

doi:10.12301/j.issn.2095-6002.2021.05.015

文章编号:2095-6002(2021)05-0125-10

引用格式:王新磊,宋学博,朱琳,等.老白干原酒主要风味物质含量批次间差异及变化规律[J].食品科学技术学报,2021,39(5):125-134.



WANG Xinlei, SONG Xuebo, ZHU Lin, et al. Difference and its change rule of contents of main flavor compounds in base Laobaigan Baijiu among production batches[J]. Journal of Food Science and Technology, 2021,39(5):125-134.

老白干原酒主要风味物质含量批次间差异及变化规律

王新磊^{1,2}, 宋学博¹, 朱琳¹, 郑福平^{1,*}, 孙宝国¹,
李泽霞², 张煜行²

(1.北京工商大学食品质量与安全北京实验室/中国轻工业酿酒分子工程重点实验室,北京 100048;
2.河北衡水老白干酒业股份有限公司,河北衡水 053000)

摘要:为明确老白干香型白酒原酒生产过程中批次间主要风味物质含量差异及其变化规律,利用统计学方法对2016年全年生产的2573批次的三排净工艺和老五甑工艺老白干香型原酒中主要风味物质含量进行了分析。通过偏最小二乘判别分析发现,三排净原酒和老五甑原酒差异化合物有乳酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、乙酸乙酯、异戊醇和正丙醇,其中乳酸乙酯和正丙醇在三排净原酒中含量较高,其余差异化合物则在老五甑原酒中含量较高。同一工艺不同种类原酒中乳酸乙酯和乙酸乙酯含量差异明显。4月至12月,三排净原酒和老五甑原酒中主要酯类和醛类浓度呈先升高后降低的趋势,而醇类物质变化规律不明显。相关性分析表明,乙醛与乙缩醛、乳酸乙酯与总酯在两种工艺原酒中的浓度均呈现强相关性。这一发现旨在为老白干香型白酒原酒生产过程中质量控制及工艺优化指明方向,也为企业优化酒体设计方案、提升产品质量奠定基础。

关键词:白酒原酒;老白干香型;风味物质;变化规律;原酒酿造工艺

中图分类号:TS262.3

文献标志码:A

白酒是中国传统的蒸馏酒,历经2000多年的传承与发展,形成了自己独特的风格特征,与白兰地、威士忌、伏特加、朗姆酒及金酒齐称为世界六大蒸馏酒^[1]。中国白酒以一种或多种谷物(高粱、大米、小米、玉米、小麦、豌豆等)为原料,以大曲、小曲或麸曲及酒母等为糖化发酵剂(酒曲),经固态法酿造、固态甑桶蒸馏、陶坛贮存等传统工艺酿制而成^[2-4]。白酒酿造所用酒曲为自然接种,不仅为发酵过程提供多种微生物,还对白酒的风味具有重要的贡献,同时,固态发酵、固态蒸馏的独特工艺更使得中国白酒风格特征明显不同于世界其他蒸馏酒。

中国白酒按香型可以分为清香型、浓香型、酱香

型、老白干香型、米香型、芝麻香型、特香型、凤香型、药香型、豉香型、兼香型、馥郁香型十二大香型^[5],老白干香型白酒以衡水老白干为代表,以高粱为原料,纯小麦制中温大曲为糖化发酵剂,采用混蒸混烧老五甑(简称“老五甑”)和清蒸清烧三排净(简称“三排净”)两种工艺,经地缸发酵、固态蒸馏而得^[6]。老五甑工艺特点是原料与酒醅按一定比例混匀后进行蒸馏,即蒸酒蒸料同时进行^[3],每轮次发酵都含有一定比例上轮次酒糟,而三排净工艺则是原料与酒醅分别蒸馏,即先蒸料后蒸酒^[1],新粮发酵三轮次后直接丢糟,这也是两种工艺的主要区别^[7],两种工艺的工艺流程见图1。老白干白酒香

