

Cu-ATT、Zn-ATT、Fe-ATT 材料表征及对浓香型白酒 催熟作用研究

蒋长兴¹, 齐俊豪¹, 马海清², 王日成², 孙莹², 吴建峰², 陈晓明¹

(1. 江苏省凹凸资源利用重点实验室, 淮阴工学院, 江苏淮安 223003)

(2. 江苏今世缘酒业股份有限公司, 江苏淮安 223411)

摘要: 本研究制备了铜-凹凸棒石粘土 (Cu-ATT)、锌-凹凸棒石粘土 (Zn-ATT)、铁-凹凸棒石粘土 (Fe-ATT) 催熟材料, 通过电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)、x 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 对其金属元素组成及微观结构形貌进行分析表征, 利用氢火焰气相色谱仪、ICP-MS 对酒样主要香味成分及金属含量进行分析。结果表明, 与对照样相比, Cu-ATT、Zn-ATT 酒样中乙酸乙酯、己酸乙酯含量增加, 乙酸、己酸含量减少, 与白酒自然老熟的酸与酯类变化不一致, 并且酒样风味不良, 金属元素溶出较多。而 Fe-ATT 酒样中乙酸乙酯、己酸乙酯含量减少, 乙酸、己酸含量增加, 与白酒自然老熟成分变化基本一致, 酒样窖香纯正, 酒体协调, 丰满、味净, Fe 元素溶出量较少, 催熟作用显著。Fe-ATT 白酒催熟效果是否与 Fe 元素的引入有关有待进一步研究。

关键词: 凹凸棒石粘土; 老熟; 浓香型白酒; 结构表征

文章编号: 1673-9078(2016)3-68-72

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.3.012

Characterization and Aging Effect of Copper-attapulgite, Zinc-attapulgite and Iron-attapulgite Composites on Luzhou-flavor Liquor

JIANG Chang-xing¹, QI Jun-hao¹, MA Hai-qing², WANG Ri-cheng², SUN Ying², WU Jian-feng²,
CHEN Xiao-ming¹

(1. Key Laboratory for Palygorskite Science and Applied Technology of Jiangsu Province, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an 223003, China) (2. Jiangsu King's Luck Brewery Joint-Stock Co. LTD, Huai'an 223411, China)

Abstract: Copper-attapulgite (Cu-ATT), zinc-attapulgite (Zn-ATT), and iron-attapulgite clay (Fe-ATT) composites were developed for artificial aging of Luzhou-flavor liquor. The compositions of metallic elements and microstructural morphology of these composites were characterized by inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The flavor components and metal content of liquor samples were analyzed using gas chromatography-flame ionization detection (GC-FID) and ICP-MS. The results showed that Cu-ATT and Zn-ATT samples exhibited an increase in ethyl acetate and ethyl caproate content and a decrease in acetic acid and hexanoic acid content compared with the control samples. However, this is inconsistent with known changes in the content of acids and esters in naturally-aged liquor. In addition, flavor of these liquor samples was unpleasant, with a high concentration of metallic elements detected. On the other hand, Fe-ATT liquor sample exhibited decreased content of ethyl acetate and ethyl caproate, with increased content of acetic acid and hexanoic acid, which is consistent with known changes in the components of naturally-aged liquor. Furthermore, Fe-ATT liquor sample exhibited pure flavor, a full and well-balanced body, and a clean taste. Additionally, the Fe concentration detected was low and the aging effect was significant. Further investigation is required to ascertain whether the aging effect of Fe-ATT is associated with introduction of Fe element.

Key words: attapulgite; maturation; Luzhou-flavor liquor; structural characterization

收稿日期: 2015-05-20

基金项目: 江苏省科技支撑计划 (BE2012111)

作者简介: 蒋长兴 (1975-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 从事食品加工技术研究

通讯作者: 陈晓明 (1969-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 从事食品生物技术研究

白酒是中国的传统蒸馏酒之一, 其香味浓郁, 口感独特^[1]。“酒是陈的香”, 白酒口感及风味与其老熟过程密切相关。新蒸馏出的酒辛辣暴冲, 糟味明显, 而贮存一段时间后, 口感变为绵柔协调, 这个贮存过程即为老熟。白酒自然老熟时间一般是3~5年, 甚至更长。近年来, 随着企业酿酒规模不断增大, 贮存容

