

茅台镇土质结构与茅台酒生产的联系

刘 盛, 谭 宏

(贵州茅台酒股份有限公司, 贵州 仁怀 564501)

摘 要: 研究了茅台酒原产地土壤及其成土母岩的地球化学组成、以及赤水河流域周围地球化学特征。结果表明, 原产地土壤与母岩的微量元素和常量元素在含量变化上呈现趋势一致性; 个别元素在含量上表现出风化土大于母岩的特点, 成土中微量元素和常量元素对母岩具有继承性, 因子分析得出元素 Be、Ni、Rb、Nb、Sr、Y、Sn、Cs、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、W、Th 是茅台酒原产地岩石及其风化土的特征微量元素, 部分有益元素通过酿酒用水和生产进入茅台酒中, 赋予了茅台酒丰富的健康因子。(孙悟)

关键词: 茅台镇; 土质特征; 茅台酒; 生产

中图分类号: TS262.33; TS261.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2011)07-0064-04

Contactation of the Soil Structure in Moutai Town and the Production of Moutai Liquor

LIU Sheng and TAN Hong

(Guizhou Maotai Co.Ltd., Renhuai, Guizhou 564501, China)

Abstract: The origin soil and rock geochemical composition of soil in Moutai Town and around the Chishui (Red Water) River basin geochemistry were researched. The results showed that the origin of trace elements in soil and rock elements, and constant changes in the content presented on trends in consistency; content of individual elements in the soil was higher than that performance of weathered rock; trace elements and major elements in the soil were Ni, Rb, Nb, Sr, Y, Sn, Cs, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, W and Th. Some beneficial elements in weathered soil would be brought into Moutai Liquor with the water and the technology as the health factors.

Key words: Moutai Town; soil characteristics; Moutai Liquor; production

贵州茅台酒作为和法国白兰地、英国苏格兰威士忌一样享有盛誉的世界三大名酒之一, 是我国大曲酱香型白酒的鼻祖和典型代表, 被誉为“国酒”, 产于黔北赤水河畔的仁怀市茅台镇, 至今已有 1000 多年的历史。2001 年 4 月 31 日, 国家技术监督局根据国际原产地域保护制度和高知名度、高品质、高附加值产品的原则, 在对茅台酒酿造环境、酿造历史、酿造工艺、业绩等方面严格审查的基础上, 批准贵州茅台酒为国家保护的“原产地域产品”。国酒茅台是迄今为止中国白酒行业唯一集国家“绿色食品”、“有机食品”和“原产地域保护产品”三项认证于一身的品牌^[1]。

1 独特的地理环境和酿造工艺

早在 20 世纪 70 年代, 为了扩大茅台酒生产规模, 国家有关部门组织攻关, 在遵义市郊筹建“茅台酒异地实验厂”, 从茅台酒厂搬来酿造工艺、酿酒技师、发酵大曲乃至窖泥, 历经 10 余载艰辛, 怎么也酿不出相同品质的茅台酒, 最后只得遗憾地给易地试验酒冠以“酒中珍品”之名,

宣告试验结束。多年来, 通过大量的试验与研究证明, 茅台酒之所以具有独特的品质, 主要受两大因素控制: 独特的酿造工艺和独特的地理环境^[2]。相同工艺异地试验证明, 只有独特工艺与独特地理环境紧密结合, 才能酿造出独特品质的茅台酒。

2 独特的自然环境特征

2.1 茅台酒原产地自然地理环境

茅台酒原产地位于长江水系上游赤水河东岸的茅台, 行政区划属于贵州省仁怀市茅台镇。地理坐标东经 106°21'30"~106°23'00", 北纬 27°51'00"~27°52'00"。南东距仁怀市区(中枢)约 13 km, 距遵义市区 96 km, 距贵阳市区 260 km。茅台镇坐落在赤水河右岸的河谷斜坡上, 北部主要为居民区、商业区, 南部为茅台酒厂区。赵家坝备选基地位于茅台镇赤水河上游约 10 km 处, 和茅台镇一样位于赤水河右岸的河谷斜坡上。

