

剑南春窖泥理化特性及矿质元素变化趋势研究

陶 勇^{1,3} 徐占成² 刘孟华² 樊科权² 李大平¹

(1. 中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041; 2. 四川剑南春(集团)股份有限公司, 四川 绵竹 618200;

3. 四川大学轻纺与食品学院, 四川 成都 610065)

摘 要: 系统研究了剑南春 2 年、5 年、10 年、20 年和 50 年窖龄窖泥的理化特性及矿质元素差异与规律。结果表明,不同窖龄窖泥的水分含量差异不明显,腐殖质含量随着窖龄的延长呈缓慢下降趋势,而 pH、氨氮和有效磷等指标均以 10 年窖龄为分界线出现较大差异,矿质元素中,除了 Cu 元素含量随窖龄延长呈缓慢下降趋势外,Ca、Fe、Mg、Mn 和 Zn 等元素含量均在 10 年窖龄时出现显著的提高,并在之后的 10 年中保持相对稳定,表明 10 年窖龄可能是剑南春窖泥成熟的一个重要时间节点。

关键词: 浓香型白酒; 窖泥; 微生态系统; 矿质元素; 剑南春窖池

中图分类号:TS262.3;TS261.4;TS261.1

文献标识码:A

文章编号:1001-9286(2011)07-0051-04

Study on the Physiochemical Properties of Pit Mud from Jiannanchuan Pit & the Change Trend of Its Mineral Elements

TAO Yong^{1,3}, XU Zhancheng², LIU Menghuan², FAN Kequan² and LI Daping¹

(1. Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Science, Chengdu, Sichuan 610041; 2. Sichuan Jiannanchun Group Co. Ltd.

Mianzhu, Sichuan 618200; 3. Textile & Food Science Department of Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, China)

Abstract: The difference in the physiochemical properties of Jiannanchun pit mud of different pit age (2, 5, 10, 20, 50 years) and the change rules of the mineral elements in pit mud were studied systematically. The results indicated that there was little difference in water content of pit mud of different age; humus content in pit mud decreased slowly with the increase of pit age; however, there was great difference in pH values, ammoniacal nitrogen and available phosphorus of pit mud of different age (10 years pit age as boundary); for mineral elements, the content of Ca, Fe, Mg, Mn and Zn etc. displayed evident increase except the content of Cu (its content decreased slowly with the increase of pit age) as pit age reached ten years and then kept relatively stable at the subsequent ten years; The research results suggested that ten years was probably an important time point for the maturing of pit mud of Jiannanchun pits.

Key words: Luzhou-flavor liquor; pit mud; micro-ecosystem; mineral elements; Jiannanchun pits

对以固态泥池发酵为特征的浓香型曲酒来说,窖池是根基,因此民间也素有“千年老窖万年糟”的说法^[1]。多年的酿酒生产实践经验也证明,老窖产好酒^[2],由此可见,窖泥对于浓香型白酒生产及品质的重要性。传统的“老窖”是在长年不断周而复始的曲酒生产中,通过窖泥微生物与周围环境相互作用而形成的,是一种处于动态平衡的微生物生态系统。自然成熟的老窖通常经过数十年,甚至更长时间才能形成。

窖泥理化特征及矿质元素含量是构成窖泥微生物生态系统的重要组成部分。由于分布地域及周围生态环境的不同,窖泥的微生态系统也存在一定的差异^[1,3,4]。近年来,对于窖泥理化指标的研究相对较多,而对窖泥矿质元素含量的研究较少,仅有关于泸州老窖矿质元素研究的报道^[5-6]。针对不同地域的窖泥特性进行研究,并分析其

个性及共性,有助于更全面地解析窖泥微生态系统。剑南春是浓香型白酒的典型代表之一,已有上千年的历史。本文以剑南春不同窖龄的窖泥为研究对象,通过感官指标、理化特性及矿质元素含量分析,探讨窖泥微生态环境特征及变化规律,为“新窖老熟”窖池环境的人工模拟及窖泥维护提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

