

馥郁香型基酒陈酿过程中理化指标 及挥发性成分变化分析

Analysis of physical and chemical indicators and volatile composition
changes during aging of Fuyuxiangxing crude Baijiu

陆梦思¹ 余 佶^{1,2} 余 冰³ 梁超宇^{1,3} 姚茂君^{1,2}

LU Mengsi¹ YU Ji^{1,2} YU Bing³ LIANG Chaoyu^{1,3} YAO Maojun^{1,2}

(1. 吉首大学化学化工学院, 湖南 吉首 416000; 2. 湘西自治州馥郁香型白酒酿造与

品质控制重点实验室, 湖南 吉首 416000; 3. 酒鬼酒股份有限公司, 湖南 吉首 416000)

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou, Hunan 416000, China;

2. Xiangxi Autonomous Prefecture Key Laboratory of Fuyuxiangxing Baijiu Brewing and Quality Control, Jishou University, Jishou, Hunan 416000, China; 3. Jiugui Liquor Co., Ltd., Jishou, Hunan 416000, China)

摘要:目的: 优化馥郁香型基酒陈酿技术, 提升基酒品质。

方法:通过检测分析新酒和陈酿 1, 3, 5, 8, 10 年的馥郁香型基酒的 pH、电导率、黏度和总酸总酯等理化指标, 利用 GC 和 GC-MS 对 6 个酒样的主要挥发性风味成分进行定性分析, 并采用外标法对其中的 26 种挥发性风味成分进行定量分析。**结果:**随着陈酿时间的增加, 电导率升高、黏度升高、总酸含量升高、总酯含量降低; 在 6 个馥郁香型基酒中定量 26 种挥发性风味成分, 其中酯类 8 种, 醇类 8 种, 酸类 5 种, 醛酮类 5 种, 酯类物质含量先上升后下降, 醇类物质含量呈缓慢下降趋势, 酸类和醛类物质含量增加; 主成分分析和偏最小二乘判别分析均能较好地地区分不同陈酿时间馥郁香型基酒。**结论:**适当的陈酿时间可以提升基酒的品质。

关键词: 馥郁香型白酒; 基酒; 陈酿; 理化指标; 风味成分

Abstract: Objective: This study aimed to optimize the aging technology of Fuyuxiangxing crude Baijiu and improve its quality.

Methods: Testing and analyzing the new wine and the Fuyuxiangxing crude Baijiu aged for 1, 3, 5, 8 and 10 years allowed for the analysis of the physicochemical indexes such as pH, conductivity, viscosity, total acid and total ester.

Additionally, the primary volatile flavor components of the six samples were qualitatively assessed using GC and GC-MS, and 26 volatile flavor components of the samples were quantitatively assessed using the external standard method. **Results:** With the increase of aging time, the conductivity increased, the viscosity increased, the total acid content increased and the total ester content decreased; 26 volatile flavor components were quantified in the 6 Fuyuxiangxing crude Baijiu, including 8 esters, 8 alcohols, 5 acids and 5 aldehydes and ketones, with the contents of esters increasing and then decreasing, the contents of alcohols showing a slow decreasing trend, and the contents of acids and aldehydes increasing. Both the principal component analysis (PCA) and the partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) could better distinguish Fuyuxiangxing crude Baijiu with different aging time. **Conclusion:** The preliminary study reveals the changing rules of physicochemical properties and flavor substances during the aging process of Fuyuxiangxing crude Baijiu, and the appropriate aging time can improve the quality of crude Baijiu, which can provide a reference for the optimization of the aging technology of Fuyuxiangxing crude Baijiu.

Keywords: Fuyuxiangxing Baijiu; crude Baijiu; aging; physicochemical indicators; flavor composition

基金项目: 湘西州技术攻关“揭榜挂帅”项目(编号: 2022JBGS0002); 湘西州科学计划项目(编号: 州财教指[2021]34 号); 吉首大学研究生校级科研项目(编号: Jdy22060)

作者简介: 陆梦思, 女, 吉首大学在读硕士研究生。

通信作者: 姚茂君(1968—), 男, 吉首大学教授, 硕士。

E-mail: yaomaojun@126.com

收稿日期: 2024-02-22 **改回日期:** 2024-04-29

馥郁香型白酒是以粮谷为原料, 采用小曲和大曲为糖化发酵剂, 经泥窖固态发酵、清蒸混入、陈酿、勾调而成的, 不直接或间接添加食用酒精及非自身发酵产生的呈色呈香呈味物质, 具有前浓、中清、后酱独特风格的白酒^[1]。新酿制的白酒需要放在容器中贮存一段时间后,

酒体变得柔和醇正,口味协调,此过程称为白酒的陈酿(也称老熟或陈化)^[2]。曹敬华等^[3]通过测定白云边酒陈酿过程中的理化指标,探讨白酒陈酿过程的机理,结果表明,随着白酒陈酿时间的增加,酒精度、折光率、pH 值、粒径逐渐降低,密度和黏度逐渐增加;粒径从贮存期 0~9 年的 1 000 nm 级别降至 12~30 年的 100 nm 级别,Zeta 电位在陈酿 3 年和 5 年最高,其余年份白酒差距不大。Xu 等^[4]通过气相色谱对中国白酒陈酿过程中香气成分进行了定性定量分析,共检测出 21 种主要香气成分,其中酯类 6 种、酸类 5 种、醇类 7 种、醛类 3 种。Zhao 等^[5]通过 GC-MS 和 GC-O 对古井贡酒的挥发性成分进行检测,共鉴定出 60 种香气化合物。胥佳等^[6]对不同贮存年份的五粮浓香型白酒挥发性风味物质进行检测分析,共鉴定出 79 种风味物质,其中酯类 34 种、酸类 8 种、醇类 18 种、醛酮类 9 种、缩醛类 7 种、其他类 3 种。Niu 等^[7]研究了不同年份茅台白酒香气成分的差异,结果表明,随着白酒陈酿时间的增加,其成分指标呈现一定的规律性变化。陈同强等^[8]对比市售酒鬼酒商品年份酒中 pH、电导率、18 种挥发性成分差异,结果表明,随着年份的增加,pH、总酯逐渐减小,电导率、总酸增加。市售馥郁香型白酒商品酒是由基酒组合、勾调而成,因此,基酒质量在很大程度上决定了成品酒的品质,馥郁香型基酒以粮谷为原料,采用小曲和大曲为糖化发酵剂,经泥窖固态发酵、清蒸混入,固态蒸馏而得到的未经勾调的白酒。

