

基于主成分分析法评价酱香型白酒的不同轮次基酒

唐维川¹, 孔祥凯², 王婷², 邱声强², 赵金松^{1,3}, 钱宇^{1,4,5}, 云岭²

(1. 四川轻化工大学生物工程学院, 四川自贡 643000) (2. 四川省川酒集团酱酒有限公司, 四川泸州 646500)

(3. 四川省酒业集团有限责任公司, 四川泸州 646000) (4. 泸州老窖集团有限责任公司, 四川泸州 646000)

(5. 四川轻化工大学化学工程学院, 四川自贡 643000)

摘要: 为实现酱香型白酒不同轮次基酒的数据化区分和评价, 本研究以同一窖池7个轮次的酱香型基酒为对象, 使用气相色谱法对样品风味物质进行定量检测, 结合主成分分析法进行分析。结果显示, 各轮次基酒中总酸含量随轮次数增加而减小, 第1轮次酒总酸含量最高, 达2.94 g/L, 随后一直降低, 第6、7轮次酒达到最小值1.51 g/L, 总酯含量呈先上升后下降的趋势, 由3.57 g/L开始上升, 第3轮次总酯含量达到最高值5.14 g/L, 随后降低至3.10 g/L; 第1、2轮次酒乙酸、乙酸乙酯和正丙醇含量极高, 分别占据14.77%~15.55%、14.16%~22.90%、37.78%~37.98%; 主成分分析结果显示, 前3个主成分累计贡献率可达到89.30%, 综合得分散点图上各轮次酒得到有效区分, 第1轮次酒单独占据第1象限, 第2轮次酒位于x轴负轴附近, 第3~5轮次酒分布较为集中, 位于x轴下方、y轴附近, 第6、7轮次酒集中于x轴正轴附近, 各轮次酒综合评分结果为: 4>5>3>7>6>1>2。综上所述, 利用风味物质的差异性并结合主成分分析法能够准确、快速的对酱香型白酒各轮次基酒进行区别和评价, 可以为基酒盘勾、评级提供理论支持。

关键词: 酱香型白酒; 主成分分析; 风味物质; 气相色谱

文章编号: 1673-9078(2021)07-269-277

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.7.1107

Evaluation of Different Rounds of Moutai-flavor Baijiu Based on Principal Component Analysis

TANG Wei-chuan¹, KONG Xiang-kai², WANG Ting², QIU Sheng-qiang², ZHAO Jin-song^{1,3}, QIAN Yu^{1,4,5}, YUN Ling²

(1.College of Biological Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China)

(2.Sichuan Chuanjiu Group Sauce Wine Co. Ltd., Luzhou 646500, China)

(3.Sichuan Liquor Group Co. Ltd., Luzhou 646000, China) (4.Luzhou Laojiao Group Co. Ltd., Luzhou 646000, China)

(5.College of Chemistry Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: In order to evaluate and differentiate different rounds of Moutai-flavor Baijiu, the flavor substances from seven rounds of Moutai-flavor Baijiu in the same cellar as the object were detected by gas chromatography and analyzed by principal component analysis. The results showed that the total acid content in crude spirits decreased with the increase of the number of rounds. The total acid content in the first round was the highest, reaching 2.94 g/L, and then decreased all the time, finally reaching the minimum value of 1.51 g/L in the sixth and seventh rounds. The total ester content first increased and then decreased, starting from 3.57 g/L, and the total ester content in the third round reached the highest value of 5.14 g/L, then declined to 3.10 g/L. The content of acetic acid, n-propanol, ethyl acetate, ethyl lactate, acetaldehyde, acetal and other compounds was relatively high in the crude spirits. The contents of acetic acid, ethyl acetate and n-propanol in the first and second crude spirits were extremely high, they accounted for 14.77%~15.55%, 14.16%~22.90% and 37.78%~37.98% respectively. The results

引文格式:

唐维川,孔祥凯,王婷,等.基于主成分分析法评价酱香型白酒的不同轮次基酒[J].现代食品科技,2021,37(7):269-277,+268

TANG Wei-chuan, KONG Xiang-kai, WANG Ting, et al. Evaluation of different rounds of moutai-flavor baijiu based on principal component analysis [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(7): 269-277, +268

收稿日期: 2020-11-30

基金项目: 四川省科技计划项目 (2019YJ0698)

作者简介: 唐维川 (1997-), 男, 硕士生, 研究方向: 酱香型白酒生产工艺优化

通讯作者: 赵金松 (1980-), 男, 博士, 正高级工程师, 研究方向: 酒体风味化学及食品安全技术

of principal component analysis showed that the cumulative contribution rate of the first three principal components could reach 89.3%, and each round of Baijiu could be effectively distinguished on the scatter chart of comprehensive score. The first round of Baijiu alone occupied the first quadrant, the second round of Baijiu was located near the negative axis of X axis, the third to fifth rounds of Baijiu were concentrated, located below X axis and near Y axis, and the sixth and seventh rounds were concentrated near the positive axis of X axis. The comprehensive score of each round of Baijiu was: 4>5>3>7>6>1>2. To sum up, the difference of flavor substances combined with principal component analysis could accurately and quickly distinguish and evaluate the crude spirits of different rounds of Moutai-flavor Baijiu, which could provide theoretical support for the crude spirits' hooking and rating.

Key words: Moutai-flavored Baijiu; principal component analysis; flavor substances; gas chromatography

酱香型白酒是中国白酒主要香型之一,其“12987”的酿造工艺形成了酱香型白酒独特的风味特征^[1]。其风味物质种类极其丰富,早在2007年,Zhu S等^[2]通过二维气相色谱/飞行时间质谱检测发现,茅台酒中可检测的风味物质有528种。同年,季克良等^[3]在茅台酒中鉴定出873种微量成分。丰富的香气物质在酒体中自由组合形成了酱香型白酒独特的风味特点,早期曾陆续推测4-乙基愈创木酚、三甲基吡嗪、糠醛和呋喃等物质是其主体香成分,但都被一一推翻,其主体香成分仍是一个谜^[4-7]。

酱香型白酒一个生产周期包括7个产酒轮次,各个轮次产酒风格不尽相同,多个轮次酒组合在一起使得酱香型白酒酒体成分更加复杂、独特^[8,9]。近年来,大量酒厂开展生产研究,但少有酒厂取得阶段性进展,知名酱香酒厂仍集中于赤水河流域。酱香型白酒的各轮次基酒风味特点存在明显区别,在白酒勾调过程中,成品酒的化合物成分取决于各轮次酒勾调比例,但轮次酒的细化研究还存在大片空白。

