

不同等级五粮浓香原酒香气成分的差异性分析

刘明丽^{1,2}, 王琪¹, 刘琨毅^{1,2*}, 蒋宾², 陈卓¹, 沈晓静², 赵蕾², 龙治国³

(1. 宜宾职业技术学院五粮液技术与食品工程学院, 宜宾 644003; 2. 云南农业大学龙润普洱茶学院/食品科学技术学院, 昆明 650201; 3. 宜宾县吉鑫制酒有限责任公司, 宜宾 644601)

摘要: 为寻找快速有效区分不同等级五粮浓香原酒的方法, 以4种不同等级五粮浓香原酒为研究对象, 采用顶空固相微萃取法、液液微萃取法与气相色谱-质谱联用技术对其香气成分进行研究, 并对各类香气成分的含量进行相关性分析。在4种不同等级五粮浓香原酒中共鉴定出75种香气物质, 包括酯类39种、醇类11种、酸类9种、醛酮类12种及其他类物质4种。通过单因素方差分析与聚类分析, 不同等级五粮浓香原酒香气物质含量之间存在明显差异; 采用主成分分析比较了4种不同等级五粮浓香原酒的分类效果, 4种不同等级原酒间的区分度良好; 基于正交偏最小二乘判别法和Pearson相关性分析, 可根据己酸乙酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯、苯乙酸乙酯、己酸、乙酸、庚酸乙酯、戊酸、异戊醇、辛酸乙酯、苯乙醇、正丙醇和异丁醇等13种香气物质含量的高低对4种不同等级五粮浓香原酒进行区分。研究结果对后期全面认识和了解不同等级五粮浓香原酒的香气成分具有一定的借鉴意义。

关键词: 五粮浓香原酒; 香气成分; 聚类分析; 差异化合物

中图分类号: TS261

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X(2020)06-0869-10

Difference analysis of aroma components in different grades of Wuliang *Luzhou* flavor raw liquor

LIU Mingli^{1,2}, WANG Qi¹, LIU Kunyi^{1,2}, JIANG Bin², CHEN Zhuo¹, SHEN Xiaojing², ZHAO Lei², LONG Zhiguo³

(1. College of Wuliangye Technical and Food Engineering, Yibin Vocational and Technical College, Yibin 644003;

2. College of Longrun Pu-erh Tea/ College of Food Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201;

3. Yibin Jixin Liquor Making Co., Ltd., Yibin 644601)

Abstract: In order to find a fast and effective method to distinguish different grades of Wuliang *Luzhou* flavor raw liquor, four different grades of Wuliang *Luzhou* flavor raw liquor were used to study their aroma components by headspace solid phase microextraction, liquid-liquid microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. Then, the correlation analysis of the contents of various aroma components was carried out. A total of 75 aroma substances were identified in four different grades of Wuliang *Luzhou* flavor raw liquor, including 39 esters, 11 alcohols, 9 acids, 12 aldehydes and ketones, and 4 other substances. Through single factor analysis of variance and cluster analysis, there were significant differences in the content of aroma substances in different grades of Wuliang *Luzhou* flavor raw liquor. Meanwhile, the classification effect of four different grades of Wuliang *Luzhou* flavor raw liquor was compared by principal component analysis, and the results showed that the discrimination between the four different grades of Wuliang *Luzhou* flavor raw liquor was good. Based on the orthogonal partial least square discriminant method and Pearson correlation analysis, four different grades of Wuliang *Luzhou* flavor raw liquor can be distinguished according to the contents of 13 kinds of aroma substances, such as ethyl caproate, ethyl acetate, ethyl lactate, ethyl phenylacetate, hexanoic acid, acetic acid, ethyl heptanoate, pentanoic acid, 3-methyl-1-butanol, ethyl octanoate, 2-phenylethanol, 1-propanol and 2-methyl-1-propanol. Therefore, the results of this study can be used for a reference to understand the aroma components of different grades of Wuliang *Luzhou* flavor raw liquor.

Key words: Wuliang *Luzhou* flavor raw liquor; aroma compounds; cluster analysis; differential compounds

收稿日期: 2020-03-15

基金项目: 中国轻工业浓香型白酒固态发酵重点实验室开放基金项目(2018JJ020), 固态发酵资源利用四川省重点实验室开放基金项目(2019GTJ0 12)和宜宾职业技术学院科研项目(ybzysc18-28)共同资助。

作者简介: 刘明丽, 硕士研究生。E-mail: liumingli815@163.com

* 通信作者: 刘琨毅, 博士, 副教授。E-mail: 524449601@qq.com

浓香型白酒是我国传统的饮料酒,具有口感柔和、酒体丰满、酯香浓郁的特点^[1]。而五粮浓香型白酒是以5种粮食谷物为原料,进行科学的配比在独特的自然环境下酿造而成,这不仅符合“五谷为养”的中医养生理念,而且赋予了浓香型白酒丰富的醇、醛、酸、酯、酮等多种香气物质^[2]。舒代兰等^[3]采用气相色谱法(Gas chromatography, GC)和高效液相色谱法(High performance liquid chromatography, HPLC)测定了浓香型白酒发酵过程中各香气物质的变化情况;王晓欣等^[4]采用顶空固相微萃取(Headspace solid phase microextraction, HS-SPME)、液液微萃取(Liquid-liquid microextraction, LLME)与气相色谱-质谱联用(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)技术,对我国13种浓香型成品白酒酒样的香气化合物进行了定性、定量分析,其中包括酯类、醇类、酸类、醛酮类、酚类、萜烯类、呋喃类、芳香族化合物和硫化物等。

通过整理发现,目前大多数研究针对的是浓香型成品酒,而对不同等级的五粮浓香原酒的香气成分进行差异分析的研究相对较少,而这些香气物质含量之间的差异对于研究五粮浓香型白酒品质具有重要作用。因此,本试验以4种不同等级的五粮浓香型原酒(优级酒、一级酒、二级酒和三级酒)为材料,通过多种分析方法寻找他们之间的差异。根据Fan等^[5]对浓香型白酒香气成分的研究,浓香型白酒风味成分的萃取常采用顶空固相微萃取技术与液液萃取相结合的方法,规避因固相微萃取所使用的萃取头对强极性有机酸响应较差而造成的误差^[6]。因此,本研究也采取相类似的方法对不同等级的五粮浓香原酒进行分析。

试验拟采用聚类分析(Cluster analysis)、主成分分析(Principal component analysis, PCA)、正交偏最小二乘判别分析(Orthogonal partial least squares discrimination analysis, OPLS-DA)和Pearson相关分析相结合的方法,分析4种不同等级五粮浓香原酒样品中的香气成分含量的差异性及其不同等级原酒之间的差异化合物,以期探讨香气成分与不同等级浓香型酒质的关联性及其五粮浓香型白酒的勾兑与调味提供相关的数据支撑,也为后期研究不同等级的五粮浓香型原酒的挥发性与半挥发性物质提供参考,并实现通过判断差异化合物(香气成分)含量的高低鉴别不同等级五粮浓香原酒及提高中低档品质原酒利用率的目的。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

