

3 个年份浓香型白酒挥发性成分分析及指纹图谱的建立

马赫迪¹, 薛康^{2,3}, 胡江涛^{2,3}, 程铁轶^{2,3}, 陈娟^{1*}

¹西南民族大学食品科学与技术学院 成都 610041

²成都海关技术中心 成都 610041

³食品安全检测四川省重点实验室 成都 610041)

摘要 以 2011 年、2014 年和 2015 年 3 个年份某品牌浓香型白酒为对象,采用顶空固相微萃取-气相色谱/质谱联用技术,结合多元统计学分析方法对挥发性成分进行分析。在 3 个年份浓香型白酒中共鉴定出 75 种挥发性物质,其中酯类 40 种、醇类 10 种、醛类 5 种、酮类 3 种、芳香族 5 种、萜烯类 8 种、吡喃类 2 种。通过相对气味活度值法(ROAV)确定 3 个年份白酒共 17 种对总体风味起关键作用和重要修饰作用的挥发性化合物,再联合利用正交偏最小二乘判别分析、Spearman 相关性、随机森林模型筛选出 3 个年份浓香型白酒的年份差异性化合物 14 种。以 3 个年份浓香型白酒和二曲酒挥发性化合物为数据集,利用此方法筛选出 22 种真假差异性化合物作为指纹峰,分别建立 3 个年份浓香型白酒指纹对照图谱,各年份对照图谱与样本图谱相似度均在 0.9 以上,与掺假验证样本相似度均在 0.9 以下。结论:建立的指纹图谱可靠,鉴别能力强,为特定品牌浓香型白酒质量控制、假酒鉴别提供了一定的科学依据。

关键词 浓香型白酒; 顶空固相微萃取-气相色谱/质谱联用技术; 多元统计分析; 指纹图谱

文章编号 1009-7848(2024)09-0420-14 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.09.039

白酒作为中国特有的蒸馏酒,被认为是中国的国酒,在中国食品工业中占有重要地位,是世界六大蒸馏酒之一,深受国民喜爱^[1-2]。白酒以富含淀粉质的谷物类为原料,以酒曲为糖化发酵剂,采用固态、半固态或液态发酵工艺^[3]。根据其香气特征,白酒可分为 12 种香型,其中浓香型、酱香型、清香型和米香型被认为是白酒的四大基本香型^[4]。至 2020 年,据国家统计局统计,全国规模以上白酒企业完成酿酒总产量 740.73 万 t,其中浓香型白酒总产量约为 440 万 t,占白酒总产量的 60%,是全国产销量最大的白酒香型^[5]。

白酒中酒精与水的含量占 97%~98%,而微量物质占白酒总量的 2%左右^[6]。截至目前,据已有报道白酒中发现 2 000 多种微量成分,其中酯类 510 种^[7]、醇类 249 种、酸类 140 种、内酯类 18 种、醛类 102 种、酮类 160 种^[8]、缩醛类 48 种、含硫化

合物 108 种^[9]、含氮化合物 155 种、杂环化合物 138 种、芳香族化合物 170 种、烃类 84 种、萜类 104 种,其它 60 种^[10]。正是这些微量成分的种类、含量及其量比关系,决定着白酒的风格、香气和口感^[11]。

白酒在贮存过程中微量成分会发生变化,被称为白酒的陈酿。陈酿对提高白酒品质十分重要,已有许多研究报道。如:Deng 等^[12]通过对不同陈化时间(0,1,2,3,4,5 年和 10 年)的白酒进行成分分析,揭示了白酒陈化过程中醇、酸、酯之间的相关性,表明醇被氧化为相应的酸,酸与醇酯化而诱导老化过程中酯含量增加。然而,酸和醇之间的酯化反应是可逆的,当酯含量高时,经历挥发和水解而减少含量;当酯含量低时,氧化增加酯含量。Huang 等^[13]研究发现浓香型白酒在 36 个月贮存期内由于乙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯和乳酸乙酯烷基氧质子化电子亲和势低于乙酸、丁酸、己酸和乳酸的羟基氧质子化电子亲和势,使这些酯的水解反应比相应的酯化反应更容易发生,导致酯的浓度逐渐降低,酸类的浓度缓慢升高;并且含酸的乙醇-水体系相比含酯的乙醇-水其具有更强的静电能和更多的氢键,更有利于乙醇和水之间的缔合,这可能是浓香型白酒贮藏后口感绵软和醇厚

收稿日期: 2023-09-25

基金项目: 四川省科技计划重点研发项目(2023YFS0447);
国家重点研发计划项目(2022YFF1100803);
四川省自然科学基金面上项目(2022NSFSC0118)

第一作者: 马赫迪,男,硕士生

通信作者: 陈娟 E-mail: chenj1221@126.com

的重要原因。Wang等^[14]提出一种有效确定中国青稞白酒老化标志物的方法,以GC×GC-TOFMS技术结合正交偏最小二乘法准确鉴定出12种标志物,其中7种为缩醛,1,1-二乙氧基-丙烷、1,1-二乙氧基-丁烷和1,1-二乙氧基-3-甲基-丁烷是青稞白酒老化风味的重要贡献者。Zhang等^[15]研究发现0~4年泸州老窖系列酒中油酸乙酯是最好的单一年龄标志物;并且短链脂肪酸($C<10$)含量在成熟过程中变化缓慢,而长链脂肪酸在成熟初期未被检测到,出现较晚,其链长与出现时间大致相关,长链脂肪酸出现后,含量随时间的延长而显著增加。近年来,名牌陈酿白酒受到市场的追捧,利润空间较大,因此很多不法商家通过多种方式伪造陈酿白酒进行牟利。目前的鉴定手段多集中在包装鉴定上,而不稳定的人为因素制约了这种方式的科学性。在感官品评的基础上,寻找科学、有效的品质评价方法和手段就成为客观需求。

本研究以3个年份的浓香型白酒为试验对象,利用顶空固相微萃取-气相色谱/质谱联用技术(head space-solid phase micro-extraction-gas chromatography/mass spectrometry,HS-SPME-GC/

MS)对酒样挥发性成分进行定性与定量分析。通过相对气味活度值(relative odor activity value, ROAV)法确定3个年份酒样的关键和有重要修饰性作用的挥发性化合物,联合运用正交偏最小二乘判别分析、Spearman相关性和随机森林模型3种多元统计学分析方法,筛选3个年份浓香型白酒年份差异性化合物。以3个年份浓香型白酒和二曲酒挥发性化合物为数据集,利用此方法筛选真假酒样差异性化合物作为指纹峰,运用《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》建立指纹图谱,使用掺假酒样对建立的指纹图谱进行验证,研究结果可为建立科学、有效的白酒品质评价方法提供重要参考。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

2011、2014、2015年浓香型白酒(酒精体积分数52%)样品来自于成都海关出口抽检库存备用样品(贮藏条件4℃),泸州老窖二曲酒来自市场购买,掺假酒样按比例人为掺制,样品信息见表1。