气相色谱(Gas Chromatography)、高效液相色谱仪(High Performance Liquid Chromatography)等仪器已广泛应用于白酒风味物质分析^[2,10]。气相色谱质谱联用(Gas Chromatograph Mass Spectrometer)不仅用于简单的检测风味物质成分,同时可有效应用于白酒品牌鉴定、白酒中塑化剂测定。随着越来越多的风味物质得到定性定量,主成分分析(Principal Component Analysis)、判别分析(Distinguish Analysis)、偏最小二乘法判别分析(Partial Least Squares-Discriminate Analysis)、聚类分析(Cluster Analysis)、人工神经网络分析(Artificial Neural Networks)等方法也应用到了酒类风味物质的分析研究中^[11]。

本研究通过自动进样法,利用气相色谱对同一窖池7个轮次基酒风味物质进行检测。利用主成分分析等方法对不同轮次酒样风味物质进行分析,旨在探究同一窖池不同轮次酒体个性与共性,为酒体设计及生产工艺提供理论依据和数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

材料:基酒酒样分别取自某酱香型白酒生产车间同一窖池7个轮次,各轮次所取酒样为该窖池该轮次全部基酒混合后的酒样。

试剂:无水乙醇;乙醛、乙缩醛、甲醇、2-戊酮、仲丁醇、正丙醇、异丁醇、正丁醇、异戊醇、正戊醇、正己醇、乙酸、仲戊醇、糠醛、丙酸、异丁酸、正丁酸、异戊酸、戊酸、己酸、 β -苯乙醇、乙酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯等26种标准物质,均为色谱纯,纯度>99.0%,购于天津光复化学试剂有限公司。

1.2 仪器设备

气相色谱(GC7890B),美国Agilent公司;CP-WAX毛细管柱(50 m×0.25 mm×0.20 μ m),美国Agilent公司。

1.3 试验方法

1.3.1 白酒常规理化指标检测

根据GB/T 10345-2007中指示剂法测定总酸总酯。简要概述为取50.0 mL酒样于250.0 mL回流瓶中,以酚酞作为指示剂,用氢氧化钠标液滴定至粉红色,计算总酸。再加入25.0 mL氢氧化钠标液沸水浴回流30 min,冷却后用硫酸滴定至微红色刚好消失,计算总酯含量。

1.3.2 香气物质气相色谱分析方法

1.3.2.1 气相色谱检测方法

GC条件:35 $^{\circ}$ C,保持5 min,以3.5 $^{\circ}$ C/min升温速率升至200 $^{\circ}$ C,保持5 min;进样口温度230 $^{\circ}$ C,分流比50:1;载气为He,载气流速1 mL/min;进样量1 μ L。

1.3.2.2 定性分析

结合风味物质的保留时间与标准样品保留时间进行定性分析。

1.3.2.3 定量分析

参照 GB/T 10345-2007 中内标法定量。使用 60% 乙醇溶液定容待测标准样品 100 mL 于容量瓶中，体积分数为 0.02% (V/V)。对混合标样溶液进样分析，通过标准物质含量与峰面积计算出校正因子 f 。

1.3.3 数据分析

气相色谱检测以乙酸正丁酯为内标物，对基酒主要香气成分进行定量分析。通过 SPSS 22.0 对 7 个轮次酒样的风味物质含量进行主成分分析，使用 Excel、origin 8.0 等软件做图。主成分分析是一种对数据进行浓缩的分析方法，将多项分析将浓缩为关键性指标，通过方差贡献率计算各项关键指标的权重并计算得到综合评分。

2 结果与分析

2.1 常规理化检测结果分析

各轮次酒总酸总酯含量如表 1 所示。由表 1 可知，同一窖池各轮次基酒总酸含量呈下降趋势，第 1~3 轮次酒中总酸含量下降比例相对较大，第 4 轮次酒开始总酸下降趋势减缓，第 6 轮次酒总酸含量趋于稳定。总酯含量呈现出先上升，后下降的趋势，在第 3 轮次酒时总酯含量达到最大，随后不断下降。

在酱香型白酒前期发酵轮次中，乳杆菌属丰度上升，成为主要菌群，该属细菌能够分解原料中的糖，产出大量酸，同时抑制其他菌属^[12,13]。下沙轮次出窖后的酒为生沙酒，不作基酒入库，全部拨回出甑后的酒醅中，酵母菌在此期间产生香味物质和前体物^[14,15]。因此，在乳酸菌属和生沙酒的作用下，前几次酒总酸含量高，第 1 轮次酒体生涩味、酸味重。

表 1 不同轮次基酒总酸总酯含量

Table 1 The total acid and total ester content of different rounds of crude spirits

轮次	总酸/(g/L)	总酯/(g/L)
1	2.94±0.29 ^a	3.57±0.1 ^d
2	2.58±0.06 ^b	4.19±0.08 ^b
3	1.95±0.25 ^c	5.14±0.12 ^a
4	1.77±0.17 ^c	4.51±0.22 ^b
5	1.67±0.13 ^c	3.99±0.18 ^c
6	1.51±0.08 ^d	3.34±0.20 ^d
7	1.51±0.07 ^d	3.10±0.10 ^e

注：表中不同字母表示差异显著 ($p < 0.05$) 下同。

2.2 不同轮次酒香气成分分析

通过直接进样法结合气相色谱对 7 个轮次基酒香气成分进行检测，共检测出 46 种化合物，选取其中 26 种物质进行定量分析，结果见表 2、图 1。由表 2 可知，26 种香气成分中，酸类 7 种，酯类 5 种，醛类 3 种，醇类 10 种，酮类 1 种。

由图 2 可知，7 轮次酒中酸类物质含量缓慢降低，但变化较小，约占总成分的 15%~20%。酯类物质含量前期增长明显，随后缓慢降低，在第 2 轮次酒达到最大值 715.53 mg/100 mL，第 3~7 轮次酒中酯类含量占比最高，但占比从 59%不断减小至 38%。醇类物质含量呈现出先急剧下降、后缓慢升高的变化趋势，在第 1、2 轮次酒中占比最高，分别占 59%、43%，在第 3 次酒中醇类含量下降至 9%，随后缓慢增加，在第 7 次酒中增加至 31%。醛类物质含量呈现波段式上升，第 1、2 轮次酒占比较低，后续轮次占比 7%~15%。酮类物质含量相对稳定，变化较小。

