



胡晓龙,李华,雷旭东,等. 基于 HS-SPME-GC-MS 技术的 6 种香型白酒中挥发性化合物差异分析[J]. 轻工学报,2026,41(1):1-15.
HU X L, LI H, LEI X D, et al. Difference analysis of volatile compounds in six flavor-types of Chinese Baijiu based on HS-SPME-GC-MS technology[J]. Journal of Light Industry, 2026, 41(1):1-15.
DOI: 10. 12187/2026. 01. 001

基于 HS-SPME-GC-MS 技术的 6 种香型白酒中挥发性化合物差异分析

胡晓龙¹, 李华¹, 雷旭东¹, 韩素娜², 张俊飞², 邓鸣东¹, 黄润娜², 王晓毅²

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 河南仰韶酒业有限公司, 河南 浥池 472400

摘要:【目的】进一步明晰 4 种基本香型和 2 种融合香型白酒挥发性化合物特征、关键香气及差异成分。【方法】采用顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱联用 (HS-SPME-GC-MS) 技术、相对气味活度值 (ROAV) 法及正交偏最小二乘判别分析 (OPLS-DA) 法, 对 4 种基本香型和 2 种融合香型白酒的挥发性化合物分布特征、关键香气成分及重要差异化合物进行分析。【结果】6 种香型白酒中共鉴定出 207 种挥发性化合物, 涵盖 10 个类别, 主要为酯类、芳香族类、醇类、烯类、醛类和酮类化合物, 且各香型白酒中的挥发性化合物组成差异明显, 其中存在于所有香型、单一香型及 2~5 种香型白酒中的挥发性化合物分别为 26 种、77 种及 104 种; 清香型和米香型白酒中的挥发性化合物种类较少; 陶融香型和兼香型白酒在挥发性化合物组成上均与浓香型和酱香型白酒更为相似。此外, 己酸乙酯、辛酸乙酯、苯乙酸乙酯等 10 种挥发性化合物为 1 种或多种香型白酒的关键香气化合物; 己酸乙酯、十四酸乙酯、十六酸乙酯、乙酸乙酯等 13 种挥发性化合物为区分 6 种香型白酒的重要差异挥发性化合物。【结论】不同香型白酒挥发性化合物组成存在明显差异, 其关键香气化合物与差异化合物均以乙酯类为主, 基本香型白酒工艺的科学融合是研制创新香型白酒的重要技术路径。

关键词: 白酒香型; 顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术; 挥发性化合物; 差异分析

中图分类号: TS262. 3 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-1553 (2026) 01-0001-15

0 引言

中国白酒作为世界六大知名蒸馏酒之一^[1], 因其差异化的生产工艺、糖化发酵剂、发酵容器、产区气候、原料选择等单一或多因素的复杂交互作用^[2-3], 形成了风味多样、品类丰富的不同香型。白酒香型的发展历程可划分为 5 个阶段, 分别是萌芽

阶段、奠基阶段、确立阶段、成熟阶段和创新阶段^[4], 其中酿造工艺的创新是推动白酒产业发展的核心动力。1979 年, 第三届全国评酒会首次确立了白酒的四大基本香型, 即浓香型、清香型、酱香型和米香型, 同时划分出了其他香型白酒^[5]。20 世纪 80 年代, 随着白酒研究的深入及科学技术的进步, 根据生产工艺、香味成分、风味特征等指标, 白酒香型

收稿日期: 2025-01-17; 修回日期: 2025-03-11; 出版日期: 2026-02-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (32472311, 31801535); 河南省自然科学基金项目 (242300421339); 固态发酵资源利用四川省重点实验室开放基金项目 (2022GTZD03); 河南省高等学校重点科研项目 (24A550018)

作者简介: 胡晓龙 (1984—), 男, 河南省杞县人, 郑州轻工业大学副教授, 博士, 主要研究方向为白酒酿造。E-mail: xlhu@zzuli.edu.cn

体系逐渐发展成 12 大主流香型^[6-7]。进入 21 世纪后,香型融合成为行业发展趋势,其中兼香型和陶融香型白酒的生产便是 2 种及以上香型酿造工艺融合的典型代表^[8-9]。

四大基本香型白酒的酿造工艺和风格特征差异显著。其中,酱香型白酒以“四高两长”为主的酿造工艺,形成了酱香突出、幽雅细腻、入口绵柔醇厚、回味悠长、空杯留香持久的独特风格。浓香型白酒采用泥窖固态发酵、续糟配料、混蒸混烧的酿造工艺^[10],其酒体呈现窖香浓郁、甘冽清爽、香味谐调、尾净余长等风格特征。清香型白酒的低温制曲、固态地缸发酵、清蒸二次清等酿造工艺与其清香纯正、醇厚柔和、余味爽净的风格特征密切相关^[11]。米香型白酒的小曲糖化、半固态发酵、半固态蒸馏的酿造工艺赋予其清、甜、爽、净的风味特点^[12]。而兼香型和陶融香型白酒在自身酿造工艺的基础上融入了 2 种及以上香型白酒酿造工艺中的相关工序,形成独具一格的创新香型^[13-14]。例如,兼香型白酒采用“一步法”或“两步法”工艺生产^[14],融合了酱香型白酒的高温堆积、浓香型白酒的泥池发酵等工艺环节;陶融香型白酒独创了“九粮三曲四陶”的生产工艺^[15],其中“九粮”结合了浓香型白酒的多粮酿造,“三曲”结合了酱香型、浓香型、芝麻香型等白酒的曲种类型,“四陶”中陶泥窖的使用是浓香型白酒泥窖与清香型白酒地缸发酵的完美融合,使酒体融合了多种香气,口感平衡协调、细腻丰满,余味悠长,呈现独特的酒体风格^[16-17]。

挥发性化合物是构成不同香型白酒复杂且多样风格的化学基础,其在白酒中的种类及含量会直接影响白酒的香气和口感^[18]。近年来,针对白酒挥发性化合物的研究虽不断深入,但主要集中在酱香型、浓香型、清香型等市场占有率较大的白酒品类^[19-21]。白酒挥发性化合物常用的检测方法包括气相色谱法、气相色谱-质谱联用(GC-MS)法、气相色谱-嗅闻联用法等,其中 GC-MS 法具有较高的灵敏度和选择性,是目前常用且有效的一种定性定量方法^[22]。据报道^[23],目前白酒中检测到的挥发性化合物种类已超过 2700 种,主要包括酯类、醇类、醛类、酮类、酸类、酚类、芳香族类化合物

及含氮化合物、含硫化合物、含氧杂环化合物等。识别对白酒风味具有显著贡献的化合物是研究白酒主要挥发性化合物的关键。目前,通过分析白酒中各挥发性化合物的风味稀释因子、气味活度值等指标,确定其对整体香气的贡献程度,可更精确地掌握白酒的风味特征^[24]。已有研究^[25]表明,不同香型白酒的挥发性化合物组成存在明显差异。目前相关研究多集中在单一香型白酒,对多种香型白酒的挥发性化合物差异性研究仍较少,尤其是融合香型与基本香型白酒中挥发性化合物的差异性尚不明晰。

基于此,本研究拟通过顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱联用(HS-SPME-GC-MS)技术对 6 种香型白酒的挥发性化合物进行定性和相对定量分析,采用主成分分析(PCA)揭示不同香型白酒挥发性化合物的分布特征,结合热图分析、韦恩图分析、显著差异性物质分析方法比较不同香型白酒中挥发性化合物种类和含量的差异,采用相对气味活度值(ROAV)法判定不同香型白酒中贡献程度较大的挥发性化合物,并利用正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)结合预测变量重要性(VIP)分析,确定不同香型白酒之间的潜在差异化合物,旨在为不同香型白酒挥发性化合物差异性研究、风格定性,以及白酒香型鉴别提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验以浓香型、清香型、酱香型、米香型四大基本香型白酒及兼香型、陶融香型白酒为研究对象,其中陶融香型白酒采用彩陶坊系列产品,其他香型白酒为不同酒企、不同产区的市售中高端产品,所有样品均由国家级白酒评委品评并评定为典型风格酒样。每种香型均选取 3 个平行样品。白酒样品编号及酒精度信息见表 1。

1.2 主要试剂

NaCl(分析纯),天津市凯通化学试剂有限公司;乙醇(纯度 $\geq 99.9\%$),德国默克公司;薄荷醇(纯度 $\geq 99.5\%$)、 C_7-C_{40} 正构烷烃标准品(纯度 $\geq 99.0\%$),北京坛墨质检科技有限公司。

表 1 白酒样品编号及酒精度信息
Table 1 Baijiu sample number and alcohol content information

序号	香型	编号	酒精度/%vol	序号	香型	编号	酒精度/%vol
1	浓香型白酒	SFB1	52	10	米香型白酒	RFB1	52
2	浓香型白酒	SFB2	52	11	米香型白酒	RFB2	50
3	浓香型白酒	SFB3	50	12	米香型白酒	RFB3	50
4	清香型白酒	LFB1	46	13	兼香型白酒	JFB1	42
5	清香型白酒	LFB2	52	14	兼香型白酒	JFB2	52
6	清香型白酒	LFB3	52	15	兼香型白酒	JFB3	50
7	酱香型白酒	SSFB1	53	16	陶融香型白酒	TFB1	53
8	酱香型白酒	SSFB2	53	17	陶融香型白酒	TFB2	53
9	酱香型白酒	SSFB3	53	18	陶融香型白酒	TFB3	53

1.3 主要仪器与设备

8890-7000 D 型 GC-MS 联用仪、DB-WAX UI 型色谱柱 (60 m×0.250 mm×0.25 μm)、PAL3 RSI 85 型自动进样器、DVB/PDMS 型萃取头 (65 μm), 美国安捷伦公司;UPR 系列超纯水机,四川优普超纯科技有限公司。

