DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241028011

热裂解-气相色谱-质谱法结合偏最小二乘法 鉴别地理标志产品镇江香醋

吴世玉, 古丽君*, 林长虹, 林振华, 韩诗帆, 吴锐腾

(深圳市计量质量检测研究院, 深圳 518000)

摘要:目的 建立热裂解-气相色谱-质谱法(pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, Py-GC-MS)结合偏最小二乘法(partial least squares, PLS)鉴别地理标志产品镇江香醋的方法。方法 利用 Py-GC/MS 采集 106 个食醋样本的总离子流图,挑选 21 个共有峰,并通过美国国家标准与技术研究院质谱数据库(National Institute of Standards and Technology Mass Spectral Database, NIST MS)对其进行定性分析。21 个共有峰的峰面积组成样品的基本矢量数据,经标准化处理后,通过"去 N 法"筛选模型特征变量,并利用经典的 PLS 算法构建地理标志产品镇江香醋鉴别模型。结果 模型验证结果显示:建模集食醋样品(71 个)的正确识别率为 94.4%,验证集食醋样品(106 个样品)的正确识别率为 96.2%,表现出较高的准确性和稳定性。结论 本研究提供了一种简便、可靠的地理标志产品镇江香醋鉴别方法,具有较高的应用价值。

Identification of geographically indicated Zhenjiang aromatic vinegar by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry combined with partial least squares

WU Shi-Yu, GU Li-Jun^{*}, LIN Chang-Hong, LIN Zhen-Hua, HAN Shi-Fan, WU Rui-Teng

(Shenzhen Academy of Metrology & Quality Inspection, Shenzhen 518000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for identification of geographically indicated Zhenjiang aromatic vinegar by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC-MS) combined with partial least squares (PLS). **Methods** The total ion flow pattern of 106 vinegar samples was collected by Py-GC/MS, and 21 common peaks were selected. It was qualitatively analyzed by the National Institute of Standards and Technology Mass Spectral Database (NIST MS). The peak areas of 21 common peaks constituted the basic vector data of the sample. After standardized processing, the feature variables of the model were screened by the "leave-N-out", and the identification model of the geographical indicated Zhenjiang aromatic vinegar was constructed by the classical PLS algorithm. **Results** The model verification results showed that the correct recognition rate of the model set vinegar samples (71 samples) was 94.4%, and the correct recognition rate of the verification set vinegar samples (106 samples) was

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ090167-0402)

Fund: Supported by the National Major Scientific Instrument and Equipment Development Project (2012YQ090167-0402)

^{*}通信作者: 古丽君, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 249032279@qq.com

^{*}Corresponding author: GU Li-Jun, Master, Senior Engineer, Shenzhen Academy of Metrology & Quality Inspection, No.114, Mingkang Road, Longhua District, Shenzhen 518000, China. E-mail: 249032279@qq.com

第15卷

96.2%, showing high accuracy and stability. **Conclusion** This study provides a simple and reliable method for identifying the geographically indicated product Zhenjiang aromatic vinegar, demonstrating significant practical value.

KEY WORDS: Zhenjiang aromatic vinegar; pyrolysis; gas chromatography-mass spectrometry; partial least squares

0 引 言

镇江香醋是中国四大名醋之一,也是中国国家地理 标志保护产品,承载了深厚的历史和文化,以其悠久的历 史和传统工艺而闻名^[1]。然而,随着镇江香醋在国内外知 名度的提升,市场上出现了大量假冒伪劣产品。这些仿冒 产品通常采用伪造地理标志认证标识、劣质原料、简化工 艺,甚至通过添加化学调味剂来模拟镇江香醋的风味,严 重损害了镇江香醋的品牌和消费者权益。因此亟需快速鉴 别地理标志产品镇江香醋的方法。

目前关于镇江香醋的真伪鉴别研究较少。蒋家奎等^[2] 采用紫外-可见光谱技术对不同厂家生产的镇江香醋进行 快速鉴别,尽管该方法具有较高的准确率,但样品的前处 理过程相对复杂,影响了实际应用的便捷性。熊岑等^[3]通 过测定镇江香醋中氨基酸的差异含量,结合主成分分析法 和偏最小二乘法,构建了镇江香醋真伪鉴别模型,虽然该 模型表现出较好的稳健性,但其误判率相对较高,仍需进 一步优化。这两种方法在鉴别镇江香醋真伪方面具有一定 的应用价值,但存在前处理复杂或误判率高的局限性。

