

延缓低度白酒水解过程的措施

孙继祥

(河南皇沟酒业有限责任公司,河南 永城 476600)

摘要: 酯类物质减少,酸类物质增加,酸酯比例失衡,是低度白酒贮存后口味淡薄、出现不愉快气味的主要原因。影响低度白酒水解的因素有:酒体溶解氧、酒体总酸含量、温度、光线、酒体乙醇分子与水分子的缔合度等。延缓低度白酒水解过程的措施:生产中尽可能减少酒中进入氧气的机会;在勾调时,稍微提高总酸含量,使总酸的含量达到一个相对的饱和度,可延缓低度白酒贮存期水解的速度;应避光、相对低温贮存;金属离子在促进酒体稳定和提高酒质方面具有重要的作用,金属离子在酒体中的存在,能加强醇分子与水分子的缔合能力。(陶然)

关键词: 低度白酒; 水解; 影响因素; 措施

中图分类号: TS262.3; TS261.4

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2008)01-0074-03

Approaches to Delay Hydrolysis of Low- alcohol Liquor

SUN Ji-xiang

(Huang'gou Liquor Industry Co.Ltd., Yongcheng, He'nan 476600, China)

Abstract: The reduce of esters, the increase of acids, and the imbalance of the ratio of esters and acids are the main reasons for washy liquor taste and unpleasant liquor flavor after a period of storage. The factors influencing hydrolysis of low-alcohol liquor cover dissolved oxygen content in liquor body, temperature, light, association reaction degree of ethanol and H₂O in liquor body etc. The approaches to delay hydrolysis of low-alcohol liquor are as follows: 1. reduce the entry of oxygen into liquor as possible in the production; 2. increase total acids content slightly to relative saturation degree during the blending which could delay hydrolysis rate during liquor storage; 3. light-proof storage under relatively low temperature; 4. metal ions plays important roles in promoting liquor body stability and improving liquor quality, accordingly, the existence of metal ions in liquor body could enhance the association reaction degree of ethanol and H₂O. (Tran. by YUE Yang)

Key words: low-alcohol liquor; hydrolysis; influencing factors; approaches

在低度白酒的发展过程中,广大科技工作者对白酒降度后的除浊和酒体风格的保持上做了大量的科学研究,工艺技术已经成熟。但对防止低度、降度白酒水解变味的技术还处于探索研究当中,下面就此方面在实际工作中的一些感受和所采取的措施做一阐述。

1 低度白酒贮存过程中微量成分的变化规律^[1-2]

1.1 有机酸类

以浓香型白酒为例。在浓香型白酒中,含量在10 mg/100 mL 以上的为乙酸、己酸和乳酸3种;含量在1 mg/100 mL ~ 10 mg/100 mL 的为丙酸、异丁酸、正戊酸、庚酸和辛酸5种,浓香型白酒在贮存6个月后,低度白酒的总酸含量有所增加,其中乳酸、己酸、乙酸的增幅较大,在1%以上,这是因醛的氧化和酯的水解使有机酸含量增加,是引起口味变化的重要因素。经勾调后的有机酸已经与其他微量成分平衡、协调,由于经过一定时间的贮存,有机酸含量增加,破坏了各微量成分间的

相对平衡关系,造成比例失调,引起口味变化。

1.2 酯类

1.2.1 酯类经水解,含量降低。各香型白酒中,各种酯的含量差别很大,如浓香型白酒中含量高的有己酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸乙酯和丁酸乙酯4种;含量低的有乙酸异丁酯、丙酸甲酯、丁酸戊酯等等。低度白酒经过一段时间的贮存,酯类经水解,含量降低和由于各种酯类水解的不同引起酯类间的比例失调(如己酸乙酯的变化最大,丁酸乙酯等的变化最小)。也是低度白酒经贮存后,口味变化的原因之一。

1.2.2 高沸点酯类(庚酸乙酯、辛酸乙酯等)变化微小。低度白酒经贮存后,酯的含量普遍降低,这与原度酒的贮存变化结果相反,而且随着贮存时间的延长,酯类含量逐渐减少,在贮存过程中,低沸点酯类降低的速度比高沸点酯类要快。酯类物质减少,酸类物质增加,酸酯比例失衡,这是低度白酒贮存后,口味淡薄、出现不愉快气味的主要原因。

