文章编号:1673-1689(2009)03-0418-06

酒鬼酒洞藏工艺的初步研究

张勇， 樊林， 向宗府
(酒鬼酒股份有限公司,湖南 吉首 416000)

摘 要: 介绍了储藏是白酒达到自然老熟、改善口感、提高质量的一项重要工艺,以及影响白酒储藏效果的主要因素和原理,特别是对酒鬼酒洞藏的基本原理及工艺的探讨。研究表明:馥郁香型酒鬼酒经降度处理,用陶坛密封贮存,山地溶洞密封储藏,利用溶洞恒温恒湿、特殊的微生物环境、空气净化催熟等,可以提高酒鬼酒的品质。其较为合理的洞藏工艺为:酒度(乙醇体积分数):(53.5±0.5)%、容器:陶坛、环境:恒温恒湿(温度:(20±2)℃、湿度:(90±2)%)、洞藏时间:7 年。

关键词: 酒鬼酒;洞藏;老熟;工艺研究
中图分类号:TS 262.3 **文献标识码**: A

The Preliminary Research on Cave Storage Technique of Jiugui Liquor

ZHANG Yong, FAN Lin, XIANG Zong-fu
(Jiugui Liquor Co. Ltd. ,Jishou 416000,China)

Abstract: The article introduced the important storage process which make liquor natural aging and improve it's texture and quality, main factors and principle which influence liquor storage effect, especially, investigate the fundamental principle and technique of Jiugui liquor which storing in cave. Research indicates that fragrance-flavoring Jiugui liquor can greatly improve it's quality through reducing alcohol content, sealed storage in pottery jars then sealing in mountain cavern with the constant temperature and humidity in the cave, air purifier ripening etc. The reasonable cave storage technology as follow: alcohol content: 53.5 ± 0.5%, containers: pottery, environment: constant temperature and humidity (temperature:(20±2) ℃, humidity: (90± 2)%), storage time: 7 years.

Key words: Jiugui liquor, cave storage, aging, technology research

白酒洞藏是一种由来已久的文化,其实质就是白酒的自然老熟过程。刚生产出来的新酒有辛辣味,需要经过一段时间的储藏,以减少刺激性和辛辣感,使酒体绵软适口,醇厚协调,称为“老熟”或“陈酿”。白酒老熟是以储藏过程中的物理变化和化学变化为理论基础提出来的。物理变化包括挥发、缔合等作用,其中主要是乙醇与水分子之间的氢键缔合作用。化学变化中主要包括氧化、还原、酯化、水解、缩合等反应,使酒中的醇、酯、酸、醛、酮等成分达到新的平衡。

影响白酒储藏效果的因素主要有:一是储藏时间,陈酿并不是越长越好,要根据酒型、环境等各方

收稿日期:2008-05-18
作者简介: 张勇(1974-),男,湖南花垣人,工程师,第七届白酒国家评委,主要从事发酵工程研究。
Email:jgj-zhangyong@163.com。

万方数据

面的条件，确定合理的贮存期限。浓香型和清香型白酒一般陈酿 1 年以上，酱香型白酒至少要经过 3 年以上的陈酿，馥郁香型兼具三香，基酒要储藏 3 年以上才能成品。二是储藏容器，常见有陶坛、金属酒罐、水泥池、酒海等，陶坛是我国历史悠久的盛酒和贮酒容器，是白酒储藏的理想容器。三是储藏环境，目前有露天、库房、地窖和洞藏四种环境，在不同的环境中储藏，结果是截然不同的，目前只有酒鬼酒、三花酒、郎酒等少数名优企业，有符合储藏白酒的山洞资源。从 2001 年开始，酒鬼酒公司着手对白酒储藏机理、变化规律与洞藏工艺进行跟踪研究，在实践和理论上取得一些收获，详述如下：

1　材料与方法

1.1　材料及仪器

酒鬼酒基酒：乙醇体积分数 53%，作者所在公司自产；陶坛，规格为 1 吨装，产自四川隆昌；不锈钢酒罐，规格为 1 吨装，本公司自制。酒精计：河北武强玻璃计器厂产品；温度计：沈阳武强玻璃计器厂产品；湿度计：仪斯特电子有限公司产品；安捷伦 6890 气相色谱仪：北京佳分 GC9900 气相色谱仪产品，PEG20M 交联石英毛细管分析柱，DNP 混合填充柱，玻璃仪器。

