

基于电子鼻和 GC-IMS 技术分析储藏时间对酱香型白酒挥发性风味物质的影响

贺子豪^{1,2}, 王玉荣^{1,2}, 田龙新^{2,3}, 周加平^{2,3}, 刘菊珍^{2,3}, 叶明波⁴, 郭壮^{1,2*}

(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业联合创新中心, 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. 湖北东方明珠酒业有限责任公司, 湖北 襄阳 441053)

摘要: 该研究以第四轮次新酿、储藏1年和3年的酱香型白酒为研究对象, 采用电子鼻和气相色谱-离子迁移谱(gas chromatography-ion mobility spectroscopy, GC-IMS)技术对其挥发性风味物质进行解析, 探讨储藏时间对酱香型白酒挥发性风味物质的影响。电子鼻结果表明, 传感器 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)和 W2S(对乙醇灵敏)对不同储藏时间的酱香型白酒响应值存在显著差异($P<0.05$), 且对储藏3年的酱香型白酒响应值最高。结合相对气味活度值(relative odor activity value, ROAV)法和变量投影重要性(variable importance in projection, VIP)分析, GC-IMS 结果表明, 己酸乙酯、戊酸乙酯、异戊酸乙酯、乙酸戊酯和异丁醛是对酱香型白酒风味贡献较为突出的关键化合物, 异戊酸乙酯和异丁酸乙酯对不同储藏时间酱香型白酒之间风味贡献差异显著($P<0.05$), 且对储藏3年酱香型白酒香气贡献更大。3-甲基-1-丁醇、糠醛、异戊酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、乙酸乙酯和异丁酸乙酯是不同储藏时间酱酒中的关键差异化合物, 且在储藏3年酱酒中相对含量更高。由此可知, 储藏对酱酒风味品质形成具有积极意义, 且储藏3年的酱香型白酒整体风味更为突出。

关键词: 电子鼻; 气相色谱-离子迁移谱; 酱香型白酒; 储藏时间; 挥发性风味物质

Effect of Storage Time on Volatile Aroma Substances of Sauce Flavor Baijiu Based on Electronic Nose and GC-IMS

HE Zihao^{1,2}, WANG Yurong^{1,2}, TIAN Longxin^{2,3}, ZHOU Jiaping^{2,3}, LIU Juzhen^{2,3}, YE Mingbo⁴, GUO Zhuang^{1,2*}

(1. Hubei Provincial Engineering and Technology Research Center for Food Ingredients, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, Hubei, China; 2. Xiangyang Jiangxiang Baijiu Solid State Fermentation Enterprise-School Joint Innovation Center, Xiangyang 441053, Hubei, China; 3. Xiangyang Key Laboratory of Solid State Fermentation of Jiangxiang Baijiu, Xiangyang 441053, Hubei, China; 4. Hubei Oriental Pearl TV Tower Liquor Co., Ltd., Xiangyang 441053, Hubei, China)

Abstract: In this paper, sauce flavor Baijiu freshly brewed at fourth round and stored for 1 year and 3 years was used as the research object, and volatile aroma substances were analyzed by electronic nose and gas chromatography-ion mobility spectroscopy (GC-IMS), to explore the effect of storage time on volatile aroma substances of sauce flavor Baijiu. The electronic nose results showed that sensors W3C (sensitive to ammonia and aromatic substances), W5C (sensitive to alkanes and aromatic substances), W1W (sensitive to organic sulfides and terpenes) and W2S (sensitive to ethanol) had significant differences in the response values for sauce flavor Baijiu with different storage time ($P<0.05$), and the highest response value was observed for sauce flavor Baijiu stored for 3 years. Combined with relative odor activity value (ROAV) and variable importance in projection (VIP), the GC-IMS revealed that ethyl caproate, ethyl valerate, ethyl isovalerate, pentyl acetate and isobutyraldehyde were the key compounds with obvious contribution to the aroma of sauce flavor Baijiu. Ethyl isovalerate and ethyl isobutyrate had differences in contributing to the aroma of sauce flavor Baijiu with different

基金项目: 襄阳市重大科技计划项目(2021AAS003037); 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: 贺子豪(2003—), 男(汉), 本科在读, 研究方向: 食品生物技术。

*通信作者: 郭壮(1984—), 男(汉), 教授, 博士, 研究方向: 食品生物技术。

storage time and they contributed more to that of sauce flavor Baijiu stored for 3 years ($P<0.05$). 3-Methyl-1-butanol, furfural, ethyl isovalerate, ethyl 2-methylbutyrate, ethyl acetate and ethyl isobutyrate were the key differential compounds in sauce flavor Baijiu with different storage time and they were higher in sauce flavor Baijiu stored for 3 years. This indicated that storage has a positive effect on the formation of flavor quality of sauce flavor Baijiu, and the overall flavor of sauce flavor Baijiu stored for 3 years was prominent.

