

ICP-MS 研究浓香型白酒发酵过程中多种金属元素的变化规律

李永娇¹, 宋川^{2,3}, 张宿义^{1,2,3}, 霍丹群^{1,*}, 周涛⁴, 邓波^{2,3}

(1. 重庆大学, 生物工程学院, 重庆 400044;

2. 泸州老窖股份有限公司, 四川泸州 646000;

3. 国家固态酿造工程技术研究中心, 四川泸州 646000;

4. 泸州市产品质量监督检验所, 四川泸州 646000)

摘要:为了研究浓香型白酒发酵过程中糟醅金属多元素的变化,采用微波消解结合 ICP-MS 技术测定了不同发酵时间糟醅中 Na、K、As、Pb、Cd、Ti、Mg、Fe、Cu、Mn、Zn、Ca、Al、Ni、Cr 和 Ba 16 种金属元素的含量与变化规律。糟醅中各金属元素的含量与分布与糟醅的空间层面分布和发酵时间均有显著关系。中下层糟醅中金属元素含量显著高于中上层糟醅,且随着发酵时间延长,糟醅中金属元素含量先快速增加,然后增速变缓达到稳定。中上层糟醅中对应金属元素增加速率低于中下层糟醅,前者在发酵 28~35 d 达到稳定,后者在发酵 28 d 左右增速降低。不同空间层面糟醅中多种金属元素的含量和变化差异可能与发酵产生的黄水的渗透与迁移有关。本研究表明白酒发酵中间代谢产物会显著影响糟醅中的金属多元素组成,影响了酿酒原料中的金属元素向成品白酒转移效率。

关键词:浓香型白酒,金属元素,白酒发酵,微波消解,电感耦合等离子体质谱

Investigation of concentration change of metal elements in the wine lees during fermentation by ICP-MS

LI Yong-jiao¹, SONG Chuan^{2,3}, ZHANG Su-yi^{1,2,3}, HUO dan-qun^{1,*}, ZHOU Tao⁴, DENG Bo^{2,3}

(1. Bioengineering College, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. LuzhouLaojiao Co.Ltd., Luzhou 646000, China;

3. National Engineering Research Center of Solid-State Brewing, Luzhou 646000, China;

4. Luzhou Institute for Product Quality Supervision and Inspection, Luzhou 646000, China)

Abstract: In the present study, the concentration and change of 16 kinds of common metal elements including Na, K, As, Pb, Cd, Ti, Mg, Fe, Cu, Mn, Zn, Ca, Al, Ni, Cr and Ba were detected in wine lees (fermented grain) in the fermentation process using ICP-MS coupled with microwave-assistant decomposition methods. It suggested that the spatial distribution of the wine lees and the fermentation time exerted clear influence on the concentration of the metal elements in the samples. The concentrations were significantly higher in the mid-lower lees than those in the mid-upper ones, and increased with increasing of fermentation time. The increasing rates of the mid-lower samples were much faster than the mid-upper, which reached to a balance after fermentation for 28 days while the latter showed a balance after 28~35 days. The difference in concentration and change pattern of metal elements in wine lees of different spatial distribution may be ascribed to the production and transfer of Huang-shui during fermentation. The preliminary study suggested that the fermentation mediates influence the multi-elemental composition of fermented grains, thus impact the transferring efficiency of metallic components from raw materials to wine products.

Key words: Luzhou flavor Chinese liquor; metallic elements; liquor fermentation; microwave-assisted digestion; ICP-MS

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2016)17-0267-06

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2016.17.044

收稿日期: 2016-03-14

作者简介: 李永娇(1989-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向: 微生物资源开发与利用, E-mail: liyongjiao@cqu.edu.cn。

* 通讯作者: 霍丹群(1965-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 微生物资源开发与利用、生物大分子、生物芯片、纳米材料与检测技术, E-mail: huodq@cqu.edu.cn。

基金项目: 国家科技支撑计划课题(2014BAD07B02); 四川省科技支撑项目(2014SZ0022); 酿酒生物技术及应用四川省重点实验室项目(NJ2014-03)。

白酒中金属元素的含量和组成与其品质有着密切关系。适量的金属离子可以调节酒体的感官品质,降低刺激感,使“陈酿”白酒口味柔和^[1]。Fe和Mn等离子络合物可使白酒产生颜色,但与阴离子同时存在时,会引发涩、苦、碱甚至腥味等异味^[2]。与此同时,酒体中的某些金属元素影响了成品白酒的稳定性,如Ca和Mg离子浓度的超量或者失衡可以导致酒体浑浊甚至沉淀^[3-4]。另外,酒体中若引入过量的Pb、Mn、Cd、As和Hg等重金属元素污染,会造成严重的安全隐患,危害消费者身体健康^[5-6]。

