

doi: 10.12452/j.fxcxb.250327235

基于表面增强拉曼光谱技术对不同产地酱香型白酒的鉴别研究

向玲^{1,2}, 贾俊杰^{1,2*}, 毛雪婷^{1,2}, 刘晓彤^{1,2}, 牛曼思^{1,2}, 屠婷瑶^{1,2},
吴美霞³, 余远斌³, 王松涛^{1,2}, 沈才洪^{1,2}

(1. 泸州品创科技有限公司, 四川 泸州 646000; 2. 国家固态酿造工程技术研究中心, 四川 泸州 646000;
3. 浙江工业大学 化学工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 该研究采用表面增强拉曼散射(SERS)技术结合感官品评手段, 对61款酱香型白酒进行系统分析。通过主成分分析(PCA)和正交偏最小二乘法-判别分析(OPLS-DA), 构建了基于SERS的酱香型白酒产地与品质鉴别模型。实验结果表明, 61款酱香型白酒的SERS谱图在主要特征峰上表现出高度一致性, 主要包括880、1 050、1 100、1 270、1 450 cm^{-1} 等乙醇特征峰。SERS谱图结合PCA和OPLS-DA模型, 能够有效区分不同产地及等级的酱香型白酒, 2 100、1 750、1 100 cm^{-1} 附近位置是区分不同产地和品质酱香型白酒的主要拉曼特征峰。感官品评结果进一步揭示苦味、涩味、麻味、辣味是区分不同产地酱香型白酒的关键口感属性。对比分析表明, SERS技术结合OPLS-DA模型在区分不同产地和等级酱香型白酒方面表现出优于传统感官品评的鉴别能力。该方法为酱香型白酒产地溯源和品质鉴别提供了新的技术路径, 具有重要的潜在应用价值。

关键词: 酱香型白酒; 表面增强拉曼光谱; 化学计量学; 感官品评; 鉴别模型; 产地

中图分类号: O657.3TS262.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)01-0077-11

Study on the Identification of Sauce-flavor Baijiu from Different Origins Based on Surface-enhanced Raman Spectroscopy Technology

XIANG Ling^{1,2}, JIA Jun-jie^{1,2*}, MAO Xue-ting^{1,2}, LIU Xiao-tong^{1,2}, NIU Man-si^{1,2},
TU Ting-yao^{1,2}, WU Mei-xia³, SHE Yuan-bin³, WANG Song-tao^{1,2}, SHEN Cai-hong^{1,2}

(1. Luzhou Pinchuang Technology Co., Ltd., Luzhou 646000, China; 2. National Engineering Research Center of Solid-state Brewing, Luzhou 646000, China; 3. School of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Rapid identification of liquor origins and qualities is one of the key points and difficulties in liquor quality analysis. In order to find a scientific and efficient method to identify and analyze different origins and qualities of sauce-flavor baijiu, this study used surface-enhanced Raman scattering (SERS) technology combined with sensory evaluation methods to systematically analyze 61 sauce-flavor baijiu. Through principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least square discriminant analysis (OPLS-DA), the identification model of origins and qualities of sauce-flavor baijiu based on SERS was established. The results showed that the SERS spectra of 61 sauce-flavor baijiu showed high consistency in the main characteristic peaks, including the ethanol characteristic peaks of 880, 1 050, 1 100, 1 270 and 1 450 cm^{-1} . SERS spectra combined with PCA and OPLS-DA model could effectively distinguish different origins and qualities of sauce-flavor baijiu. And the main Raman characteristic peaks for distinguishing different origins and qualities of sauce-flavor baijiu are around 2 100, 1 750 and 1 100 cm^{-1} . The results of sensory evaluation further revealed that bitterness, astringency, numbness and spiciness are the key taste properties to distinguish sauce-flavor baijiu from different regions. Comparative analysis showed that SERS technology combined with

收稿日期: 2025-03-27; 修回日期: 2025-04-29

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(2022M721448); 泸州市科技计划项目(2024RQN218); 国家固态酿造工程技术研究中心助项目(PCGS-2023000045)

* 通讯作者: 贾俊杰, 博士, 高级工程师, 研究方向: 食品风味化学及检测方法开发, E-mail: jiajj@lzlj.com

网络首发日期: 2025-12-02

OPLS-DA model was superior to traditional sensory evaluation in distinguishing different origins and qualities of sauce-flavor baijiu. This method provides a new technical path for the origin tracing and quality identification of sauce-flavor baijiu, and has important potential application value.

Key words: sauce-flavor baijiu; surface-enhanced Raman spectroscopy; chemometrics; sensory evaluation; discrimination model; origin

酱香型白酒是中国四大基础香型白酒之一,其酿造尊崇自然,承袭古法,属地域性资源产业^[1]。近年来,白酒产区概念已逐渐形成,产区表达和产区引领是白酒产业发展与创新中的重要一环。酱香型白酒黄金产区位于四川省、贵州省赤水河沿岸,主要有四川古蔺和贵州仁怀、习水等地。除赤水河流域外,贵州兴义、四川射洪和湖南常德等地也有一些品牌的酱香型白酒。酱香型白酒的独特风格特征与其生产工艺密不可分,即“12987”工艺:一年生产周期、两次投粮、九次蒸煮、八次发酵、七次取酒,再经贮存和盘勾而成,同时由于受气候、水源、微生物群落和工艺参数的影响,尽管采用类似的生产工艺,也会由于产地因素的差异形成不同产地酱香型白酒各自独特的风味“指纹”^[2]。如贵州酱香型白酒多采用红缨子高粱,高温大曲发酵,微生物以耐高温芽孢杆菌为主,多产一些焦香、烘焙香等物质(如吡嗪类物质),使得贵州酱香型白酒酱香突出,焦糊味浓郁,醇厚饱满。而四川酱香型白酒多采用川南糯红高粱,高温大曲发酵,口感表现为酱香优雅,甜润柔和。另外,北方产区酱香型白酒同南方产地比较醇香、粮香更为突出^[3]。酱香型白酒典型的3种风格(酱香、醇甜、窖底香)的基酒也在产地上存在差异,酱香、醇甜和窖底香基酒分别在仁怀、习水和金沙地区更为突出,分别含有较高浓度的酸类、醇类和酯类物质^[4]。酱香型产品质量参差不齐,给酱香型白酒的品质控制带来极大挑战。因此,对不同产地酱香型白酒进行鉴别对于产品品质控制、产地溯源和市场监管具有重要意义。

目前对于白酒质量的鉴别主要采用感官品评、气相-液相色谱及质谱联用、电子鼻/舌、光谱法等。感官品评作为白酒质量评价的主要方法具有快速、便捷、实时的特点,然而需要较多品评人员,也易受品评环境和主观影响;气相色谱、气质联用等色谱质谱仪器法因能够获取白酒样品的具体成分信息而成为白酒质量鉴别最常用的仪器法。如王金龙等^[5]利用气相色谱-质谱法、高效液相色谱法和感官品评,结合主成分分析(PCA)和正交偏最小二乘法-判别分析(OPLS-DA)等多元统计学方法鉴定不同质量等级酱香型白酒。Wang等^[6]采用气相色谱-质谱法和气相色谱-嗅闻法,确定了松油醇、甲硫醇等12种化合物与清香型白酒陈酿时间显著相关。然而色谱质谱仪器设备贵重、操作复杂且往往需要样品前处理,费时费力,分析结果滞后,限制了其对于白酒质量的实时监控。电子鼻/舌和红外光谱、荧光光谱等方法操作简便、快捷,但该类方法的检测分辨率较低,很难对特征成分信息进行有效区分,且往往需要结合复杂的化学计量学模型算法^[7-8]。