目前,对于不同陈酿时间馥郁香型基酒理化指标和风味成分差异变化情况的系统研究相对缺乏。研究拟以不同陈酿时间馥郁香型基酒为研究对象,探究其陈酿过程中的理化指标如 pH、电导率、风味成分等随陈酿时间的变化规律,以期对馥郁香型基酒陈酿技术优化和基酒品质提升提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料与药品

新酒和陈酿 1,3,5,8,10 年的馥郁香型基酒:优级酒,酒精度为 58.6%~74.1% Vol,贮存在不锈钢罐中,酒鬼酒股份有限公司;

丙酮:色谱纯,国药集团化学试剂有限公司;

乙醇:色谱纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;

浓硫酸、氢氧化钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

邻苯二甲酸氢钾、无水碳酸钠:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

白酒混标(乙醛、乙酸乙酯、乙缩醛、双乙酰、正丙醇、仲丁醇、异丁醇、丙酸乙酯、正丁醇、乙酸、异戊醇、丁酸乙酯、丙酸、乳酸乙酯、戊酸乙酯、糠醛、丁酸、己酸乙酯、正戊酸、庚酸乙酯、己酸、 β -苯乙醇)、单标(甲醇、正己醇、甲

酸乙酯、正己醛):色谱纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 仪器和设备

气相色谱—质谱联用仪:Agilent 7980A-5975C 型,美国安捷伦公司;

气相色谱仪:Agilent 7980 型,美国安捷伦公司;

自动电位滴定仪:907 Titrando 型,配备 801 Stirrer,瑞士万通公司;

电导率仪:856 Conductivity Module 型,瑞士万通公司;

分析天平:ME204 型,瑞士梅特勒—托利多公司。

1.3 方法

1.3.1 理化指标测定

(1) pH:采用自动电位滴定仪测定,更换 pH 电极(6.0259.100 型,瑞士万通公司)。取 25 mL 酒样倒入 50 mL 烧杯中,在软件控制界面方法中选择 pH 测量,在搅拌状态下测定各样品的 pH,显示读数是程序换算温度为 25 °C 时的 pH。

(2) 电导率:采用电导率仪测定。取 25 mL 酒样倒入 50 mL 烧杯中,在软件控制界面方法中选择电导率测量,在搅拌状态下测定各样品的电导率,显示读数是程序换算温度为 20 °C 时的电导率。

(3) 黏度:采用乌氏黏度计测定。准确移取 10.00 mL 酒样于乌氏黏度计中,25 °C 恒温水浴 10 min。平行测定 3 次,记录每次酒样通过毛细管所需的时间,两次测量时间的差值应小于 0.3 s,以保证结果的精确性。按式(1)计算液体的黏度^[3]。

$$\eta = K\rho t, \quad (1)$$

式中:

η ——待测液黏度, mPa·s;

K ——黏度计常数, 0.01 cm²;

ρ ——待测液密度, g/cm³;

t ——液体流动时间, s。

(4) 总酸总酯:按 GB/T 10345—2022《白酒分析方法》中的自动电位滴定法执行,滴定终点由等电点确定。

1.3.2 风味成分测定

(1) GC-MS 色谱条件:DB-WAX 122-7032 型弹性石英毛细管柱,30 m×250 μ m×0.25 μ m;载气为高纯氦气(99.999%),柱前压为 46.7 kPa,柱内载气流量为 1 mL/min。升温程序参考王金龙等^[9]的条件稍作修改:35 °C 保持 0 min,以 3 °C/min 升至 65 °C 保持 0 min,然后以 5 °C/min 升至 100 °C,再以 10 °C/min 升至 200 °C 保持 5 min。进样口温度 200 °C;分流进样,分流比为 40:1。质谱条件为 EI 电子源,离子源温度 230 °C,四极杆温度 150 °C,电子能量 70 eV,扫描方式为全扫描,质量扫描范围 30~350 amu。

(2) GC 条件: CP Wax 57 CB, 50 m × 250 μm × 0.25 μm; 35 °C 保持 5 min, 以 4 °C/min 升至 100 °C 保持 0 min, 然后以 12 °C/min 升至 124 °C 保持 0 min, 再以 14 °C/min 升至 200 °C 保持 5 min; 分流进样, 分流比为 40 : 1。

(3) 定性和定量方法: 通过检测物质的质谱图与 NIST 11.L 谱库中的标准谱图对比进行初步定性(匹配度 > 80%), 然后通过与标准化化合物的色谱保留时间对照来确定各挥发性风味成分; 通过无水乙醇(色谱纯)稀释白酒混标/单标准溶液得到标准。以上物质均在冰箱中 4 °C 保存备用。采用外标法建立标准曲线对酒样中挥发性风味成分进行定量分析。

1.3.3 数据处理 所有试验均设 3 次平行, 结果取平均值 ± 标准差。数据采用 Microsoft Office Excel 2019 进行处理整理, 为消除不同陈酿时间基酒酒精度对检测结果的影响, 按式(2)对酒精度进行标准化处理, 将其统一为 60% Vol。绘图采用 Origin Pro 2021 软件绘制; SIMCA 14.1 软件进行主成分分析(principal component analysis, PCA)、偏最小二乘判别分析(partial least squares discrimination analysis, PLS-DA)和计算变量投影重要性(variable importance in projection, VIP); 统计分析使用 SPSS 27.0 进行处理。

$$A = \frac{D}{C} \times 60, \quad (2)$$

式中:

A——各项指标分析值;

D——各项检测值;