由于工业化扩张和环境污染造成的土壤污染问题日趋严重,包括重金属元素在内的许多有害物质进入粮食,对以谷物为酿造原料的白酒造成了潜在的质量安全隐患。由于成品酒中的金属元素无法简单去除,为了避免相关成分的超标造成酒体污染,更可行的办法是严格筛选酿造原料和优化生产过程,以控制或减少可能的危害性组分带入。因此,监测酿造原料在发酵过程中可能进入酒体的金属元素的动态变化具有重要意义^[7]。Castiñeira^[8]和Trujillo^[9]等人分别研究了德国白葡萄酒和葡萄牙红葡萄酒酿造过程中金属多元素的迁移变化规律,但迄今为止,关于中国白酒生产过程中的金属元素变化研究鲜有报道。

本研究运用ICP-MS结合微波消解技术,测定了酿酒糟醅样品中Na、K、As、Pb、Cd、Ti、Mg、Fe、Cu、Mn、Zn、Ca、Al、Ni、Cr和Ba 16种金属元素在发酵过程中的变化规律,探讨了不同空间分布和发酵时间对糟醅中残留金属元素的影响,为研究包括重金属元素在内的多组分在白酒生产过程中的动态迁移变化规律奠定了基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

分析纯硝酸(65%) 美国Merck Emsure公司;单元素标准物 国家标物中心;酒糟样品 泸州老窖股份有限公司酿酒基地提供。

电感耦合等离子体发射光谱质谱仪(ELAN 9000/DRC-e) 美国Perkin Elmer公司;微波消解仪(Mars6) 美国CEM公司;超纯水仪 美国Merck Millipore公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9123A型) 上海恒科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备 利用取样器采集窖池中不同深度的糟醅,选定据窖池表面深度1 m以上的糟醅为中上层,1 m以下样品为中下层。检测前,所有酒糟样品干燥48 h后粉碎。为避免引入杂质,所有器皿提前用20%的硝酸浸泡过夜,然后去离子水冲洗干燥待用。准确称取0.3~0.4 g(准确到0.0001 g)经干燥粉碎的样品于微波消解管中,加入4.0 mL硝酸和3.0 mL过氧化氢,微波消解后定容至50.0 mL待用。

1.2.2 检测方法 考察了射频发生器功率、载气、辅助气流量、进液泵速、积分时间等对被测元素谱线发射强度的影响,综合考虑各个元素的灵敏度和稳定性,使用1 μg/L质谱调谐液和100 μg/L内标溶液

(由100 mg/L在线内标溶液稀释1000倍),对ICP-MS仪器测定时的工作条件进行优化。选定各测定元素、分别测定试剂空白、标准系列、样品空白和样品溶液,根据线性回归方程分别计算出样品中所测元素的浓度。

1.3 数据统计与分析

统计数据采用SPSS22软件进行t检验分析,取 $p < 0.05$ 为显著性。

2 结果与分析

2.1 糟醅中多种金属元素的含量分析

糟醅中的多种金属元素来源大致可以分为三类:酿酒原料、窖池微生物与发酵环境(窖池、生产设备、用水、空气等)的引入^[10]。其中,酿酒原料及发酵环境是糟醅中金属元素的主要来源。泸型酒以高粱为主要原料,小麦等谷物为辅料。这些原料在生长过程中一方面吸收了土壤中的金属肥料,一方面也富集了土壤中污染的金属元素,因此酿酒原料的品质在一定程度上决定了糟醅中多种金属元素含量和组成,而糟醅中的多种金属元素含量可以反映酿造原料的品质,甚至原料的产地与理化性质^[11-12]。表1为16种金属元素在中上层和中下层糟醅样品中的平均含量分布和对应元素在两种样品中相关性的配对t检验结果。

