

黍米稠酒香气指纹图谱及品质评价体系的构建

王立霞^{1,2}, 王 鹏^{1*}

(1. 陕西师范大学食品工程与营养科学学院, 西安 710119; 2. 陕西学前师范学院生命科学与
食品工程学院, 西安 710100)

摘 要: **目的** 构建黍米稠酒香气指纹图谱及品质评价体系, 建立黍米稠酒真伪判别、香气品质标准化的分析方法。**方法** 采用气相色谱-离子迁移谱法(gas chromatography-ion migration spectrometry, GC-IMS)结合主成分分析(principal component analysis, PCA)从8种市售黍米稠酒样品中筛选构建黍米稠酒风味特征指纹图谱的样本集。利用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法(headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)检测并基于PCA与偏最小二乘判别分析(partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA)构建黍米稠酒风味指纹图谱。**结果** 黍米稠酒中15种指纹图谱特征物质分别为乙酸乙酯、异戊醇、己酸乙酯、庚酸乙酯、乳酸乙酯、壬醛、辛酸乙酯、乙酸、苯甲醛、癸酸乙酯、月桂酸乙酯、己酸、苯乙醇、棕榈酸乙酯、油酸乙酯。**结论** 该指纹图谱可准确区分黍米稠酒与非黍米原料稠酒, 并可解析造成黍米稠酒与非黍米原料稠酒香气品质差异的特征挥发性物质。为后期黍米稠酒产地溯源、真伪判别及呈香品质定量效应关系与关键香气物质发酵进程中形成机制解析等提供可靠的指纹物质信息源。

关键词: 黍米稠酒; 指纹图谱; 气相色谱-离子迁移谱法; 气相色谱-质谱法; 偏最小二乘判别分析; 主成分分析; 香气品质

Construction of aroma fingerprint and quality evaluation system of millet thick wine

WANG Li-Xia^{1,2}, WANG Peng^{1*}

(1. College of Food Engineering and Nutritional Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China;
2. College of Life Science and Food Engineering, Shaanxi Xueqian Normal University, Xi'an 710100, China)

ABSTRACT: Objective To establish aroma fingerprint and quality evaluation system of millet thick wine, and establish an analytical method for authenticity discrimination and aroma quality standardization of millet thick wine. **Methods** Gas chromatography-ion migration spectrometry (GC-IMS) combined with principal component analysis (PCA) was used to select the sample set of flavor fingerprint of millet thick wine from 8 kinds of commercial samples. Headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) was used to construct the flavor fingerprint of millet thick wine based on PCA and partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA). **Results** Fifteen kinds of volatile compounds, namely ethyl acetate, isoamyl alcohol, ethyl caproate, ethyl heptanoate, ethyl lactate, nonanal, ethyl octanoate, acetic acid, benzaldehyde, ethyl decanoate, ethyl laurate, caproic acid,

基金项目: 陕西省科技计划项目(2021-NY-132)

Fund: Supported by the Science and Technology Plan Project of Shaanxi (2021-NY-132)

*通信作者: 王鹏, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品风味分子感官与口腔加工。E-mail: wangpengdaxue@163.com

*Corresponding author: WANG Peng, Ph.D, Associate Professor, College of Food Engineering and Nutritional Science, Shaanxi Normal University, No.620, West Chang'an Street, Chang'an District, Xi'an 710119, China. E-mail: wangpengdaxue@163.com

phenylethanol, ethyl palmitate, ethyl oleate, were obtained in millet thick wines samples to be considered as the characteristics of the flavor fingerprint. **Conclusion** The fingerprint can accurately distinguish the millet thick wine from the non-millet thick wine, and analyze the characteristic volatile substances that cause the aroma and quality difference between the millet thick wine and non-millet thick wine. It provides reliable fingerprint material information source for the origin tracing, identification of authenticity, quantitative effect relationship of aroma quality and analysis of formation mechanism of key aroma substances in the fermentation process.

KEY WORDS: millet thick wine; fingerprint; gas chromatography-ion migration spectrometry; gas chromatography-mass spectrometry; partial least squares-discriminant analysis; principal component analysis; aroma quality

0 引言

黍米稠酒是我国西北地区传统的浑浊型黍米黄酒,由黍米原料历经粉碎、蒸煮、发酵制成,原料品质、菌种差异、发酵工艺等不同会使黍米稠酒感官品质产生差异,同一品牌黍米稠酒因气候条件、生产环境等差异也会造成香气品质波动^[1-4]。

