



食品与发酵工业

Food and Fermentation Industries

ISSN 0253-990X, CN 11-1802/TS

《食品与发酵工业》网络首发论文

题目：基于智能感官和 GC-IMS 分析储藏年限对酱香型白酒的影响
作者：王玉荣，田龙新，张振东，黄利科，孔金钊，郝光飞，郭壮
DOI：10.13995/j.cnki.11-1802/ts.037169
收稿日期：2023-08-26
网络首发日期：2023-11-02
引用格式：王玉荣，田龙新，张振东，黄利科，孔金钊，郝光飞，郭壮. 基于智能感官和 GC-IMS 分析储藏年限对酱香型白酒的影响[J/OL]. 食品与发酵工业.
<https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.037169>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

基于智能感官和 GC-IMS 分析储藏年限对酱香型白酒的影响

王玉荣^{1,2,3}, 田龙新^{2,3}, 张振东^{4,5}, 黄利科^{4,5}, 孔金钊^{4,5}, 郝光飞⁶,
郭壮^{1,2,3}✉

1 (湖北文理学院 湖北省食品配料工程技术研究中心, 湖北 襄阳, 441053)

2 (襄阳市酱香型白酒固态发酵企校联合创新中心, 湖北 襄阳, 441053)

3 (酱香型白酒固态发酵襄阳市重点实验室, 湖北 襄阳, 441053)

4 (邯郸永不分梨酒业股份有限公司 技术中心, 河北 临漳, 056600)

5 (邯郸市白酒酿造生产工程研究中心, 河北 临漳, 056600)

6 (河北工程大学 生命科学与食品工程学院, 河北 邯郸, 056038)

*通信作者 郭壮, 教授为通信作者, E-mail: guozhuang1984@163.com

摘要 该研究以采集自河北省邯郸永不分梨酒业股份有限公司的第四轮次基酒为主要研究对象, 基于智能感官和气相色谱-离子迁移谱 (gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS) 技术, 探究了储藏年限对酱香型白酒感官品质和风味特征的影响。结果表明, 不同储藏年限酱香型白酒中酸酯总量和总酯含量分别在 74.16~85.40 mmol/L 和 2.89~3.64 g/L 之间, 且随着白酒储藏年限的增加, 酒体中酸酯总量、总酯含量、鲜味、有机硫化物和萜类物质含量呈明显下降趋势, 而酒体的明亮度、酸味和芳香类物质含量则明显升高。通过 GC-IMS 共定性了 49 种挥发性化合物, 可以有效区分不同储藏年限酱香型白酒。筛选出 18 种变量投影重要性 (variable importance in the projection, VIP) 值>1 且 $P<0.05$ 的关键差异化合物, 并从中挑选出 6 个相对气味活度值 (relative odor activity value, ROAV) >1 的香气化合物, 其中 3-甲基丁酸乙酯和 2-甲基丁酸乙酯在储藏 10 年的酱香型白酒中 ROAV 显著偏高 ($P<0.05$), 且其对白酒的明亮度、酸味、苦味、涩味、咸味和芳香风味等感官品质具有积极作用。因此, 储藏 10 年的酱香型白酒品质更佳, 该研究为酱香型白酒选择合适的储藏时间提供了理论依据。

关键词 储藏年限; 酱香型白酒; 感官品质; 挥发性化合物

DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.037169

Analysis of the influence of storage years on Maotai-flavor liquor based on intelligent senses and GC-IMS

WANG Yurong^{1,2,3}, TIAN Longxin^{2,3}, ZHANG Zhendong^{4,5}, HUANG Like^{4,5}, KONG Jinzhao^{4,5}, HAO Guangfei⁶,
GUO Zhuang^{1,2,3}✉

1 (Hubei Provincial Engineering and Technology Research Center for Food Ingredients, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, China)

2 (Xiangyang Jiangxiang Baijiu Solid State Fermentation Enterprise-School Joint Innovation Center, Xiangyang 441053, China)

3 (Xiangyang Key Laboratory of Solid State Fermentation of Jiangxiang Baijiu, Xiangyang 441053, China)

4 (Technical Center, Handan Yongfenli Liquor Industry Co. Ltd., Linzhang 056600, China)

收稿日期: 2023-08-26

基金项目: 襄阳市重大科技计划项目 (2021AAS003037), 邯郸市科学技术研究与发展计划项目 (21212906064), 湖北文理学院教师科研能力培育基金“科技创新团队”(2020kypyt009)。

作者简介: 王玉荣, 博士, 讲师

网络首发时间: 2023-11-02 16:20:47 网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/11.1802.ts.20231102.0854.001>

5 (Handan Baijiu Brewing and Production Engineering Research Center, Linzhang 056600, China)

6 (College of Life Science and Food Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract Based on intelligent senses and gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) technology, this study took the fourth round base liquor collected from Handan Yongbufenli Wine Co., Ltd. in Hebei Province as the main research object to explore the influence of storage years on the sensory quality and flavor characteristics of Maotai-flavor liquor. The results showed that the total ester content and total ester content of Maotai-flavor liquor in different storage years were 74.16-85.40 mmol/L and 2.89-3.64 g/L, respectively. With the increase of the storage years of Baijiu, the total ester content, total ester content, flavor, organic sulfide and terpene content in liquor body showed a significant downward trend, while the brightness, acid taste and aroma content of liquor body increased significantly. A total of 49 volatile compounds were identified by GC-IMS, which can effectively distinguish Maotai-flavor liquor with different storage years. Eighteen key differential compounds with variable importance in the projection (VIP) value>1 and $P<0.05$ were screened, and six aroma compounds with relative odor activity value (ROAV)>1 were selected from them. Among them, 3-methylbutyrate ethyl ester and 2-methylbutyrate ethyl ester were significantly higher in Maotai-flavor liquor stored for 10 years ($P<0.05$), and they played a positive role in the sensory quality of Baijiu, such as brightness, acidity, bitterness, astringency, saltiness and aromatic flavor. Therefore, Maotai-flavor liquor stored for 10 years has better quality, and this study provides a theoretical basis for selecting the appropriate storage time for Maotai-flavor liquor.

