

# 浓香型白酒窖内参数变化规律及相关性研究( I ) : 理化参数

周新虎<sup>1</sup> 陈翔<sup>1</sup> 杨勇<sup>1</sup> 罗慧波<sup>2</sup> 黄志国<sup>2</sup>

(1.江苏洋河酒厂股份有限公司,江苏 宿迁 223800;2.四川理工学院,四川 自贡 643000)

**摘要:** 以洋河浓香型白酒窖池为研究对象,跟踪各排次窖内发酵过程酒醅理化参数的变化情况。结果表明,水分含量随发酵的进行逐渐上升,直至45 d,而后各层保持62%~64%的饱和状态;酸度在主发酵期内平稳缓慢增长,而后增长速度逐渐加快,至出窖时达到最高值;粗淀粉含量随发酵的进行逐渐下降;还原糖含量在入窖5 d后即升至最高,而后也逐渐下降;主发酵结束后,两者都趋于平衡;酒精含量在主发酵期内迅速增加,之后基本无变化;总酯含量在发酵初期上升后逐渐下降。

**关键词:** 浓香型白酒; 酒醅; 理化参数; 变化规律

中图分类号:TS262.31;TS261.4;TS261.7 文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2012)04-0039-05

## Study on the Change Rules of Parameters of Luzhou-flavor Liquor in Pits and Their Correlations (I) :Physical and Chemical Parameter

ZHOU Xinhui<sup>1</sup>, CHENG Xiang<sup>1</sup>, YANG Yong<sup>1</sup>, LUO Huibo<sup>2</sup> and HUANG Zhiguo<sup>2</sup>

(1.Yanghe Distillery Co. Ltd., Suqian, Jiangsu 223800;2.Sichuan University of Science & Engineering, Zigong, Sichuan 643000,China)

**Abstract:** Yanghe Daqu pits were used as the research objects to investigate the change status of physical and chemical parameters of fermented grains in each production turn. The results showed that moisture content increased gradually with the proceeding of the fermentation (until 45 d later) and each layer in pits kept saturation state of 62%~64%; the acidity raised steadily in chief fermentation period and then raised rapidly and reached the highest content in the end of fermentation; starch content declined with the proceeding of the fermentation, reducing sugar content raised to the highest level at 5 d in the fermentation and then declined gradually, and starch and reducing sugar content came to at the end of chief fermentation; alcoholicity increased rapidly in chief fermentation period and then kept stable afterwards; and total esters content increased in prior fermentation period and then declined gradually.

**Key words:** Luzhou-flavor liquor; fermented grains; physical and chemical parameter; change rules

浓香型白酒是中国的传统酒种,以其独特的发酵工艺和风味特征而在世界范围内产生广泛的影响。在浓香型白酒的发酵过程中,窖池中各种微生物生化代谢及其相互作用、互相影响、协调发展共同构成了窖池特定的微生态系统。其中,发酵酒醅充当着物质循环、能量流动和信息传递的载体。窖池在连续投入生产的过程中,每一个排次都是窖池微生态系统的动态发展和平衡过程。期间任何一个因素的异常变化都必将引起连锁反应,导致窖池中代谢产物的成分和比例发生不同程度的变化,从而影响浓香型白酒的品质和风格<sup>[1-3]</sup>。

本研究以酒醅为对象,跟踪研究窖池发酵过程中各

种物质的动态变化,探索各物质间的相互关系,为了解白酒中复杂多样成分的来源及其衍生关系奠定基础,也为探索白酒发酵机理及提高浓香型白酒生产技术水平打下坚实的基础。

### 1 材料与方法

#### 1.1 样品来源及采样方法

样品取自洋河酒厂中试车间浓香型窖池。取样时间2010年9月~2011年6月,共4排次,每排次2个窖池。发酵糟醅按上中下分层,同一层面又分中心部和周边部,同一部位进行3点取样并混合作为1个样品,即每一时间

收稿日期:2012-02-07

作者简介:周新虎(1962-),男,江苏宿迁人,硕士,高级工程师,江苏洋河酒厂股份有限公司总工程师,首届中国白酒科学技术大会优秀科技专家,中国食品工业协会白酒委员会专家,中国酿酒工业协会白酒委员会专家,先后荣获省部级进步奖3项、江苏省优秀科技工作者、宿迁市十大杰出青年、宿迁市优秀科技专家和拔尖人才,是中国绵柔型白酒始创者之一。

