

# 清香型白酒新酒和陈酒感官特征及香气物质的差异性分析

孙细珍<sup>1,2</sup>, 熊亚青<sup>1</sup>, 刘家欢<sup>1</sup>, 钱全全<sup>1</sup>, 解倩倩<sup>1</sup>, 魏淑霞<sup>1</sup>, 陈彦和<sup>1,2</sup>

(1.劲牌有限公司, 湖北 黄石 435100; 2.中药保健食品质量与安全湖北省重点实验室, 湖北 黄石 435100)

**摘要:** 联合采用感官评价、香气物质定性与定量分析技术, 解析清香型白酒的特征香气物质, 明确新酒和陈酒在感官特征与香气物质上的差异性。采用香气萃取物稀释分析从清香型白酒中筛选出69种挥发性物质(香气稀释因子 $\geq 2$ ); 基于香气活度值, 分别在新酒和陈酒中鉴定出40种和43种重要的风味物质, 进一步通过香气重组实验, 对新酒和陈酒中重要的香气化合物进行验证; 最后通过风味物质热图分析, 明确新酒和陈酒中差异性重要香气物质( $P \leq 0.05$ ), 主要为 $\gamma$ -丁内酯、异戊酸乙酯、 $\gamma$ -壬内酯、异丁酸乙酯、异戊酸、1,1-二乙氧基乙烷、 $\beta$ -苯乙醇、2-戊基呋喃、乙醛、丁酸、己酸乙酯、苯甲醛、糠醛、香草醛、己醛、3-羟基-2-丁酮、2,3-丁二酮等。综合研究表明, 相较于新酒, 陈酒中的微量成分更为丰富, 大部分的酯类、有机酸、醛酮类在陈酒中高于新酒, 大部分的醇类, 如正丙醇、异丁醇、异戊醇则在新酒中更高, 这些是造成陈酒和新酒的感官特征具有显著差异的主要原因。

**关键词:** 清香型白酒; 香气萃取物稀释分析; 感官特征; 香气物质

## Differences in Sensory Characteristics and Aroma Compounds between Young and Aged Qingxiangxing Baijiu

SUN Xizhen<sup>1,2</sup>, XIONG Yaqing<sup>1</sup>, LIU Jiahuan<sup>1</sup>, QIAN Quanquan<sup>1</sup>, XIE Qianqian<sup>1</sup>, WEI Shuxia<sup>1</sup>, CHEN Yanhe<sup>1,2</sup>

(1. Jing Brand Co. Ltd., Huangshi 435100, China;

2. Hubei Key Laboratory of Quality and Safety of Traditional Chinese Medicine & Health Food, Huangshi 435100, China)

**Abstract:** The characteristic aroma compounds of qingxiangxing baijiu were analyzed and the differences in sensory characteristics and aroma compounds between young and aged baijiu were clarified by sensory evaluation and techniques for qualitative and quantitative analysis of aroma compounds. Totally 69 odor-active compounds with flavor dilution (FD) factor  $\geq 2$  were confirmed by comparative aroma extract dilution analysis (CAEDA). A total of 40 odor-active compounds in young qingxiangxing baijiu and 43 in aged qingxiangxing baijiu were identified based on odor activity value (OAV). The important aroma compounds of young and aged baijiu were verified by aroma recombination experiments. Finally, heatmap analysis showed that the differential important aroma compounds ( $P \leq 0.05$ ) between young and aged qingxiangxing baijiu mainly included  $\gamma$ -butyrolactone, ethyl isovalerate,  $\gamma$ -nonanolactone, ethyl isobutyrate, 3-methylbutanoic acid, 1,1-dithoxyethane,  $\beta$ -phenylethanol, 2-pentyl furan, acetaldehyde, butanoic acid, ethyl hexanoate, benzaldehyde, furfural, vanillin, hexanal, 3-hydroxy-2-butanone, and 2,3-butanedione. In summary, microconstituents were more abundant in aged than young baijiu, and so were most esters, organic acids, aldehydes, and ketones, while the opposite was found for propanol, isobutanol, and 3-methylbutanol. These could be the major reasons for the significant differences in the sensory characteristics of young and aged baijiu.

**Keywords:** qingxiangxing baijiu; aroma extract dilution analysis; sensory characteristics; odor active compounds

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220906-060

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2023)14-0266-08

引文格式:

孙细珍, 熊亚青, 刘家欢, 等. 清香型白酒新酒和陈酒感官特征及香气物质的差异性分析[J]. 食品科学, 2023, 44(14): 266-273. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220906-060. <http://www.spkx.net.cn>

SUN Xizhen, XIONG Yaqing, LIU Jiahuan, et al. Differences in sensory characteristics and aroma compounds between young and aged qingxiangxing baijiu[J]. Food Science, 2023, 44(14): 266-273. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220906-060. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2022-09-06

基金项目: 湖北省重点研发项目(2020BBA050)

第一作者简介: 孙细珍(1974—)(ORCID: 0000-0002-8195-9410), 女, 高级工程师, 学士, 研究方向为食品安全与食品风味化学。E-mail: 347739489@qq.com

小曲清香型白酒属于清香型白酒类别<sup>[1]</sup>, 具有香气自然、纯正清雅的独特风味, 深受中国湖北、重庆、云南等地消费者喜爱, 年产量超过20万 kL。白酒中水和乙醇的含量约占总体积的98%, 而决定其风格差别的香气成分仅约占2%<sup>[2]</sup>。新酿造的白酒入口辛辣暴冲, 刺激性强, 新酒味较重, 口感欠佳, 经过一段时间的贮存后, 酒体变得柔和, 具有绵甜爽净的老熟风味<sup>[3]</sup>, 促进白酒的质量提升。白酒陈酿过程中会产生复杂的物理和化学变化<sup>[4]</sup>, 如挥发、缔合、氧化还原、酯化、水解、缩合等反应, 这些变化使酒中的微量成分趋于新的平衡, 达到香浓、醇和、味净的要求。

随着科学的不断进步, 越来越多的提取、分离手段广泛应用于分析白酒中的微量成分, 如直接进样、液液萃取<sup>[5]</sup> (liquid-liquid extraction, LLE)、液液微萃取<sup>[6]</sup> (liquid-liquid microextraction, LLME)、顶空固相微萃取<sup>[7]</sup> (headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)、溶剂辅助蒸发萃取<sup>[8]</sup>等, 薄膜固相微萃取 (thin film solid-phase microextraction, TF-SPME) 作为一项新的提取技术, 通过将吸附相涂在碳网片上提高相表面积和体积, 较之常规的SPME更为灵敏和准确<sup>[9]</sup>, 具有良好的应用前景; 以上技术与气相色谱-嗅闻<sup>[10]</sup> (gas chromatography-olfactometry, GC-O)、气相色谱-质谱<sup>[11]</sup> (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、全二维飞行时间质谱<sup>[12]</sup>等鉴定技术的联合使用, 更是有力地推动了酒类产品风味研究的进展。

