

基于非靶向代谢组学分析不同年份酱香型白酒二轮次基酒挥发性风味物质差异

时伟¹, 郭举¹, 夏堡¹, 曾兰¹, 陶春霖², 唐正伟³

(1.茅台学院 酿酒工程系, 贵州 遵义 564507; 2.贵州仁怀茅台镇珍藏酒业有限公司, 贵州 遵义 564501;

3.贵州茅台酒股份有限公司和义兴酒业分公司, 贵州 遵义 563000)

摘要:以茅台镇某酒厂不同年份(2021年、2022年和2023年)生产的酱香型白酒二轮次基酒为研究对象,采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术(HS-SPME-GC-MS),结合感官定量描述和主成分分析(PCA)等多元统计学方法,解析不同年份二轮次基酒挥发性风味物质差异性。结果表明,不同年份二轮次基酒的香气特征相似,均为酸香、粮香较突出;从不同年份二轮次基酒共检出165种挥发性风味化合物,包括酸类9种、酯类47种、醛类19种、醇类27种、酮类16种及其他类47种,以酸类、酯类、醛类、醇类、酮类为主,且各类物质的含量均随贮存年份增加而升高。PCA和正交偏最小二乘-判别分析(OPLS-DA)结果表明,不同年份二轮次基酒样品能明显被区分,模型预测能力较高,以变量重要性投影(VIP)值 >1 且 $P<0.05$ 为筛选条件,筛选出71种重要差异挥发性风味物质,包括异戊酸乙酯、正己酸乙酯、二丙基二硫等。该研究结果为酱香型白酒酒体设计、风味物质研究提供了理论依据。

关键词:酱香型白酒;二轮次基酒;贮存;年份;多元统计分析;风味特征

中图分类号:TS261

文章编号:0254-5071(2025)02-0095-06

doi:10.11882/j.issn.0254-5071.2025.02.014

引文格式:时伟,郭举,夏堡,等.基于非靶向代谢组学分析不同年份酱香型白酒二轮次基酒挥发性风味物质差异[J].中国酿造,2025,44(2):95-100.

Differences of volatile flavor substances in the second-round base liquor of sauce-flavor *Baijiu* with different aging years based on non-targeted metabolomics

SHI Wei¹, GUO Ju¹, XIA Bao¹, ZENG Lan¹, TAO Chunlin², TANG Zhengwei³

(1.Department of Liquor Making Engineering, Moutai Institute, Zunyi 564507, China; 2.Guizhou Renhuai Maotai Town Collection Liquor Co., Ltd., Zunyi 564501, China; 3.Kweichow Moutai Liquor Co., Ltd., Heyixing Liquor Branch, Zunyi 563000, China)

Abstract: Taking the second-round base liquor of sauce-flavor (Jiangxiangxing) *Baijiu* produced in different years (2021, 2022 and 2023) from a distillery in Maotai town as the research objects, the differences of volatile flavor substances in second-round base liquor with different aging years were analyzed by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS), along with multivariate statistical methods such as sensory quantitative description and principal component analysis (PCA). The results showed that the aroma characteristics of second-round base liquor with different aging years were similar, with prominent sour and grain aroma. A total of 165 volatile flavor compounds were detected in different aging years of second-round base liquor, including 9 acids, 47 esters, 19 aldehydes, 27 alcohols, 16 ketones and 47 others, mainly acids, esters, aldehydes, alcohols and ketones, and the contents of all kinds of substances increased with the increase of storage years. The results of PCA and orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) demonstrated that different aging years of second-round base liquor samples could be distinguished obviously, and the model had higher predictive ability. A total of 71 important differential volatile flavor compounds were screened using variable importance projection (VIP) value >1 and $P<0.05$ as screening conditions, including ethyl isovalerate, ethyl-n-caproate, dipropyl disulfide, etc. This study results provided a theoretical foundation for the body design and flavor substance research of sauce-flavor *Baijiu*.

Key words: sauce-flavor *Baijiu*; second-round base liquor; storage; years; multivariate statistical analysis; flavor characteristics

白酒作为中国传统发酵蒸馏酒,也是世界六大著名蒸馏酒之一^[1]。其中,酱香型白酒属于中国白酒四大基本香型之一,其以独特的酱油香味和烘烤香气广受欢迎^[2]。酱香型白酒生产工艺独特,包括端午制曲、重阳下沙、一年一个生产周期、2次投料、9次蒸煮、8次发酵和7次馏酒,形成了复

杂的“12987”工艺^[3-4],其特点可被总结为“四高两长,一大一多”,即高温制曲、高温堆积发酵、高温接酒、高温馏酒、发酵时间长、贮存时间长、用曲量大和发酵轮次多^[5]。