目前,关于黍米黄酒风味研究多集中于挥发性物质定量定性解析或模糊性感官评价方面,而对关键呈香物质的感官效应解析或预测,以及发酵进程中呈香属性动态演替效应机制研究较为匮乏,这严重制约了黍米黄酒特别是浑浊型黍米稠酒的风味品质稳态化技术创新进程^[5]。刘浩等^[6]结合顶空固相微萃取(headspace solid phase microextraction, HS-SPME)和气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对北宗小米黄酒和黍米黄酒中香气物质种类进行了分析,推测黍米黄酒中 2,6-二叔丁基对甲酚、2,4-二叔丁基苯酚和小米黄酒中 2-叔丁基-4-羟基茴香醚、2,3-丁二醇,分别与苯乙醇、异戊醇、丁二酸二乙酯、丁二酸单乙酯、乙酸苯乙酯、L-乳酸乙酯等物质融组可形成黍米黄酒和小米黄酒的不同风味品格;而 WANG 等^[7]采用感官导向分析法结合单体物质省略和添加实验,发现代县黍米黄酒中存在 β -苯乙醇、3-甲基丁、乳酸乙酯、葫芦巴内酯、2-乙酰基-1-吡咯啉、肉桂酸乙酯、3-苯基丙酸乙酯、3-甲基丁醛、甲硫醇、香草醛等特征气味物质,其中肉桂酸乙酯、3-苯基丙酸乙酯可能为代县黍米黄酒呈香属性呈现起到关键作用。但以上研究仅局限于主观模糊性感官评价或挥发性物质种类和含量监测,难以揭示物质变化与各呈香属性间的内在联系,采用现代物质检测手段与模拟感官分析技术结合,虽能鉴定黍米稠酒中挥发性物质组成及感官属性差异^[7],但面对庞大无规律的检测数据也无法准确诠释挥发性物质与呈香品质之间的效应关系^[8]。因此,筛选构成黍米稠酒特征香气轮廓的关键挥发性物质并科学构建特征指纹图谱,是实现黍米稠酒香气品质标准化,建立黍米稠酒感官评价快速监测体系的关键^[9],所建立黍米稠酒指纹图谱可应用于黍米稠酒产地、品质、真伪等快速鉴定及黍米稠酒标准化加工等方面^[10-11]。本研究采用气相色谱-离子迁移谱(gas chromatography-ion mobility

spectrometry, GC-IMS)、HS- SPME-GC-MS 对 8 种市售黍米稠酒产品中挥发性物质进行准确定量与定性分析,基于双重验证筛选获得特征物质共有模式的科学性,结合主成分分析(principal component analysis, PCA)和偏最小二乘-判别分析(partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA)验证黍米稠酒特征香气指纹识别模式,并构建黍米稠酒香气品质快速预测评价模型,以期为黍米稠酒真伪识别及产业化加工中香气品质调控技术创制提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

黍米品质、麦曲构成等影响黍米稠酒发酵过程中挥发性物质形成与转化^[12-14],为保证黍米稠酒特征香气指纹信息科学严谨,选取品质接近且具代表性市售黍米稠酒(酒精度 0.5~1.0 度),模型对照样品为不同地区或品牌由非黍米原料制作的稠酒,所有样品分别购于当地超市(表 1~2),4℃保存。

表 1 不同市售黍米稠酒品牌列表
Table 1 List of different commercially available millet thick wines

编号	品牌名称	产地	编号	品牌名称	产地
S1	宜壶稠酒	陕西延安	S5	乔坊稠酒	陕西延安
S2	延宜稠酒	陕西延安	S6	壶口飘香稠酒	陕西榆林
S3	延壶稠酒	陕西延安	S7	七力稠酒	陕西西安
S4	老陕北稠酒	陕西延安	S8	糜子稠酒	陕西西安

表 2 不同品牌市售非黍米原料稠酒列表
Table 2 List of different non-millet rice thick wines

编号	品牌名称	产地	编号	品牌名称	产地
P1	乔坊香谷米稠酒	陕西延安	P4	永康黄桂稠酒	陕西西安
P2	西安饭庄黄桂稠酒	陕西西安	P5	花田巷子稠酒	陕西西安
P3	皇玫稠酒	陕西西安	/	/	/

注: /代表无此项。

1,2-二氯苯内标、正构烷烃(C₄~C₄₀)(纯度≥99.99%,美国 Sigma 公司)。

1.2 实验设备

75 μm CAR/PDMS/DVB(灰色)三复合型萃取头、SPME 手动进样器(美国 Supleco 公司); 5977A-7890B 气相色谱质谱联用仪、DB-WAX 毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm)(美国安捷伦公司); FlavourSpec®气相离子迁移谱联用仪(德国 G.A.S 公司); DF-101S 恒温可加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司); SE202F 百分之一天平[Ahousi 仪器(上海)有限公司]; FS-SE-54-CB-1 非极性毛细管色谱柱(15 m $\times$ 0.53 mm, 0.5 μm)(美国 Restek 公司)。

1.3 待测稠酒样本预处理方法

将稠酒样品从 4℃冰箱取出使其回复至室温(25℃), 隔外包装挤压使稠酒酒体固液混合均匀, 待检测。

1.4 HS-SPME 萃取挥发性成分

分别取 5 g 稠酒样品于 20 mL 顶空瓶, 使其与 1 g 蒸馏水、1 μL 1,2-二氯苯(0.0013 g)混匀, 密封。将顶空瓶置 60℃水浴平衡 15 min, 将 HS-SPME 纤维插入顶空瓶萃取 20 min, 快速将纤维插进气相色谱进样口, 250℃洗脱 7 min, 启动 GC-MS 分析仪。

1.5 GC-MS 条件

GC 条件: DB-WAX 毛细管(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm)。柱温 50℃保持 3 min; 以 5℃/min 速率升温至 80℃, 保持 5 min; 后以 5℃/min 升至 100℃, 保持 5 min; 再以 5℃/min 升至 150℃, 保持 5 min; 最后以 5℃/min 升至 230℃, 保持 5 min, 不分流进样。进样口温度为 250℃, 载气为高纯氦气(He, 99.999%), 流速模式为恒流式, 流速为 1.2 mL/min。质谱与气相连接处传输线辅助加热器温度为 250℃。

MS 条件: 电子轰击(electron impact, EI)离子源, 电子能量 70 eV, 灯丝电流 80 μA ; 电子倍增器电压 1000 V; 离子源温度 230℃, 扫描质量范围 40~450 m/z , 无溶剂延迟。