近年来,拉曼光谱因无需复杂前处理、检测速度快、没有来自水或CO₂气体的干扰等优势,相比红外光谱,更适合对水溶液进行分析。目前已有研究采用普通拉曼光谱对不同种类白酒进行鉴别,如Zong等^[9]基于拉曼光谱结合神经网络模型,对496种不同酒精度、不同风味等级和生产年份的白酒样品进行了快速识别和分类。然而,常规拉曼散射信号较弱,尤其存在荧光背景时,拉曼信号易被荧光信号所掩盖。表面增强拉曼散射(SERS)技术通过金属纳米结构(如金、银纳米颗粒)的局域表面等离子体共振效应,可显著增强分子的拉曼信号,甚至实现单分子检测,是一种具有单分子水平灵敏度和高分子指纹特异性的强大技术^[10]。目前,SERS技术在食品、农产品以及疾病诊断分析方面已有较多报道,如Cheng等^[11]利用SERS技术检测肉品中的硫化氢、乙醛和生物胺含量,从而判断肉质的新鲜度。Wang等^[12]采用不同的SERS活性纳米粒子作为多重传感器,选择性放大样品中特定吸附化学物质的信号,结合一维卷积神经网络成功识别了各种农产品和模拟掺假样品,准确率分别达到97.7%和94.8%。也有研究将SERS技术用于多种挥发性化合物的鉴定和区分,如醛类、酮类、芳香类化合物等^[13-14]。SERS技术在白酒检测中的研究还较少,主要用于食品添加剂和农药残留等外源物安全性检测,如陈思等^[15]采用SERS对白酒中的糖精钠添加剂进行检测,最低检出浓度可达到1 mg/L。谭文渊等^[16]利用SERS技术实现了白酒中克百威残留的超灵敏检测(检出限达 1×10^{-16} mol/L),并在3种市售白酒中检测出微量的克百威。然而,这种高效检测性能的SERS技术用于白酒产地和品质鉴别方面的研究还鲜有

报道。

为了突破传统检测方法对白酒进行鉴别和分类的局限性,本研究借助SERS技术结合感官品评手段,采用PCA和OPLS-DA分析对来自四川、贵州和湖南产地的61款酱香型白酒进行系统分析,建立了一种高效、可靠的酱香型白酒产地和品质鉴别模型,以期为我国酱香型白酒产地溯源和品质鉴别提供新的理论支撑。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

氯金酸、柠檬酸三钠、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_w=20\ 000$)、氯化钾、食用酒精,均购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

61个酱香型白酒样品于2023年11月从京东官方旗舰店采购。贵州(39个):仁怀市(RH-1至RH-23)、习水县(XS-1至XS-6)、金沙县(JS-1至JS-3)、遵义市(ZY-1和ZY-2),修文县(XW-1和XW-2),兴义市(XY-1至XY-3);四川(17个):古蔺县(GL-1至GL-14)、宜宾市(YB-1)、射洪市(SH-1和SH-2);湖南(5个):常德市(HN-1至HN-5)。RH-1至RH-23、XS-1至XS-6、JS-1至JS-3、ZY-1和ZY-2属于赤水河流域右岸, GL-1至GL-14属于赤水河左岸流域, XW-1、XW-2、XY-1至XY-3属于贵州其他市县, YB-1、SH-1和SH-2属于四川其他地区。

1.2 仪器与设备

XploRA plus激光共聚焦拉曼光谱仪、Talos F200S透射电子显微镜、高速离心机(Thermo Fisher, 美国), Lambda 35紫外-可见分光光度计(PerkinElmer, 美国), 数显恒温磁力搅拌机、烘箱、油浴锅(上海力辰仪器科技有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 纳米材料合成 金纳米球(AuNPs)和金纳米星(AuNSs)根据文献报道稍作修改合成^[17]。将100 mL HAuCl₄溶液(0.5 mmol/L)放入油浴锅中加热至沸腾,加入5 mL 1%柠檬酸三钠溶液。混合物加热并不断搅拌反应15 min,最终溶液变成酒红色,表明AuNPs生成。混合物冷却至室温后,通过离心(4 000 r/min, 90 min)得到AuNPs。

将200 μ L制备的AuNPs加入到PVP(5 mmol/L)和HAuCl₄(0.3 mmol/L)的DMF溶液(30 mL)中快速搅拌25 min,溶液变成深蓝色,表明AuNSs生成。通过离心(8 000 r/min, 10 min),甲醇洗涤得到AuNSs。

1.3.2 拉曼检测 移取20 μ L酱香型白酒样品至1 mL EP管中,加入20 μ L金纳米溶液和10 μ L 0.1 mol/L的氯化钾溶液,混合均匀(氯化钾溶液为促凝试剂,以提高拉曼增强效果^[18])。激发光源532 nm, 10倍物镜,采集波长范围为400~2 800 cm⁻¹,功率10 mW,积分时间6 s,累积次数5次,每个样品重复测定3次。

1.3.3 感官品评 酱香型白酒的感官品评参照国标GB/T 33404-2016《白酒感官品评导则》^[19]、国标GB/T 16291.1-2012《感官分析选拔、培训与管理评价员一般导则》^[20]方法,成立了一个由6名品酒师(1男5女)组成的感官品酒小组,所有成员年龄在20~40岁,身体健康,具有5年以上白酒品评经验,均具有国家级/省级白酒评委证书。为了确保品评人员的标准化和训练的有效性,所有尝评员在实验前均接受为期两周的集中训练。训练内容包括:感官识别训练:通过盲品不同白酒,强化品评人员对酱香型白酒的口感和余味等特征的识别能力;评分标准一致性训练:使用标准样品进行多次品评,确保所有成员对评分标准的理解一致,减少个体差异。分别将20 mL酱香型白酒样品倒入专用白酒品尝杯中,所有尝评员对酒样进行感官品评,描述出每个酒样的口感属性,经过多次讨论和筛选,确定“酸味”、“甜味”、“苦味”、“咸味”、“鲜味”、“涩味”、“辣味”、“麻味”、“持久度”、“丰满度”、“纯正度”、“柔和度”和“协调度”13个感官描述语作为样品的滋味特征^[21],每种滋味特征的强度采用5分制,其中0=无感觉,1=非常弱,2=弱,3=中等,4=强,5=非常强。实验采用双盲设计,品评人员和样品提供者均不知晓样品的具体信息,以避免主观偏差。每个样品由每位品评人员进行3次独立品评,取平均值作为最终评分。

感官品评环境的设置严格遵循国标 GB/T 13868-2009《感官分析 建立感官分析实验室的一般导则》^[22]的相关规定。实验室内环境保持绝对安静,确保无噪音干扰;实验室温度为 25 ℃,相对湿度为 60%,通风顺畅,无任何香气或不良气味存在;同时,实验室内光线充足且柔和,避免墙壁产生强烈的反射影响观察效果。

1.4 数据处理

实验中所有拉曼图谱均采用仪器自带分析软件进行背景扣除和平滑处理,每个拉曼图谱的定量峰通过软件自动识别并计算峰高积,结果取 3 次测定平均值。选取 880 cm^{-1} 附近乙醇 C—C—O 的伸缩振动峰为内标峰对所有拉曼光谱进行归一化^[23],统计分析采用 Excel 2015 软件,PCA 和 OPLS-DA 模型采用 SIMCA 14.1 软件,其他图形采用 Origin 2023 绘制。

2 结果与讨论

2.1 金纳米球和金纳米星的表征

采用透射电子显微镜对金纳米球和金纳米星形貌进行观察,如图 1 所示。从图 1A 和图 1B 可看出,合成得到的金纳米球大小较为均匀,直径约 20 nm。图 1C 和图 1D 为金纳米星,直径约为 50 nm,表面具有多个针尖状结构。金纳米星表面的刺状物末端尺寸小,能产生较好的表面增强拉曼效应。紫外-可见分光光谱显示,金纳米球和金纳米星分别在 520 nm 和 600 nm 波长附近出现了金纳米粒子的等离子体吸收峰,如图 2 所示。

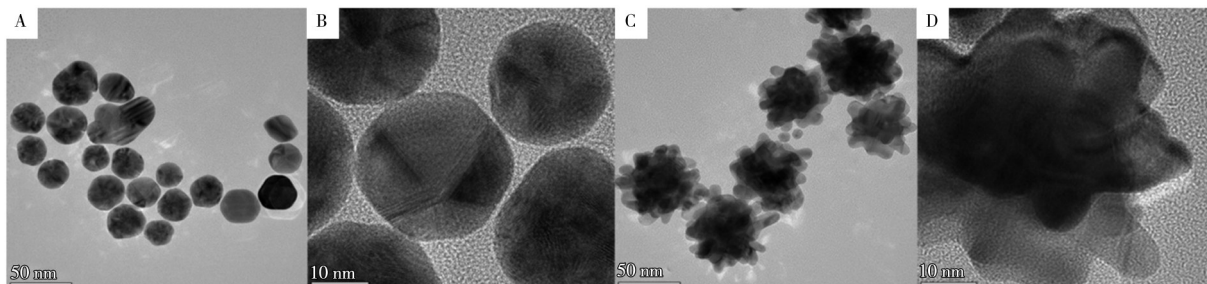


图 1 金纳米球(A、B)和金纳米星(C、D)的透射电镜图

Fig. 1 TEM images of AuNPs(A, B) and AuNSs(C, D)

