清香型白酒含硫化合物检测方法的建立及其在白酒关键风味组分分析中的应用

王雅茹[1,2]，庄 园[2]，刘子轩[2]，王 婧[2]，孙静宜[2,3]，王 健[2]，刘 冰[1]，高红波[2,*]
（1.天津科技大学食品科学与工程学院，天津 300457；2.中国食品发酵工业研究院有限公司，北京 100015；
3.齐齐哈尔大学食品与生物工程学院，黑龙江 齐齐哈尔 161006）

摘 要：基于直接进样结合气相色谱-质谱建立同时检测清香型白酒中23种含硫化合物含量的方法，将其应用于酱香型、清香型、浓香型及芝麻香型白酒关键含硫化合物分析。结果表明，23种含硫化合物在0.05～10 mg/L范围内线性关系良好，决定系数均大于0.990，检出限为0.004～0.021 mg/L，定量限为0.013～0.070 mg/L，相对标准偏差不大于5.97%。清香型、浓香型、酱香型和芝麻香型白酒中共检出17种含硫化物，分别检出14、13、11、11种，其中7种含硫化合物为所有酒样共有。甲基硫代乙酸甲酯和糠硫醇仅在清香型白酒中检出，烯丙基甲基二硫醚在芝麻香型白酒检出。酱香型白酒中2-甲氧基噻唑、2-噻吩羧酸乙酯含量较高；浓香型白酒中硫代丁酸甲酯、2-巯基丙酸乙酯含量较高；清香型白酒中糠硫醇、二糠基二硫醚含量较高；芝麻香型白酒中烯丙基甲基二硫醚、二乙基二硫醚含量较高。2-戊基噻吩、甲基(2-甲基-3-呋喃基)二硫、甲基糠基二硫醚为4种香型白酒共有关键含硫化合物，其中，甲基(2-甲基-3-呋喃基)二硫的贡献度最高。本研究明确了不同香型白酒中含硫化合物的含量分布特征，可为白酒品质改良及特色香型研发提供理论指导。

关键词：白酒；含硫化合物；直接进样法；气相色谱-质谱；内标法；香气活性值

Establishment of Detection Method for Sulfur-Containing Compounds in Light-Flavor Baijiu and Its Application in Analysis of Key Flavor Components of Baijiu

WANG Yaru[1,2], ZHUANG Yuan[2], LIU Zixuan[2], WANG Jing[2], SUN Jingyi[2,3], WANG Jian[2], LIU Bing[1], GAO Hongbo[2,*]
(1. College of Food Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;
2. China National Research Institute of Food and Fermentation Industries Co. Ltd., Beijing 100015, China;
3. College of Food and Bioengineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: A method for the simultaneous determination of 23 sulfur-containing compounds in light-flavor Baijiu was established by direct injection coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and this method was further adopted for the analysis of key sulfur-containing compounds in sauce-, light-, strong-, and sesame-flavor Baijiu. The results demonstrated that satisfactory linear relationships for all 23 sulfur-containing compounds were achieved within the concentration range of 0.05–10 mg/L, with all determination coefficients higher than 0.990. The limits of detection (LODs) ranged from 0.004 to 0.021 mg/L, and the limits of quantification (LOQs) were in the range of 0.013–0.070 mg/L, while all relative standard deviations were no more than 5.97%. A total of 17 sulfur-containing compounds were detected in the four types of Baijiu, among which 14, 13, 11, and 11 compounds were separately identified in light-, strong-, sauce-, and sesame-flavor Baijiu, and seven sulfur-containing compounds were commonly present in all tested Baijiu samples. Methyl methylthioacetate and furfuryl mercaptan were only detected in light-flavor Baijiu, and allyl methyl disulfide was exclusively found in sesame-flavor Baijiu. Relatively

收稿日期：2025-09-16
基金项目：“十四五”国家重点研发计划重点专项（2022YFF0606800；2022YFF0606803）
第一作者简介：王雅茹（2000—）（ORCID: 0009-0005-4202-6713），女，硕士研究生，研究方向为白酒风味物质。E-mail: wangyaru0618@163.com
*通信作者简介：高红波（1978—）（ORCID: 0009-0000-8672-6002），男，教授级高级工程师，硕士，研究方向为食品检测技术标准化。E-mail: 15011559852@139.com

high contents of 2-methoxythiazole and ethyl 2-thiophenecarboxylate were determined in sauce-flavor Baijiu; methyl thiobutanoate and ethyl 2-mercaptopropionate were abundant in strong-flavor Baijiu; furfuryl mercaptan and difurfuryl disulfide showed high levels in light-flavor Baijiu; allyl methyl disulfide and diethyl disulfide were predominant in sesame-flavor Baijiu. 2-Pentylthiophene, methyl(2-methyl-3-furyl)disulfide, and methyl furfuryl disulfide were confirmed as the key common sulfur-containing compounds in the four flavor types of Baijiu, and methyl(2-methyl-3-furyl)disulfide exhibited the highest aroma contribution. This study clarified the content profiles of sulfur-containing compounds in different flavor types of Baijiu and provided guidance for quality improvement and the development of characteristic aroma types.

