

不同酒龄馥郁香型白酒成分指标变化规律研究

陈同强, 李 灿*, 王亮亮, 汪修意

(湖南省食品质量监督检验研究院, 长沙 410000)

摘要: **目的** 以馥郁香型白酒的典型代表酒鬼酒为研究对象, 研究不同酒龄馥郁香型白酒成分指标变化规律。**方法** 对新产和贮存 0.5~30 年的 52°白酒中 20 种主要成分随酒龄的变化行为进行系统研究, 并对其 pH 值、电导率等进行分析测定。利用气相色谱分析, 内标法定量。**结果** 本研究较好地揭示了白酒的贮存时间与总酸、总酯以及各种醇类的变化规律, 即随着贮存时间延长, 总酯及低级醇类含量降低, 而总酸与高级醇类的含量却升高。**结论** 该规律具有良好的稳定性和预测能力, 为有效预测酒龄提供基础。

关键词: 馥郁香型; 气相色谱; 酒龄

Change rules of ingredients of the heavy-flavor liquors with different ages

CHEN Tong-Qiang, LI Can*, WANG Liang-Liang, WANG Xiu-Yi

(Hunan Institute of Food Quality Supervision Inspection and Research, Changsha 410000, China)

ABSTRACT: Objective The typical representative of the heavy-flavor liquor--Jiugui liquor was taken as research object, to study the changes of component indexes of heavy-flavor liquors with different ages. **Methods** The changes of 20 kinds of main compositions in 52° liquor of New production and storage of 0.5-30 years along with the change of age were systematically studied, and its pH value and conductivity were analyzed. The samples were analyzed by gas chromatography and quantitative by internal standard method. **Results** The relations between storage time and total acid, total ester and various alcohols were revealed in this study. With the extension of storage time, the content of total esters and lower alcohols decreased, while the content of total acids and higher alcohols increased. **Conclusion** The established regular has good stability and excellent forecast capability, and provide a effective basis for the prediction of liquor age.

KEY WORDS: heavy-flavor; gas chromatography; liquor age

1 引言

长久以来, 酒鬼酒因其独特的风格深受广大消费者们青睐, 其独有的馥郁香, 是基于其酿酒发酵工艺集清香型小曲酒和浓香型大曲酒的有机结合而产生, 该酒风格是酱(陈)香、清香和浓香的微妙结合^[1-3]。

近年来, 众多酒企为适应消费者心理需求纷纷推出年份酒, 使得“10 年陈酿”、“20 年陈酿”大量涌入市场, 且价格也持续增加。然而, 这些所谓的“年份酒”, 并不完全都

是名符其实的陈年老酒, 有的甚至是不法商贩采用食用酒精勾兑的伪劣产品。因此, 探索出行之有效的白酒和其他酒酒龄的鉴别方法尤为重要。

目前, 感官品评是鉴别酒龄的一种重要手段, 但其准确性会受到感情、情绪、环境等诸多因素的影响^[4-8]。在国内外, 许多酒类企业和监管部门已经投入了大量精力与财力来研究和探索年份酒的监管方法和标准。王伟等^[9-12]利用总酸总酯含量对贮存时间进行建模, 对白酒的酒龄进行预测; 庄名扬等^[13]提出利用原子吸收光谱仪及相关仪器测

*通讯作者: 李灿, 助理工程师, 主要研究方向为食品检测技术研究。E-mail: 491291349@qq.com

*Corresponding author: LI Can, Assistant Engineer, Hunan Institute of Food Quality Supervision Inspection and Research, No. 238, Sunshine Road, Changsha 410000, China. E-mail: 491291349@qq.com

定酒体中的金属元素含量来鉴定白酒的贮存年份;姜忠军等^[14]系统地分析了白兰地的 pH 值、单宁、色度、总酚、非酒精挥发物总量、多酚类物质以及香气成分等与酒龄之间的关系,建立了白兰地酒龄判定的方法。但对馥郁香型白酒酒龄的有效鉴别方法尚未见报道。

本研究以为酒鬼酒公司生产的馥郁香型白酒为主要研究对象,利用气相色谱(gas chromatography, GC)技术,采取化学计量学方法,研究馥郁香型酒鬼酒中 pH 值、电导率和主要香味成分含量等指标随酒龄的变化规律,揭示其陈化过程中的物理化学变化,为市场监管、打击伪劣产品提供技术保障。

