

白酒中吡嗪类化合物分析及与酯的感知交互作用

吴奇霄^{1,2}, 赵兴蓉^{1,2}, 余松柏^{1,2}, 向玲^{1,2}, 刘光钱², 罗雪², 张芮², 黄张君^{1,2*}, 王松涛^{1,2,3}, 沈才洪^{1,2,3}

(1. 泸州品创科技有限公司, 四川泸州 646000) (2. 泸州老窖股份有限公司, 四川泸州 646000)

(3. 国家固态酿造工程技术研究中心, 四川泸州 646000)

摘要: 采用液相色谱-质谱联用法 (Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry, LC-MS/MS) 结合多元统计分析对 12 种香型白酒中的 18 种吡嗪类化合物进行分析, 并用 S 型曲线、Feller 加和模型、香气活度值 (Odor Activity Value, OAV) 法和 σ - τ 模型研究三甲基吡嗪与乙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯和乳酸乙酯之间的感知交互作用。LC-MS/MS 方法在检测范围内线性关系良好 ($R^2 \geq 0.995$), 检出限为 0.69~43.47 $\mu\text{g/L}$, 定量限为 2.10~95.21 $\mu\text{g/L}$, 日内精密度 $\leq 4.71\%$ 、日间精密度 $\leq 4.11\%$, 加标回收率 82.22%~103.71%。酱香型白酒吡嗪总量最高, 为 10 411.71~32 628.30 $\mu\text{g/L}$, 其次是兼、芝麻和董香型白酒, 四甲基吡嗪和三甲基吡嗪是白酒中含量最高的 2 种吡嗪类化合物。正交偏最小二乘判别分析 (Orthogonal Partial Least Squares Discriminant Analysis, OPLS-DA) 模型可对 12 种香型白酒进行大致分类, 变量重要性投影值 (Variable Importance in the Projection, VIP) 分析筛选出 9 种关键差异吡嗪类化合物, 2-甲基吡嗪的 VIP 值最高, 为 1.33。感知交互作用的研究结果表明三甲基吡嗪与乙酸乙酯、丁酸乙酯和己酸乙酯之间存在加成或协同作用, 与乳酸乙酯之间是掩盖作用。该研究可为白酒的风味品质调控提供理论参考。

关键词: 白酒; 吡嗪类化合物; 液相色谱-质谱联用法; 感知交互作用

文章编号: 1673-9078(2024)11-345-357

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.11.1141

Analysis of Pyrazines in Baijiu and Their Perceptual Interactions with Esters

WU Qixiao^{1,2}, ZHAO Xingrong^{1,2}, YU Songbai^{1,2}, XIANG Ling^{1,2}, LIU Guangqian², LUO Xue²,

ZHANG Rui², HUANG Zhangjun^{1,2*}, WANG Songtao^{1,2,3}, SHEN Caihong^{1,2,3}

(1. Luzhou Pinchuang Technology Co. Ltd., Luzhou 646000, China) (2. Luzhou Laojiao Co. Ltd., Luzhou 646000,

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

Abstract: Eighteen pyrazines in 12 aromatic Baijiu were analyzed using liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) combined with multivariable statistical analysis, and the perceptual interactions among trimethylpyrazine and ethyl acetate, ethyl butyrate, ethyl hexanoate, and ethyl lactate were investigated using the S-curve method, Feller's additive model, odor activity value (OAV) method, and σ - τ model. The LC-MS/MS method showed good linear relationships within the detection ranges ($R^2 \geq 0.995$), with the limits of detection being 0.69~43.47 $\mu\text{g/L}$, the limits of quantification being 2.10~95.21 $\mu\text{g/L}$, the intra-day precision $\leq 4.71\%$, the inter-day precision $\leq 4.11\%$, and the spiking recoveries being 82.22%~103.71%. Sauce-flavor Baijiu samples had the highest total contents of pyrazines (10 411.71~32 628.30 $\mu\text{g/L}$),

引文格式:

吴奇霄, 赵兴蓉, 余松柏, 等. 白酒中吡嗪类化合物分析及与酯的感知交互作用 [J]. 现代食品科技, 2024, 40(11): 345-357.

WU Qixiao, ZHAO Xingrong, YU Songbai, et al. Analysis of pyrazines in Baijiu and their perceptual interactions with esters [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(11): 345-357.

收稿日期: 2023-09-21

基金项目: 四川省固态酿造技术创新中心建设 (2021ZYD0102); 泸州老窖股份有限公司博士后项目 (2023NB02)

作者简介: 吴奇霄 (1995-), 男, 硕士, 研究方向: 食品风味化学, E-mail: wuqixiao571@163.com

通讯作者: 黄张君 (1987-), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向: 酒类产品的研究和开发, E-mail: huangzj0331@163.com

followed by Jian-flavor Baijiu, Sesame-flavor Baijiu, and Dong-flavor Baijiu. Tetramethylpyrazine and trimethylpyrazine were the two kinds of pyrazines with the highest contents in Baijiu. The orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) model could roughly classify the 12 flavor Baijiu, and the variable importance in the projection (VIP) analysis allowed 9 key differential pyrazines to be screened out, with 2-methylpyrazine having the highest VIP value (1.33). The results of perceptual interactions showed that there was an additive or synergistic effect between trimethylpyrazine and ethyl acetate, ethyl butyrate or ethyl hexanoate, with a masking effect occurring between trimethylpyrazine and ethyl lactate. This study can provide a theoretical reference for regulating flavor quality of Baijiu.

Key words: Baijiu; pyrazines; liquid chromatography-tandem mass spectrometry; perceptual interaction

白酒是中国特有的一种蒸馏酒,根据酿造工艺和酒体风格的不同可被分为浓、清、酱、米、凤、特、兼、豉、董、馥郁、芝麻和老白干 12 种香型^[1]。白酒含有丰富的风味成分,其中所含的吡嗪类化合物不仅具有特殊的香气活性特征,还具有抗炎、神经保护等作用^[2,3],是白酒中重要的健康成分,日益受到了人们的关注。

白酒中吡嗪类化合物的分析方法通常是使用液液萃取、顶空固相微萃取等前处理方法结合质谱或氮磷检测器的气相色谱进行含量测定^[4,5],这种方法能够将极性相似而沸点不同的同分异构体分离,但样品前处理过程较为复杂。吡嗪类化合物是呈碱性的,在白酒的酸性环境中挥发性会降低,液相色谱-质谱联用法(LC-MS/MS)会更适用于白酒吡嗪的分析^[6]。吡嗪类化合物中包含了多组极性相似的同分异构体,用 LC-MS/MS 如何有效地分离吡嗪的同分异构体是研究工作中的难点。孙棣等^[7]LC-MS/MS 分离了 2,3-二甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪和 2,6-二甲基吡嗪一组同分异构体。Yan 等^[8]用 LC-MS/MS 分离了 2,3-二甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪和 2-乙基-3-甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪 2 组同分异构体,但未分析同分异构体 2,5-二甲基吡嗪。因此,建立同时分离多组吡嗪同分异构体且能准确定量白酒中吡嗪类化合物的 LC-MS/MS 方法是十分必要的。

白酒中风味成分之间的相互作用会对白酒的品质产生影响^[9]。Yan 等^[8]利用 Feller 加和模型研究发现吡嗪类化合物之间存在协同作用,有利于提升白酒中烘烤香气;Yang 等^[10]用 OAV 法和分配系数法分析发现芝麻香型白酒中 1,3-二甲基三硫化物与 11 种酯类化合物均存在掩盖作用;Niu 等^[11]研究表明白酒中氨基酸含量的差异会对酯类化合物香气的释放有影响。吡嗪类化合物是白酒烘焙香和坚果香的重要来源^[8],三甲基吡嗪是其中重要的呈香化合物,具

有阈值低、香气活性高的特点^[12]。酯类化合物是白酒中含量较高的成分,对白酒风味贡献大,主要呈花果香气,其中乙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯和乳酸乙酯的含量较高^[9]。迄今为止两者之间的相互作用情况尚不清楚,而清楚认识两者之间的感知交互作用关系对白酒风味的影响具有非常重要的意义。

本研究以直接进样的方式,采用 LC-MS/MS 技术,建立分析白酒中 18 种吡嗪类化合物的测定方法,分析了 12 种香型白酒中吡嗪类化合物的含量,并结合正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)研究吡嗪类化合物在不同香型白酒中的分布规律,通过 S 型曲线、Feller 加和模型、OAV 法、 σ - τ 模型研究三甲基吡嗪和乙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯之间的感知交互作用规律,为白酒的风味成分分析和品质控制提供方法参考和理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

41 个白酒样品,浓香型 6 个、清香型 4 个、酱香型 6 个、米香型 3 个、凤香型 3 个、特香型 4 个、兼香型 3 个、豉香型 3 个、董香型 3 个、馥郁香型 2 个、芝麻香型 2 个、老白干香型 2 个,购买于市场。

吡嗪、2-甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2-乙基吡嗪、三甲基吡嗪、2-乙基-3-甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、2-丙基吡嗪、四甲基吡嗪、2-乙酰基-3-甲基吡嗪、2,3-二乙基吡嗪、2,3-二乙基-5-甲基吡嗪、2-异丁基-3-甲基吡嗪、(三甲基吡嗪-2-基)甲醇、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪(含有 2-乙基-3,6-二甲基吡嗪异构体,占比 45%)、乙酸乙酯、己酸乙酯、丁酸乙酯、乳酸乙酯标准品(纯度均>98%),购买于上海阿拉丁试剂公司;色谱级三氟乙酸和正丁醇,购买于上

