

# 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

韩兴林,王德良,王异静,王旭亮

(中国食品发酵工业研究院,北京 100027)

**摘要:** 物理催陈是从外部给白酒中的各类物质的分子施加场强或能量,使得白酒在较短的时间内达到老熟。采用几种物理催陈方法对某清香型酒样进行处理,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,高温则加速了反应的进行,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样品。

**关键词:** 白酒;老熟;物理催陈;酒体结构;核磁共振

中图分类号:TS262.3;TS261.4;TS261.7 文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2009)03-0051-03

## Investigation on the Effects of Physical Aging on the Microconstituents in Fen-flavor Liquor and the Structure of Liquor Body

HAN Xing-lin, WANG De-liang, WANG Yi-jing and WANG Xu-liang

(China National Research Institute of Food Fermentation Industry, Beijing 100027, China)

**Abstract:** Physical aging could exteriorly impose field strength or energy on the molecule in liquor, which could further accelerate liquor aging in a short time. In this paper, the treatment of Fen-flavor liquor samples by several physical aging methods was investigated, the change of flavoring compositions was analyzed by GC, and the change of liquor body structure after freezing and laser treatment was analyzed by NMR. The results showed that laser treatment and ultraviolet treatment could accelerate the oxidation of liquor body and increase aldehyde content, high temperature treatment could accelerate the chemical reaction in liquor and decrease the content of esters and higher alcohols, and the effects of ultrasonic treatment were unsatisfactory and there was almost no change in microconstituents compared with the untreated samples.

**Key words:** liquor; aging; physical aging; liquor body structure; NMR

物理催陈是加速白酒老熟的一种常用方法。即从外部给白酒中的各类物质分子施加场强或能量,其作用主要表现在以下3个方面:①促进缔合作用;②增强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;③加速低沸点成分的挥发。常用的物理催陈方法有:高频电场处理、磁场处理、紫外线处理、机械振荡、超声波处理等。研究表明,这些方法都能从不同程度上起到加速白酒老熟的作用。不同处理方法对酒体的作用不同,使得白酒微量成分发生不同的变化,酒体缔和度产生了差异。

本研究采用高温(40℃)、超声、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℃)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(Nuclear Magnetic Resonance,简称NMR)对低温(-17℃)和激光处理酒样做<sup>1</sup>H-NMR,探讨酒体微观结构发生的变化。

### 1 材料与方法

#### 1.1 试验器材

水浴锅,冰箱,超声仪,紫外灯,激光发射仪,气相色谱仪(PE),核磁共振仪(北京大学核磁共振中心)。

#### 1.2 试验方法

##### 1.2.1 酒样处理

分别将酒样放在低温-17℃冰箱中、常温、高温40℃水浴、以及超声、紫外、激光处理一定时间后取出检测。

低温酒样由于在短时间内迅速得到冷却并冰冻,酒体内基本不会发生反应,风味物质也不会挥发,在这里将其视为未变化的原酒样来做对照。

常温酒样作为自然老熟酒样做对照。

##### 1.2.2 气相色谱风味测定

用外标法,自动进样。

升温程序,起始温度:35℃,4 min;变化率为:①以4.0℃/min升到60℃,保持0 min;②以10.0℃/min升到

基金项目 科技部十一五科技攻关项目“优势传统白酒、黄酒类制造业关键技术与应用”编号 2007BAK36B02。

收稿日期:2008-12-02

作者简介:韩兴林(1983-),男,湖北十堰人,在读硕士研究生。

130 ℃,保持 0 min;③以 15.0 ℃/min 升到 205 ℃,保持 15 min。

### 1.2.3 核磁共振波谱分析

核磁共振波谱分析,部分技术参数。探头:5 mm BB0 BB-1H;采集次数:32;检测温度:25 ℃。

## 2 结果与分析

### 2.1 酒样气相色谱分析

经催陈处理后各酒样的气相色谱分析结果见表 1。

表 1 催陈处理后各酒样气相色谱分析结果 (mg/L)

