

白酒产地溯源技术研究进展

张晴雯¹, 程铁轵^{2,3*}, 胡江涛², 黄治国¹, 任志强¹, 卫春会¹, 夏于林³

(1. 四川轻化工大学酿酒生物技术及应用四川省重点实验室, 宜宾 644000; 2. 成都海关技术中心食品安全检测四川省重点实验室, 成都 610041; 3. 成都海关技术中心宜宾分部国家酒类检测重点实验室, 宜宾 644000)

摘 要: 中国白酒溯源研究起步较晚, 且其溯源技术体系尚未建立完善。近代相关研究表明白酒中具有一定的地域特征因子, 结合统计学手段对这些特征因子进行定性定量分析可以达到白酒产地判别目的。由于白酒产地溯源技术研究对白酒鉴别和优质白酒产区保护具有重要意义, 本文基于白酒化学基础, 对其地域特征物质(无机元素、稳定同位素、挥发性物质等)与相应的检测技术进行了分类探讨。同时, 本文论述了白酒地域特征物质的来源, 分析了白酒产地溯源研究的关键问题, 以期白酒产地溯源技术体系的建立提供一定的基础。

关键词: 白酒; 化学成分; 检测技术; 地域性; 可追溯性

Review of Baijiu origin traceability technology

ZHANG Qing-Wen¹, CHENG Tie-Yuan^{2,3*}, HU Jiang-Tao², HUANG Zhi-GUO¹,
REN Zhi-Qiang¹, WEI Chun-Hui¹, XIA Yu-Lin³

(1. Sichuan University of Science & Engineering, Liquor Brewing Biotechnology and Application Key Laboratory of Sichuan Province, Yibin 644000, China; 2. Key Laboratory of Food Safety Testing of Sichuan Province, Technology Center of Chengdu Customs, Chengdu 610041, China; 3. The State Key Laboratory of Liquor Products Test, Chengdu Customs Technology Center Yibin Branch, Yibin 644000, China)

ABSTRACT: The research of Chinese Baijiu traceability started late, and its traceability technology system has not been established. Modern research shows that Baijiu has some regional characteristic factors, and qualitative and quantitative analysis of these factors combined with statistical methods may achieve the purpose of geographical origin traceability discrimination of Baijiu. Since the study of Baijiu origin tracing technology is of great significance for Baijiu counterfeiting detection and protection of high-quality Baijiu producing areas. Based on Baijiu chemistry, this paper classified and discussed the regional characteristic substances (inorganic elements, stable isotopes, volatile substances, etc.) and the corresponding detection techniques. At the same time, the paper discussed the source of regional characteristic substances of Baijiu, analyzed the key problems of Baijiu origin traceability research, in order to provide a certain basis for the establishment of Baijiu origin traceability technology system.

KEY WORDS: Baijiu; chemical composition; detection technology; regionality; traceability

基金项目: 四川省重点研发项目(2023YFS0447)

Fund: Supported by the Key Research and Development Project of Sichuan Province (2023YFS0447)

*通信作者: 程铁轵, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: chengtieyuan@yeah.net

*Corresponding author: CHENG Tie-Yuan, Senior Engineer, Chengdu Customs Technology Center Yibin Branch, No.3, Hangtian Road, Xuzhou District, Yibin 644000, China. E-mail: chengtieyuan@yeah.net

0 引言

食品溯源是指食品从生产到销售的各环节相关信息能够被有效追踪监控的过程^[1]。中国食品溯源研究最早可追溯至 2005 年,杨天和等^[2]提出建立“从农田到餐桌”食品安全全程监测网络体系,实行食品溯源制度。张涵等^[3]提出食品溯源过程的实施原则及运用条码进行食品安全溯源的可行性。白酒溯源研究最早可追溯到 2012 年基于射频识别和移动计算技术的白酒产品溯源产品系统设计^[4]。目前食品溯源技术体系尚未建立完善,仍然存在不少技术痛点。在此背景下,白酒溯源研究的推进同样较困难。

白酒是以一种或多种粮食为原料,经酒曲糖化后发酵、蒸馏、贮存、勾调而成的蒸馏酒。受生产过程中微生物群落、酿酒原料、酿造用曲、酿造工艺、存储介质等因素影响,白酒中挥发性物质等成分具有差异性。这种差异性导致不同产区的白酒在品质方面具有较大不同,并在一定程度上决定了产品价格。优质的酿造用粮、用水、用曲对优质白酒的生产起重要作用。因此白酒,特别是优质白酒,与其产区之间具有强相关性。如四川即是优质浓香型白酒的重要产区。目前,白酒消费市场“以次充好”“产地冒充”等掺杂掺假现象依然屡见不鲜。白酒产地溯源技术研究对于优质白酒产区保护和打击白酒掺杂掺假行为等具有重要意义。鉴于此,本文主要从技术角度出发,基于白酒化学基础对白酒产地溯源研究进行梳理总结,最后系统探讨了白酒产地溯源研究面临的挑战及发展前景,为白酒产地溯源技术体系的建立提供一定的基础。

1 白酒产地特征的化学基础

1.1 无机元素

无机元素是评价白酒品质的重要指标,主要来源于粮食原料、用水或酿酒生产环节。适量的金属元素可抑制白酒中酯类物质的水解,有利于口感的优化^[5-6]。金属元素的分析定量可用于葡萄酒地区鉴别^[7-9]。与葡萄酒不同,白酒生产工艺的一个必要工序是蒸馏,这使得大部分无机元素滞留于酒糟中,不会馏出迁移至酒体中。但蒸馏过程中与酒体直接接触的连接管、冷凝管和储酒设备仍会导致铁、镍、铝、锡、铅和铬等元素的迁移^[10]。白酒中金属元素的变化还与存储容器、白酒酸度、贮存时间有关。随着贮存时间增长,白酒酸度增加,金属元素的解离迁移量增加。白酒的存储、包装多采用玻璃容器,较少使用陶、瓷容器。陶制品的烧制原料陶土的主要成分是二氧化硅,陶坛中铁、钛的氧化物含量相对较高。新陶坛在酒样存贮过程中铁的迁移量较高(>250 $\mu\text{g/L}$),而钛不易在白酒中被解离成离子,因此迁移量相对较低(<30 $\mu\text{g/L}$)^[11]。黑陶缸和红陶缸所贮酒体中检出钠、锶、锌、铁、铝、镍、铅等元素,且

