

两广地区 10 种米香型高度白酒风味物质分析

古荣先¹, 郝俊光^{1*}, 侯慧^{1,2}, 万瑞杰³, 张龙³, 祁岑¹, 戴梓茹¹

(1. 钦州市食品风味分析与调控重点实验室, 北部湾大学 食品工程学院, 广西 钦州 535011; 2. 广西大学 轻工与食品工程学院, 广西 南宁 535000; 3. 广西天龙泉酒业有限公司, 广西 河池 546400)

摘要: 为揭示两广地区市售米香型高度白酒的风味差异, 采用气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)法、气相色谱-氢离子火焰检测(gas chromatography-flame ionization detector, GC-FID)法对 10 种米香型高度白酒的风味物质进行定性和定量。GC-MS 法共定性出 77 种风味物质, 其中酯类 36 种、高级醇类 13 种、酸类 11 种、醛类 6 种、酮类 4 种、酚类 2 种、其他 5 种, 而高级醇的相对含量最高。GC-FID 法定量结果发现 9 种风味物质存在于所有酒样, 其特征成分含量分布为乳酸乙酯 1 072.6~6 181.5 mg/L, 乙酸乙酯 319.0~1 070.0 mg/L, β -苯乙醇 126.0~374.1 mg/L, 乳酸乙酯与乙酸乙酯比值为 2.2~6.9, 醇酯比为 0.3~2.9。主成分分析结果表明, A2、A4、A5、A6、A10 的风味较独特。该研究证实市面上的米香型高度白酒风味存在较大差异。

关键词: 米香型白酒; 风味物质; 主成分分析; 气相色谱-氢离子火焰检测法; 气相色谱-质谱法

Flavor Substances of 10 Rice-Flavor High Alcohol Liquor Products in Guangdong and Guangxi

GU Rongxian¹, HAO Junguang^{1*}, HOU Hui^{1,2}, WAN Ruijie³, ZHANG Long³, QI Cen¹, DAI Ziru¹

(1. Qinzhou Key Laboratory of Food Flavor Analysis and Control, College of Food Science and Engineering, Beibu Gulf University, Qinzhou 535011, Guangxi, China; 2. College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 535000, Guangxi, China; 3. Guangxi Tianlongquan Wine Co., Ltd., Hechi 546400, Guangxi, China)

Abstract: The flavors of commercially available rice-flavor high alcohol liquor in Guangdong and Guangxi were compared. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and gas chromatography-flame ionization detector (GC-FID) were employed to qualitatively and quantitatively study the flavor substances of 10 rice-flavor high alcohol liquor products. A total of 77 flavor substances were identified by GC-MS, including 36 esters, 13 higher alcohols, 11 acids, 6 aldehydes, 4 ketones, 2 phenols, and 5 others, and higher alcohols had the highest relative content among them. The quantitative results of GC-FID revealed nine common flavor substances in all the liquor samples. Specifically, the ethyl lactate content, ethyl acetate content, β -phenylethanol content, ratio of ethyl lactate to ethyl acetate, and ratio of alcohol to esters were 1 072.6~6 181.5 mg/L, 319.0~1 070.0 mg/L, 126.0~374.1 mg/L, 2.2~6.9, and 0.3~2.9, respectively. The results of principal component analysis showed that liquor samples A2, A4, A5, A6, and A10 presented distinct flavors. This study confirms that there are great differences in the flavor of rice-flavor high alcohol liquor products in the market.

Key words: rice-flavor liquor; flavor substances; principal component analysis; gas chromatography-flame ionization detector (GC-FID); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

引文格式:

古荣先, 郝俊光, 侯慧, 等. 两广地区 10 种米香型高度白酒风味物质分析[J]. 食品研究与开发, 2024, 45(23): 149-157.
GU Rongxian, HAO Junguang, HOU Hui, et al. Flavor Substances of 10 Rice-Flavor High Alcohol Liquor Products in Guangdong and Guangxi[J]. Food Research and Development, 2024, 45(23): 149-157.

基金项目: 广西科技计划项目(桂科 AB21196002); 钦州市科学研究与技术开发计划项目(20223631)

作者简介: 古荣先(2000—), 女(苗), 本科在读, 研究方向: 食品质量与安全。

*通信作者: 郝俊光(1971—), 男(汉), 正高级工程师, 博士, 研究方向: 酒类酿造与风味调控。

水和乙醇是白酒中的主要组分,约占白酒质量的98%~99%,尽管酯类、酸类、高级醇类及醛类等微量成分仅占1%~2%,但其种类、组成及比例对白酒口感、风味有重要影响^[1]。白酒的风味除了受微生物的影响外,还受到发酵、蒸馏、陈酿、勾兑、原料、设备等条件变化的影响^[2]。米香型白酒是以大米为原料,小曲为糖化发酵剂,发酵前期酒醅为固态,主要进行糖化,后期加水进行酒精发酵,经过蒸馏、陈酿和勾兑等工艺而制成^[3]。因米香型白酒的酿造方式独特,决定了其所产生的风味物质比较少,与其他香型白酒在风味上存在明显差异^[4],乳酸乙酯、乙酸乙酯、 β -苯乙醇是其主体香气成分^[5]。

随着检测技术的发展,气相色谱-氢离子火焰检测(gas chromatography-flame ionization detector, GC-FID)法以及气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)法被广泛应用于白酒风味物质检测的研究。郝俊光等^[6]利用 GC-MS 技术分析了8种两广地区市售大米酿制的低度米香型和豉香型白酒,从2个豉香型样品中首次鉴定出苯甲酸异丁酯、反-2-辛烯酸乙酯、甲酸庚酯3种特有成分。孙细珍等^[7]利用 GC-FID 分析了天龙泉米香型白酒中的挥发性风味物质,在天龙泉米香型白酒中共鉴定出71种挥发性风味物质,发现天龙泉米香型白酒中含量最高的是高级醇类物质,而酯类物质种类最多,辛酸乙酯、十四酸乙酯、乙醛、月桂酸乙酯、乙缩醛及二甲基三硫对其整体香气的构成有重要影响。屈春云等^[8]运用 GC-MS 和 GC-FID 对广东地区的6个和广西地区的3个中高度米香型白酒中的风味物质进行检测,共检出风味物质23种,其中共有挥发性风味物质8种;乳酸乙酯和乙酸乙酯作为特征风味物质,在广东地区白酒中比例接近1:1,但在广西地区白酒中两者的比值为2.4~7.6。此外,米香型白酒低度化是白酒行业的发展趋势,既符合健康饮酒的消费理念又符合年轻一代酒类消费的潮流,但将米香型高度白酒降度时,白酒的风味品质会有所下降^[9]。

