

王丽, 卢君, 唐平, 等. 指纹图谱结合化学模式识别评价特定品牌酱香型白酒品质独特性与批次稳定性研究 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(9): 271–280. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040146

WANG Li, LU Jun, TANG Ping, et al. Evaluation of Quality Uniqueness and Batch Stability of Maotai-flavor Baijiu of Specific Brand by Fingerprint and Chemical Pattern Recognition[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(9): 271–280. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040146

· 分析检测 ·

指纹图谱结合化学模式识别评价特定品牌酱香型白酒品质独特性与批次稳定性研究

王 丽^{1,2}, 卢 君^{1,2,*}, 唐 平^{1,2}, 山其木格^{1,2}, 毕荣宇^{1,2}, 王 凡^{1,2}, 郭 莹^{1,2}, 李长文¹

(1. 贵州国台酒业集团股份有限公司, 贵州仁怀 564501;

2. 天士力控股集团有限公司研究院, 天津 300410)

摘 要: 为建立一种特定品牌酱香型白酒品质独特性及批次稳定性的评价方法。采用气相色谱-质谱联用结合“中药色谱指纹图谱评价系统”, 构建特定品牌酱香型白酒指纹图谱, 结合相似度与化学模式识别分析(层次聚类、主成分分析)实现对特定品牌酱香型白酒品质独特性与批次稳定性的综合评价。结果表明: 以指纹图谱相似度大于 0.99 作为特定品牌酱香型白酒品质独特性及批次稳定性的评价标准, 可将特定品牌酱香型白酒与其他不同品牌酱香型白酒有效区分; 化学模式识别均显示特定品牌酱香型白酒与其他不同品牌酱香型白酒明显分类; 可见指纹图谱结合化学模式识别可有效评价特定品牌酱香型白酒的批次稳定性及品质独特性。主成分分析发现特定品牌酱香型白酒与其他品牌酱香型白酒差异物质为 17 种, 包括己酸、己酸乙酯、正己醇、乙酸、苯乙酸乙酯、2-羟基丙酸乙酯、十六烷酸乙酯、丁酸、3-甲基丁醇、2-甲基丙醇、乙酸正丙酯、正丙醇、2-丁醇、2-甲基丙酸乙酯、3-甲基丁酸乙酯、丙酸乙酯、正丁醇, 是特定品牌酱香型白酒品质独特性的内在体现。本研究为特定品牌酱香型白酒的质量控制提供了一定的理论依据和技术支撑。

关键词: 酱香型白酒, 气相色谱-质谱联用, 指纹图谱, 化学模式识别, 品质独特性, 批次稳定性

中图分类号: TS261.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)09-0271-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040146



本文网刊:

Evaluation of Quality Uniqueness and Batch Stability of Maotai-flavor Baijiu of Specific Brand by Fingerprint and Chemical Pattern Recognition

WANG Li^{1,2}, LU Jun^{1,2,*}, TANG Ping^{1,2}, SHAN Qimuge^{1,2}, BI Rongyu^{1,2}, WANG Fan^{1,2},

GUO Ying^{1,2}, LI Changwen¹

(1. Guizhou Guotai Liquor Group Co., Ltd., Renhuai 564501, China;

2. Tasly Research Academy, Tianjin 300410, China)

Abstract: This study aimed to establish an evaluation method for quality uniqueness and batch stability of Maotai-flavor Baijiu of specific brand. In this study, Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and similarity evaluation system for chromatographic fingerprints of TCM were used to establish a fingerprint of Maotai-flavor Baijiu of specific brand. As well as, comprehensive evaluation quality uniqueness and batch stability of Maotai-flavor Baijiu of specific brand was conducted based on similarity evaluation and chemical pattern recognition (hierarchical clustering and principal component analysis). The results showed that evaluation standard for quality uniqueness and batch stability of Maotai-flavor Baijiu of specific brand was fingerprint similarity greater than 0.99, which could effectively distinguish Maotai-flavor Baijiu of specific brand from other brands. The results of chemical pattern recognition showed that Maotai-flavor Baijiu of specific

收稿日期: 2022-04-14

基金项目: 贵州省科技成果应用及产业化计划项目(黔科合成果[2020]2Y045); 贵州省仁怀市科技计划项目(仁科支撑[2020]04号); 遵义市科技计划项目(遵市科合支撑 GY[2021]40号)。

作者简介: 王丽(1987-), 女, 博士, 副高级工程师, 研究方向: 酒类风味化学, E-mail: liwangdz@sina.cn。

* 通信作者: 卢君(1985-), 男, 博士, 正高级工程师, 研究方向: 酒类发酵技术和质量控制, E-mail: lujun951@tasly.com。

brand and other brands of Maotai-flavor Baijiu were obviously classified. Thus, the quality uniqueness and batch stability of Maotai-flavor Baijiu of specific brands could be effectively evaluated by the fingerprint similarity and chemical pattern recognition. 17 substances were found by principal component analysis, which caused the difference between Maotai-flavor Baijiu of specific brand and other brands. Hexanoic acid, hexanoic acid, ethyl ester, 1-hexanol, acetic acid, benzenecarboxylic acid, ethyl ester, propanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester, hexadecanoic acid, ethyl ester, butanoic acid, 1-butanol, 3-methyl-, 1-propanol, 2-methyl-, n-propyl acetate, 1-propanol, 2-butanol, propanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester, butanoic acid, 3-methyl-, ethyl ester, propanoic acid, ethyl ester, 1-butanol were included. These substances were the inherent embodiment of Maotai-flavor Baijiu of specific brand uniqueness. This study provides theoretical basis and technical support for the quality control of Maotai-flavor Baijiu of specific brand.

Key words: Maotai-flavor Baijiu; gas chromatography-mass spectrometry; fingerprint; chemical pattern recognition; quality uniqueness; batch stability

随着酱香型白酒市场愈发火爆,迫切需要企业建立科学有效的产品品质评价方法,这对企业自身进行白酒质量控制,规范酱香型白酒行业与市场具有重要意义。白酒质量控制目前主要涉及有害物质(重金属、农残、塑化剂、真菌毒素等)^[1-4]、异杂味^[5-7]、白酒年份酒^[8-10]、名优白酒真伪鉴别^[11-13]、白酒原料及酿造副产物^[14-15]、纯粮固态白酒识别^[16-17]等方面,鲜有对白酒批次稳定性的研究报道。本文针对特定品牌酱香白酒,建立其批次稳定性评价方法,以期为企业产品放行提供技术指导。与此同时,对该产品的品质独特性进行研究,剖析产品内涵,以科学的数据为产品赋能。

指纹图谱技术源于中药质量控制研究,在食品领域也被广泛应用,李茜云等^[18]采用气相色谱-质谱联用技术检测料酒中的风味物质,利用中药色谱指纹图谱相似度评价系统提取共有峰信息,建立料酒风味物质的标准指纹图谱,采用夹角余弦法和相关系数法计算料酒的相似度,利用标准指纹图谱的特征峰检测未知料酒样品并推断是否归属该典型品牌料酒;白酒行业也有很多指纹图谱的研究报道,马龙利等^[19]采用 HS-SPME 结合 GC-MS 法建立金沙窖酒指纹图谱,通过相似度计算并结合聚类分析初步建立了金沙窖酒鉴别的指纹图谱技术。先春等^[20]采用气相色谱结合“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”软件建立 2 种不同工艺和 2 种不同风格酱香型白酒香气成分指纹图谱,同时对不同样品之间的相似度进行评价。孙其然等^[21]应用 GC-MS 技术建立了贵州茅台酒的指纹图谱,并确定了其中的 35 种组分作为茅台酒的共有特征组分,但所建立的指纹图谱无法有效区分与贵州茅台酒具有相同酒精度的酱香型白酒。以指纹图谱方法结合化学模式识别最为前沿,化学模式识别作为化学计量学的重要组成部分,是将原始数据集中差异性信息提取并分类的化学计量学手段^[22],能够较好地迎合指纹图谱整体性和模糊性的要求,分为无监督模式识别方法和有监督模式识别方法 2 类^[23-24],其中无监督的模式识别方法包括聚类分析(cluster analysis, CA)、主成分分析(principal component analysis, PCA)等。有监督的模式识别方法包括判别分析(discriminant analysis, DA)、偏最小二乘法-判别分析(partial least squares discriminant analysis, PLS-

