

4 款单一麦芽威士忌特征风味成分解析

张一^{1,2}, 李小燕^{1,2}, 牛丽敏³, 李慧^{1,2,*}, 沈铂⁴, 陈文波^{1,2,*}, 上官静雨⁴

(1. 中粮营养健康研究院有限公司, 老年营养食品研究北京市工程实验室, 营养健康与食品安全北京市重点实验室, 北京 102209; 2. 南京财经大学食品科学与工程学院, 江苏省现代粮食流通与安全协同创新中心, 江苏 南京 210023; 3. 河北科技大学食品与生物学院, 河北 石家庄 050000; 4. 回澜威士忌蒸馏科技(成都)有限公司, 四川 邛崃 611500)

摘要: 以苏格兰麦卡伦和日本山崎麦芽威士忌为研究对象, 采用顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术分析4款威士忌中的风味化合物。结果表明: 酯类、酸类和醇类化合物在威士忌挥发性化合物中的相对含量最高, 超90%。在243种挥发性化合物中有58种具有气味活度值(odor activity value, OAV)。苏格兰麦卡伦威士忌中乙酸苯乙酯、金合欢醇、反式-橙花叔醇等物质OAV更高, 赋予麦卡伦威士忌丰富的花香味。日本山崎威士忌中异戊酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、1-癸醇等物质OAV更高, 赋予山崎威士忌更丰富的水果香气。二维层次聚类分析结果显示, 山崎威士忌中典型风味物质是2-甲基丁酸乙酯、丁酸乙酯、异戊酸乙酯等, 麦卡伦威士忌中典型风味物质是金合欢醇、反式-橙花叔醇、大马士酮等。主成分分析结果显示每款威士忌位于得分图的不同象限, 表明每款威士忌有独特的风味特点。本研究结果表明, 风味是评价不同威士忌的重要指标。

关键词: 单一麦芽威士忌; 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用; 风味物质; 二维层次聚类分析; 主成分分析

Analysis of Key Aroma Components of Four Kinds of Single Malt Whisky

ZHANG Yi^{1,2}, LI Xiaoyan^{1,2}, NIU Limin³, LI Hui^{1,2,*}, SHEN Bo⁴, CHEN Wenbo^{1,2,*}, SHANGGUAN Jingyu⁴

(1. Beijing Engineering Laboratory of Geriatric Nutrition & Food, Beijing Key Laboratory of Nutrition, Health and Food Safety, COFCO Nutrition and Health Research Institute Co. Ltd., Beijing 102209, China;
2. Jiangsu Modern Food Circulation and Safety Collaborative Innovation Center, College of Food Science and Engineering, Nanjing University of Finance and Economics, Nanjing 210023, China;
3. School of Food and Biology, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000, China;
4. Huilan Whisky Distillation Technology (Chengdu) Co. Ltd., Qionglai 611500, China)

Abstract: Aroma compounds in Scottish Macallan single malt and Japanese Yamazaki single malt whisky of two ages each were analyzed by headspace solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME/GC-MS). The results showed that esters, acids, and alcohols were the most abundant volatile compounds in all whisky samples, accounting for over 90% of the total. Odor activity value (OAV) was calculated for 58 of the 243 volatile compounds identified. Phenylethyl acetate, acacia alcohol, and *trans*-nerolid alcohol in Scotch Macallan whisky had higher OAVs, contributing to obvious floral aroma, while Japanese Yamazaki whisky had an obvious fruity aroma, due to higher OAVs of ethyl isovalerate, ethyl 2-methylbutyrate, and 1-decanol. Two-dimensional hierarchical clustering analysis suggested that the typical aroma compounds in Yamazaki whisky were 2-methylbutyrate ethyl ester, butyrate ethyl ester, and isovalerate ethyl ester, while those in Macallan whisky were acacia alcohol, *trans*-nerolid alcohol, and damastone. Additionally, principal component analysis (PCA) confirmed that each whisky had unique aroma characteristics. This study suggests that flavor characteristics are an important index for the evaluation of different whisky samples.