Key words: electronic nose; gas chromatography-ion mobility spectroscopy (GC-IMS); sauce flavor Baijiu; storage time; volatile aroma substances

引文格式:

贺子豪,王玉荣,田龙新,等.基于电子鼻和GC-IMS技术分析储藏时间对酱香型白酒挥发性风味物质的影响[J].食品研究与开发,2024,45(10):190-195.

HE Zihao, WANG Yurong, TIAN Longxin, et al. Effect of Storage Time on Volatile Aroma Substances of Sauce Flavor Baijiu Based on Electronic Nose and GC-IMS[J]. Food Research and Development, 2024, 45(10): 190-195.

酱香型白酒酿造工艺较为复杂,以高粱为主要原料,在长达1年的酿制周期内经历两次投料、9次蒸煮、8次发酵和7次馏酒而成^[1]。通常情况下,刚蒸馏出来的基酒含有部分令人不愉快的成分,导致酒体辛辣、刺激且难以入口,需要经过一定年限的储藏可使酒体增加柔和、醇厚的口感^[2-3]。酱香型白酒的储藏时间一般都在3年以上,酒体在储藏期内会发生氧化、挥发和溶解等物理及化学反应,进而导致酒体中酯类、醇类、醛类等挥发性风味物质发生变化^[3-4]。由此可见,全面解析酱香型白酒储藏期内挥发性风味物质种类和含量的变化,对白酒品质的提升具有积极的意义。

电子鼻通过模拟动物嗅觉机理,实现了对挥发性物质的识别、分析与检测,具有操作简便、无损检测、重复性好的优势^[5]。气相色谱-离子迁移谱(gas chromatography-ion mobility spectroscopy, GC-IMS)联用技术是一项有效进行挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOC)二维分离检测的技术,结合了气相色谱(gas chromatography, GC)高分离度和离子迁移谱(ion mobility spectroscopy, IMS)高灵敏性的优势,通过GC的保留特性和IMS检测器的离子迁移率生成挥发性风味物质的2D图谱,具有样品前处理简单、分析速度快和准确性高的优势^[6]。刘丽丽等^[7]利用电子鼻和GC-IMS技术结合分析贮酒容器对白酒香气成分的影响,分析结果一致表明陶坛与不锈钢罐贮酒风格相似,而酒海贮酒风格独特。周容^[8]通过对不同年份兼香型白酒的分析显示,电子鼻技术稳定性好,GC-IMS技术可有效分析不同年份白酒中的风味差异。GC-IMS技术可对电子鼻分析结果进行定性阐述和相对定量可视化分析,两种技术联用解析食品中挥发性物质已成为一种有效分析手段,如已广泛应用在冻猪里脊风味分析^[9]、不同储藏期大黄鱼油风味差异解析^[10]和掺伪红花籽油甄别判断^[11]等研究领域。由此可见,结合电子鼻

和GC-IMS技术对酱香型白酒挥发性风味进行分析具有很好的应用前景。

本研究结合电子鼻和GC-IMS技术,解析新酿、储藏1年和3年酱香型白酒中挥发性物质构成,并利用多元统计学分析方法对样品中挥发性物质进行可视化分析,从而探究储藏时间对酱香型白酒风味的影响,以期对酱香型白酒品质的提升提供理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

酱香型白酒:湖北省襄阳市某酒厂,新酿(2022年5月中旬馏酒)、储藏1年(2021年5月中旬馏酒)和3年(2019年5月中旬馏酒)的酱香型白酒样品均为第四轮次基酒,酒体置于陶坛库的陶缸中避光储藏,3个批次酒体生产所使用的原料及发酵和蒸馏工艺参数基本相同。

1.2 仪器与设备

PEN3型电子鼻:德国AIRSENSE公司;Flavour-Spec® GC-IMS风味分析仪:德国G.A.S公司;WAX色谱柱(30 m×0.53 mm×1 μm):美国RESTEK公司。

1.3 试验方法

1.3.1 电子鼻分析

取1.1中酱香型白酒使用蒸馏水稀释至酒精度为20% vol,取15 mL已稀释的样液置于40 mL顶空瓶中,室温平衡30 min后,使用直接顶空吸气流法进行风味检测。采样时间为1 s/组,传感器自清洗时间为90 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,取49、50、51 s的传感器响应值进行分析^[7]。每个样品平行测定3次。

