

# 采用气相色谱-离子迁移谱技术检测黄酒风味物质

黄星奕, 吴梦紫, 马梅, 郁姗姗, 王沛昌, 张晓瑞

(江苏大学食品与生物工程学院, 江苏镇江 212013)

**摘要:** 为实现黄酒中挥发性风味物质的快速无损检测, 本研究采用气相色谱-离子迁移谱(Gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)联用技术结合化学计量学方法对不同酒龄黄酒中的挥发性风味物质进行了研究。黄酒样本的GC-IMS图片库显示, 不同酒龄黄酒的挥发性风味物质浓度存在显著差异。采用差谱法从谱图中筛选出33个特征峰, 利用其中13个数据库可查询到对应物质的特征峰进行黄酒的风味成分分析。以33个特征峰峰高作为变量, 通过主成分分析(principal component analysis, PCA)进行降维, 前6个主成分累计贡献率为95%, 可以有效区分各组样本。分别采用线性判别(Linear Discriminant Analysis, LDA)、K-最近邻分类算法(K-Nearest Neighbor, KNN)建立酒龄判别模型。结果显示, LDA方法得到的训练集和预测集识别率分别为95%和90%, KNN的判别效果较好, 训练集和预测集的识别率均达到100%。这说明, GC-IMS可以有效应用于黄酒挥发性风味物质的检测, 在食品风味物质分析等领域具有广阔的应用前景。

**关键词:** 气相色谱-离子迁移谱联用技术(GC-IMS); 黄酒; 风味物质; 酒龄判别

文章编号: 1673-9078(2019)09-271-276

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.9.035

## Determination of Flavor Substances of Chinese Rice Wine by Gas Chromatography-ion Mobility Spectrometry

HUANG Xing-yi, WU Meng-zi, MA Mei, YU Shan-shan, WANG Pei-chang, ZHANG Xiao-rui

(School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** Gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) combined with chemometric methods was employed as a rapid, non-destructive method for the detection of volatile flavors in Chinese rice wine. In this study, volatile organic flavor compounds in Chinese rice wine of different ages were studied. The GC-IMS image library of the Chinese rice wine samples showed significant differences in the concentration of volatile flavor substances in Chinese rice wines of different ages. Thirty-three (33) differential peaks were selected from the spectra by differential spectrum method, and thirteen (13) of them that could be queried from the databases were employed for flavor component analysis. Dimensionality reduction was achieved by principal component analysis (PCA), with 33 peaks selected and used as variables. The first 6 principal components explained 95% of the variance and the samples in each group could be distinguished. A discriminant model was established by linear discriminant analysis (LDA) and K-Nearest Neighbor (KNN). The results showed that the recognition rate of LDA was 95% and 90% for training and prediction sets respectively. The discriminant effect of KNN was better, achieving a recognition rate of 100% for both training set and prediction set. This indicates that GC-IMS can be effectively applied to the detection of volatile flavor substances in Chinese rice wine, and has broad application prospects in the field of food flavor analysis.

**Key words:** gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS); Chinese rice wine; flavor substances; classification of wine age

黄酒是世界上最古老的酒类之一, 源于中国, 在世界三大酿造酒(黄酒、葡萄酒和啤酒)中占有重要的地位<sup>[1]</sup>。黄酒属低度酒, 所含的多种成分是构成黄酒色、香、味的物质基础, 在储存陈化过程中形成浓郁的酒香, 鲜美醇厚的口味, 香甜和谐的酒体。酿造过程中保有的营养成分如糖化胶质等, 可辅助医疗,

收稿日期: 2019-04-16

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0400102)

作者简介: 黄星奕(1963-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品农产品无损检测

具保健功效, 使得黄酒成为目前营养价值极高的低度酒饮料, 越来越受到消费者的欢迎<sup>[2-4]</sup>。在当前的时代背景下, 人们更加关注食品本身的品质和风味<sup>[5-7]</sup>, 因此, 黄酒在满足了品质要求的前提下, 其风味的独特性就尤为重要。

