

气相色谱-质谱和电子舌对不同质量等级酱香型白酒的判别分析

林先丽¹, 张晓娟², 李晨¹, 柴丽娟², 陆震鸣², 许泓瑜², 王松涛³, 张宿义³, 沈才洪³, 史劲松⁴, 许正宏^{1,*}
(1.江南大学生物工程学院, 江苏 无锡 214122; 2.江南大学粮食发酵与食品生物制造国家工程研究中心, 江苏 无锡 214122; 3.国家固态酿造工程技术研究中心, 四川 泸州 646000; 4.江南大学生命科学与健康工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 采用气相色谱-质谱联用和电子舌定量检测21个不同质量等级酱香型白酒的挥发性化合物和味觉指标, 通过化学计量学对不同质量的酱酒进行区分并筛选关键差异物质, 利用机器学习建立判别模型。结果表明, 3种质量等级酱酒的挥发性化合物含量具有一定的轮廓差异, 具备进一步判别分析的可行性; 其中二级酒的风味物质总质量浓度(4 908 mg/L)显著低于优级酒(6 583 mg/L)和一级酒(8 254 mg/L), 而具有花果香特征的几种酯类物质在总酯中占比随着等级的降低而体现降低的趋势。采用偏最小二乘判别分析确定以棕榈酸乙酯和乙酸等为代表的16个区分3种等级的关键差异化合物。通过电子舌的结果发现优级酒具有更加一致的味觉轮廓, 其中苦味和涩味回味较低, 而二级酒的味觉特征轮廓体现出明显的样品差异性。主成分分析结果表明不同等级酱酒可以根据其味觉特征进行有效区分。综合上述结果, 本研究获得的差异风味物质含量、比例参数以及电子舌味觉指标, 为酱酒质量体系的建立提供了依据。通过筛选得到的共计25个差异化合物和味觉指标建立4种判别模型, 模型的准确率均高于90%, 其中支持向量机表现最好, 准确率达100%。

关键词: 酱香型白酒; 气相色谱-质谱; 电子舌; 化学计量学; 判别模型

Discriminant Analysis of Jiang-Flavor Baijiu of Different Grades by Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Electronic Tongue

LIN Xianli¹, ZHANG Xiaojuan², LI Chen¹, CHAI Lijuan², LU Zhenming², XU Hongyu²,
WANG Songtao³, ZHANG Suyi³, SHEN Caihong³, SHI Jingsong⁴, XU Zhenghong^{1,*}

(1. School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. National Engineering Research Center for Cereal Fermentation and Food Biomanufacturing, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 3. National Engineering Research Center of Solid-State Brewing, Luzhou 646000, China; 4. School of Life Science and Health Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and electronic tongue were used to quantitatively determine the volatile compounds and taste indices of 21 Jiang-flavor baijiu samples of different grades. These samples were differentiated by chemometrics, and key differential compounds among grades were identified. Finally, a discriminant model was established by machine learning. The results showed that there were differences in the contents of volatile compounds in Jiang-flavor baijiu of three grades, indicating the feasibility of further discriminant analysis. The total content of flavor compounds in second-grade baijiu (4 908 mg/L) was significantly lower than that in premium-grade (6 583 mg/L) and first-grade baijiu (8 254 mg/L), while the proportion of several esters responsible for floral and fruity aromas in total esters showed a decreasing trend as the grade decreased. Partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA) identified 16 key differential compounds represented by ethyl palmitate and acetic acid. The results of electronic tongue showed that the taste indexes of premium-grade baijiu were more consistent, with lower bitterness and astringency aftertaste. The taste indexes

收稿日期: 2023-01-15

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项(2018YFC1604104); 四川省固态酿造技术创新中心建设项目(2021ZYD0102)

第一作者简介: 林先丽(1996—)(ORCID: 0000-0003-3166-8268), 女, 硕士研究生, 研究方向为传统酿造饮食品质监控及标准化生产体系构建。E-mail: m15055174055@163.com

*通信作者简介: 许正宏(1971—)(ORCID: 0000-0003-1340-6838), 男, 教授, 博士, 研究方向为传统酿造食品。E-mail: zhenghxu@jiangnan.edu.cn

of second-grade baijiu showed significant intersample differences. Principal component analysis (PCA) showed clear discrimination of Jiang-flavor baijiu of different grades according to their taste indexes. The above results provide a basis for the establishment of Jiang-flavor baijiu quality system. Four discriminant models were established based on 25 differential compounds and taste indexes identified. The accuracy of all models was higher than 90%, and the support vector machine (SVM) model performed best, with an accuracy of 100%.

Keywords: Jiang-flavor baijiu; gas chromatography-mass spectrometry; electronic tongue; chemometrics; discriminant models
DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230115-117

中图分类号: TS261.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2023) 24-0329-10

引文格式:

林先丽, 张晓娟, 李晨, 等. 气相色谱-质谱和电子舌对不同质量等级酱香型白酒的判别分析[J]. 食品科学, 2023, 44(24): 329-338. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230115-117. <http://www.spkx.net.cn>

LIN Xianli, ZHANG Xiaojuan, LI Chen, et al. Discriminant analysis of Jiang-flavor baijiu of different grades by gas chromatography-mass spectrometry and electronic tongue[J]. Food Science, 2023, 44(24): 329-338. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230115-117. <http://www.spkx.net.cn>

白酒是中国传统文化的典型代表, 作为世界六大蒸馏酒之一, 具有悠久的历史^[1]。不同于其他蒸馏酒, 白酒采用的是双边发酵体系^[2]。白酒是以粮食和谷物为主要原料, 酒曲为糖化发酵剂, 通过蒸馏获得基酒, 经长时间贮藏后进行勾调, 最终获得成品酒^[3]。目前, 中国白酒根据其风味可以分为12种香型: 酱香型、浓香型、清香型、米香型4种基本香型和其他衍生香型(芝麻香型、老白干、馥郁香型、特香型、凤香型、豉香型、药香型和兼香型)^[4]。酱香型白酒因为其复杂的工艺、独特的风格和复杂的成分区别于其他香型, 但受生产原料、生产工艺、生产环境等多方面的因素影响^[1,5], 酱酒的质量也参差不齐。因此, 建立酱酒的质量控制体系对市场监管、生产企业质控以及市场规范都具有重要意义。

传统的酱酒质量等级判别方法主要依靠专业人员的感官审评^[6-7], 但是判别结果容易受外界干扰, 如品评人员的身体状况、品评环境等, 因此具有一定的局限性^[8]。仪器分析作为一种快速、准确的检测手段, 越来越多的应用于白酒等风味食品的分析检测^[9]。迄今为止, 紫外吸收光谱 (ultraviolet spectrum, UV)、核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR)、气相色谱-嗅觉 (gas chromatography-olfactometry, GC-O)、气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 等白酒的分析检测方法已经得到充分开发。UV检测原理是对风味物质的官能团产生特征吸收峰, 从而间接指征风味物质组成, 其简单方便、分析速度快, 适合具有特征官能团的低浓度物质的检测分析^[10]; NMR是一种无损检测技术, 可以反映酒体成分中质子的情况, 多用于有机化合物的检测鉴别^[11]; GC-O是将仪器与嗅觉结合起来分析方法, 多用于食品风味的检测和风味鉴定^[12-13]; GC-MS可实现对复杂组分的定性和定量分析,

