

谈谈年份酒与鉴别方法

庄名扬

(中国科学院成都生物研究所,四川 成都 610041)

摘要: 阐述了年份酒值得注意的工艺规程,列举了白酒中金属元素在不同贮存期的变化规律;论述了白酒胶溶特性变化趋势,提出年份酒的鉴评方法。

关键词: 白酒; 年份酒; 金属元素; 胶溶特性; 鉴别方法

中图分类号: TS262.3; TS261.4; TS261.7

文献标识码: A

文章编号: 1001- 9286(2008)07- 0083- 04

Discussion on Age Liquor & Its Identification

ZHANG Ming-yang

(Chengdu Biology Research Institute of CAS, Chengdu, Sichuan 610041, China)

Abstract: The noticeable technical processing of age liquor was illustrated. The change rules of metal elements in age liquor during different storage period were introduced. The change trend of peptizing properties of age liquor was elaborated. And the identification of age liquor was put forward in this paper. (Tran. by YUE Yang)

Key words: liquor; age liquor; metal elements; peptizing properties

近年来,年份酒如雨后春笋,百花争艳,且其价格一路飙升,因而引起管理、质检等部门及广大消费者极大关注。中国有句老话,酒还是陈的香,因而众多企业为了适应消费者的心理需求纷纷推出年份酒,由于技术、管理、资源等众多因素的制约,现在市场上的年份酒产品,应该说有百分之百的年份酒,也有长期贮存的老酒与贮存期较短的基酒组合而成的。就目前而言,年份酒应该是酒质等级差异的指标。年份酒的出现,原则上讲,企业、管理部门、经营者、消费者并没有在数十年前就进行技术与资源上的储备,是酒质好坏概念的运作,而无技术、资源、鉴别等因素支撑,从而对目前市场上的产品无法辨别其含金量和质量的优劣,成了所谓“世界难题”。

1 影响年份酒质量的要素

中国白酒经贮存,酒体中乙醇与水分子通过氢键而缔合,各类香味物质通过氧化、还原、酯化、水解、螯合、缩合、离解等化学反应,在动态下逐步趋于平衡,而贮存过程中,容器又赋予酒体各类金属元素,构成胶核,使中国白酒形成完美的胶体溶液,因而贮存可使酒体香气幽雅而飘逸,醇和丰满而绵柔,圆润而净爽。这种效果应和贮存时间长短成正相关。其原因,有机化合物反应速率较慢,且是动态而不是静态下绝对平衡,容器中金属元

素被浸蚀而进入酒体均需要时间和过程。但是否需要数十年,值得探讨。

作为产品且质量稳定应该有科学依据及工艺规程,尤其某些制约因素应在相对稳定的前提下加以讨论,方能论理有据。

1.1 酒精度的确定

贮存过程应是酒体中主要物质乙醇与水分子通过氢键缔合过程,使其成一体。1818年伟大的俄罗斯化学家门捷列夫在《酒精和水混合》的论文中指出,从人体生理及酒精对人体的作用角度来看,酒精度以40%(w/w)为最佳[酒精度40%(w/w)相当于51.1%vol的最佳水溶液]。这是乙醇分子和水分子之间氢键缔合的最佳比例,现代核磁共振的氢谱及原子力显微镜观察均证实这一结论。

因而年份酒的基酒的酒精含量应控制在50%vol~53%vol内加以贮存,使其处于最佳缔合状态。如将70%vol的原酒贮存多年,使用时加浆降度必将破坏其平衡,则将功亏一篑。

1.2 原酒的选择

作为开发年份酒的基酒,应考虑有利于各类化学反应的进行和平衡。原酒总酸的高低,不仅影响有机酯的

收稿日期 2008-04-23

作者简介: 庄名扬(1940-),男,江苏南通市人,大学本科,研究员,中心主任,从事药物化学及酿酒微生物研究工作多年,获得多项创造性成果,对提高中国白酒质量与产量做出了卓有成效的贡献,获国内贸易部、四川省、成都市多项科技进步奖,出版有《低度浓香大曲酒生产技术》专著,发表学术论文30余篇。