窖泥样品取自四川剑南春股份有限公司各生产车间,窖龄分别为 2 年、5 年、10 年、20 年以及 50 年,取样按窖池自上而下,分上(距池口约 40 cm)、中、下层(距池底约 40 cm),每层多点取样混匀,所得窖泥样品一部分鲜样用于感官评定和测定水分、pH 值,其余部分用于理化

收稿日期:2011-04-11

作者简介:陶勇(1972-),男,重庆人,副研究员,博士后,主要从事环境微生物学研究,发表论文 20 余篇,申请发明专利 8 项。

优先数字出版时间 2011-04-19 地址 <http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20110419.1617.001.html?uid=>。

指标测定。为避免取样造成的误差,同一窖龄样品均分别取3个重复(取自窖龄相同的不同窖池),测试后计算平均值。

1.2 方法

感官指标:从颜色、气味、手感等方面进行品质评价。

理化指标:窖泥样品的水分含量、pH、氨态氮、有效磷、及腐殖质等理化指标的测定,参照《白酒生产技术全书》^[7]及《酿酒分析与检测》^[8]所述的方法分析测定。

矿质元素:采用ICP法测定^[9]。

2 结果与分析

2.1 不同窖龄窖泥的感官品质

感官指标是判断窖泥成熟度最直观的标准,主要包括色泽、气味、手感等指标。尽管感官评价多依靠经验判断,带有一定的主观性,但它是我国上千年酿酒生产实践的经验总结,也是传统酿酒中最常采用的方法。剑南春不同窖龄窖泥的感官指标分析结果见表1。

表1 不同窖龄窖泥的感官品质评价

窖龄(年)	色泽	气味	手感
2	褐色,有光泽	有窖香,略带泥腥味	湿润
5	灰褐色,有光泽	有窖香	湿润,柔滑
10	灰褐色,有光泽	窖香较浓郁	湿润,细腻,柔滑
20	灰褐色,有光泽	窖香浓郁	湿润,细腻,柔滑
50	灰黑色,有光泽	窖香浓郁	湿润,细腻,柔滑

从表1可知,2~50年的窖泥,随着窖龄的增长,窖泥颜色从最初新鲜黄土的颜色,逐渐向褐色、灰褐色、灰黑色变化;气味变化过程为从略带泥腥味,到有窖香,然后窖香逐渐浓郁,纯正;手感也逐渐细腻、柔滑。符合浓香型白酒窖泥感官指标的演替趋势^[3]。

2.2 理化特性

水分对窖泥中的微生物生长、代谢起着重要的作用。窖泥中的水分必须要达到一定的含量,才能保障窖泥中的微生物进行必要的生理代谢,水分含量过低或过高都会影响窖泥品质^[10]。研究表明,成熟窖泥样品的水分含量差异不大,常介于40%~50%之间^[11]。不同窖龄窖泥样品水分含量测定结果见表2。从表2可知,不同窖龄、层次的窖泥水分含量介于41.2%~46.6%之间,不同窖龄或层次之间无显著差异。

表2 不同窖龄窖泥样品水分含量 (%)

窖龄(年)	上层	中层	下层	平均
2	47.4±2.23	46.5±2.80	45.8±0.55	46.6
5	40.4±1.35	44.3±3.49	42.1±2.49	42.3
10	41.6±0.84	47.5±3.00	45.6±2.91	44.9
20	42.4±1.05	49.0±0.65	47.4±1.97	46.3
50	36.0±2.83	41.7±0.64	45.9±0.78	41.2

窖泥的pH值是窖泥微生物与糟醅及其中的无机或有机成分长期接触,通过不断的无机或生化反应而形成

的,是反映窖池微生态环境的一个重要指标。适当的pH值不但能促进酒精发酵,而且还可以促进香气成分物质及其前体物质的合成^[12]。景晓卫等^[10]认为,优质窖泥的pH值一般在5~7范围内,低于或高于这一范围,窖泥中己酸菌的生理代谢就会受到不同程度的影响。根据“北斗科研组”的结论^[12],窖泥的pH值在pH4.0~6.5之间,更有利于己酸与己酸乙酯的生成。表3为不同窖龄窖泥pH值的变化比较结果。