两者含量并不一致^[12]。酒样中无机元素的差异性一定程度上可以说明不同产地酿造工艺、贮酒手段不同,即无机元素在酿酒过程中的迁移规律可能不同,从而表现出白酒无机元素的地域性。

除容器影响外,羧基、氨基、巯基等基团可与金属离子络合,因此某些金属元素也可能与白酒中一些特定物质结合形成沉淀而导致金属离子总含量减少。所以检测技术选择和方法设计对金属元素的定性定量起着关键作用。20 世纪 90 年代初,刘丽雪等^[13]和路生满等^[14]先后分析了山东济宁地区所产白酒中无机金属元素含量。受检测手段的制约,白酒中无机元素的定量研究直到 21 世纪 10 年代现代科学检测技术兴起后才获得飞速发展^[15-17]。当前基于无机元素定量分析的白酒产地溯源研究结论存在一定的冲突性,亟待解决。2021 年王丽等^[18]的研究体现了铝、铁、锌、铅、镉元素在四川古蔺地区酱香型白酒中的特征性,但 2022 年卓俊纳等^[19]的研究结果表明钠、钙、铝、钾是造成四川地区部分酱香型白酒差异性的主要无机元素。无机元素与白酒产地的相关关系分析可以为白酒产地判别提供一定的理论基础。但白酒中无机元素的含量可能因贮存容器、贮存时间而产生波动,这将对白酒产地溯源研究结果的准确性产生一定影响。因此白酒无机元素的分析结果可以体现白酒产品的地域差异,但可能无法稳定鉴别白酒产地。

1.2 稳定同位素

稳定同位素技术已被广泛应用于精制大米^[20]、红酒^[21]、醋^[22]、山茶油^[23]等食品的产地溯源分析,目前在白酒产地溯源方面的应用研究较少。2009 年汪强等^[24]对茅台地区酱香型白酒硼同位素的研究证明了白酒硼同位素的地域特征。此后同位素技术应用于白酒领域的主要检测对象为其有机成分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,其次为 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 值,来源主要为粮食原料和酿造用水。粮食原料具有地域性:植物光合作用、地理环境、气候差异造成的碳、氢、氧同位素值的不同^[25]。这些地域性物质经微生物代谢发酵部分迁移至酒体中,成为 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 主要来源^[26]。酿造用水既是白酒中 $\delta^{18}\text{O}$ 的另一来源也是 $\delta^2\text{H}$ 的来源。值得注意的是,蒸馏过程中 $\delta^{13}\text{C}$ 值具有反蒸气压分馏效应,因此摘酒过程中的取样不适用于白酒的地域判别^[27]。

固态法白酒乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 值非常接近高粱 $\delta^{13}\text{C}$ 值,也证明了白酒乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 值与原料产地存在关联^[28]。同一研究中,内蒙古、山东、山西的白酒样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布范围均较窄。因此利用碳同位素值差异区分这 3 个地区白酒具有一定的可行性。但单一物质的碳同位素尚不能稳定的正确判别白酒产地差异。当原酒/成品酒掺杂食用酒精达到一定体积时,可以做到与固态法白酒乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围保持一致^[29]。因此乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 值还需结合其他物质 $\delta^{13}\text{C}$ 值或其他元素的稳定同位素值来综合判断。在进行白酒品牌判别时,单独测定

乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 的总正确判别率较低(44.5%), 结合异戊醇、己酸乙酯、乳酸乙酯、己酸 4 种典型风味物质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值后, 总正确判别率得到有效提升(82.7%)^[30]。

张倩等^[31]已建立了一种检测浓香型白酒中 4 种重要风味物质 $\delta^{18}\text{O}$ 值的方法。此外, 不同来源的酱香型白酒 $\delta^{15}\text{N}$ 值也具有差异性^[32]。不同来源的水中 $\delta^2\text{H}$ 值随着纬度增加、距海洋距离增加、温度降低等而逐渐贫化, 该特征在不同产地米酒的 $\delta^2\text{H}$ 值上有所体现^[33]。

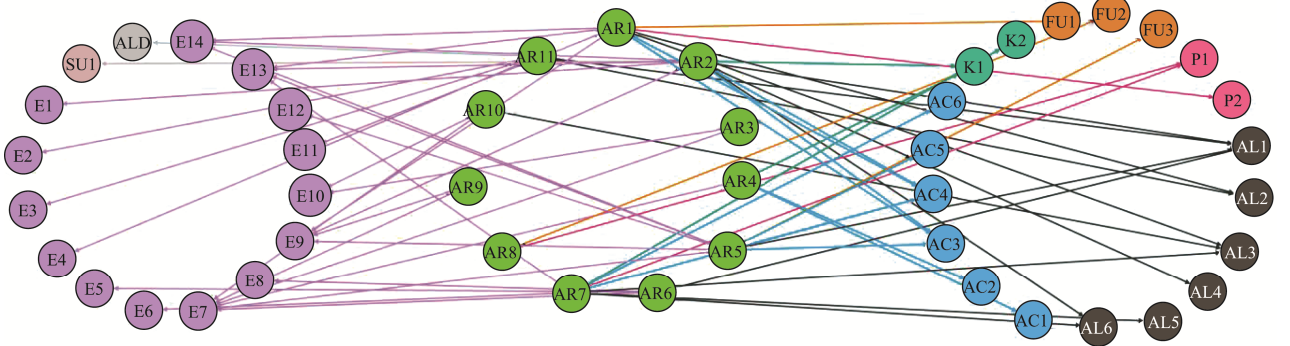
1.3 挥发性物质

白酒挥发性组分的细微差异表现为不同香型, 即使同一种香型, 也有物质成分差异及含量差异。组分之间的相互作用形成了白酒的风味骨架。目前已从白酒中鉴定出约 1900 种挥发性风味物质, 其中酯类 506 种、醇类 235 种、芳香烃类 166 种、酮类 140 种, 以及各种酸、醛、萜烯、硫化物^[34]。图 1 整理了 11 种典型香型(不含老白干香型)及其代表性风味化合物。己酸乙酯是浓香型白酒的主要风味化合物; 乙酸乙酯和乳酸乙酯、乙酸乙酯和 β -苯乙醇、丙酸乙酯分别是清香型、米香型和芝麻香型白酒的主要风味化合物。基于丙烯醛、丙酮醛、乙二醛、巴豆醛、糠醛、甲醛和乙醛等 7 种活性羰基化合物又可将 12 种香型(包含老白干香型)归为两大类^[35]。一类是酱香型和芝麻香型, 其余归为另一类。第

