

相似系统理论及气相色谱指纹数据 建立茅台酒评价体系

汪地强, 王莉, 吕云怀, 季克良, 彭茵

(贵州茅台酒股份有限公司技术中心, 贵州 仁怀 564501)

摘要: 应用相似系统理论对茅台酒及其他类型酒气相色谱数据进行分析, 计算出普通茅台酒、陈年茅台酒的相似度, 同时对其他酒与茅台酒的相似性进行评价。结果表明, 普通茅台酒、陈年茅台酒与各自基准值之间的相似度均大于 90%, 体现出了其独有的特征。其他酱香型酒与茅台酒之间的相似度均较低。对可定量的气相色谱数据进行选取, 采用分别计算偏差的方法, 计算出茅台酒各指纹数据的特征值, 从而确定出茅台酒、陈年茅台酒指纹数据色谱特征值及其偏差范围。综合相似度判断以及指纹数据判定, 建立起茅台酒的评价体系, 从整体和局部上对茅台酒质量稳定性做出充分的说明。

关键词: 相似系统理论; 指纹数据; 相似度; 评价体系; 茅台酒

中图分类号: TS262.33; TS261.4; O657.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2008)09-0023-04

Application of Similarity System Theory and Chromatographic Fingerprint to Establish the Evaluation System of Maotai Liquor

WANG Di-qiang, WANG Li, LV Yun-huai, Ji Ke-liang and PENG Yin

(Technical Center of Kweichow Moutai Distillery Co. Ltd., Renhuai, Guizhou 564501, China)

Abstract: The similarity system theory was used for the analysis of GC data of Maotai Liquor and other liquor products. Furthermore, the similarity degree of common Maotai Liquor and aged Maotai Liquor was calculated and the similarity between Maotai Liquor and other liquor products were evaluated meanwhile. The research results showed that the similarity degree of common Maotai Liquor and aged Maotai Liquor was higher than 90% which presented the individual properties of Maotai Liquor, and the similarity between Maotai Liquor and other liquor products was low. Then the quantitative GC data were chosen to calculate the characteristic value of each fingerprint of Maotai Liquor by respective deviation calculation and further to determine the characteristic value of fingerprint of common Maotai and aged Maotai Liquor and their deviation range. Based on the similarity evaluation and fingerprint data evaluation, the evaluation system of Maotai Liquor was set up, which could fully explain the quality stability of Maotai Liquor.

Key words: similarity system theory; fingerprint data; similarity degree; evaluation system; Maotai Liquor

茅台酒作为酱香型白酒的典型代表, 对其的研究可谓层出不穷。对微量成分的分析是重点之一。随着分析测试手段的提高, 对茅台酒中所含微量成分的检出数量也越来越多^[1-6]。然而, 作为常用的检测手段, 普通气相色谱仪所能检出的微量成分是有限的。纵然是目前最先进的全二维气相色谱-飞行时间质谱联用仪也无法穷尽茅台酒中所有的微量成分。因此, 有必要利用现有的常规检测手段, 能够迅速地对产品作出准确的判断。

作为一个稳定的产品, 其本质就是各微量成分的含量和比例大致稳定在一定的范围内。某些具有代表性的

物质的变化实际上反映了整体的情况, 也间接地反映出生产工艺和勾兑技术的稳定性。这就使我们有可能选择一些定量水平比较高, 在色谱图上分布比较均匀的物质为考察对象, 建立一个微量成分的特征值及其变化范围的考察模型。

然而, 仅以部分微量成分的特征值及其变化范围来考察和评价茅台酒, 还有一定的片面性, 因此, 还需要从整体水平上对其进行把握。就是说, 不孤立地去考察某个特征值, 而是综合考虑他们的变化, 考察整个酒样与标准数据之间的系统差异。如果能够将微量成分具体特

