

白酒老熟的人工催化方法

米盛景 张志刚

(河北三井酿酒有限责任公司,河北 泊头 062150)

摘要: 新酒中的风味物质成分契合不充分,含有低沸点、刺激性成分,容易使酒口味辛辣。从白酒在老熟过程中的物理化学变化、人工催陈两大方面对白酒的人工老熟方法进行叙述分析,对其发展方向和应用进行展望,提出建议。

关键词: 白酒; 人工催陈; 物理法; 化学法; 生物法

中图分类号: TS262.3; TS261.4; TS971

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2012)04-0080-04

Investigation on Artificial Aging of Liquor

MI Shengjing and ZHANG Zhigang

(Sanjing Distillery Co. Ltd., Botou, Hebei 062150, China)

Abstract: Newly-produced liquor tastes spicy because the flavoring components in liquor are not in harmony mutually and liquor has low-boiling and pungent materials. The nature of liquor artificial aging means the physical, chemical or biological methods to accelerate liquor aging. In this paper, the artificial liquor aging methods in recent years were reviewed and some advice were put forward on the future research.

Key words: liquor; artificial aging; physical methods; chemical methods; biological methods

新蒸馏出来的白酒由于含有少量的低沸点刺激物质,会造成酒体爆辣,还有泥味、糟味、苦涩味也会导致酒体不醇和、不绵软。因此,需要在容器中经过一定时间的贮存,去除杂味,使酒体柔和醇正,口味协调,此过程称为白酒的老熟。

白酒的老熟主要有两种形式,即自然老熟和人工老熟。白酒自然老熟,贮存时间长,与之配套的是大量的厂房、贮酒容器和机器设备,从而造成了大量资金的积压,而且贮存过程中酒的渗漏和挥发问题又比较严重,从而严重影响了生产资金的周转,不符合现代化经济发展的要求。

所谓人工老熟,就是人为采用物理、化学或生物学的方法,加速酒的老熟作用,以缩短贮存时间^[1]。我国研究白酒人工老熟的高峰期是20世纪80年代,当时有大量的文章发表和相关专利获得批准。在这之后,又有纳米技术和生物酶催熟等新技术引入人工催熟研究中。

1 白酒在老熟过程中的变化

1.1 物理变化

白酒在老熟过程中发生的物理变化包括酒分子的重新排列和挥发。酒分子的重新排列过程也是各组分分子契合达到平衡的过程。白酒中自由度大的酒精分子越多,刺激性越大。随着贮存时间的延长,酒精分子、各呈香呈

味分子与水分子间逐渐构成大的分子缔合群,酒精分子受到束缚,活性减少,在味觉上便给人以柔和的感觉。另外,白酒在贮存过程中一些低沸点的挥发性气体或液体,如硫化氢、丙烯醛及其他低沸点醛类、酯类,能够自然挥发,经过贮存,可以减轻邪杂味。但是,过长时间的贮存也会使香气降低。

1.2 化学变化

白酒在老熟过程中所起的缓慢化学变化包括氧化、酯化、还原反应,使酒中的醇、醛、酯等成分达到新的平衡。其反应有缓慢的酯化反应:醇酸生成酯,使总酯增加,酸度、酒度降低;氧化还原反应:醇氧化生成醛、酸,使酒度降低;缩合反应:醇醛重排,减少刺激性。

2 人工催陈的方法

2.1 物理法

物理的催陈法,都是从外部给白酒中的各类物质分子施加场强或能量,其作用表现在如下三方面。

①促进缔合作用:增强了极性分子间的亲和力,不仅增强了酒精与水分子之间的缔合度,而且可能形成更大且牢固的极性分子间的缔合群。同时,某些酯类及酸类等成分也可能参与这种缔合群。

