

基于GC-IMS和电子鼻技术分析贮酒容器对凤香型白酒香气成分的影响

刘丽丽^{1,2}, 杨辉^{1,*}, 荆雄², 徐晨², 张亚芳², 阎宗科², 祁耀华²

(1.陕西科技大学食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2.陕西西凤酒股份有限公司, 陕西 宝鸡 721000)

摘要:为研究贮酒容器对凤香型白酒香气成分的影响,采用电子鼻与气相色谱离子迁移谱(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)技术对不同容器贮存的凤香型白酒风味物质及理化指标——乙醇体积分数、总酸、总酯、可溶性固体质量浓度及pH值进行分析和比较,以期为凤香型白酒贮存工艺的改进提供参考。电子鼻和GC-IMS分析结果均表明:新产酒与贮酒香气特征有显著差别,陶坛与不锈钢罐贮酒风格相似,而酒海贮酒风格独特。GC-IMS在4类酒样中共检测出66种挥发性成分,主要为酯类、醛类、酮类、醇类物质;不锈钢罐和陶坛贮酒中乙醇酯类、双乙酰、1-丙醇等物质相对含量较高,在酒海贮酒中含有较多的高级醇酯类、醛酮类等物质;酒海贮酒中具有最低总酸质量浓度,最高可溶性固体质量浓度、乙醇体积分数和最高的pH值。

关键词:电子鼻;气相色谱离子迁移谱;酒海;陶坛;白酒

Influence of Different Storage Containers on the Aroma Composition of Fengxiang-type Baijiu Analyzed by Gas Chromatography-Ion Mobility Spectroscopy and Electronic Nose

LIU Lili^{1,2}, YANG Hui^{1,*}, JING Xiong², XU Chen², ZHANG Yafang², YAN Zongke², QI Yaohua²

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;

2. Shaanxi Xifeng Liquor Co. Ltd., Baoji 721000, China)

Abstract: In order to explore the effect of storage containers on the aroma components of Fengxiang-type Baijiu, gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) and electronic nose (E-nose) were used to analyze and compare the flavor components and physicochemical properties such as alcohols, total acids, total esters, soluble solids content (SSC) and pH of Baijiu samples stored in different containers. The results showed that the aroma characteristics of newly produced and stored Baijiu samples were greatly different from each other. Specifically, the aroma characteristics of Baijiu samples stored in a pottery jar were similar to those stored in a stainless-steel vessel, while the aroma characteristics of Juhai-stored Baijiu were unique. By GC-IMS, a total of 66 volatile components were identified in the four Baijiu samples, mainly including esters, aldehydes, ketones and alcohols. Baijiu samples stored in the pottery jar and in the stainless-steel vessel had higher contents of ethanol esters, 2,3-pentanedione and 1-propanol, whereas Juhai-stored samples contained higher contents of higher alcohol esters, aldehydes, ketones and some other substances, and had the lowest total acid concentration and the highest SSC, alcohol concentration and pH among the four samples.

Keywords: electronic nose; gas chromatography-ion mobility spectrometry; Juhai; pottery jars; Baijiu

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210203-062

中图分类号: TS262.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2022) 04-0257-07

引文格式:

刘丽丽, 杨辉, 荆雄, 等. 基于GC-IMS和电子鼻技术分析贮酒容器对凤香型白酒香气成分的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(4): 257-263. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210203-062. <http://www.spkx.net.cn>

LIU Lili, YANG Hui, JING Xiong, et al. Influence of different storage containers on the aroma composition of Fengxiang-type Baijiu analyzed by gas chromatography-ion mobility spectroscopy and electronic nose[J]. Food Science, 2022, 43(4): 257-263. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210203-062. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2021-02-03

第一作者简介: 刘丽丽(1988—) (ORCID: 0000-0001-7606-6354), 女, 博士研究生, 研究方向为酿酒生产技术。

E-mail: 793195889@qq.com

*通信作者简介: 杨辉(1960—) (ORCID: 0000-0002-8143-602X), 男, 教授, 博士, 研究方向为生物材料与发酵工程。

E-mail: yangh@sust.edu.cn

白酒是以粮谷为原料，经蒸煮、糖化、发酵、蒸馏而制成的蒸馏酒^[1]。其制作工艺独特，酒体别具一格，具有不可比拟的典型特质^[2]。新蒸馏的白酒常带有刺激性气味，入口辛辣酸涩，口感欠佳，需要经过长时间的贮存老熟之后才会变得柔和、醇厚^[3-4]。白酒常用的贮存容器有酒海、陶坛、不锈钢罐等^[5]，陶坛一直被白酒企业广泛应用，其透气性及丰富的金属离子可以促进白酒酯化、氧化还原、缩合等反应，促进老熟；不锈钢罐具有耐腐蚀、储量大、损耗低等特点，但其透气性差、不含可以促进新酒老熟的金属元素，酒体老熟速度缓慢；酒海是凤香型白酒——西凤酒专用贮存容器，其“醇香典雅、甘润挺爽、诸味协调、尾净悠长”和“不上头、不干喉、回味愉快”的独特风格与酒海有着莫大的联系^[6]。酒海是用当地荆条编制成篓，用血料、石灰制成黏胶，将其内表面用麻纸裱糊百余层，最后再以鸡蛋清、蜂蜡、菜籽油按顺序涂抹后风干。在贮存过程中酒海涂料中蛋白质、氨基酸、有机酸和脂类等系列物质会慢慢溶于酒中，与酒体中的物质发生物理化学反应，使西凤酒呈现出独特的蜜香、杏仁香及“酒海”陈香。

电子鼻是由化学传感器和模式识别系统构成，以检测样品的响应信号值来综合评价样本信息，可以对样品的香气物质和滋味信息进行对比分析^[7-8]。目前，电子鼻已经广泛应用于果蔬^[9]、果饮^[10]、烟草^[11]和酒类等食品领域，其中在酒类行业的应用主要集中于品种辨别^[12-13]、香型分析^[14-15]、风味分析^[16-17]、酒龄辨别^[18-20]、真伪鉴别^[21]等方面。电子鼻在食品工业中的应用克服了传统人工品评时表现出的受主观影响和重复性差的问题。

