

田静,莫晓慧,赵耀,等.紫糯麦-糯高粱复合原粮浓香型白酒的风味物质及危害成分分析[J].食品工业科技,2023,44(4):96-107.
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022050281

TIAN Jing, MO Xiaohui, ZHAO Yao, et al. Flavor Substances and Harzard Components in Luzhou Strong-aroma Baijiu Using *Triticum aestivum* L. ZN168 and *Glutinous sorghum*[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(4): 96-107. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022050281

· 研究与探讨 ·

紫糯麦-糯高粱复合原粮浓香型白酒的风味物质及危害成分分析

田 静¹,莫晓慧¹,赵 耀²,敬树忠³,曾 里^{1,4},段飞霞^{1,4,*}

(1.四川大学轻工科学与工程学院,四川成都 610065;

2.泸州市现代农业发展促进中心,四川泸州 646000;

3.成都大美种业有限责任公司,四川成都 610000;

4.四川大学食品科学与技术四川省高校重点实验室,四川成都 610056)

摘 要:为优选泸州地区浓香型白酒酿酒新原料,本文分别以糯高粱单粮和紫糯麦-糯高粱复合原粮(2:8)酿造泸州浓香型白酒,并采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术(headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)研究酒样的风味物质和危害成分。结果表明,紫糯麦-糯高粱复合原粮的蛋白质、多酚、花青素含量与糯高粱无显著差异($P>0.05$),果胶含量相对降低 9.7%;紫糯麦-高粱酒符合浓香型优级白酒国家标准,总酯含量相较高粱酒降低 7.9%,总酸含量相对提高 8.3%。两种酒样共检出 102 种挥发性物质,且均以己酸乙酯为主要物质,符合浓香型白酒主体风格。结合正交偏最小二乘法判别分析(orthogonal partial least-squares discrimination analysis, OPLS-DA)模型和香气活度值(odor activity values, OAV)分析发现 26 种对两种白酒风味形成差异具有贡献的物质。与高粱酒相比,紫糯麦-高粱酒的中长链脂肪酸酯、酸类物质、醇类物质的 OAV 值相对升高,甲醇和氨基甲酸乙酯含量相对降低 20.6% 和 39.9%,表现为紫糯麦-高粱酒的香气更有层次感、立体感,口感更加悠长、醇和,安全系数更高。综上,紫糯麦 168 具有作为泸州浓香型白酒酿造原粮的应用价值。

关键词:紫糯麦,酿酒原料,浓香型白酒,气相色谱-质谱法(GC-MS),风味,正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA),氨基甲酸乙酯(EC)

中图分类号:TS262.3

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2023)04-0096-12

本文网刊:

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022050281



Flavor Substances and Harzard Components in Luzhou Strong-aroma Baijiu Using *Triticum aestivum* L. ZN168 and *Glutinous sorghum*

TIAN Jing¹, MO Xiaohui¹, ZHAO Yao², JING Shuzhong³, ZENG Li^{1,4}, DUAN Feixia^{1,4,*}

(1.College of Biomass Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2.Luzhou Modern Agriculture Development Promotion Center, Luzhou 646000, China;

3.Chengdu Da Mei Seed Industry Co., Ltd., Chengdu 610000, China;

4.Sichuan Key Laboratory of Food Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: To find potential brewing ingredients for Luzhou strong-aroma Baijiu, two Baijiu samples were fermented using *Glutinous sorghum* (GS) and its mixture with *Triticum aestivum* L. ZN168 (MGZ) in the ratio of 2:8 (w:w), and their flavor substances and harzard components were tested using headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). The results showed that the proteins, polyphenols and anthocyanins

收稿日期: 2022-05-25

基金项目: 四川大学-泸州市人民政府战略合作项目(2019CDLZ-11)。

作者简介: 田静(1997-),女,硕士研究生,研究方向:食品工程,E-mail: 1014496036@qq.com。

* 通信作者: 段飞霞(1981-),女,博士,教授级高级工程师,研究方向:食品科学,E-mail: duanfeixia@126.com。

contents in GS and MGZ were measured to show no significant difference ($P>0.05$), while the pectins contents of MGZ were down by 9.7% compared with GS. And compared with GS Baijiu, the total ester contents and the total acid contents of MGZ Baijiu were slumped by 7.9% and rising by 8.3% respectively, but both of them satisfied the national standards of superior Baijiu products in China. Meanwhile, being characteristic of high ethyl hexanoate contents, GS Baijiu and MGZ Baijiu both showed typical flavors of strong-aroma Baijiu. In two Baijiu samples, totally 102 volatile components were detected, identified and quantified, and 26 substances were found to contribute to the formation of flavor differences between the two Baijiu samples, using orthogonal partial least-squares discrimination analysis (OPLS-DA) and odor activity values (OAV) analysis. Compared with GS Baijiu, MGZ Baijiu had higher OAVs of middle- and long-chain fatty acid esters, fatty acids and alcohols, and its methanol and ethyl carbamate contents were fell by 20.6% and 39.9% separately, showing good safety with full-bodied flavor, rich and mellow taste. These findings suggested that ZN168 could be a potential fermentation material for strong-aroma Chinese Baijiu.

Key words: *Triticum aestivum* L. ZN168; brewing ingredients; strong-aroma Baijiu; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); flavor; orthogonal partial least-squares discrimination analysis (OPLA-DA); ethyl carbamate (EC)

浓香型白酒具有窖香浓郁、绵甜甘冽、香味协调、尾净味长的特点^[1],生产区域广阔,市场需求旺盛^[2]。白酒风格和品质受酿酒原料影响显著^[3-4]。糯高粱支链淀粉含量高,蛋白质、单宁、灰分及粗纤维含量适宜,易被微生物利用,并能提供特征风味的前体物质,是泸州浓香型白酒的优质酿造原粮,但种植区域小、产量低、成本高^[5-6]。亟待研究、筛选适宜泸州地区生产的糯性酿酒原粮,扩大优质浓香型白酒产能,填补泸州本地酿酒原料供应缺口。

紫糯麦 168 是适合大规模种植、机械化收获的紫色全糯小麦品种,其丰产抗病,适宜高海拔种植,可在泸州丘陵地带实现与糯高粱轮种(带状种植);其籽粒支链淀粉含量大于 98%,种皮富含花青素,具有与糯高粱相似的原料特性^[7-9]。采用紫糯麦 168 单一原粮酿造小曲酒,具有产酒率高、窖藏期短、风味醇和的特点^[5],但其对泸型酿造工艺的浓香型白酒风格与品质的影响尚不明确。

综上,基于泸州产紫糯麦 168 适宜当地大规模生产且适宜酿造白酒的特点,本文首次以泸州产紫糯麦 168 为泸型浓香型白酒酿造原料,以其与糯高粱混合酿造的白酒和传统高粱酒为研究对象,采用 HS-SPME-GC-MS 技术检测两种浓香型白酒挥发性成分,结合 OPLS-DA 模型和 T 检验统计分析方法确定差异性挥发化合物,通过 OAV 探讨两种白酒的风味形成差异,并分析了甲醇、氨基甲酸乙酯、杂醇油、糠醛等白酒危害成分,为筛选泸型浓香型白酒酿酒新原料、填补当地酿酒原粮供应缺口提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

紫糯麦 168 泸州市现代农业发展促进中心泸州种植基地提供;糯高粱 泸州永昌隆酒业有限公司提供;氯化钠、氢氧化钠、无水碳酸钠、硫酸、磷酸、酚酞、甲基红、溴甲酚绿、无水乙醇、邻苯二甲酸氢钾、超纯水 均为分析纯,成都市科隆化学有限公司;花青素、焦性没食子酸、牛血清白蛋白、福林酚、

考马斯亮蓝、柠檬酸 均为分析纯,石家庄西默科技有限公司;乙酸戊酯、正己烷、乙酸乙酯、甲醇、叔戊醇、氨基甲酸乙酯、D₅-氨基甲酸乙酯 均为色谱纯,四川博奥新诚生物科技有限公司。

TG22-WS 台式高速离心机 长沙湘锐公司;FD-50 真空冷冻干燥机 北京博医康仪器公司;RE-201D 旋转蒸发器 上海力辰科技;KH2200B 超声清洗器 昆山禾创超声仪器有限公司;U-3900 紫外可见分光光度计 株式会社日立制作所;GZXGF101-2-BS 电热恒温鼓风干燥箱 上海跃进医疗器械有限公司;精密酒精计 尉氏县京腾网络科技有限公司;HH-1S 智能恒温水浴锅 常州恩谊仪器有限公司;SPME 手柄、50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头 美国 Supelco 公司;Agilent VF-WAX-MS 色谱柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm) 美国 Agilent 公司;TSQ 9000 GC-MS/MS 三重四极杆气质联用仪 美国 ThermoFisher 科技公司。

1.2 实验方法

1.2.1 酿酒工艺流程和要点

1.2.1.1 酿酒工艺流程 按照浓香型白酒工艺进行酿造,高粱酒和紫糯麦-高粱酒的酿造工艺流程见图 1。

1.2.1.2 酿酒工艺要点 将粉碎至 50 目的酿酒原粮与等质量酒糟混合,加入两者总体积 40% 的糠壳,混均后入甑,待蒸粮水沸腾后蒸粮 70 min。蒸熟后趁热出甑并摊开,撒上原料量 1 倍质量的冷水,鼓风冷却至温度为 35 $^{\circ}\text{C}$ 、水分含量为 50% 时,加入原料量 20% 的大曲,混均后倒入窖池,撒入黄水,封地窖泥密封后于 23 $^{\circ}\text{C}$ 下厌氧发酵 90 d。发酵结束后将酒醅转入蒸甑进行蒸馏取酒,蒸馏后的酒糟用于下次酿造。取多批次原酒作为待测酒样。