Keywords: Baijiu; sulfur-containing compound; direct injection method; gas chromatography-mass spectrometry; internal standard method; odor activity value

DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2026.06.035

中图分类号：TS262.3；O657.63 文献标志码：A 文章编号：0254-5071（2026）06-0274-08

引文格式：

王雅茹, 庄园, 刘子轩, 等. 清香型白酒含硫化合物检测方法的建立及其在白酒关键风味组分分析中的应用[J]. 中国酿造, 2026, 45(6): 274-281. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2026.06.035. http://www.chinabrewing.net.cn

WANG Yaru, ZHUANG Yuan, LIU Zixuan, et al. Establishment of detection method for sulfur-containing compounds in light-flavor Baijiu and its application in analysis of key flavor components of Baijiu[J]. China Brewing, 2026, 45(6): 274-281. (in Chinese with English abstract) DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2026.04.035. http://www.chinabrewing.net.cn

白酒作为中国传统的蒸馏酒品类，被誉为“国酒”，其酿造历史可追溯至2 000多年前[1]。中国白酒酿造工艺独特，口感丰富，从4大基本香型发展至12种香型[2]。中国白酒主体成分为水、乙醇，二者合计占总量的98%以上，其余不足2%的微量成分在白酒复杂体系中发挥着决定性作用。研究表明，我国白酒中的挥发性风味物质已达2 700多种，包括酯类、酮类、酸类、醇类、醛类和缩醛类、芳香族化合物、含氮化合物、含硫化合物、含氧杂环化合物、萜烯类和酚类[3-4]。

含硫化合物具有阈值低、含量低的特点，能够赋予白酒特有香气[5]。香气活性值（odor activity value，OAV）可衡量化合物对整体香气的贡献程度，挥发性风味物质的OAV越大，对白酒香气形成的贡献越大，即为关键风味化合物[6-7]。沙莎[8]研究表明，糠硫醇对芝麻香型白酒风味有重要贡献，是烤芝麻香气的关键成分。此外，挥发性含硫化合物还可作为区分陈香型白酒年份和酱香型白酒香型差异的标志物，同时对人体健康也可产生积极影响[9]。

白酒中常见的含硫化合物主要分为硫醇类、硫醚类、硫化氢及噻吩类等，检测白酒中含硫化合物组分，对明晰其调控酒体风味的作用机制具有重要意义[10]。用于提取和富集白酒中含硫化合物的前处理技术主要包括直接进样、液液萃取、固相微萃取等。其中，直接进样法操作简便、无需复杂前处理，可最大程度保留样品中目标含硫化合物的原始状态，避免萃取过程中的组分损失；液液萃取法适用范围广、富集浓缩效率高，能有效提升低含量含硫化合物的检测灵敏度；而固相微萃取法虽为无溶剂绿色萃取技术，但存在萃取头易老化、使用寿命有限、基质效应较强等固有缺陷[11]。目前含硫化合物常用的检测方法主要有气相色谱-质谱（gas chromatography-mass spectrometry，GC-MS）法、气相色谱-火焰光度检测器[12-14]、气相色谱-脉冲火焰光度检测器[15]、气相色谱-飞行时间质谱技术[16]等。GC-MS凭借GC的高效分离能力及MS的准确定性能力，常用于挥发性含硫化合物分析。通过选择离子监测模式可有效提高目标物的信噪比，在多组分同时分析时兼顾效率与精度[11,17]。目前，针对白酒中多种含硫化合物同时检测的系统性研究仍较为少见。

本研究基于直接进样结合GC-MS技术，建立清香型白酒中23种含硫化合物的同时测定方法，并采用该方法检测酱香型、清香型、浓香型及芝麻香型白酒中的含硫化合物，筛选关键挥发性风味化合物（OAV＞1），为白酒中含硫化合物测定建立可靠方法，为不同香型白酒中关键含硫化合物分析提供理论参考及技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

酱香型、清香型、浓香型及芝麻香型白酒酒样信息见表1，均为市购。

表1 不同香型白酒样品信息
Table 1 Information of Baijiu samples with different flavor types

香型	编号	等级	乙醇体积分数/%
酱香型	JX-LJ-1	优级	53
	JX-17-9		53
	JX-42-4		53
	JX-XJ-1		53
浓香型	NX-LZLJ-1	优级	52
	NX-GJG-1		52
	NX-BTQ-1		34
	NX-JSY-1		42
	NX-JLF-1		38
清香型	QX-HX-1	优级	56
	QX-FYW-1		42
	QX-HX-2		52
	QX-BE-1		42
芝麻香型	ZMX-XZ-1	优级	53
	ZMX-BTQ-2		54
	ZMX-BDJ-1		34
	ZMX-JZ-1		46

2-甲氧基噻唑、硫代丁酸甲酯、甲基硫代乙酸甲酯、糠硫醇、二乙基二硫醚、2-巯基丙酸乙酯、4,5-二甲基噻唑、二甲基三硫醚、3-巯基-3-甲基-1-丁醇、3-甲硫基丙醇、2-甲基四氢噻吩-3-酮、噻吩-2-甲醛、异丙基二硫醚、苯甲硫醇、3-甲硫基丙酸乙酯、3-巯基-1-己醇、烯丙基甲基二硫醚、2-戊基噻吩、甲基(2-甲基-3-呋喃基)二硫、2-噻吩羧酸乙酯、甲基糠基二硫醚、3-巯基己基乙酸酯、苯并噻唑、二糠基二硫醚标准品（纯度均≥95%）上海麦克林生化科技有限公司；无水乙醇（色谱级）上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

7700MSD GC-MS仪、AS-27C进样器、TR-5MS色谱柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm） 赛默飞世尔科技（中国）有限公司；AB204-N电子天平（0.000 1 g）梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液配制

