

超高压处理对黄酒中醇水缔合影响的研究

王亚超¹, 马永昆¹, 于怀龙¹, 张海宁¹, 叶华¹, 李俊芳¹

(江苏大学食品与生物工程学院, 江苏镇江 212013)

摘要: 在采用紫外分光光度法测定乙醇-水体系中紫外光谱的基础上, 结合 ¹H-NMR 核磁共振法, 对乙醇-水体系、新酿生黄酒超高压处理前后的样本进行了分析比较, 探讨了超高压处理对黄酒中醇水缔合的影响。数据表明, 超高压处理使得乙醇-水体系的紫外吸收光谱向着加强乙醇水分子之间缔合的方向进行, 在经过 300 MPa、30 min 的超高压处理后, 乙醇-水体系的吸收峰值变化最明显。结合核磁共振图谱, 乙醇-水体系以及新酿黄酒的羟基质子位移 $\delta_{\text{O-H}}$ 在 300 MPa、30 min 处理后均有所增加, 并且向低场移动。同时, 在此条件处理后的新酿黄酒的 $\delta_{\text{O-H}}$ 接近于一年陈黄酒。说明超高压处理对黄酒中的醇水缔合有着一定的加强效果, 有利于促进黄酒的陈酿。

关键词: 紫外光谱; 核磁共振; 超高压; 黄酒; 氢键; 乙醇-水

文章编号: 1673-9078(2016)2-221-226

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.2.033

Study on the Effect of High Hydrostatic Pressure Processing on Ethanol-water System for Chinese Rice Wine

WANG Ya-chao¹, MA Yong-kun¹, YU Huai-long¹, ZHANG Hai-ning¹, YE Hua¹, LI Jun-fang¹

(School of Food Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Based on the UV spectra analysis of ethanol-water system, the combination of UV spectrophotometry and ¹H-NMR spectroscopy was used to contrast samples of the ethanol-water system and the freshly brewed Chinese rice wine before and after ultra-high pressure treatment. The results of these analysis were used to discuss the effect of ultra-high pressure treatment on the association of alcohol and water in new brewed Chinese rice wine. The UV spectroscopy data showed that ultra-high pressure treatment made the ethanol-water system strengthen the association between the ethanol and water molecules. The absorption peak value showed the most obvious changes at 300 MPa for 30 min. Upon combining the data of the NMR spectra, it was seen that the hydroxyl proton displacement $\delta_{\text{O-H}}$ of both the alcohol-water system and new brewed Chinese rice wine increased after ultra-high pressure treatment and moved to a lower field. At the same time, the $\delta_{\text{O-H}}$ of fresh brewed Chinese rice wine was closed one year after treatment. The results obtained in this study show that ultra-high pressure treatment had certain reinforcing effects on the alcohol-water association in Chinese rice wine, and was conducive to the aging of Chinese rice wine.

Key words: UV spectroscopy; nuclear magnetic resonance; ultra-high pressure; Chinese rice wine; hydrogen bonding; ethanol-water

黄酒作为中国的国粹, 具有悠久的历史 and 独特的工艺, 自成一格。新酿造的黄酒一般需经 1~2 年自然陈酿后, 才能令酒质趋于绵柔醇和, 口味协调。这种传统的陈酿过程耗时耗力, 效率低下, 影响企业经济效益。目前超高压 (Ultra-High Pressure, UHP) 已经被广泛应用于酒类催陈中^[1], 高压所提供的物理能够破坏氢键, 促进合成、分解等化学反应, 加快老熟^[2],

收稿日期: 2015-04-05

基金项目: 镇江市科技支撑项目 (SNY20130021); 江苏省高校科研成果产业化推进项目 (JHB2011-40)

作者简介: 王亚超 (1990-), 女, 硕士研究生, 研究方向食品非热加工技术、黄酒工艺

通讯作者: 马永昆 (1963-), 男, 博士, 教授, 博导, 研究方向食品非热加工、食品风味、食品发酵工程

并且不会对酒体的颜色、pH、浊度等感官特性产生有害作用^[3]。蔡明迪^[4]等发现, 当压力为 300 MPa 时酒的感官品质较好, 保压时间为 0.5 h 即具备良好陈化效果, 常温下进行高压处理即可具备陈化特征。李聪丽^[5]等发现经高压处理后的白酒样品口感明显醇和, 当处理压力为 200 MPa, 处理时间为 20 min 时, 各物质的含量基本能够达到陈酿一年的水平。

