

# 基于衍生化 GC-MS 代谢组学方法 分析凤香型年份基酒的差异

杨辉<sup>1\*</sup>, 刘丽丽<sup>1,2</sup>, 荆雄<sup>2</sup>, 张亚芳<sup>2</sup>, 徐晨<sup>2</sup>, 阎宗科<sup>2</sup>, 祁耀华<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学食品与生物工程学院, 陕西西安 710021)(2. 陕西西凤酒股份有限公司, 陕西宝鸡 721000)

**摘要:** 借助衍生化方法和气相色谱-质谱联用仪检测, 并结合代谢组学的分析方法, 对不同年份基酒中差异化合物进行研究。结果表明: 不同年份基酒共鉴定出 59 种化合物, 包括 30 种有机酸、10 种氨基酸、7 种糖类物质、7 种糖醇类物质和 5 种其他化合物。样本树状图、PCA 和 PLS-DA 分析发现新酒和贮存 2 年的酒归为一类, 贮存 3 年和 5 年的酒归为一类, 贮存 7 年和 9 年的酒归为一类, 不同年份基酒之间分类明显, 表明不同年份基酒之间在化合物种类和含量上存在明显差别。通过 VIP 变量重要性筛选出 20 种差异化合物, 包括有机酸、氨基酸、糖类、甘油等, 这些物质在贮存过程中含量明显升高, 这与酒海制作过程中内壁材料的特殊性有关, 这也是新酒经过酒海贮存一段时间后酒体变得更加醇厚的原因, 酒海贮存对于酒体风味的形成具有重要作用。

**关键词:** 衍生化; 气相色谱-质谱联用 (GC-MS); 代谢组学; 年份酒; 差异化合物

文章编号: 1673-9078(2021)11-295-303

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.11.0231

## Analysis the Difference of Feng-flavour Vintage Base Liquor Based on the Derivatization-GC-MS Metabonomics Method

YANG Hui<sup>1\*</sup>, LIU Lili<sup>1,2</sup>, JING Xiong<sup>2</sup>, ZHANG Yafang<sup>2</sup>, XU Chen<sup>2</sup>, YAN Zongke<sup>2</sup>, QI Yaohua<sup>2</sup>

(1.School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

(2.Shaanxi Xifeng Liquor Co. Ltd., Baoji 721000, China)

**Abstract:** With the aid of derivatization and gas chromatography-mass spectrometry combined with metabolomics analysis, the differences in the compositions of different years-stored base liquors were examined. The results showed that there were 59 compounds in different years-stored base liquors, including 30 kinds of organic acids, 10 kinds of amino acids, 7 kinds of sugar substances, 7 kinds of sugar alcohol substances and 5 kinds of other compounds. Based on sample dendrogram, PCA and PLS-DA analysis, new liquors and liquors stored for 2 years could be classified as one category, liquors stored for 3 years and 5 years as one category, and liquors stored for 7 years and 9 years as one category. The classification was obvious, indicating that there were obvious differences in compound types and contents among different years-stored base liquors. According to the importance of VIP variables, 20 different compounds were screened out, including organic acids, amino acids, sugars and glycerol. The contents of these substances significantly increased during storage, which was related to the particularity of the inner wall materials during Jiu Hai making. This is also the reason why the new liquor becomes mellow after being stored in the Jiu Hai for a period of time. The storage of liquor- in Jiu Hai plays an important role in the formation of liquor flavor.

**Key words:** derivatization; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); metabolomics; vintage base liquor; differential compounds

引文格式:

杨辉,刘丽丽,荆雄,等.基于衍生化 GC-MS 代谢组学方法分析凤香型年份基酒的差异[J].现代食品科技,2021,37(11):295-303

YANG Hui, LIU Lili, JING Xiong, et al. Analysis the difference of Feng-flavour vintage base liquor based on the derivatization-GC-MS metabonomics method [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(11): 295-303

收稿日期: 2021-03-05

基金项目: 陕西省科技厅技术创新引导专项基金项目(201706-003); 陕西科技大学前沿科学技术研究院院企联合项目(210180175)

作者简介: 杨辉(1960-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 生物材料与发酵工程, E-mail: yangh@sust.edu.cn

白酒是我国特有的传统酒种,它与白兰地、威士忌、郎姆酒、伏特加和金酒共同构成了世界六大蒸馏酒<sup>[1]</sup>。中国白酒按照酿造工艺和质量特点可以分为12种香型<sup>[2]</sup>,其中西凤酒作为凤香型白酒代表,具有“浓而不艳,清而不淡”的典型风格。新蒸出的白酒通常比较辛辣暴冲,同时伴有强烈的新酒味和其他邪杂味,需要贮存口感会变得更加醇厚<sup>[3]</sup>。酒海作为西凤酒特殊的贮酒容器,选用秦岭山脉生长的藤条编制而成,内壁采用白棉布裹糊后以鸡蛋清、猪血、石灰等螯合剂进行上百层裱糊,最后涂以菜籽油、蜂蜡等使之光滑平整。新酒在贮存过程中乙醇和水分子之间通过氢键作用缔合形成大分子群,从而减轻乙醇对口腔的刺激,同时酒中多种呈香呈味物质之间通过发生氧化、还原、酯化、水解等一系列反应,在动态条件下逐渐趋于平衡,使得酒体形成完美胶体溶液,在提高基酒品质中发挥着非常重要的作用<sup>[4-8]</sup>。

代谢组学诞生于20世纪90年代初,是一门继基因组学、转录组学和蛋白质组学之后迅速发展起来的新兴学科,作为系统生物学的重要组成部分,已被广泛应用于食品分析中<sup>[9-13]</sup>。如Jang等<sup>[14]</sup>对7种商业醋和2种传统醋的代谢物谱进行分析,解释了商业醋和传统醋在代谢物上的差异。田宏等<sup>[15]</sup>利用代谢组学技术得到不同系列白酒的特征化合物,并用于真假酒的区分。王珂佳等<sup>[16]</sup>介绍了代谢组学技术在白酒风味物质鉴定、分析和酿造工艺优化等方面的应用,从而揭示了代谢组学方法在白酒酿造中的重要作用。

白酒中含量最高的是乙醇和水,约占总量的98%左右,除此之外还有约2%的微量成分,这些微量成分中包括挥发性物质和非挥发性物质。目前对于白酒中挥发性物质研究比较多,如范文来等<sup>[17-19]</sup>应用顶空固相微萃取(HS-SPME),结合香味提取物稀释技术(AEDA),以及采用气相色谱-闻香(GC-O)与气相色谱-质谱(GC-MS)相结合技术,对浓香型白酒中126种挥发性物质进行了定性和香气描述。范海燕等<sup>[20]</sup>在豉香型白酒中检测到64种香气化合物。牛云蔚等<sup>[21]</sup>采用顶空固相微萃取、气相色谱-嗅闻-香气稀释分析,结合气相色谱-质谱对不同年份五粮液的香气成分和关键香气成分进行了分析。而对于白酒中非挥发性物质研究较少,因此本文采用硅烷衍生化方法,并结合代谢组学分析技术对不同年份凤香型基酒进行差异性分析,以期获得更加全面的酒类物质数据,探索凤香型白酒在贮存过程中物质变化规律。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 样品准备