准确称取23种含硫化合物标准品各0.1 g于100 mL容量瓶中，以无水乙醇定容，配制成质量浓度为1 000 mg/L的标准储备液；准确移取1 mL各含硫化合物标准储备液于同一容量瓶中，以无水乙醇定容至10 mL，配制成质量浓度为100 mg/L的混合标准储备液；取适量含硫化合物混合标准储备液，用无水乙醇逐级稀释定容，配制成质量浓度为1、2、5 mg/L的混合标准工作液。

1.3.2 含硫化合物分析

1.3.2.1 前处理方法选择

直接进样：准确移取清香型酒样1 mL，分别加入20 μL 1 mg/L含硫化合物混合标准工作液，再各加入10 μL内标异丙基二硫醚溶液（100 mg/L），涡旋混匀后进行GC-MS分析。同时制备仅含内标的本底组（1.0 mL酒样＋10 μL内标），计算回收率。

液液萃取：准确量取5.0 mL清香型白酒样品，加入10 μL内标异丙基二硫醚溶液（100 mg/L），涡旋混匀。加入氯化钠至饱和，转移至250 mL分液漏斗中，用二氯甲烷萃取2次（每次30 mL），振荡1 min，合并有机相。加入无水硫酸钠静置30 min脱水。取有机相于氮吹仪上浓缩至0.5 mL（切勿吹干），转移至进样瓶中进行GC-MS分析。设置本底组（5.0 mL酒样＋200 μL等体积去离子水＋10 μL内标溶液）和加标组（5.0 mL酒样＋200 μL 1 mg/L含硫化合物混合标准工作液＋10 μL内标溶液），计算回收率。

1.3.2.2 GC-MS分析

GC条件：TR-5MS色谱柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm）；升温程序为初始温度40 ℃保持1 min，以3 ℃/min升至60 ℃，保持3 min，然后以5 ℃/min升至160 ℃，保持3 min，最后以20 ℃/min升至280 ℃，保持1 min；进样口温度250 ℃，进样量1 μL，流速1.0 mL/min，不分流进样模式。

MS条件：电子电离源，电子能量70 eV，传输线温度280 ℃，离子源温度230 ℃，选择离子监测模式，具体参数设置见表2。

表2 23种含硫化合物的MS参数
Table 2 MS parameters of 23 sulfur-containing compounds

化合物	保留时间/min	定量离子（*m/z*）	定性离子（*m/z*）
2-甲氧基噻唑	9.786	115	100 114
硫代丁酸甲酯	10.598	71	43 108
甲基硫代乙酸甲酯	11.558	120	61 104
糠硫醇	11.635	81	53 114
烯丙基甲基二硫醚	11.960	120	41 79
二乙基二硫醚	12.246	122	66 94
2-巯基丙酸乙酯	12.393	134	61 88
4,5-二甲基噻唑	12.664	113	71 86
二甲基三硫醚	14.444	126	79 111
3-巯基-3-甲基-1-丁醇	14.784	69	71 102
3-甲硫基丙醇	14.923	106	61 73
2-甲基四氢噻吩-3-酮	15.388	116	60 88
噻吩-2-甲醛	15.829	111	83 112
异丙基二硫醚	16.695	150	66 108
苯甲硫醇	19.078	91	65 124
3-甲硫基丙酸乙酯	19.767	148	61 101

续表2

化合物	保留时间/min	定量离子（*m/z*）	定性离子（*m/z*）
2-戊基噻吩	21.833	154	97 111
甲基(2-甲基-3-呋喃基)二硫醚	22.165	160	112 113
2-噻吩羧酸乙酯	22.568	111	128 156
甲基糠基二硫醚	23.465	81	53 160
苯并噻唑	23.906	135	82 108
3-巯基己基乙酸酯	24.572	116	83 102
二糠基二硫醚	36.078	81	53 128

定性定量分析：通过NIST标准谱库对数据进行自动检索，辅以人工图谱解析完成定性分析。以谱库匹配度不小于80%作为挥发性风味物质鉴定依据，经检索确认后，采用内标法进行定量，计算各挥发性风味物质含量。

1.3.3　方法学考察

1.3.3.1　标准曲线、检出限（limit of detection，LOD）、定量限（limit of quantitation，LOQ）

含硫化合物标准曲线：分别准确移取0.5、1、5、10、30、50、100 μL含硫化合物混合标准工作液，各加入10 μL 100 mg/L内标溶液，以无水乙醇定容，配制为质量浓度分别为0.05、0.10、0.50、1.00、3.00、5.00、10.00 mg/L的标准曲线工作液。以质量浓度（*y*，mg/L）为纵坐标，以峰面积（*x*）为横坐标绘制标准曲线并进行线性回归拟合。以3倍信噪比对应质量浓度为LOD，以10倍信噪比对应质量浓度为LOQ。

1.3.3.2　加标回收率实验

向清香型白酒样品（1 mL）中依次添加低、中、高3个水平的含硫化合物混合标准工作液，加标水平分别为1、2、5 mg/L，基于1.3.2.2节的GC-MS条件进行测定，计算加标回收率。

1.3.3.3　精密度实验

准确移取清香型白酒酒样1 mL，加入10 μL 100 mg/L内标溶液和10 μL 10 mg/L混合标准溶液，采用1.3.2.2节的GC-MS条件进行检测。在同一天连续进样不少于3次（$n\geq3$）以评估日内精密度，连续3 d每天进样3次（$n=3$）以评估日间精密度，要求相对标准偏差（relative standard deviation，RSD）＜10%。