黄酒风味目前没有专门的评定标准, 其香气、口感等感官指标的主要评定方法为人工感官品评<sup>[8,9]</sup>。人工感官品评受主客观因素干扰较大, 受限于品评专家经验、年龄、精神状态、身体状况甚至地域环境等<sup>[10]</sup>; 而风味相关的理化指标检测, 一般采用常规的物理化

学分析法(滴定、蒸馏等)和仪器分析法,虽然这些方法较为客观,但步骤繁琐、耗时长<sup>[11-13]</sup>,无法对黄酒的风味指标进行快速检测。

气相色谱-离子迁移谱(Gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)联用技术是基于气相中不同的气相离子在电场中迁移速率的差异对离子进行标识的一项分析技术,是一种快速便捷且低成本的分析手段。GC-IMS 目前被有效应用于医疗检测<sup>[14-16]</sup>,因其检测限低(低至 ppb 级)、分析时间短、简单易操作等优点,逐渐应用于食品、农产品领域<sup>[17-20]</sup>。陈通<sup>[21]</sup>等将该技术应用于食用植物油的分类,依据 GC-IMS 检出的挥发性成分信息对植物油分类判别,识别准确率达 94.4%。林若川等<sup>[22]</sup>进行了基于 GC-IMS 技术鉴别绿茶风味的可行性研究,结果显示谱图数据可有效区分不同品种的绿茶,并能直观体现其风味差异性,可见,该技术在风味鉴别方面具有较好的研究延展性。

本研究采用 GC-IMS 技术对黄酒中的挥发性风味物质进行检测,并通过黄酒酒龄判别分析验证检测结果。GC-IMS 将气相分析技术的简易快捷与离子迁移谱的高分辨、高准确度分析有机结合,相得益彰,可望为黄酒的风味物质快速无损检测提供新的解决方式。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

本研究使用的黄酒样品(旦阳牌)均取自江苏省丹阳酒厂(15 种样品,均为清爽半甜型),根据实际情况,划分为三个酒龄段,三年陈及以下为低酒龄段(1~5 号),五至六年陈为中酒龄段(6~10 号),八年陈及以上为高酒龄段(11~15 号),每个酒龄段包含 5 个品种,每种酒 2 个样品,即每个酒龄段 10 个样品,共 30 个样品。

气相色谱-离子迁移谱仪(FlavourSpec 1 H1-00053 型),德国 GAS 公司;配自动顶空进样装置(CombiPAL),瑞士 CTC;CLOT 毛细管柱(15 m×0.25 mm×0.50  $\mu$ m),德国 CS-Chromatographie Service GmbH。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品前处理

样品于室温下密封储存,检测前,将 15 种酒样分别取 2 mL 分别置于 20 mL 磁力钳口顶空进样瓶中,密封后放入进样盘待检。

#### 1.2.2 顶空条件

顶空孵化温度:40  $^{\circ}$ C;孵化时间:15 min;加热方式:振荡加热;顶空进样针温度:60  $^{\circ}$ C;摄氏度进样量:100  $\mu$ L;不分流模式;用高纯氮气(纯度 $\geq 99.999\%$ )推动和清洗顶空针;清洗时间:15 min。

#### 1.2.3 GC-IMS 条件

漂移管长度:10 cm;管内线性电压 400 V/cm;漂移管温度:40  $^{\circ}$ C;漂移气(高纯氮气,纯度 $\geq 99.999\%$ );流速:150 mL/min;IMS 探测器温度:45  $^{\circ}$ C。

#### 1.2.4 检测方法

样品瓶按照仪器操作台上的标识顺序排列,设置仪器参数,自动进样器开始工作,机械手将样品瓶移至孵化台加热振荡。加热后样品瓶静置 10 s,顶空气体达到静态平衡后,进样针抽取 100  $\mu$ L 顶空气体,注入 GC 色谱柱中预分离后进入电离室电离,电离后的离子进入 IMS 漂移管,被法拉第盘接收。最终,经计算机处理得到 GC-IMS 谱图,一个样品检测完毕后自动进入下一个样品的检测程序。

