

名优白酒质量指纹专家鉴别系统

周 围¹ 周小平^{*2} 赵国宏¹ 刘红卫²
高黎红² 陈立仁¹ 刘向东² 唐 煜²

¹(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000) ²(甘肃出入境检验检疫局, 兰州 730020)

摘 要 利用气相色谱法分析了中国名白酒(茅台、泸州老窖、五粮液、汾酒、董酒等)中的 34 种主要挥发性香味化学物质, 根据这些香味化学物质之间的量比关系提出了中国名白酒的“质量指纹”是决定名白酒香型及质量特征的观点。建立了一套完整的名白酒质量指纹库。一次色谱分析可定量检测白酒中多种酯、醇、醛、酸并确定出它们之间的量比关系, 通过计算机专家鉴别系统的自动分析, 不仅能鉴别白酒的真伪, 还能确定白酒的优劣。

关键词 毛细管气相色谱, 中国名白酒, 香型和风味, 质量指纹

1 引 言

我国的白酒与白兰地、威士忌、伏特加、浪姆酒、金酒并列为世界 6 大蒸馏酒。我国固态发酵白酒的生产基本上是手工操作, 影响质量的因素很多, 每个生产班次所产酒的酒质是不一致的。为了统一达到本品所固有的各种微量成分和它们之间适宜的比例, 就必须进行勾兑。经过勾兑后的成品白酒, 具有其固定的化学成分的组成以及这些成分之间的固定量比关系, 从而形成各自不同的香型和风味。30 年来, 国内研究学者和专家利用气相色谱和气相色谱/质谱联用等技术手段, 已成功地解析了酱香型(以茅台酒为代表)、浓香型(以泸州老窖特曲、五粮液为代表)、清香型(以汾酒为代表)及其它香型酒的特征化学成分, 探讨了白酒的香型和风格与微量成分之间的密切关系^[1~4]。我国名白酒中已分离鉴定出的香味物质就有 300 余种^[1]。显然, 对白酒中的数百种化学成分进行定量是不现实的也是没有必要的。只有对那些决定名白酒风味特征的化学性质稳定的成分进行定量才具有积极的意义。我们把这些组分及它们之间的量比关系综合称之为名白酒的“质量指纹”。本研究选择了中国名优白酒中具有代表性的 32 种可挥发性的香味化学成分作为分离检测的对象, 它们的含量和比例的变化对白酒的香型和风格有决定性的影响。结果表明: 不同品牌的中国名白酒都有各自的质量指纹, 其质量指纹可以通过气相色谱分析, 计算机专家鉴别系统进行识别。

2 实验部分

2.1 气相色谱分离柱的选择

国内外用于酒类可挥发性香味化学成分分离的气相色谱柱主要有 FFAP(交联, Alltech)和 CP-Wax 57 CB(键合高极性聚乙二醇, Chrompack)。这些色谱分离柱均用于本实验中。

FFAP 柱对白酒化学成分分离数目最多且有机酸出峰尖锐有利于定量, 但由于乙酸乙酯与乙缩醛不能分离, 而这两种化学物质是白酒香味风格中的重要成分, 无法满足对名白酒指纹特征的分析要求。最终确定 CP-Wax 57 CB 作为名白酒质量指纹分离色谱柱。

2.2 定量方法的确定

实践证明, 在白酒分析过程中采用萃取、浓缩、族分离及制备衍生物等方法对白酒中的化学组分损失多, 误差大, 只能作为定性之用, 唯有采用气相色谱直接进样才能得到各组分的准确定量^[3]。我们选用乙酸正丁酯作为内标物峰面积内标法定量。白酒中的醇、酯和醛类物质的相对校正因子(以乙酸正丁酯为内标)从有关文献^[7~10]中获得, 有机酸类校正因子(以乙酸正丁酯为内标)是根据 FID 的信号机

2003-05-30 收稿; 2004-01-12 接受

理采用“有效碳数”计算得出^[9,10]。

准确吸取 2 mL 白酒样品,加入 40 μ L (2 %) 乙酸正丁酯作为内标,混匀后直接进样,进样量为 1 μ L (分流比为 100:1),按下式即可求出组分含量:

$$P(\%) = f_i \times \frac{W_s}{W_m} \times \frac{A_i}{A_s} \times 100\%$$

式中: W_s 和 W_m 分别为内标物和样品重量, A_i 和 A_s 分别为被测组分和内标物的峰面积。 f_i 是相对校正因子。

由于白酒定量分析的组分为 32 个,沸程范围较广,分流进样存在有一定的样品歧视效应。实验选取某名白酒加入内标后,在相同的色谱条件下连续进样,其相对标准偏差(CV %)在 3.49~9.44 之间。实验表明:用乙酸正丁酯作为内标直接进样可以用于白酒组分定量分析。

