

GC 指纹图谱在干邑白兰地真伪鉴别中的应用

朱美施 巫景铭 曾玩娴

(广东省酒类检测中心,广东 广州 510410)

摘要: 通过中药色谱图分析和数据管理系统,利用峰面积夹角余弦法计算样品气相色谱图相似度,确定各干邑白兰地真酒的阈值,通过样品与真酒之间的平均相似度与真酒的阈值比较,可准确鉴别干邑白兰地酒的真伪。方法简单快速,准确性和稳定性高,可应用于干邑白兰地酒的真伪快速鉴别,从而打击制假售假行为,保护生产者和消费者的利益,保证酒类市场的健康运行。

关键词: 气相色谱; 指纹图谱; 白兰地; 真伪鉴别

中图分类号:O657;TS262.36;TS261.7

文献标识码:B

文章编号:1001-9286(2011)07-0068-02

Application of Gas Chromatographic Fingerprint Spectrum in Identifying True and False Cognac Brandy

ZHU Meishi, WU Jingming and ZENG Wanxian

(Guangdong Provincial Wine Testing Center, Guangzhou, Guangdong 510410, China)

Abstract: The similarity of GC fingerprint spectrums of brandy samples was calculated by use of analyzing peak area angle cosine with chromatographic analysis and data management system of Chinese traditional medicine, then each true Cognac brandy threshold was determined, and the comparison of the average value of similarity of unknown brandy samples with standard cognac brandy could accurately differentiate true and false Cognac brandy. Such method had the advantages including rapid and simple operation, high accuracy and high stability. Its use to differentiate true and false Cognac brandy could crack the activities of producing fake cognac brandy, protect the interests of cognac brandy manufacturers and consumers, and ensure healthy operation of brandy market.

Key words: gas chromatography; fingerprint spectrum; brandy; identification

白兰地(Brandy)是世界六大蒸馏酒之一,最初来自荷兰文 Brandewijn,意为可燃烧的酒,狭义上讲,是指葡萄发酵后经蒸馏而得到的高度酒精,再经橡木桶贮存而成的酒。世界上生产白兰地的国家很多,但以法国出品的白兰地最为驰名,而在法国产的白兰地中,又尤以芳烈、浓郁、醇厚又典雅的干邑最为优美。中国是干邑白兰地的主要外销市场之一,由于其价格昂贵,市场上假冒伪劣产品不断出现,外观仿制也越来越逼真。据报道,目前国内市场上假冒伪劣干邑白兰地的数量远远超过了真酒的数量,严重地损害了生产者和消费者的利益,破坏了酒类市场的正常秩序。目前,单从感官及简单的理化指标去鉴别干邑白兰地的真伪有一定的作用,但并不够准确和严谨,因此,建立一种现实有效的科学检测方法,对干邑名优白兰地进行快速真伪鉴别,在当前显得尤为急迫。

指纹图谱是指经光谱或色谱测定得到的组分群体的特征图谱或图像。建立指纹图谱能较为全面地反映酒中所含化学成分的种类与数量,进而对其质量进行整体描

述和评价^[1]。目前,指纹图谱技术涉及众多方法,其中色谱方法为主流方法,尤其是 HPLC 和 GC 已成为公认的获取指纹图谱的常规分析手段^[2]。指纹图谱相似度常见计算方法有夹角余弦法、相关系数法、欧氏距离法等^[3]。本研究通过中药色谱图分析和数据管理系统,用峰面积夹角余弦法计算相似度。

各干邑品牌白兰地品质比较稳定,其各微量成分的含量和比例一般稳定在一定范围内。气相色谱指纹图谱基本反映了该酒的挥发性化学成分及其含量分布状况,具有特征明显、专属性强、重现性好的特点,且操作方便、快速,有可能作为鉴别干邑白兰地真伪优劣的依据。本研究通过对某著名品牌干邑白兰地样品进行气相色谱分析,利用其谱图数据建立指纹图谱,通过对待检样品与真酒谱图的相似度分析,判断其真伪。

1 材料与方法

1.1 仪器

收稿日期:2011-03-14

作者简介:朱美施(1982-),女,广东广州人,大学专科,助理工程师,主要从事食品检测工作。

6890N 气相色谱仪(美国安捷伦), FID 检测器; 毛细管柱 CP-WAX 57CB 50 m×0.25 mm×0.20 μm(美国瓦里安); 中药色谱图分析和数据管理系统(国家药典委员会)。

1.2 材料与试剂

某干邑品牌 X.O, 6 批, 来源于国际洋酒协会; 同一品牌 V.S.O.P, 4 批, 来源于国际洋酒协会; 同一品牌假冒 X.O, 4 批, 来源于广东省酒类专卖局市场监督中发现的假冒产品。

1.3 方法

1.3.1 色谱参数

进样器温度为 180 °C; 载气(高纯氮气)流量为恒压模式, 初始流速 1.0 mL/min; 进样 0.2 μL; 分流比 50:1; 升温程序为: 40 °C(3 min)~5 °C/min~50 °C(5 min)~6 °C/min~120 °C(0 min)~10 °C/min~190 °C(7 min)~20 °C/min~216 °C(5.83 min), 检测器温度 280 °C, 氢气流量 35 mL/min, 空气流量 350 mL/min, 尾吹流量 30 mL/min。