目前,关于酱香型白酒的研究主要集中在酒体风味物质鉴定^[6]、风味成分组成种类和比例检测^[7-8]、酿酒微生物

收稿日期:2024-06-28

修回日期:2024-08-15

基金项目:贵州省高等学校现代白酒酿造技术工程研究中心(黔教技[2023]028号);贵州省教育厅青年成长计划项目(黔教合KY字[2018]447);茅台学院高层次人才科研启动项目(MYGCCRC[2022]012);茅台学院横向科研项目(XYNJ20240018)

作者简介:时伟(1986-),男,副教授,博士,研究方向为酒类风味与酿酒工艺。

体系检测^[9-10]、酿酒工艺优化^[11]、感官定性和定量评价^[12-14]及酒类健康和安全^[15]等方面。如郭雪峰等^[16]研究了4种酱香型白酒的主要挥发性风味化合物,建立了感官属性与特征风味物质的数学模型;林先丽等^[17]利用感官定量描述和顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用(headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)技术,分析了不同地区酱香型白酒的感官品质和挥发性风味物质,结果发现赣州和仁怀地区的白酒存在显著差异;莫新良等^[18]通过感官评价和GC-MS技术,解析出一种典型酱香型白酒中的90种挥发性风味成分,确定了甜香、水果香和花香的主要贡献化合物;黄蕴利等^[19]探究了酱香型白酒二轮次发酵过程中微生物群落结构的变化、微生物多样性以及物种与样品之间的关系,结果发现二轮次酒生产堆积、窖池发酵酒醅中微生物多样性二者存在较大的差异等。这些研究为酱香型白酒的风味物质解析和生成来源提供了重要依据。然而,目前关于不同年份酱香型白酒轮次基酒挥发性风味物质差异的研究相对较少,缺乏贮存时间对酱香型白酒轮次基酒风味差异影响的认识。

本研究以茅台镇某酒厂不同年份(2021年、2022年、2023年)生产的酱香型白酒二轮次基酒为研究对象,采用HS-SPME-GC-MS技术,结合感官定量描述分析(quantitative descriptive analysis, QDA)和主成分分析(principal component analysis, PCA)、正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least square-discriminant analysis, OPLS-DA)等多元统计分析手段,研究不同年份酱香型白酒二轮次基酒挥发性风味物质的差异,并确定了其主要差异风味物质,以期对酱香型白酒酒体设计、风味物质研究提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

不同年份酱香型白酒二轮次基酒:采自贵州省仁怀市茅台镇某酒厂,2021年生产的酒样编号为J_2_21,2022年生产的酒样编号为J_2_22,2023年生产的酒样编号为J_2_23;2-辛醇标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$):上海Sigma-Aldrich公司;氯化钠(分析纯)、乙醇(色谱纯):国药集团化学试剂有限公司;其他试剂均为国产分析纯或生化试剂。

1.2 仪器与设备

GC-MS QP2010 Plus气相色谱-质谱联用仪:日本Shimadzu公司;CP-WAX 57CB毛细管色谱柱(50 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.20 μm)、DB-FFAP色谱柱(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm):美国Agilent公司。

1.3 方法

1.3.1 酱香型白酒二轮次基酒的感官评价方法

参照GB/T 33404—2016《白酒感官品评导则》^[20]、GB/T 16291.1—2012《感官分析选拔、培训与管理评价员一般导

则 第一部分:优选评价员》^[21]中的方法,优选5名年龄在20~45岁且均具有国家三级品酒师以上资质的成员组成评价小组。酒样感官香气特征描述词为粮香、酸香、花香、果香、青草香、坚果香、植物香、甜香、余味^[22]。评价小组运用定量描述性的六点刻度法^[22]进行感官评分,单项风味特征评定分值设定范围为0~5分,评分规则为0分代表无香气,1分代表香气弱,2分代表香气较弱,3分代表香气中,4分代表香气较强,5分代表香气强。

1.3.2 酱香型白酒二轮次基酒的挥发性风味物质测定

采用HS-SPME-GC-MS技术测定不同年份酱香型白酒二轮次基酒中的挥发性风味物质。

HS-SPME:精确量取10 mL酒样于顶空瓶中,加入100 μL 1%内标溶液(2-辛醇),混匀。将顶空瓶样品置于50 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,以450 r/min的转速振荡孵化5 min,随后插入DVB/CAR/PDMS固相微萃取头,在相同温度条件下,以相同的转速振荡萃取40 min。萃取结束后,样品在250 $^{\circ}\text{C}$ 条件下解吸5 min。

GC条件:DB-FFAP毛细管色谱柱(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm),进样口温度和气相色谱检测器温度设定为250 $^{\circ}\text{C}$,载气为高纯氦气(He)(>99.999%),流速为1.2 mL/min,采用不分流进样方式。程序升温条件为初始温度40 $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min,以2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至100 $^{\circ}\text{C}$,保持1 min,以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至160 $^{\circ}\text{C}$,以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至230 $^{\circ}\text{C}$,保持10 min。

