doi:10.12301/spxb202200922 文章编号:2095-6002(2023)05-0085-15
引用格式:吴慧珠, 耿晓杰, 朱琳, 等. 3种贮存方式下老白干原酒挥发性风味成分变化规律研究[J]. 食品科学技术学报, 2023,41(5):85-99.
WU Huizhu, GENG Xiaojie, ZHU Lin, et al. Study on variation rules of volatile flavors in Laobaigan base Baijiu at three storage methods[J]. Journal of Food Science and Technology, 2023,41(5):85-99.

3种贮存方式下老白干原酒挥发性风味成分变化规律研究

吴慧珠[1], 耿晓杰[1], 朱 琳[1], 郑福平[1,*], 王新磊[2], 李 晴[1], 李贺贺[1], 孙宝国[1], 李泽霞[2], 张煜行[2], 佟 毅[3,*]
(1. 北京工商大学 食品质量与安全北京实验室/中国轻工业酒类品质与安全重点实验室, 北京 100048;
2. 河北衡水老白干酒业股份有限公司, 河北 衡水 053000;
3. 玉米深加工国家工程研究中心 吉林中粮生化有限公司, 吉林 长春 130033)

摘 要: 贮存老熟过程是提高白酒品质的关键。以老白干白酒的原酒为研究对象,分别采用自然贮存(室温)、恒温贮存(40 ℃)和变温贮存(每日40 ℃贮存12 h后自然降温12 h)3种方式贮存156 d,利用顶空固相微萃取结合GC-MS、GC-O研究老熟过程中原酒主要挥发性风味成分的变化,共定性出55种挥发性风味成分。对其中43种含量相对较高且具有白酒风味特征的挥发性风味成分采用标准品外标定量的方式,监测其在156 d贮存期间含量的变化,并计算其气味活性值。结果表明:变温贮存过程中,大部分酯类含量随着时间增长逐渐升高,恒温贮存过程中大部分酯类含量呈现先增后减的趋势。变温贮存156 d时乳酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸异戊酯、乙酸己酯、己酸乙酯、己酸异戊酯、异己酸乙酯、壬酸乙酯、十一酸乙酯、肉豆蔻酸乙酯、油酸乙酯、丁二酸二乙酯、壬二酸二乙酯、苯乙酸乙酯的含量高于自然贮存和恒温贮存组。恒温贮存156 d时,仅棕榈酸乙酯的含量比同天数其他2种贮存方式高。19种挥发性风味成分的香气活度值大于1,为白酒整体香气做出重要贡献。研究结果也反映出恒温老熟时间不宜过长,否则会出现酯类含量减少现象,建议恒温贮存的较佳时间是128 d;变温老熟能提高酯类含量,一定程度上缩短老熟时间。研究旨在为白酒原酒生产过程中工艺优化指明方向,也为白酒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; 老熟; 温度; 顶空固相微萃取; 挥发性风味成分
中图分类号: TS261.2 **文献标志码:** A

白酒是中国传统的蒸馏酒,历经2 000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]。其生产通常单独用高粱或高粱混合玉

收稿日期: 2022-10-16
基金项目: 河北省重点研发计划项目(20327107D)。
Foundation: Key R&D Projects of Hebei Province(20327107D).
第一作者: 吴慧珠,女,硕士研究生,研究方向为白酒化学。
*通信作者: 郑福平,男,教授,博士,博士生导师,主要从事传统酿造食品风味与品质方面的研究;
佟 毅,男,教授级高级工程师,博士,主要从事粮食深加工开发和产业化方面的研究。

米、大米、小麦、豌豆、小米等原料[2]，加入大曲、小曲、麸曲等进行糖化发酵，产生乙醇和其他风味成分。发酵后的混合物在固态条件下蒸馏产生白酒原酒，原酒需经过一定时间的贮存进行老熟，在此期间白酒的多种复合香气逐渐形成[3]，待其老熟后再经勾兑、装瓶的步骤即生产结束。

贮存是使白酒原酒不愉快的新酒味减少、酒体趋向协调、酒味变得柔和的重要生产阶段[4]。目前，原酒的贮存环境主要有露天、库房、地窖及山洞等。Zhu 等[5]发现白酒在库房贮存 1 年过程中水果、花香、蜂蜜和奶酪的香气增强，而腌菜、谷物和酒精的香气减弱，大部分挥发性风味成分的含量在同一时间增加，壬醛、乙酸苯乙酯、苯甲酸乙酯、4-乙基愈创木酚、丙醇和 3-甲基-1-丁醇在库房贮存 365 d 后含量下降。露天贮存的特点是贮存温度随季节和昼夜变化较大，这些特点在中国西北地区尤为显著。黎贤淑等[6]对新疆伊犁肖尔布拉克白酒进行露天贮存研究，当地夏季白天最高温度可达 38 ℃左右、冬季最低在零下 27 ℃左右，其研究结果证明，露天贮存 6 个月的白酒相当于室内贮存 2 年白酒的酒质，即露天贮存可以缩短老熟时间，提高白酒质量。洞藏贮酒的特点是环境的温湿度相对恒定。吴昊等[7]对白酒原酒分别进行洞藏和库房贮存，结果显示，洞藏样品品评得分高于库房贮存样品，洞藏贮存时原酒优雅细腻的口感大幅提升。库房贮存即室温下贮存，其特点是贮存温度随自然季节变化。胥思霞等[8]对贵州青酒进行库房贮存和洞藏贮存对比，库房温度在 −5 ~32 ℃，湿度在 70% ~72%；同时在 15 ~22 ℃，湿度 88% ~95% 的条件下洞藏贮存完全相同的酒样，结果表明：洞藏贮存 1 年的酒与库房贮存 2 年的酒感官质量相当，说明库房贮存不如洞藏贮存老熟速度快。由此可见，贮存温度的不同，造成贮存地点的温度、湿度等物理因素以及其他化学、微生物因素的不同，这会显著影响白酒风味和品质。

贮存温度是影响白酒老熟的重要因素之一。理论上讲，老熟温度升高，酒体里一系列化学反应速度加快，如醇酸酯化反应、醇醛缩合反应、醛与醛的缩合反应等[9−10]，这将加速白酒的老熟过程。这些反应从分子层面考虑与分子动力学有关。利用分子动力学研究物质的性质和结构，解释分子层面的化学问题已经广泛应用于食品、医药、材料等领域[11−12]，将其应用于解释白酒老熟机制、分析挥发性风味成分的变化十分有意义。白酒的风味成分数量众多，含量占酒体总质量 2% 左右[2]，贮存老熟时一系列化学反应造成挥发性风味成分的种类和含量的变化，对白酒的风格和质量具有重要影响。传统白酒多在库房、山洞中进行自然老熟，老熟进程缓慢，环境因子影响显著。白酒生产地域辽阔，不同地区酒厂温度环境差异大，酒质在贮存老熟期间的控制仍存在很多不足。

前人对白酒老熟过程的研究多集中在对库房贮存、山洞贮存等自然贮存温度的研究。提高老熟温度进行恒温或变温老熟，考查样品在不同贮存温度下挥发性风味成分的变化，对探索白酒新型贮存温度具有重要意义。本研究采用室温自然贮存、提高温度恒温贮存、提高温度变温贮存 3 种贮存方式，对白酒原酒老熟 156 d，考查老熟过程中原酒挥发性风味成分含量及其香气活度值的变化，旨在为白酒原酒生产过程中工艺优化指明方向，也为白酒企业优化酒体设计方案、提升产品质量奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验材料：白酒原酒样品由河北衡水老白干酒业股份有限公司提供，酒精度 67.7%，采用混蒸混烧老五甑工艺生产，生产日期为 2021 年 11 月 23 日。样品经老白干公司技术中心的国家级和省级白酒评酒师品评，认为具有典型老五甑工艺老白干白酒原酒的风格和品质。酒样分装入 3 个完全相同的 500 mL 玻璃酒瓶中分别避光贮存。

实验试剂：所用试剂均为 GC 级，纯度至少为 95%。无水乙醇、壬酸乙酯、2-十一酮、4-甲基愈创木酚，阿拉丁生化科技股份有限公司；氯化钠、乳酸乙酯、乙酸乙酯，国药化学试剂股份有限公司；甲酸辛酯、乙酸己酯、戊酸乙酯、己酸乙酯、庚酸乙酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯、乙酸异戊酯、异己酸乙酯、己酸异丁酯、己酸异戊酯、丁二酸二乙酯、壬二酸二乙酯、十一酸乙酯、十五酸乙酯、苯乙酸乙酯、亚油酸乙酯、油酸乙酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸异戊酯、苯丙酸乙酯、(*E*)-2-癸烯酸乙酯、月桂酸乙酯、棕榈酸乙酯、肉豆蔻酸乙酯、白氨酸乙酯、辛酸、正癸酸、壬醛、桃醛、2-戊基呋喃、苯乙烯、β-石竹烯，百灵威科技有限公司；异戊醛二乙醇缩醛、苯乙醛二乙醇缩醛，华威锐科化工有限公司；正己醇、苯乙醇、乙酸苯乙酯，阿法埃莎化学有限公司。

1.2　仪器与设备

7890B-5977A 型气相色谱-质谱联用仪(配备 60 m×0.25 mm×0.25 μm 的 DB-FFAP 毛细管柱),美国 Agilent 公司;ODP3 型嗅觉检测器,德国 Gerstel 公司;DHP-9272 型电热恒温培养箱,上海一恒科学仪器有限公司;50/30 μm DVB/CAR/PDMS 型手动固相微萃取纤维头,美国 Supelco 公司。

1.3　实验方法

1.3.1　3 种贮存方式的白酒老熟条件

酒样分别贮存在自然室温(natural temperature,NT)、恒温 40 ℃(constant temperature at 40 ℃,CT)和每日先 40 ℃处理 12 h 后自然降温 12 h 的变温(alternating temperature,AT)条件下。分别在老熟前(记为 1 d)及 30、58、92、128、156 d 取样分析,每次取样均进行 3 次平行实验。

以 NT30d、NT58d、NT92d、NT128d、NT156d 表示在自然室温条件下贮存 30、58、92、128、156 d 的样品;以 CT30d、CT58d、CT92d、CT128d、CT156d 表示在恒温条件下贮存 30、58、92、128、156 d 的样品;以 AT30d、AT58d、AT92d、AT128d、AT156d 表示在变温条件下贮存 30、58、92、128、156 d 的样品。

1.3.2　挥发性风味成分的 HS-SPME 提取方法

取 1 mL 样品,加水稀释至酒精度 10%,加入 200 mg/L 的内标$^2H_8$-萘和邻二氯苯各 10 μL、氯化钠 2.5 g 于 20 mL 顶空进样瓶中,密封。在 45 ℃水浴中平衡 30 min,用 240 ℃下老化 30 min 的萃取头顶空萃取 30 min,将萃取头插入 GC-MS 进样口,解吸 5 min。

1.3.3　挥发性风味成分的 GC-MS 和 GC-O 分析方法

GC 条件:DB-FFAP 毛细管柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm),载气为高纯氦气(纯度 99.999%),采用不分流模式,恒定流速2.5 mL/min,进样口温度 240 ℃。柱箱升温程序为初温 40 ℃,以 10 ℃/min 升至 120 ℃,然后以 4 ℃/min 升至 230 ℃,保持 5 min。