Key words storage years; Maotai-flavor liquor; sensory quality; volatile compounds

中国白酒是集物质文化与精神文化于一体的活态文化遗产, 具有悠久的酿造历史和文化遗产, 且风格多样^[1]。酱香型白酒是我国十二大香型白酒之一, 相较于其他香型白酒, 其酿造工艺最为复杂且耗时较长, 但却深受广大消费者的青睐, 也因此引起了许多学者的关注。通过研究发现, 酱香型白酒对酿造环境要求较高, 不同的地理位置以及生态环境, 酿造出来的白酒风味品质也各不相同^[2]。同时, 酱香型白酒的储藏时间对酒体的风味特征也会产生很大的影响, 合理的储藏可以通过去除酒体中的刺激性异味来改善白酒品质, 以获得柔软醇厚的白酒风味^[3]。然而, 目前关于酱香型白酒的相关研究主要集中在川黔产区, 对于其他分布不够集中、生产规模较小的地方知名酱香型白酒的研究较少^[4-5]。而且, 大多数研究主要集中于识别酱香型白酒的风味成分, 但忽略了风味成分对感官品质的影响以及其在储藏过程中的变化情况^[6]。因此, 本研究进一步对采集自河北省邯郸市不同储藏年限酱香型白酒的感官品质和风味特征进行了分析。

色泽、滋味和风味是评价食品品质的重要感官指标, 直接影响消费者的选择。色度仪、电子舌和电子鼻等智能感官技术, 通过模拟人体或动物体的感官系统并结合化学和统计学等学科知识, 可以科学客观的评估食品的感官特性^[7]。智能感官技术已广泛应用于生物医学、环境监测以及食品科学等多个科研领域, 其在食品酒精饮料行业的实用性已得到验证^[8]。相较于常用的食品风味分析技术, 气相色谱-离子迁移谱 (gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS) 技术结合了 GC 高选择性和 IMS 高灵敏度的优势, 可以有效提升样品中挥发性化合物的分析能力^[9]。鲁祥凯等^[10]通过 GC-IMS 技术可以有效检测出白酒中的微量挥发性组分, 且证实了该技术在白酒行业中的实用性。白酒中微量挥发性成分占比不足 2%, 但其对酒体的风味品质起着决定性的作用^[11]。因此, 本研究基于智能感官和 GC-IMS 技术对白酒的感官品质和挥发性化合物进行解析具有较高的可行性和实用性。

本研究以采集自河北邯郸永不分梨酒业股份有限公司的 5 个不同储藏年限酱香型白酒为主要研究对象, 探究了其在储藏过程中酸酯含量、色泽、滋味、风味以及挥发性化合物的变化规律, 并使用多元统计学分析技术, 进一步解析了白酒感官品质与挥发性化合物之间的相关关系, 旨在客观的评价储藏年限对酱香型白酒感官品质以及风味特征的贡献作用, 以期拓展酱香型白酒感官品质以及风格特征的相关研究报道, 为酱香型白酒品质提升和风味改善提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

无水乙醇、浓硫酸和氢氧化钠 (均为分析纯): 西陇科学股份有限公司; 电子舌内部溶液、极性溶液和清洗溶液: 日本 INSENT 公司。

1.2 仪器与设备

滴定仪、天平：梅特勒托利多科技（中国）有限公司；Ultra Scan PRO 色度仪，美国 Hunter Lab 公司；SA-402B 电子舌，日本 INSENT 公司；PEN3 电子鼻，德国 AIRSENSE 公司；GCMS-QP 2020 气相色谱质谱联用仪，日本岛津公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品采集

本研究使用的不同储藏年限酱香型白酒均由河北省邯郸永不分梨酒业股份有限公司提供，酒精度均为 53% vol，所有样品均储藏在避光、恒温（20℃左右）、恒湿（70%左右）且密封的酒窖中。采集的白酒样品是不同储藏年限的第四轮次基酒，按照储藏年限分为 0 年、3 年、5 年、8 年和 10 年。

1.3.2 总酯以及酸酯总量的测定

参照 GB/T 10345—2022《白酒分析方法》，对 5 个不同储藏年限酱香型白酒样品的总酯以及酸酯总量进行测定与计算。

1.3.3 色度分析

参考 JULIANA 等^[12]的方法，使用色度仪分别测定 5 个不同储藏年限酱香型白酒样品的 L^* 值（明亮度，0~100：白~黑）、 a^* 值（红绿度， $-a^* \sim +a^*$ ：绿~黄）、 b^* 值（黄蓝度， $-b^* \sim +b^*$ ：蓝~黄），每个样品平行测定 3 次，取测试数据的平均值进行统计分析。

1.3.4 电子舌分析

在电子舌分析之前，首先使用去离子水将所有白酒样品稀释 5 倍，以达到电子舌传感器最佳灵敏度的测试浓度。参考 ESZTER 等^[13]的方法，使用电子舌传感器对 5 个不同储藏年限酱香型白酒样品的 5 个基本味和 3 个基本味的回味的信号强度进行响应，每个样品平行测定 4 次，取后 3 次测试数据的平均值进行统计分析。

1.3.5 电子鼻分析

在电子鼻分析之前，取 15 mL 白酒样品置于 60 mL 电子鼻进样瓶中，室温下平衡 15 min 后进样，从而使样品中被测挥发性成分充分累积。参考 XU 等^[14]的方法，使用电子鼻配套的 10 个金属传感器对 5 个不同储藏年限酱香型白酒样品的芳香类物质、有机硫化以及萜类物质等挥发性成分的信号强度进行响应识别，每个样品平行测定 3 次，取测试数据的平均值进行统计分析。

1.3.6 GC-IMS 分析

在 GC-IMS 分析之前，取 1 mL 白酒样品置于 20 mL 顶空进样瓶中，60℃ 孵育 20 min 后进样。参考 ZHANG 等^[15]的方法对 5 个不同储藏年限酱香型白酒样品的挥发性化合物进行检测分析。

