

## 3 个年份浓香型白酒香气成分比较研究

曹玉发<sup>1#\*</sup>, 孙怡辰<sup>2#</sup>, 魏 轩<sup>2</sup>, 陈高乐<sup>2</sup>

(1. 宿迁市产品质量监督检验所, 宿迁 223800; 2. 上海交通大学农业与生物学院, 上海 200240)

**摘要:** **目的** 探究 3 个年份浓香型白酒原酒香气物质组成特征。**方法** 采用顶空固相微萃取技术(head space-solid phase microextraction, HS-SPME)提取 2 年、3 年和 5 年陈酿浓香型白酒原酒挥发性化合物, 并采用气相色谱/飞行时间质谱(gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry, GC-TOFMS)和电子鼻技术(electronic nose)对其进行分析。**结果** 从 3 个不同年份样品中共检出挥发性化合物 121 种, 3 者共有的挥发性化合物有 57 种, 其中有 51 种挥发性化合物的含量随陈酿的进行而发生显著变化。己酸乙酯、丁酸乙酯、辛酸乙酯、正己醇、乙醛是浓香型白酒中重要的香气化合物, 它们的含量均随陈酿时间的延长而呈现上升趋势。将电子鼻检测结果进行线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA), 结果显示电子鼻可将 3 个不同年份样品的香气进行区分, 说明 3 个不同年份白酒样品在整体香气特征上存在明显差异。**结论** 随陈酿时间的延长, 白酒中酯类、醇类、芳香类化合物总含量逐渐累积, 其香气轮廓发生明显变化。

**关键词:** 白酒; 年份; 挥发性成分; 气相色谱-飞行时间质谱联用法; 电子鼻

### Investigation on the aroma compounds of strong-aroma-type Baijiu in 3 different aging years

CAO Yu-Fa<sup>1#\*</sup>, SUN Yi-Chen<sup>2#</sup>, WEI Xuan<sup>2</sup>, CHEN Gao-Le<sup>2</sup>

(1. Suqian Product Quality Supervision and Testing Institute, Suqian 223800, China; 2. Department of Food Science & Technology, School of Agriculture & Biology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**ABSTRACT: Objective** To explore the characteristics of aroma substance composition of strong-aroma-type Baijiu in 3 different aging years. **Methods** The volatile compounds in 2-year-old, 3-year-old and 5-year-old strong-aroma-type Baijiu were extracted by head space-solid phase microextraction (HS-SPME) and analyzed by gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry (GC-TOFMS) and electronic nose. **Results** Total of 121 volatile compounds were detected in these 3 strong-aroma-type Baijiu, of which 57 volatiles were shared by these 3 strong-aroma-type Baijiu. Among them, the content of 51 volatiles changed significantly as the aging time changed. Ethyl hexanoate, ethyl butyrate, ethyl octanoate, hexanol, and acetaldehyde were the important aroma compounds of strong-type Baijiu, their contents showed an upward trend with the vintage duration. The Linear discriminant analysis (LDA) of the electronic nose test results showed that the electronic nose could distinguish the aroma of Baijiu among the 3 aging years, which indicated that there were distinct differences in the aroma profiles of the samples with 3 different years strong-aroma-type Baijiu. **Conclusion** With the extension of aging time, esters, the total content of

<sup>#</sup>曹玉发、孙怡辰为共同第一作者。

<sup>#</sup> CAO Yu-Fa and SUN Yi-Chen are co-first authors.

<sup>\*</sup>通信作者: 曹玉发, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全与检测。E-mail: sqcyf@163.com

<sup>\*</sup>Corresponding author: CAO Yu-Fa, Master, Senior Engineer, Suqian Product Quality Supervision and Testing Institute, Jiangsu 223800, China. E-mail: sqcyf@163.com

alcohols and aromatic compounds gradually accumulates in Baijiu, and the aroma profile changes significantly.

**KEY WORDS:** Baijiu; age; volatile component; gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry; electronic nose

## 0 引言

白酒是世界 7 大蒸馏酒之一,因其绵柔细腻、回味悠长的风味特点深受广大群众喜爱。白酒主要由水、乙醇和香气物质组成<sup>[1]</sup>,其中各种香气物质种类十分丰富,主要包括酯类、醛类、醇类、芳香族及酸类化合物等<sup>[2]</sup>。这些化合物种类、含量以及组成比例不同,使白酒形成了各色香型<sup>[3-4]</sup>。白酒按照其香气特征可以分为浓香型、清香型、酱香型等。浓香型白酒占中国市场白酒产量的 70%<sup>[5]</sup>,具有“窖香浓郁,绵软甘冽,香味协调,尾净余长”<sup>[6]</sup>的典型香气特征。

在白酒的生产过程中,陈酿对其香气的形成有着重要影响。陈酿期间,经过缔合作用、氧化作用、酯化作用等一系列复杂的物理、生物、化学反应<sup>[7]</sup>,白酒中的不良风味物质会减少,香味物质增加,白酒形成醇厚的口感及其特征香气<sup>[8]</sup>。XU 等<sup>[9]</sup>采用气相色谱法对陈酿过程中白酒香气成分变化进行了表征,发现有 13 种香气成分随着陈酿过程发生动态变化,并且多元统计分析可以很好地区分新酒和陈酿酒。范文来等<sup>[10]</sup>采用搅拌棒吸附萃取-气相色谱-质谱法定量分析酱油香型酒中的挥发性成分,经主成分分析发现随着陈酿年份的增长,样品表现出更为强烈的酱香味。掌握陈酿期间白酒香气成分变化规律有利于更好地调控白酒的生产周期及其感官品质,然而陈酿时间对浓香型白酒香气影响的研究较少。

本研究中 3 个年份浓香型白酒由宿迁市洋河镇名品酒业股份有限公司提供,通过分析挥发性化合物的差异以期揭示不同陈酿时间白酒整体香气的差异,为白酒的工艺改进和品质控制提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

PEGASUS BT 气相色谱-飞行时间质谱仪(美国 Leco 公司); Super Nose 电子鼻(上海瑞玢智能科技有限公司); DB-WAX 色谱柱[30 m×0.25 mm, 0.25 μm, 安捷伦科技(中国)有限公司]; Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane 固相微萃取头(50/30 μm DVB/CAR/PDMS Stableflex, 美国 Supelco 公司)。

浓香型白酒:本研究样品为浓香型白酒原酒,即未添加非白酒发酵产生的呈香、呈味物质,可作为白酒基酒和调味酒使用的白酒。于 4 °C 下恒温陶坛存储,陈酿时间分

别为 2、3、5 年,酒精度均为 62%,由宿迁市洋河镇名品酒业股份有限公司提供。

氯化钠(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司); 仲辛醇(色谱纯,上海阿拉丁有限公司); 乙醇(分析纯,北京伊诺凯科技有限公司); C7-C40 正构烷烃标准品(色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司); 实验用水均为超纯水。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 溶液配制

10%乙醇:量取 5 mL 乙醇于 50 mL 容量瓶中,用超纯水定容;