1.3.2 GC-IMS分析

准确吸取1.1中酱香型白酒20 μL,用水稀释100倍后置于20 mL顶空瓶中进行上机处理,每个样品平行测定3次。

顶空进样条件: 孵育温度 60 °C, 孵育时间 15 min, 孵化转速 500 r/min, 进样针温度 85 °C, 进样体积 100 μL ^[12]。

GC 条件: WAX 色谱柱 (30 m \times 0.53 mm \times 1 μm), 柱温 60 °C, 分析时间 30 min, 载气为高纯度氮气(N₂), 载气流速: 0~2 min 保持 2 mL/min, 2~10 min 线性提升到 10 mL/min, 10~30 min 线性提升到 100 mL/min。

IMS 条件: 漂移气为高纯度 N₂, 漂移气流速为 150 mL/min, IMS 温度为 45 °C^[13]。

1.4 数据统计与可视化分析

采用 FlavourSpec® GC-IMS 风味分析仪配套的 VOCal 分析软件内置 NIST 数据库和 IMS 数据库进行风味物质定性定量分析, 并利用 Reporter 和 Gallery plot 两款插件进行样品间挥发性物质差异分析; 采用 SIMCA14.1.0 软件基于偏最小二乘判别分析(partial

least squares discriminant analysis, PLS-DA)对挥发性风味物质进行投影变量重要性分析(variable important in projection, VIP); 采用 Past 4.09 软件进行显著性分析; 采用 Origin 2019 绘制柱形图; 采用 R4.0.1 绘制聚类树形图; 每个样品平行测定 3 次, 结果以平均数 \pm 标准差表示。

2 结果与分析

2.1 基于电子鼻技术对不同储藏时间酱香型白酒挥发性成分的分析

为探究储藏时间对酱酒风味品质的影响, 本研究基于电子鼻技术对新酿、储藏 1 年和储藏 3 年的酱香型白酒进行检测分析, 并利用方差分析 (analysis of variance, ANOVA) 对不同储藏时间酱香型白酒之间 W1C、W3C、W5C、W1W、W2S 传感器响应值进行显著性分析, 结果见表 1。

表 1 电子鼻传感器对不同储藏时间酱香型白酒风味指标响应值的差异性分析

Table 1 Variability analysis of response values of electronic nose sensors for flavor indexes of sauce flavor Baijiu with different storage time

测试指标	W1C	W3C	W5C	W1W	W2S
性能描述	对芳香类物质灵敏	对氨气、芳香类物质灵敏	对烷烃、芳香类物质灵敏	对有机硫化物、萜类物质灵敏	对乙醇灵敏
新酿	0.03 \pm 0.00 ^a	0.05 \pm 0.00 ^b	0.03 \pm 0.00 ^b	157.44 \pm 0.16 ^b	70.50 \pm 0.47 ^b
储藏 1 年	0.03 \pm 0.00 ^a	0.05 \pm 0.00 ^b	0.03 \pm 0.00 ^b	157.94 \pm 0.27 ^b	69.86 \pm 0.10 ^b
储藏 3 年	0.03 \pm 0.00 ^a	0.06 \pm 0.00 ^a	0.04 \pm 0.00 ^a	192.25 \pm 0.66 ^a	114.69 \pm 1.24 ^a

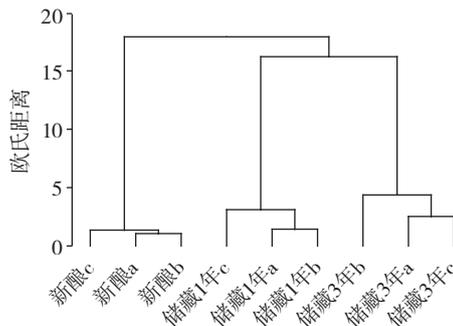
注: 同列不同小写字母表示差异显著, $P < 0.05$ 。

由表 1 可知, 传感器 W3C、W5C、W1W 和 W2S 对储藏 3 年的酱香型白酒响应值显著偏高 ($P < 0.05$), 且上述传感器对新酿和储藏 1 年的酱香型白酒响应值差异不显著 ($P > 0.05$), 这表明储藏 3 年的酱香型白酒挥发性风味物质中芳香类物质、有机硫化物、萜类物质和乙醇含量更高。芳香类物质作为白酒香气成分的重要组成部分, 对白酒香味香气具有重要贡献; 二甲基硫醚、二甲基二硫醚和二甲基三硫醚等有机硫化物具有增强果香的作用^[14]; 乙醇、异丁醇等醇类物质在白酒中可以衬托酯香; 萜类物质在白酒酿造中可以提供松脂味和橙香味^[15]。由此可知, 储藏时间对酱酒风味品质的提升具有积极的意义, 且储藏 3 年的酱香型白酒中对白酒香气具有重要贡献的芳香类物质含量明显偏高。

