

“指纹图谱”技术在白酒产品质量评价中的应用

孙细珍

(湖北劲牌有限公司,湖北 大冶 435100)

摘要: “标准指纹图谱”是指在固定的分析方法(包括仪器配置、操作条件、色谱柱及分离条件等)下,能够稳定、真实、全面反映分析对象个性特征的唯一性图谱。利用“指纹图谱”和感官品评的方式结合对白酒酒质进行评价具有其科学性和可靠性;可以提高白酒酒质评价手段的可靠性和可操作性,也可实现对分析数据稳定性、重复性的评价。(孙悟)

关键词: 白酒; 指纹图谱; 产品质量; 评价

中图分类号: TS262.3; TS261.7; O657.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2005)10-0033-04

Application of “Standard Fingerprint” Technique in the Evaluation of Liquor Product Quality

SUN Xi-zhen

(Hubei Jinpai Co. Ltd., Daye, Hubei 435100, China)

Abstract: “Standard fingerprint” techniques referred to the unique atlas under invariable analytic methods (including locations of apparatus, operation conditions, chromatographic column, and separation conditions etc.), which could authentically and fully reflect the individual characteristics of the analytic objects. The combination of “fingerprint” with sensory tasting in the evaluation of liquor quality, which was scientific and reliable, could not only improve the reliability and operability of the evaluation but also realize the evaluation of the stability and repeatability of the analytic data. (Tran. by YUE Yang)

Key words: liquor; fingerprint; product quality; evaluation

白酒在我国有几千年的历史,在世界各种白酒中,中国白酒具有香味组成复杂、组分种类繁多(包括酯、醇、醛、酮、酸及酚类、含氮化合物等),含量跨度大的独特性^[1]。自20世纪70年代以来,各研究院所采用GC/MS联用技术展开了对白酒类型与质量差异的研究,并取得了卓著的成绩,对我国白酒的发展也起到了巨大的推进作用。近年来,随着对白酒质量研究的深入,揭示了各类白酒的质量差异主要表现为微量香味组分含量间的差异,对白酒的研究从而也转入了以高效分离及准确定量香味组分为基础的研究^[2]。

在酒类消费市场中,应该说只有适应市场消费的产品才是好产品,但是消费者对各种白酒的接受度存在很大程度的感性,喜爱并不固定,对白酒的质量评价也不稳定,从而导致评价白酒孰好孰差的标准也难以固化。

在同质化现象日趋严重、竞争愈演愈烈的白酒市场,如何理性地评价产品品质,在感官品评的基础上,科学地表述产品的个性。这是现代白酒生产、开发人员始

终都感到迷惘的问题。究其原因,与中国白酒一直沿袭着以“感官品评”作为评价酒质的方式息息相关。酒作为一种嗜好品,采取感官品评的方式有其很大的必要性和合理性,但不稳定的人为因素又制约了这种方式的科学性。因此,在感官品评的基础上,寻求科学、有效的品质评价方法和手段就成为了客观要求。

利用气液色谱/质谱分析技术对白酒微量香味成分及成分间的复杂量比关系进行剖析,建立白酒产品“标准指纹图谱”,与感官品评相结合,应用于对白酒产品质量及稳定性的评价,不失为一种科学、有效的评价手段。

综合白酒的酿造、勾调生产过程及白酒微量成分的复杂性,不难发现白酒的质量、个性需要综合感官品评与测量数据进行综合反映,没有数据作指导,产品质量难以稳定,而没有感官品评仅有数据也难做出高质量的产品。

因此,科学地运用现代测量手段对产品进行数据分析并积累产品数据,结合感官对数据进行分析,掌握产

收稿日期: 2005-07-08; 修回日期: 2005-08-23

作者简介: 孙细珍(1974-),女,湖北人,大专,技术主管,参加课题多项,发表论文数篇。

品(包括原料)质量与市场反应结果的差异,建立产品的个性标准,对保持产品质量稳定,并适时改进提升产品质量具有很大的指导意义。

由于白酒成分复杂、含量跨度大,有些组分含量极微,对白酒中所有组分进行定性定量分析,在国内分离技术上还未能实现,同时检测出白酒中各组分的绝对含量,在技术上还存在局限性。

