

白云边年份酒香气成分分析

王培培, 祁婷婷, 李 翌, 李秀娟*, 潘思轶

(环境食品学教育部重点实验室 华中农业大学食品科学技术学院, 武汉 430070)

摘 要: **目的** 建立白酒中挥发性成分的定量分析方法, 分析 6 种市售白云边年份酒的挥发性香气成分, 确定重要香气贡献物质, 揭示香气成分与酒样年份之间的关系。**方法** 以固相微萃取为前处理手段, 运用气相色谱及质谱联用技术、气相色谱-嗅闻技术, 初步确定了酒样中的香气成分, 采用标准加入法和外标法建立了白酒中挥发性成分的定量分析方法。**结果** 对 28 种香气成分进行了定量分析。方法的检测限为 0.05~78.26 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 5.7%~12.8%, 大部分物质的回收率在 80%~120%之间。根据香气活力值进一步筛选出了 17 种有香气贡献的物质, 其中有 12 种物质对所有酒样均有重要的香气贡献。**结论** 不同年份的酒样, 所含挥发性物质种类相似, 但各物质含量差异较大, 且香气贡献成分对不同酒样的贡献程度也有很大差异。有 12 种物质的含量和香气活力值基本上随着酒龄的增加而递增。

关键词: 白云边; 年份酒; 固相微萃取; 气相色谱; 香气化合物

Analysis of aroma compounds in Baiyunbian aged liquors

WANG Pei-Pei, QI Ting-Ting, LI Zhao, LI Xiu-Juan*, PAN Si-Yi

(Key Laboratory of Environment Correlative Dietology (Ministry of Education), Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determining volatile compounds in Chinese liquor, analyze volatile components in six kinds of Baiyunbian aged liquors sold in the market, identify the important aroma components, and then reveal the differences among different Baiyunbian aged liquors. **Methods** Solid phase microextraction (SPME) combined with gas chromatography-flame ionization detector (GC-FID), gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactory was developed to investigate the volatile compositions in these liquors. The aroma compounds were quantified by standard addition method and external standard method. **Results** Twenty-eight compounds were taken into account for quantitative analysis by SPME-GC-FID. The detection limits were from 0.05 to 78.26 $\mu\text{g/L}$ and the relative standard deviations were in the range of 5.7%~12.8%. In different aged liquors, the recoveries mainly ranged from 80% to 120%. On the basis of the quantitative data, the odour activity values (OAVs) of the 28 compounds were calculated and 17 of them were key odorants for the liquor samples 12 out of the 17 compounds had OAVs>1 in all of the liquors. **Conclusion** The volatile compounds showed only quantitative but not qualitative differences in all of the six kinds of Baiyunbian aged liquors, and the contribution of the aroma compounds to different liquors were also quite different. Both the concentration and the OAVs of 12 out of the 28 compounds increased with the exten-

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2011PY010)

Fund: The Fundamental Research Funds for the Central Universities (2011PY010)

*通讯作者: 李秀娟, 副教授, 主要研究方向为食品质量与安全、特色农产品深加工及综合利用。E-mail: lixiujuan@mail.hzau.edu.cn

*Corresponding author: LI Xiu-Juan, Associate Professor, College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China. E-mail: lixiujuan@mail.hzau.edu.cn

sion of the age.

KEY WORDS: Baiyunbian; aged liquor; solid phase microextraction; gas chromatography; aroma compounds

1 引言

中国白酒是世界上最古老的蒸馏酒之一,因其独特的风味和口感,受到广大消费者的亲睐。俗话说,姜是老的辣,酒是陈年香。近年来,市场上年份酒层出不穷,异常火爆,从“三年陈”、“五年陈”到“三十年陈”、“五十年陈”,价格也从几十元到上万元不等,基本覆盖了整个消费层次。年份酒的价格与年份成正比,年份越长,价格越高。在利益的驱使下,众白酒厂家纷纷投入到年份酒的生产上,占据年份酒市场份额。但由于标准缺失,监管处于真空状态,很多年份酒出处成疑,不仅令消费者对年份酒感到迷惑,也对年份酒的研究提出较大挑战。采用先进的分析手段,对市场上既存的年份酒进行分析,探究不同年份酒的差异,不仅切实可行而且更具实际意义。

白酒中的挥发性成分,特别是挥发性香气成分,对白酒的风格及品质有着重要的影响。通过对白酒挥发性成分的分析,探究白酒中的重要香气贡献成分,挖掘不同产品的特征信息,对于塑造产品特性、丰富产品种类、满足不同消费者需求具有积极意义。近年来,研究人员对基于气相色谱技术的白酒挥发性成分分析^[1]以及基于传感器、光谱技术的白酒香型、品牌的鉴别^[2-4]做了大量研究。关于年份酒产品的分析,报道较少。

白云边酒是浓酱兼香型白酒的典型代表,它既具有酱香型白酒的幽雅细腻又有浓香型白酒的回味爽净。本文着眼于市售白云边年份酒,借助固相微萃取-气相色谱(SPME-GC)及质谱联用技术,鉴定并分析酒中重要香气贡献成分,比较市售年份酒样的差异,揭示香气成分与酒样年份之间的关系。

2 材料与方法

2.1 样品与试剂

超市购买6种42度白云边年份酒(湖北白云边酒业股份有限公司),分别为3年(BYB3)、5年(BYB5)、9年(BYB9)、12年(BYB12)、15年(BYB15)和20年(BYB20)陈酿,均为浓酱兼香型白酒,生产日期为2011年9月至2012年10月,规格为500 mL。氯化

