

HS-SPME/LLME-GC-MS 结合感官品评分析山西清香型恒酒香气成分

郝飞龙¹, 范莹¹, 延莎¹, 云少君¹, 王晓闻¹, 郑福平², 樊玮鑫³

(1. 山西农业大学食品科学与工程学院, 山西太谷 030801) (2. 北京工商大学食品质量与安全北京实验室, 北京 100048) (3. 山西农业大学实验教学中心, 山西太谷 030801)

摘要:采用气相色谱、顶空固相微萃取/液液微萃取结合气相色谱-质谱联用对恒山酒业三种系列清香型白酒中香气成分进行定性、定量分析, 计算气味活度值(odor activity value, OAV), 确定出具有香气贡献的香气成分, 通过感官品评在宏观上全面的对酒样风味进行剖析并对确定出的香气贡献成分进行进一步验证。最终定性、定量出 57 种香气成分。通过 OAV 值确定出 14 种(OAV≥10)重要的香气组分, 分别为: 辛酸乙酯、戊酸乙酯、丁酸乙酯、 β -大马酮、3-甲基丁酸乙酯、乙酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯、己醛、乙酸-3-甲基丁酯、 γ -壬内酯、戊酸、土臭素和辛醛。通过感官品评, 确定出 10 个感官香气轮廓描述词: 醋香、清香、麦香、果香、酱香、曲香、糟香、焦香、浓香和花香。实验结果对恒酒企业系列产品品质的改良、差异化设计及新产品的开发等方面提供了一定的参考意义。

关键词: 清香型恒酒; 顶空固相微萃取; 液液微萃取; 气相色谱-质谱法; 香气成分; 感官品评

文章编号: 1673-9078(2018)03-203-211

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.03.030

Analysis of Aroma Components in Fen-flavor Hengjiu from Shanxi by HS-SPME/LLME-GC-MS and Sensory Evaluation

HAO Fei-long¹, FAN Ying¹, YAN Sha¹, YUN Shao-jun¹, WANG Xiao-wen¹, ZHENG Fu-ping², FAN Wei-xin³

(1.College of Food Science and Engineering, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, China) (2.Beijing Laboratory of Food Quality and Safety, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China) (3.Experimental Teaching Center of Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, China)

Abstract: The aroma components in three series of Fen-flavor liquor of Hengshan liquor were analyzed qualitatively and quantitatively by gas chromatography, headspace solid phase microextraction (SPME)/ liquid-liquid microextraction (LLME) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) to calculate the odor activity value (OAV) and identify the contributing aroma components. The liquor flavor was analyzed macroscopically and the contributing aroma components were further verified by sensory evaluation, and 57 kinds of aroma components were qualitatively and quantitatively identified. 14 kinds of important aromas components were determined by OAV values (OAV≥10), which were ethyl caprylate, ethyl valerate, ethyl butyrate, β -damascone, ethyl isovalerate, acetic ether, ethyl caproate, ethyl lactate, hexanal, isoamyl acetate, γ -nonalactone, pentanoic acid, geosmin, and octanal. 10 descriptors of sensory aroma were identified by sensory evaluation: vinegar, light aroma, wheat, fruity, soy sauce, Quxiang, distillers grains, empyreumatique, strong aroma and flowers. The experimental results provided some references for the improvement of quality, differentiated design and development of new products.

Key words: fen-flavor Hengjiu; headspace solid phase microextraction; liquid-liquid microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; aroma components; sensory evaluation

中国是白酒的故乡,清香型酒是最早的中国白酒,是中国白酒之源。在中国近千年的文化传承过程中逐渐衍生出酱香型、浓香型、凤香型和米香型等现在的 12 种香型。清香型白酒也被称作汾香型白酒,是以高粱为酿酒原料,利用大麦和豌豆进行制曲,生产工艺可以简单概括为“清蒸二次清”,发酵两次,蒸馏两次。其特点为清香纯正,醇甜柔和,自然谐调,余味爽净^[1]。

收稿日期: 2017-10-27

基金项目: 北京工商大学食品质量与安全北京实验室开放课题

作者简介: 郝飞龙 (1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品营养与安全
通讯作者: 王晓闻 (1968-), 博士, 教授, 硕导, 研究方向: 食品质量与安全; 郑福平 (1969-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 香料化学

白酒中的风味成分对白酒的香气、滋味起到了重

要作用。丁云连应用气相色谱闻香(GC-O)技术从汾酒中共鉴定出 99 种化合物, 并采用侵入式固相微萃取(DI-SPME)与气相色谱-质谱(GC-MS)联用法对其中的 79 种物质做了定量分析^[1]。廖永红等^[2]采用液液萃取(LLE), 顶空固相微萃取(HS-SPME)结合 GC-MS 对二锅头的风味物质进行了定性分析。经过对清香型白酒香气重组试验发现, β -大马酮为重要香气成分^[3], 没有乙酸乙酯与乳酸乙酯, 无法勾兑出清香型白酒^[4]。

