赤水河流域不同产地酱香型白酒风味化合物差异性分析

段鹏涛[1]，涂荣坤[2,3]，蒋晓锋[2,3]，李显芳[1]，涂飞勇[2]，刘光钱[2,4]，
郑　蕾[2,4]，杨　平[2,3]，沈才洪[2,3]，刘小刚[2,3,*]
（1.四川国醴酱酒酒业有限公司，四川 泸州　646500；2.泸州老窖股份有限公司，四川 泸州　646000；
3.国家固态酿造工程技术研究中心，四川 泸州　646000；4.泸州品创科技有限公司，四川 泸州　646000）

摘　要：采用气相色谱-质谱、气相色谱-氢火焰离子化检测器、高效液相色谱、液相色谱-串联质谱及全自动氨基酸分析仪等多种分析技术，结合香气活性值（odor activity value，OAV）及偏最小二乘判别分析（partial least squares-discriminant analysis，PLS-DA）对来自赤水河流域不同产地的13个酱香型白酒样品风味化合物进行系统分析。结果表明，在所有样品中共鉴定出146种风味化合物，包括酯类49种、醇类23种、酸类13种、醛类14种、酮类12种、吡嗪类10种、其他类别8种和氨基酸17种。基于OAV≥1进一步筛选出63种关键香气风味化合物。以63种关键香气风味化合物作为关键分类因子，构建赤水河流域不同产地酱香型白酒的分类模型，PLS-DA结果显示不同地区酒样之间存在明显分离趋势。进一步通过变量投影重要性值＞1筛选出23种关键差异风味化合物，揭示了这些香气成分在不同产地酱香型白酒中的分布规律。本研究可为酱香型白酒的质量评价与产地溯源提供方法参考和数据支持。

关键词：酱香型白酒；风味化学；不同产地；差异分析

Differences in Flavor Compounds among Sauce-Flavor Baijiu from Different Production Areas of the Chishui River Basin

DUAN Pengtao[1], TU Rongkun[2,3], JIANG Xiaofeng[2,3], LI Xianfang[1], TU Feiyong[2], LIU Guangqian[2,4], ZHENG Lei[2,4],
YANG Ping[2,3], SHEN Caihong[2,3], LIU Xiaogang[2,3,*]
(1. Sichuan Guoli Global Co. Ltd., Luzhou　646500, China; 2. Luzhou Laojiao Co. Ltd., Luzhou　646000, China;
3. National Engineering Research Center of Solid-State Brewing, Luzhou　646000, China;
4. Luzhou Pinchuang Technology Co. Ltd., Luzhou　646000, China)

Abstract: Flavor compounds in 13 sauce-flavor Baijiu samples from different production areas of the Chishui River Basin were systematically investigated using multiple analytical techniques, including gas chromatography-mass spectrometry, gas chromatography-flame ionization detection, high-performance liquid chromatography, liquid chromatography-tandem mass spectrometry, and an automatic amino acid analyzer, combined with odor activity values (OAVs) and partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA). In total, 146 flavor compounds were identified across all samples, comprising 49 esters, 23 alcohols, 13 acids, 14 aldehydes, 12 ketones, 10 pyrazines, 8 compounds from other categories, and 17 amino acids. Based on OAVs ≥ 1, 63 key aroma-active flavor compounds were further screened. Using these 63 key aroma-active compounds as classification variables, a discrimination model for sauce-flavor Baijiu from different production areas of the Chishui River Basin was established, and the PLS-DA results showed a clear separation trend among samples from different regions. Furthermore, 23 key differential flavor compounds were identified based on variable importance in projection (VIP) > 1, revealing their distribution patterns in sauce-flavor Baijiu from different production areas. This study provides methodological references and data support for quality evaluation and geographical origin traceability of sauce-flavor Baijiu.

Keywords: sauce-flavor Baijiu; flavor chemistry; different geographical origins; differential analysis

收稿日期：2025-09-15
基金项目：四川省科技计划重点研发项目（2024YFFK0436）；泸州市科技计划项目（2025TXD001）
第一作者简介：段鹏涛（1996—），男，硕士研究生，研究方向为食品加工与安全。E-mail: 2509691757@qq.com
*通信作者简介：刘小刚（1983—），男，正高级工程师，博士，研究方向为食品微生物、酿酒发酵及调控。
E-mail: 422341797@qq.com

DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2026.05.016
中图分类号：TS261.1 文献标志码：A 文章编号：0254-5071（2026）05-0127-10
引文格式：
段鹏涛, 涂荣坤, 蒋晓锋, 等. 赤水河流域不同产地酱香型白酒风味化合物差异性分析[J]. 中国酿造, 2026, 45(5): 127-136. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2026.05.016. http://www.chinabrewing.net.cn
DUAN Pengtao, TU Rongkun, JIANG Xiaofeng, et al. Differences in flavor compounds among sauce-flavor Baijiu from different production areas of the Chishui River Basin[J]. China Brewing, 2026, 45(5): 127-136. (in Chinese with English abstract) DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2026.05.016. http://www.chinabrewing.net.cn

中国白酒历史悠久，酿造工艺精湛，风格特征典型，是世界六大蒸馏酒之一，白酒依据不同生产工艺技术特点分为12大香型[1-3]。不同香型白酒呈现出明显的地域分布风格特征，并沿主要流域形成特色产地；其中黄河流域以清香型为主导，长江流域以酱香型和川派浓香型为代表，淮河流域则形成了独特的江淮派浓香风格[4]。酱香型白酒是四大基本香型之一[5]，以1年为1个周期，经2次投料、9次蒸煮、8次发酵、7次取酒、高温制曲、高温堆积、高温发酵、高温馏酒等特殊工艺酿制而成[3]。复杂的酿造工艺和贮藏方式使得微量风味化合物种类繁多，组合复杂，造就其“酱香突出、幽雅细腻、酒体醇厚、空杯留香持久”的风味特点[6]。

自然生态环境是影响酱香型白酒品质的重要因素[7]。酱酒的核心主产地主要集中在赤水河流域，横跨四川、贵州省，赤水河左岸主要有四川二郎镇、茅溪镇、太平镇等，赤水河右岸的主要有贵州金沙县、茅台镇、习酒镇等[8-9]。酱香型白酒的生产工艺相近，但因不同产地的气候、地理、微生物等条件不同，最终的风味特征存在较大差异[10]。因此解析不同产地酱香白酒呈香呈味物质，对明确酿酒生态环境对酱香型白酒风格的影响具有重要价值。

本研究以赤水河流域不同产地13款酱香型白酒为研究对象，综合利用气相色谱-质谱（gas chromatography-mass spectrometry，GC-MS）、气相色谱-氢火焰离子化检测器（gas chromatography-flame ionization detector，GC-FID）、高效液相色谱（high performance liquid chromatography，HPLC）、液相色谱-串联质谱（liquid chromatography-tandem mass spectrometry，LC-MS/MS）及全自动氨基酸分析仪等多种检测技术对酒样中多种风味成分进行检测和分析。基于风味化合物数据构建不同产地酱香型白酒的分类模型，系统解析13款酱香型白酒风味化合物特征及不同产地差异规律。该研究旨在全面揭示不同产地酱香型白酒风味化合物成分的差异性，为酱香型白酒的风味解析、产地溯源及质量控制提供理论依据和数据支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