1.6 GC-IMS 检测分析条件

进样条件: 取 1.0 g 样品置 20 mL 顶空瓶, 60℃孵育 10 min 后进样, 孵化转速为 500 r/min, 进样针温度 85℃, 进样体积 200 μL 。

GC 条件: FS-SE-54-CB-1 非极性毛细管色谱柱(15 m $\times$ 0.53 mm, 0.5 μm); 柱温为 60℃, 时间为 30 min, 载气为 N_2 (纯度 $\geq$ 99.999%), 载气流速为 0~2 min, 2 mL/min; 2~10 min, 2~10 mL/min; 10~20 min, 10~100 mL/min; 20~30 min, 100~150 mL/min。

IMS 条件: IMS 温度 45℃, 分析时间 30 min, 漂移管长度 5 cm, 管内线性电压 400 V/cm, 漂移气为高纯 N_2 (纯度 $\geq$ 99.999%), 流速 150 mL/min。

1.7 挥发性成分的定性与定量

定性方法: 所得结果与 GC-MS 谱库(Nist 14 Library) 比对, 标准检索模式下筛选匹配度高于 80 的挥发性物质,

采用保留指数(retention index, RI)法, 通过比对标准谱库中相同检测条件下 RI 值, 结合 Nist 14 Library 谱库对未知挥发性物质进行双重定性分析, 按照公式(1)计算:

$$\text{RI} = 100 \times n + 100 \times \left[\frac{\log t'_R - \log t'_R_n}{\log t'_R_{n+1} - \log t'_R_n} \right] \quad (1)$$

式中, t'_R 为待测挥发性物质的出峰时间(min); n 和 $n+1$ 分别为未知物两端邻近出峰时间的正构烷烃碳原子数; 未知物保留时间 t'_R 介于 t'_R_n 和 t'_R_{n+1} 之间, 即 $t'_R_n < t'_R < t'_R_{n+1}$ 。

定量方法: 向样品中加入 1 μL 0.0013 g/ μL 1,2-二氯苯作为内标物, 基于同一检测环境物质出峰时间与面积近似原则, 通过 1,2-二氯苯的峰面积与已知含量间比例系数, 以未知物峰面积计算出对应物质量浓度。按照公式(2)计算:

$$Q_2 = (Q_1 \times A_2) / A_1 \quad (2)$$

式中, Q_1 为内标质量浓度(g/ μL); Q_2 为目标物质量浓度(g/ μL); A_1 为 1,2-二氯苯峰面积; A_2 为待测挥发性物质峰面积。

1.8 数据处理方法

PCA、PLS-DA 等采用 Simca-P analysis、Unscrambler X version 9.6、SPSS 22.0 及 Excel 2017 数据分析软件进行数据处理和相关性分析, GC-MS 质谱结果解析采用 Mass Hunter 7.0 系统及 NIST 14 数据处理软件, 图形绘制采用 Origin 8.5 及 ChemWin 5.0, GC-IMS 采用配套的 laboratory analytical viewer (LAV), Reporter 插件、Gallery Plot 插件和 Dynamic PCA 插件及 GC $\times$ IMS Library Search 对不同黍米稠酒样品进行数据采集与分析。

2 结果与分析

2.1 不同市售黍米稠酒 GC-IMS 分析

采用 GC-IMS 筛选共性成分, 构建指纹图谱^[15]。图 1 中 GC-IMS 指纹图谱为 8 种不同品牌市售黍米稠酒挥发性物质, S8 与其他样品挥发性物质种类和浓度均存在明显差别, 剩余 7 个样品中, S2 和 S3、S6 和 S7 的挥发性物质相近。图 1 中 A 区域物质在所有样品中种类与浓度差异不大, 从左至右主要有: 丙醇、乙酸乙酯、乙醇、丙酸乙酯、乙酸丙酯、2-丁醇、乙酸和丙二醇等; B 区域物质除 S8 样品外, 在其余样品中浓度接近, 该区域从左至右主要包括: 二甲基硫醚、乙酸甲酯、2-甲基-1-丙醇、3-甲基丁醇和庚醛等; C 区域物质在 S1 中浓度最高, 主要有辛醛等; D 区域物质在 S4 中浓度最高, 主要有丁醇等; E 区域物质在 S6 和 S7 中浓度最高, 主要有: 乙酸乙物质、戊酸乙酯和壬醛等。S8 中浓度最高的物质主要集中在 F 区域, 包括己酸乙酯、丁醛、丙醛、2-丁酮、2-甲基丙醛、2-甲基丁酸甲酯、乙酸异丁酯、丙酸丙酯、乳酸乙酯、丙酸丁酯、丙酸和 3-戊酮等。综上, GC-IMS 图谱可判断 8 种市售黍米稠酒间挥发性物质组成的主要差异。

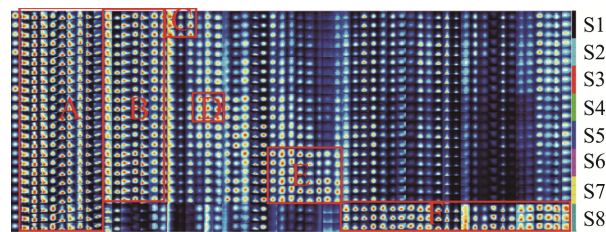


图 1 不同市售黍米稠酒样品挥发性物质 GC-IMS 二维指纹图谱
Fig.1 GC-IMS 2D fingerprint of volatile compounds in different commercially available millet thick wines