1.2　方法

把酒鬼酒基酒分成四种类型储藏，即：洞藏坛装酒、洞藏罐装酒、库房坛装酒、库房罐装酒，跟踪分析储藏期间的感官质量和理化指标的变化情况，论证酒鬼酒洞藏工艺的可行性。

2　结果与分析

2.1　酒鬼酒的工艺特点及风格特征

湘西地处云贵高原的余脉武陵山区，位于东经 109.10 度至 110.55 度、北纬 27.44 度至 29.47 度之间，属亚热带湿润季风气候，空气湿润，热量充足，雨水充沛，土壤铁、钙含量低，粘度适宜，持水性强，该地带是酿造传统白酒的理想王国。酒鬼酒吸纳大小曲工艺的优点，以颗粒多粮原料配方，粮醅清蒸清烧，小曲培菌糖化，大曲续糟发酵，泥窖提质增香，洞穴长期储藏，再经精心勾调而成。酒鬼酒各种微量成分的种类、含量及其比例关系，与四大基本香型白酒有区别（具体见表 1）。

表 1　酒鬼酒与四大基本香型酒中微量成分对比

Tab. 1　Comparison of the micro constituents between JiuGui liquor and Four basic flavor liquors

mg/L

成分	馥郁香型	浓香型		酱香型		清香型	米香型
	酒鬼酒	剑南春	五粮液	茅台酒	郎酒	汾酒	三花酒
己酸乙酯	1902	2184	1984	424	233	22	17
乙酸乙酯	1585	1013	1264	1470	1058	3059	421
乳酸乙酯	989	1345	1354	1378	1107	2616	462
丁酸乙酯	279	398	205	261	212	—	6
辛酸乙酯	36	32	52	12	8	—	4
乙酸异戊酯	5	27	23	25	23	—	51
己酸	481	291	296	218	102	2	—
乳酸	325	210	244	1057	623	284	487
乙酸	758	546	465	1110	763	945	339
丁酸	156	121	114	203	36	—	1
丙酸	44	22	8	51	37	6	3
异丁酸	14	15	9	—	28	—	9
甲醇	131	116	93	210	228	166	70
正丙醇	330	236	141	220	711	95	157
仲丁醇	78	68	55	45	128	33	1
异丁醇	141	133	85	172	172	116	384
正丁醇	100	183	70	95	148	11	24

万方数据

续表1

成分	馥郁香型	浓香型		酱香型		清香型	米香型
	酒鬼酒	剑南春	五粮液	茅台酒	郎酒	汾酒	三花酒
异戊醇	306	349	341	494	451	546	578
β—苯乙醇	3	3	2	—	3	—	50
2,3—丁二醇	62	14	16	—	14	—	45
乙醛	327	580	355	550	574	140	40
乙缩醛	415	1090	470	1214	520	510	40
糠醛	58	39	19	294	85	4	1

从表1可见，酒鬼酒的己酸乙酯和乙酸乙酯含量突出，二者含量相当接近，这在中国现有的各大香型白酒中是绝无仅有的；酒鬼酒有机酸含量丰富，除低于酱香型外，远高于浓香、清香和米香型酒；酒鬼酒高级醇含量适中，高于浓香、清香型白酒，低于酱香型酒，其中异戊醇和正丙醇的含量较多；酒鬼酒乙缩醛含量较高，与浓香型、清香型等大曲酒相近，高于小曲酒；含有四甲基吡嗪等含氮化合物。总之，酒鬼酒香味物质含量丰富并与其它香型酒种有着显然不同，具有浓香、清香、酱香三种香型的特点。

