

# 基于核磁共振技术结合多元统计分析的啤酒 化学组分定量与品牌鉴别

栾晓菲<sup>1</sup>, 沈桂平<sup>1</sup>, 郑彦婕<sup>2</sup>, 冯江华<sup>1</sup>, 董继扬<sup>1</sup>

(1. 厦门大学电子科学系, 福建省等离子与磁共振研究重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 深圳市计量质量检测研究院食品检测所, 广东 深圳 518055)

**摘要:** 利用核磁共振技术检测福建产青岛、雪花、雪津麦之初和惠泉一麦等4种不同品牌啤酒的化学组分, 结合多元统计方法分析不同啤酒的主成分差异, 获得麦芽糖、葡萄糖、丙氨酸、乙酸等26种主要差异组分。并结合2种重要风味物质甘氨酸、丙酮酸, 定量分析这28种主要成分, 获得不同类型啤酒之间的组成差异及它们对啤酒风味的影响; 进而建立啤酒的Fisher判别模型, 实现不同品牌啤酒的鉴别。本研究可以检测不同来源啤酒样品的差异化学成分及含量, 又可为其他酒类的鉴定分类提供参考。

**关键词:** 核磁共振; 多元统计分析; Fisher判别; 啤酒; 鉴别

中图分类号: TS262.5; TS261.7; O657.61 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2016)05-0048-06

## Compositional Quantitation and Brand Identification of Beer via NMR Approach Combined with Multivariate Statistical Analysis

LUAN Xiaofei<sup>1</sup>, SHEN Guiping<sup>1</sup>, ZHENG Yanjie<sup>2</sup>, FENG Jianghua<sup>1</sup> and DONG Jiyang<sup>1</sup>

(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Plasma and Magnetic Resonance, Department of Electronic Science, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005; 2. Shenzhen Academy of Metrology & Quality Inspection, Shenzhen, Guangdong 518055, China)

**Abstract:** In this study, the chemical components of four beer samples of different brands including Tsingtao, Snow, Xuejin and Huiquan were quantitatively analyzed using NMR spectroscopy, and their differential components were identified by multivariate statistical analysis. 26 differential components were obtained, including maltose, glucose, alanine and organic acids. Quantitative analysis of the 26 components plus 2 important flavoring components glycine and pyruvate acid were carried out to confirm the compositional differences between these four kinds of beer and to understand their influence on the special flavor of beer. Furthermore, Fisher classification discriminant model was successfully established for the identification of beer of different brands. This study provided a new method to detect the chemical components and their content in beer of different brands, and a useful reference for the classification of other alcoholic drinks.

**Key words:** nuclear magnetic resonance; multivariate statistical analysis; Fisher discriminant; beer; identification

啤酒是一种含有大量营养成分的低酒精度饮料, 发酵后的啤酒有超过100种成分, 啤酒各成分含量差异较大, 不同的成分会对啤酒的质、风味产生不同的影响, 各成分之间复杂的相互作用形成啤酒独特的口感和品质<sup>[1-3]</sup>。现有的啤酒主要分析方法中, 比色法能定量测定啤酒所有的酚类成分<sup>[4]</sup>, 但无法针对某一种特定酚类化合物进行分析; 特定化合物含量的分析通常应用薄层色谱法(TLC)来实现<sup>[5]</sup>, 然而这种方法分辨率较低; 具有较

高分辨率的液相(LC)和气相(GC)色谱分析法可对多种成分进行定性和定量检测<sup>[3, 6]</sup>, 而GC、LC方法时间较长, 也无法实现对被测样本的无损检测。

近年来, 利用核磁共振(NMR)<sup>[7]</sup>、气相色谱与质谱联用(GC-MS)<sup>[3]</sup>、液相色谱与质谱联用(LC-MS)<sup>[6, 8]</sup>、近红外光谱<sup>[9]</sup>等技术获取食品化学组分信息, 实现对食品的分析、鉴别及安全评估, 已成为食品研究领域的热点之一。NMR技术重现性好、检测时间短(约5 min)、备样简单, 可

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(31372546, 81371639); 福建省自然科学基金项目(2014J01247, 2015Y0032); 中央高校基本科研业务费项目(20720150018)。

收稿日期: 2016-02-15

作者简介: 栾晓菲(1989-), 女, 山东青岛人, 硕士研究生, 研究方向: 核磁共振新技术与食品分析。

通讯作者: 沈桂平, E-mail: gpshen@xmu.edu.cn。

优先数字出版时间: 2016-03-24; 地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20160324.1222.008.html>。