醇水缔合作为酒类产品中存在的一种普遍现象, 其缔合程度在一定程度上影响着酒体的口感、香气等品质。一般, 新酿黄酒中醇水分子之间的缔合程度较小, 在贮藏过程中, 酒体内部发生缔合作用, 使酒的刺激性减弱, 酒味变得柔和, 酒的感官日臻协调, 风味更佳。Mizuno^[6]等研究认为, 在乙醇-水溶液中, 当乙醇的浓度较低时, 水分子在乙醇的烷基周围形成图

1 中 A 而不是 C 所示的结构, 而且乙醇浓度增大氢键缔合强度增强; 随着乙醇浓度的逐渐增大, 参与自聚的乙醇分子数目逐渐增多, 形成如图 1 中 B 所示的氢键缔合结构; 当乙醇的浓度较大时, 水分子分布在乙醇羟基周围并与其形成氢键, 形成图 1 中 D 所示的结构。

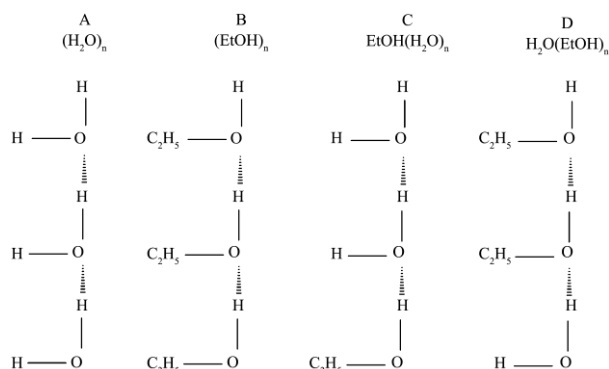


图 1 乙醇-水溶液中可能形成的 4 种氢键缔合结构

Fig.1 Four Structures of hydrogen bond-Association may be formed in ethanol-water solution

全建波^[7]等发现乙醇-水缔合的光谱行为能够反映醇水间氢键缔合程度与其峰位、吸收强度间的变化规律。杨星^[8]等对通过核磁共振研究白酒模拟体系发现, 随着贮藏时间的延长, 体系中氢键缔合强度逐渐增强, 且乙醇含量不同时模拟体系出现最强缔合的时间不同。乙醇-水之间的氢键缔合作为酒体的陈酿指标, 在黄酒中还鲜有研究, 有待进一步拓展。

本实验在采用紫外分光光度法测定醇水缔合的基础上, 结合 ¹H-NMR 核磁共振法, 对超高压处理前后乙醇-水体系、新酿黄酒中醇水缔合程度进行了分析比较, 探讨了超高压处理对黄酒中醇水缔合的影响。为进一步研究超高压加工技术对黄酒酒体品质影响机理提供一定的实验依据。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

无水乙醇(分析纯); 所用水为二次蒸馏水; 新压榨未经陈酿的生黄酒, 由江苏丹阳酒厂提供(取样于 2014 年 3 月 24 日); 一年陈黄酒, 由江苏丹阳酒厂提供。

1.2 主要仪器

UV-600 紫外分光光度计: 北京瑞利分析仪器公司; 数显 pH 计 (pHS-3C): 上海天达仪器有限公司; 电导率仪 (DDS 11A): 上海第二分析仪器厂; 3 L、800 MPa 智能化超高压食品处理装置: 江苏大学与包

头科发新型高科技食品机械有限公司共同研制; 移液枪: 德国 Eppendorf 公司; 高压灭菌袋: 北京华盾塑料集团有限责任公司; 手动式塑料膜封口机: 浙江省永嘉光学有限公司; TGL-20M 高速台式冷冻离心机: 湘仪离心机厂; AVANCE II -400MHz 核磁共振光谱仪: 瑞士 Bruker。