Keywords: single malt whisky; headspace-solid phase micro extraction-gas chromatography-mass spectrometry; aroma compounds; two-dimensional hierarchical clustering analysis; principal component analysis

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230829-220

中图分类号: TS262.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2024)05-0111-07

收稿日期: 2023-08-29

基金项目: “十四五”国家重点研发计划重点专项(2023YFF1105203)

第一作者简介: 张一(1997—)(ORCID: 0000-0003-4046-7169), 男, 硕士, 研究方向为啤酒麦芽加工及制品开发。

E-mail: 1099397747@qq.com

*通信作者简介: 李慧(1972—)(ORCID: 0000-0003-0303-0611), 女, 正高级工程师, 博士, 研究方向为食品发酵与食品安全。E-mail: lihui_2006@163.com

陈文波(1980—)(ORCID: 0000-0003-2869-4705), 男, 高级工程师, 博士, 研究方向为发酵工程。

E-mail: chenwb0102@hotmail.com

引文格式:

张一, 李小燕, 牛丽敏, 等. 4款单一麦芽威士忌特征风味成分解析[J]. 食品科学, 2024, 45(5): 111-117. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230829-220. <http://www.spkx.net.cn>

ZHANG Yi, LI Xiaoyan, NIU Limin, et al. Analysis of key aroma components of four kinds of single malt whisky[J]. Food Science, 2024, 45(5): 111-117. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230829-220. <http://www.spkx.net.cn>

威士忌是世界上最受消费者喜爱的蒸馏酒之一, 以大麦等谷物为原料, 经过大麦发芽、糖化、发酵、蒸馏、桶陈、复配等工艺制得。经过长期发展, 全球已经形成了5个重要的威士忌产区: 苏格兰、爱尔兰、美国、加拿大和日本^[1-2]。不同产区的威士忌因原料、工艺、气候、水质等因素的影响差异较大。根据原料差异, 威士忌可初步分为麦芽威士忌和谷物威士忌^[3], 其中, 麦芽威士忌的主要产区在苏格兰和日本。在苏格兰, 威士忌生产厂家超过100家, 包括被誉为“单一麦芽威士忌中的劳斯莱斯”的麦卡伦^[4]。日本威士忌最早是模仿学习苏格兰威士忌的酿造流程, 经过百余年的发展也逐渐形成自己的风格特点。当前最受欢迎的日本威士忌产自三得利和一甲等厂家^[5-6], 其中日本第一家生产单一麦芽威士忌的蒸馏厂—三得利旗下的山崎威士忌的风格与苏格兰威士忌比较接近, 富含成熟水果芳香, 但香气更加甘醇^[7]。

近年来, 威士忌的研究主要集中在风味方面。Lee等^[8]的研究发现, 苏格兰威士忌所具有的水果味、坚果味、肥皂味与异戊酸乙酯、威士忌内酯、月桂酸乙酯等物质密切相关, 并据此开发了威士忌感官评价风味轮, 为消费者识别判断威士忌风味特点和行业监管提供了一个有效方法。伍思佳等^[9]认为威士忌的香气可分为原料香^[10-11]、发酵香^[12]、蒸馏香和陈酿香^[13], 与己醛、壬醛、辛酸乙酯、癸酸乙酯、丁香酚等物质密切相关。Poisson团队^[14-15]以美国产区的波本威士忌为研究对象, 发现了45种风味化合物, 其中26种风味化合物气味活度值(odor activity value, OAV)大于1。

目前关于不同产区威士忌香气特点的相对较少, 国内威士忌研究起步较晚, 对威士忌关键香气成分组成的认识及工艺控制点的把控经验也相对不足。开展不同威士忌的风味特点研究十分必要。本研究以具有代表性的2款麦卡伦威士忌和2款山崎威士忌为研究对象, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱(headspace-solid phase micro extraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)联用技术并结合OAV与生产工艺研究其关键香气成分组成, 并通过二维层析聚类分析与主成分分析(principal component analysis, PCA)进一步挖掘苏格兰威士忌与日本威士忌的香气特点, 以期为国产威士忌高品质发展提供理论参考和科学依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

研究所用4款威士忌酒样品来自苏格兰麦卡伦和日本山崎酒厂, 酒标年龄分别为12 a和18 a, 均由WBA威士忌商学院提供。4款威士忌酒样品编号分别为M-1(麦卡伦12 a, 乙醇体积分数40%)、M-2(麦卡伦18 a, 乙醇体积分数43%)、S-1(山崎12 a, 乙醇体积分数43%)、S-2(山崎18 a, 乙醇体积分数43%)。

氯化钠(分析纯) 国药集团药业股份有限公司; 1,2,3-三氯丙烷(色谱纯) 北京曼哈格生物科技有限公司; 正构烷烃(色谱纯) 上海安谱实验科技股份有限公司; 纯水均从Milliq净化系统获得。

1.2 仪器与设备

GC-MS-2020NX GC-MS联用仪(配备AOC-6000三位一体自动进样器、20 mL SPME/顶空样品瓶及安全瓶盖)、SPME fiber Carboxen/DVB/PDMS固相微萃取头(50/30 μm , 2 cm) 岛津企业管理(中国)有限公司; ME204/04型电子天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品预处理

