

浓香型基础酒和酿造用粮食 及大曲的香味成分研究

陈果忠¹,李世锋¹,任列华¹,张东强²,王全保²,张登福¹,王志明²,王亮亮²

(1.天水农业学校,甘肃清水 741400;

2.甘肃天晨酒业有限公司,甘肃武山 741300)

摘 要:对浓香型基础酒及主要发酵剂大曲、高粱、小麦、大米、玉米的香味成分进行了全面检测分析。采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对浓香型基础酒进行色谱定量检测分析,鉴定出82种香味组分;用顶空固相微萃取(HS-SPME)结合GC-MS法,从浓香大曲中鉴定出103种香味成分;用同时蒸馏萃取法(SDE)结合GC-MS法,从浓香白酒酿造用高粱、小麦、大米、玉米4种粮食中分别检出蒸煮香味化合物170种、173种、162种、156种。初步判定了小麦、高粱、大米、玉米及大曲中的重要贡香成分。基础酒与发酵剂的挥发性化合物均包括酯类、酸类、醇类、酮类、醛类、芳香族、吡嗪类等。客观判定3-甲基丁醛、糠醛、2-戊醇、2-戊酮、3-羟基-2-丁酮、正己醇、乙酸、戊酸、己酸、辛酸、乙酸乙酯、棕榈酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯、苯甲醛、2-庚醇、2-庚酮、正庚醇、乳酸乙酯、肉豆蔻酸乙酯、异丁醛、异丁醇、正丁醇、2-丁酮、2,3-丁二酮、丙酸、异丁酸、丁酸、异戊酸、壬酸、2,3-丁二醇、丁酸丁酯、己酸乙酯、月桂酸乙酯共34种化合物为浓香型基础酒与发酵剂的共有组分,这些化合物通过蒸馏直接或经发酵后间接进入酒体,发酵剂中的香气成分是白酒香气的主要来源,发酵剂对白酒品质和风格的形成起关键作用。

关键词:浓香型基础酒,浓香大曲,小麦,高粱,大米,玉米,香味化合物,特征成分

Fragrance and characteristic components of concentrated-fragrant basic wine and principal fermentation materials abstract

CHEN Guo-zhong¹, LI Shi-feng¹, REN Lie-hua¹, ZHANG Dong-qiang², WANG Quan-bao²,
ZHANG Deng-fu¹, WANG Zhi-ming², WANG Liang-liang²

(1.Tianshui Agricultural School, Qingshui 741400, China;

2.Gansu Tian Chen Distillery Co., Ltd., Wushan 741300, China)

Abstract: In this thesis, the fragrant components of concentrated-fragrant basic wine and principal fermentation materials, including Daqu (mixture of aspergillus and yeast), sorghum, wheat, rice and corn, were comprehensively detected and analyzed. 82 types of fragrant components were identified via GC-MS using chromatographic-quantitative characterization method fabricated on concentrated-fragrant basic wine; 103 types of fragrant components were identified via HS-SPME following with GC-MS characterization fabricated on concentrated-fragrant Daqu (mixture of aspergillus and yeast); 170 types, 173 types, 162 types and 156 types of steaming/boiling fragrant compounds were detected separately from brewing used sorghum, wheat, rice and corn of concentrated-fragrant white wine via SDE following with GC-MS characterization. Above results preliminarily confirmed the critical fragrant ingredients in wheat, sorghum, rice, corn and Daqu (mixture of aspergillus and yeast). Volatile compounds in basic wine and fermentation materials include but not limited in esters, acids, alcohols, ketones, aldehydes, aromatic series and pyrazines. Objectively demonstrating, following 34 compounds, including 3-methyl-butylaldehyde, furfural, 2-pentanol, 2-pentanone, 3-hydroxy-2-butanone, n-hexanol, acetic acid, valeric acid, caproic acid, octanoic acid, ethyl acetate, ethyl palmitate, ethyl oleate, ethyl linoleate, benzaldehyde, 2-heptanol, 2-heptanone, n-heptanol, ethyl lactate, ethyl myristate, isobutylaldehyde, isobutanol, n-butanol, 2-butanone, 2,3-butanedione, propionic acid, isobutyric acid, butyric acid, isovaleric acid, nonanoic acid, 2,3-butanediol, butyl butyrate, ethyl caproate and lauric acid ethyl ester, were components contained in concentrated-fragrant basic wine and fermentation materials. Above compounds then dissolve into liquor directly during distillation or indirectly after ferment. The aroma ingredients inside of fermentation materials are the main source of wine fragrance which determines that fermentation materials were playing key roles in flavor and quality formation of white wine. In this thesis, the original source and formation approach of complicated fragrant compounds in white wine were firstly investigated

收稿日期:2017-07-03

作者简介:陈果忠(1968-),男,本科,高级讲师,研究方向:食品工艺技术与分析,E-mail:chengguozhong1968@126.com。

基金项目:甘肃天水市工业科技计划项目(20160846)。

from the fermentation side systematically.

Key words: concentrated-fragrant basic wine; concentrated-fragrant Daqu (mixture of aspergillus and yeast); wheat; sorghum; rice; corn; fragrant compound; characteristic components

中图分类号: TS261.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2018)03-0250-09

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2018.03.048

中国白酒是最独具风格的世界六大蒸馏酒之一。中国白酒可分为浓香型、酱香型、清香型三大基本香型,不同香型的酒具有不同的风格特点,而同一香型的酒,又具有不同的流派,这是酒的细微区别^[1-2]。浓香型白酒以己酸乙酯为主体香,具有“窖香浓郁、绵甜爽净、香味协调、余味悠长”等典型特征^[3-4]。浓香型白酒用高粱或高粱、小麦、大米、玉米等作为发酵的主要原料,以大曲作为糖化发酵剂,经过长期发酵后(约 75~90 d),用蒸汽蒸馏,蒸得的原酒,经 3 年以上的陶坛陈酿,再经降度、勾兑而成^[5-6]。“粮是酒之肉,曲是酒之骨,水是酒之血”^[7],充分说明粮食和大曲在白酒生产中的关键作用。

气相色谱等分析技术的应用推动了对白酒复杂香味成分的深入剖析和勾调技术的进步,对白酒的香型风格与特征香气成分的研究取得了突破性进展^[8]。目前,白酒风味成分的提取进样方法主要有直接进样法^[9-10],液液萃取后浓缩再进样分析法^[11-13],顶空进样法^[14],苧酯化法^[15],顶空固相微萃取法(HS-SPME)^[16]等,应用全二维气质联用(GC×GC-TOFMS)技术分别从酱香型、浓香型白酒中准确定性检测出香味组分最高达 873 种、1227 种,是迄今报道单一化合物种类最多的研究成果^[17-18]。

