

中国白酒中微量成分研究进展

郭学武^{1,2,3}, 范恩帝¹, 马冰涛¹, 李泽霞², 张煜行², 张志民², 陈叶福¹, 肖冬光^{1,*}

(1.工业发酵微生物教育部重点实验室, 天津市工业微生物重点实验室, 天津科技大学生物工程学院, 天津 300457;

2.河北衡水老白干酿酒(集团)有限公司, 河北 衡水 053000;

3.中国轻工业浓香型白酒固态发酵重点实验室, 四川 宜宾 644000)

摘要: 中国白酒是中华民族的特色与传统, 其品种繁多、风格各异, 深入挖掘并阐明各种白酒品质与风格的差异是白酒现代化研究的重要内容之一。白酒的品质与风格主要由白酒中的微量成分决定, 其在白酒中非常丰富, 包括有机酸、酯类、醇类、醛类、吡嗪、萜烯、核苷、脂肽等多种物质, 其中不乏对白酒风味和人体健康有益的成分, 但同时也需要正视白酒中有益生物活性成分含量低和有害物质存在等问题。可以通过利用功能微生物和强化大曲等多种方法针对性提高白酒中有益微量成分含量, 提升白酒品质。本文对中国白酒中微量成分进行了综述, 介绍了中国白酒中主要微量成分物质及其相关研究进展, 并对白酒微量成分的研究进行了展望, 旨在为白酒微量成分的研究提供参考。

关键词: 白酒; 微量成分; 吡嗪; 萜烯; 功能微生物; 强化大曲

Recent Progress in Micro Components of Chinese Baijiu

GUO Xuewu^{1,2,3}, FAN Endi¹, MA Bingtao¹, LI Zexia², ZHANG Yuhang², ZHANG Zhimin², CHEN Yefu¹, XIAO Dongguang^{1,*}

(1. Key Laboratory of Industrial Fermentation Microbiology, Ministry of Education, Tianjin Industrial Microbiology Key Laboratory, College of Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China

2. Hebei Hengshui Laobaigan Liquor Group Co. Ltd., Hengshui 053000, China;

3. Key Laboratory of Wuliangye-Flavor Liquor Solid-State Fermentation, China National Light Industry, Yibin 644000, China)

Abstract: Chinese Baijiu is a characteristic and tradition of the Chinese nation. There is a wide variety of Baijiu types with distinct styles. An important aspect of studies on Baijiu modernization is to deeply explore and clarify the difference in the quality and style of various types of Baijiu. The quality and style of Baijiu are mainly determined by a variety of micro components that are rich in Baijiu, including organic acids, esters, alcohols, aldehydes, pyrazines, terpenes, nucleosides, lipopeptides and other substances. Many of them are beneficial to Baijiu flavor and human health, but we need to face up to the low contents of beneficial micro components and the existence of harmful substances. There are many methods available to improve the contents of beneficial micro components and the quality of Baijiu, such as using functional microorganisms and strengthening the starter culture *Daqu*. This paper reviews the micro components in Chinese Baijiu and summarizes recent progress in research on the major micro components. Meanwhile, new perspectives for future studies are presented, aiming at providing a reference for research in this field.

Keywords: Baijiu; micro components; pyrazine; terpene; functional microorganisms; strengthened *Daqu*

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190704-065

中图分类号: TS262.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2020) 11-0267-10

引文格式:

郭学武, 范恩帝, 马冰涛, 等. 中国白酒中微量成分研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(11): 267-276. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190704-065. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2019-07-04

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项(2016YFD0400500); 国家自然科学基金面上项目(31471724);

中国博士后科学基金面上项目(2017M611169); 河北省博士后科研择优资助项目(B2018003031);

中国轻工业浓香型白酒固态发酵重点实验室开放基金项目(2019JJ013)

第一作者简介: 郭学武(1980—)(ORCID: 0000-0002-1974-8399), 男, 副研究员, 博士, 研究方向为现代酿造技术。

E-mail: guoxuewu@tust.edu.cn

*通信作者简介: 肖冬光(1956—)(ORCID: 0000-0002-0783-8661), 男, 教授, 硕士, 研究方向为现代酿造技术。

E-mail: xdg@tust.edu.cn

GUO Xuewu, FAN Endi, MA Bingtao, et al. Recent progress in micro components of Chinese Baijiu[J]. Food Science, 2020, 41(11): 267-276. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx.1002-6630-20190704-065. <http://www.spkx.net.cn>

中国白酒是以粮谷为主要原料,用大曲、小曲或麸曲及酒母等为糖化发酵剂,经蒸煮、糖化、发酵、蒸馏而制成的饮料酒,它的历史悠长,与白兰地、威士忌、朗姆酒、伏特加和金酒构成了世界六大蒸馏酒^[1]。与其他国家的蒸馏酒相比,中国白酒独具风格,具有丰富的不可比拟的风味,它的独特工艺是千百年来我国劳动人民生产经验的总结和智慧的结晶^[2]。白酒主要由水、乙醇和微量成分组成,其中水和乙醇占98%左右,微量成分物质约占2%^[3]。微量成分决定着白酒的品质与风格^[3],中国白酒十二大香型之间的差异主要由这2%的微量成分物质决定,因此,探究白酒中微量成分的产生机理与功能及其对白酒品质和风味的影响是近年来白酒领域研究的热点。

对比白酒行业、酿酒行业和食品工业的年销售收入(图1,数据来源于国家统计局)可以看出白酒行业在我国酿酒行业以及食品工业中都占有极其重要的地位。近年来,随着我国人口老龄化趋势加重,以及人们对于健康养生的意识增强,大健康主题作为民生要点备受政府和社会关注。在我国“十三五”规划中,“健康中国”正式升级成为国家战略。白酒属食品,其第一要务是保证安全并有益于消费者的健康,向健康白酒发展是中国白酒的新趋势^[4]。传统上人们经常将白酒与有害健康以及酗酒等问题相联系,而往往忽略了白酒复杂酒体体系中对健康有益并可以减轻酒精伤害的另一部分微量成分^[5]。国内外的研究证实了酒类饮料或白酒具有一定的保健作用。Petrick等^[6]研究表明,在健康人群中,适度饮酒可能降低肝癌的风险;孙宝国等^[4]分别对白酒内部、酒糟和白酒外加成分三部分分析,也提出适量饮酒有益健康的观点。目前在白酒中报道的微量成分有2 400多种化合物^[7],孙宝国等^[8]通过对国内外研究进行统计发现白酒微量成分主要包括含氮化合物、缩醛类、芳香族化合物、内酯类、呋喃类、萜烯类等,其中不乏对人体有益的微量成分,如吡嗪类^[9-10]、萜烯类^[10-11]、酚类、有机酸、酯类^[12-14]等。

鉴于此,本文对近年来报道的中国白酒中微量成分及其相关研究进展进行了综述,介绍了中国白酒中主要微量成分物质及其相关研究进展,为探究中国白酒的品质与风味提供科学依据,并展望了白酒微量成分的研究方向。

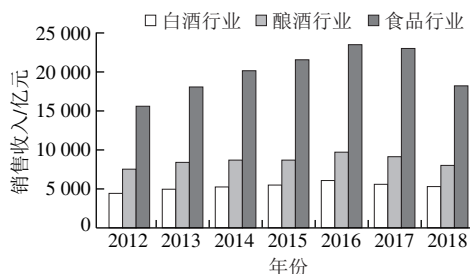


图1 2012—2018年中国白酒、酿酒工业和食品工业年销售收入
Fig. 1 Annual sale income of Chinese Baijiu, alcoholic drink and food industries from 2012 to 2018

1 白酒中的主要微量成分

1.1 有机酸

白酒中的微量成分包含大量的有机酸,包括乳酸、乙酸、丙酸、丁酸、己酸、琥珀酸、没食子酸和阿魏酸等。杨会等^[15]通过 N,O -双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(N,O -bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide, BSTFA)衍生化技术共检测出白酒中的27种非挥发性有机酸;唐坤甜等^[16]采用离子色谱法定性定量了白酒中16种有机酸;范文来等^[17]利用气相色谱质谱联用仪检测了除馥郁香型的11种香型白酒,共发现42种有机酸,同时发现乙酸和乳酸均为主要有机酸。白酒中的这些有机酸对人体有很多的益处,如:没食子酸可以防治过敏疾病^[18];阿魏酸有很好的抗氧化能力,具有清除超氧阴离子自由基和抑制脂质过氧化的作用^[19];没食子酸和儿茶酸(也叫儿茶素)也具有抗氧化的功效^[20]。酸类物质主要是由细菌产生的,比如乳酸主要由乳酸菌产生、乙酸由乙酸菌产生、丙酸由丙酸菌产生、丁酸由丁酸菌产生、己酸由己酸菌(梭菌)产生,白酒中的其他微生物如酵母、霉菌也会产生少量的酸类物质。