2001 年 4 月 31 日, 国家质量技术监督局将以茅台镇茅台酒厂为核心区的 7.5 km² 的茅台酒酿造地列为原

收稿日期: 2011-06-29

作者简介: 刘盛(1977-), 贵州仁怀人, 大专, 助理工程师, 从事酱香型白酒生产研究。

产地保护对象。由于茅台酒独特的社会价值及对环境强烈敏感性,有必要将这个区域放大,以免茅台酒的酿造环境遭受破坏。故此,在研究茅台酒原产地保护的时候曾建议沿赤水河向上 100 km 范围列为保护区。

茅台镇及周边小范围河谷地带属中亚热带湿润季风气候,年均气温 17.7℃,1 月平均气温 7.3℃,7 月平均气温 28.5℃,极端最高气温 40.6℃,极端最低气温 -2.5℃,无霜期 359 d,无冰冻,年平均日照时间 1226.5 h,夏季炎热、冬季温和,温差变化较大,年平均降雨量 926.1 mm,赤水河谷是贵州省 4 个典型少雨区之一。常年主导风以北、北西、偏西南风为主,年均风速 1.5 m/s,最大 1.8 m/s 以上。受地势、地形条件的影响,区内气候的垂直分异比较明显,区域分异较大,以热量条件的垂直差异最为突出。在赤水河沿岸海拔 700 m 以下的河谷地带,气候为温热少雨气候,热量条件优越,大于 10℃ 年积温达 5740℃;降水的季节分配差异较大,冬春季干旱较为严重。在海拔 800~1400 m 的河谷斜坡山地上,为温热湿润气候,表现为降水相对均匀、热量条件一般的气候特点。

茅台镇按地貌成因类型划分属侵蚀地貌类型,按形态地貌类型划分属低山深切峡谷地貌。赤水河在茅台镇附近流向由 NEE 向改为 NNW 向,河谷剖面形态呈不对称开阔的“V”型,右岸地势较缓,左岸陡峻。海拔最高点 1432 m,位于茅台河左岸、川黔交界处的熊洞湾西侧山顶;海拔最低点 396 m,位于茅台河安龙场附近的心滩。

2.2 茅台酒原产地水文地质概况

地表水主要为赤水河及其支流盐津河、上石溪河、下石溪河、母猪龙河、白岩河等。赤水河是长江上游右岸的一级支流,发源于乌蒙山北麓的云南省镇雄县,流经滇、黔、川 3 省 10 县市,于四川合江县汇入长江。其两岸盛产名酒,有美酒河之称。流经茅台镇的长度约为 21 km。赤水河右岸发育 4 条支流,从上游至下游分别为流盐津河、上石溪河、下石溪河、母猪龙河。其中盐津河发育于仁怀市的水塘乡,在茅台镇上游约 4 km 的小河口汇入赤水河;上、下石溪河流径小,发育于茅台镇与中枢镇之间,在茅台附近的银滩汇入赤水河;母猪龙河发育于水塘乡,在茅台镇下游约 1 km 的水磨坊汇入赤水河。白岩河发育在赤水河左岸的鸭子坡一带,流径小,河流纵比降大,在茅台镇下游约 1 km 的河口汇入赤水河。研究区内的地下水主要为基岩裂隙水。

2.3 茅台酒原产地岩石和土壤概况

茅台镇大地构造上位于扬子台褶皱带西南部,次级构造属四川盆地边缘宽缓褶皱区。构造上位于 NE 向的茅台向斜核部之南东翼,茅台向斜在平面上呈“S”形,“S”

形南北两端之褶皱轴向 NE45°左右,中部褶皱之轴向近 SN 向,褶皱轴向在茅台镇附近发生偏转,由 NE 向转为近 SN 向;该向斜南西段为倒转向斜,北东段变为正常向斜;向斜南西段之北西翼为倒转地层,走向 NE45 度-近南北向,倾角 40~70 度;南东翼为正常地层,走向 NE45 度-近南北向,倾角 30~50 度;核部地层较缓,倾角小于 30 度。