气相色谱离子迁移谱（gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS）是一种利用GC结合IMS对样品中挥发性组分进行快速检测的技术^[22]，该技术是基于复杂化合物组分经过色谱柱分离后，离子化化合物在特定的电场中通过固定的距离（漂移管）所需的漂移时间不同实现^[23]。本研究将电子鼻与GC-IMS技术相结合，对不同容器贮存凤香型白酒风味进行研究，以期为凤香型白酒老熟贮存工艺的开发提供一定的借鉴意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

2007年4月产凤香型基酒混合均匀后分别封存于酒海、陶坛、不锈钢罐容器中，于2019年3月取样。酒样编号：1号酒海贮酒，2号陶坛贮酒，3号不锈钢罐贮酒，4号新产酒（2019年产），由陕西西凤酒股份有限公司提供；氢氧化钠（≥96%） 天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

PEN3电子鼻 德国AIRSENSE公司；FlavourSpec[®]

GC-IMS 德国G.A.S公司；CTC-PAL自动顶空进样装置 瑞士CTC Analytics公司；Phenom Pro X飞纳扫描电镜 复纳科学仪器（上海）有限公司；pHS-25型pH计 上海雷磁有限公司；精密酒精计 河北青县燕河玻璃计器厂；101-3A电热鼓风干燥箱 北京科伟永兴仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 电子鼻分析

移液枪吸取1 mL白酒样品置于250 mL烧杯中，用量筒量取149 mL纯净水，加入到烧杯中，混合均匀后，双层保鲜膜封口，室温下静置约2 min上机测试。

直接顶空吸气法：直接将进样针头插入含样品的密封样品杯中，电子鼻进行测定（表1）。测定条件：采样时间为1 s/组；传感器自清洗时间为300 s；传感器归零时间为5 s；样品准备时间为5 s；进样流量为400 mL/min；分析采样时间为60 s。每个样品3次平行实验。

表1 电子鼻传感器性能

Table 1 Electronic nose sensor performance

阵列序号	传感器名称	传感器敏感性能描述
1	W1C	对苯等芳香类成分敏感
2	W5S	灵敏度大，对氮氧化合物很灵敏
3	W3C	氨水，对芳香成分灵敏
4	W6S	主要对氢气有选择性
5	W5C	对烷烃类芳香成分敏感
6	W1S	对甲烷等短链烷烃灵敏
7	W1W	对无机硫化物灵敏
8	W2S	对醇醚醛酮类灵敏
9	W2W	芳香成分，对有机硫化物灵敏
10	W3S	对长链烷烃类成分灵敏

1.3.2 GC-IMS分析

取0.1 mL酒样，加0.9 mL水稀释，置于20 mL顶空瓶中待测，每个样品做3个平行实验。

顶空进样条件：顶空孵化温度60 °C；孵育时间10 min；孵化转速500 r/min；进样针温度65 °C；进样体积100.0 μL。

GC条件：色谱柱MXT-WAX（30 m×0.53 mm, 1 μm）；柱温60 °C；载气高纯N₂（纯度≥99.99%）；初始流速2.0 mL/min保持2 min，在2~10 min内线性增至10 mL/min，10~20 min内线性增至100 mL/min，保持10 min。

IMS条件：漂移管长度9.8 cm；管内线性电压400 V/cm；温度45 °C；漂移气流速150 mL/min（N₂，纯度≥99.99%）。

1.3.3 酒海内壁结构观察

裁取贮酒前酒海内壁、贮酒5个月后酒海内壁，干燥后粘样喷金镀膜，于扫描电镜下观察、拍照。

1.3.4 样品理化指标测定

乙醇体积分数依据GB 5009.225—2016《酒中乙醇浓度的测定》酒精计法进行测定^[24]；总酸、总酯、固形物

依据GB/T 10345—2007《白酒分析方法》测定^[25]。pH值用pH计进行测定。测3次平行后取平均值。

1.4 数据处理

采用Minitab、Origin对电子鼻响应值进行主成分分析(principal components analysis, PCA)和雷达图绘制。

GC-IMS数据分析: VOCal应用软件内置的NIST数据库和IMS数据库可对物质进行定性定量分析; Reporter直接对比样品之间的谱图差异; Gallery Plot指纹图谱对比,直观且定量地比较不同样品之间的挥发性有机物差异; Dynamic PCA动态PCA和相似度分析图,用于将样品聚类分析和相似度分析,以及快速确定未知样品的种类。面积归一化法计算样品中物质相对含量, SPSS软件进行分析。

PCA是考察多个变量间相关性的一种多元统计方法,研究通过少数PC揭示多个变量间的内部结构,即从原始变量中导出少数PC,作为新的综合指标,使它们尽可能多地保留原始变量的信息。

2 结果与分析

2.1 不同容器贮存凤香型白酒电子鼻分析

2.1.1 电子鼻PCA

从图1可以看出, PC1、PC2的贡献率分别为68.9%和23%, 累计贡献率为91.9%, 说明该数据可以很好地反映样品的整体信息。新产酒和不同容器贮酒之间相距较远, 且3种容器贮酒间差距明显, 尤其是经酒海贮酒明显区别于其他2种。老熟是酒体香气改善的一个重要工艺, 且贮存容器对老熟过程中酒体感官的变化有不可或缺的作用, 容器不同, 作用不同^[6]。

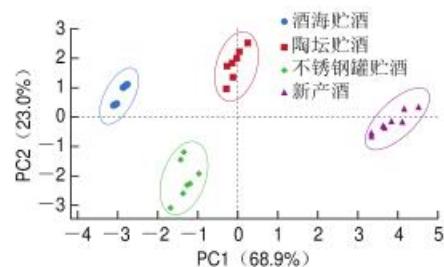


图1 电子鼻PCA

Fig. 1 PCA analysis of electronic nose data

2.1.2 电子鼻雷达图分析

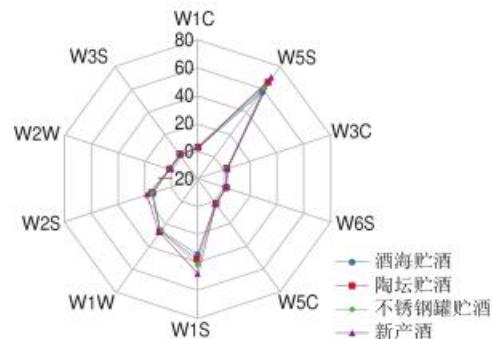


图2 电子鼻雷达图

Fig. 2 Radar chart of electronic nose data

从图2可以看出, W5S、W1S、W1W、W2S四个传感器对酒样的响应较高, 其余6个传感器响应较低, 各酒样间差异不明显。新产酒在W5S、W1S、W1W、W2S四个传感器响应最高, 说明其中氮氧化合物、甲烷等短链烷烃、无机硫化物和乙醇等芳香化合物含量较高, 这