因此,对米香型高度白酒的风味进行检测分析,明晰其差异,将同时为高度和低度白酒风味的改进提供优化方向。本研究收集了两广地区10种市售米香型高度白酒,采用 GC-MS 对其风味成分进行鉴定,采用 GC-FID 对其关键风味物质进行定量,以期明晰市售米香型高度白酒的风味物质差异。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

10种米香型高度白酒:市售,产品信息详见表1。

乙醛、乙酸乙酯、乙缩醛、甲醇、叔戊醇、丁酸乙酯、正丙醇、乙酸正丁酯、异丁醇、乙酸异戊酯、正丁醇、异

表1 所收集米香型高度白酒的地区、酒度、原料信息

Table 1 Sources, alcohol content, and raw materials of collected rice-flavor high alcohol liquor products

产品编号	地区	酒精度/% vol	原料
A1	广西	55	水、大米、小曲
A2	广西	42	水、大米、小曲
A3	广东	52	水、高禾米、小曲
A4	广西	53	水、大米、小曲
A5	广西	50	水、大米、小曲
A6	广东	52	水、糯米、大米、黄豆、小曲
A7	广西	53	漓江水、糯米、大米、小曲
A8	广西	53	水、大米、小曲
A9	广东	53	水、大米、小曲
A10	广东	54	水、糙米、小曲

戊醇、丁酸异戊酯、庚酸乙酯、乳酸乙酯、正己醇、辛酸乙酯、糠醛、苯甲醛、5-甲基呋喃醛、癸酸乙酯、丁酸、丁二酸二乙酯、苯乙酸乙酯、月桂酸乙酯、己酸、 β -苯乙醇、庚二酸二乙酯、十四酸乙酯、辛酸、辛二酸二乙酯、壬酸、壬二酸二乙酯、棕榈酸乙酯、无水乙醇、氯化钠、正戊醇(均为色谱纯):上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

气相色谱(TRACE1300)、气质联用仪(TRACE1300-TSQ8000 EVO型):美国 Thermo-Fisher Scientific 公司;毛细管色谱柱(DB-WAX, 60 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m)、毛细管色谱柱(CP-Wax57CB, 50 m $\times$ 0.25 mm, 0.2 μ m)、气相色谱配 FID 检测器(7890B):美国 Agilent 公司;微萃取纤维头(DVB/CAR/PDMS, 50/30 μ m):德国 Merck 公司;电子天平(ME204E, 精度 0.000 01 g):梅特勒-托利多科技中国有限公司;聚醚砜针式滤膜(0.22 μ m)、去离子水发生器(Milli-Q):美国 Millipore 公司;旋涡混合器(XW-80A):常州万科仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 顶空固相微萃取

取10 mL 稀释酒样于20 mL 顶空瓶中,加入3 g 氯化钠至饱和后于55 $^{\circ}$ C恒温水浴磁力搅拌预热15 min。经50/30 μ m DVB/CAR/PDMS 微萃取纤维头55 $^{\circ}$ C萃取50 min,再将纤维头插入进样口解吸5 min。

1.3.2 GC-MS 测定

GC 条件:DB-WAX 毛细管色谱柱(60 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m),高纯度氦气流速1 mL/min,不分流进样,进样口温度250 $^{\circ}$ C,升温程序为起始温度30 $^{\circ}$ C保持10 min,以1.4 $^{\circ}$ C/min 升温至90 $^{\circ}$ C保持8 min,以2.5 $^{\circ}$ C/min 升温至145 $^{\circ}$ C保持2 min,以3.5 $^{\circ}$ C/min 升温至160 $^{\circ}$ C保持1 min,以10 $^{\circ}$ C/min 升温至250 $^{\circ}$ C保持3 min。MS 条件:电子轰击离子源,电离电压70 eV,离子源温度230 $^{\circ}$ C,传输线温度250 $^{\circ}$ C,质量扫描范围35~400 amu。通过与NIST2.3 谱库检索比对进行定性,对可能性大

于 80% 的物质进行面积归一化法定量。

1.3.3 风味物质的检测

风味物质的测定参考叶静萱等^[10]的方法并稍加改进。色谱条件:CP-Wax57CB 毛细管色谱柱(50 m×0.25 mm,0.2 μm),进样口温度 250 ℃,分流进样,分流比 20:1,进样量 1 μL,载气为高纯氮,流速 1 mL/min,检测器温度 280 ℃。升温程序为初始温度 35 ℃保持 5 min;以 3.5 ℃/min 速率升到 60 ℃,保持 0 min;以相同速率升温到 130 ℃,保持 7 min;以 4 ℃/min 速率升到 180 ℃,保持 15 min。进样口温度 250 ℃;运行时间 66.64 min。以气相色谱法测得的甲醇、正丙醇、异丁醇、正丁醇、异戊醇、正己醇、β-苯乙醇含量的和作为总高级醇含量;以气相色谱法测得的乙酸乙酯、丁酸乙酯、乙酸异戊酯、乳酸乙酯、辛酸乙酯、丁二酸二乙酯、