从表中可以看出,K、Mg、Ca、Fe、Ni、Ti、Al、Mn八种元素的平均含量最高,达到了mg/g级别。K、Mg和Ca是植物生长所必需的三种矿质元素,在农作物体内含量远高于其它金属元素。土壤中Fe、Ni、Ti和Mn含量本身较高,加上农业生产中添加至土壤中的铁肥、钛肥和镍肥,其在糟醅中的含量相较于其他重金属相对更高。Al元素并非作物生长所需,在土壤中含量同样较高,近年来因制造业的扩张或环境污染造成的土壤酸化^[13],加速了农作物的吸附,在谷物中累积,造成了糟醅中Al含量较高。需要注意的是,Pb、As、Cr和Cd等元素常被视为食品中的危害性元素,其浓度超标可能带来健康威胁。本研究测定结果显示,糟醅中As、Cr和Cd元素含量均低于国标规定的最低残留限,Pb含量略高,其可能是由生产用水和设备所引入。糟醅中16种金属元素的平均含量从大到小依次为:K > Mg > Ca > Fe > Ni > Ti > Al > Mn > Na > Zn > Ba > Cr > Cu > Pb > As > Cd。

2.2 不同空间层面糟醅中金属元素的迁移

对比中上层和中下层糟醅中对应元素的平均含量发现,16种金属元素在中下层糟醅中的平均含量均高于其在中上层。为了分析发酵过程中多种金属元素在不同空间层面的糟醅含量差异,分别测定了中上层和中下层糟醅中对应元素,并借助SPSS软件通过配对t检验分析了对应元素的差异性。结果表明,由于取样糟醅在空间上的差异,K、Mg、Ca、Fe、Ni、Ti、Al、Mn、Na、Zn、Ba等11种元素在中上层、中下层糟醅中含量有显著差异($p < 0.05$)。与此同时,尽管中下层糟醅中Cu、Pb、As、Cd和Cr含量高于中上层样品,但是两者之间并无显著差异性。发酵过程中窖池微生物的引入、生长和迁移,以及发酵代谢

表1 中上层和中下层糟醅样品中16种金属元素的平均含量和对应元素配对t检验结果

Table 1 average concentration of 16 metal ions in fermented grains from upper-middle layer and underlayer and corresponding t test results

元素	中上层($\mu\text{g/g}$)		中下层($\mu\text{g/g}$)		t 检验	
	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	t 值	p 值
Ca	843.18	64.77	920.97	124.11	2.5851 *	0.0362
Cu	6.65	0.90	6.78	0.85	1.0069	0.3475
Fe	637.58	88.15	792.81	195.20	2.6670 *	0.0321
K	5568.02	256.99	6037.35	617.78	2.7056 *	0.0304
Mg	1681.29	115.79	1880.44	253.16	3.2655 *	0.0138
Mn	89.75	8.12	102.46	17.51	2.5810 *	0.0364
Na	54.98	3.34	63.54	8.79	2.9624 *	0.0210
Zn	28.54	3.41	35.46	10.02	2.4443 *	0.0445
Pb	0.64	0.05	0.77	0.04	1.3997	0.0875
As	0.34	0.02	0.37	0.02	1.5377	0.0895
Ba	12.04	0.89	13.30	1.50	2.3384 *	0.0412
Cd	0.08	0.00	0.08	0.01	2.0741	0.0560
Cr	8.05	0.34	9.00	0.61	2.1874	0.0603
Ni	392.96	14.77	398.56	14.82	2.3130 *	0.0401
Ti	298.65	11.94	304.74	12.18	2.1381 *	0.0490
Al	98.65	4.04	104.33	12.83	2.2676 *	0.0577

注: * 表示具有显著相关性($p < 0.05$)。

产物的生成、扩散和转移,部分金属元素会随着发酵的进行而出现变化^[14-15]。由于发酵产生的黄水由上层糟醅流向下层糟醅,导致了部分溶于黄水的金属元素向下层糟醅转移,因此造成了中下层糟醅中相关金属元素的含量明显高于中上层。t 检验结果表明,中上层和中下层糟醅中含量无显著差异的五种元素在测定的16种元素中平均最低。一般而言,从糟醅转移进入黄水的金属元素含量主要决定于其在糟醅中的浓度以及在糟醅和黄水中的相对分配系数,由于糟醅中Cu、Pb、As、Cd和Cr含量本身较低,且As和Cr常以化合物形式存在,Cu、Pb和Cd等重金属易于被糟醅吸附,因此转移量也会相对较低,所以在中上层和中下层糟醅中并未出现显著差异。