形成和水解,而且也影响醇、醛、酮的氧化或还原。现以醇、酸、酯化学反应为例说明之。实践证明,在酯化反应中 1 molL 反应物最终将产生 2/3 molL 的生成物,还有 1/3 molL 的醇和酸未反应,其平衡常数:

$$K = \frac{[\text{酯}] \times [\text{水}]}{[\text{醇}] \times [\text{酸}]} = \frac{2/3 \times 2/3}{1/3 \times 1/3} = 4$$

根据此反应的平衡常数,即可计算出 52 %vol 基酒的酸酯对应值。

52 %vol 白酒的比重为 0.92617。

52 %vol 白酒中含乙醇量 410.5 g, 含水 515.67 g, 其克水量分别为 8.92 molL、28.65 molL, 假定总酯为 2.2 g/L, 则基酒中总酸必须大于 1.2 g/L, 方能有利于酯化反应的平衡。否则贮存过程中酯不断水解而影响其他反应的平衡。笔者认为总酸较高的基酒是开发年份酒的最佳选择。而且每一批次的基酒其总酸总酯含量应基本相近。

1.3 贮存容器的选择

近年来,随着人们认识的不断深入,酒中的无机元素逐渐引起人们的关注,因为金属元素的种类和含量,直接影响人们的身体健康;影响酒的感官质量;催化多种化学反应而影响酒质。酒中的金属元素来源于原料、加浆用水及贮酒器,当基酒确定后,金属元素则主要来源于贮存容器。因而选用何种贮存容器,则必将决定了酒中金属元素的种类。如用陶罐贮存,则有 Al、Fe、Cu、Pb、Mn、Ni、Cr 等元素溶入,溶入的含量与酒的总酸高低成正相关。由于酱香型白酒总酸含量 > 浓香型白酒的 > 清香型白酒的,所以,不同香型酒中金属元素含量不同(表 1)。

表 1 不同香型白酒中金属元素含量 (mg/L)

项目	清香型	浓香型	酱香型
K	0.61	1.06	1.38
Ca	1.01	6.56	5.06
Mg	10.40	3.78	2.34
Cd (μg/L)	14.25	37.27	34.99
Fe (μg/L)	0.12	0.52	0.48
Pb (μg/L)	9.80	78.61	125.11
Cu (μg/L)	121.53	64.95	100.54
Mn (μg/L)	25.10	20.89	51.65
Al	0.40	0.79	1.46
Ni (μg/L)	3.09	6.36	11.82
Cr (μg/L)	4.53	2.78	3.62
Na	21.83	8.19	7.18

1.4 贮存条件的稳定

任何化学反应既与速率(时间)有关,也与温度有关,所以应注意贮存空间温度不宜有太多的波动。洞穴、地下室等地贮存与温度变化甚大的室外贮存结果是不一样的,所以作为一个企业,年份酒的贮存条件应相对稳定。

综上所述,年份酒应对某些因素加以制约,否则可变因素太多,要建立准确度、精密度高的检测方法是极其困难的。

2 年份酒鉴别方法的探讨

通过上述讨论,只要年份酒的基酒、基酒的酒精、总酸、总酯的含量贮存容器与条件等基本稳定,解决鉴别方法决不会是什么世界难题,目前难在事后诸葛亮,就某一企业而言,数十年变迁,很难阐述其原始真实状态,因而不能建立科学的鉴别方法。

鉴别方法应着眼于贮存过程中的物理、化学变化,寻找酒体中与贮存时间成正相关或负相关的因子,方能达到目的。陈洪渊、陈木兰、刘沛龙等人研究了贮存过程中白酒中微量元素的测定方法及变化规律,发现贮存时间愈长,则金属元素的含量愈高(表 2)。

表 2 短期贮存酒中金属元素的变化 (mg/L)

项目	新酒	半年	一年
K	0.95	1.21	1.92
Ca	0.45	0.61	1.49
Mg	0.09	0.08	0.17
Al	27.17	90.20	130.23
Na	0.37	0.13	0.17
Pb (μg/L)	0.98	7.40	7.21
Mn (μg/L)	2.47	8.56	14.64
Ni (μg/L)	0.46	0.49	0.50
Cu (μg/L)	7.09	9.97	11.84
Fe (μg/L)	13.16	29.10	52.01
Cr (μg/L)	1.48	1.48	1.48
Cd (μg/L)	1.94	1.26	2.81