钠(NaCl)、无水乙醇、乙酸乙酯、异戊醇、正丁醇、正戊醇、乙酸丁酯和萘购于上海国药集团化学试剂有限公司;壬酸乙酯购自阿法埃莎(天津)化学有限公司;异丁酸乙酯和3-苯丙酸乙酯购自韶远化学科技(上海)有限公司;异戊醛、丙酸乙酯、2-戊酮、丁酸乙酯、异戊酸乙酯、乙酸异戊酯、戊酸乙酯、己酸乙酯、庚酸乙酯、己酸异丁酯、正己醇、壬醛、己酸丁酯、辛酸乙酯、己酸异戊酯、癸酸乙酯、苯乙酸乙酯、月桂酸乙酯、己酸、2-苯乙醇和2-辛醇均购自上海晶纯试剂有限公司。所有试剂均为分析纯,所有标品含量均大于97%。

内标混合溶液:分别取一定量的乙酸丁酯和2-辛醇,用无水乙醇定容于10 mL容量瓶,其中乙酸丁酯的浓度为20 mg/mL,2-辛醇的浓度为5 mg/mL。

标准储备液:分别取一定量的28种化合物,用无水乙醇定容于10 mL容量瓶中,所得标准储备液中各物质浓度为:乙酸乙酯60 mg/mL,异戊醛和己酸乙酯5 mg/mL,丙酸乙酯和正己醇4 mg/mL,异丁酸乙酯和正戊醇1.5 mg/mL,2-戊酮和正丁醇8 mg/mL,丁酸乙酯和异戊醇10 mg/mL,异戊酸乙酯0.5 mg/mL,乙酸异戊酯和己酸丁酯0.2 mg/mL,戊酸乙酯3 mg/mL,庚酸乙酯和2-苯乙醇1 mg/mL,己酸异丁酯、壬醛和癸酸乙酯0.05 mg/mL,辛酸乙酯0.6 mg/mL,己酸异戊酯0.3 mg/mL,壬酸乙酯和萘0.02 mg/mL,月桂酸乙酯0.04 mg/mL,己酸50 mg/mL,3-苯丙酸乙酯和苯乙酸乙酯0.1 mg/mL。通过梯度稀释标准储备液得到标准工作液。

上述试剂和溶液均在4℃下保存备用。

2.2 仪器设备

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司);OPTIMA®-WAX 型毛细管柱(30 m×0.32 mm I.D., 0.25 μm, 德国Macherey-Nagel公司);SP-7890 型气相色谱仪(配备氢火焰离子化检测器,山东鲁南瑞虹化工有限公司);HP-5 型毛细管柱(30 m×0.25 mm I.D., 0.25 μm, Agilent 19091S-433);Agilent 6890N-5975 MSD 型气相色谱-质谱联用仪(美国Agilent公司);ODP2 型嗅探装置(德国Gerstel公司)。

自制二乙烯基苯/羟基硅油(DVB/OH-TSO, 54 $\mu\text{m} \times 1.7 \text{ cm}$)萃取头,制备方法参考文献^[5];商用萃取头 100 μm PDMS、65 μm PDMS/DVB、50/30 μm DVB/CAR/PDMS 和 75 μm CAR/PDMS 购自美国 Supelco 公司,长度均为 1 cm。

2.3 实验方法

2.3.1 SPME 操作

在 25 mL 的萃取瓶中加入磁力转子和 4.8 g NaCl,再加入 16 mL 稀释酒样(稀释至乙醇含量为 10%, v/v)和 4 μL 内标混合液,迅速用带聚四氟乙烯隔垫的盖子密封,放入磁力搅拌器中,将已老化的 DVB/OH-TSO 萃取头插入萃取瓶顶空部分,50 $^{\circ}\text{C}$ 萃取 60 min,转速为 600 r/min。然后于气相色谱进样口 230 $^{\circ}\text{C}$ 解吸 10 min。

2.3.2 气相色谱及质谱条件

GC-FID 条件: OPTIMA[®]-WAX 型毛细管柱;升温程序: 37 $^{\circ}\text{C}$ 保持 8 min, 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 50 $^{\circ}\text{C}$, 然后以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 100 $^{\circ}\text{C}$, 再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 210 $^{\circ}\text{C}$, 维持 10 min; 以高纯氮气为载气,不分流进样;进样口温度 230 $^{\circ}\text{C}$;检测器温度 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

GC-MS 条件: HP-5 型毛细管柱;升温程序同 GC-FID;以氦气为载气,流速 1.2 mL/min;进样口温度 230 $^{\circ}\text{C}$,不分流进样。离子化方式为: EI, 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 电离电压 70 eV, 质量范围 35~350 amu/s。

2.3.3 定性定量分析

通过检出物质谱图与 NIST05 谱库中标准谱图的对比进行初步定性(匹配度大于 90%),通过与已有标准化化合物的谱图、保留时间和香气特征的比较进一步确证。

采用标准加入法对酒样中 27 种挥发性成分进行定量分析,样品中未知物的含量通过外推法求得。由于己酸乙酯含量过高,酒样稀释 800 倍后单独采用外标法对其进行定量分析。

2.3.4 方法评价

在模拟酒样(10%乙醇水溶液)中添加 100 μL 一系列浓度的标准工作液构建标准曲线进行线性评价。检测限和定量限分别根据 3 倍和 10 倍信噪比计算。相对标准偏差(RSD)是在相同条件下,将 50 倍稀释的标准储备液添加至模拟酒样后做 5 次平行实验求得。向样品中添加已知量的标准工作液计算加标回收率。27 种物质的三个加标水平为: 2.5、5 和 10 倍稀释的标准储备液分别加 200、200 和 100 μL ;己酸乙