4种酒精度均为60% vol的五粮浓香型原酒,分别为优级酒(Premium grade, PG)、一级酒(First grade, FG)、二级酒(Second grade, SG)和三级酒(Third grade, TG),均产于宜宾县吉鑫制酒有限责任公司。C5~C30正构烷烃标样(97%)、叔戊酸和4-辛醇,美国Sigma-Aldrich公司;无水乙醇(色谱纯),东莞康润实验科技有限公司;二氯甲烷、NaCl和Na₂SO₄,均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

1.2 仪器与设备

6890N-5973MSD气相色谱质谱联用仪(GC-MS)、DB-Wax毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm):美国Agilent公司;顶空固相微萃取手柄和50 μm碳分子筛/聚二乙烯苯/聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS)微萃取头:美国Supelco公司;QYN100-2型氮吹仪:成都乔跃仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 顶空固相微萃取(HS-SPME)方法 将5 mL酒样(酒精度稀释至10% vol)加入到20 mL顶空瓶中,随后加入NaCl至饱和,内标物质4-辛醇10 μL(50 mg·L⁻¹),置于50℃水浴中预热5 min,插入萃取头吸附45 min后进样,250℃下气相色谱(GC)解析5 min。

1.3.2 液液萃取(LLME)方法 将100 mL酒样(酒精度稀释至10% vol)加入到分液漏斗中,随后加入NaCl至饱和,30 mL重蒸二氯甲烷进行振荡萃取10 min。重复上述过程2次,合并二氯甲烷的萃取物,并加入内标物质叔戊酸5 μL(2 838.69 μg·L⁻¹)与10 g Na₂SO₄,然后利用氮吹仪将萃取液浓缩至1 mL。

1.3.3 GC-MS 条件 参照刘琨毅等^[7]的方法,其中,HS-SPME采用不分流模式;LLME采取分流模式,分流比为2:1。

1.4 物质鉴定与定量方法

原酒中挥发性物质及半挥发性物质的鉴定参考He等^[8]的方法。物质的定量采用内标法,即各成分的峰面积与内标峰面积之比进行半定量分析,所有物质的含量均为3次重复试验的平均值(将4种原酒的3次重复试验样品分别命名为:PG-1、PG-2、PG-3,FG-1、FG-2、FG-3,SG-1、SG-2、SG-3, TG-1、TG-2和TG-3)。

1.5 数据分析

应用SPSS 20.0数据处理软件进行单因素方差

分析 (One-way analysis of variance, ANOVA), 应用 R 语言绘制韦恩图、Pearson 相关分析图及不同类别挥发性物质及半挥发性物质的聚类分析图 (对数据均一化处理后进行聚类分析), 应用 SIMCA 14.1 软件完成样品的 PCA 分析和 OPLS-DA 分析^[9-11]。

2 结果与分析

2.1 4 种不同等级原酒的香气成分分析

利用 HS-SPME、LLME 与 GC-MS 联用技术, 分别对 4 种酒精度为 60% vol 的不同等级五粮浓香型原酒中的香气物质进行定性和半定量分析, 共鉴定出 75 种香气成分。其中, 在 PG 中鉴定出 74 种香气成分, 在 FG 中鉴定出 75 种香气成分, 在 SG 中鉴定出 74 种香气成分, 在 TG 中鉴定出 65 种香气成分; 而在 4 种原酒中均鉴定出 65 种香气成分, 结果如图 1 所示。

不同等级五粮浓香型原酒中鉴定到的香气物质及含量见表 1。结果表明, 试验共鉴定出酯类物质

39 种 (相对含量占香气物质的 67.49%)、醇类物质 11 种 (相对含量占香气物质的 4.85%)、酸类物质 9 种 (相对含量占香气物质的 27.20%)、醛酮类物质 12 种 (相对含量占香气物质的 0.41%) 及其他类物质 4 种 (相对含量占香气物质的 0.05%)。

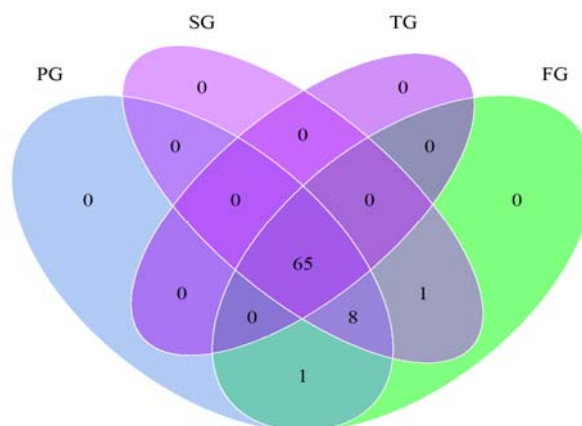


图 1 不同等级原酒中香气物质的 Venn 图

Figure 1 Venn diagrams of aroma substances in different grades of raw wine

表 1 不同等级原酒中鉴定到的香气物质含量

Table 1 Aroma substances identified in different grades of raw wine

序号 No.	化合物 Chemical compound	含量/mg·L ⁻¹ Content			
		PG	FG	SG	TG
酯类化合物 Esters					
1	乙酸乙酯 Ethyl acetate	1 350.7±21.38 ^a	1 239.31±20.86 ^b	1 077.43±22.27 ^c	793.44±31.43 ^d
2	丙酸乙酯 Ethyl propanoate	6.41±0.41 ^a	5.43±0.09 ^b	5.06±0.06 ^b	2.21±0.05 ^c
3	异丁酸乙酯 Ethyl 2-methylpropanoate	5.61±0.30 ^a	4.32±0.09 ^b	3.87±0.05 ^c	1.99±0.05 ^d
4	丁酸乙酯 Ethyl butyrate	126.73±4.39 ^a	113.81±2.13 ^b	85.99±0.89 ^c	61.33±2.13 ^d
5	乙酸异戊酯 Isopentyl hexanoate	1.91±0.06 ^a	0.68±0.02 ^b	0.34±0.04 ^c	ND
6	丁酸丙酯 Propyl butanoate	1.29±0.06 ^a	0.86±0.02 ^b	0.39±0.06 ^c	ND
7	戊酸乙酯 Ethyl pentanoate	48.21±2.10 ^a	45.18±0.76 ^b	31.50±0.53 ^c	17.54±0.65 ^d
8	己酸乙酯 Ethyl caproate	2 550.22±47.02 ^a	2 326.15±33.29 ^b	1 982.85±23.99 ^c	1 421.32±6.52 ^d
9	丁酸异丁酯 Isobutyl butyrate	4.01±0.12 ^a	3.28±0.06 ^b	1.76±0.03 ^c	0.34±0.04 ^d
10	丁酸异戊酯 Isopentyl butyrate	4.97±0.07 ^a	4.81±0.10 ^b	2.84±0.04 ^c	1.02±0.01 ^d
11	乙酸己酯 Hexyl acetate	48.55±1.74 ^a	38.38±0.63 ^b	21.62±0.36 ^c	7.20±0.26 ^d
12	戊二酸二乙酯 Glutaric acid diethyl ester	1.76±0.19 ^a	1.38±0.03 ^b	0.90±0.05 ^c	0.43±0.04 ^d
13	戊酸丁酯 Butyl valerate	6.12±0.23 ^a	4.16±0.09 ^b	1.75±0.03 ^c	0.54±0.01 ^d
14	己酸丙酯 Propyl hexanoate	10.63±0.86 ^a	4.61±0.07 ^b	2.09±0.04 ^c	0.81±0.03 ^d
15	庚酸乙酯 Ethyl heptanoate	120.16±5.97 ^a	97.51±4.64 ^b	44.80±0.75 ^c	18.11±0.40 ^d
16	乳酸乙酯 Ethyl lactate	1 056.38±29.08 ^a	831.51±19.15 ^b	783.05±6.38 ^c	626.89±17.08 ^d
17	己酸异丁酯 Isobutyl caproate	5.21±0.18 ^a	3.26±0.08 ^b	1.60±0.04 ^c	0.15±0.01 ^d
18	戊酸异戊酯 Isopentyl pentanoate	2.37±0.06 ^a	1.26±0.05 ^b	0.82±0.05 ^c	0.30±0.01 ^d
19	丁酸己酯 Hexyl butyrate	24.83±0.66 ^a	21.22±0.36 ^b	11.64±0.19 ^c	9.80±0.34 ^d
20	己酸丁酯 Eutyl hexanoate	7.74±0.17 ^a	4.51±0.32 ^b	2.92±0.04 ^c	1.76±0.07 ^d
21	2-羟基-4-甲基戊酸乙酯 Ethyl 2-hydroxy-4-methylvalerate	1.90±0.07 ^a	1.05±0.04 ^c	1.56±0.06 ^b	0.95±0.04 ^d
22	乳酸异戊酯 Isopentyl lactate	0.61±0.05 ^a	0.34±0.03 ^b	0.19±0.03 ^c	0.11±0.02 ^d
23	辛酸异戊酯 Isopentyl octanoate	1.84±0.06 ^a	1.18±0.07 ^b	1.08±0.04 ^b	1.94±0.06 ^a
24	异丁酸己酯 Hexyl 2-methylpropanoate	25.41±1.18 ^a	21.38±0.49 ^b	15.73±0.20 ^c	10.71±0.42 ^d
25	苯甲酸乙酯 Ethyl benzoate	31.73±1.79 ^a	28.50±0.57 ^b	22.74±0.11 ^c	16.45±0.59 ^d
26	丁二酸二乙酯 Diethyl butanedioate	0.25±0.03 ^a	0.20±0.03 ^b	0.10±0.01 ^c	0.08±0.01 ^c
27	苯乙酸乙酯 Ethyl phenylacetate	4.28±0.29 ^a	3.42±0.19 ^b	2.11±0.04 ^c	0.86±0.06 ^d
28	辛酸乙酯 Ethyl octanoate	84.43±1.40 ^a	52.61±0.60 ^b	40.74±0.69 ^c	23.77±0.77 ^d

