

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2019.05.007

文章编号:2095-6002(2019)05-0050-14

引用格式:樊倩,王新磊,郑福平,等.老白干老五甑工艺和三排净工艺原酒的挥发性成分分析[J].食品科学技术学报,2019,37(5):50-63.



FAN Qian, WANG Xinlei, ZHENG Fuping, et al. Analysis of volatiles of Laobaigan base baijiu fermented by Laowuzeng and Sanpaijing processes[J]. Journal of Food Science and Technology, 2019,37(5):50-63.

老白干老五甑工艺和三排净工艺原酒的挥发性成分分析

樊倩^{1,2}, 王新磊^{2,3}, 郑福平^{1,2,*}, 李贺贺^{1,2}, 孙宝国^{1,2},
张煜行³, 张福艳³

(1. 北京工商大学 食品质量与安全北京实验室, 北京 100048;

2. 北京工商大学 北京食品营养与人类健康高精尖创新中心, 北京 100048;

3. 河北衡水老白干酒业股份有限公司, 河北 衡水 053000)

摘要:应用顶空固相微萃取结合全二维气相色谱-飞行时间质谱技术分析了老白干老五甑工艺和三排净工艺2种原酒中的挥发性成分,分别鉴定出234种、253种挥发性成分。在2种原酒中共鉴定出273种挥发性成分,包括85种酯类、35种醛类、44种醇类、11种酸类、35种酮类、5种酚类、8种醚类、9种呋喃类、11种缩醛类、8种含氮类、11种含硫类、3种内酯类和8种萜烯类化合物,其中含量较高的为乳酸乙酯、乙酸乙酯和癸酸乙酯。在老五甑工艺原酒中,醛类、酚类、含氮类和含硫类化合物的含量分别为三排净工艺原酒的1.64倍、2.34倍、1.43倍和1.73倍,使得老五甑工艺原酒酒体更具青草香、麦芽香、烟熏味、烤香以及硫香,香气更加丰富;而在三排净工艺原酒中,酯类、醇类、呋喃类、内酯类和萜烯类化合物的含量分别为老五甑工艺原酒的1.30倍、1.27倍、1.31倍、1.65倍和1.57倍,使得三排净工艺原酒更具果香、花香、甜香,香气更为清雅。

关键词:全二维气相色谱-飞行时间质谱;老白干原酒;挥发性成分;顶空固相微萃取;生产工艺
中图分类号: TS261.4 **文献标志码:** A

白酒是中国的国酒,是世界六大蒸馏酒之一^[1]。白酒中有98%的乙醇水溶液及2%的微量成分,微量成分的差异构成了不同白酒的独特香气与口感^[2-3]。老白干香型白酒以衡水老白干白酒为代表,其香醇的口感、清雅的香气,深受消费者喜爱^[4]。有研究采用气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)结合气相色谱-嗅闻(gas chromatography-olfactometry, GC-O)分析了老白干白酒,鉴定出了4-乙基愈创木酚、乙酸2-苯乙酯、丁酸、3-甲基丁醇、 β -苯乙醇、2-乙酰基-5-甲基呋喃、苯丙酸乙酯、 γ -壬内酯、3-甲基丁酸、香兰素、乙酸乙酯、1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷和2,2-二

氧基乙基苯等风味成分对香气贡献较大^[5]。王敏等^[6]采用顶空固相微萃取(head space solid phase microextraction, HS-SPME)和GC-MS在老白干香型白酒中分析鉴定出了101种香气成分,首次鉴定出大马士酮、里那醇。Du等^[7]分析比较了HS-SPME不同萃取纤维提取老白干香型白酒的效率,结果显示50/30 μ m DVB/CAR/PDMS萃取纤维较适合。

全二维气相色谱-飞行时间质谱技术(comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry, GC $\times$ GC-TOF/MS)能够有效地解决一维GC-MS低灵敏度、低分辨率的问题^[8-9],更有利于挥发性风味化合物的分离鉴定。

收稿日期:2019-03-04

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFD0400500)。

第一作者:樊倩,女,硕士研究生,研究方向为白酒风味化学。

*通信作者:郑福平,男,教授,博士,主要从事食品风味化学方面的研究。

目前 GC × GC-TOF/MS 技术已经被用于对酱香型^[10-11]、浓香型^[12-13]、清香型^[14]、芝麻香型^[15]白酒中挥发性组分的分析,极大地提高了白酒的分析检测水平。白酒的不同酿制工艺对其风味口感会有一定的影响^[16-17],传统老白干香型白酒酿制工艺分为混蒸混烧老五甬和清蒸清烧三排净 2 种工艺^[18-19],其区别主要为混蒸混烧老五甬工艺是将发酵好的酒醅与高粱同时蒸料蒸酒,清蒸清烧三排净工艺是将酒醅与高粱分别蒸料和蒸酒,而对于这 2 种工艺酿制的白酒风味物质组成差异尚不清楚。为此,本研究采用 HS-SPME 结合 GC × GC-TOF/MS 技术分析比较 2 种不同工艺老白干香型白酒挥发性风味成分,研究结果为进一步探究不同酿制工艺对于老白干香型白酒风味形成机制提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

老白干香型混蒸混烧老五甬工艺原酒,发酵期 24 d,酒精度 68%;老白干香型清蒸清烧三排净工艺原酒,发酵期 27 d,酒精度 66%。样品均为河北衡水老白干酒业股份有限公司生产,原酒酒精度测定按照 GB/T 10345—2007 白酒分析方法^[20],以酒精计测得。

氯化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。无水乙醇,色谱纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。 $C_6 \sim C_{30}$ 正构烷烃混合物,丙酸辛酯,色谱纯,上海西格玛奥德里奇贸易有限公司。甲酸乙酯、乙酸乙酯、异丁酸乙酯、丙烯酸乙酯、乙酸异丁酯、丁酸乙酯、丙酸丙酯、2-甲基丁酸乙酯、甲酸异戊酯、异戊酸乙酯、异丁酸异丁酯、丁酸丙酯、乙酸异戊酯、戊酸乙酯、丙酸丁酯、己酸甲酯、己酸乙酯、乙酸己酯、己酸丙酯、乳酸乙酯、庚酸乙酯、己酸异丁酯、辛酸甲酯、辛酸乙酯、己酸异戊酯、乙酸辛酯、壬酸乙酯、辛酸异丁酯、乙酸壬酯、癸酸甲酯、己酸己酯、癸酸乙酯、苯甲酸乙酯、琥珀酸二乙酯、癸酸丙酯、十一酸乙酯、癸酸异丁酯、苯乙酸乙酯、水杨酸乙酯、乙酸苯乙酯、月桂酸乙酯、苯丙酸乙酯、乙醛、3-甲基丁醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛、糠醛、苯甲醛、苯乙醛、(*E,E*)-2,4-癸二烯醛、2-丁醇、1-丙醇、2-甲基-1-丙醇、1-丁醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、2-己醇、1-戊醇、1-己醇、3-辛醇、2-壬醇、1-辛醇、1-壬醇、1-癸醇、苯乙醇、乙酸、己酸、癸酸、2-庚酮、3-羟基-2-丁酮、3-乙酰基-2-丁酮、2-十一烷酮、香叶基丙酮、4-甲基愈创木酚、

4-乙基愈创木酚、2-丁基呋喃、2-戊基呋喃、乙缩醛、2,5-二甲基吡嗪、四甲基吡嗪、二甲基三硫,均为色谱纯,北京百灵威科技有限公司。

1.2 仪器与设备

GC × GC-TOF/MS 系统包括 Agilent 7890B 型气相色谱仪(美国 Agilent 公司),配置第二柱温箱(适应第二维色谱柱的温度变化)、四喷嘴液氮型调制器及 Pegasus 4D 型飞行时间质谱仪(美国 LECO 公司)。

50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头,固相微萃取手动进样器,美国 Supelco 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

顶空固相微萃取法。分别采用 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头萃取 2 种原酒中的挥发性成分。吸取老五甬工艺原酒样品 2.27 mL 放入 40 mL 的顶空样品瓶中,加入超纯水 12.73 mL 稀释至酒精度 10% vol。吸取三排净工艺原酒样品 2.21 mL 放入另一 40 mL 的顶空样品瓶中,加入煮沸的超纯水 12.79 mL 稀释至酒精度 10% vol。分别加入 10 μL 质量浓度为 229.00 mg/L 的内标物丙酸辛酯(溶剂为无水乙醇),并加入一定量的氯化钠至饱和。分别在 45 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中平衡 20 min,插入已经在 250 $^{\circ}\text{C}$ 下老化 10 min 的萃取头,在 45 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中萃取 40 min。萃取结束后,将萃取头放在 GC × GC 进样口热解析 5 min,进行 GC × GC-TOF/MS 分析。每种原酒样品配制 3 个平行样,分别萃取进样分析。数据结果取 3 个平行样的平均值。

1.3.2 仪器分析条件

二维气相色谱系统。第一维柱 DB-WAX (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),第二维柱 DB-5 (1.64 m × 0.1 mm × 0.1 μm),均购于美国 Agilent 公司,两根色谱柱通过毛细管柱连接器以串联方式连接。载气 He,纯度 99.999%,流速 1 mL/min;进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$;压强 30 PSI (206.85 kPa);不分流手动进样;主柱温箱升温程序:初始温度 45 $^{\circ}\text{C}$,以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 230 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min;第二柱温箱升温程序:高于主柱温箱 5 $^{\circ}\text{C}$ 。调制器温度:高于主柱温箱 15 $^{\circ}\text{C}$ 。调制周期 6 s;冷吹时间 700 ms,冷脉冲是干燥氮气经过液氮冷却后由调制器调制形成。

质谱分析条件。电子轰击(electron ionization, EI)离子源,电子能量 70 eV,传输线温度 250 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$,检测器电压 -1 400 V,质量扫描范