点采6个样品;发酵过程按0 d(入窖)、3 d、6 d、9 d、12 d、15 d、18 d、25 d、32 d、39 d、46 d、53 d、60 d(出窖)采样,即每一排次采样75个(入窖样同一层面无差异)。

## 1.2 实验仪器

FX202-0型电热干燥箱,上海树立仪器仪表有限公司;ZHWHY-2102C恒温培养振荡器,上海智城分析仪器制造有限公司;PHS-2F pH计,上海精密科学仪器有限公司;JJ300型电子天平,常熟市双杰测试仪器厂;722S可见分光光度计,上海棱光技术有限公司;AL204电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;SBA生物传感分析仪,山东省科学院生物研究所;控温水浴锅,上海苏达实验仪器有限公司。

## 1.3 酒醅中主要化学物质的分析

水分:干燥箱烘干法<sup>[4]</sup>;

酸度:利用酸碱中和反应,以中和法测定<sup>[5]</sup>。样品预处理:称取酒醅样品10 g溶于100 mL蒸馏水中,常温浸泡,充分搅拌,15 min后过滤;

淀粉:酒醅中淀粉经20%盐酸水解后,用“快速法”测定<sup>[5]</sup>;

还原糖:斐林试剂法<sup>[5]</sup>,样品预处理同酸度测定;

酒精浓度:将酒醅中酒精用蒸馏法馏出,采用重铬酸钾-分光光度法于600 nm波长处测定吸光值<sup>[5]</sup>;

总酯:采用皂化反滴定法<sup>[5]</sup>。样品预处理:称取酒醅样品10 g溶于90 mL的50%乙醇中,常温振荡15 min后,滤液定容到100 mL。

## 2 结果与分析

### 2.1 水分的变化

水分是细胞的重要组成部分,也是固态发酵酒醅的主要控制指标之一。窖池中水分适宜,不仅可以参与糖化过程,保证窖池中微生物的生长代谢,并为其代谢产物(醇、醛、酸、酯等)提供有效溶剂,还可以稀释酸度,调节窖池内的发酵温度,保证酒醅的缓慢发酵<sup>[6]</sup>。不同发酵时间内的水分变化结果见图1;不同发酵时间内不同酒醅层的水分变化结果见图2。

由于发酵酒醅中含有众多的挥发性物质,酒醅进行干燥时挥发性物质也与水分一起散失,故本研究测定的水分还包括挥发性物质含量在内。对浓香窖池各排次进行跟踪研究发现:入窖时各排次和各层的水分均位于54%~56%;发酵初期,酒醅中残留氧气且营养充足,微生物大量繁殖和生长,呼吸代谢产生大量水,但同时由于浓香型白酒为双边发酵,糖化消耗了部分水分,窖池酒醅水分含量逐渐升高;随着发酵的进行,糖化缓慢结束,氧气逐渐消耗,微生物的有氧呼吸减弱,无氧呼吸