近年来, 研究白酒陈酿过程中风味物质的变化规律多有报道, 任宏彬等<sup>[13]</sup>采用气相色谱直接进样法发现清香型白酒中酯类物质随贮存时间的延长呈下降的趋势, 其中乙酸乙酯和乳酸乙酯的含量下降明显; 李晓等<sup>[14]</sup>采用气相色谱直接进样法发现清香型白酒在12个月的贮存过程中, 总酸、乙缩醛含量呈上升趋势, 总酯、乙醛呈下降趋势; 秦丹等<sup>[15]</sup>采用LLME-GC-MS发现青稞酒原酒贮存过程中总酯、总醇、总酸、乙酸乙酯、乳酸乙酯、戊酸乙酯、4-乙基苯酚、苯甲醛、乙偶姻、糠醛的含量变化规律。研究清香型白酒新酒和陈酒感官特征与香气物质差异, 对调控陈酿工艺、提高白酒风味品质具有重要的指导意义。

本实验以清香型白酒新酒和陈酒为研究对象, 基于感官评价定量描述, 采用GC-O-MS、TF-SPME-GC-MS技术对清香型白酒中香气物质进行定性与定量分析, 通过香气萃取物稀释分析 (aroma extract dilution analysis, AEDA)、香气活度值 (odor activity value, OAV)、香气重组实验筛选出清香型白酒中重要的风味化合物, 进一步采用热图分析新酒和陈酒中香气物质的差异性; 通过全面解析清香型白酒新酒和陈酒的香气轮廓与香气物质差异, 为调控优化清香型白酒的陈酿工艺、进一步提高清香型白酒的风味品质提供参考。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与试剂

清香型白酒样品由劲牌有限公司生产, 新酒 (标记为QXBJ-Y) 贮存时间小于6个月; 陈酒 (标记为QXBJ-A) 于陶缸中贮存8a; 新酒和陈酒各10批, 编号分别为QXBJ-Y1~10, QXBJ-A1~10。

无水乙醇、二氯甲烷 (使用前需重蒸) (均为色谱纯) 北京迈瑞达科技有限公司; 氯化钠、无水硫酸钠 (均为分析纯) 国药集团化学试剂有限公司; 正构烷烃 (C<sub>7</sub>~C<sub>18</sub>)、叔戊醇、乙酸正戊酯、辛酸乙酯-D<sub>15</sub>、2-辛醇等标准品 美国Sigma-Aldrich公司; 其他标准品上海安谱实验科技股份有限公司; 本实验中使用的标准品均为色谱纯, 乙醛纯度不小于40%, 其他标准品纯度均不小于98%, 本实验中所用水均为超纯水。

### 1.2 仪器与设备

AB135-S十万分之一电子分析天平 美国Mettler-Toledo公司; FA2004万分之一天平 上海精密科学仪器有限公司; Flex 2纯水处理系统 上海威立雅水处理技术有限公司; DC12H氮吹仪 上海安谱科技有限公司; Multi Reax涡旋振荡仪 德国海道夫仪器公司; ZNCL-BS智能磁力搅拌器 巩义市予华仪器有限责任公司; 8890-5977B GC-MS联用仪、8890气相色谱仪 (配氢火焰离子检测器)、150位液体进样器、DB-FFAP毛细管色谱柱 (60 m×0.25 mm, 0.25 μm)、HP-5色谱柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 美国Agilent科技有限公司; 嗅闻仪 (ODP4)、MPS 2样品前处理平台、热脱附管、热脱附单元 (thermal desorption unit, TDU)、冷却注射系统 (cooled injection system, CIS)、聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯-薄膜固相微萃取装置 德国Gerstel公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 感官定量描述分析

参照ISO 8586—2012《感官分析 选拔、培训和管理评价员及专家评价员的一般指南》对清香型白酒样品进行感官分析。感官评价小组由10名专业评酒委员 (6男4女, 其中国家级评酒委员5人, 省级评酒委员5名) 组成。感官评价实验在恒温实验室 (20±1) °C进行, 小组成员对清香型白酒新酒和陈酒进行闻香训练, 熟悉新酒和陈酒的香气特征, 对清香型白酒的香气属性进行讨论, 并与对应的参照物进行对比确认, 选取焦香、水果香、甜香、花香、糟香、酸味、醇香和青草香作为清香型白酒的香气属性描述词。

小组成员分别对清香型白酒新酒及陈酒的整体香气轮廓在8个香气属性上进行分析, 根据香气强度进行打分 (0~5分计), 其中“0”表示没有闻到气味, “5”表

示香气强度最强。以所有小组成员打分的平均值作为最终结果,绘制香气轮廓图。

### 1.3.2 新酒和陈酒的比较香气萃取物稀释分析

#### 1.3.2.1 风味物质的提取与分离(LLE)

参考孙细珍等<sup>[16-17]</sup>的方法并略作改动,分别取QXBJ-Y1和QXBJ-A1代表性酒样100 mL,用超纯水稀释至乙醇体积分数为10%~15%,加氯化钠至溶液饱和,然后用二氯甲烷萃取3次(共210 mL,70 mL/次),合并3次的萃取液于三角瓶中,加入适量无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,密封后置于冰箱(-20 ℃)中脱水干燥,过滤后将有机相用氮气缓慢浓缩至0.5 mL,萃取物采用滤纸进行感官确认,要求具备样品的典型香气特征,用于GC-O-MS分析。

#### 1.3.2.2 风味物质的鉴定

经LLE提取分离后得到的浓缩液分别在GC-MS上经HP-5和DB-FFAP色谱柱进行分析。采用DB-FFAP色谱柱(60 m×0.25 mm,0.25 μm)分析时,升温程序为:初温40 ℃,以3.5 ℃/min升至220 ℃,保持10 min,再以15 ℃/min升至250 ℃;载气(高纯He≥99.999%)流速为1.42 mL/min,进样口温度为250 ℃,进样量为1 μL,不分流进样;采用HP-5色谱柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm)分析时,升温程序为:初温50 ℃,保持5 min,以3.5 ℃/min升至180 ℃,以30 ℃/min升至320 ℃,保持10 min。载气(高纯He≥99.999%)流速为1 mL/min,进样口温度为280 ℃,进样量为1 μL,不分流进样。

MS条件:电子电离源;电子能量70 eV;离子源温度230 ℃;四极杆温度150 ℃;辅助通道加热温度280 ℃;扫描模式为全扫描,质量扫描范围 $m/z$  20~500。

GC-O条件:在配有嗅闻仪(ODP4)的GC-MS上进行;样品经DB-FFAP分离后按照1:1的分流比分别进入嗅闻仪及质谱,嗅闻仪传输线温度为250 ℃,嗅闻口温度为200 ℃,加湿器流速50 mL/min。3名经嗅闻训练<sup>[8]</sup>的评价人员(1名男性和2名女性)对样品进行GC-O分析,分析过程中将鼻子置于嗅闻口前,记录色谱流出物的保留时间和香气特征。

#### 1.3.2.3 比较香气萃取物稀释分析(comparative aroma extract dilution analysis, CAEDA)

参照文献[1]方法将LLE得到的浓缩液在进样分析前逐级进行稀释(稀释位数为2,1:2、1:4、1:8、1:16、1:32、…),随后采用1.3.2.2节条件进样GC-O分析,测定各风味物质的香气稀释因子(flavor dilution, FD,即GC-O分析时能被嗅觉感知到的最大稀释倍数)。

