

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2024.80705

基于 HS-SPME-GC-MS 的不同生产月份 馥郁香型白酒酿造用大曲挥发性成分分析

谭笑¹ 余佶^{1,2} 雷鹏¹ 陈才^{1,3} 张庆华³

(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)

摘要: [目的] 探究不同生产月份的馥郁香型白酒酿造用大曲的挥发性香气成分的种类及其含量差异。[方法] 采用顶空固相微萃取—气相色谱质谱技术(HP-SPME-GC-MS)对7组不同生产月份的馥郁香型白酒酿造用大曲曲皮、火圈、曲心挥发性香气成分进行分析。[结果] 大曲共检测出挥发性香气成分97种, 醇类物质4种、酯类物质6种、芳香类物质9种、吡嗪类物质10种、烷烯类物质41种、醛酮类物质15种、杂环类物质8种、其他类物质4种。大曲火圈检出57种香气成分, 主要为芳香类、烷烯类化合物; 曲皮检出52种香气成分, 主要为芳香类、烷烯类和吡嗪类化合物; 曲心部位香气成分最少为49种, 主要为芳香类、烷烯类和吡嗪类化合物。[结论] 馥郁香型白酒酿造用大曲中火圈及曲皮是香味物质主要来源。

关键词: 顶空固相微萃取; 馥郁香型白酒; 大曲; 风味成分

Analysis of volatile component in Daqu used for brewing Fuyu flavor Baijiu from different production months based on HS-SPME-GC-MS

TAN Xiao¹ YU Ji^{1,2} LEI Peng¹ CHEN Cai^{1,3} ZHANG Qinghua³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou, Hunan 416000, China; 2. Xiangxi Autonomous Prefecture Key Laboratory of Fuyuxiang Xing Baijiu Brewing and Quality Control, Jishou, Hunan 416000, China; 3. Jiugui Liquor Co., Ltd., Jishou, Hunan 416000, China)

Abstract: [Objective] To investigate the types and content differences of volatile flavor compounds in Daqu, used for the production of Fuyu flavor Baijiu, from different production months. [Methods] Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) was used to analyze the volatile aroma components of Daqu used for brewing Fuyu flavor baijiu, which were released in seven different months. [Results] A total of 97 volatile aroma compounds were detected in Daqu, including 4 alcohols, 6 esters, 9 aromatics, 10 pyrazines, 41 alkenes and alkanes, 15 aldehydes and ketones, 8 heterocyclic compounds, and 4 other substances. The fire ring of Daqu detected 57 aroma compounds, mainly aromatic and alkenes/alkanes; the outer layer detected 52 aroma compounds, primarily aromatic, alkenes/alkanes, and pyrazines; the core detected the fewest, with 49 aroma compounds, mainly aromatic, alkenes/alkanes, and pyrazines. [Conclusion] The fire ring and outer layer of Daqu are the main sources of aromatic compounds in Fuyu flavor Baijiu.

Keywords: headspace solid phase microextraction; Fuyu flavor Baijiu; Daqu; flavor composition

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, 具有前浓、中清、后酱独特风格的白酒^[1]。馥郁香型白

酒风格形成与大曲紧密相关, 馥郁香型白酒酿造用大曲属中偏高温曲, 品温在 55~62 °C 保持 7 d 以上^[2-3]。目前国内外诸多学者对大曲的风味物质进行了探究。张春林

基金项目: 湘西州科学计划项目(编号: 州财教指[2021]34号); 湘西州技术攻关“揭榜挂帅”项目(编号: 2022JBGS0002); 吉首大学企业合作项目(编号: 2023431415000404)

通信作者: 张庆华(1986—), 男, 酒鬼酒股份有限公司助理工程师, 学士。E-mail: zhangqinghua1@cofco.com

收稿日期: 2024-05-20 **改回日期:** 2024-07-21

等^[4]使用顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用技术探究中高温大曲在发酵和贮存过程中风味物质的变化规律,共检测出46种挥发性物质。周健等^[5]使用顶空固相微萃取-气相色谱/质谱联用技术研究中高温大曲挥发性物质的种类及含量,确定了存在于大曲中的17种风味物质。明红梅等^[6]以中高温大曲为研究对象,运用固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术检测其挥发性香气成分,共有31种挥发性香气成分被鉴定。何佳欢^[7]以32个不同地区中温大曲为研究对象,运用顶空固相微萃取-气相色谱/质谱联用技术对其进行分析,确定了176种香气成分。冯方剑等^[8]以高温大曲为研究对象,采用顶空固相微萃取结合气相色谱方法检测其风味物质,共检测出44种主要风味物质。

目前,馥郁香型白酒酿造用大曲中香气成分差异变化情况的系统研究相对缺乏,研究拟以不同时间馥郁香型白酒酿造用大曲为研究对象,探究其香气成分的变化规律,以期为馥郁香型白酒酿造用大曲品质提升提供理论支持。

1 材料与方 法

1.1 原料

馥郁香型白酒酿造用大曲:取自酒鬼酒股份有限公司,生产月份分别为2023年10月、2023年11月、2023年12月、2024年1月、2024年2月、2024年3月、2024年4月,分别编号为样品1、样品2、样品3、样品4、样品5、样品6、样品7。

1.2 试剂

乙醇:色谱纯,上海麦克林生化科技有限公司;

丙酮:色谱纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.3 主要仪器与设备

气质联用仪:Agilent 7890A-5975C型,美国安捷伦公司;

固相微萃取装置:PC-420D型,美国Corning公司;