1.3 实验方法

1.3.1 乙醇-水体系的测定

将无水乙醇处理为绝对无水乙醇后, 用蒸馏水稀释成体积百分浓度分别为 5%、10%、15%、20%、25% 的乙醇溶液(食用黄酒酒度一般在 14~20 之间)。

体积收缩量的测定: 准确配制乙醇体积百分浓度不同的溶液 5 份(以配制前乙醇与水体积和为 100 mL 计), 并精确测定每份溶液配制后的体积收缩量。

乙醇-水体系的吸收光谱测定: 分别吸取一定量的上述配制的乙醇-水溶液, 置于 1 cm 的比色杯中, 在紫外-可见分光光度计上, 以空气为参比, 测定各样品 850~1100 nm 间的吸收光谱。

1.3.2 样品超高压处理

将新压榨未经陈酿的生黄酒以及两年陈黄酒于 3000 r/min 下离心 30 min, 取上清液待用。

取适量不同浓度的乙醇-水溶液分装于复合袋中封口, 排尽袋中的空气, 并用封口机热封口。确定超高压的压力条件为 100 MPa、200 MPa、300 MPa、400 MPa, 保压时间 20 min, 对应样品编号为 W_{100,20min}、W_{200,20min}、W_{300,20min}、W_{400,20min}; 超高压处理时间为 5 min、10 min、15 min、20 min、30 min, 压力为 200 MPa, 对应样品编号为 W_{300,5min}、W_{300,10min}、W_{300,15min}、W_{300,20min}、W_{300,30min}; 未处理样品编号为 W₀; 温度均为室温, 循环次数为一次。超高压设备的有效体积为 3 L, 升压速度 100 MPa/min, 降压时间为 5~10 s, 腔内油温为常温。

1.3.3 黄酒核磁共振氢谱的测定

取适量样品注入到核磁共振管中, 然后加入氘代丙酮 0.5 ml, 经核磁共振仪检测, 以 TMS 定标, 每个样品做三个平行^[8]。

2 结果与讨论

2.1 乙醇-水体系的光谱测定

2.1.1 体积收缩量

如图 2 所示, 在低浓度范围内, 随着体系中乙醇浓度的增加, 溶液体积收缩量逐渐增大, 与全建波^[7]等人研究醇水缔合光谱行为实验结果基本一致。由于

乙醇和水都是极性分子,其极性基团-羟基在溶液中形成特有的氢键,在氢键的作用下,水分子紧密排列在乙醇分子周围^[9],导致了体积的变化。

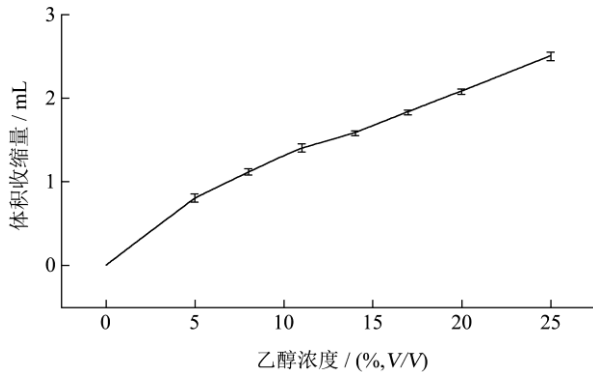


图2 乙醇-水溶液体积收缩量与乙醇浓度的关系

Fig.2 The relationship between volume shrinkage and ethanol concentration in ethanol-water