器及相关设施的投资费用也不断提高。缩短白酒老熟时间,降低生产成本,已成为白酒研究的热点之一。日本学者 Akria Nose 利用 ^1H NMR 和拉曼光谱对日本清酒中的乙醇-水的氢键强度进行研究,发现其强度大小与体系中的微量组分有关^[2,3]。乔华通过测量黏度与荧光光谱对汾酒中的氢键缔合程度进行研究,发现酒精度是影响缔合程度的主要因素,化学反应是白酒老熟的关键^[4]。仝建波对白酒老熟机理进一步研究发现,白酒老熟是诸如酯类水解、少量醇与醛氧化及微量成分挥发等多个反应共同作用的结果^[1, 4]。传统白酒生产实践表明,白酒贮存陶坛中,老熟较快,风味较好。贮于陶瓷容器的老熟机理与陶瓷组分性质及其结构密切相关。陶坛独特的孔隙结构和极性表面是醇和脂肪酸富集,以及氧化、酯化发生的主要场所。陶坛具有良好吸附性能,能有效的吸附除掉新酒异杂味。陶坛富含 Cu、Fe、Ni、Ti 等离子,能使反应活化能降低,进而加速白酒老熟^[5]。凹凸棒石粘土(简称凹土, ATT),化学式为 $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,是一种层状结构的含水富镁硅酸盐粘土矿物,与制备陶坛的陶土相比,凹土具有更优异的吸附与催化性能,并且价格低廉,生产环保^[6-8]。然而,将凹土用于白酒催陈老熟的研究报道甚少,本研究首先将 Cu、Zn、Fe 元素负载在凹土上,制备出相应的复合材料,进而采用 x 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)研究复合材料的晶体特征与形体形貌,最后以江苏今世缘酒业股份公司生产的浓香型白酒为研究对象,实施白酒老熟实验,探讨复合材料对浓香型白酒催熟效果。

1 材料与方法

1.1 实验材料

凹土,江苏省凹土资源利用重点实验室提供;酒样,新蒸馏白酒,浓香型,江苏今世缘酒业股份有限公司提供,从车间取样立即样品处理;其他试剂均为分析纯。

1.2 主要实验仪器与操作条件

1.2.1 氢火焰气相色谱(GC-FID)

仪器型号 GC7890B,美国 Agilent 公司。色谱柱 $60\text{ m} \times 250\ \mu\text{m} \times 0.4\ \mu\text{m}$,柱温为程序升温,初始温度为 $35\ ^\circ\text{C}$,恒温保持 $4\ \text{min}$,以 $4\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 程序升温至 $60\ ^\circ\text{C}$;以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $130\ ^\circ\text{C}$;继续以 $15\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $210\ ^\circ\text{C}$,恒温保持 $15\ \text{min}$ 。载气为高纯氮气,进样器温度 $250\ ^\circ\text{C}$,检测器温度 $210\ ^\circ\text{C}$,分流比为 30:1,直

接进样。

1.2.2 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)

型号 NexIon 300X,美国 Perkin Elmer 公司。采用外标法进行定量分析。称量 $0.02\ \text{g}$ 样品,加入 $2\ \text{ml}$ 浓硝酸与氟化氢(1:1)混合液,多梯度温度下微波消解 $1.5\ \text{h}$,除酸,定容,稀释,对仪器参数进行优化后,进样测量。

1.2.3 电镜

扫描电子显微镜(SEM),JSM-6490LV,日本 JEOL 公司;透射电子显微镜(TEM),JEM-200CX,加速电压为 $200\ \text{KV}$,样品在乙醇中用超声波分散后,提拉挂网。待乙醇干后,将样品固定在样品台上,抽真空观察。

1.2.4 XRD

仪器型号 X'TRA,瑞士 ARL 公司,管电压为 $40\ \text{KV}$,管电流为 $40\ \text{mA}$,波长为 $0.154056\ \text{nm}$,扫描速率 $1\ \text{度}/\text{min}$ 。