围 35 ~ 400 μ , 采集频率 100 Hz。

1.4 定性分析方法

GC $\times$ GC-TOF/MS 检测的总离子流图采用 LE-CO Chroma TOF version 4D 软件处理数据, 并采用 NIST14 谱库检索, 选取匹配度在 800 以上的化合物, 剔除没有风味贡献的可疑化合物和柱流失物质。

在相同 GC $\times$ GC-TOF/MS 条件下进样 $C_6 \sim C_{30}$ 正构烷烃混合物, 将组分保留指数 (retention index, RI) 与文献 RI 对比, 取绝对值相差 10 以内的化合物。

在相同 GC $\times$ GC-TOF/MS 条件下进样 83 种化合物标准品, 通过与未知化合物的保留时间和质谱图对比进行标准品定性, 一维保留时间相同, 二维保留时间相差 0.5 s 以内。

1.5 定量分析方法

原酒中各挥发性化合物的含量是通过在稀释后的萃取液中加入 10 μ L 质量浓度为 229.00 mg/L 的内标物丙酸辛酯 (溶剂为无水乙醇) 进行内标法定量, 按式 (1) 计算各挥发性成分的含量。

$$\rho_i = \frac{A_i \rho_0 m}{A_0} \quad (1)$$

式 (1) 中, ρ_i 为挥发性化合物在原酒中的质量浓度, μ g/L; A_i 为化合物的峰面积; A_0 为内标物的峰面积; ρ_0 为内标物在稀释后的萃取液中的质量浓度, μ g/L; m 为酒样稀释倍数。

2 结果与分析

2.1 GC $\times$ GC-TOF/MS 分析结果

混蒸混烧老五甌工艺和清蒸清烧三排净工艺 2 种老白干香型原酒挥发性成分的 GC $\times$ GC-TOF/MS 总离子流图见图 1, 图中每个斑点代表一种化合物, 通过 NIST14 谱库检索分别得到 1 440 个和 1 628 个色谱峰, 经扣除柱流失, 合并相同峰, 选取匹配度大于 800 的化合物并采用保留指数进一步定性, 最终 2 种生产工艺分别得到 234 种和 253 种挥发性成分 (见表 1)。通过与标准品的保留时间和质谱图对比, 对其中的 83 种化合物做了进一步结构确认。

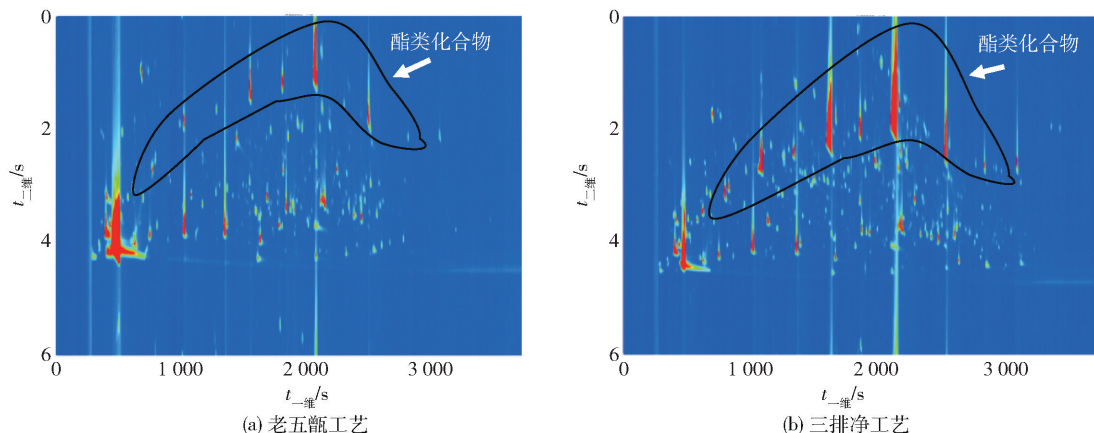


图 1 2 种工艺老白干原酒挥发性成分的 GC $\times$ GC-TOF/MS 总离子流图

Fig. 1 GC $\times$ GC-TOF/MS image of total ion chromatogram of volatiles in Laobaigan base Baijiu from two kinds of processes

由图 1 可以看出, 全二维气相色谱有效地解决了传统一维气相色谱常见的化合物共流出现象, 使一维共流出化合物在第二维色谱柱上得到了分离。如表 1 所示, 乙酸乙酯和乙缩醛的一维时间均为 406 s, 应用二维气相色谱成功将其分离, 这 2 种化合物分别呈菠萝味和水果香, 对老白干的水果香气均具有一定的贡献; 壬酸乙酯和 (E)-2-壬烯醛的一维时间均为 1 827 s, 分别呈水果香玫瑰香和黄瓜味青草香; 辛酸异戊酯和 1-壬醇分别呈水果香和青草香, 其一维时间均为 2 121 s; 除此之外, 还有 2-壬醇和苯甲醛 (1 785 s)、庚醛和 2-庚酮 (931 s)、2-壬酮

和壬醛 (1 540 s)、香叶基丙酮和 2-甲氧基苯酚 (2 527 s) 等, 均在二维上得到了很好的分离。

2.2 2 种工艺老白干原酒挥发性成分分析结果

这 2 种原酒同属于老白干香型, 因此具有绝大多数的共有组分, 但是由 2 种不同的酿造工艺酿制而成, 因此挥发性成分在数量及含量上的不同, 对整体风味的贡献有所差异。如表 1, 采用强极性柱 (DB-Wax) 为第一维色谱柱, 弱极性柱 (DB-5) 为第二维色谱柱进行 GC $\times$ GC-TOF/MS 分析, 在老五甌工艺原酒中鉴定出 234 种挥发性成分, 包括 85 种酯类、33 种醛类、38 种醇类、9 种酸类、30 种酮类、4 种酚类、5 种醚

类、8种呋喃类、9种缩醛类、8种含氮类、10种含硫类、2种内酯类和3种萜烯类挥发性风味化合物。在三排净工艺原酒中鉴定出253种挥发性成分,包括83种酯类、34种醛类、42种醇类、11种酸类、27种酮类、5种酚类、7种醚类、8种呋喃类、11种缩醛类、8种含氮类、6种含硫类、3种内酯类和8种萜烯类挥发性风味化合物。2种工艺老白干原酒中共鉴定出273种化合物,有214种化合物为2种工艺老白干原酒共有,这些共有的化合物主要为酯类、醛类、醇类以及酮类化合物,它们赋予了老白干香型白酒香气清雅,酒体醇厚细腻的整体风格^[21]。

2种工艺老白干原酒中酯类化合物检测到的数量最多(85种)且含量最高,这一结果与其他香型白酒结论相一致^[10,15,22]。2种工艺老白干原酒中含量均较高(≥ 55.23 mg/L)的为乳酸乙酯,其次是乙酸乙酯、癸酸乙酯、辛酸乙酯、乙酸异戊酯。酯类化合物使老白干香型白酒呈现出以乳酸乙酯和乙酸乙酯为主体的酯香气^[21]。比较2种工艺老白干原酒,酯类化合物的总含量(图2)在三排净工艺原酒中(2.08 g/L)约为老五甑工艺原酒(1.60 g/L)的1.30倍。如图1所示黑色曲线区域内的大多数酯类化合物,在三排净工艺原酒中含量大于老五甑工艺原酒,赋予三排净工艺原酒更明显的甜香、花香和果香,酒体口感比较纯净清雅,可能由于三排净工艺发酵周期比老五甑工艺长,而酯类化合物主要是通过酵母和其他微生物发酵形成^[23-24]。辛酸甲酯(橘子香)、异戊酸乙酯和己酸丙酯(水果香)在三排净工艺原酒中含量高于老五甑工艺原酒达10倍以上;乙酸癸酯(橘子香)和棕榈酸乙酯(奶油香)只在三排净工艺原酒中检测到且含量较高(≥ 4.69 mg/L)。

在2种工艺老白干原酒中还检测到较多的醛类化合物(35种)、醇类化合物(44种)以及酮类化合物(35种)。白酒中的醛类化合物主要呈现青草香、麦芽香^[25]。醛类化合物中含量较高的(≥ 22.36 mg/L)为糠醛(杏仁香)、苯乙醛(玫瑰香)和乙醛(青草香)。其中,乙醛被认为是协调老白干香型白酒风味的重要化合物^[19]。由图2可见,对比2种工艺原酒,在醛类化合物的总含量上,老五甑工艺原酒(0.26 g/L)约为三排净工艺原酒(0.16 g/L)的1.64倍,使得老五甑工艺原酒的青香、麦芽香、坚果香更为突出,可能由于三排净工艺采用热水润料、清蒸原辅料,损失了部分醛类化合物的前体物质。其中,3-糠醛(杏仁香)、(*E,E*)-2,4-庚二烯醛(坚果香)、(*E*)-2-壬烯醛(青草香)以及藏红花醛(甜香)在老

五甑工艺原酒中含量均高出三排净工艺原酒7倍以上,赋予老五甑工艺原酒更丰富的香气。

含量较高的醇类化合物(≥ 15.75 mg/L)为3-甲基-1-丁醇、2-甲基-1-丁醇和2-甲基-1-丙醇,主要呈现水果香、麦芽香、醇香。在三排净工艺原酒中醇类总量(227.62 mg/L)约为老五甑工艺原酒(178.57 mg/L)的1.27倍,使得三排净工艺原酒中水果香、醇香更为突出。对于酮类化合物,含量较高的(≥ 12.93 mg/L)为2-十一烷酮(水果香)、3-乙酰基-2-丁酮(甜香)以及香叶基丙酮(青草香)。在三排净工艺原酒中酮类化合物的含量(103.86 mg/L)略高于老五甑工艺原酒(94.55 mg/L)。其中,2-丁醇(醇香)、6-甲基-2-庚酮(樟脑香)、3-羟基-2-丁酮(奶油香)和2,2,6-三甲基环己酮(蜂蜜香)在三排净工艺原酒中的含量均高出老五甑工艺原酒的6倍以上。另外, β -大马酮(≥ 6.25 mg/L)呈苹果香、玫瑰香、蜂蜜味,具有极低的阈值(0.1 μ g/L),对白酒风味具有较大的贡献^[26-27]。