C——相应酒样陈酿时间酒精度, % Vol;

60——统一酒精度, % Vol。

2 结果分析

2.1 不同陈酿时间馥郁香型基酒理化性质分析

2.1.1 pH 由图 1 可知, 贮存过程中馥郁香型基酒的 pH 逐渐减小, 表明贮存过程中酒体中的酸类物质含量逐渐增加, 与陈同强等^[8]研究酒鬼酒成品酒 pH 变化情况相一致。

2.1.2 总酸总酯 由图 2 可知, 馥郁香型基酒的总酸含量随着陈酿时间的延长而增加, 由新酒总酸含量 0.62 g/L 增加到贮存 10 年的 1.81 g/L; 总酯含量随着陈酿时间的延长而减少, 由新酒总酯含量 4.34 g/L 下降到贮存 10 年的 2.94 g/L, 其中新酒到陈酿 1 年时含量减少得最大, 达 0.59 g/L, 说明陈酿初期以酯类水解反应为主导, 随着时间的增加, 酒体中的醇、醛、酸、酯逐渐达到平衡, 酯类物质的含量变化变小。这一现象与其他香型白酒陈酿过程中“酸增酯减”规律一致^[10-11]。

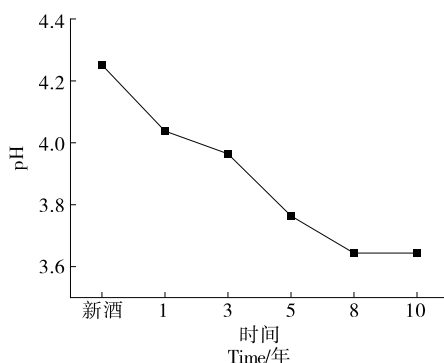


图 1 不同陈酿时间馥郁香型基酒 pH 变化

Figure 1 Changes in pH of Fufuxiangxing crude Baijiu with different aging times

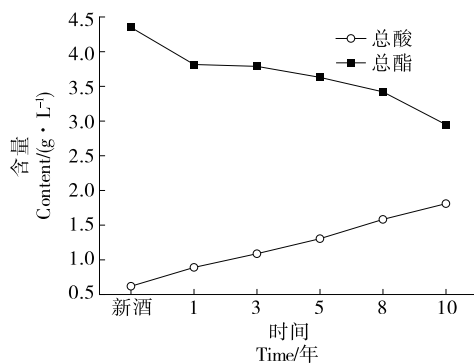


图 2 不同陈酿时间馥郁香型基酒总酸总酯变化

Figure 2 Variation of total acid and total esters of Fufuxiangxing crude Baijiu with different aging times

2.1.3 不同陈酿时间馥郁香型基酒电导率变化规律 由图 3 可以看出, 随着陈酿时间的增加, 电导率呈逐步上升趋势, 两者存在正相关, 由新酒的 10.68 μS/cm 上升至贮存 10 年的 39.7 μS/cm。这是因为在贮存过程中, 容器中的金属离子缓慢迁移溶解至酒体中, 且随着贮存时间的增加, 酒体中的总酸含量增加, 从而提高了酒体的电导率^[12]。

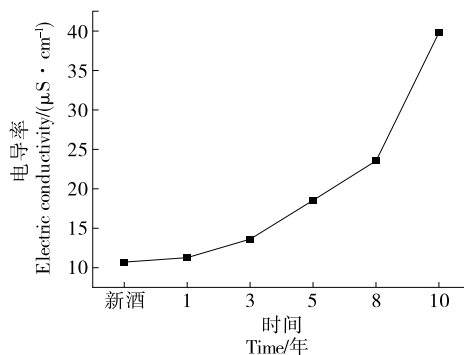


图 3 不同陈酿时间馥郁香型基酒电导率变化

Figure 3 Variation of conductivity for different aging times of Fufuxiangxing crude Baijiu

2.1.4 不同陈酿时间馥郁香型基酒黏度变化规律 黏度是表征氢键缔合强度的重要因素^[13-14],可以通过黏度的变化考察体系中总氢键缔合强度的变化行为。由图 4 可知,酒样的黏度随着贮存时间的延长而增大,由新酒的 2.15 mPa·s 上升至贮存 10 年的 3.66 mPa·s,说明酒样贮存过程中总氢键缔合强度逐渐增强。在这种氢键的作用下,乙醇分子之间和水分子之间会形成不同于它们各自内部结构的新的缔合结构,乔华等^[13]研究发现,当乙醇体积分数达到 50%~60%时,乙醇分子和水分子之间缔合结构的缔合强度最强。

2.2 不同陈酿时间馥郁香型基酒挥发性风味成分及含量差异分析

采用直接进样结合气相色谱和气相色谱—质谱法对

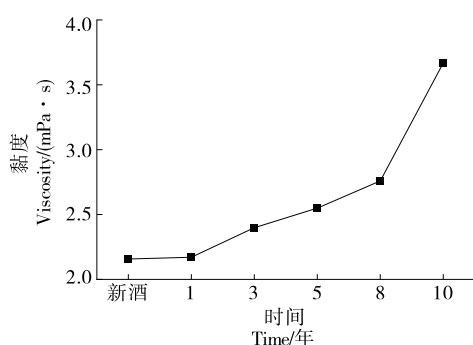


图 4 不同陈酿时间馥郁香型基酒黏度变化

Figure 4 Changes in viscosity of Fuyuxiangxing crude Baijiu with different aging times

不同陈酿时间馥郁香型基酒的主体挥发性风味成分进行定性定量分析,不同陈酿时间馥郁香型基酒 GC-MS 总离子色谱图如图 5 所示。由图 5 可知,各风味成分的分离效果较好。将不同陈酿时间馥郁香型基酒中所检出物质按酯类、醇类、酸类、醛酮类进行分类,结果见表 1。由表 1 可知,通过 GC 和 GC-MS 对不同陈酿时间馥郁香型基酒酒样进行定性定量分析,共检出 26 种风味物质,其中酯类 8 种,醇类 8 种,酸类 5 种,醛酮类 5 种,且不同陈酿时间馥郁香型基酒中的风味物质含量存在一定的差异。