参考文献[16]并进行适当修改: 用蒸馏水将所有样品稀释调节乙醇体积分数至5%。取5 mL待测样品于顶空瓶中, 加入3 g氯化钠, 之后准确加入三氯丙烷(10 mg/L)内标溶液150 μL , 迅速拧紧并封好瓶塞, 摇匀待测。

1.3.2 GC条件

色谱柱: InertCap UI-Wax (60 m \times 0.25 mm, 0.25 μm); 升温程序: 初始温度40 $^{\circ}\text{C}$, 保持3 min, 以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率上升到150 $^{\circ}\text{C}$, 随后以4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率上升到230 $^{\circ}\text{C}$, 保持8 min; 载气: 99.999%高纯度氦气; 载气流速: 1 mL/min; 进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3.3 MS条件

电离方式: 电子电离; 电子能量: 70 eV; 发射电流: 200 μA ; 离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$; 四极杆温度: 150 $^{\circ}\text{C}$; 接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$; 扫描方式: 全扫描模式; 质量范围: 30~500 Da。

1.3.4 挥发性化合物定性分析

根据峰面积大小筛选分析GC-MS风味物质总离子流程图, 自动识别信噪比大于200的峰并进行匹配度筛选, 得到匹配度大于80%的物质, 再结合NIST 14谱库检索进行保留指数 (retention index, RI) 定性^[17]。

RI定性: 将样品与正构烷烃 (C₇~C₄₀) 在相同色谱条件下进样分析, 计算RI值, 并与文献中RI进行对比, 将绝对值相差100以内的确定为同一化合物。计算公式如下:

$$RI = 100 \times n + 100 \times \frac{t - t_n}{t_{n+1} - t_n} \quad (1)$$

式中: n 和 $n+1$ 分别为目标物流出前后正构烷烃的碳原子数; t 为目标物的保留时间; t_n 和 t_{n+1} 为对应正构烷烃的保留时间。

1.3.5 挥发性化合物定量分析

挥发性化合物相对含量^[18]: 根据定性结果, 对GC-MS中信噪比大于200的峰的峰面积求和作为总挥发性化合物峰面积, 采用面积归一化法计算不同类型挥发性化合物的相对含量, 计算公式如下:

$$\text{挥发性化合物相对含量}/\% = \frac{\text{挥发性化合物峰面积}}{\text{总挥发性化合物峰面积}} \times 100 \quad (2)$$

挥发性化合物质量浓度: 采用三氯丙烷作为内标进行半定量^[19], 即假定各物质的响应值与内标相同, 通过各挥发性化合物与内标物峰面积的比值与内标质量浓度, 计算出各挥发性化合物质量浓度, 计算公式如下:

$$\text{挥发性化合物质量浓度}/(\text{mg/L}) = \frac{\text{挥发性化合物峰面积}}{\text{内标化合物峰面积}} \times \frac{\text{三氯丙烷质量浓度}/(\text{mg/L}) \times \text{三氯丙烷体积}/\text{L}}{\text{总液体体积}/\text{L}} \quad (3)$$

1.3.6 OAV计算

与风味数据库 (<https://www.femaflavor.org/flavor-library>) 的挥发性化合物香气特征进行比对, 筛选风味化合物。根据威士忌酒样中挥发性化合物的质量浓度和该化合物在水溶液中的嗅觉阈值^[20], OAV计算公式如下:

$$OAV = \frac{\text{挥发性化合物质量浓度}/(\text{mg/L})}{\text{风味化合物阈值}/(\text{mg/L})} \quad (4)$$

将OAV ≥ 1的化合物视作对样品香气品质具有贡献作用的物质, 其值越大代表其贡献性越大, 是样品中的关键风味化合物^[21]。

1.4 数据统计与分析

实验重复3次, 结果以 $\bar{x} \pm s$ 表示。数据使用Microsoft Office 2016进行处理, 使用SPSS 17.0对不同样本进行单因素分析, $P < 0.05$ 为统计学显著水平; 使用JMP 16.2软件进行二维层次聚类分析、PCA^[22-23], 使用Microsoft Office 2016和Origin 2019b进行绘图。

2 结果与分析

2.1 威士忌挥发性化合物结构特征分析

采用HS-SPME-GC-MS联用技术对比分析4款麦芽威士忌的挥发性化合物组成, 共鉴定出243种挥发性化合物, 包括酯类88种、醇类40种、醛类16种、酸类13种、酮类11种和其他化合物74种。由图1a可知, 挥发性化合物相对含量最高的是酯类、酸类和醇类化合物, 3类物质在4款威士忌酒中的相对含量可达到90%以上。对相对含量最高的酯类、酸类和醇类化合物浓度进一步分析表明, 酯类化合物在S-1、S-2、M-1、M-2中质量浓度分别为93.40、86.67、61.90 mg/L和92.53 mg/L。酸类化合物在S-1、S-2中质量浓度分别为40.58、40.32 mg/L, 在M-1、M-2中质量浓度分别为33.68 mg/L和34.06 mg/L。醇类化合物在S-1、S-2、M-1、M-2中的质量浓度分别为25.27、22.20、24.32、35.04 mg/L (图1b)。4款威士忌酒酸类和醇类化合物之间质量浓度差异不显著, 但M-1中酯类化合物质量浓度显著低于S-1、S-2、M-2中的酯类化合物质量浓度。