为食品分析提供一种快速、无损的检测方法,并已在葡萄酒<sup>[10]</sup>、食醋<sup>[11]</sup>、果汁<sup>[12]</sup>和啤酒<sup>[13]</sup>等液态食品的质量控制、成分分析、产地及酿造时间区分等研究得到应用。由于啤酒化学组分复杂,对啤酒的品质鉴定以及质量评价等需要精准的成分分析与定量方法。然而,啤酒的相关研究中一般取啤酒中的某类或几类物质进行分析<sup>[13-16]</sup>,较少对不同啤酒进行全局性的差异组分分析及定量与类型判别。因此,研究一种既可以同时检测、定量多种成分,又能进行品牌分类鉴别的新方法,对啤酒质量的评估、类型鉴别及产品开发等具有较大的指导意义。

本实验采用<sup>1</sup>H-NMR技术对福建生产的青岛、雪花、雪津麦之初(简称雪津)和惠泉一麦(简称惠泉)等4种品牌啤酒进行检测,获取啤酒的NMR谱轮廓,结合多元统计方法,研究不同品牌啤酒主要成分之间的差异;并对啤酒中的主要差异成分进行定量分析;进而利用差异成分建立Fisher模型,实现对不同啤酒的差异分析、定量与鉴别。

## 1 材料与方 法

### 1.1 样品收集与制备

本实验收集市售福建产4种品牌不同批次(保质期内)的听装啤酒,共39个,见表1。待测样品放在4℃的冰箱中贮存。

样品预处理:取啤酒样品4 mL置于25℃恒温水浴中进行15 min超声脱气处理。取脱气处理后的啤酒样1.5 mL,转移到2 mL玻璃瓶中,进行抽滤以去除乙醇。主要参数如下:干燥箱压强0.1 MPa,温度30℃,抽滤10 h。抽滤后啤酒样品用重水补齐至0.5 mL,振荡混匀后离心(4℃,10000 r/min,10 min),取上清液300 μL与含0.05% TSP的重水300 μL混合均匀,再离心,取上清液550 μL至5 mm核磁管中,密封保存在4℃冰箱,直至进行NMR实验时取出。

### 1.2 核磁共振实验条件及方法

所有实验在Varian NMR System 500 MHz谱仪(安捷伦科技有限公司,美国加州)上进行,采集样品的一维<sup>1</sup>H-NMR谱。实验采用5 mm反式检测探头,实验温度298 K,采用预饱和脉冲序列(NOEP)采样并抑制水峰信号,其主要参数为:谱宽10 kHz,采样点数32 k;90°脉冲宽度9.65 μs,扫描次数64,采样时间2.0 s,延迟时间2.0 s,接收增益20。样品中的重水为锁场作用,TSP为内

标物。

### 1.3 谱图预处理

采用MestReNOVA软件(V7.1.0-9185, Mestrelab Research S.L.)及自编软件MetaboMiner V1.0对谱图进行手动调相、基线校正和谱峰对齐。去除水峰(δ4.70~δ4.80)及残留乙醇峰(δ1.15~δ1.20和δ3.60~δ3.75)。取化学位移δ0.50~δ8.50的区域进行自适应积分<sup>[17]</sup>,尽量使一个谱峰对应一个积分段,最终得到一个39×350的数据矩阵,分别以TSP的谱峰面积和全谱面积对样本归一化。将数据导入到SIMIC-P软件(V14.0, Umetrics AB, Umeå, Sweden)中进行主成分分析(PCA)。

### 1.4 定量分析方法

以TSP在δ0.0位置上的谱峰面积作为标准,对谱图中各组分的谱峰进行归一化处理,计算待测物的浓度,公式为:

$$C_x = C_{TSP} \frac{S_x}{S_{TSP}} \times \frac{n_{TSP}}{n_x} \times \frac{MW_x}{MW_{TSP}} \quad (1)$$

其中, $C_{TSP}$ 为TSP的浓度(0.05 g/100 mL), $S_x$ 表示待测物对应的某处谱峰面积, $S_{TSP}$ 表示TSP的谱峰面积, $n_{TSP}$ 表示TSP的质子数, $n_x$ 表示该峰所对应的基团的质子数, $MW_x$ 表示物质的分子量, $MW_{TSP}$ 表示TSP的分子量。