## 2 结果与讨论

对不同酒龄段的黄酒进行检测,结果显示,黄酒挥发性组分的差异更多的体现在组分含量的差异而不是种类差异,而含量的差异则随着酒龄的变化呈明显趋势,即黄酒挥发性组分含量随酒龄的变化呈明显的规律。在此基础上,选择不同酒龄段具有代表性的样品进行对照分析。

### 2.1 不同酒龄段黄酒的 GC-IMS 谱图分析

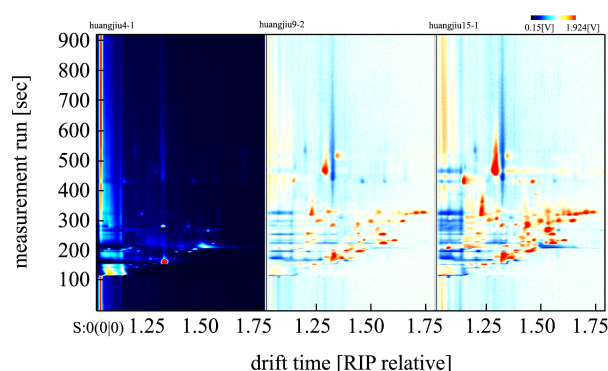


图1 不同酒龄段黄酒样品的 GC-IMS 差图谱

Fig.1 GC-IMS difference map of Chinese rice wine samples of different ages

注:4-1 为低酒龄段代表样品,9-2 为中酒龄段代表样品,15-1 为高酒龄段代表样品。

图1中标识的4-1、9-2、15-1分别为三个不同酒龄段的黄酒样品的 GC-IMS 三维谱图。其中,4-1 为



低酒龄段代表样品, 9-2 为中酒龄段代表样品, 15-1 为高酒龄段代表样品。以 4-1 号样品的谱图为参比, 通过差值谱图的形式对比分析特征峰。如图 1 所示, 三种样品的谱图中, 同一组份浓度相同的部分颜色抵消为白色背景, 9-2 和 15-1 样品的谱图中红色表示该组份的浓度高于 4-1, 红色越深, 表示浓度越高; 蓝色表示该组份的浓度比 4-1 中的低, 颜色越深, 表示浓度差越大。由图 1 可以看出, 不同酒龄段的黄酒在 GC-IMS 三维谱图上的出峰位置、数量大致相同, 但峰强表现出明显的差异, 说明各挥发性组分的含量随着陈酿时间的变化而变化。

以差谱图为依据, 共选择了 33 个差异明显的特征峰。图 2 显示了三个不同酒龄段黄酒的特征峰图片库, 1、2、8、10、11、14、15、16、17、21、24、28 号峰在三种酒龄中呈现规律的变化趋势, 浓度范围区分明显; 13 号则是呈相反的变化规律; 32、33 号是 4-1 与另外两种酒区分最为明显的峰; 26 号、29 号是 9-2

在三种酒中峰强度最大的峰, 可以以此将它与其他酒区分开来。

每个特征峰都对应着一种特征挥发性物质, 总的来说, 每种酒都有其典型的能与其他酒区分开来的特征峰, 这些区别更多的体现在峰的强度上, 因此, 选择特征峰的峰强作为特征变量, 进行后续的分析。图 3 为各个酒龄段所有样本的特征峰图片库, 由上至下分别为低酒龄段、中酒龄段、高酒龄段。总体来看, 13 号、15 号、17 号、21 号、30 号、31 号、32 号峰在三个酒龄段呈现规律的浓度梯度变化, 高酒龄黄酒的风味物质种类相对较多, 大多数物质的浓度也相对较高, 低酒龄段黄酒物质种类相对较少且浓度低, 中酒龄段黄酒挥发性物质种类与高酒龄段相近, 但浓度相对较低且在一定的范围内。不同酒龄段的黄酒以此区分开来, 这些不同种类和浓度的挥发性物质构成了各黄酒独一无二的风味。