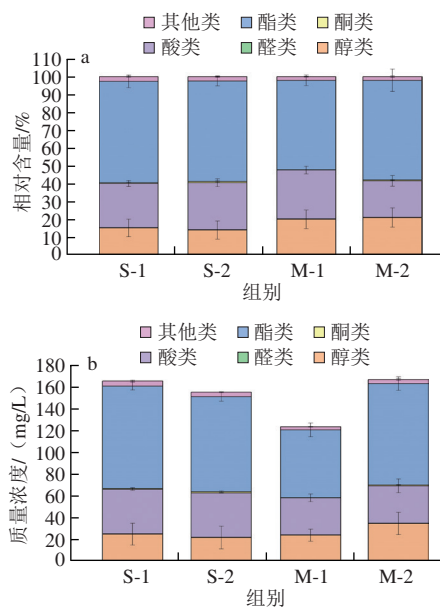


图1 不同威士忌样本中各类挥发性化合物相对含量(a)和质量浓度(b)
Fig. 1 Proportions (a) and concentrations (b) of various volatile compounds in different whisky samples

2.2 威士忌风味化合物的鉴定

为明确4款威士忌中的香气化合物, 对检测得到的243种挥发性成分进行OAV分析并筛选得到58种风味化合物, 其中酯类25种、醇类13种、醛类10种、酮类5种、酸类3种、其他类2种 (表1)。一般来说, OAV越大说明该化合物对酒体的总体香气贡献越大, OAV ≥ 1说明该化合物对酒体的总体香气有直接贡献。

表1 威士忌风味物质信息、OAV及风味描述特点
Table 1 OAV and aroma description characteristics of aroma components in whisky samples

Table with 11 columns: 类别 (Category), 风味物质 (Aroma Substance), CAS, 阈值/(mg/L), RI值/文献值, OAV (S-1, S-2, M-1, M-2), 鉴定方法 (Identification Method), 风味描述 (Aroma Description). Rows include various chemical compounds like esters, alcohols, acids, and aldehydes.

注: ND.未检测到; —.没有相关信息。

由表1可知, S-1、S-2、M-1、M-2威士忌酒中分别有32、31、35、36种OAV \geq 1的风味化合物。4种威士忌中含有31种共有OAV \geq 1的组分, 包括酯类17种、醇类7种、醛类4种、酮类1种、酸类2种。

酯类物质是4款威士忌中种类最多、OAV最高的风味化合物, 大部分呈现花香、果香的特点, 是威士忌酒的重要香气物质。辛酸乙酯在4款酒中OAV均较高, OAV在773.67~1374.77之间, 能赋予威士忌果味(香蕉味、梨味)和果酒味。癸酸乙酯和月桂酸乙酯OAV范围分别在264.61~371.74和25.79~56.17之间, 能赋予威士忌甜味、果味、肥皂味。两款日本威士忌中异戊酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯OAV最高, 分别是1445.40、1990.11(S-1)和1512.70、1912.74(S-2), 这两种酯类物质赋予了山崎威士忌更强的苹果味。此外, 虽然丁酸乙酯、己酸乙酯、丁酸甲酯在4款威士忌中都是重要的香气物质, 但在山崎威士忌中的OAV远高于麦卡伦威士忌, 使山崎威士忌表现出更浓郁的菠萝香气。乙酸苯乙酯在两款麦卡伦威士忌中OAV较高, 赋予麦卡伦威士忌更强的玫瑰花味、蜂蜜味。酯类化合物的合成与麦芽原料中的不饱和脂肪酸、糖化工艺、发酵工艺等密切相关, 麦芽中的不饱和脂肪酸和麦角甾醇会抑制酵母细胞膜上乙醇乙酰转移酶的活性, 从而抑制脂肪酸乙酯类化合物的合成^[24]。通过制麦工艺及发酵工艺的调整, 可控制麦芽中不饱和脂肪酸含量及酵母细胞膜中不饱和脂肪酸和麦角甾醇的积累^[24], 进而显著影响脂肪酸乙酯类的种类和浓度^[25]。此外, 低温发酵及用发酵液直接蒸馏也可保留更多的酯类物质^[26]。