萃取头:50/30 μm CAR-PDMS型,美国Supelco公司。

1.4 样品预处理

大曲库房取不同月份生产的大曲切块后分别将曲皮、火圈和曲心分离后粉碎,每个曲块取样位置如图1所示。分别取2 g于20 mL样品瓶,将样品瓶放入75 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅内加热30 min。

预热固相微萃取仪器40 min,将固相微萃取头插入样品瓶,在75 $^{\circ}\text{C}$ 条件下吸附40 min,而后将吸附针手动插入气相色谱仪进样口。

1.5 仪器条件及分析方法

1.5.1 色谱条件 选用HP-5MS型弹性石英毛细管柱,30 m \times 250 μm \times 0.25 μm ;载气为高纯氦气(99.999%),柱

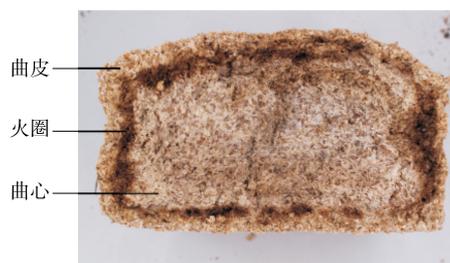


图1 大曲剖面结构图

Figure 1 Cross-sectional structural diagram of Daqu

前压48.7 kPa,柱内载气流量1 mL/min。升温程序:40 $^{\circ}\text{C}$ 维持5 min,以4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到210 $^{\circ}\text{C}$ 维持10 min,然后以30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至240 $^{\circ}\text{C}$ 维持2 min。进样口温度230 $^{\circ}\text{C}$;分流进样,分流比2:1。

1.5.2 质谱条件 EI离子源,离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$,电子能量70 eV,质量扫描范围50~550 amu。

1.5.3 定性方法 大曲各部位香气成分各色谱图峰所对应质谱图,通过与NIST11.L谱库进行比对来初步鉴定、定性。

1.5.4 定量方法 以各成分峰面积与色谱图总有效峰面积比值表示该香气成分相对含量,运用峰面积归一法进行相对定量分析。

2 结果与分析

2.1 不同月份大曲曲皮中香气成分种类与相对含量

2.1.1 总离子色谱图 不同生产月份大曲曲皮香气成分总离子色谱图如图2所示。

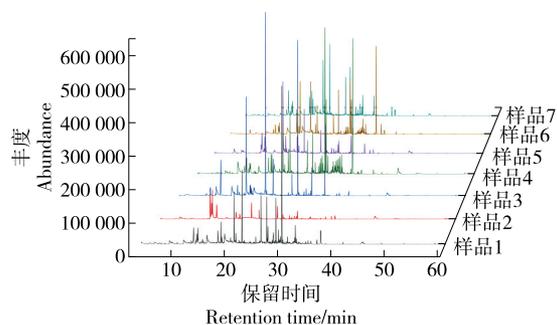


图2 不同月份的大曲曲皮香气成分的总离子色谱图

Figure 2 Total ion chromatogram of the aroma components of Daqu surface from different production months

2.1.2 香气成分种类及相对含量 大曲曲皮中醇类物质3种、酯类物质2种、芳香类物质7种、吡嗪类物质5种、烷烯类物质24种、醛酮类物质8种、杂环类物3种,所有成分共52种。具体物质如表1所示。

表 1 不同月份大曲曲皮香气成分的 GC-MS 分析结果[†]

Table 1 GC-MS analysis results of aroma components of Daqu surface from different production months

序号	香气成分	相对含量/%						
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7
1	α -松油醇	—	—	—	—	—	4.23	—
2	1-辛烯-3-醇	—	15.46	11.55	—	—	5.62	4.43
3	2-丁基-2,7-辛二烯-1-醇	5.23	—	—	—	—	—	—
4	草酸-6-乙基辛-3-基己酯	4.36	—	—	—	—	—	—
5	乙酸-3,7-二甲基辛酯	3.56	—	—	—	—	—	—
6	苯乙醇	4.65	7.56	17.61	—	—	12.04	5.17
7	3,4-二甲基苯甲醇	—	—	—	3.79	—	—	—
8	1,2,4-三乙苯	—	—	—	—	—	—	3.00
9	苯甲醛	9.16	—	—	15.09	—	7.01	8.97
10	苯乙醛	12.57	—	18.10	11.13	—	10.15	9.75
11	苯乙烯	—	—	—	—	—	—	7.88
12	4-(3-甲基-2-丁烯基)苯酚	3.71	—	—	—	—	—	—
13	2,6-二甲基吡嗪	11.05	—	—	—	6.44	—	6.21
14	2-乙基-6-甲基吡嗪	4.72	—	—	—	4.86	—	—
15	川芎嗪	4.65	12.71	5.73	4.37	6.65	4.74	3.50
16	2-乙基-5-甲基吡嗪	—	—	—	5.28	—	—	3.40
17	2,3,5-三甲基-6-乙基吡嗪	—	—	4.75	—	—	—	—
18	癸烷	—	—	3.52	—	6.02	—	2.91
19	十一烷	4.00	—	5.16	4.04	5.91	3.72	2.66
20	十二烷	3.56	8.59	4.26	3.96	5.07	3.43	2.32
21	十三烷	3.71	8.25	4.26	4.04	5.07	3.94	2.61
22	4-乙基癸烷	—	—	—	—	—	—	3.45
23	9-甲基十七烷	—	—	—	3.71	—	—	—
24	1-甲基-3-(1-甲基乙炔基)	—	—	—	—	—	3.50	—
25	3-甲基十三烷	3.42	—	—	—	4.86	—	2.46
26	1,3,5,5-四甲基-1,3-环己二烯	—	—	—	—	—	4.89	—
27	别罗勒烯	—	—	—	4.70	—	—	—
28	柠檬烯	—	—	—	4.70	—	—	3.94
29	5-乙基癸烷	—	—	—	4.95	—	—	—
30	十四烷	3.34	8.76	5.00	3.96	4.01	3.65	2.56
31	顺- β -金合欢烯	—	—	—	4.37	—	—	—
32	1,3-二异丙烯基-6-甲基环己烯	—	—	—	3.79	—	2.99	—
33	β -蒎品烯	—	—	—	—	—	—	—
34	1-十六烯	—	—	—	—	—	3.28	—
35	9-甲基十九烷	—	—	—	—	—	3.50	—
36	3-甲基十一烷	3.56	—	—	—	5.07	—	2.41
37	萹烯	—	—	4.01	—	—	—	—
38	2,3,4,5-四甲基三环[3.2.1.0 ^{2,7}]辛-3-烯	4.43	—	—	—	—	—	—
39	2-乙基-1-癸烯	—	—	—	—	—	—	2.56
40	3,7-二甲基癸烷	—	—	5.49	—	—	—	—