②增强了各类物质的分子活化能,提高了分子间的有效碰撞率,使酯化、缩合、氧化还原等反应加速进行。例

收稿日期:2011-09-19

如采用微波法及等离子体法处理白酒后,乙酸乙酯的含量有明显增加。

③加速低沸点成分的挥发:由于分子动能的增加,使硫化氢、乙醛等成分加速从酒液中逸出。

2.1.1 微波催陈

微波催陈是20世纪80年代大连工学院和大连酒厂协作进行的研究。国内用于催陈白酒的微波的主要频率为915 MHz和2450 MHz。林向阳^[2]等采用频率为915 MHz,功率为5 kW的微波对德山大曲酒和长沙大曲酒进行了催熟,经过处理的新酒经专家品评,达到了白酒自然老熟3个月的水平。这类大曲酒一般是自然老熟半年后才出厂,这样采用微波催陈大约可缩短一半贮存期。李承斌^[3]等采用2450 MHz的微波对白酒进行了温度、照射次数、照射时间和流体在动态、静态等条件下的老熟试验,取得了明显效果,它比采用915 MHz的微波处理白酒升温更快。经专家鉴定认为,2450 MHz的微波机升温快,占地面积小、工艺过程简单、稳定可靠、重复性好、操作简便。陈曲和高粱大曲经微波处理后,突出了绵甜、醇和的风格,口味得到改善,效果明显。处理1次相当于在常温下贮存3个月左右。散白酒经微波处理后可减少冲辣,使酒质更柔和。

2.1.2 电场催陈

殷涌光^[4]等采用高电压脉冲电场对浓酱兼香型榆树大曲酒进行了催陈研究。在脉冲数50个、场强 $E=25\text{ kV/cm}$ 、助剂碳酸钠浓度为 $10^{-4}\sim 10^{-6}\text{ mol/L}$ 的条件下催陈效果较好,处理后的酒样总酸、总酯和总醛等有所增加,总醇含量有所下降,与自然陈酿6年的酒样成分变化趋势相同,且酒体透明、陈香明显、辛辣味减少、柔和绵软、有余香。

2.1.3 超高压法

王杨^[5]等采用250 MPa,超高压处理10 min和400 MPa为实验条件;样品均为35 d发酵的、贮存2年的2个各400 mL浓香型新酒和老酒。实验过程中试样升温幅度不大,温度从28℃上升至35℃;试样的色泽没有发生变化。品尝结果证明,超高压老熟对新酒的效果比较明显,新酒味明显降低,即新酒臭消除得明显,类似2~3个月贮存期酒的口感,但是没有出现预期希望出现的陈味;实验对贮存2年的老酒没有明显的变化,说明超高压技术对新酒的作用比较明显,对老酒的作用微乎其微;从理化指标的分析结果看,酯类、酸类及醇类的变化不明显,色谱的分析误差表明,在数量级及绝对量上没有明显变化。

樊迪^[6]等研究超高压水射流技术对白酒的催陈效果。从常压到350 MPa催陈白酒,分别对刚催陈白酒和放置

3个月催陈酒进行检测、分析与品评。结果表明,经350 MPa超高压水射流催陈后,甲醇含量由5.79 mg/100 mL降到4.48 mg/100 mL;总酸含量从1.41 g/L升到1.48 g/L;总酯含量由5.86 g/L降到4.50 g/L;高级醇含量均有降低趋势;压力越高,风味及口感越好,放置6个月更佳,没有出现“回生”现象。

2.1.4 超声波法

韩兴林^[7]等研究采用高温40℃、超声波、紫外、激光对某清香型原酒进行了老熟处理,以低温-17℃贮存样及常温25℃贮存样做对照,分别用气相色谱测定了处理后各酒样微量成分的变化。用核磁共振对低温-17℃和激光处理酒样做核磁共振,探讨酒体微观结构发生的变化。利用气相色谱检测样品的微量香味成分变化,用核磁共振分析了低温和激光处理后样品缔和结构的改变,结果表明:激光和紫外可提高酒体的氧化速度,乙醛量增高;高温可加速反应的进行,酯类与高级醇均降低较多;超声处理效果不明显,各微量成分变化接近常温贮存样品。然而曹新志^[8]等初步研究了超声波对浓香型白酒陈化效果的影响,以20 kHz的超声波处理浓香型白酒,通过对浓香型白酒成分和感官品质的分析表明,超声波处理可能通过影响白酒总酸、总酯、甲醇和杂醇油等成分的含量来影响感官指标,从而促进白酒的陈化。经感官指标测评发现,经超声波处理后除色泽基本不受影响外,白酒的香、味和体均有变化。在处理的60 min之内,酒的香、味和体都逐渐增加,其中,香和味的变化较大;而60 min之后,香、味和体均有所降低,这表明超声波处理对白酒品质有影响;随处理时间的延长总酯有所增加,而酒精度呈下降趋势,总酸含量则是先降低后增加,甲醇呈下降趋势,这一结果有力支持了感官指标测评结果。研究结果表明,超声波处理能促进白酒的陈化。