2.2 酱香型白酒样品的拉曼谱图

图 3 为国内 21 个厂家的 61 款酱香型白酒的平均拉曼光谱图。从图 3 中可看出,各厂家酱香型白酒的拉曼光谱趋势基本相同,峰形、峰高等也很相近,谱图中主要为乙醇峰,分别为 880 cm^{-1} 附近的 C—C—O 面内伸缩,1 050~1 100 cm^{-1} 处 C—C—O 的面外伸缩,1 270~1 280 cm^{-1} 处的平面内 C—O 变形,1 450~1 460 cm^{-1} 处的 CH_3 和 CH_2 变形,2 700~2 850 cm^{-1} 处的 —CHO 基团^[17]。白酒主要成分为乙醇和水,酿造过程中产生的微量成分(酸、酯、醇、醛、酮等)只占 1%~2%。拉曼光谱强度与物质浓度成正比,因此微量成分很难直接从光谱信号中观察到。不同厂家酱香型白酒的拉曼谱图噪音背景也有所差异。仙潭酒厂、民族酒厂和糊涂酒厂酱香型白酒的拉曼光谱图相较其他 18 个酒厂酱香型白酒的背景噪音更大。噪声干扰会使得后续分析不准确,因此对拉曼谱图数据进行预处理,包括平滑去噪、归一化等,以去除与样品无关的信号,提高分析的准确度^[24]。拉曼光谱噪音也能反映部分物质信息,如王志强等^[23]结合荧光背景对瓶装品牌白酒和散装白酒进行快速鉴别,发现瓶装品牌白酒的荧光背景明显比散装白酒小。预处理后的拉曼光谱图更为直观(图 4),但无法通过肉眼直接区分不同厂家酱香型白酒。

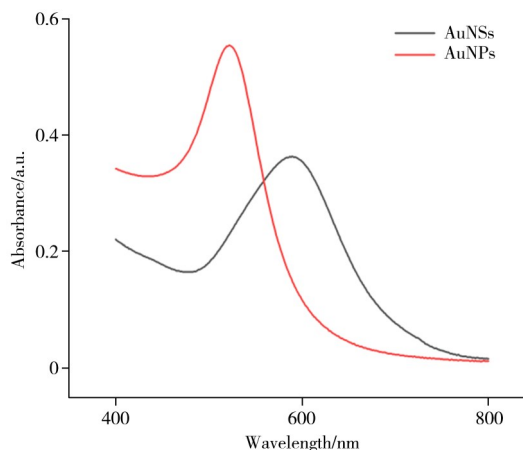


图 2 金纳米球和金纳米星溶胶的紫外-可见光光谱

Fig. 2 UV-Vis spectra of AuNPs and AuNSs

2.3 酱香型白酒 Raman 谱图和 SERS 谱图对比

金纳米材料是最常用的拉曼增强基底, 因其合成简单、形状可控和灵敏度高广泛应用于 SERS 领域。图 5A 表明金纳米球和金纳米星溶胶自身没有拉曼吸收, 但金纳米星溶胶在 $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 附近有试剂残留峰, 可能为 DMF 和 PVP 的 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动。图 5B 展示了酱香型白酒 GL-1 的两种 SERS 谱图, 从乙醇 $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ 峰 (880 cm^{-1}) 的强度来看, 金纳米星的拉曼增强效果显著优于金纳米球。可能是因为金纳米星相比于金纳米球具有更多的分支尖端, 在尖端效应的影响下, 尖端处电荷密度更大, 具有更强的电磁场效果, 因此后续均使用金纳米星溶胶作为拉曼增强基底^[25]。从图 5B 中还可看出, 酱香型白酒 GL-1 的 SERS 谱图信息相较于其拉曼谱图更加丰富, 增加了许多小的拉曼吸收峰, 这主要是由于在 SERS 效应下, 一些微量成分的拉曼吸收效应增强。图 5C 和图 5D 分别为 3 个省份酱香型白酒的平均拉曼谱图和平均拉曼增强谱图。对比发现, 3 个省份酱香型白酒的 SERS 谱图在 $1\,500\sim 2\,500\text{ cm}^{-1}$ 位移的吸收峰强度有所增强, 尤其是在 $1\,600$ 、 $2\,100\sim 2\,300$ 、 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 附近位置, 这可能与芳香族化合物中的 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动有关, 炔烃中 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的伸缩振动通常出现在 $2\,200\text{ cm}^{-1}$ 附近。虽然金纳米材料增强了酱香型白酒的拉曼信号, 但仍无法通过肉眼鉴别 3 个省份酱香型白酒。需结合化学计量学对 61 款酱香型白酒的 SERS 谱图进行进一步分析。

2.4 不同产地酱香型白酒的鉴别分析

PCA 和 OPLS-DA 分析是数据处理中最常用的降维可视化技术之一, 已被应用于白酒的香型判别^[26]、产地鉴定^[3]和年份识别^[27]等。61 款酱香型白酒按产地可划分为四川、贵州和湖南。从图 6A 可看出, 四川、贵州和湖南产地酱香型白酒在 PCA 模型中有一定的区分趋势, 但有部分酒样混淆在一起。图 6B 的 OPLS-DA 模型提升了四川和贵州酱香型白酒的区分效果, 3 个省份酱香型白酒均有显著聚集趋势。湖南、贵州酱香型白酒紧邻, 而湖南、四川酱香型白酒相距较远, 说明贵州、湖南的酱香型白酒化学成分和含量有相似之处, 而四川酱香型白酒与其有一定差异。3 个省份酱香型白酒的 OPLS-DA 模型中 $\text{VIP}>1$ 的拉曼位移点有 409 个, 其中 69 个拉曼位移点 $\text{VIP}>1.5$ 。 $2\,100\text{ cm}^{-1}$ 附近拉曼位移点的 VIP 值最大, 这常与羧酸类分子的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动有关。有研究发现贵州产地酱香型白酒中有机酸总体含量高于四川和其他地区, 辛二酸、己酸和乙酸等是区分贵州、四川和其他产地酱香型白酒的重要化合物^[28]。其他 $\text{VIP}>1.5$ 的位移点主要集中于 $2\,200\sim 2\,300\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,280\text{ cm}^{-1}$ 附近。拉曼位移 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 附近可能与芳香族化合物中的 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动有关。吡嗪是酱香型白酒中的重要香气成分, 研究发现贵州产地酱香型白酒中吡嗪含量最高 (5.36 mg/L), 其次是中北部地区^[29]。 $1\,280\text{ cm}^{-1}$ 附近可能为醛类分子的 $\text{C}-\text{O}$ 吸收峰, 炔烃中 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的伸缩振动通常出现在 $2\,200\text{ cm}^{-1}$ 附近。从地理位置来看, 贵州避开了高原气流, 具有特殊湿润气候, 而四川地区夏季高温多雨, 地理环境与气候的差异可能导致酿造原料、微生物种类的差异, 从而造成白酒中成分差异。

除了按省份划分酒样外, 还可以将酱香型白酒按照赤水河流域划分。赤水河流域为酱香型白酒的黄金产区, 右岸为以茅台、习酒等为代表的黔派酱香型白酒, 左岸为以郎酒、仙潭等为代表的川派酱