酸类、酚类、醚类、呋喃类、缩醛类、含氮类、含硫类、内酯类和萜烯类化合物检测到的数量均较少(≤ 11 种);除缩醛类化合物(总量 ≥ 115.55 mg/L)外,其余上述各类化合物总量均较低。在缩醛类化合物中,乙缩醛含量较高(≥ 57.34 mg/L),能够增强酒体放香,使老白干酒体口感更醇厚丰满,是白酒老熟的重要标志之一^[21]。对比2种工艺老白干原酒,老五甑工艺原酒中含硫类化合物在数量上高于三排净工艺原酒,三排净工艺原酒中萜烯类化合物在数量上高于老五甑工艺原酒,其他类化合物数量差别不大。在各类化合物总量上(图2),老五甑工艺原酒的酚类、含氮类和含硫类化合物分别为三排净工艺原酒的2.34倍、1.43倍和1.73倍,赋予酒体烟熏香、坚果香、烤香、硫味等香气,使老五甑工艺原酒香气更为丰富,酒体口感醇厚丰满,可能由于老五甑工艺采用混蒸混烧、续茬发酵,将原辅料中的复杂香气蒸入酒中。而在三排净工艺原酒中呋喃类、内酯类和萜烯类化合物分别为老五甑工艺原酒的1.31倍、1.65倍和1.57倍,使得三排净工艺原酒中甜香、水果香更为突出。其中,4-甲基愈创木酚(烟熏香)、2,5-二甲基吡嗪(坚果香、烤香)、3-甲硫基丙醛(煮土豆)以及3-甲硫基丙酸乙酯(蒜香)^[28],这些香气化合物在老五甑工艺原酒中含量更为较高;而2-丁基呋喃(水果香、甜香)、 γ -癸内酯(水果香)^[29]、 α -蒎烯(松木香)^[15],在三排净工艺原酒中含量更高。

表 1 2 种工艺老白干原酒挥发性成分分析结果
Tab.1 Results of volatile compounds in Laobaigan base Baijiu of two kinds of processes

序号	化合物名称	$t_{\text{保留}}/\text{s}$	匹 配 度	鉴定方式	文献 RI/ 计算 RI	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	
		(一维时间,二维时间)				老五甑工艺	三排净工艺
酯类(85 种)							
1	甲酸乙酯	343,1.620	936	MS,RI,S	814/818	5 785.04 ±409.06	4 891.64 ±345.89
2	乙酸甲酯	350,1.620	955	MS,RI	825/827	144.65 ±13.62	793.28 ±56.09
3	乙酸乙酯	406,1.850	967	MS,RI,S	900/893	441 826.57 ±24 383.85	462 816.49 ±29 058.43
4	丙酸乙酯	490,2.130	974	MS,RI	951/960	9 271.75 ±655.61	9 419.94 ±666.09
5	异丁酸乙酯	504,2.400	954	MS,RI,S	971/970	1 843.94 ±130.39	9 669.01 ±683.70
6	乙酸丙酯	511,2.110	938	MS,RI	977/975	11 323.53 ±800.69	11 888.52 ±840.65
7	乙酸仲丁酯	532,2.330	906	MS,RI	1000/990	572.74 ±43.69	1 198.73 ±84.76
8	丙烯酸乙酯	539,2.000	909	MS,RI,S	1005/995	694.36 ±49.10	262.62 ±18.57
9	乙酸异丁酯	567,2.390	936	MS,RI,S	1022/1012	17 963.02 ±1 270.18	31 767.19 ±2 246.28
10	丁酸乙酯	616,2.540	947	MS,RI,S	1035/1039	16 794.72 ±1 187.57	33 144.53 ±2 343.67
11	丙酸丙酯	630,2.520	962	MS,RI,S	1045/1048	114.10 ±8.07	781.43 ±55.26
12	2-甲基丁酸乙酯	644,2.890	967	MS,RI,S	1048/1055	1 030.77 ±72.89	4 506.25 ±318.64
13	甲酸异戊酯	672,2.320	905	MS,RI,S	1070/1069	110.54 ±7.82	209.97 ±14.85
14	异戊酸乙酯	672,2.840	884	MS,RI,S	1064/1069	457.28 ±32.33	5 127.55 ±362.57
15	乙酸丁酯	679,2.460	945	MS,RI	1075/1076	2 133.88 ±150.89	5 466.08 ±386.51
16	异丁酸异丁酯	714,3.400	937	MS,RI,S	1092/1096	181.34 ±17.51	428.57 ±30.30
17	乙酸仲戊酯	770,2.700	901	MS,RI	1126/1116	269.48 ±19.06	—
18	丁酸丙酯	783,3.090	912	MS,RI,S	1130/1120	300.26 ±26.37	626.53 ±44.30
19	乙酸异戊酯	784,2.940	949	MS,RI,S	1121/1121	55 225.43 ±3 622.19	118 712.63 ±8 394.25
20	乙酸叔戊酯	787,2.860	941	MS,RI	1126/1123	949.58 ±87.84	4768.38 ±337.18
21	戊酸乙酯	812,3.000	950	MS,RI,S	1134/1133	6 144.43 ±434.48	19 976.14 ±1 412.53
22	丙酸丁酯	826,2.960	927	MS,RI,S	1138/1135	49.20 ±3.48	266.81 ±18.87
23	乙酸戊酯	840,2.640	900	MS,RI	1140/1140	772.01 ±54.59	2 789.96 ±197.28
24	丁酸异丁酯	868,3.390	914	MS,RI	1146/1149	131.35 ±8.86	1 228.60 ±86.88
25	2-甲基丁酸异丁酯	910,3.920	883	MS,RI	1169/1163	—	288.25 ±20.38
26	己酸甲酯	938,2.830	910	MS,RI,S	1176/1172	—	290.04 ±20.51
27	异丁酸异戊酯	952,3.870	920	MS,RI	1183/1183	568.77 ±47.89	2 275.09 ±160.87
28	丁酸丁酯	1 015,3.360	919	MS,RI	1220/1218	159.35 ±11.27	943.9 ±66.74
29	丁酸异戊酯	1 070,3.820	931	MS,RI	1266/1266	322.51 ±22.80	—
30	己酸乙酯	1 071,3.210	963	MS,RI,S	1232/1234	19 667.50 ±1 592.78	26 476.57 ±2 407.71
31	丁酸戊酯	1 134,3.720	918	MS,RI	1287/1277	836.25 ±76.46	6 690.92 ±473.12
32	乙酸己酯	1 155,3.100	945	MS,RI,S	1285/1291	2 128.71 ±150.52	11 619.47 ±821.62
33	2-甲基丁酸异戊酯	1 160,4.240	908	MS,RI	1285/1295	167.79 ±12.78	470.17 ±33.25
34	异戊酸异戊酯	1 211,4.090	922	MS,RI	1312/1311	—	189.19 ±13.38
35	(Z)-3-己烯酸乙酯	1 225,2.840	935	MS,RI	1305/1315	809.12 ±57.21	5 427.52 ±383.78
36	己酸丙酯	1 274,3.640	947	MS,RI,S	1326/1327	68.09 ±4.81	2 717.58 ±192.16
37	乳酸乙酯	1 330,1.830	946	MS,RI,S	1341/1342	400 757.00 ±31 356.53	480 654.17 ±25 876.20
38	丙酸己酯	1 330,3.540	832	MS,RI	1344/1342	—	105.21 ±7.44
39	庚酸乙酯	1 337,3.510	952	MS,RI,S	1342/1344	5 005.90 ±353.97	47 350.66 ±3 348.20
40	己酸异丁酯	1 365,4.050	933	MS,RI,S	1347/1351	669.19 ±4.89	5 761.31 ±407.39
41	戊酸异戊酯	1 386,3.960	913	MS,RI	1346/1356	272.27 ±5.11	1 803.76 ±127.55
42	辛酸甲酯	1 456,3.320	943	MS,RI,S	1374/1374	99.66 ±7.05	2 183.33 ±154.38
43	己酸丁酯	1 526,3.820	826	MS,RI	1392/1393	68.79 ±4.86	626.14 ±44.27