1.3.4　OAV计算

OAV是指香气化合物的质量浓度与其嗅觉阈值的比值，可衡量化合物对整体香气的贡献程度，OAV＜0.1表明化合物对整体风味无贡献，0.1≤OAV＜1表明化合物对整体风味有修饰作用，OAV≥1表明化合物对整体风味有贡献，定义为关键香气物质，OAV≥10表明化合物对整体风味有重要作用。OAV按下式计算[18]：

$$\mathrm{OAV}=\frac{C}{\mathrm{OT}}$$

式中：*C*为各香气化合物质量浓度/（μg/L）；OT为香气化合物的嗅觉阈值/（μg/L）。

1.4　数据处理

数据采用Excel 2019软件进行处理，每个样品平行测定3次，结果以$\bar{x}\pm s$表示。使用Origin 2024绘图。

2　结果与分析

2.1　方法学考察

2.1.1　前处理方法优化

参照GB/T 27404—2026《实验室质量控制规范食品理化检测》[19]，直接进样的加标回收率范围应为80%～110%。由表3可知，液液萃取加标回收率为73%～120%，直接进样加标回收率为82%～109%，满足检测要求。因此，采用直接进样法进行后续实验。

表3　液液萃取与直接进样条件下23种含硫化合物的加标回收率
Table 3　Spiked recovery rates for 23 sulfur-containing compounds under liquid-liquid extraction and direct injection

化合物	回收率/%	
	液液萃取	直接进样
2-甲氧基噻唑	116	106
硫代丁酸甲酯	74	87
甲硫基乙酸甲酯	77	101
糠硫醇	119	109
烯丙基甲基二硫醚	114	90
2-巯基丙酸乙酯	77	89
4,5-二甲基噻唑	73	92
二甲基三硫醚	118	97
3-巯基-3-甲基-1-丁醇	78	82
3-甲硫基丙醇	120	102
2-甲基四氢噻吩-3-酮	115	96
噻吩-2-甲醛	76	102
苯甲硫醇	119	98
3-甲硫基丙酸乙酯	77	96
3-巯基-1-己醇	92	108
2-戊基噻吩	78	94
甲基(2-甲基-3-呋喃基)二硫醚	118	93
2-噻吩羧酸乙酯	116	93
二乙基二硫醚	114	88
3-巯基己基乙酸酯	77	91
苯并噻唑	106	92
二糠基二硫醚	86	103
甲基糠基二硫醚	119	94

2.1.2 加标回收率

由表4可知，23种含硫化合物平均加标回收率在84.03%～110.43%之间，处于合理范围内，回收率整体稳定，可满足样品中含硫化合物的定量分析需求。

表4 23种含硫化合物加标回收率
Table 4 Spiked recoveries of 23 sulfur-containing compounds

化合物	本底值/（mg/L）	加标量/（mg/L）	测定值/（mg/L）	回收率/%	平均回收率/%
2-甲氧基噻唑	0.27	1.00	1.33	106.00	104.87
		2.00	2.55	114.00	
		5.00	5.00	94.60	
硫代丁酸甲酯	0.33	1.00	1.20	87.00	86.20
		2.00	1.91	79.00	
		5.00	4.96	92.60	
甲基硫代乙酸甲酯	0.32	1.00	1.33	101.00	100.83
		2.00	2.39	103.50	
		5.00	5.22	98.00	
糠硫醇	0.35	1.00	1.44	109.00	110.43
		2.00	2.66	115.50	
		5.00	5.69	106.80	
烯丙基甲基二硫醚	0.00	1.00	0.90	90.00	91.47
		2.00	1.84	92.00	
		5.00	4.62	92.40	
2-巯基丙酸乙酯	0.00	1.00	0.89	89.00	87.67
		2.00	1.58	79.00	
		5.00	4.75	95.00	
4,5-二甲基噻唑	0.30	1.00	1.22	92.00	91.03
		2.00	2.09	89.50	
		5.00	4.88	91.60	
二甲基三硫醚	0.00	1.00	0.97	97.00	96.17
		2.00	1.91	95.50	
		5.00	4.80	96.00	
3-巯基-3-甲基-1-丁醇	0.00	1.00	0.82	82.00	84.03
		2.00	1.69	84.50	
		5.00	4.28	85.60	
3-甲硫基丙醇	0.00	1.00	1.02	102.00	107.03
		2.00	2.21	110.50	
		5.00	5.43	108.60	
2-甲基四氢噻吩-3-酮	0.00	1.00	0.96	96.00	95.83
		2.00	1.95	97.50	
		5.00	4.70	94.00	
噻吩-2-甲醛	0.00	1.00	1.02	102.00	103.00
		2.00	2.08	104.00	
		5.00	5.15	103.00	
苯甲硫醇	0.31	1.00	1.29	98.00	100.53
		2.00	2.31	100.00	
		5.00	5.49	103.60	
3-甲硫基丙酸乙酯	0.00	1.00	0.96	96.00	98.63
		2.00	2.03	101.50	
		5.00	4.92	98.40	
3-巯基-1-己醇	0.00	1.00	1.08	108.00	106.43
		2.00	2.17	108.50	
		5.00	5.14	102.80	
2-戊基噻吩	0.38	1.00	1.32	94.00	94.57
		2.00	2.27	94.50	
		5.00	5.14	95.20	
甲基(2-甲基-3-呋喃基)二硫醚	0.40	1.00	1.33	93.00	105.00
		2.00	2.70	115.00	
		5.00	5.75	107.00	
2-噻吩羧酸乙酯	0.39	1.00	1.32	93.48	98.86
		2.00	2.28	94.50	
		5.00	5.82	108.60	
二乙基二硫醚	0.28	1.00	1.16	88.00	89.70
		2.00	2.07	89.50	
		5.00	4.86	91.60	
3-巯基己基乙酸酯	0.43	1.00	1.34	91.00	102.57
		2.00	2.68	112.50	
		5.00	5.64	104.20	
苯并噻唑	0.35	1.00	1.27	92.00	100.87
		2.00	2.43	104.00	
		5.00	5.68	106.60	
二糠基二硫醚	0.52	1.00	1.55	103.00	103.13
		2.00	2.62	105.00	
		5.00	5.59	101.40	
甲基糠基二硫醚	0.43	1.00	1.37	94.00	105.83
		2.00	2.54	105.50	
		5.00	6.33	118.00	

