

浓香型基酒降度后贮存过程中酒体的变化研究

王 飞¹, 张宿义^{1,2}, 周 健¹, 郑 伟², 刘世龙², 宋 艳², 李云辉²

(1.四川理工学院,四川 自贡 643000;2.泸州老窖股份有限公司,四川 泸州 646000)

摘 要: 对酒样进行降度后贮存,同时跟踪检测酒样中各成分的变化情况,探索创新过滤工艺。

关键词: 降度; 贮存; 时间; 金属离子; 香味物质

中图分类号:TS262.31;TS261.4;TS261.7

文献标识码:A

文章编号:1001-9286(2013)01-0054-04

Study on the Change of Liquor Body during the Storage of Nong-flavor Base Liquor after Alcohol-reducing

WANG Fei¹, ZHANG Suyi^{1,2}, ZHOU Jian¹, ZHENG Wei², LIU Shilong², SONG Yan² and LI Yunhui²

(1.Sichuan University of Science & Engineering, Zigong, Sichuan 643000; 2.Luzhou Laojiao Co.Ltd., Luzhou, Sichuan 646000, China)

Abstract: Nong-flavor base liquor was stored after alcohol-reducing and the change of liquor body during the storage was investigated to provide useful reference for the improvement of filtration techniques.

Key words: alcohol-reducing; storage; time; metal ion; flavoring materials

白酒在整个贮存的过程中香味成分是不断发生变化的,其中包括了复杂的化学反应与物理反应^[1]。目前,对新蒸基酒在贮存过程中的物质变化已有相关报道,而对贮存后基酒经降度后贮存过程中的物质变化情况少见研究。

白酒是具有胶体性质的溶液,在其内部存在聚集与络合反应,降度后的白酒经过一段时间贮存会使得其中容易引起浑浊沉淀的分子自发形成大分子团。因此,将降度后的白酒进行一段时间贮存后再过滤,尽最大可能去除容易引起浑浊沉淀的物质,避免在货架期再次出现浑浊沉淀。本实验选取了 3 种不同等级的浓香型白酒进行实验,对降度后的基酒在贮存过程中的主要香味物质以及部分无机离子变化作了跟踪检测。

1 材料与方法

1.1 材料

样品:3 种不同基酒(1#、2# 和 3#),3 种酒样均取自泸州老窖酒厂的基酒;

试剂:加浆水(反渗透水和自来水),氢氧化钠(分析纯),硫酸溶液(分析纯);

仪器:气相色谱,美国安捷伦科技公司;原子吸收分光光度计,德国耶拿。

1.2 实验方法

1.2.1 贮存方式

将不同等级的酒样使用不同的加浆水(自来水和反渗透水)降度至不同度数(52 %vol、45 %vol 和 38 %vol)后,进行密封避光保存。避免陶罐容器中金属离子的融入,采用玻璃瓶对降度后酒样进行贮存。在贮存过程中每月对酒样进行取样分析。

1.2.2 理化分析

实验过程中,均采用统一方法和条件进行分析。

总酸、总酯:按 GB/T10345—2007 实验方法。

己酸、乙酸、丁酸、己酸乙酯、乳酸乙酯、丁酸乙酯、乙酸乙酯等香味物质采用色谱法。色谱柱为 DB-Wax 毛细管柱,柱长 60 m,内径 0.25 μ m。程序升温步骤为:初始柱温为 30 $^{\circ}$ C,保持 6 min,以 2.5 $^{\circ}$ C/min 升温至 40 $^{\circ}$ C,再以 5 $^{\circ}$ C/min 升温至 100 $^{\circ}$ C,然后以 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 200 $^{\circ}$ C,再以 20 $^{\circ}$ C/min 升温至 220 $^{\circ}$ C,保持 10 min。载气为高纯氮气,流速为 1.6 mL/min;进样口温度为 230 $^{\circ}$ C,采用分流模式进样,分流比为 40:1;检测器为 FID 检测器,温度为 250 $^{\circ}$ C;进样量为 1 μ L。

检验结果精确度:符合 GB/T10345—2007 要求。

钙离子、镁离子、硫酸根离子:原子吸收分光光度计(德国耶拿:ZEE-NIT700)法。

收稿日期:2012-08-31

作者简介:王飞(1986-),女,发酵工程硕士研究生,四川德阳绵竹人,主要从事发酵工程方面研究。

通讯作者:张宿义(1971-),男,博士,硕士生导师,享受国务院特殊津贴专家,中国酿酒大师,发表论文 30 余篇。

优先数字出版时间:2012-10-12;地址:<http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20121012.1434.001.html>。