DA)、人工神经网络(artificial neural networks, ANNs)等。胡雪等^[25]采用 GC-MS 结合化学计量学手段实现了不同品牌浓香型白酒的快速分类和鉴别。赵丽丽等^[26]采用 GC-MS 指纹图谱及化学模式识别分析河南不同产地香椿挥发性成分,为香椿的快速溯源及品质监控提供一定的理论依据。可见,应用指纹图谱技术结合化学模式识别可快速、有效的对食品(包括酒类产品)进行质量控制研究。本文研究对象为白酒产品,GC-MS 技术能够很好将白酒中量小味大的风味物质(重要风味物质)信息呈现出来,指纹图谱技术相似度计算可以从白酒物质组成整体性出发对白酒的品质进行区分,化学模式识别能够为仪器分析获得的庞大复杂的量测信息提供便利的研究手段,与指纹图谱技术相投合。因此,本文将 GC-MS 指纹图谱技术结合化学模式识别应用于特定品牌酱香型白酒的质量控制研究中具有一定的可行性与科学性。

本文以不同批次特定品牌酱香型白酒为主要研究对象,采用气相色谱-质谱联用指纹图谱技术,构建特定品牌酱香型白酒气质联用指纹图谱,结合相似度评价及化学模式识别分析,以期探索和建立一种特定品牌酱香型白酒品质独特性与批次稳定性评价方法。本研究为特定品牌酱香型白酒质量控制提供了一定的理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

12 个批次特定品牌酱香型白酒(S1~S12)、其他品牌酱香型白酒(MT、DYT、LJ、XJ、JS) 均通过市售或酒厂之间标准酒样交换的方式获得,其中贵州省仁怀市茅台镇 8 种酒样(MT1~4、DYT1~4),四川省古蔺县二郎镇 5 种酒样(LJ1~5),贵州省习水县习酒镇 4 种酒样(XJ1~4),贵州省毕节市金沙县 4 种酒样(JS1~4),所有酒样酒精度均为 53%;二氯甲烷 色谱纯,Supelco;2-乙基丁酸 99.5%,天津光复精细化工研究所;氯化钠 分析纯,麦克林;乙醇 色谱纯,默克;盐酸 分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司。

Thermo-Trace 1310-ISQ 气相色谱质谱联用仪(配有离子源为 EI 源) 美国赛默飞公司;Vortex-Genie 2 涡旋振荡仪 美国 SI。

1.2 实验方法

1.2.1 气相色谱-质谱联用检测方法 样品制备^[27]: 取 5 mL 白酒样品, 15 mL 超纯水, 50 μ L 内标, 混匀, 然后加入 2.0 mg NaCl, 2 mL 二氯甲烷, 涡旋振荡至 NaCl 完全溶解; 静置 20 min 后, 取上层作为供试品溶液。内标配制方法: 精确量取 50 μ L 2-乙基丁酸标准品溶液, 置于 50 mL 容量瓶中, 53% 色谱乙醇定容。逐滴加入稀盐酸将 53% 色谱乙醇调节 pH 至 3。

色谱柱选择: 采用安捷伦极性色谱柱 HP-FFAP (50 m $\times$ 0.2 mm $\times$ 0.33 μ m), 该柱适用于分析有机酸、酯、醛、酮等物质。

气相色谱-质谱联用检测参数: 质谱离子源为 EI 源, 全扫描模式, 离子源温度 250 $^{\circ}$ C, 质谱传输线温度 250 $^{\circ}$ C, 气相色谱前进样口 250 $^{\circ}$ C, 前检测器 250 $^{\circ}$ C, 柱流量 1 mL/min, 进样量 1 μ L; 分流模式, 分流比 10:1; 升温程序(共 54.29 min): 初始 40 $^{\circ}$ C, 保持 2 min, 以 3.5 $^{\circ}$ C/min 升至 90 $^{\circ}$ C, 以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 230 $^{\circ}$ C 保持 10 min。

定性分析、定量分析方法: 通过 NIST 谱库检索并结合标准品标准图谱比对进行定性分析。通过公式: 待测物相对含量=待测物峰面积/内标峰面积 $\times$ 内标质量浓度, 进行待测物质的相对含量计算。

1.2.2 方法学考察 精密度试验: 取同一酱香型白酒供试样品, 按照 1.2.1 项条件, 连续进样 5 次, 计算各共有峰相对保留时间和相对峰面积的相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD)。

稳定性试验: 取同一酱香型白酒供试样品, 按照 1.2.1 项条件, 分别于 0、4、12、18、24 h 进样, 计算各共有峰相对保留时间和相对峰面积的 RSD。

重复性试验: 取同一酱香型白酒供试样品, 平行准备 5 份供试品, 按照 1.2.1 项条件, 计算各共有峰相对保留时间和相对峰面积的 RSD。

1.3 数据处理

使用中药色谱指纹图谱评价系统(中国药典委员会 2012 版)生成对照指纹谱; 使用 Simca P(Umetrics, 13.0)进行化学计量学分析; 使用 SPSS23 分析实验数据, 各实验均重复 3 次。

2 结果与分析

2.1 GC-MS 方法学考察

将样品按照 GC-MS 测试供试品方法制备后, 连续进样 5 次, 以内标峰作为参照峰, 计算得到共有峰相对保留时间的 RSD<0.2%, 相对峰面积的 RSD<6.00%, 表明检测系统的进样精密度良好; 将样品按照供试品方法处理后分别在 0、4、12、18、24 h 依次进行检测, 以保留时间 2-乙基丁酸峰作为参照峰, 计算得到共有峰相对保留时间的相对标准偏差 RSD<0.2%, 相对峰面积的 RSD<6.00%, 表明样品溶液在 24 h 内稳定; 将样品按照供试品方法平行处理 5 份, 连续进样 5 次, 以 2-乙基丁酸峰作为参照峰, 计算得到共有峰相对保留时间的相对标准偏差 RSD<4%, 相对峰面积的 RSD<10.00%, 表明其重复性试验较好。具体结果见表 1。

表 1 GC-MS 方法学考察
Table 1 GC-MS methodology investigation

编号	保留时间 (min)	物质名称	精密度		稳定性		重复性	
			相对峰面积 RSD(%)	相对保留时间 RSD(%)	相对峰面积 RSD(%)	相对保留时间 RSD(%)	相对峰面积 RSD(%)	相对保留时间 RSD(%)
1	6.98	丙酸乙酯 ^a	1.6013	0.1016	1.8007	0.1321	1.7328	0.1996
2	7.12	2-甲基丙酸乙酯 ^a	1.1927	0.1180	2.0095	0.1209	1.7440	0.1497
3	7.35	乙酸丙酯 ^a	2.7918	0.0748	2.2246	0.0817	2.6925	0.0966
4	8.61	2-丁醇 ^a	1.4499	0.0638	3.9036	0.0595	0.9538	0.0824
5	9.07	正丙醇 ^a	1.1517	0.0497	1.7357	0.0567	1.4546	0.0393
6	9.50	2-甲基丁酸乙酯	1.4149	0.0474	1.4888	0.0539	0.7444	0.0375
7	10.07	3-甲基丁酸乙酯 ^a	0.7283	0.0448	0.9569	0.0305	1.2904	0.0354
8	10.73	2-甲基丙醇 ^a	1.6455	0.0000	2.2216	0.0143	1.6166	0.0433
9	11.97	正丁醇 ^a	1.6269	0.0355	1.7015	0.0398	1.4556	0.0424
10	12.42	戊酸乙酯 ^a	0.5863	0.0000	0.8065	0.0220	0.7495	0.0420
11	14.25	2-庚酮	1.4187	0.0386	1.6813	0.0173	2.6086	0.0000
12	15.07	3-甲基丁醇 ^a	1.0328	0.0000	1.7355	0.0143	1.6934	0.0495
13	16.14	己酸乙酯 ^a	0.6308	0.0278	1.2289	0.0311	1.5504	0.0220
14	16.67	正戊醇	0.6319	0.0330	1.7242	0.0127	1.3126	0.0213
15	20.21	2-羟基丙酸乙酯 ^a	0.7734	0.0272	2.8189	0.0143	1.1350	0.0265
16	20.31	正己醇 ^a	0.5315	0.0000	1.1683	0.0078	1.0576	0.0256
17	22.13	2-羟基丁酸乙酯	1.9304	0.0248	1.7532	0.0230	1.7235	0.0160
18	22.2	三甲基吡嗪	5.0642	0.0000	4.6352	0.0224	4.3043	0.0159
19	22.92	辛酸乙酯	0.3559	0.0000	1.8260	0.0211	1.6576	0.0203
20	23.62	乙酸 ^a	1.3539	0.0000	1.6795	0.0048	3.6102	0.0150
21	24.26	糠醛 ^a	0.6800	0.0000	1.4900	0.0143	1.0800	0.0214