407.5 mg/L 仲辛醇内标溶液:移取 5 μL 仲辛醇标品,溶于 10 mL 10%乙醇。

#### 1.2.2 样品前处理

##### ①试样制备

取 10 mL 样品与 52 mL 超纯水相溶,获得乙醇浓度为 10%的白酒稀释液。

##### ②萃取

参考 SONG 等<sup>[11]</sup>的方法。首先向 20 mL 顶空萃取瓶中注入 5 mL 样品稀释液,加入 25 μL 内标溶液(407.5 mg/L)混匀,然后加氯化钠至饱和,使用带有聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)材料硅胶垫的金属螺口盖将顶空萃取瓶密封。将顶空萃取瓶放入 35 °C 恒温水浴中平衡 30 min,然后使用 DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头(50/30 μm, Stableflex, Supelco)进行顶空萃取 30 min。随即将萃取头插入 GC-TOFMS 进样口进行热解析及 GC-TOFMS 分析。每种样品各取 3 个平行样。

#### 1.2.3 GC-TOFMS 分析

参考 LI 等<sup>[12]</sup>的方法。将 SPME 萃取头插入 GC 进样口进行热解析及进样,进样口温度为 250 °C,进样时间为 5 min,以 3:1 的比例分流,采用氦气作为载气。选用 DB-WAX 色谱柱对各化合物进行分离,流速为 1 mL/min。柱箱初始温度为 40 °C,以 10 °C/min 升至 50 °C,保持 5 min,然后以 3 °C/min 升至 80 °C,最后以 5 °C/min 的速度升温至 230 °C 并再保持 10 min。质谱采集使用电子电离源,电离能 70 eV,离子源温度 230 °C,质量扫描范围  $m/z$  35~350。

使用以上条件分别对样品以及正构烷烃标准品进行 GC-TOFMS 分析。

#### 1.2.4 化合物的定性与定量分析

化合物首先通过 NIST 谱库确认,保留正反匹配度均大于 800 的挥发性成分,然后计算保留指数(retention index,

RI)并与文献中报道的 RI 进行对比确认, RI 计算公式如公式(1):

$$RI=100n+\frac{100(Rt_x-Rt_n)}{(Rt_{n+1}-Rt_n)} \quad (1)$$

其中  $Rt_x$  为待测化合物的保留时间,  $Rt_n$  和  $Rt_{n+1}$  分别是含  $n$  个和  $n+1$  个碳原子的饱和烷烃的保留时间。

采用内标法对样品中挥发性成分进行定量分析, 根据内标物峰面积与各组分峰面积之比定量各组分的相对浓度。

### 1.2.5 电子鼻分析

参考 XU 等<sup>[13]</sup>的方法。首先使用超纯水将 5 mL 白酒样品稀释至 500 mL, 然后取 10 mL 稀释液注入 100 mL 烧杯中, 用保鲜膜封口, 在常温下(25±2) °C 放置 30 min。之后使用针筒从样品烧杯中抽取 10 mL 顶空气体注入电子鼻进样口进行检测, 每种样品取 30 个平行样。在 2 次检测之间, 进行 1 次系统清洗, 直至信号峰回归基线。

## 1.3 数据处理

使用 IBM® SPSS 25 对进行方差分析以及线性判别分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 气相色谱-飞行时间质谱分析

在 3 个年份白酒样品中共检出 121 种化合物, 包括酯类 54 种、醇类 13 种、芳香化合物 22 种、醛酮类 15 种、酸类 4 种、呋喃类 5 种、含硫化合物 4 种和其他物质 4 种。其中 3 种样品中共有的化合物有 57 种, 包括酯类 30 种、醇类 6 种、醛酮类 8 种、酸类 3 种、呋喃类 1 种、芳香化合物 7 种、含硫化合物 2 种。

白酒样品中化合物组成随年份发生动态变化, 其趋

势如图 1 所示。其中, 酯类化合物、醛酮类化合物的种类随年份的增加变得更丰富; 醇类化合物、芳香类化合物的种数随样品年份的增加发生先增多后减少的变化; 而酸类化合物呈先减少后增加的变化趋势; 呋喃类化合物、含硫化合物以及一些其他类化合物的种类变化不明显。各年份样品中挥发性化合物相对浓度如表 1 所示。

在 3 个不同年份样品中, 酯类化合物种类随年份升高而变得丰富(图 1), 且酯类化合物总含量随年份升高总体呈现上升趋势( $P<0.01$ )(图 2a), 这与文献的结论一致, 即酯类物质的含量会随着陈酿时间的增加而上升<sup>[14]</sup>, 其原因是随着陈酿的进行, 酯化反应所生成的酯类化合物会变多。酯类化合物易挥发, 香气阈值较低, 因此对气味特征有显著的贡献, 是中国白酒的主体香气物质, 赋予白酒花香和果香的感官特征<sup>[2]</sup>。己酸乙酯是浓香型白酒的特征香气成分, 对浓香型白酒香气有着重要贡献, 可赋予白酒特殊的窖香<sup>[6]</sup>, 其含量随着年份升高而上升, 在 2 年陈样品中其含量为 0.729 mg/L, 在 3 年陈样品中其含量上升至 22.570 mg/L, 而在 5 年陈样品与 3 年陈样品中其含量无显著差异( $P=0.108$ )。在 XU 等<sup>[9]</sup>的研究中, 随着陈酿时间的增加, 己酸乙酯的含量将不会发生改变(陈酿 3 年和 5 年相比), 与本研究中的结果一致。丁酸乙酯和辛酸乙酯呈现果香、苹果香, 具有较高的气味活性值, 是浓香型白酒中的重要酯类成分<sup>[5]</sup>。3 年陈样品中丁酸乙酯的含量显著高于 2 年陈样品( $P=0.019$ ), 而在 5 年陈样品与 3 年陈样品中其含量无显著差异( $P=0.516$ )。辛酸乙酯的含量则随年份升高总体呈上升趋势, 这是由于在陈酿阶段酸和醇发生酯化反应导致酯类化合物的增加<sup>[15]</sup>。此外, 样品中值得关注的酯类物质还有棕榈酸乙酯和亚油酸乙酯, 这 2 种物质具有较高沸点, 且是形成酒体溶胶胶核的重要物质, 胶核吸引其他微量香

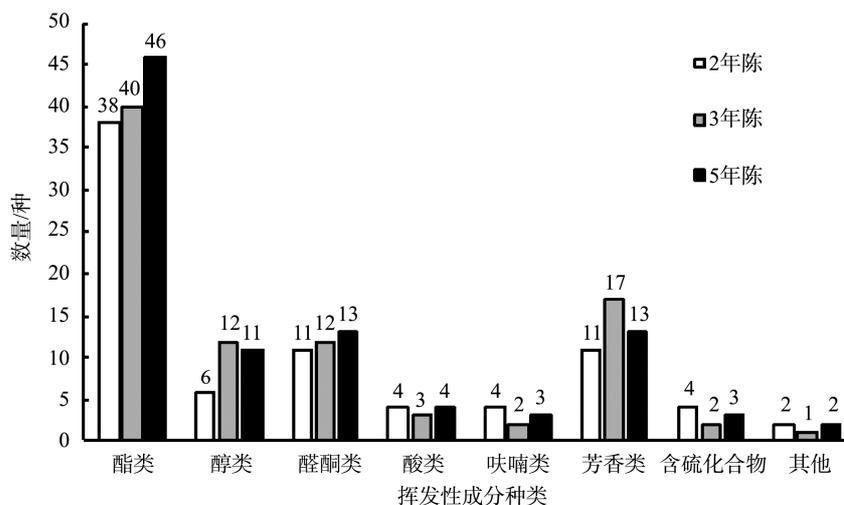


图 1 3 个年份白酒中挥发性化合物种类变化

Fig.1 Category changes of volatile compounds in the Baijiu of 3 different aging years

