DOI:10.12441/spyswjs.20221205003 [文章编号] 1673-1689(2024)08-0140-11

基于化学计量法的酱香型白酒等级分析

曾庆军[1] 邱树毅[1] 刘 凡[1] 曾佳佳[2] 周鸿翔[1*]

(1. 贵州省发酵工程与生物制药重点实验室,贵州 贵阳 550025; 2. 贵州大学酿酒与食品工程学院,贵州 贵阳 550025)

摘要:为充分认识不同品质酱香型白酒的指标差异,以4种等级的酱香型白酒为研究对象,利用气相色谱技术结合感官品评对酱香型白酒中的64种风味物质进行定量分析,结合气味活度值(OAV)和化学计量法找出关键差异物。结果表明,白酒样品按风味物质总量的排序为B>A>C>D,A、B两级酒样风味物质总量基本高于C、D两级酒样,但D级酒样的芳香族类物质总量高于其他3个等级。通过计算不同等级白酒的OAV明确了戊酸乙酯、戊酸、丁酸乙酯、丁酸、苯乙醛等关键差异物。利用主成分分析(PCA)、正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)对4种等级的酱香型白酒构建模型,测试正确率达到97.4%,基本可以实现4种等级酱香型白酒的有效区分。利用变量投影重要度(VIP)筛选出27个关键差异物,根据这27个物质绘制聚类热图,结合OAV分析进一步证实了VIP筛选的有效性。

关键词:酱香型白酒;气相色谱;品质分级;模型构建

Grade Analysis on Jiang-Flavour Baijiu Based on Stoichiometry

ZENG Qingjun[1] *QIU Shuyi*[1] *LIU Fan*[1] *ZENG Jiajia*[2] *ZHOU Hongxiang*[1*]

(1. Guizhou Provincial Key Laboratory of Fermentation Engineering and Bio-Pharmacy, Guiyang 550025, China; 2. School of Liquor and Food Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: To fully understand the differences in indicators among various quality levels of jiang-flavour Baijiu, 4 grades of jiang-flavour Baijiu were studied. Using gas chromatography technology combined with sensory evaluation, 64 flavor compounds in sauce-flavored liquor were quantitatively analyzed. By integrating odor activity value (OAV) and chemical metrology, key differentiating compounds were identified. The results showed that the Baijiu samples were ranked by total flavor compound content in the order of B>A>C>D. The A-grade and B-grade Baijiu samples generally contained more flavor compounds than the C-grade and D-grade Baijiu samples. However, the D-grade Baijiu sample contained a higher total amount of aromatic compounds compared to the other three grades. Key differentiating compounds, such as ethyl valerate, valeric acid, ethyl butyrate, butyric acid, and phenylacetaldehyde, were identified through OAV calculations. Principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) were used to build models for 4 different grades of jiang-flavour Baijiu, achieving a classification accuracy of 97.4% and effectively distinguishing the 4 grades of jiang-flavour Baijiu. Additionally, 27 key differentiating compounds were selected using variable importance in projection (VIP) analysis. A cluster heatmap was generated according to these 27 compounds, and OAV analysis further validated the effectiveness of the VIP selection.

Keywords: jiang-flavour Baijiu; gas chromatography; quality grading; model building

---

基金项目:贵州省科技支撑重点项目(黔科合支撑[2022]重点006号)。

通信作者:周鸿翔(1975—),男,学士,副教授,硕士研究生导师,主要从事食品工艺研究。E-mail: zhou-hx@163.com

收稿日期:2022-12-05 **修回日期:**2023-03-21

酱香型白酒是中国传统白酒代表之一，风味成分众多且香气复杂[1]。酱香型白酒独特的口感与其酿造工艺有极大的关系，主要成分为乙醇和水，约占总质量的98%~99%，剩余不到2%由酯类、酸类、醛酮类、芳香族类物质组成[2]，除了少量无机化合物以外大部分是有机化合物，这些物质以一定比例共存于酒体中，构成了白酒的不同风格[3]。

随着酱香型白酒产业的迅速发展，人们对其品质要求也逐渐提高。目前检测酱香型白酒品质的技术包括色谱技术[4]、光谱技术[5]、质谱技术[6]。传统的感官品评法与化学计量法相结合会使仪器分析结果更加科学准确。PCA分析常用于酒类、茶叶等领域[7-10]。王少磊等[11]利用气相色谱技术结合OAV和PCA分析，对比不同等级基础酒中风味组分的异同，结果区分度良好。目前有关白酒香型[12]、品牌[13]、轮次[14]、年份[15]方面的研究较多，对于不同等级白酒间的差异研究较少，因此建立一种快速区分不同等级酱香型白酒的判别方法非常重要[1]。

以4种等级的酱香型白酒为研究对象，采用感官品评法结合气相色谱技术，对白酒中的挥发性物质进行定量分析，结合OAV找出影响不同等级酱香型白酒风味的关键差异物，建立不同等级酱香型白酒的模型，进而分析不同等级酱香型白酒的香气特征及差异规律，并结合PCA、OPLS-DA等数据分析法研究不同等级酱香型白酒的挥发性物质差异，为酱香型白酒等级的鉴别以及快速分类提供科学有效的技术手段。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

酱香型白酒样品（乙醇体积分数53%）：均购于市场，包括市场上主要酱香型白酒生产厂家的不同价格区间产品，总计39个样品。按照专家评分分为4个等级A、B、C、D，各等级酒样数分别为9、10、10、10个。乙酸乙酯、丙酸乙酯、异丁酸乙酯、丁酸乙酯、乙酸异戊酯、戊酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯、辛酸乙酯、己酸异戊酯、癸酸乙酯、十四酸乙酯、棕榈酸乙酯、仲丁醇、正丙醇、正丁醇、辛醇、1，2-丙二醇、乙酸、丙酸、异丁酸、丁酸、异戊酸、戊酸、己酸、乙缩醛、乙偶姻、2，3，5-三甲基吡嗪、四甲基吡嗪、糠醇、糠醛、苯乙酸乙酯、苯丙酸乙酯、苯乙醇、4-乙基愈创木酚、叔戊醇：上海阿拉丁生化科技股份有限公司；乙醛：美国Sigma-Aldrich公司；2-甲基丁酸乙酯：上海贤鼎生物科技有限公司；异戊酸乙酯、丁二酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、2-戊醇、异戊醇、正戊醇、2-庚醇、2-壬醇、壬醇、癸酸、异丁醛、己醛、2-壬酮、2-丁基呋喃、2-乙酰基呋喃、5-甲基-2-乙酰基呋喃、苯甲醛、苯乙醛、苯乙酮、苯甲酸乙酯、乙酸苯乙酯、愈创木酚：上海易恩化学技术有限公司；庚酸乙酯、壬酸乙酯、异丁醇、2，3-丁二醇、异戊醛：上海麦克林生化科技有限公司。以上试剂均为色谱纯且纯度≥97.0%。

