[文章编号] 1003－4684(2025)02-0049-06

小曲白酒蒸馏冷凝阶段的自组装机理

郑玉林[1]，蒋心越[2]，刘锐聪[1]，江国栋[3]，万端极[4]，谢逾群[1]

(1 湖北工业大学生物工程与食品学院，湖北 武汉 430068；2 武汉大学水利水电学院，湖北 武汉 430072；
3 湖北工业大学材料与化学工程学院，湖北 武汉 430068；4 湖北工业大学土木建筑与环境学院，湖北 武汉 430068)

[摘 要] 小曲白酒中的两亲体自组装现象，始于白酒生产的蒸馏冷凝阶段，这一过程类似于热处理后混合体系因熵增而导致的自组装行为。针对含有不同风味物质的模拟酒样，采用多种表征方法研究小曲白酒中两亲性风味物质的自组装过程。原子力显微镜图像证实了两亲性风味物质之间的自组装行为。电化学阻抗谱显示，组装体的存在引起了体系阻抗谱虚部的变化。此外，拉曼光谱与分子动力学模拟的联合应用，进一步证实体系氢键强度的增强，表明模拟在白酒中形成了由氢键连接的自组装团簇。基于以上分析结果，可得出结论：乳酸乙酯对小曲白酒中的自组装过程影响最为显著。小曲白酒中两亲性风味物质的自组装机制，为研究者从分子水平上揭示白酒的陈酿机制提供了一个新的视角。

[关键词] 小曲白酒；两亲性风味物质；冷凝回流处理；自组装；氢键；介电常数

[中图分类号] TS261 [文献标识码] A

小曲白酒由 98%的乙醇、水，以及 2%的酸、酯、醇、醛类风味物质组成[1]。这些风味物质的分子结构都包含亲水和亲脂的部分，属于两亲性分子[2]。尽管乙醇和水是小曲白酒的主要成分，但其品质和风格却由风味物质的比例和结合状态所决定[3]。

在混合过程中，热处理方法常被用以提高体系的熵增速率，进而深入分析加热共混后各组分性质的差异[8]。Pan 等[5]利用多糖对大豆蛋白/月桂酸可食性膜进行加热共混改性，并通过扫描电子显微镜(SEM)发现，加热过程改变了膜的微观结构，使得改性共混物的阻隔性和力学性能产生了显著差异。Oboroceanu 等[6]则对 β-乳球蛋白在 80℃下进行了 0～20 h 的加热处理，原子力显微镜(AFM)的结果表明，热处理时间对 β-乳球蛋白自组装形成纤维的形貌产生了显著影响。Wang 等[7]在 pH 2、85℃的条件下对 7S 球蛋白及其三个主要亚基 α′-亚基、α-亚基、β-亚基进行加热处理，动态光散射法(DLS)监测结果显示，加热改变了热聚集过程中团簇的空间结构和平均粒径分布。此外，杨等[8]通过超声预热，提高了鳕鱼蛋白分子的柔性，并成功制备了鳕鱼蛋白自组装凝胶。综上所述，加热共混体系有助于材料的结构调控和物质的成分分析。然而，迄今为止，从混合体系的角度分析小曲白酒自组装现象的研究仍较为罕见。

蒸馏冷凝是小曲白酒生产过程中不可或缺的工艺。发酵后的酒醅进行加热，当温度达到沸点时，其中的众多风味物质便气化并呈现无序排列的状态，随后这些物质进入冷凝管中液化，最终凝聚成新酿的小曲白酒。