广泛应用于生物食品等各种领域, 由于较高的灵敏度和可操作性, 是目前最常用、最成熟有效的方法^[8]。同时, NIST数据库和Willey质谱库也日益完善, 方便使用者对化合物进行定性分析。Zhang Qian等^[14]利用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱 (headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 联用、UV和NMR研究了乳酸与白酒风味的相互作用; Feng Minxue等^[15]通过固相萃取与HS-SPME-GC-MS, 建立了一种灵敏可行的检测白酒萜类物质的新方法; Niu Yunwei等^[16]采用搅拌吸附萃取、GC-O和GC-MS等方法对赖茅中的活性芳香化合物和氨基酸进行了鉴定。电子舌由信号调理电路、交互敏感传感器阵列和模式识别算法构成的智能分析仪器, 被认为是一种快速评估食品味道的有效工具, 它避免了长时间培训品评成员, 节约了时间成本^[17]。近年来, 电子舌通过与其他方法结合或是单独使用, 在白酒的质量等级判别方面也起着重要的作用。彭厚博等^[18]利用电子舌对不同年份的4种浓香型白酒进行判别分析; Ao Ling等^[19]首次采用电子舌与GC-MS的方法对不同等级的浓香型基酒进行了分级。电子舌不仅能够根据人的感官评价结果, 通过判别函数分析模型将浓香型基酒样品分为4个等级, 更能快速有效地预测未知等级的浓香型基酒。通过GC-MS研究了不同等级浓香型基酒挥发性物质的差异, 发现随着浓香型基酒等级的增加, 香气化合物的种类和含量增加。

GC-MS联用等现代分析仪器检测会产生丰富的数据信息, 然而庞大的数据量中会有一些与质量等级无关的参数, 这些冗余信息, 对白酒的质量判别的准确性有一定影响, 因此需要利用化学计量学方法对其中的有效信息进行提取^[20]。主成分分析 (principal component analysis, PCA) 和偏最小二乘判别分析 (partial least

squares-discriminant analysis, PLS-DA) 是较为常用的化学计量学方法, 现已广泛应用于白酒的年份^[21]、陈酿时间^[22]、香型^[23]等方面的判别。程铁轅等^[24]对相同窖池不同部位蒸馏出的浓香型白酒的色谱成分进行采集并利用PCA对其进行评价, 结果发现PCA可以很好地区分相近等级的白酒。Song Xuebo等^[17]通过液液萃取结合GC×GC-TOFMS对四川盆地和江淮流域的浓香型白酒的数据进行采集, 发现PCA和PLS-DA可以有效地区分不同地域的浓香型白酒; 通过投影值的可变重要性获得29个潜在标志物并利用层次聚类对其中定量的24个标志物进行靶向分析, 进一步证实了区分不同地域浓香型白酒的有效性。综上所述, 采用GC-MS和电子舌等对酱酒进行分析检测, 并结合化学计量学方法, 能有效提取酱酒质量等级的关键信息, 提高酱酒质量判断的可靠性和准确性^[9,20]。

目前, 白酒的挥发性成分已经检测出2 000多种^[16], 对不同香型的白酒产地、质量等均有较多的研究。与浓香型和清香型白酒相比, 酱香型白酒风味物质更加丰富, 骨架物质也更加复杂, 各风味物质含量以及它们的整体结构共同决定了酱酒的感官品质, 因此难以通过少数几个指标体现酱酒质量等级的判别; 除了挥发性物质以外, 酱酒由于其高温蒸馏的工艺特点, 低挥发性的物质也较丰富, 这类物质对香气具有一定的影响, 同时也造成了滋味特征的巨大差异, 因此, 在酱酒的质量控制体系中, 味觉特征相关参数也不可忽视。由于上述酱香型白酒的复杂性, 其质量等级差异研究较少, 酱香型白酒成分相较于其他香型更为复杂, 体现为风味物质多样性更高, 骨架成分众多, 主体香不明确。因此酱香型白酒的质量等级的研究仍不充分, 尚在探索阶段^[25]。张晓婕等^[20]基于GC-MS风味物质含量数据, 通过香气强度获得气味活性值大于1的风味物质, 结合化学计量学区分不同质量酱香型白酒并构建其质量鉴别模型, 筛选出差异风味化合物。除了风味物质含量以外, 物质之间的比例关系也是决定白酒风味品质的关键因素, 因此, 本研究从普适性较好的GC-MS以及电子舌两个分析角度, 尝试通过筛选系列差异物质并探寻物质组成比例关系与质量等级的相关性, 进一步丰富酱香型白酒质量等级的差异指标。

基于上述酱香型白酒质量等级判别的难点, 本研究目标是通过酱酒风味物质分析结合电子舌的味觉指标分析, 采用HS-SPME-GC-MS, 通过化学计量学方法, 筛选系列与质量等级密切相关的差异风味化合物, 并比较重点物质的比例参数在各等级酱酒中的差异; 同时利用电子舌对不同质量的酱酒进行味觉检测分析, 通过PCA对不同质量酱酒进行判别。最后, 基于筛选的化合物和味觉数据, 采用随机森林(random forest, RF)、逻辑回归(logistic regression, LR)、支持向量机(support vector

machine, SVM)和梯度提升(gradient boosting, GB)4种模型建立酱酒质量判别方法。为酱香型白酒的等级鉴定及质量控制提供方法和丰富的指标体系, 也为酱香型白酒及其他酒精饮料提供一种可供推广、可借鉴的判别方法建立思路。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

不同质量等级酱香型白酒样品从市场购买或贵州仁怀市生产企业提供, 乙醇体积分数53%, 其中优级酒9个(编号A1~A9), 一级酒6个(编号B1~B6), 二级酒6个(编号C1~C6)。

无水乙醇(色谱级) 国药集团化学试剂有限公司; 标准品: 异丁醇、异戊醇、2-甲基丁醛、异戊醛、壬醛、2-壬酮、乙酸乙酯、丙酸乙酯、异丁酸乙酯、丁酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、异戊酸乙酯、乙酸异戊酯、戊酸乙酯、丁酸丁酯、己酸乙酯、丁酸异戊酯、己酸丙酯、庚酸乙酯、丁酸己酯、辛酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸、糠醛、苯甲醛、壬酸乙酯、DL-白氨酸乙酯、甲酸辛酯、丁酸、苯乙酮、苯甲酸乙酯、异戊酸、丁二酸二乙酯、苯乙酸乙酯、2-十三烷酮、己酸、3-苯丙酸乙酯、肉豆蔻酸乙酯、2-十五烷酮、棕榈酸乙酯, 叔戊醇、乙酸戊酯、2-甲基己酸(纯度均大于98%) 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 氯化钠(优级纯) 国药集团化学试剂上海有限公司。