2.2.1 风味结构特征分析 依据表 1 定量结果,将各类物质的含量除以总含量可得各类物质的相对含量,不同陈酿时间馥郁香型基酒四大类物质相对含量如图 6 所示。

由图 6 可知,不同陈酿时间馥郁香型基酒中的风味成分以酯类为主,约占挥发性风味成分的 52.54% 以上,基酒随着陈酿时间的增加出现了“酸增酯减”的现象,酯类化合物由新酒中的 63.08% 下降到 10 年的 52.54%,下降了 11.88%;酸类化合物由新酒中的 8.72% 上升到 10 年的 21.36%,增加了 12.64%;基酒中醛类化合物相对含量随陈酿时间的增加先增加后降低,醇类化合物相对含量降低,新酒和 1 年基酒中的醇类化合物分别为 19.30% 和 18.53%,醛类化合物分别为 8.34% 和 13.59%,醇类化合物在酒体挥发性风味成分中所占的比例下降了 0.77%,而醛类化合物增加了 5.25%。在陈酿过程中,酯类化合物相对含量减少,酸类化合物增加,醇类化合物减少,醛酮类化合物增加。

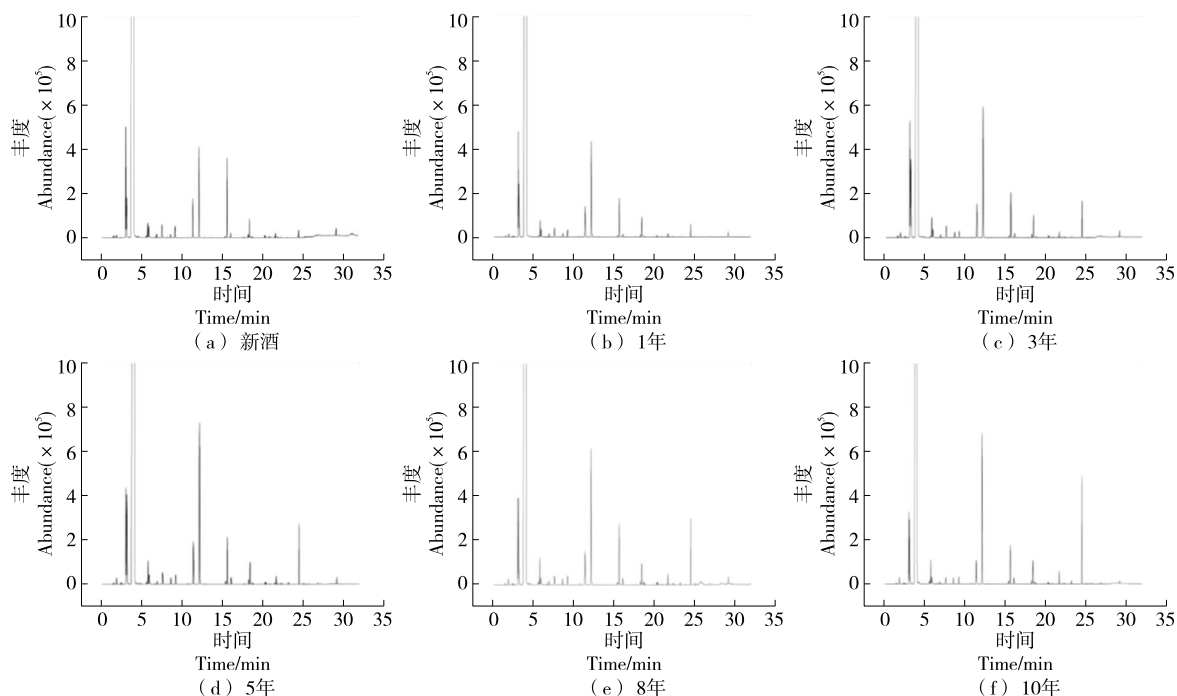


图 5 不同陈酿时间馥郁香型基酒风味成分总离子色谱图

Figure 5 Total ion chromatograms of flavor components of Fuyuxiangxing crude Baijiu with different aging times

表 1 不同陈酿时间馥郁香型基酒 26 种挥发性风味成分定量测定结果[†]

Table 1 Quantitative determination results of the main volatile aroma components of Fuyuxiangxing crude Baijiu of different years

