

包装材料阻隔性能对黄酒风味的影响

胡健^{1,2}, 黄媛媛², 刘桂孝¹, 刘双平¹, 毛健^{1*}

(¹江南大学食品学院 粮食发酵工艺与技术国家工程实验室 江苏无锡 214122

²上海石库门酿酒有限公司 上海 201501)

摘要 中国市场上的黄酒普遍采用复合膜袋、玻璃瓶、陶瓷瓶、塑料桶及利乐枕等包装形式,不同包装材料的阻隔性能差异较大,对成品黄酒的风味产生不同的影响。为了检测不同包装材料中黄酒风味的变化情况,通过压差法,库仑计检测法,杯式法,红外传感器法,浊度检测法,固相微萃取法和酒精度、总酸、总糖、氨基酸态氮检测法对包装材料的氧气透过率和水蒸气透过率,黄酒的浊度,醇、酯、醛的含量和理化指标进行检测。经试验发现,复合膜的阻隔性能最差,氧气透过率和水蒸气透过率均很高分别为 $1\ 448\ \text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot 24\ \text{h}\cdot 0.1\ \text{MPa})$ 和 $2.09\ \text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\ \text{h})$ 。成品酒贮存 3~6 个月内,已经出现明显的风味损失,贮存 1 年后,出现大量沉淀。因此阻隔性能较差的包装材料不适合作为黄酒的包装使用。塑料桶的阻隔性能居中,氧气透过率虽较高,但水蒸气透过率较低。HDPE 塑料桶会加速酒体的氧化,使得浊度和多种挥发性物质含量上升,不利于保持风味的稳定性,货架期应设置在 1 年以内。利乐包、玻璃瓶和陶瓷瓶的阻隔性能较好,氧气透过率和水蒸气透过率均较低。贮存 1 年后,沉淀较少,且黄酒风味含量保持相对稳定。对贮存 1~17 年的玻璃瓶包装产品进行了理化指标和风味分析,产品品质良好,仍然适合饮用。黄酒中大部分风味物质含量保持稳定,但在微溶氧的影响下,醛类化合物的含量上升,说明黄酒贮存在玻璃容器中,也发生陈酿的变化。

关键词 黄酒; 包装材料; 风味; 货架期; 氧气透过率

文章编号 1009-7848(2023)11-0246-08 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.11.024

黄酒是我国传统发酵酒,已有五千多年的饮用历史,最早可追溯到新石器时代^[1]。陶坛是黄酒考古的重要证据,在古代长期应用于黄酒的酿造、陈酿贮存及饮用等多个环节^[2]。1950 年后,黄酒行业才逐渐引入玻璃瓶代替陶坛。上世纪 70 年代,我国第 1 条年产万吨的黄酒新工艺流水线的建立,标志着玻璃容器成为成品黄酒运输、销售的主要包装形式^[3]。此后,随着人民群众消费的升级和需求的差异化,黄酒的包装变得更加丰富,除各种类型的玻璃瓶外,还增加了复合膜包装、塑料桶包装、利乐枕包装、金属罐包装、陶瓷包装等^[4]。

食品风味的保质期很容易受到包装容器的影响,大部分普通食品都是要求包装材料的阻隔性能越高越好。黄酒企业一般根据包装材料的基本性质,设置合理的保质期或最佳风味期^[5]。一方面,

通过灌装及杀菌工艺的控制,确保成品酒灌装到不同的容器后,在货架期内能满足食用安全标准,不会出现生物性变质、包装破损污染等问题^[6];另一方面,成品酒的基本理化指标虽基本不发生变化,但酒的风味会受氧、光照等因素产生变化^[7],影响饮用舒适度。此外,黄酒中的溶解氧可与多糖、蛋白质和单宁等作用形成氧化沉淀^[8],影响外观。有研究表明,黄酒的陈酿等生产过程中,由于容器材料不同,因此对黄酒的风味和质量会产生明显的影响^[9]。黄酒的风味变化受诸多因素的影响,尤其是需要微量的氧气对黄酒的风味起到催化老熟的作用^[10],这个特点明显区别于普通食品的隔氧需求。目前,市场上成品黄酒的货架期一般为 1~10 年^[11],国标 GB 7718-2011《预包装食品标签通则》中规定酒精度大于等于 10% vol 的酒类产品可以免除标示保质期^[12]。此外,在中国传统消费习惯中,消费者普遍认为黄酒越放越陈、越陈越香,在实际生活中也存在家庭长时间藏酒的文化习惯^[13],黄酒超过保质期很多年后还会进行饮用。

本试验中采用的 5 种黄酒包装材料,覆盖了市场上大部分黄酒的包装形式。通过杀菌工艺的

收稿日期: 2022-11-09

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31701593,31771968);
国家重点研发计划项目(2018YFD0400401);中央
高校基本科研业务费专项资金资助项目(2050205)