醇类化合物主要来源于麦汁(谷物糖化液)发酵过程中氨基酸代谢或糖代谢产物, 在酒中可以起到增味助香的作用^[27-28]。4款威士忌中共有的OAV最高的醇类化合物是1-癸醇, 范围在16.61~31.92之间, 其次是异戊醇, 范围在6.47~7.21之间, 这两种物质能赋予威士忌柑橘香气和杂醇味。金合欢醇、反式-橙花叔醇是4款威士忌中重要的醇类物质, 但在麦卡伦威士忌中的OAV远高于山崎威士忌, 使麦卡伦威士忌表现出更强的花香味。两款山崎威士忌中, 1-癸醇和正己醇OAV明显高于麦卡伦威士忌, 赋予山崎威士忌更浓郁的柑橘风味。

酸类化合物是威士忌中的重要挥发性化合物, 以酵母代谢产生的辛酸、癸酸、月桂酸等脂肪酸为主。由于酸类化合物阈值较高, 对威士忌有风味贡献的酸类化

合物较少。4款威士忌中共有两种OAV $>$ 1的酸类化合物, 分别是癸酸和辛酸, OAV范围分别在9.21~10.92和0.98~1.79之间。酸类化合物具有奶酪发酵的酸腐味, 可协调威士忌的酒体、风味和口感。

醛酮类化合物主要来源于脂肪氧化和氨基酸降解。4款威士忌中共有的醛酮类化合物有大马士酮、反式-2-壬烯醛和壬醛。大马士酮OAV范围在243.43~306.38, 是威士忌中玫瑰花香味和蜂蜜味的风味来源^[14], 其中麦卡伦威士忌中大马士酮OAV高于山崎威士忌。反式-2-壬烯醛和壬醛的OAV范围分别在22.30~51.15和18.97~24.18之间, 具有黄油味、坚果味的风味特点^[29-30]。山崎威士忌中的正己醛OAV高于麦卡伦威士忌, 赋予山崎威士忌更强的水果风味。

上述数据表明, 日本山崎威士忌和苏格兰麦卡伦威士忌具有丰富的果香味和花香味, 这也是它们在世界范围内获得广泛认可的原因之一。

2.3 威士忌二维层次聚类分析

聚类分析利用合并算法计算各变量间的距离, 距离越小, 相似度越高, 将距离最近的2个数据点或类别进行组合, 生成树状图, 将结果更加直观地表现出来^[16]。本研究采用WARD方法对威士忌中58种风味化合物OAV进行层次聚类分析。

从图2可看出, 58种风味化合物被分为6组, 以不同颜色加以区分, 其中颜色越红说明该风味化合物在威士忌中具有更强的典型性^[16]。多数酯类化合物OAV在山崎威士忌中较高, 如2-甲基丁酸乙酯、丁酸乙酯、异戊酸乙酯等, 主要呈水果香味和甜香味等特点, 乙酸苯乙酯、辛酸异戊酯、棕榈酸甲酯等物质OAV在麦卡伦威士忌中较高, 主要呈花香味、菠萝味等风味特点。山崎威士忌中有代表性的醇类化合物是正己醇、正辛醇、2-庚醇、2-壬醇等物质, 主要呈青草味、柑橘味, 麦卡伦威士忌中有代表性的醇类化合物是金合欢醇、反式-橙花叔醇等物质, 主要呈花香味、柑橘味。大马士酮是麦卡伦威士忌中的典型酮类风味化合物, 能赋予其蜂蜜味和玫瑰花味, 与上述风味化合物分析鉴定结果(表1)一致。通过对比风味化合物的相似程度, 可非常直观地将麦卡伦威士忌与山崎威士忌有效区分分为两组, 明确了山崎威士忌与麦卡伦威士忌中的风味物质差异及其特点。