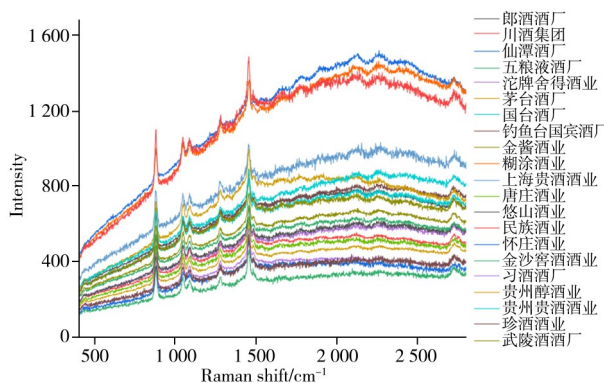


图3 21个厂家酱香型白酒的平均拉曼谱图

Fig. 3 Average Raman spectra of sauce-flavor baijiu from 21 manufacturers

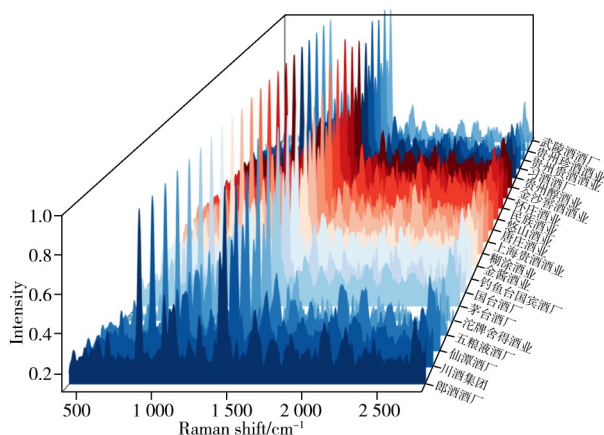


图4 预处理后的21个厂家酱香型白酒的平均拉曼图

Fig. 4 Average Raman spectra of sauce-flavor baijiu from 21 manufacturers after pretreatment

香型白酒。从图 6C 和图 6D 可看出, 在 PCA 模型中赤水河左右岸酱香型白酒混淆在一起, 但 OPLS-DA 模型可将赤水河流域左右岸的酱香型白酒进行有效区分, 说明赤水河左右岸酱香型白酒在物质组成和含量上存在差异。赤水河左右岸酱香型白酒 OPLS-DA 模型中, VIP>1 的拉曼位移点有 598 个, 其中 138 个拉曼位移点的 VIP>1.5。 $1\,750\text{ cm}^{-1}$ 附近位移点的 VIP 值最大, 其次是 $2\,100\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,800\text{ cm}^{-1}$ 附近。 $1\,750\text{ cm}^{-1}$ 附近的拉曼位移通常与酯或酰胺中的 C=O 键相关。孙优兰团队^[30]发现, 赤水河右岸产区酒样中己酸乙酯、甲酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、庚酸乙酯以及糠酸乙酯含量明显高于赤水河左岸仁怀和习水产区。 $1\,800\text{ cm}^{-1}$ 附近的拉曼位移通常与 C=C 的振动相关, $2\,100\text{ cm}^{-1}$ 附近则与羧酸类分子的 O—H 拉曼吸收有关。唐平等^[31]研究发现赤水河流域不同地区酱香型白酒的主要香气种类相似, 但含量差异较大, C2~C4 的脂肪酸在茅台核心地区的平均含量明显高于古蔺地区, 而 C5~C8 的脂肪酸则相反。有研究发现, 四甲基吡嗪、三甲基吡嗪和 2-乙基-6-甲基吡嗪是区分赤水河左右岸酱香型白酒中的重要化合物^[32]。微生物演替和代谢与酱香型白酒中的微量成分密切相关, 据文献报道, 赤水河右岸入窖糟以金山醋酸杆菌、巴氏醋杆菌和毕赤酵母为优势功能微生物, 赤水河左岸酿造的优势微生物种类更加丰富, 酒醅中初始微生物种群结构的差异导致了酒醅发酵过程中微生物的演替和代谢变化^[33]。

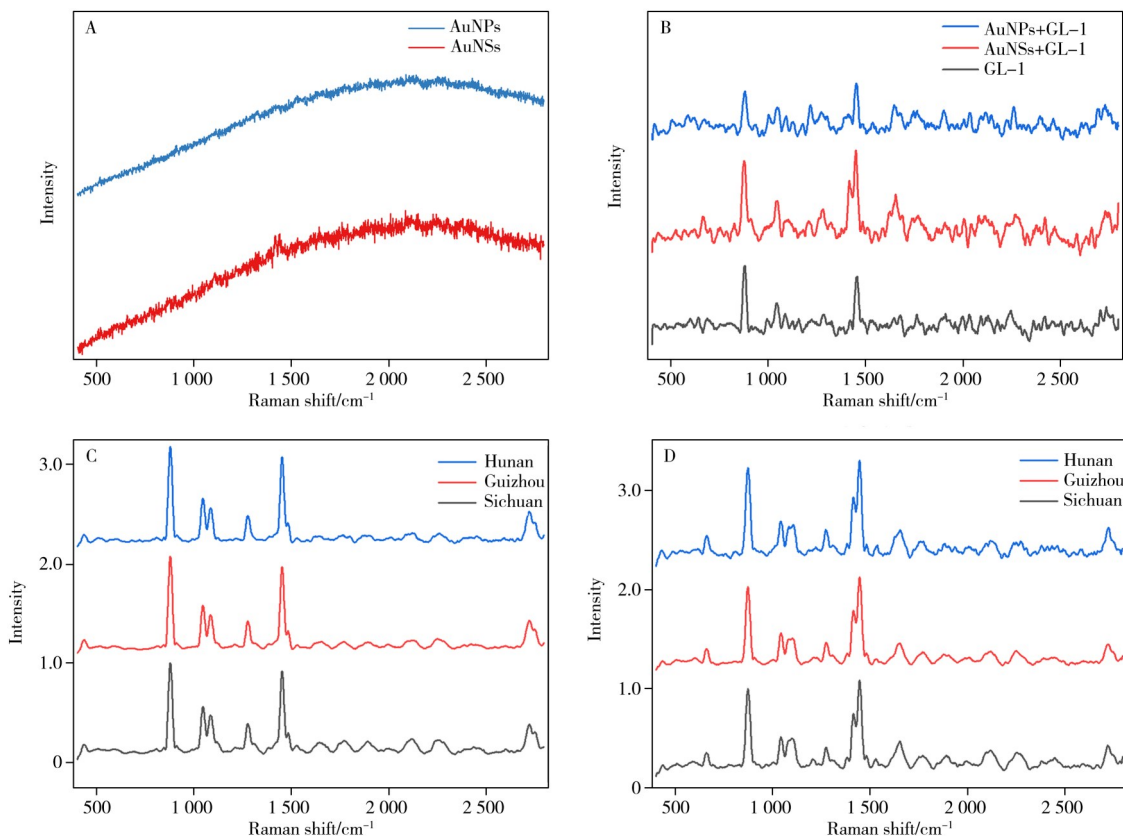


图5 金纳米球和金纳米星溶胶的拉曼谱图(A), GL-1 的 SERS 拉曼谱图(B), 四川、贵州、湖南酱香型白酒的平均拉曼谱图(C)及平均 SERS 谱图(D)

Fig. 5 Raman spectra of AuNPs and AuNSs(A), SERS Raman spectra of GL-1(B), average Raman spectra (C) and average SERS Raman spectra (D) of sauce-flavor baijiu from Sichuan, Guizhou and Hunan

2.5 不同等级酱香型白酒的鉴别分析

随着白酒市场的逐渐扩大, 对不同价格等级白酒进行准确鉴别有利于维护消费者的权益。对 61 款酱香型白酒按照价格进行分类, 100~500 元酱香型白酒 16 个, 500~1 000 元酱香型白酒 24 个, 1 000~1 500 元酱香型白酒 10 个, >1 500 元酱香型白酒 11 个。结合 PCA 和 OPLS-DA 模型对不同价格酱香型白酒的 SERS 数据进行分析, 结果如图 7 所示。从图 7 可看出, OPLS-DA 模型区分不同价格等级白酒的能力优于 PCA 模型。OPLS-DA 模型中不同价格酱香型白酒有一定聚集趋势, 说明不同价格酱香型白酒的化学成分和含量存在一定差异。图 7B 中, 500~1 000 元酱香型白酒主要聚集在 Y 轴下半轴, 100~500 元酱香型白酒主要聚集在 Y 轴下半轴, 1 000~1 500 元酱香型白酒主要聚集在 X 轴下半轴。不同等级酱香