成分	对照 (低温)	对照 (常温)	高温	激光	紫外	超声
乙醛	15.32	19.29	20.20	28.89	24.68	18.95
乙酸乙酯	908.90	894.08	798.97	864.36	806.54	875.35
乙缩醛	13.20	10.27	11.70	10.13	12.88	14.35
仲丁醇	5.68	5.28	5.43	5.69	5.79	6.13
正丙醇	108.29	111.90	103.19	112.18	105.18	110.51
异丁醇	43.80	45.61	41.80	45.36	42.43	44.87
戊酸乙酯	4.83	4.72	4.21	4.36	3.92	3.72
正丁醇	3.09	3.18	3.09	3.30	3.04	3.07
异戊醇	118.46	122.50	112.74	121.03	114.75	120.75
乳酸乙酯	516.39	498.70	451.63	486.58	459.22	490.07
壬酸乙酯	3.38	3.82	3.46	3.95	3.77	3.62
丙酸	10.74	10.88	9.13	10.44	9.48	9.41
2-苯乙醇	4.79	5.30	4.86	5.27	4.88	4.93

由表 1 中色谱分析结果初步得出,各催陈处理后的酒样中的微量成分都发生了不同程度的变化。对酒样中醛类、醇类和酯类的变化进行具体的分析。

#### 2.1.1 酒样中醛类的变化

乙缩醛是白酒中重要的香气成分,在白酒中可由乙醛和乙醇缩合生成,另外,乙醇氧化也可以生成乙醛<sup>[3]</sup>。各酒样醛类变化结果见图 1。

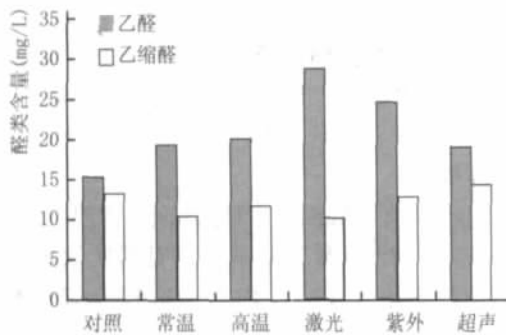


图 1 各酒样醛类变化结果

从图 1 可看出,激光处理样品乙醛含量最高,其乙缩醛含量最低;在低温和超声处理下,乙醛含量偏低,相应的乙缩醛含量偏高,符合反应变化趋势。在白酒老熟初期,由于氧化作用比较强,乙醛的含量总体是上升的。从图 1 还可看出,各处理酒样均比对照样“老熟”,激光和紫外处理酒样效果较优。

#### 2.1.2 高级醇的变化

高级醇是白酒中醇甜和助香剂的主要物质,也是形成香味物质的前驱物质,醇和酸作用生成各种酯,从而构成白酒的特殊芳香。在老熟过程中,高级醇的增加主要是酯类的水解产生的,而其含量的减少,则是因酒中的分子氧被激活,醇的氧化作用突出,进而使高级醇下降。在清香型白酒老熟过程中,认为高级醇应该是先升后降<sup>[3]</sup>。

经过本研究所用的各种不同方法处理后,各酒样的高级醇含量有升有降,高温和紫外处理酒样高级醇含量下降较多,说明氧化作用突出。激光和超声酒样酯水解作用占优,根据清香型白酒贮存老熟过程分析,认为激光和超声处理酒样效果更好。具体变化结果见图 2。