1.4 实验方法

1.4.1 内标溶液配制及样品预处理 内标溶液配制:准确称取 0.037 5 g 薄荷醇(内标化合物),用 10 %vol 乙醇溶液定容至 250 mL,使其最终质量浓度为 150 mg/L,放入 4 ℃冰箱中,备用。

样品预处理:用超纯水将所有白酒样品稀释至 10 %vol,吸取 8 mL 稀释样品置于盛有 3 g NaCl 的 20 mL 顶空样品瓶中,并用微量进样针准确吸取 50 μL 内标溶液于每个样品中,旋紧瓶盖摇匀,备用。

1.4.2 HS-SPME 条件 将盛有预处理样品的顶空瓶置于孵化炉中,60 ℃预热 5 min,将萃取头插入顶空瓶中,萃取吸附 40 min 后,于 250 ℃GC 进样口解吸附 5 min,用于挥发性化合物检测。

1.4.3 GC-MS 条件 GC 条件:进样口温度为 250 ℃;色谱柱升温程序为初始温度 40 ℃,保持 5 min,以 3 ℃/min 的速率升温至 120 ℃,再以 5 ℃/min 的速率升温至 220 ℃,保持 5 min;载气为 He,流速为 1.0 mL/min,不分流。

MS 条件:EI 离子源;电子能量为 70 eV;离子源温度为 230 ℃;接口温度为 280 ℃,溶剂延迟时间为 3 min;扫描质量范围(*m/z*)为 20~350 amu;扫描模式为全扫描。

1.4.4 挥发性化合物定性及相对定量方法 定性方法:使用保留指数(RI)法和 NIST 质谱库检索法对样品中的挥发性化合物进行定性。其中 RI 法定性^[26-27]是根据正构烷烃的保留时间,计算软件自动识别色谱峰的 *RI*,并与参考文献中挥发性化合物的 *RI* 进行比对,筛选两者之差<50 的挥发性化合物;质谱库检索法定性是将自动识别的色谱峰与 NIST20. L 数据库中的标准谱图进行比对,筛选匹配度>700 的挥发性化合物。满足上述条件的挥发性化合物被确定为目标挥发性化合物。

相对定量方法:参照郭雪峰等^[28]的方法,通过计算样品中各挥发性化合物的峰面积与内标物的峰面积比值,得到各挥发性化合物的相对含量。

1.4.5 ROAV 计算 采用 ROAV 法评价挥发性化合物对白酒风味的贡献程度^[29],本研究将 *ROAV*≥1 的挥发性化合物定义为白酒中的关键香气化合物。

$$ROAV_i = 100 \times \frac{C_i}{C_{\max}} \times \frac{T_{\max}}{T_i}$$

式中,*ROAV_i* 为目标挥发性化合物的 *ROAV*,*C_i* 为目标挥发性化合物的相对含量,*C_{max}* 为贡献最大挥发性化合物的相对含量,*T_{max}* 为贡献最大挥发性化合物的阈值/(μg·L⁻¹),*T_i* 为目标挥发性化合物的阈值/(μg·L⁻¹)。

1.5 数据处理

采用 SPSS 22.0 对数据进行统计学分析;利用 Origin 2021 绘制 PCA 图和 VIP 图,Heml 1.0.3.7 绘制热图,Hiplot 网页(<https://hiplot.com.cn/>)绘制韦恩图;通过 SIMCA 14.1 进行 OPLS-DA 的数据处理及绘图。

2 结果与分析

2.1 6种香型白酒中挥发性化合物定性及分布特征分析

采用 HS-SPME-GC-MS 技术对 6 种香型白酒样品中挥发性化合物进行检测,通过质谱库检索及保留指数比对,共定性检测出 10 个类别 207 种挥发性化合物,其中酯类 104 种、芳香族类 22 种、醇类 20 种、烯类 18 种、醛类 13 种、酮类 12 种、酸类 9 种、呋喃类 3 种、吡嗪类 2 种和其他类 4 种。上述多种类别化合物在不同香型白酒中已有报道,如酯类、醇类、醛酮类、芳香族类等化合物,其中酯类化合物的数量最多^[30]。相较于其他相关研究报道^[21,31-32],本研究定性检测出的芳香族类化合物(22 种)和烯类化合物(18 种)更丰富,如 1,7-二甲基萘、1,4-二甲基萘、石竹烯、 α -柏木烯、茴香烯等,这在一定程度上丰富了对白酒挥发性化合物多样性的认知。

6 种香型白酒样品中挥发性化合物的 PCA 结果如图 1 所示。由图 1 可知,四大基本香型白酒样品均能单独聚类且分布位置不同,表明四大基本香型白酒之间具有相对稳定且差异化的挥发性化合物组成,这与朱开宪等^[33-34]的研究结果较相似。相较于清香型和米香型白酒,兼香型和陶融香型白酒样品的分布主要介于酱香型和浓香型白酒样品之

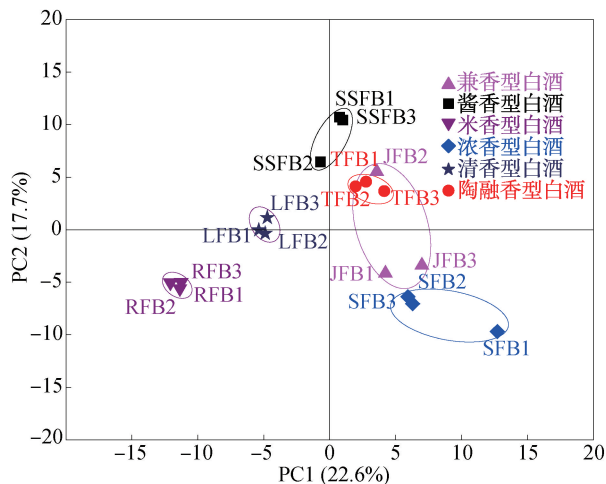


图 1 6 种香型白酒样品中挥发性化合物的 PCA 结果

Fig. 1 PCA results of volatile compounds in six flavor-types of Chinese Baijiu samples

间,表明这 2 种融合香型白酒中的挥发性化合物组成与浓香型和酱香型白酒具有较高的相似性。这主要是由兼香型和陶融香型白酒的酿造工艺特性所致,前者是浓香型和酱香型工艺融合的代表,后者则融合了浓香型、酱香型、清香型、芝麻香型等多种香型^[9,35-36]。陶融香型白酒挥发性化合物的整体分布更接近酱香型白酒,这可能与其在酿造过程中采用中高温、高温大曲为糖化发酵剂及高温堆积发酵等工序有关^[37]。综上,6 种香型白酒中的挥发性化合物在分布特征上存在明显差异,这为其多样化风格特征的形成提供了物质基础。

2.2 6 种香型白酒中挥发性化合物种类及类别差异分析

6 种香型白酒样品的挥发性化合物数量及其类别热图如图 2 所示。由图 2 可知,6 种香型白酒样品可分为两类,酱香型、兼香型、浓香型和陶融香型白酒隶属于 I 类,清香型和米香型白酒隶属于 II 类。其中 I 类白酒样品中挥发性化合物总数量、酯类及醛类化合物数量均明显多于 II 类白酒样品,这表明酱香型、兼香型、浓香型和陶融香型白酒中挥发性化合物种类丰富且明显高于清香型和米香型白酒。酯类、醇类等 10 类挥发性化合物可分为 4 类,其中 ① 类为酯类,在所有香型白酒样品中的数量均最多,占有所有香型白酒样品挥发性化合物总数的 51% 以上,尤其是兼香型和陶融香型白酒样品,酯类化合物占比高达 60% 以上;④ 类中各类别挥发性化合物在所有香型白酒中的数量均最少 (≤ 2 种),且仅在个别香型白酒中被检出,包括吡嗪类、呋喃类和其他类化合物;② 类中各类别挥发性化合物在所有香型白酒样品中均被检出,且数量介于 ① 类和 ④ 类之间,包括醇类、芳香族类、醛类、酸类和酮类化合物;③ 类为烯类化合物,除米香型白酒外,在其他香型样品中的数量均介于 ② 类和 ④ 类之间。不同香型白酒样品中各类别挥发性化合物的数量存在一定差异,如酯类、醇类、芳香族类、酮类和烯类化合物分别在兼香型、浓香型、酱香型、陶融香型和米香型白酒样品中的数量最多。

6 种香型白酒样品挥发性化合物的韦恩图如图 3 所示。由图 3a)可知,6 种香型白酒样品中的共有挥发性化合物数量为 26 种,包括酯类 20 种、醇类 3 种、醛类 1 种、酸类 1 种和芳香族类 1 种,表明不同香型白酒中共有的挥发性化合物主要隶属于酯类,且大部分以乙酯形式存在,赋予白酒水果香、花香等感官特征^[38]。仅在某一香型白酒中出现的挥发性化合物为特有挥发性化合物,共有 77 种,包括酯

类 30 种、烯类 14 种、芳香族类 10 种、醇类 8 种、醛类 6 种、呋喃类 2 种、酸类 1 种、酮类 1 种、吡嗪类 1 种和其他类 4 种。不同香型白酒中特有挥发性化合物种类由多到少依次为:米香型白酒>浓香型白酒>陶融香型白酒=清香型白酒>酱香型白酒>兼香型白酒。特有挥发性化合物是赋予并增强不同香型白酒独特风格的重要化学物质基础。尽管米香型白酒中的挥发性化合物种类最少,但特有挥发性化合

