

# 基于气相色谱-离子迁移谱法和固相微萃取-气相色谱-质谱法分析 6 种香型白酒挥发性风味物质

张 萌<sup>1,2,3</sup>, 田 真<sup>1,2,3</sup>, 魏建平<sup>1,2,3</sup>, 岳田利<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 西北大学食品科学与工程学院, 西安 710069; 2. 陕西省营养健康食品个性制造工程实验室, 西安 710069; 3. 陕西省食品安全风险识别控制技术研究中心, 西安 710069)

**摘要:** **目的** 比较 6 种香型白酒的挥发性风味物质差异。**方法** 采用气相色谱-离子迁移谱法(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)和固相微萃取-气相色谱-质谱法(solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, SPME-GC-MS)对 6 种不同香型白酒的挥发性成分进行分析, 结合气味活度值(odor activity value, OAV)确定其重要风味物质, 通过多元统计分析筛选差异香气成分。**结果** GC-MS 和 GC-IMS 分别在 6 种香型白酒中检测到 56 和 77 种化合物, 其中 13 种挥发性风味物质为 2 种技术共同检出; 挥发性成分主要是酯类、醇类和醛类; 不同白酒香气化合物含量差异较大, 如清香型白酒的乙酸乙酯含量显著高于其他白酒, 而已酸乙酯在浓香型白酒中含量最高; 通过偏最小二乘判别分析筛选出异戊醇、乙酸乙酯等 18 种挥发性风味物质作为区分不同白酒香气的差异化合物。**结论** 本研究采用两种技术协同分析, 获得 6 种香型白酒更全面的挥发性风味信息, 明确了 6 种香型白酒香气成分组成与差异, 为不同香型白酒风味调控奠定了基础。**关键词:** 白酒; 挥发性风味; 气相色谱-离子迁移谱法; 气相色谱-质谱法

## Analysis of volatile flavor compounds in 6 flavor types of Baijiu based on gas chromatography-ion mobility spectrometry and solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry

ZHANG Meng<sup>1,2,3</sup>, TIAN Zhen<sup>1,2,3</sup>, WEI Jian-Ping<sup>1,2,3</sup>, YUE Tian-Li<sup>1,2,3\*</sup>

(1. College of Food Science and Technology, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Laboratory of Personalized Manufacturing of Nutritional and Healthy Food in Shaanxi Province, Xi'an 710069, China; 3. Research Center of Food Safety Risk Identification and Control Technology of Shaanxi, Xi'an 710069, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To compare the differences of volatile flavor compounds of 6 flavor types of Baijiu. **Methods** The flavor compounds of 6 different flavor types of Baijiu were analyzed by gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) and solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS). Combined with odor activity value (OAV), the important flavor substances were determined. The different aroma compounds were screened by multivariate statistical analysis. **Results** A total of 56 and 77 kinds of compounds, mainly esters, alcohols and aldehydes, were detected in 6 flavor types of Baijiu by GC-MS and GC-IMS, respectively, of which 13 kinds of volatile flavor compounds were detected by the 2 technologies in common. The content

基金项目: 陕西省技术创新引导项目(2022QFY02-01)

Fund: Supported by the Technology Innovation Leading Program of Shaanxi (2022QFY02-01)

\*通信作者: 岳田利, 博士, 教授, 主要研究方向为健康食品制造与安全控制工程。E-mail: yuetl421@nwu.edu.cn

\*Corresponding author: YUE Tian-Li, Ph.D, Professor, College of Food Science and Technology, Northwest University, Xi'an 710069, China. E-mail: yuetl421@nwu.edu.cn

of aroma compounds in different flavor types of Baijiu varied greatly, such as the content of ethyl acetate in light-flavor Baijiu was significantly higher than that in other Baijiu, while the content of ethyl caproate was the highest in strong-flavor Baijiu. A total of 18 volatile flavor compounds such as isoamyl alcohol and ethyl acetate were selected as the different compounds to distinguish the aroma of different Baijiu by partial least squares-discriminant analysis. **Conclusion** More comprehensive information on volatile flavor components of 6 flavor types of Baijiu has been obtained by the synergistic analysis of 2 technologies. Meanwhile, this study has clarified the composition and differences of aroma components of 6 flavor types of Baijiu, which lays a foundation for the flavor control of different flavor types of Baijiu.

**KEY WORDS:** Baijiu; volatile flavor; gas chromatography-ion mobility spectrometry; gas chromatography-mass spectrometry

## 0 引言

白酒是以高粱、玉米、小麦、糯米等粮食为主要原料,以大曲、小曲或麸曲等为糖化发酵剂,经蒸煮、糖化、发酵、蒸馏、陈酿、勾兑而制成的蒸馏酒产品,与白兰地、威士忌、伏特加、金酒及朗姆酒并称为世界六大蒸馏酒<sup>[1]</sup>。白酒在我国不仅是一种商品,而且与社会经济活动有着密切的联系,是中华传统文化的重要组成部分<sup>[2]</sup>。由于不同地域的文化差异,原料选择、生产工艺和气候条件等不同,我国各地白酒产品具有不同的特色与风格。中国白酒按香型分类,主要有浓香型、酱香型、清香型、凤香型、米香型、老白干香型、兼香型等,白酒的香型与其化学组分密切相关<sup>[3]</sup>。

乙醇和水是白酒的主要成分,占白酒总体积的97%~98%,而挥发性香气物质作为白酒中的微量成分,占比虽少,却是影响白酒品质、风格与典型性的重要物质<sup>[4]</sup>。到目前为止,已从白酒中发现的挥发性风味化合物约1874种,主要包括醇类、酯类、酮类、酸类、含氮化合物、含硫化合物等<sup>[5]</sup>。关于白酒中挥发性风味物质的研究主要集中在浓香型、酱香型、清香型,其他香型的报道较少<sup>[6]</sup>。香气是消费者选择产品的重要指标,而不同香型白酒之间挥发性香气的差别尚不明确。因此,不同香型白酒之间风味化合物的差异研究对于白酒的鉴别和香气的优化有重要意义。

白酒分析前需要对样品进行分离和浓缩,以满足检测的要求,但白酒中物质种类众多,不同物质的含量及化学性质相差较大,因此很难同时分析所有物质,需要使用不同的前处理和多种仪器结合进行全面的检测与分析<sup>[7]</sup>。近年来,固相微萃取-气相色谱-质谱法(solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, SPME-GC-MS)和气相色谱-离子迁移谱法(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)广泛应用于白酒挥发性香气物质的检测<sup>[8]</sup>。SPME-GC-MS可同时测定多种化合物,定性可靠,定量精度高,但对于一些含量较低的小分子物质则容易漏检<sup>[9]</sup>;GC-IMS是表征挥发性化合物的另一种广泛而有效的分析技术,具有检出限低、灵敏度高、分析时间短等优点,但GC-IMS谱库数据量有限,且对大分子化合物的检测能力较低<sup>[10]</sup>。因此,越来越多的研究将两种技术结合,从而对挥发性风味进行全面解析。如马宁原等<sup>[11]</sup>通过GC-MS和GC-IMS研究不同发酵方式对黄桃酒中挥发性风味物质的影

响,结果表明,混菌发酵增加了醇类、酚类物质含量,减少了酸类、酯类物质含量;张卜升等<sup>[12]</sup>利用GC-IMS、气相色谱-氢火焰离子化检测器(gas chromatography-flame ionization detector, GC-FID)、GC-MS研究了4个不同产地酱香型白酒风味成分,共鉴定出152种挥发性化合物,筛选出17种差异标记物以区分不同产地酱香型白酒;刘丽丽等<sup>[13]</sup>采用GC-IMS和GC-MS技术分析凤香型基酒在贮存过程中挥发性物质的变化,发现了陈酿过程中酸升酯降等规律。GC-MS与GC-IMS分析相结合,可用于鉴别和揭示更全面的挥发性风味信息,但很少见结合两种技术比较不同白酒挥发性香气特征的研究,因此本研究结合GC-IMS和GC-MS两种技术,以凤香、清香、米香、老白干、酱香、浓香型的6种香型白酒为样品,比较不同香型白酒的香气差异,结合偏最小二乘判别分析,对特征差异化合物进行筛选,以期为不同类型白酒的香气比较与调控奠定基础。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料与试剂

6种有代表性的不同香型白酒购于市面,样品信息见表1,所有样品储存于4℃。

表1 白酒样品信息

Table 1 Sample information of Baijiu

香型	编号	产地	酒精度/%
凤香	FX	陕西宝鸡	55
清香	QX	山西汾阳	53
米香	MX	广西桂林	52
老白干	LBG	河北衡水	52
酱香	JX	贵州遵义	53
浓香	NX	四川泸州	52