1.2 仪器与设备

气相色谱仪：7890A型，安捷伦科技有限公司；多功能自动进样器：PAL型，瑞士斯特分析仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 酒样预处理

量取3~5 mL酒样过0.22 μm有机滤膜，吸取990 μL过膜后的酒样于2 mL气相进样瓶中，加入10 μL内标溶液（体积分数1%的叔戊醇），加盖密封待测。

1.3.2 风味化合物的定性及定量分析

参考杨莹等[15]的方法检测。GC条件：SH-Rtx-Wax色谱柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm）；载气为氮气，流量1.00 mL/min；进样口温度250 ℃；分流比30∶1；溶剂延迟2 min；采用程序升温，起始温度30 ℃，保持2 min，以3 ℃/min升温至180 ℃，再以15 ℃/min升温至210 ℃，保持8 min。MS条件：电子轰击离子源，离子源温度230 ℃；四极杆温度150 ℃；电离能量70 eV；全扫描模式。所有酒样均重复检测3次。采用内标法对酒样中各物质进行定量分析。

1.3.3 感官品评

参照国家标准GB/T 26760—2011《酱香型白酒》制定感官评分标准。A级酒样标准为酱香突出，空杯留香持久，酒体口感醇厚丰满，诸味协调，具有本品典型的风格；B级酒样标准为酱香较为突出，空杯留香较长，酒体口感醇和、协调，具有本品的明显风格；C级酒样标准为酱香明显，有空杯香，口感醇和协调，具有本品风格；D级酒样标准为酱香味不足，空杯留香时间短，口感较粗糙，风

格特征不明显。专家品评小组由9人组成(均具有贵州省白酒评委以上资质),根据标准对样品的香气、口感、风格、空杯香进行打分,取平均值,按照均分范围进行分级,评分及分级结果见表1。

表1 不同等级酱香型白酒的感官品评结果

Table 1 Sensory evaluation results of jiang-flavour Baijiu with different quality grades

等级及均分范围	样品总平均分	香气 平均分	口感 平均分	风格 平均分	空杯香 平均分
A(84～90)	84.9	84.3	84.2	86.2	85.0
B(77～83)	79.9	77.8	79.8	82.7	79.3
C(68～76)	75.1	72.4	76.5	77.9	73.6
D(60～67)	62.2	62.5	57.2	68.3	60.9

1.3.4 模型验证

从所检测的4种等级白酒中随机抽取3个样本作为测试集,其余样本为训练集,用于模型验证,对选取的样本进行PCA分析并去除异常值,用剩下的样本构建OPLS-DA模型,并用置换检验判断模型效果。

1.3.5 关键差异物的鉴定

VIP可以量化OPLS-DA中每个变量对样品分类的贡献,筛选出VIP>1的物质作为不同等级酱香型白酒的关键差异物。

1.4 数据处理

采用SIMCA软件进行主成分分析及模型构建。用MetaboAnalyst进行聚类热图绘制及变量权重排序分析。用SPSS 26.0软件进行PCA分析。

2 结果与讨论

2.1 不同等级酱香型白酒的挥发性物质分析

不同等级酱香型白酒中挥发性物质的定量分析结果见表2~4。不同等级的酱香型白酒中风味物质差异较为明显,酒样按照风味物质总量高低排序为B>A>C>D。4种等级酒样中,A级酒样的醇类和吡嗪类物质最多;B级酒样的酯类、酸类、醛酮、呋喃类、酚类物质最多;C级酒样的酸类和吡嗪类物质最少;D级酒样的酯类、醇类、醛酮类、呋喃类、酚类物质最少,整体上A、B两级酒样中风味物质总量高于C、D两级酒样。芳香族类物质则相反,其在4种等级酒样中高低排序为D>B>C>A。4种等级酒样中风味物质占比也呈现不一样的规律,如B级酒样中酯类物质质量浓度在4种等级酒样中最高,但其质量分数却较低。

表2 不同等级酒样中挥发性物质的质量浓度

Table 2 Mass concentration of volatile compounds in Baijiu samples with different quality grades

酒样等级	质量浓度/(mg/L)								
	酯类	醇类	酸类	醛酮类	吡嗪类	呋喃类	芳香族类	酚类	总量
A	3 824.50	2 628.63	1 930.75	1 362.54	17.67	198.27	256.00	16.27	10 234.63
B	4 203.81	2 006.10	1 978.41	2 308.66	10.19	240.20	382.51	28.63	11 158.51
C	3 500.43	961.71	1 493.69	989.11	2.14	68.77	334.78	17.73	7 368.36
D	3 194.65	474.63	1 699.95	353.57	9.01	16.95	734.82	8.83	6 492.41

表3 不同等级酒样中挥发性物质的质量分数

Table 3 Mass fraction of volatile compounds in Baijiu samples with different quality grades

酒样等级	质量分数/%							
	酯类	醇类	酸类	醛酮类	吡嗪类	呋喃类	芳香族类	酚类
A	37.37	25.68	18.86	13.31	1.94	2.50	0.17	0.16
B	37.67	17.98	17.73	20.69	2.15	3.43	0.09	0.26
C	47.51	13.05	20.27	13.42	0.93	4.54	0.03	0.24
D	49.21	7.31	26.18	5.45	0.26	11.32	0.14	0.14

表4 不同等级酱香型白酒的风味物质定量分析及OAV

Table 4 Quantitative analysis and OAV of flavor compounds in jiang-flavour Baijiu with different quality grades