本文结合多年应用毛细管气相色谱分析技术在白酒酿造、勾调、生产过程中的应用情况,探索建立“白酒产品标准指纹图谱”的可行性,并在硬件设施、分析软件配备方面进行了尝试,取得初步经验。

1 建立白酒标准指纹图谱分析平台的资源配置

毛细管柱气相色谱分析技术是近年发展极为迅速的一项分析技术,是当今分析挥发性复杂有机化合物的重要方法之一,毛细管柱的高效分离能力仍在不断地拓宽它的应用领域^[1]。在白酒香味复杂组分的分离分析上,毛细管气相色谱是重要的工具,可以说毛细管柱技术推动了对中国传统白酒香味成分的剖析研究。

利用毛细管柱气相色谱建立白酒标准指纹图谱对分析系统提出了更高的要求,毛细管柱固定液表面要求惰性好、涂渍效率高、交联键合效果好、耐高温^[1]。同时要求配置高灵敏检测器、高精度柱温控制系统及进样装置,对气路系统、柱子的安装等也提出了更高的要求。

1.1 性能优良的气相色谱仪

1.1.1 载气流速的变化对毛细管柱分离效能和检测器灵敏度的影响极为突出^[1],因此载气流速稳定是决定色谱稳定性、定量分析可靠性的极为重要的条件。采用 EPC 控制技术实现开关阀、稳压阀和稳流阀串联完成载气流速的调节,稳压阀和稳流阀要求具备高灵敏度、高精度的特点,确保仪器气路流量和压力精确稳定,压力精度 0.01 psi,数字化设定所有气路参数,流量和压力完全可控,确保保留时间和峰面积高度重复。

1.1.2 柱箱温度区间范围大,能在高于室温 10~15℃ 的条件下稳定操作,利于低沸点样品的分离,控温精度高,偏差小于 0.1℃;升温 and 降温速度快、保温性能好、箱内温度分布均匀,奠定精确分析的基础。

1.1.3 分流/不分流进样口分流线性、歧视现象小,确保样品在分析过程中不失真;多阶程序升温功能保证不同沸点样品在适宜温度下分离。

1.1.4 高灵敏度检测器,要求检测器最低检测限达 10^{-13} (与柱子性能及操作条件有关),噪音小,实现痕量组分的分离检测器时间响应快、稳定性好、对分析组分表现为化学惰性,尤其是极性组分在检测器内不应发生催化分解或吸附,保持较宽的线性范围^[1]。以上均是实现痕量组分测定的前提。

白酒香味组分分析采用质量型 FID 氢火焰离子化

检测器^[1],FID 的灵敏度和稳定性主要由两个因素决定:①如何提高火焰的离子化效率;②如何提高收集极对离子的收集效率。

1.1.5 保留时间锁定功能,实现谱图高度重复性,确保利用谱图进行相似性比较具备充分必要条件。

1.2 性能优良的毛细管色谱柱

一支高质量的毛细管柱首先必须同时满足两个条件,一是柱表面完全惰化,不参与保留或吸附被分离组分;二是柱内壁表面需改性,确保固定液能均匀涂布^[1]。

毛细管色谱柱的性能可用分离能力(包括柱效和选择性)、惰性和固定液膜的稳定性等指标来表征^[1]。固定液组成、结构等性质对上述指标有直接影响,这 3 项指标的具体数值往往随测试样品和所选操作条件而异。

柱效常常采用塔板理论、涂渍效率、分离数等来衡量^[1]。理论塔板数实际上是表征柱内峰宽变化的指标,是柱子潜力的表现;而有效塔板数直接反映物质对分离的好坏。只有在最佳载气流速才会得到相应最高柱效;柱温对分离数具有明显的影响^[1]。

毛细管柱的高效快速分离与色谱动力学、热力学因素紧密相关,因此选择合适的色谱分离条件直接影响着分离效果。

白酒香味成分的分析关键之一是选择合适的具有高分离效能的色谱柱,常用的有交联 SE-30 及交联 PEG-20M、FFAP 毛细管柱^[1],基本上可以满足白酒香气组分全分析的要求。