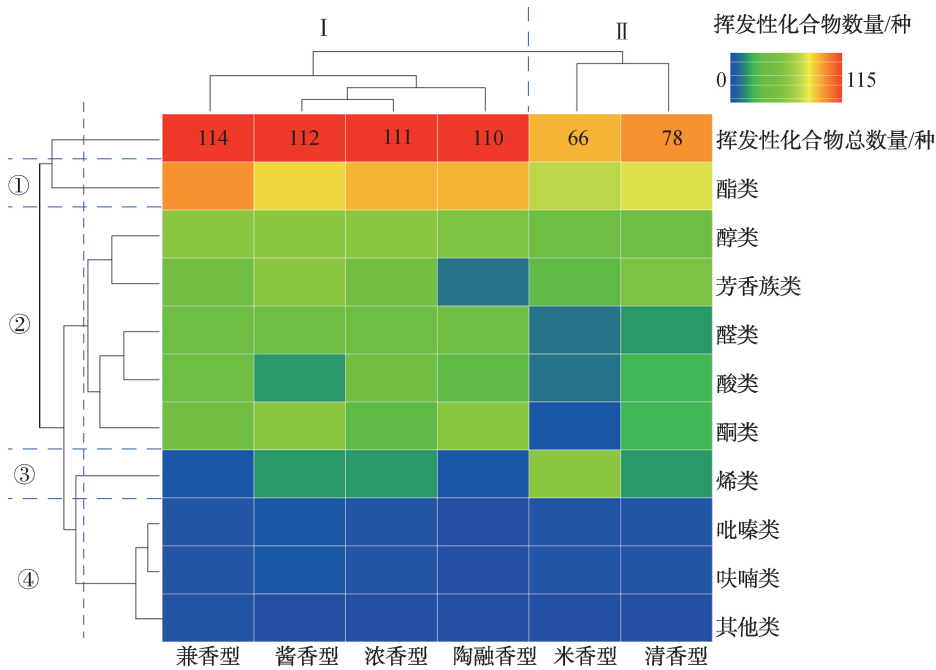


图 2 6 种香型白酒样品的挥发性化合物数量及其类别热图

Fig. 2 Heat map of volatile compound counts and chemical categories in six flavor-types of Chinese Baijiu samples

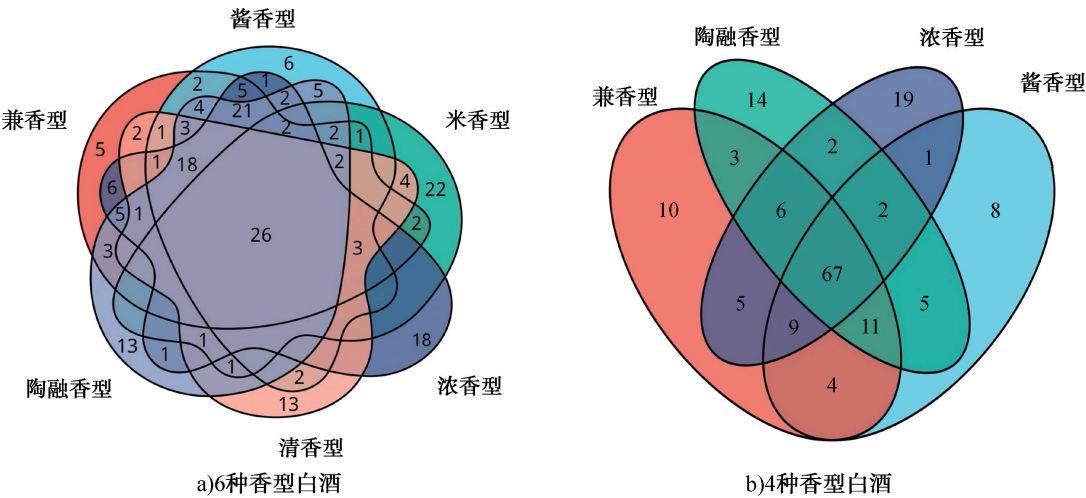


图 3 6 种香型白酒样品挥发性化合物的韦恩图

Fig. 3 Venn diagram of volatile compounds in six flavor-types of Chinese Baijiu samples

物种类最多,主要与其采用大米为原料、以小曲作为糖化发酵剂,并通过半固态发酵的酿造工艺有关。该酿造工艺的独特性决定了米香型白酒产生的挥发性化合物种类相对较少,但与其他香型白酒在风味上表现出显著的差异性^[39]。2种及以上(≤ 5 种)香型白酒中共有104种挥发性化合物,包括酯类54种、酮类11种、芳香族类11种、醇类9种、酸类7种、醛类6种、烯类4种、呋喃类1种和吡嗪类1种。这些挥发性化合物为不同香型白酒之间具有相似的香气提供了可能。结合图3b)可知,兼香型、陶融香型、酱香型和浓香型白酒的共有挥发性化合物较多,共67种,包括酯类45种、醛类5种、酮类5种、醇类7种、酸类4种和芳香族类1种。其中兼香型与浓香型和酱香型白酒样品中的共有挥发性化合物数量分别为87种和91种,分别占其挥发性化合物总数量的76.3%和79.8%;陶融香型与浓香型和酱香型白酒样品中的共有挥发性化合物数量分别为77种和85种,分别占其挥发性化合物总数量的70.0%和77.3%。这与PCA结果一致,在一定程度上可解释兼香型和陶融香型白酒均具有浓香型和酱香型白酒香气融合的特点^[40-41]。

2.3 6种香型白酒中关键香气化合物分析

采用ROAV法评价挥发性化合物对6种香型白酒样品风味的贡献度,ROAV越大,表明该挥发性化合物对白酒香气的贡献度越大^[42]。本研究仅选取至少在4种香型白酒样品中均检出的挥发性化合物进行ROAV分析,共计63种,结果见表2。由表2可知,6种香型白酒样品中关键香气化合物($ROAV \geq 1$)有10种,包括酯类9种和醛类1种,分别是己酸乙酯、辛酸乙酯、苯乙酸乙酯、十四酸乙酯、丁酸乙酯、异戊酸乙酯、戊酸乙酯、十二酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯和异戊醛。

酱香型白酒中对风味贡献较大的挥发性化合物($ROAV \geq 1$)有7种,其中己酸乙酯和辛酸乙酯的 $ROAV > 10$;兼香型白酒中对风味贡献较大的挥发性化合物有5种,其中己酸乙酯和辛酸乙酯的 $ROAV > 10$;浓香型白酒中对风味贡献较大的挥发性化合物有5种,其中己酸乙酯、辛酸乙酯和戊酸乙酯的 $ROAV > 10$;陶融香型白酒中对风味贡献较大的挥发

性化合物有7种,其中己酸乙酯、辛酸乙酯和异戊酸乙酯的 $ROAV > 10$;清香型白酒中对风味贡献较大的挥发性化合物有2种,其中辛酸乙酯的 $ROAV > 10$;米香型白酒中对风味贡献较大的挥发性化合物有3种,其中辛酸乙酯的 $ROAV > 10$ 。6种香型白酒中对风味贡献较大的挥发性化合物有己酸乙酯、辛酸乙酯、戊酸乙酯和异戊酸乙酯,特别是辛酸乙酯,在6种香型白酒中的 $ROAV$ 均大于10,其具有较低的香气阈值,在白酒中呈现甜香、梨香和百合花香的香气特征^[43]。酱香型和兼香型白酒中 $ROAV > 10$ 的挥发性化合物相同,均为己酸乙酯和辛酸乙酯,表明二者的关键香气化合物具有一定的相似性。己酸乙酯的 $ROAV$ 在浓香型白酒中明显高于其他香型白酒。这主要是由于己酸乙酯是浓香型白酒的主体香气,其独特的酿造工艺更有利于己酸乙酯的形成^[44]。而亚油酸乙酯、十六酸乙酯等分子质量较大的化合物的感官阈值较高,不容易产生明显嗅感,其挥发性明显不及小分子化合物^[45]。

2.4 6种香型白酒中挥发性化合物含量差异分析

除了挥发性化合物的种类,挥发性化合物的含量也是形成和影响不同香型白酒风格特征的重要因素。对上述63种挥发性化合物进行相对定量分析,其中58种挥发性化合物的含量在不同香型白酒样品中存在显著差异($P < 0.05$),包括酯类37种、醛酮类10种、醇类7种、酸类3种、芳香族类1种,结果见表3。由表3可知,不同香型白酒挥发性化合物含量差异明显,其中酱香型、兼香型、浓香型和陶融香型白酒中的挥发性化合物含量显著高于清香型和米香型白酒,但也有个别挥发性化合物在清香型和米香型白酒中的含量较高。如 β -苯乙醇、异丁醇、异戊醇等高级醇在米香型白酒中的含量较高,主要是由于原料大米在发酵过程中产生了大量氨基酸,并经酵母菌转化为高级醇^[46]。其中 β -苯乙醇能给酒体带来独特的玫瑰花香和蜜香的混合香气,且只有米香型白酒不含丁酸乙酯;乙酸乙酯、乳酸乙酯、丁二酸二乙酯等酯类在清香型白酒中的含量相对较高,其中乙酸乙酯能够突出其主体香气,它与乳酸乙酯共同构成清香型白酒独特的香气风

表 2 6 种香型白酒样品中挥发性化合物的 ROAV
Table 2 ROAV of volatile compounds in six flavor-types of Chinese Baijiu samples