3 名白酒质量指纹库的建立及质量指纹的识别

名白酒的“质量指纹”库包括两部分内容:一是名白酒中主要决定香型和风格特征的挥发性芳香成分的组分,包含了白酒中的酯类、醇类、酸类、醛类(包括羰基类物质)等 4 大类物质。它们的含量和比例的变化对白酒的香型和风格有决定性的影响,用于分析后的定性识别,见表 1。二是名白酒中决定香型和风格特征的挥发性芳香成分的含量及它们之间的量比关系的质量指纹,见图 1。

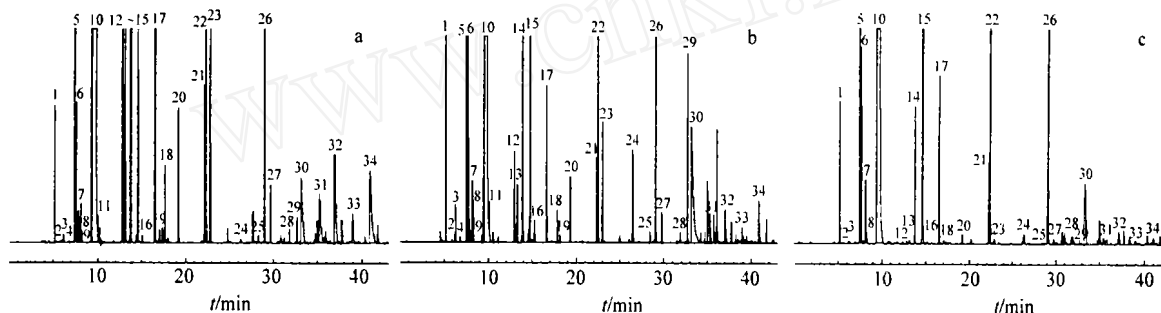


图 1 董酒(a)、贵州茅台酒(b)和汾酒(c)标准质量指纹色谱图

Fig. 1 Standard quality fingerprint chromatogram of Dong spirit (a), Maotai spirit (b) and Fen spirit (c)

色谱柱(column): CP-Wax 57 CB 50 m $\times$ 0.25 mm; 进样器(injector): 250 $^{\circ}$ C; 检测器(detector): FID, 250 $^{\circ}$ C; 载气(carrier gas): 氮气(N_2); 柱流量(flow rate): 0.8 mL/min; 分流比(splitting ratio): 100:1; 程序升温(temperature program): 40 $^{\circ}$ C(8 min) 3.0 $^{\circ}$ C/min, 80 $^{\circ}$ C(4 min) 8.0 $^{\circ}$ C/min, 80 $^{\circ}$ C(5 min); 进样量(sampling volume): 1.0 μ L。注(note): 1. 甲醛(formaldehyde); 2. 异丁醛(isobutyl aldehyde); 3. 乙酸甲酯(methyl acetate); 4. 丙烯醛(2-propenal); 5. 乙酸乙酯(Acetic ether); 6. 乙缩醛(aldehyde acetal); 7. 甲醇(methanol); 8. 异戊醛(3-methyl-butylaldehyde); 9. 异丙醇(2-propanol); 10. 乙醇(ethanol); 11. 丁二酮(2,3-butanedione); 12. 丁酸乙酯(ethyl butyrate); 13. 仲丁醇(2-butanol); 14. 正丙醇(1-propanol); 15. 乙酸正丁酯(acetic acid butyl ester); 16. 乙醛(acetaldehyde); 17. 异丁醇(isobutanol); 18. 戊酸乙酯(ethyl pentanoic acid); 19. 2,3-丁二醇(2,3-butanediol); 20. 正丁醇(1-butanol); 21. 2-戊醇(2-pentanol); 22. 异戊醇(isopentanol); 23. 己酸乙酯(ethyl caproate); 24. 3-羟基-2-丁酮(3-hydroxy 2-butanone); 25. 庚酸乙酯(ethyl oenanthate); 26. 乳酸乙酯(ethyl lactate); 27. 正己醇(1-hexanol); 28. 辛酸乙酯(ethyl caprylate); 29. 糠醛(furfurylaldehyde); 30. 乙酸(acetic acid); 31. 丙酸(propanoic acid); 32. 丁酸(butanoic acid); 33. 戊酸(pentanoic acid); 34. 己酸(hexanoic acid)。