2.2 基于 GC-IMS 技术对不同储藏时间酱香型白酒挥发性成分的分析

通过检测样品中挥发性物质的迁移时间、保留时间和保留指数, 并与软件内置的数据库进行比对, GC-IMS 技术可以进一步对样品中挥发性风味物质组成及相对含量进行分析, 有效弥补了电子鼻分析的不足。基于 GC-IMS 统计分析结果, 本研究采用欧氏距离对不同储藏时间酱香型白酒样品进行了层次聚类分析^[13, 16], 结果如图 1 所示。

由图 1 可知, 不同储藏时间酱香型白酒样品存在



a、b、c 分别代表同一样品平行测定 3 次的编号。

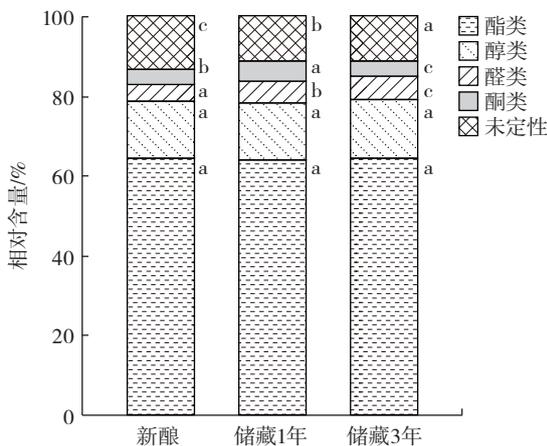
图 1 不同储藏时间酱香型白酒的层次聚类图

Fig.1 Hierarchical clustering diagram of sauce flavor Baijiu with different storage time

明显聚类趋势。当欧氏距离大于 15 时, 新酿酒聚为一类, 储藏 1 年和 3 年的酱香型白酒聚为一类, 表明储藏时间对酱香型白酒风味产生了影响。上述分析结果证实, 储藏时间对酒体中挥发性风味物质具有重要影响, 导致不同储藏时间酱香型白酒风味存在差异, 这与电子鼻分析结果一致。

不同储藏时间酱香型白酒中挥发性组分的相对含量如图 2 所示。

由图 2 可知, 3 个酱香型白酒样品中挥发性组成主要分为 5 类, 其中酯类占比 63.92%~64.14%, 醇类占



同一组内不同小写字母表示差异显著, $P < 0.05$ 。

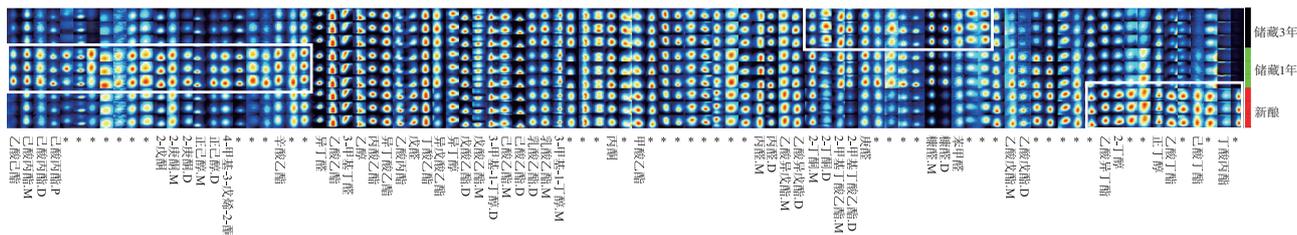
图2 不同储藏时间酱香型白酒中挥发性组分的相对含量分析

Fig.2 Relative content of volatile substances in sauce flavor Baijiu with different storage time

比 14.23%~14.63%, 醛类占比 4.40%~6.04%, 酮类占 3.66%~4.94%, 未定性占比 11.31%~13.38%。酯类物质具有呈香作用, 是酒体香气浓郁的重要因素之一^[17], 而 ANOVA 分析发现不同样品间酯类和醇类物质差异均不显著 ($P > 0.05$)。进一步分析发现, 不同样品间挥发性风味物质中醛类和酮类物质存在显著差异 ($P < 0.05$), 且随着储藏时间的延长, 醛类物质相对含量呈现逐渐升高的趋势, 酮类物质呈现先升高后降低的趋势。

为了明确酒样中具体哪些挥发性风味物质存在差异, 本研究利用 GC-IMS 指纹图谱, 直观比较了 3 个样品间挥发性风味物质组成及相对含量的差异^[18]。GC-IMS 指纹图谱如图 3 所示。