选取酒海贮存不同年份凤香型基酒共6组,每组取3个平行样品进行试验,样品信息和编号如下:A组(A-1、A-2、A-3):新酒;B组(B-1、B-2、B-3):2年基酒;C组(C-1、C-2、C-3):3年基酒;D组(D-1、D-2、D-3):5年基酒;E组(E-1、E-2、E-3):7年基酒;F组(F-1、F-2、F-3):9年基酒。

#### 1.1.2 试验试剂

十九碳酸,Aladdin公司;甲氧基胺盐酸盐、吡啶、BSTFA+TMCS、ddH<sub>2</sub>O,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;丙氨酸、缬氨酸、L-亮氨酸、脯氨酸、甘氨酸、琥珀酸、L-丝氨酸、β-丙氨酸、苹果酸、焦谷氨酸、L-苯丙氨酸、木糖、木糖醇、葡萄糖、核糖醇、半乳糖、甘露醇、肌醇、麦芽糖、异麦芽糖、山梨糖醇、岩藻糖、4-氨基丁酸、苏氨酸、甘油酸25种标准品,美国Sigma公司。

#### 1.1.3 试验设备

H1650-W 冷冻离心机,湖南湘仪仪器有限公司;QL-866 混匀仪,上海川翔生物科技有限公司;5305 真空浓缩仪,艾本德中国有限公司;DHG-9240 鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;7890A 气相色谱仪、5975C 质谱仪,Agilent 公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 化合物提取

移取1500 μL 样本于2 mL 离心管中,涡旋振荡1 min;加入60 μL 十九碳酸(0.2 mg/mL)作为内标,涡旋振荡60 s;真空浓缩仪浓缩至尽干;加入60 μL 甲氧基胺盐酸盐溶液涡旋振荡30 s,37 °C 反应2 h;最后加入60 μL BSTFA 试剂(含1%三甲基氯硅烷),37 °C 条件下反应90 min;12000 r/min 离心5 min,取上清液90~100 μL 加入到检测瓶中,作为待测样;自每个待测样本各取20 μL 混合成QC 样本(用来校正混合样品分析结果的偏差以及由于分析仪器自身原因所造成的失误)。

#### 1.2.2 GC-MS 条件

GC 条件:HP-5MS 毛细管柱(5%苯/95%甲基聚硅氧烷30 m(长)×250 μm(内径),0.25 μm(膜厚),Agilent,美国);升温程序:60 °C 持续2 min,以10 °C/min 的速率上升到300 °C,保持5 min;载

气(氦气)流速 1 mL/min, 1  $\mu$ L 样品以分流比 20:1 的方式通过自动进样器注入。

MS 条件: 电子电离源; 电离电压 70 eV; 进样口温度 280  $^{\circ}$ C; 传输线温度 150  $^{\circ}$ C; 离子源温度 230  $^{\circ}$ C; 质量扫描范围  $m/z$  35~750。

### 1.3 数据处理

利用 R 的 XCMS 程序包进行峰识别、峰过滤、峰对齐, 得到包括质荷比和保留时间及峰面积等信息的数据矩阵; 结合 AMDIS 程序进行代谢物的鉴定, 注释所用数据库为 NIST14 商业数据库和 Wiley Registry 代谢组数据库, 对数据进行峰面积的内标归一化。通过 Metabo Analyst 4.0 进行多元统计分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 样本分析

在进行基于质谱技术的代谢组学研究时, 为了获得可靠且高质量的代谢组学数据, 通常需进行质量控制。理论上, QC 样本都是相同的, 但是在样品提取、检测分析过程中会有系统误差, 导致 QC 样本间有差异, 差异越小说明方法稳定性越高、数据质量越好。图 1 为样本 PCA 得分图, 绿色为实验样本, 红色为 QC 样本; 从图中可以发现 QC 样本分布较密集, 重复性较好, 系统稳定性高, 说明数据具有可靠性。

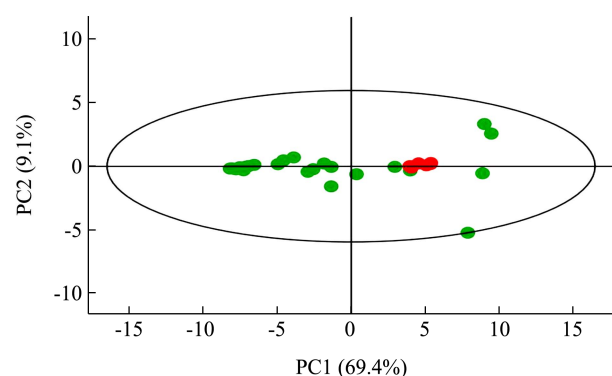


图 1 QC 样本 PCA 得分

Fig.1 Principal component analysis score of quality control samples

### 2.2 不同年份基酒化合物分析

不同年份凤香型基酒经衍生化后使用 GC-MS 进行分析, 不同酒样共检测到 59 种化合物, 包括

30 种有机酸、10 种氨基酸、7 种糖类物质、7 种糖醇类物质和 5 种其他化合物, 其中有 25 种化合物经过标准品鉴定。不同年份凤香型基酒化合物信息见表 1。

从表 1 中可以看出 6 个不同贮存年份基酒之间在化合物种类和含量上的差异。新酒中检测到的化合物共有 51 种, 是所有年份基酒中化合物种类最少的, 经过酒海贮存 2 年以上的基酒中化合物种类增多到 59 种, 包括 30 种有机酸、10 种氨基酸、7 种糖类物质、7 种糖醇类物质和 5 种其他化合物, 并且基酒在贮存过程中各化合物含量也随之变化, 新酒中化合物含量较低, 经贮存后各化合物含量明显升高, 如: 乳酸、丙氨酸、岩藻糖、甘油等物质。

有机酸作为白酒中重要的呈香、呈味物质, 同时还具有一定的抑菌作用<sup>[22,23]</sup>。不同年份基酒酒样中有机酸含量较高的有乳酸、己酸、草酸、棕榈酸, 尤其是乳酸含量远远高于其他有机酸, 乳酸主要是在发酵过程中由乳酸菌代谢产生的, 乳酸比较柔和, 可以增加酒体的醇厚感<sup>[24]</sup>。蔗糖酸、4-羟基苯甲酸、核糖酸和右旋奎宁酸在新酒中未被检出, 但在贮存过程中含量逐渐升高, 可能是由于基酒在酒海贮存过程中有部分内壁物溶出导致的。

不同年份基酒中氨基酸、糖类和糖醇类物质含量较少。氨基酸具有一定酸、甜、鲜、苦、涩等多种风味, 可以赋予白酒更丰富的味觉体验, 增强酒体协调、一致性<sup>[25]</sup>。白酒中糖和糖醇类物质主要来源于酿酒原料和发酵过程微生物代谢的代谢产物, 它们是构成白酒甜味和醇厚味的主要成分。同时部分糖醇类物质还具有一定的保健作用, 如山梨糖醇可以作为糖尿病人的健康甜味剂并且可以防龋齿<sup>[26]</sup>; 甘露醇可以降低颅内压<sup>[27]</sup>等。 $\beta$ -丙氨酸、赤藓糖醇和半乳糖在新酒中未检出, 而在贮存过程中含量逐渐升高。