### 1.5 Fisher模型及判别方法

为对啤酒进行分类鉴别,我们建立一个多类别的Fisher判别模型<sup>[18]</sup>。设有 $k$ 类的样本集分别为 $G_1, G_2, \dots, G_k$ ,样本 $x=(x_1, x_2, \dots, x_p)^T$ ,其判别函数为:

$$y(x) = c_1 x_1 + c_2 x_2 + \dots + c_p x_p = c^T x \quad (2)$$

式中: $y$ 为判别值, $c=(c_1, c_2, \dots, c_p)^T$ 为判别变量的系数向量。

根据组内差异最小,组间差异最大的Fisher准则,选取系数向量 $c$ ,使Fisher准则函数 $\mu$ 达到最大:

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^k n_i [\bar{y}^{(i)} - \bar{y}]^2}{\sum_{i=1}^k q_i \sigma_i^2} \quad (3)$$

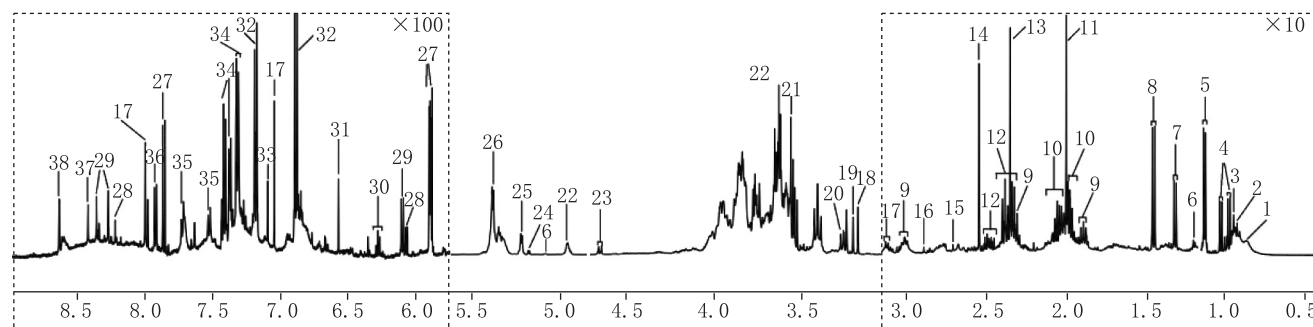
式中, $n_i$ 为第 $i$ 类的样本数,是加权系数;其中 $i$ 类的样本均值向量和投影,并代入式(3),则:

$$\mu = \frac{c^T A c}{c^T E c} \quad (4)$$

其中, $E = \sum_{i=1}^k q_i \cdot s^{(i)}$ 为组内离差阵, $A =$

表1 4种福建产啤酒样本

品牌	产地	主要原料	原麦汁浓度(°P)	编号
青岛啤酒	福建厦门	水、麦芽、啤酒花、大米	11	01—10
雪花啤酒	福建莆田	水、麦芽、啤酒花、淀粉	8	01—10
雪津麦之初	福建泉州	水、麦芽、啤酒花、大米、糖浆	8	01—10
惠泉一麦	福建泉州	水、麦芽、啤酒花、大米	9	01—09



注: 1—脂质; 2—异亮氨酸; 3—亮氨酸; 4—缬氨酸; 5—异丁酸; 6—鼠李糖; 7—乳酸; 8—丙氨酸; 9—伽马氨基丁酸; 10—脯氨酸; 11—乙酸; 12—焦谷氨酸; 13—丙酮酸; 14—琥珀酸; 15—二甲胺; 16—三甲胺; 17—组氨酸; 18—胆碱; 19—磷酸胆碱; 20—甜菜碱; 21—甘氨酸; 22—淀粉提取糖; 23—葡萄糖; 24—甘露糖; 25—乳糖; 26—麦芽糖; 27—尿苷; 28—肌苷; 29—腺苷; 30—脱氧尿苷; 31—延胡索酸; 32—酪氨酸; 33—三甲基组氨酸; 34—苯丙氨酸; 35—色氨酸; 36—尿苷二磷酸葡萄糖; 37—一甲基腺苷; 38—新喋呤。

图1 啤酒的典型<sup>1</sup>H-NMR谱

$\sum_{i=1}^k n_i [\bar{x}_i^{(j)} - \bar{x}][\bar{x}_i^{(j)} - \bar{x}]^T$  为组间离差阵。

根据极值定理,为使 $\mu$ 达最大值,须令 $\frac{\partial \mu}{\partial c} = 0$ 。据此可得: $\mu$ 、 $c$ 恰好是 $A$ 、 $E$ 矩阵的广义特征根及其对应的特征向量。因此根据式(2),可构造出 $m$ 个判别函数:

$$y_l(x) = c^{(l)T} x \quad l=1, 2, \dots, m \quad (5)$$

根据判别函数,对待判样品进行分类,只需计算待判样品在欧式空间上,与每个投影面之间的距离 $D_i$ ,距离最近的就将其判为此类<sup>[18]</sup>。对待判样品, $D_i$ 表示为:

$$D_i^2 = \sum_{l=1}^m [y_l(x) - \bar{y}_l^{(i)}]^2, \quad i=1, 2, \dots, k. \quad (6)$$