2 材料与方法

2.1 材料与仪器

14 个不同陈酿时间的源于同一批次原浆酒鬼酒(储存于不锈钢容器)由酒鬼酒厂提供。

7890A 气相色谱仪(配 FID 检测器,美国 Agilent 公司); DDSJ-308A 型电导率仪(上海雷磁厂); PHS-4CT 型 pH 计(上海康仪仪器厂); IRIS Intrepid II XSP ICP 光谱仪(美国热电公司)。

白酒分析成份标准品($\geq 98\%$)、乙酸正丁酯(内标)($\geq 99\%$,北京坛墨质检科技有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 电导率和 pH 值的测定

分别用电导率仪和酸度计测定样品的电导率和 pH 值,每个样品平行测定 3 次,取平均值。

2.2.2 白酒主要香味成分的定性定量测定

准确移取 10.0 mL 样品于比色管中,加入 0.2 mL 乙酸正丁酯内标溶液后,涡混,静置,取适量上机,每个样品平行测定 3 次,取平均值。

2.2.3 气相色谱分析条件

进样口温度: 200 °C, 氢火焰电离检测器(flame ionization detector, FID), 检测器温度: 280 °C, HP-INNOWAX 毛细管柱(60 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m)弹性石英毛细管柱,载气为高纯氮气,流速为 1.0 mL/min, 氢气 40 mL/min, 空气流速为 400 mL/min, 尾吹气: 15 mL/min, 分流比 1:30。升温程序: 初始温度为 35 °C, 保持 5 min 后,以 5 °C/min 程序升温至 45 °C, 保持 10 min, 再以 50 °C/min 程序升温至 245 °C, 保持 10 min。

3 结果与分析

3.1 pH 值、电导率分析

对不同酒龄的馥郁香型白酒的 pH 值、电导率分别进行了测定,结果见图 1~2。由图 1 可知,馥郁香型白酒的 pH 值与酒龄呈现出负相关,其主要原因是酒中酯类物质

水解及醇、醛氧化生成相应酸所致,这一现象说明酯化水解平衡、溶解氧的参与是白酒陈化过程中的主要变化行为;由图 2 可知,其电导率值与酒龄呈正相关关系,其中原因之一是因为酸度增加,酒体中游离的 H⁺增加,另一方面是随酒龄的增加,储酒容器中某些金属离子向酒体中迁移的量增大^[13-15]所致,充分说明白酒陈化过程中储酒容器表面的活性中心也参与了反应。

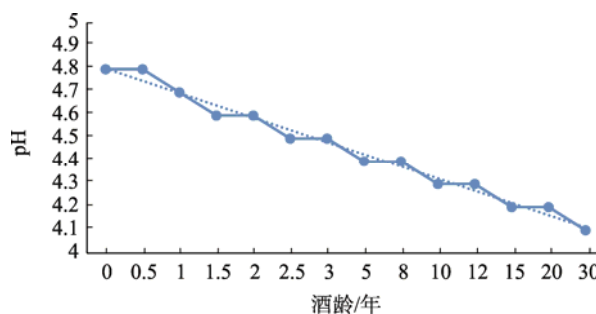


图 1 酒龄与 pH 值的相关图
Fig.1 Plot of pH value and liquor age

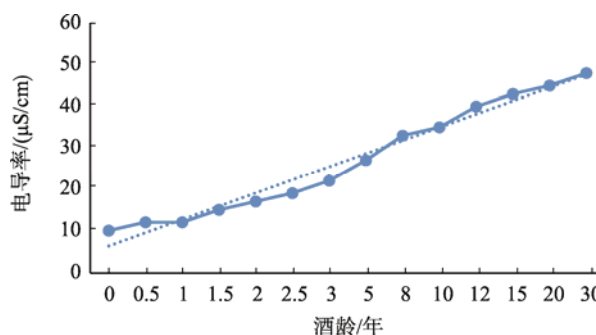
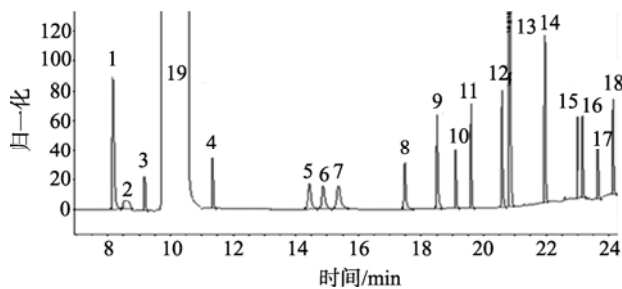