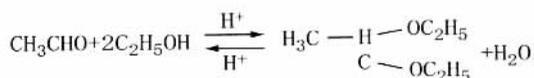
收稿日期: 2007-12-05

作者简介: 孙继祥(1971-),男,工程师,主任,国家级白酒评委。

1.2.3 酯类在曲酒中存在着的平衡关系。RCOOR'+H₂O=R'OH+RCOOH 这个反应是可逆反应，当酒中乙醇含量较高，酸的含量也足够时，反应向酯化方向进行，但是，当原度酒降度后，酒中酯、醇含量减少，乙醇的含量也减少，而水的比例增加很多，这就促使白酒中的酯类水解，造成酯类含量减少，酸类物质含量增加。同时，也说明了高度酒，尤其是酒精含量在53%vol时，乙醇分子与水分子之间的缔合度较大，乙醇分子、水分子难以克服这种缔合力，不易打破这种平衡关系。

1.2.4 醇、醛、酮类。采用气相色谱分析发现，低度白酒经过一段时间的贮存后，醇类物质稍呈上升趋势，但总体变化不大，低沸点醇类比高沸点醇类上升明显一些，变化较大的是异戊醇和正丙醇等。

醛的含量降低，这是因为乙醛的沸点低(20.2)，贮存过程中乙醛易挥发。另外，在贮存过程中，乙醛也有可能被还原成乙醇、乙缩醛含量随贮存时间的延长而增加，这是因为乙缩醛是由乙醇和乙醛经缩合而成的。



在白酒中，乙醛的缩醛化反应和乙缩醛的水解反应是一个平衡反应。双乙酰含量随贮存时间的延长，略呈下降趋势，但变化很小，双乙酰是由乙醛和乙醇反应生成的。CH₃CHO+CH₃COOH→CH₃COCOCH₃+H₂O 由此可见，低度浓香型白酒是酸、醇、酯、醛、酮等有机的平衡协调体系，其本身存在着平衡规律，这个总的平衡体系又由许多小的平衡体系组成，从而它们之间相互影响，一旦这个平衡体系被打破，就会造成酒体口味的变化，从而影响到白酒的质量。

2 影响低度白酒贮存过程中水解的因素及采取的措施

影响低度白酒水解的因素有酒体溶解氧、酒体总酸含量、温度、光线、酒体乙醇分子与水分子的缔合度等。

2.1 酒体中的溶解氧

无论是固态法白酒，还是液态法白酒，由于市场的需要一般成品酒的酒度都在55%vol以下。因此，在酒体中酯的变化是以水解为主，酒体中的溶解氧是影响酯水解速度的关键性因素。

在白酒勾调过程中，由于酒度的调整及白酒骨架成分的补充添加，往往用压缩空气进行搅拌，再加上加浆降度，在这个过程中会溶入大量的氧气。由于氧是非常活泼的元素，溶解氧的存在从而加快了酒中酯类水解的速度，给后期的成品酒勾调工作带来一系列不确定因素，所以要稳定勾兑成品酒的优雅口感，对溶解氧的去除就变得非常重要，这就是为什么新型白酒在勾调后的