第一作者: 胡健,男,硕士生

通信作者: 毛健 E-mail: maojian@jiangnan.edu.cn

控制,使得以上各类包装材料的黄酒,在贮存过程中,不会发生酸败等理化指标的变化。然而,各类包装材料的材质不同,尤其是包装的阻隔性能差异较大,对于黄酒的风味可能会产生较大的影响^[4]。本文分析货架期内,不同的包装材料阻隔性能对黄酒风味的影响,以期为黄酒产品设置合理的最佳风味期提供参考依据。此外,探究保质期外玻璃瓶包装黄酒的风味变化规律。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

无水乙醇、氢氧化钠、亚铁氰化钾、无水氯化钠,均为分析纯级,甲醇、正丙醇、异丁醇、异戊醇、 β -苯乙醇、甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸异戊酯、乳酸乙酯、丁二酸二乙酯、乙醛、乙缩醛、异戊醛、糠醛、苯甲醛,均为色谱纯级,上海安谱实验科技股份有限公司。

试验采用上海石库门酒厂提供的黄酒进行测试,将同一批黄酒分别采用400 mL的LDPE 3层共挤复合膜(以下简称复合膜)、500 mL的玻璃瓶(螺旋盖封口)、500 mL的陶瓷瓶(木塞封口)、2.5 L的HDPE塑料桶(以下简称塑料桶,铝箔封口)及500 mL的利乐枕进行灌装,杀菌温度为85℃保持20 min,于室内阴凉处贮存。

1.2 仪器与设备

VAC-V2压差法气体渗透测试仪、OX2/230氧气透过率测试仪、W3/062水蒸气透过率测试仪、W3/230水蒸气透过率测试仪,济南兰光机电技术有限公司;Agilent 6890N气相色谱仪,配有DB-WAX 60 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m色谱柱,HP-7694E顶空进样器,美国Agilent公司;2100AN实验室浊度仪,美国哈希公司;旋涡混合器、超声波清洗器,瑞士万通公司;Metrohm 785电位滴定仪;Alcolyzer Wine酒精分析仪奥地利安东帕。

1.3 方法

委托济南兰光机电技术有限公司检测容器的氧气透过率。复合膜和利乐枕的检测方法依据GB/T 1038-2000《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法 压差法》,氧气透过率单位为 $\text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot 24\text{ h}\cdot 0.1\text{MPa})$;玻璃瓶、陶瓷瓶和塑料桶的检测方法依据GB/T 31354-2014《包装件和容器氧气透

性测试方法 库仑计检测法》,氧气透过率单位为 cm^3/d 。试验条件:温度23.0℃,湿度0% RH(相对湿度)。

委托济南兰光机电技术有限公司检测容器的水蒸气透过率。复合膜和利乐枕的检测方法依据GB/T 1037-1988《塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法 杯式法》,水蒸气透过量单位为 $\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{ h})$;玻璃瓶、陶瓷瓶和塑料桶的检测方法依据GB/T 31355-2014《包装件和容器水蒸气透过性测试方法 红外传感器法》,水蒸气透过率单位为 g/d 。试验条件:温度38.0℃,湿度90% RH。

浊度的检测方法:将未开封的黄酒使用涡旋振荡器混匀,并在超声波振荡5 min后,取30 mL倒入2100AN样品池中进行检测。反复测量3次浊度,取其平均值计算浊度。

采用色谱检测挥发性组分。柱温:起始柱温为40℃,保持8 min后以10℃/min的速率升温至230℃,并保持7 min;顶空条件:在20 mL顶空瓶内加入5 mL黄酒和1.5 g NaCl,混匀后在50℃下平衡30 min;检测器:FID,氢气40 mL/min,空气450 mL/min;检测器温度250℃;载气:高纯氮,流速1 mL/min;采用分流进样,分流比为1:1。

酒精度的检测方法:将黄酒样品经定性滤纸过滤后,取50 mL样品注入酒精分析仪的样品池,数值稳定后得到酒精度数值。

总酸、总糖和氨基酸态氮的检测方法参照国标GB/T 13662-2018《黄酒》。总酸和氨基酸态氮采用电位滴定仪自动酸碱滴定法测定。

2 结果与分析

2.1 包装材料阻隔性能的比较

分别采用两种方法测量5种材料的氧气透过率,并换算为标准温度和压力下的容器日氧气透过量,结果见表1。复合膜的日氧气透过量最高,塑料桶其次,利乐枕、玻璃瓶和陶瓷瓶的日氧气透过量均比较低。同时,分别采用两种方法测量5种材料的水蒸气透过率,并换算为标准温度和压力下的容器日水蒸气透过量,结果见表2。玻璃瓶、陶瓷瓶、利乐枕及塑料桶的日水蒸气透过量均要低于复合膜。从测试结果发现,复合膜的两项指标均比较高。