1.2.2 含水率的测定 参考 GB 5009.3-2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》测定原料含水率。称量 2 g 粉碎后的原粮放入称量瓶并加盖称量。在 105 $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中干燥 4 h,干燥器内冷却 0.5 h 后称量,重复操作至恒重。

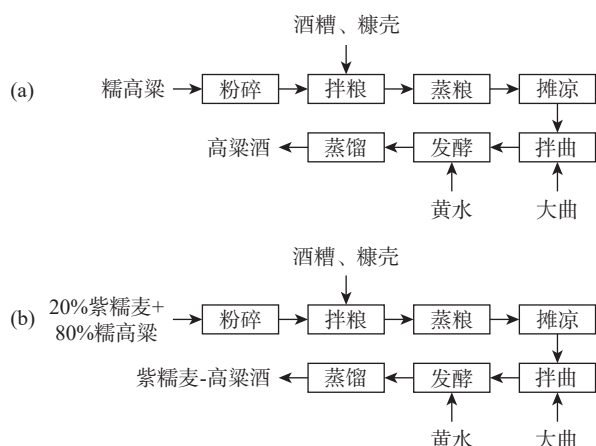


图1 两种白酒酿造工艺流程

Fig.1 Process flow of Luzhou strong-aroma Baijiu

注: (a)高粱酒酿造工艺; (b)紫糯麦-高粱酒酿造工艺。

1.2.3 多酚含量的测定 采用福林酚法^[10]测定原料多酚含量。配制浓度为0.2、1.0、2.0、4.0、8.0 $\mu\text{g/mL}$ 的焦性没食子酸标准溶液,避光反应后绘制的标准曲线为 $y=0.1106x-0.0014$, $R^2=0.9995$ 。称取5 g原粮,以料液比1:20添加60%乙醇溶液,50 $^{\circ}\text{C}$ 超声10 min,8000 r/min离心10 min取上清液,添加福林酚溶液和碳酸钠溶液避光反应1 h,765 nm下测定吸光度值。

1.2.4 蛋白质含量的测定 采用考马斯亮蓝法^[11]测定原料蛋白质含量。用磷酸缓冲溶液配制浓度为0.013、0.025、0.05、0.1、0.2 mg/mL的牛血清白蛋白标准溶液,考马斯亮蓝显色反应后绘制的标准曲线为 $y=4.8459x+0.0993$, $R^2=0.9984$ 。称量0.3 g原粮,加入12 mL蒸馏水、4 mL 1 mol/L的NaOH溶液,50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴消化30 min,取消液稀释30倍,4000 r/min离心5 min取上清液,考马斯亮蓝G-250反应3 min,595 nm下测定吸光度值。

1.2.5 花青素含量的测定 根据Wang等^[12]的方法测定原料花青素含量。配制浓度为0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/mL的原花青素标准溶液,绘制的标准曲线为 $y=0.3288x+0.0488$, $R^2=0.9965$ 。称量5 g原粮,添加20 mL无水乙醇、15 mL蒸馏水、5 mL 0.1 mol/L柠檬酸,40 $^{\circ}\text{C}$ 超声60 min,10000 r/min离心10 min,取上清液于500 nm处测定吸光度。

1.2.6 果胶含量的测定 根据李晓等^[13]的方法测定原料果胶含量。称量10 g原料,以料液比1:20添加蒸馏水,85 $^{\circ}\text{C}$ 水浴1 h,60 $^{\circ}\text{C}$ 超声水浴1 h,8000 r/min离心8 min取上清液。60 $^{\circ}\text{C}$ 下旋蒸至原体积1/3,加入3倍体积无水乙醇,4 $^{\circ}\text{C}$ 下静置过夜,取沉淀。无水乙醇洗涤后冻干称量。

1.2.7 酒精度的测定 参考GB 5009.225-2016《食品安全国家标准 酒中乙醇浓度的测定》测定白酒酒精度。量取100 mL酒样,用50 mL水冲洗容量瓶,缓慢加热,馏出液液面接近容量瓶刻度时盖塞。

20 $^{\circ}\text{C}$ 水浴30 min后加水至刻度线。混匀后倒入100 mL量筒,采用酒精计法测定酒精度。

1.2.8 固形物、总酸、总酯、酸酯总量的测定 参考GB/T 10345-2007《白酒分析方法》测定白酒的固形物、总酸、总酯和酸酯总量。取50 mL酒样于蒸发皿内,沸水浴蒸干后放入103 $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱烘2 h,干燥器内放置30 min后称量,重复操作至恒重,即可得到固形物含量。取50 mL酒样,加入2滴酚酞指示剂,0.1 mol/L氢氧化钠标准滴定液滴定至微红色时记录消耗体积,即可计算总酸含量。继续加入50 mL氢氧化钠标准滴定溶液,沸水浴回流30 min。冷却后用0.1 mol/L硫酸标准滴定溶液滴定至微红色刚好消失时记录硫酸消耗体积。取50 mL无酯的40%乙醇溶液,按上述操作做空白试验,根据硫酸消耗体积计算总酯含量。结合总酸和总酯含量即可得到酸酯总量。

1.2.9 HS-SPME-GC-MS测定挥发性成分

1.2.9.1 HS-SPME条件 酒样稀释至酒精度为10% vol,取8 mL至20 mL顶空瓶,加入3 g NaCl、80 μL 乙酸戊酯溶液,迅速密封。60 $^{\circ}\text{C}$ 平衡10 min后迅速插入萃取头顶空吸附50 min,在250 $^{\circ}\text{C}$ 下解析5 min^[14]。

1.2.9.2 GC条件 色谱柱为Agilent VF-WAX-MS (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)毛细管柱,载气He,柱流量1 mL/min,不分流,进样口温度250 $^{\circ}\text{C}$ 。升温程序为50 $^{\circ}\text{C}$ 保持3 min,以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至70 $^{\circ}\text{C}$,保持2 min,以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至170 $^{\circ}\text{C}$,以8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至240 $^{\circ}\text{C}$,保持4 min^[14]。

1.2.9.3 MS条件 EI;离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$;电子轰击能量70 eV;四极杆温度150 $^{\circ}\text{C}$;连接口温度280 $^{\circ}\text{C}$;全扫描模式,质量扫描范围30~500 m/z^[14]。

1.2.9.4 定性和定量 将GC-MS分析结果与NIST标准谱库检索对比,以相似度(SI)和反向相似度(RSI)均 ≥ 800 为物质鉴定标准,通过各挥发性化合物与内标峰面积比定量。

1.2.10 OAV计算 各化合物的OAV等于其质量浓度与香气阈值的比值,本研究中各物质的香气阈值由相关白酒风味分析的文献查得,大多在46%乙醇水溶液中测定。OAV<1表示该物质对样品总体气味贡献不明显,OAV ≥ 1 说明该物质对样品总体气味有明显贡献,OAV值越大说明贡献程度越大^[15]。

1.2.11 甲醇含量的测定 参考GB 5009.266-2016《食品安全国家标准 食品中甲醇的测定》测定白酒中甲醇含量。配制甲醇标准溶液,以叔戊醇为内标绘制标准曲线。取酒样10 mL、叔戊醇0.1 mL于试管中,混匀后注入气相色谱仪,以保留时间定性,根据甲醇和叔戊醇色谱峰面积比值和标准曲线得到甲醇含量。

1.2.12 氨基甲酸乙酯含量的测定 参考GB 5009.

223-2014《食品安全国家标准 食品中氨基甲酸乙酯的测定》测定白酒中氨基甲酸乙酯含量。配制氨基甲酸乙酯标准溶液,以 D₅-氨基甲酸乙酯为内标绘制标准曲线。取 2 g 酒样,加入 100 μL D₅-氨基甲酸乙酯和 0.3 g NaCl,真空条件下渗入碱性硅藻土固相萃取柱,静置 10 min。10 mL 正己烷淋洗,10 mL 5% 乙酸乙酯-乙醚溶液洗脱,经装有 2 g 无水硫酸钠的玻璃漏斗脱水后在室温下氮气吹至 0.5 mL,用甲醇定容至 1 mL 后进行 GC-MS 分析,根据氨基甲酸乙酯和 D₅-氨基甲酸乙酯色谱峰面积比值和标准曲线得到氨基甲酸乙酯含量。

1.3 数据处理

每个样品试验均独立重复三次。采用 SPSS 26.0 进行显著差异分析, $P<0.05$ 被认为具有统计学差异;使用 Origin 9.0 对数据进行绘图说明;使用 SIMCA 14.1 建立 OPLS-DA 模型。

2 结果与分析

2.1 原料成分

酿酒原料的成分会对白酒品质造成影响。糯高粱及复合原粮的成分差异如表 1 所示。糯高粱和复合原粮的含水率分别为 12.15% 和 13.51%,多酚为 1.10 和 0.89 mg/g,蛋白质为 65.04 和 58.62 mg/g,花青素为 2.32 和 2.77 mg/g,SPSS 分析结果显示,糯高粱和紫糯麦-糯高粱复合原粮的上述各成分含量无显著差异($P>0.05$)。两种原粮的果胶含量存在极显著性差异($P<0.01$),且紫糯麦-糯高粱复合原粮的果胶含量略低于糯高粱,为 24.99 mg/g。原料中的果胶会在酿造过程中因受热和糖化酶分解产生甲醇,从而对白酒的饮用安全性造成影响^[16],因此选择紫糯麦 168 部分替代糯高粱作为酿酒原料,可能会减少白酒中甲醇的产生。

