

不同贮存条件下馥郁香型原酒挥发性风味成分的变化规律

彭德君,龙俊勇,张庆国,梁超宇,钟 辉,肖成志*

(酒鬼酒股份有限公司,湖南 吉首 416000)

摘要:该研究以馥郁香型优级、一级原酒为研究对象,在不同容器(大罐和陶坛)、不同环境(静置和空压、露天和室内、向阳和避光)条件下贮存540 d,分析其贮存过程中感官品质及挥发性风味成分含量,并基于检测结果进行聚类分析(CA)。结果表明,各贮存方式下,馥郁香型原酒总酸、乙缩醛呈增加趋势,总酯呈下降趋势,乙醛呈先增加后减少再增加的趋势。结合感官评价及聚类分析结果表明,优级原酒在陶坛向阳条件下贮存540 d时品质更佳,总酸、乙缩醛含量分别上升250 mg/L、370 mg/L,总酯、乙醛、乙酸乙酯、己酸乙酯和乳酸乙酯含量分别下降370 mg/L、50 mg/L、220 mg/L、250 mg/L、160 mg/L,且酸类、醇类、酯类物质含量均高于大罐贮存;一级原酒在大罐露天条件下贮存180 d,之后采用大罐室内静置贮存效果更佳,总酸、乙缩醛含量分别上升380 mg/L、280 mg/L,总酯、乙醛、乙酸乙酯、己酸乙酯和乳酸乙酯含量分别下降290 mg/L、20 mg/L、210 mg/L、200 mg/L、230 mg/L,且醇类、酯类物质含量高于露天贮存。

关键词:白酒;馥郁香型原酒;贮存条件;挥发性风味成分;聚类分析

中图分类号:TS262.3

文章编号:0254-5071(2025)10-0086-08

doi:10.11882/j.issn.0254-5071.2025.10.013

引文格式:彭德君,龙俊勇,张庆国,等.不同贮存条件下馥郁香型原酒挥发性风味成分的变化规律[J].中国酿造,2025,44(10):86-93.

Change of volatile flavor components of Fuyu-flavor original *Baijiu* under different ageing conditions

PENG Dejun, LONG Junyong, ZHANG Qingguo, LIANG Chaoyu, ZHONG Hui, XIAO Chengzhi*

(Jiugui Liquor Co., Ltd., Jishou 416000, China)

Abstract: In this study, using the superior and first-grade Fuyu-flavor original *Baijiu* as the research objects, which were aged for 540 d in different containers (large tanks and pottery jars) and different environments (static and air compression, open-air and indoor, sunny and dark). The sensory quality and the content of volatile flavor components during the ageing process were analyzed, and cluster analysis (CA) was conducted based on the test results. The results showed that under each ageing method, the total acid and acetal of the Fuyu-flavor original *Baijiu* increased, the total ester decreased, and the acetaldehyde first increased, then decreased, and then increased again. The results of sensory evaluation and cluster analysis showed that the quality of superior original *Baijiu* was better when aged in sunny pottery jars for 540 d, with the contents of total acid and acetal increasing by 250 mg/L and 370 mg/L, respectively. The contents of total ester, acetaldehyde, ethyl acetate, ethyl hexanoate and ethyl lactate decreased by 370 mg/L, 50 mg/L, 220 mg/L, 250 mg/L and 160 mg/L, respectively, and the contents of acids, alcohols and esters were all higher than those aged in large tanks. The quality of first-grade original *Baijiu* was better when aged in large open-air tanks for 180 d, followed by indoor static ageing. The total acid and acetal contents increased by 380 mg/L and 280 mg/L respectively. The contents of total ester, acetaldehyde, ethyl acetate, ethyl hexanoate and ethyl lactate decreased by 290 mg/L, 20 mg/L, 210 mg/L, 200 mg/L and 230 mg/L, respectively, and the contents of alcohols and esters were higher than those in open-air ageing.

Key words: *Baijiu*; Fuyu-flavor original *Baijiu*; ageing condition; volatile flavor component; cluster analysis

白酒是中国传统的蒸馏酒,具有独特的酿造工艺和典型的风格特征,与白兰地、伏特加、威士忌、朗姆酒及金酒称为世界六大蒸馏酒^[1-2]。白酒历经了2 000多年的发展和传承过程,依据不同的工艺以及香气风格特征可将其分为十二大香型^[3-6]。其中馥郁香型白酒巧妙地融合了浓香型、清香型以及酱香型的工艺优点,以大米、玉米、糯米、小麦以及高粱为原料,以中偏高温大曲、根霉蜜曲^[7]为糖化发酵剂,通过泥窖发酵酿造而成^[8-9]。原酒经过一定时间的贮存

进行老熟,期间逐渐形成了浓香、清香以及酱香三者的混合馥郁香气^[10-11]。

贮存老熟是使白酒中邪杂味逐渐消失,酒体香气芳香纯正,入口绵甜净爽,回味悠长的重要生产阶段,对白酒品质的提升至关重要^[12-13]。在贮存的过程中,酒体存在一系列醇水之间的缔合反应、醇酸酯化反应、醇醛缩合反应、醛与醛的缩合反应等物理化学反应^[14-15],其反应速率受到贮存温度、容器以及环境条件等影响^[16-17]。吴慧珠等^[18]研究表

收稿日期:2025-01-15

修回日期:2025-04-20

基金项目:湖南省2024年重点研发计划项目(2024JK2151)

作者简介:彭德君(1979-),女,工程师,本科,研究方向为酒体设计。

*通讯作者:肖成志(1996-),男,硕士,研究方向为发酵工程。

明,在恒温贮存(40℃)和变温贮存(每日40℃贮存12 h后自然降温12 h)条件下,老白干原酒恒温贮存的较佳时间为128 d,变温贮存一定程度上能提高酯类的含量,缩短老熟时间。魏金萍等^[19]研究结果表明,白酒在陶坛贮存过程中金属元素迁移量随着时间而增加,白酒在新陶坛贮存过程中金属元素增加的量高于旧陶坛,但是旧陶坛贮酒的老熟效果略优于新陶坛。卢中明等^[20]研究表明,适量的Cu²⁺、K⁺有助于白酒的老熟。目前,鲜见馥郁香型白酒在陈酿老熟方面的研究报道。