续表 1 Table 1 continued

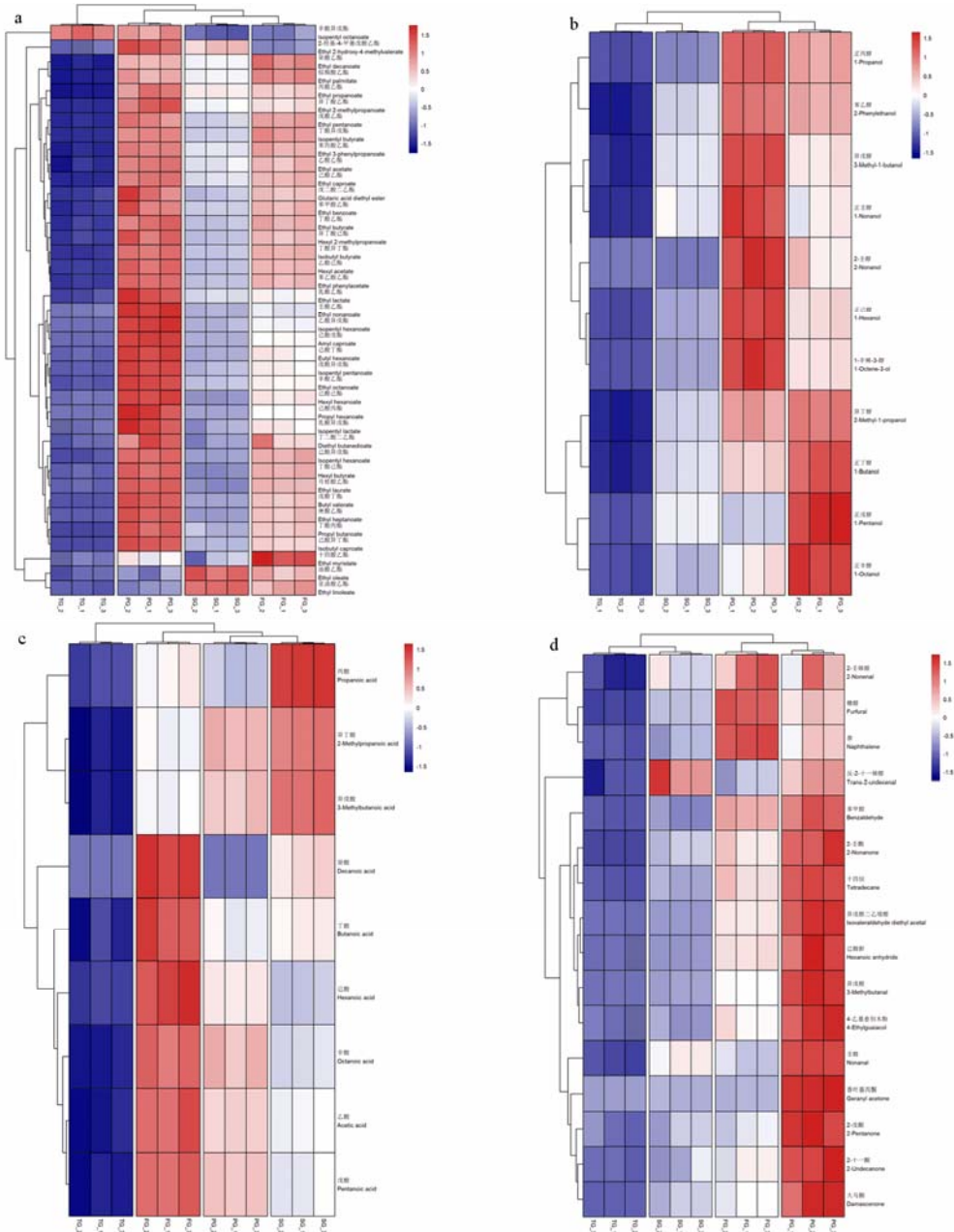
29	己酸异戊酯 Isopentyl hexanoate	15.95±0.11 ^a	14.24±0.24 ^b	10.01±0.05 ^c	8.19±0.19 ^d
30	己酸戊酯 Amyl caproate	8.11±0.11 ^a	3.36±0.13 ^b	1.46±0.02 ^c	ND
31	壬酸乙酯 Ethyl nonanoate	5.64±0.09 ^a	3.19±0.07 ^b	2.71±0.03 ^c	2.21±0.07 ^d
32	己酸己酯 Hexyl hexanoate	47.64±0.8 ^a	33.45±0.73 ^b	23.18±0.48 ^c	20.73±0.54 ^d
33	癸酸乙酯 Ethyl decanoate	12.11±0.16 ^b	13.14±0.45 ^a	10.51±0.05 ^c	6.96±0.16 ^d
34	月桂酸乙酯 Ethyl laurate	5.75±0.07 ^a	4.49±0.07 ^b	2.10±0.03 ^c	1.63±0.07 ^d
35	苯丙酸乙酯 Ethyl 3-phenylpropanoate	5.00±0.08 ^a	4.70±0.11 ^b	3.89±0.03 ^c	2.69±0.07 ^d
36	十四酸乙酯 Ethyl myristate	3.08±0.07 ^b	3.60±0.09 ^a	2.84±0.15 ^c	2.73±0.04 ^c
37	棕榈酸乙酯 Ethyl palmitate	2.76±0.12 ^b	2.91±0.05 ^a	2.18±0.03 ^c	1.10±0.04 ^d
38	油酸乙酯 Ethyl oleate	0.82±0.04 ^c	1.05±0.04 ^b	1.16±0.03 ^a	0.77±0.02 ^c
39	亚油酸乙酯 Ethyl linoleate	1.12±0.06 ^c	1.93±0.11 ^b	2.20±0.04 ^a	0.93±0.03 ^d
醇类化合物 Alcohols					
40	正丙醇 1-Propanol	83.68±0.89 ^a	72.36±1.57 ^b	36.99±0.71 ^c	28.54±0.99 ^d
41	异丁醇 2-Methyl-1-propanol	72.06±1.79 ^b	77.38±0.87 ^a	52.55±0.65 ^c	31.52±1.25 ^d
42	正丁醇 1-Butanol	51.52±0.77 ^b	62.55±1.43 ^a	44.00±0.63 ^c	29.47±0.73 ^d
43	异戊醇 3-Methyl-1-butanol	125.57±1.62 ^a	96.65±1.68 ^b	86.79±0.83 ^c	57.39±2.12 ^d
44	正戊醇 1-Pentanol	1.21±0.03 ^c	2.54±0.12 ^a	1.38±0.01 ^b	0.70±0.03 ^d
45	正己醇 1-Hexanol	15.23±0.21 ^a	10.35±0.31 ^b	6.58±0.07 ^c	3.82±0.15 ^d
46	1-辛稀-3-醇 1-Octene-3-ol	0.56±0.03 ^a	0.29±0.01 ^b	0.11±0.01 ^c	ND
47	苯乙醇 2-Phenylethanol	102.05±1.33 ^a	92.10±1.72 ^b	69.86±1.45 ^c	41.95±1.49 ^d
48	正辛醇 1-Octanol	1.32±0.09 ^b	1.93±0.05 ^a	1.06±0.04 ^c	0.75±0.03 ^d
49	2-壬醇 2-Nonanol	0.27±0.02 ^a	0.13±0.03 ^b	ND	ND
50	正壬醇 1-Nonanol	0.44±0.03 ^a	0.22±0.03 ^b	0.19±0.02 ^b	ND
酸类化合物 Acids					
51	乙酸 Acetic acid	682.82±3.91 ^b	765.51±15.67 ^a	642.00±6.31 ^c	502.16±9.59 ^d
52	丙酸 Propanoic acid	9.66±0.16 ^c	10.67±0.24 ^b	13.67±0.07 ^a	8.04±0.16 ^d