氯化钠(分析纯)、乙醇(色谱纯)(国药集团化学试剂有限公司);C<sub>7</sub>~C<sub>30</sub>正构烷烃、丁酸甲酯(色谱级,中国上海Sigma-Aldrich公司);正酮C<sub>4</sub>~C<sub>9</sub>(色谱纯,百灵威科技有限公司);纯水来自Millipore净化系统。

### 1.2 仪器与设备

FlavourSpec®气相-离子迁移谱仪(德国G.A.S公司);Agilent 5977B-7890B型气相色谱-质谱联用仪、HP-5MS色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(美国Agilent公司);MXT-

WAX 色谱柱(30 m×0.53 mm, 1 μm)(德国 Restek 公司); 碳分子筛-二乙烯基苯-聚二甲基硅氧烷(CAR/DVB/PDMS, 50/30 μm)萃取头(中国上海 Sigma-Aldrich 公司)。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 SPME-GC-MS 分析

将固相微萃取头在气相色谱仪的进样口经 250°C 老化 15 min 备用, 用煮沸过的超纯水将白酒样品的酒精度稀释至 10%, 吸取 5 mL 稀释样品于 20 mL 顶空进样瓶中, 加入 20 μL 内标(1000 mg/L 的丁酸甲酯)和 2 g NaCl, 使用带隔垫的铝盖密封, 采用气相色谱-质谱联用仪配备的自动顶空进样系统进行萃取和注射。样品在 45°C 下加热平衡 20 min, 然后在 30°C 下萃取 30 min, 萃取完毕后, 萃取针在 250°C 下解吸时间 5 min。

GC 条件: HP-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 前进样口温度 250°C; 载气(He)(纯度 99.999%)流速 1.0 mL/min, 分流比 3:1, 升温程序: 初始柱温 40°C, 以 10°C/min 升到 60°C, 然后以 2°C/min 升到 120°C, 再以 5°C/min 升到 230°C, 保持 5 min。

MS 条件: 电离方式为电子电离(electron ionization, EI), 电子能量 70 eV, 离子源温度为 230°C, 接口温度为 250°C, 在全扫描模式下, 扫描质量范围为 30~500 *m/z*, 溶剂延迟 1 min。

#### 1.3.2 GC-IMS 分析

分别吸取 0.1 mL 白酒样品, 加 0.9 mL 超纯水稀释, 置于 20 mL 顶空瓶中待测, 每个样品 3 个平行。

顶空进样条件: 孵育温度: 60°C; 孵育时间: 10 min; 进样体积: 100 μL; 孵育转速: 500 r/min; 进样针温度: 85°C。GC 条件: 色谱柱 MXT-WAX (30 m×0.53 mm, 1 μm), 柱温 60°C, 载气/漂移气高纯 N<sub>2</sub>(纯度 ≥ 99.99%); 分析时间 35 min; 载气/漂移气条件: 初始流速 2.0 mL/min 保持 2 min, 在 2~10 min 内线性增至 10 mL/min, 10~20 min 内线性增至 100 mL/min, 保持 15 min。IMS 条件: 温度 45°C; 漂移气流速 150 mL/min (N<sub>2</sub>, 纯度 ≥ 99.99%)。

#### 1.3.3 定性和定量分析

GC-MS 定性分析: 采用 MS、保留指数(retention index, RI)两种方法进行结构鉴定。MS 是通过质谱与计算机标准信息库 NIST17 进行对照确定, 选择正反匹配度均大于 750 的成分。RI 定性是按照与样品相同的 GC 色谱条件下, 通过对 C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub> 正构烷烃的色谱扫描, 计算得到各化合物的 RI, 再结合文献报道中的保留指数对挥发性化合物进行对比鉴定, 即可对物质进行有效定性分析。

GC-MS 定量分析: 采用内标法进行半定量, 以丁酸甲酯作为内标, 根据化合物及丁酸甲酯峰面积比值计算各挥发性成分的含量<sup>[14]</sup>。

GC-IMS 定性分析: 使用仪器自带的软件 LAV (laboratory analytical viewer)及应用软件内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库, 根据挥发性物质气相色谱保留时间和离子迁移时间, 使用正酮 C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> 作为外标参考计算每种化合物的保留指数, 通过

GC-IMS 库进行匹配从而对挥发性组分进行定性分析。

GC-IMS 定量分析: 采用面积百分比法计算挥发性物质的相对百分含量。

#### 1.3.4 气味活度值计算

通过文献查阅香气化合物的嗅觉阈值, 根据每种化合物的浓度与该物质嗅觉阈值的比值计算得到气味活度值(odor activity value, OAV)<sup>[15]</sup>。

## 1.4 数据处理

运用 LAV 中 Reporter 可直接对比样品谱图之间的差异; 通过 Metabo Analyst 4.0 对样品进行多元统计分析, 采用 Excel 2021 和 SPSS 25 进行数据处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 SPME-GC-MS 结果分析

#### 2.1.1 不同白酒样品中风味物质种类差异

运用固相微萃取对 6 种香型白酒样品中的挥发性成分进行分离和萃取, 并通过 GC-MS 进行定性分析, 在 6 种样品中共鉴定出 56 种化合物, 如表 2 所示, 包括 39 种酯类、5 种醛类、6 种醇类、3 种烯萜类、1 种酮类及 2 种其他类化合物。样品中的挥发性成分以酯类物质为主, 其次是醇类和醛类物质, 其中浓度最大的多为乙酯类化合物, 与前人关于白酒香气的研究结果相吻合<sup>[16]</sup>。凤香、浓香型样品中的酯类物质占比最多, 达到了 80%以上; 烯萜类物质仅在米香型白酒样品中检出, 包括茴香脑、异丁烯和律草烯, 米香白酒样品中的高级醇含量较高, 与已有的报道一致<sup>[17]</sup>, 这与其原料大米在酿造中水解产生大量氨基酸有关<sup>[18]</sup>; 酱香型和老白干香型白酒样品中检测到的醛酮类挥发性物质种类明显高于其他样品, 这是由其独特的地理位置和特殊的酿造原料及工艺决定的, 酱香型白酒产地多为赤水河流域, 该地生长的高粱糯性小、支链淀粉高, 能经受酱香酒多轮次的烘烤蒸煮, 在生产中会形成特有的粮香, 其中醛酮类物质如壬醛、糠醛对原料香气有显著贡献<sup>[19]</sup>。

#### 2.1.2 GC-MS 定量分析和香气活度值分析

对所有鉴定出的挥发性香气化合物进行定量分析, 结果见表 2。

由表 2 可知, 乙酸乙酯、异戊醇、乳酸乙酯、异戊酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯、己酸乙酯、庚酸乙酯、辛酸乙酯、苯乙酸乙酯、癸酸乙酯、壬酸乙酯、十二酸乙酯、十四酸乙酯、十六酸乙酯 15 种化合物是 6 种香型白酒样品的共有香气成分; 其中己酸乙酯具有窖香和青香, 丁酸乙酯具有苹果的果香与甜香, 乙酸乙酯具有香蕉、菠萝的果香, 乳酸乙酯具有奶油香和甜香<sup>[20]</sup>, 这些含量较高的酯类物质赋予了白酒丰富的花果香。

己酸乙酯、丁酸乙酯在浓香型白酒样品中的含量最高, 是其主体香气, 这与浓香型白酒窖香浓郁、醇厚干爽的风味特征有关, 而乙酸乙酯、乳酸乙酯在浓香白酒样品中的

表2 GC-MS 鉴定不同香型白酒样品中挥发性化合物  
Table 2 Volatile components identified by GC-MS in different flavor types of Baijiu samples

