威代尔冰葡萄酒挥发性成分的全二维气相色谱/飞行时间质谱分析

黄 玲[1]， 李记明[2]， 李兰晓[2]， 徐 岩[1]， 唐 柯[*1]

（1. 江南大学 教育部工业生物技术重点实验室，江苏 无锡，214122；2. 张裕葡萄酿酒股份有限公司 研发中心，山东 烟台，264000）

摘要： 结合顶空固相微萃取和全二维气相色谱-飞行时间质谱对威代尔冰葡萄酒中挥发性成分进行检测分析。结果表明：在威代尔冰葡萄酒样品中共检测到953个色谱峰，定性出其中253种挥发性成分，包括酯类53种，醇类40种，芳香族化合物39种，萜烯类35种，醛酮类25种，呋喃类21种，酸类12种，硫化物9种，内酯类9种，杂环化合物（吡嗪、吡咯、吡喃等）10种。这些化合物中相对面积分数高于0.5%的有31种，可能是形成威代尔冰葡萄酒香气特征不可或缺的组成部分。同时，一些痕量化合物如萜烯、硫化物等由于其阈值较低，也会对威代尔冰葡萄酒独特的风味特征具有重要影响。

关键词： 威代尔；冰葡萄酒；全二维气相色谱—飞行时间质谱；挥发性成分

中图分类号：TS 262.6　**文章编号：**1673-1689(2020)01-0061-07　DOI：10.3969/j.issn. 1673-1689.2020.01.009

Characterization of Volatile Compounds in Vidal Icewine by Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography-Time of Flight Mass Spectrometry

HUANG Ling[1]， *LI Jiming*[2]， *LI Lanxiao*[2]， *XU Yan*[1]， *TANG Ke*[*1]

（1. Key Laboratory of Industrial Biotechnology，Jiangnan University，Wuxi 214122，China；2. Center of Science and Technology，CHANGYU Group Company Ltd.，Yantai 264000，China）

Abstract： Headspace solid-phase microextraction combined with comprehensive two dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry was used to identify the chemical profile of Vidal icewine. Totally 253 compounds were identified in 953 existed peaks through standard mass spectra database，retention time and comparison of retention index，including 53 esters，40 alcohols，39 phenols，35 terpenes，25 aldoketones，21 furans，12 acids，9 sulfur compounds，9 lactones，6 pyrazines，3 pyrrols and 1 pyran. Meanwhile，31 of these compounds have relatively high contents（relative peak area over 0.5%），which indicates that these compounds may have an important impact on the formation of the unique icewine flavor. While some trace compounds with low threshold such as terpenes and sulfur compounds may also play a significant role in icewine aroma.

收稿日期： 2018-04-03

基金项目： 国家自然科学基金项目（31501470）；江苏省研究生科研与实践创新计划项目（KYLX16_0801）。

* **通信作者：** 唐柯（1981—），男，博士，副教授，主要从事酒类风味化学研究。E-mail：tandy81@163.com

Keywords: Vidal, icewine, comprehensive two dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry, volatile compounds

冰葡萄酒是利用-8℃的气温下，在葡萄架上自然冰冻的葡萄酿造而成的葡萄酒（Vintners Quality Alliance, VQA），其独特的酿造工艺使其与普通葡萄酒在风味特征上具有较大差异。中国桓仁地区因其具备酿造冰葡萄酒的典型的气候特征，现在已经成为世界上重要的冰葡萄酒生产地之一。随着中国冰葡萄酒市场的逐渐扩大，冰葡萄酒也越来越受到广大消费者的欢迎[1]。然而中国冰葡萄酒尚存在风格特点不明确的问题，并且在品质上较世界主要冰酒产国（加拿大、德国等）生产的冰葡萄酒还有待改善[2]，而解析和确定冰葡萄酒中的香气成分是实现冰葡萄酒风味调控、提高冰葡萄酒品质的首要问题。