续表 1

编号	保留时间 (min)	物质名称	精密度		稳定性		重复性	
			相对峰面积 RSD(%)	相对保留时间 RSD(%)	相对峰面积 RSD(%)	相对保留时间 RSD(%)	相对峰面积 RSD(%)	相对保留时间 RSD(%)
22	25.40	乙酰呋喃	3.6194	0.0000	3.5738	0.0205	2.9430	0.0140
23	25.97	苯甲醛	0.8088	0.0000	1.7522	0.0030	0.8875	0.0179
24	28.33	丁酸 ^a	1.1094	0.0000	0.5792	0.0016	1.0254	0.0000
25	29.55	丁二酸二乙酯	0.9454	0.0000	0.8255	0.0180	1.0435	0.0157
26	30.58	(2,2-二乙氧基乙基)-苯	2.7736	0.0179	0.8405	0.0004	3.0769	0.0000
27	30.98	戊酸	0.7996	0.0000	0.8970	0.0176	1.3099	0.0000
28	32.32	苯乙酸乙酯 ^a	1.3121	0.0000	1.5834	0.0004	1.3071	0.0000
29	33.40	己酸 ^a	0.9011	0.0134	1.1881	0.0170	1.3478	0.0160
30	34.53	苯丙酸乙酯	2.7303	0.0159	1.5826	0.0013	2.5115	0.0000
31	35.13	苯乙醇 ^a	1.1585	0.0000	1.5712	0.0163	0.9476	0.0101
32	41.44	棕榈酸乙酯 ^a	5.1705	0.0111	5.6147	0.0107	8.5698	3.5145

注: a代表特征成分,表2同。

2.2 特定品牌酱香型白酒 GC-MS 指纹图谱的建立及相似度评价

采用 GC-MS 对 12 个不同批次特定品牌酱香型白酒进行检测,选择不同批次特定品牌酱香型白酒共有的色谱峰,以总峰面积占比大于 0.04%,质谱数据库正检索、逆检索相似系数>900,匹配率>80% 和差谱分析为依据,筛选得到特定品牌酱香型白酒 GC-MS 共有峰 32 种。32 种共有峰总峰面积占比之和>88%,以总峰面积占比>0.5% 为选择依据,从 32 个

共有峰中筛选出 20 种特定品牌酱香型白酒特征峰(总峰面积占比之和>86%),不同批次特定品牌酱香型白酒共有的色谱峰总峰面积占比见表 2。

将 12 个不同批次特定品牌酱香型白酒全部成分保留时间和峰面积数据导入“中药色谱指纹图谱评价系统(中国药典委员会 2012 版)”进行图谱分析,在生成对照的工作状态,以 S1 作为参照谱,时间宽度设为 0.1 s,将 20 个特征峰保留时间进行多点校正,然后自动匹配,生成 12 个批次特定品牌酱香型白酒

表 2 特定品牌酱香型白酒 GC-MS 共有成分的总峰面积占比

Table 2 Ratio of total peak area of common substances of Maotai-flavor Baijiu of specific brand based on GC-MS