由图 3 可知, 3 个酱酒样品中共鉴定出 52 个信号峰, 对应 38 种挥发性风味物质 (含有单体、二聚体及多聚体), 主要包括 20 种酯类、6 种醇类、7 种醛类和 5 种酮类。其中, 不同储藏时间酱酒挥发性风味物质中已



每一行代表同一个样品中所有挥发性风味物质的信号峰, 每个样品平行测定 3 次, 右侧为样品编号, 每一列代表同一种挥发性风味物质在不同样品中的信号峰, 信号峰强度与化合物相对含量成正比。M. 单体化合物; D. 二聚体化合物; P. 多聚体化合物; *. 迁移谱系库中未定性的物质。

图3 不同储藏时间酱香型白酒 GC-IMS 指纹图谱

Fig.3 GC-IMS fingerprint of sauce flavor Baijiu with different storage time

酸乙酯、戊酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯、异丁酸乙酯、乙酸异戊酯、丙酸乙酯和乳酸乙酯等酯类, 乙醇、3-甲基-1-丁醇和异丁醇等醇类与丙醛和 3-甲基丁醛等醛类的相对含量均较高。由图 3 亦可知, 酒样间存在部分具有明显差异的挥发性风味物质 (主要集中在方框部分)。随着酱酒储藏时间的延长, 2-甲基丁酸乙酯、糠醛、苯甲醛和 2-丁酮的相对含量逐渐升高, 己酸丙酯、辛酸乙酯、乙酸己酯、正己醇、2-戊酮、2-庚酮和 4-甲基-3-戊烯-2-酮呈现先升高后降低的趋势, 乙酸丁酯、乙酸异丁酯、丁酸丙酯、正丙醇和正丁醇呈现逐渐降低的趋势。

2.3 基于 GC-IMS 技术对不同储藏时间酱香型白酒挥发性风味物质关键化合物的分析

白酒的风味特征除与挥发性风味物质相对含量有关外, 还与其气味阈值相关^[19], 阈值越小的挥发性风味物质其气味强度越大。为进一步解析导致不同储藏时间酱酒之间风味差异的关键化合物, 根据查阅到的白酒中风味化合物阈值, 本研究结合酱香型白酒中化合物的相对含量, 对其相应的相对气味活度值 (relative

odor activity value, ROAV) 进行了计算。通常情况下, $ROAV > 1$ 的风味化合物被认为是样品的关键风味化合物, $ROAV$ 值越大表明该物质对样品整体风味贡献率越大^[20]。经分析发现, 储藏 1 年酱酒中己酸乙酯相对含量最高, 且该化合物的阈值为 $55.33 \mu\text{g/L}$, 对酒体整体香气贡献较大, 因此将储藏 1 年酱香型白酒中己酸乙酯的 $ROAV$ 值定义为 100, 并根据如下公式计算酱香型白酒中所有化合物的 $ROAV$ 值。

$$R_x = 100 \times C_x / C_i \times T_i / T_x$$

式中: R_x 为酒体中物质 X 的气味活度值; C_x 和 C_i 分别为酒体中物质 X 和己酸乙酯的百分含量, %; T_x 和 T_i 分别为酒体中物质 X 和己酸乙酯的阈值, $\mu\text{g/L}$ 。

将酱香型白酒中 $ROAV > 1$ 挥发性风味物质的阈值、气味特征及其 $ROAV$ 值进行统计分析, 结果如表 2 所示。

由表 2 可知, 3 个酱香型白酒样品中有 11 种 $ROAV > 1$ 的关键风味化合物, 包括 8 种酯类和 3 种醛类。其中, 己酸乙酯、戊酸乙酯、异戊酸乙酯、乙酸戊酯和异丁醛 $ROAV > 20$, 在不同储藏时间酱香型白酒之间差异显著 ($P < 0.05$), 对储藏酒的风味贡献较为突出, 且

表2 不同储藏时间酱香酒中 ROAV>1 挥发性风味物质的阈值及风味特征统计

Table 2 Volatile substances with ROAV>1 and flavor characteristics of sauce flavor Baijiu with different storage time