物质名称	质量浓度/(mg/L)				阈值/(μg/L)[16,20]	OAV			
	A	B	C	D		A	B	C	D
乙酸乙酯	2 055.97±481.67	2 372.27±423.78	2 218.41±917.96	1 853.25±358.56	32 551.60	63.16±14.80	72.88±13.02	68.15±28.20	56.93±11.02
丙酸乙酯	45.54±7.34	51.74±7.90	45.09±17.18	7.43±5.21	19 019.33	2.39±0.39	2.72±0.42	2.37±0.90	0.39±0.27
异丁酸乙酯	21.97±8.79	24.76±11.01	22.64±13.53	1.78±1.50	57.47	382.31±152.91	430.91±191.54	394.00±235.49	30.89±26.13
丁酸乙酯	32.93±15.01	75.53±17.55	52.66±32.16	127.19±67.68	81.00	404.11±184.15	926.73±215.36	646.14±394.62	1 560.58±830.43
2-甲基丁酸乙酯	3.56±1.40	4.99±1.14	0.89±0.58	0.12±0.10	18.00	197.56±77.99	276.95±63.10	49.25±32.41	6.79±5.75
异戊酸乙酯	5.93±4.51	5.64±5.20	1.76±1.22	0.28±0.25	6.89	861.03±654.79	818.70±754.61	254.72±177.27	39.94±35.90
乙酸异戊酯	4.12±1.72	4.30±0.77	1.76±1.47	1.70±1.12	93.93	43.91±18.26	45.78±8.23	18.78±15.66	18.10±11.97
戊酸乙酯	5.66±2.04	11.87±2.61	7.49±5.69	58.69±48.80	268.00	211.18±76.13	443.35±97.59	279.71±212.62	2 191.71±1 822.09
己酸乙酯	18.17±7.72	43.46±11.61	27.85±26.11	8.63±8.48	553.00	328.42±139.60	785.49±209.84	503.34±471.93	155.97±153.28
庚酸乙酯	1.68±0.42	2.67±0.56	0.83±0.59	0.36±0.33	13 153.17	0.13±0.03	0.20±0.04	0.06±0.05	0.03±0.02
乳酸乙酯	1 504.83±266.82	1 439.83±237.72	1 092.08±450.54	1 077.95±347.87	128 083.80	11.75±2.08	11.24±1.86	8.53±3.52	8.42±2.72
辛酸乙酯	3.11±0.86	3.93±0.74	2.26±0.65	0.76±0.64	127.00	241.32±66.44	305.39±57.75	175.36±50.33	58.93±49.99
己酸异戊酯	6.95±1.56	6.75±1.87	3.39±0.53	5.55±4.93	1 400.00	4.97±1.12	4.82±1.34	2.42±0.38	3.97±3.52
壬酸乙酯	13.15±1.43	12.51±0.90	8.34±1.35	1.23±0.83	3 150.61	4.17±0.45	3.97±0.28	2.65±0.43	0.39±0.26
癸酸乙酯	4.44±0.51	4.32±0.22	4.23±0.52	5.95±3.34	1 122.30	3.96±0.45	3.85±0.20	3.77±0.47	5.30±2.98
丁二酸二乙酯	9.10±0.37	9.39±0.48	9.92±3.27	6.84±4.72	353 193.25	0.03±0.00	0.03±0.00	0.03±0.01	0.02±0.01
肉豆蔻酸乙酯	8.28±1.25	10.07±1.24	5.06±2.14	2.79±2.29	—	—	—	—	—
棕榈酸乙酯	26.91±12.15	33.83±5.90	28.06±23.48	14.95±12.94	—	—	—	—	—
邻苯二甲酸二丁酯	52.18±12.55	57.84±8.05	37.79±13.61	23.32±16.88	—	—	—	—	—
仲丁醇	69.79±38.29	58.86±13.42	62.57±37.08	26.53±26.50	50 000.00	1.40±0.77	1.18±0.27	1.25±0.74	0.53±0.53
正丙醇	1 877.92±1 011.51	1 196.26±320.33	501.24±267.09	88.74±69.10	53 952.63	34.81±18.75	22.17±5.94	9.29±4.95	1.64±1.28
异丁醇	166.43±33.80	167.4±23.12	59.60±29.93	1.90±1.86	28 300.00	5.88±1.19	5.92±0.82	2.11±1.06	0.07±0.07
2-戊醇	4.44±1.59	9.21±2.04	6.38±4.37	45.47±37.72	—	—	—	—	—
正丁醇	78.40±1.85	78.50±3.11	73.01±3.15	78.31±0.74	2 733.35	28.68±0.68	28.72±1.14	26.71±1.15	28.65±0.27
异戊醇	330.75±39.46	354.82±34.19	132.02±80.78	69.47±68.79	179 190.83	1.85±0.22	1.98±0.19	0.74±0.45	0.39±0.38
正戊醇	4.38±1.67	6.61±0.83	3.84±3.70	0.30±0.26	4 000.00	1.10±0.42	1.65±0.21	0.96±0.93	0.07±0.06
2-庚醇	1.06±0.25	1.09±0.25	0.52±0.28	0.26±0.25	1 433.94	0.74±0.17	0.76±0.17	0.36±0.19	0.18±0.17
2-壬醇	20.12±6.21	25.43±8.91	16.33±8.16	7.77±4.15	75.00	268.26±82.83	339.11±118.80	217.70±108.80	103.64±55.32
2,3-丁二醇	47.65±10.36	65.63±9.27	48.17±20.9	117.25±59.19	—	—	—	—	—
辛醇	1.96±0.19	1.62±0.58	2.88±1.73	1.65±0.84	1 100.00	1.78±0.17	1.47±0.53	2.75±1.60	1.50±0.76