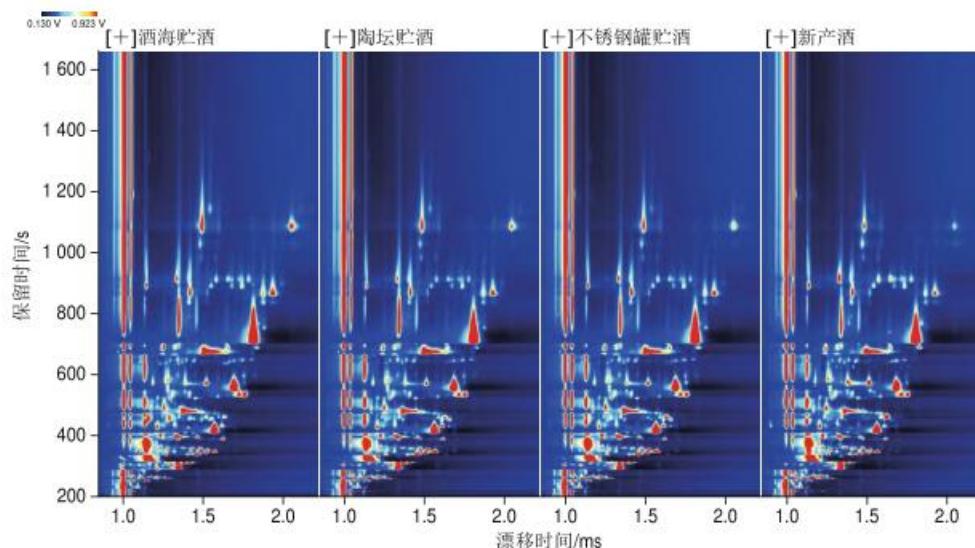


图3 GC-IMS二维谱图

Fig. 3 Two-dimensional GC-IMS spectra

是由于新产酒中常含有一些易挥发的物质，如甲醇、含硫化合物等，同时各化合物之间没有达到平衡稳定的状态，导致新产酒的口感和香气较差。经贮存后的酒样中这些物质含量有所下降，响应值较低，尤其是经酒海贮酒样响应最低，说明酒样经酒海贮存可以加快这些物质的挥发及反应，改善酒体风味。

2.2 不同容器贮存凤香型白酒GC-IMS分析

2.2.1 GC-IMS二维谱分析

如图3所示，反应离子峰两侧的每一个点代表一种挥发性有机物。白色表示浓度较低，红色表示浓度较高，颜色越深表示浓度越大。4个酒样中的挥发性物质通过GC-IMS得到很好分离，可以直观地看出其间的差异。反应离子峰右侧有一明显的红色竖线，此为乙醇峰^[26]，因酒样中乙醇含量高，故此峰有拖尾现象。

2.2.2 GC-JMS差异谱图分析

为了更好地反映不同样品间挥发性成分的含量差别，以新产酒为参比，利用设备自带的Reporter插件绘制样品间的差异图谱，其余谱图扣除新产酒样品的信号峰，得到其他样品与新产酒之间的差异谱图，如图4所示。图中蓝色区域说明该物质在此样品中较参比低，红色区域说明该物质较参比多，颜色越深，差异越大。与新产酒相比，陶坛、不锈钢罐贮酒的差异图谱相似，与酒海贮酒的差别较大，说明贮存容器对酒体老熟过程中挥发性成分变化具有不同的影响，验证了不同贮酒容器对白酒老熟的促进作用不同^[27]，且陶坛、不锈钢罐的作用相似，而酒海的作用区别于陶坛与不锈钢罐。