表 3 长期贮存酒中金属元素的变化 (μg/L)

项目	10年	20年	30年	40年
K (mg/L)	2.28	3.47	4.19	7.81
Ca (mg/L)	0.89	4.36	2.96	5.44
Mg (mg/L)	0.69	3.49	1.28	4.52
Al (mg/L)	0.47	0.66	5.22	42.04
Pb	23.29	28.41	49.79	86.60
Mn	20.14	29.57	35.51	48.44
Ni	1.58	3.10	5.24	7.77
Cu	13.05	39.87	32.21	367.46
Fe	101.70	162.20	961.10	1045.01
Cr	0.71	3.08	7.48	4.14
Cd	4.44	9.10	0.22	0.58

由表 2、表 3 可看出,白酒中的金属元素含量随贮存时间的延长而含量增高,尤其与酒的感官有关的元素 K、Cu、Ni、Fe、Mn 等呈直线增加。

2.1 利用白酒中金属元素的含量鉴别年份酒

钾离子的作用与含量

据文献报道,钾与酒质的关系最为突出,它使酒体老熟,醇甜感增加,此结论对中国白酒与国外蒸馏酒衡

量效果一致。而钾元素含量与贮存时间成正相关。钾在白酒中不同贮存年限的含量见表4、图1。

表4 钾在白酒中不同贮存年限的含量 (mg/L)

项目	贮存时间(年)				
	初始	10	20	30	40
含量	0.95	2.28	3.47	4.19	7.81

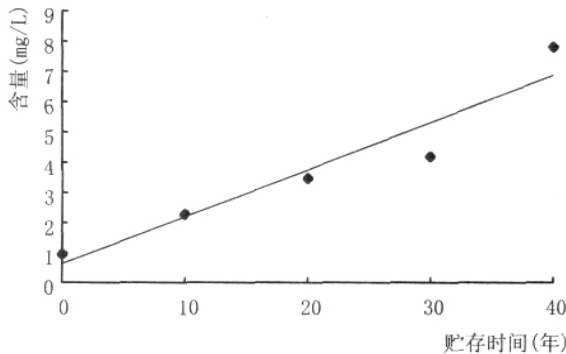


图1 白酒中钾元素含量变化曲线

②铜、铁、锰元素的作用与含量

铜、铁、锰在酒贮存过程中,其含量随时间增长而增加,由于铜、铁、锰具有还原性, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Mn}^{7+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$,对各类醇起较强的氧化作用。铜、铁、锰在白酒中不同贮存年限的含量见表5、图2。

表5 铜、铁、锰在白酒中不同贮存年限的含量 ($\mu\text{g/L}$)

项目	贮存时间(年)				
	初始	10	20	30	40
Cu	11.84	13.05	39.87	32.21	367.46
Fe	52.01	101.70	162.20	961.10	1045.01
Mn	14.64	20.14	29.57	35.51	48.44

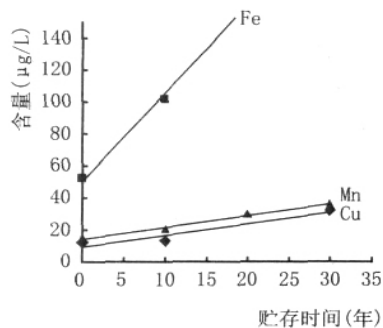


图2 白酒中铜、铁、锰含量变化曲线

③过渡元素的作用与含量

过渡元素外层电子具有不饱和电子对,接受电子而被还原,则对其他物质起到了氧化作用,因而对酒的老熟有其积极意义。文献报道,某些过渡元素对高沸点酸、酯有氧化分解能力,所以,过渡元素对酒的质量影响不可忽视。酒中过渡元素 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 均随贮存时间的增长而含量增加。镍、铬在白酒中不同贮存年限的含量见表6、图3。

表6 镍、铬在白酒中不同贮存年限的含量 ($\mu\text{g/L}$)