续表

物质名称	质量浓度/(mg/L)				阈值/(μg/L)[16,20]	OAV			
	A	B	C	D		A	B	C	D
1,2-丙二醇	4.42±0.91	5.35±1.32	3.55±1.02	1.58±1.12	—	—	—	—	—
壬醇	21.30±5.59	18.54±1.83	9.64±2.07	3.38±2.16	50.00	425.94±111.74	370.83±36.64	192.82±41.42	67.59±43.27
乙酸	1 677.68±183.11	1 666.93±140.49	1 384.22±306.29	1 576.68±289.19	160 000.00	10.49±1.14	10.42±0.88	8.65±1.91	9.85±1.81
丙酸	118.74±21.86	127.42±27.14	102.52±24.16	35.72±19.15	18 100.00	6.56±1.21	7.04±1.50	5.66±1.33	1.97±1.06
异丁酸	18.53±4.61	17.53±1.02	8.37±2.65	1.96±1.52	126.00	147.09±36.56	139.16±8.11	66.44±21.04	15.54±12.07
丁酸	26.53±9.28	44.56±7.82	30.15±18.39	86.08±53.63	964.64	27.51±9.62	46.19±8.10	31.26±19.06	89.24±55.60
异戊酸	25.52±7.61	21.84±2.52	9.49±2.76	2.02±1.50	1 045.47	24.41±7.28	20.89±2.41	9.08±2.64	1.93±1.44
戊酸	5.70±1.76	9.31±1.54	6.85±2.72	15.60±14.18	389.11	14.65±4.53	23.93±3.96	17.60±7.00	40.09±36.44
己酸	18.17±6.11	36.54±7.71	20.78±19.00	6.34±4.69	2517.16	7.19±2.42	14.46±3.05	8.22±7.52	2.51±1.85
癸酸	39.87±11.60	49.86±8.92	28.10±9.38	12.63±7.24	13 736.77	2.90±0.84	3.63±0.65	2.05±0.68	0.92±0.53
乙醛	863.60±218.05	1 548.32±303.65	631.44±324.05	249.24±122.39	500.00	1 727.21±436.10	3 096.65±607.30	1 262.88±648.10	498.48±244.79
异丁醛	30.13±8.44	44.29±7.73	11.55±7.28	0.90±0.89	—	—	—	—	—
异戊醛	53.81±14.56	67.71±12.60	19.28±12.59	1.38±1.28	16.51	3 259.43±881.59	4 101.22±763.45	1 167.89±762.52	83.43±77.61
乙缩醛	340.62±72.88	547.83±95.07	225.04±92.06	72.82±28.77	69.00	4 936.53±1 056.24	7 939.54±1 377.76	3 261.41±1 334.18	1 055.37±416.89
己醛	13.44±4.12	17.40±3.62	5.45±2.76	0.25±0.23	25.48	527.29±161.87	683.01±142.01	213.76±108.40	9.89±9.02
乙偶姻	58.00±21.27	96.53±37.66	58.32±40.19	20.08±18.52	259.00	223.93±82.13	372.72±145.39	225.19±155.17	77.54±71.51
2-壬酮	2.94±0.67	3.05±0.79	2.16±0.33	2.81±0.69	—	—	—	—	—
2,3,5-三甲基吡嗪	2.55±0.71	2.64±0.95	1.17±1.03	2.10±1.22	729.86	3.50±0.98	3.62±1.30	1.60±1.41	2.88±1.67
2,3,5,6-四甲基吡嗪	15.11±12.40	7.04±6.48	1.54±1.02	6.32±5.33	80 073.16	0.19±0.15	0.09±0.08	0.02±0.01	0.08±0.07
2-丁基呋喃	2.78±1.50	2.07±0.88	0.83±0.70	0.11±0.10	5.00	556.43±300.17	413.06±175.57	165.15±139.82	22.59±20.68
糠醛	164.91±37.74	212.76±53.42	46.80±28.01	7.39±6.25	44 029.73	3.75±0.86	4.83±1.21	1.06±0.64	0.17±0.14
2-乙酰基呋喃	4.13±1.13	6.34±0.66	2.20±1.29	0.35±0.28	58 504.19	0.07±0.02	0.11±0.01	0.04±0.02	0.01±0.00
5-甲基-2-乙酰基呋喃	3.44±0.68	3.30±0.27	2.41±0.89	1.43±1.22	40 870.06	0.08±0.02	0.08±0.01	0.06±0.02	0.04±0.03
糠醇	23.02±4.44	14.72±4.97	13.58±7.01	6.22±5.38	2 000.00	11.51±2.22	7.36±2.49	6.79±3.50	3.11±2.69
苯甲醛	2.76±0.75	4.19±0.47	1.74±0.76	0	4 203.10	0.66±0.18	1.00±0.11	0.41±0.18	0
苯乙醛	191.50±62.87	314.93±5.43	282.03±94.53	602.80±369.21	262.00	730.91±239.95	1 202.02±211.57	1 076.47±360.79	2 300.76±1 409.19
苯乙酮	15.94±5.82	27.25±5.04	21.39±11.16	53.55±33.82	—	—	—	—	—
苯甲酸乙酯	12.10±2.26	7.97±2.62	7.27±3.51	4.02±2.22	1 433.65	8.44±1.57	5.56±1.83	5.07±2.45	2.80±1.55
苯乙酸乙酯	8.16±1.70	8.56±1.31	3.35±1.71	1.40±1.21	406.83	20.06±4.17	21.05±3.23	8.24±4.20	3.43±2.97

续表

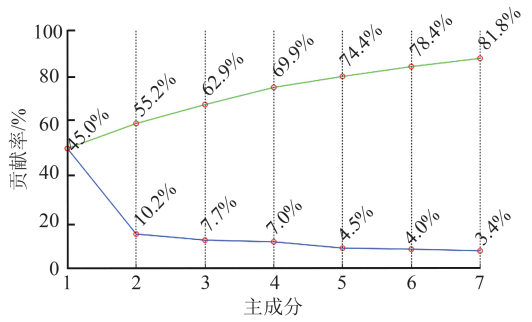
物质名称	质量浓度/(mg/L)				阈值/(μg/L)[16,20]	OAV			
	A	B	C	D		A	B	C	D
乙酸苯乙酯	1.34±0.33	1.14±0.25	0.88±0.49	0.31±0.28	908.83	1.47±0.37	1.26±0.28	0.97±0.54	0.34±0.30
苯丙酸乙酯	7.32±0.16	7.46±0.18	5.64±2.84	1.07±0.99	125.21	58.45±1.27	59.59±1.46	45.03±22.65	8.56±7.91
β-苯乙醇	16.88±2.13	16.62±2.08	9.99±4.89	3.11±2.03	28 922.73	0.58±0.07	0.57±0.07	0.35±0.17	0.11±0.07
愈创木酚	13.09±3.94	24.99±4.66	14.20±13.35	5.67±5.11	13.41	976.05±293.55	1 863.45±347.54	1 058.91±995.54	423.16±381.02
4-乙基愈创木酚	3.18±0.14	3.34±0.23	2.90±0.08	3.11±0.26	122.74	25.90±1.15	27.23±1.91	23.59±0.67	25.33±2.14

香气是白酒的重要特征，也是影响白酒品质的感官指标之一[16]。OAV是目前判断白酒中化合物香气贡献度的主要方法[17-18]，OAV>1表示该物质对酒的总体香气有贡献，OAV<1表示该物质对总体香气无实质贡献[19]。酒样按照OAV高低排序为D>B>C>A。4种等级酒样中OAV>1的物质以酯类、酸类以及醛酮类居多，乙酯类物质因种类丰富且质量分数高，对酒体香气有重要贡献[20]。在白酒酿造过程中，醛酮类物质是结合态香气物质中质量分数最高的一类化合物，平均占比38%[21]。由表4可知，壬酸乙酯、仲丁醇、异丁醇、癸酸、糠醛对A、B、C级白酒的香气均有贡献，而对D级白酒的香气无贡献，这可能是造成D级白酒与其他白酒等级不同的差异物。异戊醇、正戊醇、乙酸苯乙酯对A、B级白酒的香气均有贡献，而对C、D级白酒香气无贡献，说明这3个物质也许是A、B两级与C、D两级白酒间的香气差异物。而戊酸乙酯、戊酸、丁酸乙酯、丁酸、苯乙醛这5种物质的OAV在低等级酱香型白酒中高于高等级酱香型白酒，说明以上物质与不同等级酱香型白酒的香气差异可能存在关联性。

