

三沟酒酿造副产物黄水中挥发性化合物的研究

张晓磊^{1,2}, 安红梅¹, 王志海³, 周 伟^{1,2}, 王世伟³, 尹建军^{1,2}, 宋全厚^{1,2}

(1. 中国食品发酵工业研究院, 北京 100027; 2. 国家食品质量监督检验中心, 北京 100027;

3. 辽宁三沟酒业有限责任公司, 辽宁 阜新 123100)

摘 要: 采用同时蒸馏萃取(SDE)和顶空-固相微萃取(HS-SPME)结合气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对三沟酒酿造副产物黄水中的挥发性组分进行了分析研究。采用 HS-SPME 和 SDE 方式分别获得 43 种和 35 种组分的定性结果, 两种方法的结果具有较好的一致性。验证了发酵副产物黄水对成品酒风味形成的贡献, 也为黄水的再利用及酿造过程的量化评价提供了有效方法。对样品提取方式、黄水中的定性组分与三沟酒香味组分的相关性作了研讨。

关键词: 同时蒸馏萃取; 顶空-固相微萃取; 气相色谱-质谱联用技术; 挥发性化合物; 黄水; 三沟酒
中图分类号: X797; O657.63; TS262.3; TS261.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2011)08-0099-05

Research on Volatile Compounds in Yellow Water--Byproduct in Sangou Liquor Production

ZHANG Xiaolei^{1,2}, AN Hongmei¹, WANG Zhihai³, ZHOU Wei^{1,2},

WANG Shiwei³, YIN Jianjun^{1,2} and SONG Quanhui^{1,2}

(1. China National Research Institute of Food and Fermentation Industries, Beijing 100027; 2. National Center for Food Quality Supervision and Testing, Beijing 100027; 3. Liaoning Sangou Liquor Co. Ltd., Fuxin, Liaoning 123100, China)

Abstract: The volatile compounds in yellow water (byproduct in Sangou liquor production) were analyzed by SDE+GC-MS and HS-SPME+GC-MS. 43 and 35 compounds were identified by HS-SPME and SDE respectively. The qualitative results had preferably consistency. The results could prove the contributions of yellow water to the flavor of product liquor and provide an effective approach for the reuse of yellow water and quantitative evaluation in liquor-making process. In this study, the extraction ways to the samples, and the correlations between qualitative compositions of yellow water and the flavoring components of Sangou liquor were discussed.

Key words: SDE (simultaneous distillation and extraction); HSPEM (headspace solid phase microextraction); GC/MS (Gas chromatography-mass spectrometry); volatile compounds; yellow water; Sangou liquor

白酒是我国传统的饮料酒, 风格独特, 文化内涵丰富, 也是世界六大蒸馏酒之一。白酒的生产历史悠久, 加之各地的地理、气候、水质、原料品种以及酿造工艺的差别, 形成了不同香型、不同流派、各具特色、百家争鸣的发展格局。三沟酒业作为东北的白酒企业, 以当地的红高粱为原料, 采用传统的老五甑工艺, 延用百年窖池进行发酵, 结合现代的老熟工艺和过滤灌装技术, 特别是巧妙地浓香型白酒生产中选用了酱香型白酒的高温堆积工艺, 创新浓香型白酒多粮配料, 采用高温回酒技术及双轮底技术, 增加所产酒的复合香味成分, 从而大幅度提高了三沟酒的内在品质, 酒体体现了酒香浓郁、入口绵甜、谐调丰满、落口爽净、余味悠长的特点。

收稿日期: 2011-06-24

作者简介: 张晓磊(1972-), 女, 北京人, 高级工程师, 硕士, 从事食品质量安全检验和研发工作, 以酒类风味物质分析见长, 多次参与食品安全突发事件应急工作, 参与科技部项目和国家标准制订, 发表论文数十篇。

优先数字出版时间 2011-07-25 地址 <http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20110725.0859.001.html?uid=>

