

不同产地酱香型白酒中吡嗪类化合物差异分析

向 玲, 吴奇霄, 贾俊杰, 牛曼思, 屠婷瑶, 马 龙, 涂荣坤, 王松涛, 沈才洪

Analysis of Pyrazine Compounds of Sauce-flavor Baijiu from Different Regions

XIANG Ling, WU Qixiao, JIA Junjie, NIU Mansi, TU Tingyao, MA Long, TU Rongkun, WANG Songtao, and SHEN Caihong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2024060411>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高温大曲白酒中吡嗪类化合物的检测、来源、香气和功能活性研究进展

Research Progress of the Detection, Source, Aroma and Functional Activity of Pyrazine Compounds in High Temperature Daqu Baijiu

食品工业科技. 2023, 44(5): 420-428 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022040256>

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>

葵花籽油中吡嗪类风味化合物形成机理的研究进展

Formation Mechanism of Pyrazine Compounds in the Sunflower Oil

食品工业科技. 2020, 41(2): 330-335,344 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.02.053>

北京地区酱香型白酒第四轮次入窖酒醅中微生物及风味物质的变化

Changes of Microorganisms and Flavor Compounds in the Fourth Round Jiupei of Sauce-flavored Baijiu in Beijing

食品工业科技. 2024, 45(1): 97-107 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023030185>

基于化学分析和智能感官方法对不同产地川醋特征风味物质的比较分析

Evaluation of the Flavor Characteristics of Vinegar from Different Sichuan Regions Based on Chemical Analysis and Intelligent Sensory

食品工业科技. 2022, 43(9): 316-326 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021080308>

DMSO辅助浓缩气相色谱-质谱联用仪测定水产品中6种丁香酚类化合物

Determination of Six Clove Phenol Drug Residues in Aquatic Products by Using DMSO Assisted Concentration and Gas Chromatography-tandem Mass Spectrometry

食品工业科技. 2020, 41(17): 258-262,268 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.17.043>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

向玲, 吴奇霄, 贾俊杰, 等. 不同产地酱香型白酒中吡嗪类化合物差异分析 [J]. 食品工业科技, 2025, 46(11): 263–272. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024060411

XIANG Ling, WU Qixiao, JIA Junjie, et al. Analysis of Pyrazine Compounds of Sauce-flavor Baijiu from Different Regions[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(11): 263–272. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024060411

· 分析检测 ·

不同产地酱香型白酒中吡嗪类化合物 差异分析

向玲^{1,2}, 吴奇霄^{1,2}, 贾俊杰^{1,2,*}, 牛曼思^{1,2}, 屠婷瑶^{1,2}, 马龙^{1,2}, 涂荣坤^{1,2}, 王松涛^{1,2,3,*}, 沈才洪^{1,2,3}

(1. 泸州品创科技有限公司, 四川泸州 646000;

2. 泸州老窖股份有限公司, 四川泸州 646000;

3. 国家固态酿造工程技术研究中心, 四川泸州 646000)

摘要: 吡嗪类化合物是酱香型白酒烘烤香的重要风味物质基础, 是评价其品质差异的重要指标。为探究不同产地酱香型白酒吡嗪类化合物差异, 本研究利用液相色谱-质谱联用法、感官评定和正交偏最小二乘法-判别分析, 对四川、贵州和其他产地共 69 款典型酱香型白酒的 16 种吡嗪类化合物进行定性、定量和差异性分析。结果表明, 不同产地酱香型白酒吡嗪类化合物种类差异不明显, 但含量存在显著差异; 贵州地区酱香型白酒吡嗪类化合物平均含量 (26472.53 $\mu\text{g/L}$) 高于四川 (18544.17 $\mu\text{g/L}$) 和其他地区 (16495.45 $\mu\text{g/L}$), 四甲基吡嗪在 69 款酱香型白酒中含量占比最高, 含量范围为 64.81~50399.56 $\mu\text{g/L}$ 。香气活度值 (Odor Activity Value, OAV) 表明, 2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、2-乙基-3,6-二甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、三甲基吡嗪在 69 款酱香型白酒中 OAV>1, 是酱香型白酒的关键香气物质。正交偏最小二乘法-判别分析筛选出了四甲基吡嗪、三甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪和 2-乙基-3,5-二甲基吡嗪是区分不同产地酱香型白酒的主要差异吡嗪类化合物 (VIP>1)。感官定量结果表明不同产地酱香型白酒在焦香、烘焙香、糊香、草木香、土香、绿叶或蔬菜香和坚果香感官属性上存在一定差异。本研究结果为酱香型白酒产地区分和酿造工艺调控提供了重要参考。

关键词: 酱香型白酒, 吡嗪类化合物, 液相色谱-质谱联用法, 产地, 定量感官分析

中图分类号: TS262.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2025)11-0263-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2024060411



本文网刊:

Analysis of Pyrazine Compounds of Sauce-flavor Baijiu from Different Regions

XIANG Ling^{1,2}, WU Qixiao^{1,2}, JIA Junjie^{1,2,*}, NIU Mansi^{1,2}, TU Tingyao^{1,2}, MA Long^{1,2}, TU Rongkun^{1,2},

WANG Songtao^{1,2,3,*}, SHEN Caihong^{1,2,3}

(1. Luzhou Pinchuang Technology Co., Ltd., Luzhou 646000, China;

2. Luzhou Laojiao Co., Ltd., Luzhou 646000, China;

3. National Engineering Research Center of Solid-state Brewing, Luzhou 646000, China)

Abstract: Pyrazines are the flavor component basis of the baking aroma of sauce-flavor baijiu and are also an important index for evaluating differences in quality. To explore differences in pyrazine content in sauce-flavor baijiu from different regions, liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS), sensory evaluation and orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) were used to identify 16 pyrazines in 69 sauce-flavor baijiu products from Sichuan, Guizhou, and other regions. No significant differences were found in pyrazines identified in sauce-flavor baijiu

收稿日期: 2024-06-28

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目 (2022M721448); 泸州市青年科技人才项目 (2024RQN218)。

作者简介: 向玲 (1995-), 女, 硕士, 白酒助理工程师, 研究方向: 白酒风味分析, E-mail: 2277083863@qq.com。

* 通信作者: 贾俊杰 (1985-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 白酒风味化学及检测方法研究, E-mail: jiajunjie1010@126.com。

王松涛 (1977-), 男, 博士, 正高级工程师, 研究方向: 酿酒微生物与发酵工艺研究, E-mail: wangst@lzj.com。

from different regions, but significant quantitative differences in content were found. Average pyrazine content in sauce-flavor baijiu in Guizhou (26472.53 $\mu\text{g/L}$) was higher than that in Sichuan (18544.17 $\mu\text{g/L}$) and other regions (16495.45 $\mu\text{g/L}$), and tetramethyl pyrazine was found in the highest proportion of the 69 sauce-flavor baijiu products, and the content ranged from 64.81 to 50399.56 $\mu\text{g/L}$. The key aroma substances in sauce-flavor baijiu, 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine, 2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine, 2,6-dimethylpyrazine, and trimethylpyrazine had odor activity values (OAV) >1 in the 69 sauce-flavor baijiu products. Tetramethylpyrazine, trimethylpyrazine, 2-ethyl-6-methylpyrazine, 2,3-dimethylpyrazine and 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine were selected by OPLS-DA as the main difference of pyrazine compounds in different places to distinguish sauce-flavor baijiu (VIP>1). The sensory quantitative results showed that there were differences in the sensory properties of burnt aroma, baked aroma, paste aroma, grass aroma, earth aroma, green leaf or vegetable aroma and nutty aroma. The results of this study provide an important reference for regional differentiation and brewing process regulation of sauce-flavor baijiu.

