

白酒的陈化、老熟与容器和时间关系 ——不同容器对白酒质量的影响

郭文杰, 卢建春, 吕朝贵, 武桂芝, 田雨
(安徽古井贡酒股份有限公司质量部, 安徽 亳州 236820)

摘要: 白酒的口感向来以入口绵甜、后味爽净、回味悠长为最佳。对浓香型白酒来说不仅需要如此, 而且还要求窖香浓郁、陈香味突出。“酒是陈的香”在酒界已经形成共识。长期存放, 自然能达到陈化、老熟的目的, 但是, 从经济效益的角度上讲根本无法办到; 用先进的设备虽然能起到一定的作用, 但是, 昂贵的成本令人望而却步。如何在现有设备、设施的基础上, 通过变换条件和方法使白酒陈化、老熟, 本文介绍一点经验, 供同行参考。

关键词: 白酒; 陈化; 老熟

中图分类号: TS261.48; TS262.3

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2001)06-0053-03

Relationships Between Liquor Aging and Pots and Time ——Effects of Different Pots on Liquor Quality

GUO Wen-jie, LU Jian-cun, LU Chao-gui, WU Gui-zhi and TIAN Yu
(Quality Supervision Department of Gujing Gongjiu Co. Ltd., Bozhou, Anhui 236820, China)

Abstract: The old saying “Old wine is the best” has become a common sense in liquor-making industry. In addition, Luzhou-flavour liquor is required to have stronger aroma scent and prominent aging flavouring. Theoretically, long-period storage could naturally achieve the effects but it is not feasible in practice considering economic profits; Application of advanced apparatus could also make certain effects but the expensive production costs prevent their quick development. How to use the current apparatus to achieve the best effects by changes of conditions? Some experiences were introduced in this paper for reference. (Tian, by YUE Yang)

Key words: liquor; maturing; aging

白酒的口感向来以入口绵甜、后味爽净、回味悠长为最佳。对优级浓香型白酒来说不仅需要如此, 而且还要求窖香浓郁、陈香味突出。

近几十年来, 随着白酒的规模在我国不断扩大, 人们物质生活水平的不断提高, 对白酒质量的要求也越来越高。人们不再满足于为喝酒而喝酒, 喝酒除了聚餐、宴请外, 品酒逐渐成为一种艺术, 因而对酒的质量的要求也越来越高。在成本增加不大的情况下如何迅速地提高白酒的质量一直是人们探索的课题。近20年来, 在白酒的老熟、陈化等方面随着科学技术的进步已经取得了长足的进步, Co-60、 γ 射线、激光、磁场辐射、紫外线照射等的应用, 都可以取得显著的效果, 但因设备和设施昂贵、操作困难、产品的成本太高而都停留在实验室阶段。于是人们想到了往酒中添加一种或几种物质, 使酒在比较短的时间内能达到长期储存的效果。但是又由于人们对酒的陈香味产生的机理和物质还不清楚, 同时优级酒中不允许添加非发酵添加剂, 也限制了此类技术的推广。

人们经过长期的观察、总结发现, 白酒存放较长一段时间后糙辣味减少了, 入口也绵甜了, 并且还伴有较浓的陈香味。只是由于受生产、销售及库容、成本、资金的制约, 白酒的储存时间受到极大的限制, 所以在生产、销售量较大的情况下不可能经过长时间的储存, 从而制约了白酒质量的进一步提高。

如何解决这一矛盾, 即在不影响生产、销售的情况下, 以多大的库容、什么样的储存容器、多长的存放期更为合理、效益最大, 是我们需要探讨的一个课题。

1 仪器

气相色谱仪: HP5890-II

质谱仪: HP5972MSD

处理设备: HP Chemistry Station Laser Jet 4 Plus 激光打印机

毛细管柱: BP21, 25 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m

2 化学试剂

内标物质 叔戊醇, 乙酸正戊酯, 2-乙基丁酸, 皆色谱纯。测定其他成分所用试剂皆色谱纯。

3 分析条件

3.1 色谱分析条件

INJ TEMP 250 $^{\circ}$ C OVEN TEMP 35~220 $^{\circ}$ C (二阶程序升温)

