

GCMSMS 结合岛津香味数据库探究白酒空杯香

GCMSMS-384

摘要： 本文采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气相色谱 - 质谱联用仪，结合 AOC-6000 自动进样器的 SPME Arrow 进样方式，基于 Smart Aroma Database 香味数据库建立了覆盖 500 余种气味物质的 Scan 分析方法。应用该方法于酱香型白酒空杯香气分析，共鉴定出 106 种气味成分，包括醇类 20 种、酚类 5 种、醛类 13 种、酸类 9 种、酮类 6 种、酯类 46 种、呋喃类 2 种及其他 5 种。数据分析结果表明：偏最小二乘判别分析（PLS-DA）能够依据空杯中气味成分有效区分不同品牌白酒，并筛选出 15 种 VIP 值大于 1 的特征差异成分，进一步利用 Orange 3 数据挖掘软件构建判别模型，其中支持向量机（SVM）模型的分类准确率最高，达到 100%。

关键词： 三重四极杆气相色谱质谱联用仪 空杯香 人工智能模型 机器学习

技术特点：

- ❖ 高效筛查：岛津香味数据库包括香味物质的分析信息，可利用保留时间、质量色谱图、质谱图 3 种信息准确高效定性识别香味化合物。
- ❖ 模型判定：基于空杯香气无需准确定量分析，即可构建人工智能判别模型，实现酱香型白酒年份判定。

空杯留香（Empty Cup Aroma, ECA）是指酒液倾出后，空杯中仍持续存在的香气现象，是酱香型白酒（Sauce-flavor baijiu）典型特征，已成为评价其品质与风味特征的关键指标之一。优质白酒历经固态发酵、多轮次取酒及陶坛长期窖藏等精湛工艺，形成了复杂风味物质体系，含丰富的高沸点挥发性有机化合物（VOCs）。低沸点组分挥发殆尽后，空杯体系为这些残留的中高沸点化合物提供了深度解析的载体。因此，优质陈酿通常表现出更为显著的空杯留香强度、更长的香气持久性与更浓郁的香韵特征。尽管空杯香对白酒风味品质具有重要影响，但目前相关研究仍旧匮乏，其组成成分尚未明确，鉴定手段亦主要依赖于

感官评价技术，亟需采用现代仪器分析方法进行系统性探究。

Smart Aroma Database 香味数据库预先收录有气味成分化合物信息 500 余种重要气味成分的基本信息、SCAN 方法、SIM 方法和 MRM 方法，无需标准品即可实现重要气味成分的快速定性筛查。

本文使用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样器，利用 Smart Aroma Database 香味数据库，实现空杯中气味成分快速筛查，结合人工智能模型判别可有效区分白酒年份。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪
AOC-6000 自动进样器

1.2 分析条件

SPME 参数:

SPME 纤维 : DVB/CWR/PDMS 120 μ m/ 20 mm	平衡时间 : 5 min
老化温度 : 恒流 (1 mL/min)	萃取温度 : 50°C
老化时间 : 3 min (萃取前/后)	萃取时间 : 15 min
平衡温度 : 50°C	解吸时间 : 2 min

GC-MS/MS 参数:

色谱柱 : SH-Polar Wax, 60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m	
柱温程序 : 40°C (5 min) _3°C /min_250°C (15 min)	
进样口温度 : 250°C	分流比 : 5:1
离子源温度 : 200°C	接口温度 : 250°C
载气控制 : 恒线速度模式, 25.5 cm/s	检测器电压 : 调谐电压 +0.1kV
进样方式 : 分流进样	采集方式 : Scan 35~400 amu

