

百草枯残留的检测方法研究进展

徐 慧¹, 张银志², 杨婷婷³, 尤继明⁴, 李红梅⁴, 单小红²

(1. 宁波方太厨具有限公司, 浙江宁波 315336;

2. 江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 江苏无锡 214063;

3. 江苏苏微微生物研究有限公司, 江苏无锡 214122;

4. 国家有机食品质量监督检验中心, 江苏宝应 225800)

摘要:百草枯(paraquat, PQ)是一种广谱、灭生性有机杂环类除草剂。基于其对人体健康的潜在危害,建立方便、安全和快速的百草枯残留检测方法具有重要意义。本文综述了目前百草枯残留主要的检测方法,包括分光光度法、气相色谱法、高效液相色谱法、酶联免疫和金标免疫层析法、生物传感器法、毛细管电泳法、电化学法等。

关键词:百草枯,活生物体分析法,仪器分析法,免疫化学分析法

Research progress in the determination method of paraquat

XU Hui¹, ZHANG Yin-zhi², YANG Ting-ting³, YOU Ji-ming⁴, LI Hong-mei⁴, SHAN Xiao-hong²

(1. Ningbo Fotile Kitchen Ware Co., Ltd., Ningbo 315336, China;

2. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiang Nan University, Wuxi 214122, China;

3. Jiangsu Su Wei Institute of Microbiology Co., Ltd., Wuxi 214063, China;

4. The National Center of Supervision and Inspection for Organic Food Quality, Baoying 225800, China)

Abstract: Paraquat (paraquat, PQ) is a kind of organic heterocyclic herbicides with a broad-spectrum and destroy the nature. Based on its potential harm to human health, building convenient, safe and rapid method of paraquat is of great significance. This article reviewed determination method of paraquat, including the spectrophotometry, gas chromatography, high performance liquid chromatography, enzyme-linked immunosorbent, gold standard immunochromatography, biological sensors method, capillary electrophoresis, electrochemical immune method.

Key words: paraquat; living organisms analysis method; instrument analysis; immunochemical analysis

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)18-0393-04

百草枯是一种快速灭生性除草剂,具有触杀和一定的内吸作用。随着除草剂的广泛应用,百草枯中毒现象日渐普遍,并已成为继急性有机磷中毒之后的常见农药中毒,且中毒人数呈逐年上升的趋势^[1]。绝对死亡病例数居近几年农药中毒的第一位,死亡率接近90%,且目前尚缺乏特效的治疗手段^[2]。口服20%~40%的百草枯浓缩液10~15mL即可致死,中毒患者以呼吸、消化、泌尿系统症状为主,表现为肺出血、肺水肿、透明膜变性、间质或成纤维细胞增生、肾小管坏死、心肌细胞坏死、肝萎缩、肠麻痹、脑损伤等,病死率极高^[3]。由于百草枯具有广谱、速效等特点,在国内得到了最大的生产和使用,但是百草枯在土壤中有极强的吸附作用,极不易被分解,所以我国百草枯的残留危害问题非常严重,近年来已经引起了人们的重视。国外早在上世纪70年代,就开始对百草枯残留的检测方法进行研究,近年来在这方面的研究工作取得了较快的进展。高灵敏度的仪器分析法和快速有效的免疫分析法正逐渐被应用于百草枯残留的

检测。国内起步较晚,而且,食品中百草枯残留的快速检测未受到足够的重视。目前已有的测定方法可概括为三类:活生物体分析法、仪器分析法、免疫化学分析法。

1 百草枯的检测方法

1.1 活生物体分析法

生物体分析法是从自然界筛选对生长环境中有毒化合物敏感的物种,作为环境监测的工具。Rioboo等^[4]用淡水微藻*C. Moewusii*和*C. Vulgaris*检测水中百草枯和乙丙隆。最低检测浓度定为使淡水微藻生长率降低50%的浓度(EC₅₀),百草枯对*C. Moewusii*的EC₅₀为0.28μmol/L,乙丙隆对*C. Vulgaris*的EC₅₀为0.15μmol/L。用于测试的生物,一般生命周期短、容易操作、检测成本低,可考虑作为一种在基层应用的大面积生态环境监测手段。