为准确筛选构建指纹信息源黍米稠酒样品，以 GC-IMS 挥发性物质离子峰强度作为评价标准，采用 PCA 分析模型对 8 种市售黍米黄酒样品(S1~S8)进行分析，发现 PCA 模型 PC1 (67%)和 PC2 (19%)累计方差贡献为 86%，可表征大部分样品关键信息。如图 2 所示，8 种市售样品聚集为两部分，S1~S7 集中在中心区域，S8 在图右侧，说明 S8 在挥发性物质组成上与其余 7 组样品有显著差异，故以 S1~S7 样品挥发性物质信息构建黍米稠酒香气指纹图谱。

2.2 黍米稠酒香气指纹图谱构建

基于关键挥发性物质对整体香气轮廓的贡献，以特征信息表征样品香气的整体特性构建香气指纹图谱，评判标准样品间相似性或变化趋势^[16-17]。通过 GC-IMS 结合 PCA 分析筛选指纹图谱信息源样本，避免模型构建失败^[18-20]。将筛选的 7 种市售黍米稠酒样品通过 GC-MS 进行定量与定性分析，共计检测出 69 种挥发性物质(图 1)，由图 3 可知，7 种黍米稠酒样品离子流图呈现的挥发性物质轮廓相似，高响应度色谱峰出现在前 30 min，45 min 后无明显色谱峰出现。对 7 种黍米稠酒挥发性物质信息采用全频率分析，筛选得到 15 种共有特征挥发性物质(表 3)，各样品共有挥发性物质相对含量均超过 65%，采用内标法定量结合 RI 值和质谱谱库双重定性，所构建指纹信息库符合标准。

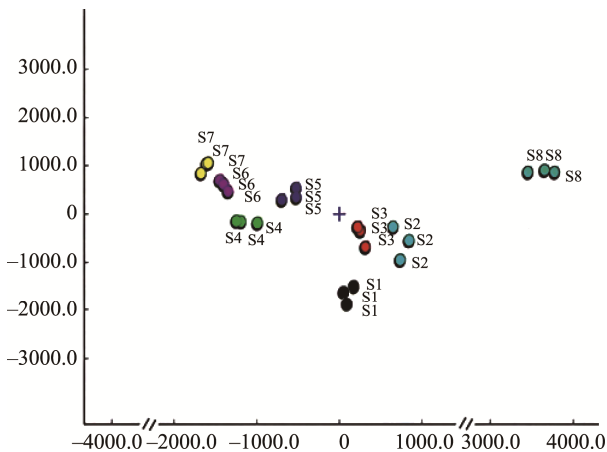


图 2 不同市售黍米稠酒样品挥发性物质 PCA 图
Fig.2 PCA chart of volatile compounds in different commercially available millet thick wines

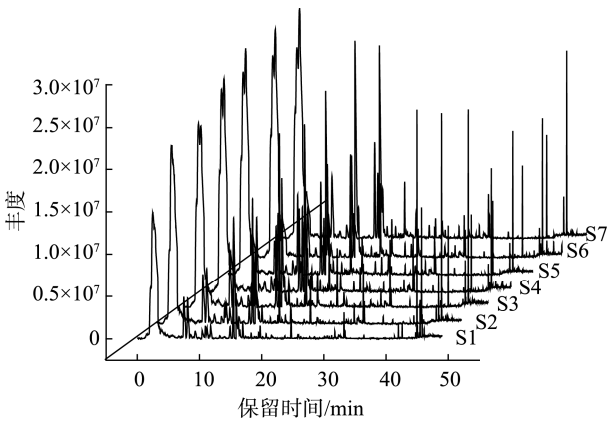


图 3 7 种黍米稠酒中挥发性物质 GC-MS 轮廓图
Fig.3 GC-MS contour plot of volatile compounds profile of 7 kinds of millet thick wines

表 3 黍米稠酒共有挥发性物质指纹图谱信息
Table 3 Information of fingerprint of common volatile compounds of millet thick wines

序号	名称	RI		相对含量/(μg/kg)	气味描述 ^[21]	定性方法
		计算值	文献值 ^[21]			
1	乙酸乙酯	926	922	125133.10±10513.67	果香味、香甜味	MS、RI
2	异戊醇	1215	1221	8963.93±753.15	发酵香、香蕉味	MS、RI
3	己酸乙酯	1207	1231	25390.05±2133.27	香甜味、青草味	MS、RI
4	庚酸乙酯	1258	1312	2548.85±214.15	草莓味	MS、RI
5	乳酸乙酯	1281	1326	23682.83±1989.83	果香味、菠萝味	MS、RI
6	壬醛	1297	1411	771.19±64.80	黄瓜味、甜瓜味	MS
7	辛酸乙酯	1411	1420	14911.63±1252.87	蘑菇味	MS、RI
8	乙酸	1423	1495	69030.15±5799.91	酸奶味、酸味	MS、RI
9	苯甲醛	1458	1550	1569.42±207.57	杏仁味、樱桃味	MS

表 3(续)

序号	名称	RI		相对含量/(μg/kg)	气味描述 ^[21]	定性方法
		计算值	文献值 ^[21]			
10	癸酸乙酯	1620	1623	3160.45±279.99	蜡油味、苹果味	MS、RI
11	月桂酸乙酯	1818	1832	1767.90±156.62	肥皂味	MS、RI
12	己酸	1826	1844	1299.52±115.13	奶酪味	MS、RI
13	苯乙醇	1854	1856	4519.64±400.40	玫瑰香、香甜味	MS、RI
14	棕榈酸乙酯	2239	2260	7760.65±687.53	果香味、奶油味	MS、RI
15	油酸乙酯	2447	2480	2469.14±218.75	黄油味	MS、RI