MS 条件:电子轰击(EI)源,离子源温度 230 ℃,四级杆温度 150 ℃,传输管线温度 240 ℃,电子能量 70 eV,扫描质量范围 35~450m/z。

GC-O 条件:ODP3 嗅觉检测器连接至 GC,设置分流比 3∶1,由经培训过的 3 名专业人员进行嗅闻,并进行 3 次平行实验。

1.3.4　挥发性风味成分的定性和定量方法

以质谱图(MS)与 NIST2020 谱库的比对结果进行定性,并用保留指数(RI)比对、标准品(S)比对和嗅闻定性(O)结合人工解谱进一步确认化合物的结构。

分别取一定量的标准品稀释后,在乙醇水溶液(酒精度 67.7%)中加入一系列已知浓度的稀释液制成模拟酒样。通过 GC-MS 检测标品和内标对各自浓度的响应,绘制标准曲线。原酒的分析条件与标准曲线建立的条件相同。以外标标准曲线计算每种挥发性风味成分的含量。

计算挥发性风味成分的香气活度值(odor activity value,OAV)时,使用该挥发性风味成分的测定质量浓度与文献报道的其在 46% 乙醇溶液或白酒中测定的阈值进行比对。当 OAV>1 时,认为其为重要挥发性风味成分。

1.4　数据分析

采用 Origin2021 软件绘制三维散点拟合曲面图、香气活度值变化折线图分析挥发性风味成分及香气活度值的变化趋势,采用 Omicshare 绘制聚类线热图并分析白酒样品与挥发性风味成分的潜在关联,采用 SPSS 进行显著性差异分析。

2　结果与分析

2.1　挥发性风味成分的定性结果

对老熟前(1 d)的白酒原酒进行取样分析,共定性检测出 55 种挥发性风味成分(见表 1)。对 3 种不同贮存方式的原酒进行定期取样,对其中 43 种含量相对较高的具有白酒风味特征的挥发性风味成分采用标准品外标定量的方式进行分析(见表 2)。其中,检测到最多的物质为酯类成分,含量也最高[13]。总体来看,不论在哪种条件下,酯类化合物中含量最多的是乳酸乙酯(大于 1 000 mg/L),其次是乙酸乙酯、癸酸乙酯(大于 100 mg/L)。乳酸乙酯和乙酸乙酯为主体的自然协调的复合香气是老白干白酒区别于其他香型白酒的主要特点[14]。白酒中呈现甜香的挥发性风味成分有许多,月桂酸乙酯被证实是白酒中呈现枣香香气的挥发性风味成分[15],本研究中它呈现甜香;苯乙酸乙酯被认为是有蜂蜜香气的挥发性风味成分[16],与本研究结果相同;有研究发现乳酸乙酯、棕榈酸乙酯在一定浓度时也呈现甜香[17],这些挥发性风味成分都对白酒爽口回甘有着重要的作用。醇类是香与味的过渡桥梁,有文章指出苯乙醇呈现蜜香[18],具有衬托酯香的作用。本研

表 1 老熟前老白干原酒的挥发性风味成分

Tab. 1 Volatile flavor components in Laobaigan base Baijiu before ageing

编号	CAS	化合物名称	气味描述	RI_E	RI_L	定性方式
1	141-78-6	乙酸乙酯	果香、甜香	927	903	MS、RI、S、O
2	3842-03-3	异戊醛二乙醇缩醛	刺激的	1 068	1 061	MS、RI、S、O
3	123-92-2	乙酸异戊酯	香蕉香	1 113	1 116	MS、RI、S、O
4	539-82-2	戊酸乙酯	苹果香	1 119	1 134	MS、RI、S、O
5	25415-67-2	异己酸乙酯	果香	1 171	1 189	MS、RI、S、O
6	3777-69-3	2-戊基呋喃	香膏的	1 205	1 213	MS、RI、S、O
7	123-66-0	己酸乙酯	菠萝香	1 217	1 226	MS、RI、S、O
8	100-42-5	苯乙烯	花香	1 241	1 241	MS、RI、S、O
9	142-92-7	乙酸己酯	果香	1 254	1 270	MS、RI、S、O
10	112-44-7	十一醛	油脂味	1 276	1 286	MS、RI、O
11	106-30-9	庚酸乙酯	果香、花香	1 315	1 310	MS、RI、S、O
12	105-79-3	己酸异丁酯	果香	1 335	1 343	MS、RI、S、O
13	97-64-3	乳酸乙酯	果香、黄油香	1 342	1 345	MS、RI、S、O
14	111-27-3	正己醇	草本味	1 347	1 361	MS、RI、S、O
15	104-67-6	桃醛	果香	1 370	1 370	MS、RI、S、O
16	124-19-6	壬醛	柑橘香	1 377	1 385	MS、RI、S、O
17	106-32-1	辛酸乙酯	果香、花香	1 421	1 431	MS、RI、S、O
18	54340-72-6	(*E*)-2-庚酸乙酯	果香	1 433	1 440	MS、RI、O
19	2198-61-0	己酸异戊酯	菠萝香	1 441	1 453	MS、RI、S、O
20	489-40-7	α-古芸烯	—	1 488	1 512	MS、RI
21	123-29-5	壬酸乙酯	坚果香	1 517	1 521	MS、RI、S、O
22	10348-47-7	白氨酸乙酯	黑莓香	1 533	1 547	MS、RI、S、O
23	112-32-3	甲酸辛酯	花香	1 548	1 560	MS、RI、S、O
24	87-44-5	β-石竹烯	丁香味	1 555	1 580	MS、RI、S、O
25	28400-11-5	α-菖蒲醇	—	1 560	1 582	MS、RI
26	112-12-9	2-十一酮	桃香	1 584	1 593	MS、RI、S、O
27	110-38-3	癸酸乙酯	梨香	1 629	1 615	MS、RI、S、O
28	93-89-0	苯甲酸乙酯	果香	1 648	1 653	MS、RI、S、O
29	123-25-1	丁二酸二乙酯	果香	1 669	1 684	MS、RI、S、O
30	6314-97-2	苯乙醛二乙醇缩醛	刺激的	1 700	1 690	MS、RI、S、O
31	30364-38-6	脱氢-α*R*-紫罗烯	—	1 711	1 712	MS、RI
32	627-90-7	十一酸乙酯	椰子香	1 726	1 732	MS、RI、S、O
33	506-17-2	十八烷酸	酸味	1 736	1 732	MS、RI、O
34	7367-88-6	(*E*)-2-癸烯酸乙酯	梨香	1 744	1 739	MS、RI、S、O
35	101-97-3	苯乙酸乙酯	蜂蜜香	1 771	1 799	MS、RI、S、O
36	126-86-3	2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇	—	1 795	1 800	MS、RI
37	103-45-7	乙酸苯乙酯	蜂蜜香	1 800	1 820	MS、RI、S、O
38	106-33-2	月桂酸乙酯	花香、果香	1 833	1 820	MS、RI、S、O
39	2021-28-5	苯丙酸乙酯	甜香	1 869	1 876	MS、RI、S、O
40	94-46-2	苯甲酸异戊酯	甜香	1 890	1 894	MS、RI、S、O
41	5986-49-2	喇叭茶醇	—	1 897	1 903	MS、RI
42	60-12-8	苯乙醇	玫瑰香、甜香	1 905	1 919	MS、RI、S、O
43	28267-29-0	十三酸乙酯	—	1 933	1 926	MS、RI
44	93-51-6	4-甲基愈创木酚	香草味	1 955	1 937	MS、RI、S、O
45	112-53-8	月桂醇	花香	1 961	1 961	MS、RI、O
46	473-08-5	α-香附酮	—	1 991	2 010	MS、RI
47	124-06-1	肉豆蔻酸乙酯	枣香	2 037	2 055	MS、RI、S、O
48	124-07-2	正辛酸	腌菜味	2 061	2 070	MS、RI、S、O
49	41114-00-5	十五酸乙酯	油脂味	2 141	2 131	MS、RI、S、O
50	624-17-9	壬二酸二乙酯	蜡纸味	2 212	2 190	MS、RI、S、O
51	628-97-7	棕榈酸乙酯	果香、甜香	2 247	2 261	MS、RI、S、O
52	54546-22-4	棕榈油酸乙酯	—	2 262	2 267	MS、RI
53	334-48-5	正癸酸	油臭味	2 278	2 276	MS、RI、S、O
54	111-62-6	油酸乙酯	花香	2 472	2 470	MS、RI、S、O
55	544-35-4	亚油酸乙酯	粮食香	2 521	2 510	MS、RI、S、O

RI_E为实测保留指数，RI_L为文献保留指数；MS 为 NIST 谱库比对定性，RI 为保留指数定性，S 为标准品定性，O 为嗅闻定性；—表示嗅闻仪未能检出。

表 2　不同贮存方式下老白干原酒中挥发性风味成分含量的变化

Tab. 2　Changes of volatile flavor components in Laobaigan base Baijiu at different storage methods　　μg/L