续表 1

序号	化合物名称	$t_{\text{保留}}/\text{s}$ (一维时间,二维时间)	匹配 度	鉴定方式	文献 RI/ 计算 RI	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	
						老五甑工艺	三排净工艺
44	辛酸乙酯	1 603,4. 680	956	MS,RI,S	1433/1431	87 018. 06 $\pm$ 6153. 11	108 417. 97 $\pm$ 7 666. 31
45	己酸异戊酯	1 645,4. 150	941	MS,RI,S	1460/1458	2 663. 11 $\pm$ 117. 6	24 405. 79 $\pm$ 1 867. 17
46	乙酸辛酯	1 680,3. 450	909	MS,RI,S	1471/1481	694. 90 $\pm$ 49. 14	6 577. 48 $\pm$ 465. 10
47	辛酸丙酯	1 784,4. 020	937	MS,RI	1526/1520	343. 33 $\pm$ 24. 28	2 667. 34 $\pm$ 188. 61
48	乙酸糠酯	1 813,1. 930	939	MS,RI	1534/1536	2 882. 24 $\pm$ 203. 81	289. 92 $\pm$ 20. 50
49	壬酸乙酯	1 827,4. 150	940	MS,RI,S	1541/1541	47 161. 12 $\pm$ 3 334. 79	88 239. 77 $\pm$ 6 239. 49
50	2-羟基-4-甲基戊酸乙酯	1 841,2. 220	902	MS,RI	1545/1545	47 515. 77 $\pm$ 3 359. 87	19 332. 52 $\pm$ 1 367. 02
51	辛酸异丁酯	1 862,4. 410	914	MS,RI,S	1550/1553	1 316. 70 $\pm$ 93. 11	6 742. 55 $\pm$ 476. 77
52	乳酸异戊酯	1 904,2. 170	902	MS,RI	1570/1568	27 948. 46 $\pm$ 1 976. 25	23 852. 18 $\pm$ 1 686. 6
53	丙二酸二乙酯	1 911,2. 050	890	MS,RI	1572/1570	281. 33 $\pm$ 19. 89	147. 86 $\pm$ 10. 46
54	乙酸壬酯	1 925,3. 610	905	MS,RI,S	1575/1575	2 416. 22 $\pm$ 170. 85	16 212. 92 $\pm$ 1 146. 43
55	癸酸甲酯	1 967,3. 600	911	MS,RI,S	1597/1590	500. 72 $\pm$ 35. 41	2 688. 26 $\pm$ 190. 09
56	己酸己酯	2 002,4. 180	914	MS,RI,S	1612/1607	518. 55 $\pm$ 36. 67	542. 83 $\pm$ 38. 38
57	糠酸乙酯	2 016,1. 950	803	MS,RI	1611/1610	6 052. 36 $\pm$ 399. 68	1 220. 34 $\pm$ 86. 29
58	苯甲酸甲酯	2 023,2. 120	882	MS,RI	1623/1613	297. 84 $\pm$ 21. 06	204. 91 $\pm$ 14. 49
59	癸酸乙酯	2 086,4. 630	947	MS,RI,S	1648/1643	166 759. 91 $\pm$ 8 254. 19	110 344. 8 $\pm$ 5 461. 79
60	辛酸异戊酯	2 121,4. 480	927	MS,RI	1651/1659	8 018. 12 $\pm$ 658. 89	5 535. 78 $\pm$ 320. 73
61	苯甲酸乙酯	2 135,2. 340	951	MS,RI,S	1672/1666	54 943. 85 $\pm$ 3 885. 12	60 614. 94 $\pm$ 4 286. 12
62	琥珀酸二乙酯	2 149,2. 280	971	MS,RI,S	1667/1673	25 199. 22 $\pm$ 1 781. 85	26 733. 15 $\pm$ 1 890. 32
63	乙酸癸酯	2 163,3. 770	875	MS,RI	1683/1679	—	4 686. 27 $\pm$ 331. 37
64	9-癸烯酸乙酯	2 184,3. 570	864	MS,RI	1685/1689	2 116. 90 $\pm$ 149. 69	2 089. 25 $\pm$ 147. 73
65	(<i>E</i>)-4-癸烯酸乙酯	2 191,3. 600	880	MS,RI	1682/1692	6 205. 95 $\pm$ 438. 83	2 385. 61 $\pm$ 202. 55
66	癸酸丙酯	2 261,4. 210	944	MS,RI,S	1725/1723	528. 85 $\pm$ 37. 40	1 604. 26 $\pm$ 113. 44
67	乙酸苯甲酯	2 268,2. 060	917	MS,RI	1733/1726	623. 41 $\pm$ 44. 08	104. 10 $\pm$ 7. 36
68	十一酸乙酯	2 303,3. 940	914	MS,RI,S	1737/1742	5 373. 19 $\pm$ 379. 94	11 472. 69 $\pm$ 811. 24
69	癸酸异丁酯	2 331,4. 310	909	MS,RI,S	1750/1754	598. 81 $\pm$ 42. 34	1 405. 63 $\pm$ 99. 39
70	水杨酸甲酯	2 380,2. 030	936	MS,RI	1778/1775	238. 85 $\pm$ 16. 89	248. 48 $\pm$ 17. 57
71	甲酸-2-苯乙酯	2 394,1. 950	899	MS,RI	1784/1781	458. 91 $\pm$ 23. 96	88. 64 $\pm$ 6. 27
72	苯乙酸乙酯	2 394,2. 140	928	MS,RI,S	1785/1781	5 553. 52 $\pm$ 392. 69	9 048. 74 $\pm$ 639. 84
73	月桂酸甲酯	2 429,3. 390	915	MS,RI	1793/1796	—	257. 76 $\pm$ 18. 23
74	水杨酸乙酯	2 450,2. 150	889	MS,RI,S	1817/1807	285. 02 $\pm$ 20. 15	199. 87 $\pm$ 14. 13
75	乙酸苯乙酯	2 457,2. 080	907	MS,RI,S	1820/1812	56 661. 45 $\pm$ 4 006. 57	51 796. 15 $\pm$ 3 662. 54
76	月桂酸乙酯	2 534,3. 380	907	MS,RI,S	1856/1858	17 954. 78 $\pm$ 1 269. 59	114 085. 82 $\pm$ 8 067. 09
77	癸酸异戊酯	2 555,3. 710	907	MS,RI	1863/1871	790. 46 $\pm$ 55. 89	3 462. 96 $\pm$ 244. 87
78	乙酸月桂酯	2 590,3. 180	831	MS,RI	1895/1892	—	159. 97 $\pm$ 11. 31
79	苯丙酸乙酯	2 593,2. 140	919	MS,RI,S	1886/1894	6 683. 31 $\pm$ 472. 58	8 739. 36 $\pm$ 617. 97
80	苯甲酸异戊酯	2 632,2. 310	924	MS,RI	1928/1921	2 230. 44 $\pm$ 157. 72	1 600. 81 $\pm$ 113. 19
81	丁酸苯乙酯	2 709,2. 160	881	MS,RI	1978/1987	139. 36 $\pm$ 12. 89	672. 28 $\pm$ 47. 54
82	(<i>E</i>)-肉桂酸乙酯	2 891,1. 940	884	MS,RI	2095/2093	—	794. 52 $\pm$ 56. 18
83	(<i>Z</i>)-肉桂酸乙酯	2 947,1. 890	906	MS,RI	2123/2124	—	196. 78 $\pm$ 13. 91
84	己酸苯乙酯	3 003,2. 190	886	MS,RI	2160/2155	84. 30 $\pm$ 5. 96	343. 38 $\pm$ 24. 28
85	棕榈酸乙酯	3 094,3. 250	911	MS,RI	2220/2210	—	34 038. 61 $\pm$ 2 406. 89
小计						1 594 754. 19	2 080 867. 38
醛类(35 种)							
86	乙醛	287,1. 500	977	MS,RI,S	744/744	45 004. 33 $\pm$ 3 500. 52	22 359. 17 $\pm$ 1 739. 14

续表 1

序号	化合物名称	$t_{\text{保留}}/\text{s}$ (一维时间,二维时间)	匹配 度	鉴定方式	文献 RI/ 计算 RI	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	
						老五甑工艺	三排净工艺
87	丙醛	310,1.580	932	MS,RI	762/762	217.11±16.89	106.34±9.64
88	2-甲基丙醛	336,1.700	955	MS,RI	812/810	5 935.35±461.66	4 194.31±326.24
89	2-甲基丙烯醛	375,1.690	945	MS,RI	871/861	439.16±34.16	207.78±16.26
90	2-甲基丁醛	427,1.990	918	MS,RI	908/915	7 963.04±619.38	4 125.75±320.91
91	3-甲基丁醛	434,1.950	946	MS,RI,S	916/922	23 212.46±1 805.51	16 205.99±1 260.53
92	戊醛	518,2.020	890	MS,RI	984/980	1 422.01±110.61	1 144.96±89.06
93	(<i>E</i>)-2-丁烯醛	623,1.790	931	MS,RI	1046/1044	42 53.91±330.88	1 364.76±106.15
94	己醛	700,2.350	939	MS,RI,S	1080/1088	4 616.90±359.11	1 582.71±123.11
95	庚醛	931,2.680	805	MS,RI,S	1180/1170	1 686.50±131.18	912.76±71.00
96	(<i>Z</i>)-4-庚烯醛	1 078,2.370	815	MS,RI	1244/1239	147.33±11.46	62.61±4.87
97	辛醛	1 197,2.920	946	MS,RI,S	1301/1307	911.01±70.86	523.93±40.75
98	(<i>Z</i>)-2-庚烯醛	1 245,2.420	903	MS,RI	1319/1320	2 130.19±165.69	687.33±45.68
99	壬醛	1 540,2.900	959	MS,RI,S	1390/1396	13 367.90±1 039.78	14 414.52±1 121.19
100	(<i>E</i>)-2-辛烯醛	1 561,2.560	934	MS,RI	1414/1404	3 847.19±299.24	2 062.98±160.46
101	3-糠醛	1 607,1.690	890	MS,RI	1426/1434	782.79±60.89	107.93±8.40
102	糠醛	1 631,1.740	952	MS,RI,S	1439/1449	45 242.25±3 519.02	39 949.35±3 107.33
103	(<i>E,E</i>)-2,4-庚二烯醛	1 722,2.100	896	MS,RI	1505/1502	2371.60±184.47	182.00±14.16
104	癸醛	1 736,3.270	921	MS,RI	1500/1509	2 530.46±196.82	3 115.45±242.33
105	苯甲醛	1 785,1.930	961	MS,RI,S	1526/1526	21 683.67±1 686.59	6 196.88±443.11
106	(<i>E</i>)-2-壬烯醛	1 827,2.720	940	MS,RI	1532/1541	8 648.59±672.70	753.08±58.58
107	5-甲基糠醛	1 904,1.820	959	MS,RI	1567/1568	1 184.89±92.16	633.79±49.30
108	(<i>E,Z</i>)-2,6-壬二烯醛	1946,2.430	922	MS,RI	1587/1583	1 164.88±90.61	359.43±27.96
109	十一醛	1 988,3.400	938	MS,RI	1598/1597	892.78±69.44	493.35±38.37
110	β -环柠檬醛	2 037,2.730	903	MS,RI	1629/1619	588.20±45.75	650.10±50.57
111	(<i>E,E</i>)-2,4-辛二烯醛	2 053,2.220	868	MS,RI	1619/1627	276.01±21.47	96.44±7.50
112	(<i>Z</i>)-2-癸烯醛	2 079,2.810	913	MS,RI	1644/1637	2 032.62±158.10	1 073.35±83.49
113	4-甲基苯甲醛	2 080,2.040	943	MS,RI	1643/1640	1 282.24±84.18	830.21±64.57
114	藏红花醛	2 085,2.510	943	MS,RI	1648/1642	2 074.54±161.36	150.84±3.95
115	苯乙醛	2 162,1.930	953	MS,RI,S	1680/1678	45 249.52±3 519.59	28 511.12±2 217.64
116	(<i>E,E</i>)-2,4-壬二烯醛	2 212,2.380	891	MS,RI	1710/1702	1 920.55±149.38	684.39±53.23
117	十二醛	2 233,3.560	914	MS,RI	1718/1710	—	279.10±21.71
118	2-十一烯醛	2 275,2.680	923	MS,RI	1745/1735	924.34±71.90	—
119	(<i>E,E</i>)-2,4-癸二烯醛	2 450,2.260	930	MS,RI,S	1805/1807	6 651.33±517.35	3 926.86±305.44
120	(<i>E</i>)-肉桂醛	2 760,2.240	911	MS,RI	2015/2011	—	1 469.42±114.29
小计						260 655.65	159 418.99
醇类(44 种)							
121	2-丙醇	547,1.920	853	MS,RI	992/999	1 898.40±161.08	2 363.84±200.58
122	2-丁醇	595,1.730	960	MS,RI,S	1019/1028	1 493.61±126.74	11 366.08±964.44
123	1-丙醇	628,1.680	949	MS,RI,S	1037/1045	11 482.65±974.34	8 990.07±762.83
124	3-戊醇	770,1.860	901	MS,RI	1108/1116	—	184.68±15.67
125	2-甲基-1-丙醇	777,1.690	942	MS,RI,S	1116/1118	19 429.68±2 072.93	16 912.33±1 435.06
126	2-丙烯-1-醇	783,1.580	914	MS,RI	1130/1120	—	288.19±24.45
127	1-丁醇	854,1.750	944	MS,RI,S	1150/1144	2 962.17±166.50	3 811.17±323.39
128	1-戊烯-3-醇	882,1.760	907	MS,RI	1158/1154	320.52±27.20	47.71±4.05
129	2-甲基-1-丁醇	987,1.840	928	MS,RI,S	1199/1189	15 752.42±1 244.19	29 521.46±2 504.98