为了进一步探讨中上层和中下层糟醅中各元素间的相互关系,借助SPSS统计学软件采用最大方差旋转法对16种金属元素在不同样本中的组成进行了因子分析。图1为各元素在主成份因子分析所提取的前三个主成份上的载荷所绘制的三维因子分布图。各元素的对应载荷值差异反映了其在相应主成份上的相似性,在三维因子分布图上越靠近表明这些元素相似程度越高。从各元素在中上层糟醅中的因子载荷分布在因素1和因素2(这两个主成份对因子分析的贡献率最高)组成的平面上的投影可以看出,16种金属元素大致可以分为三个区域:Na、Al、Mg、As和Cr五元素为第一组,Cd、Cu、Pb、Ba、Fe和Ti六元素组成第二组,剩余5个元素为第三组。同样,根据在因素1和因素2组成的平面上的投影区域,中下层糟醅中的各元素组成亦可分为三簇:第一组为Ba、As和Ni三元素,第二组为Pb、Al、Fe三种元素,剩余10种元素则为第三组。对比两种样品中各簇元素组成发现,尽管其在糟醅中的相对含

量排序相同,但在中上层和中下层中的分类却明显不同,这表明根据因子分析结果的多元素分组并不完全依赖各元素的浓度高低。两种样品中相同金属元素的不同分类反映了两者之间在多元素组成上有明显差异,这与配对t检验的结论一致。由此可以推断,糟醅发酵过程中不同空间分布的不同元素随着发酵时间的延伸经历了不尽相同的变化过程。

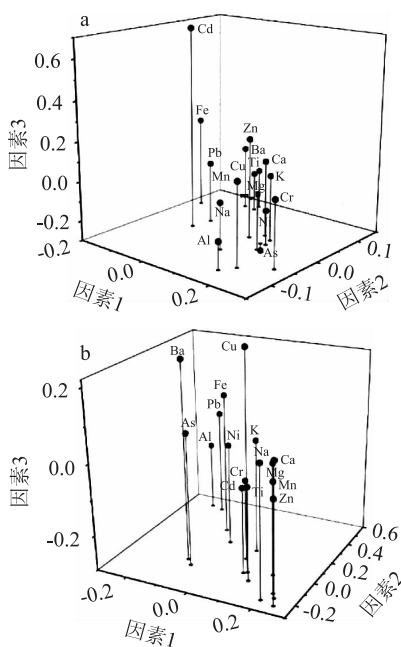


图1 中上层和中下层糟醅中16种元素的因子载荷分布
Fig.1 loading value of 16 kinds of metal elements in fermented grains from upper-middle layer and underlayer
注:a:中上层;b:中下层。

2.3 不同空间层面糟醅中多种金属元素变化与发酵时间的关系

为了考察发酵时间对不同空间层面的糟醅中多种元素组成的影响,测定了发酵时间分别为 0、7、14、21、28、35、42、49 d 的糟醅中各金属元素的含量,并采用 Pearson 相关分析法分析了发酵时间与元素含量之间的关系。检验结果中相关性正、负值分别表示正相关或负相关,取值大小表明了相关程度。由于事先无法确定两者之间是正相关还是负相关,借助双尾检验 (two-tail) 进行了显著性分析。如表 2 所示,中上层糟醅样品中 Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Zn 和 Pb 八种元素与发酵时间呈正相关,且具有显著性 ($p < 0.05$),Na 和 Ba 元素与发酵时间呈负相关,但并无显著性。中下层糟醅中 16 种元素与发酵时间均呈正相关,但仅有 Ca、K、Mg、Mn、Na、Pb、As、Cd、Al 和 Cr 10 种元素具有显著性。两者对比发现,中上层糟醅中与发酵时间显著正相关的 Cu、Fe 和 Zn 三种元素在中下层糟醅中并无显著性,这可能是由于发酵过程中酿酒微生物在窖池中的选择性空间分布所造成的。另外,中下层糟醅中与发酵时间显著正相关的 Na、As、Cd、Al 和 Cr 五种元素在中上层糟醅中并无显著性,这可能是由于发酵产生的黄水在不同空间的糟醅中的累积所造成的。

表 2 中上层和中下层糟醅中多种金属元素变化与发酵时间相关性的 Pearson 分析系数

Table 2 Pearson coefficient analysis of the correlation between fermentation time and concentration of metal elements in fermented grains from upper-middle layer and underlayer