2.1.5 电晕法

冯荣琼^[9]等利用脉冲放电及电晕法进行了加速酱香型白酒老熟的试验研究,新酒经电晕法处理几个小时后,能与贮期为1年的同类酒相媲美。理化指标分析结果显示,经电晕法处理后的酒,多数利于减少有害成分。总酸降低,说明对于减少酒中的冲辣味有一定作用;高级醇有明显降低,说明减少了苦涩味,而甲醇和一些高级醇都具有较大的毒性,如甲醇对中枢神经有抑制作用,尤其对视网膜神经可造成损害进而引起视力减退、视野缩小以至失明。高级醇中丁醇具有显著的麻醉作用,其蒸汽可刺激眼睛及呼吸道等,故从卫生学观点出发这两个指标降低是有益的。由于酱香型酒的主体香至今尚未清晰,试验中未看出总酯的变化,在此很难对其作出评断。但从结果可以看到,利用电晕法加速白酒老熟的确有明显效果。

2.1.6 磁场处理

蔡素雯^[10]等对磁场处理后的长安大曲新酒微量成分的变化进行了研究,从品评结果看,磁处理催熟效果与磁场强度密切相关,强度过低达不到催熟效果,过高使得酒味暴辣。磁处理催熟效果与处理后酒样中总酸、总酯和总醛含量的变化呈非线性相关,因其变化甚微,且规律性不强。

2.1.7 纳米工艺催陈

姚纪^[11]将纳米工艺处理技术及设备应用于白酒的人工老熟并取得成功,其将流动的液体物质在一定的高压作用下以两股极高的超音速流通过一组单金刚石沟槽并以一定角度对撞,从而激励金刚石晶片产生高频强超声波场使酒中的各类物质产生很强的活性,这种特殊状态可使酒的老熟过程瞬间完成。该技术可除去新酒中的苦味,增强新酒的酯化作用,提高白酒的品质。

2.1.8 其他催陈方法

其他的物理催陈法还有光催陈、激光法、射线法、红外线法、紫外线法、超过滤法等,这些方法在一定程度上对白酒有催陈作用。

2.2 化学法

化学法催陈白酒主要着眼于加快白酒中各种成分的化学变化,催陈作用的机理和生物法相同,主要为以下几点:

- ①提供了某些氧化还原剂,使氧化还原反应及早趋于动态平衡。
- ②降低了各种反应所需的活化能,加速了反应的进行。
- ③由于化学的或酶的催化作用,促使酯化反应等加速进行。

氧化法主要是向酒体中加入氧气、臭氧、过氧化物或 KMnO_4 等氧化剂,利用其氧化性加快酒体中醇、醛的氧化,从而促进酒体老熟。

2.2.1 臭氧催陈

杨文领^[12]等就强氧对白酒的催陈和除浊机理作了研究,表明利用强氧的氧化能力加速白酒的氧化反应和酯化反应,从而缩短陈酿期。新酒经强氧适当处理后,相当于自然老熟1~2年的效果,还可提高酒的档次。低度酒经强氧处理20 min后,亚油酸乙酯和油酸乙酯大幅度减少,棕榈酸乙酯降幅达48%,乳酸乙酯增幅达41%,在 $-11.6\text{ }^\circ\text{C}$ 下放置16 h,无沉淀出现。但强氧在水中的半衰期为20 min左右,不能保存且不易控制,相关问题还有待解决。

2.2.2 氧气催陈

张忠茂^[13]等对白酒的自然储存和强制加氧储存进行

了比较,表明两种方法的处理效果比较相近。采用强制氧化对新产浓香型白酒进行处理,处理后的酒醇和、绵甜、浓香,减轻了刺激性。大型罐的使用也提高了白酒的产量,为白酒企业大发展创造了条件。强制氧化能将常规老熟中不能氧化的不饱和多元醇氧化成酸,降低不饱和多元醇的刺激性,从而使酒体变得醇香。采用强制氧化技术对新产浓香型大曲酒处理16~26 min,处理后的白酒比常规老熟的白酒更加醇甜,与自然老熟的白酒口感基本相同。一般强制加氧处理相当于传统贮存法3~4个月的贮存期,缩短了老熟时间。