3.1 名白酒指纹库的建立

3.1.1 样品来源 国家名白酒标准样品,(认证编号为 GSB61023~61038,1995),购于贵州茅台酒厂、四川省宜宾五粮液酒厂、四川省绵竹剑南春酒厂、四川省成都全兴酒厂、四川省古蔺郎酒厂、泸州老窖酒厂、贵州省遵义董酒厂及山西杏花村汾酒厂近 10 年的不同批次的成品酒样。

3.1.2 样品制备 取 2 mL 酒样,加入 40 μ L (2 %) 乙酸正丁酯,混匀后直接进样,进样量为 1 μ L,进行色谱分析。

3.1.3 色谱条件 色谱柱: CP-Wax 57 CB 50 m $\times$ 0.25 mm; 进样器: 250 $^{\circ}$ C; 检测器: FID, 250 $^{\circ}$ C; 柱流量: 0.8 mL/min; 分流进样,分流比: 100:1; 程序升温: 40 $^{\circ}$ C(8 min) $\xrightarrow{3.0^{\circ}\text{C/min}}$ 80 $^{\circ}$ C(4 min) $\xrightarrow{8.0^{\circ}\text{C/min}}$ 180 $^{\circ}$ C(5 min); 进样量: 1.0 μ L。

表 1 名白酒分离检测的化学成分及其相应的作用
Table 1 Chemical substances to be determined in famous white spirits and their function