### 1.3.3 定量分析

#### 1.3.3.1 气相色谱-氢火焰离子检测器

参考GB/T 10345—2022《白酒分析方法》,对清香型白酒中含量较高的常量指标(包括乙醛、乙酸乙酯、乙缩醛、正丙醇、异丁醇、3-甲基丁醇、乳酸乙酯、乙酸共8种)采用气相色谱-氢火焰离子检测器(内标法测定,内标物分别为叔戊醇(IS1,16 000 mg/L)、乙酸正戊酯(IS2,16 000 mg/L)、2-乙基丁酸(IS3,16 000 mg/L)。

#### 1.3.3.2 TF-SPME-GC-MS

除上述常量指标外,其他化合物采用TF-SPME-GC-MS方法进行定量<sup>[19]</sup>。用超纯水将待测样品稀释至乙醇体积分数为10%,取8 mL于顶空瓶(20 mL)中,加入20 μL内标混合物(2-辛醇,IS4,150 mg/L;辛酸乙酯-D<sub>15</sub>,IS5,250 mg/L),加入NaCl使溶液饱和,盖上顶空瓶盖,摇匀。在顶空瓶盖上插入薄膜支架,将薄膜(使用前已于250 ℃老化1 h)悬挂于样品溶液上方,密封后置于磁力搅拌器上搅拌60 min(50 ℃、1 000 r/min)。取出薄膜于解吸管中脱附后,经DB-FFAP色谱柱进行GC-MS分析,GC-MS条件同1.3.2.2节。

采用溶剂排空模式,流速为60 mL/min,TDU初始温度为40 ℃,保留1 min,以60 ℃/min的速率升温至250 ℃,并保持4 min;TDU传输线温度为280 ℃,采用液氮冷却,初始温度为-100 ℃平衡0.5 min,然后以12 ℃/s的速率升温至250 ℃,保持3 min。

#### 1.3.4 OAV的计算

柏木烯、柏木脑的香气阈值通过自主测定获得<sup>[20]</sup>,其他化合物的香气阈值由文献查阅获得。阈值测定方法:用46%乙醇溶液配制一系列浓度风味物质标准溶液,采用三点选配法测定。根据每个人的评价结果,采用最优级估计阈值法,得个人阈值TBET,根据公式 $TBET = \sqrt[n]{T_{BET1} \times T_{BET2} \times \dots \times T_{BETn}}$ 计算各化合物的香气阈值。

各物质的OAV为气味物的平均浓度 $C_i$ 与其阈值 $T_i$ 之比,即 $OAV = C_i/T_i$ 。暂不考虑风味物质的相互影响,当 $OAV < 1$ 时,说明该物质对样品总体气味贡献不明显;当 $OAV \geq 1$ 时,说明该物质对样品总体气味有明显贡献,OAV越大说明该物质对样品总体气味的贡献程度越大,通常认为 $OAV \geq 1$ 的化合物为气味活性物质。

#### 1.3.5 香气重组实验

将表2中 $OAV \geq 1$ 的风味物质进行香气重组实验,分别将新酒和陈酒中 $OAV \geq 1$ 的风味物质按其定量浓度



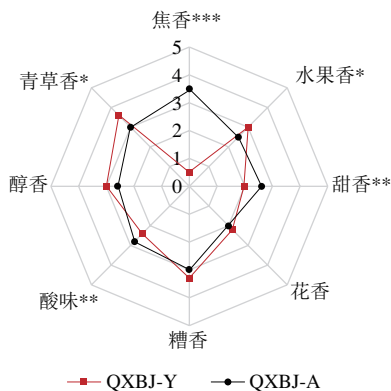
配制于模拟基质中（将95%的食用乙醇经脱臭处理，用超纯水稀释至55%，调整pH值至4.2），于室温下平衡10 min，建立对应的香气模型，同时准备新酒和陈酒样品各一杯，在清香型白酒的8个风味属性上进行感官评价分析。

### 1.4 统计与分析

每个独立实验均进行至少3次平行实验。风味物质定量结果以 $\bar{x} \pm s$ 表示。应用SPSS 22.0对不同样本之间的最小显著差异进行单因素分析， $P \leq 0.05$ 被认为具有统计学差异；使用Origin 2019对数据进行说明。

## 2 结果与分析

### 2.1 清香型白酒香气轮廓分析



\*.显著 ( $P \leq 0.05$ )；\*\*.极显著 ( $P \leq 0.01$ )；\*\*\*.高度显著 ( $P \leq 0.001$ )。

图1 清香型白酒新酒和陈酒感官评价

Fig. 1 Sensory evaluation of young and aged baijiu

从图1可知，陈酒中焦香、甜香、酸味的香气强度高于新酒，而糟香、水果香、青草香和醇香在新酒中的香气强度则高于陈酒，新酒和陈酒中花香的香气强度相近。通过显著性分析发现焦香、甜香、酸味、青草香、水果香在新酒和陈酒中存在显著性差异 ( $P \leq 0.05$ )。

### 2.2 风味物质定性与鉴定确认

为了进一步明确新酒和陈酒中挥发性物质差异性，通过GC-O-AEDA方法对两者的香气提取液进行分析。采用NIST谱库检索、保留指数 (retention index, RI)、香气特征比对，最后通过标准品确认，从清香型白酒中鉴定出结果FD不小于2的风味物质共69种，包括酯类19种、醇类12种、酸类8种、醛酮类10种、呋喃与内酯类10种、酚类6种、萜烯类3种、硫化物1种，结果如表1所示。其中，2,3-丁二酮、2-戊基呋喃、2-乙酰基呋喃、糠酸乙酯、糠醇、 $\gamma$ -戊内酯、 $\gamma$ -丁内酯、柏木烯、柏木脑在清香型白酒中首次通过AEDA方法被鉴定出。

表1 清香型白酒中香气化合物AEDA鉴定结果

Table 1 Information about aroma compounds in qingxiangxing baijiu identified by AEDA