海麦克林生化科技有限公司；色谱级甲醇、无水乙醇、甲酸，购买于成都科隆化学品有限公司。

1.2 仪器与设备

LCMS-8045 三重四极杆液相色谱质谱联用仪，日本岛津公司；Gemini C6-Phenyl 110Å（4.6 mm×250 mm，5 μm）液相色谱柱，美国飞诺美公司；ML304T 分析天平，瑞士梅特勒托利多公司；Milli-Q Synergy 超纯水系统，德国默克公司。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

称取 18 种吡嗪类化合物标准品，使用无水乙醇配制成质量浓度约为 1 000 mg/L 的单标溶液，再吸取适量各单标溶液用 50% (V/V) 乙醇定容至 10 mL 容量瓶中，各标准品浓度均约为 20 mg/L，于 4 ℃冰箱中存放。对各标准品进行混合及稀释，得到不同梯度浓度混合标准工作液，待 LC-MS/MS 分析。

1.3.2 LC-MS/MS测定条件

液相条件：飞诺美 Gemini C6-Phenyl 110Å 液相色谱柱（4.6 mm×250 mm，5 μm）；柱温为 40 ℃；流动相 A 相为 0.1% 三氟乙酸水溶液（含有 0.1% 甲酸），流动相 B 相为甲醇；梯度洗脱程序：0~22 min，93%~80% A；22~33 min，80%~93% A；33~40 min，93%~30% A；40~47 min，30%~93% A；47~50 min，93% A；流量为 0.6 mL/min，进样量为 20 μL。质谱条件：电喷雾正离子（ESI⁺），多反应监测模式（Multi-Reaction Monitoring, MRM）测定；离子喷雾电压 4.0 kV；雾化气流：氮气 3.0 L/min；干燥气流：氮气 10 L/min；加热气流：空气 10 L/min；碰撞气：氩气；脱溶剂管温度 250 ℃；加热模块温度 400 ℃；接口温度 300 ℃。

酒样过 0.22 μm 有机滤膜后置于棕色进样瓶中，待 LC-MS/MS 进样分析。18 种吡嗪化合物的质谱参数见表 1。

表 1 吡嗪类化合物的LC-MS/MS参数
Table 1 LC-MS/MS parameters for pyrazines

编号	化合物名称	出峰时间/min	前体离子 (m/z)	碰撞电压/eV	产物离子 (m/z)
1	吡嗪	10.74	81.05	19	54.20、28.15
2	2- 甲基吡嗪	15.17	95.10	16	68.15、54.05
3	2,3- 二甲基吡嗪	17.04	109.15	16	68.10、42.05
4	2,5- 二甲基吡嗪	17.88	109.10	22	41.10、82.05
5	2,6- 二甲基吡嗪	19.33	109.10	19	41.15、68.05
6	2- 乙基吡嗪	25.56	109.15	14	94.05、82.05
7	三甲基吡嗪	15.99	123.10	16	82.10、55.10
8	2- 乙基 -3- 甲基吡嗪	29.12	123.10	19	108.10、82.00
9	2- 乙基 -6- 甲基吡嗪	30.39	123.10	14	108.10、82.00
10	2- 丙基吡嗪	43.85	123.10	14	94.10、108.05
11	四甲基吡嗪	13.96	137.05	21	55.10、96.10
12	2- 乙基 -3,5- 二甲基吡嗪	26.62	137.15	26	122.10、80.10
13	2- 乙基 -3,6- 二甲基吡嗪	27.55	137.15	26	122.10、80.10
14	2- 乙酰基 -3- 甲基吡嗪	35.95	137.05	26	95.05、109.10
15	2,3- 二乙基吡嗪	45.06	137.10	14	122.10、108.10
16	2,3- 二乙基 -5- 甲基吡嗪	44.80	151.10	20	136.10、96.10
17	2- 异丁基 -3- 甲基吡嗪	46.92	151.10	17	108.10、122.10
18	（三甲基吡嗪 -2- 基）甲醇	12.83	153.10	14	135.15、93.95

1.3.3 感官分析

按照国标 GB/T 15549-2022《感官分析方法学检测和识别气味方面评价员的入门和培训》筛选和培训 18 名嗅觉灵敏、无不良嗜好的人员(8 男和 10 女)组成感官小组,在室温 25 °C 的房间内开展感官实验,所有感官实验重复 3 次。

1.3.3.1 阈值测定

参考文献方法^[13],按 GB/T 22366-2022《感官分析方法学采用三点强迫选择法(3-AFC)测定嗅觉、味觉和风味觉察阈值的一般导则》规定,每个目标待测物设置 10 个浓度梯度,感官小组成员从最高浓度开始嗅闻,遵循 3-AFC 的方法嗅闻各目标待测物,在 3 个郁金香杯中选择其中 1 个含有目标待测物的,另外 2 个为空白对照,每个浓度嗅闻 3 次。三甲基吡嗪、乙酸乙酯、己酸乙酯、丁酸乙酯、乳酸乙酯以及三甲基吡嗪和这 4 种酯类化合物按照在白酒中的质量浓度比例混合得到的 4 组二元混合物,三甲基吡嗪浓度的设定参考了样品 Jiang-2 和,4 种酯类化合物浓度的设定参考文献结果^[14]。

通过 S 型曲线法分析这 5 种单体化合物在 53% V/V 乙醇水溶液中的嗅觉阈值,过程是首先计算感官小组嗅闻到的正确识别概率 P_c ,按 $P_d = (3P_c - 1)/2$ 得到正确识别概率校正值 P_d ,然后绘制以 $\lg(\text{浓度})$ 为横坐标,以 P_d 为纵坐标的曲线,并用 S 型曲线公式 $P_d = 1/(1 + e^{-(x-C)/D})$ 进行拟合,当 $P_d = 0.5$ 时, C 是目标待测物嗅觉阈值, D 是定义函数梯度的参数特征^[13]。

1.3.3.2 香气强度测定

参考文献方法^[15],根据 ASTM E544-10《参考超阈值气味强度标准法》中的香气强度测试方法,用 10 级正丁醇作为强度参考标准,感官小组成员对不同浓度的正丁醇溶液香气强度进行熟悉并记忆,10 级表示感知极强,对应分值为 10 分,1 级表示感知极弱或感知不到,对应分值为 1 分。每个目标待测物使用 1~10 分区间标度进行评估。

1.3.3.3 二元混合物的感知交互作用分析

Feller 加和模型是用于评估香气成分间感知交互作用的模型^[16],二元混合物的理论正确识别概率校正值 $P_d(AB)$ 可通过公式 $P_d(AB) = P_d(A) + P_d(B) - P_d(A) \times P_d(B)$ 进行计算,式中 $P_d(A)$ 和 $P_d(B)$ 分别对应不同质量浓度下化合物 A 和 B 的正确识别概率校正值;通过比较二元混合物的实验阈值和理论阈值的比值 R 来判定感知交互作用类型, $R > 1$ 为掩盖作用, $R = 1$ 为无作用, $0.5 < R < 1$ 为加成作用,

$R \leq 0.5$ 为协同作用^[15]。

OAV 法是通过计算理论 OAV 与实验 OAV 比值 V 的大小来判定感知交互作用类型的方法,理论 OAV 是单体化合物的 OAV 加和值,实验 OAV 是二元混合物的实际 OAV 值,当 $V > 1$ 时为掩盖作用,当 $V = 1$ 时为无作用,当 $0.5 < V < 1$ 时为加成作用,当 $V \leq 0.5$ 时为协同作用^[15]。

σ - τ 模型通过分析单体化合物和二元混合物香气强度来判别香气成分间的感知交互作用类型,其中 τ 指混合前组分 A/B 的香气强度与混合前各组分强度之和的比值, σ 指混合后整体香气强度与混合前各组分香气强度之和的比值^[17]。

1.4 数据分析

所有白酒样品平行测定 3 次,使用 SPSS 26.0 对数据进行显著性分析,采用 SIMCA 14.1 软件对数据进行 OPLS-DA 分析,使用 Origin 2021 软件绘制多反应监测色谱图、S 型曲线图和 σ - τ 图。

2 结果与讨论

2.1 LC-MS/MS 法测定白酒中的吡嗪类化合物

2.1.1 LC-MS/MS 分析和方法学考察

为了将 18 种吡嗪类化合物有效分离,对色谱柱、流动相 pH 值、梯度洗脱程序等液相色谱条件进行了优化,完成 3 组吡嗪同分异构体的有效分离,包括 2,3-二甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪和 2,6-二甲基吡嗪;2-乙基-3-甲基吡嗪和 2-乙基-6-甲基吡嗪;2-乙基-3,5-二甲基和 2-乙基-3,6-二甲基。在正离子电离模式下将 18 种吡嗪类化合物进行 Scan 全扫描,筛选出前体离子后进行多次碰撞电压测试,确认碰撞电压和产物离子。最终以各吡嗪在仪器中响应度和稳定性最佳的参数作为 LC-MS/MS 最终实验条件。18 种吡嗪类化合物标准品的多反应监测色谱图如图 1 所示。

采用外标法对 18 种吡嗪类化合物进行定量分析,以信噪比 3 和 10 分别作为待测目标化合物在该方法下的检测限与定量限,18 种吡嗪类化合物的线性关系、检出限、定量限、精密度、加标回收率如表 2 所示。18 种吡嗪类化合物在测定线性范围内线性相关系数 (R^2) 均 ≥ 0.995 ,线性关系良好;检出限为 0.69~43.47 $\mu\text{g/L}$,定量限为 2.10~95.21 $\mu\text{g/L}$,日内精密度 $\leq 4.71\%$,日间精密度 $\leq 4.11\%$,加标回