表1 白酒样品信息
Table 1 Liquor samples

白酒种类	酒精度/°	香型	来源
2011年浓香型	52	浓香型	成都海关库存
2014年浓香型	52	浓香型	成都海关库存
2015年浓香型	52	浓香型	成都海关库存
泸州老窖二曲酒	52	浓香型	市售
2011年浓香型:二曲酒=1:1	52	浓香型	自制
2014年浓香型:二曲酒=1:1	52	浓香型	自制
2015年浓香型:二曲酒=1:1	52	浓香型	自制
2011年浓香型:二曲酒=4:1	52	浓香型	自制
2014年浓香型:二曲酒=4:1	52	浓香型	自制
2015年浓香型:二曲酒=4:1	52	浓香型	自制

氯化钠(分析纯),成都科隆化学品有限公司;C7-C40正构烷烃标准品,上海安谱实验科技股份有限公司;叔戊醇试剂(分析纯),坛墨质检科技有限公司。

Trace DSQ型气相色谱-质谱联用仪、配置Triplus自动进样器,美国Thermo公司;50/30 μm二乙基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧(divinylben-

zene/ carboxen/ polydime-thylsiloxane, DVB/CAR/PDMS)萃取头,美国Supelco公司。

1.2 试验方法

1.2.1 HS-SPME-GC/MS分析条件

1.2.1.1 HS-SPME分析条件 参考张明霞等^[16]结论,取瓶装52°浓香型白酒1.6 mL与6.4 mL去离子水装入20 mL顶空瓶中,加入1.6 g氯化钠与4

mg 叔戊醇内标溶液后密封,在孵化器内 50 ℃ 平衡 30 min 后,将 DVB/CAR/PDMS 萃取头插入吸附 30 min,然后在 250 ℃ 进样口解析 15 min,进行后续挥发性物质测定。

1.2.1.2 GC/MS 分析条件 GC 条件:使用 TG-WAXMS B 色谱柱 (30 m×0.25 mm,0.25 μm),进样口温度 250 ℃,不分流模式;柱温箱升温程序:40 ℃ 保持 1 min,2 ℃/min 升至 64 ℃,然后以 3 ℃/min 升温至 160 ℃,再以 10 ℃/min 升温至 250 ℃,维持 5 min;载气:99.999%高纯度氦气,载气流速:1 mL/min。

MS 条件:EI 离子源,离子源温度为 250 ℃,电离电压为 70 eV,接口温度为 250 ℃,传输线温度 260 ℃,质量扫描范围为 m/z 30~500。

1.2.2 物质定性定量分析 物质定性:结果经计算机自动检索(NIST 11)进行定性分析,同时由 Xcalibur 软件系统完成手动对照检索,要求正反向匹配因子均大于 800;采用 C7-C40 的正构烷烃标准物按照以下公式计算测定物质的保留指数(retention index, RI),并与数据库(<http://www.flavor-net.org/flavornet.html>)中查询到的保留指数进行比较,测定值与查询值相差±10%以内均可接受。

$$RI = \frac{T_x - T_n}{T_{n+1} - T_n} \times 100 + n \times 100 \quad (1)$$

式中:RI 为样品的保留指数; T_x 、 T_n 、 T_{n+1} 为样品、正构烷烃 C_n 、正构烷烃 C_{n+1} 的保留时间, min。

物质定量:依据化合物的峰面积比值与含量成正比的原理进行分析,计算公式如下:

$$C = \frac{A_x \times C_0 \times V}{A_0 \times m} \quad (2)$$

式中: C 为测定物质的质量浓度, mg/kg; A_x 为测定物质的峰面积, AU·min; C_0 为内标物质量浓度, mg/mL; V 为内标物加标体积, mL; A_0 为添加的标物峰面积, AU·min; m 为测定样品质量, kg。

1.2.3 风味物质评定方法 参考刘登勇等^[7]的方法,利用 ROAV 法确定白酒中的关键挥发性风味物质及对总体风味有重要修饰作用物质。计算公式如下:

$$OAV = \frac{C}{T} \quad (3)$$

$$ROAV_i = \frac{OAV_i}{OAV_{max}} \times 100 \quad (4)$$

式中: C 为测定挥发性物质的含量, mg/kg; T 为相同物质的风味阈值, mg/kg。

所有物质的 ROAV 均小于等于 100,物质的 ROAV 值越大对样品风味的贡献也越大。ROAV>1 的物质被定义为所分析样品的关键风味化合物,1>ROAV>0.1 的组分对样品的总体风味具有重要的修饰作用。

1.2.4 浓香型白酒年份差异挥发性化合物的筛选

采用正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least-squares discrimination analysis, OPLS-DA)、Spearman 相关性系数(Spearman's rank correlation coefficient)、随机森林模型(random forest)3 种多元统计分析方法,对 3 个年份浓香型白酒样的挥发性成分进行分析,将变量重要性投影值、相关系数绝对值、重要性排序值进行归一化(Min-Max Scaling)处理,然后选取至少在两种方法中被认定为模型变量且归一化后求和值较高的化合物作为白酒年份差异挥发性化合物。归一化公示如下:

$$X_{norm} = \frac{X - X_{min}}{X_{max} - X_{min}} \quad (5)$$

式中: X_{norm} 为归一化后值; X 为化合物得分; X_{max} 为该组得分中的最大值; X_{min} 为该组得分中的最小值。

1.2.5 3 个年份浓香型白酒指纹图谱的建立及掺假验证

1.2.5.1 指纹峰的筛选及其质谱数据库的建立 利用 HS-SPME-GC/MS 技术检测 3 个年份浓香型白酒样与泸州老窖二曲酒和按照真假比 1:1、4:1 掺假酒样的挥发性化合物。将二曲酒样本与该年份浓香型白酒的挥发性物质共同做为数据集筛选真假差异性化合物,作为指纹峰,筛选方法同 1.2.4 节。依据筛选到的真假差异性化合物在 NIST 检索程序以及 AMDIS 匹配度的数值,对化合物进行鉴定和确认,建立 3 个年份浓香型白酒真假差异性化合物质谱数据库。

1.2.5.2 指纹图谱的建立 筛选出的指纹峰经 AMDIS 鉴定后,对得到的色谱峰信息进行分析和总离子流色谱图数据处理,然后导入《中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012.130723 版)》,得到各图谱间的数据信息,评价数据信息,分别建立 3

个年份浓香型白酒挥发性化合物指纹对照图谱。

1.2.5.3 指纹图谱的掺假验证 将掺假酒样的色谱峰和总离子流色谱图经过数据处理后导入《中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012.130723版)》与所建立的该年份的对照图谱进行比较。