图 2 酒龄与电导率的相关图
Fig.2 Plot of electrical conductivities and liquor age

3.2 主要成分含量随酒龄变化规律

分别测定了新产和贮存 0.5~30 年的 52°馥郁香型白酒中 18 种主要成分,如乙酸乙酯、己酸乙酯、 β -苯乙醇、己酸等,各组分在色谱条件下分离效果好,满足实验需求,如图 3~6。通过测定它们的含量,寻找其随白酒酒龄的变化规律结果见表 1。由表 1 可知,随着酒龄的增大,酯类物质(总酯)含量呈下降趋势,酸类物质(总酸)含量呈上升趋势;其中,甲醇与酒龄呈负相关,正好说明白酒在自然陈化过程中,低沸点的有害物质-甲醇会逐渐挥发^[16],所以甲醇含量越低表明酒龄越长;正丁醇、异丁醇等高级醇类与酒龄呈正相关,是由于这些高级醇相对于其他含量较高的微量成分来说,其沸点、极性均相对较高,所以,白酒在自然陈化过程中其相对含量会有所增加,与酒龄呈正相关;另外,对陈酒味有较大贡献的 β -苯乙醇(蜜香玫瑰味)含量随酒龄的增加呈上升趋势,己酸等酸也随酒龄的增加呈上升趋势明显。



注: 1~19 峰分别为: 乙酸乙酯、甲醇、乙缩醛、丙酸乙酯、仲丁醇、丁酸乙酯、正丙醇、乙酸正丁酯(内标)、异丁醇、戊酸乙酯、正丁醇、异戊醇、己酸乙酯、乳酸乙酯、辛酸乙酯、乙酸、癸酸乙酯、己酸、乙醇。

图 3 白酒分析成份标准品 GC 谱图
Fig.3 GC spectrum of standard components for liquor analysis

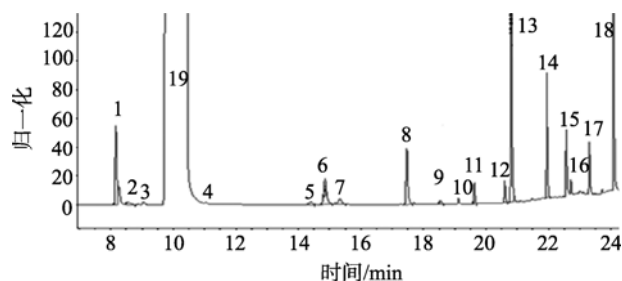


图 4 2 年馥郁香型白酒成份 GC 谱
Fig.4 GC spectrum of components in heavy-flavor liquor with two years

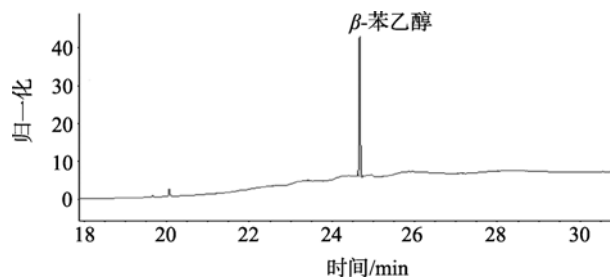


图 5 β-苯乙醇标准品 GC 谱图
Fig.5 GC spectra of the standard of beta-phenylethanol

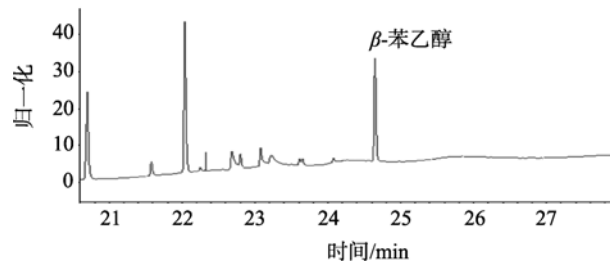


图 6 酒样中 β-苯乙醇 GC 谱图
Fig.6 GC spectra of beta-phenylethanol in sample

4 结 论

研究了馥郁香型白酒的典型代表酒鬼酒的 pH 值、电导率及其主要香味成分随酒龄的变化规律。通过不同年份馥郁香型白酒成分及其理化行为与其酒龄相关的变化规律, 这对于馥郁香型白酒酒龄的预测, 具有重要的理论基础和实际应用价值。

表 1 不同酒龄酒鬼酒主要香味成分的测定结果
Table 1 Contents of main aroma compounds in Jiugui liquor with different ages