收率 82.22%~103.71%，本方法可以用于白酒中吡嗪类化合物含量的测定。

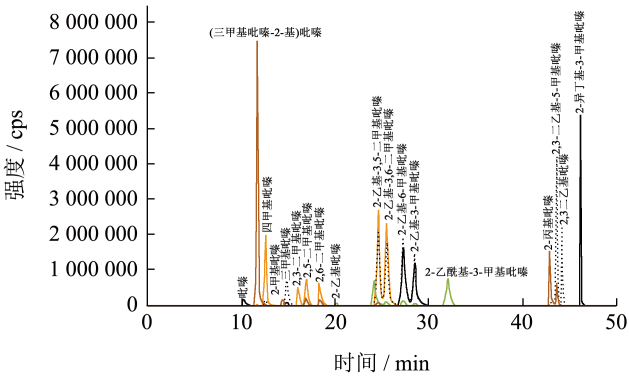


图 1 18 种吡嗪的多反应监测色谱图

Fig.1 Chromatograms of 18 pyrazines in multi-reaction monitoring (MRM) mode

2.1.2 12种香型白酒中吡嗪类化合物含量的测定结果

在所检测的 41 个白酒样品中 2- 乙酰基 -3- 甲

基吡嗪未被检测到，其他 17 种吡嗪含量的测定结果如表 3 所示。浓香型、清香型、酱香型、米香型吡嗪总含量范围分别为 2 668.10~5 110.49、1 131.64~2 595.19、10 411.71~32 628.30、928.28~1 266.78 μg/L。白酒中吡嗪类化合物含量高低与酿造过程中温度有关^[18]，4 种基础香型白酒中酱香型白酒的吡嗪总含量最高^[19]，这可能是由于其采用了高温制曲、高温堆积、高温发酵、高温蒸馏的工艺，有助于吡嗪类化合物的形成^[20]。其他 8 种衍生香型白酒中，兼香型和芝麻香型白酒的吡嗪总含量相对较高，范围分别为 6 783.48~12 030.92 μg/L 和 6 595.67~8 394.20 μg/L，它们的酿造工艺由酱香型白酒衍生而来^[1]；豉香型白酒的吡嗪总含量最低，范围为 405.08~1 516.67 μg/L，其酿造工艺由米香型白酒衍生而来，以大米和小曲为原料，采用边糖化边发酵的半固态发酵法工艺，发酵时间较短^[21]，这可能是造成豉香型白酒中吡嗪总含量相对较低的原因。

表 2 18种吡嗪的线性关系、检出限、定量限、精密度及加标回收率

Table 2 Linear relationships, limits of detection (LODs), limits of quantification (LOQs), precision and recoveries of 18 pyrazines

序号	化合物名称	标准曲线	R^2	线性范围/(μg/L)	检出限/(μg/L)	定量限/(μg/L)	日内精密度/%	日间精密度/%	加标回收率/%
1	吡嗪	$y=1.10 \times 10^3x+65.80 \times 10^3$	0.997	101.40~2 028.00	43.47	95.21	0.50	3.00	99.65
2	2- 甲基吡嗪	$y=1.13 \times 10^2x+5.75 \times 10^3$	0.995	50.80~2 032.00	20.98	38.24	2.36	1.61	85.46
3	2,3- 二甲基吡嗪	$y=4.38 \times 10^2x+19.90 \times 10^3$	0.999	5.24~524.00	1.34	3.66	2.55	2.74	103.71
4	2,5- 二甲基吡嗪	$y=4.87 \times 10^2x+74.61 \times 10^3$	0.999	4.84~967.00	0.97	2.54	0.23	1.93	98.37
5	2,6- 二甲基吡嗪	$y=2.94 \times 10^2x+24.87 \times 10^3$	0.995	4.81~962.40	2.55	3.29	1.07	3.35	92.11
6	2- 乙基吡嗪	$y=4.04 \times 10^2x+33.28 \times 10^3$	0.999	5.10~510.00	2.02	4.63	1.81	2.83	105.67
7	三甲基吡嗪	$y=5.51 \times 10^2x+151.82 \times 10^3$	0.997	4.88~9 750.00	1.33	2.11	3.29	1.03	90.93
8	2- 乙基 -3- 甲基吡嗪	$y=1.10 \times 10^3x+65.80 \times 10^3$	0.999	4.86~487.50	0.69	2.10	1.02	3.62	102.50
9	2- 乙基 -6- 甲基吡嗪	$y=6.03 \times 10^2x+131.94 \times 10^3$	0.996	5.00~10 000.00	1.03	3.76	0.94	3.28	88.84
10	2- 丙基吡嗪	$y=2.84 \times 10^2x+20.67 \times 10^3$	0.996	5.15~515.00	2.40	4.55	0.93	1.99	100.34
11	四甲基吡嗪	$y=1.55 \times 10^3x+517.31 \times 10^3$	0.997	50.50~20 200.00	2.58	4.49	1.39	2.56	96.53
12	2- 乙基 -3,5- 二甲基吡嗪	$y=1.78 \times 10^3x+60.31 \times 10^3$	0.998	5.50~5 500.00	2.65	4.81	4.48	4.11	82.22
13	2- 乙基 -3,6- 二甲基吡嗪	$y=1.39 \times 10^3x+41.38 \times 10^3$	0.999	4.50~450.79	1.88	3.00	3.52	3.31	89.49
14	2- 乙酰基 -3- 甲基吡嗪	$y=7.19 \times 10^2x+68.89 \times 10^3$	0.999	5.00~500.00	2.30	4.32	3.49	2.26	91.27
15	2,3- 二乙基吡嗪	$y=1.54 \times 10^2x+11.32 \times 10^3$	0.997	5.05~505.00	1.53	3.95	3.00	2.10	96.48
16	2,3- 二乙基 -5- 甲基吡嗪	$y=4.85 \times 10^2x+15.32 \times 10^3$	0.998	4.92~984.00	2.65	4.36	4.71	3.51	96.15
17	2- 异丁基 -3- 甲基吡嗪	$y=2.72 \times 10^2x+14.14 \times 10^3$	0.996	4.97~497.00	1.69	3.34	3.07	2.09	99.55
18	(三甲基吡嗪-2-基) 甲醇	$y=9.43 \times 10^3x+89.49 \times 10^3$	0.998	5.00~500.00	2.47	4.09	3.85	3.13	84.47

表 3 12种香型白酒中吡嗪类化合物的含量

Table 3 Concentrations of pyrazines in 12 flavor Baijiu (μg/L)