编号	化合物名称	NT						CT					AT				
		1 d	30 d	58 d	92 d	128 d	156 d	30 d	58 d	92 d	128 d	156 d	30 d	58 d	92 d	128 d	156 d
1	乙酸乙酯	195 340.69 ± 133 22.36j	357 340.89 ± 17 763.80i	986 065.51 ± 88 499.59g	1 638 282.92 ± 19 625.27e	1 873 255.63 ± 13 051.96d	231 4397.45 ± 18 786.05b	361 754.95 ± 22 674.31i	701 452.35 ± 31 129.62h	473 468.06 ± 36 287.20i	1 615 497.23 ± 93 357.81e	1 135 957.07 ± 93 087.02f	357 210.97 ± 18 120.64i	1 670 802.31 ± 39 823.15e	1 792 694.04 ± 484.24d	1 991 401.28 ± 19 901.21c	3 051 716.82 ± 107 754.21a
2	异戊醛二乙醇缩醛	68.11 ± 0.96h	90.80 ± 2.79g	104.28 ± 1.31g	132.06 ± 3.65f	167.63 ± 3.07d	278.57 ± 15.32b	142.08 ± 2.29ef	153.17 ± 4.53de	140.06 ± 4.43ef	149.06 ± 9.43e	140.11 ± 1.98ef	94.75 ± 4.79g	164.66 ± 2.80d	252.78 ± 17.34c	342.11 ± 3.52a	341.27 ± 4.34a
3	乙酸异戊酯	59 868.69 ± 5 937.70e	130 068.81 ± 1 236.88de	121 015.86 ± 2 492.95de	111 730.91 ± 3 788.28de	104 079.33 ± 876.78de	148 879.63 ± 13 658.28d	297 499.93 ± 12 324.79c	293 162.00 ± 20 142.17c	346 589.73 ± 11 414.62c	333 541.11 ± 7 080.70c	359 131.75 ± 15 386.99c	89 556.73 ± 4 904.93de	128 684.10 ± 9 932.05de	939 276.50 ± 60 823.38b	940 312.23 ± 1 537.03b	1 194 002.64 ± 111 855.49a
4	戊酸乙酯	122.18 ± 11.26j	637.98 ± 17.97e	184.85 ± 16.50ij	589.00 ± 7.55ef	934.73 ± 62.80c	2 217.05 ± 72.83a	275.90 ± 6.34hij	395.87 ± 11.17gh	657.91 ± 11.11de	598.84 ± 55.65ef	813.16 ± 45.11cd	324.14 ± 21.90ghi	449.82 ± 6.85fg	868.06 ± 77.71c	855.18 ± 14.34c	1 590.66 ± 138.78b
5	异己酸乙酯	41.58 ± 0.35i	101.07 ± 1.33h	257.64 ± 25.42f	495.54 ± 16.58b	452.88 ± 25.04cd	442.41 ± 2.64d	95.29 ± 1.59h	202.49 ± 1.93g	558.07 ± 18.36a	501.00 ± 28.50b	202.32 ± 9.62g	113.43 ± 4.37h	397.54 ± 12.35e	482.90 ± 6.74bc	487.42 ± 0.34b	489.17 ± 5.80b
6	2-戊基呋喃	2.85 ± 0.05f	5.86 ± 0.16e	5.04 ± 0.30e	9.77 ± 0.14c	7.08 ± 0.49d	5.20 ± 0.42e	0.79 ± 0.01g	2.92 ± 0.19f	2.55 ± 0.16f	7.40 ± 0.40d	2.99 ± 0.01f	1.27 ± 0.01g	5.20 ± 0.39e	5.22 ± 0.40e	12.30 ± 1.14b	14.31 ± 0.53a
7	己酸乙酯	116.23 ± 10.20fg	151.51 ± 5.33fg	76.66 ± 1.99g	161.91 ± 9.23fg	536.07 ± 9.94d	950.46 ± 60.63b	139.81 ± 3.81fg	131.66 ± 4.56fg	473.22 ± 7.10d	651.09 ± 63.44c	456.16 ± 8.63d	182.43 ± 13.54f	323.29 ± 17.57e	463.98 ± 45.53d	444.88 ± 25.21d	1542.41 ± 11.13a
8	苯乙烯	42.56 ± 0.94hi	26.69 ± 0.12hi	100.41 ± 8.46g	130.95 ± 5.89fg	155.09 ± 5.12f	380.64 ± 33.37c	19.54 ± 0.26i	54.74 ± 1.74h	563.05 ± 36.76a	223.71 ± 13.84d	147.79 ± 6.27f	15.37 ± 0.94i	132.73 ± 7.00fg	163.00 ± 12.22ef	192.96 ± 10.52de	507.87 ± 13.99b
9	乙酸己酯	27.27 ± 0.05l	109.23 ± 1.08g	142.84 ± 6.28i	177.55 ± 6.68g	201.35 ± 4.79f	233.06 ± 6.25e	91.00 ± 1.79k	157.33 ± 4.08hi	374.65 ± 11.47d	733.29 ± 15.64a	174.03 ± 8.47gh	104.86 ± 1.84jk	172.85 ± 13.73gh	226.75 ± 14.12e	695.19 ± 1.46b	520.58 ± 3.58c
11	庚酸乙酯	4.06 ± 0.31i	14.73 ± 1.35h	1.89 ± 0.15i	92.91 ± 9.07a	65.67 ± 1.38b	97.18 ± 5.54a	11.98 ± 0.66h	23.59 ± 1.63g	40.42 ± 1.94de	57.82 ± 4.20c	31.02 ± 0.32fg	2.44 ± 0.09i	42.32 ± 1.77d	32.53 ± 1.18f	33.27 ± 2.21ef	55.55 ± 5.15c
12	己酸异丁酯	13.45 ± 0.02h	17.56 ± 0.08fgh	49.59 ± 2.95c	76.41 ± 3.50a	43.26 ± 0.04d	49.67 ± 3.80c	14.32 ± 0.02h	21.89 ± 1.23f	19.92 ± 0.18fg	30.00 ± 0.69e	16.27 ± 0.14gh	32.38 ± 0.67e	31.00 ± 0.70e	41.67 ± 3.91d	49.70 ± 1.51c	59.38 ± 3.77b
13	乳酸乙酯	1 606 242.98 ± 132 421.92i	3 351 032.92 ± 221 854.73fg	4 176 017.90 ± 393 621.85e	5 018 828.93 ± 431 782.00d	5 288 397.88 ± 117 815.74d	5 381 960.37 ± 190 066.79d	2 485 676.67 ± 24 245.22h	3 612 338.45 ± 133 876.73ef	7 384 804.41 ± 193 248.20b	5 541 557.10 ± 112 804.14d	6 985 949.63 ± 60 953.44bc	2 832 169.91 ± 35 133.98gh	6 380 248.48 ± 515 665.78c	7 401 368.62 ± 157 374.58b	7 291 477.88 ± 546 664.20b	8 596 129.02 ± 459 470.15a
14	正己醇	185 982.62 ± 12 597.69ij	63 251.59 ± 2 340.74k	36 999.34 ± 819.29k	84 119.66 ± 1 749.06k	290 127.41 ± 25 000.67gh	276 205.53 ± 21 384.16ghi	254 983.51 ± 9 177.84hi	1 228 990.60 ± 95 214.90d	2 188 505.24 ± 72 151.94b	2 256 240.22 ± 85 720.66b	356 352.41 ± 17 921.23fg	119 345.10 ± 3 606.35jk	410 673.31 ± 16 480.24f	1 120 019.28 ± 30 716.72e	2 526 539.95 ± 30 903.21a	1 556 592.73 ± 31 439.87c
15	桃醛	21.14 ± 1.14g	19.82 ± 0.12fg	37.80 ± 3.69f	316.12 ± 27.76a	224.01 ± 9.96b	65.96 ± 0.77de	20.99 ± 0.22fg	33.47 ± 2.19fg	76.79 ± 4.80d	57.77 ± 0.15e	35.92 ± 0.58fg	21.28 ± 0.43fg	28.25 ± 0.19fg	77.97 ± 0.55cd	64.94 ± 5.71de	94.18 ± 3.35c
16	壬醛	1.58 ± 0.02i	2.02 ± 0.05ef	2.27 ± 0.07d	1.57 ± 0.03i	1.84 ± 0.05fg	9.00 ± 0.07a	1.81 ± 0.02g	2.52 ± 0.22c	1.62 ± 0.02hi	2.26 ± 0.02d	3.56 ± 0.09b	2.11 ± 0.01de	1.53 ± 0.02i	2.55 ± 0.21c	1.77 ± 0.01gh	2.28 ± 0.03d
17	辛酸乙酯	68.09 ± 1.68cde	64.58 ± 2.40def	14.83 ± 0.60g	344.23 ± 23.64b	326.10 ± 32.49b	1 338.80 ± 35.41a	77.26 ± 0.43cd	49.97 ± 3.51def	53.33 ± 1.25def	45.95 ± 0.15ef	58.02 ± 2.77def	35.01 ± 2.67c	48.23 ± 1.40def	44.87 ± 4.43efg	47.95 ± 0.20def	184.61 ± 3.27fg
19	己酸异戊酯	84.98 ± 1.04f	91.28 ± 0.19f	106.71 ± 2.35e	149.04 ± 2.10b	147.83 ± 4.73bc	141.85 ± 3.94c	88.34 ± 0.08f	103.68 ± 8.67e	149.57 ± 3.74b	103.30 ± 1.55e	106.71 ± 0.95e	90.91 ± 0.46f	131.86 ± 1.74d	108.25 ± 0.40e	91.32 ± 0.10f	158.91 ± 1.24a
21	壬酸乙酯	29.20 ± 1.07f	20.73 ± 0.02g	22.49 ± 0.04fg	58.22 ± 4.98d	51.83 ± 1.67de	85.98 ± 3.03c	27.30 ± 0.07fg	30.91 ± 1.05f	29.45 ± 0.07e	28.39 ± 2.13f	28.97 ± 0.87f	20.80 ± 0.08g	22.52 ± 0.74fg	96.11 ± 7.94b	100.08 ± 0.80b	107.65 ± 6.97a
22	白氨酸乙酯	34.42 ± 0.37ij	35.45 ± 0.40ij	49.09 ± 2.21g	55.06 ± 3.39ef	76.94 ± 1.92a	52.53 ± 0.05f	32.35 ± 0.03j	33.10 ± 0.01j	73.06 ± 1.96b	70.99 ± 3.09bc	37.35 ± 0.56hi	40.52 ± 0.36h	62.12 ± 0.56d	71.09 ± 0.09bc	68.33 ± 1.51c	57.21 ± 0.03e
23	甲酸辛酯	4.32 ± 0.06j	13.41 ± 0.13hi	19.17 ± 1.18h	51.40 ± 4.47f	64.38 ± 0.22e	80.02 ± 7.09c	8.06 ± 0.24ij	17.12 ± 1.16h	90.32 ± 4.95b	93.33 ± 3.86b	52.35 ± 5.15f	8.68 ± 0.04ij	41.25 ± 0.08g	68.39 ± 2.40de	73.46 ± 1.63cd	105.64 ± 3.87a

