

古井贡酒酒醅挥发性香气成分的GC-MS与GC-O分析

孙金沅^{1,2}, 宫俐莉², 刘国英³, 李贺贺^{1,2}, 孙啸涛^{1,2}, 黄明泉^{1,2}, 郑福平^{1,2}, 孙宝国^{1,2,*}

(1.北京工商大学 北京食品营养与人类健康高精尖创新中心, 北京 100048;

2.北京工商大学 北京市食品风味化学重点实验室, 北京 100048; 3.安徽古井贡酒股份有限公司, 安徽 亳州 236000)

摘 要:应用溶剂辅助风味蒸发法结合气相色谱-质谱联用技术、气相色谱-嗅闻技术对古井贡酒酒醅中的挥发性香气成分进行分析。经计算保留指数并结合标准品比对, 共定性出148种挥发性香气成分, 其中有21种香气强度较高的化合物。应用内标法并结合相关阈值对这21种嗅闻强度高、持续时间长的重要风味组分进行定量分析及香气活度值(odor activity value, OAV)分析, 比较它们对酒醅整体香气的贡献程度, 其中香气贡献度最高的4种物质分别为己酸乙酯(OAV=2 817)、辛酸乙酯(OAV=534)、丁酸乙酯(OAV=519)、乙酸-3-甲基丁酯(OAV=137), 酒醅中其他较重要的香气化合物为癸酸乙酯、丁酸、乳酸乙酯、苯乙酸乙酯、苯丙酸乙酯、乙酸苯乙酯、己酸、2,3-丁二醇、乙酸、丙酸和苯乙醇。

关键词:溶剂辅助风味蒸发法; 酒醅; 挥发性香气成分; 气相色谱-质谱联用; 气相色谱-嗅闻; 香气活度值

Analysis of Volatile Compounds in Fermented Grains of Chinese Gujingong Liquor by Solvent-Assisted Flavor Evaporation Combined with GC-MS and GC-O

SUN Jinyuan^{1,2}, GONG Lili², LIU Guoying³, LI Hehe^{1,2}, SUN Xiaotao^{1,2}, HUANG Mingquan^{1,2}, ZHENG Fuping^{1,2}, SUN Baoguo^{1,2,*}

(1. Beijing Advanced Innovation Center for Food Nutrition and Human Health, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China; 2. Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

3. Anhui Gujing Group Co. Ltd., Bozhou 236000, China)

Abstract: The volatile compounds of fermented grains of Chinese Gujingong liquor were extracted by solvent-assisted flavor evaporation (SAFE) and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and gas chromatography-olfactometry (GC-O) by comparison of their retention indices (RI) with those of standards. A total of 148 volatile compounds were identified, with 21 of these being the most important flavor compounds. An internal standard method was used to quantify the 21 compounds and odor activity value (OAV) was used to rank their contributions to the overall aroma of fermented grains. It turned out that hexanoic acid ethyl ester (OAV = 2 817), octanoate (OAV = 534), ethyl butyrate (OAV = 519), and 3-methyl butyl acetate (OAV = 137) made the greatest contributions, followed by ethyl decanoate, butyric acid, ethyl lactate, ethyl phenylacetate, benzenepropanoic acid ethyl ester, benzene ethyl acetate, caproate, 2,3-butanediol, acetic acid, propionic acid and benzyl alcohol.

Key words: solvent assisted flavor evaporation (SAFE); fermented grains; aroma compounds; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); gas chromatography-olfactometry (GC-O); odor activity value (OAV)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201624013

中图分类号: TS262.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2016)24-0087-07

引文格式:

孙金沅, 宫俐莉, 刘国英, 等. 古井贡酒酒醅挥发性香气成分的GC-MS与GC-O分析[J]. 食品科学, 2016, 37(24): 87-93.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201624013. <http://www.spkx.net.cn>

SUN Jinyuan, GONG Lili, LIU Guoying, et al. Analysis of volatile compounds in fermented grains of Chinese Gujingong liquor by solvent-assisted flavor evaporation combined with GC-MS and GC-O[J]. Food Science, 2016, 37(24): 87-93. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201624013. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2016-05-16

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(31301466); 北京市教委科技计划重点项目(KZ201410011015)

作者简介: 孙金沅(1983—), 女, 助理研究员, 硕士, 研究方向为食品风味化学。E-mail: sunjinyuan@btbu.edu.cn

*通信作者: 孙宝国(1961—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品科学与技术。E-mail: sunbg@btbu.edu.cn

中国白酒历史悠久,工艺精湛,香型众多,目前已形成以浓香、清香、米香、酱香型四大香型为主的12个香型^[1]。白酒是中国特有的蒸馏酒,酿酒原料经曲种混合发酵后即形成酒醅,酒醅经蒸馏得到不同风味、口感的白酒。酿酒原料入池后,其中的微生物区系^[2]、物料配比^[3]、孔隙度^[4]等因素都会对发酵期间酒醅中挥发性香气成分的形成有直接影响,从而进一步影响成品白酒的风味与口感。长期以来,关于白酒风味分析领域的研究主要集中在成品白酒的检测上,而对于作为酿酒原料发酵基质的酒醅而言,研究者更多集中在对窖池参数^[5-6]、发酵微生物菌种^[7-8]的研究上,对于其挥发性香气成分的研究相对比较少。

溶剂辅助风味蒸发(solvent assisted flavor evaporation, SAFE)法是一种能有效脱除不挥发、难挥发成分,特别适用于从复杂基质中分离挥发性化合物的方法,样品中的热敏性挥发性成分在萃取过程中损失少,可以最大程度上保留被萃取物原有的自然风味。目前在酒醅挥发性香气成分分析方面已见文献报道的方法主要有顶空固相微萃取法和同时蒸馏萃取法^[9-10]。虽然也有研究者采用SAFE法对香糟卤的挥发性香气成分进行了分析^[10],但更多见的是SAFE方法被用在果蔬^[11]、肉制品^[12]和乳制品^[13]等方面,目前应用SAFE方法提取酒醅中香气成分的研究尚鲜见文献报道。

气相色谱-嗅觉技术(gas chromatography-olfactometry, GC-O)以更为灵敏的人类嗅觉作为检测器,弥补了由于仪器灵敏度不足,最低检测限高于某风味化合物检出限而导致该物质不被发现的问题,可将含量较低但对香气有重要贡献作用的物质检测出来,是从复杂基质中检测并评价气味活性物质的有效方法,目前已成为区分香气成分贡献程度的重要手段^[10]。

浓香型白酒是中国白酒非常重要的一类,不论就产量还是销售额而言均在白酒行业中占据主导地位,其中古井贡酒是江淮派浓香型白酒的典型代表。实验以古井贡酒酒醅为研究对象,采用SAFE法提取其中的挥发性成分,以气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用技术进行挥发性成分的定性定量分析,并进一步采用GC-O分离鉴定古井贡酒酒醅中的香气活性成分,结合定量分析确定其中重要的挥发性香气成分,为浓香型白酒酒醅的风味评价提供参考,为进一步通过考察酒醅的风味进行相关工艺的优化进而提升最终酒体的风味提供实验依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