序号	化合物	香气特征	感官阈值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	ROAV					
				酱香型	兼香型	浓香型	陶融香型	清香型	米香型
1	乙酸乙酯	菠萝香、苹果香、水果香	32 551.60	0.02±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.02±0.00	0.01±0.00	0.00±0.00
2	己酸乙酯	甜香、水果香、窖香、青瓜香	55.33	18.65±0.64	62.89±7.97	85.13±10.55	49.17±7.78	2.59±0.78	0.42±0.03
3	乳酸乙酯*	甜香、水果香、青草香	128 083.80	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
4	辛酸乙酯	甜香、梨香、百合花香	12.87	33.33±5.11	56.34±28.75	51.22±18.79	50.16±2.63	38.12±11.67	22.43±0.98
5	壬酸乙酯	酯香、水果香、蜜香	3 150.61	0.03±0.00	0.02±0.01	0.01±0.00	0.03±0.00	0.02±0.00	0.01±0.00
6	DL-白氨酸乙酯	/	/	/	/	/	/	/	/
7	癸酸乙酯	菠萝香、水果香、花香	1 122.30	0.25±0.05	0.15±0.07	0.08±0.03	0.33±0.01	0.63±0.14	0.89±0.02
8	丁二酸二乙酯*	水果香、花香	353 193.25	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
9	苯乙酸乙酯	玫瑰香、蜂蜜香	100.00	1.71±0.34	0.61±0.36	0.47±0.09	0.83±0.08	0.11±0.03	0.05±0.01
10	十四酸乙酯	花香	500.00	0.58±0.03	0.54±0.31	0.19±0.11	0.65±0.03	0.53±0.04	3.07±0.15
11	油酸乙酯	花果香气	3 500.00	0.10±0.01	0.03±0.01	0.01±0.01	0.10±0.01	0.14±0.04	0.06±0.01
12	十五酸乙酯	/	/	/	/	/	/	/	/
13	亚油酸乙酯	脂肪、蜡味	30 943.00	0.01±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00
14	9-十六碳烯酸乙酯	/	/	/	/	/	/	/	/
15	十三酸乙酯	/	/	/	/	/	/	/	/
16	十六酸乙酯	脂肪、蜡味	39 299.00	0.05±0.00	0.01±0.01	0.00±0.00	0.03±0.02	0.05±0.01	0.05±0.00
17	丁酸乙酯	苹果香、菠萝香、水果香、花香	81.50	2.63±0.89	3.31±0.25	4.24±0.52	3.01±0.20	0.10±0.08	0.00±0.00
18	庚酸乙酯	水果香、花香、甜香	13 200.00	0.01±0.00	0.03±0.01	0.03±0.01	0.02±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
19	反式-4-癸烯酸乙酯	花香	112.29	0.53±0.04	0.13±0.09	0.02±0.02	0.31±0.00	0.10±0.08	0.06±0.04
20	9-十五碳烯酸乙酯	/	/	/	/	/	/	/	/
21	异戊酸乙酯	苹果香、菠萝香、香蕉香、水果香	6.89	8.54±2.48	6.16±5.34	3.48±0.67	10.53±1.23	0.39±0.40	0.00±0.00
22	乙酸异戊酯	香蕉香、甜香、苹果香、水果糖香	93.93	0.25±0.02	0.03±0.04	0.02±0.02	0.34±0.01	0.16±0.05	0.09±0.00
23	十一酸乙酯	花香	1 000.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.00±0.00	0.01±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
24	苯丙酸乙酯	干花香	125.00	0.45±0.08	0.04±0.03	0.77±0.17	0.30±0.04	0.14±0.01	0.00±0.00
25	戊酸乙酯	水蜜桃香、水果香、花香、甜香	26.78	4.83±1.72	7.73±0.90	10.40±2.69	7.28±0.34	0.42±0.59	0.00±0.00
26	己酸异戊酯	苹果香	1 000.00	0.02±0.01	0.10±0.04	0.11±0.03	0.08±0.01	0.00±0.00	0.00±0.00
27	己酸己酯	苹果香	1 890.00	0.01±0.01	0.18±0.18	0.13±0.04	0.07±0.02	0.00±0.00	0.00±0.00
28	苯甲酸乙酯	蜂蜜香、花香、洋槐花香、玫瑰花香	575.00	0.10±0.01	0.05±0.03	0.04±0.01	0.07±0.00	0.01±0.02	0.00±0.00
29	乙酸苯乙酯	水果香、花香	908.00	0.01±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.01±0.00	0.00±0.00	0.05±0.04
30	十二酸乙酯	叶子香	400.00	0.62±0.03	0.45±0.63	0.00±0.00	0.93±0.01	0.79±0.26	1.69±0.05
31	2-甲基丁酸乙酯	水果香	18.00	1.40±0.46	0.94±0.76	0.48±0.03	1.39±0.19	0.00±0.00	0.00±0.00

表2(续)

序号	化合物	香气特征	感官阈值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	ROAV				
				酱香型	兼香型	浓香型	陶融香型	清香型
32	异己酸乙酯	/	/	/	/	/	/	/
33	己酸丙酯	水果香、酯香、老窖香、菠萝香	12 783.77	0.00±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
34	己酸丁酯	菠萝香	678.00	0.02±0.01	0.19±0.19	0.23±0.13	0.10±0.03	0.00±0.00
35	己酸戊酯*	水果香	13 802.33	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
36	辛酸丙酯	/	/	/	/	/	/	/
37	异丁酸乙酯	桂花香、苹果香、水蜜桃香、水果香	57.47	0.37±0.52	0.27±0.25	0.06±0.04	0.50±0.44	0.11±0.08
38	丁酸异戊酯	水果香、花香	15.00	0.41±0.03	0.52±0.23	0.58±0.53	0.55±0.04	0.00±0.00
39	乙基 9-癸烯酸酯	/	/	/	/	/	/	/
40	己酸-2-苯乙酯	水果香	94.00	0.08±0.06	0.29±0.23	0.13±0.01	0.19±0.01	0.00±0.00
41	丁酸己酯*	水果香气	30 466.01	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
42	2-糠酸乙酯*	香酯膏味	132 000.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
43	异丁醇*	麦芽香、烤坚果味	28 300.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
44	异戊醇*	水果香、花香、臭	179 190.83	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
45	β -苯乙醇	玫瑰香、蜂蜜香	28 922.73	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.01±0.00
46	己醇	水果香	5 370.00	0.01±0.00	0.02±0.00	0.02±0.01	0.01±0.00	0.00±0.00
47	丁醇	水果香	2 733.35	0.00±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
48	庚醇*	花香、蜜香	26 600.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
49	壬醇	青草香	806.43	0.03±0.00	0.01±0.01	0.00±0.00	0.01±0.00	0.00±0.00
50	辛酸	水果香、花香、油脂味	2 701.23	0.00±0.00	0.03±0.01	0.05±0.02	0.01±0.00	0.00±0.00
51	乙酸*	乳酸酯香	160 000.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
52	丁酸	奶酪味	964.64	0.00±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.00±0.00
53	苯甲醛	杏仁香、坚果香	990.00	0.07±0.01	0.03±0.02	0.01±0.00	0.02±0.00	0.00±0.00
54	壬醛	肥皂味、水腥味	122.45	0.09±0.02	0.10±0.02	0.07±0.02	0.06±0.00	0.00±0.00
55	植酮	/	/	/	/	/	/	/
56	糠醛*	烘烤、花生香	44 000.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
57	2-十一酮	脂肪香、水果香、甜香	400.00	0.03±0.00	0.02±0.01	0.01±0.00	0.03±0.00	0.00±0.00
58	2-十五酮	/	/	/	/	/	/	/
59	异戊酸二乙缩醛	/	/	/	/	/	/	/
60	2-壬酮	水果香	483.33	0.01±0.01	0.02±0.01	0.02±0.01	0.02±0.00	0.00±0.00
61	异戊醛	花香、水果香	16.51	0.73±0.84	0.81±0.64	0.26±0.20	2.37±0.44	0.00±0.00
62	香叶基丙酮	甜玫瑰花香、果香韵	60.00	0.16±0.06	0.06±0.04	0.02±0.03	0.01±0.01	0.00±0.00
63	萘	樟脑球味	21.00	0.48±0.15	0.24±0.18	0.17±0.13	0.06±0.09	0.25±0.10

注:/表示未查到该化合物的香气特征、感官阈值等;*表示该化合物的 ROAV 至少在 1 种香型白酒中>0 且<0.01。

表 3 6 种香型白酒样品中差异挥发性化合物检测结果

Table 3 Detection results of differential volatile compounds in six flavor-types of Chinese Baijiu samples