编号	保留时间 (min)	物质名称	总峰面积占比(%)											
			S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12
1	6.98	丙酸乙酯 ^a	3.950±0.0141	4.495±0.0354	3.895±0.0071	3.220±0.0141	2.595±0.0212	2.735±0.0071	2.800±0.0424	2.660±0.0283	2.505±0.0071	2.220±0.0141	2.335±0.0071	2.345±0.0071
2	7.12	2-甲基丙酸乙酯 ^a	1.395±0.0071	1.355±0.0071	1.375±0.0071	1.335±0.0071	1.015±0.0071	1.095±0.0071	1.000±0.0141	1.115±0.0354	1.210±0.0000	1.040±0.0141	1.050±0.0000	1.045±0.0071
3	7.35	乙酸丙酯 ^a	1.010±0.0000	0.9300±0.0000	1.000±0.0000	0.4300±0.0000	0.6800±0.0000	0.7900±0.0000	1.375±0.0071	1.375±0.0212	0.4750±0.0071	0.6350±0.0071	0.6100±0.0000	0.6350±0.0354
4	8.61	2-丁醇 ^a	1.025±0.0071	0.8800±0.0000	1.020±0.0000	0.6350±0.0071	0.9100±0.0141	0.9050±0.0071	1.000±0.0000	0.9300±0.0141	0.6600±0.0000	1.305±0.0071	1.245±0.0212	1.235±0.0071
5	9.07	正丙醇 ^a	15.02±0.1768	14.58±0.0354	15.06±0.1061	14.56±0.3677	12.20±0.0424	12.70±0.0566	15.33±0.0919	14.22±0.2192	9.960±0.0000	14.37±0.0354	11.97±0.0424	13.825±0.0636
6	9.50	2-甲基丁酸乙酯	0.3500±0.0000	0.3600±0.0000	0.3450±0.0071	0.3300±0.0000	0.2600±0.0000	0.2650±0.0071	0.2500±0.0000	0.2350±0.0071	0.2750±0.0071	0.3150±0.0071	0.2850±0.0071	0.2750±0.0071
7	10.07	3-甲基丁酸乙酯 ^a	0.9650±0.0071	1.005±0.0071	0.9400±0.0000	0.9750±0.0071	0.7650±0.0071	0.7800±0.0000	0.700±0.0000	0.6900±0.0141	0.8700±0.0000	0.9400±0.0141	0.8400±0.0000	0.8350±0.0071
8	10.73	2-甲基丙醇 ^a	2.935±0.0212	2.865±0.0071	2.925±0.0071	3.140±0.0141	3.000±0.0424	3.035±0.0071	2.980±0.0141	2.760±0.0424	2.835±0.0071	3.010±0.0283	2.940±0.0000	2.905±0.0495
9	11.97	正丁醇 ^a	1.480±0.0141	1.425±0.0071	1.465±0.0071	1.890±0.0141	2.520±0.0283	2.525±0.0071	2.335±0.0071	2.190±0.0283	2.095±0.0071	1.875±0.0071	2.240±0.0000	2.385±0.2051
10	12.42	戊酸乙酯 ^a	1.415±0.0071	1.350±0.0000	1.380±0.0000	1.150±0.0000	1.035±0.0071	1.000±0.0000	0.9750±0.0071	0.9750±0.0071	1.055±0.0071	0.9950±0.0071	1.025±0.0071	1.030±0.0141
11	14.25	2-庚酮	0.0300±0.0000	0.0300±0.0000	0.0300±0.0000	0.0200±0.0000	0.0200±0.0000	0.0200±0.0000	0.0200±0.0000	0.0200±0.0000	0.0250±0.0071	0.0300±0.0000	0.0500±0.0000	0.0500±0.0000
12	15.07	3-甲基丁醇 ^a	16.23±0.0071	15.41±0.0000	15.92±0.0212	15.68±0.0212	14.47±0.0141	14.16±0.0495	14.09±0.0283	13.06±0.1414	14.30±0.0424	15.35±0.0071	15.58±0.099	15.16±0.502
13	16.14	己酸乙酯 ^a	4.410±0.0424	4.020±0.0283	4.322±0.0424	4.195±0.0071	4.485±0.0071	4.270±0.0283	4.050±0.0283	4.130±0.0141	4.240±0.0000	3.535±0.0212	3.985±0.0354	3.650±0.4384
14	16.67	正戊醇	0.3650±0.0071	0.3550±0.0071	0.3552±0.0071	0.3650±0.0071	0.3800±0.0000	0.3600±0.0000	0.3700±0.0000	0.3450±0.0071	0.365±0.0071	0.3250±0.0071	0.3650±0.0071	0.3550±0.0212
15	20.21	2-羟基丙酸乙酯 ^a	16.88±0.1061	17.25±0.0495	16.52±0.0000	18.54±0.0283	18.85±0.0354	19.13±0.0707	18.41±0.0636	16.66±0.0919	17.50±0.1273	18.84±0.0354	18.34±0.0778	19.04±0.9192
16	20.31	正己醇 ^a	1.070±0.0000	1.060±0.0000	1.020±0.0000	1.215±0.0071	1.410±0.0141	1.350±0.0141	1.310±0.0000	1.235±0.0212	1.285±0.0071	1.065±0.0071	1.190±0.0000	1.100±0.1273
17	22.13	2-羟基丁酸乙酯	0.0300±0.0000	0.0200±0.0000	0.0300±0.0000	0.0250±0.0071	0.0200±0.0000	0.0200±0.0000	0.0200±0.0000	0.0200±0.0000	0.0200±0.0000	0.0300±0.0000	0.0200±0.0000	0.0215±0.0021
18	22.2	三甲基吡嗪	0.1850±0.0071	0.1550±0.0071	0.1800±0.0000	0.1450±0.0071	0.1200±0.0141	0.1000±0.0000	0.1000±0.0000	0.0900±0.0000	0.1250±0.0071	0.1350±0.0071	0.1400±0.0000	0.1300±0.0141
19	22.92	辛酸乙酯	0.2250±0.0071	0.2400±0.0000	0.2250±0.0071	0.2000±0.0000	0.1800±0.0000	0.1700±0.0000	0.1600±0.0000	0.1750±0.0071	0.2300±0.0000	0.2550±0.0071	0.3300±0.0000	0.3350±0.0071
20	23.62	乙酸 ^a	1.255±0.0495	1.265±0.0071	1.290±0.0424	1.355±0.0071	1.245±0.0354	1.395±0.0071	1.335±0.0071	1.260±0.0000	1.310±0.0141	1.220±0.0283	1.490±0.0141	1.580±0.1131
21	24.26	糠醛 ^a	10.59±0.0141	10.74±0.0000	10.19±0.0354	13.18±0.1273	14.10±0.0778	14.29±0.0566	12.51±0.0849	11.75±0.1697	11.24±0.0849	9.810±0.0283	9.365±0.0495	9.035±0.5162
22	25.40	乙酰基呋喃	0.1300±0.0000	0.1200±0.0000	0.1200±0.0000	0.1350±0.0071	0.1400±0.0000	0.1450±0.0071	0.1400±0.0000	0.1300±0.0000	0.1300±0.0000	0.1300±0.0000	0.1300±0.0000	0.1250±0.0071
23	25.97	苯甲醛	0.4750±0.0071	0.4850±0.0071	0.4600±0.0000	0.4800±0.0000	0.5100±0.0000	0.500±0.0000	0.4400±0.0000	0.4150±0.0071	0.4700±0.0000	0.4150±0.0071	0.4050±0.0071	0.4000±0.0141
24	28.33	丁酸 ^a	1.150±0.0141	1.115±0.0071	1.130±0.0000	1.115±0.0071	1.085±0.0071	1.070±0.0000	1.030±0.0000	0.9500±0.0141	1.055±0.0071	1.050±0.0000	1.190±0.0141	1.270±0.0990
25	29.55	丁二酸二乙酯	0.3900±0.0000	0.3500±0.0000	0.3750±0.0071	0.3600±0.0000	0.2800±0.0000	0.2700±0.0000	0.2600±0.0000	0.2300±0.0000	0.2700±0.0000	0.2600±0.0000	0.2300±0.0000	0.2250±0.0071
26	30.58	(2,2-二乙氧基乙基)-苯	0.0500±0.0000	0.0300±0.0000	0.0500±0.0000	0.0700±0.0000	0.0750±0.0071	0.0800±0.0000	0.0950±0.0071	0.1200±0.0000	0.0850±0.0071	0.0600±0.0000	0.0800±0.0000	0.0750±0.0071
27	30.98	戊酸	0.4200±0.0000	0.3900±0.0000	0.4100±0.0000	0.3400±0.0000	0.3200±0.0000	0.295±0.0071	0.3000±0.0000	0.2750±0.0071	0.3100±0.0000	0.2900±0.0000	0.3400±0.0000	0.3500±0.0141
28	32.32	苯乙酸乙酯 ^a	0.5900±0.0141	0.5400±0.0000	0.5750±0.0071	0.5450±0.0071	0.4650±0.0071	0.4400±0.0000	0.4050±0.0071	0.3850±0.0071	0.4450±0.0071	0.4500±0.0000	0.3950±0.0071	0.3850±0.0071
29	33.40	己酸 ^a	2.030±0.0000	1.805±0.0071	1.955±0.0071	1.920±0.0000	2.080±0.0141	1.925±0.0071	1.850±0.0141	1.770±0.0283	1.850±0.0000	1.480±0.0000	1.895±0.0071	1.805±0.1344
30	34.53	苯丙酸乙酯	0.0600±0.0000	0.0550±0.0071	0.0550±0.0071	0.05±0.0000	0.0400±0.0000	0.0400±0.0000	0.0400±0.0000	0.0400±0.0000	0.0400±0.0000	0.0500±0.0000	0.0300±0.0000	0.0300±0.0000
31	35.13	苯乙醇 ^a	1.560±0.0000	1.520±0.0000	1.500±0.0000	1.495±0.0071	1.355±0.0071	1.300±0.0000	1.250±0.0000	1.155±0.0212	1.390±0.0141	1.380±0.0141	1.790±0.0000	1.720±0.0990
32	41.44	十六烷酸乙酯 ^a	0.8250±0.0212	1.040±0.0000	0.8750±0.0071	1.025±0.0071	0.8400±0.0141	0.7650±0.0071	0.9150±0.0071	0.9100±0.0141	0.9700±0.0141	0.9550±0.0071	0.9050±0.0212	0.9400±0.0141

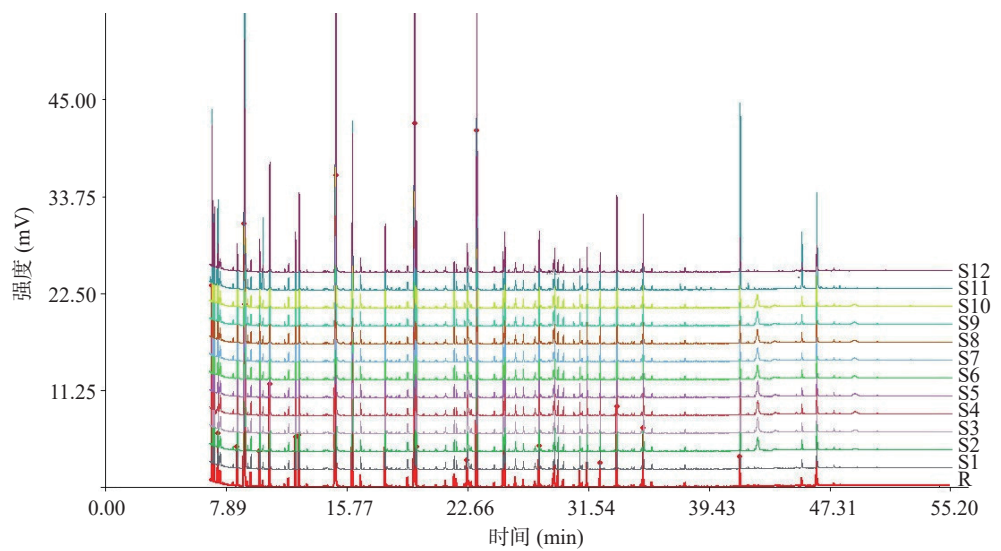


图 1 特定品牌酱香型白酒 GC-MS 谱图及对照指纹谱

Fig.1 GC-MS chromatogram of Maotai-flavor Baijiu of specific brand and control fingerprint

的 GC-MS 对照指纹图谱(R), 如图 1 所示。继而计算相似度, 如表 3 所示, 12 批次特定品牌酱香型白酒 GC-MS 指纹图谱相似度在 0.996~0.998 之间, 相似度均大于 0.99 说明 12 批次特定品牌酱香型白酒在化学成分上差异较小且批次间稳定性较好。因此认为 GC-MS 标准指纹图谱(R)能够有效地表述特定品牌酱香型白酒挥发性特征成分信息, 将相似度 >0.99 作为特定品牌酱香型白酒品质独特性及批次稳定性的评价标准。进而以特定品牌酱香型白酒 GC-MS 对照指纹图谱(R)为参照, 以 20 种特征峰进行多点校正, 将不同品牌酱香型白酒与特定品牌酱香型白酒进行自动匹配及相似度计算, 结果见表 3, 研究发现其他不同品牌酱香型白酒与特定品牌酱香型白酒的相似度均<0.99。