白酒中的有机酸影响白酒的风味,也是形成酯的前体物质(图2),同时它们具有许多功效,所以适当增加有机酸含量不仅可以改善白酒风味,也可以提高白酒中健康成分的含量^[13,21]。目前在白酒中提高有机酸含量主要是通过筛选能够产生有机酸的微生物并添加入酒醅中或者直接发酵好有机酸液添加到酒醅中,如常见的浓香型白酒发酵中要培养己酸菌或者培养己酸菌液添加到窖泥中^[22]。但是某些有机酸含量不宜过高,否则会严重影响白酒风味,如:乳酸过量时会使白酒出现酸涩味^[23],导致许多酒厂均采取“增己降乳”或“增乙降乳”等措施^[24-25];近年来,随着机械化等先进手段在白酒厂的应用,某些清香型酒厂出现乳酸和乳酸乙酯含量偏低、乙

酸乙酯含量偏高的现象,部分酒厂正在开展“增乳降乙”措施:在大曲或酒醅中通过强化乳酸菌适当提高乳酸含量,从而提高乳酸乙酯含量。

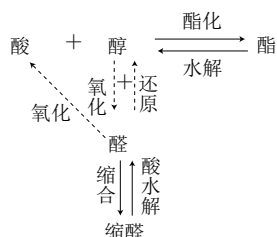


图2 白酒中酸、酯、醇、醛的关系

Fig. 2 Relationships among acids, esters, alcohols and aldehydes in Baijiu

1.2 酯类

目前白酒中报道的酯类物质有506种^[26],其中含量最高的主要是四大酯:乙酸乙酯、乳酸乙酯、丁酸乙酯和己酸乙酯,占白酒总酯含量的90%以上^[27]。作为白酒质量鉴定中的重要指标,酯类物质是白酒的主要呈香物质,高级脂肪酸乙酯还可以丰富酒体,延长白酒后味^[28],如:清香型白酒的主体香味物质乙酸乙酯呈现菠萝香气;浓香型白酒的主体香味物质己酸乙酯呈现水果香气^[21]。肖昭竞等^[29]利用气质联用仪在某浓香型白酒中定性了42种酯类物质。酯类不仅具有呈香功能,同时也具有一定的保健功能,如:乙酸乙酯可以治疗乳腺癌、舒张血管^[30-31];丁酸乙酯可以稳定人的情绪^[32]。部分酯类物质被

摄入人体后,还能够通过GABA_A受体的活化诱发出镇定和压力缓释作用,有效地松弛神经,减少喝酒引起的副作用^[33-34]。但是白酒中也有某些酯类物质对人体有害,例如,白酒生产过程中会有极微量的氨基甲酸乙酯产生,由乙醇与含氮化合物反应生成,它是一种2A类致癌物,在白酒生产中可采取“掐头去尾”降低氨基甲酸乙酯,采用壶式蒸馏结合“掐头去尾”对氨基甲酸乙酯的去除率最高可达92.76%^[35-36]。

白酒酿造过程中酯类物质的产生是由酸和醇进行酯化作用的结果,最早关于酒中酯的形成的报道可以追溯到1962年^[37]。目前认为酯的形成途径有3种^[38-39]:一是由相关微生物在白酒酿造过程中代谢形成(图3),酯的生物合成涉及两种酶:酰基辅酶A合成酶和醇乙酰转移酶^[42-43];二是在酒曲(酒曲酯化酶)以及脂肪酶催化作用下由酸和醇反应生成相应酯类物质^[44];三是通过单纯的有机化学反应合成酯^[45],主要在白酒发酵后期以及贮存过程中,游离的酸醇分子通过化学反应合成相应酯类物质^[39]。白酒中的酸、酯、醇、醛之间还会相互转化(图2)。

白酒中的酯类物质不仅影响白酒的风味,而且也是衡量白酒品质的重要指标之一,另外有些酯类物质还具有一定的保健功能,因此可以考虑采取一定的措施提高白酒中酯类物质产量或者提高酯类物质的稳定性^[13,21],目前在白酒中提高酯类含量的主要措施有:1)提高白酒中酯类的稳定性。何义国等^[46]发现减少溶解氧、添加稳

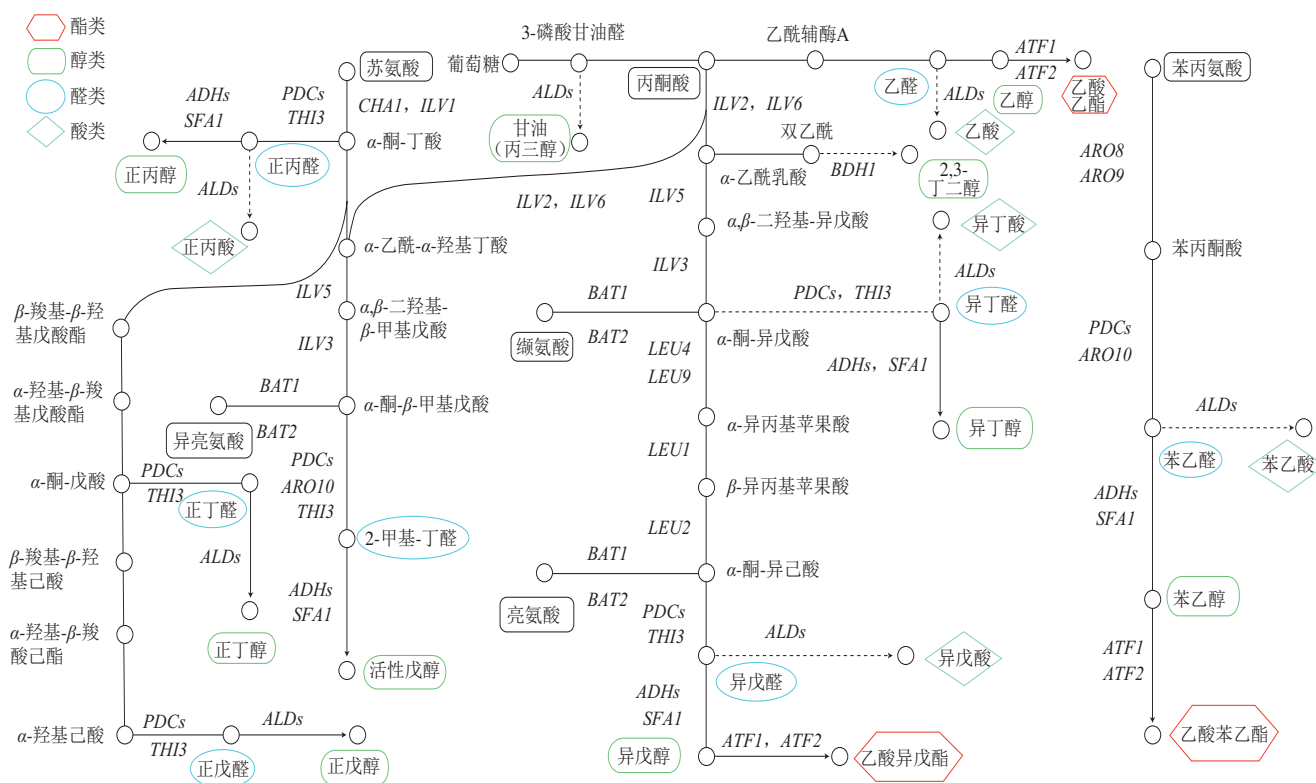


图3 白酒酿造过程中酿酒酵母参与的醇、酸、酯和醛代谢途径^[40-41]

Fig. 3 Metabolic pathways for the formation of alcohols, acids, esters and aldehydes by *Saccharomyces cerevisiae* during Baijiu brewing^[40-41]