除此之外还有 5 种其他化合物被检出, 包括甘油、尿素、腺苷、3-羟基吡啶和单棕榈酸甘油酯, 其中甘油含量最高, 甘油可能是由酿酒原料中的脂肪经甘油磷脂代谢途径分解产生的, 白酒中适当的甘油可以提高酒的粘度, 使得口感更加醇厚。单棕榈酸甘油酯在新酒中没有被检出, 在贮存过程中逐渐出现, 含量较低, 并且该物质也是首次在白酒中检出, 至于其形成机理和在白酒中的作用有待进一步确定。

表 1 不同年份凤香型基酒中的风味物质

Table 1 Flavor substances in different years-stored Fengxiang base liquor

物质名称	保留指数 (RI)	质荷比 ( <i>m/z</i> )	保留时间 /min	相对峰面积					
				A (新酒)	B (2 年基酒)	C (3 年基酒)	D (5 年基酒)	E (7 年基酒)	F (9 年基酒)
乳酸	1075.9	117.12	6.33	26611.32±2896.54 <sup>c</sup>	66879.39±7030.16 <sup>c</sup>	951215.11±22058.75 <sup>b</sup>	1047331.67±176301.96 <sup>b</sup>	1460736.69±65617.42 <sup>a</sup>	1441901.42±70188.07 <sup>a</sup>
己酸	1083.7	173.10	6.44	105.13±5.22 <sup>c</sup>	5769.83±852.93 <sup>c</sup>	40535.49±16035.01 <sup>bc</sup>	501998.6±61640.44 <sup>a</sup>	128434.47±17160.85 <sup>b</sup>	454520.12±13629.58 <sup>a</sup>
乙醇酸	1089.7	177.10	6.53	3.61±0.53 <sup>d</sup>	99.32±5.37 <sup>d</sup>	617.25±33.08 <sup>cd</sup>	892.49±164.86 <sup>c</sup>	1926.32±307.51 <sup>b</sup>	3069.11±408.83 <sup>a</sup>
丙氨酸*	1118.1	116.10	6.96	13.22±0.81 <sup>d</sup>	190.12±15.27 <sup>d</sup>	1421.38±371.96 <sup>cd</sup>	2749.37±927.31 <sup>bc</sup>	3905.73±224.27 <sup>b</sup>	7754.57±1073.45 <sup>a</sup>
DL-2-羟基丁酸	1132.9	131.10	7.19	22.43±4.44 <sup>d</sup>	530.71±43.54 <sup>d</sup>	7736.65±805.18 <sup>b</sup>	3870.27±523.52 <sup>c</sup>	11446.84±1514.68 <sup>a</sup>	6251.13±185.21 <sup>bc</sup>
3-羟基吡啶	1150.7	152.06	7.46	4.65±0.49 <sup>d</sup>	9.4±0.64 <sup>d</sup>	157.52±4.89 <sup>c</sup>	237.4±39.8 <sup>b</sup>	310.46±19.38 <sup>a</sup>	282.97±22.34 <sup>a</sup>
草酸	1156.7	133.10	7.55	403.83±45.13 <sup>c</sup>	971.03±131.11 <sup>c</sup>	6952.34±787 <sup>b</sup>	1256.36±230.91 <sup>c</sup>	8684.29±939.28 <sup>a</sup>	8435.07±937.67 <sup>a</sup>
DL-β-羟基丁酸	1175.2	117.10	7.84	2.46±0.25 <sup>c</sup>	158.55±4.91 <sup>c</sup>	1293.51±146.02 <sup>b</sup>	4032.94±772.36 <sup>a</sup>	4266.63±334.63 <sup>a</sup>	5052.57±810.11 <sup>a</sup>
庚酸	1186.8	144.13	8.01	10.34±2.26 <sup>c</sup>	42.96±0.32 <sup>c</sup>	456.23±44.78 <sup>b</sup>	70.74±13.62 <sup>c</sup>	755.14±203.43 <sup>a</sup>	501.09±29.6 <sup>b</sup>
缬氨酸*	1234.5	144.14	8.69	5.97±0.7 <sup>b</sup>	48.51±3.98 <sup>b</sup>	441.26±103.38 <sup>b</sup>	1624.08±678.28 <sup>a</sup>	1376.53±18.02 <sup>a</sup>	1975.63±149.98 <sup>a</sup>
尿素	1251.3	189.10	8.93	37.34±4.08 <sup>c</sup>	286.95±9.18 <sup>c</sup>	5712.45±1874.6 <sup>b</sup>	9705.14±1196.5 <sup>a</sup>	9732.9±2192.03 <sup>a</sup>	11642.71±664.89 <sup>a</sup>
苯甲酸	1261.9	179.10	9.08	10.78±0.46 <sup>d</sup>	340.01±36.65 <sup>d</sup>	2959.86±246.06 <sup>c</sup>	8685.21±1544.99 <sup>ab</sup>	7544.86±519.01 <sup>b</sup>	9983.22±430.07 <sup>a</sup>
辛酸	1277.5	201.18	9.30	6.89±0.61 <sup>d</sup>	163.98±37.83 <sup>d</sup>	612.45±208.06 <sup>d</sup>	14670.63±1492.23 <sup>a</sup>	4476.85±634.68 <sup>c</sup>	10673.1±1666.45 <sup>b</sup>