1.2.3 不同加浆水对白酒质量的影响

目前所使用的加浆水是经过反渗透膜处理,除去了自来水中的沉淀物质与容易引起沉淀的钙、镁等金属离子,然而也去除了水中具有催熟功能以及能增强口感的金属离子^[2],酒中含适量锌、铁等金属离子对人体健康也有益。对比自来水和反渗透水进行加浆降度,可研究含有金属离子的自来水加浆后对酒处理后带来的影响。

1.2.4 不同降度方式对白酒质量的影响

在实验过程中出现酒样经 1 次降度到 38 %vol 时特别浑浊现象,而 52 %vol 酒样则澄清透明,由此说明酒度降低越多,酒中香味成分析出越多,对酒体口感的影响越大。故作了对比实验验证:方案一是将酒样直接降度到目标度数 38 %vol 进行密闭遮光贮存;方案二是采用间隔相同时间多次添加加浆水降到目标度数为 38 %vol。然后对比 2 种方式降度贮存后酒样之间的差异。

2 结果与分析

2.1 总酸、总酯的变化

图 1 为 1# 酒样贮存过程中总酸的变化趋势;图 2 为 1# 酒样贮存过程中总酯的变化趋势。

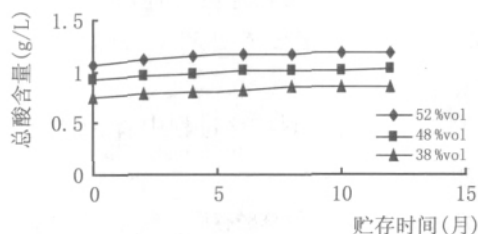


图 1 1# 酒样贮存过程中总酸的变化趋势

从图 1 可以看出,酒样在贮存过程中总酸总酯的变化规律为:总酸含量随着贮存时间的延长而增加,在贮存期 6 个月内呈上升趋势,在 8 个月之后含量变化不大;在整个贮存过程中不同度数之间的总酸变化存在差异:低度 38 %vol 酒样较 45 %vol 和 52 %vol 酒样变化幅度略大,这与低度酒的酒精含量较低有关,因为低酒精度时酸酯平衡反应更有利于酯水解的方向进行;2# 与 3# 酒样中总酸的变化趋势与 1# 类似,只是其变化的速度有所差异:1# < 2# < 3#。

总酯含量是随着贮存时间的延长而有所降低,从图 2 中可以看出,总酯含量在贮存过程中是减少的。高度酒经前期快速变化后,在 6 个月之后出现了稳定期,而中、低度酒仍处于缓慢减少的趋势,这与低度酒的不稳定性相吻合。在贮存过程中酯对与其对应的酸发生的酯化反应具有明显的抑制作用,即在贮存过程中,酸与酯很难发生酯化作用。在贮存过程中酯类不会因为反应的进行而增加,但是在贮存过程中,随着低沸点酯的挥发、酯水解

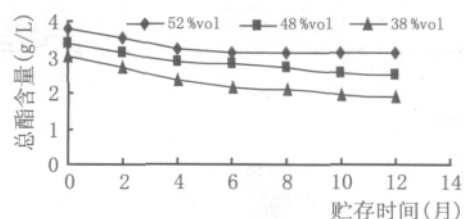


图 2 1# 酒样贮存过程中总酯的变化趋势

反应和部分高级脂肪酸酯与金属离子间的络合,会导致总酯含量下降。2# 与 3# 酒样中总酯的变化趋势与之相类似。

2.2 主要香味物质变化

乙醇和水占白酒总量的 98 %~99 %,彼此间由氢键缔合。一般基酒贮存 3 月后氢键缔合就达到平衡^[4],对白酒的稳定性影响不大,故白酒后期的稳定性主要决定于溶解在酒样中 1 %~2 %的微量成分的变化。对于浓香型白酒,四大酸(己酸、乙酸、乳酸、丁酸)与四大酯(己酸乙酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯、丁酸乙酯)就占酒体中香味成分的 98 %以上^[5],故浓香型白酒后期的稳定性则主要表现在对口感影响较大的四大酸、四大酯的变化和容易引起浑浊沉淀的三大高级脂肪酸乙酯(棕榈酸乙酯、油酸乙酯和亚油酸乙酯类)^[6]。三大高级脂肪酸乙酯溶于乙醇而不溶于水,故加浆后会因酒度降低而析出形成絮状沉淀。