编号	RT/min	RI	化合物名称	质量浓度/( $\mu\text{g/L}$ )					
				FX	QX	MX	LBG	JX	NX
酯类									
1	2.35	612	乙酸乙酯*	30.15±0.52	106.25±1.62	15.53±0.04	76.01±2.04	85.32±1.26	61.92±0.06
4	4.18	788	丁酸乙酯*	31.55±2.24	1.97±0.05	1.91±0.06	7.38±0.29	29.88±0.03	162.46±1.33
5	4.48	809	乳酸乙酯*	3.74±0.03	11.48±0.27	16.99±0.02	8.76±0.15	4.62±0.16	3.76±0.10
7	5.16	844	2-甲基丁酸乙酯	134.36±13.67	-	-	593.03±24.49	4033.55±114.03	822.25±3.48
8	5.23	847	异戊酸乙酯*	0.27±0.01	0.21±0.00	0.38±0.01	1.24±0.07	14.48±0.63	6.04±0.12
10	5.81	873	乙酸异戊酯*	-	12.71±0.27	11.62±0.34	7.17±0.14	7.15±0.01	-
11	6.47	899	戊酸乙酯*	28.97±2.03	0.94±0.00	0.34±0.03	4.06±0.31	16.12±0.58	42.53±0.40
12	7.23	923	己酸甲酯	323.12±7.32	-	-	-	-	413.93±15.94
13	7.70	937	2-甲基戊酸乙酯	-	-	-	-	152.23±20.55	535.81±8.39
16	8.71	964	异己酸乙酯	571.05±22.23	-	-	-	-	882.25±2.53
19	10.11	996	己酸乙酯*	542.56±30.94	42.16±1.96	8.10±0.60	52.02±1.02	85.70±2.69	1476.12±30.73
21	13.03	1058	2-羟基-4-甲基戊酸乙酯*	0.65±0.01	2.32±0.15	11.73±0.48	4.93±0.01	2.31±0.23	-
22	13.58	1067	乳酸异戊酯*	-	1.05±0.02	4.86±0.36	1.20±0.08	-	-
24	14.87	1090	己酸丙酯*	17.15±0.53	-	-	-	2.06±0.00	18.59±0.02
25	15.04	1093	庚酸乙酯*	36.66±1.55	3.26±0.08	0.73±0.01	3.47±0.34	7.30±0.11	80.98±0.28
28	18.02	1146	己酸异丁酯	1972.24±162.74	136.41±3.24	118.57±4.78	-	79.51±9.39	752.11±4.08
29	19.27	1167	苯甲酸乙酯	258.80±1.14	430.82±13.39	-	6760.53±393.62	1288.60±113.25	539.10±3.57
30	20.02	1178	丁二酸二乙酯*	-	9.52±0.39	8.08±0.49	6.98±0.16	0.53±0.02	-
31	20.47	1185	己酸丁酯*	50.93±1.51	-	-	-	0.95±0.00	21.52±0.01
32	20.92	1192	辛酸乙酯*	82.52±4.71	97.06±1.08	95.26±6.91	58.17±3.79	14.62±0.31	90.67±0.09
33	23.86	1241	苯乙酸乙酯*	0.26±0.02	0.34±0.03	0.48±0.02	0.86±0.02	11.77±0.53	1.25±0.03
34	24.02	1244	己酸异戊酯*	9.88±1.25	-	-	0.25±0.02	-	9.62±0.12
35	24.18	1247	己酸 2-甲基丁酯	2087.13±81.63	319.29±21.86	277.22±13.46	-	-	1758.86±32.98
36	24.54	1252	乙酸苯乙酯	329.06±19.99	538.54±11.83	3231.40±210.51	841.43±22.22	1788.52±81.25	-
38	26.43	1281	己酸戊酯*	7.35±0.41	-	-	-	-	6.76±0.09
39	26.93	1289	壬酸乙酯*	5.18±0.32	3.56±0.25	4.61±0.32	5.47±0.40	1.88±0.04	3.07±0.02
41	30.15	1344	苯丙酸乙酯*	1.75±0.13	0.33±0.03	-	0.63±0.03	1.41±0.09	5.51±0.09
42	32.02	1375	4-癸烯酸乙酯	131.59±15.59	132.04±6.03	2574.38±218.82	255.36±35.96	-	-
43	32.44	1382	己酸己酯*	37.72±1.88	0.26±0.01	0.47±0.01	-	0.40±0.01	66.77±1.19
44	32.96	1390	癸酸乙酯*	11.08±0.97	30.82±0.44	300.07±25.51	71.65±0.67	7.44±0.11	9.17±0.05
46	35.32	1443	辛酸异戊酯	312.06±20.51	88.29±2.69	3184.95±253.02	401.85±11.46	-	338.01±0.60
49	37.27	1490	十一酸乙酯	255.74±2.62	-	3251.22±165.08	-	-	415.22±8.86
50	40.45	1589	十二酸乙酯	2.30±0.26	4.72±0.60	72.93±4.58	18.51±1.81	4.00±0.11	4.59±0.08
51	41.82	1642	己酸苯乙酯	187.08±9.32	-	-	-	117.95±22.78	767.01±19.86
52	45.44	1793	十四酸乙酯*	0.64±0.03	0.66±0.01	59.41±4.60	3.59±0.03	1.58±0.13	1.24±0.02
53	47.57	1893	十五酸乙酯	-	-	338.39±32.40	155.13±9.43	150.52±21.72	-
54	49.57	1994	十六酸乙酯*	0.75±0.07	2.38±0.38	37.61±4.71	8.18±0.29	5.47±0.50	3.39±0.09
55	52.70	2162	亚油酸乙酯	-	-	107.10±1.41	192.04±15.30	100.69±9.39	-
56	52.81	2173	油酸乙酯	-	-	582.28±32.04	692.30±0.87	573.81±54.12	-
醇类									
3	3.33	736	异戊醇*	19.29±0.10	40.66±0.24	137.58±9.68	31.70±0.23	25.24±0.17	33.42±0.20
9	5.78	871	正己醇*	17.94±0.69	-	-	-	-	14.84±0.01
15	8.60	960	苯甲醇	423.05±5.14	-	-	607.18±3.45	912.76±16.91	-
18	9.35	978	庚醇	-	-	-	107.77±10.76	172.34±18.68	-
23	14.10	1086	正辛醇	-	1442.85±31.96	294.50±17.64	-	2247.32±33.40	-
27	15.58	1102	2-壬醇	-	159.22±22.01	-	-	253.46±14.11	-
醛类									
2	3.19	726	乙缩醛*	3.41±0.69	1.65±0.14	-	1.93±0.22	7.26±0.48	12.03±0.55
6	4.92	833	糠醛	300.96±1.52	-	-	955.21±10.79	1259.90±21.13	-

表 2(续)

编号	RT/min	RI	化合物名称	质量浓度/( $\mu\text{g/L}$ )					
				FX	QX	MX	LBG	JX	NX
17	8.68	963	苯甲醛	247.05 $\pm$ 18.32	-	-	613.75 $\pm$ 0.66	1401.66 $\pm$ 69.68	-
20	12.36	1044	苯乙醛	-	-	-	948.49 $\pm$ 49.19	763.23 $\pm$ 36.61	-
26	15.38	1098	壬醛*	2.60 $\pm$ 0.05	1.26 $\pm$ 0.04	0.85 $\pm$ 0.03	3.05 $\pm$ 0.12	0.31 $\pm$ 0.04	-
			烯萜类						
37	26.33	1280	茴香脑	-	-	3088.24 $\pm$ 16.12	-	-	-
45	33.82	1406	异丁香烯	-	-	569.64 $\pm$ 5.58	-	-	-
47	35.45	1445	律草烯	-	-	538.54 $\pm$ 6.72	-	-	-
			酮类						
48	35.62	1451	香叶基丙酮	96.78 $\pm$ 1.68	-	-	185.03 $\pm$ 20.84	-	-
			其他						
14	8.23	951	1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷*	1.84 $\pm$ 0.16	0.75 $\pm$ 0.06	-	2.03 $\pm$ 0.09	2.74 $\pm$ 0.15	1.00 $\pm$ 0.01
40	28.65	1317	2,2-二乙氧基乙基-苯	138.69 $\pm$ 24.93	-	-	-	227.69 $\pm$ 21.78	178.03 $\pm$ 0.06

注: 化合物按照保留时间进行编号; 数据表示为平均值 $\pm$ 标准偏差; RT 为保留时间(retention time); -表示未检测到; \*单位为 mg/L。

含量相对较低; 凤香白酒样品中的己酸乙酯含量仅次于浓香, 远远高于清香型样品, 而乙酸乙酯、乳酸乙酯的含量低于清香样品, 这也使得凤香型白酒具有醇香秀雅、尾净悠长的特点; 乙酸乙酯在清香型白酒样品中的含量显著高于其他样品, 是其主体香气成分, 而己酸乙酯含量很低, 因此具有甜醇柔和、自然协调的特色; 异戊醇在米香样品中的含量最高, 乳酸乙酯在清香、米香样品中的含量较高。部分化合物仅在一种或少数白酒样品中检测到, 如正己醇存在于凤香型和浓香型样品中, 苯乙醛存在于老白干香型及酱香型样品中, 2-壬醇存在于清香及酱香型样品, 十一酸乙酯存在于凤香、米香及浓香型白酒样品中, 且同一物质在不同样品中的含量有明显差异。