序号	香气化合物	RI		香气	定性方法	FD	
		DB-FFAP	HP-5			QXBJ-Y	QXBJ-A
1	乙酸乙酯	892	669	水果香	MS, RI, odor, S	512	512
2	丙酸乙酯	967	723	水果香	MS, RI, odor, S	8	8
3	异丁酸乙酯	972	755	水果香	MS, RI, odor, S	64	128
4	乙酸异丁酯	1015	749	水果香, 朗姆香	MS, RI, odor, S	8	8
5	丁酸乙酯	1036	808	水果香, 甜香	MS, RI, odor, S	512	256
6	2-甲基丁酸乙酯	1050	848	水果香, 甜香	MS, RI, odor, S	32	64
7	异戊酸乙酯	1067	905	水果香, 甜香	MS, RI, odor, S	32	1024
8	乙酸异戊酯	1120	885	香蕉香, 甜香	MS, RI, odor, S	64	64
9	戊酸乙酯	1131	905	水果香, 甜香	MS, RI, odor, S	4	4
10	己酸乙酯	1228	1003	水果香, 甜香	MS, RI, odor, S	128	128
11	庚酸乙酯	1326	1093	水果香, 花香	MS, RI, odor, S	2	2
12	乳酸乙酯	1328	823	水果香	MS, RI, odor, S	8	8
13	辛酸乙酯	1427	1191	水果香	MS, RI, odor, S	2048	2048
14	癸酸乙酯	1627	1385	水果香, 花香	MS, RI, odor, S	32	32
15	苯甲酸乙酯	1667	1162	水果香, 甜香	MS, RI, odor, S	8	8
16	苯乙酸乙酯	1784	1235	玫瑰香, 蜂蜜香	MS, RI, odor, S	8	8
17	乙酸苯乙酯	1814	1247	水果香, 花香	MS, RI, odor, S	2	2
18	月桂酸乙酯	1833	1581	水果香	MS, RI, odor, S	8	8
19	苯丙酸乙酯	1883	1337	干花香	MS, RI, odor, S	4	4
20	仲丁醇	1031	ND	水果香	MS, RI, odor, S	2	2
21	正丙醇	1045	ND	溶剂, 植物香	MS, RI, odor, S	8	4
22	异丁醇	1096	620	松木香	MS, RI, odor, S	8	8
23	正丁醇	1145	669	刺激性气味、醇香	MS, RI, odor, S	2	2
24	3-甲基丁醇	1232	749	指甲油、臭味	MS, RI, odor, S	256	256
25	正戊醇	1252	766	水果香	MS, RI, odor, S	2	2
26	正己醇	1359	870	坚果香	MS, RI, odor, S	4	4
27	1-辛烯-3-醇	1438	978	蘑菇味	MS, RI, odor, S	8	8
28	正辛醇	1545	1075	水果香	MS, RI, odor, S	2	2
29	正壬醇	1650	1186	脂肪味, 橘子味	MS, RI, odor, S	2	2
30	苯甲醇	1875	1033	花香, 水果香	MS, RI, odor, S	2	2
31	$\beta$ -苯乙醇	1911	1116	玫瑰花香、月季花香	MS, RI, odor, S	8	16
32	乙酸	1440	601	酸、醋味	MS, RI, odor, S	64	128
33	丙酸	1531	740	汗臭味, 酸味	MS, RI, odor, S	4	8
34	异丁酸	1558	791	奶酪味, 酸味	MS, RI, odor, S	4	4
35	丁酸	1619	790	哈喇味, 奶酪味	MS, RI, odor, S	8	8
36	异戊酸	1660	875	奶酪味, 汗臭味	MS, RI, odor, S	4	8
37	戊酸	1728	893	奶酪味, 汗臭味	MS, RI, odor, S	4	8
38	4-甲基戊酸	1792	949	汗臭味	MS, RI, odor, S	2	2
39	己酸	1835	962	奶酪味, 汗臭味	MS, RI, odor, S	4	8
40	乙醛	711	ND	水果香, 青草香	MS, RI, odor, S	128	256
41	3-甲基丁醛	951	624	青草香, 麦芽香	MS, RI, odor, S	256	512
42	己醛	1081	798	青草香, 木香	MS, RI, odor, S	32	64
43	正辛醛	1284	ND	甜橙香, 蜂蜜香	MS, RI, odor, S	16	32
44	苯甲醛	1527	958	杏仁味, 櫻桃香	MS, RI, odor, S	4	8
45	苯乙醛	1630	1052	蜂蜜香	MS, RI, odor, S	64	128
46	香草醛	2586	1405	甜香, 香草香	MS, RI, odor, S	128	512
47	1,1-二乙氧基乙烷	895	711	水果香	MS, RI, odor, S	512	1024
48	2,3-丁二酮	984	ND	黄油味	MS, RI, odor, S	8	32
49	3-羟基-2-丁酮	1282	931	黄油味	MS, RI, odor, S	32	128
50	2-戊基呋喃	1225	1002	水果香, 泥土香	MS, RI, odor, S	16	8
51	糠醛	1466	854	甜香, 焦糖香	MS, RI, odor, S	4	64
52	2-乙酰基呋喃	1506	ND	甜香, 焦糖香	MS, RI, odor, S	2	2
53	5-甲基糠醛	1576	964	甜香, 焦糖香	MS, RI, odor, S	2	2
54	2-乙酰甲基呋喃	1617	1030	甜香, 焦糖香	MS, RI, odor, S	2	2

续表1

序号	香气化合物	RI		香气	定性方法	FD	
		DB-FFAP	HP-5			QXBJ-Y1	QXBJ-A1
55	2-呋喃甲酸乙酯	1 619	ND	花香	MS, RI, odor, S	2	2
56	糠醇	1 654	867	甜香, 焦糖香	MS, RI, odor, S	2	2
57	$\gamma$ -戊内酯	1 617	ND	花香	MS, RI, odor, S	2	2
58	$\gamma$ -丁内酯	1 639	915	甜香, 焦糖香	MS, RI, odor, S	16	32
59	$\gamma$ -壬内酯	2 035	1 350	花香	MS, RI, odor, S	64	64
60	二甲基三硫	1 388	ND	洋葱味	MS, RI, odor, S	2 048	1 024
61	愈创木酚	1 834	1 102	辛味	MS, RI, odor, S	32	64
62	4-甲基愈创木酚	1 956	1 187	烟熏味	MS, RI, odor, S	16	32
63	苯酚	2 018	1 008	药味	MS, RI, odor, S	8	16
64	4-乙基愈创木酚	2 028	1 268	丁香味, 烟熏味	MS, RI, odor, S	8	16
65	4-甲基苯酚	2 078	1 090	烟熏味	MS, RI, odor, S	16	32
66	4-乙基苯酚	2 170	1 190	辛香, 眼熏香	MS, RI, odor, S	8	4
67	$\beta$ -大马酮	1 819	1 387	花香	MS, RI, odor, S	32	16
68	$\alpha$ -柏木烯	1 565	1 396	花香, 草本香	MS, RI, odor, S	ND	4
69	柏木脑	2 120	1 584	烘烤味	MS, RI, odor, S	ND	4

注: 定性方法: MS. 质谱检测; S. 标准品鉴定; odor. 香气特征鉴定。ND. 未解吸出该化合物。

由表1可知, 陈酒中香气化合物的整体强度大于新酒。陈酒中共计10种风味物质的FD不小于256, 包括为辛酸乙酯、异戊酸乙酯、二甲基三硫、1,1-二乙氧基乙烷、香草醛、3-甲基丁醛等; 新酒中FD不小于256的化合物共7种, 包括二甲基三硫、辛酸乙酯、乙酸乙酯、1,1-二乙氧基乙烷、丁酸乙酯等。这些化合物对形成清香型白酒陈酒和新酒的风味特征具有重要影响。

从清香型白酒中共鉴定出19种呈水果香、花香、甜香等愉悦香气的酯类化合物, 陈酒中所有酯类的FD均大于新酒, 酯类化合物主要来自于微生物的产酯生化反应, 另有一部分酯类来自于蒸馏或陈酿过程中的有机酯化反应<sup>[21]</sup>。通过对比发现新酒中大多数醇类物质的香气强度与陈酒相当, 其中新酒中正丙醇的FD值大于陈酒, 乙醇的香气强度也大于陈酒, 而陈酒中 $\beta$ -苯乙醇的强度比新酒高, 整体上新酒的醇香香气强度大于陈酒, 醇类化合物主要通过原料中糖类物质在有氧条件下产生, 或通过酵母等微生物通过还原相应的醛类化合物而形成<sup>[22]</sup>。清香型白酒中FD值较大的酸类物质主要为乙酸(醋)、丁酸(奶酪)和戊酸, 在陈酒中酸类物质的FD值均大于新酒, 酸类物质对清香型白酒的口感提升具有重要作用; 此外发现呈烟熏气味的愈创木酚、4-甲基愈创木酚和呈丁香气味的4-乙基愈创木酚、乙醛(青草)、香草醛、2,3-丁二酮、3-羟基-2-丁酮、1,1-二乙氧基乙烷、糠醛在陈酒中香气强度高于新酒; 二甲基三硫在新酒和陈酒中均有较高的FD值, 尤其在新酒中FD值达到2 048, 在陈酒中为1 024。