黄水是在白酒发酵过程中多种酿酒微生物在窖池发酵过程产生的褐色粘稠液体, 渗于窖池底部, 是多种物质的混合物, 有特殊臭气味。其作为发酵副产物, 如果处理不好, 不仅影响蒸馏效果, 使酒质淡薄, 而且会对下一轮发酵产生不良影响。部分厂家将黄水作为废物直接排放, 对环境造成严重的污染。黄水中含有丰富的有机酸、酯、醇、醛等呈香呈味物质, 以及酒精、糖类、残余淀粉、腐殖质、酵母菌体的自溶物质、微生物菌体及活细胞, 尤其是含有大量经窖内特定环境长期驯养的有益微生物细胞。因此, 对于黄水的研究, 不仅对于判断发酵情况、指导生产、提高酒质等工艺控制具有重要意义, 还可为合理开发利用黄水资源提供技术依据。

近年来,中国食品发酵工业研究院、国家食品质量监督检验中心对黄水中挥发性物质进行了综合研究^[1],在此基础上,本文针对三沟酒独特的酿造工艺及副产物黄水的特点,优化了实验参数,分别采用同时蒸馏萃取(Simultaneous Distillation and Extraction, SDE)和顶空-固相微萃取(Headspace Solid Phase Microextraction, HS-SPME)两种样品预处理方式结合气相色谱-质谱联用技术(GC/MS)分别在黄水中获得了35种和43种化合物的定性结果,种类基本接近,可以相互确证,实现确切定性。通过与成品三沟酒香味组分的比较,发现成品酒中很多重要的香味组分均在黄水中出现,作为发酵副产物的黄水与成品酒具有较强的相关性,这些结果为黄水的再利用及三沟酒酿造过程的量化评价提供了有效手段。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

气相色谱-质谱联用仪,岛津 GC/MS-QP2010;同时蒸馏萃取装置,蒸馏烧瓶容积为500 mL;水浴氮吹仪;电子天平;可调式电热套;固相微萃取装置,美国 SUPELCO 公司,85 μ mPA 萃取头。

黄水由辽宁三沟酒业有限责任公司提供。

所用试剂均为分析纯,水为蒸馏水。

1.2 方法

1.2.1 同时蒸馏萃取方法

取50 mL黄水于同时蒸馏萃取装置中的样品瓶中,溶剂瓶中加入50 mL二氯甲烷,两边同时加热。调整加热套,使溶剂瓶保持温度在50℃左右,样品瓶温度保持在100℃左右,保持样品和溶剂的沸腾,萃取2 h,萃取结束后冷却15 min。收集同时蒸馏萃取装置中的二氯甲烷相,用无水硫酸钠干燥过夜后氮吹浓缩2倍,供GC-MS进样分析。

1.2.2 顶空-固相微萃取方法

取1 mL黄水于20 mL顶空瓶中,加入4 mL蒸馏水,用1.5 g NaCl饱和,旋紧瓶盖,涡旋5 min,将固相微萃取装置插入顶空瓶,在50℃水浴中保温萃取60 min,随后将萃取头取出,直接供GC-MS分析。

1.2.3 GC-MS分析条件

色谱条件:色谱柱为CP-WAX57CB毛细管柱(50 m $\times$ 0.25 mm i.d. $\times$ 0.2 μ m),柱温采用程序升温,初温35℃,保持3 min后以3℃/min升至80℃,再以9℃/min升至200℃,保持20 min。进样口温度为230℃,不分流进样1 min,载气为氦气。