收稿日期:2021-04-28

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFD0400500)。

第一作者:王新磊,女,高级工程师,博士研究生,主要从事白酒化学方面的研究。

*通信作者:郑福平,男,教授,博士,博士生导师,主要从事白酒化学方面的研究。

味特征主要是以乳酸乙酯和乙酸乙酯为主体香,其中乳酸乙酯与乙酸乙酯含量比不小于0.8,具有“高

而不烈、低而不淡,醇厚甘冽,回味悠长”的风格特点。

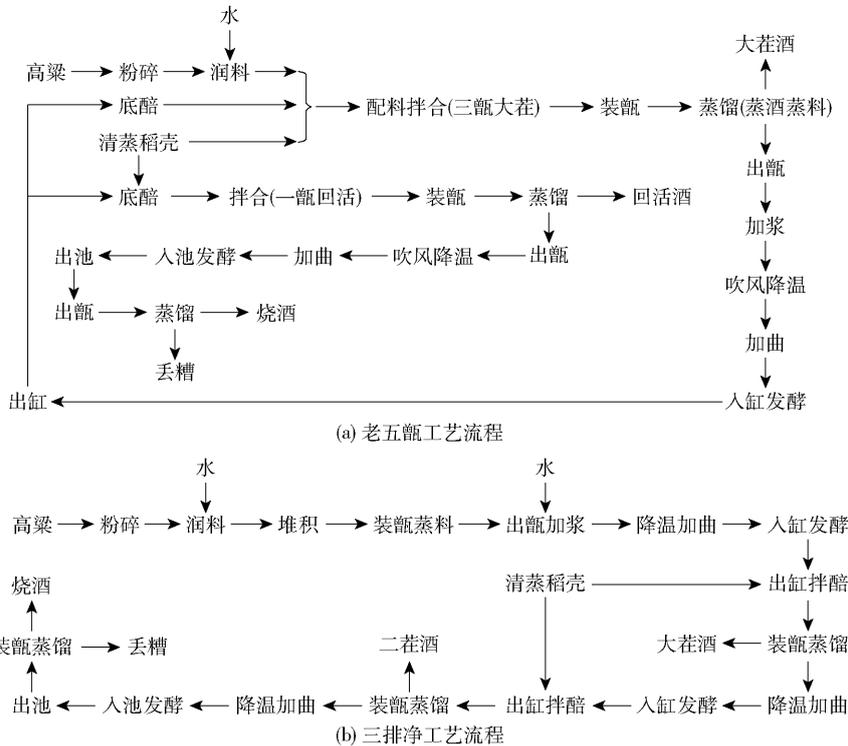


图1 老白干原酒生产工艺流程

Fig. 1 Production process of base Laogbaigan Baijiu

目前对老白干白酒发酵过程中风味物质的研究主要集中在酒醅中主要风味物质的变化规律。黄建华等^[6]分别对4月和5月入池发酵酒醅进行动态监控,发现5月入池的酒醅酒精生成速度明显高于4月份,且发酵2 d、4 d和8 d是发酵的关键时期。朱会霞等^[8]对不同季节老白干酒三排净工艺大茬酒醅中乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙醇、乙醛、正丙醇、异丁醇及异戊醇在发酵过程中的变化规律进行了研究,发现除乙醛外,其余6种风味物质随季节变化趋势明显。但是,对于老白干白酒全年生产原酒中主要风味成分含量的差异及变化规律还未见报道。本研究通过对河北衡水老白干酒业股份有限公司2016年1月至12月生产的不同工艺、不同种类的老白干香型白酒原酒中主要风味成分的含量差异及变化规律进行系统分析,希望为老白干香型白酒工艺改进及产品质量提升提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验材料:收集河北衡水老白干酒业股份有限

公司酿酒车间2016年1月至12月生产的不同种类原酒2573批次,样品信息见表1。

表1 老白干原酒样品信息

Tab. 1 Sample information of base Laobaigan Baijiu

序号	样品种类 ^a	样品编号 ^b	样品数量
1	老五甑普通酒	LWZPT	1 033
2	老五甑压排酒	LWZYP	192
3	老五甑中段酒	LWZZD	96
4	三排净普通酒	SPJPT	798
5	三排净压排酒	SPJYP	260
6	三排净中段酒	SPJZD	149
7	三排净机械化普通酒	SPJJXH	45
总计			2 573

a:普通酒,按常规工艺生产的原酒;压排酒,延长发酵期至58 d生产的原酒;中段酒,蒸馏过程中摘取的中间时段馏分原酒。b:采用老五甑工艺生产所有原酒统称老五甑原酒(LWZ);采用三排净工艺生产的所有原酒统称三排净原酒(SPJ)。

实验试剂:酚酞、NaOH、硫酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇、乙醛、乙酸乙酯、乙缩醛、甲醇、丁酸乙酯、仲丁醇、正丙醇、异丁醇、正丁醇、异戊醇、己酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸、乙酸异戊

酯、乙酸正戊酯,均为色谱纯,北京百灵威科技有限公司。

1.2 仪器与设备

GC-2010型气相色谱仪[配备FID检测器、LZP-930毛细管色谱柱(白酒分析专用柱18 m × 0.53 mm × 0.3 μm)和AOC-20I进样器],日本岛津公司。

1.3 实验方法

1.3.1 总酸和总酯的测定

样品中总酸、总酯含量参照GB/T 10345—2007《白酒分析方法》采用酸碱滴定法测定。

1.3.2 主要挥发性成分的测定

老白干老五甌、三排净原酒的主要风味物质含量参照GB/T 10345—2007《白酒分析方法》进行检测。选择乙醛、乙酸乙酯、乙缩醛、甲醇、丁酸乙酯、仲丁醇、正丙醇、异丁醇、正丁醇、异戊醇、己酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸等13种化合物进行监测。

气相色谱测定条件:参考霍丽娜等^[9]方法,以高纯氮气(99.999%)为载气,流速0.5 mL/min,分流比10:1,尾吹20 mL/min;氢气流速40 mL/min;空气流速400 mL/min;进样器温度220℃;检测器温度220℃;升温程序:初始温度60℃,保持3 min,3.5℃/min升至180℃,保持10 min。以乙酸异戊酯、乙酸正戊酯为内标化合物进行定量检测。

1.4 数据统计方法

对收集的2573个样品中13种主要风味物质、总酸、总酯含量进行分析。采用SPSS 23.0统计分析软件对样本均值、标准差及显著性进行分析,采用Prism 6和Origin 2018对分析数据进行绘图。

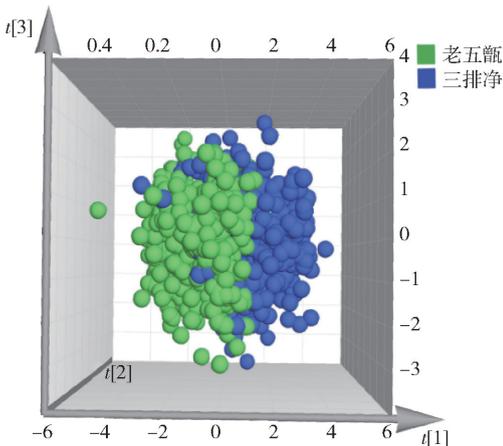
采用Simca 13.0进行偏最小二乘判别分析(partial least square discriminant analysis, PLS-DA),对两种工艺原酒中主要挥发性成分及总酸、总酯的含量差异进行分析。首先将所有数据取对数,然后进行PLS-DA分析,建立模型并确定两种工艺主要差异物。通过k-fold交叉验证(k=7)进行模型验证,所有样本6/7的数据用于建立模型,对剩余1/7数据进行预测,并且这个过程进行多次重复,观察模型变量解释度 R^2 以及预测度 Q^2 值,以评价模型的有效性和可靠性。通过置换检验对模型预测能力进行统计检验,评估模型是否过拟合,验证其合理性和可靠性。根据变量投影重要性值(variable importance in projection, VIP)判断两种工艺原酒中主要差异化合物^[10]。