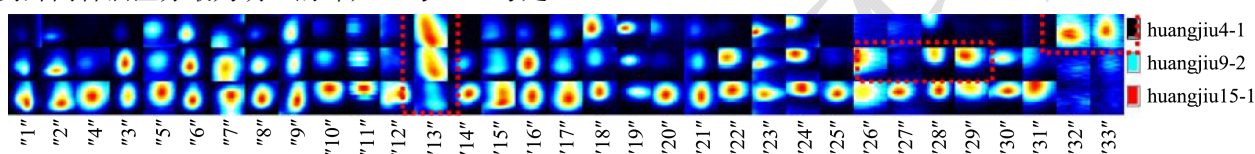


图 2 不同酒龄段代表样品的特征峰图片库

Fig.2 Characteristic peak image library of representative samples of different age groups

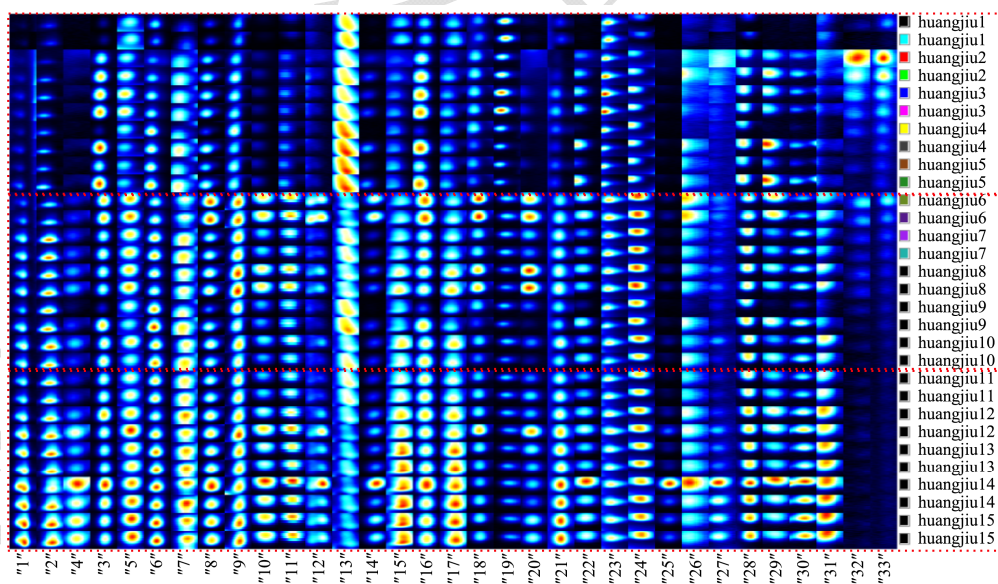


图 3 不同黄酒对应不同特征峰的图片库

Fig.3 Picture library of different wines corresponding to different characteristic peaks

## 2.2 丹阳黄酒样品中风味成分分析

如图 4 所示, 选取挥发性物质种类含量最为丰富和全面的高酒龄段酒样谱图进行黄酒挥发性风味物质的分析, 谱图中数据库可查询的物质共 13 种, 详见表 1。检出的 13 种物质中, 包含 1 种萜烯, 4 种醇类, 4

种酯类, 1 种酸类, 1 种醛类以及 2 种酮类。

可查询到的 13 种物质仅是黄酒挥发性物质的一部分, 虽不能概括黄酒的整个挥发性物质体系, 但具有代表性。从物质种类划分来看, 六类物质中含量较高的是酯类、醇类和酮类, 将这 13 种物质按种类划分后再按酒龄依次排列, 如图 5a 所示。可以看出, 随着

酒龄的增加, 各类挥发性物质的含量均呈增长趋势, 图中所示的度量值为各特征峰峰高的标度。

具体比较分析如下: 酯类是黄酒的主要风味物质之一<sup>[23]</sup>, 多数酯类如 2-甲基丁酸乙酯等均呈水果香, 由图 5a 所示, 黄酒中所含的酯类物质随陈酿时间总体呈上升趋势, 随着陈酿过程中酯化反应的发生, 酯类物质的含量也不断增加, 使得黄酒具有更加馥郁的香气; 陈酿过程中醇类物质与酸类发生酯化反应, 总体呈下降趋势, 但目前可查询的醇类物质有限, 由图可知醇类物质的变化有规律可循; 羰基类化合物在黄酒陈酿过程中总体呈上升趋势, 是黄酒成品酒风味老化相关的最重要的一类物质, 而图中醛类和酮类物质的变化趋势也正好体现了这一点。

