

基于 GC-IMS 技术的浓香型白酒等级判别方法

王娜^{1,2}, 廖源³, 高天容³, 甘露³, 王健^{1*}, 王明^{3*}

(¹ 中国食品发酵工业研究院 北京 100015

² 宁夏大学食品科学与工程学院 银川 750021

³ 泸州老窖股份有限公司 四川泸州 646000)

摘要 为探究不同等级浓香型白酒挥发性物质差异及其贡献程度,采用感官评价、气相色谱-离子迁移谱技术(GC-IMS)结合化学计量学方法对不同等级浓香型白酒的挥发性物质进行分析。经 GC-IMS 检测可筛选出 41 个能够表征 3 个等级白酒挥发性物质差异的变量,包括酯类 13 种、醇类 8 种、酮类 6 种、醛类 3 种以及其它类化合物 4 种。基于 41 个变量的峰体积进行主成分分析(PCA)和偏最小二乘判别分析(PLS-DA),结果显示,PCA 前 2 个主成分累计贡献率达到 80.1%,可有效区分不同等级的酒样。PLS-DA 依据变量重要性投影,可筛选出 17 种特征性标志物。对以上物质绘制聚类热图,区分香气物质对不同酒样的贡献程度,并构建 K 近邻模型(KNN)。当 K 为 5 时,判别准确率达 100%。此研究方法可为浓香型白酒等级划分的快速评估提供理论依据。

关键词 浓香型白酒; 质量等级; 气相色谱-离子迁移谱; 挥发性物质; 偏最小二乘判别分析

文章编号 1009-7848(2025)01-0348-11 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2025.01.033

浓香型白酒因“香气优雅、入口绵甜、入喉舒畅”的风格特点而成为中国白酒的典型代表^[1-2]。因其生产过程中,受原料、工艺、季节、酒窖等影响而使酒的质量参差不齐。对浓香型基酒质量等级的准确判断与划分,是白酒质量控制的关键环节,可决定基酒品质与成品酒的调酒效果^[3]。基酒质量等级的判断主要依据酒中挥发性物质的含量和种类。在实际生产中通常使用感官评价^[4]以及电子鼻(Electronic nose, E-nose)^[5]、气相色谱-质谱(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[6-7]等来检测。感官评价可以很快得出结果,然而通常受品评人员的品酒经验、身体条件、自身喜好等因素影响,具有很强的主观性与不确定性。GC-MS 技术综合了色谱法的分离能力和质谱的定性能力,可在较短时间内对多组分混合物进行定性分析,然而该方法的样品需进行前处理,当样品数量过多时,耗费大量时间。E-nose 技术无需复杂的预处理过程,然而气体传感器的稳定性、复杂性、抗干

扰性等特性需进一步改进。综上,基于市场需求,急需一种可以同时满足样品无需前处理、仪器稳定性好、实现在线检测等条件的挥发性物质检测方法,以达到快速、准确划分浓香型白酒等级。

气相色谱-离子迁移谱(Gas chromatography-ion mobility spectrometer, GC-IMS)是将气相色谱与离子迁移谱结合发展起来的检测技术,兼具两者优势,既克服了离子迁移谱技术分离度差的局限性,又充分发挥了气相色谱的高分离性,具有灵敏度高,响应快,样品无需前处理,可常压下工作等特点^[8-10]。目前该技术被大量用于食品新鲜度^[11]及挥发性风味物质指纹图谱的建立^[12],食品掺假^[13]以及产地溯源^[14]等方面。

本文以不同感官质量等级浓香型白酒基酒为研究对象,采用 GC-IMS 技术对不同酒样的挥发性物质组成进行定性及半定量分析,结合偏最小二乘判别分析(Partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA)依据变量重要性投影(Variable importance in projection, VIP)筛选特征性标志物,基于特征性标志物构建 K 近邻模型(K-Nearest Neighbor, KNN)进行等级判别,以为不同等级浓香型白酒的等级鉴别提供一种快速检测新方法。

收稿日期: 2024-01-30

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFD2101202-01)

第一作者: 王娜,女,硕士生

通信作者: 王健 E-mail: 81214112@qq.com

王明 E-mail: wangming@lzlj.com

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 白酒样品 浓香型白酒样品:选取某酒厂浓香型白酒样品一级(编号1-1、1-2、1-3)、二级(编号2-1、2-2、2-3)、三级(编号3-1、3-2、3-3)3个等级的白酒各3个,共9个酒样。

1.1.2 化学试剂 丙酮、2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮、2-壬酮均为分析纯级,北京国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

FlavourSpec®1H1-00053型气相离子迁移谱,G.A.S.公司;CTC-PAL自动进样装置,瑞士CTC Analytics AG公司;WAX毛细管柱(30 m×0.53 mm×1 μm),美国RESTEK公司;20 mL顶空进样瓶,中国浙江哈迈科技有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 感官评价方法 由7名专业的品酒师组成品评小组,参照中国酒业协会团体标准《固态法浓香型白酒原酒》,采用编号顺位暗评法对浓香型原酒样品进行感官质量等级评价。

1.3.2 常规理化指标检测 总酸、总酯含量依据《白酒分析方法》(GB/T 10345-2022)测定。

1.3.3 试验样品处理 于1 mL酒样中加入9 mL蒸馏水稀释,备用。用移液枪量取100 μL稀释后酒样于20 mL顶空进样瓶中并标记,每个样品进行3次平行试验。

1.3.4 GC-IMS条件 顶空进样条件:将顶空进样瓶放入样品盘中,设置60℃孵化10 min后进样

100 μL,进样针温度85℃,孵化转速500 r/min。

气相色谱条件:分析时间:30 min;色谱柱:WAX石英毛细管柱(30 m×0.53 mm,1 μm),柱温60℃;载气高纯N₂,流速:初始流速2 mL/min,保持2 min;10 min内线性升至10 mL/min;20 min内线性升至100 mL/min,保持10 min。

离子迁移谱条件:设定正离子模式,漂移气流速150 mL/min;漂移管内线性电压500 V/cm;漂移管温度45℃。

1.4 数据处理

采用VOCal软件中内置的GC×IMS Library Search NIST数据库和IMS数据库对样品中的挥发性物质进行定性分析;Reporter插件用于查看样品二维图谱并分析图谱间的差异性;Gallery Plot插件绘制指纹图谱,直观半定量比较样品之间所含挥发性有机物的差异;Origin 2023对所测样品的特征峰体积数据进行主成分分析(Principal component analysis,PCA);SIMCA 14.1软件进行偏最小二乘判别分析,计算预测变量重要性投影,筛选表征不同等级浓香型白酒特征性香气物质;MATLAB2023构建KNN模型,对白酒等级进行判别。