质谱条件:MS电离方式为EI,电子能量70 eV,离子源温度230℃,质谱扫描范围50~500 amu,质谱分析用数据库为NIST05库。

2 结果与分析

2.1 样品前处理的选择与操作参数优化

黄水是固态法白酒生产过程中因酒醅在微生物作用下部分水分渗出而沉积在窖底的一种棕黄色、粘稠的浑浊液体,难以采用直接进样对黄水进行分析。本研究分别采用同时蒸馏萃取(SDE)和固相微萃取(SPME)方法对其进行挥发性成分的分析。SPME法简便、快速,样品不会被破坏,SPME与顶空(Headspace HS)进样方式结合对挥发性和半挥发性组分分析更具优势,但SPME对多组分分析存在显著的竞争吸附效应,因此,定量存在困难;相比而言,SDE法萃取时间略长,操作相对繁琐,但可以把样品中香味成分最大限度萃取出来,具有明显的富集、浓缩功能,且对高沸点组分萃取效率较高,还具有良好的重复性和较高的萃取量,可以获得较为满意的定量结果,但该方法采用高温蒸馏,会使某些化合物在高温下分解或相互反应生成新的化合物,也为化合物的定性造成一定的困难。综合考虑上述两种方式的优点,结合黄水的特点,本研究分别采用HS-SPME与SDE结合GC/MS对样品进行分析,为避免定性错误,将两种方式的定性结果进行比较,实现对各组分的准确定性,并利用SDE的结果,采用峰面积归一化法定量。

同时蒸馏萃取(SDE)方式常用的萃取溶剂有二氯甲烷、正戊烷、异戊烷、乙醚等,Chaintreau^[2]验证了二氯甲烷对于大部分芳香化合物来说是最有效的萃取溶剂,故本研究选用二氯甲烷作为萃取溶剂。同时蒸馏萃取中样品量对测定结果的影响也较为明显,笔者考察了样品用量分别为150 mL、100 mL以及50 mL对测定结果的影响,以GC-MS所鉴定的化合物种类及峰型等作为鉴定指标。当取样量为50 mL时,所得组分的峰型较好,分离效果理想,鉴定出的物质种类较全面。

萃取溶剂二氯甲烷的萃取温度及黄水的蒸馏温度对定性结果影响也较大,溶剂萃取温度越高,蒸馏速率越快,在冷凝管中溶剂占的比例越大,越有利于提高萃取效率,但是溶剂的萃取温度应与样品的蒸馏温度保持一定的动态平衡,最大限度地提高萃取效率,不浪费资源^[3]。二氯甲烷作萃取溶剂时,文献报道的水浴温度大多为40~60℃,本文将二氯甲烷的萃取温度保持在50℃(二氯甲烷沸点为39.8℃),黄水的蒸馏温度最终确定在100℃左右,这是因为,当黄水的蒸馏温度高于100℃时,虽然样品蒸馏较快,但长时间高温蒸煮会使黄水中的一些悬浮固形物沉积在烧瓶壁上,并且引入一些热反应引起的降解产物,如大量的甲酯类化合物,会造成定性结果的错误。当黄水蒸馏温度低于100℃时,一些高沸点的组分较难挥发,造成所测组分不全面,因此,本研究在同

时蒸馏过程中,尽可能保持黄水微沸状态。

顶空-固相微萃取(HS-SPME)的原理并不复杂,但要获得高灵敏度和良好的重复性并非易事,对此操作条件的优化就显得十分重要。本研究针对三沟黄水中的主要香味组分,对萃取时间、萃取温度、顶空瓶中样品体积等条件进行了考察。不同组分对上述条件改变时所产生的响应均有变化,综合考虑各种因素后,确定本研究的萃取条件为:取样 1 mL,用水稀释至 5 mL,50 °C 保温,萃取时间 60 min。

2.2 组分的分离与定性结果的确认

采用 SDE 和 HS-SPME 法在上述条件下分析黄水所获的色谱图分别见图 1 和图 2,利用 NIST05 谱库对各组分峰的 MS 图谱作检索,将可能的结果与 MS 标准图谱作比较,并结合组分峰的色谱保留规律加以确认。三沟酒黄水挥发性组分 HS-SPME-GC/MS 和 SDE-GC/MS 分析结果见表 1。