2.1.3 线性关系、LOD、LOQ与精密度

由表5可知，在0.05～10 mg/L线性范围内，23种含硫化合物的线性回归方程决定系数均大于0.990，线性关系良好，LOD范围为0.004～0.021 mg/L，LOQ范围为0.013～0.070 mg/L，可进行定量分析。RSD均小于10%，其中，日内RSD值为0.02%～5.97%，日间RSD值为0.25%～4.96%。因此，该方法线性关系及精密度良好。

表5 23种含硫化合物线性关系、LOD、LOQ与精密度
Table 5 Linear relationship, LOD, LOQ and precision of 23 sulfur-containing compounds

化合物	线性方程	决定系数	LOD/（mg/L）	LOQ/（mg/L）	RSD/%	
					日间	日内
2-甲氧基噻唑	y=1.929 7x+0.363 3	0.994 2	0.012	0.040	3.23	4.43
硫代丁酸甲酯	y=1.443 0x+0.390 1	0.994 0	0.013	0.043	2.77	5.30
甲基硫代乙酸甲酯	y=1.513 2x+0.354 8	0.994 1	0.012	0.041	4.51	5.36
糠硫醇	y=3.838 0x+0.413 5	0.990 6	0.008	0.027	4.96	3.26

续表5

化合物	线性方程	决定系数	LOD/（mg/L）	LOQ/（mg/L）	RSD/%	
					日间	日内
烯丙基甲基二硫醚	y=1.766 9x+0.330 6	0.993 9	0.012	0.040	4.43	2.41
2-巯基丙酸乙酯	y=9.994 4x+0.473 2	0.965 6	0.005	0.017	3.91	5.55
4,5-二甲基噻唑	y=1.476 8x+0.358 4	0.994 4	0.013	0.042	2.10	5.97
二甲基三硫醚	y=4.125 5x+0.277 1	0.998 6	0.007	0.023	4.01	2.52
3-巯基-3-甲基-1-丁醇	y=5.650 1x+1.350 5	0.997 2	0.006	0.020	3.78	0.20
3-甲硫基丙醇	y=3.005 1x+1.024 1	0.996 8	0.009	0.030	4.14	2.98
2-甲基四氢噻吩-3-酮	y=1.630 2x+0.350 9	0.994 8	0.012	0.040	3.27	2.57
噻吩-2-甲醛	y=2.059 2x+0.349 3	0.994 6	0.011	0.037	3.14	0.16
苯甲硫醇	y=1.921 0x+0.342 1	0.990 4	0.012	0.040	3.39	0.61
3-甲硫基丙酸乙酯	y=1.478 8x+0.366 0	0.994 0	0.013	0.042	1.69	3.62
3-巯基-1-己醇	y=560.17x+0.573 8	0.998 1	0.004	0.013	1.76	4.22
2-戊基噻吩	y=0.810 4x+0.355 9	0.994 4	0.018	0.060	0.44	0.45
甲基(2-甲基-3-呋喃基)二硫醚	y=3.134 0x+0.299 6	0.993 5	0.009	0.030	1.39	5.89
2-噻吩羧酸乙酯	y=1.221 0x+0.355 6	0.994 4	0.015	0.050	2.68	5.76
二乙基二硫醚	y=1.479 0x+0.358 8	0.993 9	0.013	0.042	2.79	4.67
3-巯基己基乙酸酯	y=3.407 5x+0.411 8	0.998 2	0.008	0.027	0.48	0.28
苯并噻唑	y=0.987 5x+0.356 7	0.994 3	0.016	0.053	0.55	0.25
二糠基二硫醚	y=1.476 9x+0.496 8	0.995 5	0.011	0.037	0.25	0.06
甲基糠基二硫醚	y=0.673 0x+0.436 6	0.991 9	0.021	0.070	0.26	0.02

2.2　白酒关键风味组分分析

2.2.1　不同香型白酒中含硫化合物含量分析

含硫化合物作为影响白酒风味品质的关键成分之一，是解析不同香型白酒风味特征的重要研究对象。目前，现行国家标准尚未对白酒中硫化物的测定方法作出明确规定。对不同香型白酒中含硫化合物含量进行分析，结果见表6。清香型、浓香型、酱香型和芝麻香型白酒共检出17种含硫化合物，分别检出含硫化合物14、13、11、11种，总质量浓度分别为5 791、5 972、5 905、4 741 μg/L。

表 6　不同香型白酒中含硫化合物含量

Table 6　Contents of sulfur-containing compounds in Baijiu of different flavor types