一类白酒中与高温发酵相关的 7 种羰基化合物相对较高, 其中乙二醛、巴豆醛、糠醛和乙醛含量最高^[36]。药香型的丙烯醛含量较高; 凤香型的甲醛含量较高; 豉香型白酒中与油脂氧化相关的乙二醛、丙烯醛含量较高^[37]。

浓香型白酒产量约为中国白酒产量的 70%^[38]。根据生产商的集中性, 浓香型白酒产地主要分为江淮地区、北方地区、四川地区。3 个地区酒样之间的挥发性风味成分差异为: (1)总酸含量: 江淮地区>北方地区>四川地区; (2)总酯: 江淮地区>北方地区>四川地区; (3)醛类物质(乙醛和乙缩醛含量): 四川地区>北方地区>江淮地区^[39]。根据发酵工艺, 四川地区浓香型白酒的发酵温度高于江淮地区, 理论上四川地区白酒应比江淮地区含有更高水平的吡嗪和呋喃类物质。HE 等^[40]研究证实四川地区浓香型白酒中有 6 种吡嗪和 5 种呋喃明显高于江淮地区。呋喃与吡嗪类物质的分析或许可作为浓香型白酒产地溯源研究的一个切入点。

酱香型白酒是另一类产量较高的白酒。贵州、四川、河北和黑龙江四地的酱香型白酒特征物质可归纳为: 癸酸乙酯、正丙醇、乳酸乙酯、戊酸乙酯、辛酸乙酯、乙酸、己酸乙酯、正戊醇、乙酸乙酯、正己醇、丁酸、癸酸、辛酸、异丁酸、2-甲基丁酸乙酯、己酸、丁酸乙酯等 17 种变量投影重要性值大于 1 的差异性成分。四地区酒样的特征挥发性成分总结如表 1^[41]。



注: AC1 为 2-甲基丙酸; ALD 为 (*E*)-2-辛烯醛; SU1 为二甲基三硫醚; E12 为庚酸乙酯; AC2 为乙酸; AR1 为芝麻香型; E1 为异戊酸乙酯; E13 为己酸乙酯; AC3 为丁酸; AR2 为药香型; E2 为二甘酸二乙酯; E14 为戊酸乙酯; AC4 为己酸; AR3 为特香型; E3 为琥珀酸二乙酯; FU1 为 2-乙酰呋喃; AC5 为庚酸; AR4 为清香型; E4 为辛酸二乙酯; FU2 为 2-苯基呋喃; AC6 为异戊酸; AR5 为浓香型; E5 为琥珀酸二乙酯; FU3 为糠醛; AL1 为 β -苯乙醇; AR6 为米香型; E6 为 3-苯基丙酸乙酯; K1 为 β -大马士革酮; AL2 为甲硫醚; AR7 为酱香型; E7 为乙酸乙酯; K2 为 γ -癸内酯; AL3 为异戊醇; AR8 为兼香型; E8 为苯甲酸乙酯; P1 为四甲基吡嗪; AL4 为对甲苯酚; AR9 为馥郁香型; E9 为丁酸乙酯; P2 为三甲基吡嗪; AL5 为 2-苯乙基丁醇; AR10 为凤香型; E10 为丙酸乙酯; AL6 为 4-甲基愈创木酚; AR11 为豉香型; E11 为糠酸乙酯。

图 1 白酒香型与其特征风味物质

Fig.1 Baijiu aroma and its characteristic flavor compounds

表 1 贵州、四川、河北和黑龙江四省产地酱香型白酒
Table 1 Sauce aroma Baijiu in Guizhou, Sichuan, Hebei, Heilongjiang Province

序号	地区	差异性挥发性成分
1	贵州	2-戊醇、辛酸丙酯、十氢化萘
2	四川	2-庚酮、2-庚醇、4-甲基-1-己醇、乙酰丙酸乙酯、2-糠酸乙酯、苯乙酮、苯丁酮、辛酸二乙酯和 3-乙烯基-环辛烯
3	河北	3-甲基丁酸丁酯、己酸异丁酯、4-辛烯酸乙酯、己酸糠酯、十三烷酸乙酯、己酸-2-苯乙酯、3-甲基联苯
4	黑龙江	2-乙基-己酸乙酯、戊酸丁酯、2-羟基-3-甲基-丁酸乙酯、十六烷、辛酸己酯

2 白酒产地溯源特征物质检测技术

2.1 无机元素的检测技术

无机元素的检测主要依靠质谱和光谱技术。质谱(mass spectrometry, MS)技术是一种将试样组分根据离子质荷比进行分离,测量其离子峰强度以达到化合物定量目的的技术。侯敏等^[42]采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定白酒中 24 种金属元素含量,其中 22 种金属元素加标回收率在 93.8%以上。姜涛等^[43]对贵州和四川两省 3 个产地 19 个酒样进行 ICP-MS 检测,根据铝等 7 种元素的含量可以良好地区分开 3 个产地的酒样。光谱技术是以分子和原子的光谱学为基础,根据特征光谱确定其化学组成,根据光谱强度确定相对含量的方法。谢贞建等^[44]采用原子吸收光谱法测定四川不同产地 14 种浓香型白酒中 10 种金属元素含量并分析了其中的特征元素。谢小林等^[45]采用电感耦合等离子体发射光谱法测定酱香型白酒的常量金属元素,发现茅台酒中铝元素是茅渡酒中的 6.4 倍,茅渡酒中钙元素是茅台酒中的 2.0 倍。两种常量金属元素回收率分别为 96.91%和 107.80%。可区分两种酱香型白酒。