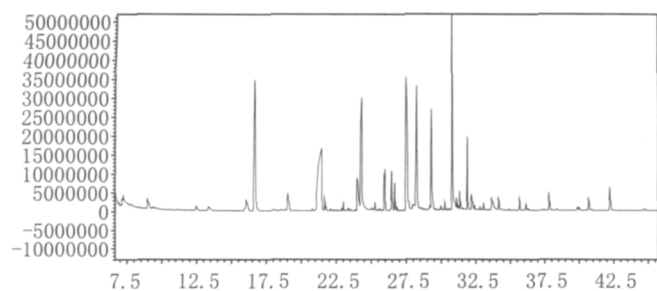


图 1 SDE-GC/MS 分析三沟酒黄水挥发性组分的总离子流色谱图

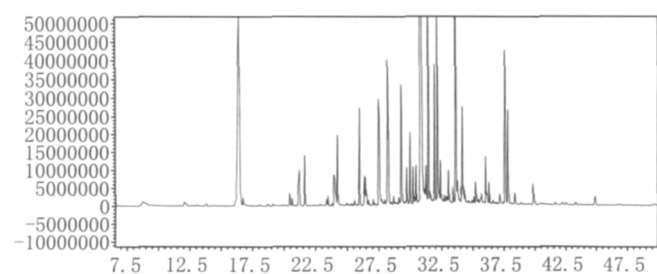


图 2 HS-SPME-GC/MS 分析三沟酒黄水挥发性组分的总离子流色谱图

由表 1 可以看到,绝大多数组分的匹配度超过 90%,其余也多在 80%以上。据此,采用 HS-SPME 方式共鉴定了 43 种组分,包括 3 种醇类,11 种酸类,18 种酯类,3 种芳香化合物,4 种酚类化合物,3 种呋喃类化合物以及 1 种吡嗪类化合物;采用 SDE 方式共鉴定了 35 种组分,包括 4 种醇类,9 种酸类,12 种酯类,3 种芳香化合物,4 种酚类化合物,2 种呋喃类化合物以及 1 种吡嗪类化合物。两种方法可准确定性组分种类,两种方法做的结果基本接近,不同组分略有差异,可相互确证,确保了定性的准确性。

2.3 分析组分与三沟酒酿造过程控制的相关性

从表 1 可以看出,三沟酒酿造副产物黄水中含量最高的化合物是酸类(48.09%),其次是酯类(33.252%),再次是呋喃类(11.53%)、芳香族化合物(3.52%)、醇类(2.29%)、酚类(1.27%)、吡嗪类(0.05%)。

三沟黄水中富含有机酸,采用 HS-SPME、SDE 两种方法均检出了乙酸、丁酸、己酸、戊酸、庚酸、辛酸等重要的有机酸,这些也是成品酒中重要的有机酸组成。HS-SPME 方法检出酸种类更多,除上述酸类,还包含壬酸、癸酸、月桂酸等沸点较高的有机酸,这是由于所选用的 PA 萃取头对酸类具有较强的吸附能力。

酯类是固态发酵法中非常重要的产物,是形成各种香型酒的重要物质,种类较多,大多以乙酯形式存在,具有水果样芳香和口味,使人产生喜悦感。我国名优白酒中以乙酸乙酯、己酸乙酯和乳酸乙酯等为主,其次是丁酸乙酯、戊酸乙酯等,其含量与白酒的品种和香型有关。酯类单体香因结构式中碳原子数量不同呈现出强弱不同的气味。含 1~2 个碳的酯类香气弱且持续时间短;含 3~5 个碳的具有脂肪臭,其在酒中含量不宜过多;含 6~12 个碳的香气浓,持续时间较长;13 个碳以上的酯类几乎没有香气;乳酸乙酯香气弱,但适量的乳酸乙酯会使白酒的口味有浓厚带甜的感觉^[4]。本研究采用 HS-SPME 法检出的酯类比 SDE 法略多,也说明 HS-SPME 法对挥发性组分的萃取效率较高,而 SDE 法在高沸点组分的分析上有其独特的优势。同时两种方法又都检测出己酸乙酯、乳酸乙酯等浓香型白酒中重要的组分,且含量为酯类中最高的。