在黄酒灌装过程中,由于玻璃瓶和塑料桶一般采用螺纹口、铝塑片和铝盖密封,而陶瓷瓶采用硅胶塞或木塞密封。受容器封口密封性的影响,实

际的阻隔性能会下降,导致实际溶氧量和水蒸气挥发量升高。同时,在瓶或桶内液体的上方,均有一定量的空气,也会间接影响酒液的溶氧量。

表1 不同包装材料的氧气透过率

Table 1 Oxygen transmission rate of different packaging materials

包装材料	氧气透过率	容积/L	日氧气透过量/ $\mu\text{mol}\cdot\text{d}^{-1}$
复合膜	1 448 $\text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot 24\text{ h}\cdot 0.1\text{MPa})$	0.4	1 292.2
利乐枕	0.86 $\text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot 24\text{ h}\cdot 0.1\text{MPa})$	0.5	1.0
玻璃瓶	ND	0.5	ND
陶瓷瓶	ND	0.5	ND
塑料桶	3.53 cm^3/d	2.5	157.5

注:ND为未检出。

表2 不同包装材料的水蒸气透过率

Table 2 Water vapor transmission rate of different packaging materials

包装材料	水蒸气透过率	容积/L	日水蒸气透过量/ $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$
复合膜	2.09 $\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{ h})$	0.4	0.042
利乐枕	0.08 $\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{ h})$	0.5	0.002
玻璃瓶	ND	0.5	ND
陶瓷瓶	ND	0.5	ND
塑料桶	0.0099 g/d	2.5	0.0099

注:ND为未检出。

2.2 不同包装材料对黄酒货架期内浊度的影响

以上5种包装的黄酒,贮存1年后分别检测黄酒的浊度,结果见表3。其中,复合膜包装的黄酒浊度最高,利乐枕包装的黄酒浊度最低。两者的氧气透过率差异近千倍,说明溶氧会加速黄酒的沉淀,导致黄酒外观变差。

2.3 不同包装材料对黄酒风味物质的影响

2.3.1 不同包装材料对黄酒醇类物质含量的影响
变化 甲醇、乙醇、正丙醇、异丁醇、异戊醇和 β -苯乙醇等是黄酒中的主要醇类,在黄酒的品评中主要具有呈现醇香风味的作用^[15]。从表4可以看出,成品黄酒灌装在不同的包装材料中贮存1年后,使用利乐枕、玻璃瓶和陶瓷瓶作为包装材料对黄酒醇类风味的影响较小,各醇类物质的含量及占比没有明显差异,醇香风味未发生明显的变化;塑料桶包装的黄酒贮存1年后,甲醇含量变化显著($P<0.05$),相较于贮存前的提高了69.22%,其余醇类物质含量则没有明显变化;以复合膜包装的黄酒贮存一年后,醇类总含量略有下降(降低4.65%),其余醇类物质总含量没有明显变化($P>$

表3 不同包装材料对黄酒浊度的影响

Table 3 Effects of different packaging materials on turbidity of Huangjiu

包装材料	浊度/NTU
复合膜	2.12 \pm 0.21
利乐枕	0.49 \pm 0.11
玻璃瓶	0.82 \pm 0.17
陶瓷瓶	0.68 \pm 0.15
塑料桶	1.11 \pm 0.23

0.05)。试验结果表明,以复合膜和塑料桶作为包装材料对货架期内黄酒醇类物质含量有一定影响。

2.3.2 不同包装材料对黄酒酯类物质含量的影响

酯类物质在黄酒香气中的含量比较高,是黄酒酒香的重要组份^[16]。从表5酯类物质的含量变化来看,使用利乐枕、玻璃瓶和陶瓷瓶作为包装材料对黄酒酯类含量的影响较小,各种酯类物质含量几乎保持不变。然而,以复合膜和塑料桶作为包装材料的样品,部分酯类物质(甲酸乙酯和乙酸乙酯)的含量出现了明显变化。以复合膜为包装的黄

酒,贮存 1 年后,甲酸乙酯含量下降了 32.26%,乙酸乙酯的含量下降了 92.56%,且未检出乙酸异戊酯。以塑料桶为包装的黄酒则相反,这 2 类酯类物质的含量出现了明显的上升,乙酸异戊酯的含量

提高了 22.86%,乙酸乙酯的含量提高了 43.39%,甲酸乙酯的含量提高了 185.48%。试验结果表明,以复合膜和塑料桶作为包装材料对货架期内黄酒中酯类物质含量影响显著。

表 4 不同包装的黄酒贮存前、后醇类物质含量变化(mg/L)

Table 4 Changes of alcohol content in different packages of Huangjiu before and after storage (mg/L)

醇类物质	贮存前	贮存 1 年后				
		复合膜	玻璃瓶	陶瓷瓶	塑料桶	利乐枕
甲醇	9.13 ± 0.75 ^b	8.92 ± 0.31 ^b	9.19 ± 0.52 ^b	9.22 ± 0.75 ^b	15.45 ± 1.13 ^a	9.17 ± 0.66 ^b
正丙醇	30.31 ± 2.33 ^a	28.82 ± 2.61 ^a	30.97 ± 1.14 ^a	29.45 ± 2.27 ^a	30.61 ± 3.15 ^a	29.77 ± 1.08 ^a
异丁醇	157.08 ± 10.15 ^a	142.68 ± 9.67 ^a	152.11 ± 8.01 ^a	154.27 ± 12.16 ^a	155.79 ± 9.94 ^a	161.30 ± 13.71 ^a
异戊醇	224.38 ± 20.37 ^a	215.14 ± 16.40 ^a	217.25 ± 12.85 ^a	225.96 ± 19.8 ^a	219.43 ± 11.68 ^a	222.49 ± 15.50 ^a
β-苯乙醇	85.14 ± 7.22 ^a	86.95 ± 6.76 ^a	82.71 ± 5.78 ^a	83.88 ± 4.57 ^a	80.58 ± 5.16 ^a	83.14 ± 7.98 ^a
醇类合计	506.04 ± 16.10 ^a	482.51 ± 24.51 ^a	492.23 ± 19.57 ^a	502.78 ± 25.34 ^a	501.86 ± 32.78 ^a	505.87 ± 23.63 ^a

