

白酒中吡嗪类化合物研究进展

杜佳炜*, 刘家欢, 江 莎, 宁珍珍, 张 杨, 倪兴婷, 李 强, 杨 强

(劲牌有限公司, 中药保健食品质量与安全湖北省重点实验室, 湖北 黄石 435000)

摘 要: 吡嗪类化合物是一类重要的含氮杂环风味化合物, 对我国白酒 (尤其是酱香型、芝麻香型、兼香型) 香气与品质提升具有重要贡献。其中, 四甲基吡嗪还兼具抗炎、抗氧化、心血管保护、护肝及抗肿瘤等多种功能活性。本文系统总结白酒中吡嗪类化合物种类、含量及其分布特征, 阐述吡嗪类化合物结构特征与风味贡献, 梳理其检测技术与生成途径, 并探讨利用微生物合成途径提升吡嗪类化合物产量的方法, 旨在为更好地研究我国白酒中健康活性成分提供参考。

关键词: 白酒; 吡嗪类化合物; 风味与功能; 检测方法; 生成途径

Research Progress of Pyrazines in Baijiu

DU Jiawei*, LIU Jiahuan, JIANG Sha, NING Zhenzhen, ZHANG Yang, NI Xingting, LI Qiang, YANG Qiang

(Hubei Provincial Key Laboratory for Quality and Safety of Traditional Chinese Medicine Health Food,

Jing Brand Co. Ltd., Huangshi 435000, China)

Abstract: Pyrazines are an important class of nitrogen-containing heterocyclic flavor compounds, which contribute greatly to the aroma and quality of Baijiu, particularly sauce-flavor (Jiangxiangxing), sesame-flavor (Zhimaxiangxing) and blended-flavor (Jianxiangxing) Baijiu. Among them, tetramethylpyrazine also exhibits multiple functional activities, including anti-inflammatory, antioxidant, cardiovascular protective, liver-protective and antitumor effects. This paper systematically summarized the categories, contents and distribution characteristics of pyrazines in Baijiu; elaborated on their structural features and flavor contributions; reviewed their detection technologies and formation pathways; and discussed strategies for improving the yield of pyrazines via microbial biosynthesis, aiming to provide a reference for further research on health-promoting active components in Baijiu.

Keywords: Baijiu; pyrazines; flavor and function; detection method; generation pathway

DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2026.06.002

中图分类号: TS262.3

文献标志码: A

文章编号: 0254-5071 (2026) 06-0009-08

引文格式:

杜佳炜, 刘家欢, 江莎, 等. 白酒中吡嗪类化合物研究进展[J]. 中国酿造, 2026, 45(6): 9-16. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2026.06.002. <http://www.chinabrewing.net.cn>

DU Jiawei, LIU Jiahuan, JIANG Sha, et al. Research progress of pyrazines in Baijiu[J]. China Brewing, 2026, 45(6): 9-16. (in Chinese with English abstract) DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2026.06.002. <http://www.chinabrewing.net.cn>

白酒作为中国的国酒, 也是世界6大蒸馏酒之一, 根据酿造工艺和酒体风格分为酱香型、浓香型、清香型、米香型等12种主要香型^[1-2]。白酒中乙醇和水约占其总体

组成的98%, 其余约2%的微量成分^[3]对白酒的风味及功能具有重要贡献^[4-5], 微量成分主要包括酯类、醇类、酸类、醛类等, 共计2 700多种^[6]。

收稿日期: 2025-10-16

基金项目: 湖北省自然科学基金黄石创新发展联合基金项目 (2024AFD022)

第一作者简介: 杜佳炜 (1992—) (ORCID: 0009-0006-0413-8869), 男, 工程师, 硕士, 研究方向为食品风味与安全。

E-mail: 546379466@qq.com

*通信作者。

吡嗪类化合物是以1,4-二氮杂苯为母环的含氮杂环化合物,其环上碳原子可被烷基、烷氧基等官能团取代^[7]。在白酒中,吡嗪类化合物的生成主要源于美拉德反应及微生物代谢等途径,其生成量与原料、发酵工艺及酿造微生物群落密切相关。在白酒风味研究中,该类物质作为酱香型白酒标志性成分首次被系统阐明,并被认定为“酱香”风格的关键贡献者之一^[8]。部分吡嗪类化合物香气阈值极低,如在55%乙醇中,2-乙基-6-甲基吡嗪与2-乙基-3,5-二甲基吡嗪的阈值分别为5.4 $\mu\text{g/L}$ 和10.10 $\mu\text{g/L}$ ^[9],其不仅为酒体直接贡献烘烤香、坚果香等香气^[10-11],还能通过感官协同作用增强其他风味物质的香气特征^[12]。此外,吡嗪类化合物也是白酒中一类重要的功能活性物质,部分吡嗪类化合物具备丰富的生理活性和保健功能。如四甲基吡嗪(川芎嗪)具有扩张血管、抑制血小板聚集、改善微循环等作用,对心血管疾病、缺血性中风及糖尿病等疾病具有一定的预防功效^[13-14]。

为系统梳理吡嗪类化合物在不同香型白酒中分布特征、呈香机制及功能活性等方面的研究进展,本文总结白酒中吡嗪类化合物种类、含量及其分布特征,阐述吡嗪类化合物结构特征与风味贡献,梳理其检测技术、生成途径,并探讨利用微生物合成途径提升吡嗪类化合物产量的方法,旨在全面总结白酒中吡嗪类化合物的研究进展,为白酒风味调控、品质提升及功能化开发提供理论参考。

1 白酒中吡嗪类化合物种类、含量及分布

1.1 白酒中的吡嗪类化合物种类及含量

目前,在不同工艺、不同香型的白酒中已解析出的吡嗪类化合物有近30种,其中,高温大曲工艺酿造的白酒中检出的吡嗪类化合物种类及含量最为丰富^[15],主要包括烷基类吡嗪(如四甲基吡嗪、三甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪等)、甲氧基吡嗪(如2-乙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪等)及乙酰基吡嗪(如2-乙酰基-3,5-二甲基吡嗪)等吡嗪类化合物。在不同香型原酒中吡嗪类化合物含量分布存在一定差异,酱香型白酒中吡嗪类化合物含量最高,其次是芝麻香型和兼香型,在浓香型、清香型、豉香型、米香型等酒体中含量相对较低。如王娜等^[16]对白酒中20种吡嗪类化合物含量进行测定发现,酱香型白酒中吡嗪类化合物质量浓度范围为2.63~16.88 mg/L ,芝麻香型和兼香型白酒中质量浓度范围分别为0.63~3.50、0.56~1.57 mg/L ,在浓香型及凤香型原酒中质量浓度均低于1 mg/L 。李正涛等^[17]对浓香型、酱香型、兼香型及芝麻香型酒中5种吡嗪类