构成白酒复杂组分的原因是多方面的,主要取决于酿酒用发酵剂(粮食与大曲)和独特的发酵工艺。高粱、小麦、大米、玉米等原料中的淀粉质原料是提供一切重要香气成分的源泉,植物性原料的微量香味物质能直接进入酒体中;大曲也是一个很重要的因素,制曲工艺特殊,对原料和环境有特殊要求,在酿酒中添加量较大,大曲品种能决定白酒的风格和质量;国内外一些学者对白酒酿造用粮及各类大曲的香气成分进行了分析研究^[19-33],对深入剖析中国白酒的复杂成分和风格流派特色具有重要意义^[3-4]。课题组对浓香型基础酒、4 种酿造用的粮食及大曲中自身含有的香味成分进行了全面检测与分析,首次从发酵剂方面剖析了浓香型基础酒中香味化合物的来源与途径。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

浓香型基础酒酒样 甘肃天水市某浓香型酒厂提供;中、高温大曲 取自该浓香型酒厂大曲供应车间,产自四川成都;高粱 产地东北;小麦、玉米 产地甘肃;大米 产地宁夏,各种试剂均为分析纯。

DLFU 盘式粉碎机 德国 Buhler-Miag 公司;BILON-650CT 超声仪 上海比朗仪器制造有限公司;Agilent 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)、Agilent 6890N-5975B 气相色谱-质谱联用仪 美国安捷伦公司;CP-WAX57CB 毛细管柱(50 m×0.25 mm

×0.20 μm) 荷兰 CHROMPACK 公司;ID-BP21 毛细管柱(25 m×0.25 mm×0.25 μm) 广州步步宏科学仪器设备有限公司;SPME 进样器、15 mL 带硅橡胶垫的样品瓶、PA(85 μm polyacrylate)/PDMS(100 μm polydimethylsiloxane) 萃取头 美国 Supelco 公司;HH-JS6 电子恒温水浴锅 金坛市金昌实验仪器厂;同时蒸馏萃取装置(SDE) 自制。

1.2 粮食、大曲、基础酒中香味成分的分析

1.2.1 粮食蒸煮香味成分的分析

1.2.1.1 高粱、小麦、大米、玉米样品预处理 四种粮食的处理方法相同,以高粱为例:取 100 g 高粱置于 1000 mL 的圆底烧瓶中,加入 100 mL 蒸馏水,40 ℃ 水浴浸泡 1 h 后,接在 SDE 样品端。另取 100 mL 二氯甲烷置于 250 mL 圆底烧瓶中,接在 SDE 溶剂端。样品烧瓶从底部通入蒸汽,溶剂烧瓶水浴,2 个瓶沸腾后,连续萃取 1.5 h,于分液漏斗中除去有机溶剂中的水,用干燥氮气吹除多余的溶剂,浓缩至 1 mL,供 GC-MS 测定分析。

1.2.1.2 气相色谱-质谱分析条件 进样口温度:250 ℃;柱流速:恒流 1.0 mL/min;分流模式:不分流;接口温度:280 ℃;离子源温度:230 ℃;四极杆温度:150 ℃;数据采集模式:全扫描;质量扫描范围:20~550 au;柱温程序升温:35 ℃ 保持 5 min,以 4 ℃/min 升温至 100 ℃ 保持 6 min,再以 5 ℃/min 升温至 220 ℃ 保持 30 min。

1.2.2 大曲香味成分的分析

1.2.2.1 大曲样品预处理大曲 在曲房中取样,粉碎后过 40 目筛,混合均匀后取 0.2 g 上述大曲粉样品放入 15 mL 顶空瓶中,同时加入 5 mL 的去离子水,混匀,用 NaCl 饱和,旋紧瓶盖,将顶空瓶置于 50 ℃ 恒温水浴中,20 kHz 超声振荡萃取 30 min。萃取完毕后,将萃取头取出,插入 GC 进样口解吸 3 min,热解吸温度 250 ℃,再用 GC-MS 方法进行检测^[35]。

1.2.2.2 气相色谱-质谱(GC-MS)分析条件 手动无分流进样,进样口和检测器温度均为 250 ℃;程序升温:起始温度 50 ℃,保持 2 min,然后以 2 ℃/min 的升温速率升温到 85 ℃,保留 1 min,再以 5 ℃/min 的升温速率升温到 230 ℃,保持 2 min。

1.2.2.3 质谱分析条件 EI 电离源,电子能量 70 eV,扫描范围 20~550 au,离子源温度 230 ℃,质谱分析用数据库为 Wiley275.L 和 NIST05a.L 标准谱库。

1.2.3 基础酒香味成分的分析

1.2.3.1 色谱分析条件 柱温:二阶程序升温,初始温度 35 ℃,保持 2 min,以 4 ℃/min 升到 100 ℃,再以 10 ℃/min 升到 210 ℃,保持 15 min;进样口温度 230 ℃;检测器温度 240 ℃;载气为高纯氮;柱头压 120 kPa;柱流量 1.36 mL/min;进样量 1 μL。

1.2.3.2 质谱分析条件 柱温采用程序升温,初始温度 35 ℃,保持 2 min,以 5 ℃/min 升到 90 ℃,而后以 10 ℃/min 升到 210 ℃,保持 15 min;进样口温度 250 ℃;接口温度 280 ℃;载气为高纯氮;质量扫描范围 30~500 au;MS 电离方式 EI;电子能量 70 eV;溶剂延迟 3 min。

1.2.3.3 直接进样进行 GC-MS 分析 基础酒直接进样分析;定量分析以配制好的内标溶液和混合标样,测定相对校正因子;然后准确吸取 10 mL 酒样,加 0.10 mL 2% 的三内标溶液,混匀,进样量 1 μL。

2 结果与分析

2.1 小麦、高粱、大米、玉米中的香味成分分析

用同时蒸馏萃取法(SDE)和 GC-MS 法,对浓香型白酒发酵用的小麦、高粱、大米、玉米中的香味成分进行萃取和分析,结果见表 1。

由表 1 可知,浓香型白酒发酵用小麦、高粱、大米、玉米 4 种粮食蒸煮后的挥发性香气化合物种类

丰富,含有烃类、有机酸、酯类、酮类、醛类、醇类、杂环类、酚类、苯类等化合物,但各类化合物的含量和比例关系明显不同,这是造成不同粮食具有不同蒸煮香味的根本原因。

蒸煮小麦中共检测到香味化合物 173 种,其中烃类 18 种(13.01%)、酸类 12 种(23.04%)、酯类 15 种(4.013%)、酮类 23 种(8.849%)、醇类 36 种(11.809%)、杂环类 23 种(7.38%)、醛类 21 种(9.676%)、酚类 5 种(16.08%)、其他化合物 20 种(6.16%)。