化学成分 Components	分子式 Molecular formula	作用 Function
甲醛 Formaldehyde	HCHO	刺激性气味,有催泪作用 Irritate odor ,stimulate tears
异丁醛 Isobutyl aldehyde	(CH ₃) ₂ CHCHO	香蕉味,甜瓜味,含量高时有刺激性气味 Banana flavor , muskmelon flavor , irritate odor (high content)
丙烯醛 2- Propenal	CH ₂ CHCHO	暴辣味,苦味 Peppery and bitter odor
乙缩醛 Aldehyde acetal	CH ₃ CH(OC ₂ H ₅) ₂	有羊乳干酪味,似果香,柔和爽口,味甜带涩 Flavor of sheep milk and cheese fruit fragrant mild and tasty sweet and pucker
异戊醛 3- Methyl- butyraldehyde	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO	带苹果香,似酱油香味,有未成熟的香蕉味 Fragrant of apple ,like odor of soy sauce and unripened banana
乙醛 Acetaldehyde	CH ₃ CHO	微有绿叶味,似果香,味甜带涩 Slight odor of green leaves ,like fragrant of fruit , sweet with bitter taste
糠醛 Furfurylaldehyde	C ₅ H ₄ O ₂	似杏仁香,有焦气,带苦涩味 Almond and charred odor ,bitter ,pucker
甲醇 Methanol	CH ₃ OH	有温和的酒精气味,具有烧灼感 Mild flavor of spirit ,scorching
异丙醇 2- Propanol	(CH ₃) ₂ CHOH	略有讨厌的酒精气味,味辣 Sightly disagreeable odor ,pungent
正丙醇 1- Propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	似醚臭,有苦味 Odor like ether ,bitter
异丁醇 Isobutanol	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	有微弱的戊醇味,具有苦味感 Faint odor of pentanol , bitter taste , known as " yinniangxiang " in Japan
正丁醇 1-Butanol	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	刺激臭,带苦涩味 Irritate and offensive ,bitter and pucker
仲丁醇 2-Butanol	CH ₃ CH ₂ CHOHCH ₃	具强烈的芳香,爽口味短 Strong fragrant ,short tasty
2,3- 丁二醇 2,3- Butanediol	CH ₃ (CHOH) ₂ CH ₃	有甜香,可使酒发甜,稍带苦味 Sweet fragrant ,giving sweet taste ,a little bitter
正己醇 1- Hexanol	CH ₃ (CH ₂) ₅ OH	强烈芳香,香持久,有浓厚感 Strong and lasting fragrance ,pronounced feeling
2-戊醇 2- Pentanol	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHOHCH ₃	类似杂醇油酒精,稍有芳香,味甜 Like fusel oil spirits ,slight fragrant and sweet
异戊醇 Isopentanol	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ OH	有杂醇油气味,刺舌,稍涩 Odor of fusel oil ,irritate the tongue ,slight pucker
乙酸甲酯 Methyl acetate	CH ₃ COOCH ₃	似氯仿气味,有辛辣味 Odor like chloroform ,pungent
乙酸乙酯 Acetic ether	CH ₃ COOC ₂ H ₅	香蕉、苹果香,味辣带涩 Flavor of banana and apple ,irritate and pucker
丁酸乙酯 Ethyl butyrate	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOC ₂ H ₅	菠萝香,有窖泥曲酒香,适量爽口,过量有脂肪臭味 Flavor of pineapple ,smell of cellared liquor , tasty but undue amount giving offensive fat odor
戊酸乙酯 Ethyl pentanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOC ₂ H ₅	似菠萝香,味浓刺舌,日本称“ 吟酿香 ” Fragrant of pineapple ,strong taste ,irritate the tongue ,
己酸乙酯 Ethyl caproate	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOC ₂ H ₅	似菠萝香,味甜爽口,具有大曲酒香,有愉快气味 Flavor of pineapple ,sweet and tasty , flavor of hard liquor cheerful fragrant
庚酸乙酯 Ethyl oenanthate	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOC ₂ H ₅	似苹果香,微甜爽口 Fragrant of apple ,slightly sweet and tasty
乳酸乙酯 Ethyl lactate	CH ₃ CHOHCOOC ₂ H ₅	香弱,味微甜,适量有浓厚感,多则带苦涩味 A little aroma ,light faint fragrant ,slight sweet ,strong tasty but undue amount giving bitter and pucker odor
辛酸乙酯 Ethyl caprylate	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOC ₂ H ₅	似梨香或菠萝香,进口有苹果味带甜 Fragrant of pear and/ or pineapple , sweet apple odor when taking
乙酸 Acetic acid	CH ₃ COOH	醋酸气味,爽口带甜,闻有刺激感 Vinegar odor ,tasty , sweet ,pungent smell
丙酸 Propanoic acid	CH ₃ CH ₂ COOH	闻有酸味,进口柔和微涩 Sour smell ,mild and slight pucker when taking
丁酸 Butanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	轻酸的大曲酒糟香和窖泥味,微甜味 Slight odor of pickled grains and cellar mud ,slightly sweet
戊酸 Pentanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	脂肪臭,似丁酸气味 Offensive fat odor ,similar to butyric acid
己酸 Hexanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	似大曲酒气味,柔和带甜,过量有强烈脂肪臭,有刺激感 Flavor of hard liquors ,mild and sweet ,undue amount giving strong offensive fat odor and pungent smell
丁二酮 2,3- Butanedione	CH ₃ COCOCH ₃	似奶油油香味,味浓厚,进口后微苦 Flavor of cream ,strong tasty , slight bitter
3-羟基 2-丁酮 3- Hydroxy 2- butanone	CH ₃ CHOHCOCH ₃	有特殊气味,近似细菌臭 Specific odor ,like bacterial pucker

3.1.4 数据的统计分析 每种名优白酒,分析 3 个不同的生产批号,它们代表了该酒的生产 and 储存时间在 10 年左右。这样既可以避免用一个批号的酒样做分析代表性不足的片面性,又考察了名优白酒在

生产和储存期间香味成分是否产生了变化,同时还确定了名白酒中主要香味化学成分含量及量比关系的范围。以 ××酒为例,其分析数据见表 2。

表 2 酒质量指纹成分量比关系数据表

Table 2 Constituents quantity (mg in 100 mL⁻¹) and their ratio data of a famous white spirits