型白酒 OPLS-DA 模型中, VIP>1 的拉曼位移点有 418 个, 其中 81 个拉曼位移点的 VIP>1.5。1 100 cm^{-1} 附近拉曼位移的 VIP 值最大, 可能是 C—O 伸缩振动的特征峰或某些碳链化合物中的 C—C 键伸缩振动。其余 VIP>1.5 的拉曼位移点主要集中于 1 800、1 600 cm^{-1} 附近。张晓婕等^[34]研究发现酒样质量越好, 挥发性物质总量越高, 2-甲基丁酸乙酯、苯乙醇、糠醛等是区分不同质量酱香型白酒的关键差异物质。另外, 苦味的存在会降低白酒质量等级, 研究发现糠醛在苦味酱香型白酒中的浓度是在普通酱香型白酒中的 5 倍以上^[35]。但糠醛又是区分真假茅台酒的重要化合物, 真茅台酒中糠醛含量较高^[18]。

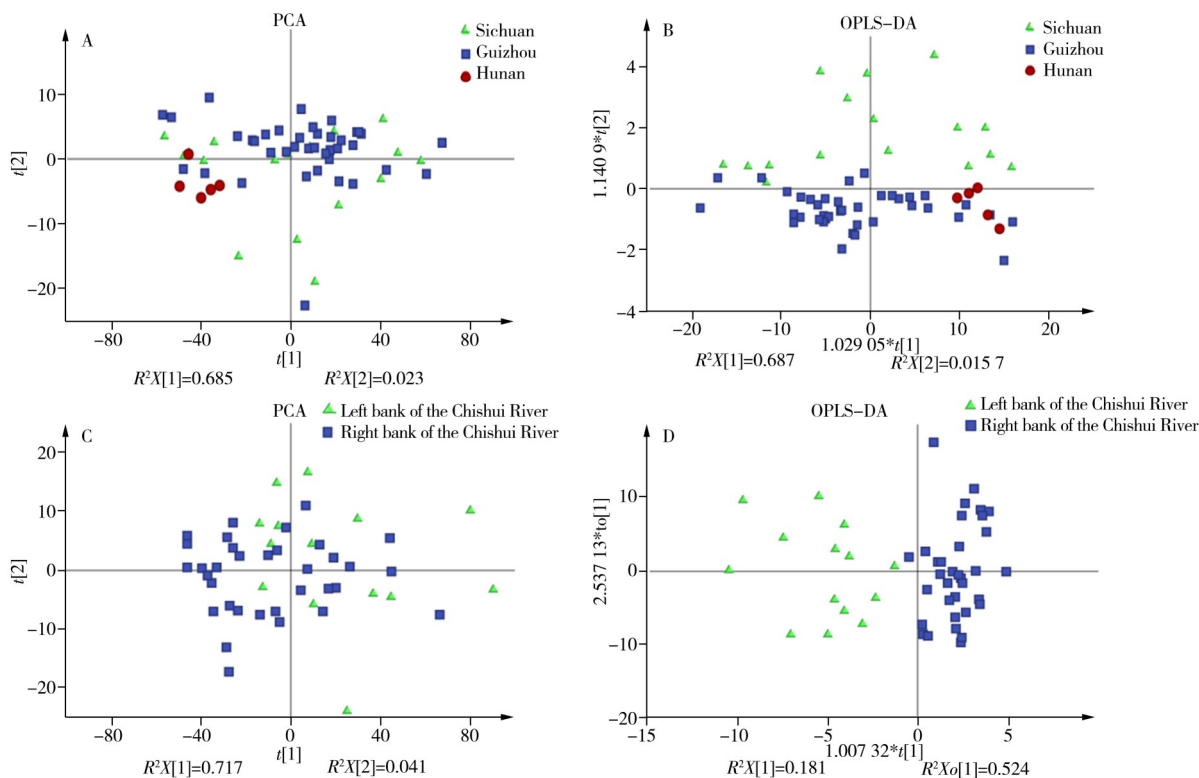


图6 不同地区酱香型白酒SERS数据的PCA(A、C)和OPLS-DA(B、D)分析

Fig. 6 PCA(A, C) and OPLS-DA(B, D) analysis of sauce-flavor baijiu from different regions

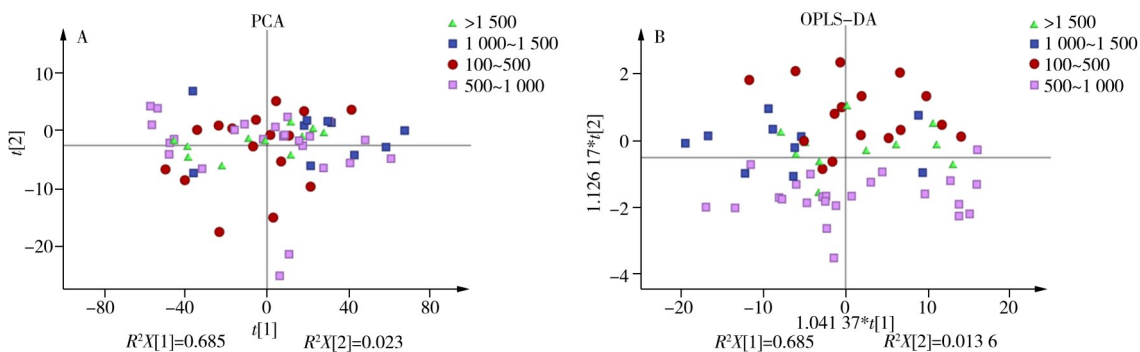


图7 不同等级酱香型白酒PCA(A)和OPLS-DA(B)分析

Fig. 7 PCA(A) and OPLS-DA(B) analysis of different grades of sauce-flavor baijiu

2.6 感官品评差异性分析

SERS 谱图结合 OPLS-DA 模型可将 61 款酱香型白酒按省份和赤水河流域进行区分。酱香型白酒的味道和产地紧密相关, 为了寻找区分不同产地酱香型白酒的关键口感属性, 本研究进行了感官评价实验, 结果见表 1。从口感强度平均值来看, 不同产地酱香型白酒的口感差异不显著。贵州酱香型白酒酸(2.98)甜(3.00)适中, 持久度较好(2.98); 四川酱香型白酒较甜(3.05), 麻味很弱(0.37); 湖南酱香型白酒偏酸(3.05), 鲜味很弱(0.94)。赤水河流域对比来看, 总体上右岸酱香型白酒酸味、苦味、鲜味、咸味、涩味、辣味、麻味较强, 丰满度更佳; 左岸酱香型白酒甜味较强, 协调度更好。曾庆军等^[36]发现习酒和茅台产区酒样中的酯类和酸类化合物明显高于赤水河流域其他产区, 金沙产区酒样中

醇类、呋喃类含量最高, 郎酒产区酒样中酚类和醛酮类含量较高。酯类、芳香类和酚类化合物对酒体的贡献有花香味和水果味, 2-戊酮呈辛辣味^[37]。长链脂肪酸乙酯的总体含量与白酒的“花香”、“果香”、“柔顺”和“酒体风格”呈正相关, 与“酸味”、“余味”相关性较弱^[38]。

利用感官品评结果对不同产地酱香型白酒进行 OPLS-DA 和 VIP 分析, 如图 8 所示。对比分析发现, 感官品评结合 OPLS-DA 模型区分不同产地酱香型白酒的效果显著差于 SERS 技术。感官品评 OPLS-DA 模型中, 四川和贵州产地酱香型白酒有一定的聚集趋势, 但湖南产地酱香型白酒分散; 赤水河流域左右岸酱香型白酒也有聚集趋势, 但部分酒样混淆在一起。从 VIP 结果来看, 区分四川、贵州和湖南产地酱香型白酒的重要口感属性有 8 个(VIP>1), 包括苦味、涩味、麻味、咸味、鲜味、辣味、酸味和甜味; 区分赤水河流域左右岸酱香型白酒的重要口感属性有 4 个(VIP>1), 包括苦味、涩味、麻味和辣味。感官品评结果对不同价格等级酱香型白酒区分效果不佳, 因此未在文中展示, 这也进一步说明了表面增强拉曼光谱比感官品评更适用于白酒鉴别。