热裂解(pyrolysis, Py)是一种在无氧或缺氧条件下,通 过高温将样品裂解为小分子碎片的分析方法,具有前处理 简单、裂解产物化学结构信息丰富等特点,常结合色谱和 质谱等技术进行表征^[4]。气相色谱-质谱法(gas chromatography mass spectrometry, GC-MS)将气相色谱的 高效分离能力与质谱的精准鉴定功能相结合,是一种适用 于微量化合物定性与定量分析的技术^[5-6],广泛应用于食 醋^[7-14]、白酒^[15-20]、酱油^[21-25]等样品的风味物质分析。 Py-GC-MS 融合了 Py、气相色谱和质谱分析的多重优势, 不仅前处理简便,还能提供高度精确、全面的样品分析, 已被广泛应用于烟草^[26-28]、食用菌^[29]、茶叶^[30]、食品接触 材料^[31]等多个领域。

鉴于此,本研究综合考虑样品前处理简便和裂解产物化学结构信息丰富这两点因素,将 Py-GC-MS 应用于地理标志产品镇江香醋的鉴别,并结合镇江香醋的特点,选择相对较低的温度(200 ℃)进行热裂解,以保证响应信号丰富的同时也不过度破坏香气成分的结构。此外,本研究中将共有峰的信号当作一个整体考虑,采用经典的偏最小二乘法(partial least squares, PLS)构建了地理标志产品镇江香醋的鉴别模型,为地理标准镇江香醋的真伪鉴别提供有效的手段。

1 材料与方法

1.1 样品与设备

食醋样本采集自山西或镇江生产厂家或超市,其中, 山西地理标志产品食醋 29 个、镇江地理标志产品食醋 25 个、其他品牌或非地理标志产品食醋 49 个、自制掺混样品 3 个(掺混方式,按比例与水混合)。

M7-80EI 普析单重四极杆质谱(北京普析通用仪器有限责任公司); 7890A 安捷伦气相色谱仪、DB-624 毛细管 色谱柱(60 m×0.25 mm, 1.40 μm)(美国安捷伦科技有限公 司); AS-1020E 热裂解自动进样装置(日本 Frontier Lab 有限公司)。

1.2 热裂解参数设置

热裂解条件: 热裂解温度 200 ℃; 热裂解时间 0.5 min。

1.3 气相质谱参数设置

GC 参数设置:单次测量进样量为 10 µL;载气为 He 气;恒定流速 1 mL/min;柱前压为 16 psi;进样口温度为 200 ℃;分流比为 50:1;程序升温:初始温度 60 ℃,升温 速率 10 ℃/min 升温至 80 ℃,保持 5 min,升温速率 5 ℃/min 升温至 130 ℃,保持时间 3 min,升温速率 10 ℃/min 升温至 200 ℃,保持 3 min,升温速率 20 ℃/min 升温至 250 ℃,保持时间 10 min。

MS 参数设置:电子轰击电离源;离子源温度为 230 ℃;电子能量为 68 eV;传输线温度为 230 ℃;低速全 扫描的质谱检测模式;质荷比(*m*/*z*)范围为 35~400 amu。

1.4 食醋样本测定

食醋样品的预处理:首先将食醋样品充分振荡、混匀, 然后取 2 mL 样品过 0.22 μm 水相滤膜,待用,最后在上机 时取 10 μL 注入热裂解装置样品杯中,采用热裂解-气相色 谱-质谱仪进行测量。

1.5 建立 PLS 预测模型

本研究从所有食醋样本的总离子流图中挑选 21 个共 有峰,并通过质谱仪自带的美国国家标准技术研究所 (National Institute of Standards and Technology, NIST)质谱 数据库对这 21 个成分进行了定性,以共有峰的峰面积组 成样品的基本矢量数据,用于后续 PLS 模型的建立。

1.5.1 数据预处理

本研究中对实验数据的预处理方法为标准化处理,

即对每一个变量数据首先减去其平均值,然后除以该变量 的标准偏差。

1.5.2 挑选模型变量

本研究对 21 个共有峰进行了定性,但是在建立地理标志产品镇江香醋产品鉴别模型时,并不一定要全部用上。总体变量数据中,可能存在冗余的信息,为此,需要利用合适的变量选择方法挑选出对模型的正确鉴别贡献最大的特征变量。本研究中采用的变量选择方式如下:

逐一递减变量,然后进行 PLS 建模,最后通过对总体 样品预测的误判率为指标,选择最优的变量组合方式作为 最终建立模型的特征变量,此处将该方法称为"去 N 法"。 1.5.3 PLS 建模及确定判定规则

