



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110161197 B

(45)授权公告日 2020.07.17

(21)申请号 201910606230.5

(22)申请日 2019.07.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110161197 A

(43)申请公布日 2019.08.23

(73)专利权人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72)发明人 余德顺 张情亚 滕桂平 杨军  
杨秀群

(74)专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务  
所(特殊普通合伙) 11463

代理人 覃蛟

(51)Int.Cl.

G01N 33/14(2006.01)

(56)对比文件

刘伟.南海北部陆坡MIS5以来的古环境记录.《中国博士学位论文全文数据库 基础科学辑》.2012,第2012卷(第05期),第55-56页第1-4

段,第57-61页,第65页第3-5段,第67-68页第1-4段.

张情亚.金沙窖酒风味物质特征及溯源研究.《中国硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2017,第2017卷(第3期),参见第6页第3段、第12-13页第2段、第38页第2-6段、第39页第2段、第40-42页第1段、第47页第1段.

黄旭.白酒和啤酒中矿质元素的测定及研究.《中国硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2007,第2007卷(第05期),第63-65页第1-2段,表4-26~4-30.

王峰等.江苏绿茶中稀土元素的组成特征及分布模式.《南京林业大学学报 自然科学版》.2012,第36卷(第4期),第71-73页.

N. Jakubowski等.Analysis of wines by ICP-MS:Is the pattern of the rare earth elements a reliable fingerprint for the provenance?.《Fresenius J Anal Chem》.1999,全文.

审查员 郭涛

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

一种白酒香型溯源的方法

(57)摘要

本发明涉及一种白酒香型溯源的方法,属于中国白酒领域.该方法包括:测定白酒样品的稀土元素含量,其中稀土元素包括多种轻稀土元素和多种重稀土元素.采用以下方式中单独的(一)或者采用以下方式中(二)和(三)中的至少一种与(一)的结合进行判定:(一)是通过测定白酒样品中稀土元素总量进行溯源,(二)是通过计算白酒样品中轻、重稀土元素总量的比值进行溯源,(三)是通过计算白酒样品中异常值  $\delta Er$  进行溯源.该方法能够有效准确判定中国白酒最具代表性的四大主体香型特别是具区域性的典型代表,方法简单,为保证白酒质量安全及品牌建设维护提供了有利措施,有利于白酒行业稳定健康发展.

1. 一种白酒香型溯源的方法,其特征在于,包括:

测定白酒样品的稀土元素含量,其中稀土元素包括多种轻稀土元素和多种重稀土元素;

采用以下方式中单独的(一)或者采用以下方式中(二)和(三)中的至少一种与(一)的结合进行判定:

(一)、当白酒样品稀土元素总量大于等于 $2\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,判定所述白酒样品选自以下中高端酱香型白酒:

贵州金沙窖酒酒液有限公司的酒度为53%的金沙1988蓝钻;

贵州金沙窖酒酒液有限公司的酒度为53%的金沙1988红钻;

贵州金沙窖酒酒液有限公司的酒度为52%的金沙回沙酒;

贵州金沙窖酒酒液有限公司的酒度为51%的五星金沙回沙酒;

贵州茅台集团茅台酒股份有限公司的酒度为53%的贵州茅台酒;

贵州茅台集团茅台酒股份有限公司的酒度为53%的茅台王子酒;

(二)、当白酒样品轻稀土元素总量与重稀土元素总量的比值大于等于11时,判定所述白酒样品选自以下清香型白酒:

北京红星股份有限公司的酒度为56%的红星二锅头;

山西杏花村汾酒厂股份有限公司的酒度为42%的吉祥汾酒;

山西杏花村汾酒厂股份有限公司的酒度为53%的陈酿老酒;

(三)、当白酒样品 $\delta\text{Er}$ 大于等于10时,判定所述白酒样品选自以下浓香型白酒:

四川宜宾五粮液股份有限公司的酒度为52%的五粮液;

四川宜宾五粮液股份有限公司的酒度为52%的富贵吉祥;

贵州习酒有限责任公司的酒度为52%的习酒10年陈酿;

$\delta\text{Er}$ 计算公式如下:

$\delta\text{Er} = \text{ErN} / (\text{HoN} \times \text{TmN})^{1/2}$ ,其中,ErN、HoN以及TmN分别为球粒陨石标准化后的铈元素标准值、钬元素标准值以及铥元素标准值。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述稀土元素包括原子序数为57-60以及62-63的所述轻稀土元素和原子序数为64-71的所述重稀土元素。

3. 根据权利要求1-2任一项所述的方法,其特征在于,在对白酒香型进行溯源前,对所述白酒样品进行前处理。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,前处理包括:将所述白酒样品与浓硝酸及双氧水混合,定容。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,与所述浓硝酸及所述双氧水混合之前,第一次浓缩所述白酒样品。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,第一次浓缩是于 $60-80^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,第一次浓缩是将所述白酒样品浓缩至初始体积的 $1/6-1/3$ 。

8. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述浓硝酸、所述双氧水与第一次浓缩后的所述白酒样品的体积比为 $0.4:0.1:1-2$ 。

9. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,与所述浓硝酸及所述双氧水混合之后,进

行第二次浓缩。

10. 根据权利要求9所述的方法, 其特征在于, 第二次浓缩后的混合样品的总体积为所述白酒样品的初始体积的 $1/6-1/3$ 。

## 一种白酒香型溯源的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及中国白酒领域,且特别涉及一种白酒香型溯源的方法。

### 背景技术

[0002] 溯源技术是食品安全监管,防止贸易欺诈,保护公平交易的重要手段,是重建消费者食品安全信心的重要措施,是保障“问题食品”快速、有效召回的基础。《中华人民共和国食品安全法》、《中华人民共和国农产品质量安全法》都要求建立食品追溯体系。食品追溯体系溯源技术主要分为两大类:一是电子编码信息技术,二是综合溯源性技术。

[0003] 中国白酒,历史悠久,其外观清澈、口味芳香、入口后回味悠久的特色,深受国人乃至世界人民的喜欢。工艺性和地域性是中国白酒四大主体香型典型代表品牌具有的两大特点,以贵州茅台镇为地域中心,茅台酒为代表的酱白酒香型属大曲酒类,其精湛的酿造工艺,造就了其酱香突出、优雅细腻、丰满味长、空杯留香持久等特点,深受消费者青睐,与威士忌、白兰地、朗姆酒、伏特加、金酒并称为世界六大蒸馏酒。四川宜宾五粮液、山西杏花村和广西桂林三花酒则是中国另外三大主体香型—浓香、清香和米香的最典型代表。酱、浓、清、米这四大主体白酒香型及其典型代表占据了我国白酒绝对最大的市场份额和利润。中国白酒的其它香型则都是从这四大香型衍生变化而来的。

[0004] 现有白酒溯源技术除电子编码信息技术溯源及包装技术防伪手段外,还有有机特征风味化学成分组成溯源及稳定同位素溯源等方式,但上述有机特征风味化学成分组成溯源方法对不同白酒香型的不同有机特征风味化学组成首先必需鉴别出来,再针对具体品牌及酒体建立特征风味骨架;稳定同位素质谱溯源技术面临技术手段及仪器要求难度较大的困难;并且,包括各种光谱分析技术在内的上述这几类技术手段或方法都必需互相结合再应用各种化学计量学方法才能进行比较好的溯源。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种白酒香型溯源的方法,该方法能够有效准确判定中国白酒的四大主体香型,方法简单,为保证白酒质量安全提供了有利措施,利于白酒行业稳定健康发展。

[0006] 本发明解决其技术问题是采用以下技术方案来实现的:

[0007] 本发明提出一种白酒香型溯源的方法,包括:

[0008] 测定白酒样品的稀土元素含量,其中稀土元素包括多种轻稀土元素和多种重稀土元素;

[0009] 采用以下方式中单独的(一)或者采用以下方式中(二)和(三)中的至少一种与(一)的结合进行判定:

[0010] (一)、当白酒样品中稀土元素总量大于等于 $2\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,判定白酒样品为中高端酱香型白酒;