53	异丁酸 2-Methylpropanoic acid	6.72±0.11 ^b	5.94±0.10 ^c	7.30±0.10 ^a	4.04±0.16 ^d
54	丁酸 Butanoic acid	43.16±0.61 ^b	50.23±0.80 ^a	44.11±0.24 ^b	36.32±1.12 ^c
55	异戊酸 3-Methylbutanoic acid	4.69±0.09 ^b	4.19±0.07 ^c	5.32±0.04 ^a	2.77±0.10 ^d
56	戊酸 Pentanoic acid	277.34±1.10 ^b	312.19±4.47 ^a	251.48±4.96 ^c	186.15±4.07 ^d
57	己酸 Hexanoic acid	969.77±3.51 ^b	1 238.90±34.69 ^a	856.90±12.44 ^c	674.95±12.40 ^d
58	辛酸 Octanoic acid	10.69±0.31 ^b	12.04±0.25 ^a	8.68±0.17 ^c	5.59±0.19 ^d
59	癸酸 Decanoic acid	ND	0.67±0.03 ^b	0.33±0.03 ^a	ND
醛酮类化合物 Carbonyls					
60	异戊醛 3-Methylbutanal	12.10±0.64 ^a	5.43±0.10 ^b	2.53±0.02 ^c	1.11±0.03 ^d
61	异戊醛二乙缩醛 Isovaleraldehyde diethyl acetal	11.33±0.86 ^a	5.84±0.10 ^b	2.20±0.01 ^c	1.01±0.04 ^d
62	壬醛 Nonanal	0.78±0.02 ^a	0.34±0.03 ^c	0.44±0.03 ^b	0.11±0.02 ^d
63	糠醛 Furfural	18.97±1.31 ^b	26.00±0.52 ^a	12.81±0.16 ^c	6.48±0.20 ^d
64	苯甲醛 Benzaldehyde	1.05±0.09 ^a	0.83±0.02 ^b	0.23±0.04 ^c	0.08±0.01 ^d
65	反-2-十一烯醛 Trans-2-undecenal	0.07±0.01 ^a	0.04±0.01 ^b	0.08±0.01 ^a	0.02±0.01 ^c
66	2-壬烯醛 2-Nonenal	0.21±0.04 ^{ab}	0.24±0.03 ^a	0.17±0.02 ^b	0.10±0.01 ^c
67	2-戊酮 2-Pentanone	0.88±0.03 ^a	0.52±0.03 ^b	0.47±0.04 ^b	0.37±0.04 ^c
68	2-壬酮 2-Nonanone	0.39±0.03 ^a	0.23±0.03 ^b	0.13±0.02 ^c	ND
69	2-十一酮 2-Undecanone	0.27±0.02 ^a	0.15±0.02 ^b	0.11±0.03 ^c	0.07±0.01 ^d
70	大马酮 Damascenone	0.14±0.02 ^a	0.06±0.01 ^b	0.04±0.01 ^c	ND
71	香叶基丙酮 Geranyl acetone	1.38±0.05 ^a	0.08±0.01 ^b	0.08±0.01 ^b	ND
其他类化合物 Others					
72	萘 Naphthalene	0.39±0.06 ^b	0.62±0.02 ^a	0.22±0.03 ^c	0.11±0.01 ^d
73	己酸酐 Hexanoic anhydride	3.71±0.40 ^a	2.37±0.04 ^b	1.23±0.02 ^c	0.91±0.03 ^c
74	十四烷 Tetradecane	0.81±0.03 ^a	0.50±0.04 ^b	0.22±0.02 ^c	0.05±0.01 ^d
75	4-乙基愈创木酚 4-Ethylguaiacol	0.72±0.05 ^a	0.43±0.03 ^b	0.26±0.03 ^c	0.20±0.02 ^c

注：同一行不同字母表示香气成分含量有显著差异 ($P < 0.05$)；“ND”表示未检测出。

Note: Different letters in the same line indicate significant differences in the content of aroma components ($P < 0.05$); “ND” indicates not detected.