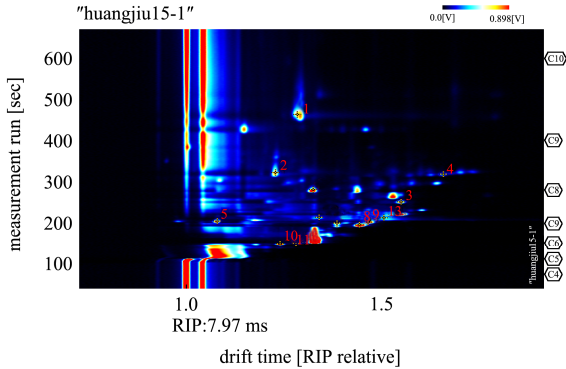


图 4 黄酒高酒龄段的 GC-IMS 二维谱图

Fig.4 GC-IMS two-dimensional spectrum of high-age section

Chinese rice wine

表 1 GC-IMS 检出的黄酒中挥发性物质的种类及呈香特性  
Table 1 Types and aroma characteristics of volatile substances in Chinese rice wine detected by GC-IMS

| 特征峰编号 | 物质名称      | 呈香特性    |
|-------|-----------|---------|
| 1     | 2-萜烯      | 松栎特有气味  |
| 2     | 叶醇        | 药草香     |
| 3     | 2-甲基丁酸甲酯  | 水果香     |
| 4     | 2-甲基丁酸乙酯  | 水果香     |
| 5     | 3-羟基-2-丁酮 | 奶香      |
| 6     | 糠醛        | 苦杏仁、焦糖香 |
| 7     | 正丁醇       | 醇香      |
| 8     | 丙酸乙酯      | 甜香、水果香  |
| 9     | 丙酸        | 酸臭      |
| 10    | 2-丁酮      | 辛辣气味    |
| 11    | 丙烯酸甲酯     | 辛辣气味    |
| 12    | 异戊醇       | 苹果香     |
| 13    | 正己醇       | 青草香     |

其次, 检出的萜烯、酸类、醛类均为单种物质, 有明显变化趋势, 且各有其独特的呈香特性, 对黄酒风味的形成具有不可忽视的作用, 如糠醛呈苦杏仁香、

焦糖香, 这使得黄酒具备了与其他酒类极易区分的特性, 不同酒龄的黄酒特征香气浓郁程度也不一, 因此这些物质可作为标记酒龄的指标物质, 以此作为评判黄酒风味的标记物。

从单个物质到按类划分, 谱图数据均揭示了物质含量变化的规律性, 这一点从总体来看也同样如此。如图 5b 所示, 按酒龄阶段划分, 随酒龄增高, 醇酯比呈下降趋势, 而挥发性物质总的含量则随酒龄的增高而增加。