2.1.2 乙醇-水体系的吸收光谱

按 1.3.2 的测定方法,绘制乙醇-水的吸收光谱如图 3 所示。由图 3 可见,在 912 nm、972 nm 处出现吸收峰。

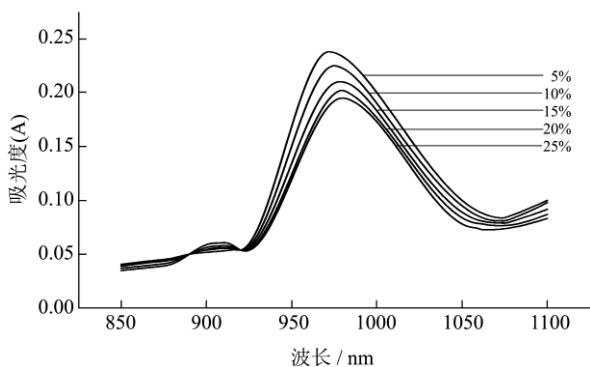


图3 乙醇-水体系吸收光谱图

Fig.3 The absorption spectra of ethanol-water system

表 1 不同压力处理 20 min 对醇水体系 912 nm 处吸收峰的影响

Table 1 The Effect of different pressures for 20 min on the value of the absorption peaks at 912 nm of the ethanol-water system

不同超高压 处理压力	不同浓度乙醇 (V, %/%) 的吸收峰值				
	5%	10%	15%	20%	25%
W ₀	0.0542±0.0002 ^a	0.0556±0.0002 ^a	0.0563±0.0001 ^a	0.0579±0.0003 ^a	0.0609±0.0003 ^a
W _{100,20min}	0.0529±0.0003 ^b	0.0563±0.0002 ^{bc}	0.0575±0.0003 ^b	0.0640±0.0004 ^b	0.0625±0.0001 ^b
W _{200,20min}	0.0524±0.0002 ^b	0.0546±0.0003 ^c	0.0571±0.0001 ^b	0.0577±0.0001 ^{ac}	0.0604±0.0002 ^c
W _{300,20min}	0.0508±0.0005 ^c	0.0533±0.0001 ^d	0.0545±0.0002 ^c	0.0570±0.0002 ^c	0.0587±0.0002 ^d
W _{400,20min}	0.0537±0.0003 ^a	0.0559±0.0002 ^{ab}	0.0564±0.0002 ^a	0.0628±0.0005 ^d	0.0624±0.0001 ^b
W _{500,20min}	0.0572±0.0003 ^d	0.0567±0.0004 ^c	0.0584±0.0003 ^d	0.0630±0.0004 ^d	0.0632±0.0002 ^c

注:表中采用 Duncan 法进行多重比较,标有不同小写字母表示组间差异显著,标有相同字母表示组间差异不显著。下同。

由表 1 可见,随着处理压力的增大,912 nm 处吸收峰值呈现先减小后增大的趋势,并且在 300 MPa 处理下,出现最低值。由表 2 可见,随着处理压力的增大,972 nm 处的吸收峰值同样呈现先减小后增大的趋

势,并且在 300 MPa 处理条件下出现最低值。这可能是由于对醇水体系施以压力后,高压对溶液提供的物理能使得溶液中原有的水分子和乙醇分子之间的缔合群^[11]遭到破坏,溶液中游离态乙醇分子、水分子增加,

缔合水分子的羟基收缩振动的基频峰 (ν_{O-H}) 出现在 3300~3500 /cm, 相对应的二级倍频峰应在 950~1010 nm 之间,故推断 972 nm 出的吸收峰可能是由纯水缔合分子 ν_{O-H} 的二级倍频峰引起的;游离水分子的 ν_{O-H} 在 3710 /cm, 所引起的二级倍频峰应出现在 900 nm 附近,可能是由于水分子极性较强,溶液中游离水分子难以稳定存在,故没有出现相对应的峰;游离态、缔合态乙醇分子的 ν_{O-H} 在 3640 /cm, 3200~3550 /cm, 故推断 912 cm 处的吸收峰是由游离态乙醇分子导致,而没有出现缔合态乙醇分子吸收峰,可能是由于乙醇浓度较低,无法存在稳定的乙醇缔合团。

由图 3 可以看出,随着乙醇浓度的增加,912 nm 的吸收强度逐渐增加,这是由于随着乙醇浓度的增加,游离态乙醇数目的增加导致;972 nm 出的吸收峰逐渐减弱,并且最大吸收峰的位置向长波长方向移动,这是由于在乙醇-水溶液中,随着乙醇浓度的增加,乙醇疏水烷基数目的增多逐渐阻碍水分子形成三维氢键网络结构^[10],乙醇既是质子供体又是质子受体,参与氢键缔合的强度增强,氢键的缔合作用加强,O-H 键被拉长, ν_{O-H} 所需要的能量减少,因此最大吸收峰的位置向长波长方向移动,这也与体积的收缩现象符合。