表 2 不同轮次酒中香气成分含量

Table 2 Flavor substances content in different rounds of Baijiu

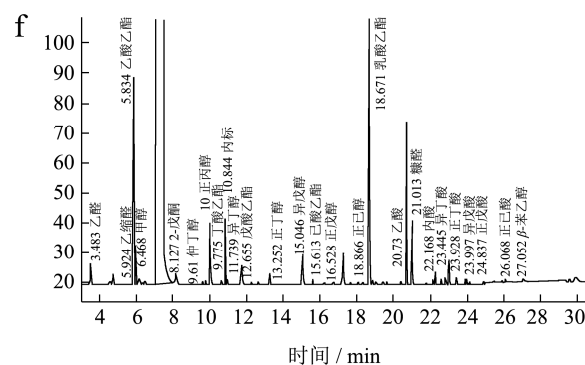
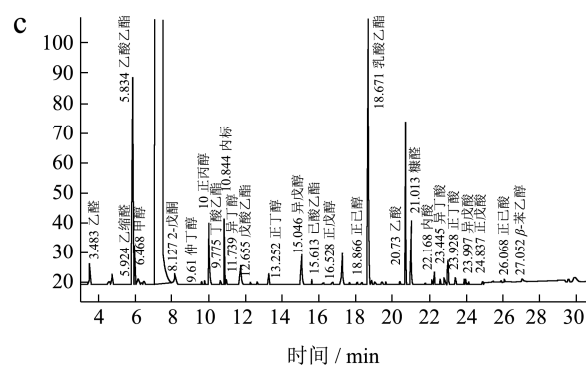
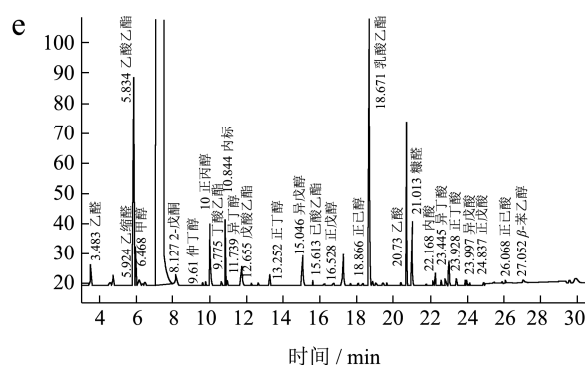
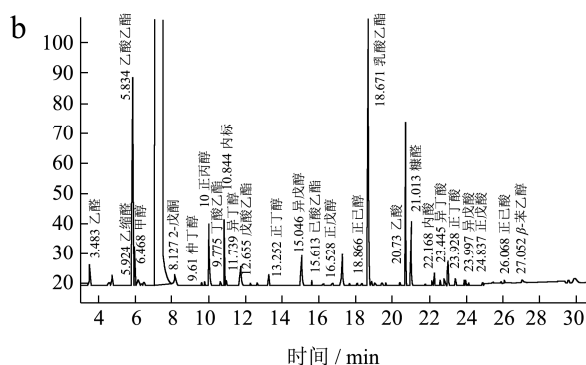
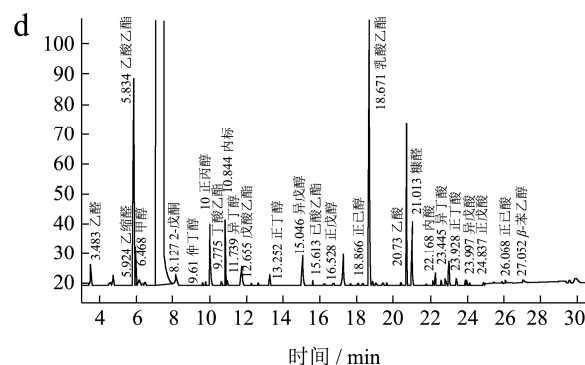
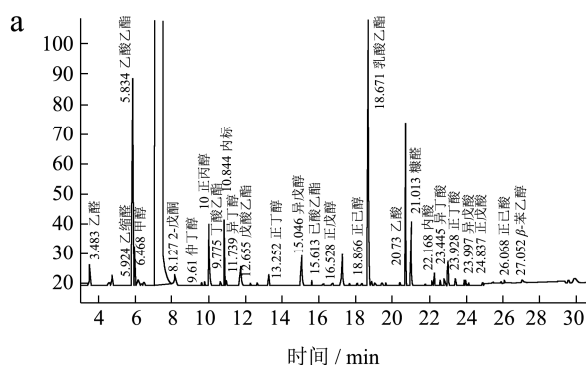
序号	化合物	风味物质含量/(mg/100 mL)						
		第 1 轮次	第 2 轮次	第 3 轮次	第 4 轮次	第 5 轮次	第 6 轮次	第 7 轮次
1	乙醛	22.70±2.01 ^c	12.90±0.10 ^e	33.00±2.81 ^b	20.50±1.58 ^c	19.60±1.50 ^d	48.10±3.11 ^a	46.00±3.20 ^a
2	乙缩醛	17.90±1.36 ^e	8.60±0.07 ^f	36.80±2.73 ^b	24.20±1.66 ^c	21.10±1.68 ^d	47.30±3.08 ^a	49.20±3.87 ^a
3	甲醇	23.50±1.87 ^b	21.00±0.14 ^b	12.50±1.04 ^d	13.60±0.94 ^d	15.60±0.89 ^d	18.60±1.10 ^c	26.50±1.87 ^a
4	2-戊酮	46.00±3.65 ^a	3.30±0.27 ^c	4.10±3.41 ^c	4.20±0.32 ^c	3.90±0.21 ^c	8.50±0.68 ^b	7.50±0.45 ^b
5	仲丁醇	249.50±21.11 ^a	11.60±1.13 ^b	1.60±0.08 ^e	0.60±0.01 ^d	1.60±0.09 ^c	2.50±0.06 ^c	2.90±0.17 ^c
6	正丙醇	626.60±58.23 ^b	677.30±59.77 ^a	38.10±3.03 ^e	37.90±3.54 ^e	39.40±3.90 ^e	98.50±6.80 ^d	186.00±10.30 ^c
7	异丁醇	19.80±1.12 ^d	14.50±1.33 ^e	11.80±0.89 ^f	22.70±1.76 ^c	19.60±1.08 ^d	25.20±1.98 ^b	27.60±1.99 ^a
8	正丁醇	21.40±1.87 ^c	9.70±0.87 ^d	4.30±0.23 ^e	9.80±0.88 ^d	20.70±1.70 ^c	28.70±2.70 ^b	39.90±2.78 ^a
9	异戊醇	37.70±3.22 ^c	27.80±2.20 ^e	18.80±1.71 ^f	36.60±3.06 ^c	33.70±2.60 ^d	59.10±4.81 ^b	62.20±5.39 ^a
10	正戊醇	1.20±0.10 ^a	0.80±0.21 ^a	0.70±0.02 ^a	0.80±0.02 ^a	1.70±0.07 ^a	2.40±0.55 ^a	2.30±0.17 ^a