1.2 仪器分析法

1.2.1 分光光度法 分光光度法是一种在药物分析中普遍使用的方法。分光光度法检测百草枯,具有操作简单、检测速度快、结果准确度高的特点。孙世义等^[5]测定人尿中百草枯时,用碳酸钠和碳酸氢钠调pH,慢速定量滤纸过滤后加入连二亚硫酸钠,在

收稿日期: 2012-04-06

作者简介: 徐慧(1973-),女,工程师,主要从事技术方面的研究。

基金项目: 国家质检总局资助项目(2010QK172)。

396nm波长处做比色测定。此法检测百草枯在0~4.0 $\mu\text{g/mL}$ 呈良好线性关系,相关系数为0.9991,回归直线方程 $Y=0.15408X-0.00267$,最低检出限为0.15 $\mu\text{g/mL}$ 。高、中、低浓度的百草枯溶液精密度分别为5.2%、2.1%、4.5%,回收率在96.5%~103.0%之间。石杰等^[6]通过对人取样尿液酸化离心分离后加入NaOH、 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$ 及连二亚硫酸钠后,迅速在395nm处测定吸光度,检测结果在0.5~10 $\mu\text{g/mL}$ 内呈线性相关,回收率达到101.40% $\pm$ 3.82%。陈礼明等^[7]建立了血清中百草枯的检测方法,利用血清经20%三氯醋酸沉淀蛋白,-20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱放置10min,12000r/min高速离心,取上清液,紫外分光光度法测定。结果血清中百草枯浓度在0.10~40.00 $\mu\text{g/mL}$ 范围内呈线性关系,相关系数为0.9996,回收率为92.5%~103.0%,相对标准偏差(RSD)为3.6%~4.7%,检出限为0.05 $\mu\text{g/mL}$ 。虽然分光光度法有上述优点,但是也可以看出,它的检测限偏高、灵敏度低,无法满足百草枯微量检测。

1.2.2 气-质联用法 气相色谱法是在分析研究中较为常用的方法,具有仪器配制较普遍、分析灵敏度较高、分析速度较快等优点。由于气相色谱法只能检测具有挥发性的物质,而百草枯是季铵盐,不具有挥发性,不能用气相色谱法测定。但若将其转变为挥发性衍生物即可进行检测。转化方法主要有催化氢化法和以硼氢化钠为还原剂的水溶液中还原法等。Norberto等^[11]通过硼氢化钠和氯化镍还原、萃取、GC-MS检测的方法测定粪便中百草枯残留,其回收率为102.56%检出限为0.0156 $\mu\text{g/g}$ 。陈姿如等^[18]用氯化镍和硼氢化钠衍生化制得人血液中百草枯衍生物,氯仿萃取,水浴蒸干,无水乙醇定容,2.0 μL 进样检测。此法检出限为50.0ng/mL,回收率为79.6%~96.3%,相对标准偏差为3.2%~8.4%。张婷等^[9]将血中百草枯经阳离子交换树脂固相提取后,在碱性条件下用硼氢化钠还原为三级胺供气相色谱法分析,以乙基百草枯为内标物,用氮磷检测器分析。将百草枯与内标色谱峰面积比(y)与百草枯浓度(x, $\mu\text{g/mL}$)进行回归,得到工作曲线方程式为 $y=1.04x+0.005$,相关系数为0.9965。此法回收率为99.3% $\pm$ 7.6%。黄璐瑶等^[10]建立了血液和尿液中百草枯的还原反应——GC/TSD分析方法,生物样品经氯化钠盐酸溶液与氯仿一乙醇混合溶液去除蛋白后,上清液中目标物用硼氢化钠/氯化镍还原。乙酸乙酯提取,以乙基百草枯为内标,GC/TSD—热离子检测器分析。结果血液和尿液中百草枯检测限(S/N=3)分别为0.002、0.004 $\mu\text{g/mL}$,线性范围为0.050~30.0 $\mu\text{g/mL}$,相关系数分别为0.999和0.998,方法回收率均大于80%。气-质联用灵敏度高,但是前处理比较复杂,只适合实验室使用。