2.2　不同等级酱香型白酒的差异分析

2.2.1　PCA分析

进一步对酒样进行PCA分析，由图1可知，前7个主成分累计贡献率高达81.8%，其中PC1贡献率为45.0%，PC2贡献率为55.2%，最终选取前7个主成分进行分析。以不同等级的酱香型白酒在7个主成分上的贡献率作为权重系数，计算综合评分，评分模型为*F*=45.0PC1+10.2PC2+7.7PC3+7.0PC4+4.5PC5+4.0PC6+3.4PC7。综合评分见表5，酒样按照总得分的高低排序为B>A>C>D，可见综合评分与酱香型白酒等级有一定的关系，也说明感官品评结果具有一定的可靠性。由图2可知，4种等级的酒样基本被区分开，每个等级酒样的聚集程度都保留了原本变量的信息，A、B两级酒样聚集度较高，并且组内差异较小，说明两者风格较相似，分离效果不佳。C级酒样分布在第一、二象限，与其他3种等级酒样有良好的区分度。D级酒样分布在第二、三象限，组内差异较大，分布散乱无秩序，可能是由于D级酒样的工艺粗糙、品质较低，因此组内差异较大。



绿色线—PC1~PC7；紫色线—差值。

图1　主成分累计贡献图

Fig. 1　Cumulative contribution diagram of the principal components

表5　不同等级酱香型白酒的综合得分

Table 5　Comprehensive scores of jiang-flavour Baijiu with different quality grades

等级	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	综合得分	综合排名
A	−4.65	−0.40	−1.45	−1.50	1.01	−0.12	0.09	2.29	2
B	6.12	2.02	0.20	0.95	−0.32	0.33	−0.28	3.37	1
C	−1.49	−2.26	1.13	1.28	0.20	−1.21	1.05	−1.18	3
D	−7.71	2.11	−1.20	−0.52	−0.24	−0.27	−0.08	−4.27	4

2.2.2　不同等级酱香型白酒的模型构建及验证

为了建立一个快速准确的白酒等级判别模

型，采用 Hotelling’s T2 法在总样品中共筛掉 5 个异常值，分别为 C5、C7、C15、C17、C19（见图 3），然后从每个等级酒样中各挑选 3 个样本作为测试集，其余样本为训练集构建模型，利用 OPLS-DA 构建模型。OPLS-DA 是一种用于预测和描述性模型的多元统计分析方法[22]，该方法适用于预测变量数多于样本数的情况，并用于降低预测变量的维度。如图 4 所示，模型的解释变异数为 0.913，预测能力为

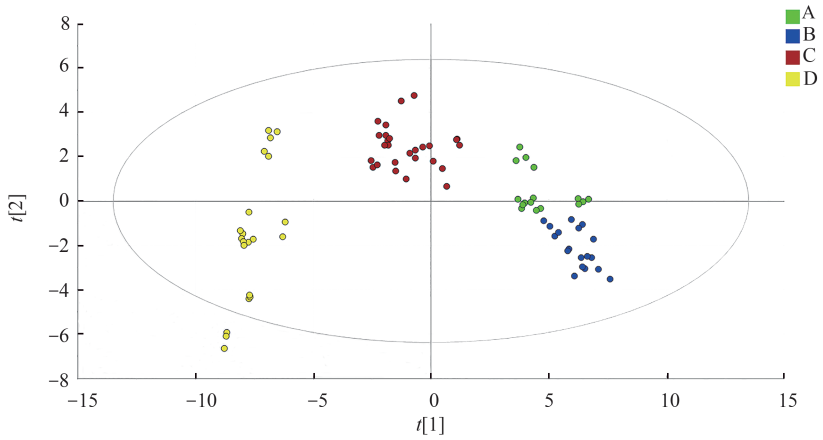


图 2　PC1、PC2、PC3 的散点图

Fig. 2　Scatter plot of PC1, PC2, and PC3

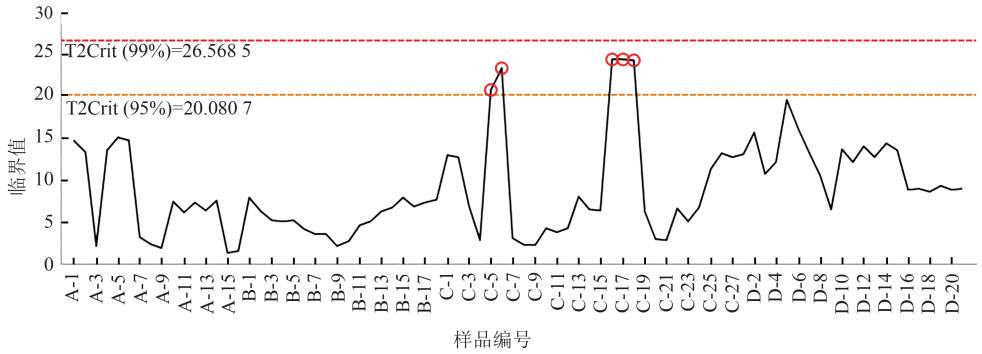


图 3　PCA 异常值筛选

Fig. 3　Filtering of outliers *via* PCA

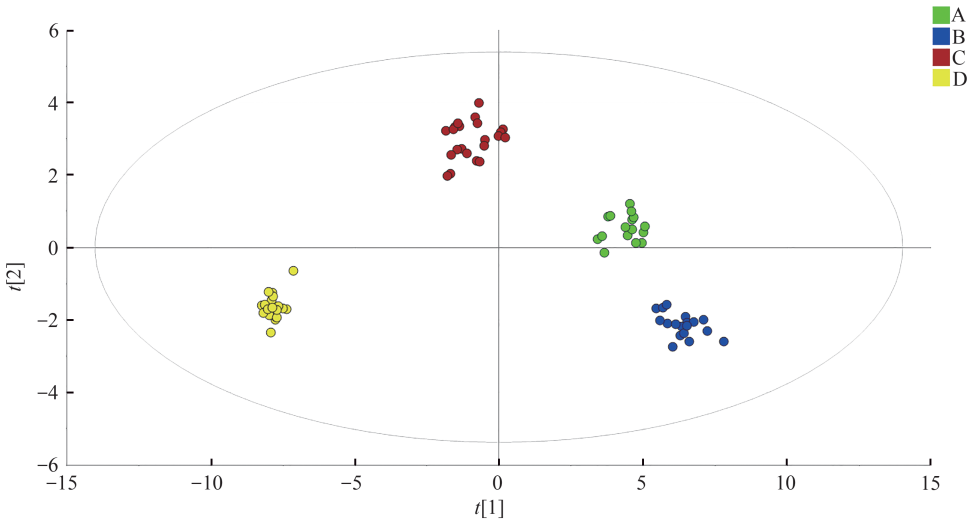


图 4　不同等级酒样的 OPLS-DA 分析

Fig. 4　OPLS-DA analysis of Baijiu samples with different quality grades

0.824。4种等级的酒样被清晰分开，表明该模型的适用性和预测性较好。此外进行了200次的置换检验（见图5），置换检验的R^2截距为0.279，Q^2截距为-123，说明模型对数据未过拟合。将测试集的12个样品带入模型进行测试，由图6可知，测试集酒样得到良好区分，正确率达97.4%。

