

茅台地区酱香白酒硼同位素比较研究

汪 强¹,郭坤亮²,熊正河³,季克良²

(1.贵州大学化工学院,贵州 贵阳 550005;2.中国贵州茅台酒厂集团有限责任公司,
贵州 仁怀 564501;3.中国食品发酵研究院,北京 100027)

摘 要: 采用 ICP-MS 检测茅台地区不同厂家生产的酱香型白酒中 B¹¹/B¹⁰ 比率,进行方差分析和最小显著差异分析,表明不同厂家间 B¹¹/B¹⁰ 具有明显差异,茅台地区酱香型白酒的生产条件不尽相同,其中茅台酒特征较为明显,揭示了茅台地区的特定稳定同位素差异性,证实了茅台地区的酒不等于茅台酒。

关键词: 茅台酒; ICP-MS; B 同位素比; 原产地

中图分类号: TS262.33 ;TS261.4 ;TS261.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2009)04-0043-03

Comparative Research on Maotai-flavor Liquor in Maotai Region According to Boron Isotope Ratio

WANG Qiang¹, GUO Kun-liang², XIONG Zheng-he³ and JI Ke-liang²

(1. Chemical Engineering College of Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550005;2.Guizhou Maotai Distillery Co.Ltd.,Renhuai,Guizhou 564501;3. China Food Fermentation Research Institute, Beijing 100027, China)

Abstract: The ratio of B¹¹ to B¹⁰ in Maotai-flavor liquor products (made in Maotai region by different distilleries) was detected by ICP-MS. The results were evaluated by ANOVA and LSD analysis, which showed that there was significant difference in B¹¹/B¹⁰ in Maotai-flavor liquor products made by different distilleries. It is well known that the production conditions of Maotai-flavor liquor products in Maotai region differ due to the geographical difference. Among all the Maotai-flavor liquor products, Maotai Liquor has its unique characteristics, which reveals the discrepancy in the given stable isotope in Maotai region and proves that liquor made in Maotai region is not equal to Maotai Liquor.

Key words: Maotai Liquor; ICP-MS; boron isotope ratio; original production place

ICP-MS 是剖析元素成分的有效工具, 欧盟将之用于检测天然同位素丰度并进行多维元素剖析, 作为原产地标识来鉴定食物类商品^[1~3], 特别是 B、Sr 等稳定同位素比在不同的食品来源中作为相应标识应用于原产地域和真实性保持鉴定检测在国外已得到应用, 多维元素和稳定同位素在酒类地域识别方面的研究也在对欧洲和南部非洲不同地区的葡萄酒研究中得到成功应用, 其 B 同位素比表现出显著的地域特征^[4]。本文用 ICP-MS 检测茅台地区不同来源酒类稳定同位素比率的变化, 研究了茅台地区不同酒厂生产的酱香型白酒与茅台酒的 B 同位素差异。

1 材料与方法

1.1 样品和试剂

样品: 见表 1。

标准溶液: B 标准溶液 (购于中协联合试剂有限公司, 配置成为混标溶液)。

表 1 酒样信息		
样品	产地	数量
茅台酒成品酒	茅台酒厂	4
茅台地区酒样 1	茅台地区	3
茅台地区酒样 2	茅台地区	2
茅台地区酒样 3	茅台地区	3

内标溶液: 100 μg/L 的 In 标准溶液。

消解液: 68 %HNO₃, 30 %双氧水 (均购于 Sigma 公司)。

实验用水: 屈臣氏蒸馏水。

1.2 主要仪器

电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS (Agilent Technologies Co.Ltd, USA), CEM MARS5 微波消解仪 (CEM, USA), 干燥箱, 密闭消解装置。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