1.2 仪器与设备

GC 7890B-MSD 5977B GC-MS联用仪 美国Agilent公司; PAL多功能自动进样器 美国Thermo Scientific公司; SA402B电子舌 日本INSENT公司。

1.3 方法

1.3.1 酱香型白酒挥发性化合物的检测

1.3.1.1 酒样预处理

取1 mL样品置于20 mL顶空瓶中, 加入5 mL饱和氯化钠和10 μL内标(叔戊醇8.05 g/L、乙酸戊酯10.38 g/L、2-甲基己酸14.0 g/L)加盖密封, 进行下一步的检测。所有样本重复3次。

1.3.1.2 GC-MS分析

GC条件: 采用DB-WAX毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.5 μm); 载气: He; 流速1 mL/min, 分流比4:1; 柱温: 进样口温度保持250 °C, 起始气相色谱柱在35 °C维持0.5 min, 以5 °C/min升温至50 °C, 并维持2 min, 以2.8 °C/min升温至105 °C, 以2.6 °C/min升温至140 °C, 再以8 °C/min升温至215 °C, 并保持10 min。

MS条件: 离子源温度230 °C; 接口温度230 °C; 电离方式: 电子电离; 电子能量70 eV; 扫描质量范围33~350 u。

1.3.2 酱香型白酒味觉指标的检测

1.3.2.1 酒样预处理

准确量取每种酒样 30 mL, 加蒸馏水稀释至 120 mL, 均匀混合, 将稀释后的白酒密封储存在玻璃容器中, 待用。

1.3.2.2 电子舌分析

在进行样品检测之前需对参比电极和传感器活化 24 h。准确移取稀释后 40 mL 酒样于相应的小量杯中, 先将传感器在正负清洗液中清洗 90 s, 去除上面的其他吸附物; 然后在参比溶液中洗涤 120 s 至平衡, 获得参比溶液电位。最后将传感器浸泡于每个样品之中 30 s 获得样品的点位。每个样品重复 3 次。

1.3.3 挥发性化合物的定性和定量

定性方法: 方法参考实验室前期建立的定性方法^[26]。

定量方法: 将所有的标准品混合在 53% 的乙醇溶液中并稀释成一系列浓度。每条校准曲线是通过以待测物与内标的含量比为横坐标, 峰面积比为纵坐标绘制而成。各标准溶液中内标的添加量与白酒样品相同, 标准曲线的 GC-MS 条件与白酒分析的条件完全相同。标准曲线的线性用 R^2 表示。

1.4 数据处理

用 Excel 进行柱状图、雷达图分析和对测量数据进行归一化处理; PCA、总含量热图、ANOSIM 差异分析通过在线网站 (<http://www.cloudtutu.com>) 绘制; PLS-DA 和变量重要性投影 (variable importance in projection, VIP) 用 SIMCA 14.1 分析; 筛选物质的平均含量热图用 GraphPad Prism 9.0 分析; 用 SPSS 26.0 软件进行单因素 ANOVA 分析; 用 Orange^[27] 软件进行建模分析。

2 结果与分析

2.1 不同质量等级酱香型白酒挥发性物质分析以及特征参数解析

2.1.1 不同质量等级酱香型白酒挥发性化合物定性定量分析

通过 GC-MS 对 21 个不同质量等级的酱酒样品的 40 种物质进行定性定量分析, 包括酯类 25 种、醇类 2 种、酸类 4 种、酮类 4 种和醛类 5 种。基于这些风味物质的含量数据集, 按照每个风味物质为一个变量, 对各样品进行了 PCA, PCA 中, 前 5 个 PC 的累计贡献率达 71%, 可以代表大部分成分信息, 结果如图 1a 所示。3 种质量等级的酱香型白酒可以较好地分成 3 部分, 但是有部分重叠。

ANOSIM 是一种基于秩和检验和置换检验的非参数检测方法, 可以检验组间和组内谁的差异更显著, 从而判别所分的组别是否有意义。对 3 种等级酱酒进行基于 Bray-Curtis 距离的 ANOSIM 组间差异分析, 结果由图 1b 所

示, $R=0.484 (>0)$, 表明组间距离大于组内距离, 分组有意义, $P=0.001 (<0.05)$, 表明 3 组数据之间差异显著, 可以用于进一步分析。

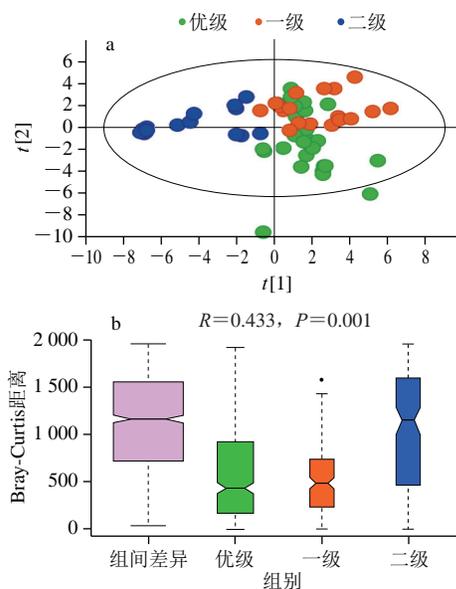


图 1 不同质量等级酱香型白酒挥发性化合物 PCA (a) 和 ANOSIM 差异分析 (b)