续表 2

编号	化合物名称	NT						CT					AT				
		1 d	30 d	58 d	92 d	128 d	156 d	30 d	58 d	92 d	128 d	156 d	30 d	58 d	92 d	128 d	156 d
24	β-石竹烯	1.26±0.07i	2.43±0.01ij	7.59±0.72h	11.53±1.06g	16.50±0.87e	25.27±0.50c	0.75±0.05j	4.31±0.20i	20.90±1.27d	14.81±1.05ef	7.40±0.36h	0.95±0.08j	13.40±0.60fg	23.68±1.94e	36.55±1.64a	32.62±0.33b
26	2-十一酮	25.89±0.44i	53.88±0.88def	48.94±3.94gh	64.49±2.08bc	48.14±0.92gh	70.26±1.99ab	24.69±0.35i	26.94±0.75i	58.71±1.90cd	56.19±2.02de	52.08±3.79fgh	27.22±0.15i	47.19±0.56h	73.20±6.21a	72.23±3.75a	73.15±4.73a
27	癸酸乙酯	125 552.35±11 385.11gh	467 803.38±8 014.38e	677 055.34±56 259.56d	1 245 048.36±70 458.66b	1 069 816.66±57 629.54c	1 554 958.75±130 497.52a	154 772.34±3 437.25g	199 104.18±10 842.11fg	297 108.55±11 468.09f	612 529.37±19 575.13d	1 076 250.7±17 694.26c	43 464.66±2 313.92h	119 361.21±1 545.98gh	126 736.64±9 607.97gh	179 915.65±5 254.82g	704 006.42±24 264.65d
28	苯甲酸乙酯	28.22±2.53fg	76.43±3.92de	136.45±12.96c	775.55±22.68a	484.07±36.63b	742.81±44.26a	66.32±1.27ef	112.22±10.11cd	81.57±4.66de	54.68±1.16efg	132.56±10.40c	58.94±4.08efg	23.41±2.06g	31.76±2.03fg	49.97±2.89efg	78.13±1.05de
29	丁二酸二乙酯	10.38±0.86k	56.20±1.22g	98.59±9.11e	184.17±8.07b	49.26±1.21ghi	148.65±4.50d	38.60±0.80ij	49.75±0.03ghi	41.80±3.86hij	53.67±2.57gh	163.76±7.92c	41.00±1.81hij	34.85±3.01j	94.17±4.84ef	83.07±0.51f	215.15±9.15a
30	苯乙醛二乙醇缩醛	192.48±0.31h	320.47±2.79e	283.89±7.03f	441.43±18.35b	367.97±5.77d	457.38±14.33b	212.25±0.28gh	214.74±3.05g	408.45±7.42c	320.13±6.42e	320.51±3.34e	207.61±13.36gh	372.02±5.52d	281.24±6.59f	385.44±2.25d	568.20±15.15a
32	十一酸乙酯	78.24±0.11k	85.8±0.80jk	88.90±2.10jk	108.97±4.41hi	145.73±12.29cd	278.70±19.14b	95.98±1.61ij	154.44±4.54c	119.30±1.45fgh	141.22±4.69cde	116.18±2.74gh	108.22±4.20i	116.75±3.65gh	129.05±5.16efgh	132.64±0.34def	312.07±4.83a
34	(*E*)-2-癸烯酸乙酯	17.86±0.04f	18.78±0.16f	20.39±0.63f	18.35±0.49f	41.38±1.75b	29.18±1.88e	19.52±0.09f	29.47±2.75e	25.69±0.17e	36.10±1.72cd	26.54±0.41e	19.46±0.15f	40.01±0.83bc	59.91±4.50a	42.04±2.54b	35.49±1.33d
35	苯乙酸乙酯	194.71±1.36h	303.94±1.49fg	392.03±21.66de	846.34±29.90a	626.68±22.86c	691.45±53.20b	240.42±1.19gh	351.73±1.39ef	280.07±13.93g	452.95±7.85d	364.91±8.04ef	262.96±2.08g	450.93±20.80d	376.29±13.54e	825.00±55.42a	883.23±71.02a
37	乙酸苯乙酯	439.11±37.03j	1 453.98±136.99gh	3 312.27±207.36e	4 740.74±118.46c	3 991.79±17.36d	9 673.49±531.73a	788.84±17.75j	1 850.88±109.63g	1 276.16±15.25hi	3 111.92±130.24e	2 402.57±135.27f	866.08±30.40ij	2 585.46±46.78f	3 254.03±262.78e	3 788.73±348.05d	5 810.09±36.27b
38	月桂酸乙酯	2 401.32±152.41de	1 192.21±21.64gh	3 841.39±345.68c	6 005.43±473.71ab	5 434.33±346.19b	6 482.55±605.74a	816.70±21.26hi	411.60±32.08i	766.70±5.55hi	1 498.09±135.22fg	1 777.52±167.66efg	336.30±24.88i	1 240.27±9.06gh	2 001.91±106.61def	2 361.92±186.50de	2 451.85±30.16d
39	苯丙酸乙酯	1 352.31±35.54ij	1 424.13±72.86ij	4 423.44±364.01g	6 828.65±479.27f	3 032.61±82.57h	35 828.38±145.05a	2 003.32±76.31i	3 175.32±300.45h	14 527.75±888.14d	11 284.60±985.77e	15 623.44±385.09c	841.22±8.29j	1 349.05±101.41ij	1 228.18±30.52ij	4 881.13±342.83g	34 417.38±423.51b
40	苯甲酸异戊酯	723.19±5.10k	1 404.07±40.15hi	1 735.29±71.11gh	3 565.99±332.30c	2 356.39±98.13ef	18 743.02±157.74a	1 210.46±13.63ij	2 887.46±78.24d	4 278.31±356.88b	3 371.15±29.04c	3 604.54±323.69c	862.35±29.42jk	1 974.27±179.69fg	2 471.37±25.70e	2 482.92±234.71e	3 716.50±79.19c
42	苯乙醇	11.51±0.53h	70.58±2.48g	146.91±14.32e	260.95±23.41d	296.21±0.90c	419.37±24.89b	96.28±0.54fg	303.82±12.61c	111.99±10.30f	144.63±13.42e	151.69±14.56e	67.07±1.93g	112.86±8.60f	125.83±7.33ef	276.36±23.73cd	468.23±5.87a
44	4-甲基愈创木酚	124.93±1.34h	1 233.04±35.71fg	2 021.82±173.87e	9 126.35±705.21a	6 634.39±69.34b	5 122.48±182.65c	126.44±2.79h	400.92±1.85h	1 477.83±16.18ef	1 268.52±26.20fg	1 333.44±31.54f	403.15±26.96h	703.43±2.24gh	4 418.81±302.57d	5 048.58±408.33c	5 356.09±393.12c
47	肉豆蔻酸乙酯	34.23±2.58g	5.05±0.21h	29.59±2.54g	131.14±11.65c	106.19±4.26d	158.74±0.84b	13.66±0.60h	28.44±0.05g	175.33±6.09a	54.95±3.39f	57.00±3.03f	6.91±0.37h	36.09±0.84g	69.98±4.31e	61.51±3.37ef	162.69±3.23b
48	正辛酸	25.01±0.64ij	27.11±0.54i	25.22±0.65ij	39.10±0.95fg	49.91±2.60c	38.43±0.23g	27.42±1.11i	83.44±0.21a	68.58±0.91b	32.68±2.37h	27.38±0.31i	22.38±0.04j	27.33±2.34i	45.04±1.14d	42.02±0.45ef	43.24±0.39de
49	十五酸乙酯	1.99±0.07l	18.49±1.09i	51.82±4.17e	68.35±3.79c	72.07±4.39bc	80.19±3.53a	32.45±1.18h	59.86±1.88d	36.08±1.98gh	79.24±6.60ab	69.94±4.49c	2.97±0.27kl	9.88±0.91jk	16.51±1.50ij	41.33±3.56fg	44.28±1.82f
50	壬二酸二乙酯	4.97±0.01hi	3.71±0.07i	16.37±1.32g	48.02±4.42e	62.70±1.34d	72.21±0.23c	3.84±0.01i	11.21±0.55gh	43.69±1.94e	93.36±8.30a	28.04±2.04f	2.05±0.14i	24.36±0.95f	48.36±2.26e	71.93±4.88c	83.06±1.95b
51	棕榈酸乙酯	3 253.22±7.90d	546.42±11.25ef	325.86±6.23f	1 736.80±10.43e	1 512.12±48.13ef	1 411.83±128.39ef	9 593.85±133.19c	19 912.70±1 283.49a	15 136.23±572.01b	14 927.73±1 315.14b	9 335.64±873.01c	309.13±1.77f	652.58±58.13ef	907.47±57.48ef	1 279.53±5.99ef	3 132.91±26.80d

续表 2

编号	化合物名称	NT						CT					AT				
		1 d	30 d	58 d	92 d	128 d	156 d	30 d	58 d	92 d	128 d	156 d	30 d	58 d	92 d	128 d	156 d
53	正癸酸	638.08 ± 0.74i	639.57 ± 0.14i	1 152.11 ± 38.11h	2 188.27 ± 126.76d	2 412.09 ± 118.72bc	2 000.06 ± 160.22e	755.38 ± 2.46f	1 770.74 ± 42.34i	2 274.74 ± 148.81cd	1 612.74 ± 60.20f	1 297.58 ± 64.44gh	769.92 ± 18.29i	1 374.62 ± 98.42g	2 792.73 ± 0.97a	2 514.68 ± 84.74b	2 218.75 ± 74.69d
54	油酸乙酯	427.46 ± 5.11h	485.06 ± 10.40h	697.64 ± 0.45g	1 431.19 ± 99.48c	1 626.81 ± 96.88b	1 705.77 ± 16.60b	693.70 ± 20.64g	1 167.90 ± 0.95de	1 724.72 ± 78.19b	1 270.10 ± 88.66d	1 010.25 ± 89.94f	439.21 ± 9.07h	1 105.70 ± 38.91ef	1 654.94 ± 59.05b	1 940.23 ± 35.30a	1 990.71 ± 16.61a
55	亚油酸乙酯	237.50 ± 7.76l	387.75 ± 7.21l	1 730.17 ± 135.24j	3 113.27 ± 94.20gh	7 869.22 ± 212.12a	5 223.68 ± 190.66b	1 076.07 ± 14.33k	3 073.08 ± 277.70h	4 206.68 ± 361.84de	3 528.23 ± 245.38fg	2 208.67 ± 161.85i	286.51 ± 6.61l	1 932.27 ± 92.19ij	3 869.99 ± 213.61ef	4 344.68 ± 150.30cd	4 721.80 ± 135.09c

同行不同字母表示数据差异显著($P<0.05$)；化合物编号同表 1。

究中它呈现玫瑰、甜香。当然，有些挥发性风味成分也会呈现令人不愉悦的气味，例如正辛酸和正癸酸，本研究分别描述为腌菜味和油臭味，这与其他文章[19]分别描述为汗臭、脂肪臭十分相似。虽然它们的味道较为刺激，但是其也对增长酒的后味、掩盖其他杂味有着重要作用，是白酒不可或缺的挥发性风味成分。本研究中的异戊醛二乙醇缩醛、苯乙醛二乙醇缩醛有刺激性气味。有研究发现缩醛有强烈的挥发性和刺激感，但与乙醛适宜配比，尤其当白酒中乳酸乙酯含量大于乙酸乙酯含量的情况下，能显著增加酒的香气，并消除乳酸乙酯带来的沉闷感，使酒体口感更显成熟[18]。

2.2　贮存方式对老白干原酒中挥发性风味成分含量变化的影响

为深入探究贮存方式对老白干原酒中挥发性风味成分含量变化的影响，对表 1 中不同贮存温度和贮存时间的原酒酒样中 43 种挥发性风味成分的含量绘制了三维散点拟合曲面图，见图 1。图 1(a)、图 1(b)和图 1(c)分别代表高含量(大于 100 mg/L)、中含量(10～100 mg/L)和低含量(1 μg/L～10 mg/L)挥发性风味成分在不同贮存时长的含量变化情况。由图 1 可知，挥发性风味成分的含量变化趋势比较复杂，同种成分的含量受贮存方式影响较大。在同一贮存条件下，多数挥发性风味成分呈升高和先上升后下降的趋势。