本研究以馥郁香型优级、一级原酒为研究对象,分别采用不同容器(大罐和陶坛)在不同环境(静置和空压、露天和室内、向阳和避光)贮存540 d,利用气相色谱-氢火焰离子化检测器(gas chromatography-flame ionization detector, GC-FID)检测原酒老熟过程中挥发性风味成分的变化,并进行聚类分析(cluster analysis, CA),以期揭示原酒等级与老熟效果之间的关系,为白酒生产工艺优化及品质提升提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 原料

馥郁香型原酒优级白酒样品(74%vol)、一级白酒样品(68%vol):由酒鬼酒股份有限公司提供。

1.1.2 试剂

叔戊醇、乙酸正戊酯、2-乙基丁酸(纯度均>99%):德国Dr.Ehrenstorfer GmbH公司;乙醛、正丙醛、异丁醛、甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙缩醛、甲醇、异戊醛、2,3-丁二酮、丁酸乙酯、2-丁醇、正丙醇、乙酸丁酯、异丁醇、乙酸异戊酯、戊酸乙酯、2-戊醇、正丁醇、2-甲基丁醇、3-甲基丁醇、己酸乙酯、正戊醇、3-羟基-2-丁酮、庚酸乙酯、乳酸乙酯、正己醇、己酸丁酯、辛酸乙酯、己酸异戊酯、糠醛、乙酸、苯甲醛、丙酸、异丁酸、2,3-丁二醇、丙二醇、丁酸、癸酸乙酯、糠醇、苯乙酸乙酯、异戊酸、戊酸、丁二酸二乙酯、月桂酸乙酯、己酸、 β -苯乙醇、庚酸、辛酸、正壬酸、油酸乙酯标准品(纯度均 $\geq 98\%$):上海安谱实验科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

Agilent 7890B气相色谱(GC)仪(配氢火焰离子化检测器(FID))、CP-WAX57CB色谱柱(50 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.20 μ m):美国Agilent公司;ME204分析天平(感量为0.1 mg):梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.3 方法

1.3.1 不同贮存条件下的不同原酒样品老熟过程中品质分析

基于企业基酒分级管理规定,将馥郁香型一级原酒用大罐贮存,于大罐露天静置、大罐室内空压(每月空压一次)和大罐室内静置条件下贮存540 d(编号分别为A3-G-LT-JZ、

A3-G-SN-JB、A3-G-SN-JZ)。将馥郁香优级原酒通过大罐露天静置、大罐室内空压、大罐室内静置、陶坛向阳静置、陶坛向阳空压(每月搅拌一次)、陶坛避光静置、陶坛避光空压(每月搅拌一次)条件下贮存540 d(编号分别为A2-G-LT-JZ、A2-G-SN-JB、A2-G-SN-JZ、A2-T-SN(Y)-JZ、A2-T-SN(Y)-JB、A2-T-SN(B)-JZ、A2-T-SN(B)-JB),分别在0 d、90 d、180 d、360 d、540 d取样,测定不同酒样感官品质、总酸、总酯含量及挥发性风味物质。

1.3.2 品质分析

(1) 感官评价

尝评人员共为13人,其中国家级白酒评委8人,省级白酒评委5人。评酒设施和环境按GB/T 33404—2016《白酒感官品评导则》的规定进行,按GB/T 10781.11—2021《馥郁香型白酒的国标》规定,从色泽和外观、香气、口味口感和风格四个方面进行感官评价。

(2) 总酸、总酯的测定

总酸、总酯检测参照GB/T 10345—2007《白酒分析方法》的检测方法。

1.3.3 挥发性风味物质分析

采用气相色谱-氢火焰离子化检测器法^[21]测定原酒样品中的挥发性风味物质。

标准溶液的制备:2%内标溶液(叔戊醇、乙酸正戊酯、2-乙基丁酸)以及50种风味物质标准品溶液的配制参考《氢火焰离子化检测器法测定白酒中50种风味物质》的制备方法^[21]。

样品前处理:准确吸取待测白酒样品5 mL,加0.1 mL内标溶液(2%),混匀,经0.45 μ m的有机滤膜过滤后供气相色谱仪测定。

GC条件:CP-WAX57CB色谱柱(50 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.20 μ m),升温程序为初始温度35℃保持1 min,以3.0℃/min升温至70℃,然后以3.5℃/min升温至180℃,再以15℃/min升至210℃,保持5~15 min;检测器温度250℃;进样口温度250℃;载气为高纯氮气(N₂)(纯度99.999%),流量1.0 mL/min;进样量1.0 μ L;分流比20:1。

定性定量分析:采用标准品保留时间定性、内标法定量。

1.3.4 统计分析

利用SPSS 26.0统计分析软件对实验数据进行方差分析和最小显著差异(least significant difference, LSD)多重比较分析以分析其差异显著性。利用Origin 2017软件绘图。

2 结果与分析

2.1 不同贮存条件下馥郁香型原酒的感官评价结果

不同贮存条件下馥郁香型原酒的感官评价结果见表1。由表1可知,贮存180 d后,大罐贮存条件下,优级原酒样品A2-G-LT-JZ和A2-G-SN-JB新糟味消散较快,陶坛贮存条件下, A2-T-SN(Y)-JZ和A2-T-SN(B)-JB新糟味大部分消除

且略出现陈香;一级原酒感官品质在大罐贮存条件下均变化不大,但A3-G-SN-JZ和A3-G-SN-JB酒体味糙程度略较A3-G-LT-JZ明显。贮存360 d后,优级原酒大罐贮存条件下,A2-G-LT-JZ陈香较A2-G-SN-JZ和A2-G-SN-JB明显,陶坛贮存条件下酒体感官品质相差不大,但相较于大罐贮存酒体净爽度更佳。贮存540 d后优级原酒均出现陈香,且口感醇甜净爽;一级原酒A3-G-SN-JZ陈香较A3-G-SN-JB明显,而A3-G-LT-JZ出现焦香(可能与天气原因有关)。因此,优级原酒在陶坛向阳静置以及陶坛避光空压贮存条件下,