13款市售酱香型白酒样品（GL-1～4、RH-1～5、XS-1～2、HC-1、JS-1）执行标准均为优级，乙醇体积分数均为53%。GL-1、GL-2产自四川省古蔺县茅溪镇，GL-3、GL-4产自四川省古蔺县二郎镇；RH-1、RH-2、RH-3、RH-4、RH-5产自贵州省仁怀市茅台镇；XS-1、XS-2产自贵州省习水县习酒镇；HC-1产自贵州省遵义市汇川区；JS-1产自贵州金沙县。

甲酸乙酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、2-辛醇、正构烷烃（C_7～C_{30}）等标准品（纯度均＞99%） 上海安谱实验科技股份有限公司；吡嗪、2-甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪等18种吡嗪类标准品（纯度均＞98%） 阿拉丁试剂（上海）有限公司；17种氨基酸混合标品、A和B缓冲液、茚三酮溶液（分析纯） 德国赛卡姆公司；氯化钠（分析纯）、正戊烷、无水乙醇、甲醇（均为色谱纯） 成都市诺尔施科技有限责任公司。

1.2 仪器与设备

GC-MS-QP2020 NX GC-MS仪、GC-2010 Plus GC-FID仪、LC-MS 8045 LC-MS/MS仪 日本岛津公司；1260 Infinity HPLC系统（配有紫外线检测器） 美国安捷伦科技有限公司；S-433 Dup全自动氨基酸分析仪 德国赛卡姆公司；PAL RTC多功能自动进样器 广州智达实验室科技有限公司；50/30 μm DVB/CAR/PDMS固相微萃取头 美国Supelco公司；ML 304 T分析天平 瑞士梅特勒-托利多公司；Milli-Q Synergy超纯水系统 德国默克公司。

1.3 方法

1.3.1 挥发性风味化合物检测

1.3.1.1 GC-FID分析

参照文献[11]的方法，采用GC-FID对酒样中含量较高的挥发性风味化合物进行分析检测。取1 mL酒样于2 mL进样瓶中，取1 mL 酒样置于2 mL进样瓶中，加入10 μL质量浓度均为2 g/L的叔戊醇-乙酸正戊酯混合标准溶液作为内标，密封后涡旋混匀30 s，备用待测。

定性定量方法：通过对比样品中各组分保留时间与已知标准物质保留时间进行定性；采用内标法进行定量。

1.3.1.2 GC-MS分析

采用GC-MS对酒样中的挥发性风味化合物进行检测，取1 mL酒样于20 mL顶空瓶中，加入2 g氯化钠、4 mL超纯水和10 μL质量浓度为3.142 g/L的2-辛醇溶液（内标），密封后进行顶空固相微萃取。加热振荡器设置温度为45 ℃，振摇速度450 r/min，平衡时间5 min，随后插入萃取头顶空吸附45 min，萃取完成后于GC进样口解吸5 min，进行GC-MS检测分析。

GC条件：DB-WAX色谱柱（60 m×0.25 mm，0.25 μm）；载气为氦气，流速1 mL/min；升温程序：起始温度40 ℃，保持2 min；以3 ℃/min升至120 ℃，保持3 min；再以3 ℃/min升至150 ℃；再以6 ℃/min升至230 ℃/min，保持10 min；进样口温度为250 ℃；不分流进样。

MS条件：电子轰击离子源，电子能量70 eV，离子源温度230 ℃，质谱接口温度为250 ℃，质量扫描范围*m/z* 35～500。

定性定量方法：结合NIST数据库检索比对与保留指数完成化合物定性[12]；采用内标法进行定量。

1.3.2 吡嗪化合物测定

基于LC-MS/MS法，采用外标法[13]对酒样中的吡嗪化合物含量进行测定。

1.3.3 乳酸测定

采用HPLC分析方法对酒样中的乳酸含量进行测定[14]，注射器吸取1 mL乙醇体积分数小于10%的酒样，过0.22 μm微滤膜后，置于2 mL进样瓶中密封，使用内标法定量。

1.3.4 氨基酸测定

使用全自动氨基酸分析仪测定17种氨基酸含量。仪器条件：氨基酸专用柱（4.6 mm×150 mm，7 μm）；进样量为50 μL；检测波长为440 nm（脯氨酸）、570 nm（其他氨基酸）；衍生试剂为20 g/L茚三酮溶液；流动相A为柠檬酸钠-柠檬酸溶液，流动相B为柠檬酸钠-氢氧化钠溶液。

1.3.5 香气活性值（odor activity value，OAV）计算

参考文献[15]的方法计算风味成分的OAV。计算公式如下：

$$OAV = \frac{C_i}{OT_i}$$

式中：C_i为挥发性风味化合物的质量浓度/（μg/L）；OT_i为挥发性风味化合物的嗅觉阈值/（μg/L）。

1.4 数据处理

样品平行测3次，结果用$\bar{x}\pm s$表示。Origin 2021软件制图；SIMCA 14.1软件开展判别分析及变量权重排序分析；SPSS 26.0软件进行方差分析。

2 结果与分析

2.1 赤水河流域不同产地13款酱香型白酒风味化合物种类与含量分析

在13款酱香型白酒中共检测出146种风味化合物，包括酯类成分49种、醇类23种、酸类13种、醛类14种、酮类12种、吡嗪类10种、其他8种、氨基酸类17种。由图1可知，13款酱香型白酒中分别鉴定出139、141、144、140、131、125、129、142、132、134、140、133、133种风味化合物，其中13款酒样共有的风味化合物有110种。

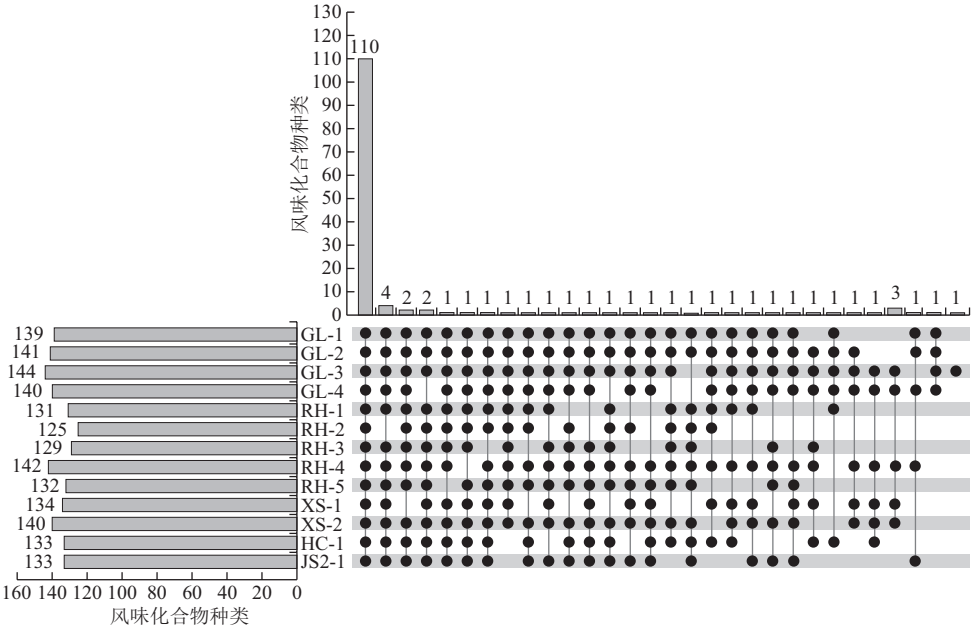


图1 赤水河流域不同产地13款酱香型白酒中风味化合物UpSet图

Fig. 1 UpSet plot of flavor compounds in 13 sauce-flavor Baijiu samples from different production areas of the Chishui River Basin