化合物的含量进行测定发现,酱香型白酒中吡嗪类化合物质量浓度最高达20.82 mg/L ,且四甲基吡嗪含量在这5种吡嗪类化合物中占主导地位,总占比超40%。分析原因可能是,酱香型白酒采用高温大曲工艺酿造,曲温高达60 $^{\circ}\text{C}$,较高的制曲温度加速了发酵过程中的美拉德反应,同时酱香型白酒酿造周期长,与环境微生物接触充分,发酵过程中微生物富集种类繁多,从而导致酱香型白酒中吡嗪类化合物含量显著高于其他香型白酒。

1.2 白酒中吡嗪类化合物含量分布

白酒中吡嗪类化合物含量受酿造环境及生产工艺显著影响,呈现出明显的区域及工艺差异性。在地理分布上,不同产区酱香型白酒中吡嗪类化合物含量差异显著,这与各产区的气候条件、微生物群落结构及酿造工艺密切相关。向玲等^[18]对四川、贵州、湖南、山东等产地的69款酱香型白酒中的16种吡嗪类化合物进行对比分析发现,贵州地区酱香型白酒中吡嗪类化合物平均质量浓度最高(26 472.53 $\mu\text{g/L}$),四川地区次之(18 544.17 $\mu\text{g/L}$),其他产区酱香型白酒中吡嗪类化合物质量浓度最低,平均为16 495.45 $\mu\text{g/L}$;吴李玲等^[19]对比分析了贵州、山东、湖南、黑龙江等不同产地酱香型白酒中含氮类化合物差异,结果表明,贵州地区酒样中吡嗪类化合物质量浓度最高(5.36 mg/L),湖南、山东等中北部地区次之,为4.12 mg/L ,黑龙江产地最低,为1.68 mg/L 。从生产轮次分布来看,酱香型白酒中吡嗪类化合物的积累呈现明显的阶段递进特征:酿造前期(1、2轮次)含量较低,随着发酵轮次的推进,3轮次后吡嗪类化合物含量显著上升,并在中后期轮次(3~6轮次)保持较高水平,7轮次后有所回落。杜雅纯等^[20]研究发现,5轮次酱香型白酒中吡嗪类化合物质量浓度最高,为12 785.1 $\mu\text{g/L}$,其次为7轮次和6轮次,分别为9 879.67 $\mu\text{g/L}$ 和8 898.92 $\mu\text{g/L}$,1轮次酒中最低,为1 361.85 $\mu\text{g/L}$;刘家欢等^[21]对四甲基吡嗪、三甲基吡嗪等8种吡嗪类化合物的轮次分布规律进行研究发现,吡嗪类化合物质量浓度在1轮次酒中最低,约为2 879.82 $\mu\text{g/L}$,3轮次开始升高,在中间轮次维持较高水平,为7 348.50~8 550.05 $\mu\text{g/L}$ 。除此之外,部分研究发现酒体中吡嗪类化合物含量与酒体储存年限存在关联性,杨沙等^[22]对5、10、15年酱酒中12种吡嗪类化合物进行分析发现,随着储存年份的增加,其质量浓度呈现上升趋势,由4.23 mg/L 增至8.78 mg/L ,通过多元统计分析筛选出四甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪3种年份特征化合物;景艳艳等^[23]对白云边年份酒中吡嗪类化合物含量进行分析发现,白云边酒中四甲基吡嗪、三甲基吡嗪等4种吡嗪类化合物质量浓度随年份(3~30年)增长而增加,由1 543.395 $\mu\text{g/L}$ 增至

3 747.042 $\mu\text{g/L}$ 。因此,吡嗪类化合物的分布特征可作为区分不同香型、不同产区、不同工艺及不同储存年份白酒的重要指标,对白酒风味品质的评价与调控具有重要的参考价值。

2 吡嗪类化合物的结构特征与风味贡献

吡嗪环碳原子上的氢可被烷基、甲氧基、乙酰基等不同官能团取代,从而生成结构各异、香气特征多样的吡嗪衍生物。研究表明,吡嗪环上取代基的种类、数目、位置及空间构型均会显著影响其香气特征和嗅觉阈值,进而决定其在白酒风味体系中的贡献方式^[15]。根据吡嗪类化合物对白酒风味的贡献机制,可将其风味作用归纳为直接香气贡献和间接香气调控两大类^[24]。

2.1 吡嗪类化合物的直接香气贡献

吡嗪环上取代基的种类和位置是决定其香气特征的核心因素。烷基取代吡嗪是最为常见的一类吡嗪衍生物,主要呈现烘烤香、坚果香和可可香等香气特征^[15]。其中,四甲基吡嗪赋予白酒淡淡的烟熏感和烘烤香气,三甲基吡嗪则带有坚果和烤面包的香气特征,2,3-二甲基吡嗪具有烤面包的麦香风味。甲氧基吡嗪(如2-甲氧基-3-异丁基吡嗪)具有一定的青椒、生青植物香气等,乙酰基吡嗪(如2-乙酰基吡嗪)具有类似爆米花、焦糖香气^[18,25]。吡嗪类化合物普遍具有较低的香气阈值,这意味着即使在白酒中以微量存在,也能对整体香气产生显著贡献^[26]。不同类型吡嗪的阈值差异极为悬殊,如在55%乙醇中,四甲基吡嗪香气阈值为58 280 $\mu\text{g/L}$,三甲基吡嗪香气阈值为378.50 $\mu\text{g/L}$,2-乙基吡嗪香气阈值为5 025.75 $\mu\text{g/L}$,2-乙基-6-甲基吡嗪阈值为5.40 $\mu\text{g/L}$ ^[9]。

