

绍兴陈年酒(60年)的初步剖析

无锡轻工业学院发酵分析小组
绍兴酿酒总厂

绍兴酿酒厂从绍兴某建筑工地挖掘出埋藏在地下的绍兴陈酒数坛,经启封泥头,内得一纸,纸上注明该酒为民国九年(1920年)酿造,至今已有60余年。这样的陈年酒在我国还是少见的。对于研究绍兴酒的老熟是有某些特殊意义的。

绍兴酿酒厂曾分析此酒的糖、酒精、酸、挥发酯等项目,经过研究比较,认为与现在绍兴元红酒相似,其外观及品尝结果如下:

酒名	鉴定结果		
	色 泽	香 味	口 味
陈年酒(60年)	透明、呈淡金黄色	浓、水果香味	较 淡 薄
元红酒(3年)	透明、呈橙黄色	黄酒醇香	较 醇 厚

我院发酵分析小组对该酒进行多项测定,并用市售元红酒(3年)作对比,其结果如下:

项 目	含 量	
	陈年酒(60年)	元红酒(3年)
酒度(ml/100ml)	13.2~14.6	16~17
糖度(g/100ml)	0.34	0.38
酸度(琥珀酸计 g/100ml)	0.45	0.63
挥发酯(乙酸乙酯计 g/100ml)	0.053	—
pH	4.30	4.68
电导率($\mu\Omega/\text{cm}$)	2.20×10^3	1.42×10^3
甘 油(g/100ml)	0.60	0.50
氧化钙(g/100ml)	0.0060	0.0256
氧化还原电位(mV)	185	290
氨基氮甲醛法(g/100ml)	0.061	0.067
氨基氮茚三酮法(g/100ml)	0.040	0.059
折光率(14.5℃)	1.3480	1.3448
固形物(14.5℃)	10%	8%

本文收到日期 1983 年 10 月 25 日

为了进一步研究其芳香成分的变化,经气相色谱法分析得到部分低沸点芳香成分的含量。

仪器与操作条件:

国产 103 气相色谱仪 氢火焰检测器

色谱柱: (1)吐温—司班混合柱

(2)402 有机担体

样品准备: 取 125 ml 小口试剂瓶 2 只, 分别装入陈年酒及元红酒各 100ml, 加硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 至饱和, 用橡皮塞密封, 在 40°C 下恒温 1 小时, 用针筒取顶空蒸气进样。

定性: 用标准品核对保留时间方法定性, 并分别用吐温——司班混合柱, 402 有机担体柱来核对。

定量: 用内标法定量, 其测定结果如下:

单位: $\mu\text{l}/100\text{ml}$

酒 名	含 量	组 分					
		乙 醛	甲酸乙酯	乙酸乙酯	丙酸乙酯	仲 丁 醇	异 戊 醇
(60 年) 陈 年 酒		13.7	0.51	9.3	0.39	6.76	7.03
(3 年) 元 红 酒		6.4	0.13	5.5	0.29	1.58	6.17

讨论:

1. 陈年酒含酸量较高, 从酸度、pH、电导率的数据可以看出, 其中电导率有明显增加。据报导, 电导可以从一个侧面反映出酒的“老熟”程度, 这可能是随着贮存年数的增加, 醇类氧化使酸含量增加。另一方面, 酒中组分尤其是乙醇与水分子缩合作用, 使导电能力也有所提高。酒的电导变化是酒的物理化学性质改变的体现。目前, 各国正着手从物理化学特性来研究酒的“老熟”, 设想从中找出量变到质变的规律。当然, 电导的增加与贮存年数不是完全成正比关系的, 可能是开始变化较大, 而以后变化较小。

2. 物理化学的另一个特性——氧化还原电位, 目前愈来愈得到重视, 世界葡萄酒协会已把氧化还原电位的研究作为一个重大科研内容。由于酒中所含组分较多, 其中氧化物质与还原物质随着年数的不同会引起较大的改变, 从而引起酒体风味的改变, 酒经过适当贮存, 会变得醇厚, 一般讲, 其氧化还原电位有所降低。从能斯特方程得知、氧化还原电位 $= E_0 + \frac{59}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]}$, 电位下降, 说明氧化物质减少, 还原物质增加。在较低的电位下, 有利于酒的香味物质形成。黄酒在贮存过程中如醇→醛→酸, 其氧化物质会逐渐下降, 陈年酒的电位要比元红酒低得多。同样, 从氧化还原电位来研究酒的“老熟”又是一个重要的物理化学常数, 最使人感兴趣的是找寻恰当的氧化还原电位。氧化还原电位过低, 使酒产生“老熟”味, 即“老熟”过头了。

3. 从气相色谱分析来看, 陈年酒的酯类含量有明显的增加, 其中, 乙酸乙酯的含量较大, 比元红酒多一倍左右, 这与陈年酒的香味呈明显水果香是一致的, 其它乙酯类如甲酸乙酯, 丙酸乙酯含量也有所增加。说明随着贮存年数的增加, 酸与乙醇能逐渐酯化, 另一方面,