赤水河流域不同产地13款酱香型白酒中各类风味化合物的含量及占比（除酯、醇、醛、酮、酸、吡嗪、氨基酸类外，剩余组分归类为其他类）见图2。由图2A可知，风味化合物含量最低的为HC-1酒样，总质量浓度为12 213.98 mg/L；风味化合物含量最高的为RH-2酒样，总质量浓度为15 899.64 mg/L。不同酒样间风味化合物总量有所波动，但整体分布区间较为集中，表明赤水河流域酱香型白酒在风味化合物积累水平上具有较强的一致性；同时，这种差异也反映出不同产地在原料条件、发酵环境及工艺控制等方面的细微差别，可能对风味化合物的生成与富集产生一定影响。由图2B可知，赤水河流域不同产地13款酱香型白酒中各类风味化合物的组成比例较为相似，其中酯类物质占比均最高，其次依次为酸类、醇类、醛类及其他类。酯类、酸类、醇类和醛类物质的含量总占比均超过风味化合物总量的95%，构成酒体中主要的呈香呈味成分。各样品在风味化合物组成结构上的高度一致性说明不同产地样品在风味化合物总量上存在一定差异，但其风味化合物构成相对稳定，体现了酱香型白酒典型而统一的风味结构特征。

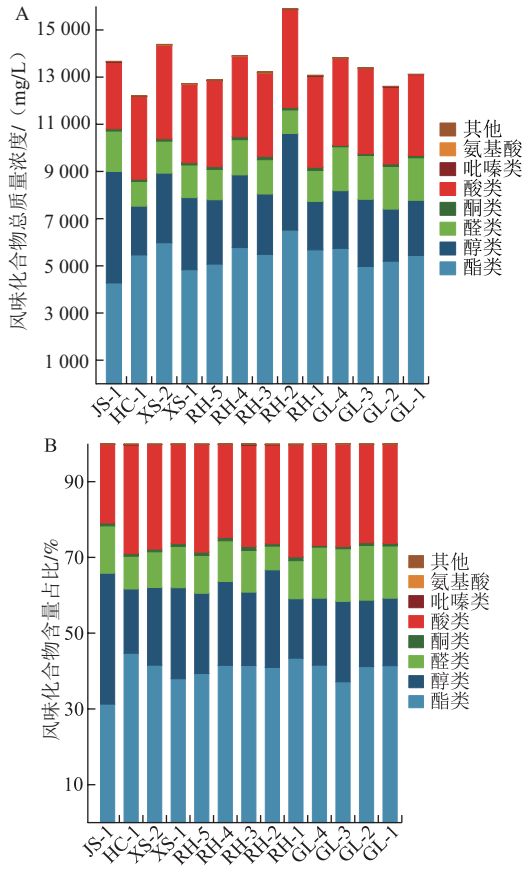


图2 赤水河流域不同产地13款酱香型白酒中各类风味化合物含量（A）及占比（B）

Fig. 2 Contents (A) and proportions (B) of different classes of flavor compounds in 13 sauce-flavor Baijiu samples from different production areas of the Chishui River Basin

酯类是白酒风味化合物中种类最多、对香气影响最大的组分[16]，多呈现果香、花香等令人愉悦的气味，对酒体风味特征、香型构成及酒体典型性起着重要作用[17-18]，是白酒质量鉴定中重要的指标之一，酯类物质总量与香气强度和香气协调性呈正相关[19]。在检测到的酯类物质中，主要的酯类物质包括己酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯等。此外，还检出多种微量酯类，如异戊酸乙酯、乙酸异戊酯、苯乙酸乙酯等。这些丰富多样的酯类物质，特别是其复杂的组成与配比，是酱香型白酒呈现优雅细腻、层次丰富的花果类复合香气的核心物质基础[20]。GL、RH、XS和HC产地的酯类平均质量浓度相近，分别为5 337.11、5 705.89、5 406.22 mg/L和5 460.98 mg/L；而JS产地的酯类平均质量浓度低于其他产地，为4 274.95 mg/L。RH产地样品RH-2的乙酸乙酯质量浓度最高，为3 848.14 mg/L，乳酸乙酯质量浓度也最高，为2 080.71 mg/L；GL产地样品GL-3的乙酸乙酯质量浓度最低，为2 135.39 mg/L；JS产地样品JS-1的乳酸乙酯质量浓度最低，为1 004.99 mg/L。

有机酸是白酒中不可或缺的重要组分，兼具呈味与呈香功能，其对酒体风味具有多重贡献：缓冲与平衡口感、协调各类香味、促进酒体老熟，并有效抑制邪杂味，更为重要的是，有机酸是生成对应酯类化合物的关键前体物质，对赋予酒体愉悦、爽净的特征至关重要，在风味构成方面，适宜的有机酸总量及各酸间的比例关系是形成丰满、协调酒体的关键因素之一[21]。GL、RH、XS和HC产地的平均质量浓度较为接近，分别为3 505.80、3 729.01、3 650.34 mg/L和3 511.65 mg/L。相比之下，JS产地的有机酸平均含量2 841.52 mg/L低于其他产地，这与前文观察到的该产地酯类含量较低的现象可能存在关联，因酸是酯的前体。乙酸与乳酸是白酒中含量最高的2种有机酸，主要由醋酸杆菌和乳酸菌等微生物代谢产生，这与文献报道[22-23]一致。

醇类化合物是白酒风味体系中的重要组分，其感官特征主要表现为醇和感、微弱的甜感以及一定的浓厚感；此外，由于醇类通常具有较低的沸点和较高的挥发性，在挥发过程中能通过分子间作用力“拖带”其他高沸点风味化合物共同挥发，从而起到显著的“助香”作用，提升酒体香气的层次感和复杂度[24-25]。GL、RH、XS、HC和JS产地醇类物质平均质量浓度分别为2 460.74、2 904.01、3 004.76、2 071.95 mg/L和4 725.02 mg/L。正丙醇是酱香型白酒中含量最为突出且具有特征性的风味醇，与其赋予酒体的“爽口”特性密切相关[26]。JS产地的JS-1酒样正丙醇质量浓度高达3 427.17 mg/L；HC产地的HC-1酒样正丙醇质量浓度最

低，仅为1 056.32 mg/L。适量的正丙醇有助于酱香型白酒呈现纯正、甜润的口感；然而，过量的正丙醇则可能引入不愉悦的苦涩味[27]。因此，控制正丙醇在适宜范围内对酱香型白酒品质至关重要。