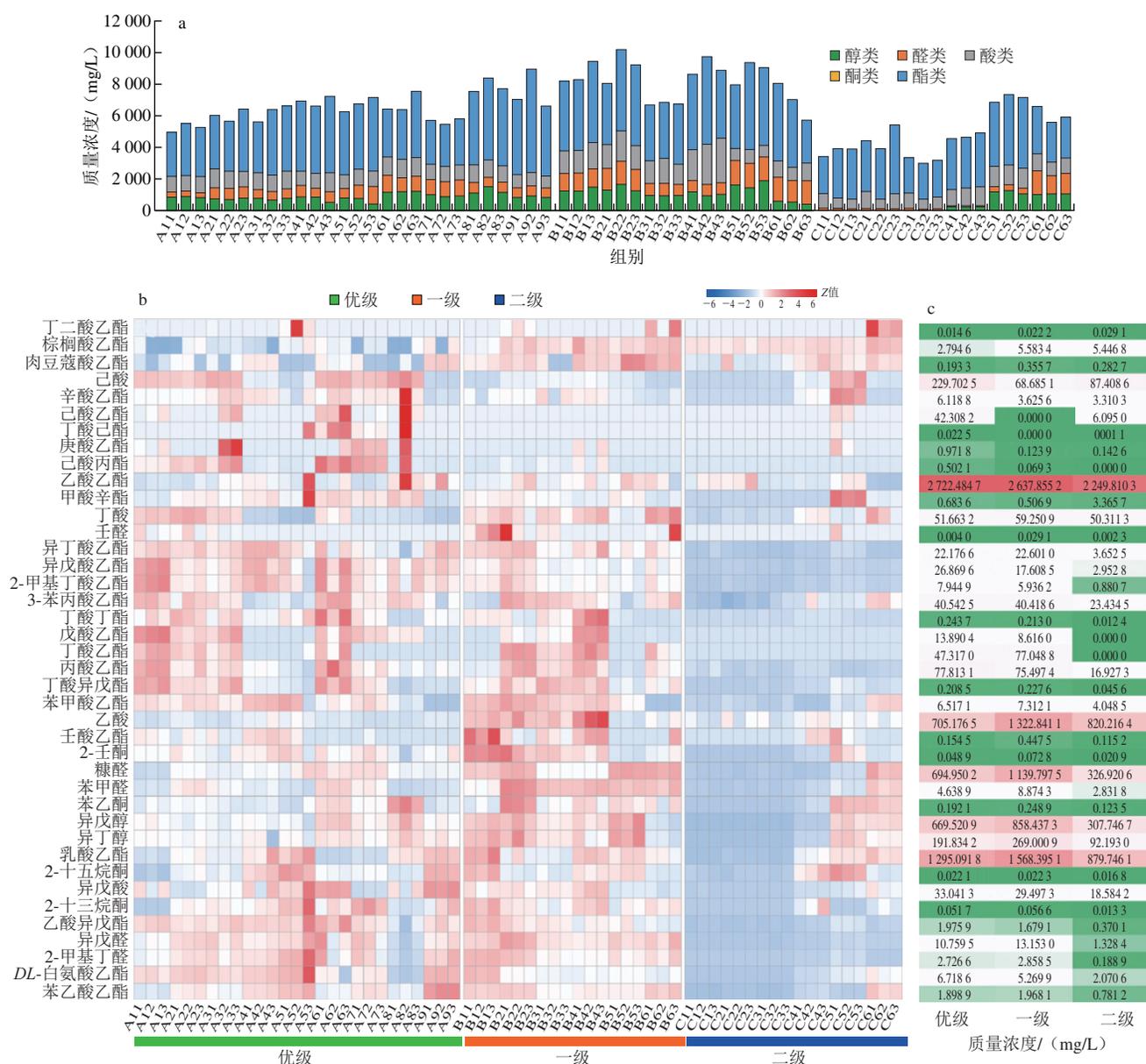
Fig. 1 PCA (a) and ANOSIM analysis (b) of volatile compounds in Jiang-flavor baijiu of different grades

3 个质量等级酱香型白酒在挥发性化合物含量上具有较为明显的差异 (图 2b、c)。己酸、辛酸乙酯、己酸乙酯、庚酸乙酯、乙酸乙酯等化合物在优级酒中含量较高; 乙酸、壬酸乙酯、糠醛、苯甲醛等物质在一级酒中含量较高; 二级酒的物质种类和含量普遍低于优级和一级。

对比不同质量等级酱香型白酒挥发性化合物各大类物质在各样品中的含量情况 (图 2a), 可以看出优级酒的总物质质量浓度在 6 583 mg/L 左右, 酯类物质是白酒呈香的重要化合物^[28], 结果体现优级酒中主体挥发性成分都为酯类物质, 同时酸、醛、醇的含量相差不大, 优级酒的大类物质结构都比较一致; 一级酒的物质结构有一定的差异, 其中醇类、醛类和酸类物质含量在不同样品中有较大差异; 二级酒的物质总质量浓度在 4 908 mg/L 左右, 显著低于另外两个等级, 大部分样品在醛类和醇类物质的含量非常少, 整体挥发性成分的丰富度低于其他两个等级。

2.1.2 化学计量学分析筛选关键差异挥发性化合物

为了筛选出区分不同质量等级酱香型白酒之间的关键差异化合物, 对测得的数据进行 PLS-DA, 结果如图 3a 所示。不同质量等级的酱香型白酒具有明显的区分, 且优级主要分布在第 4 象限, 一级主要分布在第 1 象限, 二级主要分布在负半轴。通过置换检验判别模型是否过拟合, 从图 3b 可以看出, R^2 截距为 0.238, Q^2



热图根据每个物质在所有样品中的含量作为数据集进行Z-score归一化后进行绘图。
图2 3个等级酱香型白酒样品中各类挥发性化合物总量 (a)、各成分的含量 (b) 以及各物质在3个等级的平均含量 (c)

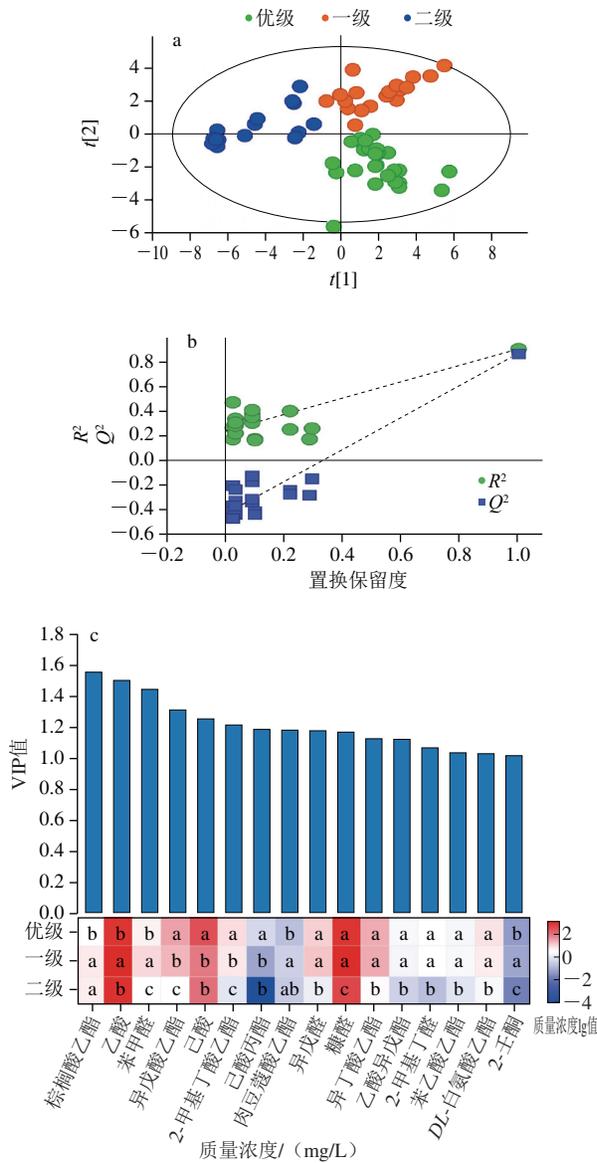
Fig. 2 Contents of total (a) and individual (b) volatile compounds and average contents of volatile compounds (c) in Jiang-flavor baijiu of different grades