本研究利用偏最小二乘法构建 21 个共有峰面积与样 品类别之间的二元关系模型,其中 PLS 模型分类器设定为: 属于"地理标志产品镇江香醋"的样品其值赋为"+1";不属 于"地理标志产品镇江香醋"的样品其模型预测值基 不,属于"地理标志产品镇江香醋"的样品其模型预测值基 本为正,不属于"地理标志产品镇江香醋"的样品其模型预测值基 本为正,不属于"地理标志产品镇江香醋"的样品其模型预 测值基本为负,由此,可以建立一种简便的"地理标志产品 镇江香醋"判定规则,即,模型预测值为正的样品,判定其 属于"地理标志产品镇江香醋";模型预测值为负的样品, 判定其不属于"地理标志产品镇江香醋"。

1.6 数据处理

采用 Matlab 7.6.0 软件对数据进行分析和建模。

2 结果与分析

2.1 食醋的 Py-GC-MS 分析

本研究采用 Py-GC-MS 采集 106 组食醋样本的总离子 流图,并叠加在一起,如图 1 所示,总离子流图中成分的 信息十分丰富,但存在几个问题,即有些成分峰并不是在 所有的样品总离子流图中出现,以及有些成分峰的形状不能稳定存在。针对此种情况,本研究中按照 a 峰基本为高 斯峰; b 峰在绝大多数样品的总离子流图中存在的原则挑 选出来 21 个共有峰,并通过质谱仪自带的 NIST 质谱数据 库对这 21 个成分进行了定性,共有峰信息详情见表 1。

通过 Py 技术,将 106 个食醋样品有效地分解为小分 子碎片,并利用气相色谱进行分离,再通过质谱进行检测 和定性。该联用方法在分析过程中不仅保证了化合物的完 整性,还显著提升了分析的分辨率和准确性,从而获得精 确的共有峰信息。筛选出的 21 个共有峰能够有效表征各类 食醋样品的化学组成特征。利用 NIST 质谱数据库对这些 共有峰成分进行定性,得到了清晰的成分谱图,为区分镇 江香醋的特征性成分提供了依据。这些高精度的定性数据 为后续 PLS 鉴别模型的构建提供了坚实的数据基础,使模 型能够基于特征成分实现准确的分类与鉴别。

本研究将这 21 个成分看作一个整体,并且对这些成 分峰进行积分,以共有峰的峰面积数据组成样品的基本矢 量数据,用于后续 PLS 模型的建立。



注: 数字 1 到 21 所指示的峰即为被选定的共有峰。 图 1 食醋样品总离子流图叠加图

Fig.1 Overlay of total ion chromatograms for vinegar samples

| 衣 1 共有峰信志列表 Table 1 List of common peak informations | | | | | | | | | | | | | |
|---|----------|---------|------------------|-----|------------------|------------|-------|--|--|--|--|--|--|
| 峰编号 | 保留时间/min | 化合物中文名称 | 化合物英文名称 | 分子量 | 分子式 | 结构式 | 相似度/% | | | | | | |
| 1 | 15.400 | 丙二醇 | propylene glycol | 76 | $C_3H_8O_2$ | НО | 89.9 | | | | | | |
| 2 | 16.850 | 2,3-丁二醇 | 2,3-butanediol | 90 | $C_4 H_{10} O_2$ | → OH HO | 91.9 | | | | | | |
| 3 | 17.200 | 2,3-丁二醇 | 2,3-butanediol | 90 | $C_4H_{10}O_2$ | HO OH | 91.9 | | | | | | |
| 4 | 18.150 | 糠醛 | furfural | 96 | $C_5H_4O_2$ | | 91.4 | | | | | | |
| 5 | 19.600 | 1,3-丙二醇 | 1,3-propanediol | 76 | $C_3H_8O_2$ | Ностон | 91.2 | | | | | | |