续表 1

序号	香气成分	相对含量/%						
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7
41	3-乙烯基环戊烯	—	—	—	—	—	—	2.81
42	壬醛	—	—	—	4.70	6.97	4.31	3.25
43	庚醛	4.87	—	—	—	—	8.39	—
44	癸醛	—	—	—	—	—	4.82	—
45	3-辛酮	—	12.20	—	—	9.29	—	—
46	环庚三烯酚酮	—	—	—	—	—	—	4.33
47	2-庚酮	—	—	—	—	13.31	—	—
48	甲基环戊烯醇酮	—	—	—	—	6.44	—	—
59	2-甲基-3-庚酮	—	—	—	—	—	—	5.22
50	2-正戊基呋喃	—	13.40	10.57	5.85	10.03	5.77	4.19
51	4,6-二甲基嘧啶	5.45	—	—	7.58	—	—	—
52	2-巯基-4-苯基噻唑	—	13.06	—	—	—	—	—

† “—”未检测出。

样品 1 曲皮中主要挥发性物质为芳香类、吡嗪类和烷烯类;样品 2 曲皮中主要香气物质为烷烯类和杂环类;样品 3、样品 4、样品 6 和样品 7 曲皮中芳香类和烷烯类的香气物质占比较多;样品 5 曲皮中烷烯类和杂环类的香气物质占比较大。大曲曲皮中主要类别的挥发性物质相对含量及数量如表 2 所示。

表 2 不同月份大曲曲皮中香气成分的相对含量和数量[†]

Table 2 Relative content and quantity of aroma components of different substances in Daqu surface from different production months

物质种类	样品 1		样品 2		样品 3		样品 4		样品 5		样品 6		样品 7	
	相对含量/%	数量												
醇类	5.23	1	15.46	1	11.55	1	—	—	—	—	9.85	2	4.43	1
芳香类	30.09	4	7.56	1	35.71	2	30.01	3	—	—	29.20	3	34.77	5
吡嗪类	22.42	3	12.71	1	10.48	2	9.65	2	17.95	3	4.74	1	13.11	3
烷烯类	26.02	7	25.60	3	31.70	4	42.22	13	36.01	7	32.90	9	30.69	11
醛酮类	4.87	1	12.20	1	—	—	4.70	1	36.01	4	17.52	3	12.80	3
杂环类	5.45	1	26.46	2	10.57	1	13.43	2	10.03	1	5.77	1	4.19	1

† “—”未检测出。

(1) 醇类物质:样品 2 的曲皮中醇类物质含量最多;样品 4 和样品 5 的曲皮中,未检测出挥发性醇类。检测出的醇类为 α -松油醇、1-辛烯-3 醇和 2-丁基-2,7-辛二烯-1-醇。

(2) 芳香类物质:样品 1~样品 7 曲皮中的芳香类物质含量变化趋势呈“W”型。样品 3 的曲皮中芳香类物质含量最多,达 35.71%,样品 7 的曲皮中芳香类物质数量最多,有 5 种;样品 5 的曲皮中未检测出芳香类物质。检测出的芳香类物质主要为苯乙醇、苯甲醇和苯乙醛。

(3) 吡嗪类物质:样品 1 的曲皮中吡嗪类物质相对含量和物质数量均为最高,分别为 22.42% 和 3 种;样品 6 的

曲皮中吡嗪类物质和数量均为最低。检测出的吡嗪类物质主要为 2,6-二甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪和川芎嗪。

(4) 烷烯类物质:样品 1~样品 7 曲皮中的烷烯类物质含量变化趋势整体不明显,数量上呈“W”型。样品 4 的曲皮中烷烯类物质相对含量和物质数量最多,分别为 43.22% 和 13 种。检测出的烷烯类物质主要为十一烷、十二烷、十三烷和十四烷。

(5) 醛酮类物质:样品 5 的曲皮中醛酮类物质相对含量和数量均最高,分别为 36.01% 和 4 种;样品 1 的曲皮中未检测出醛酮类物质。检测出的醛酮类物质主要为壬醛。

(6) 杂环类物质:样品 5 的曲皮中杂环类物质的相对含量和数量的变化趋势呈“M”型;样品 2 的曲皮中杂环类物质的相对含量最高,占比为 26.46%。主要检测到的物质为 2-正戊基呋喃。

2.2 不同月份大曲火圈中香气成分种类与相对含量

2.2.1 总离子色谱图 不同月份大曲火圈香气成分的总体离子色谱图如图 3 所示。

2.2.2 香气成分种类及相对含量 大曲的火圈部位检测出的香气成分最多,其中醇类物质 2 种、酯类物质 5 种、芳香类物质 6 种、吡嗪类物质 8 种、烷烯类物质 22 种、醛酮类物质 9 种、杂环类物质 2 种、其他类物质 3 种,所有成分共 57 种。具体物质如表 3 所示。

