

## GC-MS/GC-O-MS结合PLSR分析新型青稞白酒的关键香气物质

赵雅惠, 廖鹏飞, 陈璐, 张玉红, 王旭亮, 靳玉龙, 于佳俊, 李贺贺, 孙金沅

### Analysis of Key Aroma Active Compounds of Novel Qingke Baijiu by GC-MS/GC-O-MS Combined with PLSR

ZHAO Yahui, LIAO Pengfei, CHEN Lu, ZHANG Yuhong, WANG Xuliang, JIN Yulong, YU Jiajun, LI Hehe, and SUN Jinyuan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023090308>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 基于GC-MS和GC-O的浓香菜籽油特征风味物质分析

Characteristic Flavor Compounds in Fragrant Rapeseed Oil by Gas Chromatography–Mass Spectrometry and Chromatography–Olfactometry

食品工业科技. 2019, 40(1): 239–245 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.01.043>

#### 基于直接–气相色谱–嗅闻的整体感官评价模式分析泸州型白酒的关键香气成分

Study on the Key Aroma Components of Luzhou–flavor Baijiu Based on Overall Sensory Evaluation Model by Direct–Gas Chromatography–Olfaction

食品工业科技. 2020, 41(7): 208–219 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.07.035>

#### 基于GC-O-MS技术的植物肉风味特征及像真性分析

Analysis of the Similarity of Flavoring Characteristic of Plant–based Meat Alternatives with Meat Products Based on GC–O–MS Technology

食品工业科技. 2023, 44(24): 247–258 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023020092>

#### 不同甜香风味特征的酱香型白酒中挥发性物质分析

Analysis of Volatile Compounds in Sauce–flavor Baijiu with Different Sweet Flavor Characteristics

食品工业科技. 2022, 43(18): 311–321 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022030067>

#### 紫糯麦–糯高粱复合原粮浓香型白酒的风味物质及危害成分分析

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

食品工业科技. 2023, 44(4): 96–107 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022050281>

#### 基于HS-SPME-GC-MS和OAV鉴定浮梁红茶关键呈香物质

Identification of Key Aroma Components in Fuliang Black Tea Based on HS–SPME–GC–MS and OAV

食品工业科技. 2022, 43(9): 251–258 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021070342>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

赵雅惠, 廖鹏飞, 陈璐, 等. GC-MS/GC-O-MS 结合 PLSR 分析新型青稞白酒的关键香气物质 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(19): 228–239. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023090308

ZHAO Yahui, LIAO Pengfei, CHEN Lu, et al. Analysis of Key Aroma Active Compounds of Novel Qingke Baijiu by GC-MS/GC-O-MS Combined with PLSR[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(19): 228–239. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023090308

· 分析检测 ·

# GC-MS/GC-O-MS 结合 PLSR 分析新型青稞白酒的关键香气物质

赵雅惠<sup>1</sup>, 廖鹏飞<sup>1</sup>, 陈 璐<sup>1</sup>, 张玉红<sup>2</sup>, 王旭亮<sup>3</sup>, 靳玉龙<sup>2</sup>, 于佳俊<sup>4</sup>, 李贺贺<sup>1</sup>, 孙金沅<sup>1,\*</sup>

(1. 北京工商大学, 老年营养与健康教育部重点实验室, 北京 100048;

2. 西藏自治区农牧科学院农产品开发与食品科学研究所, 西藏拉萨 850000;

3. 中国酒业协会, 北京 100831;

4. 中国食品发酵工业研究院有限公司, 国家酒类品质与安全国际联合研究中心, 北京 100015)

**摘要:** 为明晰新型青稞白酒的香气特点, 探究不同工艺对酒体风味的影响, 以青稞为原料, 在清香型白酒工艺基础上引入高温堆积工艺后生产得到一种新型青稞白酒。采用感官定量描述法 (quantitative descriptive analysis, QDA) 对三个新型青稞白酒原酒样品进行分析, 并使用液液萃取法 (liquid-liquid extraction, LLE) 结合气相色谱-质谱联用仪 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 以及气相色谱-嗅闻-质谱联用仪 (gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry, GC-O-MS) 对其中香气活性物质进行分析, 并采用偏最小二乘回归 (partial least squares regression, PLSR) 结合分析。三个原酒样品中共检出 139 种挥发性物质, 57 种香气化合物, 共有 11 种香气化合物的香气活性值 (odor active value, OAV) 大于 1。经二轮发酵的原酒中挥发性化合物总含量为一轮发酵后原酒的 1.4 倍, 酒的粮香、糟香增加, 辛酸乙酯、己酸乙酯、异戊酸乙酯以及愈创木酚是相对应的关键香气化合物。经过高温堆积工艺的原酒糟香、粮香降低, 花香更加明显, 与未经高温堆积的酒样相比, 丁酸乙酯、己酸乙酯、辛酸乙酯的 OAV 降低, 乙酸异戊酯、愈创木酚、4-甲基愈创木酚的 OAV 升高。高温堆积后乙酸异戊酯浓度提升, 酒样花香增强, 丁酸、己酸乙酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯浓度降低, 酒样粮香降低。

**关键词:** 青稞白酒, 风味, 感官定量描述分析, 气相色谱-质谱法, 香气活性值

中图分类号: TS261

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)19-0228-12

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023090308

本文网刊:



## Analysis of Key Aroma Active Compounds of Novel Qingke Baijiu by GC-MS/GC-O-MS Combined with PLSR

ZHAO Yahui<sup>1</sup>, LIAO Pengfei<sup>1</sup>, CHEN Lu<sup>1</sup>, ZHANG Yuhong<sup>2</sup>, WANG Xuliang<sup>3</sup>, JIN Yulong<sup>2</sup>,  
YU Jiajun<sup>4</sup>, LI Hehe<sup>1</sup>, SUN Jinyuan<sup>1,\*</sup>

(1. Beijing Technology and Business University, Key Laboratory of Geriatric Nutrition and Health, Ministry of Education, Beijing 100048, China;

2. Tibet Academy of Agriculture and Animal Husbandry Sciences, Institute of Agricultural Products Development and Food Science, Lhasa 850000, China;

3. China Alcoholic Drinks Association, Beijing 100831, China;

4. China National Research Institute of Food and Fermentation Industries Co., Ltd., International Joint Research Center of Quality and Safety of Alcoholic Beverages, Beijing 100015, China)

收稿日期: 2023-09-28

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFF0606800); 西藏自治区科技计划项目 (XZ202001ZY0017N); 工程院咨询项目-传统食品产业高质量发展战略研究 (2023-XZ-36-1)。

作者简介: 赵雅惠 (1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 应用化学, E-mail: 15601082066@163.com。

\* 通信作者: 孙金沅 (1983-), 女, 博士, 研究员, 研究方向: 食品化学, E-mail: sunjinyuan@btbu.edu.cn。

**Abstract:** A novel Qingke Baijiu was produced by the process of light-aroma Baijiu combined with high-temperature stacking process and using highland barley of Tibet as material. Three kinds of Qingke Baijiu samples were evaluated by quantitative descriptive analysis, and analyzed by liquid-liquid extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry and analyzed by partial least squares regression analysis to clarify the aroma characteristic of the novel Qingke Baijiu and to investigate the influence of different manufacturing process. A total of 139 volatile compounds and 57 aroma compounds were detected in three samples, which included 11 aroma active compounds with odor active value (OAV) greater than 1. The total concentration of volatile compounds was 1.4 times higher after secondary fermentation. The sorghum and Zao aromas increased in the samples after secondary fermentation, where ethyl caprylate, ethyl caproate, ethyl isovalerate, and guaiacol were the corresponding key differential compounds. The sorghum and Zao aromas decreased after high-temperature stacking process, while floral aroma increased. Compared with the samples without high-temperature stacking process, the OAV of isoamyl acetate, guaiacol and 4-methylguaiacol increased, while the OAV of ethyl butyrate, ethyl caproate, and ethyl caprylate declined. After high-temperature stacking process, the concentration of isoamyl acetate increased, which lead to stronger floral aroma, and the concentration of butyric acid, ethyl caproate, ethyl caprylate, and ethyl decanoate declined, which lead to weaker sorghum aroma.