3~7d后口感变得很粗糙，酒体空洞，这与溶解氧的氧化、催化反应有密切联系。

浓香型白酒38%vol成品酒在陶缸的陈酿中四大酯的变化见图1，陈酿过程中溶解氧与时间的关系见图2。

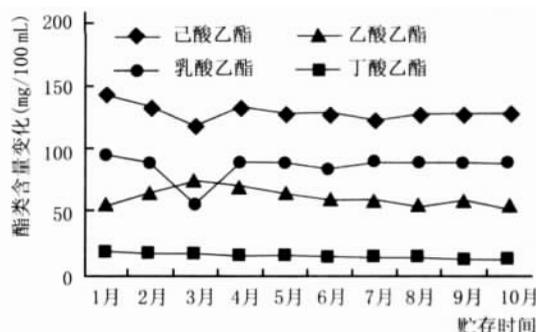


图1 浓香型大曲成品酒(陶缸)色谱变化趋势

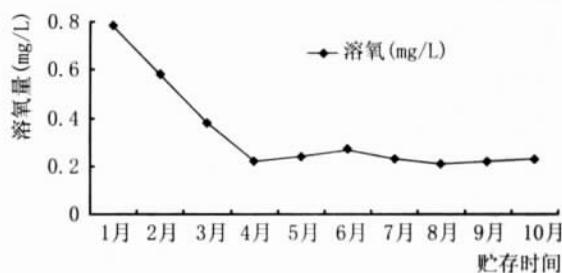


图2 陈酿过程中溶解氧与时间的关系

从图1、图2中可看出，在低度成品酒的酯的水解与溶解氧的下降关系非常一致，由于成品酒中有溶解氧的存在，酯的水解速度在前3个月跳跃很大，3个月后由于溶解氧的消耗，变得非常缓慢，成品酒进入稳定期，这也可解释为：优质低度成品瓶装酒只要密封较好，一般1年内酯的变化水解主要出现在前3月，总酯降幅可达20%，以后趋于相对稳定。但只要打开进入空气，密封1周后再品尝则此酒完全改变了原来的风格，口感上出现水味及酸味。从以上也可发现，由于低度瓶装酒在1年的稳定期瓶中溶解氧及瓶口空气已消失殆尽，所以酒体变得相对稳定，但第2次的开瓶由于空气的进入，氧气重新融入，打破了酒体的化学平衡。

减少酒体中溶解氧的措施：不用压缩空气搅拌，改为机械螺旋搅拌，尽可能减少酒中进入氧气的机会；

加浆降度时，水管口与液面要稍接触，减少加浆降度时氧气带入酒体中；灌装时采用无空气状态下包装，即向瓶中冲入氮气，把瓶中的空气排出，然后再灌装白酒，使瓶口不存有空气。

2.2 白酒中总酸含量变化

低度浓香型白酒在贮存过程中总酸含量会随时间的延长而增加，实践证明，在勾调时稍微提高总酸含量，

使总酸的含量达到一个相对的饱和度,可以抑制低度白酒在贮存期的水解过程(表1)。

表1 38%vol 白酒总酸含量不同随时间变化对比表

总酸(mg/L)	1月	2月	3月	4月	5月	6月
1.05	1.06	1.08	1.1	1.12	1.14	1.15
1.16	1.17	1.18	1.19	1.19	1.20	1.20

从表1中可以看出,总酸含量稍微提高,在贮存过程中总酸的增加量是缓慢的,因此,在勾调时稍微提高总酸含量可降低低度白酒贮存期水解的速度。

2.3 光线和温度对低度白酒在贮存过程中水解速度的影响

实验证实,光线和温度对低度白酒酒体的影响很大,水解过程也快。低度浓香型白酒在暴晒和温度高的环境下贮存,其水解速度会比在阴凉处温度低的环境下贮存的水解速度要快得多,因此,低度白酒应在避光、相对低温的条件下贮存。

2.4 酒体中乙醇分子与水分子缔合度的大小对低度浓香型白酒贮存过程水解速度的影响

随着白酒基础理论研究的不断深入,对白酒“溶液”这个化学上的概念的认识前进了一大步。全建波等人的文章^[3]揭示了乙醇、水氢键缔合作用机理对白酒的陈化过程提供了理论依据。由于水和乙醇都是极性分子,其极性基团羟基易在溶液中形成特有的氢键,在此氢键的作用下,乙醇和水会形成新的缔合结构,即相对稳定的环状三聚体缔合结构,即 $\text{CH}_3\text{CHOH}+2\text{H}_2\text{O}$ 相对稳定缔合体。近年来的研究认为:白酒不是简单的“真溶液”,白酒是一种“胶体溶液”,是真溶液逐步转化成的“溶胶”。运用新的理论去观察和解释白酒贮存期间的物理变化与化学变化,如:老熟机理、勾调贮存的变化规律、金属离子对酒质的影响、白酒多样性等在以前是较朦胧的,较为费解的现象,而今用新理论都可以释疑。