蒸煮高粱中共检测到香味化合物 170 种,其中烃类 19 种(18.51%)、酸类 13 种(20.65%)、酯类 13 种(2.782%)、酮类 21 种(7.153%)、醇类 36 种(11.344%)、杂环类 25 种(9.776%)、醛类 21 种(10.002%)、酚类 4 种(11.994%)、其他化合物 18 种(7.791%)。

蒸煮大米中共检测到 162 种香味化合物,其中

表 1 小麦、高粱、大米、玉米中香味成分的分析
Table 1 Analysis of aroma ingredients in wheat,sorghum,rice and corn

化合物名称	相对含量(%)				化合物名称	相对含量(%)			
	小麦	高粱	大米	玉米		小麦	高粱	大米	玉米
十二烷	0.058	0.660	0.413	0.687	肉豆蔻酸	1.002	0.411	0.642	0.334
十三烷	0.042	0.514	0.066	0.200	棕榈酸	11.100	7.931	14.087	27.81
十四烷	0.370	0.905	0.264	0.261	十五酸	1.082	0.735	0.477	0.497
十五烷	0.458	1.385	0.457	0.091	油酸	2.007	0.931	12.393	8.816
长叶烯	0.082	0.529	0.133	0.080	亚油酸	0.955	3.256	8.493	10.70
十六烷	0.469	1.246	0.471	0.614	戊酸	0.219	0.144	0.049	-
二十七烷	3.756	6.267	5.418	2.683	己酸	3.222	2.732	1.521	0.462
十七烷	0.356	0.930	0.237	0.168	乙酸	0.018	0.206	0.029	0.054
十九烷	0.256	0.824	0.193	0.358	辛酸	0.148	0.090	-	-
二十烷	0.361	0.740	0.340	0.591	十八酸	0.884	1.346	1.330	2.306
二十一烷	0.412	1.118	0.318	0.563	苯甲酸	2.106	2.517	1.478	2.009
二十二烷	1.042	0.565	0.370	0.206	苯乙酸	-	0.054	-	0.915
1-十九烯	0.020	0.044	0.013	0.096	月桂酸	0.291	0.301	0.130	-
1-十八烯	0.896	0.587	0.234	0.402	酸类化合物	23.04	20.65	40.63	53.92
9-二十六烯	0.155	0.116	0.092	0.037	辛酸乙酯	0.141	0.019	-	-
二十八烷	0.526	0.360	0.200	0.429	丁内酯	0.421	0.312	0.340	0.224
二十九烷	3.719	1.562	2.891	-	棕榈酸甲酯	0.288	0.182	0.183	0.232
3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯	0.093	0.055	-	0.164	棕榈酸乙酯	1.006	0.955	0.780	1.233
β-蒎烯	-	0.105	-	-	油酸甲酯	+	0.100	-	0.062
烃类	13.01	18.51	12.11	7.63	癸酸乙酯	0.061	0.034	+	-
3-壬烯-2-酮	0.428	-	0.063	-	0-辛内酯	0.201	0.066	-	-
2-壬酮	0.066	0.096	0.037	0.026	亚油酸甲酯	0.116	0.115	0.102	0.204
2,3-辛二酮	0.029	0.030	0.051	0.037	肉豆蔻酸乙酯	0.038	0.016	0.042	0.059
3-辛烯-2-酮	0.152	0.344	0.280	0.092	二氢猕猴桃内酯	0.397	-	0.560	-
6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮	0.310	0.661	0.048	-	油酸乙酯	0.499	0.411	0.052	0.398
2-十一酮	0.207	0.074	-	-	亚油酸乙酯	0.296	0.415	0.416	0.800
茶香酮	0.515	-	0.038	-	黄葵内酯	0.410	-	-	-
2,2,6-三甲基-1,4-环己二酮	0.241	0.398	0.060	0.010	邻苯二甲酸二辛酯	0.086	0.070	0.060	-
2-辛酮	0.023	0.019	0.015	0.040	乳酸乙酯	0.053	0.087	0.106	0.044
3-十三酮	0.043	-	0.071	-	酯类化合物	4.013	2.782	2.641	3.256
2-丁酮	-	0.600	-	-	1-壬醇	0.562	0.216	0.283	0.134