2.2 超高压处理对乙醇-水体系中醇水缔合影响的研究

2.2.1 超高压处理压力对乙醇-水体系中醇水缔合的影响

按 1.3.2 对样品进行超高压处理,不同压力处理下乙醇-水体系的峰值变化见表 1 和表 2。

彼此间通过氢键形成缔合结构,因此 912 nm、972 nm 处的吸收峰值呈现减小的趋势。而随着压力的不断增大,过多的能量打破了醇水之间的缔合氢键,释放出游离乙醇分子和水分子,由于水分子浓度较大,水分子之间又相互缔合,造成了吸收峰值呈现增大的趋势,

可见较大的高压物理能会破坏醇水之间的缔合氢键。
2.2.2 超高压处理时间对乙醇-水体系中醇水缔合的影响

按 1.3.2 对样品进行超高压处理,不同时间处理下乙醇-水体系的峰值变化见表 3 和表 4。

表 2 不同压力处理 20min 对醇水体系 972nm 处吸收峰的影响

Table 2 The effect of different pressures for 20min on the value of the absorption peaks at 972 nm of the ethanol-water system

不同超高压 处理压力	不同浓度乙醇 (V, %/%) 的吸收峰值				
	5%	10%	15%	20%	25%
W ₀	0.2379±0.0004 ^a	0.2248±0.0002 ^a	0.2101±0.0001 ^a	0.2050±0.0002 ^a	0.1960±0.0002 ^a
W _{100,20min}	0.2242±0.0002 ^b	0.2175±0.0001 ^b	0.2097±0.0004 ^a	0.2022±0.0002 ^d	0.1927±0.0002 ^b
W _{200,20min}	0.2237±0.0002 ^{bc}	0.2115±0.0002 ^c	0.2084±0.0002 ^b	0.2013±0.0004 ^c	0.1883±0.0003 ^c
W _{300,20min}	0.2234±0.0004 ^c	0.2098±0.0003 ^d	0.2055±0.0002 ^c	0.1996±0.0003 ^d	0.1821±0.0004 ^d
W _{400,20min}	0.2295±0.0002 ^d	0.2202±0.0003 ^c	0.2084±0.0004 ^b	0.2034±0.0003 ^e	0.1958±0.0005 ^a
W _{500,20min}	0.2322±0.0002 ^e	0.2289±0.0002 ^f	0.2136±0.0001 ^d	0.2085±0.0002 ^f	0.2005±0.0002 ^e

表 3 不同时间处理 300 MPa 对乙醇-水体系 912 nm 处吸收峰的影响

Table 3 The effect of different time periods with 300 MPa pressure on the value of the absorption peaks at 912 nm of ethanol-water system

不同超高压 处理时间	不同浓度乙醇 (V, %/%) 的吸收峰值				
	5%	10%	15%	20%	25%
W ₀	0.0542±0.0002 ^a	0.0556±0.0002 ^a	0.0563±0.0001 ^a	0.0579±0.0003 ^a	0.0609±0.0003 ^a
W _{300,5min}	0.0539±0.0002 ^{ab}	0.0550±0.0002 ^b	0.0560±0.0003 ^{ab}	0.0576±0.0003 ^{ab}	0.0602±0.0002 ^b
W _{300,10min}	0.0516±0.0002 ^c	0.0545±0.0003 ^{bc}	0.0550±0.0002 ^{cd}	0.0574±0.0004 ^{ab}	0.0595±0.0002 ^c
W _{300,20min}	0.0508±0.0005 ^d	0.0533±0.0001 ^d	0.0545±0.0002 ^{de}	0.0570±0.0002 ^{bc}	0.0588±0.0002 ^d
W _{300,30min}	0.0501±0.0002 ^e	0.0525±0.0002 ^e	0.0542±0.0003 ^e	0.0565±0.0002 ^c	0.0583±0.0001 ^d
W _{300,40min}	0.0533±0.0003 ^f	0.0544±0.0002 ^e	0.555±0.0003 ^{bc}	0.0578±0.0003 ^{ab}	0.0596±0.0002 ^c