续表 1

序号	化合物名称	$t_{\text{保留}}/\text{s}$ (一维时间,二维时间)	匹配 度	鉴定方式	文献 RI/ 计算 RI	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	
						老五甑工艺	三排净工艺
130	3-甲基-1-丁醇	1 008,2. 040	946	MS,RI,S	1217/1215	46 072. 59 $\pm$ 3 909. 39	91 574. 02 $\pm$ 7 770. 31
131	2-己醇	1 020,1. 960	931	MS,RI,S	1226/1235	160. 73 $\pm$ 13. 64	—
132	3-甲基-3-丁烯-1-醇	1 090,1. 750	914	MS,RI	1240/1250	351. 48 $\pm$ 29. 82	173. 68 $\pm$ 15. 39
133	1-戊醇	1 106,1. 840	929	MS,RI,S	1252/1258	1 991. 76 $\pm$ 168. 92	1 637. 60 $\pm$ 138. 95
134	环戊醇	1 239,1. 810	913	MS,RI	1323/1318	125. 65 $\pm$ 10. 66	119. 06 $\pm$ 10. 10
135	(<i>Z</i>)-2-戊烯-1-醇	1 274,1. 740	881	MS,RI	1329/1327	177. 07 $\pm$ 15. 02	37. 84 $\pm$ 3. 21
136	3-甲基-2-丁烯-1-醇	1 281,1. 750	892	MS,RI	1324/1329	324. 26 $\pm$ 27. 51	146. 61 $\pm$ 12. 44
137	3-甲基-1-戊醇	1 295,1. 930	940	MS,RI	1331/1333	212. 22 $\pm$ 18. 01	560. 70 $\pm$ 47. 58
138	4-甲基-1-戊醇	1 307,1. 920	934	MS,RI	1330/1335	263. 59 $\pm$ 22. 37	270. 98 $\pm$ 22. 99
139	1-己醇	1 365,1. 980	943	MS,RI,S	1353/1351	13 513. 45 $\pm$ 1 146. 65	11 540. 98 $\pm$ 979. 28
140	3-己烯-1-醇	1 410,1. 850	941	MS,RI	1374/1364	370. 27 $\pm$ 48. 39	—
141	3-乙氧基-1-丙醇	1 428,1. 810	899	MS,RI	1364/1367	235. 47 $\pm$ 19. 98	238. 50 $\pm$ 20. 24
142	(<i>Z</i>)-3-己烯醇	1 442,1. 860	939	MS,RI	1373/1371	—	202. 14 $\pm$ 17. 15
143	3-辛醇	1 470,2. 350	940	MS,RI,S	1385/1378	632. 70 $\pm$ 53. 69	338. 48 $\pm$ 28. 72
144	(<i>Z</i>)-芳樟醇	1 610,2. 610	837	MS,RI	1433/1435	31. 49 $\pm$ 2. 67	133. 61 $\pm$ 11. 34
145	1-辛烯-3-醇	1 610,4. 830	888	MS,RI	1442/1435	12 552. 54 $\pm$ 1 065. 12	5 102. 77 $\pm$ 432. 98
146	1-庚醇	1 624,2. 050	959	MS,RI	1447/1445	2 560. 98 $\pm$ 217. 31	1 649. 14 $\pm$ 139. 93
147	4-庚醇	1 729,2. 050	819	MS,RI	1497/1507	154. 09 $\pm$ 13. 07	68. 26 $\pm$ 5. 79
148	2-壬醇	1 785,2. 400	953	MS,RI,S	1524/1526	3 023. 17 $\pm$ 256. 52	216. 49 $\pm$ 18. 37
149	芳樟醇	1 841,2. 390	881	MS,RI	1540/1545	797. 77 $\pm$ 67. 69	473. 68 $\pm$ 40. 19
150	1-辛醇	1 876,2. 180	949	MS,RI,S	1560/1558	9 196. 61 $\pm$ 780. 36	6 841. 81 $\pm$ 580. 55
151	2,3-丁二醇	1 911,1. 550	948	MS,RI	1570/1570	2 789. 86 $\pm$ 236. 73	840. 94 $\pm$ 71. 36
152	松油烯-4-醇	1 988,2. 580	868	MS,RI	1591/1597	196. 03 $\pm$ 16. 63	107. 18 $\pm$ 9. 09
153	乙二醇	2 023,1. 460	922	MS,RI	1621/1613	—	180. 45 $\pm$ 15. 31
154	(<i>E</i>)-2-辛烯醇	2 029,2. 020	922	MS,RI	1620/1616	1 912. 80 $\pm$ 162. 31	710. 76 $\pm$ 60. 31
155	2-呋喃甲醇	2 107,1. 570	941	MS,RI	1655/1653	617. 88 $\pm$ 52. 43	196. 37 $\pm$ 16. 66
156	1-壬醇	2 121,2. 280	964	MS,RI,S	1656/1659	11 609. 84 $\pm$ 985. 13	9 567. 51 $\pm$ 811. 83
157	(<i>Z</i>)-3-壬烯醇	2 170,2. 170	941	MS,RI	1682/1682	1 009. 68 $\pm$ 85. 67	1 115. 95 $\pm$ 94. 69
158	2,6-二甲基-4-庚醇	2 324,2. 490	834	MS,RI	1741/1751	—	460. 46 $\pm$ 89. 98
159	1-癸醇	2 345,2. 300	935	MS,RI,S	1752/1760	3 309. 49 $\pm$ 280. 82	3 184. 38 $\pm$ 270. 2
160	橙花醇	2 422,2. 030	900	MS,RI	1786/1793	150. 36 $\pm$ 12. 76	265. 80 $\pm$ 22. 55
161	香叶醇	2 533,1. 950	910	MS,RI	1860/1857	907. 18 $\pm$ 76. 98	1 753. 4 $\pm$ 148. 78
162	苯乙醇	2 625,1. 660	957	MS,RI,S	1915/1916	9 712. 24 $\pm$ 824. 11	14 015. 84 $\pm$ 1 265. 65
163	1,4-丁二醇	2 632,1. 470	916	MS,RI	1923/1921	—	191. 16 $\pm$ 16. 22
164	丙三醇	3 150,1. 410	920	MS,RI	2301/2303	269. 92 $\pm$ 22. 9	220. 56 $\pm$ 18. 71
	小计					178 572. 62	227 622. 64
酸类(11 种)							
165	乙酸	1 617,1. 460	953	MS,RI,S	1446/1440	22 174. 58 $\pm$ 2 038. 37	15 503. 82 $\pm$ 1 425. 17
166	2-甲基丙酸	1 918,1. 530	886	MS,RI	1581/1573	646. 27 $\pm$ 59. 41	440. 22 $\pm$ 40. 47
167	丁酸	2 065,1. 520	866	MS,RI	1637/1634	969. 15 $\pm$ 89. 09	447. 04 $\pm$ 41. 09
168	2-甲基丁酸	2 147,1. 560	885	MS,RI	1662/1672	—	436. 74 $\pm$ 40. 15
169	3-甲基丁酸	2 156,1. 550	808	MS,RI	1680/1676	1 214. 88 $\pm$ 111. 68	1 399. 74 $\pm$ 128. 67
170	戊酸	2 324,1. 540	913	MS,RI	1744/1751	397. 39 $\pm$ 36. 53	395. 23 $\pm$ 29. 90
171	己酸	2 520,1. 550	935	MS,RI,S	1854/1850	2 235. 03 $\pm$ 113. 53	6 514. 02 $\pm$ 598. 79
172	庚酸	2 716,1. 530	917	MS,RI	1981/1991	237. 35 $\pm$ 17. 75	314. 07 $\pm$ 28. 87