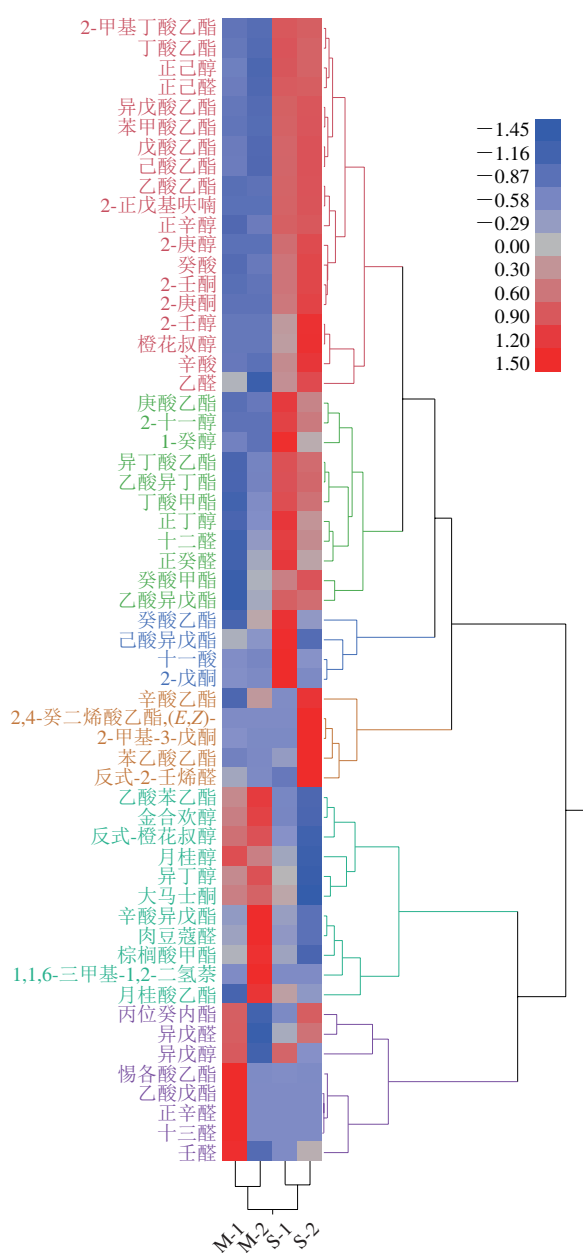


图2 4款威士忌中风味物质双向层次聚类图

Fig. 2 Two-dimensional hierarchical clustering dendrogram of aroma substances in four whisky samples

2.4 PCA对不同威士忌的鉴别

对4种威士忌中具有OAV的风味物质进行PCA, 分析结果见表2。4款威士忌中风味物质PCA得分图及载荷图见图3。

表2 4款威士忌中风味物质PC的方差贡献率

Table 2 Variance contribution rates of first three principal components for aroma components in four whisky samples

| 数目 | 特征值 | 方差贡献率/% | 累计方差贡献率/% |
|----|-----------|---------|-----------|
| 1 | 37.747 07 | 65.081 | 65.081 |
| 2 | 12.317 61 | 21.237 | 86.318 |
| 3 | 7.935 32 | 13.682 | 100.000 |

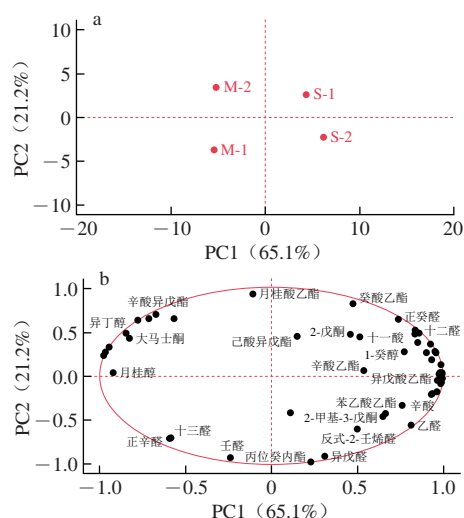


图3 4款威士忌酒中风味化合物PCA得分图(a)和载荷图(b)

Fig. 3 PCA score (a) and loading plots (b) of aroma compounds in four whisky samples

PCA是一种通过降维将多个变量变为少数综合变量, 用简化的数据反应原始变量的大部分信息的统计方法^[31]。当累计贡献率超过80%时, 通常认为两种PC基本包含样品的信息。在4种威士忌58种风味化合物中, 共提取出3个特征值大于1的PC, 其中前两个PC的方差贡献率分别为65.1%和21.2%, 累计方差贡献率已经达到86.3%, 综合了4款威士忌中风味物质的大部分信息。