表 3 基于特定品牌酱香型白酒 GC-MS 指纹图谱相似度计算结果

Table 3 Similarity results based on GC-MS fingerprint of Maotai-flavor Baijiu of specific brand					
样品编号	相似度	样品编号	相似度	样品编号	相似度
S1	0.997	S12	0.997	LJ2	0.964
S2	0.997	LJ4	0.922	LJ3	0.943
S3	0.997	DYT1	0.951	LJ5	0.934
S4	0.996	DYT2	0.947	MT1	0.946
S5	0.998	DYT3	0.956	MT2	0.933
S6	0.998	DYT4	0.954	MT3	0.901
S7	0.998	JS1	0.926	MT4	0.907
S8	0.998	JS2	0.938	XJ1	0.975
S9	0.998	JS3	0.952	XJ2	0.971
S10	0.998	JS4	0.937	XJ3	0.973
S11	0.998	LJ1	0.928	XJ4	0.975

将表 3 中不同品牌酱香型白酒相似度结果进行方差分析, 结果见表 4, 发现特定品牌酱香型白酒相似度与其他品牌酱香型白酒相似度之间有显著性差异($P<0.05$)。

“中药色谱指纹图谱评价系统”采用夹角余弦法进行相似度的计算, 夹角余弦法具有峰面积较大的峰

表 4 相似度方差分析

Table 4 Variance analysis of similarity	
品牌	相似度
S	0.9975 ^a
XJ	0.9735 ^b
DYT	0.952 ^c
JS	0.93825 ^c
LJ	0.9382 ^c
MT	0.92175 ^d

注: 同列不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

的变化对整体相似度的影响较大, 对比例较小的成分不敏感的特点, 因此本文得到的相似度均较高, 但是并不影响对于特定品牌酱香型白酒品质独特性及批次稳定性的判定, 即利用 GC-MS 结合“中药色谱指纹图谱评价系统”可有效区分具有品质独特性及批次稳定性的特定品牌酱香型白酒与其他品牌酱香型白酒, 特别的是, 利用该方法能够将特定品牌酱酒与具有相同酒精度产自贵州当地的酱香型白酒进行明显区分。有学者报道^[21]应用 GC-MS 技术建立贵州茅台酒的指纹图谱, 并确定 35 种特征组分, 但利用其所建立的指纹图谱无法有效区分与贵州茅台酒具有相同酒精度的酱香型白酒。本文 GC-MS 测试酒样经过一定前处理, 对挥发性风味成分提取更加充分并且起到一定的富集作用, 更加有利于在 GC-MS 谱图有效的寻找特征成分, 且特征成分是否具有代表性对于指纹图谱的有效性至关重要。

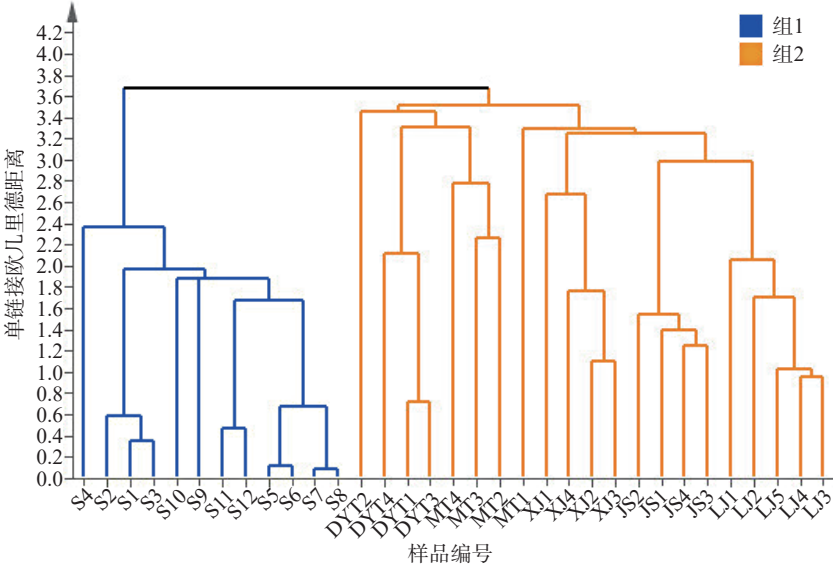
2.3 层次聚类分析 (HCA)

层次聚类分析是一种常用的指纹图谱质量评价方法, 适用于对大批量样本进行快速分类或身份识别。将不同批次特定品牌酱香型白酒及其他不同品牌酱香型白酒 20 种特征物质相对定量结果(见表 5)作为变量, 得到数据集导入 SIMCA13.0, 运用单链接欧几里德距离测度的方式进行 HCA 分析, 结果见图 2, 当类间距为 3.68 时, 不同批次特定品牌酱香型

表 5 特定品牌酱香型白酒 GC-MS 特征成分的相对含量

Table 5 Relative content of characteristic substances of Maotai-flavor Baijiu of specific brand based on GC-MS

编号	保留时间 (min)	物质名称	相对含量(g/L)											
			S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12
1	6.98	丙酸乙酯	0.0576±0.0007	0.0644±0.0007	0.0582±0.0006	0.0464±0.0001	0.0407±0.0001	0.0428±0.0001	0.0457±0.0008	0.0454±0.0005	0.0393±0.0007	0.3862±0.0013	0.0391±0.0002	0.0352±0.0057
2	7.12	2-甲基丙酸乙酯	0.0203±0.0003	0.0194±0.0000	0.0206±0.0000	0.0193±0.0002	0.0159±0.0002	0.0171±0.0001	0.0164±0.0003	0.0183±0.0017	0.0186±0.001	0.0177±0.0001	0.0175±0.0001	0.0152±0.0034
3	7.35	乙酸丙酯	0.0147±0.0002	0.0133±0.0001	0.015±0.0002	0.0062±0.0001	0.0106±0.0001	0.0123±0.0001	0.0224±0.0002	0.0235±0.0004	0.0074±0.0002	0.0104±0.0002	0.0102±0.0000	0.0099±0.0003
4	8.61	2-丁醇	0.0149±0.0002	0.0126±0.0001	0.0153±0.0002	0.0091±0.0002	0.0143±0.0003	0.0141±0.0002	0.0163±0.0000	0.0162±0.0004	0.0105±0.0001	0.0217±0.0008	0.0209±0.0003	0.0202±0.0006
5	9.07	正丙醇	0.2191±0.0044	0.2089±0.0011	0.2252±0.0039	0.1546±0.0014	0.1913±0.0019	0.1983±0.0009	0.2499±0.0011	0.2462±0.0042	0.1576±0.0001	0.2385±0.0084	0.2002±0.0001	0.202±0.0027
6	10.07	3-甲基丁酸乙酯	0.0141±0.0002	0.0144±0.0001	0.0141±0.0001	0.014±0.0001	0.012±0.0000	0.0122±0.0000	0.0114±0.0001	0.0117±0.0004	0.0135±0.0005	0.0156±0.0004	0.014±0.0001	0.0124±0.0023
7	10.73	2-甲基丙醇	0.0428±0.0007	0.041±0.0000	0.0438±0.0004	0.0452±0.0003	0.047±0.0009	0.0474±0.0001	0.0486±0.0002	0.0478±0.0008	0.045±0.0004	0.05±0.0021	0.0491±0.0001	0.0458±0.0047
8	11.97	正丁醇	0.0216±0.0004	0.0204±0.0002	0.0219±0.0003	0.0272±0.0002	0.0396±0.0007	0.0394±0.0002	0.0381±0.0000	0.0378±0.0005	0.0334±0.0005	0.0312±0.0009	0.0374±0.0000	0.0375±0.0000
9	12.42	戊酸乙酯	0.0206±0.0004	0.0193±0.0001	0.0207±0.0002	0.0166±0.0001	0.0163±0.0000	0.0156±0.0001	0.0159±0.0001	0.0164±0.0005	0.0163±0.0006	0.0165±0.0004	0.0172±0.0001	0.0254±0.0117
10	15.07	3-甲基丁醇	0.2368±0.0021	0.2209±0.0006	0.238±0.0022	0.226±0.0007	0.2269±0.0013	0.2211±0.0008	0.2297±0.0009	0.2259±0.0032	0.2281±0.003	0.2547±0.0083	0.2605±0.0008	0.2395±0.0289
11	16.14	己酸乙酯	0.0643±0.0012	0.0576±0.0005	0.0646±0.0001	0.0605±0.0000	0.0704±0.0003	0.0667±0.0004	0.066±0.0007	0.0694±0.0028	0.0654±0.003	0.0586±0.0015	0.0666±0.0003	0.0579±0.012
12	20.21	2-羟基丙酸乙酯	0.2462±0.0036	0.2472±0.0015	0.2471±0.0026	0.2673±0.0000	0.2955±0.0015	0.2988±0.0009	0.3001±0.0004	0.2897±0.0066	0.282±0.009	0.3126±0.0095	0.3065±0.0023	0.2997±0.0119
13	20.31	正己醇	0.0156±0.0002	0.0152±0.0000	0.0153±0.0002	0.0175±0.0001	0.0221±0.0000	0.0211±0.0002	0.0214±0.0000	0.0212±0.0002	0.0203±0.0001	0.0177±0.0004	0.02±0.0001	0.0175±0.0036
14	23.62	乙酸	0.0183±0.0009	0.0182±0.0002	0.0193±0.0008	0.0195±0.0001	0.0196±0.0004	0.0217±0.0001	0.0218±0.0001	0.0217±0.0000	0.0206±0.0003	0.0203±0.0011	0.0249±0.0003	0.0248±0.0004
15	24.26	糠醛	0.1545±0.0014	0.154±0.0004	0.1523±0.0011	0.19±0.0015	0.221±0.0002	0.2232±0.0008	0.204±0.0017	0.2022±0.0019	0.1787±0.0017	0.1628±0.0047	0.1566±0.0013	0.1429±0.0206
16	28.33	丁酸	0.0168±0.0004	0.016±0.0001	0.0169±0.0002	0.0161±0.0001	0.017±0.0001	0.0167±0.0000	0.0168±0.0000	0.0164±0.0001	0.0167±0.0001	0.0174±0.0006	0.0199±0.0004	0.0209±0.0012
17	32.32	苯乙酸乙酯	0.0086±0.0002	0.0077±0.0000	0.0086±0.0000	0.0079±0.0001	0.0073±0.0001	0.0069±0.0000	0.0067±0.0001	0.0066±0.0001	0.0069±0.0002	0.0075±0.0003	0.0066±0.0000	0.0061±0.0007
18	33.40	己酸	0.0296±0.0003	0.0259±0.0002	0.0292±0.0004	0.0277±0.0000	0.0326±0.0000	0.0301±0.0000	0.0302±0.0001	0.0303±0.0003	0.0292±0.0001	0.0246±0.0007	0.0317±0.0002	0.0286±0.0045
19	35.13	苯乙醇	0.0227±0.0002	0.0218±0.0001	0.0224±0.0002	0.0215±0.0001	0.0212±0.0002	0.0203±0.0001	0.0203±0.0000	0.0199±0.0002	0.0221±0.0002	0.0229±0.0005	0.0299±0.0000	0.0255±0.0062
20	41.44	十六烷酸乙酯	0.012±0.0004	0.0149±0.0001	0.0131±0.0001	0.0148±0.0001	0.0131±0.0003	0.0119±0.0001	0.0149±0.0000	0.005±0.0084	0.0049±0.0079	0.0006±0.0000	0.0579±0.0006	0.0517±0.0093