苯乙酸乙酯、庚二酸二乙酯、十四酸乙酯、辛二酸二乙酯、壬二酸二乙酯、棕榈酸乙酯含量的和作为总酯含量。醇酯比为总高级醇与总酯的比值,公式如下。

$$N = C/Z$$

式中: N 为醇酯比; C 为总高级醇含量,mg/L; Z 为总酯含量,mg/L。

1.4 数据处理

采用 Microsoft Excel 2019、Origin 2021 等分析软件对数据进行处理分析与绘图。

2 结果与分析

2.1 10 种米香型高度白酒 GC-MS 检测结果

GC-MS 测定的风味物质结果见表 2。

由表 2 可知,10 种酒中总共鉴定出 77 种风味物

表 2 气相色谱-质谱法测定的风味物质

Table 2 Flavor compounds detected by gas chromatography-mass spectrometry

编号	化合物名称	CAS 号	相对含量/%									
			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
	酯类(36 种)											
G1	丁酸乙酯	105-54-4	0.296	0.031	/	0.255	0.047	5.010	0.234	0.032	0.111	0.007
G2	丁酸异戊酯	106-27-4	/	/	/	0.029	/	/	/	/	/	/
G3	异戊酸乙酯	108-64-5	0.153	0.037	/	0.033	0.029	/	/	0.077	0.009	0.100
G4	乙酸异戊酯	123-92-2	1.659	0.213	0.125	/	/	/	0.066	0.054	1.372	0.154
G5	戊酸乙酯	539-82-2	0.044	0.002	/	/	0.038	3.656	/	/	/	/
G6	正己酸乙酯	123-66-0	5.065	0.972	0.408	0.319	1.472	10.649	0.424	0.366	0.508	0.704
G7	己酸丙酯	626-77-7	0.007	/	/	/	/	0.520	/	/	/	/
G8	庚酸乙酯	106-30-9	0.304	0.074	0.023	0.031	0.145	4.669	2.516	0.030	0.014	0.040
G9	乳酸乙酯	97-64-3	0.429	0.295	0.475	1.126	1.568	0.291	0.617	0.423	0.466	0.082
G10	己酸异丁酯	105-79-3	/	0.012	/	/	/	/	0.006	/	0.003	0.011
G11	己酸丁酯	626-82-4	/	/	/	/	/	0.917	/	/	/	/
G12	辛酸乙酯	106-32-1	19.040	4.164	7.746	10.883	4.984	4.643	8.622	8.679	8.763	0.262
G13	乙酸正丁酯	123-86-4	/	/	0.039	0.074	0.061	/	/	0.019	/	/
G14	醋酸辛酯	112-14-1	0.223	/	/	/	/	/	/	/	0.019	/
G15	乙酸乙酯	141-78-6	0.891	0.211	0.023	0.696	0.412	0.533	0.407	0.391	0.275	0.138
G16	辛酸异丁酯	5461-06-3	0.074	0.011	0.013	0.049	/	/	0.049	0.161	0.129	0.062
G17	甲酸辛酯	112-32-3	/	/	/	/	/	/	/	0.106	/	/
G18	己酸己酯	6378-65-0	0.010	/	/	/	/	1.489	/	/	/	/
G19	3-呋喃甲酸乙酯	614-98-2	/	/	/	/	/	0.036	/	/	/	/
G20	癸酸乙酯	110-38-3	2.405	9.420	9.091	7.504	7.414	2.074	13.983	4.863	7.578	14.421
G21	辛酸 3-甲基丁酯	2035-99-6	0.206	0.178	0.102	0.152	0.175	/	/	0.303	/	0.246
G22	庚二酸二乙酯	2050-20-6	0.411	0.841	/	/	2.077	0.579	/	/	0.226	0.130
G23	丁二酸二乙酯	123-25-1	1.038	1.564	3.569	2.818	3.283	0.137	1.597	3.641	5.610	0.831
G24	癸酸正丙酯	30673-60-0	0.012	0.008	/	0.019	/	/	/	0.017	/	0.016
G25	十一酸乙酯	627-90-7	/	/	/	/	/	/	/	0.024	0.025	/
G26	癸酸异丁酯	30673-38-2	/	0.034	/	0.065	/	/	0.056	0.046	0.066	0.114
G27	苯乙酸乙酯	101-97-3	0.357	0.217	0.166	0.219	1.051	1.081	0.080	1.197	0.260	0.094
G28	乙酸苯乙酯	103-45-7	/	1.221	1.738	1.248	0.677	0.049	0.872	1.760	2.586	0.023
G29	月桂酸乙酯	106-33-2	2.027	4.028	7.517	5.741	3.788	/	7.656	3.370	4.753	6.570
G30	癸酸 3-甲基丁酯	2306-91-4	/	/	0.124	0.116	/	/	/	/	/	0.090
G31	3-苯丙酸乙酯	2021-28-5	0.036	/	/	0.030	0.146	1.615	0.006	/	/	0.031
G32	十三烷酸乙酯	28267-29-0	/	/	/	0.059	/	/	0.022	/	/	/
G33	十四酸乙酯	124-06-1	0.232	4.292	0.474	4.912	2.013	1.312	4.851	2.674	6.059	7.840
G34	辛二酸二乙酯	2050-23-9	/	0.019	/	/	0.062	/	/	0.011	/	0.018
G35	壬二酸二乙酯	624-17-9	0.029	0.066	0.064	0.044	0.241	0.035	0.019	0.065	0.059	0.106
G36	棕榈酸乙酯	628-97-7	0.311	4.010	3.372	4.068	5.357	0.836	3.493	3.284	/	5.946

续表 2 气相色谱-质谱法测定的风味物质
Continue table 2 Flavor compounds detected by gas chromatography-mass spectrometry

编号	化合物名称	CAS 号	相对含量/%									
			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
高级醇类(13 种)												
G37	异丁醇	78-83-1	0.003	0.002	0.428	0.348	0.424	0.332	0.005	0.017	0.597	0.092
G38	正丁醇	71-36-3	0.006	0.003	0.041	0.026	0.215	0.108	0.398	0.051	0.277	0.218
G39	S-(-)-2-甲基-1-丁醇	1565-80-6	/	/	0.024	/	2.467	/	/	/	/	/
G40	异戊醇	123-51-3	9.998	21.253	16.850	13.160	7.098	0.831	4.262	18.219	16.981	28.746
G41	2-甲基-1-丁醇	137-32-6	/	/	/	/	2.467	/	/	/	/	/
G42	正丙醇	71-23-8	0.214	0.652	0.095	0.062	0.159	1.848	0.119	0.041	0.063	0.325
G43	1-辛烯-3-醇	3391-86-4	/	/	0.012	/	0.012	/	/	0.039	/	/
G44	异辛醇	104-76-7	0.108	/	0.065	0.005	0.231	0.037	0.048	/	0.039	0.030
G45	正辛醇	111-87-5	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.211
G46	1-壬醇	143-08-8	/	/	0.127	0.088	/	/	/	0.074	/	/
G47	甲醇	67-56-1	0.019	0.212	0.286	0.032	0.069	0.038	0.023	0.050	0.016	0.031
G48	D-香茅醇	1117-61-9	/	/	0.160	/	/	/	/	0.042	0.061	0.021
G49	β-苯乙醇	60-12-8	49.654	42.361	36.146	39.219	30.058	44.322	44.500	38.095	36.347	28.302
酸类(11 种)												
G50	乙基硼酸	4433-63-0	/	/	/	/	/	/	/	/	0.597	/
G51	丁酸	107-92-6	/	/	/	/	0.033	/	/	0.019	/	/
G52	2-甲基己酸	4536-23-6	/	/	0.017	/	/	/	/	0.028	/	0.023
G53	异戊酸	503-74-2	/	/	/	/	0.110	/	/	/	/	/
G54	正己酸	142-62-1	/	/	/	/	/	5.265	/	0.001	/	/
G55	丙基丙二酸	616-62-6	0.458	/	/	/	0.229	0.269	/	/	/	/
G56	正庚酸	111-14-8	0.013	/	/	/	/	0.680	0.005	/	/	/
G57	正辛酸	124-07-2	0.714	0.662	0.008	0.418	0.621	1.102	0.070	1.022	0.377	0.811
G58	壬酸	112-05-0	0.021	/	/	0.025	0.042	0.024	/	0.010	/	/
G59	月桂酸	143-07-7	/	0.150	0.167	0.010	0.018	0.071	0.008	0.170	0.039	0.017
G60	正癸酸	334-48-5	0.651	1.440	1.273	0.988	2.364	0.150	/	2.248	0.714	2.179
醛类(6 种)												
G61	乙醛	75-07-0	/	0.027	/	/	0.025	/	0.005	0.006	0.002	/
G62	3-糠醛	498-60-2	/	/	0.632	0.202	/	1.229	0.228	0.335	/	0.156
G63	糠醛	98-01-1	0.312	0.254	0.009	0.003	1.278	0.006	0.228	0.008	0.657	0.031
G64	苯甲醛	100-52-7	/	0.719	/	0.214	3.741	0.893	0.229	/	0.170	0.460
G65	5-甲基呋喃醛	620-02-0	/	/	0.030	/	/	0.041	/	0.041	/	0.042
G66	苯乙醛	122-78-1	/	/	0.039	0.038	/	/	0.009	/	0.013	/
酮类(4 种)												
G67	2-十一酮	112-12-9	0.027	0.057	/	/	0.094	0.045	/	0.063	/	0.036
G68	苯乙酮	98-86-2	/	/	0.037	/	0.175	/	/	/	0.038	0.054
G69	2-十三酮	593-08-8	0.014	0.036	/	0.021	/	/	/	0.015	0.015	0.021
G70	2-十五酮	2345-28-0	/	0.069	0.040	/	0.045	/	0.041	0.010	0.022	0.041
酚类(2 种)												
G71	4-乙基-2-甲氧基苯酚	2785-89-9	0.074	/	/	/	/	/	/	/	0.247	/
G72	2,4-二叔丁基苯酚	96-76-4	2.459	0.207	8.254	4.510	12.777	2.493	4.193	7.558	3.732	0.205
其他(5 种)												
G73	苯乙烯	100-42-5	/	/	/	0.016	/	0.034	/	0.010	/	/
G74	1-石竹烯	87-44-5	/	/	0.155	/	/	0.121	/	0.239	/	/
G75	十二烷	112-40-3	/	/	0.018	0.091	/	/	/	/	0.083	/
G76	2-正戊基呋喃	3777-69-3	0.037	0.041	0.035	0.069	0.221	/	0.091	0.020	0.090	/
G77	二甲基三硫	3658-80-8	/	/	/	/	/	0.011	0.002	/	0.005	/