采用微波消解法对样品进行前处理。将 2.5 mL 酒样

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划(2006BAK02A17-1)。

收稿日期: 2009-03-12

通讯作者: 郭坤亮, 博士(后), 高级工程师, 硕士研究生导师, 现任中国贵州茅台酒厂集团有限责任公司副总工程师。

加入到酸煮洗净的 PTFE(聚四氟乙烯)消解罐中,加入 2.5 mL HNO_3 ,放置于通风橱中预消解,等烟雾消失后旋上盖子,放入微波消解装置中,按照表 2 消解程序进行消解。消解结束冷却后,开启消解罐,加入少量蒸馏水,将样品转移到干净的 PEFT 塑料瓶中,用少量蒸馏水洗涤消解罐 3~4 次,合并洗涤液于 PET 瓶中,稀释定容至约 50.00 g。样品空白按照相同方法处理,在上机测试之前,用 0.2 μL 膜过滤,过滤液供上机测试。

表 2 微波消解条件

程序	功率 (W)	升温时间 (min)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	保持时间 (min)
1	1000	10	90	20
2	1100	10	180	40

1.3.2 测定方法

(1)测定计算

仪器经调谐液(1 $\mu\text{g/L}$ Li、Ce、Tl 混标)、P/A 调谐液调节后进行测试。用 5%硝酸清洗系统。通过在线加入内标 ^{115}In 来校正由于仪器漂移和基体效应所造成的测量信号波动。配置梯度浓度标准溶液作曲线进行定量计算。

(2)标准曲线

ICP-MS 标准曲线:以标准溶液浓度分别为 0 $\mu\text{g/L}$ 、1 $\mu\text{g/L}$ 、2.5 $\mu\text{g/L}$ 、5 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、25 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ (ppb)进行测定。

1.3.3 仪器参数

ICP-MS 主要参数:

RF 功率:1500 W;载气流速:1.17 L/min;补偿气流速:0.60 L/min;蠕动泵转速 0.1 r/min;积分时间:0.1 s;采样点数:3;采样深度:8.0 mm;分析元素:10 B、11 B、86 Sr 和 88 Sr。

质量偏移检测,每间隔 5 个样回测 10 $\mu\text{g/L}$ 标准样品,偏差小于 10%,即可继续测定。

2 结果与分析

2.1 ICP-MS 检测数据统计(见表 3)

表 3 $\text{B}^{11}/\text{B}^{10}$ 描述性统计结果

原产地域	$\text{B}^{11}/\text{B}^{10}$		$\text{B}^{11}/\text{B}^{10}$	95%	
	均值	标准差	标准误	置信下限	置信上限
茅台酒	0.8713	0.0506	0.0253	0.7908	0.9517
茅台地区酒样 1	1.0079	0.0975	0.0563	0.7658	1.2499
茅台地区酒样 2	1.0603	0.0486	0.0343	0.6238	1.4967
茅台地区酒样 3	1.0610	0.0272	0.0157	0.9935	1.1286

2.2 检测结果分析

2.2.1 方差齐性分析

对数据进行方差齐性检验。如不具备方差齐性,则进行非参数统计分析或者通过 box-cox 变换转化为方差齐

性,结果见表 4。

表 4 方差齐性分析结果

L_a 值	第一自由度 v_1	第二自由度 v_2	相伴概率 sig.
1.363	3	8	0.322

由表 4 可见, $\text{B}^{11}/\text{B}^{10}$ 相伴概率 $\text{Sig.}=0.322$,表明 4 个酒类样本之间具有方差齐性。

2.2.2 方差分析

在方差齐性条件下,茅台地区 4 个酒样间的 $\text{B}^{11}/\text{B}^{10}$ 比率均值是否相同;若不相同,其均数的差异是否具有统计意义。

提出假设:

H_0 :茅台地区各酒样 $\text{B}^{11}/\text{B}^{10}$ 比率相等, $\mu_1=\mu_2=\mu_3=\mu_4$;

H_1 :茅台地区各酒样 $\text{B}^{11}/\text{B}^{10}$ 比率不相等, $\mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3 \neq \mu_4$, $\alpha=0.05$ 。

方差分析(ANOVA)结果见表 5。

表 5 方差分析

方差来源	离差平方和	自由度	均方	检验统计量 F	相伴概率 Sig.
组间	0.082	3	0.027	7.166	0.012
组内	0.031	8	0.004	13.599	——
总体	0.112	11	——	——	——