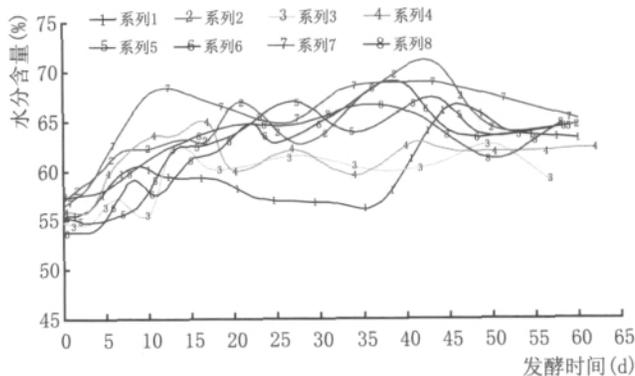


图1 浓香型白酒各排次窖内水分含量随发酵时间的变化趋势

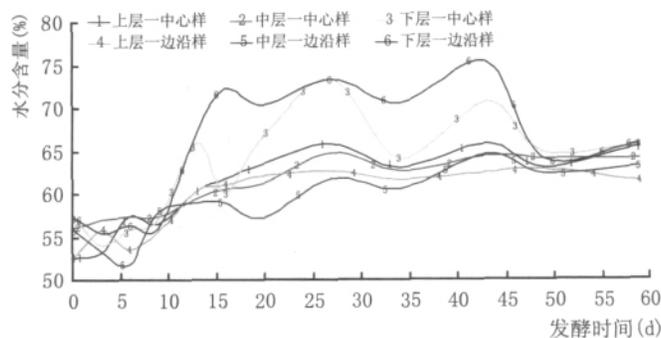


图2 某第三排浓香型窖池不同空间位置的水分含量随发酵时间的变化趋势

增强,此时窖池发酵也逐渐进入水分增加的产酸阶段和产酯阶段,各排次水分缓慢升高直至发酵45 d左右,上层和中层酒醅的水分含量也缓慢升高并保持在饱和状态,位于62%~64%,多余水分向下层移动,导致下层酒醅的水分含量远远高于中层和上层,处于过饱和状态;发酵后期,各排次水分均呈缓慢下降直至饱和状态,这是由于下层酒醅的水分含量逐渐降低至饱和状态,多余的水分则溶解了熟淀粉、糊精、氨基酸、多肽、酵母菌残体和少量乙醇等,形成黄水,出窖前一周被抽出窖池。

### 2.2 酸度的变化

窖池内酒醅经过复杂的生物化学等变化,除主要生成酒精外,还会产生大量的有机酸,这些有机酸主要是乳酸、乙酸、己酸、丁酸等<sup>[7]</sup>。酒醅中适当的酸度可以抑制部分有害杂菌的生长繁殖,增加呈香呈味物质的形成,参与酯化过程。酸还有把淀粉等物质水解成糖的能力,有利于糊化和糖化作用。浓香型白酒各排次窖内酸度随发酵时间的变化趋势见图3;某第三排浓香型窖池不同空间位置酸度随发酵时间的变化趋势见图4。

对浓香型窖池各排次进行跟踪研究发现:除复工第一排外,各排次的入池酸度大都控制在1.8~2.0 mmol/10 g;复工第一排的窖池,都经过了为期4个半月左右的长期