基金项目: 贵州省科学技术基金资助项目“多手段结合的茅台酒系统分析方法研究”, 合同号: 黔科合 J 字[2007]2025 号。

收稿日期: 2008-07-09

作者简介: 汪地强(1976-), 男, 有机化学博士, 从事生物高分子、生物医学材料、仪器分析方面的研究, 现致力于白酒微量成分的分析。

通讯作者: 季克良。

特征值的标准及变化范围(局部特征)与样品间的系统差异(整体情况)结合起来,这样一个评价体系就避免了局部判断造成的整体误差,也避免了整体笼统判断造成的局部失误,从而更好地对茅台酒进行一个合理评价。

本文借鉴了中药评价中的一个重要方法,即色谱指纹数据判断的方法,以此定出茅台酒中某些微量成分的特征值及变化范围,作为局部判断标准。同时,将数学中的相似系统理论首次运用到白酒行业中,综合目前毛细管柱气相色谱仪能够定量的38个色谱峰,对茅台酒的色谱骨架进行相似度判断,作为整体判断标准。较为成功地建立起一个初步的茅台酒评价体系。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

酒样:本公司生产的21批普通茅台酒、17批某种年份陈年茅台酒、市售其他酱香型白酒共5种。

Agilent 6890 气相色谱仪(带7683自动进样器):美国 Agilent 公司。

1.2 方法

色谱条件:氢火焰检测器,色谱柱为 HP- FFAP 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),恒压模式,柱流量(N₂) 0.9 mL/min,柱前压:10 psi,分流比 30:1,氢气流量为:40 mL/min,空气流量:450 mL/min,尾吹:30 mL/min,进样口温度 230 °C,检测器温度 250 °C,采取程序升温模式,并利用保留时间锁定,以保证微量成分的保留时间相对稳定。

进样方式:直接进样。

2 结果与分析

2.1 基本理论

相似度的计算在中药质量控制中有比较重要的应用。将其引入到白酒质量的评判中,有不同的应用软件可以选择,如相关系数评价方法和夹角余弦评价方法等。但研究表明,当用此2种方法进行相似度计算时,得到的结果不够灵敏,用于判断一些差别比较细微的产品,具有一定的缺陷^[7]。通过研究表明,相似系统理论是一个比较理想的方法。

相似系统理论用系统组成要素及其特征来表达系统的相似度^[8]。对于系统来说,它是由组成系统的要素,以及构成要素的特征值来决定的。要判断两个系统是否相似,相似程度是多少,不仅要判断他们的相似要素的数量的多少,而且要判断他们的相似要素的特征值的相似程度。用数学模型表示,可以写为 $Q=f(K, L, n, u)$ 。其中 Q 为系统间的相似度, K 和 L 分别是两个系统的组成要素的数量, n 表示两个系统相似要素的数量, u 表示相

似要素特征值的相似程度。

由此,可以将系统间的相似度 Q 分解为由系统要素决定的数量相似度 Q_n , 以及由要素特征值决定的程度相似度 Q_u 的函数。即 $Q=F(Q_n, Q_u)$ 。相似系统理论将系统相似度表征为 Q_n 与 Q_u 的平均值或者乘积。我们知道,在一般的情况下,乘积表现出来的差别大于加和平均表现出来的差别。为了验证茅台酒的稳定性,并明确的表明其他酱香型酒与茅台酒的差异,本文采用乘积计算总的相似度。

对于两个系统 A 和 B , 假设系统 A 由 K 个要素组成,系统 B 由 L 个要素组成,两个系统的相似要素为 n 个,而每个相似要素有 m 个特征值,则其数量相似度和程度相似度分别可用下面的公式进行计算:

$$Q_n = \frac{n}{K+L-n} \quad (1)$$

$$Q_u = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n u_{ij}(x_i) \quad (2)$$

$$u_{ij}(x_i) = \frac{1}{m} (1 - \sum_{i=1}^m |1 - c_i|) \quad (3)$$

$$Q = Q_n \times Q_u \quad (4)$$

其中, u_{ij} 为两个系统中对应的相似元, $u_{ij}(x_i)$ 为每一对相似元中特征值表达出的相似度, c_i 为相似元中第 i 个特征值的比值。

在应用相似系统理论对白酒进行分析时,我们可以将每张色谱图看成是一个系统,其组成要素为不同的色谱峰,代表不同的微量成分,而色谱峰的面积则是组成要素的特征值。通过计算整个谱图的相似度,可以得到一个整体的信息。另外,通过对某些代表性色谱峰进行强制性定量,则可以得到具体的细节信息。