检验统计量 F 的相伴概率 $\text{Sig.}=0.012$ (<0.05),说明检验具有显著个性差异。故在该水平下拒绝假设 H_0 ,表明茅台地区 4 个酒样之间统计意义上显著差异。

2.2.3 酒样间最小显著性检验

在上述方差分析基础上,应用最小显著性检验方法(Least Significant Difference,简称 LSD)进一步研究茅台酒与其他酒样之间的两两差异(见表 6),成对比较不同样本间均值的差异。

由表 6 可知, $\text{Sig.}(\text{茅台酒}-\text{茅台地区酒样 1})=0.020 < 0.05$, $\text{Sig.}(\text{茅台酒}-\text{茅台地区酒样 2})=0.004 < 0.05$, $\text{Sig.}(\text{茅台酒}-\text{茅台地区酒样 3})=0.008 < 0.05$,LSD 检验表明茅台酒与其他样品均具有显著差异性。而其他酒样之间,有的样品间具有显著性差异,如茅台地区酒样 1-2 的 $\text{sig}=0.038$ (<0.05);多数样品间差异不明显,如茅台地区酒样 2-3 的 $\text{sig}=0.99$ (>0.05),茅台地区酒样 1-3 的 $\text{sig}=0.323 > (0.05)$,说明这几个酒样之间差异不显著。

2.2.4 茅台地区酒样 B 同位素比(图 1)

3 结论

粘土矿物对 B^{10} 具有选择性吸附,水分蒸发中的盐类沉淀以及土壤中硼酸、氢氧化硼和硼离子间 pH 依赖的同位素交换,导致硼酸中 B^{11} 富集,使得 B^{11} 的含量可能达到较高水平;这些因素造成 $\text{B}^{11}/\text{B}^{10}$ 比率在岩石、沉

表6 LSD分析

(I) 样本来源	(J) 样本来源	均数差 (I-J)	标准误	Sig.	95 % 置信下限	95 % 置信上限
茅台酒	茅台地区酒样 1	-0.1366	0.0472	0.020	-0.2454	-0.0279
	茅台地区酒样 2	-0.1889	0.0535	0.008	-0.312	-0.0657
	茅台地区酒样 3	-0.1898	0.0472	0.004	-0.2985	-0.0809
茅台地区 酒样 1	茅台酒	0.1366	0.0472	0.020	0.0279	0.2454
	茅台地区酒样 2	-0.0524	0.0564	0.380	-0.1824	0.0776
	茅台地区酒样 3	-0.0531	0.0504	0.323	-0.1694	0.0631
茅台地区 酒样 2	茅台酒	0.1889	0.0535	0.008	0.0657	0.3123
	茅台地区酒样 1	0.0524	0.0564	0.380	-0.0776	0.1824
	茅台地区酒样 3	-0.0008	0.0564	0.990	-0.1307	0.1292
茅台地区 酒样 3	茅台酒	0.1898	0.0472	0.004	0.0809	0.2985
	茅台地区酒样 1	0.0531	0.0504	0.323	-0.0631	0.1694
	茅台地区酒样 2	0.0008	0.0564	0.990	-0.1292	0.1307

*显著性水平为 0.05。

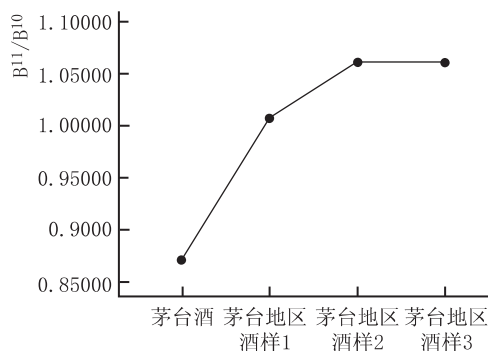


图1 茅台地区酒样 B 同位素比

淀物和天然水体中呈现不同的值,使之可能成为具有潜在识别前景的标识物^[5~6]。白酒中稳定同位素不仅取决于原料、土壤、水源中的富集度,还可能受到生产工艺、贮存、运输条件的影响。本文采用 ICP-MS 检测茅台地区酒类中的 B 同位素比,通过数据分析, B¹¹/B¹⁰ 具有明显白酒原产地域标识特征,能够区分茅台酒和茅台地区其他酒厂酒样之间存在的差异,说明 B¹¹/B¹⁰ 比率不仅可作为天然产品地理区域划分的指标,而且在同一微观地区内的产品也具有各自特征;表明茅台酒在工艺、原料、水源、环