1.2.3 液相色谱法及液-质联用法 液相色谱法具有快速、灵敏、准确的特点,也是目前技术相对成熟的一种检测手段。液相色谱适用于检测热稳定性差,极性大、分子量大、不易挥发的化合物及离子型化合物。百草枯是一种极性很强的离子型化合物,比较适合用此法进行分析。王朝虹等^[12]建立了LC/MS/MS检测生物体液中百草枯的方法,应用离子交换固相萃取法提取百草枯并检测,此法测得百草枯的最小检出

限为10ng/mL血(S/N $\geq$ 3),线性范围为0.02~20 $\mu\text{g/mL}$ 。该方法快速、灵敏、准确,适用于生物检材中百草枯的分析。Yuanguo Zou等^[16]以二乙基百草枯为内标物,在紫外检测器波长256nm下检测,准确率为97.6%~107.3%,回收率为91.9%,($R^2=0.9984$)检出限为0.02~10 $\mu\text{g/mL}$,此法简单灵敏高效。刘育清等^[13],用AQ-C₁₈色谱柱和PDA检测器,以 KH_2PO_4 缓冲溶液(pH=1.9)为流动相,在290nm波长下,对百草枯的二氯盐进行定量分析。其结果标准偏差、变异系数为0.069和0.23%,相关系数为0.9998,回收率在98.91%~100.87%,此法分离效果好,准确度与精密度高,线性范围较宽,操作简便。秦叶民等^[14]使用Alltima C₁₈色谱柱,流动相为乙腈/0.02mmol/L己烷磺酸钠溶液(体积比为65:35),紫外检测器波长为254nm,测定结果的相对标准偏差为RSD=0.13%,回收率为98.9%~99.5%。王瑞花等^[15]以十二烷基三甲基溴化铵和十二烷基硫酸钠预处理过的C₁₈固相柱萃取,HPLC/DAD 进行分析。结果回收率为81%~94%,检出限为1ng/mL,线性范围为50ng/mL~1mg/mL。从上面可以看出,液相色谱法是目前主流的检测百草枯的方法,它的优点很突出,但是同时也应注意它不适合处理大量样品。

1.2.4 毛细管电泳法 毛细管电泳(capillary electrophoresis, CE)统指以高压电场为驱动力,以毛细管为分离通道,依据样品中各组分之间迁移速度和分配行为上的差异而实现分离的一类分离技术。毛细管电泳检测技术具有高效便捷、低消耗、低污染等优点,但其具有准确度较差,检测限较高的缺陷。王丽娟等^[24]建立了胶束毛细管电泳在线推扫富集技术快速检测血液中百草枯浓度的方法。血样经过10%三氯乙酸去蛋白处理,采用未涂层的熔硅弹性石英毛细管(48.5cm $\times$ 50 μm ,有效柱长40cm),选择50mmol/L磷酸盐——80mmol/L十二烷基硫酸钠(SDS)(pH=2.50)为缓冲溶液,在500s内可实现对百草枯富集检测,百草枯的检测限为0.002mg/L,相对标准偏差RSD=2.7%(n=3)。成美容等^[25]基于农药百草枯对钉联吡啶一三丙胺(TPA)体系的电化学发光具有显著的抑制作用,建立了毛细管电泳一间接电化学发光检测茶叶中残留农药百草枯的方法。实验表明,百草枯浓度在 5×10^{-7} ~ 5×10^{-5} mol/L范围内呈良好线性(相关系数为0.9945),检出限为 9.4×10^{-8} mol/L。对 5×10^{-5} mol/L百草枯标准溶液连续测定5次,相对峰高与迁移时间的相对标准偏差分别为3.7%和2.1%。该方法对 2.0×10^{-6} 、 1.0×10^{-5} mol/L百草枯标准溶液的萃取回收率分别为74%和83%,相对标准偏差分别为15%、4.2%(n=5)。