L-亮氨酸*	1292.6	158.18	9.51	5.22±0.62 <sup>d</sup>	97.54±10.47 <sup>cd</sup>	534.81±80.94 <sup>c</sup>	1317.81±420.28 <sup>b</sup>	1509.03±192.97 <sup>b</sup>	3040.54±223.61 <sup>a</sup>
甘油	1297.1	205.10	9.57	508.52±54.58 <sup>c</sup>	2296.18±206.36 <sup>c</sup>	36514.8±3373 <sup>b</sup>	72172±8270.42 <sup>a</sup>	79097.26±7581.97 <sup>a</sup>	82797.71±9845.04 <sup>a</sup>
脯氨酸*	1317.9	142.10	9.86	5.62±0.66 <sup>d</sup>	157.3±10.28 <sup>d</sup>	1130.43±322.37 <sup>cd</sup>	2126.66±612.97 <sup>c</sup>	3767.12±475.68 <sup>b</sup>	6138.95±1226.05 <sup>a</sup>
甘氨酸*	1328.2	174.11	10.00	12.27±1.67 <sup>d</sup>	610.06±66.21 <sup>d</sup>	2935.53±578.82 <sup>c</sup>	920.48±206.17 <sup>d</sup>	10516.74±1057.73 <sup>b</sup>	21118.8±518.06 <sup>a</sup>
琥珀酸*	1331.1	247.10	10.05	3.38±0.11 <sup>e</sup>	112.2±4.48 <sup>de</sup>	434.02±44.85 <sup>c</sup>	282.71±76.75 <sup>cd</sup>	1020.8±91.54 <sup>b</sup>	2053.33±165.18 <sup>a</sup>
甘油酸*	1354.4	189.10	10.37	1.62±0.66 <sup>d</sup>	73.89±4.58 <sup>d</sup>	223.37±11.66 <sup>d</sup>	598.41±121.43 <sup>c</sup>	1066.93±187.5 <sup>b</sup>	1883.5±304.5 <sup>a</sup>
壬酸	1373.5	117.09	10.64	11.87±3.54 <sup>d</sup>	24.76±3.63 <sup>d</sup>	304.32±11.35 <sup>c</sup>	867.55±98.5 <sup>b</sup>	990.07±262.52 <sup>ab</sup>	1174.93±119.56 <sup>a</sup>
L-丝氨酸*	1383.2	204.14	10.77	4.51±0.58 <sup>d</sup>	70.48±6.45 <sup>cd</sup>	543.98±312.92 <sup>b</sup>	353.53±94.16 <sup>bc</sup>	431.4±25.19 <sup>b</sup>	1392.09±136.96 <sup>a</sup>
苏氨酸*	1411.6	219.10	11.14	4.79±2.98 <sup>c</sup>	9.83±0.69 <sup>c</sup>	82.74±30.42 <sup>b</sup>	111.6±30.65 <sup>b</sup>	103.83±17.89 <sup>b</sup>	235.36±41.9 <sup>a</sup>
戊二酸	1420.4	158.04	11.25	-	3.64±0.37 <sup>c</sup>	31.57±3.53 <sup>b</sup>	36.38±4.62 <sup>b</sup>	55.36±25.14 <sup>ab</sup>	76.44±13.33 <sup>a</sup>
肉桂酸	1434.5	104.09	11.43	3.67±0.1 <sup>c</sup>	58.26±2.46 <sup>c</sup>	401.98±18.39 <sup>b</sup>	856.63±154.94 <sup>a</sup>	647.65±186.59 <sup>a</sup>	827.31±105.6 <sup>a</sup>
β-丙氨酸*	1449.2	174.10	11.61	-	11.13±0.33 <sup>c</sup>	78.16±12.65 <sup>b</sup>	28.47±3.18 <sup>c</sup>	177.6±26.8 <sup>a</sup>	161.97±21.6 <sup>a</sup>
癸酸	1472.2	117.06	11.90	1.2±0.05 <sup>c</sup>	15.97±1.99 <sup>c</sup>	86.63±12.5 <sup>c</sup>	391.89±53.77 <sup>b</sup>	383.16±53.43 <sup>b</sup>	656±72.56 <sup>a</sup>
柠檬酸	1501.2	247.10	12.25	1.25±0.31 <sup>d</sup>	4.24±1.72 <sup>d</sup>	24.81±1.68 <sup>c</sup>	28.1±7.64 <sup>c</sup>	51.73±12.37 <sup>b</sup>	102.8±7.8 <sup>a</sup>
苹果酸*	1515.4	245.02	12.43	1.21±0.13 <sup>c</sup>	11.43±1.78 <sup>c</sup>	20.81±2.82 <sup>bc</sup>	27.32±4.44 <sup>bc</sup>	61.13±41.13 <sup>b</sup>	112.6±24.34 <sup>a</sup>
赤藓糖醇	1532.9	217.10	12.65	-	3.42±0.58 <sup>c</sup>	65.03±16.24 <sup>bc</sup>	139.65±19.06 <sup>b</sup>	322.73±59.28 <sup>a</sup>	282.68±63.37 <sup>a</sup>