香气活度值(odor activity value, OAV)为香气物质含量与其嗅觉阈值的比值,是评价吡嗪类化合物香气贡献的重要定量指标。OAV>1的香气化合物通常定义为关键香气化合物,表明该化合物对整体香气有直接贡献,OAV越大,贡献越显著。向玲等^[18]研究表明,2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、2-乙基-3,6-二甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、三甲基吡嗪是酱香型白酒的关键香气物质(OAV>1)。孙细珍等^[9]研究表明,在3轮次酱香型白酒中2-乙基-6-甲基吡嗪、2-甲基-5-异丙基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪、三甲基吡嗪等6种吡嗪类化合物的OAV>1,并通过添加及缺失实验证实吡嗪类化合物对酒体的坚果香、烘烤香有重要贡献。值得注意的是,四甲基吡嗪虽然在酱香型白酒中含量最高,但其香气阈值相对较高(58 280 $\mu\text{g/L}$),因此其OAV通常小于1。这表明四甲基吡嗪并非通过自身香气直接贡献于酱香型白酒的特征风味,而可能主要通过与其他吡嗪

类化合物及酯类、酸类等风味物质的协同作用参与整体香气呈现^[27]。这一发现揭示了吡嗪类化合物香气贡献的复杂性,也提示在评价白酒风味时,不应仅依据含量高低判断某一化合物的贡献大小,而需综合考量其阈值、OAV及与其他组分的感知交互作用。

2.2 吡嗪类化合物与其他化合物的感官相互作用

吡嗪类化合物对白酒风味的贡献不仅体现在其自身的香气特征上,更重要的是通过与其他风味物质产生复杂的感官相互作用,间接调节和塑造酒体的整体香气轮廓。白酒是包含数百种挥发性化合物的复杂体系,各组分之间并非独立呈现香气,而是通过加和作用、协同作用和掩盖作用等多种方式共同构成最终的风味感知^[24]。吡嗪类化合物在其中发挥着不可忽视的桥梁和调控作用。

酯类化合物是白酒中含量最高、种类最丰富的一类风味物质,赋予白酒果香、花香等清新香气,是构成白酒主体香气的重要骨架。吡嗪类化合物与酯类物质之间的感知交互作用已被多项研究证实。吴奇霄等^[24]用S曲线、Feller加和模型、OAV法及 σ - τ 模型系统研究三甲基吡嗪与乙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯和乳酸乙酯之间的感知交互作用,结果表明,三甲基吡嗪与乙酸乙酯、丁酸乙酯和己酸乙酯之间存在加成或协同作用,与乳酸乙酯之间则呈现掩盖作用。Du Jiawei等^[28]通过Feller加和模型研究四甲基吡嗪、三甲基吡嗪等主要吡嗪类化合物与酱香型白酒中部分关键酯类物质间的相互作用,研究表明,吡嗪类化合物与乙酸异戊酯间存在加成作用,能够提升酱香型白酒的花果香。

吡嗪类化合物与白酒中有机酸类成分之间的相互作用同样不容忽视。研究表明,乳酸对吡嗪类香气物质的嗅觉阈值和感知强度具有显著影响。Xiao Zuobing等^[29]通过感官实验评估乳酸对吡嗪物质嗅觉阈值的差异化影响,发现乳酸能够降低四甲基吡嗪、三甲基吡嗪的嗅觉阈值,提升2,6-二甲基吡嗪、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪的嗅觉阈值,分析原因可能是,吡嗪环上的2个氮原子与有机酸通过氢键形成稳定的分子间络合物,从而影响吡嗪香气释放。

值得注意的是,吡嗪类化合物之间的相互作用同样复杂,且具有重要风味贡献。Yan Yan等^[27]分析发现,2,3-二甲基吡嗪、2,3-二乙基吡嗪、2,3-二乙基-5-甲基吡嗪和2-乙酰基-3-甲基吡嗪4种亚阈值吡嗪(即含量低于其嗅觉阈值的吡嗪)与酱香型白酒的烘烤香气显著相关,进一步研究证实,在稀乙醇溶液中添加亚阈值吡嗪可显著降低超阈值吡嗪的嗅觉阈值,表明吡嗪类化合物之间存在协同增效作用。

综上,吡嗪类化合物通过与酒中其他风味物质间的协同增效作用,形成了一个复杂而精细的风味调控网

络,共同塑造了白酒整体的香气轮廓,是白酒风味研究中不可忽视的关键调控因子。

3 吡嗪类化合物的功能活性

吡嗪类化合物不仅对白酒的香气有重要贡献,同时也赋予了白酒重要的保健功能。在目前已从白酒中鉴定出的近30种吡嗪类化合物中,四甲基吡嗪兼具突出的香气贡献和显著的药理活性。在中医理论中,川芎嗪具有活血化瘀、疏风止痛、理气等功效,临床上已广泛用于心脑血管类疾病治疗^[15]。研究表明,四甲基吡嗪无毒、化学性质稳定且能够穿越血脑屏障,具有抗血小板聚集、扩张血管、改善微循环、保护血管内皮、抗炎、抗氧化、抗凋亡、调节自噬、抗纤维化及抗肿瘤等多种药理作用^[26]。在心血管保护方面,四甲基吡嗪可以通过多种途径发挥保护作用,如通过抑制缺氧诱导因子1 α 和肿瘤坏死因子 α (tumor necrosis factor- α , TNF- α)活化抑制凋亡形成,从而减少缺血再灌注脑损伤中的梗死体积^[30];也可通过抑制 α -葡萄糖苷酶活性实现对血糖水平的调节^[14];在抗氧化与抗炎活性方面,四甲基吡嗪能够减轻氧化应激损伤,从而抑制炎症反应。一方面,其能够下调白细胞介素1、白细胞介素6、TNF- α 等炎症介质的表达,抑制诱导型一氧化氮合酶基因表达以抑制NO生成,同时通过调控花生四烯酸代谢途径中前列腺素E₂合成关键酶活性发挥抗炎作用;另一方面,四甲基吡嗪可抑制黄嘌呤氧化酶活性、提高超氧化物歧化酶活性,进而减少氧自由基生成^[31-34]。在神经保护方面,四甲基吡嗪可调控硫氧还蛋白相关转录水平,下调神经元型一氧化氮合酶表达,进而发挥神经保护作用^[35-36]。白酒中其他吡嗪类化合物也部分具备抗氧化、改善微循环及抑制血小板聚集等活性^[37],但其健康功能尚待系统深入研究。