2.2 茅台酒的相似度计算及评价

将毛细管柱气相色谱仪能够定量的38个色谱峰作为计算基础,本文分别考察了普通茅台酒、陈年茅台酒及其他酱香酒的情况。

以贵州茅台酒股份有限公司出品的21批茅台酒38个色谱峰面积的平均值作为计算基准值,考察每个酒样与基准值的相似程度。

表1及表2分别给出了出厂茅台酒及其他酱香型白酒与普通茅台酒基准值之间的相似度。可以看到,出厂茅台酒与基准值之间的数量相似度均为100%,这是非常正常的,因为每个茅台酒样都必须包含这38个基本的色谱峰。从程度相似度上看,每一个普通出厂酒均大于90%,相似性非常好,这也从一个侧面说明了茅台酒生产和勾兑的稳定性。通过计算其他酱香型白酒与茅台酒基准值之间的差别,可以看到,其不仅在程度相似

表1 普通茅台酒与茅台酒(平均值)的相似度

普通茅台酒样	Q _n (%)	Q _s (%)	Q(%)
1	100	97.5	97.5
2	100	98.4	98.4
3	100	97.5	97.5
4	100	97.7	97.7
5	100	96.9	96.9
6	100	97.6	97.6
7	100	97.7	97.7
8	100	97	97
9	100	93.4	93.4
10	100	96.7	96.7
11	100	97.7	97.7
12	100	97.5	97.5
13	100	96.7	96.7
14	100	96.4	96.4
15	100	94	94
16	100	94	94
17	100	94.4	94.4
18	100	94.9	94.9
19	100	94.6	94.6
20	100	95	95
21	100	95.6	95.6

表2 其他酱香型酒与茅台酒(平均值)的相似度

相似度	其他1	其他2	其他3	其他4	其他5
Q _n (%)	86.8	86.8	89.5	81.6	89.5
Q _s (%)	56.9	52.3	61.1	60.9	58
Q(%)	49.4	45.4	54.7	49.7	51.9

度上有一定的距离,甚至在数量相似度上也有一定的距离。

同样,以17批某年份陈年茅台酒的平均值为基准,计算出陈年茅台酒的相似度,结果见表3。由表3可以看到,该年份的陈年茅台酒具有极高的相似度。

表3 陈年茅台酒的相似度

陈年茅台酒样	Q _n (%)	陈年茅台酒样	Q _s (%)
1	97.1	10	97.5
2	98.6	11	97.6
3	98.3	12	97.8
4	98.6	13	98.6
5	98.6	14	98.4
6	96.3	15	98.1
7	99.0	16	98.1
8	98.1	17	97.9
9	98.9		

2.3 气相色谱指纹数据评价

指纹图谱在中药的研究中已是一种重要的质量监测手段。但在白酒行业中,除我们曾经做过的一些初步工作之外^[9],仅见到一篇构想性的文章^[10]。因此,在此方面,我公司走在了行业的前面。

通过对21批普通茅台酒以及17批陈年茅台酒相

应色谱峰面积的比对,经过逐项的归纳与求取平均值,最终得出如表4所示的茅台酒指纹特征值。其变化范围为20%。也就是说,当整体的相似度大于一定值(90%)后,单项的变化范围在20%以内是合理的。

表4 茅台酒指纹特征值

编号	t _r (min)	普通茅台酒	陈年茅台酒
1	2.34	154.70	129.27
2	3.37	719.48	637.34
3	3.72	25.76	25.68
4	4.55	20.71	22.66
5	5.77	23.00	31.78
6	5.97	35.40	36.72
7	6.17	482.08	532.05
8	7.96	83.92	85.85
9	9.72	28.20	30.46
10	11.95	225.47	236.05
11	12.64	47.33	55.25
12	14.80	55.81	38.14
13	16.50	449.99	423.69
14	18.99	215.38	215.82
15	19.41	97.34	82.08
16	20.62	63.81	60.50
17	21.50	26.09	26.85
18	22.02	24.93	25.07
19	24.94	27.96	34.80
20	30.51	25.46	23.33