酒醅样品 古井贡酒酒厂。

二氯甲烷(分析纯,重蒸处理)、无水乙醇(色谱纯)、无水硫酸钠(分析纯,烘干备用) 国药集团化学试剂有限公司;C₆~C₃₀的正构烷烃(色谱纯,质量分数≥99.0%)、4-辛醇(内标)、乙酸正戊酯(内标)、2-乙基丁酸(内标)、乙酸乙酯、丁酸乙酯、乙酸-3-甲基丁酯、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、己酸乙酯、2-羟基丙酸乙酯、辛酸乙酯、乙酸、苯甲醛、丙酸、2,3-丁二醇、丁酸、癸酸乙酯、糠醇、苯乙酸乙酯、乙酸苯乙酯、己酸、苯丙酸乙酯、苯乙醇、4-乙基苯酚(质量分数均为99.99%) 美国Sigma Aldrich公司。

1.2 仪器与设备

溶剂辅助风味蒸发装置(定制加工) 北京肯堡博美玻璃仪器厂;XDS5复合分子涡轮泵 英国Edwards公司;N-EVAP111 12位干浴氮吹仪 美国Organomation Associates公司;7890B-5977A GC-MS联用仪 美国Agilent公司;GC-O检测仪 德国Gerstel公司。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液配制

取一定量1.1节的标准品,用无水乙醇配制成单标,混合成混标,将标准溶液稀释成5个梯度备用。

1.3.2 SAFE法提取酒醅挥发性风味成分

参考相关文献^[14],选择酒体感官最优的中层醅60 g,粉碎后装入圆底烧瓶,加入内标物4-辛醇0.5 mg、乙酸正戊酯0.05 mg、2-乙基丁酸0.5 mg,加入1.3.1节所述稀释后的混合标品,再加入180 mL重蒸二氯甲烷,于20℃恒温水浴中搅拌萃取2 h,倾倒入萃取液约180 mL。加入10 g活化的无水硫酸钠于4℃冰箱中静置12 h,过滤,得澄清黄色萃取液。

SAFE装置循环水浴及恒温水槽均设置温度为25℃,待系统的真空度达到 1×10^{-6} MPa时开始缓慢滴加萃取液,整个滴加过程约50 min。待SAFE装置收集瓶中提取液自然融化后加入10 g活化的无水硫酸钠干燥,过滤,经旋转蒸发浓缩至5 mL,再用氮气吹扫浓缩至0.5 mL备用。为确保实验的准确性,相同条件下进行3次平行实验。

1.3.3 GC-MS条件

1.3.3.1 GC条件

采用DB-WAX毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm),载气为氦气,流速1 mL/min,进样口温度250℃,分流比5:1,进样量1 μL。色谱柱升温程序为:起始柱温35℃,保持3 min,以5℃/min速率升到100℃,保持3 min,然后以7℃/min速率升到150℃,最后以10℃/min速率升到250℃,保持3 min。

1.3.3.2 MS条件

电子电离源,电子轰击能量70 eV,离子源温度230℃,四极杆温度150℃,扫描模式全扫描,质量扫描范围m/z 20~350,调谐文件为标准调谐。

1.3.4 GC-O条件

GC-O系统由气相色谱及嗅闻装置组成。GC条件同1.3.3节,嗅闻条件为空气流速10 mL/min,加热线温度250℃。流出物在毛细管末端以1:1的分流比流入Sniffer闻香器。

选择6位评价员进行闻香分析,三男三女,年龄在18~30周岁之间,用预处理后的样品及本实验不同质量浓度梯度的标准香味化合物对6位评价员培训后进行闻香分析,每人嗅闻一次,分别记录各挥发性香气成分的保留时间、强度和香气描述,强度采用5刻度法记录:0表示极弱,1表示较弱,2表示中等,3表示较强,4表示非常强。结合GC-MS中挥发性物质对应的保留时间和保留指数来确定嗅闻谱图中对应的化合物。最终采用的香气强度取6位嗅闻人员的平均值。

1.3.5 定性定量方法

定性:采用NIST 11谱库检索(列出匹配度大于80的化合物)、文献保留指数(retention index, RI)比对、标准品比对定性。其中数据处理由GC-MS化学工作站完成,保留指数由C₆~C₃₀正构烷烃的GC保留时间计算而得,得出定性结果。

定量:取1.3.1节所述依次稀释的5个梯度混合标品,分别加入到5个样品中,按照1.3.2节的方法进行萃取。采用内标法进行定量分析,以待定量物质的质量浓度与对应内标物质质量浓度之比为横坐标,以待定量物质的峰面积与样品中该物质峰面积之差与内标物质峰面积之比为纵坐标建立标准曲线,计算酒醪中各重要挥发性成分的含量。

1.3.6 酒醪特征及重要香气成分确定

采用香气活度值(odor activity value, OAV)表征酒醪中香气化合物对主体香气成分的贡献,当OAV大于1时,推测该香气成分对样品香气的直接贡献和影响较大,当OAV大于100时,判断该成分为样品的特征香气成分。

1.3.7 回收率、检出限、定量限的确定

取1.3.1节所述5个梯度的中间梯度混合标品加入样品中,采用1.3.2节所述方法作回收率实验。将1.3.1节所述梯度稀释后的混合标品进行GC-MS分析,当信噪比大于3时视该质量浓度为检出限,信噪比大于10时视该质量浓度为定量限。

2 结果与分析

2.1 定性分析结果

采用SAFE法在古井酒醪中共检测到148种挥发性风味物质,其中包括酯类76种,醇类20种,醛酮类11种,脂肪酸类19种,醚酚类9种,含苯环类2种,烯炔类6种及其他类5种。

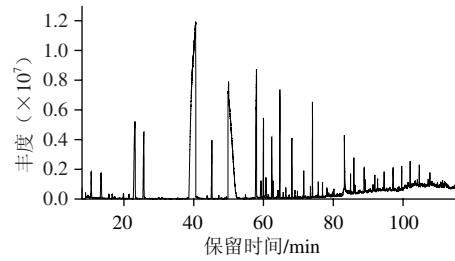


图1 SAFE萃取酒醪挥发性成分的总离子流图

Fig. 1 Total ionic chromatogram of volatile aroma compounds in fermented grains extracted by SAFE

表1 酒醪挥发性香气成分 GC-MS鉴定结果
Table 1 Analytical results of GC-MS identification of volatile compounds in fermented grains

