

利用风味物质进行金沙窖酒原产地溯源

张情亚^{1,2} 余德顺^{1,2*} 邱树毅³ 王长存⁴ 邹江鹏⁴ 马龙利^{1,2} 于海^{1,2}

1(中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室 超临界流体中心,贵州 贵阳 550081)

2(贵州大学 化学与化工学院,贵州 贵阳 550025)

3(贵州省发酵工程与生物制药重点实验室,贵州 贵阳 550025) 4(贵州金沙窖酒酒业有限公司,贵州 金沙 551800)

摘要 对不同产地及香型白酒中 11 种含量较高的主要风味物质进行了测定,运用化学计量学对所测得的 11 种风味物质含量进行包括主成分分析、聚类分析、判别分析。结果表明:不同原产地白酒中的风味物质含量有显著差异。结合化学计量学分析,建立了贵州金沙窖酒判别模型,判别准确率为 100%。结果表明利用风味物质进行白酒原产地溯源研究是一种有效和准确的手段,有利于相关企业产品质量控制及产地溯源。

关键词 风味物质;金沙窖酒;产地溯源

中国白酒是中华民族宝贵的文化遗产,目前已经形成了以浓香、酱香、清香、米香 4 大香型为主的 12 种香型^[1]。除去白酒中大量的乙醇和水以外,通常把剩余的物质称之为微量组分,但不是所有的微量组分都对白酒风味的形成有贡献^[2],我们把对白酒风味有贡献的微量组分称为风味物质,不同白酒中风味物质种类及含量的不同,也是决定不同品牌及香型白酒口感风味别具特色的一个十分重要的因素^[3]。从 20 世纪 50 年代开始我国便开始了对白酒微量组分的研究,并且已经检测到近千种成分^[4]。随着分析技术的不断发展,关于白酒的风味成分的分析方法也逐渐增多,从早期的纸上层析技术到气相色谱技术,再到气相色谱-质谱联用技术、气相色谱-飞行时间质谱、气相色谱-闻香、电子鼻技术等^[5-8]。对于白酒的分析也从风味物质分析发展到矿物元素分析,姜涛^[9]等对黔川不同原产地的 19 种典型白酒中的矿物元素进行分析测定,并筛选出 6 个特征矿物元素指标用于进行原产地溯源研究,整体判别正确率为 94.7%。

贵州金沙窖酒酒业有限公司是贵州省内仅次于茅台酒的第二大酱香型白酒生产企业,金沙窖酒是贵州省的老牌名酒,具有酱香突出、优雅细腻、味醇丰满、酒体醇厚、回味悠长以及空杯留香的纯正酱香独特风味。本文以金沙窖酒为主要研究对象,结合其他

不同产地的白酒,通过对相关白酒中主要的低沸点风味物质进行定性、定量测定,结合化学计量学对所得数据进行分析,建立金沙窖酒判别模型,探究风味物质在白酒产地溯源研究中的可行性。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

材料: 贵州金沙窖酒酒业有限公司品牌白酒 8 种(酱香型),购于贵州金沙窖酒酒业有限公司,分别命名为: JS1、JS2、JS3、JS4、JS5、JS6、JS7、JS8,其他白酒均购于贵阳沃尔玛超市。具体白酒品牌代码、酒精度、香型及出厂年份见表 1。

表 1 白酒样品

Table 1 The liquor samples

| 白酒样品代码 | 酒精含量/% vol | 香型 | 出厂年份 |
|--------|------------|-----|------|
| JS1 | 53 | 酱香型 | 2013 |
| JS2 | 53 | 酱香型 | 2013 |
| JS3 | 52 | 酱香型 | 2013 |
| JS4 | 51 | 酱香型 | 2013 |
| JS5 | 51 | 酱香型 | 2013 |
| JS6 | 48 | 酱香型 | 2013 |
| JS7 | 53 | 酱香型 | 2015 |
| JS8 | 53 | 酱香型 | 2015 |
| MT | 53 | 酱香型 | 2012 |
| WZ | 53 | 酱香型 | 2014 |
| YB | 53 | 酱香型 | 2014 |
| TC | 53 | 酱香型 | 2015 |
| YX | 53 | 酱香型 | 2015 |
| GT | 53 | 酱香型 | 2015 |
| ZJ | 53 | 酱香型 | 2015 |
| QJ | 53 | 酱香型 | 2014 |
| WLY | 52 | 浓香型 | 2014 |
| HX | 56 | 清香型 | 2014 |
| SH | 52 | 清香型 | 2014 |