2.1.1 酯类化合物分析 酯类化合物是五粮浓香型白酒中重要呈香物质之一, 同时也是含量最高的物质^[12]。由表 1 可知, 4 种不同等级原酒中酯类含量较高的物质均为己酸乙酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯和丁酸乙酯, 这与王晓欣等^[4]研究五粮浓香型白酒中最主要的四大酯类化合物含量的结果是一致的。含量次之的酯类化合物有庚酸乙酯、辛酸乙酯、乙酸己酯和戊酸乙酯等。在 4 中原酒中, 酯类化合物含量的高低顺序基本上遵循 PG>FG>SG>TG 的规律, 但也有例外, 如 FG 中癸酸乙酯 (13.14±0.45) mg·L⁻¹、

十四酸乙酯 (3.60±0.09) mg·L⁻¹ 和棕榈酸乙酯 (2.91±0.05) mg·L⁻¹ 的含量显著高于 PG ($P < 0.05$); TG 的辛酸异戊酯 (1.94±0.06) mg·L⁻¹ 含量显著高于 FG 和 SG ($P < 0.05$)。基于酯类化合物含量的聚类分析结果 (图 2a) 显示, 不同等级五粮浓香型原酒中的酯类物质含量存在显著差异。PG、FG 和 SG 中酯类化合物含量相对较高, 被归为一类; TG 除辛酸异戊酯外, 其他酯类物质含量相对较低, 单独归为一类。



a. 酯类化合物; b. 醇类化合物; c. 酸类化合物; d. 醛酮类及其他化合物。
a. esters; b. alcohols; c. acids; d. carbonyls and others.

图 2 不同等级原酒的各类化合物聚类分析
Figure 2 Cluster analysis of various compounds in different grades of raw wine

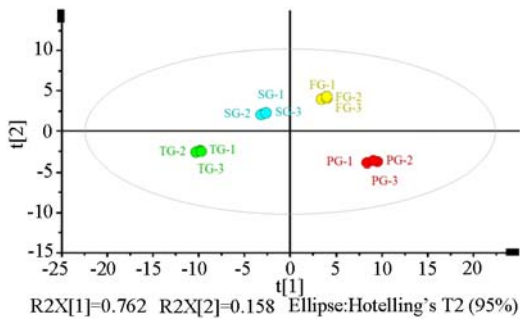
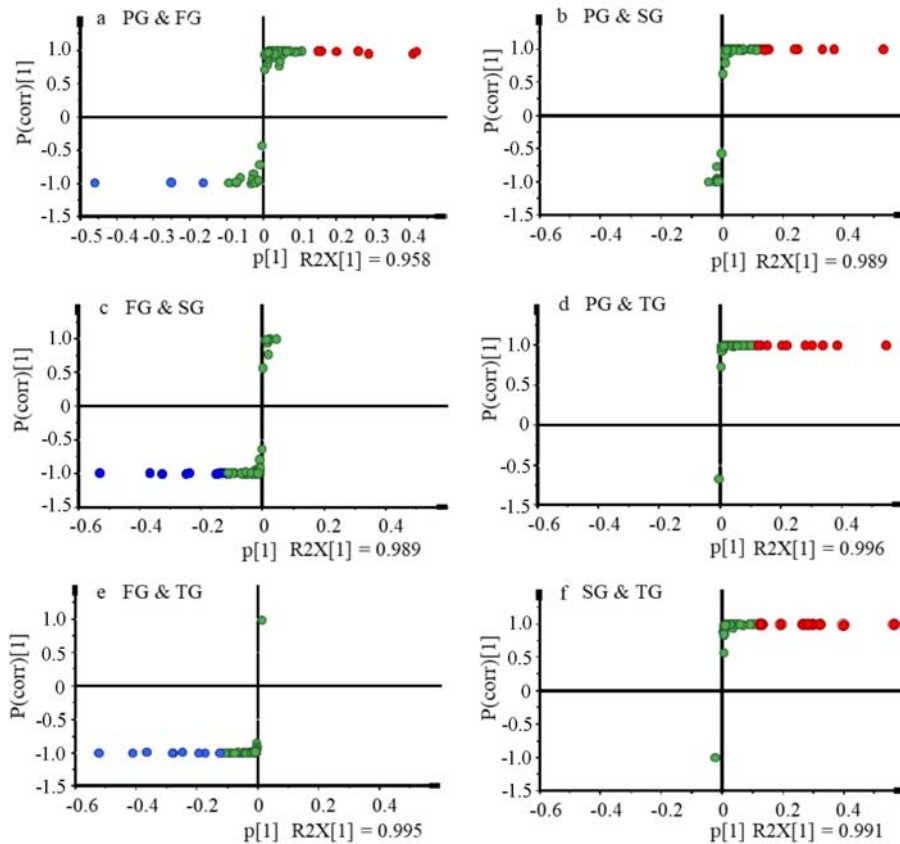


图3 不同等级原酒的香气物质得分图

Figure 3 Score chart of aroma substances in different grades of raw wine

2.1.2 醇类化合物分析 醇类物质在白酒中不仅是助香和醇甜味的主要物质，也是合成酯类化合物的前体化合物，对形成浓香型白酒的风味和促进酒体

丰满、浓厚起着重要作用^[13-14]。由表1可知，4种不同等级的五粮浓香型原酒中醇类物质含量较高的为异戊醇、苯乙醇、正丙醇和异丁醇，这与Kallithraka^[15]、段明松^[12]等的研究发酵酒的结果一致。在4种原酒中，醇类化合物含量的高低顺序基本上也遵循PG>FG>SG>TG的规律，但FG的异丁醇(77.38 ± 0.87) mg·L⁻¹、正丁醇(62.55 ± 1.43) mg·L⁻¹、正戊醇(2.54 ± 0.12) mg·L⁻¹和正辛醇(1.93 ± 0.05) mg·L⁻¹的含量显著高于PG ($P < 0.05$)。通过聚类分析，可将4种不同等级的原酒划归为两类。其中，PG和FG中醇类化合物含量相对较高，被归为一类；SG和TG中醇类化合物含量相对较低，被归为另一类(图2b)。



a. PG & FG; b. PG & SG; c. FG & SG; d. PG & TG; e. FG & TG; f. SG & TG

图4 OPLS-DA模型中不同等级原酒之间香气物质的贡献度S-plot图

Figure 4 S-plot plot of the contribution of aroma substances between different grades of raw wine in the OPLS-DA model

2.1.3 酸类化合物分析 有机酸是五粮浓香型白酒重要的呈味物质，适量的酸类物质能赋予酒味悠长、口味协调的美感^[16]。据相关研究报道，己酸和乙酸为浓香型白酒中主要酸类化合物，适量的己酸与乙酸能增强白酒的香气，但含量过高反而会破坏酒体的整体风格^[17]。本研究中，FG的己酸和乙酸的含量显著高于其他等级的原酒 ($P < 0.05$)，且含量在

酸类物质中最高，分别为： $(1\ 238.90 \pm 34.69)$ mg·L⁻¹和 (765.51 ± 15.67) mg·L⁻¹(表1)，该结果与王晖等^[18]研究浓香型白酒的结论一致。另外，癸酸这个差异化合物在PG和SG中未被检出。由聚类分析可知，PG、FG和SG可被归为一类；TG中酸类物质含量相对较低，单独归为一类(图2c)。