香 型	样 品 名 称	吡 嗪	2- 甲基吡嗪	2,3- 二甲基吡嗪	2,5- 二甲基吡嗪	2,6- 二甲基吡嗪	2- 乙基吡嗪	三 甲基吡嗪	2- 乙基-3- 甲 基吡嗪	2- 乙基-6- 甲 基吡嗪	2- 丙基吡嗪
浓 香 型	Nong-1	ND	149.88±11.46 ^{klmn}	ND	721.61±56.7 ^{jk}	26.34±4.22 ^{lm}	13.97±1.10 ^{mn}	436.93±10.79 ^{lmn}	9.22±0.44 ^p	486.92±13.45 ^{hij}	4.35±0.91 ^l
	Nong-2	ND	216.17±25.33 ^h	ND	824.83±96.94 ^j	102.27±4.75 ⁱ	26.41±2.15 ^{klm}	1 220.23±112.20 ^f	13.52±2.07 ^{nop}	377.00±61.22 ^{jk}	14.62±3.99 ^{kl}
	Nong-3	ND	169.81±31.99 ^{ijk}	ND	1 082.36±99.68 ⁱ	69.19±6.08 ^j	39.89±6.00 ^{ijk}	810.98±131.91 ^{ijk}	23.80±2.82 ^{lmno}	483.89±34.12 ^{hij}	23.84±4.47 ^{ijk}
	Nong-4	ND	184.29±15.37 ^{hij}	ND	1 131.12±98.55 ^{hi}	55.95±3.63 ^{jk}	53.44±13.12 ⁱ	1 081.76±83.31 ^{ghij}	45.10±2.13 ^{hi}	515.84±33.00 ^{hi}	52.34±8.39 ^e
	Nong-5	ND	90.34±4.86 ^{opqrs}	ND	1 130.04±90.35 ^{hi}	19.46±2.21 ^{lm}	39.81±3.36 ^{ijk}	617.50±5.99 ^{kl}	57.80±6.89 ^{fg}	107.68±10.60 ^{pqr}	102.42±12.44 ^c
	Nong-6	ND	113.39±2.61 ^{mnopq}	ND	682.36±20.29 ^{kl}	13.22±2.56 ^m	35.23±5.07 ^{kl}	403.79±2.40 ^{lmno}	36.81±3.27 ^{ijk}	99.91±2.04 ^{pqr}	97.64±8.88 ^c
清 香 型	Qing-1	ND	108.18±6.07 ^{mnopq}	ND	129.85±3.18 ^{pqr}	19.24±5.88 ^{lm}	ND	226.14±8.97 ^{nopqr}	ND	118.30±1.06 ^{opqr}	ND
	Qing-2	ND	123.05±7.87 ^{lmnop}	ND	77.35±5.20 ^{pqr}	12.41±2.45 ^m	ND	236.49±4.63 ^{nopqr}	ND	83.96±0.96 ^{qr}	ND
	Qing-3	ND	75.74±11.56 ^s	ND	31.60±1.57 ^{qr}	13.81±3.26 ^m	ND	256.84±29.90 ^{mnopqr}	ND	45.81±5.39 ^f	ND
	Qing-4	ND	59.23±7.72 ^{rs}	ND	33.93±1.89 ^{qr}	16.09±1.13 ^m	ND	173.76±9.01 ^{nopqr}	ND	38.11±5.73 ^f	ND
酱 香 型	Jiang-1	99.73±5.07 ^e	468.09±19.64 ^d	400.48±28.32 ^b	2 311.52±146.27 ^d	422.50±8.45 ^d	105.75±15.16 ^{fg}	6 007.62±350.77 ^b	60.63±7.86 ^f	1 290.78±92.26 ^e	8.62±0.24 ^{kl}
	Jiang-2	140.34±5.53 ^c	801.64±34.89 ^e	143.10±14.45 ^e	3 057.28±238.17 ^c	576.72±7.56 ^e	215.91±11.27 ^c	2 680.43±221.64 ^d	112.59±11.56 ^c	1 811.03±135.57 ^d	38.28±4.81 ^{ghi}
	Jiang-3	133.55±4.69 ^c	467.18±17.58 ^d	78.88±0.78 ^{fg}	1 823.06±154.72 ^e	324.71±10.21 ^e	148.53±6.83 ^e	1 683.57±94.80 ^e	49.89±4.48 ^{gh}	2 450.34±71.48 ^c	64.55±0.71 ^{de}
	Jiang-4	207.57±6.11 ^a	1 172.87±52.27 ^a	264.79±14.78 ^d	4 300.27±312.65 ^a	668.65±52.76 ^b	286.94±9.31 ^b	3 972.71±155.88 ^c	131.81±2.17 ^b	2 469.03±132.65 ^c	63.17±9.50 ^{de}
	Jiang-5	196.73±5.21 ^b	915.33±63.62 ^b	346.38±37.13 ^c	4 466.16±424.74 ^a	896.69±16.32 ^a	351.90±5.57 ^a	7 179.53±568.75 ^a	201.31±19.74 ^a	3 642.96±215.47 ^a	198.44±21.00 ^a
	Jiang-6	119.92±2.02 ^d	774.92±42.99 ^c	481.04±20.69 ^a	3 578.79±212.32 ^b	654.18±12.41 ^b	197.98±4.34 ^d	7 370.45±383.54 ^a	95.11±2.75 ^{de}	2 716.33±130.52 ^b	41.69±0.67 ^{fgh}
米 香 型	Mi-1	ND	142.87±15.97 ^{klmn}	ND	7.51±2.37 ^{qr}	ND	30.47±3.04 ^{klm}	29.46±5.59 ^f	11.73±0.93 ^{op}	78.31±2.53 ^{qr}	58.63±3.42 ^{def}
	Mi-2	ND	135.25±9.24 ^{klmno}	ND	24.31±3.29 ^{qr}	ND	28.39±4.75 ^{klm}	29.95±1.10 ^f	35.12±7.36 ^{ijkl}	81.48±15.24 ^{qr}	71.52±7.34 ^d
	Mi-3	ND	200.61±35.60 ^{hi}	ND	28.47±9.45 ^{qr}	ND	73.42±15.83 ^h	49.42±3.77 ^f	46.23±8.96 ^{ghi}	95.83±30.98 ^{pqr}	71.25±6.44 ^d
凤 香 型	Feng-1	ND	81.78±1.62 ^{pqrs}	ND	181.72±5.86 ^{opqr}	14.12±1.77 ^m	ND	139.44±0.65 ^{opqr}	ND	111.44±2.94 ^{pqr}	ND
	Feng-2	ND	50.52±4.58 ^s	ND	99.24±5.39 ^{pqr}	9.99±1.20 ^m	ND	93.10±2.90 ^{qr}	ND	56.68±9.61 ^f	ND
	Feng-3	ND	104.05±8.15 ^{nopqr}	ND	228.81±8.60 ^{nopqr}	24.92±4.34 ^{lm}	ND	246.67±8.10 ^{mnopqr}	ND	140.46±16.0 ^{nopqr1}	ND
特 香 型	Te-1	ND	112.98±6.93 ^{mnopq}	17.05±5.15 ^j	311.66±69.46 ^{mnop}	40.33±2.41 ^{kl}	ND	871.15±105.94 ^{ghij}	10.35±1.90 ^p	199.53±24.04 ^{mnopq}	ND
	Te-2	ND	158.81±11.02 ^{ijklm}	20.42±4.52 ^j	719.89±52.65 ^{jk}	71.32±12.55 ^j	ND	959.18±150.97 ^{ghij}	12.21±2.07 ^{op}	424.27±9.03 ^{ij}	ND
	Te-3	ND	284.34±16.26 ^g	34.04±2.09 ^{ij}	1 144.71±87.60 ^{hi}	137.70±11.36 ^b	ND	1 529.91±123.81 ^c	29.93±2.15 ^{klm}	355.83±81.67 ^{kl}	ND
	Te-4	ND	135.56±22.99 ^{klmno}	21.29±2.60 ^j	487.49±16.76 ^{klm}	52.83±9.63 ^{jk}	ND	592.35±81.62 ^{ijkl}	24.51±2.31 ^{lmn}	274.13±27.47 ^{klmn}	ND
兼 香 型	Jian-1	ND	395.55±17.28 ^f	59.07±4.43 ^{ghi}	1 881.73±40.71 ^c	219.61±5.02 ^f	104.99±1.63 ^{fg}	1 811.97±55.51 ^e	89.90±3.36 ^c	872.01±28.40 ^g	44.48±0.48 ^{fgh}
	Jian-2	ND	168.90±21.32 ^{ijkl}	40.60±5.22 ^{hij}	1 160.43±73.40 ^{hi}	69.09±3.82 ^j	20.09±1.80 ^{lmn}	1 160.28±12.41 ^{fg}	12.04±0.19 ^{op}	252.30±23.23 ^{klmno}	27.53±2.17 ^{hij}
	Jian-3	ND	402.34±20.60 ^{ef}	64.13±5.85 ^{gh}	1 677.94±92.12 ^{ef}	181.44±9.70 ^g	78.06±4.98 ^h	1 740.60±62.34 ^e	85.51±6.43 ^e	613.36±71.65 ^b	35.27±9.30 ^{ghi}