挥发性风味物质	阈值/ ($\mu\text{g/L}$)	气味特征描述	ROAV 值/%		
			新酿	储藏1年	储藏3年
己酸乙酯	55.33 ^[21]	茴香,甜香,果香,窖香	93.54±0.29 ^b	99.21±0.88 ^a	92.38±0.62 ^b
戊酸乙酯	26.68 ^[21]	果香,花香,甜香	68.98±0.52 ^c	81.58±0.51 ^a	77.38±1.07 ^b
异戊酸乙酯	6.89 ^[8]	苹果香	47.89±0.86 ^c	82.25±2.13 ^b	92.49±4.28 ^a
乙酸戊酯	1.00 ^[22]	甜香,果香,熟梨香	39.97±0.00 ^c	50.95±1.36 ^a	43.89±2.72 ^b
异丁醛	5.90 ^[8]	坚果香,焦糊香	24.18±0.23 ^c	27.77±0.61 ^a	26.17±0.61 ^b
丁酸乙酯	81.50 ^[8]	果香,花香	23.40±0.05 ^a	19.25±0.16 ^c	20.96±0.32 ^b
丙醛	15.00 ^[8]	刺激性气味	14.27±0.00 ^b	13.59±0.24 ^c	16.04±0.09 ^a
异丁酸乙酯	57.47 ^[21]	桂花香,果香	11.55±0.06 ^b	10.27±0.04 ^c	11.99±0.04 ^a
3-甲基丁醛	16.51 ^[8]	花香,果香	7.36±0.08 ^a	7.55±0.43 ^a	7.07±0.64 ^a
乙酸异戊酯	93.90 ^[22]	甜香,果香	5.28±0.05 ^a	4.22±0.08 ^c	4.65±0.15 ^b
辛酸乙酯	12.87 ^[21]	果香,甜香,百合花香	4.39±0.00 ^b	5.48±0.18 ^a	4.14±0.11 ^c

注:ROAV 值表示为平均值±标准差;同行不同小写字母表示差异显著, $P<0.05$ 。

异戊酸乙酯对储藏3年酱香型白酒风味贡献更大。丙醛和异丁酸乙酯 ROAV 值在 10~20 之间,在不同储藏时间酱香型白酒之间差异亦显著($P<0.05$),且对储藏3年的酱香型白酒风味贡献更大。

为进一步探究不同储藏时间酱香型白酒中具有显著差异的挥发性风味物质,本研究结合偏最小二乘判别分析(PLS-DA)对酱香型白酒中 38 种挥发性风味物质进行 VIP 分析,当化合物 VIP>1 时则表明该物质为样品间的关键差异化合物,且 VIP 值越大的物质在判别分析中的贡献越大^[5],不同储藏时间酱香型白酒中差异挥发性风味物质的热图如图 4 所示。

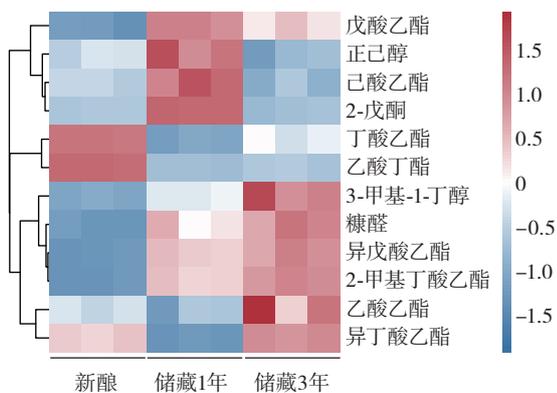


图4 不同储藏时间酱香型白酒中差异挥发性风味物质的热图
Fig.4 Heat map of differential volatile aroma substances in sauce flavor Baijiu with different storage time

由图 4 可知,不同储藏时间酱香型白酒中共有 12 种关键差异化合物,包括戊酸乙酯(VIP=1.55)、己酸乙酯(VIP=1.98)、丁酸乙酯(VIP=1.55)、乙酸丁酯(VIP=1.72)、异戊酸乙酯(VIP=1.61)、2-甲基丁酸乙酯

(VIP=1.29)、乙酸乙酯(VIP=1.36)、异丁酸乙酯(VIP=1.02)、正己醇(VIP=1.23)、3-甲基-1-丁醇(VIP=1.03)、糠醛(VIP=1.77)和 2-戊酮(VIP=1.67)。由层级聚类分析(hierarchical cluster analysis, HCA)可以看出,关键差异化合物在不同储藏时间酱香型白酒中具有明显差异,可以有效区分新酿、储藏1年和3年的酱香型白酒。丁酸乙酯和乙酸丁酯在新酿酱香型白酒中相对含量最高,戊酸乙酯、正己醇、己酸乙酯和 2-戊酮在储藏1年酱香型白酒中相对含量最高,3-甲基-1-丁醇、糠醛、异戊酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、乙酸乙酯和异丁酸乙酯在储藏3年酱香型白酒中相对含量最高。