续表

化合物名称	相对含量(%)				化合物名称	相对含量(%)			
	小麦	高粱	大米	玉米		小麦	高粱	大米	玉米
6,10-二甲基-5,9-十一烯-2-酮	0.434	0.221	0.076	-	油醇	0.097	-	-	0.093
2-十七酮	0.903	-	0.147	0.319	十五醇	0.090	0.004	-	0.201
6,10,14-三甲基-2-十五酮	3.010	0.773	0.640	-	2-戊醇	0.030	0.083	0.105	0.081
5,9,13-三甲基-6,10,14-十五烯-2-酮	0.187	0.006	0.062	-	正己醇	1.492	1.522	3.215	0.633
苯乙酮	-	0.507	0.202	0.359	3,5-辛二烯-2-醇	0.003	0.010	0.145	0.265
2-壬烯-4-酮	0.089	-	0.024	0.007	正庚醇	0.616	0.558	0.188	0.421
2-戊酮	0.982	1.751	2.003	0.096	2-庚醇	0.312	0.245	0.106	0.003
2-庚酮	0.035	0.066	0.456	0.210	正辛醇	0.341	2.750	0.333	0.118
3-羟基-2-丁酮	0.019	0.035	0.080	0.005	2-辛醇	0.193	0.288	0.330	0.200
2-癸酮	-	0.092	0.053	-	正壬醇	0.358	0.854	0.201	0.119
3-甲基-环戊烯-1-酮	0.511	0.233	0.334	0.219	1-壬烯-3-醇	0.103	0.208	0.381	0.252
3,3,5-三甲基-2-环己烯-1-酮	0.082	0.321	0.416	0.069	2-辛烯-1-醇	0.334	0.179	0.009	0.621
6,10,14-三甲基-5,9,13-十五烯-2-酮	0.207	0.446	0.079	0.041	6-甲基-5-辛烯-2-醇	0.002	0.016	0.002	0.319
2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4二酮	0.183	0.336	0.419	0.552	6,10-二甲基-5,9-十一烯-2-醇	-	-	-	0.083
α-紫罗酮	0.193	0.144	0.088	0.154	壬醇	0.231	0.122	0.132	0.155
酮类化合物	8.849	7.153	5.742	2.236	橙花醇	-	-	-	0.336
吡啶	0.039	0.074	0.278	0.150	己醇	1.463	1.235	0.974	0.918
2-甲基呋喃	0.067	0.034	0.025	0.016	2-辛烯醇	0.005	0.003	0.002	0.048
2-戊基呋喃	0.042	0.020	0.232	0.149	2,6-二甲基环己醇	0.021	0.030	0.011	0.151
四甲基吡嗪	0.025	0.013	0.008	0.012	3,3,6-二甲基-5,9-十一烯-2-醇	0.013	0.015	0.024	0.050
2-丙烯基呋喃	-	0.024	0.213	0.146	2,2,4-三甲基-2-环己烯-1-醇	0.021	0.068	-	0.052
5-乙基-二氢呋喃酮	0.378	0.308	0.041	0.037	1-辛烯-3-醇	0.210	0.002	0.674	0.190
5-丁基-二氢呋喃酮	0.219	0.197	0.251	0.114	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	0.010	0.015	-	0.029
苯并噻唑	1.021	2.464	0.916	0.790	糠醇	0.049	0.134	0.045	0.052
2-乙酰基吡咯	0.316	0.099	0.060	0.051	1-苯基乙醇	-	0.415	-	-
5-戊基-二氢呋喃酮	1.103	1.845	0.619	0.268	反式-橙花叔醇	-	0.489	-	-
2-(2-丙烯基)-呋喃	0.049	0.368	0.034	0.125	戊醇	0.709	0.532	0.322	0.766
4-甲基噻唑	0.083	0.150	0.022	0.035	庚醇	0.047	0.020	0.003	0.021
5-甲基二氢呋喃酮	0.365	0.018	0.168	0.191	1-辛烯-3-醇	0.121	0.030	0.041	0.524
呋喃酮	0.302	0.274	0.176	0.162	辛醇	0.062	0.080	0.035	0.118
4-甲基二氢呋喃酮	0.221	0.029	0.018	0.026	3-羟基-1-辛醇	0.180	0.130	0.210	0.313
5-乙烯基-5-甲基-二氢呋喃酮	0.202	0.031	0.155	0.138	芳樟醇	0.225	0.109	0.112	0.200
二苯并呋喃	0.267	0.282	0.368	0.353	1-辛醇	1.279	0.630	0.199	0.024
苯并呋喃酮	0.082	0.241	0.101	0.072	2-壬烯醇	0.062	0.021	0.033	0.058
2,3-二氢苯并呋喃	0.756	0.447	0.732	1.864	1-丁醇	0.033	0.059	0.056	0.014
吡啶	0.623	1.145	1.700	1.417	1-壬烯-4-醇	0.298	0.130	0.061	0.080
二甲基吡啶	0.136	0.194	0.052	0.210	2-呋喃甲醇	0.492	-	-	0.077
三甲基吡啶	0.021	0.062	0.439	0.213	苯乙醇	0.255	0.059	0.078	0.088
喹啉	-	0.528	0.420	0.041	苯甲醇	1.490	0.083	1.006	0.403
二苯并呋喃酮	1.012	0.919	3.461	-	醇类化合物	11.81	11.344	9.321	8.210
5-乙基-二氢呋喃酮	0.044	0.010	0.083	0.319	2-壬烯醛	2.741	0.304	-	0.644
2,4,4-三甲基呋喃酮	-	-	0.205	1.052	2-癸烯醛	0.266	0.009	0.013	0.140
杂环类化合物	7.380	9.776	10.78	8.720	2,4-壬二烯醛	0.261	0.477	0.049	0.054
苯酚	0.294	0.592	0.426	0.023	反,反-2,4-癸二烯醛	1.620	0.876	0.674	-
4-乙烯基-1,2-二甲氧基苯	0.140	0.340	0.037	0.079	2,4-癸二烯醛	1.137	0.673	0.576	-
萘	0.441	0.316	0.433	0.179	4-喹啉甲醛	0.160	-	0.190	0.010

续表

化合物名称	相对含量(%)				化合物名称	相对含量(%)			
	小麦	高粱	大米	玉米		小麦	高粱	大米	玉米
1-乙基-4-甲氧基苯	0.040	0.019	0.201	-	十六醛	0.366	0.149	0.252	0.330
4-甲基联苯	0.320	0.450	0.880	0.025	香草醛	0.906	0.106	1.086	0.060
2-甲氧基-4-甲基苯酚	0.834	0.341	0.169	0.120	2-十二烯醛	-	0.076	-	-
α -羟基- β,β -二甲基- γ -丁内酯	0.013	0.102	0.041	0.077	4-甲氧基苯甲醛	0.106	0.081	0.023	0.090
3,5-二甲氧基苯甲醛	0.024	0.015	-	-	2-十一烯醛	-	-	0.103	0.114
芴	0.283	0.459	0.160	0.017	15-十七烯醛	0.100	0.201	0.133	0.300
1,3-二甲氧基苯	0.314	0.423	0.287	0.146	2-己烯醛	0.100	0.028	0.216	0.061
1,3,5-三甲氧基苯	-	0.076	-	0.350	2-丁醛	0.061	0.079	0.013	0.010
甲基萘	0.114	0.202	0.235	-	6-甲基-2-羟基苯甲醛	0.051	0.031	0.054	0.005
1-乙基-4-甲氧基苯	0.101	0.233	0.150	0.257	2-甲基丙醛	0.072	0.103	0.024	0.011
三甲基萘	0.060	0.145	0.080	0.361	3-甲基丁醛	0.004	0.002	0.339	+
辛醛	0.024	0.192	0.392	0.059	2,4-庚二烯醛	0.113	0.040	0.053	0.040
甲基萘	0.670	1.200	0.122	0.092	己醛	0.422	0.274	2.518	0.505
苯乙腈	0.416	-	-	0.072	2-庚烯醛	0.191	0.165	0.301	0.267
二甲基萘	0.405	0.214	0.080	0.091	壬醛	0.466	5.512	2.031	1.116
苯甲醛	0.200	2.213	1.502	0.151	2-辛烯醛	0.438	0.624	0.501	0.328
1,2-二甲氧基-3-氯基苯	0.293	-	-	-	糠醛	0.071	0.201	0.072	0.101
苯腈	1.114	-	-	-	醛类化合物	9.676	10.002	9.541	4.144
其他化合物	6.160	7.791	4.841	2.263	4-乙基愈创木酚	13.73	10.06	2.597	2.322
					2,3,5-三甲基苯酚	2.004	1.061	1.508	5.032
					2-甲氧基苯酚	0.218	0.437	0.029	0.316
					2,4-二叔丁基苯酚	0.031	0.153	0.115	2.500
					4-乙基愈创木酚	0.031	-	0.019	0.166
					酚类化合物	16.08	11.994	4.398	10.388

注:表中每种粮食的百分比相对含量为检测结果的平均值;表中“-”表示该化合物未检出,“+”表示检出化合物为痕量。

烃类 17 种(12.110%)、酸类 11 种(40.63%)、酯类 11 种(2.641%)、酮类 24 种(5.742%)、醇类 31 种(9.321%)、杂环类 26 种(10.78%)、醛类 21 种(9.541%)、酚类 5 种(4.398%)、其他化合物 16 种(4.841%)。