OAV 是一种重要香气化合物的初步确认方法, 由于检测到的化合物呈现的是在空气中的香气强度, 与原白酒样品中实际香气强度有区别, 因此, 通常使用 OAV 的大小来表征其重要程度<sup>[15,21]</sup>。OAV 是指气味化合物浓度与其对应介质中嗅觉阈值的比值, OAV 越大, 说明该香气化合物越重要<sup>[22-23]</sup>。通过 OAV 分析能够更准确地评价某一香气成分对于样品整体风味轮廓的贡献程度<sup>[24]</sup>。为了进一步评价挥发性成分对 6 种香型白酒整体香气的贡献, 通过查阅文献得到 35 种香气化合物在白酒基质中的气味阈值<sup>[25-27]</sup>, 结合各个化合物的阈值计算 OAV, 见表 3。当 OAV<1 时, 该物质对白酒样品的风味有修饰作用, OAV $\geq$ 1 表明该物质对白酒整体香气贡献较大, 是重要香气化合物<sup>[28]</sup>。由表 3 可知, 6 种香型白酒样品中 OAV $\geq$ 1 的化合物分别有 16、14、12、16、17 和 16 种, OAV $\geq$ 10 的物质分别有 8、8、8、9、9 种和 7 种, 其中丁酸乙酯、异戊酸乙酯、戊酸乙酯、己酸乙酯、辛酸乙酯这几种物质在 6 种样品中的 OAV 均大于 10, 即这 5 种香气物质对不同香型的白酒风味形成可能起到重要作用。

除此之外, 多数挥发性风味化合物仅在 1 种或个别几

种样品中的 OAV>1, 只对该种白酒的风味形成起到重要作用, 如己酸己酯呈花香, 是凤香、浓香白酒样品独有的重要香气化合物, 苯乙醛具有类似风信子的香气, 对老白干和酱香酒样的香气形成贡献较大, 乙酸苯乙酯呈栀子和玫瑰花香, 是米香和酱香白酒样品的重要香气物质。这些化合物对于不同白酒香气的区分有重要作用。不难发现, 浓香型白酒中己酸乙酯和丁酸乙酯的 OAV 远大于清香型, 而乙酸乙酯、乳酸乙酯的 OAV 小于清香型, 这与已有的文献报道一致<sup>[4]</sup>。整体而言, 酯类物质相对其他种类风味物质的挥发性较强, OAV 较大, 对 6 种白酒样品的香气形成都具有很大的贡献。

为直观比较不同白酒样品挥发性风味的差异, 选择 OAV>1 的挥发性风味化合物对样品进行热图分析与层次聚类分析, 结果见图 1。6 种白酒样品根据挥发性风味可明显分为不同类别, 老白干香型与清香型白酒样品可分为一类, 凤香型与浓香型白酒样品可分为一类, 这与已有文献报道的白酒香型的分类和演化一致<sup>[3]</sup>。由此可见, 不同香型白酒重要香气化合物的差异与其风格差异密切相关。

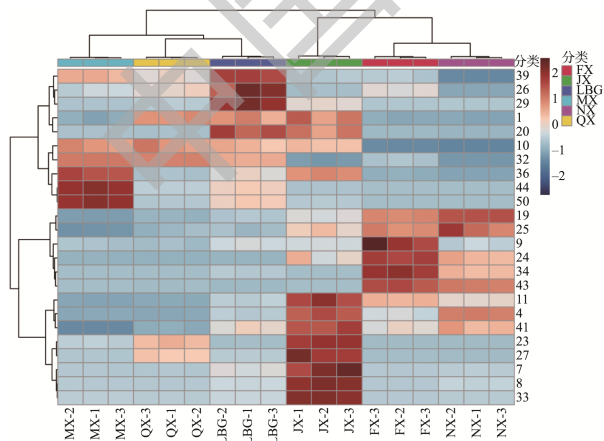
### 2.1.3 偏最小二乘法-判别分析

在香气成分定量分析的基础上, 对不同样品中已定量的香气化合物浓度进行偏最小二乘法-判别分析(partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA)分析, 得到变量投影重要性(variable importance in projection, VIP)得分图如图 2 所示。PLS-DA 用于区分不同样品间香气轮廓的总体差异, 筛选样品间的差异香气化合物, VIP 值表示各个香气成分对各白酒样品分类判别的影响强度和解释能力, 通常 VIP>1 的变量在不同样本之间的区分起重要作用<sup>[29]</sup>。由图 2 知, VIP>1 的香气化合物有 10 种, 分别是辛酸乙酯、癸酸乙酯、己酸乙酯、己酸丁酯、戊酸乙酯、丁酸乙酯、异戊醇、乙酸乙酯、庚酸乙酯、己酸己酯。因此, 这些香气成分可以作为区分这 6 种白酒样品的香气差异标记物。

表 3 不同香型白酒样品的挥发性风味物质的阈值及 OAV  
Table 3 Thresholds and OAVs of volatile flavor compounds in different flavor types of Baijiu samples

化合物名称	阈值 <sup>[25-27]</sup> /(μg/L)	OAV					
		FX	QX	MX	LBG	JX	NX
乙酸乙酯	32551.6	0.93	3.26	0.48	2.33	2.62	1.90
异戊醇	179190.83	0.11	0.23	0.77	0.18	0.14	0.19
丁酸乙酯	81.5	387.16	24.15	23.47	90.56	366.67	1993.43
乳酸乙酯	128083.8	0.03	0.09	0.13	0.07	0.04	0.03
2-甲基丁酸乙酯	88	1.53	-	-	6.74	45.84	9.34
异戊酸乙酯	6.89	38.82	30.10	54.88	179.87	2101.95	876.09
正己醇	5370	3.34	-	-	-	-	2.76
乙酸异戊酯	500	-	25.42	23.24	14.34	12.34	-
戊酸乙酯	26.78	1081.88	35.01	12.58	151.43	602.11	1588.29
异己酸乙酯	1409	0.41	-	-	-	-	0.63
苯甲醛	4203.1	0.06	-	-	0.15	0.33	-
庚醇	26600	-	-	-	<0.01	0.01	-
己酸乙酯	55.3	9811.29	762.47	146.48	940.67	1549.75	26692.98
苯乙醛	262	-	-	-	3.62	2.91	-
正辛醇	1100	-	1.31	0.27	-	2.04	-
己酸丙酯	12783.77	1.34	-	-	-	0.16	1.45
庚酸乙酯	13153.17	2.79	0.25	0.06	0.26	0.55	6.16
壬醛	122.45	21.25	10.29	6.91	24.90	2.51	-
2-壬醇	75	-	2.12	-	-	3.38	-
己酸异丁酯	5250.31	0.38	0.03	0.02	-	0.02	0.14
苯甲酸乙酯	1433.65	0.18	0.30	-	4.72	0.90	0.38
丁二酸二乙酯	353193.25	-	0.03	0.02	0.02	<0.01	-
辛酸乙酯	12.87	6411.59	7541.28	7401.51	4519.55	1136.30	7045.23
苯乙酸乙酯	406.83	0.63	0.84	1.19	2.12	28.92	3.07
己酸异戊酯	1400	7.06	-	-	0.18	-	6.87
乙酸苯乙酯	908.83	0.36	0.59	3.55	0.93	1.97	-
己酸戊酯	14000	0.52	-	-	-	-	0.48
壬酸乙酯	3150.61	1.65	1.13	1.46	1.74	0.60	0.97
苯丙酸乙酯	125.21	14.00	2.61	-	5.07	11.24	44.03
己酸己酯	1890	19.96	0.14	0.25	-	0.21	35.33
癸酸乙酯	1122.3	9.87	27.47	267.37	63.85	6.63	8.17
香叶基丙酮	621	0.16	-	-	0.30	-	-
十二酸乙酯	1120	2.05	4.22	65.12	16.53	3.57	4.09
亚油酸乙酯	108784	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	-
油酸乙酯	180098	-	-	<0.01	<0.01	-	-

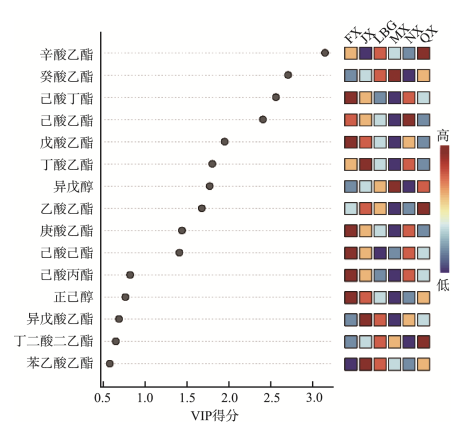
注: -表示无此项。



注: 颜色深浅表示 OAV 的大小, 颜色越深表示该物质在样品中的 OAV 越大; 右侧数字所代表化合物同表 2 编号。

图 1 不同香型白酒样品中挥发性组分的 OAV 热图

Fig.1 Heap map of OAV of volatile components in different flavor types of Baijiu samples



注: 方框颜色深浅代表与其他几个样品相比, 左侧化合物在该样品中浓度的高低, 浓度越高, 颜色越红, 浓度越低, 颜色越蓝。

图 2 不同香型白酒样品中挥发性组分 VIP 得分图

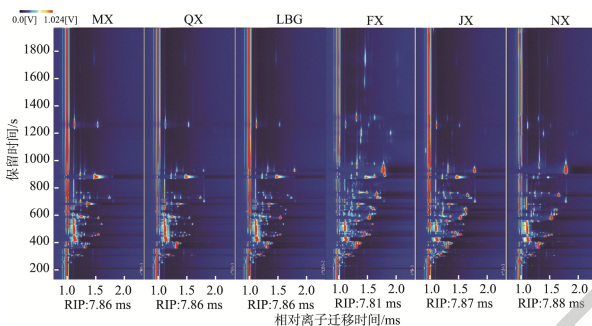
Fig.2 VIP score plot of volatile components in different flavor types of Baijiu samples