表3 不同窖龄窖泥pH值的比较

窖龄(年)	上层	中层	下层	平均
2	4.4±0.10	4.5±0.21	4.0±0.54	4.33
5	3.8±0.15	3.8±0.80	3.7±0.39	3.77
10	5.8±0.36	5.4±0.09	5.1±0.47	5.42
20	5.4±0.48	5.2±0.15	4.8±0.34	5.13
50	5.0±0.10	4.7±0.09	4.6±0.13	4.77

从表3可以看出,剑南春10年和20年的窖泥,其pH值明显高于2年和5年窖泥的pH值,而50年窖龄窖泥的pH值则介于这两个阶段之间。同一窖龄不同层次之间pH值的趋势为上层>中层>下层。参考厂区新窖泥pH呈中性偏碱性,发现剑南春窖泥的老熟经历了pH下降阶段(0~5年),再升高(5~10年),然后保持相对稳定(10~20年),又略微下降(20~50年)的趋势。这与余有贵等^[3]报道的新窖泥(2年)pH值明显高于老窖泥的pH值(16年和33年)有所不同。从研究结果来看,不同酒厂10年以下的窖泥pH差异较大,而10年以上pH范围明显缩小,普遍在5.2~5.8^[1,3,11]。

氨态氮是微生物分解有机质形成的,有效磷多为植酸状态下的有机磷,是细菌与真菌分泌的分解植酸酶作用后生成的^[12],它们都是酵母、霉菌、细菌等微生物生长、繁殖所必需的速效元素^[1]。在本研究中,2年和5年窖泥的氨氮分别为173.4 mg/100 g泥和181.2 mg/100 g泥,有效磷为41.2 mg/100 g泥和47.1 mg/100 g泥;10~50年窖泥的氨氮和有效磷分别介于251.8~406.98 mg/100 g泥和71.7~96.0 mg/100 g泥之间。10~50年窖泥的氨氮和有效磷含量平均较2年和5年的窖泥高98%和90%,差异显著(见图1)。

从已报道的研究结果来看,不同酒厂窖泥氨态氮与有效磷含量存在较大差异。如某酱香型酒厂15年和2年窖的窖底泥中氨态氮含量分别为607.51 mg/100 g泥和680.36 mg/100 g泥,有效磷为125.69 mg/100 g泥和94.58 mg/100 g泥^[1];某浓香型酒厂20年与40年窖龄窖泥氨态氮分别为188.7 mg/100 g泥和220.5 mg/100 g泥,有效磷分别为406 mg/100 g泥和375.5 mg/100 g泥^[13];因此酒厂应根据各自的实际情况制定窖泥氨氮与有效磷的企业标准,用于指导生产。