近年来，葡萄酒中挥发性成分的检测分析主要基于一维气相色谱[3]。李艳霞等[4]采用顶空固相微萃取结合气相色谱及质谱联用对威代尔冰葡萄酒中的香气成分进行了分析，分离并定性了其中的59种香气化合物，主要为酯类、醇类、酸类和呋喃类化合物。随后，王玉峰等[5]、秦绍智等[6]、王蓓等[7]分别采用溶剂萃取法结合气-质联用、液液萃取结合气-质联用以及搅拌棒吸附萃取结合气-质联用等方法对不同葡萄品种冰葡萄酒（包括赤霞珠、威代尔及雷司令冰葡萄酒）中主要香气成分进行了分析。在气-质联用的基础上，马玥等[8]进一步采用固相萃取结合嗅闻（gas chromatography-olfactometry, GC-O）对威代尔冰葡萄酒中具有重要贡献的香气化合物展开了研究，并在威代尔冰酒中检测出对冰酒香气有重要贡献的3-甲硫基丙醛及菠萝酮等之前未报道过的冰葡萄酒中重要的香气活性物质[9]。这些研究丰富了对冰葡萄酒中香气化学成分的认识并对冰葡萄酒风味轮廓的解析奠定了基础。

然而，常规的一维气相色谱经常出现样品中色谱峰重叠的现象并影响定性结果的准确性。相对于一维气相色谱，全二维气相色谱具有更高的分辨率、灵敏度以及峰容量，已广泛用于复杂体系样品的分离分析[10]。国外已经将全二维气相色谱大量的用于酒精饮料（如葡萄酒[11]、伏特加[12]、啤酒[13]、利口酒[14]等）、奶制品[15]、茶[26]等的风味成分的剖析，而国内也已有应用于白酒[17]、露酒[18]、醋[19]、中药[20]、龙井茶[21]等挥发性成分分析的报道。但目前利用全二维气相色谱对冰葡萄酒的研究还鲜有报道。因此作者采用全二维气相色谱-飞行时间质谱法（comprehensive two dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry, GC × GC-TOFMS）对冰葡萄酒中挥发性成分进行鉴定，这不仅为后续深入研究冰葡萄酒挥发性风味轮廓的化学组成及香气呈香机理提供了技术支撑，也为进一步改善冰葡萄酒品质提供一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

威代尔冰葡萄酒：烟台张裕葡萄酿酒股份有限公司产品；C5-C30 正构烷烃：天津光复精细化工研究所产品。

1.2 仪器与设备

全二维气相色谱-飞行时间质谱系统（Agilent 7890N 气相色谱）：美国 Agilent 公司产品；KT-2001 冷喷调制器：美国 Zoex 公司产品；Pegasus 4D 飞行时间质谱仪：美国 Leco 公司产品。

2 cm 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 三相萃取头、固相微萃取装置：美国 Supelco 公司产品；B11-2 型恒温磁力搅拌器：上海司乐仪器有限公司产品；B150/7.5 × 15 mm 磁力搅拌子：山东新华公司产品；电子天平：梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司产品。

1.3 方法

顶空固相微萃取[9,17]：取 8 mL 冰葡萄酒样品置于 20 mL 顶空样品瓶中，加入 3 g 氯化钠及搅拌子。萃取温度 50 ℃，样品平衡 5 min，萃取 45 min，转速 250 r/min。萃取结束后进样，将萃取头置于 GC 进样口（250 ℃）解析附 5 min。

气相色谱条件：色谱柱：一维色谱柱 DB-FFAP（60 m × 0.25 mm ID, 0.25 μm），二维色谱柱 Rxi-17Sil MS（1.1 m × 0.25mm ID, 0.25 μm）。色谱条件：进样口温度 250 ℃，以不分流模式进样。一维柱温箱升温程序：起始温度 45 ℃保持 2 min，以 4 ℃/min 的