Key words: sauce-flavor baijiu; pyrazine compounds; liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS); regions; quantitative sensory analysis

酱香型白酒是中国四大基础香型白酒之一,采用“12987”酿造工艺,即1年生产周期,2次投料、9次蒸煮、8次发酵、7次取酒,并选取不同轮次基酒和调味酒经储存勾调而成,具有酱香突出、酒体醇厚、空杯留香的酒体风格^[1]。酱香型白酒的不同风格特征与生产产地密切相关,核心产区位于赤水河流域,涉及四川省古蔺县、贵州省遵义市和仁怀市等^[2]。除赤水河流域之外,贵州省的兴义市、修文县等,四川省的射洪市、宜宾市等,以及湖南常德市、山东青州市等地也有众多品牌酱香型白酒^[3]。据国家统计局数据,在2022年,酱香型白酒的产能约70万kL,实现销售利润为870亿元,约占白酒总利润的51%^[4]。

酱香型白酒是我国十二大香型白酒中风味物质组成最为复杂的,“酱香、花果香、烘烤香”是酱香型白酒典型的香气特征^[5]。目前,酱香型白酒的主体香味物质尚未定论,但已有多项研究工作证明酱香型白酒中吡嗪类化合物种类和含量居十二大香型白酒之首^[6-8]。白酒中吡嗪化合物主要来源于微生物代谢和美拉德反应,在酱香型白酒中含量和种类最多。这与酱香型白酒“四高两长”的工艺特点紧密相关,“四高”是指高温制曲、高温堆积、高温发酵和高温馏酒,“两长”是指生产周期长和贮存时间长^[9-10]。吡嗪是1,4位含氮的六元杂环化合物,具有突出的坚果香和烘烤香,对其他香味有烘托和叠加作用,对白酒的风格和口感具有重要贡献^[11]。因此,吡嗪类化合物是评价酱香型白酒质量的重要指标。也有研究表明,吡嗪类化合物具有疏风止痛、活血化瘀、改善酒精对肝脏损伤等药理作用,是白酒中的健康功能因子^[12]。

随着酱香型白酒市场快速发展,产地逐渐分化,酱香型白酒产品质量参差不齐,因此,对不同产地的酱香型白酒进行区分,有利于控制酱香型白酒质量并保护消费者利益。Huang等^[13]利用气相色谱-质谱检测结合多变量分析等技术确定了辛酸乙酯、2-甲基丙酸乙酯、乙酸丙酯等11个化合物可有效识别四个代表性地域的酱香型白酒。刘家欢等^[14]联合感官分析、香气活性成分定性定量与定量技术从两个产区酱

酒中共挖掘出65个重要香气化合物(OAV>1)。曾庆军等^[15]利用气相色谱分析技术确定了赤水河流域不同产区酱香白酒的差异挥发性风味物质及分布规律。张卜升等^[16]利用气相色谱-离子迁移谱联用技术对贵州、四川、河北和黑龙江四个产地酱香型白酒进行研究,发现不同产地酱香型白酒风味特征存在显著差异,并通过感官评定和气相色谱手段明确了风味感官差异的物质基础。由此可见,研究不同产区酱香型白酒的风味结构特征及其差异性,对于探明其品质具有重要意义。而使用吡嗪类化合物来区分不同产地酱香型白酒研究鲜有报道。

本研究借助LC-MS/MS法,结合感官评定手段,以正交偏最小二乘法-判别分析(OPLS-DA)为研究方法,对我国不同产地(贵州、四川、湖南、山东、江苏、湖北)69种酱香型白酒的16种吡嗪类化合物进行定性和定量分析,解析不同产地酱香型白酒吡嗪类化合物差异,揭示其风味特征的物质基础。以期为我国酱香型白酒产地判别和溯源研究提供借鉴,促进酱香型白酒质量安全与原产地溯源制度的建立,为开发高品质酱香型白酒提供一定的理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

69款酱香型白酒均为中高端产品 酒水专卖超市,贵州(42个):仁怀市(RH-1至RH-25)、习水县(XS-1至XS-6)、金沙县(JS-1至JS-4)、遵义市(ZY-1和ZY-2)、修文县(XW-1和XW-2)、兴义市(XY-1至XY-3),四川(18个):古蔺县(GL-1至GL-15)、宜宾市(YB-1)、射洪市(SH-1和SH-2),湖南(5个):常德市(HN-1至HN-5),山东(2个):青州市(SD-1和SD-2),江苏(1个):淮安市(JSY-1);湖北(1个):黄石市(HB-1),RH-1至RH-25、XS-1至XS-6、JS-1至JS-4、ZY-1和ZY-2属于赤水河流域右岸,GL-1至GL-15属于赤水河左岸流域,XW-1、XW-2、XY-1至XY-3属于贵州其他市县,YB-1、SH-1和SH-2属于四川其他地区,HN-1至HN-5、SD-1、SD-2、JSY-1和HB-1属于其他地区;吡嗪、2-

甲基吡嗪、2-乙基吡嗪、三甲基吡嗪、四甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2-乙基-3-甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、2,3-二乙基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、2,3-二乙基-5-甲基吡嗪、2-异丁基-3-甲基吡嗪、(三甲基吡嗪-2-基)甲醇、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪(含有 2-乙基-3,6-二甲基吡嗪异构体,占比 45%)标准品、三氟乙酸(色谱级) 上海麦克林生化科技有限公司;无水乙醇(色谱级)、甲酸(色谱级)、甲醇(色谱级)、食用酒精 成都科隆化学品有限公司。

LCMS-8045 三重四极杆液相色谱质谱联用仪 岛津企业管理(中国)有限公司; Milli-Q Synergy 超纯水系统 德国默克公司; 万分之一分析天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; 2 mL 进样瓶 白鲨生物科技公司; 郁金香杯(符合 GB/T 10345-2007 标准)若干 泸州聚合化工有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制 称取 16 种吡嗪类化合物标准品,使用无水乙醇配制成质量浓度为 1000 mg/L 的单标溶液,再吸取 0.2 mL 各单标溶液用 50% Vol 乙醇定容至 10 mL 容量瓶中,各标准品浓度为 20 mg/L,存放于 4 ℃ 冰箱。对各标准品进行混合及稀释,得到不同梯度浓度混合标准工作液,待 LC-MS/MS 分析。

1.2.2 LC-MS/MS 检测条件 液相条件: 飞诺美 Gemini C6-Phenyl 110Å液相色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm);柱温 40 ℃;流动相 A 相为 0.1% 三氟乙酸水溶液(含有 0.1% 甲酸),流动相 B 相为甲醇;梯度洗脱程序: 0~22 min, 93%~80%A; 22~33 min, 80%~93%A; 33~40 min, 93%~30%A; 40~47 min, 30%~93%A; 47~50 min, 93%A; 流速为 0.6 mL/min, 进样量为 20 μL。质谱条件: 电喷雾正离子(ESI⁺),

多反应监测模式(Multi-reaction monotoring, MRM)测定;离子喷雾电压 4.0 kV;雾化气流: 氮气 3.0 L/min;干燥气流: 氮气 10 L/min;加热气流: 空气 10 L/min;碰撞气: 氩气;脱溶剂管温度 250 ℃;加热模块温度 400 ℃;接口温度 300 ℃。

移取 2 mL 混标溶液过 0.22 μm 有机滤膜后置入棕色进样瓶中,待 LC-MS/MS 进样分析,每个样品重复 3~4 次。16 种吡嗪化合物的质谱参数见表 1。

1.2.3 阈值(OT)测定及香气活度值(OAV)计算 使用 GB/T 33406-2016《白酒风味阈值测定指南》中的十杯法(Ten Sample Test, TST 法)及 ASTM 标准 E1432 中的最佳估计阈值法(Best Estimate Threshold, BET 法)测定 16 种吡嗪类化合物的香气阈值(Odor Threshold, OT)。评价人员由 24~32 岁的工作人员及在读硕士研究生组成,共计 9 名,经过嗅觉测试无异常,测试前进行品评培训。空白样品采用去离子纯净水与食用酒精配制成 53% Vol 的酒精混合溶液。实验样品配制采用 3 倍浓度稀释,根据初步感官评价,选取能够明显感受的样品含量作为最高含量基准溶液。评价样依次为相应参比样的 3 倍梯度稀释液。感官评价过程中,评价人员对待测样品最高浓度无法正确判断时,再设置三个高于最高浓度的 3 倍递增样品;对待测样品最低浓度能正确判断时,再设置三个低于最低浓度的 3 倍递减样品。曲线拟合法(Curve Fitting, CF)参考 ASTM E1432-2004,绘制以吡嗪浓度的 10 为底的对数值为横坐标(X),评价过程中每一浓度正确识别的次数与评价总次数的比值为纵坐标(Y),建立二维坐标系,计算出 TST 法中 Y=50% 所对应的含量即为风味物质的阈值。按照公式计算吡嗪类化合物在 53% Vol 酒精中的 OAV 值。