2 结果与分析

2.1 感官评价结果

通过专业的白酒品评人员对不同试验酒样评分以及感官评价,结果见表1。

表1 不同质量等级酒样感官评价结果

Table 1 Results of sensory evaluation of Baijiu samples of different quality grades

样品编号	品评定级总结	品评定级评语	综合得分
1-1	一级	无色透明,浓香纯正,入口甜,柔和,酒体谐调,尾味干净,回味悠长	89.5
1-2	一级	无色透明,浓香纯正,入口甜,柔和,酒体谐调,尾味干净,回味悠长	91.5
1-3	一级	无色透明,浓香纯正,入口甜,柔和,酒体谐调,尾味干净,回味悠长	92
2-1	二级	无色透明,浓香正,带酯香,入口甜,柔和,酒体谐调,尾味净,余味较长	86.5
2-2	二级	无色透明,浓香正,入口甜,柔和,酒体谐调,尾味净,余味较长	85
2-3	二级	无色透明,浓香正,入口甜,柔和,酒体谐调,尾味净,余味较长	83.5
3-1	三级	无色透明,浓香较正,略带糟酯香,较柔和,酒体较谐调,尾味较干净	72
3-2	三级	无色透明,浓香较正,入口醇甜,较柔和,酒体较谐调,尾味较干净	75
3-3	三级	无色透明,浓香较正,入口醇甜,较柔和,酒体较谐调,尾味较干净	71

2.2 常规理化指标检测结果

图1中不同质量等级酒样总酸(以乙酸计)含量为0.55~1 g/L,总酯(以乙酸乙酯计)含量为2.79~3.50 g/L,酸酯比为0.17~0.31。分析可知,一级酒酸酯比明显高于二级酒和三级酒,二级酒与三级酒的总酸、总酯含量较为接近。其中,1-2白酒样品的酸酯比最大,是因为其酸类物质与酯类物质的含量均较高,而3-2白酒样品的总酯与1-2接近,酸酯比却是所有样品中最小的。由此可见,决定白酒品质的不是酸、酯其中某一物质的含量,而是取决于各风味物质之间的协调作用,合适的比例才能对白酒的品质起到促进作用,这与陈禹琦等^[15]研究结果一致。

2.3 不同等级白酒 GC-IMS 谱图分析

采用 GC-IMS 对不同感官品质等级的白酒样品进行挥发性风味物质分析,通过归一化离子迁移时间和反应离子峰(RIP)的位置,获得了不同等级白酒中挥发性组分的离子迁移谱图(图2)。反应离子峰右侧的每个点表示白酒中的一种挥发性物质,每种挥发性物质的信号强度代表浓度水平,其浓度高低由点的颜色深浅来表示。由图2可知,不同样品信号峰的迁移时间在1.0~1.75 s,保留时间在300~750 s之间,风味物质的差异主要存在于

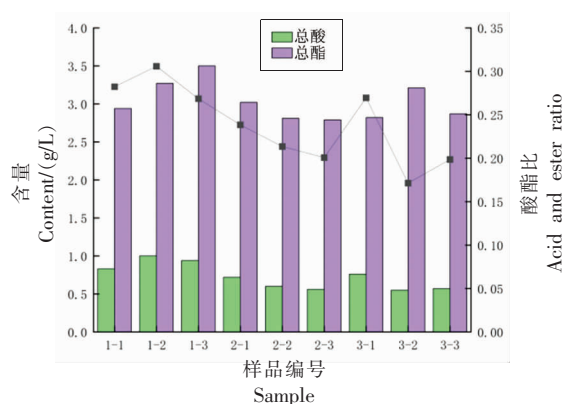


图1 不同质量等级白酒样品总酸、总酯含量以及酸酯比分析结果

Fig.1 Analysis results of total acid, total ester content and acid and ester ratio of Baijiu samples of different quality grades

400~600 s。图3以一级酒中的1号样品为背景,扣除其谱图后得到不同等级白酒样品的差异谱图。若其余样品与1-1样品挥发性有机物一致,则扣减后的背景为白色,谱图中红色信号峰代表该物质的浓度高于参比,蓝色代表该物质的浓度低于参比。从图3可以看出同等级白酒样品组内差异较小,不同等级白酒样品之间差异显著。

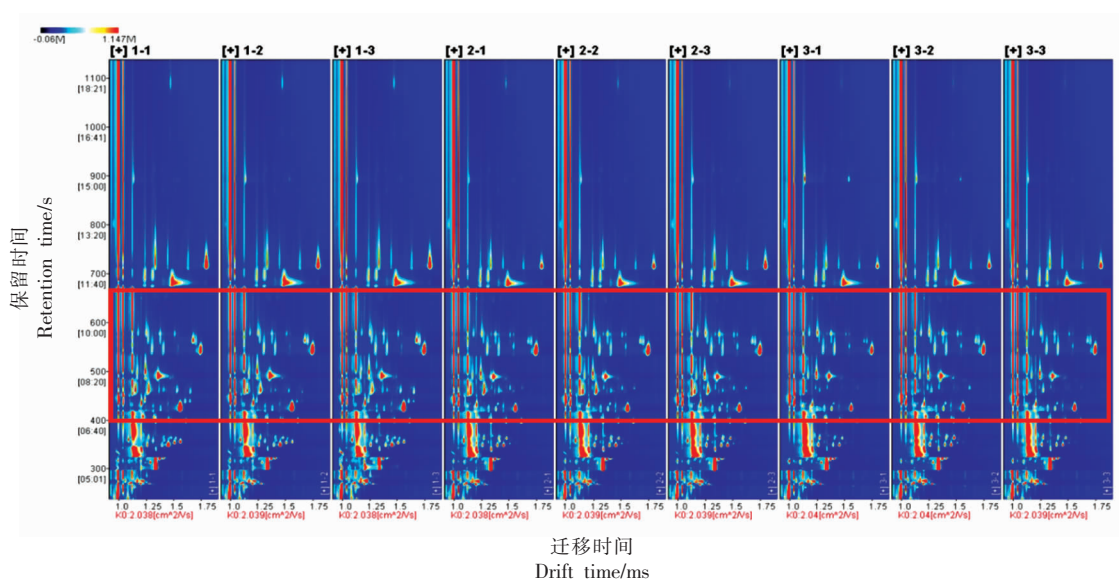


图2 不同等级白酒样品挥发性物质 GC-IMS 二维谱图

Fig.2 Two-dimensional spectra of GC-IMS of volatile substances in Baijiu samples of different grades