MS条件:采用电子电离(electron ionization, EI)源,电子能量70 eV,离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$,四级杆温度150 $^{\circ}\text{C}$,扫描范围为30~550 m/z。

1.3.3 数据处理与统计分析

每个试验重复3次,结果用“平均值 $\pm$ 标准差”表示,采用Excel 2022、Origin 2021、Simca 14.1对数据进行处理。

2 结果与分析

2.1 不同年份酱香型白酒二轮次基酒感官特征

不同年份酱香型白酒二轮次基酒的感官评分雷达图见图1。

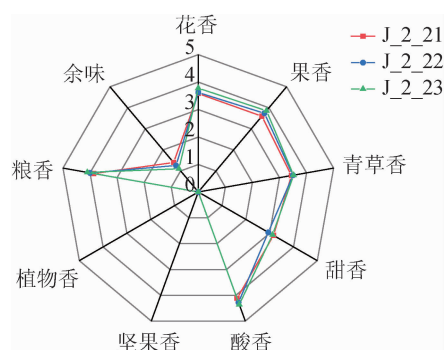


图1 不同年份酱香型白酒二轮次基酒的感官评价雷达图
Fig. 1 Radar chart of sensory evaluation of second-round base liquor of sauce-flavor Baijiu with different aging years

由图1可知,不同年份酱香型白酒二轮次基酒的香气特征相似,均为酸香、粮香较突出,且2023年酱香型白酒二轮次基酒的酸香和粮香显著高于其他2个年份($P<0.05$);此外,二轮次基酒的花香、果香、青草香、酸香、粮香随着贮存年份的增长呈递减趋势,余味呈递增趋势;不同年份的酱香型白酒二轮次基酒酒样均无明显坚果香和植物香。

2.2 不同年份酱香型白酒二轮次基酒挥发性风味物质差异分析

2.2.1 不同年份酱香型白酒二轮次基酒挥发性风味物质总体结构分析

为进一步分析贮存时间对酱香型白酒二轮次基酒挥发性风味物质组成的影响,通过HS-SPME-GC-MS分别对不同年份二轮次基酒中的挥发性风味物质进行分析,结果从不同年份酱香型白酒二轮次基酒中共定性定量出165种挥发性风味物质,包括酸类9种、酯类47种、醛类19种、醇类27种、酮类16种及其他类47种,具体含量见图2。

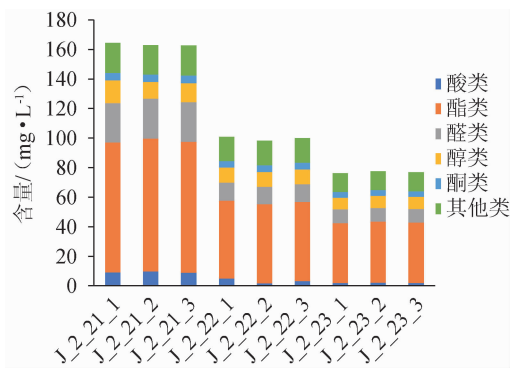


图2 不同年份酱香型白酒二轮次基酒挥发性风味物质含量分析结果
Fig. 2 Analysis results of volatile flavor substances content in second-round base liquor of sauce-flavor Baijiu with different aging years

由图2可知,不同年份酱香型白酒二轮次基酒中的挥发性风味物质均以酸类、酯类、醛类、醇类、酮类为主,且总含量均随贮存年份的增加呈升高趋势。2021年、2022年和2023年二轮次基酒中的酸类物质总含量分别为(12.36±0.33) mg/L、(5.88±1.21) mg/L和(2.21±0.02) mg/L;酯类物质总含量分别为(88.72±0.99) mg/L、(53.24±0.37) mg/L和(40.90±0.47) mg/L;醛类物质总含量分别为(26.86±0.29) mg/L、(11.97±0.15) mg/L和(9.22±0.04) mg/L;醇类物质总含量分别为(13.16±2.09) mg/L、(10.08±0.09) mg/L和(8.12±0.14) mg/L;酮类物质总含量分别为(5.09±0.03) mg/L、(4.44±0.02) mg/L和(3.78±0.01) mg/L。

2.2.2 不同年份酱香型白酒二轮次基酒骨架风味物质分析

基于前期对不同产地、不同类型和不同质量酱香型白酒风味成分中骨架风味物质的研究^[23-25],从不同年份酱香型白酒二轮次基酒中共筛选出45种骨架风味成分,结果见表1。

表1 不同年份酱香型白酒二轮次基酒骨架风味物质GC-MS分析结果
Table 1 GC-MS analysis results of skeleton flavor substances in second-round base liquor of sauce-flavor Baijiu with different aging years