速率升温至 230 ℃并保持 15 min。调制器调制时间 4 s，热调制时间为 1 s，调制补偿温度为 20 ℃。二维柱温箱升温程序：起始温度 40 ℃保持 2 min，以 5 ℃/min 升温至 250 ℃并保持 5 min。以高纯氦气作为载气，恒流模式，流量：1 mL/min。

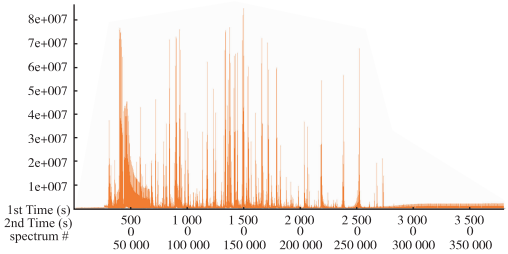
飞行时间质谱条件：采用 EI 离子源，离子源温度 230 ℃，传输线温度 280 ℃，电压控制 70 eV。检测器采集质量数范围 35~400，采集频率 100 spectrum/s，电压控制 1 430 V。数据由 LECO 公司 Pegasus 4D 工作站采集。

数据处理：利用仪器自带 ChormaTOF 软件对采集的数据进行解析，色谱峰的峰宽分别设为 24 s 和 0.2 s，自动识别信噪比大于 200 的色谱峰后进行自动积分解卷积和质谱库（mainlib，Wiley 9 和 replib）比对，进一步通过保留指数（保留指数根据 C5–C30 计算得出）定性并剔除烷烃类等无明显风味贡献及胺类等主要呈味的化合物，选择相似度及反相似度不小于 800 的化合物作为最终鉴定结果。

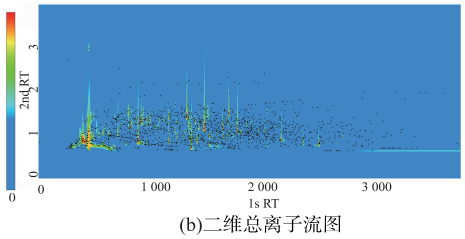
2 结果与分析

2.1 威代尔冰葡萄酒挥发性成分定性分析

基于全二维气相色谱与飞行时间质谱联用的方法，共在威代尔冰葡萄酒中检测到 953 个色谱峰，如图 1 所示。



(a)一维总离子流图



(b)二维总离子流图

图 1 威代尔冰葡萄酒 GC × GC–TOFMS 分析一维及二维总离子流图

Fig. 1 GC × GC – TOFMS total 1D and 2D ion chromatogram of volatile compounds of Vidal icewine

通过 Pegasus 4D 工作站对质谱库的检索结合保留指数比对，共定性了其中的 253 种香气化合物，其中包括酯类 53 种，醇类 40 种，芳香族化合物 39 种，萜烯类 35 种，醛酮类 25 种，呋喃类 21 种，酸类 12 种，硫化物 9 种，内酯类 9 种，其他杂环化合物 10 种（图 2）。相较于一维 GC–MS 对冰葡萄酒香气的分析[4–9,22]，GC × GC–TOFMS 表现出更好的分离效果。例如，在威代尔冰葡萄酒中检测到的 2–糠酸乙酯、β–环柠檬醛和 γ–戊内酯一维出峰时间均为 1696 s，但在二维上（出峰时间分别为 8.4、15.1 s 和 17.9 s）能够很好的分离得到 3 个单独的色谱峰。