■ 样品前处理

样品前处理流程图如下图所示。

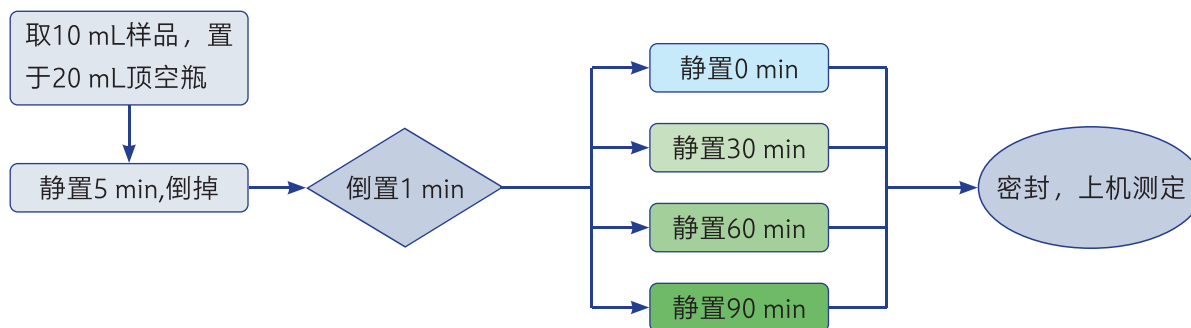


图1 前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 气味系统方法建立流程

岛津香味数据库 (Smart Aroma Database) 包括模板方法、质谱库等文件。首先使用 Aroma_TQ_SH-PolarWax_AART 方法文件测定正构烷烃标品, 通过 AART 功能 (自动调整化合物的保留时间) 利用保留指数和正构烷烃的保留时间自动调整目标化合物的保留时间。

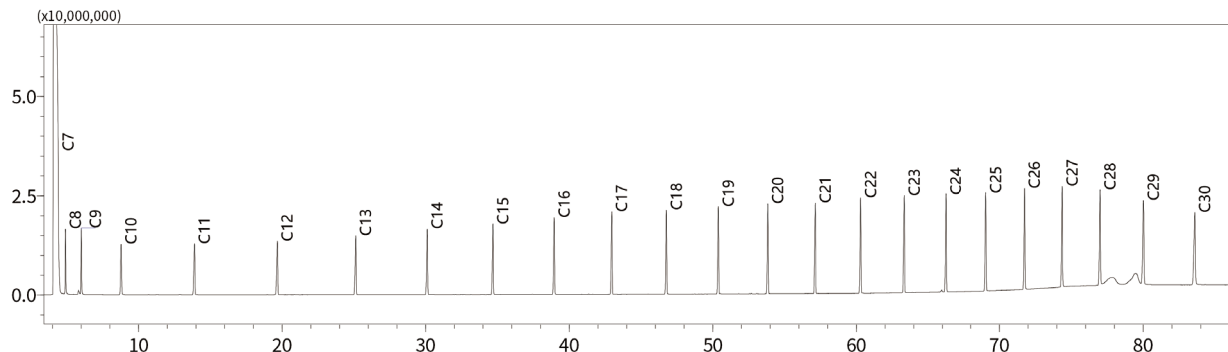


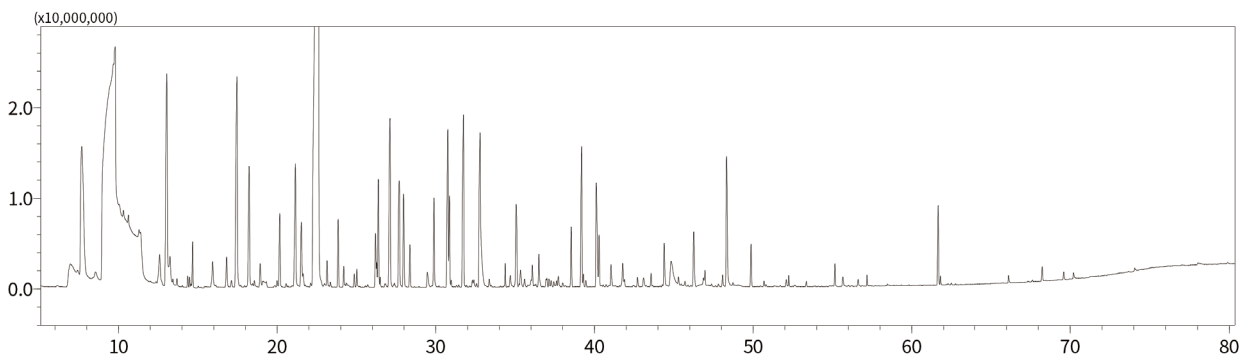
图2 C₇-C₃₀ 正构烷烃标准溶液色谱图 (50 µg/mL)