## 2 结果与分析

### 2.1 啤酒的<sup>1</sup>H-NMR图谱分析

图1为啤酒的一维<sup>1</sup>H-NMR图谱,根据参考文献<sup>[14]</sup>及HMDB(<http://www.hmdb.ca>)数据库,对啤酒的化学成分进行归属,得到38种物质。4种啤酒谱图轮廓相似(故仅取典型谱),较强的谱峰主要集中在碳水化合物区( $\delta$  3.00~ $\delta$  6.00),且谱峰重叠较为严重,其大部分属于淀粉提取糖类,也包括麦芽糖、葡萄糖、甘露糖、乳糖、鼠李糖等,说明啤酒中的糖类占很大比重,这应是酿造啤酒所需原料中含有大量的糖所致<sup>[7]</sup>。脂肪区( $\delta$  0.50~ $\delta$  3.00)主要的化合物类型为氨基酸和有机酸,4种品牌啤酒的成分种类相同,只是个别成分含量不同,其中乳酸的最为明显。位于低场的芳香区( $\delta$  8.50~ $\delta$  6.00)的物质含量很低,4种啤酒的差异主要体现在尿苷、肌苷等物质的含量不同。总之,4种品牌啤酒化学组成基本相同,但各化合物的含量略有差别。由于谱峰重叠,为定量分析带来难度,要全面阐明其化学组成差异,尤其是在微量成分上的差异,需进一步借助于多元统计分析。

### 2.2 啤酒<sup>1</sup>H-NMR谱的PCA分析

图2(a)为TSP归一化后所得PCA得分图,所有样本均落在95%的置信区域内,无异常点,第一主成分(PC1)和第二主成分(PC2)共可解释73.93%的变量方差,4种不同啤酒在PC1维上明显区分。这表明,4种啤酒在整体浓度上存在较大差别。图2(b)为4种啤酒的全谱面积归一化PCA得分图。PC1和PC2可解释57.08%的数据方差。其中,青岛啤酒样品与惠泉样品略有重叠,这表明青岛和惠泉的组成模式相近。

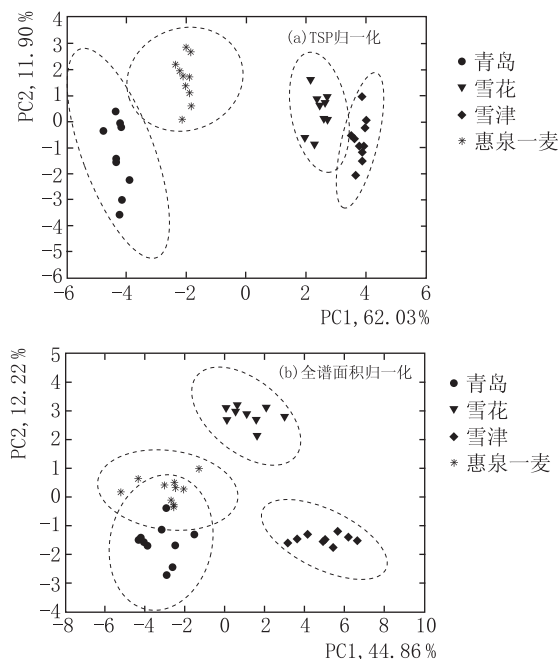


图2 PCA得分图

### 2.3 主要成分的定量分析

为准确获得啤酒中差异及风味组分含量,并对比各啤酒的差异,结合多元统计方法对4种啤酒进行分析,获取28种对啤酒类别区分有重要贡献的差异化学组分,其结果见表2。

表2 4种啤酒中28种主要化学组分含量

(mg/L)