序号	种类	CAS	化合物	含量/(mg·L ⁻¹)		
				酒样J_2_21	酒样J_2_22	酒样J_2_23
1	酸类	64-19-7	乙酸	8.39±0.32	0.31±0.01	0.43±0.01
2		300-85-6	DL-3-羟基丁酸	ND	2.63±0.30	1.32±0.30
3		503-74-2	异戊酸	1.45±0.01	1.21±0.02	1.09±0.01
4		142-62-1	己酸	0.54±0.02	0.37±0.01	0.21±0.03
5		111-14-8	庚酸	0.10±0.01	0.14±0.00	0.12±0.01
6		124-07-2	辛酸	0.18±0.03	0.13±0.01	ND
7		4023-65-8	反式-乌头酸	0.49±0.03	0.41±0.03	0.22±0.01
8		107-92-6	丁酸	ND	0.04±0.02	0.08±0.01
9		112-05-0	正壬酸	0.43±0.01	0.23±0.01	0.13±0.02
		总量		11.58±0.45	5.47±0.41	3.60±0.40
1	酯类	123-66-0	正己酸乙酯	18.31±0.23	5.47±0.07	5.09±0.00
2		141-78-6	乙酸正丙酯	12.46±0.52	10.78±0.20	2.05±0.07
3		106-32-1	辛酸乙酯	8.65±0.15	4.49±0.05	5.42±0.03
4		105-54-4	丁酸乙酯	5.80±0.09	4.20±0.01	1.76±0.02
5		628-97-7	十六酸乙酯	2.47±0.11	2.98±0.24	3.29±0.20
6		110-38-3	癸酸乙酯	1.93±0.03	2.58±0.05	3.76±0.01
7		123-92-2	乙酸异戊酯	2.34±0.05	2.22±0.01	3.16±0.02
8		539-82-2	戊酸乙酯	3.90±0.07	1.21±0.01	1.67±0.00
9		109-21-7	丁酸丁酯	1.08±0.02	5.33±0.02	ND
10		106-30-9	庚酸乙酯	2.79±1.65	0.87±0.02	1.12±0.00
11		106-33-2	月桂酸乙酯	1.25±0.02	1.50±0.01	1.79±0.04
12		97-64-3	乳酸乙酯	1.54±0.06	1.61±0.04	1.39±0.05
13	醛类	108-64-5	异戊酸乙酯	2.41±0.03	1.14±0.00	0.52±0.00
		总量		64.84±3.03	44.38±0.73	31.02±0.44
1		3658-93-3	己醛-2-乙缩醛	18.11±0.23	5.46±0.07	5.09±0.01
2		1998-1-1	2-呋喃甲醛	2.77±0.02	1.74±0.01	1.12±0.01
3		100-52-7	苯甲醛	1.80±0.03	2.48±0.08	ND
4		54889-48-4	辛醛-2-乙缩醛	1.90±0.15	0.21±0.01	0.46±0.03
5		75-07-0	乙醛	0.29±0.16	0.43±0.01	0.83±0.01
		总量		24.87±0.59	10.33±0.16	7.50±0.06
1	醇类	71-23-8	正丙醇	3.45±0.02	1.61±0.11	1.25±0.00
2		143-08-8	正壬醇	1.06±0.02	1.65±0.01	1.47±0.01
3		123-51-3	异戊醇	2.65±0.04	0.74±0.02	0.71±0.01
4		1960-12-8	苯基乙醇	0.57±0.02	0.79±0.02	0.74±0.02
5		78-83-1	2-甲基-1-丙醇	0.66±0.02	0.70±0.01	0.70±0.01
6		71-36-3	正丁醇	0.85±0.03	0.96±0.07	0.24±0.01
7		112-30-1	1-癸醇	0.51±0.01	0.41±0.00	0.36±0.00
8		589-98-0	3-辛醇	0.38±0.01	0.53±0.01	0.29±0.00
9		628-99-9	2-壬醇	0.57±0.01	0.22±0.00	0.28±0.00
10		111-87-5	正辛醇	ND	0.60±0.01	0.46±0.00
11		626-89-1	4-甲基-1-戊醇	ND	0.32±0.01	0.39±0.01
12		543-49-7	2-庚醇	0.45±0.08	0.11±0.01	0.10±0.00
		总量		11.15±0.26	8.64±0.28	6.99±0.07

续表						
序号	种类	CAS	化合物	含量/(mg•L ⁻¹)		
				酒样J_2_21	酒样J_2_22	酒样J_2_23
1	酮类	593-08-8	2-十三烷酮	0.65±0.04	1.13±0.02	1.03±0.01
2		111-13-7	仲辛酮	0.93±0.03	0.83±0.00	0.36±0.00
3		821-55-6	2-壬酮	0.72±0.01	0.47±0.00	0.42±0.00
4		112-12-9	2-十一酮	0.52±0.01	0.40±0.00	0.43±0.00
5		14476-37-0	4-十一烷酮	0.38±0.01	0.30±0.00	0.43±0.01
6		4485-09-0	4-壬酮	0.45±0.08	0.11±0.00	0.10±0.00
总量				3.65±0.53	3.24±0.02	2.77±0.02