醛酮类化合物是构成白酒香气轮廓的重要风味组分。其中，乙醛及其衍生物乙缩醛尤为关键，是白酒风味体系中不可或缺的核心成分；醛类物质（特别是乙醛）通常赋予酒体飘逸、上扬的香气特征，而缩醛类（如乙缩醛）则贡献独特的清香与柔和口感；相比之下，挥发性酮类物质的感官阈值普遍较高，对整体风味的直接贡献通常较小[28-29]。适量的醛类物质对酒体品质至关重要，不仅能提供醇和、甜净的感官体验，更能与其他风味组分（如酯、醇、酸）发生复杂的相互作用，起到缓冲、协调的作用，共同塑造白酒优美、醇厚且层次丰富的复合香味[30]。GL、RH、XS、HC和JS产地醛酮类物质平均质量浓度分别为1 916.14、1 429.64、1 468.51、1 139.45 mg/L和1 809.72 mg/L。GL产地酒样GL-4乙醛和乙缩醛质量浓度最高，分别为787.27、625.69 mg/L，RH产地酒样RH-2乙醛和乙缩醛质量浓度最低，分别为265.41、215.6 mg/L。

吡嗪类化合物是白酒中一类重要的含氮杂环风味化合物，主要包括四甲基吡嗪、三甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2-甲基吡嗪以及5-乙基-2,3-二甲基吡嗪等[31]，这类化合物因其极低的风味阈值而具有显著的风味贡献，通常呈现出怡人的坚果香、焙烤香或爆米花香气，且香气透散性良好[32]，在酒体风味体系中，吡嗪类不仅贡献独特的风味特征，还因其强烈的感官属性，在整体香气呈现过程中对其他风味化合物起到显著的衬托、叠加与协同增效作用，是塑造酱香型白酒复杂香气轮廓的关键组分之一。HC产地吡嗪类平均质量浓度最高，达4 045.01 μg/L；RH产地次之，为3 057.05 μg/L；GL产地为1 648.73 μg/L。XS产地为1 156.09 μg/L；JS产地吡嗪类平均质量浓度最低，仅为667.13 μg/L。

氨基酸是白酒中风味化合物的重要前体，与高级醇和酯类的生成密切相关[27]，除作为前体外，氨基酸本身亦能贡献酸、鲜、甜、苦等多种基本味感，对酒体的整体风味轮廓与口感平衡产生直接影响[28]。张庄英等[33]研究指出，酱香型白酒所含的氨基酸种类最为丰富。本研究共检测出17种游离氨基酸，依据其典型呈味特性[34]可分类如下：天冬氨酸（Asp）和谷氨酸（Glu）呈现出鲜味，苏氨酸（Thr）、丝氨酸（Ser）、甘氨酸（Gly）、丙氨酸（Ala）、脯氨酸（Pro）和蛋氨酸（Met）呈现出甜味，缬氨酸（Val）、组氨酸（His）、异亮氨酸（Ile）、亮氨酸（Leu）、苯丙氨酸（Phe）、赖氨酸（Lys）、精氨酸（Arg）和酪氨酸（Tyr）呈现出苦味，半胱氨酸（Cys）呈现出硫化物味。GL、RH、XS、HC和JS各产地氨基酸类物质平均质量浓度分别为2 386.82、1 769.63、2 551.5、1 573.03 μg/L和1 085.84 μg/L。不同酒样间氨基酸含量波动较大，GL产地酒样GL-3氨基酸质量浓度3 982.91 μg/L、RH产地酒样RH-4氨基酸质量浓度（4 519.14 μg/L）远高于其他酒样。游离氨基酸作为多种关键香气成分的前体物质，在酱香型白酒特有的高温堆积和高温馏酒工艺过程中，可与体系中的碳水化合物发生美拉德反应。该反应是产生酱香型白酒复杂焙烤香、焦香、坚果香等特征风味化合物的核心途径之一，对最终酒体独特酱香风格的形成具有决定性贡献[35-37]。

2.2 赤水河流域不同产地13款酱香型白酒风味化合物含量聚类分析

由图3A可知，基于129种挥发性风味化合物含量特征，13款酱香型白酒样本中GL-1～4、JS-1聚为一类，HC-1、RH-1～5、XS-1～2聚为一类。13款酱香型白酒被清晰划分为两大类，不同酒样在脂肪酸及有机酸等风味化合物上存在系统性差异，反映出不同产地酿造体系在发酵代谢路径上的差别。由图3B可知，基于17种氨基酸含量，13款酱香型白酒中GL-1、GL-2、RH-3、HC-1、RH-2、RH-5、JS-1和RH-1聚为一类，XS-2、GL-4、XS-1、GL-3和RH-4聚为一类。各酒样氨基酸总体水平存在显著差异，高氨基酸组样本可能具备更活跃的蛋白质降解与氮代谢特征。产地生态环境及其酿造微生物体系可通过影响风味化合物与氨基酸的协同演变过程塑造酱香型白酒差异化的风味特征，为深入解析酱香型白酒产地特征形成机制提供了化学证据支持。

2.3 赤水河流域不同产地13款酱香型白酒关键风味化合物分析

评估赤水河流域不同产地13款酱香型白酒中的关键香气化合物，不仅取决于化合物的浓度，还依靠于其嗅觉阈值。OAV较高的物质对样品的整体气味贡献度更大，一般OAV≥1的物质被认为对样品的香气有贡献，而OAV＞10的物质被认为是重要的香气物质[15]。

由表1可知，13款酱香型白酒中，OAV≥1的挥发性风味成分共63种，各样品分别有62、62、59、58、54、56、55、61、60、57、60、55、60种。其中共有的关键挥发性风味化合物为48种，这些化合物可能是构成酱香型白酒共同风味特征的基础。

酯类物质中，尽管异丁酸乙酯、丁酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、异戊酸乙酯、戊酸乙酯、己酸乙酯、月桂酸乙酯、辛酸乙酯、丁酸异戊酯等酯类在酒体中含量不高，但其OAV均大于100，表明它们对酱香白酒香气的形成具有显著贡献，在酒体中呈现“量微香大”