三沟酒的黄水中呋喃类化合物较丰富,检测出糠醛和 5-甲基-2-呋喃、2-乙酰基呋喃这 3 种呋喃类物质,特别是糠醛含量较高,它们是重要的香味物质,尤其在酱香型酒中的含量较高。糠醛是由玉米、高粱、米糠等农副产品经酵母发酵或在稀酸催化多缩戊糖水解为戊醛糖,戊醛糖进一步脱水环化成糠醛而产生的,而其中的己糖生成羟甲基糠醛,进一步产生呋喃衍生物,醇类、脂肪烃等。三沟酒黄水中的呋喃类化合物含量较高,可能与其酿造工艺中选用了酱香型白酒高温堆积的独特工艺有关。

芳香族化合物在酒中具有明显的呈香作用,即使在酒中含量很少,也会具有较强的香味。在黄水中检测到的芳香族化合物包括 β -苯乙醇、苯甲醛、乙酸-2-苯乙酯等,其中, β -苯乙醇含量较高, β -苯乙醇、苯甲醛在成品酒中均检测到。有研究认为,白酒中芳香族化合物主要来源于玉米,也有研究认为,芳香族化合物一般来源于原料中氨基酸,如苯丙氨酸类化合物的降解。 β -苯乙醇是由于谷物中的苯丙氨酸在发酵过程中受酵母菌的氨基转移、脱羧后还原等作用而成的,由于其沸点较高而在蒸馏

表1 三沟酒黄酒挥发性组分HS-SPME-GC/MS和SDE-GC/MS分析结果

序号	化合物名称	含量(%)	匹配度(%)	
			SDE	SPME
醇类化合物		2. 29	/	/
1	正丁醇(1-Butanol)	0. 35	97	97
2	2-甲基-1-丁醇(1-Butanol, 2-methyl-)	0. 17	98	—
3	异戊醇(1-Butanol, 3-methyl-)	1. 23	96	—
4	正己醇(1-Hexanol)	0. 54	96	97
5	正辛醇(1-Octanol)	—	—	93
酯类化合物		33. 25	/	/
6	丁酸丙酯(Butanoic acid, propyl ester)	1. 11	85	84
7	戊酸乙酯(Pentanoic acid, ethyl ester)	0. 42	95	97
8	己酸乙酯(Hexanoic acid, ethyl ester)	14. 05	98	93
9	3-甲基-戊酸乙酯(Pentanoic acid, 3-methyl-, ethyl ester)	—	—	88
10	己酸戊酯(Hexanoic acid, pentyl ester)	—	—	81
11	庚酸乙酯(Heptanoic acid, ethyl ester)	0. 10	96	96
12	乳酸乙酯(Propanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester)	16. 23	85	81
13	2-羟基-丁酸乙酯(Butanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester)	—	—	97
14	辛酸乙酯(Octanoic acid, ethyl ester)	0. 06	83	95
15	2-羟基-4-甲基-戊酸乙酯(Pentanoic acid, 2-hydroxy-4-methyl-, ethyl ester)	—	—	92
16	丁二酸二乙酯(Butanedioic acid, diethyl ester)	—	—	95
17	苯乙酸乙酯(Benzeneacetic acid, ethyl ester)	0. 11	95	92
18	苯丙酸乙酯(Benzenepropanoic acid, ethyl ester)	0. 90	96	86
19	辛二酸二乙酯(Octanedioic acid, diethyl ester)	—	—	88
20	棕榈酸甲酯(Hexadecanoic acid, methyl ester)	—	—	95
21	棕榈酸乙酯(Palmitic acid, ethyl ester)	0. 08	93	92
22	油酸乙酯(Oleic acid, ethyl ester)	0. 03	90	90
23	亚油酸乙酯(Linoleic acid ethyl ester)	0. 01	86	94
24	亚麻酸乙酯(9,12,15-Octadecatrienoic acid, ethyl ester)	0. 15	95	—
酸类化合物		48. 09	/	/
25	乙酸(Acetic acid)	4. 06	96	96
26	丙酸(Propanoic acid)	1. 61	95	—
27	丁酸(Butanoic acid)	0. 30	95	91
28	2-甲基-丁酸(Butanoic acid, 2-methyl)	9. 89	86	84
29	戊酸(Pentanoic acid)	6. 74	88	85
30	4-甲基-戊酸(Pentanoic acid, 4-methyl)	0. 38	96	96
31	己酸(Hexanoic acid)	22. 16	90	92
32	庚酸(Heptanoic acid)	1. 36	97	83
33	辛酸(Octanoic Acid)	1. 59	98	80
34	壬酸(Nonanoic acid)	—	—	93
35	癸酸(Decanoic acid)	—	—	96
36	月桂酸(Dodecanoic acid)	—	—	95
芳香族化合物		3. 52	/	/
37	苯甲醛(Benzaldehyde)	0. 11	89	94
38	β-苯乙醇(Phenylethyl Alcohol)	3. 34	97	84
39	乙酸-2-苯乙酯(Acetic acid, 2-phenylethyl ester)	0. 07	93	97
酚类化合物		1. 27	/	/
40	4-甲基-愈创木酚(Phenol, 2-methoxy-4-methyl)	0. 18	94	91
41	苯酚(Phenol)	0. 36	98	97
42	4-乙基-愈创木酚(Phenol, 4-ethyl-2-methoxy)	0. 03	90	95
43	4-甲基-苯酚(Phenol, 4-methyl)	0. 70	96	97
呋喃类化合物		11. 53	/	/
44	糠醛(Furfural)	10. 29	89	97
45	5-甲基-2-糠醛(2-Furaldehyde, 5-methyl)	1. 24	97	92
46	2-乙酰基-呋喃(Ethanone, 1-(2-furanyl))	—	—	96
其他类化合物		0. 05	/	/
47	2-乙基-6-甲基-吡嗪(Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl)	0. 05	94	88