蒸煮玉米中共检测到 156 种香味化合物,其中烃类 17 种(7.63%)、酸类 10 种(53.92%)、酯类 9 种(3.256%)、酮类 16 种(2.236%)、醇类 38 种(8.21%)、杂环类 25 种(8.72%)、醛类 20 种(4.144%)、酚类 5 种(10.388%)、其他化合物 16 种(2.263%)。

浓香型白酒发酵用的 4 种粮食,于瓶内进行模拟蒸煮,萃取分离出的单个化合物数量排序依次为小麦(173 种)、高粱(170 种)、大米(162 种)、玉米(156 种)。除这些众多的微量香味化合物以外,分析中还发现一些未知成分的化合物,白酒行业“高粱酿酒香,小麦酿酒糙,玉米酿酒甜,大米酿酒净”的经验总结^[36],正是由不同粮食经窖泥微生物发酵后的产香差异造成的,也印证了粮食原料作为重要的发酵剂是影响白酒品质和风格的主要因素^[37]。本文是基于对不同种类粮食直接蒸煮后的香气挥发物组成进行研究,这些微量香味化合物或者通过蒸粮蒸酒进入酒体,或者作为发酵过程生化反应的前体物质,形成新的化合物,说明来自于多种粮食中的蒸煮香

味成分是构成浓香型白酒复杂组分的重要来源。

2.2 小麦、高粱、大米、玉米特有的香味化合物及主要贡香成分分析

烃类化合物多数为直链型,有研究认为,这类化合物香气强度弱,不是主要的香气成分。高粱中的烃类化合物最多(18.51%),玉米中最少(7.63%)。

醇类化合物在 4 种粮食中种类丰富,含量较高,小麦中正己醇、苯甲醇、1-辛醇相对浓度较高,高粱中正辛醇、正己醇含量较高;大米中正己醇含量高,还有一些结构复杂的醇,如 2,2,4-三甲基-2-环己烯-1-醇、3,3,6-二甲基-5,9-十一烯-2-醇、6,10-二甲基-5,9-十一烯-2-醇等对呈香有贡献,油醇、十五醇、6,10-二甲基-5,9-十一烯-2-醇、2,2,4-三甲基-2-环己烯-1-醇、呋喃甲醇、反式-橙花叔醇、橙花醇、1-苯基乙醇、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇等 9 种醇没有在 4 种粮食中同时检出。含量较高的多元醇对白酒香味物质起助香作用,并使口味增加绵、甜、柔软感。

有机酸类极性较强,挥发性差热稳定性差,不是粮食的主要特征香气成分,但白酒中的有机酸是主要香味成分酯类的前体物,对白酒的风味起重要作用。研究发现,玉米中的有机酸含量最高为 53.92%,其次为大米 40.629%、高粱 20.646%、小麦 23.038%。其中以棕榈酸含量最高,分别为 11.100%、7.931%、

14.087%、27.807%，粮食中含量较高的有机酸还包括油酸、亚油酸、己酸、苯甲酸及十八酸等，这些有机酸进入酒体起着重要的呈味协调作用。

酯类化合物在小麦中种类较多，但总量不高。检出的棕榈酸乙酯种类与对应的酸性化合物种类较吻合，虽然相对浓度较高，因其无明显气味，不是主要的香味成分。油酸甲酯在小麦中痕量检出，癸酸乙酯在高粱中痕量检出，酯类化合物在粮食蒸煮香味中贡献较小，印证了酒中的酯类物质多为后期发酵与白酒陈酿后熟中形成的说法，此类化合物形成过程缓慢。

酮类化合物小麦中含量较高的有6,10,14-三甲醛-2-十五酮、2-戊酮、2-十七酮；大米、高粱、玉米中2-戊酮含量远高于其他单一化合物，香气贡献大。小麦中的醛类化合物含量较高的有2-壬烯醛、反，反-2,4-癸二烯醛、2,4-癸二烯醛，高粱、大米、玉米中壬醛含量高（分别为5.512%、2.031%、1.116%），大米中己醛、香草醛浓度也较大。这些醛类化合物香气显著，香味强度大，壬醛可能是高粱、大米、玉米中共有的重要蒸煮香味成分。

杂环类化合物在4种粮食中检出种类较多，含量较高的化合物包括小麦中的5-戊基-二氢呋喃酮、苯并噻唑、二苯并呋喃酮；高粱中的苯并噻唑、5-戊基-二氢呋喃酮、吡啶；大米中的二苯并呋喃酮、吡啶；玉米中的2,3-二氢苯并呋喃、吡啶、2,4,4-三甲基呋喃酮等。杂环类化合物虽然浓度不高，但上

述单一化合物都有明显香气，是粮食香气的构成组分。

酚类物质种类少，香味突出，如4-乙烯基愈创木酚、2,3,5-三甲基苯酚相对含量较高，有研究认为前者是重要的熟粮香味成分。检测到有明显呈香特征的苯系物和萘类化合物。如小麦中的苯腈、高粱中的甲基萘都是有呈香贡献的香味成分。

2.3 浓香大曲香味化合物检测结果

应用顶空固相微萃取法和GC-MS法，对浓香大曲中的香味成分进行检测与分析。结果见表2。

浓香型大曲中共定性检测到10类103种香味化合物，包括醛类11种、酮类5种、酯类12种、吡嗪类16种、醇类19种、酸类16种、酚类4种、苯萘类7种、杂环类11种、烃类2种，各类化合物相对含量依次为19.44%、2.165%、5.825%、18.729%、25.22%、15.088%、1.430%、4.069%、5.342%、1.284%，其中单一化合物数量最多的是醇类，其次是酸类、吡嗪类、酯类等，各类化合物含量较高的依次为醇类、醛类、吡嗪类、有机酸类。吡嗪是一种很弱的碱，它的芳香性与吡啶类似，其衍生物很多。

根据单一化合物在大曲中的浓度，结合闻香强度及主成分分析^[38]，初步判定浓香大曲的重要香味成分包括异戊醛、壬醛、2-甲基己醛、3-羟基-2-丁酮、己酸乙酯、乙酸乙酯、4-甲基吡嗪、2,5-二甲基-3-戊基吡嗪、2-甲基丁醇、3-辛醇、3-甲基-1-丁醇、2,3-丁二醇、1-辛醇、正己醇、异戊酸、乙酸、己酸、苯

表2 浓香大曲中香味成分的分析

Table 2 Analysis of aroma ingredient in scent of concentrated-fragrant Daqu (mixture of aspergillus and yeast)