酯的加标量为 10 μg 。

3 结果

3.1 SPME 萃取条件的优化

为了提高 SPME 的萃取性能,新 SPME 涂层的研制一直是该领域的研究热点。图 1 比较了自制萃取头与四种商用萃取头的萃取效果。DVB/CAR/PDMS 和 CAR/PDMS 是商用萃取头中较适合分析食品中挥发性成分的涂层^[6],特别是 DVB/CAR/PDMS 萃取头,在酒类成分分析中应用较多且能获得理想的萃取效果^[7]。在本研究中, DVB/CAR/PDMS 和 CAR/PDMS 对酒中挥发性成分依然显示了较好的萃取能力,而自制萃取头的萃取效果比它们更好。

前期实验发现不同规格的顶空萃取瓶和加样量对萃取效果有较大影响。本文比较了不同规格的顶空瓶及相应加样量的萃取效果。如图 2 所示,当选取 25 mL 的顶空瓶,加样量为 16 mL 时,萃取到的物质种类最多,峰面积也较大。

另外,对影响萃取效率的其他因素,如乙醇含量、萃取温度、萃取时间和盐的添加量也进行了优化,确定的最佳条件为:酒样稀释至乙醇含量为 10%(v/v),于 50 $^{\circ}\text{C}$ 萃取 60 min, NaCl 的添加量为 4.8 g。

3.2 方法建立与评价

通过 GC-FID、GC-MS 及 GC-O 分析,确定了 28 种可能有香气贡献的挥发性成分并对其进行深入分析。首先,通过在模拟酒样中构建内标标准曲线对建立的方法进行评价,结果如表 1 所示。该方法的线性范围宽,各物质的线性相关系数均大于 0.993。相同加标浓度下,5 次平行实验的 RSD 范围为 5.7%~12.8%。方法的检测限和定量限范围分别为 0.05~78.26 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 0.23~260.87 $\mu\text{g}/\text{L}$,低于文献报道值^[8-11]。

采用标准加入法对方法的回收率进行评价。27 种物质的三个水平的加标回收率大部分都在 80%~120%之间。己酸乙酯的加标回收率范围为 93.6%~110.1%。方法的回收率与相关文献值^[12]相当。鉴于不同酒样基质的复杂性,该方法的准确度可满足定量的要求。

3.3 香气成分分析

对确定的 28 种挥发性成分进行了定量分析(表 2),

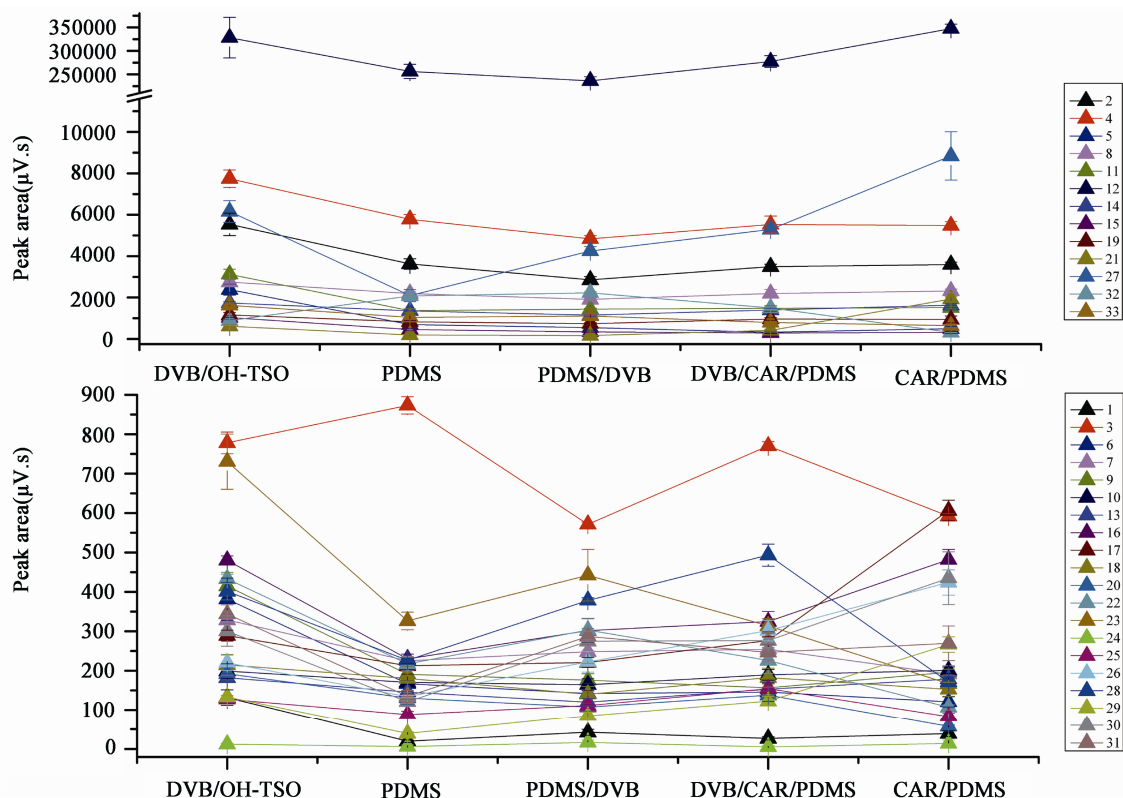


图 1 自制 DVB/OH-TSO 与四种商用涂层萃取效果的比较($n=3$, 平均值 $\pm$ 标准差)