综上所述,以四甲基吡嗪为代表的吡嗪类化合物具有多样而显著的药理活性。值得注意的是,虽然四甲基吡嗪在白酒尤其是酱香型白酒中含量较为丰富,但白酒作为日常饮品,其所含四甲基吡嗪的剂量与药理研究中的有效剂量之间仍存在较大差距,适量饮酒所摄入的四甲基吡嗪能否在体内达到有效药理浓度、长期低剂量摄入是否能发挥积累性健康效应,目前尚缺乏系统的体内代谢动力学和人群流行病学研究。

4 白酒中吡嗪类物质的检测技术

白酒中吡嗪类化合物含量较低(多为 $\mu\text{g/L}$ 量级),且酒体基质复杂,存在大量干扰物质,给准确定量带来较大挑战。目前暂无白酒中吡嗪类化合物含量检测的通

用标准,研究者通常将样品前处理技术与高灵敏度检测手段相结合以实现准确定量。

有效的样品前处理是富集目标物、去除基质干扰的关键。目前,应用于白酒中吡嗪类化合物检测的前处理技术主要包括直接进样^[16,38]、固相萃取^[39]、固相微萃取^[9]、液液微萃取^[40-41]等。直接进样法操作最为简便,可减少目标化合物损失,但对色谱柱和质谱系统污染较大,不适用于大批量复杂样品的分析。固相萃取通过吸附剂选择性富集目标物,可有效减少基质干扰,但前处理流程复杂,耗时较长。固相微萃取集采样、萃取、浓缩、进样于一体,无需有机溶剂,绿色环保,但萃取步骤较繁琐,对酒样乙醇体积分数要求较高,且萃取纤维头使用寿命有限,方法精密度受萃取条件影响较大。液液微萃取是液液萃取的微型化改进,可有效减少有机溶剂用量,富集效率高,适合微量样品的快速分析。

检测技术主要包括气相色谱-氢火焰离子化检测器(gas chromatography-flame ionization detector, GC-FID)^[38]、气相色谱-氮磷检测器(gas chromatography-nitrogen phosphorus detector, GC-NPD)^[21]、气相色谱-质谱^[9,23,39-41]、气相色谱-串联质谱^[16-17]和高效液相色谱-串联质谱^[18,22,29]等。GC-FID通用性强、稳定性好,但对含氮化合物的选择性不足,易受复杂基质干扰,GC-NPD对含氮和含磷化合物具有高选择性,但仍易受白酒复杂基质影响;液相色谱-质谱类方法具有高灵敏度、高选择性等优势,但仪器成本昂贵、方法开发难度大、无法检测部分非离子化或难离子化的吡嗪化合物,使其应用受限;气相色谱-质谱类技术因样品用量少,分析速度快、分离效果好和应用范围广等优点,被广泛应用于白酒微量成分检测,是检测微量功能成分的重要手段之一^[12,15]。研究者需根据不同样品基质和目标吡嗪的种类,选择适宜的前处理与检测方法组合。

5 白酒中吡嗪类化合物生成途径

白酒中吡嗪类化合物的形成并非单一途径,而是多阶段、多机制协同作用的结果,发酵过程中的微生物代谢是白酒中吡嗪类化合物的主要来源。此外,美拉德反应也是白酒酿造过程中吡嗪类化合物的来源之一。目前,白酒中吡嗪类化合物的生成途径研究主要聚焦于四甲基吡嗪,对其他吡嗪类化合物鲜有报道。

5.1 微生物代谢途径

微生物代谢是四甲基吡嗪等烷基吡嗪形成的主要途径,多由芽孢杆菌等细菌代谢合成。1962年,Kosuge等^[42]报道枯草芽孢杆菌具有合成四甲基吡嗪的能力,并提出生物发酵液中四甲基吡嗪由芽孢杆菌发酵产生的乙偶姻与氨基酸反应形成。此后,微生物

发酵法合成四甲基吡嗪的文献报道逐渐增多。目前,公认的微生物合成四甲基吡嗪的前体为氨基酸,合成途径已基本明确,即基于乙偶姻合成路径(图1),以枯草芽孢杆菌为例,葡萄糖经过糖酵解(Embden-Meyerhof-Parnas, EMP)途径生成丙酮酸,其中一部分丙酮酸在丙酮酸脱氢酶作用下形成乙酰辅酶A,进入三羧酸循环,另一部分丙酮酸在乳酸脱氢酶作用下生成乳酸,剩余丙酮酸在 α -乙酰乳酸合成酶催化生成 α -乙酰乳酸。 α -乙酰乳酸在 α -乙酰乳酸脱羧酶作用下转化为乙偶姻。乙偶姻通过非酶促反应生成四甲基吡嗪,具体路径为乙偶姻与氨/铵盐发生非酶促褐变反应生成3-氨基-2-丁酮后,2分子3-氨基-2-丁酮脱水缩合生成2,5-二氢四甲基吡嗪,最后经非酶氧化形成四甲基吡嗪^[43]。

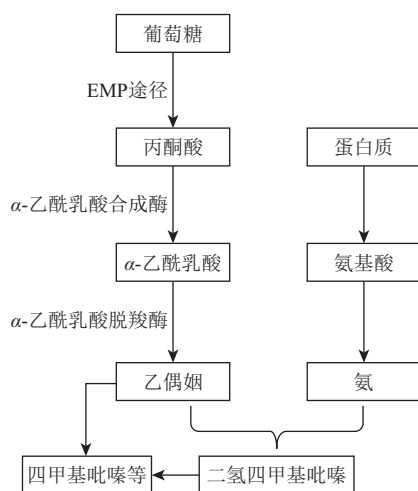


图1 白酒中吡嗪类化合物微生物合成途径
Fig. 1 Microbial synthesis pathway of pyrazines in Baijiu

5.2 美拉德反应

美拉德反应是吡嗪类化合物形成的另一重要途径。美拉德反应又称羰氨反应或非酶褐变反应,是指氨基化合物与还原性羰基化合物在高温条件下共热聚合生成黑色大分子聚合物的反应。研究表明,白酒酿造中美拉德反应的产物主要分为3大类:吡喃类衍生物与醛酮类、呋喃类衍生物、醛及吡嗪类衍生物^[44]。该反应主要发生在制曲、蒸粮和堆积发酵阶段,白酒中吡嗪类化合物美拉德反应合成途径如图2所示:高粱等原料经蒸煮产生大量还原糖,与氨基化合物通过缩合形成N-取代醛胺和酮糖基胺,随后经Amadori重排和Heyns重排生成1-氨基-1-脱氧-2-酮糖及2-氨基-2-脱氧醛糖;中期阶段,2种重排产物通过脱水、裂变等反应形成 α -二羰基化合物等中间产物,再经Strecker降解,与 α -氨基酸反应生成 α -氨基酮等,最终形成吡嗪类化合物^[45]。