组分	青岛	雪花	雪津麦之初	惠泉一麦
<b>糖类</b>				
麦芽糖	13774.46±371.44	9334.11±287.49	10392.35±324.05	11884.78±266.00
葡萄糖	615.71±24.26	358.35±13.79	327.53±58.50	461.80±27.58
乳糖	369.81±22.38	253.07±9.53	206.66±11.85	322.95±20.25
甘露糖	187.61±8.61	101.68±14.21	86.41±8.03	103.06±5.29
鼠李糖	73.92±4.38	55.98±3.72	44.86±3.41	60.60±3.01
尿苷二磷酸葡萄糖	64.70±10.63	29.01±3.02	36.77±6.57	46.92±6.43
<b>氨基酸</b>				
甘氨酸	526.11±23.65	359.05±14.54	338.91±16.85	419.61±35.60
脯氨酸	608.27±30.58	402.30±28.74	297.12±16.92	452.71±19.67
丙氨酸	59.47±7.15	38.90±6.72	20.99±7.97	43.04±7.69
苯丙氨酸	77.52±7.89	50.26±7.36	29.53±5.19	58.77±7.58
缬氨酸	41.73±6.27	24.14±5.43	11.11±4.68	31.60±6.32
亮氨酸	34.43±3.95	21.11±3.30	13.93±2.68	28.74±3.52
色氨酸	31.33±18.16	18.06±6.99	11.56±8.20	23.77±8.80
异亮氨酸	21.68±2.58	12.84±2.11	8.49±1.87	18.01±2.03
组氨酸	19.22±2.02	10.13±0.92	10.68±0.90	13.28±0.75
酪氨酸	60.74±5.33	38.27±4.22	24.63±3.79	47.56±5.36
焦谷氨酸	114.52±6.24	72.98±5.29	52.14±3.85	92.23±4.61
伽马氨基丁酸	94.69±6.60	57.82±5.64	42.30±3.78	80.02±5.24
<b>有机酸</b>				
乳酸	64.53±6.16	107.48±10.22	72.84±2.65	76.27±7.80
异丁酸	78.27±3.61	69.43±4.46	85.03±8.84	73.26±2.60
琥珀酸	88.72±4.01	52.05±1.81	72.02±8.09	67.66±5.31
丙酮酸	43.78±4.20	31.81±3.77	28.59±3.24	34.20±3.96
乙酸	31.39±6.56	20.55±3.85	17.33±4.40	35.22±8.02
<b>其他</b>				
胆碱	62.63±5.89	29.99±2.99	22.56±2.37	39.20±3.31
磷酸胆碱	85.36±3.85	40.15±2.11	52.17±4.14	64.18±4.05
甜菜碱	137.36±3.82	82.40±2.10	70.59±1.84	104.29±4.17
尿苷	25.38±2.73	12.18±0.99	12.75±1.62	17.73±1.55
腺苷	18.99±3.91	9.74±1.14	11.64±2.12	12.09±1.68

由表2可知,麦芽糖含量在4种啤酒的糖类物质中均为最高,这可能是由于酿造啤酒的主要原料为麦芽所致<sup>[7]</sup>;而4种啤酒中其他糖类含量均依次为葡萄糖、乳糖、甘露糖、鼠李糖、尿苷二磷酸葡萄糖,这些含量变化规律一致,这可能是与所采用原料类似有关,另外产地可能也是一种因素,它们均为福建闽南地区生产。而4种啤酒中青岛的糖类物质的含量最高,比较有相同麦汁浓度的雪花与雪津的差异组分,发现雪花啤酒除尿苷二磷酸葡萄糖和组氨酸外其他糖类及氨基酸都高于雪津。青岛与惠泉的配料完全一样,而青岛中糖类、氨基酸、胆碱、磷酸胆碱、甜菜碱等较惠泉高。对比发现青岛的原麦汁浓度高于惠泉,由此可以推测,啤酒中糖类、氨基酸等物质含量会随着原麦汁浓度的增大而增大,而胆碱、磷酸胆碱、甜菜碱等物质含量差异,主要与啤酒酵母有关<sup>[19]</sup>。

在氨基酸类物质中,脯氨酸含量在4种啤酒中均为最高,甘氨酸次之,而其他几种氨基酸含量相对较低。雪津除甘氨酸、组氨酸外的氨基酸类物质相对含量为4种啤酒最低,青岛、雪花、惠泉则较接近;12种氨基酸中甘氨酸、脯氨酸、丙氨酸属于甜味氨基酸,而苯丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、色氨酸、异亮氨酸、组氨酸为苦味氨基酸;焦谷氨酸呈鲜味,酪氨酸呈涩味<sup>[1]</sup>。计算得青岛、雪花、雪津、惠泉的甜味氨基酸浓度总量分别为1193.85 mg/L、800.26 mg/L、657.01 mg/L、915.36 mg/L,苦味氨基酸浓度