1.3 数据处理及多元统计分析

试验结果以“平均值 \pm 标准偏差”表示,采用 SIMCA14.1 进行正交偏最小二乘判别分析,采用 SPSS 26.0 统计分析软件进行 Spearman 相关性分析,借助在线代谢物分析网站进行随机森林模型构建(<https://www.metaboanalyst.ca>),结合 3 种分析方法筛选酒样的年份差异性化合物和真假差异性化合物。采用 NIST AMDIS 32 软件报告差异性物质的名称、保留时间、峰面积、CAS 编号及正反匹配度(M,RM),经 NIST 检索程序(NIST 11)报告匹配度(MF)。采用《中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012.130723 版)》建立指纹图谱。利用 Office 2016 和 Origin 2022 进行图表绘制。

2 结果与分析

2.1 3 个年份浓香型白酒挥发性化合物的组成和含量

本研究将每个年份 10 份样品中检出 5 次及以下的物质确定为该年份的挥发性物质,见附表 1。从 3 个年份浓香型白酒中共检出 75 种物质,包括醇、醛、酸、酯、酮、芳香族、萜烯以及呋喃。其中,含量最高的是酯类物质,酯类物质是白酒呈香的主要物质,其含量因为酯化反应、水解反应与金属离子催化反应的存在形成动态平衡^[12,18],3 个年份含量分别达到 12 240.52 mg/kg (2011)、4 983.92 mg/kg (2014)、5 890.12 mg/kg (2015),随着陈酿时间的增加先减少后增加,是浓香型白酒主要的挥发性物质。其次是醇类物质,醇类物质是构成白酒酒体和风味的重要成分,同时还是酸类物质和酯类物质转化的桥梁^[19],醇类含量影响白酒品质,浓度过低则滋味淡薄,口感较差,过高则产生异杂味^[20],容易上头^[21],3 个年份含量分别达到 2 272.97 mg/kg (2011)、1 665.87 mg/kg (2014)、1 840.60 mg/kg (2015),随陈酿时间增加先减少后增加。醛类物质在白酒中含量极少时可增加酒体芳香感,但过量则会使酒体辛辣刺激,优质白酒总醛含量均小

于 0.02 g/100 mL^[22]。本试验测定的是相对含量,所以不作比较。3 个年份酒样共检出 5 种醛类物质,其含量分别为 313.08 mg/kg (2011)、229.49 mg/kg (2014)和 312.56 mg/kg (2015),随着陈酿时间的增加先减少后增加。在 3 个年份浓香型白酒中共检出 3 种酮类物质,含量分别为 43.61 mg/kg (2014)和 67.25 mg/kg (2015),2011 年未检出酮类物质,随着陈酿时间的增加而减少。酸类物质是形成酯类物质的重要原料,且对白酒风味和口味有重要影响^[23]。3 个年份酒样只有 2011 年酒样检出 1 种己酸,其含量为 198.59 mg/kg。酸类物质检测种类较少可能与长时间酯化反应以及氧化有关,或样品中多含有不挥发性酸。芳香族化合物是具有苯环结构、特殊风味的一类化合物,但其对白酒风味贡献度仍然未能阐明^[24]。3 个年份酒样共检出 5 种芳香族化合物,其含量分别为 308.57 mg/kg (2011)、189.50 mg/kg (2014)和 187.34 mg/kg (2015),随着陈酿时间的增加而增加。萜烯类物质在白酒中较为丰富,且大部分物质具有抗氧化、抗癌等生理功能,已有部分学者研究如何在白酒中提高其含量^[19]。3 个年份酒样共检出 8 种萜烯类化合物,其含量分别为 482.46 mg/kg (2011)、191.90 mg/kg (2014)和 246.01 mg/kg (2015),随着陈酿时间的增加先减少后增加。呋喃类物质属于含氮化合物,具有强烈的坚果、烘烤、咖啡等香气特征,对改善白酒口感、促进香气有一定作用^[25]。3 个年份酒样共检出两种呋喃类物质,含量分别为 19.00 mg/kg (2014)和 32.95 mg/kg (2015),2011 年未检出酮类物质,随着陈酿时间的增加而减少。本研究中酯类、醛类和酮类的含量变化趋势与 Liu 等^[26]在高年份浓香型白酒中所报导的趋势基本相同,但是其它组分变化趋势及变化幅度不同,推测原因可能是本研究只采用了顶空固相微萃取技术提取易挥发的微量成分,而 Liu 等^[26]采用了顶空固相微萃取和液液微萃取结合衍生化等多种前处理技术提取微量成分,检测结果包含易挥发、不易挥发组分的共同含量。

2.2 基于 ROAV 法分析关键及有修饰作用的挥发性化合物

本试验采用 ROAV 法对香气化合物重要性进行定义,3 个年份共发现 17 种关键及有重要修饰

(2-十一烷酮)、1种芳香族化合物(萘)、1种萜烯类(石竹烯)、1种呋喃类(2-戊基呋喃)。

2011年酒样与2014年和2015年酒样相比,其香气虽都为水果味但呈香物质并不相同。从表2来看,与2014及2015年样品相比,2011年样品的酯化反应加剧,致使酯类物质含量大幅增加,产生一种阈值极低且呈现水果味的物质异戊酸乙酯。由于异戊酸乙酯阈值极低,致使其它几种风味

化合物的ROAV值降低,不再作为2011年样品中的关键或有重要修饰作用的风味化合物。

2.3 基于多元统计分析的3个浓香型白酒年份差异化化合物识别

参考Zhang等^[5]方法,运用正交偏最小二乘法、Spearman相关性分析、随机森林模型对3个浓香型白酒的挥发性化合物数据集(附表1)进行降维,筛选年份差异性化合物。

表3 多元统计分析化合物得分

Table 3 Compound scores based on multivariate statistical analysis

正交偏最小二乘		Spearman 相关性		随机森林	
化合物	VIP	化合物	相关性系数绝对值	化合物	重要性排序
1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷	2.65328	2-戊基呋喃	0.961	萘	0.05684
邻苯二甲酸二丁酯	2.25793	萘	0.943	己酸己酯	0.050261
6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮	1.98004	异戊醛	0.939	己酸丙酯	0.030419
十六酸乙酯	1.73396	苯甲醛	0.939	癸酸异戊酯	0.024058
庚酸乙酯	1.6211	癸酸异戊酯	0.924	苯甲醛	0.021891
己酸己酯	1.32814	乙酸异戊酯	0.908	2-戊基呋喃	0.021718
2-十一烷酮	1.29761	1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷	0.896	2-羟基-4-甲基戊酸乙酯	0.016713
己酸	1.26771	(-)- α -古芸烯	0.895	乙酸2-苯乙酯	0.016403
己酸乙酯	1.26585	异丁醇	0.894	戊酸乙酯	0.015813
苯丙酸乙酯	1.21996	邻苯二甲酸二丁酯	0.872	十二烷酸乙酯	0.01581
2,4-二叔丁基苯酚	1.21746	6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮	0.847	长叶烯	0.014501
2,6-二叔丁基对甲酚	1.18391	丁酸异戊酯	0.846	丁酸乙酯	0.014188
苯乙酸乙酯	1.17595	异丁酸乙酯	0.843	1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)萘	0.013292
萘	1.16077	2-己烯酸乙酯	0.843	丙醇	0.013022
乙醇	1.15722	己酸异丁酯	0.843	丁二酸二乙酯	0.012809
丁酸乙酯	1.15219	长环烯	0.843	2-十五烷酮	0.012173
长叶烯	1.15181	壬醇	0.803	苯基乙醇	0.011823
己酸丁酯	1.15117	石竹烯	0.802	丁二酸乙基3-甲基丁酯	0.011685
己酸异戊酯	1.14901	二氢沉香呋喃	0.798	壬醇	0.011488
癸酸异戊酯	1.13685	正己醇	0.785	十一酸乙酯	0.011238