第一作者: 硕士(余德顺研究员为通讯作者, E-mail: yudeshun@vip.skleg.cn)。

基金项目: 2013 年度省市院科技合作项目(省市院合作项目 2013-1)

收稿日期: 2016-06-19 改回日期: 2016-08-22

试剂:叔戊醇(纯度 $\geq 99.5\%$,内标1)、乙酸正戊酯(纯度 $\geq 99.5\%$,内标2)、2-乙基丁酸(纯度 $\geq 99.5\%$,内标3):色谱纯,阿拉丁试剂有限公司;无水乙醇:色谱纯,天津科密欧试剂有限公司。其他未述及实验用试剂均为分析纯及以上,实验用水为超纯水。

仪器:7890A 气相色谱仪(gas chromatography, GC),7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS):美国 Agilent 公司;固相微萃取装置(solid phase microextraction, SPME) 57328-u 型复合萃取头(Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS),手动进样手柄,SPME 搅拌加热平台:美国 supelco 公司。

1.2 方法

1.2.1 标准及样品制备

用移液枪准确吸取叔戊醇、乙酸正戊酯、2-乙基丁酸各 2 mL 于 100 mL 容量瓶中,用体积分数为 60% 的乙醇溶液定容至 100 mL。取上述各品牌白酒分别置于 10 mL 容量瓶中,向其中加入 0.2 mL 2% 内标液,用酒样定容至 10 mL,低温、密封、避光保存。

1.2.2 测定条件

色谱条件: Cp-wax 57 CB 毛细管柱(50 m \times 0.25 mm ϕ 0.20 μ m);进样口温度:250 $^{\circ}$ C;载气:高纯氦气(99.9999%),流速:0.8 mL/min;分流进样,分流比:30:1;升温程序:35 $^{\circ}$ C 保持 5 min,先以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 100 $^{\circ}$ C,保持 2 min,再以 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 160 $^{\circ}$ C,保持 15 min;进样量:0.6 μ L。

质谱条件:电子轰击离子源,电子能量为 70 eV,离子源温度 230 $^{\circ}$ C,接口温度 280 $^{\circ}$ C,质量扫描范围 m/z 30~500,NIST11 质谱库,进样方式:顶空-固相微

萃取^[10](headspace-solid phase microextraction, HS-SPME)。

1.2.3 HS-SPME 方法

取酒样溶液 2 mL 于 5 mL 的萃取瓶中,放入磁力搅拌转子,旋紧瓶盖。将萃取瓶放在固相微萃取搅拌加热平台设置温度为 35 $^{\circ}$ C,将萃取瓶放在其上预热 15 min,萃取头在使用前插入 250 $^{\circ}$ C GC 进样口解析 5 min,随后插入萃取头距液面 1~2 mm,萃取 30 min,立即取出并插入 GC-MS 的 GC 进样口热解析进样 5 min。

1.2.4 数据分析

采用 Agilent Chemstation 工作站;SPSS 21.0 软件;EXCEL 软件对数据进行处理。

2 结果与分析

2.1 白酒中风味物质的定性、定量分析

按照 1.3.1 配制好样品,并按照 1.3.3 的 HS-SPME 进样方法以及 1.3.2 的色谱质谱条件,对所有酒样进行 GC-MS 分析,通过对 GC-MS 分析所得总离子流图与 NIST11 质谱库中的化合物进行比对,化合物鉴定以相似度 $>80\%$ 为依据,同时通过 GC 分析所得色谱图与标准品的色谱图保留时间进行比对,以在相同色谱条件下,相同保留时间为同一种物质为依据,共鉴定出 19 种白酒酒样中 57 种低沸点风味物质(包含 3 种内标物),选取其中主要的 11 个峰面积较大的组分(占总出峰面积的 85% 以上)作为特征变量,根据相关文献^[11],采用气相色谱直接进样,内标法完成定量计算,所有酒样 11 个特征变量的定量结果见表 2。