毛细管柱的正确安装对获取良好的色谱分析结果极为重要。一支质量很好的毛细管柱如果使用、安装不当,将会导致峰形变宽、拖尾,甚至某些组分因吸附、泄漏而不能表述^[1]。柱子的安装应保证:①柱子在柱箱内受热均匀;②柱子进、出口两端所处的位置要适当,与金属部件接头区的死空间要减至最小;③柱接头密封性好,高温条件下仍然保持良好密封。

1.3 分离条件的优化选择

在具备了性能优良的气相色谱仪、毛细管色谱柱后,要实现对白酒这种多元混合物的高效快速分离,必须全面了解各种操作条件对色谱峰位、峰宽的影响,从而有针对性地选择合适的毛细管柱、载气及其流速、温度和进样量等实验条件,以求实现快速的有效分离。

分离条件的优化选择需要操作人员不断地摸索、积累经验,掌握操作中的关键点,实现准确的定性定量。

图 1 是同一样品在不同色谱条件下的流出曲线,选取其中的一段放大观察,从图中可看出,在保留时间约 20 min 处,上图中正丁醇和内标 2 (乙酸正戊酯)有很大的分离度,而下图分析条件仅仅是稍稍改变线速度(由 14 cm/sec 改成 13 cm/sec),正丁醇和内标 2 即完全没能分开,成为一个峰,从而导致曲线 2 中以内标 2 为参比的物质分析结果远远偏低。

因此,良好的分析条件是保证柱分离的前提保证,以及分析人员对谱峰的认识能力也是其中一个很重要的要素。

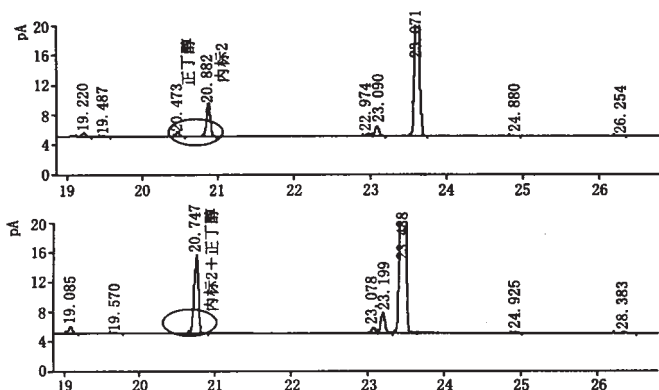


图1 不同线速度对分离度的影响

2 标准指纹图谱的建立与应用方法简述

“标准指纹图谱”是指在固定的分析方法(包括仪器配置、操作条件、色谱柱及分离条件等)下,能够稳定、真实、全面反映分析对象个性特征的唯一性图谱。

建立白酒的标准指纹图谱需要与感官品评紧密联系,通过对大量不同批次产品(包括原酒)进行感官品评、对比、筛选,确定标准样品。在稳定色谱配置条件下,科学设置分析条件,对同一产品样品进行多条件、重复性试验分析,得到最佳分离效果的全分析图谱,并以此分离条件作为标准分析条件。标准指纹图谱包括标准色谱配置、标准分析条件以及对应图谱。

标准指纹图谱的建立对应于一定的色谱条件,因此在特定色谱条件下,色谱图的高效分离度、高度重现和稳定是技术关键,也是后面进行质量评价的基础。

2.1 色谱流出曲线、定量分析数据在原酒质量控制以及产品鉴别、酒质对比中的应用

白酒质量的差异性基本上是由酒中除酒精外的微量物质所表征出来的,利用毛细管气相色谱全面分析白酒香味组分,基本上能够描述出产品的特征,实现对产品质量稳定性、差异性的评价。

对于原酒以及高档产品,根据色谱流出曲线(图谱)基本上可以判别其真伪。当前市售酒用香精香料的品种很多,但纯粮自然发酵酿造白酒中的成分物质极为复杂,很多物质含量还很低,人工添加方法难以复制出合适的量比关系,纯粮酿造白酒中还有很多峰未定性,人为无法添加,所以在色谱流出曲线上,低档产品、伪制产品的峰数量要少,尤其是高温部分峰存在很大区别,同时峰形也要小得多。