截距为-0.424, 说明模型没有过度拟合, 表现良好, 可以用于3种等级的区分。为了确定影响3个等级的重要化合物指标, 通过预测值的VIP (标准VIP>1), 确定了16种挥发性化合物作为重要差异化合物, 其中酯类9种、醛类4种、酸类2种和酮类1种 (图3c)。其中VIP排名在前5的物质分别为棕榈酸乙酯 (1.533 07)、乙酸 (1.491 6)、苯甲醛 (1.430 95)、异戊酸乙酯 (1.301 44)、己酸 (1.278 45)。其中, VIP最高的棕榈酸乙酯具有微有油味和甜味, 有可能造成酒体浑浊的现象^[29]。在3种等级的酱香型白酒中, 棕榈酸乙酯在优级酒中含量相对较低 (图3c)。酯类化合物在白酒中主要表现出花果香, 是白酒中风味丰富的重要物质, 从3种质

量等级的16种潜在差异化合物的平均含量 (图3c) 可以看出, 异戊酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、己酸丙酯、乙酸异戊酯和DL-白氨酸乙酯的含量均在优级酒中含量较高, 且随着等级的降低含量显著降低。醛类物质主要贡献烘焙香、坚果香, 适量的醛类物质对酱酒的香气有一定贡献^[30], 具有坚果、甜味的2-甲基丁醛和异戊醛在优级和一级酒中的含量显著高于二级酒。酸类物质是白酒中的重要风味物质, 适量的酸可以使白酒酒体更为丰满、回味悠长^[31]。乙酸、丁酸和己酸是白酒中的重要短链脂肪酸, 是公认的白酒骨架化合物。而本研究中, 乙酸和己酸作为重要的质量等级指标化合物被筛选出来。3种等级酒中, 优级酒的己酸含量最高, 且与其他等级有显著性

差异。乙酸在一级酒中的平均含量最高，优级和二级之间没有显著区别。

着等级的降低占比逐渐增加。呈坚果香的2-甲基丁醛和异戊醛均在优级酒中占比高，且随着等级的降低而逐渐降低，而苯甲醛和糠醛在优级酒中占比低，且随着等级的降低而逐渐升高。乙酸和己酸的占比数据趋势与上述含量数据的趋势类似，体现出优级酒具有相对较高的己酸和相对较低的乙酸。

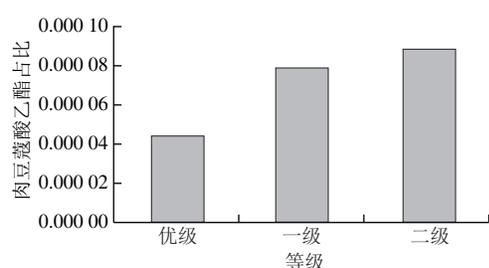
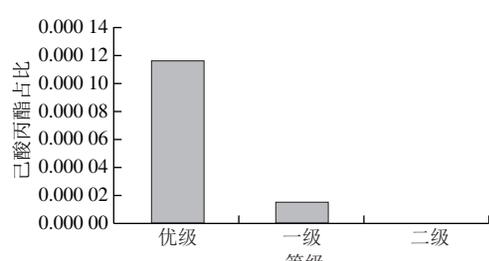
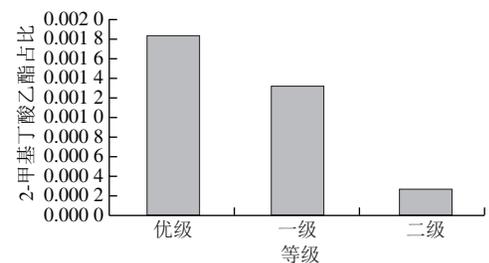
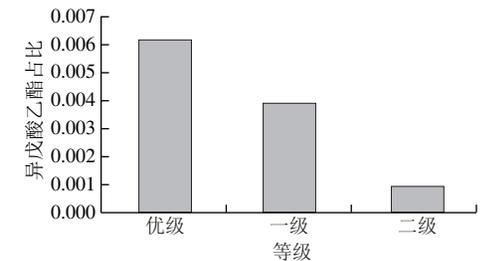
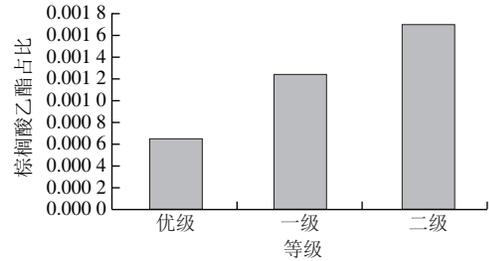


不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

图3 不同质量等级酱香型白酒PLS-DA得分图(a)、置换测试的执行(b)、关键差异化合物VIP值和关键差异化合物在各等级样品中的平均含量(c)

Fig. 3 PLS-DA score plot of Jiang-flavor baijiu of different grades (a), permutation test (b) and VIP values and average contents of key differential compounds in baijiu of different grades (c)

进一步对比16种关键差异物质在其各自物质类型中在总含量中比例(例如乙酸乙酯在总酯中的比例),结果如图4所示,发现呈花果香的酯类物质,例如异戊酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯等,在优级酒中占比较高,且随着等级的降低占比减少。长链的脂肪酸乙酯,如肉豆蔻酸乙酯(似芹菜或黄油味)和棕榈酸乙酯(微有油味、脂肪气味不明显,带甜味)均在优级酒中占比较低,且随