由图3a可看出, 4款威士忌分别位于图的不同区域, 表明4款威士忌各具独特的风味特点。PC1方差贡献率最高, 其中山崎威士忌位于PC1正半轴, 麦卡伦威士忌位于PC1负半轴, 两款威士忌明显区分, 说明不同酒厂生产的威士忌存在较大的差异性。载荷图如图3b所示, 乙酸乙酯、苯甲酸乙酯等11种酯类、5种醇类物质及7种其他物质在PC1正半轴的载荷矩阵大于0.9, 与山崎威士忌呈正相关。反式-橙花叔醇、金合欢醇、月桂醇及乙酸苯乙酯4种风味物质在PC1负半轴的载荷矩阵大于0.9, 与麦卡伦威士忌呈正相关。载荷图表明山崎威士忌具有更加丰富的风味物质组成, 麦卡伦威士忌的香气特点则更加单一纯净。影响单一麦芽威士忌风味的因素较多, 如麦芽类型、蒸馏方式等^[9]。据官方披露的资料显示, 山崎蒸馏厂使用大量木桶进行开放式发酵, 保证酵母等微生物能够产生更丰富的风味物质^[32]。山崎配备了多种不同类型的蒸馏器和橡木桶, 为山崎威士忌独特的风味特点奠定了基础。麦卡伦蒸馏厂则使用小巧精细的蒸馏设备, 只摘取少量酒液作为酒心, 并且几乎所有原酒都在雪莉桶中熟成, 从而造就了麦卡伦威士忌纯净的香气特点。PC2方差贡献率占21.2%, 仅壬醛、月桂酸乙酯、丙位癸内酯、异戊醛4种风味化合物在PC2中载荷矩阵大于0.9, 说明桶龄可能是威士忌风味品质的次要影响因素。Kew等^[33]认为陈酿时间虽然会改变威士忌中的化学组成, 但不同橡木桶的活性对威士忌的影响同样至关重要。因此, 生产威士忌时也应充分考虑橡木桶带来的影响。

4款威士忌样品中, S-1位于得分图的第1象限, 与2-戊酮、1-癸醇等物质比较接近, 赋予S-1甜味、果酒味、柑橘味等风味特点。S-2威士忌位于第4象限, 与2-甲基-3-戊酮、反式-2-壬烯醛等物质比较接近, 赋予S-2黄油味、薄荷味等风味特点。M-1位于第3象限, 与正辛醛、十三醛等物质接近, 赋予M-1更浓郁的柑橘味。M-2位于第2象限, 与大马士酮、乙酸苯乙酯等物质接近, 赋予M-2更浓郁的花香味。

3 结论

本实验采用顶空固相微萃取提取4款威士忌中的挥发性成分, 通过GC-MS共筛选出243种挥发性化合物, 结合OAV进一步分析, 筛选出58种风味化合物及其风味特点。山崎威士忌含有OAV更高的异戊酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、1-癸醇等物质, 表现出更明显的果香味。麦卡伦威士忌含有OAV更高的乙酸苯乙酯、金合欢醇、反式-橙花叔醇等物质, 呈现更明显的花香味。二维层次聚类分析有效区分了麦卡伦威士忌与山崎威士忌, 明确了山崎威士忌与麦卡伦威士忌中的风味物质差异及其风味特点。PCA结果表明4款威士忌各具特点, 不同酒厂生产的威士忌风味组分之间存在较大的差异性, 这是威士忌生产过程中众多因素影响的结果。威士忌的风味比较复杂, 呈现果香、花香、油香等特点, 但风味物质的来源及组成尚不完全清晰, 后续工作可结合风味物质的生成机理, 优化生产工艺, 进一步提升国产威士忌的品质。

参考文献:

[1] 兰小艳, 刘琨毅, 穆艳邱, 等. 两种泥煤对威士忌品质的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(20): 6613-6619.

[2] 李慧星, 许彬, 罗建成, 等. 国产威士忌加工过程中挥发性成分的变化及风味的形成[J]. 食品工业科技, 2023, 44(12): 300-307.

[3] JELEN H H, MAJCHER M, SZWENGIEL A. Key odorants in peated malt whisky and its differentiation from other whisky types using profiling of flavor and volatile compounds[J]. LWT-Food Science & Technology, 2019, 107: 56-63. DOI:10.1016/j.lwt.2019.02.070.

[4] MICHAEL J. 麦芽威士忌顶级品鉴指南[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2013.

[5] 程铁轵. 烈性酒国际化经验对我国白酒出口启示[J]. 酿酒科技, 2020(1): 131-135.

[6] STEWART G, KELLERSHOHN J, RUSSELL I. Whisky and other spirits: technology, production and marketing[M]. Elsevier, 2022.

[7] 潘波若. 威士忌品鉴大全[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2009.

[8] LEE K Y M, PATERSON A, PIGGOTT J R, et al. Origins of flavour in whiskies and a revised flavour wheel: a review[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2001, 107(5): 287-313. DOI:10.1002/j.2050-0416.2001.tb00099.x.

[9] 伍思佳, 杨贻功, 火兴三, 等. 两种蒸馏工艺对威士忌特征香气的影响[J]. 食品科学, 2023, 44(10): 341-350. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220816-181.

[10] BATHGATE G N. The influence of malt and wort processing on spirit character: the lost styles of Scotch malt whisky[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2019, 125(2): 200-213. DOI:10.1002/jib.556.

[11] BOOTHROYD E, LINFORTH R S T, JACK F, et al. Origins of the perceived nutty character of new-make malt whisky spirit[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2014, 120(1): 16-22. DOI:10.1002/jib.103.