为了模拟小曲白酒生产过程中的蒸馏冷凝工艺，我们向乙醇－水体系中分别添加了不同浓度和种类的风味物质，如乙酸、乳酸、乙酸乙酯、乳酸乙酯、正丙醇、异戊醇，从而制成了模拟酒样。通过冷凝回流模拟小曲白酒的生产过程。在此基础上，运用原子力显微镜、电化学阻抗测试、激光共聚焦拉曼显微镜以及分子动力学模拟等表征方法监测了小曲白酒中两亲性风味物质的自组装过程。表征结果确认了自组装过程本质，即是乙醇、水和两亲性风味物质在相互作用下自组装形成缔合体－团簇的过程。其中，水分子的电离平衡主导自组装过程，氢键作用是驱动自组装过程的力[9]。本文从多个角度揭示了小曲白酒中两亲性风味物质在蒸馏冷凝共混阶段发生自组装行为的微观机理，并探讨了风味物质含量对于自组装程度的潜在影响。

[收稿日期] 2023－12－15
[基金项目] 湖北省重点研发计划 (2021BBA078)
[第一作者] 郑玉林(1998－)，女，河南信阳人，湖北工业大学硕士研究生，研究方向为生物与医药专业。
[通信作者] 谢逾群(1980－)，女，新疆石河子人，湖北工业大学副教授，研究方向为白酒电化学方向。

1 实验方法和材料

1.1 实验试剂

乙醇、乙酸、乙酸乙酯、异戊醇、正丙醇、乳酸、乳酸乙酯，均购自国药化学试剂有限公司，纯度≥99%。

1.2 仪器设备

净化超纯水机，济南艾肯环保技术有限公司；CS310H 电化学工作站，武汉科思特仪器股份有限公司；HH-4 型数显恒温水浴锅，常州鸿泽实验科技有限公司；DTC-8 超声波清洗机，深圳市得康洗净电器有限公司；Horiba-Jobin Yvon LabRam 光谱仪 HR-800，Horiba，Ltd.；Dimension FastScan 原子力显微镜，Bruker，Ltd.。

1.3 实验方法

在体积分数为 50% 的乙醇溶液中分别添加不同浓度的风味物质(0、2、4、6、8、10 g/L)。这些风味物质包括乙酸、乙酸乙酯、正丙醇、异戊醇、乳酸、乳酸乙酯。将含有相同风味物质但不同浓度的溶液分为两组：一组采用冷凝回流装置处理 20 min(实验组)，另一组不作处理(对照组)。

1.4 电化学测量

采用三电极体系，以玻碳电极为工作电极，铂丝电极为辅助电极与参比电极。在电化学工作站中选择电化学阻抗测试模式，频率范围为 0.1 ～10 Hz，交流幅值为 10 mV，直流电位为 0 V。所有测试均在 25℃下进行。

1.5 AFM 表征与拉曼光谱表征

1.5.1 AFM 表征 通过电化学沉积法将自组装团簇沉积单晶硅表面。单晶硅片长 20 mm，宽 2 mm。沉积采用电化学阻抗模式，交流振幅 200 mV，沉积时间 6 h。

1.5.2 拉曼光谱表征 氦激光波长 532 nm，激光功率设定为 10%，扫描范围 3000～3800 cm^{-1}。

1.6 分子动力学模拟

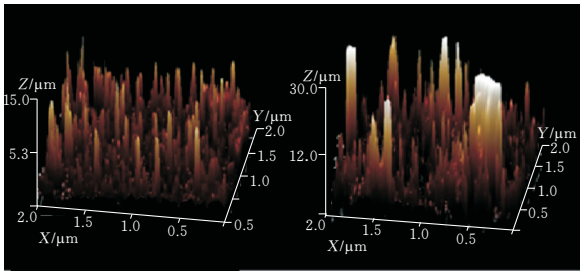
固定每个计算体系中乙醇和水分子的数量，改变风味物质的分子个数。采用 Compass 力场进行动力学模拟计算[10]。对乙醇、水和风味物质进行分子结构优化。在恒压恒温条件下进行模拟计算，总时长为 500 ps。