续表 1

序号	化合物名称	$t_{\text{保留}}/\text{s}$ (一维时间,二维时间)	匹配 度	鉴定方式	文献 RI/ 计算 RI	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	
						老五甑工艺	三排净工艺
173	辛酸	2 856,1. 580	922	MS,RI	2067/2071	1 358. 99 ± 124. 92	943. 41 ± 86. 72
174	壬酸	3 010,1. 570	885	MS,RI	2158/2159	—	668. 70 ± 61. 47
175	癸酸	3 143,1. 600	908	MS,RI,S	2270/2264	993. 46 ± 54. 55	2 803. 21 ± 257. 68
	小计					30 227. 10	29 866. 20
酮类(35 种)							
176	丙酮	336,1. 580	964	MS,RI	814/810	645. 23 ± 63. 87	590. 63 ± 58. 47
177	2,3-丁二酮	495,1. 680	925	MS,RI	962/955	401. 82 ± 39. 78	199. 73 ± 16. 29
178	2-戊酮	518,1. 980	928	MS,RI	970/980	92. 40 ± 9. 15	235. 52 ± 23. 32
179	3-甲基-3-丁烯-2-酮	525,1. 890	901	MS,RI	987/985	110. 05 ± 10. 89	—
180	4-甲基-2-戊酮	560,2. 190	891	MS,RI	1002/1008	—	118. 80 ± 11. 76
181	1-戊烯-3-酮	565,1. 910	912	MS,RI	1018/1010	471. 57 ± 46. 68	—
182	2,3-戊二酮	620,1. 890	921	MS,RI	1050/1043	587. 95 ± 58. 20	—
183	2-甲基-1-戊烯-3-酮	645,2. 190	914	MS,RI	1068/1058	224. 19 ± 22. 19	—
184	(<i>E</i>)-3-戊烯-2-酮	805,1. 940	955	MS,RI	1121/1131	753. 77 ± 54. 82	2 377. 07 ± 255. 12
185	环戊酮	925,2. 030	937	MS,RI	1176/1168	782. 42 ± 77. 46	496. 7 ± 49. 17
186	2-庚酮	931,2. 590	905	MS,RI,S	1180/1170	5 800. 91 ± 475. 27	4 900. 18 ± 485. 09
187	6-甲基-2-庚酮	1 071,2. 810	911	MS,RI	1236/1234	95. 59 ± 9. 46	636. 91 ± 63. 05
188	3-辛酮	1 113,3. 010	889	MS,RI	1261/1263	508. 26 ± 50. 32	1 559. 91 ± 154. 42
189	5-甲基-2-庚酮	1 113,2. 820	876	MS,RI	1256/1263	—	103. 04 ± 10. 20
190	2-辛酮	1 190,2. 830	931	MS,RI	1314/1306	3 754. 78 ± 371. 7	4 701. 82 ± 465. 46
191	3-羟基-2-丁酮	1 197,1. 660	900	MS,RI,S	1312/1307	122. 90 ± 12. 17	890. 53 ± 88. 16
192	2,3-辛二酮	1 225,2. 570	902	MS,RI	1315/1315	1 243. 90 ± 123. 14	—
193	1-辛烯-3-酮	1 232,2. 630	907	MS,RI	1317/1317	1 364. 45 ± 135. 07	1 275. 01 ± 126. 22
194	2,2,6-三甲基环己酮	1 281,3. 070	940	MS,RI	1333/1329	85. 45 ± 8. 46	558. 83 ± 55. 32
195	6-甲基-5-庚烯-2-酮	1 323,2. 510	858	MS,RI	1341/1340	3 194. 52 ± 316. 24	2 836. 30 ± 280. 78
196	5-甲基-2-己酮	1 456,3. 030	899	MS,RI	1364/1374	—	715. 06 ± 70. 79
197	3-乙酰基-2-丁酮	1 503,2. 150	864	MS,RI,S	1389/1387	28 195. 37 ± 2 791. 2	12 927. 79 ± 1 279. 79
198	2-壬酮	1 540,3. 180	862	MS,RI	1386/1396	487. 11 ± 44. 26	1 449. 80 ± 143. 52
199	2-环己烯酮	1 615,2. 250	921	MS,RI	1424/1434	163. 72 ± 16. 21	—
200	2-烯丙基-4-酮	1 654,2. 710	952	MS,RI	1466/1464	1 256. 52 ± 124. 39	1 215. 37 ± 120. 32
201	3-壬烯-2-酮	1 720,2. 660	902	MS,RI	1506/1501	756. 48 ± 74. 89	—
202	6-十一烷酮	1 806,3. 680	916	MS,RI	1527/1534	88. 49 ± 8. 76	184. 71 ± 18. 29
203	(<i>E,E</i>)-3,5-辛二烯-2-酮	1 860,2. 230	904	MS,RI	1562/1552	675. 83 ± 66. 90	—
204	6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮	1 960,2. 190	910	MS,RI	1582/1587	2 273. 19 ± 225. 03	703. 18 ± 69. 61
205	异佛尔酮	1 974,2. 310	916	MS,RI	1595/1592	631. 37 ± 62. 50	486. 54 ± 48. 17
206	2-十一烷酮	1 974,3. 340	928	MS,RI,S	1599/1592	17 350. 99 ± 1 717. 66	38 693. 64 ± 3 830. 48
207	苯乙酮	2 093,1. 980	939	MS,RI	1645/1646	—	784. 36 ± 77. 65
208	对甲基苯乙酮	2 331,2. 030	885	MS,RI	1761/1754	—	123. 17 ± 11. 18
209	β -大马酮	2 471,2. 530	911	MS,RI	1814/1820	7 585. 33 ± 750. 91	6 249. 95 ± 618. 71
210	香叶基丙酮	2 527,2. 610	947	MS,RI,S	1852/1854	14 841. 69 ± 1 469. 25	18 848. 43 ± 1 865. 9
	小计					94 546. 25	103 862. 98
酚类(5 种)							
211	2-甲氧基苯酚	2 527,1. 670	938	MS,RI	1862/1854	73. 89 ± 7. 84	175. 07 ± 18. 57
212	4-甲基愈创木酚	2 688,1. 690	927	MS,RI,S	1959/1961	1 788. 77 ± 189. 73	138. 33 ± 14. 67
213	4-乙基愈创木酚	2 800,1. 740	967	MS,RI,S	2033/2036	5 220. 60 ± 553. 73	2 060. 29 ± 218. 53

续表 1

序号	化合物名称	$t_{\text{保留}}/\text{s}$ (一维时间,二维时间)	匹配 度	鉴定方式	文献 RI/ 计算 RI	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	
						老五甑工艺	三排净工艺
214	4-甲基苯酚	2 870,1. 500	931	MS,RI	2076/2080	177. 05 ± 12. 42	73. 88 ± 7. 84
215	4-乙基苯酚	3 058,2. 670	849	MS,RI	2190/2185	—	656. 49 ± 48. 42
小计						7 260. 31	3 104. 06
醚类(8 种)							
216	乙醚	266,1. 610	922	MS,RI	633/633	510. 34 ± 32. 48	743. 45 ± 72. 77
217	乙烯基乙醚	280,1. 610	977	MS,RI	656/656	—	347. 28 ± 98. 47
218	四氢呋喃	385,1. 870	952	MS,RI	870/873	—	240. 43 ± 13. 60
219	二乙二醇乙醚	2 023,1. 820	914	MS,RI	1619/1613	—	180. 69 ± 15. 33
220	4-乙烯基苯甲醚	2 156,2. 190	922	MS,RI	1686/1676	1 598. 41 ± 62. 9	1 765. 18 ± 247. 89
221	邻苯二甲醚	2 254,2. 010	924	MS,RI	1717/1720	469. 25 ± 29. 86	349. 03 ± 22. 21
222	间苯二酐二甲醚	2 310,2. 020	894	MS,RI	1735/1745	147. 98 ± 9. 42	29. 28 ± 1. 86
223	二乙二醇丁醚	2 355,1. 890	934	MS,RI	1779/1769	486. 83 ± 38. 85	—
小计						3 212. 81	3 655. 34
呋喃类(9 种)							
224	呋喃	322,1. 590	889	MS,RI	797/802	130. 35 ± 10. 78	419. 03 ± 35. 02
225	2-甲基呋喃	378,1. 790	949	MS,RI	866/864	471. 45 ± 26. 67	867. 13 ± 49. 05
226	2-乙基呋喃	455,2. 190	932	MS,RI	955/955	225. 49 ± 11. 16	—
227	2-丙基呋喃	602,2. 460	950	MS,RI	1027/1032	—	207. 71 ± 11. 75
228	2-乙烯基呋喃	679,1. 980	902	MS,RI	1075/1076	642. 01 ± 36. 32	471. 79 ± 26. 69
229	2-丁基呋喃	798,2. 920	956	MS,RI,S	1123/1129	220. 05 ± 12. 45	1 319. 38 ± 74. 64
230	2-戊基呋喃	1 043,3. 310	930	MS,RI,S	1238/1228	8 074. 07 ± 456. 74	10 736. 89 ± 607. 37
231	2-乙酰基呋喃	1 743,1. 800	921	MS,RI	1510/1512	1 159. 18 ± 65. 57	605. 02 ± 34. 23
232	2-丙酰基呋喃	1 911,1. 930	925	MS,RI	1563/1570	244. 11 ± 24. 17	38. 08 ± 3. 77
小计						11 166. 71	14 665. 03
缩醛类(11 种)							
233	乙醛乙基甲基缩醛	364,2. 010	916	MS,RI	865/855	1 983. 65 ± 98. 19	2 084. 39 ± 103. 17
234	乙缩醛	406,2. 400	953	MS,RI,S	894/893	65 212 ± 3 227. 83	57 339. 73 ± 2 838. 17
235	丙醛二乙基乙缩醛	490,2. 890	928	MS,RI	950/960	416. 49 ± 20. 62	275. 42 ± 13. 63
236	丁醛二乙缩醛	518,3. 400	841	MS,RI	979/980	—	3 855. 10 ± 240. 32
237	异丁醛二乙缩醛	518,3. 600	850	MS,RI	970/980	—	4 513. 55 ± 223. 41
238	异戊醛二乙缩醛	686,4. 280	877	MS,RI	1074/1080	21 985. 58 ± 1 088. 23	18 079. 55 ± 894. 89
239	乙醛乙基戊基缩醛	742,4. 250	902	MS,RI	1104/1104	4 507. 30 ± 223. 10	5 183. 84 ± 256. 59
240	己醛二乙缩醛	1 064,4. 930	835	MS,RI	1241/1231	4 547. 52 ± 225. 09	4 933. 29 ± 244. 19
241	3-乙氧基丙醛二乙缩醛	1 239,3. 520	906	MS,RI	1308/1318	227. 19 ± 11. 25	559. 02 ± 27. 67
242	壬醛二乙缩醛	1 706,5. 370	884	MS,RI	1498/1497	4 808. 80 ± 238. 02	4 896. 14 ± 242. 35
243	苯乙醛二乙缩醛	2 254,2. 880	898	MS,RI	1717/1720	11 862. 58 ± 587. 17	27 260. 97 ± 1 349. 35
小计						115 551. 11	119 981. 00
含氮类(8 种)							
244	2-甲基吡嗪	1 148,1. 970	961	MS,RI	1283/1286	143. 02 ± 10. 11	58. 17 ± 4. 11
245	2,5-二甲基吡嗪	1 295,2. 170	906	MS,RI,S	1333/1333	289. 02 ± 20. 44	50. 51 ± 3. 57
246	2,6-二甲基吡嗪	1 309,2. 150	936	MS,RI	1339/1336	388. 79 ± 30. 32	203. 91 ± 14. 42
247	2,3-二甲基吡嗪	1 358,2. 140	937	MS,RI	1346/1349	195. 42 ± 6. 75	148. 79 ± 10. 52
248	2-乙基-6-甲基吡嗪	1 456,2. 380	914	MS,RI	1382/1374	374. 81 ± 26. 50	99. 58 ± 7. 04
249	三甲基吡嗪	1 505,2. 340	937	MS,RI	1395/1387	1 558. 89 ± 96. 09	1 461. 01 ± 103. 31
250	2,3-二甲基-5-乙基吡嗪	1 659,2. 560	875	MS,RI	1460/1467	240. 26 ± 16. 99	152. 43 ± 10. 78