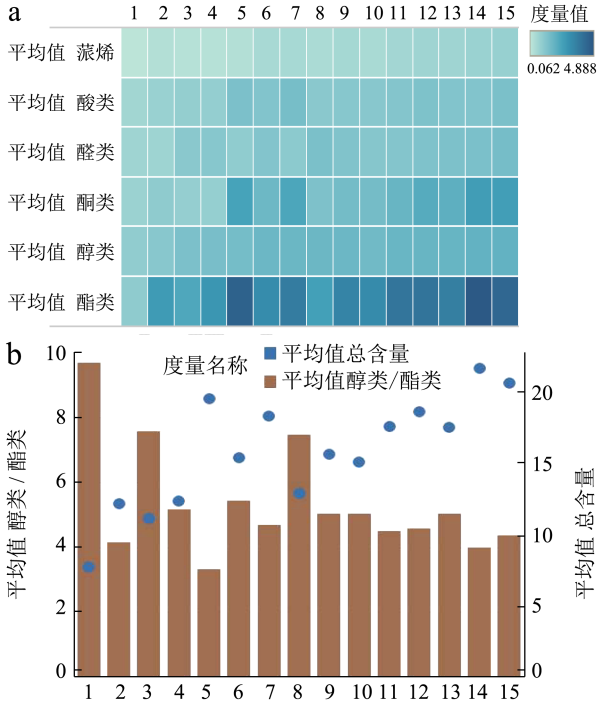


图 5 (a) 按类划分的黄酒挥发性物质含量变化趋势图; (b) GC-IMS 检出的黄酒醇酯比及挥发性物质总含量随酒龄的变化趋势图

Fig.5 (a) Trend pattern of volatile matter content of Chinese rice wine by class; (b) Trend of alcoholic ester ratio and total volatile matter detected by GC-IMS with age

对于已查询到的物质, 观察特征峰的变化规律可对黄酒中该种物质含量的变化进行分析, 而通过选取的特征峰, 可大致对不同的酒龄段进行分类, 故以建立酒龄判别模型的方法验证检测结果的有效性。

2.3 主成分分析

图 6a 所示为对选取的 GC-IMS 特征变量(特征峰峰高)进行主成分分析(principal component analysis, PCA)后得到的三维图, 其中 PC1 的贡献率为 58.30%, PC2 的贡献率为 13.88%, PC3 的贡献率为 11.10%, 前 6 个主成分累计贡献率为 95.40%, 前 12 个主成分累计贡献率为 99.43%。由图 6a 可知, 三组样品基本能够区分开来, 由于酒龄的接续性, 使得组别间有较

为接近的部分,这一点在组内也有体现。一组内的五种酒,虽属同一个酒龄段,但由于工艺、贮藏等因素,使得它们有所差异,数据点也相对离散,这间接说明,该项技术在酒的品种鉴别上具有很好的应用潜力。

## 2.4 线性判别分析

将提取到的 33 个特征峰的峰高作为特征变量,进行线性判别分析(Linear Discriminant Analysis, LDA),用于对不同酒龄段样品的分组情况检测。利用 PCA 对特征信息进行降维处理后,前 12 个主成分变量已基本覆盖样品全部信息,因此选择前 12 个主成分作为模型输入,输出为各样本的分组。

结果如图 6b 所示,模型在主成分数为 3 时判别效果最优,训练集判别率为 95%,预测集判别率为 90%,说明所选择的特征变量能有效用于区分不同酒龄的黄酒。

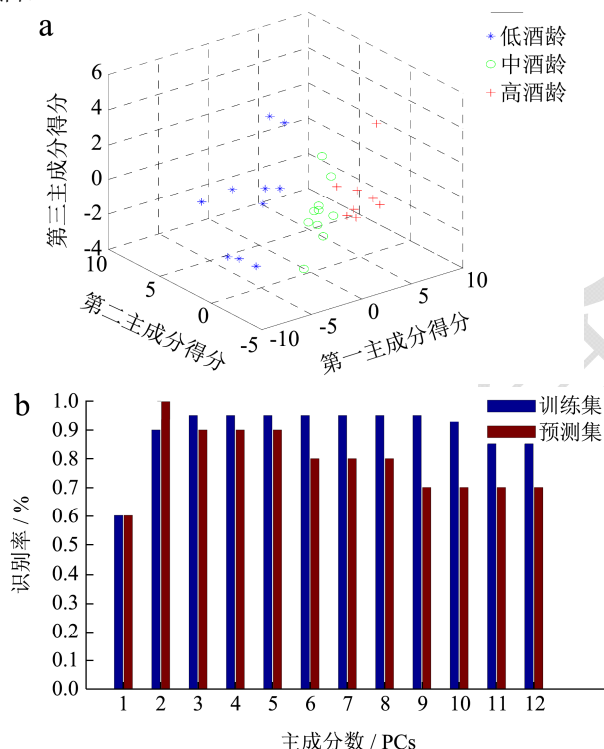


图 6 (a) 黄酒样品 GC-IMS 特征变量的主成分分析图; (b) LDA 在不同主成分数下的判别结果

Fig.6 (a) Principal component analysis of GC-IMS characteristic variables of Chinese rice wine samples; (b) Discriminant results of LDA under different principal component numbers