类别	风味物质	定性方式	新酒	1 年	3 年	5 年	8 年	10 年
酯类	甲酸乙酯	GC	14.99±0.02 ^f	40.59±0.18 ^b	39.21±0.20 ^d	66.53±0.34 ^a	24.87±0.21 ^e	39.70±0.14 ^c
	乙酸乙酯	GC-MS	2 026.24±2.32 ^a	1 891.75±3.06 ^b	1 849.04±2.55 ^c	1 613.53±1.68 ^d	1 528.17±3.42 ^e	1 465.48±3.19 ^f
	丙酸乙酯	GC-MS	1.94±0.06 ^d	3.66±0.14 ^d	6.88±3.03 ^c	11.75±1.03 ^b	19.13±0.23 ^a	18.21±0.77 ^a
	丁酸乙酯	GC-MS	139.42±1.35 ^f	147.42±1.88 ^e	196.32±1.96 ^d	212.02±1.51 ^c	275.88±3.57 ^b	290.23±2.22 ^a
	戊酸乙酯	GC-MS	27.19±0.45 ^d	29.02±1.13 ^d	41.77±2.06 ^c	46.98±0.21 ^b	47.76±0.60 ^b	61.72±1.20 ^a
	己酸乙酯	GC-MS	871.01±2.14 ^f	900.77±3.88 ^e	1 215.04±1.82 ^d	1 506.41±2.51 ^b	1 432.36±2.67 ^c	1 922.61±2.39 ^a
	庚酸乙酯	GC-MS	0.39±0.06 ^f	3.82±1.89 ^e	9.57±1.00 ^d	16.30±0.98 ^b	13.07±0.50 ^c	19.92±0.40 ^a
	乳酸乙酯	GC-MS	1 751.38±2.07 ^a	945.83±1.94 ^e	1 022.63±2.76 ^d	1 023.99±1.45 ^d	1 523.95±3.21 ^b	1 176.68±3.43 ^c
醇类	甲醇	GC	83.91±0.02 ^f	89.57±0.33 ^d	86.91±0.38 ^e	102.98±0.31 ^c	115.64±0.37 ^b	129.57±0.81 ^a
	仲丁醇	GC-MS	23.91±0.97 ^d	18.11±0.50 ^e	20.89±1.31 ^{de}	28.59±2.06 ^c	47.18±1.63 ^b	62.61±3.86 ^a
	正丙醇	GC-MS	369.17±5.77 ^a	278.48±1.61 ^d	261.73±1.53 ^e	307.82±1.29 ^b	244.53±1.25 ^f	294.14±3.45 ^c
	异丁醇	GC-MS	333.77±1.76 ^a	286.84±1.44 ^c	302.48±4.23 ^b	282.67±0.37 ^c	245.35±1.76 ^d	240.16±4.88 ^e
	正丁醇	GC-MS	221.10±0.89 ^a	141.53±1.90 ^e	122.24±2.04 ^f	171.96±0.46 ^d	184.22±2.99 ^c	190.12±3.41 ^b
	异戊醇	GC-MS	513.17±2.58 ^b	402.69±2.88 ^f	443.75±3.46 ^d	517.93±2.06 ^a	470.85±1.76 ^c	411.48±2.54 ^e
	β-苯乙醇	GC-MS	1.90±0.03 ^f	3.64±0.03 ^e	5.47±0.10 ^d	7.39±0.03 ^c	9.72±0.01 ^b	14.62±0.03 ^a
	正己醇	GC	81.72±0.03 ^c	39.47±0.25 ^f	52.38±0.38 ^e	78.22±0.36 ^d	84.46±0.20 ^b	99.10±0.31 ^a
酸类	乙酸	GC-MS	573.20±4.71 ^e	565.28±1.01 ^f	687.86±0.72 ^d	651.15±1.97 ^c	702.02±1.63 ^b	957.97±2.58 ^a
	丙酸	GC-MS	3.02±0.39 ^e	2.89±0.04 ^e	5.67±0.07 ^d	6.75±0.33 ^c	9.97±0.28 ^b	14.08±0.31 ^a
	丁酸	GC-MS	43.14±0.21 ^e	36.69±1.50 ^f	54.26±2.58 ^d	73.11±2.18 ^c	106.47±0.96 ^b	154.57±0.94 ^a
	戊酸	GC-MS	3.13±0.04 ^f	4.41±0.71 ^e	9.49±0.57 ^d	15.43±0.61 ^c	19.56±0.59 ^b	35.76±0.99 ^a
	己酸	GC-MS	45.49±1.19 ^f	81.71±1.97 ^e	221.32±0.91 ^d	370.30±1.74 ^c	461.90±1.26 ^b	867.51±4.05 ^a
醛酮类	乙醛	GC	107.23±0.67 ^f	210.11±0.42 ^e	235.13±1.15 ^c	349.20±1.38 ^b	231.88±0.75 ^d	362.36±1.09 ^a
	乙缩醛	GC-MS	413.80±1.20 ^f	714.59±0.46 ^c	747.19±1.42 ^b	878.15±2.85 ^a	661.66±1.91 ^d	645.27±2.31 ^e
	糠醛	GC-MS	6.79±0.12 ^c	4.93±0.60 ^d	4.89±0.23 ^d	6.58±0.09 ^c	25.50±0.52 ^a	24.32±0.43 ^b
	正己醛	GC-MS	1.14±0.04 ^f	1.50±0.02 ^e	1.75±0.02 ^c	1.69±0.02 ^d	2.16±0.03 ^b	2.75±0.03 ^a
	双乙酰	GC-MS	2.65±1.12 ^a	2.57±0.51 ^a	2.54±1.09 ^a	1.44±0.03 ^a	1.40±0.11 ^a	4.23±3.70 ^a

[†] 字母不同表示不同陈酿时间含量存在显著性差异($P<0.05$)。

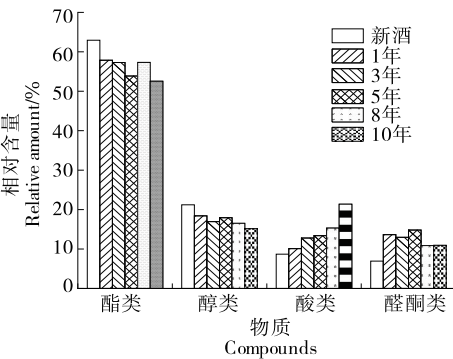


图 6 不同陈酿时间馥郁香型基酒四大类物质相对含量

Figure 6 Relative contents of four major groups of substances in different aging times of Fuyuxiangxing crude Baijiu

2.2.2 酯类化合物 酯类化合物是白酒中含量最高的挥发性风味物质,赋予了白酒丰富的风味特征,使得白酒具有独特的风味^[15]。由表 1 可知,乙酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯是馥郁香型基酒中含量最高的 3 种酯类。乙酸乙酯、乳酸乙酯是清香型白酒的主要风味成分^[16-18],己酸乙酯被认为是浓香型白酒的关键风味物质^[17-18]。乙酸乙酯含量随着陈酿时间的增加而减小,由新酒的 2 026.24 mg/L 下降到 10 年的 1 465.48 mg/L;乳酸乙酯含量随着陈酿时间的增加而下降,新酒至 1 年的乳酸乙酯含量下降最大,由 1 751.11 mg/L 下降至 945.83 mg/L。3~10 年的含量缓慢增加;丁酸乙酯含量在陈酿过程中缓慢增加。在长时间陈酿过程中,大部分酯类物质呈明显的下降趋势。随着陈酿时间的延长,金属离子逐渐溶入白酒中,导致白酒的介电常数增加,介电常数的增加进一步