优级原酒酒体的陈香以及净爽度较优,在大罐贮存条件下前期(180 d左右)在露天、空压条件下能够有效促进新糟味消散,而优级原酒180 d后可将贮存条件改为大罐室内静置存放,有助于酒体陈香的产生。一级原酒在前360 d露天静置贮存条件下酒体味糙程度改善更明显,360~540 d室内静置条件下酒体陈香较露天静置条件下更突出,540 d出现焦香。因此对于一级原酒建议360 d前露天贮存,360 d后室内静置贮存。因此,结合不同贮存方式能够有效促进新酒老熟,提升新酒品质。

表1 不同贮存条件下馥郁香型原酒老熟过程中的感官评价结果
Table 1 Sensory evaluation results of the aging process of Fuyu-flavor original Baijiu under different ageing conditions

样品编号	感官评价			
	贮存前	贮存180 d	贮存360 d	贮存540 d
A2-G-LT-JZ	无色透明,新糟味,醇甜,较净。	无色透明,香气正,醇甜,较净。	无色透明,香气正、有陈香,醇甜,较净。	无色透明,香气正、陈香,醇甜净爽。
A2-G-SN-JB	无色透明,新糟味,醇甜,较净。	无色透明,香气正,醇甜,较净。	无色透明,香气正、略有陈香,醇甜,较净。	无色透明,香气正、陈香,醇甜,较净。
A2-G-SN-JZ	无色透明,新糟味,醇甜,较净。	无色透明,香较正,略新糟味,醇甜,较净。	无色透明,香气正、略有陈香,醇甜,较净。	无色透明,香气正、有陈香,醇甜,较净。
A2-T-SN(Y)-JB	无色透明,新糟味,醇甜,较净。	无色透明,香气正,醇甜,较净。	无色透明,香气正、略有陈香,醇甜净。	无色透明,香气正、陈香,醇甜净爽。
A2-T-SN(Y)-JZ	无色透明,新糟味,醇甜,较净。	无色透明,香气正、略有陈香,醇甜,较净。	无色透明,香气正、有陈香,醇甜净。	无色透明,香气正、陈香,醇甜净爽。
A2-T-SN(B)-JB	无色透明,新糟味,醇甜,较净。	无色透明,香气正,略有陈香,醇甜,较净。	无色透明,有陈香,香气正,醇甜净。	无色透明,香气正、陈香,醇甜净爽。
A2-T-SN(B)-JZ	无色透明,新糟味,醇甜,较净。	无色透明,香气正,醇甜,较净。	无色透明,有陈香,香气正,醇甜净。	无色透明,香气正、陈香,醇甜净爽。
A3-G-LT-JZ	无色透明,新糟味、味糙、欠净。	无色透明,香闷、新糟味、味稍糙、欠净。	无色透明,稍新糟味、味略糙、略欠净。	无色透明,有焦陈香,略新糟味、味稍糙、略欠净。
A3-G-SN-JB	无色透明,新糟味、味糙、欠净。	无色透明,新糟味、味糙、欠净。	无色透明,稍新糟味、味稍糙、略欠净。	无色透明,略有陈香,稍新糟味、味稍糙、略欠净。
A3-G-SN-JZ	无色透明,新糟味、味糙、欠净。	无色透明,新糟味、味糙、欠净。	无色透明,稍新糟味、味稍糙、略欠净。	无色透明,有陈香,稍新糟味、味稍糙、略欠净。

2.2 馥郁香型原酒挥发性风味成分分析

馥郁香型原酒的挥发性风味成分GC-FID检测结果见表2。由表2可知,优级原酒、一级原酒中均检出47种挥发性风味物质,包含醛类7种、酯类17种、醇类14种、酮类1种、酸类8种。酯类物质含量最高,其中含量较高的酯类物质有乙酸乙酯、己酸乙酯和乳酸乙酯(>1 000 mg/L)。同时馥郁香型成品酒的己酸乙酯和乙酸乙酯的比值一般为0.7~1.6,乳酸乙酯和己酸乙酯比值为0.45~0.76,该量比关系是馥郁香型白酒的典型特征表述之一,也是质量控制的重要指标^[1,2]。其中优级原酒己酸乙酯的含量(1 381.55 mg/L)高于一级原酒(1 158.84 mg/L),乙酸乙酯的含量(2 027.89 mg/L)低于一级原酒(2 394.24 mg/L),乳酸乙酯的含量(1 046.72 mg/L)低于一级原酒(2 202.45 mg/L)。优级原酒己酸乙酯和乙酸乙酯含量的比值为0.68,乳酸乙酯和己酸乙酯含量的比值为0.75;一级原酒己酸乙酯和乙酸乙酯含量的比值为0.48,乳酸乙酯和己酸乙酯含量的比值为1.9。相较于一级原酒,

优级原酒两比值更接近馥郁香成品酒,这一结果符合感官评价的结果。适当的己酸乙酯含量在酒体中呈现窖香浓郁、味甜爽口,有着愉快香气的特点,同时也是馥郁香型白酒“前浓”特点的主要贡献者^[23-24],而过多的乳酸乙酯会使酒体的香气沉闷、口感发涩,与感官结果一致^[25-26]。一级原酒中杂醇油2-丁醇、正丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇的含量分别为67.79 mg/L、476.03 mg/L、345.56 mg/L、21.36 mg/L、109.94 mg/L,高于优级原酒(33.90 mg/L、399.17 mg/L、239.73 mg/L、14.23 mg/L、65.70 mg/L)。过多的杂醇油会使酒体香变粗糙,味更爆辣。一级原酒酸类物质整体含量(1 295.56 mg/L)均高于优级原酒(369.04 mg/L),各酸类化合物含量也均高于优级原酒。适量的酸类物质可以减少酒体的水味,使酒体味饱满,但过量的酸类物质会使酒体粗糙带来涩感。该结果与感官评价结论中一级原酒相较于优级原酒味更糙,且欠净一致。