1.3 实验方法

1.3.1 Cu-ATT、Zn-ATT 制备

取 $100\ \text{g}$ ATT,加入到 $500\ \text{mL}$ 、 $0.5\ \text{M}$ HCl 溶液中,连续搅拌 $12\ \text{h}$,过滤,去离子水洗涤至中性, $110\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 $3\ \text{h}$,然后马弗炉中 $350\ ^\circ\text{C}$ 烧结 $5\ \text{h}$,得酸化 ATT。称取 $10\ \text{g}$ 酸化的 ATT,加入 $100\ \text{mL}$ 、 $0.5\ \text{M}$ ZnCl_2 溶液中, $0.5\ \text{M}$ HCl 调 $\text{pH}=4$,剧烈搅拌 $12\ \text{h}$,过滤,去离子水洗涤至中性, $110\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 $3\ \text{h}$,马弗炉中 $450\ ^\circ\text{C}$ 烧结 $5\ \text{h}$,得到 Zn-ATT 材料。Cu-ATT 材料的制备同上述步骤,同时为了对比,相同条件下制备 ATT。

1.3.2 Fe-ATT 的制备

称取 $100\ \text{g}$ FeCl_3 ,并溶解 $200\ \text{mL}$ 去离子水中,加入 $200\ \text{mL}$ 、 $0.5\ \text{M}$ HCl,搅拌至完全溶解,依先后顺序加入 $50\ \text{mL}$ NH_2CONH_2 、 $10\ \text{g}$ 酸化 ATT, $0.5\ \text{M}$ HCl 调 $\text{pH}=1$,剧烈搅拌 $3\ \text{h}$,最后缓慢滴加浓氨水,至 $\text{pH}=4$,过滤,去离子水洗涤至中性, $110\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 $3\ \text{h}$, $450\ ^\circ\text{C}$ 烧结 $5\ \text{h}$,得 Fe-ATT 材料。

1.3.3 白酒催熟实验

取等量的粒状催熟材料 Cu-ATT、Zn-ATT、ATT、Fe-ATT,按质量比 1:80 分别加入到新酒中,密封,恒温振荡($25\ ^\circ\text{C}$ 、 $80\ \text{r}/\text{min}$),悬浮状态下老熟 4 个月。

1.3.4 酒样酸、酯类的测定

酒样酸、酯类的测定采用内标法,3 个内标(叔戊醇、乙酸正戊酯和 2-乙基丁酸)分别用于不同沸点和不同挥发度组分的测定,各组分的 f_i 用纯样配成多梯度的混合标样测定。

1.3.5 酒样的感官评价

每个样品分别取 30 mL 左右酒样, 10000 r/min 离心 20 min 后, 取上层液, 静置 7 d 后, 按 GB/T10345-2007 中的白酒感官评定方法, 由江苏今世缘酒业股份有限公司白酒评定专家 (n=5) 进行感官评定。

1.3.6 数据分析

所有实验数据均重复 3 次, 结果以平均值±标准偏差 (Mean ±SD) 表示。组间方差分析采用 MATLAB 软件进行。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 XRD 分析

当制备的材料作为固相催化剂加入到白酒中, 体系中的部分有机物分子将会吸附到材料表面进而发生反应之后离开材料表面, 因而, 材料微观结构会对吸附-反应-解离过程产生影响^[10]。采用 XRD 技术可以推断制备材料的微观晶型结构及形貌。图 1 是 ATT、Cu-ATT、Zn-ATT 材料的 XRD 图谱。由图 1 可以看出, Cu-ATT、Zn-ATT 材料都出现 ATT 特征峰 (2 theta 为 8.8、20.8、26.6 处), 表明浸渍-烧结方式没有破坏 Cu-ATT、Zn-ATT 材料中 ATT 的结构。Cao 等人报道当 CuO 负载到 ATT 表面时, CuO 粒子会进入到 ATT 的晶格, 晶格的 (110) 面距离变小, 导致 (110) 面对应的 2 theta 值轻微变小^[11]。而图 1 中 Cu-ATT, Zn-ATT 的 (110) 面的衍射峰出现的位置与 ATT 的差异很小, 并且这三种材料的其他衍射峰的差异也不明显, 这可能是负载量较低, 载体 ATT 的晶格面变化很小, 故衍射结果差异较小。