1.3 免疫化学分析法

1.3.1 酶联免疫和金标免疫层析法 酶联免疫法(ELISA)是利用抗原抗体发生的特异性结合反应,其灵敏度很高。与HPLC相比,样品预处理和纯化浓缩过程被简化了。但是ELISA法具有免疫酶活力不稳定及实际应用中受操作条件影响的缺点。金标免疫层析法(Gold labeled immune assay, GICA)同样灵敏度高、简便快速。这两种方法在农药残留的快速筛选和定量检测方面具有独特优势且被广泛应用于各种分

析检测。孙秀兰等^[17]通过制备胶体金标免疫层析试纸条,检测粮食中百草枯的残留。以金标抗体为分析探针,PQ-h-OVA为竞争抗原,羊抗兔IgG为控制抗体,构建直接竞争胶体金标免疫层析检测体系(GICA)。确定膜上包被抗原的质量浓度为0.50g/L,点样量为1.0μL/条;金标点样量:5.0μL/条;羊抗兔二抗的最佳包被质量浓度为0.11g/L,点样量为1.0μL/条。金标试纸条的目测检出限为10μL/L,检测时间约5min,交叉反应率小于0.10%。方法的重复性和稳定性较好,该试纸条在室温下至少可保存5个月。

1.3.2 生物传感器 生物传感器(biosensor)是指利用生物物质作为识别元件,将生化反应转换为电信号进行检测的仪器。随着生物传感器应用范围的不断扩大,它可长期连续检测的优点受到越来越多研究者的青睐。Souza等^[20]用微金电极检测了环境水中 and 果汁中的百草枯。Brett等^[21]以葡萄糖传感器检测百草枯标准溶液,检出限达到 2×10^{-5} mol/L。Zen等^[22]研究了Nation-Clay修饰玻碳电极,可检测0~80μg/L范围内的百草枯标准溶液。Sun等^[23]也研制了用于粮食中百草枯测定的Nation膜修饰玻碳电极。贺筱蓉等^[18]利用百草枯可以影响绿色植物光合作用的原理用聚乙烯醇-乙炔吡啶(PVA-SbQ)固定绿色植物的叶绿体,并将叶绿体固定膜固定在铂电极上,做成生物传感器识别元件检测百草枯标准溶液。在含0.03%的50mmol/L, pH=7.4的Tris-HCl缓冲液中,25℃条件下用脉冲伏安法检测除草剂,在0~1.0μg/L浓度范围,百草枯具有较好的线性关系。卞倩茜等^[19]用硫普罗宁(Tiopronin, TP)作为稳定剂合成了水溶性的高荧光CdTe/CdS量子点,发现当农药浓度为 4.76×10^{-6} mol/L时,农药百草枯(Paraquat)能显著猝灭CdTe/CdS量子点的荧光,使其荧光强度下降87.3%,而分别加入乙酰甲胺磷及辛硫磷等其他9种农药,仅能使CdTe/CdS量子点的荧光强度下降0.1%~5.1%,显示了该CdTe/CdS量子点对百草枯的特异性传感作用。并以此建立了对农药百草枯的高灵敏检测方法,校正曲线的线性范围为 9.90×10^{-9} ~ 1.50×10^{-6} mol/L,检出限为 6.35×10^{-9} mol/L,相关系数为0.999。用该方法对3种食品和3种水样中残留农药进行了检测,加标回收率均在82.2%~98.5%之间,其相对标准偏差为2.62%~8.35%。