正交偏最小二乘是一种多因变量对多自变量的回归建模方法,可同时实现多元线性回归和主成分分析。通过计算每种化合物的变量投影重要性评分(VIP)构建偏最小二乘模型,选择具有最高VIP值的20种化合物作为候选标志物。其中1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷、邻苯二甲酸二丁酯、6,10-

二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮、十六酸乙酯、庚酸乙酯是具有最高评分的前5个物质,VIP值达1.6以上。Spearman等级相关系数是衡量两个变量的依赖性的非参数指标,它利用单调方程评价两个统计变量的相关性等级。选择20种具有最高Spearman相关性绝对值的挥发性化合物作为候选

标志物,其中2-戊基呋喃、萘、异戊醛、苯甲醛、癸酸异戊酯是具有最高系数绝对值的前5个物质,相关性系数达0.92以上。随机森林是一个包含多个决策树的分类器,在许多领域都有广泛应用。选择重要性排序前20的化合物作为候选标志物,其中萘、己酸己酯、己酸丙酯、癸酸异戊酯、苯甲醛是

具有最高重要性的前5个物质。以上3种分析方法共提供了65种化合物作为潜在差异性标志物,见表3。每种方法选择的标志物得分有很大差异,利用Min-Max归一化处理后进一步筛选,求和排名前20的物质见表4。

表4 3个年份浓香型白酒差异化化合物Min-Max归一化后得分

Table 4 Differential compound scores of strong-aroma liquors of three vintages after Min-Max normalization

化合物	正交偏最小二乘 判别分析VIP值	Spearman相关性 系数绝对值	随机森林重要性 排序	求和
萘	0.09	0.93	1	2.02
1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷	1	0.74	0.14	1.87
邻苯二甲酸二丁酯	0.76	0.64	0.07	1.47
2-戊基呋喃	0.017	1	0.39	1.39
癸酸异戊酯	0.08	0.85	0.43	1.35
苯甲醛	0.00	0.91	0.39	1.30
6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮	0.59	0.54	0.00	1.13
异戊醛	0.00	0.91	0.20	1.11
己酸己酯	0.19	0.00	0.88	1.08
乙酸异戊酯	0.00	0.78	0.19	0.97
(-)- α -古芸烯	0.00	0.73	0.14	0.87
异丁醇	0.00	0.73	0.05	0.78
壬醇	0.00	0.36	0.20	0.56
石竹烯	0.00	0.35	0.20	0.55
己酸丙酯	0.00	0.00	0.54	0.54
丁酸异戊酯	0.00	0.53	0.00	0.53
异丁酸乙酯	0.00	0.52	0.00	0.52
己酸异丁酯	0.00	0.52	0.00	0.52
2-己烯酸乙酯	0.00	0.52	0.00	0.52
长环烯	0.00	0.52	0.00	0.52

选取归一化后具有较高指示得分并且至少被两种方法选择为标志物的化合物作为候选差异性标志物。萘、1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷、邻苯二甲酸二丁酯、2-戊基呋喃、癸酸异戊酯、苯甲醛、6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮、异戊醛、己酸己酯、乙酸异戊酯、(-)- α -古芸烯、异丁醇、壬醇和石竹烯符合条件且得分高于其余物质,被认为是3个年份浓香型白酒的年份差异性化合物。其中,异丁醇和异戊醛两种物质也在Liu等^[20]对不同年份浓香型白酒酒龄预测研究中被筛选为标记物。在已有的酒龄标记物^[14-15,28]和酒龄预测研究^[26,29-30]报道中,标记特征值大多不同,究其原因可能是所检测样品(酒样类型、酒龄等)与评判方

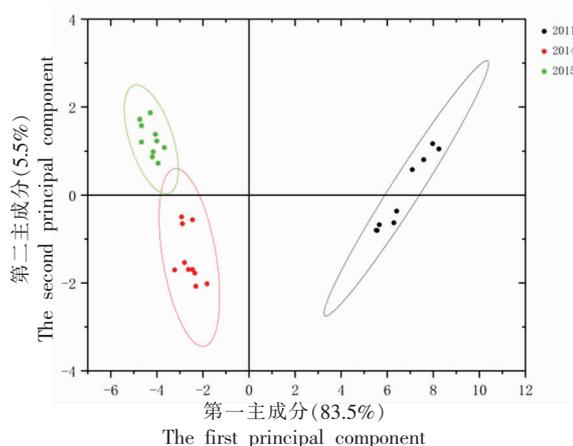


图1 基于差异性标志物数据集的主成分分析

Fig.1 Principal component analysis based on differential marker dataset

法并不相同,若想对实际市场监管起指导作用,则应大量扩充所检测样本并选取合理的评价手段。

基于年份差异性化合物数据集,利用无监督主成分分析(PCA)可视化 3 个年份浓香型白酒的差异情况,见图 4。两个主成分(PC1 和 PC2)描述了总体数据 89% 的差异性,3 个年份酒样呈现明显的分离,说明该套多元统计分析方法筛选出的年份差异性化合物能够有效区分 3 个年份浓香型白酒。

2.4 3 个年份浓香型白酒指纹图谱建立及掺假酒样鉴别

2.4.1 3 个年份浓香型白酒指纹峰筛选及方法学验证

为实现年份酒样与掺假酒样的鉴别,将二曲酒酒样与 3 个年份酒样的挥发性化合物共同作为数据集进行多元统计分析筛选真假差异性化合物。由于 2011 年酒样与 2014 和 2015 年酒样差异较大,故 2011 年酒样单独与二曲酒酒样挥发性化

合物做数据集筛选指纹峰以建立 2011 年酒样指纹图谱。2014 及 2015 年酒样因差异较小,所以 2014 及 2015 年酒样共同与二曲酒酒样挥发性化合物做数据集筛选指纹峰建立指纹图谱。筛选方法同上述 3 个年份浓香型白酒年份差异性化合物识别方法。

2011 年浓香型白酒与二曲酒样本经 3 种分析方法(正交偏最小二乘判别分析、Spearman 相关性分析、随机森林模型)筛选后,将差异性得分做 Min-Max 归一化,选取归一化后具有较高指示得分并且至少被两种方法选择为标志物的化合物作为 2011 年浓香型白酒指纹峰。对指纹峰进行方法学验证,保留时间 RSD 值低于 0.29%、峰面积 RSD 值低于 3%,且经过鉴定,符合在 NIST 检索程序的正反向匹配度均大于 800,AMDIS 软件的匹配度大于 80 的条件,可用于建立指纹图谱。具体物质见表 5。