序号	保留 时间/min	CAS	名称	分子式	峰面积		保留指数		匹配 度	定性 方法
					数值	相对含量/%	计算值	文献值 ^[15,16]		
酯类										
1	5.59	000141-78-6	乙酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₂	13 577 239	0.082	857	857	86	MS、RI、S、O
2	7.10	000105-37-3	丙酸乙酯	C ₅ H ₁₀ O ₂	7 514 302	0.046	892	944	94	MS、RI、S
3	8.07	000097-62-1	2-甲基丙酸乙酯	C ₅ H ₁₀ O ₂	25 553 452	0.155	956	986	87	MS、RI、S
4	9.38	000110-19-0	醋酸异丁酯	C ₅ H ₁₀ O ₂	6 330 951	0.038	1 019	1 030	82	MS、RI、S
5	9.75	000105-54-4	丁酸乙酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	161 978 130	0.982	1 029	1 036	95	MS、RI、S、O
6	11.33	007452-79-1	2-甲基丁酸乙酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	3 073 899	0.019	1 057	1 076	88	MS、RI、S
7	12.21	000108-64-5	异戊酸乙酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	636 436	0.004	1 074	1 089	90	MS、RI、S
8	14.14	000123-92-2	乙酸-3-甲基丁酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	42 823 412	0.260	1 115	1 117	86	MS、RI、S、O
9	14.87	000539-82-2	戊酸乙酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	34 485 505	0.209	1 125	1 126	91	MS、RI、S、O
10	19.84	000628-63-7	乙酸戊酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	32 587 045	0.197	1 175	1 201	89	MS、RI、S
11	23.96	002639-63-6	丁酸己酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	949 570	0.006	1 219	1 223	90	MS、RI、S
12	23.12	000123-66-0	己酸乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	447 858 941	2.714	1 222	1 243	98	MS、RI、S、O
13	26.60	000106-27-4	丁酸-3-甲基丁酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	7 030 025	0.043	1 243	1 253	84	MS、RI、S
14	27.61	000142-92-7	乙酸己酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	6 940 945	0.042	1 253	1 299	86	MS、RI、S
15	30.00	000617-35-6	丙酮酸乙酯	C ₇ H ₁₂ O ₃	6 651 984	0.040	1 275	1 302	92	MS、RI、S
16	34.37	000106-30-9	庚酸乙酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	8 630 170	0.052	1 311	1 328	94	MS、RI、S
17	37.01	000097-64-3	乳酸乙酯	C ₅ H ₁₀ O ₃	8 022 501 496	48.616	1 335	1 341	88	MS、RI、S、O
18	38.45	000629-33-4	甲酸己酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	12 830 296	0.078	1 345	1 356	84	MS、RI、S
19	40.99	000105-79-3	己酸异丁酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	7 725 349	0.047	1 360	1 376	93	MS、RI、S
20	45.79	000626-82-4	己酸丁酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	5 873 861	0.036	1 357	1 399	83	MS、RI、S
21	46.15	002349-07-7	2-甲基丙酸己酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	8 241 109	0.050	1 396	1 404	90	MS、RI、S
22	46.30	052089-54-0	2-羟基丁酸乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₃	20 779 846	0.126	1 397	1 416	83	MS、RI、S
23	47.06	010032-15-2	2-甲基丁酸己酯	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	15 826 591	0.096	1 404	1 442	91	MS、RI、S
24	48.11	000106-32-1	辛酸乙酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	3 471 412	0.021	1 426	1 450	94	MS、RI、S、O
25	48.14	000097-87-0	2-甲基丙酸丁酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	2 014 411	0.012	1 417	1 452	94	MS、RI、S
26	48.84	000623-50-7	2-羟基乙酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₃	2 736 532	0.017	1 425	1 460	91	MS、RI、S
27	50.28	002198-61-0	己酸异戊酯	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	51 333 805	0.311	1 451	1 471	90	MS、RI、S、O
28	51.33	000585-24-0	乳酸异丁酯	C ₇ H ₁₄ O ₃	21 336 810	0.129	1 455	1 473	80	MS、RI、S
29	52.34	000103-11-7	丙酮酸-2-乙基己酯	C ₁₁ H ₂₀ O ₃	2 473 821	0.015	1 467	1 481	80	MS、RI、S
30	54.20	005405-41-4	3-羟基丁酸乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₃	12 682 151	0.077	1 489	1 490	80	MS、RI、S
31	56.21	000123-29-5	壬酸乙酯	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	8 771 779	0.053	1 523	1 530	95	MS、RI、S
32	56.81	006946-90-3	己酸-2-羟基乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₃	342 248 204	2.074	1 534	1 541	83	MS、RI、S
33	58.08	013227-56-5	3-甲氧基丙酸乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₃	3 045 116	0.018	1 553	1 554	93	MS、RI、S
34	58.32	019329-89-6	乳酸异戊酯	C ₇ H ₁₄ O ₃	3 551 886	0.022	1 557	1 560	82	MS、RI、S
35	59.14	000108-65-6	1-甲氧基-2-丙基乙酸酯	C ₈ H ₁₆ O ₃	28 296 223	0.171	1 572	1 584	82	MS、RI、S
36	60.37	006378-65-0	己酸己酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	23 959 804	0.145	1 594	1 598	91	MS、RI、S
37	60.61	000589-75-3	辛酸丁酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	5 718 951	0.035	1 598	1 605	91	MS、RI、S
38	60.70	000108-29-2	γ-戊内酯	C ₅ H ₈ O ₂	3 796 656	0.023	1 599	1 621	86	MS、RI、S
39	61.71	000110-38-3	癸酸乙酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	44 113 217	0.267	1 628	1 636	97	MS、RI、S、O