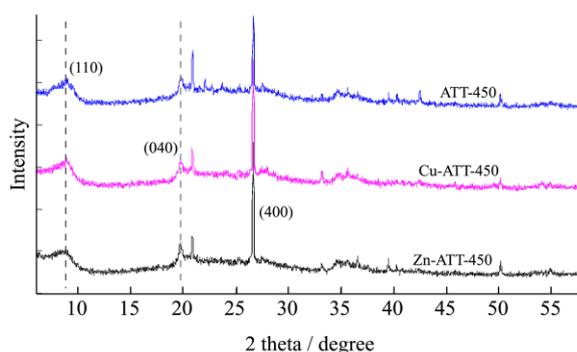


图 1 ATT、Cu-ATT、Zn-ATT 材料的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of ATT, Cu-ATT, and Zn-ATT

图 2 是 Fe-ATT、Fe₂O₃ 材料的 XRD 图谱。由图 2 可见, Fe-ATT 材料在 19.7、26.7 处出现了 ATT 的特征峰, 同时在 33.2、35.7、54.1 的位置出现了 Fe₂O₃ 特征峰, 表明 Fe-ATT 材料具有 ATT 的微观结构, 部

分 Fe 元素以 Fe₂O₃ 形式负载到载体。

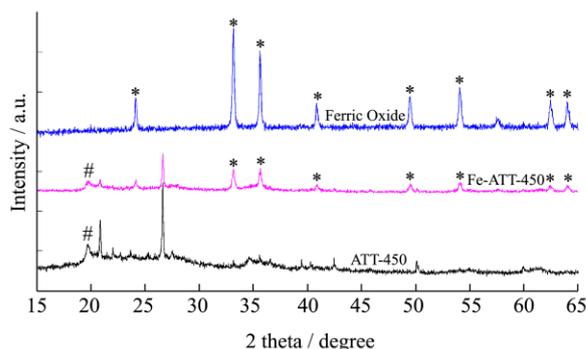


图 2 Fe₂O₃、Fe-ATT、ATT 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Fe₂O₃, Fe-ATT, and ATT

2.1.2 电镜分析

采用扫描电子显微镜 (JSM-6490LV) 对各试样的微观结构进行测试分析, 发现 ATT 的单根长度约为 500 nm, 表面光滑 (图 3B); Cu-ATT 材料也呈现纤维状, 并且表面未发现负载的颗粒 (图 3A); Cu-ATT 与 Zn-ATT 的 SEM 图谱相似, 表明其微观结构差异不大。Fe-ATT 单根纤维状材料的表面均匀的分布着球状小颗粒, 结合 XRD 分析结果, 这些球状颗粒可能为 Fe₂O₃ (图 3C)。

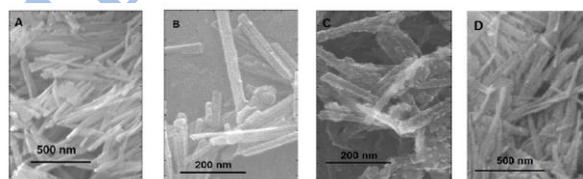


图 3 Cu-ATT (A)、ATT (B)、Fe-ATT (C)、Zn-ATT (D) 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of Cu-ATT (A), ATT (B), Fe-ATT (C), and Zn-ATT (D)

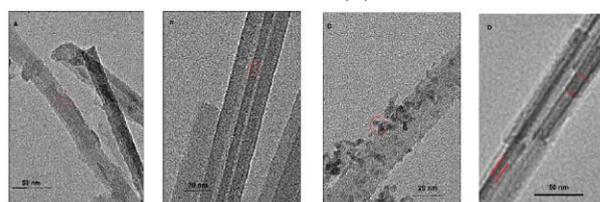


图 4 Cu-ATT (A)、ATT (B)、Fe-ATT (C)、Zn-ATT (D) 材料的 TEM 图

Fig.4 TEM images of Cu-ATT (A), ATT (B), Fe-ATT (C), and Zn-ATT (D)

为了进一步研究催熟材料微观结构, 对复合材料又进行了透射电镜分析, 结果见图 4。由图 4B 可以看出, ATT 表面存在沟槽, 沟槽的宽度约为 5.9 nm, 单根 ATT 纤维直径为 33~40 nm。Cu-ATT 材料的单根纤维表面裹了一层薄薄的涂层, 并观测不到明显球状的颗粒 (图 4A)。而 Fe-ATT 材料表面较为粗糙, 并

且分布着球状的 Fe₂O₃ 颗粒,直径约为 2.7 nm(图 4C)。在 Zn-ATT 中,也可观察到 ATT 表面的沟槽,单根形态与 ATT 材料相近,深色的区域可能是负载的 ZnO (图 4D)。