2.2.1　自然贮存原酒的变化规律

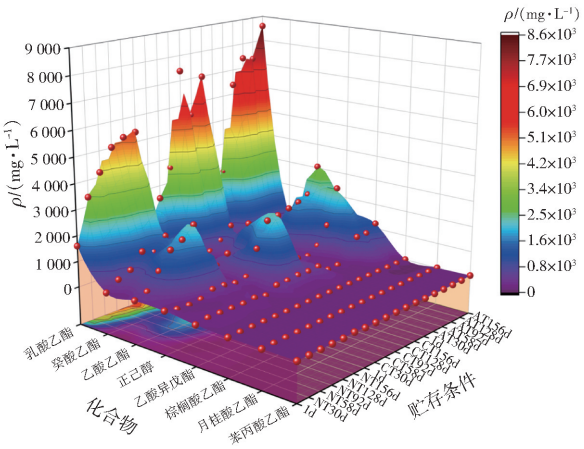
由表 2 和图 1 可知，自然老熟时，含量随时间递增的挥发性风味成分有乙酸乙酯、乳酸乙酯、甲酸辛酯、乙酸己酯、十一酸乙酯、十五酸乙酯、油酸乙酯、异戊醛二乙醇缩醛、苯乙醇、β-石竹烯。除个别点外，戊酸乙酯、己酸乙酯、癸酸乙酯、壬二酸二乙酯、苯甲酸异戊酯、乙酸苯乙酯、亚油酸乙酯、苯丙酸乙酯、白氨酸乙酯、苯乙烯含量也随时间增长逐渐升高。含量变化较大的挥发性风味成分，如乙酸乙酯，含量由 0.195 g/L 升至 2.314 g/L，乳酸乙酯由 1.606 g/L 升至 5.382 g/L，癸酸乙酯由 0.126 g/L 升至 1.555 g/L，甲酸辛酯由 4 μg/L 升至 80 μg/L，乙酸己酯由 27 μg/L 升至 233 μg/L，戊酸乙酯由 122 μg/L 升至 2 217 μg/L，己酸乙酯由 116 μg/L 升至 950 μg/L。这表明自然贮存时大部分酯类的含量都在以不同的速度增长。

正辛酸、正癸酸、异己酸乙酯、己酸异丁酯、己酸异戊酯、苯甲酸乙酯的含量随着时间的推移升高后几乎不变。例如，由 1 d 至 92 d，正辛酸含量由 25 μg/L 升至 39 μg/L 后几乎不变，正癸酸由 638 μg/L 上升至 2 188 μg/L 后几乎不变，异己酸乙酯由 42 μg/L 升至 496 μg/L 后几乎不变，己酸异戊酯由 85 μg/L 升至 149 μg/L 后几乎不变。本研究中，部分酯类含量升高与氧化增加有机酸从而增加酯含量的氧化过程有关，氧化过程一直被认为是存在于从白酒原料处理到贮存老熟整个阶段的一个重要反应，后期含量变化稳定可能与溶解氧的消耗[20]、水解速度的变慢、酒体进入稳定期有关。

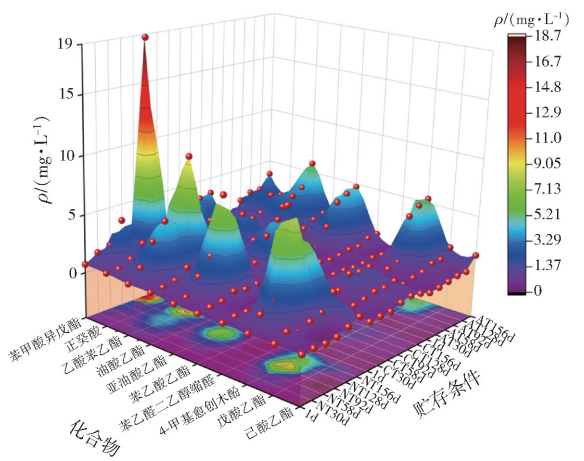
壬醛、2-戊基呋喃、(*E*)-2-癸烯酸乙酯呈现相对较平稳的变化趋势。例如 2-戊基呋喃含量较低，含量在 0～156 d 内变化很小，其在食品中的形成主要涉及热降解反应，它是在白酒酒醅与高粱高温蒸料蒸酒时产生[21]。

2.2.2　40 ℃恒温贮存原酒的变化规律

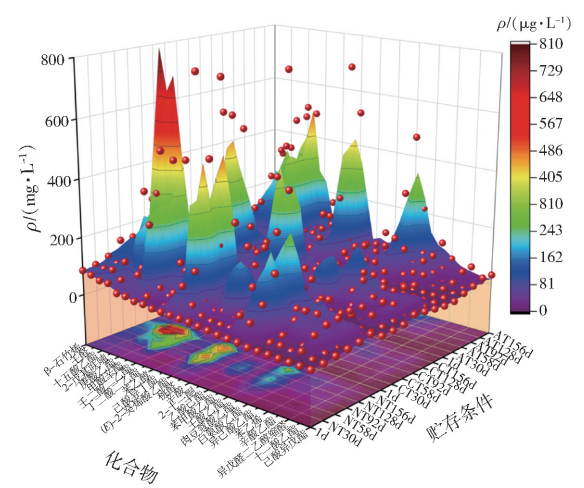
由图 1 可知，40 ℃恒温贮存时，乳酸乙酯、壬酸乙酯、异己酸乙酯、己酸异戊酯、苯甲酸异戊酯、棕榈酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯、白氨酸乙酯、正辛酸、正癸酸、桃醛、β-石竹烯的含量呈现先增后减的趋势。乙酸乙酯、乙酸己酯、庚酸乙酯、甲酸辛酯、壬二酸二乙酯的含量在 156 d 内有明显下降。部分挥发性风味成分含量变化较为明显，如乳酸乙酯的含



(a) 高含量的挥发性风味成分



(b) 中含量的挥发性风味成分



(c) 低含量的挥发性风味成分

图 1 不同贮存方式下老白干原酒中 43 种挥发性风味成分含量的变化

Fig. 1 Content change of 43 volatile flavor components in Laobaigan base Baijiu at different storage methods

量由 1 d 的 1.606 g/L 升至 92 d 时最高含量 7.385 g/L 后波动下降,虽然后期含量下降,但是总体上在 156 d 的含量比新酒增加了 3.3 倍。乙酸乙酯由 0.195 g/L 升至 128 d 的 1.615 g/L 后下降至 1.136 g/L,中期峰值时含量升高 7.3 倍。乙酸己酯由 27 μg/L 升至 733 μg/L 后下降至174 μg/L,庚酸乙酯由 4 μg/L 升至 58 μg/L 后下降至 31 μg/L,异己酸乙酯由 42 μg/L 升至 558 μg/L 后下降至 202 μg/L,己酸异戊酯由 85 μg/L 升至150 μg/L 后下降至 107 μg/L。结果表明:40 ℃ 恒温贮存时,由于贮存温度偏高,酯类生成速度和水解速度均加快,大部分酯类含量呈现先增后减的变化趋势。

除了含量呈现先增后减变化的挥发性风味成分外,乙酸异戊酯、苯丙酸乙酯、异戊醛二乙醇缩醛、苯乙醛二乙醇缩醛、4-甲基愈创木酚、2-十一酮的含量升高后几乎不变。乙酸异戊酯由 59 869 μg/L 在 92 d 升高至 346 590 μg/L 后含量波动很小。苯丙酸乙酯由 1 352 μg/L 升至 14 528 μg/L 后含量变化幅度较小。苯丙酸乙酯具有舒适的枣香和甘甜的果香,被认为是老白干白酒陈香的特征性成分[15],以及黍黄酒中的关键气味物质[22]。异戊醛二乙醇缩醛由 68 μg/L 在 30 d 内含量翻倍至 142 μg/L 后含量变化幅度较小,苯乙醛二乙醇缩醛由 192 μg/L 升至 320 μg/L 后含量变化较稳定,4-甲基愈创木酚由 125 μg/L 升至 1 478 μg/L 后含量基本稳定。戊酸乙酯的含量随着时间推移逐渐升高,由 122 μg/L 升至 813 μg/L 变化近 6 倍。壬酸乙酯、2-戊基呋喃、壬醛的含量在恒温状态下变化不大。壬酸乙酯的含量稳定在 27 ~31 μg/L,除个别点外,2-戊基呋喃的含量稳定在 2 μg/L 左右。白酒中的醛类物质在发酵过程中出现,大部分是由氨基酸脱氨和脱羧产生的[23],本研究中,壬醛的含量稳定在 1 ~4 μg/L,在贮存期含量变化很小。

2.2.3 变温贮存原酒的变化规律

在变温贮存条件下,甲酸辛酯、乙酸乙酯、乙酸异戊酯、乙酸苯乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯、苯乙酸乙酯、异己酸乙酯、苯甲酸异戊酯、十一酸乙酯、十五酸乙酯、4-甲基愈创木酚、苯乙醇的含量随着贮存时间增长呈现严格的上升趋势。除个别点以外,乳酸乙酯、乙酸己酯、戊酸乙酯、己酸乙酯、壬酸乙酯、壬二酸二乙酯、己酸异丁酯、异戊醛二乙醇缩醛、苯乙醛二乙醇缩醛、苯乙烯、2-十一酮、桃醛、2-戊基呋喃的含量随着时间推移逐渐递增。具体来看变化较为明显的挥发性风味成分,例如乳酸乙酯由 1.606 g/L 升至 8.596 g/L,乙酸乙酯由 0.195 g/L 升至

3.052 g/L,甲酸辛酯由 4 μg/L 升至 106 μg/L,戊酸乙酯由 122 μg/L 升至 1 591 μg/L,己酸乙酯由 116 μg/L升至 1 542 μg/L,壬酸乙酯由 29 μg/L 升至 108 μg/L,乙酸异戊酯由 59 869 μg/L 升至 1 194 003 μg/L,乙酸苯乙酯由 439 μg/L 升至 5 810 μg/L。结果表明大部分酯类化合物在变温贮存时呈现含量递增的变化趋势。

辛酸乙酯、癸酸乙酯、棕榈酸乙酯、月桂酸乙酯呈现先减后增的趋势。具体来看,辛酸乙酯由 68 μg/L 曲线降至 45 μg/L 后升至 185 μg/L;癸酸乙酯的含量由 125 552 μg/L 在 30 d 内时快速降至 43 465 μg/L 后开始上升,最终升至 704 006 μg/L;棕榈酸乙酯由 3 253 μg/L 连续 30 d 下降至 309 μg/L 后升至 3 133 μg/L;月桂酸乙酯由 2 401 μg/L 降至 336 μg/L 后升高至 2 452 μg/L。

除这些物质外,正癸酸、白氨酸乙酯、(*E*)-2-癸烯酸乙酯的含量先增后减。正己醇由 0.186 g/L 在 128 d 升至 2.527 g/L 后下降至 1.557 g/L,正癸酸的含量由 638 μg/L 在 92 d 时升高至 2 793 μg/L 后缓慢下降至 2 219 μg/L,白氨酸乙酯由 34 μg/L 在 92 d 达到最高含量 71 μg/L 后含量下降至 57 μg/L,乙酸己酯由 27 μg/L 在 128 d 时达到最高值 695 μg/L 后下降至 521 μg/L,(*E*)-2-癸烯酸乙酯由 18 μg/L 在 92 d 时含量升至 60 μg/L 后含量下降至 36 μg/L。而在变温贮存条件下,壬醛的含量很少(约 2 μg/L)且几乎不变。

2.2.4 *反应动力学解释分析*

本研究所用的老白干原酒样品在 24.8 ℃时测得 pH 值为 4.48,酒样呈酸性。大多数醇、酸、酯、醛、酮类物质处在动态平衡的原因可能与水分子攻击羰基碳、羰基氧,以及它们的中间体的过程有关。酸催化时,羰基氧原子先质子化,使羰基碳的正电性增强,提高接受亲核试剂进攻的能力,水分子向羰基碳进攻,通过加成、消除反应形成羧酸和醇,羧酸和醇又可以重新结合成酯。也有报道水分子还可以攻击羰基碳和羰基氧产生中间体,酰基是己酸乙酯水解时的中间体,决定反应的速率,酯类例如己酸乙酯的含量变化与中间体的构型与亲核能力息息相关[24]。