表 4 不同时间处理 300 MPa 对乙醇-水体系 972 nm 处吸收峰的影响

Table 4 The effect of different times with 300 MPa pressure on the value of the absorption peak at 972 nm of ethanol-water system

不同超高压 处理时间	不同浓度乙醇 (V, %/%) 的吸收峰值				
	5%	10%	15%	20%	25%
W ₀	0.2379±0.0004 ^a	0.2248±0.0002 ^a	0.2101±0.0001 ^a	0.2050±0.0002 ^a	0.1960±0.0002 ^a
W _{300,5min}	0.2377±0.0002 ^a	0.2209±0.0002 ^b	0.2098±0.0003 ^a	0.2044±0.0002 ^b	0.1949±0.0001 ^b
W _{300,10min}	0.2356±0.0002 ^b	0.2172±0.0003 ^c	0.2087±0.0002 ^b	0.2021±0.0004 ^c	0.1937±0.0002 ^c
W _{300,20min}	0.2234±0.0004 ^c	0.2098±0.0003 ^d	0.2055±0.0002 ^c	0.1996±0.0003 ^d	0.1821±0.0004 ^d
W _{300,30min}	0.2212±0.0002 ^d	0.2074±0.0003 ^e	0.2042±0.0003 ^d	0.1986±0.0002 ^e	0.1818±0.0002 ^d
W _{300,40min}	0.2262±0.0004 ^e	0.2178±0.0006 ^c	0.2089±0.0002 ^b	0.2011±0.0001 ^f	0.1924±0.0004 ^e

由表 3 和表 4 数据可见,随着处理时间的增加,吸收峰值以及波长的变化与压力逐渐增大的变化趋势趋于一致,这可能是由于随着时间的增加,高压物理能的积聚与压力不断增大所产生的物理能的效果趋同导致,并且在 30 min 处理条件下,更有利于促进体系的乙醇-水分子间的氢键缔合。

以上数据表明,在 300 MPa、30 min 处理条件下,醇水体系中的乙醇分子与水分子之间的缔合得到了较大的加强效果,为解释超高压处理能够加速酒体的陈酿过程提供了一定的实验依据。这与蔡明迪^[4]等研究

发现在 300 MPa、30 min 处理条件下,黄酒的感官品质较好,具备良好的陈化效果的结果相吻合。

2.3 超高压处理对黄酒中醇水缔合行为影响的研究

取新酿黄酒,测得新酒的酒精度为 16.2°;配制等浓度的乙醇-水溶液。测定 300 MPa、30 min 处理前后的新酿黄酒和等浓度的乙醇-水溶液,以及一年陈黄酒样品的核磁共振图谱,见图 4。

由图 4 可见,乙醇-水体系的羟基质子位移 δ_{O-H} 由原来的 3.969 移动到 3.995, 新酿黄酒的 δ_{O-H} 由原来的 4.125 移动到 4.166, 而一年陈黄酒的 δ_{O-H} 为 4.171。模拟体系以及新酿黄酒的羟基质子位移 δ_{O-H} 在高压处理之后均有所增加, 并且向低场移动, 说明溶液中的氢键缔合作用增强, 向低场移动, 表明体内形成有序的缔合结构, 并且氢键缔合强度不断增强^[8]。而新酿黄酒的位移增加幅度大于乙醇-水体系的位移增加, 可能是由于黄酒偏酸性, 溶液中存在各种酸、酚等离子, 这些离子的存在, 增加了溶液中的离子浓度使得乙醇分子-水分子之间的质子交换过程复杂化, 引起更加灵敏的变化^[12]。这与 Nose^[13]等发现酸、酚及内酯类等化合物对氢键缔合强度有促进作用相吻合。超高压处理后的新酿黄酒的羟基质子位移 δ_{O-H} 已经比较接近一年陈黄酒的 δ_{O-H} , 由此可以认为, 超高压处理能够促进黄酒中乙醇-水之间的缔合, 有利于促进黄酒的陈酿, 提高黄酒的品质。