2.2.3 高锰酸钾氧化法

尚宜良^[14]对高锰酸钾与活性炭联合处理加速白酒老熟进行了研究,结果表明,随着 KMnO_4 处理剂量的增加,酒中的各种香味成分,除乙醛外,均呈下降趋势。酸度滴定结果表明,总酸也有较大幅度的下降。此外,感官评定结果表明,加入 KMnO_4 的最佳比例为0.5‰~0.8‰,此时酒味较为醇厚绵软,无新酒味。考虑到食品卫生法对 KMnO_4 的限量规定及活性炭处理的吸附效果, KMnO_4 的用量以0.5‰为宜。用此方法处理后的新酒直接用于勾兑新工艺白酒,口感醇厚绵软、不燥、不辣,更适于在中小型生产厂家推广使用。需要注意的是, MnO_2 在酸性条件下能够分解而生成 Mn^{2+} ,所以 MnO_2 必须及时、细致地过滤除去,以免带入下道工序。

2.2.4 催化法

金属离子催化法:孙景庄^[15]等对清香型和浓香型白酒的化学催化进行了研究。取一定量的新酒(清香型白酒取自罗山酒厂,浓香型白酒取自方城酒厂),按500 mL加10 g的量加入纯金属,再加入5‰的多孔性吸附剂,搅拌均匀后密封。放置10 d左右过滤,进行分析品评。结果表明,其作用相当于自然陈酿半年以上的效果。

催化剂NKC-03:潘履让^[16]等以HZSM-5分子筛为基础开发出的另一种NKC-080催化剂用于白酒老熟也取得明显效果。经催化剂处理新蒸出的白酒,可除去原酒中新酒味及部分邪杂臭味,使酒变得绵、甜、香、净,相当于贮存半年至1年后的自然贮存效果。该项成果已通过技术鉴定。经河南杜康酒厂400 t规模的中试和试生产表明:其工艺、技术简单、老熟效果明显,以年产400 t白酒计,每年可增加利税约110万元。还节省大量的白酒贮存周转库。

2.3 生物法

2.3.1 脂肪酶

在贮存过程中,白酒进行了氧化、还原、分子氢键缔合及酯酸醇的平衡等变化,从而促进了酒体的老熟、增香,使酒体柔和、成分平衡协调、稳定,达到提高酒质的目

的^[17]。其中,酯、酸、醇的平衡是一种热力学平衡关系,传统的自然贮存方法对于酯、酸、醇的平衡是一种缓慢的化学过程,反应时间很长,这就是白酒需要很长时间贮存的原因。而脂肪酶具有只改变反应的动力学平衡而不能改变热力学平衡及催化作用的特点,恰好能够在短时间内促使酯、酸、醇达到相对平衡。吴华昌^[18]等采用的6种脂肪酶,其中4种为游离酶(甘肃华羚脂肪酶、猪胰脂肪酶、Sigma L3126、L8070),2种为固定化酶(Novozym435、TLIM),对白酒的催陈进行研究,发现添加Novozym435的酒中,总酯变化幅度较为明显,且作用5h后,酶活保持50%左右。初步证明了脂肪酶应用于白酒催陈中的可能性,提出了一种新的白酒催陈思路。

2.3.2 植物提取物催熟

王树恩^[19]等用经过处理的天然物质——榭栎,对白酒进行人工催熟,并运用理化指标检验、气相色谱分析及传统的感官品尝等方法进行对照鉴评。结果表明,经过短期处理的新酒,在组分含量以及色、香、味、格方面均与自然老熟3年的成品西凤酒相近,从而大大缩短了白酒的贮存时间。

2.3.3 YS-II 生物催熟

YS-II天然无毒,是从植物中提取 α -醇酶和酵素,并经生物技术处理而得到生物催熟剂。其可加速酒精分子与水分子的缔合,使酒精香气消失,醇厚感增强。通过YS-II生物催熟技术处理过的新酒,刺激性降低,柔和感增强,后味干净,无“返生现象”;处理20~30d,相当于自然老熟半年以上;对于一般白酒和名优催熟效果都比较显著;对人体无影响;用量少,为0.1‰至万分之几,操作简便,成本低,宜于推广。生物催熟技术代表了人工催熟发展的新方向,但因生物催熟技术难度大,我国对此研究较少。