2.2 基本质量指标

高粱酒、紫糯麦-高粱酒酒样的基本质量指标测定结果如表 2 所示。高粱酒的酒精度为 65.15%vol,紫糯麦-高粱酒的酒精度略低于高粱酒($P<0.01$),为

63.10%vol;二者固形物含量分别为 1.00 和 1.20 mg/L,酸酯总量分别为 66.60 和 66.11 mmol/L,均无显著差异($P>0.05$)。高粱酒的总酯和总酸含量分别为 4.20 和 1.21 g/L,紫糯麦-高粱酒为 3.87 和 1.31 g/L。根据 GB/T 10781.1-2021《白酒质量要求 第 1 部分:浓香型白酒》可知,高粱酒和紫糯麦-高粱酒酒样的酒精度均符合浓香型高度酒国家标准,固形物、酸酯总量、总酯、总酸含量均优于优级高度酒国家标准。与高粱酒相比,紫糯麦-高粱酒总酯略低、总酸增加($P<0.05$)。其中,酯类物质能赋予各类香型白酒特征风格,如在浓香型白酒中,它们能产生更加浓郁的窖香^[17];而酸类物质则能丰富酒体,延长白酒味道持续时间^[2];表明紫糯麦 168 的加入会在一定程度上降低白酒典型风格,但会同时提升酒体丰富度和味道持续时间。

2.3 挥发性化合物组成与差异分析

2.3.1 挥发性化合物种类分析 白酒风味的形成受挥发性化合物种类及含量的影响^[17]。两种白酒经 HS-SPME-GC-MS 全扫描的总离子流图如图 2a 和图 2b 所示,基线分离度良好。通过比对质谱 NIST 谱库,结合保留时间、SI 和 RSI 值进行物质鉴定($SI>800$, $RSI>800$)。在两种酒样中鉴定出酯类、酸类、醇类、醛类、酮类、芳香类和萜类物质等,共 102 种挥发性成分,其中高粱酒检出 97 种挥发性物质,包括酯类 61 种、酸类 7 种、醇类 10 种、醛类 8 种、酮类 5 种、芳香类 5 种、萜类 1 种;紫糯麦-高粱酒检出 95 种挥发性物质,包括酯类 64 种、酸类 7 种、醇类 8 种、醛类 7 种、酮类 5 种、芳香类 3 种、萜类 1 种,如图 2c 所示。在种类上,两种酒样的挥发性化合物组成相似,且酯类物质种类远多于其他物质,符合浓香型白酒酯类物质为主要物质的特点^[17]。

2.3.2 挥发性化合物含量分析 两种酒样中各挥发性成分的含量检测结果如表 3~表 7 所示^[15-19]。高粱酒与紫糯麦-高粱酒均以己酸乙酯为主,含量为 1.52 和 1.43 g/L($P<0.01$),浓香型白酒四大酯中的乳

表 1 两种酿酒原料的多酚、蛋白质、花青素和果胶含量

Table 1 Content of polyphenols, proteins, anthocyanins and pectin of the two brewing ingredients

原料	多酚含量(mg/g干重)	蛋白质含量(mg/g干重)	花青素含量(mg/g干重)	果胶含量(mg/g干重)
糯高粱	1.10±0.07	65.04±7.17	2.32±0.12	27.66±0.51
紫糯麦-糯高粱复合原粮	0.89±0.14	58.62±12.85	2.77±0.32	24.99±0.28**

注: **表示与糯高粱相比,差异极显著($P<0.01$)。

表 2 两种白酒理化指标检测结果

Table 2 Results of physicochemical analysis of two Baijiu samples

酒样	酒精度(%vol)	固形物含量(g/L)	总酸含量(g/L)	总酯含量(g/L)	酸酯总量(mmol/L)
国标(优级)	40~68	≤0.40	≥0.40	≥2.00	≥35.00
高粱酒	65.15±0.21	0.0010±0.0004	1.21±0.03	4.20±0.02	66.60±0.43
紫糯麦-高粱酒	63.10±0.14**	0.0012±0.0005	1.31±0.01*	3.87±0.02**	66.11±1.24

注: *表示与高粱酒比较,差异显著($P<0.05$); **表示与高粱酒比较,差异极显著($P<0.01$)。

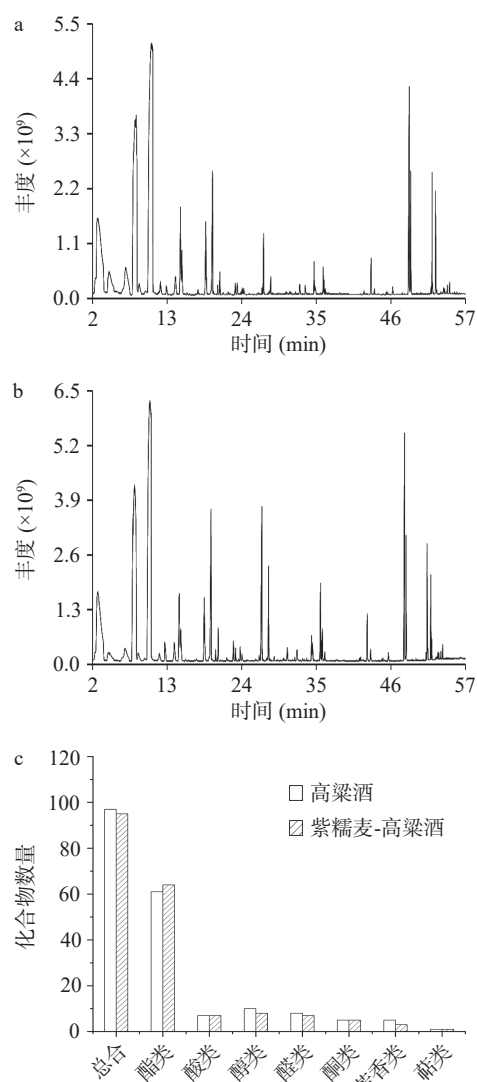


图2 两种白酒 GC-MS 检测结果。

Fig.2 Results of GC-MS of two Baijiu samples

注: a: 高粱酒总离子流图; b: 紫糯米-高粱酒总离子流图; c: 两种白酒的挥发性成分数量。

酸乙酯、乙酸乙酯和丁酸乙酯, 以及棕榈酸乙酯、戊酸乙酯、辛酸乙酯、庚酸乙酯的含量也较高, 且酯类物质含量远高于其他物质, 符合浓香型白酒以酯类为最主要香气成分的特征^[20]。其中, 大多数高含量酯类物质在高粱酒中含量更高, 如戊酸乙酯、丁酸乙酯、庚酸乙酯在高粱酒中的含量分别为 137.73、115.83、111.00 mg/L, 在紫糯米-高粱酒中的含量为 71.65、111.13、108.66 mg/L ($P<0.01$)。此外, 检出的所有挥发性酸类化合物均在紫糯米-高粱酒中具有更高的含量, 如己酸、辛酸、乙酸在紫糯米-高粱酒中的含量分别为 31.07、5.56、3.33 mg/L, 在高粱酒中的含量为 26.79、3.65、1.18 mg/L ($P<0.05$)。这与前述高粱酒中总酯含量更高、紫糯米-高粱酒中总酸含量更高的结论一致。

2.3.3 差异性挥发化合物及 OAV 分析 为进一步明确两种白酒中挥发性化合物的差异及其对风味形成的影响, 分别对各类物质建立 OPLS-DA 模型, 结

合各物质变量重要性因子 (variable importance in projection, VIP) 和 T 检验结果确定差异化合物, 并通过气味阈值计算 OAV 以判断各差异化合物对两种白酒风味形成的贡献大小。

2.3.3.1 OPLS-DA 模型 采用 OPLS-DA 方法分别对两种白酒中总物质、酯类物质、酸类物质、醇类物质、醛类物质和其他类物质进行分析, 基于各物质质量浓度建立的 OPLS-DA 模型如图 3 所示。OPLS-DA 模型明显将高粱酒 (GDJ) 和紫糯米-高粱酒 (ZGJ) 分成两类, 且六类物质均具有良好的拟合参数, $R^2X>0.8$, $R^2Y>0.9$, $Q^2>0.9$, 模型准确性好; 主成分 1 和主成分 2 之和大于 80%, 有效区分高粱酒和紫糯米-高粱酒的酒样。

2.3.3.2 总物质 在总物质 OPLS-DA 模型基础上, 通过 VIP 值判断两种酒样中差异性挥发化合物的结果如表 8 所示 ($VIP>1$), 共鉴定出 71 种差异性挥发化合物。各物质 OAV 值及其 T 检验结果如表 3 至表 7 所示, 高粱酒中 $OAV>1$ 的化合物共 30 种, 紫糯米-高粱酒中共 31 种, 两种酒样中 $OAV>10$ 的化合物均有 15 种, OAV 值越大表明风味贡献度越大^[15]。