表2 馥郁香型原酒的挥发性风味成分GC–FID检测结果及气味描述
Table 2 GC–FID detection results and odor description of volatile flavor components of Fuyu–flavor original Baijiu

编号	种类	化合物	保留时间/min	优级原酒/(mg·L ⁻¹)	一级原酒/(mg·L ⁻¹)	气味描述 ^[22]
1	醛类	乙醛	5.475	218.29±0.50	314.62±0.10	辛辣
2		正丙醛	6.202	1.78±0.01	2.22±0.06	刺激的
3		异丁醛	6.467	7.21±0.085	9.20±0.15	刺激的
4		乙缩醛	7.760	1 125.40±1.54	897.77±0.92	花香、果香
5		异戊醛	8.273	62.26±6.72	78.84±0.35	苹果香
6		糠醛	28.112	14.93±0.06	42.76±0.05	甜香、杏仁香
7		苯甲醛	30.330	4.05±0.21	5.54±0.02	杏仁味
	小计			1 433.92±9.125	1 350.95±1.65	
8	酯类	甲酸乙酯	6.583	41.39±0.30	45.31±0.09	果香、刺激的
9		乙酸乙酯	7.624	2 027.89±1.52	2 394.24±6.19	果香、甜香
10		丁酸乙酯	11.707	271.41±0.08	354.08±3.18	菠萝香
11		乙酸丁酯	12.976	5.21±0.01	5.35±0.02	果香
12		乙酸异戊酯	14.665	14.21±0.02	10.15±0.06	香蕉香
13		戊酸乙酯	15.130	90.53±0.01	90.39±0.25	苹果香
14		己酸乙酯	19.107	1 381.55±1.02	1 158.84±3.51	菠萝香
15		庚酸乙酯	23.087	25.65±0.01	22.86±0.01	果香、花香
16		乳酸乙酯	23.844	1 046.72±0.50	2 202.45±6.18	果香、黄油味
17		己酸丁酯	26.153	13.42±0.01	14.06±0.05	果香
18		辛酸乙酯	26.915	24.80±0.01	26.81±0.07	果香、花香
19		己酸异戊酯	27.839	10.08±0.05	9.54±0.10	菠萝香
20		癸酸乙酯	33.961	12.13±0.02	12.05±0.04	香草味
21		丁二酸二乙酯	38.874	3.51±0.02	7.09±0.03	果香
22		苯乙酸乙酯	35.440	3.13±0.01	4.47±0.03	蜂蜜香
23		月桂酸乙酯	40.320	44.88±0.01	40.01±0.01	花香、果香
24		油酸乙酯	50.597	20.02±0.20	26.86±0.12	鲜花香
	小计			5 036.53±3.80	6 424.56±19.94	
25	醇类	甲醇	8.130	50.96±0.31	97.99±0.25	草本味
26		2-丁醇	11.770	33.90±0.15	67.79±3.96	葡萄酒气味
27		正丙醇	12.239	399.17±0.86	476.03±0.04	果香
28		异丁醇	14.332	263.18±0.55	191.37±0.11	青草香
29		2-戊醇	15.539	13.50±0.01	14.71±0.02	杂醇油香
30		正丁醇	16.480	239.73±0.33	345.56±0.17	香蕉香
31		2-甲基丁醇	18.700	103.50±0.38	94.05±0.16	苹果香
32		3-甲基丁醇	18.804	456.38±0.78	442.36±0.77	甜香
33		正戊醇	20.468	14.23±0.85	21.36±0.01	杂醇油
34		正己醇	24.390	65.70±0.07	109.94±0.97	草本味
35		2,3-丁二醇	32.756	20.80±0.03	27.96±0.11	甜香
36		丙二醇	33.331	126.73±0.10	127.41±0.07	甜香
37		糠醇	35.110	34.02±0.05	36.44±0.05	油脂香
38		β-苯乙醇	42.998	15.04±0.01	17.57±0.03	玫瑰花香
	小计			1 836.93±4.48	2 070.54±6.72	
39	酮类	2,3-丁二酮	9.783	-	-	油脂香
40		3-羟基-2-丁酮	21.772	8.90±0.50	15.09±0.07	脂肪香
	小计			8.90±0.50	15.09±0.07	

续表						
编号	种类	化合物	保留时间/min	优级原酒/(mg·L ⁻¹)	一级原酒/(mg·L ⁻¹)	气味描述 ^[2]
41	酸类	乙酸	28.203	651.89±0.44	808.77±0.35	醋味
42		丙酸	31.211	8.59±2.61	13.23±1.43	刺激的
43		异丁酸	32.177	1.85±0.16	7.71±0.78	刺激的
44		丁酸	34.220	72.59±1.89	147.11±0.22	油脂香
45		异戊酸	35.536	6.79±0.25	16.77±0.03	刺激的
46		戊酸	37.724	14.86±0.91	25.67±0.17	刺激的
47		己酸	40.971	163.82±1.78	268.87±1.12	脂肪味
48		庚酸	44.035	6.13±0.26	7.43±0.01	脂肪味
49		辛酸	46.378	-	-	水果香
50		正壬酸	48.414	-	-	脂肪香
	小计			926.52±8.30	1295.56±4.11	
	总计			9242.8±26.21	11 156.7±32.49	