采用在线软件Omic Share(<https://www.omic-share.com/tools/>)进行相关性分析。

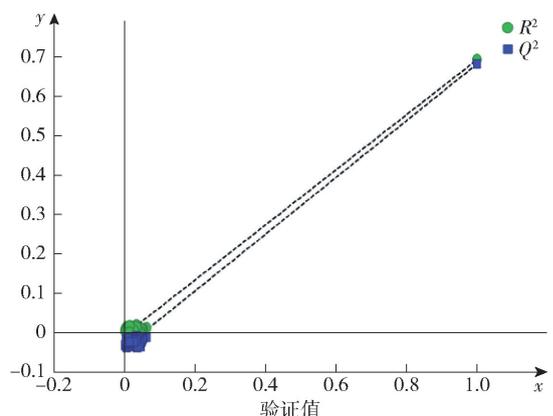
2 结果与分析

2.1 三排净原酒和老五甌原酒样品的 PLS-DA 分析

对三排净、老五甌原酒两组样本之间的化合物差异进行PLS-DA分析,找出二者之间主要差异化合物,结果见图2。从图2(a)中可以看出,三排净原酒和老五甌原酒在PLS-DA图中明显分成两部分。通过k-fold交叉验证(k=7)对模型进行验证,模型的变量解释度($R^2_{\text{交叉验证}}$)为0.71,预测度($Q^2_{\text{交叉验证}}$)为0.69。一般认为 Q^2 大于0.5则模型具有较好的可靠性和预测度,且 R^2 、 Q^2 值差距不大于0.2~0.3较



(a) 三排净原酒和老五甌原酒PLS-DA分析



(b) 模型置换检验结果

图2 老白干三排净原酒和老五甌原酒样品的 PLS-DA 分析

Fig. 2 PLS-DA analysis of base Laobaigan Baijiu of Sanpaijing and Laowuzeng

好^[11]。因此本研究建立的模型符合分析要求。此外,进行随机置换检验($n=200$),评估判别模型是否过拟合。置换检验通过随机重新排列分类变量(Y)的排序顺序,随机分配 Q^2 200次。本研究中置换检验的 Q^2 截距值为 -0.0379 ,符合模型拟合 Q^2 推荐截距 <0.05 ^[10]的要求,说明模型对数据没有过拟合。由

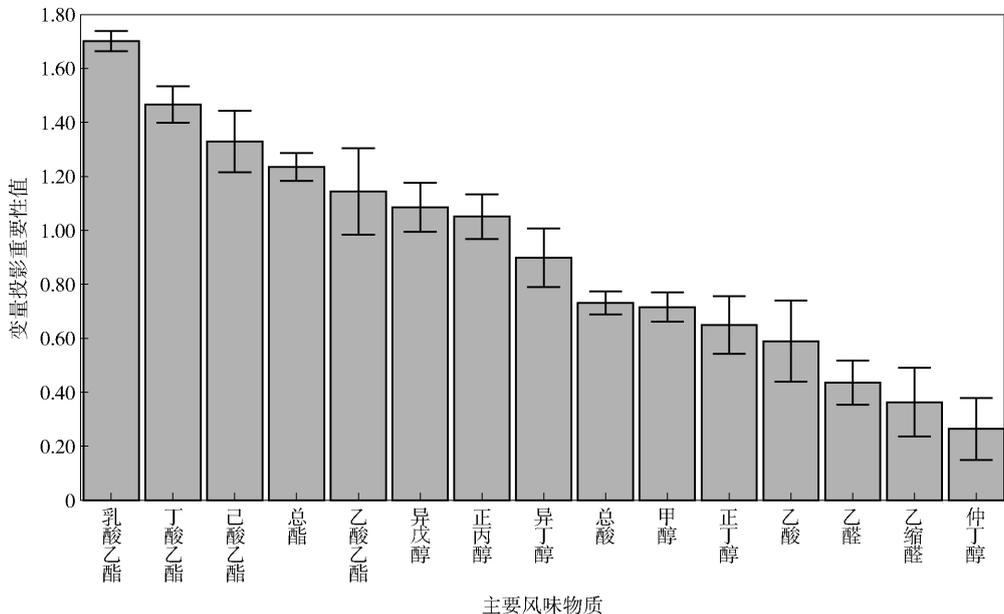


图3 老白干三排净原酒和老五甑原酒主要差异物分析

Fig. 3 Different compounds of base Laobaigan Baijiu of Sanpaijing and Laowuzeng

由图3可知,乳酸乙酯的VIP值最高,为1.70;其余风味物质VIP值在1.06~1.47。进一步对这些差异化合物在两种工艺原酒中的含量差异进行比较,以化合物的质量浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的自然对数为纵轴作图,见图4。由图4可知,老白干三排净原酒中乳酸乙酯和正丙醇含量明显高于老五甑原酒,而乙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯和异戊醇含量则明显低于老五甑原酒。

对比三排净工艺和老五甑工艺,二者主要差异在于入缸发酵底醪和装甑蒸馏酒醪的组成不同,老五甑工艺入缸发酵底醪和装甑蒸馏酒醪都是一定比例原料和酒醪的混合物,而三排净工艺则是纯原料或纯酒醪。二者工艺上的差别使得底醪在入缸发酵时理化性质(如淀粉含量、蛋白含量、pH值等)存在较大的区别,进而影响发酵过程中微生物菌群的生长和代谢,使得发酵产物浓度存在较大区别。主要风味成分含量的差异,也使得这两种工艺生产的原酒香气和口感特点存在较大差异。三排净工艺原酒清正纯净的特点更明显,而老五甑工艺原酒酒体则更丰满醇厚。因此,在酒体设计时可将二者结合搭

图2(b)可知,随机置换检验的 R^2 和 Q^2 值均小于初始 R^2 和 Q^2 值,说明初始模型优于随机排列模型。

2.2 三排净原酒和老五甑原酒中主要差异化合物

根据变量投影重要性值($\text{VIP} > 1$),6种风味化合物被定为差异化合物,分别为乳酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、乙酸乙酯、异戊醇和正丙醇,见图3。

