

王典芳,唐维媛,朱强,等.基于电子鼻和气相色谱-质谱对多轮次酱香型白酒酱香、醇甜典型体的差异性分析[J].食品工业科技,2025,46(18):332-344. doi:10.13386/j.issn1002-0306.2024100131

WANG Dianfang, TANG Weiyuan, ZHU Qiang, et al. Difference Analysis of Jiangxiang, Chuntian Typical Bodies in Multiple Rounds Sauce-flavor Baijiu Based on Electronic Nose and Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(18): 332-344. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024100131

· 分析检测 ·

基于电子鼻和气相色谱-质谱对多轮次酱香型白酒酱香、醇甜典型体的差异性分析

王典芳¹,唐维媛^{1,2},朱强²,刘晓辉²,赵金凤²,骆亦涵²,王啸^{1,*},黄名正^{2,*}

(1.贵州大学酿酒与食品工程学院,贵州贵阳 550025;

2.贵州理工学院食品药品制造工程学院,贵州贵阳 550025)

摘要:为研究多轮次酱香型白酒中醇甜、酱香典型体风味物质的差异,利用顶空固相微萃取(Head-Space Solid Phase Microextraction, HS-SPME)并结合气相色谱-质谱联用(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)和电子鼻分析了典型体的风味成分。共鉴定出 104 种挥发性化合物,包括醛酮类、酯类、酸类、醇类、吡嗪类、呋喃类、萜烯类和其他类物质;通过电子鼻主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)结果表明,醇甜、酱香典型体酒样之间存在差异;对 20 种香气活性值(Odor Active Value, OAV)大于 1 的物质进行偏最小二乘判别分析中筛选出 9 种变量投影重要性(Variable Importance Projection, VIP)大于 1 的物质用来区分两种典型体,结果表明三、四、五轮次醇甜酒样中的风味标志性物质是异戊酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、戊酸乙酯、壬酸乙酯;而三个轮次酱香典型体酒样的风味标志物为苯乙醛、异戊酸、异戊醛、乙酸异戊酯。本研究为典型体酒样的分类鉴别和香气品质提供理论指导与实验基础,为酱酒的酒体风格设计及勾调提供科学依据及风味创新提供新的方向。

关键词:电子鼻,顶空固相微萃取,气相色谱-质谱联用,香气活性值,酱香型白酒,轮次

中图分类号:TS261.3

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2025)18-0332-13

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2024100131

本文网刊:



Difference Analysis of Jiangxiang, Chuntian Typical Bodies in Multiple Rounds Sauce-flavor Baijiu Based on Electronic Nose and Gas Chromatography-Mass Spectrometry

WANG Dianfang¹, TANG Weiyuan^{1,2}, ZHU Qiang², LIU Xiaohui², ZHAO Jinfeng², LUO Yihan²,
WANG Xiao^{1,*}, HUANG Mingzheng^{2,*}

(1.School of Liquor and Food Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2.School of Food and Pharmaceutical Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550025, China)

Abstract: To study the differences in flavor substances between the chuntian and jiangxiang typical bodies in sauce-flavored Baijiu, the flavor components of these typical bodies were analyzed using headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and an electronic nose. A total of 104 volatile compounds were identified by GC-MS, including aldehydes, ketones, esters, acids, alcohols, pyrazines, furans, terpenes, and other substances. Principal component analysis (PCA) using the electronic nose revealed notable differences between

收稿日期: 2024-10-14

基金项目: 贵州省科技计划面上基金(黔科合基础 MS[2025]196);贵州省科技创新领军人才工作站(科合平台 KXJZ[2024]021);国家自然科学基金项目(32360552);贵州省事业单位科协“新质黔沿”引领项目(GZYZ0204-02)。

作者简介: 王典芳(1998-),女,硕士研究生,研究方向:食品风味化学,E-mail:2198510763@qq.com。

*通信作者: 王啸(1978-),男,博士,副教授,研究方向:食品微生物及其分子生物学,E-mail:wangzi8903@126.com。

黄名正(1985-),男,博士,教授,研究方向:食品风味化学,E-mail:huangmingzheng@git.edu.cn。

the chuntian and jiangxiang typical base liquor. From the partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) of 20 substances with an odor active value (OAV) greater than 1, nine substances with a variable importance projection (VIP) greater than 1 were selected to distinguish between the two typical samples. The results showed that the key flavor markers for the chuntian typical body liquor were ethyl isovalerate, ethyl butyrate, ethyl caproate, ethyl valerate, and ethyl nonanoate, which appeared in the third, fourth, and fifth rounds of chuntian typical body samples. In contrast, the flavor markers for the jiangxiang typical body liquor were phenylacetaldehyde, isovaleric acid, isovaleraldehyde, and isoamyl acetate, identified in the three rounds of the jiangxiang typical samples. This study provides both theoretical guidance and experimental foundations for the classification and identification of typical liquor samples, as well as scientific evidence for the design and blending of liquor body styles in sauce-flavored liquors. Additionally, it offers new directions for flavor innovation.

Key words: electronic nose; headspace solid-phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); odor activity values; sauce-flavor liquor; round

白酒是世界上销量最高的蒸馏酒, 由于发酵过程的不同, 具有多种风味^[1]。酱香型白酒被认为是十二大香型白酒中风味物质组成最为复杂的^[2], 其主体香仍不清楚^[3]。酱香成品酒是由不同轮次、不同典型体(酱香、醇甜和窖底)、不同质量等级的基酒精心勾兑而成^[4-5], 在勾兑过程中, 基酒比例的合理使用是酱香型白酒勾调的基础^[6]。其中, 酱香典型体基酒是酱酒质量的关键, 产量较少, 主要集中在三、四、五轮次基酒中, 风格表现为酱香突出。醇甜典型体基酒在酱酒整个生产周期产量最多, 是酱香型白酒勾兑的主体, 主要风格表现为略带酱香、入口醇甜, 使酒体更醇厚、回甜。在勾兑成品酒过程中, 不同品质等级的基酒作用不同, 如优级基酒用于定型, 特级基酒用于定格; 使用比例也不同^[7], 因此, 对基酒进行分级储存对优质酱酒的生产具有重要意义。而在酿造过程中, 基酒的风格品质受多种因素的影响, 不同轮次基酒中各类风味化合物含量与种类差异明显, 因此辨别基酒风格品质差异的风味差异成分控制发酵和生产优质成品酒的关键。

白酒风味解析一直是酒类风味化学领域研究的热点^[2], 且风味是评价白酒品质的重要指标。王金龙等^[8]利用气相色谱质谱联用技术对不同质量等级酱香型白酒的风味物质进行分析, 并结合香气活性值及偏最小二乘法判别分析得出 14 种化合物为不同质量等级酱酒的关键差异风味化合物; 孙优兰等^[9]从理化指标、感官特征及风味品质方面对不同轮次基酒的风味特征进行解析, 利用偏最小二乘法判别分析结合 *T* 检验筛选出重要差异变化成分 20 种。唐维川等^[10]基于轮次酒中的 26 种主要成分探究了不同轮次基酒的共性与个性。在酱酒勾调过程中, 成品酒的风味化合物成分取决于基酒样的勾调比例, 目前对典型体基酒样风味品质一般是通过感官评审来定性描述, 这种方式主观性较强且容易产生嗅觉疲劳, 使用仪器分析与化学计量分析的方法揭示其差异风味化合物组成的研究不足。

因此, 为解析轮次基酒的特征风味物质, 本研究以三、四、五轮次酱香酒的酱香、醇甜两种典型体为

研究对象, 对其进行气相色谱质谱联用技术(GC-MS)及电子鼻检测, 并借助偏最小二乘判别分析及计算 VIP 值手段, 对两种典型体的风味差异物质进行分析, 筛选出具有标志性的风味物质, 为典型体酒样的分类鉴别和香气品质提供理论指导与实验基础, 以及为典型体酒样、酒体风格设计及风味创新提供新的方向。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

白酒样品 贵州某酱酒厂固态纯粮酿造酱香型白酒三到五轮次酱香型白酒(酒精度为 53%vol)。选取三、四、五轮次的酱香、醇甜典型体酒样, 每个样本各三个, 每个样品重复测三次。三轮次酒样酱香典型体编号为 J-3、醇甜典型体编号为 C-3; 四轮次酒样酱香典型体编号为 J-4、醇甜典型体编号为 C-4; 五轮次酒样酱香典型体编号为 J-5、醇甜典型体编号为 C-5(表 1)。