“恒酒”始于明, 盛于清, 产于我国五岳之一的北岳恒山脚下, 已有 500 多年的悠久历史, 为山西省名牌产品, 是山西清香型白酒的典型代表, 目前对“恒酒”风味的研究还未见报道。本文以恒山酒业三种系列的清香型白酒为研究对象, 采用顶空固相微萃取/液液微萃取与气相色谱-质谱联用(HS-SPME/LLME-GC-MS)、气相色谱-氢离子火焰(GC-FID)对挥发成分进行定性定量分析, 通过气味活度值(odor activity value, OAV)确定出重要风味成分, 并结合感官品评对“恒酒”的香气成分进行整体全面的剖析, 为后续优化“恒酒”的生产工艺、系列产品的研发和提升产品感官品质等方面提供科学的理论依据和参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

42%(以下均指乙醇体积分数)恒酒、42%恒山王、42%恒山老白干, 山西恒山酒业(集团)有限责任公司; 无水乙醇(色谱纯)、乙醚(分析纯)、NaCl(分析纯), 天津市光复科技发展有限公司; 标准品乙醛、乙酸乙酯、乙缩醛、丁酸乙酯、乳酸乙酯、正丁醇、异丁醇和异戊醇等(均为色谱纯), 国药集团化学试剂有限公司; 内标: 2-辛醇(IS1), 比利时 ACROS Organics 公司; 叔戊酸(IS2), 阿拉丁试剂有限公司; 乙酸香叶酯(IS3), 美国 Sigma-Aldrich 公司; 乙酸戊酯(IS4), 国药集团化学试剂有限公司; C5~C30 正构烷烃, 美国 Sigma-Aldrich 公司; 均为色谱纯。

1.2 仪器与设备

Trace 1300 ISQ 气相色谱-质谱联用仪、Trace 1300 气相色谱-氢火焰离子化检测器, 美国 Thermo Fisher 公司; 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头, 美国 Supelco 公司; OM-WAX 毛细管柱(30 \times 0.25 mm \times 0.25 μm), 美国 Omni Gene LLC 公司。

1.3 方法

1.3.1 顶空固相微萃取法(HS-SPME)

参考范文来等^[5-7]的方法, 前期优化出 HS-SPME-GC-MS 分析条件, 最终确定: 将酒样稀释至酒精度为 10%vol, 取 6 mL 稀释的酒样加入到顶空瓶中, 加 NaCl 至饱和(约 2 g), 10 μL 内标(2-辛醇 95.5 $\mu\text{g/L}$, 乙酸香叶酯 116.05 $\mu\text{g/L}$ 均为最终浓度), 拧紧瓶盖, 待进样分析。插入萃取头, 50 $^{\circ}\text{C}$ 预热 5 min, 萃取吸附 45 min, 解吸时间 5 min(270 $^{\circ}\text{C}$), 进行 GC-MS 分析。

GC 条件: OM-WAX 色谱柱(30 \times 0.25 mm \times 0.25 μm), 进样口温度 220 $^{\circ}\text{C}$; 升温程序: 初温 50 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$, 再以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min; 载气为氦气, 流速 1 mL/min; 进样量 1 μL , 不分流进样。

MS 条件: 电子电离源(EI); 电子能量 70 eV; 传输线温度 230 $^{\circ}\text{C}$; 离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 扫描范围: 30~350 u; 溶剂延迟 3.6 min。

1.3.2 液液微萃取法(LLME)

对于白酒中强极性物质, 如有机酸类物质, 固相微萃取的三相萃取头的响应效果不佳, 可以应用液液微萃取法(LLME)结合 GC-MS, 检测酒中的有机酸类物质具有很好的效果^[5,8]。

前期优化出 LLME-GC-MS 分析条件: 取 20 mL 酒精度为 10%vol 的稀释酒样, 加入 NaCl 至饱和(约 7 g), 10 μL 内标(叔戊酸 3.6 mg/L, 为最终浓度), 再加入 1 mL 重蒸乙醚对其进行萃取, 充分振荡约 5 min, 最后取上层萃取剂过滤后进行 GC-MS 分析。

GC-MS 条件: 升温程序: 初温 50 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$, 保持 20 min。其余分析条件同 1.3.1。

1.3.3 气相色谱-氢离子火焰检测(GC-FID)

GC-FID 是白酒国标分析中常用到的检测技术, 与质谱检测技术相比主要用于定量白酒中含量较大的化合物, 一般为数百 mg/L 及 g/L 级的化合物^[9,10]。参考国标分析方法^[11], 取过滤酒样 1 mL(稀释为 40%vol), 加 10 μL 内标(乙酸正戊酯 196 mg/L, 为最终浓度)。