配使用,起到扬长避短的作用。

老白干香型白酒中,乙酸乙酯和乳酸乙酯是两种主要的酯类化合物,其含量及相对比例对老白干香型白酒的风格特征具有重要影响^[8],只有二者的含量在合理范围内且比例适当(乳酸乙酯/乙酸乙酯 ≥ 0.8)时,才能形成典型的老白干香型风格,这也是老白干香型白酒虽风格与清香型白酒十分相似,但又不同于清香型白酒的主要原因。因此,本研究进一步分析了三排净工艺和老五甑工艺不同种类原酒中乳酸乙酯和乙酸乙酯含量的差别,结果见图5。由图5可知,同一工艺不同种类原酒中乳酸乙酯和乙酸乙酯含量均存在显著性差异($P < 0.0001$),其中压排酒中含量最高,这是由于压排酒发酵期由28d延长至58d,有利于乳酸乙酯和乙酸乙酯的生成,这也是压排酒酒体醇厚丰满的重要原因之一。中段酒中,乙酸乙酯含量较高,乳酸乙酯含量较低,这是由于乳酸乙酯沸点较高,大多在蒸馏后段才能馏出,而中段酒仅摘取蒸馏中间时段的馏分,所以其乳酸乙酯含量低,而乙酸乙酯沸点较乳酸乙酯低,因此其在中段酒中含量较乳酸乙酯高。

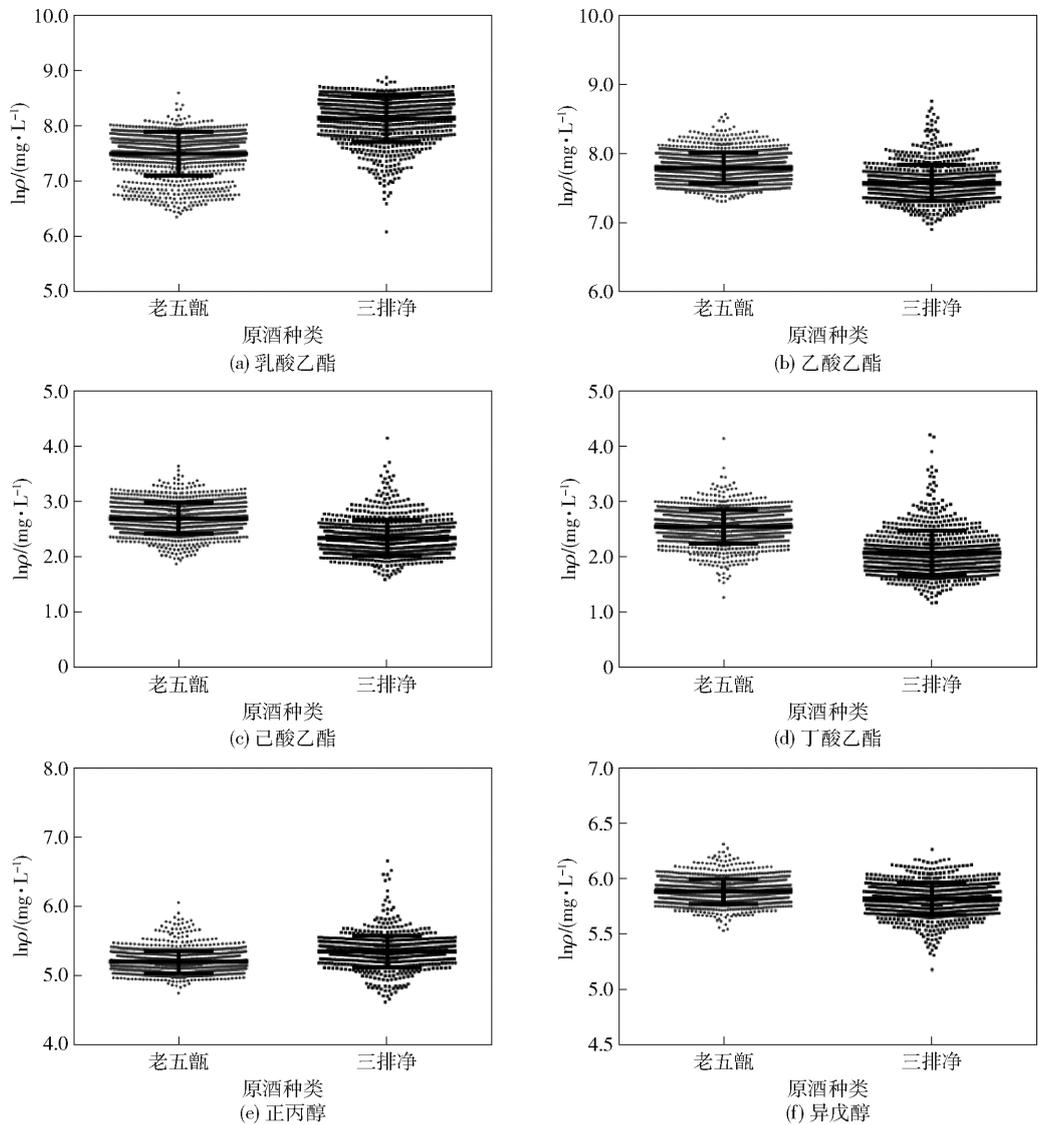


图4 老白干三排净原酒和老五甑原酒中主要差异物含量对比

Fig.4 Comparison of contents of main different compounds in base Laobaigan Baijiu of Sanpaijing and Laowuzeng

丰富的乙酸乙酯可赋予中段酒清新的果香^[12],在酒体设计时可用作调味酒,增加产品的酯香和果香特点。

2.3 生产月份对原酒中主要风味物质含量的影响

2.3.1 对酯类化合物的影响

由于1~3月份主要生产中段酒,8月份为压排酒,与普通酒没有可比性,所以本研究分别选取了2016年4月、5月、6月、7月、9月、10月、11月、12月生产的老五甑普通酒原酒和三排净普通酒原酒为对象,对乳酸乙酯、乙酸乙酯、己酸乙酯和丁酸乙酯含量变化规律进行分析,结果见图6。

由图6可知,从4月至12月,三排净普通酒原酒中,乳酸乙酯和乙酸乙酯含量呈现先增加后降低

的趋势,乳酸乙酯含量变化幅度较乙酸乙酯的变化幅度更大一些,在6~7月份含量最高;而乙酸乙酯含量变化则较平稳。乳酸乙酯和乙酸乙酯含量先增加后降低的变化趋势与老白干白酒主要产地(河北衡水)同期环境温度变化趋势相一致。因此推测,随着环境温度上升,酿酒微生物代谢活力增强,与乳酸乙酯和乙酸乙酯相关的乳酸菌和生香酵母活性^[13]也同样增强,酒醅中生成乳酸乙酯和乙酸乙酯的前体物质(乳酸、乙酸、乙醇)增多^[14],因此乳酸乙酯和乙酸乙酯的含量也随之增加;另一方面,由于乳酸比乙酸更加倾向于温度较高的环境,所以乳酸乙酯的变化幅度较乙酸乙酯大^[15]。己酸乙酯和丁酸乙酯含量全年基本没有变化,维持在较低的水平,其