表 1 样品信息

Table 1 Sample information

产品类型	编号	酒精度(%)
三轮次酱香	J-3	53.1
三轮次醇甜	C-3	54.4
四轮次酱香	J-4	54.2
四轮次醇甜	C-4	54.4
五轮次酱香	J-5	53.4
五轮次醇甜	C-5	53.0

TQ8040NX 气相色谱质谱联用仪 日本 Shimadzu 公司; PAL 自动固相微萃取装置、1 cm-50/30 μm DVB/CAR/PDMS 纤维头 瑞士 CTC 公司; PEN3 电子鼻 德国 Airsense 公司; FA224 型分析天平 上海舜宇恒平科学仪器有限公司; JY-YC-80 数显乙醇浓度计 京金科利达电子科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 电子鼻的检测 取样品 4 mL 于电子鼻专用进样瓶中, 富集气体 25 min, 用电子鼻专用采集与数据处理软件 Winmuster 1.6.2 进行检测分析。电子鼻

程序设置为清洗 100 s; 归零 10 s; 准备 5 s; 进样测量 120 s, 每隔 1 s 测一次, 气体流量为 300 mL/min, 为保证试验结果的重复性, 选择 58~60 s 稳态时段的数据进行分析, 每个样品重复测定 3 次。电子鼻传感器响应的敏感物质见表 2。

表 2 电子鼻传感器阵列及其性能描述
Table 2 Sensors used in PEN3 electronic nose and their properties

编号	传感器名称	性能
1	W1C	对芳香族化合物类敏感
2	W5S	对氮氧化物很灵敏
3	W3C	对氨类、芳香成分灵敏
4	W6S	主要对氢化物有选择性
5	W5C	对短链烷烃芳香成分灵敏
6	W1S	甲烷
7	W1W	对硫类、有机化合物、萜烯类灵敏
8	W2S	对醇类、醛酮类灵敏
9	W2W	对芳香环结构的化合物、含硫有机化合物灵敏
10	W3S	对长链烷烃灵敏

1.2.2 挥发性成分萃取 在 20 mL 的顶空瓶中加入用超纯水稀释至酒精度 10%vol 的稀释酒样 8 mL、10 μL 环己酮(内标)及 2.88 g NaCl, 用聚四氟乙烯硅塞紧密封住瓶口。将混合物置于 40 °C 平衡 5 min, 在 40 °C 萃取 30 min, 萃取结束后插入 GC 进样口, 以不分流模式进行解吸附, 进样时间为 2 min。

1.2.3 GC-MS 分析 GC 条件: 色谱柱: InertCap Wax 毛细管柱(60 m×0.25 mm, 0.25 μm); 升温程序: 40 °C 保持 3 min, 以 3 °C/min 升至 230 °C, 保持 2 min; 载气(He)流速为 1.88 mL/min; 进样口温度 240 °C; 进样量 2 μL, 溶剂延迟时间 2 min。

MS 条件: 电子轰击(Electron Impact, EI)离子源; 电子能量为 70 eV; 离子源的温度为 240 °C; 质谱的接口温度为 250 °C; 质量扫描范围在 45~500 m/z。

1.2.4 挥发性化合物的定性和定量分析 挥发性化合物经 GC-MS 分析后, 通过美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)谱库检索选取相似度在 80% 以上的化合物进行初步定性, 以环己酮为内标对挥发性化合物进行定量, 按下列计算即可得到未知挥发性化合物的质量浓度:

$$\rho_x = \frac{A_x}{A_s} \times \rho_s \quad \text{式 (1)}$$

式中: ρ_x 是未知挥发性化合物的质量浓度, μg/L; A_x 是未知挥发性化合物的峰面积; A_s 是内标物的峰面积; ρ_s 是内标物的质量浓度, μg/L。

1.2.5 香气活性值计算 OAV 计算公式如下:

$$OAV = \frac{\rho_i}{OT_i} \quad \text{式 (2)}$$

式中: ρ_i 是挥发性化合物的质量浓度, μg/L; OT_i 是其在酒精度为 46% 的酒样中的阈值, μg/L。

1.3 数据处理

所有数据均重复三次, 结果采用平均值加减偏差的形式表示, 采用 Excel 进行原始数据处理, 单因素方差分析(ANOVA)进行浓度分析, 使用 Origin 2017 进行 PCA 分析与热图分析, SIMCA 14.1 对酒样的风味物质进行偏最小二乘判别法。

2 结果与分析

2.1 电子鼻分析结果

由图 1 所示, 三个轮次醇甜、酱香典型体酒样中 W5S、W1S、W2S、W1W、W2W 的响应值较高, 而在 W3C、W6S、W5C、W3S、W1C 的响应较低, 表明三个轮次酒样中含有较高的含氮氧化物、甲烷、醇、醛酮类及一些有机硫和芳香环结构的化合物成分。在图 1a 中, 三轮次醇甜典型体对 W1W 的响应值略高于酱香典型体, 其他响应值无差异; 图 1b 中四轮次醇甜典型体对 W5S、W1S、W1W、W2S 的响应值相较于酱香典型体的响应值较高; 图 1c 中, 五轮次酱香典型体对 W1W、W5S 的响应值略高于醇甜典型体。

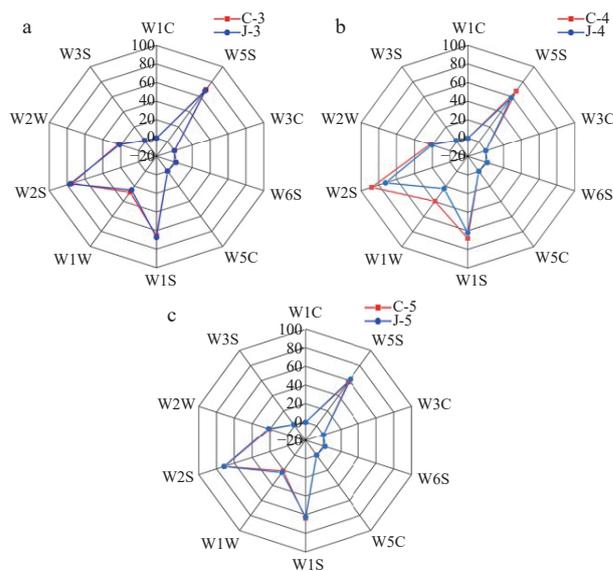


图 1 三种醇甜、酱香典型体酒样的香气特征雷达图
Fig.1 Radar map of aroma characteristics of three chuntian, jiangxiang typical base liquors two typical base liquors
注: a. 三轮次酒样; b. 四轮次酒样; c. 五轮次酒样。

主成分分析的得分图以散点代表样品之间的距离, 每个点之间的距离代表不同样品差异性的大小, 样品投影的距离越近则说明挥发性成分的相似程度越高, 距离较远则反之^[11]。三个轮次醇甜、酱香典型体酒样电子鼻分析结果的主成分分析结果如图 2 所示, 第一主成分 PC1(Principal Component, PC)的方差贡献率为 78.43%, 第二主成分(PC2)方差贡献率为 15.49%, 两者累计的方差贡献率达 93.83%, 说明 PC1 和 PC2 可以反映酒样中的大部分信息。各轮次的酒样的数据信息较分散, 无任何交叉, 说明主成分分析可以将不同轮次醇甜、酱香典型体酒样的风味

区分开来,说明醇甜、酱香典型体酒样的风味存在差异。

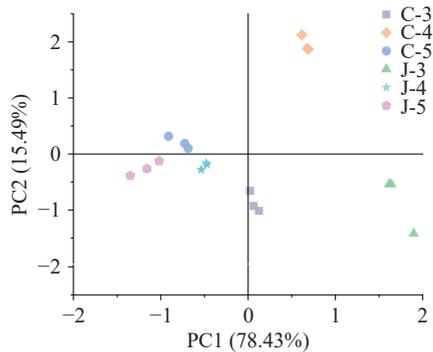


图 2 三种醇甜、酱香典型体酒样的主成分分析
Fig.2 Principal component analysis of three chuntian, jiangxiang typical base liquors two typical base liquors