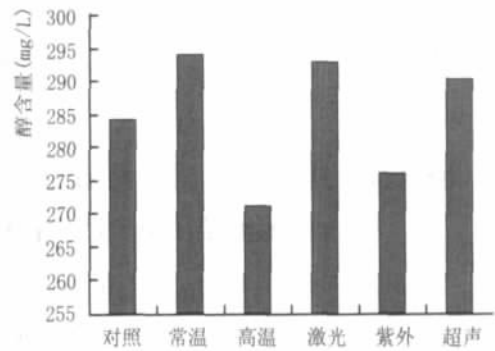


图 2 各酒样高级醇变化结果

#### 2.1.3 酯类的变化

白酒在贮存过程中,几乎所有的酯都减少。说明白酒在贮存过程中酯类的水解作用是主要的。各酒样的酯类的变化结果见图 3。

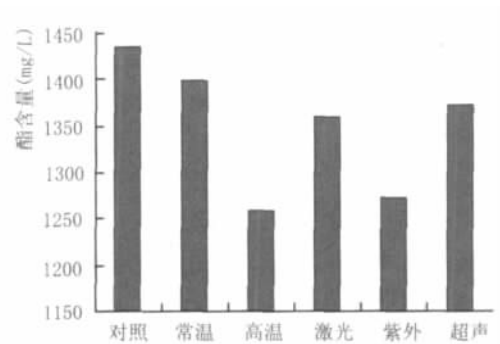


图 3 各酒样酯类变化结果

从图 3 可看出,各处理酒样的酯含量均有不同程度的降低,高温和紫外处理样降低尤为严重。结合图 2 可知,高温和紫外使得高级醇含量下降迅速,高级醇的降低,引起酯水解速度加快,从而酯含量也减少。

酯类在白酒呈香中起着重要作用,乙酸乙酯是清香型白酒的主体香味成分;乙酸乙酯与乳酸乙酯协调搭配构成了清香型白酒风格的主要特征。若酯含量太低,将影响清香型白酒的口感和风格。实验数据表明,激光和超声处理酒样老熟效果偏优。

综合老熟过程醛类、醇类及酯类变化分析,结合清香型白酒老熟过程微量成分变化规律,认为在高温、激光、紫外和超声单因素催熟过程中,激光处理样品老熟效果最佳。

## 2.2 对低温和激光处理两酒样的 NMR 分析

白酒的主要成分是乙醇和水,约占总体积的 99%,此外还含有多种在发酵过程中产生的有机化合物,这些成分互相配合作用,经过陈酿老熟构成了我国白酒的各种独特风味。老熟的白酒一个突出的特点是口感柔和绵润,这是与白酒中氢键的缔合作用有关的。众所周知,乙醇和水都是强极性分子,在白酒中通过氢键作用以不同的缔合结构存在,当老熟程度不同时,缔合状态也会存在不同,即老熟效果更好的白酒酒体缔和度更高。

随着高分辨率  $^1\text{H-NMR}$  技术的长足发展,为研究分子间的氢键缔和作用提供了强有力的工具,在有氢键的体系中,由于氢键缔合作用使形成氢键的质子的化学位移明显地移向低场。定义一种分子在它的非缔合状态与缔合状态时  $^1\text{H}$  核化学位移之差称为缔合位移或氢键位移,反映分子间缔和度的大小。曾新安在《电场催陈米酒核磁共振分析》中对经电场催陈酒与原酒用  $^1\text{H-NMR}$  进行了分析研究,对这一观点进行了验证。

本文用高分辨率  $^1\text{H-NMR}$  技术分别测定了原酒(低温 $-17^\circ\text{C}$ )与催熟效果较优的酒样(激光处理),并对水中质子峰进行压制。通过分析观察老熟酒样与原酒样缔和结构的差别。

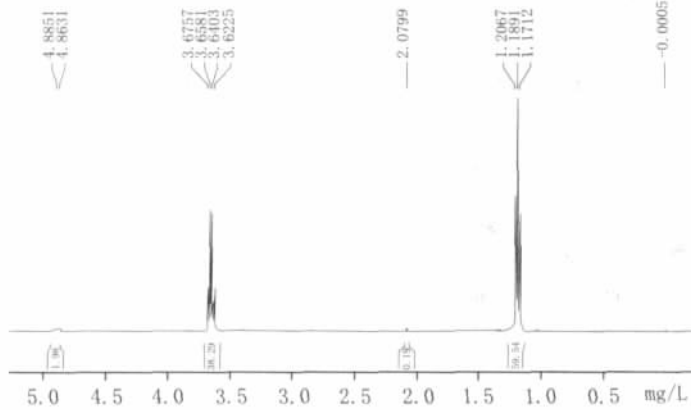


图4 低温( $-17^\circ\text{C}$ )处理酒样的  $^1\text{H-NMR}$  波谱图

对照图 4 与图 5 可以看出,由于在酒体溶液中,乙醇和水占了绝大部分(占总量的 98% 以上),本试验对水峰进行了压制,所以从  $^1\text{H-NMR}$  反映出来的峰以乙醇峰为主,同时,其他微量成分酸、酯中含有的  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$  及  $-\text{OH}$  基因含量很少,难以形成强峰。所以从整体讲,低温和激光处理后的酒样  $^1\text{H-NMR}$  峰型基本相似,图中 2 组峰反映的质子所在基团从右至左依次为甲基和亚甲基。