续表 3

香 型	样 品 名 称	吡 嗪	2- 甲基吡嗪	2,3- 二甲基吡嗪	2,5- 二甲基吡嗪	2,6- 二甲基吡嗪	2- 乙基吡嗪	三 甲 基 吡 嗪	2- 乙 基 -3- 甲 基 吡 嗪	2- 乙 基 -6- 甲 基 吡 嗪	2- 丙 基 吡 嗪
豉 香 型	Chi-1	ND	ND	ND	51.76±7.59 ^{qr}	ND	ND	75.77±4.81 ^{qr}	ND	39.53±3.38 ^r	34.30±6.06 ^{hi}
	Chi-2	ND	ND	ND	35.84±3.77 ^{qr}	ND	ND	27.90±5.36 ^r	ND	30.88±5.30 ^r	31.68±6.60 ^{hij}
	Chi-3	ND	ND	ND	19.06±0.38 ^{qr}	ND	ND	25.27±4.56 ^r	ND	35.74±4.93 ^r	9.86±0.27 ^{kl}
薑 香 型	Dong-1	ND	115.27±14.13 ^{mnopq}	32.21±3.83 ^{ij}	1 352.33±94.57 ^{gh}	23.54±3.07 ^{lm}	22.40±2.02 ^{lmno}	210.24±22.40 ^{mnopqr}	39.03±3.10 ^{hij}	79.58±6.31 ^{qr}	102.92±11.57 ^c
	Dong-2	ND	222.26±22.01 ^h	54.70±5.84 ^{ghi}	1 307.94±9.32 ^{ghi}	72.32±10.55 ^j	89.33±6.45 ^{gh}	378.83±25.27 ^{mnop}	96.98±3.07 ^{de}	205.66±6.61 ^{mnopq}	201.79±2.32 ^a
	Dong-3	ND	446.30±21.49 ^{de}	92.16±5.26 ^f	1 531.40±26.65 ^{fg}	156.86±8.48 ^h	109.25±8.12 ^f	351.23±58.96 ^{lmnopq}	106.05±5.88 ^{cd}	279.89±58.29 ^{klmn}	174.66±17.58 ^b
馥 郁 香 型	Fuytu-1	ND	113.37±5.82 ^{mnopq}	ND	262.03±15.3 ^{lmnopq}	41.70±1.77 ^{kl}	7.22±0.98 ⁿ	297.83±29.36 ^{mnopqpr}	18.39±4.43 ^{mnop}	230.27±3.81 ^{lmnop}	ND
	Fuytu-2	ND	165.03±6.68 ^{ijkl}	ND	373.75±18.43 ^{mnno}	56.23±1.09 ^{jk}	16.55±0.06 ^{mn}	294.42±23.17 ^{mnopqpr}	28.55±1.97 ^{ijklmn}	383.22±6.89 ^{ijk}	ND
芝 麻 香 型	Zhima-1	116.27±6.88 ^d	300.95±24.82 ^e	ND	2 207.20±147.74 ^d	214.43±11.30 ^f	46.00±7.34 ^{ij}	1 119.77±56.33 ^{gh}	9.29±1.51 ^p	1 025.60±113.92 ^e	ND
	Zhima-2	101.61±1.87 ^c	270.75±6.74 ^g	ND	2 838.16±106.60 ^c	150.18±1.16 ^h	52.55±0.23 ⁱ	1 559.80±65.55 ^e	26.83±1.48 ^{klmn}	1 788.19±63.59 ^d	ND
老 白 干 香 型	LBG-1	ND	94.14±7.61 ^{opqrs}	ND	183.86±5.89 ^{opqr}	26.68±2.09 ^{lm}	ND	538.10±10.61 ^{klmn}	10.31±0.56 ^b	219.20±1.95 ^{mnop}	7.79±1.42 ^{kl}
	LBG-2	ND	143.77±5.03 ^{iklmn}	ND	445.52±12.60 ^{lmno}	72.49±4.22 ^j	ND	842.45±78.16 ^{hij}	18.55±1.23 ^{mnop}	381.40±48.92 ^{ijk}	38.26±6.18 ^{ghi}
香 型	样品名称	四 甲 基 吡 嗪	2- 乙 基 -3,5- 二 甲 基 吡 嗪	2- 乙 基 -3,6- 二 甲 基 吡 嗪	2,3- 二 乙 基 吡 嗪	2,3- 二 乙 基 -5- 甲 基 吡 嗪	2- 异 丁 基 -3- 甲 基 吡 嗪	(三 甲 基 吡 嗪 -2- 基) 甲 醇	吡 嗪 总 含 量		
浓 香 型	Nong-1	255.23 ± 12.86 ^{opq}	201.90 ± 7.71 ^{ghijk}	59.53 ± 1.05 ^k	48.13 ± 4.67 ^{opqr}	122.90 ± 1.91 ^{tu}	131.18 ± 5.76 ^{opqr}	ND	2 668.10 ± 118.81 ^{opqr}		
	Nong-2	1 424.39 ± 125.75 ^{ij}	447.05 ± 38.79 ^e	77.27 ± 3.83 ^j	85.95 ± 4.46 ^{ijklmn}	129.70 ± 7.48 st	151.08 ± 3.24 ^{mnop}	ND	5 110.49 ± 474.33 ^{kl}		
	Nong-3	361.88 ± 34.53 ^{mnopq}	233.29 ± 10.67 ^{ghij}	59.67 ± 3.25 ^k	66.82 ± 6.58 ^{klmnopq}	127.61 ± 6.90 ^{stu}	125.12 ± 19.08 ^{opqrs}	ND	3 678.16 ± 411.95 ^{mnop}		
	Nong-4	373.45 ± 11.15 ^{mnopq}	267.24 ± 20.48 ^{gh}	86.49 ± 3.32 ⁱ	123.71 ± 11.53 ^{gh}	157.86 ± 3.02 ^{pqr}	193.71 ± 9.61 ^{efghij}	ND	4 322.30 ± 356.55 ^{lmn}		
	Nong-5	411.43 ± 50.65 ^{mnopq}	74.21 ± 6.43 ^{klmnop}	45.63 ± 0.14 ^{lm}	230.52 ± 2.63 ^c	188.69 ± 12.41 ^{klmn}	184.03 ± 12.02 ^{ghijklmn}	ND	3 299.58 ± 69.50 ^{mnopq}		
	Nong-6	517.30 ± 33.651 ^{mnop}	37.74 ± 4.40 ^{lmnop}	32.53 ± 0.51 ^{pq}	217.59 ± 21.02 ^c	214.20 ± 16.28 ^{ghi}	225.18 ± 16.00 ^c	ND	2 726.90 ± 78.84 ^{opqr}		
清 香 型	Qing-1	885.47 ± 37.76 ^{kl}	68.20 ± 2.41 ^{lmnop}	14.64 ± 0.36 ^{at}	81.96 ± 5.77 ^{ijklmn}	181.60 ± 2.05 ^{lmno}	187.80 ± 8.90 ^{ghijk}	ND	2 021.38 ± 72.23 ^{stu}		
	Qing-2	1 526.14 ± 35.61 ^{hij}	56.64 ± 1.74 ^{lmnop}	13.26 ± 0.45 ^{tu}	100.70 ± 2.72 ^{hij}	167.38 ± 4.48 ^{mnop}	192.71 ± 3.55 ^{efghij}	ND	2 590.08 ± 42.08 ^{pqrs}		
	Qing-3	1 752.43 ± 160.00 ^{ghi}	34.88 ± 3.67 ^{mnop}	10.39 ± 0.14 ^{tu}	76.92 ± 12.30 ^{ijklmnop}	144.69 ± 8.84 ^{qrs}	152.07 ± 18.40 ^{lmnop}	ND	2 595.19 ± 248.22 ^{pqrs}		
	Qing-4	408.41 ± 22.97 ^{mnopq}	48.11 ± 1.51 ^{lmnop}	6.70 ± 0.62 ^u	63.98 ± 13.16 ^{lmnopq}	137.51 ± 11.85 ^{rst}	145.81 ± 11.81 ^{lmnop}	ND	1 131.64 ± 79.19 ^{uv}		
	Jiang-1	19 628.48 ± 1 063.40 ^a	1 204.74 ± 212.92 ^c	152.88 ± 2.40 ^c	38.36 ± 9.93 ^{qrs}	178.73 ± 24.43 ^{lmno}	99.34 ± 4.16 ^{rst}	150.05 ± 13.30 ^a	32 628.30 ± 1 672.45 ^a		
	Jiang-2	2 897.32 ± 178.21 ^f	969.95 ± 81.58 ^d	173.17 ± 4.02 ^d	94.16 ± 6.21 ^{hijkl}	220.51 ± 10.27 ^{gh}	160.31 ± 12.83 ^{klmnop}	12.35 ± 0.64 ^{de}	14 105.09 ± 958.81 ^e		
酱 香 型	Jiang-3	1 680.40 ± 57.57 ^{ghi}	1 053.02 ± 97.55 ^d	129.12 ± 3.11 ^f	67.02 ± 9.05 ^{klmnopq}	140.88 ± 2.44 ^{qrst}	105.99 ± 12.37 ^{qrst}	11.02 ± 0.53 ^f	10 411.71 ± 513.14 ^g		
	Jiang-4	4 594.40 ± 195.82 ^c	1 331.65 ± 86.96 ^c	222.94 ± 8.00 ^c	160.14 ± 12.82 ^{def}	282.80 ± 9.30 ^d	216.23 ± 10.79 ^{efg}	21.47 ± 0.53 ^{de}	20 367.45 ± 1 029.67 ^d		
	Jiang-5	6 376.92 ± 453.37 ^c	3 297.89 ± 227.08 ^a	372.57 ± 1.56 ^a	369.07 ± 30.17 ^a	561.78 ± 14.00 ^a	413.23 ± 43.77 ^b	9.85 ± 0.45 ^f	29 796.74 ± 1 988.84 ^b		
	Jiang-6	7 439.49 ± 50.71 ^b	2 414.46 ± 188.76 ^b	252.72 ± 3.45 ^b	71.67 ± 4.62 ^{klmnop}	261.25 ± 1.44 ^{ef}	142.86 ± 9.81 ^{nop}	115.73 ± 3.28 ^b	26 728.60 ± 1 053.26 ^c		