μg/L

化合物	酱香型	浓香型	清香型	芝麻香型
2-甲氧基噻唑	799.0±159.8	474.0±42.4	373.0±30.6	396.0±29.6
硫代丁酸甲酯	—	577.0±115.4	443.0±41.2	—
甲基硫代乙酸甲酯	—	—	405.0±31.9	—

续表6

化合物	酱香型	浓香型	清香型	芝麻香型
糠硫醇	—	—	468.0±39.6	—
烯丙基甲基二硫醚	—	—	—	523.0±104.6
二乙基二硫醚	—	363.0±35.3	364.0±30.4	560.0±112.0
2-巯基丙酸乙酯	495.0±45.5	614.0±122.8	—	363.0±30.8
4,5-二甲基噻唑	—	368.0±31.8	366.0±32.8	—
苯甲硫醇	358.0±32.8	688.0±137.6	370.0±33.7	—
3-甲硫基丙酸乙酯	721.0±144.2	—	—	458.0±39.4
2-戊基噻吩	378.0±33.8	408.0±38.2	426.0±32.7	490.0±42.7
甲基(2-甲基-3-呋喃基)二硫醚	392.0±36.2	406.0±33.6	437.0±37.2	323.0±28.3
2-噻吩羧酸乙酯	865.0±173.0	362.0±29.2	420.0±35.1	410.0±33.7
甲基糠基二硫醚	463.0±44.3	438.0±38.5	445.0±42.1	440.0±38.4
苯并噻唑	386.0±32.6	359.0±30.1	361.0±28.7	358.0±30.2
3-巯基己基乙酸酯	491.0±45.1	417.0±35.7	415.0±37.9	420.0±39.1
二糠基二硫醚	557.0±111.4	498.0±41.8	498.0±41.5	—

注：—.未检出。

由图1a可知，4种香型白酒中共有7种含硫化合物，包括2-甲氧基噻唑、2-戊基噻吩、甲基(2-甲基-3-呋喃基)二硫、2-噻吩羧酸乙酯、甲基糠基二硫醚、苯并噻唑、3-巯基己基乙酸酯。酱香型、芝麻香型白酒中共有化合物为3-甲硫基丙酸乙酯，其质量浓度分别为721.0、458.0 μg/L，与秦炳伟等[20]的研究结果相近；酱香型、芝麻香型与浓香型白酒中共有化合物为2-巯基丙酸乙酯，其质量浓度分别为495.0、363.0、614.0 μg/L；清香型、芝麻香型与浓香型白酒中共有化合物为二乙基二硫醚，其质量浓度分别为364.0、560.0、363.0 μg/L；苯甲硫醇、二糠基二硫醚是酱香型、清香型、浓香型共有的硫化物；硫代丁酸甲酯与4,5-二甲基噻唑是清香型与浓香型白酒共有的硫化物。由图1b可知，在检出的17种含硫化合物中，2-噻吩羧酸乙酯质量浓度最高，达362.0～865.0 μg/L；其次是2-甲氧基噻唑，为373.0～799.0 μg/L。在酱香型白酒中，2-甲氧基噻唑、2-噻吩羧酸乙酯含量较高；在浓香型白酒中，苯甲硫醇、2-巯基丙酸乙酯含量较高；在清香型白酒中，糠硫醇、二糠基二硫醚含量较高；在芝麻香型白酒中，烯丙基甲基二硫醚、二乙基二硫醚含量较高。甲基硫代乙酸甲酯和糠硫醇仅在清香型白酒中检出，质量浓度分别为405.0 μg/L和468.0 μg/L；烯丙基甲基二硫醚仅在芝麻香型白酒中检出，质量浓度为523.0 μg/L。

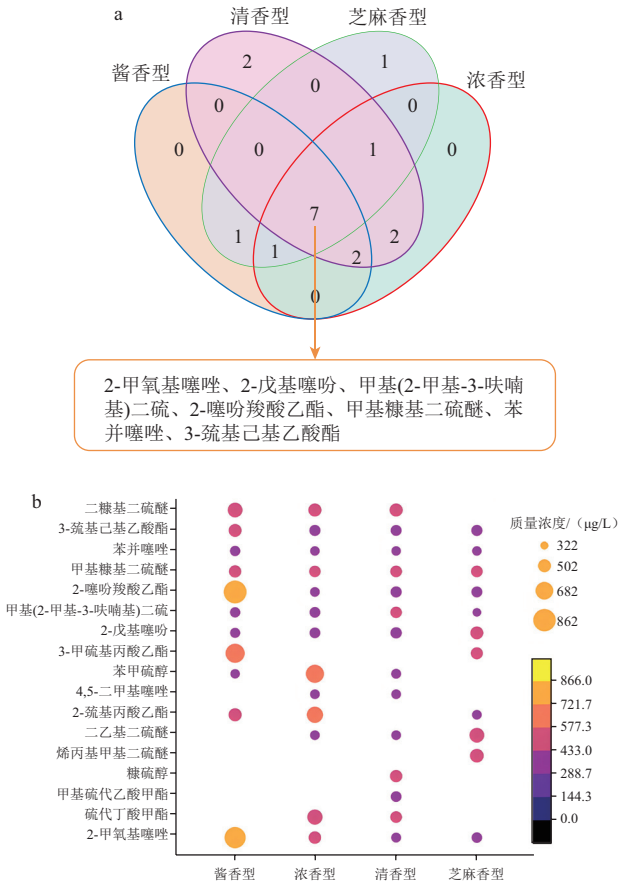


图1 不同香型白酒中含硫化合物种类Venn图（a）及含量气泡图（b）

Fig. 1 Venn diagram of types (a) and bubble chart of contents (b) of sulfur-containing compounds in Baijiu of different flavor types