依次为225.90 mg/L、136.54 mg/L、85.30 mg/L、174.18 mg/L,这表明4种酒样中青岛啤酒口苦、甜味偏重,惠泉次之,而雪花、雪津偏清淡。伽马氨基丁酸(GABA)含量以青岛最高,雪花与雪津较低,并接近相同。GABA的产生与发酵条件、原料关系密切<sup>[20]</sup>,这也间接反映了4种啤酒中在发酵工艺、原料上还是有所区别。

啤酒中的有机酸主要影响啤酒的风味及pH值<sup>[19]</sup>,对比表2中乳酸、异丁酸、琥珀酸、丙酮酸、乙酸等5种风味有机酸含量及其风味阈值发现<sup>[1-2]</sup>:乳酸在4种啤酒中含量均大于其风味阈值(47 mg/L);而异丁酸、丙酮酸、乙酸则低于各自风味阈值(异丁酸200 mg/L、丙酮酸250 mg/L、乙酸40 mg/L),这表明4种啤酒均具乳酸风味。而琥珀酸含量,除雪花外,其他3种啤酒的琥珀酸含量都高于风味阈值(65 mg/L)。此外,4种啤酒中有机酸、胆碱等含量不同,这可能由4种啤酒在酿造工艺、发酵方法上的不同所引起<sup>[19]</sup>。分析有机酸中乳酸含量,发现其会随着麦汁浓度的减小而上升,即青岛啤酒的乳酸含量最低,惠泉次之,而雪花啤酒中乳酸含量最高,这种现象可能与酵母发酵过程有关,即当麦汁中可发酵性糖的总量或浓度低于某一界限值时,发酵液中乳酸将会大量生成<sup>[4]</sup>,从而引起其含量的增加。然而,与雪花相同麦汁浓度的雪津,乳酸含量却低于雪花,这可能与其麦芽糖含量较高有关,抑制了发酵液中乳酸的生成。

其他成分中,4种啤酒中尿苷、腺苷等物质含量相对较低,对啤酒的口感作用甚微,它们属于嘌呤类物质,在啤酒中主要是由麦芽产生,所以4种啤酒中此类物质浓度的高低缘于原麦汁浓度的不同。嘌呤代谢异常容易引发痛风,所以检测和控制啤酒中此类物质的含量十分必要<sup>[1]</sup>。

#### 2.4 Fisher判别分析

取2.2节中PCA的前4组主成分的得分数据导入到SPSS软件(V19.0, IBM SPSS)中,进行Fisher线性判别分析,分别建立了青岛、雪花、雪津、惠泉4种啤酒的鉴别模型,得到3个标准化典型判别式函数:

$$y_1(x)=2.071x_1-1.750x_2+0.190x_3+0.261x_4 \quad (7a)$$

$$y_2(x)=-0.002x_1+0.225x_2+0.216x_3+1.005x_4 \quad (7b)$$

$$y_3(x)=0.103x_1+0.899x_2+0.588x_3-0.091x_4 \quad (7c)$$

对这3个判别函数进行有效性检验,如表3所示。其中1-2表示前两个函数联合,2-3则表示第2和第3个函数联合,3表示第3个判别函数。Wilk's Lambda表示类内离差交叉乘积矩阵行列式与总离差交叉乘积矩阵行列式的比值,可用于检验判别函数的判别能力是否显著,其值越小判别能力越强<sup>[18]</sup>。置信水平sig.表明1-2,2-3和3的显著性水平均为 $p<0.001$ 。由此可以看出前两个及第2个和第3个判别函数的联合效果显著,第3个判别函数也显著;综上所述,3个Fisher判别式函数对4种啤酒的判别能力是显著的。

表3 判别函数有效性检验

函数检验	Wilk's Lambda	置信水平 sig.
1-2	0.001	$P<0.001$
2-3	0.102	$p<0.001$
3	0.437	$p<0.001$

基于Fisher判别函数,对4种啤酒的初始样本和交叉验证判别结果见表4,其中交叉验证采用“留一法”,即判别一个样本时,将其代入到除去该样本的所有其他样本计算的函数中,从而完成判别。初始样本包括39个样品,青岛、雪花、雪津、惠泉均被准确判别,总的判别正确率为100%。交叉验证分析39个样品,同样4种啤酒全部正确判别,总的判别正确率为100%。由此说明建立的判别模型简单、可靠。为了更加直观地观察类内聚集情况和类间距离大小,我们根据前两个Fisher判别函数得分绘制如图3所示的二维散点图。横坐标表示判别函数1的得分,纵坐标表示判别函数2的得分。由图3可得:每一类啤酒分布比较集中,而类与类之间明显分开,清晰可辨。