对比图 4 与图 5 中的甲基质子峰,2 个峰的峰型以及弱峰数目基本相同,但也可以看到,2 个峰的中心峰位

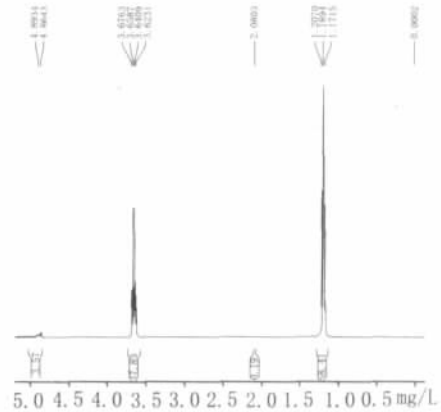
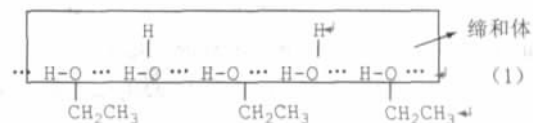


图5 激光处理酒样的  $^1\text{H-NMR}$  波谱图

移有差别,即激光处理样品的甲基峰质子峰中心峰位移  $1.1894 \times 10^{-6}$ ,低温处理样品的甲基峰质子峰中心峰位移  $1.1891 \times 10^{-6}$ 。同样,可以看到亚甲基质子峰中心峰位移,激光处理样品比低温处理样品向左发生了偏移。

原因分析:在白酒中,随着酒体中氢键的缔和,小分子缔和体逐渐缔和成更大的大分子缔和体。在这个大分子缔和体内部,各羟基质子也参与成键,见式(1),这个缔和结构对邻近基团具有吸电子作用力。该缔和结构越大,吸电子能力越强,对于甲基与亚甲基来说,这种吸电子力导致其核外电子云密度降低,屏蔽效应减小,所需的共振磁强度降低,化学位移发生左移。



由图 4 和图 5 可以看出,激光处理样品的缔和结构要大于低温处理样品。验证了在激光处理下,酒体缔和更紧密,有较好的老熟效果。

## 3 讨论

3.1 在白酒老熟的过程中,酒体内部发生着复杂的化学变化,使得酒体走向新的平衡。不同的催陈处理方法,由于其施加能量的方式不同,带给酒体的变化也不同,同时也与施予能量的“剂量”有关。通过分析不同催陈方法带给酒体的不同老熟效果,科学选用多种处理方式相结合的催陈过程,可能会带来更好的效果。

3.2 从气相色谱分析结果可看出,激光和紫外处理可提高酒体的氧化速度,乙醛量增高。高温则加速了反应的进行,酯类与高级醇均降低较多,说明高温对酯类水解和加速酒体氧化有重要作用。超声处理效果不明显,各微量成分变化接近常温样品。同为催陈过程,带给酒体的变化明显不同,哪种催陈方式更优,处理后的酒样更口味协调,待进一步研究。

(下转第 56 页)