| | | | | | | | 表 1(续) |
|-----|----------|---------------------------------------|---|-----|--|--|--------|
| 峰编号 | 保留时间/min | 化合物中文名称 | 化合物英文名称 | 分子量 | 分子式 | 结构式 | 相似度/% |
| 6 | 24.000 | 1,6-脱氧-L-甘露醇 | 1,6-dideoxy-L-mannitol | 150 | $C_6H_{14}O_4$ | | 69.1 |
| 7 | 24.500 | 醋酸酐与甲酸 | acetic acid, anhydride with formic acid | 88 | $C_3H_4O_3$ | | 72.6 |
| 8 | 26.600 | 1-甲基-4-氨基-4,5(1H)-二氢 -1,2,4-三唑-5-酮 | 1-methyl-4-amino-4,5(1H)- dihydro-1,2,4-triazole-5-one | 114 | C ₃ H ₆ N ₄ O | | 76.5 |
| 9 | 26.800 | 2H-吡喃-6-羧酰胺, 2-氧代 | 2H-pyrane-6-carboxamide,2- oxo | 139 | C ₃ H ₅ NO ₃ | H ₂ N O O | 75.0 |
| 10 | 27.250 | 2-羟基丙酰胺 | propanamide,2-hydroxy | 89 | $C_3H_7NO_2$ | OH NH ₂ | 72.7 |
| 11 | 28.400 | 2-吡咯烷酮 | 2-pyrrolidinone | 85 | C ₄ H ₇ NO | NH | 80.7 |
| 12 | 29.150 | 1,2,3-丙三醇 1-醋酸酯 | 1,2,3-propanetriol, 1-acetate | 134 | $C_{5}H_{10}O_{4}$ | но он | 71.6 |
| 13 | 29.600 | 4H-吡喃-4-酮, 2,3-二氢-3,5- 二羟基-6-甲基 | 4H-pyran-4-one,2,3-dihydro- 3,5-dihydroxy-6-methyl | 144 | $\mathrm{C_6H_8O_4}$ | НО ОН | 84.8 |
| 14 | 30.150 | 3-吡啶酚 | 3-pyridinol | 95 | C ₅ H ₅ NO | UN OH | 73.2 |
| 15 | 30.300 | 苯甲酸 | benzoic acid | 122 | $C_7H_6O_2$ | | 84.0 |
| 16 | 30.700 | 2-咪唑烷硫酮 | 2-imidazolidinethione | 102 | $C_3H_6N_2S$ | HNNH | 63.0 |
| 17 | 32.100 | 5-羟基-2,4-二甲基戊酸 甲酯 | 5-hydroxy-2,4-dimethylpenta noic acid, methyl ester | 160 | $C_8H_{16}O_3$ | но страности | 56.6 |
| 18 | 32.200 | 2(3H)-呋喃酮,二氢-4- 羟基 | 2(3H)-furanone, dihydro-4-hydroxy | 102 | $C_4H_6O_3$ | HO | 71.8 |
| 19 | 32.900 | 2H-1,4-苯并噻嗪-3,4-二氢 | 2H-1,4-benzothiazine,3,4-dih ydro | 151 | C ₈ H ₉ NS | ○ S NH | 67.8 |
| 20 | 34.100 | 4-氰基苯甲酸-2-辛酯 | 4-cyanobenzoic acid,2-octyl ester | 259 | $C_{16}H_{21}NO_2$ | N [®] O ^µ | 54.4 |
| 21 | 35.400 | α-D-葡萄吡喃糖苷乙酯 | ethyl α–D-glucopyranoside | 208 | $C_8H_{16}O_6$ | но | 78.4 |

2.2 筛选鉴别模型特征变量

本研究旨在提升地理标志产品镇江香醋 PLS 鉴别模型的精准性、简化性和解释性。以模型误判率为参考指标, 采用逐一递减变量,即"去N法",评估21个共有峰变量对 PLS 鉴别模型结果的影响,从中筛选出 PLS 鉴别模型的特征变量。通过"去 N 法"进行选择特征变量,本研究有效筛选出 9 个关键共有峰(2、5、6、9、11、13、14、17、20号),以优化 PLS 鉴别模型。该变量组合使模型误判率降至

最低,达到了 5.63%。表 2 显示,其他变量组合均未能实现 更低的误判率,这表明选定的 9 个共有峰对鉴别镇江香醋 的特征贡献最大,因此确定 2、5、6、9、11、13、14、17 和 20 号共有峰为特征变量。这种变量筛选方法提高了模型 的简化性和解释性,使得构建的 PLS 模型在准确性、稳定 性和鉴别性能上达到了较高的标准。

| 夜~ 五月 五月 英国自动相差足快生的优化(/0) | 表 2 | 去 N 法对镇江香陈醋鉴定模型的优化(%) |
|---------------------------|-----|-----------------------|
|---------------------------|-----|-----------------------|

| | Tab | le 2 | Optim | izatio | n of id | entifi | cation | mode | el of Z | henjia | ang ar | omati | c vine | gar by | remo | oving l | N metl | hod (% | ó) | |
|----|-----|------|-------|--------|---------|--------|--------|------|---------|--------|--------|-------|--------|--------|------|---------|--------|--------|------|------|
| 变量 | 土 1 | 土 2 | ± 2 | ±. 1 | ± 5 | ±.6 | 土 7 | ±. 0 | ± 0 | 土 10 | 土 11 | 土 12 | 土 12 | 土 14 | 土 15 | 土 16 | 土 17 | 土 19 | 土 10 | + 20 |