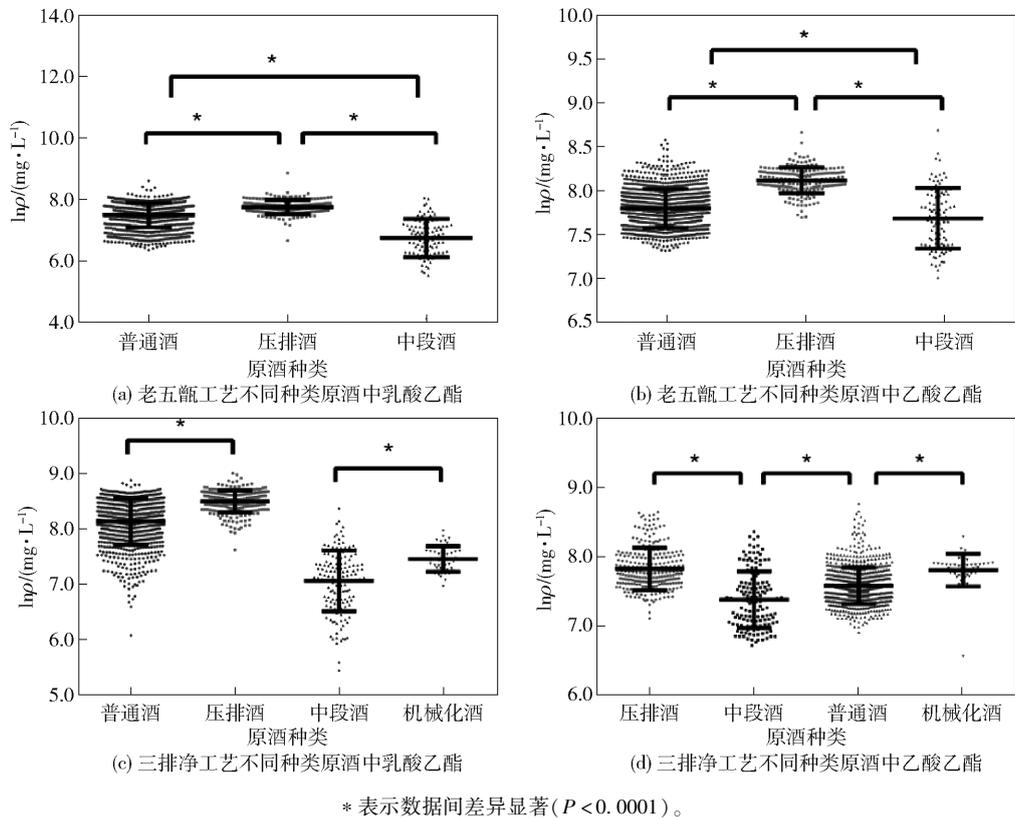


图5 老白干三排净和老五甬不同种类原酒中乳酸乙酯和乙酸乙酯含量差异分析

Fig. 5 Analysis on difference of contents of ethyl lactate and ethyl acetate in different kinds of base Laobaigan Baijiu of Sanpaijing and Laowuzeng

中丁酸乙酯含量略低于己酸乙酯。老白干香型白酒对己酸乙酯含量要求是小于等于 0.03 g/L, 这是老白干香型白酒与浓香型白酒最大的区别。其主要原因是由于二者的发酵设备不同, 老白干香型白酒采用地缸发酵, 酒醅与泥土隔绝, 而浓香型白酒采用泥窖发酵, 与己酸乙酯生成相关的己酸菌和甲烷菌主要在窖泥中富集^[16], 因而己酸乙酯是浓香型白酒中的主要酯, 而在老白干香型白酒中含量较低。

老五甬普通酒原酒中, 上述四种酯类含量的变化规律与三排净普通酒原酒变化规律稍有不同。老五甬普通酒原酒中, 乙酸乙酯呈逐渐增加的趋势, 乳酸乙酯含量则较平稳, 二者在 9 月份均出现较明显的降低。推测原因是 9 月生产原酒是 8 月压排转排后发酵生产, 混蒸混烧工艺保留了大部分压排酒醅, 前一轮发酵对本轮发酵产生较大影响, 进而影响了微生物代谢产物的积累。己酸乙酯呈先降低后升高的趋势, 9 月份含量最低。而丁酸乙酯含量变化不大, 均处于较低水平, 这与上述三排净工艺的规律类似。

2.3.2 对乙醛和乙缩醛的影响

适量的乙醛和乙缩醛对白酒的香和味起着重要

的协调和平衡作用^[17]。它们在酒中含量多少及相对比例, 一定程度上影响着白酒的风格特点及饮用舒适度。本研究考察了乙醛和乙缩醛在不同月份生产的原酒中的变化情况, 结果见图 7。

由图 7(a) 可以看出, 4 月至 12 月, 三排净普通酒原酒中乙醛和乙缩醛均呈先增加后降低的趋势, 在 9 月份达到最高值。乙醛是酒醅发酵过程中微生物代谢的中间产物^[8], 乙醛与乙醇缩合可生成乙缩醛^[17], 4 月至 9 月, 其含量逐渐增加, 表明随着气温逐渐升高, 微生物的代谢逐渐活跃, 分子间的缩合反应增强, 9 月至 12 月, 气温逐渐降低, 微生物的代谢也随之降低, 乙醛和乙缩醛的生成量也随之减少。

图 7(b) 为老五甬普通酒原酒中乙醛和乙缩醛的变化情况。乙醛含量从 4 月至 5 月略有上升, 之后呈逐渐下降趋势, 12 月份有略有上升; 而乙缩醛则呈逐渐降低的趋势。这与三排净工艺有较大的区别, 推测混蒸混烧的生产工艺酒醅中微生物的生长和代谢不仅受温度的影响, 还受上一轮酒糟理化性质的影响, 其发酵过程较清蒸清烧工艺更复杂, 进而影响了酒醅中代谢产物的生成和积累。