表 1 吡嗪化合物质谱参数
Table 1 Mass spectrum parameters of pyrazine compounds

编号	化合物名称	英文名称	出峰时间(min)	前体离子(m/z)	产物离子(m/z)
1	吡嗪	Pyrazine	10.740	81.05	54.20 [*] , 28.15
2	2-甲基吡嗪	2-Methylpyrazine	15.172	95.10	68.15 [*] , 54.05
3	2,3-二甲基吡嗪	2,3-Dimethylpyrazine	17.039	109.15	68.10 [*] , 42.05
4	2,5-二甲基吡嗪	2,5-Dimethylpyrazine	17.879	109.10	41.10 [*] , 82.05
5	2,6-二甲基吡嗪	2,6-Dimethylpyrazine	19.326	109.10	41.15 [*] , 68.05
6	2-乙基吡嗪	2-Ethylpyrazine	25.556	109.15	94.05 [*] , 82.05
7	三甲基吡嗪	Trimethylpyrazine	15.995	123.10	82.10 [*] , 55.10
8	2-乙基-3-甲基吡嗪	2-Ethyl-3-methylpyrazine	29.120	123.10	108.10 [*] , 82.00
9	2-乙基-6-甲基吡嗪	2-Ethyl-6-methylpyrazine	30.387	123.10	108.10 [*] , 82.00
10	四甲基吡嗪	Tetramethylpyrazine	13.955	137.05	55.10 [*] , 96.10
11	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	26.619	137.15	122.10 [*] , 80.10
12	2-乙基-3,6-二甲基吡嗪	2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazine	27.552	137.15	122.10 [*] , 80.10
13	2,3-二乙基吡嗪	2,3-Diethylpyrazine	45.057	137.10	122.10 [*] , 108.10
14	2,3-二乙基-5-甲基吡嗪	2,3-Diethyl-5-methylpyrazine	44.798	151.10	136.10 [*] , 96.10
15	2-异丁基-3-甲基吡嗪	2-Isobuty-3-Methylpyrazine	46.917	151.10	108.10 [*] , 122.10
16	(三甲基吡嗪-2-基)甲醇	(Trimethylpyrazin-2-yl) methanol	12.832	153.10	135.15 [*] , 93.95

注: *表示定量离子。

$$OAV = \frac{c \times 1000}{OT}$$

式中: c 表示挥发性成分质量浓度, mg/L ; OT 表示挥发性成分气味阈值, $\mu\text{g/L}$ 。

$OAV \geq 1$, 则表示气味的贡献值较大, $OAV < 1$, 则代表该风味物质在样品中对风味的贡献较小。

1.2.4 感官评价 参照 GB/T 10220-2012《感官分析方法学总论》与 GB/T 10345-2022《白酒分析方法》等相关标准, 由 6 名(2 男 4 女)均为具有 3 年以上白酒品评经验(国家级/省级白酒评委)的尝评员组成品评小组, 感官品评设置在安静、通风、无味的白酒品评室, 室内温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 实验重复 3 次。分别将 20 mL 酱香型白酒样品倒入专用白酒品尝杯中, 由所有品评员反复对酒样进行感官品评, 描述出每个酒样的感官属性, 经过多次讨论和筛选, 确定“烘焙香”“坚果香”“焦香”“糊香”“草木香”“绿叶或蔬菜香”和“土香”为 69 款酱香型白酒的吡嗪相关特征香气词。按感官属性及相关感官描述词评定各感官属性的强度, 评定分数为 0~5 分(0=无气味, 1=非常弱, 2=弱, 3=中等, 4=强, 5=非常强), 并通过计算评分确定其结果^[17]。

1.3 数据处理

采用 SIMCA 软件 14.1 进行主成分分析以及模型构建; 采用 Origin 2021 软件对测定数据进行柱状图和雷达图绘制; 聚类分析热图采用联川生物云平台进行绘制 <https://www.omicstudio.cn>。

2 结果与分析

2.1 LC-MS/MS 方法学考察

通过吡嗪类化合物保留时间、前体离子与产物离子构成的离子对进行定性, 质谱多反应监测

(Multiple Reaction Monitoring, MRM)方法进行定量。采用外标法对 16 种吡嗪类化合物进行定量分析, 每个样品重复 3 次取平均值。以信噪比 3 和 10 分别作为待测目标化合物该方法的检出限与定量限, 16 种吡嗪类化合物的线性关系、检出限、定量限、精密度、加标回收率如表 2 所示。16 种吡嗪类化合物在测定线性范围内线性相关系数(R^2) ≥ 0.995 , 线性关系良好。检出限为 $0.69\sim 43.47\text{ }\mu\text{g/L}$, 定量限为 $2.10\sim 95.21\text{ }\mu\text{g/L}$, 日内精密度 $0.23\%\sim 4.71\%$, 日间精密度 $1.03\%\sim 4.11\%$, 加标回收率 $82.22\%\sim 105.67\%$, 本方法可以用于白酒中吡嗪类化合物含量的测定。

2.2 吡嗪化合物含量测定结果

69 款酱香型白酒 16 种吡嗪类化合物含量、阈值测定结果见(附表 1, 详见本刊官网 <https://www.spgykj.com>/文章的网络版)。11 种吡嗪化合物在 69 种酱香型白酒样品中都有检出, 69 款酱香型白酒中遵义市 ZY-1 吡嗪类化合物总含量最高为 $73931.86\text{ }\mu\text{g/L}$, 金沙县 JS-4 吡嗪类化合物总含量最低为 $5020.36\text{ }\mu\text{g/L}$ 。对不同产地酱香型白酒各吡嗪化合物进行含量堆积柱状图分析(图 1a), 可以明显看出, 四甲基吡嗪在 69 种酱香型白酒中含量占比最高, 含量范围为 $64.81\sim 50399.56\text{ }\mu\text{g/L}$, 其次是三甲基吡嗪, 含量范围为 $914.83\sim 10405.18\text{ }\mu\text{g/L}$, (三甲基吡嗪-2-基)甲醇含量占比最低, 含量范围为 $0\sim 245.42\text{ }\mu\text{g/L}$ 。贵州地区 42 款酒样吡嗪类化合物总含量平均值最高为 $26472.53\text{ }\mu\text{g/L}$, 四川地区 18 款酒样吡嗪类化合物总含量平均值为 $18544.17\text{ }\mu\text{g/L}$, 其他地区 9 款酒样吡嗪类化合物总含量平均值为 $16495.45\text{ }\mu\text{g/L}$, 贵州酱香型白酒吡嗪类化合物平均总含量高, 与文献报

表 2 16 种吡嗪化合物的标准曲线回归方程、线性范围、检出限、定量限、精密度及加标回收率

Table 2 Standard curve regression equation, linear range, limits of detection, limits of quantification, precision and recoveries of 16 pyrazine compounds

序号	化合物名称	标准曲线	R^2	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	定量限 ($\mu\text{g/L}$)	日内精密度 (%)	日间精密度 (%)	加标回收率 (%)
1	吡嗪	$y=118.87x-53.157$	0.997	101.40~2028.00	43.47	95.21	0.50	3.00	99.65
2	2-甲基吡嗪	$y=113.19x+5747.8$	0.995	50.80~2032.00	20.98	38.24	2.36	1.61	85.46
3	2,3-二甲基吡嗪	$y=437.55x+19896$	0.999	5.24~524.00	1.34	3.66	2.55	2.74	103.71
4	2,5-二甲基吡嗪	$y=558.45x+37952$	0.999	4.84~967.00	0.97	2.54	0.23	1.93	98.37
5	2,6-二甲基吡嗪	$y=294.17x+24871$	0.995	4.81~962.40	2.55	3.29	1.07	3.35	92.11
6	2-乙基吡嗪	$y=403.64x+33276$	0.999	5.10~510.00	2.02	4.63	1.81	2.83	105.67
7	三甲基吡嗪	$y=532.09x+287829$	0.997	4.88~9750.00	1.33	2.11	3.29	1.03	90.93
8	2-乙基-3-甲基吡嗪	$y=1103.3x+65796$	0.999	4.86~487.50	0.69	2.10	1.02	3.62	102.50
9	2-乙基-6-甲基吡嗪	$y=585.47x+259196$	0.996	5.00~10000.00	1.03	3.76	0.94	3.28	88.84
10	四甲基吡嗪	$y=1515.9x+937018$	0.997	50.50~20200.00	2.58	4.49	1.39	2.56	96.53
11	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	$y=1779x+102243$	0.998	5.50~5500.00	2.65	4.81	4.48	4.11	82.22
12	2-乙基-3,6-二甲基吡嗪	$y=1392.2x+41383$	0.999	4.50~450.79	1.88	3.00	3.52	3.31	89.49
13	2,3-二乙基吡嗪	$y=154.41x+11312$	0.997	5.05~505.00	1.53	3.95	3.00	2.10	96.48
14	2,3-二乙基-5-甲基吡嗪	$y=484.74x+15324$	0.998	4.92~984.00	2.65	4.36	4.71	3.51	96.15
15	2-异丁基-3-甲基吡嗪	$y=272.15x+14141$	0.996	4.97~497.00	1.69	3.34	3.07	2.09	99.55
16	(三甲基吡嗪-2-基)甲醇	$y=9432.2x+89491$	0.998	5.00~500.00	2.47	4.09	3.85	3.13	84.47