| 编号 | 71 | <u> </u> | 72,2 | 云 4 | Ξ) | <u>Z</u> 0 | Z / | 70 | 59 | Z 10 | <u>Z</u> 11 | Z 12 | Z 13 | 云 14 | Z 15 | Z 10 | 云 17 | Z 10 | Z 19 | Z 20 |
|----|-------|----------|-------|-------|-------|------------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| 1 | 18.31 | 16.90 | 15.49 | 11.27 | 18.31 | 16.90 | 15.49 | 15.49 | 18.31 | 18.31 | 11.27 | 5.63 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 2 | 23.94 | 16.90 | 36.62 | 22.54 | 28.17 | 36.62 | 38.03 | 36.62 | 36.62 | 28.17 | 16.90 | 23.94 | 23.94 | 21.13 | 22.54 | 15.49 | 18.31 | 23.94 | 16.90 | 45.07 |
| 3 | 19.72 | 14.08 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 4 | 19.72 | 16.90 | 9.86 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 5 | 23.94 | 21.13 | 21.13 | 19.72 | 18.31 | 19.72 | 16.90 | 15.49 | 15.49 | 11.27 | 14.08 | 8.45 | 11.27 | 14.08 | 11.27 | 11.27 | 11.27 | 9.86 | - | - |
| 6 | 18.31 | 18.31 | 14.08 | 15.49 | 18.31 | 14.08 | 15.49 | 14.08 | 15.49 | 15.49 | 8.45 | 11.27 | 9.86 | 11.27 | 11.27 | 8.45 | - | - | - | - |
| 7 | 19.72 | 15.49 | 14.08 | 7.04 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 8 | 18.31 | 15.49 | 12.68 | 8.45 | 15.49 | 11.27 | 8.45 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 9 | 18.31 | 19.72 | 18.31 | 8.45 | 18.31 | 16.90 | 12.68 | 15.49 | 15.49 | 16.90 | 12.68 | 9.86 | 8.45 | - | - | - | - | - | - | - |
| 10 | 19.72 | 16.90 | 15.49 | 8.45 | 14.08 | 9.86 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 11 | 18.31 | 15.49 | 15.49 | 16.90 | 18.31 | 12.68 | 18.31 | 18.31 | 21.13 | 16.90 | 11.27 | 11.27 | 9.86 | 9.86 | - | - | - | - | - | - |
| 12 | 19.72 | 16.90 | 12.68 | 15.49 | 11.27 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 13 | 21.13 | 18.31 | 16.90 | 14.08 | 19.72 | 12.68 | 14.08 | 21.13 | 21.13 | 16.90 | 8.45 | 14.08 | 14.08 | 9.86 | 15.49 | 11.27 | 9.86 | - | - | - |
| 14 | 19.72 | 18.31 | 16.90 | 16.90 | 19.72 | 12.68 | 16.90 | 12.68 | 14.08 | 15.49 | 14.08 | 11.27 | 9.86 | 12.68 | 11.27 | 18.31 | 15.49 | 15.49 | 16.90 | 23.94 |
| 15 | 18.31 | 14.08 | 9.86 | 12.68 | 16.90 | 15.49 | 14.08 | 14.08 | 14.08 | 15.49 | 7.04 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 16 | 22.54 | 21.13 | 18.31 | 15.49 | 18.31 | 16.90 | 16.90 | 15.49 | 15.49 | 9.86 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 17 | 21.13 | 18.31 | 16.90 | 11.27 | 15.49 | 23.94 | 22.54 | 22.54 | 21.13 | 18.31 | 15.49 | 16.90 | 15.49 | 16.90 | 19.72 | 12.68 | 12.68 | 14.08 | 9.86 | - |
| 18 | 18.31 | 15.49 | 16.90 | 9.86 | 15.49 | 11.27 | 9.86 | 8.45 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 19 | 16.90 | 16.90 | 15.49 | 14.08 | 15.49 | 12.68 | 14.08 | 14.08 | 12.68 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 20 | 21.13 | 19.72 | 18.31 | 18.31 | 15.49 | 15.49 | 15.49 | 12.68 | 12.68 | 14.08 | 15.49 | 11.27 | 11.27 | 14.08 | 8.45 | - | - | - | - | - |
| 21 | 15.49 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