续表 3

香 型	样品名称	四甲基吡嗪	2- 乙基-3,5- 二甲基吡嗪	2- 乙基-3,6- 二甲基吡嗪	2,3- 二乙基吡嗪	2,3- 二乙基-5- 甲基吡嗪	2- 异丁基-3- 甲基吡嗪	(三甲基吡嗪-2- 基) 甲醇	吡嗪总含量
米 香 型	Mi-1	12.81 ± 1.50 ^d	39.60 ± 3.81 ^{nop}	21.10 ± 3.34 ^{rs}	96.22 ± 14.86 ^{hijk}	185.84 ± 1.37 ^{lmn}	213.74 ± 18.30 ^{efgh}	ND	928.28 ± 21.19 ^{uv}
	Mi-2	51.09 ± 2.40 ^d	51.39 ± 1.68 ^{lmnop}	33.49 ± 1.22 ^{op}	148.45 ± 21.66 ^{efg}	207.27 ± 15.77 ^{hijk}	261.81 ± 22.03 ^d	ND	1 159.52 ± 112.31 ^{uv}
	Mi-3	76.14 ± 5.88 ^{pq}	49.89 ± 2.97 ^{lmnop}	37.53 ± 2.22 ^{nop}	149.76 ± 26.55 ^{efg}	186.70 ± 6.34 ^{lmn}	201.53 ± 17.77 ^{efghi}	ND	1 266.78 ± 171.14 ^{uv}
凤 香 型	Feng-1	254.84 ± 1.22 ^{opq}	53.56 ± 0.44 ^{lmnop}	15.09 ± 0.30 st	55.13 ± 6.09 ^{nopqr}	130.56 ± 5.93 st	146.63 ± 3.51 ^{nop}	ND	1 184.30 ± 11.55 ^{uv}
	Feng-2	278.24 ± 26.56 ^{opq}	35.74 ± 2.46 ^{lmnop}	13.22 ± 2.27 ^{tu}	45.92 ± 3.12 ^{pqrs}	106.04 ± 2.74 ^{vwxx}	128.55 ± 18.43 ^{opqr}	ND	917.26 ± 79.64 ^{uv}
	Feng-3	671.61 ± 37.01 ^{klmno}	75.87 ± 1.22 ^{klmnop}	26.00 ± 0.62 ^{tr}	98.89 ± 7.71 ^{hij}	178.19 ± 0.88 ^{qklmnop}	175.22 ± 16.84 ^{ijklmn}	ND	1 970.69 ± 96.45 ^{rstu}
特 香 型	Te-1	1 740.33 ± 117.15 ^{gh}	108.21 ± 11.07 ^{klmnop}	25.84 ± 2.06 ^{tr}	16.55 ± 1.01 ^s	128.79 ± 10.81 st	94.93 ± 6.97 st	ND	3 677.70 ± 333.63 ^{lmnop}
	Te-2	1 568.96 ± 144.30 ^{hi}	179.84 ± 12.87 ^{hijklm}	40.40 ± 3.88 ^{klmno}	42.21 ± 2.98 ^{pqrs}	146.55 ± 3.02 ^{qrs}	128.81 ± 14.72 ^{opqr}	ND	4 472.89 ± 394.78 ^{lm}
	Te-3	1 957.62 ± 236.21 ^{gh}	233.65 ± 11.71 ^{efghij}	41.30 ± 0.85 ^{stmn}	42.11 ± 4.07 ^{pqrs}	122.48 ± 8.93 ^{uv}	128.33 ± 2.37 ^{opqrs}	ND	6 042.92 ± 561.29 ^{ijk}
兼 香 型	Te-4	1 503.10 ± 195.38 ^{hij}	130.42 ± 14.43 ^{ijklmnop}	61.21 ± 1.26 ^k	102.94 ± 10.28 ^{hi}	191.41 ± 9.67 ^{klm}	173.55 ± 12.40 ^{ijklmn}	ND	3 750.82 ± 311.80 ^{mno}
	Jian-1	5 185.52 ± 128.95 ^d	265.25 ± 6.83 ^{efh}	83.45 ± 1.10 ^{ij}	184.90 ± 14.69 ^d	300.41 ± 0.46 ^d	265.32 ± 9.54 ^d	ND	11 817.18 ± 266.57 ⁱ
	Jian-2	3 089.93 ± 310.07 ^f	235.92 ± 16.13 ^{efghij}	34.82 ± 1.69 ^{lmnop}	140.88 ± 32.21 ^{fg}	159.37 ± 4.59 ^{opq}	184.93 ± 13.22 ^{ghijkl}	ND	6 783.48 ± 410.32 ⁱ
豉 香 型	Jian-3	6 103.68 ± 425.48 ^c	249.67 ± 17.08 ^{efhi}	88.18 ± 5.83 ⁱ	172.87 ± 9.23 ^{de}	281.54 ± 8.93 ^{de}	225.65 ± 10.80 ^e	ND	12 030.92 ± 272.34 ^f
	Chi-1	83.44 ± 0.92 ^{pq}	81.95 ± 3.52 ^{klmnop}	60.84 ± 1.48 ^k	378.19 ± 37.83 ^a	322.04 ± 9.62 ^c	388.84 ± 16.45 ^b	ND	1 516.67 ± 79.30 ^{stuv}
	Chi-2	63.09 ± 5.43 ^{pq}	31.41 ± 3.79 ^{op}	13.74 ± 1.76 ^t	148.91 ± 9.71 ^{efg}	91.40 ± 11.44 ^{wx}	159.15 ± 14.35 ^{klmno}	ND	633.99 ± 29.30 ^v
董 香 型	Chi-3	55.90 ± 2.57 ^q	29.12 ± 1.40 ^p	10.26 ± 0.18 ^{tu}	61.59 ± 7.39 ^{mnopq}	79.68 ± 5.78 ^x	78.60 ± 5.97 ⁱ	ND	405.08 ± 27.99 ^y
	Dong-1	1 113.75 ± 56.05 ^{jk}	158.46 ± 3.12 ^{hijklmnop}	48.60 ± 3.45 ⁱ	165.01 ± 6.13 ^{def}	210.69 ± 8.34 ^{hij}	273.33 ± 18.22 ^d	53.03 ± 0.76 ^c	3 947.35 ± 233.71 ^{mn}
	Dong-2	2 038.28 ± 180.03 ^g	185.42 ± 7.66 ^{ghijk}	96.50 ± 7.95 ^h	378.76 ± 30.00 ^d	386.83 ± 22.98 ^b	453.26 ± 33.36 ^a	26.36 ± 1.26 ^d	6 168.85 ± 396.18 ^{ijk}
馥 郁 香 型	Dong-3	1 469.06 ± 96.05 ^{ij}	346.79 ± 27.33 ^{ef}	112.68 ± 7.16 ^g	285.36 ± 17.81 ^b	340.43 ± 12.59 ^c	345.13 ± 14.26 ^c	30.67 ± 1.12 ^d	6 147.26 ± 258.09 ^{ijk}
	Fuyu-1	205.99 ± 19.94 ^{pq}	82.38 ± 10.55 ^{klmnop}	26.49 ± 1.81 ^{qr}	27.41 ± 4.26 ^{rs}	107.48 ± 8.68 ^{stuvw}	90.44 ± 4.63 ⁱ	ND	1 511.00 ± 110.95 ^{stuv}
	Fuyu-2	383.47 ± 5.53 ^{mnopq}	165.81 ± 6.08 ^{hijklmn}	37.22 ± 1.03 ^{nop}	45.07 ± 4.98 ^{pqrs}	193.86 ± 3.43 ^{ijkl}	185.51 ± 18.76 ^{efghijk}	ND	2 332.11 ± 54.98 ^{qrst}
芝 麻 香 型	Zhima-1	823.59 ± 60.13 ^{klm}	286.85 ± 29.13 ^{efh}	82.10 ± 6.17 ^{ij}	58.49 ± 2.86 ^{mnopq}	172.32 ± 11.79 ^{mnop}	132.83 ± 18.02 ^{opq}	ND	6 595.67 ± 461.57 ^{ij}
	Zhima-2	747.29 ± 5.20 ^{klmn}	286.17 ± 8.98 ^{efh}	86.90 ± 5.26 ⁱ	65.85 ± 2.70 ^{klmnopq}	239.44 ± 6.07 ^g	180.47 ± 4.98 ^{hijklm}	ND	8 394.20 ± 229.09 ^h
老 白 干 香 型	LBG-1	2 116.90 ± 42.63 ^g	161.21 ± 3.99 ^{hijklmno}	37.53 ± 0.96 ^{nop}	100.32 ± 3.81 ^{hij}	198.61 ± 2.64 ^{ijkl}	181.21 ± 4.86 ^{hijklm}	ND	3 875.85 ± 52.60 ^{mn}
	LBG-2	2 714.93 ± 28.64 ^f	316.53 ± 23.16 ^{efg}	65.97 ± 3.87 ^k	121.53 ± 8.16 ^{gh}	240.99 ± 12.62 ^{fg}	218.74 ± 12.68 ^{ef}	ND	5 621.14 ± 173.22 ^{jk}

注: ND 表示未检测到或低于定量限; 同一列中不同上标小写字母代表具有统计学差异 ($P < 0.05$)。

可以用于区分不同香型的白酒。Yan 等^[6]通过测定白酒中 5 种吡嗪类化合物的含量,对酱、浓、清和芝麻香型白酒样品进行分类,这也表明了白酒中吡嗪类化合物种类和含量的差异,可用来区分白酒的香型。

2.2 吡嗪和酯类化合物的感知交互作用

2.2.1 单体化合物的阈值测定结果

四甲基吡嗪和三甲基吡嗪是白酒中含量相对较高的两种吡嗪类化合物,在 46% (V/V) 乙醇水溶液中四甲基吡嗪的阈值为 80 100 $\mu\text{g/L}$,三甲基吡嗪的阈值为 730 $\mu\text{g/L}$ ^[8],三甲基吡嗪阈值低,且有典型的坚果和烘烤香气特征,因此,选择了三甲基吡嗪开展后续的感知交互作用研究。乙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯和乳酸乙酯是白酒中含量较高的成分,对白酒风味起着重要作用^[15]。由图 3 知,三甲基吡嗪、乙酸乙酯、丁酸乙酯和己酸乙酯和乳酸乙酯在 53% (V/V) 乙醇水溶液中的嗅觉阈值分别是 20.49 mg/L、363.84 mg/L、1 438.60 $\mu\text{g/L}$ 、1 110.12 $\mu\text{g/L}$ 和 262.07 mg/L,结果均高于在 46% (V/V) 乙醇水溶液或纯水溶液中的嗅觉阈值^[14,28],这可能是由于不同浓度的乙醇-水体系与香气成分之间的相互作用不同,使测得的嗅觉阈值有差异^[10]。此外,在 53% (V/V) 乙醇水溶液中酯类化合物嗅觉阈值的测定结果略低于文献报道的结果^[15],这可能与感官品评小组组成人员的差异有关。