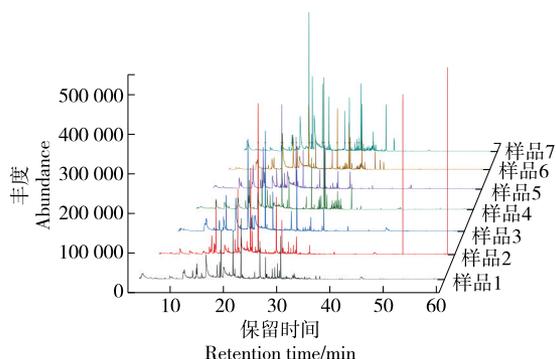


图 3 不同月份大曲火圈香气成分的总体离子色谱图
Figure 3 Total ion chromatogram of the aroma components of Daqu fire cycle from different production months

表 3 不同月份大曲火圈香气成分的 GC-MS 分析结果[†]

Table 3 GC-MS analysis results of aroma components of Daqu fire cycle from different production months

序号	香气成分	相对含量/%						
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7
1	α -松油醇	—	—	—	4.03	—	—	2.42
2	1-辛烯-3-醇	—	5.10	—	—	—	—	—
3	异戊酸异戊酯	—	—	—	—	2.72	—	—
4	草酸 6-乙基辛-3-基己酯	—	3.29	—	—	—	—	—
5	2-甲氧基乙基十四烷酸酯	—	—	—	—	—	—	1.76
6	硬脂酸乙酯	—	—	—	—	4.52	—	—
7	草酸异丁二酯	—	3.81	—	—	—	—	—
8	苯乙醇	12.84	15.49	14.66	—	23.31	18.54	12.29
9	1,2,4-三乙苯	—	—	3.63	—	2.77	—	—
10	苯乙酸甲酯	—	—	—	—	2.93	—	—
11	苯甲醛	7.65	3.87	12.55	9.88	6.78	13.27	5.10
12	苯乙醛	10.92	10.78	18.65	12.15	7.34	12.36	6.60
13	苯乙烯	—	—	—	9.94	—	—	—
14	2,6-二乙基吡嗪	—	—	—	—	3.03	—	—
15	2,6-二甲基吡嗪	5.02	3.74	—	8.90	9.09	—	5.94
16	2-乙基-6-甲基吡嗪	—	—	—	4.55	2.98	—	—
17	川芎嗪	4.20	3.81	4.64	4.68	—	5.06	2.16
18	2,3-二甲基吡嗪	—	—	—	—	7.08	—	—
19	2-乙基-5-甲基吡嗪	—	—	—	—	—	—	1.94
20	2-乙烯基-6-甲基吡嗪	6.42	—	—	—	—	—	—
21	8-甲基-[1-2,4]三唑并[4,3-B]吡嗪	—	—	—	—	4.31	—	—
22	壬烷	—	3.62	—	—	—	—	1.76
23	十一烷	3.21	3.23	3.99	3.31	2.98	3.58	1.91
24	十二烷	2.86	3.23	3.48	3.18	2.41	3.30	—
25	十三烷	3.09	3.36	3.77	3.51	2.82	4.07	1.83
26	1-甲基-3-(1-甲基乙炔基)环己烯	—	—	—	3.44	—	—	—
27	3-甲基十三烷	—	—	3.34	3.44	—	—	—
28	β -榄香烯	—	—	—	3.18	—	—	—
29	1,3,5,5-四甲基-1,3-环己二烯	—	—	—	3.96	—	—	2.35

续表3

序号	香气成分	相对含量/%						
		样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	样品6	样品7
30	A-罗勒烯	—	—	—	—	—	—	2.31
31	十四烷	3.04	3.16	—	—	—	4.92	1.80
32	β -蒎品烯	—	—	—	—	—	4.21	—
33	1-十六烯	—	—	—	—	—	—	2.02
34	3-乙基癸烯	—	3.23	—	—	—	—	—
35	五甲基环戊二烯	—	—	—	—	—	4.14	—
36	环辛四烯	—	10.78	—	—	—	—	—
37	3-甲基十一烷	—	3.03	—	—	—	—	—
38	萘烯	2.98	—	—	—	—	—	—
39	植烷	3.15	—	—	—	—	—	—
40	7,9-二甲基十六烷	2.92	—	—	—	—	—	—
41	2,4,6-三甲基癸烷	—	3.10	—	—	—	—	—
42	戊基环戊烷	—	3.16	—	—	—	—	—
43	(1S)-2,6,6-左旋- α -蒎烯	—	—	—	—	—	—	1.87
44	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮	—	—	—	4.09	3.59	—	—
45	壬醛	3.50	—	5.08	—	—	4.49	2.09
46	癸醛	—	—	—	—	—	—	2.35
47	糠醛	—	—	—	—	—	—	13.98
48	可卡醛	—	—	5.22	—	—	4.21	—
49	3-糠醛	11.20	—	—	—	—	—	—
50	3-辛酮	—	5.04	—	—	—	—	—
51	环庚三烯酚酮	—	—	—	—	—	—	3.12
52	4-环戊烯-1,3-二酮	—	—	—	—	—	—	6.86
53	2-正戊基呋喃	4.61	5.16	6.02	5.20	4.06	5.27	3.30
54	2-乙酰基吡咯	—	—	—	—	—	—	9.50
55	二甲基三硫	9.81	—	14.95	9.55	7.29	12.57	4.73
56	4,5-二甲基-1,2-苯二胺	—	—	—	2.99	—	—	—
57	O-癸基羟胺	2.51	—	—	—	—	—	—