## 2.5 K-最近邻分类判别

采用 K-最近邻(K-Nearest Neighbor, KNN)算法,对经过 PCA 信息压缩后的数据进行分类识别,选择各组别 60%的样本作为训练集,40%的样本作为预

测集,建立酒龄段分类判别模型。图 7 的结果显示,当取最佳 K 值 3、最佳主成分 2 时,训练集和预测集识别正确率均为 100%,表明该模型稳健、可靠,则方法可用于黄酒酒龄段的分类检测。

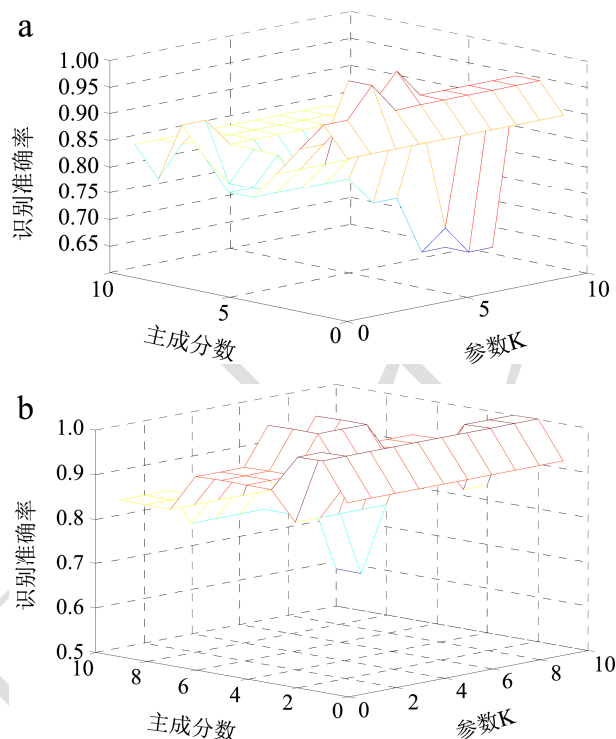


图 7 不同主成分数和 K 值下 KNN 模型的判别结果

Fig.7 Discriminant results of KNN model under different principal component numbers and K values

注: a: 训练集; b: 预测集。

## 3 结论

3.1 本研究采用 GC-IMS 联用技术,对黄酒中的挥发性物质进行检测,结合化学计量学进行酒龄判别分析。首先,对黄酒样品的三维谱图进行分析,鉴别出丹阳黄酒中的 13 种风味物质,通过单类物质含量及醇酯比等指标分析了黄酒的风味物质特性;其次,根据特征峰的变化趋势分析样品特性的变化规律。经主成分分析降维后,分别采用 LDA、KNN 等方法进行酒龄分类判别。研究结果显示, LDA 方法得到的训练集和预测集识别率分别为 95%和 90%,采用 KNN 算法建模分析时效果较好,训练集和预测集识别正确率均达 100%。

3.2 酒龄的准确判别说明特征变量具有代表性,即检出的各个物质及其含量能有效表征黄酒挥发性风味物质的信息,验证了 GC-IMS 检测结果的准确性和有效性。这说明, GC-IMS 联用技术能有效地运用于黄酒挥发性风味物质的检测。