2.4 相似度评价与指纹数据的相关性

相似度评价与指纹数据的关系性实际上类似于整体与局部的关系。相似度评价在一定程度上对两个系统的整体相似性进行判断,如果从整体上相似度都较低,那么两者几乎就没有什么可比性,对于同一个产品的不同批次,出现这种情况,就说明质量是不稳定的。但对于一个同时也强调内部局部数据的系统来说,如白酒和中药,其中重要微量成分(或有效成分)的稳定性同样也是十分重要的,需要单独列出有效成分的特征值,并控制其波动范围。因此,这二者应该是相辅相成的。

对于茅台酒来说,通过初步的研究,认为其指纹色谱数据可暂定为20个,其波动范围为20%。从相似度的评价方面来说,作为一个品质非常稳定的产品,其同种产品的相似度应该与标准图谱的相似度在90%以上。这两个方面实际起到了互相制约的作用。首先,在相似度的包容范围内,只能允许少数的数据达到20%的波动,因为如果所有的数据波动都在20%左右,相似度实际上不可能达到90%。另一方面,相似度计算具有相当的包容性,也就是说,当相似元数目较多时,如果某一个或几个相似元的波动范围很大(例如大于20%),而其他相似元的波动范围很小,则有可能造成在相似度计

算上达到了90%以上,而实际上要求的相似元的数据却不符合要求。指纹数据的变化范围则限制了这种情况的发生。因此,两者结合起来,才能真正体现出整体和局部的要求,使我们的质量评价体系更加严格,更加有效,也能更好地打击假冒伪劣产品。

3 结论

3.1 通过引入相似系统理论,计算出茅台酒气相色谱图的相似度,从整体上对茅台酒的稳定性进行了评价。同时,通过主要色谱峰特征值的确立,从局部上限定了茅台酒代表性微量成分的变化情况。将两者结合,可以建立起一个比较稳定且严格的评价体系,对茅台酒的勾兑以及真假酒判别上有较大的意义。

3.2 普通茅台酒之间的相似度较高,均大于90%,陈年茅台酒之间的相似度也均大于90%,真正地体现了茅台酒工艺的稳定和勾兑技艺的精湛。其他酱香酒与茅台酒之间的相似度较低,说明了茅台酒的不可仿冒和不可异地复制性。

3.3 茅台酒的特征色谱峰面积的变化范围在20%以内比较正常,普通茅台与陈年茅台在特征色谱峰面积上有差别,且其变化趋势不尽一致。

3.4 由于样本数量还不够多,所得出的结论只能从一定范围说明问题。另外,酒中的微量成分对酒体的贡献率大小目前还不清楚,所以只能采用均一的标准来计算相似度以及特征色谱峰波动范围。在对茅台酒研究发展

的基础上,应该把各特征元素的权重(对酒体的影响因子)考虑进来,才有可能得到更全面有效的结果。

参考文献:

- [1] 周恒刚. 茅台科技试点回顾·中国贵州茅台酒厂有限责任公司内部资料.(1964-1966).
- [2] 程志青,吴惠勤,何守明,张桂英,江洪波. 酱香型酒香气成分研究(1): 珍酒、茅台酒空杯香分离及官能色谱探索[J]. 分析测试学报, 1996, 15(4): 1-4.
- [3] 程志青,吴惠勤,何守明,张桂英,江洪波. 酱香型酒香气成分研究(2): 珍酒、茅台酒空杯香成分的GC/MS分析[J]. 分析测试学报, 1996, 15(4): 5-8.
- [4] 程志青,吴惠勤,何守明,张桂英,江洪波. 酱香型酒香气成分研究3. 珍酒、茅台酒前香成分的分离及气相色谱/质谱分析[J]. 分析测试学报, 1996, 15(5): 8-11.
- [5] 武建芳. 全二维气相色谱/飞行时间质谱用于中药挥发油和酒中香味成分的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2004.
- [6] 吴天祥,刘春朝. 贵州12种代表性白酒特征性香气成分的研究[J]. 酿酒科技, 2005, (9): 31-35.
- [7] 刘永锁,孟庆华,蒋淑敏,胡育筑. 相似系统理论用于中药色谱指纹图谱的相似度评价[J]. 色谱, 2005, 23(2): 158-163.
- [8] 周美立,吴报任. 系统相似度计算方法[J]. 安徽工学院学报, 1991, 10(3): 67.
- [9] 王莉,汪地强,汪华,吕云怀,季克良. 近红外透射光谱法和气相色谱法结合建立茅台酒指纹模型[J]. 酿酒, 2005, 32(4): 18-20.
- [10] 刘炯光,袁辉. 白酒指纹图谱[J]. 酿酒, 2003, (3): 23-24.

贵州白酒优势及发展前景暨原生态酱香白酒有益健康研讨会在贵阳召开

本刊讯:2008年8月28日,由贵州省轻工研究所主办的“贵州白酒优势及发展前景暨原生态酱香白酒有益健康研讨会”在贵阳召开,出席研讨会的是中国著名白酒专家、中国酿酒工业协会白酒分会顾问、常务理事、技术委员会副主任委员、教授级高工沈怡方,著名白酒专家高月明高工,著名白酒专家、四川酒类研究所教授级高工曾祖训,著名白酒专家、四川大学胡永松教授,著名白酒专家、中科院成都生物所庄名扬教授,著名酿酒专家、四川省食品发酵工业研究设计院李大和高工,四川水井坊股份有限公司副总经理、中国酿酒工业协会白酒分会技术委员会委员、著名白酒专家、中国酿酒大师、高级工程师赖登辉,泸州老窖股份有限公司副总经理、中国酿酒工业协会白酒分会技术委员会委员、著名白酒专家、中国酿酒大师、高级工程师沈才洪,陕西省酿酒协会副会长、全国白酒专家委员会高级顾问、全国白酒技术委员会副主任、高级工程师白希智,四川郎酒集团有限责任公司总工程师、中国酿酒工业协会白酒分会技术委员会委员、著名白酒专家杨大金,贵州董酒股份有限公司贾翹彦总工等。

在研讨会上,与会专家围绕贵州白酒优势及发展前景、传统白酒产业发展及其新型工业化、酱香白酒饮酒健康、白酒厂规划设计等问题进行研讨。贵州省轻工科学研究所所长黄平作了“立足发挥优势,传承科技创新——贵州白酒工业发展的思考”专题发言;四川大学、泸州老窖食品与发酵工程研究所胡永松等作了“对传统白酒产业发展及其新型工业化的思考”;贵州茅台酒厂(集团)习酒有限责任公司刘自力等作了“五十年科技兴企,新世纪黔酒飘香——热烈祝贺贵州省轻工研究所成立50周年”;贵州董酒股份有限公司贾翹彦“产学研合作创新之路长期走下去”;重庆飞洋活性炭制造有限公司谢仁智“酒类专用炭与白酒”;贵州迎宾酒股份有限公司梁明锋作了“为白酒正名,原生态酱香、适量饮用有利健康——从贵州迎宾酒的组成成分谈饮酒与健康的关系”;四川省食品发酵工业研究设计院刘念等作了“5·12汶川大地震对白酒厂规划设计的思考”;贵州大学化学工程学院吴天祥作了“基于指纹图谱的低度浓香型白酒认识”等专题研讨。会上著名白酒专家沈怡方、高月明、胡永松、庄名扬等就贵州白酒发展优势作了精辟的论述,针对贵州白酒未来发展,从微生物与白酒香味成分研究、微生物生态研究、白酒饮酒健康研究、白酒香型发展等方面提出了诚恳意见。(孙吾)



参会人员与专家合影