前期优化出 GC-FID 条件: 色谱柱为 OM-WAX 毛细管柱(30 \times 0.25 mm \times 0.25 μm), 进样量 1 μL , 载气氦气, 流速 1 mL/min, 分流比 30:1, 进样口温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 300 $^{\circ}\text{C}$, 升温程序: 初温 50 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min, 以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 230 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min。

1.3.4 定性、定量分析

定性分析: 采用与质谱库(NIST MS Search2.0 谱库)、标准品、保留指数(retention index, RI)比对的方

法进行结构鉴定。RI 值通过参考文献^[12]方法进行计算,即可有效鉴定出化合物。

定量分析:HS-SPME/LLME-GC-MS 分析,采用外标法定量,用选择特征离子(SIM)法对待测化合物进行积分。标准化合物分别对应相应内标作标准曲线^[13]。GC-FID 分析方法采用校正因子法对物质进行定量^[11]。

1.3.5 重要香气物质的确定

可以通过借用化合物的香气活度值(odor activity value, OAV)来评价物质中的重要香气成分。OAV 值等于风味化合物含量与识别阈值的比值^[14]。化合物含量通过 1.3.4 定量方法得到。

1.3.6 感官品评

计算各组分的 OAV 值,确定出白酒香气的重要组分。通过感官分析从宏观上全面的分析香气成分,并对确定出的重要组分进行进一步的验证。

1.3.6.1 感官品评小组

感官品评小组由经过基本选拔、专业培训和考核的 28 名(20 名男性,8 名女性)嗅觉灵敏的评酒人员组成,年龄在 23~39 岁,为本校酿酒专业的学生及老师。

1.3.6.2 酒样品评方法

参考国标 GB/T 10345-2007《白酒分析方法》中的感官评定方法,采用盲评方式,将 3 款酒样随机排序品评,参考白酒感官特征描述语库^[15,16],对白酒感官特征进行描述,描述语库中未涉及到的描述词评酒人员可自行添加。同时对相应的感官描述语进行感官强度打分(1~5 级,分别表示感官程度“1”弱/短;“2”较

弱/较短;“3”中等;“4”较强/较长;“5”强/长)。

1.3.6.3 感官描述语的筛选和风味剖面图构建

参考 GB/T 16861-1997^[17]感官特征描述语的筛选方法,计算出 M 值(描述语贡献程度指数),根据 M 值的大小筛选出感官特征描述语(将 M 值小的删除)。

参考 GB/T 12313-1990^[18]建立感官风味剖面图。

1.3.7 数据分析

采用 Microsoft Office Excel 2010 应用程序进行数据计算,应用 SPSS22.0、Sigma Plot 12.5 进行统计学和绘图分析。

2 结果与分析

2.1 香气成分定性定量

通过 HS-SPME/LLME-GC-MS、GC-FID,对恒山酒业三个系列的白酒定性、定量分析,分析结果见表 1。共定性、定量出 57 种香气化合物,三种酒共有的化合物有 51 种。酯类化合物 23 种,其中辛酸乙酯、丁二酸二乙酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯含量较高;醇类化合物 8 种,其中 2-甲基丙醇、3-甲基丁醇、1-己醇含量较高;脂肪酸类化合物 8 种,其中 2-甲基丙酸、丁酸含量较高;芳香族及酚类化合物 9 种, β -苯乙醇含量最高。醛酮类化合物 7 种、呋喃类 1 种、内脂类 1 种。酯类、脂肪酸类、醇类化合物的含量相对较高,是主要的香气组成成分。

可以发现,同一酒厂中三个系列的清香型白酒的风味化合物种类和含量上各有所不同,从而使白酒产生了不一样的香味和口感。

表 1 三种系列清香型恒酒定性定量分析结果

Table 1 Qualitative and quantitative analysis of three series of fen-flavor liquor

序号	化合物	RI 值	鉴定依据	香气描述
1	丁酸乙酯	1030	MS、RI、S	菠萝香、苹果香
2	3-甲基丁酸乙酯	1042	MS、RI、S	苹果香、水果香
3	乙酸-3-甲基丁酯	1130	MS、RI、S	香蕉香、水果香
4	戊酸乙酯	1132	MS、RI、S	苹果香、花香
5	己酸乙酯	1235	MS、RI、S	水果香、花香、甜香
6	丁酸-3-甲基丁酯	1256	MS、RI、S	水果香、花香
7	乙酸乙酯	1260	MS、RI、S	花香、水果香
8	乙酸乙酯 ^a	886	RI、S	菠萝香、苹果香
9	己酸丙酯	1295	MS、RI、S	甜香、菠萝香
10	庚酸乙酯	1305	MS、RI、S	菠萝香、花香
11	乳酸乙酯 ^a	1345	RI、S	水果香、青草香
12	己酸丁酯	1380	MS、RI、S	水果香
13	丁酸己酯	1385	MS、RI、S	水果香