2 结果讨论

2.1 模拟酒样的 AFM 表征

原子力显微镜能提供长度、宽度以及螺距等[11]自组装团簇聚集的结构变化信息。这些信息可用于表征自组装颗粒的形成和结构特征[16]。

如图 1 所示，无论是否经过冷凝回流处理，AFM 图像均能观察到自组装颗粒的存在，这表明小曲白酒中两亲性风味物质在乙醇-水体系中具有自组装倾向。经回流处理后，自组装团簇的粒径显著增大，最大粒径从 15 nm 增加到 32 nm，直径从 194 nm 增加到 305 nm(图 2)。这表明冷凝回流过程促进了风味物质的自组装，使其聚集程度增强。



(a)回流前 (b)回流后

图 1 含异戊醇的模拟酒样回流前后的 AFM 图像

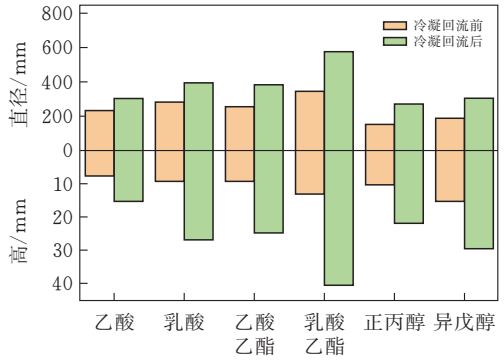


图 2 含不同风味物质的自组装颗粒的直径与高度变化

此外，其他 5 种风味物质均以不同程度促进了共混体系的自组装过程。其中，乳酸乙酯加入共混体系后形成的自组装团簇粒径最大，回流后的粒径高度最大达到 40 nm，水平尺寸最大为 580 nm，由此可判断参与组装的分子通过氢键连接形成自组装团簇。由于乳酸乙酯分子中含有多种氧基团，而这些基团在自组装过程中可以充当氢键的受体或供体，进而在共混体系中形成多种氢键，使得风味物质之间的结合更为紧密，有助于形成更大尺寸的自组装团簇。

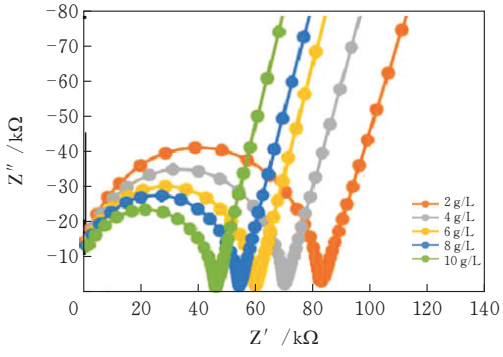
2.2 模拟酒样电化学阻抗谱分析

为深入了解含有风味物质的体系在自组装前后的结构差异，通过电化学阻抗测试(EIS)分析了模拟酒样共混体系的自组装现象。如图 3 所示，阻抗谱的虚部随着酸浓度的增加而减小，表明尽管体系内自组装的作用力微弱，但足以使组装颗粒发生聚集。这种整体相互作用确保了组装体在溶液中的稳定。阻抗谱的持续单向变化能够表征酸-醇-水多元体系的自组装现象。介电常数与阻抗的关系：

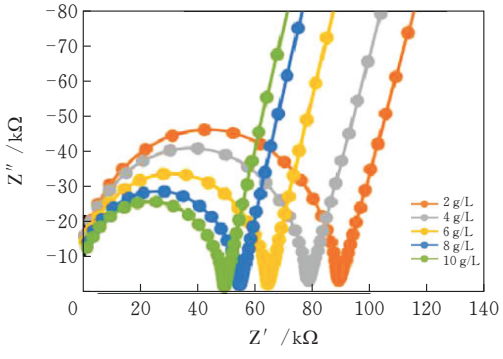
$$C = -\frac{1}{\omega \times Z''} \tag{1}$$

$$\varepsilon = \frac{4\pi KdC}{S} \tag{2}$$

其中：C 为电容值，ω 为角频率，Z''为阻抗的虚部值，ε 为介电常数，K 为静电力常量，S 为极板面积，d 为极板间距，π 为圆周率。虚部阻抗的负倒数与介电常数呈正相关。因此，乙酸浓度增加，阻抗谱虚部减小，介电常数增大。