3 结论与展望

自白酒人工催熟研究以来,白酒人工催熟的方法很多,也取得了一定的结果,但在研究和应用过程也存在一些问题,主要体现在以下3个方面。

低能量的催熟方法由于输入能量较低,不足以使白酒中有关物质分子发生稳定的物理和化学反应,易出现回生现象;高能量的人工催熟方法如 γ 射线、臭氧法、高锰酸钾氧化法等易产生预期以外的物质,一定程度上限制了这些方法的应用;同一催熟方法对不同香型白酒的催陈效果不同,甚至相差很大。针对以上问题,笔者提出3点建议:深化各种香型白酒老熟机理研究,然后开发出针对性的催熟方法;通过物理法、化学法、生物法的组合,模拟白酒自然老熟过程中所产生的物理和化学反应;研

究低能量人工催熟方法所产生的“回生”现象,并开发相应的应对措施。

白酒人工催熟有广阔的应用前景,所以开发出最高效、最卫生、最易让广大消费者接受的催陈方法,不仅能提高白酒企业的效益,也将推动白酒事业向前发展。生物催熟技术代表了人工催熟发展的新方向。

参考文献:

- [1] 陆寿鹏.酒工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,1994:208.
- [2] 林向阳,林丛笑.微波催陈白酒试验装置的研制[J].机械与设计,2000(4):34-36.
- [3] 李承斌,郭永山.2450兆赫微波能在加速白酒老熟上的应用[J].大连工学院学报,1982,21(4):187-191.
- [4] 殷涌光,赫桂丹,石晶.高电压脉冲电场催陈白酒的试验研究[J].酿酒科技,2005(12):47-50.
- [5] 王杨,何红,马格丽.白酒陈味及超高压老熟技术研究[J].酿酒科技,2009(11):94-96.
- [6] 樊迪,王盛民,詹源文,等.白酒超高压水射流催陈技术研究[J].酿酒科技,2010(3):89-90.
- [7] 韩兴林,王德良,王异静,王旭亮.物理催陈法对清香型白酒微量成分及酒体结构影响的探讨[J].酿酒科技,2009(3):51-56.
- [8] 曹新志,熊俐,明红梅,蒲桂勇.超声波对浓香型白酒陈化效果影响的初步研究[J].食品与发酵科技,2010,46(1):8-10.
- [9] 冯荣琼,丰斌.电晕法处理白酒加速老熟初探[J].酿酒,1987(4):47-48.
- [10] 蔡素雯,薛毓华,张军武.磁场处理后白酒微量成分的变化[J].中国酿造,1990(2):21-23.
- [11] 姚纪.纳米工艺处理技术及设备在生酒人工老熟方面的应用[J].酿酒科技,1998(3):47-48.
- [12] 杨文领,王群.强氧对白酒的催陈除浊机理研究[J].酿酒科技,2000(5):52-54.
- [13] 张忠茂,崔棣章,李洪亮,等.大型储罐强制加氧对白酒的催熟陈化探讨[J].山东食品发酵,2008(1):46-47.
- [14] 尚宜良.高锰酸钾与活性炭联合处理加速粮食白酒老熟[J].酿酒,2004,31(4):85-86.
- [15] 孙景庄,薛蕙茹.化学法催陈白酒研究[J].食品科学,1994,180(12):39-41.
- [16] 潘履让,郝玉芝,李赫喧.苯和乙醇烷基化制乙苯的研究:HZSM-5及其改性后的酸性和催化性能[J].燃料化学学报,1988,16(3):199-203.
- [17] 康明宫.白酒工业手册[M].北京:中国轻工业出版社,1991.
- [18] 吴华昌,由耀辉,卢中明,邓静,周小龙.脂肪酶应用于白酒催陈的初探[J].中国酿造,2011(3):75-77.
- [19] 王树恩,戴佩,董梓才.白酒人工催熟研究[J].陕西师大学报:自然科学版,1990(4):36-39.
- [20] 陈功.YS-II天然生物催熟物在白酒中的应用[J].酿酒科技,1999(1):78-79.