表1 3种年份白酒中挥发性成分相对浓度  
Table 1 Relative concentrations of volatile compounds in the Baijiu of 3 different aging years

序号	名称	鉴定依据	相对浓度/(mg/L)		
			2年陈	3年陈	5年陈
酯类					
1	甲酸乙酯	MS, RI	0.020±0.001 <sup>b</sup>	0.011±0.0001 <sup>c</sup>	0.039±0.002 <sup>a</sup>
2	乙酸乙酯	MS, RI	13.417±0.37 <sup>a</sup>	11.422±0.081 <sup>b</sup>	10.886±0.729 <sup>b</sup>
3	丙酸乙酯	MS, RI	0.525±0.019 <sup>b</sup>	0.388±0.001 <sup>c</sup>	1.546±0.003 <sup>a</sup>
4	异丁酸乙酯	MS, RI	0.831±0.035 <sup>b</sup>	0.278±0.001 <sup>c</sup>	1.529±0.006 <sup>a</sup>
5	乙酸丙酯	MS, RI	0.363±0.011 <sup>b</sup>	0.274±0.001 <sup>c</sup>	0.928±0.015 <sup>a</sup>
6	乙酸仲丁酯	MS, RI	0.313±0.004 <sup>a</sup>	0.238±0.016 <sup>b</sup>	0.316±0.004 <sup>a</sup>
7	乙酸异丁酯	MS, RI	0.249±0.006 <sup>c</sup>	0.288±0.001 <sup>b</sup>	0.571±0.006 <sup>a</sup>
8	丁酸乙酯	MS, RI	3.647±1.974 <sup>b</sup>	10.870±0.036 <sup>a</sup>	11.516±0.402 <sup>a</sup>
9	丙酸正丙酯	MS, RI	ND	ND	0.157±0.002
10	2-甲基丁酸乙酯	MS, RI	0.321±0.317 <sup>a</sup>	0.464±0.003 <sup>a</sup>	0.530±0.006 <sup>a</sup>
11	异戊酸乙酯	MS, RI	0.288±0.013 <sup>b</sup>	0.540±0.001 <sup>a</sup>	0.553±0.013 <sup>a</sup>
12	乙酸丁酯	MS, RI	2.490±0.059 <sup>ab</sup>	1.865±0.044 <sup>b</sup>	2.623±0.035 <sup>a</sup>
13	乙酸异戊酯	MS, RI	ND	ND	5.463±0.401
14	戊酸乙酯	MS, RI	11.805±0.354 <sup>a</sup>	10.567±0.071 <sup>a</sup>	8.774±1.414 <sup>a</sup>
15	丁酸异丁酯	MS, RI	ND	0.222±0.001 <sup>a</sup>	0.119±0.072 <sup>a</sup>
16	乙酸戊酯	MS, RI	0.384±0.011 <sup>a</sup>	0.318±0.027 <sup>a</sup>	0.321±0.071 <sup>a</sup>
17	己酸甲酯	MS, RI	1.066±0.033 <sup>b</sup>	0.739±0.122 <sup>c</sup>	1.401±0.096 <sup>a</sup>
18	己酸乙酯	MS, RI	0.729±1.123 <sup>b</sup>	22.570±0.061 <sup>a</sup>	24.350±1.396 <sup>a</sup>
19	丁酸异戊酯	MS, RI	ND	0.127±0.004	ND
20	乙酸己酯	MS, RI	0.642±0.025 <sup>b</sup>	0.442±0.017 <sup>c</sup>	0.761±0.015 <sup>a</sup>
21	5-甲基己酸乙酯	MS	0.027±0.001 <sup>c</sup>	0.034±0.001 <sup>b</sup>	0.049±0.0004 <sup>a</sup>
22	3-己烯酸乙酯	MS, RI	ND	ND	0.017±0.005
23	戊酸丁酯	MS, RI	0.056±0.002 <sup>b</sup>	0.250±0.012 <sup>a</sup>	0.139±0.043 <sup>b</sup>
24	己酸丙酯	MS, RI	0.702±0.027 <sup>b</sup>	3.646±0.181 <sup>ab</sup>	3.267±1.009 <sup>a</sup>
25	庚酸乙酯	MS, RI	5.868±0.198 <sup>b</sup>	ND	24.974±0.134 <sup>a</sup>
26	乳酸乙酯	MS, RI	3.115±0.095	ND	ND
27	2-己烯酸乙酯	MS, RI	0.040±0.001	ND	ND
28	己酸异丁酯	MS, RI	0.244±0.005 <sup>c</sup>	2.800±0.091 <sup>a</sup>	2.107±0.053 <sup>b</sup>
29	己酸烯丙酯	MS, RI	0.014±0.001 <sup>b</sup>	0.077±0.003 <sup>a</sup>	ND
30	乙酸庚酯	MS, RI	ND	0.092±0.003 <sup>b</sup>	0.116±0.002 <sup>a</sup>
31	己酸丁酯	MS, RI	ND	11.399±0.326	ND
32	丁酸己酯	MS, RI	2.181±0.059 <sup>c</sup>	3.416±0.101 <sup>a</sup>	2.645±0.065 <sup>b</sup>
33	己酸戊酯	MS, RI	ND	ND	2.395±0.017
34	辛酸乙酯	MS, RI	27.807±0.532 <sup>c</sup>	32.509±0.148 <sup>b</sup>	39.578±0.742 <sup>a</sup>

表 1(续)