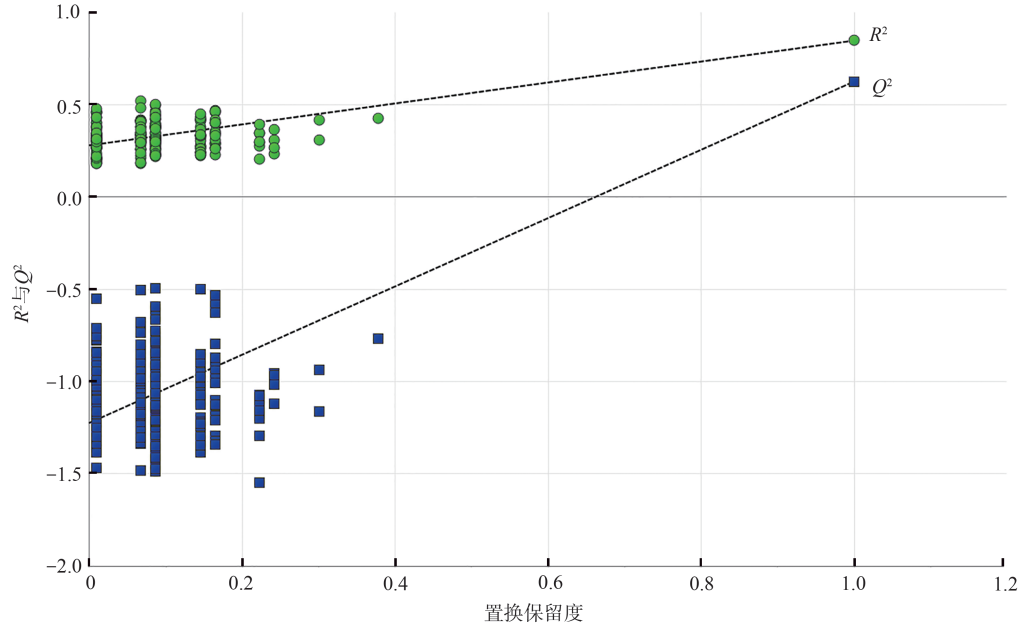


图5　置换检验结果

Fig. 5　Results of the permutation test

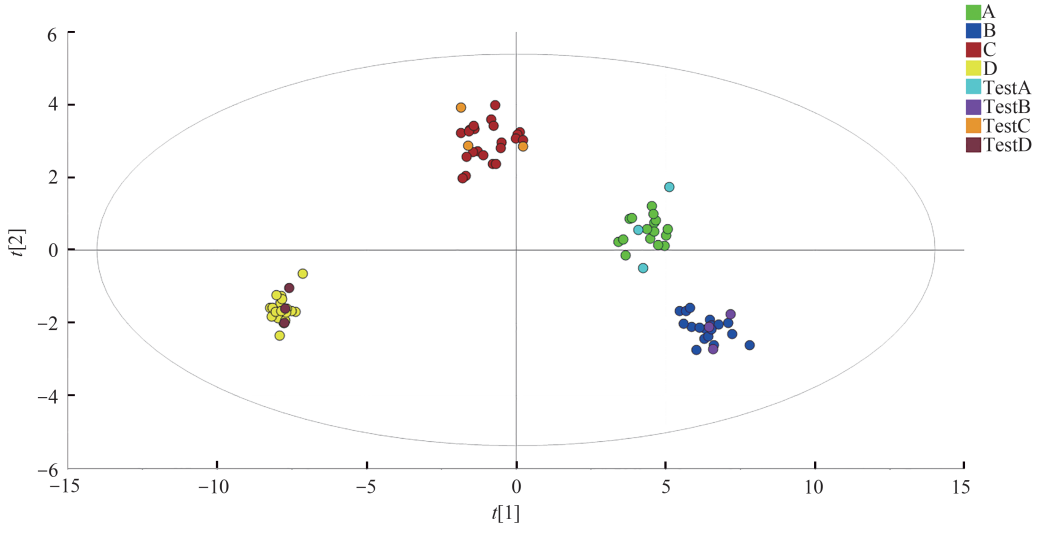


图6　测试集酒样分布

Fig. 6　Distribution of Baijiu samples in the test set

为进一步探究不同等级酱香型白酒中挥发性物质的差异，利用VIP量化各物质对酒样分类的贡献，筛选重要特征物质。VIP是OPLS-DA模型的变量权重值，用于衡量各代谢物积累差异对各组样本分类判别的影响强度和解释能力，VIP≥1为差异代谢物筛选标准，VIP越大，表明该物质对不同等级酱香型白酒的差异贡献度越大。由图7可知，VIP>1的挥发性物质有27种。