2.1.4 醛酮类及其他类化合物分析 虽然醛酮类化

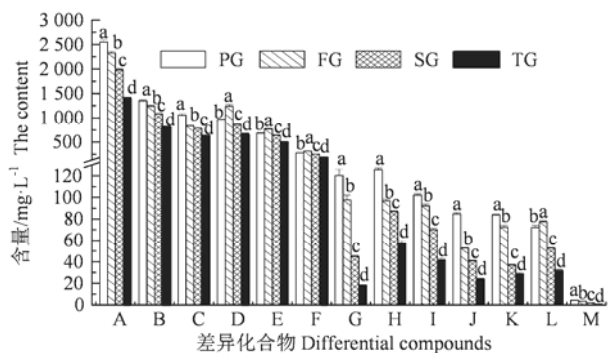
合物在五粮浓香型白酒中的含量相对较低, 适量的醛酮类化合物会对浓香型白酒香气起到一定的改善作用, 但含量过高也容易使酒体带有一定程度的苦味^[19-20]。经检测, 4 种不同等级原酒中醛酮类化合物共 12 种 (表 1), 其中, PG 中各类醛类及酮类化合物 (除反-2-十一烯醛、2-壬烯醛和糠醛外) 的含量在 4 种不同等级原酒均为最高; SG 中反-2-十一烯醛 (0.08 ± 0.01) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 FG 中 2-壬烯醛 (0.24 ± 0.03)

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、糠醛 (26.00 ± 0.52) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的含量高于 PG。另外, 还检测出 4 种其他类化合物, 包括萘、己酸酐、十四烷和 4-乙基愈创木酚。4-乙基愈创木酚虽然为酱香型白酒的标志性香气成分之一^[21], 本研究在 4 种不同等级原酒中也有检出, 但含量较低, PG 中仅为 (0.72 ± 0.05) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。通过聚类分析, 可将 4 种不同等级的原酒划归为两类。其中, PG 和 FG 归为一类, SG 和 TG 归为另一类 (图 2d)。

表 2 OPLS-DA 分析发现不同等级原酒之间差异化合物的 *P* 值和 VIP 值

Table 2 OPLS-DA analysis finds *P* and VIP values of different compounds between different grades of raw wine

化合物 Chemical compound	PG & TG		PG & SG		SG & TG		PG & FG		SG & FG		FG & TG	
	<i>P</i>	VIP	<i>P</i>	VIP	<i>P</i>	VIP	<i>P</i>	VIP	<i>P</i>	VIP	<i>P</i>	VIP
己酸乙酯 Ethyl caproate	0.024	4.642	0.001	4.524	0.006	4.787	0.018	3.547	0.001	3.999	0.017	4.459
乙酸乙酯 Ethyl acetate	0.001	3.264	0.007	3.143	0.021	3.403	0.012	2.515	0.015	2.741	0.001	3.129
乳酸乙酯 Ethyl lactate	0.007	2.864	0.004	3.144	0.001	2.520	0.001	3.560	0.070	1.472	0.009	2.115
苯乙酸乙酯 Ethyl phenylacetate	0.001	2.557	0.001	2.807	0.001	2.249	0.001	2.211	0.011	2.466	0.001	2.370
己酸 Hexanoic acid	0.001	2.374	0.015	2.019	0.001	2.725	0.060	3.905	0.001	4.220	0.013	3.519
乙酸 Acetic acid	0.001	1.857	0.001	1.211	0.001	2.389	0.023	2.156	0.014	2.399	0.001	2.405
庚酸乙酯 Ethyl heptanoate	0.019	1.705	0.008	2.129	0.001	1.044	0.001	1.718	0.010	1.838	0.017	1.478
戊酸 Pentanoic acid	0.023	1.320	0.031	0.963	0.001	1.633	0.021	1.398	0.001	1.681	0.001	1.664
异戊醇 3-Methyl-1-butanol	0.001	1.141	0.001	1.183	0.001	1.094	0.001	1.277	0.001	0.677	0.001	0.929
辛酸乙酯 Ethyl octanoate	0.001	1.077	0.001	1.257	0.001	0.832	0.001	1.342	0.001	0.741	0.001	0.795
苯乙醇 2-Phenylethanol	0.001	1.072	0.001	1.078	0.006	1.067	0.001	0.746	0.006	1.013	0.001	1.048
正丙醇 1-Propanol	0.001	1.027	0.001	1.299	0.001	0.587	0.010	0.801	0.006	1.280	0.016	0.981
异丁醇 2-Methyl-1-propanol	0.001	0.880	0.015	0.839	0.001	0.926	0.023	0.524	0.001	1.073	0.001	1.004



注: A. 己酸乙酯; B. 乙酸乙酯; C. 乳酸乙酯; D. 己酸; E. 乙酸; F. 戊酸; G. 庚酸乙酯; H. 异戊醇; I. 苯乙醇; J. 辛酸乙酯; K. 正丙醇; L. 异丁醇; M. 苯乙酸乙酯。不同小写字母表示香气成分含量有显著差异 ($P < 0.05$)。

Note: A. Ethyl caproate; B. Ethyl acetate; C. Ethyl lactate; D. Hexanoic acid; E. Acetic acid; F. Pentanoic acid; G. Ethyl heptanoate; H. 3-Methyl-1-butanol; I. 2-Phenylethanol; J. Ethyl octanoate; K. 1-Propanol; L. 2-Methyl-1-propanol; M. Ethyl phenylacetate. Different lower-case letters indicate the significant differences in the contents of aroma components ($P < 0.05$).

图 5 不同等级原酒的差异化合物含量分析

Figure 5 Analysis of contents of differential compounds in different grades of raw wine

2.2 不同等级五粮浓香型原酒 PCA 和 OPLS-DA 分析

2.2.1 不同等级五粮浓香型原酒的 PCA 分析 主成分分析图用于反映样本的差异情况, 样本之间位置越近则越相似, 越远则反之^[22]。对 4 种不同等级五粮浓香型原酒的 75 个挥发性与半挥发性物质含量进行 PCA 分析 (图 3), 发现在 PCA 模型中, 4 种不同等级原酒间的区分度良好, 其中模型对自变量拟合指数 $R^2X(\text{cum}) = 0.989$; 模型预测指数 $Q^2(\text{cum}) = 0.978$, 说明模型对 4 种不同等级五粮浓香原酒的预测能力为 97.8%, 结果表明该模型稳定可靠。

2.2.2 OPLS-DA 分析不同等级五粮浓香型原酒的香气物质 为了进一步考察不同级别中香气物质的差异以及样品之间的关联性, 将 4 种不同等级的五粮浓香原酒进行两两比较, 并建立 OPLS-DA 模型, 观察组间差异化合物。OPLS-DA 模型 R^2 值与 Q^2 值越接近于 1, 表明 OPLS-DA 模型的预测能力越准确与真实^[23]。再基于 OPLS-DA 模型绘制 S-plot 图 (图 4a-f), 并结合预测变量投影重要性 (VIP 值)、载荷图和 *t*-检验 ($P < 0.05$) 分析 (表 2), 可知 4 种不同等级的五粮浓香原酒中的己酸、乳酸乙酯、己