注: “—”表示该物质在相应的方法下未检出或为痕量;表中化合物含量是根据SDE法结果采用面积归一化法定量。

中富集于酒尾。

醇类物质多以呈味为主,但也有呈香作用。这类物质还可把酒中的酯类香气烘托出来,使人感到醇香的存在。该类物质很大一部分来自于氨基酸的生物合成,它们主要以直链氨基酸为前体,通过脱氨酶、氧化酶、脱羧酶和脱氢酶的作用生成。本研究在黄水中检出正丁醇、活性戊醇、异戊醇、正己醇等组分,在成品酒中也均为重要且含量较高的醇类物质。

在三沟酒的黄水中还检出酚类化合物,这类物质在白酒中含量较低,主要来源于原料中的单宁、木质素、蛋白质等的分解物参与生成的芳香族化合物。因其香味特点突出,阈值很低,香味强度大,味优雅,沸点较高,难挥发,香味保留时间长等特征,使其成为名优酒优雅、醇厚等风味的重要因素。采用两种方法均检出了4-甲基愈创木酚、4-乙基愈创木酚等重要的酚类化合物。其中,4-乙基愈创木酚在国外蒸馏酒中被视为酒体品味和质量的重要香味成分之一,其在具有浓香的朗姆酒中含量较高。

在三沟酒的黄水中检出了2-乙基-6-甲基-吡嗪,吡嗪化合物的生成与美拉德反应有密切关系。就白酒而言,这类化合物含量的多寡与高温制曲工艺息息相关^[5],因此,2-乙基-6-甲基-吡嗪在黄水中的检出,与三沟酒酿造工艺中选用酱香型白酒高温堆积的工艺特点有关。

三沟成品白酒中很多重要的香味组分均在黄水中出现,与其独特的酿造工艺有着密不可分的联系。黄水不仅可作为媒介给窖中微生物输送必要的养料,还可将料醅中多余的酸带走,促进成品酒独特风格的形成;此外,黄

水作为发酵副产物还含有丰富的有机酸、酯、醇等呈香呈味物质,企业可以进行资源的再利用,例如,将黄水经过一定处理后,可以改善中低档白酒的酒质,赋予成品白酒自然感,提高产品质量,增强市场竞争力。黄水的再利用还可以避免酿酒生产的工业污染,是一项切实有效的环保技术。