化学成分 Components	最小值 Min.	最大值 Max.	平均值 Mean	标准偏差 SD	置信区间 Confidence interval $\alpha = 95\%$		比较库数据设置 Range of data being set in data base
糠醛 Furfurylaldehyde	9.0	12.8	11.36	1.514	8.3	14.2	8.5~14.0
甲醇 Methanol	14.2	16.0	14.8	0.582	13.7	16.0	13.0~17.0
异丙醇 2-Propanol	5.0	7.7	6.5	0.789	4.9	8.0	4.8~8.2
正丙醇 1-Propanol	11.0	12.9	11.8	0.580	10.7	13.0	10.0~13.0
异丁醇 Isobutanol	10.0	11.8	10.8	0.545	9.7	11.8	10.0~12.0
正丁醇 1-Butanol	8.9	9.7	9.2	0.242	8.7	9.6	8.3~10.0
仲丁醇 2-Butanol	8.8	9.7	9.1	0.280	8.6	9.6	8.5~10.0
2,3-丁二醇 2,3-Butanediol	1.2	1.7	1.4	0.182	1.0	1.8	1.0~1.8
正己醇 1-Hexanol	2.6	3.1	2.9	0.168	2.6	3.2	2.5~3.2
2-戊醇 2-Pentanol	6.2	6.8	6.4	0.175	6.1	6.8	6.0~7.0
异戊醇 Isopentanol	19.1	21.5	20.2	0.922	18.4	22.0	18.5~22.0
乙酸甲酯 Methyl acetate	6.4	9.7	8.1	1.185	5.8	10.4	6.0~10.2
乙酸乙酯 Acetic ether	279.0	321.6	295.1	14.700	266.2	323.9	265.0~325.0
丁酸乙酯 Ethyl butyrate	1.8	2.2	2.0	0.133	1.7	2.2	1.5~2.5
戊酸乙酯 Ethyl pentanoic acid	2.0	2.5	2.4	0.150	2.1	2.7	2.0~2.7
己酸乙酯 Ethyl caproate	9.7	10.8	10.2	0.344	9.5	10.9	9.5~11.0
庚酸乙酯 Ethyl oenanthate	0.9	1.2	1.0	0.128	0.8	1.3	0.8~1.3
乳酸乙酯 Ethyl lactate	81.8	98.5	90.3	5.671	79.2	101.4	80.0~100.0
辛酸乙酯 Ethyl caprylate	0.9	1.2	1.0	0.093	0.8	1.2	0.8~1.2
乙酸 Acetic acid	113.5	130.6	123.9	5.342	113.4	134.4	112.0~135.0
丙酸 Propanoic acid	7.0	9.0	8.0	0.666	6.7	9.3	7.0~9.4
丁酸 Butanoic acid	5.8	7.1	6.4	0.557	5.3	7.5	5.5~7.2
戊酸 Pentanoic acid	0.8	1.6	1.1	0.278	0.6	1.6	0.8~1.4
己酸 Hexanoic acid	4.4	6.8	5.3	0.913	3.5	7.1	4.0~7.0
丁二酮 2,3-Butanedione	0.9	1.1	1.0	0.078	0.8	1.1	0.8~1.2
3-羟基 2-丁酮 3-Hydroxy 2-butanone	21.0	24.1	22.5	1.082	20.4	24.6	20.5~24.5
总酯 Total esters	398.1	448.8	417.2	17.344	383.2	451.2	380.0~450.0
乳酸乙酯己酸乙酯 Ethyl lactateEthyl caproate	8.2	10.1	8.8	0.744	7.4	10.3	7.5~10.2
甲醛 Formaldehyde	35.0	45.3	37.8	3.331	31.3	44.4	30.0~45.7
异丁醛 Isobutyl aldehyde	1.2	1.5	1.4	0.122	1.1	1.6	1.0~1.7
丙烯醛 2-Propenal	0.4	0.7	0.5	0.080	0.4	0.7	0.2~0.8
乙缩醛 Aldehyde acetal	51.7	56.2	53.2	1.421	50.4	55.9	50.0~57.0
异戊醛 3-Methyl-butylaldehyde	250.7	368.0	319.7	43.292	234.9	404.6	250.0~380.0
乙醛 Acetaldehyde	6.9	7.5	7.1	0.199	6.7	7.5	6.0~8.3
乙酸乙酯己酸乙酯 Acetic etherEthyl caproate	26.5	30.4	28.9	1.444	26.1	31.7	26.5~31.0
丁酸乙酯己酸乙酯 Ethyl butyrateEthyl caproate	0.9	0.9	0.9	0.019	0.9	0.9	0.8~1.0
己酸乙酯总酯 Ethyl caproateTotal esters	0.02	0.03	0.02	0.005	0.01	0.03	0.01~0.04
总酸 Total acids	133.4	152.4	144.7	5.864	133.2	156.2	130.0~156.0
总酸总酯 Total acidTotal esters	0.3	0.4	0.4	0.020	0.3	0.4	0.3~0.4
异戊醇异丁醇 Isopentanolisobutanol	1.8	2.1	1.9	0.155	1.6	2.2	1.6~2.2
正丙醇异丁醇 1-Propanolisobutanol	24.9	31.8	29.7	2.828	24.1	35.2	24.0~35.0
正丁醇异丁醇 1-Butanolisobutanol	0.8	0.9	0.8	0.032	0.8	0.9	0.8~1.0
仲丁醇异丁醇 2-Butanolisobutanol	1.1	1.1	1.1	0.011	1.1	1.1	1.0~1.2