2.2.3 挥发性物质分析

通过GC-IMS内置的NIST数据库和IMS数据库对酒样中的挥发性成分进行定性分析，在4类酒样中共检测

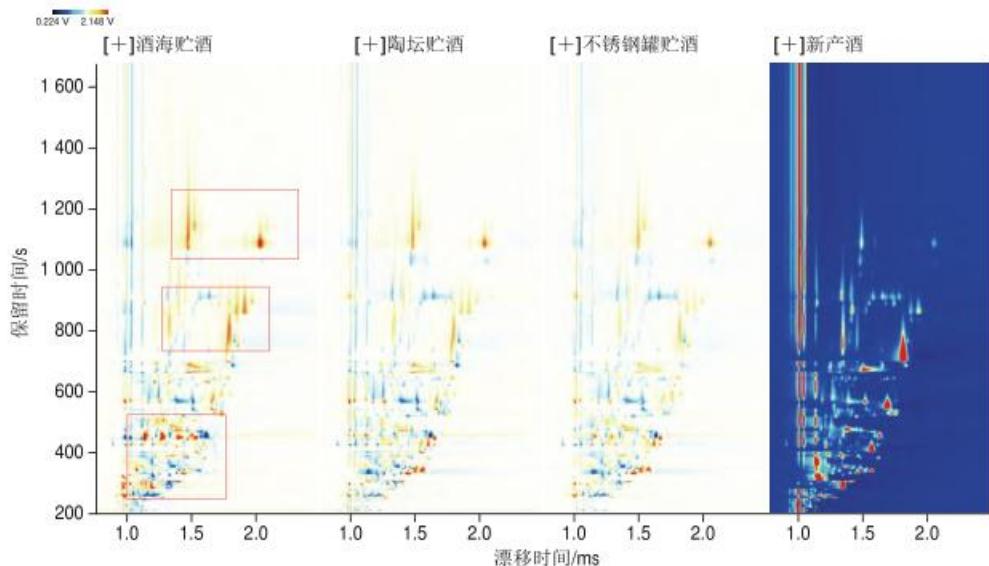


图 4 GC-IMS差异谱图

Fig. 4 Differential GC-IMS spectra

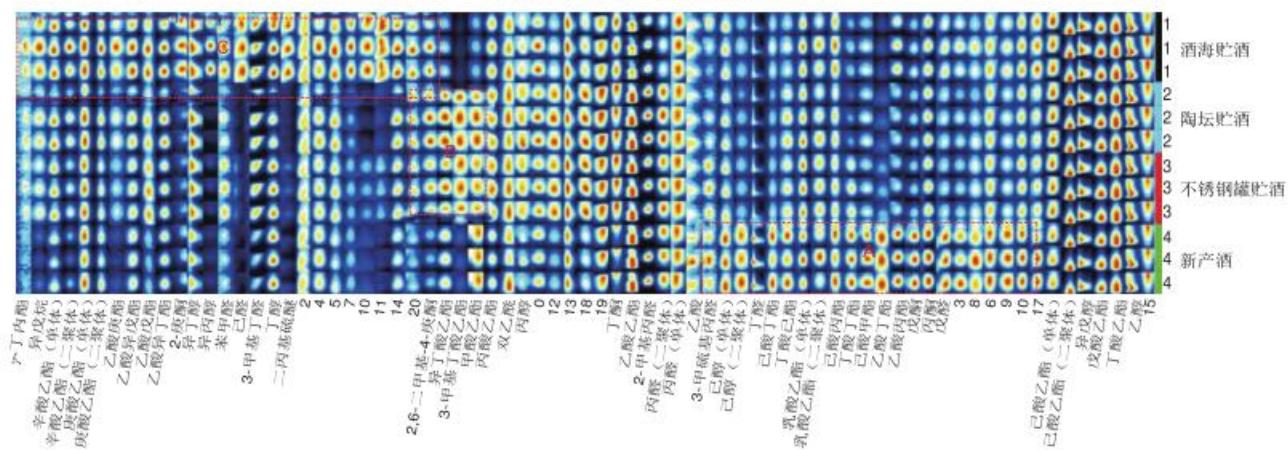


图 5 GC-IMS指纹图谱

Fig. 5 GC-IMS fingerprint

表2 酒样中检测出的挥发性成分及其相对含量

Table 2 Volatile components and their relative contents detected in Baijiu samples