注：“-”表示未检出。

2.3 不同贮存条件下馥郁香型原酒中总酸、总酯及挥发性风味成分的变化

2.3.1 不同贮存条件下原酒总酸、总酯、乙醛和乙缩醛的变化趋势

总酸、总酯是白酒中的两个重要指标,同时乙醛和乙缩醛含量的变化是判断白酒是否老熟的重要指标之一^[12]。不同贮存条件下优级和一级原酒总酸、总酯、乙醛和乙缩醛含量变化见图1。由图1a可知,不同贮存条件下优级和一级原酒的总酸含量均呈现先上升后平缓再上升的趋势。贮存前180 d,酒样A2-T-SN(B)-JB总酸含量上升最快,上升120 mg/L,酒样A2-T-SN(B)-JZ、A2-T-SN(Y)-JB和A2-G-LT-JZ总酸含量均上升100 mg/L,酒样A2-G-SN-JZ、A2-G-SN-JB总酸含量分别上升90 mg/L、80 mg/L。贮存180~360 d,各贮存条件下酒样总酸含量处于平缓期,其含量上升范围为10~20 mg/L,贮存360~540 d,各贮存条件下酒样总酸含量上升幅度相差不大,上升幅度为110~120 mg/L;一级原酒贮存前180 d,酒样A3-G-LT-JZ总酸含量上升最快,上升220 mg/L,A3-G-SN-JZ、A3-G-SN-JB总酸含量分别上升200 mg/L、170 mg/L;贮存180~360 d、360~540 d时,各贮存条件下酒样上升幅度相差不大,上升幅度分别为10~20 mg/L、150~170 mg/L。由图1b可知,不同贮存条件下优级和一级原酒的总酯含量均呈持续下降趋势,酒样A2-T-SN(B)-JZ、A2-T-SN(B)-JB、A2-T-SN(Y)-JZ、A2-T-SN(Y)-JB贮存540 d后总酯含量分别下降360 mg/L、370 mg/L、360 mg/L和370 mg/L,而酒样A2-G-LT-JZ、A2-G-SN-JZ、A2-G-SN-JB贮存540 d后总酯含量分别下降170 mg/L、240 mg/L和310 mg/L;一级原酒大罐贮存540 d后,酒样A3-G-LT-JZ总酯下降最快,下降320 mg/L,酒样A3-G-SN-JZ和A3-G-SN-JB总酯含量分别下降270 mg/L和260 mg/L。优级原酒陶坛贮存条件下总酯含量下降幅度大于大罐贮存,可能是由于陶坛的微孔网状结构中金属离子有助于白酒老熟所造成的^[9],说明陶

坛储存有助于白酒老熟,与行业研究相一致^[6]。陶坛避光储存总酸含量上升(总酯含量下降)最快可能与避光后温度相对稳定有关,与恒温储存有助于酒体老熟理论相一致^[18,27]。

由图1c可知,不同贮存条件下优级和一级原酒的乙醛含量均呈现先上升后下降再上升的趋势,前90 d内酒样A2-G-LT-JZ、A2-T-SN(B)-JZ、A2-T-SN(B)-JB乙醛含量均上升60 mg/L,酒样A2-T-SN(Y)-JZ、A2-T-SN(Y)-JB乙醛含量均上升50 mg/L,酒样A2-G-SN-JZ、A2-G-SN-JB乙醛含量均上升40 mg/L;而酒样A3-G-LT-JZ、A3-G-SN-JZ和A3-G-SN-JB乙醛含量分别上升20 mg/L、10 mg/L和30 mg/L。90~180 d内各酒样乙醛含量均呈下降趋势,乙醛含量下降幅度为110~140 mg/L,180 d后各酒样乙醛含量均呈上升趋势,上升幅度为20~40 mg/L。由图1 d可知,不同贮存条件下优级和一级原酒的乙缩醛的含量均呈上升的趋势,贮存540 d后,酒样A2-G-LT-JZ、A2-G-SN-JB、A2-G-SN-JZ、A2-T-SN(B)-JB、A2-T-SN(B)-JZ、A2-T-SN(Y)-JB、A2-T-SN(Y)-JZ乙缩醛含量分别上升350 mg/L、270 mg/L、280 mg/L、320 mg/L、330 mg/L、370 mg/L、380 mg/L;酒样A3-G-LT-JZ、A3-G-SN-JB和A3-G-SN-JZ乙缩醛含量分别上升370 mg/L、400 mg/L、380 mg/L。

由图1可知,在大罐中贮存540 d,优级原酒总酸升高幅度(总酯降低幅度)较一级原酒变化幅度小,即优质基酒老熟过程的酸增酯减过程要缓慢,说明优质基酒储存需要更长的时间,才能使酒体达到酸酯平衡的稳定状态,贮存时间越长,酒体质量改善和提升效果越佳,而一级原酒贮存时间较短,贮存时间越长,相对优级原酒,其酒体质量改善和提升效果不明显。贮存540 d时,陶坛贮存总酸升高幅度(总酯降低幅度)较大罐贮存变化幅度大,说明优级原酒通过陶坛贮存能比大罐贮存更快的达到酸酯平衡,能够在更短的时间内提升酒体的质量。一级原酒总酸、总酯、乙醛和乙缩醛变化情况,露天大罐贮存总酸升高幅度(总酯

降低幅度)以及乙醛动态平衡的幅度(乙缩醛上升幅度)较室内大罐中变化幅度较大,说明一级原酒通过露天大罐贮存

存能比室内大罐贮存更快的达到酸酯平衡和乙醛和乙缩醛的平衡,能够在更短的时间内提升酒体的质量。

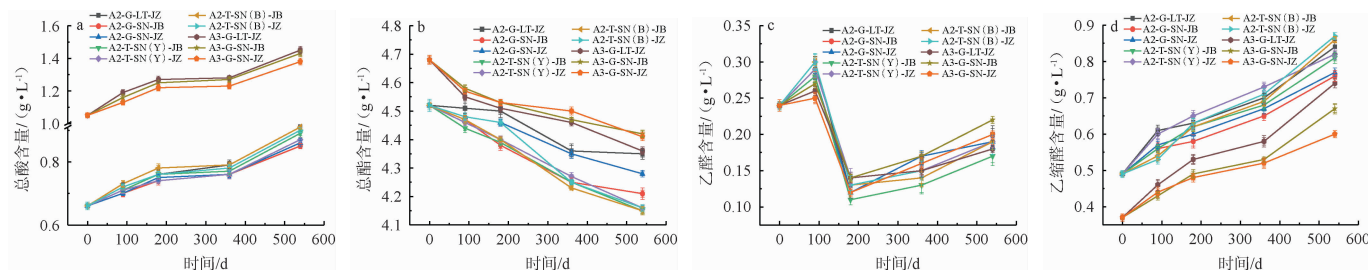


图1 不同贮存条件下馥郁香型优级和一级原酒总酸(a)、总酯(b)、乙醛(c)和乙缩醛(d)含量的变化

Fig. 1 Changes of total acid (a), total ester (b), acetaldehyde (c) and acetal (d) contents in superior and first-grade Fuyu-flavor original *Baijiu* under different ageing conditions