注:去 N 表示去掉 N 个变量之后,建立镇江地标醋鉴别模型,并对建模的样品进行鉴别,以模型的百分比误判率为参考指标,-表示对应的变量被减掉。

2.3 建立地理标志产品镇江香醋 PLS 鉴别模型

PLS 被选用于建模, 主要基于其出色的抗噪能力和处 理多重共线性的特性, 特别适合高维、小样本的数据情境。 本研究中的 21 个共有峰变量存在潜在的冗余信息和相互 关联性, 而 PLS 通过降维提取主要特征成分, 有效减少了 数据冗余, 增强了模型的稳定性。此外, PLS 能够优化自变 量与因变量的相关性, 显著提升模型的预测和分类性能。这 使得 PLS 成为地理标志产品镇江香醋真伪鉴别的理想选择, 有助于模型在分类准确性和泛化能力方面达到高水平。

本研究将总样本数据(106 个)分为两类:镇江地理标志产品食醋(25 个样本)和非镇江地理标志产品食醋(包括29 个山西地理标志食醋、49 个非地理标志对照样本,以及3 个稀释样本,共计 81 个)。通过 Kennard-Stone 算法,从中挑选出 17 个镇江地标样本和 54 个非镇江地标样本,基于经典 PLS 算法构建鉴别模型。模型首先对建模集样品(71

个建模样本)进行验证,结果如图 2 所示: 17 个镇江地标酷 样本全部正确分类, 54 个非镇江地标醋样本中有 4 个误判, 模型的识别率达到了 94.4%,显示出良好的鉴别能力。



图 2 镇江香醋 PLS 鉴别模型及建模集样品预测结果 Fig.2 PLS discrimination model and training set prediction results for Zhenjiang aromatic vinegar

为了进一步验证 PLS 鉴别模型的稳定性,将验证集 样品量加大,即用总体样品(106个)来验证模型。预测结果 如图 3 所示: 25 个镇江地标醋没有误判,非镇江地标醋有 4 个误判, PLS 鉴别模型对总体样品的正确识别率达到了 96.2%,结果令人满意。



图 3 镇江香醋 PLS 鉴别模型及验证集样品预测结果



3 结 论

本研究基于 Py-GC-MS 结合 PLS, 建立地理标志产品 镇江香醋鉴别模型。通过 Py-GC-MS 采集数据, NIST 质谱 数据库定性分析, 挑选出 21 个共有峰作为潜在特征变量, 再通过"去 N 法"进一步筛选,确定了 9 个关键变量用于 PLS 模型构建。模型验证结果表明, PLS 鉴别模型对 71 个 建模样品的正确识别率为 94.4%, 对全部样品(106 个样品) 的正确识别率达 96.2%,显示了模型的高精准性和稳定性。 本研究提出的方法为地理标志产品的鉴别提供了一种有效 工具,具有较高的实际应用价值。

本研究构建的 PLS 鉴别模型表现出良好的鉴别能力 和较高的准确性,得益于 Py-GC-MS 技术的丰富化学结构 信息与 PLS 模型的变量降维优势。通过筛选关键特征变量, 显著提升了模型的简化性和解释性,使其适用于地理标志 产品镇江食醋的快速鉴别。然而,模型仍存在误判现象, 未来可引入更多样本数据和其他化学分析手段,进一步优 化特征变量选择,降低误判率。此外,研究中使用的"去 N 法"筛选特征变量取得了良好效果,为复杂样品的定性分 析和多变量建模提供了参考思路。

参考文献

- 张慧如,王宏霞,朱丹,等.四大名醋理化指标、风味成分和功能成分 差异性比较[J].中国酿造,2023,42(5):125-131.
 ZHANG HR, WANG HX, ZHU D, *et al.* Difference comparison of physicochemical indexes and flavor and functional components of 4 famous vinegars [J]. China Brew, 2023, 42(5): 125-131.
- [2] 蒋家奎,马永昆,范晓波,等.基于紫外-可见光谱技术快速鉴别镇江 香醋方法的研究[J].中国调味品,2009,34(3):112-117.

JIANG JK, MA YK, FAN XB, *et al.* Application UV-visible spectroscopy method to fast discrimination of Zhenjiang aromatic vinegar [J]. China Cond, 2023, 42(5): 125–131.

 [3] 熊岑,苏志义,刘文丽,等. 氨基酸在地理标志产品镇江香醋真伪鉴别 中的应用[J]. 食品科技, 2016, 41(5): 273–277.
 XIONG C, SU ZY, LIU WL, *et al.* Application of amino acid in identifi

cation of geographical indication as Zhenjiang vinegar [J]. Food Sci Technol, 2016, 41(5): 273–277.