2.2.2 不同香型白酒中含硫化合物OAV分析

如表7所示，4种香型白酒共有3种关键含硫化合物，分别为2-戊基噻吩、甲基(2-甲基-3-呋喃基)二硫、甲基糠基二硫醚。甲基(2-甲基-3-呋喃基)二硫的OAV均大于1 000，该化合物是样品中贡献度较高的关键含硫化合物。Duan Jiawen等[21]在探究酱香型白酒关键气味物质时发现，甲基(2-甲基-3-呋喃基)二硫具有肉味、硫味，对酱香型白酒的整体香气具有重要贡献。此外，白酒发酵异常时，若甲基(2-甲基-3-呋喃基)二硫含量过高，还会导致酱香型白酒中产生泡菜样异味[22]。甲基糠基二硫醚的OAV均大于500，具有烤肉味的香气特征。研究发现，该物质还是区分不同发酵阶段酱香型基酒的重要挥发性硫化物之一[23]。硫代丁酸甲酯在浓香型和清香型白酒中OAV分别为36.06和27.69，为白酒提供干酪、卷心菜气味；二乙基二硫醚在浓香型、清香型、芝麻香型白酒中具有较高的OAV（80～131），为白酒提供洋葱、硫磺气味；糠硫醇仅存在于清香型白酒中，且具有较高的香气贡献度，其OAV处于较高水平[9]。

表7 不同香型白酒中OAV＞1的含硫化合物

Table 7 Sulfur-containing compounds with OAV > 1 in Baijiu of different flavor types

名称	阈值[9]/（μg/L）	风味描述	OAV			
			酱香型	浓香型	清香型	芝麻香型
2-戊基噻吩	287[a]	甜香，水果香	1.32	1.42	1.48	1.71
甲基(2-甲基-3-呋喃基)二硫	0.3[a]	肉味，硫味	1 306.67	1 353.33	1 456.67	1 076.67
甲基糠基二硫醚	0.8[a]	烤肉味	578.75	547.5	556.25	550.00
硫代丁酸甲酯	16[a]	干酪，卷心菜		36.06	27.69	
二乙基二硫醚	4.3[b]	洋葱，硫磺		84.42	84.65	130.23
糠硫醇	0.1[b]	烤芝麻			4 680	

注：a.在53%乙醇中；b.在46%乙醇中。

白酒中挥发性含硫化合物的产生途径主要有2种：化学合成和微生物代谢[9,24]。美拉德反应是食品工业生产过程中一种常见的化学反应，为食品提供色泽和香味。半胱氨酸、胱氨酸等含硫氨基酸是酒类含硫化合物的重要前体物质，其在高温堆积的酿造条件下与还原糖发生美拉德反应，从而形成挥发性含硫化合物[25]。糠硫醇是酒类中重要的风味物质，该物质由蛋白质水解产生的含硫氨基酸，与原料中的*L*-阿拉伯糖发生美拉德反应生成[26]。此外，部分含硫化合物可通过酿造原料中的蛋白质经微生物作用降解为含硫氨基酸，后者进一步发生Strecker降解反应，最终转化形成相应的含硫风味物质[27]。

3 结 论

本研究采用直接进样结合GC-MS技术建立同时检测清香型白酒中23种含硫化合物的方法。23种含硫化合物在0.05～10 mg/L范围内线性关系良好，决定系数均大于0.990，LOD为0.004～0.021 mg/L，LOQ为0.013～0.070 mg/L，RSD≤5.97%。清香型、浓香型、酱香型和芝麻香型白酒中共检出17种含硫化合物，分别检出14、13、11、11种，其中2-甲氧基噻唑、2-戊基噻吩、甲基(2-甲基-3-呋喃基)二硫、2-噻吩羧酸乙酯、甲基糠基二硫醚、苯并噻唑、3-巯基己基乙酸酯7种含硫化合物为酒样共有。甲基硫代乙酸甲酯、糠硫醇仅在清香型白酒检出，烯丙基甲基二硫醚仅在芝麻香型白酒中检出。2-戊基噻吩、甲基(2-甲基-3-呋喃基)二硫、甲基糠基二硫醚为4种香型白酒共有关键含硫化合物，其中，甲基(2-甲基-3-呋喃基)二硫为贡献度较高的含硫化合物。本研究为白酒中含硫化合物的测定提供了一种定性定量的技术方法，有助于探究微量含硫成分对白酒风味的影响，为香型鉴别、品质评价提供技术支持。

参考文献：

[1] QIN D, DUAN J W, LI H H, et al. Characterization and comparison of the aroma-active compounds on different grades of sesame-flavor Baijiu by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry[J]. Food Science and Human Wellness, 2023, 12(1): 79-88. DOI:10.1016/j.fshw.2022.07.025.

[2] 张夏子, 刘曼曼, 谢丽丽, 等. 浅谈白酒香型的口感研究进展[J]. 酿酒, 2025, 52(3): 37-39. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2025.03.012.

[3] 汤道文, 谢玉球, 朱法余, 等. 白酒中的微量成分及与白酒风味技术发展的关系[J]. 酿酒科技, 2010(5): 78-81.

[4] WANG L Q, TANG P, ZHANG P J, et al. Unraveling the aroma profiling of Baijiu: sensory characteristics of aroma compounds, analytical approaches, key odor-active compounds in different Baijiu, and their synthesis mechanisms[J]. Trends in Food Science & Technology, 2024, 146: 104376. DOI:10.1016/j.tifs.2024.104376.