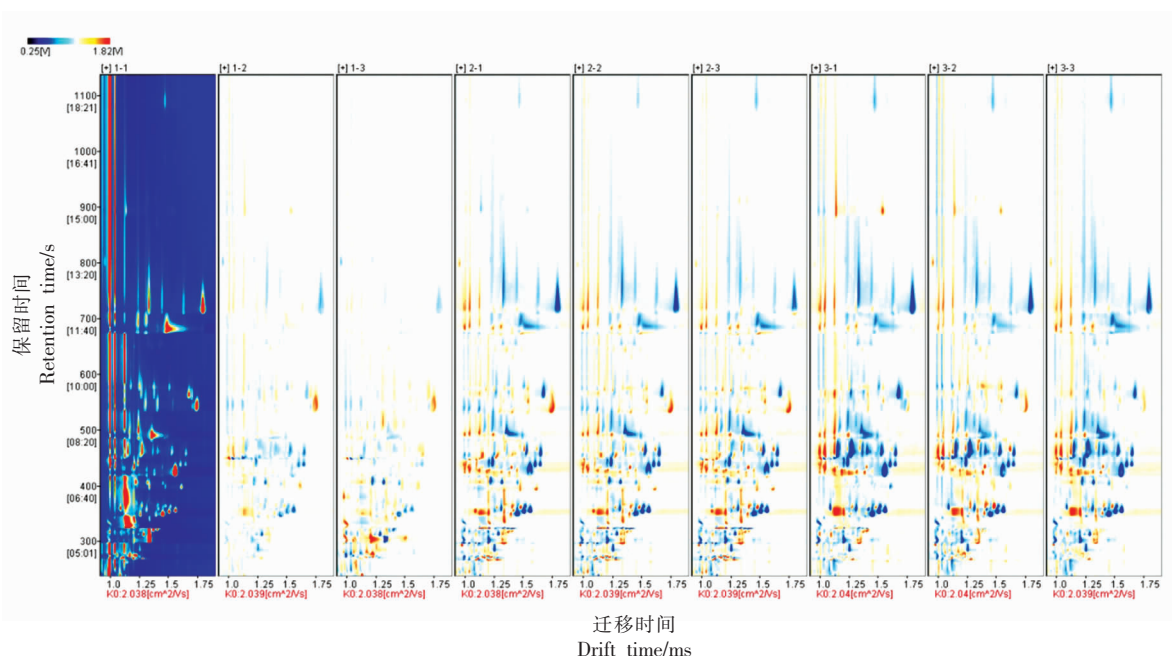


图 3 不同等级白酒样品挥发性物质 GC-IMS 差异谱图

Fig.3 Differential spectra of GC-IMS of volatile substances in Baijiu samples of different grades

2.4 不同等级白酒挥发性物质定性分析

根据物质的迁移时间和保留时间,使用外标正酮 C4~C9(2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮、2-壬酮)作为参考,不同等级白酒样品共定性出 41 种(单体及部分物质的二聚体)化合物,包括酯类 13 种、醇类 8 种、酮类 6 种、醛类 3 种以及其它类化合物 4 种,结果见表 2。辛酸乙酯、戊酸

乙酯等酯类物质的种类和含量较其它挥发性物质更为丰富,是酒体香气的主要来源,大多呈水果样的芳香^[16-17];其次正丁醇、正己醇等醇类物质,是形成酯类物质的前体物,也是白酒中主要的助香物质^[18]。不同种类的挥发性香气物质相互作用,构成了浓香型白酒绵柔圆润、醇厚细腻的风格特征^[19]。

表 2 不同等级白酒风味物质定性结果

Table 2 Qualitative results of flavor substances in different grades of Baijiu

序号	化合物	CAS 号	分子式	相对分子质量	保留指数	保留时间/s	相对迁移时间
1	辛酸乙酯(Octanoic acid ethyl ester)	C106321	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.3	1 455.8	1 093.142	1.4775
2	2-甲基-3-呋喃硫醇(2-Methyl-3-furanthiol)	C28588741	C ₅ H ₆ OS	114.2	1 355.9	895.208	1.14157
3	正己醇(1-Hexanol)	C111273	C ₆ H ₁₄ O	102.2	1 365.6	912.761	1.32714
4	2-正戊基呋喃(2-Pentylfuran)	C3777693	C ₉ H ₁₄ O	138.2	1 226.4	689.597	1.24642
5	正己酸乙酯(Ethyl hexanoate-M)	C123660	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.2	1 251.6	725.838	1.33767
6	正己酸乙酯(Ethyl hexanoate-D)	C123660	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.2	1 249.7	722.977	1.80092
7	3-辛酮(3-Octanone)	C106683	C ₈ H ₁₆ O	128.2	1 230.6	695.409	1.31699
8	巴豆酸乙酯(Ethyl crotonate)	C623701	C ₆ H ₁₀ O ₂	114.1	1 158.7	578.329	1.1846
9	2-甲基戊酸乙酯(Ethyl 2-methylpentanoate-M)	C39255328	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.2	1 141.3	547.187	1.30906
10	2-甲基戊酸乙酯(Ethyl 2-methylpentanoate-D)	C39255328	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.2	1 139.7	544.58	1.75391

(续表 2)