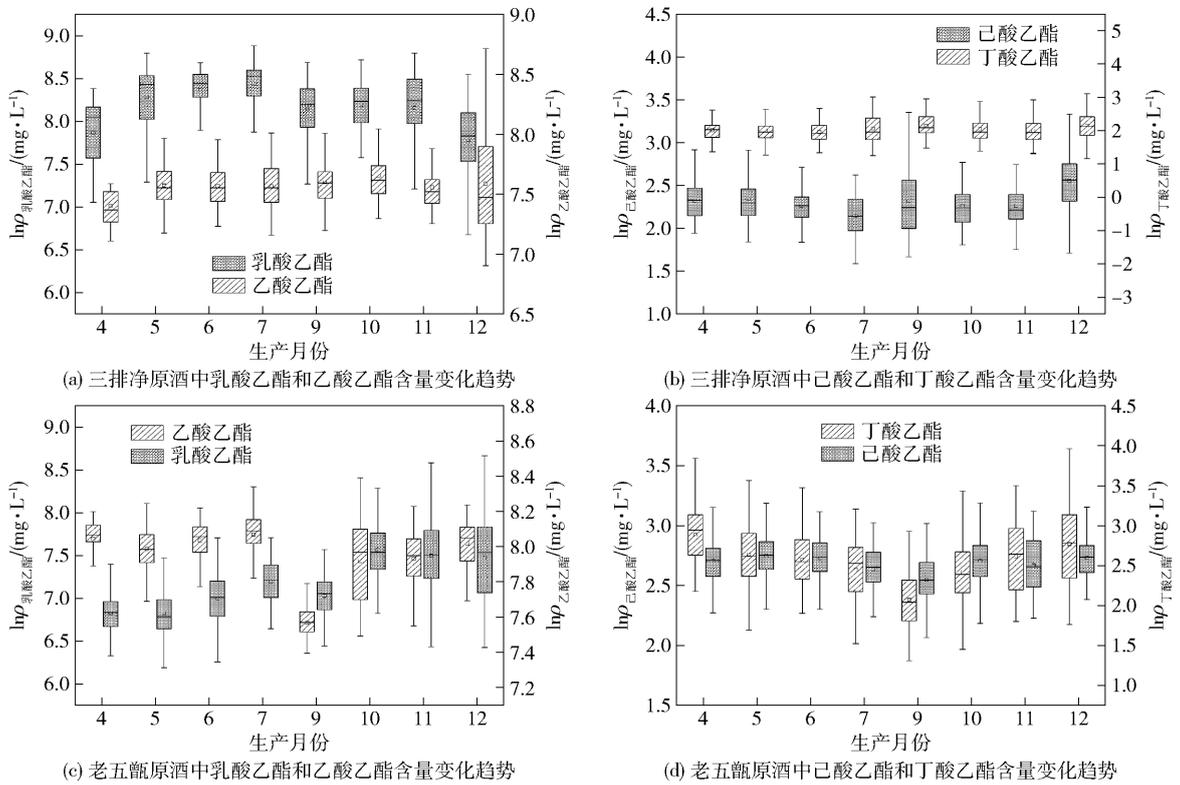


图6 不同月份生产的老白干三排净工艺和老五甬工艺原酒中酯类物质含量变化趋势

Fig.6 Change trend of esters contents in base Laobaigan Baijiu of Sanpaijing and Laowuzeng produced in different months

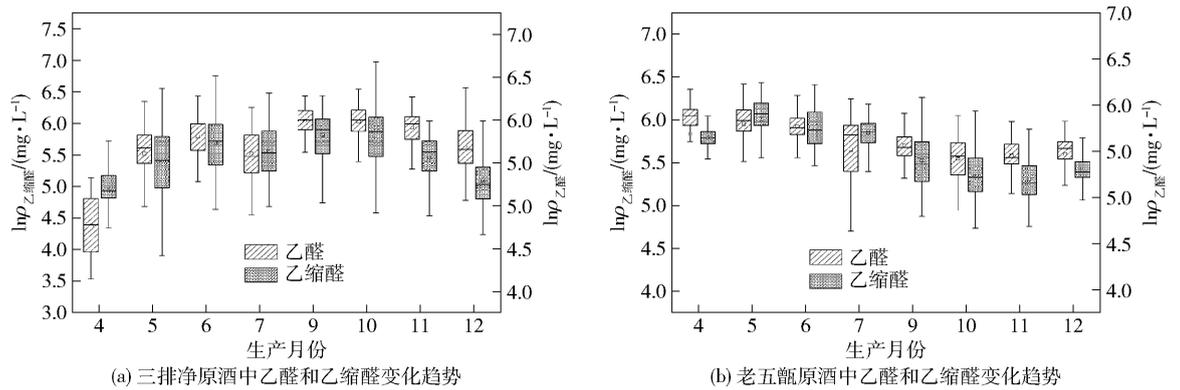


图7 不同月份生产的老白干三排净工艺和老五甬工艺原酒中乙醛和乙缩醛含量变化趋势

Fig.7 Change trend of acetaldehyde and acetal contents in base Laobaigan Baijiu of Sanpaijing and Laowuzeng produced in different months

2.3.3 对醇类化合物的影响

对甲醇、正丙醇、仲丁醇、异丁醇、正丁醇和异戊醇在不同月份生产的三排净普通酒原酒和老五甬普通酒原酒中平均质量浓度变化规律进行分析,结果见图8。

甲醇是国家标准中规定的一项重要卫生指标,要求其在白酒中质量浓度小于等于0.6 g/L。从图8中可以看出老白干香型白酒原酒中,甲醇含量远远低于国家标准规定,且不同月份生产原酒中含量基本稳定,这有利的保障了产品的安全性。三排净普通酒原

酒中正丙醇、异丁醇和异戊醇呈先降低后升高的趋势,但变化幅度不大,推测随着气温的升高,酒醅中代谢产生这些化合物的微生物活性略有减弱,代谢产物减少,另一方面也可能是由于温度升高,醇类的酯化或缩合反应增强,使其转变为其他化合物。同时,还可发现,三排净普通酒原酒和老五甬普通酒原酒中仲丁醇和正丁醇(杂醇油成分)含量明显低于上述3种醇类,含量极微。白酒中杂醇油含量过高,会作用于神经系统,使人饮后易醉,引起头痛,而适量的杂醇油