定剂、提高乙醇浓度等措施均可以提高白酒中的酯类物质稳定性。2) 改善酿酒工艺。白晓华等^[47]发现在白酒液态发酵之前加入富含酯类的香料等物质, 酯类物质含量成倍提升。3) 通过选育高产酯的酿酒酵母添加到大曲或酒醅中。Chen Yefu^[48]和Zhang Jianwei^[49]等通过在酵母中过表达*EHT1* (中链脂肪酸乙酰酯酶/酯酶基因) 和*ATF1* (醇乙酰基转移酶I (AATase I) 编码基因), 敲除*FAA1* (脂肪酸酰基CoA合成酶基因) 和*IAH1* (乙酸异戊酯水解酯酶基因) 显著提高了己酸乙酯和乙酸乙酯等酯类物质的产量。

1.3 醇类

醇类是白酒中含量较高的一类物质, 可以大致分为一元醇、多元醇和芳香醇, 主要包括乙醇、异戊醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、2,3-丁二醇、甘油等, 在白酒的所有醇类物质中乙醇含量最高, 其次是异戊醇。白酒中的醇类物质不仅是呈味物质, 同时部分也具有呈香功能, 如: 2,3-丁二醇具有类似于黄油和奶油的香味^[50]; 2-丁醇和2-庚醇等具有水果香; 2-甲基丙醇具有麦芽香^[21], 在一定程度上可以改善白酒风味。

高级醇, 也称杂醇油, 是3个碳链以上的一元醇类物质的总称。高级醇是构成白酒酒体和风味的重要成分, 同时还是重要风味物质酸类和酯类转化的桥梁 (图2)。目前的研究表明, 白酒中80%的高级醇由酿酒酵母产生^[51], 酿酒酵母通过分解代谢途径 (Ehrlich途径)^[52]和合成代谢途径^[53-54]生成高级醇, 主要的醇类物质的代谢途径见图3。

高级醇的含量和种类对口感和品质有很大的影响, 适宜浓度的高级醇可以赋予酒特殊的香气。其不仅衬托出酯香, 还可以使白酒口感丰满柔和、圆润醇厚, 给人愉快舒适的感觉^[55]。酒中的高级醇浓度过低, 则酒味淡薄不丰满, 口感也较差; 过高, 则有令人不愉快的异杂味, 并且饮用后容易“上头”^[56]。各种高级醇之间的比例协调也非常重要, 某一种或几种高级醇含量过高时会对酒的品质产生不良作用。例如, 正丙醇含量超过高级醇总量的20%就会带来不良口味, 并且易导致“上头”; 异戊醇含量过高时, 酒的香味过重并导致头痛。当白酒生产中高级醇含量较高时, 主要的降低高级醇手段有^[56]: 1) 优化原料成分和发酵工艺, 间接调控酵母的高级醇代谢; 2) 选育低产高级醇的酿酒酵母, 从源头降低高级醇的产量。

多元醇是白酒甜味和醇厚味的主要成分。多元醇产生的途径不是单一的, 不同菌种、不同条件, 对多元醇的生成量有较大影响, 酵母、细菌、霉菌都能发酵生成多元醇^[57]。周玮婧等^[58]发现白酒中的醇类物质可采用气相色谱法进行定量, 同时也有研究发现白酒中的多元醇类物质的作用不仅限于呈香和呈味, 许多多元醇对人体

均有保健作用, 如: 山梨醇可以作为糖尿病人的健康甜味剂并且可以防龋齿^[59]; 甘露醇可以降低颅内压^[60]; 环己六醇 (又称为肌醇) 可以治疗儿童呼吸抑郁综合征、镇痛^[61]。鉴于白酒中醇类物质用途广泛, 可以通过筛选高产功能醇的微生物等方法, 以此提高功能醇的含量, 丰富白酒的健康成分。

1.4 醛类及酚类

白酒中的醛类主要为甲醛、乙醛、糠醛、丁醛、戊醛、乙缩醛等, 在白酒的四大类呈香物质 (酸、酯、醛、醇) 中, 醛类的香味较为强烈, 有助于白酒的放香。乙醛和乙缩醛是白酒中重要的醛类化合物, 乙醛自身就是一种香气成分, 同时乙醛与乙醇可缩合为乙缩醛, 也会给白酒带来清香味, 并且能增加白酒口感^[62]。适量的醛类物质对白酒有明显的助香、提香作用, 它们对白酒的香气起着平衡和协调作用^[62]。在酒体中乙醛与乙缩醛的比例关系及其含量, 是衡量白酒质量好坏及老陈的一个标志^[62-63]。白酒中所包含的醛类化合物也是一类生物活性成分, 某些醛类化合物对人体有益, 如: 香草醛 (又叫香兰素) 通过自身二聚化与自由基反应, 以达到消除自由基的目的, 从而具有较强的抗氧化活性, 同时还具有抗结肠炎、抗突变和镇痛等功能^[64]。但是某些醛类物质过量也会危害人体健康, 如: 饮用过多乙醛会伤害肝脏和心脑血管等, 并且乙醛和丙烯醛会增加癌症风险, 所以优质白酒对于这类物质含量均有所要求, 一般优质白酒中乙醛质量浓度低于0.2 g/L, 在白酒实际生产中一般采取“掐头”措施, 就是为了去除掉含乙醛等较多的酒头^[65-66]。白酒中的醛类物质一般有以下几个来源^[67]: 1) 来源于谷壳和糠麸等酿酒原料, 比如糠醛就是酿酒原料受热引起的; 2) 由发酵过程中微生物代谢产生, 主要的醛类物质的代谢途径如图3所示; 3) 蒸馏时与醇、水共沸带入; 4) 存放陈化时醇类氧化所生成。

白酒中酚类为白酒芳香族物质中的主要成分, 多在制曲过程中由微生物产生, 也可由氨基酸或单宁等物质反应生成^[14], 主要包括苯酚、4-甲基愈创木酚、麝香草酚和丁香酚等, 具有呈色呈香的功能, 如: 愈创木酚、4-乙基愈创木酚可以赋予白酒丁香气味^[68]。寻思颖等^[69]利用荧光检测-高效液相色谱仪 (high-performance liquid chromatography with fluorescence detector, HPLC-FLD) 在酱香型白酒中检测到10种挥发性酚类物质, 王瑛等^[70]利用液-液萃取与气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS) 结合定性了牛栏山白酒中5类酚类化合物。白酒中的许多酚类物质对人体具有保健作用, 如: 愈创木酚在临床上可用于治疗慢性气管炎的多痰咳嗽^[5], 同时4-甲基愈创木酚、4-乙基愈创木酚和阿魏酸等芳香族化合物经研究具有抗氧化的功能^[14]; 丁香酚具有抗菌健胃的作用^[71]; 麝香草酚具有杀菌杀螨的

作用^[72]。但是某些酚类物质对人体也是有害的,例如,过量苯酚会损伤血红素蛋白等,造成血细胞受到显著影响,鉴于苯酚不仅是一种有害物质,同时也会造成白酒出现异味,所以在白酒生产中可以采用吸附剂除去苯酚等^[73-74]。适当提高白酒中有益酚类物质的含量可以丰富白酒健康成分,在不改变白酒风味的基础上可以在白酒生产中适量添加高产功能性酚类物质的菌株。

1.5 吡嗪类化合物

吡嗪类化合物是指苯环的1,4位含两个杂氮原子的杂环化合物,其广泛存在于天然或加工后的食品中,是白酒中最重要的香气成分之一。目前报道不同香型白酒中含有大量的吡嗪类化合物(表1),王柏文等^[75]通过液-液萃取结合GC-MS与GC-氮磷检测器(nitrogen phosphorus detector, NPD)从国井芝麻香型白酒中检测到14种吡嗪物质;Fan Wenlai等^[9]经研究发现茅台酒、郎酒和今世缘酒3种白酒中吡嗪浓度在已检测的12种同年份的不同白酒中最为突出,也从中发现酱香型白酒中吡嗪含量最高,浓香型与清香型次之。目前的研究认为,白酒中吡嗪类化合物主要是在大曲生产过程中由细菌产生的,吴建峰^[76]对芝麻香型大曲进行研究发现无论是高温曲或中温曲均有吡嗪物质产生,但高温曲吡嗪物质含量较高,同时也发现细菌曲中吡嗪物质含量远高于酵母曲和白曲,说明细菌是吡嗪的主要产生菌。

