

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240424002

基于挥发性成分与元素分析的进口威士忌 真实性鉴别

陈波^{1*}, 汤雪琴¹, 李心恬¹, 刘彬², 何纯点¹, 涂小珂¹,
易冰清¹, 罗洁¹, 靳保辉¹, 丁涛³

(1. 深圳海关食品检验检疫技术中心, 深圳 518067; 2. 中国海关科学技术研究中心, 北京 100026;
3. 南京海关动植物与食品检测中心, 南京 210019)

摘要: **目的** 利用挥发性成分和元素分析建立进口威士忌的真实性鉴别方法。**方法** 通过可靠来源获取 97 批次产自苏格兰、爱尔兰、美国 and 日本的威士忌, 利用气相色谱法(gas chromatography, GC)测定异丁醇、正丙醇、戊醇(包括异戊醇和活性戊醇)、乙醛、乙酸乙酯和 β -苯乙醇等挥发性成分的含量, 利用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)测定威士忌中的 K、Na、Ca、Cu 等元素含量, 通过距离分析计算不同威士忌的相似性, 通过判别分析(discriminant analysis, DA)建立不同产地威士忌的溯源模型。**结果** 挥发性成分及元素成分结合距离分析, 可得出不同威士忌样品之间的相似性。挥发性成分与元素成分结合 DA 建模比单独使用挥发性成分或元素成分建模效果更佳, 所建立模型的初始验证准确率和交叉验证准确率分别为 86.6%和 81.4%。**结论** 拥有真实性威士忌样品或已知真实性样本挥发性成分及元素成分含量数据时, 通过距离分析计算待测样本与真实性样本的相似性, 可有效实现威士忌的真实性鉴别。挥发性成分与元素分析结合 DA 可实现苏格兰、爱尔兰、美国和日本威士忌的原产地溯源。

关键词: 威士忌; 挥发性成分; 元素; 真实性; 鉴别

Authenticity identification of imported whisky based on volatile component and elemental analysis

CHEN Bo^{1*}, TANG Xue-Qin¹, LI Xin-Tian¹, LIU Bin², HE Chun-Dian¹,
TU Xiao-Ke¹, YI Bing-Qing¹, LUO Jie¹, JIN Bao-Hui¹, DING Tao³

(1. Shenzhen Customs Food Inspection and Quarantine Technology Center, Shenzhen 518067, China;
2. China Customs Science and Technology Research Center, Beijing 100026, China;
3. Nanjing Customs Animal, Plant and Food Testing Center, Nanjing 210019, China)

ABSTRACT: Objective To establish a authenticity identification method for imported whisky using volatile component and elemental analysis. **Methods** The 97 batches of whisky produced in Scotland, Ireland, United States and Japan were obtained through reliable sources. Gas chromatography (GC) was used to determine the content of

基金项目: 海科中心自立科研课题项目(2023HX01)、新疆维吾尔自治区重点研发计划项目(2022A02002-2)

Fund: Supported by the Self-reliant Scientific Research Project of Haik Center (2023HX01), and the Key Research and Development Project of Xinjiang Uygur Autonomous Region (2022A02002-2)

*通信作者: 陈波, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 15207783@qq.com

*Corresponding author: CHEN Bo, Ph.D, Professor, Shenzhen Customs Food Inspection and Quarantine Technology Center, No.1011, Fuqiang Road, Futian District, Shenzhen 518067, China. E-mail: 15207783@qq.com

volatile components such as isobutanol, n-propanol, pentanol (including isoamyl alcohol and active pentanol), acetaldehyde, ethyl acetate and β -phenylethanol. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was used to determine the content of potassium, sodium, calcium and copper in whisky. The similarity of different whiskies was calculated through distance analysis, and discriminant analysis (DA) was used to establish traceability model for whiskies from different regions. **Results** The similarity between different whisky samples could be obtained by combining distance analysis of volatile and elemental components. The combination of volatile components and elemental components in DA modeling was more effective than modeling using volatile components or elemental components alone. The initial validation accuracy and cross validation accuracy of the established model were 86.6% and 81.4%, respectively. **Conclusion** When authentic whisky samples or the data of their volatile and elemental content are available, distance analysis can be used to calculate the similarity between the tested sample and the authentic sample, which can effectively achieve the authenticity identification of whisky. The combination of volatile components and elemental analysis with DA can achieve traceability of whisky from Scotland, Ireland, United States and Japan.

KEY WORDS: whisky; volatile component; element; authenticity; distinguish

0 引言

威士忌是由谷物通过发酵、蒸馏和陈酿制成的蒸馏酒^[1], 据称源于爱尔兰^[2], 是全球第一大出口性烈酒, 在英国被称为“生命之水”^[3]。近年来威士忌在中国越来越受到消费者的青睐, 2020年至2022年我国威士忌进口规模年均增速约为51.9%, 主要进口自苏格兰、爱尔兰、日本和美国。蓬勃发展的市场和不断攀升的价格对于造假者有强大的诱惑力。根据国际卓越标准(International Featured Standard, IFS)发布的食品欺诈事件信息, 烈性酒掺假事件发生频率极高。威士忌的制假方式通常包括: 将酒精与正宗威士忌混合, 使用与正品品牌同一类别的低价版本威士忌替代, 掺酒精、调味料和色素等^[4-5]。我国现有威士忌国家标准(GB/T 11857—2008《威士忌》)对威士忌的感官、理化指标等做出了规定, 但缺乏威士忌真伪鉴别相关的技术方法。

国内外对威士忌真实性鉴别研究主要依靠光谱法、色谱法、质谱法, 结合化学计量学等方式进行数据挖掘与分析。ANGELICA等^[6]通过紫外-可见光谱和多元数据分析方法相结合应用于威士忌品牌与假冒的鉴别。MACKENZIE等^[7]使用基于紫外可见光谱的便携式设备对苏格兰威士忌进行鉴别。广东地方标准DB44/T 1387—2014《威士忌鉴定技术规范》采用紫外吸光光谱技术对威士忌进行鉴别, 通过对比未知样品紫外吸收光谱与真酒紫外吸收光谱的相似度大小来进行鉴别。由于能够透过烈性酒瓶进行真实性检测, 基于拉曼光谱法的鉴别技术也受到关注^[8-9]。色谱技术及其与质谱的联用技术, 如气相色谱-氢火焰离子化检测法(gas chromatography-flame ionization detector, GC-FID)、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、高效液相色谱-串联质谱法(high performance

liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)、高分辨质谱技术等, 也是威士忌鉴别的常用技术手段。KUIPERS^[10]利用GC对苏格兰威士忌进行鉴定, 发现鉴别关键指标包括2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、异丁醇、乙酸异戊酯、乙酸乙酯和缩醛。HEINZ等^[11]研究发现, GC-MS可用于分析威士忌中存在的可感知化合物定性数据, 通过比较发现桶装陈酿威士忌和无色、未陈酿威士忌的差异。高分辨质谱技术由于具备更强的定性能力, 可应用于威士忌的指纹成分检测。MICJAL等^[12]利用气相色谱-四极杆飞行时间质谱法(gas chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry, GC-Q-TOF)对苏格兰威士忌进行非靶向性指纹分析, 进而建立了评估苏格兰威士忌质量和真实性的方法。基于液相色谱质谱的分析技术可应用于威士忌非挥发性成分的检测, XU等^[13]结合基于液相色谱-质谱法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)和GC-MS的分子指纹图谱表征波本威士忌, 总共鉴定出81种非挥发性化合物和102种挥发性化合物, 发现使用其中8个化合物可实现未陈年、年轻和陈年波本威士忌精准鉴别。此外, 元素分析技术也可应用于酒类真实性鉴别^[14-15]。然而, 威士忌中元素成分含量极低, 通过元素分析鉴别威士忌原产地和类型的研究并不多, 且效果总体并不理想^[16]。ADAM等^[17]研究发现, Cu是区分苏格兰单一麦芽威士忌与混合威士忌的一个重要指标。稳定同位素(isotope ratio mass spectrometer, IRMS)技术在中国越来越多地用于食品鉴别^[18], 特别是葡萄酒的鉴别^[19-23], 但该技术 in 威士忌的研究领域相对少, 主要集中于苏格兰威士忌的掺伪研究^[24-26]。

目前, 国内外针对威士忌真实性的研究主要针对单一产地的威士忌, 研究领域包括真假威士忌鉴别、掺酒精、品牌年份鉴别等, 未见针对多个国家来源威士忌的真实性鉴别研究。本研究将挥发性成分分析与元素分析相结合, 通过距离分析与化学计量学分析等手段, 实现威士忌的真

真实性鉴别与 4 个产地进口威士忌的原产地溯源。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

威士忌样品在帝亚吉欧公司、保乐力加公司等可靠供应商处购买, 共有收集了真实性样品 97 批次用于建模分析, 包括苏格兰 51 批次、日本 14 批次、美国 14 批次、爱尔兰 18 批次。5 批次深圳海关认证样品(包括 2 批次苏格兰威士忌、1 批次日本威士忌、1 批次美国威士忌和 1 批次爱尔兰威士忌)用于验证分析。此外, 还收集了 1 批由深圳海关查获的假冒威士忌样品。

异丁醇(纯度 99.1%)、正丙醇(纯度 99.9%)(美国 CFWLABS 公司); 异戊醇(纯度 99.6%, 上海麦克林生化科技股份有限公司); 乙醇(色谱纯, 上海星可高纯溶剂有限公司); 乙酸乙酯(纯度 99.9%)、 β -苯乙醇(纯度 99.7%)、硝酸(优级纯)[阿拉丁试剂(上海)有限公司]; 乙醛(纯度 99.7%, 德国 CNW Technologies 公司); 内标为 4-甲基-2-戊醇(纯度 99%, 比利时 Acros Organics 公司); 29 种元素混合标准溶液(10 mg/L, 美国 AccuStandard 公司); Bi、Hg、Sc、Ge、Rh、Re 标准溶液(1000 mg/L, 国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

1.2 仪器与设备

7890A 气相色谱仪(配 FID 检测器及 OpenLAB CDS 数据处理系统, 美国 Agilent Technology 公司); iCAPQ 电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞世尔科技公司); AG204 型电子天平(精度 0.1 mg, 瑞士梅特勒-托利多公司); Ethos One 微波消解仪(意大利麦尔斯通公司); Milli-Q A10 超纯水系统(美国默克公司); DB-WAX 气相毛细管柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m)(美国安捷伦科技有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 气相色谱分析

异丁醇、正丙醇、戊醇(包含异戊醇与活性戊醇)、乙酸乙酯、乙醛、 β -苯乙醇等的分析参照 GB/T 11856—2008《白兰地》中高级醇的检测条件。

(1)标准溶液配制

标准储备液: 正丙醇、异丁醇、异戊醇、乙酸乙酯标准储备液(25 g/L): 称取 0.25 g(精确至 0.0001 g)标准物质, 加入适量乙醇溶液(40%, 体积分数)溶解, 定容至 100 mL 容量瓶; β -苯乙醇、乙醛标准储备液(2.5 g/L): 准确称取 0.25 g(精确至 0.0001 g)标准物质, 加入适量乙醇溶液(40%, 体积分数)溶解, 定容至 100 mL 容量瓶; 4-甲基-2-戊醇内标储备液(20 g/L): 准确 0.2 g(精确至 0.0001 g)标准物质, 加入适量甲醇溶解, 定容至 10 mL 容量瓶。

标准工作曲线溶液: 吸取适量标准储备液, 用乙醇溶液(40%, 体积分数)逐级稀释至 1 mL, 加入内标(4-甲基-2-

戊醇标准储备液)100 μ L, 充分混匀。

(2)样品处理

威士忌样品摇匀后开瓶, 吸取 1.0 mL 至 2 mL 进样小瓶中, 加入内标(4-甲基-2-戊醇标准储备液)100 μ L, 混匀待测。

(3)色谱条件

色谱柱: 安捷伦 DB-WAX 气相毛细管柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m); 进样量 1 μ L, 进样口温度 250 $^{\circ}$ C, 载气流速 1 mL/min, 分流比 40:1, $V:V$, 分流流量: 40 mL/min; 程序升温条件: 40 $^{\circ}$ C 保留 6 min, 5 $^{\circ}$ C/min 升温至 120 $^{\circ}$ C, 保留 3 min, 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 220 $^{\circ}$ C, 保留 10 min。

1.3.2 元素分析

(1)样品前处理

元素分析按照 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》进行操作, 准确移取液体试样 2.00 mL 于微波消解内罐中, 先在电热板上低温加热除去乙醇, 加入 5 mL 硝酸, 微波消解。冷却后取出, 缓慢打开罐盖排气, 用少量水冲洗内盖, 将消解罐放在控温电热板上, 于 100 $^{\circ}$ C 加热 30 min, 冷却后用水定容至 50 mL, 混匀备用, 同时做空白实验。

(2)仪器条件

功率: 1500 W; 雾化器: ST-04511 PFA HF LOW; 雾化气流速: 1.19 mL/min; 冷却气流速: 14.0 L/min; 辅助气流速: 0.8 L/min; 采样深度: 5 mm; 脉冲电压: 1396 V; 模拟电压: 2585 V。

1.4 数据处理

采用 OriginPro 2019b 绘图软件进行数据图绘制及主成分分析(principal component analysis, PCA)。采用 IBM SPSS Statistics 26 程序开展距离分析、单因素方差分析、判别分析(discriminant analysis, DA)等。

2 结果与分析

2.1 挥发性成分与元素分析结果

蒸馏酒的挥发性成分取决于其生产所用的原材料、制造程序(即发酵、蒸馏和储存)及其陈酿过程^[27]。威士忌含有大量的呈香挥发性物质, 其中最丰富的是酯和醇类^[28]。本研究分析了异丁醇、正丙醇、戊醇(包括异戊醇和活性戊醇)、乙酸乙酯、乙醛和 β -苯乙醇等 6 种主要挥发性成分。不同产地威士忌的挥发性成分见表 1, 不同产地 6 种挥发性成分的分布见图 1。单因素方差分析[事后检验采用最小显著性差异法(least significant difference, LSD)]显示, 所有的挥发性成分均存在显著性差异($P < 0.05$)。苏格兰威士忌的正丙醇平均含量(263.832 mg/L)高于其他产地, 且均存在显著性差异($P < 0.05$)。苏格兰威士忌的乙醛平均含量(40.426 mg/L)略高于美国威士忌(平均含量为 36.928 mg/L),

但不存在显著性差异($P>0.05$)。苏格兰威士忌的乙醛平均含量高于爱尔兰和日本威士忌,且存在显著性差异($P<0.05$)。美国威士忌的异丁醇、戊醇、乙酸乙酯和 β -苯乙醇平均含量均高于其他产地威士忌,尤其是戊醇含量(1815.769 mg/L)显著高于其他产地。美国威士忌中戊醇含量

最低的是金宾黑麦波本威士忌,含量为 1478 mg/L,而苏格兰、爱尔兰、日本威士忌中戊醇含量最高的仅为 1396 mg/L,因此戊醇含量是鉴定美国威士忌的重要指标。由于戊醇会带来尖锐的燃烧刺激感,这使得美国威士忌与其他威士忌口感上存在差异,风味上刚劲辛辣。

表 1 不同产地威士忌的挥发性成分及元素含量
Table 1 Volatile components and elemental content of whisky from different regions

成分	产地			
	苏格兰	爱尔兰	美国	日本
正丙醇/(mg/L)	263.832±56.141 ^a	203.074±69.005 ^b	177.286±101.197 ^b	183.954±92.851 ^b
异丁醇/(mg/L)	355.507±67.062 ^b	254.093±98.705 ^c	597.376±182.372 ^a	281.473±139.826 ^c
戊醇/(mg/L)	732.473±353.320 ^b	548.050±421.771 ^b	1815.769±349.597 ^a	675.246±436.379 ^b
乙醛/(mg/L)	40.426±13.018 ^a	27.975±18.076 ^b	36.928±9.537 ^{ab}	30.485±14.093 ^b
乙酸乙酯/(mg/L)	1331.966±367.628 ^b	1134.008±699.761 ^b	2045.579±718.436 ^a	1170.686±781.937 ^b
β -苯乙醇/(mg/L)	19.245±9.396 ^b	6.804±7.969 ^c	29.843±12.866 ^a	11.804±8.844 ^c
Na/(mg/L)	8.744±3.293 ^a	4.963±3.378 ^b	3.613±5.886 ^b	10.455±6.816 ^a
K/(mg/L)	8.283±6.705 ^c	14.034±12.919 ^{ab}	16.241±9.429 ^a	8.814±8.076 ^{bc}
Ca/(mg/L)	1.471±0.434 ^a	1.140±0.756 ^b	0.966±0.291 ^b	1.284±0.489 ^{ab}
Cu/(mg/L)	0.299±0.187 ^a	0.078±0.065 ^b	0.024±0.022 ^b	0.118±0.118 ^b

注:所有结果均表示为平均值±标准偏差。同行不同上标小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

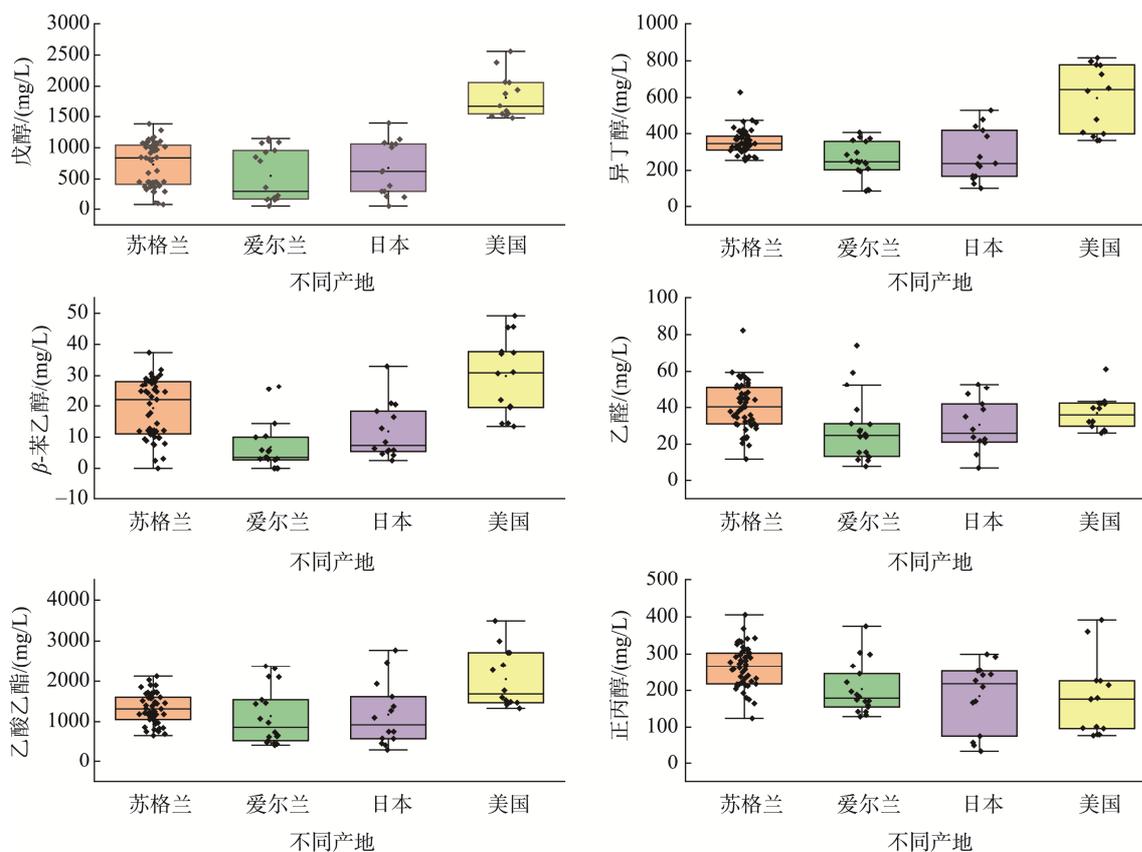


图1 不同产地威士忌挥发性成分含量比较图

Fig.1 Comparison of volatile component content in whisky from different regions

本研究利用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)分析了 4 个产地威士忌的 Fe、Na、K、Al、Ca、Mn、Cu、Zn、Ni、As、Cd、Pb、Hg 等元素, 结果发现绝大部分威士忌均只检出 K、Na、Ca 和 Cu, 其他元素的含量极低或未检出。因此, 本研究最终只对这 4 种元素进行分析, 见表 1、图 2。方差分析(事后检验采用 LSD 法)显示, 所有的元素均存在显著性差异($P < 0.05$)。苏格兰威士忌的 Cu 平均含量(0.299 mg/L)显著高于其他国家($P < 0.05$), 这主要由于苏格兰威士忌酿造过程中铜制壶式蒸馏器的广泛使用。苏格兰威士忌的 Ca 平均含量(1.471 mg/L)略高于日本威士忌, 且无显著性差异($P > 0.05$), 但其平均含量高于爱尔兰和美国威士忌($P < 0.05$)。美国威士忌的 K 平均含量(16.241 mg/L)略高于爱尔兰, 且无显著性差异($P > 0.05$), 但其与苏格兰及日本威士忌存在显著性差异($P < 0.05$)。日本威士忌的 Na 平均含量最高(10.455 mg/L), 与苏格兰威士忌(8.744 mg/L)无显著性差异($P > 0.05$), 但与爱尔兰和美国威士忌存在显著性差异($P < 0.05$)。

2.2 威士忌的相似性分析

目前, 计算相似度的常用方法为夹角余弦法及皮尔逊相关系数法^[29]。本研究利用 SPSS 软件自带的距离分析

模块, 将 6 种挥发性成分含量以及 4 种元素含量使用皮尔逊相关系数法计算相似度, 结果见表 2。样品 3 为深圳海关查获的假酒, 其余 2 款为正品 JOHNNIE WALKER 苏格兰威士忌。从表 2 中可见, 样品 3 与其仿冒的样品 1 真酒相似性为-0.566, 不相似。尊尼获加黑牌(样品 1)是非常经典的一款调和型威士忌, 采用传统的双蒸馏方法, 虽然酿造过程简单, 但口感更加浓郁、烟熏味更为明显。尊尼获加绿牌威士忌(样品 2)是通过 3 次蒸馏和贮存, 在橡木桶中陈酿而成, 这种方法可以使酒体更加醇厚、口感更加细腻。因此, 样品 1 和样品 2 的成分差异较大, 相似度为-0.939。由此可见, 对于已知真实性样本数据的情况, 使用距离分析, 通过挥发性成分及元素含量两个维度的信息, 可以准确判定出威士忌的真实性。此外, 使用本研究的方法还可以避免 DB44/T 1387—2014 采用紫外吸光光谱技术对威士忌进行鉴别时每次均需要真实性样本比对的弊端。

2.3 进口威士忌的产地鉴别分析

PCA 是一种常用的多变量分析方法, 在食品溯源中广泛应用^[30]。本研究将 10 个不同的参数使用 Origin 进行 PCA 分析, 结果显示第一个主成分 PC1(特征值 3.88)的方差贡献率为 38.8%, 第二个主成分 PC2(特征值 2.00)

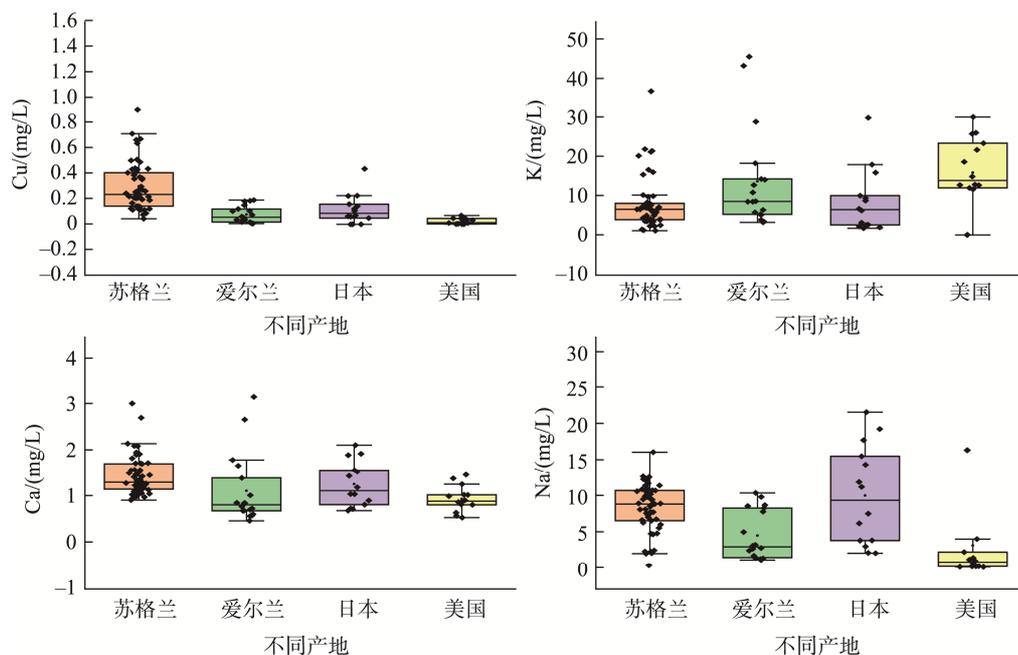


图2 不同产地威士忌元素含量比较图

Fig.2 Comparison of element content in whisky from different regions

表 2 3 款 JOHNNIE WALKER 威士忌相似值

Table 2 Similarity values of 3 JOHNNIE WALKER whiskies

样品	与样品 1 相似值
样品 1: JOHNNIE WALKER“黑牌”12 年调配型苏格兰威士忌	1
样品 2: JOHNNIE WALKER“绿牌”15 年调配麦芽苏格兰威士忌	-0.939
样品 3: JOHNNIE WALKER BLACK LABEL 12 年苏格兰威士忌(假酒)	-0.566

注: 结果越接近 1 则相似性越高。

的方差贡献率为 20.0%，第三个主成分 PC3(特征值 1.11) 的方差贡献率为 11.1%，3 个主成分累计方差贡献率为 69.9%。因子载荷图见图 3，对于 PC1 贡献较大的参数为异丁醇、戊醇、乙酸乙酯和 β -苯乙醇，且该 4 个组分与 PC1 成正相关。对 PC2 贡献较大的是正丙醇、Na、Ca 和 Cu。PCA 分类图见图 4，美国威士忌可与其他产地威士忌较好区分开，苏格兰威士忌、日本威士忌和爱尔兰威士忌也呈现出一定程度的区分，但也存在小部分重叠的情况。结合图 3 与图 4，美国威士忌主要分布于 PC1 偏正，PC2 偏负的区域，意味着 K、异丁醇、戊醇、乙酸乙酯和 β -苯乙醇对于区分美国威士忌的影响较大，苏格兰威士忌更多分布于 PC2 偏正的区域，意味着正丙醇、Na、Cu 和 Ca 对区分苏格兰威士忌的影响最大，这与单因素方差分析的结果相似。日本和爱尔兰威士忌更多分布于 PC1 偏负的区域，这意味着 Na 对于这两个产区威士忌区分的影响较大。

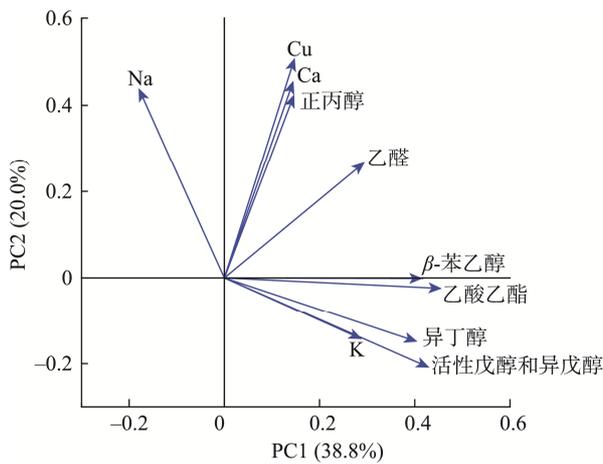


图3 PCA载荷图
Fig.3 Loading plot of PCA

为了实现特定产地威士忌的区分，需要更强大的化学计量学分析手段。DA 是一种基于监督学习的模式识别方法，常被用于建立分类模型。本研究比较了单独使用挥发性成分建模、元素成分建模以及挥发性成分与元素成分

相结合 DA 建模的效果，模型分类准确率见表 3。单独使用挥发性成分所建立模型的初始验证准确率为 81.4%，单独使用元素成分建模的初始验证准确率为 62.9%，将挥发性成分与元素成分结合建模效果最优，初始验证准确率和交叉验证准确率分别为 86.6%和 81.4%，费希尔线性判别分析模型分类函数系数见表 4，其分类图见图 5。美国与苏格兰威士忌可以获得极高的判别准确率，美国威士忌能够实现 100.0%的原始数据判别准确率及交叉验证判别准确率，苏格兰威士忌可实现 90.2%的原始数据判别准确率及 84.3%的交叉验证判别准确率，爱尔兰可实现 83.3%的原始数据判别准确率及交叉验证判别准确率，日本可实现 64.3%的原始数据判别准确率及 50.0%的交叉验证判别准确率，也能满足分类溯源的要求。使用海关认证的 5 批次威士忌样品进行模型验证，验证准确率均为 100.0%。如图 5 所示，5 批次验证的威士忌均分布在相应产地的区域中。对于日本威士忌的总体判别准确率相对低，可能是由于日本威士忌源于苏格兰威士忌，所用的麦子和泥煤有些是从苏格兰进口，这使得部分日本威士忌与苏格兰威士忌差异较小。

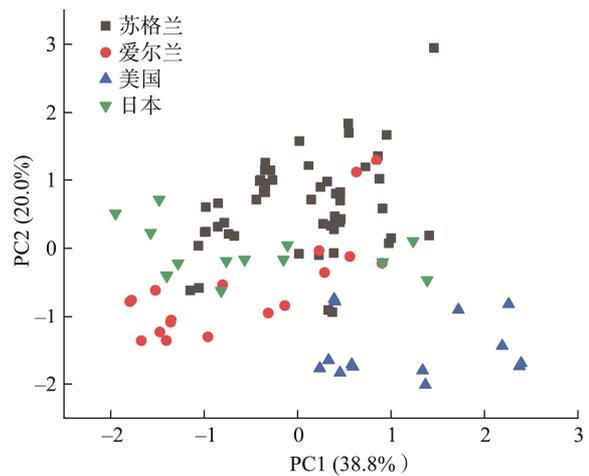


图4 不同产地威士忌的PCA得分图
Fig.4 PCA score plot of whiskies from different regions

表 3 DA 准确率结果(%)
Table 3 Results of DA accuracy (%)

项目	产地	挥发性成分与元素成分构建模型		挥发性成分构建模型		元素成分构建模型	
		初始验证	交叉验证	初始验证	交叉验证	初始验证	交叉验证
判别准确率	苏格兰	90.2	84.3	88.2	88.2	66.7	64.7
	爱尔兰	83.3	83.3	72.2	50.0	44.4	38.9
	美国	100.0	100.0	100.0	100.0	85.7	85.7
	日本	64.3	50.0	50.0	33.3	50.0	50.0
总体准确率		86.6	81.4	81.4	72.2	62.9	60.8

表 4 费希尔线性判别分析模型分类函数系数
Table 4 Classification function coefficients of fisher linear discriminant analysis model

化合物	产地			
	苏格兰	爱尔兰	美国	日本
正丙醇	0.036	0.028	-0.008	0.017
异丁醇	0.020	0.012	0.039	0.016
活性戊醇和 异戊醇	-0.006	0	0.007	-0.001
β -苯乙醇	0.270	0.046	0.116	0.151
Na	0.520	0.235	0.409	0.620
Cu	9.015	0.177	-16.003	-0.067
(常量)	-13.865	-6.426	-21.252	-9.161

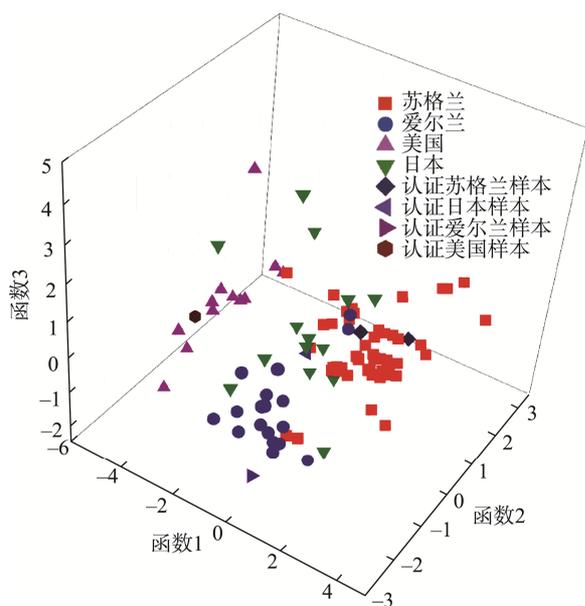


图5 不同产地威士忌的DA分类图

Fig.5 DA classification diagram of whisky from different regions

3 结 论

本研究分别使用 GC 和 ICP-MS 测定了进口威士忌中异丁醇、正丙醇、戊醇、乙酸乙酯、乙醛和 β -苯乙醇等 6 种主要挥发性成分及 K、Na、Ca 和 Cu 等 4 种主要元素的含量。单因素方差分析结果表明, 不同产地威士忌的挥发性成分及元素含量均存在显著性差异。美国威士忌的戊醇含量显著高于其他产地的威士忌, 这也造成了美国威士忌在口感上具有独特的燃烧刺激感。苏格兰威士忌作为我国最主要的进口威士忌, 其高含量的正丙醇与其他产地威士忌存在着显著性差异。此外, 高含量的 Cu 是苏格兰威士忌与其他产地威士忌的显著差异, 这主要由于传统铜制壶式蒸馏器在苏格兰威士忌生产中的普遍应用。为实现威士忌

真实性的鉴别, 本研究使用皮尔逊相关系数法计算不同威士忌之间的相似度。结果表明, 通过挥发性成分及元素等 10 种成分含量的相似度分析, 能够有效判断出真实酒样与假酒的相似性, 进而实现真假威士忌的鉴别。与传统紫外光谱比对法开展威士忌鉴别相似, 本研究仍然是通过真酒数据与假酒数据的比对分析实现。然而本方法可直接利用已有同批次威士忌真实性酒样的分析数据进行比对分析, 克服了传统方法每次均需要真实性样本进行比对的缺陷, 使得本研究结果的推广应用性得到增强。

PCA 是一种广泛使用的多元统计分析方法。本研究使用 PCA 对 4 个产地威士忌的 10 种成分进行分析, 结果显示美国威士忌与其他产地威士忌有较好的区分, 但苏格兰威士忌、日本威士忌和爱尔兰威士忌则存在小部分重叠的情况。载荷图结果显示, 对美国威士忌区分影响较大的因素为 K、异丁醇、戊醇、乙酸乙酯和 β -苯乙醇, 对苏格兰威士忌区分影响较大的因素为正丙醇、Na、Ca 和 Cu。Na 对于日本和爱尔兰威士忌区分的影响较大。DA 是基于监督学习的模式识别方法, 能够取得更好的建模区分效果。本研究使用 DA 建模, 发现挥发性成分与元素成分相结合建模的效果要优于单独使用挥发性成分或元素成分建模, 这说明挥发性成分和元素两个维度数据相结合能够更为全面地反映不同产地威士忌之间的差异。最终建立的判别模型初始验证准确率和交叉验证准确率分别为 86.6% 和 81.4%, 可应用于苏格兰、爱尔兰、美国和日本威士忌的原产地溯源分析。总而言之, PCA 作为一类非监督学习算法, 适用于对威士忌中多个维度数据进行降维, 直观显示出不同产地威士忌之间的内在差异, 并识别出对影响这些差异的内在因素。而 DA 适用于建立原产地溯源模型, 它能找出影响不同产地威士忌分类的因素, 并用这些因素来建立分类模型, 以预测新数据的类别。

本研究表明, 挥发性成分和元素分析结合 DA 及相似度分析是一种适合进口威士忌真实性快速有效鉴别的技术。

参考文献

- [1] 张德芹, 朱晓春, 李拂晓, 等. 苏格兰不同品牌麦芽威士忌挥发性风味成分分析[J]. 酿酒科技, 2023, 6: 77-83.
ZHANG DQ, ZHU XC, LI FX, *et al.* Analysis of volatile flavor substances in different brands of Scottish malt whiskey [J]. *Liquor Making Sci Technol*, 2023, 6: 77-83.
- [2] WINIEWSKA P, DYMERSKI T, WARDENCKI W, *et al.* Chemical composition analysis and authentication of whiskey [J]. *J Sci Food Agric*, 2015, 95(11): 2159-2166.
- [3] MIGNANI A, CIACCHERI L, GORDILLO B, *et al.* Identifying the production region of single-malt Scotch whiskeys using optical spectroscopy and pattern recognition techniques [J]. *Sens Actuators B*, 2012, 171-172: 458-462.
- [4] HELIO ODN, MARIA ZFDS, JESSICA BA, *et al.* Chemometric tools associated to chromatographic data to assess the quality and authenticity

- whiskeys [J]. *Microchem J*, 2023, 189: 108542.
- [5] ATLOTT R. Chapter 16. Analytical strategies supporting protected designations of origin for alcoholic beverages [J]. *Compr Anal Chem*, 2013, 60: 409–438.
- [6] ANGELICA RM, MARCIO T, MAURICIO LV, *et al.* Discrimination of whisky brands and counterfeit identification by UV-Vis spectroscopy and multivariate data analysis [J]. *Food Chem*, 2017, 229: 142–151.
- [7] MACKENZIE WM, AYLOTT RI, MACKENZIE WM, *et al.* Analytical strategies to confirm Scotch whisky authenticity. Part II: Mobile brand authentication [J]. *Anal*, 2004, 129(7): 607–612.
- [8] KIEFER J, CROMWELL AL. Analysis of single malt Scotch whisky using Raman spectroscopy [J]. *Anal Method*, 2017, 9(3): 511–518.
- [9] ELLIS DI, ECCLES R, XU Y, *et al.* Through-container, extremely low concentration detection of multiple chemical markers of counterfeit alcohol using a handheld SORS device [J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 12082.
- [10] KUIPERS J. Authentication of scotch whisky by GC analysis using an agilent J&W CP-Wax 57 CB basic column [Z].
- [11] HEINZ HA, ELKINS JT. Comparison of unaged and barrel aged whiskies from the same mash bill using gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Acad J*, 2019, 8(1): 1–6.
- [12] MICJAL S, IAN G, MONIKA T, *et al.* A novel approach to assess the quality and authenticity of Scotch whisky based on gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2018, 1042: 60–70.
- [13] XU R, CHEN L, ZHANG H, *et al.* Characterizing bourbon whiskey via the combination of LC-MS and GC-MS based molecular fingerprinting [J]. *Food Chem*, 2023, 423: 136311.
- [14] GAO F, HAO X, ZENG G, *et al.* Identification of the geographical origin of *Ecolly (Vitis vinifera L.)* grapes and wines from different Chinese regions by ICP-MS coupled with chemometrics [J]. *J Food Compos Anal*, 2022, 105: 104248.
- [15] WU H, TIAN L, CHEN B, *et al.* Verification of imported red wine origin into China using multi isotope and elemental analyses [J]. *Food Chem*, 2019, 301: 125137.
- [16] PAWLACZYK A, GAJEK M, JOZWIK K, *et al.* Multielemental analysis of various kinds of whisky [J]. *Molecules*, 2019, 24: 1193.
- [17] ADAM T, DUTHIE E, FELDMANN J. Investigations into the use of copper and other metals as indicators for the authenticity of scotch whiskies [J]. *J Inst Brew*, 2002, 108(4): 459–464.
- [18] LI CL, KANG XM, NIE J, *et al.* Recent advances in Chinese food authentication and origin verification using isotope ratio mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2023, 398: 133896.
- [19] SU YY, ZHANG JC, WANG LS, *et al.* Assessing geographical origin of Diqing wines based on their elemental and isotopic profiles [J]. *J Food Compos Anal*, 2024, 125: 105671.
- [20] COELHO I, MATOS AS, EPOVA EN, *et al.* Multi-element and multi-isotopic profiles of Port and Douro wines as tracers for authenticity [J]. *J Food Compos Anal*, 2023, 115: 104988.
- [21] AKAMATSU F, SHIMIZU H, HAYASHI S, *et al.* Chemometric approaches for determining the geographical origin of Japanese chardonnay wines using oxygen stable isotope and multi-element analyses [J]. *Food Chem*, 2022, 371: 131113.
- [22] WU H, LIN GH, TIAN L, *et al.* Origin verification of French red wines using isotope and elemental analyses coupled with chemometrics [J]. *Food Chem*, 2020, 339: 127760.
- [23] SU YY, GAO J, WEN ZS, *et al.* Geographical origin classification of Chinese wines based on carbon and oxygen stable isotopes and elemental profiles [J]. *J Food Prot*, 2020, 83(8): 1323–1334.
- [24] PARKER IG, KELLY SD, SHARMAN M. Investigation into the use of carbon isotope ratios ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) of Scotch whisky congeners to establish brand authenticity using gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 1998, 63(3): 423–428.
- [25] RHODES CN, HEATON K, GOODALL I, *et al.* Gas chromatography carbon isotope ratio mass spectrometry applied to the detection of neutral alcohol in Scotch whisky: An internal reference approach [J]. *Food Chem*, 2009, 114(2): 697–701.
- [26] MEIER AW, KEMP HF, HARDIE SML. Detection of counterfeit Scotch whisky by ^2H and ^{18}O stable isotope analysis [J]. *Food Chem*, 2012, 133(3): 1070–1074.
- [27] CHA J, CHIN YW, LEE JY, *et al.* Analysis of volatile compounds in Soju, a Korean distilled spirit, by SPME-arrow-GC/MS [J]. *Foods*, 2020, 9(10): 1422.
- [28] KYRALEOU M, HERB D, REILLY GO, *et al.* The impact of terroir on the flavour of single malt Whisk(e)y new make spirit [J]. *Foods*, 2021, 10(2): 443.
- [29] 高铭遥, 李翔宇, 陈欢, 等. 基于香精香料指纹图谱的相似度评价进展[J]. *质量安全与检验检测*, 2023, 33(2): 32–41.
- GAO MY, LI XY, CHEN H, *et al.* Progress in similarity evaluation based on flavors and fragrances fingerprint [J]. *Qual Saf Inspect Test*, 2023, 33(2): 32–41.
- [30] 杨梦琼, 杨盈悦, 梅光明, 等. 基于近中红外光谱技术鉴别4种大黄鱼产地[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(5): 121–129.
- YANG MQ, YANG YY, MEI GM, *et al.* Identification of 4 kinds of main *Larimichthys crocea* production areas based on Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *J Food Saf Qual*, 2024, 15(5): 121–129.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

作者简介



陈波, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 15207783@qq.com