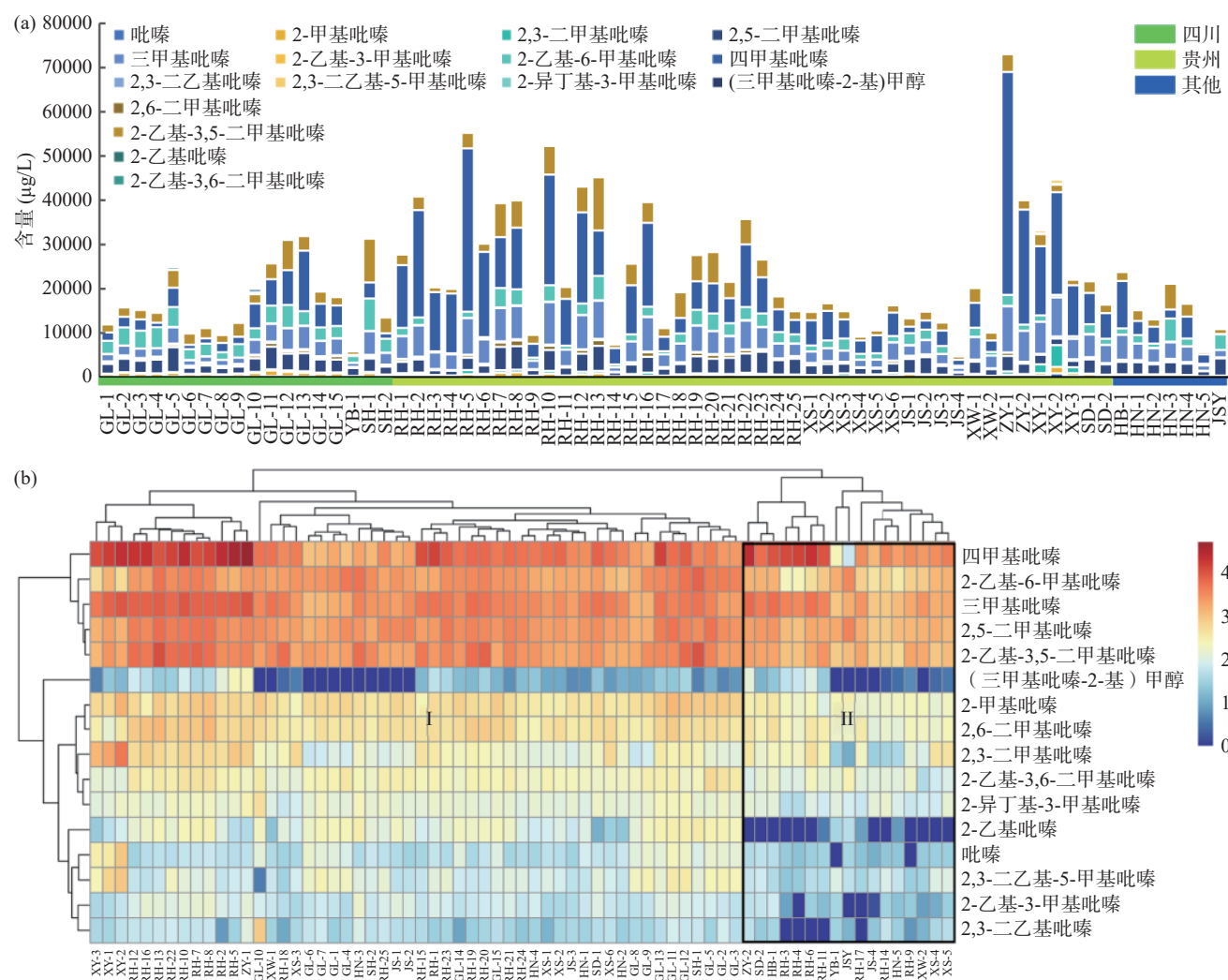


图 1 69 款酱香型白酒吡嗪类化合物含量堆积柱状图(a)和聚类热图(b)

Fig.1 Column chart (a) and clustering heat map (b) of pyrazine content accumulation in 69 sauce-flavor baijiu

道一致^[18]。贵州省内仁怀地区酱香型白酒吡嗪总含量较高,除 RH-9 和 RH-14 外,其余 23 个仁怀地区酱香型白酒的吡嗪类化合物总含量均高于 10 mg/L。

聚类分析可以直观地了解不同样品的分类以及观察样品不同吡嗪物质的含量差异。将 69 种成品酱香型白酒吡嗪化合物的含量取对数 lg 绘制热图,结果如图 1b 所示。从图 1b 可看出四甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、三甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪和 2-乙基-3,5-二甲基吡嗪在 69 个酱香型白酒中含量较高,在化合物聚类分析中聚为一簇,而(三甲基吡嗪-2-基)甲醇在所有酱香型白酒中均含量最低也单独聚为一簇。对酱香型白酒样品进行聚类分析,主要分为 I、II 两个大簇,从热图可看出,II 簇酱香型白酒中的吡嗪类化合物含量普遍低于 I 簇酱香型白酒中的吡嗪类化合物含量。

2.3 OAV 值分析

附表 1 中列出了 16 种吡嗪化合物在 53% Vol 酒精中的阈值,结果表明,16 种吡嗪化合物中(三甲基吡嗪-2-基)甲醇阈值最高为 267946 $\mu\text{g/L}$,其次是 2,5-二甲基吡嗪、2-甲基吡嗪,阈值分别为 76344、31698 $\mu\text{g/L}$,2-乙基-3,5-二甲基吡嗪阈值最低为

7.5 $\mu\text{g/L}$,与报道一致^[19]。由于(三甲基吡嗪-2-基)甲醇在 69 种酱香型白酒中含量较低且阈值高,计算得到的 OAV 值均小于 0.01。由附表 1 可知,4 种吡嗪类化合物在 69 种酱香型白酒中 OAV>1,分别为三甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、2-乙基-3,6-二甲基吡嗪。Yan 等^[20]报道在检测的 11 种酱香型白酒中 2-乙基-3,5-二甲基吡嗪 OAV 值最高,与本研究结果一致,是 69 种酱香型白酒中的重要香气物质。孙细珍等^[21]研究发现 2-乙基-6-甲基吡嗪是三轮次酱酒中 OAV 值最大的吡嗪类化合物,具有烘焙香和甜香。四甲基吡嗪除了在 YB-1 和 JSY 中 OAV<1,在其余 67 种酱香型白酒中 OAV>1,不仅具有可可、咖啡和烤坚果等令人愉悦的香气,还具有活血化瘀、疏风止痛、治疗心脑血管疾病等多种药理作用,也是酱香型白酒中重要的香气成分^[22]。7 个吡嗪类化合物在 69 种酱香型白酒中 OAV<1,分别为吡嗪、2-甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2-乙基吡嗪、2-乙基-3-甲基吡嗪和(三甲基吡嗪-2-基)甲醇。其中,吡嗪、2-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪和 2-乙基吡嗪均具有较高阈值。通过在稀乙醇溶液中添加不同吡嗪类物质发现,低于