注:结果用 3 个独立试验的平均值±标准差表示,同行不同字母表示有显著性差异($P < 0.05$),下同。

表 5 不同包装的黄酒贮存前、后酯类物质含量变化(mg/L)

Table 5 Changes of esters content in different packages of Huangjiu before and after storage (mg/L)

酯类物质	贮存前	贮存 1 年后				
		复合膜	玻璃瓶	陶瓷瓶	塑料桶	利乐枕
甲酸乙酯	0.62 ± 0.12 ^b	0.42 ± 0.07 ^b	0.68 ± 0.08 ^b	0.67 ± 0.11 ^b	1.77 ± 0.24 ^a	0.63 ± 0.07 ^b
乙酸乙酯	33.72 ± 2.18 ^b	2.51 ± 0.71 ^c	33.47 ± 2.11 ^b	34.1 ± 1.74 ^b	48.35 ± 3.08 ^a	33.96 ± 2.27 ^b
乙酸异戊酯	0.35 ± 0.05 ^a	ND ^a	0.31 ± 0.02 ^a	0.33 ± 0.03 ^a	0.43 ± 0.01 ^a	0.35 ± 0.01 ^a
乳酸乙酯	132.29 ± 9.88 ^a	128.63 ± 6.27 ^a	131.18 ± 10.97 ^a	133.87 ± 10.02 ^a	130.29 ± 7.96 ^a	133.41 ± 12.03 ^a
丁二酸二乙酯	1.30 ± 0.21 ^a	1.25 ± 0.13 ^a	1.31 ± 0.17 ^a	1.32 ± 0.09 ^a	1.29 ± 0.14 ^a	1.31 ± 0.05 ^a
酯类合计	168.28 ± 14.35 ^a	132.81 ± 12.77 ^b	166.94 ± 12.65 ^a	170.29 ± 15.64 ^a	182.13 ± 15.47 ^a	169.66 ± 12.81 ^a

2.3.3 不同包装材料对黄酒醛类物质含量的影响

醛类物质的含量虽然比较低,但作为黄酒的重要风味组分,是反映酒体老化等氧化反应的一类重要指标^[17]。如表 6 所示,不同包装的成品黄酒贮存 1 年后,醛类化合物的含量差异显著($P < 0.05$)。

以复合膜包装的黄酒,醛类化合物总含量提高了 22.21%,其中乙醛和乙缩醛含量分别提高了 33.33%和 19.32%,而异戊醛、糠醛及苯甲醛的含量显著降低($P < 0.05$),分别降低了 66.67%,32.39%和 76.83%。以塑料桶包装的黄酒,醛类化合物总含量

表 6 不同包装的黄酒贮存前、后醛类物质含量变化(mg/L)

Table 6 Changes of aldehydes content in different packages of Huangjiu before and after storage (mg/L)

醛类物质	贮存前	贮存 1 年后				
		复合膜	玻璃瓶	陶瓷瓶	塑料桶	利乐枕
乙醛	12.93 ± 1.15 ^c	17.24 ± 0.32 ^b	14.70 ± 1.46 ^{bc}	14.21 ± 1.26 ^c	20.63 ± 2.14 ^a	13.36 ± 1.15 ^c
乙缩醛	0.88 ± 0.05 ^b	1.05 ± 0.11 ^b	0.94 ± 0.07 ^b	0.91 ± 0.06 ^b	1.61 ± 0.13 ^a	0.91 ± 0.07 ^b
异戊醛	0.24 ± 0.02 ^a	0.08 ± 0.01 ^b	0.41 ± 0.02 ^a	0.32 ± 0.03 ^a	0.55 ± 0.01 ^a	0.25 ± 0.02 ^a
糠醛	0.71 ± 0.07 ^a	0.48 ± 0.03 ^b	0.78 ± 0.05 ^a	0.77 ± 0.07 ^a	0.75 ± 0.03 ^a	0.69 ± 0.05 ^a
苯甲醛	0.82 ± 0.05 ^a	0.19 ± 0.01 ^b	0.85 ± 0.08 ^a	0.84 ± 0.08 ^a	0.91 ± 0.02 ^a	0.79 ± 0.06 ^a
醛类合计	15.58 ± 0.66 ^c	19.04 ± 0.91 ^b	17.68 ± 1.82 ^{bc}	17.05 ± 1.12 ^{bc}	24.45 ± 2.34 ^a	16.00 ± 1.71 ^{bc}