GC-IMS 条件：样品通过 WAX（30 m×0.53 mm×1 μm）色谱柱进行分离，柱温 60℃；分析时间 30 min，顶空进样 100 μL，进样针温度 85℃，在 60℃ 下以 500 r/min 转速孵育 20 min；载气/漂移气均为氮气（N₂，纯度≥99.999%），漂移管温度为 45℃，漂移气流速为 150 mL/min。每个样品平行测定 3 次，取测试数据的平均值进行统计分析。

1.4 数据处理与可视化分析

使用 Excel 2016 完成测试数据的计算与整理；使用 Past3 软件进行方差分析（analysis of variance, ANOVA）；使用 SAS 9.4 软件对测试数据进行主成分分析（principal components analysis, PCA）和相关性分析；使用 Origin 2021 绘制雷达图、因子载荷图和因子得分图；通过 GC-IMS 仪器配套的 VOCal 软件对物质进行定性以及指纹图谱分析；使用在线绘图网站（<https://www.omicshare.com/>）绘制点棒图；使用 Matlab 2021 绘制相关性热图。

2 结果与分析

2.1 不同储藏年限酱香型白酒的酸酯含量及色泽品质分析

酸酯含量是评价白酒质量等级的重要理化指标，酸酯总量可以间接反映白酒的质量水平^[16]。如表 1 所示，不同储藏年限酱香型白酒的酸酯总量在 74.16 ~85.40 mmol/L 之间，总酯含量在 2.89 ~3.64

g/L 之间,符合 GB/T 26760—2011《酱香型白酒》对优级高度酒总酯含量的要求。ANOVA 发现,不同储藏年限酱香型白酒中酸酯含量存在显著差异,随着白酒储藏年限的增加,酒体中酸酯总量和总酯含量呈明显下降趋势,且储藏 10 年的酱香型白酒中酸酯总量和总酯含量显著偏低 ($P<0.05$)。有研究表明,白酒中酸酯总量和总酯含量的降低,与酒体储藏过程中酯类化合物的水解反应有关^[17]。

表1 各储藏年限酱香型白酒的酸酯含量及色泽比较分析

Table1 Comparative analysis of acid esters content and color of Maotai-flavor liquor in different storage years

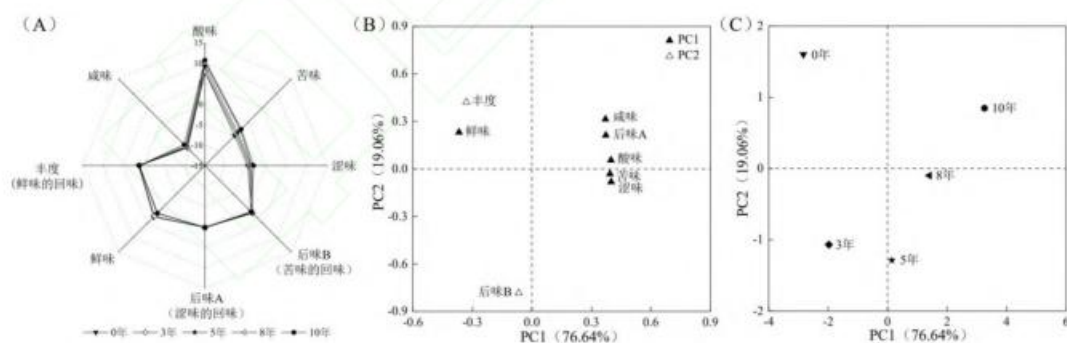
分析指标	0 年	3 年	5 年	8 年	10 年
酸酯总量/(mmol/L)	85.40±0.39 ^a	83.69±0.50 ^a	81.19±1.00 ^b	77.11±1.74 ^c	74.16±0.86 ^d
总酯含量(以乙酸乙酯计)/(g/L)	3.64±0.04 ^a	3.48±0.03 ^b	3.20±0.02 ^c	2.97±0.01 ^d	2.89±0.02 ^e
L^* 值	78.24±0.25 ^b	77.91±0.71 ^b	78.63±0.16 ^b	80.97±0.79 ^a	80.89±0.75 ^a
a^* 值	-0.32±0.10 ^a	-0.21±0.17 ^a	-0.65±0.01 ^b	-0.38±0.08 ^a	-0.42±0.13 ^a
b^* 值	6.28±0.12 ^a	4.58±0.10 ^c	3.69±0.03 ^d	4.43±0.10 ^c	4.80±0.15 ^b

注:同行肩标小写字母不同表示差异显著 ($P<0.05$) (下同)

由表 1 亦可知,不同储藏年限酱香型白酒的 L^* 值在 77.91~80.97 之间, a^* 值在 -0.65~-0.21 之间, b^* 值在 3.69~6.28 之间,表明各储藏年限酱香型白酒均具有澄亮透明的外观。ANOVA 发现,随着白酒储藏年限的增加,酒体的明亮度呈明显升高趋势,黄蓝度呈现先降低后升高的趋势,较之其他酱香型白酒,储藏 8 年和 10 年的白酒明亮度显著偏高 ($P<0.05$),储藏 0 年的白酒黄蓝度显著偏高 ($P<0.05$),储藏 10 年的白酒次之,这表明储藏 10 年的酱香型白酒色泽品质更高。一般情况下,随着酱香型白酒储藏时间的增加,酒体的色泽会逐渐泛黄,这可能与酒体中呋喃类物质的美拉德反应有关^[18],尤其是白酒中具有杏仁香的糠醛含量的增加,既可能影响酒体的色泽,对酒体品质的改善亦具有积极作用^[19]。由此可知,随着白酒储藏年限的增加,酒体的色泽品质将得到改善。

2.2 不同储藏年限酱香型白酒的滋味品质分析

本研究利用电子舌传感器阵列对不同储藏年限酱香型白酒的酸味、苦味、涩味、后味 B (苦味的回味)、后味 A (涩味的回味)、丰度 (鲜味的回味) 和咸味等滋味品质进行了检测分析,结果如图 1 所示。