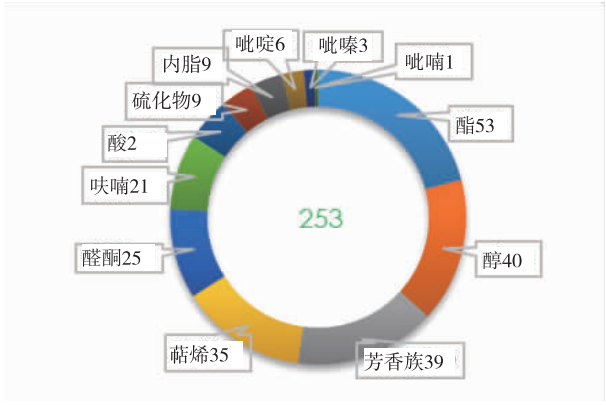


图 2 威代尔冰葡萄酒鉴定出化合物种类及数目

Fig. 2 Classification of volatile compounds qualified in Vidal icewine

在鉴定出的挥发性成分中，酯类、醇类及芳香族化合物占所有化合物的 52%。酯类在葡萄酒中主要呈果香，如乙酸乙酯、丁酸乙酯、乙酸异戊酯等呈香蕉菠萝等热带水果的香气。除饱和脂肪链酯类外，还检测到丙烯酸丁酯、2–己烯酸乙酯、9–癸稀酸乙酯等不饱和脂肪酸酯。醇类也是葡萄酒中重要的风味化合物，如顺–3–己烯醇通常表现出青草的清香。芳香族中苯乙酸乙酯、乙酸苯乙酯、苯乙醇等均在葡萄酒中表现出花香，同时检出的百里香酚、愈疮木酚、4–乙基愈疮木酚、丁香酚等可提供烟熏烟草的香气。

萜烯类化合物主要来源于用于酿酒的葡萄中，是葡萄酒一类香气品种香的重要组成[23]。作者共检测到 35 中萜烯类化合物（表 1）。王蓓等[7]利用搅拌棒吸附萃取结合一维气–质联用在威代尔冰葡萄酒中检测到 24 种萜烯类化合物 Ma 等[9]通过 GC–O–MS 在威代尔冰葡萄酒中共检测到 11 种萜烯。作者鉴定出的 3–p–薄荷烯、月桂烯、α–水芹烯、β–水芹

烯、(*E*)-罗勒烯、胡椒酮、cis-冬青油醇等化合物均未在基于一维气-质威代尔冰葡萄酒挥发性成分检测中有过相关报道。3-p-薄荷烯、胡椒酮在葡萄酒中主要呈现薄荷的清香，月桂烯呈天竺葵和药香，水芹烯呈水果和薄荷的香气[24]，但这些香气化合物在冰葡萄酒中的风味贡献有待进一步研究。*β*-大马酮、玫瑰醚分别呈蜂蜜和花香，在冰葡萄酒模拟液中阈值分别为 1.05 μg/L、0.09 μg/L[25]，这两种化合物被报道对冰葡萄酒香气具有重要贡献 [8-9]。TDN (1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘)在葡萄酒中呈现汽油味，是雷司令葡萄酒中的典型香气特征，王蓓等[7]关于威代尔冰葡萄酒香气成分的分析中也曾检测到该化合物。

含硫化合物其低阈值及独特的香气特征使其成为现今食品风味研究的一个热点。大多数的挥发性硫化物被认为是异嗅化合物，但也有部分硫化物对食品的风味特征具有重要作用。据报道，糠硫醇是芝麻香型白酒中呈现其独特芝麻香气的关键化合物[17]。目前冰葡萄酒中关于硫化物的报道还较少，本研究在威代尔冰葡萄酒中检测到了 9 种硫化物，分别是二甲基硫、甲硫醇、3-甲硫基丙酸乙酯、3-甲硫基丙醛、2-噻吩甲醛、4-甲基-5-乙烯基噻唑、2-甲硫基乙酸乙酯、顺-2-甲基-4-丙基-1,3-氧硫杂环己烷、3-乙硫基丙醇。其中 3-甲硫基丙醛在冰葡萄酒中主要表现为煮土豆的香气特征，并且对冰葡萄酒整体香气感知具有显著影响[9]。二甲基硫表现为白菜、芦笋、玉米和糖浆的香气。这些硫化物在冰葡萄酒中的具体贡献和作用目前还并不明晰，是否对冰葡萄酒的香气起修饰作用或是增加冰葡萄酒的复杂性，这些问题均有待进一步研究。