化合物	保留时间/ min	CAS 号	NIST 匹配度	RI	相对含量				
					酱香型	兼香型	浓香型	陶融香型	清香型
乙酸乙酯	8. 43	141-78-6	923	888	1. 88±0. 50 ^a	0. 75±0. 33 ^{bc}	0. 56±0. 06 ^{bc}	2. 06±0. 12 ^a	1. 02±0. 10 ^b
异戊醛	9. 31	590-86-3	855	918	0. 04±0. 05 ^a	0. 04±0. 04 ^a	0. 01±0. 01 ^a	0. 13±0. 03 ^b	0. 00±0. 00 ^a
丁酸乙酯	13. 87	105-54-4	912	1036	0. 69±0. 28 ^a	0. 86±0. 08 ^{ab}	1. 11±0. 17 ^b	0. 79±0. 06 ^a	0. 03±0. 03 ^c
2-甲基丁酸乙酯	14. 58	7452-79-1	920	1052	0. 08±0. 03 ^a	0. 05±0. 05 ^{ab}	0. 03±0. 00 ^{bc}	0. 08±0. 01 ^a	0. 00±0. 00 ^c
异戊酸乙酯	15. 25	108-64-5	912	1068	0. 19±0. 07 ^{ab}	0. 14±0. 14 ^{ab}	0. 08±0. 02 ^{ac}	0. 23±0. 03 ^b	0. 01±0. 01 ^c
异戊醛二乙缩醛	15. 61	3842-03-3	922	1065	0. 03±0. 01 ^{ab}	0. 04±0. 03 ^a	0. 03±0. 02 ^{ab}	0. 04±0. 01 ^a	0. 00±0. 00 ^b
异丁醇	16. 53	78-83-1	883	1092	0. 05±0. 01 ^{ab}	0. 03±0. 02 ^{ab}	0. 02±0. 01 ^a	0. 06±0. 00 ^{ab}	0. 07±0. 05 ^b
乙酸异戊酯	17. 79	123-92-2	869	1123	0. 07±0. 01 ^a	0. 01±0. 01 ^b	0. 00±0. 01 ^b	0. 10±0. 00 ^c	0. 05±0. 02 ^d
戊酸乙酯	18. 41	539-82-2	861	1134	0. 41±0. 18 ^a	0. 66±0. 09 ^{ab}	0. 89±0. 28 ^b	0. 62±0. 04 ^{ab}	0. 04±0. 06 ^c
丁醇	18. 99	71-36-3	804	1142	0. 04±0. 01 ^a	0. 05±0. 02 ^a	0. 06±0. 02 ^a	0. 04±0. 00 ^a	0. 00±0. 00 ^b
异己酸乙酯	21. 15	25415-67-2	825	1190	0. 02±0. 01 ^{ab}	0. 04±0. 01 ^{bc}	0. 07±0. 03 ^c	0. 03±0. 01 ^b	0. 00±0. 00 ^a
异戊醇	22. 03	123-51-3	907	1209	0. 48±0. 09 ^a	0. 30±0. 16 ^b	0. 24±0. 03 ^b	0. 52±0. 03 ^a	0. 53±0. 05 ^a
己酸乙酯	23. 26	123-66-0	936	1233	3. 30±0. 14 ^a	11. 14±1. 73 ^b	15. 08±2. 29 ^c	8. 71±1. 69 ^d	0. 46±0. 17 ^e
丁酸异戊酯	24. 75	106-27-4	895	1259	0. 02±0. 00 ^{ab}	0. 02±0. 01 ^{ab}	0. 03±0. 03 ^a	0. 03±0. 00 ^{ab}	0. 00±0. 00 ^b
己酸丙酯	27. 23	626-77-7	908	1316	0. 06±0. 02 ^{ab}	0. 24±0. 19 ^b	0. 21±0. 17 ^b	0. 12±0. 02 ^{ab}	0. 00±0. 00 ^a
庚酸乙酯	27. 92	106-30-9	930	1331	0. 55±0. 10 ^a	1. 16±0. 41 ^b	1. 30±0. 48 ^b	0. 90±0. 12 ^{ab}	0. 04±0. 01 ^c
乳酸乙酯	28. 33	97-64-3	937	1347	0. 19±0. 02 ^a	0. 10±0. 05 ^b	0. 06±0. 01 ^b	0. 10±0. 00 ^b	0. 16±0. 05 ^{ac}
己醇	28. 85	111-27-3	817	1355	0. 10±0. 04 ^{ab}	0. 28±0. 01 ^c	0. 31±0. 14 ^c	0. 16±0. 01 ^b	0. 02±0. 01 ^a
2-壬酮	30. 44	821-55-6	857	1390	0. 02±0. 02 ^{ab}	0. 03±0. 02 ^a	0. 03±0. 01 ^a	0. 03±0. 00 ^a	0. 00±0. 00 ^b
壬醛	30. 62	124-19-6	893	1391	0. 04±0. 01 ^a	0. 04±0. 01 ^a	0. 03±0. 01 ^{ab}	0. 02±0. 00 ^b	0. 03±0. 00 ^{ab}
己酸丁酯	31. 51	626-82-4	909	1407	0. 04±0. 02 ^{ab}	0. 41±0. 50 ^{ab}	0. 50±0. 35 ^a	0. 21±0. 07 ^{ab}	0. 00±0. 00 ^b
乙酸	33. 08	64-19-7	876	1449	0. 07±0. 00 ^a	0. 04±0. 01 ^b	0. 02±0. 00 ^b	0. 05±0. 01 ^{ab}	0. 04±0. 03 ^b
庚醇	33. 39	111-70-6	810	1453	0. 02±0. 00 ^{ab}	0. 02±0. 00 ^a	0. 02±0. 01 ^{ab}	0. 01±0. 00 ^b	0. 00±0. 00 ^c
己酸异戊酯	33. 52	2198-61-0	812	1451	0. 06±0. 02 ^a	0. 31±0. 17 ^b	0. 37±0. 13 ^b	0. 25±0. 04 ^b	0. 00±0. 01 ^a
糠醛	33. 67	98-01-1	854	1461	0. 40±0. 11 ^a	0. 15±0. 21 ^{bc}	0. 02±0. 02 ^b	0. 29±0. 01 ^{ac}	0. 03±0. 03 ^b
辛酸丙酯	36. 09	624-13-5	874	1510	0. 02±0. 00 ^{ab}	0. 04±0. 04 ^a	0. 02±0. 01 ^{ab}	0. 02±0. 00 ^{ab}	0. 00±0. 00 ^b
苯甲醛	36. 32	100-52-7	913	1520	0. 21±0. 03 ^a	0. 08±0. 06 ^b	0. 03±0. 01 ^{bc}	0. 07±0. 00 ^b	0. 05±0. 03 ^{bc}
壬酸乙酯	36. 78	123-29-5	937	1532	0. 27±0. 02 ^a	0. 18±0. 09 ^b	0. 12±0. 02 ^{bc}	0. 31±0. 01 ^a	0. 18±0. 03 ^b
DL-白氨酸乙酯	37. 10	10348-47-7	869	1547	0. 05±0. 01 ^a	0. 03±0. 01 ^{bc}	0. 04±0. 00 ^{ac}	0. 03±0. 00 ^{bc}	0. 02±0. 01 ^b
2-十一酮	39. 35	112-12-9	873	1598	0. 04±0. 00 ^a	0. 02±0. 01 ^b	0. 02±0. 00 ^{bc}	0. 04±0. 00 ^a	0. 01±0. 01 ^{cd}
2-糠酸乙酯	40. 30	614-99-3	868	1618	0. 03±0. 03 ^a	0. 03±0. 04 ^a	0. 00±0. 01 ^a	0. 08±0. 01 ^b	0. 00±0. 00 ^a

表 3(续)

化合物	保留时间/ min	CAS 号	NIST 匹配度	RI	相对含量					
					酱香型	兼香型	浓香型	陶融香型	清香型	米香型
丁酸	40.47	107-92-6	850	1624	0.01±0.01 ^{ab}	0.03±0.01 ^{cd}	0.04±0.01 ^d	0.02±0.00 ^{bc}	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
癸酸乙酯	40.92	110-38-3	943	1639	0.89±0.23 ^{ab}	0.53±0.31 ^{ac}	0.30±0.15 ^c	1.19±0.04 ^b	2.27±0.63 ^d	3.21±0.09 ^c
壬醇	41.77	143-08-8	807	1660	0.07±0.01 ^a	0.03±0.04 ^{bc}	0.00±0.01 ^b	0.03±0.00 ^{bc}	0.04±0.02 ^{ac}	0.00±0.00 ^b
反式-4-癸烯酸乙酯	41.92	76649-16-6	861	1683	0.19±0.02 ^a	0.05±0.04 ^b	0.01±0.01 ^b	0.11±0.00 ^c	0.03±0.03 ^b	0.02±0.02 ^b
苯甲酸乙酯	42.16	93-89-0	890	1658	0.19±0.03 ^a	0.10±0.06 ^b	0.07±0.03 ^{bc}	0.12±0.01 ^b	0.03±0.05 ^{cd}	0.00±0.00 ^d
丁二酸二乙酯	42.37	123-25-1	906	1681	0.05±0.01 ^a	0.02±0.01 ^b	0.01±0.01 ^b	0.02±0.00 ^{ab}	0.10±0.02 ^c	0.11±0.02 ^c
乙基 9-癸烯酸酯	42.93	67233-91-4	855	1694	0.06±0.01 ^a	0.01±0.01 ^b	0.00±0.00 ^b	0.04±0.00 ^c	0.01±0.01 ^b	0.00±0.00 ^b
十一酸乙酯	44.82	627-90-7	875	1739	0.03±0.00 ^a	0.02±0.01 ^{ab}	0.01±0.00 ^{bc}	0.03±0.00 ^a	0.01±0.01 ^{bc}	0.00±0.00 ^c
萘	45.04	91-20-3	803	1745	0.03±0.01 ^{ab}	0.02±0.01 ^a	0.01±0.01 ^a	0.00±0.01 ^a	0.05±0.03 ^b	0.02±0.01 ^a
苯乙酸乙酯	46.61	101-97-3	842	1783	0.55±0.13 ^a	0.20±0.14 ^b	0.15±0.04 ^{bc}	0.27±0.03 ^b	0.04±0.01 ^c	0.02±0.00 ^c
乙酸苯乙酯	47.72	103-45-7	920	1813	0.02±0.01 ^a	0.01±0.01 ^a	0.00±0.00 ^a	0.03±0.01 ^a	0.01±0.01 ^a	0.13±0.14 ^b
十二酸乙酯	48.57	106-33-2	920	1843	0.79±0.05 ^{ab}	0.57±0.99 ^{ab}	0.00±0.00 ^a	1.19±0.01 ^b	1.01±0.40 ^b	2.16±0.08 ^c
香叶基丙酮	49.02	3796-70-1	872	1841	0.03±0.01 ^a	0.01±0.01 ^b	0.00±0.01 ^b	0.00±0.00 ^b	0.01±0.01 ^b	0.00±0.00 ^b
苯丙酸乙酯	50.20	2021-28-5	903	1893	0.18±0.04 ^a	0.01±0.02 ^b	0.31±0.08 ^c	0.12±0.02 ^{ad}	0.05±0.01 ^{bd}	0.00±0.00 ^b
β-苯乙醇	51.13	60-12-8	932	1907	0.21±0.02 ^a	0.08±0.07 ^{bc}	0.02±0.01 ^b	0.11±0.01 ^c	0.12±0.06 ^c	0.59±0.04 ^d
十三酸乙酯	52.11	28267-29-0	839	1947	0.03±0.01 ^{ab}	0.03±0.03 ^{ab}	0.00±0.00 ^c	0.02±0.00 ^{abc}	0.01±0.01 ^{ac}	0.04±0.01 ^b
2-十五酮	54.64	2345-28-0	915	2019	0.05±0.01 ^{ab}	0.04±0.01 ^a	0.01±0.01 ^c	0.05±0.00 ^b	0.00±0.00 ^c	0.08±0.00 ^d
十四酸乙酯	55.54	124-06-1	861	2050	0.93±0.05 ^a	0.87±0.61 ^a	0.30±0.22 ^b	1.04±0.06 ^a	0.85±0.07 ^a	4.91±0.30 ^c
辛酸	55.91	124-07-2	892	1435	0.03±0.04 ^a	0.25±0.08 ^b	0.41±0.20 ^c	0.08±0.00 ^a	0.09±0.01 ^{ab}	0.04±0.00 ^a
油酸乙酯	56.18	111-62-6	898	2471	1.11±0.13 ^a	0.39±0.20 ^{bc}	0.13±0.17 ^b	1.09±0.09 ^a	1.56±0.51 ^d	0.69±0.16 ^{ac}
植酮	57.98	502-69-2	822	2131	0.06±0.02 ^a	0.07±0.05 ^a	0.01±0.01 ^{bc}	0.06±0.01 ^a	0.05±0.01 ^{ac}	0.00±0.00 ^b
十五酸乙酯	58.78	41114-00-5	863	2148	0.31±0.05 ^a	0.09±0.07 ^{bc}	0.03±0.03 ^b	0.27±0.02 ^a	0.16±0.06 ^c	0.11±0.01 ^c
9-十五碳烯酸乙酯	59.18	56219-09-1	849	/	0.12±0.01 ^a	0.08±0.06 ^{abc}	0.01±0.01 ^b	0.03±0.06 ^{bc}	0.06±0.03 ^{abc}	0.08±0.00 ^{ac}
己酸-2-苯乙酯	59.55	6290-37-5	854	2164	0.02±0.02 ^{ab}	0.09±0.08 ^a	0.04±0.01 ^{ab}	0.06±0.01 ^{ab}	0.00±0.00 ^b	0.00±0.00 ^b
亚油酸乙酯	59.82	544-35-4	919	2521	1.37±0.13 ^{ab}	0.31±0.35 ^{cd}	0.16±0.20 ^c	0.78±0.15 ^d	1.47±0.46 ^b	0.84±0.36 ^{cd}
十六酸乙酯	62.02	628-97-7	935	2251	6.24±0.68 ^a	1.51±1.84 ^{bc}	0.09±0.15 ^b	3.74±3.16 ^{ac}	5.88±1.15 ^a	6.52±0.38 ^a
9-十六碳烯酸乙酯	62.54	54546-22-4	923	2283	0.75±0.00 ^a	0.33±0.17 ^{bc}	0.04±0.04 ^d	0.62±0.07 ^a	0.51±0.31 ^{ac}	0.16±0.01 ^{bd}