### 2.3 定量分析与OAV

通过AEDA可以鉴定出对清香型白酒有香气贡献的化合物, 计算OAV可以进一步确认它们对酒体的贡献度。本研究通过建立标准曲线, 对清香型白酒陈酒中

54种FD不小于4的风味物质进行定量分析。各化合物对应的标准曲线及方法学参数如表2所示, 每个化合物的方法学参数均满足定量要求。从陈酒和新酒中分别鉴定出43种和40种重要的化合物(OAV $\geq 1$ )。

表2 清香型白酒中54种风味物质定量结果  
Table 2 Results of qualitative analysis of 54 flavor substances in young and aged qingxiangxing baijiu

序号	风味物质	内标	斜率	截距	$R^2$	阈值/ ( $\mu\text{g/L}$ )	含量		OAV	
							新酒	陈酒	新酒	陈酒
1	1,1-二乙氧基乙烷*	IS2	0.8724	-0.1521	0.9975	2 000 <sup>[23]</sup>	154.29 $\pm$ 2.46	323.20 $\pm$ 16.58	121	166
2	乙醛乙酯	IS2	0.5717	0.1592	0.9997	32 600 <sup>[23]</sup>	783.26 $\pm$ 53.85	651.11 $\pm$ 44.42	24	20
3	乙醛*	IS2	0.1851	-0.0616	0.9991	25 000 <sup>[24]</sup>	167.51 $\pm$ 22.36	299.89 $\pm$ 9.86	7	12
4	3-甲基丁醇	IS1	1.0816	-0.0415	0.9998	70 000 <sup>[25]</sup>	826.67 $\pm$ 34.26	701.95 $\pm$ 54.49	12	10
5	乙酸	IS3	0.2917	-0.1088	0.9999	200 000 <sup>[26]</sup>	327.66 $\pm$ 16.53	523.61 $\pm$ 30.25	2	3
6	乳酸乙酯	IS3	0.4514	0.2272	0.9999	250 000 <sup>[27]</sup>	419.66 $\pm$ 8.16	323.07 $\pm$ 21.62	2	1
7	正丙醇	IS1	0.9012	-0.0650	0.9998	314 000 <sup>[28]</sup>	486.88 $\pm$ 43.48	384.93 $\pm$ 17.66	2	1
8	异丁醇	IS1	1.0503	-0.0653	0.9999	200 000 <sup>[29]</sup>	338.55 $\pm$ 25.64	283.45 $\pm$ 20.65	2	1
9	二甲基三硫	IS4	88.5890	-1.5589	0.9935	0.36 <sup>[2]</sup>	165.9 $\pm$ 22.7	142.7 $\pm$ 8.9	461	396
10	辛酸乙酯	IS5	4.4047	-0.1047	0.9991	12.9 <sup>[3]</sup>	3 417.7 $\pm$ 248.2	4 645.9 $\pm$ 276.3	265	360
11	3-羟基-2-丁酮*	IS4	0.0440	0.0023	0.9994	259 <sup>[30]</sup>	5 748.9 $\pm$ 185.3	34 509.9 $\pm$ 1 689.6	22	133
12	1-辛烯-3-醇	IS4	0.4447	-0.0248	0.9998	6.12 <sup>[31]</sup>	91.8 $\pm$ 9.6	311.6 $\pm$ 4.7	15	51
13	异戊酸乙酯*	IS5	0.1987	0.0021	0.9999	15 <sup>[32]</sup>	71.3 $\pm$ 9.2	747.4 $\pm$ 43.6	5	50
14	异丁酸乙酯*	IS5	0.0044	-0.0006	0.9994	57.5 <sup>[33]</sup>	736.7 $\pm$ 35.8	2 719.9 $\pm$ 125.4	13	47
15	2-甲基丁酸乙酯	IS5	0.0962	0.0007	0.9999	8 <sup>[34]</sup>	168.0 $\pm$ 10.4	327.7 $\pm$ 13.5	21	41
16	3-甲基丁醇	IS4	0.3289	0.1572	0.9993	178 <sup>[35]</sup>	5 219.2 $\pm$ 335.4	6 589.1 $\pm$ 445.2	29	37
17	$\gamma$ -丁内酯*	IS5	0.0390	0.0032	0.9982	35 <sup>[36]</sup>	354.1 $\pm$ 24.7	901.3 $\pm$ 33.4	10	26
18	苯乙醛	IS4	16.8951	0.0471	0.9998	25 <sup>[37]</sup>	657.2 $\pm$ 46.8	1 774.9 $\pm$ 66.5	16	22
19	愈创木酚	IS4	1.9014	0.0085	0.9997	9.5 <sup>[38]</sup>	44.8 $\pm$ 5.6	146.8 $\pm$ 5.7	5	15
20	己酸乙酯*	IS5	0.8577	0.0424	0.9996	200 <sup>[39]</sup>	1 771.9 $\pm$ 87.8	2 818.4 $\pm$ 128.5	9	14
21	2,3-丁二酮*	IS4	0.0573	-0.0024	0.9999	100 <sup>[40]</sup>	150.9 $\pm$ 11.3	564.7 $\pm$ 49.8	3	14
22	香草醛*	IS4	1.5393	0.0082	0.9999	26 <sup>[41]</sup>	183.4 $\pm$ 13.5	327.8 $\pm$ 20.6	7	13
23	己醛*	IS4	2.4662	0.0208	0.9999	25.5 <sup>[42]</sup>	197.6 $\pm$ 14.2	314.6 $\pm$ 22.5	8	12
24	乙酸异戊酯	IS5	0.1803	0.0061	0.9997	500 <sup>[43]</sup>	8 171.7 $\pm$ 383.3	5 466.6 $\pm$ 338.2	16	11
25	糠醇*	IS4	8.3327	-8.2734	0.9993	3 000 <sup>[44]</sup>	3 900.2 $\pm$ 243.1	32 666.7 $\pm$ 2 531.5	1	11
26	丁酸乙酯	IS5	0.0520	0.0063	0.9999	140 <sup>[45]</sup>	1 047.4 $\pm$ 184.4	1 505.9 $\pm$ 99.3	7	11
27	$\gamma$ -壬内酯*	IS5	3.8057	0.0683	0.9999	11.2 <sup>[46]</sup>	35.9 $\pm$ 8.6	102.7 $\pm$ 8.6	3	9
28	$\beta$ -大马酮	IS4	0.3134	0.0011	0.9993	2.5 <sup>[47]</sup>	8.0 $\pm$ 1.4	13.0 $\pm$ 1.2	3	5
29	癸酸乙酯	IS5	0.2328	-0.0674	0.9955	1 120 <sup>[48]</sup>	4 132.6 $\pm$ 211.5	4 305.2 $\pm$ 266.1	4	4
30	异戊醛*	IS4	3.5247	0.1191	0.9999	1 050 <sup>[49]</sup>	1 163.4 $\pm$ 105.4	2 872.6 $\pm$ 180.1	1	3
31	4-甲基愈创木酚	IS4	1.9628	0.1024	0.9968	315 <sup>[50]</sup>	564.8 $\pm$ 26.5	723.7 $\pm$ 19.6	2	2
32	苯甲醚*	IS4	15.0911	-0.3864	0.9999	990 <sup>[51]</sup>	182.6 $\pm$ 14.6	823.7 $\pm$ 51.9	<1	2
33	4-乙基愈创木酚	IS4	4.1091	0.0270	0.9998	123 <sup>[52]</sup>	150.7 $\pm$ 18.6	220.5 $\pm$ 8.2	1	2
34	$\beta$ -苯乙醇*	IS4	0.0204	0.9973	0.9995	28 900 <sup>[53]</sup>	26 105.2 $\pm$ 1 563.5	45 608.1 $\pm$ 2 649.2	1	2
35	正辛醛	IS4	1.1286	-0.0063	0.9999	40 <sup>[54]</sup>	45.9 $\pm$ 6.6	60.1 $\pm$ 2.4	1	2
36	2-戊基呋喃*	IS4	0.6846	0.0053	0.9992	14.5 <sup>[55]</sup>	57.2 $\pm$ 6.8	21.8 $\pm$ 2.3	4	2
37	异丁酸	IS4	4.6476	-0.0864	0.9999	1 580 <sup>[56]</sup>	1 951.3 $\pm$ 109.2	2 280.5 $\pm$ 143.6	1	1
38	戊酸	IS4	15.1906	0.0422	0.9999	389 <sup>[57]</sup>	368.1 $\pm$ 36.6	553.3 $\pm$ 34.8	1	1
39	丁酸*	IS4	4.3568	-0.1820	0.9999	964 <sup>[58]</sup>	525.1 $\pm$ 124.1	1 365.1 $\pm$ 55.6	1	1
40	乙酸异丁酯	IS5	0.0415	-0.0001	0.9999	922 <sup>[59]</sup>	2 022.1 $\pm$ 77.3	1 110.8 $\pm$ 47.1	2	1
41	月桂酸乙酯	IS5	0.0734	-0.0187	0.9982	640 <sup>[60]</sup>	1 002.7 $\pm$ 83.6	667.8 $\pm$ 75.8	2	1
42	丙酸	IS4	2.3820	-0.2247	0.9999	18 100 <sup>[61]</sup>	8 546.4 $\pm$ 443.5	10 022.2 $\pm$ 232.1	<1	1
43	丙酸乙酯	IS5	0.0293	-0.0005	0.9998	19 000 <sup>[62]</sup>	7 173.2 $\pm$ 236.4	11 158.1 $\pm$ 369.4	<1	1
44	戊酸乙酯	IS5	0.3068	-0.0101	0.9999	900 <sup>[63]</sup>	166.6 $\pm$ 21.3	219.2 $\pm$ 9.1	<1	<1
45	苯甲酸乙酯	IS5	0.0247	0.0062	0.9921	1 430 <sup>[64]</sup>	22.4 $\pm$ 2.4	189.3 $\pm$ 6.9	<1	<1
46	苯乙醛乙酯	IS5	1.2688	-0.0084	0.9999	407 <sup>[65]</sup>	60.9 $\pm$ 6.9	115.6 $\pm$ 5.6	<1	<1
47	苯丙酸乙酯	IS5	0.5967	-0.0084	0.9990	125 <sup>[66]</sup>	46.5 $\pm$ 4.8	44.3 $\pm$ 4.8	<1	<1
48	正己醇	IS4	0.0345	-0.0008	0.9998	4 000 <sup>[67]</sup>	1 034.2 $\pm$ 188.2	1 562.1 $\pm$ 107.2	<1	<1
49	己酸	IS4	8.1055	-0.1417	0.9999	2 520 <sup>[68]</sup>	435.7 $\pm$ 24.4	1 021.3 $\pm$ 45.2	<1	<1
50	苯酚	IS4	2.2495	0.0236	0.9996	18 900 <sup>[69]</sup>	44.6 $\pm$ 8.6	113.8 $\pm$ 7.9	<1	<1
51	4-甲基苯酚	IS4	2.1668	0.0094	0.9997	147 <sup>[70]</sup>	27.6 $\pm$ 6.3	29.5 $\pm$ 1.4	<1	<1
52	4-乙基苯酚	IS4	4.2504	0.0072	0.9999	600 <sup>[71]</sup>	71.1 $\pm$ 25.9	166.6 $\pm$ 7.1	<1	<1
53	$\alpha$ -柏木烯	IS4	2.2626	-0.1008	0.9988	18 170 <sup>[72]</sup>	0.6 $\pm$ 0.2	3.1 $\pm$ 1.4	<1	<1
54	柏木脑	IS4	1.2633	-0.0007	0.9998	21 396 <sup>[73]</sup>	0.5 $\pm$ 0.2	2.0 $\pm$ 1.3	<1	<1