接上页

14	辛酸乙酯	1410	MS、RI、S	水果香
15	己酸异戊酯	1430	MS、RI、S	水果香、花香
16	壬酸乙酯	1508	MS、RI、S	水果香、花香
17	己酸己酯	1583	MS、RI、S	水果香
18	癸酸乙酯	1610	MS、RI、S	水果香
19	丁二酸二乙酯	1660	MS、RI、S	水果香、甜香
20	十一酸乙酯	1725	MS、RI、S	花香
21	月桂酸乙酯	1820	MS、RI、S	水果香、甜香
22	肉豆蔻酸乙酯	2040	MS、RI、S	花香
23	棕榈酸乙酯	2250	MS、RI、S	坚果香
24	2-甲基丙醇 ^a	1087	RI、S	葡萄酒香
25	1-丁醇	1140	MS、RI、S	刺激性气味、醇香
26	3-甲基丁醇 ^a	1213	RI、S	水果香、指甲油气味
27	1-辛烯-3-醇	1450	MS、RI、S	蘑菇气味
28	2-庚醇	1290	MS、RI、S	花香、水果香、蜜香
29	1-己醇	1474	MS、RI、S	青香、花香
30	1-辛醇	1535	MS、RI、S	水果香
31	1-壬醇	1645	MS、RI、S	脂肪气味、花香
32	苯甲醛	1505	MS、RI、S	坚果香、杏仁香
33	β -大马酮	1835	MS、RI、S	花香、蜂蜜香
34	苯乙酸乙酯	1760	MS、RI、S	玫瑰香、蜂蜜香
35	乙酸-2-苯乙酯	1805	MS、RI、S	水果、花香
36	3-苯丙酸乙酯	1875	MS、RI、S	水果香、甜香
37	β -苯乙醇	1902	MS、RI、S	玫瑰香、蜂蜜香
38	4-甲基愈创木酚	1945	MS、RI、S	烟熏气味、酱油
39	4-乙基愈创木酚	2030	MS、RI、S	瓜香、水果、甜香
40	乙酸 ^b	1420	MS、RI、S	醋酸、酸臭
41	2-甲基丙酸 ^b	1550	MS、RI、S	酸臭、油脂腐臭
42	丙酸 ^b	1520	MS、RI、S	醋酸
43	己酸 ^b	1852	MS、RI、S	汗臭、奶酪香
44	丁酸 ^b	1608	MS、RI、S	酸臭、泥窖臭
45	3-甲基丁酸 ^b	1648	MS、RI、S	酸臭、脂肪臭
46	辛酸 ^b	2056	MS、RI、S	水果香、油脂臭
47	戊酸 ^b	2165	MS、RI、S	汗臭、酸臭
48	己醛	1073	MS、RI、S	花香、水果香
49	土臭素	1823	MS、RI、S	泥土味
50	2-辛酮	1279	MS、RI、S	水果香、蔬菜味
51	辛醛	1275	MS、RI、S	水果香、青草
52	2-壬酮	1360	MS、RI、S	果香、甜香
53	壬醛	1362	MS、RI、S	肥皂、青草
54	糠醛	1458	MS、RI、S	焦糊臭、坚果香
55	2-十一酮	1580	MS、RI、S	水果香
56	萘	1735	MS、RI、S	樟脑丸味、卫生球味
57	γ -壬内酯	2015	MS、RI、S	甜香、椰子香