续表 2(continued table 2)

化学成分 Components	最小值 Min.	最大值 Max.	平均值 Mean	标准偏差 SD	置信区间 Confidence interval $\alpha = 95\%$		比较库数据设置 Range of data being set in data base
正己醇异丁醇 1-Hexanolisobutanol	0.3	0.3	0.3	0.010	0.2	0.3	0.2~0.3
2,3-丁二醇异丁醇 2,3-Butanediolisobutanol	0.1	0.2	0.1	0.022	0.1	0.2	0.1~0.2
杂醇油 Fusel oil	282.0	400.5	350.7	43.131	266.2	435.2	270.0~430.0
总其它醇(除杂醇油) Total alcohols (except fusel oil)	45.8	50.7	47.5	1.471	44.6	50.4	44.0~51.0
总醛 Total aldehydes	109.9	126.8	117.8	5.667	106.7	128.9	100.0~122.0
乙缩醛总醛 Aldehyde acetaltotal aldehydes	0.4	0.5	0.4	0.016	0.4	0.5	0.4~0.5
乙缩醛乙醛 Aldehyde acetalacetaldehyde	7.0	7.8	7.5	0.243	7.0	8.0	6.9~8.0

从表 2 中得知:(1) 名白酒中我们所确定的具有指纹特征的 32 个香味化学成分及含量没有发生显著性变化;(2) 不同生产批次的名白酒中主要香味化学成分含量的差异主要是白酒生产过程中质量的不稳定或色谱分析误差所造成,只要严格控制生产质量,名白酒的主要香味化学成分含量的差异是可以控制在一个较窄的范围;(3) 近 10 年的不同批次的名白酒,其主要香味化学成分的含量和量比绝大部分在置信度 $\alpha = 99\%$ 的置信区间内,区间范围外的个别数据主要是分析误差(色谱峰的积分问题)所造成的,或由于酒的贮存不当(如瓶口松动,部分香味成分挥发)所致,或酒自身的质量缺陷所致。因此,在设置(建立)名白酒的量比关系数据库时充分考虑了上述 3 个方面,将名白酒中主要香味化学成分的含量及量比关系范围适当扩大,以适应现今我国白酒生产的质量水平。

3.2 计算机专家识别

为了使分析结果能方便地进行处理和比较,我们自行开发研制了 JSP 色谱工作站和专家识别系统。JSP 色谱工作站内置关系型数据库,具有极其强大的用户自定义字段功能,允许用户根据需要自行定义栏目及进行自定义计算。完全适合对国产或进口的各类气相色谱仪和高效液相色谱仪检测信号的输出进行采集、存储和分析处理。我们在 JSP 色谱工作站中内置的关系型数据库中建立了定性库和量比关系库。除了建立这两个数据库外,还建立了人工输入(酒名称)比较方式和自动查询比较方式。这两种方式均可将分析样品与名优白酒质量指纹数据库进行比较,给出比较结果。

取任何一种白酒样品 2 mL,加入 40 μ L 乙酸正丁酯(内标),混匀后在一定色谱条件下直接进样 1 μ L, JSP 色谱工作站自动对该酒的分析数据进行定量计算,得到其“质量指纹”。专家鉴别系统将该白酒的“质量指纹”与比较库中全部名优白酒的“质量指纹”进行比较,比较结束后自动给出鉴定结论如下:

(1) 该样品是或不是 $\times\times$ 酒;(2) 未找到可匹配的记录;(3) 该样品是合格的 $\times\times$ 酒;(4) 该样品是优质的 $\times\times$ 酒。