[0011] (二)、当白酒样品中轻稀土元素总量与重稀土元素总量的比值大于等于11时,判

定白酒样品为清香型白酒；

[0012] (三)、当白酒样品的 $\delta E_r$ 大于等于10时,判定白酒样品为浓香型白酒; $\delta E_r$ 计算公式如下: $\delta E_r = E_r N / (H_o N \times T_m N)^{1/2}$ ,其中, $E_r N$ 、 $H_o N$ 以及 $T_m N$ 分别为球粒陨石标准化后的铈元素标准值、钬元素标准值以及铥元素标准值。优选地,上述稀土元素包括原子序数为57-60以及62-63的轻稀土元素和原子序数为64-71的重稀土元素。

[0013] 本申请提供的白酒香型溯源的方法的有益效果包括:

[0014] 本申请提供的白酒香型溯源的方法能够通过较为简单的方法有效准确判定中国白酒四大主体香型,特别是快速判定地域性明显的酱香型白酒及其它三类香型的典型代表性白酒,为保证白酒质量安全及品牌建设维护提供了有利措施,有利于白酒行业稳定健康发展。

### 具体实施方式

[0015] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0016] 下面对本申请的白酒香型溯源的方法进行具体说明。

[0017] 本申请提供的白酒香型溯源的方法例如可以包括:

[0018] 测定待溯源白酒样品的稀土元素含量,其中稀土元素包括多种轻稀土元素和多种重稀土元素。采用单独的(一)或者采用以下方式中(二)和(三)中的至少一种与(一)的结合进行判定。

[0019] (一)、当溯源白酒中稀土元素总量大于等于 $2\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,判定白酒样品为中高端酱香型白酒。该步骤为判定白酒香型中的首先基础性的步骤,也即先进行(一)的判定,在根据(一)判定结果排除溯源白酒中的中高端酱香型白酒后,再结合(二)和(三)中的至少一种进行其它香型的判定。

[0020] (二)、当白酒样品中轻稀土元素总量与重稀土元素总量的比值大于等于11时,判定所述白酒样品为清香型白酒;

[0021] (三)、当白酒样品的 $\delta E_r$ 大于等于10时,判定白酒样品为浓香型白酒; $\delta E_r$ 计算公式如下: $\delta E_r = E_r N / (H_o N \times T_m N)^{1/2}$ ,其中, $E_r N$ 、 $H_o N$ 以及 $T_m N$ 分别为球粒陨石标准化后的铈元素标准值、钬元素标准值以及铥元素标准值。

[0022] 进一步地,上述稀土元素包括原子序数为57至60以及62至71的元素(也即La至Nd以及Sm至Lu);其中,重稀土元素包括原子序数为64-71的重稀土元素(也即Gd至Lu);轻稀土元素包括原子序数为57-60以及62-63的元素(也即La至Nd以及Sm至Eu)。

[0023] 换言之,本申请提供的白酒香型溯源的方法可以仅包括上述(一);也可以以上述(一)为首要基础,同时包括上述(二)或(三);或者以上述(一)为首要基础,同时包括上述(二)和(三)。

[0024] 可参考地,第一种白酒香型溯源的方法例如可以包括以下步骤:测定待溯源白酒样品中14种稀土元素含量并计算其总含量。

[0025] 上述稀土元素含量的测定可采用ELAN DRC-e型ICP-MS(美国PE公司)或等同水平

可进行稀土元素含量测定的其它品牌仪器进行,数据分析可采用ICP-MS Data Cal.软件或同类相应的数据分析统计软件完成。

[0026] 值得说明的是,本申请中白酒样品的稀土元素含量测定均是通过先用各稀土元素的标准品配制成不同浓度并分别测其吸光值,然后得到相应的标准曲线。根据白酒样品中各稀土元素所测定的吸光值对应于标准曲线,从而得到白酒样品中各稀土元素的含量。

[0027] 当溯源白酒稀土元素总量(以 $\Sigma$ REE表示)大于等于 $2\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,判定白酒样品为中高端酱香型白酒。