序号	内标物	化合物含量/($\mu\text{g/L}$)		
		恒酒	恒山老白干	恒山王
1	IS1	2984.93 \pm 324.74	3242.15 \pm 210.21	9512.92 \pm 450.54
2	IS1	2065.78 \pm 143.65	642.60 \pm 178.13	625.30 \pm 98.62
3	IS1	3277.30 \pm 288.13	1058.96 \pm 211.20	2180.08 \pm 327.67
4	IS1	6264.91 \pm 687.34	11224.87 \pm 956.68	710.54 \pm 87.75
5	IS1	1849.66 \pm 155.42	6159.14 \pm 237.62	4112.64 \pm 206.37
6	IS1	74.17 \pm 18.32	43.97 \pm 8.4	165.77 \pm 39.45
7	IS1	115.63 \pm 27.38	11.64 \pm 2.4	25.06 \pm 6.71
8	IS4	3524.40 \pm 59.46	1710.45 \pm 175.62	2839.40 \pm 215.28
9	IS1	61.73 \pm 16.27	37.98 \pm 7.98	144.47 \pm 38.41
10	IS1	172.34 \pm 24.85	222.72 \pm 68.72	121.48 \pm 37.45
11	IS4	2097.30 \pm 165.84	2866.19 \pm 234.21	4182.82 \pm 172.32
12	IS1	ND	31.97 \pm 7.86	24.87 \pm 7.53
13	IS1	110.88 \pm 31.3	ND	53.68 \pm 18.7
14	IS1	9818.05 \pm 341.57	8811.20 \pm 465.27	12633.40 \pm 275.46
15	IS1	47.50 \pm 14.8	34.88 \pm 10.8	20.39 \pm 6.28
16	IS1	193.69	571.78	692.62
17	IS1	ND	117.21 \pm 32.28	ND
18	IS1	4465.69 \pm 178.4	5572.84 \pm 253.7	7436.97 \pm 354.87
19	IS3	15771.61 \pm 541.5	31064.41 \pm 738.4	10173.73 \pm 334.56
20	IS3	10.76 \pm 1.58	19.01 \pm 3.7	16.44 \pm 4.24
21	IS3	360.01 \pm 59.32	211.86 \pm 62.7	474.84 \pm 42.8
22	IS3	89.17 \pm 17.5	47.50 \pm 9.84	59.41 \pm 13.77
23	IS3	211.67 \pm 42.12	65.45 \pm 24.2	104.95 \pm 14.8
24	IS4	134.83 \pm 22.78	324.88 \pm 53.42	198.44 \pm 33.74
25	IS1	12633.40 \pm 337.2	6182.82 \pm 251.55	5155.47 \pm 197.8
26	IS4	499.87 \pm 97.65	789.43 \pm 123.45	677.98 \pm 153.42
27	IS1	60.24 \pm 14.65	53.48 \pm 9.41	33.30 \pm 6.25
28	IS1	40.92 \pm 12.58	62.27 \pm 15.6	45.63 \pm 7.5
29	IS1	5165.47 \pm 127.54	7110.06 \pm 263.7	7406.15 \pm 185.9
30	IS1	456.37 \pm 56.24	645.89 \pm 88.32	272.59 \pm 48.75
31	IS3	261.92 \pm 65.3	358.00 \pm 87.44	477.20 \pm 73.2
32	IS3	18661.59 \pm 452.7	515.75 \pm 85.32	743.84 \pm 207.35
33	IS3	29.33 \pm 3.66	16.34 \pm 2.18	33.28 \pm 5.62
34	IS3	369.19 \pm 74.5	1233.06 \pm 164.8	216.13 \pm 65.4
35	IS3	480.76 \pm 104.5	661.92 \pm 88.6	558.00 \pm 152.72
36	IS3	1238.56 \pm 224.1	398.92 \pm 75.24	273.62 \pm 55.8
37	IS3	38604.85 \pm 624.8	15988.97 \pm 578.45	29161.40 \pm 633.2
38	IS3	265.92 \pm 89.44	ND	358.00 \pm 49.37
39	IS3	246.13 \pm 57.54	ND	326.84 \pm 76.53
40	IS2	498.85 \pm 66.7	566.18 \pm 137.88	667.29 \pm 164.5
41	IS2	6623.77 \pm 237.44	5251.22 \pm 308.3	6300.23 \pm 255.24
42	IS2	2661.88 \pm 316.4	3567.29 \pm 286.37	5935.55 \pm 394.8

转下页

接上页

43	IS2	1665.44±244.2	2326.58±176.84	1497.51±207.37
44	IS2	3346.61±117.5	1126.84±84.2	6787.51±168.27
45	IS2	1498.72±117.6	2572.80±206.4	752.79±77.8
46	IS2	404.02±34.7	200.26±45.22	368.63±28.96
47	IS2	4054.70±216.7	1434.38±138.56	2583.60±175.9
48	IS3	124.51±22.4	317.16±54.6	253.33±37.34
49	IS3	1.68±0.08	2.17±0.15	1.57±0.06
50	IS3	12.31±1.8	31.56±5.76	7.88±1.67
51	IS3	406.03±58.65	266.62±88.3	247.65±75.4
52	IS3	ND	59.49±10.68	46.84±16.7
53	IS3	238.62±23.7	124.89±35.66	377.37±102.5
54	IS3	11474.30±355.7	5633.00±267	4130.79±188.2
55	IS3	10.11±2.7	4.84±1.05	20.75±3.75
56	IS3	25.12±6.18	47.60±14.55	22.32±7.34
57	IS3	1340.40±72.68	580.55±103.5	842.60±88.2

注：“a”表示经 GC-FID 检测的结果，单位 mg/L；“b”表示经 LLME 方法检测的结果；其余为 HS-SPME 方法检测结果；MS 表示化合物经质谱鉴定；RI 表示化合物同标准物质的保留指数比对确认；S 表示同标准品比对确认；ND 表示未检测到的物质。

2.2 “恒酒”的特征香气分析

对白酒风味化合物进行定量分析，并不能判断出该化合物对香气贡献程度的大小。目前通行的做法是计算该化合物的香气活力值(OAV)。OAV 值大于 1 的风味化合物被认为对白酒风味有贡献，OAV 值大于 10 的风味化合物被认为对风味具有重要贡献。参考风