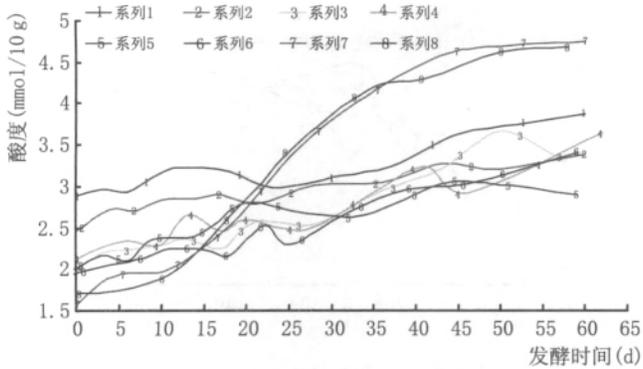


图3 浓香型白酒各排次窖内酸度随发酵时间的变化趋势

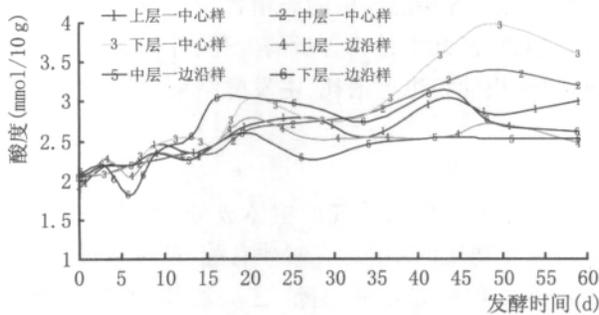


图4 某第三排浓香型窖池不同空间位置酸度随发酵时间的变化趋势

压窖,酒醅酸度高于正常排次;发酵初期,酵母菌迅速生长繁殖和代谢发酵并处于优势,抑制了细菌的生长,生酸很少;随着酒醅缓慢升温,酸度缓慢升高,至主发酵结束时,酸度仅升高 $0.4\text{ mmol}/10\text{ g}$ 左右;主发酵结束后,酵母菌逐渐消亡,窖内细菌大量繁殖并占据优势地位,发酵进入产酸期,各种有机酸不断产生,伴随着酯化作用,酸度稳步上升;至发酵结束时,窖内不同空间位置酒醅的酸度差异很大,一般而言,下层酒醅的酸度大于中层和上层,这可能是由于黄水溶解了部分有机酸下移导致下层酒醅酸度较高;就同一层酒醅而言,则是中心位置的酸度大于边沿位置,这可能是由于边沿位置更接近窖泥,使得以有机酸为底物的酯化作用更加充分。通过图3可发现:对于第四排来说,主发酵过后,酸度上升更加迅速、更加明显,这是由于第四排相对于其他排次来说,窖内温度较高,顶火温度高达 $30\sim 32\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,以乳酸菌为主的产酸细菌大量繁殖生长,酸度一般比正常排次高 $1\sim 1.5\text{ mmol}/10\text{ g}$ 。

### 2.3 粗淀粉和还原糖的变化

粗淀粉包括淀粉、糊精和糖类等,是酿酒所需要的主要碳源。还原糖则是包括所有单糖和大部分双糖(蔗糖例外),是能被微生物发酵产生乙醇的碳水化合物。淀粉质原料在大曲、窖泥和环境微生物的作用下水解为葡萄糖等可发酵性糖,同时在糖化的过程中,这些可发酵性糖在酵母和其他一些微生物的发酵作用下转化成乙醇。发酵

酒醅中糖类的动态变化不仅间接反应窖池中乙醇的生成情况和发酵状况,而且可以特征反映窖池中微生物的生命活动状况<sup>[8]</sup>。浓香型白酒各排次窖内粗淀粉随发酵时间的变化趋势见图5;第三排某浓香型窖池不同空间位置粗淀粉含量随发酵时间的变化见图6。

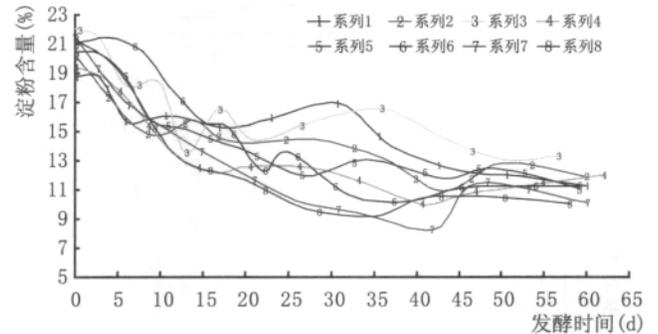


图5 浓香型白酒各排次窖内粗淀粉随发酵时间的变化趋势

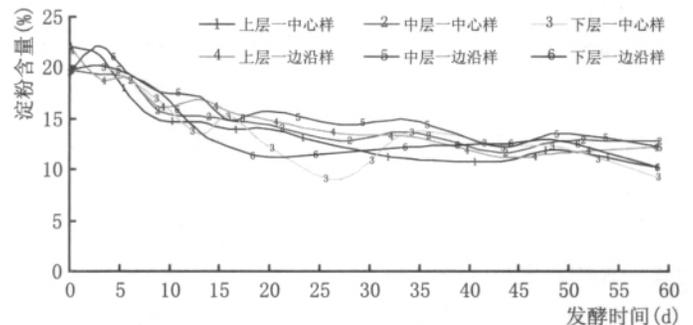


图6 第三排某浓香型窖池不同空间位置粗淀粉含量随发酵时间的变化

对浓香型窖池各排次进行跟踪研究发现:入窖时,粗淀粉含量均控制在 $19\%\sim 22\%$ ,还原糖的含量则随上排的发酵状况不同而有所差异;发酵初期,窖内营养物质相对丰富,微生物繁殖旺盛,快速地将淀粉质原料等大分子物质降解,酒醅中淀粉含量迅速下降;与此同时,糖化作用迅速,而微生物尚处于增殖期,数量有限,酒醅中的还原糖含量迅速上升;入窖 $5\text{ d}$ 左右,除第一排外,各排次的还原糖含量达到顶峰;第一排次的还原糖含量在发酵 $25\sim 30\text{ d}$ 时达到顶峰;而后随着发酵的进行,酒醅中的还原糖被发酵初期代谢旺盛的微生物迅速消耗而陡然下降;至主发酵结束时,酒醅中可利用的粗淀粉已经消耗殆尽;随着发酵的进行,酒醅温度逐步升高、酸度逐渐加大、酒精不断积累、不利因素逐渐增多,酒醅中的酒精含量逐渐趋于酵母的酒精耐受(极限)区间,酵母的酒精发酵受到抑制,还原糖消耗很少(图7、图8);至发酵结束时,各层酒醅中的粗淀粉含量均在 $10\%\sim 13\%$ ,还原糖含量一般为 $0.6\%\sim 0.8\%$ 。通过本研究也证实,发酵酒醅中还原糖含量的变化不仅与粗淀粉含量的动态变化相关,也与