注: 定性方法中, MS 为质谱定性, RI 为计算保留指数定性。

由表 3 可知, 含量最高的酯类均呈现果香味、香甜味等, 含量较低的酯类物质, 如棕榈酸乙酯(7760.65 μg/kg)和油酸乙酯(2469.14 μg/kg)能够提供油脂类香气(奶油味、黄油味); 共有特征挥发性物质中醇类有 2 种, 其中异戊醇呈现发酵味, 相关研究发现, 异戊醇能贡献发酵香和花香, 对黍米稠酒整体香气贡献很大^[22]; 共有特征挥发性物质中有 2 种醛类, 分别是呈现黄瓜味和甜瓜味的壬醛(771.19 μg/kg)及杏仁味和樱桃味的苯甲醛(1569.42 μg/kg)。王培璇等^[23]采用 GC-MS 分析 12 种黄酒中的挥发性物质, 发现 11 种含苯甲醛, 9 种含壬醛, 王洪燕等^[24]分析南北方黄酒挥发性物质, 也均测出苯甲醛和壬醛; 另外, 乙酸和己酸可赋予黍米稠酒类似酸奶和奶酪等酸香气味。

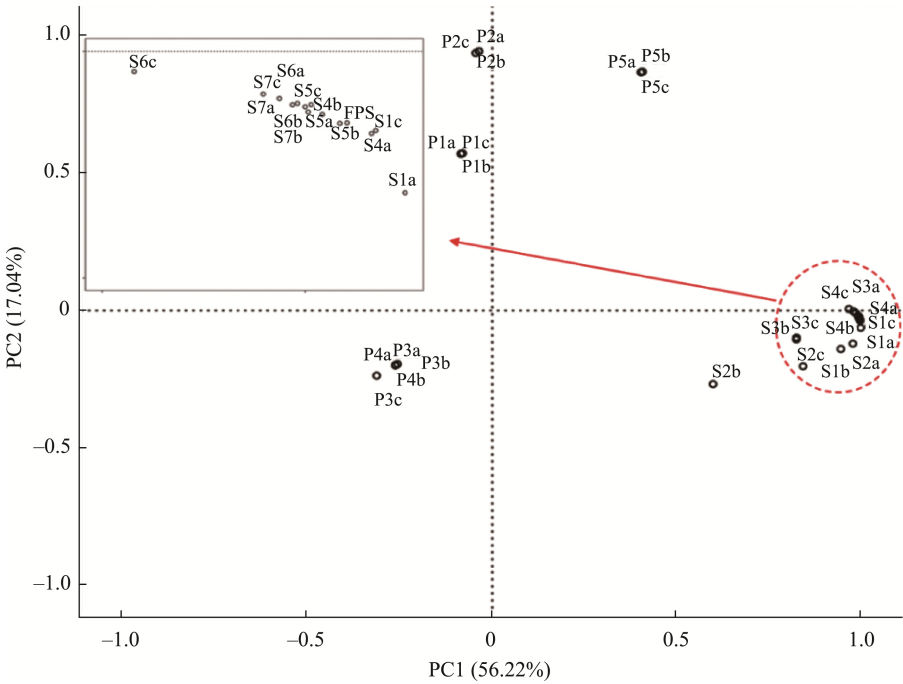
2.3 黍米稠酒指纹图谱构建科学性检验

使用准确性、重现性和稳定性来判断所用测试方法的准确性^[25-26]。对黍米稠酒样品进行 3 次平行检测, 评

价仪器的准确性; 对不同品牌黍米稠酒样本平行检测 3 次, 验证方法的重现性; 随机挑选 3 种黍米稠酒样品, 对比其色谱峰面积, 分析样本的稳定性。结果显示, 相对保留时间精度 0.5%; 峰面积精度结余 0.11%~2.53%; 保留时间和峰面积重复率相对标准偏差分别低于 0.25% 和 5.22%, 重复性良好; 无间隔连续检测每组中的 3 个平行样品的保留时间差为 0.25%~0.35%, 峰面积差在 0.25%~5.53%之间, 表明黍米稠酒指纹图谱的构建具有较好的科学性。

2.4 PCA 构建不同样品与指纹图谱间相关性模型

以标准指纹共有模式(fingerprint samples, FPS)为背景对 7 种市售黍米稠酒和 5 种市售非黍米原料稠酒中的 15 种共有特征挥发性物质(表 3)进行定性和定量分析, 结果如图 4。主成分 PC1 (56.22%)和 PC2 (17.04%)累计方差贡献为 73.26%, 可表征样品大部分信息, 因此选取 PC1 和



注: FPS 为指纹图谱模型, S1~S7 为市售黍米稠酒样品, P1~P5 为市售非黍米原料样品; a~c 表示该样品的 3 个平行, 下同。

图 4 黍米稠酒与非黍米原料稠酒样本 PCA 得分图

Fig.4 PCA scores plot for millet thick wines and non-millet thick wines samples

PC2 构建 PCA 模型。由图 4 知, 7 种市售稠酒样品与共有模式形成的指纹图谱模型(FPS)聚集于同一区域, P1、P2 和 P5 位于整体评分图的中间偏上方, 且距离市售黍米稠酒和 FPS 较远, 表明 3 种非黍米原料稠酒与黍米稠酒及特征香气指纹图谱在物质组成与含量上存在显著差异。将 7 种市售黍米稠酒与 FPS 对比发现, S1、S4、S5、S6、S7 与 FPS 的距离比 S2、S3 更接近, 可在指纹图谱背景下区分 S1、S4~S7 与 S2、S3, 但 S1、S4~S7 样品在主成分得分图上重叠, 说明仅靠无监督 PCA 分析难以准确区分黍米稠酒之间差异。