注:/表示未检出。

质,其中酒样 A1 鉴定出 42 种,酒样 A2 鉴定出 41 种,酒样 A3 鉴定出 43 种,酒样 A4 鉴定出 45 种,酒样 A5 鉴定出 46 种,酒样 A6 鉴定出 43 种,酒样 A7 鉴定出 39 种,酒样 A8 鉴定出 51 种,酒样 A9 鉴定出 45 种,酒样 A10 鉴定出 47 种。10 种酒样鉴定出的共有风味物质为 19 种,分别是 10 种酯类、6 种高级醇、1 种酸类、1 种醛类、1 种酚类,说明了不同来源的米香型白酒挥发性风味成分在种类方面具有一定的相似性。

各类化合物的相对含量如图 1 所示。

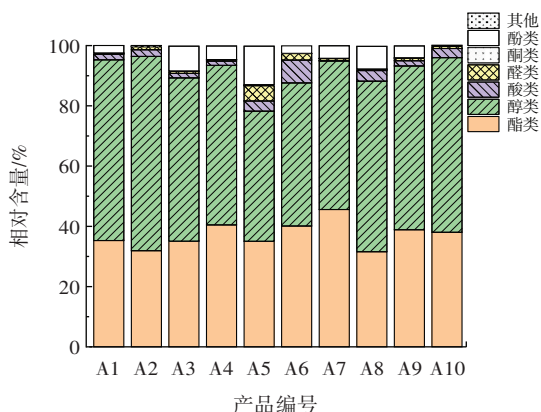


图 1 各类化合物的相对含量

Fig.1 Relative content of each category of compounds

由图 1 可知,酯类相对含量占各自样品的 31%~46%,高级醇类相对含量占比为 43%~65%,酸类相对含量占比为 1%~8%,醛类相对含量占比为 0.3%~6%,这 4 类物质的相对含量占风味物质总量的 80% 以上,是酒中的主要风味物质。

酯类物质是米香型白酒中存在种类最多的挥发性风味物质,主要为短链酸乙酯,呈特殊花香和果香味^[11],10 种米香型高度白酒样品中共定性出酯类 36 种,其中酒样 A7 的酯类相对含量最大。正己酸乙酯(G6)、庚酸乙酯(G8)、乳酸乙酯(G9)、辛酸乙酯(G12)、乙酸乙酯(G15)、癸酸乙酯(G20)、丁二酸二乙酯(G23)、苯乙酸乙酯(G27)、十四酸乙酯(G33)、壬二酸二乙酯(G35)10 种酯类在所有酒样中均有检测出。此外,正己酸乙酯(G6)在酒样 A6 中的相对含量大于其他酒样,正己酸乙酯被认为是浓香型白酒中的主体风味物质,主要是发酵过程中己酸菌等厌氧微生物所产生的己酸与乙醇通过酯化反应生成^[12];辛酸乙酯(G12)在酒样 A1 中的相对含量大于其他酒样,其具有白兰地酒香,是藏香型白酒特征香气的主体风味物质^[13]。丁二酸二乙酯(G23)、壬二酸二乙酯(G35)曾被报道为豉香型白酒中所特有的风味物质,但本研究证实二者在米香型高度白酒中均有检出^[14]。郝俊光等^[6]在米香型低度酒中曾检测出丁二酸二乙酯。同种香型白酒由于曲种、原料、工艺、环境条件等方面存在差异,是造成酒中酯类等香气物质差别的直接

原因^[15]。

高级醇是米香型白酒中相对含量较高的物质,是微生物代谢氨基酸代谢的副产物^[16]。10 种米香型高度白酒样品中共定性出杂醇油物质 13 种,其中甲醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、异戊醇、 β -苯乙醇存在于所有的酒样中。在 10 个酒样中,A2 高级醇类相对含量最大。适量的高级醇可以提高白酒的香味,但高级醇含量过高易造成饮后头痛、宿醉等症状^[17]。 β -苯乙醇(G49)多量存在于所有的酒样中,可能与大米中含有较多的苯丙氨酸有关,发酵过程中苯丙氨酸经酵母菌的转氨、脱羧等反应而生成^[14]。

酸类物质是许多发酵类食品中的主要成分之一,也是酯类物质的前体^[18]。在米香型高度白酒中定性出 11 种酸类化合物,其中正辛酸(G57)存在于所有的酒样中。酸类化合物对白酒的风味和口感有很大的影响^[8,19],而酸酯比被认为是衡量米香型白酒质量的关键指标之一^[6]。