通过建立和保存原酒、产品标准图谱,利用指纹图谱分析方法和条件,对不同批次的原料、产品进行质量鉴别和评价具有很大的意义。尤其是对于原酒,首先建

立不同季节、不同工艺条件下所产原酒的标准指纹图谱,然后再将各批原酒与之对比,尤其是通过对含量很低的成分进行对比,观察其差别规律,可以科学判断原酒是否符合标准,掌握原酒的个性特征,在使用时扬长避短合理利用。同时还可以发现原酒质量的变化,从而在生产工艺中寻找致变因素,以对工艺作出合理的监控与指导。

对于白酒产品,通过先取一些关键指标,产品成型前确定其波动范围,并在生产中严格控制,基于指纹图谱和数据分析,可以对产品批次间的稳定性作出评价。

可以说,将指纹图谱合理地运用于白酒原酒、半产品的调配、产品定型过程中质量控制、稳定性分析具有较大的意义。图2为白酒分析典型色谱流出曲线,在高温部分低档产品与高档产品的色谱流出曲线直观对比结果见图3。

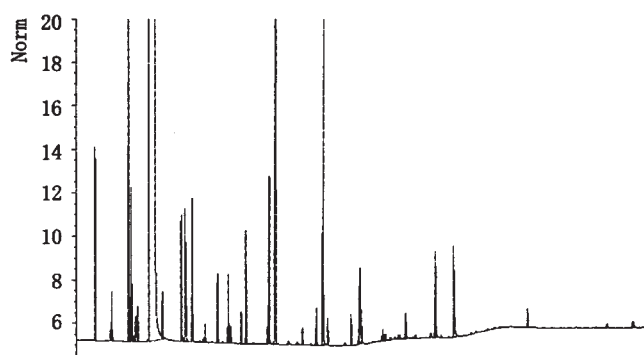


图2 白酒分析典型色谱流出曲线

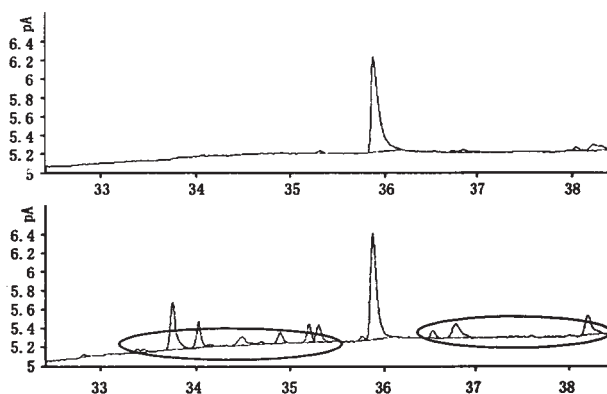


图3 在高温部分低档产品与高档产品的色谱流出曲线直观对比

图2表明,在图中两族谱峰中,高档产品的峰要多得多,峰形也要大得多。

图4为某公司产品A(实线)与同档产品B(虚线)典型谱峰段的对比结果。

从图4观察可知,产品A的正丙醇含量远高于产品B,分析勾调工艺,可知是由于A使用了一定量的酱香酒(酱香型酒含有较多的正丙醇),从而可基本推知B在勾调上的差异。

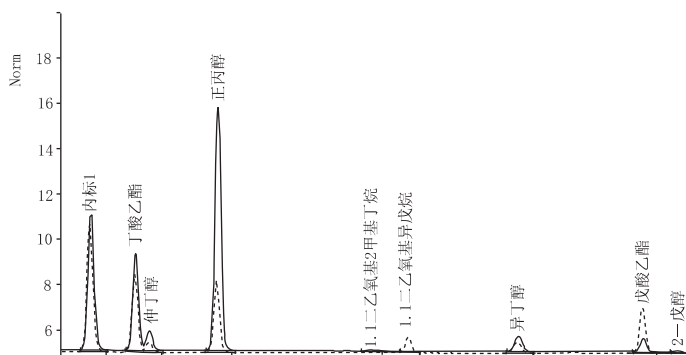


图 4 某公司产品 A 与同档产品 B 典型谱峰段的对比

2.2 指纹图谱相似度计算软件的应用

指纹图谱相似度计算软件是专用于对各种图谱进行综合峰面积比较的计算软件。利用色谱流出曲线中保留时间对色谱峰进行匹配,然后对匹配峰面积进行比值计算,求出其 RSD 值,综合计算出图谱之间的相似度,从而实现对样品差异程度的评价。