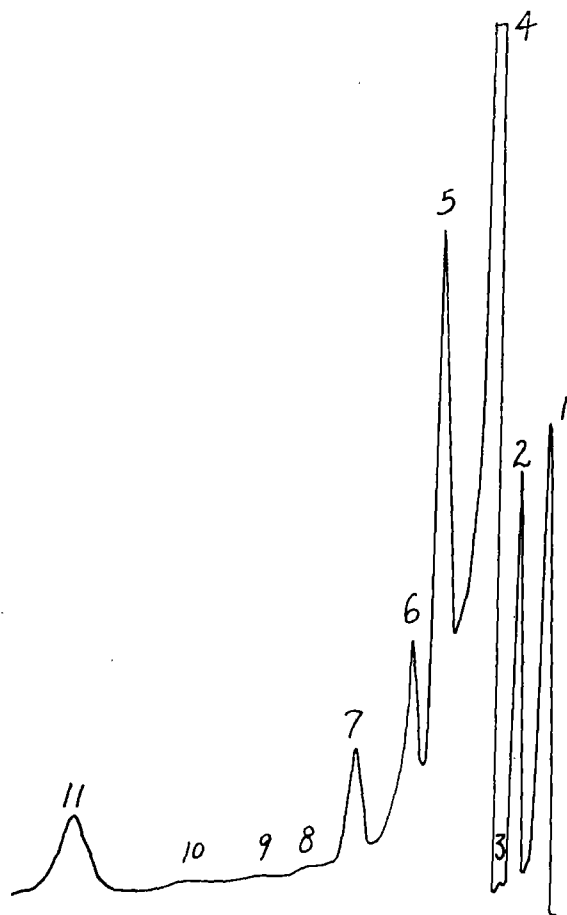
醇氧化成酸，酸又与乙醇酯化，故陈年酒含酯量较高。但酯量也不是愈多愈好，陈年酒香味过浓，并不是好的饮料酒，但可作为一种名贵的调香酒。

4. 陈年酒醛类含量也较高，是元红酒的一倍，醛类的形成也属于醇类的氧化(当然乙醇缩合能生成缩乙醛)给予酒类增加香味，从乙醛的增加是否能看作醇类氧化成醛较快，而醛类氧化成酸较慢，故陈年酒的乙醛含量较大。

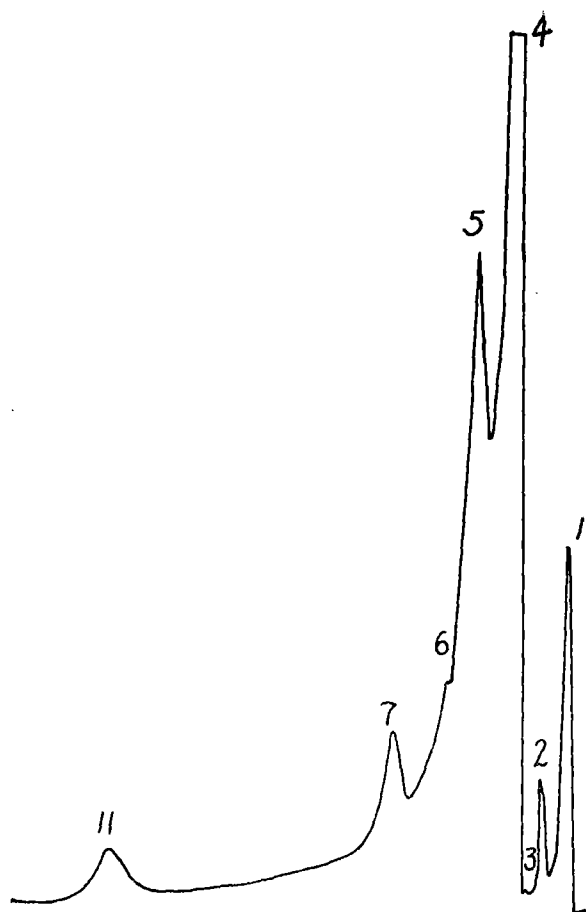
5. 陈年酒的杂醇油含量较大，异戊醇，仲丁醇比元红酒高二至三倍，而异丁醇与元红酒接近。适量的高级醇也是酒的一种芳香物质。这可能是由于原料、菌种、工艺不同之故，值得进一步探讨。

6. 从甘油、氨基态氮，固形物含量等可看出，虽然贮存了 60 多年的陈酒，但与元红酒相差不很大，值得讨论。

附：陈年酒(60 年)，元红酒(3 年)的气相色谱图。



陈年酒—吐温司斑混合柱



元红酒—吐温司斑混合柱

元红酒，陈年酒注标：

- | | | |
|-------------------|---------|-----------|
| 1. 乙醛 | 2. 甲酸乙酯 | 4. 乙醇乙酸乙酯 |
| 5. 丙酸乙酯 | 6. 仲丁醇 | 7. 异丁醇 |
| 11. 异戊醇 | | |
| 3, 8, 9, 10 未定性定量 | | |