A-雷达图; B-因子载荷图; C-因子得分图

图1 各储藏年限酱香型白酒的滋味品质分析

Fig. 1 Taste quality analysis of Maotai-flavor liquor in different storage years

由图 1-A 可知,不同储藏年限酱香型白酒的滋味轮廓较为相似,酸味传感器对白酒的响应值最大,在 7.89~10.71 之间,鲜味和丰度传感器次之,响应值分别在 1.46~2.81 和 1.05~1.23 之间。此外,苦味、涩味和咸味传感器对白酒的响应值均为负值,这可能是由于检测液中呈味物质浓度低于参比溶液检测阈值造成的,表明不同储藏年限酱香型白酒中苦味、涩味和咸味较低^[20]。为了确定各储藏年限酱香型白酒之间的滋味品质是否具有统计差异,基于 PCA 对不同储藏年限酱香型白酒的滋味品质进行了空间排布,如图 1-B 和图 1-C 所示,PC1 和 PC2 的方差贡献率分别为 76.64%和 19.06%,累计方差贡献率高达 95.70%,可以有效反映出不同白酒样品的整体滋味信息,且 PC1 的贡献率远高于

PC2, 说明 PC1 对滋味差异的影响较大。由图 1-B 可知, 隶属于 PC1 的主要滋味指标在空间排布上具有明显的分离趋势, 鲜味指标分布于 X 轴负半轴, 酸味指标分布于 X 轴正半轴。由图 1-C 可知, 不同储藏年限酱香型白酒样品在空间排布上没有重叠现象, 储藏 0 年和 3 年的酱香型白酒分布于 X 轴负半轴, 储藏 5 年、8 年和 10 年的酱香型白酒分布于 X 轴正半轴, 且随着白酒储藏年限的增加, 在 PC1 方向上从左向右依次分布。由此表明, 储藏 0 年和 3 年的白酒与储藏 5 年、8 年和 10 年的白酒之间具有明显的分离趋势, 且随着白酒储藏年限的增加, 酱香型白酒的酸味逐渐增加, 储藏 10 年的白酒酸味最高。

2.3 不同储藏年限酱香型白酒的风味品质分析

本研究利用电子鼻传感器 W1C (对芳香类物质灵敏)、W3C (对氨气、芳香类物质灵敏)、W5C (对烷烃、芳香类物质灵敏)、W1W (对有机硫化物、萜类物质灵敏)、W2S (对乙醇灵敏) 和 W2W (对有机硫化物灵敏) 等对不同储藏年限酱香型白酒的风味品质进行了检测分析, 其风味轮廓图如图 2 所示。

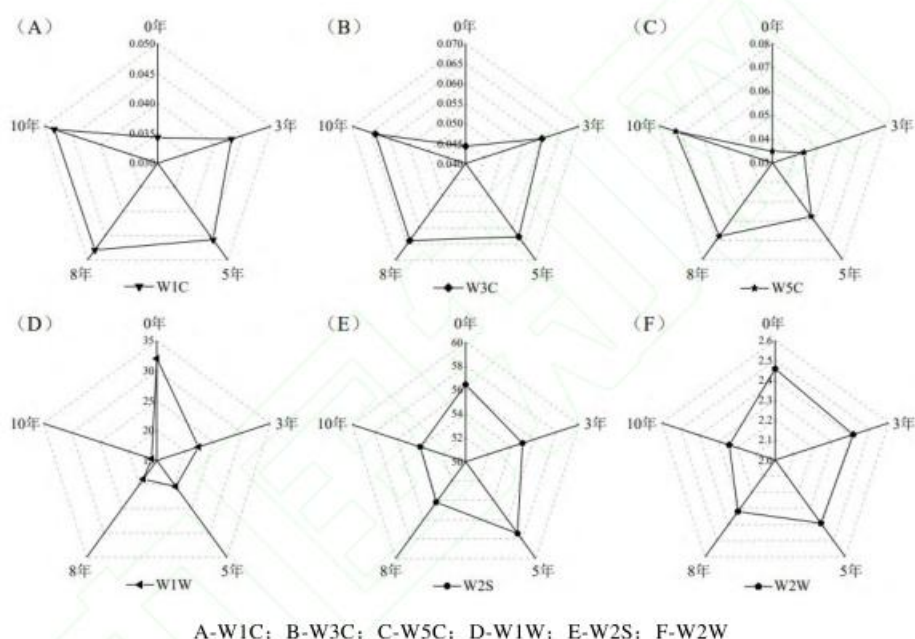


图 2 各储藏年限酱香型白酒的风味品质雷达图

Fig. 2 Flavor quality radar chart of Maotai-flavor liquor in different storage years

由图 2 可知, 电子鼻 6 个传感器对不同储藏年限白酒均有响应, 且响应值不同。其中, W1C、W3C 和 W5C 传感器对白酒的响应值较低且响应值大小相近, W2S 对白酒的响应值最大, 其次是 W1W 和 W2W 传感器。由此可知, 不同储藏年限酱香型白酒的主要风味成分包括醇类、有机硫化物、萜类物质以及少量芳香类物质, 其对白酒风味品质的形成具有重要作用, 因此与这些风味成分对应的传感器响应值可以作为区分不同储藏年限酱香型白酒风味品质的主要指标。基于此, 本研究进一步对不同储藏年限酱香型白酒的风味品质进行了主成分分析, 结果如图 3 所示。PC1 和 PC2 的方差贡献率分别为 82.61% 和 12.61%, 累积方差贡献率达到 95.22%, 基本可以全面表达不同储藏年限酱香型白酒的整体风味信息, 且 PC1 对白酒样品的风味差异影响更大。