注：/表示未找到该化合物在极性柱的 RI 参考值；同行不同肩标小写字母表示组间差异显著（ $P<0.05$ ）。

格^[47],而已酸乙酯含量较低,能够赋予其柔和绵甜、清爽纯净的口感特征;己酸乙酯、戊酸乙酯、己醇、辛酸等挥发性化合物在浓香型白酒中的含量较高。不同种类挥发性化合物相互作用,构成了浓香型白酒窖香浓郁、绵柔圆润、醇厚丰满的风格特征^[48];酱香型白酒中酯类含量较高,同时,壬醛、糠醛等醛类含量也较高,这些醛类化合物能够增强酱香型白酒的坚果香、烘烤香等;而陶融香型与酱香型、浓香型、清香型白酒含量相当的挥发性化合物较多,分别是 40 种、27 种和 24 种;兼香型与酱香型、浓香型白酒含量相当的挥发性化合物较多,分别是 27 种和 50 种,表明陶融香型和兼香型白酒与 2 种及

以上香型白酒在挥发性化合物含量上具有相似性,进一步验证了其风味的融合特性,同时陶融香型和兼香型白酒中己酸乙酯、乳酸乙酯等重要化合物含量处于中等水平,使得其酒体香气复杂且诸香和谐,口感醇厚丰满又不失协调。上述结果表明,不同香型白酒在挥发性化合物含量上均具有独特的个性化特征。

2.5 OPLS-DA 分析

不同香型白酒的风味差异主要是由显著差异化合物决定的,通过分析这些化合物能够准确区分不同香型的白酒。对上述 58 种显著差异挥发性化合物进行 OPLS-DA 和 VIP 分析,结果如图 4 所示。

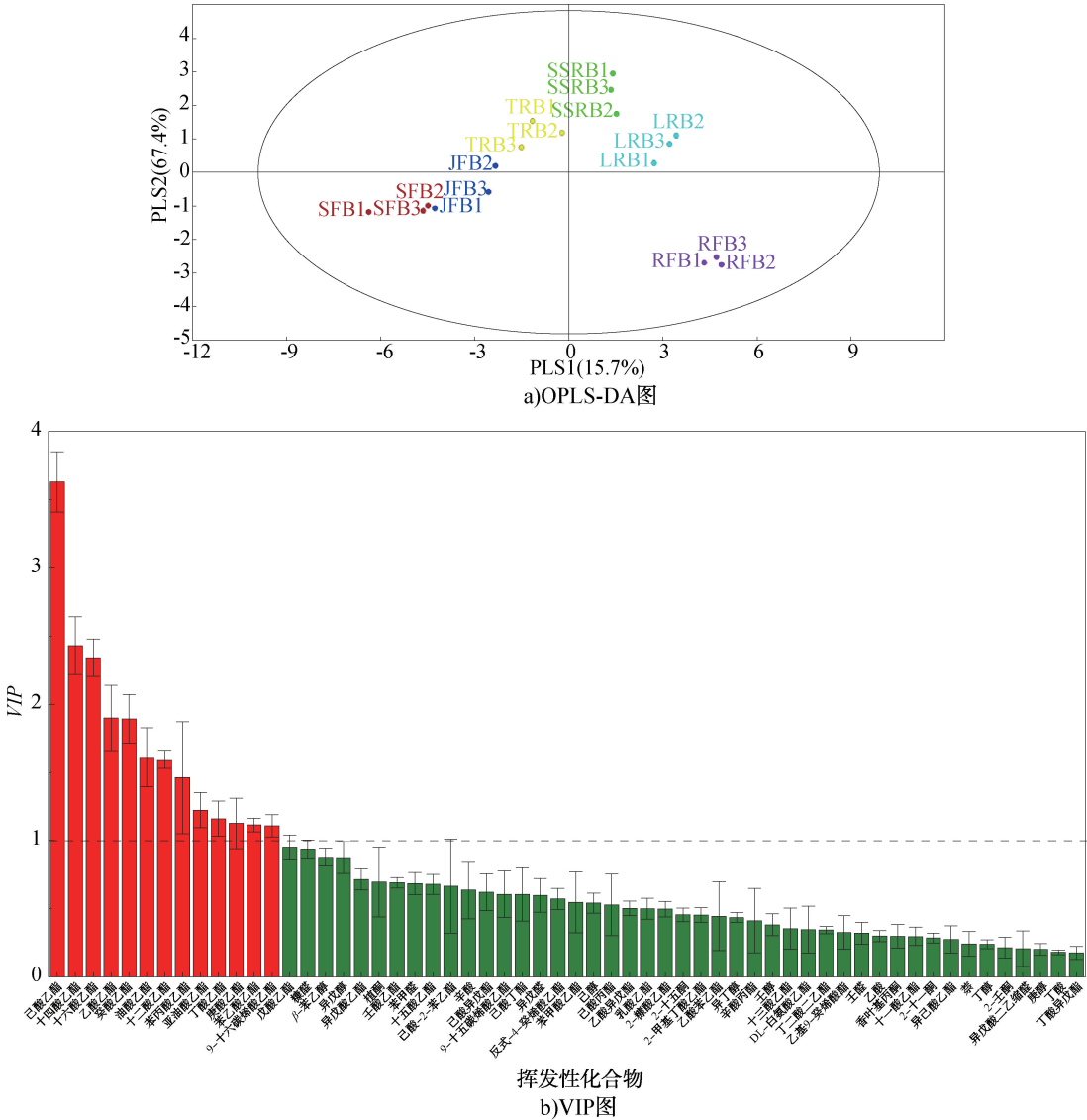


图 4 显著差异挥发性化合物的 OPLS-DA 和 VIP 分析
Fig. 4 OPLS-DA and VIP analysis of significantly differential volatile compounds

由图 4a) 可知, OPLS-DA 可将 6 种香型白酒样品清晰区分。自变量拟合指数 R_x^2 为 0.979, 因变量拟合指数 R_y^2 为 0.920, 模型预测指数 Q^2 为 0.617, R^2 和 Q^2 均超过 0.5, 表示模型拟合结果可接受^[49]。这表明基于显著差异的 58 种挥发性化合物可将 6 种香型白酒进行有效区分。