利用采集得到的正构烷烃数据、Aroma_TQ_SH-PolarWax_Template 模板方法以及香味数据库建立 500 余种气味成分的筛查方法文件，GCMS-TQ8050 NX 可利用该方法对样品中的气味成分进行筛查。

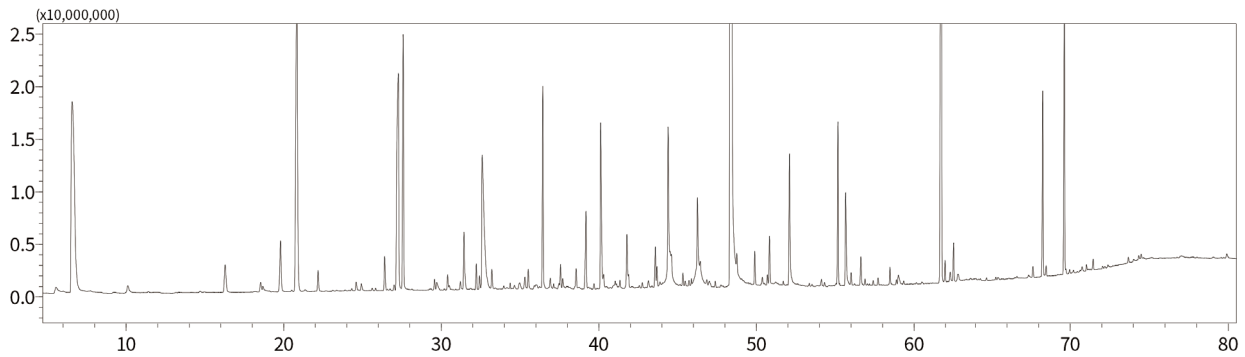


3.2 白酒样品检测结果

利用前述建立的气味成分筛查方法，对两个品牌 (HB 和 Y) 不同年份 (HB: 新酒、4 年、6 年, Y: 1 年、4 年、6 年、9 年) 共七份白酒不同时间段空杯留香，共计 28 份酒样品测定，每份样品 3 个平行。TIC 如下图 3 所示。



A 白酒 (谱图来源为 HB 新酒 0 min 空杯样品)



B 白酒 (谱图来源为 Y1 年 0 min 空杯样品)