表 1　威代尔冰葡萄酒中的萜烯类化合物

Table 1　Terpenes in Vidal icewine

编号	化合物	CAS 号	相似度	反相似度	可能性	保留指数 [a]	参考保留指数 [b]
1	2,4-辛二烯	13643-08-8	899	935	6401	1005.7	919
2	3-*p*-薄荷烯	500-00-5	878	880	5277	1065.9	1075
3	月桂烯	123-35-3	929	929	7415	1134.0	1164
4	α-水芹烯	99-83-2	922	922	7631	1136.1	1160
5	*β*-水芹烯	555-10-2	930	930	6101	1200.8	1195
6	(*E*)-罗勒烯	3779-61-1	909	912	5483	1226.7	1250
7	1-异丙烯基-4-甲基-环己烯	586-67-4	902	902	4938	1260.8	1271
8	玫瑰醚	16409-43-1	869	874	8840	1355.8	1390
9	1,5,8-*p*-薄荷三烯	21195-59-5	926	929	5619	1432.0	1391
10	6-甲基-5-庚烯基-2-醇	1569-60-4	922	927	7644	1433.7	1468
11	橙花醇氧化物	1786-08-9	939	939	9479	1448.4	1500
12	α-环柠檬醛	432-24-6	828	844	7052	1448.6	1430
13	*cis*-里那醇氧化物	5989-33-3	928	928	4209	1477.7	1478
14	*trans*-万寿菊酮	6752-80-3	852	916	5185	1500.7	1501
15	里那醇	78-70-6	948	948	5008	1515.6	1552
16	1-(1,4-二甲基-3-环己烯-1-基)乙酮	43219-68-7	886	897	7830	1531.8	1504
17	葡萄螺烷	65416-59-3	900	911	6903	1536.5	1527
18	1-萜品醇	586-82-3	911	911	5754	1548.2	1628
19	4-萜品醇	562-74-3	945	945	7614	1576.5	1612
20	脱氢芳樟醇	29957-43-5	941	941	9150	1580.8	1613
21	乙酸反式里那醇氧化物酯	56752-50-2	895	895	9363	1609.4	1619
22	*trans*-依杜兰	41678-29-9	849	856	5652	1619.1	1602
23	藏红花醛	116-26-7	923	933	8916	1627.0	1617
24	*p*-薄荷-1-烯-9-醛	29548-14-9	889	889	9112	1634.8	1620

续表 1

编号	化合物	CAS 号	相似度	反相似度	可能性	保留指数[a]	参考保留指数[b]
25	β-环柠檬醛	432-25-7	878	891	7853	1637.1	1622
26	2-(4-甲氧基-1,4-环己二烯-1-基)-2-丙醇	1686-20-0	834	846	8778	1695.6	1723
27	香芹烯酮	499-74-1	939	940	6967	1695.7	1714
28	*trans*-吡喃里那醇氧化物	39028-58-5	927	929	7882	1706.5	1724
29	胡椒酮	89-81-6	910	918	8001	1708.8	1743
30	1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘(TDN)	30364-38-6	898	916	8313	1761.8	1712
31	大马酮	23696-85-7	899	899	7727	1776.4	1801
32	β-大马酮	23726-93-4	924	924	7674	1787.5	1830
33	*cis*-冬青油醇	3310-02-9	856	866	4303	1835.6	1783
34	橙花醇	106-25-2	887	892	7008	1853.1	1806
35	二氢猕猴桃内酯	17092-92-1	834	849	9241	2397.8	2354