序号	挥发性成分		CAS	分子式	保留指数	保留时间/s	漂移时间/ms	相对含量/%			气味特征
	中文名称	英文名称						新产酒	酒海贮酒	陶坛贮酒	
酯类											
1	甲酸乙酯	ethyl formate	C109944	C ₂ H ₄ O ₂	856	270.828	1.223 49	0.21±0.00 ^a	0.07±0.00 ^b	0.18±0.00 ^b	0.17±0.00 ^c
2	乙酸乙酯	ethyl acetate	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	898.9	300.003	1.339 84	6.65±0.07 ^a	4.26±0.09 ^a	5.81±0.10 ^b	5.58±0.01 ^c
3	己酸乙酯(单体)	ethyl hexanoate-M	C123660	C ₈ H ₁₆ O ₂	1243.8	717.32	1.341 71	3.6±0.03 ^a	3.55±0.15 ^a	3.61±0.12 ^a	3.64±0.03 ^a
4	己酸乙酯(二聚体)	ethyl hexanoate-D	C123660	C ₈ H ₁₆ O ₂	1243.1	716.37	1.798 55	21.19±0.09 ^a	21.63±0.18 ^a	21.31±0.12 ^a	21.37±0.11 ^a
5	乳酸乙酯(单体)	ethyl lactate-M	C687478	C ₅ H ₁₀ O ₃	1353.4	895.63	1.142 32	0.66±0.06 ^a	0.59±0.01 ^b	0.62±0.01 ^b	0.67±0.00 ^c
6	乳酸乙酯(二聚体)	ethyl lactate-D	C687478	C ₅ H ₁₀ O ₃	1353.4	895.63	1.541 28	0.17±0.03 ^a	0.15±0.02 ^a	0.15±0.01 ^a	0.17±0.00 ^c
7	丁酸乙酯	ethyl butanoate	C105544	C ₆ H ₁₂ O ₂	1041.5	418.14	1.558 13	6.29±0.03 ^a	5.68±0.09 ^a	6.08±0.11 ^b	6.24±0.03 ^a
8	庚酸乙酯(单体)	ethyl heptanoate-M	C106309	C ₇ H ₁₄ O ₂	1341	872.94	1.416 82	1.02±0.04 ^a	0.97±0.00 ^b	0.96±0.01 ^b	0.96±0.00 ^c
9	庚酸乙酯(二聚体)	ethyl heptanoate-D	C626777	C ₇ H ₁₄ O ₂	1341.7	874.36	1.918 07	1.14±0.09 ^a	1.29±0.15 ^a	1.1±0.15 ^b	1.06±0.05 ^a
10	己酸丙酯	propyl hexanoate	C112061	C ₉ H ₁₈ O ₂	1325.4	844.57	1.408 29	0.22±0.00 ^a	0.19±0.00 ^a	0.16±0.00 ^a	0.17±0.00 ^c
11	乙酸庚酯	heptyl acetate	C111273	C ₈ H ₁₆ O	1358	904.14	1.977 74	0.03±0.00 ^a	0.08±0.01 ^a	0.06±0.01 ^b	0.05±0.00 ^c
12	丁酸丁酯	butyl butanoate	C109217	C ₈ H ₁₆ O ₂	1224.9	690.79	1.819 87	0.41±0.01 ^a	0.19±0.02 ^a	0.15±0.01 ^a	0.31±0.01 ^b
13	己酸甲酯	methyl hexanoate	C106707	C ₇ H ₁₄ O ₂	1195.2	649.11	1.679 77	0.13±0.00 ^a	0.07±0.00 ^a	0.08±0.00 ^a	0.08±0.00 ^c
14	戊酸乙酯	ethyl pentanoate	C539822	C ₇ H ₁₄ O ₂	1143.7	561.95	1.681 29	6.94±0.07 ^a	6.85±0.06 ^a	6.85±0.04 ^a	6.95±0.01 ^a
15	乙酸异戊酯	isoamyl acetate	C123922	C ₈ H ₁₆ O ₂	1131	540.16	1.751 34	0.92±0.00 ^a	1.09±0.07 ^a	0.92±0.00 ^b	0.9±0.02 ^b
16	乙酸异丁酯	isobutyl acetate	C110190	C ₇ H ₁₄ O ₂	1019.8	393.27	1.615 71	0.29±0.00 ^a	0.35±0.03 ^a	0.33±0.00 ^a	0.29±0.00 ^c
17	乙酸丁酯	butyl acetate	C123864	C ₇ H ₁₄ O ₂	1083.6	466.45	1.620 5	0.86±0.01 ^a	0.15±0.01 ^a	0.23±0.00 ^a	0.32±0.01 ^b
18	乙酸戊酯	pentyl acetate	C628637	C ₈ H ₁₆ O ₂	1167.5	602.69	1.745 25	0.09±0.00 ^a	0.13±0.00 ^a	0.12±0.00 ^a	0.15±0.00 ^c
19	乙酸丙酯	propyl acetate	C109604	C ₆ H ₁₂ O ₂	986.2	359.31	1.476 57	0.37±0.00 ^a	0.28±0.01 ^a	0.26±0.00 ^a	0.26±0.00 ^c
20	己酸己酯	ethyl isobutyrate	C97621	C ₈ H ₁₆ O ₂	975.6	352.14	1.561 73	0.86±0.00 ^a	0.55±0.03 ^a	1.28±0.00 ^a	1.21±0.01 ^a
21	丙酸乙酯	ethyl propanoate	C105373	C ₆ H ₁₂ O ₂	963	343.53	1.453 78	1.07±0.00 ^a	1.34±0.02 ^a	1.69±0.01 ^a	1.76±0.00 ^c
22	3-甲基丁酸乙酯	ethyl 3-methylbutanoate	C108645	C ₈ H ₁₆ O ₂	1073.6	454.967	1.654 09	0.03±0.00 ^a	0.01±0.00 ^a	0.11±0.00 ^a	0.12±0.00 ^c
23	辛酸乙酯(单体)	ethyl octanoate-M	C106321	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	1459	1088.53	1.485 01	1.49±0.12 ^a	2.06±0.06 ^a	1.89±0.09 ^b	1.89±0.03 ^b
24	辛酸乙酯(二聚体)	ethyl octanoate-D	C106321	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	1458.3	1087.11	2.037 41	0.55±0.10 ^a	1.19±0.17 ^a	0.91±0.15 ^a	0.89±0.04 ^a
25	己酸丁酯	butyl hexanoate	C626824	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	1428	1031.79	1.467 97	0.45±0.04 ^a	0.28±0.02 ^a	0.21±0.01 ^a	0.26±0.00 ^c
26	丁酸己酯	hexyl butanoate	C2639636	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	1403.1	986.41	1.476 49	0.16±0.01 ^a	0.1±0.00 ^a	0.12±0.01 ^a	0.12±0.00 ^c
27	γ-丁内酯	gamma-butyrolactone	C96480	C ₄ H ₈ O ₂	1678.6	1489.38	1.310 75	0.09±0.00 ^a	0.11±0.00 ^a	0.1±0.00 ^a	0.11±0.00 ^c
醛类											
28	苯甲醛	benzaldehyde	C100527	C ₆ H ₅ O	1580.8	1310.87	1.158 19	0.06±0.00 ^a	0.07±0.00 ^b	0.06±0.00 ^b	0.08±0.00 ^c
29	甲硫基丙醛	methional	C3268493	C ₃ H ₆ OS	1508.5	1178.77	1.092 53	0.05±0.00 ^a	0.03±0.00 ^a	0.03±0.00 ^a	0.04±0.00 ^c
30	己醛	hexanal	C66251	C ₆ H ₁₂ O	1076.9	458.79	1.546 14	0.03±0.00 ^a	0.16±0.01 ^a	0.02±0.00 ^a	0.03±0.00 ^c
31	戊醛	pentanal	C110623	C ₅ H ₁₀ O	991.8	363.14	1.426 2	0.21±0.00 ^a	0.15±0.00 ^a	0.12±0.00 ^a	0.13±0.00 ^c
32	3-甲基丁醛	3-methylbutanal	C590863	C ₆ H ₈ O	923.5	316.743	1.405 8	0.24±0.00 ^a	0.38±0.02 ^a	0.35±0.01 ^a	0.38±0.00 ^c
33	丁醛	butanal	C123728	C ₄ H ₈ O	909.5	307.177	1.289 46	0.46±0.00 ^a	0.44±0.00 ^a	0.32±0.00 ^a	0.42±0.00 ^c
34	2-甲基丙醛	2-methylpropanal	C78842	C ₄ H ₆ O	846.8	264.61	1.284 66	0.39±0.00 ^a	0.29±0.00 ^a	0.43±0.00 ^a	0.38±0.00 ^c
35	丙醛(单体)	propanal-M	C123386	C ₃ H ₆ O	836.3	257.436	1.054 37	0.17±0.00 ^a	0.16±0.00 ^a	0.16±0.00 ^a	0.16±0.00 ^c
36	丙醛(二聚体)	propanal-D	C123386	C ₃ H ₆ O	836.3	257.436	1.145 53	0.22±0.00 ^a	0.13±0.00 ^a	0.22±0.00 ^a	0.21±0.00 ^c
酮类											
37	2,6-二甲基-4-庚酮	2,6-dimethyl-4-heptanone	C108838	C ₉ H ₁₈ O	1198.5	653.84	1.787 89	0.04±0.00 ^a	0.07±0.00 ^a	0.07±0.00 ^a	0.07±0.00 ^c
38	双乙酰	2,3-pentanedione	C600146	C ₅ H ₈ O ₂	1061.5	441.097	1.318 25	0.24±0.02 ^a	0.22±0.00 ^a	0.25±0.01 ^a	0.27±0.00 ^c
39	2-庚酮	2-heptanone	C110430	C ₇ H ₁₄ O	1190.7	642.48	1.624 95	0.03±0.00 ^a	0.07±0.00 ^a	0.02±0.00 ^a	0.02±0.00 ^c
40	2-戊酮	2-pentanone	C107879	C ₅ H ₁₀ O	994.6	365.05	1.373 42	0.4±0.00 ^a	0.18±0.01 ^a	0.17±0.00 ^a	0.17±0.00 ^c
41	丙酮	acetone	C67641	C ₃ H ₆ O	849.6	266.523	1.115 54	0.83±0.01 ^a	0.6±0.00 ^a	0.57±0.00 ^a	0.61±0.00 ^c
42	丁酮	2-hutanone	C78933	C ₄ H ₈ O	856.7	271.306	1.063 97	0.08±0.00 ^a	0.11±0.00 ^a	0.11±0.00 ^a	0.11±0.00 ^c
43	乙酸	acetic acid	C64197	C ₂ H ₄ O ₂	1515.3	1191.27	1.152 4	0.07±0.00 ^a	0.05±0.00 ^a	0.06±0.00 ^a	0.06±0.00 ^c
酇类											
44	己醇(单体)	1-hexanol-M	C111273	C ₆ H ₁₃ O	1365.8	918.32	1.331 57	1±0.02 ^a	0.73±0.02 ^a	0.71±0.01 ^a	0.77±0.01 ^a
45	己醇(二聚体)	1-hexanol-D	C111273	C ₆ H ₁₃ O	1364.7	916.26	1.647 79	0.38±0.01 ^a	0.17±0.01 ^b	0.14±0.01 ^c	0.17±0.00 ^b
46	异戊醇	3-methyl-1-butanol	C123513	C ₆ H ₁₃ O	1216.8	679.42	1.498 56	4.46±0.06 ^a	4.96±0.10 ^a	4.84±0.06 ^a	4.78±0.04 ^a
47	丁醇	butanol	C71363	C ₄ H ₁₀ O	1151.5	575.21	1.382 82	1.74±0.06 ^a	1.05±0.01 ^a	1.07±0.02 ^a	1.15±0.01 ^a
48	异丁醇	2-methyl-1-propanol	C78831	C ₄ H ₈ O	1099.5	486.06	1.361 43	2.11±0.06 ^a	2.46±0.06 ^a	2.42±0.05 ^a	2.42±0.02 ^a
49	异丙醇	isopropanol	C67630	C ₃ H ₈ O	979.1	354.53	1.091 55	0.05±0.00 ^a	0.26±0.00 ^a	0.05±0.00 ^a	0.07±0.00 ^c
50	丙醇	1-propanol	C71238	C ₃ H ₈ O	1055.2	433.922	1.245 08	0.07±0.00 ^a	0.08±0.00 ^a	0.11±0.00 ^a	0.1±0.00 ^c
其他											
51	异戊烷	hexyl 2-methylbutanoate	C10032152	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	1488.9	1143.07	1.532 82	0.09±0.01 ^a	0.21±0.00 ^a	0.17±0.00 ^a	0.17±0.00 ^c
52	二丙基硫醚	dipropyl sulfide	C111477	C ₈ H ₁₆ S	1077.3	459.27	1.153 92	0.16±0.01 ^a	0.86±0.01 ^a	0.13±0.01 ^c	0.21±0.02 ^a