基于 58 种显著差异挥发性化合物所建立的 OPLS-DA 回归模型, 计算 VIP, 结果如图 4b) 所示。将 $VIP>1$ 的挥发性化合物定义为重要差异挥发性化合物, 认为其在 OPLS-DA 鉴别过程中起着至关重要的作用; VIP 越高, 表明该化合物贡献越显著。依据 $VIP>1$ 筛选出 13 种重要差异挥发性化合物, 均为乙酯类化合物, 可见乙酯类化合物的含量差异可能是造成 6 种香型白酒整体风味差异的重要原因。

3 结论

本研究采用 HS-SPME-GC-MS 技术对 6 种香型白酒中的挥发性化合物进行分析, 得到如下结论: 6 种香型白酒中共检测到 207 种挥发性化合物, 主要包括酯类 104 种、芳香族类 22 种、醇类 20 种等, 其中酱香型、兼香型、浓香型、陶融香型白酒中的挥发性化合物种类明显多于清香型和米香型白酒。挥发性化合物种类及含量差异分析显示, 不同香型白酒中特有挥发性化合物的种类从多到少依次为米香型白酒>浓香型白酒>陶融香型白酒=清香型白酒>酱香型白酒>兼香型白酒。其中兼香型与浓香型和酱香型白酒在化合物特征上存在相似性, 且共有挥发性化合物数量分别为 87 种和 91 种; 陶融香型与浓香型和酱香型白酒在挥发性化合物特征上也具有相似性, 且共有挥发性化合物数量分别为 77 种和 85 种; 此外, ROAV 分析表明, 6 种香型白酒的关键香气化合物有 10 种, 其中辛酸乙酯对不同香型白酒的香气形成均有重要贡献; 对 58 种显著差异挥发性化合物进行 OPLS-DA 和 VIP 分析, 发现己酸乙酯、十四酸乙酯等 13 种挥发性化合物是 6 种香型白酒的重要差异挥发性化合物。本研究结果可为后

续不同香型白酒的工艺改进、酒体设计、风味调控等研究提供参考。

参考文献:

- [1] ZHANG W Q, LI J L, RAO Z M, et al. Sesame flavour Baijiu: A review[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2020, 126(3): 224-232.
- [2] LIU Y B, SUN M X, HOU P, et al. Analysis of microbial community structure and volatile compounds in pit mud used for manufacturing Taorong-type Baijiu based on high-throughput sequencing [J]. Scientific Reports, 2022, 12: 7347.
- [3] LIU Q R, LIN X L, LU Z M, et al. Influence on the volatilization of ethyl esters: Nonnegligible role of long-chain fatty acids on Baijiu flavor via intermolecular interaction[J]. Food Chemistry, 2024, 436: 137731.
- [4] 李寻, 李延安. 中国白酒香型概念的提出及演化发展[J]. 休闲读品, 2022(1): 5-14.
LI X, LI Y A. The proposal and evolution of aroma types in Chinese Baijiu[J]. Leisure Reading, 2022(1): 5-14.
- [5] 王一然, 程寒, 孙敏, 等. 白酒酿造过程中微生物多样性的研究进展[J]. 中国酿造, 2024, 43(1): 1-6.
WANG Y R, CHENG H, SUN M, et al. Research progress on microbial diversity during Baijiu brewing [J]. China Brewing, 2024, 43(1): 1-6.
- [6] LIU H L, SUN B G. Effect of fermentation processing on the flavor of Baijiu[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(22): 5425-5432.
- [7] LI H H, QIN D, WU Z Y, et al. Characterization of key aroma compounds in Chinese Guojing sesame-flavor Baijiu by means of molecular sensory science [J]. Food Chemistry, 2019, 284: 100-107.
- [8] 金钧, 赵建萍, 肖伟, 等. 兼香型白酒“一香三味”的研究[J]. 酿酒科技, 2023(2): 82-85.
JIN J, ZHAO J P, XIAO W, et al. Study on liquor body design of Nongjiangjianxiang Baijiu [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2023(2): 82-85.
- [9] ZHOU R, CHEN X, XIA Y, et al. Research on the application of liquid-liquid extraction-gas chromatography-mass spectrometry (LLE-GC-MS) and headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS) in distinguishing the Baiyunbian aged liquors [J]. International Journal of Food Engineering, 2021, 17(2): 83-96.
- [10] 赵东瑞. 古井贡酒风味物质及酚类风味物质的抗氧化性和抗炎性的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
ZHAO D R. Research on the aroma compounds of Gujingong Chinese Baijiu and evaluation of the antioxidant and anti-inflammatory effects of phenolic aroma compounds [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.

- [11] 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.
REN H B. Research on Fenjiu aroma components and aging behaviors[D]. Taiyuan:Shanxi University, 2016.
- [12] 谢凯筠,张龙,梁振荣,等.全二维气相色谱-飞行时间质谱解析天龙泉米香型白酒的挥发性组分特征[J].食品与发酵工业,2025,51(3):309-316.
XIE K J, ZHANG L, LIANG Z R, et al. Characterization of volatile compounds in Tianlongquan Mixiangxing Baijiu by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry [J]. Food and Fermentation Industries, 2025, 51(3): 309-316.
- [13] LIU Y B, WU J Y, LI H D, et al. Combined microbiome and metabolomics analysis of Taorong-type Baijiu high-temperature Daqu and medium-temperature Daqu [J]. PeerJ, 2024, 12: e16621.
- [14] 杨宇,屈明安,黄静,等.浓酱融合工艺生产兼香型白酒的实践研究[J].酿酒,2019,46(4):70-73.
YANG Y, QU M A, HUANG J, et al. Practical study on production of mix-aroma Baijiu by combining technology from strong and sauce Baijiu production [J]. Liquor Making, 2019, 46(4): 70-73.
- [15] LIU Y B, LI X, LI H D, et al. Taorong-type Baijiu starter: Analysis of fungal community and metabolic characteristics of middle-temperature Daqu and high-temperature Daqu [J]. PLoS One, 2022, 17(10): e0274881.
- [16] 侯建光,韩素娜,樊建辉,等.应用 HS-SPME 和 GC-MS 浅析陶香型白酒中挥发性成分[J].酿酒,2016,43(3):37-40.
HOU J G, HAN S N, FAN J H, et al. Analysis of volatile constituents in pottery-flavor liquor by HS-SPME and GC-MS [J]. Liquor Making, 2016, 43(3): 37-40.
- [17] 周容.不同年份兼香型白酒的检测及香味成分的研究[D].武汉:湖北工业大学,2020.
ZHOU R. Detection of nong-jiang flavor liquors of different years and study of their aroma compounds [D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2020.
- [18] 李斯迈,杜艳红,聂建光,等.全二维气相色谱-飞行时间质谱技术测定两种不同工艺红星基酒挥发性风味物质[J].酿酒科技,2024(11):27-36,41.
LI S M, DU Y H, NIE J G, et al. Determination of volatile flavor compounds in two kinds of red star crude liquor by GC×GC-TOFMS [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2024(11): 27-36, 41.
- [19] ZHAO D R, SHI D M, SUN J Y, et al. Characterization of key aroma compounds in Gujingong Chinese Baijiu by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, and sensory evaluation [J]. Food Research International, 2018, 105: 616-627.
- [20] 谭昊,聂建光,杜艳红,等.全二维气相色谱-飞行时间质谱解析红星清香型白酒风味成分特征[J].酿酒科技,2022(8):54-58.
TAN H, NIE J G, DU Y H, et al. Characterization of flavor components in red star Qingxiang Baijiu by GC×GC-TOF-MS [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2022(8): 54-58.
- [21] 牛云蔚,朱全,肖作兵.茅台酒香气组成及关键香气成分间的协同作用[J].中国食品学报,2021,21(10):215-226.
NIU Y W, ZHU Q, XIAO Z B. The aroma composition and synergistic effect among key aroma compounds in Moutai Baijiu [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(10): 215-226.
- [22] 赵笑颖,沈小梅,汤有宏,等.白酒风味及其检测技术相关研究进展[J].酿酒,2024,51(6):6-13.
ZHAO X Y, SHEN X M, TANG Y H, et al. Research progress of Baijiu flavor and detection technology [J]. Liquor Making, 2024, 51(6): 6-13.
- [23] WANG J S, CHEN H, WU Y S, et al. Uncover the flavor code of strong-aroma Baijiu: Research progress on the revelation of aroma compounds in strong-aroma Baijiu by means of modern separation technology and molecular sensory evaluation [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 109: 104499.
- [24] 刘发洋,吴勇,杨阳,等.OAV/ROAV 值在表征白酒风味的应用研究进展[J].酿酒科技,2025(1):103-106,111.
LIU F Y, WU Y, YANG Y, et al. Research progress in the application of OAV/ROAV value in the characterization of Baijiu flavor [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2025(1): 103-106, 111.
- [25] 周利,张毅,徐姿静.不同香型白酒挥发性微量风味成分特征和差异分析[J].酿酒,2023,50(6):67-71.
ZHOU L, ZHANG Y, XU Z J. Characteristics and differential analysis of volatile trace flavor components in different flavor-type Baijiu [J]. Liquor Making, 2023, 50(6): 67-71.
- [26] BABUSHOK V I. Chromatographic retention indices in identification of chemical compounds [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2015, 69: 98-104.
- [27] BIZZO H R, BRILHANTE N S, NOLVACHAI Y, et al. Use and abuse of retention indices in gas chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2023, 1708: 464376.
- [28] 郭雪峰,程玉鑫,黄永光,等.不同香型白酒感官风味及挥发性化合物结构特征[J].食品科学,2022,43(21):43-54.
GUO X F, CHENG Y X, HUANG Y G, et al. Sensory flavor characteristics and characteristic volatile compounds of different aroma types of Baijiu [J]. Food Science, 2022, 43(21): 43-54.
- [29] 孙学颖,辛晓琦,刘建林,等.不同配料及发酵剂对羊肉发酵香肠滋味及香气成分的影响[J].食品工业科技,2020,41(11):21-27,36.
SUN X Y, XIN X Q, LIU J L, et al. Effects of different