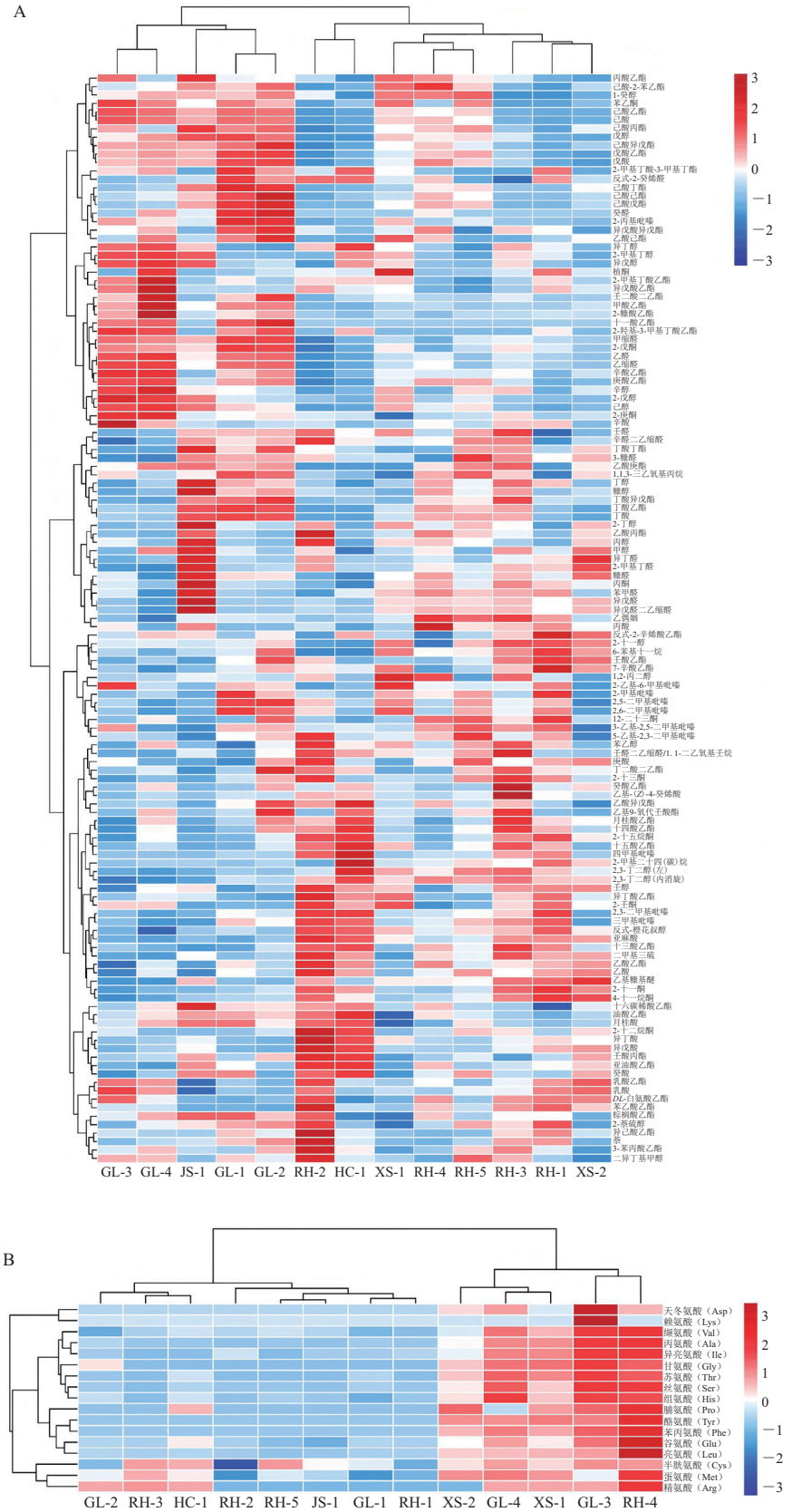


图 3　赤水河流域不同产地13款酱香型白酒129种风味化合物（A）与17种氨基酸含量（B）聚类热图

Fig. 3　Cluster heatmaps of 129 flavor compound (A) and 17 amino acid (B) contents in 13 sauce-flavor Baijiu samples from different production areas of the Chishui River Basin

表 1　赤水河流域不同产地13款酱香型白酒中关键风味化合物OAV

Table 1　OAVs of key flavor compounds in 13 sauce-flavor Baijiu samples from different production areas of the Chishui River Basin

化合物	阈值/（μg/L）	GL-1	GL-2	GL-3	GL-4	RH-1	RH-2	RH-3	RH-4	RH-5	XS-1	XS-2	HC-1	JS-1
乙酸乙酯	32 600[41]	94	86	66	89	99	118	94	104	90	81	102	103	75
丙酸乙酯	19 000[41]	3	3	4	2	2	3	3	4	3	4	2	1	5
异丁酸乙酯	57[41]	218	202	231	259	321	371	280	225	216	322	254	304	253
乙酸丙酯	4 700[11]	1	1	1	1	1	5	2	3	2	2	2	1	3
丁酸乙酯	82[41]	1 202	1 148	522	493	449	290	892	908	811	609	315	279	1 139
2-甲基丁酸乙酯	18[41]	222	177	276	390	229	228	179	157	123	232	178	232	173
异戊酸乙酯	7[32]	1 553	1 552	2 235	3 044	1 980	2 071	1 470	1 311	1 115	1 758	1 655	1 701	1 559
乙酸异戊酯	94[41]	17	23	13	14	14	20	18	19	15	14	8	27	11
戊酸乙酯	27[41]	680	705	467	522	136	66	266	442	504	329	94	169	478
己酸乙酯	55[41]	1 549	1 519	1 667	1 552	577	492	639	1 053	1 179	1 165	618	564	1 312
乳酸乙酯	128 000[41]	11	11	15	14	14	16	12	13	11	11	16	12	8
苯乙酸乙酯	407[41]	3	3	5	5	9	12	8	7	5	4	7	5	3
油酸乙酯	10 331[11]	1	1	1	1	＜1	1	＜1	1	1	＜1	1	2	1
癸酸乙酯	1 120[41]	47	67	45	61	54	53	108	45	47	53	61	65	42
月桂酸乙酯	400[41]	94	118	74	107	106	109	137	80	95	96	102	130	82
己酸异戊酯	1 400[41]	11	15	9	10	3	1	4	8	7	7	5	3	9
乙酸己酯	1 500[41]	2	3	＜1	2	＜1	＜1	＜1	1	＜1	3	1	＜1	＜1
十四酸乙酯	500[42]	44	60	35	52	58	60	70	42	53	46	47	73	38
辛酸乙酯	13[41]	978	1 114	1 404	1 395	649	506	911	837	835	865	820	652	687
庚酸乙酯	13 200[41]	6	6	7	8	2	1	4	6	6	4	3	2	4
丁酸异戊酯	17[41]	351	408	154	136	219	173	385	268	261	165	215	189	326
己酸己酯	1 890[41]	11	16	3	4	1	＜1	1	7	5	3	3	2	6
3-苯丙酸乙酯	125[41]	80	106	88	104	90	155	115	78	101	64	62	96	85
壬酸乙酯	3 151[41]	8	10	7	7	10	8	9	7	8	7	9	7	6
己酸丁酯	678[43]	29	25	4	6	3	1	5	11	12	6	11	2	19
己酸丙酯	12 800[41]	2	2	1	＜1	＜1	＜1	＜1	1	1	1	1	＜1	2
十一酸乙酯	1 000[41]	4	6	4	4	＜1	＜1	＜1	＜1	＜1	＜1	＜1	＜1	＜1
丁酸丁酯	110[41]	33	61	＜1	＜1	16	28	44	6	43	＜1	34	17	80
甲醇	2 110[41]	80	76	75	87	80	83	87	82	75	78	88	68	96
2-丁醇	50 000[41]	＜1	＜1	＜1	＜1	＜1	1	1	＜1	1	1	1	＜1	2
丙醇	54 000[41]	26	23	33	24	21	58	27	39	33	37	38	20	63
异丁醇	40 000[41]	4	4	5	5	4	4	5	4	4	4	4	5	4
丁醇	2 730[41]	33	30	14	22	30	21	38	33	26	22	20	13	49
异戊醇	179 000[41]	2	2	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2	2
己醇	5 370[41]	3	2	4	5	＜1	＜1	1	2	2	3	1	＜1	4
糠醇	2 000[41]	10	11	4	5	6	7	12	12	8	5	7	6	20
辛醇	1 100[41]	10	9	14	17	7	6	11	7	11	12	9	7	10
壬醇	50[43]	162	194	149	220	259	299	255	164	208	236	261	251	228
1-癸醇	400[41]	9	12	8	10	＜1	7	＜1	12	13	12	2	＜1	9
乙醛	500[41]	1 349	1 374	1 442	1 575	824	531	926	953	777	886	776	637	1 032
异丁醛	35[43]	109	101	82	97	136	157	124	118	95	105	213	100	224
乙缩醛	1 000[43]	566	571	612	626	345	216	385	412	325	372	325	270	424
2-甲基丁醛	16[41]	252	267	104	74	394	459	418	356	308	263	594	263	726
异戊醛	17[41]	1 888	1 904	1 804	1 184	2 449	2 126	2 879	2 783	2 746	2 714	2 971	1 794	5 295
糠醛	44 030[44]	11	10	10	9	10	9	11	11	10	10	11	9	13
反式-2-癸烯醛	12[41]	308	238	98	118	236	269	＜1	205	78	153	143	270	141
癸醛	71[41]	22	26	＜1	10	＜1	＜1	＜1	6	＜1	＜1	＜1	＜1	4
壬醛	122[41]	46	47	31	33	19	54	59	37	49	50	32	42	46
丙酮	21 395[11]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	＜1	2
2-壬酮	483[41]	11	11	16	16	19	21	15	9	11	20	14	17	10
苯乙酮	65[41]	24	19	31	24	＜1	＜1	＜1	7	23	26	5	7	13
2-庚酮	140[41]	22	24	43	45	15	19	24	17	18	＜1	19	18	19
丙酸	18 100[41]	2	2	2	2	2	2	2	3	2	2	2	2	2
异丁酸	1 585[44]	15	15	15	16	18	24	17	16	16	18	17	21	17
丁酸	964[41]	76	73	39	37	35	27	58	59	60	44	28	26	73
异戊酸	1 045[41]	80	79	80	88	110	151	97	89	87	90	116	131	101
戊酸	389[41]	74	75	65	67	50	46	56	70	63	60	47	51	65
己酸	2 520[41]	23	23	26	23	7	6	9	19	16	18	8	8	20
乙酸	160 000[41]	11	10	9	11	11	13	11	11	11	10	12	11	9
三甲基吡嗪	730[41]	3	2	1	＜1	4	4	3	2	3	2	＜1	4	＜1
乙基糠基醚	1 283[11]	4	3	2	2	8	6	7	5	5	5	9	4	6
萘	159[42]	15	19	4	8	18	35	17	3	8	4	3	10	9
二甲基三硫	0.4[41]	1 575	2 375	600	＜1	5 600	9 575	7 975	4 550	3 700	＜1	5 700	5 975	3 900