图 3 部分白酒样品 TIC 图

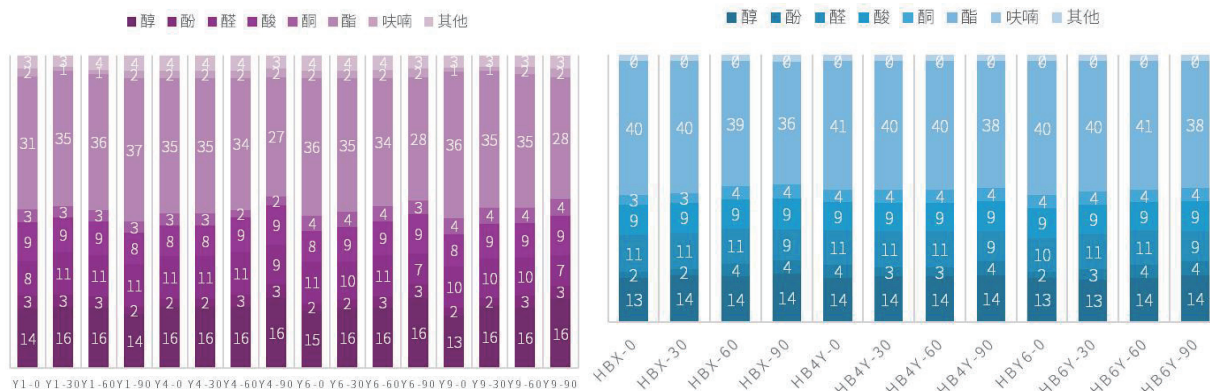


图 4 酱香型白酒空杯中气味成分组成随时间的演变规律

统计测定化合物种类, 28 份白酒空杯香气分析, 共鉴定出 106 种气味成分, 包括醇类 20 种、酚类 5 种、醛类 13 种、酸类 9 种、酮类 6 种、酯类 46 种、呋喃类 2 种及其他 5 种。

3.3 数据统计分析

3.3.1 偏最小二乘法分析 (PLS-DA)

偏最小二乘法判别分析 (Partial Least Squares Discrimination Analysis, PLS-DA) 是一种有监督的判别分析方法。PLS-DA 是一种线性判别模型, 基于偏最小二乘法, 通过分解自变量和因变量数据, 建立回归模型, 提取与分类相关的特征变量, 实现类别预测。PLS-DA 能够充分利用预先设定的样本类别信息, 最大化类间差异, 从而在降维和特征提取过程中获得比主成分分析 (PCA) 更优的类别分离效果, 常用于模式识别和分类预测任务。

为探究酱香型白酒空杯香气与年份的关系, 以上述所检出的 106 种化合物作为因变量, 样本类别 (品牌与年份) 作为自变量, 进行偏最小二乘判别分析 (PLS-DA)。如图 5 所示, PLS-DA 得分图显示大部分平行样本分布紧密聚集, 表明实验重复性良好, 结果稳定。在成分 1 (横轴) 方向上, 不同品牌白酒样本呈现明显分离: HB 系列样本分布于负坐标区域, 而 Y 系列样本集中于正坐标区域, 说明两类白酒在挥发性香气组成上存在显著差异, PLS-DA 模型能够有效区分不同品牌。此外, 在成分 2 (纵轴) 方向上, 同一品牌内不同年份的样本亦呈现一定分布差异, 表明储藏年份对空杯中气味成分组成具有一定影响。

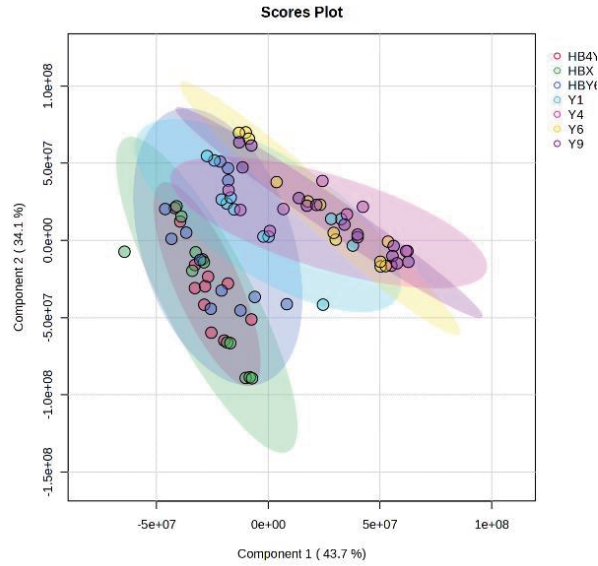


图 5 不同品牌白酒空杯中气味成分 PLS-DA 得分图

通过 PLS-DA 统计方法可以找到对样品间差异起关键性作用的化合物。图 6 展示了对样品间差异贡献最大的 15 种化合物，图右侧的色块颜色越偏暖色调表示该化合物响应越高，越偏冷色调表示该化合物响应越低。