元素	中上层		中下层	
	相关性	p	相关性	p
Ca	0.887 **	0.0033	0.816 *	0.0134
Cu	0.781 *	0.0221	0.3994	0.3270
Fe	0.777 *	0.0232	0.6391	0.0880
K	0.912 **	0.0016	0.824 *	0.0119
Mg	0.888 **	0.0032	0.863 **	0.0057
Mn	0.926 **	0.0010	0.833 *	0.0103
Na	-0.0638	0.8806	0.839 **	0.0093
Zn	0.897 **	0.0025	0.6786	0.0643
Pb	0.835 **	0.0100	0.872 **	0.0048
As	0.6801	0.0635	0.877 **	0.0042
Ba	-0.1957	0.6422	0.3947	0.3331
Cd	0.4569	0.2551	0.724 *	0.0422
Cr	0.6220	0.0997	0.787 *	0.0205
Ni	0.4349	0.2191	0.6812	0.0894
Ti	0.5482	0.1318	0.3137	0.3183
Al	0.6831	0.0617	0.8371 *	0.0131

Almeida 等人报道了葡萄汁和葡萄酒中金属多元素的线性回归分析方法^[16]。为了进一步研究糟醅中多元素组成随发酵时间的变化规律,分别选取中上层和中下层糟醅中与发酵时间显著正相关的金属元素为观测值,以糟醅中对应元素的原始含量为参照作线性回归分析,结果如图 2 所示。

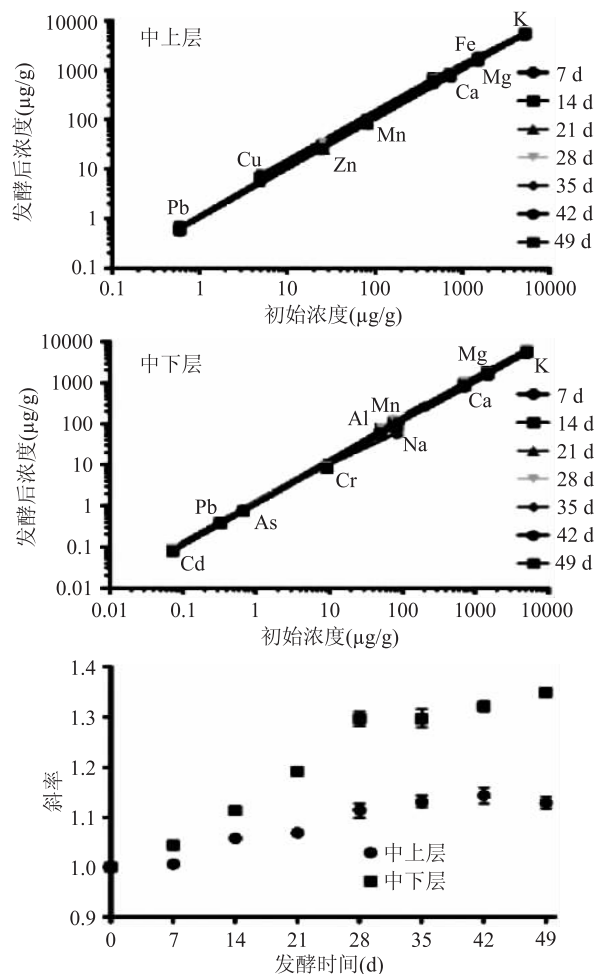


图 2 发酵时间与糟醅中多种金属元素含量的线性回归分区限及对应斜率分布曲线图

Fig.2 linear regression between fermentation time and multi-elemental composition in fermented grains and plot of resultant slops

从图中可以看出,经不同发酵时间的中上层或中下层糟醅中相关元素对其初始浓度线性拟合效果良好,相关系数 R^2 均大于 0.98。由于参考标准为糟醅中金属元素的初始浓度,且各线性拟合曲线的斜率均大于 1,说明无论中上层还是中下层糟醅,对应金属元素相对其原始含量均有一定程度的上升。取对应发酵时间的线性拟合斜率相对发酵时间作曲线图如图 2 所示,从图中可以看出随着发酵的进行,糟醅中对应的金属元素含量逐渐增加,且增加速率在发酵前半段较快,在发酵后半段明显减慢至趋于稳定。对比中上层和中下层对应发酵时间的斜率值和变化趋势可以看出来,中下层糟醅中的对应元素含量变化程度和速率均大于中上层。中上层糟醅中对应金属元素在发酵前期逐渐增加,在发酵 28~35 d 内达到最大值,然后趋于稳定。而中下层糟醅中金属元素在发酵前 28 d 迅速增加,28 d 之后增加缓慢,直至发酵结束 (49 d) 仍未达到最高值。糟醅发酵过程中微生物代谢产生大量黄水,从上层糟醅流向下层糟醅,由于空间分布上的差异,渗透进入中上层糟醅中的黄水量和接触时间均低于中下层糟醅。因此,黄水中的金属元素可以更快、更多的转移至中下层糟醅,