1.3.3 电化学免疫检测技术 随着电化学研究的逐步深入,出现了各种电化学检测方法。电化学方法具有反应灵敏的优势。Mhammedi等^[29]提出了利用自然磷酸盐修饰碳电极检测百草枯标准溶液的方法,在 2.3×10^{-8} mol/L到 300×10^{-8} mol/L内范围内呈线性关系,检出限为 7.8×10^{-10} mol/L~ 2.59×10^{-9} mol/L,相对偏差为1.8%(n=7)。屈永霞等^[20]制备了多壁碳纳米管修饰玻碳电极,采用循环伏安法等方法研究了农药百草枯在修饰电极上的电化学特性,建立了一种新的检测百草枯标准溶液的电化学分析方法。在最佳实验条件下,用方波伏安法检测百草枯,其响应电流与百草枯的浓度在 5.38×10^{-7} ~ 2.37×10^{-4} mol/L范围内有很好的线性关系,检出限为 5.0×10^{-7} mol/L。Souza等^[28]利用铂金电极和方波伏安法在pH=5.0、频率1000/s、扫描增量2mV、方波振幅50mV的条件下检测百草枯标准

溶液发现在 1.00×10^{-6} ~ 1.66×10^{-4} mol/L范围内呈线性关系,检出限为4.51~15.05μg/L,回收率为99.50%。范向明等^[27]备了碳纳米管(MWCNTs)和疏水性离子液体1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BMIMPF₆)复合修饰电极(MWCNTs-BMIMPF₆/GCE),并采用红外光谱(IR)分别对MWCNTs、BMIMPF₆及MWCNTs-BMIMPF₆进行了表征。运用循环伏安法研究了百草枯标准溶液(PQ)在该修饰电极上的电化学行为。结果发现峰电流I_{pa}与PQ浓度在 7.729×10^{-7} ~ 9.660×10^{-5} mol/L范围内呈线性关系,检出限为 1.576×10^{-7} mol/L。

2 展望

食品中百草枯的残留对人体的潜在危害是不容忽视的,有关百草枯的检测方法报道多是关于血液、尿液等生物检样中百草枯残留的检测,而针对食品中百草枯残留的分析研究较少。就目前的研究现状而言,百草枯的分离提取、净化浓缩等过程仍较复杂,离子对固相萃取及气相色谱、液相色谱法是现在的主流检测手段。但这些方法均存在不足,它们的前处理过程复杂、操作繁琐,而且需要昂贵的仪器设备和训练有素的操作人员,完成一次分析费时和费用高,不能满足大量样品的快速检测需要。

由于百草枯的广泛应用,可以通过多种途径进入到粮油作物和一些食品原料中,即使在非致死水平下,也会对人体健康产生潜在危害,因此建立快速、灵敏、准确的检测技术是目前迫切需要解决的问题。针对现有检测手段的不足,应通过不同检测手段的联合应用、相互验证,提高检测的灵敏度和准确性,同时应利用现有免疫检测手段研发针对百草枯的快速检测试剂盒或快速检测试纸条,从而实现对百草枯的快速、准确检测。随着各项研究的进行,生物传感器、胶体金快速检验试剂盒等快速便携高效的检测手段已成为研究重点。

参考文献

- [1] 张宝兰. 百草枯中毒流行病学特征及白藜芦醇对抗其肺损伤的研究[D]. 广州:南方医科大学,2010,06,02.
- [2] 赵波,管向东,张忠臣,等. 百草枯染毒大鼠组织中毒物含量与脏器损伤的关系[J]. 中华劳动卫生职业病杂志,2010,28(3):220-223.
- [3] 张翠萍,李俊荣,龚翔. 百草枯中毒致多脏器功能损害72例报告[J]. 山东医药,2004,44(16):10.
- [4] Rioboo C, Franqueira D, Canle ML, et al. Microalgal bioassays as a test of pesticide photodegradation efficiency in water[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2001, 67: 233-238.
- [5] 孙世义,王翠,罗晓芳. 分光光度法快速测定尿中百草枯[J]. 中国卫生检验杂志,2008,18(5):815,874.
- [6] 石杰,陈锦辉,秦文华,等. 尿中百草枯的快速检验[J]. 中国卫生检验杂志,2006,16(8):943,968.
- [7] 陈礼明,陈姿如,韩晨光,等. 血清中百草枯的紫外分光光度测定法[J]. 中华劳动卫生职业病杂志,2011,29(8):627-628.
- [8] 陈姿如,刘军生,陈礼明,等. 血液中百草枯衍生物的气相色谱法测定[J]. 中华劳动卫生职业病杂志,2008,26(2):112-113.
- [9] 张婷,谭家镒,田艳,等. 气相色谱法检测全血中百草枯[J]. 广东公安科技,2007(4):21-22.