注:a,保留指数根据 C5-C30 正构烷烃计算得出;b,数据来源于 NIST 数据库。

2.2 威代尔冰葡萄酒挥发性成分相对含量

根据定性出的化合物的出峰时间及峰面积绘制气泡图(图 3),气泡的大小表示峰面积的大小,由图可知,酯、醇、酸、芳香族化合物峰面积较高,而大多数呋喃、醛酮、内酯、硫化物、萜烯等峰面积均较低。其中相对含量(峰面积占总化合物峰面积比例)高于 0.5%的化合物有 31 种(表 2),包括乙酸、己酸、异丁醇、正己醇、1-丁醇、1-丙醇、1-辛烯-3-醇、1-戊醇、3-辛醇、1,2-丙二醇、顺-3-己烯醇、2,3-丁二醇、1-庚醇、乙酸乙酯、琥珀酸二乙酯、己酸乙酯、丁酸乙酯、乙酸异丁酯、乙酸异戊酯、癸酸乙酯、糠醛、乙醛、3-羟基-2-丁酮、苯甲醛、2,4-二叔丁基苯酚、乙酸苯乙酯、苯乙酸乙酯、2-甲氧基-3-甲基吡嗪、4-萜品醇、脱氢芳樟醇、橙花醇氧化物。其大部分为酯类和醇类,还包括 3 种萜烯化合物,这些化合物构成了冰葡萄酒挥发性组分的主体,可能为冰葡萄酒提供馥郁的果香、花香。Ma 等[9]通过重组缺失实验发现菠萝酮和 3-甲硫基丙醛对威代尔冰葡萄酒焦糖的香气具有重要影响,说明香气化合物对葡萄酒整体香气的贡献并不完全取决于其含量。同时,萜烯、硫化物等痕量化合物具有较低的阈值,因此,进一步通过确定痕量化合物的含量并结合阈值等探究其对冰葡萄酒香气的贡献及价值,能够更全面深入的了解冰葡萄酒的风味轮廓。

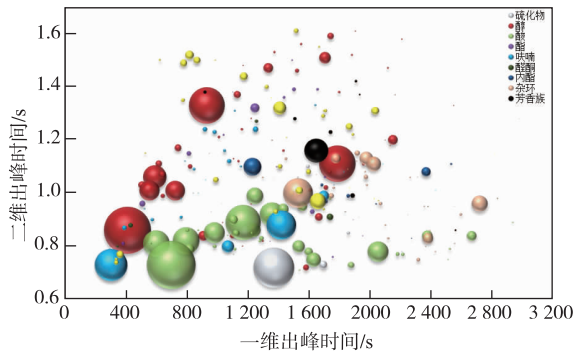


图 3 威代尔冰葡萄酒中挥发性化合物分布

Fig. 3 Scatter plot of volitale compounds in Vidal icewine

表 2 相对面积分数(峰面积占化合物总峰面积比例)高于 0.5%的香气化合物

Table 2 Aroma compounds in Vidal icewine with relative peak area over 0.5%

编号	化合物	CAS 号	相对面积分烽/%
1	乙酸	64-19-7	10.08
2	己酸	142-62-1	9.42
3	异丁醇	78-83-1	6.86
4	正己醇	111-27-3	5.64
5	1-丁醇	71-36-3	5.46
6	1-丙醇	71-23-8	5.23
7	1-辛烯-3-醇	3391-86-4	4.35
8	1-戊醇	71-41-0	3.64
9	3-辛醇	589-98-0	3.63
10	1,2-丙二醇	57-55-6	3.04
11	顺-3-己烯醇	928-96-1	2.89
12	2,3-丁二醇	513-85-9	2.42
13	1-庚醇	111-70-6	2.34
14	乙酸乙酯	141-78-6	2.28
15	琥珀酸二乙酯	123-25-1	1.82
16	正己酸乙酯	123-66-0	1.77