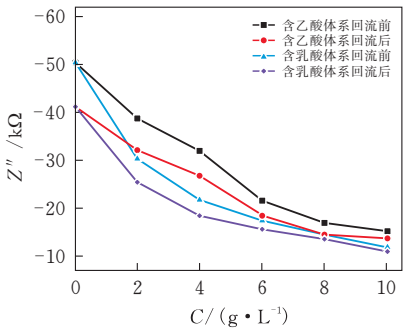
(a)回流前



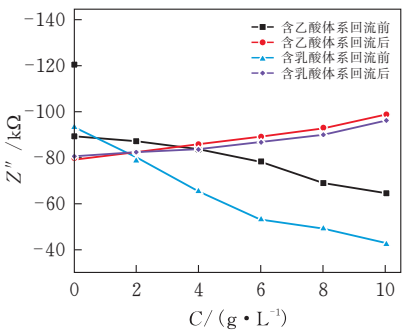
(b)回流后

图 3　不同乙酸浓度的模拟酒样回流前后的阻抗谱

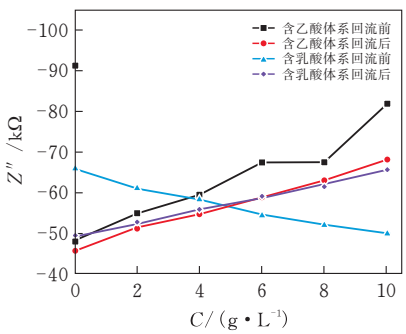
图 4a 给出了阻抗虚部随酸浓度的变化情况。可见，随着酸浓度的增加，模拟酒样的阻抗谱虚部值在减小。乙酸与乳酸均为弱电解质，在乙醇−水体系中发生电离，导致体系中带电粒子数目增多。带电粒子在电极与溶液界面的转移速度加快，使溶液电导率增大，阻抗谱虚部值减小。模拟白酒经过回流处理后，加速了体系的组装过程。此时由于溶液中组装体的存在，导致整个体系的偶极矩增大，介电常数增加。而介电常数与阻抗谱虚部成反比，与回流前的一组相比，回流后溶液体系的阻抗谱虚部值整体减小。图 4b 显示，回流处理之前，随着酯浓度的增加，模拟酒样的阻抗谱虚部值呈现减小趋势。酯具有疏水性，在溶液中会优先与乙醇发生组装，导致乙醇−水组装体结构被破坏。此时体系中未组装的水分子增多，水分子电离产生的带电离子数目也随之增加，从而使得阻抗谱虚部随酯的浓度增加而减小。经回流处理后，组装程度变高，乙醇−乙酸乙酯组装体结合更紧密。此时，酯浓度的增加亦不再能影响水的电离平衡。阻抗谱所反馈的是酯自身的信号特征，即酯浓度越大，模拟酒样的阻抗谱虚部相应增大。图 4c 则揭示了正丙醇浓度对乙醇−水组装体阻抗谱信号的影响。在回流处理前后，正丙醇浓度的变化并没有使乙醇−水组装体的阻抗谱信号顺序发生改变。即正丙醇浓度增大时，模拟酒样的阻抗谱虚部随之增大。正丙醇在乙醇−水体系中同时表现出亲水性和疏水性，它既能与水分子进行组装，又能与乙醇分子进行组装。回流处理后，所有组装体的组装程度均得到促进，而阻抗谱的信号顺序则保持不变。