续表1

序号	保留 时间/min	CAS	名称	分子式	峰面积		保留指数		匹 配 度	定性 方法
					数值	相对含量/%	计算值	文献值 ^[5-10]		
40	62.44	000096-48-0	γ-丁内酯	C ₄ H ₆ O ₂	490 116	0.003	1 637	1 645	87	MS、RI、S
41	62.88	002035-99-6	辛酸-3-甲基丁酯	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	6 303 002	0.038	1 646	1 668	88	MS、RI、S
42	63.10	000093-89-0	苯甲酸乙酯	C ₉ H ₁₀ O ₂	1 909 303	0.012	1 668	1 678	91	MS、RI、S
43	63.88	000123-25-1	丁二酸二乙酯	C ₈ H ₁₄ O ₄	63 346 576	0.384	1 672	1 690	91	MS、RI、S、O
44	66.59	000627-90-7	十一酸乙酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	3 281 307	0.020	1 730	1 731	96	MS、RI、S
45	68.35	000818-38-2	戊二酸二乙酯	C ₈ H ₁₄ O ₄	25 326 448	0.153	1 773	1 778	83	MS、RI、S
46	68.49	000101-97-3	苯乙酸乙酯	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	6 672 872	0.040	1 779	1 783	91	MS、RI、S、O
47	69.69	000103-45-7	乙酸苯乙酯	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	4 210 082	0.026	1 803	1 805	83	MS、RI、S、O
48	69.88	000614-18-6	烟酸乙酯	C ₈ H ₉ NO ₂	4 615 019	0.028	1 822	1 832	95	MS、RI、S
49	70.02	000110-82-0	十二酸甲酯	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	2 711 032	0.016	1 835	1 839	90	MS、RI、S
50	70.52	000106-33-2	十一酸乙酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	26 262 446	0.159	1 829	1 852	96	MS、RI、S
51	71.33	002306-91-4	癸酸-3-甲基丁酯	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	2 955 128	0.018	1 852	1 862	86	MS、RI、S
52	72.26	002021-28-5	苯丙酸乙酯	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	2 048 979	0.012	1 879	1 887	97	MS、RI、S、O
53	72.92	028024-16-0	琥珀酸1-乙基-4-(3-甲基丁基)酯	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	3 763 783	0.023	1 898	—	86	MS、RI、S
54	73.81	000138-22-7	α-羟基丙酸丁酯	C ₈ H ₁₆ O ₃	2 814 614	0.017	1 921	1 937	92	MS、RI、S
55	74.36	028267-29-0	十三酸乙酯	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	1 515 414	0.009	1 937	1 943	93	MS、RI、S
56	76.18	000124-06-1	十四酸乙酯	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	2 393 735	0.015	1 976	1 980	98	MS、RI、S、O
57	79.48	041114-00-5	十五酸乙酯	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	4 596 315	0.028	2 092	2 106	99	MS、RI、S
58	79.80	002050-23-9	辛二酸二乙酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	1 121 187	0.007	2 102	2 135	90	MS、RI、S
59	80.91	000539-90-2	丁酸异丁酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	9 544 424	0.058	2 138	2 145	84	MS、RI、S
60	84.05	000628-97-7	十六酸乙酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	224 970 962	1.363	2 248	2 292	98	MS、RI、S、O
61	84.69	054546-22-4	9-十六碳烯酸乙酯	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	8 558 336	0.052	2 274	—	93	MS、RI、S
62	86.51	000103-48-0	2-甲基丙酸苯乙酯	C ₁₄ H ₁₈ O ₂	4 141 039	0.025	2 327	2 338	89	MS、RI、S
63	86.59	000140-26-1	异戊酸苯乙酯	C ₁₄ H ₁₈ O ₂	11 195 685	0.068	2 330	—	82	MS、RI、S
64	87.08	014010-23-2	十七酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	7 159 259	0.043	2 347	2 351	82	MS、RI、S
65	87.87	000104-61-0	γ-壬内酯	C ₈ H ₁₄ O ₂	20 894 966	0.127	2 375	2 379	82	MS、RI、S
66	88.20	001070-34-4	丁二酸单乙酯	C ₈ H ₁₄ O ₄	364 617 774	2.210	2 389	2 400	89	MS、RI、S
67	89.71	000112-63-0	亚油酸甲酯	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	74 007 602	0.448	2 442	2 456	92	MS、RI、S
68	90.06	000111-61-5	十八酸乙酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	18 049 150	0.109	2 455	2 468	84	MS、RI、S
69	90.40	000111-62-6	油酸乙酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	44 602 484	0.270	2 475	2 489	99	MS、RI、S
70	90.90	000105-79-3	己酸异丁酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	45 355 877	0.275	2 485	2 490	81	MS、RI、S
71	91.47	000544-35-4	亚油酸乙酯	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	75 498 065	0.458	2 523	2 536	98	MS、RI、S
72	92.09	000706-14-9	γ-癸内酯	C ₉ H ₁₆ O ₂	4 806 930	0.029	2 530	2 537	82	MS、RI、S
73	93.59	001191-41-9	亚麻酸乙酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	4 447 853	0.027	2 588	2 598	99	MS、RI、S
74	95.05	000617-05-0	4-羟基-3-甲氧基苯甲酸乙酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	5 239 069	0.032	2 645	—	94	MS、RI、S
75	99.36	061292-90-8	4-羟基-3-甲氧基苯丙酸乙酯	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	3 700 288	0.022	2 820	—	95	MS、RI、S
76	100.97	1000309-68-9	草酸-2-甲基苯基十二酯	C ₁₆ H ₁₆ O ₄	128 148 579	0.777	2 889	—	90	MS、RI、S
总量					64.278					
醇类										
1	4.54	002919-23-5	环丁醇	C ₄ H ₈ O	31 610 331	0.192	717	730	92	MS、RI、S
2	12.68	000078-83-1	2-甲基丙醇	C ₄ H ₁₀ O	220 387 651	1.336	1 083	1 090	90	MS、RI、S、O
3	16.59	000071-36-3	丁醇	C ₄ H ₁₀ O	2 815 141	0.017	1 136	1 151	86	MS、RI、S
4	19.58	001569-50-2	3-戊烯-2-醇	C ₅ H ₁₀ O	2 517 782	0.015	1 172	1 189	92	MS、RI、S
5	21.83	000137-32-6	2-甲基丁醇	C ₅ H ₁₂ O	45 124 462	0.273	1 199	1 206	80	MS、RI、S、O
6	22.22	000123-51-3	3-甲基丁醇	C ₅ H ₁₂ O	123 661 911	0.749	1 201	1 230	83	MS、RI、S、O
7	23.21	000071-41-0	戊醇	C ₅ H ₁₂ O	2 187 304	0.013	1 212	1 233	92	MS、RI、S、O
8	40.95	000111-27-3	己醇	C ₆ H ₁₄ O	21 526 373	0.130	1 359	1 367	92	MS、RI、S
9	43.29	000111-35-3	3-乙氧基丙醇	C ₆ H ₁₄ O ₂	16 891 946	0.102	1 375	1 389	83	MS、RI、S
10	54.41	000104-76-7	2-乙基-1-己醇	C ₇ H ₁₆ O	614 811	0.004	1 492	1 520	90	MS、RI、S
11	56.72	005271-38-5	2-甲硫基乙醇	C ₃ H ₈ OS	1 631 920	0.010	1 529	1 541	95	MS、RI、S
12	57.14	000513-85-9	2,3-丁二醇	C ₄ H ₁₀ O ₂	1 120 561 845	6.791	1 538	1 599	86	MS、RI、S、O
13	57.78	000111-87-5	辛醇	C ₈ H ₁₈ O	1 310 768	0.008	1 548	1 595	86	MS、RI、S
14	60.16	000057-55-6	1,2-丙二醇	C ₃ H ₈ O ₂	59 182 225	0.359	1 590	1 615	82	MS、RI、S
15	63.51	000098-00-0	糠醇	C ₅ H ₈ O ₂	27 509 646	0.167	1 660	1 671	95	MS、RI、S、O