其中辛酸乙酯的 VIP 值最高, 达到 3 以上, 说明该物质在区分不同白酒香气中起到非常重要的作用。但值得注意的是, 一些化合物如异戊酸乙酯阈值低, OAV>10, 对白酒香气的贡献较大, 但却未筛选为差异化合物, 而有的化合物尽管浓度不大, 但在 6 种香型白酒中的含量差异非常大, 也有可能筛选为差异标记物。

## 2.2 GC-IMS 结果分析

### 2.2.1 不同香型白酒样品中风味物质差异

采用 GC-IMS 对不同白酒样品进行挥发性成分差异分析。由图 3 可知, 6 种白酒中的挥发性物质均通过 GC-IMS 得到了很好的分离。凤香、酱香、浓香白酒样品挥发性成分的分布与组成相似且有机物数量较多, 米香、清香、老白干白酒样品的挥发性成分更接近且组分相对较少。该结果与朱玲等<sup>[30]</sup>采用 GC-IMS 对 3 种不同香型白酒的风味分析结果一致。



注: 左侧的红色垂直线代表活性离子峰, 谱图背景色为蓝色; 每一个点代表一种挥发性有机物, 不同的色调表示不同的浓度, 白点表示浓度较低, 红点表示浓度较高, 色调越深表示物质浓度越高。

图 3 不同白酒样品的 GC-IMS 二维谱图

Fig.3 Two-dimensional GC-IMS spectra of different Baijiu samples

### 2.2.2 挥发性风味物质的 GC-IMS 定量分析

挥发性风味物质的 GC-IMS 定量分析结果见表 4。

从 6 种白酒样品中一共检测到 77 种挥发性物质单体及部分物质的二聚体, 其中包括酯类 24 种、醇类 13 种、醛类 8 种、酮类 9 种、酸类 2 种、呋喃类 2 种、吡嗪类 1 种、萜烯类 1 种及含硫化合物 1 种。研究表明, 酯类是白酒最重要的风味物质, 主要由酵母代谢产生或酸类和醇类物质酯化反应产生<sup>[6]</sup>。大多数酯类的气味阈值较低, 因此对气味有很大的贡献, 酯类主要为白酒提供水果香、花香和甜味<sup>[31]</sup>。醇类也是白酒中含量较高的一类物质, 主要包括正丁醇、异丁醇、异戊醇、苯乙醇、1-辛烯-3-醇等, 具有呈香功能, 如苯乙醇具有玫瑰花香和月季花香, 1-辛烯-3-醇具有青草香和水果香<sup>[32]</sup>。醛类主要为乙醛、戊醛、乙缩醛、糠醛及丁醛等, 醛类的香味比较强烈, 有助于白酒香气的释放。吡嗪类物质有烘焙香气, 在酱香白酒样品中的含量较高; 呋喃类物质一般呈甜香和坚果香, 存在于多种白酒中; 酸类物质是形成酯类物质的前体, 也会影响白酒风味, 适量的酸可以消除酒的糙辣感, 增强酒的醇和感<sup>[33]</sup>。从 GC-IMS 相对定量结果可以发现, 乙酸乙酯、丁酸乙酯、

己酸乙酯、乳酸乙酯这 4 种酯类化合物在 6 种香型白酒中的含量明显高于其他物质, 这与 HONG 等<sup>[4]</sup>的报道一致, 这 4 种酯类被认为对白酒的香气有着重要贡献。乙基吡嗪具有坚果、可可香气, 在酱香型白酒中的含量显著大于其他白酒, 这可能与酱香型白酒的独特工艺有关<sup>[19]</sup>。

结合 GC-MS 定量结果可知, 己酸乙酯、丁酸乙酯在 6 种样品中的含量浓香>凤香>酱香>老白干>清香>米香, GC-IMS 的相对定量结果与 GC-MS 完全一致, 丁酸乙酯的排序除清香、米香顺序调换, 其他样品顺序不变, 且丁酸乙酯在清香、米香样品中含量差异不大。根据 GC-MS 定量结果对乳酸乙酯在 6 种样品中的含量排序为米香>清香>老白干>酱香>浓香>凤香, 由 GC-IMS 得到的排序中, 除酱香、浓香顺序调换, 其他样品顺序不变。通过两种技术得到的乙酸乙酯的含量排序有所不同, 但均显示为清香样品中最高, 老白干香型次之。但对于一些低含量的化合物如乙缩醛, 通过两种技术所得到的定量结果趋势不同。由此可见, 通过两种技术对白酒挥发性成分定量分析的结果基本一致, 而对于一些不同样品中含量相近或在所有样品中含量都很低的化合物, 两项结果会存在一些差异, 其中部分化合物只通过其中一种技术检测到。因此, 单种检测方式的结果可能存在一些误差, 将 GC-MS 和 GC-IMS 技术结合有助于得到更加全面的结果。

### 2.2.3 偏最小二乘法-判别分析

根据不同白酒样品中定性到的挥发性香气化合物相对含量进行 PLS-DA 分析, 得到 VIP 得分图见图 4。VIP>1 的香气化合物有 10 种, 分别是乳酸乙酯、1,4-二氧六环、异戊醇、乙酸丙酯、2-甲基丁酸乙酯、正己醇、乙酸乙酯、香茅醇、2,3-戊二酮、异丁酸乙酯, 这 10 种成分可以作为区别 6 种白酒的差异化合物, 这些物质主要为白酒贡献花香和果香。

## 2.3 GC-MS 与 GC-IMS 结果比较

通过 GC-MS 和 GC-IMS 在所有白酒样品中分别检测到 56 种和 77 种挥发性香气化合物, 其中数量最多的物质均为酯类, 其次是醇类和醛类。乙酸乙酯、乙缩醛、异戊醇、丁酸乙酯、乳酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、正己醇、乙酸异戊酯、戊酸乙酯、己酸甲酯、苯甲醇、己酸乙酯、己酸丙酯这 13 种香气化合物通过两种分析技术都能检测到, 而大部分化合物只能通过其中一种技术检测到, 因此, 两种分析手段的结合对于挥发性风味的检测与分析有重要意义。

值得注意的是, GC-MS 和 GC-IMS 的分析结果也存在一些差异。GC-MS 检测到的香气物质分子量较大, 集中在 C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub> 之间, 分子量大于 C<sub>7</sub> 的化合物达到 49 种, 占化合物总数的 80% 以上, 而 GC-IMS 定性结果中则主要是 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 的小分子物质, 其中分子量小于 C<sub>7</sub> 的化合物共 46 种, 占化合物总数的 60%。在两种技术的基础上, 为区分不同白酒香气而通过 PLS-DA 所筛选出的差异标记物也有所不同, 这与两种技术的检出限和检测范围有关。其中异戊醇、乙酸乙酯这 2 种化合物在两种分析基础上都被筛选为差异香气物质,

表 4 GC-IMS 鉴定不同香型白酒样品中挥发性化合物及其相对含量  
Table 4 Volatile components and relative content in different flavor types of Baijiu samples identified by GC-IMS