注: 序号1~8单位为mg/L, 序号9~54单位为 $\mu\text{g/L}$ ; a. 本实验采用46%乙醇溶液测得的阈值, 单位为 $\mu\text{g/L}$ ; \*. 本实验中陈酒与新酒中重要的差异性风味物质( $P \leq 0.05$ )。

从表2可知,大多数FD值高的香气化合物也具有较高的OAV,说明AEDA技术可以识别清香型白酒中的香气活性化合物,而结合OAV计算的定量分析可以进一步补充和验证AEDA的结果。清香型白酒陈酒中有20种化合物的OAV高于新酒,包括丁酸乙酯、1,1-二乙氧基乙烷、异戊酸乙酯、异丁酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、己酸乙酯、1-辛烯-3-醇、3-甲基丁醛、香草醛、乙醛、糠醛、己醛、苯乙醛、3-羟基-2-丁酮、2,3-丁二酮、 $\gamma$ -壬内酯、 $\gamma$ -丁内酯、乙酸、异戊酸、愈创木酚;新酒中有8种化合物的OAV高于陈酒,主要为乙酸异戊酯、乙酸乙酯、二甲基三硫、3-甲基丁醇、正丙醇、异丁醇、月桂酸乙酯、2-戊基呋喃,这些是造成清香型白酒陈酒与新酒风味特征差异的主要原因。

### 2.4 香气重组实验

将清香型白酒陈酒和新酒中OAV不小于1(表2)的香气物质分别进行香气重组实验,以确认AEDA和OAV对重要香气风味物质的识别准确度。由感官评价小组对清香型白酒新酒和陈酒样品与各自的重组模型进行对比分析,对8个香味属性的香气强度分别进行打分,绘制风味轮廓图,结果如图2所示。重组模型与各自的原始样品在8种香气属性上均显示出微小的差异( $P>0.05$ ),表明本实验对清香型白酒新酒和陈酒的主要香气化合物获得了成功表征。