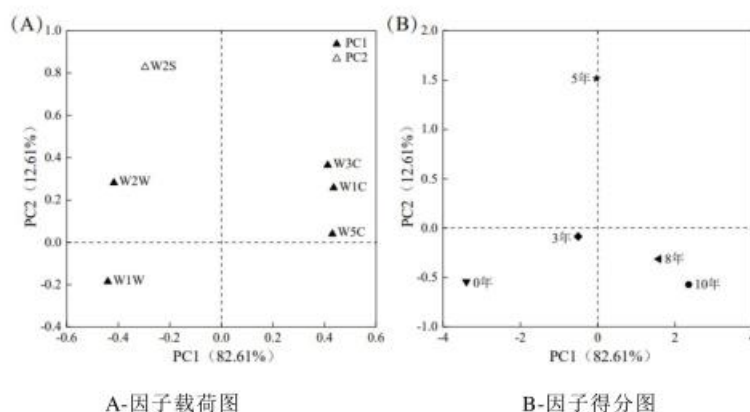
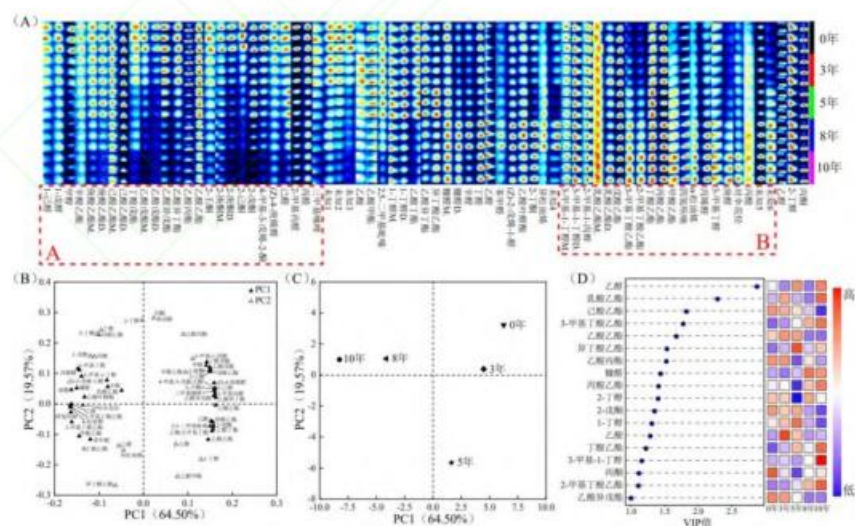


图 3 各储藏年限酱香型白酒的电子鼻主成分分析
Fig. 3 Principal component analysis of Maotai-flavor liquor in different storage years based on electronic nose

由图 3-A 可知, PC1 包含 5 个电子鼻传感器, 其中 W1W 和 W2W 传感器分布于 X 轴负半轴, W1C、W3C 和 W5C 传感器分布于 X 轴正半轴。由图 3-B 可知, 不同储藏年限白酒在空间排布上具有明显的分离趋势, 储藏 0 年、3 年和 5 年的酱香型白酒分布于 X 轴负半轴, 储藏 8 年和 10 年的酱香型白酒分布于 X 轴正半轴, 且随着白酒储藏年限的增加, 在 PC1 方向上从左至右依次排布, 这与上述电子舌分析结果一致。由此表明, 储藏 0 年、3 年和 5 年的白酒与储藏 8 年和 10 年的白酒之间具有明显的分离趋势, 且随着白酒储藏年限的增加, 酱香型白酒中有机硫化物和萜类物质含量逐渐降低, 芳香类物质含量则明显升高。

2.4 不同储藏年限酱香型白酒的挥发性化合物分析

白酒中富含丰富的微量挥发性化合物, 其对酒体风味特征的形成以及风味品质的改善具有不可忽视的作用效果, 且与消费者的喜好以及市场需求之间联系密切^[11]。因此, 本研究进一步对不同储藏年限酱香型白酒进行了 GC-IMS 分析, 对酒体中的挥发性化合物进行了定性分析, 结果如图 4 所示。指纹图谱中每一行代表同一个样品中含有的所有信号峰, 每一列代表同一种挥发性化合物在不同样品中的信号峰, 且信号峰颜色越深代表化合物含量越高。



注: A-GC-IMS 指纹图谱; B-因子载荷图; C-因子得分图; D-VIP 值 ≥ 1 的挥发性化合物点棒图; M.代表单体, D.代表二聚体

图 4 各储藏年限酱香型白酒的 GC-IMS 分析
Fig. 4 GC-IMS analysis of Maotai-flavor liquor in different storage years

由图 4-A 可知, 各储藏年限酱香型白酒中共检测出 63 个信号峰, 鉴定出 49 种挥发性化合物 (包含 8 种化合物的二聚体), 包括酯类化合物 21 种、醇类化合物 9 种、醛类化合物 13 种、酮类化合物

7 种、烯烃类化合物 3 种、酸类化合物 1 种、呋喃类化合物 1 种、噻唑类化合物 1 种以及吡嗪类化合物 1 种。其中，主要挥发性化合物为酯类、醇类、醛类和酮类，累积平均相对含量分别为 51.63%、29.49%、8.73%和 4.75%。由图 4-A 亦可知，不同储藏年限酱香型白酒中挥发性化合物构成存在不同。其中，储藏 0 年的白酒中辛酸乙酯、庚酸乙酯、己酸乙酯、丁酸戊酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸异丁酯、乙酸丙酯、乙酸乙酯、1-己醇、1-戊醇、甲醇、(Z)-4-庚烯醛、己醛、2-甲基丙醛、丙醛、2-壬酮、2-庚酮、2-己酮、2-戊酮、4-甲基-3-戊烯-2-酮和三甲基噻唑等物质的含量较高，且这些物质的含量随着白酒储藏年限的增加而减少（A 区域）。储藏 10 年的白酒中乳酸乙酯、戊酸乙酯、3-甲基丁酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、丁酸乙酯、丙酸乙酯、甲酸乙酯、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-1-丙醇、丙烯醛、3-甲基丁醛、庚醛、 α -松油烯、对伞花烃、丙酸和四氢呋喃等物质的含量较高，且随着白酒储藏年限的增加，这些物质的含量呈现升高趋势（B 区域）。

如图 4-B 和图 4-C 所示，本研究利用 GC-IMS 信号峰相对强度构建了 PCA 模型，PC1 和 PC2 的累积方差贡献率为 84.07%，能较好的表征不同储藏年限酱香型白酒中挥发性化合物的特征差异，且 PC1 的贡献率远高于 PC2。由图 4-B 可知，上述 A 区域和 B 区域中的已定性挥发性化合物均隶属于 PC1，且 A 区域挥发性化合物分布于 X 轴正半轴，B 区域化合物则分布在 X 轴负半轴，表明隶属于这两个区域的挥发性化合物可以有效区分各储藏年限酱香型白酒的整体差异。由图 4-C 可知，储藏 0 年、3 年和 5 年的白酒分布于 X 轴正半轴，储藏 8 年和 10 年的白酒则分布于 X 轴负半轴，且从 PC1 方向上来看，随着白酒储藏年限的增加，酱香型白酒样品从右至左依次排列，与上述电子鼻分析结果一致。由此表明，储藏 0 年、3 年和 5 年的白酒与储藏 8 年和 10 年的白酒之间挥发性化合物构成差异明显，且主要是隶属于 A 区域和 B 区域的挥发性化合物。