† “—”未检测出。

样品1~样品7曲心中的醇类、酯类和杂环类物质相对含量较少且变化趋势不明显;芳香类物质占比较多,最高可达49.49%;其次为烷烯类物质。大曲火圈中主要类别的挥发性物质相对含量及数量如表4所示。

(1) 醇类物质:样品1~样品7火圈中的醇类物质含量变化趋势呈上下波动的不稳定状态,且含量和数目相对较少,仅在样品2、样品4和样品7出库的大曲中发现。

(2) 芳香类物质:样品1~样品7火圈中的芳香类物质含量变化趋势呈“M”型。样品3的火圈中芳香类物质相对含量最高,为49.49%;样品5的火圈中芳香类物质数量最多,有5种。检测出的芳香类物质主要为苯乙醇、苯甲醛和苯乙醛。

(3) 吡嗪类物质:样品1~样品7火圈中的吡嗪类物

质含量变化趋势呈“W”型。样品5的火圈中吡嗪类物质相对含量和物质数量最高,分别为26.39%和4种。检测出的主要吡嗪类物质为2,6-二甲基吡嗪和川芎嗪。

(4) 烷烯类物质:样品1~样品7火圈中的烷烯类物质含量变化趋势呈“W”型。样品2的火圈中烷烯类物质的相对含量和物质数量最高,分别为39.9%和10种;样品5的火圈中烷烯类物质的相对含量和物质数量最低。检测出的主要烷烯类物质为十一烷、十二烷和十三烷。

(5) 醛酮类物质:样品1~样品7火圈中醛酮类物质含量和数量变化趋势呈“W”型的波动状态。样品7的火圈中醛酮类物质含量和数量最高,分别为28.4%和5种;样品5的火圈中醛酮类物质含量和数量最低。检测出的醛酮类物质主要为壬醛。

表 4 不同月份大曲火圈香气成分的相对含量和数量[†]

Table 4 Relative content and quantity of aroma components of different substances in Daqu fire cycle from different production months

物质种类	样品 1		样品 2		样品 3		样品 4		样品 5		样品 6		样品 7	
	相对含量/%	数量												
醇类	—	—	5.10	1	—	—	4.03	1	—	—	—	—	2.42	1
芳香类	31.41	3	30.14	3	49.49	4	31.97	3	43.13	5	44.17	3	23.99	3
吡嗪类	15.64	3	7.55	2	4.64	2	18.13	3	26.49	4	5.06	1	10.04	3
烷烯类	12.29	7	39.90	10	14.58	4	24.02	7	8.21	3	24.22	6	15.85	8
醛酮类	14.77	2	5.04	1	10.30	2	4.09	1	3.59	1	8.70	2	28.40	5
杂环类	12.32	2	0	—	14.95	1	12.54	2	7.29	1	12.57	1	4.73	1

[†] “—”未检测出。

(6) 杂环类物质: 样品 1~样品 7 火圈中的杂环类物质含量变化趋势不明显, 其中样品 2 的火圈中未发现杂环类物质。

2.3 大曲曲心中香气成分种类与相对含量

2.3.1 总离子色谱图 不同月份大曲曲心香气成分的总离子色谱图如图 4 所示。

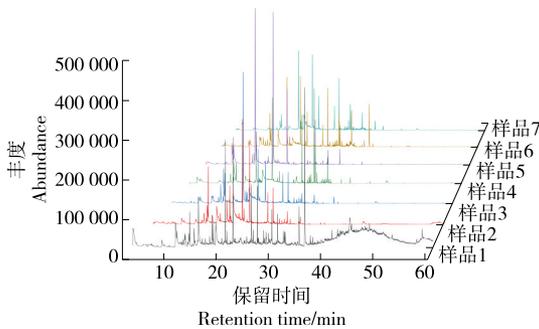


图 4 不同月份大曲曲心香气成分的总离子色谱图

Figure 4 Total ion chromatogram of the aroma components of Daqu core with different aging times

2.3.2 香气成分种类及相对含量 曲心部位香气成分相对较少, 其中醇类物质 2 种、芳香类物质 6 种、吡嗪类物质 8 种、烷烯类物质 16 种、醛酮类物质 7 种、杂环类物质 9 种、其他类物质 2 种, 所有成分共 49 种。具体物质如表 5 所示。

样品 1~样品 7 曲心中的芳香类、吡嗪类和烷烯类物质相对含量较多, 其中吡嗪类物质相对含量最高可达 70.79%; 醇类和其他类物质相对含量和数目较少, 且变化趋势不明显。大曲曲心中主要类别的挥发性物质相对含量及数量如表 6 所示。

(1) 醇类物质: 样品 1~样品 7 曲心中的芳香类物质含量整体变化趋势呈倒“V”型, 且相对含量和数量较少。其中仅在样品 3 和样品 4 的曲心中发现醇类物质。

(2) 芳香类物质: 样品 1~样品 7 曲心中的芳香类物质含量整体变化趋势呈“V”型。样品 1 的曲心中芳香类物质数量最多, 有 4 种; 样品 7 的曲心中芳香类物质相对含量最高, 为 58.86%; 样品 5 的曲心中芳香类物质相对含量最少。检测出的芳香类物质主要为苯乙醇、苯甲醛和苯乙醛。

(3) 吡嗪类物质: 样品 1~样品 7 曲心中的吡嗪类物质含量整体变化趋势呈倒“V”型。样品 5 的曲心中吡嗪类物质相对含量和数量最高, 分别为 70.79% 和 7 种。检测出的主要吡嗪类物质为 2,6-二甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪和川芎嗪。