[4] 周涛. 热分析技术开发及其在烟草中的应用[M]. 昆明: 云南大学出版 社, 2021.

ZHOU T. Development of thermal analysis techniques and their application in tobacco [M]. Kunming: Yunnan University Press, 2021.

[5] 张良晓. 气相色谱-质谱定性定量分析新方法研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.

ZHANG LX. Studies on new methods of identification and quantification of gas chromatography mass spectrometric data [D]. Changsha: Central South University, 2011.

[6] 高舸. 质谱及其联用技术: 在卫生检验中的应用[M]. 成都: 四川大学 出版社, 2015.

GAO G. Mass spectrometry and hyphenated techniques: Applications in health inspection [M]. Chengdu: Sichuan University Press, 2015.

- [7] CIRLINI M, CALIGIANI A, PALLA L, *et al.* HS-SPME/GC-MS and chemometrics for the classification of balsamic vinegars of modena of different maturation and ageing [J]. Food Chem, 2011, 124: 1678–1683.
- [8] WANG L, HUANG X, YU SS, et al. Characterization of the volatile flavor profiles of Zhenjiang aromatic vinegar combining a novel nanocomposite colorimetric sensor array with HS-SPME-GC/MS [J]. Food Res Inter, 2022, 159: 111585.
- [9] AL-DALALI S, ZHENG FP, SUN BG, et al. Tracking volatile flavor changes during two years of aging of Chinese vinegar by HS-SPME-GC-MS and GC-O [J]. J Food Composit Anal, 2022, 106: 104295.
- [10] AL-DALALI S, ZHENG FP, SUN BG, et al. Effects of different brewing processes on the volatile flavor profiles of Chinese vinegar determined by HS-SPME-AEDA with GC-MS and GC-O [J]. LWT-Food Sci Technol, 2020, 133: 109969.
- [11] AL-DALALI S, ZHENG P, LI HH, et al. Characterization of volatile compounds in three commercial Chinese vinegars by SPME-GC-MS and GC-O [J]. LWT-Food Sci Technol, 2019, 112: 108264.
- [12] ZHANG GR, LI L, LIU J, et al. Comparing the metabolite components of Sichuan Sun vinegar and other kinds of vinegar based on non-targeted metabolomic [J]. LWT-Food Sci Technol, 2022, 164: 113640.
- [13] MARRUFO CA, CEJUDO BMJ, DURÁN GE, et al. Characterization and differentiation of high quality vinegars by stir bar sorptive extraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry (SBSE-GC-MS) [J]. LWT-Food Sci Technol, 2012, 47: 332–341.
- [14] 马永昆,蒋家奎,魏永义,等. 基于 GC-MS 与嗅闻联用的镇江香醋香 气指纹图谱研究[J]. 食品科学, 2007, 28(9): 496–499.
 MA YK, JIANG JK, WEI YY, *et al.* Establishment of fingerprint of aroma components of Zhenjiang frangrance vinegar based on GC-MS analysis and GC-olfactory [J]. Food Sci, 2007, 28(9): 496–499.
- [15] 陈艳,王孝彦,刘冲,等.GC-MS/MS法同时测定年份酱香型白酒中19 种吡嗪类和呋喃类化合物[J].中国酿造,2024,43(9):241-248.

CHEN Y, WANG XY, LIU C, *et al.* Simultaneous determination of 19 pyrazines and furans compounds in vintage sauce-flavor Baijiu by GC-MS/MS [J]. China Brew, 2024, 43(9): 241–248.