注:“ND”表示未检出。

酸类物质是白酒中重要的呈香呈味物质,起到消除苦味,调节口感的作用,与其他香味物质共同构成了白酒的特殊芳香^[26]。由表1可知,随着贮存年份的增加,酱香型白酒二轮次基酒样品中的酸类物质总量呈上升趋势,与宋丽等^[27]研究中总酸含量随着贮存时间增加呈上升趋势的结果一致,这可能是醇、醛的氧化和酯的水解导致^[28]。其中,乙酸在2021年酒样中含量[(8.39±0.32) mg/L]明显高于2022年[(0.31±0.01) mg/L]和2023年[(0.43±0.01) mg/L];丁酸与乙酸含量变化不同,是随着贮存年份的增长呈下降趋势,在2022年和2023年酒样中含量分别为(0.04±0.02) mg/L和(0.08±0.01) mg/L,而在2021年酒样中未检测出;而己酸、异戊酸与丁酸含量变化相反,随着贮存年份的增长呈增长趋势;*DL*-3-羟基丁酸在2022年基酒样品中含量为(2.63±0.30) mg/L,而在2021年中未检测出,因此,*DL*-3-羟基丁酸含量与贮存时间的相关性有待进一步研究。

酯类物质是白酒中具有芳香气味的化合物,主要起到呈香作用^[29]。由表1可知,在各类挥发性风味物质中,酯类物质总含量最高。在所有年份酱香型白酒二轮次基酒中,正己酸乙酯、乙酸正丙酯、辛酸乙酯和丁酸乙酯均为含量较高的4种酯类,且均随着贮存时间的增加而呈升高趋势,这可能是由于酸和醇可能发生酯化反应导致酯类物质含量上升。酯类物质总量随贮存年份的增加总体呈上升趋势,与胥佳等^[30]研究中贮存1~3年原酒中酯类物质明显降低的结果不一致,原因可能是两种香型生产工艺、酿造原料等条件不同,导致基酒中酯类物质变化不同;而与吴慧珠等^[31]研究中自然贮存时大部分酯类物质含量均在以不同的速度增长的结果一致,因此酯类物质的变化可能受贮存温度的影响。

醛类物质是协调白酒香味的重要成分^[32]。由表1可知,在各类挥发性风味物质中,醛类化合物的整体含量较高,仅次于酯类化合物,其骨架成分有己醛-2-乙缩醛、2-呋喃甲醛、苯甲醛、辛醛-2-乙缩醛、乙醛等;己醛-2-乙缩醛占其绝对量,且随着贮存时间的增长明显升高,在2021年、2022年和2023年二轮次基酒中含量分别为(18.11±0.23) mg/L、

(5.46±0.07) mg/L和(5.09±0.01) mg/L;乙醛具刺激性气味,赋予新酒刺激感^[33],在2023年酒样中含量较高,为(0.83±0.01) mg/L,随着贮存时间的延长,其含量逐渐减少,其与醛类物质总量变化趋势相反,这可能就是白酒贮存时间越长越柔和的原因;同时醛类物质往往具有令人愉悦的香味,如2-呋喃甲醛具有杏仁香气和焦糖甜味^[33],其在不同年份基酒中含量仅次于己醛-2-乙缩醛,且在2021年酒样中含量最高,这也可能是2021年基酒甜香较其他年份高的原因。

醇类物质是白酒中醇甜和助香剂的主要物质来源,也是形成香味物质的前驱物质,在白酒中占有重要地位^[33]。由表1可知,在不同年份二轮次基酒中,高级醇含量丰富,包括正丙醇、正壬醇、异戊醇、苯基乙醇、2-甲基-1-丙醇、正丁醇、2-辛醇、1-癸醇、3-辛醇等;其中绝大部分醇类物质含量变化规律一致,随着贮存时间延长呈升高趋势,与黄琴等^[34]的研究结果一致,这可能是因为陈酿过程中酯类物质水解产生。

酮类物质往往可使酒体色泽泛微黄,主要为白酒提供愉快的芳香和蜂蜜般的甜味^[23]。由表1可知,酮类物质总含量随贮存年份逐年增长,由2023年(2.77±0.02) mg/L增长至2021年的(3.65±0.53) mg/L,这与曹玉发等^[35]研究中随贮存年份延长不同年份样品中酮类化合物含量呈上升趋势的结果一致;2-十三烷酮和仲辛酮在不同年份二轮次基酒中含量均较高;不同贮存年份二轮次基酒中酮类物质含量不同,仲辛酮、2-壬酮和4-壬酮随贮存年份延长呈现升高的趋势,2-十一酮和4-十一烷酮呈现先下降后升高的趋势。