2.3.3.3 酯类物质 酯类物质是浓香型白酒花香、水果香、甜香、奶香的主要来源, 具有较低的香气阈值^[17], 对白酒香气特征的形成具有重要贡献。结合表 3 和表 8 可知, 共有 19 种对白酒风味形成具有贡献 ($OAV>1$) 的差异性酯类化合物 ($VIP>1$ 且 $P<0.05$), 分别是丁酸乙酯、戊酸乙酯、己酸乙酯、丁酸异戊酯、己酸丙酯、庚酸乙酯、己酸丁酯、辛酸乙酯、己酸异戊酯、壬酸乙酯、己酸己酯、苯甲酸乙酯、癸酸乙酯、十一酸乙酯、乙酸苯乙酯、月桂酸乙酯、苯丙酸乙酯、肉豆蔻酸乙酯、棕榈酸乙酯。其中, 低级脂肪酸酯奠定了浓香型白酒的主要风味特征^[20]。如己酸乙酯在高粱酒和紫糯米-高粱酒中 OAV 分别是 27713.06 和 26046.00, 远高于其他物质, 符合浓香型白酒以己酸乙酯为最典型香味物质的特征^[20]。同时, 己酸乙酯还与戊酸乙酯、丁酸乙酯、丁酸异戊酯跟浓香型白酒的窖香呈正相关关系^[21], 后三者在高粱酒中 OAV 分别为 5100.96、1412.61 和 4.46, 紫糯米-高粱酒中分别为 2653.58、1355.20 和 2.33, 可见高粱酒中酯类物质对白酒窖香形成的贡献更大。此外, 大部分低级脂肪酸酯 OAV 均在高粱酒中更高, 表明高粱酒的浓香型特点更为突出。高沸点的高级脂肪酸酯则可丰富酒体^[21], 延长白酒后味^[22]。如苯丙酸乙酯、肉豆蔻酸乙酯、月桂酸乙酯、棕榈酸乙酯和乙酸苯乙酯等大多数高级脂肪酸酯 OAV 在紫糯米-高粱酒中更高, 分别是 115.80、74.25、106.35、6.76 和 2.09, 在高粱酒中仅为 75.40、67.87、52.83、6.12 和 1.10, 表明紫糯米-高粱酒酒体香气具有丰富的层次感和立体感。

2.3.3.4 酸类物质 酸类物质可丰富白酒味道, 同时减少或掩盖白酒的苦味、邪杂味、燥辣味, 使白酒更

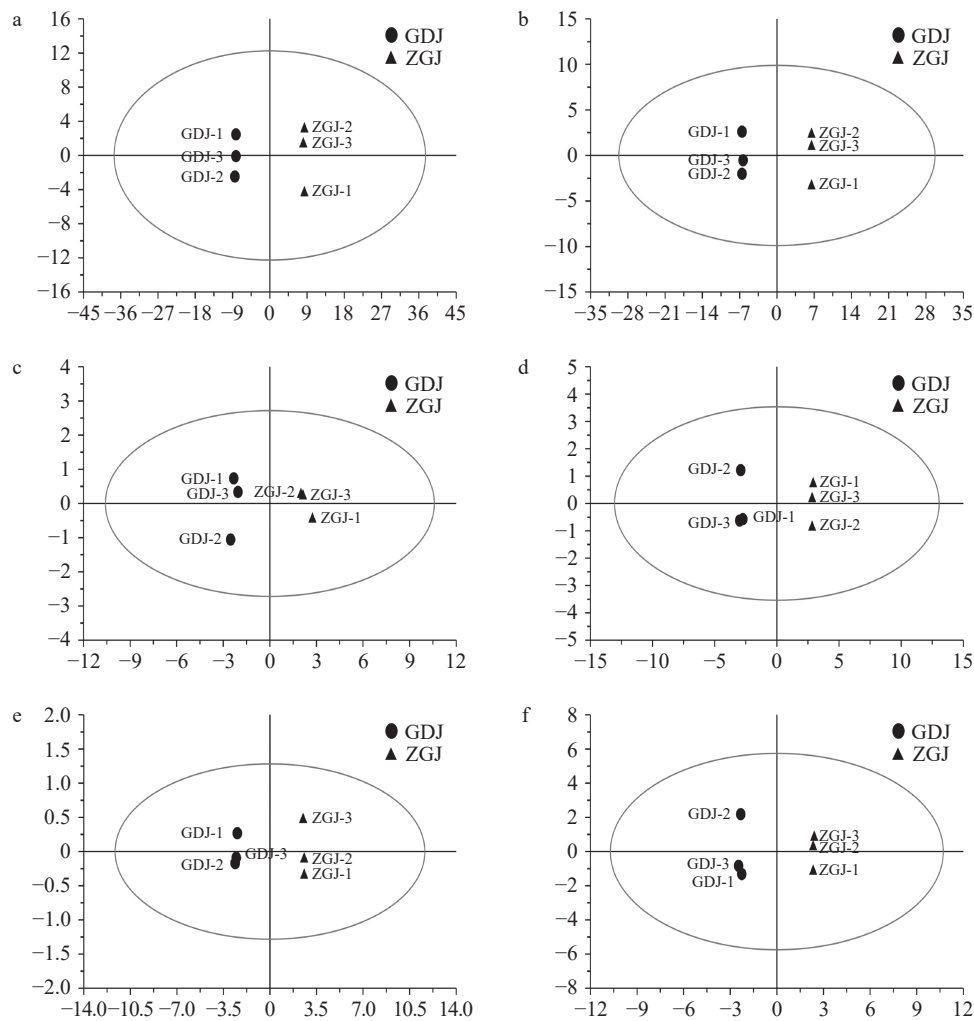


图 3 两种白酒 OPLS-DA 得分图

Fig.3 OPLS-DA score plots for two Baijiu samples

注: a: 总物质 OPLS-DA 散点图($R^2X=0.883$, $R^2Y=1.000$, $Q^2=0.998$); b: 酯类 OPLS-DA 散点图($R^2X=0.868$, $R^2Y=1.000$, $Q^2=0.997$); c: 酸类 OPLS-DA 散点图($R^2X=0.984$, $R^2Y=0.985$, $Q^2=0.958$); d: 醇类 OPLS-DA 散点图($R^2X=0.958$, $R^2Y=0.999$, $Q^2=0.997$); e: 醛类 OPLS-DA 散点图($R^2X=0.988$, $R^2Y=0.999$, $Q^2=0.997$); f: 酮类、芳香类和萜类 OPLS-DA 散点图($R^2X=0.848$, $R^2Y=1.000$, $Q^2=0.996$)。

表 3 两种白酒中酯类物质的 GC-MS 检测结果

Table 3 Results of esters in two Baijiu samples by GC-MS

序号	保留时间(min)	物质	质量浓度(μg/L)		阈值 (μg/L) ^[15-19]	OAV		风味描述 ^[15-19]
			高粱酒	紫糯麦-高粱酒		高粱酒	紫糯麦-高粱酒	
1	2.718	乙酸乙酯	11283.09±213.09	12423.34±293.79**	32600	0.35±0.01	0.38±0.01**	果香、菠萝味
2	4.546	丁酸乙酯	115834.21±331.11	111126.69±200.21**	82	1412.61±4.04	1355.20±2.44**	菠萝香、甜香
3	7.360	戊酸乙酯	137725.98±396.41	71646.79±502.90**	27	5100.96±14.68	2653.58±18.63**	苹果香
4	10.022	丁酸丁酯	7085.05±664.27	2770.94±2400.09*	—	—	—	—
5	10.301	己酸乙酯	1524218.22±386.12	1432529.88±1172.98**	55	27713.06±7.02	26046.00±21.33**	果香、花香、甜香
6	11.894	丁酸异戊酯	4081.37±480.08	2135.69±114.12**	915	4.46±0.52	2.33±0.12**	果香、花香
7	12.182	乙酸己酯	17410.38±416.52	17872.20±101.58	5560	3.13±0.07	3.21±0.02	果香、花香
8	12.336	丙烯酸戊酯	4647.16±354.34	ND**	—	—	—	—
9	12.799	异庚酸乙酯	ND	106.37±92.12	—	—	—	—
10	14.221	戊酸丁酯	313.47±41.56	2798.63±190.20**	—	—	—	—
11	14.305	己酸丙酯	38535.13±240.66	22750.96±187.16**	12800	3.01±0.02	1.78±0.01**	菠萝香
12	14.583	乳酸乙酯	ND	36315.50±31450.91	12800	—	0.28±0.25	果香、略带脂肪味
13	14.972	庚酸乙酯	111003.06±305.72	108656.58±723.82**	13200	8.41±0.02	8.23±0.05**	果香
14	16.072	己酸异丁酯	2225.97±132.09	2413.92±148.27	5250	0.42±0.03	0.46±0.03	果香
15	16.441	戊酸异戊酯	1319.56±69.23	1189.55±180.03	—	—	—	—