2.2 精选质量上乘的基酒进行储藏，是洞藏工艺的基础和前提

从储藏过程中的化学变化来看，最主要的是水解反应，使总酯减少和总酸增加，造成口味变淡甚至不协调，这是一个可逆反应，反应的方向和速度关键看酒精度和酯及酸的含量。实验证明，同一酒质的中低度酒比高度酒的水解速度快些，按贮存18个月计算，优级酒（乙醇体积分数35%）总酯减少率和总酸增加率是优级酒（乙醇体积分数50%）2.4～2.7倍[1]。所以，总酸含量多、酒精度高的白酒，其水解速度也相对较慢。

从储藏过程中的物理变化来看，除了挥发作用，占白酒体积分数98%左右的乙醇和水的缔合作用则是贯通整个老熟过程的一条主线。挥发系数鉴别法只需测定某些物质的挥发系数，将其与储藏时间的标准曲线对照，就能获知白酒的生产年份[2]。由此可见，缔合作用需要长期积累才能形成一个动态平衡体系，这种平衡来之不易，如果洞藏使用乙醇体积分数60%～70%的等级酒贮存多年，然后调成乙醇体积分数52%左右的成品酒，由于大量水分子的加入势必会打破这种平衡体系，让自然老熟的醇和感大打折扣，真是得不偿失！众所周知，乙醇体积分数53%左右是乙醇分子与水分子缔合的最佳酒精度，因为这时乙醇分子与水分子之间的缔合度较大，所以该酒度也成为市场的主流酒度。

基于以上原因，作者针对性地选择一批香味成分含量丰富、贮存3年以上的优质等级酒，按馥郁香型优级酒的标准组合成酒鬼酒基酒，总酯和总酸比正常出厂的产品高20～30%，总酯控制在4.0～4.5 g/L之间，总酸控制在1.3～1.5 g/L之间，酒精度控制在53%～54%（乙醇体积分数）之间。

2.3 酒鬼酒洞藏工艺的优势：溶洞恒温恒湿、空气净化催熟、陶坛密封贮存

湘西的地貌在地理学上被称为“喀斯特地貌”，洞穴现已查证的就有3 000多个，位于凤凰国家地质公园内的奇梁洞属典型的碳酸盐岩洞，洞口高56 m，宽32 m，洞深6 230多m。湘西有深厚而独特的多民族文化，神秘豪放的少数民族酒文化就是其中的一朵奇葩，按照湘西传统工艺，对于山洞的选择要谨遵“三不选”原则，即干洞不选，洞中有水，方具其魂；湿洞不选，水势汹涌则魂不纯；小洞不选，洞天广阔方容“洞神”自在清居。以市场的眼光来看，洞藏实际上是一种稀缺资源价值的体现。笔者认为，酒鬼酒选择奇梁洞作为储藏基地，与传统工艺异曲同工，其洞藏工艺有三大优势：

2.3.1 溶洞内恒温恒湿，酒体自然老熟缓慢而均匀 测量奇梁洞内的温度和湿度，绘制出曲线图1。

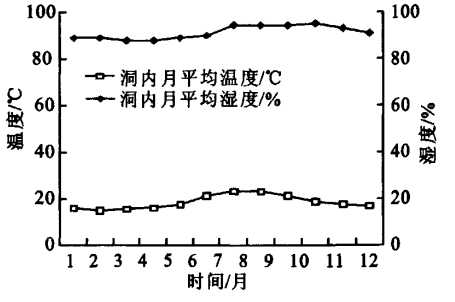


图1 奇梁洞全年温湿度变化情况

Fig. 1 Temperature and humidity changes of Qiliang cave in a year

万方数据

由图 1 中可以发现：奇梁洞洞内全年的温度变动范围为 15～22 ℃、湿度变动范围为 88～95%，温度、湿度终年保持恒定，具备“冬暖夏凉”的微气候特点。

酒在陈酿时会产生很多物理化学反应，每一种反应都跟温度高低有直接的关系。以酒储藏在 13℃的化学反应为基准，当温度提高到 15 ℃左右时，酒的陈年速度快 1.2 到 1.5 倍；当温度提高到 23 ℃左右时，酒的陈年速度快 2.1 到 8 倍；当温度提高到 33 ℃左右时，酒的陈年速度快 4.1 到 56 倍。不仅如此，酒长期处在高温的环境下，许多对酒质不利的的化学反应在温度高、能量大时也会出现。所以，笔者认为在储藏期较长时，酒的储藏温度控制在 20℃左右比较适宜，可兼顾陈年速度和质量稳定。