为了进一步甄别不同储藏年限酱香型白酒中具有显著差异的挥发性化合物，基于偏最小二乘判别分析（partial least squares discrimination analysis, PLS-DA），本研究从 49 种挥发性化合物中筛选出 18 种变量投影重要性（variable importance in the projection, VIP）值>1 且 $P<0.05$ 的关键差异化化合物，可以有效区分不同储藏年限酱香型白酒^[21]，结果如图 4-D 所示。按照 VIP 值从大到小，除乙醇外，还包括乳酸乙酯、己酸乙酯、3-甲基丁酸乙酯、乙酸乙酯、异丁酸乙酯、乙酸丙酯、糠醛、丙酸乙酯、2-丁醇、2-戊酮、1-丁醇、乙酸、丁酸乙酯、3-甲基-1-丁醇、丙酮、2-甲基丁酸乙酯和乙酸异戊酯共 17 种关键香气化合物。

白酒的风味特征不仅与酒体中挥发性化合物组成及含量有关，还与香气化合物在酒精溶液中的阈值息息相关^[22]。通过查阅相关文献确定了上述 17 种关键香气化合物在白酒中的阈值^[23-25]，并计算了这些化合物在各储藏年限酱香型白酒中的相对气味活度值（relative odor activity value, ROAV），从中筛选出 ROAV>1 的香气化合物用于评估其对不同储藏年限酱香型白酒的香气贡献^[26]，结果如表 2 所示。

表2 各储藏年限酱香型白酒中ROAV>1的关键香气化合物
Table 2 Key aroma compounds with ROAV > 1 of Maotai-flavor liquor in different storage years

化合物名称	阈值/（ $\mu\text{g/L}$ ）	风味描述	0 年	3 年	5 年	8 年	10 年
己酸乙酯	55.33	窖香、花香、果香	29.55 $\pm$ 0.34 ^a	28.45 $\pm$ 0.16 ^b	26.58 $\pm$ 0.22 ^c	23.64 $\pm$ 0.08 ^d	18.52 $\pm$ 0.23 ^e
3-甲基丁酸乙酯	6.89	果香	23.25 $\pm$ 1.22 ^c	34.87 $\pm$ 0.55 ^d	63.13 $\pm$ 0.65 ^e	82.24 $\pm$ 0.64 ^b	98.6 $\pm$ 1.33 ^a
异丁酸乙酯	57.47	花香、果香	2.85 $\pm$ 0.07 ^c	3.47 $\pm$ 0.03 ^d	5.77 $\pm$ 0.03 ^a	3.69 $\pm$ 0.02 ^c	4.64 $\pm$ 0.00 ^b
丁酸乙酯	81.50	甜香、果香、花香	9.91 $\pm$ 0.01 ^c	10.45 $\pm$ 0.06 ^d	11.21 $\pm$ 0.03 ^b	10.71 $\pm$ 0.06 ^c	11.69 $\pm$ 0.06 ^a
2-甲基丁酸乙酯	18.00	苹果香、果香	3.99 $\pm$ 0.10 ^c	5.05 $\pm$ 0.06 ^d	8.64 $\pm$ 0.14 ^c	13.89 $\pm$ 0.08 ^b	18.3 $\pm$ 0.26 ^a
乙酸异戊酯	93.93	果香、花香	1.64 $\pm$ 0.14 ^a	1.54 $\pm$ 0.02 ^a	1.15 $\pm$ 0.02 ^b	0.59 $\pm$ 0.01 ^c	0.61 $\pm$ 0.04 ^c

注：化合物阈值是在 46%vol 酒精溶液中测得。

由表 2 可知，从不同储藏年限酱香型白酒中共筛选出 6 个 ROAV>1 的关键香气化合物，包括己酸乙酯、3-甲基丁酸乙酯、异丁酸乙酯、丁酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯和乙酸异戊酯，且随着白酒储藏年限的增加，己酸乙酯和乙酸异戊酯的 ROAV 逐渐降低，3-甲基丁酸乙酯、丁酸乙酯和 2-甲基丁酸

乙酯的 ROAV 则呈升高趋势。ANOVA 发现, 储藏 0 年的白酒中己酸乙酯和乙酸异戊酯 ROAV 显著偏高 ($P<0.05$), 3-甲基丁酸乙酯、异丁酸乙酯、丁酸乙酯和 2-甲基丁酸乙酯 ROAV 显著偏低 ($P<0.05$), 而储藏 10 年的白酒则与之相反, 己酸乙酯和乙酸异戊酯 ROAV 显著偏低 ($P<0.05$), 3-甲基丁酸乙酯、丁酸乙酯和 2-甲基丁酸乙酯 ROAV 显著偏高 ($P<0.05$)。由此表明, 随着白酒储藏年限的增加, 己酸乙酯和乙酸异戊酯对酒体的香气贡献逐渐降低, 3-甲基丁酸乙酯、丁酸乙酯和 2-甲基丁酸乙酯的对酒体的香气贡献则呈升高趋势。这些化合物对不同储藏年限酱香型白酒的香气贡献差异可能是导致酒体品质存在差异的原因^[27]。