Fig. 1 Extraction efficiency of the homemade sol-gel DVB/OH-TSO fiber and four commercial fibers ($n=3$, Means $\pm$ SD)

SPME conditions: diluted sample, 16 mL; ethanol content, 10% (v/v); salt addition, 3.2 g; extraction temperature, 40 °C; extraction time, 50 min. Compounds: 1, unknown; 2, ethyl acetate; 3, 3-methyl butanal; 4, ethyl butyrate; 5, 1,1-diethoxy-3-methyl-butane; 6, unknown; 7, isoamyl acetate; 8, ethyl valerate; 9, 1-butanol; 10, unknown; 11, isoamyl alcohol; 12, ethyl hexanoate; 13, isoamyl butyrate; 14, ethyl heptanoate; 15, isobutyl hexanoate; 16, 1-hexanol; 17, nonanal; 18, butyl hexanoate; 19, ethyl octanoate; 20, isopentyl hexanoate; 21, amyl caproate; 22, hexyl hexanoate; 23, ethyl decanoate; 24, naphthalene; 25, unknown; 26, ethyl phenylacetate; 27, hexanoic acid; 28, ethyl 3-phenylpropionate; 29, phenylethyl alcohol; 30, heptanoic acid; 31, ethyl myristate; 32, octanoic acid; 33, ethyl palmitate.

并根据各物质的香气阈值, 计算了白云边年份酒中 28 种挥发性成分的香气活力值(OAV, 香气化合物的浓度与其香气阈值之比), 结果如表 3 所示。当物质的 OAV 大于 1 时, 表明该物质对白酒的香味特征有贡献。OAV 越大, 香气贡献越大^[13,14]。

由表 2 可知, 除丙酸乙酯未在 BYB3 中检测到外, 其他成分均在所有酒样中检出, 但在不同的酒样中, 各物质的含量差异较大。其中乙酸乙酯、异戊醛、丙酸乙酯、异丁酸乙酯、2-戊酮、丁酸乙酯、异戊酸乙酯、乙酸异戊酯、正丁醇、异戊醇、正戊醇和正己醇的含量和 OVA 值(表 3)基本上随着酒龄的增加而递增, 而其他的 16 种物质含量与酒龄则没有规律性。在所有酒样中, 含量最高的酯类是己酸乙酯, 该物质同时也具有最高的 OAV, 是重要的香气贡献成分。其次是乙酸乙酯、丁酸乙酯和戊酸乙酯, 其中丁酸乙酯

和戊酸乙酯同时也具有较大的 OAV, 表明它们对酒样香气有重要贡献。由于乙酸乙酯香气阈值相对较大, 其香气贡献不及丁酸乙酯、戊酸乙酯。异戊酸乙酯和辛酸乙酯的含量较低, 但它们的香气阈值都较小, 所以有较大的 OAV($OAV \geq 23.22$), 表明它们在白云边酒中也有着重要作用, 是其特征香味成分。异丁酸乙酯只在部分酒样中的 OAV 大于 1, 且不同酒样中其 OAV 差别较大, 在 0.02~107.36 之间波动, 可能会对不同酒样的差异性产生较大的影响。在醇类化合物中, 正丁醇的 OAV 在所有酒样中大于 1, 而其他醇类的 OAV 都较小。其中, 异戊醇的含量较高, 但是由于香气阈值很大, 其 OAV 只在 BYB20 大于 1($OAV=1.11$)。异戊醛的含量虽然不高, 但它们在酒样中具有较高的 OAV, 也是构成白酒香味的重要成分, 对白酒的香气具有协调作用。己酸在所有酒样的含量均较高, 同

时有较高的 OAV, 是重要的贡献成分, 在压香、延长酒的后味上具有重要的作用。

综上可知, 不同年份的酒样, 所含物质种类相似, 但各物质含量有较大差异, 可能正是由于这些物质含量及相互间比例的差异, 形成了各种酒特有的品质, 特别是有香气贡献的物质。在定量的 28 种成分中, 己酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯、辛酸乙酯、己酸、异戊酸乙酯、异戊醛、乙酸乙酯、正丁醇、乙酸异戊酯、3-苯丙酸乙酯和苯乙酸乙酯这 12 种物质

的 OAV 在所有酒样中均大于 1, 对所有酒样均有重要的香气贡献, 而异丁酸乙酯、异戊醇、正己醇、壬醛和萘的 OAV 只在部分酒样中大于 1, 对部分酒样的香气有重要贡献, 另外 11 种香气成分的 OAV 在所有酒样中均小于 1, 香气贡献不大。