酒龄/年	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	5	8	10	12	15	20	30
乙酸乙酯/(g/L)	1.18	1.18	1.15	1.14	1.14	1.09	1.07	1.05	1.01	0.97	0.94	0.90	0.85	0.77
甲醇/(g/L)	0.28	0.28	0.27	0.25	0.26	0.24	0.24	0.21	0.18	0.15	0.15	0.13	0.12	0.10
乙缩醛/(g/L)	0.12	0.12	0.11	0.10	0.10	0.09	0.08	0.08	0.07	0.06	0.05	0.05	0.04	0.02
丙酸乙酯/(g/L)	0.15	0.15	0.14	0.14	0.13	0.13	0.12	0.09	0.09	0.08	0.06	0.05	0.03	0.02
仲丁醇/(g/L)	0.18	0.20	0.19	0.23	0.24	0.23	0.26	0.28	0.30	0.29	0.32	0.33	0.35	0.37
丁酸乙酯/(g/L)	0.46	0.45	0.45	0.43	0.40	0.40	0.41	0.35	0.30	0.28	0.26	0.23	0.20	0.15
正丙醇/(g/L)	0.19	0.20	0.18	0.20	0.22	0.23	0.24	0.25	0.31	0.29	0.30	0.32	0.36	0.39
异丁醇/(g/L)	0.10	0.10	0.12	0.13	0.12	0.15	0.18	0.20	0.25	0.27	0.28	0.30	0.32	0.35
戊酸乙酯/(g/L)	0.17	0.18	0.17	0.16	0.15	0.15	0.14	0.13	0.11	0.10	0.10	0.08	0.05	0.02
正丁醇/(g/L)	0.11	0.10	0.12	0.13	0.15	0.15	0.17	0.21	0.27	0.30	0.32	0.35	0.38	0.42
异戊醇/(g/L)	0.10	0.10	0.12	0.13	0.12	0.15	0.18	0.20	0.25	0.27	0.28	0.30	0.32	0.35
乳酸乙酯/(g/L)	0.75	0.75	0.74	0.72	0.73	0.70	0.70	0.68	0.65	0.63	0.60	0.57	0.53	0.48

续表 1

酒龄/年	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	5	8	10	12	15	20	30
己酸乙酯/(g/L)	1.13	1.13	1.12	1.10	1.08	1.05	1.03	1.00	0.95	0.92	0.88	0.85	0.80	0.73
辛酸乙酯/(g/L)	0.16	0.16	0.15	0.16	0.14	0.13	0.13	0.12	0.10	0.10	0.08	0.06	0.04	0.02
乙酸/(g/L)	0.18	0.18	0.19	0.20	0.22	0.22	0.23	0.25	0.27	0.28	0.29	0.32	0.34	0.35
癸酸乙酯/(g/L)	0.17	0.17	0.16	0.16	0.15	0.14	0.14	0.12	0.10	0.09	0.08	0.06	0.04	0.03
己酸/(g/L)	0.38	0.38	0.39	0.42	0.44	0.46	0.47	0.50	0.54	0.59	0.63	0.71	0.80	0.95
β -苯乙醇/(g/L)	0.09	0.08	0.09	0.10	0.10	0.12	0.13	0.15	0.16	0.20	0.25	0.32	0.40	0.49
总酸(以乙酸计)/(g/L)	1.82	1.80	1.79	1.79	1.75	1.70	1.68	1.60	1.52	1.49	1.45	1.40	1.30	1.22
总酯(以乙酸乙酯计)/(g/L)	3.60	3.60	3.58	3.55	3.40	3.35	3.30	3.20	3.00	2.89	2.75	2.62	2.50	2.41