(a)含乙酸与乳酸



(b)含乙酸乙酯与乳酸乙酯

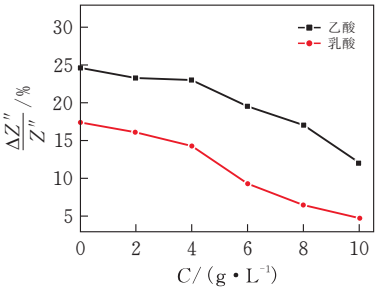


(c)含正丙醇与异戊醇

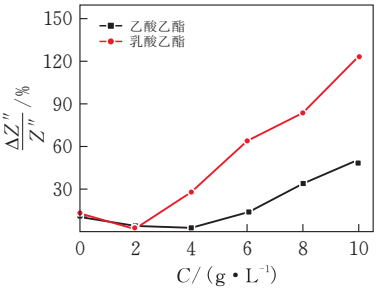
图 4　阻抗谱虚部随风味物质的浓度的变化

在回流处理前，随着异戊醇浓度增加，模拟酒样的阻抗谱虚部呈现减小趋势。异戊醇水溶性差，在体系中会夺取原本与水结合的乙醇分子，形成新的组装体。这导致自由水分子数目增加，水的电离程度加剧，进而使得阻抗谱虚部减小。经回流处理后，体系中的乙醇与异戊醇组装程度显著提高。此时，异戊醇浓度的改变已无法影响水的电离。阻抗谱所

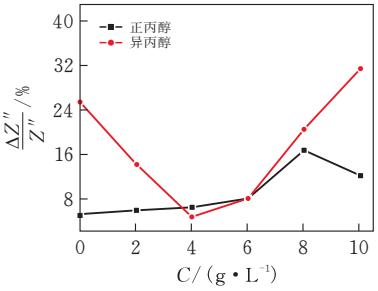
反馈的是异戊醇自身的信号特征，即异戊醇浓度越大，模拟酒样的阻抗谱虚部值也相应增大。



(a)含乙酸与乳酸



(b)含乙酸乙酯与乳酸乙酯



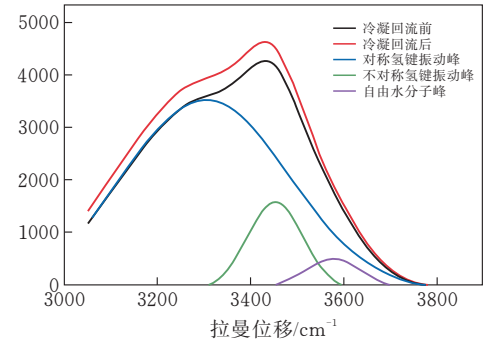
(c)含正丙醇与异戊醇

图 5 阻抗谱虚部变化率随风味物质含量的变化

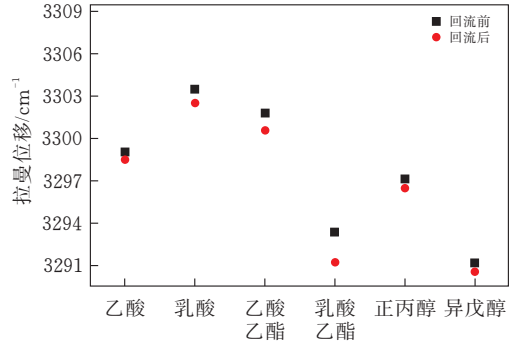
为更直观地分析风味物质的浓度对阻抗谱虚部值变化程度的影响，我们以阻抗谱虚部值的变化率为纵坐标，风味物质浓度为横坐标对数据进行绘图(图 5)。在图 5 中，风味物质浓度在 2～10 g/L 范围内，且酸类浓度越大，对于阻抗谱虚部值变化的影响越小。这表明酸浓度越大对于体系发生自组装行为的促进程度越高；而酯类浓度越大，对阻抗谱虚部值变化的影响越大。在乙醇−水二元体系中，由于酯类的疏水性，回流处理前酯类在体系中无法混合均匀，回流处理后，各组分混合均匀，且组装程度加剧。但需要注意的是，实际上白酒都需经过蒸馏冷凝，因此该模拟酒样的结果可能不同于真实酒样。