2.3.2 不同贮存条件下原酒己酸乙酯、乙酸乙酯和乳酸乙酯的变化趋势

己酸乙酯、乙酸乙酯和乳酸乙酯在馥郁香白酒酯类物质中含量较高,是构成馥郁香白酒独特风格的重要物质。不同贮存条件下馥郁香型优级和一级原酒的己酸乙酯、乙酸乙酯和乳酸乙酯的含量检测结果见图2。由图2可知,不同贮存条件下,优级基酒和一级原酒的乙酸乙酯、己酸乙酯和乳酸乙酯的含量均呈现下降的趋势,这与白酒贮存过程中酸增酯减的理论一致。贮存前180 d,优级原酒酒样A2-G-LT-JZ、A2-G-SN-JB、A2-G-SN-JZ、A2-T-SN(B)-JB、A2-T-SN(B)-JZ、A2-T-SN(Y)-JB、A2-T-SN(Y)-JZ乙酸乙酯

含量分别下降50 mg/L、60 mg/L、60 mg/L、70 mg/L、60 mg/L、60 mg/L、70 mg/L;己酸乙酯含量分别下降60 mg/L、60 mg/L、50 mg/L、40 mg/L、60 mg/L、60 mg/L、60 mg/L;乳酸乙酯含量分别下降40 mg/L、30 mg/L、30 mg/L、50 mg/L、40 mg/L、50 mg/L、60 mg/L。一级原酒酒样A3-G-LT-JZ、A3-G-SN-JB和A3-G-SN-JZ 3种酯类物质下降幅度较大,贮存前180 d,其乙酸乙酯含量分别下降230 mg/L、210 mg/L和200 mg/L;己酸乙酯含量分别下降200 mg/L、180 mg/L和190 mg/L;乳酸乙酯含量分别下降220 mg/L、200 mg/L和210 mg/L。而贮存180~540 d,优级原酒和一级原酒乙酸乙酯、己酸乙酯和乙酸乙酯下降幅度相差不大。

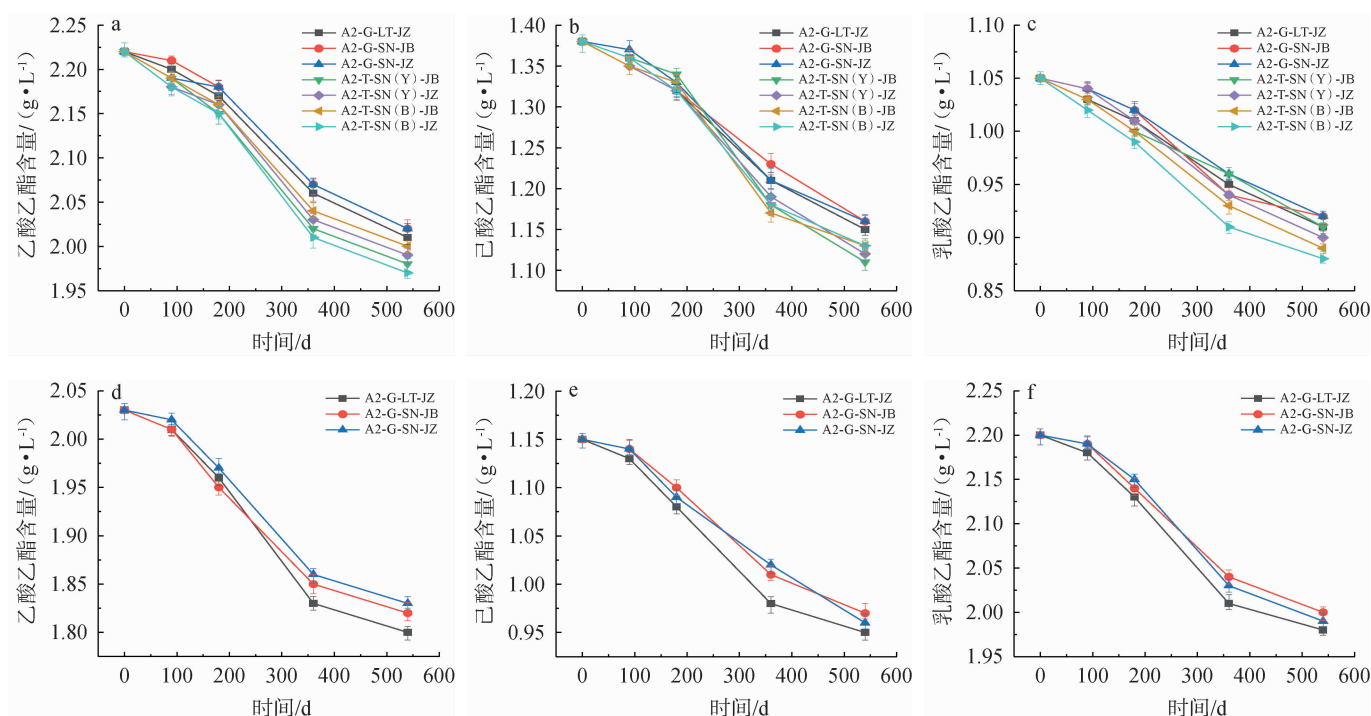


图2 不同贮存条件下馥郁香型优级原酒(a、b、c)、一级原酒(d、e、f)乙酸乙酯、己酸乙酯和乳酸乙酯含量的变化

Fig. 2 Changes of ethyl acetate, ethyl hexanoate and ethyl lactate contents in the superior (a, b, c) and first-grade (d, e, f) Fuyu-flavor original *Baijiu* under different ageing conditions