- [10] 黄璐瑶, 廖林川, 陈礼莉, 等. 硼氢化钠氯化镍还原—GC/TSD法检测血液和尿液中百草枯[J]. 法医学杂志, 2008, 24(6): 429–432.
- [11] Norberto C. Posecion, Enrique M. Ostrea, Dawn M. Bielawski. Quantitative determination of paraquat in meconium by sodium borohydride–nickel chloride chemical reduction and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [J]. Journal of Chromatography B, 2008, 862: 93–99.
- [12] 王朝虹, 王忠, 刘学俊, 等. LC/MS/MS法测定生物组织中百草枯[J]. 中国法医学杂志, 2008, 23(2): 114–115.
- [13] 刘育清, 顾辉, 方国斌, 等. 百草枯液相色谱分析方法的探讨[C]. 第九届全国农药质量管理与分析技术交流会—论文集: 170–173.
- [14] 秦叶民, 沈菁, 於幼鸿. 高效液相色谱法测定百草枯阳离子[C]. 第9届全国离子色谱学术报告会论文集, 2002.
- [15] 王瑞花, 苏少明, 秦光明, 等. 离子对SPE–HPLC法检测生物检材中的百草枯[J]. 法医学杂志, 2005, 21(2): 121–123.
- [16] Yuangao Zoua, Yuning Shib, Yangjuan Baia. An improved approach for extraction and high–performance liquid chromatography analysis of paraquat in human plasma[J]. Journal of Chromatography B, 2001, 879: 1809–1812.
- [17] 孙秀兰, 杨婷婷, 张银志. 粮食中百草枯残留的金标免疫层析检测方法研究[J]. 分析测试学报, 2010, 29(5): 507–510.
- [18] 贺筱蓉, 肖海军. PVA–SbQ固定叶绿体及其生物传感器在检测除草剂中的应用[J]. 应用与环境生物学报, 2002, 8(5): 497–501.
- [19] 卞倩茜, 刘应凡, 于俊生. CdTe/CdS半导体量子点作为农药百草枯的高灵敏传感器[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(6): 1118–1125.
- [20] D D Souza, S A S Machado. Electrochemical detection of the herbicide paraquat in natural water and citric fruit juices using

- microelectrodes[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 546(1): 85.
- [21] M E Ghiea, C M A Brett. A glucose biosensor using methyl viologen redox mediator on carbon film electrodes[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 532(2): 145.
- [22] T H h, I W Sun. Electrochemical determination of paraquat using a nafion film coated glassy carbon electrode[J]. Talanta, 2000, 53(2): 4431.
- [23] J M Zen, S H Jeng, H J Chen. Determination of Paraquat by Square–Wave Voltammetry at a Perfluorosulfonated Ionomer/Clay–Modified Electrode[J]. Analytical Chemistry, 1996, 68(3): 498–501.
- [24] 王丽娟. 胶束毛细管电泳在线推扫富集技术在兽药残留中的应用[D]. 保定: 河北大学, 2008.
- [25] 成美容, 王园朝, 肖亮. 毛细管电泳—间接电化学发光法对茶叶中百草枯农药残留的检测[J]. 分析测试学报, 2009, 28(12): 1444–1447.
- [26] 屈永霞, 黄杉生, 李瑞娜, 等. 碳纳米管传感器方波伏安法检测环境水样中的百草枯[J]. 分析实验室, 2008, 27(7): 35–38.
- [27] 范向明, 何晓英, 张艳, 等. 百草枯在碳纳米管与离子液体复合修饰电极上的电化学反应及测定[J]. 分析测试学报, 2010, 29(4): 341–346.
- [28] D. De Souza, S A S. Machado. Electrochemical detection of the herbicide paraquat in natural water and citric fruit juices using microelectrodes[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 546: 85–91.
- [29] M A El Mhammedia, M Bakasse B, A Chtaini. Electrochemical studies and square wave voltammetry of paraquat at natural phosphate modified carbon paste electrode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145: 1–7.