溶胶是一个较稳定的体系,因为溶胶的颗粒小,布朗运动可使它们不下沉,在动力学上具有动力稳定性,

新勾调的酒体是不太稳定的,如果设法加速溶胶的形成,就可“加快”达到动态稳定状态,如何“加快”,这是我们所追求的。

根据“白酒溶胶”的理论,“溶胶”的形成需要中心离子,中心离子与酒体中微量成分形成“胶核”,它的形成使白酒尽快地转化成“溶胶”,并达到稳定状态,形成一个完美的酒体。可见金属离子在促进酒体稳定和提高酒质方面的重要作用,传统上使用陶缸贮存酒加速老熟、突出风味的经验也证明了这一点,陶器提供了金属离子,简言之:金属离子在酒体的存在起到了“牵线搭桥”的作用,加强了醇分子与水分子的缔合能力。

基于这些理论,新勾调的白酒经过一种高纯合金过滤装置过滤,它可以提供丰富的金属离子,如: Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Co^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 等,白酒本身含有大量的 H_2O 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 O_2 、 O_2 等,上述物质可络合成更加稳定的络合物或多核的胶粒或胶团,这种酒中的络合物的形成在稳定酒体及丰满酒体的优雅风格中具有重要作用,它加强了乙醇分子与水分子的缔合度,加速酒体进入一个稳定的状态,降低了低度白酒在贮存期的水解速度。

3 总结与讨论

3.1 综合运用上述措施,可降低低度白酒在贮存过程中的水解速度,使酒体更加完美,保持产品固有的风格。

3.2 如何更有效地采取何种新的技术“抽取”白酒中的“溶解氧”却困扰着我们,还需要进一步的探讨。

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] 李大和.新型白酒生产与勾调技术问答[M].北京:中国轻工业出版社,2001.
- [3] 全建波,刘淑玲,芦飞,等.醇水缔合光谱的行为的研究[J].酿酒科技,2004,(3):83-84.

郎酒 2007 年销售收入突破 13 亿元

本刊讯:2007年12月27日,从四川郎酒集团有限责任公司2007年度重点项目总结会上获悉,郎酒发展工作成效显著,生产效益创历史新高,截止目前,其销售收入已经突破13亿元大关,年底将实现销售收入13.43亿元。

近年来,四川郎酒集团有限责任公司以汪俊林董事长为核心的领导班子对郎酒品牌进行了重新定位,确立了“神采飞扬·中国郎”的品牌战略,经过产品结构的优化调整,将红花郎作为核心来树立形象、树品牌,实施以“群狼共舞,资源共享,集中突破”为核心的推进策略,以红花郎为头狼做主打,以新郎酒为次,再配以如意郎或福郎,形成启动市场的主力。在市场动销后,再投放流通产品。这一强劲有效的品牌经营战略,完成了品牌的整合,形成了层次清晰、布局完善的品牌构架。郎酒品牌价值不断快速提升,郎酒在今年的“中国500最具价值品牌榜”上,位居白酒行业第5位,品牌价值达到品牌价值64.53亿元。

在“神采飞扬·中国郎”品牌战略的统领下,经过精心策划,产品全部更新换代,包装精美大气。产品结构明晰清楚,形成酱、浓、兼三种香型系列产品的良好组合。战略产品——酱香典范的红花郎酒,极大地提升郎酒百年品牌;而浓头酱尾的新郎酒作为引领白酒新标准的兼香型产品,受到越来越多的消费者追捧。浓香型福郎、如意郎、天宝洞等产品倍受消费者的青睐,郎酒的销售以年均递增40%的速度令同行刮目相看。

目前,四川郎酒集团有限责任公司总体实现了“三个翻番、三方满意”,销售收入、税收、技改投资三个翻番,企业、社会、党委政府对此都很满意。同时,该公司为2008年经营目标实现销售收入20个亿打下坚实基础。(小小)