续表3

序号	保留时间 (min)	物质	质量浓度(μg/L)		阈值 (μg/L) [15-19]	OAV		风味描述 ^[15-19]
			高粱酒	紫糯米-高粱酒		高粱酒	紫糯米-高粱酒	
16	18.772	己酸丁酯	87306.40±62.76	89486.13±364.17**	678	128.77±0.09	131.99±0.54**	菠萝香
17	18.919	丁酸己酯	7268.91±49.53	1008.43±86.82**	8620	0.84±0.01	0.12±0.01**	果香、花香
18	19.808	辛酸乙酯	131242.31±188.12	167250.23±266.29*	13	10095.56±14.47	12865.40±20.48*	果香
19	20.915	己酸异戊酯	18391.68±119.50	26283.69±163.89**	1400	13.14±0.09	18.77±0.12**	香草味
20	23.135	己酸戊酯	11041.10±125.30	17101.58±48.74**	—	—	—	—
21	23.517	DL-2-羟基-4-甲基戊酸乙酯	8862.43±45.78	13929.61±95.79**	—	—	—	—
22	24.175	壬酸乙酯	4811.96±73.65	8949.58±40.65**	3150	1.53±0.02	2.84±0.01**	果香、花香
23	24.537	乳酸异戊酯	1174.68±48.49	1423.54±55.06**	—	—	—	—
24	25.161	庚酸异戊酯	576.49±19.06	840.00±727.84	—	—	—	—
25	25.949	3-壬烯酸乙酯	ND	389.92±338.56	—	—	—	—
26	27.307	己酸己酯	51588.06±207.61	153789.54±538.47*	1890	27.30±0.11	81.37±0.28**	苹果香
27	27.448	辛酸丁酯	1527.67±31.53	4684.79±54.03**	—	—	—	—
28	27.578	丁酸辛酯	ND	778.23±15.75**	—	—	—	—
29	28.242	苯甲酸乙酯	3838.69±21.69	2747.44±35.65**	1430	2.68±0.02	1.92±0.02**	果香、香草味
30	28.417	癸酸乙酯	14213.76±348.41	63107.39±63.97**	1120	12.69±0.31	56.35±0.06**	葡萄香
31	28.786	琥珀酸二乙酯	902.50±28.89	1217.57±35.31**	353000	0.00±0.00	0.00±0.00**	果香、甜
32	29.225	辛酸异戊酯	979.67±22.72	3515.87±54.99**	—	—	—	—
33	31.170	己酸辛酯	8170.78±101.92	19999.77±102.73**	—	—	—	—
34	32.297	十一酸乙酯	584.42±506.20	2129.65±49.14**	1000	0.58±0.51	2.13±0.05**	花香、奶油香、椰子香
35	32.646	苯乙酸乙酯	7984.42±139.95	7882.62±26.30	407	19.62±0.34	19.37±0.06	玫瑰香、蜂蜜味
36	33.689	乙酸苯乙酯	997.78±41.52	1898.99±35.00**	909	1.10±0.05	2.09±0.04**	玫瑰香
37	34.879	辛酸己酯	9760.18±44.53	15794.33±103.61**	—	—	—	—
38	35.865	己酸糠酯	510.17±442.10	418.03±33.20	—	—	—	—
39	36.023	月桂酸乙酯	26416.39±193.71	53174.81±309.31**	500	52.83±0.39	106.35±0.62**	甜香、糯米、花香
40	36.221	苯丙酸乙酯	9802.65±517.02	15053.41±113.42**	130	75.41±3.98	115.80±0.87**	玫瑰香、果香
41	36.311	顺-5-十二烯酸甲酯	5724.55±337.97	20830.94±107.10**	—	—	—	—
42	38.987	丁酸苯乙酯	98.82±86.38	275.86±17.06*	961	0.10±0.09	0.29±0.02*	果香
43	39.608	十三酸乙酯	898.44±39.68	1360.42±25.01**	—	—	—	—
44	41.459	异十五酸乙酯	3907.47±67.70	3830.22±134.71	—	—	—	—
45	43.015	肉豆蔻酸乙酯	33932.68±172.21	37125.89±117.62**	500	67.87±0.34	74.25±0.24**	甜香、糯米
46	43.498	肉豆蔻油酸乙酯	7495.79±75.38	10597.99±169.60**	—	—	—	—
47	44.319	甘油亚麻酸酯	244.16±213.71	560.08±21.05	—	—	—	—
48	45.654	己酸苯乙酯	642.11±23.35	685.97±11.72*	94	6.83±0.25	7.30±0.12*	果香
49	46.181	十五酸乙酯	5917.32±81.87	6194.01±14.28**	—	—	—	—
50	46.231	十五烯酸乙酯	2911.02±124.69	2672.73±62.82*	—	—	—	—
51	46.878	壬二酸二乙酯	274.87±31.03	380.97±15.28**	—	—	—	—
52	47.636	棕榈酸甲酯	1258.76±44.73	901.33±88.41**	—	—	—	—
53	48.481	棕榈酸乙酯	240321.16±219.76	265475.11±314.04*	39299	6.12±0.01	6.76±0.01**	呈微弱蜡香、果香、奶油香
54	48.723	棕榈油酸乙酯	9848.48±36.48	9132.35±23.59**	—	—	—	—
55	49.762	十六碳二烯酸乙酯	1110.77±39.84	1098.78±66.38	—	—	—	—
56	50.285	十七酸乙酯	4470.73±185.98	5512.44±67.02**	—	—	—	—
57	50.517	十七烯酸乙酯	489.08±31.09	617.78±60.86*	—	—	—	—
58	51.429	10-十八烯酸甲酯	678.93±47.27	796.92±25.55*	—	—	—	—
59	51.956	反油酸乙酯	73308.54±309.33	86749.25±126.36**	—	—	—	—
60	52.170	邻苯二甲酸-1-丁酯-2-十四酯	600.05±520.32	430.00±20.29	—	—	—	—
61	52.382	2'-己基-1,1'-双环丙烷-2-辛酸甲酯	484.19±419.44	643.13±12.52	—	—	—	—
62	52.650	亚油酸丙酯	50068.57±270.36	64768.31±116.24**	—	—	—	—
63	53.193	亚麻酸丁酯	1003.77±19.07	1073.05±46.02	—	—	—	—
64	53.679	亚油酸乙酯	17160.21±171.36	17860.46±154.71**	—	—	—	—
65	54.149	邻苯二甲酸二丁酯	4556.08±306.10	4450.53±40.07	—	—	—	—

注: *表示差异显著($P<0.05$), **表示差异极显著($P<0.01$); ND表示未检出, —表示无阈值或未检出; 表4~表7同。

表 4 两种白酒中酸类物质检测结果
Table 4 Results of acids in two Baijiu samples

序号	保留时间(min)	物质	质量浓度(μg/L)		阈值 (μg/L) ^[15-19]	OAV		风味描述 ^[15-19]
			高粱酒	紫糯麦-高粱酒		高粱酒	紫糯麦-高粱酒	
1	19.208	乙酸	1182.64±1024.67	3329.38±48.50*	16000	0.01±0.01	0.02±0.00*	醇味、肥皂味
2	26.626	丁酸	1901.28±51.41	2121.64±51.80**	964	1.97±0.05	2.20±0.05**	汗臭、酸臭、窖泥臭
3	30.855	戊酸	1146.40±36.29	1311.42±34.02**	389	2.95±0.09	3.37±0.09**	窖泥臭、汗臭、酸臭
4	34.768	己酸	26788.92±198.10	31073.79±153.57**	2517	10.64±0.08	12.35±0.06**	汗臭、动物臭、酸臭、甜香、果香
5	38.514	庚酸	1558.81±23.42	1975.75±77.49**	13821	0.11±0.00	0.14±0.01**	花香,玫瑰,蜂蜜香
6	42.049	辛酸	3647.15±41.49	5564.88±104.52**	2701	1.35±0.02	2.06±0.04**	果香、花香、油脂臭
7	47.968	癸酸	599.50±64.74	871.20±49.04**	13736	0.04±0.00	0.06±0.00**	腐臭

表 5 两种白酒中醇类物质检测结果
Table 5 Results of alcohols in two Baijiu samples

序号	保留时间(min)	物质	质量浓度(μg/L)		阈值(μg/L) ^[15-19]	OAV		风味描述 ^[15-19]
			高粱酒	紫糯麦-高粱酒		高粱酒	紫糯麦-高粱酒	
1	7.641	1-丁醇	ND	21151.46±196.10**	2733	—	7.74±0.07**	果香
2	9.365	异戊醇	25522.63±289.76	29106.63±132.32**	179190	0.14±0.00	0.16±0.00**	汗臭味
3	14.067	2-庚醇	205.74±7.63	ND**	1433	0.14±0.01	—**	果香
4	15.458	己醇	58807.96±156.20	60699.79±78.86**	5370	10.95±0.03	11.30±0.01**	花香
5	20.053	庚醇	2980.53±52.86	2460.46±50.14**	—	—	—	—
6	21.274	2-丁基辛醇	1002.90±27.70	ND**	—	—	—	—
7	25.586	2-己基癸醇	1770.15±57.86	1987.44±58.66**	—	—	—	—
8	28.537	十一醇	1276.09±42.81	1260.70±38.07	—	—	—	—
9	33.762	2-甲基十六醇	1164.71±41.39	646.44±19.95**	—	—	—	—
10	36.613	苯乙醇	1120.83±59.28	2103.59±66.37**	28922	0.04±0.00	0.07±0.00**	不愉快味道,动物臭
11	45.554	2-[(Z)-9-十八碳烯氧基]-乙醇	226.01±19.72	ND**	—	—	—	—

表 6 两种白酒中醛、酮类物质检测结果
Table 6 Results of aldehydes and ketones in two Baijiu samples