### 3 结论

基于NMR技术采集青岛、雪花、雪津麦之初和惠泉

表4 4种啤酒的初始样本与交叉验证结果

验证集合选择	啤酒名称	样品数	正确判别个数	准确率 (%)
初始样本	青岛	10	10	100
	雪花	10	10	100
	雪津	10	10	100
	惠泉	9	9	100
交叉验证	青岛	10	10	100
	雪花	10	10	100
	雪津	10	10	100
	惠泉	9	9	100

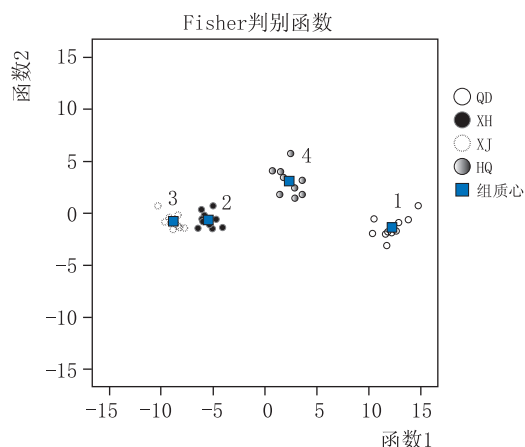


图3 判别函数二维得分图

一麦等4种不同品牌啤酒的NMR图谱,利用多元统计方法分析获得了不同啤酒在糖类、氨基酸类及有机酸类中的26种差异组分,并结合2种重要风味物质,进一步定量阐明各啤酒间的组分差异,分析这些组分对啤酒品质的影响,进而建立基于Fisher判别的啤酒分类判别模型。研究表明:4种啤酒中糖类、氨基酸类含量随原麦汁浓度升高而增大;而相同原麦汁浓度,由于酿造工艺、条件及原料差异,有机酸含量略有差别;不同品牌啤酒在呈味酸部分差异显著,从而体现不同啤酒的各自独特风味。而Fisher判别模型实现了对不同品牌啤酒的准确分类鉴别。总之,本研究基于NMR技术,将多元统计方法、定量分析及Fisher判别模型相结合,建立一种啤酒的检测、分析与鉴别新方法,可为其他酒类及液态食品的检测、鉴别提供方法参考。

#### 参考文献:

- [1] Saison D, De Schutter D P, Uyttendhove B, et al. Contribution of staling compounds to the aged flavour of lager beer by studying their flavour thresholds[J]. Food Chemistry, 2009, 114(4): 1206-1215.
- [2] Andres-Iglesias C, Garcia-Serna J, Montero O, et al. Simulation and flavor compound analysis of dealcoholized beer via one-step vacuum distillation[J]. Food Research International, 2015, 76: 751-760.
- [3] 王家林,薛长湖,付雪艳,等.啤酒风味物质及游离脂肪酸的气

- 相色谱研究[J].分析化学, 2006, 34(6): 875-878.
- [4] Granato D, Branco G F, Faria J D F, et al. Characterization of Brazilian lager and brown ale beers based on color, phenolic compounds, and antioxidant activity using chemometrics[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2011, 91(3): 563-571.
- [5] Downing D T, Stranieri A M. Correction for deviation from the Lambert-Beer law in the quantitation of thin-layer chromatograms by photodensitometry[J]. Journal of Chromatography, 1980, 192(1): 208-211.
- [6] Marino-Repizo L, Kero F, Vandell V, et al. A novel solid phase extraction - Ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the quantification of ochratoxin A in red wines[J]. Food Chemistry, 2015, 172: 663-668.
- [7] Petersen B O, Nilsson M, Bojstrup M, et al. <sup>1</sup>H NMR spectroscopy for profiling complex carbohydrate mixtures in non-fractionated beer[J]. Food Chemistry, 2014, 150: 65-72.
- [8] Ibanez C, Garcia-Canas V, Valdes A, et al. Novel MS-based approaches and applications in food metabolomics[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2013, 52(SI): 100-111.
- [9] Zhou X F, Yang Z L, Haughey S A, et al. Classification the geographical origin of corn distillers dried grains with solubles by near infrared reflectance spectroscopy combined with chemometrics: A feasibility study[J]. Food Chemistry, 2015, 189: 13-18.
- [10] Lopez-Rituerto E, Cabredo S, Lopez M, et al. A thorough study on the use of quantitative <sup>1</sup>H NMR in Rioja red wine fermentation processes[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(6): 2112-2118.
- [11] Papotti G, Bertelli D, Graziosi R, et al. Traditional balsamic vinegar and balsamic vinegar of Modena analyzed by nuclear magnetic resonance spectroscopy coupled with multivariate data analysis[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 60(2): 1017-1024.
- [12] Santucci C, Brizzolara S, Tenori L. Comparison of frozen and fresh apple pulp for NMR-based metabolomic analysis[J]. Food Analytical Methods, 2015, 8(8): 2135-2140.
- [13] Rodrigues J E, Gil A M. NMR methods for beer characterization and quality control[J]. Magnetic Resonance in Chemistry, 2011, 49(SI): S37-S45.
- [14] Duarte I, Barros A, Belton P S, et al. High-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy and multivariate analysis for the characterization of beer[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(9): 2475-2481.
- [15] Almeida C, Duarte I F, Barros A, et al. Composition of beer by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy: Effects of brewing site and date of production[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(3): 700-706.
- [16] 王海容,付大友.啤酒中嘌呤类物质测定方法的研究进展[J].酿酒科技, 2009(6): 95-98.
- [17] 董继扬,徐乐,许晶晶,等.核磁共振代谢组学数据预处理中的自适应分段积分方法[J].高等学校化学学报, 2009, 30(6): 1101-1108.
- [18] 汪冬华.多元统计分析与SPSS应用[M].上海:华东理工大学出版社, 2010: 175-177.
- [19] 董欣福,董亮,董传亮,等.啤酒酵母在高浓度糖下胞外有机酸的分泌机制[J].食品与发酵工业, 2010, 36(3): 70-74.
- [20] 张徐兰,郑岩,吴天祥,等. MP1104 固态发酵啤酒糟生产 GABA 的初步优化培养[J].酿酒科技, 2008, 167(5): 105-107.