注：同行不同字母表示差异显著($P<0.05$)；—无相关数据。

出66种挥发性成分,定性46种,其中有6种挥发性成分的含量较高,在分离时不但有单体的存在,还产生二聚体,如表2所示。定性的46种挥发性成分包括酯类物质23种、醛类8种、酮类6种、醇类6种、酸类1种及其他类2种。白酒的主要挥发性成分为酯类、酸类、醇类、醛类等,其中2,6-二甲基-4-庚酮、 γ -丁内酯、甲硫基丙醛、二丙基硫醚等物质,在白酒中是首次检出。可能是由于IMS对如氨基、巯基、卤素基团以及含不饱和键结构的醛、酮、醚等有机化合物和芳香族化合物具有高灵敏度。

为了进一步比较不同容器贮酒中挥发性成分之间的差异,通过GC-IMS自带的Gallery Plot软件绘制指纹图谱,结果如图5所示。每个样品平行测定3次,颜色越深表示峰强度越大,含量越高。从指纹图谱中可直观地发现不同样品间挥发性物质的差异。

从表2、图5可以看出,经过贮存的酒样,其挥发性成分与新产酒有明显差别(主要集中在A区域),主要有己醇、丁醇、己酸丁酯、己酸丙酯、丁酸丁酯、己酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸丙酯、2-戊酮、丙酮、戊醛以及6种未定性物质,贮酒样中含量都明显降低,这与浓香型白酒的变化规律相似^[30];且不同容器贮酒中这几类物质含量相近,如己酸丁酯,在新产酒中相对含量为0.45%,不同容器贮酒中相对分别为0.28%、0.21%、0.26%。同时,3-甲基丁醛、2,6-二甲基-4-庚酮、双乙酰、丁酮、异戊醇、异丁醇在贮酒样含量相近,且较新产酒高。不锈钢罐、陶坛、酒海贮酒之间也有明显差异,集中在B、C区域,不锈钢罐、陶坛贮酒中甲酸乙酯、异丁酸乙酯、丙酸乙酯、3-甲基丁酸乙酯、双乙酰、1-丙醇等物质的相对含量较高,而乙酸庚酯、乙酸异戊酯、乙酸异丁酯、辛酸乙酯、己醛、2-庚酮、异丙醇、异戊烷、二丙基硫醚等物质在酒海贮酒中相对含量较高。青草香的己醛、梨香的2-庚酮、木香的异丙醇在陶坛、不锈钢罐贮酒中相对含量与新产酒相差不大,分别为0.02%~0.03%、0.02%~0.03%、0.05%~0.07%,而在酒海贮酒中分别为0.16%、0.07%、0.26%;低浓度下具有蔬菜青香,高浓度下为特殊臭味的二丙基硫醚^[29]相对含量更是由0.16%增加至0.86%,这几种风味物质可能是导致酒海贮酒不同于其他容器贮酒风格的关键。