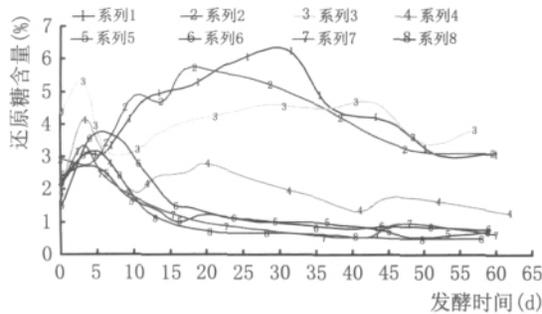


图7 浓香型白酒各排次窖内还原糖含量随发酵时间的变化趋势

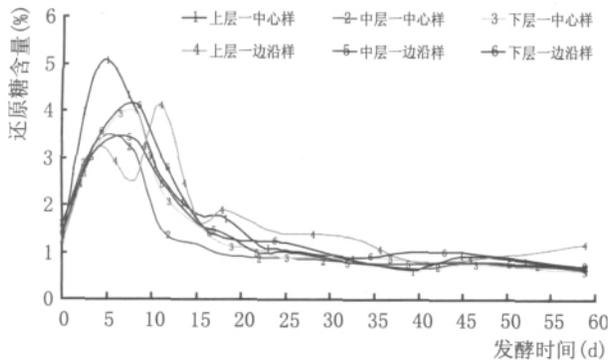


图8 第三排某浓香型窖池不同空间位置还原糖含量随发酵时间的变化

窖内微生物及窖池环境(窖池微生态)密切相关。

## 2.4 酒精的变化

酒精是酒醅发酵的主要产物,其生产量的大小是鉴定出窖酒醅质量的主要指标,也是判断发酵是否正常的重要数据。酒醅中的醇主要由霉菌、酵母和细菌等微生物利用糖、氨基酸及脂肪等成分而生成,它包括一元醇、多元醇和芳香醇<sup>[5]</sup>。

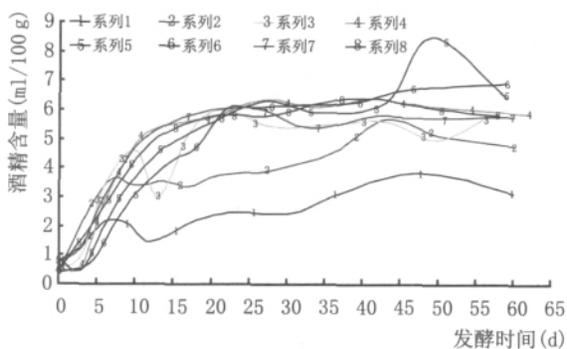


图9 浓香型白酒各排次窖内酒精含量随发酵时间的变化趋势

对浓香窖池多排次跟踪研究发现:发酵初期,酒醅中含有一定的氧气,窖内营养丰富,酵母菌大量增殖,酒精含量缓慢增长;随着氧气的消耗,窖池逐渐成为厌氧环境,酵母菌代谢旺盛,酒醅中酒精含量大幅增长;主发酵结束时,窖内各层酒醅中的酒精含量都达到顶峰;随着酒精发酵的进行,窖内酸度逐渐加大,部分酒精参与酯化反应,窖内环境变得恶劣,不宜酵母菌的生长,酒精发酵变