(上接第216页)

致窖内有机酸的快速增长时间推迟到30d。总酯从30d开始快速增长, 出窖时达到1.81g。在生成酯总量不变的前提下, 兼香型基础酒中各种酯类的比例和口感出现明显的不同, 说明一方面曲药中的一些风味物质前体对风味有更加明显的影响, 另一方面这种差异也会改变窖内各种酸、醇的比例及不同酯化反应的速度, 最终导致兼香型白酒发酵生成酯的种类与浓香型白酒相比产生明显差异。

通过对发酵过程中糟醅多种物质成分和微生物变化规律的检测分析, 验证了“一步法”生产兼香型白酒的工艺是一项具有独特性的新工艺, 为“一步法”生产兼香型白酒建立窖池微生态资源数据库, 为进一步完善“一步法”兼香型工艺提供了重要的理论依据和实践基础, 对兼香型白酒生产具有重要的意义。

参考文献

- [1] 陈泽军, 陈云宗, 周瑞平, 等. 多粮浓酱兼香型白酒生产方法: 中国, ZL200910059543.X[P]. 2012–03–21.
- [2] 陈泽军, 周瑞平, 彭礼群, 等. 金典叙府酒酒体形成初探[J]. 酿酒科技, 2009(1): 72–74.
- [3] 秦含章. 白酒酿造的科学与技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1997.
- [4] 李大和. 浓香型大曲酒生产技术全书(修订版)[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1997.

- [5] 吴建军, 张江雄. 浓香型白酒的配料与窖内升温[J]. 食品与机械, 2004(4): 12–15.
- [6] 杜起连. 入窖条件和浓香型大曲酒己酸乙酯生成量得关系[J]. 食品工业, 2000(4): 25.
- [7] 蔡定域. 实用白酒分析[M]. 第一版. 成都: 成都科技大学出版社, 1994.
- [8] 沈怡方. 白酒生产技术全书[M]. 第一版. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [9] 谢善慈, 李璐, 陈泽军, 等. 浓香型白酒糟醅微生物分离方法初探[J]. 酿酒科技, 2009(1): 55–57.
- [10] 郝建宇, 赵金松, 张玉东, 等. 浓香型白酒质量糟醅发酵中的动态研究[J]. 中国酿造, 2011(6): 113–116.
- [11] 李光辉, 程铁轵, 黄治国, 等. 浓香型白酒糟醅微生物群落代谢分析[J]. 酿酒科技, 2009(3): 29–32.
- [12] 张文学, 沈才洪, 张良, 等. 浓香型白酒酒醅中化学物质的变化及其规律性[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2005, (4): 44–48.
- [13] 庄名扬. 中国白酒香味物质形成机理及酿酒工艺的调控[J]. 四川食品与发酵, 2007(2): 1–6.
- [14] 舒代兰, 张文学, 本田建次, 等. 浓香型白酒糟醅发酵过程中香气成分的变化趋势[J]. 食品科学, 2007(6): 89–92.
- [15] 王瑞明, 王渤. 浓香型白酒生产中酯类生成规律初探[J]. 山东轻工业学院学报, 1994(3): 57–61.
- [16] 赵东, 乔宗伟, 彭志云. 浓香型白酒发酵过程中酒醅微生物区系及其生态因子演变研究[J]. 酿酒科技, 2007(7): 37–39.