表 1 为 3 种不同等级的 52 %vol 酒样的跟踪检验分析结果。因为 38 %vol 酒样在降度后变化值大,故考虑改变了降度的方式。

由表 1 可以看出,四大酯中除己酸乙酯变化不大之外,其他变化都比较大,而三大高级脂肪酸酯在贮存时间达到 10 个月时,棕榈酸乙酯与亚油酸乙酯未检出,仅存在少量的油酸乙酯。3# 酒样贮存时间达到 4 个月时,其中的棕榈酸乙酯和亚油酸乙酯就除尽了,故在减少了容易引起浑浊沉淀物质的同时,避免香味物质贮存过程中挥发造成损失,可以适当缩短对 3# 酒样的贮存时间。

2.3 钙、镁离子和硫酸根离子的变化

白酒中容易形成沉淀的物质不仅仅是高级脂肪酸酯等有机物质,还有一些无机物也会因为环境的改变而形成沉淀。高级脂肪酸酯是因为酒度降低或是环境温度降低而出现絮状沉淀,而无机物则是因为其自身浓度达到一定值后会与部分有机酸或者是溶液中存在的离子反应,如钙、镁等离子易与白酒中有机酸形成不溶于水和乙醇的盐类,此盐类开始为胶体物质,经过一段时间的贮存后就会出现沉淀物质^[7],另外酒样中的钙离子与硫酸根离子的浓度积超过其浓度积常数后会形成 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体沉淀^[8],故本实验在酒样的跟踪分析过程中检测了钙、镁离子和硫酸根离子的变化。观察酒样中的离子变化

表1 主要香味物质变化情况

(g/L)

酒样 (52 %vol)	贮存时间 (月)	各化合物									
		乙酸乙酯	乳酸乙酯	己酸乙酯	丁酸乙酯	己酸	丁酸	乙酸	棕榈酸乙酯	油酸乙酯	亚油酸乙酯
1#	0	0.8722	0.9924	2.2722	0.3134	0.477	0.1779	0.2758	0.02	0.02	0.0159
	2	0.8623	0.9717	2.2445	0.312	0.4853	0.1663	0.2704	0.0191	0.0163	0.0144
	4	0.8554	0.9632	2.2229	0.3117	0.4924	0.1806	0.2943	0.0166	0.0134	0.0125
	6	0.8501	0.9498	2.17	0.3113	0.5025	0.1811	0.3048	0.0139	0.012	0.0102
	8	0.8482	0.9419	2.082	0.3106	0.5277	0.1894	0.3232	0.0932	0.0092	0.0091
	10	0.8358	0.9372	2.0745	0.31	0.531	0.1925	0.333	—	0.0082	—
2#	0	0.9597	0.9208	2.5268	0.2803	0.5083	0.1439	0.2872	0.1043	0.0177	0.0745
	2	0.9269	0.9014	2.4748	0.2777	0.5686	0.1502	0.3097	0.0234	0.0165	0.0116
	4	0.9352	0.8154	2.4476	0.2753	0.5728	0.1581	0.3349	0.0183	0.0158	0.0103
	6	0.8932	0.7691	2.4118	0.2696	0.5875	0.1641	0.3496	0.0057	0.0115	0.0041
	8	0.8651	0.7417	2.3921	0.2659	0.5972	0.1738	0.3503	0.0065	0.0093	0.0038
	10	0.8504	0.7393	2.3816	0.2653	0.6026	0.175	0.3653	—	0.0064	—
3#	0	1.4722	0.7952	2.4501	0.0516	0.3272	0.0563	0.3034	0.0103	0.0057	0.0036
	2	1.4135	0.7754	2.3565	0.0358	0.3501	0.0725	0.3275	0.0074	0.0048	0.0029
	4	1.3681	0.7479	2.244	0.0333	0.3554	0.0784	0.3507	0.0026	0.004	—
	6	1.3375	0.7146	2.0741	0.0282	0.3775	0.0897	0.3787	—	0.0037	—
	8	1.2604	0.7074	1.9876	0.0271	0.3814	0.1183	0.3799	—	0.0013	—
	10	1.2449	0.6899	1.864	0.0269	0.3902	0.1315	0.3803	—	0.0014	—