味化合物阈值^[19-26]，对三种系列白酒进行 OAV 分析，结果见表 2。OAV≥1 的化合物共 33 种，OAV≥10 的化合物共 14 种，酯类物质占了绝大多数，是恒酒特征香气的主要贡献成分，这与酯类是白酒香气的主要成分这一传统认识一致。OAV 值最大的为辛酸乙酯。乙酸乙酯和乳酸乙酯含量很高，但 OAV 值却不高，与文献报道的结果相吻合^[3]。

表 2 三种系列恒酒风味化合物 OAV 值

Table 2 Flavor compounds OAV values of three series of HengJiu

序号	化合物	阈值/(μg/L)	OAV 值		
			恒酒	恒山老白干	恒山王
14	辛酸乙酯	12.87 ^[19]	762.86	684.63	981.62
4	戊酸乙酯	26.78 ^[19]	233.94	419.15	26.53
1	丁酸乙酯	81.5 ^[19]	36.62	39.78	116.72
2	3-甲基丁酸乙酯	6.89 ^[19]	299.82	93.27	90.76
33	β-大马酮	0.12 ^[19]	244.21	136.24	277.34
8	乙酸乙酯	32551.6 ^[19]	108.27	52.55	87.23
5	己酸乙酯	55.33 ^[19]	33.43	111.32	74.33
11	乳酸乙酯	128083.8 ^[19]	16.37	22.38	32.66
3	乙酸-3-甲基丁酯	93.93 ^[19]	34.89	11.27	23.21
48	己醛	25.48 ^[19]	4.89	12.45	9.94
49	土臭素	0.11 ^[27]	15.27	19.72	14.27
6	丁酸-3-甲基丁酯	17 ^[20]	4.36	2.59	9.75
57	γ-壬内酯	90.66 ^[19]	14.78	6.40	9.29
44	丁酸	964.64 ^[19]	3.47	1.17	7.04
29	1-己醇	1100 ^[22]	4.70	6.46	6.73

转下页

接上页

47	戊酸	389.11 ^[19]	10.42	3.69	6.64
18	癸酸乙酯	1122.3 ^[19]	3.98	4.97	6.63
51	辛醛	39.64 ^[19]	10.24	6.73	6.25
31	1-壬醇	80 ^[23]	3.27	4.48	5.97
27	1-辛烯-3-醇	6.12 ^[19]	9.84	8.74	5.44
24	2-甲基丙醇	40000 ^[26]	3.37	8.12	4.96
26	3-甲基丁醇	179190.83 ^[19]	2.79	4.41	3.78
53	壬醛	122.45 ^[19]	1.95	1.02	3.08
41	2-甲基丙酸	2300 ^[19]	2.88	2.28	2.74
39	4-乙基愈创木酚	122.74 ^[19]	2.01	ND	2.66
36	3-苯丙酸乙酯	125.21 ^[19]	9.89	3.19	2.19
25	1-丁醇	2733.35 ^[19]	4.62	2.26	1.89
21	月桂酸乙酯	400 ^[24]	<1	<1	1.19
38	4-甲基愈创木酚	314.56 ^[19]	<1	ND	1.14
37	β -苯乙醇	28922.73 ^[19]	1.33	<1	1.01
32	苯甲醛	4203.1 ^[19]	4.44	<1	<1
45	3-甲基丁酸	1045.47 ^[19]	1.43	2.46	<1
34	苯乙酸乙酯	406.83 ^[19]	<1	3.03	<1

注:表中为 OAV 值大于 1 的化合物。[19]和[27]表示在体积分数为 46%乙醇溶液中的阈值; [23]表示啤酒中的阈值; [25]表示 12%乙醇溶液中的阈值; [24]表示水中的阈值; [20]、[21]、[22]、[26]表示 10%乙醇溶液中的阈值; ND 表示未测出和没有查到的阈值。

2.3 感官分析

2.3.1 “恒酒”风味轮廓描述语的选择

对感官评价小组给出的感官描述语先进行初步的筛选和提炼,整理得到嗅觉描述语 65 个。计算出各描述语的 M 值,保留 $M \geq 0.0500$ 的描述语,通过品评小组讨论,结合描述语 M 值,最终确定其中 10 个作为气味轮廓描述语,结果见表 3。

表 3 风味描述语 M 值

Table 3 M value of flavor descriptors

描述语	M 值
清香	0.1963
浓香	0.0796
糟香	0.1392
曲香	0.2488
酱香	0.3169
果香	0.129
醋香	0.1803
麦香	0.1659
花香	0.0673
焦香	0.1043