4 结 论

建立了白酒中挥发性成分分析的 SPME-GC 法, 该方法具有较好的灵敏度和准确度。采用该方法分析

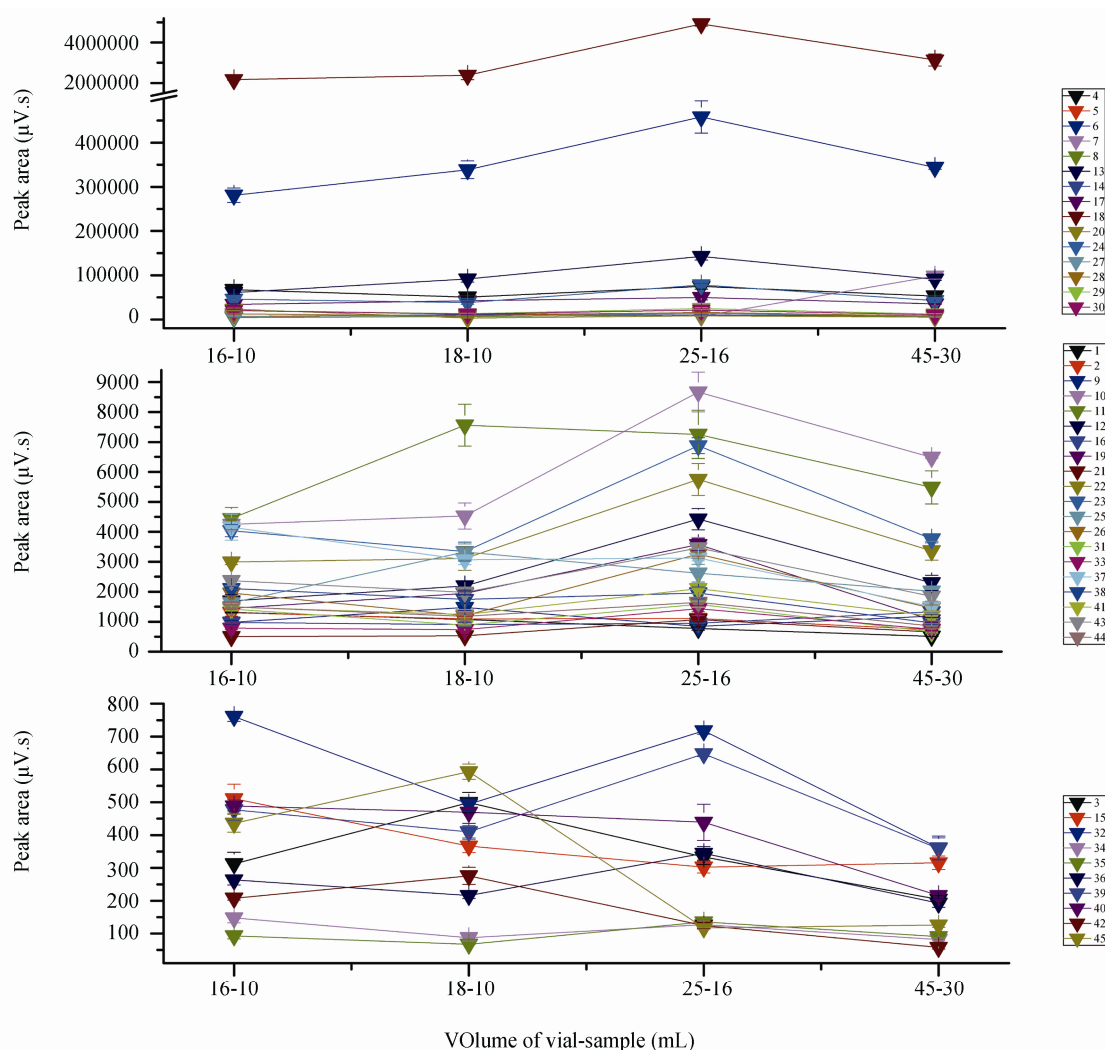


图 2 不同顶空瓶及加样量下 SPME 萃取效果的比较($n=3$, 平均值 $\pm$ 标准差)

Fig. 2 Comparison of extraction efficiency with different volumes of vials and samples ($n=3$, Means $\pm$ SD)

SPME conditions: extraction fiber, DVB/OH-TSO; other conditions are the same as that in Fig. 1. Compounds: 1, acetaldehyde; 2, ethyl formate; 3, unknown; 4, ethyl acetate; 5, 3-methyl butanal; 6, ethyl butyrate; 7, 1,1-diethoxy-3-methyl-butane; 8, ethyl isovalerate; 9, unknown; 10, ethyl 2-methylbutyrate; 11, isoamyl acetate; 12, unknown; 13, ethyl valerate; 14, 1-butanol; 15, unknown; 16, unknown; 17, Isoamyl alcohol; 18, ethyl hexanoate; 19, unknown; 20, 1-pentanol; 21, unknown; 22, isoamyl butyrate; 23, n-propyl hexanoate; 24, ethyl heptanoate; 25, isobutyl hexanoate; 26, unknown; 27, 1-hexanol; 28, butyl hexanoate; 29, ethyl octanoate; 30, isopentyl hexanoate; 31, ethyl nonanoate; 32, unknown; 33, ethyl 2-hydroxycaproate; 34, unknown; 35, 2-undecanone; 36, unknown; 37, hexyl hexanoate; 38, ethyl decanoate; 39, diethyl succinate; 40, naphthalene; 41, ethyl phenylacetate; 42, ethyl laurate; 43, hexanoic acid; 44, ethyl 3-phenylpropionate; 45, ethyl palmitate.

表 1 方法的线性范围及相关系数、精密度、定量限和检测限($n=5$)
Table 1 Linear ranges, correlation coefficients, RSD, LOQ and LOD of this method($n=5$)