特征值的开平方根得到其主成分的权重,其成分得分
为各成分权重乘以标准化数据之后的总和。以主成
分方差贡献率为权重系数,综合得分为主成分得分乘
相应的权重系数之和与累计方差贡献率之比。综合
得分排名见表 8, 12 批次特定品牌酱香型白酒可归
为一类(综合得分 ≥ 4.5),其他品牌酱香型白酒可归
于另一类(综合得分 <4.5),与相似度评价结果一致。

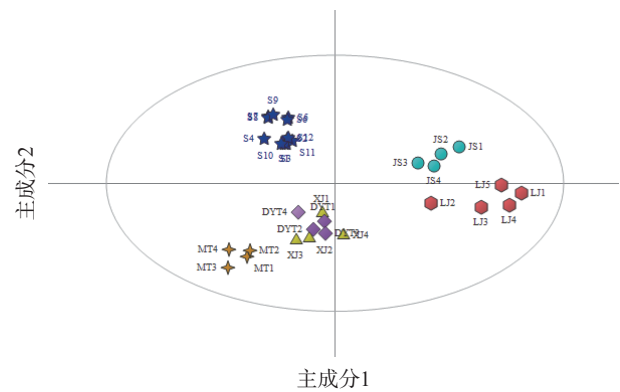


图 3 基于 GC-MS 的主成分分析
Fig.3 PCA based on GC-MS

表 7 主成分得分系数矩阵

Table 7 Principal component score coefficient matrix					
特征物质	主成分1	主成分2	主成分3	主成分4	主成分5
丙酸乙酯	-0.15	0.19	0.45	0.42	-0.52
2-甲基丙酸乙酯	0.62	-0.12	0.15	0.72	-0.16
乙酸丙酯	0.48	0.08	0.76	-0.20	0.12
2-丁醇	-0.16	-0.12	0.80	-0.14	0.44
正丙醇	0.30	0.41	0.79	0.07	0.20
3-甲基丁酸乙酯	0.16	-0.53	0.03	0.72	0.09
2-甲基丙醇	0.29	-0.73	-0.36	0.19	0.29
戊酸乙酯	-0.62	0.58	0.04	0.38	-0.16
正丁醇	0.43	0.55	-0.39	0.06	0.54
3-甲基丁醇	-0.23	-0.85	-0.18	0.16	0.09
己酸乙酯	-0.88	0.31	-0.07	0.26	0.10
2-羟基丙酸乙酯	0.52	0.75	-0.20	0.05	0.11
正己醇	-0.86	0.12	-0.18	0.23	0.31
乙酸	0.86	0.17	0.02	0.30	0.13
糠醛	0.59	0.30	-0.50	-0.07	0.06
丁酸	0.21	0.78	-0.19	0.26	0.05
苯乙酸乙酯	0.76	-0.26	-0.16	-0.09	-0.36
己酸	-0.87	0.38	-0.05	0.21	0.11
苯乙醇	0.25	-0.60	0.18	0.33	0.31
十六烷酸乙酯	0.39	0.84	0.00	0.12	-0.01

主成分载荷反映了各变量对主成分的贡献大小
和贡献方向,其绝对值越大,表明该变量对主成分的
贡献越大,正负反映了方向^[28]。利用 SIMCA 软件生
成不同品牌酱香型白酒载荷图如图 4 所示,在主成
分 p[1] 上,己酸、己酸乙酯、正己醇具有较高的正载
荷,乙酸、苯乙酸乙酯具有较高的负载荷,说明
p[1] 是己酸、己酸乙酯、正己醇、乙酸、苯乙酸乙酯
综合信息的反映。己酸乙酯呈水果味、苯乙酸乙酯
具有花香二者具有较低的感知阈值和较强气味,己酸

表 8 主成分得分、综合得分及排名

Table 8 Principal component scores, comprehensive scores and rankings							
编号	主成分1	主成分2	主成分3	主成分4	主成分5	综合得分	排名
S9	7.33	7.93	0.11	7.14	8.31	5.42	1
S4	7.20	7.33	-1.09	8.06	7.72	5.12	2
S7	7.38	7.78	-2.08	7.19	8.14	5.10	3
S8	7.39	7.72	-2.14	7.14	8.12	5.08	4
S10	6.73	6.62	0.62	7.58	7.63	4.98	5
S2	6.36	6.76	0.83	8.34	6.67	4.94	6
S6	7.03	7.63	-2.37	7.19	8.13	4.93	7
S5	6.99	7.58	-2.42	7.19	8.10	4.89	8
S1	6.10	6.46	0.98	8.43	7.20	4.86	9
S3	6.03	6.39	1.18	8.28	7.08	4.82	10
S12	6.29	6.48	0.05	7.58	8.37	4.79	11
S11	6.05	6.22	-0.89	7.54	8.01	4.50	12
MT4	7.04	1.61	4.09	6.17	8.05	4.15	13
JS3	3.35	4.36	1.96	8.26	8.19	3.70	14
JS2	3.07	4.77	0.75	8.23	8.17	3.56	15
JS1	2.26	4.23	2.38	7.95	7.96	3.36	16
JS4	3.02	3.53	1.87	7.68	8.13	3.32	17
XJ1	3.96	2.48	1.02	8.22	7.57	3.23	18
MT3	6.50	0.62	0.92	5.49	7.46	3.22	19
XJ3	4.86	1.84	-0.56	8.12	8.59	3.19	20
MT2	5.84	1.17	-0.35	6.05	6.95	3.02	21
XJ4	4.12	2.10	-0.90	8.12	8.47	2.98	22
DYT4	5.36	1.75	-1.57	7.34	5.71	2.91	23
XJ2	4.14	1.48	-1.63	8.21	8.47	2.75	24
MT1	5.76	0.56	-3.15	7.23	6.89	2.59	25
DYT1	4.79	1.12	-2.94	6.84	6.12	2.38	26
LJ2	2.11	1.64	-0.77	8.03	7.24	2.20	27
DYT3	4.52	0.52	-2.65	6.88	6.24	2.20	28
DYT2	5.23	0.37	-4.18	6.10	7.51	2.18	29
LJ5	0.55	2.48	-1.26	8.16	6.77	1.88	30
LJ3	0.89	1.84	-1.47	8.13	7.16	1.81	31
LJ4	0.05	2.14	-1.62	8.30	6.88	1.62	32
LJ1	0.30	1.71	-2.08	7.67	6.93	1.46	33