趋势大致都与图3情况类似,图4为2#酒样45%vol酒的变化趋势,较其他酒样有一点差异。

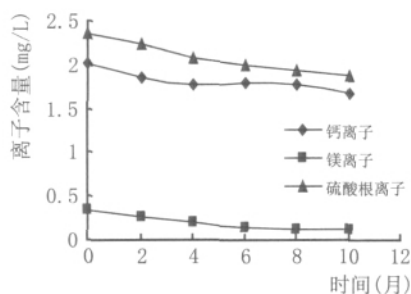


图3 1#酒样在贮存过程中部分离子的变化情况

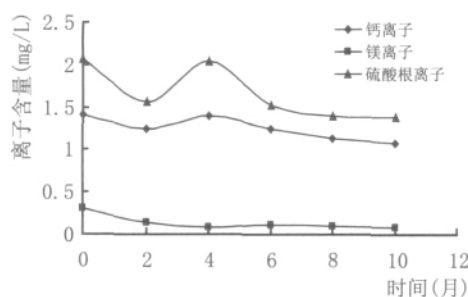


图4 2#酒样在贮存过程中部分离子变化情况

从图3、图4可以得知,镁离子的含量在前期变化较快,后期基本不再改变,究其原因可能是因为刚降度之后的一段时间内,镁离子含量相对较高,可以作为络合离子的中心络合酒样中的有机酸,而随着反应的进行,镁离子与高级脂肪酸酯的络合达到了平衡,故后期形成稳定体系不再改变。而钙离子与硫酸根离子的变化则十分相似,一直呈现减少趋势,在后期达到稳定。图4中钙离子与硫酸根离子在同一次测定中都出现了升高现象,表明

这2种离子的析出结晶是一致的,证明酒样中的硫酸根离子与钙离子形成了 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体,浓度突然上升现象可能是由于温度的影响导致晶体溶解所致。

2.4 不同加浆水对白酒贮存过程中香味物质变化的影响

对不同加浆水对白酒贮存过程中香味物质变化的影响进行分析,结果见表2。

表2 两种加浆水降度酒样贮存后主要香味物质的对比

(g/L)

化合物	自来水		反渗透水	
	0月	10月	0月	10月
乙酸乙酯	0.6775	0.4422	0.6840	0.431
丁酸乙酯	0.2216	0.163	0.2269	0.1608
己酸乙酯	1.5852	1.2888	1.6438	1.2395
乳酸乙酯	0.9342	0.6904	0.9351	0.6306
丁酸	0.1358	0.1053	0.1407	0.1143
己酸	0.3486	0.3541	0.3578	0.4038
乙酸	0.2331	0.1826	0.2537	0.2279
棕榈酸乙酯	0.0458	0	0	0
油酸乙酯	0	0	0.0127	0
亚油酸乙酯	0	0	0	0

从表2中可以看出,使用自来水进行降度贮存,在贮存过程中主要酯类物质减少量较反渗透水降度酒样更少,酸的增加量更低。这与自来水中含有的较多离子有关,使用离子含量较高的自来水作为加浆水对保证酒样的风味物质比使用反渗透水降度效果更好,且通过一定的时间贮存,使得容易引起浑浊沉淀的三大高级脂肪酸酯也得以去除。

由表3的结果对比得知:使用自来水作为加浆水更

表3 2种加浆水降度酒样贮存后3种离子的对比 (mg/L)

时间 (月)	钙离子		镁离子		硫酸根离子	
	自来水	反渗透水	自来水	反渗透水	自来水	反渗透水
0	13.67	2.01	3.13	0.35	15.07	2.35
10	13.14	1.68	2.70	0.13	14.36	1.87
差值	0.53	0.33	0.43	0.22	0.71	0.48