醛类物质对白酒的香气有协同作用^[20]。在米香型高度白酒中定性出糠醛等 6 种醛类化合物。糠醛(G63)是在高温和酸性条件下由于单糖降解产生的,在酒样 A5 中相对含量最大,但过量的糠醛被认为是白酒中苦味和涩味的主要来源,而适量的糠醛能赋予白酒烘烤类香气,如焦香^[21]。

酮类物质可以使白酒具有独特的香气和口感,是白酒中不可或缺的挥发性成分^[22]。在米香型高度白酒中定性出 4 种酮类化合物,分别为 2-十一酮(G67)、苯乙酮(G68)、2-十三酮(G69)、2-十五酮(G70)。

酚类物质是白酒中重要的微量成分,对白酒的香气、口感和稳定性起着重要作用^[23]。从米香型高度白酒中定性出的 2 种酚类化合物,分别为 4-乙基-2-甲氧基苯酚(G71)和 2,4-二叔丁基苯酚(G72),2,4-二叔丁基苯酚存在于所有的酒样中。

2.2 挥发性风味物质的分布情况

根据 GC-MS 定性结果,选取 32 种关键风味物质建立了 GC-FID 定量方法,结果见表 3。

从表 3 可以看出,除丁酸异戊酯、庚酸乙酯、癸酸乙酯、月桂酸乙酯因含量低于检出限而未被检出外,其他 28 种风味物质均有定量检出,乙酸乙酯(F2)、乙缩醛(F3)、甲醇(F4)、正丙醇(F6)、异丁醇(F7)、异戊醇(F10)、乳酸乙酯(F11)、糠醛(F14)、 β -苯乙醇(F21) 9 种风味物质在所有的酒样中均有检出,这与传统米香型白酒骨架风味物质的报道相一致^[24]。近期确定的两广地区米香型白酒中共有的 OAV 值大于 1 的风味物质有乙酸乙酯、乳酸乙酯、异丁醇、异戊醇和乙酸^[8]。乙酸乙酯、乳酸乙酯和 β -苯乙醇被认为是米香型白酒的特征成分^[8,25],而在本研究收集的 10 种酒样中含量分布:乳酸乙酯 1 072.6~6 181.5 mg/L,乙酸乙酯

表 3 气相色谱法测定的米香型高度白酒的风味物质
Table 3 Flavor compounds of different rice-flavor high alcohol liquor products detected by gas chromatography

											mg/L
编号	化合物	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
F1	乙醛	1 532.3± 22.5	1 643.1± 23.2	1 238.2± 14.0	646.8± 9.4	2 243.2± 10.7	1 739.1± 11.3	/	1 265.4± 11.2	466.5± 7.9	2 721.5± 19.8
F2	乙酸乙酯	319.0± 2.6	386.7± 2.1	392.9± 9.4	899.2± 6.7	341.8± 2.7	1 070.0± 8.1	707.2± 4.6	952.7± 6.7	911.4± 3.8	751.8± 5.0
F3	乙缩醛	195.9±2.3	111.2±4.2	137.9±2.4	105.3±1.3	276.7±2.0	237.8±1.7	37.1±4.0	137.4±2.5	73.1±1.1	376.5±5.6
F4	甲醇	57.6±1.1	43.1±2.0	146.3±1.9	221.1±2.1	55.4±0.8	181.7±4.7	68.9±2.9	66.9±2.5	53.6±3.7	201.7±2.9
F5	丁酸乙酯	/	/	/	/	/	216.4±3.5	/	/	/	214.4±1.1
F6	正丙醇	352.0± 5.5	230.0± 3.6	388.4± 5.8	1 104.4± 6.6	217.8± 1.8	301.0± 3.8	74.9± 0.7	379.0± 1.5	446.7± 7.3	712.0± 4.8
F7	异丁醇	1 707.7± 2.0	967.3± 3.5	1 122.4± 12.7	2 191.5± 18.3	468.7± 3.1	171.6± 2.1	217.1± 1.0	902.1± 4.1	1 403.6± 3.5	1 573.1± 14.0
F8	乙酸异戊酯	/	/	/	140.2±1.9	/	49.4±2.8	/	/	/	25.2±2.0
F9	正丁醇	14.4±0.4	10.5±0.0	14.6±2.0	27.1±0.9	8.7±1.1	141.1±2.4	/	15.0±1.4	10.6±0.0	44.0±0.3
F10	异戊醇	1 683.8± 1.3	1 305.8± 5.5	1 484.9± 11.2	2 952.6± 22.1	588.6± 3.2	472.4± 3.2	410.1± 5.4	1 195.1± 5.7	1 854.7± 9.6	3 284.2± 40.3
F11	乳酸乙酯	1 072.6± 4.8	1 195.8± 17.5	1 529.8± 10.7	6 181.5± 84.5	1 166.1± 10.4	2 328.2± 22.2	2 698.0± 25.6	2 234.8± 45.0	2 844.9± 45.1	5 167.5± 101.1
F12	正己醇	/	/	/	/	/	307.7±2.3	/	/	/	/
F13	辛酸乙酯	/	9.5±0.0	/	/	/	/	/	/	/	/
F14	糠醛	122.6± 1.4	1 139.8± 8.3	317.8± 2.4	582.6± 1.2	348.4± 2.6	487.3± 1.4	466.5± 1.9	672.8± 11.6	340.9± 3.8	1 412.4± 9.5
F15	苯甲醛	/	/	/	74.1±2.0	/	/	/	26.3±0.2	/	/
F16	5-甲基呋喃醛	/	122.8±1.0	80.3±0.0	103.0±6.3	48.8±1.7	/	/	53.0±0.0	72.2±1.1	/
F17	丁酸	/	/	/	/	/	374.9±2.0	/	/	/	/
F18	丁二酸二乙酯	/	635.0±1.9	/	/	146.5±1.0	/	/	/	/	/
F19	苯乙酸乙酯	/	337.8±1.1	/	/	98.0±2.0	/	/	/	/	/
F20	己酸	/	/	/	/	/	1 904.7± 5.1	/	/	/	/
F21	β-苯乙醇	174.6±1.4	159.1±1.5	215.2±2.5	265.5±1.7	141.3±1.8	126.0±0.8	289.4±4.5	174.3±2.5	289.2±1.8	374.1±1.1
F22	庚二酸二乙酯	/	181.8± 1.7	/	/	85.5± 0.0	/	/	/	/	1 048.6± 0.0
F23	十四酸乙酯	/	51.9± 0.6	/	63.7± 0.0	/	/	33.4± 0.0	/	/	2 142.6± 0.0
F24	辛酸	/	/	/	/	/	/	/	/	/	5 155.9± 18.7
F25	辛二酸二乙酯	/	/	/	/	2 209.3± 18.1	/	/	/	/	/
F26	壬酸	/	71.9±0.5	/	/	/	/	/	/	/	1 131.0± 0.0
F27	壬二酸二乙酯	/	1 437.0± 5.5	/	/	306.4± 0.0	/	/	/	/	/
F28	棕榈酸乙酯	/	/	/	333.1± 4.2	/	/	176.3± 2.6	/	210.4± 2.3	2 631.7± 0.0
乳酸乙酯与乙酸乙酯 含量比		3.4	3.1	3.9	6.9	3.4	2.2	3.8	2.3	3.1	6.9
醇酯比		2.9	0.6	1.8	0.9	0.3	0.5	0.3	0.9	1.0	0.5