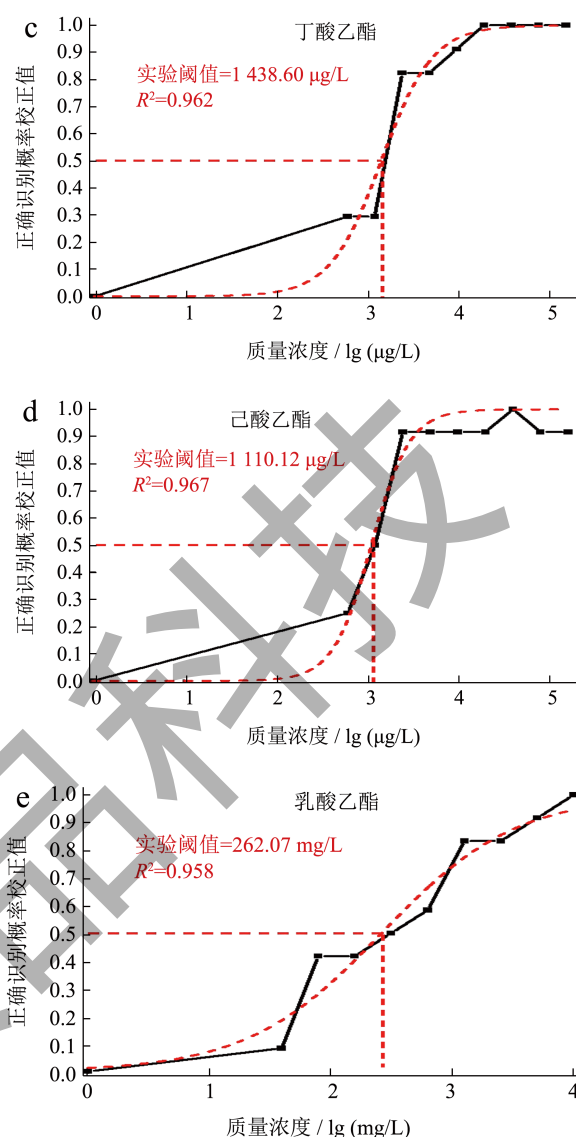
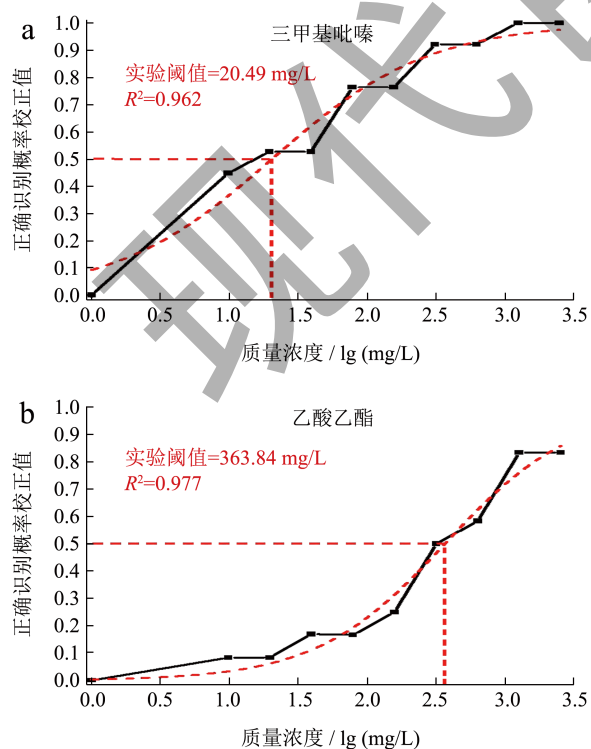


图 3 三甲基吡嗪和 4 种酯类化合物的嗅觉阈值

Fig.3 Olfactory thresholds of trimethylpyrazine and 4 ester compounds

2.2.2 三甲基吡嗪与酯类化合物之间的感知交互作用

2.2.2.1 Feller 加和模型

白酒中风味成分的含量以及它们之间的相互作用对酒体的感官质量和风味特征起着决定性作用^[29]。由图 4 可知,在 53% (V/V) 乙醇水溶液中,三甲基吡嗪与乙酸乙酯混合后的实验阈值和理论阈值分别是 187.07 和 729.46 mg/L, R 值为 0.26,表现为协同作用;三甲基吡嗪与丁酸乙酯混合后的实验阈值和理论阈值分别是 620.87 和 2 917.43 $\mu\text{g/L}$, R 值为 0.21,表现为协同作用;三甲基吡嗪与己酸乙酯混合后的实验阈值和理论阈值分别是 739.61 和 1 124.60 $\mu\text{g/L}$, R 值为 0.66,表现为加成作用;三甲基吡嗪与乳酸

乙酯混合后的实验阈值和理论阈值分别是 215.28 和 138.68 mg/L, R 值为 1.55, 表现为掩盖作用。结果表明, 乙酸乙酯、丁酸乙酯和己酸乙酯有助于增强三甲基吡嗪的香气, 而乳酸乙酯则会对其香气有掩盖作用。

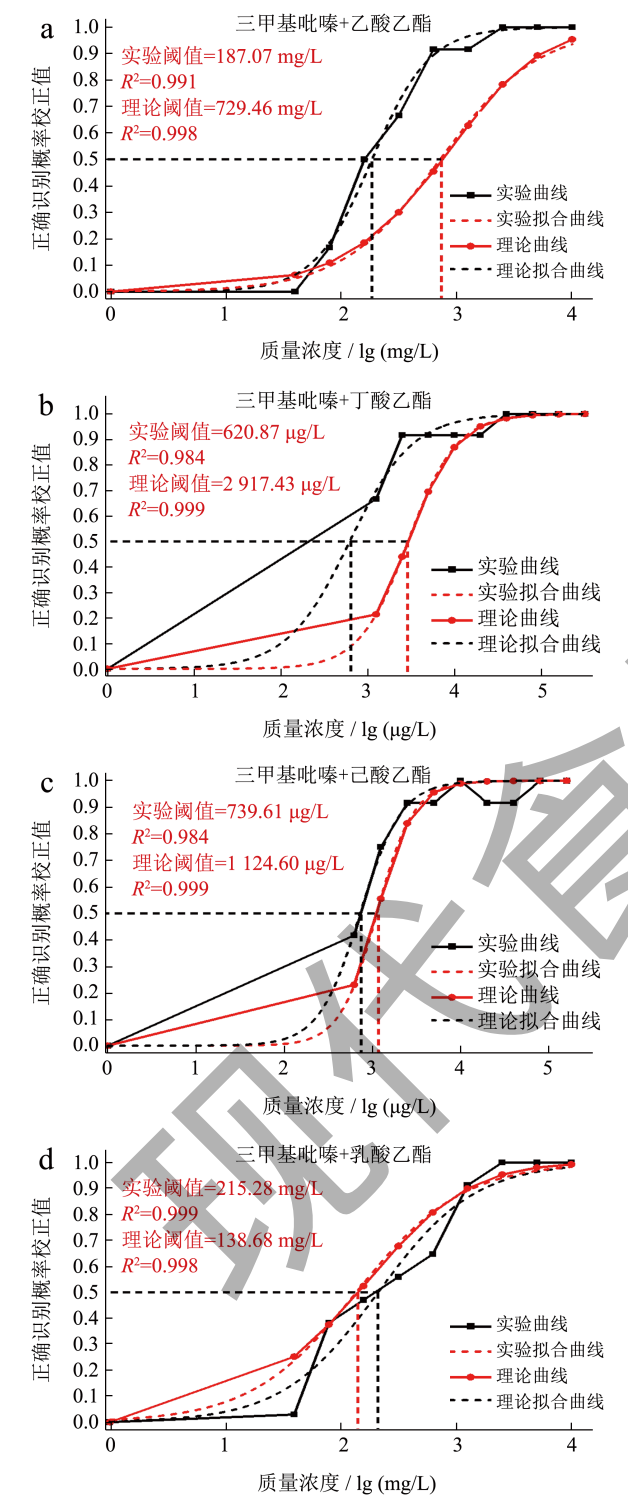


图 4 S 型曲线法研究三甲基吡嗪和酯类化合物之间的感知交互作用

Fig.4 Perceptual interaction between trimethylpyrazine and esters evaluated by S-curve method

2.2.2.2 OAV 法

为了避免单一方法的局限性和随机性, 在 53% (V/V) 乙醇水溶液中, 选择与真实酒样浓度接近的三甲基吡嗪和 4 种酯类化合物进行配制进一步使用 OAV 法验证。由表 4 知, 三甲基吡嗪与乙酸乙酯、己酸乙酯混合后均表现为加成作用, 三甲基吡嗪与丁酸乙酯混合后表现为协同作用, 三甲基吡嗪与乳酸乙酯混合后表现为掩盖作用。

表 4 OAV法研究三甲基吡嗪与酯类化合物的感知交互作用

Table 4 Studies on perceptual interaction between trimethylpyrazine and esters by OAV method

二元混合物	理论 OAV	实验 OAV	V	作用效果
三甲基吡嗪 + 乙酸乙酯	0.43	0.64	0.67	加成
三甲基吡嗪 + 丁酸乙酯	79.40	193.06	0.41	协同
三甲基吡嗪 + 己酸乙酯	99.37	148.95	0.67	加成
三甲基吡嗪 + 乳酸乙酯	0.49	0.44	1.12	掩盖

2.2.2.3 σ - τ 模型

σ - τ 模型通过比较单体化合物 A 或 B 独立存在的香气强度和它们二元混合物的香气强度, 分析 A 和 B 之间的感知交互作用^[17]。由图 5 可知, 在 53% (V/V) 乙醇水溶液中, 三甲基吡嗪与乙酸乙酯混合物的 τ 值为 0.43、 σ 值为 0.60, 三甲基吡嗪与丁酸乙酯混合物的 τ 值为 0.29、 σ 值为 0.75, 三甲基吡嗪与己酸乙酯混合物的 τ 值为 0.25、 σ 值为 0.79, 它们之间发生了加成作用, 三甲基吡嗪与乳酸乙酯混合物的 τ 值为 0.41、 σ 值为 0.27, 发生的是掩盖作用。