转下页

接上页

11	正己醇	1.80±0.09 ^c	1.90±0.09 ^c	1.20±0.04 ^d	1.30±0.04 ^d	5.00±0.40 ^a	4.50±0.36 ^b	4.80±0.28 ^a
12	乙酸	257.80±20.19 ^b	263.50±20.90 ^a	192.60±14.10 ^c	175.50±11.23 ^d	174.60±1.36 ^d	155.00±11.08 ^e	180.70±10.89 ^d
13	仲戊醇	-	0.80±0.15 ^a	-	-	-	-	-
14	糠醛	2.30±0.18 ^g	4.60±0.31 ^f	35.70±3.00 ^c	23.90±1.65 ^e	32.80±2.45 ^d	68.30±5.99 ^a	35.70±2.88 ^b
15	丙酸	42.00±3.38 ^a	2.60±0.02 ^b	2.00±0.03 ^b	1.20±0.04 ^d	0.90±0.08 ^d	3.30±0.18 ^b	3.50±0.11 ^b
16	异丁酸	0.90±0.06 ^c	0.90±0.01 ^c	1.60±0.04 ^e	1.20±0.02 ^b	1.20±0.21 ^c	1.80±0.08 ^a	1.40±0.08 ^b
17	正丁酸	9.20±0.93 ^c	3.40±0.21 ^e	3.10±0.12 ^e	6.00±0.41 ^d	5.90±0.90 ^d	17.90±0.98 ^a	14.40±0.70 ^b
18	异戊酸	1.90±0.11 ^a	1.00±0.35 ^b	1.40±0.05 ^b	1.20±0.04 ^b	1.20±0.31 ^b	2.00±0.07 ^a	1.30±0.38 ^b
19	正戊酸	1.50±0.08 ^b	0.50±0.23 ^c	0.40±0.01 ^d	0.40±0.01 ^d	0.80±0.01 ^c	1.90±0.01 ^a	1.30±0.70 ^b
20	正己酸	2.40±0.14 ^d	1.40±0.16 ^f	1.00±0.05 ^e	1.90±0.45 ^e	3.60±0.18 ^c	5.50±0.88 ^a	4.70±0.12 ^b
21	β-苯乙醇	1.80±0.10 ^d	-	1.60±0.09 ^e	1.80±0.08 ^d	3.90±0.11 ^b	4.80±0.23 ^a	2.30±0.35 ^c
22	乙酸乙酯	234.80±19.89 ^b	408.50±34.80 ^a	179.30±12.10 ^c	179.40±10.66 ^c	165.40±14.98 ^d	144.00±10.82 ^e	162.40±13.66 ^d
23	丁酸乙酯	8.80±0.68 ^a	2.20±0.18 ^f	1.90±0.05 ^f	2.70±0.16 ^e	4.20±0.29 ^d	7.60±0.61 ^b	6.00±0.28 ^c
24	戊酸乙酯	-	0.80±0.06 ^d	0.70±0.02 ^d	1.00±0.06 ^c	1.50±0.08 ^b	2.70±0.18 ^a	1.50±0.03 ^b
25	己酸乙酯	3.60±0.26 ^d	2.90±0.03 ^e	2.10±0.10 ^f	4.10±0.31 ^c	11.10±1.77 ^a	11.20±0.69 ^a	9.20±0.04 ^b
26	乳酸乙酯	23.40±0.17 ^f	301.20±24.15 ^d	403.60±37.45 ^a	353.30±28.64 ^b	337.40±28.31 ^c	339.20±28.81 ^c	258.80±26.25 ^e

注：“-”表示未检出。



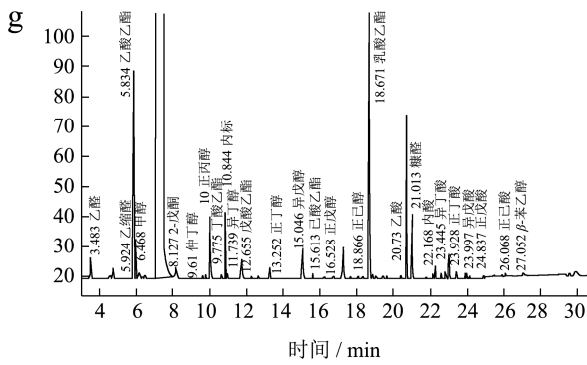


图1 七轮次基酒风味物质色谱图

Fig.1 Chromatogram of flavor substances in seven rounds of crude spirits

注: a: 第1轮次; b: 第2轮次; c: 第3轮次; d: 第4轮次; e: 第5轮次; f: 第6轮次; g: 第7轮次。

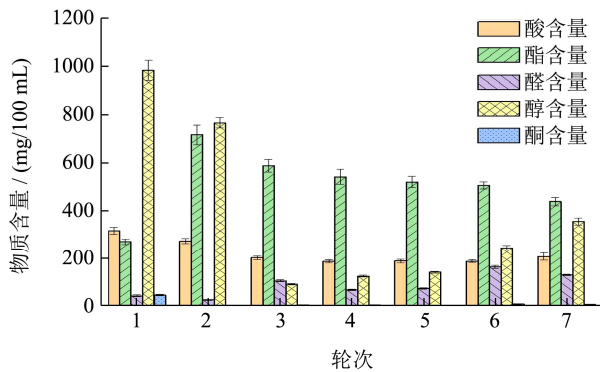


图2 各轮次基酒挥发性成分含量

Fig.2 Content of volatile components in crude spirits in each round

2.2.1 不同轮次酸类物质含量变化

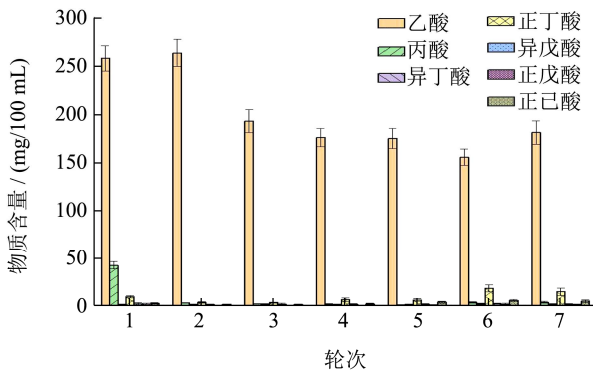


图3 各轮次酒中酸类物质含量变化

Fig.3 Changes of acid content in Baijiu of each round

有机酸是酱香型白酒风味物质中的主要物质之一, 承担调节白酒浓厚感的作用^[16]。由图3可知, 酸类物质中乙酸含量明显高于其他酸类物质, 约占酸类物质含量的82%~96%, 第1、2轮次酒中含量最高, 随后乙酸含量逐渐下降。丙酸含量在第1轮次酒中占酸类物质13%, 随后占比减少至1%左右。其他酸类物质含量极低, 皆呈现出先减少后增加的变化趋势。