2.2.4 样品聚类分析

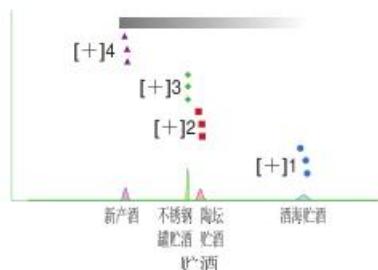


图6 样品的最近邻-欧氏距离图

Fig. 6 Nearest neighbor-Euclidean distance diagram of Baijiu samples

从图6可以看出,贮存后酒样可明显区别于新产酒,说明贮存老熟过程中,酒体会发生明显变化,但不同容器贮酒间也有明显差别,其中,陶坛与不锈钢罐贮酒之间的距离最近,说明两者的相似度最高,酒海贮酒与其他两者之间的距离较远,酒体风格迥然不同,这一结论与电子鼻和GC-IMS差异谱图结果一致。

2.3 贮器对其酒样成分差异性的影响

从图6可以看出,挥发性物质含量顺序:新产酒>不锈钢罐贮酒>陶坛贮酒>酒海贮酒。不锈钢属于金属晶体,其致密性高;陶坛为硅酸盐烧结而成,其中分布着细小的空隙,具有一定的透气性;而酒海为植物荆条编制而成,内壁涂有生石灰、蛋清、蜂蜡和菜油等组成的内涂层,贮酒过程生石灰溶解、蛋清分解以及蜂蜡菜油中有机酸的迁移使酒海内壁透气性随贮酒时间的延长越来越强。透气性强可以增加酒体中的溶解氧含量,而溶解氧是影响物质水解和氧化反应的关键性因素^[5],透气性不同也可能是导致不同容器贮酒间风格不同的原因。如图7所示,表明贮酒后酒海内壁的透气性大大增强。

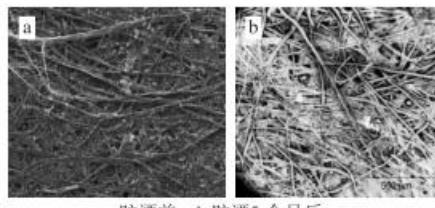


图7 酒海内壁涂层表面形态($\times 200$)

Fig. 7 Surface morphology of the inner wall coating of Jiuhai ($\times 200$)

分析图5中不同容器贮酒成分的差异发现,陶坛和不锈钢罐贮酒中含量较高的成分大部分分子质量较小,且分子中含有较小非极性基团的物质,其极性较大,依据相似相溶规律,在高乙醇体积分数酒(极性小)中溶解度较小,其挥发性较强。表3表明酒海贮酒的乙醇体积分数最高(极性最小),而酒海的透气性强,因此,在酒海贮酒中这些分子质量较小的物质挥发损失大,因而含量少,而那些分子质量大,分子中含有较大非极性基团的物质,其极性小,在高度酒中溶解度大,挥发性小,在酒海贮酒中含量较高,因此,物质的挥发性或极性是影响不同贮酒成分差异的主要因素之一。

表3 酒样理化指标

Table 3 Physicochemical indexes of Baijiu samples

指标	新产酒	酒海贮酒	陶坛贮酒	不锈钢罐贮酒
乙醇体积分数/%	65.5	65.62	64.11	62.90
总酸质量浓度/(g/L)	1.03	0.54	0.95	1.18
总酯质量浓度/(g/L)	2.81	3.06	2.98	2.89
可溶性固形物质量浓度/(g/L)	0.14	0.83	0.16	0.14
pH	4.57	6.43	4.74	5.13

不同容器贮酒总酸、总酯、固形物、pH值指标的变化与GC-IMS、电子鼻结果类似。陶坛、不锈钢罐贮酒的指标相似,而酒海贮酒具有独特性,一是总酸最低,

与新产酒相比降低了近50%，与王科岐^[31]的研究结果相似，这可能与酒海内壁涂层中含血料和石灰粉等碱性物质有关；也可能是由于酒海透气性较强，导致酒样中挥发性酸类物质挥发所致；也可能醇酸酯化反应生成酯的速度高于其他贮存容器，从而使总酸降低。二是可溶性固形物最高，增加了近6倍，可溶性固形物主要来源于酒海内壁涂层的可溶物^[1]，其成分还有待研究，可能是这些可溶物与酒体中的物质形成了络合物或者是聚合物。三是乙醇体积分数高，酒海内壁涂层所用的血料是一种蛋白胶质盐，与乙醇可形成半渗透薄膜，对乙醇体积分数30%以上的酒体有良好的隔绝作用^[5]。四是pH值较高，这与酒海内壁涂层中含有碱性物质-生石灰有关，生石灰和水反应形成氢氧化钙，中和酒中的有机酸使总酸降低，pH值升高；张忠茂等^[32]研究发现：一些高级脂肪酸酯在强酸性有机酸的影响下发生取代反应，逐步转变为低碳原子数的脂肪酸酯，贮存后的凤香型白酒中高级脂肪酸酯含量较高^[30]，可能与其pH值有关。

3 结 论

将GC-IMS与电子鼻技术相结合用于贮酒容器对凤香型白酒香气成分的影响研究，结果发现新产酒与贮存后酒样中挥发性成分含量及理化指标存在显著差别，陶坛与不锈钢罐贮酒间具有化合物种类和含量相似性，而酒海贮酒香气具有独特性。GC-IMS分析的4类酒样中共检测出66种挥发性成分，包括酯类物质23种、醛类8种、酮类6种、醇类6种、酸类1种、其他类2种。通过对比4类酒样的GC-IMS指纹图谱，并采用邻近算法分析发现，不锈钢罐和陶坛贮酒中挥发性成分含量相近，乙醇酯类、双乙酰、1-丙醇等物质的含量较酒海贮酒中的高，而酒海贮酒中的高级醇酯类、醛酮类等物质的含量较高，同时，酒海贮酒还具有最低总酸质量浓度，最高可溶性固形物质量浓度、乙醇体积分数及pH值，显示酒海贮存的独特性。

总之，3种贮酒容器贮酒化学成分存在明显差异性，而白酒中还大量存在非挥发性物质，它们与挥发性物质一起构建各种白酒的独特性和差异性，因此后续还需进一步分析不同贮酒中非挥发性物质的种类和含量，结合本研究结果更好阐明不同贮酒器对贮酒差异性的影响。