2.2 稳定同位素的检测技术

稳定同位素的检测技术有核磁共振氢谱法^[46]、同位素比质谱法^[47]及其联用技术等,如点特异性天然同位素分馏核磁共振技术^[48]、气相色谱-燃烧-同位素比质谱法(gas chromatograph combustion isotope ratio mass spectrometry, GC-C-IRMS)^[49]、元素分析-同位素质谱法(element analysis-isotope ratio mass spectrometry, EA-IRMS)^[50]、高效液相色谱法联用同位素比质谱法^[51]、乙醇同位素分析-同位素比质谱法^[52]、乙醇同位素测量-模块-同位素比质谱法^[53]等。

钟其顶等^[54]建立了 GC-C-IRMS 联用方法测定固态法白酒样品乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 和流通领域白酒样品(疑似固液法白酒)乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 分布范围,二者存在显著性差异($P<0.01$)。胡谨等^[55]建立了凤香型白酒 $\delta^{13}\text{C}$ 的 GC-C-IRMS 检测方法,重复测定 8 次,标准偏差小于 0.16‰。王道兵^[56]开发了 GC-IRMS 测定水中 $\delta^{18}\text{O}$ 的技术;建立了准确测定粮食中 $\delta^{13}\text{C}$ 的 EA-IRMS 方法,并阐明了馏出液的水中 $\delta^{18}\text{O}$ 是来自锅炉蒸汽冷凝;基酒降度生产的白酒产品因加浆水的 $\delta^{18}\text{O}$ 不同而具有地域差异性;乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 与原料糖 $\delta^{13}\text{C}$ 呈线性相关关系。结果表明 $\delta^{18}\text{O}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 具有应用于白酒产地鉴别的可行性。虽然已报道的白酒稳定同位素的检测技术研究尚未形成广泛影响力,但对基于稳定同位素分析的白酒产地溯源研究仍有着很强的借鉴意义。总体而言,从当前研究结果看,采用稳定同位素分析可以在一定程度上体现白酒的地域差异。

2.3 挥发性物质的检测技术

色谱是一种利用不同物质在不同相态的选择性,令样品各组分因洗脱速度不同而分离,从而实现化合物定性及获得特异性分子指纹图谱的方法。常用色谱法有气相色谱法(gas chromatography, GC)、液相色谱法(liquid chromatography, LC)两种。王鹏等^[57]采用 GC 定性定量分析了安徽阜阳等 3 处地级市酒企生产的白酒中 49 种挥发性化合物,三地酒样特征物质明显不同。李艳敏等^[58]采用 GC 对清香型白酒主体风味进行检测,结合主成分分析可知乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸、异戊醇 4 种含量相对较高,根据物质含量差异可将不同产地样品完全区分开。

色谱/质谱通常以联用模式广泛应用于多组分分析。白酒香气成分的分析检测也多与色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)关联。CHENG 等^[59-60]采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法(head-space solid phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)分析 108 份洋河大曲酒样,采用偏最小二乘判别分析筛选出不同产地白酒的特征离子,并结合人工神经网络对筛选的特征离子进行多层运算输出 8 组不同地理来源,可有效区分江苏、山东和四川的酒样,预测精度可达 100%。HE 等^[61]采用 SPME-MS 结合多分类模型进行香气和区域分类,比较来自四川、黑龙江和江苏地区的 65 个酒样的挥发性化合物。总正确分类率为 94.44%,区域的总正确分类率为 100%。

GC-MS 技术与其他检测技术联用也被广泛使用。如气相色谱-嗅闻-质谱法(gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry, GC-O-MS)^[62]、气相色谱-离子迁移质谱法(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)、全二维飞行时间气相色谱-质谱法(two-dimensional gas chromatography/time of flight mass spectrometry, GC $\times$ GC-TOF-MS)等。CAI 等^[63]采用 GC-IMS 测定 10 家不同厂家生产的酱香型白酒,可有效地从所有样品中快速检测到 80 种常见挥发性化合物。LI 等^[64]采用 GC $\times$ GC-TOF-MS 结合支持向量机算法用于识别白酒地理来源和香型,准确率达 91%~97%。

此外,不同类别的挥发性物质鉴别还依赖于检测器的选择性,目前有火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)、火焰光度检测器(flame photometric detector, FPD)、氮磷检测器(nitrogen phosphorus detector, NPD)、硫化学发光检测器(sulfur chemiluminescence detector, SCD)等检测器。其中, FID 对碳氢化合物敏感,常用于气相色谱仪。如使用 GC-FID 对浓香型白酒 20 种骨架成分的定性和定量检测^[65];采用 HS-SPME-GC-O 配合液-液微萃取 GC-MS 和 GC-FID 对酱香型、浓香型白酒中的挥发性化合物进行分离分析^[66]。白酒中含硫化合物的嗅觉阈值较低,但这些物质对芝麻香型白酒的香气轮廓有很大的贡献^[67]。

FID 不适用于这一类低含量的微量成分的检测,而 FPD 对含硫化物具有高选择性和高灵敏度,可以消除大量溶剂峰和碳氢化合物的干扰,有利于硫化物的分析。例如张媛媛等^[68]应用 GC-MS 和 GC-FPD 结合 GC-O 定量分析了芝麻香型白酒中 7 种微量硫化物,其中 5 种为首次在该香型酒样中发现。SUN 等^[69]采用 GC-FPD 分析发现并非所有芝麻香型白酒均含有 3-甲基硫丙醇。提示 3-甲基硫丙醇可能是不同产地芝麻香型白酒的差异化化合物。SCD 是比 FPD 检测硫化物更灵敏的检测器。SONG 等^[70]采用 HS-SPME-GC×GC-SCD 分析出老白干型白酒中 12 种硫化物。而 NPD 也是一种高效、特异性的氮化合物检测器。王柏文等^[71]应用液液萃取结合 GC-NPD 分析了芝麻香型白酒中 14 种吡嗪类物质。也有研究采用 HS-SPME-GC-NPD 分析比较不同香型白酒的吡嗪差异,明确了酱香型白酒中吡嗪含量更高^[72]。

3 挑战与展望

白酒产地溯源研究可以通过对白酒化学成分的分析结合白酒生产工艺等开展。目前被较高频率研究的白酒地域特征物质主要包括无机元素、稳定同位素、挥发性风味物质。基于上述方向的各种分析检测技术在白酒产地溯源研究中各具优势,互为补充。鉴于白酒掺杂掺假现象频发,研究人员早已开始关注白酒产地溯源研究。回顾近年来的白酒溯源研究,发现仍然存在一些技术挑战:(1)白酒无机元素、稳定同位素、挥发性物质等物质含量皆属于不稳定波动值,易受到外部因素干扰。在以往的报道中可以发现上述地域特征物质的分析结果可以表现白酒样品之间的产地差异,但是能否直接作为白酒产地的判别依据有待更深入的研究。(2)白酒地域特征物质的鉴别可能无法仅用单一或几种物质的含量差异来区分。如以结合测定异戊醇等多种物质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值进行产地鉴别的总正确判别率比单独测定乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 值高得多。未来需要尝试组合使用多种物质分析。(3)前期研究已涉及大量白酒产地特征物质信息,其中极有可能蕴藏着白酒产地关键信息,但当前缺乏针对性的系统分析。(4)当前白酒优质产区原酒流动性很强,大幅增加了白酒产地溯源研究尤其是产地溯源技术的建立难度。这可能需要借助区块链等信息技术的应用以使白酒生产流通信息获得更高的透明度和持久性、共享性。因此,未来高效白酒产地溯源技术的成功建立,需要新型检测技术、数据分析方法的不断更新与应用,也需要白酒技术人才对白酒地域特征物质信息库的整体把握,从而更好地推动白酒产业高质量发展。

参考文献

- [1] 龙红,梅灿辉.我国食品安全预警体系和溯源体系发展现状及建议[J].现代食品科技,2012,(9):1256-1261.
- LONG H, MEI CH. Development status and proposal of pre-warning

- system and traceability system of food safety in China [J]. Mod Food Sci Technol, 2012, (9): 1256-1261.
- [2] 杨天和,褚保金.“从农田到餐桌”食品安全全程控制技术体系研究[J].食品科学,2005,(3):264-268.
- YANG TH, CHU BJ. Study on control system of food safety from farm to table [J]. Food Sci, 2005, (3): 264-268.
- [3] 张涵,李素彩.应用条码技术进行食品溯源的可行性分析[J].物流技术,2006,(1):32-34.
- ZHANG H, LI SC. Feasibility analysis on tracing to the source of food with barcode [J]. Logistics Technol, 2006, (1): 32-34.
- [4] 王红煜,刘波,葛懿,等.基于 RFID 和移动计算技术的白酒产品溯源系统设计[J].软件,2012,33(1):29-33.
- WANG HM, LIU B, GE Y, et al. Design of Baijiu product traceability system based on RFID and mobile computation [J]. Software, 2012, 33(1): 29-33.
- [5] 郭逸臻,张红梅,王耀.白酒中微量金属元素的作用研究[J].酿酒科技,2017,(12):45-49.
- GUO YZ, ZHANG HM, WANG Y. Functions of trace metal elements in Baijiu [J]. Liquor-Making Sci Technol, 2017, (12): 45-49.
- [6] 李家民.浓香型白酒贮存过程中质量变化规律的研究及应用[J].酿酒,2007,34(4):110-116.
- LI JM. Studies and application on quality change rule during storage of luzhou-flavor liquor [J]. Liquor Making, 2007, 34(4): 110-116.
- [7] ZELJKA F, NEVENKA M, GORANO K. Arsenic and other trace elements in wines of Eastern Croatia [J]. Food Chem, 2011, 126(3): 941-947.
- [8] IRONA G, ANDREEA I, ROXANA I, et al. Geographical origin identification of Romanian wines by ICP-MS elemental analysis [J]. Food Chem, 2013, 138(3): 1125-1134.
- [9] WILLIAM B, ROGER T, MORGANA B, et al. Detection of the origin of Brazilian wines based on the determination of only four elements using high-resolution continuum source flame AAS [J]. Talanta, 2013, 111(15): 147-155.
- [10] 李永娇,张宿义,霍丹群,等.浓香型白酒蒸馏过程中金属元素的迁移变化规律[J].食品科学,2016,37(16):156-161.
- LI YJ, ZHANG SY, HUO DQ, et al. Transfer of metal elements in the distillation process of chinese luzhou-flavor liquor [J]. Food Sci, 2016, 37(16): 156-161.
- [11] 魏金萍,谢正敏,安明哲,等.白酒在陶坛贮存过程中金属元素和感官质量的变化研究[J].酿酒科技,2022,(1):47-51.
- WEI JP, XIE ZM, AN MZ, et al. Change of metal elements and sensory quality of Baijiu during storage in pottery jars [J]. Liquor-Making Sci Technol, 2022, (1): 47-51.
- [12] 井维鑫,贺叶琴,王茜,等.不同贮酒器盛酒瓶及贮存年代的汾酒中金属元素含量变化[J].食品与发酵工业,2011,37(5):50-55.
- JING WX, HE YQ, WANG Q, et al. Change of 24 kinds of metal elements concentration in fen liquors by different storage containers, bottles and durations [J]. Food Ferment Ind, 2011, 37(5): 50-55.
- [13] 刘丽雪,张卫,随桂英,等.26种白酒中五种元素含量分析[J].微量元素与健康研究,1994,(2):59.

- LIU LX, ZHANG W, SUI GY, *et al.* Analysis of five elements in 26 kinds of Baijiu [J]. *Stud Trace Elem Health*, 1994, (2): 59.
- [14] 路生满, 王玉林, 李宇禾, 等. 白酒中微量元素含量的测定[J]. *中国公共卫生学报*, 1992, 11(6): 373.
- LU SM, WANG YL, LI NH, *et al.* Determination of trace elements in Baijiu [J]. *Chi J Public Health*, 1992, 11(6): 373.
- [15] 汪地强, 赵振宇, 杨红霞, 等. ICP-MS 测定茅台酒中 32 种微量元素[J]. *酿酒科技*, 2008, (12): 104–105.
- WANG DQ, ZHAO ZY, YANG HX, *et al.* Determination of 32 trace elements in Maotai liquor by ICP-MS [J]. *Liquor-Making Sci Technol*, 2008, (12): 104–105.
- [16] 汪地强, 赵振宇, 曾稳稳, 等. ICP-MS 测定酿造原料中 40 种无机元素[J]. *酿酒科技*, 2014, (8): 94–95.
- WANG DQ, ZHAO ZY, ZENG WW, *et al.* Determination of 40 kinds of inorganic elements in liquor-making raw material by ICP-MS [J]. *Liquor-Making Sci Technol*, 2014, (8): 94–95.
- [17] 范涛, 谢正敏, 安明哲, 等. 六类蒸馏酒中 16 种无机元素的测定及主成分分析[J]. *中国酿造*, 2023, 42(1): 219–225.
- FAN T, XIE ZM, AN MZ, *et al.* Determination and principal component analysis of 16 inorganic elements in six kinds of spirit [J]. *China Brew*, 2023, 42(1): 219–225.
- [18] 王丽, 卢君, 山其木格, 等. 赤水河流域不同地区酱香型白酒矿物质元素特征分析及产地辨识初探[J]. *中国酿造*, 2021, 40(9): 58–62.
- WANG L, LU J, SHANQIMUGE, *et al.* Analysis of mineral elements and origin identification of sauce-flavor Baijiu in different regions of Chishui-river Basin [J]. *China Brew*, 2021, 40(9): 58–62.
- [19] 卓俊纳, 吴卫宇, 何霜, 等. 基于 ICP-MS 结合化学计量学的不同品牌酱香型白酒鉴别方法[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(7): 269–275.
- ZHUO JN, WU WY, HE S, *et al.* Identification of Maotai-flavor Baijiu with different brands based on ICP-MS and chemometrics [J]. *Food Ferment Ind*, 2022, 48(7): 269–275.
- [20] SUZUKI Y, CHIKARAISHI Y, OGAWANO, *et al.* Geographical origin of polished rice based on multiple element and stable isotope analyses [J]. *Food Chem*, 2008, 109(2): 470–475.
- [21] WU H, LIN G, TIAN L, *et al.* Origin verification of French red wines using isotope and elemental analyses coupled with chemometrics [J]. *Food Chem*, 2020, 339: 127760.
- [22] DURANTE C, LANCELOTTI L, MANZINI D, *et al.* $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio as traceability marker for Modena's balsamic vinegars [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2021, 147(6): 111571.
- [23] LIU X, MU J, TAN D, *et al.* Application of stable isotopic and mineral elemental fingerprints in identifying the geographical origin of concentrated apple juice in China [J]. *Food Chem*, 2022, 391: 133269.
- [24] 汪强, 郭坤亮, 熊正河, 等. 茅台地区酱香白酒硼同位素比较研究[J]. *酿酒科技*, 2009, 178(4): 43–45.
- WANG Q, GUO KL, XIONG ZH, *et al.* Comparative research on Maotai-flavor liquor in Maotai region according to boron isotope ratio [J]. *Liquor-Making Sci Technol*, 2009, 178(4): 43–45.
- [25] 张建, 马义虔, 朱丽波, 等. 酱香型白酒所用高粱原料中 16 种稀土元素的测定[J]. *酿酒科技*, 2017, (5): 103–106, 116.
- ZHANG J, MA YQ, ZHU LB, *et al.* Determination of 16 rare earth elements in sorghum for the production of Jiangxiang Baijiu [J]. *Liquor-Making Sci Technol*, 2017, (5): 103–106, 116.
- [26] 王道兵, 钟其顶, 李国辉, 等. 发酵乙醇中 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 分布的影响因素研究[J]. *酿酒科技*, 2014, (11): 6–9.
- WANG DB, ZHONG QD, LI GH, *et al.* Study on the factors influencing carbon isotope ratio of ethanol [J]. *Liquor-Making Sci Technol*, 2014, (11): 6–9.
- [27] 岳涛, 王道兵, 李安军, 等. 白酒大生产过程中乙醇稳定碳同位素变化特征研究[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(2): 63–67.
- YUE T, WANG DB, LI ANJ, *et al.* Stable carbon isotopic variation ethanol during Baijiu processing [J]. *Food Ferment Ind*, 2023, 49(2): 63–67.
- [28] 李贺贺, 胡萧梅, 孙宝国, 等. 碳稳定同位素在白酒真实性中的应用[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(1): 183–189.
- LI HH, HU XM, SUN BG, *et al.* Application of carbon stable isotope in the authenticity of Baijiu [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2019, 19(1): 183–189.
- [29] 程铁轵, 尹希杰, 夏于林, 等. 五粮浓香型白酒掺杂食用酒精的鉴别研究—基于碳稳定同位素技术[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(15): 5294–5302.
- CHENG TY, YIN XJ, XIA YL, *et al.* Identification of Yibin-flavor liquor adulterated with edible alcohol-based on stable carbon isotope technology [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(15): 5294–5302.
- [30] 张倩, 谢正敏, 安明哲, 等. 稳定碳同位素判别浓香型白酒的品牌[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(6): 234–240.
- ZHANG Q, XIE ZM, AN MZ, *et al.* Identification of different commercial strong-flavor Baijiu by stable carbon isotopes [J]. *Food Ferment Ind*, 2021, 47(6): 234–240.
- [31] 张倩, 谢正敏, 魏金萍, 等. 浓香型白酒中风味物质氧稳定同位素的检测方法[J]. *酿酒科技*, 2022, (7): 136–138, 144.
- ZHANG Q, XIE ZM, WEI JP, *et al.* Detection of stable oxygen isotope of flavor compounds in Nongxiang Baijiu [J]. *Liquor-Making Sci Technol*, 2022, (7): 136–138, 144.
- [32] 张建, 邵飞龙, 马义虔, 等. 酱香型白酒中稳定碳/氮同位素的测定[J]. *中国酿造*, 2017, 36(8): 158–160.
- ZHANG J, SHAO FL, MA YQ, *et al.* Determination of the stable carbon/nitrogen ratio in sauce-flavour Baijiu [J]. *China Brew*, 2017, 36(8): 158–160.
- [33] 刘星, 张其才, 姚春霞, 等. 崇明老白酒产地溯源判别[J]. *食品与机械*, 2020, 36(11): 77–82, 96.
- LIU X, ZHANG QC, YAO CX, *et al.* Geographical origin traceability discrimination of Chongming rice wine [J]. *Food Mach*, 2020, 36(11): 77–82, 96.
- [34] LIU H, SUN B. Effect of fermentation processing on the flavor of Baijiu [J]. *J Agric Food Chem*, 2018, 66: 5425–5432.
- [35] 司波, 袁雯雯, 贾梦玮, 等. 气相色谱-电子捕获检测器法分析不同产地、不同香型白酒中活性羰基化合物[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(22):

- 241–248.
- SI B, YUAN WW, JIA MW, *et al.* Reactive carbonyl species in chinese Baijiu from different origins and flavor types by gas chromatography-electron capture detector [J]. Food Ferment Ind, 2021, 47(22): 241–248.
- [36] 赵益梅, 唐佳代, 江璐. 酿造工艺对酱香大曲酒的影响概述[J]. 现代食品, 2020, (5): 106–111.
- ZHAO YM, TANG JD, JIANG L. Overview of the influence of brewing process on moutai-flavor Daqu-liquor [J]. Mod Food, 2020, (5): 106–111.
- [37] JIANG YP, HENGEL M, PAN CP, *et al.* Determination of toxica-dicarbonyl compounds, glyoxal, methylglyoxal, and diacetyl, released to the headspace of lipid commodities upon heat treatment [J]. J Agric Food Chem, 2013, 61(5): 1067–1071.
- [38] LIU H, SUN B. Effect of fermentation processing on the flavor of Baijiu [J]. J Agric Food Chem, 2018, 66(22): 5425–5432.
- [39] 李爱兰, 乔文君, 汪兴财, 等. 吹扫捕集-气质联用结合化学计量学用于不同产地和品牌浓香型白酒鉴别[J]. 化学试剂, 2021, 43(5): 576–583.
- LI AIL, QIAO WJ, WANG XC, *et al.* Purge and trap-GC/MS combined with chemometrics for identification of strong aroma Baijiu from different origin and brands [J]. Chem Reag, 2021, 43(5): 576–583.
- [40] HE Y, LIU Z, QIAN M, *et al.* Unraveling the chemosensory characteristics of strong-aroma type Baijiu from different regions using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry and descriptive sensory analysis [J]. Food Chem, 2020, 331: 127335.
- [41] 张卜升, 袁丛丛, 高杏, 等. 不同产地酱香型白酒化学风味和感官特征差异分析[J]. 食品科学, 2023, 44(12): 235–243.
- ZHANG BS, YUAN CC, GAO X, *et al.* Differences in chemical flavor and sensory characteristics of sauce-flavor Baijiu from different regions [J]. Food Sci, 2023, 44(12): 235–243.
- [42] 侯敏, 李志, 孙啸涛, 等. ICP-MS 直接进样法测定白酒中 24 种金属元素[J]. 中国食品学报, 2017, 17(5): 239–246.
- HOU M, LI Z, SUN XT, *et al.* Determination of 24 kinds of metal elements in Baijiu (Chinese liquors) by ICP-MS using direct sampling [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2017, 17(5): 239–246.
- [43] 姜涛, 肖唐付, 宁增平. 黔川典型白酒多元素组成及其原产地判定研究[J]. 地球与环境, 2013, 41(5): 529–535.
- JIANG T, XIAO TF, NING ZP. Multi-element composition and geographical origin discrimination of the selected liquors [J]. Earth Environ, 2013, 41(5): 529–535.
- [44] 谢贞建, 唐远谋, 黄小燕, 等. 四川不同产地浓香型白酒金属元素测定及主成分分析[J]. 酿酒科技, 2014, (11): 87–89, 93.
- XIE ZJ, TANG YM, HUANG XY, *et al.* Determination an PCA of metallic elements in Nongxiang Baijiu (liquor) produced in different places in Sichuan [J]. Liquor-Making Sci Technol, 2014, (11): 87–89, 93.
- [45] 谢小林, 江伟, 吴德光. 酱香型白酒中金属元素的分析研究[J]. 中国酿造, 2017, 36(11): 158–160.
- XIE XL, JIANG W, WU DG. Analysis of mental elements in Moutai-flavor Baijiu [J]. China Brew, 2017, 36(11): 158–160.
- [46] CIEPIEŁOWSKI G, PACHOLCZYK-SIENICKA B, FRACZEK T, *et al.* Comparison of quantitative NMR and IRMS for the authentication of ‘Polish Vodka’ [J]. J Sci Food Agric, 2019, 99(1): 263–268.
- [47] GEANA EI, POPESCU R, BALA C, *et al.* Verifying the red wines adulteration through isotopic and chromatographic investigations coupled with multivariate statistic interpretation of the data [J]. Food Control, 2016, 62: 1–9.
- [48] 范文来. 饮料酒真实性鉴别技术: 同位素质谱和核磁共振技术[J]. 酿酒, 2021, 48(4): 3–14.
- FAN WL. Identification technology of alcoholic beverages authenticity: Isotoperatio mass spectrometry (IRMS) and nuclear magnetic resonance [J]. Liquor Making, 2021, 48(4): 3–14.
- [49] PERINI, STROJNIK, PAOLINI, *et al.* Gas chromatography combustion isotope ratio mass spectrometry for improving the detection of authenticity of grape must [J]. J Agric Food Chem, 2020, 68: 3322–3329.
- [50] SUTO M, KAWASHIMA H. Compound specific carbon isotope analysis in sake by LC/IRMS and brewers’alcohol proportion [J]. Sci Rep-UK, 2019, 9(1): 1–8.
- [51] GUYON FO, GAILLARD L, SALAGOTY MH, *et al.* Intrinsic ratios of glucose, fructose, glycerol and ethanol $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopic ratio determined by HPLC-co-IRMS: Toward determining constants for wine authentication [J]. Anal Bioanal Chem, 2011, 401(5): 1551–1558.
- [52] SMAJLOVI I, SPARKS KL, SPARKS JP, *et al.* Ethanol isotope method (EIM) for uncovering illegal wine [J]. Nat Prod Res, 2013, 27(6): 513–517.
- [53] SMAJLOVIC I, WANG D, TÚRI M, *et al.* Quantitative analysis and detection of chaptalization and watering down of wine using isotope ratio mass spectrometry [J]. Biol Web Confer, 2019, 15: 02007.
- [54] 钟其顶, 王道兵, 熊正河. 固态法白酒与固液法白酒的同位素鉴别技术[J]. 质谱学报, 2014, 35(1): 66–71.
- ZHONG QD, WANG DB, XIONG ZH. Application of stable isotope technique on distinguish between Chinese spirit by traditional fermentation and Chinese spirit made from traditional and liquid fermentation [J]. J Chin Mass Spectrom Soc, 2014, 35(1): 66–71.
- [55] 胡瑾, 马一飞, 罗佳雪, 等. 一种凤香型白酒中乙酸、丁酸、己酸的碳稳定同位素检测方法[J]. 酿酒, 2023, 50(1): 122–125.
- HU J, MA YF, LUO JX, *et al.* A carbon stable isotope detection method for acetic acid, butyric acid and caproic acid in Feng-flavor Baijiu [J]. Liquor Making, 2023, 50(1): 122–125.
- [56] 王道兵. 固态酿造白酒的稳定同位素特征研究及鉴真技术体系建立[D]. 北京: 中国矿业大学, 2015.
- WANG DB. Research on stable isotopic characters of traditional Chinese spirits and the technology system for authenticity assessment [J]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2015.
- [57] 王鹏, 蒋超, 崔磊, 等. 安徽地产白酒风味构成的分析研究[J]. 中国酿造, 2018, 37(5): 37–41.
- WANG P, JIANG C, CUI L, *et al.* Analysis and research on the flavor composition of Baijiu produced in Anhui [J]. China Brew, 2018, 37(5): 37–41.
- [58] 李艳敏, 张立严, 狄红梅. 主成分和判别分析在清香型白酒产地溯源

- 中的应用[J]. 中国酿造, 2018, 37(1): 145–148.
- LI YM, ZHANG LY, DI HM. Application of principal component analysis and discriminant analysis in origin traceability of light-flavor Baijiu [J]. China Brew, 2018, 37(1): 145–148.
- [59] CHENG PY, FAN WL, XU Y. Quality grade discrimination of Chinese strong aroma type liquors using mass spectrometry and multivariate analysis [J]. Food Res Int, 2013, 54(2): 1753–1760.
- [60] CHENG PY, FAN WL, XU Y. Determination of Chinese liquors from different geographic origins by combination of mass spectrometry and chemometric technique [J]. Food Control, 2014, 35(1): 153–158.
- [61] HE X, HUANG YM, GÓRSKA-HORCZYK E, *et al.* Rapid analysis of Baijiu volatile compounds fingerprint for their aroma and regional origin authenticity assessment [J]. Food Chem, 2021, 337: 128002.
- [62] DU J, LI Y, XU J, *et al.* Characterization of key odorants in Langyatai Baijiu with Jian flavour by sensory-directed analysis [J]. Food Chem, 2021, 352: 129363.
- [63] CAI W, WANG Y, WANG W, *et al.* Insights into the aroma profile of sauce-flavor Baijiu by GC-IMS combined with multivariate statistical analysis [J]. J Anal Method Chem, 2022, 2022: 4614330.
- [64] LI B, LIU M, LIN F, *et al.* Marker-independent food identification enabled by combining machine learning algorithms with comprehensive GC×GC/TOF-MS [J]. Molecules, 2022, 27(19): 6237.
- [65] XIANG S, ZHANG Z. Rapid analysis of main compositions of luzhou-flavor liquor by GC-FID [J]. Liquor-Making Sci Technol, 2012, 3: 92–93.
- [66] WANG X, FAN W, XU Y. Comparison on aroma compounds in Chinese soy sauce and strong aroma type liquors by gas chromatography–olfactometry, chemical quantitative and odor activity values analysis [J]. Eur Food Res Technol, 2014, 239(5): 813–825.
- [67] SONG X, ZHU L, JING S, *et al.* Insights into the role of 2-methyl-3-furanthiol and 2-furfurylthiol as markers for the differentiation of Chinese light, strong, and soy sauce aroma types of Baijiu [J]. J Agric Food Chem, 2020, 68(30): 0021–8561.
- [68] 张媛媛, 孙金沅, 张锋国, 等. 芝麻香型白酒中含硫风味组分的分析[J]. 中国食品学报, 2014, 14(5): 218–225.
- ZHANG YY, SUN JY, ZHANG FG, *et al.* Analysis of sulfur compounds in sesame flavor liquor [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2014, 14(5): 218–225.
- [69] SUN X, ZHANG F, DONG W, *et al.* GC-FPD analysis of 3-methylthiopropanol in sesame-flavor liquor [J]. J Food Sci Technol Mys, 2014, 32(5): 27–34.
- [70] SONG X, ZHU L, WANG X, *et al.* Characterization of key aroma-active sulfur-containing compounds in Chinese Laobaigan Baijiu by gas chromatography-olfactometry and comprehensive twodimensional gas chromatography coupled with sulfur chemiluminescence detection [J]. Food Chem, 2019, 297(1): 34286.
- [71] 王柏文, 李贺贺, 张锋国, 等. 应用液-液萃取结合 GC-MS 与 GC-NPD 技术对国井芝麻香型白酒中含氮化合物的分析[J]. 食品科学, 2014, 35(10): 126–131.
- WANG BW, LI HH, ZHANG FG, *et al.* Analysis of nitrogen-containing compounds of guojing sesame-flavour liquor by liquid-liquid extraction coupled with GC-MS and GC-NPD [J]. Food Sci, 2014, 35(10): 126–131.
- [72] WU JF, XU Y. Comparison of pyrazine compounds in seven Chinese liquors using headspace solid-phase micro-extraction and GC-nitrogen phosphorus detection [J]. Food Sci Biotechnol, 2013, 22(5): 1–6.

(责任编辑: 韩晓红 郑 丽)

作者简介

张晴雯, 硕士研究生, 主要研究方向为酿酒生物技术与应用。

E-mail: elian31@foxmail.com

程铁轵, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: chengtieyuan@yeah.net