赤水河河谷土壤类型复杂多样。在自然土类中,地带性土壤是黄壤、黄棕壤;岩成土壤有石灰土和紫色土;耕作土则以各种旱作土、潮土和水稻土为主。其中水稻土和黄壤为区内主要粮油作物生产的土壤。紫色土在茅台镇分布最广,茅台酒窖泥即为珍珠冲段的紫色泥岩风化而成的紫色土。

2.4 岩石和土壤地球化学特征分析

原产地茅台镇是茅台酒酿酒核心区,其区域内出露岩石地层包括三叠系二桥组、侏罗系自流井组、侏罗系下沙溪庙组和白垩系茅台群,其中以侏罗系自流井组为研究区核心地层,该组地层自下而上又可分为綦江段、珍珠冲段、东岳庙段、马鞍山段和大安寨段。不仅每个地层之间所相应的岩性不一,而且同一地层中也有不同岩性。因此,研究区岩石样品按其岩性大致分成紫色泥岩、褐色泥岩、紫红色砂岩、黄褐色砂岩、灰岩和泥灰岩等六大类,其中紫红色泥岩和黄褐色砂岩分别是窖泥和窖石的主要原材料,所以将它们及其风化土作为本次调查的重点对象。

2.4.1 微量元素化学特征分析

ICP-MS 测定茅台酒原产地紫红色泥岩和黄褐色砂岩中的微量元素结果:微量元素 Ba、Rb、Sr、Zr 含量达到了 100 μg/g 以上,其中 Ba 的含量达到 861.6 μg/g,Zr 的含量为 265 μg/g,Rb 的含量为 111 μg/g,Sr 的含量为 137 μg/g;元素 Li、V 也达到了 50 μg/g 以上;有毒、有害重金属 Cu、Cr、Zn、Pb、Ni、As、Cd 的含量分别为 17.9 μg/g、60.8 μg/g、340 μg/g、30.1 μg/g、37.9 μg/g、22.6 μg/g、1.59 μg/g;仅 Zn 的含量较高,达到 340 μg/g,Cr 含量高于其他有毒、有害重金属元素,但明显低于 Zn 的含量值,Cu、Pb、Ni、As、Cd 的含量均在 50 μg/g 以下。稀土元素 Ce 的含量明显高于其他 16 种稀土元素,达到 116 μg/g;Sc、Y、La、Nd 的含量也相对较高,其含量值分别为 14 μg/g、25.5 μg/g、37.7 μg/g、39.4 μg/g,其余稀土元素都在 10 μg/g 以下。

黄褐色泥岩中微量元素只有 Ba、Zr 的含量达到了 100 μg/g 以上,分别为 816.2 μg/g、210 μg/g,而 Rb 的含量仅为 49.8 μg/g,Sr 的含量仅为 40.4 μg/g,Li、V 的含量分别为 61.6 μg/g、52.9 μg/g;有毒、有害重金属 Cu、Cr、Zn、Pb、Ni、As、Cd 的含量分别为 8.02 μg/g、44.8 μg/g、

144.6 $\mu\text{g/g}$ 、25.1 $\mu\text{g/g}$ 、15.4 $\mu\text{g/g}$ 、14.2 $\mu\text{g/g}$ 、0.36 $\mu\text{g/g}$ 、Zn 的含量明显高于其他重金属的含量,达到了 144.6 $\mu\text{g/g}$,其他的均在 50 $\mu\text{g/g}$ 以下。稀土元素中含量最高的 Ce 元素含量为 93.8 $\mu\text{g/g}$,含量较高的 Y、La、Nd 的含量也相对较高,其含量值分别为 15.0 $\mu\text{g/g}$ 、32.7 $\mu\text{g/g}$ 、29.1 $\mu\text{g/g}$,其余 13 种稀土元素都在 10 $\mu\text{g/g}$ 以下。

茅台酒原产地的土壤类型可以划分为紫红色泥岩风化土、紫红色砂岩风化土、黄褐色砂岩风化土、灰岩风化土以及混合态的紫红色粘土、灰褐色粘土、黄褐色粘土和坡积土等 8 类。其中紫红色泥岩风化土与黄褐色砂岩风化土是本次研究的重点土壤类型。