表 2 不同白酒中 11 种风味物质定量结果

单位:mg/100mL

Table 2 Quantitative results of 11 kinds of flavor compounds in different liquor

| 名称 | 乙醛 | 乙酸乙酯 | 乙缩醛 | 异戊醛 | 丁酸乙酯 | 正丙醇 | 异丁醇 | 异戊醇 | 乳酸乙酯 | 乙酸 | 糠醛 |
|-----|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|
| JS1 | 33.75 | 171.55 | 71.95 | 14.09 | 39.97 | 199.64 | 19.91 | 41.53 | 99.06 | 126 | 29.98 |
| JS2 | 35.52 | 190.89 | 70.16 | 15.45 | 35.3 | 222.78 | 17.76 | 35.85 | 83.9 | 122.16 | 25.92 |
| JS3 | 30.15 | 156.08 | 62.18 | 13.14 | 16.95 | 121.79 | 16.29 | 32.87 | 84.12 | 112.18 | 33.08 |
| JS4 | 33.11 | 131.48 | 67.26 | 16.38 | 15.16 | 110.38 | 18.51 | 37.39 | 71.82 | 106.32 | 42.04 |
| JS5 | 31.13 | 173.59 | 60.83 | 14.84 | 26.64 | 179.34 | 16.7 | 34.96 | 75.77 | 131.17 | 33.89 |
| JS6 | 29.49 | 149.66 | 51.61 | 14.56 | 12.16 | 114.02 | 16.64 | 34.8 | 65.03 | 132.79 | 34.14 |
| JS7 | 39.67 | 192.4 | 86.37 | 15.42 | 14.64 | 143.85 | 19.15 | 36.97 | 75.5 | 146.22 | 36.52 |
| JS8 | 36.74 | 189.97 | 84.36 | 14.7 | 22.03 | 159.18 | 19.13 | 40.23 | 85.44 | 139.6 | 34.68 |
| MT | 38.71 | 164.74 | 76.24 | 9.07 | 4.83 | 33.08 | 14.94 | 38.29 | 148.78 | 110.84 | 24.86 |
| WZ | 29.52 | 164.53 | 57.34 | 9.61 | 20.56 | 162.13 | 16.48 | 41.9 | 128.6 | 122.15 | 16.99 |
| YB | 30.78 | 197.24 | 63.29 | 10.45 | 12.41 | 59.73 | 11.88 | 30.89 | 195.09 | 129.51 | 19.51 |

续表 2

| 名称 | 乙醛 | 乙酸乙酯 | 乙缩醛 | 异戊醛 | 丁酸乙酯 | 正丙醇 | 异丁醇 | 异戊醇 | 乳酸乙酯 | 乙酸 | 糠醛 |
|-----|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|
| TC | 27.67 | 171.84 | 53.26 | 6.66 | 11.46 | 73.98 | 10.67 | 29.04 | 140.21 | 119.75 | 9.36 |
| YX | 22.4 | 187.47 | 46.1 | 7.09 | 5.01 | 66.29 | 10.73 | 23.58 | 102.31 | 150.76 | 17.34 |
| GT | 33.74 | 288.72 | 64.99 | 9.23 | 7.46 | 142.05 | 14.92 | 31.22 | 114.94 | 205.29 | 23.63 |
| ZJ | 33 | 205.38 | 71 | 8.78 | 18.56 | 94.27 | 16.25 | 39.91 | 163.9 | 133.8 | 12.83 |
| QJ | 29.55 | 174.83 | 62.45 | 10.37 | 13.96 | 60.4 | 17.38 | 41.08 | 155.93 | 125.88 | 23.68 |
| WLY | 15.84 | 63.72 | 27.72 | 7.58 | 4.44 | 12.72 | 7.85 | 21.54 | 141.85 | 47.42 | 9.51 |
| HX | 2.41 | 128.76 | 6.41 | 0 | 3.06 | 11.23 | 11.95 | 21.39 | 46.8 | 48.3 | 0 |
| SH | 3.53 | 16.06 | 5.94 | 0 | 0 | 10.51 | 61.6 | 70.47 | 148.3 | 21.09 | 0 |

2.2 风味物质的化学计量学分析

采用 SPSS 21.0 对 JS1、JS2、JS3、JS4、JS5、JS6、MT、WZ、YB、TC、GT、YX、WLY、HX 进行主成分分析、聚类分析、判别分析,建立金沙窖酒判别模型,JS7、JS8、ZJ、QJ、SH 用于验证判别模型的准确性。