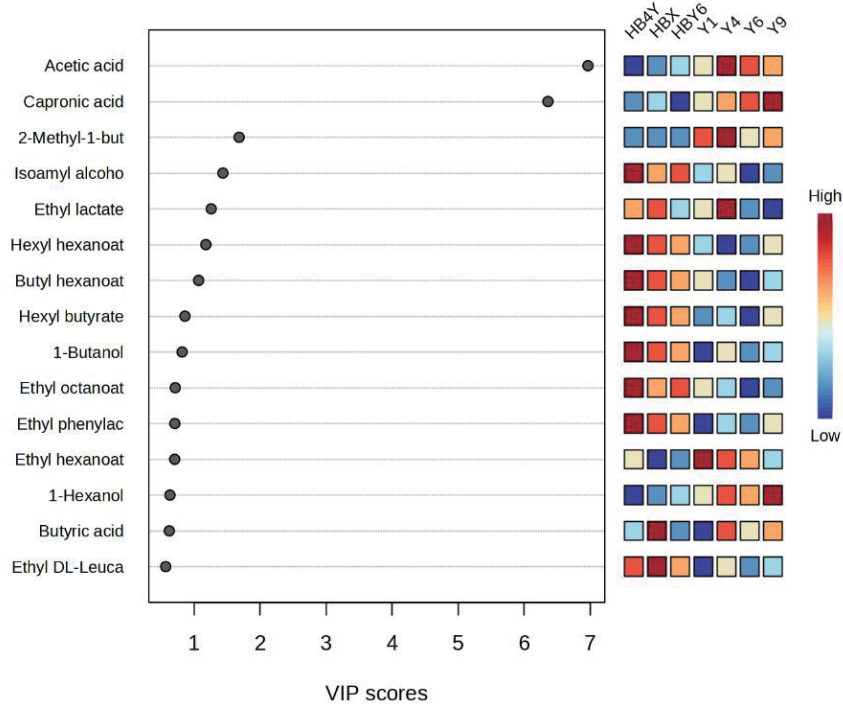


图 6 VIP > 1 的化合物

3.3.2 Orange 3 数据挖掘软件机器学习建模及评价

基于筛选获得的 15 种 VIP 值大于 1 的差异风味化合物，采用 Orange 3 软件构建支持向量机 (SVM)、随

机森林 (RF)、逻辑回归 (LR) 和 K-近邻 (KNN) 模型，用于白酒年份判别分析。利用“Test and Score”组件进行交叉验证，以准确率、召回率、精确率和 F1 值作为模型性能评价指标。如表 1 所示，SVM 模型在白酒品牌判别中表现最优，其准确率达到 100%，召回率、精确率及 F1 值亦均接近理想水平，表明该模型具备优异的分类性能。KNN 模型稍次之，其准确率达到 99.9%。