项目	贮存时间(年)				
	1	10	20	30	40
Ni	0.50	1.58	3.10	5.24	7.77
Cr	1.48	0.71	3.08	7.48	4.14

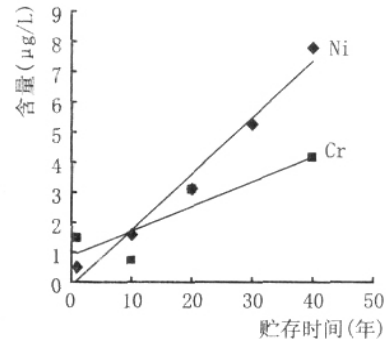


图3 白酒中镍、铬含量变化曲线

④重金属Pb的变化规律

重金属也随着贮存时间的延长而增加,铅在白酒中不同贮存年限的含量见表7、图4。

表7 铅在白酒中不同贮存年限的含量 ($\mu\text{g/L}$)

项目	贮存时间(年)				
	1	10	20	30	40
含量	7.24	23.29	28.41	49.79	86.60

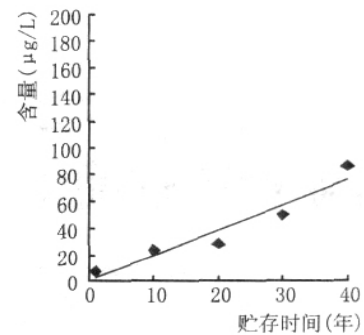


图4 白酒中铅含量变化曲线

综上所述,根据金属元素含量的变化规律及其标准曲线的制作,不难得出下列结论:

酒体中对酒质产生影响的金属元素随着贮存时间的增长,其含量增加,且成正相关,可根据其含量制作的标准曲线,基本为一直线。因此,可以认为,利用原子吸收光谱仪及相关仪器测定酒体中的金属元素含量来鉴别评酒的贮存年份,其分析的准确度、精密性应是可靠的。

2.2 利用胶溶特性鉴别年份酒

随着研究的深入及先进分析仪器的使用,中国白酒在贮存过程中缓慢形成完美的胶体溶液,逐步被确认和人们认可,胶体溶液形成的先决条件是白酒中的骨架微量成分和金属元素。纯乙醇和水形成的体系其微观形态呈现的是水或水与乙醇形成的氢键联系形态,而金属元

素在乙醇水溶液中,则金属元素与水形成水合分子,均不能形成大的分子聚集,如有骨架微量成分时,其在乙醇-水体系中形成大分子聚集,当酒体微量香味成分与金属元素同时存在于乙醇-水溶液时,白酒微观图形中,颗粒明显,颗粒直径变大,数量增多,形成了胶溶。这是中国白酒与世界其他蒸馏酒、新型白酒的根本区别。

由于白酒中金属元素的存在,为胶溶的形成提供了胶核,则金属元素含量愈高,则颗粒愈多,其胶溶的物理特性也发生相应的变化,如粘滞系数、表面张力的增大,挥发系数减小等。由于白酒中金属元素含量与贮存期成线性关系,与之相应所形成的胶溶,其粘滞系数、表面张力、挥发系数等也必然与贮存期存在线性关系。

同时,据吴士业等人报道,白酒在贮存过程中其形状随贮存时间的增长,其颗粒由聚集体、笼状颗粒最后向球状颗粒逐步转化,其平均高度、表观宽度也逐渐增大。若能深入研究,则白酒微观形态的变化与贮存期之间的关系不久将大白于天下。

3 年份酒与科技进步

上述讨论基于传统工艺固定的状态而言,但随着人们认识的提高、变化规律的掌握,可采取适当的技术手段而改变酒体中金属元素的含量。

如在贮存过程中使白酒与贮存容器的接触面加大,

小容器比大容器贮存效果好,甚至把废弃的陶缸粉碎后加入贮存容器内,从而增大了接触面,使酒体中金属元素含量增加,加快了各类化学反应及胶溶形成速率,达到了缩短贮存期、降低生产成本的目的,这应该是对中国白酒认知程度的提高,是科学技术的进步,不能看成是不公平竞争。

科学技术的进步、先进分析仪器的使用、机理认识的提高,年份酒应是酒的质量优劣的标志,应用科学的分析方法,辅以感官品评,这样年份酒的鉴别方法将逐步趋于完善、快速和准确。