(4) 烷烯类物质: 样品 1~样品 7 曲心中的烷烯类物质含量变化整体较平稳。样品 2 的曲心中烷烯类物质的相对含量和数量最高, 分别为 30.82% 和 9 种; 样品 5 的曲心中烷烯类物质的相对含量和数量最低。检测出的主要烷烯类物质为十一烷、十二烷、十三烷和十四烷。

(5) 醛酮类物质: 样品 1~样品 7 曲心中的醛酮类物质含量和数量整体变化呈下降趋势。样品 1 的曲心中醛酮类物质的相对含量和数量最高, 分别为 23.39% 和 4 种; 样品 7 的曲心中未检测出醛酮类物质。检测出的醛酮类物质主要为壬醛。

(6) 杂环类物质: 样品 1~样品 7 曲心中的杂环类物质含量和数量整体变化呈“U”型。其中样品 2 的曲心中杂环类物质的相对含量和数量最高, 样品 3~样品 6 曲心部位的杂环类物质的相对含量和数量较低。

通过对大曲曲皮、火圈和曲心 3 个部位挥发性物质的相对含量和数量进行分析发现, 大曲中挥发性物质以芳香类、吡嗪类、烷烯类和醛酮类为主体。芳香类物质中以苯乙醇、苯乙醛和苯甲醛占比最多。其一般来源于制曲原料中的苯丙氨酸类化合物等氨基酸的分解^[9]。吡嗪类的主要物质为 2,6-二甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪和川芎嗪。推测为高产吡嗪类微生物如耐热芽孢杆菌的微生物代谢反应及美拉德反应生成^[10], 制曲顶温超过 50 °C 时,

表5 不同月份大曲曲心香气成分的GC-MS分析结果[†]

Table 5 GC-MS analysis results of aroma components of Daqu core from different production months

序号	香气成分	相对含量/%						
		样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	样品6	样品7
1	α -松油醇	—	—	—	3.73	—	—	—
2	1,7,7-三甲基双环[2.2.1]庚烷-2-甲醇	—	—	3.51	—	—	—	—
3	苯乙醇	8.21	28.61	17.94	20.39	—	11.89	43.54
4	α -亚乙基-苯乙醛	3.86	—	—	—	—	—	—
5	苯乙酸甲酯	—	—	—	—	6.24	—	—
6	苯甲醛	6.61	6.22	8.34	—	—	11.30	—
7	苯乙醛	4.86	13.22	9.73	17.46	—	12.82	15.32
8	苯乙烯	—	—	—	—	—	—	—
9	2,6-二甲基吡嗪	5.26	—	11.12	7.53	18.23	7.08	—
10	2-乙基-6-甲基吡嗪	—	—	4.10	5.33	7.49	5.31	—
11	川芎嗪	3.15	4.00	4.04	4.93	7.24	5.40	4.67
12	2,3-二甲基吡嗪	—	—	—	4.93	17.98	7.76	—
13	3-乙基-2,5-甲基吡嗪	—	—	—	3.93	6.62	—	—
14	2-乙基-5-甲基吡嗪	2.45	—	—	—	—	—	—
15	2-甲基吡嗪	—	—	4.37	—	4.24	—	—
16	8-甲基-[1-2,4]三唑并[4,3-B]哒嗪	—	—	—	—	8.99	—	—
17	壬烷	3.05	2.95	—	—	—	—	—
18	十一烷	2.60	2.69	4.30	3.80	—	4.81	4.23
19	十二烷	2.50	2.58	3.11	3.33	6.62	4.05	3.50
20	十三烷	2.60	2.69	3.24	3.66	—	4.13	3.79
21	3-甲基十三烷	2.70	—	3.31	—	—	—	—
22	2-萘烯	—	—	—	3.46	—	—	—
23	别罗勒烯	—	—	—	3.73	—	—	—
24	十四烷	4.95	2.53	2.85	—	—	4.22	3.65
25	萘品烯	—	—	—	—	—	4.89	—
26	环辛四烯	—	9.69	—	—	—	—	—
27	3-甲基十一烷	2.45	2.42	—	—	—	—	—
28	萘烯	2.70	—	—	—	—	—	—
29	4,6-二甲基十一烷	—	—	—	3.33	—	—	—
30	5,7-二甲基十一烷	—	2.48	—	—	—	—	—
31	4,5-二甲基壬烷	—	2.79	—	—	—	—	—
32	1-(2-甲基-2-环戊烯-1-基)环己烯	—	—	—	—	—	—	4.52
33	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-咪喃酮	—	—	—	—	6.99	—	—
34	壬醛	3.51	—	4.50	4.66	—	—	4.81
35	糠醛	13.12	—	—	—	—	—	—
38	甲基庚烯酮	3.46	—	3.51	—	—	—	—
39	可卡醛	3.20	—	—	—	—	—	—
40	3-糠醛	—	2.53	—	—	—	—	—
41	5-甲基-2-己酮	—	—	6.88	—	—	—	—
43	2-正戊基咪喃	4.11	5.37	5.16	5.80	9.36	5.65	5.76
44	4,6-二甲基噻啉	—	9.22	—	—	—	—	6.20
45	5-甲基-2-糠基咪喃	2.85	—	—	—	—	—	—
47	二甲基三硫	6.51	—	—	—	—	10.71	—
48	1,8-二甲基咪唑	2.55	—	—	—	—	—	—
49	依杜兰I	2.70	—	—	—	—	—	—

† “—”未检测出。

表 6 不同月份大曲曲心香气成分的相对含量和数量[†]

Table 6 Relative content and quantity of aroma components of different substances in Daqu core from different production months