在温差方面，因为温度高会使酒里面的液体与空气膨胀，低温使酒里面的液体与空气收缩，如果长时间发生这种情形时，酒就像在“呼吸”似的在坛内产生不同的压力，空气可能会透过细孔进入坛内或被挤出去，空气的更新会带入大量的氧气，由于氧是非常活跃的元素，溶解氧的存在从而加快了酯类水解和氧化反应的速度，使酒质变淡变酸。所以，笔者认为在储藏期较长时，温差变化小，对酒体自然老熟是有利的。

储藏环境的湿度主要是影响酒的挥发和渗漏。因为陶坛壁上有许多细孔，如果储藏环境湿度较低，酒会透过细毛孔蒸发出去或渗透出去，时间一久陶坛里面的酒会减少许多，酒的液面也会降低许多。所以，储藏环境的湿度如果是保持在 80% 以上，发生蒸发和漏酒的机率就会降低许多。

综上所述，奇梁洞内恒温恒湿的条件，是酒鬼洞藏文化酒自然老熟、减少损耗的理想环境。

2.3.2 *溶洞内空气干净，微生物群体特殊，酒越放越醇香*　奇梁洞内恒温恒湿，有很高的负离子，细菌很少，空气的电离也很弱，空气中二氧化碳含量一般在 350～400 mg/L，通过陶坛的“呼吸”作用能够刺激酒体的自我净化。溶洞中的微生物基本不受季节和自然环境影响，而且繁殖生长了千万代，组成了庞大的“家族”。在储藏过程中，特种微生物、缭绕的地气与酒本身的飘香自然天成，酒香弥散在阴潮的溶洞中，加上溶洞多年储酒，促使周围洞壁生长了大量酒苔，能够很好地吸收洞内湿气，酒苔越厚，温度湿度越恒定，空气的净化能力也越强，通过酒体、空气、微生物在洞里形成良性互动，酒变得醇香净爽。

2.3.3 *陶坛盛装，密封贮存，传统工艺的应用是酒鬼酒洞藏工艺的本色*　陶坛贮酒的优点是内壁洁净，不产异杂味；溶出少量的金属元素，促进酒体稳定；坛壁的微毛细孔，可让酒适当“呼吸”，利于低沸点物质挥发，适量的空气能促进酒的老熟。

陶坛对白酒老熟的好处，随着白酒基础理论研究的不断深入，人们的认识也前进了一大步。仝建波等人的文章[3]揭示了乙醇、水氢键缔合作用机理，为研究白酒陈酿提供了理论依据。由于乙醇、水都是极性分子，易形成新的缔合结构，即相对稳定的环状三聚体缔合结构，即 $CH_3CH_2OH+2H_2O$ 相对稳定缔合体。白酒不是简单的“真溶液”，白酒是一种“胶体溶液”，溶胶是一个较稳定的体系，因为溶胶的颗粒小，布朗运动可使它们不下沉，在动力学上具有动力稳定性。根据“白酒溶胶”的理论，“溶胶”的形成需要中心离子，中心离子与酒体中微量成分形成“胶核”，它的形成使白酒尽快地转化成“溶胶”，并达到相对稳定状态，形成一个完美的酒体。可见，金属离子在促进酒体稳定和提高酒质方面的重要作用。换言之，陶坛提供的金属离子在酒中起到了“牵线搭桥”的作用，它增强了乙醇分子与水分子的缔合能力，加速酒体进入一个稳定的状态，降低水解速度。白酒中的金属离子来自原料、酿造用水、容器及生产设备等，特别是随着贮存时间延长，总酸的逐渐增加，以致陶坛中的铁、铜、钙、锰、锌、镁、钾和钠等金属元素溶解到酒中，使其含量超过新酒很多，金属元素在酒中一般以氧化物形式存在，可使酒产生黄色或微黄色[4]。