2.2.1 数据预处理

从表 1 中数据不难发现,数据结果中各变量之间存在量纲或者数量级的差异,数值大的变量自然会在

分析过程中提供较大的贡献,作用则更为显著,这会导致那些尽管可能携带更重要的信息但数值较小的变量,但会被数值大的变量所掩盖,从而造成不合理的统计分析结果,为避免这种情况的出现,必须对数据进行预处理^[12],从而消除由于数量级以及量纲不同所造成的差异。采用 SPSS 21.0 对原始数据进行标准化处理,使数据服从(0,1)正态分布规律^[13],变换后的数据见表 3。

表 3 标准化数据

Table 3 Standardized data

| 名称 | Z(乙醛) | Z(乙酸乙酯) | Z(乙缩醛) | Z(异戊醛) | Z(丁酸乙酯) | Z(正丙醇) | Z(异丁醇) | Z(异戊醇) | Z(乳酸乙酯) | Z(乙酸) | Z(糠醛) |
|-----|--------|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|
| JS1 | 0.601 | 0.090 | 0.868 | 0.779 | 2.122 | 1.349 | 1.501 | 1.338 | -0.198 | 0.184 | 0.613 |
| JS2 | 0.792 | 0.489 | 0.773 | 1.081 | 1.719 | 1.689 | 0.887 | 0.495 | -0.574 | 0.084 | 0.263 |
| JS3 | 0.214 | -0.228 | 0.347 | 0.568 | 0.135 | 0.206 | 0.466 | 0.052 | -0.569 | -0.174 | 0.881 |
| JS4 | 0.533 | -0.735 | 0.618 | 1.287 | -0.020 | 0.038 | 1.101 | 0.724 | -0.874 | -0.326 | 1.654 |
| JS5 | 0.320 | 0.132 | 0.275 | 0.945 | 0.971 | 1.051 | 0.584 | 0.363 | -0.776 | 0.318 | 0.951 |
| JS6 | 0.143 | -0.361 | -0.216 | 0.883 | -0.278 | 0.091 | 0.566 | 0.339 | -1.042 | 0.360 | 0.972 |
| MT | 1.135 | -0.050 | 1.097 | -0.336 | -0.911 | -1.097 | 0.080 | 0.857 | 1.037 | -0.209 | 0.171 |
| WZ | 0.146 | -0.054 | 0.089 | -0.216 | 0.447 | 0.798 | 0.521 | 1.393 | 0.536 | 0.084 | -0.508 |
| YB | 0.282 | 0.620 | 0.407 | -0.029 | -0.257 | -0.706 | -0.795 | -0.242 | 2.186 | 0.275 | -0.290 |
| TC | -0.053 | 0.096 | -0.128 | -0.871 | -0.339 | -0.497 | -1.141 | -0.517 | 0.824 | 0.022 | -1.166 |
| YX | -0.619 | 0.418 | -0.510 | -0.775 | -0.896 | -0.610 | -1.124 | -1.327 | -0.117 | 0.825 | -0.478 |
| GT | 0.600 | 2.504 | 0.497 | -0.300 | -0.684 | 0.503 | 0.075 | -0.193 | 0.197 | 2.238 | 0.065 |
| WLY | -1.325 | -2.131 | -1.490 | -0.667 | -0.945 | -1.396 | -1.947 | -1.630 | 0.865 | -1.852 | -1.154 |
| HX | -2.769 | -0.791 | -2.627 | -2.349 | -1.064 | -1.418 | -0.775 | -1.653 | -1.495 | -1.829 | -1.974 |

2.2.2 主成分分析

将表 2 的数据输入 SPSS 中进行主成分分析,得到变量间的相关系数矩阵,由相关系数矩阵出发,进行主成分分析,主成分提取结果见表 4,提取累计贡献率大于 80% 的因子,由表 4 可知前 3 个主成分因子所携带的信息占总信息的 87.661%,基本上保留了原变量的所有信息。表 5 为各变量在 3 个主成分因子上的载荷矩阵表,显示了各原始变量在 3 个主成分上所占的载荷系数,即对主成分的贡献率,可以根据每个变量在主成分上所占的载荷大小,来确定每个主成分所代表的变量信息。