编号	化合物	分子式	保留指数	保留时间		相对含量/%					
				/s	/ms	FX	QX	MX	LBG	JX	NX
1	乙酸异戊酯(二聚体)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	1133.3	727.636	1.7509	0.43±0.01	1.87±0.02	2.15±0.18	1.24±0.03	0.54±0.01	0.06±0.01
2	丁酸乙酯(二聚体)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	1052.2	580.684	1.5607	9.51±0.09	3.05±0.03	3.31±0.13	7.63±0.05	9.12±0.06	12.46±0.19
3	乙酸异丁酯	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	1028.1	534.85	1.6144	0.69±0.05	0.99±0.01	1.40±0.06	0.60±0.01	0.63±0.00	0.04±0.00
4	异戊醇(二聚体)	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	1225.6	882.33	1.493	2.52±0.01	7.62±0.11	9.54±0.14	6.85±0.07	4.08±0.07	1.32±0.17
5	乙酸乙酯(二聚体)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	915.7	383.902	1.3393	10.59±0.11	25.89±0.03	16.98±0.13	20.50±0.12	13.97±0.14	13.43±0.10
6	异丁醇(二聚体)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	1106.9	683.409	1.3623	3.09±0.04	6.47±0.07	11.14±0.09	5.49±0.05	3.43±0.01	0.59±0.05
7	丙酸乙酯	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	975.2	447.82	1.4549	3.25±0.04	2.73±0.01	1.96±0.06	2.97±0.02	4.65±0.02	3.55±0.05
8	乙酸异戊酯(单体)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	1134.4	729.574	1.3083	0.27±0.01	1.09±0.02	1.20±0.01	0.95±0.01	0.44±0.02	0.19±0.02
9	2,3-戊二酮	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1041.5	560.135	1.2263	0.54±0.04	1.71±0.03	0.95±0.03	1.46±0.02	0.75±0.01	1.02±0.03
10	异丁酸乙酯	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	982.5	457.953	1.5632	2.11±0.07	0.95±0.01	4.02±0.12	1.94±0.03	4.03±0.07	2.52±0.09
11	乙酸丙酯	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	992.9	473.571	1.4794	1.82±0.06	1.27±0.02	0.35±0.01	0.59±0.01	2.63±0.03	0.23±0.01
12	糠醇	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	930.4	397.459	1.3728	1.66±0.05	2.28±0.01	1.46±0.11	3.21±0.02	2.03±0.03	1.46±0.00
13	2-己酮	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	1061.5	598.698	1.1931	0.25±0.01	1.16±0.02	1.47±0.06	0.84±0.01	0.26±0.02	0.20±0.02
14	丁醛	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	910.5	379.183	1.2892	0.89±0.00	0.35±0.01	0.39±0.00	0.76±0.02	1.04±0.02	0.39±0.02
15	2-庚酮	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	1157.2	766.046	1.2603	0.36±0.01	0.56±0.03	1.16±0.06	0.77±0.02	0.62±0.01	0.61±0.08
16	正丁醇(单体)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	1156.9	765.566	1.1851	0.45±0.01	0.41±0.01	0.99±0.01	0.60±0.00	0.66±0.01	0.59±0.03
17	1,4-二氧六环	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1041.2	559.492	1.3241	2.85±0.11	1.75±0.07	0.56±0.02	1.15±0.03	3.42±0.02	1.28±0.10
18	丙酮	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	830.9	307.199	1.1175	1.56±0.03	1.20±0.02	0.89±0.03	1.88±0.02	1.82±0.02	0.83±0.04
19	四氢呋喃(二聚体)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	838.6	314.142	1.2254	1.27±0.03	2.29±0.05	1.12±0.05	2.86±0.01	2.65±0.03	2.09±0.02
20	1-戊烯-3-酮	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	985	461.569	1.3147	0.19±0.01	0.53±0.00	0.92±0.01	0.71±0.02	0.13±0.03	0.29±0.01
21	正丁醇(二聚体)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	1157.4	766.295	1.3819	1.64±0.03	0.36±0.02	0.85±0.05	0.57±0.04	1.31±0.01	0.86±0.06
22	四氢呋喃(单体)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	839.1	314.597	1.0636	0.30±0.01	0.81±0.03	0.85±0.04	0.82±0.01	0.51±0.00	0.55±0.02
23	丙醛(单体)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	816.7	294.363	1.0545	0.35±0.01	0.45±0.00	0.37±0.00	0.48±0.02	0.40±0.02	0.29±0.01
24	丙烯醛	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	747.9	232.082	1.065	0.14±0.07	0.07±0.01	0.10±0.01	0.15±0.00	0.20±0.01	0.21±0.00
25	丙硫醇	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S	838.3	313.853	1.1725	0.35±0.02	0.36±0.01	0.20±0.05	0.52±0.00	0.54±0.01	0.31±0.01
26	丙醛(二聚体)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	813.9	291.82	1.1469	0.60±0.03	0.35±0.01	0.17±0.03	0.50±0.01	1.12±0.01	0.21±0.00
27	丁酸乙酯(单体)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	1051.1	578.484	1.2098	0.09±0.01	0.28±0.01	0.36±0.01	0.29±0.01	0.16±0.01	0.08±0.01
28	4-甲基-2-戊酮	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	1025	528.957	1.1815	0.11±0.01	0.31±0.02	0.33±0.01	0.33±0.01	0.15±0.00	0.13±0.02
29	戊醛	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	994.3	475.679	1.4244	0.87±0.01	0.44±0.01	0.12±0.01	0.31±0.01	0.67±0.02	0.23±0.01
30	2-丁酮	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	910.8	379.451	1.2459	0.17±0.00	0.05±0.00	0.08±0.00	0.08±0.00	0.16±0.00	0.05±0.00
31	2-甲基丁酸乙酯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	1067.3	609.826	1.6512	0.67±0.06	0.27±0.01	0.32±0.02	0.57±0.02	3.74±0.02	0.86±0.03
32	戊酸乙酯(二聚体)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	1144.5	745.751	1.6832	7.03±0.12	0.38±0.01	0.42±0.01	1.13±0.02	4.09±0.05	5.58±0.11
33	1-辛烯-3-酮	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	992.8	473.433	1.2742	0.41±0.00	1.19±0.00	0.91±0.03	0.95±0.01	0.47±0.01	0.33±0.03
34	戊酸乙酯(单体)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	1145.3	747.09	1.2734	0.48±0.00	0.22±0.01	0.16±0.01	0.72±0.01	0.86±0.03	1.09±0.07
35	E-2-辛烯醛	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	1029.8	536.62	1.3393	0.47±0.02	1.06±0.02	1.30±0.02	0.85±0.02	0.54±0.03	0.08±0.01
36	戊酸	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	995.6	477.696	1.23	0.18±0.00	0.32±0.00	0.27±0.01	0.37±0.00	0.15±0.00	0.35±0.02
37	柠檬烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1026.3	530.661	1.2928	0.15±0.00	0.28±0.01	0.34±0.00	0.23±0.01	0.16±0.01	0.03±0.00
38	2-戊基呋喃	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	1111.2	690.691	1.2503	0.30±0.00	0.94±0.00	0.82±0.02	0.89±0.03	0.46±0.01	0.61±0.04
39	2-甲基丙醇(单体)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	1110.3	689.107	1.1735	0.46±0.01	1.03±0.05	1.17±0.10	0.99±0.02	0.54±0.01	0.39±0.00
40	丙烯酸丁酯	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	976.1	448.944	1.262	0.44±0.00	1.39±0.01	1.44±0.02	1.35±0.01	0.33±0.03	0.57±0.01
41	苯乙醇	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	1156.9	765.597	1.5157	1.03±0.00	0.09±0.00	0.10±0.00	0.17±0.01	0.64±0.01	0.55±0.04
42	丙酸丁酯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	1132.5	726.32	1.7176	0.84±0.07	0.21±0.01	0.22±0.02	0.15±0.01	0.39±0.01	0.05±0.00
43	丙酸己酯	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	1045.2	567.156	1.4326	0.19±0.00	0.09±0.01	0.07±0.01	0.10±0.01	0.16±0.00	0.16±0.01
44	苯甲酸甲酯	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1063.6	602.719	1.6105	0.70±0.05	0.22±0.02	0.23±0.02	0.29±0.00	0.97±0.05	1.28±0.02
45	乙基吡嗪	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	990	469.098	1.5199	0.27±0.01	0.10±0.01	0.20±0.00	0.15±0.00	0.68±0.00	0.12±0.01
46	二甲基二硫	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	770.7	252.746	1.134	0.08±0.00	0.11±0.01	0.02±0.00	0.14±0.00	0.14±0.01	0.06±0.00
47	苯甲醇	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	1004.4	492.351	1.3288	0.13±0.01	0.15±0.01	0.05±0.00	0.06±0.00	0.17±0.01	0.07±0.01
48	2-戊酮	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	994	475.23	1.3707	0.28±0.01	0.11±0.01	0.05±0.00	0.10±0.00	0.14±0.01	0.18±0.02
49	己酸乙酯(二聚体)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	1252.8	937.922	1.8052	17.93±0.13	1.84±0.03	1.23±0.07	3.35±0.05	6.75±0.28	25.36±0.36
50	乳酸乙酯(单体)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	1358.8	1258.098	1.1465	2.12±0.15	7.73±0.70	9.89±0.45	5.95±0.16	3.25±0.07	2.34±0.16
51	正己醇(单体)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	1375	1319.38	1.338	2.30±0.04	0.39±0.05	0.32±0.04	0.34±0.02	0.52±0.02	0.98±0.01
52	乳酸乙酯(二聚体)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	1358.5	1256.809	1.5507	0.40±0.07	2.24±0.48	3.73±0.43	1.24±0.09	0.61±0.04	0.31±0.03
53	丙酸	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1549.2	1996.698	1.0922	0.23±0.07	0.32±0.03	0.26±0.01	0.63±0.06	1.76±0.12	0.67±0.14
54	丁酸丁酯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	1200.7	837.362	1.3387	0.10±0.01	0.08±0.00	0.07±0.00	0.11±0.01	0.05±0.00	0.05±0.01
55	乙酸丁酯(单体)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	1087.2	647.754	1.2397	0.22±0.02	0.08±0.01	0.06±0.00	0.09±0.00	0.08±0.00	0.09±0.01
56	麦芽醇	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	1072.8	620.469	1.2109	0.56±0.03	0.25±0.02	0.22±0.00	0.26±0.01	0.17±0.00	0.82±0.01
57	乙缩醛	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	880.6	352.144	1.1271	0.23±0.00	0.17±0.01	0.14±0.01	0.18±0.01	0.21±0.00	0.14±0.01
58	香茅醇	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	1232.1	894.866	1.8307	1.93±0.13	0.33±0.02	0.28±0.01	0.28±0.00	0.19±0.01	0.29±0.07
59	1-戊醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	1271.2	980.694	1.2596	0.48±0.01	0.24±0.01	0.49±0.03	0.25±0.02	0.27±0.01	0.16±0.01
60	己醇(二聚体)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	1375	1319.38	1.6543	0.84±0.06	0.20±0.02	0.21±0.02	0.18±0.01	0.11±0.01	0.14±0.00
61	丁酸丙酯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	1132	725.593	1.6947	0.40±0.05	0.04±0.00	0.04±0.00	0.04±0.00	0.09±0.01	0.02±0.00
62	3-庚醇	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	1271.2	980.694	1.6479	0.40±0.05	0.08±0.01	0.09±0.00	0.09±0.01	0.10±0.01	0.11±0.01