续表 1

物质名称	保留指数 (RI)	质荷比 ( <i>m/z</i> )	保留时间 /min	相对峰面积					
				A (新酒)	B (2年基酒)	C (3年基酒)	D (5年基酒)	E (7年基酒)	F (9年基酒)
蔗糖醇	1541.1	217.11	12.75	1.9±0.38 <sup>d</sup>	116.99±12.45 <sup>d</sup>	2066.79±666.82 <sup>cd</sup>	4743.36±567.85 <sup>c</sup>	12004±912.83 <sup>a</sup>	7326.79±1950.48 <sup>b</sup>
焦谷氨酸*	1547.2	156.09	12.82	4.48±0.31 <sup>c</sup>	37.28±1.52 <sup>bc</sup>	130.07±55.24 <sup>bc</sup>	78.59±15.74 <sup>bc</sup>	150.28±39.7 <sup>b</sup>	356.6±120.84 <sup>a</sup>
4-氨基丁酸*	1554.7	174.11	12.91	1.92±0.33 <sup>d</sup>	21.24±1.15 <sup>d</sup>	114.3±3.84 <sup>c</sup>	20.96±1.73 <sup>d</sup>	354.48±45.22 <sup>b</sup>	402.15±1.22 <sup>a</sup>
蔗糖酸	1577.2	292.15	13.20	-	14.8±0.26 <sup>c</sup>	40.19±2.77 <sup>c</sup>	220.62±41.19 <sup>b</sup>	309.06±98.47 <sup>b</sup>	477.47±46.52 <sup>a</sup>
4-羟基苯甲酸	1649.4	267.10	14.03	-	23.12±0.68 <sup>c</sup>	106.61±3.56 <sup>c</sup>	471.45±100.71 <sup>a</sup>	277.29±88.1 <sup>b</sup>	553.63±91.3 <sup>a</sup>
L-苯丙氨酸*	1654.5	218.04	14.08	1.19±0.07 <sup>d</sup>	7.64±1.15 <sup>d</sup>	29.64±0.16 <sup>cd</sup>	62.25±21.16 <sup>bc</sup>	97.73±30.44 <sup>b</sup>	162.44±20.67 <sup>a</sup>
十二酸	1669.1	117.06	14.24	3.34±0.25 <sup>e</sup>	35.28±2.68 <sup>de</sup>	121.47±11.61 <sup>d</sup>	295.24±36.43 <sup>c</sup>	449.56±58.05 <sup>b</sup>	590.24±99.01 <sup>a</sup>
2,4,5-三羟基戊酸	1684.2	245.10	14.41	1.79±0.14 <sup>c</sup>	7.58±0.28 <sup>c</sup>	33.24±5.23 <sup>c</sup>	85.36±12.68 <sup>b</sup>	119.99±36.52 <sup>b</sup>	170.42±15.24 <sup>a</sup>
木糖*	1704.8	103.05	14.64	1.01±0.24 <sup>d</sup>	6.92±0.66 <sup>d</sup>	43.78±6.84 <sup>d</sup>	161.33±29.37 <sup>c</sup>	317.49±42.99 <sup>a</sup>	219.82±10.76 <sup>b</sup>
木糖醇*	1751.2	217.11	15.16	1.38±0.03 <sup>d</sup>	2.82±0.36 <sup>d</sup>	60.53±17.35 <sup>c</sup>	77.13±9.48 <sup>c</sup>	343.32±22.52 <sup>a</sup>	206.57±29.01 <sup>b</sup>
核糖醇*	1763.2	217.12	15.29	2.56±1.72 <sup>b</sup>	25.03±4.47 <sup>b</sup>	271.47±107.51 <sup>b</sup>	536.51±85.22 <sup>b</sup>	7971.65±1298.23 <sup>a</sup>	6677.87±776.7 <sup>a</sup>
岩藻糖*	1770.7	117.08	15.37	-	10.08±0.56 <sup>d</sup>	71.21±11.95 <sup>d</sup>	245.95±33.72 <sup>c</sup>	347.99±95.54 <sup>b</sup>	483.38±5.82 <sup>a</sup>
核糖酸	1810	292.09	15.80	-	5.15±0.7 <sup>c</sup>	13.07±4.15 <sup>c</sup>	52.57±10.73 <sup>b</sup>	52.3±17.13 <sup>b</sup>	134.4±20.96 <sup>a</sup>
十四烷酸	1866.4	117.06	16.36	4.31±0.25 <sup>d</sup>	39.11±1.77 <sup>d</sup>	117.11±2.72 <sup>c</sup>	132.84±11.5 <sup>c</sup>	186.1±40.97 <sup>b</sup>	235.1±13.06 <sup>a</sup>
右旋奎宁酸	1909.7	345.20	16.80	-	56.34±2.37 <sup>cd</sup>	211.06±32.07 <sup>c</sup>	563.82±64.26 <sup>b</sup>	550.49±75.01 <sup>b</sup>	1575.71±152.63 <sup>a</sup>
果糖	1934.2	103.05	17.04	2.44±0.4 <sup>c</sup>	4.1±0.05 <sup>c</sup>	58±6.81 <sup>c</sup>	60.71±7.46 <sup>c</sup>	308.04±100.5 <sup>a</sup>	185.99±28.24 <sup>b</sup>
葡萄糖*	1950.9	217.11	17.21	1.91±0.56 <sup>c</sup>	9.51±0.55 <sup>c</sup>	94.39±4.06 <sup>c</sup>	95.46±17.67 <sup>c</sup>	1384.81±188 <sup>a</sup>	365.91±65.08 <sup>b</sup>
十五烷酸	1965.4	117.04	17.36	1.4±0.12 <sup>e</sup>	12.92±0.06 <sup>de</sup>	40.52±6.61 <sup>cd</sup>	68.97±21.9 <sup>c</sup>	217.86±23.43 <sup>a</sup>	136.24±10.28 <sup>b</sup>
半乳糖*	1969.7	319.15	17.40	-	5.35±0.26 <sup>c</sup>	35.11±8.29 <sup>c</sup>	45.96±9.31 <sup>c</sup>	644.51±80.77 <sup>a</sup>	180.45±41.33 <sup>b</sup>
甘露醇*	1983.6	205.10	17.57	4.56±3.14 <sup>d</sup>	12.2±1.79 <sup>d</sup>	253.23±32.52 <sup>c</sup>	151.53±21.74 <sup>cd</sup>	2673.86±171.08 <sup>a</sup>	649.08±71.42 <sup>b</sup>
山梨糖醇*	1990.8	217.10	17.66	2.25±0.29 <sup>b</sup>	2.7±0.35 <sup>b</sup>	80.17±28.07 <sup>b</sup>	64.8±16.39 <sup>b</sup>	443.27±150.08 <sup>a</sup>	79.52±11.38 <sup>b</sup>
十六烷酸	2065.8	117.10	18.31	273.99±18.09 <sup>d</sup>	1294.52±68.79 <sup>c</sup>	1770.92±163.34 <sup>b</sup>	1875.42±140.47 <sup>b</sup>	2620.01±442.72 <sup>a</sup>	2925.86±147.39 <sup>a</sup>
肌醇*	2148.2	217.11	19.06	2.29±0.75 <sup>c</sup>	13.54±2.23 <sup>c</sup>	165.59±33.91 <sup>c</sup>	20.36±3.82 <sup>c</sup>	895.14±175.41 <sup>a</sup>	573.49±78.06 <sup>b</sup>
十七烷酸	2164.9	117.04	19.21	1.01±0.49 <sup>b</sup>	5.77±0.43 <sup>b</sup>	23.32±7.29 <sup>ab</sup>	46.98±18.18 <sup>a</sup>	38.57±2.73 <sup>a</sup>	48.08±21.43 <sup>a</sup>
9,12-(Z,Z)-十八碳二烯酸	2235.1	81.10	19.83	21.68±1.15 <sup>c</sup>	79.14±1.23 <sup>b</sup>	114.24±10.5 <sup>b</sup>	93.81±26.31 <sup>b</sup>	183.25±47.28	168.94±13 <sup>a</sup>
十八烷酸	2264.8	117.06	20.09	52.13±10.01 <sup>c</sup>	111.17±2.78 <sup>b</sup>	118.05±1.02 <sup>b</sup>	150.08±8.56 <sup>a</sup>	152.98±25.81 <sup>a</sup>	176.19±12.59 <sup>a</sup>
1-单十六烷基甘油	2623.6	371.31	22.95	-	18.21±2.34 <sup>b</sup>	157.46±83.49 <sup>b</sup>	2087.8±846.28 <sup>a</sup>	181.65±13.67 <sup>b</sup>	117.17±20.8 <sup>b</sup>
腺苷	2694.4	230.12	23.47	1.06±0.03 <sup>c</sup>	3.92±0.32 <sup>c</sup>	27.58±7.69 <sup>b</sup>	29.64±6.49 <sup>b</sup>	33.84±9.51 <sup>b</sup>	76.23±3.08 <sup>a</sup>
麦芽糖*	2730.6	191.02	23.74	12.38±3.05 <sup>c</sup>	8.71±0.23 <sup>c</sup>	263.82±15.6 <sup>a</sup>	145.81±42.04 <sup>b</sup>	320.74±88.94 <sup>a</sup>	342.56±73.55 <sup>a</sup>
异麦芽糖*	2835.3	204.10	24.52	7.75±5.32 <sup>b</sup>	2.62±1.18 <sup>b</sup>	30.26±8.18 <sup>b</sup>	71.9±74.98 <sup>b</sup>	59.72±7.61 <sup>b</sup>	326.75±59.09 <sup>a</sup>