表 4 主成分提取结果

Table 4 Results of principal component extraction

| 成份 | 初始特征值 | | |
|----|-------|--------|--------|
| | 合计 | 方差/% | 累积/% |
| 1 | 6.472 | 58.836 | 58.836 |
| 2 | 2.003 | 18.213 | 77.049 |
| 3 | 1.167 | 10.612 | 87.661 |
| 4 | 0.753 | 6.848 | 94.509 |
| 5 | 0.387 | 3.518 | 98.027 |
| 6 | 0.098 | 0.895 | 98.923 |
| 7 | 0.07 | 0.633 | 99.556 |
| 8 | 0.032 | 0.294 | 99.85 |
| 9 | 0.01 | 0.094 | 99.944 |
| 10 | 0.004 | 0.04 | 99.985 |
| 11 | 0.002 | 0.015 | 100 |

表5 因子载荷矩阵

Table 5 Component load matrix

| 变量 | 成分 | | |
|---------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 |
| Z(乙醛) | 0.887 | 0.327 | 0.274 |
| Z(乙酸乙酯) | 0.472 | 0.679 | -0.537 |
| Z(乙缩醛) | 0.896 | 0.313 | 0.264 |
| Z(异戊醛) | 0.874 | -0.24 | 0.212 |
| Z(丁酸乙酯) | 0.742 | -0.369 | -0.044 |
| Z(正丙醇) | 0.856 | -0.186 | -0.301 |
| Z(异丁醇) | 0.873 | -0.362 | -0.124 |
| Z(异戊醇) | 0.872 | -0.086 | 0.227 |
| Z(乳酸乙酯) | -0.102 | 0.732 | 0.587 |
| Z(乙酸) | 0.616 | 0.628 | -0.412 |
| Z(糠醛) | 0.838 | -0.201 | 0.123 |

由表5可以看出主成分1上载荷较大的因子有:乙缩醛、乙醛、异戊醛、异丁醇、异戊醇、糠醛、丁酸乙酯、正丙醇,说明主成分1反映了醛类、醇类以及丁酸乙酯的信息;主成分2上载荷较大的因子有:乳酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸,反映这3个组分的的信息;主成分3反映了乳酸乙酯这一个酯类组分的的信息,不难发现,通过主成分分析我们将原来很多个变量转化为3个主成分因子,每个主成分因子上具有较大载荷系数的变量,在很大程度上则代表了样本所携带的信息,可以认为是样本的特征变量。通过进一步分析,可得主成分因子得分系数矩阵(见表6),表6则是主成分分析的最终结果,每一个主成分下的得分系数则反映了这些变量间的线性组合,不难看出,通过得分系数的大小,也能反映出每个主成分所体现的变量特征。从成分得分系数表6中能得3个主成分得分方程。

$$F_1 = 0.137 \times Z(\text{乙醛}) + 0.073 \times Z(\text{乙酸乙酯}) + 0.138 \times Z(\text{乙缩醛}) + 0.135 \times Z(\text{异戊醛}) + 0.115 \times Z(\text{丁酸乙酯}) + 0.132 \times Z(\text{正丙醇}) + 0.135 \times Z(\text{异丁醇}) + 0.135 \times Z(\text{异戊醇}) - 0.016 \times Z(\text{乳酸乙酯}) + 0.095 \times Z(\text{乙酸}) + 0.13 \times Z(\text{糠醛})$$

$$F_2 = 0.163 \times Z(\text{乙醛}) + 0.339 \times Z(\text{乙酸乙酯}) + 0.156 \times Z(\text{乙缩醛}) - 0.12 \times Z(\text{异戊醛}) - 0.184 \times Z(\text{丁酸乙酯}) - 0.093 \times Z(\text{正丙醇}) - 0.181 \times Z(\text{异丁醇}) - 0.043 \times Z(\text{异戊醇}) + 0.365 \times Z(\text{乳酸乙酯}) + 0.313 \times Z(\text{乙酸}) - 0.1 \times Z(\text{糠醛})$$

$$F_3 = 0.234 \times Z(\text{乙醛}) - 0.46 \times Z(\text{乙酸乙酯}) + 0.226 \times Z(\text{乙缩醛}) + 0.182 \times Z(\text{异戊醛}) - 0.038 \times Z(\text{丁酸乙酯}) - 0.258 \times Z(\text{正丙醇}) - 0.106 \times Z(\text{异丁醇}) + 0.194 \times Z(\text{异戊醇}) + 0.503 \times Z(\text{乳酸乙酯}) - 0.353 \times Z(\text{乙酸}) + 0.105 \times Z(\text{糠醛})$$