化合物名称	相对含量 (%)	化合物名称	相对含量 (%)	化合物名称	相对含量 (%)
3-甲基丁醛	1.650	己酸乙酯	0.618	吡嗪	0.053
2-甲基己醛	2.532	丁酸丁酯	0.366	四甲基吡嗪	13.90
2-甲基-1-丁醛	0.883	乙酸乙酯	0.922	2-异丙基吡嗪	0.006
糠醛	1.125	油酸乙酯	0.270	2-乙基-3,5,6-三甲基吡嗪	0.007
5-甲基糠醛	0.941	9-十六碳烯酸乙酯	0.084	2,3,5,6-四甲基吡嗪	0.840
壬醛	3.884	亚油酸乙酯	0.428	2,5-二甲基-3-戊基吡嗪	2.665
异戊醛	4.214	2,3-环氧丙酸乙酯	0.459	2-戊基-2,5-二甲基吡嗪	0.304
异丁醛	1.095	十四酸乙酯	0.522	2-戊基-3,6-二甲基吡嗪	0.008
3-糠醛	1.028	十六酸乙酯	0.973	2-异戊基-,6-二甲基吡嗪	0.230
香草醛	0.417	4-甲基戊酸乙酯	0.608	2-己基-3,6-二甲基吡嗪	0.140
苯甲醛	2.079	棕榈酸乙酯	0.199	2-己基-5,6-二甲基吡嗪	0.690
醛类化合物	19.44	月桂酸乙酯	0.376	2,6-二甲基吡嗪	0.071
苯	1.730	酯类化合物	5.825	2-丙基吡嗪	0.079
乙酰苯	0.676	愈创木酚	0.025	2-乙基-5-甲基吡嗪	0.038
萘	0.831	4-甲基愈创木酚	0.560	2-乙烯-6-甲基吡嗪	0.005
1-甲基萘	0.007	4-乙烯基愈创木酚	0.477	2,3,5-三甲基吡嗪	0.193
乙基萘	0.266	苯酚	0.368	吡嗪类化合物	18.729
乙烯基萘	0.060	酚类化合物	1.430	3-辛醇	2.663
1,2-二甲基萘	0.499	乙酸	2.730	1-辛烯-3-醇	0.805
苯萘类化合物	4.069	2-甲基丙酸	0.640	2,3-丁二醇	2.693
吡啶	0.302	3-甲基丁酸	0.521	1-辛醇	1.732
3-苯基吡啶	0.070	4-甲基戊酸	0.811	2-十九烷醇	0.601

续表

化合物名称	相对含量 (%)	化合物名称	相对含量 (%)	化合物名称	相对含量 (%)
2-乙酰基吡咯	0.131	正癸酸	0.173	3-甲基-2-己醇	0.736
呋喃甲酸	0.206	壬酸	0.534	正己醇	2.883
3-羟基吡啶	0.401	棕榈酸	0.202	糠醇	0.626
2-戊基呋喃	0.614	丙酸	0.321	(2s,3s)-(+) -2,3-丁二醇	0.402
呋喃	0.890	异丁酸	0.982	异丁醇	0.971
4-苯基-四氢-2-呋喃酮	2.310	丁酸	0.724	3-甲基-1-丁醇	2.652
3-苯基呋喃	0.046	异戊酸	3.160	2-甲基-1-丁烯基-4-醇	0.216
2-甲基呋喃	0.313	戊酸	0.802	1-戊醇	0.066
2-乙酰基呋喃	0.059	己酸	1.610	正丁醇	0.792
杂环类化合物	5.342	辛酸	0.606	2-甲基丁醇	2.366
3-羟基-2-丁酮	1.226	苯甲酸	0.627	糠醇	0.877
2,3-丁二酮	0.530	苯乙酸	0.645	苯甲醇	1.675
2-丁酮	0.301	酸类化合物	15.088	苯乙醇	2.079
植酮	0.011	十七烷	0.610	正丙醇	0.885
2-吡咯烷酮	0.097	2,6,10-三甲基十二烷	0.674	醇类化合物	25.220
酮类化合物	2.165	烃类化合物	1.284	化合物种类合计(种)	103

甲醇、苯甲醛、苯乙醇、4-苯基-四氢-2-呋喃酮,由这些化合物构成浓香大曲特征香味成分。

浓香型白酒用中、高温大曲作为糖化发酵剂,大曲在白酒酿造过程中具有重要作用,不仅有糖化、发酵的功能,而且具有生香功能。大曲制作过程中,曲坯中的淀粉、蛋白质、脂肪等大分子物质经过微生物、酶以及温度的作用,发生复杂的生物化学变化和化学变化,产生众多的香味物质,这些香味物质经过后续窖池发酵和蒸馏后直接进入酒体或作为白酒风味成分的前体物质。因此,大曲中的香味物质直接或间接影响到白酒的风味特征和品质。

2.4 浓香型基础酒香味化合物鉴定结果

应用顶空固相微萃取法和 GC-MS 法,对浓香型基础酒的香味成分进行检测与分析。结果见表 3。

基础酒中的香味化合物种类与粮食和大曲中相似,包括醛类 9 种、酮类 8 种、醇类 16 种、酸类 10 种、烃类 4 种、酯类 29 种、吡嗪类 3 种、酚类 1 种、呋喃 1 种。含量高的化合物为酯类 656.39 mg/100 mL、其次为醇类 120.51 mg/100 mL、酸类 72.47 mg/100 mL、酮类 71.78 mg/100 mL、醛类 28.92 mg/100 mL。

构成浓香型白酒的特征香味成分是己酸乙酯,为白酒界所认知,已有大量分析研究对各类中国名优白酒的香味复杂成分进行了深入剖析,本文对浓香型基础酒的色谱定量分析结果与国内其他研究结论相似。

综上所述,同时在粮食、大曲、白酒中检测到的香味化合物有 3-甲基丁醛、糠醛、2-戊醇、2-戊酮、3-羟基-2-丁酮、正己醇、乙酸、戊酸、己酸、辛酸、乙酸乙酯、棕榈酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯共 14 种。除上列单一化合物外,在粮食和白酒中同时检测到的香味化合物有苯甲醛、2-庚醇、2-庚酮、正庚醇、乳酸乙酯、肉豆蔻酸乙酯 6 种。在大曲和白酒中同时检测到的香味化合物有异丁醛、异丁醇、正丁

醇、2-丁酮、2,3-丁二酮、丙酸、异丁酸、丁酸、异戊酸、壬酸、2,3-丁二醇、丁酸丁酯、己酸乙酯、月桂酸乙酯 14 种。上列共有组分共计 34 种,这些化合物为多粮发酵生产浓香型基础酒与发酵剂的共有组分,由此可以准确判定粮食和大曲中的这些香味组分通过蒸馏或者后期发酵直接进入酒体,是构成浓香型白酒的基础物质,发酵剂中的香气成分是组成白酒香气成分的重要途径之一,也印证了发酵剂对白酒品质和风格形成的关键作用,从化学物质组成角度客观验证了单粮发酵、多粮发酵、多粮组合、发酵剂种类等因素对白酒不同流派与品质的决定作用。