化合物	相关系数(R^2)	线性范围($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)	LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
乙酸乙酯	1.0000	187.50~375000.00	12.5	67.50	225.00
异戊醛	0.9984	62.50~31250.00	8.9	45.00	150.00
丙酸乙酯	0.9993	500.00~25000.00	10.7	78.26	260.87
异丁酸乙酯	0.9995	46.88~9375.00	12.8	16.88	56.25
2-戊酮	0.9986	100.00~50000.00	8.8	48.00	160.00
丁酸乙酯	0.9995	31.25~62500.00	6.1	9.38	31.25
异戊酸乙酯	0.9988	15.63~3125.00	6.7	4.09	13.64
乙酸异戊酯	0.9993	25.00~1250.00	13.3	7.50	25.00
戊酸乙酯	0.9993	9.38~18750.00	5.7	4.22	14.06
正丁醇	0.9995	250.00~50000.00	11.4	40.00	133.33
异戊醇	0.9993	31.25~62500.00	6	9.78	32.61
己酸乙酯	0.9995	3.13~31250.00	8.8	0.42	1.39
正戊醇	0.9995	46.88~9375.00	10.8	14.06	46.88
庚酸乙酯	0.9998	3.13~6250.00	8.4	0.66	2.21
己酸异丁酯	0.9968	1.56~312.50	6	0.39	1.29
正己醇	0.9989	12.50~25000.00	8.7	3.75	12.50
壬醛	0.9975	1.56~312.50	7.6	0.78	2.59
己酸丁酯	0.9975	0.63~1250.00	10.1	0.32	1.07
辛酸乙酯	0.9982	1.88~1875.00	10.2	0.64	2.14
己酸异戊酯	0.9987	0.94~937.50	9.2	0.23	0.78
壬酸乙酯	0.9993	0.63~62.50	11.3	0.23	0.77
癸酸乙酯	0.9986	0.63~156.25	8.9	0.17	0.56
萘	0.9978	0.25~125.00	11.4	0.05	0.16
苯乙酸乙酯	1.0000	3.13~625.00	10.1	1.36	4.55
月桂酸乙酯	0.9931	0.13~250.00	10.3	0.07	0.23
己酸	0.9999	18.75~312500.00	8	7.94	26.47
3-苯丙酸乙酯	0.9999	1.25~625.00	9.3	0.47	1.58
2-苯乙醇	0.9998	31.25~6250.00	6.8	19.57	65.22

表 2 白云边年份酒中 28 种香气成分分析结果(n=3)
Table 2 Analytical results of 28 compounds in Baiyunbian aged liquors

化合物	浓度(mg/L)					
	BYB3	BYB5	BYB9	BYB12	BYB15	BYB20
乙酸乙酯	351.93±28.85	284.98±22.95	652.68±24.55	677.12±51.81	876.14±75.86	1535.47±78.42
异戊醛	0.36±0.08	1.73±0.98	8.35±0.22	7.56±0.37	21.68±1.86	30.08±0.94
丙酸乙酯	ND	6.13±0.74	9.60±0.08	11.68±0.82	9.70±2.34	14.82±2.12
异丁酸乙酯	0.001±0.001	0.02±0.001	1.50±0.04	1.83±0.07	3.15±0.08	6.17±0.05
2-戊酮	0.51±0.06	4.44±0.15	4.20±0.79	4.91±1.33	16.65±0.91	17.95±0.42
丁酸乙酯	42.22±0.51	66.80±11.99	80.72±2.06	77.84±2.11	107.90±7.10	147.07±2.06
异戊酸乙酯	0.16±0.02	0.36±0.09	0.93±0.04	1.04±0.03	2.32±0.12	2.16±0.03
乙酸异戊酯	0.55±0.005	0.85±0.07	1.60±0.56	0.63±0.02	1.19±0.27	1.48±0.12
戊酸乙酯	9.52±0.14	14.24±1.30	13.47±0.22	13.31±0.95	30.77±2.05	23.05±0.19
正丁醇	18.68±2.22	32.99±0.46	40.45±0.56	26.21±2.71	54.17±5.00	98.76±1.65
异戊醇	69.26±5.25	77.45±1.20	126.74±3.29	65.26±4.17	144.92±17.33	199.33±11.07
己酸乙酯	446.34±14.35	737.27±22.20	557.40±57.46	646.78±8.75	594.73±10.66	656.76±67.13
正戊醇	1.00±0.13	2.21±0.14	4.26±0.10	1.23±0.29	4.87±0.36	8.63±0.62
庚酸乙酯	3.75±0.26	2.79±0.31	3.63±0.05	4.75±0.27	6.65±0.16	5.77±0.28
己酸异丁酯	0.65±0.13	0.13±0.03	0.13±0.001	0.34±0.08	0.38±0.04	1.19±0.0003
正己醇	4.26±0.10	4.56±0.69	9.06±0.24	4.19±0.63	15.07±1.08	24.55±1.35
壬醛	0.48±0.04	0.23±0.02	0.26±0.01	0.11±0.002	0.06±35.29	0.20±0.01
己酸丁酯	0.25±0.02	0.16±0.04	0.36±0.09	0.51±0.02	0.06±0.003	0.38±0.02
辛酸乙酯	2.07±0.16	1.23±0.30	1.99±0.22	4.92±0.89	2.51±0.10	2.19±0.15
己酸异戊酯	0.07±0.02	0.09±0.05	0.07±0.02	0.87±0.24	0.01±7.18	0.04±0.02
壬酸乙酯	0.08±0.002	0.02±0.01	0.02±0.004	0.15±0.03	0.09±0.004	0.03±0.003
癸酸乙酯	0.15±0.01	0.05±0.02	0.04±0.01	0.23±0.05	0.07±0.001	0.06±0.01
萘	0.05±0.003	0.02±0.005	0.004±0.004	0.004±0.001	0.17±0.001	0.13±0.01
苯乙酸乙酯	0.61±0.02	0.75±0.10	0.42±0.03	0.54±0.03	0.83±0.03	0.59±0.02
月桂酸乙酯	0.02±0.01	0.01±0.001	0.01±0.01	0.02±0.01	0.03±0.0004	0.01±0.003
己酸	341.16±22.04	259.55±24.98	203.62±27.02	351.08±69.61	321.83±3.51	185.04±9.74
3-苯丙酸乙酯	0.59±0.06	0.72±0.05	0.34±0.02	0.42±0.06	0.64±0.04	0.45±0.04
2-苯乙醇	5.77±0.22	3.99±0.47	3.25±0.50	6.72±0.36	3.83±0.20	3.83±0.05