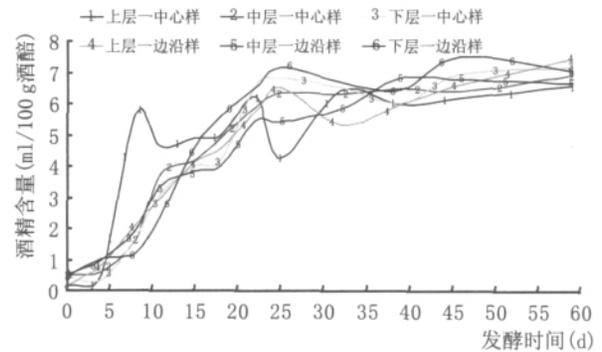


图10 第三排某浓香型窖池不同空间位置酒精含量随发酵时间的变化

得异常微弱,各层酒醅中的酒精含量基本不变,直至出窖。通过对比酒醅中淀粉含量的变化,伴随着酒精含量的快速增长,粗淀粉迅速消耗,主发酵结束后则基本都无变化。

## 2.5 总酯的变化

酯类是构成白酒香气的主体成分,酒醅中的酸类是产生乙酯类物质的基础。有酸才有酯,酸多才能酯多。酒醅中乙酯类物质以乙酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯含量最高,被誉为白酒的三大酯类<sup>[5]</sup>。它们的含量和相互比例间的差异,构成了白酒的不同风味。己酸乙酯是浓香型白酒的主体香气成分,它在浓香型白酒的酯类中占据很大比例,其含量高低影响着浓香型白酒的整个呈香过程,在白酒的风味形成中起着举足轻重的作用。浓香型白酒各排次窖内总酯随发酵时间的变化见图11;第三排某浓香型窖池不同空间位置总酯含量随发酵时间的变化见图12。

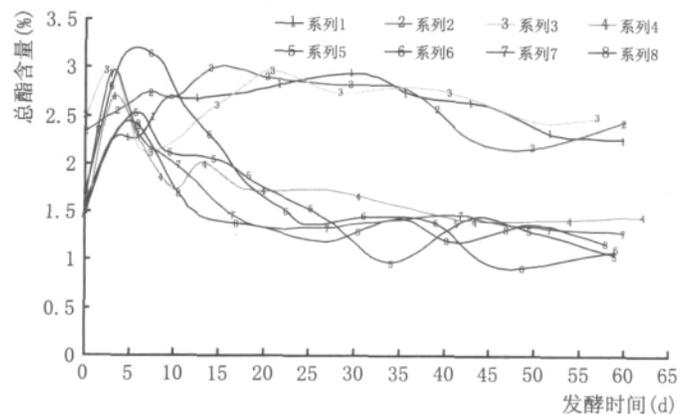


图11 浓香型白酒各排次窖内总酯随发酵时间的变化

对浓香窖池多排次跟踪研究发现:复工后第一排时,总酯含量在整个发酵过程中一直较高,且呈波动式变化,其余各排次的总酯含量则呈先迅速上升后逐渐下降的趋势;除复工第一排外,0~5 d是各排次窖池中酯生成速度最快的时期,窖内各空间位置的总酯含量也均都在第5天时达到最高;随着发酵的进行,总酯含量缓慢下降直至

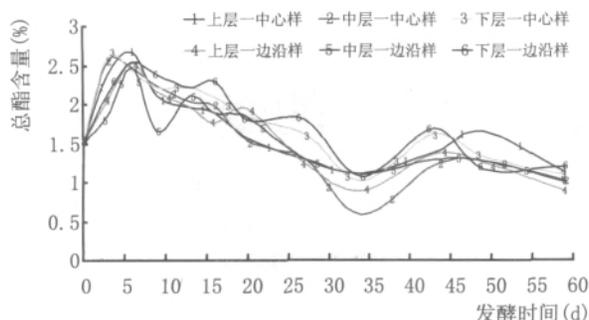


图12 第三排某浓香型窖池不同空间位置总酯含量随发酵时间的变化

发酵30 d时,此后各排次窖池和窖内各空间位置的酒酯的总酯含量均基本无变化,呈波动式小幅振荡;至发酵结束时,第一排的总酯含量远远高于其余排次,各空间位置酒酯的总酯含量差异不大。

众所周知,酸类物质是生成酯的前提,即“无酸不成酯”。主发酵结束后,乙醇的生成基本停止。窖池进入产酯期,从这一时间开始窖池也同时进入了产酯期。酯类物质的生成主要是生化反应,窖池中的酸和醇在某些微生物所分泌的酯化酶作用下反应生成酯。传统理论认为,微生物酯合成主要发生在发酵后期,然而酒酯原材料中大量脂肪的存在屏蔽了微生物酯合成的代谢变化,因为白酒中的酯类主要来源于微生物的酯合成,至于酒酯中白酒四大酯随发酵的动态变化规律则在后文中具体讨论。