序号	化合物	CAS 号	分子式	相对分子质量	保留指数	保留时间/s	相对迁移时间
11	正丁醇(Butanol)	C71363	C ₄ H ₁₀ O	74.1	1 158.6	578.183	1.38155
12	戊酸乙酯(Ethyl pentanoate-M)	C539822	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	1 152.7	567.399	1.26883
13	戊酸乙酯(Ethyl pentanoate-D)	C539822	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	1 151.2	564.75	1.68075
14	异丁醇(Isobutanol-M)	C78831	C ₄ H ₁₀ O	74.1	1 110	495.446	1.17334
15	异丁醇(Isobutanol-D)	C78831	C ₄ H ₁₀ O	74.1	1 107.7	491.857	1.3659
16	丙酸异丁酯(Isobutyl propionate)	C540421	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	1 086.3	461.789	1.2797
17	己醛(Hexanal)	C66251	C ₆ H ₁₂ O	100.2	1 057.4	426.383	1.5614
18	异戊酸乙酯(Ethyl 3-methylbutanoate)	C108645	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	1 083.6	458.373	1.65735
19	3-甲基-2-丁醇(3-Methyl-2-butanol)	C598754	C ₅ H ₁₂ O	88.1	1 090.7	467.379	1.24034
20	2-甲基丁酸乙酯(2-Methyl butanoic acid ethyl ester)	C7452791	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	1 070.9	442.533	1.24108
21	丁酸乙酯(Ethyl butyrate)	C105544	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	1 065	435.39	1.21087
22	2-己酮(Hexan-2-one)	C591786	C ₆ H ₁₂ O	100.2	1 051.9	419.861	1.19199
23	正丙醇(1-Propanol)	C71238	C ₃ H ₈ O	60.1	1 054	422.345	1.25115
24	丙烯腈(Acrylonitrile)	C107131	C ₃ H ₃ N	53.1	994.4	359.266	1.09415
25	2,3-戊二酮(2,3-Pentanedione)	C600146	C ₅ H ₈ O ₂	100.1	1 041.3	407.791	1.22751
26	2-甲基丙醇(2-Butanol)	C78922	C ₄ H ₁₀ O	74.1	1 040.2	406.585	1.32555
27	4-甲基-2-戊酮(4-Methyl-2-pentanone)	C108101	C ₆ H ₁₂ O	100.2	1 032.8	398.313	1.47597
28	丙烯酸乙酯(Ethyl acrylate)	C140885	C ₅ H ₈ O ₂	100.1	1 000.6	364.506	1.41196
29	丙酸乙酯(Ethyl propanoate)	C105373	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	981.8	350.48	1.45677
30	4-甲基-2-戊酮(4-Methyl-2-pentanone)	C108101	C ₆ H ₁₂ O	100.2	1 001	364.873	1.48169
31	异丁酸乙酯(Ethyl isobutyrate)	C97621	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	990.7	356.705	1.56734
32	乙酸乙酯(Ethyl acetate-M)	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	929	315.872	1.09897
33	乙酸乙酯(Ethyl acetate-D)	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	906.4	302.08	1.3374
34	2-戊酮(2-Pentanone)	C107879	C ₅ H ₁₀ O	86.1	937.8	321.388	1.37781
35	1,1-二乙氧基乙烷(Diethyl acetal)	C105577	C ₆ H ₁₄ O ₂	118.2	882	287.943	1.12591
36	异丁醛(2-Methylpropanal-D)	C78842	C ₄ H ₈ O	72.1	848.8	269.668	1.28486
37	异丁醛(2-Methylpropanal-M)	C78842	C ₄ H ₈ O	72.1	848.8	269.668	1.09763
38	四氢呋喃(Tetrahydrofuran)	C109999	C ₄ H ₈ O	72.1	860.9	276.219	1.22829
39	丙硫醇(1-Propanethiol)	C107039	C ₃ H ₈ S	76.2	867.2	279.667	1.17441
40	丙酮(Propan-2-one)	C67641	C ₃ H ₆ O	58.1	852.3	271.583	1.11597
41	异戊醇(3-Methyl-1-butanol)	C123513	C ₅ H ₁₂ O	88.1	1 222.5	684.148	1.49779

2.5 不同等级白酒指纹图谱分析

为了进一步比较不同感官质量等级白酒挥发性物质差异,选取 GC-IMS 二维图谱中各物质信号峰自动生成指纹图谱,以识别不同酒样的特征峰区域。图谱的横坐标为 GC-IMS 检测出的不同挥发性风味物质,纵坐标为不同等级白酒样品,每横行表示该等级样品所选取全部信号峰,每列表示该物质在不同样品中的含量变化,单个点的亮

度代表某一挥发性物质的含量水平,亮度越深表示该物质含量越高^[20]。

从图 4 可以看出 3 个等级白酒挥发性风味物质有着明显的差距。一级酒的风味物质与含量最为丰富,A 框中物质为一级酒区别于其它等级的香气物质,包括正丁醇、己醛、4-甲基-2-戊酮以及大量的酯类物质,如辛酸乙酯、正己酸乙酯、巴豆酸乙酯、2-甲基戊酸乙酯、丁酸乙酯等。其中,正丁

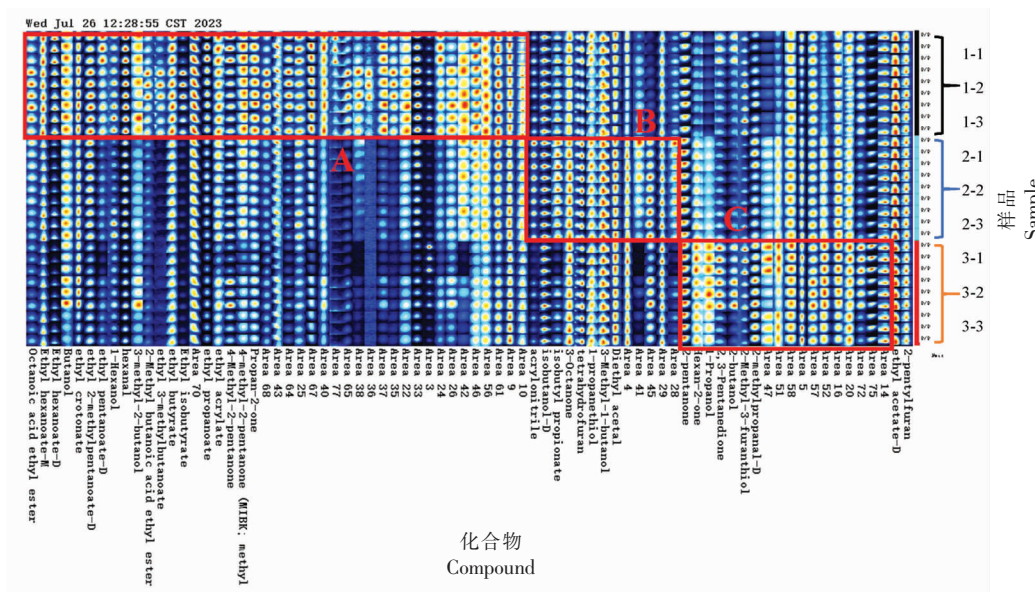


图 4 不同等级白酒挥发性成分指纹图谱

Fig.4 Fingerprints of volatile components in different grades of Baijiu

醇具有浓烈的酒味、辛辣味;4-甲基-2-戊酮则表现出芳香酮类物质的甜香特征;含量最多且影响最大的风味成分为酯类物质,巴豆酸乙酯具有朗姆酒的香气,丁酸乙酯呈水果香气,这可能是导致一级酒样品香气纯正,风格突出的原因^[21-22]。