注: “ND”表示未检出。

表 3 白云边年份酒中 28 种挥发性成分的香气活力值(OAVs)
Table 3 Odor activity values (OAVs) determined for 28 compounds in Baiyunbian aged liquors

化合物	香气阈值 (μg/L)	Ref.	OAVs					
			BYB3	BYB5	BYB9	BYB12	BYB15	BYB20
乙酸乙酯	32551.60	[15]	10.81	8.75	20.05	20.80	26.92	47.17
异戊醛	16.51	[15]	21.80	104.78	505.75	457.90	1313.14	1821.93
丙酸乙酯	19019.33	[15]	ND	0.32	0.50	0.61	0.51	0.78
异丁酸乙酯	57.47	[15]	0.02	0.35	26.10	31.84	54.81	107.36
2-戊酮	70000	[16]	0.01	0.06	0.06	0.07	0.24	0.26
丁酸乙酯	81.50	[15]	518.04	819.63	990.43	955.09	1323.93	1804.54
异戊酸乙酯	6.89	[15]	23.22	52.25	134.98	150.94	336.72	313.50
乙酸异戊酯	93.93	[15]	5.86	9.05	17.03	6.71	12.67	15.76
戊酸乙酯	26.78	[15]	355.49	531.74	502.99	497.01	1148.99	860.72
正丁醇	2733.35	[15]	6.83	12.07	14.80	9.59	19.82	36.13
异戊醇	179190.83	[15]	0.39	0.43	0.71	0.36	0.81	1.11
己酸乙酯	55.33	[15]	8066.87	13324.96	10074.10	11689.50	10748.78	11869.87
正戊醇	80000	[14]	0.01	0.03	0.05	0.02	0.06	0.11
庚酸乙酯	13153.17	[15]	0.29	0.21	0.28	0.36	0.51	0.44
己酸异丁酯	—	—	—	—	—	—	—	—
正己醇	8000	[17]	0.53	0.57	1.13	0.52	1.88	3.07
壬醛	122.45	[15]	3.92	1.88	2.12	0.90	0.49	1.63
己酸丁酯	700	[16]	0.36	0.23	0.51	0.73	0.09	0.54
辛酸乙酯	12.87	[15]	160.84	95.57	154.62	382.28	195.03	170.16
己酸异戊酯	900.00	[16]	0.08	0.10	0.08	0.97	0.01	0.04
壬酸乙酯	3150.61	[15]	0.03	0.01	0.01	0.05	0.03	0.01
癸酸乙酯	1122.30	[15]	0.13	0.04	0.04	0.20	0.06	0.05
萘	21	[12]	2.38	0.95	0.19	0.19	8.10	6.19
苯乙酸乙酯	406.83	[15]	1.50	1.84	1.03	1.33	2.04	1.45
月桂酸乙酯	3500.00	[16]	0.01	0.003	0.003	0.01	0.01	0.003
己酸	2517.16	[15]	135.53	103.11	80.89	139.47	127.85	73.51
3-苯丙酸乙酯	125.21	[15]	4.71	5.75	2.72	3.35	5.11	3.59
2-苯乙醇	28922.73	[15]	0.20	0.14	0.11	0.23	0.13	0.13

注: “ND”表示未检出;“—”表示无法获得;“Ref.”表示相应香气阈值的参考文献。

了 6 种白云边年份酒中挥发性成分, 结果发现, 不同年份的酒样, 所含物质种类相似, 但各物质含量有较大差异, 可能是形成各种酒样独特品质的重要因素。部分物质的含量和 OAVs 值随着酒样年份的增加而增大。根据 OAVs 筛选出了 17 种有香气贡献的物质, 其中, 己酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯、辛酸乙酯、己酸、异戊酸乙酯、异戊醛、乙酸乙酯、正丁醇、乙酸异戊酯、3-苯丙酸乙酯和苯乙酸乙酯这 12 种物质的 OAVs 在所有酒样中均大于 1, 是白云边年份酒的重要香气贡献成分, 但对不同年份的酒样, 贡献大小有较大差异。己酸乙酯是所有年份酒最重要的香气物质, 但其他的香气成分存在差异($OAV \geq 100^{[16]}$), 比如, BYB3 的重要香气物质还包括丁酸乙酯、戊酸乙酯、辛酸乙酯和己酸, BYB5 的重要香气物质是异戊醛、丁酸乙酯、戊酸乙酯和己酸, BYB9 和 BYB20 的重要香气物质一致, 是异戊醛、丁酸乙酯、异戊酸乙酯、戊酸乙酯和辛酸乙酯, BYB12 和 BYB15 的是异戊醛、丁酸乙酯、异戊酸乙酯、戊酸乙酯、辛酸乙酯和己酸。本文从酒样挥发性香气成分的层面研究了不同年份酒的差异, 年份酒品质的探究还需要结合多种手段从各个方面综合进行深入分析。