续表1

序号	保留 时间/min	CAS	名称	分子式	峰面积		保留指数		匹配 度	定性 方法
					数值	相对含量/%	计算值	文献值 ^[5-10]		
16	65.84	000505-10-2	3-甲硫基丙醇	C ₃ H ₈ OS	52 865 042	0.320	1 711	1 735	83	MS、RI、S、O
17	72.12	000100-51-6	苯甲醇	C ₇ H ₈ O	8 987 304	0.054	1 873	1 878	94	MS、RI、S
18	73.33	000060-12-8	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	239 907 181	1.454	1 910	1 942	93	MS、RI、S、O
19	74.69	000629-76-5	十五醇	C ₁₅ H ₃₂ O	1 793 735	0.011	1 947	1 954	92	MS、RI、S
20	83.38	000598-75-4	3-甲基-2-丁醇	C ₅ H ₁₂ O	1 527 629	0.009	2 220	2 236	83	MS、RI、S
总量					12.014					
脂酸类										
1	50.69	000064-19-7	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	1 218 365 265	7.383	1 435	1 458	90	MS、RI、S、O
2	56.79	000079-09-4	丙酸	C ₃ H ₆ O ₂	9 117 186	0.055	1 530	1 549	90	MS、RI、S、O
3	56.86	000144-62-7	草酸	C ₂ H ₂ O ₄	1 093 924	0.007	1 531	1 552	93	MS、RI、S
4	59.29	000079-31-2	2-甲基丙酸	C ₄ H ₈ O ₂	76 574 533	0.464	1 574	1 577	96	MS、RI、S
5	61.74	000107-92-6	丁酸	C ₄ H ₈ O ₂	223 817 648	1.356	1 622	1 634	90	MS、RI、S、O
6	66.73	000109-52-4	戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	17 640 746	0.107	1 733	1 734	83	MS、RI、S、O
7	68.63	000105-43-1	3-甲基戊酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	2 570 653	0.016	1 780	1 789	93	MS、RI、S
8	70.82	000142-62-1	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	61 217 037	0.371	1 814	1 837	83	MS、RI、S、O
9	70.84	000111-14-8	庚酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	232 773 992	1.411	1 818	1 838	85	MS、RI、S
10	71.18	000503-74-2	3-甲基丁酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	7 090 604	0.043	1 848	1 850	83	MS、RI、S、O
11	78.29	000124-07-2	辛酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	16 158 753	0.098	2 055	2 056	93	MS、RI、S
12	82.57	000112-05-0	壬酸	C ₉ H ₁₈ O ₂	1 029 863 279	6.241	2 192	2 199	91	MS、RI、S
13	84.83	000334-48-5	癸酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	3 917 419	0.024	2 269	2 280	93	MS、RI、S
14	89.46	000065-85-0	苯甲酸	C ₇ H ₆ O ₂	53 409 449	0.324	2 433	2 451	83	MS、RI、S
15	89.95	000088-14-2	2-呋喃甲酸	C ₆ H ₆ O ₃	15 027 492	0.091	2 451	2 459	80	MS、RI、S
16	93.12	000103-82-2	苯乙酸	C ₈ H ₈ O ₂	14 052 710	0.085	2 570	2 579	80	MS、RI、S
17	96.07	000544-63-8	十四酸	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	5 243 892	0.032	2 686	2 689	99	MS、RI、S
18	101.21	000057-10-3	十六酸	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	6 709 272	0.041	2 898	2 903	99	MS、RI、S
19	107.11	000057-11-4	十八酸	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	137 276 478	0.832	3 148	3 208	90	MS、RI、S
总量					18.979					
酮类										
1	30.91	000513-86-0	3-羟基-2-丁酮	C ₄ H ₈ O ₂	13 151 093	0.080	1 283	1 296	93	MS、RI、S
2	65.16	035900-26-6	4-甲基-5-壬酮	C ₁₄ H ₂₈ O	14 619 953	0.089	1 695	1 735	86	MS、RI、S
3	66.60	022122-36-7	3-甲基-2-(5H)-呋喃酮	C ₅ H ₆ O ₂	6 067 074	0.037	1 730	1 756	94	MS、RI、S
4	76.87	002345-28-0	2-十五酮	C ₁₅ H ₃₀ O	1 179 248	0.007	2 011	2 014	88	MS、RI、S
5	77.85	000599-04-2	二氢-3-羟基-4,4-二甲 基-2-(3H)-呋喃酮	C ₈ H ₁₄ O ₃	42 627 370	0.258	2 042	2 055	90	MS、RI、S
6	80.29	000502-69-2	6,10,14-三甲基-2-十五酮	C ₁₈ H ₃₆ O	1 565 449	0.009	2 118	2 133	91	MS、RI、S
7	84.05	001653-31-2	2-十三酮	C ₁₃ H ₂₆ O	10 643 310	0.064	2 242	2 258	82	MS、RI、S
总量					0.545					
醛类										
1	52.78	000098-01-1	呋喃甲醛	C ₄ H ₄ O ₂	2 084 195	0.013	1 472	1 499	90	MS、RI、S
2	55.07	000100-52-7	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	2 658 965	0.016	1 500	1 515	96	MS、RI、S、O
3	74.14	004411-89-6	2-苯基巴豆醛	C ₁₀ H ₁₀ O	1 632 429	0.010	1 930	1 934	93	MS、RI、S
4	77.08	000122-78-1	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	1 320 538	0.008	2 018	2 022	86	MS、RI、S
总量					0.047					
缩醛										
1	32.40	000774-48-1	苯甲醛缩二乙醇	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	6 012 297	0.036	1 281	1 299	80	MS、RI、S
总量					0.036					
醚类										
1	63.34	000140-67-0	茴香醚	C ₁₀ H ₁₀ O	1 885 498	0.011	1 656	1 662	93	MS、RI、S
2	70.23	000104-46-1	茴香醚	C ₁₀ H ₁₀ O	997 653	0.006	1 822	1 834	93	MS、RI、S
3	78.85	000624-89-5	甲基乙基硫酸	C ₄ H ₁₀ S	1 026 837	0.006	2 126	2 224	84	MS、RI、S
总量					0.024					
酚类										
1	72.80	000095-48-7	2-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	5 372 994	0.033	1 892	1 894	90	MS、RI、S
2	74.98	000093-51-6	4-甲基愈创木酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	94 847 546	0.575	1 955	1 989	95	MS、RI、S、O

续表1

序号	保留 时间/min	CAS	名称	分子式	峰面积		保留指数		匹 配 度	定性 方法
					数值	相对含量/%	计算值	文献值 ^[5,10]		
3	77.39	002785-89-9	4-乙基愈创木酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	71 755 766	0.435	2 033	2 035	91	MS、RI、S、O
4	79.13	000106-44-5	4-甲基苯酚	C ₆ H ₈ O	28 181 692	0.171	2 087	2 094	91	MS、RI、S、O
5	82.03	000123-07-9	4-乙基苯酚	C ₈ H ₁₀ O	2 611 097	0.016	2 178	2 206	91	MS、RI、S、O
6	85.93	000096-76-4	2,4-二叔丁基苯酚	C ₁₈ H ₂₄ O	8 578 698	0.052	2 307	2 338	88	MS、RI、S
总量						1.281				
含苯环类										
1	51.81	000535-77-3	1-甲基-3-苯	C ₁₀ H ₁₄	2 787 889	0.017	1 461	1 491	80	MS、RI、S
2	53.71	000095-73-8	2,4-二氯甲苯	C ₆ H ₄ Cl ₂	2 275 563	0.014	1 483	1 495	95	MS、RI、S
总量						0.031				
烯烃类										
1	4.23	000513-35-9	2-甲基-2-丁烯	C ₅ H ₁₀	2 253 669	0.014	678	690	90	MS、RI、S
2	66.72	000502-61-4	α -法尼烯	C ₁₅ H ₂₄	7 459 229	0.045	1 736	1 770	83	MS、RI、S
3	66.84	000138-86-3	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	5 304 457	0.032	1 737	1 772	99	MS、RI、S
4	67.51	000087-44-5	石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	4 686 163	0.028	1 752	1 781	81	MS、RI、S
5	76.57	002437-56-1	十三烯	C ₁₃ H ₂₆	3 148 310	0.019	2 002	2 110	93	MS、RI、S
6	77.43	006765-39-5	十七烯	C ₁₇ H ₃₄	3 471 172	0.021	2 029	2 034	89	MS、RI、S
总量						0.160				
其他类										
1	55.64	004208-57-5	2-丁酰呋喃	C ₈ H ₁₀ O ₂	860 452	0.005	1 510	1 512	95	MS、RI、S
2	65.65	000288-47-1	噻唑	C ₄ H ₃ NS	16 683 643	0.101	1 706	1 722	90	MS、RI、S
3	66.30	000091-20-3	萘	C ₁₀ H ₈	2 984 713	0.018	1 746	1 756	94	MS、RI、S
4	71.06	000090-12-0	1-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	3 860 022	0.023	1 844	1 859	91	MS、RI、S
5	75.07	001072-83-9	2-乙酰吡咯	C ₆ H ₇ NO	5 747 784	0.035	1 958	1 966	91	MS、RI、S
总量						0.183				