2.3 模拟酒样拉曼光谱分析

拉曼光谱可提供水分子间和分子内振动模式的直接信息[17]。为了进一步描述共混体系中氢键的相互作用，采用拉曼光谱法测定了添加不同风味物质的模拟酒样。图 6a 显示了在 3057～3800 cm^{-1} 范围内乙酸−乙醇−水共混溶液中水的拉曼光谱信号。对原始数据进行高斯分峰后，产生了 3 个峰[18]：在 3286 cm^{-1} 处的峰由对称氢键振动产生；在 3434 cm^{-1} 处的峰由不对称氢键振动产生；在 3580 cm^{-1} 处的峰由自由水分子振动产生。图 6b 表明，经回流处理后，含有不同风味物质的体系中，不对称拉曼氢键振动峰均发生了不同程度的红移，且移动幅度在 0.5～2.2 cm^{-1} 间。在自组装过程中，氢键作为连接分子的桥梁，限制了对称羟基的拉伸振动频率，最终导致对称羟基的所有振动能级的降低，能级跃迁过程中释放能量也随之减少。因此，拉曼峰向长波方向移动(红移)[19]。并且体系中形成的氢键数量越多，红移幅度也相应地越大。



(a)含有乙酸模拟白酒的拉曼光谱



(b) 3250 cm^{-1} 的氢键峰的拉曼位移

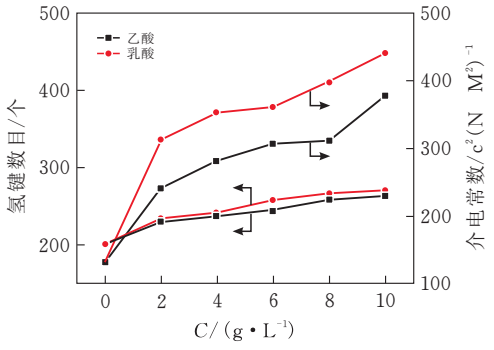
图 6 拉曼光谱和拉曼位移

2.4 分子动力学模拟

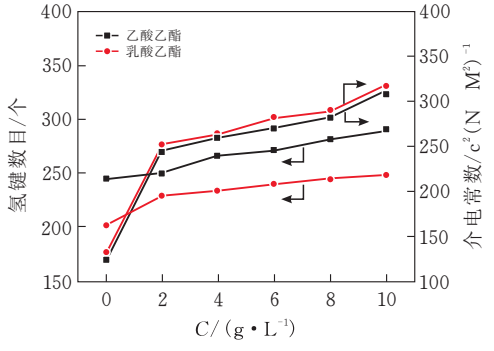
介电常数的变化为溶液中自组装过程的程度提供了有力揭示。当介电常数增大时，意味着体系中分子的有序程度也随之提升。氢键，作为自组装过程的核心驱动力[13]，在其中发挥着至关重要的作用。为深入研究这一过程，采用分子动力学模拟方法，对体系中介电常数和氢键数目的变化进行了计算与分析。

介电常数的变化揭示了溶液中自组装过程的程度：介电常数越大，体系中分子的有序程度就越高。氢键是自组装过程的驱动力[13]。采用分子动力学模拟方法，对体系中介电常数和氢键数目的变化进行了分析和计算。

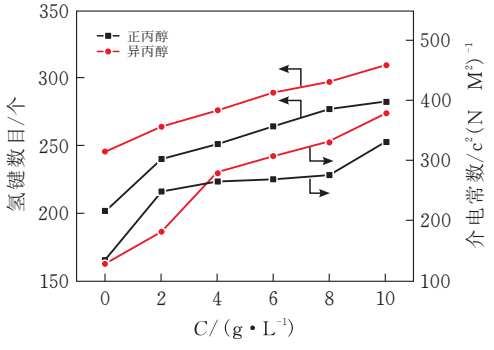
计算结果表明，两亲性风味物质在体系中的自



(a)含乙酸与乳酸



(b)乙酸乙酯与乳酸乙酯



(c)正丙醇与异戊醇

图 7　氢键数目与介电常数随风味物质浓度的变化

组装行为，促进了更有序、更紧密的风味化合物−乙醇−水分子团簇的形成。这一自组装过程不仅提高了体系中氢键的稳定性，还最终导致了含有风味物质体系中氢键数目的增加。笔者认为，这些风味物质的加入，有效促进了整个体系的自组装进程，增强了混合体系中的氢键强度。这一计算结果与上述表征结果高度一致，进一步验证了研究结论。