2.3.2 “恒酒”感官风味剖面图的构建

由于企业生产各系列白酒的工艺参数、最后的勾调配比等方面的差异,形成了不同的感官特征。三种

系列恒酒的感官特征剖面图见图 1,直观地反应出了不同产品的特征差异。恒酒的清香、糟香比较突出;恒山老白干酒(清中带酱)的果香、酱香比较突出;恒山王酒(清中带浓)的浓香、焦香比较突出。经比对可以看出,“恒酒”的感官特征描述同 OAV 值确定出的重要香气成分的香气描述语基本上吻合,从宏观上全面的对香气成分进行了剖析。

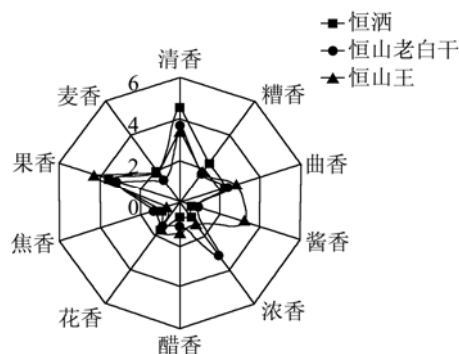


图 1 “恒酒”香气风味剖面图

Fig.1 Aroma flavor profile of “HengJiu”

3 结论

3.1 本研究采用 HS-SPME/LLME-GC-MS、GC-FID 对三种系列恒酒的香气成分进行了定性、定量分析,共定性、定量出 57 种香气成分。经 OAV 值确定出 33 种(OAV \geq 1)具有风味贡献的香气成分,其中 14 种

(OAV \geq 10)为重要的香气组分,分别为:辛酸乙酯、戊酸乙酯、丁酸乙酯、 β -大马酮、3-甲基丁酸乙酯、乙酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯、己醛、乙酸-3-甲基丁酯、 γ -壬内酯、戊酸、土臭素和辛醛。酯类物质为白酒香气的主要贡献者。

3.2 通过感官品评,对感官描述语进行整理和筛选,最终确定出10个感官香气轮廓描述词:醋香、清香、麦香、果香、酱香、曲香、糟香、焦香、浓香和花香。建立特征剖面图,直观的反应出了三种系列白酒的感官特征差异。从宏观角度,在整体风味上,全面的对“恒酒”的香气特征进行剖析,并对OAV值确定出的重要组分进行了进一步的验证。本实验结果对恒酒企业系列产品品质的改良、差异化设计及新产品的开发等方面提供了一定的参考意义。

参考文献

- [1] 丁云连.汾酒特征香气物质的研究[D].无锡:江南大学,2008
DING Yun-lian. Study on characteristic aroma compounds of Fenjiu liquor [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008
- [2] 廖永红,赵爽,张毅斌,等.LLE、SDE、SPME和GC-MS结合保留指数法分析二锅头酒中的风味物质[J].中国食品学报,2014,14(6):220-228
LIAO Yong-hong, ZHAO Shuang, ZHANG Yi-bin, et al. LLE, SDE, SPME and GC-MS combined with retention index method analysis of flavoring substances in liquor Erguotou [J]. Chinese Journal of Food Science, 2014, 14(6): 220-228
- [3] GAO Wenjun, FAN Wenlai, XU Yan. Characterization of the key odorants in light aroma type chinese liquor by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, aroma recombination, and omission studies [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62: 5796-5804
- [4] 徐岩,范文来,吴群.清香类型原酒共性与个性成分分析及形成机理研究[J].酿酒,2012,39(1):107-112
XU Yan, FAN Wen-lai, WU Qun. Research on formation mechanism and analysis of the commonness and individuality of fragrance type wine ingredients [J]. Make Wine, 2012, 39(1): 107-112
- [5] FAN Wenlai, QIAN M C. Headspace solid phase microextraction(HS-SPME) and Gas chromatography-olfactometry dilution analysis of young and aged Chinese‘Yanghe Daqu’liquors [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(20): 7931-7938
- [6] 张明霞,赵旭娜,杨天佑,等.顶空固相微萃取分析白酒香气物质的条件优化[J].食品科学,2011,32(12):49-53
ZHANG Ming-xia, ZHAO Xu-na, YANG Tian-you, et al. Optimization of headspace solid phase microextraction for analysis of aroma components in Chinese spirits [J]. Food Science, 2011, 32(12): 49-53
- [7] 郝红梅,张生万,郭彩霞,等.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析山楂果醋易挥发成分[J].食品科学,2016,37(2):138-141
HAO Hong-mei, ZHANG Sheng-wan, GUO Cai-xia, et al. Analysis of volatile components in hawthorn vinegar by headspace solid phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Science, 2016, 37(2): 138-141
- [8] 汪玲玲,范文来,徐岩.酱香型白酒液液微萃取-毛细管色谱骨架成分与香气重组[J].食品工业科技,2012,33(19):304-309
WANG Ling-ling, FAN Wen-lai, XU Yan. Soy sauce liquor by liquid-liquid microextraction capillary chromatograph skeleton components and aroma recombination [J]. Food Industry Science and Technology, 2012, 33(19): 304-309
- [9] 曹长江.孔府家白酒风味物质研究[D].无锡:江南大学,2014
CAO Chang-jiang. Study on flavor of confucian family liquor [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2014
- [10] 张恩.浓香型洋河天之蓝和清香型二锅头大曲白酒特征香气成分研究[D].无锡:江南大学,2009
ZHANG En. Study on aroma components of liquor characteristics of sky blue and erguotou fen daqu luzhou the Yanghe river [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009
- [11] GB/T 10345-2007,白酒分析方法[S]
GB/T 10345-2007, Liquor Analysis Method [S]
- [12] 林杰,陈莹,施元旭,等.保留指数在茶叶挥发物鉴定中的应用及保留指数库的建立[J].茶叶科学,2014,34(3):261-270
LIN Jie, CHEN Ying, SHI Yuan-xu, et al. Application of retention index in the identification of tea volatiles and establishment of retention index library [J]. Tea Science, 2014, 34(3): 261-270
- [13] 范文来,聂庆庆,徐岩.洋河绵柔型白酒重要风味成分[J].食品科学,2013,34(4):135-139
FAN Wen-lai, NIE Qing-qing, XU Yan. The important flavor components of the Yanghe river soft white liquor [J]. Food Science, 2013, 34(4): 135-139
- [14] 焦娇,李凯,李树萍,等.HS-SPME-GC-O-MS分析红枣发酵酒中的挥发性成分[J].食品科学,2017,38(4):197-203
JIAO Jiao, LI Kai, LI Shu-ping, et al. Analysis of volatile components in jujube wine by HS-SPME-GC-O-MS [J]. Food Science, 2017, 38(4): 197-203