序号	名称	鉴定依据	相对浓度/(mg/L)		
			2 年陈	3 年陈	5 年陈
35	己酸异戊酯	MS, RI	ND	ND	9.353±0.010
36	辛酸丙酯	MS, RI	0.338±0.016 <sup>a</sup>	0.279±0.015 <sup>b</sup>	0.380±0.006 <sup>a</sup>
37	壬酸乙酯	MS, RI	1.084±0.067 <sup>b</sup>	ND	2.278±0.03 <sup>a</sup>
38	DL-2-羟基-4-甲基戊酸乙酯	MS, RI	1.528±0.037 <sup>a</sup>	ND	1.418±0.115 <sup>a</sup>
39	7-辛烯酸乙酯	MS, RI	ND	0.035±0.001	ND
40	辛酸异丁酯	MS, RI	0.062±0.005 <sup>b</sup>	0.088±0.004 <sup>a</sup>	0.111±0.002 <sup>b</sup>
41	庚酸-3-甲丁酯	MS, RI	ND	0.281±0.009 <sup>b</sup>	0.390±0.005 <sup>a</sup>
42	乳酸异戊酯	MS, RI	0.515±0.009 <sup>b</sup>	0.268±0.011 <sup>a</sup>	0.509±0.031 <sup>b</sup>
43	丙二酸二乙酯	MS, RI	ND	ND	0.010±0.0005
44	3-壬烯酸乙酯	MS	0.037±0.002 <sup>c</sup>	0.054±0.003 <sup>b</sup>	0.080±0.002 <sup>a</sup>
45	己酸己酯	MS, RI	8.043±0.381 <sup>b</sup>	12.356±0.303 <sup>a</sup>	9.204±0.096 <sup>b</sup>
46	辛酸正丁酯	MS, RI	0.835±0.062	ND	ND
47	癸酸乙酯	MS, RI	1.768±0.160 <sup>b</sup>	3.041±0.11 <sup>a</sup>	3.087±0.051 <sup>a</sup>
48	辛酸异戊酯	MS, RI	ND	0.361±0.013	ND
49	丁二酸二乙酯	MS, RI	0.610±0.019 <sup>a</sup>	0.462±0.012 <sup>b</sup>	0.526±0.024 <sup>ab</sup>
50	十一酸乙酯	MS, RI	ND	0.041±0.001 <sup>a</sup>	0.043±0.002 <sup>a</sup>
51	辛酸己酯	MS, RI	0.038±0.005 <sup>b</sup>	ND	0.167±0.004 <sup>a</sup>
52	十四酸乙酯	MS, RI	ND	0.118±0.008 <sup>b</sup>	0.214±0.006 <sup>a</sup>
53	棕榈酸乙酯	MS, RI	0.049±0.002 <sup>c</sup>	0.168±0.020 <sup>b</sup>	0.269±0.004 <sup>a</sup>
54	亚油酸乙酯	MS, RI	ND	ND	0.003±0.0001
醇类					
55	仲丁醇	MS, RI	ND	0.605±0.001 <sup>b</sup>	2.118±0.052 <sup>a</sup>
56	异丁醇	MS, RI	0.805±0.030 <sup>c</sup>	1.062±0.046 <sup>b</sup>	1.776±0.052 <sup>a</sup>
57	正丁醇	MS, RI	3.718±0.122 <sup>a</sup>	0.268±0.796 <sup>b</sup>	3.88±0.087 <sup>a</sup>
58	异戊醇	MS, RI	5.158±0.281 <sup>b</sup>	4.995±0.013 <sup>b</sup>	7.765±0.190 <sup>a</sup>
59	2-己醇	MS, RI	ND	0.198±0.001 <sup>b</sup>	0.246±0.010 <sup>a</sup>
60	2-庚醇	MS, RI	0.108±0.004 <sup>c</sup>	0.464±0.031 <sup>a</sup>	0.336±0.011 <sup>b</sup>
61	正己醇	MS, RI	3.800±0.085 <sup>b</sup>	10.525±0.248 <sup>a</sup>	10.856±0.427 <sup>a</sup>
62	3-辛醇	MS, RI	ND	0.048±0.002 <sup>a</sup>	0.055±0.002 <sup>a</sup>
63	2-壬基醇	MS, RI	ND	0.197±0.011 <sup>a</sup>	0.217±0.009 <sup>a</sup>
64	正辛醇	MS, RI	0.852±0.017 <sup>b</sup>	1.009±0.056 <sup>a</sup>	0.821±0.033 <sup>b</sup>
65	1-壬醇	MS, RI	ND	ND	0.369±0.010
66	顺-3-壬烯-1-醇	MS, RI	ND	0.033±0.001	ND
67	顺-4-癸烯-1-醇	MS, RI	ND	0.026±0.001	ND

表1(续)

序号	名称	鉴定依据	相对浓度/(mg/L)		
			2年陈	3年陈	5年陈
醛酮类					
68	乙醛	MS	0.050±0.001 <sup>c</sup>	0.074±0.0003 <sup>b</sup>	0.179±0.007 <sup>a</sup>
69	异丁醛	MS, RI	0.117±0.003 <sup>b</sup>	0.039±0.0004 <sup>c</sup>	0.214±0.004 <sup>a</sup>
70	丁醛	MS, RI	0.001±0.0002 <sup>a</sup>	0.001±0.00001 <sup>a</sup>	ND
71	2-甲基丁醛	MS, RI	0.204±0.005 <sup>b</sup>	ND	0.435±0.009 <sup>a</sup>
72	异戊醛	MS, RI	0.785±0.028 <sup>c</sup>	0.905±0.004 <sup>b</sup>	2.489±0.036 <sup>a</sup>
73	2-戊酮	MS, RI	0.362±0.010 <sup>c</sup>	0.267±0.001 <sup>b</sup>	0.409±0.005 <sup>a</sup>
74	2-庚酮	MS, RI	0.442±0.014 <sup>b</sup>	0.386±0.001 <sup>b</sup>	0.577±0.024 <sup>a</sup>
75	仲辛酮	MS, RI	0.037±0.001 <sup>a</sup>	0.025±0.001 <sup>b</sup>	0.024±0.0004 <sup>b</sup>
76	壬醛	MS, RI	0.097±0.001 <sup>b</sup>	0.329±0.022 <sup>a</sup>	0.293±0.006 <sup>a</sup>
77	反-2-壬醛	MS, RI	ND	ND	0.356±0.008
78	甲基壬基甲酮	MS, RI	0.044±1.351 <sup>a</sup>	0.207±0.004 <sup>a</sup>	0.374±0.029 <sup>a</sup>
79	2-壬烯-4-酮	MS	ND	0.077±0.005	ND
80	2-十一烯醛	MS, RI	ND	0.017±0.001 <sup>b</sup>	0.024±0.001 <sup>a</sup>
81	反-2,4-癸二烯醛	MS, RI	ND	0.300±0.021 <sup>b</sup>	0.588±0.027 <sup>a</sup>
82	大马士酮	MS, RI	0.065±0.004 <sup>b</sup>	ND	0.148±0.004 <sup>a</sup>
酸类					
83	正戊酸	MS, RI	0.366±0.006 <sup>ab</sup>	0.305±0.007 <sup>b</sup>	0.408±0.030 <sup>a</sup>
84	庚酸	MS, RI	0.265±0.012 <sup>b</sup>	ND	0.496±0.031 <sup>a</sup>
85	己酸	MS, RI	32.059±10.687 <sup>a</sup>	25.205±1.423 <sup>b</sup>	24.457±0.120 <sup>b</sup>
86	辛酸	MS, RI	10.961±0.574 <sup>b</sup>	5.031±0.258 <sup>c</sup>	17.651±0.998 <sup>a</sup>
呋喃类					
87	呋喃	MS, RI	ND	ND	0.001±0.0002
88	2-甲基呋喃	MS, RI	0.002±0.0002 <sup>b</sup>	ND	0.003±0.0001 <sup>a</sup>
89	糠醛	MS, RI	0.382±0.003 <sup>a</sup>	0.351±0.004 <sup>b</sup>	ND
90	丁酸糠酯	MS, RI	0.047±0.001	ND	ND
91	己酸糠酯	MS, RI	0.289±0.027 <sup>b</sup>	0.356±0.013 <sup>b</sup>	0.650±0.019 <sup>a</sup>
芳香类					
92	苯甲醛	MS, RI	ND	0.237±0.001	ND
93	苯乙醛	MS, RI	0.662±0.018 <sup>b</sup>	ND	1.447±0.042 <sup>a</sup>
94	苯乙酮	MS, RI	0.037±0.002 <sup>b</sup>	ND	0.369±0.010 <sup>a</sup>
95	苯甲酸乙酯	MS	ND	0.532±0.016	ND
96	苯乙酸乙酯	MS, RI	6.399±0.132 <sup>a</sup>	5.251±0.176 <sup>c</sup>	5.878±0.147 <sup>b</sup>
97	苯甲酸异丁酯	MS, RI	ND	0.037±0.002 <sup>b</sup>	0.069±0.001 <sup>a</sup>
98	乙酸苯乙酯	MS, RI	0.860±0.021 <sup>c</sup>	0.516±0.017 <sup>b</sup>	1.451±0.038 <sup>a</sup>
99	3-苯丙酸乙酯	MS, RI	3.009±0.194 <sup>c</sup>	4.236±0.147 <sup>b</sup>	5.507±0.105 <sup>a</sup>