白酒中丰富的吡嗪物质很多都是有益成分,如:2-甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪和2,3,5-三甲基吡嗪等均具有抗氧化功能^[77],而四甲基吡嗪则是白酒中最为主要的吡嗪物质,它是中药川穹的主要成分,具有抑制肿瘤^[78]、治疗糖尿病^[79]等功能,枯草芽孢杆菌是一类可以产生四甲基吡嗪的微生物,葡萄糖等物质经过枯草芽孢杆菌代谢产生乙偶姻,并与胞外氨反应,最终生成四甲基吡嗪^[80]。而且四甲基吡嗪具有烘烤的香气,可以改善白酒风味,但其在白酒中相对含量较少,因此提高其含量具有重要的意义。结合国内相关研究报道,目前提高四甲基吡嗪产量的手段有:1)增加氧气。张荣^[81]通过对产酱香功能菌探究,发现酱香风味与四甲基吡嗪有关,且产酱香功能菌是需氧的,所以可以在白酒生产中适当增大稻壳的比例,从而增加白酒发酵过程中的氧气。2)添加功能菌。张荣^[82]与葛向阳^[83]等在白酒生产中加入地衣芽孢杆菌,吡嗪含量均有显著提高。3)改善曲药。李家民^[84]利用纳豆菌液、红曲、地衣芽孢杆菌液等按照一定比例生产出功能大曲,分别与四类曲药按照一定比例混合进行生产,四甲基吡嗪最终产量得到显著提高。

表1 主要香型白酒吡嗪质量浓度^[9,76,85]
Table 1 Contents of pyrazides in major flavor types of Baijiu^[9,76,85]

吡嗪化合物	五粮液 (浓香型)	汾酒 (清香型)	茅台 (酱香型)	四特酒 (特香型)	董酒 (药香型)	西凤酒 (凤香型)	梅兰香 (芝麻 香型)	口子窖 (兼香型)	老白干 (老白 干香型)
吡嗪	ND	ND	34.57	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-甲基吡嗪	247.64	ND	125.05	ND	ND	ND	340.00	ND	ND
2,5-二甲基吡嗪	<0.63	ND	56.61	ND	<0.63	ND	30.00	10.78	3.40
2,6-二甲基吡嗪	143.48	20.34	395.11	47.53	80.62	21.77	300.00	54.88	32.70
2-乙基吡嗪	20.56	ND	60.31	ND	19.52	ND	ND	10.21	ND
2,3-二甲基吡嗪	79.05	ND	79.47	ND	ND	ND	50.00	7.39	10.63
2-乙基-3-甲基吡嗪	143.36	ND	47.21	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-乙基-5-甲基吡嗪	ND	ND	87.25	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-乙基-6-甲基吡嗪	ND	ND	639.86	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,5-三甲基吡嗪	15.31	ND	474.95	ND	ND	6.12	340.00	28.08	69.29
2,6-二乙基吡嗪	274.06	ND	ND	ND	1178.95	ND	ND	4.13	ND
2,3-二甲基-5-乙基吡嗪	38.80	ND	12.68	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,5-二甲基-3-乙基吡嗪	ND	ND	171.66	ND	20.76	ND	ND	ND	ND
3,5-二甲基-2-乙基吡嗪	80.89	ND	545.58	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,5,6-四甲基吡嗪	ND	ND	440.01	ND	<1.56	ND	720.00	51.24	194.34
3,5-二乙基-2-甲基吡嗪	ND	10.49	46.15	ND	9.84	69.80	ND	ND	ND
2,3,5-三甲基-6-乙基吡嗪	41.00	ND	50.92	ND	16.30	ND	ND	ND	ND
2,5-二甲基-3-异丁基吡嗪	29.86	ND	ND	ND	49.71	ND	ND	ND	ND
2-甲基-6-乙基吡嗪	ND	ND	ND	ND	172.25	ND	ND	ND	ND
2-乙基-3-甲基吡嗪	ND	ND	127.31	ND	ND	27.41	ND	ND	ND
2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	38.56	ND	337.90	ND	75.70	ND	ND	ND	ND
2,5-二甲基-3-丙基吡嗪	ND	ND	61.97	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3-二甲基-5-丙基吡嗪	ND	ND	217.78	ND	ND	ND	ND	ND	ND
总质量浓度	1 271.14	30.83	5 027.60	47.53	1 922.15	125.10	1 780.00	166.71	310.36

注:ND.未检测到。

1.6 萜烯类化合物

萜烯类物质(又称为异戊二烯类化合物)分布广泛,多数动植物体内都存在,算是自然界总量最多的天然产物,其大致分为两类:一类是不含氧的碳氢类化合物;还有一类是含氧的萜烯醇、萜烯醛和萜烯酯等。白酒中含有丰富的萜烯类化合物,Wang Li等^[86]检测出茅台酒含有55种萜烯类化合物,徐占成等^[87]通过全二维气相色谱-飞行时间质谱联用仪(full two-dimensional gas chromatography and time of flight mass spectrum, GC×GC-TOF MS)检测到剑南春中有91种萜烯类物质,其中以倍半萜为主;范文来等^[88]采用正相色谱技术分离萜烯类物质,再通过GC-MS检测,确定了董酒中含有52种萜烯类物质。萜烯类物质一般有两个来源:一种是由酿酒原料带入到白酒中,高粱、小麦等酿酒原料中本身含有大量的萜烯类物质,如: β -石竹烯、香橙烯、香叶基丙酮等物质,这些物质在发酵、蒸馏过程中被带入了基酒中;另外一个来源是由微生物代谢产生,主要的微生物一般认为是放线菌,也有研究报道酿酒酵母、库德里阿兹威氏毕赤酵母和海洋嗜杀酵母等微生物也可以代谢产生^[89]。

白酒中的萜烯物质种类丰富,而且大部分物质如: β -石竹烯、茴香脑、榄香烯和 β -桉叶油醇等萜烯类物质

具有抗氧化^[90]、抗癌^[91-93]等生理学功能,同时也能改善白酒风味,但其含量较低,所以部分研究者开始研究如何提高其在白酒中的含量。目前报道的主要技术有:1)在浓香型白酒酿造过程的拌料阶段添加0.5%丹皮、0.5%肉桂、0.5%柏木、0.5%崖柏、0.5%香茅(质量分数,均以原料总质量计),萜烯类物质产量取得最高值3 778 $\mu\text{g/L}$ ^[94]。2)通过甾桶蒸馏提取促进结合态萜烯类化合物水解和提取的技术方法,浓香型白酒原酒中萜烯类化合物的质量浓度大大提高,其产量从原始蒸馏方法的96 $\mu\text{g/L}$ 最高可提升至3 626 $\mu\text{g/L}$ ^[95]。3)改变大曲原料配比。丹皮、肉桂、崖柏和香茅(加入比例均以小麦质量计)分别按照0.5%、0.5%、0.5%、0.5%的比例加入大曲原料用于生产大曲,萜烯质量浓度由传统大曲的96 $\mu\text{g/L}$ 提升至4 791 $\mu\text{g/L}$ ^[96]。4)改善曲药。将纳豆菌液、红曲、地衣芽孢杆菌液等按照一定比例生产出功能大曲,再与不同香型白酒传统曲药混合进行酿造生产,最终雪松醇、龙脑等单萜物质产量均显著增加^[84]。

1.7 脂肽

脂肽类化合物是一类非挥发性酸性物质,易溶于碱性溶液、有机溶剂,白酒中的脂肽类物质包括枯草素、地衣素、伊枯草菌素和丰原素等,其中地衣素为环脂肽类化合物,由地衣芽孢杆菌产生,而枯草素和丰原素为类脂肽类化合物^[97],由枯草芽孢杆菌产生。目前研究人员对白酒中的地衣素研究较多^[97-99],研究认为地衣素通常由芽孢杆菌产生,大致有两条产生途径,核糖体合成和非核糖体合成。白酒中存在的脂肽类物质对人体有益,它具有抗肿瘤、抗病毒、抗菌和溶血栓的作用^[100-104];同时脂肽类化合物还会影响浓香型白酒中的异味酚类物质的挥发性,Zhang Rong等^[105]根据顶空固相微萃取结合GC-MS的结果,指出地衣素对其挥发性抑制率达到了30%~48%。