图 7 显示，体系的介电常数随风味物质浓度的增加而增大。介电常数与分子的电离程度有关。在含酸体系中，乳酸的介电常数高于乙酸；而在含酯体系中，乳酸乙酯的介电常数大于乙酸乙酯。两种醇体系的介电常数值无显著差异。

此外，体系中氢键的数量也随着风味物质浓度的增加而增加。酯类分子因其含有多个含氧基团，既可作为氢键受体，又可作为供体，因此能更大程度地参与自组装过程。正因如此，含酯体系的氢键数目最多。

计算结果表明，两亲性风味物质在体系中的自组装行为，促进了更有序、更紧密的风味化合物−乙醇−水分子团簇的形成。这一自组装过程不仅提高了体系中氢键的稳定性，还最终导致含有风味物质体系中的氢键数目增加。因此，这些风味物质的加入促进了整个体系的自组装过程，提高了混合体系中的氢键强度。

3　结束语

本文采用多种分析方法，对含有不同风味物质的样品进行了详细表征。AFM 的观测结果显示，自组装后的团簇在粒径和高度上均有所增大，从而证实了自组装行为确实起始于小曲白酒生产过程中的蒸馏冷凝阶段。由于该过程中急剧的相变作用，分子间产生了强烈的相互作用力，导致两亲性风味物质在氢键的驱动下发生自组装行为。电化学阻抗谱(EIS)的分析进一步表明，经蒸馏和冷凝处理后，白酒中自组装团簇偶极矩增大。同时，拉曼光谱的红移现象也证明了自组装过程中氢键强度的增加。此外，分子动力学计算结果显示，随着自组装过程的进行，体系的介电常数和氢键数目均呈现逐渐增加的趋势，这与电化学抗阻和拉曼光谱的实验结果一致。

[参　考　文　献]

[1] 江威，王路瑶，张宗杰，等. 清香型小曲白酒酒醅中乳酸菌的筛选鉴定及其发酵特性研究[J]. 中国酿造，2022，41：57-63.

[2] VESKOVIĆA，BAJUK-BOGDANOVIĆD，ARION V B，et al. Spectroscopic Characterization of the Binding and Release of Hydrophilic，Hydrophobic and Amphiphilic Molecules from Ovalbumin Supramolecular Hydrogels[J]. Gels，2022，9：14.

[3] WANG L，FAN S，YAN Y，et al. Characterization of potent odorants causing a pickle-like off-odor in moutai-aroma type baijiu by comparative aroma extract dilution analysis，quantitative measurements，aroma addition，and omission studies[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry，2020，68：1666-1677.

[4] 张杰，程伟，彭兵，等. 小曲清香型白酒研究概述[J]. 酿酒科技，2017，9：91-95.

[5] 笪雄志，郝小红，张旗，等. 油酸−甘油−无水乙醇共混体系与超临界 CO_2 的相平衡[J]. 中国油脂，2023，48：116-119.