运用相似度计算软件,需要参与对比的谱峰均为在同一条件参数下所采集,因此要求分析仪器具备较高的稳定性,保留时间偏移量在可接受区间。

白酒色谱流出曲线中有一个很大的溶剂峰,导致其他组分峰形很小,计算中响应值很小,因此对白酒进行相似度计算需采用保留时间选取将谱峰分割成两段,分

别计算其相似度,再综合其计算值。利用最小峰面积设置,可以对不需考虑的峰进行过筛,因此相似度计算软件具有很大的灵活性。

相似度计算软件对白酒产品批次间稳定性、产品之间的差异性进行评价,具有直观、全面的优点,同时可以避免数据校正计算的误差,因此将它应用于白酒产品的评价是可行的、科学的。

往往选取一个标准样品用作参比,作为相似度计算的基准;或将参与比较的所有样品利用软件进行平均,得出其共有模式,作为基准,其他样品通过与之相对计算,计算出相似度。相似度在 0.9~1.0 之间表示样品间具有较好的相似性,即品质一致性。

利用指纹图谱相似度计算软件,也可以实现对分析数据稳定性、重复性的评价。具体相似度评价方法,另附文专题讨论。

参考文献:

- [1] 吴采樱,曾昭睿.现代毛细管柱气相色谱法[M].武汉:武汉大学出版社,1990.
- [2] 蔡心尧,尹建军,胡国栋.毛细管柱直接进样法测定白酒香味组分的研究[J].色谱,1997,(5):367.
- [3] 陈功,王福林.白酒气相色谱分析疑难问答[M].北京:中国轻工业出版社,1996.

中国轻工业出版社图书邮购目录

书 名	定 价 (元/册)	邮 费 (元/册)	书 名	定 价 (元/册)	邮 费 (元/册)
酒精工业手册	30.00	5.00	葡萄酒工业手册	48.00	8.00
酒精与蒸馏酒工艺学	55.00	10.00	*白兰地工艺学	20.00	4.00
酒精工艺学(中专教材)	18.00	3.00	*新版配制酒配方	20.00	4.00
酒精蒸馏技术(第二版)	56.00	10.00	果酒工艺学(中专教材)	20.00	4.00
*生料酿酒技术	36.00	6.00	特种啤酒酿造技术	24.00	4.00
*玉米酒精生产新技术	50.00	10.00	啤酒工业手册	98.00	12.00
白酒生产技术全书	120.00	18.00	啤酒生产问答(修订版)	32.00	6.00
固态法白酒生产技术	12.00	2.00	啤酒生产工艺(技工教材)	48.00	10.00
白酒生产指南	32.00	5.00	啤酒工艺学(中专教材)	36.00	7.00
白酒工人培训教程	55.00	10.00	黄酒工艺学(中专教材)	18.00	3.00
低度白酒生产技术	30.00	6.00	黄酒生产工艺(第二版)	36.00	7.00
白酒勾兑技术问答	16.00	3.00	*药酒生产实用技术	28.00	5.00
小曲白酒生产指南	22.00	4.00	药酒配方 800 例	15.00	3.00
白酒工艺学(中专教材)	15.00	3.00	酶制剂应用手册	28.00	5.00
白酒生产问答	40.00	6.00	酶制剂应用技术	20.00	4.00
酿造酒工艺学(第二版)	50.00	10.00	新编调酒师手册	36.00	7.00
*英汉意法葡萄酒词典	45.00	7.00	调酒师教程	40.00	6.00
*葡萄酒酿造学—原理及应用(引进版)	88.00	14.00	工业微生物实验技术手册	30.00	6.00
*国际葡萄酒药典——葡萄酒辅料标准	28.00	5.00	英汉发酵工业词汇	30.00	6.00
*葡萄酒品尝法	20.00	4.00	*发酵食品微生物学(引进版)	85.00	12.00
葡萄酒酿造与欣赏	16.00	3.00	生物工程设备	50.00	8.00

(1) 邮购办法:收款地址:北京东长安街 6 号 中国轻工业出版社·发行部 收款人:读者服务部
邮政编码:100740 联系电话:010-65241695 传真:010-65129020
(2) 字迹务必清楚,以免误投。在汇款单的“附言”栏内注明所购书名和册数 (3) 有*号为近期出版的新书。