- ingredients and starter culture on the flavor and aroma components of fermented mutton sausage[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(11): 21-27, 36.
- [30] 张丹丹, 李晓路, 周宇, 等. 利用 GC-MS 分析不同白酒中的微量组分[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(10): 167-169, 214.
- ZHANG D D, LI X L, ZHOU Y, et al. Analysis of microcomponents in liquor by GC-MS [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2018, 46(10): 167-169, 214.
- [31] 方超, 刘治国, 乔潞, 等. 基于感官定量描述分析法和 GC-MS 对山庄老酒 3 种香型白酒挥发性特征风味的分析[J]. 食品科学, 2023, 44(10): 291-299.
- FANG C, LIU Z G, QIAO L, et al. Analysis of volatile characteristic flavors of three aroma types of Shanzhuang Laojiu by sensory quantitative descriptive analysis and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Science, 2023, 44(10): 291-299.
- [32] 王金龙, 程平言, 陆伦维, 等. 基于 DB-WAX UI 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.
- [33] 朱开亮, 胡雪, 邓静, 等. 基于 GC-MS 技术对不同香型白酒的判别分析[J]. 中国酿造, 2023, 42(1): 213-218.
- ZHU K X, HU X, DENG J, et al. Discriminant analysis of different flavor-type Baijiu based on GC-MS [J]. China Brewing, 2023, 42(1): 213-218.
- [34] 张卜升, 袁丛丛, 李汶轩, 等. 浓香、酱香、清香型白酒挥发性风味的特征与差异研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(24): 8058-8067.
- ZHANG B S, YUAN C C, LI W X, et al. Study on the characteristics and differences of volatile flavors of strong-, sauce-and light-flavor Baijiu [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(24): 8058-8067.
- [35] 陈蒙恩, 樊建辉, 侯建光. 陶融型白酒酿造工艺优化研究[J]. 酿酒科技, 2017(10): 35-41.
- CHEN M E, FAN J H, HOU J G. Optimization of the production techniques of Taoxiang Baijiu [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2017(10): 35-41.
- [36] 李娜, 陈兴杰, 范文来, 等. 基于主成分分析的金种子馥香白酒可挥发性风味成分评价[J]. 酿酒, 2021, 48(5): 93-100.
- LI N, CHEN X J, FAN W L, et al. Volatile compounds evaluation of a kind of jinzhongzi fuxiang Baijiu by principal components analysis [J]. Liquor Making, 2021, 48(5): 93-100.
- [37] 樊建辉, 侯建光, 陈蒙恩. 陶融型白酒酿造过程动态研究[J]. 酿酒科技, 2017(8): 65-69, 73.
- FAN J H, HOU J G, CHEN M E. Dynamic study of the fermentation process of Taorong Baijiu [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2017(8): 65-69, 73.
- [38] 张倩, 李沁娅, 黄明泉, 等. 2 种芝麻香型白酒中香气活性成分分析[J]. 食品科学, 2019, 40(14): 214-222.
- ZHANG Q, LI Q Y, HUANG M Q, et al. Analysis of odor-active compounds in 2 sesame-flavor Chinese baijius [J]. Food Science, 2019, 40(14): 214-222.
- [39] 古荣先, 郝俊光, 侯慧, 等. 两广地区 10 种米香型高度白酒风味物质分析[J]. 食品研究与开发, 2024, 45(23): 149-157.
- GU R X, HAO J G, HOU H, et al. Flavor substances of 10 rice-flavor high alcohol liquor products in Guangdong and Guangxi [J]. Food Research and Development, 2024, 45(23): 149-157.
- [40] 王涛, 王飞, 向港兴, 等. 不同类型兼香原酒的特征风味研究[J]. 酿酒科技, 2025(2): 134-137.
- WANG T, WANG F, XIANG G X, et al. Characteristic flavor substances of different types of Nongjiangjianxiang crude liquor [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2025(2): 134-137.
- [41] 侯建光, 郭富祥, 樊建辉, 等. 夏季仰韶陶香型中高温大曲曲表和曲心指标动态演变的研究[J]. 酿酒科技, 2016(3): 88-90, 99.
- HOU J G, GUO F X, FAN J H, et al. Dynamic change in physiochemical indexes of daqu surface & daqu core of Yangshao pottery-flavor medium-high-temperature daqu in summer [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2016(3): 88-90, 99.
- [42] 汪修慈, 徐文决, 陈同强, 等. 气相色谱-质谱联用与相对气味活度值法分析坛子肉风味物质的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(24): 8450-8455.
- WANG X Y, XU W Y, CHEN T Q, et al. Gas chromatography-mass spectrometry combined with relative odor activity value for the analysis of flavor substances in fermented meat [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(24): 8450-8455.
- [43] 胡晓龙, 田瑞杰, 樊建辉, 等. 浓香型白酒挥发性化合物香气贡献及其地域特征研究进展[J]. 轻工学报, 2022, 37(2): 1-14.
- HU X L, TIAN R J, FAN J H, et al. Research progress on the aroma contribution and their regional characteristics of volatile compounds in Chinese strong-flavor Baijiu [J]. Journal of Light Industry, 2022, 37(2): 1-14.
- [44] 罗晶, 祝水兰, 王丽, 等. 浓香型白酒酿造微生物与风味物质组成的研究进展[J]. 中国食品, 2021(S1): 28-32.
- LUO J, ZHU S L, WANG L, et al. Research progress on the composition of brewing microorganisms and flavor substances in strong-flavor Baijiu [J]. China Food, 2021(S1): 28-32.
- [45] GARCIA C, BERDAGU J J, ANTEQUERA T, et al. Volatile components of dry cured Iberian ham [J]. Food

Chemistry,1991,41(1):23-32.

[46] 刘灿珍,秦伟帅,孙玉霞,等. 酿酒酵母高级醇合成路径及关键基因[J]. 中国酿造,2018,37(8):9-13.

LIU C Z, QIN W S, SUN Y X, et al. Synthesis pathway and key genes of the higher alcohols in *Saccharomyces cerevisiae*[J]. China Brewing,2018,37(8):9-13.

[47] 左可成,彭方军,魏凡龙,等. 基于多元统计方法对大曲清香型白酒风味成分与关键工艺的关联性研究[J]. 酿酒,2024,51(6):58-65.

ZUO K C, PENG F J, WEI F L, et al. The study on the correlation between flavor components and key technology of Fen flavor liquor based on multivariate statistical analysis[J]. Liquor Making,2024,51(6):58-65.

[48] 王娜,廖源,高天容,等. 基于 GC-IMS 技术的浓香型白酒等

级判别方法[J]. 中国食品学报,2025,25(1):348-358.

WANG N, LIAO Y, GAO T R, et al. The grade discrimination method of strong-flavor Baijiu based on GC-IMS[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology,2025,25(1):348-358.

[49] 白菲,缪伊雯,郑姝婷,等. 基于 HS-SPME-GC-MS 探究压制及陈化对南川大树茶毛茶及其沱茶香气的影响[J]. 食品工业科技,2024,45(20):279-289.

BAI F, MIAO Y W, ZHENG S T, et al. Exploring the effects of compressing and aging on the aroma of *Camellia nanchuanica* crude tea and its Tuo tea based on HS-SPME-GC-MS [J]. Science and Technology of Food Industry,2024,45(20):279-289.

Difference analysis of volatile compounds in six flavor-types of Chinese Baijiu based on HS-SPME-GC-MS technology

HU Xiaolong¹, LI Hua¹, LEI Xudong¹, HAN Suna², ZHANG Junfei², DENG Mingdong¹, HUANG Runna², WANG Xiaoyi²

1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. Henan Yangshao Distillery Co., Ltd., Mianchi 472400, China

Abstract: [Objective] This study aims to further elucidate the characteristics of volatile compounds, key aroma compounds, and differential components across four basic flavor-types and two blended flavor-types of Chinese Baijiu. **[Methods]** Using headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS), relative odor activity value (ROAV) method, and orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA), the distribution patterns of volatile compounds, identified key aroma compounds, and determined significant differential compounds among the six flavor-types were analyzed. **[Results]** A total of 207 volatile compounds were identified across the six flavor-types Chinese Baijiu, spanning 10 chemical categories—primarily esters, aromatic compounds, alcohols, alkenes, aldehydes, and ketones. Volatile compound composition exhibited significant differences among flavor-types: 26 compounds were common to all types, 77 compounds were unique to a single type, and 104 compounds were present in 2~5 types. Light flavor-type and Rice flavor-type Baijiu showed fewer volatile compound types, while both Taorong flavor-type and Mixed flavor-type Baijiu demonstrated greater similarity to Strong flavor-type and Soy Sauce flavor-type Baijiu in volatile compound composition. 10 volatile compounds, including ethyl caproate, ethyl octanoate, and ethyl phenylacetate, were identified as key aroma compounds for one or more flavor-types. 13 volatile compounds, such as ethyl caproate, ethyl myristate, ethyl hexadecanoate, and ethyl acetate, were classified as important differential compounds for distinguishing the six flavor-types. **[Conclusion]** Significant differences exist in volatile compound composition across Chinese Baijiu flavor-types, with key aroma compounds and differential compounds predominantly comprising ethyl esters. The scientific integration of production processes for basic flavor-types represents a critical technical pathway for developing innovative Chinese Baijiu flavor-types.

Key words: Baijiu flavor-type; HS-SPME-GC-MS technology; volatile compound; difference analysis

[责任编辑:杨晓娟 申慧珊]