- [16] LIN Y, YUAN DD, ZHANG SJ, et al. Differences in flavor characteristics of rounds of Sauce-based Baijiu based on GC-IMS, GC-MS, and electronic tongue [J]. J Food Composit Anal, 2024, 135: 106696.
- [17] ZHAO YH, LIAO PF, CHEN L, et al. Characterization of the key aroma compounds in a novel Qingke Baijiu of Tibet by GC-MS, GC×GC-MS and GC-O-MS [J]. Food Chem Adv, 2024, 4: 100589.
- [18] HUANG Q, LIU Y, TIAN L, et al. Effects of storage time on flavor characteristics of bran-free fermented Baijiu by using electronic sensory, descriptive sensory analysis, GC×GC-MS, and ICP-MS [J]. Food Chem: X, 2024, 23: 101667.
- [19] WANG N, ZHANG LL, FU L, et al. GC/MS-based untargeted metabolomics reveals the differential metabolites for discriminating vintage of Chenxiang-type Baijiu [J]. Food Res Int, 2024, 186: 114319.
- [20] CHEN L, YAN RY, ZHAO YH, et al. Characterization of the aroma release from retro nasal cavity and flavor perception during baijiu consumption by Vocus-PTR-MS, GC×GC-MS, and TCATA analysis [J]. LWT-Food Sci Technol, 2023, 174: 114430.
- [21] 谭戈,肖亮琴,吴昌正,等. 基于 GC-MS 分析不同酿造周期酱油产品 的挥发性风味物质[J]. 中国调味品, 2023, 48(4): 161–165.
 TAN G, XIAO LQ, WU CZ, *et al.* Analysis of volatile flavor compounds in soy sauce products with different brewing periods based on GC-MS [J]. China Cond, 2023, 48(4): 161–165.
- [22] XIE ZM, ZENG DQ, WANG JW, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) for the determination of soy sauce aroma compounds [J]. Food Control, 2023, 152: 109838.
- [23] ZOU MY, TANG HB, CHEN X, et al. Insights into volatile flavor compound variations and characteristic fingerprints in Longpai soy sauce moromi fermentation via HS-GC-IMS and HS-SPME-GC×GC-ToF-MS [J]. LWT-Food Sci Technol, 2023, 176: 114490.
- [24] HUANG Z, PAN XD, WU PG, et al. Validation (in-house and collaboratory) of the quantification method for ethyl carbamate in alcoholic beverages and soy sauce by GC-MS [J]. Food Chem, 2013, 141(4): 4161–4165.
- [25] CHEN J, WANG WW, JIN JH, et al. Characterization of the flavor profile and dynamic changes in Chinese traditional fish sauce (Yu-lu) based on electronic nose, SPME-GC-MS and HS-GC-IMS [J]. Food Res Int, 2024, 192: 114772.
- [26] 韩咚林,况玉林,刘永思,等.利用 PY-GC/MS 研究低温和不同气氛下 加热不燃烧烟草薄片烟气释放行为[J].化学研究与应用, 2021, 33(11):

2203-2209.

HAN DL, KUANG YL, LIU YS, *et al.* Smoke release behaviors of heat not burning tobaccos under different atmosphere and low temperature using PY-GC/MS [J]. Chem Res Appl, 2021, 33(11): 2203–2209.

- [27] 杨屹,段勤,杨雪燕,等. 热裂解-气相色谱-质谱法分析烟用咖啡颗粒 热裂解特性[J]. 化学分析计量, 2023, 32(8): 70-74.
 YANG Y, DUAN Q, YANG XY, et al. Analysis for pyrolysis characteristics of tobacco coffee granules by Py-GC-MS [J]. Chem Anal Meter, 2023, 32(8): 70-74.
- [28] MUZYKA R, CHRUBASIK M, DUDZIAK M, et al. Pyrolysis of tobacco waste: A comparative study between Py-GC/MS and fixed-bed reactors [J]. J Anal Appl Pyrol, 2022, 167: 105702.
- [29] 李晓敏,谢颂钰,陶永新,等.基于 Py-GC/MS 分析黑木耳新品种'农
 黑 2 号'木耳黑色素的热裂解产物[J].菌物学报,2023,42(8):
 1766–1774.

LI XM, XIE SY, TAO YX, *et al.* Pyrolysis products of melanin from *Auricularia heimuer* new cultivar 'Nonghei No.2' analyzed by Py-GC/MS [J]. Mycosystema, 2023, 42(8): 1766–1774.

- [30] 张曦, 罗宏泉, 张敏, 等. PY-GC-MS 法分析 6 种茶叶挥发性成分的研究[J]. 食品科技, 2020, 45(12): 286–290.
 ZHANG X, LUO HQ, ZHANG M, *et al.* Study on volatile components in six kinds of tea by PY-GC-MS [J]. Food Sci Technol, 2020, 45(12): 286–290.
- [31] 李成发,陈麒宇,李英,等. Py-GC-MS 快速测定食品接触材料中抗氧 化剂和紫外吸收剂[J]. 塑料科技, 2022, 50(7): 86–91.
 - LI CF, CHEN QY, LI Y, *et al.* Rapid determination of antioxidants and UV absorbers in food contact materials by Py-GC-MS method [J]. Plast Sci Technol, 2022, 50(7): 86–91.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)

作者简介



吴世玉,硕士,中级工程师,主要研究 方向为食品安全检测。 E-mail: 13125812269@163.com



古丽君,硕士,高级工程师,主要研究 方向为食品安全检测。 E-mail: 249032279@qq.com