3 结论

本研究采用同时蒸馏萃取(SDE)和顶空-固相微萃取(HS-SPME)结合气相色谱-质谱联用技术对三沟酒的黄水进行了综合研究,分别获得了35种和43种化合物的确切定性结果,定性组分与成品三沟酒中的香味组成相似,印证了发酵副产物黄水在白酒酿造过程中对成品酒风味形成的贡献,可为三沟酒及其他白酒企业黄水的再利用及白酒酿造过程的量化评价提供有效手段。

参考文献:

- [1] 张晓磊,史潜玉,王化斌,等.白酒酿造副产物黄水中挥发性化合物的研究[J].酿酒,2010,37(2):41-44.
- [2] Alain Chaintreau. Simultaneous distillation-extraction: from birth to maturity-review[J]. Flavour and Fragrance Journal,2001(16): 138-140.
- [3] 李桂花.一种提取复杂物质中易挥发组分的有效方法——同时蒸馏萃取及其应用[J].理化检验,2008(45):493.
- [4] 熊子书.试论白酒中香味成分与风味的特征[J].酿酒科技,1998(3):82-85.
- [5] 崔利.酱香型白酒中吡嗪类化合物的生成途径及环节[J].酿酒,2007,34(5):39-40.

(上接第98页)

- 酒科技,2008(4):37-39.
- [9] 阙斐,张星海,龚恕,等.保健黄酒抗氧化活性及其中酚类物质的比较[J].中国酿造,2008(11):62-64.
 - [10] 叶杰,倪莉.Folin-ciocalteu法测定黄酒中总多酚含量[J].福建轻纺,2006(11):66-69.
 - [11] 吕国良.火焰原子吸收光谱法连续测定黄酒中的金属离子[J].酿酒科技,2006(7):89-90.
 - [12] 李博斌,孙颀,吴坚,等.小舜江水酿制绍兴酒的可行性研究[J].酿酒科技,2008(5):71-73.
 - [13] 方继德,黎莉.白酒和黄酒中无机元素含量的分析[J].微量元素与健康研究,2004(6):28.
 - [14] 冯德明,张洋,赵惠明,等.反相高效液相色谱法测定黄酒中的有机酸[J].中国酿造,2009(3):157-161.
 - [15] 宣栋梁,翟武.气质联用分析黄酒中有机酸[J].现代预防医学,2001(2):94.
 - [16] 任一平,高宗裕,黄百芬.高效液相色谱法测定黄酒中的有机酸[J].食品与发酵工业,1991(5):41-44.
 - [17] 诸葛庆,李博斌,刘兴泉,等.用离子色谱法分析研究黄酒中的

- 氨基酸[J].酿酒科技,2008(4):108-111.
- [18] 任一平,黄百芬,高宗裕,等.应用HPLC柱后衍生法测定黄酒中的游离氨基[J].食品与发酵工业,1992(3):67-71.
 - [19] 钟其顶,高红波,熊正河,等.PITC柱前衍生高效液相色谱法测定黄酒中17种氨基酸方法研究[J].酿酒,2010,37(5):74-77.
 - [20] 宋志峰,王丽,金卫东,等.HPLC-二极管阵列-荧光检测联用技术快速测定黄酒游离氨基酸[J].农产品科技,2007(4):21-24.
 - [21] 林峰,白少勇.流动注射光度法测定黄酒中蛋白质的含量和分子量分布[J].分析化学研究简报,2005,33(10):1459-1461.
 - [22] 谢广发,孟中法,周建弟.黄酒蛋白质的测定及其沉淀原因探讨[J].酿酒科技,2002(3):64-65.
 - [23] 杜娟.直接光度法测定黄酒中蛋白质[J].酿酒科技,2006(7):95-96.
 - [24] 李博斌,刘兴泉,吴坚,等.黄酒中糖和无机元素成分与黄酒口味品质的定量关系研究[J].中国酿造,2008(8):37-40.
 - [25] 谢广发,戴军,赵光鳌,等.黄酒中的功能性低聚糖及其功能[J].中国酿造,2005(2):39-40.