式中Z代表所代入的数据都是经过标准变换后的数值,通过代入上面的方程,可以得到14种白酒样品在3个主成分上的因子得分(如表7所示),可见,通过主成分分析,可将原来11个变量转化为3个主成分因子,达到降维的目的,因此在后续诸如聚类分析、判别分析,都通过主成分得分来进行。

表6 成分得分系数矩阵

Table 6 Coefficient matrix of component score

| 变量 | 成分 | | |
|---------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 |
| Z(乙醛) | 0.137 | 0.163 | 0.234 |
| Z(乙酸乙酯) | 0.073 | 0.339 | -0.46 |
| Z(乙缩醛) | 0.138 | 0.156 | 0.226 |
| Z(异戊醛) | 0.135 | -0.12 | 0.182 |
| Z(丁酸乙酯) | 0.115 | -0.184 | -0.038 |
| Z(正丙醇) | 0.132 | -0.093 | -0.258 |
| Z(异丁醇) | 0.135 | -0.181 | -0.106 |
| Z(异戊醇) | 0.135 | -0.043 | 0.194 |
| Z(乳酸乙酯) | -0.016 | 0.365 | 0.503 |
| Z(乙酸) | 0.095 | 0.313 | -0.353 |
| Z(糠醛) | 0.13 | -0.1 | 0.105 |

表7 主成分得分

Table 7 Principal component score

| | F ₁ | F ₂ | F ₃ |
|-----|----------------|----------------|----------------|
| JS1 | 1.218 7 | -0.749 6 | 0.010 2 |
| JS2 | 1.054 7 | -0.577 9 | -0.457 4 |
| JS3 | 0.356 5 | -0.537 5 | 0.108 0 |
| JS4 | 0.724 6 | -1.037 9 | 0.701 6 |
| JS5 | 0.762 6 | -0.649 8 | -0.453 3 |
| JS6 | 0.361 5 | -0.678 5 | -0.244 9 |
| MT | 0.121 2 | 0.893 7 | 1.565 0 |
| WZ | 0.347 8 | 0.008 1 | 0.219 4 |
| YB | -0.172 6 | 1.504 1 | 1.069 1 |
| TC | -0.625 5 | 0.870 3 | 0.201 3 |
| YX | -0.724 8 | 0.799 6 | -0.942 2 |
| GT | 0.483 5 | 1.901 7 | -1.787 0 |
| WLY | -1.747 6 | -0.514 9 | 1.464 4 |
| HX | -2.160 6 | -1.231 4 | -1.454 3 |

以第一主成分得分为横坐标,第二主成分得分为纵坐标得各白酒因子得分散点图(图1所示)。由图1不难看出14种白酒大致分为3个区域:6种金沙窖酒集中分布在PC1正区域、PC2负区域;省内其他酱香型白酒由于不是出于同一原产地,分布则较为分散,但也相对集中在PC2正区域;省外其他香型的两种白酒的分布也是较为分散,但相对集中在PC1以及PC2负区域。由此可见,所选的11

种风味物质是可以将金沙窖酒与其他白酒区分的有效指标。

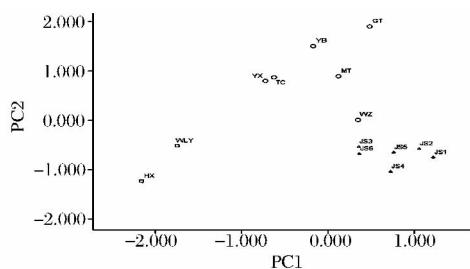


图1 第一主成分和第二主成分得分散点图

Fig.1 Scatter plot of the PC1 and PC2 component scores

2.2.3 聚类分析

根据表7得到的各主成分得分,采用SPSS 21.0进行系统聚类分析(HCA),选择组间连接法作为分类方法,选择夹角余弦作为区间度量标准^[14],聚类分析结果用树状图表示(图2)。由图2不难发现,14种白酒被分为6类:6种金沙窖酒被分为一类;WLY、HX被分为一类;YX、GT被分为一类;MT、YB、TC被分为一类;WZ、TC分别单独成类。从系统聚类分析结果来看,分类效果是令人满意的,能够将金沙窖酒与其他酱香型白酒区分开来。