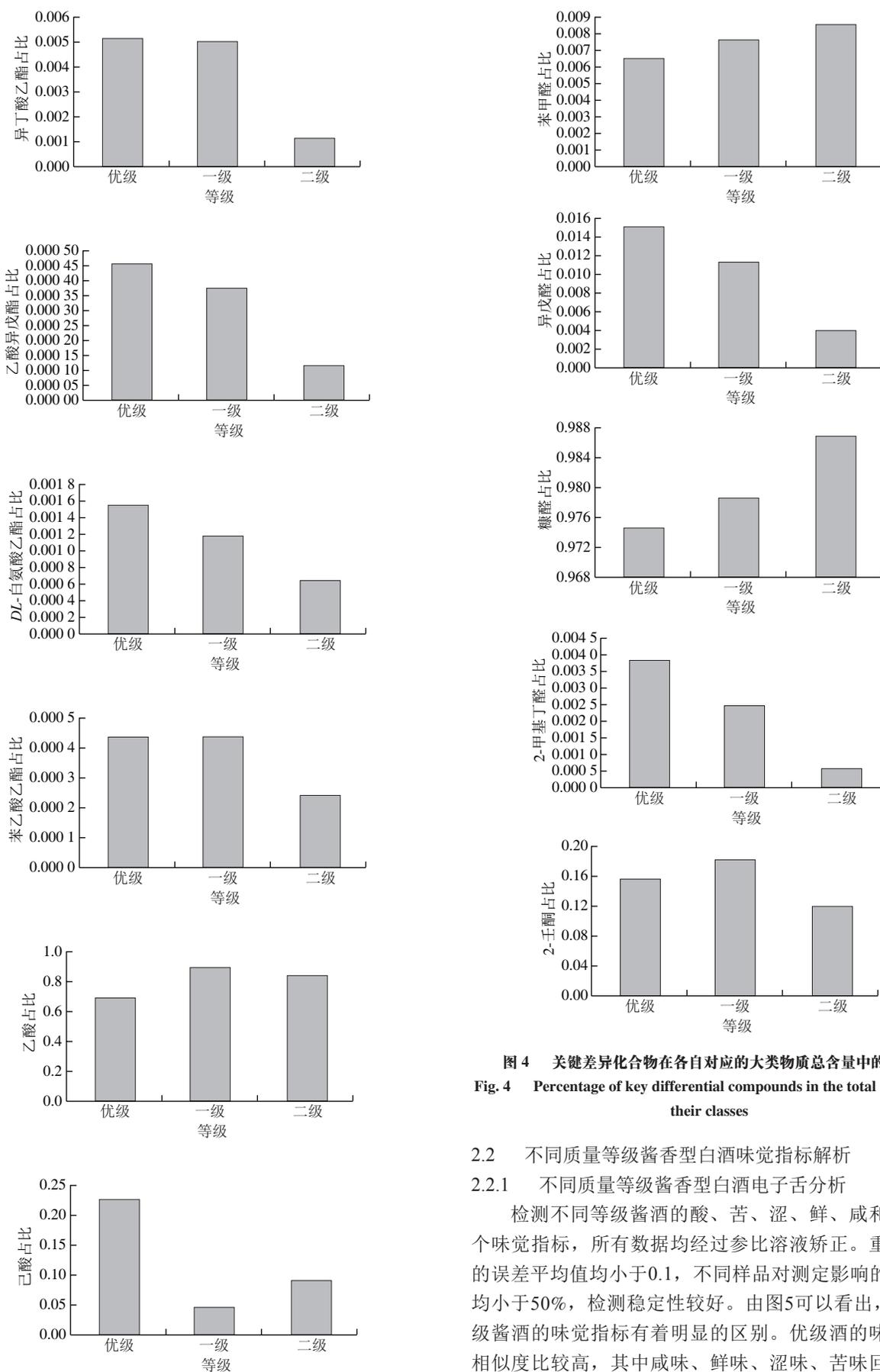


图4 关键差异化合物在各自对应的大类物质总含量中的占比
Fig. 4 Percentage of key differential compounds in the total content of their classes

2.2 不同质量等级酱香型白酒味觉指标解析

2.2.1 不同质量等级酱香型白酒电子舌分析

检测不同等级酱酒的酸、苦、涩、鲜、咸和甜味几个味觉指标，所有数据均经过参比溶液矫正。重复测定的误差平均值均小于0.1，不同样品对测定影响的误差率均小于50%，检测稳定性较好。由图5可以看出，3种等级酱酒的味觉指标有着明显的区别。优级酒的味觉指标相似度比较高，其中咸味、鲜味、涩味、苦味回味、涩

味回味、丰富度都高度一致，而酸味、甜味和苦味指标上存在一定的差异，整体轮廓较一致。一级和二级酒的味觉指标变化较为明显，且随着等级的降低，部分味觉指标的在组内的差异增加。为观察不同等级酱酒的味觉指标是否具有显著差异，通过单因素方差分析计算3种等级酱酒味觉指标的显著性，结果如图6所示。优级酒整体样本较为集中，样本的味觉指标相似度较一级和二级高，表明优级酒具有较一致的味觉感官特征。酸味、咸味、咸味、甜味、涩味和苦味回味在不同等级酱酒中没有显著区别，但优级酒的涩味回味和苦味在3个等级之中较低，说明优质的酱酒对苦涩相关的味觉特征都控制得较好。

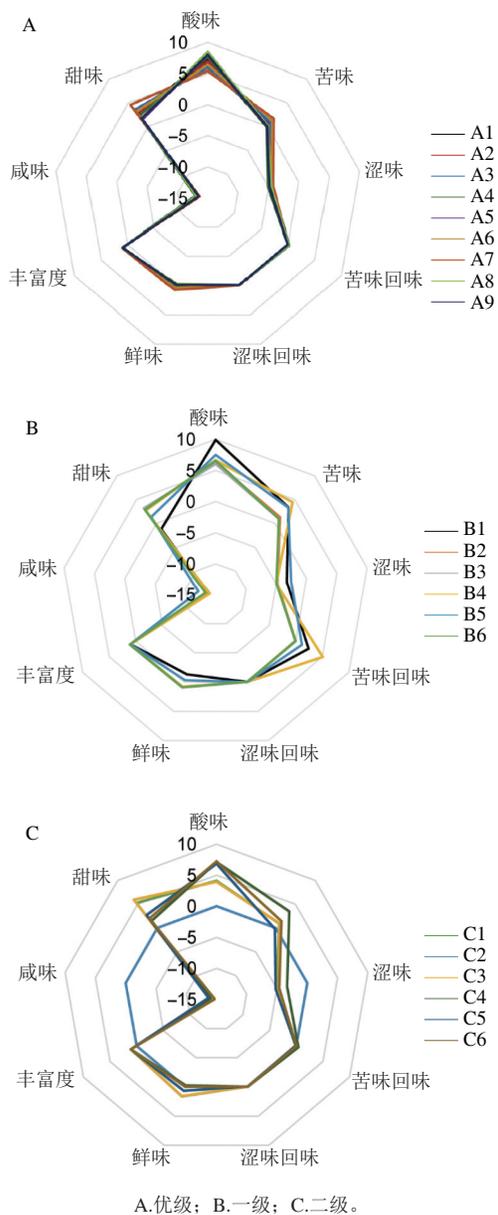
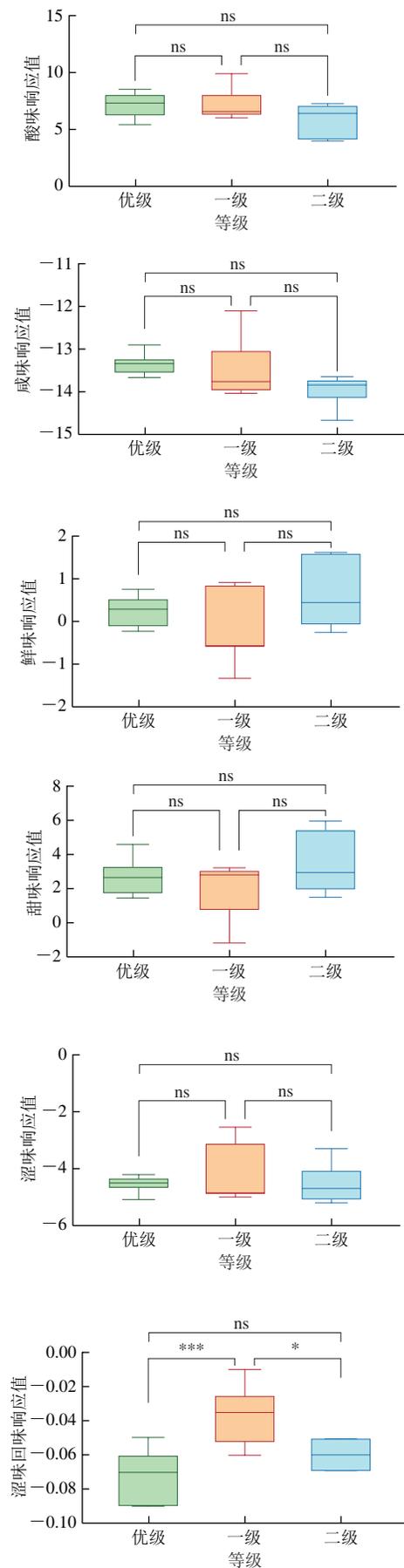
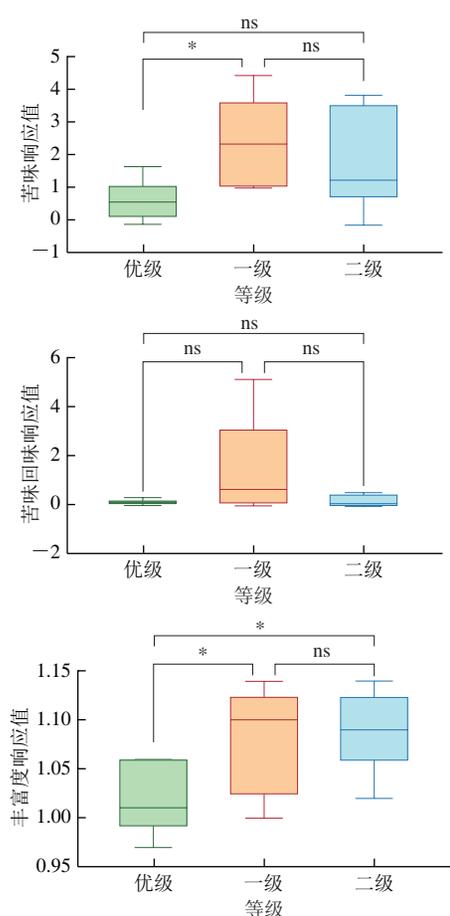