[0028] 其原因在于:高品质酱香酒严格遵守其工艺生产过程中的“三高”(高温制曲、高温堆积、高温馏酒)和“三长”(制曲时间长、馏酒时间长、存储时间长)特点,严格按照核心工艺即回沙工艺进行,即九次蒸煮、八次发酵、七次取酒,七个轮次取酒分别存储于陶坛中,整个生产周期长达一年。至勾兑时还需在陶坛中存储三年以上,勾兑时以酒勾酒不添加水在内的任何其它物质,其中高端一点的年份酒的主体酒一般为存储期五年以上的基酒再适量添加存期更久远的老酒勾调而成,因此品质好的酱香型白酒因其主体酒在陶坛中长期存储交换必然会比其它香型白酒有更高含量的稀土元素。

[0029] 而低端酱香酒为节约成本有所谓的翻沙酒甚至窜沙(香)酒工艺,极少用到原窖存储的老酒,自身存储周期也不长,因此稀土元素含量通常不高。值得说明的是,本申请所称的高端、中端和低端等级均为目前白酒行业根据白酒价格及酒度等综合确定的。

[0030] 第二种白酒香型溯源的方法例如可以包括以下步骤:计算并分析待溯源白酒样品中轻稀土元素与重稀土元素的比值。当轻稀土元素与重稀土元素的比值(以LREE/HREE表示)大于等于11时,判定白酒样品为清香型白酒。

[0031] 第三种白酒香型溯源的方法例如可以包括以下步骤:以球粒陨石稀土元素值为标准对溯源白酒样品所含的14种稀土元素含量进行标准化处理,球粒陨石稀土元素值以W.V.Boynton,1984(推荐值)作为参考标准。计算标准化处理后白酒样品中异常值 $\delta\text{Er}$ ,当 $\delta\text{Er}$ 大于等于10时,判定待溯源白酒样品为浓香型白酒。

[0032]  $\delta\text{Er}$ 计算公式如下:

[0033]  $\delta\text{Er} = \text{ErN}/(\text{HoN} \times \text{TmN})^{1/2}$ ,其中, $\text{ErN}$ 、 $\text{HoN}$ 以及 $\text{TmN}$ 为球粒陨石标准化后的相应稀土元素标准值,也即分别代表球粒陨石标准化后的铒元素标准值、钬元素标准值以及铥元素标准值。

[0034] 当白酒香型溯源的方法同时包括上述三种方式时,可采用逐步排除法进行中高端酱白酒香型及其它典型白酒香型的溯源及判定:首先基础性的以白酒中稀土元素总量 $\Sigma$ REE大于等于 $2\mu\text{g}/\text{kg}$ 为中高端酱香型白酒定量判定标准进行区分;在溯源中高端酱香酒后,以稀土元素 $\Sigma$ LREE/ $\Sigma$ HREE值大于等于11作为典型清香型白酒代表溯源判定标准进行区分;最后以稀土元素 $\delta\text{Er}$ 大于等于10为典型浓香型代表白酒溯源判定标准进行区分。

[0035] 在一些较佳的实施方式中,在对白酒香型进行溯源前,还包括对白酒样品进行前处理。

[0036] 可参考地,前处理例如可以包括:将白酒样品与浓硝酸及双氧水混合,定容。进一步地,在与浓硝酸及双氧水混合之前,第一次浓缩白酒样品。

[0037] 在一些实施方式中,第一次浓缩可以是将白酒样品浓缩至初始体积的 $1/6$ - $1/3$ 。具体的,可以取 $6\text{mL}$ 左右的白酒样品于 $10\text{mL}$ 的烧杯中,然后置于电热板上于 $60$ - $80^\circ\text{C}$ 的条件下

蒸至1-2mL。

[0038] 在一些实施方式中,浓硝酸、双氧水与第一次浓缩后的白酒样品的体积比例如可以为0.4:0.1:1-2。

[0039] 进一步地,与浓硝酸及双氧水混合之后,还包括进行第二次浓缩。第二次浓缩后的混合样品的总体积可以为白酒样品的初始体积的1/6-1/3。此处的混合样品的总体积是指第一次浓缩后所得的白酒样品的体积与所加入的浓硝酸及双氧水的体积的总和。具体的,在加入浓硝酸和双氧水后,于60-80℃的条件下进行第二次浓缩,浓缩至1-2mL。可选地,第二次浓缩后体系的体积与第一次浓缩后体系的体积相等。