3 结论

结合浓香型白酒发酵用粮中化合物的香气特征和香味化合物的相对含量高低,鉴定出不同粮食中单一化合物的呈香贡献和主体香构成:小麦蒸煮香气主要成分为己酸、苯甲酸、2-戊酮、6,10,14-三甲醛-2-十五酮、壬烯醛、反,反-2,4-癸二烯醛、2,4-癸二烯醛、正己醇、1-辛醇、椰子醛、苯并噻唑、4-乙炔基愈创木酚、2,3,5-三甲基苯酚、苯甲醇、苯腈;高粱蒸煮香气主要成分为苯甲酸、己酸、2-戊酮、壬醛、正辛醇、正己醇、苯并噻唑、吡啶、椰子醛、4-乙炔基愈创木酚、2,3,5-三甲基苯酚、苯甲醛、甲基萘;大米蒸煮香气主要成分为苯甲酸、己酸、2-戊酮、己醛、壬醛、香草醛、正己醇、二苯并呋喃酮、吡啶、苯甲醛、4-乙炔基愈创木酚、2,3,5-三甲基苯酚;玉米蒸煮香气主要成分为苯甲酸、十八酸、2-戊酮、壬醛、2,3-二氢苯并呋喃、吡啶、2,4,4 三甲基呋喃酮、4-乙炔基愈创木酚。

鉴定出浓香型基础酒、大曲、粮食中的共有香味化合物包括 3-甲基丁醛、糠醛、2-戊醇、2-戊酮、3-羟基-2-丁酮、正己醇、乙酸、戊酸、己酸、辛酸、乙酸乙酯、棕榈酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯、苯甲

表3 浓香型基础酒香味成分的分析(mg/100 mL)
Table 3 Analysis of aroma components in Luzhou flavor base liquor(mg/100 mL)

化合物名称	含量	化合物名称	含量	化合物名称	含量
乙醛	15.40	丁酸丁酯	0.24	2-丁醇	5.54
正丙醛	0.21	甲酸乙酯	3.20	正丙醇	30.66
异丁醛	1.16	乙酸乙酯+乙缩醛	116.02	异丁醇	17.50
2-甲基丁醛	1.76	丙酸乙酯	5.12	2-戊醇	16.80
3-甲基丁醛	5.33	异丁酸乙酯	1.90	正丁醇	3.66
正己醛	0.10	丁酸乙酯	30.17	异戊醇	28.89
糠醛	4.40	异戊酸乙酯	0.33	正戊醇	0.91
苯甲醛	0.26	乙酸异戊酯	0.12	2-庚醇	0.94
苯乙醛	0.30	戊酸乙酯	11.04	正己醇	13.30
醛类化合物	28.92	己酸甲酯	0.18	正庚醇	0.33
2-丁酮	35.06	己酸乙酯	320.76	2,3-丁二醇(左旋)	0.79
2-戊酮	2.90	2-乙氧基-5-甲基呋喃	0.13	2,3-丁二醇(内消旋)	0.10
2,3-丁二酮	26.12	己酸丙酯	0.04	3-乙基-2-戊醇	0.43
3-甲基-2-丁酮	2.36	庚酸乙酯	5.62	1,2-丙二醇	0.11
丙酮	痕量	乳酸乙酯	146.80	3-呋喃甲醇	0.45
2-庚酮	0.20	辛酸乙酯	3.92	B-苯乙醇	0.10
3-羟基-2-丁酮	0.12	己酸异戊酯	1.36	醇类化合物	120.51
羟基丙酮	5.02	2-羟基-4-甲基戊酸乙酯	2.30	二乙氧基甲烷	0.23
酮类化合物	71.78	己酸己酯	0.77	1,1-二乙氧基-2-甲基丁烷	1.12
乙酸	0.30	丁乙酸二乙酯	0.09	1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷	0.41
丙酸	15.46	苯乙酸乙酯	0.46	1,1-二乙氧基己烷	0.22
异丁酸	0.74	苯乙酸苯乙酯	0.15	烃类化合物	1.98
丁酸	1.66	月桂酸乙酯	0.35	2-甲基-(5)6-乙基吡嗪	0.10
异戊酸	10.60	苯并酸乙酯	0.41	四甲基吡嗪	0.17
戊酸	1.03	肉豆蔻酸乙酯	0.29	三甲基吡嗪	0.39
己酸	2.19	己酸苯乙酯	0.06	2-乙酰基呋喃	0.03
庚酸	40.33	棕榈酸乙酯	1.74	2-乙氧基-5-甲基呋喃	0.18
辛酸	0.29	油酸乙酯	1.04	二甲基对二苯酚	0.01
壬酸	0.16	亚油酸乙酯	1.78	其他化合物	0.88
酸类化合物	72.47	酯类化合物	656.39	化合物种类合计(种)	82

酯、异丁醛、异丁醇、正丁醇、2-丁酮、2,3-丁二酮、丙酸、异丁酸、丁酸、异戊酸、壬酸、2,3-丁二醇、丁酸丁酯、己酸乙酯、月桂酸乙酯共34种,这些香味组分通过蒸馏或者后期发酵直接进入酒体,是构成浓香型白酒的基础物质,发酵剂中的香气成分是组成白酒香气成分的重要途径之一。

本文全面检测分析了浓香型基础酒、酿造用粮食及大曲中的香味成分,鉴定出基础酒与发酵剂的共有香味成分,剖析了中国白酒复杂成分组成的来源与途径,说明了酿酒用粮食和大曲对白酒品质和风格的形成起重要作用。粮食蒸煮香气成分检测与分析方法和手段处于探索阶段,对化合物种类、含量与化合物的香气贡献还要做深入研究。

参考文献

[1] 沈怡方.试论浓香型白酒的流派[J].酿酒,1992,49(5):10-13.
[2] 徐占成,张新兰,徐姿静等.浓郁型(多粮)风味特征形成的因素[J].酿酒科技,2003,118(4):46-49.

[3] 章克昌.酒精与蒸馏酒工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,1995.
[4] 李维青.浓香型白酒流派[J].酿酒科技,2009,186:12:46-49.
[5] 沈怡方.白酒生产技术全书[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
[6] 范文来,徐岩.应用浸入式固相微萃取(DI-SPME)方法检测中国白酒的香味成分[J].酿酒,2007,34(1):18-21.
[7] 徐占成.酒体风味学[M].北京:新华出版社,2003.
[8] 徐岩.现代生物技术发展思考传统白酒酿造技术的研究[J].酿酒,2004,31(2):15-16.
[9] 蔡心尧,尹建军,胡国栋.采用FFAP键合柱直接进样测定白酒香味组分的研究[J].酿酒科技,1994,61:18-22.
[10] 蔡心尧,胡国栋.采用PEG 20M 交联柱直接进样分析白酒香味组份的研究[J].酿酒,1992,63-67.
[11] 胡国栋,程劲松,朱叶.气相色谱法直接测定白酒中的有机酸[J].酿酒科技,1994,62.
[12] FanW, QianMC. Identification of aroma compounds in Chinese ‘Yanghe Daqu’ liquor by normal phase chromatography

fractionation followed by gas chromatography/olfactometry [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2006, 21 (2): 333-342.