注：化合物后面标“\*”是经过标准品鉴定过的物质，“-”表示未检出，不同字母表示不同样品之间显著性差异 ( $p < 0.05$ )。

### 2.3 不同年份基酒化合物聚类分析

将所有样本及相关数据进行距离矩阵计算，并采用层次聚类对所有样本进行聚类，形成表现样本间相似度的树状图，结果如图 2 所示。图 2 中图形的底部是这颗树的横轴，数字是各类别的相对距离，是按距离比例重新设定的结果，这个类的相对距离，能说明类别之间距离的变化。好的聚类结果，类之间的距离应该尽可能大一些，聚类数越多，类的距离越近，类的特征也就越来越不清晰。总体来说，基于白酒非挥发性组分总体特征的聚类分析把六组白酒分成了两大类，第一类包括贮存 7 年和 9 年基酒，第二类是贮存 5 年及以下基酒，说明贮存 7 年以上基酒和 5 年以下基酒之间差异性显著；第二类中新酒和贮存 2 年基酒相似度高（距离最近），贮存 3 年、5 年基酒较新酒和贮存 2 年基酒总体差异较大（相对距离较远），说明贮存 3 年以上基酒和 2 年以下基酒在化合物种类和含量差异显著。六组样酒亦可分成三类，即新酒和贮存 2 年的酒归为一类，贮存 3 年和 5 年的酒归为一类，贮存 7 年和 9 年的酒归为一类，新酒所在的类与贮存 3 年、9 年酒所在类间的距离较远，而两种贮存酒类间的距离较近，说明贮存酒（年份酒）与新酒间具有的化合物种类和含量差异性显著，而贮存酒间差异性不明显。聚类分析能够较好的提取白酒非挥发性组分的总体特征，并对不同年份的白酒进行分类。

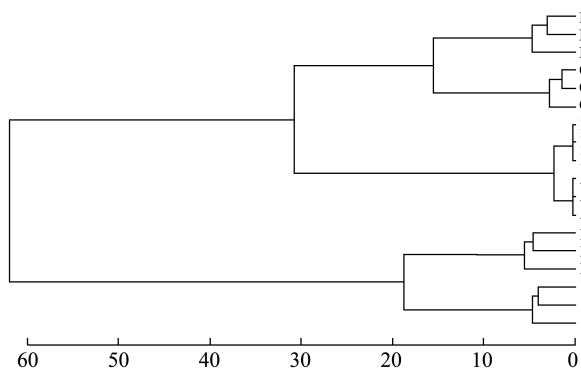


图 2 不同年份基酒聚类图

Fig.2 Dendrogram of different years-stored base liquor

### 2.4 PCA 分析

主成分分析（PCA）是将代谢物变量按一定的权重通过线性组合后产生新的特征变量，通过主要新变量（主成分）对各组数据进行归类，去除重复性差的样本（离群样本）和异常样本（在置信区间椭圆外的样本）。图 3 为不同年份基酒的 PCA 得分图，提取了 PC1、PC2 两个主成分，解释了不同酒样特征变量 86% 的方差信息，从图 3 可以看出各样本组内重复性较好，

并且所有样本均在 95% 置信区内，没有异常值。酒海贮存三年以下的基酒和贮存三年以上的基酒酒样明显分开，其中新酒（A）和酒海贮存 2 年（B）的基酒酒样相距最近，说明两类酒样差距较小；酒海贮存 3 年（C）和 5 年（D）后的基酒相近，说明新酒经 3~5 年时间贮存，化合物组分之间种类和含量相似；酒海贮存 7 年（E）和 9 年（F）的基酒与其他酒样相距较远，说明基酒在贮存过程中化合物变化明显，贮存时间不同，变化不一致，贮存时间越长，变化越明显。

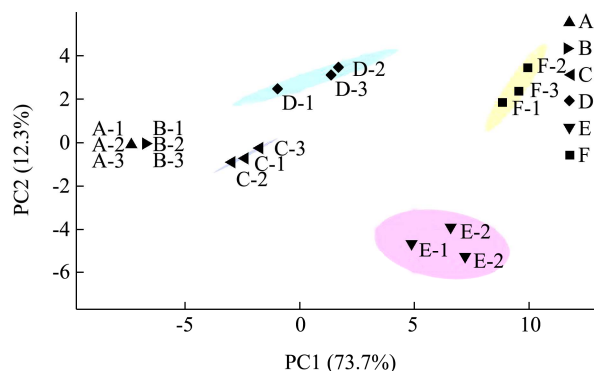


图 3 不同年份基酒 PCA 得分

Fig.3 PCA scores of different years-stored base liquor

### 2.5 PLS-DA 分析

无监督分析方法（如 PCA）不能忽略组内误差、消除与研究目的无关的随机误差，过分关注于细节、忽略了整体和规律，最终不利于发现组间差异和差异化合物。在这种情况下，就需要利用样本的先验知识将数据分析进一步聚焦到我们要研究的方面，采用有监督模式识别方法，如偏最小二乘法-判别分析（PLS-DA）。

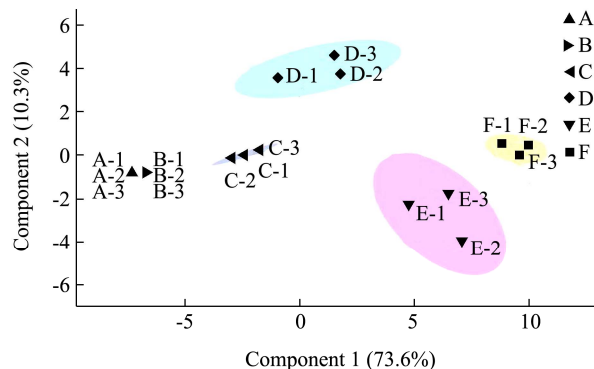


图 4 不同年份基酒 PLS-DA 得分

Fig.4 PLS-DA scores of different years-stored base liquor

图 4 为不同年份基酒 PLS-DA 的得分图，从图中可以看出 6 种不同年份基酒在各自置信区间内区分明显，显示了较好的组间差异，不同贮存年份基酒差异明显，与 PCA 分析结果一致。不同年份基酒 PLS-DA 模型的解释变量 R<sup>2</sup> 和预测变量 Q<sup>2</sup> 分别为 0.960 和

0.951, 说明模型具有较好的可靠性。

## 2.6 差异代谢物的筛选

通过 PLS-DA 模型的建立和验证,应用 VIP 变量重要性方法来确定最具判别的特征化合物。图 5 为化合物变量重要性示意图,从图 5 可以看出所筛选的 20 种差异化合物 VIP 贡献值均大于 1,其中包括包括乳酸、乙醇酸、DL-β-羟基丁酸、苯甲酸、甘油酸、壬酸、癸酸、柠檬酸、蔗糖酸、十二酸、2,4,5-三羟基戊酸、十四烷酸、丙氨酸、L-亮氨酸、脯氨酸和 L-苯丙氨酸、岩藻糖、尿素、3-羟基吡啶、甘油。

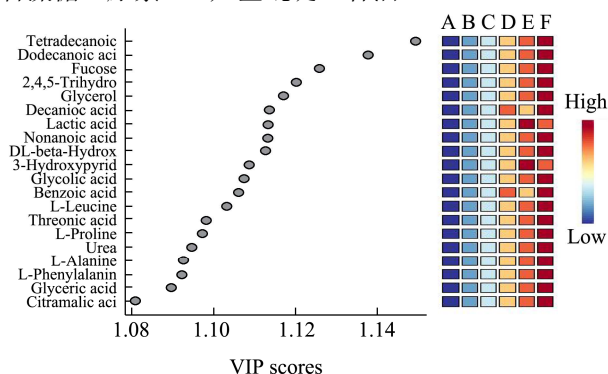


图 5 投影重要性示意图

Fig.5 Schematic diagram of the importance of projection

## 2.7 差异化合物热图分析

对鉴定出的 20 种差异化合物物质进行热图可视化处理,可知其变化规律,结果如图 6 所示。图 6 颜色表示物质含量的变化情况,蓝色表示含量较低,红色表示含量较高,横轴表示不同年份基酒的分组情况。