B 框中丙烯腈、异丁醇、丙酸异丁酯、3-辛酮、四氢呋喃、丙硫醇、异戊醇、1,1-二乙氧基乙烷等为二级酒中含量较高的挥发性物质。其中,异丁醇和异戊醇作为白酒中的高级醇,其含量显著高于香气阈值,在酿造过程中应适当降低二者的含量,在保证呈香的同时以减少酒中苦味以及高级醇对人体的危害^[23]。1,1-二乙氧基乙烷又称乙缩醛,由乙醛和乙醇缩合而成,可降低乙醛带来的辛辣与刺激感,增强酒的放香,使香气柔和^[24];而丙烯腈、四氢呋喃、丙硫醇均呈现令人不愉悦的味道,由此可见,某类呈香物质的突出作用并不能改变酒样整体风格。

C 框为三级酒中含量较高的挥发性物质,包含 2-戊酮、2-己酮、正丙醇、2,3-戊二酮、2-甲基丙醇、2-甲基-3-呋喃硫醇、异丁醛等,其中酮醛类物质为酒体增加果香特征,含硫化化合物的风味特征为烘烤香和肉香^[25],过量则会产生令人不愉悦的异味,这也是三级酒在风味与口感上区别于一级酒的原因。不同等级白酒样品各有其区别于其

它等级白酒的高含量特征挥发性物质,可以用于浓香型白酒等级判别模型的建立。

2.6 基于 PCA 分析和 PLS-DA 对白酒等级标志物的筛选

基于挥发性物质含量的差异,将上述指纹图谱中 76 个特征区域的峰体积作为表征变量,对不同等级白酒样品进行 PCA 分析。第一主成分 PC1 贡献率为 51.3%,第二主成分 PC2 贡献率为 28.8%,前 2 个主成分累计贡献率为 80.1%,表明 PC1、PC2 的总贡献率包含了原有变量的绝大部分有效信息,能够代表不同等级酒样品挥发性风味的主要特征。图 5 将不同等级酒样品数据经 PCA 变换

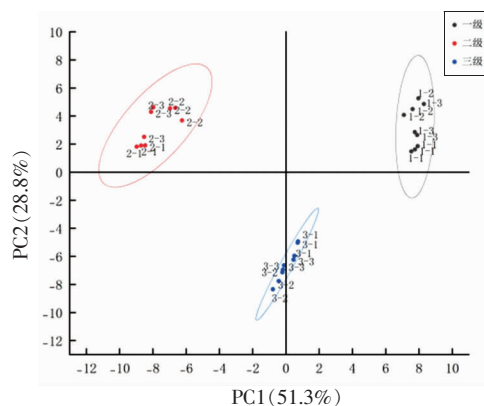


图 5 不同等级白酒样品 PCA 分析

Fig.5 PCA chart of Baijiu samples with different grades

后,每类酒样较为聚集,不同等级之间相距较远且无重复区域。由此可见,PCA分析显示3个等级白酒样品之间存在明显差异,这与GC-IMS指纹图谱结果一致。

为进一步筛选特征性标记物并区分不同挥发性物质对不同酒样的贡献程度,采用PLS-DA分析统计方法,将变量数据与分类信息划分为两组数据集,通过投影与判别计算,借助分组信息挖掘组间差异^[26-28]。图6a以酒样中已定性的41个挥发性香气物质作为因变量,不同等级作为自变量,绘制PLS-DA得分图,与PCA分析表现出同样的趋势,并且组间样品更为聚集。随机改变分类变量的

排列顺序建立相应的模型, R^2_x 和 R^2_y 分别表示PLS-DA分类模型所能够解释 X 和 Y 矩阵信息的百分比,二者的值越接近1说明模型效果越好,且二者差值不应过大^[29-30]。 Q^2 通过交叉验证计算得出,用以评价PLS-DA模型的预测能力, Q^2 越大模型预测效果越好。图6b为在PLS-DA中进行200次顺序置换检验得出的评价模型的性能指标结果,自变量拟合指数 R^2_x 为0.857,因变量拟合指数 R^2_y 为0.982, $|R^2_x - R^2_y| < 0.15$,模型预测指数 Q^2 为0.975,且 Q^2 回归线与纵轴的相交点小于0,说明模型不存在过拟合,模型验证结果有效,可用于浓香型白酒香气的不同感官等级鉴别分析。

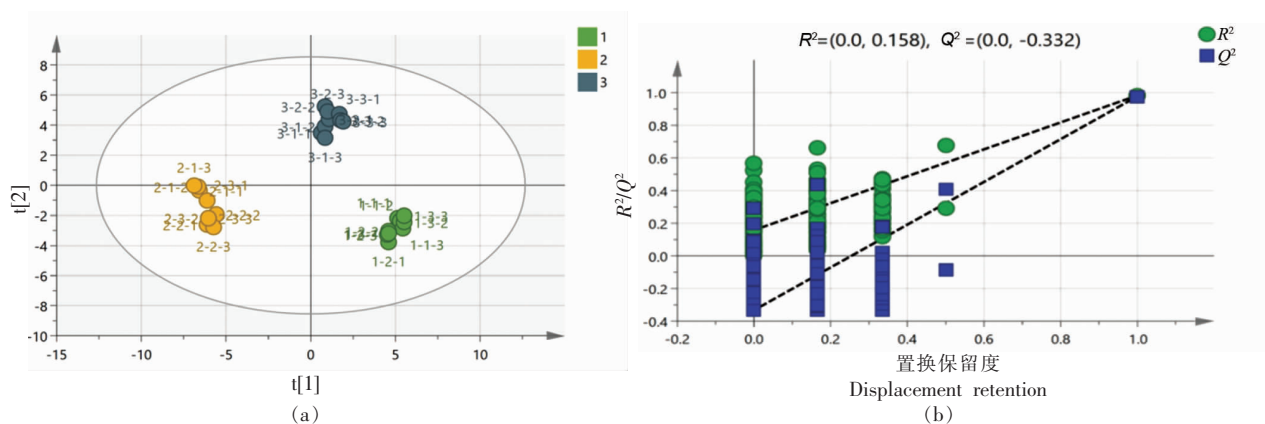


图6 不同等级白酒挥发性物质的PLS-DA得分图、置信检验结果

Fig.6 PLS-DA score plot, permutation test results of volatile substances in different grades of Baijiu