2.5 基于黍米稠酒指纹图谱构建 PLS-DA 判别模型

PLS-DA 是一种有监督识别方法^[27-28], 基于黍米稠酒香气指纹图谱构建 PLS-DA 模型, 结果如图 5 所示。PC1 与 PC2 累积解释方差 95.00%, 可表征所有样本整体信息。黍米稠酒与非黍米稠酒样品散布于载荷图两侧, 指纹图谱 FPS 与 7 种黍米稠酒样品距离紧密且均位于载荷图的右侧, 验证

指纹图谱能够表征黍米稠酒样本, PLS-DA 模型比 PCA 模型能更为准确识别黍米稠酒和区分黍米稠酒间品质差异。

为进一步明晰造成非黍米稠酒样品与特征指纹图谱间差异的关键挥发性成分, 基于 PLS-DA 对指纹信息进行差异性载荷得分分析, 指纹图谱中 15 种特征挥发性物质的载荷信息见图 6。根据 Jack-knife 不确定度检验计算得出, 黍米稠酒与非黍米原料样本产生显著差异的差异性变量 ($P<0.05$) 包括异戊醇、己酸乙酯、庚酸乙酯、壬醛、辛酸乙酯、乙酸、苯甲醛、月桂酸乙酯、己酸、苯乙醇, 以上特征性挥发性成分是在黍米稠酒与非黍米原料稠酒样本区分上起差异性表征关键成分, 再次验证 15 种指纹特征物质, 能够作为黍米稠酒与非黍米原料稠酒样本准确识别的关键差异信息点, 可作为黍米稠酒产品工艺优化与香气品质靶向调控的关键目标物质^[29-30], 用以解决黍米稠酒标准化加工中难以实施定向调控优化以提升黍米稠酒香气品质的瓶颈问题。

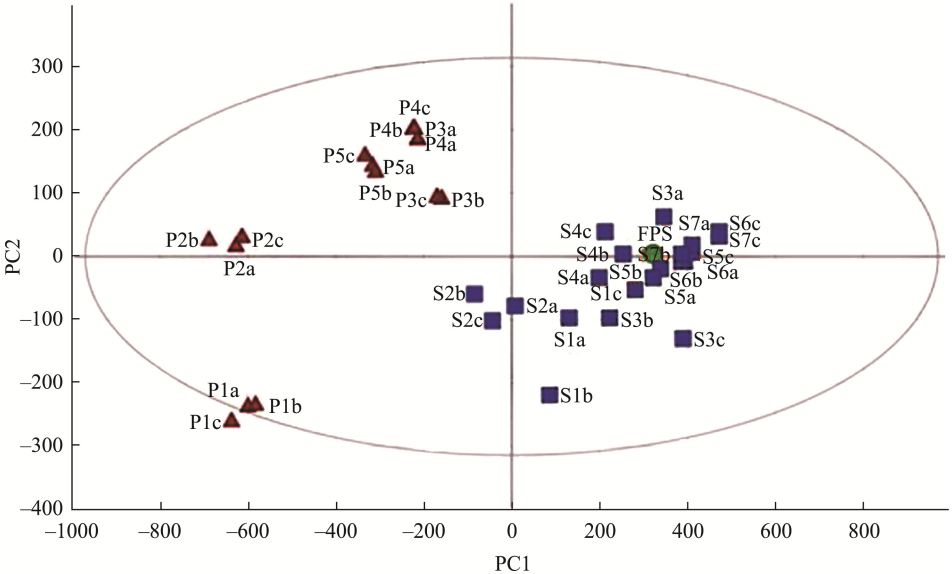
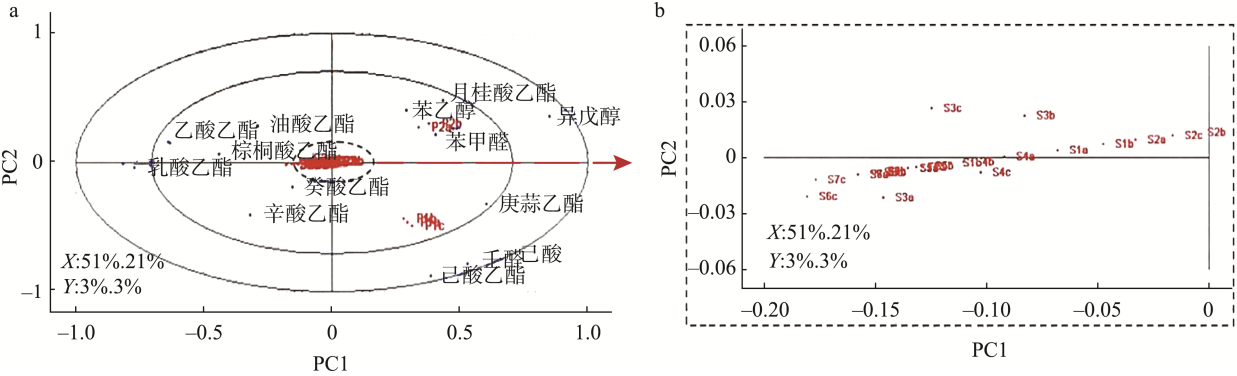


图 5 黍米稠酒与非黍米原料稠酒样本 PLS-DA 得分图

Fig.5 PLS-DA scores plot for millet thick wines and non-millet thick wines samples



注: b 为 a 图中圆形虚线区域内标注样本信息放大图。

图 6 黍米稠酒与非黍米原料稠酒样本 PLS-DA 载荷图

Fig.6 PLS-DA loadings plot for millet thick wines and non-millet thick wines samples

3 结 论

利用 GC-MS 技术结合化学计量学进行信息优化分析,筛选出黍米稠酒中挥发性物质中的特征成分,构建出黍米稠酒香气指纹图谱。基于指纹信息进行 PCA 分析,黍米稠酒可与非黍米原料稠酒明显区分,初步验证所得指纹图谱可用于区分不同原料稠酒样品。基于指纹图谱信息构建的 PLS-DA 判别模型,可区分黍米稠酒与非黍米原料稠酒样品,并解析造成黍米稠酒与非黍米原料稠酒的差异的关键物质。基于黍米稠酒特征指纹信息识别所构建黍米稠酒香气物质指纹图谱可快速实现对其真伪判别及香气品质预测评价。

黍米稠酒的风味是评价黍米稠酒品质的重要指标,而风味物质不仅仅体现在香气品质,口感的差异也是衡量其品质优劣的重要指标,后期的研究中将针对黍米稠酒的口感构建指纹图谱,通过香气指纹图谱和口感指纹图谱更加全面的构建黍米稠酒综合感官品质评价体系。

参考文献

- [1] LI SP, LIANG JJ, MA YL, *et al.* Physicochemical properties of red millet: A novel Chinese rice wine brewing material [J]. *J Food Process Preserv*, 2021, 45(6): 15556.
- [2] 毛健. 黄酒酿造关键技术与工程应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2020.
MAO J. Key technology and engineering application of rice wine brewing [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2020.
- [3] YU HY, ZHAO J, LI F, *et al.* Characterization of Chinese rice wine taste attributes using liquid chromatographic analysis, sensory evaluation, and an electronic tongue [J]. *J Chromatogr B*, 2015, 997: 129–135.
- [4] 贾丽艳, 李园子, 乔立新, 等. 红曲黍米黄酒生产工艺的研究[J]. 酿酒科技, 2012, (12): 82–85.
JIA LY, LI YZ, QIAO LX, *et al.* Research on the production of rice wine by *Monascus* and millet [J]. *Liquor-Making Sci Technol*, 2012, (12): 82–85.
- [5] 蒋彰. 黍米黄酒关键风味物质研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021.
JIANG Z. Study on the key flavor substances in millet rice wine [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021.
- [6] 刘浩, 赵生满, 任贵兴. 顶空固相微萃取结合气质联用分析小米黄酒与黍米黄酒的香气成分[J]. 酿酒科技, 2015, 1: 115–119.
LIU H, ZHAO SM, REN GX. Analysis of flavoring components of yellow rice wine made by millet or husked millet by head-space solid phase micro-extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Liquor-Making Sci Technol*, 2015, 1: 115–119.
- [7] WANG J, YUAN C, GAO X, *et al.* Characterization of key aroma compounds in Huangjiu from northern China by sensory-directed flavor analysis [J]. *Food Res Int*, 2020, 134: 109238.
- [8] 刘少璞, 周志磊, 姬中伟, 等. 全二维与一维气相色谱质谱联用技术解析苏派黄酒挥发性组分[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(9): 223–229.
LIU SP, ZHOU ZL, JI ZW, *et al.* Characterization of the volatile profile of Jiangsu Huangjiu by GC×GC-TOFMS and GC-MS [J]. *Food Ferment Ind*, 2022, 48(9): 223–229.
- [9] 展学孔, 马小花, 王丽华, 等. 小曲白酒原料风味特征指纹图谱技术研究[J]. 酿酒科技, 2017, 8: 38–41.
ZHAN XK, MA XH, WANG LH, *et al.* Study on raw materials of Xiaoku Baijiu by flavor characteristic fingerprinting method [J]. *Liquor-making Sci Technol*, 2017, 8: 38–41.
- [10] 胡健, 池国红, 吴苗叶, 等. 利用风味物质鉴别黄酒产地[J]. 酿酒科技, 2009, 6: 17–19.
HU J, CHI GH, WU MY, *et al.* Identification of the producing areas of yellow rice wine by use of flavoring compositions [J]. *Liquor-Making Sci Technol*, 2009, 6: 17–19.
- [11] 李吉峰. 指纹图谱技术在酒类分析中的应用进展[J]. 酿酒科技, 2017, 4: 92–95.
LI JF. Application of fingerprint technology in the analysis of alcoholic drinks [J]. *Liquor-Making Sci Technol*, 2017, 4: 92–95.
- [12] 胡健, 池国红, 何喜红. 黄酒发酵过程中主要香气成分变化的研究[J]. 酿酒科技, 2007, 12: 60–61.
HU J, CHI GH, HE XH, *et al.* Investigation on the change of main flavoring compositions during the fermentation of yellow rice wine [J]. *Liquor-Making Sci Technol*, 2007, 12: 60–61.
- [13] 高月滢. 不同霉菌混合培养对黄酒发酵质量的影响[J]. 中国质量与标准导报, 2018, 251(9): 52–57.
GAO YY. Effect of mixed cultivation of different molds on fermentation of rice wine [J]. *China Qual Stand Rev*, 2018, 251(9): 52–57.
- [14] 钟明叶, 刘学彬, 王久明, 等. 红曲对黄酒挥发性风味物质的影响[J]. 酿酒科技, 2020, 3: 105–111.
ZHONG MY, LIU XB, WANG JM, *et al.* Effects of *Monascus* on volatile flavoring substances in Huangjiu [J]. *Liquor-Making Sci Technol*, 2020, 3: 105–111.
- [15] 葛含光, 温华蔚, 宋旭, 等. 离子迁移谱法检测蒸馏酒中 4 种风味成分[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(2): 834–838.
GE HG, WEN HW, SONG X, *et al.* Determination of 4 flavor components in distilled liquor by ion mobility spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(2): 834–838.
- [16] 唐红霞, 王亚丽, 朱书强, 等. 不同产地党参药材的 HPLC 指纹图谱研究[J]. 中药材, 2009, 32(6): 856–860.
TANG HX, WANG YL, ZHU SQ, *et al.* Study on HPLC fingerprints of radix codonopsis from different localities [J]. *J Chin Med Mater*, 2009, 32(6): 856–860.
- [17] ZHU QC, GUO QQ, SONG XO, *et al.* Research on combined radio frequency fingerprint identification model with limited samples [J]. *J Phys: Conf Ser*, 2022, 2284(1): 012014.
- [18] 赖樱花, 成坚, 李勇波, 等. 黄酒质量指标及其检测技术的研究进展