根据变量重要性所筛选的 20 种差异化合物包括 12 种有机酸、4 种氨基酸、1 种糖和 3 种其他化合物。其中有机酸包括乳酸、乙醇酸、DL-β-羟基丁酸、苯甲酸、甘油酸、壬酸、癸酸、柠檬酸、蔗糖酸、十二酸、2,4,5-三羟基戊酸、十四烷酸。有机酸对于白酒的风味具有重要作用,新酒经过老熟之后有机酸含量上升,可以提高酒体的醇厚感,同时这也可能是白酒经过贮存后总酸含量上升的原因,与王科岐<sup>[28]</sup>对于凤香型白酒在贮存期物质变化研究结果一致。氨基酸包括丙氨酸、L-亮氨酸、脯氨酸和 L-苯丙氨酸,其中丙氨酸、脯氨酸含量远远高于其他两种氨基酸,L-苯丙氨酸含量最低,酒体在贮存过程中氨基酸含量增高,其可能源于酒海中蛋白中蛋白质分解产生的氨基酸向酒体中的迁移,或源于微生物代谢和酒中微生物细胞的自溶。岩藻糖是六碳糖的一种,在白酒中含量较低,贮存过程中含量略有上升,Montero<sup>[29]</sup>等在苹果白兰地中也发现岩藻糖的存在,并且苹果白兰地在橡木桶陈酿

过程中其含量也有所增高。白酒中尿素主要来源于酿酒原料如高粱、小麦等<sup>[30]</sup>,在贮存第三年含量明显升高,这可能与贮存容器酒海有关,酒海内壁材料蜂蜡、猪血中含有蛋白质,蛋白质分解可以产生一定量的尿素。3-羟基吡啶是一种含氮化合物,在酒中含量较少,对于酒体的影响不明显。甘油是酵母菌酒精发酵的主要副产物之一,主要形成于发酵初期<sup>[31]</sup>。就差异化合物的含量而言,不同年份基酒中甘油含量较高,是仅次于乳酸第二高的化合物,白酒在贮存过程中甘油含量呈现上升趋势,这可能与酒海在制作过程中添加的菜籽油有关,菜籽油中含有脂肪可以分解形成甘油和脂肪酸,导致含量上升。甘油对白酒的香气特性没有直接影响,但白酒中适当的甘油可以提高酒的粘度,使得口感更加醇厚<sup>[32]</sup>。

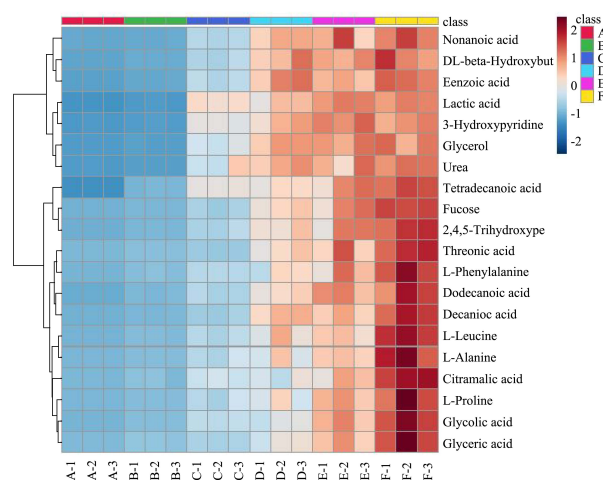


图 6 不同年份基酒中差异化合物热图

Fig.6 Heat map of difference compounds in different years-stored base liquor

## 3 结论

3.1 衍生化方法、GC-MS 检测技术与代谢组学分析方法相结合能够对不同年份凤香型基酒中差异化合物进行研究,并发现凤香型白酒在酒海贮存过程中风味物质发生了明显变化,贮存时间越长,化合物种类和含量越多。

3.2 聚类分析、PCA 分析和 PLS-DA 分析发现新酒与贮存 2 年基酒在物质种类和含量上相近,贮存 3 年和 5 年基酒相近,贮存 7 年和 9 年基酒相近,年份酒所在的类与新酒所在类之间的距离与年份酒的酒龄呈现正相关。

3.3 根据变量重要性从凤香型年份基酒中可筛选出 20 种差异化合物,主要包括有机酸、氨基酸、糖类等,这些物质在贮存过程中含量均呈现明显上升,这可能与酒海内壁特殊涂层材料如猪血、蛋清、菜籽油中的

蛋白质、脂肪类物质分解、溶出有关。

3.4 酒体中适量的有机酸、氨基酸、甘油可以有助于酒体风味的形成,增加醇厚感。通过对不同年份基酒中差异化合物研究,可以帮助人们更好的认识年份酒风味物质的形成过程,同时也为研究凤香型白酒老熟机理提供一定的借鉴意义。