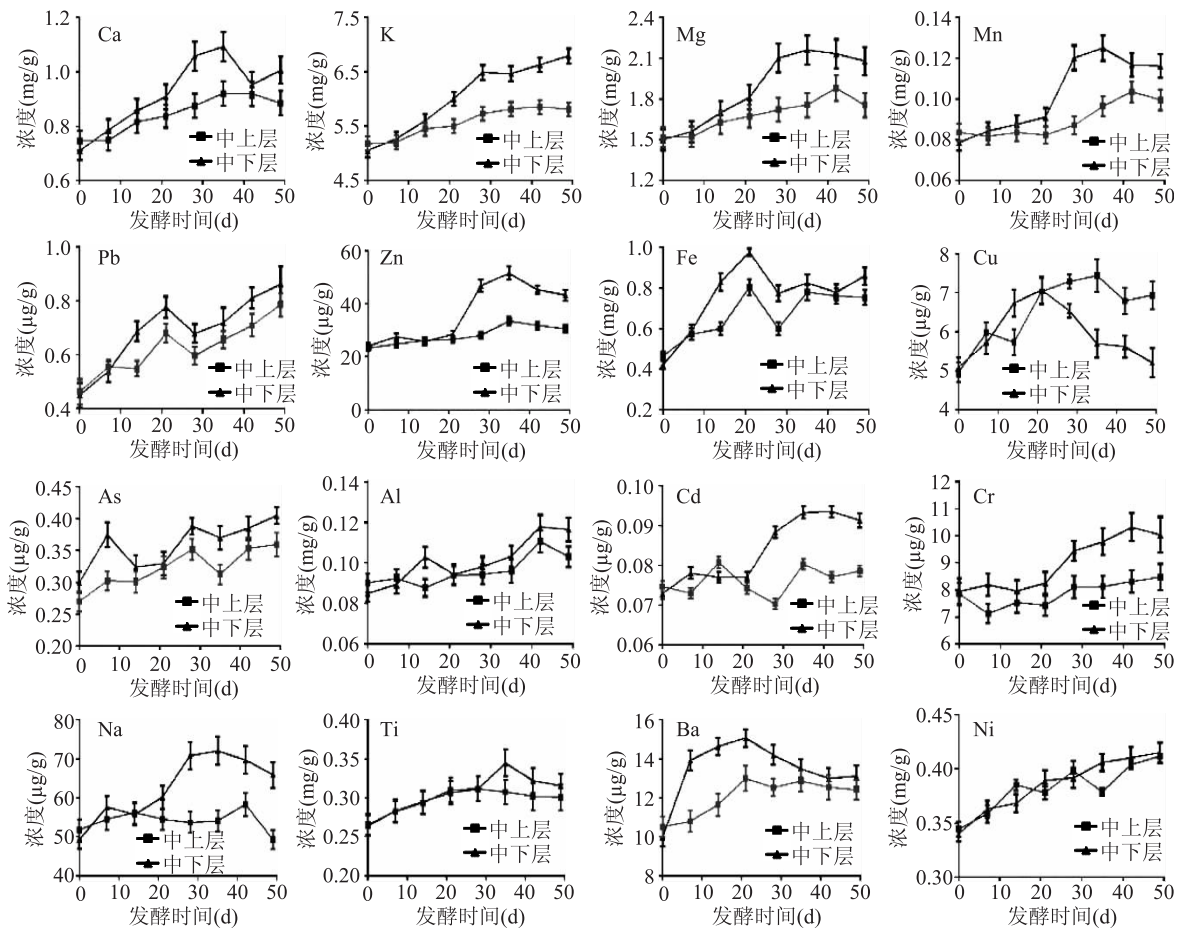


图3 中上层和中下层酒糟样品中金属元素的随时间变化曲线图

Fig.3 Concentration change of metallic elements in in fermented grains from upper-middle layer and underlayer upon different fermentation time