表 5 2011 年浓香型白酒及二曲酒样本指纹峰 Min-Max 归一化后得分

Table 5 Marker peak scores of Strong-aroma liquor in 2011 and Erqu liquor after Min-Max normalization

化合物	正交偏最小二乘 判别分析 VIP 值	Spearman 相关 系数绝对值	随机森林 重要性排序	求和	保留时间 RSD/ %	峰面积 RSD/ %
乙酸乙酯	0.54	0.10	0.69	1.33	0.23	2.05
异戊醛	0.00	0.15	0.25	0.39	0.20	1.85
异丁酸乙酯	0.00	0.15	0.79	0.94	0.29	1.24
异戊酸乙酯	0.00	0.12	0.23	0.35	0.28	1.53
异戊醇	0.00	0.12	0.54	0.67	0.36	2.57
糠醛	0.00	0.06	0.12	0.19	0.13	2.06
苯甲醛	0.00	0.14	0.40	0.54	0.12	1.39
长叶烯	0.05	0.15	0.54	0.73	0.12	1.84
辛酸 3-甲基丁酯	0.03	0.00	0.21	0.24	0.06	1.62
萜	0.06	0.15	1.00	1.21	0.07	0.31
苯乙酸乙酯	0.06	0.14	0.70	0.90	0.07	1.30
2,6-二叔丁基对甲酚	0.08	0.00	0.31	0.39	0.03	1.21

2014 和 2015 年两个年份浓香型白酒指纹峰筛选方法同 2011 年浓香型白酒筛选方法。对指纹峰进行方法学验证,保留时间 RSD 值低于 1%、峰面积 RSD 值低于 3%,且经过鉴定,符合在 NIST 检索程序的正反向匹配度均大于 800,AMDIS 软件的匹配度大于 80 的条件,可用于建立指纹图谱。具体物质见表 6、表 7。

2.4.2 3 个年份浓香型白酒指纹图谱的建立

将

每个年份 10 组挥发性物质的数据信息按照一定要求整理后,导入《中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012.130723 版)》,得到 10 组图谱,同时经过设置参照图谱、多点矫正、指纹峰匹配、生成对照、相似度评价几个步骤,采用平均数法得到对照指纹图谱及各组图谱的相关信息。图 5、图 6、图 7 分别为 3 个年份中药指纹图谱相似度评价软件生成的 10 组图谱,R 为 10 组图谱按平均数法生成

表6 2014年浓香型白酒及二曲酒样本指纹峰 Min-Max 归一化后得分

Table 6 Marker peak scores of strong-aroma liquor in 2014 and Erqu liquor after Min-Max normalization

化合物	正交偏最小二乘 判别分析 VIP 值	Spearman 相关系 数绝对值	随机森林重 要性排序	求和	保留时间 RSD/ %	峰面积 RSD/ %
乙酸乙酯	0.59	0.00	0.58	1.17	0.57	2.70
异戊醛	0.00	1.00	0.58	1.57	0.60	1.61
1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷	0.70	0.71	0.63	2.04	0.90	2.11
异丁醇	0.00	0.68	0.73	1.41	0.51	1.75
2-戊基呋喃	0.00	0.73	0.95	1.68	0.17	2.90
己酸乙酯	0.45	0.70	0.00	1.15	0.11	1.60
己酸丁酯	0.03	0.00	1.00	1.03	0.05	2.08
长叶烯	0.04	0.78	0.71	1.53	0.02	1.02
己酸己酯	0.15	0.00	0.84	0.99	0.03	1.66
萜	0.04	1.00	0.85	1.89	0.02	2.83
癸酸异戊酯	0.00	0.71	0.62	1.33	0.02	2.58
2,6-二叔丁基对甲酚	0.06	0.82	0.00	0.88	0.02	0.26
邻苯二甲酸二丁酯	0.56	0.67	0.00	1.23	0.96	0.77

表7 2015年浓香型白酒及二曲酒样本 Mark 峰 Min-Max 归一化后得分

Table 7 Marker peak scores of strong-aroma liquor in 2015 and Erqu liquor after Min-Max normalization

化合物	正交偏最小 二乘判别分 析 VIP 值	Spearman 相 关系数 绝对值	随机森林重 要性排序	求和	保留时间 RSD/%	峰面积 RSD/%
乙酸乙酯	0.59	0.00	0.58	1.17	0.87	1.80
异戊醛	0.00	1.00	0.58	1.57	0.98	1.97
1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷	0.70	0.71	0.63	2.04	0.14	1.90
异丁醇	0.00	0.68	0.73	1.41	0.66	1.52
2-戊基呋喃	0.00	0.73	0.95	1.68	0.05	2.46
己酸乙酯	0.45	0.70	0.00	1.15	0.15	2.83
正十四烷	0.00	0.68	0.67	1.36	0.05	2.49
己酸丁酯	0.03	0.00	1.00	1.03	0.04	2.98
苯甲醛	0.00	1.00	0.00	1.00	0.01	1.53
长叶烯	0.04	0.78	0.71	1.53	0.03	2.67
己酸己酯	0.15	0.00	0.84	0.99	0.02	0.03
萜	0.04	1.00	0.85	1.89	0.01	2.33
6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮	0.37	0.69	0.00	1.06	0.01	0.95
癸酸异戊酯	0.00	0.71	0.62	1.33	0.02	2.42
2,6-二叔丁基对甲酚	0.06	0.82	0.00	0.88	0.01	2.18
邻苯二甲酸二丁酯	0.56	0.67	0.00	1.23	0.01	2.87

的对照图谱。由《中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012.130723 版)》处理得到的 10 组该年份酒挥发性物质图谱与其建立的对照指纹图谱的相似度结果见表 8。

一般情况下相似度在 0.9~1.0 之间即认为符合建立指纹图谱的要求。由表 8 可知,各年份 10 组图谱与该年份对照图谱比较下的相似度均在此范围内。相似度匹配结果表明,建立的对照指纹图