4 结 论

采用毛细管柱气相色谱法进行白酒质量鉴定研究国内已有文献报道,目前已成为国内许多白酒厂家白酒质量控制的主要方法。网上报道泸州老窖股份有限公司的“色谱数据处理机与气相色谱仪联用分析白酒微量组分及应用”;美国莱昂实验室有限公司在中国申请了相关专利“自动化‘指纹’鉴定法和鉴定产品真实性及监视的化学物”,该发明提供了对产品(中度酒饮料,伏特加,龙舌兰酒,软饮料以及婴儿食品等)的真实性、防伪性、制造质量性的高效、经济的鉴定方法和化合物^[11]。本实验采用气相色谱法建立国内名优白酒质量指纹库,并实现国产白酒的计算机自动识别尚未见报道。本研究对茅台酒、五粮液酒、剑南春、全兴酒、郎酒、泸州老窖酒、董酒、汾酒的分析表明,经过勾兑后的成品名白酒,具有固定的化学成分的组成以及这些成分之间的固定量比关系,从而形成各自不同的香型和风味,存在着其独特的质量指纹特征。而这种质量指纹特征是可以进行识别的。这个观点已被我们近 10 年的大量实验所证实。

References

- 1 Jin Peizhang(金佩璋). *Liquor-making Science & Technology* (酿酒科技), 1995, (4): 87~89
- 2 Lu Maosun(陆懋荪), Yin Peiyu(尹佩玉), Guan Jiarui(关家锐), Qi Zhaolu(祁昭禄), Wang Jishun(王吉顺). *Chemistry* (化学通报), 1990, (5): 37~39
- 3 Shen Yaoshen(沈尧绅). *Liquor-making* (酿酒), 1996, (5): 3~5
- 4 Cai Xinyao(蔡心尧), Yin Jianjun(尹建军), Hu Guodong(胡国栋). *Chinese Journal of Chromatography* (色谱), 1997, 15(5): 367~371
- 5 Shen Yaoshen(沈尧绅), Zeng Zuxun(曾祖训). *The Chromatography Analysis of White Spirit* (白酒气相色谱分析). Beijing(北京): Light Industry Press of China(中国轻工业出版社), 1986
- 6 Liang Yaxuan(梁雅轩), Liao Hongsheng(廖鸿生). *Mixing and Flavor of Spirit* (酒的勾兑与调味). Beijing(北京): Light Industry of China(中国轻工业出版社), 1989
- 7 Cai Dingyu(蔡定域). *Practical Analysis of White Spirit* (实用白酒分析). Chengdu(成都): Chengdu University of Science and Technology (成都科技大学出版社), 1994
- 8 Li Dahe(李大和). *The Question and Answers on White Spirit Mixing Technology* (白酒勾兑技术问答). Beijing(北京): Light Industry Press of China(中国轻工业出版社), 1995
- 9 Li Haochun(李浩春). *Handbook of Analytical Chemistry* (Series 5: Gas Chromatographic Analysis) (分析化学手册(第五分册:气相色谱分析) 2nd Ed. (第二版). Beijing(北京): Chemistry Industry Press(化学工业出版社), 1999
- 10 Yu Weile(俞惟乐), Ou Qingyu(欧庆瑜). *Capillary Gaseous Chromatography and New Technology of Separative Analysis* (毛细管气相色谱和分离分析新技术). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1999: 112~115
- 11 Lyon Experiment Limited Company(莱昂实验有限公司). *Chinese Patent* (中国专利), 97194434.2, 1999

Quality Fingerprint Expert Discriminating System of Chinese Famous White Spirits

Zhou Wei¹, Zhou Xiaoping^{*2}, Zhao Guohong¹, Liu Hongwei²

Gao Lihong², Chen Liren¹, Liu Xiangdong², Tang Yu²

¹ (Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

² (Gansu Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Lanzhou 730020)

Abstract This paper discusses the using of gas chromatography technique to analyze 34 kinds of important chemical components and content and ratio relationships of these components in some Chinese famous white spirits (CFWSs) e. g. Mao-tai spirit, Luzhou old cellar spirit, Wuliangye spirit, Fen spirit, Dong spirit. These values are “quality fingerprint” of the individual CWFS. The quality fingerprint of CFWS decides the fragrant type and aroma of CFWS. This research establishes a set of CFWS quality fingerprint data base, the chemical components such as the ester, alcohol, aldehyde, organic acid in CFWS and the content and ratio relationships of these components can be defined by only one gas chromatography analysis. Using the established computer expert system, not only can appraise the true or false of certain CFWS but also can define its quality automatically.

Keywords Gas chromatography, Chinese famous white spirits, capillary columns, quality fingerprint

(Received 30 May 2003; accepted 12 January 2004)