注:/表示未检出。

319.0~1 070.0 mg/L, β -苯乙醇 126.0~374.1 mg/L。根据 GB/T 10781.3—2006《米香型白酒》^[26]规定优级酒乳酸乙酯含量 ≥ 500 mg/L、 β -苯乙醇含量 ≥ 30.0 mg/L, 10 种酒样均符合优级酒的标准。而经典优质酒中乳酸乙酯是乙酸乙酯的 3~7 倍^[24], 10 个被测样品的乳酸乙酯与乙酸乙酯含量比值为 2.2~6.9(酒样 A6 乳酸乙酯与乙酸乙酯含量比值为 2.2, 其余酒样为 3~7, 符合经典优质酒的标准)。醇酯平衡也是衡量酒类品质的重要指标, 10 种酒样的醇酯比为 0.3~2.9。一般认为醇酯比与风味特征关系为醇酯比 2~3.5 时风味适中; 醇酯比大于 3.5 时醇香味突出; 醇酯比小于 2 时酯香味突出^[27]。

乳酸乙酯香气弱, 味微甜, 但过多会带有青草味及涩味, 是米香型白酒香味的主要来源, 也是影响白酒苦

味的主要组分^[24,28]。 β -苯乙醇具有玫瑰的气味, 在发酵过程中由酵母通过两种途径产生: 由埃利希途径将苯丙氨酸降解为醇或由碳水化合物合成苯丙氨酸过程中的中间产物苯丙酮酸产生^[11], 乳酸乙酯在酒样 A4 中的含量最大, 而 β -苯乙醇在酒样 A10 中含量最大。乙醛和乙缩醛是米香型白酒的两种主要醛类, 乙醛在除 A7 以外的 9 种酒样中均有检出, 含量较高(466.5~2 721.5 mg/L); 乙缩醛在所有酒样中均有检出, 含量 37.1~376.5 mg/L。醛类具有水果的气味, 可协助其他风味物质形成白酒风格^[18,29]。

为了更加直观了解不同酒样中风味物质含量的差异, 将检测到的风味成分绘制成聚类热图, 结果如图 2 所示。

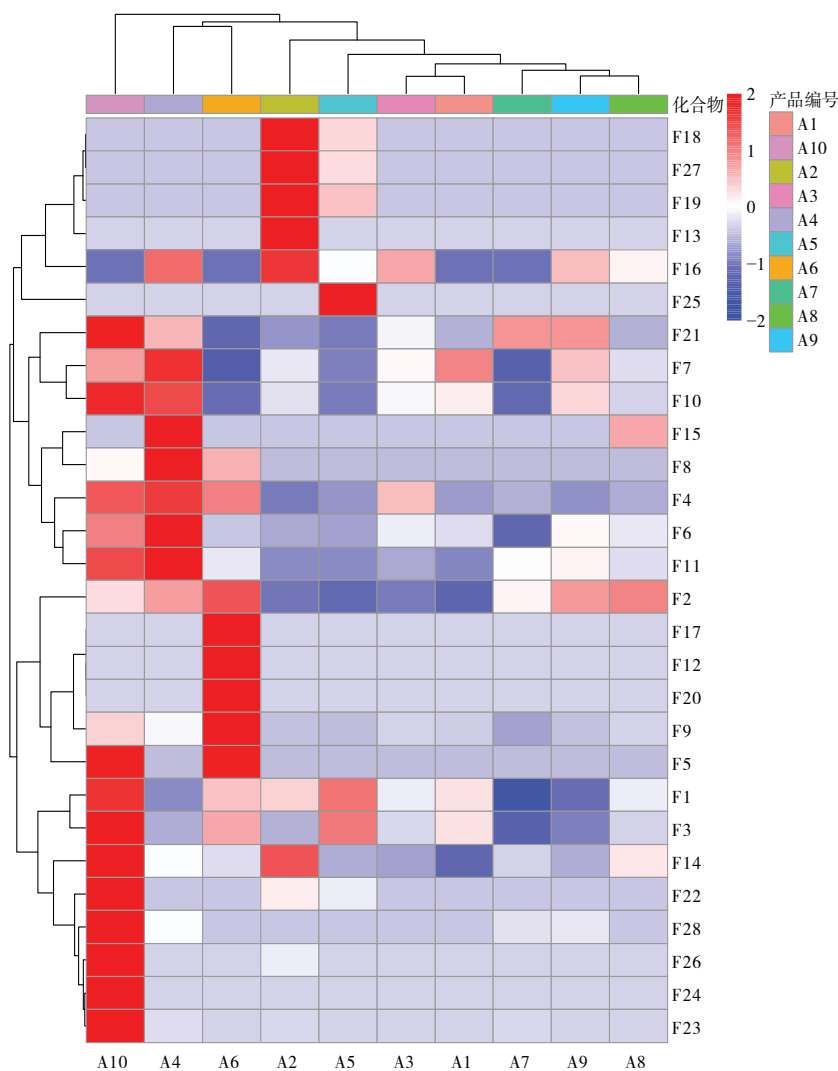


图 2 不同样品中风味物质聚类热图

Fig.2 Heat map of flavor compounds in different samples

由图 2 可知, 10 种酒样风味物质的差异明显, 含量较高的风味物质主要出现在酒样 A2、A4、A5、A6、A10 中, 如辛酸乙酯(F13)、丁二酸二乙酯(F18)、苯乙

酸乙酯(F19)等在 A2 中含量较高; 正丙醇(F6)、乙酸异戊酯(F8)、苯甲醛(F15)等在 A4 中含量较高; 辛二酸二乙酯(F25)在 A5 中含量较高; 正丁醇(F9)、正己

醇(F12)、丁酸(F17)等在 A6 中含量较高;十四酸乙酯(F23)、辛酸(F24)、壬酸(F26)等在 A10 中含量较高。

2.3 挥发性风味物质的香气物质主成分分析

对 10 个样品 GC-FID 测定的 28 种风味物质的含量进行主成分分析(principal components analysis, PCA),结果如图 3 所示。