乙酯类化合物作为白酒整体风味贡献的重要香气化合物,可以赋予酒体浓郁的果香及独特的芳香气味并提升白酒的风味品质^[23]。白酒中醇类物质含量越高香气越突出^[24],且 3-甲基-1-丁醇是五粮液、剑南春和沂蒙老区浓香型白酒中香气贡献最大的醇类物质^[25]。2-戊酮、糠醛、异丁醛、丙醛和 3-甲基丁醛等醛酮类物质具有沸点低、挥发性高的特点,当其挥发时在白酒中具有助香和呈味作用^[26]。综上可知,对白酒香气贡献突出的乙酯类化合物、3-甲基-1-丁醇以及部分醛酮类化合物在储藏3年的酱香型白酒中相对含量最高,这使储藏3年的酱香型白酒整体风味更为突出,与电子鼻分析结果一致。

3 结论

本研究以新酿、储藏1年和3年的酱香型白酒为研究对象,结合电子鼻和 GC-IMS 技术对其挥发性风味物质的差异进行了解析。结果显示,不同储藏时间的酱香型白酒之间风味存在差异。随着酱香型白酒储藏时间的延长,醛类物质的相对含量呈现逐渐升高的趋势,酮类物质呈现先升高后降低的趋势,且储藏3年酱香型白酒中芳香类物质、有机硫化物、萜类物质和乙醇等挥发性物质以及 3-甲基-1-丁醇、糠醛、异戊酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、乙酸乙酯和异丁酸乙酯等化合物的相对含量更高,具有浓郁果香及独特芳香气味的异戊酸乙酯和异丁酸乙酯亦是其关键化合物。由此可见,储藏对酱香型白酒风味品质的形成具有积极意义,且对白酒香气具有重要贡献的芳香类物质、乙酯类化合物、3-甲基-1-丁醇以及部分醛酮类化合物在储藏3年的酱香型白酒中含量明显偏高,表明储藏3年的酱香型白酒整体风味更为突出。

参考文献:

- [1] 卓俊纳, 吴卫宇, 何霜, 等. 基于 ICP-MS 结合化学计量学的不同品牌酱香型白酒鉴别方法[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(7): 269-275.
ZHUO Junna, WU Weiyu, HE Shuang, et al. Identification of Mao-tai-flavor Baijiu with different brands based on ICP-MS and chemo-