续表 1

序号	化合物名称	$t_{\text{保留}}/s$ (一维时间,二维时间)	匹配 度	鉴定方式	文献 RI/ 计算 RI	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	
						老五甑工艺	三排净工艺
251	四甲基吡嗪	1 687,2. 520	932	MS,RI,S	1478/1485	7 153. 13 ± 152. 25	5 056. 69 ± 357. 56
	小计					10 343. 34	7 231. 09
含硫类(11 种)							
252	甲硫醇	280,1. 510	979	MS,RI	686/696	1 352. 50 ± 105. 2	1 668. 83 ± 129. 80
253	二甲基硫醚	295,1. 620	941	MS,RI	716/716	108. 03 ± 6. 11	—
254	二甲基二硫	679,2. 090	955	MS,RI	1071/1076	253. 26 ± 19. 70	208. 86 ± 16. 25
255	2-甲基噻吩	714,2. 180	936	MS,RI	1095/1096	43. 27 ± 3. 37	126. 02 ± 9. 80
256	噻唑	1 075,1. 750	924	MS,RI	1244/1239	368. 98 ± 30. 26	174. 23 ± 15. 37
257	二甲基三硫	1 435,2. 350	927	MS,RI,S	1370/1369	1 298. 76 ± 101. 02	3 467. 13 ± 269. 68
258	甲硫基乙酸乙酯	1 550,2. 130	915	MS,RI	1418/1408	494. 04 ± 50. 41	—
259	3-甲硫基丙醛	1 575,1. 860	909	MS,RI	1433/1423	812. 67 ± 68. 96	—
260	2-戊基噻吩	1 638,3. 230	903	MS,RI	1452/1452	—	448. 92 ± 42. 70
261	糠基甲基硫醚	1 645,2. 140	913	MS,RI	1468/1458	116. 76 ± 9. 91	—
262	3-甲硫基丙酸乙酯	1 850,2. 250	926	MS,RI	1558/1548	5 723. 13 ± 485. 62	—
	小计					10 571. 40	6 093. 99
内酯类(3 种)							
263	γ -丁内酯	2 037,1. 670	945	MS,RI	1617/1619	50. 46 ± 4. 28	104. 87 ± 8. 90
264	γ -壬内酯	2 814,1. 850	926	MS,RI	2037/2045	1 223. 54 ± 103. 82	1 949. 53 ± 165. 42
265	γ -癸内酯	2 975,1. 870	836	MS,RI	2144/2140	—	46. 20 ± 3. 92
	小计					1 274. 00	2 100. 60
萜烯类(8 种)							
266	α -蒎烯	595,4. 400	909	MS,RI	1026/1028	—	105. 59 ± 9. 71
267	α -水芹烯	985,4. 070	852	MS,RI	1179/1188	—	236. 17 ± 21. 71
268	β -石竹烯	1 932,5. 250	875	MS,RI	1587/1597	2 510. 77 ± 230. 80	2 730. 36 ± 197. 84
269	别香橙烯	2 102,4. 960	828	MS,RI	1646/1650	—	106. 32 ± 9. 77
270	(<i>E</i>)- β -法尼烯	2 134,4. 530	852	MS,RI	1661/1665	—	111. 20 ± 10. 22
271	γ -榄香烯	2 143,5. 880	844	MS,RI	1665/1670	—	320. 45 ± 29. 46
272	α -石竹烯	2 170,4. 680	905	MS,RI	1681/1682	656. 20 ± 60. 32	1 064. 59 ± 97. 86
273	α -甜旗烯	2 646,2. 820	888	MS,RI	1937/1931	117. 23 ± 10. 78	468. 16 ± 43. 03
	小计					3 284. 20	5 142. 84

MS 为检索 NIST 14 质谱库鉴定;RI 为核对保留指数鉴定,文献保留指数均来自 NIST 14 谱库;S 为标准品鉴定;“—”为未检测到该化合物。

3 结 论

应用顶空固相微萃取结合全二维气相色谱-飞行时间质谱从老白干混蒸混烧老五甑工艺与清蒸清烧三排净工艺 2 种原酒中共鉴定出 273 种化合物,数量及含量均较高的为酯类、醛类、醇类和酮类化合物。对比 2 种工艺原酒,老五甑工艺原酒中醛类、酚类、含氮类以及含硫类化合物的含量较高,使得老五甑工艺原酒酒体更具青草香、麦芽香、烟熏香、烤香以及硫香,香气更加饱满;而在三排净工艺原酒中酯类、醇类、呋喃类、内酯类以及萜烯类化合物的含量较高,使得三排净工艺原酒

更具果香、花香、甜香,酒体香气更为清雅。以上研究结果为进一步探究不同酿制工艺对老白干白酒风味的形成提供理论依据。

参考文献:

[1] 郑福平,马雅杰,侯敏,等. 世界 6 大蒸馏酒香气成分研究概况与前景展望[J]. 食品科学技术学报, 2017, 35(2):1-12.
ZHENG F P, MA Y J, HOU M, et al. Progress and prospect in aroma components in top six distilled spirits [J]. Journal of Food Science and Technology, 2017, 35 (2):1-12.

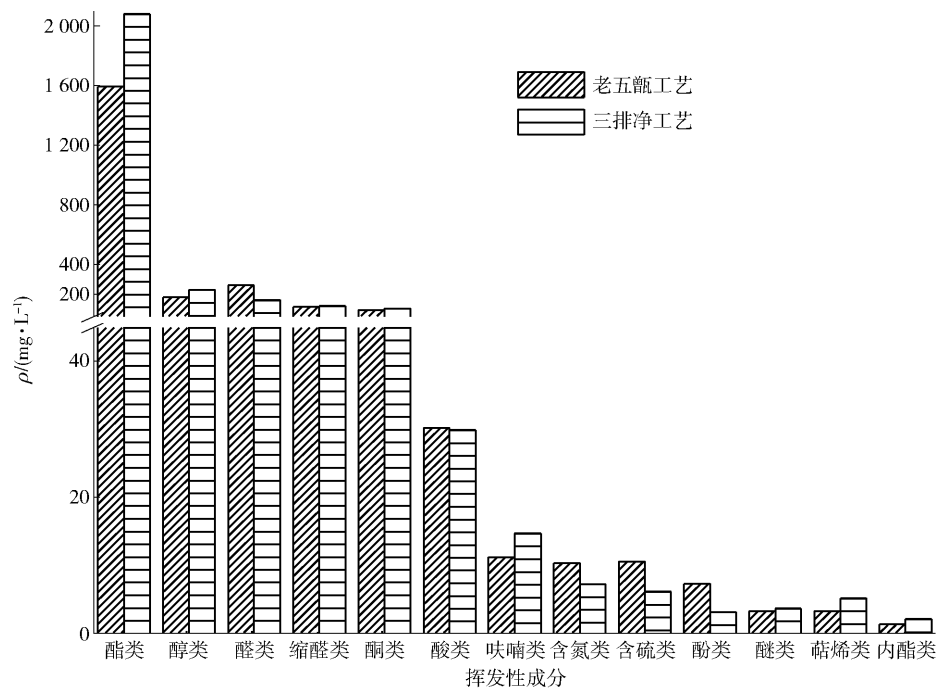


图 2 老白干老五甑和三排净工艺原酒中各类挥发性成分的总量

Fig. 2 Total contents of various types of volatiles in Laobaigan base Baijiu fermented by Laowuzeng and Sanpaijing processes

[2] 汤道文, 谢玉球, 朱法余, 等. 白酒中的微量成分及与白酒风味技术发展的关系[J]. 酿酒科技, 2010(5):78-81.

TANG D W, XIE Y Q, ZHU F Y, et al. Relations between microconstituents in liquor and the development of liquor flavor techniques [J]. Liquor Making Science Technology, 2010(5):78-81.