表 4(续)

编号	化合物	分子式	保留指数	保留时间		相对含量/%					
				/s	/ms	FX	QX	MX	LBG	JX	NX
63	己酸甲酯(单体)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	1200.1	836.237	1.2888	0.10±0.00	0.03±0.00	0.04±0.00	0.04±0.00	0.03±0.00	0.06±0.00
64	乙酸戊酯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	1186.9	814.078	1.3196	0.13±0.01	0.05±0.00	0.06±0.01	0.06±0.01	0.05±0.00	0.04±0.00
65	γ-壬内酯	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	1374	1314.63	1.4069	0.45±0.03	0.14±0.01	0.17±0.03	0.13±0.01	0.16±0.02	0.24±0.01
66	异丁烯醛	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	883.7	354.967	1.2231	0.07±0.01	0.09±0.00	0.08±0.01	0.10±0.00	0.07±0.00	0.06±0.00
67	己酸甲酯(二聚体)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	1198.8	834.155	1.6893	0.04±0.00	0.02±0.00	0.03±0.01	0.02±0.00	0.01±0.00	0.02±0.00
68	己酸丙酯(单体)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	1287.7	1023.47	1.3974	0.44±0.02	0.08±0.02	0.09±0.01	0.09±0.01	0.08±0.01	0.10±0.01
69	己酸丙酯(二聚体)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	1288.2	1024.772	1.9101	0.15±0.02	0.16±0.00	0.17±0.03	0.14±0.01	0.09±0.00	0.09±0.01
70	乙酸己酯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	908.1	377.041	1.4127	0.05±0.00	0.03±0.00	0.02±0.00	0.02±0.00	0.03±0.00	0.07±0.00
71	2-甲基丁酸甲酯	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	1003.4	490.647	1.5398	0.05±0.00	0.03±0.00	0.03±0.00	0.03±0.00	0.11±0.01	0.02±0.00
72	乙酸丁酯(二聚体)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	1089.2	651.298	1.6236	2.60±0.12	0.18±0.02	0.14±0.00	0.35±0.03	1.51±0.06	0.67±0.03
73	1-辛烯-3-醇	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	1004.3	492.219	1.5966	0.13±0.01	0.07±0.00	0.10±0.01	0.08±0.01	0.18±0.00	0.06±0.01
74	异戊醇(单体)	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	1231.4	893.469	1.2491	1.01±0.04	3.03±0.07	3.02±0.05	2.87±0.01	1.55±0.05	1.30±0.03
75	乙酸乙酯(单体)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	912.5	381.011	1.0989	0.41±0.00	1.39±0.06	2.91±0.32	1.36±0.01	0.49±0.01	0.85±0.04
76	E-2-壬烯醛	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	1134.9	730.38	1.4108	0.18±0.01	0.90±0.02	0.89±0.08	0.81±0.01	0.30±0.03	0.08±0.01
77	己酸乙酯(单体)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	1251	933.909	1.3466	4.42±0.06	3.44±0.06	1.74±0.09	4.63±0.07	4.44±0.02	6.44±0.22

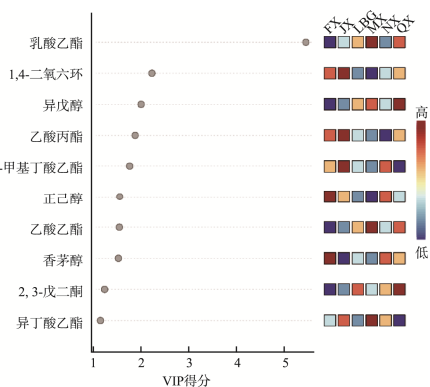


图 4 不同香型白酒样品中挥发性组分 VIP 得分图

Fig.4 VIP score plot of volatile components in different flavor types of Baijiu samples

而正己醇、乳酸乙酯等挥发性成分虽通过两种技术都能检测到, 却只在 GC-IMS 的 PLS-DA 分析中被筛选为差异标记物, 这可能是因为 GC-IMS 相对于 GC-MS 更加灵敏, 一些小分子化合物在不同样品之间的含量差异更能通过 GC-IMS 体现。可以发现, GC-MS 定量结果显示, 2-甲基丁酸乙酯在酱香型样品中的含量最高, 在清香、米香型酒中未检测到, 而根据 GC-IMS 结果得, 2-甲基丁酸乙酯在 6 种样品中均检测到, 在米香型、清香型样品中的含量最低, 由此推断该化合物由于在米香、清香样品中的含量未达到 GC-MS 的检测限, 导致两种技术的定量结果出现差异, 这也说明单一的检测手段未必准确。因此, 将 GC-MS 与 GC-IMS 分析结果结合, 可以得到更加全面、准确的风味物质信息, 有助于不同类型白酒香气的比较与分析。

### 3 结论

本研究比较了多种白酒挥发性风味化合物种类和含量的差异。通过 GC-MS 和 GC-IMS 在 6 种香型白酒中分别检测到 56 和 77 种香气成分, 酯类物质占比最多, 其次是醇类和醛类, 不同白酒的香气化合物含量差异较大; 通过 OAV 分析分别确定了不同白酒的重要香气成分, 其中丁酸乙酯、异戊酸乙酯、戊酸乙酯、己酸乙酯、辛酸乙酯等化合

物对不同白酒的香气形成均有重要贡献。利用 PLS-DA 在两种分析技术的基础上筛选出异戊醇、乙酸乙酯等 18 种挥发性风味化合物作为区分 6 种香型白酒的香气差异标记物, 在比较不同白酒香气成分时可以重点关注。

两种分析技术的结果存在一定的差异, GC-MS 检测到更多大分子高含量的物质, 而 GC-IMS 对小分子低含量物质的检测更精准, 单一的检测方式会出现漏检或不准确的情况。因此本研究将两种技术结合可以扩大挥发性成分的检测范围, 更加全面地显示白酒的挥发性风味信息, 为多种白酒的香气分析及香气调控奠定了基础, 为企业生产和白酒香型品评提供了一定理论依据。

### 参考文献

- [1] 徐岩. 基于风味导向技术的中国白酒微生物及其代谢调控研究[J]. 酿酒科技, 2015, (2): 1-12.  
XU Y. Study on liquor-making microbes and the regulation & control of their metabolism based on flavor-oriented technology [J]. Liquor-making Sci Technol, 2015, (2): 1-12.
- [2] 吴继红, 黄明泉, 郑福平, 等. 健康白酒的研究进展[J]. 食品科学技术学报, 2019, 37(2): 17-23.  
WU JH, HUANG MQ, ZHENG FP, et al. Research progress of healthy Baijiu [J]. J Food Sci Technol, 2019, 37(2): 17-23.
- [3] ZHENG XW, HAN BZ. Baijiu, Chinese liquor: History, classification and manufacture [J]. J Ethnic Foods, 2016, 3(1): 19-21.
- [4] HONG JX, ZHAO DR, SUN BG. Research progress on the profile of trace components in Baijiu [J]. Food Rev Int, 2021. DOI: 10.1080/87559129.2021.1936001
- [5] 牛云蔚, 李雯慧, 肖作兵. 白酒风味物质分析研究进展[J]. 食品科学技术学报, 2021, 39(2): 23-31.  
NIU YW, LI WH, XIAO ZB. Research progress on analysis of flavor compounds in Baijiu [J]. J Food Sci Technol, 2021, 39(2): 23-31.
- [6] LIU HL, SUN BG. Effect of fermentation processing on the flavor of Baijiu [J]. J Agric Food Chem, 2018, 66(22): 5425-5432.
- [7] JIA W, FAN ZB, DU A, et al. Recent advances in Baijiu analysis by chromatography based technology-A review [J]. Food Chem, 2020, 324: 126899.
- [8] HE F, DUAN JW, ZHAO JW, et al. Different distillation stages Baijiu classification by temperature-programmed headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry and gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry combined with chemometric strategies [J]. Food Chem, 2021, 365: 130430.
- [9] 吴成林, 胡家艺, 张惟广. 白酒风味物质研究进展及关键技术分析[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(3): 207-215.  
WU CL, HU JY, ZHANG WG. Research progress and key technology