续表 2

编号	化合物	CAS 号	相对面积分烽/%
17	丁酸乙酯	105-54-4	1.62
18	乙酸异丁酯	110-19-0	1.60
19	乙酸异戊酯	123-92-2	1.28
20	癸酸乙酯	110-38-3	1.13
21	糠醛	98-01-1	1.07
22	乙醛	75-07-0	1.03
23	3-羟基-2-丁酮	513-86-0	0.85
24	苯甲醛	100-52-7	0.85
25	2,4-二叔丁基苯酚	96-76-4	0.76
26	乙酸苯乙酯	103-45-7	0.74
27	苯乙酸乙酯	101-97-3	0.64
28	2-甲氧基-3-甲基吡嗪	2847-30-5	0.62
29	4-萜品醇	562-74-3	0.57
30	脱氢芳樟醇	29957-43-5	0.54
31	橙花醇氧化物	1786-08-9	0.54
合计		—	84.72

3 结 语

采用顶空固相微萃取结合全二维气相色谱-飞行时间质谱法分析了威代尔冰葡萄酒挥发性成分，共定性了其中的 253 种香气化合物，其中，共检测到 35 种萜烯和 9 种含硫化合物。3-p-薄荷烯、月桂烯、α-水芹烯、β-水芹烯、(E)-罗勒烯、胡椒酮、cis-冬青油醇等萜烯化合物均未在一维气-质威代尔冰葡萄酒挥发性成分检测中有过相关报道。同时，对香气化合物相对含量进行了分析，其中相对面积分数(峰面积占总化合物峰面积比例)高于 0.5%的香气化合物有 31 种，这些化合物可能是形成冰葡萄酒香气的重要组成部分。但由于香气化合物对葡萄酒风味的贡献不仅取决于化合物的含量，也受其阈值的影响。一些低阈值的痕量化合物如萜烯、硫化物等也可能会对冰葡萄酒香气具有重要影响，因此这些化合物对冰葡萄酒香气的贡献有待结合精确的定量分析进行进一步的研究。

参考文献：

[1] TANG K,LI JM,WANG B,et al. Evaluation of nonvolatile flavor compounds in Vidal icewine from China [J]. **American Journal of Enology and Viticulture**,2013,64(1):110-117.

[2] WANG Fengmei. Present situation and development of icewine in China[J]. **Modern Agriculture**,2016,11:107-107. (in Chinese)

[3] LI Hua,TAO Yongsheng,KANG Wenhuai,YIN Chunli. Wine aroma analytical investigation progress on GC[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2006,25(1):99-104. (in Chinese)

[4] LI Yanxia,MA Liyan,ZHAN Jicheng,et al. Analysis on aromatic compounds in Vidal icewine[J]. **Sino-Overseas Grapevine and Wine**,2006,3:10-15. (in Chinese)

[5] WANG Yufeng,YANG Huafeng,SUN Chuanyan,et al. Analysis of flavoring compositions of Cabernet Sauvignon ice grape wine [J]. **Liquor-Making Science and Technology**,2010,1:107-109. (in Chinese)

[6] QIN Shaozhi,SHI Taotao,YANG Huafeng,et al. Difference analysis of volatile substances in Vidal and Riesling ice wine[J]. **Sino-Overseas Grapevine and Wine**,2012,1:10-13. (in Chinese)

[7] WANG Bei,TANG Ke,NIE Yao,et al. Stir bar sportive extraction-GC-MS for the analysis of volatile compounds in Vidal icewine[J]. **Food and Fermentation Industries**,2012,38(11):131-137. (in Chinese)

[8] MA Yue,TANG Ke,XU Yan,et al. Solid-phase extraction-GC-O/MS for the analysis of odor-active volatile compounds in Vidal icewine[J]. **Food and Fermentation Industries**,2015,41(4):153-159. (in Chinese)

[9] MA Yue,TANG Ke,XU Yan,et al. Characterization of the key aroma compounds in Chinese Vidal icewine by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, aroma recombination, and omission tests[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,2017,65(2):394-401.

[10] CORDERO C,KIEFL J,SCHIEBERLE P,et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography and food sensory properties:potential and challenges[J]. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**,2015,407(1):169-191.

[11] FURDIKOVA K,BAJNOCIOVA L,MALIK F,et al. Investigation of volatile profile of varietal Gewü rztraminer wines using two-dimensional gas chromatography[J]. **Journal of Food and Nutrition Research**,2017,56(1).