物质种类	样品 1		样品 2		样品 3		样品 4		样品 5		样品 6		样品 7	
	相对含量/%	数量												
醇类	—	—	—	—	3.51	1	3.73	1	—	—	—	—	—	—
芳香类	23.54	4	48.05	3	36.01	3	37.85	2	6.24	1	36.01	3	58.86	2
吡嗪类	10.86	3	4.00	1	23.63	4	26.65	5	70.79	7	25.55	4	4.67	1
烷烯类	23.55	8	30.82	9	16.81	5	21.31	6	6.62	1	22.10	5	19.69	5
醛酮类	23.29	4	2.53	1	14.89	3	4.66	1	6.99	1	—	—	4.81	1
杂环类	6.96	2	14.59	2	5.16	1	5.80	1	9.36	1	5.65	1	11.96	2

† “—”未检测出。

对吡嗪类物质的生成更为有利。烷烯类的种类最多,但烷烯大多被认为对大曲的香气无贡献作用。推测烷烯类物质的产生来源与酯类物质的高温分解或酸的脱羧反应有关。醛酮类主要物质为壬醛。醛酮化合物的生成主要与氨基酸脱氨脱羧、酮酸脱羧和醇氧化等化学反应有关^[11]。

3 结论

馥郁香型白酒酿造用大曲曲皮、火圈和曲心中共检测出挥发性香气成分 97 种,香气主要来源于酯类、吡嗪类、芳香类、醛酮类及部分烷烯类化合物。其中火圈部位检测出的香气成分最多,为 57 种,主要为芳香类、烷烯类化合物;其次为曲皮,为 52 种,主要为芳香类、烷烯类和吡嗪类化合物;曲心部位香气成分最少,为 49 种,主要为芳香类、烷烯类和吡嗪类化合物。

通过对不同生产月份馥郁香型白酒用大曲曲皮、火圈和曲心挥发性成分分析,揭示了馥郁香型白酒酿造用大曲不同出库时间风味物质变化规律。馥郁香型白酒酿造用大曲中酯类、吡嗪类、芳香类、醛酮类及烷烯类等风味物质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: Fuyuxiang Xing Baijiu: GB/T 10781.11—2021[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021: 3-5.

[2] 黄治国, 刘娜, 卫春会, 等. 高温大曲曲房空气中可培养细菌的分离鉴定及产酶特性[J]. 食品与机械, 2021, 37(5): 15-21.
HUANG Z G, LIU N, WEI C H, et al. Isolation, identification and enzyme production characteristics of culturable bacteria in the air of high-temperature Daqu fermentation room[J]. Food & Machinery, 2021, 37(5): 15-21.

[3] 赵湖, 莫孝廉, 武显兵. 大曲前期培养对湘泉酒酒质的影响[J]. 酿酒科技, 2005(7): 39-40.
ZHAO H, MO X L, WU X B. Effects of prior stage culture of daqu on the quality of Xiangquan liquor[J]. Brewing Technology, 2005(7): 39-40.

[4] 张春林, 敖宗华, 炊伟强, 等. 固相微萃取一气相色谱一质谱法分析中高温大曲发酵、贮存过程中挥发性风味成分的变化[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(4): 198-203.
ZHANG C L, AO Z H, CHUI W Q, et al. Changes in volatile compounds of Daqu during fermentation and storage by headspace solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrum[J]. Food and Fermentation Industry, 2011, 37(4): 198-203.

[5] 周健, 郭志, 明红梅, 等. 优质中高温浓香型大曲主要香味成分的初步研究[J]. 酿酒科技, 2014(4): 11-14.
ZHOU J, GUO Z, MING H M, et al. Preliminary study of main flavoring components of quality high-temperature & medium-temperature Nong-xiang Daqu[J]. Brewing Technology, 2014 (4): 11-14.

[6] 明红梅, 姚霞, 周健, 等. 中高温浓香型大曲中挥发性香味物质分析[J]. 酿酒科技, 2015(6): 73-79.
MING H M, YAO X, ZHOU J, et al. Volatile flavoring compounds in medium/high temperature Nongxiang Daqu[J]. Brewing Technology, 2015(6): 73-79.

[7] 何佳欢. 中温大曲曲香物质分析及重构研究[D]. 无锡: 江南大学, 2022: 42-43.
HE J H. Analysis and reconfiguration of aromatic substances in medium-temperature Daqu[D]. Jiangnan University, 2022: 42-43.

[8] 冯方剑, 唐维川, 杨官荣, 等. 不同产区酱香型大曲理化指标及风味成分的研究[J]. 酿酒, 2023, 50(5): 29-36.
FENG F J, TANG W C, YANG G R, et al. Research on flavor component and physical index for high temperature Daqu[J]. Liquor Making, 2023, 50(5): 29-36.

(下转第 69 页)