在PLS-DA模型中,为了进一步区分不同香气物质对不同等级酒样的贡献率,可用变量投影重要性(Variable Importance for the Projection, VIP)值表征^[31-32]。图7a中横坐标挥发性物质编号对应表2中定性物质,纵坐标为每种物质的VIP值。根据VIP>1的标准,筛选出17种特征性标记物质。其中酯类9种、酮类3种、醛类2种、醇类1种和杂环类1种。基于以上挥发性物质绘制聚类分析热图,如图7b所示,色卡由蓝到红表示物质相对浓度由低到高的变化,可明显区分不同等级白酒所对应的关键性挥发性物质。一级酒中关键性香气物质有丙酸异丁酯、异戊酸乙酯、2-甲基戊酸乙酯、丙酸乙酯等;二级酒中含量较高的成分为四氢呋喃、异丁醇、辛酸乙酯等;三级酒中1,1-二

乙氧基乙烷、2-戊酮、异丁醛、3-辛酮为关键性香气物质。

2.7 K最近邻判别结果

相较于其它机器学习算法,KNN是通过测量不同特征值之间的距离来进行分类,利用训练数据对特征向量空间进行划分,并将划分结果作为最终算法模型,优势在于对数据结构无特殊要求,简单易行,适用范围广^[33-34]。根据VIP>1筛选出17种香气物质建立KNN模型,采用欧氏距离作为距离评判标准,K的取值设定为5时结果最优,预测样本识别率均为100%(图8)。由此可见,KNN方法可以很好的区分不同等级浓香型白酒。然而由于样本数量较少,无法包含特殊情况,后期需要增加样本数量,增强判别模型的稳定性和准确性。

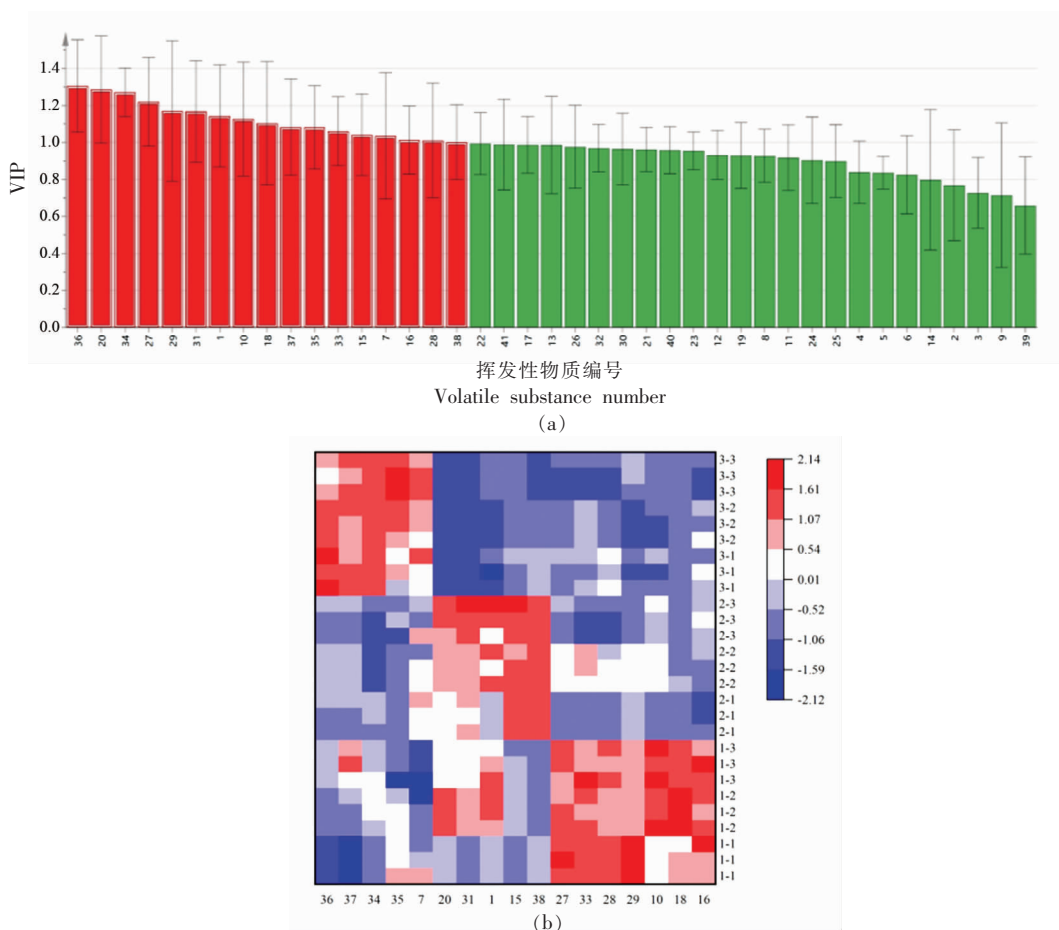


图 7 挥发性物质的 VIP 值分布和 VIP>1 的特征性标志物质聚类热图分析

Fig.7 Clustering heatmap analysis of characteristic markers of VIP>1

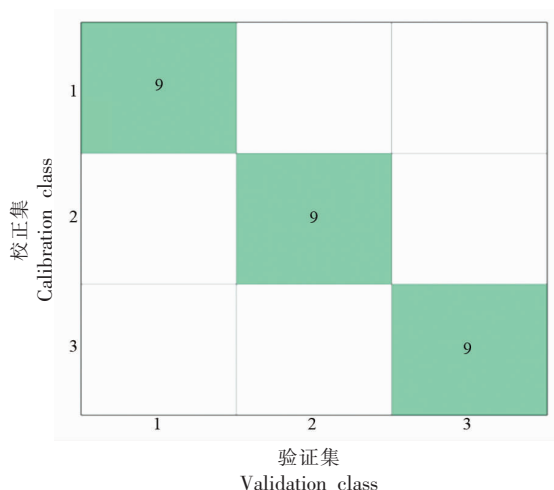


图 8 不同等级酒样 KNN 识别结果

Fig.8 KNN identification results of different grades of Baijiu

3 结论

采用气相色谱-离子迁移谱技术结合化学计

量学方法对不同等级白酒的挥发性物质进行定性及半定量分析,并根据特征物质建立等级判别模型,得出以下结论:

一级酒的酸酯比明显优于其它等级白酒,这也是一级酒香气纯正的原因之一。GC-IMS 技术对不同等级酒样的风味化合物进行定性分析,检测出 41 种已知香气物质,基于峰体积进行 PCA 分析并结合 PLS-DA 方法筛选 VIP>1 的 17 种挥发性物质绘制聚类分析热图,得到每种等级酒样所对应的特征性香气物质,一级酒中关键性香气物质有丙酸异丁酯等;二级酒中含量较高的物质为四氢呋喃等;三级酒的关键挥发性物质为 1,1-二乙氧基乙烷等。基于 17 种对酒样分级贡献程度高的物质建立 KNN 模型,样品的识别率可达 100%。本文作为浓香型白酒等级判别的初期方法研究,证明此方法具有一定的可行性。然而由于各个地

区浓香型白酒香气成分具有差异,后续将会对此判别方法进行大量数据试验,不断优化,为浓香型白酒等级分类提供一种新的检测方法,具有一定的前景和应用价值。

参 考 文 献

- [1] 卫春会, 郑自强, 李浩, 等. 浓香型白酒酒醅发酵过程中风味物质时空差异分析[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(5): 240-246.
WEI C H, ZHENG Z Q, LI H, et al. Time and spatial distribution difference of flavor compounds during the fermentation of fermented grains of Luzhou-flavor Baijiu[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(5): 240-246
- [2] GAO L, ZHOU J, HE G Q. Effect of microbial interaction on flavor quality in Chinese Baijiu fermentation[J]. Frontiers in Nutrition, 2022, 9: 960712.
- [3] 韩云翠, 吕志远, 刘玉涛, 等. 基于气相色谱与支持向量机的浓香型白酒基酒等级判断模型研究[J]. 中国酿造, 2023, 42(5): 184-190.
HAN Y C, LÜ Z Y, LIU Y T, et al. Grade judgment model of base liquor of strong-flavor Baijiu based on gas chromatography and support vector machine[J]. China Brewing, 2023, 42(5): 184-190.
- [4] QIN H, HUO D Q, ZHANG L, et al. Colorimetric artificial nose for identification of Chinese liquor with different geographic origins[J]. Food Research International, 2012, 45(1): 45-51.
- [5] 亓培锋. 面向酒类检测的电子鼻仿生设计与识别算法[D]. 天津: 天津大学, 2018.
QI P F. Bionic design and recognition algorithms for electronic-nose based liquors detection[D]. Tianjin: Tianjin University, 2018.
- [6] 栗新峰, 张良, 李芳芳, 等. 基于 GC-QTOF MS 技术的浓香型白酒原酒质量等级评价[J]. 食品工业科技, 2019, 40(15): 235-241.
LI X F, ZHANG L, LI F F, et al. Quality grade evaluation of base liquor of Luzhou-flavor liquor based on GC-QTOF MS technology[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(15): 235-241.
- [7] 钱宇, 胡雪, 孙跃, 等. 基于指纹图谱和化学计量学的浓香型白酒分类研究[J]. 中国酿造, 2021, 40(6): 152-156.
QIAN Y, HU X, SUN Y, et al. Classification of strong-flavor Baijiu based on fingerprint and stoichiometry[J]. China Brewing, 2021, 40(6): 152-156.
- [8] WANG S Q, CHEN H T, SUN B G. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS)[J]. Food Chemistry, 2020, 315: 126158.
- [9] LIU N F, SHEN S S, HUANG L F, et al. Revelation of volatile contributions in green teas with different aroma types by GC-MS and GC-IMS[J]. Food Research International, 2023, 169: 112845.
- [10] CHEN T, QI X P, CHEN M J, et al. Discrimination of Chinese yellow wine from different origins based on flavor fingerprint[J]. Acta Chromatographica, 2020, 32(2): 139-144.
- [11] 李宏强, 王宏博, 席斌, 等. 牦牛乳贮藏期间品质变化及挥发性物质的气相色谱-离子迁移谱法鉴定[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(12): 269-277.
LI H Q, WANG H B, XI B, et al. Change in quality indices and gas chromatography ion mobility spectroscopy identification of volatile substances in yak milk during storage[J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(12): 269-277.
- [12] LI J, XU Y X, DU W B, et al. Comparative analysis of aroma compounds in Chinese traditional dry-rendered fat by HS/GC-IMS, SPME/GC-MS, and SPME/GC-O[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 107: 104378.
- [13] 张宗国, 陈东杰, 孟一, 等. 基于顶空气相色谱-离子迁移谱与电子鼻技术快速检测宁夏滩羊肉中掺假鸭肉[J]. 肉类研究, 2020, 34(12): 43-48.
ZHANG Z G, CHEN D J, MENG Y, et al. Rapid detection of Ningxia Tan sheep meat adulteration with duck meat using gas chromatography ion mobility spectrometry and electronic nose[J]. Meat Research, 2020, 34(12): 43-48.
- [14] FENG T, SUN J Q, SONG S Q, et al. Geographical differentiation of Molixiang table grapes grown in China based on volatile compounds analysis by HS-GC-IMS coupled with PCA and sensory evaluation of the grapes[J]. Food Chemistry: X, 2022, 15(7): 100423.
- [15] 陈禹锜, 杨将, 赵文梅, 等. 不同质量等级浓香型白酒刘伶醉酒体感官与风味差异解析[J]. 中国酿造, 2023, 42(6): 52-58.