图5 3种质量等级酱香型白酒电子舌结果对比

Fig. 5 Electronic tongue analysis of Jiang-flavor baijiu of three grades





ns.无显著性; *.差异显著, $P < 0.05$; ***.差异高度显著, $P < 0.001$.

图6 3种质量等级酱香型白酒电子舌单因素方差分析

Fig. 6 One-way analysis of variance of electronic tongue data of Jiang-flavor baijiu of three grades

2.2.2 不同质量等级酱香型白酒味觉指标PCA

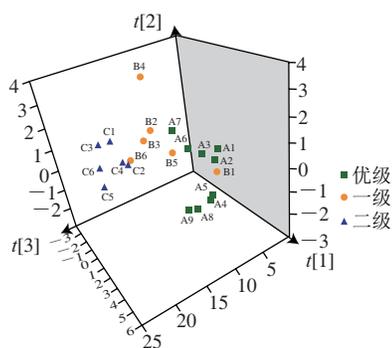


图7 3种质量等级酱香型白酒基于味觉指标的PCA得分图

Fig. 7 PCA score plot of Jiang-flavor baijiu of three grades based on taste indexes

PCA是一种考察多个变量之间相关性的统计方法,广泛应用于数据降维^[32],为确定3种等级酱酒之间的味觉特征是否具有统计差异,通过各样品的9个味觉响应值,对不同质量等级酱酒样品进行PCA,前2个PC的累计贡献率为70.8%,可以代表大部分的成分信息,结果如

图7所示。除个别样本(B1和B6),PCA可以较为明显地区分3种等级酱酒的味觉指标。综上所述,电子舌分析得到的特征指标具有成为快速鉴别酱酒质量等级的区分参数的潜力。

2.3 基于关键挥发性物质和味觉指标的判别模型建立

为验证筛选的16种关键差异化合物和9种味觉指标是否能区分3种质量等级酱香型白酒,根据共计25个指标建立判别模型。63个观测值中随机挑选80%作为模型的训练集,20%作为模型的测试集,采用十折交叉验证提高模型的泛化能力,结果如表1所示。通过接收者操作特征曲线下面积(area under curve, AUC)、准确性(cluster accuracy, CA)、F1分数、精确率和召回率指标对模型进行评价,AUC、CA、F1、精确率和准确率的值越接近于1,表明模型的分类效果越好。RF、LR、SVM和GB 4种模型对3种质量等级的判别能力均较高,准确率均高于95%,其中SVM在4种模型中的表现最好,准确率达100%。由表2可以看出,除GB外,4种模型的预测能力也均高于90%。GB在优级酒中预测能力为96.3%,但在一级和二级酒中能力较差;RF对一级和二级的预测能力优秀,为100%,但对优级预测能力略逊一筹;LR对3种等级酱酒的预测能力接近,都在95%左右;SVM在3种等级酱酒中的预测能力均表现优秀,均为100%。综上所述,SVM是最优的判别模型,对3种质量等级酱香型白酒的预测能力均能达到100%。

表1 酱香型白酒质量等级判别模型的评价指标

Table 1 Evaluation indexes of discriminant models for Jiang-flavor baijiu of different grades

模型	AUC	CA	F1	精确率	召回率
RF	0.984	0.889	0.883	0.902	0.889
LR	0.996	0.952	0.953	0.954	0.952
SVM	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
GB	0.996	0.921	0.920	0.922	0.921

表2 酱香型白酒质量等级判别模型结果准确性

Table 2 Accuracy of discriminant models for Jiang-flavor baijiu of different grades

模型	准确率/%		
	优级	一级	二级
RF	92.6	100	100
LR	96.3	94.4	94.4
SVM	100	100	100
GB	96.3	88.9	88.9

3 结论

通过HS-SPME-GC-MS对3种质量等级酱香型白酒的挥发性化合物进行定性定量分析,共检测出40种物质。结果表明,相比于其他等级,各优级酒的物质组成轮廓相似度更高,其花果香特征的酯类物质在总酯中占比也

最高。通过对不同质量酱酒进行电子舌的检测分析,发现3种等级酱酒的味觉指标有明显的区别,优级酒的味觉指标轮廓较一致,样本之间各味觉的数值没有显著样品差异,随着等级的降低味觉指标的差异性增加,二级样品中与甜味和鲜味相关的味觉特征具有明显的样品差异性,并且整体响应值更高。优级酒的涩味回味和苦味在3个等级之中显著较低,说明优质酱酒对苦涩相关的味觉特征都控制得较好。

采用PLS-DA对不同酱酒的挥发性物质进行分析,结果表明PLS-DA可以有效区分3种等级酱酒。结合VIP>1最后筛选出16种关键差异化合物,即棕榈酸乙酯、乙酸、苯甲醛、异戊酸乙酯、己酸、2-甲基丁酸乙酯、己酸丙酯、异戊醛、肉豆蔻酸乙酯、糠醛、异丁酸乙酯、乙酸异戊酯、2-甲基丁醛、DL-白氨酸乙酯、苯乙酸乙酯和2-壬酮。这些物质是造成酱酒质量差的关键化合物。采用PCA对3种等级酱酒的味觉指标进行分析,可以明显对3种等级酱酒进行区分,表明电子舌参数可以作为一种快速区分酱酒质量等级的方法。