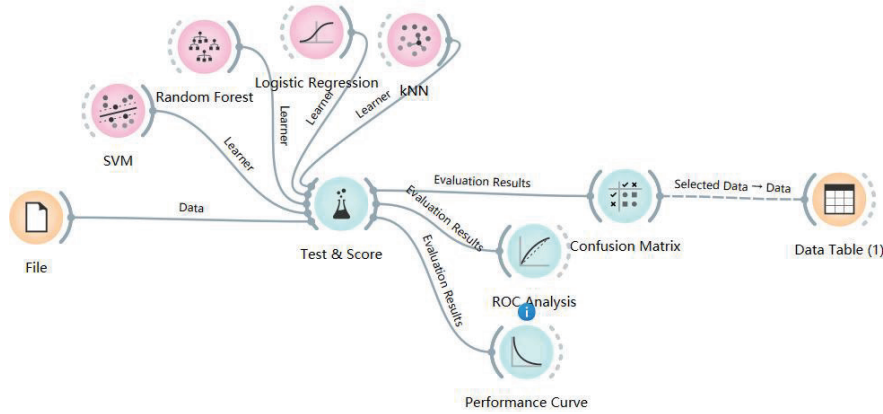
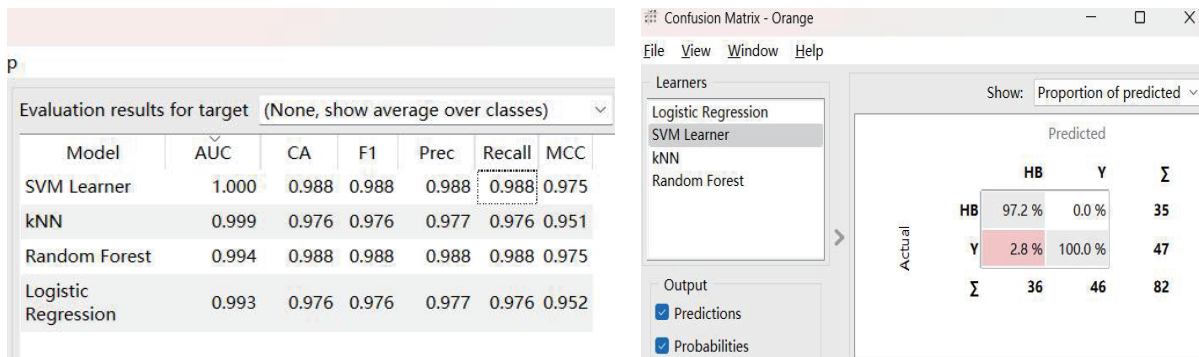
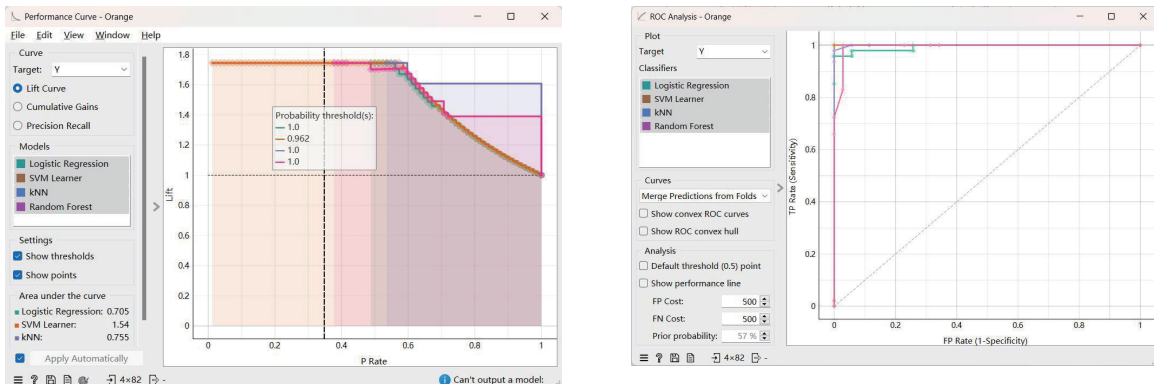


图 7 机器学习模型训练及评价架构图



模型评价结果

混淆矩阵



性能曲线

ROC 曲线

图 8 模型预测性能评价结果

3.3.3 判别模型对于白酒年份预测

选取 3.3.2 节中预测性能最优的两种机器学习模型，通过“Data Sampler”组件从训练集中随机抽取 30% 的样本作为测试集，进行白酒年份判别，模型预测流程如图 9 所示。预测结果（图 10）表明，K-近邻（KNN）模型出现部分样本误判，预测准确率为 90%；而支持向量机（SVM）模型所有样本均判别正确，预测准确率达 100%。