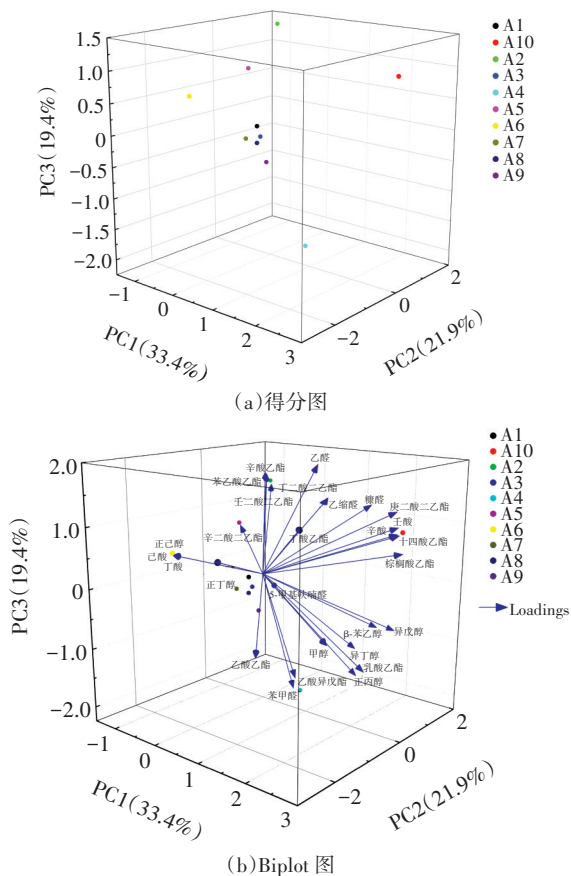


图3 不同酒样中风味物质的PCA图

Fig.3 PCA plots of flavor compounds in different samples

由图3可知,第一主成分、第二主成分和第三主成分的贡献率分别为33.4%、21.9%和19.4%,能解释74.7%的风味物质差异。图3(a)显示了不同酒样的风味物质特征的差异。从各酒样在三维坐标轴的分布可以看出酒样A2、A4、A5、A6、A10在整体风味物质特征上比较独特,而A1、A3、A7、A8、A9的整体风味物质特征接近。

为了将风味物质和不同酒样之间的对应关系可视化,绘制PCA的Biplot图[图3(b)]。在Biplot图中风味物质与酒样之间的距离代表风味物质和酒样之间的相关程度。如果位置越接近,它们之间的相关性越高^[30]。由此可知,酒样A2的风味与壬二酸二乙酯、丁二酸二乙酯、苯乙酸乙酯、辛酸乙酯有较强的相关性;酒样A4的风味与苯甲醛、乙酸异戊酯有较强的相关性;酒样A5的风味与辛二酸二乙酯有较强的相关性;酒样A6的风味与己酸、丁酸、正己醇有较强的相关

性;酒样A10的风味与十四酸乙酯、庚二酸二乙酯、辛酸、壬酸有较强的相关性。酒样A1、A3、A7、A8、A9的风味与正丁醇、5-甲基呋喃醛有一定的相关性。

3 结论

本研究通过气相色谱-质谱(GC-MS)法、气相色谱-氢离子火焰检测(GC-FID)法分析了两广地区市售10种米香型高度白酒样品中的风味物质,GC-MS共鉴定出77种风味物质,包括36种酯类、13种高级醇类、11种酸类、6种醛类、4种酮类、2种酚类、5种其他类。GC-FID定量结果表明,乙酸乙酯、乙缩醛、甲醇、正丙醇、异丁醇、异戊醇、乳酸乙酯、糠醛、 β -苯乙醇9种风味物质存在于所有的酒样中,且乳酸乙酯在10种酒样中的含量最高。乳酸乙酯、乙酸乙酯和 β -苯乙醇的含量分别为1072.6~6181.5、319.0~1070.0、126.0~374.1 mg/L。乳酸乙酯与乙酸乙酯的比值为2.2~6.9,醇酯比为0.3~2.9。主成分分析结果表明,酒样A2、A4、A5、A6、A10在整体风味物质特征上比较独特,其余酒样的整体风味物质特征较接近。利用主成分Biplot图揭示了引起A2、A4、A5、A6、A10风味特征比较独特的相关物质。可见,两广地区米香型高度白酒的风味分布差异比较大,如何结合市场消费反馈,持续优化产品的风味,是当下米香型白酒企业优质化精细化生产的首要任务。

参考文献:

- [1] 陈志宏, 张余, 徐有山. 白酒中风味物质分析研究进展[J]. 中国酿造, 2020, 39(6): 13-16.
CHEN Zhihong, ZHANG Cuan, XU Youshan. Research progress on the flavor substances in Baijiu[J]. China Brewing, 2020, 39(6): 13-16.
- [2] LIU H L, SUN B G. Effect of fermentation processing on the flavor of Baijiu[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(22): 5425-5432.
- [3] 余洁瑜, 刘功良, 白卫东, 等. 米香型白酒的研究进展[J]. 中国酿造, 2021, 40(1): 29-32.
YU Jieyu, LIU Gongliang, BAI Weidong, et al. Research progress on rice-flavor Baijiu[J]. China Brewing, 2021, 40(1): 29-32.
- [4] QU C Y, PENG L Y, FEI Y T, et al. Screening ester-producing yeasts to fortify the brewing of rice-flavor Baijiu for enhanced aromas[J]. Bioengineered, 2023, 14(1): 2255423.
- [5] ZHAO Z, SUGIMACHI M, YOSHIZAKI Y, et al. Impact of solid-state saccharification on the flavor of rice-flavor Baijiu[J]. Journal of Food Science, 2021, 86(11): 4958-4968.
- [6] 郝俊光, 柯锋, 张龙, 等. 两广地区8种大米酿制市售低度白酒的风味物质比对[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(19): 7752-7760.
HAO Junguang, KE Feng, ZHANG Long, et al. Comparison of flavor substances of 8 kinds of low-alcohol rice making liquors collected from Guangdong and Guangxi markets[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(19): 7752-7760.
- [7] 孙细珍, 杜佳炜, 张帆, 等. 应用顶空固相微萃取-气相色谱质谱