采用机器学习对所筛选关键差异化合物和酱酒的味觉指标进行判别模型的建立,结果表明,4种判别模型均有很好的解释度,表现良好,其中SVM模型表现最优,准确率高达100%。

本实验建立了一种快速分析鉴别酱酒质量等级的方法,与感官评价相比操作更为简便,结果更为客观,这为酱酒的质量控制和等级鉴别提供依据,也为酱酒及其他酒精饮料的质量鉴定提供一种有效手段。

参考文献:

- [1] 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. DOI:10.1021/acs.jafc.8b00692.
- [2] JIN G Y, ZHU Y, XU Y. Mystery behind Chinese liquor fermentation[J]. Trends in Food Science & Technology, 2017, 63: 18-28. DOI:10.1016/j.tifs.2017.02.016.
- [3] YE H, WANG J, SHI J, et al. Automatic and intelligent technologies of solid-state fermentation process of baijiu production: applications, challenges, and prospects[J]. Foods, 2021, 10(3): 680. DOI:10.3390/foods10030680.
- [4] XU Y Q, ZHAO J R, LIU X, et al. Flavor mystery of Chinese traditional fermented baijiu: the great contribution of ester compounds[J]. Food Chemistry, 2022, 369: 130920. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.130920.
- [5] XU Y, JI K. Moutai (Maotai): production and sensory properties[J]. Alcoholic Beverages, 2012, 15: 315-330. DOI:10.1016/B978-0-85709-051-5.50015-8.
- [6] 鲁祥凯, 杨彪, 樊保民, 等. 白酒地域特征鉴别技术研究进展[J]. 食品科学, 2021, 42(15): 278-284. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20201010-069.
- [7] 李玉勤, 葛向阳, 孙庆海. 白酒品评浅析[J]. 酿酒, 2017, 44(2): 33-35. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2017.02.019.
- [8] 张健, 赵镭, 欧阳一非, 等. 现代仪器分析技术在白酒感官评价研究中的应用[J]. 食品科学, 2007, 28(10): 561-564. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2007.10.142.
- [9] 王励英, 史晓梅, 钱承敬. 白酒风味特征研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(21): 7212-7219. DOI:CNKI:SUN:SPAJ.0.2019-21-025.
- [10] HUANG M Q, HUO J Y, WU J H, et al. Structural characterization of a tetrapeptide from Sesame flavor-type baijiu and its interactions with aroma compounds[J]. Food Research International, 2019, 119: 733-740. DOI:10.1016/j.foodres.2018.10.055.
- [11] LI Y C, FAN S X, LI A J, et al. Vintage analysis of Chinese baijiu by GC and ¹H NMR combined with multivariate analysis[J]. Food Chemistry, 2021, 360(5): 129937. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.129937.
- [12] DU J Y, LI Y M, XU J C, et al. Characterization of key odorants in Langyatai baijiu with Jian flavour by sensory-directed analysis[J]. Food Chemistry, 2021, 352: 129363. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.129363.
- [13] CHEN S, TANG J, FAN S S, et al. Comparison of potent odorants in traditional and modern types of Chinese *Xiaoqu* liquor (baijiu) based on odor activity values and multivariate analyses[J]. Foods (Basel, Switzerland), 2021, 10(10): 2392. DOI:10.3390/foods10102392.
- [14] ZHANG Q, SHI J, WANG Y, et al. Research on interaction regularities and mechanisms between lactic acid and aroma compounds of baijiu[J]. Food Chemistry, 2022, 397: 133765. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.133765.
- [15] FENG M X, LI C Y, WANG C, et al. Determination of terpenoids in baijiu using solid-phase extraction combined with headspace solid-phase microextraction[J]. International Journal of Food Properties, 2022, 25(1): 2445-2456. DOI:10.1080/10942912.2022.2143523.
- [16] NIU Y W, ZHAO W Q, XIAO Z B, et al. Characterization of aroma compounds and effects of amino acids on the release of esters in Laimao baijiu[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2022, 103(4): 1784-1799. DOI:10.1002/jsfa.12281.
- [17] SONG X B, JING S, ZHU L, et al. Untargeted and targeted metabolomics strategy for the classification of strong aroma-type baijiu (liquor) according to geographical origin using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2020, 314: 126098. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.126098.
- [18] 彭厚博, 李丽, 吴健航, 等. 基于电子舌技术的浓香型白酒基酒年份分类方法[J]. 中国酿造, 2022, 41(3): 158-162. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.
- [19] AO L, GUO K, DAI X R, et al. Quick classification of strong-aroma types of base baijiu using potentiometric and voltammetric electronic tongue combined with chemometric techniques[J]. Frontiers in Nutrition, 2022, 9: 977929. DOI:10.3389/fnut.2022.977929.
- [20] 张晓婕, 邱树毅, 王晓丹, 等. 不同质量酱香型白酒的挥发性物质差异分析[J]. 中国食品学报, 2022, 22(10): 340-351. DOI:10.16429/j.1009-784&2022.10.036.
- [21] 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. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2021.03.031.
- [22] 张榆, 夏阿林. 基于化学计量学方法判别白酒陈酿时间[J]. 中国食品工业, 2021(21): 114-116; 128.
- [23] 钱冲, 廖永红, 刘明艳, 等. 不同香型白酒的聚类分析和主成分分析[J]. 中国食品学报, 2017, 17(2): 245-255. DOI:10.16429/j.1009-7848.2017.02.032.
- [24] 程铁轶, 李明春, 张莹, 等. 主成分分析法在浓香型白酒酒质评价中的应用研究[J]. 中国酿造, 2011, 30(1): 89-90. DOI:10.3969/j.issn.0254-5071.2011.01.026.
- [25] DUAN J W, YANG S Q, LI H H, et al. Why the key aroma compound of soy sauce aroma type baijiu has not been revealed yet?[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 154: 112735. DOI:10.1016/j.lwt.2021.112735.
- [26] 孟连君. 基于挥发性成分指纹图谱的白酒储存时间及品质鉴别研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021: 1. DOI:10.27169/d.cnki.gwqgu.2021.001451.
- [27] DEMSAR J, CURK T, ERJAVEC A, et al. Orange: data mining toolbox in python[J]. Journal of Machine Learning Research, 2013, 14: 2349-2353. DOI:10.5555/2567709.2567736.
- [28] 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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190704-065.
- [29] 陈全庚, 袁菊如. 各类香型白酒中絮状物质的初步鉴定研究[J]. 酿酒科技, 1994(5): 33-35. DOI:CNKI:SUN:NJKJ.0.1994-05-009.
- [30] 袁琦, 温承坤, 郑亚伦, 等. 白酒贮存过程中风味物质含量变化规律的研究进展[J]. 中国酿造, 2021, 40(5): 14-17. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2021.05.003.
- [31] 刘丽丽, 杨辉, 荆雄, 等. 不同贮存容器对凤香型白酒风味物质的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(16): 285-293. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210910-119.
- [32] ROWEIS S. EM algorithms for PCA and SPCA[C]. Proceedings of the 10th International Conference on Neural Information Processing Systems, 1997: 626-632. DOI:10.5555/3008904.3008993.