[0040] 进一步地,可将第二次浓缩后的样品转移至25mL的比色管中,用超纯水多次润洗烧杯,然后转移至比色管中,定容至10mL,再加入0.05mL的浓硝酸,低温避光密封保存。

[0041] 上述每个白酒样品制取至少1个平行样(如2个),同一组测试样品制备至少1个空白对照样(如2个)。

[0042] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0043] 实施例1

[0044] 以市售的23种白酒作为样品,分别以Y1至Y23表示,其具体代码、香型以及生产厂家如表1所示。

[0045] 表1白酒样品

| 白酒样品 (代码)       | 酒度 (香型)      | 生产厂家           |
|-----------------|--------------|----------------|
| Y1=金沙 1988 蓝钻   | 53% (酱香, 高端) | 贵州金沙窖酒酒业有限公司   |
| Y2=金沙 1988 红钻   | 53% (酱香, 高端) | 贵州金沙窖酒酒业有限公司   |
| Y3=金沙回沙酒        | 52% (酱香, 中端) | 贵州金沙窖酒酒业有限公司   |
| Y4=五星金沙回沙酒(JS4) | 51% (酱香, 中端) | 贵州金沙窖酒酒业有限公司   |
| Y5=金沙回沙酒        | 51% (酱香, 低端) | 贵州金沙窖酒酒业有限公司   |
| Y6=三星金沙回沙酒(JS6) | 48% (酱香, 低端) | 贵州金沙窖酒酒业有限公司   |
| Y7=贵州茅台酒 (飞天)   | 53% (酱香, 高端) | 贵州茅台集团茅台酒股份有限公 |
| Y8=茅台王子酒        | 53% (酱香, 中端) | 贵州茅台集团茅台酒股份有限公 |
| Y9=茅台迎宾酒        | 53% (酱香, 低端) | 贵州茅台集团茅台酒股份有限公 |
| Y10=银质习酒        | 53% (酱香)     | 贵州茅台集团习酒有限责任公司 |
| Y11=天朝上品        | 53% (酱香)     | 贵州茅台集团茅台技术开发有限 |
| Y12=国台酒         | 53% (酱香)     | 贵州国台酒业有限公司     |
| Y13=117 酒       | 53% (酱香)     | 贵州茅台镇郑氏酒业有限公司  |
| Y14=郎酒          | 53% (酱香, 低端) | 四川省古蔺郎酒厂有限公司   |
| Y15=珍酒          | 53% (酱香)     | 贵州珍酒酿酒有限公司     |
| Y16=青酒          | 53% (酱香)     | 贵州青酒厂          |
| Y17=五粮液         | 52% (浓香, 高端) | 四川宜宾五粮液股份有限公司  |
| Y18=富贵吉祥        | 52% (浓香, 中端) | 四川宜宾五粮液股份有限公司  |
| Y19=习酒 10 年陈酿   | 52% (浓香)     | 贵州茅台集团习酒有限责任公司 |
| Y20=红星二锅头       | 56% (清香)     | 北京红星股份有限公司     |
| Y21=吉祥汾酒        | 42% (清香, 中端) | 山西杏花村汾酒厂股份有限公司 |
| Y22=陈酿老酒        | 53% (清香, 高端) | 山西杏花村汾酒厂股份有限公司 |
| Y23=桂林三花酒       | 52% (米香)     | 桂林三花股份有限公司     |

[0047] 以上各品牌酒均为中国白酒四大主体香型代表性品牌,均购于正规大型商场,或直接来源于生产酒厂。

[0048] 每个样品均进行如下前处理:取约6mL的酒样于10mL烧杯中,称重(精确到0.0001g),置于电热板上于80℃的条件下第一次浓缩至2mL,向其中加入0.4mL浓硝酸及0.1mL双氧水,再于80℃的条件下第二次浓缩至2mL,转移至25mL比色管中,用超纯水多次润洗烧杯并将润洗后的溶液均转移至比色管中,定容至10mL,再向其中加入0.05mL浓硝酸,于低温、避光、密封条件下保存备用。每个酒样制取2个平行样,同一组测试样品制备2个空白对照样。