- 技术解析天龙泉米香型白酒风味成分[J]. 酿酒, 2021, 48(5): 55-60.
- SUN Xizhen, DU Jiawei, ZHANG Fan, et al. Analysis of volatile aroma components of tianlongquan rice-flavor liquors by headspace solid phase microextraction-gas chromatography mass spectrometry[J]. Liquor Making, 2021, 48(5): 55-60.
- [8] 屈春云, 余洁瑜, 刘功良, 等. 岭南地区米香型白酒特征风味物质分析研究[J]. 中国酿造, 2023, 42(5): 171-175.
- QU Chunyun, YU Jieyu, LIU Gongliang, et al. Characteristic flavor substances of rice-flavor Baijiu in Lingnan region[J]. China Brewing, 2023, 42(5): 171-175.
- [9] 李明球, 彭松林. 低度小曲米香型白酒生产过程中几个问题的探讨[J]. 酿酒, 2018, 45(1): 50-52.
- LI Mingqiu, PENG Songlin. Discussion on several problems in the production of low alcohol-xiaoqu-rice flavor liquor[J]. Liquor Making, 2018, 45(1): 50-52.
- [10] 叶静萱, 银书, 张龙, 等. 市售低度米(豉)香型白酒中香气物质的比对[J]. 食品工业, 2022, 43(2): 286-290.
- YE Jingxuan, YIN Shu, ZHANG Long, et al. Comparison of aroma substances in commercial low-alcohol rice(Chi) flavor liquors[J]. The Food Industry, 2022, 43(2): 286-290.
- [11] YIN X, YOSHIKAZI Y, KURAZONO S, et al. Characterization of flavor compounds in rice-flavor Baijiu, a traditional Chinese distilled liquor, compared with Japanese distilled liquors, *awamori* and *kome-shochu*[J]. Food Science and Technology Research, 2020, 26(3): 411-422.
- [12] 王乐, 魏功, 郭逸臻, 等. 北方浓香型白酒发酵过程中不同空间层次糟醅理化指标及风味物质的变化[J]. 中国酿造, 2024, 43(3): 63-71.
- WANG Le, WEI Gong, GUO Yizhen, et al. Changes of physico-chemical indexes and flavor substances of fermented grains at different spatial levels during Northern strong-flavor Baijiu fermentation[J]. China Brewing, 2024, 43(3): 63-71.
- [13] 周海龙, 贾志龙, 乔海军, 等. 藏香型系列白酒特征风味化合物分析[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(20): 326-334.
- ZHOU Hailong, JIA Zhilong, QIAO Haijun, et al. Analysis of characteristic flavor compounds of Zang-flavor series Baijiu[J]. Food and Fermentation Industries, 2024, 50(20): 326-334.
- [14] 苏泽佳, 卢斌, 李志溥, 等. 12种市售豉香型白酒挥发性风味物质的分析[J]. 中国酿造, 2023, 42(8): 234-241.
- SU Zejia, LU Bin, LI Zhipu, et al. Volatile flavor compounds in 12 kinds of commercial Chi-flavor Baijiu[J]. China Brewing, 2023, 42(8): 234-241.
- [15] SAKANDAR H A, HUSSAIN R, KHAN Q F, et al. Functional microbiota in Chinese traditional Baijiu and Mijiu Qu (starters): A review[J]. Food Research International, 2020, 138: 109830.
- [16] 赵婷婷, 卢倩文, 宋菲菲, 等. 1株产香真菌的筛选及其协同米根霉对米酒发酵的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(14): 42-48.
- ZHAO Tingting, LU Qianwen, SONG Feifei, et al. Screening of an aroma-producing fungal strain and its synergistic effect with *Rhizopus oryzae* on rice wine fermentation[J]. Food Science, 2017, 38(14): 42-48.
- [17] XIE J, TIAN X F, HE S G, et al. Evaluating the intoxicating degree of liquor products with combinations of fusel alcohols, acids, and esters[J]. Molecules, 2018, 23(6): 1239.
- [18] WEI Y, ZOU W, SHEN C H, et al. Basic flavor types and component characteristics of Chinese traditional liquors: A review[J]. Journal of Food Science, 2020, 85(12): 4096-4107.
- [19] WU Y S, HOU Y X, CHEN H, et al. "Key factor" for Baijiu quality: Research progress on acid substances in Baijiu[J]. Foods, 2022, 11(19): 2959.
- [20] 刘雅, 皇甫洁, 何松贵, 等. 影响广东米香白酒饮后代谢与舒适度的关键酒体风味成分研究[J]. 中国酿造, 2022, 41(9): 105-110.
- LIU Ya, HUANGFU Jie, HE Songgui, et al. Key flavor components affecting the post-drinking metabolism and comfort of Guangdong rice-flavor Baijiu[J]. China Brewing, 2022, 41(9): 105-110.
- [21] WU F, FAN S H, HE G L, et al. Comparison of aroma compounds and sensory characteristics between two different types of rice-based Baijiu[J]. Foods, 2024, 13(5): 681.
- [22] WANG D Q, CHEN L Q, YANG F, et al. Yeasts and their importance to the flavour of traditional Chinese liquor: A review[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2019, 125(2): 214-221.
- [23] CHEN S, TANG J, FAN S S, et al. Comparison of potent odorants in traditional and modern types of Chinese Xiaoqu liquor (Baijiu) based on odor activity values and multivariate analyses[J]. Foods, 2021, 10(10): 2392.
- [24] 杨锦才. 小曲米香型白酒的香味物质[J]. 酿酒科技, 1981(4): 24-28.
- YANG Jincal. Flavor substances of Xiaoqu rice-flavor liquor[J]. Liquor-Making Science & Technology, 1981(4): 24-28.
- [25] HU Y L, LEI X Y, ZHANG X M, et al. Characteristics of the microbial community in the production of Chinese rice-flavor Baijiu and comparisons with the microflora of other flavors of Baijiu[J]. Frontiers in Microbiology, 2021, 12: 673670.
- [26] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 米香型白酒: GB/T 10781.3—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Rice aromatic Chinese spirits: GB/T 10781.3—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007.
- [27] 宁准梅, 高冠明, 李爽. 三种酒曲酿造的崇明老白酒的挥发性风味物质分析及比较[J]. 工业微生物, 2016, 46(1): 8-15.
- NING Zhunmei, GAO Guanming, LI Shuang. Effects of three starters on volatile flavor compounds in Chongming rice wine[J]. Industrial Microbiology, 2016, 46(1): 8-15.
- [28] 肖丽琼. 米香型白酒苦味物质形成机理及控制措施研究[D]. 广州: 仲恺农业工程学院, 2014.
- XIAO Liqiong. Study on the formation mechanism and control measures of bitter substances in rice-flavor liquor[D]. Guangzhou: Zhongkai University of Agriculture and Engineering, 2014.
- [29] SUN X Z, QIAN Q Q, XIONG Y Q, et al. Characterization of the key aroma compounds in aged Chinese Xiaoqu Baijiu by means of the sensomics approach[J]. Food Chemistry, 2022, 384: 132452.
- [30] 肖新生, 唐琳芝, 杨舒曼, 等. 不同产地山苍子油主要活性成分及风味特征差异分析[J]. 中国粮油学报, 2024, 39(8): 165-174.
- XIAO Xinsheng, TANG Linzhi, YANG Shuman, et al. Analysis of main active ingredients and flavor of *Litsea cubeba* oil from different producing areas[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2024, 39(8): 165-174.

责任编辑:王艳

收稿日期:2024-07-06