的特点。乙酸乙酯和乳酸乙酯虽是含量最高的酯类，但因香气阈值相对较高，其OAV相对较低。Niu Yunwei等[38]通过提取分析茅台酒中的挥发性成分，在鉴定的31种酯类化合物中发现，虽然乙酸乙酯和乳酸乙酯作为主要酯类成分，但其OAV较低，表明对酒体香气贡献度较低。相比之下，己酸乙酯、丁酸乙酯及戊酸乙酯等酯类物质虽含量较低，却因显著高于嗅觉阈值而表现出更强的香气强度。酸类物质中，异戊酸（79～151）、戊酸（46～75）、异丁酸（15～24）、丁酸（26～76）和乙酸（9～13）的OAV在酒样中较高，对酒体香气贡献较大，主要赋予脂肪、奶酪类香气。

醇类物质的阈值较高，因此OAV整体不高。其中甲醇、丙醇、丁醇、异戊醇、糠醇、辛醇和壬醇对酒样风味贡献较大，主要呈果香、青草香和醇香。

醛类物质阈值均较低，仅甲缩醛和苯甲醛OAV＜1，因此醛类物质对酱香型白酒整体香气形成具有明显贡献；其中乙醛、异丁醛、乙缩醛、2-甲基丁醛、异戊醛、反式-2-癸烯醛OAV较高，可能是酱香型白酒的关键风味化合物。吡嗪类赋予白酒坚果味和焙烤香气，在白酒中含量极低，而对其他香气物质有明显的烘托叠加作用[39]，在本研究的吡嗪类物质中，除GL-4、XS-2、JS-1外其他酒样中三甲基吡嗪的OAV均不小于1。二甲基三硫被报道是导致酱香型白酒产生盐菜味的物质基础之一[40]，因香气阈值极低，除在GL-4和XS-1酒样中OAV＜1外，其他酒样中其OAV为600～9 575，表明该物质对酱香型白酒风味影响较大。

2.4 赤水河流域不同产地13款酱香型白酒关键风味化合物的化学计量学分析

为准确鉴别不同产地酱香型白酒香气组分的差异，本研究采用偏最小二乘判别分析[45]（partial least squares-discriminant analysis，PLS-DA）对关键风味化合物含量进行解析。由图5A可知，PLS-DA构建的模型解释能力（R_Y^2）为0.917，预测能力（Q^2）为0.865，均接近1，表明模型同样能有效区分5个不同产地的酱香型白酒样本。5个不同产地样本在前2个潜变量空间内呈现出较为清晰的分离趋势，不同产地样本在得分图中各自聚集，且组内样本点分布相对集中，表明同一产地酱香型白酒在香气组成上具有较好的一致性，而不同产地之间存在显著差异。其中，GL产地样本主要分布于横轴负向区域，RH与XS产地样本集中于横轴轴正向区域，而JS与HC样本则在纵轴方向上表现出明显区分，说明不同产地白酒的香气差异不仅体现在单一风味化合物含量上，也反映在整体香气结构与组分协同变化特征中。由图5B可知，通过200次置换检验评估模型过拟合风险，置换检验所得截距Q^2为－1.64，证实该PLS-DA模型无过拟合。