参考文献：

- [1] 沈怡方. 白酒生产技术全书[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2013: 19.
- [2] 徐占成. 对发展中国白酒行业的思考[J]. 酿酒科技, 2001(6): 24-25. DOI:10.3969/j.issn.1001-9286.2001.06.005.
- [3] 阎玮, 毕阳. 白酒陈化机理及陈化技术研究进展[J]. 甘肃农业, 2017(22): 28-32. DOI:CNKI:SUN:GSNY.0.2017-22-012.
- [4] 王伟, 张生万, 杜小威, 等. 白酒贮存中酸酯变化规律及酒龄预测方法研究[J]. 酿酒科技, 2007(10): 17-19. DOI:10.3969/j.issn.1001-9286.2007.10.001.
- [5] 贾智勇. 中国白酒勾兑宝典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- [6] 景成魁, 黄杰, 李安军. 白酒贮存容器研究进展[J]. 食品与发酵科技, 2018, 55(3): 79-82. DOI:CNKI:SUN:SKSF.0.2019-03-016.
- [7] 门洪, 张晓婷, 丁力超, 等. 基于电子鼻/舌融合技术的白酒类别辨识[J]. 现代食品科技, 2016, 32(5): 283-288. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.5.042.
- [8] 王伟静, 张松山, 谢鹏, 等. 电子鼻和电子舌快速检测炖制下牛肉的品质[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(17): 134-138. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2017.17.028.
- [9] 谢云辉, 李国辉. 电子鼻在食品快速检测方面的应用[J]. 食品安全导刊, 2019(9): 114. DOI:CNKI:SUN:SPAQ.0.2019-09-082.
- [10] 梁锦, 黄天姿, 王丹, 等. 不同品种猕猴桃汁适应性评价[J]. 食品工业科技, 2020, 41(24): 210-218; 225. DOI:10.13386/j.issn.1002-0306.2020030391.
- [11] 张浩博, 刘太昂, 杜茹欣, 等. 基于烟叶电子鼻-近红外数据融合的指向量机分类判别烟叶年份[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(5): 1620-1625. DOI:CNKI:SUN:GUAN.0.2018-05-056.
- [12] 刘芳, 杨康卓, 张建敏, 等. 基于电子鼻和气质联用技术的浓香型白酒分类[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(2): 77-82. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/t.s.022071.
- [13] JING Y Q, MENG Q, QI P F, et al. Electronic nose with a new feature reduction method and a multi-linear classifier for Chinese liquor classification[J]. Review Scientific Instruments, 2014, 85(5): 055004. DOI:10.1063/1.4874326.
- [14] QI P F, MENG Q H, JING Y Q, et al. A bio-inspired breathing sampling electronic nose for rapid detection of Chinese liquors[J]. IEEE Sensors Journal, 2017, 17(15): 4689. DOI:10.1109/JSEN.2017.2712742.
- [15] 周容, 袁琦, 夏瑛, 等. 电子鼻技术在兼香型白酒年份区分中的应用研究[J]. 中国酿造, 2020, 39(8): 69-73. DOI:CNKI:SUN:ZN GZ.0.2020-08-013.
- [16] LAN Y L, WU J, WANG X J, et al. Evaluation of antioxidant capacity and flavor profile change of pomegranate wine during fermentation and aging process[J]. Food Chemistry, 2017, 232: 777-787. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.04.030.
- [17] XI H, HUANG Y M, GÓRSKA-HORCZYCAK E, et al. Rapid analysis of Baijiu volatile compounds fingerprint for their aroma and regional origin authenticity assessment[J]. Food Chemistry, 2021, 337: 128002. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.128002.
- [18] XIAO Z B, YU D, NIU Y W, et al. Characterization of aroma compounds of Chinese famous liquors by gas chromatography-mass spectrometry and flash GC electronic-nose[J]. Journal of Chromatography B, 2014, 945/946: 92-100. DOI:10.1016/j.jchromb.2013.11.032.
- [19] WEI Z B W, XIAO X Z, WANG J, et al. Identification of the rice wines with different marked ages by electronic nose coupled with smartphone and cloud storage platform[J]. Sensors, 2017, 17(11): 2500. DOI:10.3390/s17112500.
- [20] 董画, 何雨, 薛桂新. 电子鼻技术对山葡萄酒酒龄的识别[J]. 中国酿造, 2018, 37(10): 92-97. DOI:CNKI:SUN:ZNGZ.0.2018-10-017.
- [21] 马泽亮, 国婷婷, 殷廷家, 等. 基于电子鼻系统的白酒掺假检测方法[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(2): 190-195. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/t.s.018206.
- [22] NATALIE G, MARKUS B, DANIEL S, et al. Resolution-optimized headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS) for non-targeted olive oil profiling[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2017, 409(16): 933-942. DOI:10.1007/s00216-017-0338-2.
- [23] TAYLOR C, LOUGH F, STANFORTH S P, et al. Analysis of *Listeria* using exogenous volatile organic compound metabolites and their detection by staticheadspace-multi-capillary column-gas chromatography-ion mobility spectrometry (SHS-MCC-GC-IMS)[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2017, 409(17): 4247-4256. DOI:10.1007/s00216-017-0375-x.
- [24] 国家卫生和计划生育委员会. 酒中乙醇浓度的测定: GB 5009.225—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [25] 国家质量监督检验检疫总局. 白酒分析方法: GB/T 10345—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [26] 邵悦春, 付晓婷, 许加超, 等. 基于气相离子迁移谱的发酵海带风味分析[J]. 食品工业科技, 2021, 42(12): 300-306. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2020090210.
- [27] 秦丹, 段佳文, 何菲, 等. 白酒老熟过程中风味成分的变化及人工催陈技术的研究进展[J/OL]. 食品科学, [2021-03-31]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210108.1524.012.html>.
- [28] 范文来, 徐岩. 酒类风味化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2019.
- [29] 范文来, 徐岩译. 风味, 香气和气味分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2020.
- [30] 柳军. 口子窖和剑南春白酒香气物质研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008. DOI:10.7666/d.y1398569.
- [31] 王科岐. 不同贮存容器及不同贮存期下凤香型白酒中物质变化研究[J]. 酿酒科技, 2019(5): 76-78. DOI:10.13746/j.njkj.2018292.
- [32] 张忠茂, 崔棣章, 李洪亮, 等. 大型储罐强制加氧对白酒催熟陈化探讨[J]. 山东食品发酵, 2008(1): 46-47. DOI:CNKI:SUN:SD SF.0.2008-01-024.