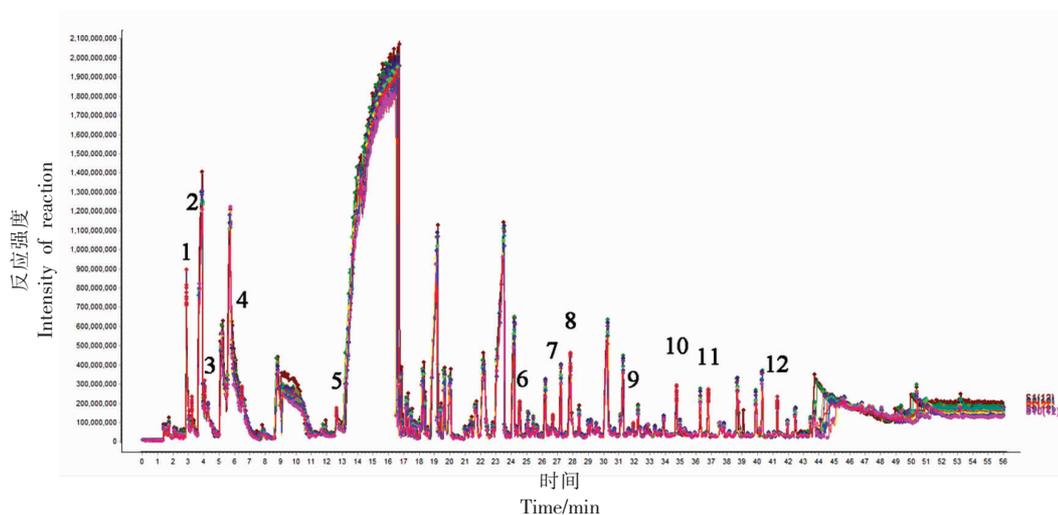
谱有参考价值,可作为该年份浓香型白酒挥发性物质的指纹图谱。

一般情况下相似度在 0.9~1.0 之间即认为符合建立指纹图谱的要求。由表 8 可知,各年份 10 组图谱与该年份对照图谱比较下的相似度均在此范围内。相似度匹配结果表明,建立的对照指纹图谱有参考价值,可作为该年份浓香型白酒挥发性物质的指纹图谱。

2.4.3 3 个年份浓香型白酒对照图谱与掺假酒样

验证 采用 NIST 检索程序和 AMDIS 软件对掺假样品、原酒酒样和二曲酒样的色谱峰进行匹配鉴定后,与该年份浓香型白酒样挥发性物质对照图谱进行比对。

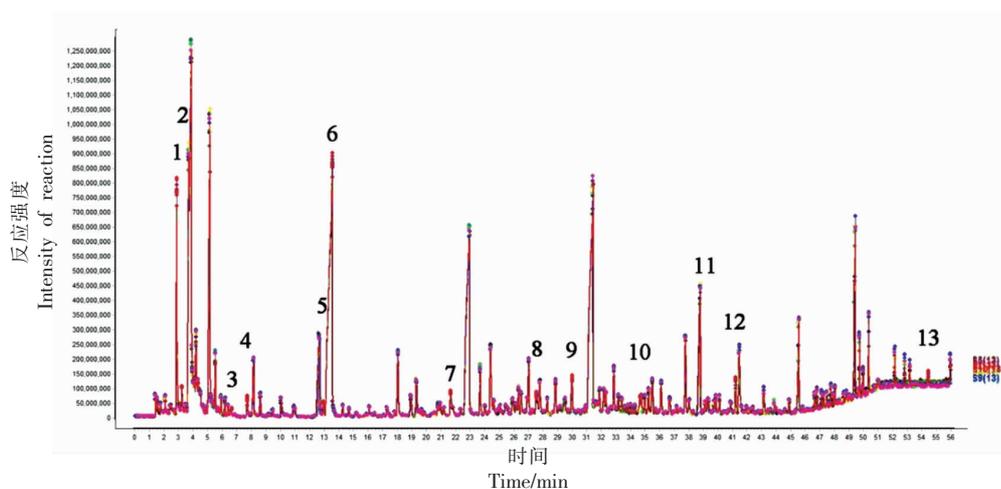
由表 9、表 10、表 11 可以看出 3 个年份浓香型白酒对照图谱与该年份原酒样品的相似度均在 0.98 以上,与掺假样品和二曲样品相似度均在 0.9 以下。说明本研究建立的 3 个年份浓香型白酒挥发性物质指纹图谱的稳定性好,鉴别能力强。



注:1.乙酸乙酯;2.异戊醛;3.异丁酸乙酯;4.异戊酸乙酯;5.异戊醇;6.糠醛;7.苯甲醛;8.长叶烯;9.辛酸异戊酯;10.萘;11.苯乙酸乙酯;12.2,6-二叔丁基对甲酚。

图 2 2011 年浓香型白酒 10 组样本总离子流色谱图叠加图

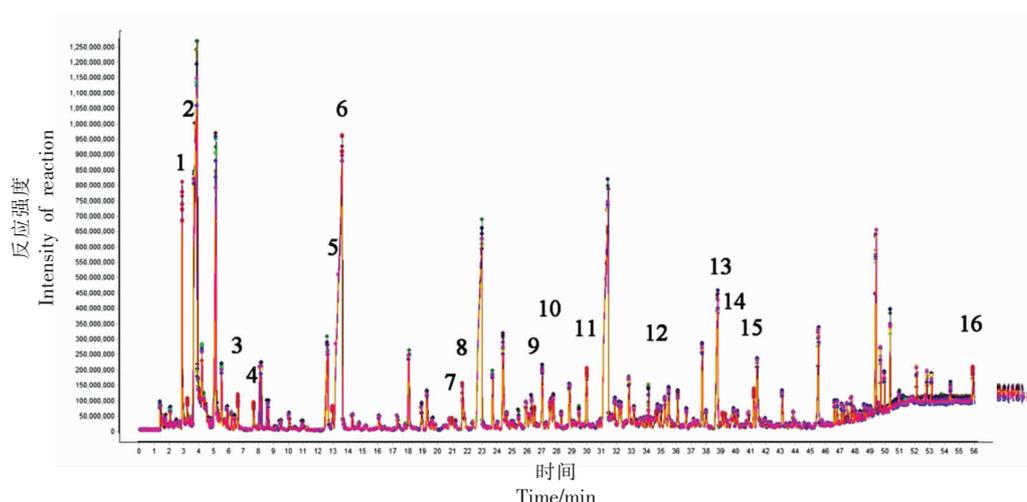
Fig.2 Superimposed total ion flow chromatograms of 10 groups of Strong-aroma liquors in 2011



注:1.乙酸乙酯;2.异戊醛;3.1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷;4.异丁醇;5.2-戊基呋喃;6.己酸乙酯;7.己酸丁酯;8.长叶烯;9.己酸己酯;10.萘;11.癸酸异戊酯;12.2,6-二叔丁基对甲酚;13.邻苯二甲酸二丁酯。

图 3 2014 年浓香型白酒 10 组样本总离子流色谱图叠加图

Fig.3 Superimposed total ion flow chromatograms of 10 groups of Strong-aroma liquors in 2014



注:1.乙酸乙酯;2.异戊醛;3.1,1-二氧基-3-甲基丁烷;4.异丁醇;5.2-戊基呋喃;6.己酸乙酯;7.正十四烷;8.己酸丁酯;9.苯甲醛;10.长叶烯;11.己酸己酯;12.萘;13.6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮;14.癸酸异戊酯;15.2,6-二叔基对甲酚;16.邻苯二甲酸二丁酯。

图4 2015年浓香型白酒10组样本总离子流色谱图叠加图

Fig.4 Superimposed total ion flow chromatograms of 10 groups of strong-roma liquors in 2015