2.5 不同储藏年限酱香型白酒的相关性分析

为了进一步解析不同储藏年限酱香型白酒中关键差异化合物与感官指标之间的关系, 基于 Pearson 相关性分析绘制了热图, 结果图 5 所示。

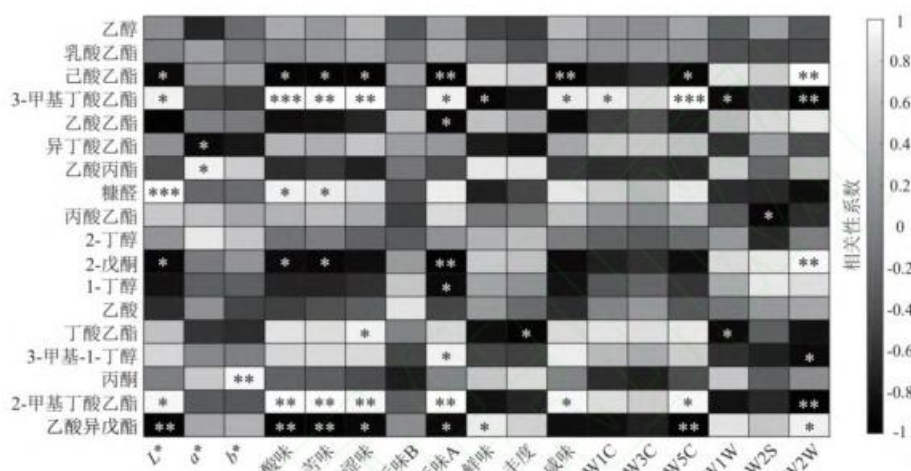


图 5 各储藏年限酱香型白酒中关键差异化合物与感官指标的相关性热图

Fig. 5 Correlation heatmap of key differential compounds and sensory indicators of Maotai-flavor liquor in different storage years

注: “*”代表 $P<0.05$, 差异显著; “**”代表 $P<0.01$, 差异极显著; “***”代表 $P<0.001$, 差异非常显著。

由图 5 可知, 各储藏年限酱香型白酒中 ROAV>1 的 6 种关键香气化合物与感官指标之间相关关系较强, 其中, 己酸乙酯和乙酸异戊酯与 L^* 值、酸味、苦味、涩味、后味 A 和传感器 W5C 响应值等指标之间存在显著负相关性 ($P<0.05$), 与传感器 W2W 响应值存在显著正相关 ($P<0.05$), 且乙酸异戊酯与鲜味亦存在显著正相关 ($P<0.05$); 3-甲基丁酸乙酯和 2-甲基丁酸乙酯与 L^* 值、酸味、苦味、涩味、后味 A、咸味、传感器 W5C 等指标之间存在显著正相关 ($P<0.05$), 与传感器 W2W 响应值存在显著负相关 ($P<0.05$), 且 3-甲基丁酸乙酯与鲜味和传感器 W1W 响应值之间亦存在显著正相关 ($P<0.05$); 异丁酸乙酯与 a^* 值存在显著负相关性 ($P<0.05$); 丁酸乙酯与涩味存在显著正相关 ($P<0.05$), 与丰度和传感器 W1W 响应值之间存在显著负相关 ($P<0.05$)。由此表明, 与己酸乙酯和乙酸异戊酯的作用效果相反, 3-甲基丁酸乙酯和 2-甲基丁酸乙酯对白酒的明亮度、酸味、苦味、涩味、咸味和芳香风味等感官品质具有积极作用。优质的酱香型白酒大多呈现无色 (或微黄) 澄亮透明且诸味协调的特征, 不仅酱香突出, 而且具有微酸、微苦或微涩的滋味, 从而可以使白酒达到口感饱和和且丰满的效果^[28-29]。由此可知, 随着白酒储藏年限的增加, 酱香型白酒的感官品质和风味特征得到了改善, 且储藏 10 年的白酒品质更佳。

3 结论

本研究采用智能感官和 GC-IMS 技术, 结合 PCA、PLS-DA、ROAV 和相关性分析方法, 对储藏 0 年、3 年、5 年、8 年和 10 年的酱香型白酒进行了比较分析。结果表明, 不同储藏年限酱香型白酒的感官品质和挥发性化合物存在明显差异, 且储藏 10 年的酱香型白酒品质最佳。随着白酒储藏年限

的增加, 酱香型白酒的酸酯总量、总酯含量、鲜味、有机硫化物和萜类物质含量呈明显下降趋势, 而酒体的明亮度、酸味和芳香类物质含量以及 3-甲基丁酸乙酯和 2-甲基丁酸乙酯对酒体的香气贡献则逐渐升高, 且 3-甲基丁酸乙酯和 2-甲基丁酸乙酯对于改善酒体口感和提升白酒芳香风味具有积极作用。