紫红色泥岩风化土中 Ba、Rb、V、Zr 元素含量丰富,达到 776.7 $\mu\text{g/g}$ 、126 $\mu\text{g/g}$ 、103 $\mu\text{g/g}$ 、261 $\mu\text{g/g}$;Li、Sr 的含量比较丰富,达到 86.02 $\mu\text{g/g}$ 、98.5 $\mu\text{g/g}$ 。稀土元素超过 10 $\mu\text{g/g}$ 的分别有 Ce (118 $\mu\text{g/g}$)、La (41.4 $\mu\text{g/g}$)、Nd (53.5 $\mu\text{g/g}$)、Sc (16 $\mu\text{g/g}$)、Y (26.7 $\mu\text{g/g}$)、Ce 元素是含量最丰富的稀土元素。有害、有毒重金属元素 Cu、Cr、Zn、Pb、Ni、As、Cd 的含量分别为 25 $\mu\text{g/g}$ 、72.7 $\mu\text{g/g}$ 、217 $\mu\text{g/g}$ 、39.9 $\mu\text{g/g}$ 、31.2 $\mu\text{g/g}$ 、19.4 $\mu\text{g/g}$ 、0.34 $\mu\text{g/g}$,Zn 的含量远远高于其他有害、有毒重金属元素。黄褐色砂岩风化土中 Ba、Zr 元素的含量丰富,达到 1003.9 $\mu\text{g/g}$ 、276 $\mu\text{g/g}$;Li、V、Rb、Sr 的含量也分别达到 69.7 $\mu\text{g/g}$ 、89 $\mu\text{g/g}$ 、80.8 $\mu\text{g/g}$ 、80.6 $\mu\text{g/g}$,含量相对丰富。稀土元素以 Ce 最丰富,其含量为 157 $\mu\text{g/g}$;其次 Nd、La、Sc、Y 4 种稀土元素含量较丰富,并且 Nd>La>Y>Sc。有害、有毒重金属元素 Cu、Cr、Zn、Pb、Ni、As、Cd 的含量分别为 19.8 $\mu\text{g/g}$ 、69 $\mu\text{g/g}$ 、314 $\mu\text{g/g}$ 、30.5 $\mu\text{g/g}$ 、23.7 $\mu\text{g/g}$ 、30.4 $\mu\text{g/g}$ 、0.32 $\mu\text{g/g}$,Zn 的含量同样远远高于其他有害、有毒重金属元素。

我国在 1995 年颁布了《土壤环境质量标准》,其中制订了镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌和镍等 8 种有毒、有害元素的土壤含量限值,茅台酒原产地紫红色泥岩风化土和黄褐色砂岩风化土与《土壤环境质量标准》中规定土壤含量限值比较,两种主要土壤类型的环境质量是比较好的,均达到二级以上(二级标准为保障农业生产维护人体健康的土壤限制值)。

微量元素在岩石和土壤中的含量是很少的,甚至是微量级的,但这些元素在反映环境地球化学演化中有很重要的指示作用,而且,这些元素中很多亦是地球上各种生物生长发育所必需的生命元素。所以,有必要对岩-土体系中微量元素的继承性进行分析比较,特别是对紫红色泥岩及其风化土、黄褐色砂岩及其风化土作土壤与其母岩微量元素含量分析研究。

微量元素在土壤及其成土母岩中的含量变化关系是相似的,有部分元素发生了较大的变化,其中,Zr、Rb、V、

Cr 和 Ce 的含量均表现为土壤中大于母岩中,这是由于在岩石风化成土过程中,元素发生了迁移而出现富集现象。大多数元素在土壤及母岩中含量变化不大,主要原因是该元素本身就是稳定型元素(如 Sc、Th、REE 和 Y 等),其在成土过程中较少发生迁移。此外,不同微量元素在紫红色泥岩和黄褐色砂岩中的含量是有一定的区别的,而各风化土也基本保持了相似地差异,可见在微量元素在土壤和成土母岩之间是有一定继承性的。