- [15] 刘传贺,刘明,钟其顶,等.感官定量描述分析对芝麻香型白酒典型感官特征的研究[J].酿酒科技,2014,6:10-15
LIU Chuan-he, LIU Ming, ZHONG Qi-ding, et al. Study on typical sensory characteristics of sesame flavor liquor by sensory quantitative description analysis [J]. Brewing Technology, 2014, 6: 10-15
- [16] 周维军,左文霞,吴建峰,等.浓香型白酒风味轮的建立及其对感官评价的研究[J].酿酒,2013,40(6):31-36
ZHOU Wei-jun, ZUO Wen-xia, WU Jian-feng, et al. Establishment of flavor wheel of Luzhou flavor liquor and its sensory evaluation [J]. Make Wine, 2013, 40(6): 31-36
- [17] GB/T 16861-1997,感官分析 通过多元分析方法鉴定和选择用于建立感官剖面的描述词[S]
GB/T 16861-1997, Sensory Analysis the Descriptors Used to Establish Sensory Profiles were Identified and Selected by Multivariate Analysis [S]
- [18] GB/T 12313-990,感官分析化学法 风味剖面检验[S]
GB/T 12313-990, Sensory Analysis Chemical Method Flavor Profile Test [S]
- [19] 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 Wen-lai, XU Yan. Determination of olfactory threshold of 79 flavor compounds in chinese spirits [J]. Make Wine, 2011, 38(4): 80-84
- [20] Takeoka G R, Flath A, Mon T R, et al. Volatile constituents of apricot (*Prunus Armeniaca*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1990, 38(2): 471-477
- [21] Lopez R, Ortin N, Perez-Trujillo J P, et al. Impact odorants of different young white wines from the canary islands [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 54(11): 3419-3425
- [22] Peinado R A, Mauricio J C, Medina M, et al. Effect of schizosaccharomyces pombe on aromatic compounds in dry sherry wines containing high levels of gluconic acid [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(14): 4529-4534
- [23] TAN Yongxi, SIEBERT K J. Quantitative structure-activity relationship modeling of alcohol, ester, aldehyde, and ketone flavor thresholds in beer from molecular features [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(10): 3057-3064
- [24] Boonbumrung S, Tamura H, Mookdasanit J, et al. Characteristic aroma components of the volatile oil of yellow keaw mango fruits determined by Limited Odor Unit Method [J]. Food Science and Technology Research, 2001, 7(3): 200-206
- [25] Cullere L, Escudero A, Cacho J, et al. Gas Chromatography-olfactometry and chemical quantitative study of the aroma of six premium quality spanish aged red wines [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(6): 1653-1660
- [26] Aznar M, Lopez R, Cacho J, et al. Prediction of aged red wine aroma properties from aroma chemical composition. Partial least squares regression models [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(9): 2700-2707
- [27] Du H, Fan WL, Xu Y. Characterization of geosmin as source of earthy odor in different aroma type chinese liquors [J]. J. Agric. Food Chem., 2011, 59(15): 8331-8337