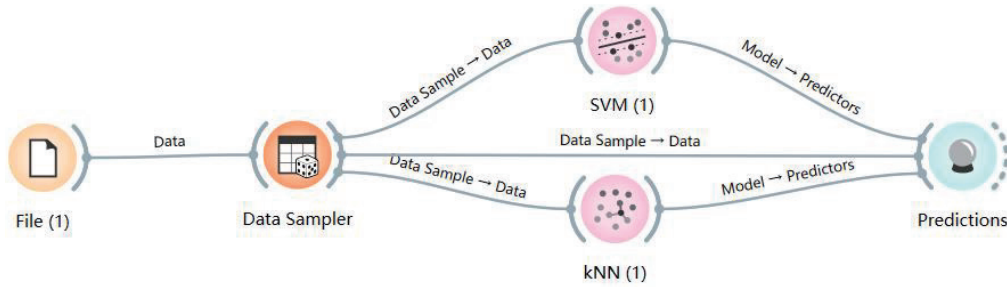


图 9 预测模型流程架构图

Predictions - Orange

File View Window Help

Show probabilities for Classes in data Show classification errors

	SVM (1)	error	kNN (1)	error	Feature 1	Feature 2
1	0.30 : 0.18 : 0.43 : 0.03 : 0.03 : 0.02 : 0.02 → HBY6	0.566	0.20 : 0.00 : 0.80 : 0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.00 → HBY6	0.200	HBY6	HBY6Y90
2	0.14 : 0.46 : 0.26 : 0.04 : 0.04 : 0.03 : 0.03 → HBX	0.540	0.00 : 0.40 : 0.60 : 0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.00 → HBY6	0.600	HBX	HBX0
3	0.05 : 0.30 : 0.55 : 0.02 : 0.02 : 0.03 : 0.03 → HBY6	0.451	0.00 : 0.00 : 0.20 : 0.00 : 0.00 : 0.60 : 0.20 → Y6	0.800	HBY6	HBY6-0
4	0.14 : 0.10 : 0.47 : 0.09 : 0.08 : 0.05 : 0.07 → HBY6	0.527	0.20 : 0.00 : 0.60 : 0.20 : 0.00 : 0.00 : 0.00 → HBY6	0.400	HBY6	HBY6Y90
5	0.44 : 0.12 : 0.34 : 0.03 : 0.03 : 0.02 : 0.03 → HB4Y	0.562	0.20 : 0.20 : 0.60 : 0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.00 → HBY6	0.800	HB4Y	HBX4Y90
6	0.18 : 0.13 : 0.58 : 0.03 : 0.03 : 0.02 : 0.03 → HBY6	0.422	0.20 : 0.00 : 0.80 : 0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.00 → HBY6	0.200	HBY6	HBX6Y6
7	0.16 : 0.45 : 0.16 : 0.05 : 0.07 : 0.06 : 0.05 → HBX	0.552	0.00 : 0.80 : 0.20 : 0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.00 → HBX	0.200	HBX	HBX90
8	0.02 : 0.03 : 0.04 : 0.04 : 0.04 : 0.09 : 0.74 → Y9	0.258	0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.40 : 0.00 : 0.20 : 0.40 → Y1	0.600	Y9	Y9-0
9	0.22 : 0.45 : 0.20 : 0.04 : 0.04 : 0.03 : 0.02 → HBX	0.550	0.40 : 0.60 : 0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.00 → HBX	0.400	HBX	HBX30
10	0.45 : 0.30 : 0.20 : 0.01 : 0.02 : 0.01 : 0.01 → HB4Y	0.548	0.80 : 0.00 : 0.20 : 0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.00 → HB4Y	0.200	HB4Y	HBX4Y30
11	0.04 : 0.02 : 0.03 : 0.13 : 0.56 : 0.19 : 0.03 → Y4	0.443	0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.20 : 0.60 : 0.00 : 0.20 → Y4	0.400	Y4	Y4-30
12	0.03 : 0.02 : 0.04 : 0.64 : 0.20 : 0.04 : 0.04 → Y1	0.362	0.00 : 0.00 : 0.20 : 0.20 : 0.00 : 0.60 : 0.00 → Y6	0.800	Y1	Y1-0-1
13	0.02 : 0.02 : 0.03 : 0.03 : 0.13 : 0.71 : 0.06 → Y6	0.287	0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.60 : 0.40 → Y6	0.400	Y6	Y6-90