表8 3个年份浓香型白酒挥发性物质图谱与该年份对照图谱的相似度匹配结果

Table 8 Similarity matching results between chromatograms of strong-roma liquor of three vintages and their respective established reference chromatogram

各年份样本	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	各年份对照
											指纹图谱 (R)
2011年对照指纹图谱	0.993	0.996	0.997	0.998	0.996	0.997	0.999	0.997	0.998	0.994	1
2014年对照指纹图谱	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2015年对照指纹图谱	0.999	1	1	1	1	1	1	1	1	0.948	1

表9 2011年浓香型白酒对照图谱与掺假样品对比结果

Table 9 Comparison results between the established reference chromatogram and adulterated samples of strong-roma liquor in 2011

样品	2011年浓香型:二曲 酒=1:1			2011年浓香型:二曲 酒=4:1			2011原酒样品			二曲酒样品		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	2011对照图谱(R)	0.745	0.739	0.782	0.806	0.819	0.825	0.998	0.998	1	0.605	0.627

表10 2014年浓香型白酒对照图谱与掺假样品对比结果

Table 10 Comparison results between the established reference chromatogram and adulterated samples of strong-roma liquor in 2014

样品	2014年浓香型:二曲 酒=1:1			2014年浓香型:二曲 酒=4:1			2014原酒样品			二曲酒样品		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	2014对照图谱(R)	0.152	0.161	0.154	0.237	0.245	0.238	1	0.998	1	0.465	0.457

表 11 2015 年浓香型白酒对照图谱与掺假样品对比结果

Table 11 Comparison results between the established reference chromatogram and adulterated samples of strong-aroma liquor in 2015

样品	2015 年浓香型:二曲酒=						2015 原酒样品			二曲酒样品		
	1:1			4:1			1	2	3	1	2	3
	1	2	3	1	2	3						
2015 对照图谱(R)	0.161	0.166	0.159	0.607	0.611	0.609	1	1	0.999	0.473	0.475	0.481

3 结论

采用 HS-SPME-GC/MS 技术分离鉴定浓香型白酒的挥发性物质,3 个年份浓香型白酒共鉴定出 75 种挥发性物质,包括酯类 40 种、醇类 10 种、醛类 5 种、酮类 3 种、芳香族 5 种、萜烯类 8 种、呋喃类 2 种。通过 ROAV 法确定了 3 个年份关键风味化合物及对总体风味有重要修饰作用物质,联合运用正交偏最小二乘判别分析 VIP 值、Spearman 相关系数绝对值、随机森林重要性排序 3 种特征值筛选出 14 种 3 个年份浓香型白酒年份差异性化合物。进一步利用此方法筛选出 22 种浓香型白酒真假差异性化合物作为指纹峰,分别建立 3 个年份浓香型白酒对照指纹图谱,每个年份各 10 个样本与该年份对照图谱相似度均在 0.9 以上,掺假验证结果均在 0.9 以下,表明建立的指纹图谱可靠、鉴别能力强,为特定品牌浓香型白酒质量控制、假酒鉴别提供了一定的科学依据和技术支撑。

参 考 文 献

- [1] WANG J S, CHEN H, WU Y S, et al. Uncover the flavor code of strong-aroma baijiu: Research progress on the revelation of aroma compounds in strong-aroma baijiu by means of modern separation technology and molecular sensory evaluation[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 109: 104499.
- [2] 毕荣宇, 乔敏莎, 卢君, 等. 气相色谱-内标法测定白酒中 3 种高级脂肪酸乙酯含量[J]. 中国酿造, 2022, 41(12): 240-244.
BI R Y, QIAO M S, LU J, et al. Determination of 3 higher fatty acid ethyl esters content in Baijiu by gas chromatography-internal standard method[J]. Chinese Brewing, 2022, 41(12): 240-244.
- [3] 方超, 刘治国, 乔璐, 等. 基于 SQDA 和 GC-MS 对山庄老酒三种香型白酒挥发性特征风味的分析[J]. 食品科学, 2023, 44(10): 291-299.
FANG C, LIU Z G, QIAO L, et al. Analysis of volatile characteristic flavors of three aromatic liquors of Shanzhuang Laojiu on SQDA and GC-MS[J]. Food Science, 2023, 44(10): 291-299.
- [4] WU Y S, HOU Y X, CHEN H, et al. 'Key Factor' for Baijiu quality: Research progress on acid substances in baijiu[J]. Foods, 2022, 11(19): 2959.
- [5] 胡景辉, 陈禹铸, 薛新新, 等. 浓香型白酒发展概述[J]. 中国酿造, 2022, 41(6): 24-30.
HU J H, CHEN Y Q, XUE X X, et al. Overview of development of strong-flavor baijiu [J]. Chinese Brewing, 2022, 41(6): 24-30.
- [6] ZHAO D R, SUN B G, HONG J X. Research progress on the profile of trace components in baijiu [J]. Food Reviews International, 2023, 39 (2/3): 1666-1693.
- [7] XU Y Q, ZHAO J R, LIU X, et al. Flavor mystery of Chinese traditional fermented Baijiu: The great contribution of ester compounds[J]. Food Chemistry, 2022, 369(Feb.1): 130920.1-130920.13.
- [8] 李雯慧. 郎酒香与味成分的感知相互作用研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2022.
LI W H. Perceptual interaction of aroma and taste components in langjiu[D]. Shanghai: Shanghai University of Technology, 2022.
- [9] SUN J Y, WANG Z, SUN B G, et al. Low quantity but critical contribution to flavor: Review of the current understanding of volatile sulfur-containing compounds in Baijiu[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2021, 103: 104079.
- [10] HONG J X, TIAN W J, ZHANG C S, et al. Unraveling variation on the profile aroma compounds of strong aroma type of Baijiu in different regions by molecular matrix analysis and olfactory analysis [J].