2.1.3 元素分析

表 1 ATT、Cu-ATT、Zn-ATT、Fe-ATT 元素含量 (Mean ± SD, n=3)

Table 1 Elemental composition of ATT, Cu-ATT, Zn-ATT, and Fe-ATT

Samples	Fe/wt %	Zn/wt %	Cu/wt %
ATT	2.33 ± 0.54	0.045 ± 0.001	0.010 ± 0.002
Cu-ATT	2.47 ± 0.34	0.05 ± 0.02	2.26 ± 0.03
Zn-ATT	2.97 ± 0.33	1.45 ± 0.03	0.02 ± 0.01
Fe-ATT	14.45 ± 0.01	*	*

注: *为未检出。

电感耦合等离子体-质谱 (ICP-MS) 具有灵敏度高、谱线相对简单、动态线性范围广、可同时进行多元素快速分析等优点,已广泛用于微量元素的分析检测^[12]。各实验材料的元素分析结果见表 1。由表 1 可以看出, Cu-ATT 中 Cu 含量为 2.26%, Zn-ATT 中 Zn 含量为 1.45%, Fe-ATT 中 Fe 含量为 14.45%, 与 ATT

相比, 负载的金属离子含量大幅提高, 表明 Cu、Zn 和 Fe 元素被成功地引入到 ATT 载体上。另外, 由于 Cu-ATT 中的 Cu 元素含量及 Zn-ATT 材料中的 Zn 元素含量较低, 因此 XRD 图谱差异很小。

2.2 酒样分析

2.2.1 成分分析

酯类、有机酸是白酒重要的风味成分, 为了研究复合材料对白酒风味成分的影响, 对酒样中的有机酸、酯类物质进行测试分析, 结果见表 2。Cu-ATT、Zn-ATT 酒样与对照样相比, 乙酸乙酯、乳酸乙酯和己酸乙酯含量增加, 而乙酸、戊酸、己酸含量降低。Fe-ATT 酒样与对照样相比, 乙酸乙酯、乳酸乙酯和己酸乙酯含量减少, 而乙酸、己酸含量增加。全建波、李泽霞等人研究发现, 在浓香型白酒的自然老熟过程中, 随着存放时间延长, 酯类物质含量逐渐减少, 而酸类物质含量逐渐增加^[19]。本实验结果表明, Fe-ATT 酒样中酯类含量减小, 酸含量增加, 与白酒自然老熟物质变化趋势一致, 而 Cu-ATT、Zn-ATT 酒样中酯类物质增加, 与白酒自然老熟的成分变化趋势不一致, 这种变化可能导致白酒风味的劣变。

表 2 酒样酸、酯类的含量 (Mean ± SD, n=3) (mg/L)

Table 2 Content of organic acids and esters in liquor samples

物质	对照	ATT	Cu-ATT	Zn-ATT	Fe-ATT
乙酸	456.50 ± 22.22	429.31 ± 2.28	411.24 ± 4.59	398.12 ± 12.45	464.72 ± 20.63
丙酸	18.21 ± 2.09	24.14 ± 8.43	22.56 ± 1.97	18.59 ± 1.23	15.78 ± 2.46
丁酸	244.37 ± 2.43	267.45 ± 3.24	241.36 ± 5.33	218.47 ± 3.56	238.29 ± 3.45
戊酸	48.63 ± 7.25	50.23 ± 14.39	29.10 ± 0.59	24.06 ± 5.07	55.66 ± 3.24
己酸	492.31 ± 4.47	488.91 ± 14.25	452.46 ± 4.91	389.72 ± 10.26	533.62 ± 7.22
甲酸乙酯	2.09 ± 1.34	3.11 ± 1.81	3.78 ± 2.06	2.88 ± 1.45	1.42 ± 0.98
乙酸乙酯	2005.43 ± 8.29	2418.15 ± 19.13	2397.12 ± 251.33	2466.12 ± 212.95	1523.12 ± 18.22
丁酸乙酯	395.66 ± 20.45	387.86 ± 3.91	323.12 ± 10.23	333.14 ± 12.13	405.21 ± 8.41
己酸乙酯	5337.82 ± 256.13	5578.12 ± 50.14	5511.31 ± 18.31	5409.12 ± 231.45	4199.13 ± 128.16
乳酸乙酯	1831.45 ± 72.89	1923.45 ± 20.12	1944.13 ± 1.88	1954.42 ± 51.45	1455.51 ± 35.04