表 1 61 个酱香型白酒的感官品评结果

Table 1 Results of sensory evaluation of 61 sauce-flavor baijiu

	酸味	甜味	苦味	咸味	鲜味	涩味	辣味	麻味	持久度	丰满度	纯正度	柔和度	协调度
RH-1	3.50	2.75	2.50	2.00	2.00	1.75	0.50	1.00	3.25	3.35	4.00	3.00	3.75
RH-2	3.25	3.25	1.50	1.50	1.00	1.00	0.25	0.50	3.25	3.00	3.25	2.75	3.00
RH-3	3.25	3.50	2.75	1.50	1.75	2.00	0.25	1.00	3.75	3.65	3.75	3.25	3.25
RH-4	3.15	3.25	2.40	2.00	1.90	2.25	0.50	0.75	3.00	2.50	3.40	2.75	2.90
RH-5	3.00	3.25	1.50	2.00	1.75	1.50	1.00	0.75	3.25	2.50	3.25	2.40	2.60
RH-6	3.25	2.75	1.75	1.50	1.50	2.00	1.50	1.00	3.15	2.25	3.00	2.25	3.00
RH-7	2.75	3.15	2.00	2.50	2.40	1.75	1.00	0.75	3.00	3.15	2.50	2.65	2.90
RH-8	3.00	3.65	2.40	2.00	1.75	1.75	1.00	0.90	2.50	2.25	2.75	2.50	2.75
RH-9	3.40	2.75	2.25	2.00	1.75	2.25	0.75	1.00	3.25	3.25	3.25	3.00	3.15
RH-10	3.25	3.40	2.50	1.50	1.50	2.75	0.50	1.25	3.40	3.25	3.50	2.65	3.25
RH-11	2.75	3.25	2.25	1.75	1.25	2.15	0.50	1.25	2.75	2.75	3.25	2.50	2.90
RH-12	2.50	3.15	1.50	2.00	1.40	1.50	0.25	0.75	2.25	2.15	1.90	2.25	2.25
RH-13	2.25	3.05	0.75	1.00	0.75	1.25	0.00	0.10	1.75	1.50	1.50	2.00	1.50
RH-14	2.90	2.25	1.75	1.25	1.00	2.25	0.90	0.75	2.75	1.75	1.75	1.25	1.50
RH-15	2.50	3.00	2.00	0.80	0.75	1.10	0.00	0.25	3.00	2.50	2.75	2.00	2.75
RH-16	2.75	3.00	1.30	1.50	0.50	2.25	0.75	0.75	2.80	2.00	2.25	2.00	2.00
RH-17	2.50	3.00	1.00	1.25	1.00	1.50	0.25	0.75	3.25	2.75	3.00	3.25	3.25
RH-18	3.10	3.00	1.40	1.50	0.80	1.40	0.00	0.25	3.05	2.50	2.75	1.85	3.00
RH-19	3.00	2.85	1.80	1.25	0.65	1.10	0.50	0.30	3.00	2.50	2.75	1.75	3.10
RH-20	3.25	2.75	0.65	0.75	1.10	0.75	0.00	0.05	2.90	2.75	3.00	3.25	3.25
RH-21	3.00	2.90	1.75	1.15	1.25	1.75	0.00	0.75	2.85	3.05	2.50	1.85	2.50
RH-22	2.75	3.50	1.00	2.25	1.50	1.00	0.00	0.25	3.15	2.90	3.00	3.00	3.00
RH-23	2.50	3.00	1.75	1.50	1.50	1.75	1.25	0.75	2.50	1.75	1.75	2.00	1.75
XS-1	3.35	2.50	1.40	1.75	1.25	1.00	0.10	0.10	3.35	3.00	3.25	2.50	2.80
XS-2	3.25	2.50	1.40	0.90	0.75	1.75	0.20	0.10	2.75	2.50	3.00	2.25	2.80
XS-3	2.90	2.95	1.35	1.00	0.80	1.40	0.15	0.25	2.75	2.25	2.90	2.00	3.00
XS-4	3.00	3.00	2.00	1.00	1.00	2.00	1.00	1.00	3.50	2.00	2.00	1.50	2.00
XS-5	3.00	3.00	1.00	2.00	2.00	2.00	0.00	1.00	3.50	3.00	2.50	2.00	2.00
XS-6	3.25	3.35	1.25	1.30	1.15	1.75	0.25	0.15	3.00	2.55	2.65	2.25	2.75
JS-1	3.25	3.00	1.50	1.00	0.50	2.25	1.00	0.75	2.75	2.75	2.50	2.00	2.25
JS-2	3.25	3.00	2.25	2.00	1.25	1.00	0.50	0.50	3.50	3.00	2.75	2.50	2.75
JS-3	2.50	2.75	1.85	2.00	0.75	1.75	1.00	1.10	3.00	2.25	2.00	2.00	2.25
ZY-1	3.00	2.50	1.50	1.50	0.80	1.50	0.50	0.50	2.90	3.25	3.55	2.00	3.00
ZY-2	3.50	2.40	1.50	1.50	0.75	1.50	0.50	0.75	2.75	2.75	3.15	2.65	2.90
XW-1	3.00	3.00	1.75	1.40	1.00	1.50	0.25	0.25	2.75	2.65	2.25	3.00	2.90
XW-2	3.25	2.75	2.00	1.60	1.00	2.15	0.50	0.25	2.90	2.50	2.25	1.50	2.00
XY-1	2.75	3.50	1.25	1.75	1.50	1.50	0.50	0.50	3.15	3.00	3.00	2.00	2.90
XY-2	2.30	3.00	0.80	1.25	1.10	1.00	0.00	0.40	2.90	3.00	2.90	2.30	2.50
XY-3	3.00	3.25	1.75	2.00	1.25	1.00	0.25	1.00	3.15	3.25	3.00	2.75	3.00
GL-1	3.00	3.25	1.50	1.50	0.75	1.00	0.50	0.25	3.25	2.80	2.75	2.50	3.00
GL-2	2.50	3.00	0.75	1.50	1.25	1.25	0.10	0.25	2.80	2.50	2.60	2.25	2.50
GL-3	2.40	3.10	1.00	1.25	1.25	1.25	0.25	0.25	3.25	2.75	2.65	2.25	2.75
GL-4	2.50	3.50	0.75	1.00	0.75	1.90	0.50	0.25	3.00	2.50	2.50	2.40	2.75

(续表 1)

	酸味	甜味	苦味	咸味	鲜味	涩味	辣味	麻味	持久度	丰满度	纯正度	柔和度	协调度
GL-5	2.75	3.50	1.25	2.00	1.50	1.50	0.30	0.50	3.50	3.05	3.25	2.50	3.00
GL-6	3.25	2.75	1.25	1.75	1.30	1.10	0.25	0.30	3.15	3.00	3.25	2.25	2.75
GL-7	3.00	3.15	2.25	1.25	1.10	1.25	0.40	0.50	2.25	2.50	2.50	2.75	2.50
GL-8	3.25	2.50	0.75	1.55	1.25	1.50	0.25	0.40	3.25	3.00	3.10	2.65	3.25
GL-9	3.25	2.50	1.75	2.00	1.25	1.50	0.50	0.75	3.25	3.00	3.15	2.50	3.15
GL-10	2.90	3.00	0.75	1.00	0.75	1.00	0.30	0.25	2.50	2.75	3.00	2.00	2.80
GL-11	3.00	3.15	1.00	1.10	1.05	1.40	0.10	0.25	2.75	3.00	3.25	2.25	3.25
GL-12	2.50	2.75	1.25	1.75	1.75	1.50	0.25	0.50	3.00	2.25	2.25	2.00	2.25
GL-13	2.75	3.25	1.25	0.90	1.15	1.50	0.00	0.30	2.75	2.55	2.25	1.65	2.50
GL-14	2.25	3.00	0.75	1.50	1.30	1.25	0.10	0.25	2.75	2.50	2.55	1.80	2.55
YB-1	3.00	3.15	2.40	1.75	1.00	1.40	0.25	0.75	2.50	2.00	2.00	1.50	2.15
SH-1	2.50	3.25	1.25	0.65	1.10	1.75	0.50	0.40	2.50	2.25	2.50	2.15	2.75
SH-2	2.75	3.10	0.80	1.60	1.30	1.10	0.00	0.10	2.75	1.75	2.25	2.00	2.50
HN-1	3.50	3.00	1.25	1.00	1.00	1.25	0.25	0.50	3.00	3.25	3.00	2.50	3.40
HN-2	3.50	2.50	1.50	1.00	0.75	1.00	0.50	0.50	3.00	2.75	2.75	3.00	2.75
HN-3	3.25	2.75	0.75	1.25	1.10	0.80	0.25	0.25	2.95	2.50	2.50	2.75	3.05
HN-4	2.50	2.75	1.00	1.55	1.25	1.40	0.50	1.00	2.60	2.25	2.65	2.00	2.90
HN-5	2.50	2.90	1.25	0.90	0.60	1.90	0.75	0.25	2.00	2.25	1.75	2.25	1.75
贵州平均值	2.98	3.00	1.67	1.55	1.22	1.64	0.47	0.63	2.98	2.66	2.78	2.34	2.69
四川平均值	2.80	3.05	1.22	1.41	1.16	1.36	0.27	0.37	2.89	2.60	2.69	2.20	2.73
湖南平均值	3.05	2.78	1.15	1.14	0.94	1.27	0.45	0.50	2.71	2.60	2.53	2.50	2.77