陶坛具有一定的透气性，适当的氧气对老熟有促进作用，因为酒体中的溶解氧是影响水解速度和氧化反应的关键性因素[5]。在勾调和加浆过程中，会溶入大量的氧气，由于氧是非常活跃的元素，溶解氧的存在加快了酒中酯类水解的速度，3 个月后由于溶解氧的消耗，酯的水解速度变得非常缓慢，酒进入稳定期。另外，光里面的紫外线会破坏酒里面的有机物，对酒体的影响很大，使酒质变差。作者使用规格为 1 000 kg 的陶坛装酒，坛子尽量装满，减少闲置空间，并用塑料布扎口，再加棉垫和水泥板盖严，平常不随意揭开，也不搅拌，尽量保持原封不动。同时，利用奇梁洞“洞中套洞”的特点单独辟出一个分支洞穴，用石头砌墙封闭库房，完全与外界隔离，使其在避光、恒温恒湿的条件下贮存。

2.4　酒鬼酒在洞藏期间的感官质量变化情况

酒鬼酒在洞藏期间的感官质量变化情况见表 2。

万方数据

表2 不同的储藏条件下酒鬼酒的感官质量特征

Tab.1 The taste characteristics of JiuGui liquor in different storage conditions

储藏时间	奇梁洞储藏		一般库房储藏	
	坛装酒	罐装酒	坛装酒	罐装酒
0年	较馥郁、香味较浓、干净	较馥郁、香味较浓、干净	较馥郁、香味较浓、干净	较馥郁、香味较浓、干净
1年	较馥郁、略有陈味、醇和、干净	较馥郁、醇和、干净	较馥郁、醇和、较谐调、干净	较馥郁、醇和、干净
2年	香气馥郁、陈味较好、较醇厚、味长干净	较馥郁、醇和、较谐调、干净	较馥郁、略有陈味、醇和、干净	较馥郁、醇和、较谐调、干净
3年	香气馥郁、陈味好、醇厚谐调、味长干净	较馥郁、略有陈味、醇和、干净	闻香馥郁、有陈味、醇和、谐调、干净	较馥郁、略有陈味、醇和、干净
4年	馥郁突出、陈味好、醇厚、较丰满、味长干净	馥郁、略有陈味、醇和、干净	闻香馥郁、有陈味、醇和、酒体较醇厚、干净	馥郁、略有陈味、醇和、干净
5年	未品尝	未品尝	未品尝	未品尝
6年	馥郁幽雅、陈香突出、酒体醇厚、绵甜净爽	闻香馥郁、有陈味、醇和、较谐调、较净	馥郁突出、陈味好、醇厚谐调、味长干净	闻香馥郁、有陈味、醇和、较谐调、较净
7年	馥郁幽雅、陈香突出、酒体醇厚、细腻圆润、自然谐调、味长净爽	香气馥郁、陈味较好、较醇厚谐调、味长较净	馥郁舒适、陈味好、醇厚谐调、较丰满、味长干净	香气馥郁、陈味较好、较醇厚、味长较净

由表2中可以看出:(1)无论是哪种容器、哪种环境,在第1～2年的感官质量变化相对较大,均变得醇和些,第3～4年的感官质量处在相对稳定期,并开始显现出陈味,第5～7年的香味逐渐变得醇厚谐调,这些变化与储藏过程中的物理化学变化是直接关联的。(2)陶坛和不锈钢罐的材质不同,贮存后的酒在感官质量上有着明显差异,在陶坛中贮存1年的酒相当于不锈钢罐贮存3年左右的酒,在陶坛贮存2年的酒相当于不锈钢罐贮存6～7年以上的酒。(3)都用陶坛装酒,洞藏酒的谐调感、舒适度、绵柔性、丰满度比库房贮存要好些,在溶洞中贮存1年的酒相当于一般库房贮存2年左右的酒,这与洞藏过程中缓慢均匀地老熟是紧密相关的。(4)用不锈钢罐贮酒,洞内洞外的差别不大,这是因为金属材质的密封性好,外因的影响力度相对较弱。(5)金属容器装酒时间过长,在储藏后期略有铁腥味,可能是新罐材质造成的,可见长期储藏还是陶坛更洁净些。