呈汗味、正己醇呈花香均具有较高的感知阈值^[29];在
主成分 p[2] 上,2-甲基丙醇、3-甲基丁醇具有较高的
正载荷,2-羟基丙酸乙酯、十六烷酸乙酯、丁酸具有
较高的负载荷,说明主成分 p[2] 反映的是 2-羟基丙
酸乙酯、十六烷酸乙酯、丁酸、2-甲基丙醇、3-甲基
丁醇提供得到的信息。2-甲基丙醇呈麦芽香,具有较
高的感知阈值。十六烷酸乙酯是高级脂肪酸酯,是白
酒中的生物活性成分,类似黄油味^[30]。同理主成分
p[3] 反映的是乙酸丙酯、正丙醇、2-丁醇提供得到
的信息,表现出较高的正载荷。主成分 p[4] 反映的是
2-甲基丙酸乙酯、3-甲基丁酸乙酯提供得到的信息,
表现出较高的正载荷。主成分 p[5] 反映的是丙酸乙
酯,表现出较高的正载荷,2-丁醇、正丁醇表现出较
高的负载荷,三者共同提供得到的信息。上述结果充
分说明己酸、己酸乙酯、正己醇、乙酸、苯乙酸乙
酯、2-羟基丙酸乙酯、十六烷酸乙酯、丁酸、3-甲
基丁醇、2-甲基丙醇、乙酸丙酯、正丙醇、2-丁醇、
2-甲基丙酸乙酯、3-甲基丁酸乙酯、丙酸乙酯、正
丁醇 17 种物质是造成特定品牌酱香型白酒区别于
与其他品牌酱香型白酒的重要物质,是特定品牌酱
香型白酒品质独特性

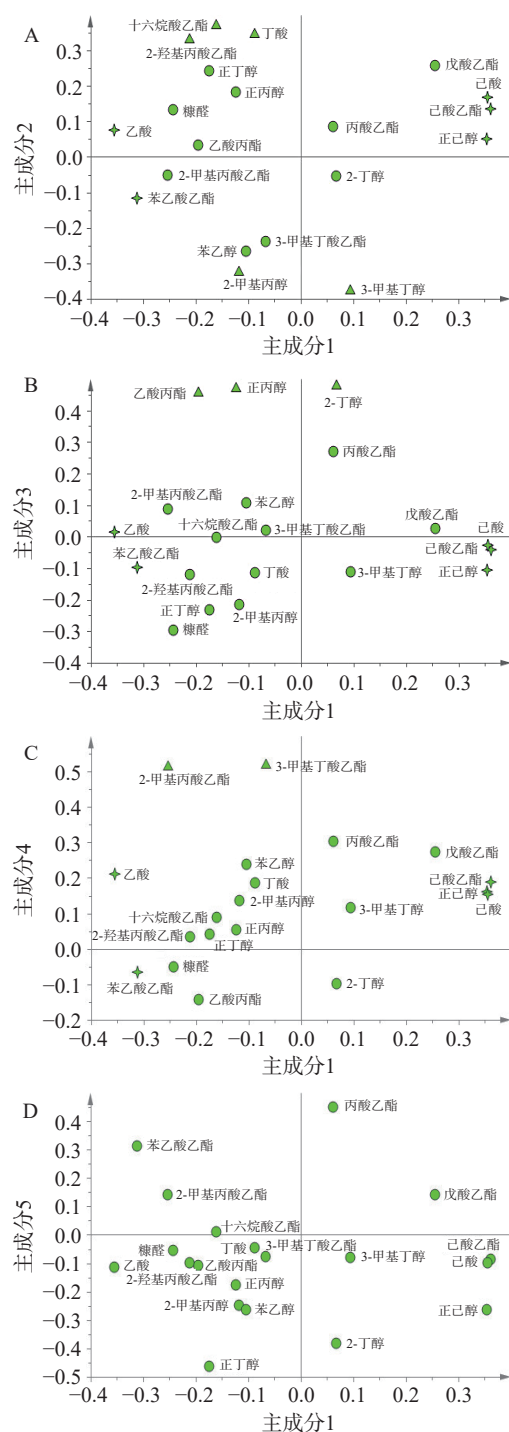


图4 主成分分析载荷图

Fig.4 Loading plot of PCA

的内在体现。文献报道^[31-32]己酸、己酸乙酯、正丁醇、正己醇、乙酸、丙酸乙酯、苯乙酸乙酯、2-甲基丙酸乙酯、3-甲基丁酸乙酯、十六烷酸乙酯、2-羟基丙酸乙酯 11 种物质为酱香典型体酒的重要香气物质。由此推测特定品牌酱香型白酒品质独特性不仅体现在重要香气物质种类上,更主要的可能体现在重要香气物质的量比关系上,有待后续进行更加深入的研究。

3 讨论与结论

本文采用 GC-MS 结合“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”建立了特定品牌酱香型白酒标准指纹图

谱,共确定 20 种共有物质。中药指纹图谱相似度评价结果与共有物质 HCA、PCA 结果一致,都可以有效评价特定品牌酱香型白酒的批次稳定性及品质独特性,可将特定品牌酱香型白酒与其他品牌酱香型白酒明显区分。且能够与具有相同酒精度产自贵州当地的酱香型白酒明显区分。可见 GC-MS 指纹图谱可准确、有效的对特定品牌酱香型白酒品质独特性及批次稳定性进行评价。同时主成分分析找到了 17 种物质己酸、己酸乙酯、正己醇、乙酸、苯乙酸乙酯、2-羟基丙酸乙酯、十六烷酸乙酯、丁酸、3-甲基丁醇、2-甲基丙醇、乙酸丙酯、正丙醇、2-丁醇、2-甲基丙酸乙酯、3-甲基丁酸乙酯、丙酸乙酯、正丁醇是造成特定品牌酱香型白酒与其他品牌酱香型白酒挥发性成分差异的主要物质,也是特定品牌酱香型白酒品质独特性的内在体现,并且推测不仅是重要香气物质的种类,而且是这些重要香气物质的量比关系特征成就了特定品牌酱香型白酒独特品质,这仍有待后续进行更加深入的研究。本文为特定品牌酱香型白酒质量控制提供了一定的理论依据和技术支撑,为其他酱香型白酒的质量控制提供参考。

参考文献

- [1] 汪家胜,张温情,司冠儒,等.应用 ICP-MS 技术检测白酒容器中重金属元素迁移量的方法研究[J].酿酒科技,2020(5): 91-94. [WANG J S, ZHANG W Q, SI G R, et al. Determination of heavy metal migration in Baijiu containers by ICP-MS[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2020(5): 91-94.]
- [2] 黄箭,薛润萍,魏金萍,等.直接进样气相色谱-串联质谱法快速测定白酒中的有机氯农药[J].中国酿造,2021,40(10): 180-184. [HUANG J, XUE R P, WEI J P, et al. Rapid determination of organochlorine pesticide residues in Baijiu by GC-MS with direct injection[J]. China Brewing, 2021, 40(10): 180-184.]
- [3] 黄河,黄婷,王娟,等.白酒中邻苯二甲酸酯塑化剂问题研究进展[J].酿酒科技,2022(1): 97-103. [HUANG H, HUANG T, WANG M, et al. Research progress in phthalic acid esters in Baijiu[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2022(1): 97-103.]
- [4] 刘晓青,张洪,申剑,等.白酒酒醅中真菌毒素的检测[J].中国酿造,2021,40(9): 180-185. [LIU X Q, ZHANG H, SHEN J, et al. Detection of mycotoxins in fermented grains of Baijiu[J]. China Brewing, 2021, 40(9): 180-185.]
- [5] 张灿.中国白酒中异味物质研究[D].无锡:江南大学,2013. [ZHANG C. Investigation of off-flavor compounds in Chinese liquor[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013.]
- [6] 杨亮,张春林,吴德光,等.酱香型白酒缺陷酒中异味物质研究进展[J].食品工业科技,2019,40(19): 333-344. [YANG L, ZHANG C L, WU D G, et al. Research process on off-odor compounds in quality defective liquor of Maotai-flavor liquor[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(19): 333-344.]
- [7] 李泽霞,姜东明,单凌晓.GC-O-MS 对白酒中的糠味物质的研究[J].酿酒,2020,47(1): 44-50. [LI Z X, JIANG D M, SHAN L X. Research on rice husk-like odor in Baijiu by GC-O-MS[J]. Liquor Making, 2020, 47(1): 44-50.]
- [8] JIA W, LI Y L, DU A. Foodomics analysis of natural aging