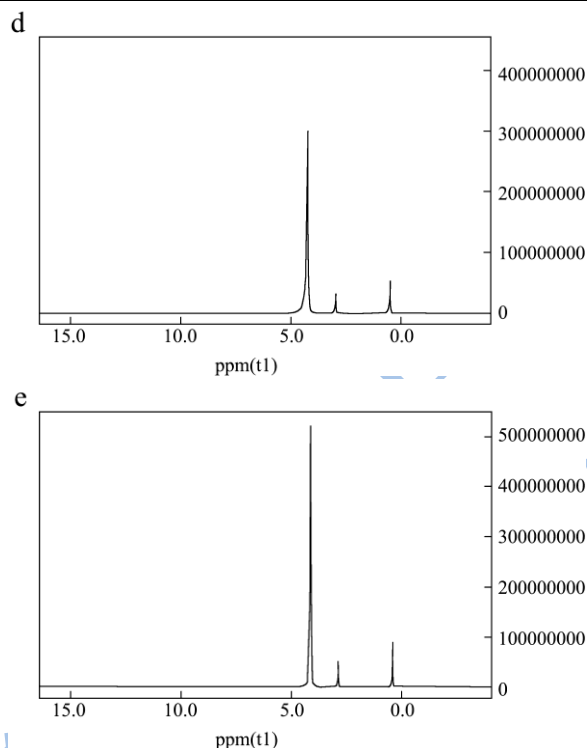
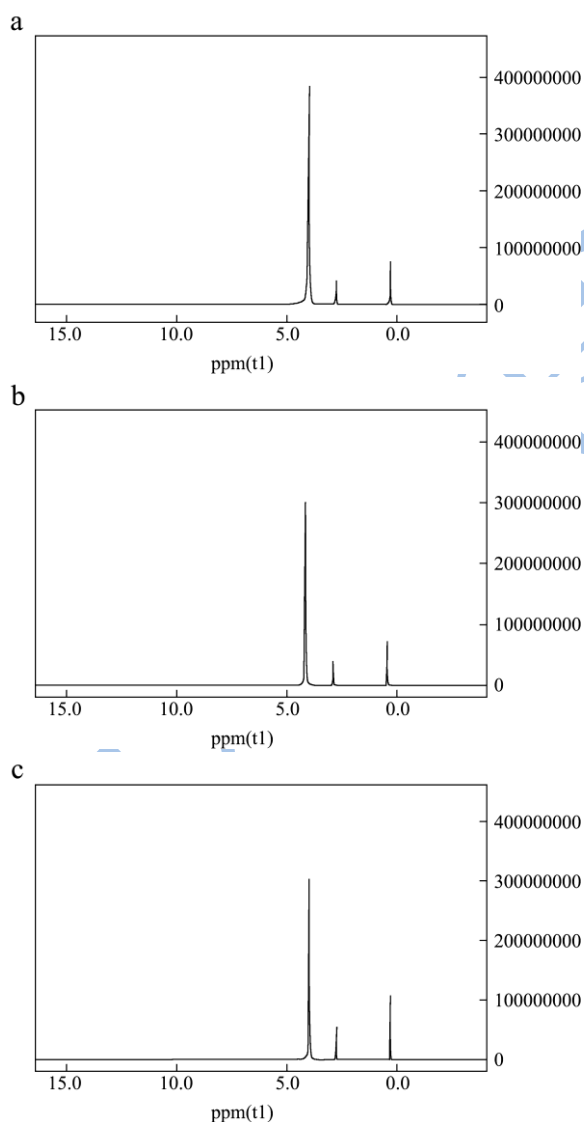


图 4 核磁共振图谱

Fig.4 The proton spectra after ultra-high pressure treatment

注: a.乙醇-水溶液, b.新酿生黄酒, c.高压后乙醇-水溶液, d.高压后生黄酒, e.一年陈黄酒。

3 结论

3.1 利用乙醇-水体系的光谱行为, 研究乙醇浓度在 5%~25% 间模拟体系, 发现模拟体系在 912 nm 和 972 nm 处出现吸收峰。随着乙醇浓度的增加, 溶液中的游离乙醇数目增加, 缔合态水分子浓度减少, 溶液中乙醇分子与水分子之间的缔合程度加大。