参考文献:

- [1] 陈洪渊.示差脉冲阳极溶出伏安法测定酒中痕量金属元素[J].自然,1987,(1):69.
- [2] 陈木兰.陶坛贮存容器与白酒质量关系初探[J].中国白酒协会会刊,1992,(5):40.
- [3] 刘沛龙,等.白酒中金属元素的测定及其与酒质的关系[J].酿酒科技,1997,(6):23-27.
- [4] 庄名扬.中国白酒的胶溶特性及其应用原理与方法[J].酿酒科技,2002,(2):27-30.
- [5] 吴士业,冯治平.白酒微观形态形成机理探讨[J].酿酒科技,2007,(12):28-29.
- [6] 吴士业,冯治平.贮存期浓香型白酒微观形态变化探讨[J].酿酒科技,2007,(11):32-33.

茅台成为中国白酒类 行业标志性品牌

本刊讯:2008年6月12日,中国品牌研究院公布了第二届中国行业标志性品牌名单,共有288个品牌成为中国行业标志性品牌。其中,茅台、古越龙山、青岛、长城、椰岛分别成为白酒、黄酒、啤酒、葡萄酒、保健酒行业标志性品牌。

中国行业标志性品牌是指能够代表我国同行或在全球同行中较有影响力的品牌,在我国每个行业只评定出一个品牌作为中国行业标志性品牌,具有唯一性和排他性,是我国企业的最高品牌荣誉,也是对外展示形象的“国家名片”。

中国品牌研究院从2006年开始评定中国行业标志性品牌,当时评选出145个中国行业标志性品牌。据中国品牌研究院院长郑展威介绍,中国行业标志性品牌在一些行业的竞争相当激烈。这是因为一个行业只能产生一个标志性品牌,在我国有些行业,光是中国驰名商标就有几十个,因此评定的中国行业标志性品牌只能是“优中选优”,而不像中国驰名商标那样,只要符合一定的条件就可以获取,没有名额上的限制。因此,要获得中国行业标志性品牌是一件很难的事。

中国行业标志性品牌由中国品牌研究院评定,不受企业或其他因素的影响,评定工作坚持独立、公开、公正的原则。所有数据来源于政府部门、行业协会、上市公司年报等公开渠道。候选名单和评定结果全部公开。评定结果公布之前,先发给所有候选品牌所属的企业,没有企业提出异议后才公布评定结果。(肖砂)

“白云边”经司法认定 为中国驰名商标

本刊讯:近日,“白云边”经司法认定为中国驰名商标,打破了荆州市长期以来无驰名商标的尴尬局面。

“白云边”注册商标于1979年在国家工商行政管理局获得注册。“白云边”注册商标持续使用29年来,投入了数亿元的广告宣传和促销费用,在中国境内特别是湖北、河南、江西等近20个省市都有较高的知名度。“白云边”酒在全国第五届评酒会上被评为国家优质白酒,1979年、1984年、1989年连续蝉联全国白酒质量评比银质奖。除此之外,“白云边”酒还获得了“全国十大口感好酒”、“全国十大文化名酒”、“中国驰名商标精品”等殊荣90余项,连续四届蝉联湖北名牌。1991年、1996年、2000年、2002年、2005年,“白云边”注册商标连续5次被省工商行政管理局认定为“湖北省著名商标”。2004年5月,“白云边”注册商标的评估价值就达16561万元。2001年11月,以“白云边”企业标准为蓝本的浓酱兼香型行业标准由中国轻工业联合会发布,并于2002年5月起正式实施。2007年5月,“白云边”被中国食品工业协会正式确认为浓酱兼香型白酒代表。

随着“白云边”品牌知名度的逐年提升,侵犯“白云边”注册商标专用权的行为在全国各地时有发生。“白云边”按照国际惯例通过司法认定为驰名商标,获得了国家跨行业、跨地区的商标保护,同时在其他巴黎公约签署国也受到了保护。“白云边”品牌上的侵权行为将会得到有效遏止,品牌价值将会实现大幅提升,并会由此带来良好的市场效应和社会效应。(王小波)