- CHEN Y Q, YANG J, ZHAO W M, et al. Analysis of the sensory and flavor differences of strong-flavor Liulingzui Baijiu with different quality grades [J]. *China Brewing*, 2023, 42(6): 52-58.
- [16] YU H Y, XIE T, XIE J R, et al. Characterization of key aroma compounds in Chinese rice wine using gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry [J]. *Food Chemistry*, 2019, 293: 8-14.
- [17] 胡晓龙, 余苗, 王康丽, 等. 浓香型白酒窖泥微生物群落多样性及理化因素对其影响[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(2): 178-185, 204.
- HU X L, YU M, WANG K L, et al. Diversity of microbial community and its correlation with physicochemical factors in Luzhou-flavor liquor pit mud[J]. *Food Research and Development*, 2021, 42(2): 178-185, 204.
- [18] 张明珠, 吴学风, 穆冬冬, 等. 不同香型白酒的风味物质及抗氧化作用分析[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(11): 218-225.
- ZHANG M Z, WU X F, MU D D, et al. Analysis of flavoring substances and antioxidant characteristics of different flavor Baijiu[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(11): 218-225.
- [19] 汤道文, 谢玉球, 朱法余, 等. 白酒中的微量成分及与白酒风味技术发展的关系[J]. *酿酒科技*, 2010(5): 78-81.
- TANG D W, XIE Y Q, ZHU F Y, et al. Relations between microconstituents in liquor and the development of liquor flavor techniques[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2010(5): 78-81.
- [20] 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, SUN 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.
- [21] 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 L L, YANG H, JING X, 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.
- [22] 郭子璇, 杨洋, 李美吟, 等. 气相色谱-离子迁移谱法结合多元统计学分析不同陈酿时间白兰地的挥发性香气成分差异[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(18): 5795-5803.
- WU Z X, YANG Y, LI M Y, et al. Analysis of volatile aroma component differences in brandy with different aging times by gas chromatography-ion mobility spectrometry combined with multivariate statistics[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2022, 13(18): 5795-5803.
- [23] JIANG J, LIU Y C, LI H H, et al. Modeling and regulation of higher alcohol production through the combined effects of the C/N ratio and microbial interaction[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(38): 10694-10701.
- [24] 李晓, 杜艳红, 聂建光, 等. 清香型白酒贮存过程中主要微量成分变化规律的研究[J]. *酿酒科技*, 2022(6): 58-61.
- LI X, DU Y H, NIE J G, et al. Change rules of main trace components of Qingxiang Baijiu during storage[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2022(6): 58-61.
- [25] 程伟, 陈雪峰, 陈兴杰, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱法分析馥合香白酒中挥发性特征组分[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(11): 239-245.
- CHENG W, CHEN X F, CHEN X J, et al. Characterization of volatile compounds in Fuhe-flavor Baijiu by GC×GC-TOF-MS[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(11): 239-245.
- [26] 倪瑞洁, 詹萍, 田洪磊. 基于GC-IMS结合多元统计方法分析炸制时间对花椒调味油挥发性物质的影响[J]. *食品科学*, 2022, 43(6): 279-286.
- NI R J, ZHAN P, TIAN H L. Effects of frying time on volatile flavor compounds in fried pepper (*Zanthoxylum bungeanum*) oil as analyzed by gas chromatography-ion mobility spectrometry and multivariate statistical analysis[J]. *Food Science*, 2022, 43(6): 279-286.
- [27] AZIZAN K A, BAHARUM S N, RESSOM H W, et al. GC-MS analysis and PLS-DA validation of the trimethyl silyl-derivatization techniques[J]. *American Journal of Applied Sciences*, 2012, 9(7): 1124-1136.
- [28] 胡雪, 李锦松, 唐永清, 等. 基于GC-MS结合化学计量学的浓香型白酒分类方法[J]. *食品与发酵工业*,

- 2021, 47(8): 212-217.
- HU X, LI J S, TANG Y Q, et al. Classification of strong-flavor Baijiu based on GC-MS combined with chemometric method[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(8): 212-217.
- [29] 金文刚, 刘俊霞, 孙海燕, 等. 基于 GC-IMS 结合化学计量学鉴别大鲵油掺伪不同比例花生油挥发性有机物特征[J]. 食品科学, 2023, 44(10): 368-376.
- JIN W G, LIU J X, SUN H Y, et al. Characterization of volatile organic compounds of giant salamander (*Andrias davidianus*) oil adulterated with different amounts of peanut oil by gas chromatography-ion mobility spectrometry combined with chemometrics[J]. Food Science, 2023, 44(10): 368-376.
- [30] 李可, 朱永清, 鄢应龙, 等. 基于 GC-IMS 解析植物乳杆菌发酵对猕猴桃果汁挥发性物质的影响[J]. 现代食品科技, 2022, 38(5): 254-260, 182.
- LI K, ZHU Y Q, WU Y L, et al. Effect of *Lactobacillus plantarum* fermentation on the flavor of kiwifruit juice by GC-IMS[J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(5): 254-260, 182.
- [31] ZHANG B S, SUN Z G, LIN L C, et al. Analysis of the effect of mixed fermentation on the quality of distilled jujube liquor by gas chromatography-ion mobility spectrometry and flavor sensory description [J]. Foods, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2023, 12(4): 795.
- [32] 刘瑶, 乔海军, 贾志龙, 等. 气相色谱-离子迁移谱结合化学计量学分析成熟时间对牦牛乳干酪挥发性风味物质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(17): 265-272.
- LIU Y, QIAO H J, JIA Z L, et al. Effect of ripening time on volatile flavor compounds of yak milk cheese based on GC-IMS and chemometrics analysis[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(17): 265-272.
- [33] 祁兴普, 陈通, 刘萍, 等. GC-IMS 技术结合化学计量学方法在食用肉种类别中的应用[J]. 食品科技, 2019, 44(8): 311-315, 321.
- QI X P, CHEN T, LIU P, et al. Discrimination of edible meat by gas chromatography-ion mobility spectrometry technology and chemometric tools [J]. Food Science and Technology, 2019, 44(8): 311-315, 321.
- [34] 骈雅婧, 李柳, 张强, 等. 基于计算机图像处理的沁州黄小米产地判别研究[J]. 中国粮油学报, 2023, 38(4): 129-135.
- PIAN Y J, LI L, ZHANG Q, et al. Research on origin identification of Qinzhouhuang millet based on computer image processing[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2023, 38(4): 129-135.

The Grade Discrimination Method of Strong-Flavor Baijiu Based on GC-IMS

WANG Na^{1,2}, LIAO Yuan³, GAO Tianrong³, GAN Lu³, WANG Jian^{1*}, WANG Ming^{3*}

¹China National Research Institute of Food and Fermentation Industries, Beijing 100015

²School of Food Science and Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021

³Luzhou Laojiao Co. Ltd., Luzhou 646000, Sichuan)

Abstract In order to explore the difference and contribution of volatile substances in quality levels of strong-flavor Baijiu, sensory evaluation, gas chromatography-ion mobility spectrometry and chemometrics were used to detect and analyze the volatile substances in quality levels of strong-flavor Baijiu. Through GC-IMS detection, 41 variables that can characterize the difference of volatile substances in three grades of Baijiu were screened, including 13 esters, 8 alcohols, 6 ketones, 3 aldehydes and 4 other compounds. Principal component analysis and partial least squares discriminant analysis based on peak volume of 41 variables. The results showed that the cumulative contribution rate of the first two principal components of PCA reached 80.1%, which can effectively distinguish different quality levels of Baijiu samples. PLS-DA can screen 17 characteristic biomarkers based on variable importance projection, draw clustering heat maps for the above substances to distinguish the contribution of aroma substances to different Baijiu samples, and construct a K-nearest neighbor model, with a discrimination accuracy of 100%. This study can provide a theoretical basis for the rapid evaluation of the classification of strong-flavor Baijiu.

Keywords strong-flavor Baijiu; quality level; gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS); volatile substance; partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA)