

气相色谱-质谱指纹图谱在鉴别贵州茅台酒中的应用

孙其然, 向平, 沈保华, 沈敏*

(司法部司法鉴定科学技术研究所, 上海市法医学重点实验室, 上海 200063)

摘要 :应用气相色谱-质谱(GC-MS)建立了贵州茅台酒的指纹图谱, 确证了贵州茅台酒中 35 种特征组分, 并采用浙江大学的中药指纹图谱相似度计算软件对样品图谱之间的相似度进行了评价和鉴别。方法的精密性及重复性良好。研究考察了 38 个批次贵州茅台酒、5 种由贵州茅台酒股份有限公司生产的酱香型系列白酒以及 12 种由其他厂家生产的白酒的指纹图谱与贵州茅台酒指纹图谱模板的相似度。结果表明, 通过酒的特征组分比较和基于“ 夹角余弦法 ”的指纹图谱相似度分析, 可以区分贵州茅台酒和其他不同酒精度、不同香型的白酒。所建立的方法为贵州茅台酒的真伪鉴定提供了技术储备。

关键词 :气相色谱-质谱 ; 指纹图谱 ; 贵州茅台酒 ; 鉴别

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2010)09-0833-07

Identification of Kweichow Moutai liquor by gas chromatography-mass spectrometry fingerprint

SUN Qiran , XIANG Ping , SHEN Baohua , SHEN Min*

(Institute of Forensic Science of Ministry of Justice , Shanghai Key Laboratory of Forensic Science , Shanghai 200063 , China)

Abstract : The fingerprint of Kweichow Moutai liquor was established by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and the similarity of fingerprints was evaluated by the fingerprint similarity calculation software designed by Zhejiang University based on included angle cosine. One milliliter of liquor sample was mixed with ten microliter of 2% *n*-pentyl acetate solution used as internal standard. One microliter of the prepared sample was injected into a GC-MS. The separation was performed on an HP-INNOWAX 19091N-113 capillary column. The precision and repeatability of the method were good as the relative standard deviation (RSD) of intra-batch was less than 5%. A total of 35 characteristic components of Kweichow Moutai liquor were identified. The fingerprints of 38 batches of Kweichow Moutai , 5 Moutai-flavor liquors produced by Kweichow Moutai Company Limited , the same manufacturer as Kweichow Moutai , and 12 other brand liquors were compared in characteristic components and similarity. The results demonstrated that different batches of Kweichow Moutai had good similarity (≥ 0.9), and Kweichow Moutai was differentiated from the liquors of different alcohol contents and flavors , but it was poorly distinguished from the Moutai-flavor liquors by fingerprint similarity calculation software. Therefore , only in combining characteristic components and fingerprint similarity results , Kweichow Moutai can be distinguished from other liquors. The established method offers technical basis for the identification of Kweichow Moutai.

Key words : gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) ; fingerprint ; Kweichow Moutai liquor ; identification

“ 国酒 ” 贵州茅台在国内外享有盛誉 , 由于其巨大的市场份额和高位的市场价格 , 假冒伪劣“ 茅台 ” 酒案件屡屡发生 , 贵州茅台酒的真伪鉴别成为司法

鉴定领域面临的新课题。作为为诉讼、仲裁提供客观证据的司法鉴定 , 需要用客观数据和指标鉴别真伪 , 以确保结果的公正、客观和准确。

* 通讯联系人 沈 敏 , 研究员 , 博士生导师 , 从事法医毒物学研究和鉴定。 E-mail : minshensfjd@ hotmail. com.

基金项目 : 司法部司法鉴定科学技术研究所创新基金项目(CX0702)。

收稿日期 2010-06-01

长期以来,贵州茅台酒的品质主要依靠评酒师从视觉、嗅觉、味觉等感官上对其进行观察、分析、描述,在质量上做出综合评价。随着现代分析仪器的的发展,研究者开始尝试用红外光谱(IR)、气相色谱(GC)、气相色谱-质谱(GC-MS)^[1-4]等手段分析茅台酒中的各种成分及其比例,用客观的数据来说明酒样的质量。

指纹图谱是反映样品特性的色谱图或光谱图,而指纹图谱相似度是指应用统计工具计算出来的样品图谱之间的相似性,据此可以评价样品和对照品之间的差异大小。由于白酒成分复杂,具有和中药相似的“整体性”和“模糊性”^[5],因此,用控制中药质量的指纹图谱相似度来评价茅台酒的质量具有合理性。目前,指纹图谱相似度计算一般采用“相关系数法”或“夹角余弦法”,这两种算法大同小异,计算结果也基本一致^[6,7]。

本研究利用 GC-MS 获得贵州茅台酒的指纹图谱,并采用药典委员会推荐的浙江大学开发的“中药指纹图谱相似度计算软件”评价 38 个批次贵州茅台酒、5 种贵州茅台酒股份有限公司的酱香型系列白酒以及 12 种由其他厂家生产的白酒的指纹图谱与贵州茅台酒的模板指纹图谱的相似度,考察指纹图谱相似度在鉴别贵州茅台酒中的应用价值。

1 实验部分

1.1 试剂及样品

试剂:色谱纯的乙酸正戊酯(纯度 $\geq 98.5\%$)、无水乙醇(纯度 $\geq 99.5\%$)购自美国 Sigma-Aldrich 公司;去离子水由 Milli-Q 净化系统(美国 Millipore 公司)制得。

样品:贵州茅台酒股份有限公司 2007 至 2009 年间生产的不同批次的茅台酒(酱香型,53%(酒精度,下同,以下称贵州茅台酒))38 份;贵州茅台酒股份有限公司 2009 年生产的酱香型系列白酒 5 种:五星茅台酒(53%)、茅台王子酒(53%)、茅台迎宾酒(53%)、茅台酒(43%)和茅台酒(38%);由其他厂家生产的白酒 12 种:台源富贵酒(53%)、建军 80 周年特供茅台酒(53%)、赖酒(51%)、洋河蓝色经典(52%)、浏阳河(50%)、小糊涂仙(52%)、泸州老窖(52%)、五粮液(52%)、剑南春(52%)、章贡王(35%)、纵横四海(52%)和红星二锅头(52%)。

1.2 样品制备

50% 乙醇溶液的制备:量取 50 mL 无水乙醇,用去离子水定容至 100 mL,摇匀即得。

2% 乙酸正戊酯溶液(内标)的制备:准确吸取 2

mL 乙酸正戊酯,用 50% 乙醇定容至 100 mL,配制成 2% 乙酸正戊酯溶液。

酒样溶液的制备:在 Agilent 进样瓶(1.5 mL)中加入酒样 1 mL、2% 乙酸正戊酯溶液 10 μ L,密封后充分混匀,待检测。

1.3 仪器及条件

美国 Agilent 7890N-5975C GC-MS 联用仪,配 Agilent 7683B 自动进样器。

色谱条件:HP-INNOWAX 19091N-113 毛细管柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m),柱温升温程序:起始温度 40 $^{\circ}$ C,保持 5 min 后以 6 $^{\circ}$ C/min 升至 52 $^{\circ}$ C,以 15 $^{\circ}$ C/min 升至 150 $^{\circ}$ C,再以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 240 $^{\circ}$ C,保持 5 min,载气为高纯氦气,恒流 1.3 mL/min;汽化室温度 250 $^{\circ}$ C,进样量 1 μ L,分流比 50:1。

质谱条件:电子轰击离子源(EI),电子能量 70 eV;离子源温度 230 $^{\circ}$ C,四极杆温度 150 $^{\circ}$ C,接口温度 280 $^{\circ}$ C;定时时间 2.8~3.3 min(乙醇峰)、5.3~7.0 min(水峰)检测器关闭;扫描质量范围为 m/z 12~450。

数据处理:Agilent ChemStation 工作站;中药指纹图谱相似度计算软件(浙江大学开发,采用向量“夹角余弦法”计算相似度:将每张色谱指纹图谱都看做是一组保留时间对应下的峰面积数值,把这组数值看作多维空间中的向量。两个指纹图谱间相似性评价或比对的问题就可转化为多维空间的两个向量的相似性问题,利用两个向量之间夹角的余弦值 $\cos\theta$ 来定量表征指纹图谱间的相似性, $\cos\theta$ 的值越接近 1,则两个指纹图谱的相似度越大。夹角余弦法的计算公式如下所示:

$$\cos\theta = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n y_i^2}}$$

其中 x_i 为待测图谱中第 i 个峰的峰面积, y_i 为对照模板图谱中第 i 个峰的峰面积^[8]。

1.4 实验方法

1.4.1 贵州茅台酒模板指纹图谱的建立

取 10 个不同批号的贵州茅台酒按 1.2 节的方法处理后进行 GC-MS 分析,选取 10 批样品的共有峰作为贵州茅台酒的特征峰,建立贵州茅台酒的模板指纹图谱。

1.4.2 方法的精密度实验

取贵州茅台酒 1 份,按 1.2 节的方法制备酒样溶液,连续进样 5 次,对共有峰的相对保留时间及相对峰面积进行统计分析。

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

Peak No. in Fig. 1	Compound	Characteristic ion (<i>m/z</i>)	α value ¹⁾	Relative peak area ²⁾										RSD/%
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
23	(<i>R</i>)-2- β -butanediol	45, 27, 57	1.54	0.25	0.25	0.28	0.27	0.29	0.29	0.30	0.32	0.32	0.33	9.9
24	propanoic acid	74, 45, 57	1.55	0.09	0.09	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09	9.9
25	(<i>S</i>)-2- β -butanediol	45, 29, 57	1.58	0.24	0.23	0.28	0.25	0.27	0.26	0.25	0.27	0.28	0.28	6.1
26	propylene glycol	45, 31, 61	1.59	0.33	0.27	0.31	0.34	0.37	0.43	0.41	0.37	0.44	0.36	14.8
27	butyric acid	60, 73, 27	1.63	0.21	0.20	0.24	0.22	0.24	0.22	0.20	0.23	0.23	0.24	7.0
28	furfuryl alcohol	98, 41, 81	1.66	0.07	0.07	0.11	0.09	0.11	0.10	0.09	0.09	0.11	0.09	15.0
29	pentanoic acid	60, 43, 87	1.73	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	8.6
30	ethyl phenylacetate	91, 29, 164	1.77	0.04	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	10.4
31	hexanoic acid	60, 73, 87	1.82	0.13	0.12	0.14	0.14	0.13	0.12	0.13	0.12	0.12	0.13	5.4
32	phenylethanol	91, 122, 65	1.86	0.20	0.19	0.22	0.21	0.21	0.20	0.21	0.22	0.21	0.21	4.0
33	ethyl hexadecanoate	88, 101, 157	2.07	0.32	0.32	0.25	0.34	0.37	0.30	0.26	0.33	0.35	0.29	12.4
34	ethyl oleate	55, 264, 310	2.19	0.10	0.10	0.10	0.11	0.12	0.11	0.09	0.15	0.11	0.12	15.6
35	ethyl linoleate	67, 263, 308	2.22	0.14	0.16	0.12	0.16	0.20	0.17	0.16	0.21	0.16	0.14	16.8

1) α value = t_R (compound)/ t_R (IS). 2) Relative peak area = peak area (compound)/peak area (IS).

2.2 方法的精密度及重复性

同一酒样连续分析 5 次,各特征峰的相对保留时间的相对标准偏差(RSD) < 0.03%,相对峰面积的 RSD < 3.44%。对同一酒样制备的 5 份样品分别进样分析,各特征峰的相对保留时间的 RSD < 0.05% 相对峰面积的 RSD < 4.88%,表明分析方法的精密度及重复性良好。

2.3 样品的储存稳定性

16 个批次贵州茅台酒在室温下储存的稳定性结果如图 2 所示,室温下存放 1 个月内,所有酒样和各自初始状态之间的相似度都不低于 0.9。但储存至第 1.5 个月时有 25% 的样品的稳定性明显下降,与初始状态之间的相似度低于 0.8;而到第 2.5 个月时,仅有 31% 的样品的相似度大于 0.9。这表明酒样启封后存放时间不宜超过 1 个月,否则会影响指纹图谱相似度的检测结果。

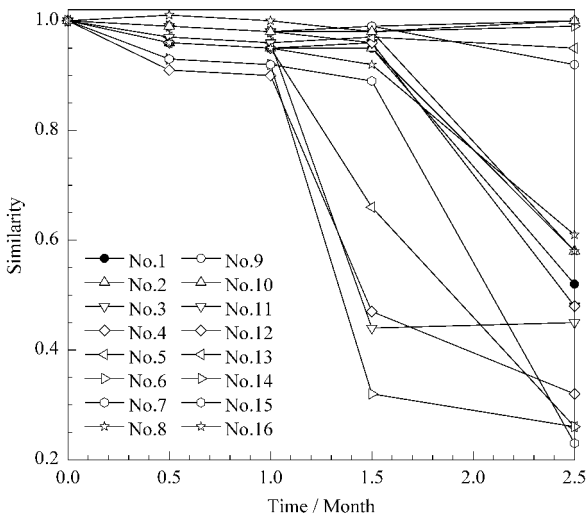


图 2 16 个批次贵州茅台酒的存储稳定性

Fig. 2 Storage stability of 16 batches of Kweichow Moutai

2.4 样品指纹图谱与贵州茅台酒模板指纹图谱的相似度

用“中药指纹图谱相似度计算软件”处理 38 个批次贵州茅台酒样品的 GC-MS 指纹图谱,得到的结果如图 3 所示。经计算,38 个不同批次贵州茅台酒的指纹图谱与贵州茅台酒模板指纹图谱的相似度为 0.96 ± 0.06 (平均值 \pm 标准差),除去 1 号、6 号和 7 号样品离群(相似度为 0.8、0.8 和 0.71)以外,其余 35 份样品的相似度均不低于 0.9。1 号、6 号和 7 号样品的启封时间较早,且样品量少,可能导致酒中成分较多挥发,使得样品的相似度低于其余酒样。

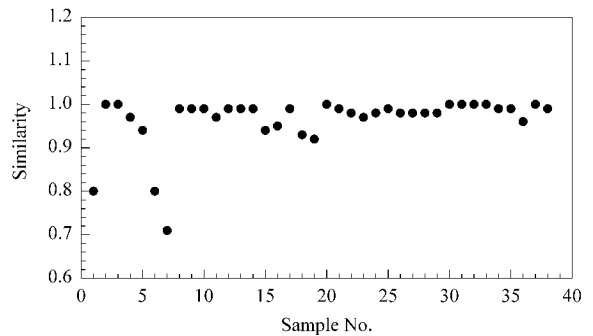


图 3 38 个批次贵州茅台酒指纹图谱与贵州茅台酒模板指纹图谱的相似度

Fig. 3 Similarity of fingerprints of 38 Kweichow Moutai samples and the control fingerprint of Kweichow Moutai

5 种由贵州茅台酒股份有限公司生产的酱香型系列白酒、12 种由其他厂家生产的白酒样品的指纹图谱和贵州茅台酒模板指纹图谱的相似度比较结果见表 2。从表 2 可见,五星茅台与贵州茅台酒的相似度为 1,经生产商确认,二者确系同一品质的白酒,仅在包装上有所差异。低度茅台酒(43%、38%)和贵州茅台酒的差异较为明显,分别为 0.87 和

0.82。此外,酱香型的贵州茅台酒和其他厂家生产的浓香型、馥郁香型以及清香型的白酒之间的区分

度良好,相似度为 0.18~0.74,它们的 GC-MS 特征组分的分布见表 3。

表 2 其他白酒指纹图谱与贵州茅台酒模板指纹图谱的相似度

Table 2 Similarity of fingerprints of other brand liquors and the control fingerprint of Kweichow Moutai

Sample name	Manufacturer	Flavor	Alcohol content/%	Similarity
Moutai (Wuxing)	Kweichow Moutai Co. , Ltd.	Moutai-flavor	53	1.00
Moutai Prince	Kweichow Moutai Co. , Ltd.	Moutai-flavor	53	0.96
Moutai Yingbin	Kweichow Moutai Co. , Ltd.	Moutai-flavor	53	0.94
Moutai (43%)	Kweichow Moutai Co. , Ltd.	Moutai-flavor	43	0.87
Moutai (38%)	Kweichow Moutai Co. , Ltd.	Moutai-flavor	38	0.82
Taiyuan Fugui	Kweichow Moutai Distillery Group	Moutai-flavor	53	0.94
Moutai Specifically for the 80th Anniversary of Army	Kweichow Moutai Distillery Group	Moutai-flavor	53	0.92
Lai Liquor	Kweichow Hui Gui Lai Liquor Co. , Ltd.	Moutai-flavor	51	0.85
Yanghe Classic Blue	Jiangsu Yanghe Brewery Co. , Ltd.	Luzhou-flavor	52	0.74
Liu Yang He	Wu Liang Ye Yibin Co. , Ltd.	Luzhou-flavor	50	0.56
Xiao Hu Tu Xian	Kweichow Yun Feng Liquor Co. , Ltd.	Luzhou-flavor	52	0.55
Luzhou Lao Jiao	Luzhou Lao Jiao Co. , Ltd.	Luzhou-flavor	52	0.49
Wu Liang Ye	Wu Liang Ye Yibin Co. , Ltd.	Luzhou-flavor	52	0.44
Jian Nan Chun	JNC Group Co. , Ltd.	Luzhou-flavor	52	0.39
Zhang Gong Wang	Zhang Gong Distillery Co. , Ltd.	Luzhou-flavor	35	0.18
Zong Heng Si Hai	Jiugui Liquor Co. , Ltd.	Jiugui-flavor	52	0.69
Red Star Erguotou	Beijing Red Star Co. , Ltd.	Fen-flavor	52	0.56

表 3 贵州茅台酒及其他香型白酒的 GC-MS 特征组分的分布

Table 3 Proportion of characteristic components in Kweichow Moutai and other flavor liquors

%

Compound	Ratio of peak area of characteristic components to total peak area									
	Moutai	Yanghe Classic Blue	Liu Yang He	Xiao Hu Tu Xian	Luzhou Lao Jiao	Wu Liang Ye	Jian Nan Chun	Zhang Gong Wang	Zong Heng Si Hai	Red Star Erguotou
Acetaldehyde	4.1	1.9	2.5	1.1	0.7	2.8	1.9	0	3.0	2.4
Acetone	0.4	0.5	0	0	0	1.0	1.9	0	0	0.2
Ethyl formate	0.3	0	0.1	0.1	0	0.2	0	1.1	0.2	0
Diethoxymethane	0.1	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
Ethyl acetate + acetal	31.3	15.8	10.4	12.9	17.9	13.7	7.2	8.7	15.2	10.9
Methanol + 2-butanone	1.0	0.6	0.8	0.8	0.3	0.8	0	0	1.0	0.8
3-Methylbutanal	0.7	0.4	0	0.2	0	1.1	0.6	0	0.5	0.2
Ethyl isobutyrate	3.2	5.9	5.9	4.9	4.7	0.6	0	0	0	5.4
2-Butanol	0.8	1.5	2.0	0.9	0	2.8	0.6	0	1.9	2.4
Ethyl butyrate + propanol	2.1	2.1	2.4	4.3	2.7	4.6	3.5	3.3	2.3	1.4
2-Pentanol	0.1	0.4	0.1	0.1	0	0.6	0	0.7	0.2	0.6
Ethyl valerate	0.4	0	0	0.7	0.7	1.8	1.6	0	0.6	0
1-Butanol	1.0	1.4	2.6	1.9	0.3	0.9	1.2	1.9	2.8	3.3
Isoamyl alcohol	9.7	4.9	5.1	4.7	0.3	5.5	8.6	4.2	9.1	7.3
Ethyl caproate	1.5	14.7	8.4	25.3	41.6	39.6	42.5	38.9	12.8	6.6
1-Pentanol	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1	0.2	0.1	0.4	0.5
3-Hydroxy-2-butanone	2.2	0.3	1.7	0.4	1.1	0	0	0.1	0.2	0.3
Ethyl heptanoate	0.1	0.2	0	0.2	0.2	0	0	0.5	0.2	0
Ethyl lactate	20.5	23.8	14.5	13.8	12.4	10.0	14.2	0	16.9	19.2
1-Hexanol	0.6	1.3	4.5	1.4	0.2	1.1	1.4	0.6	2.1	1.2
Ethyl octanoate	0.1	0.4	0.3	0.4	0.2	0	0	0	0.4	0
Acetic acid + furfural	9.8	1.3	2.8	0.9	1.6	3.0	0.9	0.2	1.1	1.2
(R)-2,3-Butanediol	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Propanoic acid	1.3	0.3	0	0	0	0.6	0.7	0	0.6	0.4
(S)-2,3-Butanediol	1.1	0.2	0.3	0.2	0.3	0	0	0.1	0.4	0.2
Propylene glycol	1.6	0	0.3	0	0	0.1	0	0	0	0
Butyric acid	1.0	1.8	5.4	4.0	3.6	0.9	1.6	0	3.8	4.4
Furfuryl alcohol	0.4	0	0	0.1	0	0.1	0	0	0.2	0

表 3 (续)
Table 3 (Continued)

%

Compound	Ratio of peak area of characteristic components to total peak area									
	Moutai	Yanghe Classic Blue	Liu Yang He	Xiao Hu Tu Xian	Luzhou Lao Jiao	Wu Liang Ye	Jian Nan Chun	Zhang Gong Wang	Zong Heng Si Hai	Red Star Erguotou
Pentanoic acid	0.2	0	0	0.1	0	0	0	0.7	0.1	0
Ethyl phenylacetate	0.2	0	0	0	0.1	0.1	0.3	0	0.1	0
Hexanoic acid	0.5	19.9	28.8	20.0	11.0	7.4	10.5	38.7	23.2	30.6
Phenylethanol	0.9	0.2	0.4	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2
Ethyl hexadecanoate	1.3	0	0.2	0.1	0.1	0	0.2	0	0.2	0
Ethyl oleate	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0
Ethyl linoleate	0.7	0	0.1	0	0	0.3	0.1	0	0.1	0.2

表 3 显示,与酱香型茅台酒相比,其他香型白酒中特征组分数量较少,含量分布更为集中,其中乙酸乙酯+乙缩醛、己酸乙酯、乳酸乙酯和己酸是峰面积比例较大的几个组分。

但遗憾的是,目前的方法和指纹图谱相似度软件尚无法区分与贵州茅台酒具有相同酒精度的酱香型白酒(见表 2)。如贵州茅台酒股份有限公司生产的“茅台王子酒”、“茅台迎宾酒”,以及由其他贵州当地企业生产的“台源富贵酒”、“建军八十周年特供茅台酒”和贵州茅台酒之间的相似度都 > 0.9,酒精度略低的酱香型白酒“赖酒”和贵州茅台酒的相似度也达到了 0.85。

从 1.3 节中介绍的夹角余弦法计算公式可知,该算法关注的是两个指纹图谱之间整体形状的相似性。两张图谱的形状完全一样包括两种可能:响应信号相同和相似,但对于夹角余弦法来说,这两种情况下的相似度都是 1,易导致相似度的扩大化。另一方面,酒样中各种成分的挥发性不同,随着时间的推移,同一份茅台酒样品的指纹图谱会逐渐变化,和它最初状态之间的相似度也会逐渐降低。

夹角余弦法的另一个特点是各个特征峰的权重

不同,峰面积比较大的峰的变化对整体相似度的影响也较大,在峰面积的大小不同时,各特征峰相同比例的差异会产生不同的相似度^[11,12]。因此,待测样品只要和作为对照模板的标准品有相同的、含量较高的组分,就会得出一个较高的相似度。在茅台酒中,乙醇和水占了总重量的 98%,其余 2% 才是形成茅台酒独特风味的各种酸、醇、醛和酯^[13],所以在进行指纹图谱相似性比较时,特征峰中不能包含乙醇峰和水峰(在本实验中,选择 2.8 ~ 3.3 min、5.3 ~ 7.0 min 关闭检测器)。采用 1.3 节的实验条件,贵州茅台酒的指纹图谱中包括 35 个特征峰,峰面积最大的 5 个特征峰依次是:乙酸乙酯+乙缩醛、乳酸乙酯、乙酸+糠醛、异戊醇和乙醛,它们的峰面积之和占总峰面积的 70% 以上。但事实上,茅台酒独特风味的形成离不开那些比例不到 1% 的特征性成分,它们对酒味起到调和、烘托的作用^[13],像十六酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯等高级醇是特征性很强的成分(见表 4)。但由于夹角余弦法本身对比例较小的成分不敏感,所以即使是“有”和“无”的差异,对最终的相似度也并没有影响,这也是用该方法容易得到较高相似度结果(> 0.9)的原因。

表 4 贵州茅台酒与其他酱香型白酒的 GC-MS 特征组分的相对峰面积*

Table 4 Relative peak areas* of characteristic components in Kweichow Moutai and other Moutai-flavor liquors

Compound	Moutai	Moutai Prince	Moutai Yingbin	Moutai (43%)	Moutai (38%)	Taiyuan Fugui	Moutai specifically for the 80th Anniversary of Arm
Acetaldehyde	0.94	0.70	1.24	1.04	1.07	0.45	0.45
Acetone	0.10	0.10	0	0.09	0.09	0.08	0.04
Ethyl formate	0.06	0.08	0.10	0	0	0.05	0.05
Diethoxymethane	0.03	0.04	0.02	0.04	0.03	0	0
Ethyl acetate + acetal	7.28	7.09	6.78	5.74	5.20	4.25	7.23
Methanol + 2-butanone	0.23	0	0.33	0.26	0.26	0	0.22
3-Methylbutanal	0.17	0.22	0.18	0	0	0.23	0
Ethyl isobutyrate	0.73	0.11	0.00	0.20	0.15	0.07	0.09
2-Butanol	0.19	0.78	0.55	0.97	0.26	0.55	0.37
Ethyl butyrate + propanol	0.49	4.45	0.70	0.64	0.27	3.74	4.06
2-Pentanol	0.02	0.02	0	0	0	0.03	0.04
Ethyl valerate	0.09	0.12	0.09	0.07	0.07	0.23	0.34
1-Butanol	0.23	0.51	0.61	0.21	0.21	0.45	0.14

表4 (续)
Table 4 (Continued)

Compound	Moutai	Moutai Prince	Moutai Yingbin	Moutai (43%)	Moutai (38%)	Taiyuan Fugui	Moutai specifically for the 80th Anniversary of Arm
<i>n</i> -Pentyl acetate (IS)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Isoamyl alcohol	2.25	2.19	2.08	1.77	1.81	1.53	1.21
Ethyl caproate	0.34	0.38	0.28	0.18	0.16	0.51	0.36
1-Pentanol	0.05	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.00
3-Hydroxy-2-butanone	0.52	0.26	0.49	0.37	0.38	0.24	0.23
Ethyl heptanoate	0.02	0.02	0.02	0	0	0.03	0.07
Ethyl lactate	4.76	5.96	6.93	3.64	3.66	5.11	4.99
1-Hexanol	0.15	0.13	0.11	0.09	0.10	0.09	0.05
Ethyl octanoate	0.02	0.03	0.05	0.05	0.04	0.04	0.01
Acetic acid + furfural	2.27	2.67	1.92	1.66	1.47	1.89	2.90
(<i>R</i>)-2,3-Butanediol	0.04	0.25	0.02	0.03	0.00	0.26	0.14
Propanoic acid	0.29	0.31	0.46	0.22	0.21	0.31	0.22
(<i>S</i>)-2,3-Butanediol	0.26	0.22	0.30	0.00	0.18	0.22	0.15
Propylene glycol	0.36	0.19	0.31	0.28	0.31	0.23	0.41
Butyric acid	0.22	0.36	0.47	0.12	0.12	0.54	0.23
Furfuryl alcohol	0.09	0.07	0.13	0.06	0.06	0.10	0.06
Pentanoic acid	0.05	0.04	0.07	0.02	0.04	0.09	0.05
Ethyl phenylacetate	0.04	0.03	0.04	0	0	0.04	0.01
Hexanoic acid	0.13	0.15	0.11	0	0	0.18	0.13
Phenylethanol	0.21	0.19	0.14	0.09	0.09	0.19	0.10
Ethyl hexadecanoate	0.31	0.04	0	0	0	0.36	0.05
Ethyl oleate	0.11	0	0	0	0	0.12	0.05
Ethyl linoleate	0.16	0	0	0	0	0.19	0.08

* Relative peak area = peak area (compound)/peak area (IS).

但若把指纹图谱相似度的计算结果和特征峰的数量两个指标结合起来评价,即二者的特征峰数量相同且指纹图谱相似度 ≥ 0.9 以上的样品才作同类认定,就能区分贵州茅台酒和其他酒精度同是53%的酱香型白酒。需注意的是,其他酱香型白酒缺失的特征峰的峰面积占有所有特征峰总峰面积的比例都不超过3%,如酒样开封可能导致这些微量成分逐渐挥发。因此,在实际应用中还应考虑开封时间的因素。

3 结论

本文建立了贵州茅台酒的GC-MS指纹图谱,确认了35种共有特征组分。通过38个不同批次的贵州茅台酒、5种由贵州茅台酒股份有限公司生产的酱香型系列白酒以及12种由其他厂家生产的不同品牌白酒指纹图谱与贵州茅台酒模板指纹图谱的相似度比较,发现采用“夹角余弦法”的“指纹图谱相似度计算软件”能区分贵州茅台酒和其他不同酒精度、不同香型的白酒,但对相同酒精度、同样香型白酒的区分度明显不够,需要结合其特征峰的数量进行综合判断。所建方法为贵州茅台酒的真伪鉴定提供了技术储备。

参考文献:

[1] Wang L, Wang D Q, Wang H, et al. Liquor Making (王莉,

汪地强,汪华,等. 酿酒), 2005, 32(4): 18

- [2] Cheng Z Q, Wu H Q, He S M, et al. Journal of Instrumental Analysis (程誌青, 吴惠勤, 何守明, 等. 分析测试学报), 1996, 15(5): 8
- [3] Wu H Q, Zhang G Y, He S M, et al. Journal of Instrumental Analysis (吴惠勤, 张桂英, 何守明, 等. 分析测试学报), 1996, 15(4): 5
- [4] Zheng Y, Tang Q L, Wu T X, et al. China Brewing (郑岩, 汤庆莉, 吴天祥, 等. 中国酿造), 2008(9): 74
- [5] Chai Y F, Zhu Z Y. Pharmaceutical Care and Research (柴逸峰, 朱臻宇. 药学服务与研究), 2006, 6(4): 241
- [6] Xiong Z S. Liquor-Making Science & Technology (熊子书. 酿酒科技), 2005(4): 25
- [7] Nie L, Cao J, Luo G A, et al. Chinese Traditional Patent Medicine (聂磊, 曹进, 罗国安, 等. 中成药), 2005, 27(3): 249
- [8] Tian R T, Xie P S. Traditional Chinese Drug Research & Clinical Pharmacology (田润涛, 谢培山. 中药新药与临床药理), 2006, 17(1): 40
- [9] Wang Z Y, Yin C S. Liquor-Making Science & Technology (王忠彦, 尹昌树. 酿酒科技), 2000(6): 93
- [10] Wu T X, Yang H L, Zhang K C. Liquor Making (吴天祥, 杨海龙, 章克昌. 酿酒), 2002, 29(3): 25
- [11] Liu Y S, Meng Q H, Jiang S M. Chinese Journal of Chromatography (刘永锁, 孟庆华, 蒋淑敏. 色谱), 2005, 23(2): 158
- [12] Yang Z M, Li Z M, Zhao Y L, et al. China Measurement & Testing Technology (杨忠民, 李忠民, 赵曰利, 等. 中国测试技术), 2008, 34(3): 141
- [13] Lu Z M, Zhang S Y, Wu W Y. Liquor-Making Science & Technology (卢中明, 张宿义, 吴卫宇. 酿酒科技), 2009(5): 57