序号	保留时间(min)	物质	质量浓度(μg/L)		阈值 (μg/L) ^[15-19]	OAV		风味描述 ^[15-19]
			高粱酒	紫糯麦-高粱酒		高粱酒	紫糯麦-高粱酒	
1	17.675	壬醛	5939.49±69.59	2650.91±114.07**	20	296.97±3.48	132.55±5.70**	柑橘香、花香
2	19.577	糠醛	3780.54±84.26	2994.38±135.06**	44029	0.09±0.00	0.07±0.00**	面包,焦糖,烤香
3	22.189	苯甲醛	2980.52±45.69	3971.20±71.98**	4203	0.71±0.01	0.94±0.02**	似哈喇味
4	24.265	壬醛二乙缩醛	2276.79±55.67	1080.45±68.07**	—	—	—	—
5	27.944	(Z)-2-烯癸醛	1052.77±49.75	ND**	—	—	—	—
6	33.380	2,4-二甲基苯甲醛	4870.54±74.09	2675.22±73.36**	—	—	—	—
7	33.907	(E,Z)-2,4-癸二烯醛	391.25±11.48	127.51±9.78**	—	—	—	—
8	34.081	4-丙基苯甲醛	2273.76±70.59	2604.59±74.84**	—	—	—	—
9	17.410	2-壬酮	1487.71±73.84	1363.67±51.15	200	7.44±0.37	6.82±0.26	果香、甜香、蜡香
10	38.672	1-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酮	494.16±66.69	488.28±423.93	—	—	—	—
11	41.868	2-十五酮	1351.35±67.35	1979.55±68.50**	—	—	—	—
12	42.478	环十五酮	491.40±427.08	1221.78±55.92*	—	—	—	—
13	45.396	植酮	2986.48±57.46	2659.35±49.64**	—	—	—	—

加爽口、甘甜^[20]。结合表 4 和表 8 可知,共有 4 种对白酒风味形成具有贡献(OAV>1)的差异性酸类化合物(VIP>1 且 $P<0.05$),分别是丁酸、戊酸、己酸、辛酸。其中,己酸是浓香型白酒最主要的挥发性酸类,也是产生窖香的主要成分之一^[21],两种酒样中己酸的 OAV 值均大于 10 且紫糯麦-高粱酒略高,表明紫糯麦-高粱酒中己酸对窖香的贡献更大。同时,丁酸、

戊酸和辛酸也在紫糯麦-高粱酒中具有更高的 OAV 值,分别为 2.20、3.37 和 2.06,说明相较于糯高粱单粮酒,紫糯麦-高粱酒回甜感更加明显^[21]。
2.3.3.5 醇类物质 醇类物质大多呈现果香、酒香^[15],适当浓度下可使白酒口感更加丰满柔和、圆润醇厚^[21,23]。结合表 5 和表 8 可知,共有 2 种对白酒风味形成具有贡献(OAV>1)的差异性醇类化合物

表 7 两种白酒中酚类及萜类物质检测结果
Table 7 Results of phenols and terpenes in two Baijiu samples

序号	保留时间(min)	物质	质量浓度(μg/L)		阈值 (μg/L) ^[15-19]	OAV		风味描述 ^[15-19]
			高粱酒	紫糯麦-高粱酒		高粱酒	紫糯麦-高粱酒	
1	30.674	(2,2-二乙氧基乙基)-苯	1753.54±62.76	2767.51±39.59**	—	—	—	—
2	40.496	4-乙基愈创木酚	183.24±159.06	ND	122	1.49±1.30	—	香瓜香、甜香、花香、烟熏味、橡胶臭
3	42.361	对甲基苯酚	257.58±223.32	386.75±65.64	166	1.54±1.34	2.32±0.39	窖泥臭、皮革臭、焦皮臭、动物臭
4	42.897	2-溴-4,6-二叔丁基苯酚	877.92±760.30	ND	—	—	—	—
5	48.786	2,4-二叔丁基苯酚	77056.27±100.33	74415.11±141.00**	—	—	—	—
6	31.723	7-表-顺-水合倍半萜	609.42±40.54	382.30±331.17	—	—	—	—

表 8 两种白酒中差异性挥发化合物(VIP>1)
Table 8 Differential volatiles compounds in two Baijiu samples (VIP>1)

序号	化合物	VIP值	偏差	序号	化合物	VIP值	偏差
酯类				39	亚油酸乙酯	1.03886	0.408880
1	戊酸乙酯	1.09225	0.054188	40	十五酸乙酯	1.03520	0.412262
2	辛酸乙酯	1.09215	0.045593	41	庚酸乙酯	1.02600	0.411962
3	辛酸异戊酯	1.09210	0.023117	42	乙酸乙酯	1.02161	0.437073
4	己酸己酯	1.09209	0.058451	43	十一酸乙酯	1.01945	0.465675
5	癸酸乙酯	1.09207	0.055604	酸类			
6	DL-2-羟基-4-甲基戊酸乙酯	1.09207	0.028622	1	辛酸	1.09106	0.039286
7	己酸丙酯	1.09205	0.080212	2	己酸	1.08984	0.071333
8	月桂酸乙酯	1.09202	0.059068	3	庚酸	1.07718	0.242837
9	己酸乙酯	1.09201	0.071400	4	戊酸	1.05599	0.394948
10	丁酸己酯	1.09200	0.077383	5	癸酸	1.05204	0.392580
11	辛酸己酯	1.09199	0.040647	6	丁酸	1.04346	0.409822
12	丁酸辛酯	1.09199	0.070528	醇类			
13	己酸辛酯	1.09196	0.052471	1	1-丁醇	1.09213	0.063338
14	亚油酸丙酯	1.09194	0.037621	2	2-丁基辛醇	1.09204	0.075594
15	己酸异戊酯	1.09189	0.028541	3	2-庚醇	1.09173	0.090519
16	顺-5-十二烯酸甲酯	1.09183	0.036312	4	2-[(Z)-9-十八碳烯氧基]-乙醇	1.08837	0.156533
17	辛酸丁酯	1.09179	0.050505	5	苯乙醇	1.08824	0.102466
18	棕榈酸乙酯	1.09178	0.065317	6	2-甲基十六醇	1.08748	0.149545
19	壬酸乙酯	1.09177	0.051965	7	异戊醇	1.08739	0.109524
20	反油酸乙酯	1.09164	0.045154	8	己醇	1.08684	0.119898
21	苯甲酸乙酯	1.09164	0.106318	9	庚醇	1.08393	0.236376
22	己酸戊酯	1.09151	0.064399	10	2-己基癸醇	1.03375	0.462863
23	棕榈油酸乙酯	1.09092	0.132637	醛类			
24	肉豆蔻油酸乙酯	1.08978	0.080050	1	2,4-二甲基苯甲醛	1.09150	0.114402
25	肉豆蔻酸乙酯	1.08962	0.081150	2	壬醛	1.09136	0.112569
26	乙酸苯乙酯	1.08938	0.084634	3	(Z)-2-烯癸醛	1.09121	0.105336
27	丙烯酸戊酯	1.08921	0.143582	4	(E,Z)-2,4-癸二烯醛	1.09069	0.072636
28	戊酸丁酯	1.08899	0.090405	5	壬醛二乙缩醛	1.08988	0.147093
29	丁酸乙酯	1.08868	0.165923	6	苯甲醛	1.08824	0.094880
30	十三酸乙酯	1.08704	0.103349	7	糠醛	1.06856	0.310689
31	苯丙酸乙酯	1.08579	0.115896	8	4-丙基苯甲醛	1.05193	0.408520
32	琥珀酸二乙酯	1.08246	0.174784	酮类			
33	己酸丁酯	1.07984	0.208819	1	2-十五酮	1.07719	0.203047
34	十七酸乙酯	1.07223	0.237365	2	植酮	1.06548	0.354154
35	棕榈酸甲酯	1.06340	0.393726	芳香类			
36	丁酸异戊酯	1.05879	0.384871	1	2,4-二叔丁基苯酚	1.09055	0.134849
37	乳酸异戊酯	1.05799	0.389933	2	(2,2-二乙氧基乙基)-苯	1.08918	0.076226
38	壬二酸二乙酯	1.04359	0.426368				

(VIP>1 且 $P<0.05$), 分别是 1-丁醇和己醇。其中, 正己醇在浓香型白酒中的检出含量普遍较高, 它能赋予白酒嫩枝叶气息及略微的酒香、果香和脂肪香^[24]。两种酒样中己醇 OAV>10, 且在紫糯麦-高粱酒中略

高。此外,1-丁醇在紫糯麦-高粱酒中的 OAV 值为 7.74,在高粱单粮酒中未检出。上述表明紫糯麦-高粱酒的风味更加醇甜,口感更加圆润柔和。

2.3.3.6 醛、酮类物质 相对酯、酸、醇类物质,醛、酮类气味更加强烈^[22],特定种类的醛、酮在适当含量下具有烘托香气、增加喷香、协调口感、促进爽口的作用^[21],但醛类物质过量会导致白酒入口粗糙、口感不佳,甚至产生刺喉感^[25]。结合表 6 和表 8 可知,仅有 1 种对白酒风味形成具有贡献(OAV>1)的差异性醛类化合物(VIP>1 且 $P<0.05$),为壬醛。在高粱酒和紫糯麦-高粱酒中,壬醛的 OAV 值分别是 296.97 和 132.55,它赋予白酒柑橘香和花香^[17]。此外,2-壬酮对两种白酒风味的形成也具有贡献(OAV>1),会给酒体带来果香、甜香和蜡香^[15],但它对风味差异的形成没有作用(VIP<1 且 $P>0.05$)。相对来说,紫糯麦-高粱酒的放香效果略弱于高粱酒。

2.3.3.7 酚类物质 酚类物质在低浓度下能屏蔽掩盖酒体中不愉快的香气和味道,缓解低碳链的酯、酸、醇、醛等带来的强烈刺激感,从而使香气幽雅、口感醇厚^[21],但含量过高则具有刺激性气味。结合表 7 和表 8 可知,仅检出 4-乙基愈创木酚和对甲基苯酚对两种白酒风味形成具有贡献(OAV>1),但对风味差异的形成没有作用(VIP<1 且 $P>0.05$)。其中,对甲基苯酚在高粱酒和紫糯麦高粱酒中的 OAV 值分别是 1.54 和 2.32。而 4-乙基愈创木酚仅在高粱酒中检出,其 OAV 值为 1.49,它可赋予白酒独特的辛香、烟熏香、草药香,且具有一定生理活性,但含量过高时对白酒香气特征的形成具有负面影响^[15]。

2.4 危害成分分析

2.4.1 甲醇 甲醇抑制中枢神经,主要侵害视神经,导致视网膜受损、视神经萎缩、视力减退甚至双目失明^[26]。GB 2757-2012《食品国家安全标准 蒸馏酒及其配制酒》规定,以粮谷类为主要原料酿造所得蒸馏酒的甲醇含量 ≤ 0.60 g/L。由图 4a 可知,高粱酒中甲醇含量为 0.34 g/L,紫糯麦-高粱酒中甲醇含量为 0.27 g/L,均符合国标要求,且紫糯麦-高粱酒中甲醇含量更低($P<0.01$),这与前述紫糯麦-糯高粱复合原粮中果胶含量较低的结果相契合。

2.4.2 氨基甲酸乙酯 氨基甲酸乙酯(Ethyl Carbamate, EC)在 2007 年被世界卫生组织国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)归为 2A 类致癌物^[27]。美国、法国、英国及日本等国家规定含酒精饮料中 EC 限量标准为 150 $\mu\text{g/L}$ 。目前,我国目前还没有相关限量标准^[28]。黄松等^[29]研究了不同香型基酒中 EC 含量,得出浓香型基酒中 EC 平均含量为 322.09 $\mu\text{g/kg}$,EC 值范围为 147.38~544.74 $\mu\text{g/kg}$ 。姚晓洁等^[30]对 1882 份市售白酒中 EC 含量进行检测,结果表明浓香型白酒中 EC 平均含量为 56.70 $\mu\text{g/kg}$,EC 值范围为 0~1680 $\mu\text{g/kg}$ 。由

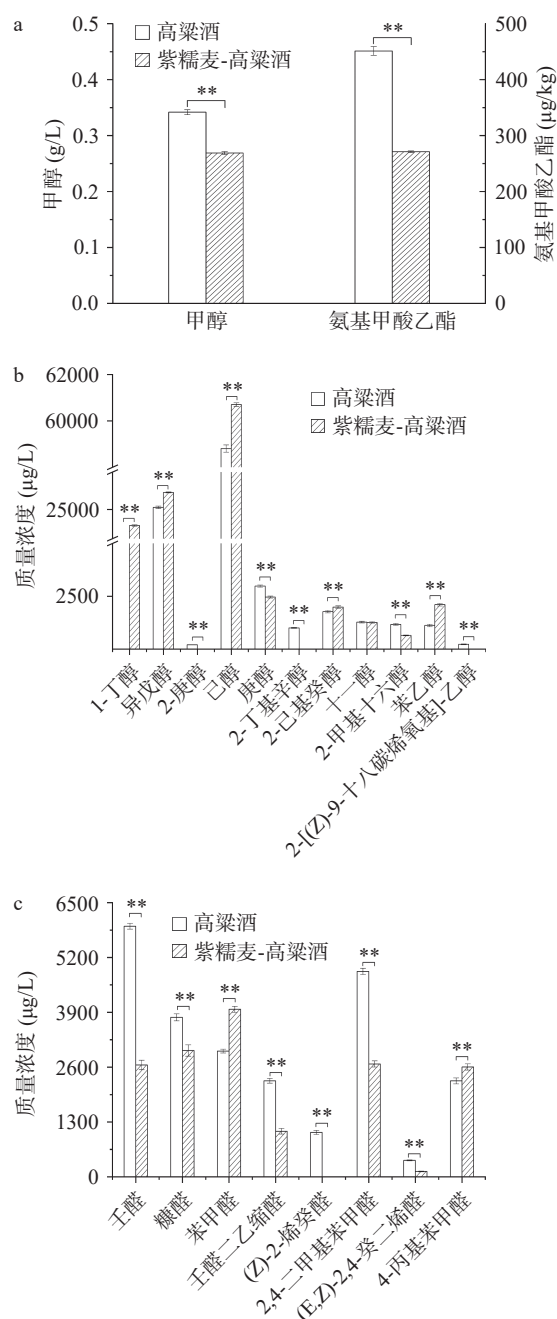


图 4 两种白酒中有害成分检测结果

Fig.4 Results of harmful components in two Baijiu samples

注: a: 甲醇和氨基甲酸乙酯含量; b: 杂醇油含量; c: 醛类物质含量; *表示与紫糯米-糯高粱复合原粮浓香型白酒相比,差异显著($P<0.05$),**表示差异极显著($P<0.01$)。

图 4a 可知,高粱酒中 EC 含量为 451.20 $\mu\text{g/kg}$,紫糯麦-高粱酒中 EC 含量为 271.10 $\mu\text{g/kg}$,在浓香型白酒 EC 含量中属于中等偏低,而紫糯麦-高粱酒中 EC 含量比高粱酒低 180.10 $\mu\text{g/kg}$ ($P<0.01$)。

2.4.3 杂醇油 杂醇油含量过高会产生异杂味,使白酒口感苦涩,影响白酒感官质量;还会抑制神经中枢,出现头晕、头痛等症状,严重时导致神经系统充血^[23]。以粮谷类为原料的产品中高级醇含量 ≤ 2 g/L(以异戊醇、异丁醇计)^[24],高质量白酒中杂醇油含量可控制在 0.05 g/L 左右,既保证白酒风格,适量饮用后又不会对人体产生有害作用^[31]。由图 4b 可知,高粱酒

和紫糯麦-高粱酒中异戊醇含量分别为 0.026 和 0.029 g/L, 均未超过 2 g/L, 异丁醇未检出。此外, 杂醇油毒性随碳链增长而变强^[31]。高粱酒中, 2-庚醇、庚醇、2-丁基辛醇、十一醇、2-甲基十六醇、2-[(Z)-9-十八碳烯氧基]-乙醇等中长链醇含量较高($P<0.01$), 且杂醇油种类丰富; 紫糯麦-高粱酒中 1-丁醇、异戊醇、己醇、2-己基癸醇、苯乙醇等短链醇含量更高($P<0.01$)。

2.4.4 醛类物质 某些醛类物质过量会危害人体健康, 如乙醛和丙烯醛损伤肝脏和心脑血管, 增加癌症风险等^[22]。由图 4c 可知, 两种酒样共检出壬醛、糠醛、苯甲醛等 8 种醛类物质, 上述成分含量均存在极显著差异($P<0.01$)。在高粱酒中, 壬醛、糠醛、壬醛二乙缩醛、(Z)-2-烯癸醛、2,4-二甲基苯甲醛和(E,Z)-2,4-癸二烯醛含量更高, 壬醛含量最高, 为 5939.49 $\mu\text{g/L}$; 紫糯麦-高粱酒中, 苯甲醛和 4-丙基苯甲醛含量更高, 苯甲醛含量最高, 为 3971.20 $\mu\text{g/L}$, 表明高粱酒中醛类物质更为丰富, 且含量高于紫糯麦-高粱酒。糠醛由酿酒原料受热引起^[22], 含量过高会对人体产生危害, 如对肝脏、肾脏、心脏等器官产生不良影响^[32]。高粱酒和紫糯麦-高粱酒中, 糠醛含量分别为 3.78 和 2.99 mg/L, 低于市售浓香型白酒中糠醛的普遍含量 10~76 mg/L^[33]。

3 结论

本论文研究了紫糯麦 168 部分替代糯高粱作为酿酒原粮对白酒风味及品质的影响。与糯高粱相比, 紫糯麦-糯高粱复合原粮(2:8)的蛋白质、多酚、花青素含量相似, 无显著差异($P>0.05$), 但果胶含量降低了 9.7%; 紫糯麦-糯高粱复合原粮酒与高粱酒均以己酸乙酯为最主要的呈香物质, 具有浓香型白酒主体风格; 与高粱酒相比, 紫糯麦-高粱酒总酯含量下降 7.9%, 总酸含量上升 8.3%, 中短链脂肪酸酯、醛类物质的 OAV 值较低, 中长链脂肪酸酯、酸类物质、醇类物质的 OAV 值相对较高, 窖香特征及放香效果略低, 但香气层次感、立体感丰富, 口味醇和度、回甜感更强; 紫糯麦-高粱酒中甲醇、氨基甲酸乙酯低于高粱酒 20.6% 和 39.9%, 显示紫糯麦的添加未对酒样安全性产生不利影响。论文研究结果为川派浓香型白酒酿酒原料的扩大和优选提供了数据和理论支持, 未来可进一步研究紫糯麦作为酿酒原粮对酿造环境微生物变化及白酒陈酿过程品质稳定性的影响。

参考文献

- [1] HE F, YANG S Q, ZHANG G H, et al. Exploration of key aroma active compounds in strong flavor Baijiu during the distillation by modern instrument detection technology combined with multivariate statistical analysis methods[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2022, 110: 104577.
- [2] WANG J S, CHEN H, WU Y S, et al. Uncover the flavor code of strong-aroma Baijiu: Research progress on the revelation of aroma compounds in strong-aroma Baijiu by means of modern separa-

tion technology and molecular sensory evaluation[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2022, 109: 104499.