境、质量管理等方面与其他酒厂显著不同,证实了茅台地区的酒并不等于茅台酒。

本次实验对 B¹¹/B¹⁰ 作为白酒地域识别的作用进行了初步探讨,酒类同位素分布特征模式的确立还需在将来研究中构建大型数据库的基础上进一步完成。

参考文献:

- [1] Almeida, C.M., & Vasconcelos, M.T.S.D. ICP-MS determination of strontium isotope ratio in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2001, 16(6):607-611.
- [2] Anklam, A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey[J]. Food Chemistry. 1998, 63(4):549-562.
- [3] Tzouros, N. E., & Arvanitoyannis, I. S. Agricultural produces: synopsis of employed quality control methods for the authentication of foods and application of chemometrics for the classification of foods according to their variety or geographical origin[J]. Food Science and Nutrition. 2001, 41(4):287-319.
- [4] Paul P. Coetzee, Frank Vanhaecke, Classifying wine according to geographical origin via quadrupole-based ICP-mass spectrometry measurements of boron isotope ratios[J]. Anal Bioanal Chem. 2005, (383):977-984.
- [5] Serra F, Guillou G, Reniero F, Ballarin L, Cantagallo MI, Wieser MI, Iyer SS, Heberger K, Vanhaecke F. Determination of the geographical origin of green coffee by principal component analysis of carbon, nitrogen and boron stable isotope ratios[J]. Rapid Commun Mass Spectrom. 2005, (19):2111-2115.
- [6] Wieser ME, Iyer SS, Krouse, HR, Cantagallo MI. Classification of South African wines according to geographical origin using multi-element chemical analysis[J]. Appl Geochem. 2001, (16): 317-322.

泸州老窖举行国窖 1573 酒封藏大典

本刊讯 2009 年 3 月 20 日,泸州老窖 2009 国窖 1573 酒封藏大典盛大登场。活动当天,国窖 1573 广场高朋满座,鼓乐齐鸣,一派盛世景象。博鳌亚洲论坛秘书长龙永图、中国联合国教科文组织全国委员会副秘书长杜越、中国酿酒工业协会秘书长王琦、泸州老窖公司董事长谢明等分别致辞。

据悉,今年的封藏大典,增添了一项独具中国特色的仪式——祭祀先祖。泸州老窖酒传统酿造技艺第 7 代传人赖高淮率国窖 1573 定制酒酿制大师团队祭祀国窖 1573 始祖舒承宗。历经净身、盥洗、迎祖驾、敬香、参拜天地祖先、灌地、颂祭文、叩拜先祖、送祖一系列的环节,祭拜仪式全部恢复传统礼制,将一个凝聚着中国白酒精髓思想、原汁原味的祭祖大礼完整地呈现在人们面前。

在封藏大典上,中国将军书画院的将军们为封藏大典题词,并赠送墨宝,中国联合国教科文组织全国委员会副秘书长杜越向赖高淮、张良、沈才洪颁发非物质文化遗产传承人证书。作为传承人之一的泸州老窖公司副总经理沈才洪,发布了中国高端白酒首份白皮书,将一项项国窖 1573 定制酒基因信息,在经封藏大典有效公证后特别收录,并以此作为收藏性认证与专业化考量,中国高端定制白酒的首个公证体系也由此诞生。

当日,泸州老窖公司董事长谢明与“中国车王”卢宁军共同为 2009 国窖 1573 定制酒揭幕。同时,谢明将这款定制酒赠送给了这位英雄车王。(小小)