利于离子的沉淀,但是基于其自身引入的离子较多,需要在后期的过滤中除去这些引入的离子,才能达到质量要求。

2.5 不同的降度方式对酒质的影响

使用不同的降度方式是基于低度酒样进行的,由于1次将高度酒样降度到38%vol会使酒样立即浑浊,这样很多香味物质会因为酒精度的瞬间降低而析出,从而对酒样的风味物质造成损失,改变酒样的口感与风味。故采用多次降度的方式降度低度酒样,避免酒精度的瞬间下降导致部分只溶于乙醇而不溶于水的香味物质损失。对不同的降度方式对酒样的总酸总酯含量变化的影响进行分析,结果见表4。

表4 3种酒样总酸总酯的对比 (g/L)

方案	1#		2#		3#	
	总酸	总酯	总酸	总酯	总酸	总酯
方案一	1.2852	2.2614	1.1692	1.9494	0.8052	2.1054
方案二	1.2965	2.2774	1.2738	2.048	0.7074	2.243

注:方案一:对酒样采用1次降度到38%vol;方案二:对酒样采用3次降度到38%vol。

由表4中的数据可知,酒样中的总酸、总酯经过不同的降度方式降度后存在一定的差异:1#和2#2种酒样使用方案一得到的酒样其总酸、总酯都较方案二得到的酒样差别不大,而3#酒样采用方案二降度的酒样较方案一得到的酒样总酯含量更高,总酸的含量更低。由此说明方案二使得3#酒样保留了更多的香味物质,减少了酯的水解。

表5 不同级别酒样的口感对比

酒样	感官描述	打分
1#	方案一 窖香浓郁、醇和、绵甜、柔、净	91
	方案二 窖香浓郁、淡雅、醇和绵柔、净爽	93
2#	方案一 窖香浓、醇甜亲和、尾净	87
	方案二 窖香浓、醇甜、浓香、尾净长	89
3#	方案一 醇甜、香气较正、尾较净	80
	方案二 香气正、醇甜、尾净	85

注:方案一1次降度到38%vol的酒样;方案二分3次降度到38%vol酒样。

结合表4与表5的结果得知:3#酒样较1#、2#酒样更适合于多次降度,不仅风味物质损失更少,而且感官品评结果也有很大的改善。

3 结论

在对浓香型白酒降度后进行贮存过程的跟踪结果得知,其总酸、总酯的变化依然遵循“酸增酯减”的规律。通过实验观察,其总酯、总酸的变化在贮存满6个月之后就比较缓慢了,主要的香味物质变化也较小,容易形成沉淀的三大高级脂肪酸酯也相应减少了很多,酒样中容易形成沉淀的钙、镁、硫酸根离子也基本处于无变化状态。依据此变化趋势,可以间接判断降度酒样在贮存满6个月之后,酒体中容易形成沉淀的分子已经聚集成较大的分子团,在这段时间采取过滤措施,既能很好的将大分子团从酒液中过滤掉,又能降低因贮存时间延长导致有利于呈香的风味物质的挥发量,并且还缩短了酒样生产的周期。

对比自来水与反渗透水作为加浆水对酒液的影响结论可知:自来水作为加浆水更利于酒样香味物质的保存,并使得酒样风格更明显,但是由于其自身携带过多的钙镁离子对酒样的口感有一定影响,需要在后期过滤中除去多余的离子才能显示其作为加浆水的优势,故在以后的研究过程中寻找一种金属离子含量介于反渗透水和自来水之间的一种水源作为加浆水,既能保证酒样在货架期不出现沉淀又能为酒体风味作出贡献。

参考文献:

- [1] 李家民.浓香型白酒贮存过程质量变化规律的研究与应用[J].酿酒,2007(7):110-115.
- [2] 刘沛龙,唐万裕,等.白酒中金属元素的测定及其与酒质的关系[J].酿酒科技,1998(1):20-27.
- [3] 杨新安.白酒的溶胶特性与口感的关系[J].酿酒,2005(3):29-31.
- [4] 王夺元.氢键缔合在白酒陈酿过程中的作用[J].化学通报,1987(3):39-40.
- [5] 李大和.白酒勾兑技术问答[M].北京:轻工业出版社,1995:63.
- [6] 张羽,宋瑞彬.白酒浑浊沉淀的原因分析[J].酿酒,2007(1):69-70.
- [7] 张跃廷,刘琼.试析白酒产品内在质量的稳定性[J].酿酒,2003(9):19-23.
- [8] 娄国平,朱丹.白酒中晶状体沉淀成因探析与预防[J].酿酒,2011(4):48-50.

酿酒科技全体同仁祝各界朋友新年快乐!