窖泥腐殖质是窖泥中的有机物在微生物的作用下,经过分解、合成等生化过程形成的有机化合物,可为微生

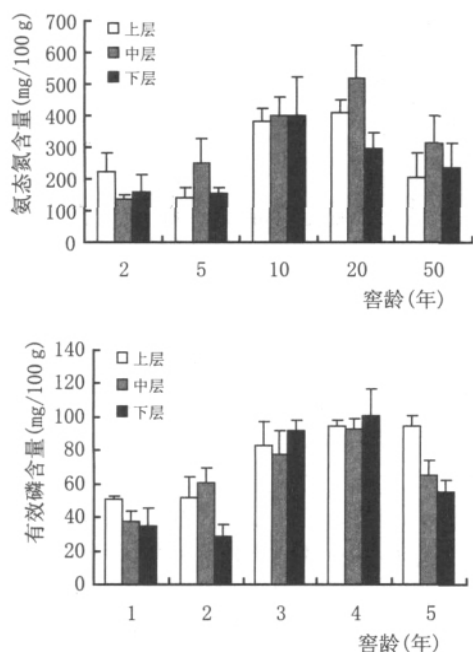


图1 不同窖龄窖泥氨态氮及有效磷比较

物提供丰富的营养元素,还能提供一个良好的保水环境,可以避免窖泥板结退化。通常优质窖泥中的腐殖质超过14%^[2]。本研究中,2年新窖的腐殖质即可达26.0%,远远高于一般酒厂新窖4.5%的腐殖质标准^[10],以及14%的优质窖泥标准^[2]。腐殖质含量随窖龄的增加,呈逐渐下降趋势,而同一窖龄不同层次之间的腐殖质差异不大。新窖泥(2年和5年)腐殖质含量高于老窖泥,一方面可能是由于新窖泥营养成分投入比较丰富,另一方面可能是还没有形成稳定的功能微生物菌群。经过多轮次酿酒发酵后,微生物菌群的演替趋于稳定,腐殖质也会发生相应的变化^[1]。

2.3 矿质元素

在微生物生态系统中,矿质元素与微生物间存在多种代谢循环的传递关系,共同维持一个相对较稳定的生态系统^[14]。剑南春不同窖龄窖泥样品微量元素含量分析结果见表5。

不同窖龄窖泥中的各元素含量分析结果见图2~图7。

Ca元素分析:图2为Ca元素含量分析结果。从图2可以看出,2年和5年窖窖泥间的Ca元素含量差异不大,平均为3727 mg/kg;而10~50年窖窖泥Ca元素含量介于6974~7419 mg/kg之间,较前者提高93.8%。并且,10年窖龄以后窖泥基本保持稳定(表5、图2)。从分析结果来看,剑南春2~5年的新窖泥中Ca元素含量与某浓香型酒厂20年的窖泥Ca元素含量(2837 mg/kg)较接近,而相同窖龄之间Ca元素含量差异较大^[6]。

Cu元素分析:从表5、图3可以看出,

表4 不同窖龄窖泥腐殖质含量比较 (%)

窖龄(年)	上层	中层	下层	平均
2	24.2±3.09	27.7±3.18	26.2±0.24	26.0
5	24.8±1.73	23.4±2.23	25.0±4.11	24.4
10	18.3±7.48	22.3±6.79	21.4±1.12	20.7
20	19.0±0.88	23.8±4.45	24.3±0.39	22.4
50	12.3±1.46	15.3±4.98	18.2±3.24	15.3

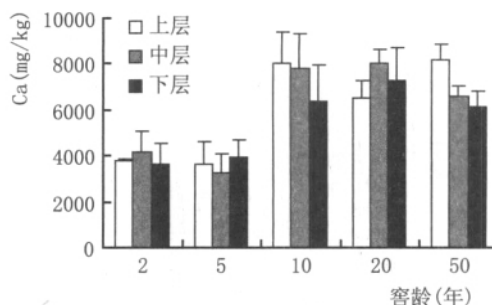


图2 不同窖泥样品Ca元素含量分析结果

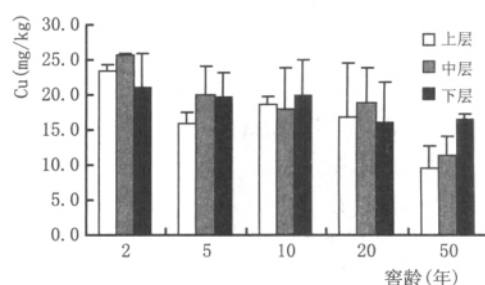


图3 不同窖泥样品Cu元素含量比较结果

随着窖龄的增加,窖泥中Cu元素含量呈缓慢下降趋势(从23.5 mg/kg下降至12.6 mg/kg),相同窖龄窖泥不同层次之间无明显趋势。

Fe、Mg和Mn元素分析:Fe元素含量在10年窖龄窖泥样品中较2年和5年窖龄样品中分别提高1.66倍和1.47倍,而在10~50年窖龄窖泥样品中呈下降趋势。50年窖龄窖泥中Fe元素含量仅有10年窖龄窖泥的42.8%,接近5年窖龄窖泥样品中Fe元素含量。此外,Fe元素含量在相同窖龄窖泥各层之间含量趋势为上层>中层>下层(表5、图4)。