3.3 目前,现有的数据库可查询到的物质种类有限,



未来逐渐完善后,将这项快速、无损、高精度的技术应用到实际生产中,通过快速反馈进行精准的风味调控,是食品风味检测领域的发展趋势。

## 参考文献

- [1] 王栋,经斌,徐岩,等.中国黄酒风味感官特征及其风味轮的构建[J].食品科学,2013,34(5):90-95  
WANG Dong, JING Bin, XU Yan, et al. The sensory characteristics of Chinese rice wine flavor and the construction of flavor wheel [J]. Food Science, 2013, 34(5): 90-95
- [2] 何伏娟,林秀芳,童忠东.黄酒生产工艺与技术[M].化学工业出版社,2015  
HE Fu-juan, LIN Xiu-fang, TONG Zhong-dong. Production Technology and Technology of Chinese Rice Wine [M]. Chemical Industry Press, 2015
- [3] 郭翔.黄酒风味物质分析与控制的研究[D].无锡:江南大学,2004  
GUO Xiang. Research on The analysis and control of flavor substances in Chinese rice wine [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2004
- [4] 谢广发.黄酒酿造技术[M].北京:中国轻工业出版社,2010  
XIE Guang-fa. Chinese Rice Wine Brewing Technology [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2010
- [5] Zhong J J, Ye X Q, Fang Z X, et al. Determination of biogenic amines in semi-dry and semi-sweet Chinese rice wines from the Shaoxing region [J]. Food Control, 2012, 28(1): 151-156
- [6] 丁艳芳,谢海燕,王晓曦,等.食品风味检测技术发展概况[J].现代面粉工业,2013,27(1):22-26  
DING Yan-fang, XIE Hai-yan, WANG Xiao-tong, et al. Development of food flavor detection technology [J]. Modern Flour Industry, 2013, 27 (1): 22-26
- [7] 惠国华,陈裕泉.基于电子鼻系统的不同风味绍兴黄酒区分方法研究[J].传感技术学报,2011,24(12):1799-1803  
HUI Guo-hua, CHEN Yu-quan. Study on differentiation methods of Shaoxing rice wine based on electronic nose system [J]. Journal of Transduction Technology, 2011, 24(12): 1799-1803
- [8] 许春华.不同酒龄黄酒味感风味分析及快速预测研究[D].上海应用技术学院,2012  
XU Chun-hua. Flavor analysis and rapid prediction of Chinese rice wine flavors of different ages [D]. Shanghai Institute of Applied Technology, 2012
- [9] 李博斌,李祖光,刘兴泉,等.黄酒风味物质与黄酒香气感官评分的定量关系[J].酿酒科技,2008,(11):90-92,96  
LI Bo-bin, LI Zu-guang, LIU Xing-quan, et al. Quantitative relationship between the flavor of chinese rice wine and the sensory score of chinese rice wine aroma [J]. Brewing Science and Technology, 2008, (11): 90-92, 96
- [10] Kwaw E, Ma Y, Tchabo W, et al. Ultrasonication effects on the phytochemical, volatile and sensorial characteristics of lactic acid fermented mulberry juice [J]. Food Bioscience, 2018
- [11] Chen S, Xu Y, Qian M C. Comparison of the aromatic profile of traditional and modern types of Huang Jiu (Chinese rice wine) by aroma extract dilution analysis and chemical analysis [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2018, 33(3): 263-271
- [12] Xin-liang M, YAN X, Wen-lai F. Characterization of aroma compounds in Chinese rice wine qu by solvent-assisted flavor evaporation and headspace solid-phase microextraction [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(4): 2462-2469
- [13] 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 Hong-yan, ZHANG Sheng-wan, LI Mei-ping, et al. GC-MS analysis of volatile components in rice wine in different regions [J]. Brewing Science and Technology, 2015, 9: 115-121
- [14] Johansen S S, Jornil J. Determination of amphetamine, methamphetamine, MDA and MDMA in human hair by GC-EI-MS after derivatization with perfluorooctanoyl chloride [J]. The Scandinavian Journal of Clinical and Laboratory Investigation, 2009, 69(1): 113-120
- [15] Zhu S, Conti R, Perrin J M, et al. Trends in attention deficit hyperactivity disorder ambulatory diagnosis and medical treatment in the United States, 2000-2010 [J]. Academic pediatrics, 2012, 12(2): 110-116
- [16] Yao X, Abraham N S, Alexander G C, et al. Effect of adherence to oral anticoagulants on risk of stroke and major bleeding among patients with atrial fibrillation [J]. Journal of the American Heart Association, 2016, 5(2):e003074
- [17] Arroyo-Manzanares N, Andrés M, Jurado-Campos N, et al. Target vs spectral fingerprint data analysis of Iberian ham samples for avoiding labelling fraud using headspace - gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. Food Chemistry, 2017, 246:65

(下转第 226 页)