1.3.2 样品分析

取适量样品于进样瓶中, 气相色谱分析, 将采集的谱图进行积分, 导入中药色谱图分析和数据管理系统进行数据处理, 用峰面积夹角余弦法计算谱图间相似度。

2 结果与讨论

2.1 色谱峰匹配

将积分后的 X.O、VSOP、假 X.O 样品谱图导入色谱图分析和数据管理系统, 结果见图 1。

由图 1 可知, 样品之间主要有 21 个色谱共有峰, 所有样品间挥发性成分组成基本相同, 含量有所差异。匹配模式为自动匹配, 匹配漂移时间为 0.1 min, 进行相似度计算。

2.2 方法重复性

取同一个 X.O 真酒样品, 按 1.3 方法进行测定, 平行 6 次, 样品间相似度见表 1。

由表 1 可知, 样品间最小平均相似度为 0.999976, 样品相似度的相对标准偏差 RSD 为 0.00055%, 说明方法具有良好的重复性和稳定性。

2.3 阈值的确定

将 6 批 X.O 真酒样品, 按 1.3 方法进行测定和计算, 分别以每一批 X.O 为对照样, 求出与其他批次真酒样的相似度, 并求出平均值, 以其中最小值为相似度阈值。其相似度计算结果见表 2。

由表 2 可以看出, 6 批次的 X.O 真酒样品(1#~6#) 彼此间相似度平均值的最小值为

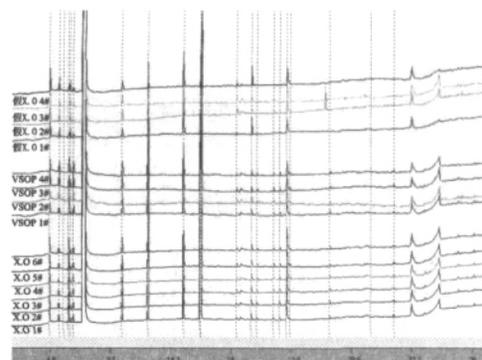


图 1 X.O、VSOP、假 X.O 色谱重叠图

0.999788, 因此, 将其定为该品牌 X.O 真酒的阈值, 也说明该品牌 X.O 每批次间的质量是极其稳定和相似的。

2.4 真伪鉴别

将 4 批 V.S.O.P 真酒样品和 4 批假 X.O, 按 1.3 方法进行测定和计算, 分别以每一批 X.O 真酒样为对照样, 求出与 4 批 V.S.O.P 和 4 批假 X.O 的相似度, 并求出平均值, 其相似度计算结果见表 3。

从表 3 可以看出, 4 批次的 V.S.O.P 真酒与 X.O 真酒间具有较高的相似度, 最高达 0.998842, 但依然低于真酒的阈值 0.999788, 同一品牌的 X.O 与 V.S.O.P 间差别主要体现在储存年份上的差异, 其成分与含量均极其相似, 故市场上许多不法分子以 V.S.O.P 充当 X.O, 以获得较大利润, 普通消费者仅靠感官根本无法分辨真伪, 通过本方法, 可以准确鉴别 X.O 与 V.S.O.P。假 X.O 与 X.O 真酒相似度低, 仅在 0.417385~0.551656 间, 远低于真酒的阈值 0.999788, 通过此方法可准确鉴别真伪, 以防止不法分子用国内中低档、甚至劣质的白兰地冒充进口名优干

表 1 同一 X.O 真酒样品平行测定间相似度

测定次数	测定次数					
	1	2	3	4	5	6
1	1.000000	0.999964	0.999964	0.999977	0.999976	0.999972
2	0.999964	1.000000	0.999998	0.999981	0.999990	0.999992
3	0.999964	0.999998	1.000000	0.999981	0.999991	0.999989
4	0.999977	0.999981	0.999981	1.000000	0.999992	0.999991
5	0.999976	0.999990	0.999991	0.999992	1.000000	0.999995
6	0.999972	0.999992	0.999989	0.999991	0.999995	1.000000
平均相似度	0.999976	0.999988	0.999987	0.999987	0.999991	0.999990

表 2 6 批 X.O 真酒样品间相似度

批次	1#	2#	3#	4#	5#	6#
1#	1.000000	0.999971	0.999856	0.999842	0.999834	0.999900
2#	0.999971	1.000000	0.999891	0.999882	0.999767	0.999859
3#	0.999856	0.999891	1.000000	0.999910	0.999606	0.999787
4#	0.999824	0.999882	0.999910	1.000000	0.999567	0.999726
5#	0.999834	0.999767	0.999606	0.999567	1.000000	0.999955
6#	0.999900	0.999859	0.999787	0.999726	0.999955	1.000000
平均相似度	0.999898	0.999895	0.999842	0.999821	0.999788	0.999871

(下转第 71 页)