2.4.2 常量元素化学特征分析

茅台酒原产地紫红色泥岩与黄褐色砂岩中常量元素含量结果表明,SiO₂、Fe₂O₃ 含量的变化范围分别为 52%~74.7%(平均 60.5%)、5.28%~7.43%(平均 6.51%),略低于上陆壳的相应值(62.6%、9.5%);Al₂O₃、MgO、CaO 含量分别为 11.7%~17.6%(平均 15.6%)、1.60%~5.71%(平均 3.05%)、0.44%~18.0%(平均 9.40%),略高于上陆壳的相应值(14%、2.1%、4%);Na₂O、K₂O 含量分别为 0.18%~0.64%(平均 0.43%)、0.92%~3.92%(平均 2.49%),低于上陆壳的相应值 3.7%、3.2%。

黄褐色砂岩 SiO₂ 含量的变化范围 67.6%~89.4%(平均 82.38%),略高于地陆壳的相应值 62.6%;Al₂O₃、Fe₂O₃ 的含量分别为 4.65%~24.5%(平均 11.17%)、1.87%~3.34%(平均 2.55%),略低于上陆壳的相应值 14%、9.5%;MgO、CaO、Na₂O、K₂O 的含量分别为 0.26%~1.44%(平均 0.81%)、0.06%~0.28%(平均 0.19%)、0.04%~0.30%(平均 0.14%)、0.27%~2.17%(平均 0.77%),远低于上陆壳的相应值 4%、3.7%、3.2%。

茅台酒原产地紫红色泥岩风化土与黄褐色砂岩风化土中的常量元素含量值:紫红色泥岩风化土中 SiO₂ 的含量为 65.3%,高于母岩中 SiO₂ 的含量;CaO、MgO 的含量分别为 5.6%、1.9%,低于母岩中的含量;Al₂O₃、Fe₂O₃、Na₂O、K₂O 的含量与母岩中的含量基本一致,无明显差异。黄褐色砂岩风化土 SiO₂ 的含量为 75.38%,低于母岩中 SiO₂ 的含量;Al₂O₃、CaO、MgO、Fe₂O₃、Na₂O、K₂O 的含量都略高于母岩中相应氧化物的含量。

常量元素作为土壤及其成土母质中的主要元素组成,其在岩石风化及成土过程中发生了元素的迁移,但作为土壤和岩石中起“骨架”作用的矿质元素,不同种类的成土母岩及其土壤间仍然是存在差异的,这主要是由于成土母岩岩性不一,其地球化学组成也各异,故造成所形成的土壤中这些元素存在一定的继承性。这种差异是由母质原因造成的,与成土环境关系不大。

3 独特地理环境与产酒关系

对茅台酒原产地独特地理环境方面的研究已经逐渐

引起相关专家的兴趣,并取得了一定的进展。在地学与环境学方面的相关研究表明,茅台酒原产地区域内拥有较为独特的地理地质环境,与产酒有着独特的内在联系,主要表现在以下几点。

第一,特殊的紫色砂(页)岩地质背景。茅台镇的地质地貌结构主要是侏罗系和白垩系紫色砂页岩、砾岩,形成时间在7000年以上。土壤受海拔高度和岩石风化后的影响,广泛发育成紫色土,土层较厚,一般在50 cm左右。酸碱适度,特别是土壤中砂石和砾石含量高,土质松软,孔隙度大,具有良好的渗透性,十分有利于水源的渗透过滤和溶解红岩土层中对人体有益的成分。地面水和地下水通过两岸紫红色土层流入赤水河,形成了酿造茅台酒的宝贵水源。

第二,冬暖夏热雨水少。茅台镇坐落在赤水河边的峡谷地带,地理地貌独特,形成了气候湿润、冬暖夏热极其特殊的小气候,非常适合酿酒微生物的生长繁殖。

第三,优质的酿造水源。酿造茅台酒的赤水河水质好,其水无色透明、无嗅、无异味,微甜爽口,酸碱适度。

第四,茅台酒酿酒高粱生长的地质环境研究表明^[3],仁怀高粱对土壤中磷、钼具有强烈的吸收作用,岩土剖面对磷、钼的供应是确定仁怀高粱生态优劣的关键。碎屑岩岩土剖面化学元素淋溶微弱,总量丰富,有效态含量高,组合良好,使仁怀高粱能正常进行岩土-高粱系统的物质转化与元素迁移。