### 参考文献

- [1] 肖冬光,赵树欣,陈叶福,等.白酒生产技术[M].北京:化学工业出版社,2011:1-17  
XIAO Dongguang, ZHAO Shuxin, CHEN Yefu, et al. Production Technology of Liquor [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 1-17
- [2] 刘玉平,黄明泉,郑福平,等.中国白酒中挥发性成分研究进展[J].食品科学,2010,31(21):437-441  
LIU Yuping, HUANG Mingquan, ZHENG Fuping, et al. Recent advances in extraction and analysis of volatile flavor compounds in Chinese liquor [J]. Food Science, 2010, 31(21): 437-441
- [3] 黄琴,陈茂彬,丁安子,等.兼香型白酒贮存期挥发性成分变化规律[J].食品科学,2014,35(24):115-118  
HUANG Qin, CHEN Maobin, DING Anzi, et al. Changing patterns of volatile flavor components of miscellaneous-type Chinese liquor during storage [J]. Food Science, 2014, 35(24): 115-118
- [4] 李家民.浓香型白酒贮存过程中总酯、总酸的变化规律[J].酿酒科技,2007,34(6):92-94  
LI Jiamin. Change rules of total esters & total acids during the storage of Luzhou-flavor liquor [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2007, 34(6): 92-94
- [5] 乔华.白酒陈化机理的研究及应用[D].太原:山西大学,2013  
QIAO Hua. Maturation mechanism of Chinese distilled spirits and its application [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2013
- [6] 仝建波,刘淑玲,王东新,等.清香型白酒香味成分贮存变化规律的研究[J].酿酒科技,2004,2:35-36  
TONG Jianbo, LIU Shuling, WANG Dongxin, et al. Research of the change rules of the flavoring components of fen-flavor liquor during storage [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2004, 2: 35-36
- [7] 王培培,祁婷婷,李翌,等.白云边年份酒香气成分分析[J].食品安全质量检测学报,2014,5(5):1475-1484  
WANG Peipei, QI Tingting, LI Zhao, et al. Analysis of aroma compounds in Baiyunbian aged liquors [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2014, 5(5): 1475-1484
- [8] 严伟,吴生文,刘建文,等.特香型年份酒香味物质初探[J].酿酒科技,2013,8:54-57  
YAN Wei, WU Shengwen, LIU Jianwen, et al. Investigation on the flavoring components of site-flavor age liquor [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2013, 8: 54-57
- [9] 刘伟,寇国栋.代谢组学研究技术及其应用概述[J].生物学教学,2018,43(9):2-4  
LIU Wei, KOU Guodong. Review of metabonomics research technology and its application [J]. Biology Teaching, 2018, 43(9): 2-4
- [10] Dagia M, Antiochia R, Soblev A P, et al. Untargeted and targeted methodologies in the study of tea (*Camellia sinensis* L.) [J]. Food Research International, 2014, 63: 275-289
- [11] Jiang L H, Shen X J, Toshihiko S, et al. Characterization and activity of anthocyanins in Zijuan tea (*Camellia sinensis* var. *kitamura*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61: 3306-3310
- [12] Lee J E, Lee B J, Hwang J A, et al. Metabolic dependence of green tea on plucking positions revisited: a metabolomic study [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(19): 10579-10585
- [13] Schmeda-hirschmann G, Quispe C, Gonzalez B, et al. Phenolic profiling of the south American "Baylahuen" tea (*Haplopappus* spp. Asteraceae) by HPLC-DAD-ESI-MS [J]. Molecules, 2015, 20(1): 913-928
- [14] Jang Y K, Lee M Y, Kim H Y, et al. Comparison of traditional and commercial vinegars based on metabolite profiling and antioxidant activity [J]. Journal of Microbiology and Biotechnology, 2015, 25(2): 217-226
- [15] 田宏,熊月丰,包斌,等.基于 HS-SPME-GC-MS 代谢组学技术分析不同系列白酒特征性化合物[J].现代食品科技,2017, 33(3):317-322  
TIAN Hong, XIONG Yuefeng, BAO Bin, et al. Identification of the characteristic compounds in different series of liquors based on HS-SPME-GC-MS metabolomics [J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(3): 317-322
- [16] 王珂佳,邱树毅.微生物代谢组学及其在白酒酿造中的应用研究进展[J].中国酿造,2019,38(9):1-6  
WANG Kejia, QIU Shuyi. Advances in microbial metabolomics and its application in baijiu brewing [J]. China Brewing, 2019, 38(9): 1-6
- [17] Fan W, Qian M C. Identification of aroma compounds in Chinese 'Yanghe Daqu' liquor by normal phase chromatography fractionation followed by gas chromatography/olfactometry [J]. Flavour and Fragrance



- Journal, 2006, 21(2): 333-342
- [18] Fan W, Qian M C. Characterization of aroma compounds of Chinese “Wuliangye” and “Jiannanchun” liquors by aroma extract dilution analysis [J]. Agriculture and Food Chemistry, 2006, 54: 2695-2704
- [19] Little J L. Artifacts in trimethylsilyl derivatization reactions and ways to avoid them [J]. Journal of Chromatography A, 1999, 844(1-2): 1-22
- [20] Fan H, Fan W, Xu Y. Characterization of key odorants in Chinese Chixiang aroma-type liquor by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, aroma recombination, and omission studies [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(14): 3660-3668
- [21] 牛云蔚,陈晓梅,肖作兵,等. 3 种不同年份五粮液酒的关键香气成分分析[J]. 食品科学,2017,38(18):126-130  
NIU Yunwei, CHEN Xiaomei, XIAO Zuobing, et al. Analysis of key aroma components in three Wuliangye liquors of different ages [J]. Food Science, 2017, 38(18): 126-130
- [22] 陈青柳,刘双平,唐雅凤,等. 绍兴机械黄酒发酵过程中风味物质变化[J]. 食品科学,2018,39(14):221-228  
CHEN Qingliu, LIU Shuangping, TANG Yafeng, et al. Changes in flavor components during fermentation process of mechanically produced Shaoxing rice wine [J]. Food Science, 2018, 39(14): 221-228
- [23] 沙坤,张泽俊,张松山,等. 不同类型新疆风干牛肉挥发性风味成分差异分析[J]. 肉类研究,2018,32(4):33-38  
SHA Kun, ZHANG Zejun, ZHANG Songshan, et al. Analysis and comparison of volatile flavor components in different types of Xinjiang dried beef [J]. Meat Research, 2018, 32(4): 33-38
- [24] Yang C, Hao R, Du X, et al. GC-TOF/MS-based metabolomics studies on the effect of protein sources in formulated diet for pearl oyster, *Pinctada fucata martensii* [J]. Aquaculture, 2018, 486: 139-147
- [25] Wang P, Mao J, Meng X, et al. Changes in flavour characteristics and bacterial diversity during the traditional fermentation of Chinese rice wines from Shaoxing region [J]. Food Control, 2014, 44: 58-63
- [26] 陈娟,李颖,朱永军,等. 山梨醇的性质及其在食品中的应用研究进展[J]. 粮食与油脂,2018,31(8):7-9  
CHEN Juan, LI Ying, ZHU Yongjun, et al. Properties of sorbitol and research progress of its application in food [J]. Cereals & Oils, 2018, 31(8): 7-9
- [27] Battison C, Andrews P J D, Graham C. Randomized, controlled trial on the effect of a 20% mannitol solution and a 7.5% saline/6% dextran solution on increased intracranial pressure after brain injury [J]. Critical Care Medicine, 2005, 33(1): 196-202
- [28] 王科岐. 不同贮存容器及不同贮存期下凤香型白酒中物质变化研究[J]. 酿酒科技,2019,5:76-78,82  
WANG Keqi. Change of substances in Fengxiang baijiu of different storage period in different storage containers[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2019, 5: 76-78, 82
- [29] Montero C M, Dodero A D R, Sanchez D A G, et al. Sugar contents of Brandy de Jerez during its aging [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(4): 1058-1064
- [30] 仇钰莹,方芳,周新虎,等. 酒醅中精氨酸利用菌株的分离筛选及其对浓香型白酒中瓜氨酸积累的影响[J]. 微生物学报, 2016,56(10):1638-1646  
CHOU Yuying, FANG Fang, ZHOU Xinhui, et al. Characterization of arginine utilization strains from fermented grains and evaluation of their contribution to citrulline accumulation in Chinese Luzhou-flavor spirits [J]. Acta Microbiologica Sinica, 2016, 56(10): 1638-1646
- [31] 杨会. 白酒中不挥发呈味有机酸和多羟基化合物研究[D]. 无锡:江南大学,2017  
YANG Hui. Characterization of non-volatile gustatory organic acids and polyhydroxy compounds in Chinese liquors [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017
- [32] 张倩茹,贾杰,尹蓉,等. 离子色谱法测定枣酒中甘油含量[J]. 安徽农业科学,2019,47(18):201-203  
ZHANG Qianru, JIA Jie, YIN Rong, et al. Determination of glycerol in jujube wine by ion chromatography [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2019, 47(18): 201-203