**Key words:** Qingke Baijiu; flavor; quantitative descriptive analysis; gas chromatography-mass spectrometry; odor active value

白酒是中国的国酒<sup>[1-2]</sup>,因其工艺以及风格的不同分为浓、清、酱、米等十二种香型<sup>[3]</sup>。其中,清香型白酒因其口味醇和、爽口回甜、余味悠长而广受消费者喜爱<sup>[4-5]</sup>。青稞白酒是采用清香型白酒生产工艺酿造而成一种独特的清香型白酒,因其独特的原料青稞,而区别于其它清香型的白酒<sup>[6]</sup>。青稞广泛种植于我国以青海、西藏为主的高海拔地区,高原地区独特的地理环境使得青稞富含矿物质、氨基酸及维生素<sup>[7]</sup>,是 $\beta$ -葡聚糖含量最高的麦类作物<sup>[8]</sup>。同时,强烈的紫外线、季节性干旱以及较低的氧气浓度促进了青稞中次代谢产物的积累,使青稞制品风味独特,极具特色<sup>[9]</sup>。青稞白酒具有清雅纯正、绵甜爽净的特点<sup>[10]</sup>,主要生产在西藏、青海<sup>[11]</sup>等地。

传统的青稞白酒使用青稞、豌豆制曲,经蒸粮、加曲、发酵、蒸馏等工序生产酿造而成。为了进一步提升青稞白酒的风味品质,打造青稞特色产品,西藏自治区农牧科学院在传统青稞白酒酿造工艺的基础上进行了新的尝试,一方面使用青稞制曲,以达成“全青稞生产”,同时参考了当前市场上喜好度较高的酱香型白酒的生产工艺,加曲后先进行高温堆积再发酵,以期得到酒体更加丰满、层次更加丰富的创新型青稞白酒。

针对传统清香型青稞白酒的香气已有一些相关研究<sup>[12-13]</sup>,传统清香型青稞白酒中检测出的挥发性化合物数量已约有 160 种,己酸乙酯、3-甲基丁醛、 $\beta$ -苯乙醇、苯乙酸乙酯、 $\beta$ -大马士酮等化合物被认为是其关键香气化合物。根据感官测评,新型青稞白酒与传统青稞白酒相比具有香气更加馥郁、酒体更加醇和的特点。其中关键香气物质的差异,新型青稞白酒酿造工艺对酒体风味带来的影响亟待研究。

本研究选用经由新型青稞白酒生产工艺酿造的原酒,使用液液萃取法(liquid-liquid extraction, LLE)结合气相色谱-质谱联用仪(gas chromatography-

mass spectrometry, GC-MS)、气相色谱-嗅闻-质谱联用仪(gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry, GC-O-MS)对其挥发性风味成分进行解析,同时使用偏最小二乘回归(partial least squares regression, PLSR)分析来探究不同香气化合物与香气属性之间的关系,以期为新型青稞白酒的工艺改进提供理论基础,同时为后续新型青稞白酒的研发提供数据支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

新型青稞白酒原酒样品 1、2、3 由西藏自治区农牧科学院生产,生产流程如图 1 中新型青稞酒工艺所示。样品 1、2 是以青稞为原料,未经高温堆积工艺,但使用全青稞曲生产的原酒。样品 1 是取一次发酵后蒸馏出的酒样,酒精度为 58%vol,样品 2 是经过二次发酵后蒸馏出的酒样,酒精度为 56%vol。

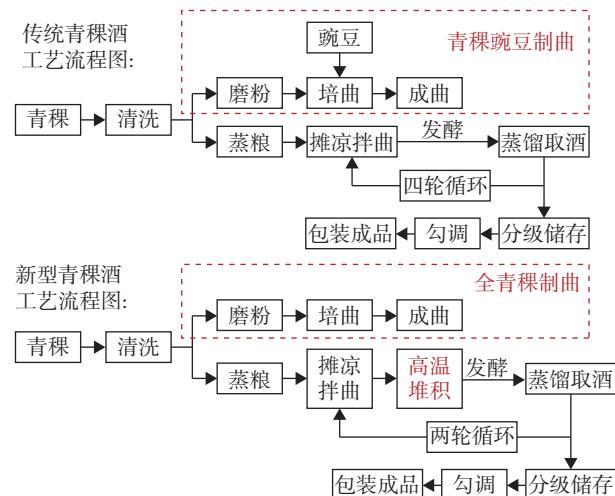


图 1 传统青稞白酒与新型青稞白酒工艺流程图

Fig.1 Manufacturing process of typical Qingke Baijiu and novel Qingke Baijiu

样品 3 是经高温堆积后一次发酵蒸馏出的酒样, 酒精度为 58%vol; 二氯甲烷(色谱级, 99.99%)、氯化钠(99.8%)、无水硫酸钠(99.8%) 北京金利斯科技有限公司; 正构烷烃混合物(C7~C40) 上海西格玛奥德里齐贸易有限公司; 2-乙基丁酸(>99.5%)、4-辛醇(>98%)、乙酸戊酯(>99.5%) 北京华威锐科化工有限公司; 氮气、高纯度氦气(99.999%) 北京双泉天缘有限公司。

BL-2200H 电子分析天平 上海岛津国际贸易有限公司; Milli-Q 超纯水仪 美国 Millipore 公司; 10、100、200、1000  $\mu\text{L}$  移液枪 国药集团化学试剂有限公司; 250 mL 圆底烧瓶、500 mL 分液漏斗、韦氏分馏柱、50 mL 量筒 北京化玻站生物分析技术有限公司; 尼龙 66 微孔滤膜(孔径 0.45  $\mu\text{m}$ ) 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 7890B-5977A 气相色谱-质谱联用仪、DB-FFAP 毛细色谱柱(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ )、DB-WAX(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ) 美国安捷伦科技有限公司; ODP 3 嗅觉检测端口 德国 Gerstel 公司。

## 1.2 实验方法

1.2.1 感官定量描述分析 感官评估小组由 10 名品评人员组成, 其中包括 5 名男性和 5 名女性, 平均年龄 23 岁, 每位评价人员都进行了为期 3 个月(30 min/d)的培训。参照传统青稞白酒的研究<sup>[14]</sup> 选择果香、粮香、酸香、花香及糟香作为风味描述词, 其风味参比样见表 1。将样品以随机三位数编号并随机呈送, 品评人员将香气描述词对应的香气强度以 1~5 五点标注法打分, 其中 1 为弱, 2 为较弱, 3 为可以识别, 4 为较强, 5 为极强。感官品评于 21 °C 的感官品评室中进行, 实验进行三次, 最终打分结果取平均值。

表 1 新型青稞白酒原酒风味描述词及其参比样

Table 1 Flavor descriptions of novel Qingke Baijiu and corresponding references

描述词	果香	粮香	酸香	花香	糟香
参比样	丁酸乙酯	高粱粉	乙酸	苯丙酸乙酯	酒糟

1.2.2 香气物质的提取 根据 Qian 等<sup>[12]</sup> 的方法并稍作修改。向样品(20 mL)中加入 50  $\mu\text{L}$  混标(乙酸戊酯, 1000 mg/L; 4-辛醇, 1000 mg/L; 2-乙基丁酸, 1000 mg/L), 用超纯水将样品稀释到 10% 的酒精体积, 并用 33 g 纯氯化钠进行饱和。用 40 mL 的二氯甲烷提取三次。收集有机相, 在 Wechsler 分馏器下浓缩至 1 mL, 转移到注射瓶中, 在氮气吹扫下(1 mL/min)浓缩至 0.5 mL。样品在分析前储存在-20 °C。

1.2.3 气相色谱-质谱分析(GC-MS) 样品通过 GC-MS(7890B GC 系统, 5977A MSD)检测。

气相色谱条件: 进样温度 250 °C; 载气 He(99.999%): 恒流; 柱流速 1 mL/min; 柱出口压力 0 psi; 进样量 1.0  $\mu\text{L}$ ; 分流比 10:1。DB-FFAP 毛细

色谱柱(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ )升温程序: 初始温度 50 °C, 保持 2 min; 以 6 °C/min 的速度升至 230 °C, 保持 45 min, 共 77 min。溶剂延迟: 4.98~5.3 min。

质谱条件: 电子轰击(EI)源, 电子能量 70 eV; 离子源 230 °C; 四极杆温度 150 °C; 传输线温度 245 °C; 全扫描模式进行表征; 扫描质量范围 m/z: 35~450 amu。

定性方法: 采用 NIST 17、NIST 20 谱库检索, 保留匹配度大于或等于 700 的质谱特征(MS), 根据保留时间计算化合物的保留指数(calculated retention index, cRI), 并与相关数据网站中的文献值比较, 其计算公式如下:

$$cRI = 100 \times \left[ \frac{\lg X_i - \lg X_n}{\lg X_{n+1} - \lg X_n} + n \right]$$

式中:  $X_i$ —目标代谢物的保留时间;  $X_n, X_{n+1}$ —目标代谢物前后的正构烷烃的保留时间;  $n$ —正构烷烃碳原子数。

定量方法: 采用内标法对样品中各化合物的含量进行计算, 各化合物与内标色谱图峰面积比值和内标化合物浓度的乘积作为该化合物在酒样中的含量。其中 4-辛醇为醇类化合物的内标, 2-乙基丁酸为酸类化合物的内标, 乙酸正戊酯为酯类化合物以及其他化合物的内标。

OAV 计算: 香气活性化合物的 OAV 为香气活性化合物的浓度与该香气化合物阈值的比值。香气化合物的阈值参照化合物在 53%vol 乙醇/水溶液中的阈值。

1.2.4 气相色谱-嗅闻-质谱分析(GC-O-MS) 使用 GC-MS(7890B, 5977A MSD)和嗅觉检测端口(ODP 3)联用。采用不分流模式进样, 嗅闻口处通有湿润氮气防止鼻子干燥, 嗅闻端传输线温度 230 °C。氮气流速 1 mL/min, 其它条件与 GC-MS 条件保持一致。

DB-WAX 柱(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ )升温程序: 初始温度 40 °C; 以 10 °C/min 的速度升至 50 °C 并保持 5 min; 以 3 °C/min 的速度升至 80 °C 并保持 5 min; 以 5 °C/min 的速度升至 230 °C 并保持 10 min, 共 61 min。溶剂延迟: 0~3 min, 8.02~10.08 min。

由 5 名(2 男 3 女, 年龄在 23~25 岁之间)经过 1.2.1 方法筛选培训的评价员来进行嗅闻实验。评价员在 GC-O-MS 的升温程序过程中持续嗅闻, 记录嗅闻过程中检测到气味的停留时间、香气特征和香气强度。香气强度按 1~5 分评分。1 分很弱, 2 分弱, 3 分容易识别, 4 分很强, 5 分非常强。嗅闻频率是指 5 名评价员中嗅闻到该化合物的人次, 记录由至少三名专家组成员确定的气味区域。

定性方法: 采用 NIST 17、NIST 20 谱库检索, 保留匹配度大于或等于 700 质谱特征(MS)的化合物, 并使用标准品定性, 即在同样的色谱条件下, 分析酒

样和标准品, 若两张色谱图所对应峰的保留时间和质谱图相同, 可确定为同一化合物。同时, 使用嗅闻法辅助定性, 即在同样的色谱条件下分析样品与标准品, 在相同的保留时间内, 嗅闻到的香气特征一致, 则认为是同一物质。

### 1.3 数据处理

使用 Excel 进行数据处理, 所有样品均做三组平行, 结果以均值±标准偏差表示; 图片使用 OriginPro 和 Power Point 绘制; 热图使用 TB-tools 绘制; PLSR 分析使用 XISTAT 绘制。

## 2 结果与分析

### 2.1 新型青稞白酒原酒以及传统青稞白酒的感官定量描述分析

为探究新型青稞白酒与传统青稞白酒风味轮廓的不同, 对新型青稞白酒原酒以及市售的传统青稞白酒进行感官定量描述分析, 传统青稞白酒样品参照文献研究<sup>[13]</sup>。

由评价结果(图 2)可以看出, 传统青稞白酒具有粮香、糟香丰富, 果香、酸香协调的特点, 与新型青稞白酒原酒相比粮香更加突出, 果香略微减弱, 在香气轮廓上与样品 2 更为相似。这是由于样品 2 是未经高温堆积工艺产出的酒样, 与传统的青稞白酒生产流程相似, 香气轮廓也会更加相似。三个原酒样品在风味轮廓上差异较大, 样品 1 的果香突出, 其它香气也较为平均, 样品 2 的糟香突出但果香强度较低, 样品 3 的花香突出, 糟香、粮香强度较低。样品 1 以及样品 2 在粮香、酸香、花香较为相似, 样品 2 的糟香强度高于样品 1, 而样品 1 的果香高于样品 2, 这表明

二次发酵可能会带来更强的糟香, 但可能会降低果香强度。样品 3 在粮香、糟香强度弱于其它两种酒样, 在果香、花香上强于其它两种酒样, 推测高温堆积工艺的引入能够达到减少异杂味、提高酒体香甜的效果。

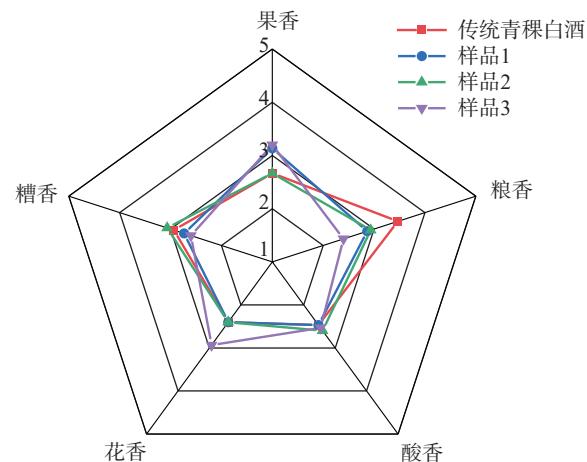


图 2 新型青稞白酒原酒以及传统青稞白酒的香气轮廓图

Fig.2 Aroma profile of novel Qingke Baijiu and typical Qingke Baijiu

### 2.2 新型青稞白酒原酒中挥发性化合物的 GC-MS 定性及定量结果分析

使用 LLE 结合 GC-MS 对新型青稞白酒原酒的挥发性成分进行定性, 并使用内标法进行定量, 酒样共检出 139 种挥发性物质, 其中有 54 种酯类, 32 种醇类, 17 种酸类, 5 种酮类, 9 种醛类, 5 种酚类, 1 种含硫以及 16 种含氮化合物, 具体结果见表 2。

表 2 新型青稞白酒原酒中挥发性化合物的定性及定量结果

Table 2 Qualitative and quantitative results of volatile compounds in novel Qingke Baijiu

序号	化合物名称	CAS	cRI/RI <sup>a</sup>	浓度(mg/L)		
				样品1	样品2	样品3
<b>酯类</b>						
A1	甲酸乙酯	109-94-4	816/837	0.72±0.21	0.62±0.13	—
A2	乙酸乙酯	141-78-6	867/889	—	1.00±0.05	—
A3	丙酸乙酯	105-37-3	949/951	0.98±0.22	—	1.96±0.41
A4	乙酸异丁酯	110-19-0	1003/1014	0.78±0.17	—	1.50±0.34
A5	丁酸乙酯	105-54-4	1014/1048	17.40±2.12	2.41±0.05	—
A6	异戊酸乙酯	108-64-5	1024/1061	—	0.70±0.05	—
A7	乙酸异戊酯	123-92-2	1043/1116	4.60±0.24	3.40±0.12	8.34±1.02
A8	戊酸乙酯	539-82-2	1052/1134	0.25±0.02	0.32±0.09	—
A9	己酸乙酯	123-66-0	1096/1232	10.40±0.98	12.23±2.22	3.89±0.23
A10	丁酸异戊酯	106-27-4	1130/1257	0.33±0.02	—	—
A11	丙酮酸乙酯	617-35-6	1139/1242	0.74±0.05	—	—
A12	乳酸乙酯	97-64-3	1220/1345	36.20±1.42	123.00±2.23	—
A13	L(-) 乳酸乙酯	687-47-8	1230/1356	69.80±4.38	—	—
A14	2-羟基正丁酸乙酯	52089-54-0	1285/1401	0.15±0.00	0.49±0.04	0.27±0.03
A15	乳酸丙酯	616-09-1	1308/1424	0.53±0.05	3.01±0.09	—
A16	辛酸乙酯	106-32-1	1312/1431	12.2±0.50	6.52±0.04	1.93±0.11
A17	壬酸乙酯	123-29-5	1423/1552	—	0.96±0.02	—
A18	白氨酸乙酯	10348-47-7	1431/1547	15.5±0.09	26.0±0.35	—
A19	戊酮酸乙酯	539-88-8	1521/1607	—	0.41±0.05	—

续表 2

序号	化合物名称	CAS	cRI/RI <sup>a</sup>	浓度(mg/L)		
				样品1	样品2	样品3
A20	癸酸乙酯	110-38-3	1549/1615	8.82±0.04	6.81±0.18	3.15±0.04
A21	丁二酸二乙酯	123-25-1	1589/1684	22.50±1.15	17.90±0.78	7.04±0.23
A22	十一酸乙酯	627-90-7	1666/1732	—	0.16±0.06	—
A23	十二酸乙酯	106-33-2	1776/1850	4.76±0.23	5.29±0.41	2.90±0.14
A24	十四酸乙酯	124-06-1	1993/2055	9.08±0.95	11.2±0.87	7.03±0.42
A25	γ-壬内酯	104-61-0	2017/2044	—	—	0.51±0.12
A26	十五酸乙酯	41114-00-5	2101/2135	1.89±0.04	1.35±0.02	1.57±0.09
A27	桂皮酸乙酯	4192-77-2	2113/2125	0.55±0.11	—	—
A28	十六酸甲酯	112-39-0	2170/2226	0.18±0.05	—	—
A29	壬二酸二乙酯	624-17-9	2177/—	0.63±0.12	—	—
A30	十六酸乙酯	628-97-7	2215/2261	75.60±1.19	83.36±1.78	67.10±1.03
A31	(Z)-十六烯酸甲酯	1120-25-8	2233/2236	0.98±0.05	—	—
A32	9-十六碳烯酸乙酯	54546-22-4	2236/2283	4.02±0.25	5.38±1.12	—
A33	2-羟基-3-苯基丙酸乙酯	15399-05-0	2263/—	2.22±0.07	4.09±0.12	—
A34	十七酸乙酯	14010-23-2	2284/2383	0.84±0.03	0.99±0.11	0.29±0.02
A35	十六酸2-甲基丙酯	110-34-9	2333/2367	0.18±0.05	0.19±0.03	—
A36	亚油酸甲酯	112-63-0	2391/2503	0.47±0.03	0.18±0.01	—
A37	十八酸乙酯	111-61-5	2430/2467	5.28±0.42	5.72±0.26	3.06±0.19
A38	十八烯酸乙酯	111-62-6	2451/2476	32.20±0.28	41.80±0.54	17.40±0.23
A39	亚油酸乙酯	544-35-4	2507/2515	1.13±0.02	74.30±1.15	32.50±1.02
A40	亚麻酸乙酯	1191-41-9	2575/2591	14.10±0.95	10.80±0.32	4.66±0.08
A41	乙基3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丙酸酯	61292-90-8	2828/—	1.47±0.09	0.33±0.04	—
A42	7,11-十六碳二烯基乙酸酯	51607-94-4	—	—	3.35±0.03	—
A43	邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	2706/2667	—	2.21±0.04	0.52±0.02
A44	十六酸丙酯	2239-78-3	2303/2348	—	—	1.58±0.12
A45	邻苯二甲酸二辛酯	117-81-7	3167/—	—	—	0.19±0.01
A46	2-羟基癸酸乙酯	6946-90-3	1429/—	—	—	12.80±1.05
A47	甲氧基乙酸-3-甲基丁基酯	1000282-41-1	1463/—	—	—	4.56±0.72
A48	亚油酸乙酯	7619-08-1	2507/2515	—	—	33.60±1.08
A49	乙酸丙酯	109-60-4	967/960	—	—	13.10±1.05
A50	乙酸苯乙酯	103-45-7	1762/1820	—	—	0.65±0.06
A51	顺-13-二十烯酸甲酯	69120-02-1	2663/—	—	—	0.30±0.11
A52	3-苯丙酸乙酯	2021-28-5	1828/1876	0.40±0.02	0.71±0.10	0.31±0.08
A53	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯	6846-50-0	1822/—	0.46±0.02	—	—
A54	-3-羟基- <i>r</i> -丁内酯	5469-16-9	2651/—	1.05±0.07	1.36±0.06	0.71±0.02
醇类						
B1	甲醛缩二乙醇	462-95-3	865/—	0.06±0.01	0.08±0.02	—
B2	丙醛缩二乙醇	20680-10-8	961/—	—	—	0.90±0.12
B3	异丁醛二乙缩醛	1741-41-9	1001/976	—	1.06±0.02	—
B4	2-甲基丁醛缩二乙醇	3658-94-4	1026/1068	1.20±0.08	3.59±0.11	—
B5	2-丁醇	78-92-2	1005/1049	1.70±0.09	8.40±0.41	5.50±0.16
B6	丙醇	71-23-8	1010/1064	—	12.6±0.56	18.0±0.49
B7	3-甲基丁醛缩二乙醇	3842-03-3	1027/1074	1.72±0.05	26.0±1.09	—
B8	异丁醇	78-83-1	1028/1121	21.50±0.92	23.10±1.26	22.30±2.98
B9	戊醛缩二乙醇	13442-89-2	1039/1104	—	—	2.55±0.05
B10	丁醇	71-36-3	1052/1179	4.67±0.16	6.65±0.21	1.90±0.04
B11	3-甲基丁醇	123-51-3	1085/1210	75.30±3.14	87.20±5.52	80.10±0.78
B12	3-乙氧基丙醛缩二乙醇	7789-92-6	1183/1303	3.06±0.04	3.71±0.12	—
B13	3-辛醇	589-98-0	1270/1423	0.28±0.01	0.33±0.01	—
B14	2-糠醛缩二乙醇	13529-27-6	1340/1453	—	16.40±0.81	—
B15	2,3-丁二醇	513-85-9	1436/1547	—	2.00±0.12	—
B16	1-辛醇	111-87-5	1447/1572	0.70±0.04	—	—
B17	(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇	24347-58-8	1480/1547	—	0.63±0.02	—

续表 2

序号	化合物名称	CAS	cRI/RI <sup>a</sup>	浓度(mg/L)		
				样品1	样品2	样品3
B18	6-十一烷醇	23708-56-7	1609/-	-	0.29±0.10	-
B19	苯乙醛缩二乙醇	6314-97-2	1637/1717	2.10±0.15	2.86±0.21	0.65±0.07
B20	苯甲醇	100-51-6	1824/1883	-	0.37±0.05	-
B21	苯乙醇	60-12-8	1863/1925	14.40±0.08	18.80±0.14	12.30±0.11
B22	亚麻醇	506-43-4	2391/-	0.11±0.01	-	-
B23	1-十七醇	1454-85-9	2561/2524	0.16±0.02	-	-
B24	叶绿醇	150-86-7	2594/2622	0.52±0.03	-	-
B25	3-甲基-3-丁烯-1-醇	763-32-6	1109/1237	-	-	2.20±0.05
B26	环丁醇	2919-23-5	-	-	-	0.14±0.01
B27	乙醛缩乙(3-甲基丁醇)	25334-93-4	1074/-	-	-	2.02±0.12
B28	乙醛缩二(3-甲基丁醇)	13002-09-0	1196/-	-	-	1.29±0.29
B29	10,13-十八碳二烯酸甲酯	56554-62-2	2400/-	-	-	0.29±0.16
B30	9,12-亚油酸丙酯	1000405-14-9	2591/-	-	-	1.09±0.06
B31	11,13-二十碳二烯酸甲酯	56599-57-6	2600/-	-	-	0.65±0.10
B32	亚油酸戊酯	108906-10-1	2733/-	-	-	0.28±0.21
酸类						
C1	乙酸	64-19-7	1321/1445	38.90±0.45	45.20±0.67	41.10±0.27
C2	异丁酸	79-31-2	1458/1547	2.69±0.09	2.57±0.02	3.92±0.19
C3	丁酸	107-92-6	1527/1653	11.10±1.08	10.80±0.92	4.06±0.23
C4	戊酸	109-52-4	1655/1723	0.19±0.00	-	-
C5	己酸	142-62-1	1785/1839	0.75±0.05	0.61±0.02	-
C6	辛酸	124-07-2	2011/2050	1.73±0.13	-	-
C7	壬酸	112-05-0	2125/2149	0.38±0.01	0.41±0.12	0.55±0.19
C8	十六酸	57-10-3	2901/2871	1.23±0.05	17.70±0.56	19.20±0.81
C9	十八酸	57-11-4	3111/3181	1.16±0.02	2.24±0.42	1.52±0.09
C10	亚油酸	60-33-3	3201/3176	1.53±0.06	3.23±0.12	3.44±0.22
C11	顺-8,11,14-二十碳三烯酸	1783-84-2	2532/-	-	-	1.06±0.12
C12	共轭亚油酸	2420-56-6	2745/-	-	-	0.17±0.01
C13	反油酸	112-79-8	3141/-	-	-	2.21±0.32
C14	亚麻酸	506-21-8	3205/-	-	-	0.48±0.02
C15	α-亚麻酸	463-40-1	3273/3292	-	-	0.77±0.09
C16	反式-13-十八碳烯酸	693-71-0	3146/-	1.21±0.31	-	-
C17	(顺,顺)-1,8,11-十七碳三烯酸	56134-03-3	-	-	-	1.57±0.09
酮类						
D1	3-羟基-2-丁酮	513-86-0	1159/1296	-	8.74±0.41	5.81±0.23
D2	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	502-69-2	2081/2110	0.48±0.02	0.60±0.06	0.46±0.01
D3	2-羟基-5-甲基苯乙酮	1450-72-2	2187/2178	0.05±0.00	-	-
D4	2-十九烷酮	629-66-3	2414/-	-	0.10±0.01	-
D5	(1R)-(+)-诺蒎酮	38651-65-9	2622/-	-	-	0.43±0.01
醛类						
E1	乙醛	75-07-0	-	0.55±0.02	-	0.13±0.01
E2	苯乙醛	122-78-1	1567/1652	1.45±0.09	6.33±0.21	0.69±0.03
E3	正十五碳醛	2765-11-9	-	-	0.41±0.33	-
E4	十四醛	124-25-4	1976/1937	0.21±0.01	-	-
E5	糠醛	98-01-1	1360/1455	-	37.50±1.01	13.70±0.19
E6	2,4-癸二烯醛	25152-84-5	1765/1809	0.39±0.02	-	-
E7	5-甲基呋喃醛	620-02-0	1496/1618	0.28±0.01	0.27±0.01	-
E8	(Z)-7-十六碳烯醛	56797-40-1	1848/2144	-	0.74±0.09	-
E9	3-羟基-4-甲氧基苯甲醛	621-59-0	2610/-	0.33±0.02	-	-
酚类						
F1	愈创木酚	90-05-1	1809/1871	-	0.81±0.05	0.65±0.02
F2	4-甲基愈创木酚	93-51-6	1917/1952	1.23±0.19	2.96±0.19	1.98±0.09
F3	3,5-二叔丁基邻苯二酚	1020-31-1	2143/-	0.17±0.01	-	-

续表2

序号	化合物名称	CAS	cRI/RI <sup>a</sup>	浓度(mg/L)		
				样品1	样品2	样品3
F4	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	7786-61-0	2186/-	-	0.06±0.00	-
F5	四氢萘酚	529-35-1	1702/-	-	0.44±0.02	-
含硫化合物						
G1	1H-咪唑-4-甲酸	1072-84-0	2969/-	-	0.37±0.02	-
含氮化合物						
H1	2,3,5,6-四甲基吡嗪	1124-11-4	1378/1484	-	1.68±0.04	-
H2	N-(2-苯乙基)乙酰胺	877-95-2	1754/2580	1.12±0.03	3.39±0.12	-
H3	十六酰胺	629-54-9	3219/2854	2.06±0.11	3.76±0.21	1.87±0.09
H4	芥酸酰胺	112-84-5	3319/-	9.54±0.23	7.61±0.51	3.66±0.24
H5	十八酰胺	124-26-5	3428/-	2.14±0.11	3.37±0.21	0.60±0.03
H6	(Z)-9-十八烯酸酰胺	301-02-0	3454/-	17.50±1.12	27.80±1.45	13.10±0.78
H7	(Z)-Docos-9-烯腈	1000465-48-0	3051/-	-	-	1.13±0.02
H8	3,5-二羟基苯丙胺	4970-37-0	-	-	-	0.41±0.02
H9	四甲基胍	80-70-6	1197/-	0.47±0.01	-	-
H10	1,4-二甲基吡唑	1072-68-0	1360/-	20.40±1.16	-	-
H11	十六烷腈	629-79-8	2355/-	0.44±0.02	-	-
H12	正十五腈	18300-91-9	2356/-	-	0.44±0.03	-
H13	油酰腈	112-91-4	2616/-	1.81±0.11	2.79±0.31	2.07±0.11
H14	十四酰胺	638-58-4	3008/-	2.63±0.04	0.45±0.02	-
H15	咖啡因	58-08-2	3229/-	0.15±0.03	0.91±0.13	1.11±0.22
H16	N,N-二丙酰苯基乙胺	1000380-02-4	1751/-	-	-	1.31±0.21

注: <sup>a</sup>: cRI(calculated retention index, cRI)为根据保留时间计算的化合物保留指数; RI(retention index, RI)为查询值, 参考<https://webbook.nist.gov/chemistry/cas-ser/?winzoom=1>; -: 代表化合物未检出。

根据定量结果制成的热图如图3所示, 新型青稞白酒原酒中的酯类和醇类的含量较高, 其次是酸类和醛类。新型青稞白酒原酒中平均含量最高的为3-甲基丁醇, 其次为乳酸乙酯和十六酸乙酯。3-甲基丁醇具有指甲油、杂醇油气味, 在传统青稞白酒的研究中含量为61~747 mg/L<sup>[12,15]</sup>, 在新型青稞白酒原酒中含量为80.83 mg/L; 乳酸乙酯是清香型白酒中含量较高的香气化合物, 主要贡献酯香, 在不同品牌清香型白酒中的含量为540~1626 mg/L<sup>[16]</sup>, 在不同品牌青稞白酒中的含量为107.3~1290 mg/L<sup>[15]</sup>, 在新型青稞白酒原酒中含量为79.66 mg/L; 十六酸乙酯在传统青稞白酒中的含量为693.27 mg/L<sup>[13]</sup>, 在新型青稞白酒原酒中含量为75.38 mg/L。3-甲基丁醇、乳酸乙酯、十六酸乙酯以及乙酸、异丁醇等在新型青稞白酒

原酒中含量所占比例较高的化合物在青稞白酒中的含量所占比例也较高, 这表明新型工艺的引入, 并没有改变新型青稞白酒原酒的主要挥发性化合物, 这使得新型青稞白酒仍然具有传统青稞白酒的清雅纯正、绵甜爽净。

样品1检出了85种化合物, 总含量为611.02 mg/L, 样品2检出84种化合物, 总含量为866.94 mg/L。如图4(a)所示, 样品2和样品1共有的化合物种类最多, 为59种, 同时, 热图的聚类结果显示, 样品1和样品2首先可以聚为一类, 这表明样品1和样品2的化学组成相对更为相似。样品2中, 乳酸乙酯(123.00 mg/L)、3-甲基丁醇(87.20 mg/L)、十六酸乙酯(83.36 mg/L)、亚油酸乙酯(74.30 mg/L)、乙酸(45.20 mg/L)、十八烯酸乙酯(41.80 mg/L)以及糠醛

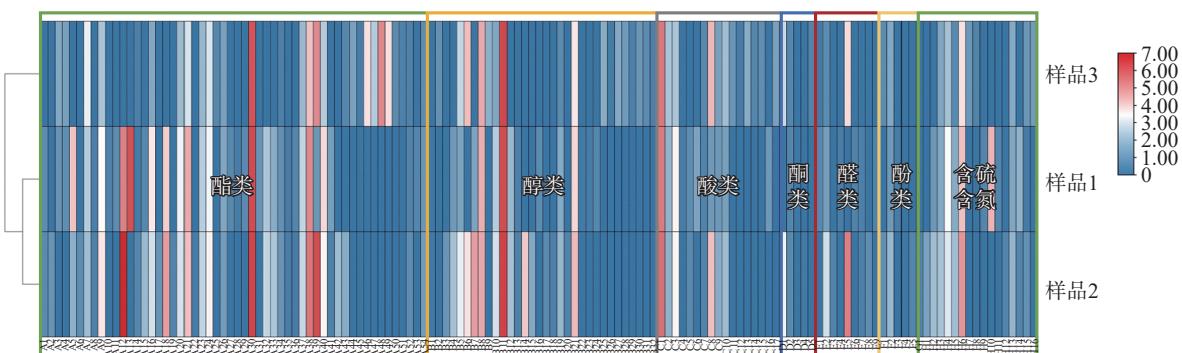


图3 新型青稞白酒原酒的定量热图

Fig.3 Heatmap of novel Qingke Baijiu according to the quantification results

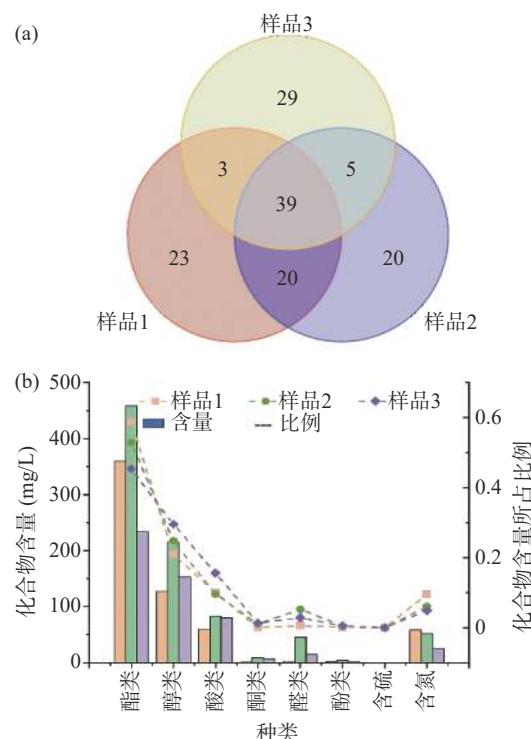


图 4 新型青稞白酒原酒的挥发性化合物种类对比图(a)和含量比例(b)

Fig.4 Comparison of the kinds of volatile compounds (a) and the content proportion of volatile compounds (b) in novel Qingke Baijiu

(37.50 mg/L)等挥发性成分在二次发酵过程不断积累,含量均高于样品 1。酒样中的挥发性化合物含量以及比例如图 4(b),与样品 1 相比,样品 2 的酯类化合物、含氮化合物含量的比例下降,醇类化合物以及醛类化合物含量的比例上升,其余种类化合物含量的比例并无较大改变。

样品 3 检出了 76 种化合物,总含量为 514.59 mg/L。样品 3 和样品 1、样品 2 的挥发性化合物差异较大,共有化合物分别为 42 种以及 44 种,同时样品 3 特有的化合物也是最多的,为 29 种。高温堆积后的样品 3 与未经过堆积的样品 1、2 主要差异化合物为  $\gamma$ -壬内酯、十六酸丙酯、亚油酸乙酯、乙酸丙酯等酯类以及戊醛缩二乙醇等缩醇。但样品 3 中含量大于 20 mg/L 的挥发性成分,如 3-甲基丁醇、十六酸乙酯、乙酸、亚油酸乙酯以及异丁醇这些挥发性成分在样品 1、样品 2 中均存在,且含量相近。样品 3 与样品 1、2 差异主要存在于不同类型化合物的含量百分比。如图 4(b)所示,样品 3 的酯类化合物比例较低,而醇类以及酸类的化合物比例较高。酯类化合物常为白酒贡献果香<sup>[3]</sup>,高温堆积工艺的引入使挥发性酯类化合物的含量降低,然而根据感官评价结果来看,样品 3 的果香强度并未降低,这可能与酒样中含量较高的化合物并未改变有关。

### 2.3 新型青稞白酒的 GC-O-MS 结果分析

五位评价员共嗅闻出 57 种香气化合物,样品 1 有 43 种、样品 2 有 48 种,样品 3 有 41 种。由于数据是强度与检测频率的混合物,因此使用修正频率(modified frequency, MF)来表示香气化合物的贡献<sup>[17]</sup>。修正频率计算公式如下<sup>[18]</sup>:

$$MF = \sqrt{F(\%) \times I(\%)}$$

式中, F 表示描述词实际被述及的次数占该描述词所有可能被述及总次数的百分率,%; I 表示评价小组实际给出的描述词的强度占该描述词最大可能所得强度的百分率,%; 修正频率越高,化合物的贡献越强。

具体的化合物以及香气强度见表 3。

表 3 新型青稞白酒原酒中香气化合物强度以及频次

Table 3 Intensity and frequency of aroma compounds in novel Qingke Baijiu

序号	CAS	化合物名称	香气特征 <sup>a</sup>	样品1			样品2			样品3		
				强度	频次	MF	强度	频次	MF	强度	频次	MF
1	141-78-6	乙酸乙酯	果香	—	—	—	—	—	—	2.00	3.00	0.490
2	1741-41-9	2-甲基丙醛缩二乙醇	蜡质香	2.75	4.00	0.663	—	—	—	—	—	—
3	110-19-0	乙酸异丁酯	果香	—	—	—	2.00	4.00	0.566	2.50	4.00	0.632
4	105-54-4	丁酸乙酯	水果香	2.75	4.00	0.663	3.20	5.00	0.800	3.75	4.00	0.775
5	7452-79-1	2-甲基丁酸乙酯	果甜	—	—	—	3.20	5.00	0.800	3.50	4.00	0.748
6	123-86-4	乙酸丁酯	汗臭	—	—	—	3.67	3.00	0.664	—	—	—
7	108-64-5	3-甲基丁酸乙酯	甜香	4.00	3.00	0.693	—	—	—	3.33	3.00	0.632
8	3842-3-3	3-甲基丁醛缩二乙醇	青草	—	—	—	3.00	3.00	0.600	—	—	—
9	13442-89-2	戊醛缩二乙醇	果香	—	—	—	3.00	3.00	0.600	—	—	—
10	123-92-2	乙酸异戊酯	香蕉	3.80	5.00	0.872	3.60	5.00	0.849	3.80	5.00	0.872
11	71-36-3	丁醇	醇香	4.00	3.00	0.693	3.00	3.00	0.600	3.00	3.00	0.600
12	123-51-3	3-甲基丁醇	杂醇味	3.60	5.00	0.849	3.60	5.00	0.849	3.80	5.00	0.872
13	123-66-0	己酸乙酯	果甜	3.00	5.00	0.775	3.50	5.00	0.837	2.80	5.00	0.748
14	3658-93-3	己醛缩二乙醇	花香	3.50	3.00	0.648	—	—	—	—	—	—
15	513-86-0	3-羟基-2-丁酮	奶油香	3.00	4.00	0.693	3.38	5.00	0.822	3.50	4.00	0.748
16	96-41-3	环戊醇	杂醇味	—	—	—	3.00	5.00	0.775	—	—	—
17	7789-92-6	3-乙氧基丙醛缩二乙醇	烤香、栗子香	3.00	4.00	0.693	2.50	4.00	0.632	3.00	3.00	0.600

续表 3

序号	CAS	化合物名称	香气特征 <sup>a</sup>	样品1			样品2			样品3		
				强度	频次	MF	强度	频次	MF	强度	频次	MF
18	687-47-8	乳酸乙酯	果香	2.75	4.00	0.663	3.38	4.00	0.735	3.00	5.00	0.775
19	111-35-3	3-乙氧基丙醇	果香	3.20	5.00	0.800	4.38	4.00	0.837	3.00	5.00	0.775
20	52089-54-0	2-羟基丁酸乙酯	馊臭	3.25	4.00	0.721	2.50	4.00	0.632	3.25	4.00	0.721
21	14667-55-1	三甲基吡嗪	坚果香	3.25	4.00	0.721	3.50	4.00	0.748	3.50	4.00	0.748
22	64-19-7	乙酸	酸香	4.40	5.00	0.938	4.20	5.00	0.917	4.40	5.00	0.938
23	106-32-1	辛酸乙酯	果香	3.00	3.00	0.600	3.25	4.00	0.721	4.00	3.00	0.693
24	111-70-6	庚醇	醇香	3.33	3.00	0.632	—	—	—	3.00	3.00	0.600
25	98-01-1	糠醛	焦糖香	3.00	4.00	0.693	2.75	5.00	0.742	3.33	4.00	0.730
26	138-22-7	乳酸丁酯	花香	—	—	—	3.33	3.00	0.632	—	—	—
27	79-09-4	丙酸	酸香	2.25	4.00	0.600	2.75	4.00	0.663	—	—	—
28	513-85-9	2,3-丁二醇	塑料	3.67	3.00	0.664	2.80	5.00	0.748	—	—	—
29	10348-47-7	DL-白氨酸乙酯	橡胶	3.20	5.00	0.800	3.20	5.00	0.800	3.40	5.00	0.825
30	111-87-5	辛醇	酸臭	2.67	3.00	0.566	—	—	—	—	—	—
31	79-31-2	异丁酸	果香	3.25	4.00	0.721	2.80	5.00	0.748	3.67	3.00	0.664
32	19329-89-6	乳酸异戊酯	果香	—	—	—	2.33	3.00	0.529	3.33	3.00	0.632
33	107-92-6	丁酸	汗臭味	4.00	5.00	0.894	3.60	5.00	0.849	4.40	5.00	0.938
34	110-38-3	癸酸乙酯	花香	3.40	5.00	0.825	3.00	4.00	0.693	4.00	3.00	0.693
35	98-00-0	糠醇	焦糖香	3.25	4.00	0.721	3.33	3.00	0.632	—	—	—
36	503-74-2	异戊酸	汗臭	4.00	4.00	0.800	3.00	5.00	0.775	4.20	5.00	0.917
37	123-25-1	丁二酸二乙酯	臭味	3.50	4.00	0.748	3.60	5.00	0.849	4.25	4.00	0.825
38	6314-97-2	苯乙醛缩二乙醇	果香	3.50	4.00	0.748	3.75	4.00	0.775	3.25	4.00	0.721
39	101-97-3	苯乙酸乙酯	花香	2.75	4.00	0.663	3.25	4.00	0.721	—	—	—
40	103-45-7	2-苯基乙酸乙酯	花香	2.80	5.00	0.748	3.00	5.00	0.775	2.60	5.00	0.721
41	23726-93-4	$\beta$ -大马士酮	苹果香	3.38	4.00	0.735	3.5	5.00	0.837	3.00	4.00	0.693
42	106-33-2	十二酸乙酯	清香、甜香	3.30	5.00	0.812	4.25	4.00	0.825	3.00	5.00	0.775
43	90-05-1	愈创木酚	烟熏	—	—	—	3.75	4.00	0.775	4.00	3.00	0.693
44	2021-28-5	3-苯丙酸乙酯	果甜	3.00	4.00	0.693	3.00	4.00	0.693	3.50	4.00	0.748
45	60-12-8	苯乙醇	花香	3.60	5.00	0.849	3.50	4.00	0.748	3.50	4.00	0.748
46	93-51-6	4-甲基愈创木酚	烟熏香	—	—	—	3.75	4.00	0.775	4.67	3.00	0.749
47	95-16-9	苯并噻唑	土腥味	—	—	—	2.33	3.00	0.529	—	—	—
48	104-61-0	椰子醛	奶油	—	—	—	3.67	3.00	0.664	—	—	—
49	2785-89-9	4-乙基愈创木酚	烟熏香	3.38	4.00	0.735	3.33	3.00	0.632	3.25	4.00	0.721
50	124-06-1	十四酸乙酯	奶香、甜香	3.75	4.00	0.775	—	—	—	3.33	3.00	0.632
51	124-07-2	辛酸	汗味、酸香	—	—	—	4.00	3.00	0.693	—	—	—
52	41114-00-5	十五酸乙酯	奶香	2.75	4.00	0.663	2.75	4.00	0.663	2.50	4.00	0.632
53	628-97-7	十六酸乙酯	陈香	3.20	5.00	0.800	3.90	5.00	0.883	3.50	4.00	0.748
54	54546-22-4	9-十六碳烯酸乙酯	油脂气	3.25	4.00	0.721	—	—	—	3.75	4.00	0.775
55	111-62-6	油酸乙酯	焦糊味	3.00	4.00	0.693	1.67	3.00	0.448	3.00	3.00	0.600
56	544-35-4	亚油酸乙酯	果香	2.75	4.00	0.663	3.50	4.00	0.748	2.50	4.00	0.632
57	121-33-5	香兰素	果香	2.75	4.00	0.663	—	—	—	—	—	—

注: <sup>a</sup>: 香气特征指的是该化合物的标准品在与样品相同的色谱条件下嗅闻到的气味。

依照香气属性进行区分,三个新型青稞白酒原酒样品中检出的香气区间及数目分别为:9~11个果香区间,10~11个花香甜香区间,2~4个酸香区间,7~8个焦香区间,5~7个异嗅区间以及5~7个其它区间。三个酒样中均为果香以及花香甜香区间数目最多,其次是焦香区间。果香区间的主要贡献化合物为醇类以及酯类化合物,包括3-乙氧基丙醇、乙酸异戊酯、丁酸乙酯、 $\beta$ -大马士酮。花香甜香区间的主要贡献化合物也以醇类和酯类为主,包括十二酸乙酯、苯乙醇、癸酸乙酯、己酸乙酯以及2-甲基丁酸乙酯。

酸香区间主要贡献化合物均为乙酸,异嗅区间主要是丁酸贡献的汗臭味,异戊酸贡献的汗臭味,丁二酸二乙酯的臭味以及白氨酸乙酯的橡胶味。虽然嗅闻实验在三个酒样中检出异嗅区间且存在修正频率较高的异嗅味化合物,然而在酒样整体的感官品评中,酒样中并不存在异嗅味。这是由于嗅闻结果是化合物浓缩后的嗅闻气味,如高浓度时贡献酸臭汗臭的丁酸、异戊酸,在酒样环境下贡献的是清新的酸香,3-甲基丁醇在高浓度下显示出杂醇味,在低浓度时略带果香。