[6] 高喜平，张兴刚，张帅，等. 膨胀阻燃剂的分布对 PBS/TPU 共混物阻燃性能的影响[J]. 化工新型材料，

2023，51：173-177.
[7] 杨帆，粟俊华，胡亚坤，等. 环氧封端聚苯醚/环氧树脂共混体系的固化动力学研究[J]. 塑料科技，2023，51：54-58.
[8] 李树材，胡汉林，张美秋，等. 热处理对 PB-1/PP 共混体系性能的影响[J]. 塑料科技，2011，39：49-52.
[9] PAN H，JIANG B，CHEN J，et al. Blend-modification of soy protein/lauric acid edible films using polysaccharides[J]. Food Chemistry，2014，151：1-6.
[10] OBOROCEANU D，WANG L，BRODKORB A，et al. Characterization of beta-lactoglobulin fibrillar assembly using atomic force microscopy，polyacrylamide gel electrophoresis，and in situ Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry，2010，58：3667-3673.
[11] WANG J，YANG X，YIN S，et al. Growth kinetics of amyloid-like fibrils derived from individual subunits of soy β-conglycinin[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry，2011，59：11270-11277.
[12] 谢伊莎，杨凤，刘庆庆，等. 超声提高预热鳕鱼蛋白分子柔性促自组装凝胶形成机制的研究[C]. 中国食品科学技术学会，2023：2.
[13] JIANG X，WAN D，ZHENG F，et al. Ionization equilibrium of water molecule dominated ethanol-water binary solution self-assemble [J]. Electrochemistry，2022，90：067007.
[14] NOSKOV S Y，LAMOUREUX G，ROUX B. Molecular dynamics study of hydration in ethanol-water mixtures using a polarizable force field[J]. Journal of Physical Chemistry B，2005，109：6705-6713.
[15] TOSHIO A. Functional implications of dynamic structures of intrinsically disordered proteins revealed by high-speed AFM imaging[J]. Biomolecules，2022，12：1876.
[16] OBEID S，GUYOMARC'H F，TANGUY G，et al. The adhesion of homogenized fat globules to proteins is increased by milk heat treatment and acidic pH：Quantitative insights provided by AFM force spectroscopy[J]. Food Research International，2020，129：108847.
[17] JYOTI B，TONANNAVAR J，TONANNAVAR J J. IR，Raman spectroscopic，DFT，AIM and NCI characterization of O-H⋯O/π⋯πbonds in dimer and trimer species as computed from MD simulations in water for Protocatechuic acid[J]. Journal of Molecular Structure，2024，1299：137077.
[18] LI F，MEN Z，LI S，et al. Study of hydrogen bonding in ethanol-water binary solutions by Raman spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part A，2017，189：621-624.
[19] SHEPPARD N. Raman Principles[J]. Nature，1972，238：234.

Assembly Mechanism of Xiaoqu Baijiu in the Distillation and Condensation Stage

ZHENG Yulin[1]，JIANG Xinyue[2]，LIU Ruicong[1]，JIANG Guodong[3]，WAN Duanji[4]，XIE Yuqun[1]
(1 *School of Bioengineering and Food Science，Hubei Univ. of Tech.，Wuhan* 430068，*China*；
2 *State Key Laboratory of Water Resources and Hydropower Engin. Sci.，Wuhan Univ.，Wuhan* 430072，*China*；
3 *School of Materials and Chemical Engineering，Hubei Univ. of Tech.，Wuhan* 430068，*China*；
4 *School of Civil Engin.，Architecture and Environment，Hubei Univ. of Tech.，Wuhan* 430068，*China*)

Abstract：The presented work proposed the self assembly of amphiphilic in Xiaoqu Baijiu occurs at the distillation and condensation stage of Chinese Baijiu production for the first time. Such phenomena is similar with the self-assembly accompanied with an entropy increase after thermal treatment of amphiphilic mixed system. Hydrogen-bonding interactions prompt the formation of molecular clusters in the system. Herein，the variation of dipole moment，hydrogen bond strength and cluster morphology in Xiaoqu Baijiu were characterized via electrochemical impedance spectroscopy，Raman spectroscopy，atomic force microscopy and molecular dynamics simulation. The effects of major aroma substances on the self-assembly of Xiaoqu Baijiu were systematically investigated. Ethyl lactate had the strongest effect on resulted self-assembled clusters. The molecular mechanism of the self-assembly of amphiphilic aroma in Xiaoqu Baijiu was explored in depth for the first time，which contributes novel insights and analytical approaches for understanding the aging mechanism of Baijiu on the molecular level.

Keywords：Xiaoqu Baijiu；amphiphilic aroma substances；distillation condensation；self-assembly；hydrogen bond；dipole moment

[责任编校：张 众]