## 第六届酒博会先期筹备组第四次专题会议召开

本刊讯:2016年3月24日,第六届中国(贵州)国际酒博会先期筹备工作协调组办公室主任马雷副厅长在紫林宾馆六楼会议室组织召开筹备工作第四次专题会议,会议由先期筹备工作协调组办公室副主任刘寄萍副会长(副局长)主持,各工作组负责人、相关工作人员参加会议。会议首先由刘寄萍副会长(副局长)对近期筹备工作情况进行了通报,并对资金筹备、场馆运营等工作作了具体安排。酒博会先期筹备办各工作组组长就当前筹备工作进展情况作了汇报。

马雷副厅长指出,前期筹备工作开展以来推进速度快,人员到位迅速,方案浮出水面,一些实质性工作取得了阶段性进展。总体来说,先期筹备工作成效显著,达到了预期目的。

马雷副厅长强调,人是工作开展的关键,要充分调动工作人员的主观能动性,依托现有资源,探索专业人才+志愿者模式,逐步形成专业人员干专业事、辅助人员学会干专业事、核心人员带好志愿者的局面。

马雷副厅长要求,在重大活动和新闻宣传工作中,要集思广益、有的放矢,不断“优化方案”“优选方案”,扭转宣传颓势,努力开创酒博新闻宣传工作的新局面,为第六届中国(贵州)国际酒博会圆满精彩营造良好的氛围和环境。酒博会作为贵州对外交流的一张名片,要搭建好宣传平台,把酒企动员起来,把媒体介入进来,通过酒博会来带动贵州酒产业的发展。在招商招展工作上,要深度挖掘资源,着重做好国内重点产酒地的招商招展工作,要抢抓国内红酒市场不断扩大的机遇,做好国际酒商的招商招展工作。并积极做好往届参展团(商)的回访、邀请工作。在丰富酒博会外延上,要紧紧围绕省委、省政府“大数据”“大旅游”的战略部署,为旅游井喷式发展作贡献。在资金筹措上,要充分认识到酒博会的核心归根结底是服务,要通过走市场化道路,发挥平台作用,在活动的包装开展、品牌捆绑、广告资源上多方面升值酒博会土壤。同时要做好经费预算编制,确保必要费用的开支。在日常工作开展上,要继续坚持和完善周一例会制和专题会议制度,对筹备工作中遇到的重要议题做到提前收集、集体研究,确保各项工作内容细化、任务完成时间具体。

中国(贵州)国际酒类博览会由商务部和贵州省人民政府共同主办,贵州省商务厅、贵州省投资促进局、贵阳市政府、遵义市政府、中国食品土畜进出口商会承办,至今已成功举办五届,在促进国内外酒业交流合作、贸易洽谈方面起到了显著的桥梁和纽带作用,作为酒业展示窗口和交易平台的功能也得到了极大的发展。第六届中国(贵州)国际酒类博览会将于2016年9月9日—12日在贵阳国际会议展览中心举办。(黄筱鹏)