最终导致了中下层糟醅中金属元素中加速度快,且含量明显高于中上层。

2.4 单个金属元素在不同空间层面糟醅中随发酵时间的变化关系

由于理化性质和分配系数的差异,在不同空间层面的不同金属元素在不同时间的变化规律不尽相同,因此有必要研究发酵时间对各个金属元素含量变化的影响。对应金属元素随发酵时间变化曲线分别如图3所示。随着发酵时间延长,中上层和中下层糟醅中Ca、K、Mg和Mn四种元素在发酵前半段逐渐升高,发酵后半段,中上层慢慢趋于稳定,中下层增速减慢甚至降低,可能的解释是黄水从下层糟醅流入窖池底部带走了部分金属元素。尽管两种糟醅中Pb变化均与发酵时间显著正相关,但其变化趋势与前四种明显不同,其中上层和中下层糟醅中的变化趋势基本一致,均呈波动趋势,其独特的变化趋势一方面可能源于其在黄水和糟醅中的分配差异,一方也可能源于其浓度过低造成的多次测定中的误差。值得注意的是,中下层糟醅中的Fe、Cu和Ba三种元素均在发酵第20d出现了含量的急剧下跌,表明在此阶段可能出现了大量的黄水从底层糟醅流入窖池底部。另外,尽管各金属元素的初始浓度一致,在发酵周期结束后,中下层糟醅中的各金属元素含量值均高于中上层,证明了不同空间层面的糟醅经过发酵之后会出现不同的

物质转移,形成不同的组成。

3 结论

利用微波消解结合ICP-MS技术测定了浓香型白酒发酵过程中Na、K、As、Pb、Cd、Ti、Mg、Fe、Cu、Mn、Zn、Ca、Al、Ni、Cr和Ba 16种金属元素的含量与变化规律。结果表明,糟醅中各金属元素的含量与分布与糟醅的空间层面分布和发酵时间均有显著关系。中下层糟醅中金属元素含量显著高于中上层糟醅,且随着发酵时间延长,糟醅中金属元素含量先快速增加,然后增速变缓达到稳定。中上层糟醅中对应金属元素增加速率低于中下层糟醅,前者在发酵28~35d达到稳定,后者在发酵28d左右增速降低。不同空间层面糟醅中多种金属元素的含量和变化差异可能与发酵产生的黄水的渗透与迁移有关。

参考文献

- [1] 刘沛龙.白酒中金属元素的测定及其与酒质的关系(下)[J].酿酒科技,1998,1:20-27.
- [2] 万益群,潘凤琴,柳英霞,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定白酒中23种微量元素[J].光谱学与光谱分析.2009,29(2):499-503.
- [3] 马燕红,张生万,陈婷,等.低度白酒稳定性的研究及应用[J].食品科学,2012,33(3):9-13.
- [4] 何静,何静,阳小成,等.低档低度浓香型白酒稳定性研究

(下转第280页)

with non-steroidal anti-inflammatory agents in mouse writhing test [J]. BMC Complementary and Alternative Medicine, 2015 (3):1-4.

[8] 韩凤波,陈静雅.不同采收期对香椿总黄酮和总皂苷含量的影响[J].北方园艺,2014(2):159-160.

[9] 王成,张京芳,张颜,等.不同生长期香椿抗氧化作用及多酚氧化酶同工酶分析[J].食品科学,2013,34(17):10-14.

[11] 李贵军,汪帆.香椿嫩叶挥发油化学成分的GC-MS分析[J].安徽化工,2014,40(3):85-88.

[11] 吴艳霞.香椿茎挥发油化学成分分析[J].农业科技通讯,2013(5):147-148.

[12] Steffen A, Paw Liszyn J. Analysis of flavor volatiles using headspace solid-phase micro-extraction [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996, 44(8):2187-2193.

[13] 刘常金,张杰,周争艳,等.GC-MS分析比较3个特产香椿品种的挥发性成分[J].食品科学,2013,24(20):261-267.

[14] Mu R, Wang X, Liu S, et al. Rapid Determination of Volatile Compounds in *Toonasinensis* (A. Juss.) Roem by MAE-HS-SPME Followed by GC-MS [J]. Chromatographia, 2007, 65(7):463-467.

[15] 谢婧,徐俐,张秋红,等.顶空固相微萃取法提取菜籽油挥发性风味成分[J].食品科学,2013,34(12):281-285.

[16] 廖华军.莢术-三棱药对配伍挥发油成分GC-MS分析[J].辽宁中医药大学学报,2014(8):74-78.

[17] 董然,南敏伦,刘洪章.长白山特有种单头囊吾的挥发油成分研究[J].安徽农业科学,2009,37(36):17900-17901.

[18] 姚亮,黄健军.冰糖草挥发油化学成分的GC-MS分析[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(5):101-103.

[19] 郑怀舟,汪滢,黄儒珠.含笑叶、花挥发油成分的GC-MS分析[J].福建林业科技,2011,38(1):53-56.