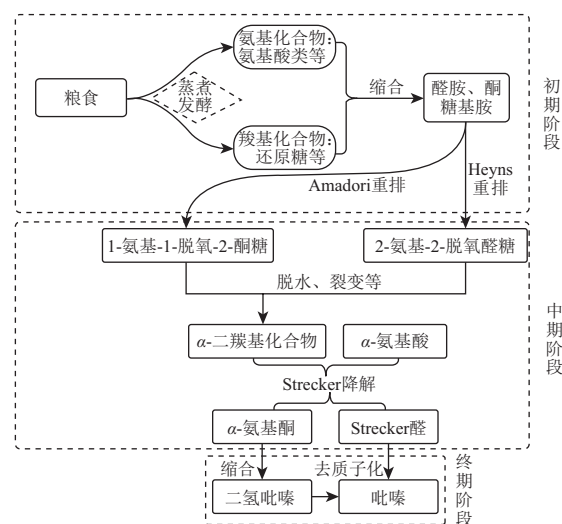


图2 白酒中吡嗪类化合物美拉德反应合成途径
Fig. 2 Synthesis pathway of pyrazines via Maillard reaction in Baijiu

外界环境因素(如水分活度、pH值、温度)对美拉德反应的速率与产物产生影响。通常,美拉德反应在20~25℃即可启动,当温度超过30℃后,反应速率显著提升,且温度每升高10℃,反应速率增加3~5倍^[46]。酱香型白酒采用高温制曲和高温堆积工艺,高温制曲环节曲心温度可达60~65℃,高温堆积环节核心温度可达50~55℃。高温环境不仅直接驱动美拉德反应,同时筛选了耐热细菌(如芽孢杆菌)。因此,酱香型白酒中吡嗪类化合物的含量显著高于其他香型白酒。

6 微生物合成吡嗪类化合物产量提升途径

采用现代微生物技术定向筛选高产吡嗪类化合物的功能菌株,并将其应用于酿造过程,是提升白酒(尤其是酱香型白酒)中吡嗪类化合物含量的主要技术手段。该方法不仅能定向增强酒体的风味复杂度与典型性,也为传统工艺的精准调控与风味优化开辟了新的科学路径。

6.1 高产菌株筛选与鉴定

菌株生长和发酵性能对提高白酒中吡嗪类化合物的产量至关重要。目前,白酒中吡嗪类化合物产量提升的菌株筛选工作主要集中于四甲基吡嗪,且筛选的菌株以芽孢杆菌为主。邹斐等^[47]从馥香型白酒大曲中分离获得细菌182株,并筛选得到1株高产四甲基吡嗪的菌株,鉴定为枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*)。钟桂芳等^[48]从高温大曲中分离纯化获得26株菌株,从中筛选得到2株高产四甲基吡嗪的菌株A7、A18,并鉴定为甲基营养型芽孢杆菌(*Bacillus methylotrophicus*)和蛋白水解芽孢杆菌(*Bacillus proteolyticus*),其四甲基吡嗪产量分别为350.98 mg/L和163.49 mg/L。陈梦圆等^[49]通过固态发酵法从高温大曲中筛选得到2株高产四甲基吡嗪菌株M12和

L1, 分别鉴定为地衣芽孢杆菌 (*Bacillus licheniformis*) 和暹罗芽孢杆菌 (*Bacillus siamensis*), 其四甲基吡嗪产量分别为189.0 mg/L和55.3 mg/L。宾志强等^[50]从大曲和酒醅中筛选出364株芽孢杆菌, 再从中筛选出1株高产四甲基吡嗪的贝莱斯芽孢杆菌 (*Bacillus velezensis*), 其在15%接种量时四甲基吡嗪产量高达144.18 mg/L。史洪丽等^[51]通过微生物组学技术手段从高温大曲中筛选出1株高产四甲基吡嗪的菌株, 也被鉴定为贝莱斯芽孢杆菌, 将菌株接种至酒醅中, 四甲基吡嗪产量达339.99 mg/L。Zhao Xingxiu等^[52]研究表明, 3株高产四甲基吡嗪的蜡状芽孢杆菌 (*Bacillus cereus*) 菌株在小麦发酵培养基中发酵时, 总吡嗪相对含量分别达43.175%、50.461%和45.955%; 此外, 也有研究关注产四甲基吡嗪前体物质——乙偶姻的菌株筛选。陈媛媛等^[53]从酱香型大曲中筛选分离出产乙偶姻的菌株, 经鉴定为索诺拉沙漠芽孢杆菌 (*Bacillus sonorensis*), 通过添加该菌株, 样品中四甲基吡嗪、三甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪均有提升, 而发酵液中乙偶姻含量先增后减, 表明乙偶姻含量变化与四甲基吡嗪含量变化密切相关。

酱香型白酒中产吡嗪类化合物菌株的筛选除了需要考虑四甲基吡嗪产量外, 还需要综合考虑其他多种因素, 如菌株需具备良好的环境适应性, 能在酱香型白酒特有的高温、高酸、高乙醇环境中生长代谢, 同时其安全性也不容忽视, 必须排除产毒素或有害代谢物菌株。此外, 理想的产吡嗪类化合物菌株在发酵进程中所产生的副产物不能对酒体产生不良的风味影响。