2.5 酒鬼酒在洞藏期间的微量成分变化情况

酒鬼酒在洞藏期间的微量成分变化情况见表3。

表3 不同的储藏期酒鬼酒主要成分的变化情况

Tab.3 Major components change in Jiugui liquors in different storage period

储藏时间	乙醇体积分数/%	总酯/(g/L)	总酸/(g/L)	高级醇/(mg/L)	甲醇/(mg/L)	乙缩醛/(mg/L)
0年	53.6	4.41	1.51	1390	147	420
1年	53.4	4.02	1.65	1315	133	487
2年	53.3	3.81	1.72	1205	125	523
3年	53.1	3.65	1.73	1278	130	542
4年	52.9	3.55	1.78	1320	127	521
5年	未检测	未检测	未检测	未检测	未检测	未检测
6年	52.5	3.53	1.90	1219	120	495
7年	52.3	3.55	1.91	1360	110	570

万方数据

由表 3 可以看出：(1)在储藏过程中，因挥发造成酒精度逐年下降，平均每年约下降 0.2%。(2)总酯的体积分数随贮存时间的延长而减少，而总酸则相应地增加，说明水溶性差的酯类物质发生水解反应是主要的，总酯每年平均降幅约为 120 mg/L，总酸每年平均升幅约为 60 mg/L，尤其在第 1 年的变化幅度较大，这说明储藏过程中前期的水解和氧化反应占据主流，而中后期各种反应基本上达到平衡。(3)甲醇体积分数随贮存时间的延长而减少，可能是甲醇挥发所致，其他高级醇基本不变。(4)乙缩醛的逐年上升，每年平均升幅为 20 mg/L，成为白酒老熟的标志之一。

3　结　语

1) 白酒老熟是以贮存过程中的物理变化和化学变化为理论基础提出来的，其中促进缔合作用与抑制水解反应是酒质稳定提升的关键。白酒通过储藏达到自然老熟，影响储藏效果的因素主要是时间、容器与环境，储藏是提高白酒品质的一项重要工艺措施，对储藏老熟的研究各名酒企业都有较为成熟的理论体系和储藏工艺。酒鬼酒挑选风格独特、高酯高酸、酒度较高的基酒，结合湘西丰富的溶洞资源和悠久的洞藏文化，利用溶洞恒温恒湿、特殊微生物群系和空气净化催熟，大大提高了酒鬼洞藏文化酒的质量。

2) 洞藏作为高档白酒的标志，它越来越被业内人士所认可，但由于人力物力和科技手段有限，作者对洞藏中缓慢复杂的老熟过程和“陈味”物质成分及形成机理缺乏精准认识，有待今后进一步深入研究，相信随着科学技术的发展和在酒界同仁们共同努力下，在不久的将来，会揭开洞藏的神秘面纱，实现中国白酒技术的又一次飞跃。

参考文献(References)：

[1] 李家民. 浓香型白酒贮存过程中总酯、总酸的变化规律[J]. 酿酒科技，2008，(1)：59－61.
LI Jia-min. The changes about the total ester and the total acid in strong flavor wines when stored [J]. **Wines Technology**, 2008(1)：59－61. (in Chinese)

[2] 徐占成. 挥发系数鉴别年份酒解决了年份酒鉴定的世界性难题[J]. 酿酒科技，2008，(2)：90－91.
XU Zhan-cheng. The volatile factor of Identification year wines settle the World－wide problems of the year wines Identification[J]. **Wines Technology**, 2008(2)：90－91. (in Chinese)

[3] 仝建波，刘淑玲，芦飞，等. 醇水缔合光谱的行为的研究[J]. 酿酒科技，2004，(3)：83－84.
TONG Jian-bo, LIU Shu-ling, LU Fei, et al. The researching of acts bout alcohol and water associating spectrum[J]. **Wines Technology**, 2004(3)：83－84. (in Chinese)

[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] 孙继详. 延缓低度白酒水解过程的措施[J]. 酿酒科技，2008，(1)：74－76.
SUN Ju-xing. The measures can slow the hydrolysis process of the The low degree wines[J]. **Wines Technology**, 2008(1)：74－76. (in Chinese)

(责任编辑：朱明)

万方数据