贮存前180 d内,在陶坛向阳空压和静置条件下,优级原酒中乙酸乙酯、己酸乙酯和乳酸乙酯含量的下降幅度更快,说明该条件能促进酒体老熟,180 d后,各贮存条件下,3种酯类物质含量相差不大,这与感官评价结果一致;贮存前180 d内,在露天静置条件下,一级原酒乙酸乙酯、己酸乙酯和乳酸乙酯含量较室内条件下降幅度更快,说明在前180 d内一级原酒通过大罐露天静置贮存能促进酒体老熟,这也与感官评价结果一致。与优级原酒相比,一级原酒乙酸乙酯、己酸乙酯和乳酸乙酯含量的下降较幅度更快,说明一级原酒的酒体质量的提升速度更快。因此,实际储存过程中,相较于一级原酒而言,优级原酒需要更长的贮存时间才能达到酒体质量提升和改善效果(针对不同级别的原酒达到基本平衡的时间尚需后续进一步跟踪)。

2.4 不同贮存条件下馥郁香型原酒中挥发性风味成分聚类分析

对贮存540 d后不同贮存条件下馥郁香型优级、一级原酒挥发性风味成分进行聚类分析,结果见图3。挥发性风味成分含量越高热图颜色越红,含量越低热图颜色越蓝,由图3a可知,优级原酒在陶坛贮存条件下大多数挥发性风味成分含量最高,即A2-T-SN(Y)-JB和A2-T-SN(Y)-JZ两组;根据聚类分析将其分为了3大类,第1类是A2-T-SN(Y)-JB和A2-T-SN(Y)-JZ;第2类是A2-T-SN(B)-JB和A2-T-SN(B)-JZ;第3类是A2-G-LT-JZ、A2-G-SN-JB和A2-G-SN-JZ。其中A2-T-SN(Y)-JB和A2-T-SN(Y)-JZ两组中己酸乙酯、戊酸乙酯、庚酸乙酯、乙酸丁酯、辛酸乙酯、己酸丁酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯、3-甲基丁醇、异丁醇、正丙醇、正己醇、正戊醇、正丁醇、2-丁醇、2-3-二丁醇、 β -苯乙醇、2-戊醇、丙二醇和糠醇的含量都较其他贮存方式组更高,两组之间的差距不大。A2-T-SN(B)-JB和A2-T-SN(B)-JZ两组中3-羟基-2-丁酮、辛酸、乳酸乙酯、糠醛、乙酸异戊酯、甲酸乙酯的含量相较于A2-G-LT-JZ、A2-G-SN-JB和A2-G-SN-JZ三组更高。A2-G-LT-JZ中己酸、乙缩醛、己酸异戊酯、苯甲醛、乙醛的含量高于A2-G-SN-JB和A2-G-SN-JZ两组,而A2-G-SN-JZ中2-甲基丁醇、3-甲基丁醇、异丁醇、正丙醇、己酸丁酯、丁酸乙酯、乙酸乙酯、庚酸乙酯、戊酸乙酯和己酸乙酯的含量均略高于A2-G-LT-JZ和A2-G-SN-JB两组。

由图3b可知,一级原酒在不同贮存条件下贮存540 d后,挥发性风味物质含量出现了明显的变化,A3-G-LT-JZ组中甲醇、乙酸、乙缩醛、乙醛、甲酸乙酯和苯甲醛含量高于A3-G-SN-JB和A3-G-SN-JZ两组,A3-G-SN-JB组中癸酸乙酯、辛酸乙酯、2,3-丁二醇、己酸异戊酯、丁酸、异丁酸、辛酸、糠醛、己酸和异戊酸含量高于A3-G-LT-JZ和A3-G-SN-JZ两组,而A3-G-SN-JZ组中正己醇、2-甲基丁醇、异戊醛、3-甲基丁醇、2-戊醇、 β -苯乙醇、丙二醇、糠醇、异丁醇、正丁醇、正丙醇、2-丁醇、乙酸乙酯和丁酸乙酯的含量高于A2-G-LT-JZ和A2-G-SN-JB两组。

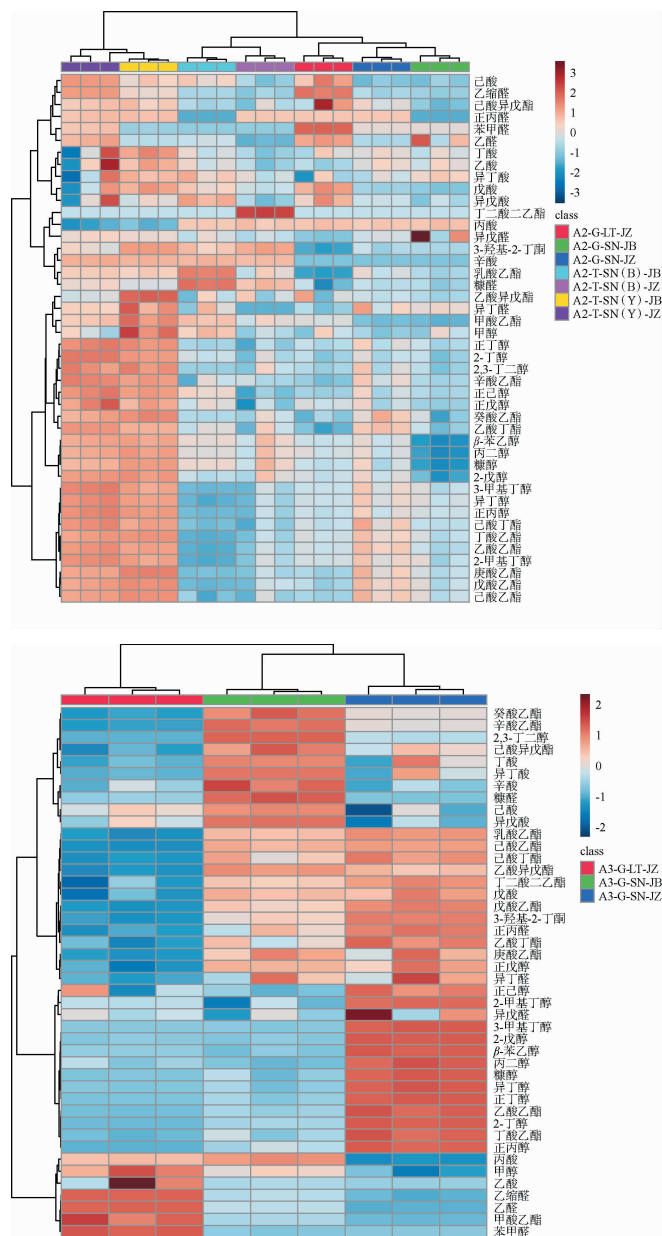


图3 不同贮存条件下馥郁香型优级(a)及一级(b)原酒挥发性风味成分聚类分析

Fig. 3 Clustering analysis of volatile flavor components of the superior grade (a) and first grade (b) Fuyu-flavor original Baijiu under different ageing conditions