2.2 挥发性风味成分分析

运用 HS-SPME 预处理方法结合 GC-MS 技术分析了醇甜、酱香典型体酒样的挥发性物质,结果如表 3 所示,三个轮次酒样中共鉴定出 104 种挥发性化合物,包括醛酮类、酯类、酸类、醇类、吡嗪类、呋喃类、萜烯类和其他类物质,其中三轮次酒样共鉴定出 93 种挥发性物质,包括 9 种醛酮类、48 种酯类、8 种酸类、15 种醇类、2 种含氮化合物、6 种呋喃类、2 种萜烯类、3 种其他类;四轮次酒样共鉴定出来 97 种挥发性化合物,包括 13 种醛酮类、46 种酯类、8 种酸类、16 种醇类、2 种含氮化合物、7 种呋喃类、2 种萜烯类、3 种其他类;五轮次酒样共鉴定出来 97 种挥发性化合物,包括 14 种醛酮类、47 种酯类、8 种酸类、16 种醇类、2 种含氮化合物、5 种呋喃类、2 种萜烯类、3 种其他类。如图 3 所示,三个轮次酒中,酯类、醇类百分含量最高,表明这两类挥发性风味化合物对酱香酒的风味有重要的作用。

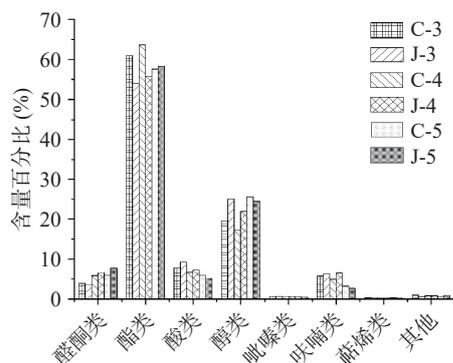


图 3 三种酱香、醇甜典型体酒样挥发性化合物百分含量图
Fig.3 Percent content of volatile compounds in three chuntian, jiangxiang typical base liquors

如表 3 所示,醛酮类在白酒发酵或贮藏过程中,可通过醇类氧化或酸类脱羧作用产生,醛类化合物大多呈现具有青草、清香气味,酮类化合物大多呈现青香、脂肪、奶油、花香等气味,其阈值较高,对酱香型白酒的香气风味影响较小^[18]。三轮次酒样中,醇甜典

型体酒样的异戊醛含量比酱香典型体高 1325.92 $\mu\text{g/L}$ 。与之相反,酱香典型体中苯乙醛含量比醇甜的多 936.42 $\mu\text{g/L}$,而其他醛酮类物质的含量在两种典型体的差异不显著;四轮次醇甜典型体酒样中壬醛、4-壬酮、3-辛酮含量比酱香典型体分别高 544.53、279.04、209.13 $\mu\text{g/L}$;而酱香典型体中异戊醛、苯乙醛的含量分别比醇甜典型体高 495.18、1410.13 $\mu\text{g/L}$;五轮次酒样中除苯甲醛、2-庚酮外,其他醛酮类物质在醇甜典型体的含量高于酱香典型体,尤其是异戊醛的含量高 1934.95 $\mu\text{g/L}$,异戊醛在白酒中香气阈值低,呈现苹果气味,低浓度时,具有药草香味,有助于酱香型白酒的香气^[19]。总的来说,醛酮类化合物在酱香典型体的总含量比醇甜典型体高,其原因可能是上层酒醅的不饱和脂肪酸和氨基酸在氧气较充足的情况下积累了大量的醛酮类化合物^[20]。

中国白酒的整体香气以酯香为主,这是我国白酒的一大特征^[21]。酯类物质是通过发酵过程中酸类物质和醇类物质经各种酶催化,官能团发生相互反应而形成的一种具有芳香气味物质^[22],约占白酒中酯类风味物质总量的 49%,主要表现出水果、花香等香气^[23]。在三轮次醇甜典型体酒样中壬酸乙酯、异戊酸乙酯、(E)-4-癸烯酸乙酯、庚酸乙酯、戊酸乙酯、乙酸异戊酯、2-甲基丁酸乙酯的含量比酱香典型体酒样高 1 倍以上;而三轮次酱香型典型体酒样中 3-苯丙酸乙酯、十五酸乙酯的含量高醇甜典型体酒样 1 倍以上。四轮次醇甜典型体酒样中,3-苯丙酸乙酯、异己酸乙酯的含量是酱香典型体酒样的 1 倍以上,其中,己酸乙酯、丁酸乙酯含量远高于酱香典型体酒样,分别高 5577.81、5739.68 $\mu\text{g/L}$;酱香典型体酒样中棕榈酸乙酯的含量高于醇甜典型体酒样。五轮次酒样中,醇甜典型体酒样的壬酸乙酯含量比酱香典型体酒样高出 1234.85 $\mu\text{g/L}$,而棕榈酸乙酯的含量恰好与四轮次酒样相反,醇甜典型体酒样比酱香典型体酒样高 2595.84 $\mu\text{g/L}$ 。总的来说,酯类的含量明显高于其他化合物的含量,且酯类是构成酱香型典型性和综合性香气的关键物质,对酱香型白酒香气有较强的贡献^[21]。酯类化合物在三、四轮次酒样中醇甜典型体酒样酯类化合物的总含量比酱香典型体的高,造成此结果的原因可能是酒样在一、二轮次发酵时积累的一些前体物质主要在醇甜典型体酒样中进行酯化反应,从而产生大量酯类化合物^[24]。

酸类是促成白酒香味的主要贡献者之一,在发酵过程中主要由细菌或酵母通过糖氧化或酒精发酵产生^[25],酒精发酵过程中,酸类化合物与丙酮酸的代谢有关,而发酵过程中酵母产生大量乙醇,乙醇接着被乳酸菌转化为乳酸,所以乳酸菌在白酒发酵过程中有着重要影响,而乳酸菌属于兼性厌氧菌,主要集中在窖池的上层,与氧气接触较多,而中层较少^[26]。三轮次酒样中,除异丁酸、丁酸、己酸、异戊酸外,其他酸类在醇甜典型体有较高含量。其中,异戊酸的含量

表3 三、四、五轮次醇甜、酱香典型体酒样中挥发性化合物 GC-MS 分析
Table 3 GC-MS of volatile compounds in typical body samples of jiangxiang, chuntian wines in third, fourth and fifth rounds