- and gamma irradiation maturation in Chinese distilled Baijiu by UPLC-Orbitrap-MS/MS[J]. *Food Chemistry*, 2017, 315(15): 126–305.
- [9] LI Y C, FAN S X, LI A J, et al. Vintage analysis of Chinese Baijiu by GC and ¹H NMR combined with multivariable analysis[J]. *Food Chemistry*, 2021, 360: 129–137.
- [10] GU J, CHEN G Q, ZHANG X H, et al. Classification and year prediction of Chinese liquors based on wavelet decomposition and factor analysis[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(8): 2511–2515.
- [11] HE X, HUANG Y M, ELZBETA G H, et al. Rapid analysis of Baijiu volatile compounds fingerprint for their aroma and regional origin authenticity assessment[J]. *Food Chemistry*, 2021, 337: 128002.
- [12] 孙中懿. 基于 Android 平台的酒类真伪检测系统研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020. [SUN Z Y. Research on liquor authenticity identification system based on android platform[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.]
- [13] ZHANG Z Y, SHA M, WANG Y H, et al. Chemical perturbation two-dimensional correlation ultraviolet visible spectroscopy for quality control of Chinese liquor[J]. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, 2018, 76(2): 141–146.
- [14] 张雪瓶, 罗艳平, 陈波, 等. 不同高粱品种对浓香型白酒生产的影响研究[J]. *酿酒科技*, 2022(4): 43–47. [ZHANG X P, LUO Y P, CHEN B, et al. Influence of sorghum of different varieties on the production of Nongxiang Baijiu[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2022(4): 43–47.]
- [15] 赵小敏, 章洁琼, 胡朝凤, 等. 遵义 8 个酒用高粱品种的产量及酿酒品质[J]. *贵州农业科学*, 2022, 50(5): 120–125. [ZHAO X M, ZHANG J Q, HU C F, et al. Yield and brewing quality of 8 sorghum varieties for liquor[J]. *Guizhou Agricultural Sciences*, 2022, 50(5): 120–125.]
- [16] 钟其顶. 传统白酒中添加外源风味物质的鉴别技术[R]. 北京: 中国食品发酵工业研究院, 2015-12-21. [ZHONG Q D. Identification of exogenous flavoring substances in traditional Baijiu[R]. Beijing: China National Institute of Food and Fermentation Industries, 2015-12-21.]
- [17] 宋全厚. 传统白酒中添加外源食用酒精的鉴别技术研究[R]. 北京: 中国食品发酵工业研究院, 2014-12-12. [SONG Q H. Identification of exogenous edible alcohol in traditional Baijiu[R]. Beijing: China National Institute of Food and Fermentation Industries, 2014-12-12.]
- [18] 李茜云, 郭明, 董颖娜, 等. 典型品牌料酒风味物质的气相色谱/质谱指纹图谱构建及主成分分析和聚类分析[J]. *分析科学学报*, 2019, 35(2): 175–181. [LI X Y, GUO M, DONG Y N, et al. GC/MS Fingerprint analysis of flavor substances and its principle component analysis and cluster analysis with typical brand cooking wine[J]. *Journal of Analytical Science*, 2019, 35(2): 175–181.]
- [19] 马龙利, 张倩亚, 余德顺, 等. HS-SPME 结合 GC-MS 法建立金沙窖酒指纹图谱[J]. *中国酿造*, 2016, 35(7): 50–54. [MA L L, ZHANG Q Y, YU D S, et al. Establishment of fingerprint of Jinsha Baijiu by HS-SPME combined with GC-MS[J]. *China Brewing*, 2016, 35(7): 50–54.]
- [20] 先春, 陈仁远, 陈梦元, 等. 不同工艺和风格酱香型白酒香气成分 GC 指纹图谱的研究[J]. *中国酿造*, 2022, 41(2): 222–227. [XIAN C, CHEN R Y, CHEN M Y, et al. GC fingerprint of aroma components in sauce-flavor Baijiu with different technology and styles[J]. *China Brewing*, 2022, 41(2): 222–227.]
- [21] 孙其然, 向平, 沈保华, 等. 气相色谱-质谱指纹图谱在鉴别贵州茅台酒中的应用[J]. *色谱*, 2010, 28(9): 833–839. [SUN Q R, XIANG P, SHEN B H, et al. Identification of Kweichow Moutai liquor by gas chromatography mass spectrometry fingerprint[J]. *Chinese Journal Chromatography*, 2010, 28(9): 833–839.]
- [22] 尹燕, 王森, 阳志强, 等. 化学模式识别在中药炮制中的应用[J]. *中草药*, 2021, 52(17): 5369–5377. [YIN Y, WANG M, YANG Z Q, et al. Application of chemical pattern recognition in processing of Chinese materia medica[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2021, 52(17): 5369–5377.]
- [23] 孙国祥, 闫波, 侯志飞, 等. 中药色谱指纹图谱评价方法研究进展[J]. *中中药学*, 2015, 13(7): 673–681. [SUN G X, YAN B, HOU Z F, et al. Advances in evaluating chromatographic fingerprints of traditional Chinese medicine[J]. *Central South Pharmacy*, 2015, 13(7): 673–681.]
- [24] 刘江, 陈兴福, 邹元锋. 基于中药指纹图谱多维信息的化学模式识别研究进展[J]. *中国中药杂志*, 2012, 37(8): 1081–1088. [LIU J, CHEN X F, ZOU Y F. Progress on chemical pattern recognition in traditional Chinese medicines by multidimensional information of metabolic fingerprinting analysis[J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2012, 37(8): 1081–1088.]
- [25] 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.]
- [26] 赵丽丽, 程菁菁, 王赵改, 等. 基于 GC-MS 指纹图谱及化学模式识别分析河南不同产地香椿挥发性成分[J]. *食品科学*, 2021, 42(20): 173–179. [ZHAO L L, CHENG J J, WANG Z G, et al. Analysis of volatile components of *Toona sinensis* from different growing areas in Henan Province by gas chromatography-mass spectrometry fingerprinting and chemical pattern recognition[J]. *Food Science*, 2021, 42(20): 173–179.]
- [27] 唐平, 卢君, 毕荣宇, 等. 赤水河流域不同地区酱香型白酒风味化合物分析[J]. *食品科学*, 2021, 42(6): 274–281. [TANG P, LU J, BI R Y, et al. Analysis of flavor compounds of Maotai-flavor Baijiu in different regions of Chishui-river basin[J]. *Food Science*, 2021, 42(6): 274–281.]
- [28] 漆小泉, 王玉兰, 陈晓亚. 植物代谢组学方法与应用[M]. 北京: 北京化学工业出版社, 2011. [QI X Q, WANG Y L, CHEN X Y. Plant metabolomics methods and applications[M]. Beijing: Beijing Chemical Industry Press, 2011.]
- [29] 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.
- [30] ZHU J C, NIU Y W, XIAO Z B. Characterization of impor-

tant sulfur and nitrogen compounds in Lang Baijiu by application of gas chromatography-olfactometry, flame photometric detection, nitrogen phosphorus detector and odor activity value[J]. [Food Research International](#), 2020, 131: 109001.

[31] NIU Y W, ZHU Q, XIAO Z B. Characterization of perceptual interactions among ester aroma compounds found in Chinese Moutai Baijiu by gas chromatography-olfactometry, odor Intensity,

olfactory threshold and odor activity value[J]. *Food Research International*, 2006, 131: 108986.

[32] 马宇. 基于风味组学策略研究酱香型白酒关键成分及其呈香呈味特性[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019. [MA Y. Study on Moutai-flavor Baijiu based on the strategy of flavor omics key ingredients and their characteristics of aroma and taste[D]. Guiyang: Guizhou University, 2019.]