2.2.2 元素分析

为了研究复合材料在白酒中的稳定性, 对酒样中的 Fe、Cu、Zn 元素含量进行分析 (表 3)。由表 3 可以看出, Cu-ATT 酒样中的 Cu 元素含量为 5880.27 ± 592.57 μg/L, Zn-ATT 酒样中 Zn 含量为 3296.70 ± 30.21 μg/L, 而 Fe-ATT 酒样中 Fe 含量仅为 229.38 ± 17.92 μg/L。表明与 Cu-ATT、Zn-ATT 相比, Fe-ATT 材料较稳定, 在酒样中的溶出量小。目前, 我国尚缺乏白酒 Fe、Cu、Zn 元素的限量标准。一般来说, 白酒金属元素含量过高, 会危害人体健康。刘沛龙等^[13]研究发现, 经 40 年老熟的酒样中 Fe 含量为 367.46 μg/L, 本

实验 Fe 元素含量低于该值, 说明 Fe-ATT 用作浓香型白酒催老熟材料是相对安全的。

表 3 酒样中 Fe、Cu、Zn 元素含量 (Mean ± SD, n = 3)

Table 3 Content of Fe, Cu, and Zn elements in liquor samples

处理	Fe/(μg/L)	Cu/(μg/L)	Zn/(μg/L)
对照	45.08 ± 25.16	7.67 ± 8.18	9.42 ± 4.68
ATT	52.39 ± 35.43	6.68 ± 6.79	12.94 ± 4.84
Cu-ATT	54.54 ± 14.59	5880.27 ± 592.57	35.77 ± 30.04
Zn-ATT	88.21 ± 0.94	6.88 ± 4.80	3296.70 ± 30.21
Fe-ATT	229.38 ± 17.92	7.43 ± 3.53	13.40 ± 6.96

2.2.3 感官分析

复合材料对白酒风味影响的感官分析结果列于表4。从表4可知,与对照样相比,Zn-ATT尽管窖香明显、酒体协调丰满,但有新酒味存在,Cu-ATT、ATT使产品具有带油腻味的不良味道,而与对照样相比,Fe-ATT处理后的酒样窖香纯正,酒体协调,丰满、味净。表明Fe-ATT酒样老熟效果最好。在酒样成分分析中,Fe-ATT处理样与对照样对比,酯的含量变低,酸含量增加,与自然老熟的变化规律一致,以上结果均证明Fe-ATT具有较好的白酒催熟作用。白酒催熟机理研究表明,催熟材料的作用与其分子催化有关。当催熟材料加到白酒中时,酒中有机物分子与材料表面酸性或碱性中心结合,形成过渡态分子,而后再与其它物质分子发生碰撞,反应,生成新的物质分子,脱离材料表面并返回到白酒体系中。若材料表面粗糙,更易形成活性中心,有利于提高活性中心的数目,进而提高有效碰撞的机率,加快老熟反应,进而缩短白酒老熟时间。XRD与电镜分析表明,与ATT相比,Fe-ATT表面更为粗糙,并且以 Fe_2O_3 的形式引入了Fe元素。Fe-ATT较好的白酒催熟作用是否与Fe元素引入有关有待进一步研究。

表4 酒样感官评价结果

Table 4 Results of the sensory evaluation of the liquor samples

酒样 名次	酒样的感官特征
对照	无色透明,窖香突出,纯正,有新酒味
Fe-ATT 1*	无色透明,窖香纯正,酒体协调,丰满、味净
Zn-ATT 2*	无色透明,窖香明显、酒体协调丰满、稍新酒味
Cu-ATT 3*	无色透明,窖香中似玉米香,带油腻味
ATT 4*	无色透明,窖香中似带玉米香,油腻味重

注: *表示与对照样差异显著 ($p < 0.05$)。

3 结论

本研究通过450℃烧结,将Cu、Zn、Fe元素负载到ATT上,制备了铜-凹土(Cu-ATT)、锌-凹土(Zn-ATT)、铁-凹土(Fe-ATT)白酒催熟材料,采用x射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电镜(TEM)对材料微观形貌进行表征,发现Fe-ATT材料表面较为粗糙,并且分布着球状的 Fe_2O_3 颗粒。利用氢火焰气相色谱仪、ICP-MS、感官分析对酒样主要香味成分及金属含量、口感品质进行分析。与对照样相比,Cu-ATT、Zn-ATT酒样中乙酸乙酯、己酸乙酯含量增加,乙酸、己酸含量减少,与白酒自然老熟的酸与酯类变化不一致,并且酒样风味不良,金属