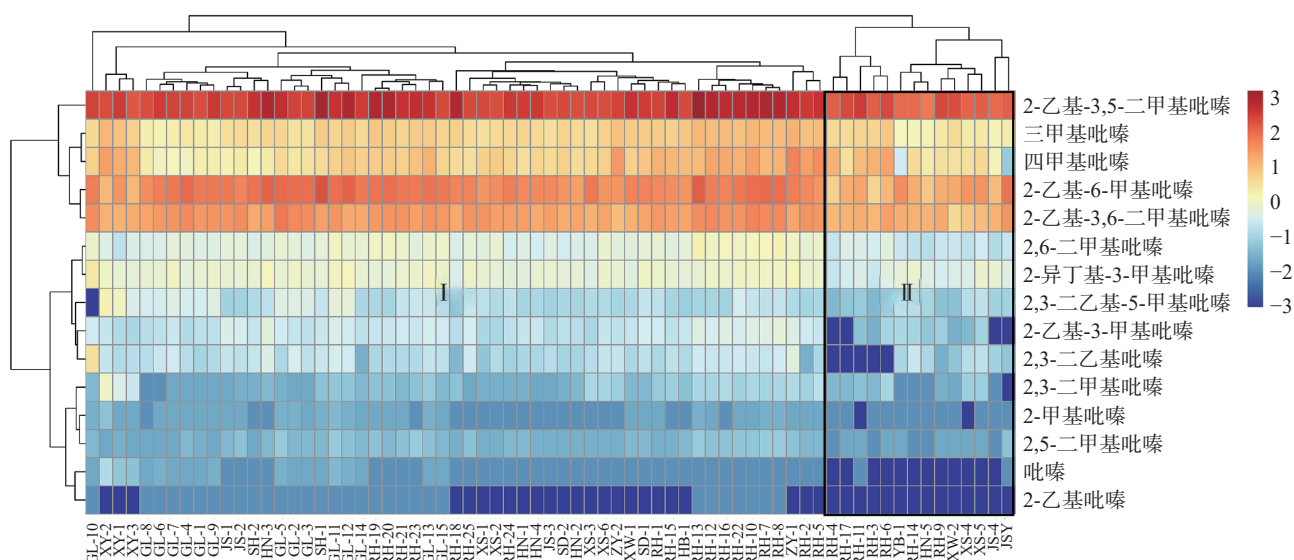


图2 69种酱香型白酒吡嗪类化合物 OAV 值聚类热图

Fig.2 OAV value clustering heat map of pyrazine compounds in 69 sauce-flavor baijiu

阈值浓度的吡嗪使高于阈值浓度的吡嗪阈值降低,并且增加了烘焙风味,由此可知吡嗪类化合物还可在溶液中共同作用^[20]。对69种酱香型白酒中的15种吡嗪物质的OAV值进行热图聚类分析,结果如图2所示。吡嗪类化合物阈值差异导致OAV值聚类规律不同于浓度聚类规律,2,5-二甲基吡嗪阈值较高(76344 $\mu\text{g/L}$),导致OAV<1,未与四甲基吡嗪、三甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪和2-乙基-3,6-二甲基吡嗪聚为一类。对OAV结果进行样品聚类分析,主要分为I、II两个大簇,I簇有55个酱香型白酒,II簇有14个酱香型白酒。2-乙基吡嗪、吡嗪、2,3-二乙基吡嗪、2-乙基-3-甲基吡嗪在I簇酱香型白酒中OAV值高于II簇,说明这些吡嗪化合物对I簇酱香型白酒风味贡献更大。

2.4 不同产地酱香型白酒吡嗪化合物差异性分析

69款酱香型白酒按产地可分为贵州、四川和其他产地。OPLS-DA可以可视化地对比不同组别间的差异,变量重要性投影(Variable Importance in the Projection, VIP)值越大,说明该变量对样品组间分类判别的影响强度和解释能力越强^[23]。从图3a可看出,贵州、四川和其他产地的酱香型白酒在OPLS-DA图中各自有一定的聚集趋势,贵州样品和其他地区样品重叠较多,贵州样品仅JS-1和XS-3与四川样品重叠,其他地区样品未与四川样品重叠。说明四川地区酱香型白酒与贵州和其他地区酱香型白酒吡嗪类化合物种类和含量有显著差异,贵州地区酱香型白酒和其他地区酱香型白酒吡嗪类化合物种类和含量相似。前文吡嗪类化合物含量样品聚类II簇的17个酒样仅有一个来自四川其余均来自贵州和其他地区,也说明贵州和其他地区酱香型白酒吡嗪类化合物种类和含量相似。吴李玲等^[24]研究不同产地酱香型白酒含氮类化合物发现,贵州产地吡嗪类化合物含量最高,其次是中北部产地。从地理位置上看,贵州

避开了高原气流,常年少风少雨,具有特殊湿润气候,而四川地区夏季高温多雨,外界环境温度的不同,可导致微生物种类和繁衍情况不同。VIP结果表明(图3d),四甲基吡嗪(3.04)、2-乙基-6-甲基吡嗪(1.49)和三甲基吡嗪(1.31)是区分贵州、四川和其他地区酱香型白酒的主要差异化合物。

赤水河流域是生产高品质酱香型白酒的黄金产地,右岸是以茅台和习酒等为代表的黔派酱香型白酒,左岸是以郎酒、国花、仙潭为代表的川派酱香^[25]。本研究有37个酱香型白酒来自赤水河右岸的贵州仁怀、习水、遵义和金沙,15个酱香型白酒来自左岸的四川古蔺,为了进一步解析赤水河左右岸酱香型白酒吡嗪化合物差异,对这52个酱香型白酒样品进行OPLS-DA和VIP分析,结果如图3b和图3e所示。从图3b可看出,赤水河左右岸的样品在OPLS-DA模型中有明显区分趋势,说明赤水河左右岸酱香型白酒中吡嗪化合物种类和含量具有显著差异。据文献报道,右岸入窖糟以金山醋酸杆菌,巴氏醋杆菌和毕赤酵母为优势功能微生物,左岸酿造优势微生物种类更丰富,除了上述三种优势微生物,还包括明串珠菌、植物乳杆菌和芽孢杆菌等,酒醅中初始微生物种群结构的差异导致酒醅发酵过程中微生物演替和代谢变化,优势微生物的缺失和环境的弱酸性可能是左岸其他酿造优势细菌和真菌大量增殖的主要原因,微生物种群的差异会导致吡嗪化合物差异^[26]。VIP结果表明(图3e),VIP>1的吡嗪化合物有3个,分别为四甲基吡嗪(2.97)、三甲基吡嗪(1.61)和2-乙基-6-甲基吡嗪(1.47),与区分贵州、四川和其他地区酒样差异吡嗪化合物相同。

贵州省是酱香型白酒产能大省,酱香型白酒产业是推动当地发展的重要力量。为进一步探究贵州省内不同产地酱香型白酒差异吡嗪化合物,对贵州省不同市县的42个酱香型白酒进行OPLS-DA和VIP