[5] 刘玉平, 黄明泉, 郑福平, 等. 中国白酒中挥发性成分研究进展[J]. 食品科学, 2010, 31(21): 437-441. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201021098.

[6] 李小波, 赵铖, 杨雪莉, 等. 贵州不同产区酱香型白酒一至七轮次基酒挥发性风味物质差异分析[J]. 中国酿造, 2025, 44(7): 67-74. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2025.07.010.

[7] IANNI A, BENNATO F, MARTINO C, et al. Volatile flavor compounds in cheese as affected by ruminant diet[J]. Molecules, 2020, 25(3): 461. DOI:10.3390/molecules25030461.

[8] 沙莎. 白酒中挥发性含硫化合物及其风味贡献研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017.

[9] SUN J Y, WANG Z, SUN B G. Low quantity but critical contribution to flavor: review of the current understanding of volatile sulfur-containing compounds in Baijiu[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2021, 103: 104079. DOI:10.1016/j.jfca.2021.104079.

[10] YAN Q, ZHANG K Z, ZOU W, et al. Three main flavour types of Chinese Baijiu: characteristics, research, and perspectives[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2021, 127(4): 317-326. DOI:10.1002/jib.669.

[11] 郭云霞, 程伟, 陈兴杰, 等. 现代仪器分析技术在白酒风味组学研究中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(16): 5218-5226.

[12] 赵东瑞, 张丽末, 张锋国, 等. 固相微萃取、液液萃取结合气相色谱-质谱法分析芝麻香型白酒中的含硫化合物[J]. 食品科学, 2016, 37(22): 99-106. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201622014.

[13] 曾梦圆, 熊飞龙, 王冬梅, 等. 感官评价在白酒生产过程中的应用与发展[J]. 酿酒, 2025, 52(3): 29-33. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2025.03.010.

[14] 李培, 倪斌, 郑佳, 等. 色谱技术在中国白酒风味物质检测中的研究进展[J]. 中国酿造, 2024, 43(7): 14-20. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2024.07.003.

[15] CHEN S, SHA S, QIAN M, et al. Characterization of volatile sulfur compounds in Moutai liquors by headspace solid-phase microextraction gas chromatography-pulsed flame photometric detection and odor activity value[J]. Journal of Food Science, 2017, 82(12): 2816-2822. DOI:10.1111/1750-3841.13969.

[16] 张有香, 鲁水龙, 叶晖春, 等. 顶空固相微萃取结合全二维气相色谱-飞行时间质谱技术解析典型青稞酒中挥发性组分特征[J]. 酿酒科技, 2023(3): 47-57. DOI:10.13746/j.njkj.2022315.

[17] 肖瑶, 张星星, 尹雅洁, 等. 白酒、啤酒和葡萄酒中风味成分硫化物研究进展[J]. 酿酒, 2024, 51(5): 25-30. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2024.05.008.

[18] 陈菊, 黄裕兵, 王雪雅, 等. 基于HS-SPME-GC-MS解析糟辣椒发酵过程中关键香气物质变化[J]. 中国酿造, 2025, 44(7): 91-98. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2025.07.013.

[19] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 实验室质量控制规范 食品理化检测: GB/T 27404—2026[S]. 北京: 中国标准出版社, 2026.

[20] 秦炳伟, 王瑞明, 吕志远, 等. 芝麻香型白酒含硫化合物GC-MS检测方法的研究[J]. 酿酒科技, 2022(7): 122-125. DOI:10.13746/j.njkj.2021323.

[21] DUAN J W, CHENG W, LÜ S L, et al. Characterization of key aroma compounds in soy sauce flavor Baijiu by molecular sensory science combined with aroma active compounds reverse verification method[J]. Food Chemistry, 2024, 443: 138487. DOI:10.1016/j.foodchem.2024.138487.

[22] WANG L L, FAN S S, YAN Y, et al. Characterization of potent odorants causing a pickle-like off-odor in Moutai-aroma type Baijiu by comparative aroma extract dilution analysis, quantitative measurements, aroma addition, and omission studies[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(6): 1666-1677. DOI:10.1021/acs.jafc.9b07238.

[23] YAN Y, CHEN S, NIE Y, et al. Characterization of volatile sulfur compounds in soy sauce aroma type Baijiu and changes during fermentation by GC × GC-TOFMS, organoleptic impact evaluation, and multivariate data analysis[J]. Food Research International, 2020, 131: 109043. DOI:10.1016/j.foodres.2020.109043.

[24] LANDAUD S, HELINCK S, BONNARME P. Formation of volatile sulfur compounds and metabolism of methionine and other sulfur compounds in fermented food[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008, 77(6): 1191-1205. DOI:10.1007/s00253-007-1288-y.

[25] 来安贵, 赵德义, 曹建全. 芝麻香型白酒的发展历史、现状及发展趋势[J]. 酿酒, 2009, 36(1): 91-93. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2009.01.036.

[26] 王蓓, 韩兆盛, 杨智杰, 等. 6类常见食品中含硫化合物风味特征及形成机理研究进展[J]. 食品科学技术学报, 2022, 40(6): 13-25. DOI:10.12301/spxb202100689.

[27] ROLAND A, SCHNEIDER R, RAZUNGLES A, et al. Varietal thiols in wine: discovery, analysis and applications[J]. Chemical Reviews, 2011, 111(11): 7355-7376. DOI:10.1021/cr100205b.