促进了酯类物质的水解反应,从而降低了其含量^[19]。

2.2.3 酸类化合物 挥发性酸类物质既是白酒的呈香物质,同时也是呈味物质,酸性物质可以有效降低白酒的辛辣味和苦味,对白酒口感具有非常重要的作用^[20]。这种化合物的含量在白酒陈酿过程中会随着时间的推移而发生显著变化。由表 1 可知,乙酸和己酸是馥郁香型基酒的主要酸性物质,随着陈酿时间的延长,酸类物质含量增加。其中,己酸含量上升显著,由新酒的 45.49 mg/L 增加到 10 年的 867.51 mg/L,增长了 18.07 倍,乙酸含量由新酒的 573.2 mg/L 增加到 10 年的 957.97 mg/L,增加了 67.12%。在陈酿过程中,醇类和醛类物质会发生氧化反应,醇可以氧化成醛,醛继续氧化成酸,导致产生更多的酸类物质。同时,酯类物质也会发生水解反应,进而产生酸类物质。这些反应的进行对白酒的口感、风味以及整体质量均具有深远的影响^[21]。

2.2.4 醇类化合物 醇类物质是白酒的重要组成部分,是酯化反应的重要前体物质,也是白酒独特风味的来源之一^[14]。醇类化合物对于白酒的香气和口感具有调和作用,有助于增强白酒的余味和甜度^[22]。这些醇类物质主要通过酵母和其他微生物通过氨基酸降解代谢途径以及糖代谢合成途径进行合成^[23]。由表 1 可知,醇类化合物整体呈下降趋势,其中,正丙醇、异丁醇、正丁醇和异戊醇含量减少,分别由新酒的 369.17, 333.77, 221.10, 513.17 mg/L 下降至 10 年的 294.14, 240.16, 190.12, 411.48 mg/L;仲丁醇含量缓慢增加,由新酒的 23.91 mg/L 增加至 10 年的 62.61 mg/L。由图 6 可知,醇类化合物在陈酿过程中在酒体中的相对含量下降,这可能与醇类化合物的氧化、低沸点的醇类化合物挥发、醇醛缩合反应、水和醇类化合物的缔合有关^[24]。

2.2.5 醛类化合物 醛类化合物是白酒中的呈香物质^[6],乙醛和乙缩醛是白酒中重要的芳香化合物^[25],由表 1 可知,随着陈酿时间的增加,醛类物质含量增加,乙醛含量由新酒的 107.23 mg/L 增加到 1 年的 210.11 mg/L,增长了 95.9%,可能是陈酿过程中酒体中的乙醇被氧化为乙醛导致乙醛含量增加;乙缩醛含量由新酒的 413.80 mg/L 增加到 1 年的 714.59 mg/L,增加了 73.9%,随着陈酿时间的增加,乙醇的氧化、乙醇和乙醛发生醇醛缩合反应等,从而导致乙缩醛含量变化^[14,24]。馥郁香型基酒醛类化合物的变化趋势与代金凤等^[26]研究的浓香型白酒醛类化合物的变化趋势一致。

2.3 不同陈酿时间馥郁香型基酒 PCA 和 PLS-DA 分析

2.3.1 PCA 分析 采用 SIMCA 14.0 软件对 6 个不同陈酿时间的 26 种风味成分含量进行 PCA 分析,结果见图 7,提取的两个主成分累计贡献率为 83.6%,其中第一主成分和第二主成分的贡献率分别为 65.4% 和 18.2%;

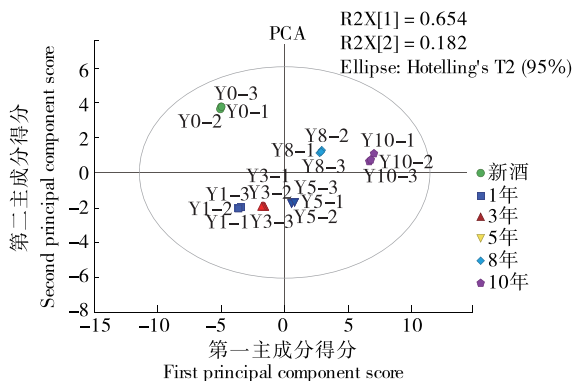


图 7 不同陈酿时间馥郁香型基酒 PCA 得分图

Figure 7 Plot of PCA scores for different aging times of Fuyuxiangxing crude Baijiu

在 PCA 模型中,6 种不同陈酿时间馥郁香型基酒的区分度良好,其中模型对自变量拟合指数 $R^2_X(\text{cum}) = 0.989$,模型预测指数 $Q^2(\text{cum}) = 0.971$,说明模型对 6 种不同陈酿时间馥郁香型基酒的预测能力为 97.1%,结果表明该模型稳定可靠。所有的风味成分数据,经 Hotelling's t^2 方法检验在 95% 置信区间,无异常数值。因此,所有数据可用于后续的 PLS-DA,以寻求不同陈酿时间馥郁香型基酒的差异风味成分。

2.3.2 PLS-DA 分析 利用 PLS-DA 分析风味物质含量以区分不同陈酿时间馥郁香型基酒之间的差异,结果见图 8,得分图显示 PLS-DA 可以区分 6 个不同陈酿时间馥郁香型基酒样品。模型拟合结果显示自变量拟合指数 ($R^2_X = 0.998$)、因变量拟合指数 ($R^2_Y = 0.994$) 和模型拟合指数 ($Q^2 = 0.978$) 均高于 0.5,表明模型拟合较好。200 次置换检验如图 8(b) 所示。由图 8(b) 可知, $R^2 = (0, 0.193)$, $Q^2 = (0, -0.702)$, Q^2 回归线与纵轴的相交点小于 0,说明模型不存在过拟合,验证了模型的有效性。通过变量投影重要性 (VIP) 值分析可以揭示各变量对样品分离的贡献程度,6 个不同陈酿时间馥郁香型基酒的 VIP 值见图 8(c),通常以 $VIP > 1$ 为筛选标准,26 种风味成分中,异戊醇 (VIP 为 1.66)、正丙醇 (VIP 为 1.48)、正丁醇 (VIP 为 1.42)、甲酸乙酯 (VIP 为 1.35)、双乙酰 (VIP 为 1.23)、异丁醇 (VIP 为 1.21)、乳酸乙酯 (VIP 为 1.17)、乙缩醛 (VIP 为 1.14)、乙酸 (VIP 为 1.09) 的大于 1,可认为这 9 种风味成分是不同的陈酿时间馥郁香型基酒中的关键差异化合物。