序号	化合物	香气描述	含量(μg/L)					阈值(μg/L)						
			C-3	J-3	C-4	J-4	C-5	J-5	C-3	J-3	C-4	J-4	C-5	J-5
醛酮类														
1	乙醛	水果香	93.08±16.00 ^b	147.08±49.05 ^a	126.19±10.11 ^{ab}	133.47±15.88 ^{ab}	94.28±10.47 ^b	161.51±13.35 ^a	1200.03 ^[12]	<1	<1	<1	<1	<1
2	正己醛	花香、水果香	122.30±13.40 ^c	139.50±15.61 ^{bc}	146.56±26.97 ^{bc}	170.17±13.22 ^b	172.18±26.97 ^b	317.48±24.32 ^a	25.48	4.80	5.47	6.68	6.76	12.46
3	异戊醛	花香、水果香	1543.58±73.49 ^d	217.66±33.76 ^c	253.6±23±80.87 ^c	3031.41±491.27 ^b	2103.53±406.82 ^c	4038.48±121.00 ^a	16.51	93.49	13.18	153.62	127.41	244.61
4	壬醛	肥皂、青草、水腥臭	-	-	1490.44±216.53 ^a	945.91±115.39 ^c	1126.56±25.45 ^b	1490.64±535.09 ^a	122.45	-	-	12.17	9.20	12.17
5	异丁醛	焦糖、可可	-	-	144.58±19.08 ^b	135.82±8.38 ^b	63.24±0.66 ^c	235.82±25.35 ^a	1312.56 ^[13]	-	-	<1	<1	<1
6	苯甲醛	杏仁香、坚果香	800.87±13.77 ^a	875.60±44.22 ^a	906.84±24.88 ^a	765.99±101.14 ^a	1050.70±129.87 ^a	848.30±292.88 ^a	4203.1	<1	<1	<1	<1	<1
7	苯乙醛	浆果、蜂蜜	1134.64±92.90 ^c	2071.06±522.69 ^{ab}	1064.33±466.51 ^c	2474.46±76.55 ^c	1659.78±135.22 ^{bc}	1746.89±328.96 ^{bc}	262	4.33	7.90	4.06	6.34	6.67
8	反式-2-癸烯醛	脂肪、鱼	-	-	-	-	277.88±75.45 ^a	354.38±9.36 ^c	-	-	-	-	-	-
9	(E,E)-2,4-癸二烯醛	油炸、脂肪	-	-	177.21±39.81 ^a	159.19±12.27 ^a	189.23±15.21 ^a	233.62±9.41 ^a	-	-	-	-	-	-
10	2-甲基丁醛	杏仁、可可	-	-	1071.71±460.65 ^a	976.27±308.22 ^{ab}	623.84±150.03 ^c	1326.00±189.73 ^a	-	-	-	-	-	-
11	2-庚酮	水果	351.73±52.56 ^{ab}	258.23±22.24 ^b	381.41±66.04 ^b	410.56±183.19 ^{ab}	482.47±62.53 ^a	422.61±57.51 ^{ab}	140 ^[13]	2.51	1.84	2.72	3.45	3.02
12	4-壬酮	-	547.06±40.65 ^d	505.72±57.01 ^d	1032.41±55.82 ^a	753.37±74.57 ^c	688.14±48.98 ^c	900.86±73.09 ^b	-	-	-	-	-	-
13	3-癸烯-2-酮	香	449.79±48.60 ^a	418.91±77.94 ^b	331.35±8.00 ^{bc}	346.44±19.91 ^b	277.32±53.09 ^c	285.13±57.83 ^c	-	-	-	-	-	-
14	3-辛酮	黄油、香草	439.82±26.91 ^c	261.72±7.25 ^c	528.17±14.17 ^b	319.04±26.11 ^d	295.74±14.06 ^{de}	646.67±27.12 ^a	-	-	-	-	-	-
酯类														
15	2-甲基丁酸乙酯	-	2156.85±74.66 ^b	776.92±95.49 ^d	2906.25±182.51 ^a	1979.09±99.59 ^b	1563.11±134.58 ^c	1998.73±89.45 ^b	18 ^[4]	119.83	43.16	161.46	109.95	86.84
16	异戊酸乙酯	水果香	5876.76±278.48 ^b	2707.63±304.09 ^c	7921.14±898.69 ^a	5221.49±220.68 ^{bc}	3862.93±374.57 ^d	4880.93±249.13 ^c	6.89	852.94	392.98	1149.66	757.84	560.66
17	丁酸乙酯	水果香、花香	3483.55±454.58 ^{bc}	2337.49±302.52 ^{cd}	8290.49±645.97 ^a	2550.81±538.42 ^{cd}	506.79±3.14 ^d	3915.55±366.36 ^b	81.50	42.74	28.68	101.72	31.30	6.22
18	乙酸异戊酯	甜香、水果香	3292.43±641.31 ^b	1009.73±214.18 ^c	2529.20±326.31 ^b	3238.37±102.15 ^b	3321.76±62.114 ^b	4320.71±78.57 ^a	93.93	35.05	10.75	26.93	34.48	35.36
19	戊酸乙酯	水果香、甜香	3308.54±603.52 ^a	815.10±100.21 ^c	1955.04±563.91 ^b	855.33±37.40 ^c	1263.94±260.85 ^{bc}	1348.06±297.98 ^{bc}	26.78	123.55	30.44	73.00	31.94	47.20
20	丁酸异戊酯	水果	942.92±23.32 ^a	383.39±91.25 ^{de}	559.14±84.33 ^b	268.59±70.20 ^c	490.21±89.92 ^d	694.19±65.77 ^b	-	-	-	-	-	-
21	5-甲基己酸乙酯	-	1727.18±146.76 ^a	814.24±112.37 ^d	1364.68±239.10 ^b	650.54±55.31 ^d	858.10±85.54 ^{cd}	1168.48±276.84 ^{bc}	-	-	-	-	-	-
22	异己酸乙酯	-	2380.30±102.08 ^b	1366.70±300.22 ^d	3013.49±77.17 ^a	1731.20±139.34 ^c	1198.00±313.27 ^d	1985.60±151.99 ^c	-	-	-	-	-	-
23	乙酸丙酯	花香、梨	793.22±151.69 ^b	163.41±32.43 ^c	968.37±95.46 ^b	400.44±28.12 ^c	156.08±12.55 ^c	1448.82±203.63 ^a	-	-	-	-	-	-
24	乙酸异丁酯	苹果、香蕉	-	-	377.37±46.72 ^b	350.38±7.15 ^b	326.64±13.35 ^b	694.37±55.07 ^a	922 ^[13]	<1	<1	<1	<1	<1
25	己酸乙酯	甜香、水果香	8481.00±826.35 ^d	7816.09±325.03 ^d	19071.10±519.98 ^a	13493.29±540.72 ^b	11801.68±707.57 ^c	11247.43±432.37 ^c	55.33	153.28	141.26	344.68	243.87	213.30
26	乙酸己酯	水果香、花香	535.76±26.59 ^a	172.66±14.25 ^c	427.87±55.36 ^{ab}	417.08±24.30 ^b	453.83±95.19 ^{ab}	431.26±11.92 ^{ab}	1500	<1	<1	<1	<1	<1

续表 3

序号	化合物	香气描述	含量(μg/L)					阈值(μg/L)					OAV							
			C-3	J-3	C-4	J-4	C-5	J-5	C-3	J-3	C-4	J-4	C-5	J-5	C-3	J-3	C-4	J-4	C-5	J-5
84	2-壬基醇	黄瓜	1647.95±94.91 ^a	1610.98±25.73 ^a	1553.73±143.86 ^a	580.18±68.02 ^c	1648.36±89.58 ^b	1171.76±8.96 ^b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
85	辛醇	花香、苦杏仁	1205.01±158.23 ^b	1240.50±20.21 ^b	1609.43±428.32 ^b	929.42±240.89 ^c	2069.79±117.18 ^a	2017.49±8.77 ^a	1100 ^[6]	1.10	1.13	1.46	0.84	1.88	1.83	-	-	-	-	-
86	2-庚醇	油炸、蘑菇	447.14±42.07 ^a	296.40±4.91 ^b	361.18±96.25 ^{ab}	163.46±4.10 ^c	463.33±26.73 ^a	279.62±3.22 ^b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
87	1-壬醇	花香、绿色	3643.70±235.74 ^b	3933.79±56.26 ^b	4272.84±418.53 ^a	2185.89±423.87 ^b	4756.38±29.17 ^a	4196.60±4.61 ^a	806.43	4.52	4.88	5.30	2.71	5.90	5.20	-	-	-	-	-
88	2-十一醇	醇香、花香	379.61±26.09 ^b	357.25±5.69 ^b	543.48±3.95 ^a	206.80±30.48 ^c	546.75±50.56 ^a	435.93±0.78 ^b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
89	反-2-壬烯醇	香	279.14±57.71 ^b	322.89±10.45 ^a	346.89±58.33 ^a	248.03±37.43 ^b	351.97±47.65 ^a	311.46±0.65 ^a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
90	正癸醇	脂肪、油	1073.51±29.35 ^a	939.74±13.76 ^b	1191.27±31.15 ^a	635.90±128.03 ^c	1245.99±103.98 ^a	1068.41±11.53 ^a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
91	苯乙醇	玫瑰花香、花香	1415.94±128.71 ^b	1464.07±38.32 ^b	1718.64±237.88 ^a	1190.81±220.86 ^c	2015.38±31.22 ^a	1971.23±6.51 ^a	28922.73	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
92	丁醇	水果香	1759.87±526.62 ^a	811.17±59.63 ^b	928.36±151.27 ^b	507.21±60.47 ^c	671.70±33.37 ^c	132.15±7.80 ^d	2733.35	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
吡嗪类																				
93	2,3,5,6-四甲基吡嗪	甜香、水果香	817.85±105.48 ^a	742.39±45.42 ^a	798.11±9.91 ^a	765.46±31.81 ^a	781.92±18.21 ^a	567.87±126.84 ^a	80073.16	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
94	2,3,5-三甲基吡嗪	烤面包香	192.98±37.84 ^c	317.93±88.06 ^{ab}	150.13±35.48 ^c	399.06±64.06 ^a	183.38±22.52 ^c	233.00±79.42 ^{bc}	729.86	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
呋喃类																				
95	糠醛98-01-1	坚果香	4527.46±45.90 ^{ab}	4938.17±1045.75 ^a	2964.56±151.63 ^c	4192.19±396.12 ^{ab}	3679.34±455.81 ^{bc}	3881.65±263.30 ^{bc}	44029.73	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
96	2-乙酰基呋喃	杏仁香、甜香	289.19±18.59 ^{bc}	383.21±95.57 ^{ab}	121.73±2.08 ^d	177.86±49.16 ^{cd}	453.86±54.63 ^a	179.69±23.38 ^{cd}	58504.19	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
97	5-甲基-2-乙酰基呋喃	饼干香、烤杏仁香	362.25±14.20 ^a	161.79±23.48 ^b	204.92±57.09 ^b	218.06±6.55 ^b	156.48±44.20 ^b	162.50±43.37 ^b	40870.06	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
98	5-甲基呋喃醛	杏仁香、坚果香	337.78±4.59 ^{ab}	459.37±96.12 ^a	218.33±63.37 ^{bc}	391.96±22.46 ^{ab}	304.38±46.49 ^{bc}	127.85±27.75 ^c	466321.08	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
99	2-戊基呋喃	花香、水果	-	-	310.56±78.24 ^a	204.33±2.39 ^b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
100	甲酸糠酯	花卉	2564.28±102.39 ^b	2703.31±458.25 ^b	4322.09±16.47 ^a	5132.48±112.61 ^a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
101	乙酸呋喃甲酯	水果	177.03±17.22 ^c	165.02±21.50 ^c	201.36±11.32 ^{bc}	252.09±16.85 ^{ab}	303.31±60.28 ^a	246.67±18.25 ^b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
萘烯类																				
102	大马士酮	花果香	239.88±31.20 ^b	364.46±51.28 ^a	220.07±14.34 ^b	247.61±57.89 ^b	308.58±81.15 ^{ab}	286.74±19.39 ^{ab}	0.12	1999.03	3037.20	1833.93	2063.40	2571.52	2389.48	-	-	-	-	-
103	反式-橙花叔醇	-	179.07±18.21 ^a	125.04±8.11 ^c	142.06±11.25 ^{bc}	145.82±5.46 ^{bc}	154.10±14.48 ^b	154.40±10.89 ^b	99 ^[7]	1.81	1.26	1.43	1.47	1.56	1.56	-	-	-	-	-
其他																				
104	(2,2-二乙氧基乙基)-苯	-	409.39±49.11 ^b	704.78±59.97 ^a	558.58±210.41 ^{ab}	579.97±34.27 ^{ab}	611.99±21.40 ^a	520.01±37.42 ^{ab}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
105	1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷	-	507.94±142.46 ^a	118.65±25.45 ^c	189.52±3.11 ^{bc}	168.78±5.81 ^{bc}	104.40±18.18 ^c	270.86±55.45 ^b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
106	二甲基三硫	甘蓝、腐烂蔬菜臭	557.16±56.38 ^{bc}	109.74±2.24 ^d	771.73±65.63 ^b	717.94±64.63 ^{ab}	414.60±45.21 ^c	858.61±167.83 ^a	0.36	1547.67	304.84	2143.70	1994.28	1151.65	2385.03	-	-	-	-	-

注: 香气描述参考 <http://www.thegoodscentscompany.com/>; 不同的小写字母代表不同样品之间的显著性差异(p<0.05); -表示未检测到; 阈值: 未标明参考文献的阈值来自于文献[12]

高醇甜典型体 2060.53 $\mu\text{g/L}$; 四、五轮次酱香典型体酒样中乙酸、异丁酸、 α -亚麻酸的含量比醇甜典型体高。酸类化合物在三、四轮次酱香典型体酒样中含量较多,而五轮次与之相反,可能的原因是由于发酵前期细菌大量繁殖代谢产酸,随后细菌减少酸含量下降造成^[27]。

醇类物质由好氧条件下的酵母糖代谢,厌氧条件下的氨基酸分解代谢^[28],醛的还原反应,糖苷类芳香前体和酯的水解而产生,适当的高级醇可增加酒体的甜度和醇厚感^[29]。三轮次酒样除正戊醇、2-壬基醇、2-庚醇、2-十一醇、正癸醇、正丁醇外,其他醇类在酱香典型体含量较高;四轮次酒样除正戊醇、5-甲基-2-庚醇外,其他醇类物质在醇甜典型体的含量较高。其中,异戊醇的含量比酱香典型体高1倍以上。五轮次酒样中除丙醇、5-甲基-2-庚醇外,其他醇类物质的含量也比酱香典型体酒样高。五轮次酒样中醇甜典型体酒样醇类化合物的总含量比酱香典型体的总含量高,其原因可能是在酒样发酵过程中,中层酒醅酵母代谢,蛋白质分解及乳酸杆菌属代谢较活跃^[30]。醇类化合物的积累与窖池发酵中占主导优势的菌株有关,如拜耳接合酵母,是乙醇和风味物质的高产菌株^[31]。

吡嗪类化合物已被证明是美拉德反应的产物,主要由酒醅中的地衣芽孢杆菌等耐高温细菌产生^[32]。在三个轮次酒样中两种吡嗪类均被检测到,在三、四轮次酒样中,酱香典型体酒样中吡嗪类化合物的总含量略高于醇甜典型体,五轮次则相反,其原因可能是三、四轮次酒样发酵过程中,芽孢杆菌属和乳酸杆菌属对原料的利用率较高,而这些菌属和吡嗪类化合物呈正相关,而五轮次酒样次之^[33]。其中,醇甜典型体酒样中 2,3,5,6-四甲基吡嗪的含量分别高出酱香典型体 75.46、32.65、214.06 $\mu\text{g/L}$;而 2,3,5-三甲吡嗪在三个轮次典型体酒样的含量恰好相反,分别比酱香典型体低 124.95、248.93、49.62 $\mu\text{g/L}$ 。吡嗪类物质在兼香型和酱香型白酒中含量较高,且被证明是中国白酒中健康成分,如四甲基吡嗪(TMP)^[32],具有减少心脑血管疾病发生率和保护肝脏等功效^[34],被广泛应用于临床治疗^[35]。

呋喃类化合物的逐渐积累通常被认为是白酒老熟的标志,我国白酒中报道较多的是集中在窖池下层的糠醛类物质,主要由碳水化合物通过热解,美拉德反应脱水以及焦糖化作用而产生^[36]。三轮次酒样中除 5-甲基-2-乙酰基呋喃、乙酸呋喃甲酯外,其他呋喃类物质在酱香典型体有较高的含量,特别是糠醛、甲酸糠酯的含量分别为 4938.17、2703.31 $\mu\text{g/L}$;四轮次酒样除 2-戊基呋喃外,其他呋喃类化合物在酱香典型体中含量较高。其中糠醛、甲酸糠酯含量分别为 4192.19、5132.48 $\mu\text{g/L}$;在五轮次酒样中未检测到 2-戊基呋喃、甲酸糠酯,除了糠醛、5-甲基-2-乙酰基呋喃外,其他呋喃类在醇甜典型体有较高的含量,

如糠醛在酱香典型体中的含量为 3881.65 $\mu\text{g/L}$,主要赋予酒样坚果香味。白酒生产过程中,呋喃类化合物主要以糖类和氨基酸作为反应底物^[37],这类化合物与酱香气味有一定联系,在三个轮次酒样中,酱香典型体酒样的呋喃类化合物的总含量稍高于醇甜典型体酒样,其原因可能就是上层酒醅与封窖泥接触,而优质的封窖泥具有丰富的己酸菌、乳酸菌等窖泥微生物因受环境因素的影响,从而形成酱香气味的独特风格^[38],所以呋喃类化合物在酱香典型体酒样中含量较多。

萜烯类化合物由微生物通过二磷酸异戊烯生物合成途径合成^[39]。大马士酮、反式-橙花椒醇在三个轮次酒样中均被检测到,其中,在三、四轮次酱香典型体中大马士酮含量高于醇甜典型体酒样,分别相差 124.58、27.54 $\mu\text{g/L}$;酒样中的大马士酮由氨基酸代谢产生,造成上述差异的原因可能是由于上层酒醅中氨基酸代谢速率较高^[40],而反式-橙花椒醇在各轮次酱香、醇甜典型体酒样的含量差异不显著,但两种物质都能够赋予酒样花香味。

含硫化合物可通过酵母发酵和贮藏期间产生的光化学和热反应等产生^[41]。二甲基三硫会赋予酒样老咸菜、腐烂蔬菜、咸萝卜风味,其在三、四轮次醇甜典型体酒样中的含量比酱香典型体分别高 447.42、53.79 $\mu\text{g/L}$,醇甜典型体酒样主要产于中层酒醅,且发酵过程中其温度较高,酵母发酵发生热反应的速率快,所以醇甜典型体酒样含硫化合物的含量较高^[38]。

2.3 三、四、五轮次酱香、醇甜酒样的 OAV 分析

挥发性化合物对香气的贡献大小由其挥发性成分的浓度和气味阈值决定,香气活性值(OAV)是评估呈香贡献的常用指标之一,当 $\text{OAV} \geq 1$ 时^[42],该成分对样品总体气味有明显呈香贡献,称为气味活性物质。为进一步评估挥发性化合物对酒样整体气味的贡献,计算它们的 OAV 值。结果如表 3 所示,有 20 种化合物的 OAV 值 >1 ,其中对三、四、五轮次酒样香气贡献度最大的是酯类、醛酮类及萜烯类。

醛酮类化合物中,三轮次醇甜典型体酒样中,异戊醛(93.49)对香气有较大贡献,为酒样赋予了水果的香味。四、五轮次酒样中,异戊醛在两种典型体酒样的 OAV 值 ≥ 100 ,但在酱香典型体酒样中含量较高,表明其对酱香典型体酒样的香气贡献度较大,此结果和三轮次两种典型体酒样中异戊醛的 OAV 值相反。

三轮次酒样中酯类化合物 OAV 值 ≥ 100 的物质共有 4 种。其中,醇甜典型体酒样中 OAV 值较高的有 2-甲基丁酸乙酯(119.83)、异戊酸乙酯(852.94)、戊酸乙酯(123.55)、己酸乙酯(153.28);酱香典型体酒样中 OAV 值较高的有异戊酸乙酯(392.98)、己酸乙酯(141.26),这些风味物质是两种典型体的共有呈香物质,为酒样贡献了花香与果香。值得指出的是,这些物质对醇甜典型体酒样的香气贡献程度大于酱

香典型体。四轮次酒样中醇甜典型体酒样 OAV 值 ≥ 100 的物质有 2-甲基丁酸乙酯(161.46)、异戊酸乙酯(1149.66)、丁酸乙酯(101.72)、己酸乙酯(344.68), 酱香典型体酒样中有 2-甲基丁酸乙酯(109.95)、异戊酸乙酯(757.84)、己酸乙酯(243.87), 说明这些物质是两种典型体共有的呈香物质, 但丁酸乙酯对醇甜典型体的香气贡献较大。五轮次酒样中醇甜典型体酒样 OAV 值 ≥ 100 的有异戊酸乙酯(560.66)、己酸乙酯(213.30)、酱香典型体酒样有 2-甲基丁酸乙酯(111.04)、异戊酸乙酯(708.41)、己酸乙酯(203.28)。其中, 2-甲基丁酸乙酯对酱香典型体的香气贡献度较大。

酸类化合物中异戊酸有较高 OAV 值, 其他酸类的 OAV 值均小于 1, 表明这些物质对酒样的香气贡献度较小, 其中异戊酸在四、五轮次醇甜典型体酒样中的香气贡献度较大, 与三轮次酒样相反。醇类化合物中辛醇、1-壬醇 OAV 值都大于 1。辛醇、1-壬醇在三、四轮次酱香典型体酒样的香气贡献度较大, 五轮次则相反。两种吡嗪类和呋喃类化合物在酒样中的阈值很大, 但浓度相对较低, 所以其 OAV < 1, 表明两种吡嗪类物质在三个轮次酒样的香气贡献较小。萜烯类化合物具有浓郁的香味且感官阈值较低, 如大马士酮以极低的阈值在酒样中起主要作用^[43], 主要表现为花果香, 常对风味影响较大。三、四轮次酒样中大马士酮对酱香典型体的香气贡献大于醇甜典型体, 与五轮次相反。

综上, 结合 OAV 分析, 鉴定出对醇甜, 酱香典型体酒样整体香气具有较大贡献的化合物 20 种, 其中醛酮类 5 种, 分别是正己醛、异戊醛、壬醛、2-庚酮、苯乙醛; 酯类有 10 种, 分别是 2-甲基丁酸乙酯、异戊酸乙酯、丁酸乙酯、乙酸异戊酯、戊酸乙酯、乙酸苯乙酯、辛酸乙酯、己酸乙酯、壬酸乙酯、异戊酸; 醇类有 2 种, 分别是辛醇、1-壬醇; 萜烯类有 2 种, 分别为大马士酮、反式-橙花叔醇; 此外, 二甲基三硫对酒样也有呈香贡献。

2.4 三、四、五轮次醇甜、酱香酒样的挥发性化合物的差异性分析

为了更好探明三个轮次醇甜、酱香酒样中气味活性化合物组成的差异, 利用 20 种 OAV 值 > 1 的化合物建立 PLS-DA 聚类模型, 如图 4a 所示, 结果发现各轮次醇甜、酱香酒样可以被较好分开, 表明其挥发性香气成分显著差异。对 PLS-DA 模型进行 200 次置换检验, Q^2 回归线与纵轴相交点小于 0, 说明模型不存在过拟合, 模型验证有效(图 4b), 认为该结果可用于典型体基酒样的鉴别分析。酒样被分为四簇, 四轮次醇甜聚为一簇, 三轮次酱香聚为一簇, 五轮次醇甜聚为一簇, 而三轮次醇甜、四轮次酱香、五轮次酱香聚为一簇。其中, 异戊酸(74)、1-壬醇(85)、大马士酮(100)对三轮次酱香典型体具有较高的贡献; 壬酸乙酯(41)、苯乙醛(7)对五轮次醇甜典型体具有

较高贡献; 丁酸乙酯(17)、异戊酸乙酯(16)、己酸乙酯(25)、2-甲基丁酸乙酯(15)对四轮次醇甜具有较高贡献; 戊酸乙酯(19)、反式-橙花叔醇(101)、壬醛(4)对三轮次醇甜、四轮次酱香、五轮次酱香表现出较高的贡献。

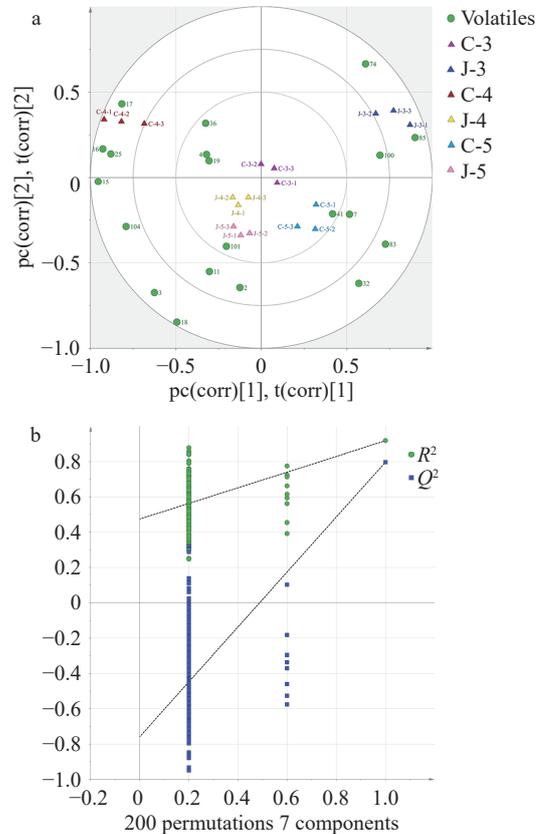


图 4 三、四、五轮次醇甜、酱香典型体酒样的 PLS-DA 分析
Fig.4 PLS-DA analysis of three, four and five rounds of chuntian, jiangxiang typical wine samples

对 20 种 OAV 值 > 1 的物质进行变量投影重要性 (Variable Importance Projection, VIP) 分析, 当 VIP 值大于 1 时表示该物质为重要变量, 且该物质对区分样本分类差异的贡献越大^[44], 共筛选出 9 种 OAV 值 > 1 且 VIP 值 > 1 的物质, 分别为己酸乙酯、丁酸乙酯、壬酸乙酯、异戊醛、戊酸乙酯、异戊酸乙酯、乙酸异戊酯、异戊酸、苯乙醛, 如图 5 所示, 表明这些物质对醇甜、酱香典型体酒样风味的差异有重要影响。上述化合物中, 酯类化合物对酒样的果香、甜香等风味具有重要贡献, 异戊醛为酒样赋予浆果、蜂蜜等风味特性, 异戊酸会给酒样带来酸臭、臭等风味特性。根据 9 种风味标志性化合物的浓度(已标准化)绘制聚类热图, 比较分析这些化合物在醇甜、酱香典型体酒样的含量差异情况, 结果如图 6 所示, 结果表明三、四、五轮次醇甜酒样中的风味标志性物质是异戊酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、戊酸乙酯、壬酸乙酯; 三个轮次酱香典型体酒样的风味标志物为苯乙醛、异戊酸、异戊醛、乙酸异戊酯。9 种差异物质中, 酯类化合物在各轮次酒样中含量和种类都比其他风味化合物丰富, 说明酯类化合物的存在, 是构成酒

体香味成分和特殊风味的基础物质,也是酒体最重要的呈香物质;其次,醛类化合物能使白酒风味更加的飘逸,也是酒体中生成乙缩醛的前体物质,缩醛类化合物给酒体带来柔和感^[22];酱香型白酒中酸类化合物含量高于其他风味白酒,这是酱香型白酒具有独特酸香的原因^[29]。

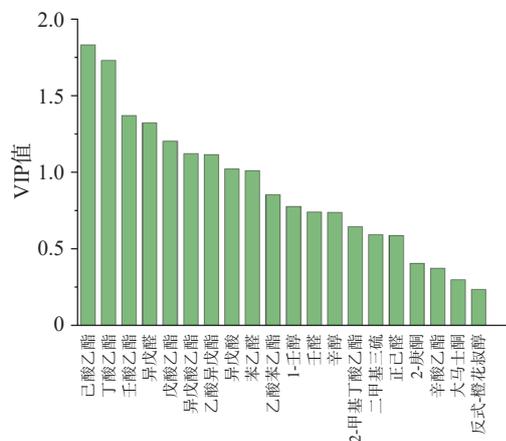


图5 20种挥发性物质VIP分析

Fig.5 Analysis of VIP for the 20 volatile compounds

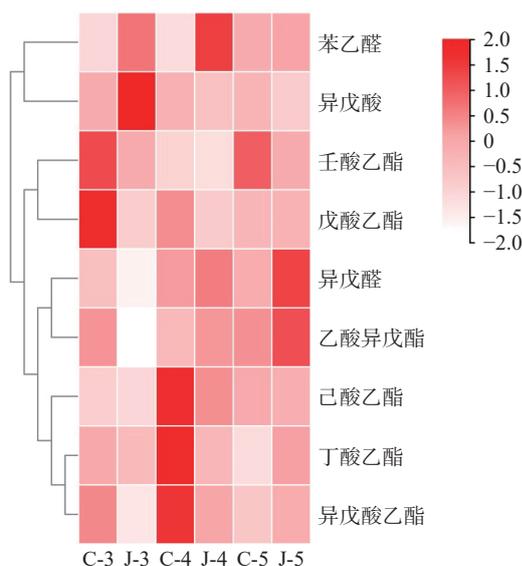


图6 两种典型酒样含量聚类热图分析

Fig.6 Clustering heatmap analysis of two typical base liquors

3 结论

本研究以三、四、五轮次醇甜、酱香典型体酒样为研究对象,利用电子鼻和GC-MS手段对其挥发性风味物质的差异进行解析。电子鼻结果表明,醇甜典型体对W1W、W5S、W1S、W1W、W2S响应值较高。利用GC-MS从三轮次酒样共鉴定出93种挥发性物质,四轮次酒样共鉴定出97种挥发性化合物,五轮次酒样共鉴定出97种挥发性化合物,借助PLS-DA模型聚类并结合VIP值、聚类热图方法进一步解析醇甜、酱香典型体酒样风味物质的差异性,结果表明,三、四、五轮次醇甜酒样中的风味标志性物质是异戊酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、戊酸乙酯、壬

酸乙酯;而三个轮次酱香典型体酒样的风味标志物为苯乙醛、异戊酸、异戊醛、乙酸异戊酯,说明这些物质是造成醇甜、酱香典型体酒样之间差异的重要香气物质。本研究可为醇甜、酱香典型体酒样风味物质的分析提供理论依据,并为生产实际中醇甜、酱香典型体酒样的区分辨别提供重要理论指导与实验基础,提高白酒分级评价的效率和生产时效,对酱酒典型体酒样的分级识别、酒体风格设计及勾调具有指导意义,但这些物质的呈香贡献还需进行精确定量并利用分子感官科学相关技术开展更深入的相关性研究。

© The Author(s) 2025. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

[1] QIAN Z, JIE S, YING W, et al. Research on interaction regularities and mechanisms between lactic acid and aroma compounds of Baijiu[J]. *Food Chemistry*, 2022, 397: 133765.

[2] 唐平, 山其木格, 王丽, 等. 白酒风味化学研究方法及酱香型白酒风味化学研究进展[J]. *食品科学*, 2020, 44(17): 315-324. [TANG P, SHAN Q M G, WANG L, et al. A review of research methods in Baijiu flavor chemistry and recent progress in the flavor chemistry of maotai-flavored Baijiu[J]. *Food Science*, 2020, 44(17): 315-324.]

[3] WANG M, YANG J, ZHAO Q, et al. Research progress on flavor compounds and microorganisms of Maotai flavor Baijiu[J]. *Journal of Food Science*, 2019, 84(1): 6-18.

[4] 刘婧玮, 蒋英丽, 沈毅, 等. 酱香型白酒中风味物质的成因研究现状[J]. *酿酒科技*, 2013(5): 85-89. [LIU J Y, JIANG Y L, SHEN Y, et al. Research on the formation of flavoring substances in Jiang-flavor Liquor[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2013(5): 85-89.]

[5] 王婧, 王晓丹, 邱树毅, 等. 酱香型白酒酿造体系风格特征形成探究[J]. *酿酒*, 2015, 42(4): 99-104. [WANG J, WANG X D, QIU S Y, et al. Advances in research on the formation of Maotai-flavor liquor brewing system features[J]. *Liquor Making*, 2015, 42(4): 99-104.]

[6] 张锋国. 酱香型白酒的分级、陈储及勾调[J]. *酿酒*, 2022, 49(6): 2-5. [ZAHNG F G. Classification, aging and blending of Maotai-flavor liquor[J]. *Liquor Making*, 2022, 49(6): 2-5.]

[7] 教锐, 彭茵, 陈仁远, 等. 酱香型白酒的勾调和调味酒的运用[J]. *酿酒科技*, 2016(12): 74-76. [AO R, PENG Y, CHEN R Y, et al. Blending of Jiangxiang Baijiu and the application of flavoring liquor[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2016(12): 74-76.]

[8] 王金龙, 尹延顺, 田栋伟, 等. 不同质量等级酱香白酒中风味物质及差异性分析[J]. *中国酿造*, 2024, 43(1): 41-49. [WANG J L, YIN Y S, TIAN D W, et al. Analysis of flavor substances and differences of sauce-flavor Baijiu with different quality grades[J]. *China Brewing*, 2024, 43(1): 41-49.]

[9] 孙优兰, 骆红波, 王金龙, 等. 酱香型白酒不同轮次基酒风味特征分析[J]. *食品与发酵工业*, 2024, 50(17): 343-355. [SUN Y L, LUO H B, WANG J L, et al. Analysis of flavor characteristics of different rounds base liquor for Jiangxiangxing Baijiu[J]. *Food and*

- Fermentation Industries, 2024, 50(17): 343–355.]
- [10] 唐维川, 孔祥凯, 王婷, 等. 基于主成分分析法评价酱香型白酒的不同轮次基酒[J]. 现代食品科技, 2021, 37(7): 269–277. [TANG W C, KONG X K, WANG T, et al. Evaluation of different rounds of Moutai-flavor Baijiu based on principal component analysis[J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(7): 269–277.]
- [11] 冯敏, 汪敏, 常国斌, 等. 电子鼻检测辐照肉鸭产品的挥发性风味物质[J]. 核农学报, 2019, 33(6): 1116–1121. [FENG M, WANG M, CHANG G B, et al. The electronic nose detects volatile flavor substances in irradiated meat duck products[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2019, 33(6): 1116–1121.]
- [12] 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.]
- [13] 张晓婕, 邱树毅, 王晓丹, 等. 不同质量酱香型白酒的挥发性物质差异分析[J]. 中国食品学报, 2022, 22(10): 340–350. [ZHANG X J, QIU S Y, WANG X D, et al. Difference analysis of volatile matter in different quality Maotai-flavor liquor[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2022, 22(10): 340–350.]
- [14] 赵东瑞. 古井贡酒风味物质及酚类风味物质的抗氧化性和抗炎性的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019. [ZHAO D R. Research on the aroma compounds of Gujingong Chinese Baijiu and evaluation of the antioxidant and anti-inflammatory effects of phenolic aroma compounds[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.]
- [15] NIU Y W, ZHU Q, XIAO Z B. Characterization of perceptual interactions among ester aroma compounds found in Chinese Moutai Baijiu by gas chromatography-olfactometry, odor intensity, olfactory threshold and odor activity value[J]. Food Res Int, 2020, 131: 1086–1089.
- [16] 易封萍, 马宇, 朱建才. 基于 GC-O、OAV 及 Feller 加和模型对酱香型习酒特征香气成分的分析[J]. 食品科学, 2022, 43(2): 242–256. [YI F P, MA N, ZHU J C. Identification of characteristic aroma compounds in soy Sauce aroma type Xi Baijiu using gas chromatography-olfactometry, odor activity value and feller's additive model[J]. Food Science, 2022, 43(2): 242–256.]
- [17] 范文来, 徐岩. 酒类风味化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2019: 224–236. [FAN W L, XU Y. Wine flavor chemistry[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2019: 224–236.]
- [18] WELKE J E, ZANUS M, LAZZAROTTO M, et al. Quantitative analysis of headspace volatile compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography and their contribution to the aroma of Chardonnay wine[J]. Food Research International, 2014, 59: 85–99.
- [19] 林先丽, 王显焯, 危娇, 等. 江西赣州和贵州仁怀产地酱香型白酒风味特征差异探究[J]. 中国酿造, 2023, 42(8): 40–46. [LIN X L, WANG X H, WEI J, et al. Difference of flavor characteristic of sauce-flavor Baijiu produced in Ganzhou Jiangxi and Renhuai Guizhou[J]. China Brewing, 2023, 42(8): 40–46.]
- [20] 何艳艳, 刘俊男, 李瑞杰, 等. 酱香型白酒风味及其关键物质分析技术研究进展[J]. 中国酿造, 2024, 43(11): 1–7. [HE Y Y, LIU J N, LI R J, et al. Research progress on the flavor and key substance analysis techniques of sauce-flavor Baijiu[J]. China Brewing, 2024, 43(11): 1–7.]
- [21] 沈怡方. 白酒生产技术全书[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998: 11–15. [SHEN Y F. Liquor production technology book[M]. Beijing: China Light Industry Press, 1998: 11–15.]
- [22] 丁保坤, 甘晋铭, 朱俊颖, 等. 不同轮次酱香型基酒成分对比分析[J]. 酿酒, 2024, 51(4): 98–103. [DING B K, GAN J M, ZHU J Y, et al. Comparative analysis of ingredients in different rounds of sauce-flavor base wine[J]. Liquor Making, 2024, 51(4): 98–103.]
- [23] 王欢, 席德州, 黄永光, 等. 酱香型白酒机械化酿造不同轮次堆积发酵细菌菌群结构多样性分析[J]. 食品科学, 2020, 41(2): 88–195. [WANG H, XI D Z, HANG Y G, et al. Bacterial community structure and diversity in different stacking fermentation rounds in mechanized Maotai-flavor liquor brewing[J]. Food Science, 2020, 41(2): 88–195.]
- [24] 徐岩. 基于风味导向技术的中国白酒微生物及其代谢调控研究[J]. 酿酒科技, 2015(2): 1–11. [XU Y. Study on liquor-making microbes and the regulation & control of their metabolism based on flavor-oriented technology[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2015(2): 1–11.]
- [25] 侯丽娟, 严超, 赵欢, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用-嗅闻技术分析红枣白兰地主体香气成分[J]. 中国食品学报, 2018, 18(8): 232–238. [HONG L J, YAN C, ZHAO H, et al. Analysis of characteristic aromatic components in Jujubebrandy by HS-SPME-GC/MS and GC-O[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 18(8): 232–238.]
- [26] WANG G, JING S, WANG X, et al. Evaluation of the perceptual interaction among ester odorants and nonvolatile organic acids in Baijiu by GC-MS, GC-O, odor threshold, and sensory analysis[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(43): 13987–13995.
- [27] 王春晓, 袁国亿, 苏伟, 等. 白酒制曲环境和成品曲中产酸微生物分析[J]. 食品科学, 2020, 41(18): 120–126. [WANG C X, YUAN G Y, SU W, et al. Analysis of acid-producing microorganisms from Qu-making environment and mature Qu(Baijiu fermentation starter)[J]. Food Science, 2020, 41(18): 120–126.]
- [28] ZHAO P T, QIAN Y P, HE F, et al. Comparative characterization of aroma compounds in merlot wine by LiChrolut -EN- based aroma extract dilution analysis and odor activity value[J]. Chemosensory Perception, 2017, 10(4): 149–160.
- [29] 熊小月, 李利利, 马宇, 等. 酱香白酒酿造轮次醇甜典型体基酒风味解析[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(13): 261–267. [XIONG X Y, LI L L, MA Y, et al. Flavor analysis of alcohol-sweetness typical body base Baijiu in sauce-flavor Baijiu from fermentation rounds[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(13): 261–267.]
- [30] FAN W L, SHEN H Y, XU Y. Quantification of volatile compounds in Chinese soy sauce aroma type liquor by stir bar sorptive extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2011, 91(7): 1187–1198.
- [31] GONG J X, MA Y, LI L L, et al. Comparative characterization and contribution of key aroma compounds in the typical base liquor of Jiang-flavor Baijiu from different distributions in the Chinese Chishui River basin[J]. Food Chemistry: X, 2023, 20: 100932.
- [32] 李晖. 白云边酒堆积发酵过程中功能细菌群落动态变化及产香细菌的筛选[D]. 武汉: 湖北大学, 2016. [LI H. The dynamic divers of bacterial functional groups and the flavor producing bacteria in the Baiyunbian liquor stacking fermentation process[D]. Wuhan: Hubei University, 2016.]
- [33] 李亭, 郎莹, 胡胜兰, 等. 酱香型白酒风味成分研究进展[J]. 香料香精化妆品, 2023(6): 18–35. [LI T, LANG Y, HU S L, et al.

- Research progress of flavor compounds in Jiang flavor-style Baijiu[J]. *Flavour Fragrance Cosmetics*, 2023(6): 18–35.]
- [34] WANG B W, XIN C H, HAN J J, et al. Analysis of nitrogen-containing compounds of sesame-flavour liquors by headspace-solid/Phase microextraction coupled with GC/NPD[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2015, 15(4): 247–253.
- [35] SCALONE G L L, CUCU T, DE KIMPE N, et al. Influence of free amino acids, 79 oligopeptides, and polypeptides on the formation of pyrazines in maillard model systems[J]. *Journal of agricultural & Food Chemistry*, 2015, 63(22): 5364–5372.
- [36] ALANON M E, RUBIO H, DIAZ-MAROTO M C, et al. Monosaccharide anhydrides, new markers of toasted oak wood used for ageing wines and distillates[J]. *Food Chemistry*, 2010, 119(2): 505–512.
- [37] ZHU Q, CHEN L, PU X, et al. The differences in the composition of maillard components between three kinds of sauce-flavor Daqu[J]. *Fermentation*, 2023, 9(9): 860.
- [38] 季克良. 独树一帜的蒸馏酒——贵州茅台[J]. *国际人才交流*, 2007(11): 60. [JI K L. Unique distilling liquor--Kweichow Moutai[J]. *International Personnel Exchange*, 2007(11): 60.]
- [39] CAPONE S, TUFARIELLO M, SICILIANO P. Analytical characterization of negroamaro red wines by “aroma wheels” [J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(3): 2906–2915.
- [40] 程度, 曹建兰, 王珂佳, 等. 高粱对酱香型白酒品质影响的研究进展[J]. *食品科学*, 2022, 43(7): 356–364. [CHENG D, CAO J L, WANG K J, et al. Progress in understanding the effect of sorghum on the quality of Maotai-flavor Baijiu[J]. *Food Science*, 2022, 43(7): 356–364.]
- [41] PANIGHEL A, FLAMINI R. Applications of solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry (SPME-GC/MS) in the study of grape and wine volatile compounds[J]. *Molecules*, 19(12): 21291–21309.
- [42] HUANG M Z, LI T T, HARDIE W J, et al. Comparative characterization and sensory significance of volatile compounds in *Rosa roxburghii* Tratt fruit from five geographic locations in Guizhou, China[J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2022, 37(3): 163–180.
- [43] 王鹏, 陈彦雄, 赵圆圆, 等. 基于模糊数学感官评价和混料设计对利口葡萄酒配方优化[J]. *食品与发酵科技*, 2022, 58(2): 52–61. [WANG P, CHEN Y X, ZHAO Y Y, et al. Optimization of liqueur wine formula based on mixture design and fuzzy mathematics sensory evaluation[J]. *Food and Fermentation Science & Technology*, 2022, 58(2): 52–61.]
- [44] STUPAK M, GOODALL I, TOMANIOVA M, et al. A novel approach to assess the quality and authenticity of Scotch Whisky based on gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1042(26): 60–70.