2.3 基于挥发性风味物质含量不同年份酱香型白酒二轮次基酒的多元统计学分析

2.3.1 主成分分析

基于挥发性风味物质含量对不同年份酱香型白酒二轮次基酒进行PCA,结果见图3。

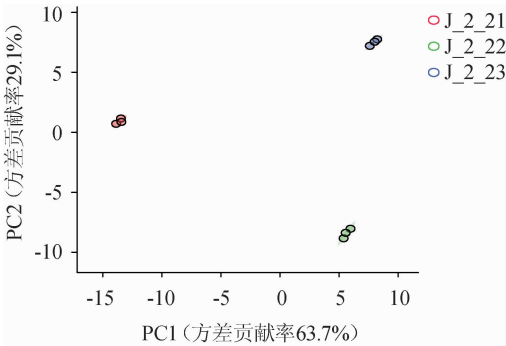


图3 基于挥发性风味物质含量不同年份酱香型白酒二轮次基酒的主成分分析得分图

Fig. 3 Score plot of principal component analysis of second-round base liquor of sauce-flavor Baijiu with different aging years based on the contents of volatile flavor substances

由图3可知,主成分1(principal component 1, PC1)的方差贡献率为63.7%,PC2的方差贡献率为29.1%,前两个主成分的累计方差贡献率为92.8%,说明数据的可靠性与稳定性较好,在测定过程中未出现明显偏差。由图3亦可知,不同年份酱香型白酒二轮次基酒样品分离效果较好,表明不同年份酱香型白酒二轮次基酒样品中的挥发性风味成分含量存在较大差异。

2.3.2 OPLS-DA模型建立及模型预测与验证

OPLS-DA可根据各组的特征变量,确定样本之间的关系,更好地获取组间差异信息^[23]。为准确鉴定不同年份酱香型白酒二轮次基酒挥发性风味成分的差异,基于挥发性风味物质含量对不同年份酱香型白酒二轮次基酒进行OPLS-DA,并经过200次置换检验以评估OPLS-DA模型是否过度拟合数据,结果见图4。

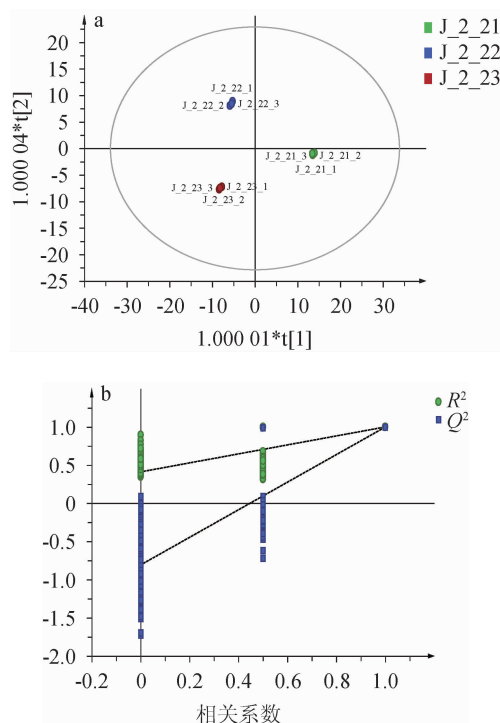


图4 基于挥发性风味物质含量不同年份酱香型白酒二轮次基酒正交偏最小二乘-判别分析(a)及模型200次置换检验(b)结果

Fig. 4 Orthogonal partial least squares-discriminant analysis (a) and 200 permutation test (b) results of second-round base liquor of sauce-flavor *Baijiu* with different aging years based on the contents of volatile flavor substances

由图4a可知,不同年份酱香型白酒二轮次基酒样品能明显被区分。由图4b可知,该模型因变量解释率 R^2Y 为0.999,预测能力 Q^2 为0.997,均近于1,说明模型预测能力较好;该模型经过200次置换检验后, R^2 和 Q^2 的截距分别为0.411和-0.807, $R^2 > Q^2$,且 Q^2 在负截距,说明模型不存在过拟合,模型验证可靠。根据OPLS-DA,以变量重要性投影(variable

importance in the projection, VIP)值 >1 且 $P < 0.05$ 为筛选条件,从165种挥发性风味物质中筛选出71种挥发性风味物质,包括异戊酸乙酯、正己酸乙酯、二丙基二硫等,基于前20种重要差异风味物质对不同酒样进行聚类分析,结果见图5。