- szKEJD3J/uHrWT5swmDKQFpP7O5IV6ctiTJmDtUejQkkn5i9c27M67j.(2018).
- Anhui 1321 Xingchu No. 56[Z/OL]. 2019-12-02 [2024-05-12]. <https://wenshu.court.gov.cn/website/wenshu/181107ANFZ0BXS4/index.html?docId=7vKE4vsMMe94TOCQ151VSDA6Qd1YBjYKA48D7I0JxqXtnJ2QDzfk55/dgBYosE2gfbRzDczLszKEJD3J/uHrWT5swmDKQFpP7O5IV6ctiTJmDtUejQkkn5i9c27M67j>.
- [5] (2019)云 29 行终 20 号 [Z/OL]. (2019-10-31) [2024-05-12]. [https://wenshu.court.gov.cn/website/wenshu/181107ANFZ0BXS4/index.html?docId=ZaaP19pDiJot+wpv5HbefjenvtNkQwqwvvsXS29ZhtSxaEIMAYmIYFp/dgBYosE2gfbRzDczLszKEJD3J/uHrWT5swmDKQFpP7O5IV6ctiT1+T3H28xixX9kHN M7200Q\(2019\)](https://wenshu.court.gov.cn/website/wenshu/181107ANFZ0BXS4/index.html?docId=ZaaP19pDiJot+wpv5HbefjenvtNkQwqwvvsXS29ZhtSxaEIMAYmIYFp/dgBYosE2gfbRzDczLszKEJD3J/uHrWT5swmDKQFpP7O5IV6ctiT1+T3H28xixX9kHN M7200Q(2019))
- Yun 29 Xing Zhong No. 20[Z/OL]. 2019-10-31 [2024-05-12]. <https://wenshu.court.gov.cn/website/wenshu/181107ANFZ0BXS4/index.html?docId=ZaaP19pDiJot+wpv5HbefjenvtNkQwqwvvsXS29ZhtSxaEIMAYmIYFp/dgBYosE2gfbRzDczLszKEJD3J/uHrWT5swmDKQFpP7O5IV6ctiT1+T3H28xixX9kHN M7200Q>
- [6] 赵鹏. 私人审查的界限: 论网络交易平台对用户内容的行政责任[J]. 清华法学, 2016(6): 115-132.
- ZHAO P. The boundary of private censorship: the administrative responsibility of online trading platforms for user content[J]. Tsinghua University Law Journal, 2016(6): 115-132.
- [7] 曹阳. 互联网平台提供商的民事侵权责任分析[J]. 东方法学, 2017(3): 73-82.
- CAO Y. Analysis on the civil tort liability of internet platform providers[J]. Oriental Law, 2017(3): 73-82.
- [8] 赵鹏. 超越平台责任: 网络食品交易规制模式之反思[J]. 华东政法大学学报, 2017(1): 60-72.
- ZHAO P. Beyond platform responsibility: reflection on the regulatory model of online food trading[J]. ECUPL Journal, 2017(1): 60-72.
- [9] 龚强, 张一林, 余建宇. 激励、信息于食品安全规制[J]. 经济研究, 2013(3): 135-147.
- GONG Q, ZHANG Y L, YU J Y. Incentives, information and food safety regulation[J]. Economic Research Journal, 2013(3): 135-147.
- [10] 应飞虎. 中国经济法实施若干问题[J]. 现代法学, 2003, 35(5): 61-67.
- YING F H. Some thoughts about the implementation of China's economic law[J]. Modern Law Science, 2003, 35(5): 61-67.
- [11] WILLIAM W Fisher III. Promises to keep: technology, law, and the future of entertainment[M]. [S.l.]: Stanford University Press, 2004: 83-87.
- [12] 徐晋. 平台经济学: 平台竞争的理论与实践[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2007: 35.
- XU J. Platform economics: theory and practice of platform competition[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2007: 35.
- [13] 荣振华. 食品安全监管地方立法新理念: 回应性监管理论[J]. 中国科技论坛, 2017(9): 169-177.
- RONG Z H. New concept of local legislation for food safety regulatory: responsive regulation theory[J]. Forum on Science and Technology in China, 2017(9): 169-177.
- [14] 梁上上. 利益衡量论[M]. 北京: 法律出版社, 2016: 123.
- LIANG S S. Interest measurement theory[M]. Beijing: Law Publishing House, 2016: 123.
- [15] 赵旭东. 《电子商务法》实施五周年回顾与展望: 斐然成就与完善建议[J]. 中国市场监管研究, 2024(1): 6-8.
- ZHAO X D. Review and outlook on the fifth anniversary of the implementation of the e-commerce law: significant achievements and improvement suggestions[J]. Research on China Market Regulation, 2024(1): 6-8.
- [16] 刘金瑞. 网络食品交易第三方平台责任的理解适用与制度创新[J]. 东方法学, 2017(4): 84-92.
- LIU J R. Application and system innovation of the third-party platform responsibility of online food trading[J]. Oriental Law, 2017(4): 84-92.
- [17] 解志勇. 超级平台重要规则制定权的规制[J]. 清华法学, 2024(2): 5-17.
- XIE Z Y. Regulation of the power to formulate important rules for super platform[J]. Tsinghua University Law Journal, 2024(2): 5-17.
- [18] 陈瑞华. 论企业合规的性质[J]. 浙江工商大学学报, 2021(1): 46-60.
- CHEN R H. On the nature of corporate compliance[J]. Journal of Zhejiang Gongshang University, 2021(1): 46-60.
- (上接第 48 页)
- [9] 牛姣, 樊建辉, 韩素娜, 等. 陶融型中高温大曲中挥发性香味物质分析[J]. 酿酒科技, 2017(11): 87-92.
- NIU J, FAN J H, HAN S N, et al. Volatile flavoring compounds in Taoxiang medium-and high-temperature Daqu[J]. Brewing Technology, 2017(11): 87-92.
- [10] 陶敏, 明红梅, 马世源, 等. 贮存时间对中高温大曲质量的影响[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(2): 205-211.
- TAO M, MING H M, MA S Y, et al. Effect of storage time on the quality of medium and high temperature Daqu[J]. Food and Fermentation Industry, 2022, 48(2): 205-211.
- [11] 沈怡方. 白酒生产技术全书[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998: 16-23, 224-236, 357-363, 768-773.
- SHEN Y F. Liquor technical manual[M]. Beijing: China Light Industry Press, 1998: 16-23, 224-236, 357-363, 768-773.