[13] Fan W, Qian M C. Characterization of aroma compounds of Chinese "Wuliangye" and "Jiannanchun" liquors by aroma extraction dilution analysis [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54 (7): 2695-2704.

[14] 胡国栋, 陆久瑞, 蔡心尧. 采用动态顶空进样技术分析白酒的微量挥发性组份 [J]. 酿酒, 1992, 67-71.

[15] 郎定常. 对苯酯法测白酒中有机酸的改进 [J]. 酿酒科技, 1991, 55-56.

[16] Fan, W, Qian, M. C. Headspace solid phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography-olfactometry dilution analysis of young and aged Chinese "Yanghe Daqu" liquors [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2005, 53.

[17] 徐占成, 陈勇, 王双. 利用 SBSE 和全二维气质联用 GC×GC-TOFMS 新技术解析白酒香味物质的研究 [J]. 酿酒, 2012, 217 (7): 50-51.

[18] 季克亮, 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, 2007, 153 (3): 100-102.

[19] 练顺才, 谢正敏, 叶华夏, 等. 高粱蒸煮香气成分的研究 [J]. 酿酒科技, 2012, 213 (3): 40-42.

[20] 练顺才, 谢正敏, 叶华夏, 等. 粮食香气成分分析方法的研究 [J]. 酿酒科技, 2011, 206 (8): 31-35.

[21] 叶华夏, 练顺才, 谢正敏, 等. 小麦蒸煮香气成分的研究 [J]. 酿酒科技, 2014, 235 (1): 38-42.

[22] 谢正敏, 练顺才, 叶华夏, 等. 玉米蒸煮香气成分的研究 [J]. 酿酒科技, 2012, 219 (9): 68-71.

[23] 吴幼茹, 刘诗宇, 樊晓璐, 等. GC-O-MS 分析 5 种酿酒原料中蒸煮香气成分 [J]. 食品科学, 2016, 37 (24): 94-98.

[24] 彭智辅, 李杨华, 练顺才, 等. 大米、糯米蒸煮香气成分的

研究 [J]. 酿酒科技, 2014, 246 (12): 42-46.

[25] 汤坚, 刘杨岷, 袁身淑, 等. 米饭香气与解析法 [J]. 质谱学报, 2014, 15 (4): 36-42.

[26] 谢新华, 肖昕, 李晓方, 等. 水稻香味的研究进展 [J]. 中国农学通报, 2004, 21 (1): 57-59.

[27] 孙叔侠, 刘书诚. 水稻的香味及氮钾肥对香味效应的研究 [J]. 作物学报, 1991, 17 (6): 430-435.

[28] Maga J A. Rice product volatiles: a review [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1984, 32: 964-970.

[29] Widjaja R I, Craske J D, M. Volatile flavour components of cooked rice [J]. Agric Biol. Chem, 1978, 42: 1229-1233.

[30] Buttery R G, Ling L C. Identification of rice aroma and 2-acetyl-1-pyrroline in pandan leaves [J], Chem Ind, 1983, 23: 478-479.

[31] 明红梅, 姚霞, 周健, 等. 中高温大曲中挥发性香味物质分析 [J]. 酿酒科技, 2015, 252 (6): 73-78.

[32] 吴建峰, 孙莹, 季方, 等. 浓香型 721 型曲培养周期内风味成分变化的分析研究 [J]. 酿酒科技, 2016, 270 (12): 43-46.

[33] 张春林. 泸州老窖大曲的质量、微生物与香气成分关系 [D]. 无锡: 江南大学, 2012.

[34] 徐占城. 酒体风味设计学 [M]. 北京: 新华出版社, 2003, 4, 19.

[35] 范文来, 张艳红, 徐岩. 应用 HS-SPME 和 GC-MS 分析白酒大曲中微量挥发性成分 [J]. 酿酒科技, 2007, 162 (12): 74-77.

[36] 沈怡方, 白酒风味质量形成的主要因素 酿酒科技 [J]. 2005 (11): 30-34.

[37] 商立云, 浅析粮食原料对白酒风味质量的作用 [J], 华夏酒报, 2011 (13): 1-3.

[38] 柳军, 范文来, 徐岩, 等. 应用 GC-O 分析比较兼香型和浓香型白酒中的香气化合物 [J]. 酿酒, 2008, 35 (3): 103-107.

(上接第 249 页)

[20] Adsul V, Khatiwora E, Kulkarni M, et al. GC-MS study of fatty acids, esters, alcohols from the leaves of Ipomoea carnea [J]. International Journal of Pharmtech Research, 2009, 1 (4): 1224-1226.

[21] Borum M L, Lynn J, Zhong Z. Analysis and quality control of essential cinnamon oils (bark- and leaf oils) of different origin using GC, GC-MS and olfactometry-determination of the coumarin and safrole content. [J]. Ernährung, 2000, 48 (5 Suppl): 366-369.

[22] Boonprab K, Matsui K, Akakabe Y, et al. Formation of Aldehyde Flavor (n-hexanal, 3 Z-nonanal and 2 E-nonanal) in the Brown Alga, Laminaria Angustata [J]. Journal of Applied Phycology, 2006, 18 (3): 183-186.

[23] Zhang Y, Tong Q. Extraction and Chemical Composition GC-MS Analysis of Cinnamon Essential Oil [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2012, 28 (9): 264-269.

[24] Pham A J, Schilling M W, Mikel W B, et al. Relationships between sensory descriptors, consumer acceptability and volatile flavor compounds of American dry-cured ham [J]. Meat Science, 2008, 80 (3): 728-737.

[25] Jeon Y J, Lee H S. Chemical Composition and Acaricidal Activities of Essential Oils of Litsea cubeba Fruits and Mentha arvensis Leaves Against House Dust and Stored Food Mites [J]. Journal of essential oil-bearing plants JEOP, 2016, 19 (7): 1721-1728.

[26] Toldrá F, Etherington D J. Examination of cathepsins B, D, H and L activities in dry-cured hams [J]. Meat Science, 1988, 23 (1): 1-7.

[27] Cheng S S, Liu J Y, Hsui Y R, et al. Chemical polymorphism and antifungal activity of essential oils from leaves of different provenances of indigenous cinnamon (Cinnamomum osmophloeum) [J]. Bioresource Technology, 2006, 97 (2): 306-312.

[28] Drumm T D, Spanier A M. Changes in the content of lipid autoxidation and sulfur-containing compounds in cooked beef during storage [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1991, 39 (2): 336-343.

[29] Wang H, Liu Y. Chemical composition and antibacterial activity of essential oils from different parts of Litsea cubeba [J]. Chemistry & Biodiversity, 2010, 7 (1): 229-235.