- analysis of liquor flavor substances [J]. *Food Res Dev*, 2022, 43(3): 207–215.
- [10] 郭云霞, 程伟, 陈兴杰, 等. 现代仪器分析技术在白酒风味组学研究中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(16): 5218–5226.  
GUO YX, CHENG W, CHEN XJ, *et al.* Application of modern instrumental analysis technology in the study of Baijiu flavoromics [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(16): 5218–5226.
- [11] 马宁原, 姚凌云, 孙敏, 等. 基于 GC-IMS 和 HS-SPME-GC-MS 分析不同发酵方式对黄桃酒香气成分的影响[J/OL]. *食品科学*: 1-15 [2022-12-07]. DOI: 10.7506/spkx1002-6630-20220901-019  
MA NY, YAO LY, SUN M, *et al.* Analysis of the effect of different fermentation methods on the aroma composition of yellow peach wine based on headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry and headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry [J/OL]. *Food Sci*: 1-15. [2022-12-07]. DOI: 10.7506/spkx1002-6630-20220901-019
- [12] 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/OL]. *食品科学*: 1-18. [2022-12-07]. DOI: 10.7506/spkx1002-6630-20220822-260  
ZHANG BS, YUAN CC, GAO X, *et al.* Study on differences in chemical flavor and sensory characteristics of sauce-flavor Baijiu from different origins [J/OL]. *Food Sci*: 1-18. [2022-12-07]. DOI: 10.7506/spkx1002-6630-20220822-260
- [13] 刘丽丽, 杨辉, 荆雄, 等. 基于 GC-MS 和 GC-IMS 技术分析凤香型年份基酒挥发性成分[J/OL]. *食品工业科技*: 1-16. [2022-10-27]. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040054  
LIU LL, YANG H, JING X, *et al.* Analysis of volatile compounds in aged Fengxiang crude Baijiu based on GC-MS and GC-IMS [J/OL]. *Sci Technol Food Ind*: 1-16. [2022-10-27]. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040054
- [14] 姚文生, 蔡莹喧, 刘登勇, 等. 基于 HS-GC-IMS 和 HS-SPME-GC-MS 的熏鸡腿肉挥发性风味成分分析[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(9): 253–261.  
YAO WS, CAI YX, LIU DY, *et al.* Analysis of volatile flavor compounds in smoked chicken thighs by HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS [J]. *Food Ferment Ind*, 2021, 47(9): 253–261.
- [15] 范文来, 徐岩. 白酒香气物质研究的方法学[J]. *食品科学技术学报*, 2018, 6(3): 1–10.  
FAN WL, XU Y. Methodology for aroma compounds in Baijiu [J]. *J Food Sci Technol*, 2018, 6(3): 1–10.
- [16] XU YQ, ZHAO JR, LIU X, *et al.* Flavor mystery of Chinese traditional fermented baijiu: The great contribution of ester compounds [J]. *Food Chem*, 2022, 369: 130920.
- [17] 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对比[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(19): 7752–7760.  
HAO JG, KE F, ZHANG L, *et al.* Comparison of flavor substances of 8 kinds of low-alcohol rice making liquors collected from Guangdong and Guangxi markets [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(19): 7752–7760.
- [18] 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 JY, LIU GL, BAI WD, *et al.* Research progress on rice-flavor Baijiu [J]. *China Brew*, 2021, 40(1): 29–32.
- [19] 唐平, 山其木格, 王丽, 等. 白酒风味化学研究方法及其酱香型白酒风味化学研究进展[J]. *食品科学*, 2020, 41(17): 315–324.  
TANG P, SHAN QMG, WANG L, *et al.* A review of research methods in Baijiu flavor chemistry and recent progress in the flavor chemistry of Maotai-flavored Baijiu [J]. *Food Sci*, 2020, 41(17): 315–324.
- [20] 郭学武, 范恩帝, 马冰涛, 等. 中国白酒中微量成分研究进展[J]. *食品科学*, 2020, 41(11): 267–276.  
GUO XW, FAN END, MA BT, *et al.* Recent progress in micro components of Chinese Baijiu [J]. *Food Sci*, 2020, 41(11): 267–276.
- [21] 贾巧唤, 任石苟. 浅述酸、酯、醇等成分对白酒的影响[J]. *食品工程*, 2008, (4): 12–13.  
JIA QH, REN SG. The influence of acid, ester and alcohol on Baijiu [J]. *Food Eng*, 2008, (4): 12–13.
- [22] NIU YW, ZHU Q, XIAO ZB. Characterization of perceptual interactions among ester aroma compounds found in Chinese Moutai Baijiu by gas chromatography-olfactometry, odor Intensity, olfactory threshold and odor activity value [J]. *Food Res Int*, 2020, 131: 108986.
- [23] 周庆云, 范文来, 徐岩. 景芝芝麻香型白酒重要挥发性香气成分研究[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(16): 62–67.  
ZHOU QY, FAN WL, XU Y. Important volatile aroma compounds in Chinese roasted-sesame-like aroma type Jingzhi liquors [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2015, 36(16): 62–67.
- [24] FENG YZ, CAI Y, FU X, *et al.* Comparison of aroma-active compounds in broiler broth and native chicken broth by aroma extract dilution analysis (AEDA), odor activity value (OAV) and omission experiment [J]. *Food Chem*, 2018, 265: 274–280.
- [25] 范文来, 徐岩. 白酒 79 个风味化合物嗅觉阈值测定[J]. *酿酒*, 2011, 38(4): 80–84.  
FAN WL, XU Y. Determination of odor thresholds of volatile aroma compounds in Baijiu by a forced-choice ascending concentration series method of limits [J]. *Liquor Mak*, 2011, 38(4): 80–84.
- [26] SUN XZ, DU JW, XIONG YQ, *et al.* Characterization of the key aroma compounds in Chinese Jing Jiu by quantitative measurements, aroma recombination, and omission experiment [J]. *Food Chem*, 2021, 352: 129450.
- [27] ZHAO DR, SHI DM, SUN JY, *et al.* Characterization of key aroma compounds in Gujinggong Chinese Baijiu by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, and sensory evaluation [J]. *Food Res Int*, 2018, 105: 616–627.
- [28] 罗涛, 范文来, 徐岩, 等. 我国江浙沪黄酒中特征挥发性物质香气活力研究[J]. *中国酿造*, 2009, 28(2): 14–19.  
LUO T, FAN WL, XU Y, *et al.* Aroma components in Chinese rice wines from different regions [J]. *China Brew*, 2009, 28(2): 14–19.
- [29] BORRAS E, FERRE J, BOQUE R, *et al.* Olive oil sensory defects classification with data fusion of instrumental techniques and multivariate analysis (PLS-DA) [J]. *Food Chem*, 2016, 203: 314–322.
- [30] 朱玲, 蔡尽忠, 刘奔. 气相-离子迁移谱法对三种不同香型白酒的风味分析[J]. *广东化工*, 2020, 47(5): 53–55.  
ZHU L, CAI JZ, LIU B. Flavor analysis of three different flavor types of liquors using gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2020, 47(5): 53–55.
- [31] ZHANG XY, WANG CC, WANG LL, *et al.* Optimization and validation of a head space solid-phase microextraction-arrow gas chromatography-mass spectrometry method using central composite design for determination of aroma compounds in Chinese liquor (Baijiu) [J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1610: 460584.
- [32] 林文轩, 敖灵, 董蔚, 等. 白酒风味物质前处理方法的研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(15): 307–314.  
LIN WX, AO L, DONG W, *et al.* Research progress of the pretreatment methods on flavoring substances in Baijiu [J]. *Food Ferment Ind*, 2021, 47(15): 307–314.
- [33] GAO WJ, FAN WL, YAN X. Characterization of the key odorants in light aroma type Chinese liquor by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, aroma recombination, and omission studies [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(25): 5796–5804.

(责任编辑: 郑丽于梦娇)

## 作者简介



张 萌, 硕士研究生, 主要研究方向为白酒化学。

E-mail: 1178479242@qq.com



岳田利, 博士, 教授, 主要研究方向为健康食品制造与安全控制工程。

E-mail: yuetl421@nwu.edu.cn