从表中可以看到,与酯类物质比较起来,醇类物质在酒中的含量随贮存期的延长而下降的趋势最弱。说明在醇类物质挥发的同时又有酯类物质水解的补充,故其含量下降的幅度并不显著。

参考文献:

- [1] 蔡心尧,尹建军,胡国栋.毛细管柱直接进样法测定白酒香味组分的研究[J].色谱,1997,15(5):367-371.
- [2] 宋瑞滨.浅谈浓香型白酒贮存及利用[J].酿酒科技,2002,(3):43-44.
- [3] 钱松,薛惠茹.白酒风味化学[M].北京:中国轻工业出版社,1997.

酿酒科技杂志社邮购书刊

书刊名	邮购价	书刊名	邮购价
《酿酒科技精选(1980~1985)》	20 元/册	《酿酒科技》2007 年合订本	190 元/套
《酿酒科技》2000 年合订本	65 元/册	《酿酒科技》2008 年(月刊)	144 元/年
《酿酒科技》2001 年合订本	70 元/册	《世界蒸馏酒的风味》	6 元/册
《酿酒科技》2002 年合订本	75 元/册	《中国酒曲》	35 元/册
《酿酒科技》2003 年合订本	80 元/册	《生料酿酒技术》	42 元/册
《酿酒科技》2004 年合订本	80 元/册	《酿酒科技》世纪光盘(1980~2000 年)	380 元/套
《酿酒科技》2005 年合订本	120 元/套	《白酒的品评》	26.5 元/册
《酿酒科技》2006 年合订本	150 元/套	《中国名酒鉴赏》	64 元/册

需订阅以上书刊者,请直接汇款到本刊社邮购。地址:贵州省贵阳市沙冲中路 58 号(550007);电话:(0851) 5796163;传真:(0851) 5776394;联系人:吴萍。