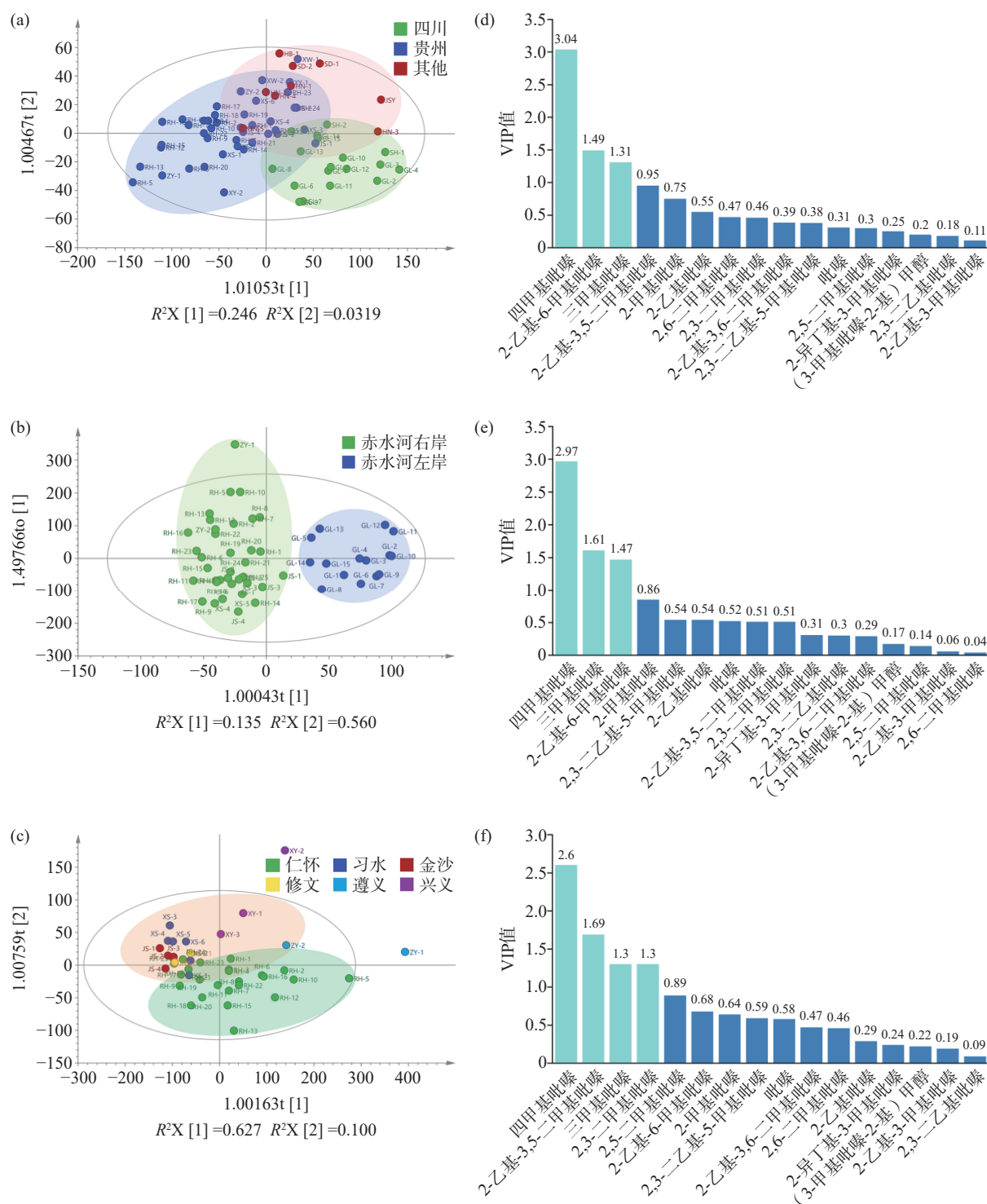


图 3 不同地区酱香型白酒 OPLS-DA 分析(a~c)和 VIP 分析(d~f)

Fig.3 OPLS-DA analysis of sauce-flavor baijiu from different regions (a~c) and VIP analysis (d~f)

分析,结果如图 3c 和图 3f 所示。OPLS-DA 模型对贵州不同市县酒样有一定的区分效果,图 3c 中显示,仁怀市的酱香型白酒样品主要分布在 y 轴下半轴,其他市酒样主要分布在 y 轴上半轴。另外,兴义市 XY-2 和遵义市 ZY-1 两个酒样与其他酒样相距最远。兴义市位于贵州南部,是贵州、云南和广西三省交界,与其他市地理位置上相距最远,气候和土壤微生物不同会导致吡嗪化合物差异。VIP 结果显示(图 3f),VIP>1 的吡嗪化合物有 4 个,分别为四甲基

吡嗪(2.60)、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪(1.69)、三甲基吡嗪(1.30)和 2,3-二甲基吡嗪(1.30),是区分贵州省内不同市县酱香型白酒的差异化化合物。

2.5 重要吡嗪化合物分析

选取区分不同产地酱香型白酒的重要吡嗪化合物(四甲基吡嗪、三甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪和 2,3-二甲基吡嗪)和 OAV 值在 69 款酱香型白酒中均大于 1 的吡嗪化合物(三甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、2-乙基-3,5-二甲基吡

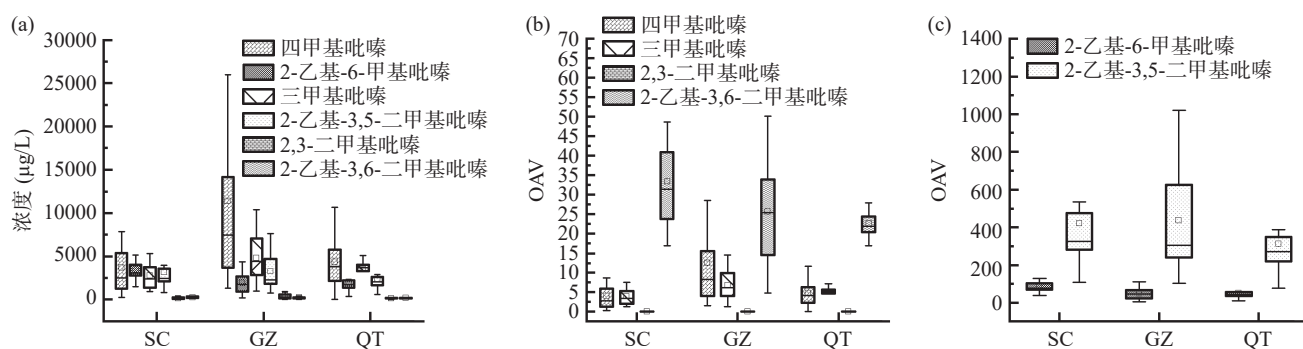


图4 6种吡嗪化合物在四川、贵州和其他地区酱香型白酒中浓度(a)和OAV值(b和c)箱线图

Fig.4 Box plots concentrations (a) and OAV (b and c) of 6 pyrazines in 69 sauce-flavor baijiu from Guizhou, Sichuan and other regions

噻、2-乙基-3,6-二甲基吡噻), 作浓度和 OAV 值的箱线图分析, 结果如图4所示。四甲基吡噻、三甲基吡噻和 2,3-二甲基吡噻在贵州地区酱香型白酒中含量最高, 中位值分别为 7479.68、4418.91 和 311.09 $\mu\text{g/L}$, OAV 值在贵州地区酱香型白酒中分别为 1.47~55.32、1.36~14.53 和 0.01~0.98。四甲基吡噻和三甲基吡噻在贵州地区所有酱香型白酒中 OAV>1, 而 2,3-二甲基吡噻因其阈值较高(5056 $\mu\text{g/L}$) 在 69 款酱香型白酒中 OAV 值均小于 1。2-乙基-6-甲基吡噻、2-乙基-3,5-二甲基吡噻和 2-乙基-3,6-二甲基吡噻在四川地区酱香型白酒中含量最高, 中位值分别为 3094.18、2439.85 和 270.50 $\mu\text{g/L}$, OAV 值在四川地区酱香型白酒中分别为 38.23~183.07、106.69~914.43 和 16.90~67.78, OAV>1, 对四川地区酱香型白酒香气具有重要贡献。吴建峰^[27]研究发现, 白酒中四甲基吡噻主要来源于制曲和堆积发酵过程中的美拉德反应, 后经蒸馏带入酒中。微生物代谢途径生成吡噻类化合物占 70% 以上, 冯方剑等^[28]通过对四川和贵州地区大曲研究发现, 贵州大曲发酵温度更高, 菌丝更加明显, 微生物生长更好, 微生物代谢产酶可以更好的生成风味物质和风味前体物质, 贵州大曲焦香、烘焙香更明显。“曲为酒骨”, 大曲差异可能是不同地区酱香型吡噻含量差异的原因之一。

2.6 69 款酱香型白酒感官评定结果分析

吡噻类物质在酱香型白酒中主要呈现焦香、坚果香和焙烤香, 赋予酒体优雅细腻的感官, 少数吡噻还具有土味、青草味和蔬菜味等^[29], 如表3所示。利用感官定量描述分析结果绘制感官雷达图(图5), 单因素方差分析结果表明, 不同产地酱香型白酒在焦香、烘焙香、糊香、草木香、土香、绿叶或蔬菜香和坚果香感官属性存在一定差异。赤水河左右岸酱香型白酒烘焙香、糊香、坚果香和土香无显著差异, 但赤水河左岸酱香型白酒草木香和焦香相较于赤水河右岸酱香型白酒更为突出。2-乙基吡噻具有明显的焦味, 在赤水河左岸酒样中平均含量(238.52 $\mu\text{g/L}$) 显著高于赤水河右岸酒样中平均含量(98.53 $\mu\text{g/L}$), 对赤水河左岸酱香型白酒焦香具有一定影响。三甲基吡噻具有较强青草味, 在四川其他市县酱香型白酒中平