表 1(续)

序号	名称	鉴定依据	相对浓度/(mg/L)		
			2 年陈	3 年陈	5 年陈
100	苯乙醇	MS, RI	0.241±0.008 <sup>b</sup>	0.141±0.001 <sup>c</sup>	0.371±0.017 <sup>a</sup>
101	2-甲氧基-4-甲基苯酚	MS, RI	0.027±0.001 <sup>a</sup>	0.029±0.001 <sup>a</sup>	0.016±0.0006 <sup>b</sup>
102	异丁酸苯乙酯	MS, RI	ND	0.152±0.006	ND
103	苯甲酸正戊酯	MS	ND	0.01±0.001	ND
104	丁酸苯乙酯	MS, RI	ND	ND	0.203±0.007
105	异丙基 3-苯基丙酸酯	MS	ND	ND	0.032±0.001
106	苯酚	MS, RI	0.039±0.0003 <sup>a</sup>	ND	0.034±0.002 <sup>b</sup>
107	4-乙基-2-甲氧基苯酚	MS, RI	0.071±0.001 <sup>a</sup>	0.068±0.003 <sup>a</sup>	0.038±0.001 <sup>b</sup>
108	2-甲基丁酸-2-苯乙酯	MS, RI	ND	0.027±0.001	ND
109	己酸-2-苯乙酯	MS, RI	0.022±0.003 <sup>a</sup>	0.033±0.067 <sup>a</sup>	ND
110	4-乙基苯酚	MS, RI	0.069±0.002 <sup>a</sup>	0.026±0.0001 <sup>b</sup>	ND
111	百里酚	MS, RI	ND	0.001±0.0001	ND
112	胡椒环	MS	ND	ND	0.003±0.0003
113	萘	MS, RI	ND	0.282±0.009 <sup>b</sup>	0.946±0.011 <sup>a</sup>
含硫化物					
114	甲基硫醇	MS	0.004±0.0003 <sup>a</sup>	0.004±0.0003 <sup>a</sup>	0.003±0.0003 <sup>b</sup>
115	二甲基三硫	MS, RI	0.043±0.001	ND	ND
116	3-甲硫基丙酸乙酯	MS, RI	0.084±0.003 <sup>a</sup>	ND	0.073±0.002 <sup>b</sup>
117	二甲基二硫	MS, RI	0.039±0.0005 <sup>b</sup>	0.043±0.001 <sup>b</sup>	0.155±0.003 <sup>a</sup>
其他					
118	二乙氧基甲烷	MS	ND	ND	0.023±0.001
119	1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷	MS, RI	ND	ND	0.931±0.001
120	2,3,5-三甲基吡嗪	MS, RI	0.010±0.0004	ND	ND
121	2,3,5,6-四甲基吡嗪	MS, RI	0.027±0.001 <sup>a</sup>	0.012±0.0003 <sup>b</sup>	ND

注: 相对浓度是根据内标法对各挥发性成分进行定量计算得到的浓度; ND 表示未检出; 不同字母表示对应化合物的相对浓度有显著性差异( $P<0.05$ )。

气成分形成大分子基团, 对于白酒定香及后味形成具有重要意义<sup>[4]</sup>。由表 1 可知, 棕榈酸乙酯的相对浓度随年份增加呈上升趋势( $P<0.01$ ), 亚油酸乙酯只在 5 年陈样品中检出, 可能是由陈酿过程中发生的酯化反应所产生, 且这 2 种化合物具有沸点高、难挥发的特点, 从而得以累积<sup>[15]</sup>。丁酸乙酯、辛酸乙酯和棕榈酸乙酯是白酒中重要成分, 在 XU 等的研究中这些酯类物质并不随陈酿时间的增加而发生显著变化<sup>[9]</sup>, 这与本研究中的结果不一致, 原因可能是白酒的原料、酿造工艺及窖藏条件的不同, 最终导致了这些酯类物质的含量不同。

3 个年份样品中, 醇类化合物的总含量随年份增长而

呈显著上升趋势( $P<0.001$ , 图 2a), 与黄琴等<sup>[16]</sup>的研究结果一致。3 个年份样品检出的醇类化合物中, 高级醇( $C>6$ )的含量十分丰富, 主要有 3-辛醇、2-壬基醇、1-壬醇、正辛醇等, 其总含量随陈酿时间的增加呈上升趋势( $P<0.001$ )。原因是高级醇的挥发性较差, 随着乙醇和水的挥发, 一些高级醇会被浓缩<sup>[17]</sup>。正己醇作为浓香型白酒中的重要香气化合物, 贡献花香及绿香<sup>[5]</sup>。相较 2 年陈样品(3.800 mg/L), 正己醇在 3 年和 5 年陈样品中相对浓度显著升高( $P<0.001$ ), 分别达到了 10.525 和 10.856 mg/L, 而其在 3 年陈样品和 5 年陈样品间的含量没有显著变化( $P=0.84$ )。异戊醇在 5 年陈样品中浓度最高(7.765 mg/L), 而在 2 年陈及 3 年陈样品

中含量分别为 5.158 和 4.995 mg/L, 均显著低于 5 年陈样品 ( $P<0.01$ )。据文献报道, 异戊醇是白酒中主要的醇类物质, 其含量会随着酿造时间的增加而升高<sup>[15]</sup>, 这与本研究的结果一致。由于高级醇在白酒中不仅呈现香气, 并且是醇甜和助香的主要物质来源, 因此随陈酿年份延长, 高级醇的累积可使酒体饱满醇厚<sup>[18]</sup>。

醛酮类化合物使白酒的香气飘逸<sup>[19]</sup>, 这些物质主要由发酵过程中的微生物代谢产生, 也可以由陈酿过程中醇类化合物的光氧化降解、热氧化降解或空气氧化产生<sup>[20]</sup>。从图 2b 中可以看出 3 个年份样品中醛酮类化合物的含量随陈酿时间的增加呈上升趋势, 这可能是由于白酒中的醇类物质氧化所致<sup>[7]</sup>。其中, 乙醛可以烘托香气, 协调口感, 在浓香型白酒香气的协调中发挥重要作用<sup>[6]</sup>, 如表 1 所示, 乙醛含量随年份延长呈上升趋势 ( $P<0.001$ )。乙醛在 XU 等<sup>[9]</sup>的研究中也有所发现, 其结果显示乙醛在 2 年及 3 年陈酿的样品中没有显著变化, 但在 5 年陈酿样品中有所下降, 这与本研究结果不同, 其原因可能是白酒的种类以及加工工艺的差异导致了不同。

在 3 个年份样品中酸类化合物的整体含量较高, 仅次于酯类化合物。本研究中共鉴定出 4 种酸类化合物, 其中相较 3 年陈样品, 5 年陈样品中的正戊酸 ( $P=0.048$ )、庚酸 ( $P<0.001$ ) 以及辛酸 ( $P<0.001$ ) 的含量均有所上升 (表 1), 这可能是由于酯类水解或者醛酮类物质氧化产生相应的酸造成的<sup>[21]</sup>。然而, 3 年陈样品中的己酸含量显著低于 2 年陈样品 ( $P=0.03$ ), 5 年陈样品与 3 年陈样品中己酸含量无显著差异 ( $P=1.000$ ), 同时己酸酯的含量随年份升高呈上升趋势 ( $P<0.001$ ), 这说明己酸含量的降低可能是发生酯化反应生成相应的酯造成的, 这些己酸脂类物质在酒体中的累计也为长陈酿年份样品赋予了更为醇厚的窖香。酸类物质自身对白酒香气的贡献主要体现在口感方面<sup>[2]</sup>, 这类物质可使酒液变得细腻绵柔<sup>[22]</sup>。

呋喃类物质产生于高温下的碳水化合物分解以及美拉德反应中的糖类脱水, 被认为是白酒发酵和陈酿过程中老化的标志<sup>[23]</sup>。如表 1 所示, 在 3 个年份样品中测得的呋喃类物质共 5 种, 它们的含量在 3 个年份样品间均发生了显著变化 ( $P<0.05$ )。其中, 呋喃只在 5 年陈样品中被检出, 含量为 0.001 mg/L, 2-甲基呋喃、己酸糠酯在 5 年陈样品中含量最高, 分别为 0.003 和 0.650 mg/L。呋喃类化合物在酱香型白酒中含量较为丰富, 是酱香型白酒的重要呈香物质和特征化合物<sup>[24]</sup>, 但其对浓香型白酒香气的贡献还有待深入研究。

芳香类化合物是白酒中重要的香气化合物, 主要由酿酒原料中单宁、木质素、香草醛等经微生物发酵获得, 或是在制曲过程中产生的中间产物在发酵过程中相互间进行转化产生<sup>[25]</sup>, 这类物质在白酒中主要呈现花香、果香。由图 2a 可知, 相较于酯类物质, 芳香类化合物总含量较小, 但此类物质的香气阈值较低、沸点高、难挥发<sup>[2]</sup>, 因此对

白酒的香气有着重要影响。如表 1 所示, 在 3 个年份白酒样品中检测到的 22 种芳香类化合物中, 苯乙酸乙酯和 3-苯丙酸乙酯的相对浓度最高。其中苯乙酸乙酯被认为是白酒中的一种重要香气化合物<sup>[26]</sup>, 呈现出玫瑰香、蜂蜜香<sup>[27]</sup>。3-苯丙酸乙酯含量在 3 个年份样品中呈随陈酿年份增长而上升的趋势 ( $P<0.001$ ), 在白酒中呈现枣香<sup>[28]</sup>、甜香、水果香<sup>[29]</sup>。因此, 苯乙酸乙酯和 3-苯丙酸乙酯可能在白酒陈酿过程中为酒体香气丰富度产生贡献。

样品中检出的含硫化合物相对浓度相较其他种类化合物较低。二甲基二硫、二甲基三硫是白酒中重要的含硫化合物, 主要呈现卷心菜味<sup>[11]</sup>。二甲基二硫的相对浓度在 3 种酒中有显著差异 ( $P<0.01$ ), 且 5 年陈样品中该化合物浓度最高。二甲基三硫仅在 2 年陈样品中被检出。含硫化合物的感官阈值极低, 因此它们在很低的浓度区间内的变化会影响 3 个年份样品间各自香气的形成<sup>[29]</sup>。

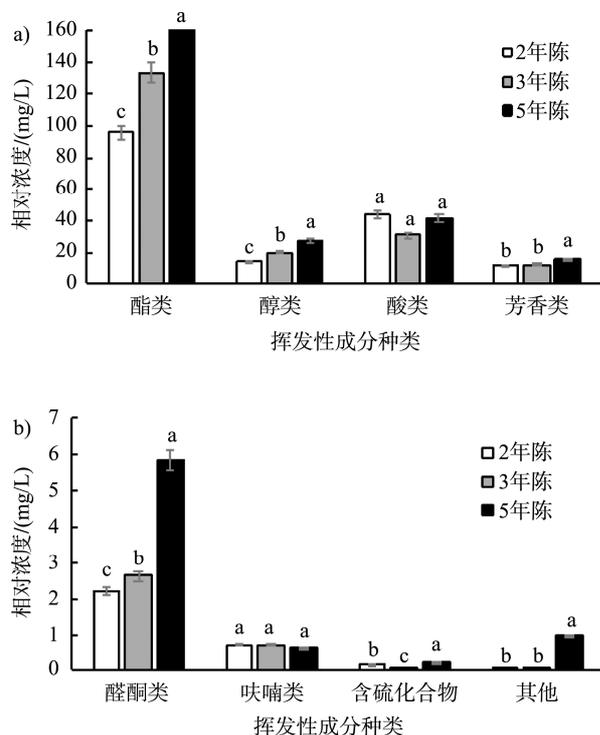
样品中共检出 2 种缩醛类化合物, 即二乙氧基甲烷和 1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷。其中, 1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷具有水果香<sup>[27]</sup>, 有研究表明这种化合物同时存在于浓香型及兼香型白酒中, 其在浓香型白酒中的香气强度远高于兼香型白酒, 被认为是赋予浓香型白酒特征性浓郁香气的一种重要化合物<sup>[29]</sup>。在本研究中, 1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷在 5 年陈样品中能被检出, 但是在 2 年陈与 3 年陈样品中未被发现。因此, 可以认为当白酒陈酿年份超过 5 年时, 1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷可能为白酒赋予更加浓厚的香气, 为白酒提供接近浓香型白酒的特征。

吡嗪类化合物被认为是白酒中类坚果和焙烤香气的重要来源<sup>[29]</sup>。本研究中共检出 2 种吡嗪类化合物, 其中 2,3,5-三甲基吡嗪只在 2 年陈样品中发现, 而 2,3,5,6-四甲基吡嗪在 2 年陈以及 3 年陈样品中发现, 且浓度随陈酿时间增长而降低 ( $P=0.004$ )。由此可见, 随着白酒陈酿年份的增长, 白酒中的焙烤香气会逐渐下降。

由以上可知, 随着陈酿年份的增加, 酯类、醇类、芳香类等化合物以及一些特征化合物如 1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷等的含量显著增加, 这些化合物的累积可能会对白酒香气有重大影响。该实验结果为白酒香气分析奠定基础, 后续研究可以针对特定化合物变化对白酒感官香气影响进行进一步探索。

## 2.2 电子鼻检测结果

本研究使用电子鼻对 3 种陈酿年份样品的整体香气轮廓进行了分析, 从而进一步探究陈酿时间对于白酒整体香气的影响。本研究所得电子鼻响应信号采用线性判别分析法, 基于费舍尔线性判别函数, 推导出可以使组内方差最小化以及组间方差最大化的判别方程<sup>[30]</sup>, 即找出判别不同组别间的差异的最佳投影方向, 以此获得 3 种样品之间可视化的香气差异图谱 (图 3)。



注: a) 脂类、醇类、酸类以及芳香类化合物; b) 醛酮类、呋喃类以及含硫化化合物; 不同字母表示同类化合物相对浓度有显著性差异( $P < 0.05$ )。

图2 3个年份白酒所含各类挥发性成分的相对浓度( $n=3$ )

Fig.2 Relative concentrations of different categories of volatile compounds in the Baijiu of 3 different aging years( $n=3$ )

3个年份白酒样品电子鼻检测数据经线性判别分析,典则判别函数1的贡献率为72.8%,典则判别函数2的贡献率为27.2%,累计贡献率为100%,包含了样品全部的信息,因此选取前2个典则判别函数绘制散点图。与此同时,因函数1涵盖了72.8%的信息,因此结果主要以函数1为主。3组样品的数据点分别分布在3块区域,其中5年陈样品数据点集中在左侧区域,在典则判别函数1上与其他2种样品分离,由此说明5年陈样品的香气特征与2年陈样品以及3年陈样品差异明显。而2年陈样品和3年陈样品的数据点典则虽然分别分布在函数1右侧区域的上部和下部,但由于典则判别函数2只包含了27.2%的样品信息,因此2年陈样品与3年陈样品间香气特征差异不大。这发现与XU等<sup>[9]</sup>的研究结果一致。XU等<sup>[9]</sup>通过聚类分析发现,2年、3年和4年陈酿样品被归为一组,即三者差异并不大,但5年陈酿样品则被归为另外一组,即5年陈酿样品的香气有显著差异。

对于白酒的风味研究往往需要依靠专业品酒师的感官评定并结合复杂的化学检测,操作繁琐耗时且对于感官员的专业素质要求较高。电子鼻作为一种新颖的仿生嗅觉感应设备,可以通过传感器快速获取样品挥发性成分组成的整体信息,其结合化学分析方法可以简化并且加快白酒

风味研究的整体流程。目前,电子鼻技术结合多元统计分析在白酒的分类及品质检测等领域已经有了较好的应用<sup>[31-32]</sup>。

本研究使用电子鼻技术结合GC-TOFMS对不同陈酿年份的浓香型白酒香气轮廓进行了比较分析。虽然2年陈样品与3年陈样品中挥发性物质的含量有一定的差异,但这2种样品在整体香气上的差异并不大,而随着陈酿时间的延长,在5年陈样品中香气化合物组成的动态变化对白酒的整体香气造成了显著影响。如辛酸乙酯、异戊醇、乙醛及3-苯丙酸乙酯等重要香气化合物的含量随陈酿的进行而升高,使得白酒的整体香气更为柔和、醇厚、香气绵长。由此结果可知,电子鼻技术可以快速高效地检测到由陈酿时间变化给白酒带来的香气轮廓差异。

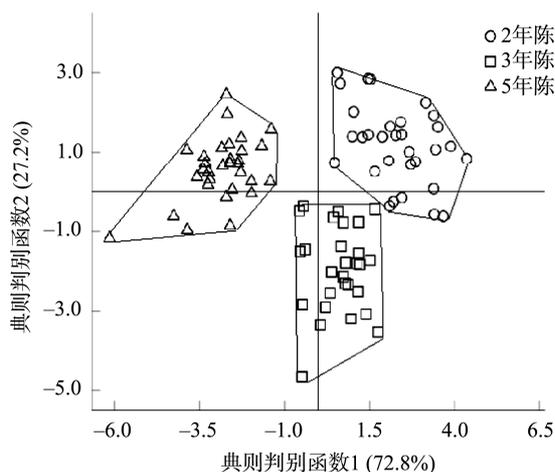


图3 3个年份白酒样品的线性判别分析

Fig.3 Linear discriminant analysis plots for the Baijiu of 3 different aging years

### 3 结论

陈酿是改善白酒风味品质的重要工序,白酒中挥发性成分会随年份的变化而增减,从而对白酒风味有重要影响。本研究白酒样品中酯类、醇类、芳香类化合物的总浓度均随年份升高而升高。酯类化合物为白酒提供清新的花香、果香并为白酒的留香和后味的形成奠定基础<sup>[19]</sup>。醇类物质中的高级醇含量的升高使酒液更为醇甜、香浓,口感醇厚<sup>[21]</sup>。而芳香类化合物感官阈值较低,香气浓郁,是影响白酒香气轮廓的重要化合物,可为白酒增添更为丰富的香气特征。可见,陈酿后的白酒香气将变得更为丰富,口感醇厚,感官品质更佳。

在使用GC-TOFMS对3种年份陈酿样品的挥发性物质的分析中可知,样品中的香气化合物会随着陈酿年份的增长而增加。然而,仅借助GC-TOFMS分析并不能快速判别3种样品的香气轮廓差异,因此,本研究通过电子鼻技

术检测3个年份样品整体香气轮廓的差异,使用LDA对电子鼻检测数据进行统计分析。比较发现,5年陈样品的香气特征与2年陈样品及3年陈样品间有着明显区别,而2年陈和3年陈样品间香气轮廓差异不大。由此证明了随着陈酿的进行,白酒中香气成分发生着动态变化,白酒香气轮廓随之改变,酒液随年份的升高变得更为柔和、醇厚、香气绵长。

本研究聚焦于香气物质整体变化的对比以及整体香气轮廓的分析,可初步确定浓香型白酒香气物质的组成随陈酿时间的延长的整体发展趋势。而进一步的研究可以结合嗅闻仪及人工感官来确定陈酿过程对各种气味活性化合物的影响,最终解析由轮廓到细节的陈酿过程中的香气变化规律。