酸乙酯、乙酸乙酯、苯乙酸乙酯、乙酸和庚酸乙酯是4种不同等级原酒中所共有的差异化合物。

另外, PG&FG 组中的差异化合物还有戊酸、辛酸乙酯和异戊醇(图4a); PG&SG 组中的差异化合物还包括正丙醇、辛酸乙酯、异戊醇和苯乙醇(图4b); 己酸、乳酸乙酯、己酸乙酯、乙酸乙酯、苯乙酸乙酯、乙酸、庚酸乙酯、戊酸、正丙醇、异丁醇和苯乙醇是 FG&SG 组中的差异化合物(图4c); 在 PG&TG 组中, 差异化合物还有戊酸、异戊醇和苯乙醇(图4d); FG&TG 组中的差异化合物还包括戊酸、苯乙醇和异丁醇(图4e); 己酸、乳酸乙酯、己酸乙酯、乙酸乙酯、苯乙酸乙酯、乙酸、庚酸乙酯、戊酸、异戊醇、辛酸乙酯、苯乙醇和正丙醇是 SG&TG 组中的差异化合物(图4f)。

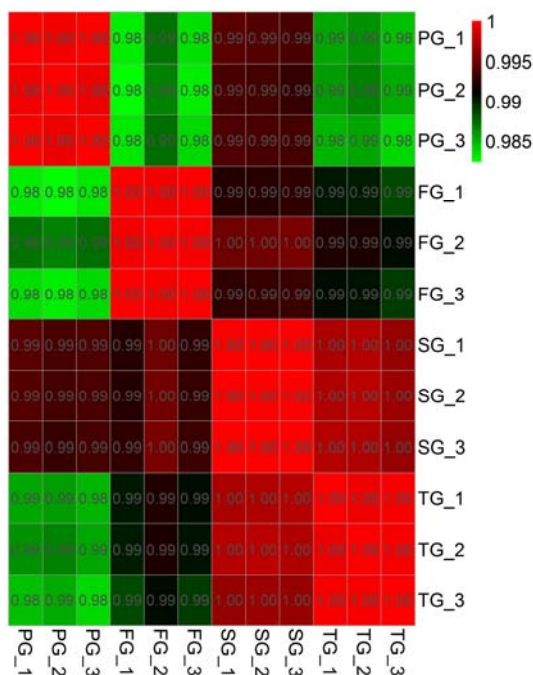


图6 差异化合物 Pearson 相关分析

Figure 6 Pearson correlation analysis of differential compounds

由表2可知, 己酸乙酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯、苯乙酸乙酯、己酸、乙酸、庚酸乙酯、戊酸、异戊醇、辛酸乙酯、苯乙醇、正丙醇和异丁醇等13种香气物质为4种不同等级原酒的差异化合物, 并且这13种差异化合物的含量在4种不同等级原酒中均存在显著性差异($P < 0.05$)(图5)。其中, 己酸乙酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯、苯乙酸乙酯、庚酸乙酯、异戊醇、辛酸乙酯、苯乙醇及正丙醇等9种香气物质在4种不同等级原酒中含量的高低顺序均为: PG > FG > SG > TG, 而已酸、乙酸、戊酸和异丁醇等4种香气物质在4种不同等级原酒中含量的高低顺序均为: FG > PG > SG > TG。由此, 可根据13种差

异化合物的含量高低来区分4种不同等级的五粮浓香原酒。

此外, 运用上述分析得出的13种差异化合物的每一种物质的含量对4种不同等级五粮浓香型原酒进行 Pearson 相关性分析, 结果如图6所示。根据 Pearson 相关系数的绝对值越接近于1则相关度越强的原则^[24-25], 4种不同等级五粮浓香型原酒中13种差异性物质的相关系数稳定在0.98以上, 说明4种不同等级五粮浓香型原酒中13种差异性物质之间的相关强度为极强, 即13种差异性化合物含量的高低变化在4种不同等级五粮浓香型原酒中十分一致。

3 讨论与结论

由宜宾县吉鑫制酒有限责任公司提供的4种不同等级的五粮浓香原酒, 经 GC-MS 检测分析得出含量最高的4种酯类均为己酸乙酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯和丁酸乙酯, 其含量高低顺序均为: 己酸乙酯 > 乙酸乙酯 > 乳酸乙酯 > 丁酸乙酯, 符合五粮浓香型白酒最基本的香气特征^[26], 表明试验所选取的酒样具有代表性与研究价值。此外, 4种不同等级的五粮浓香原酒中其他酯类化合物及醇类化合物含量的高低顺序基本上遵循 PG > FG > SG > TG 的规律, 但 TG 的辛酸异戊酯含量显著高于 FG 和 SG ($P < 0.05$), 这与刘迪等^[27]研究出发酵酒香气感官品质的演变与辛酸异戊酯含量呈负相关的结果相一致; FG 中癸酸乙酯、十四酸乙酯和棕榈酸乙酯的含量显著高于 PG ($P < 0.05$), 表明这3种酯类化合物含量较高时不利于形成优质的浓香型白酒; FG 的异丁醇、正丁醇、正戊醇和正辛醇的含量显著高于 PG ($P < 0.05$), 因适量的高级醇能赋予酒的香味和风味, 但含量过高会打破风味成分之间的平衡, 造成酒体风味不协调^[28]。表明各类香气成分只有在一定含量范围内才能对酒质的提高起到相应作用。此现象在酸类化合物中表现为: 己酸和乙酸是浓香型白酒中主要酸类化合物, 但 PG 中己酸 (969.77 ± 3.51) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和乙酸 (682.82 ± 3.91) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含量均不是最高; PG 中3种醛类化合物, 如反-2-十一烯醛 (0.07 ± 0.01) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、2-壬烯醛 (0.21 ± 0.04) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和糠醛 (18.97 ± 1.31) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含量也均不是最高。

鉴于刘芳等^[29]对13种浓香型白酒香气成分的分析以及郑佳等^[23]对浓香型白酒窖池窖泥香气成分的空间分布规律的研究, 聚类分析已成功运用于浓香型白酒品质的分析与监控。本研究首次将聚类分析技术运用到五粮浓香不同等级原酒的分析过程中, 并通过各类化合物的聚类分析可知, PG 与 FG

被归为一类; SG 与 TG 在酯类及酸类化合物聚类时为不同的两类, 而在其他类型化合物聚类时被归为一类。这与大宗浓香型成品白酒勾兑与调味过程中, 将优良品质原酒 (PG 与 FG) 作为带酒、普通品质原酒 (SG) 作为基酒、较差品质原酒 (TG) 作为搭酒的生产工艺相一致^[30]。由此, 在其勾兑与调味过程中, 可适当增加 FG 的用量, 减少 PG 的用量, 起到节约成本的作用; 并通过对 SG 与 TG 的适当调味, 提升其自身品质, 达到提高中低档品质原酒利用率的目的。此外, 在五粮浓香原酒生产的监控中, 运用聚类分析可及时筛选出异常酒样, 快速指导浓香型白酒生产。

虽然 4 种不同等级原酒中所共有的差异香气物质只有己酸、乳酸乙酯、己酸乙酯、乙酸乙酯、苯乙酸乙酯、乙酸和庚酸乙酯等 7 种香气物质, 但通过分析可知, 在实际生产过程中可通过 13 种香气物质的含量高低来区分 4 种不同等级五粮浓香原酒, 如己酸乙酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯、苯乙酸乙酯、庚酸乙酯、异戊醇、辛酸乙酯、苯乙醇、正丙醇等 9 种香气物质在 4 种不同等级原酒中含量的高低顺序均为: PG>FG>SG>TG; 己酸、乙酸、戊酸、异丁醇等 4 种香气物质在 4 种不同等级原酒中含量的高低顺序均为: FG>PG>SG>TG。