参考文献

- [1] 庄名扬. 中国白酒香味物质形成机理及酿酒工艺的调控[J]. 四川食品与发酵, 2007, 43(2): 1-6.
Zhuang MY. The production mechanism of the fragrance in the Chinese spirit & the operation of the spirit brewing [J]. Sichuan Food Ferment, 2007, 43(2): 1-6.
- [2] 刘建新, 刘晓方, 刘凤晖, 等. 酒鬼酒馥郁香型风格的研究[J]. 酿酒科技, 2005, 2005(10): 98-104.
Liu JX, Liu XF, Liu FH, *et al.* Research on styles & characteristics of fragrance-flavoring Jiugui liquor [J]. Liquor-mak Sci Technol, 2005, 2005(10): 98-104.
- [3] Virginia R, José VG, Francisco P, *et al.* Studies on acetate ester production by non-Saccharomyces wine yeasts [J]. Int J Food Microbiol, 2001, 70(3): 283-289.
- [4] Fan W, Qian MC. Identification of aroma compounds in Chinese 'Yanghe Daqu' liquor by normal phase chromatography fractionation followed by gas chromatography [sol] olfactometry [J]. Flavour Fragran J, 2010, 21(2): 333-342.
- [5] 曾祖训. 对白酒酒体的认识、体验与创新[J]. 酿酒, 2014, 41(2): 3-5.
Zeng ZX. Knowledge, experience and innovation of liquor body [J]. Liquor Mak, 2014, 41(2): 3-5.
- [6] 李雷, 杨官荣, 肖宏, 等. 关于白酒品评训练过程[J]. 酿酒, 2013, 40(2): 8-12.
Li L, Yang GR, Xiao H, *et al.* Consequences for training on liquor evaluation [J]. Liquor Mak, 2013, 40(2): 8-12.
- [7] 邓少平. 中国白酒评酒方法的科学化问题[J]. 酿酒, 1997, (2): 1-4.
Deng SP. Scientization of liquor evaluation method in China [J]. Liquor Mak, 1997, (2): 1-4.
- [8] 查枢屏, 葛向阳, 李玉勤. 白酒品评要点及解析[J]. 酿酒科技, 2017, (2): 75-77.
Zha SB, Ge XY, Li YQ. Key points in sensory evaluation of Baijiu [J]. Liquor-mak Sci Technol, 2017, (2): 75-77.
- [9] 王伟, 张生万, 杜小威, 等. 白酒贮存中酸酯变化规律及酒龄预测方法研究[J]. 酿酒科技, 2007, (10): 17-19.
Wang W, Zhang SW, Du XW, *et al.* Study on the change rules of total esters and total acids during liquor storage and the forecast of liquor age [J]. Liquor-mak Sci Technol, 2007, (10): 17-19.
- [10] 张丽敏, 胡永钢, 史静霞, 等. 清香型白酒陈酿过程中微量成分变化规律研究[J]. 山西大学学报, 2002, 25(4): 334-337.
Zhang LM, Hu YG, Shi JX, *et al.* Study on the changed law of the main trace components in Fenjiu-flavor liquors during traditional aging [J]. J Shanxi Univ (Nat Sci Ed), 2002, 25(4): 334-337.
- [11] 黄晓东, 程巢宣. 白酒中总酸、总酯、总醛含量的常规连续测定[J]. 食品科技, 2005, (5): 70-72.
Huang XD, Cheng CX. Traditional continuous determine the total of acid and ester and aldehyde in Chinese distill sprits [J]. Food Sci Technol, 2005, (5): 70-72.
- [12] 于海燕, 应义斌, 傅霞萍, 等. 近红外透射光谱应用于黄酒酒龄的定性分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(5): 920-923.
Yu HD, Ying YB, Fu XP, *et al.* Qualitative analysis of rice wine age by near infrared transmission spectroscopy [J]. Spectrosc Spect Anal, 2007, 27(5): 920-923.
- [13] 庄名扬. 中国白酒香味物质形成机理及酿酒工艺的调控[J]. 四川食品与发酵, 2007, 43(2): 1-6.
Zhuang MY. The production mechanism of the fragrance in the Chinese spirit & the operation of the spirit brewing. [J]. Sichuan Food Ferment, 2007, 43(2): 1-6.
- [14] 姜忠军, 李记明, 徐岩, 等. 聚类分析在白兰地酒龄鉴定中的应用[J]. 酿酒科技, 2006, (8): 112-115.
Jiang ZJ, Li JM, Xu Y, *et al.* Application of cluster analysis in the identification of brandy age [J]. Liquor-mak Sci Technol, 2006, (8): 112-115.
- [15] 贺叶琴, 王兰, 王茜, 等. 金属元素在汾酒中的作用及应用研究[J]. 食品科学, 2009, 30(11): 124-130.
He YQ, Wang L, Wang Q, *et al.* Study on effects and application of metal elements in fen liquor [J]. Food Sci, 2009, 30(11): 124-130.
- [16] 张智远. 白酒老熟机理探讨[J]. 山东食品发酵, 2003, (1): 47-48.
Zhang ZY. Discussion on aging mechanism of liquor [J]. Shandong Food Ferment, 2003, (1): 47-48.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



陈同强, 工程师, 主要研究方向为食品检测技术研究。

E-mail: 351155452@qq.com



李 灿, 助理工程师, 主要研究方向为食品检测技术研究。

E-mail: 491291349@qq.com