鉴于脂肽类物质对白酒风味有着很大的改善作用并且对人体有益,所以有必要采取措施增加其含量,或者采取措施保证其活性。目前对于白酒中脂肽类物质的研究主要集中在以下两个方面:1)脂肽物质在pH 5~13保持着其活性与功能,同时脂肽化合物易溶于碱性溶液,可以降低该类物质的挥发性,所以在白酒储存过程中应该将白酒pH值控制在该范围^[99];2)筛选高产菌株并用于生产大曲:Kim等^[106]从土壤中筛选到一株具有防治炭疽病潜力且能产生生物活性脂肽的枯草芽孢杆菌;Sandrin等^[107]筛选出一株高产脂肽的菌株,枯草素和伊枯草菌素最大产量分别达到110 mg/L 和39 mg/L ;张荣^[82]在白酒生产中添加了1%高产地衣素的地衣芽孢杆菌,主成分分析结果表明酒样感官评价总体更好。

1.8 核苷

核苷酸可以分为核糖核苷酸和脱氧核糖核苷酸,是

核酸的基本结构单元,在一定条件下它们可以分解为核苷和磷酸。部分白酒中存在核苷,但是较少被研究,洋河微分子酒中经检测发现了460种具有特定功能的微分子,包括核苷类似物,并指出了这些物质是由核苷功能菌的生长代谢而产生的,但是其具体产生途径尚处于研究阶段^[108];李国友等^[109]从洋河大曲中分离到一株具有产核苷物质的丝状真菌,并通过鉴定确认为横梗霉。研究表明,核苷具有抗肿瘤^[110]、抗病毒^[111]、修复酒精性肝损伤^[112]等功能。

核苷在中国白酒中的含量较少,导致其被大多数研究人员忽略,其实它对人体来说不仅是一种不影响白酒风味的哺乳动物大脑必需物质^[113],同时也是白酒中的一类健康成分,所以有必要采取措施提高其含量,目前报道的主要措施有:1)优化原料配比结构,为核苷功能菌提供适合的培养载体^[108];2)调整工艺参数,为核苷功能菌提供一定量的氧气,保证其在发酵前期生长代谢,以增加核苷的产量^[108];3)筛选高产核苷物质的菌株加入大曲,李国友等^[109]从洋河大曲分离到一株具有腺苷和尿苷生产能力的横梗霉,可以对其进行扩培后加入大曲,以间接增加白酒中核苷类物质含量;4)外源添加核苷,尚维等^[114]通过盐析法提取活性干酵母RNA,进而得到核苷,再与维生素和微量元素等一同加入38°兼香型优质白酒中,最终得到一款具有保健功能的白酒。

2 白酒中微量成分的研究方向

当前报道的白酒中微量成分物质较多,仅定性物质就包括酸类、酯类、醇类、醛类、吡嗪、萜烯等2 000多种,其中不乏有多种有益健康的微量成分^[7]。目前对白酒微量成分的认识还在初级阶段,还有很多问题需要进行深入研究,比如:酱香型白酒的特征酱香究竟是什么物质?为什么好酒不“上头”?关于白酒有益微量成分的研究主要集中在吡嗪类和萜烯类物质,对白酒中的其他有益微量成分比如内酯、呋喃和含硫化合物等仅仅只做了定性分析,对于它们的功能及其含量研究较少。鉴于此,白酒微量成分的研究可以从以下方面开展:1)深入挖掘白酒中有益健康的微量成分,包括深入研究已定性成分功效,同时利用现代分析检测技术和功能性实验,鉴定出白酒中更多的健康成分及其功效,丰富白酒中健康因子的内涵。2)白酒微量成分溯源及其与白酒微生物之间的关系。目前白酒中许多微量成分的来源并不是很清楚,究竟是由原料带入的、还是由微生物产生的、或者是在白酒酿造过程中的蒸馏、贮藏等环节由化学反应产生。因此,明确白酒中微量成分的来源,并确定白酒中微量成分与酿酒原料、白酒微量成分与白酒微生物、以及白酒微量成分与酿造各环节的关系,是控制白酒中

微量成分含量的关键,同时也是白酒品质标准化和白酒生产机械化的关键。3)白酒微量成分与白酒风味关系的研究。目前单一微量成分物质的风味基本已经确定,但是由于白酒是一个溶胶体系,多种微量成分在一起会产生相互作用。由于不同微量成分的风味阈值不一样,微量成分之间存在着中和、协同、拮抗、掩蔽等效应,在研究微量成分与白酒风味上必须要考虑到这些综合效应。4)白酒微量成分与白酒品质关系的研究。目前白酒的评级工作主要通过人工品评为主,还不能完全通过分析白酒中微量成分的含量来判断白酒的品质。各种微量成分的含量并不是越多越好、也不是越低越好,微量成分之间还会相互影响,怎么确定各种微量成分是否适量是白酒微量成分研究的重要课题之一。因此,开展对白酒中各种具体的微量成分对白酒品质的影响,以及多种微量成分之间的相互作用对白酒品质的影响是白酒品质标准化研究的重要内容。

3 结 语

近年来,酒文化、饮酒与健康已成为热门话题,备受关注。中国白酒是世界上独一无二的蒸馏酒,有着中国文化的深深烙印。目前,多种香型的白酒传统酿造工艺已经列入国家级非物质文化遗产,中国白酒传统酿造工艺更是进入中国申报“世界非物质文化遗产”名单,白酒承载着中华民族几千年积淀的文化。白酒中含有多种微量成分物质,但是由于检测技术等原因,还有很多种物质没有被检测出来,其对人体健康以及对白酒风味与品质的影响及其机理也没有完全清楚;另外,各种微量成分的含量与白酒风味和品质的关系也没有完全解决,需要加以不断的探索、发现与研究。中国白酒中微量成分的功效及其产生机制仍然是亟待解决的科学问题。科学解析并阐明白酒中微量成分的代谢机制与作用并加以控制更是白酒现代化的重要任务,将为丰富白酒酿造理论,实现白酒品质提升奠定基础。白酒中的微量成分物质不仅赋予了白酒重要的特征风味与品质,同时也让白酒具有了一定的功能,因此关于白酒微量成分的深入研究将为中国白酒风味与健康双导向酿造提供重要的技术保证,提升白酒健康的科学内涵,对于白酒品质与安全的提升,以及传统白酒酿造产业的技术升级都具有重要的意义。

参考文献:

- [1] 肖冬光,赵树欣,陈叶福,等.白酒生产技术[M].北京:化学工业出版社,2011:1-17.
- [2] 徐占成.对发展中国白酒行业的思考[J].酿酒科技,2001(6):24-25. DOI:10.3969/j.issn.1001-9286.2001.06.005.
- [3] 汤道文,谢玉球,朱法余,等.白酒中的微量成分及与白酒风味技术发展的关系[J].酿酒科技,2010(5):78-81. DOI:10.13746/j.njkj.2010.05.015.
- [4] 孙宝国,李贺贺,胡萧梅,等.健康白酒的发展趋势[J].中国食品学报,2016,16(8):1-6. DOI:10.16429/j.1009-7848.2016.08.001.
- [5] 徐岩,范文来,葛向阳,等.科学认识中国白酒中的生物活性成分[J].酿酒科技,2013(9):1-6. DOI:10.3969/j.issn.1001-9286.2013.09.001.
- [6] PETRICK J L, CAMPBELL P T, KOSHIOL J, et al. Tobacco, alcohol use and risk of hepatocellular carcinoma and intrahepatic cholangiocarcinoma: the liver cancer pooling project[J]. British Journal of Cancer, 2018, 118(7): 1005-1012. DOI:10.1038/s41416-018-0007-z.
- [7] YAO F, YI B, SHEN C, et al. Chemical analysis of the Chinese liquor Luzhoulaojiao by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 9553. DOI:10.1038/srep09553.
- [8] 孙宝国,吴继红,黄明泉,等.白酒风味化学研究进展[J].中国食品学报,2015,15(9):1-8. DOI:10.16429/j.1009-7848.2015.09.001.
- [9] FAN Wenlai, XU Yan, ZHANG Yanhong. Characterization of pyrazines in some Chinese liquors and their approximate concentrations[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(24): 9956-9962. DOI:10.1021/jf071357q.
- [10] 范文来,徐岩.白酒功能因子与品质安全问题[J].酿酒科技,2012(3):17-22. DOI:10.13746/j.njkj.2012.03.012.
- [11] 范文来,徐岩.白酒中重要的功能化合物萜烯综述[J].酿酒,2013,40(6):11-16. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2013.06.008.
- [12] 霍嘉颖,黄明泉,孙宝国,等.中国白酒中功能因子研究进展[J].酿酒科技,2017(9):17-23. DOI:10.13746/j.njkj.2017174.
- [13] 周金虎,管健,魏浩林,等.白酒中健康因子的研究进展[J].酿酒科技,2017(7):90-94. DOI:10.13746/j.njkj.2017086.
- [14] 张治刚,王永亮.白酒健康与健康白酒综述[J].中国酿造,2017,36(5):13-16. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2017.05.004.
- [15] 杨会,范文来,徐岩.基于BSTFA衍生化法白酒不挥发有机酸研究[J].食品与发酵工业,2017,43(5):192-197. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201705031.
- [16] 唐坤甜,赵彩云,韩兴林,等.白酒味觉成分有机酸含量分析及其对酿造工艺的影响[J].食品与发酵工业,2016,42(7):202-208. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201607034.
- [17] 范文来,龚舒蓓,徐岩.白酒有机酸谱[J].酿酒,2019,46(1):37-42. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2019.01.013.
- [18] KIM S H, JUN C D, SUK K, et al. Gallic acid inhibits histamine release and pro-inflammatory cytokine production in mast cells[J]. Toxicological Sciences, 2006, 91(1): 123-131. DOI:10.1093/toxsci/kfj063.
- [19] MARIMUTHU S, SUDHEER A R, MENON V P. Ferulic acid: therapeutic potential through its antioxidant property[J]. Journal of Clinical Biochemistry & Nutrition, 2007, 40(2): 92-100. DOI:10.3164/jcbs.40.92.
- [20] YILMAZ Y, TOLEDO R T. Major flavonoids in grape seeds and skins: antioxidant capacity of catechin, epicatechin, and gallic acid[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(2): 255-260. DOI:10.1021/jf030117h.
- [21] GAO W J, FAN W L, XU Y. Characterization of the key odorants in light aroma type Chinese liquor by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, aroma recombination, and omission studies[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(25): 5796-5804. DOI:10.1021/jf501214c.
- [22] 赵辉,敞颜,王威,等.浓香型白酒窖泥中高产己酸兼性厌氧细菌的分离鉴定[J].食品科学,2012,33(5):177-182. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201205038.
- [23] 李维青.浓香型白酒与乳酸菌、乳酸、乳酸乙酯[J].酿酒,2010,37(3):90-93. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2010.03.033.

- [24] 泽赖登. 浓香型白酒生产中“增己降乳”科学、合理性的研究[J]. 酿酒, 2007, 34(5): 4-7. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2007.05.004.
- [25] 高洪涛, 张立新, 刘阳. 凤香型白酒“增乙降乳”的生产实践[J]. 酿酒, 2017, 44(2): 97-98. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2017.02.037.
- [26] LIU H L, SUN B G. Effect of fermentation processing on the flavor of Baijiu[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(22): 5425-5432. DOI:10.1021/acs.jafc.8b00692.
- [27] 沈怡方. 白酒中四大乙酯在酿造发酵中形成的探讨[J]. 酿酒科技, 2003(5): 28-31. DOI:10.3969/j.issn.1001-9286.2003.05.006.
- [28] 李莉, 王秋叶, 盛夏, 等. 白酒中酯类对酒质的影响[J]. 食品安全导刊, 2016, 10(12): 124. DOI:10.16043/j.cnki.cfs.2016.36.093.
- [29] 肖昭亮, 朱永红, 胡华, 等. 顶空固相微萃取气质联用分析白酒中高级醇和酯类[J]. 食品与发酵科技, 2009, 45(3): 63-66. DOI:10.3969/j.issn.1674-506X.2009.03-020.
- [30] 张静, 单保恩, 刘刚叁, 等. 香加皮乙酸乙酯提取物诱导人乳腺癌MCF-7细胞凋亡的研究[J]. 肿瘤, 2006, 26(5): 418-421; 439. DOI:10.3781/j.issn.1000-7431.2006.05.003.
- [31] 蒋惠娣, 王玲飞, 周新妹, 等. 杭白菊乙酸乙酯提取物的舒血管作用及相关机制[J]. 中国病理生理杂志, 2005, 21(2): 334-338. DOI:10.3321/j.issn.1000-4718.2005.02.029.
- [32] AZAB A N, MEHTA D V, CHESEBRO J E, et al. Ethylbutyrate, a valproate-like compound, exhibits inositol-depleting effects: a potential mood-stabilizing drug[J]. Life Sciences, 2009, 84(1/2): 38-44. DOI:10.1016/j.lfs.2008.10.016.
- [33] HITOSHI A, KATSUICHI T, YOICHI O, et al. Effects of beer and hop on ionotropic gamma-aminobutyric acid receptors[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(7): 2514-2519. DOI:10.1021/jf051562a.
- [34] 赵爱民. 啤酒上头风味物质及控制措施[J]. 啤酒科技, 2011, 13(3): 36-37; 40. DOI:10.3969/j.issn.1008-4819.2011.03.016.
- [35] CHEN D W, REN Y P, ZHONG Q D, et al. Ethyl carbamate in alcoholic beverages from China: levels, dietary intake, and risk assessment[J]. Food Control, 2017, 72: 283-288. DOI:10.1016/j.foodcont.2015.10.047.
- [36] 吴晨岑, 范文来, 徐岩. 不同二次蒸馏方式对浓香型白酒中氨基甲酸乙酯去除率的影响[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(6): 1-7. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201506001.
- [37] NORDSTRÖM K. Formation of ethyl acetate in fermentation with brewer's yeast. III. participation of coenzyme A[J]. Journal of the Institute of Brewing, 1962, 68(2): 398-407. DOI:10.1002/j.2050-0416.1962.tb01882.x.
- [38] SAERENS S M, DELVAUX F R, VERSTREPEN K J, et al. Production and biological function of volatile esters in *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Microbial Biotechnology, 2010, 3(2): 165-177. DOI:10.1111/j.1751-7915.2009.00106.x.
- [39] 邢爽. 白酒发酵过程中酯类物质形成机理的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2018: 1-10.
- [40] WEBB A D, INGRAHAM J L. Fusel oil[J]. Advances in Applied Microbiology, 1963, 27(1): 317-353. DOI:10.1016/S0065-2164(08)70014-5.
- [41] SUN Z G, WANG M Q, WANG Y P, et al. Identification by comparative transcriptomics of core regulatory genes for higher alcohol production in a top-fermenting yeast at different temperatures in beer fermentation[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2019, 103(12): 4917-4929. DOI:10.1007/s00253-019-09807-x.
- [42] SAERENS S M, DELVAUX F R, VERSTREPEN K J, et al. Parameters affecting ethyl ester production by *Saccharomyces cerevisiae* during fermentation[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2008, 74(2): 454-461. DOI:10.1128/aem.01616-07.
- [43] YOSHIMOTO H, FUJIWARA D, BOGAKI T, et al. Mechanisms of acetate ester production and control in yeasts[J]. Journal of Bioscience & Bioengineering, 2001, 91(2): 231. DOI:10.1016/S1389-1723(01)80074-8.
- [44] SCHERMERS F H, DUFFUS J H, MACLEOD A M. Studies on yeast esterase[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2013, 82(3): 170-174. DOI:10.1002/j.2050-0416.1976.tb03745.x.
- [45] NORDSTRÖM K. Formation of esters from alcohols by brewer's yeast[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2013, 70(4): 328-336. DOI:10.1002/j.2050-0416.1964.tb01999.x.
- [46] 何义国, 赵兴秀, 邓静, 等. 白酒中酯类化合物的稳定性研究[J]. 酿酒科技, 2012(12): 34-36. DOI:10.13746/j.njkj.2012.12.040.
- [47] 白晓华, 白正玉, 石冬梅, 等. 一种能提高发酵蒸馏白酒中微量酯类含量的酿酒工艺: 201310188216.0[P]. 2013-08-28.
- [48] CHEN Yefu, LI Feng, GUO Jian, et al. Enhanced ethyl caproate production of Chinese liquor yeast by overexpressing *EHT1* with deleted *FAA1*[J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2014, 41(3): 563-572. DOI:10.1007/s10295-013-1390-3.
- [49] ZHANG Jianwei, ZHANG Cuiying, DAI Longhai, et al. Effects of overexpression of the alcohol acetyltransferase-encoding gene *ATF1* and disruption of the esterase-encoding gene *IAH1* on the flavour profiles of Chinese yellow rice wine[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2012, 47(12): 2590-2596. DOI:10.1111/J.1365-2621.2012.03140.x.
- [50] LEE S J, NOBLE A C. Characterization of odor-active compounds in californian chardonnay wines using GC-olfactometry and GC-mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 51(27): 8036-8044. DOI:10.1021/jf034747v.
- [51] EDEN A, VAN N L, DRUKKER M, et al. Involvement of branched-chain amino acid aminotransferases in the production of fusel alcohols during fermentation in yeast[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2001, 55(3): 296-300. DOI:10.1007/s002530000506.
- [52] HAZELWOOD L A, DARAN J M, MARIS A V, et al. The ehrlich pathway for fusel alcohol production: a century of research on *Saccharomyces cerevisiae* metabolism[J]. Applied & Environmental Microbiology, 2008, 74(8): 2259-2266. DOI:10.1128/AEM.02625-07.
- [53] AVALOS J L, FINK G R, STEPHANOPOULOS G. Compartmentalization of metabolic pathways in yeast mitochondria improves the production of branched-chain alcohols[J]. Nature Biotechnology, 2013, 31(4): 335-341. DOI:10.1038/nbt.2509.
- [54] CHEN E C H. The relative contribution of ehrlich and biosynthetic pathways to the formation of fusel alcohols[J]. Journal of the American Society of Brewing Chemists, 1978, 36(1): 39-43. DOI:10.1094/ASBCJ-36-0039.
- [55] 徐成勇, 郭波, 周莲, 等. 白酒香味成分研究进展[J]. 酿酒科技, 2002(3): 38-40. DOI:10.3969/j.issn.1001-9286.2002.03.010.
- [56] 苟静瑜, 贾智勇, 闫宗科, 等. 降低白酒中高级醇含量的研究进展[J]. 酿酒, 2016, 43(4): 25-29. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2016.04.006.
- [57] 李大和. 试论中国白酒的甜味(下)[J]. 酿酒科技, 2005(1): 27-30. DOI:10.3969/j.issn.1001-9286.2005.01.004.
- [58] 周玮婧, 江小明. 气相色谱法测定不同香型白酒中醇类与醛类物质含量[J]. 中国酿造, 2017, 36(4): 180-183. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2017.04.037.
- [59] 陈娟, 李颖, 朱永军, 等. 山梨醇的性质及其在食品中的应用研究进展[J]. 粮食与油脂, 2018, 31(8): 7-9. DOI:10.3969/j.issn.1008-9578.2018.08.003.
- [60] BATTISON C, ANDREWS P J D, GRAHAM C. Randomized, controlled trial on the effect of a 20% mannitol solution and a 7.5% saline/6% dextran solution on increased intracranial pressure