Mg元素含量随窖龄的变化趋势与Fe元素类似。Mg元素含量在2年和5年窖龄窖泥中基本保持持平,无显著变化,而在10年、20年和50年窖龄窖泥样品中含量较5年窖龄窖泥样品分别提高2.7倍、1.7倍和0.7倍,相同窖龄窖泥不同层次之间无明显趋势(表5、图5)。对比表5 不同窖龄窖泥矿质元素含量比较 (mg/kg)

元素	窖龄(年)				
	2	5	10	20	50
Ca	3849±247.4	3605±321.6	7419±904.0	7275±779.9	6974±1057.3
Cu	23.5±2.27	18.6±2.29	18.8±0.98	17.3±1.35	12.6±3.67
Fe	6789±861.8	7310±1293.8	18050±2295.3	13512±4737.2	7724±2106.8
Mg	3441±477.2	2804±640.8	10344±1665.7	8131±1193.9	4902±791.5
Mn	111.1±22.17	64.5±13.46	518.6±100.95	392.1±23.36	89.0±14.31
Zn	45.1±6.84	38.0±11.12	219.4±60.31	458.2±116.93	134.6±12.61

注:元素含量均为上、中、下层的平均值。

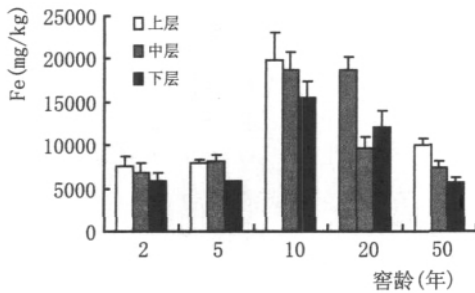


图4 不同窖泥样品 Fe 元素含量

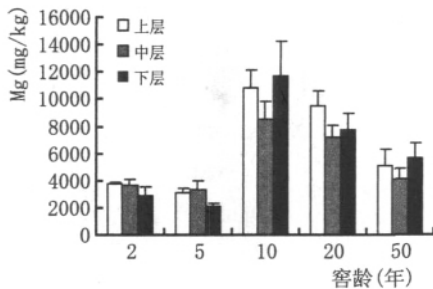


图5 不同窖泥样品 Mg 元素含量

发现,本研究中窖泥 Mg 元素含量与张良等^[5]报道的某浓香型酒厂窖泥有较大差异。

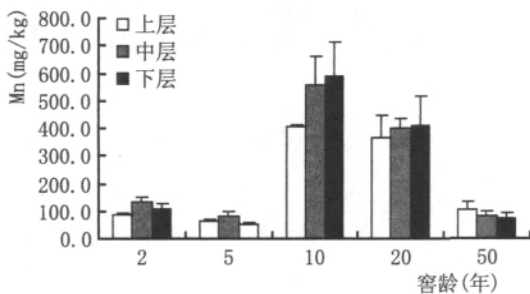


图6 不同窖泥样品 Mn 元素含量比较

从图6可以看出,不同窖龄窖泥中 Mn 元素与 Mg、Fe 元素的变化趋势相似。对比发现,剑南春 20 年窖龄窖泥中 Mn 含量与同窖龄的其他酒厂样品差异不大^[5]。

Zn 元素分析:图7为不同窖龄窖泥样品中 Zn 元素含量的分析比较结果。从图7可知,2 年和 5 年窖龄窖泥中 Zn 元素含量基本持平;随着窖龄的增加,Zn 元素含量迅速提高,至 20 年窖龄时含量达到最高而后开始下降。10 年、20 年和 50 年窖龄窖泥 Zn 元素含量较 5 年窖龄窖泥分别提高 4.8 倍、11 倍和 2.5 倍,同窖龄不同层次样品之间无明显规律。

3 结论

3.1 分析不同窖龄窖泥样品的理化指标,发现不同窖龄窖泥的水分基本持平,无明显规律性,腐殖质含量随窖龄延长呈缓慢下降趋势;而 pH、氨氮和有效磷等指标,均在 10 年窖龄时有显著提高,表明 10 年窖龄可能是剑南春窖泥理化指标发生重大变化的分界线。

3.2 矿物质元素分析结果显示,除了 Cu 元素含量随着窖龄增加呈缓慢下降趋势外,其他元素(Ca、Fe、Mg、Mn

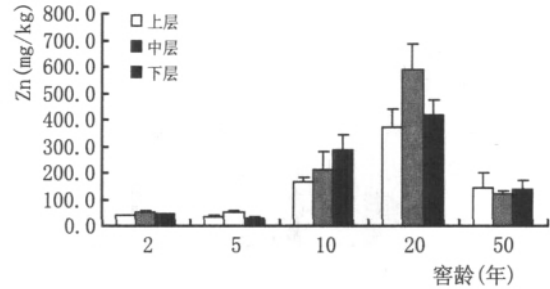


图7 不同窖泥样品 Zn 元素含量分析

和 Zn)均在 2~5 年窖龄时无明显变化,但在 10 年窖龄时显著提高,并在 10~20 年间保持相对稳定或轻微的下降,该阶段元素含量指标对于制定企业标准有一定参考价值。

3.3 结合窖泥理化指标与矿质元素含量分析结果,发现 50 年窖龄窖泥相对 10 年和 20 年窖龄窖泥,其大部分指标出现不同程度下降,而且趋势相同,各项指标基本上介于 2~5 年与 10~20 年窖龄样品之间,这是否是因为经过长期的酿造生产后,窖泥微生物与周围生态环境相互作用而达到一种新的平衡,还有待于进一步研究。

3.4 对比各酒厂间理化指标与矿质元素含量,发现除窖泥感官指标、水分含量和 pH 差异不大外,其余指标均存在较大差异,因此判定窖泥的老熟程度,除了参考常规标准外,更重要的是建立企业自己的标准,用于指导生产。

参考文献:

- [1] 向祖祥,刘明,陈明学,等.浓香型白酒窖泥与土壤几种理化指标的对比分析[J].酿酒科技,2009(5):81-83.
- [2] 傅金泉.中国酿酒微生物研究与应用[M].北京:中国轻工业出版社,2008.
- [3] 余有贵,李侦,熊翔,等.窖泥微生态的主要特征研究[J].食品科学,2009,30(21):258-261.
- [4] 廖昶,吴生文,黄小晖.特香型酒功能窖泥和普通窖泥理化指标对比分析[J].酿酒科技,2010(2):86-90.
- [5] 张良,任剑波,唐玉明,等.泸州老窖窖泥物理特性及矿物元素含量差异研究[J].酿酒,2004,31(4):11-13.
- [6] 罗惠波,甄攀,张宿义,等.X 射线荧光光谱法对不同窖龄窖泥矿质元素演变趋势的研究[J].食品与发酵科技,2010,46(1):4-7.
- [7] 沈怡方.白酒生产技术全书[M].北京:中国轻工业出版社,2005.
- [8] 王福荣.酿酒分析与检测[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [9] 霍建中,陈宏,王振英.微波消解 ICP-AES 法测定苦瓜中常量及微量元素[J].食品与发酵工业,2004,30(2):126-128.
- [10] 景晓卫,唐玉明,任道群,等.人工老窖发展及其研究现状[J].酿酒科技,2010(9):77-80.
- [11] 唐玉明,任道群,姚万春,等.泸州老窖窖泥化学成分差异研究[J].酿酒科技,2005(1):45-49.
- [12] 周恒刚.窖泥培养[M].北京:中国计量出版社,1998.
- [13] 唐玉明,沈才洪,任道群,等.老窖池窖泥特性研究[J].酿酒,2005,32(5):24-28.
- [14] 池振明.微生物生态学[M].济南:山东大学出版社,1999.