14	0.03 : 0.02 : 0.04 : 0.63 : 0.19 : 0.05 : 0.04 → Y1	0.374	0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.40 : 0.00 : 0.40 : 0.20 → Y1	0.600	Y1	Y1-0-1
15	0.02 : 0.03 : 0.04 : 0.03 : 0.04 : 0.09 : 0.75 → Y9	0.254	0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.60 : 0.40 → Y6	0.600	Y9	Y9-0
16	0.02 : 0.03 : 0.02 : 0.21 : 0.52 : 0.15 : 0.05 → Y4	0.481	0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.40 : 0.40 : 0.20 : 0.00 → Y1	0.600	Y4	Y4-0
17	0.03 : 0.03 : 0.03 : 0.04 : 0.05 : 0.09 : 0.73 → Y9	0.270	0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.20 : 0.20 : 0.20 : 0.40 → Y9	0.600	Y9	Y90
18	0.03 : 0.03 : 0.03 : 0.10 : 0.21 : 0.55 : 0.05 → Y6	0.448	0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.60 : 0.00 : 0.20 : 0.20 → Y1	0.800	Y6	Y60
19	0.03 : 0.02 : 0.03 : 0.08 : 0.60 : 0.18 : 0.06 → Y4	0.399	0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.40 : 0.40 : 0.20 → Y4	0.600	Y4	Y4-90
20	0.03 : 0.03 : 0.04 : 0.72 : 0.12 : 0.03 : 0.03 → Y1	0.284	0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.80 : 0.20 : 0.00 : 0.00 → Y1	0.200	Y1	Y1-60
21	0.08 : 0.75 : 0.13 : 0.01 : 0.01 : 0.01 : 0.01 → HBX	0.254	0.00 : 1.00 : 0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.00 → HBX	0.000	HBX	HBX90
22	0.02 : 0.02 : 0.02 : 0.02 : 0.24 : 0.63 : 0.05 → Y6	0.374	0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.40 : 0.40 : 0.20 → Y4	0.600	Y6	Y6-60
23	0.20 : 0.45 : 0.21 : 0.05 : 0.04 : 0.03 : 0.02 → HBX	0.552	0.20 : 0.60 : 0.20 : 0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.00 → HBX	0.400	HBX	HBX30
24	0.03 : 0.03 : 0.03 : 0.25 : 0.53 : 0.10 : 0.03 → Y4	0.470	0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.20 : 0.40 : 0.00 : 0.40 → Y4	0.600	Y4	Y4-2
25	0.03 : 0.02 : 0.03 : 0.68 : 0.17 : 0.03 : 0.03 → Y1	0.323	0.00 : 0.00 : 0.00 : 0.60 : 0.40 : 0.00 : 0.00 → Y1	0.400	Y1	Y1-0-1

Show performance scores Target class: (Average over classes)

Model	AUC	CA	F1	Prec	Recall	MCC
kNN (1)	0.942	0.672	0.669	0.732	0.672	0.624
SVM (1)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

图 10 酱香型白酒年份预测结果

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪结合 AOC-6000 自动进样器，基于 Smart Aroma Database 香味数据库，对两种品牌不同年份酱香型白酒的空杯香气进行分析。结果共鉴定出 106 种气味成分，涵盖醇类、酯类、酸类、醛类等 8 类化合物。进一步借助 Orange 3 数据挖掘软件构建机器学习判别模型，其中支持向量机（SVM）模型在白酒年份预测中表现最优，准确率达 100%。本研究通过系统解析空杯香气组成特征，建立了基于气味成分的白酒年份鉴别方法，为酱香型白酒的品质评价提供了参考。

岛津应用云