3 结论

馥郁香型基酒不同陈酿时间 pH 值、总酸含量随着陈酿时间的增加而减小,电导率、黏度、总酸含量随着陈酿时间的增加而升高。馥郁香型新基酒和不同陈酿时间基酒中风味成分种类无明显差异,但含量存在较大差异。随着陈酿时间的增加,基酒中丙酸乙酯、乙缩醛、己酸、

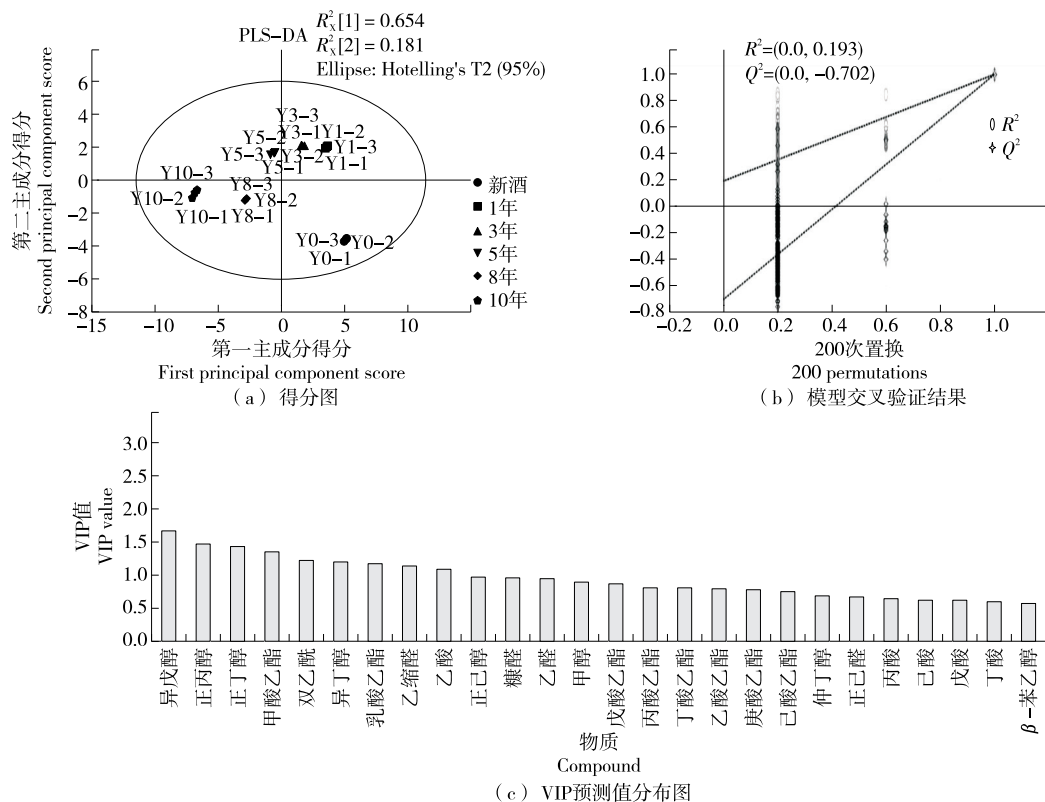


图8 不同陈酿时间馥郁香型基酒风味化合物 PLS-DA 分析

Figure 8 PLS-DA analysis of flavor compounds in different aging times of Fuyuxiangxing crude Baijiu

β -苯乙醇等含量增加, 乳酸乙酯、乙酸乙酯、异丁醇、正丁醇、异戊醇等含量减少。建立 PCA 模型并采用 PLS-DA 分析表明模型对不同陈酿时间馥郁香型基酒有良好的区分度。

通过检测理化指标及 GC 和 GC-MS 技术, 对不同陈酿时间馥郁香型基酒进行有效的分类和鉴定, 揭示了馥郁香型基酒陈酿过程中理化特性和风味物质变化规律。馥郁香型基酒陈酿过程中, 发生酯化、水解、氧化等反应, 基酒中醇、醛、酸和酯等风味物质的含量变化的内在机制还需进一步研究。

参考文献

- [1] 全国白酒标准化技术委员会. 白酒质量要求 第 11 部分: 馥郁香型白酒: GB/T 10781.11—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021: 3-5.
China National Committee for Standardization. Quality requirements for liquor, Part 11: Fuyuxiangxing Baijiu: GB/T 10781.11—2021[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021: 3-5.
- [2] 解成玉, 朱金玉, 李玉英. 白酒老熟技术及机理研究进展[J]. 酿酒科技, 2016(11): 95-96, 99.
XIE C Y, ZHU J Y, LI Y Y. Study of liquor aging technology and aging mechanism[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2016 (11): 95-96, 99.

- [3] 曹敬华, 张明春, 朱正军, 等. 白云边酒陈酿过程理化指标变化规律探讨[J]. 中国酿造, 2017, 36(7): 67-70.
CAO J H, ZHANG M C, ZHU Z J, et al. Variation regularity of physicochemical indexes of Baiyunbian Baijiu during aging process [J]. China Brewing, 2017, 36(7): 67-70.
- [4] XU M L, YU Y, RAMASWAMY H S, et al. Characterization of Chinese liquor aroma components during aging process and liquor age discrimination using gas chromatography combined with multivariable statistics[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 39671.
- [5] ZHAO D R, SHI D M, SUN J Y, et al. Characterization of key aroma compounds in Gujinggong Chinese Baijiu by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, and sensory evaluation [J]. Food Research International, 2018, 105: 616-627.
- [6] 胥佳, 何朝玖, 马浩, 等. 不同贮存年份的五粮浓香型白酒挥发性风味物质对比分析[J]. 食品与发酵科技, 2023, 59(3): 23-29.
XU J, HE C J, MA H, et al. Preliminary analysis of volatile flavor substances in Wuliang strong fragrant Baijiu of different storage years[J]. Food and Fermentation Technology, 2023, 59(3): 23-29.
- [7] 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, 2016, 31(8): 938-944.