- [J]. 中国酿造, 2011, 30(11): 21–25.
- LAI YH, CHENG J, LI YB, *et al.* Research progress of the quality indexes and measurement techniques of Chinese rice wine [J]. *China Brew*, 2011, 30(11): 21–25.
- [19] 张长勇, 张雪婧, 纪丽君, 等. 有机酸指纹图谱结合化学计量学分析鉴定黄酒的方法研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(1): 48–55.
- ZHANG CY, ZHANG XJ, LI LJ, *et al.* Study on the method of identifying Huangjiu by organic acid fingerprint and chemometric analysis [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(1): 48–55.
- [20] 顾双, 任芳, 韦真博, 等. 基于气相-离子迁移谱技术快速鉴定黄酒酒龄及品牌[J]. 中国食品学报, 2020, 20(9): 248–255.
- GU S, REN F, WEI ZB, *et al.* Rapid identification of age and brand of Chinese rice wine based on gas-ion mobility spectrometry [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2020, 20(9): 248–255.
- [21] YE YT, WANG LX, ZHAN P, *et al.* Characterization of the aroma compounds of millet Huangjiu at different fermentation stages [J]. *Food Chem*, 2022, 366: 130691.
- [22] 罗涛, 范文来, 徐岩, 等. 我国江浙沪黄酒中特征挥发性物质香气活力研究[J]. 中国酿造, 2009, (2): 14–19.
- LUO T, FAN WL, XU Y, *et al.* Aroma components in Chinese rice wines from different regions [J]. *China Brew*, 2009, (2): 14–19.
- [23] 王培璇, 毛健, 李晓钟, 等. 不同地区黄酒挥发性物质差异性分析[J]. 食品科学, 2014, 35(6): 83–89.
- WANG PX, MAO J, LI XZ, *et al.* Parative analysis of volatile components of Chinese rice wines from different areas [J]. *Food Sci*, 2014, 35(6): 83–89.
- [24] 王洪燕, 张生万, 李美萍, 等. GC-MS 分析不同地区黄酒中的易挥发成分[J]. 酿酒科技, 2015, 9: 115–121.
- WANG HY, ZHANG SW, LI MP. Analysis of volatile compounds in yellow rice wine from different producing places by GC-MS [J]. *Liquor-Making Sci Technol*, 2015, 9: 115–121.
- [25] 周扬华, 李晖, 李东宾, 等. 基于指纹图谱和多成分定量分析的多花黄精质量评价研究[J]. 中国中药杂志, 2021, 46(21): 5614–5619.
- ZHOU YH, LI H, LI DB, *et al.* Quality evaluation of *Polygonatum cyrtoneura* based on HPLC fingerprint and multi-component quantitative analysis [J]. *China J Chin Mater Med*, 2021, 46(21): 5614–5619.
- [26] 管晓, 古方青, 刘静, 等. 基于 NIRS 的食用醋品牌溯源模型的建立与优化[J]. 现代食品科技, 2014, 30(11): 200–203.
- GUAN X, GU FQ, LIU J, *et al.* Development and optimization of the brand traceability model of vinegar based on near-infrared spectroscopy [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2014, 30(11): 200–203.
- [27] 卢丽, 丁博, 刘青, 等. 多元含量结合化学计量学技术在鳕鱼物种鉴别和产地溯源中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(24): 9436–9444.
- LU L, DING B, LIU Q, *et al.* Application of multi-elements content analysis combined with chemometrics in species identification and origin tracing of cods [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(24): 9436–9444.
- [28] YANG YY, LI J, JIA XT, *et al.* Characterization of the flavor precursors and flavor fingerprints in grazing lambs by foodomics [J]. *Foods*, 2022, 11(2): 191.
- [29] 岑宝燕, 何松贵. 风味指纹图谱在豉香型白酒的应用[J]. 酿酒, 2019, 46(3): 60–61.
- CEN BY, HE SG. Application of flavor fingerprint in fermented soybean-flavor liquor [J]. *Liquor Making*, 2019, 46(3): 60–61.
- [30] CHEN T, QI X, CHEN M, *et al.* Discrimination of Chinese yellow wine from different origins based on flavor fingerprint [J]. *Acta Chromatogr*, 2019, 32(2): 1–6.

(责任编辑: 郑丽于梦娇)

作者简介



王立霞, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品科学与健康食品研发。
E-mail: 26025@snsy.edu.cn



王鹏, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品风味分子感官与口腔加工。
E-mail: wangpengdaxue@163.com