[3] 王敏, 张煜行, 李泽霞, 等. 老白干酒风味物质 HS-SPME-GCMS 指纹图谱的建立[J]. 酿酒科技, 2015(10):32-34.

WANG M, ZHANG Y H, LI Z X, et al. Establishment of the fingerprints of the flavoring components of Laobaiganliquor by HS-SPME-GC-MS[J]. Liquor Making Science Technology, 2015(10):32-34.

[4] 吕浩. 衡水老白干酒的历史、文化解析[J]. 酿酒, 2008, 35(5):110-112.

LV H. History and culture of Hengshui Laobaigan liquor [J]. Liquor Making, 2008, 35(5):110-112.

[5] 丁云连, 范文来, 徐岩, 等. 老白干香型白酒香气成分分析[J]. 酿酒, 2008, 35(4):109-113.

DING Y L, FAN W L, XU Y, et al. Analysis of aroma components in Laobaigan-flavor liquor[J]. Liquor Making, 2008, 35(4):109-113.

[6] 王敏, 张煜行, 李泽霞, 等. 顶空固相微萃取-气质联用法分析衡水老白干酒风味物质[J]. 酿酒科技, 2015(9):111-114.

WANG M, ZHANG Y H, LI Z X, et al. Analysis of flavoring compounds in Laobaigan liquor by solid-phase microextraction coupled with GC-MS [J]. Liquor Making Science Technology, 2015(9):111-114.

[7] DU L, HE T, LI W, et al. Analysis of volatile compounds in Chinese Laobaigan liquor using headspace solid-phase microextraction coupled with GC-MS[J]. Analytical Methods, 2015, 7(5):1906-1913.

[8] LIU Z, PHILLIPS J B. Comprehensive two-dimensional gas chromatography using an on-column thermal modulator interface[J]. Journal of Chromatographic Science, 1991, 29(6):227-231.

[9] MARRIOTT P, SHELLIE R. Principles and applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21(9/10):573-583.

[10] ZHU S, LU X, JI K, et al. Characterization of flavor compounds in Chinese liquor Moutai by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry [J]. AnalyticaChimicaActa, 2007, 597(2):340-348.

[11] 洪泽淳, 熊含鸿, 李南, 等. 基于全二维气相色谱-飞行时间质谱对酱香型白酒风味成分的研究[J]. 酿酒科技, 2018, 286(4):121-125.

HONG Z C, XIONG H H, LI N, et al. Two-comprehensive dimensional gas chromatography-time of flight

- mass[J]. *Liquor Making Science Technology*, 2018, 286(4):121–125.
- [12] YAO F, YI B, SHEN C, et al. Chemical analysis of the Chinese liquor Luzhoulaojiao by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry[J]. *Scientific Reports*, 2015(5):1–6.
- [13] 周庆伍, 李安军, 汤有宏, 等. 基于全二维气相色谱-飞行时间质谱对古井贡酒风味成分的剖析研究[J]. *酿酒*, 2016, 43(2):75–81.
- ZHOU Q W, LI A J, TANG Y H, et al. Research on volatile flavor components in Gujingongjiu liquor by two-comprehensive dimensional gas chromatography-time of flight mass [J]. *Liquor Making*, 2016, 43(2):75–81.
- [14] 季克良, 郭坤亮, 朱书奎, 等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱用于白酒微量成分的分析[J]. *酿酒科技*, 2007, 153(3):100–102.
- JI K L, GUO K L, ZHU S K, et al. Analysis of micro-constituents in liquor by full two-dimensional gas chromatography/time of flight mass spectrum [J]. *Liquor Making Science Technology*, 2007, 153(3):100–102.
- [15] 陈双, 徐岩. 全二维气相色谱-飞行时间质谱法分析芝麻香型白酒中挥发性组分特征[J]. *食品与发酵工业*, 2017, 43(7):207–213.
- CHEN S, XU Y. Characterization of volatile compounds in Chinese roasted sesame-like flavor type liquor by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2017, 43(7):207–213.
- [16] ZHENG X W, HAN B Z. Baijiu, Chinese liquor: history, classification and manufacture [J]. *Journal of Ethnic Foods*, 2016, 3(1):19–25.
- [17] LIU H L, SUN B G. Effect of fermentation processing on the flavor of Baijiu[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66:5425–5432.
- [18] 张煜行, 黄建华, 王明远, 等. 衡水老白干酒醅发酵主要酶活与微生物变化[J]. *酿酒科技*, 2007, 153(3):32–34.
- ZHANG Y H, HUANG J H, WANG M Y, et al. Changes of enzyme and biology in the fermented grains for Hengshui Laobaigan flavor liquor [J]. *Liquor Making Science Technology*, 2007, 153(3):32–34.
- [19] 朱会霞, 张煜行, 程宗志, 等. 衡水老白干酒发酵主要风味物质变化规律研究[J]. *酿酒科技*, 2015, 248(2):36–39.
- ZHU H X, ZHANG Y H, CHENG Z Z, et al. The change rules of the main flavoring components during the fermentation of Hengshui Laobaigan liquor [J]. *Liquor Making Science Technology*, 2015, 248(2):36–39.
- [20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 白酒分析方法; GB/T 10345—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [21] 霍丽娜, 王运霄, 李达. 老白干香型原酒的微量成分与风格特点分析[J]. *酿酒科技*, 2015(10):44–46.
- HUA L N, WANG Y X, LI D. Trace components & characteristics of Laobaigan-flavor base liquor. [J]. *Liquor Making Science Technology*, 2015(10):44–46.
- [22] 李贺贺, 柳金龙, 梁金辉, 等. 2种古井贡酒中挥发性成分的研究[J]. *食品科学技术学报*, 2016, 34(1):55–65.
- LI H H, LIU J L, LIANG J H, et al. Research on volatile compounds in 2 kinds of Gujingong liquor [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2016, 34(1):55–65.
- [23] ROJAS V, JOSE V G, FRANCISCO P, et al. Studies on acetate ester production by non-saccharomyces wine yeasts[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2001, 70(3):283–289.
- [24] NIU Y W, YAO Z M, XIAO Q, et al. Characterization of the key aroma compounds in different light aroma type Chinese liquors by GC-olfactometry, GC-FPD, quantitative measurements, and aroma recombination[J]. *Food Chemistry*, 2017, 233:204–215.
- [25] FAN W L, MICHAEL C Q. 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):2685–2704.
- [26] 徐岩, 范文来, 吴群. 清香类型原酒共性与个性成分分析及形成机理研究[J]. *酿酒*, 2012, 39(1):107–112.
- XU Y, FAN W L, WU Q. Determination and mechanism of common and typical characteristics flavor of Chinese light aroma style liquors [J]. *Liquor Making*, 2012, 39(1):107–112.
- [27] 郭俊花, 徐岩, 范文来. 清香型不同楂次原酒香气成分分析[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(13):52–55, 59.
- GUO J H, XU Y, FAN W L. Aroma compounds of fresh distillates from different runs of fermented grains in Chinese light aroma type liquor[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33(13):52–55, 59.
- [28] 张媛媛, 孙金沅, 张国锋, 等. 扳倒井芝麻香型白酒中含硫风味成分的分析[J]. *中国食品学报*, 2012,

12(12):173–179.

ZHANG Y Y, SUN J Y, ZHANG G F, et al. Determination of sulfur compounds in Bandaoling sesame flavor liquor[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2012, 12(12):173–179.

[29] 李安军, 徐祥浩, 汤有宏, 等. 基于全二维气相色谱-飞行时间质谱分析对古贡酒健康功能成分的研究[J]. 酿酒科技, 2016, 259(1):50–52.

LI A J, XU X H, TANG Y H, et al. Research on functional ingredients of Gujinggongjiu by two-comprehensive dimensional gas chromatography-time of flight mass[J]. Liquor Making Science Technology, 2016, 259(1):50–52.

Analysis of Volatiles of Laobaigan Base Baijiu Fermented by Laowuzeng and Sanpaijing Processes

FAN Qian^{1,2}, WANG Xinlei^{2,3}, ZHENG Fuping^{1,2,*}, LI Hehe^{1,2}, SUN Baoguo^{1,2},
ZHANG Yuhang³, ZHANG Fuyan³

- (1. Beijing Laboratory for Food Quality and Safety, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;
2. Beijing Advanced Innovation Center for Food Nutrition and Human Health, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;
3. Hebei Hengshui Laobaigan Liquor Co Ltd, Hengshui 053000, China)

Abstract: The volatiles of two samples from Laobaigan base Baijiu fermented by “Laowuzeng” and “Sanpaijing” processes were respectively analyzed by headspace solid phase microextraction (HS-SPME) combined with comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry (GC × GC-TOF/MS). In the GC × GC-TOF/MS analysis, 234 and 253 volatiles were identified respectively, and a total of 273 volatiles were identified in the two kinds of base Baijiu samples, including 85 esters, 35 aldehydes, 44 alcohols, 11 acids, 35 ketones, 5 phenols, 8 ethers, 9 furans, 11 acetals, 8 nitrogen-containing compounds, 11 sulfur-containing compounds, 3 lactones and 8 terpenes, among which the contents of ethyl lactate, ethyl acetate and ethyl decanoate were higher. The contents of aldehydes, phenols, nitrogen-containing compounds and sulfur-containing compounds in the base Baijiu of “Laowuzeng” process were 1.64, 2.34, 1.43 and 1.73 times of those in the base Baijiu of “Sanpaijing” process, which made the base Baijiu of “Laowuzeng” process had richer aroma including grass, malt, smoky, roasted and sulfur. However, the contents of esters, alcohols, furans, lactones and terpenes in the base Baijiu of “Sanpaijing” process were 1.30, 1.27, 1.31, 1.65 and 1.57 times of those in the base Baijiu of “Laowuzeng” process, which made the base Baijiu of “Sanpaijing” process have stronger aroma of fruity, floral and sweet and the flavor was felt more elegant.

Keywords: comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry; Laobaigan base Baijiu; volatiles; head space solid phase microextraction; production technology

(责任编辑:李 宁)