采用顶空固相微萃取法、液液微萃取法与气相色谱-质谱联用技术对 4 种不同等级的五粮浓香原酒的挥发性物质进行研究, 共检测到 75 种香气物质, 包括酯类 39 种 (占 67.49%)、醇类 11 种 (占 4.85%)、酸类 9 种 (占 27.20%)、醛酮类 12 种 (占 0.41%) 及其他类物质 4 种 (占 0.05%)。单因素方差分析与聚类分析结果表明, 4 种不同等级五粮浓香原酒香气物质含量之间存在明显差异。此外, 采用主成分分析比较了 4 种不同等级五粮浓香原酒的分类效果, 结果表明 4 种不同等级原酒间的区分度良好; 通过正交偏最小二乘判别分析了 4 种不同等级五粮浓香型原酒中香气物质含量的差异, 结果表明己酸、乳酸乙酯、己酸乙酯、乙酸乙酯、苯乙酸乙酯、乙酸和庚酸乙酯是不同等级五粮浓香原酒所共有的差异香气物质 ($VIP>1.0$, $P<0.05$)。在此基础上结合 Pearson 相关性分析, 得出可根据己酸乙酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯、苯乙酸乙酯、己酸、乙酸、庚酸乙酯、戊酸、异戊醇、辛酸乙酯、苯乙醇、正丙醇和异丁醇等 13 种差异化合物 (香气成分) 含量的高低对 4 种不同等级五粮浓香原酒进行区分的结论。研究结果对后期全面认识和了解不同等级五粮浓香原酒的香气成分具有一定的借鉴意义, 也为

五粮浓香型白酒的勾兑与调味提供了相关数据支撑, 实现了提升中低档品质原酒利用率的目的。

参考文献:

- [1] SUN J X. The adsorption properties of macroporous resin for fusel oil of Luzhou-flavor liquor[M]//Lecture notes in electrical engineering. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015: 419-426.
- [2] 陈翔, 张龙云, 沈晓波. 中国浓香型白酒的创新[J]. 酿酒, 2019, 46(2): 6-8.
- [3] 舒代兰, 张丽莺, 张文学, 等. 浓香型白酒糟醅发酵过程中香气成分的变化趋势[J]. 食品科学, 2007, 28(6): 89-92.
- [4] 王晓欣, 徐岩, 范文来, 等. 浓香型白酒挥发性香气成分研究[J]. 酿酒科技, 2013(1): 31-38.
- [5] FAN W L, QIAN M C. Headspace solid phase microextraction and gas chromatography-olfactometry dilution analysis of young and aged Chinese "Yanghe Daqu" liquors[J]. J Agric Food Chem, 2005, 53(20): 7931-7938.
- [6] 范文来, 聂庆庆, 徐岩. 洋河绵柔型白酒关键风味成分[J]. 食品科学, 2013, 34(4): 135-139.
- [7] 刘琨毅, 王琪, 郑佳, 等. 不同柑橘品种对柑橘果酒香气成分的影响[J]. 食品工业科技, 2018, 39(10): 275-279, 284.
- [8] HE F, QIAN Y P L, QIAN M C. Flavor and chiral stability of lemon-flavored hard tea during storage[J]. Food Chem, 2018, 239: 622-630.
- [9] DAI W D, QI D D, YANG T, et al. Nontargeted analysis using ultraperformance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry uncovers the effects of harvest season on the metabolites and taste quality of tea (*Camellia sinensis* L.)[J]. J Agric Food Chem, 2015, 63(44): 9869-9878.
- [10] ZHENG J, LIANG R, WU C D, et al. Discrimination of different kinds of Luzhou-flavor raw liquors based on their volatile features[J]. Food Res Int, 2014, 56: 77-84.
- [11] 李新文, 陈佰鸿, 毛娟, 等. 不同砧木对 '赤霞珠' 葡萄生长及果实品质的影响[J]. 甘肃农业大学学报, 2018, 53(1): 71-77.
- [12] 段明松, 胡晓龙, 曾田, 等. 不同空间位置的浓香型原酒中香气成分的差异性分析[J]. 酿酒科技, 2019(1): 126-130, 135.
- [13] 李贺贺, 柳金龙, 梁金辉, 等. 2 种古井贡酒中挥发性成分的研究[J]. 食品科学技术学报, 2016, 34(1): 55-65.
- [14] BACHOON D S, OTERO E, HODSON R E. Effects of humic substances on fluorometric DNA quantification and DNA hybridization[J]. J Microbiol Methods, 2001, 47(1): 73-82.
- [15] KALLITHRAKA S, ARVANITOYANNIS I, KEFALAS P, et al. Instrumental and sensory analysis of Greek wines; implementation of principal component analysis (PCA) for classification according to geographical origin[J]. Food Chem, 2001, 73(4): 501-514.
- [16] 张建敏, 赵东, 郑佳, 等. 模拟浓香型白酒窖内发酵过程中主要挥发性物质的变化研究[J]. 酿酒科技,

- 2018(12): 78-82.
- [17] 李家民. 浓香型白酒贮存过程中主要酸、酯变化规律的研究[J]. 酿酒科技, 2009(4): 54-58.
- [18] 王晖, 蒲叶, 李霁阳, 等. 白酒窖泥中乳酸菌分离鉴定及其发酵产挥发性风味物质比较[J]. 食品科学技术学报, 2020, 38(1): 26-35.
- [19] 袁瀚, 易彬, 沈才萍. 应用 GC-MS 对两种原粮酿造的浓香型白酒挥发性化合物的分析[J]. 酿酒科技, 2014(3): 44-46, 49.
- [20] 吴再节. 浓香型白酒中的苦味[J]. 酿酒科技, 2005(8): 121-123.
- [21] 陈美竹. 酱香白酒大曲与酿造过程酵母动态变化研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2016.
- [22] 张悦, 朱荫, 叶火香, 等. 不同产地香茶的主要化学成分含量的差异分析[J]. 食品科学, 2017, 38(22): 184-191.
- [23] 郑佳, 杨康卓, 张建敏, 等. 浓香型白酒窖泥香气成分的空间分布规律[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(1): 11-15.
- [24] 葛芳君, 赵磊, 刘俊, 等. 基于 Pearson 相关系数的老年人社会支持与心理健康相关性研究的 Meta 分析[J]. 中国循证医学杂志, 2012, 12(11): 1320-1329.
- [25] WEI G F, DONG L L, YANG J, et al. Integrated metabolomic and transcriptomic analyses revealed the distribution of saponins in *Panax notoginseng*[J]. Acta Pharm Sin B, 2018, 8(3): 458-465.
- [26] 牛云蔚, 陈晓梅, 肖作兵, 等. 3 种不同年份五粮液酒的关键香气成分分析[J]. 食品科学, 2017, 38(18): 126-130.
- [27] 刘迪, 张也, 兰义宾, 等. 干白葡萄酒瓶储过程香气物质变化及其与感官品质演变的相关性[J]. 中国食品学报, 2017, 17(4): 228-240.
- [28] 苟静瑜, 贾智勇, 闫宗科, 等. 降低白酒中高级醇含量的研究进展[J]. 酿酒, 2016, 43(4): 25-29.
- [29] 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): 73-78.
- [30] 辜义洪. 白酒勾兑与品评技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2015.