[20] 李崇晖,黄明忠,黄少华,等.4种石斛属植物花朵挥发性成分分析[J].热带亚热带植物学报,2015,23(4):454-462.

[21] 袁雷,钟国辉,权红,等.西藏大花红景天挥发油成分GC-MS分析[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(23):67-70.

[22] 包呼和牧区乐.水蒸汽蒸馏和超临界CO₂萃取对蒙药文冠木挥发油萃取的比较[J].内蒙古民族大学学报:自然科学版,2013,28(5):528-531.

[23] 沈强.腊梅花精油提取工艺及成分比较[D].重庆:西南大学,2009.12.

[24] 刘金龙,郑小江,郑威,等.油桐品种五爪桐含油量及桐油质量研究[J].湖北农业科学,2011,50(10):2031-2035.

[25] 王世永.吴茱萸挥发油的提取分离、鉴定及抗氧化和抗菌活性研究[D].武汉:华中农业大学,2008.6.

[26] Kyung K H. Thermal generation and antimicrobial activity of unusual heterocyclic Sulfur compounds in garlic [J]. Food Science and Biotechnology, 2008, 17(5):1032-1037.

[27] Wang S, Yang S, Ren L et al. Determination of Organophosphorus Pesticides in Leeks (*Allium porrum* L.) by GC-SPME [J]. Chromatographia, 2009, 69(1):79-84.

[28] Eady C C, Kamoi T, Kato M, et al. Silencing onion lachrymatory factor synthase causes a significant change in the sulfur secondary metabolite profile [J]. Plant physiology, 2008, 147(4):2096-2106.

[29] Gershenzon J, Dudareva N. The function of terpene natural products in the natural world [J]. Nature Chemical Biology, 2007, 3(7):408-414.

[30] 徐永霞,刘滢,仪淑敏,等.大菱鲆鱼体不同部位的挥发性成分分析[J].中国食品学报,2014,14(6):236-243.

[31] Serkan S, Gonca G C. Analysis of volatile compounds of wild gilthead sea bream (*Sparus aurata*) by simultaneous distillation-extraction (SDE) and GC-MS [J]. Microchem J, 2009, 93(2):232-235.

[32] 曲宏宏,段文艳,唐学燕,等.不同样品采集方法对米糠风味物质测定的影响[J].食品工业科技,2013,34(4):84-88.

(上接第271页)

[J]. 酿酒科技, 2014, 1:48-51.

[5] Kong, Yu. In situ analysis of metabolic characteristics reveals the key yeast in the spontaneous and solid-state fermentation process of Chinese light-style liquor [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2014, 80(12):3667-3676.

[6] 邵春甫,王凡,李长文,等.应用ICP-MS检测酱香型白酒中的5种重金属元素[J].酿酒科技,2015,12:041.

[7] Tariba, Blanka. Metals in wine-impact on wine quality and health outcomes [J]. Biological Trace Element Research, 2011, 144(1-3):143-156.

[8] Castiñeira, Maria, Mar, et al. Changes of the metal composition in German white wines through the winemaking process. A study of 63 elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(10):2953-2961.

[9] Trujillo, Juan P. Pérez. Content in metallic ions of wines from the Madeira and Azores archipelagos [J]. Food Chemistry, 2011, 124(2):533-537.

[10] Ibanez, Jorge G. Metals in alcoholic beverages: a review of sources, effects, concentrations, removal, speciation, and analysis

[J]. Journal of food composition and analysis, 2008, 21(8):672-683.

[11] Dong Jian. Enhanced acetate ester production of Chinese liquor yeast by overexpressing ATF1 through precise and seamless insertion of PGK1 promoter [J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2014, 41(12):1823-1828.

[12] 杨红茹.河北省部分非商业白酒卫生质量分析与评价[J].医学研究与教育,2014,31(2):51-55.

[13] 马依群,潘小敏.铝元素与人体健康关系的研究新进展[J].广东微量元素科学,1999,6(9):15-17.

[14] Li, Xiao-Ran. Bacterial and fungal diversity in the starter production process of Fen liquor, a traditional Chinese liquor [J]. Journal of Microbiology, 2013, 4(51):430-438.

[15] 姚万春.液体窖泥培养过程微生物和香气成份变化趋势[J].中国酿造,2013,32(2):45-48.

[16] Almeida, C. Marisa R., Teresa S D Vasconcelos. Multielement composition of wines and their precursors including provenance soil and their potentialities as fingerprints of wine origin [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(16):4788-4798.