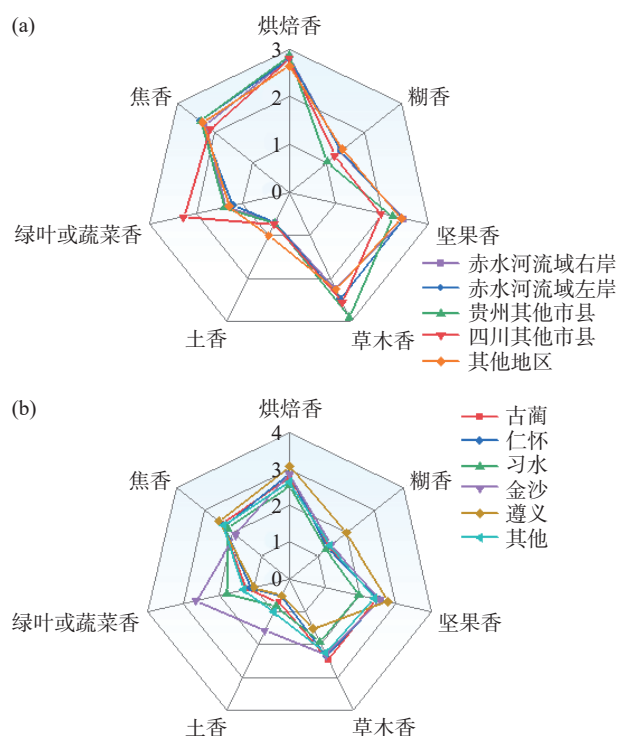


图5 不同地区酱香型白酒感官表征雷达图(a)、不同市县酱香型白酒感官表征雷达图(b)

Fig.5 Radar map of sensory characterization of sauce-flavor baijiu in different regions (a), radar map of sensory characterization of sauce-flavor baijiu in different cities and counties (b)

均含量为 2961.08 $\mu\text{g/L}$, 在贵州其他市县酱香型白酒中平均含量为 3974.74 $\mu\text{g/L}$, OAV 均大于 1, 是贵州其他市县和四川其他市县草木香突出的主要原因。孙优兰等^[30]研究仁怀、习水、四川产区酱香型白酒感官特性发现, 四川产区酱香型白酒青草香突出, 与本文结果一致。其他地区酱香型白酒烘焙香和草木香最弱, 但土香最为突出。其他地区酱香型白酒中吡噻类化合物总含量平均值最低(16.50 mg/L), 2-乙基-6-甲基吡噻在其他地区酱香型白酒中平均含量为 2076.66 $\mu\text{g/L}$, OAV 值 8.78~181.08, 是其土味突出的原因之一。从酱香型白酒具体市县来看(图5b), 金沙和习水县酱香型白酒绿叶或蔬菜香突出, 遵义市酱香型白酒糊香、焦香、烘焙香和坚果香突出, 古蔺县酱香型白酒草木香突出, 仁怀市酱香型白酒烘焙

表 3 16 种吡嗪类化合物在 53% Vol 乙醇溶液中香气特征

Table 3 Aroma characteristics of 16 pyrazine compounds in 53% Vol ethanol solution

序号	化合物	香味描述 ^[21,32]
1	吡嗪	青草、青椒类香
2	2-乙基吡嗪	焦味、花生酱、烘烤、土味
3	2,3-二甲基吡嗪	坚果香、熟花生香
4	2,6-二甲基吡嗪	坚果、烘烤、霉味
5	2-甲基吡嗪	青草、苦味
6	2,5-二甲基吡嗪	坚果
7	2,3-二乙基吡嗪	土味、根腥味
8	2,3-二乙基-5-甲基吡嗪	土豆、烧烤
9	2-异丁基-3-甲基吡嗪	青草
10	三甲基吡嗪	青草、坚果、土豆、烘烤
11	四甲基吡嗪	咖啡、烘烤
12	2-乙基-6-甲基吡嗪	烘烤、坚果、土豆、土味
13	(3,5,6-三甲基吡嗪-2-基)甲醇	坚果
14	2-乙基-3-甲基吡嗪	青香、霉味、坚果、土豆、烘烤
15	2-乙基-3,6-二甲基吡嗪	坚果、烘烤
16	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	烘烤

香、坚果香和草木香数值均在 2.5 以上,无突出的土香和糊香,香味协调性好。由附表 1 可知吡嗪在四川古蔺地区含量最高,是四川地区酱香型白酒草木香、绿叶或蔬菜香突出的原因之一。许忠平团队研究不同地区酱香型白酒风格特征,结果表明南方酱香型白酒花果香草木香突出,山东地区酱香型白酒更具粮香、醇香,与本文有相似之处^[31]。

3 结论

本研究采用 LC-MS/MS 对贵州产地、四川产地和山东、湖南等其它产地共 69 款代表性酱香型白酒的 16 种吡嗪类物质进行定量检测,并结合多元统计学方法进行分析。结果表明,四甲基吡嗪在 69 种酱香型白酒中含量占比最高,其次是三甲基吡嗪。不同产地酱香型白酒吡嗪类化合物种类无明显差异,但含量有显著差异,大部分贵州地区酱香型白酒吡嗪总含量高于四川和其他地区。通过 OAV 分析显示,2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、2-乙基-3,6-二甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、三甲基吡嗪在 69 种酱香型白酒中 OAV>1,是酱香型白酒的重要香气物质。多元统计分析结果表明,区分三大产地与区分赤水河两岸酱香型白酒的主要差异吡嗪化合物均为四甲基吡嗪、三甲基吡嗪和 2-乙基-6-甲基吡嗪。区分贵州省内不同产地酱香型主要差异吡嗪化合物为四甲基吡嗪、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、三甲基吡嗪和 2,3-二甲基吡嗪。进一步通过定量感官分析发现,不同产地酱香型白酒在烘焙香、坚果香、焦香、草木香、绿叶或蔬菜香、土香和糊香上存在显著差异,烘焙香突出的酱香型白酒吡嗪类化合物含量高。赤水河左右岸酱香型白酒烘焙香、糊香、坚果香和土香无显著差异,但赤水河左岸酱香型白酒草木香和焦香相较于赤水河右岸酱香型白酒更为突出。综上所述,本研究通过化学分析和感官分析相结合的方式对不同产地 69 款代

表性酱香型白酒吡嗪类物质差异和感官特征进行研究,为酱香型白酒产地划分和生产品质控制提供了研究基础。

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

参考文献

- [1] WU J, CHEN R, LI X, et al. Comprehensive identification of key compounds in different quality grades of soy sauce-aroma type Baijiu by HS-SPME-GC-MS coupled with electronic nose[J]. *Frontiers in Nutrition*, 2023, 10, 1132527.
- [2] 郭世鑫,姚孟琦,马文瑞,等. 酱香型白酒的研究现状[J]. *中国酿造*, 2021, 40(11): 1-6. [GUO S X, YAN M Q, MA W R, et al. Research status of sauce-flavor Baijiu[J]. *China Brewing*, 2021, 40(11): 1-6.]
- [3] 张健,范奇高,陆伦维,等. 浅析酱香型白酒发展现状及趋势思考[J]. *中国酿造*, 2022, 41(4): 234-238. [ZHANG J, FAN Q G, LU L W, et al. Analysis on the development status and trend of sauce-flavor Baijiu[J]. *China Brewing*, 2022, 41(4): 234-238.]
- [4] 国家统计局. 国家数据[EB/OL]. [2023-10-19]. <https://data.stats.gov.cn/easyquery.htm?cn=A01&zb=A020909&sj=202404>. [National Bureau of Statistics. The national big data strategy [EB/OL]. [2023-20-19]. <https://data.stats.gov.cn/easyquery.htm?cn=A01&zb=A020909&sj=202404>.
- [5] 张明珠,吴学风,穆冬冬,等. 不同香型白酒的风味物质及抗氧化作用分析[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(11): 218-225. [ZHANG M Z, WU X F, MU D D, et al. Analysis of flavoring substances and antioxidant characteristics of different flavor Baijiu[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(11): 218-225.]
- [6] 孙优兰,骆红波,王金龙,等. 酱香型白酒不同轮次基酒风味特征分析[J]. *食品与发酵工业*, 2024, 50(17): 343-355. [SUN Y L, LUO H B, WANG J L, et al. Analysis of flavor characteristics of different rounds base liquor for Jiangxiangxing Baijiu[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2024, 50(17): 343-355.]
- [7] HONG J, ZHAO D, SUN B. Research progress on the profile of trace components in Baijiu[J]. *Food Reviews International*, 2023, 39(3): 1666-1693.
- [8] 黄家岭,廖妍伊,孙棣,等. 顶空固相微萃取-气相色谱法检测白酒中吡嗪类化合物[J]. *中国酿造*, 2016, 35(8): 163-168. [HUANG J L, LIAO Y Y, SUN D, et al. Detection of pyrazine compounds in Baijiu by HS-SPME-GC[J]. *China Brewing*, 2016, 35(8): 163-168.]
- [9] 杨磊,余辉,罗南海,等. 酱香型白酒高温堆积发酵工艺创新研究回顾与展望[J]. *中国酿造*, 2024, 43(2): 15-21. [YANG L, YU H, LUO N H, et al. Review and prospect of high-temperature stacking fermentation technology innovation research for sauce-flavor Baijiu[J]. *China Brewing*, 2024, 43(2): 15-21.]
- [10] 黄慧芹,徐友强,李微微,等. 北京地区酱香型白酒第四轮次入窖酒醅中微生物及风味物质的变化[J]. *食品工业科技*, 2024, 45(1): 97-107. [HUANG H Q, XU Y Q, LI W W, et al. Changes of microorganisms and flavor compounds in the fourth round Jiupei of sauce-flavored Baijiu in Beijing[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2024, 45(1): 97-107.]
- [11] 刘家欢,孙细珍,熊亚青,等. 不同轮次酱香型白酒中吡嗪类化合物含量分析[J]. *食品与发酵科技*, 2023, 59(3): 103-110.