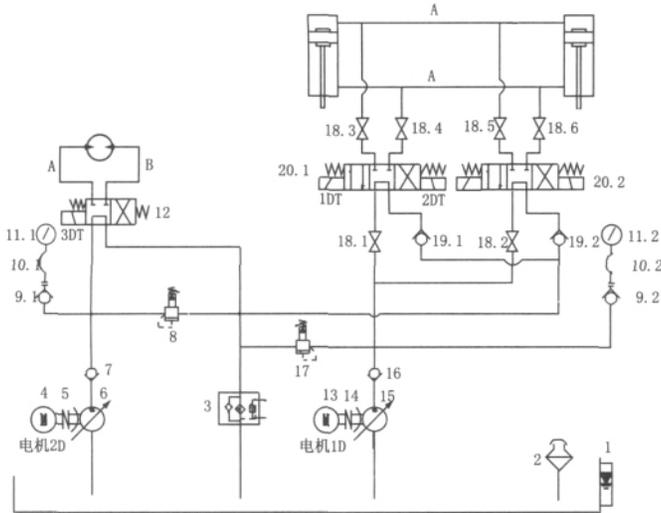


图1 多点采压压曲系统液压原理图

油液干净。

2.3 模盒输送系统

该系统为阀控马达系统,控制循环链的行走。具体工作过程为:两位两通电磁阀 12 失电,马达旋转,从而带动循环链转动,模盒行走;两位两通电磁阀 12 得电,液压油直接回油箱,马达停止工作,循环链停止行走。往复循环

以上动作来控制模盒的行走与停止。

2.4 压力重锤运动系统

该系统为阀控缸系统,具体工作过程如下:三位四通电磁换向阀 1DT20 得电,液压油缸无杆腔进液,活塞杆在液压油的压力下上升,压力重锤上升;进液完毕后,三位四通电磁换向阀 2DT20 得电,压力重锤下压,实现对曲料的压制成型。三位四通电磁换向阀 2DT20 在中位时,系统卸荷。往复循环以上过程进行连续压曲。

3 结论

综合了国内现有压曲机设计技术的优点,设计过程采用先进的机电液控技术,由机械化代替人工操作,降低了制曲工人的劳动强度,改善了工作环境;控制更加方便,系统关键参数可调;操作安全,维修方便,结构紧凑且占用空间小。该项设计在国内酿酒机械行业中具有明显的先进性,具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] 付捷,王瑛.国内酒厂曲块粉碎除尘设备的现状与发展[J].包装与食品机械,2004(1):29-32.
- [2] 张静,寇子明.基于 solidworks2007 的多点采压成型压曲机的设计[J].酿酒科技,2009(1):49-51.

(上接第 69 页)

表3 X.O 真酒与 V.S.O.P 真酒及假 X.O 间相似度

样品	V.S.O.P1#	V.S.O.P2#	V.S.O.P3#	V.S.O.P4#	假 X.O 1#	假 X.O 2#	假 X.O 3#	假 X.O 4#
X.O 1#	0.999047	0.998570	0.998672	0.999036	0.551254	0.417175	0.423919	0.538240
X.O 2#	0.998929	0.998356	0.998538	0.998891	0.549150	0.414751	0.42565	0.536327
X.O 3#	0.998396	0.997692	0.998228	0.998405	0.556252	0.421026	0.429514	0.544256
X.O 4#	0.998711	0.997804	0.998456	0.998695	0.553796	0.418713	0.426349	0.540943
X.O 5#	0.999047	0.998927	0.998673	0.999096	0.547565	0.414217	0.421035	0.534655
X.O 6#	0.998874	0.998630	0.998547	0.998926	0.551921	0.418427	0.425919	0.539376
平均相似度	0.998834	0.998330	0.998519	0.998842	0.551656	0.417385	0.425398	0.538966

邑白兰地欺骗消费者。

3 结论

通过中药色谱图分析和数据管理系统,利用峰面积夹角余弦法计算气相色谱图相似度,从而确定各名优白兰地真酒的阈值,从 X.O、V.S.O.P 及假 X.O 的比较试验可以看出,同一品牌的 V.S.O.P 与 X.O 间相似度较高,而假 X.O 与真 X.O 间相似度极低,通过相似度与真酒的阈值比较,能比较准确鉴别干邑白兰地酒的真伪。方法简单快速,准确性和稳定性高,环保、检测成本低,可应用于名优干邑白兰地酒的真伪快速鉴别,对假冒和伪劣干邑白

兰地进行打击,以保护生产者、消费者的利益和保证酒类市场的健康运行。

参考文献:

- [1] Manuel Urbano Cuadrado, Gonzalo Cerruela Garca, Irene Luque Ruiz. A method for clustering and screening of long-dimensional chemical data based on fingerprints and similarity measurements [J]. Journal of Mathematical Chemistry, 2006, 40(1): 15-27.
- [2] 庞立,刘素纯,夏波,等.指纹图谱在酒的检测中的作用[J].酿酒科技,2009(8):128-130.
- [3] 蔡宝昌,刘训红.常用中药材 HPLC 指纹图谱测定技术[M].北京:化学工业出版社,2005.