2.2.2 不同轮次酯类物质含量变化

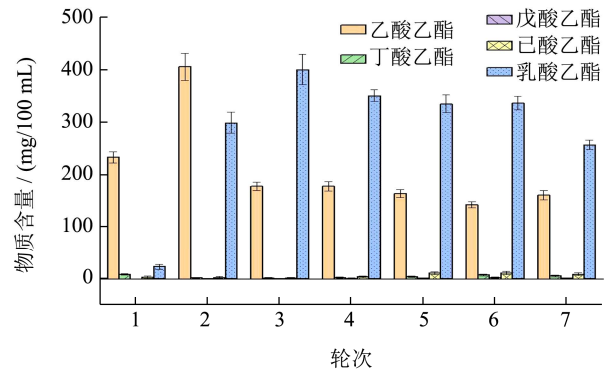


图4 各轮次酒中酯类物质含量变化

Fig.4 Changes of esters in Baijiu of each round

酯类是芳香类化合物, 白酒中乙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯和乳酸乙酯等四大酯含量最高, 一部分由微生物直接代谢, 另一部分由酸和醇类经酯化反应产生, 能够赋予酒体果香, 令人产生愉悦感^[8,17,18]。

由图4可知, 同其他酯类相比, 酱香型白酒中乳酸乙酯和乙酸乙酯含量极高。乙酸乙酯在第1、2轮次酒中含量不断上升, 占比约为57%和87%, 在第3轮次酒中乙酸乙酯含量急剧降低, 随后含量趋于稳定。乳酸乙酯在第1轮次酒中含量较低, 但第2轮次酒开始急剧升高, 在第3轮次酒中成为含量最高的酯类物质, 占比69%, 随后缓慢降低, 由68%降至59%。其他酯类物质变化趋势为先减少, 后增加。

2.2.3 不同轮次醇类物质含量变化

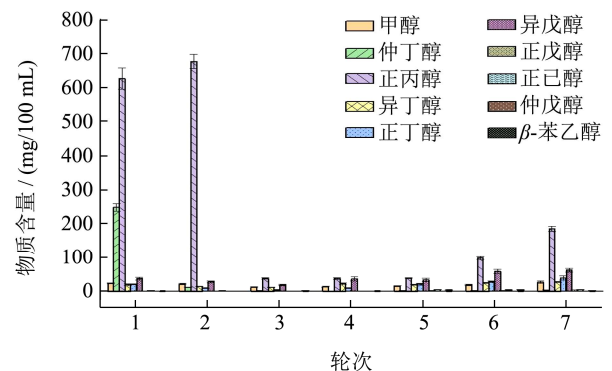


图5 各轮次酒中醇类物质含量变化

Fig.5 Changes of alcohols in Baijiu of each round

白酒中的醇类主要是高级醇类, 能够增加酒体醇甜感, 也是酯类的前体物质, 含量过高可使酒体发闷、不协调, 使人饮用后头疼^[19]。

由图5可知, 正丙醇在醇类中含量变化较大, 第1、2轮次酒含量极高, 约占醇类63%~89%, 第3轮次酒急剧减少至38.1 mg/100 mL, 约占42%, 随后含量缓慢上升。第1轮次酒仲丁醇含量较高, 约占25%, 第2轮次酒含量降低至11.6 mg/100 mL, 约占2%, 随后含量趋于稳定状态。其他醇类物质含量总

体呈现先上升, 后下降的变化趋势。

2.2.4 不同轮次羰基类物质含量变化

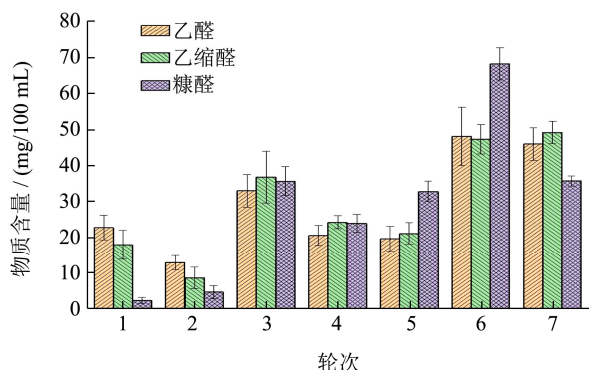


图6 各轮次酒中醛类物质含量变化

Fig.6 Changes of aldehydes in Baijiu of each round

醛类物质能够使白酒香味更加飘逸, 也是生成缩醛的前体物质, 缩醛类能够赋予白酒清香柔和感, 同时, 乙醛、乙缩醛的比例在一定程度上作为判断酒质与酒龄的标志之一^[20]。

由图6可知, 醛类物质整体变化趋势较为接近, 皆呈现先下降后上升, 再下降再上升的波段式上升趋势。乙醛和乙缩醛含量相对较高, 但第5、6轮次糠醛含量大于乙缩醛和乙醛。

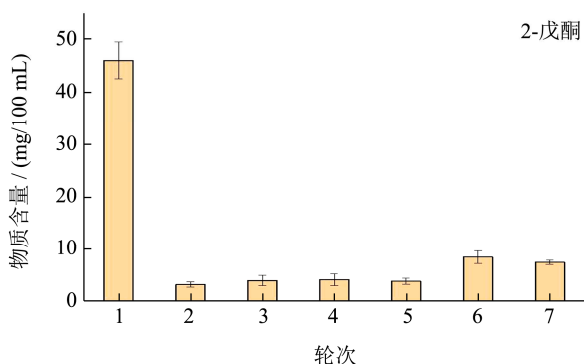


图7 各轮次酒中2-戊酮含量变化

Fig.7 Changes of 2-pentanone in Baijiu of each round

酮类能够赋予酒体绵柔细腻感, 由图7可知, 可定量的酮类物质仅2-戊酮, 第1轮次酒时含量较高, 随后急剧降低, 并趋于稳定。

2.3 各轮次酒主成分分析

主成分分析是能够将多个数据信息浓缩, 并能够保留数据大量信息的分析方法^[21]。本研究以七个不同轮次酱香型白酒基酒中乙醛、乙缩醛、甲醇、2-戊酮、仲丁醇、正丙醇、异丁醇、正丁醇、异戊醇、正戊醇、正己醇、乙酸、仲戊醇、糠醛、丙酸、异丁酸、正丁酸、异戊酸、正戊酸、正己酸、β-苯乙醇、乙酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙

酯等26种风味物质为样本, 利用SPSS22.0软件进行主成分分析, 相关结果见表3~5。

表3 各轮次基酒风味物质主成分分析特征值及累计贡献率

Table 3 Principal component analysis eigenvalues and cumulative contribution rate of original Baijiu flavor substances in each round

成分	特征值	方差百分比/%	累积贡献率/%
PC1	13.09	50.35	50.35
PC2	7.32	28.16	78.51
PC3	2.81	10.79	89.30
PC4	1.29	4.98	94.28
PC5	1.05	4.03	98.30
PC6	0.44	1.70	100.00

表4 各轮次基酒风味物质主成分载荷

Table 4 Principal component loading of original Baijiu flavor substances in each round

名称	载荷值		
	主成分1	主成分2	主成分3
乙醛(X ₁)	0.855	-0.004	-0.118
乙缩醛(X ₂)	0.836	-0.175	-0.169
甲醇(X ₃)	0.217	0.750	0.525
2-戊酮(X ₄)	-0.113	0.920	-0.371
仲丁醇(X ₅)	-0.249	0.899	-0.348
正丙醇(X ₆)	-0.536	0.705	0.378
异丁醇(X ₇)	0.788	0.258	0.203
正丁醇(X ₈)	0.796	0.428	0.330
异戊醇(X ₉)	0.852	0.311	0.295
正戊醇(X ₁₀)	0.934	0.197	0.267
正己醇(X ₁₁)	0.799	0.011	0.405
乙酸(X ₁₂)	-0.763	0.571	0.214
仲戊醇(X ₁₃)	-0.587	-0.020	0.702
糠醛(X ₁₄)	0.849	-0.424	-0.148
丙酸(X ₁₅)	-0.200	0.912	-0.352
异丁酸(X ₁₆)	0.723	-0.468	-0.302
正丁酸(X ₁₇)	0.895	0.351	0.093
异戊酸(X ₁₈)	0.504	0.547	-0.517
正戊酸(X ₁₉)	0.732	0.627	-0.013
正己酸(X ₂₀)	0.947	0.178	0.235
β-苯乙醇(X ₂₁)	0.861	-0.076	-0.219
乙酸乙酯(X ₂₂)	-0.744	0.190	0.551
丁酸乙酯(X ₂₃)	0.561	0.807	-0.135
戊酸乙酯(X ₂₄)	0.831	-0.363	0.251
己酸乙酯(X ₂₅)	0.863	-0.050	0.262
乳酸乙酯(X ₂₆)	0.124	-0.980	0.062

表 5 各轮次基酒风味物质与各主成分的关系

Table 5 The relationship between flavor substances and principal components in each round of original Baijiu

名称	PC1	PC2	PC3
乙醛 (X ₁)	7.305	-9.500	2.551
乙缩醛(X ₂)	0.656	1.375	-1.078
甲醇(X ₃)	-5.188	9.250	-2.172
2-戊酮(X ₄)	7.125	-10.000	2.250
仲丁醇(X ₅)	-5.750	7.500	-2.875
正丙醇(X ₆)	7.688	-9.750	4.063
异丁醇(X ₇)	-1.188	3.500	-0.297
正丁醇(X ₈)	-8.422	9.625	-3.438
异戊醇(X ₉)	-0.313	-3.375	1.258
正戊醇(X ₁₀)	10.688	-15.500	7.125
正己醇(X ₁₁)	7.375	-4.625	1.750
乙酸(X ₁₂)	-10.250	12.500	-4.313
仲戊醇(X ₁₃)	3.750	-6.500	2.078
糠醛(X ₁₄)	-5.281	9.125	-2.484
丙酸(X ₁₅)	8.063	-10.000	3.719
异丁酸(X ₁₆)	-9.508	11.063	-2.023
正丁酸(X ₁₇)	4.102	-4.813	0.633
异戊酸(X ₁₈)	5.094	-6.250	0.898
正戊酸(X ₁₉)	-3.820	4.188	-0.859
正己酸(X ₂₀)	0.929	-0.242	0.163
β-苯乙醇(X ₂₁)	-9.000	8.750	-2.156
乙酸乙酯(X ₂₂)	-3.969	5.250	-2.211
丁酸乙酯(X ₂₃)	-5.469	8.500	-2.875
戊酸乙酯(X ₂₄)	-1.453	4.625	-1.453
己酸乙酯(X ₂₅)	0.313	-0.500	-0.219
乳酸乙酯(X ₂₆)	6.602	-10.500	1.375

由表 3 可知, 各轮次基酒风味物质的前 3 个主成分累计贡献率达到了 89.30%, 超过 85%, 保证了浓缩后的综合变量能够代表大多数数据信息, 故取前三个主成分进行分析具有可行性。各轮次基酒中的 26 个原始变量 (乙醛、乙缩醛、甲醇.....己酸乙酯、乳酸乙酯; 分别计作 X₁、X₂、X₃.....X₂₅、X₂₆) 与各主成分具有线性关系, 表 5 为各变量与主成分之间的关系系数, 3 个主成分与变量的线性关系为:

PC1=7.305X₁+0.656X₂-5.188X₃+7.125X₄-5.75X₅+7.688X₆-1.188X₇-8.422X₈-0.313X₉+10.688X₁₀+7.375X₁₁-10.25X₁₂+3.75X₁₃-5.281X₁₄+8.063X₁₅-9.508X₁₆+4.102X₁₇+5.094X₁₈-3.82X₁₉+0.929X₂₀-9X₂₁-3.969X₂₂-5.469X₂₃-1.453X₂₄+0.313X₂₅+6.608X₂₆, 第一主成分单独贡献率达到 50.35%, 其代表正己醇 (0.947)、正戊醇 (0.934)、正丁酸 (0.895) 等;

PC2=-9.5X₁+1.375X₂+9.25X₃-10X₄+7.5X₅-9.75X₆+3.5X₇+9.625X₈-3.375X₉-15.5X₁₀-4.625X₁₁+12.5X₁₂-6.5X₁₃+9.125X₁₄-10X₁₅+11.063X₁₆-4.813X₁₇-6.24X₁₈+4.188X₁₉-0.242X₂₀+8.75X₂₁+5.25X₂₂+8.5X₂₃+4.625X₂₄-0.5X₂₅-10.5X₂₆, 第二主成分单独贡献率达到 28.162%, 其代表为己酸乙酯 (0.92)、异丁酸 (0.912)、β-苯乙醇 (0.899) 等;