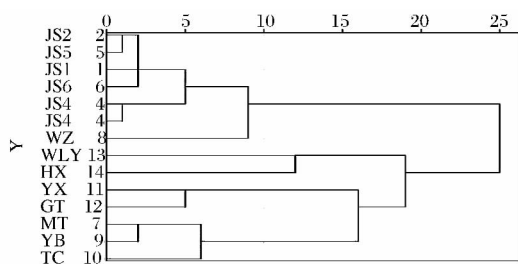


图2 聚类分析树状图

Fig.2 Dendrogram of clustering analysis

2.2.4 判别分析

选择主成分分析时得出的3个主成分因子得分为预测变量,将14种白酒分为两类作为分组变量取值,即金沙酒厂出品的6种白酒为1,其他酒厂出品的白酒为2,选择5种酒样作为验证判别结果准确性,其中金沙酒厂2种(JS7、JS8),其他酒厂3种(ZJ、QJ、SH),利用SPSS软件得到Fisher判别函数系数见表8,通过表8,建立判别模型。

金沙窖酒的Fisher判别函数:

$$Z_1 = 4.726 \times F_1 - 4.465 \times F_2 - 0.354 \times F_3 - 4.041$$

其他白酒的Fisher判别函数:

$$Z_2 = -3.544 \times F_1 + 3.349 \times F_2 + 0.266 \times F_3 - 2.576$$

表8 分类函数系数

Table 8 Coefficient of classification function

| | Group | |
|-------|--------|--------|
| | 1 | 2 |
| F_1 | 4.726 | -3.544 |
| F_2 | -4.465 | 3.349 |
| F_3 | -0.354 | 0.266 |
| (常量) | -4.041 | -2.576 |

判别准则为:将样品数据分别输入上述两个方程,若 $Z_1 > Z_2$,对应样品判别为1(即金沙酒),若 $Z_1 < Z_2$,对应样品判别为2(非金沙酒)。将初始酒样与待判酒样主成分因子得分分别代入上述两个函数,输出结果如表9所示。

表9 Fisher判别函数得分

Table 9 Score of Fisher discriminant function

| 名称 | Z_1 | Z_2 | 名称 | Z_1 | Z_2 |
|-----|---------|--------|-----|---------|--------|
| JS1 | 5.071 | -9.409 | YX | -10.307 | 2.123 |
| JS2 | 2.925 | -7.800 | GT | -9.305 | 1.371 |
| JS3 | -0.054 | -5.566 | WLY | -10.109 | 1.974 |
| JS4 | 3.779 | -8.441 | HX | -7.774 | 0.222 |
| JS5 | 2.196 | -7.253 | JS7 | -0.977 | -4.874 |
| JS6 | 0.909 | -6.289 | JS8 | -0.260 | -5.412 |
| MT | -7.608 | 0.100 | ZJ | -8.144 | 0.502 |
| WZ | -2.708 | -3.576 | QJ | -7.181 | -0.221 |
| YB | -11.835 | 3.271 | SH | -3.601 | -2.906 |
| TC | -10.806 | 2.498 | | | |

由表9不难发现,8种金沙窖酒的Fisher判别得分 $Z_1 > Z_2$,根据判别准则判定为1(即金沙窖酒),其他各品牌白酒的Fisher判别得分 $Z_1 < Z_2$,根据判别准则判定为2(即非金沙窖酒),原14种酒样以及5种待判定酒样全部判定正确,判别准确率达到了100%。结果表明利用所建立的判别模型能很好的鉴定未知白酒是否属于金沙窖酒,为相关企业产品质量控制及产地溯源提供了基础依据。

3 结论

本研究针对贵州省金沙窖酒等主要酱香型白酒以及省外其他主要香型白酒的风味物质进行初步分析研究,对其中主要的11种低沸点风味物质进行了定性、定量测定,并对数据进行了化学计量学分析。获得以下几点结论:(1)通过主成分分析,提取了3个主成分因子,并求得各主成分得分,通过第一主成分得分和第二主成分得分散点图可以将金沙窖酒与其他白酒区分开;(2)通过聚类分析,将所有白酒分为6类:贵州金沙窖酒6种白酒被分为一类;WLY、