将筛选出来的27种关键差异物绘制热图（见图8），4种等级酱香型白酒得到较好区分，其中A

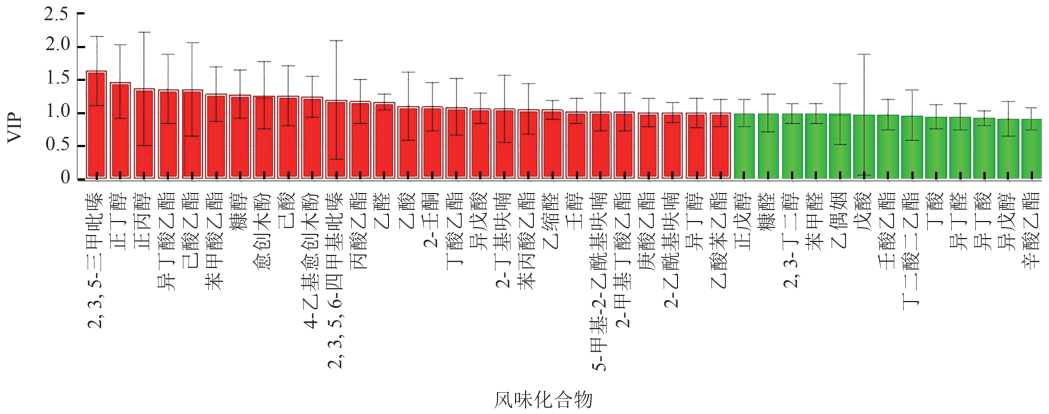


图 7　27 种挥发性物质的 VIP

Fig. 7　VIP of 27 volatile compounds

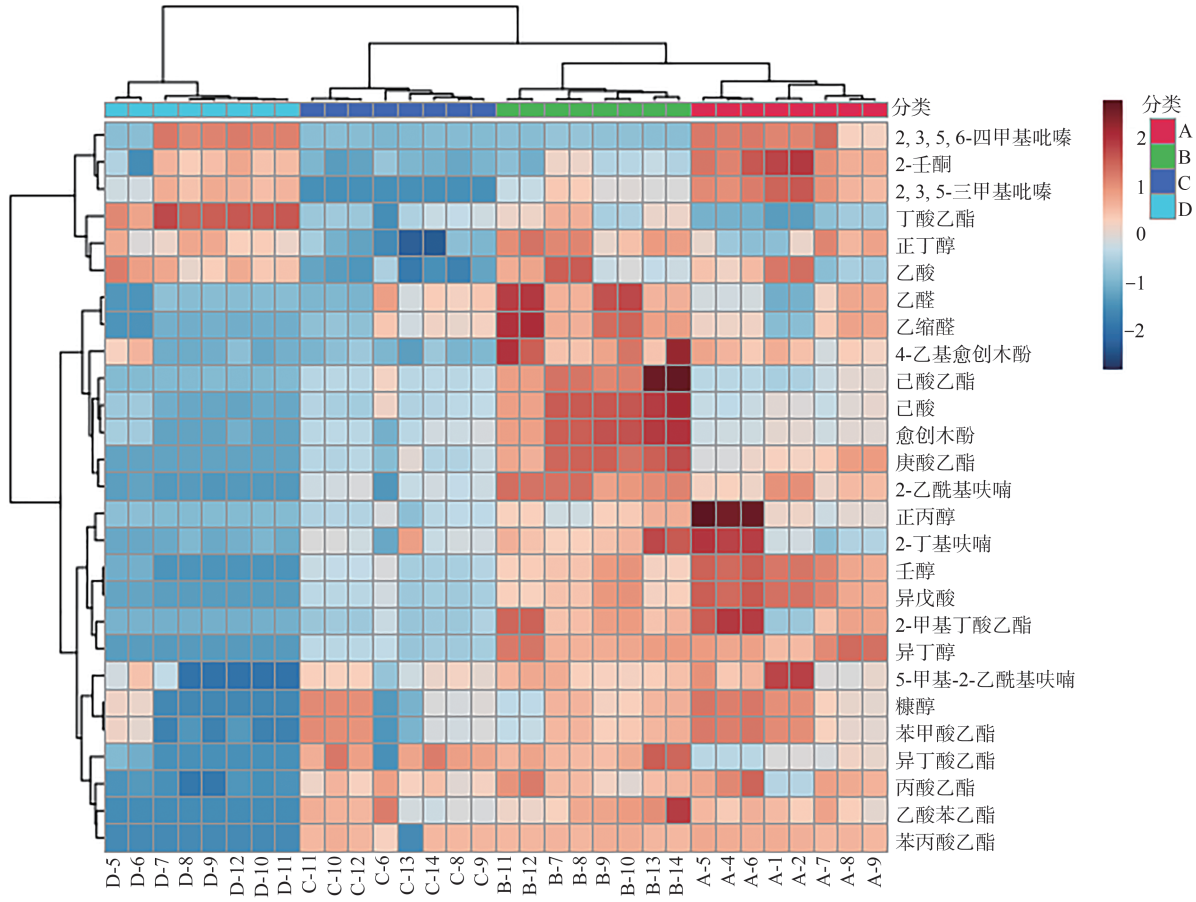


图 8　不同等级酒样中 27 种关键差异物的聚类热图

Fig. 8　Cluster heatmap of 27 key differentiating compounds in Baijiu samples with different quality grade

与 B 等级酒样被聚类在一起，风格比较相似，并且风味化合物总量也比 C 和 D 等级酒样高，这与 PCA 分析结果一致，也证实了所选出来的 27 种物质用于区分不同等级酒样的有效性。

3　结论

将酱香型白酒按专家品评得分划分为 4 种等级，采用气相色谱技术对不同等级酱香型白酒中的 64 种挥发性物质进行定量分析，结果发现，A、B 两级酒样中风味物质总量高于 C、D 两级酒样，但按照芳香族类物质总量的排序为 D>B>C>A，并且 C、D 两级酒样中酯类、酸类物质质量分数均高于 A、B 两级酒样。通过计算 OAV 确定戊酸乙酯、戊

酸、丁酸乙酯、丁酸、苯乙醛为不同等级酒样的关键差异物。

利用PCA分析和OPLS-DA法构建了酱香型白酒等级鉴别模型，并用部分酒样进行验证，正确率达97.4%，说明模型效果良好，基本可实现4种等级白酒的有效区分。利用VIP分析筛选出27种对区分不同等级酱香型白酒具有贡献的物质，对这27种差异物进行聚类热图分析，进一步证实了VIP筛选的有效性。该研究对于不同等级的酱香型白酒的生产工艺以及品质提升有较高参考意义，同时为建立一套系统且快速的酱香型白酒等级区分方法提供了借鉴。

参考文献

[1] 纪南，廖永红，丁芳，等. 市售5种酱香型白酒挥发性风味物质的主成分分析[J]. 酿酒科技，2016(9)：17-22，30.
JI N，LIAO Y H，DING F，et al. Principal component analysis of volatile flavoring compounds in five kinds of Jiangxiang Baijiu[J]. Liquor-Making Science & Technology，2016(9)：17-22，30.(in Chinese)

[2] 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]. Journal of Agricultural and Food Chemistry，2014，62(25)：5796-5804.