修正频率高的香气化合物是新型青稞白酒原酒的关键香气化合物, 三个原酒样品的香气化合物修正频率在 0.490~0.938 之间, 其中具有最高修正频率的化合物为乙酸, 为酒样提供酸香, 其次为丁酸、乙酸异戊酯, 主要为酒样贡献酸香以及果香。此外, 贡献杂醇味的 3-甲基丁醇、贡献酸味的异戊酸以及十六酸乙酯、白氨酸乙酯、丁二酸二乙酯、3-乙氧基丙醇、十二酸乙酯的修正频率>0.8, 是新型青稞白酒原酒的关键香气化合物。修正频率平均值>0.8 的共计 10 种关键香气化合物在不同原酒样品中均存在, 说明三个原酒样品的骨架香气化合物相似度较高, 这与 GC-MS 结果一致。

样品 1、样品 2 分别检出 43、48 个香气区间, 样品 1 中修正频率大于等于 0.8 的共有 11 种化合物, 样品 2 共有 14 种。样品 2 中香气化合物的整体强度相对最高, 修正频率之和为 34.82, 且与样品 1 相比, 香气区间多了 5 种, 主要在果香、焦香以及其它香气区间有所增长, 样品 2 中的丁二酸二乙酯、丁酸乙酯以及己酸乙酯、3-羟基-2-丁酮、2-甲基丁酸乙酯、 $\beta$ -大马士酮的修正频率要高于样品 1, 是区别于样品 1 的重要香气化合物, 主要为样品 2 贡献奶油香、果香。

样品 3 检出 41 个香气区间, 修正频率>0.8 的共有 7 种化合物。相比于样品 1、2, 样品 3 的香气区间较少, 化合物的修正频率之和最低, 为 29.29。样品 3 中, 异戊酸的修正频率高于样品 1、样品 2, 主要为酒样贡献酸香。依照香气区间数目比较, 样品 3 的酸香以及异嗅区间较少, 果香与甜香区间与样品 1 样品 2 数量相近, 而由于样品 3 整体香气区间较少, 因此果香、甜香的区间数目比例相对提高, 可能是样品 3 果香强度更高的原因。

#### 2.4 青稞白酒原酒的 OAV 结果分析

对同时在 GC-MS 及 GC-O-MS 中定性的香气化合物进行 OAV 的计算, 共有 11 种化合物的 OAV>1, 分别为 7 种酯类化合物, 1 种醇类化合物,

1 种酸类化合物以及 2 种酚类化合物。其中样品 1 有 9 种, 样品 2 有 11 种, 样品 3 有 9 种, 具体结果见表 4。

新型青稞白酒原酒与传统青稞白酒相比, 粮香更弱, 但糟香、花香、酸香的香气强度相近, 其香气轮廓大致相似。辛酸乙酯、己酸乙酯、乙酸异戊酯、丁酸、4-甲基愈创木酚、癸酸乙酯、3-苯丙酸乙酯以及丁醇为三个原酒样品中共有的 OAV>1 的香气化合物。新型青稞白酒样品中 OAV 最高的三种化合物均属于酯类化合物, 其中 OAV 均值最大的化合物为辛酸乙酯, 平均值为 534, 在新型青稞白酒原酒中的含量较低, 为 1.93~12.2 mg/L, 但由于其较低的阈值, 而具有较高的香气贡献。OAV 次高的为己酸乙酯, 在新型青稞白酒原酒中的 OAV 平均值为 160, 在三个酒样中均存在, 且在嗅闻实验中同时被五名评价人员嗅闻到。乙酸异戊酯在三个酒样中均有检出, OAV 均值为 58.0, 主要贡献果香。丁酸、4-甲基愈创木酚、癸酸乙酯、3-苯丙酸乙酯以及丁醇的 OAV 平均值在 1.00~10.0 之间, 主要为青稞白酒原酒贡献酸香、烟熏香、花香以及果香。

经二次发酵的样品 2 与样品 1 相比, 酒样果香强度降低, 糟香、粮香强度升高, 主要差异化合物为辛酸乙酯、丁酸乙酯以及愈创木酚、4-甲基愈创木酚。辛酸乙酯、丁酸乙酯、丁酸和癸酸乙酯在样品 1 中的 OAV 高于其它两种酒样, 其中贡献果香<sup>[20]</sup> 的辛酸乙酯和丁酸乙酯 OAV 最高, 在样品 1 中分别为 946 以及 213。己酸乙酯、异戊酸乙酯、愈创木酚、4-甲基愈创木酚、3-苯丙酸乙酯、丁醇在样品 2 中的 OAV 更高, 其中 4-甲基愈创木酚是重要的烟熏香化合物<sup>[21~22]</sup>, 愈创木酚具有焦香、酱香, 在样品 2 中的 OAV 分别为 9.43 以及 60.4。杨玉波等<sup>[23]</sup> 研究发现“粮香”更显著的样品中具有更高含量的愈创木酚, 样品 2 中突出的粮香可能与高 OAV 的愈创木酚有关。

经过高温堆积工艺的样品 3 与样品 1 相比, 酒

表 4 青稞白酒原酒中 OAV>1 的香气化合物

Table 4 Aroma compounds with OAV>1 in novel Qingke Baijiu

编号	CAS	香气特征	化合物名称	阈值(mg/L) <sup>[19]</sup>	OAV		
					样品1	样品2	样品3
A5	105-54-4	果香	丁酸乙酯	0.0815	213	29.6	—
A6	108-64-5	果香	异戊酸乙酯	0.00689	—	102	—
A7	123-92-2	苹果香	乙酸异戊酯	0.0939	49.0	36.2	88.8
A9	123-66-0	果香	己酸乙酯	0.0553	188	221	70.3
A16	106-32-1	菠萝香	辛酸乙酯	0.0129	946	506	150
A20	110-38-3	梨香	癸酸乙酯	1.12	7.86	6.07	2.81
A52	2021-28-5	甜香	3-苯丙酸乙酯	0.125	3.19	5.67	2.48
B10	71-36-3	醇香	丁醇	2.73	1.71	2.43	0.70
C3	107-92-6	酸香	丁酸	0.965	11.5	11.2	4.21
F1	90-05-1	苯酚味	愈创木酚	0.0134	—	60.4	48.5
F2	93-51-6	烟熏味	4-甲基愈创木酚	0.314	3.92	9.43	6.31

注: 阈值参考化合物在 53%vol 乙醇/水溶液中的阈值; 香气特征来源于网站 <https://www.femafavor.org/flavor-library>。

样糟香、粮香降低,花香强度升高,样品 3 中的丁酸乙酯、己酸乙酯、辛酸乙酯的 OAV 降低,乙酸异戊酯、愈创木酚、4-甲基愈创木酚的 OAV 升高。其中乙酸异戊酯的 OAV 在样品 3 中最高,为 88.8,在样品 1 与样品 2 中 OAV 均低于 50。推测高温堆积工艺的引入能够达到酒样香气更加馥郁、提高酒体香甜的效果。

## 2.5 新型青稞白酒原酒中关键香气化合物的 PLSR 分析

以感官品评实验中各个样品香气属性的评分结果为  $y$ ,化合物的定量浓度为  $x$  进行 PLSR 分析,结果如图 5。果香、粮香、糟香、酸香以及花香五个属性均在范围内,果香、花香分布在正半轴,其它三种香气属性分布在负半轴,三个样品分布在三个象限。

香气描述点与样品点分布相近代表该样品的该香气属性更为显著,样品 1 与粮香、果香都位于  $y$  轴的正半轴,这与样品 1 中果香、粮香强度较高一致。样品 2 与粮香、糟香、酸香位于  $x$  轴负半轴,与样品

2 的粮香、糟香、酸香在三个样品中香气评分最高一致,样品 3 与果香、花香均位于  $x$  轴正半轴,样品 3 的花香是三个样品中最显著的。

与样品点距离更近的化合物是该样品的关键香气化合物,样品 1 的关键香气化合物有丁酸乙酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯、丁酸、己酸乙酯,样品 2 的关键香气化合物有 3-苯丙酸乙酯、异戊酸乙酯、4-甲基愈创木酚和愈创木酚,样品 3 的关键香气化合物为乙酸异戊酯。

与香气属性分布相似的化合物对该香气具有正向贡献,辛酸乙酯是平均 OAV 最高的化合物,位于第二象限,对粮香具有正向贡献,除此之外,己酸乙酯、丁酸、癸酸乙酯均对粮香有正向贡献,这些化合物在样品 2 中的 OAV 均较高。4-甲基愈创木酚、愈创木酚对酸香具有正向贡献,3-苯丙酸乙酯以及异戊酸乙酯对糟香具有正向贡献,乙酸异戊酯对位于  $x$  轴正半轴的果香、花香都具有正向贡献。