[0049] 采用ELAN DRC-e型ICP-MS(美国PE公司)测定上述包括贵州遵义茅台镇酱香型白酒在内的不同地域4种主体香型23个酒体样品的白酒中14种稀土元素的含量,所测的14种稀土元素包括原子序数为57至60以及62至71的元素,也即La至Nd以及Sm至Lu。对分析数据的离线处理采用ICP-MS Data Cal.软件完成,其结果如表2所示。

[0050] 表2 23种白酒样品中稀土元素总量(μg/kg)

|        | 白酒样品 (代码)       | $\Sigma$ REE |
|--------|-----------------|--------------|
| [0051] | Y1=金沙 1988 蓝钻   | 6.77         |
|        | Y2=金沙 1988 红钻   | 2.59         |
|        | Y3=金沙回沙酒        | 2.17         |
|        | Y4=五星金沙回沙酒(JS4) | 2.00         |
|        | Y5=金沙回沙酒        | 1.30         |
|        | Y6=三星金沙回沙酒(JS6) | 0.97         |
|        | Y7=贵州茅台酒 (飞天)   | 4.43         |
|        | Y8=茅台王子酒        | 2.99         |
|        | Y9=茅台迎宾酒        | 0.36         |
|        | Y10=银质习酒        | 2.50         |
| [0052] | Y11=天朝上品        | 2.08         |
|        | Y12=国台酒         | 6.73         |
|        | Y13=117 酒       | 12.86        |
|        | Y14=郎酒          | 0.66         |
|        | Y15=珍酒          | 2.66         |
|        | Y16=青酒          | 2.97         |
|        | Y17=五粮液         | 0.87         |
|        | Y18=富贵吉祥        | 0.67         |
|        | Y19=习酒 10 年陈酿   | 1.32         |
|        | Y20=红星二锅头       | 0.38         |
|        | Y21=吉祥汾酒        | 1.08         |
|        | Y22=陈酿老酒        | 0.052        |
|        | Y23=桂林三花酒       | 1.30         |

[0053] 由表1可以看出,其中Y1-Y6为赤水河上游某酱香酒生产厂家品牌高至低端系列酱香酒,其中Y5和Y6(48度)为低端酒;Y7-Y9为包括飞天茅台酒在内的茅台集团茅台酒高、中、低三个品牌酒;Y10-Y16为茅台镇包括茅台集团在内的其它品牌酱香酒及遵义地区和遵义邻近省份的其它品牌酱香酒;Y17-Y19为浓香型代表性酒,其中Y17-Y18为五粮液酒厂两款高、中端酒,Y19为茅台集团习酒厂的浓香型酒;Y20-Y22为清香型代表性酒,其中Y21、Y22为同一酒厂不同品牌,Y21为低端低度酒(42度);Y23为米香型代表酒。未注明酒度数的均为51-53度范围内。

[0054] 一并结合表1与表2可以看出,本申请提供的上述通过检测白酒样品中14种稀土元素的总含量以进行中高端酱香型溯源的方法与各白酒样品的真实香型和档次吻合,说明该方法有效可行。

[0055] 进一步地,对表1中23种白酒样品中16种酱香型白酒香型样品和其它6种白酒香型样品的稀土元素总含量 $\Sigma$ REE进行双样本异方差t检验比较后,发现差异极显著,其结果如表3所示,显示用白酒稀土元素总量进行酱香型白酒与其它白酒香型进行溯源区分是可行

的。

[0056] 表3 t-检验:  $\Sigma$ REE双样本异方差假设 (95%置信水平)

|            | 酱香型白酒  | 其它香型白酒 |
|------------|--------|--------|
| 平均         | 3.38   | 0.81   |
| 方差         | 9.85   | 0.23   |
| 观测值        | 16     | 7      |
| 假设平均差      | 0      | 2.00   |
| [0057] df  | 17     | 1.30   |
| t Stat     | 3.19   | 0.97   |
| P(T<=t) 单尾 | 0.0027 | 4.43   |
| t 单尾临界     | 1.74   | 2.99   |
| P(T<=t) 双尾 | 0.0054 | 0.36   |
| t 双尾临界     | 2.11   | 2.50   |