[12] WIŚNIEWSKA P,ŚLIWIŃSKA M,DYMERSKI T,et al. Qualitative characteristics and comparison of volatile fraction of vodkas

made from different botanical materials by comprehensive two-dimensional gas chromatography and the electronic nose based on the technology of ultra-fast gas chromatography[J]. **Journal of the Science of Food and Agriculture**,2017,97(4):1316-1325.

[13] STEFANUTO P H,PERRAULT K A,DUBOIS L M,et al. Advanced method optimization for volatile aroma profiling of beer using two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry[J]. **Journal of Chromatography A**,2017,1507:45-52.

[14] ŚLIWIŃSKA M,WIŚNIEWSKA P,DYMERSKI T,et al. Authenticity assessment of the "Onisiówka" Nalewka Liqueurs using two-dimensional gas chromatography and sensory evaluation[J]. **Food Analytical Methods**,2017,10(6):1709-1720.

[15] SCHUÜTT J,SCHIEBERLE P. Quantitation of nine lactones in dairy cream by stable isotope dilution assays based on novel syntheses of carbon-13-labeled γ-lactones and deuterium-labeled δ-lactones in combination with comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry [J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,2017,65(48):10534-10541.

[16] NTLHOKWE G,TREDOUX A G J,GÓRECKI T,et al. Analysis of honeybush tea (*Cyclopia* spp.) volatiles by comprehensive two-dimensional gas chromatography using a single-stage thermal modulator [J]. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**,2017:1-12.

[17] CHEN Shuang,XU Yan. Characterization of volatile compounds in Chinese roasted sesame-like flavor type liquor by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry [J]. **Food and Fermentation Industries**,2017,43(7):207-213.(in Chinese)

[18] XU Heqiang,XIONG Hanhong,HUA Zhenxin. Two-dimensional gas chromatography/time of flight mass spectrometry for the analysis of trace elements in liqueur[J]. **Liquor Making**,2016,43(4):56-58.(in Chinese)

[19] ZHOU Z,LIU S,KONG X,et al. Elucidation of the aroma compositions of Zhenjiang aromatic vinegar using comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry [J]. **Journal of Chromatography A**,2017,1487:218-226.

[20] CAI H,CAO G,ZHANG H. Qualitative analysis of a sulfur-fumigated Chinese herbal medicine by comprehensive two-dimensional gas chromatography and high-resolution time of flight mass spectrometry using colorized fuzzy difference data processing[J]. **Chinese Journal of Integrative Medicine**,2017,23(4):261-269.

[21] ZHU Yin,YANG Ting,SHI Jiang,et al. Analysis of aroma components in Xihu Longjing tea by comprehensive two-dimensional gas chromatography- time-of-flight mass spectrometry[J]. **Scientia Agricultura Sinica**,2015,48(20):4120-4146.(in Chinese)

[22] SETKOVA L,RISTICEVIC S,PAWLISZYN J. Rapid headspace solid-phase microextraction-gas chromatographic-time-of-flight mass spectrometric method for qualitative profiling of ice wine volatile fraction:II:Classification of Canadian and Czech ice wines using statistical evaluation of the data[J]. **Journal of Chromatography A**,2007,1147(2):224-240.

[23] GONZÁLEZ-BARREIRO C,RIAL-OTERO R,CANCHO-GRANDE B,et al. Wine aroma compounds in grapes:a critical review [J]. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**,2015,55(2):202-218

[24] Soares R D,Welke J E,Nicolli K P,et al. Monitoring the evolution of volatile compounds using gas chromatography during the stages of production of Moscatel sparkling wine[J]. **Food Chemistry**,2015,183:291-304.

[25] TANG Ke,MA Yue,XU Yan et al. Study on olfactory thresholds for several flavor components in ice wine[J]. **Food and Fermentation Industries**,2016,42(1):148-151.(in Chinese)