HX 被分为一类; YX、GT 被分为一类; MT、YB、TC 被分为一类; WZ、TC 分别单独成类, 分类结果是令人满意的, 能将贵州金沙窖酒同省内其他酱酒区分开来; (3) 通过判别分析, 建立了贵州金沙窖酒 Fisher 判别模型, 根据判别准则, 通过将原有酒样以及待判定酒样进行验证, 所有酒样均被分类正确, 模型准确率达到 100%。

可见, 利用风味物质进行金沙窖酒原产地溯源研究是可行的, 通过白酒主要风味物质的分析测定及建立判别模型能很好地对白酒进行产地判定, 为白酒生产质量控制提供重要依据。

参 考 文 献

- [1] 黄业立, 张彬, 武金华. 试论芝麻香型白酒[J]. 酿酒科技, 2007(7): 116-119.
- [2] 范文来, 徐岩. 白酒风味物质研究方法的回顾与展望[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(10): 3 073-3 078.
- [3] 李春光, 屈菊平. 气相色谱法分析白酒微量成分研究[J]. 焦作大学学报, 2004(3): 105-106.
- [4] 季克良, 郭坤亮, 朱书奎, 等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱用于白酒微量成分的分析[J]. 酿酒科技, 2007(3): 100-102.
- [5] 范文来, 徐岩. 中国白酒风味物质研究的现状与展望[J]. 酿酒, 2007, 27(4): 31-37.
- [6] 李大和. 建国五十年来白酒生产技术的伟大成就(六)[J]. 酿酒, 1999, 26(6): 19-31.
- [7] 曾祖训. 白酒香味成分的色谱分析[J]. 酿酒, 2006, 33(2): 3-6.
- [8] 徐晚秀, 李臻峰, 张振, 等. 基于电子鼻的中国白酒酒龄检测[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(2): 144-149.
- [9] 姜涛, 肖唐付, 宁增平, 等. 黔川典型白酒多元素组成及其原产地判定研究[J]. 地球与环境, 2013, 41(5): 529-534.
- [10] 张源麟, 董建军, 郝俊光, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法同时检测啤酒酿造大米中 16 种风味物质含量[J]. 食品科学, 2015, 36(22): 75-79.
- [11] 蔡心尧, 尹建军, 胡国栋. 毛细管柱直接进样测定白酒香味组分的研究[J]. 色谱, 1997, 15(5): 367-371.
- [12] 谢贞建, 唐远谋, 黄小燕, 等. 四川不同产地浓香型白酒金属元素测定及主成分分析[J]. 酿酒科技, 2014(11): 87-89.
- [13] 周长会, 高宴梓, 祁正兴, 等. 茶叶中微量元素的主成分分析和聚类分析[J]. 南阳理工学院学报, 2012, 4(2): 104-106.
- [14] 刘江, 陈兴福, 杨文钰, 等. 川麦冬野生种质资源色谱特征图谱的建立及其系统聚类分析[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(20): 2 726-2 730.

Discussion of the origin traceability of Jinsha liquor by using flavor compounds

ZHANG Qing-ya^{1,2}, YU De-shun^{1,2*}, QIU Shu-yi³, WANG Chang-cun⁴,
ZOU Jiang-peng⁴, MA Long-li^{1,2}, YU Hai^{1,2}

1(Research Center of Supercritical Fluids, State Key Laboratory of Environment Geochemistry,
Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

2(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

3(Province Key Laboratory of Fermentation Engineering and Biopharmaceutical, Guiyang 55025, China)

4(Guizhou Jinsha Jiajiu Co. Ltd., Jinsha 551800, China)

ABSTRACT Contents of 11 kinds of main flavor compounds in liquor from different producing areas and flavor types were determined and measured by chemometrics methods including principal component analysis, cluster analysis, and discriminant analysis. The results showed that contents of liquor from different origin producing areas were significant different. A discriminant model for liquor from Guizhou Jinsha was established based on chemometrics analysis and its discriminant accuracy reach 100%. The results showed that it was a very effective and accurate method to study the origin traceability of liquor through flavor compounds and was useful for quality control of related enterprises' products and their origin traceability.

Key words flavor compounds Jinsha liquor; origin traceability