- [8] 陈同强, 李灿, 王亮亮, 等. 不同酒龄馥郁香型白酒成分指标变化规律研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(6): 1 635-1 638.
- CHEN T Q, LI C, WANG L L, et al. Change rules of ingredients of the heavy-flavor liquors with different ages[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(6): 1 635-1 638.
- [9] 王金龙, 程平言, 陆伦维, 等. 基于 DB-WAXUI 色谱柱气相色谱法检测 5 种香型白酒中 45 种挥发性风味物质[J]. 中国酿造, 2023, 42(4): 238-243.
- WANG J L, CHENG P Y, LU L W, et al. Detection of 45 volatile flavor compounds in 5 flavor types Baijiu by GC based on DB-WAX UI column[J]. China Brewing, 2023, 42(4): 238-243.
- [10] 凌与听. 不同陈酿时间浓香型皖北名酒挥发性风味特征解析[D]. 无锡: 江南大学, 2022: 17-18.
- LING Y T. Analysis of flavor characteristics in volatile compounds of strong-aroma type Baijiu from Wanbei region with different aging times[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022: 17-18.
- [11] 何利, 廖永红, 陈波, 等. 不同酒瓶贮存酱香型白酒的酒体风味变化[J]. 酿酒科技, 2021(4): 61-64.
- HE L, LIAO Y H, CHEN B, et al. Influence of different bottles on the flavor change of Jiangxiang Baijiu[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2021(4): 61-64.
- [12] 卢中明, 杜礼泉, 范昌明, 等. 不同陈酿方式对酒体主要金属元素含量及电导率变化规律的研究[J]. 酿酒, 2021, 48(4): 44-46.
- LU Z M, DU L Q, FAN C M, et al. Study on the variation of metal content and electrical conductivity in base wine with different aging methods[J]. Liquor Making, 2021, 48(4): 44-46.
- [13] 乔华, 马燕红, 赵振午, 等. 基于黏度研究清香型白酒中乙醇—水缔合行为[J]. 食品科学, 2011, 32(15): 14-19.
- QIAO H, MA Y H, ZHAO Z W, et al. Investigation based on viscosity of the association behavior of ethanol and water in fen-flavor liquor[J]. Food Science, 2011, 32(15): 14-19.
- [14] 乔华. 白酒陈化机理的研究及应用[D]. 太原: 山西大学, 2013: 59-91.
- QIAO H. Maturation mechanism of Chinese distilled spirits and its application[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2013: 59-91.
- [15] XU Y Q, ZHAO J R, LIU X, et al. Flavor mystery of Chinese traditional fermented Baijiu: The great contribution of ester compounds[J]. Food Chemistry, 2022, 369: 130920.
- [16] 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.
- SUN X Z, XIONG Y Q, LIU J H, et al. Difference analysis of sensory characteristics and aroma compounds between young and aged Qingxiangxing Baijiu [J]. Food Science, 2023, 44(14): 266-273.
- [17] 徐志飞, 吴宇伉, 蒋瑜宏. 气相色谱质谱联用法测定白酒中 4 类风味物质[J]. 食品与机械, 2022, 38(11): 76-81, 124.
- XU Z F, WU Y K, JIANG Y H. Determination of four flavor substances in Baijiu by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food & Machinery, 2022, 38(11): 76-81, 124.
- [18] 范文来, 徐岩. 酒类风味化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2020: 168.
- FAN W L, XU Y. Flavor chemistry of alcoholic beverage[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2020: 168.
- [19] 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 Q, CHEN M B, DING Z A, et al. Changing patterns of volatile flavor components of miscellaneous-type Chinese liquor during storage[J]. Food Science, 2014, 35(24): 115-118.
- [20] WU Y S, HOU Y X, CHEN H, et al. "Key factor" for Baijiu quality: Research progress on acid substances in Baijiu[J]. Foods, 2022, 11(19): 2 959.
- [21] 陈彦和, 孙细珍, 熊亚青, 等. 清香型白酒陶坛贮藏过程中挥发性物质变化分析[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(17): 94-103.
- CHEN Y H, SUN X Z, XIONG Y Q, et al. Analysis of the changes of important aroma compounds in light-flavor Baijiu during pithos storage[J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(17): 94-103.
- [22] ZHANG W X, WU Z Y, ZHANG Q S, et al. Combination of newly developed high quality Fuqu with traditional Daqu for Luzhou-flavor liquor brewing [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2009, 25(10): 1 721-1 726.
- [23] JIANG J, LIU Y C, LI H H, et al. Modeling and regulation of higher alcohol production through the combined effects of the C/N ratio and microbial interaction[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(38): 10 694-10 701.
- [24] 任宏彬. 汾酒香气成分及陈酿行为的研究[D]. 太原: 山西大学, 2016: 38-43.
- REN H B. Research on Fenjiu aroma components and aging behaviors[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2016: 38-43.
- [25] FAN W L, XU Y, QIAN M. Current practice and future trends of aroma and flavor research in Chinese Baijiu[M]// Sex, smoke, and spirits: The role of chemistry. [S.l.]: American Chemical Society, 2019: 145-175.
- [26] 代金凤, 罗政, 文春平, 等. 不同贮藏环境对浓香型白酒品质的影响[J]. 中国酿造, 2019, 38(5): 23-26.
- DAI J F, LUO Z, WEN C P, et al. Effects of different storage environment on the quality of strong-flavor Baijiu [J]. China Brewing, 2019, 38(5): 23-26.