另外,键能能很好地解释乳酸乙酯比乙酸乙酯更稳定、更快速增长的现象。乳酸乙酯的前体乳酸羟基–氧质子化所需的最小能量较乙酸乙酯的前体物质乙酸高,高键能不易断裂而造成水解,且乳酸比乙酸能多形成一个羟基,因而可以与水或者乙醇形成更多的氢键,更稳定地存在于酒体中[25]。氢键在白酒中起着关键作用,氢键的加强可以减少游离乙醇分子的数量,使白酒的刺激性降低。含酸的乙醇–水体系中氢键较多,能形成缔合结构[26],这就能很好地解释白酒在贮存后口感变得醇厚的现象。

此外,从能量壁垒层面也可以解释化合物的转化过程,它们的变化与动力学息息相关。例如一些自发水解或酯化反应在自然常温下难以克服能量壁垒,而提高温度或者有规律地调节温度能够帮助获得所需的能量,因而部分酯类在变温贮存时的含量增幅大于同时间下常温贮存状态酒样的含量增幅[27]。

2.3 不同贮存方式下老白干原酒中挥发性风味成分变化规律的比较

通过绘制热图,将不同贮存方式下原酒挥发性风味成分含量变化进行聚类分析,见图 2。由聚类分析可知,不同温度条件下热图色块颜色更红,即含量高的挥发性风味成分大多出现在贮存时间最长即 NT156d 和 AT156d 组,或者中后段 CT92d 或 CT128d 组。热图处理软件把不同时期的酒样分为 4 类,第 1 类包括 NT156d、AT156d,第 2 类包括 NT30d、CT30d、AT30d、1d,第 3 类包括 NT58d、CT58d、AT58d、CT156d,第 4 类包括 NT92d、CT92d、AT92d、NT128d、CT128d、AT128d。

由图 2 可知,NT156d 组中的戊酸乙酯、庚酸乙酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯、乙酸苯乙酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸异戊酯、月桂酸乙酯、苯丙酸乙酯的含量较相同贮存时间下其他处理方式组更多,而乳酸乙酯、乙酸异戊酯、丁二酸二乙酯、棕榈酸乙酯、正己醇的含量低于相同贮存时间下其他贮存温度组。AT156d 组中的乳酸乙酯、甲酸辛酯、乙酸乙酯、乙酸己酯、乙酸异戊酯、丁二酸二乙酯、己酸乙酯、己酸异戊酯、异己酸乙酯、壬酸乙酯、壬二酸二乙酯、十一酸乙酯、油酸乙酯、肉豆蔻酸乙酯、苯乙酸乙酯、苯乙醇的含量高于相同贮存时间下其他处理方式组,而只有癸酸乙酯、苯甲酸乙酯的含量低于相同贮存时间下其他不同处理组。CT156d 组中仅棕榈酸乙酯的含量比同天数其他处理方式组高,而其甲酸辛酯、乙酸乙酯、乙酸己酯、戊酸乙酯、己酸乙酯、异己酸乙酯、己酸异丁酯、己酸异戊酯、庚酸乙酯、辛酸乙酯、壬酸乙酯、白氨酸乙酯、十一酸乙酯、(*E*)-2-癸烯酸乙酯、乙酸苯乙酯、苯乙酸乙酯、苯丙酸乙酯、苯甲酸异戊酯、

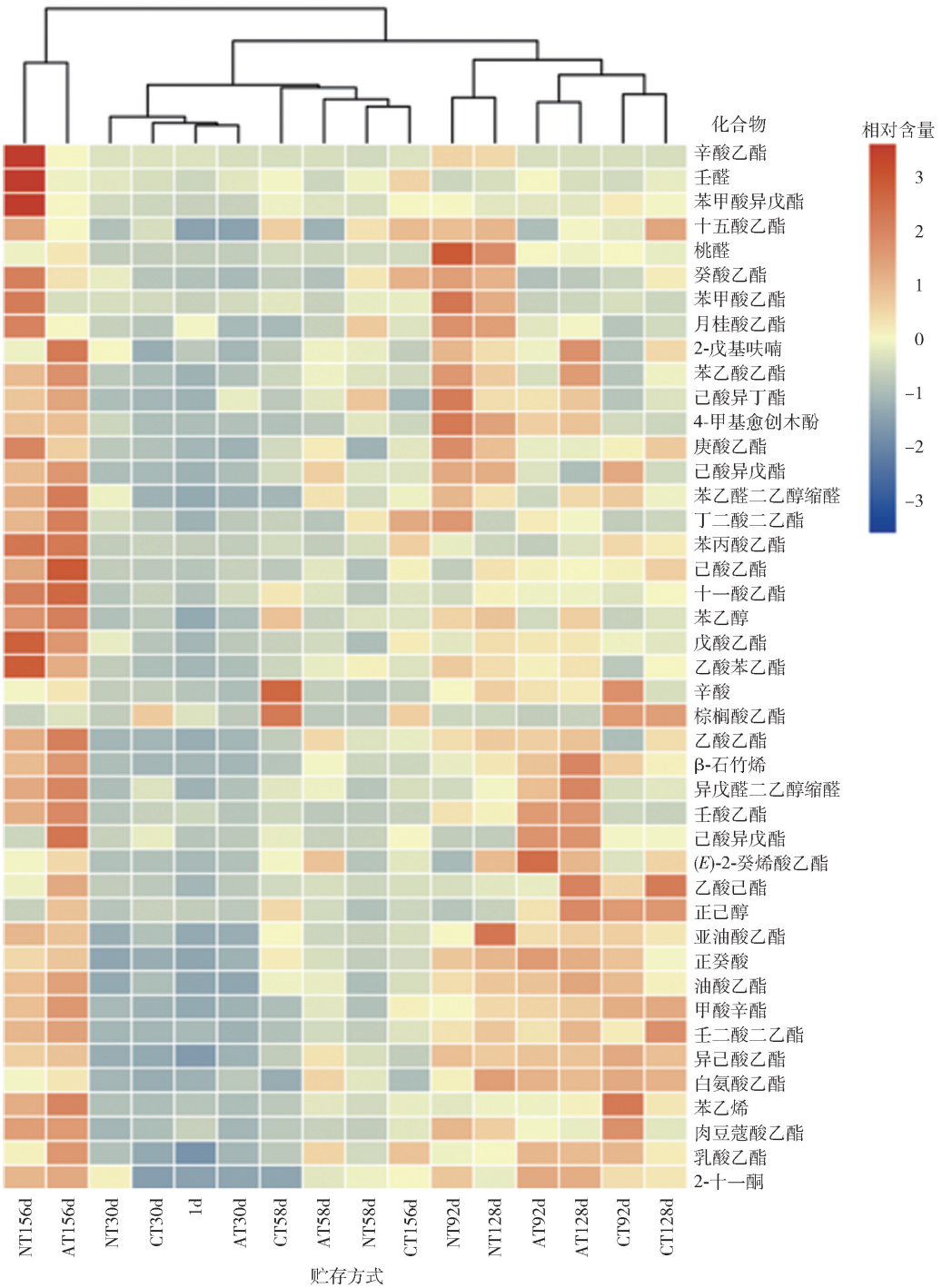


图 2　3 种贮存方式下老白干原酒主要挥发性风味成分含量热图

Fig. 2　Heatmap of contents of main volatile flavor contents in Laobaigan base Baijiu at three storage methods

月桂酸乙酯、β-石竹烯、十八烷酸的含量比同时长其他处理方式少。高级醇与酒类的口感密切相关，在本研究中，苯乙醇作为高级醇在 AT156d 组比自然放置时的含量显著多，这与氨基酸在转氨酶作用下转化为 α-酮酸，再经过脱羧成醛，还原成醇的埃里希代谢途径有关[28]，从苯丙氨酸到苯乙醇的过程被加速一定程度上说明变温对白酒是有利的。

值得关注的是，在其他时间节点，例如 CT128d 组中的甲酸辛酯、乙酸己酯、壬二酸二乙酯、异己酸乙酯、棕榈酸乙酯、十五酸乙酯、正己醇的含量高于其他同天数不同处理方式组，壬酸乙酯、月桂酸乙酯、异戊醛二乙醇缩醛、辛酸的含量低于同天数其他

处理组。而 CT128d 组与 CT156d 组相比，其甲酸辛酯、乙酸乙酯、乙酸己酯、己酸乙酯、己酸异丁酯、异己酸乙酯、庚酸乙酯、壬酸乙酯、壬二酸二乙酯、乙酸苯乙酯、苯乙酸乙酯、白氨酸乙酯、(*E*)-2-癸烯酸乙酯、十一酸乙酯、十五酸乙酯、棕榈酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯、正辛酸、正癸酸的含量均高于 CT156d 组，或者说由图 2 的聚类结果，恒温条件下 156 d 与自然老熟 58 d 的结果相似而恒温 128 d 物质含量与自然老熟 92 d 更相似。这说明在恒温 40 ℃条件下，虽然大多数酯类在 156 d 时与 1 d 相比含量有所上升，但都经历了先增后减的过程，即在 128 d 时含量出现峰值后在 156 d 时含量降低，原因可能是温度的提高使分子内活化能提高，从而提高了白酒陈酿过程中的各种化学反应速率，但是长期的高温容易使反应过度生成更多的酸类化合物，导致酯类化合物含量下降，温度高也会加速低沸点物质的挥发。这些挥发性风味成分在更长的贮存时间后出现含量减少现象，这说明高温贮存时间不宜过长，过长会影响酒的风味，需要找到时间和温度的平衡点。

在变温贮存条件下，含量幅度变化最大的乳酸乙酯和乙酸乙酯，它们在 156 d 期间含量变化差异分别高达 6.990 g/L 和 2.856 g/L，这 2 种物质也是老白干白酒的特征挥发性风味成分。从增长速度来看，乳酸乙酯在 30 d 至 58 d 间含量迅速增长 2 倍，后期增长缓慢。乙酸乙酯在 30 ~ 58 d 间含量增长 4 倍，后期缓慢增长。以这 2 种酯类为代表的多种酯类都在初期(≤58 d)增长迅速，这可能的原因是初期醇类物质、酯类物质、酸类物质、醛类物质都未达到化学平衡状态，化学动力学促使它们向着稳定态转化。除此之外，也可能是由于初期贮存容器内氧气较为充足，能为各种氧化反应提供充足的氧化剂。在变温贮存下乳酸乙酯和乙酸乙酯的含量随时间变化幅度大的原因可能是较大温差能促进缔合结构的稳定以及加快化学反应速率。这种特殊温差条件与中国西北地区昼夜温差大的自然气温条件相似，这种温差条件在一定程度上能缩短自然陈酿时间。