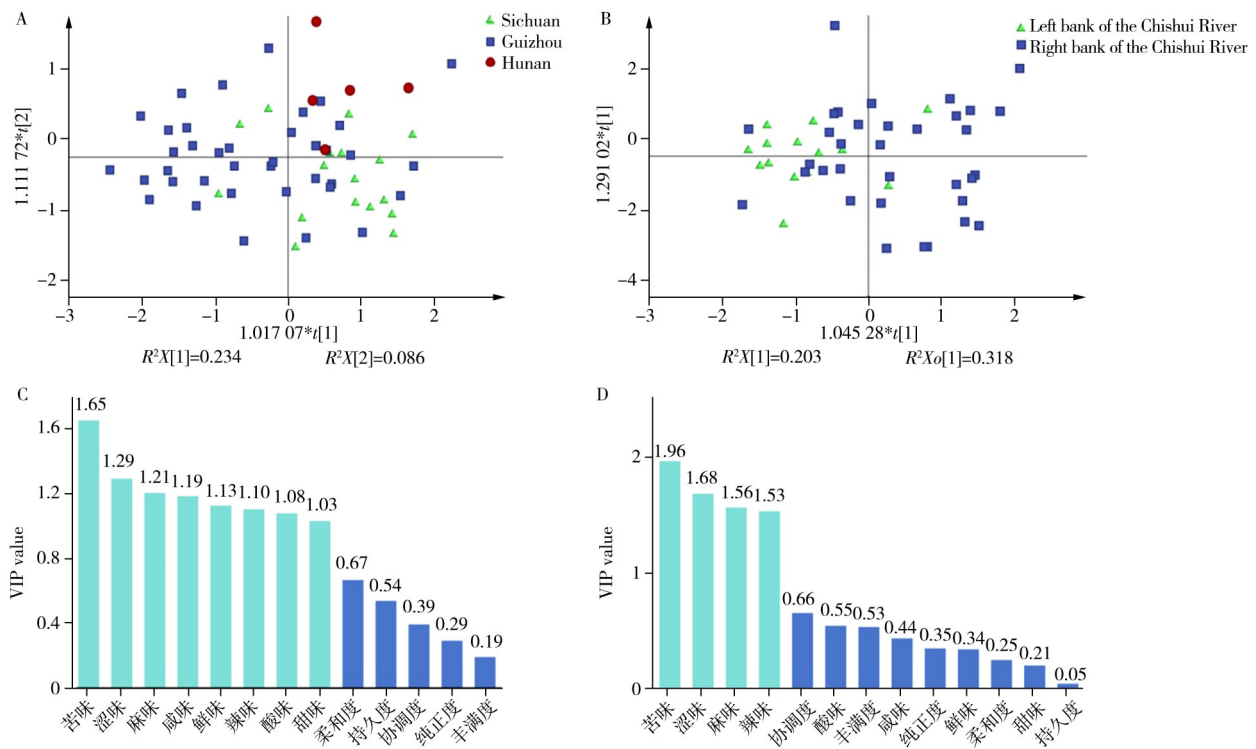


图 8 不同地区酱香酒感官数据 OPLS-DA(A、B)和 VIP 分析(C、D)

Fig. 8 OPLS-DA(A, B) and VIP analysis(C, D) of sensory data of sauce-flavor baijiu from different regions

3 结 论

本研究采用 SERS 技术结合感官品评手段, 构建了 PCA 和 OPLS-DA 模型, 对四川、贵州和湖南产地的 61 款酱香型白酒进行产地和等级鉴别与分类研究。实验结果表明, 金纳米星作为增强基底能够显著提升酱香型白酒的拉曼信号强度, 但 61 款酱香型白酒的 SERS 谱图在视觉上极为相似, 难以通过直接观察实现分类与鉴别。通过对 SERS 谱图进行平滑去噪和归一化等预处理, 并结合 PCA、OPLS-DA 模型分析, 成功实现了 61 款酱香型白酒的有效分类和鉴别。其中, OPLS-DA 模型不仅能够准确区分四川、贵州和湖南产地酱香型白酒, 还能对赤水河流域左右岸酱香型白酒进行显著区分。此外, SERS 谱

图的 OPLS-DA 模型还能够依据价格对 61 款酱香型白酒进行等级区分。VIP 结果显示, 2 100、1 750、1 100 cm^{-1} 附近的拉曼位移是区分不同产地和等级酱香型白酒的主要拉曼特征峰。感官品评结果表明, 不同产地酱香型白酒口感上存在显著差异, 苦味、涩味、麻味、咸味、鲜味、辣味、酸味和甜味是区分四川、贵州和湖南产地酱香型白酒的重要口感属性; 而苦味、涩味、麻味和辣味则是区分赤水河流域左右岸酱香型白酒的重要口感属性。对比分析进一步表明, SERS 技术结合 OPLS-DA 模型在区分不同产地和等级酱香型白酒方面, 其鉴别能力优于传统感官品评方法。SERS 技术为酱香型白酒的产地和质量鉴别提供了一种新的研究思路和技术手段。鉴于 SERS 技术在其它行业, 尤其是在食品安全、农产品质量控制、疾病诊断等相关方面已有研究报道, 未来可拓展至不同香型白酒的分级、真伪鉴别及酿造原粮(高粱、小麦等)、中间品(酒曲、糟醅、基酒)质量检测, 甚至用于酿造微生物的菌种鉴定。在白酒智能化酿造的进程中, 通过建立 SERS 指纹数据库, 结合小型化拉曼设备与自动化酿造系统, 有望实现从原料到成品全程质量监控, 推动白酒产业智能化发展。

参考文献:

- [1] Guo S X, Yao M Q, Ma W R, Li H, Huang F J, Han X L, Jia S R. *China Brew.* (郭世鑫, 姚孟琦, 马文瑞, 李红, 黄甫洁, 韩兴林, 贾士儒. 中国酿造), **2021**, 40(11): 1-6.
- [2] Wang L, Tang P, Zhang P J, Lu J, Chen Y F, Xiao D G, Guo X W. *Trends Food Sci. Technol.*, **2024**, 146: 104376.
- [3] Zhang B S, Yuan C C, Gao X, Zhang Y L, Lin L C, Li X, Lü X T, Sun Z G, Zhang C Y. *Food Sci.* (张卜升, 袁丛丛, 高杏, 张雅丽, 林良才, 李欣, 吕晓彤, 孙中贯, 张翠英. 食品科学), **2023**, 44(12): 235-243.
- [4] Gong J X, Ma Y, Li L L, Cheng Y X, Huang Y G. *Food Chem. X*, **2023**, 20: 100932.
- [5] Wang J L, Yin Y S, Tian D W, Hu J F, Cheng P Y. *China Brew.* (王金龙, 尹延顺, 田栋伟, 胡建锋, 程平言. 中国酿造), **2024**, 43(1): 41-49.
- [6] Wang L L, Wu L, Xiang D H, Huang H, Han Y, Zhen P, Shi B B, Chen S, Xu Y. *Food Chem.*, **2023**, 419: 136027.
- [7] Tang J D, Zhao Y M, Ran G Y, Shi Y F, Hu N, Meng Z N. *Sci. Technol. Food Ind.* (唐佳代, 赵益梅, 冉光耀, 石雨菲, 胡娜, 孟卓妮. 食品工业科技), **2023**, 44(4): 506-514.
- [8] Yu S B, Huang Z J, Zhao X R, Wu Q X, Jia J J, Ma L, Wang H M, Wang S T, Shen C H. *J. Instrum. Anal.* (余松柏, 黄张君, 赵兴蓉, 吴奇霄, 贾俊杰, 马龙, 王红梅, 王松涛, 沈才洪. 分析测试学报), **2025**, 44(3): 544-561.
- [9] Zong X Y, Zhou X J, Wen L, Gan S, Li L. *J. Food Compos. Anal.*, **2024**, 126: 105917.
- [10] Leong Y X, Lee Y H, Koh C S L, Quang G C P, Han X M, Phang I Y, Ling X Y. *Nano Lett.*, **2021**, 21(6): 2642-2649.
- [11] Cheng Q, Hao F, Fan F Y, Chen J, Meng S K, Liu H L. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 482: 148773.
- [12] Wang X Q, Li F, Wei L, Huang Y, Wen X, Wang D M, Cheng G G, Zhao R J, Lin Y C, Yang H, Fan M K. *Anal. Chem.*, **2024**, 96: 4682-4692.
- [13] Yang K, Zong S F, Zhang Y Z, Qian Z T, Liu Y, Zhu K, Li L, Li N, Wang Z Y, Cui Y P. *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2020**, 12: 1395-1403.
- [14] Chen Q Q, Hou R N, Zhu Y Z, Wang X T, Zhang H, Zhang J Y, Zhang L, Tian Z Q, Li J F. *Anal. Chem.*, **2021**, 93: 7188-7195.
- [15] Chen S, Guo P, Wan J C, Luo P J, Wu R M, Wang W J. *Spectrosc. Spectral Anal.* (陈思, 郭平, 万建春, 洛鹏杰, 吴瑞梅, 王文君. 光谱学与光谱分析), **2017**, 37(5): 1412-1417.
- [16] Tan W Y, Chen Y Q, Fu D Y, Wang S F, Ming H M. *Food Sci.* (谭文渊, 陈雨琴, 付大友, 王寿峰, 明红梅. 食品科学), **2019**, 40(10): 318-324.
- [17] Guo J X, Liu Y, Yang Y J, Li Y M, Wang R Y, Ju H X. *Anal. Chem.*, **2020**, 92(7): 5055-5063.
- [18] Jia T J. *J. Shangqiu Voc. Technol.* (贾廷见. 商丘职业技术学院学报), **2012**, 11(2): 65-67.
- [19] GB/T 33404-2016. Guidelines for Sensory Evaluation of Baijiu. National Standards of the People's Republic of China (白酒感官品评导则. 中华人民共和国国家标准).
- [20] GB/T 16291.1-2012. Sensory Analysis-General Guidance for the Selection, Training and Monitoring of Assessors. National Standards of the People's Republic of China (感官分析选拔、培训与管理评价员一般导则. 中华人民共和国国家标准).
- [21] Niu J J, Shi B L, Wang H Y, Zhao L, Zhang K, Zhang Y, Gao H Y, Yun Z Y. *Food Sci.* (牛俊桀, 史波林, 汪厚银, 赵镭, 钟葵, 张瑶, 高海燕, 云振宇. 食品科学), **2024**, 45(5): 324-334.
- [22] GB/T 13868-2009. Sensory Analysis-General Guidance for the Design of Test Rooms. National Standards of the People's Republic of China (感官分析 建立感官分析实验室的一般导则. 中华人民共和国国家标准).

- [23] Wang Z Q, Cheng Y X, Zhang R T, Ma L, Gao P, Lin K. *Spectrosc. Spectral Anal.* (王志强, 程妍昕, 张睿挺, 马琳, 郇鹏, 林珂. 光谱学与光谱分析), **2023**, 43(12): 3770–3774.
- [24] Wang Y X, Tan F, Xin Y M, Li H, Zhao X Y, Lu B X. *Spectrosc. Spectral Anal.* (王亚轩, 谭峰, 辛元明, 李欢, 赵肖宇, 鹿保鑫. 光谱学与光谱分析), **2021**, 41(2): 565–571.
- [25] Lai Y M. *Mod. Chem. Ind.* (赖宇明. 现代化工), **2021**, 41(4): 234–237.
- [26] Qian C, Liao Y H, Liu M Y, Xu J, Liu L, Yu L. *J. Chin. Inst. Food Sci. Technol.* (钱冲, 廖永红, 刘明艳, 徐瑾, 刘丽, 于莉. 中国食品学报), **2017**, 17(2): 243–255.
- [27] Chen X M. *Study of Aroma Compounds in Three Chinese Moutai Liquors of Different Ages*. Shanghai: Shanghai Institute of Technology (陈晓梅. 三种不同年份茅台酒香气成分研究. 上海: 上海应用技术大学), **2017**.
- [28] Zhao X R, Yu S B, Ma L, Jia J J, Tu R K, Yang P, Wang S T, Shen C H. *J. Food Saf. Qual.* (赵兴蓉, 余松柏, 马龙, 贾俊杰, 涂荣坤, 杨平, 王松涛, 沈才洪. 食品安全质量检测学报), **2024**, 15(21): 134–146.
- [29] Wu L L, Pei R H, Li X, Li Q, Li L H, Zheng F P, Sun J Y, Sun B G. *J. Food Sci. Technol.* (吴李玲, 裴荣红, 李行, 李晴, 李良好, 郑福平, 孙金沅, 孙宝国. 食品科学技术学报), **2024**, 42(3): 35–48.
- [30] Sun Y L, Luo H B, Wang J L, Cheng P Y, Hu J F, Wang D Q. *Food Ferment. Ind.* (孙优兰, 骆红波, 王金龙, 程平言, 胡建锋, 汪地强. 食品与发酵工业), **2024**, 50(17): 343–355.
- [31] Tang P, Lu J, Bi R Y, Shan Q M G, Wang L, Wang F, Li C W. *Food Sci.* (唐平, 卢君, 毕荣宇, 山其木格, 王丽, 王凡, 李长文. 食品科学), **2021**, 42(6): 1–12.
- [32] Xiang L, Wu Q X, Jia J J, Niu M S, Tu T Y, Ma L, Tu R K, Wang S T, Shen C H. *Sci. Technol. Food Ind.* (向玲, 吴奇霄, 贾俊杰, 牛曼思, 屠婷瑶, 马龙, 涂荣坤, 王松涛, 沈才洪. 食品工业科技), **2025**, 46(11): 1–10.
- [33] Jinag Z F. *Microbial Sources and Environmental Microbial Distribution of the Sauce-flavor Baijiu in the Chishui River Producing Region*. Wuxi: Jiangnan University (姜政飞. 赤水河产区酱香型白酒酿造微生物来源及环境微生物分布. 无锡: 江南大学), **2023**.
- [34] Zhang X J, Qiu S Y, Wang X D, Zeng Q J, He H, Zhou H X. *J. Chin. Inst. Food Sci. Technol.* (张晓婕, 邱树毅, 王晓丹, 曾庆军, 何欢, 周鸿翔. 中国食品学报), **2022**, 22(10): 340–351.
- [35] Luo X, Fan W L, Xu Y, Cheng P Y, Sun Y L, Zhu X C, Hu J F. *LWT – Food Sci. Technol.*, **2025**, 217: 117363.
- [36] Zeng Q J, Zhou H X, Zeng J J, Qiu S Y, Liu F. *China Brew.* (曾庆军, 周鸿翔, 曾佳佳, 邱树毅, 刘凡. 中国酿造), **2023**, 42(10): 65–72.
- [37] Cheng W, Chen X F, Chen X J, Li N, Zhou D, Yang J Y, Xue X J, Zhang J. *Food Ferment. Ind.* (程伟, 陈雪峰, 陈兴杰, 李娜, 周端, 杨金玉, 薛锡佳, 张杰. 食品与发酵工业), **2022**, 48(3): 250–256, 265.
- [38] Tian W J, Wu Y S, Wang S, Chen Y Y, Gao L, Li C, Zhao D R, Ma C L. *China Brew.* (田文静, 武亚帅, 王硕, 陈乙源, 高乐, 李畅, 赵东瑞, 马长路. 中国酿造), **2024**, 43(12): 116–123.

(责任编辑: 盛文彦)