- RSC Advances, 2021, 11(53): 33511–33521.
- [11] 张琦, 徐勇, 沈才洪, 等. 浓香型白酒挥发性风味成分分析研究进展[J]. 酿酒科技, 2017(12): 98–104.
- ZHANG Q, XU Y, SHEN C H, et al. Research progress in the analysis of volatile flavoring components in nongxiang Baijiu[J]. Brewing Technology, 2017(12): 98–104.
- [12] DENG Y H, XIONG A Y, ZHAO K, et al. Mechanisms of the regulation of ester balance between oxidation and esterification in aged baijiu[J]. Scientific Reports, 2020, 10(1): 1–7.
- [13] HUANG Z J, ZENG Y H, SUN Q Y, et al. Insights into the mechanism of flavor compound changes in strong flavor baijiu during storage by using the density functional theory and molecular dynamics simulation[J]. Food Chemistry, 2022, 373(Mar. 30 Pt.B): 131522.1–131522.10.
- [14] WANG X L, SONG X B, ZHU L, et al. Unraveling the acetals as ageing markers of Chinese highland qingke baijiu using comprehensive two-dimensional gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry combined with metabolomics approach[J]. Food Quality and Safety, 2021, 5(3): 8.
- [15] ZHANG X J, MENG L J, LU Z M, et al. Identification of age-markers based on profiling of Baijiu volatiles over a two-year maturation period: Case study of lu-flavor baijiu[J]. LWT–Food Science and Technology, 2021, 141: 110913–110921.
- [16] 张明霞, 赵旭娜, 杨天佑, 等. 顶空固相微萃取分析白酒香气物质的条件优化[J]. 食品科学, 2011, 32(12): 49–53.
- ZHANG M X, ZHAO X N, YANG T Y, et al. Optimization of headspace solid phase microextraction conditions for GC–MS analysis of aromatic constituents in white liquor[J]. Food Science, 2011, 32(12): 49–53.
- [17] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 确定食品关键风味化合物的一种新方法:“ROAV”法[J]. 食品科学, 2008, 29(7): 370–374.
- LIU D Y, ZHOU G H, XU X L, et al. "ROAV" method: A new method for determining key odor compounds of rugao ham[J]. Food Science, 2008, 29(7): 370–374.
- [18] ZHENG Q, HU Y R, XIONG A Y, et al. Elucidating metal ion-aegulated flavour formation mechanism in the aging process of chinese distilled spirits (Baijiu) by electrochemistry, ICP–MS/Oes, and U-PLC–Q–Orbitrap–MS/MS[J]. Food & Function, 2021, 12(19): 8899–8906.
- [19] 郭学武, 范恩帝, 马冰涛, 等. 中国白酒中微量成分研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(11): 267–276.
- GUO X W, FAN E D, MA B T, et al. Recent progress in micro components of chinese baijiu[J]. Food Science, 2020, 41(11): 267–276.
- [20] 何东梅. 基于风味组学对贵州酱香轮次基酒风味结构的解析[D]. 贵阳: 贵州大学, 2021.
- HE D M. Analysis of flavor structure of guizhou maotang rotation base wine based on flavor omics[D]. Guiyang: Guizhou University, 2021.
- [21] 范三红, 李颖星, 白宝清. 涡旋辅助分散液液微萃取–气相色谱法测定清香型白酒中5种高级醇[J]. 中国酿造, 2020, 39(4): 194–200.
- FAN S H, LI Y X, BAI B Q. Determination of 5 higher alcohols in light-flavor Baijiu by vortex-assisted dispersion liquid–liquid microextraction–gas chromatography[J]. Chinese Brewing, 2020, 39(4): 194–200.
- [22] 徐军. 浓香型枝江白酒香味成分的分析研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2019.
- XU J. Analysis of aroma components of luzhou-flavor Zhijiang liquor[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2019.
- [23] 范文来, 龚舒蓓, 徐岩. 白酒有机酸谱[J]. 酿酒, 2019, 46(1): 37–42.
- FAN W L, GONG S B, XU Y. Organic acid spectrum of baijiu[J]. Liquor Making, 2019, 46(1): 37–42.
- [24] 杨康卓, 刘芳, 何张兰, 等. 五粮液原酒中特殊芳香族化合物的空间分布[J]. 酿酒科技, 2021(5): 22–26.
- YANG K Z, LIU F, HE Z L, et al. Spatial distribution of aromatic compounds in wuliangye base liquor[J]. Brewing Technology, 2021(5): 22–26.
- [25] SUN H L, NI B, YANG J G, et al. Nitrogenous compounds and Chinese Baijiu: A review[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2022, 128(1): 5–14.
- [26] LIU Q R, ZHANG X J, ZHENG L, et al. Machine learning based age-authentication assisted by chemo-kinetics: Case study of strong-flavor chinese Baijiu[J]. Food Research International, 2023, 167(May): 1.1–1.13.

- [27] L J VAN GEMERT. Compilations of odour threshold values in air, water and other media second enlarged and revised edition[M]. Netherlands: Science Press, 2011: 55–68.
- [28] ZHU M X, FAN W L, YAN X, et al. 1,1-Diethoxymethane and methanethiol as age markers in Chinese roasted–sesame–like aroma and flavour type liquor[J]. *European Food Research and Technology*, 2016, 242(11): 1985–1992.
- [29] 马燕红, 张生万, 李美萍, 等. 清香型白酒酒龄鉴别的方法研究[J]. *食品科学*, 2012, 33(10): 184–189.
- MA Y H, ZHANG S W, LI M P, et al. Mathematical modeling for identification of fen–flavor liquor aging time[J]. *Food Science*, 2012, 33(10): 184–189.
- [30] 刘青茹, 孟连君, 张晓娟, 等. 基于 GC–MS 指纹图谱和 XGBoost 机器学习的泸型基酒贮存时间鉴别[J]. *食品科学*, 2022, 43(24): 310–317.
- LIU Q R, MENG L J, ZHANG X J, et al. Identification of the age of luzhou–flavor base baijiu by gas chromatography–mass spectrometry fingerprinting and extreme gradient boosting machine learning[J]. *Food Science*, 2022, 43(24): 310–317.

Analysis of Volatile Compounds of Strong–aroma liquors of Three Vintages and Establishment of Their Fingerprints Based on Biomarkers

Ma Hedi¹, Xue Kang^{2,3}, Hu Jiangtao^{2,3}, Cheng Tiejuan^{2,3}, Chen Juan^{1*}

¹College of Food Science and Technology, Southwest Minzu University, Chengdu 610041

²Chengdu Customs Technology Center, Chengdu 610041

³Key Laboratory of Food Safety Inspection of Sichuan Province, Chengdu 610041

Abstract Volatile compounds of Strong–aroma liquors of three vintages (2011, 2014 and 2015) were analyzed by using headspace solid phase microextraction combined with gas chromatography/mass spectrometry and multivariate statistical analysis methods in this study. A total of 75 volatile compounds were identified in Strong–aroma liquors of three vintages, including 40 esters, 10 alcohols, 5 aldehydes, 3 ketones, 5 aromatics, 8 terpenes and 2 furans. Relative odour activity value (ROAV) method was used to identify 17 key flavor compounds and compounds that had modification effect on overall flavor. In combination with orthogonal partial least squares discriminant analysis, Spearman correlation and random forest model, 14 compounds were screened as differential compounds for vintage. Furthermore, 22 compounds were selected as differential compounds for true and false, and used as biomarkers, and then fingerprint reference chromatography of Strong–aroma liquors of three vintages were established using these biomarkers respectively. The similarity between the reference chromatography and the true sample chromatography of each vintage was above 0.9, and the similarity between the reference chromatography and the adulterated sample chromatography was below 0.9. The results obtained showed that the established reference chromatography is strong enough to differentiate adulterated wines and is reliable in quality control for Strong–aroma liquors.

Keywords strong–aroma liquor; headspace solid phase microextraction–gas chromatography/mass spectrometry (HS–SPME–GC/MS); multivariate statistical analysis; fingerprint