6.2 发酵培养条件优化

调控菌株发酵过程中的各项参数对于提升白酒中吡嗪类化合物产量同样重要, 能够为后期菌株应用于白酒酿造提供工艺参数, 目前对于发酵条件的优化主要集中在发酵温度、pH值、铵盐种类、溶氧量等参数。党玲等^[54]以1株产四甲基吡嗪的枯草芽孢杆菌q94为实验菌株, 通过单因素及响应面试验优化其培养条件, 最终明确q94菌株最佳接种量为6.0%、初始pH 6.80、培养温度37 °C、培养时间160 h, 发酵后85 °C热处理1 h, 最终得到四甲基吡嗪产量为5.79 g/L。万雨薇等^[55]以1株贝莱斯芽孢杆菌为实验菌株, 通过响应面试验优化得到产四甲基吡嗪的最佳发酵条件为发酵温度37 °C、接种量8%, 在此条件下四甲基吡嗪产量是优化前的2.6倍。王庆等^[56]从高温大曲中分离筛选出3株产四甲基吡嗪的菌株, 并通过对发酵条件进行优化, 获得最佳发酵条件为前发酵温度37 °C、前发酵时间72 h、后发酵温度60 °C、后发酵时间20 h、初始pH 6.5、铵盐添加量4 g/L, 在优化条件下, 四甲基吡嗪质量浓度达728.38 mg/L, 较优化前提升167%。

6.3 功能菌株在白酒生产中的应用

选育高产吡嗪类化合物的菌株最终目的是将其应用于白酒生产, 首先通过选育高产吡嗪类化合物菌株, 再通过优化发酵条件制备液态增香菌剂与固态强化大曲, 并应用于酱香型白酒生产, 从而提升原酒中吡嗪类化合物含量, 最终达到提质增效的目的。吕晓凤^[57]利用高产吡嗪类化合物的枯草芽孢杆菌作为功能菌株, 将其在特定工艺下培养为功能菌液, 在堆积过程中添加到酒醅中, 再与传统大曲、麸曲进行协同发酵, 最终蒸馏得到的芝麻香酒体中吡嗪类化合物质量浓度为3 266 µg/L, 总含量提高2.6倍。范恩帝等^[58]从酱香型大曲中筛选得到1株产四甲基吡嗪的西姆芽孢杆菌 (*Bacillus siamensis*), 并通过接种至大曲中模拟发酵生产, 最终酒体中四甲基吡嗪质量浓度可达65.51 mg/L。王晓丹等^[59]将从高温大曲中分离得到的地衣芽孢杆菌直接添加到糟醅中, 入窖发酵后酒样中四甲基吡嗪含量是对照样品的3.03倍。王西等^[60]将从高温大曲中筛选得到的芽孢杆菌应用于酱酒生产中, 其堆积发酵后的酒醅中四甲基吡嗪含量达6.98 mg/kg, 是空白组的4.56倍。卢君等^[61]基于传统发酵工艺, 在堆积发酵阶段采用菌种强化结合工艺优化的方法将酱香型白酒中四甲基吡嗪含量提升了202.75%。

综上所述, 通过定向筛选高产吡嗪类化合物的功能菌株 (以多种芽孢杆菌为主), 结合发酵条件的系统优化, 并将其有效应用于白酒酿造过程, 可显著提升白酒中吡嗪类化合物尤其是四甲基吡嗪的含量, 为改善白酒风味品质和赋予产品健康内涵提供了切实可行的技术路径。

7 结 语

随着多学科交叉融合的不断深入, 白酒中吡嗪类化合物研究已从早期的定性定量分析逐步深入到生成机制解析、风味与健康功能关联及定向调控等层面。随着吡嗪类化合物不断被揭示和认识, 其活性成分、生成机理与健康功效日渐明晰, 这对于客观科学地认识中国白酒中的生物活性成分的健康功效, 促进中国白酒的科学发展、可持续发展起到了重要作用。

然而, 对于吡嗪类化合物的研究仍存在诸多挑战: 需进一步发展前处理与仪器分析相协同的高效检测技术, 以实现复杂酒体基质中痕量吡嗪类化合物的快速、精准测定; 研究多集中于四甲基吡嗪, 而对其他结构类似吡嗪物质的风味功能关注不足, 亟需拓展对其酒体风味与健康效应的系统研究; 此外, 应结合多组学技术与同位素标记方法精准解析其生成途径与调控网络, 并通过体内外实验科学评价其生物利用度与健康效应; 由于

吡嗪类物质的含量普遍低于其感官阈值和生物活性启发浓度,如何通过微生物技术和酿造工艺优化来提升其含量,已成为实现风味与功能强化的关键瓶颈。这些研究的推进将直接推动产业升级,通过风味导向的菌种选育、工艺创新和健康产品开发,实现白酒品质精准提升与风格多样化发展,促进中国白酒产业向风味可调、健康可控的现代化转型。

参考文献:

- [1] CASTRO-MUÑOZ R, BOCZKAJ G, GONTAREK E, et al. Membrane technologies assisting plant-based and agro-food by-products processing: a comprehensive review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 95: 219-232. DOI:10.1016/j.tifs.2019.12.003.
- [2] 郭学武, 范恩帝, 马冰涛, 等. 中国白酒中微量成分研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(11): 267-276. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190704-065.
- [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] YAO F, YI B, SHEN C H, et al. Chemical analysis of the Chinese liquor Luzhoulaojiao by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 9553. DOI:10.1038/srep09553.
- [5] 孙宝国, 黄明泉, 王娟. 白酒风味化学与健康功效研究进展[J]. 中国食品学报, 2021, 21(5): 1-13. DOI:10.16429/j.1009-7848.2021.05.001.
- [6] HONG J X, TIAN W J, ZHAO D R. Research progress of trace components in sesame-aroma type of Baijiu[J]. Food Research International, 2020, 137: 109695. DOI:10.1016/j.foodres.2020.109695.
- [7] CHOUDHARY D, GARG S, KAUR M, et al. Advances in the synthesis and bio-applications of pyrazine derivatives: a review[J]. Polycyclic Aromatic Compounds, 2023, 43(5): 4512-4578. DOI:10.1080/10406638.2022.2092873.
- [8] 陈洁妙, 赵仕蛟, 郭远梅. 酱香型白酒风味物质主体成分研究进展与解析策略[J]. 中国食品工业, 2025(20): 110-112.
- [9] 孙细珍, 熊亚青, 倪兴婷, 等. 吡嗪类化合物对酱香型白酒香气特征的影响分析[J]. 食品与发酵工业, 2025, 51(1): 305-311. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.038681.
- [10] LI C, ZHANG X J, WANG S Y, et al. Investigation on quality discrepancies of soy sauce aroma Baijiu: flavor chemical characteristics in single-source and cross-source samples[J]. Food Control, 2025, 175: 111305. DOI:10.1016/j.foodcont.2025.111305.
- [11] 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. DOI:10.13746/j.njkj.2005.12.013.
- [12] 耿平兰, 孙棣, 寻思颖. 酒中吡嗪类物质的检测技术研究进展[J]. 酿酒科技, 2013(9): 90-92.
- [13] 霍嘉颖, 黄明泉, 孙宝国, 等. 中国白酒中功能因子研究进展[J]. 酿酒科技, 2017(9): 17-23. DOI:10.13746/j.njkj.2017174.
- [14] 高传强, 谈甜甜, 信亚伟. 芝麻香型白酒提取物及4种特征成分活性研究[J]. 酿酒科技, 2015(4): 61-64. DOI:10.13746/j.njkj.2015016.
- [15] 朱艳美, 陈亨业, 邓高琼, 等. 高温大曲白酒中吡嗪类化合物的检测、来源、香气和功能活性研究进展[J]. 食品工业科技, 2023, 44(5): 420-428. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2022040256.
- [16] 王娜, 沈毅, 庄园, 等. 气相色谱-串联质谱同时测定白酒中20种吡嗪类化合物[J]. 食品科学, 2025, 46(5): 30-37. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240625-178.
- [17] 李正涛, 孙跃, 孙海燕, 等. GC-MS/MS-SRM技术在检测白酒中5种吡嗪类化合物的应用研究[J]. 酿酒科技, 2020(5): 17-21; 26. DOI:10.13746/j.njkj.2019329.
- [18] 向玲, 吴奇霄, 贾俊杰, 等. 不同产地酱香型白酒中吡嗪类化合物差异分析[J]. 食品工业科技, 2025, 46(11): 263-272. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2024060411.
- [19] 吴李玲, 裴荣红, 李行, 等. 不同产地酱香型白酒中挥发性含氮化合物的差异分析[J]. 食品科学技术学报, 2024, 42(3): 35-48. DOI:10.12301/spxb202300729.
- [20] 杜雅纯, 吴李玲, 耿晓杰, 等. 酱香型白酒轮次酒中挥发性含氮化合物差异分析[J]. 食品科学技术学报, 2025, 43(6): 53-67. DOI:10.12301/spxb202500023.
- [21] 刘家欢, 孙细珍, 熊亚青, 等. 不同轮次酱香型白酒中吡嗪类化合物含量分析[J]. 食品与发酵科技, 2023, 59(3): 103-110. DOI:10.3969/j.issn.1674-506X.2023.03-018.
- [22] 杨沙, 罗玉航, 张季, 等. UPLC-MS/MS同时测定不同年份酱香型白酒中12种吡嗪类化合物[J]. 中国酿造, 2024, 43(10): 250-257. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2024.10.036.
- [23] 景艳艳, 陈茂彬, 方尚玲, 等. 吡嗪类化合物在白云边酒中的变化[J]. 食品与营养科学, 2017, 6(4): 215-222. DOI:10.12677/HJFNS.2017.64027.
- [24] 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, 40(11): 345-357. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.11.1141.
- [25] 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.
- [26] 丁海龙, 沈小娟, 宋川, 等. 中国白酒健康功能成分吡嗪类化合物研究进展[J]. 中国酿造, 2022, 41(9): 8-12. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2022.09.002.
- [27] YAN Y, CHEN S, NIE Y, et al. Quantitative analysis of pyrazines and their perceptual interactions in soy sauce aroma type Baijiu[J]. Foods, 2021, 10(2): 441. DOI:10.3390/foods10020441.
- [28] DU J W, ZHANG Y, NING Z Z, et al. Comparative analysis of pyrazine-compounds in soy-sauce aroma Baijiu from different regions and their impact on flavor profiles[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2025, 148: 108447. DOI:10.1016/j.jfca.2025.108447.
- [29] XIAO Z B, FENG H H, SHE Y B, et al. Effects of lactic acid on the perception of volatile pyrazine aroma substances in Laimao Baijiu and its molecular interaction mechanisms[J]. Food Research International, 2025, 211: 116481. DOI:10.1016/j.foodres.2025.116481.
- [30] CHANG Y, HSIAO G, CHEN S H, et al. Tetramethylpyrazine suppresses HIF-1 α , TNF- α , and activated caspase-3 expression in middle cerebral artery occlusion-induced brain ischemia in rats[J]. Acta Pharmacologica Sinica, 2007, 28(3): 327-333. DOI:10.1111/j.1745-7254.2007.00514.x.
- [31] 杨澄. 川芎嗪治疗严重脓毒症心肌损伤作用及其抗氧化机制研究[D]. 广州: 广州中医药大学, 2011.
- [32] LI J, GONG X Z. Tetramethylpyrazine: an active ingredient of Chinese herbal medicine with therapeutic potential in acute kidney injury and renal fibrosis[J]. Frontiers in Pharmacology, 2022, 13: 820071. DOI:10.3389/fphar.2022.820071.
- [33] 罗强, 刘杰, 刘志刚. 酱香型白酒中吡嗪类物质体外抗炎作用研究[J]. 中国酿造, 2019, 38(7): 156-160. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2019.07.031.
- [34] 罗强, 刘杰, 刘志刚. 酱香型白酒中生物活性物质抗幽门螺杆菌代谢物诱导的人胃上皮细胞炎症作用研究[J]. 食品与发酵科技, 2020, 56(4): 11-17. DOI:10.3969/j.issn.1674-506X.2020.04-003.