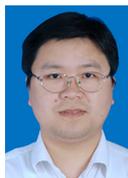
### 参考文献

- [1] 张卫卫, 刘建学, 韩四海, 等. 白酒基酒典型风味物质含量的测定方法与差异性研究[J]. 食品科学, 2015, 36(24): 122-126.  
ZHANG WW, LIU JX, HAN SH, *et al.* Determination and comparison of the contents of typical flavor substances in base liquor of Dugang, a Chinese liquor [J]. Food Sci, 2015, 36(24): 122-126.
- [2] 马宇, 黄永光. 清酱香型白酒挥发性风味组分及香气特征研究[J]. 食品科学, 2018, 40(20): 1-14.  
MA Y, HUANG YG. Volatile components and aroma characteristics of Fen-Maotai-Flavored liquor [J]. Food Sci, 2018, 40(20): 1-14.
- [3] JIN G, ZHU Y, XU Y. Mystery behind Chinese liquor fermentation [J]. Trends Food Sci Technol, 2, 63: 18-28.
- [4] 汤道文, 谢玉球, 朱法余, 等. 白酒中的微量成分及与白酒风味技术发展的关系[J]. 酿酒科技, 2010, (5): 78-81.  
TANG DW, XIE YQ, ZHU FY, *et al.* Relations between microconstituents in liquor and the development of liquor flavor techniques [J]. Liquor-Making Sci Technol, 2010, (5): 78-81.
- [5] FAN WL, QIAN MC. Identification of aroma compounds in Chinese "Yanghe Daqu" liquor by normal phase chromatography fractionation followed by gas chromatography olfactometry [J]. Flavour Frag J, 2006, 21(2): 333-342.
- [6] 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 TQ, *et al.* Research progress about flavor substances of strong flavour Chinese spirits [J]. Liquor Making, 2019, 46(1): 29-32.
- [7] 熊子书. 中国白酒贮存老熟的研究[J]. 酿酒科技, 2000, (3): 27-29, 34.  
XIONG ZS. Investigation on aging of stored liquor [J]. Liquor-Making Sci Technol, 2000, (3): 27-29, 34.
- [8] 李阿敏, 王孝荣, 蒋和体. 猕猴桃白酒陈酿期间香气成分变化分析[J]. 食品工业科技, 2015, 36(9): 281-286, 291.  
LI AM, WANG XR, JIANG HT. Research of the change of the aroma components in the kiwi spirit during aging [J]. Sci Technol Food Ind, 2015, 36(9): 281-286, 291.
- [9] XU ML, YU Y, RAMASWAMY HS, *et al.* Characterization of Chinese liquor aroma components during aging process and liquor age discrimination using gas chromatography combined with multivariable statistics [J]. Sci Rep, 2017: 7.
- [10] FAN WL, SHEN HY, XU Y. Quantification of volatile compounds in Chinese soy sauce aroma type liquor by stir bar sorptive extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Sci Food Agric, 2011, 91(7): 1187-1198.
- [11] SONG X, ZHU L, WANG X, *et al.* Characterization of key aroma-active sulfur-containing compounds in Chinese Laobaigan Baijiu by gas chromatography-olfactometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with sulfur chemiluminescence detection [J]. Food Chem, 2019, 297, (1): 124959.1-124959.8.
- [12] LI HH, QIN D, WU ZY, *et al.* Characterization of key aroma compounds in Chinese Guojing sesame-flavor Baijiu by means of molecular sensory science [J]. Food Chem, 2019, 284: 100-107.
- [13] XU ML, ZHU SM, RAMASWAMY HS, *et al.* Effect of high pressure treatment and short term storage on changes in main volatile compounds of Chinese liquor [J]. Sci Rep, 2017, 7(1): 1-8.
- [14] ZHU SM, XU ML, RAMASWAMY HS, *et al.* Effect of high pressure treatment on the aging characteristics of Chinese liquor as evaluated by electronic nose and chemical analysis [J]. Sci Rep, 2016, 6: 10.
- [15] DIAZ-MAROTO MC, SCHNEIDER R, BAUMES R. Formation pathways of ethyl esters of branched short-chain fatty acids during wine aging [J]. J Agric Food Chem, 2005, 53(9): 3503-3509.
- [16] 黄琴, 陈茂彬, 丁安子, 等. 兼香型白酒贮存期挥发性成分变化规律[J]. 食品科学, 2014, 35(24): 115-118.  
HUANG Q, CHEN MB, DING AZ, *et al.* Changing patterns of volatile flavor components of miscellaneous-type Chinese liquor during storage [J]. Food Sci, 2014, 35(24): 115-118.
- [17] 陈同强, 李灿, 王亮亮, 等. 不同酒龄馥郁香型白酒成分指标变化规律研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(6): 1635-1638.  
CHEN TQ, LI C, WANG LL, *et al.* Change rules of ingredients of the heavy-flavor liquors with different ages [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(6): 1635-1638.
- [18] 范三红, 李颖星, 白宝清. 涡旋辅助分散液微萃取-气相色谱法测定清香型白酒中5种高级醇[J]. 中国酿造, 2020, 39(4): 194-200.  
FAN SH, LI YX, BAI BQ. Determination of 5 higher alcohols in light-flavor Baijiu by vortex-assisted dispersion liquid-liquid microextraction-gas chromatography [J]. China Brew, 2020, 39(4): 194-200.
- [19] 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.  
LIU YP, HUANG MQ, ZHENG FP, *et al.* Recent advances in extraction and analysis of volatile flavor compounds in Chinese liquor [J]. Food Sci, 2010, 31(21): 437-441.
- [20] 王志坚. 啤酒中醛类物质的形成[J]. 食品工业, 2004, (4): 7-8.  
WANG ZJ. The formation of aldehydes in beer [J]. Food Ind, 2004, (4): 7-8.
- [21] MA YH, QIAO H, WANG W, *et al.* Variations in physicochemical properties of Chinese Fenjiu during storage and high-gravity technology of liquor aging [J]. Int J Food Prop, 2014, 17(4): 923-936.
- [22] 孟望霓, 田志强. 酱香型白酒风味物质贮藏周期变化规律分析[J]. 酿酒科技, 2015, (7): 21-27.  
MENG WN, TIAN ZQ. The change rules of the flavoring compounds of Jiangxiang Baijiu(liquor)during the storage period [J]. Liquor-Making Sci

- Technol, 2015, (7): 21–27.
- [23] ALANON ME, RUBIO H, DIAZ-MAROTO MC, *et al.* Monosaccharide anhydrides, new markers of toasted oak wood used for ageing wines and distillates [J]. Food Chem, 2010, 119, (2): 505–512.
- [24] WANG XX, FAN WL, XU Y. Comparison on aroma compounds in Chinese soy sauce and strong aroma type liquors by gas chromatography-olfactometry, chemical quantitative and odor activity values analysis [J]. Eur Food Res Technol, 2014, 239, (5): 813–825.
- [25] WENLAI F, QIAN MC. Characterization of aroma compounds of Chinese "Wuliangye" and "Jiannanchun" liquors by aroma extract dilution analysis [J]. J Agric Food Chem, 2006, 54(7): 2695–704.
- [26] 徐岩, 范文来, 王海燕, 等. 风味分析定向中国白酒技术研究的进展 [J]. 酿酒科技, 2010, (11): 73–78.  
XU Y, FAN WL, WANG HY, *et al.* Advance in flavor-directed analytic technology for Chinese liquor (Baijiu) [J]. Liquor-Making Sci Technol, 2010, (11): 73–78.
- [27] 丁云连, 范文来, 徐岩, 等. 老白干香型白酒香气成分分析 [J]. 酿酒, 2008, (4): 109–113.  
DING YL, FAN WL, XU Y, *et al.* Analysis of aroma components in Laobaigan-flavor liquor [J]. Liquor Making, 2008, (4): 109–113.
- [28] 姜东明, 李泽霞, 姚红梅, 等. HS-SPME-GC-O-MS 法对衡水老白干酒中枣香的研究 [J]. 酿酒, 2016, 43(6): 12–15.  
JIANG DM, LI ZX, YAO HM, *et al.* The jujube aroma compounds in Hengshui Laobaigan were identified by HS-SPME-GC-MS combined with GC-O [J]. Liquor Making, 2016, 43(6): 12–15.
- [29] 柳军, 范文来, 徐岩, 等. 应用 GC-O 分析比较兼香型和浓香型白酒中的香气化合物 [J]. 酿酒, 2008, 35(3): 103–107.  
LIU J, FAN WL, XU Y, *et al.* Comparison of aroma compounds of Chinese 'Miscellaneous Style' and 'Strong Aroma Style' liquors by GC-Olfactometry [J]. Liquor Making, 2008, 35(3): 103–107.
- [30] DIÉGUEZ-SANTANA K, RIVERA-BORROTO OM, PURIS A, *et al.* Beyond model interpretability using LDA and decision trees for  $\alpha$ -amylase and  $\alpha$ -glucosidase inhibitor classification studies [J]. Chem Biol Drug Des, 2019, 94(1): 1414–1421.
- [31] WU XH, ZHU J, WU B, *et al.* Discrimination of Chinese liquors based on electronic nose and fuzzy discriminant principal component analysis [J]. Foods, 2019, 8(1): 14.
- [32] 张君生, 李臻峰, 宋飞虎, 等. 基于 zNose-(TM)电子鼻的新产原酒品质检测 [J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(12): 216–220.  
ZHANG JS, LI ZF, SONG FH, *et al.* Quality inspection of original liquor based on electronic nose detection [J]. Food Ferment Technol, 2018, 44(12): 216–220.

(责任编辑: 张晓寒)

### 作者简介



曹玉发, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全检测。  
E-mail: sqcyf@163.com



孙怡辰, 硕士, 主要研究方向为食品风味。  
E-mail: syc-0208@sjtu.edu.cn.