除此之外，不同成分间的比例也发生了变化。随着贮存时间的增长，自然贮存 156 d 时乳酸乙酯质量浓度与乙酸乙酯质量浓度的比例为 2∶1，变温贮存 156 d 时乳酸乙酯质量浓度与乙酸乙酯质量浓度的比例为 3∶1，它们的质量浓度都是随时间不断增长的，可以看出 156 d 时变温贮存状态下的乳酸乙酯风味更突出，它们含量的不断升高可能与分子动力学和密度泛函理论有关。值得一提的是，这 2 种物质是由发酵过程中乳酸菌和生香酵母进行代谢活动[29]所产生，它们的含量在酒中分别为最多和次多，与前人研究结果相同[30]，它们是老白干白酒的骨架挥发性风味成分。

2.4　老白干原酒挥发性风味成分的香气活性值分析

本研究对挥发性风味成分进行的 OAV 分析只保留阈值来自文献中 46% 乙醇溶液中[31]或白酒中[32]测得的阈值并且在本研究中，共 19 种化合物的 OAV > 1，结果见表 3。为了更直观地显示它们的关系，将 14 种全部检测时均 OAV > 1 的重要挥发性风味成分做成折线图，见图 3。由图 3 可知，1 d 中 OAV 最高的为乙酸异戊酯(237)，它具有香蕉香气，其次是癸酸乙酯、正己醇、乳酸乙酯。NT156d 中 OAV 最大的为乙酸异戊酯(2934)，其次是癸酸乙酯、苯丙酸乙酯。CT156d 中 OAV 最高的是乙酸异戊酯(2031)，其次是乳酸乙酯、癸酸乙酯。AT156d 中含量最高的是癸酸乙酯(3391)，它具有梨子香气。其次是乙酸异戊酯、正己醇。一般来说，OAV > 1 的物质对整体香气有贡献[33]，OAV 越大，对物质香气的贡献就越大。在本研究中，14 种化合物在每次检测时都是 OAV > 1，这些在老白干原酒贮存过程中对整体香气贡献较大的挥发性风味成分是乙酸异戊酯、癸酸乙酯、正己醇、乳酸乙酯、苯丙酸乙酯、月桂酸乙酯、乙酸乙酯、辛酸乙酯、戊酸乙酯、2-十一酮、己酸乙酯、4-甲基愈创木酚、苯乙酸乙酯和十一酸乙酯。

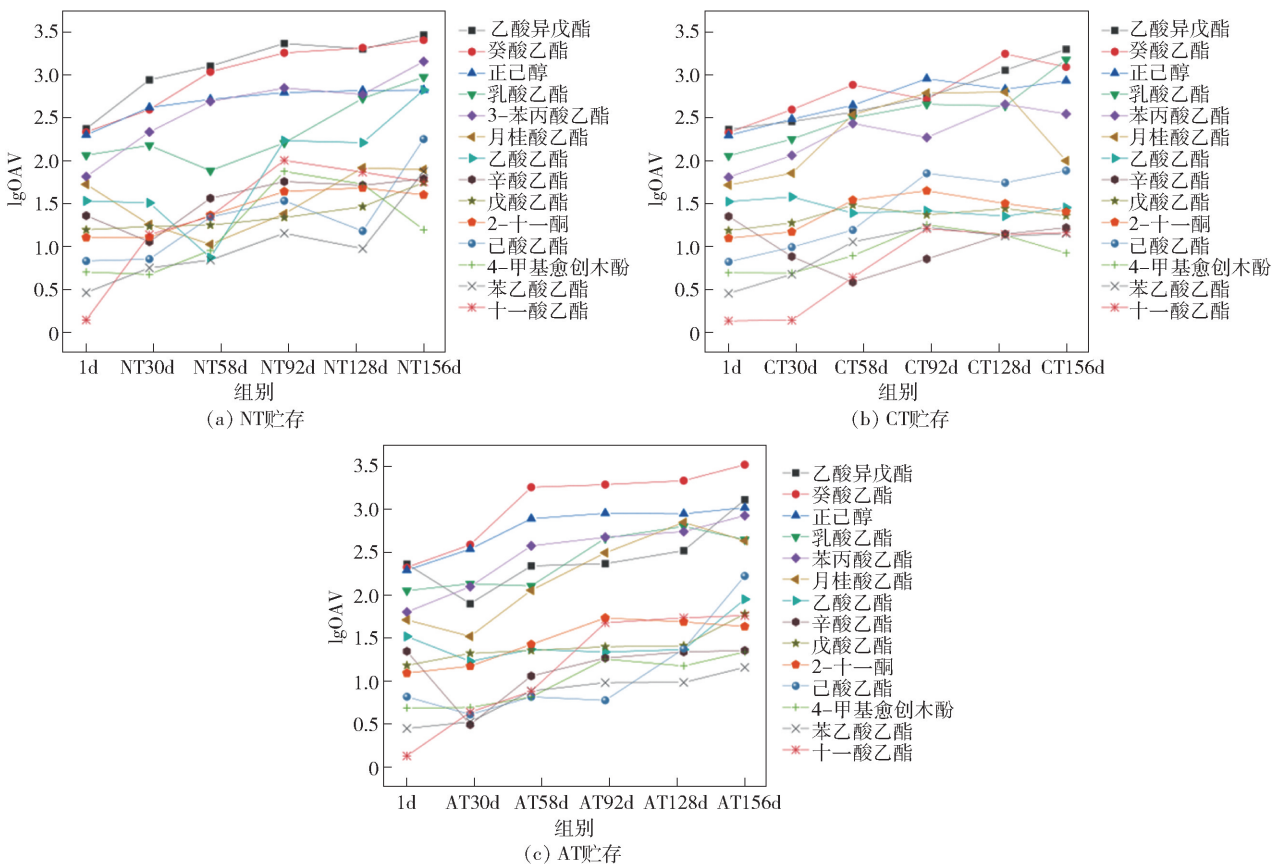
进一步分析可以看到，乳酸乙酯的含量在原酒贮存各阶段中是最高的，因其阈值较高，OAV 并不是最高，造成了挥发性风味成分的含量与香气贡献不对称的情况。但乳酸乙酯含量随着时间推移不断升高，其 OAV 也不断升高。白酒中含量不断上升的物质对整体香气的贡献越来越大，含量不断减少的物质对香气的贡献越来越小。具体来说，自然贮存状态下乙酸乙酯、戊酸乙酯、乳酸乙酯、癸酸乙酯、乙酸异戊酯、十一酸乙酯随时间增长对酒体香气贡献逐渐增大；恒温状态下癸酸乙酯对酒体香气贡献随时间增长逐渐增大，而乙酸乙酯、庚酸乙酯、苯乙酸乙酯、正己醇在 128 d 达到贡献峰值后贡献值逐渐下降；变温状态下乙酸乙酯、乙酸异戊酯、癸酸乙酯、

表 3 3 种贮存方式下老白干原酒中主要挥发性风味成分在老熟过程中香气活度值随时间的变化

Tab. 3 Changes of OAV of main volatile flavors in base Laobaigan Baijiu during ageing at three storage methods

化合物名称	文献阈值/（μg·L^{-1}）	1 d	NT					CT					AT				
			30 d	58 d	92 d	128 d	156 d	30 d	58 d	92 d	128 d	156 d	30 d	58 d	92 d	128 d	156 d
乙酸异戊酯	93.93[a]	237	883	1 277	2 349	2 019	2 934	292	376	561	1 156	2 031	82	225	239	339	1 328
癸酸乙酯	1 122.3[a]	217	397	1 096	1 820	2 081	2 572	402	779	526	1 795	1 262	397	1 856	1 992	2 213	3 391
正己醇	5 370[b]	201	419	522	627	661	673	311	452	923	693	873	354	798	925	911	1 075
乳酸乙酯	128 083.8[a]	116	152	77	162	536	950	182	323	464	445	1 542	140	132	473	651	456
苯丙酸乙酯	125.21[a]	66	217	494	708	596	1 444	118	276	190	464	359	129	386	486	565	867
月桂酸乙酯	400[b]	53	18	11	24	83	79	73	351	625	645	102	34	117	320	722	445
乙酸乙酯	32 551.6[a]	34	32	7	172	163	669	39	25	27	23	29	18	24	22	24	92
辛酸乙酯	12.87[a]	23	11	37	57	52	62	8	4	7	14	17	3	12	19	22	23
戊酸乙酯	26.78[a]	16	17	18	22	29	56	19	31	24	28	23	22	23	26	27	62
2-十一酮	6[b]	13	13	23	44	48	40	15	35	45	32	26	15	27	56	50	44
己酸乙酯	55.33[a]	7	7	22	34	15	179	10	16	73	56	78	4	7	6	24	172
4-甲基愈创木酚	314.56[a]	5	5	9	75	53	16	5	8	18	14	9	5	7	19	15	22
苯乙酸乙酯	406.83[a]	3	6	7	14	9	75	5	12	17	13	14	3	8	10	10	15
十一酸乙酯	1 000[b]	1	14	22	101	74	57	1	4	16	14	15	4	8	49	56	60
己酸异戊酯	1 400[b]	<1	2	2	2	2	2	<1	<1	2	2	2	<1	2	2	2	2
正癸酸	13 737[b]	<1	<1	4	7	17	12	2	7	9	8	5	<1	4	9	10	10
异戊醛二乙醇缩醛	2 090[a]	<1	<1	<1	2	2	2	<1	1	2	1	1	<1	1	2	2	2
苯乙烯	1 400[b]	<1	<1	<1	2	1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	2	2
苯甲酸乙酯	1 433.65[a]	<1	<1	<1	2	2	4	<1	<1	3	2	1	<1	2	3	5	5

a 为在体积分数为 46% 乙醇溶液中测得的阈值，来自文献[31]；b 为在白酒中测得的阈值，来自文献[32]。



(a) NT贮存 (b) CT贮存 (c) AT贮存

图 3 3 种贮存方式下老白干原酒主要挥发性风味成分香气活度值变化

Fig. 3 Changes of OAV of main volatile flavors in Laobaigan base Baijiu at three storage methods

月桂酸乙酯、十一酸乙酯对酒体香气贡献值随时间增长逐渐增大。

3 结　论

研究分别采用自然贮存(室温)、恒温贮存(40 ℃)和变温贮存(每日 40 ℃贮存 12 h 后自然降温 12 h)3 种方式贮存 156 d,利用顶空固相微萃取结合 GC-MS、GC-O 研究老熟过程中原酒主要挥发性风味成分的变化,共定性出 55 种挥发性风味成分。对其中 43 种含量相对较高的具有白酒风味特征的挥发性风味成分采用标准品外标定量的方式,监测其在 156 d 贮存期间含量的变化,并计算其气味活性值。与自然贮存和 40 ℃恒温贮存相比,变温贮存 156 d 时大部分酯类例如乳酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸己酯、己酸乙酯、壬酸乙酯、乙酸异戊酯、丁二酸二乙酯、己酸异戊酯、异己酸乙酯、壬二酸二乙酯、十一酸乙酯、油酸乙酯、肉豆蔻酸乙酯、苯乙酸乙酯的含量更高。恒温贮存 156 d 时仅棕榈酸乙酯的含量比同天数其他 2 种处理方式组高,而恒温处理 128 d 时,其甲酸辛酯、乙酸乙酯、乙酸己酯、己酸乙酯、己酸异丁酯、异己酸乙酯、庚酸乙酯、壬酸乙酯、壬二酸二乙酯、乙酸苯乙酯、苯乙酸乙酯、白氨酸乙酯、(*E*)-2-癸烯酸乙酯、十一酸乙酯、十五酸乙酯、棕榈酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯、正辛酸、正癸酸的含量高于恒温贮存 156 d。

研究表明,40 ℃恒温贮存时间不宜过长,否则会出现酯类含量减少现象,而变温贮存在一定程度上能提高酯类含量,缩短老熟时间。官能团、化学键、能量壁垒等分子动力学行为对贮存老熟过程产生影响,是隐藏在醇、酯、酸等化学反应背后的原因。希望研究能为不同地区的酿酒企业提供相关参考,更好地控制陈酿条件以提高酒质。

参考文献:

[1] 王新磊, 宋学博, 朱琳, 等. 老白干原酒主要风味物质质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 X L, SONG X B, ZHU L, 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.