PC3=2.551X₁-1.078X₂-2.172X₃+2.25X₄-2.875X₅+4.063X₆-0.297X₇-3.438X₈+1.258X₉+7.125X₁₀+1.75X₁₁-4.313X₁₂+2.078X₁₃-2.484X₁₄+3.719X₁₅-2.023X₁₆+0.633X₁₇+0.898X₁₈-0.859X₁₉+0.163X₂₀-2.156X₂₁-2.211X₂₂-2.875X₂₃-1.453X₂₄-0.219X₂₅+1.375X₂₆, 第三主成分单独贡献率达到 10.788%, 其代表为异丁醇 (0.702)、仲丁醇 (0.551)、正丁酸 (0.525) 等。

以各轮次酒在 3 个主成分上的贡献率作为综合评分权重系数, 计算综合评分, 评分模型为 F=50.35PC1+28.16PC2+10.79PC3, 计算出各轮次酒综合评分分值见表 6。由表 6 可知, 7 轮次酒中, 3、4、5 次酒得分较高, 4 次酒评分最高, 1、2、6、7 次酒评分较低。此结果与感官评价结果相同, 因此该模型具有可行性。

表 6 各轮次酒综合评分分值

Table 6 Comprehensive score of Baijiu in each round

酒次	PC1	PC2	PC3	综合评分 F	评分排名
1	-0.20281	2.23255	-0.09755	-0.52599	6
2	-0.38954	-0.57134	-2.10668	-23.0881	7
3	-1.58673	-0.40232	0.52983	4.804654	3
4	-0.56324	-0.45042	0.84603	8.718234	1
5	0.46902	-0.49373	0.73957	8.077078	2
6	0.84656	-0.03236	-0.00556	0.357138	5
7	1.42672	-0.28239	0.09437	1.657085	4

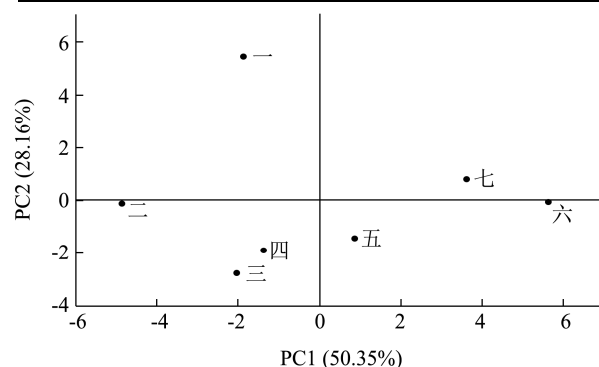


图 8 各轮次基酒综合得分散点图

Fig.8 Scatter chart of comprehensive score of crude spirits in each round

以表 6 中 7 轮次基酒 PC1 载荷值为 x 轴、PC2 为

y轴做主成分得分散点图得图8。从图8中可以看出7个轮次基酒区分结果较明显,不同风味、品质基酒离散较为显著。第1次酒位于第2象限,与其他轮次酒距离较远,酱香型白酒酿造前期,糟醅酸度高,产酸菌为优势菌种,有机酸含量高,故前期轮次酒涩味、酸味重^[22]。第2次酒在y轴方向上相对距离1次酒较远、离3、4、5次酒较近,但x轴方向上位置偏左,第2次酒中高级醇和有机酸含量相对第1次酒较低,酸涩味比1次酒淡,后味回甜。第3、4、5次酒为大周期产酒,三个轮次酒的散点整体较为集中,均在x轴下方,y轴附近,相互之间又存在明显间隙,其酒体酱香突出,酒体醇厚,风味典型。第6、7次酒散点分布也相对集中于第1、4象限交界处,其酒体酱香较突出,带有焦香和苦味。由此可见,基于主成分分析法能够较为有效的对不同轮次酒进行分类,能够较好的体现各轮次酒体风味的共性和个性,风味特征相似的酒体散点相对聚合,不同风味的酒体散点分布离散,能够较好反应出不同轮次基酒的典型性和相似性。

3 结论

3.1 通过指示剂法检测出7个轮次酒中总酸总酯含量,总酸含量随轮次数增加而减少,最大值2.94 g/L,最小值1.51 g/L。总酯含量呈先上升后下降的趋势,由3.57 g/L开始上升,第3轮次总酯含量达到最高值5.14 g/L,随后降低至3.10 g/L。

3.2 利用直接进样法结合气相色谱定量检测出26种挥发性物质,其中酸类7种,酯类5种,醛类3种,醇类10种,酮类1种,酯类和酸类物质分别占16.31%~59.36%、15.32%~20.41%。乙酸占酸类物质82%~96%,乙酸乙酯和乳酸乙酯分别占酯类物质的28.53%~86.80%、8.63%~68.70%。乙酸乙酯与乳酸乙酯含量同马宇^[23]通过液液萃取与GC-MS联用检测出的乙酸乙酯含量(1.1~2.4 g/L)、乳酸乙酯含量0.8~2.7 g/L接近,结论中第1、2轮次酒中均明显高于其他轮次与本研究实验结果相同。前两次酒中乙酸乙酯含量大于乳酸乙酯,随后乳酸乙酯含量升高,以68.70%的占比成为含量最高的酯类。醇类物质中正丙醇含量占比27.93%~88.50%,前两次酒中正丙醇(63.73%~88.50%)含量较高,韩兴林等^[8]测出正丙醇含量在1000 mg/L以上,且前2个轮次含量较高,生涩味重,与本研究所得结论一致。羰基类化合物中,乙醛和乙缩醛含量占比分别为26.67%~52.95%、28.71%~41.70%,整体呈波段上升趋势。

3.3 通过SPSS 22.0对26种风味物质进行主成分分

析,选出前3个主成分,累计方差贡献率达89.30%,可涵盖大部分数据信息。利用主成分1、2作二维得分散点图,对不同轮次白酒的区分效果良好,各轮次酒总体分布为四大部分,1、2次酒分别占据第2象限和x轴负半轴,3、4、5三个大轮次酒散点集中在y轴负半轴,第6、7次酒分布在第1、4象限交界区域。各轮次酒综合得分模型得分情况为:4>5>3>7>6>1>2,与感官评价结果相似,生产实践经验发现,3~5轮次基酒酱香突出,酒体醇和,6、7轮次酒酱香明显,有焦糊味,1、2轮次酒有酱香味、生沙味重,有酸涩味。综上所述,主成分分析法基本能够实现不同轮次酒的特征香味物质的差异性评价。