注：—，未见文献报道；MS.采用NIST谱库检索定性；RI.采用保留指数法定性；S.采用标准品定性；O.采用嗅闻法定性。

酯类化合物是测得化合物中数量最多的一类，占全部检出挥发性风味物质的64.278%。由于酒醅中乙醇含量较高，使得乙酯在所生成的酯中占了较大比例，其中乙酸乙酯一般认为是由酵母氨基酸或糖代谢产生的高级醇和乙酰辅酶A反应形成，而脂肪酸乙酯如丙酸乙酯、丁酸乙酯等则是由酵母脂肪酸代谢过程中产生的脂酰辅酶A醇解产生^[19]。酯类物质是浓香型白酒固态发酵酒醅中最重要的香味成分，相对含量超过1%且可经嗅闻检测到的有己酸乙酯（菠萝味）、乳酸乙酯（果香）、十六酸乙酯（焦香味）。本实验还检出了一些内酯类化合物： γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 γ -壬内酯和 γ -癸内酯，这类化合物多呈坚果香、椰香及水果香，天然存在于各种水果中，具有较低的香气阈值。酯类物质整体提供了怡人的果香香气，可使酒体变得清甜醇香。

酒醅中共检测到19种脂肪酸类化合物，占检出总量的18.978%，属于第二大类物质。虽然脂肪酸类物质在酒醅中总的相对含量较高，但在成品白酒中并不高，推测可能的原因一是这类物质挥发性较强，在多次蒸馏出酒的过程中挥发所致；二是酸与醇在高温作用下进一步发生酯化反应生香而减少。成品白酒中适量的酸能起到改善口感、浓厚滋味的作用^[20]。

检测到的醇类化合物中相对含量较高的2-甲基丙醇

具有一定的坚果香气，2,3-丁二醇和苯乙醇等高级醇分别具有较强烈的甜香、奶香和浓玫瑰花香。此外，酒醅中还检出了己醇，己醇属于C₆化合物，这类物质通常被认为具有绿色植物或青草香的气味^[21]。

酒醅中检测到4种醛类、7种酮类物质。这11种挥发性组分相对含量均较低，推测是由于醛酮类物质化学性质较活泼，属于不稳定的中间体化合物，在萃取的过程中易被还原成相应的酸或醇。其中苯甲醛具有杏仁、烘烤香，苯乙醛具有较强烈的花香，2-苯基巴豆醛是含有不饱和醛基的风味物质，香气强度较弱，呈现花香和甜香，在汾酒和宝丰酒中曾见报道^[22]。酒醅中还检测到3种醚类化合物和6种酚类化合物。其中4-甲基愈创木酚具有明显的奶香味、蛋糕香，有研究表明4-甲基愈创木酚还具有预防疾病、抗衰老、促进人体健康的作用^[23]。此外酒醅中的2-乙酰基吡咯具有一定的烘烤香、坚果香。3种萜烯类物质 α -法尼烯、柠檬烯（甜香）、石竹烯（清香、花果香）则是一类具有较强香气和生理活性的天然化合物，有研究表明该类物质具有一定的抗菌、抗病毒、抗氧化及镇痛等保健作用^[24]。

2.2 定量标准曲线及其他相关参数

表2 定量标准曲线及其他相关参数
Table 2 Quantitative standard curves and other relevant parameters

名称	线性方程	R ²	线性范围/ (mg/L)	测定回收率时 单标量/(mg/g)	回收率/%	检出限/ (mg/L)	定量限/ (mg/L)
乙酸乙酯	y=0.142 56x+0.410 79	0.998 20	0.05~20	0.15	95.76±1.25	0.000 4	0.001
丁酸乙酯	y=0.362 7x+4.028 6	0.999 00	0.5~100	1.5	99.27±2.82	0.004	0.02
乙酸-3-甲基丁酯	y=0.551 77x+1.125 3	0.998 27	0.05~20	0.15	105.35±1.39	0.02	0.04
己酸乙酯	y=0.643 3x+10.915	0.994 77	0.05~20	0.15	97.23±0.44	0.02	0.04
乳酸乙酯	y=0.087 44x+189.6	0.997 52	7.5~300	0.15	110.00±1.19	0.01	0.04
辛酸乙酯	y=0.017 76x+0.441 43	0.999 70	0.005~2	0.15	102.12±0.15	0.02	0.04
癸酸乙酯	y=0.193 63x+0.945 3	0.998 66	0.05~20	15	98.58±2.95	0.004	0.01
苯乙酸乙酯	y=0.375 59x+0.143 91	0.999 16	0.005~2	15	103.86±2.41	0.002	0.01
乙酸苯乙酯	y=1.057 5x+0.091 64	0.999 44	0.005~2	15	99.75±0.15	0.002	0.01
苯丙酸乙酯	y=0.137 33x+0.047 1	0.999 49	0.005~2	0.015	93.55±0.95	0.002	0.02
2-甲基丁醇	y=4.179 8x+2.558 4	0.999 22	0.05~20	0.015	91.80±0.28	0.000 1	0.01
3-甲基丁醇	y=3.134 9x+1.918 8	0.999 22	0.05~20	15	109.28±0.46	0.000 2	0.01
2,3-丁二醇	y=0.042 31x+3.887 2	0.990 42	0.5~100	1.5	101.75±2.20	0.1	0.4
糠醇	y=0.485 75x+0.091 13	0.999 05	0.05~20	0.15	104.23±1.32	0.000 2	0.002
苯乙醇	y=0.341 55x+0.712 31	0.999 77	0.05~20	0.15	97.82±1.89	0.01	0.02
乙酸	y=0.072 4x+7.868	0.999 95	0.5~100	0.015	102.84±1.04	2	4
丙酸	y=0.647 16x+0.054 03	0.996 75	0.05~20	0.015	99.87±2.30	0.04	0.2
丁酸	y=0.590 94x+1.438 8	0.999 14	0.05~20	1.5	99.99±1.69	0.4	1
己酸	y=0.428 83x+0.367 95	0.998 79	0.005~2	0.015	102.09±2.05	4	6
苯甲醛	y=2.071 3x+0.020 74	0.991 84	0.000 05~0.2	1.5	104.29±0.81	0.000 1	0.000 2
4-乙基苯酚	y=0.109 19x+0.004 18	0.999 05	0.000 05~0.2	1.5	98.40±4.88	0.000 2	0.000 4

注：回收率数据为 $\bar{x} \pm s$ 。

选择GC-O实验中21种检测频率高，嗅闻强度高，且气味持续时间长的化合物进行定量分析，具体化合物名称及对应的标准曲线、回收率、检出限、定量限如表2所示。结果显示，各化合物回收率在91.80%~110.00%之间，相关系数R²均大于0.99，方法满足定量要求。

2.3 定量结果与OAV分析

按照2.2节中确定的标准曲线得到21种化合物的具体含量，并参考相关文献中所列阈值^[25-26]计算得到各化合物的OAV，结果如表3所示。

表3 SAFE法提取酒酯挥发性成分定量结果及OAV
Table 3 Quantitative results and OAVs of volatile compounds in fermented grains by SAFE

名称	香气描述	香气强度 平均值	含量/ (μg/g)	OAV
己酸乙酯	酒糟味、菠萝味、果香	3.3	155.9	2 817
辛酸乙酯	果香、酒香、烤香	2.7	6.867	534
丁酸乙酯	甜香、果香、花香	2.3	42.30	519
乙酸-3-甲基丁酯	香蕉香、甜果香	2	12.80	137
癸酸乙酯	玫瑰香、蜂蜜香、花香	2.3	32.97	30
丁酸	奶酪味、臭味	3.7	23.96	25
苯乙酸乙酯	花果香、蜂蜜香	2.3	4.700	12
苯丙酸乙酯	蜂蜜香、甜香、花香	3.3	1.367	11
乙酸苯乙酯	青草香、淡花香	2.3	3.767	4
己酸	中药苦味、奶酪臭味	2.3	7.833	3
2,3-丁二醇	甜香、奶香、微臭	2.7	422.8	3
乙酸	强烈酸味	4	459.1	2
丙酸	强烈的酸味、奶臭味	3.7	12.63	2
苯乙醇	浓玫瑰花香	3.3	35.22	2
糠醇	咖啡香、麦芽香、烘烤香	2	8.000	<1
乳酸乙酯	花香、果香	2	71.27	<1
3-甲基丁醇	甜香、果香、酒香	2	98.30	<1
乙酸乙酯	酒香、甜香	2	6.033	<1
2-甲基丁醇	葡萄酒香、果香	2	24.97	<1
4-乙基苯酚	墨水味、烟熏味	2	0.019 70	<1
苯甲醛	杏仁香、烘烤香、土豆香	2.3	0.008 300	<1

己酸乙酯、乳酸乙酯、丁酸乙酯和乙酸乙酯四大酯类占定量总酯的81.522%，其中己酸乙酯含量最高，占四大酯类所含量的56.581%，这个比值大，一般说明酒质好，浓香型风格突出。乳酸乙酯、丁酸乙酯、乙酸乙酯与己酸乙酯之比分别为0.46:1、0.27:1、0.04:1，有研究者认为浓香型白酒中丁酸乙酯与己酸乙酯的比例低于0.1即说明酒体协调^[27]，目前酒酯中检测到的丁酸乙酯与己酸乙酯的比例也基本属于这个范围。

己酸乙酯一般呈现水果香，由表3可知，该物质嗅闻强度高，OAV（2 817）远大于100，为酒酯的特征香气成分。有明显果香的辛酸乙酯含量虽然不高，但其嗅闻强度高，且OAV大于100，也属于酒酯的特征香气成分；而乳酸乙酯在酒酯中的含量虽然高达辛酸乙酯含量的10倍，但因其阈值高（128 083.80 μg/L）^[25]，OAV经计算小于1。也曾有研究者认为，微量的辛酸乙酯在浓香型白酒中对香气强度的贡献仅次于己酸乙酯，大于传统观点认为的乳酸乙酯、乙酸乙酯和丁酸乙酯^[28]，本实验酒酯中各酯类OAV的比较结果在某种程度上印证了这一观点。具有香蕉味的乙酸-3-甲基丁酯也属于酒酯的特征香气化合物。该物质在其他浓香型白酒中也多见报道^[29-30]。此外，癸酸乙酯（蜂蜜味、玫瑰味）、苯乙酸乙酯（花

香）、苯丙酸乙酯（果香、蜂蜜甜香）、乙酸苯乙酯（青草香）这些酯类的OAV均大于1，也是酒酯的重要香气化合物。

脂肪酸类物质是白酒中重要的风味物质，若酸量少，则酒味淡且余味短；若酸量大，则酸味过烈，酒味粗糙。只有适量的酸才可对酒起缓冲作用，协调、烘托酒的主体香，还有利于酒体复合香气产生和酒质的综合提高^[31]。古井贡酒酯中的乙酸含量最高（459.133 μg/g），丁酸含量次之（23.96 μg/g），丙酸含量也较高（12.633 μg/g），与浓香型白酒的特征一致^[32]。

醇类在酒酯中总体含量较高，且具有愉悦的香气，如2,3-丁二醇呈现明显的甜香、奶香；2-甲基丁醇和3-甲基丁醇呈现稍弱的葡萄香、果香，但因其普遍阈值较大，上述这些化合物依照OAV来看对酒酯香气的整体贡献不大，但是起到丰富酒酯香气层次的作用。此外本实验检出的苯乙醇具有浓郁的玫瑰花香，有研究认为苯乙醇是玫瑰香葡萄酒的特征香气成分^[33]。苯甲醛具有较明显的杏仁香和烘烤香，4-乙基苯酚嗅闻强度稍弱，主要呈烟熏香气，在天之蓝酒中曾见报道^[30]。芳香族化合物普遍具有沸点较高、难挥发、香味保留时间长的特点，被认为是促使酒体优雅、醇厚的重要因素^[32]。这些化合物也都对酒酯整体香气的形成有一定贡献。

3 结 论

本实验采用SAFE法萃取古井酒酯中的挥发性香气成分，结合GC-MS和GC-O技术共定性出148种挥发性风味成分，根据嗅闻结果采用内标法定量了其中21种对酒酯风味贡献较大的香气化合物。根据OAV的计算结果，确定了古井贡酒酒酯的特征香气化合物为己酸乙酯、辛酸乙酯、丁酸乙酯和乙酸-3-甲基丁酯。酒酯中其他较重要的香气化合物为癸酸乙酯、丁酸、乳酸乙酯、苯乙酸乙酯、苯丙酸乙酯、乙酸苯乙酯、己酸、2,3-丁二醇、乙酸、丙酸和苯乙醇。实验结果表明，SAFE方法提取酒酯中挥发性成分的效果较好，酒酯中香气化合物的含量及比例与对应成品酒^[23]中大致保持一致。

参考文献：

[1] 张媛媛, 孙金沅, 张锋国, 等. 芝麻香型白酒中含硫风味组分的分析[J]. 中国食品学报, 2014, 14(5): 218-225. DOI:10.16429/j.1009-7848.2014.05.005.

[2] 王旭亮, 陈耀, 李红, 等. 多种微生物共存下的空间位阻效应: 固态法白酒风味丰富性及其与液态法白酒风味差异的原因分析[J]. 酿酒科技, 2016(1): 1-9. DOI:10.13746/j.njkj.2015401.

[3] 李玉彤, 张东跃, 郭学风, 等. 不同配料方式的糟醅理化和质构特性对比[J]. 酿酒科技, 2016(1): 65-69. DOI:10.13746/j.njkj.2015355.

[4] 陈耀, 王德良, 王旭亮, 等. 酒酯孔隙度对白酒风味物质的影响[J]. 酿酒科技, 2016(2): 23-26. DOI:10.13746/j.njkj.2015420.

- [5] 任剑波, 姚万春, 唐玉明, 等. 不同材质窖池的酒醅微生物分布差异[J]. 酿酒, 2015, 42(5): 22-25. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2015.05.008.
- [6] 张大凤, 李可, 刘森, 等. 中国浓香型白酒窖池糟醅中微生物群落演替分析[J]. 食品科学, 2012, 33(15): 183-187.
- [7] 余有贵, 罗俊, 熊翔, 等. 浓香型白酒主要发酵产物生成与微生物类群的动态变化[J]. 食品科学, 2012, 33(1): 170-173.
- [8] 游玲, 王松, 冯瑞章, 等. 宜宾产区浓香型白酒窖房空气、窖泥和糟醅可培养细菌的相关性[J]. 食品科学, 2012, 33(9): 188-192.
- [9] 赵爽, 张毅斌, 张弦, 等. 酒醅微量挥发性成分的HS-SPME和GC-MS分析[J]. 食品科学, 2013, 34(4): 118-124.
- [10] 苏柯冉, 刘野, 何聪聪, 等. 三种萃取方法结合GC-O-MS分析香糟中挥发性香气成分[J]. 现代食品科技, 2015, 31(8): 340-347. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.8.053.
- [11] MURAT C, GOURRAT K, JEROSCH H, et al. Analytical comparison and sensory representativity of SAFE, SPME, and purge and trap extracts of volatile compounds from pea flour[J]. Food Chemistry, 2012, 135(3): 913-920. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.06.015.
- [12] 段艳, 郑福平, 杨梦云, 等. ASE-SAFE/GC-MS/GC-O法分析德州扒鸡风味化合物[J]. 中国食品学报, 2014, 14(4): 222-230. DOI:10.16429/j.1009-7848.2014.04.005.
- [13] 李宁, 郑福平, 杨梦云, 等. SAFE用于液态奶味香精挥发性香成分的提取效果[J]. 食品科学, 2010, 31(18): 347-349.
- [14] 甄攀. 不同深度汾酒酒醅酿酒特性研究[J]. 酿酒, 2013, 40(5): 43-47. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2013.05.013.
- [15] ENGEL W, BAHR W, SCHIEBERLE P. Solvent assisted flavour evaporation: a new and versatile technique for the careful and direct isolation of aroma compounds from complex food matrices[J]. European Food Research and Technology, 1999, 209: 237-241. DOI:10.1007/s002170050486.
- [16] HAVEMOSE M S, JUSTESEN P, BREDIE W L P, et al. Measurement of volatile oxidation products from milk using solvent-assisted flavour evaporation and solid phase microextraction[J]. International Dairy Journal, 2007, 17(7): 746-752. DOI:10.1016/j.idairyj.2006.09.008.
- [17] OSORIO C, ALARCON M, MORENO C, et al. Characterization of odoractive volatiles in champa (*Campomanesia lineatifolia* R. & P.)[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2006, 54(2): 509-516.
- [18] FROHLICH O, DUQUE C, SCHREIER P. Volatile constituents of curuba (*Passiflora mollissima*) fruit[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1989, 37(2): 421-425. DOI:10.1021/jf00086a033.
- [19] 蔡建, 朱保庆, 兰义宾, 等. 蛇龙珠与卡曼娜葡萄酒主要呈香物质鉴定[J]. 中国酿造, 2014, 33(5): 90-96. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2014.05.021.
- [20] 刘玉平, 黄明泉, 郑福平, 等. 中国白酒中挥发性成分研究进展[J]. 食品科学, 2010, 31(21): 437-441.
- [21] 于立志, 马永昆, 张龙, 等. GC-O-MS法检测句容产区巨峰葡萄香气成分分析[J]. 食品科学, 2015, 36(8): 196-200. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201508036.
- [22] 高文俊. 青稞酒重要风味成分及其酒醅中香气物质研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014.
- [23] 李贺贺, 柳金龙, 梁金辉, 等. 2种古井贡酒中挥发性成分的研究[J]. 食品科学技术学报, 2016, 34(1): 55-65. DOI:10.3969/j.issn.2095-6002.2016.01.009.
- [24] VENKATRAMANI C J, XU J, PHILLIPS J B. Separation orthogonality in temperature-programmed comprehensive two dimensional gas chromatography[J]. Analysis Chemistry, 1996, 68(9): 1486-1492.
- [25] 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. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2011.04.034.
- [26] SCHIEBERLE P, GROSCH W. Changes in the concentrations of potent crust odourants during storage of white bread[J]. Flavour and Fragrance Journal, 1992, 7(4): 213-218. DOI:10.1002/ffj.2730070408.
- [27] 尹婉端, 商丽云, 刘海明, 等. 应用HS-SPME和GC-MS分析浓香型“山庄老酒”香气成分[J]. 酿酒科技, 2015(7): 94-97. DOI:10.13746/j.njkj.2015062.
- [28] 李志斌, 李净. 浓香型白酒中的重要物质: 辛酸乙酯含量及其贡献分析[J]. 酿酒, 2013, 40(3): 33-36.
- [29] 王晓欣. 酱香型和浓香型白酒中香气物质及其差异研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014.
- [30] 聂庆庆, 范文来, 徐岩, 等. 洋河系列绵柔型白酒香气成分研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(12): 68-74. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2012.12.033.
- [31] 胡沂淮, 蔡楠, 戴源, 等. 浓香型白酒堆积发酵酒醅挥发性成分分析[J]. 酿酒科技, 2014(3): 93-96. DOI:10.13746/j.njkj.2014.03.029.
- [32] 刘明. 感官分析、风味化学与智能感官技术评价白酒香气的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2012.
- [33] 时月. 玫瑰香葡萄酒自然酿造过程和酵母的分离鉴定与特性分析[D]. 秦皇岛: 河北科技师范学院, 2015.