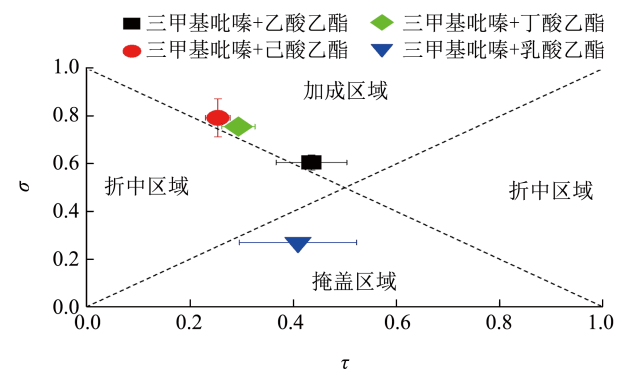


图 5 σ - τ 图研究三甲基吡嗪和酯类化合物间的感知交互作用

Fig.5 Studies on perceptual interaction between trimethylpyrazine and esters by σ - τ plot

Feller 加和模型、OAV 法、 σ - τ 模型的结果表明白酒中三甲基吡嗪与乙酸乙酯、丁酸乙酯和己酸乙酯存在加成或协同作用, 而与乳酸乙酯是掩盖作用。香气成分之间的感知交互作用可能会受到分子间氢

键或疏水相互作用等的影响^[30], 乙酸乙酯、丁酸乙酯和己酸乙酯的结构相似, 碳链长度不同, 而乳酸乙酯的化学结构较其他3种酯多了一个羟基, 在白酒体系中更易与其他化合物形成更多氢键, 相互作用更强^[31], 这可能是造成以上实验结果的原因。

3 结论

本研究建立了 LC-MS/MS 测定白酒中 18 种吡嗪类化合物的方法, 有效分离 2,3-二甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪和 2,6-二甲基吡嗪, 2-乙基-3-甲基吡嗪和 2-乙基-6-甲基吡嗪, 2-乙基-3,5-二甲基和 2-乙基-3,6-二甲基 3 组吡嗪同分异构体; 方法的检出限为 0.69~43.47 $\mu\text{g/L}$, 定量限为 2.10~95.21 $\mu\text{g/L}$, 日内精密度 $\leq 4.71\%$, 日间精密度 $\leq 4.11\%$, 加标回收率 82.22%~103.71%, 可快捷、稳定、准确地测定白酒中的吡嗪类化合物。12 种香型白酒中酱香型的吡嗪总含量最高, 为 10 411.71~32 628.30 $\mu\text{g/L}$; 其他吡嗪总含量相对较高的是兼香型和芝麻香型白酒, 分别为 6 783.48~12 030.92 $\mu\text{g/L}$ 和 6 595.67~8 394.20 $\mu\text{g/L}$; 豉香型白酒的吡嗪总含量最低, 为 405.08~1 516.67 $\mu\text{g/L}$ 。2,5-二甲基吡嗪、三甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、四甲基吡嗪、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、2-乙基-3,6-二甲基吡嗪、2,3-二乙基吡嗪、2,3-二乙基-5-甲基吡嗪、2-异丁基-3-甲基吡嗪在 12 种香型白酒中均有检出, 四甲基吡嗪和三甲基吡嗪是含量最高的 2 种吡嗪。OPLS-DA 模型能对不同香型白酒进行大致分类, VIP 分析表明, 2-甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、2-乙基吡嗪、吡嗪、(三甲基吡嗪-2-基)吡嗪、2-丙基吡嗪、2-乙基-3-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、四甲基吡嗪是区分不同香型白酒的重要化合物。Feller 加和模型、OAV 法和 σ - τ 模型的结果表明, 在 53%V/V 乙醇水溶液中三甲基吡嗪与乙酸乙酯、丁酸乙酯和己酸乙酯之间存在加成或协同作用, 与乳酸乙酯之间是掩盖作用。本研究为白酒的风味解析提供方法借鉴以及品质的调控提供理论指导依据。

参考文献

- [1] 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.
- [2] SHI X S, ZHAO S M, CHEN S X, et al. Tetramethylpyrazine in chinese baijiu: Presence, analysis, formation, and regulation [J]. *Frontiers in Nutrition*, 2022, 9: 1004435.
- [3] ZHOU W, CHEN Z Y, ZHANG G H, et al. Systems pharmacology-based approach for dissecting the mechanisms of pyrazine components in maotai liquor [J]. *Bioscience Reports*, 2019, 39(10): 1-10.
- [4] WU J F, XU Y. Comparison of pyrazine compounds in seven chinese liquors using headspace solid-phase micro-extraction and GC-nitrogen phosphorus detection [J]. *Food Science and Biotechnology*, 2013, 22(5): 1253-1258.
- [5] NIU Y W, YU D, XIAO Z B, et al. Use of stir bar sorptive extraction and thermal desorption for gas chromatography-mass spectrometry characterization of selected volatile compounds in chinese liquors [J]. *Food Analytical Methods*, 2015, 8(7): 1771-1784.
- [6] YAN Y, CHEN S, HE Y X, et al. Quantitation of pyrazines in Baijiu and during production process by a rapid and sensitive direct injection UPLC-MS/MS approach [J]. *Lwt-Food Science and Technology*, 2020, 128(4): 109371.
- [7] 孙隽,冯永渝,赵贵斌,等.液相色谱-质谱联用法快速测定酱香型白酒中的吡嗪类化合物[J].*食品科技*,2015,40(7): 343-346.
- [8] YAN Y, CHEN S, NIE Y, et al. Quantitative analysis of pyrazines and their perceptual interactions in soy sauce aroma type baijiu [J]. *Foods*, 2021, 10(2): 441.
- [9] 朱全.茅台酒香气组成及香韵结构协同作用研究[D].上海:上海应用技术大学,2020.
- [10] YANG S, ZHANG G, XU L, et al. Investigation on the interaction between 1,3-dimethyltrisulfide and aroma-active compounds in sesame-flavor baijiu by feller additive model, odor activity value and partition coefficient [J]. *Food Chemistry*, 2023, 410: 135451.
- [11] NIU Y, ZHAO W, XIAO Z, et al. Characterization of aroma compounds and effects of amino acids on the release of esters in Laimao baijiu [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2023, 103(4): 1784-1799.
- [12] 罗强,刘杰,刘志刚.酱香型白酒中吡嗪类物质体外抗炎作用研究[J].*中国酿造*,2019,38(7):156-160.
- [13] 徐志强,熊文,冯俊俏,等.春黄菊干花特征香气成分鉴定及香气协同作用变化评估[J].*现代食品科技*,2023,39(1): 291-299.
- [14] 易封萍,马宁,朱建才.基于GC-O、OAV及Feller加和模型对酱香型习酒特征香气成分的分析[J].*食品科学*,2022, 43(2):242-256.
- [15] 牛云蔚,朱全,肖作兵.茅台酒香气组成及关键香气成分间的协同作用[J].*中国食品学报*,2021,21(10):215-226.
- [16] 牛云蔚,马一玮,肖作兵,等.红茶特征香气成分的鉴定及感知交互作用[J].*食品科学*,2023,44(6):292-300.
- [17] 张俊.赖茅酒特征香气成分鉴定及香气协同作用研究[D].上海:上海应用技术大学,2021.

- [18] ZHANG W Q, SI G R, LI J L, et al. Tetramethylpyrazine in chinese sesame flavour liquor and changes during the production process [J]. *Journal of the Institute of Brewing*, 2019, 125(1): 155-161.
- [19] FAN W L, XU Y, ZHANG Y H. Characterization of pyrazines in some chinese liquors and their approximate concentrations [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(24): 9956-9962.
- [20] 孙利林,李立郎,胡萍,等.酱香型白酒大曲的微生物菌群结构及风味成分分析[J].*现代食品科技*,2020,36(8):299-306.
- [21] 郭锦宁,刘幼强,何松贵,等.米根霉麸曲提高豉香型白酒中乳酸乙酯的含量[J].*现代食品科技*,2021,37(8):84-90.
- [22] ZHU B F, XU Y. A feeding strategy for tetramethylpyrazine production by *Bacillus subtilis* based on the stimulating effect of ammonium phosphate [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2010, 33(8): 953-959.
- [23] 丁海龙,沈小娟,宋川,等.中国白酒健康功能成分吡嗪类化合物研究进展[J].*中国酿造*,2022,41(9):8-12.
- [24] 陈璐,史冬梅,何宏魁,等.酒醅蒸馏过程中部分挥发性活性成分的变化[J].*食品科学*,2020,41(24):137-143.
- [25] NIU Y W, CHEN X M, XIAO Z B, et al. Characterization of aroma-active compounds in three chinese moutai liquors by gas chromatography-olfactometry, gas chromatography-mass spectrometry and sensory evaluation [J]. *Natural Product Research*, 2017, 31(8): 938-944.
- [26] 孙棣,赵贵斌,杨波.酱香型白酒中吡嗪类化合物的检测及特点[J].*中国酿造*,2015,34(12):162-166.
- [27] 田甜,韦锦坚,文金华,等.不同季节凌云白毫绿茶的香气成分差异分析[J].*食品科学*,2020,41(22):252-259.
- [28] WANG X X, FAN W L, XU Y. Comparison on aroma compounds in chinese soy sauce and strong aroma type liquors by gas chromatography-olfactometry, chemical quantitative and odor activity values analysis [J]. *European Food Research and Technology*, 2014, 239(5): 813-825.
- [29] 张卫卫,刘建学,韩四海,等.白酒基酒典型风味物质含量的测定方法与差异性研究[J].*食品科学*,2015,36(24):122-126.
- [30] 董蔚.浓香型白酒“窖香”特征风味物质解析及其生成途径的研究[D].广州:华南理工大学,2020.
- [31] HUANG Z J, ZENG Y H, SUN Q Y, et al. Insights into the mechanism of flavor compound changes in strong flavor baijiu during storage by using the density functional theory and molecular dynamics simulation [J]. *Food Chemistry*, 2022, 373: 131522.