[0058] 实施例2

[0059] 以市售的23种白酒作为样品,分别以Y1至Y23表示,其具体代码、香型以及生产厂家同表1。

[0060] 每个样品均进行如下前处理:取约6mL的酒样于10mL烧杯中,称重(精确到0.0001g),置于电热板上于80℃的条件下第一次浓缩至2mL,向其中加入0.4mL浓硝酸及0.1mL双氧水,再于80℃的条件下第二次浓缩至2mL,转移至25mL比色管中,用超纯水多次润洗烧杯并将润洗后的溶液均转移至比色管中,定容至10mL,再向其中加入0.05mL浓硝酸,于低温、避光、密封条件下保存备用。每个酒样制取2个平行样,同一组测试样品制备2个空白对照样。

[0061] 采用ELAN DRC-e型ICP-MS(美国PE公司)测定上述包括贵州遵义茅台镇酱香型白酒在内的不同地域4种主体香型23个酒体样品的白酒中14种稀土元素的含量,所测的14种稀土元素包括原子序数为57至60以及62至71的元素,也即La至Nd以及Sm至Lu。计算其中轻稀土元素的总含量(以 $\Sigma$ LREE表示)、重稀土元素的总含量(以 $\Sigma$ HREE表示)以及轻重稀土元素的比值(以 $\Sigma$ LREE/ $\Sigma$ HREE表示)。轻稀土元素包括原子序数为57-60以及62-63的元素(也即La至Nd以及Sm至Eu),重稀土元素包括原子序数为64-71的重稀土元素(也即Gd至Lu),数据分析的离线处理采用ICP-MS Data Cal.软件完成,其结果如表4所示。

[0062] 表4 23种白酒样品中轻稀土元素的总含量( $\mu$ g/kg)、重稀土元素的总含量( $\mu$ g/kg)以及轻重稀土元素的比值

|        | 白酒样品 (代码)       | $\Sigma$ LREE | $\Sigma$ HREE | $\Sigma$ LREE/ $\Sigma$ HREE |
|--------|-----------------|---------------|---------------|------------------------------|
|        | Y1=金沙 1988 蓝钻   | 5.52          | 1.25          | 4.42                         |
|        | Y2=金沙 1988 红钻   | 2.15          | 0.44          | 4.89                         |
|        | Y3=金沙回沙酒        | 1.91          | 0.26          | 7.35                         |
|        | Y4=五星金沙回沙酒(JS4) | 1.78          | 0.22          | 8.09                         |
|        | Y5=金沙回沙酒        | 1.07          | 0.23          | 4.65                         |
|        | Y6=三星金沙回沙酒(JS6) | 0.86          | 0.11          | 7.82                         |
|        | Y7=贵州茅台酒 (飞天)   | 3.45          | 0.97          | 3.56                         |
|        | Y8=茅台王子酒        | 2.46          | 0.53          | 4.64                         |
|        | Y9=茅台迎宾酒        | 0.31          | 0.05          | 6.20                         |
| [0063] | Y10=银质习酒        | 2.30          | 0.20          | 11.50*                       |
|        | Y11=天朝上品        | 1.76          | 0.32          | 5.50                         |
|        | Y12=国台酒         | 5.51          | 1.22          | 4.52                         |
|        | Y13=117 酒       | 10.06         | 2.80          | 3.59                         |
|        | Y14=郎酒          | 0.59          | 0.07          | 8.43                         |
|        | Y15=珍酒          | 2.41          | 0.25          | 9.64                         |
|        | Y16=青酒          | 2.71          | 0.26          | 10.42                        |
|        | Y17=五粮液         | 0.76          | 0.11          | 6.91                         |
|        | Y18=富贵吉祥        | 0.45          | 0.22          | 2.05                         |
|        | Y19=习酒 10 年陈酿   | 1.13          | 0.19          | 5.95                         |
|        | Y20=红星二锅头       | 0.35          | 0.03          | 11.67                        |
|        | Y21=吉祥汾酒        | 1.06          | 0.02          | 53.00                        |
| [0064] | Y22=陈酿老酒        | 0.05          | 0.002         | 25.00                        |
|        | Y23=桂林三花酒       | 1.16          | 0.14          | 8.29                         |