第五,窖泥在发酵液的浸润作用下,微量元素发生了迁移现象。微量元素Ba、Zn、Ce大量迁移到发酵液或糟醅中,Li、Ga、Sr、V、Cr、Ni、Rb、Y、Nd弱迁移到发酵液或糟醅中,而微量元素Zr、Nb发生向下层土壤的迁移现象。因此,窖泥对糟醅或发酵液中的微量元素有着一定的贡献作用。

第六,茅台酒糟醅中的微量元素主要来自大曲、高粱和赤水河河水,其中数量贡献关系为大曲>高粱>赤水河河水;元素Y、Cs、Co、Ni、U是原产地高粱的特征微量元素,元素Li、V、Sr、Mo、U是赤水河茅台段河水的特征微量元素,元素Co、Cu、Sr、Mo、Cs、Ce、Pr、Sm、Dy、Ho、Li、Rb、Y、Zr、Cd、Gd、Pb是茅台酒大曲的特征微量元素。

第七,茅台酒通过蒸馏取酒,糟醅中无机元素随着有机化合物或水蒸汽进入轮次酒,轮次酒中的无机元素种类和数量受到糟醅品质和蒸馏工艺的双重影响。轮次酒中检测出Al、Ca、Fe、K、Na、Si常量元素,各轮次酒比较得出:Al、Fe、K、Si的含量相对稳定,Ca、Na的波动较大。通过因子分析得出:Co、Ni、Cu、Zn、As、Rb、Y、Cs、La、Pr、

U、Li、Sn、Pb是茅台酒轮次酒的特征微量元素组分。茅台酒轮次酒与对小酒厂轮次酒比较得出,茅台酒轮次酒中的Zn、Y、Rb、Cs、Pr、Pb是其区别于小酒厂轮次酒的特征微量元素组分。

第八,元素Ca、Si是茅台酒成品酒中的富集常量元素,成品酒年份不同,元素Ca、Si的含量也出现差异,且含量有一定的增加;茅台酒成品酒中的Ca/Si与Ca/Al的比值、Fe/K与Ca/Al的比值、Al/Fe与Ca/Al的比值、Si/Fe与Ca/Al的比值比较集中,且明显区别于非茅台酒的比值。成品酒中特征微量组分在种类上有变化,数量上也有所增加。这与成品酒储存容器有一定的关系,陶瓷是特定工艺的烧制陶制品,含有丰富的无机元素,在酸性茅台酒的作用下,里面的元素发生溶出导致茅台酒成品酒无机元素种类和含量的改变。茅台酒成品酒中特征微量组分包括Rb、Zr、Sr、Nb、Sb、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Hf,明显区别于对非茅台酒(茅台镇小酒厂)中的特征微量组分。

此外,茅台酒基酒通过原料、生产工艺中润粮水、窖泥、蒸馏富集大量微量元素,饮酒后有利于身体健康。

笔者主要对原产地母岩、土壤的化学元素进行了分析,利用化学元素“指纹”识别技术对茅台酒及原产地地域进行科学研究,为白酒对地域的依赖性提供科研支撑。拟定和建立茅台酒独有的“地球化学标签”,增强茅台酒品质和市场品牌的科学内涵,丰富茅台酒市场防伪的科学指标。

4 小结

4.1 分析比较茅台酒原产地紫红色泥岩及其风化土和黄褐色砂岩及其风化土可以得出,原产地土壤与母岩的微量元素和常量元素在含量变化上呈现趋势一致性,个别元素在含量上表现出风化土大于母岩中的含量,主要是母岩在成土过程中发生了该类元素的富集现象;并且成土表现出微量元素和常量元素对母岩的继承性。

4.2 通过因子分析可以得出元素Be、Ni、Rb、Nb、Sr、Y、Sn、Cs、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Lu、W、Th是茅台酒原产地岩石及其风化土的特征微量元素。

参考文献:

- [1] 卢静,张文平.2006《“绿色食品”、“有机食品”和“原产地域保护产品”三项认证》[C].
- [2] 杨立铮,朱赫宇.茅台酒酿酒高粱的地质环境研究[J].地学前缘,1996(2):224-233.