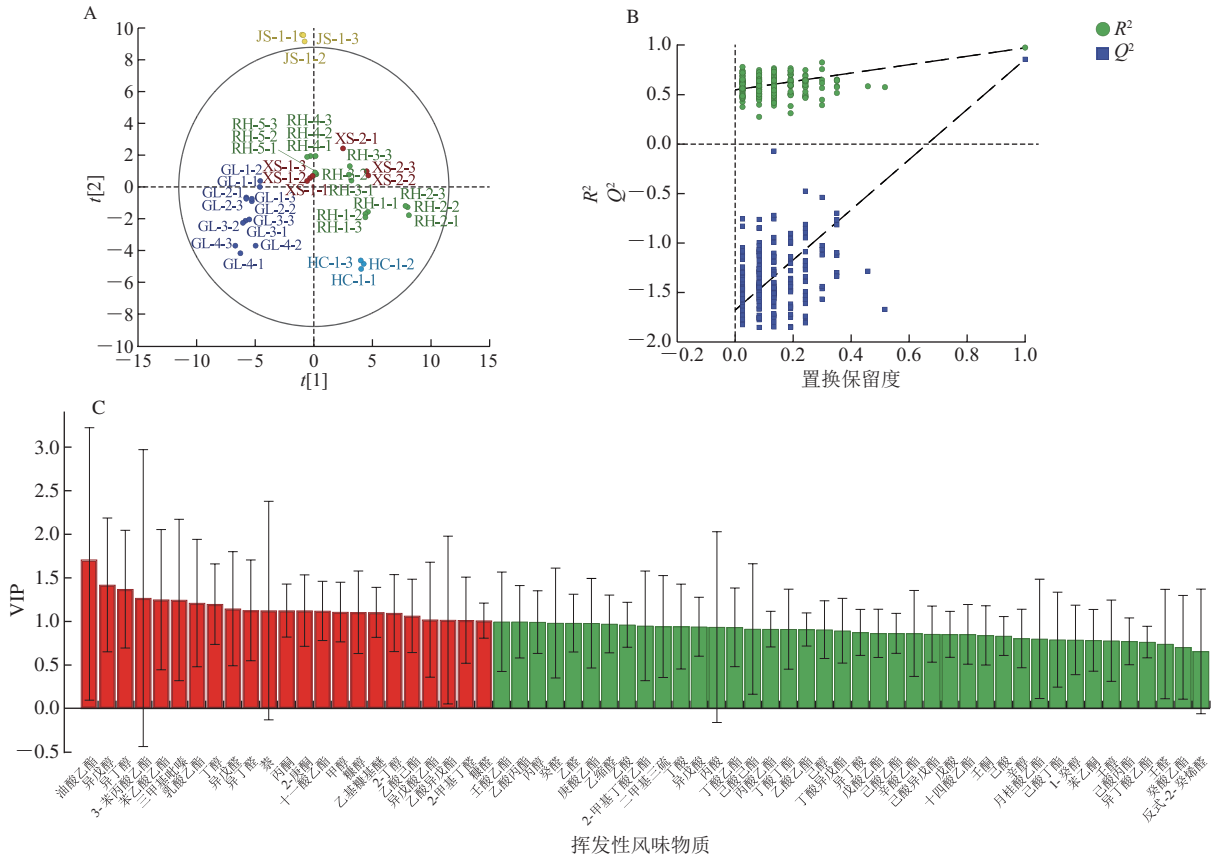


图4 赤水河流域不同产地13款酱香型白酒关键风味化合物PLS-DA得分图（A）、置换检验（B）和VIP值（C）

Fig. 4 PLS-DA score plot (A), permutation test (B), and VIP values (C) of key flavor compounds in 13 sauce-flavor Baijiu samples from different production areas of the Chishui River Basin

变量重要性投影[10]（variable importance in projection，VIP）值可反映各变量对样本分离的贡献度，通常选择VIP＞1的变量作为解释差异的潜在标记物质。由图5C可知，VIP＞1的化合物共23种，分别为油酸乙酯、异戊醇、异丁醇、3-苯丙酸乙酯、苯乙酸乙酯、三甲基吡嗪、乳酸乙酯、丁醇、异戊醛、异丁醛、萘、丙酮、2-庚酮、十一酸乙酯、甲醇、糠醇、乙基糠基醚、2-丁醇、乙酸己酯、异戊酸乙酯、乙酸异戊酯、2-甲基丁醛和糠醛。这些关键差异性香气化合物可作为区分不同产地酱香型白酒的重要判别指标。

采用SPSS 26.0对这23个差异贡献物质进行单因素方差分析，以P＜0.05表示具有显著差异。最终确定21个显著关键差异物质（VIP＞1且P＜0.05），分别为油酸乙酯、异戊醛、异戊醇、异丁醛、异丁醇、乙酸异戊酯、乙酸己酯、乙基糠基醚、十一酸乙酯、三甲基吡嗪、乳酸乙酯、糠醛、糠醇、甲醇、丁醇、丙酮、苯乙酸乙酯、3-苯丙酸乙酯、2-甲基丁醛、2-庚酮、2-丁醇。其中，乙酸异戊酯、乙酸己酯、乳酸乙酯及苯乙酸乙酯等酯类物质主要赋予酒体果香与甜香特征，是构成酱香型白酒柔和度与协调性的基础[20]；异戊醇、异丁醇及丁醇等高级醇在适量范围内增强酒体厚度与层次感[24-25]；三甲基吡嗪和糠醛等含氮、含氧杂环化合物则与焙烤香、焦香等典型酱香风格密切相关[46]。上述物质的协同差异反映了不同产地在原料、发酵微环境及工艺条件上的综合影响，是驱动酱香型白酒风味风格分化的重要化学基础。

3 结 论

本研究以赤水河流域不同产地的13款酱香型白酒为研究对象，采用GC-MS、GC-FID、HPLC、LC-MS/MS及全自动氨基酸分析仪等多种分析技术对酒样中的风味化合物进行系统的定性与定量分析，共鉴定出146种风味化合物，包括酯类49种、醇类23种、酸类13种、醛类14种、酮类12种、吡嗪类10种、其他类别8种以及17种氨基酸。不同产地酱香型白酒在风味组成上表现出一定的区域差异，其中JS产地样品中丙醇和丁醇含量相对较高，呈现以醇类物质主导的特征；HC产地样品中三甲基吡嗪和四甲基吡嗪含量突出，表现为吡嗪类物质富集型；RH产地样品则以酯类和有机酸含量较高为特征，而GL与XS产地样品的风味化合物组成相对均衡。综合分析表明，赤水河流域酱香型白酒的风味特征整体以酯类物质为主导，主要赋予酒体果香、花香和甜香特征；其中，中链酯类与部分醛类化合物的协同作用对整体香气轮廓的形成具有重要意义。此外，作为关键呈味物质，有机酸和氨基酸在不同酒样间的含量差异进一步影响了酒体的协调性与风味层次。

基于OAV≥1共筛选出63种对酱香型白酒整体香气具有实际贡献的关键风味化合物，并以此构建不同产地酒样的分类模型，PLS-DA 结果显示各产地样品之间具有良好的分离效果。进一步结合VIP＞1筛选出23种关键差异风味化合物，这些物质之所以能够有效区分不同产地酒样，一方面源于其较高的OAV，另一方面与其生成过程对区域生态环境及发酵工艺条件的高度敏感性密切相关。

参考文献：

[1] 王传荣. 白酒的香型及其风味特征研究[J]. 酿酒科技, 2008(9): 49-52.

[2] ZHENG X W, HAN B Z. Baijiu (白酒), Chinese liquor: history, classification and manufacture[J]. J Ethn Foods, 2016, 3(1): 19-25.

[3] 杨帆. 酱香型白酒中乳酸代谢机理及调控策略的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2020.

[4] 曾佳佳, 陈红琴, 周鸿翔, 等. 赤水河流域不同产区酱香型白酒的感官品质和风味特征的差异分析[J]. 食品工业科技, 2025, 46(21): 1-10.

[5] 范文来, 徐岩. 中国白酒风味物质研究的现状与展望[J]. 酿酒, 2007, 34(4): 31-37.