- [LIU J H, SUN X Z, XIONG Y Q, et al. Analysis of pyrazines in different rounds maotai-flavor Baijiu[J]. *Sichuan Food and Fermentation*, 2023, 59(3): 103–110.]
- [12] ZHANG W, SI G, RAO Z, et al. Hepatoprotective ability of tetramethylpyrazine produced by *Bacillus amyloliquefaciens*[J]. *Systems Microbiology and Biomanufacturing*, 2021, 1: 223–233.
- [13] HUANG H, WU Y S, 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.
- [14] 刘家欢, 孙细珍, 熊亚青, 等. 基于感官和化学分析技术解析不同产区酱酒风味特征[J]. *食品与发酵工业*, 2024, 50(9): 268–283. [LIU J H, SUN X Z, XIONG Y Q, et al. Analysis of flavor characteristics in sauce-flavor Baijiu from two regions by the chemosensory technique[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2024, 50(9): 268–275.]
- [15] 曾庆军, 周鸿翔, 曾佳佳, 等. 赤水河流域不同产区酱香白酒挥发性风味物质差异分析[J]. *中国酿造*, 2023, 42(10): 65–72. [ZENG Q J, ZHOU H X, ZENG J J, et al. Analysis on the difference of volatile flavor compounds in sauce-flavor Baijiu from different production areas in Chishui-river basin[J]. *China Brewing*, 2023, 42(10): 65–72.]
- [16] 张卜升, 袁丛丛, 高杏, 等. 不同产地酱香型白酒化学风味和感官特征差异分析[J]. *食品科学*, 2023, 44(12): 235–243. [ZHANG B S, YUAN C C, GAO X, et al. Differences in chemical flavor and sensory characteristics of sauce-flavor Baijiu from different regions[J]. *Food Science*, 2023, 44(12): 235–243.]
- [17] 易封萍, 马宁, 朱建才. 基于 GC-O, OAV 及 Feller 加和模型对酱香型习酒特征香气成分的分析[J]. *食品科学*, 2022, 43(2): 242–256. [YI F P, MA N, ZHU J C. Identification of characteristic aroma compounds in soy sauce aroma type xi Baijiu using gas chromatography olfactometry, odor activity value and feller's additive model[J]. *Food Science*, 2022, 43(2): 242–256.]
- [18] 龙四红, 廖妍伊, 孙棣, 等. 高效液相色谱法快速测定白酒中 8 种吡嗪类化合物[J]. *中国酿造*, 2021, 40(1): 176–182. [LONG S H, LIAO Y Y, SUN D, et al. Rapid determination of 8 pyrazine compounds in Baijiu by HPLC[J]. *China Brewing*, 2021, 40(1): 176–182.]
- [19] ZHENG Y, SUN B, ZHAO M, et al. Characterization of the key odorants in Chinese zhima aroma-type Baijiu by gas chromatography–olfactometry, quantitative measurements, aroma recombination, and omission studies[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(26): 5367–5374.
- [20] YAN Y, CHEN S, NIE Y, et al. Quantitative analysis of pyrazines and their perceptual interactions in soy sauce aroma type Baijiu[J]. *Foods*, 2021, 10(2): 441.
- [21] 孙细珍, 熊亚青, 倪兴婷, 等. 吡嗪类化合物对酱香型白酒香气特征的影响分析[J]. *食品与发酵工业*, 2025, 51(1): 305–311. [SUN X Z, XIONG Y Q, NI X T, et al. Analysis of the effect of pyrazine compounds on the aroma characteristics of Jiangxiangxing Baijiu[J]. *Food Reviews International*, 2025, 51(1): 305–311.]
- [22] 胡智慧, 陈方, 郭雪峰, 等. 白酒中健康因子 2, 3, 5, 6-四甲基吡嗪形成机理的研究进展[J]. *中国酿造*, 2024, 43(1): 27–33. [HU Z H, CHEN F, GUO X F, et al. Research progress on formation mechanism of health factor 2,3,5,6-tetramethylpyrazine in Baijiu[J]. *China Brewing*, 2024, 43(1): 27–33.]
- [23] YANG Y Q, QIAN M C, DENG Y L, et al. Insight into aroma dynamic changes during the whole manufacturing process of chestnutlike aroma green tea by combining GC-E-Nose, GC-IMS, and GC×GC-TOFMS[J]. *Food Chemistry*, 2022, 387: 132813.
- [24] 吴李玲, 裴荣红, 李行, 等. 不同产地酱香型白酒中挥发性含氮化合物的差异分析[J]. *食品科学技术学报*, 2024, 42(3): 35–48. [WU L L, PEI R H, LI X, et al. Difference analysis of volatile nitrogecontaining compounds in soy sauce flavor type Baijiu from different regions in China[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2024, 42(3): 35–48.]
- [25] 唐平, 卢君, 毕荣宇, 等. 赤水河流域不同地区酱香型白酒风味化合物分析[J]. *食品科学*, 2021, 42(6): 1–12. [TANG P, LU J, BI R Y, et al. Analysis of flavor compounds of maotai-flavor Baijiu produced in different regions of the chishui river Basin[J]. *Food Science*, 2021, 42(6): 1–12.]
- [26] 姜政飞. 赤水河产区酱香型白酒酿造微生物来源及环境微生物分布[D]. 无锡: 江南大学, 2023. [JIANG Z F. Microbial sources and environmental microbial distribution of the sauce-flavor Baijiu in the Chishui River producing region[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2023.]
- [27] 吴建峰. 白酒中四甲基吡嗪全程代谢机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013. [WU J F. Study on the biosynthesis mechanism of tetramethylpyrazine during the Chinese liquor brewing[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013.]
- [28] 冯方剑, 唐维川, 杨官荣, 等. 不同产区酱香型大曲理化指标及风味成分的研究[J]. *酿酒*, 2023, 50(5): 29–36. [FENG F J, TANG W C, YANG G R, et al. Study on physicochemical indexes and flavor components of sauce-flavor Daqu from different producing areas[J]. *Liquor Making*, 2023, 50(5): 29–36.]
- [29] LI X, ZHANG B, LI W, et al. Unraveling the chemosensory characteristics dependence of sauce-flavor Baijiu on regionality using descriptive sensory analysis and quantitative targeted flavoromics[J]. *Food Chemistry*, 2024, 441: 138274.
- [30] 孙优兰, 尹延顺, 骆红波, 等. 不同产区酱香型白酒感官特性及特征风味分析[J]. *酿酒科技*, 2023(7): 57–64, 71. [SUN Y L, YIN Y S, LUO H B, et al. Analysis of sensory characteristics and typical flavor of jiangxiang Baijiu from different producing areas[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2023(7): 57–64, 71.]
- [31] 许忠平, 梁明锋, 张娇娇, 等. 不同地区酱香型白酒风格特征及风味物质构成差异相关性研究[J]. *中国酿造*, 2024, 43(2): 35–42. [XU Z P, LIANG M F, ZHANG J J, et al. Correlation between style characteristics and flavor composition of sauce-flavor Baijiu from different regions[J]. *China Brewing*, 2024, 43(2): 35–42.]
- [32] WANG L, TANG P, ZHANG P, et al. Unraveling the aroma profiling of Baijiu: Sensory characteristics of aroma compounds, analytical approaches, key odor-active compounds in different Baijiu, and their synthesis mechanisms[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2024, 146: 104376.