提高了 56.93%,各种醛类物质含量都出现了明显的增加。其中,乙醛和乙缩醛含量显著提高($P < 0.05$),分别提高 59.55%和 82.95%。以玻璃瓶、陶瓷瓶包装的黄酒,醛类物质的含量均略有升高,分别升高 13.48%和 9.44%,且各组分变化趋势较为一致。其中,乙醛、异戊醛含量升高超过 10%,乙缩醛、糠醛和苯甲醛的含量升幅均小于 10%。以利乐枕包装的黄酒贮存 1 年后,醛类含量与各组分占比基本稳定不变。试验结果表明,以复合膜包装和塑料桶包装的黄酒醛类物质含量显著增加。

2.4 保质期内聚乙烯包装成品黄酒的风味变化规律

黄酒行业使用的聚乙烯包装材料,主要分为低密度聚乙烯(LDPE)和高密度聚乙烯(HDPE)。其中 3 层共挤复合膜包装(以 LDPE 为主)的产品保质期一般为 1 年,(HDPE)塑料桶的产品保质期一般为 2 年。通过以上对比试验发现,这 2 种包装的黄酒在贮存 1 年后酯类和醛类组分已经发生明显变化。进一步分析 1 年贮存时间内,2 种包装形式的黄酒中酯类和醛类物质含量的变化规律,结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出,复合膜和塑料桶包装的黄酒贮存 3 个月内,总酯及总醛含量变化幅度较小。然而,贮存 3~6 个月内酯类和醛类物质含量均变化显著。特别是复合膜包装的黄酒,酯类物质的含量下降显著($P < 0.05$),风味出现较大损失,说明复合膜包装的黄酒,由于氧气透过率和水蒸汽透过率较高,醛类物质受氧化而升高,同时低沸点的风味组分如酯类等受挥发而降低。因此,复合膜包装的黄酒货架期短,不适合于黄酒行业使用。塑料桶装黄酒中醛类物质和酯类物质含量显著上升($P < 0.05$),说明该包装的氧气透过率较高而水蒸汽透

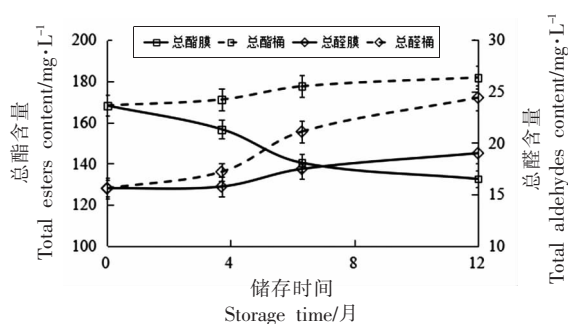


图 1 复合膜及塑料桶包装的黄酒的总酯及总醛含量变化

Fig.1 Changes of total esters and total aldehydes content of Huangjiu packed with composite film and plastic barrel

过率较低,促进了黄酒中风味物质的氧化反应和酯化反应。因此,塑料桶包装不利于保持黄酒品质的稳定,货架期也不宜过长。

2.5 保质期外玻璃瓶包装成品黄酒的风味变化规律

中国市场上的主流中高档黄酒产品,一般采用玻璃瓶或陶瓷瓶进行包装,并用螺旋盖或木塞进行密封。对酒厂保质期为 3 年的某一玻璃瓶包装产品(采用螺旋盖封口,生产日期从 2003 年至 2020 年的留样产品)在保质期内及保质期外的理化指标及风味组分变化规律进行分析。

通过表 7 风味组分分析发现,黄酒中大部分醛类物质的含量变化趋势相同,均随贮存时间的延长而增加,尤其是在装瓶后的前 3 年,含量增长较快,此后处于缓慢增长状态。研究发现瓶装成品黄酒与坛装原酒贮存过程中的醛类物质含量变化趋势接近^[9]。这可能是由于螺纹封口的密封性较差,使得溶氧增加,醇类物质发生氧化反应并转化为醛类,从而使得其含量增加^[18]。

表 7 贮存时间对玻璃瓶装黄酒中醛类物质含量的影响(mg/L)

Table 7 Effects of storage time on the content of aldehydes in Huangjiu in glass bottles (mg/L)