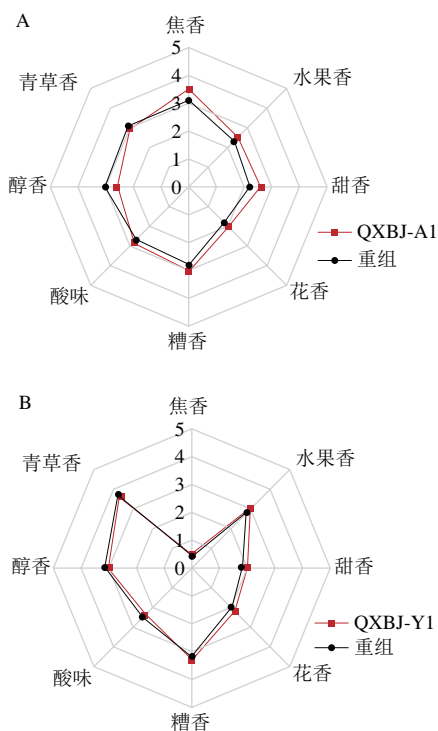


图2 清香型白酒陈酒(A)和新酒(B)重组实验  
Fig. 2 Flavor profiles of aged (A) and young (B) baijiu in aroma recombination experiments

### 2.5 香气化合物的热图分析

为了进一步探索清香型白酒新酒和陈酒中风味物质的差异,对54种风味物质进行热图分析,结果如图3所示。

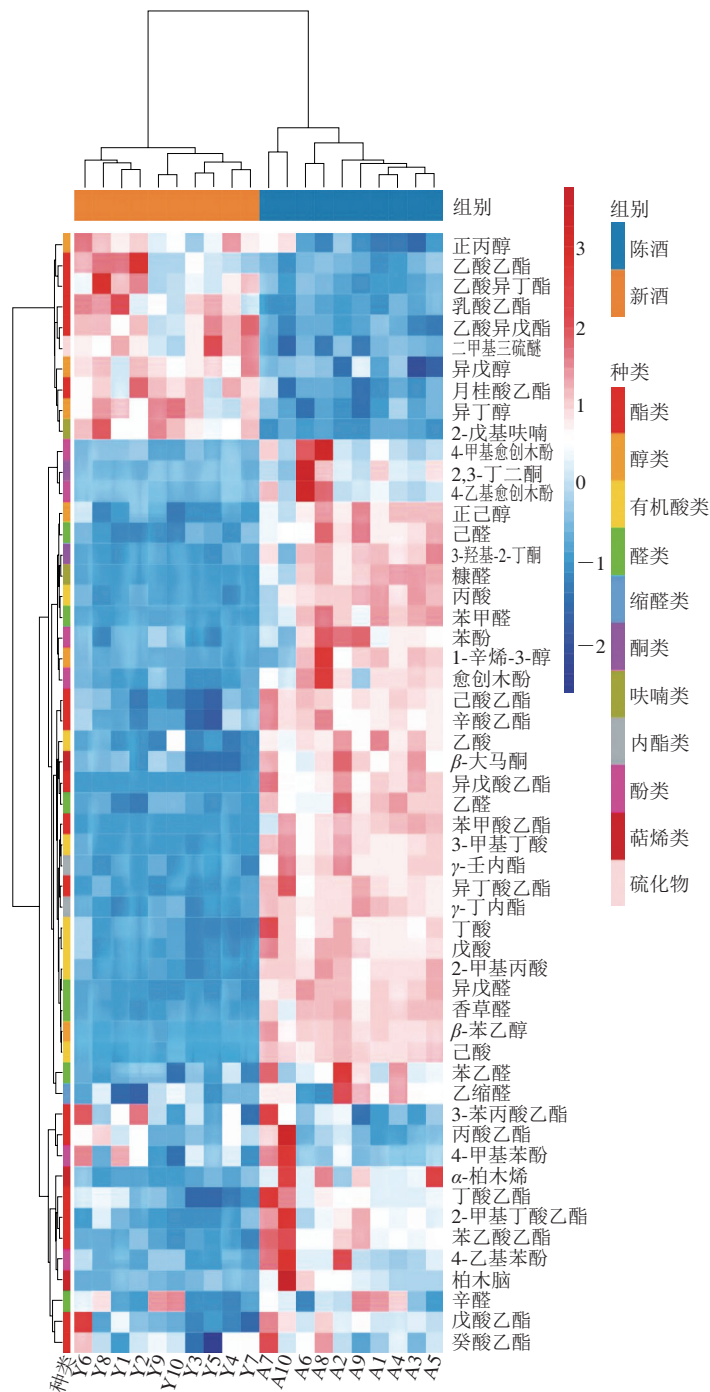


图3 清香型白酒新酒和陈酒含量热图  
Fig. 3 Heatmap of differential flavor substances between young and aged qingxiangxing baijiu

由图3可知,新酒和陈酒中风味物质在含量上存在较大的差异,两者间重要的差异性风味物质( $P\leq 0.05$ )主



要包括 $\gamma$ -丁内酯、异戊酸乙酯、 $\gamma$ -壬内酯、异丁酸乙酯、异戊酸、1,1-二乙氧基乙烷、 $\beta$ -苯乙醇、2-戊基呋喃、乙醛、丁酸、己酸乙酯、苯甲醛、糠醛、香草醛、己醛、3-羟基-2-丁酮、2,3-丁二酮等。整体上,陈酒中的微量风味物质更为丰富,其中大部分酯类、有机酸、醛酮类在陈酒中高于新酒,而大部分醇类,如正丙醇、异丁醇、异戊醇则在新酒中更高。此外,清香型白酒主要的风味物质乙酸乙酯在新酒中更高,呋喃类、内酯类物质则在陈酒中更高,因此清香型白酒新酒的醇香、酯香更强,而陈酒中焦香明显高于新酒,这与感官评价结果相吻合。

### 3 结论

通过感官分析与定量描述,明确了清香型白酒新酒和陈酒的风味与感官特征差异,陈酒中焦香、甜香和酸味强度高于新酒,而新酒中青草味、水果香、糟香和醇味强度高于陈酒;通过提取、分离、鉴定样品中的挥发性物质,并采用CAEDA和OAV法明确了新酒和陈酒的重要香气物质及差异,随后根据定量结果分别配制新酒和陈酒样品的模拟液,它们在8个感官属性上分别与原始样品获得了重组;新酒中重要的香气物质主要为二甲基三硫醚、辛酸乙酯、1,1-二乙氧基乙烷、3-甲基丁醛、乙酸乙酯、3-羟基-2-丁酮、2-甲基丁酸乙酯、乙酸异戊酯、苯乙醛、1-辛烯-3-醇、异丁酸乙酯、3-甲基丁醇、 $\gamma$ -丁内酯等共40种;陈酒中重要的香气物质主要为二甲基三硫醚、辛酸乙酯、1,1-二乙氧基乙烷、3-羟基-2-丁酮、1-辛烯-3-醇、异戊酸乙酯、异丁酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、3-甲基丁醛、 $\gamma$ -丁内酯、苯乙醛、乙酸乙酯、愈创木酚、己酸乙酯、2,3-丁二酮、香草醛、己醛、乙醛、乙酸异戊酯、糠醛、丁酸乙酯、3-甲基丁醇等共43种;最后通过热图对清香型白酒新酒和陈酒中差异性重要香气物质( $P \leq 0.05$ )进行综合分析,主要为 $\gamma$ -丁内酯、异戊酸乙酯、 $\gamma$ -壬内酯、异丁酸乙酯、异戊酸、1,1-二乙氧基乙烷、 $\beta$ -苯乙醇、2-戊基呋喃、乙醛、丁酸、己酸乙酯、苯甲醛、糠醛、香草醛、己醛、3-羟基-2-丁酮、2,3-丁二酮等。整体来说,清香型白酒新酒和陈酒中香气物质种类差异不明显,但是在含量上存在较大的差异,陈酒中微量的香气物质更为丰富,大部分酯类、有机酸、醛酮类在陈酒中高于新酒,而大部分醇类,如正丙醇、异丁醇、异戊醇则在新酒中更高,香气物质含量差异对感官特征具有重要影响。本实验通过探讨清香型白酒陈酿后感官特征与香气物质的变化,为清香型白酒的贮存老熟提供参考。