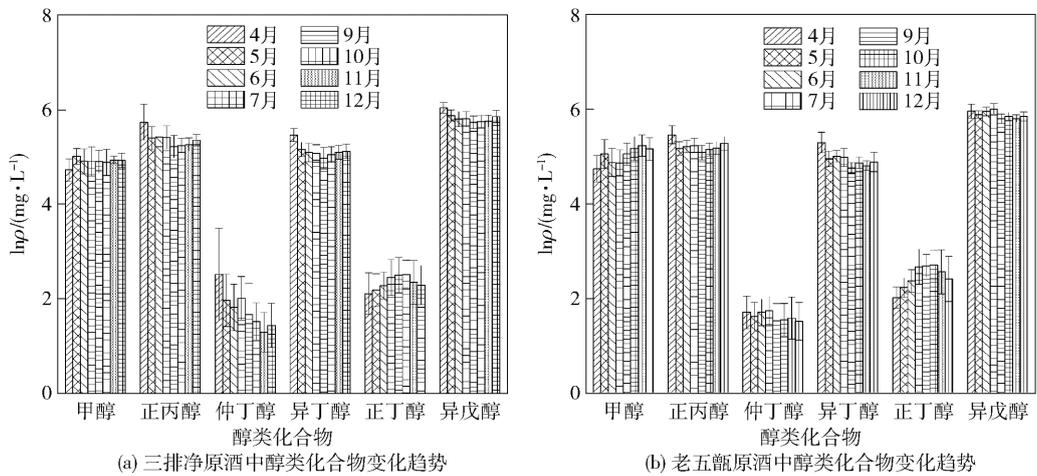


图8 不同月份生产的老白干三排净和老五甬普通酒原酒中醇类物质含量变化趋势

Fig.8 Change trend of alcohols contents in base Laobaigan Baijiu of Sanpaijing and Laowuzeng produced in different months

在白酒中则有一定的呈香呈味作用^[17]。图8所示老白干香型白酒中杂醇油含量较低,这也是老白干香型白酒醉得慢、醒得快、不上头的主要原因之一。

2.4 主要风味物质之间相关性分析

相关性分析(correlation analysis)是对两个或多

个具备相关性的变量元素进行分析,从而衡量两个变量因素的相关密切程度。本研究对老五甬普通酒原酒和三排净普通酒原酒15个主要风味物质指标之间的相关性进行分析,筛选呈强相关性指标(相关系数 ≥ 0.6),结果见表2。

表2 老白干原酒中强相关性风味物质

Tab.2 Strongly correlated flavor compounds in base Laobaigan Baijiu

原酒类型	强相关性风味物质							
	乙醛与乙缩醛	乳酸乙酯与总酯	乙酸乙酯与总酯	乙酸乙酯与总酸	总酸与总酯	异丁醇与丁酸乙酯	正丙醇与仲丁醇	异丁醇与异戊醇
老五甬原酒	0.7145	0.7094	0.657	0.7237	0.6241	0.8414	—	—
三排净原酒	0.7588	0.8609	—	—	—	—	0.6771	0.7911

—表示化合物之间相关系数小于0.6。

从表2可以看出,在两种工艺原酒中均呈强相关性的风味物质有乙醛与乙缩醛、乳酸乙酯与总酯,这与发酵过程中微生物代谢产物之间的相互转化关系相一致,即乙醛与乙醇缩合形成乙缩醛,醇与酸酯化生成酯^[18]。同时,也进一步证实了乳酸乙酯和乙酸乙酯是老白干香型白酒中的主要酯类物质。另外,乙酸乙酯与总酯、乙酸乙酯与总酸、总酸与总酯以及异丁醇和丁酸乙酯仅在老五甬普通酒原酒中存在强相关性,而正丙醇与仲丁醇、异丁醇与异戊醇仅在三排净普通酒原酒中呈强相关性。其中,值得注意的是正丙醇与仲丁醇、异丁醇与异戊醇在三排净工艺原酒中呈强相关性,而在老五甬工艺原酒中二者相关性却不明显。分析三排净和老五甬两种工艺,区别主要体现在老五甬工艺发酵底醅中新加入原粮的比例较大,这

就造成两种工艺底醅中蛋白质及氨基酸类物质含量和种类产生较大的差异,而白酒中杂醇油产生的一个主要途径为氨基酸的降解^[19],这就可能会造成两种工艺生产的原酒中正丙醇与仲丁醇、异丁醇与异戊醇表现出不同的相关性。下一步还需进一步研究产生这种差异的具体原因,为进一步优化生产工艺、控制产品质量提供数据支撑。

3 结论

采用统计学方法对2016年1~12月生产的2573批次老白干香型白酒不同工艺、不同种类原酒中的主要风味物质变化规律进行分析,发现三排净工艺原酒和老五甬工艺原酒差异化合物主要为乳酸

乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、乙酸乙酯、异戊醇和正丙醇。其中,乳酸乙酯和正丙醇在三排净原酒中含量明显高于老五甌原酒,其余则低于老五甌原酒。同一工艺不同种类原酒中,乳酸乙酯和乙酸乙酯含量也存在明显差异。从4~12月,三排净普通酒原酒和老五甌普通酒原酒中主要酯类和醛类含量呈先升高后降低的趋势,而醇类物质含量变化规律不明显。相关性分析表明乙醛与乙缩醛、乳酸乙酯与总酯在两种工艺普通酒原酒中均呈现强相关性。希望本结果可为对老白干香型白酒原酒生产过程中质量控制及工艺优化指明方向,也为生产企业优化酒体设计方案、提升产品质量提供理论支撑。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] ZHENG X W, HAN B Z. Baijiu, Chinese liquor: history, classification and manufacture [J]. *Journal of Ethnic Foods*, 2016, 3(1): 19-25.
- [3] JIN G Y, ZHU Y, XU Y. Mystery behind Chinese liquor fermentation[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 63:18-28.
- [4] 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.
- [5] 孙宝国, 吴继红, 黄明泉, 等. 白酒风味化学研究进展[J]. *中国食品学报*, 2015, 15(9): 1-8.
SUN B G, WU J H, HUANG M Q, et al. Recent advances of flavor chemistry in Chinese liquor spirits (Baijiu) [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2015, 15(9): 1-8.
- [6] 黄建华, 张煜行, 张希君, 等. 不同入池时间对衡水老白干酒醅发酵质量的影响 [J]. *酿酒科技*, 2007(2): 51-54.
HUANG J H, ZHANG Y H, ZHANG X J, et al. Effects of different pit entry time on the fermented grains quality of Hengshui Laobaigan-flavor liquor [J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2007(2): 51-54.
- [7] 樊倩, 王新磊, 郑福平, 等. 老白干老五甌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 Q, WANG X L, ZHENG F P, 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.
- [8] 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(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(2): 36-39.
- [9] 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, 256(10): 44-46.
HUO L N, WANG Y X, LI D. Trace components & characteristics of Laobaigan-flavor base liquor [J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2015, 256(10): 44-46.
- [10] SONG X B, JING S, ZHU L, et al. Untargeted and targeted metabolomics strategy for the classification of strong aroma-type Baijiu (liquor) according to geographical origin using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2020, 314(1): 1-12.
- [11] 阿基业, 何骏, 孙润彬. 代谢组学数据处理: 主成分分析十个要点问题 [J]. *药学学报*, 2018, 53(6): 929-937.
A J Y, HE J, SUN R B. Multivariate statistical analysis for metabolomic data: the key points in principal component analysis [J]. *Acta Pharmaceutica Sinica*, 2018, 53(6): 929-937.
- [12] FAN Q, WANG X L, ZHAO Y F, et al. Characterization of key aroma compounds in Laobaigan Chinese Baijiu by GC×GC TOF/MS and means of molecular sensory science [J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2019, 34(6): 514-525.
- [13] 黄建华, 王继花, 张煜行, 等. 影响衡水老白干酒醅中酯含量变化的相关性分析 [J]. *食品与发酵工业*, 2007(9): 121-123.
HUANG J H, WANG J H, ZHANG Y H, et al. Research on esterase in fermentation grains of Hengshui Laobaigan flavor liquor [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2007(9): 121-123.
- [14] 朱会霞, 李泽霞, 佟兰欣, 等. 衡水老白干酒发酵过程理化参数变化规律研究 [J]. *酿酒科技*, 2016(1): 37-40.
ZHU H X, LI Z X, TONG L X, et al. The change rules of physiochemical parameters of the fermented grains of Hengshui Laobaigan during the fermentation process [J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2016(1):

- 37-40.
- [15] 唐坤甜, 赵彩云, 韩兴林, 等. 白酒味觉成分有机酸含量分析及其对酿造工艺的影响[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(7): 202-208.
TANG K T, ZHAO C Y, HAN X L, et al. Determination of organic acids in liquors using ion chromatography [J]. Food and Fermentation Industries, 2016, 42(7): 202-208.
- [16] 庄名扬. 中国白酒香味物质形成机理及酿酒工艺的调控[J]. 酿酒, 2007(2): 109-113.
ZHUANG M Y. Mechanism of Chinese liquor aroma substance formation and regulation of brewing technology [J]. Liquor Making, 2007(2): 109-113.
- [17] 李泽霞, 姜东明. 衡水老白干酒贮存老熟的研究[J]. 酿酒科技, 2002(4): 55-56.
LI Z X, JIANG D M. Research on the storage of Hengshui Laobaigan liquor for aging[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2002(4): 55-56.
- [18] 徐岩. 基于风味导向技术的中国白酒微生物及其代谢调控研究[J]. 酿酒科技, 2015(2): 1-11.
XU Y. Study on liquor-making microbes and the regulation & control of their metabolism based on flavor-oriented technology [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2015(2): 1-11.
- [19] 张敏倩, 刘功良, 费永涛, 等. 白酒酿造中杂醇油调控技术的研究进展[J]. 中国酿造, 2020, 39(5): 8-12.
ZHANG M Q, LIU G L, FEI Y T, et al. Research progress on control technology of fusel oil during Baijiu fermentation [J]. China Brewing, 2020, 39(5): 8-12.

Difference and Its Change Rule of Contents of Main Flavor Compounds in Base Laobaigan Baijiu Among Production Batches

WANG Xinlei^{1,2}, SONG Xuebo¹, ZHU Lin¹, ZHENG Fuping^{1,*}, SUN Baoguo¹,
LI Zexia², ZHANG Yuhang²

(1. Beijing Laboratory of Food Quality and Safety/Key Laboratory of Brewing Molecular Engineering of China Light Industry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

2. Hebei Hengshui Laobaigan Liquor Co Ltd, Hengshui 053000, China)

Abstract: In order to clarify the difference and its change rule of the contents of main flavor compounds in base Laobaigan Baijiu among production batches, statistical analysis was used to analyze the contents of the main flavor compounds in the 2573 batches of the base Laobaigan Baijiu produced by Sanpaijing technology and Laowuzeng technology throughout 2016. Using partial least square discriminant analysis, it was found that the differential compounds in the base Baijiu of Sanpaijing and Laowuzeng were ethyl lactate, ethyl butyrate, ethyl hexanoate, ethyl acetate, isopentanol and 1-propanol, among which the contents of ethyl lactate and 1-propanol were higher in base Baijiu of Sanpaijing, and others were higher in base Baijiu of Laowuzeng. The contents of ethyl lactate and ethyl acetate in different types of base Baijiu with same brewing process were significantly different. From April to December, the trend of main esters and aldehydes contents in Sanpaijing and Laowuzeng base Baijiu was increase at first and then decrease, while the changes of alcohols of base Baijiu was not obvious. Correlation analysis showed that the contents of acetaldehyde and acetal, ethyl lactate and total esters showed strongly positive correlations in the two base Baijiu. These findings pointed out the direction of quality control and process optimization in the productive process of Laobaigan Baijiu, and laid the foundation for the company to optimize the production design and improve production quality.

Keywords: base Baijiu; Laobaigan; flavor compounds; change rule; brewing process of base Baijiu

(责任编辑:李 宁)