参考文献

- [1] 沈毅,许忠,王西,等.论酱香型白酒酿造时令的科学性[J].酿酒科技,2013,9:43-48
SHEN Yi, XU Zhong, WANG Xi, et al. Baijiu-making science & technology [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2013, 9: 43-48
- [2] Zhu Shukui, Lu Xin, Ji K, et al. Characterization of flavor compounds in Chinese Baijiu Moutai by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 597(2): 340-348
- [3] 季克良,郭坤亮,朱书奎,等.全二维气相色谱/飞行时间质谱用于白酒微量成分的分析[J].酿酒科技,2007,153(3):100-102
JI Ke-liang, GUO Kun-liang, ZHU Shu-kui, et al. Analysis of microconstituents in Baijiu by full two-dimensional gas chromatography/time of flight mass spectrum [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2007, 153(3): 100-102
- [4] 李习,方尚玲,刘超,等.酱香型白酒风味物质主体成分研究进展[J].酿酒,2012,3:19-23
LI Xi, FANG Shang-ling, LIU Chao, et al. Research progress of the main flavor substances in Moutai-flavor [J]. Liquor Making, 2012, 3: 19-23
- [5] 汪玲玲,范文来,徐岩.酱香型白酒液液微萃取-毛细管色谱骨架成分与香气重组[J].食品工业科技,2012,33(19):304-308,361
WANG Ling-ling, FAN Wen-lai, XU Yan, et al. Analysis of capillary chromatographic skeleton compounds in Chinese soy sauce aroma type Baijiu by liquid-liquid microextraction and aroma recombination [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(19): 304-308, 361

- [6] 杨国华,邱树毅,黄永光. 酱香型白酒生产中产香微生物研究[J]. 中国酿造, 2011, 229(4): 24-27
YANG Guo-hua, QIU Shu-yi, HUANG Yong-guang, et al. Microbiology research of Baijiu production [J]. China Brewing, 2011, 229(4): 24-27
- [7] 孙时光,左勇,张晶,等. 酱香型白酒中的风味物质及功效[J]. 中国酿造, 2017, 36(12): 10-13
SUN Shi-guang, ZUO Yong, ZHANG Jing, et al. Flavor substances and function of Moutai-flavor Baijiu [J]. China Brewing, 2017, 36(12): 10-13
- [8] 韩兴林,潘学森,刘民万,等. 云门酱香型白酒各轮次基酒风味构成分析[J]. 酿酒科技, 2015, 254(8): 46-49, 54
HAN Xing-lin, PAN Xue-sen, LIU Min-wan, et al. Flavoring components of Yunmen jiangxiang base Baijiu (liquor) of different production turn [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2015, 254(8): 46-49, 54
- [9] 刘民万,潘学森,尹凤玮,等. 酱香型白酒高温堆积工艺机理及轮次酒产酒分析研究[J]. 酿酒, 2019, 46(249): 60-64
LIU Min-wan, PAN Xue-sen, YIN Feng-wei, et al. Investigation on mechanism of high temperature accumulation process of Maotai-flavor Baijiu and analysis of Baijiu production from round Baijiu [J]. Liquor Making, 2019, 46(249): 60-64
- [10] Xu M L, Yu Y, Ramaswamy H S, et al. Characterization of Chinese Baijiu aroma components during aging process and Baijiu age discrimination using gas chromatography combined with multivariable statistics [J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 1-9
- [11] 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, 8: 1-8
HU Xue, LI Jin-song, TANG Yong-qing, et al. Classification of strong-flavor Baijiu based on GC-MS combined with chemometric method [J]. Food and Fermentation Industries: 2021, 8: 1-8
- [12] 胡小霞,黄永光,涂华彬,等. 酱香型白酒 1 轮次酿造细菌的菌群结构[J]. 食品科学, 2020, 41(627): 175-182
HU Xiao-xia, HUANG Yong-guang, TU Hua-bin, et al. Bacterial diversity structure during the first round of pile and pit fermentation of Moutai-flavor Baijiu [J]. Food Science, 2020, 41(627): 175-182
- [13] 黄蕴利,黄永光,胡建峰,等. 酱香型白酒第二轮次酒发酵过程微生物多样性研究[J]. 中国酿造, 2017, 36(9): 30-35
HUANG Yun-li, HUANG Yong-guang, HU Jian-feng, et al. Microbial diversity of the second rounds liquid of Moutai-flavor Baijiu during fermentation process [J]. China Brewing, 2017, 36(9): 30-35
- [14] 陈良强,杨帆,王和玉,等. 基于细菌群落构成对高温大曲类别的判别分析[J]. 酿酒科技, 2016, 9: 48-50, 54
CHEN Liang-qiang, YANG Fan, WANG He-yu, et al. Discriminant analysis of high-temperature daqu types based on the composition of bacterial populations [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2016, 9: 48-50, 54
- [15] 刘雄,甘兴,罗立新. 基于 16S/18S rRNA 基因文库技术研究酿醋大曲固态发酵过程中微生物群落结构演变[J]. 酿酒科技, 2017, 1: 42-47
LIU Xiong, GAN Xing, LUO Li-xin. Analysis of dynamic change in microbial groups during solid-state fermentation of daqu for vinegar brewing on the basis of 16S/18S rRNA clone library [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2017, 1: 42-47
- [16] 杨会. 白酒中不挥发呈味有机酸和多羟基化合物研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017
YANG Hui. Characterization of non-volatile gustatory organic acids and polyhydroxy compounds Chinese Baijiu [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017
- [17] 邢爽. 白酒发酵过程中酯类物质形成机理的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2018
XING Shuang. Research of the formation mechanism of esters in process of Baijiu fermentation [D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2017
- [18] 志鹏. 中国名酒中相关酯类的振动光谱研究[D]. 开封: 河南大学, 2007
ZHI Peng. The study on vibrational spectra of correlative organic ester compounds in the Chinese famous Baijiu [D]. Kaifeng: Henan University, 2017
- [19] 育新,韩珍,郭庆东. 中国白酒中呈香呈味物质研究进展[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(2): 140-142
YU Xin, HAN Zhen, GUO Qing-dong. Progress of research on the aroma and flavor-producing substances in Baijiu [J]. Food Research and Development, 2015, 36(2): 140-142
- [20] 万福,李福玉,李振林. 谈乙醛、乙缩醛在白酒中的含量及其量比关系[J]. 酿酒, 2002, 29(3): 42-43
WAN Fu, LI Fu-yu, LI Zhen-lin. On the content and ratio relationship of acetaldehyde and acetal in Baijiu [J]. Liquor Making, 2002, 29(3): 42-43

(下转第 268 页)