INIT VALUE 35 $^{\circ}$ C INIT TIME 2.0 min

RATE 3.5 $^{\circ}$ C/min FINAL VALUE 140 $^{\circ}$ C FINAL TIME 0

RATE A 8 $^{\circ}$ C/min FINAL VALUE A 220 $^{\circ}$ C FINAL TIME A 10

DET TEMP 250 $^{\circ}$ C

载气 (高纯 N₂): 柱头压 30 KPa, 柱流量 1.12 ml/min, 尾吹 30.5 ml/min, 线速度 (Et₂O) 19.12 cm/min, 分流比 53:1。

收稿日期: 2001-07-09

作者简介: 郭文杰 (1967-), 男, 安徽亳州人, 大学本科, 在读 MBA, 工程师, 副主任, 发表论文 7 篇。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

氢气(高纯H₂):30.4 ml/min
空气(日立无油空压机):400 ml/min

3.2 质谱分析条件

3.2.1 色谱条件

JNJ TEMP 250 ℃ OVEN TEMP 35~ 220 ℃
INIT VALUE 35 ℃ INIT TIME 2.0 min
RATE 10 ℃/min FINAL VALUE 220 ℃ FINAL TIME 10
DETB TEMP 280 ℃
载气(高纯He):柱头压 1.0 Psi,柱流量 0.96 ml/min,分流比
55:1,线速度(Et₂O) 32 cm/min。

3.2.2 质谱条件

真空度 60 mTorr,离子源温度 280 ℃,界面扫描温度 178 ℃,
扫描质量范围 30~ 300 amu,扫描速度 1.5 次/s。

4 分析方法

4.1 2%内标物质、混合标准物质的配制

2%内标物质的配制 用1/万分析天平分别准确称取2.0 g
的色谱纯级的叔戊醇、乙酸正戊酯、2-乙基丁酸于100 ml容量瓶
中,加60%无甲醇、无杂醇油酒精定容至100 ml,摇匀,待用。

混合标准物质的配制 根据酒中各成分的大致含量,在20
℃下用吸管准确吸取(或用分析天平称量)色谱纯标准物质各
0.1~ 2 ml于100 ml容量瓶中,加60%无甲醇、无杂醇油酒精定
容至100 ml,摇匀,待用。

4.2 定性分析

用质谱仪定性分析,根据质谱仪定性结果,再用色谱纯试剂
在色谱仪上定性。

4.3 定量分析

准确移取试样 10.0 ml,加入0.100 ml的2%的混合内标物,
摇匀,色谱进样0.5 μl。

5 结果与讨论

通过大量的调查研究,再根据对同一个酒在不同的容器里储
存一段时间后进行分析、对比,我们发现,在坛中存放的酒的总酸
最低,池中酒的总酸最高,而罐中酒的总酸居中(见表1,2[#],1[#]池
贡)。说明用坛子存放的酒各种酸都明显减少了,这样可以减少酒
的邪杂味,从一个侧面也说明了酯类升高的原因。而总酯则正好

相反,坛中的最高,池中的最低(见表2),说明白酒在坛子中存放
一定时间后,酯化、老熟的速度明显减慢。因此,到一定时间后,坛
子存放的酒需及时转移到池中,以免减少不必要的损失。这也说
明了在储存这一段时间里,有机酸分子与乙醇分子一直进行着缓
慢的化合,并随着时间的推移速度逐渐变缓,从而使有机酸及其
酯类的动态平衡逐步慢慢形成。在酸、酯平衡未达到之前,有机酸
逐步与乙醇化合成酯,致使总酯增加;同时坛子本身含有大量的
的金属离子以及内壁分布着无数的小空隙,表面空气量相对于大
容器的要多。乙醇分子在这些小空隙中与氧气分子充分接触,并
在某些金属离子的作用下先氧化为乙醛,继而进一步氧化成乙
酸,因此,过一段时间后坛中不仅总酸、总酯增加了,而且乙醛、乙
缩醛的含量也增加许多。

但是,经过一段相当长的时间后,这种化合的趋势逐渐趋缓,
从而使酸与醇合成酯的速度与酯分解成酸和醇的速度达到了动
态平衡,在不同容器里存放的酒质量上的差别会逐渐减小,最终
达到比较接近(见表1,3[#]池贡)。酸类变化终止,而酯类却在减
少。又由于池子上的空间相对较大,存在大量的空气,空气中的
氧气分子与乙醇分子继续不断地进行氧化反应,产生乙醛、乙酸,
导致酸、酯的动态平衡又被打破(见表1、表2、表3),直至达到新
一轮的平衡。从这个角度上讲,在不太长的时间内,白酒存放在坛
中最好,罐中次之,池中效果较差。然而由于优质酒中各种有机酸
含量较高,加上氧化反应在不断地进行,所以在坛中存放的优质
酒酸的减少不明显(仍然比池子里的高许多),而酯类的增加却十
分明显(见表2,4[#]优质酒)。所以从这个角度讲,优质酒存放在坛
中也更为合适。

再从标志着白酒老熟程度的乙醛、乙缩醛等成分的变化来
看,在坛中的含量是池中的1.5倍以上,而罐、池中的含量却很接
近(见表3);优质酒中由于乙醛含量较高,随着存放时间的延长,
乙醛不断地与醇类及自身发生缩合反应,生成稳定的乙缩醛及缩
醛类,同时乙醇又不断地被氧化为乙醛,继而又生成缩醛,所以致
使乙缩醛等的含量增大。由于坛壁中存在大量的空隙和金属离
子,乙醇被氧化的速度也远远大于在池子中的氧化速度,因而坛
中乙缩醛的含量也远远高于池中酒的乙缩醛的含量,从而说明了
在坛中存放优质酒是比较好的选择(见表3,4[#]优质酒)。但是随

表1 储存于不同容器中白酒酸类成分的对比 (mg/L)

酒样	贮存容器	乙酸	丙酸	异丁酸	丁酸	异戊酸	戊酸	己酸	庚酸	辛酸	总酸 (g/L)
1 [#] 池贡 (1997-09-10)	池	827.72	32.47	12.73	402.70	17.76	58.57	1190.12	24.68	42.28	2.70
	罐	848.54	33.16	11.60	417.67	18.24	59.89	1093.58	7.27	33.92	2.65
	与池储存增减	2.51	2.12	-8.88	3.72	2.70	2.25	-8.11	-62.90	-19.77	-1.85
	坛	929.38	20.23	5.59	393.73	13.30	54.39	1117.59	2.76	31.73	2.64
	与池储存增减	12.28	-37.70	-52.09	-2.23	-25.11	-7.14	-6.09	-88.81	-24.95	-2.22
2 [#] 池贡 (1996-09-12)	池	999.61	25.90	7.93	387.41	17.26	61.55	1296.29	37.08	54.81	2.82
	罐	989.52	25.49	7.71	399.82	11.56	75.25	1109.44	22.85	45.78	2.59
	与池储存增减	-1.01	-1.58	-2.77	3.20	-33.02	22.26	-14.41	-38.38	-16.48	-8.16
	坛	766.61	18.70	4.76	294.14	12.00	39.22	935.03	3.36	31.41	2.35
	与池储存增减	-23.31	-26.64	-39.97	-14.28	-30.48	-36.28	-27.87	-90.94	-42.69	-16.67
3 [#] 池贡 (1988-09)	池	398.82	19.90	7.15	174.19	6.34	17.97	598.50	6.72	42.98	1.27
	坛	349.49	18.30	3.07	165.95	5.20	18.05	605.56	7.05	38.26	1.27
	与池储存增减	-12.37	-8.04	-57.06	-4.73	-17.98	0.44	1.18	4.91	-10.98	0
4 [#] 优质 (1997-09)	池	711.87	19.78	5.85	300.28	10.63	41.53	792.05	9.91	17.97	2.16
	坛	795.88	16.16	3.08	322.98	12.69	44.19	937.44	40.39	31.83	2.43
	与池储存增减	11.80	-18.30	-47.37	7.56	21.92	6.40	18.36	307.57	77.12	12.50

注:与池储存相比增减为相对百分含量, %。

表 2

储存于不同容器白酒酯类成分的对比

(mg/L)

酒样	贮存容器	甲酸 乙酯	乙酸 乙酯	丁酸 乙酯	乙酸异 戊酸	戊酸 乙酯	己酸 乙酯	庚酸 乙酯	乳酸 乙酯	辛酸 乙酯	己酸 丁酯	总酯 (g/L)
1*池贡 (1997-09-10)	池 罐	77.72	3143.34	789.82	79.90	424.79	9017.40	199.77	1564.20	260.24	85.43	10.49
	与池储存增减	82.14	3232.46	789.19	78.55	424.40	9050.66	200.43	1602.54	257.59	82.93	11.55
	坛	5.69	2.84	-0.08	-1.68	-0.09	0.37	0.33	2.45	-1.02	-2.93	10.10
	与池储存增减	103.51	5468.01	1000.16	110.00	493.12	10889.81	239.72	1022.83	308.56	83.11	12.29
2*池贡 (1996-09-12)	池 罐	33.18	73.96	26.63	37.67	16.09	20.76	20.00	-34.61	18.56	-2.72	17.16
	与池储存增减	114.21	3173.25	555.88	51.16	302.45	7164.45	115.70	1614.68	225.19	59.23	9.12
	坛	69.75	2902.64	481.56	54.93	270.64	7562.58	135.72	2052.18	202.49	53.73	9.42
	与池储存增减	-38.93	-8.53	-13.37	7.37	-10.52	5.56	17.30	27.10	-10.08	-9.29	3.29
3*池贡 (1988-09)	池 罐	69.34	4211.39	543.45	222.59	267.21	8085.05	150.45	1193.69	226.58	59.98	10.47
	与池储存增减	-39.29	32.72	-2.24	41.89	-11.65	12.85	30.03	-26.07	0.62	1.27	14.80
	坛	68.90	1171.60	279.41	10.82	105.02	4014.10	74.50	1089.80	137.72	36.11	4.93
	与池储存增减	56.00	1155.33	258.20	9.16	97.67	3896.37	70.44	1097.17	138.72	35.39	4.32
4*优质 (1997-09)	池 罐	-18.72	-1.39	-7.59	-15.34	-7.00	-2.93	-5.45	0.68	0.73	-1.99	-12.37
	与池储存增减	126.17	6750.34	1493.34	109.28	684.07	13185.05	239.57	1149.43	265.17	98.87	14.91
	坛	130.03	7636.33	1367.56	139.07	647.48	14203.81	287.20	799.02	349.33	114.41	18.08
	与池储存增减	3.06	13.12	-8.42	27.26	-5.34	7.73	19.88	-30.48	31.74	15.72	21.26

注:与池储存相比增减为相对百分含量,%。

表 3

储存于不同容器中白酒羧基化合物成分的对比

(mg/L)

酒样	贮存容器	乙醛	丙醛	乙缩醛	2,3- 丁二酮	1,1-二乙氧基- 2-甲基丁烷	1,1-二乙氧基 乙烷	1,1-二乙氧基 基戊烷	3-羟基- 2-丁酮	糠醛
1*池贡 (1997-09-10)	池 罐	292.45	24.93	530.37	218.92	8.77		69.91	11.04	25.76
	与池储存增减	286.38	29.52	530.86	246.69	13.53		90.28	11.97	22.99
	坛	-2.08	18.41	0.09	12.68	54.28		29.14	8.42	-10.75
	与池储存增减	426.08	38.62	897.80	337.71	10.93		50.03	8.13	16.22
2*池贡 (1996-09-12)	池 罐	45.69	54.91	69.28	54.26	24.63		-28.44	-26.36	-37.02
	与池储存增减	297.98	28.97	520.38	220.25	14.94		105.02	9.25	44.00
	坛	243.54	21.35	476.63	233.37	9.26		77.79	11.14	43.53
	与池储存增减	-18.27	-26.30	-8.41	5.96	-38.02		-25.93	20.43	-1.07
3*池贡 (1988-09)	池 罐	288.38	23.07	691.39	236.64	5.85		29.29	5.89	45.36
	与池储存增减	18.41	-20.36	32.86	7.44	-60.84		-72.11	-36.32	3.09
	坛	180.23	9.96	192.65	108.82		5.86	42.95	13.82	19.90
	与池储存增减	167.17	2.72	189.74	68.99		2.66	42.75	10.96	18.30
4*优质 (1997-09)	池 罐	-7.25	-7.26	-1.51	-36.60		-54.61	-0.47	-20.69	-8.04
	与池储存增减	523.77	34.99	958.27	341.56		13.47	141.25	10.00	10.63
	坛	539.70	48.95	1253.92	434.83		15.27	140.37	10.31	35.02
	与池储存增减	3.04	39.90	30.85	27.31		13.36	-0.62	3.10	229.44

注:与池储存相比增减为相对百分含量,%。

着时间的推移,坛子存放酒的这种优势逐渐消失,酒质的差别会越来越小,以致达到十分接近的程度(见表3,3*年池贡)。另外,用坛子存放白酒还有一个明显的特点:可以大幅度降低乳酸乙酯的含量,这样有利于使浓香型大曲酒的窖香突出(见表2)。这说明用坛子存放对酒的老熟及口感在初期有较大的影响,但也不是一成不变的。随着时间的推移,这种影响在逐渐减弱。

与此相反,由于坛子上方的空间远远小于罐、池子,酒中易挥发的物质需逃逸的空间大大缩小,坛中易挥发物质的挥发速度也远远小于罐、池子中的同类物质的挥发速度。但随着存放时间的延长,坛子受环境温度的影响较大,特别是夏天的高温天气,一些有益的易挥发的物质的挥发速度也相对“加快”,造成白酒酒质有所下降,这样就不利于白酒质量的提高(见表1、表3)。从这个角度来看,长期存放白酒用池子应是较好的选择。

综上所述,在短时期内用坛子存放白酒的效果远远优于罐、池子。在坛子中存放一段时间后(一般3年以上),乙醇分子与水分子的缔合已基本上完成,同时水分子与带有孤电子对的(醇、

酸、酯、醛、酮、酚、醚等)氧原子、(氨基酸、杂环化合物等)氮原子的以氢键方式缔合的量越来越多,游离的水分子越来越少,因此酒的水味明显减少,入口也不那么糙辣了;而醛类的缩合也基本上达到动态平衡,因而酒入口显得饱满丰腴,所以此时酒不仅窖香浓郁、入口绵甜、爽净,而且陈香味十分突出,酒的内在质量已达到一个很高的水平。据此,通过大量的研究及实验,我们开发出了古井贡酒十年陈酿、五年陈酿、三年陈酿,不仅成为古井贡酒及其他高档酒一较高低的拳头产品,而且深受广大消费者的喜爱,为我公司也带来了巨大的经济效益和社会效益。

另一方面由于坛子的容积小,占用较大的空间,并且随着时间的推移其优势也逐步减弱,因而白酒在坛子里存放2~3年后再继续储存在坛子里,效果不明了,就应转移到罐或池子中。坛子可以用水浸泡、刷洗、擦干后在用鼓风机往坛子里鼓风,使坛子的空隙活化(也可长时间敞口放置活化),从而继续充分发挥坛子存放白酒的优势。●