参 考 文 献

- [1] 张祥一. 设计思维视角下的贵州民族传统手工艺传承创新研究[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2017.
ZHANG X Y. A research into the inheritance and innovation of the traditional handicrafts of Guizhou minorities under the perspective of design thinking[D]. Guiyang: Guizhou Normal University, 2017.
- [2] HUANG H, WU Y S, CHEN H, et al. Identification on regional-markers based on the flavor molecular matrix analysis of sauce-aroma style Baijiu[J]. Journal of the science of food and agriculture, 2023, 10(7): 12823.
- [3] DUAN J W, YANG S Q, LI H H, et al. Why the key aroma compound of soy sauce aroma type baijiu has not been revealed yet?[J]. LWT, 2022, 154: 112735.
- [4] 唐平, 卢君, 毕荣宇, 等. 赤水河流域不同地区酱香型白酒风味化合物分析[J]. 食品科学, 2021, 42(6): 274-281.
TANG P, LU J, BI R Y, et al. Analysis of flavor compounds of Maotai-flavor Baijiu produced in different regions of the Chishui river basin[J]. Food Science, 2021, 42(6): 274-281.
- [5] 王丽, 卢君, 山其木格, 等. 赤水河流域不同地区酱香型白酒矿质元素特征分析及产地辨识初探[J]. 中国酿造, 2021, 40(9): 58-62.
WANG L, LU J, SAHNG Q M G, et al. Analysis of mineral elements and origin identification of sauce-flavor Baijiu in different regions of Chishui-river basin[J]. China Brewing, 2021, 40(9): 58-62.
- [6] WEI L L, HU J F, PAN C K, et al. Effects of different storage containers on the flavor characteristics of Jiangxiangxing Baijiu[J]. Food Research International, 2023, 172: 113196.
- [7] ROSALBA C, LAURA P. Toward the development of combined artificial sensing systems for food quality evaluation: A review on the application of data fusion of electronic noses, electronic tongues and electronic eyes[J]. Sensors, 2022, 22(2): 577.
- [8] CAI W C, TANG F X, GUO Z, et al. Effects of pretreatment methods and leaching methods on jujube wine quality detected by electronic senses and HS-SPME-GC-MS[J]. Food Chemistry, 2020, 330: 127330.
- [9] ZHU W Y, FRANK B, BAHAREH S, et al. Validation study on the simultaneous quantitation of multiple wine aroma compounds with static headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(49): 15020-15035.
- [10] 鲁祥凯, 杨彪, 孙莹, 等. 基于 GC-IMS 的白酒特征分析及鉴别[J]. 中国食品学报, 2023, 23(1): 278-295.
LU X K, YANG B, YANG Y, et al. Feature analysis and identification of Baijiu based on gas chromatography-ion migration spectrometry[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2023, 23(1): 278-295.
- [11] XI H, HUANG Y M, GORSKA-HORCZYK E, et al. Rapid analysis of Baijiu volatile compounds fingerprint for their aroma and regional origin authenticity assessment[J]. Food Chemistry, 2021, 337: 128002.
- [12] JULIANA M, LUIS F, FERNANDA C, et al. Discrimination of Port wines by style and age using chromatic characteristics, phenolic, and pigment composition[J]. Food Research International, 2023, 172: 113181.
- [13] FLISZAR-NYUL E, ZINIA ZAUUKU J L, SZENTE L, et al. Impacts of β -cyclodextrin bead polymer (BBP) treatment on the quality of red and white wines: Color, polyphenol content, and electronic tongue analysis[J]. LWT, 2023, 176(2): 114567.
- [14] XU J N, GUO L, TIERU W, et al. Effect of inorganic and organic nitrogen supplementation on volatile components and aroma profile of cider[J]. Food Research International, 2022, 161: 111765.
- [15] ZHANG Q, MA J, YANG Y P, et al. Effects of *S. cerevisiae* strains on the sensory characteristics and flavor profile of kiwi wine based on E-tongue, GC-IMS and ¹H-NMR[J]. LWT, 2023, 185(8): 115193.
- [16] 陶兰德, 车富红, 郭建慧, 等. 天佑德青稞酒中酸酯总量的测定及比对分析[J]. 酿酒, 2023, 50(4): 88-91.
TAO L D, CHE F H, GUO J H, et al. Determination and comparison analysis of total esters in Barley wine[J]. Liquor Making, 2023, 50(4): 88-91.
- [17] 王东新. 白酒中酯类化合物稳定性的研究及应用[D]. 太原: 山西大学, 2005.
WANG D X. Study on stability of fatty acid esters in alcohol liquor and its application[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2005.
- [18] 张晓婕, 邱树毅, 曾庆军, 等. 不同工艺酱香型白酒挥发性物质差异分析[J]. 食品科学, 2022, 43(18): 279-285.
ZAHNG X J, QIU S Y, ZENG Q J, et al. Differences in volatile compounds in Maotai-flavored Baijiu produced by different processes[J]. Food Science, 2022, 43(18): 279-285.
- [19] 张晓婕, 邱树毅, 王晓丹, 等. 不同质量酱香型白酒的挥发性物质差异分析[J]. 中国食品学报, 2022, 22(10): 340-351.
ZAHNG X J, QIU S Y, WANG X D, et al. Difference analysis of volatile matter in different quality Maotai-flavor liquor[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2022, 22(10): 340-351.
- [20] 吴昭庆, 胡萍, 王晓宇, 等. 糍粑辣椒关键工艺对其品质的影响[J]. 中国食品学报, 2022, 22(6): 209-219.
WU Z Q, HU P, WANG X Y, et al. Effect of key technology of ciba pepper on its quality[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2022, 22(6): 209-219.
- [21] JIA W, DU A, FAN Z, et al. Molecular mechanism of the role of Mare Nectaris in the Feng-flavor Baijiu aging[J]. LWT, 2021, 135(1): 110254.
- [22] WANG G N, JING S, WANG X L, et al. Evaluation of the perceptual interaction among ester odorants and nonvolatile organic acids in Baijiu by GC-MS, GC-O, odor threshold, and sensory analysis[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(43): 13987-13995.
- [23] 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.
FAN W L, XU Y. Determination of odor thresholds of volatile aroma compounds in Baijiu by a forced-choice ascending concentration series method of limits[J]. Liquor Making, 2011, 38(4): 80-84.
- [24] 刘发洋, 李璐, 游奇, 等. 基于 OAV 分析多粮浓香型调味酒陈酿过程中风味物质的变化[J]. 中国酿造, 2023, 42(5): 237-242.
LIU F Y, LI L, YOU Q, et al. Changes of flavor substances of multi-grain strong-flavor flavouring liquor during the aging process based on OAV[J]. China Brewing, 2023, 42(5): 237-242.
- [25] 马宁. 酱香型习酒特征香气成分鉴定及香气协同作用研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2022.

- MA L. Study on key aroma compounds and perceptual interaction among odorants in soy sauce aroma type Xi Baijiu[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2022.
- [26] WEI J P, WANG S Y, ZHANG Y H, et al. Characterization and screening of non-*Saccharomyces* yeasts used to produce fragrant cider[J]. LWT, 2019, 107(6): 191-198.
- [27] YAN Y, CHEN S, NIE Y, et al. Characterization of volatile sulfur compounds in soy sauce aroma type Baijiu and changes during fermentation by GC × GC-TOFMS, organoleptic impact evaluation, and multivariate data analysis[J]. Food Research International, 2020, 131(5): 109043.
- [28] DAI Y J, TIAN Z Q, MENG W N, et al. Microbial diversity and physicochemical characteristics of the Maotai-flavored liquor fermentation process[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2020, 20(7): 4097-4109.
- [29] WU J H, CHEN R Y, LI X B, et al. Comprehensive identification of key compounds in different quality grades of soy sauce-aroma type baijiu by HS-SPME-GC-MS coupled with electronic nose[J]. Frontiers in Nutrition, 2023, 10: 1132527.