3.2 采用超高压处理乙醇-水体系, 在 300 MPa、30 min 处理条件下, 乙醇-水体系中的乙醇分子与水分子的缔合程度得到了较大的加强, 溶液中的游离乙醇分子以及缔合态水分子浓度降低, 乙醇分子与水分子之间的缔合得以加强。

3.3 采用核磁共振对新酿黄酒级等浓度模拟体系进行超高压处理, 结果与紫外光谱研究结果相一致。新酿黄酒以及模拟体系在超高压处理之后体内形成有序的缔合结构, 并且氢键缔合强度不断增强。超高压处理后的新酿黄酒 δ_{O-H} 接近一年陈黄酒的 δ_{O-H} , 由此可以认为, 超高压处理能够促进黄酒中乙醇-水之间的缔合, 加速黄酒的陈酿, 提高黄酒的品质, 为改善黄酒的生产工艺提供了一定的实验依据。

参考文献

- [1] Yang Tao, Da-Wen Sun, Adrian Górecki, et al. Effects of high hydrostatic pressure processing on the physicochemical and sensorial properties of a red wine [J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2012, 16(10): 409-416
- [2] Rivalain N, Roquain J, Demazeau G. Development of high hydrostatic pressure in biosciences: pressure effect on biological structures and potential applications in biotechnologies [J]. *Biotechnology Advances*, 2010, 28(6): 659-672
- [3] Buzrul S. High hydrostatic pressure treatment of beer and wine: a review [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2012, 13(1): 1-12.
- [4] 蔡明迪,陈希,李泮生,等.超高压处理对黄酒陈化的影响[J]. *食品与发酵工业*,2011,37(1):26-31
CAI Ming-di, CHEN Xin, LI Bian-sheng, et al. The effect of ultra high pressure treatment on aging of wine [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2011, 37(1): 26-31.
- [5] 李聪丽.超高压处理对白酒催陈的研究[D].吉林农业大学,2014.
LI Cong-li. Study on the liquor aging by UHP [D]. Jilin Agricultural University, 2014
- [6] Mizuno K, Miyashita Y, Shindo Y, et al. NMR and FT-IR studies of hydrogen bonds in ethanol-water mixtures [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(10):3225-3228.
- [7] 全建波,刘淑玲,芦飞,等.醇水缔合光谱行为的研究[J]. *酿酒科技*,2004,03:83-84
TONG Jian-bo, LIU Shu-ling, LU Fei, et al. Study on the spectrum of ethanol-water association system [J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2004, 03:83-84
- [8] 杨星,曾新安,樊荣.白酒模拟体系氢键缔合时效性核磁共振研究[J].*食品工业科技*,2011,07:112-114+118
YANG Xing, ZENG Xin-an, FAN Rong. Study on the hydrogen bonding in the ethanol-water system by ^1H NMR [J]. *Food Industry Technology*, 2011, 7: 112-114+118
- [9] Tanaka Y, Matsuda Y, Fujiwara H, et al. Viscosity of (water + alcohol) mixtures under high pressure [J]. *International Journal of Thermophysics*, 1987, 8(2): 147-163
- [10] Coccia A, Indovina P L, Podo F. PMR studies on the structures of water-ethyl alcohol mixtures [J]. *Chemical Physics*, 1975, 7(1): 30-40
- [11] F Franks, O J G Ives. Structural properties of alcohol-water mixtures [J]. *Quart. Rev.*, 1996, 20(1): 1-44
- [12] 王夺元,何慧珠,萧绪玲,等.白酒中氢键缔合作用的研究——乙醇-水缔合体中质子间的交换作用[J]. *波谱学杂志*,1987,1:1-6
WANG Duo-yuan, HE Hui-zhu, XIAO Xu-ling, et al. Study on the hydrogen bond in the white spirit—the exchange interaction between protons of ethanol-water association body [J]. *Chinese Journal of Magnetic Resonance*, 1987, 1: 1-6
- [13] Nose A. Solute effects on the interaction between water and ethanol in aged whiskey [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(17): 5359-5365