### 参考文献:

- [1] 孙细珍,杜佳炜,黄盼,等.现代工艺和传统工艺酿造小曲白酒感官表征及风味成分分析[J].食品科学,2021,42(6):282-290. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20191129-297.
- [2] 王忠彦,尹昌树.白酒色谱骨架成分的含量及比例关系对香型和质量的影响[J].酿酒科技,2000(6):93-96. DOI:10.13746/j.njkj.2000.06.039.
- [3] 王杨,何红,马格丽.白酒陈味及超高压老熟技术研究[J].酿酒科技,2009(11):94-96. DOI:10.13746/j.njkj.2009.11.033.
- [4] 王瑞明,来安贵,信春晖.白酒勾兑技术[M].北京:化学工业出版社,2015.
- [5] FAN W L, XU Y, YU A. Influence of oak chips geographical origin, toast level, dosage and aging time on volatile compounds of apple cider[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2006, 112(30): 255-263. DOI:10.1002/j.2050-0416.2006.tb00721.x.
- [6] 孙细珍,熊亚青,唐娟,等.液液微萃取结合气相色谱-串联质谱测定饮料酒中挥发性酚类化合物[J].食品与发酵工业,2022,48(3):257-265. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.028176.
- [7] 张默雷,王晓闻.顶空固相微萃取与液液萃取法竹青露酒中挥发性物质成分的比较[J].食品研究与开发,2019,40(7):156-162. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2019.07.026.
- [8] 宫俐莉,李安军,孙金沅,等.溶剂辅助风味蒸法与顶空-固相微萃取法结合分析酒酒酯中挥发性风味成分[J].食品与发酵工业,2016,42(9):169-177. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201609030.
- [9] SANDRA M, PILAR R, TERESA G. Advancement in analytical techniques for the extraction of grape and wine volatile compounds[J]. Food Research International, 2020, 137: 109712. DOI:10.1016/j.foodres.2020.109712.
- [10] 杜静怡,朱婷婷,黄明泉,等.清香型志都五谷酒关键香气成分分析[J].食品科学,2021,42(2):185-192. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200107-084.
- [11] 乔敏莎,赵树欣,梁慧珍,等.固相微萃取-GC-MS定量检测白酒中两种异嗅物质[J].食品科学,2015,36(16):224-227. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201516042.
- [12] WANG X L, ZHU L, SONG X B, et al. Characterization of terpenoids and norisoprenoids from base and retail Qingke baijiu by GC  $\times$  GC-TOFMS and multivariate statistical analysis[J]. Food Science and Human Wellness, 2012, 12(1): 192-199. DOI:10.1016/j.fshw.2002.07.009.
- [13] 任宏彬,魏瑞霞,张燕飞,等.汾酒在贮存过程中酒体陈酿行为的研究[J].食品安全质量检测学报,2015(7):2680-2687. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2015.07.053.
- [14] 李晓,杜艳红,聂建光,等.清香型白酒贮存过程中主要微量成分变化规律的研究[J].酿酒科技,2022(6):58-61. DOI:10.13746/j.njkj.2022088.
- [15] 秦丹,何菲,冯声宝,等.不同贮存时间青稞酒挥发性香气成分分析[J].食品科学,2021,42(16):99-107. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200310-162.
- [16] 孙细珍,左可成,唐娟,等.基于气相色谱-嗅闻-质谱技术结合化学计量法分析小曲清香型白酒酯类风味成分[J].食品与发酵工业,2021,47(16):263-270. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.026683.
- [17] SUN X Z, QIAN Q Q, XIONG Y Q. Characterization of the key aroma compounds in aged Chinese *Xiaoqu* baijiu by means of the sensomics approach[J]. Food Chemistry, 2022, 384: 132452. DOI:10.1016/J.FOODCHEM.2022.132452.
- [18] NGUYEN H, CAMPIE M, JACKSON W R, et al. Effect of oxidative deterioration on flavour and aroma components of lemon oil[J]. Food Chemistry, 2008, 112(2): 388-393. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.05.090.

- [19] MARSILI R T, LASKONIS C R. Evaluation of sequential-SBSE and TF-SPME extraction techniques prior to GC-TOFMS for the analysis of flavor volatiles in beer[J]. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, 2019, 77(2): 1-6. DOI:10.1080/03610470.2019.1590070.
- [20] CZERNY M, CHRISTLBAUER M, FISCHER A, et al. Re-investigation on odour thresholds of key food aroma compounds and development of an aroma language based on odour qualities of defined aqueous odorant solutions[J]. *European Food Research and Technology*, 2008, 228(2): 265-273. DOI:10.1007/s00217-008-0931-x.
- [21] FAN W L, QIAN M. C. Characterization of aroma compounds of Chinese “Wuliangye” and “Jiannanchun” liquors by aroma extract dilution analysis[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(7): 2695-2704. DOI:10.1021/jf052635t.
- [22] FAN W L, SHEN H Y, XU Y. Quantification of volatile compounds in Chinese soy sauce aroma type liquor by stir bar sorptive extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2011, 91(7): 1187-1198. DOI:10.1002/jsfa.4294.
- [23] GAO W J, FAN W L, XU Y. 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(25): 5796-5804. DOI:10.1021/jf501214c.
- [24] TAN Y X, 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. DOI:10.1897/03-312.
- [25] FAN S S, TANG K, XU Y, et al. Characterization of the potent odorants in Tibetan Qingke Jiu by sensory analysis, aroma extract dilution analysis, quantitative analysis and odor activity values[J]. *Food Research International*, 2020, 137: 109349. DOI:10.1016/j.foodres.2020.109349.
- [26] VANVAN GEMERT L J. Compilations of odour threshold values in air, water and other media[M]. 2nd ed. Oliemans Punter and Partners, 2011.
- [27] 王露露. 酱香型白酒中呈“盐菜味”异嗅味关键香气化合物解析[D]. 无锡: 江南大学, 2020. DOI:10.27169/d.cnki.gwqgu.2020.000127.
- [28] FAN H Y, FAN W L, 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. DOI:10.1021/jf506238f.
- [29] CHEN S, WANG C C, QIAN M C, et al. Characterization of the key aroma compounds in aged Chinese rice wine by comparative aroma extract dilution analysis, quantitative measurements, aroma recombination, and omission studies[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(17): 4876-4884. DOI:10.1021/acs.jafc.9b01420.