[2] XU M L, YU Y, RAMASWAMY H S, et al. Characterization of Chinese liquor aroma components during aging process and liquor age discrimination using gas chromatography combined with multivariable statistics[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 39671.

[3] ZHENG Y, SUN B G, ZHAO M M, et al. Characterization of the key odorants in Chinese Zhima aroma-type Baijiu by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, aroma recombination, and omission studies[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(26): 5367 – 5374.

[4] WANG L H, ZHU L, ZHENG F P, et al. Determination and comparison of flavor (retronasal) threshold values of 19 flavor compounds in Baijiu[J]. Journal of Food Science, 2021, 86(5): 2061 – 2074.

[5] ZHU L, WANG X L, SONG X B, et al. Evolution of the key odorants and aroma profiles in traditional Laowuzeng Baijiu during its one-year ageing[J]. Food Chemistry, 2020, 310: 125898.

[6] 黎贤淑, 闫新伟, 汪江涛. 露天陶坛贮酒提高酒质[J]. 酿酒科技, 2008(2): 71 – 72.
LI X S, YAN X W, WANG J T. Liquor stored in open-air pottery demijohn to improve liquor quality[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2008(2): 71 – 72.

[7] 吴昊, 冯小进, 但宇超, 等. 黄鹤楼酒在生态洞藏过程中物质变化的研究[J]. 酿酒, 2021, 48(5): 61 – 65.
WU H, FENG X J, DAN Y C, et al. Study on material changes of Yellow Crane Tower wine during ecological cave storage[J]. Liquor Making, 2021, 48(5): 61 – 65.

[8] 胥思霞, 王晓丹, 胡靖, 等. 贵州青酒洞藏风格特征研究[J]. 酿酒科技, 2012(11): 43 – 45.
XU S X, WANG X D, HU J, et al. Study on the features of cave storage for Qingjiu liquor[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2012(11): 43 – 45.

[9] ZHENG Q, WANG Z H, XIONG A Y, et al. Elucidating oxidation-based flavor formation mechanism in the aging process of Chinese distilled spirits by electrochemistry and UPLC-Q-Orbitrap-MS/MS[J]. Food Chemistry, 2021, 355: 129596.

[10] FEDRIZZI B, ZAPPAROLI G, FINATO F, et al. Model aging and oxidation effects on varietal, fermentative, and sulfur compounds in a dry botrytized red wine[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(5): 1804 – 1813.

[11] ARIS C, JAMAL H. Current understanding of water properties inside carbon nanotubes[J]. Nanomaterials, 2022, 12(1): 174 – 215.

[12] ABRAHAM V, JOSE E A, ANDREA M L. Integration

of molecular docking analysis and molecular dynamics simulations for studying food proteins and bioactive peptides[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(4): 934 – 943.

[13] WANG J, MING Y Z, LI Y M, et al. Characterization and comparative study of the key odorants in Caoyuanwang mild-flavor style Baijiu using gas chromatography-olfactometry and sensory approaches[J]. Food Chemistry, 2021, 347: 129028.

[14] 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风味成分分析[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.

[15] 姜东明, 李泽霞, 姚红梅, 等. HS-SPME-GC-O-MS 法对衡水老白干酒中枣香的研究[J]. 酿酒, 2016(6): 12 – 15.
JIANG D M, LI Z X, YAO H M, et al. The jujube aroma compounds in Hengshui Laobaigan were identified by HS-SPME-GC-MS combined with GC-O[J]. Liquor Making, 2016(6): 12 – 15.

[16] 姜东明, 柳宁宁, 张福艳, 等. 单粮型和多粮型老白干酒的挥发性风味物质差异性分析[J]. 中国酿造, 2022(6): 74 – 80.
JIANG D M, LIU N N, ZHANG F Y, et al. Analysis on the difference of volatile compounds between two kinds of Laobaigan Baijiu produced from single-grain and multi-grain[J]. China Brewing, 2022(6): 74 – 80.

[17] 王晓丹, 向玉萍, 印丽, 等. 老白干白酒中糖和糖醇类物质研究[J]. 中国酿造, 2021(1): 70 – 74.
WANG X D, XIANG Y P, YIN L, et al. Sugars and sugar alcohols of the Laobaigan Baijiu[J]. China Brewing, 2021(1): 70 – 74.

[18] 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.
HUO L N, WANG Y X, LI D. Trace components & characteristics of Laobaigan-flavor base liquor[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2015(10): 44 – 46.

[19] 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(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(4): 109 – 113.

[20] ROSARIO S, IGNACIO N, ANA M, et al. Oxygen consumption by red wines under different micro-oxygenation strategies and *Q. pyrenaica* chips[J]. Beverages, 2018, 4(3): 69 – 86.

[21] HU G F, ZHU Y, HERNANDEZ M, et al. An efficient method for the simultaneous determination of furan, 2-methylfuran and 2-pentylfuran in fruit juices by headspace solid phase microextraction and gas chromatography-flame ionisation detector[J]. Food Chemistry, 2016, 192: 9 – 14.

[22] WANG J, YU Y G, GAO X L, et al. Succession patterns of aroma components during brewing process of broomcorn millet (*Panicum miliaceum* L.) Huangjiu[J]. Food Research International, 2022, 154(2022): 110982.

[23] WANG J, YUAN C J, GAO X L, et al. Characterization of key aroma compounds in Huangjiu from northern China by sensory-directed flavor analysis[J]. Food Research International, 2020, 134: 109238.

[24] JIA W, DI C N, ZHANG R, et al. Ethyl carbamate regulate esters degradation by activating hydrolysis during Baijiu ripening[J]. Food Research International, 2022, 156: 111157.

[25] LI F B, MEN Z W, LI S, et al. Study of hydrogen bonding in ethanol-water binary solutions by Raman spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 189: 621 – 624.

[26] CAO J J, LIU K, ZHANG A N, et al. ^{1}H-NMR and viscosity studies of hydrogen bonding of Chinese rice wine[J]. Journal of Food, 2018, 16(1): 776 – 785.

[27] SCOTT A H, RON O D. Molecular dynamics simulation for all[J]. Neuron, 2018, 6(99): 1129 – 1143.

[28] DAI J, XIA H L, YANG C L, et al. Sensing, uptake and catabolism of L-phenylalanine during 2-phenylethanol biosynthesis via the Ehrlich pathway in saccharomyces cerevisiae[J]. Frontiers in Microbiology, 2021, 12: 601963.

[29] LU Y Y, CHUA J Y, HUANG D J, et al. Biotransformation of chemical constituents of durian wine with simultaneous alcoholic fermentation by *Torulaspora delbrueckii* and malolactic fermentation by *Oenococcus oeni*[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2016, 100(20): 8877 – 8888.

[30] DU J Y, LI Y M, XU J C, et al. Characterization of key odorants in Langyatai Baijiu with Jian flavor by sensory-directed analysis[J]. Food Chemistry, 2021, 352: 129363.

[31] 范文来, 徐岩. 白酒 79 个风味化合物嗅觉阈值测定

[J]. 酿酒, 2011(4): 80 – 84.
FAN W L, XU Y. Determination of odor thresholds of volatile aroma compounds in Baijiu by a forced-choice ascending concentration series method of limits[J]. Liquor Making, 2011(4): 80 – 84.
[32] 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.
[33] PU D D, ZHANG Y Y, ZHANG H Y, et al. Characterization of the key aroma compounds in traditional Hunan smoke-cured pork leg (Larou, THSL) by aroma extract dilution analysis (AEDA), odor activity value (OAV), and sensory evaluation experiments[J]. Foods, 2020, 9(4): 413 – 429.

Study on Variation Rules of Volatile Flavors in Laobaigan Base Baijiu at Three Storage Methods

WU Huizhu[1], GENG Xiaojie[1], ZHU Lin[1], ZHENG Fuping[1,*], WANG Xinlei[2], LI Qing[1], LI Hehe[1], SUN Baoguo[1], LI Zexia[2], ZHANG Yuhang[2], TONG Yi[3,*]

(1. *Beijing Laboratory of Food Quality and Safety/Key Laboratory of Alcoholic Quality and Safety of China Light Industry, Beijing Technology and Business University, Beijing* 100048, *China*; 2. *Hebei Hengshui Laobaigan Liquor Co Ltd, Hengshui* 053000, *China*; 3. *COFCO (Jilin) Bio-Chemical Technology Co Ltd, National Engineer Research Center of Corn Deep Processing, Changchun* 130033, *China*)

Abstract: Aging process during storage is a key process in improving the quality of Baijiu. Laobaigan base Baijiu as a research project was stored for 156 d with three different methods, natural temperature storage (room temperature), constant temperature storage (40 ℃) and alternating temperature storage (40 ℃ for 12 h and cooled naturally for 12 h every day). Headspace solid-phase microextraction combined with GC-MS and GC-O were used to study the effects of different aging methods on the changes of volatile flavor components in base Baijiu. A total of 55 volatile flavor components was identified, 43 out of these with relatively high contents and Baijiu flavor characteristics were monitored during 156 d storage by external standard quantity, and the changes of odor activity value were calculated then. Results showed that the contents of most esters increased gradually with time at alternative temperature storage, and the contents of most esters increased first and then decreased at constant temperature. The contents of ethyl lactate, ethyl acetate, isoamyl acetate, hexyl acetate, ethyl hexanoate, 3-methylbutyl hexanoate, ethyl 4-methyl valerate, ethyl nonanoate, ethyl undecanoate, ethyl tetradecanoate, ethyl oleate, diethyl succinate, diethyl azelate, ethyl phenylacetate at alternative temperature storage were higher than those at natural temperature or constant temperature storages on the 156th day. However, only the content of ethyl palmitate at constant temperature storages was higher than those of the other two groups on the 156th day. Nineteen compounds with odor activity value greater than 1 were potent odorants, they significantly contributed to the overall aroma of Baijiu. The results also showed that the time of constant temperature treatment should not be too long, or the content of esters would regress. The recommended time for constant temperature storage was 128 days. The alternating temperature storage could increase the content of esters and shortened the aging time to a certain extent. These findings pointed out the direction for process optimization in the productive process of base Baijiu, and laid the foundation for the company to optimize the liquor production design and improve product quality.

Keywords: Baijiu; aging; temperature; headspace solid-phase microextraction; volatile flavor components

(责任编辑:李　宁)