[0065] \*代表其中样品Y10结合溯源判定方法(一)已判定为中高端白酒香型剔除。

[0066] 一并结合表1与表4可以看出,本申请提供的上述通过计算及比较分析白酒样品中14种稀土元素中轻重稀土元素的比值大于等于11以进行香型白酒溯源的方法与各白酒样品的真实香型吻合,说明该方法有效可行。

[0067] 实施例3

[0068] 以市售的23种白酒作为样品,分别以Y1至Y23表示,其具体代码、香型以及生产厂家同表1。

[0069] 每个样品均进行如下前处理:取约6mL的酒样于10mL烧杯中,称重(精确到0.0001g),置于电热板上于80℃的条件下第一次浓缩至2mL,向其中加入0.4mL浓硝酸及0.1mL双氧水,再于80℃的条件下第二次浓缩至2mL,转移至25mL比色管中,用超纯水多次润洗烧杯并将润洗后的溶液均转移至比色管中,定容至10mL,再向其中加入0.05mL浓硝酸,于低温、避光、密封条件下保存备用。每个酒样制取2个平行样,同一组测试样品制备2个空白对照样。

[0070] 采用ELAN DRC-e型ICP-MS(美国PE公司)测定上述包括贵州遵义茅台镇酱香型白酒在内的不同地域4种主体香型23个酒体样品的白酒中14种稀土元素的含量,以球粒陨石稀土元素值为标准对白酒样品所含的稀土元素含量进行标准化处理,计算标准化后得到的铟元素的异常值 $\delta Er$ 。结果如表5所示。

[0071] 表5白酒稀土元素标准化后 $\delta Er$ 值

| 白酒样品(代码)        | $\delta Er$ |
|-----------------|-------------|
| Y1=金沙 1988 蓝钻   | 1.19        |
| Y2=金沙 1988 红钻   | 1.09        |
| Y3=金沙回沙酒        | 1.44        |
| Y4=五星金沙回沙酒(JS4) | 1.32        |
| Y5=金沙回沙酒        | 1.23        |
| Y6=三星金沙回沙酒(JS6) | 0.80        |
| Y7=贵州茅台酒(飞天)    | 0.95        |
| Y8=茅台王子酒        | 1.32        |
| Y9=茅台迎宾酒        | 2.63        |
| Y10=银质习酒        | 1.22        |
| Y11=天朝上品        | 1.07        |
| Y12=国台酒         | 1.03        |
| Y13=117 酒       | 0.97        |
| Y14=郎酒          | 1.36        |
| Y15=珍酒          | 1.01        |
| Y16=青酒          | 1.20        |
| Y17=五粮液         | 10.74       |
| Y18=富贵吉祥        | 23.51       |
| Y19=习酒 10 年陈酿   | 1.30*       |
| Y20=红星二锅头       | 1.47        |
| Y21=吉祥汾酒        | 3.63        |
| Y22=陈酿老酒        | 1.07        |
| Y23=桂林三花酒       | 1.12        |

[0073] \*代表样品Y19为浓香型酒的非典型代表且地域差异大。

[0074] 由表5可以看出,本申请提供的上述通过考察待溯源白酒样品中异常值 $\delta Er$ 大于等于10为浓香型典型代表白酒以进行白酒香型溯源的方法与各白酒样品的真实香型及典型代表性吻合,说明该方法有效可行。

[0075] 综上所述,本申请提供的白酒香型溯源的方法能够有效准确判定白酒香型,方法简单,可为保证白酒质量安全及品牌建设维护提供有利技术措施,有利于白酒行业稳定健康发展。

[0076] 以上所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。本发明的实

实施例的详细描述并非旨在限制要求保护的本发明的范围,而是仅仅表示本发明的选定实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。