贮存时间/年	乙醛	异丁醛	乙缩醛	2-甲基丁醛	异戊醛	糠醛
0.3	18.91 ± 1.68 ^f	0.45 ± 0.05 ^e	1.61 ± 0.42 ^c	0.23 ± 0.01 ^b	0.51 ± 0.02 ^c	4.74 ± 0.24 ^d
1.0	26.84 ± 1.31 ^e	0.62 ± 0.03 ^b	2.26 ± 0.68 ^b	0.37 ± 0.02 ^b	0.88 ± 0.06 ^b	6.02 ± 0.31 ^{cd}
1.8	32.46 ± 2.70 ^d	0.67 ± 0.03 ^b	2.59 ± 0.18 ^b	0.41 ± 0.01 ^b	1.02 ± 0.09 ^b	7.36 ± 0.54 ^c
3.7	36.61 ± 2.26 ^c	0.95 ± 0.05 ^a	2.86 ± 0.12 ^b	0.66 ± 0.05 ^b	1.26 ± 0.05 ^b	9.85 ± 0.69 ^b
10.0	47.07 ± 1.59 ^b	1.19 ± 0.10 ^a	3.47 ± 0.11 ^a	0.95 ± 0.08 ^a	1.67 ± 0.04 ^b	11.48 ± 0.88 ^{ab}
16.8	52.33 ± 2.64 ^a	1.24 ± 0.74 ^a	3.63 ± 0.38 ^a	1.03 ± 0.05 ^a	2.15 ± 0.15 ^a	12.87 ± 1.73 ^a

从表 8 可以发现,即使贮存了 10 年以上,瓶装成品黄酒中大部分醇类物质和酯类物质的含量仍与贮存初始时期含量接近,说明玻璃瓶能很好的保证成品黄酒的中醇类物质的稳定。只有甲醇含量随贮存时间而显著增加($P < 0.05$),但远低于葡萄酒中甲醇的食品安全限量指标。此外,对各个

样品的理化指标进行了检测(表 9),各项指标变化很小,且符合黄酒国家标准。说明过了 3 年保质期后,采用玻璃瓶灌装的黄酒,其基本理化指标和食品安全指标不会受到明显影响,品质依旧适合饮用,能满足无保质期的要求。

表 8 贮存时间对玻璃瓶装黄酒中醇类和酯类物质含量的影响(mg/L)

Table 8 Effects of storage time on the content of alcohols and esters in Huangjiu in glass bottles (mg/L)

贮存时间/年	甲醇	正丙醇	异丁醇	异戊醇	β -苯乙醇	乙酸乙酯	乳酸乙酯
0.3	11.82 ± 1.01 ^e	20.92 ± 1.25 ^b	101.05 ± 8.79 ^a	121.08 ± 6.36 ^a	49.23 ± 1.15 ^{ab}	29.91 ± 1.03 ^d	84.72 ± 3.55 ^d
1.0	13.36 ± 1.51 ^d	21.43 ± 1.37 ^a	98.65 ± 4.58 ^{ab}	117.26 ± 1.12 ^b	42.75 ± 1.69 ^c	46.80 ± 1.17 ^{bc}	100.61 ± 6.42 ^b
1.8	16.99 ± 1.35 ^c	18.18 ± 1.20 ^c	81.96 ± 6.78 ^c	112.65 ± 6.03 ^{bc}	53.05 ± 3.57 ^a	40.01 ± 2.54 ^c	116.26 ± 10.21 ^a
3.7	16.16 ± 1.22 ^c	18.09 ± 0.98 ^c	86.85 ± 6.40 ^{bc}	117.94 ± 4.91 ^b	46.87 ± 3.59 ^b	56.86 ± 3.46 ^a	103.92 ± 8.28 ^b
10.0	20.47 ± 3.17 ^b	20.21 ± 1.47 ^b	95.98 ± 6.93 ^{ab}	106.33 ± 5.82 ^c	48.93 ± 4.09 ^{ab}	51.07 ± 4.22 ^b	117.38 ± 10.06 ^a
16.8	25.08 ± 1.38 ^a	19.93 ± 1.33 ^b	85.44 ± 5.20 ^{bc}	119.71 ± 7.14 ^b	54.47 ± 3.48 ^a	49.60 ± 3.80 ^b	95.17 ± 6.35 ^c

表 9 贮存时间对玻璃瓶装黄酒理化指标的影响

Table 9 Effects of storage time on the physical and chemical indexes of Huangjiu in glass bottles

贮存时间/年	酒精度/% vol	总酸/g·L ⁻¹	总糖/g·L ⁻¹	氨基酸态氮/g·L ⁻¹
0.3	12.05 ± 0.62 ^a	4.50 ± 0.21 ^b	28.03 ± 1.64 ^a	0.51 ± 0.03 ^a
1.0	12.11 ± 0.97 ^a	4.42 ± 0.14 ^b	27.27 ± 2.71 ^{ab}	0.53 ± 0.02 ^a
1.8	12.16 ± 0.78 ^a	4.79 ± 0.62 ^{ab}	28.89 ± 2.43 ^a	0.55 ± 0.04 ^a
3.7	12.28 ± 0.49 ^a	4.75 ± 0.37 ^{ab}	27.22 ± 1.51 ^{ab}	0.55 ± 0.03 ^a
10.0	11.95 ± 0.51 ^a	4.67 ± 0.28 ^{ab}	28.45 ± 2.38 ^a	0.55 ± 0.02 ^a
16.8	11.93 ± 0.81 ^a	5.17 ± 0.72 ^a	22.46 ± 1.79 ^b	0.57 ± 0.03 ^a