[6] DUAN J, YANG S, LI H, et al. Why the key aroma compound of soy sauce aroma type Baijiu has not been revealed yet?[J]. LWT-Food Sci Technol, 2022, 154: 112735-112744.

[7] 张健, 范奇高, 陆伦维, 等. 浅析酱香型白酒发展现状及趋势思考[J]. 中国酿造, 2022, 41(4): 234-238.

[8] 黄小刚. 赤水河流域酱香型白酒经济共同体构建研究[J]. 中国酿造, 2023, 42(12): 256-261.

[9] 黄小刚. 文化赋能酱香型白酒产业高质量发展的机理和路径研究[J]. 中国酿造, 2023, 42(6): 257-261.

[10] 唐平, 卢君, 毕荣宇, 等. 赤水河流域不同地区酱香型白酒风味化合物分析[J]. 食品科学, 2021, 42(6): 274-281.

[11] 郑蕾, 马龙, 牛曼思, 等. 不同产地酱香型白酒感官特征与重要挥发性成分差异分析[J]. 酿酒科技, 2023(5): 54-64.

[12] 孙优兰, 黄永光, 朱晓春, 等. 清酱香型白酒特征风味化合物分析[J]. 食品科学, 2020, 41(24): 199-208.

[13] 吴奇霄, 赵兴蓉, 余松柏, 等. 白酒中吡嗪类化合物分析及与酯的感知交互作用[J]. 现代食品科技, 2024(11): 1-14.

[14] 余松柏, 吴奇霄, 黄张君, 等. 基于HPLC结合多元统计方法分析不同种类酒中有机酸的差异[J]. 中国酿造, 2023, 42(2): 46-52.

[15] 曹润洁, 李安军, 汤有宏, 等. 基于多元统计分析和OAV值分析不同窖龄基酒的风味组分[J]. 酿酒科技, 2017(11): 44-50; 56.

[16] 谢方安. 谈白酒香气成分和作用[J]. 酿酒, 2006,33(5): 52-55.

[17] 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.

[18] 张金修, 张雪飞. 探讨浓香型白酒中微量成分与酒质的关系[J]. 酿酒科技, 2013(7): 72-74.

[19] 张健, 高海燕, 赵镭, 等. 白酒理化指标及其与香气品质的关系[J]. 食品科学, 2010, 31(10): 283-286.

[20] FAN W, QIAN M C. Characterization of aroma compounds of Chinese “Wuliangye” and “Jiannanchun” liquors by aroma extract dilution analysis[J]. J Agric Food Chem, 2006, 54(7): 2695-2704.

[21] 张方, 张宿义, 苏占元, 等. 有机酸对浓香型白酒品质及其酿造过程影响的研究进展[J]. 酿酒科技, 2016(1): 94-97; 102.

[22] 杨会, 范文来, 徐岩. 基于BSTFA衍生化法白酒不挥发有机酸研究[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(5): 192-197.

[23] MIAO Z, HAO H, YAN R, et al. Individualization of chinese alcoholic beverages: feasibility towards a regulation of organic acids[J]. LWT-Food Sci Technol, 2022, 172: 114168.
[24] 杨国华, 邱树毅, 黄永光. 酱香白酒生产中产香微生物研究[J]. 中国酿造, 2011(4): 24-27.
[25] 胡鹏刚, 邱树毅, 李继杰. 酱香大曲酒生产工艺关键环节与其风格质量的关系[J]. 酿酒科技, 2010(8): 36-39.
[26] 刘婧玮, 蒋英丽, 沈毅, 等. 酱香型白酒中风味物质的成因研究现状[J]. 酿酒科技, 2013(5): 85-89.
[27] 许忠平, 梁明锋, 张娇娇, 等. 不同地区酱香型白酒风格特征及风味物质构成差异相关性研究[J]. 中国酿造, 2024, 43(2): 35-42.
[28] 赖登燡, 罗德志, 赵文玲. 乙醛、乙缩醛与白酒质量关系的研究[J]. 酿酒, 2001, 28(4): 53-55.
[29] 林万福, 李福玉, 李振林. 谈乙醛、乙缩醛在白酒中的含量及其量比关系[J]. 酿酒, 2002, 29(3): 42-43.
[30] 叶力, 谌松强, 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.
[31] 周瑛, 莫孝廉, 伍显兵, 等. 对酒鬼酒中吡嗪类化合物的形成机制与香气特征的认识[J]. 酿酒科技, 2005(12): 43-44.
[32] 范文来, 徐岩. 白酒79个风味化合物嗅觉阈值测定[J]. 酿酒, 2011, 38(4): 80-84.
[33] 张庄英, 范文来, 徐岩. 不同香型白酒中游离氨基酸比较分析[J]. 食品工业科技, 2014, 35(17): 280-284, 288.
[34] 蒋力力, 田露琴, 尚煜豪, 等. 不同种类高温大曲功能特性与成分差异比较[J]. 食品工业科技, 2024, 46(14): 362.
[35] WANG M, YANG J, ZHAO Q, et al. Research progress on flavor compounds and microorganisms of maotai flavor Baijiu[J]. J Food Sci, 2019, 84(1): 6-18.
[36] ZHANG R, WU Q, XU Y. Aroma characteristics of Moutai-flavour liquor produced with *Bacillus licheniformis* by solid-state fermentation[J]. Lett Appl Microbiol, 2013, 57(1): 11-18.
[37] MENG W, XIAO D, WANG R. Enhanced production of tetramethylpyrazine in *Bacillus licheniformis* BL1 by bdhA disruption and 2,3-butanediol supplementation[J]. World J Microb Biot, 2016, 32(3): 46.
[38] NIU Y W, ZHU Q, XIAO Z. Characterization of perceptual interactions among ester aroma compounds found in Chinese Moutai Baijiu by gas chromatography-olfactometry, odor intensity, olfactory threshold and odor activity value[J]. Food Res Int, 2020, 131: 108986.
[39] 张晓婕, 邱树毅, 王晓丹, 等. 不同质量酱香型白酒的挥发性物质差异分析[J]. 中国食品学报, 2022, 22(10): 340-351.
[40] 王露露. 酱香型白酒中呈“盐菜味”异嗅味关键香气化合物解析[D]. 无锡: 江南大学, 2020.
[41] LIU H, SUN B. Effect of fermentation processing on the flavor of Baijiu[J]. J Agric Food Chem, 2018, 66(22): 5425-5432.
[42] 王学娇, 张河云, 王旭, 等. 天津酱香白酒不同轮次酒风味解析[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(13): 141-152.
[43] 余小斌, 黄张君, 刘小刚, 等. 酱香型不同轮次及等级基酒的感官和风味成分特征分析[J]. 中国酿造, 2024, 43(8): 61-73.
[44] 王金龙, 尹延顺, 田栋伟, 等. 不同质量等级酱香白酒中风味物质及差异性分析[J]. 中国酿造, 2024, 43(1): 41-49.
[45] 马宇. 基于风味组学策略研究酱香型白酒关键成分及其呈香呈味特性[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019.
[46] 莫新良, 杨亮, 滕明德, 等. 一种典型酱香型白酒甜香风味酒挥发性香气成分分析[J]. 中国酿造, 2022, 41(8): 235-240.