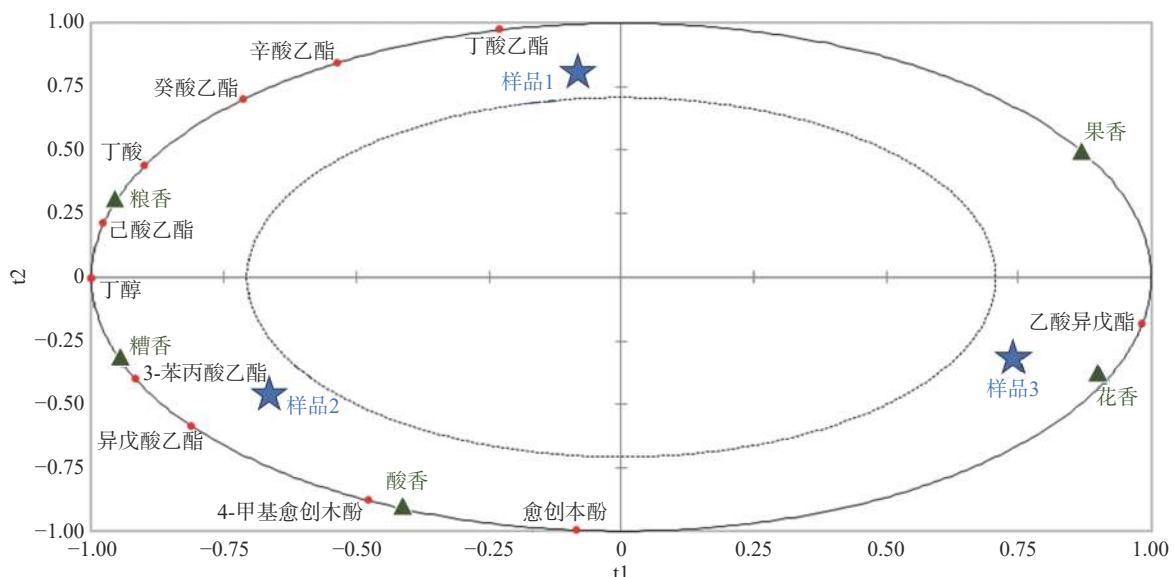


图 5 OAV>1 化合物的 PLSR 分析图  
Fig.5 Partial least squares regression analysis of compounds with OAV>1

## 3 结论

本研究使用 LLE 结合 GC-MS, GC-O-MS 对西藏新型青稞白酒原酒的关键香气成分进行解析,共检出 139 种挥发性组分,57 种香气化合物,其中有 11 种香气化合物的 OAV>1,分别为辛酸乙酯、己酸乙酯、丁酸乙酯、异戊酸乙酯、乙酸异戊酯、愈创木酚、丁酸、4-甲基愈创木酚、癸酸乙酯、3-苯丙酸乙酯、丁醇。对经一轮发酵、二轮发酵以及高温堆积后馏出的样品 1、2、3 进行比较,样品 2 的挥发性化合物总含量为样品 1 的 1.4 倍,酯类化合物、含氮化合物的含量比例下降,醇类化合物以及醛类化合物的含量比例上升,样品 2 的果香强度有所降低,但粮香、糟香突出,与己酸乙酯、异戊酸乙酯、愈创木酚以及

4-甲基愈创木酚等化合物相关;经高温堆积后的样品 3 果香、花香更加突出,乙酸异戊酯、愈创木酚、4-甲基愈创木酚的 OAV 升高,推测高温堆积工艺的引入能够达到酒样香气更加馥郁、提高酒体香甜的效果。同时通过 PLSR 分析发现,乙酸异戊酯与花香相关性较强,丁酸、己酸乙酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯与粮香相关性较强。对新型青稞白酒原酒的关键香气物质进行解析,能为青稞白酒的工艺改进提供理论基础,同时也可为后续新型青稞白酒的进一步研发提供数据支持。

## 参考文献

- [ 1 ] HUANG H, WU Y, CHEN H, et al. Identification of regional-markers based on the flavor molecular matrix analysis of sauce-aroma style Baijiu[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2023, 103(15): 7434–7444.
- [ 2 ] JIANG Y, SUN J, YIN Z, et al. Evaluation of antioxidant peptides generated from Jiuza (residue after Baijiu distillation) protein hydrolysates and their effect of enhancing healthy value of Chinese Baijiu[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100(1): 59–73.
- [ 3 ] HONG J X, ZHAO D R, SUN B G. Research progress on the profile of trace components in Baijiu[J]. *Food Reviews International*, 2023, 39(3): 1666–1693.
- [ 4 ] 郝飞龙. 山西清香型白酒特征香气成分发觉及感官、智能仪器综合分析[D]. 晋中: 山西农业大学, 2018. [ HAO Feilong. A comprehensive analysis of the characteristic aroma components of Shanxi Fen-flavor liquor and its sensory and intelligent instruments [D]. Jinzhong: Shanxi Agricultural University, 2018. ]
- [ 5 ] 王震, 叶宏, 朱婷婷, 等. 清香型白酒风味成分的研究进展[J]. *食品科学*, 2022, 43(7): 232–244. [ WANG Zhen, YE Hong, ZHU Tingting, et al. Research progresses on the flavor components of light flavor Baijiu[J]. *Food Science*, 2022, 43(7): 232–244. ]
- [ 6 ] 张芬军, 解成玉, 叶晖春, 等. 青稞清香型白酒与部分典型清香型白酒的微量成份对比研究[J]. *酿酒*, 2019, 46(5): 61–7. [ ZHANG Fenjun, XIE Chengyu, YE Huichun, et al. A comparative study on trace ingredients of highland barley Baijiu and some representative light-flavor Baijiu[J]. *Liquor Making*, 2019, 46(5): 61–7. ]
- [ 7 ] 王鹏珍, 彭秉顺, 牛忠海, 等. 青稞清酒营养成分剖析[J]. *酿酒科技*, 1997(1): 59. [ WANG Pengzhen, PENG Bingshun, NIU Zhonghai, et al. Nutritional profile of highland barley Baijiu[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 1997(1): 59. ]
- [ 8 ] 包雪梅, 谢惠春. 青稞主要成分及其应用的研究进展[J]. *现代食品*, 2019(2): 43–47. [ BAO Xuemei, XIE Huichun. Research progress in main components and application of highland barley[J]. *Morden Food*, 2019(2): 43–47. ]
- [ 9 ] KLIEBENSTEIN D J. Secondary metabolites and plant/environment interactions: A view through *Arabidopsis thaliana* tinged glasses[J]. *Plant, Cell and Environment*, 2004, 27(6): 675–684.
- [ 10 ] 马萍, 杜艳, 梁峰, 等. GC-MS 法建立青稞酒特征指纹图谱的研究[J]. *酿酒科技*, 2014(2): 35–37. [ MA Ping, DU Yan, LIANG Feng, et al. Study on the establishment of characteristic fingerprints of highland barley liquor by GC-MS[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2014(2): 35–37. ]
- [ 11 ] 王旭亮, 姜欣, 于佳俊, 等. 西藏青稞白酒产区的酿造气候环境特性[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(21): 210–216. [ WANG Xuliang, JIANG Xin, YU Jiajun, et al. Climate characteristic of Tibetan for highland barley Baijiu production[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 47(21): 210–216. ]
- [ 12 ] QIAN Y, AN Y, CHEN S, et al. Characterization of Qingke liquor aroma from Tibet[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(50): 13870–13881.
- [ 13 ] WANG R, ZHU Q, QIAO L, et al. Characterization of the key aroma-active compounds in Qingke Baijiu by application of the sensory approach[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2023, 118: 105196.
- [ 14 ] FAN S, TANG K, XU Y, et al. Characterization of the potent odorants in Tibetan Qingke Jiu by sensory analysis, aroma extract dilution analysis, quantitative analysis and odor activity values[J]. *Food Research International*, 2020, 137: 109349.
- [ 15 ] 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. [ GAO Wenjun. The important odorants of Qingke liquor and the aroma compounds in its fermented grains[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2014. ]
- [ 16 ] AN Y, QIAN Y, CHEN S, et al. Aroma comparison of Tibetan "Qingke" liquor with other Chinese Baijiu[C]//Proceedings of the Symposium on Sex, Smoke, and Spirits: The Role of Chemistry. New Orleans: 2019: 18–22.
- [ 17 ] SAENZ-NAVAJAS M P, CAMPO E, CULLERE L, et al. Effects of the nonvolatile matrix on the aroma perception of wine[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(9): 5574–5585.
- [ 18 ] DRAVNIEKS A. *Atlas of odor character profiles*[M]. ASTM: Philadelphia, PA, 1985, 354–370.
- [ 19 ] 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 Wenlai, XU Yan. 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. ]
- [ 20 ] 吴兰, 韩英, 甄攀, 等. 感官和化学分析技术结合解析不同茬次清香型白酒风味特征[J]. *食品与发酵工业*, 2024, 50(2): 275–286. [ WU Lan, HAN Ying, ZHEN Pan, et al. Analysis of flavor characteristics in light-flavor Baijiu from two fermentation rounds by the chemosensory technique[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2024, 50(2): 275–286. ]
- [ 21 ] 耿平兰, 黄卫红, 程化鹏. 白酒中酚类物质及检测方法的研究进展[J]. *酿酒科技*, 2020(8): 83–88. [ GENG Pinglan, HUANG Weihong, CHENG Huapeng. Research progress of phenols in Baijiu and their detection methods[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2020(8): 83–88. ]
- [ 22 ] JIANG Y, ZHAO D, SUN J, et al. Analysis of antioxidant effect of two tripeptides isolated from fermented grains (Jiupai) and the antioxidative interaction with 4-methylguaiacol, 4-ethylguaiacol, and vanillin[J]. *Food Science and Nutrition*, 2019, 7(7): 2391–2403.
- [ 23 ] 杨玉波, 倪德让, 林琳, 等. 高粱蒸煮风味物质香气活力研究[J]. *食品与发酵工业*, 2018, 44(5): 222–226. [ YANG Yubo, NI Derang, LIN Lin, et al. Odor activity study on the aroma compounds of steamed sorghum[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2018, 44(5): 222–226. ]