- after brain injury[J]. Critical Care Medicine, 2005, 33(1): 196-202. DOI:10.1097/01.CCM.0000150269.65485.A6.
- [61] COLODNY L, HOFFMAN R L. Inositol: clinical applications for exogenous use[J]. Alternative Medicine Review, 1998, 3(6): 432-447. DOI:10.0000/PMID9855568.
- [62] 赖登烽, 罗德志, 赵文玲. 乙醛、乙缩醛与白酒质量关系的研究[J]. 酿酒, 2001, 28(4): 53-55. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2001.04.017.
- [63] 林万福, 李福玉, 李振林. 谈乙醛、乙缩醛在白酒中的含量及其量比关系[J]. 酿酒, 2002, 29(3): 42-43. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2002.03.023.
- [64] TAI A, SAWANO T, YAZAMA F, et al. Evaluation of antioxidant activity of vanillin by using multiple antioxidant assays[J]. Biochimica et Biophysica Acta, 2011, 1810(2): 170-177. DOI:10.1016/j.bbagen.2010.11.004.
- [65] 张敏, 杨玉珍, 李擎, 等. 白酒中主要醇类和醛类代谢途径与饮用健康的分析研究[J]. 酿酒科技, 2017(1): 124-128. DOI:10.13746/j.njkj.2016280.
- [66] 朱梦旭. 白酒中易挥发的有毒有害小分子醛及其结合态化合物研究[D]. 无锡: 江南大学, 2016: 1-10.
- [67] 杨国先. 酱香型白酒中糠醛的作用及测定方法研究[J]. 计量与测试技术, 2009, 36(9): 78-79. DOI:10.3969/j.issn.1004-6941.2009.09.044.
- [68] 丁云连, 范文来, 徐岩, 等. 老白干香型白酒香气成分分析[J]. 酿酒, 2008, 35(4): 109-113. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2008.04.038.
- [69] 寻思颖, 董睿, 彭黔荣, 等. 高效液相色谱法测定酱香型白酒中挥发性酚类物质[J]. 食品科学, 2012, 33(24): 239-243. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201224050.
- [70] 王瑛, 周森, 朱婷婷, 等. 液-液萃取结合GC-MS对牛栏山清香型白酒微量成分的分析[J]. 酿酒科技, 2018(9): 101-104. DOI:10.13746/j.njkj.2018079.
- [71] DEVI K P, NISHA S A, SAKTHIVEL R, et al. Eugenol (an essential oil of clove) acts as an antibacterial agent against *Salmonella typhi* by disrupting the cellular membrane[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2010, 130(1): 107-115. DOI:10.1016/j.jep.2010.04.025.
- [72] YANISHLIEVA N V, MARINOVA E M, GORDON M H, et al. Antioxidant activity and mechanism of action of thymol and carvacrol in two lipid systems[J]. Food Chemistry, 1999, 64(1): 59-66. DOI:10.1016/S0308-8146(98)00086-7.
- [73] BUKOWSKA B, KOWALSKA S. Phenol and catechol induce prehemolytic and hemolytic changes in human erythrocytes[J]. Toxicology Letters, 2004, 152(1): 73-84. DOI:10.1016/j.toxlet.2004.03.025.
- [74] 张灿, 徐岩, 范文来. 不同吸附剂对白酒异味物质去除的研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(23): 60-65. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2012.23.038.
- [75] 王柏文, 李贺贺, 张锋国, 等. 应用液-液萃取结合GC-MS与GC-NPD技术对国井芝麻香型白酒中含氮化合物的分析[J]. 食品科学, 2014, 35(10): 126-131. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201410023.
- [76] 吴建峰. 白酒中四甲基吡嗪全程代谢机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013: 30-40.
- [77] 孙惜时, 李文华, 李荣, 等. 芝麻香型白酒中硫化物和吡嗪类成分的抗氧化活性[J]. 酿酒, 2013, 40(4): 57-60. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2013.04.017.
- [78] FU Y S, LIN Y Y, CHOU S C, et al. Tetramethylpyrazine inhibits activities of glioma cells and glutamate neuro-excitotoxicity: potential therapeutic application for treatment of gliomas[J]. Neuro-Oncology, 2008, 10(2): 139-152. DOI:10.1215/15228517-2007-051.
- [79] KANG Y X, HU M H, ZHU Y H, et al. Antioxidative effect of the herbal remedy Qin Huo Yi Hao and its active component tetramethylpyrazine on high glucose-treated endothelial cells[J]. Life Sciences, 2009, 84(13/14): 428-436. DOI:10.1016/j.lfs.2009.01.003.
- [80] 徐岩, 吴群, 范文来, 等. 中国白酒中四甲基吡嗪的微生物产生途径的发现与证实[J]. 酿酒科技, 2011(7): 37-40. DOI:10.13746/j.njkj.2011.07.001.
- [81] 张荣. 产酱香功能细菌的筛选及其特征风味化合物的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009: 10-20.
- [82] 张荣. 地衣芽孢杆菌固态发酵产地衣素及风味活性物质对白酒品质的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2014: 20-65.
- [83] 葛向阳, 李晓欢, 周庆伍, 等. 浓香型白酒中高含四甲基吡嗪酿造工艺的研究[J]. 酿酒, 2018, 45(3): 26-29. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2018.03.012.
- [84] 李家民. 提高白酒健康风味成分含量的曲药制备方法: 201110316382.5[P]. 2012-02-01.
- [85] 朱双良, 高传强, 崔桂友. 梅兰春芝麻香酒的微量成分剖析[J]. 酿酒科技, 2012(6): 106-110. DOI:10.13746/j.njkj.2012.06.086.
- [86] WANG Li, HU Guangyuan, LEI Liangbo, et al. Identification and aroma impact of volatile terpenes in Moutai liquor[J]. International Journal of Food Properties, 2016, 19(6): 1335-1352. DOI:10.1080/10942912.2015.1064442.
- [87] 徐占成, 陈勇, 莫凯, 等. 剑南春酒中萜烯类生理活性物质的GC×GC-TOFMS研究[J]. 酿酒科技, 2009(9): 48-49.
- [88] 范文来, 胡光源, 徐岩. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定药香型白酒中萜烯类化合物[J]. 食品科学, 2012, 33(14): 110-116.
- [89] WU Q, ZHU W A, WANG W, et al. Effect of yeast species on the terpenoids profile of Chinese light-style liquor[J]. Food Chemistry, 2015, 168: 390-395. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.07.069.
- [90] DAHHAM S S, TABANA Y M, IQBAL M A, et al. The anticancer, antioxidant and antimicrobial properties of the sesquiterpene β -caryophyllene from the essential oil of *Aquilaria crassna*[J]. Molecules, 2015, 20(7): 11808-11829. DOI:10.3390/molecules200711808.
- [91] CHAINY G B N, MANNA S K, CHATURVEDI M M. Anethole blocks both early and late cellular responses transduced by tumor necrosis factor: effect on NF- κ B, AP-1, JNK, MAPKK and apoptosis[J]. Oncogene, 2000, 19(25): 2943-2950. DOI:10.1038/sj.onc.1203614.
- [92] LI Q Q, WANG G D, HUANG F R, et al. Antineoplastic effect of beta-elemene on prostate cancer cells and other types of solid tumour cells[J]. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 2010, 62(8): 1018-1027. DOI:10.1111/j.2042-7158.2010.01135.x.
- [93] MA E L, LI Y C, TSUNEKI H, et al. Beta-eudesmol suppresses tumour growth through inhibition of tumour neovascularisation and tumour cell proliferation[J]. Journal of Asian Natural Products Research, 2008, 10(1/2): 159-167. DOI:10.1080/10286020701394332.
- [94] 蔡彦周, 徐岩, 梁邦昌, 等. 一种提高大曲浓香型白酒中萜烯类化合物含量的酿造方法: 201810091266.X[P]. 2018-05-11.
- [95] 蔡彦周, 徐岩, 梁邦昌, 等. 一种提高大曲浓香型白酒中萜烯类化合物含量的蒸馏方法: 201810089617.3[P]. 2018-07-31.
- [96] 蔡彦周, 徐岩, 梁邦昌, 等. 一种提高大曲浓香型白酒中萜烯类化合物含量的大曲: 201810091277.8[P]. 2018-05-18.
- [97] 徐岩, 张荣, 吴群, 等. 白酒中生物活性物质脂肽类化合物的鉴定及其功能的研究[J]. 酿酒科技, 2014(12): 1-4; 7. DOI:10.13746/j.njkj.2014.0277.
- [98] ZHANG R, WU Q, XU Y, et al. Isolation, identification, and quantification of lichenysin, a novel nonvolatile compound in Chinese distilled spirits[J]. Journal of Food Science, 2014, 79(10): C1907-C1915. DOI:10.1111/1750-3841.12650.
- [99] 郅岩, 吴群, 徐岩. 传统白酒中生物活性物质脂肽类化合物及其产生机制[J]. 酿酒科技, 2017(10): 17-23. DOI:10.13746/j.njkj.2017264.
- [100] KAMEDA Y, OIRA S, MATSUI K, et al. Antitumor activity of *Bacillus natto*. V. Isolation and characterization of surfactin in the culture