- [3] XU X M, DANIEL W, CHRISTOPHER B, et al. A study on Australian sorghum grain fermentation performance and the changes in Zaopei major composition during solid-state fermentation[J]. *Journal of Cereal Science*, 2021, 98: 103160.
- [4] 吕佳慧. 白酒酿酒和制曲原料中结合态风味物质的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017. [LU J H. Bound aroma compounds of liquor-making and qu-making materials[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017.]
- [5] 赵国君, 徐智斌, 冯波, 等. 糯小麦的酿酒特性研究[J]. *中国农业科学*, 2013, 46(6): 1127-1135. [ZHAO G J, XU Z B, FENG B, et al. Study on the liquor-brewing properties of waxy wheat[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2013, 46(6): 1127-1135.]
- [6] 赵国君, 李斌, 徐智斌, 等. 添加糯小麦对普通小麦和粳高粱小曲酒酿造特性的影响[J]. *麦类作物学报*, 2013, 33(5): 942-945. [ZHAO G J, LI B, XU Z B, et al. Effects of waxy wheat on the properties of Xiaoqu liquor brewed with common wheat and non-glutinous sorghum[J]. *Journal of Triticeae Crops*, 2013, 33(5): 942-945.]
- [7] 王涛, 徐智斌, 冯波, 等. 小麦新品种中科紫糯麦 168 的审定[R]. 成都: 中国科学院成都生物研究所, 2019. [WANG T, XU Z B, FENG B, et al. Validation of Zhongke purple waxy wheat 168[R]. Chengdu: Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, 2019.]
- [8] 敬树忠, 周强, 刘然金, 等. 紫粒糯小麦新品种紫糯麦 168 丰产优质生产技术规程[J]. *四川农业科技*, 2019, 6: 8-10. [JIN S Z, ZHOU Q, LIU R J, et al. High-quality production technical regulations of purple waxy wheat 168[J]. *Sichuan Agricultural Science and Technology*, 2019, 6: 8-10.]
- [9] 窦全文, 陈志国, 王海庆, 等. 糯性及紫糯性春小麦新品系的培育[R]. 西宁: 中科院西北高原生物研究所, 2016. [DOU Q W, CHEN Z G, WANG H Q, et al. Cultivation of new waxy spring wheat and new purple waxy spring wheat[R]. Xining: Northwest Institute of Plateau Biology, 2016.]
- [10] DINI I, SECCIA S, SENATORE A, et al. Development and validation of an analytical method for total polyphenols quantification in extra virgin olive oils[J]. *Food Analytical Methods*, 2020, 13(2): 457-464.
- [11] 黄婉玉, 曹炜, 李菁, 等. 考马斯亮蓝法测定果汁中蛋白质的含量[J]. *食品与发酵工业*, 2009, 35(5): 160-162. [HUANG W Y, CAO W, LI J, et al. Determination of protein content in juice by coomassie brilliant blue method[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2009, 35(5): 160-162.]
- [12] WANG F, XU Z B, FAN X L, et al. Transcriptome analysis reveals complex molecular mechanisms underlying UV tolerance of wheat (*Triticum aestivum* L.)[J]. *Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(2): 563-577.
- [13] 李晓, 李静雯, 陈晔, 等. 豆腐柴叶低甲氧基果胶提取工艺优化及其加工特性和微观结构研究[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(13): 14-21. [LI X, LI J W, CHEN Y, et al. Optimization of low-methoxy pectin extraction from *Premna microphylla* Turcz and study on its processing characteristics and microstructure properties

- [J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(13): 14–21.]
- [14] WANG W H, XU Y Q, HUANG H Q, et al. Correlation between microbial communities and flavor compounds during the fifth and sixth rounds of sauce-flavor Baijiu fermentation[J]. *Food Research International*, 2021, 150: 110741.
- [15] 孙细珍,熊亚青,杜佳炜,等.不同品种高粱小曲白酒感官表征及重要风味物质对比分析[J].*食品与发酵工业*, 2022, 48(9): 34–40. [SUN X Z, XIONG Y Q, DU J W, et al. Comparative analysis of aroma compounds in Xiaoqu Baijiu fermented by different varieties of sorghum[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(9): 34–40.]
- [16] RAPHAEL C, CLAUS P, KESHAV K, et al. ¹H NMR spectrometry for methanol quantification in apple wines and ciders as optimised by comparison to SIDA-HS-GC-MS[J]. *Food Chemistry*, 2022, 387: 132912.
- [17] XU Y Q, ZHAO J R, LIU X, et al. Flavor mystery of Chinese traditional fermented Baijiu: The great contribution of ester compounds[J]. *Food Chemistry*, 2022, 369: 130920.
- [18] 范文来,徐岩.白酒79个风味化合物嗅觉阈值测定[J].*酿酒*, 2011, 38(4): 80–84. [FAN W L, XU Y. Determination of odor thresholds of volatile aroma compounds in Baijiu by a forced-choice ascending concentration series method of limits[J]. *Liquor Making*, 2011, 38(4): 80–84.]
- [19] YAN Q, ZHANG K Z, ZOU W, et al. Three main flavour types of Chinese Baijiu: Characteristics, research, and perspectives[J]. *Journal of the Institute of Brewing*, 2021, 127(4): 317–326.
- [20] 张杰,程伟,潘天全,等.浓香型白酒风味成分研究现状及展望[J].*酿酒*, 2019, 46(1): 29–32. [ZHANG J, CHENG W, PAN T Q, et al. Research progress about flavor substances of strong flavour Chinese spirits[J]. *Liquor Making*, 2019, 46(1): 29–32.]
- [21] 曹智华,余有贵,何红梅.中国传统白酒中微量成分的来源与作用[J].*食品与机械*, 2018, 34(9): 191–195, 219. [CAO Z H, YU Y G, HE H M. Sources and effects of trace components in traditional Chinese liquor[J]. *Food & Machinery*, 2018, 34(9): 191–195, 219.]
- [22] 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. [GUO X W, FAN E D, MA B T, et al. Recent progress in micro components of Chinese Baijiu[J]. *Food Science*, 2020, 41(11): 267–276.]
- [23] 徐佳楠,皇甫洁,刘薇,等.影响浓香型白酒醉酒程度的风味物质特异性分析[J].*中国酿造*, 2020, 39(7): 156–162. [XU J N, HUANG F J, LIU W, et al. Analysis of flavor substances affecting the intoxication of strong-flavor Baijiu[J]. *China Brewing*, 2020, 39(7): 156–162.]
- [24] 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. [GOU J Y, JIA Z Y, YAN Z K, et al. Research progress in decreasing the contents of higher alcohols in Baijiu[J]. *Liquor Making*, 2016, 43(4): 25–29.]
- [25] 刘焱,黄张君,李霞,等.胶原多肽对白酒中4种醛类物质的反应机理[J].*食品科学*, 2021, 42(6): 31–38. [LIU X, HUANG Z J, LI X, et al. Reaction mechanism of collagen peptide with four aldehydes in Chinese liquor[J]. *Food Science*, 2021, 42(6): 31–38.]
- [26] 米智,刘荔贞,朱勇,等.三种白酒中氰化物和甲醇含量的测定[J].*酿酒*, 2019, 46(5): 70–74. [MI Z, LIU L Z, ZHU Y, et al. Determination of cyanide and methanol content in three kinds of liquor[J]. *Liquor Making*, 2019, 46(5): 70–74.]
- [27] GUAN T W, TIAN X Q, WU J, et al. Investigation and risk assessment of ethyl carbamate in Chinese Baijiu[J]. *LWT*, 2021, 152: 112340.
- [28] 黄海,苑静,郭亮,等.四川浓香型原酒中氨基甲酸乙酯含量分析及减控策略的初探[J].*轻工科技*, 2019, 35(12): 3–6. [HUANG H, WAN J, GUO L, et al. Content analysis and control strategies of ethyl carbamate in Sichuan strong-flavor Baijiu[J]. *Light Industry Science and Technology*, 2019, 35(12): 3–6.]
- [29] 黄松,黄小清,张辉,等.多种香型白酒中氨基甲酸乙酯残留含量的研究[J].*酿酒科技*, 2021, 10: 76–80. [HUANG S, HUANG X Q, ZHANG H, et al. Ethyl carbamate residues in Baijiu of different flavor types[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2021, 10: 76–80.]
- [30] 姚晓洁,谷瑞丽,姬建生,等.白酒中氨基甲酸乙酯含量检测及在不同香型白酒中的含量分析[J].*食品安全导刊*, 2019, 18: 136–138. [YAO X J, GU R L, JI J S, et al. Detection and analysis of ethyl carbamate content in different aromatic Baijiu[J]. *China Food Safety Magazine*, 2019, 18: 136–138.]
- [31] 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. [ZHANG M, YANG Y Z, LI Q, et al. Metabolic pathway of main alcohols and aldehydes in Baijiu and its relationship with health drinking[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2017, 1: 124–128.]
- [32] 许汉英.白酒中糠醛含量与香型之间关系的研究[J].*酿酒*, 2002, 5: 37–39. [XU H Y. Study on relativity between furfural content and fragrance style of Chinese liquor[J]. *Liquor Making*, 2002, 5: 37–39.]
- [33] 张玉玉,宋弋,李全宏.食品中糠醛和5-羟甲基糠醛的产生机理、含量检测及安全性评价研究进展[J].*食品科学*, 2012, 33(5): 275–280. [ZHANG Y Y, SONG Y, LI Q H. A review on formation mechanism, determination and safety assessment of furfural and 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in foods[J]. *Food Science*, 2012, 33(5): 275–280.]