元素溶出较多。而Fe-ATT酒样中乙酸乙酯、己酸乙酯含量减少,乙酸、己酸含量增加,与白酒自然老熟成分变化一致,并且酒样窖香纯正,酒体协调,丰满、味净,Fe元素溶出较少,催熟作用显著。Fe-ATT白酒催熟效果是否与Fe元素引入有关有待进一步研究。

参考文献

- [1] 全建波,陈洋,程芳玲,等.浓香型白酒贮存过程香味成分变化规律的研究[J].酿酒科技,2010,10:17-19
TONG Jian-bo, CHEN Yang, CHENG Fang-ling, et al. Research on the change rules of flavoring compositions of Lu-Zhou-flavor liquor during the storage [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2010, 10: 17-19
- [2] Akira Nose, Makoto Myojin, Masashi Hojo, et al. Proton nuclear magnetic resonance and raman spectroscopic studies of Japanese sake, an alcoholic beverage [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2005, 99(5): 493-501
- [3] Akira Nose, Tensei Hamasaki, Masashi Hojo, et al. Hydrogen bonding in alcoholic beverages (distilled spirits) and water-ethanol mixtures [J]. J. Agric. Food Chem., 2005, 53(18): 7074-7081
- [4] 乔华.白酒陈化机理的研究及应用[D].太原:山西大学,2013
QIAO Hua. Maturation mechanism of Chinese distilled spirits and its application [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2013
- [5] 程志强.白酒高温陶坛贮存机理探讨[J].酿酒科技, 2006, 7:69-70
CHEN Zhiqiang. Investigation on Liquor storage mechanism (stored by pottery jar under high-temperature) [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2006, 7: 69-70
- [6] Zhifang Zhang, Wenbo Wang, Aiqin Wang. Effects of solvothermal process on the physicochemical and adsorption characteristics of palygorskite [J]. Applied Clay Science, 2015, 107: 230-237
- [7] Chengli Huo, Huaming Yang. Preparation and enhanced photocatalytic activity of Pd-CuO/palygorskite nanocomposites [J]. Applied Clay Science, 2013, 74: 87-94
- [8] Yuan Zhang, Wenbo Wang, Junping Zhang, et al. A comparative study about adsorption of natural palygorskite for methylene blue [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 390-398
- [9] 朱开宏.工业反应过程分析导论[M].北京:中国石化出版社,2005
ZHU Kai-hong. Introduction to analysing commercial reaction processes [M]. Beijing: China Petrochemical Press

- CO.LTD, 2005
- [10] Li Xiazhang, Hu Zonglin, Zhao Xiaobing, et al. Ce1-xSmxO2- μ -attapulgite nanocomposites: synthesis via simple microwave approach and investigation of its catalytic activity [J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(12): 1157-1162
- [11] 李泽霞,姜东明.衡水老白干酒贮存老熟的研究[J].酿酒科技,2002,4:55-56
- LI Ze-xia, JIANG Dong-ming. Research on the storage of Henshui Laobaigan Liquor for aging [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2002, 4: 55-56
- [12] 胡圣虹,陈爱芳,林守麟,等.地质样品中 40 个微量,痕量,超痕量元素的 ICP-MS 分析研究[J].地球科学:中国地质大学学报,2000,25(2):186-190
- Hu Sheng-hong, ChEN Ai-fang, LIN Shou-lin, et al. ICP-MS analytical research into 40 trace and ultra-trace elements in geological samples [J]. Earth Science -Journal of China University of Geosciences, 2000, 25(2): 186-190
- [13] 刘沛龙,唐万裕,练顺才,等.白酒金属元素的测定及其与酒质的关系[J].酿酒科技,1997,6:23-27
- LIU Pei-long, TANG Wan-yu, LIAN Shun-cai, et al. Determination of metal elements of Chinese Liquor and the relationship with its qualities [J]. Liquor-Making Science & Technology, 1997, 6: 23-27

现代食品科技