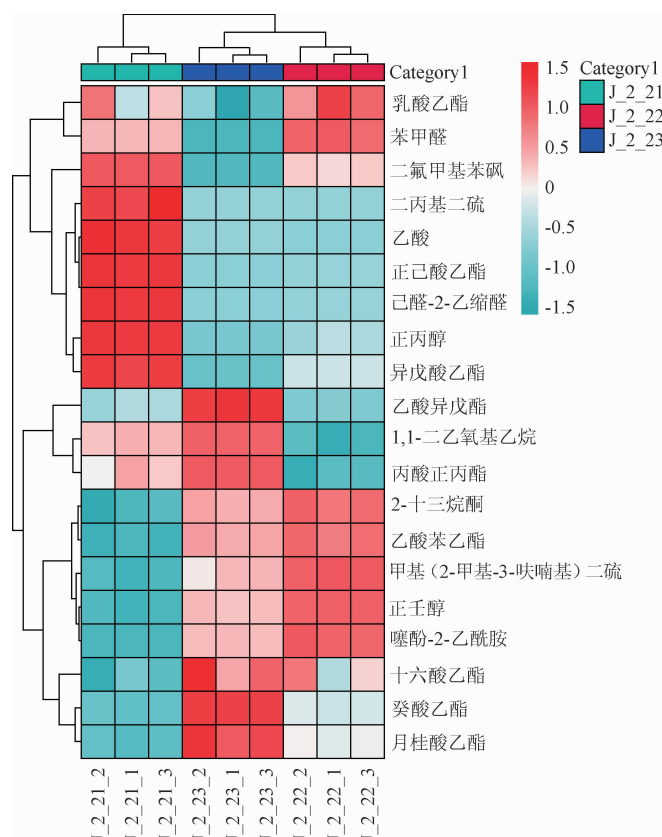


图5 基于前20种重要差异风味物质不同年份酱香型白酒二轮次基酒聚类分析热图

Fig. 5 Cluster analysis heat map of second-round base liquor of sauce-flavor *Baijiu* with different aging years based on the top 20 important differential flavor substances

由图5可知,不同年份酱香型白酒二轮次基酒样品间挥发性风味物质具有明显差异,在2021年二轮次基酒样品中含量较高的差异挥发性风味物质有异戊酸乙酯、正己酸乙酯、二丙基二硫、二氟甲基苯砜、乙酸、正丙醇和己醛-2-乙缩醛;在2022年二轮次基酒样品中含量较高的差异挥发性风味物质有月桂酸乙酯、癸酸乙酯、十六酸乙酯、丙酸正丙酯、乙酸异戊酯、1,1-二乙氧基乙烷;在2023年二轮次基酒样品中含量较高的差异挥发性风味物质有乙酸苯乙酯、乳酸乙酯、苯甲醛、正壬醇、2-十三烷酮和甲基(2-甲基-3-呋喃基)二硫和噻酚-2-乙酰胺。

3 结论

本研究以不同年份酱香型白酒二轮次基酒为研究对象,用HS-SPME-GC-MS技术,结合感官定量描述和主成分分析等,研究了不同年份二轮次基酒风味物质的差异。

感官品评表明,不同年份二轮次基酒的香气特征相似,均为酸香、粮香较突出。从不同年份的二轮次基酒中共检出165种挥发性化合物,包括酸类9种、酯类47种、醛类19种、醇类27种、酮类16种及其他类47种,以酸类、酯类、醛类、醇类、酮类为主,且各类挥发性化合物的含量均随贮存年份的增加而升高;结合PCA和OPLS-DA分析表明,不同年份二轮次基酒能明显区分,模型预测能力较高,以VIP值 >1 且 $P<0.05$ 为筛选条件,筛选出71种重要差异挥发性风味物质,包括异戊酸乙酯、正己酸乙酯、二丙基二硫等。本研究从感官品评和风味物质多维度解析了不同年份二轮次基酒的风味物质差异性,为酱香型白酒酒体设计、风味物质研究提供了理论依据。

参考文献:

- [1] SUN Y, MA Y, CHEN S, et al. Exploring the mystery of the sweetness of *Baijiu* by sensory evaluation, compositional analysis and multivariate data analysis[J]. *Foods*, 2021, 10(11): 2843.
- [2] WANG M Y, YANG J G, ZHAO Q S, et al. Research progress on flavor compounds and microorganisms of Maotai flavor *Baijiu*[J]. *J Food Sci*, 2018, 84(1): 6-18.
- [3] 刘婧玮, 蒋英丽, 沈毅, 等. 酱香白酒中风味物质的成因研究现状[J]. 酿酒科技, 2013(5): 85-89.
- [4] 钟敏, 张健. 原料糯高粱对酱香型白酒品质影响的研究现状[J]. 中国酿造, 2022, 41(1): 32-36.
- [5] 张治刚. 大曲酱香型白酒生产技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨出版社, 2021.
- [6] 伍巨. 酱香型缺陷白酒中风味化合物及其差异研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2022.
- [7] 蒙德俊, 张娇娇, 郭炳豪, 等. 酱香型白酒轮次基酒酸类风味物质与酒酯微生物的相关性分析[J]. 食品科技, 2022, 47(10): 77-83.
- [8] 唐平, 山其木格, 王丽, 等. 白酒风味化学研究方法及其酱香型白酒风味化学研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(17): 315-324.
- [9] 席德州. 酱香型白酒机械化酿造过程中的微生物群落结构研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018.
- [10] 郭敏. 基于高通量测序对酱香大曲制曲微生物多样性的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018.
- [11] 赖登燁. 中国十种香型白酒工艺特点、香味特征及品评要点的研究[J]. 酿酒, 2005, 32(6): 1-6.
- [12] 牛俊桀, 史波林, 汪厚银, 等. 酱香型白酒感官品质描述形成、发展与趋势[J]. 食品科学, 2024, 45(5): 324-334.
- [13] HAN Y, SONG L, LIU S, et al. Simultaneous determination of 124 pesticide residues in Chinese liquor and liquor-making raw materials (sorghum and rice hull) by rapid multi-plug filtration cleanup and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Chem*, 2018, 241: 258-267.
- [14] 孙宝国, 吴继红, 黄明泉, 等. 白酒风味化学研究进展[J]. 中国食品学报, 2015, 15(9): 1-8.
- [15] 韩璐. 酒类产品卫生安全防范与对策探究[J]. 食品安全导刊, 2018(36): 104-109.
- [16] 郭雪峰, 程玉鑫, 黄永光, 等. 不同香型白酒感官风味及挥发性化合物结构特征[J]. 食品科学, 2022, 43(21): 43-54.
- [17] 林先丽, 王显焕, 危娇, 等. 江西赣州和贵州仁怀产地酱香型白酒风味特征差异探究[J]. 中国酿造, 2023, 42(8): 40-46.
- [18] 莫新良, 杨亮, 滕明德, 等. 一种典型酱香型白酒甜香风味酒挥发性香气成分分析[J]. 中国酿造, 2022, 41(8): 235-240.
- [19] 黄蕴利, 黄永光, 胡建峰, 等. 酱香型白酒第二轮次酒发酵过程微生物多样性研究[J]. 中国酿造, 2017, 36(9): 30-35.
- [20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 33404—2016 白酒感官品评导则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [21] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 16291.1—2012 感官分析选拔、培训与管理评价员一般导则 第一部分: 优选评价员[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [22] 李世平. 酱香型白酒异嗅味风味轮的构建及感官特性研究[J]. 酿酒科技, 2022(8): 84-89.
- [23] 许忠平, 梁明锋, 张娇娇, 等. 不同地区酱香型白酒风格特征及风味物质构成差异相关性研究[J]. 中国酿造, 2024, 43(2): 35-42.
- [24] 王金龙, 尹延顺, 田栋伟, 等. 不同质量等级酱香白酒中风味物质及差异性分析[J]. 中国酿造, 2024, 43(1): 41-49.
- [25] 张卜升, 袁丛丛, 高杏, 等. 不同产地酱香型白酒化学风味和感官特征差异分析[J]. 食品科学, 2023, 44(12): 235-243.
- [26] GAO W J, FAN W L, XU Y. Characterization of the key odorants in light aroma type Chinese liquor by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, aroma recombination, and omission studies [J]. *J Agr Food Chem*, 2014, 62(25): 5796-5804.
- [27] 宋丽, 何祥敏, 梁世美. 酱香型白酒贮存过程中的变化[J]. 酿酒科技, 2012(3): 49-51.
- [28] MA Y H, QIAO H, WANG W, et al. Variations in physicochemical properties of Chinese *Fenjiu* during storage and high-gravity technology of liquor aging[J]. *Int J Food Prop*, 2014, 17(4): 923-936.
- [29] 徐岩. 基于风味导向技术的中国白酒微生物及其代谢调控研究[J]. 酿酒科技, 2015(2): 1-11, 16.
- [30] 胥佳, 何朝玖, 马浩, 等. 不同贮存年份的五粮浓香型白酒挥发性风味物质对比分析[J]. 食品与发酵科技, 2023, 59(3): 23-29.
- [31] 吴慧珠, 耿晓杰, 朱琳, 等. 3种贮存方式下老白干原酒挥发性风味成分变化规律研究[J]. 食品科学技术学报, 2023, 41(5): 85-99.
- [32] 袁琦, 温承坤, 郑亚伦, 等. 白酒贮存过程中风味物质含量变化规律的研究进展[J]. 中国酿造, 2021, 40(5): 14-17.
- [33] 吴知非. 酱香型白酒人工催陈工艺研究及应用[D]. 天津: 天津科技大学, 2023.
- [34] 黄琴, 陈茂彬, 丁安子, 等. 兼香型白酒贮存期挥发性成分变化规律[J]. 食品科学, 2014, 35(24): 115-118.
- [35] 曹玉发, 孙怡辰, 魏轩, 等. 不同年份浓香型白酒香气成分比较研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(2): 769-779.