- medium of *Bacillus natto* KMD 2311[J]. Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1974, 22(4): 938-944. DOI:10.1248/cpb.22.938.
- [101] SEYDLOVÁ G, SVOBODOVÁ J. Review of surfactin chemical properties and the potential biomedical applications[J]. Open Medicine, 2008, 3(2): 123-133. DOI:10.2478/s11536-008-0002-5.
- [102] KRACHT M, ROKOS H, OZEL M, et al. Antiviral and hemolytic activities of surfactin isoforms and their methyl ester derivatives[J]. Journal of Antibiotics, 1999, 52(7): 613-619. DOI:10.7164/antibiotics.52.613.
- [103] VOLLENBROICH D, ÖZEL M, VATER J, et al. Mechanism of inactivation of enveloped viruses by the biosurfactant surfactin from *Bacillus subtilis*[J]. Biologicals, 1997, 25(3): 289-297. DOI:10.1006/biol.1997.0099.
- [104] VANITTANAKOM N, LOEFFLER W, KOCH U, et al. Fengycin: a novel antifungal lipopeptide antibiotic produced by *Bacillus subtilis* F-29-3[J]. Journal of Antibiotics, 1986, 39(7): 888-901. DOI:10.7164/antibiotics.39.888.
- [105] ZHANG Rong, WU Qun, XU Yan. Lichenysin, a cyclooctapeptide occurring in Chinese liquor Jiannanchun reduced the headspace concentration of phenolic off-flavors via hydrogen-bond interactions[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(33): 8302-8307. DOI:10.1021/jf502053g.
- [106] KIM P I, RYU J, KIM Y H, et al. Production of biosurfactant lipopeptides iturin A, fengycin and surfactin A from *Bacillus subtilis* CMB32 for control of *Colletotrichum gloeosporioides*[J]. Journal of Microbiology and Biotechnology, 2010, 20(1): 138-145. DOI:10.4014/jmb.0905.05007.
- [107] SANDRIN C, PEYPOUX F, MICHEL G. Coproduction of surfactin and iturin A, lipopeptides with surfactant and antifungal properties, by *Bacillus subtilis*[J]. Biotechnology and Applied Biochemistry, 1990, 12(4): 370-375. DOI:10.1111/j.1470-8744.1990.tb00109.x.
- [108] 王丽, 王笛, 俞心愉, 等. 洋河微分子酒健康功能活性物质研究[J]. 酿酒科技, 2016(2): 125-128. DOI:10.13746/j.njkj.2015445.
- [109] 李国友, 陈翔, 米娇, 等. 洋河大曲产核苷功能菌的研究[J]. 酿酒科技, 2017(10): 24-27. DOI:10.13746/j.njkj.2017197.
- [110] CHESON B D, VENA D A, BARRETT J, et al. Second malignancies as a consequence of nucleoside analog therapy for chronic lymphoid leukemias[J]. Journal of Clinical Oncology, 1999, 17(8): 2454-2460. DOI:10.1200/JCO.1999.17.8.2454.
- [111] TENNEY D J, ROSE R E, BALDICK C J, et al. Long-term monitoring shows hepatitis B virus resistance to entecavir in nucleoside-naïve patients is rare through 5 years of therapy[J]. Hepatology, 2010, 49(5): 1503-1514. DOI:10.1002/hep.22841.
- [112] 江清浩, 林兵, 李勇, 等. 外源性5'-核苷酸促进大鼠酒精性肝损伤的修复[J]. 营养学报, 2011, 33(4): 349-353. DOI:10.13325/j.cnki.acta.nutr.sin.2011.04.030.
- [113] SPECTOR R, EELLS J. Deoxynucleoside and vitamin transport into the central nervous system[J]. Federation Proceedings, 1984, 43(2): 196-200. DOI:10.1111/j.1471-4159.1980.tb07863.x.
- [114] 尚维, 刘群, 栗伟. 核酸保健功能白酒的研究[J]. 酿酒, 2001, 28(4): 92-93. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2001.04.040.