3 结论

目前国内市场上,传统成品黄酒的包装形式很丰富,除了主流的白色及棕色玻璃瓶包装外,有采用价格低廉的 LDPE 膜,也有采用高档,但是易破损的陶瓷瓶包装。同时,随着包装技术的进步,以及人们对于包装材料和环境、能耗的重视,开发了利乐枕、铝罐等新颖的包装方式^[9]。无论是新包装还是传统包装,主要作用是保证产品品质的稳定,以及在流通及贮存过程中的风味尽可能保持产品处于最佳风味期。

市场上普通使用的 LDPE 3 层复合膜一般都选择使用非阻隔类膜,其氧气透过率和水蒸气透过率均较高^[20]。从试验结果看,复合膜的氧气透过率是利乐枕的千倍,使得黄酒在较短的时间内,不仅乙醇等醇类物质被氧化为醛类,且出现大量的沉淀。同时,复合膜的水蒸气透过率较高,导致黄

酒的低沸点风味物质如乙酸乙酯由于挥发而出现明显的损失。因此,普通的低阻隔复合膜不适合用于黄酒的贮存。塑料桶的材质主要是 HDPE,其氧气透过率低于复合膜的材料(LDPE/LLDPE)^[21],且塑料桶厚度远高于复合膜,水蒸气透过率低于复合膜。因此 HDPE 塑料桶装黄酒风味组分虽损失较小,但酒体的风味氧化速度明显高于玻璃瓶、陶瓷瓶及利乐枕包装的酒,不易保持风味的稳定性,只适合于黄酒的短期贮存,货架期应设置在 1 年以内。利乐枕包装是采用液位下灌装,因此包装不存在顶隙,减少了包装内的氧气含量。同时,利乐枕的材料隔氧性能好,经贮存后的黄酒风味不易发生变化,且沉淀最少,适合于替代普通 3 层复合膜袋包装。利乐枕包装的黄酒能实现 1~2 年的保质期。另外,玻璃瓶包装的产品,经十多年的长时间贮存后,依然保留了较好的风味。这类玻璃瓶普

通采用螺旋盖封口,并不完全隔绝空气,从瓶口会有少量的氧进入,对于保持黄酒处于微氧化的陈酿状态有一定的帮助。因此,玻璃瓶包装的黄酒适合于长期贮存,无需标注保质期或最佳风味期,即使超过了保质期也能保证饮用品质。

参 考 文 献

- [1] MCGOVERN P E, ZHANG J, TANG J, et al. Fermented beverages of pre-and proto-historic China[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2014, 101(51): 17593-17598.
- [2] LIU L. Communal drinking rituals and social formations in the Yellow River valley of Neolithic China [J]. Journal of Anthropological Archaeology, 2021, 63: 101310.
- [3] 金尉兰. 文化遗产视角下的枫泾黄酒[J]. 文物鉴定与鉴赏, 2020(11): 158-160.
JIN W L. Fengjing Huangjiu from the perspective of cultural heritage[J]. Identification and Appreciation to Cultural Relics, 2020(11): 158-160.
- [4] REEVES M J, MALCOLM R. Packaging and the shelf life of wine. In food packaging and shelf life [M]. Boca Raton: CRC Press, 2009: 231-257.
- [5] PIERGIOVANNI L, LIMBO S. Packaging-food interactions in shelf life modeling. In Shelf Life Assessment of Food (Food Preservation Technology)[M]. Boca Raton: CRC Press, 2010: 199-246.
- [6] JACKSON R. Shelf life of wine. In the stability and shelf life of food[M]. 2nd ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2016: 311-346.
- [7] MOREIRA N, LOPES P, FERREIRA H, et al. Influence of packaging and aging on the red wine volatile composition and sensory attributes[J]. Food Packaging & Shelf Life, 2016, 8: 14-23.
- [8] 李敏, 韩惠敏, 耿敬章, 等. 黄酒的混浊沉淀及其控制研究进展[J]. 酿酒, 2019, 46(2): 31-35.
LI M, HAN H M, GENG J Z, et al. Turbid precipitation of yellow wine and its control[J]. Liquor Making, 2019, 46(2): 31-35.
- [9] 褚小米, 陶宏大. 浅谈黄酒包装容器的优缺点及创新[J]. 酿酒科技, 2014(2): 56-58.
CHU X M, TAO H D. Introduction to the advantages and disadvantages of different packing containers for Yellow Rice wine[J]. Liquor-Making Science and Technology, 2014(2): 56-58.
- [10] 胡健, 池国红. 黄酒中陈香物质来源的探讨[J]. 酿酒科技, 2012(2): 30-32.
HU J, CHI G H. Investigation on the source of aging substances in yellow rice wine[J]. Liquor-Making Science and Technology, 2012(2): 30-32.
- [11] 胡普信. 中国黄酒的科研现状及发展[J]. 中国酿造, 2008, 27(2): 4-6.
HU P X. Development trend and current technology situations of Chinese rice wine[J]. China Brewing, 2008, 27(2): 4-6.
- [12] 田卓, 屈菲, 薛伟锋, 等. 预包装食品标签常见问题及分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(4): 1048-1052.
TIAN Z, QU F, XUE W F, et al. Common questions and analysis of prepackaged food labelling[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(4): 1048-1052.
- [13] 李玫. 女儿红与花雕酒[J]. 中外酒业, 2019(20): 84-87.
LI M. Nu Er Hong and Shaoxing Hua Tiao Chiew [J]. Global Alinfo Beef Tech, 2019(20): 84-87.
- [14] 王乐, 闫宇壮, 方天池, 等. 新型食品包装材料研究进展[J]. 食品工业, 2021, 42(9): 259-263.
WANG L, YAN Y Z, FANG T C, et al. Research progress of new food packaging materials[J]. The Food Industry, 2021, 42(9): 259-263.
- [15] WANG J, YUAN C J, GAO X L, et al. Characterization of key aroma compounds in Huangjiu from Northern China by sensory-directed flavor analysis[J]. Food Research International, 2020, 134: 109238.
- [16] XU E B, LONG J, WU Z Z, et al. Characterization of volatile flavor compounds in Chinese rice wine fermented from enzymatic extruded rice [J]. Journal of Food Science, 2015, 80(7): 1476-1489.
- [17] 兰玉倩, 薛洁, 江伟, 等. 黄酒陈酿过程中主要成分变化的研究[J]. 中国酿造, 2011(5): 165-170.
LAN Y Q, XUE J, JIANG W, et al. Changes of the main components in the process of rice wine aging[J]. China Brewing, 2011(5): 165-170.
- [18] 刘迪, 张也, 兰义宾, 等. 干白葡萄酒瓶储过程香气物质变化及其与感官品质演变的相关性[J]. 中国食品学报, 2017, 17(4): 228-240.
LIU D, ZHANG Y, LAN Y B, et al. Evolution of volatile compounds and sensory in bottled white wines and their correspondence[J]. Journal of Chi-