[12] 宋绪磊, 沈国全, 路峻, 等. 不同酵母对威士忌品质的影响[J]. 中国酿造, 2021, 40(10): 89-94.

[13] GHADIRIASLI R, MAHMOUD M A A, WAGENSTALLER M, et al. Chemo-sensory characterization of aroma active compounds

of native oak wood in relation to their geographical origins[J]. Food Research International, 2021, 150: 110776. DOI:10.1016/j.foodres.2021.110776.

[14] POISSON L S P. Characterization of the most odor-active compounds in an american bourbon whisky by application of the aroma extract dilution analysis[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(14): 5813-5819. DOI:10.1021/jf800382m.

[15] POISSON L, SCHIEBERLE P. Characterization of the key aroma compounds in an american bourbon whisky by quantitative measurements, aroma recombination, and omission studies[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(14): 5820-5826. DOI:10.1021/jf800383v.

[16] 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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20191203-035.

[17] SHEN D Y, SONG H L, ZOU T T, et al. Characterization of odor-active compounds in moso bamboo (*Phyllostachys pubescens* Mazel) leaf via gas chromatography-ion mobility spectrometry, one- and two-dimensional gas chromatography-olfactory-mass spectrometry, and electronic nose[J]. Food Research International, 2022, 152: 110916. DOI:10.1016/j.foodres.2021.110916.

[18] 孙优兰, 黄永光, 胡峰, 等. 生青味缺陷型酱香白酒风味特征分析[J]. 食品科学, 2022, 43(2): 233-241. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210116-179.

[19] YU M, LI T, WAN S, et al. Sensory-directed establishment of sensory wheel and characterization of key aroma-active compounds for spicy tallow hot pot seasoning[J]. Food Chemistry, 2023, 405: 134904. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.134904.

[20] VAN GEMERT L J. Compilations of odour threshold values in air, water and other media[M]. 2003.

[21] ZHAO M, LI T, YANG F, et al. Characterization of key aroma-active compounds in Hanyuan *Zanthoxylum bungeanum* by GC-O-MS and switchable GC × GC-O-MS[J]. Food Chemistry, 2022, 385: 132659. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.132659.

[22] QIN D, DUAN J, LI 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.

[23] HE Y, CHEN S, TANG K, et al. Sensory characterization of Baijiu pungency by combined time-intensity (TI) and temporal dominance of sensations (TDS)[J]. Food Research International, 2021, 147: 110493. DOI:10.1016/j.foodres.2021.110493.

[24] YOSHIOKA K H N. Cellular fatty acid and ester formation by brewers' yeast[J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1983, 47(10): 2287-2294. DOI:10.1080/00021369.1983.10865955.

[25] THURSTON P A, TAYLOR R, AHVENAINEN J. Effects of linoleic acid supplements on the synthesis by yeast of lipids and acetate esters[J]. Journal of the Institute of Brewing, 1981, 87(2): 92-95. DOI:10.1002/j.2050-0416.1981.tb03995.x.

[26] SUOMALAINEN H. Yeast esterases and aroma esters in alcoholic beverages[J]. Journal of the Institute of Brewing, 1981, 87(5): 296-300. DOI:10.1002/j.2050-0416.1981.tb04040.x.

[27] REAZIN G, SCALES H, ANDREASEN A. Production of higher alcohols from threonine and isoleucine in alcoholic fermentations of different types of grain mash[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1973, 21(1): 50-54. DOI:10.1016/S0308-8146(99)00136-3.

[28] VIDRIH R, HRIBAR J. Synthesis of higher alcohols during cider processing[J]. Food Chemistry, 1999, 67(3): 287-294.

[29] 黄淑霞, 余俊红, 陆健, 等. 降低反-2-壬烯醛及老化前驱体的酿造工艺研究[J]. 食品与生物技术学报, 2017, 36(8): 826-833.

[30] GUIDO L F, FERREIRA I M. The role of malt on beer flavour stability[J]. Fermentation, 2023, 9(5): 464. DOI:10.3390/fermentation9050464.

[31] KIM S J, LEE S, BANG E, et al. Comparative evaluation of flavor compounds in fermented green and roasted coffee beans by solid phase microextraction-gas chromatography/mass spectrometry[J]. Flavor and Fragrance Journal, 2019, 34(5): 365-376. DOI:10.1002/ffj.3517.

[32] WALKER G, HILL A. *Saccharomyces cerevisiae* in the production of whisk(e)y[J]. Beverages, 2016, 2(4): 38. DOI:10.3390/beverages2040038.

[33] KEW W, GOODALL I, UHRÍN D. Analysis of Scotch Whisky by ¹H NMR and chemometrics yields insight into its complex chemistry[J]. Food Chemistry, 2019, 298: 125052. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.125052.