### 3 讨论

通过对浓香型白酒窖内发酵参数进行跟踪研究,比较了各排次之间水分、酸度、粗淀粉、还原糖、酒精和总酯等几种理化指标的变化情况,发现不同空间位置的理化指标表现出一定的规律性,不同排次之间也是大同小异。

3.1 入窖水分基本控制在54%~56%,而后缓慢升高,至45 d时达到峰值,窖内上层和上层酒酯达到饱和状态,下层酒酯处于过饱和状态;发酵后期,下层酒酯水分缓慢下降直至饱和状态,多余水分形成黄水,出窖前一周被逐日抽取出窖。

3.2 窖内酒酯酸度在主发酵期一直处于平稳缓慢增长的态势,而后增长速度逐渐加快,并迅速达到最高值,其

中第四排次的酸度增长速度更加快速和明显,酸度一般比正常排次高1~1.5 mmol/10 g。

3.3 酒酯发酵20~25 d之前,窖内酒酯的淀粉消耗量较大,呈现迅速下降的趋势,而后呈缓慢下降趋势,或基本不变。

3.4 除第一排外,窖内酒酯的还原糖含量则在发酵初期即迅速升高,5 d左右达到最高值,而后呈快速降低的趋势直至主发酵结束,后期基本无变化;第一排次的窖内还原糖含量则是入窖后即缓慢升高,发酵25~30 d达到最高值,而后缓慢下降,至发酵结束时,窖内还原糖含量与入窖时基本持平。

3.5 窖内酒酯的酒精含量随发酵的进行逐渐增多,发酵20~25 d时达到最大值,而后基本无变化。

3.6 就总酯而言,除第一排外,其含量在发酵初期迅速升高,至发酵5 d时达到最高值,而后缓慢降低直至主发酵结束,后期基本无变化。第一排次的总酯含量较其余排次高,且在整个发酵过程中呈波动式变化。

酒酯发酵非常复杂,各个发酵参数的变化是否正常,并不是单个因素的结果,而是受多种因素的影响。后续实验将分别考察窖内其他参数的变化规律,以探索浓香型白酒的发酵机理,为浓香型白酒发酵的机械化和可控化提供基础数据与理论支持。

### 参考文献:

- [1] 张文学,乔宗伟,向文良,等.中国浓香型白酒窖池微生态研究进展[J].酿酒,2004,31(2):31-35.
- [2] 季克良.茅台酒在中国白酒发展中的影响、地位及作用[J].酿酒科技,2003(4):29-31.
- [3] 郭来虎.中国第一窖[M].北京:中国工人出版社,1999.
- [4] 蔡定域.实用白酒分析[M].成都:成都科技大学出版社,1994.
- [5] 沈怡方.白酒生产技术全书[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
- [6] 向文良.中国浓香型白酒窖池微生物生态研究[D].成都:四川大学,2004.
- [7] 岑沛霖,等.工业微生物学[M].北京:化学工业出版社,2001:255-267.
- [8] 张文学,岳元媛,向文良,等.浓香型白酒酒酯中化学物质的变化及其规律性[J].四川大学学报,2005,37(4):44-48.

## 泸州老窖将在香港设立展示窗口

本刊讯 据《四川经济日报》报道,为促进中国白酒走向世界,四川泸州老窖集团公司将在香港建立合资的进出口贸易公司,构成泸州老窖集团放眼世界的窗口。

泸州老窖集团董事长谢明说,泸州老窖将通过在香港设立的窗口,展示中国元素和“中国白酒金三角”。

据透露,在香港设立展示窗口只是泸州老窖创新组织结构的一部分,该公司还将按照“一基地、三中心、一窗口”的组织结构区域布局,把泸州打造成泸州老窖的有机原粮基地、生态酿酒基地、科研与创新基地、成品酒包装生产组织发运基地、管理决策基地,在成都建设营销组织管理指挥中心,在北京构建广告宣传和公关营销中心,在上海构建发展研究中心。(杨波文,小小荐)

来源 四川经济日报 2012-03-10