- nese Institute of Food Science and Technology, 2017, 17(4): 228-240.
- [19] TRAJKOVSKA P A, DANILOSKI D D, D'CUNHA N M, et al. Edible packaging: Sustainable solutions and novel trends in food packaging[J]. Food Research International, 2021, 140: 109981-109981.
- [20] 张德鹏, 郭敏, 潘国元, 等. 提高 HDPE 阻隔性能的方法[J]. 合成树脂及塑料, 2011, 28(5): 68-72.
- ZHANG D P, GUO M, PAN G Y, et al. Methods of improving barrier properties of HDPE[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2011, 28(5): 68-72.
- [21] JAIME S B M, ALVES R M V, BÓCOLI P F J. Moisture and oxygen barrier properties of glass, PET and HDPE bottles for pharmaceutical products[J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2022, 71: 103330.

Effects of Barrier Properties of Packaging Materials on the Flavor of Huangjiu

Hu Jian^{1,2}, Huang Yuanyuan², Liu Guixiao¹, Liu Shuangping¹, Mao Jian^{*}

(¹National Engineering Laboratory for Cereal Fermentation Technology, School of Food Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu

²Shanghai Shikumen Wine Co. Ltd., Shanghai 201501)

Abstract In Chinese market, rice wine is generally packaged in composite film bags, glass bottles, ceramic bottles, plastic buckets and Tetra pak pillows. The barrier properties of different packaging materials are quite different, which have different effects on the flavor of the finished rice wine. In order to detect the change of flavor of rice wine in different packaging materials, the oxygen transmittance and water vapor transmittance of packaging materials, the turbidity of rice wine, the contents of alcohol, ester and aldehyde and the physicochemical indexes were detected by the pressure difference method, coulometer detection method, cup method, infrared sensor method, turbidity detection method, solid phase microextraction method and the detection methods of alcohol, total acid, total sugar and amino acid nitrogen. It was found that the composite membrane had the worst barrier performance, and the permeability of oxygen and water vapor were very high, which were $1\ 448\ \text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24\ \text{h} \cdot 0.1\ \text{MPa})$ and $2.09\ \text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\ \text{h})$, respectively. The finished wine had obvious flavor loss within 3-6 months of storage, and a large amount of precipitation appears after storage for 1 year. Therefore, packaging materials with poor barrier properties were not suitable for packaging rice wine. The barrier performance of the plastic drum was in the middle, the oxygen transmission rate was high, but the water vapor transmission rate was low. HDPE plastic bucket would accelerate the oxidation of the wine body, making the turbidity and the content of a variety of volatile substances rise, which was not conducive to maintaining the stability of the flavor, and the shelf life should be set within 1 year. Tetra pak, glass bottles and ceramic bottles had better barrier properties, and lower oxygen and water vapor transmission rates. After storage for 1 year, the precipitation was less, and the flavor content of rice wine remained relatively stable. The physical and chemical indexes and flavor of the glass bottle packaging products stored for 1-17 years were analyzed. The quality of the products was good and they were still suitable for drinking. The content of most flavor substances in rice wine remained stable, but the content of aldehyde compounds increased under the influence of slightly dissolved oxygen. This indicated that the rice wine is stored in glass containers, and the aging changes also occur.

Keywords Huangjiu; packaging material; flavor; shelf life; oxygen transmission rate