- [35] JIA J, ZHANG X, HU Y S, et al. Protective effect of tetraethyl pyrazine against focal cerebral ischemia/reperfusion injury in rats: therapeutic time window and its mechanism[J]. Thrombosis Research, 2009, 123(5): 727-730. DOI:10.1016/j.thromres.2008.11.004.
- [36] TENG F M, SHEN M H, WANG L, et al. Ultrasound/microbubble-mediated tetramethylpyrazine for neuroprotection against cerebral ischemia/reperfusion-injured rat brain[J]. Applied Acoustics, 2021, 183: 108330. DOI:10.1016/j.apacoust.2021.108330.
- [37] 孙惜时, 田憬若, 崔桂友. 三甲基吡嗪及四甲基吡嗪对急性酒精肝损伤小鼠的保护作用[J]. 营养学报, 2013, 35(5): 480-483.
- [38] 王莉, 吴建霞, 雷良波. 气相色谱-质谱-离子扫描联用法快速检测白酒中4种吡嗪类化合物[J]. 中国酿造, 2009, 28(3): 148-150. DOI:10.3969/j.issn.0254-5071.2009.03.046.
- [39] 杨金川, 黄家岭, 白雪梅, 等. SPE-GC-MS/MS法同时检测贵州酱香型白酒中12种吡嗪类化合物[J]. 中国酿造, 2025, 44(2): 261-267. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2025.02.039.
- [40] 薛锡佳, 程伟, 陈雪峰, 等. 融合香型白酒酿造过程中四甲基吡嗪的检测及其溯源分析[J]. 中国酿造, 2024, 43(12): 38-44. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2024.12.007.
- [41] 陆伦维, 孙优兰, 王金龙, 等. 液液微萃取结合GC-MS-SIM法检测酱香型白酒中15种微量成分含量[J]. 酿酒科技, 2022(12): 115-120; 133. DOI:10.13746/j.njkj.2022226.
- [42] KOSUGE T, KAMIYA H. Discovery of a pyrazine in a natural product: tetramethylpyrazine from cultures of a strain of *Bacillus subtilis*[J]. Nature, 1962, 193: 776. DOI:10.1038/193776a0.
- [43] ADACHI T, KAMIYA H, KOSUGE T. Studies on the metabolic products of *Bacillus subtilis*. II. the production of tetramethylpyrazine by natto[J]. Yakugaku Zasshi, 1964, 84: 451-452.
- [44] 庄名扬, 王仲文, 孙达孟, 等. 美拉德反应与酱香型白酒[J]. 酿酒, 1999(4): 32-37.
- [45] 余航, 杨建平, 李冕, 等. 高温大曲风味成分研究进展[J]. 酿酒科技, 2026(4): 105-108. DOI:10.13746/j.njkj.2025129.
- [46] 张莎莎, 景浩. 不同温度对木糖-甘氨酸美拉德反应特征性颜色的影响[J]. 食品科技, 2014, 39(1): 250-254; 258.
- [47] 邹斐, 王艳发, 曹满堂, 等. 高产四甲基吡嗪菌株在馥郁香型白酒中的应用研究[J]. 食品科技, 2025, 50(10): 16-25. DOI:10.13684/j.spkj.1005-9989.2025.10.003.
- [48] 钟桂芳, 张帆, 郭辉祥, 等. 高温大曲中产四甲基吡嗪细菌的筛选及鉴定[J]. 中国酿造, 2020, 39(8): 107-111. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2020.08.021.
- [49] 陈梦圆, 李志军, 罗爱民. 高温大曲中高产四甲基吡嗪菌株的筛选及鉴定[J]. 酿酒科技, 2018(8): 24-29. DOI:10.13746/j.njkj.2018172.
- [50] 宾志强, 李双钰, 张添琦, 等. 高产四甲基吡嗪芽孢杆菌的筛选及其在酱香型白酒发酵中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2025, 51(21): 114-122. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.042973.
- [51] 史洪丽, 余梦婷, 王世昕, 等. 高温大曲中高产四甲基吡嗪芽孢杆菌的筛选及其在酒醅堆积中的应用[J]. 中国酿造, 2025, 44(3): 59-65. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2025.03.010.
- [52] ZHAO X X, LIU Y H, SHU L, et al. Study on metabolites of *Bacillus* producing soy sauce-like aroma in Jiang-flavor Chinese spirits[J]. Food Science & Nutrition, 2020, 8(1): 97-103. DOI:10.1002/fsn3.1266.
- [53] 陈媛媛, 陈德茗, 李子健, 等. 产乙偶姻菌株的分离鉴定及其对固态混菌发酵产物的影响[J]. 中国酿造, 2024, 43(3): 84-89. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2024.03.013.
- [54] 党玲, 范三红. 高产四甲基吡嗪枯草芽孢杆菌的培养条件优化[J]. 中国酿造, 2025, 44(11): 218-223. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2025.11.032.
- [55] 万雨薇, 林琛, 闫子恒, 等. 酱醪贝莱斯芽孢杆菌四甲基吡嗪高产菌株的选育及其发酵优化[J]. 中国食品学报, 2023, 23(8): 175-185. DOI:10.16429/j.1009-7848.2023.08.019.
- [56] 王庆, 王超彦, 徐海林, 等. 高温大曲中高产四甲基吡嗪芽孢杆菌的分离鉴定及发酵条件优化[J]. 中国酿造, 2022, 41(10): 125-129. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2022.10.021.
- [57] 吕晓凤. 高产吡嗪类化合物的芽孢杆菌在芝麻香白酒中的应用研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2023.
- [58] 范恩帝, 黄魏, 谢丹, 等. 酱香大曲中高产四甲基吡嗪微生物的选育及应用研究[J]. 酿酒科技, 2022(11): 45-50; 71. DOI:10.13746/j.njkj.2022300.
- [59] 王晓丹, 雷安亮, 王婧, 等. 产四甲基吡嗪地衣芽孢杆菌的应用[J]. 中国酿造, 2017, 36(2): 35-38. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2017.02.008.
- [60] 王西, 沈毅, 张亚东, 等. 产香枯草芽孢杆菌在酱香型白酒生产中的应用[J]. 酿酒科技, 2018(7): 70-75. DOI:10.13746/j.njkj.2018161.
- [61] 卢君, 张颖, 李福荣, 等. 菌种强化结合工艺优化提高酱香白酒基酒中四甲基吡嗪含量的研究[J]. 中国酿造, 2020, 39(10): 162-166. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2020.10.030.