- metrics[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(7): 269-275.
- [2] YAN Q, ZHANG K Z, ZOU W, et al. Three main flavour types of Chinese Baijiu: Characteristics, research, and perspectives[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2021, 127(4): 317-326.
- [3] NIU J, YANG S Q, SHEN Y, et al. What are the main factors that affect the flavor of sauce - aroma Baijiu[J]. Foods, 2022, 11(21): 3534.
- [4] WANG W H, XU Y Q, HUANG H Q, et al. Correlation between microbial communities and flavor compounds during the fifth and sixth rounds of sauce-flavor Baijiu fermentation[J]. Food Research International, 2021, 150: 110741.
- [5] CHEN L L, NING F J, ZHAO L, et al. Quality assessment of royal jelly based on physicochemical properties and flavor profiles using HS-SPME-GC/MS combined with electronic nose and electronic tongue analyses[J]. Food Chemistry, 2023, 403: 134392.
- [6] CHRISTMANN J, ROHN S, WELLER P. Finding features-variable extraction strategies for dimensionality reduction and marker compounds identification in GC-IMS data[J]. Food Research International, 2022, 161: 111779.
- [7] 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.
- 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.
- [8] 周容. 不同年份兼香型白酒的检测及香味成分的研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2020.
- ZHOU Rong. Detection of Nong - Jiang flavor liquors of different years and study of their aroma compounds[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2020.
- [9] BASSEY A P, BOATENG E F, ZHU Z S, et al. Volatilome evaluation of modified atmosphere packaged chilled and super - chilled pork loins using electronic nose and HS - GC - IMS integration[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 34: 100953.
- [10] ZHAO T F, CAO Z Q, YU J, et al. Gas-phase ion migration spectrum analysis of the volatile flavors of large yellow croaker oil after different storage periods[J]. Current Research in Food Science, 2022, 5: 813-822.
- [11] HAN L, CHEN M, LI Y T, et al. Discrimination of different oil types and adulterated safflower seed oil based on electronic nose combined with gas chromatography - ion mobility spectrometry[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 114: 104804.
- [12] 何菲, 段佳文, 蒋英丽, 等. 采用 GC-IMS 比较不同贮存时间酱香型白酒的挥发性成分特征[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(1): 233-240.
- HE Fei, DUAN Jiawen, JIANG Yingli, et al. Comparison of volatile compounds characteristics in sauce flavor Baijiu with different storage time by GC-IMS[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(1): 233-240.
- [13] CAI W C, WANG Y R, WANG W P, et al. Insights into the aroma profile of sauce-flavor Baijiu by GC-IMS combined with multivariate statistical analysis[J]. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2022, 2022: 4614330.
- [14] 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: 109043.
- [15] 吴幼茹, 刘诗宇, 樊晓璐, 等. GC-O-MS 分析 5 种酿酒原料中蒸煮香气成分[J]. 食品科学, 2016, 37(24): 94-98.
- WU Youru, LIU Shiyu, FAN Xiaolu, et al. Analysis of aroma components of five different cooked grains used for Chinese liquor production by GC-O-MS[J]. Food Science, 2016, 37(24): 94-98.
- [16] 张卜升, 袁丛丛, 李汶轩, 等. 浓香、酱香、清香型白酒挥发性风味的特征与差异研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(24): 8058-8067.
- ZHANG Busheng, YUAN Congcong, LI Wenxuan, et al. Study on the characteristics and differences of volatile flavors of strong -, sauce-and light-flavor Baijiu[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(24): 8058-8067.
- [17] 郭学武, 范恩帝, 马冰涛, 等. 中国白酒中微量成分研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(11): 267-276.
- GUO Xuewu, FAN Endi, MA Bingtao, et al. Recent progress in micro components of Chinese Baijiu[J]. Food Science, 2020, 41(11): 267-276.
- [18] 曹玉玺, 吴祖芳, 翁佩芳. 酚酸类物质对杨梅发酵酒贮藏期间色泽和挥发性风味物质的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(11): 78-85.
- CAO Yuxi, WU Zufang, WENG Peifang. Effect of phenolic acids on color and volatile flavor compounds of red bayberry wine during storage[J]. Food Science, 2021, 42(11): 78-85.
- [19] ZHANG Y R, ZHANG S W, FAN W X, et al. Identification of volatile compounds and odour activity values in quinoa porridge by gas chromatography - mass spectrometry[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, 99(8): 3957-3966.
- [20] 杜晓兰, 杨文敏, 黄永强, 等. 基于顶空气相离子迁移谱比较 3 种加工方式对番鸭肉挥发性风味物质的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(24): 269-275.
- DU Xiaolan, YANG Wenmin, HUANG Yongqiang, et al. Effects of three processing methods on volatile flavor compounds of Muscovy duck meat as investigated by headspace - gas chromatography - ion mobility spectrometry[J]. Food Science, 2021, 42(24): 269-275.
- [21] 易封萍, 马宁, 朱建才. 基于 GC-O、OAV 及 Feller 加和模型对酱香型习酒特征香气成分的分析[J]. 食品科学, 2022, 43(2): 242-256.
- YI Fengping, MA Ning, ZHU Jiancai. Identification of characteristic aroma compounds in soy sauce aroma type Xi Baijiu using gas chromatography-olfactometry, odor activity value and feller's additive model[J]. Food Science, 2022, 43(2): 242-256.
- [22] 何东梅, 马宇, 黄永光, 等. 机械化酱香型轮次基酒风味结构及特征酯类化合物解析[J]. 食品科学, 2021, 42(10): 269-275.
- HE Dongmei, MA Yu, HUANG Yongguang, et al. Flavor composition and characteristic esters in mechanized sauce - flavor Baijiu base liquors from fermentation rounds[J]. Food Science, 2021, 42(10): 269-275.
- [23] 王喆, 张梦思, 孙细珍, 等. 小曲清香型白酒中关键风味成分分析[J]. 食品科学, 2022, 43(14): 264-271.
- WANG Zhe, ZHANG Mengsi, SUN Xizhen, et al. Analysis of key flavor components in Xiaoqu mild-flavor Baijiu[J]. Food Science, 2022, 43(14): 264-271.
- [24] JIA W, DI C N, ZHANG R, et al. Hydrogen bonds and hydrophobicity with mucin and α -amylase induced honey aroma in Feng-flavor Baijiu during 16 years aging[J]. Food Chemistry, 2022, 396: 133679.
- [25] 张伟建, 范文来, 徐岩, 等. 沂蒙老区浓香型白酒香气成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(10): 188-193.
- ZHANG Weijian, FAN Wenlai, XU Yan, et al. Volatile aroma components in strong-aroma liquors produced in Yimeng old district[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(10): 188-193.
- [26] WEI Y, ZOU W, SHEN C H, et al. Basic flavor types and component characteristics of Chinese traditional liquors: A review[J]. Journal of Food Science, 2020, 85(12): 4096-4107.