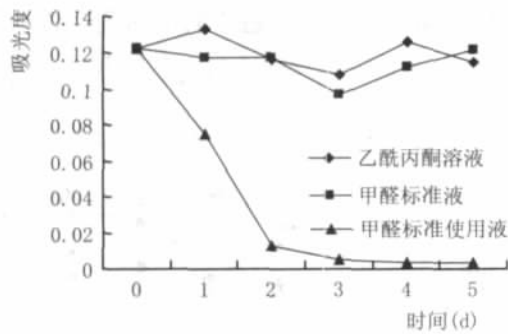


图5 乙酰丙酮、甲醛标准液、甲醛标准使用液不同放置时间对吸光度的影响

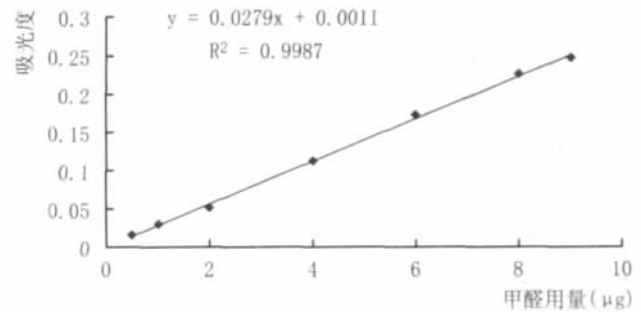


图6 甲醛回归方程

其中: $\epsilon$ 为灵敏度, $A$ 为吸光度, $b$ 为比色皿厚度, $c$ 为测定吸光度时甲醛的浓度,mol/L。

准使用液的吸光度降低,且降低幅度较大,由此可见,甲醛标准使用液不能放置,实验中要现用现配。

### 2.6 回归方程的建立

取一系列洁净的比色管编号,分别加入不同量的甲醛标准使用液,每个比色管中均加入2.00 mL乙酰丙酮溶液,摇匀,在煮沸状态下显色10 min,同时做空白实验对比。冷却至室温后立即在415 nm波长下测定其吸光度,根据吸光度绘制回归方程,见图6。

由图6可知,回归方程 $y=0.0279x+0.0011$ ,相关系数 $R=0.9993$ ,线性关系良好。

### 2.7 灵敏度分析

分析公式为:

$$\epsilon = \frac{A}{bc} = 5.07 \times 10^3 (\text{L/mol} \cdot \text{cm})$$

### 3 结论

乙酰丙酮比色法测定微量甲醛的条件为:测定波长为415 nm、显色剂用量为2.00 mL、于煮沸状态下显色10 min、放置5 min,乙酰丙酮溶液和甲醛标准溶液可以放置5 d,但甲醛标准使用液要现用现配。

### 参考文献:

- [1] 熊小莉,陈尚伟.啤酒中微量甲醛的光谱法测定[J].中国卫生检验杂志,2007,17(4):658-659.
- [2] GB/T5009.49-2003,发酵酒卫生标准的分析方法[S].
- [3] 李振林.啤酒中甲醛的测定[J].酿酒,2007,34(3):78.
- [4] 叶青,魏培莲,尤玉如,等.HPLC法直接测定啤酒中微量甲醛方法的研究[J].食品与发酵工业,2006,32(9):126-129.

(上接第53页)

3.3 经由 $^1\text{H-NMR}$ 结果分析,不同的处理结果酒体中分子缔和状态和结构也存在差别。可以将核磁分析结构与微量成分变化及口感品尝协调性相结合,进而优化白酒老熟工艺过程。

### 参考文献:

- [1] 谭力,张文学.浅析白酒的人工老熟[J].酿酒,2008,(4):57-59.
- [2] 朱国彪,王志祥.白酒催化老熟的研究[J].东南大学学报(自然科学版),1998,(1):115-118.

- [3] 肖冬光.白酒生产技术[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [4] 沈怡方.白酒生产技术全书[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
- [5] 郭生金,赵怀杰.白酒的人工催陈与化学平衡[J].酿酒科技,1996,(1):30-31.
- [6] 曾新安,扶雄,等.电场催陈米酒核磁共振分析[J].光谱学与光谱分析,2004,24(6):748-751.
- [7] 张晓静,张惠平,等.多个(重)强峰压制与白酒的核磁共振分析[J].分析化学研究简报,2005,33(11):1631-1634.

## 习酒销售再创“开门红”

本刊讯 2009年春节前后,由于得到贵州省委、省政府的高度重视和支持,加之企业自主创新能力不断增强,在国酒茅台的引领下,贵州白酒企业产品销售走势日趋向好,黔酒品牌正越来越受到市场和消费者的认可。其中,习酒公司取得的市场销售业绩尤为突出。

据习酒贵阳销售公司披露:1月份,习酒销售收入达9800余万元,创收税金为2213万元,上缴税金为2073万元,实现利润为800万元;与上年同期相比,分别增长30.1%、31.63%、98%和58.06%。

习酒公司在持续9年实现企业经济跳跃式增长的高起点上,之所以能够再度创造“开门红”,这是茅台集团决策层正确领导、全力支持的结果,也是习酒企业团队在贯彻落实省委、省政府振兴黔酒战略决策进程中,遵循科学发展观和市场经济规律,坚持“质量第一”生产方针,认真践行“无情不商,诚信为本”经营理念,弘扬“爱我茅台,为国争光”企业精神,大力深耕营销市场的成果。(小小)