陶坛向阳贮存540 d后,优级原酒中酸类、醇类、酯类物质含量均高于大罐储存;大罐室内贮存540 d后,一级原酒中醇类、酯类物质含量高于露天条件。

3 结论

本研究采用几种不同的贮存方式对馥郁香型优级、一级原酒贮存540 d,利用气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)检测原酒老熟过程中挥发性风味成分的变化,并进行聚类分析(CA)。结果表明,馥郁香型原酒在不同的贮存条件下贮存540 d后,总酸、乙缩醛均呈增加趋势,总

酯呈下降趋势,乙醛呈先增加后减少再增加的趋势;同时乙酸乙酯、己酸乙酯和乳酸乙酯均呈下降趋势,其中优级原酒贮存前180 d下降幅度较小,180~360 d下降幅度相对较大,一级原酒贮存前90 d下降幅度较小,90~360 d下降幅度相对较大。结合感官评价及聚类分析结果表明,优级原酒在条件允许的情况下,通过陶坛贮存效果更佳(特别是陶坛向阳贮存方式能加快白酒的老熟),其次是大罐室内静置贮存和大罐露天贮存效果较好;一级原酒前180 d通过露天罐贮存效果更好,之后通过室内罐静置贮存效果最佳。

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含量批次间差异及变化规律[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2021, 39(5): 125-134.
- [2] FANG C, DU H, JIA W, et al. Metabolites compositional differences and similarities between typical Chinese *Baijiu* and western liquor as revealed by mass spectrometry-based metabolomics[J]. *Metabolites*, 2019, 9(1): 2-18.
- [3] ZHENG X W, HAN B Z. *Baijiu*, Chinese liquor: History, classification and manufacture[J]. *J Ethnic Foods*, 2016, 3(1): 19-25.
- [4] 任金玫,陈君平,李志健,等. 十二种香型白酒相关研究概况[J]. 中国酿造, 2022, 41(4): 13-19.
- [5] 尚柯,韩兴林,王德良,等. 酱香白酒高温堆积酒醅挥发性风味物质的检测分析[J]. 中国酿造, 2016, 35(2): 139-143.
- [6] WEI Q, LU Z M, CHAI L J, et al. Cooperation within the microbial consortia of fermented grains and pit mud drives organic acid synthesis in strong-flavor *Baijiu* production[J]. *Food Res Int*, 2021, 147: 110449.
- [7] 冯亮,郑晓卫,叶力,等. 高产蜜香功能菌株在馥郁香型白酒中的应用研究[J]. 酿酒科技, 2022(12): 46-56.
- [8] 郭锦宁,刘幼强,何松贵,等. 米根霉麸曲提高馥郁香型白酒中乳酸乙酯的含量[J]. 现代食品科技, 2021, 37(8): 84-90.
- [9] 张浩,孟文武,方正国,等. 馥郁香型白酒制作工艺分析[J]. 现代食品, 2023, 29(11): 40-42, 58.
- [10] 薛新新,孙守营,张娇娇,等. 馥郁香型白酒感官风格及特征风味构成的剖析[J]. 中国酿造, 2022, 41(2): 76-79.
- [11] 叶力,湛松强,殷红,等. 馥郁香型白酒风味与质量关系及其风味来源[J]. 中国酿造, 2023, 42(6): 1-6.
- [12] 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]. *J Food Sci*, 2021, 86(5): 2061-2074.
- [13] 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]. *J Agr Food Chem*, 2016, 64(26): 5367-5374.
- [14] 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 Chem*, 2021, 355: 1295-1296.
- [15] 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]. *J Agr Food Chem*, 2011, 59(5): 1804-1813.
- [16] 海超. 浅谈白酒老熟机理及陶坛陈贮工艺探讨[J]. 酿酒, 2023, 50(5): 109-113.
- [17] KANG J M, ZHENG X W, YANG X, et al. Contrasting summer versus winter dynamic microbial communities and their environmental driving factors in the solid-state saccharification process of Fuyu-flavor *Baijiu* [J]. *Food Res Int*, 2022, 154: 111008.
- [18] 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.
- [19] 魏金萍,谢正敏,安明哲,等. 白酒在陶坛贮存过程中金属元素和感官质量的变化研究[J]. 酿酒科技, 2022(1): 47-51.
- [20] 卢中明,杜礼泉,范昌明,等. 不同陈酿方式对酒体主要金属元素含量及电导率变化规律的研究[J]. 酿酒, 2021, 48(4): 44-46.
- [21] 朱明,殷红,靳喜庆,等. 气相色谱-氢火焰离子化检测器法测定白酒中50种风味物质[J]. 中国酿造, 2021, 40(5): 168-172.
- [22] 薛新新,孙守营,张娇娇,等. 馥郁香型白酒感官风格及特征风味构成的剖析[J]. 中国酿造, 2022, 41(2): 76-79.
- [23] 陈益超,毛健,周志磊,等. 馥郁香型白酒酿造工艺与风味研究进展[J]. 中国酿造, 2024, 43(7): 1-6.
- [24] 张勇. 馥郁香型白酒的发展历程[J]. 酿酒科技, 2011(10): 117-121.
- [25] 李莉,王秋叶,盛夏,等. 白酒中酯类对酒质的影响[J]. 食品安全导刊, 2016(36): 124.
- [26] 常宇桐,罗云敬,钱承敬,等. 全二维气质技术解析馥郁香型白酒风味与质量品评关系[J]. 食品科学技术学报, 2019, 37(6): 64-70, 93.
- [27] HOLLINGSWORTH S A, DROR R R O. Molecular dynamics simulation for all[J]. *Neuron*, 2018, 99(6): 1129-1143.