参考文献

- [1] Zhu SK, Lu X, Ji KL, *et al.* Characterization of flavor compounds in Chinese liquor Moutai by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2007, 597(2): 340–348.
- [2] 侯长军, 戴斌, 霍丹群, 等. 基于液体阵列味觉仿生传感器鉴别白酒香型的新方法 [J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(7): 1623–1628.
Hou CJ, Dai B, Huo DY, *et al.* New method for identifying the aromatic types of Chinese liquors based on a 96-well plate [J]. *Chem J Chin U*, 2013, 34(7): 1623–1628.
- [3] 杨建磊, 朱拓, 徐岩, 等. 基于最小二乘支持向量机算法的三维荧光光谱技术在中国白酒分类中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(1): 243–246.
Yang JL, Zhu T, Xu Y, *et al.* Application of three-dimensional fluorescence spectra technique to discrimination of distilled spirits based on support vector machines [J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2010, 30(1): 243–246.
- [4] 霍丹群, 尹猛猛, 侯长军, 等. 可视化阵列传感器技术鉴别不同香型白酒 [J]. *分析化学*, 2011, 39(4): 516–520.
Huo DQ, Yin MM, Hou CJ, *et al.* Identification of different aromatic Chinese liquors by colorimetric array sensor technology [J]. *Chin J Anal Chem*, 2011, 39(4): 516–520.
- [5] 刘名茗, 曾昭睿, 王朝领, 等. 用于磷酸酯和甲基膦酸酯类化合物测定的固相微萃取新型涂层 [J]. *色谱*, 2003, 21(5): 460–463.
Liu MM, Zeng ZR, Wang CL, *et al.* Novel coatings for solid-phase microextraction of phosphates and methylphosphonates[J]. *Chin J Chromatogr*, 2003, 21(5): 460–463.
- [6] 黄江艳, 李秀娟, 潘思轶. 固相微萃取技术在食品风味分析中的应用 [J]. *食品科学*, 2012, (7): 289–298.
Huang JY, Li XJ, Pan SY. Applications of solid phase microextraction in food flavor analysis [J]. *Food Sci*, 2012, (7): 289–298.
- [7] Jeleń HH, Majcher M, Dziadas M. Microextraction techniques in the analysis of food flavor compounds: A review [J]. *Anal Chim Acta*, 2012, 738: 13–26.
- [8] Pino JA, Tolle S, Gök R, *et al.* Characterisation of odour-active compounds in aged rum [J]. *Food Chem*, 2012, 132(3): 1436–1441.
- [9] Paula Barros E, Moreira N, Elias Pereira G, *et al.* Development and validation of automatic HS-SPME with a gas chromatography-ion trap/mass spectrometry method for analysis of volatiles in wines [J]. *Talanta*, 2012, 101: 177–186.
- [10] Rebière L, Clark AC, Schmidtke LM, *et al.* A robust method for quantification of volatile compounds within and between vintages using headspace-solid-phase micro-extraction coupled with GC-MS—Application on Semillon wines [J]. *Anal Chim Acta*, 2010, 660(1-2): 149–157.
- [11] Delgado R, Durán E, Castro R, *et al.* Development of a stir bar sorptive extraction method coupled to gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of volatile compounds in Sherry brandy [J]. *Anal Chim Acta*, 2010, 672(1-2): 130–136.
- [12] 丁云连. 汾酒特征香气物质的研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2008.
Ding YL. Studies on characteristic aroma compounds in Fen-liquor [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008.
- [13] Capone S, Tufariello M, Francioso L, *et al.* Aroma analysis by GC/MS and electronic nose dedicated to Negroamaro and Primitivo typical Italian Apulian wines [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2013, 179: 259–269.
- [14] Jiang B, Xi ZM, Luo MJ, *et al.* Comparison on aroma compounds in Cabernet Sauvignon and Merlot wines from four wine grape-growing regions in China [J]. *Food Res Int*, 2013, 51(2): 482–489.
- [15] 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 WL, 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.

- [16] 王晓欣, 徐岩, 范文来, 等. 浓香型习酒挥发性香气成分研究 [J]. *酿酒科技*, 2013, (1): 31–38.

Wang XX, Xu Y, Fan WL, *et al.* Analysis of volatile flavoring compounds in Nong-flavor Xijiu liquor [J]. *Liquor-Making Sci Tech*, 2013, (1): 31–38.

- [17] Gómez-Míguez MJ, Cacho JF, Ferreira V, *et al.* Volatile components of Zalema white wines [J]. *Food Chem*, 2007, 100(4): 1464–1473.

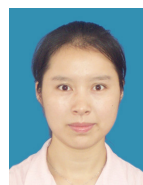
(责任编辑: 邓伟)

作者简介



王培培, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全检测新技术。

E-mail: wpp200800@163.com



李秀娟, 副教授, 主要研究方向为食品质量与安全、特色农产品深加工及综合利用。

E-mail: lixiujuan@mail.hzau.edu.cn

《中国渔业质量与标准》刊期变更启事

《中国渔业质量与标准》是由农业部主管、中国水产科学研究院主办的学术刊物, 自 2014 年起, 由季刊变更为双月刊, 每逢双月出版。

本刊发表渔业领域质量、食品安全和标准等相关研究方向的学术论文, 内设栏目包括质量安全监管、标准研究、风险评估、检验与检测、质量认证、病害与渔药、环境质量、生产过程质量和产品质量等。对于国家自然科学基金或其他重点科研项目资助的论文, 经专家评审确为高水平的, 将优先发表, 并适当提高稿酬。另外, 论文一经录用, 可应作者要求在中国知网上进行优先数字出版。

真诚欢迎广大作者踊跃投稿。

网址: www.cafsqs.com

邮箱: cafsqs@cafs.ac.cn

电话: 010-68690728

地址: 北京丰台区永定路南青塔 150 号《中国渔业质量与标准》编辑部

邮编: 100141