[3] 徐志飞，吴宇伉，蒋瑜宏，等. 气相色谱质谱联用法测定白酒中4类风味物质[J]. 食品与机械，2022，38(11)：76-81，124.
XU Z，WU Y K，JIANG Y H，et al. Determination of 4 categories of flavor substances in liquor by gas chromatography mass spectrometry[J]. Food & Mechinery，2022，38(11)：76-81，124.(in Chinese)

[4] 赵尚碧，赵振宇，刘松，等. 超高效液相色谱法测定酱香型白酒高温大曲中的乳酸含量[J]. 酿酒科技，2021(6)：125-128，133.
ZHAO S B，ZHAO Z Y，LIU S，et al. Determination of lactic acid content in Jiangxiang high-temperature Daqu by UPLC[J]. Liquor-Making Science & Technology，2021(6)：125-128，133.(in Chinese)

[5] 于隽雅，刘旗，柏长维，等. 基于深紫外LED吸收光谱的嵌入式酱香型白酒鉴别仪研究[J]. 河南师范大学学报(自然科学版)，2021，49(5)：53-58.
YU J Y，LIU Q，BAI C W，et al. A study of an embedded discriminator for Maotai-flavour liquor using ultra-violet LED absorption spectroscopy[J]. Journal of Henan Normal University（Natural Science Edition），2021，49(5)：53-58.(in Chinese)

[6] 杨军林，陈明学，田栋伟，等. GC-MS/MS法直接测定酱香型白酒中二乙二醇的含量[J]. 食品科技，2022，47(6)：303-309.
YANG J L，CHEN X M，TIAN D W，et al. Direct determination of diethylene glycol in Maotai flavor Baijiu by GC-MS/MS[J]. Food Technology，2022，47(6)：303-309.

[7] 赵宁，解菲，梁鸡保，等. 基于主成分分析的21种粳性黄米品质评价[J]. 食品与机械，2022，38(8)：22-27，33.
ZHAO N，XIE F，LIANG J B，et al. Quality evaluation of 21 kinds of non-waxy proso millet based on principal component analysis[J]. Food & Machinery，2022，38(8)：22-27，33.(in Chinese)

[8] 张春林，何菲，李喆，等. 基于主成分分析和层次聚类分析的酱香型白酒基酒分类研究[J]. 中国酿造，2022，41(8)：105-109.
ZHANG C L，HE F，LI Z，et al. Classification of base liquor of sauce-flavor Baijiu based on principal component analysis and hierarchical clustering analysis[J]. China Brewing，2022，41(8)：105-109.(in Chinese)

[9] 雷亚兰，周志梅，李瑾，等. 基于主成分分析和聚类分析方法评价宝庆桂丁绿茶品质特性[J]. 食品工业科技，2022，43(6)：269-277.
LEI Y L，ZHOU Z M，LI J，et al. Quality analysis of Baoqing guiding green tea based on principal component and cluster analysis[J]. Science and Technology of Food Industry，2022，43(6)：269-277.(in Chinese)

[10] 雷春妮，王波，解迎双，等. 化学计量学结合气相色谱法对12种植物油判别模型的构建[J]. 中国粮油学报，2022，37(6)：170-176.
LEI C N，WANG B，XIE Y S，et al. Construction of a model for distinguishing 12 kinds of vegetable oils by chemometrics and gas chromatography[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association，2022，37(6)：170-176.(in Chinese)

[11] 王少磊，金晓丽，王灵红. 不同等级基础酒风味组分的主成分分析和OAV值分析[J]. 酿酒，2022，49(1)：79-82.
WANG S L，JIN X L，WANG L H. Principal component analysis and OAV value analysis of flavor components in different grades of base liquor[J]. Liquor-Making，2022，49(1)：79-82.

[12] WANG X X，FAN W L，XU Y. Comparison on aroma compounds in Chinese soy sauce and strong aroma type liquors by gas chromatography-olfactometry，chemical quantitative and odor activity values analysis[J]. Euro-

pean Food Research and Technology，2014，239（5）：813-825.

[13] 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 J N，WU W Y，HE S，et al. Identification of Maotai-flavor Baijiu with different brands based on ICP-MS and cheuouetrics[J]. Food and Fermentation Industries，2022，48（7）：269-275.（in Chinese）

[14] 黄建勇，叶芝红，吴生文，等. 基于主成分分析法探究特香型白酒不同轮次粮糟基酒[J]. 酿酒科技，2022（1）：52-57.
HUANG J Y，YE Z H，WU S W，et al. Study on Texiang base liquor from different production rounds by principal component analysis[J]. Liquor-Making Science & Technology，2022（1）：52-57.（in Chinese）

[15] 杨莹，吴生文，林培，等. 基于主成分分析判别特香型不同年份类型白酒的研究[J]. 中国酿造，2021，40（3）：166-169.
YANG Y，WU S W，LIN P，et al. Discrimination of Te-flavor Baijiu in different years based on principal component analysis[J]. China Brewing，2021，40（3）：166-169.（in Chinese）

[16] SHA S，CHEN S，QIAN M，et al. Characterization of the typical potent odorants in Chinese roasted sesame-like flavor type liquor by headspace solid phase microextraction-aroma extract dilution analysis，with special emphasis on sulfur-containing odorants[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry，2017，65（1）：123-131.

[17] PANG X L，GUO X F，QIN Z H，et al. Identification of aroma-active compounds in Jiashi muskmelon juice by GC-O-MS and OAV calculation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry，2012，60（17）：4179-4185.

[18] FENG Y Z，SU G W，ZHAO H F，et al. Characterisation of aroma profiles of commercial soy sauce by odour activity value and omission test[J]. Food Chemistry，2015，167：220-228.

[19] LIU H L，SUN B G. Effect of fermentation processing on the flavor of Baijiu[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry，2018，66（22）：5425-5432.

[20] 赵静溶，徐友强，朱华，等. 浓香型白酒风味乙酯微生物合成机制研究进展[J]. 食品与生物技术学报，2022，41（10）：1-16.
ZHAO J R，XU Y Q，ZHU H，et al. Research progress on microbial synthetic mechanism of flavor ethyl esters in strong-flavor Baijiu[J]. Journal of Food Science and Biotechnology，2022，41（10）：1-16.（in Chinese）

[21] 朱伟岸，吴群，李记明，等. 白酒酿造谷物类原料中结合态香气物质的分离及检测分析[J]. 食品与生物技术学报，2015，34（5）：456-462.
ZHU W A，WU Q，LI J M，et al. Isolation and analysis of bound aroma compounds in different raw brewing materials[J]. Journal of Food Science and Biotechnology，2015，34（5）：456-462.（in Chinese）

[22] ZHANG J，TIAN Z Q，MA Y Q，et al. Origin identification of the sauce-flavor Chinese Baijiu by organic acids，trace elements，and the stable carbon isotope ratio[J]. Journal of Food Quality，2019，2019（11）：7525201.

（责任编辑：史润东东）