

基于 HPLC – ECD 法与聚类分析的中国白酒品质鉴别

于 静¹ 孙翔宇¹ 王宏镭² 黄卫东¹

(1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083; 2. 北京市产品质量监督检验院, 北京 101300)

摘要: 白酒中的活性物质影响人的味觉,是感官品评的重要指标之一,库仑阵列高效液相色谱法能够检测白酒中电化学活性物质。建立了我国白酒的 HPLC – ECD 检测方法,在最优色谱条件下,8 通道能采集固态法白酒中 102 个信息峰,各物质得到了很好的分离,精密度、稳定性高;样品无需前处理,检测到的物质无需定性、定量分析,简便快捷、成本低。使用该方法对固态法白酒与酒精勾兑白酒进行分析,发现能够检测到白酒中多种活性物质,指纹图谱信息丰富,两种白酒谱图差异明显。同时,运用聚类分析对检测数据处理,能实现准确区分固态法白酒与酒精勾兑白酒。运用该方法进一步分析不同勾兑比例的固液法白酒,聚类结果与实际相符,白酒样品被准确分为 4 类:固态法白酒体积分数分别为 10%、15%、75% 和 100%。该方法可以有效应用于白酒分类鉴定。

关键词: 白酒; 固态法白酒; 固液法白酒; 酒精勾兑白酒; 库仑阵列高效液相色谱法; 聚类分析法

中图分类号: TS262.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2018)01-0315-07

Identification of Chinese Spirits Quality Based on HPLC – ECD and Cluster Analysis

YU Jing¹ SUN Xiangyu¹ WANG Honglei² HUANG Weidong¹

(1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. Beijing Products Quality Supervision and Inspection Institute, Beijing 101300, China)

Abstract: High performance liquid chromatography-coulometric electrochemical array detection (HPLC – ECD) could be used to detect with electrochemical active substances. Meanwhile, these substances are the sensory substances of Chinese spirits, particularly in sensory evaluation. A method using HPLC – ECD on Chinese spirits was established for the first time. Under the optimal chromatographic conditions, when using 8 channels, 102 characteristic peaks in Chinese spirits could be identified. All peaks were well separated with high stability and precision. The method was direct injection without pretreatment, and it did not need to qualitatively and quantitatively analyze the detected substances, which meant this method was simple, fast, low cost and high efficiency. Using this method, the Chinese spirits produced by traditional fermentation and the Chinese spirits produced by alcohol blending could be distinguished. A variety of active substances in these two kinds of Chinese spirits could be detected, the fingerprint information was rich, and there were obvious differences between the two kinds of Chinese spirits. Cluster analysis was also used for the detection of data processing, and it could achieve an accurate distinction between these two kinds of Chinese spirits. Furthermore, the method was used to analyze the liquor with different blending ratios, and the results were accurate. The liquor was divided into four groups accurately: the proportion was divided into 10%, 15%, 75% and 100%. All these data showed that this method was suitable for classification and determination of Chinese spirits.

Key words: Chinese spirits; Chinese spirits produced by traditional fermentation; Chinese spirits made from traditional and liquid fermentation; Chinese spirits produced by alcohol blending; HPLC – ECD; cluster analysis

收稿日期: 2017-04-26 修回日期: 2017-06-13

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0400501、2016YFD0400504)

作者简介: 于静(1980—),女,博士生,主要从事食品分析与检测研究,E-mail: yujing@cau.edu.cn

通信作者: 黄卫东(1961—),男,教授,博士生导师,主要从事葡萄栽培与葡萄酒酿造研究,E-mail: huanggw@263.net

0 引言

白酒是我国传统的蒸馏酒,是世界七大蒸馏酒之一^[1]。传统工艺白酒即固态法白酒,是以粮食为原料,采用固态(或半固态)糖化、发酵、蒸馏,经陈酿、勾兑而成,未添加食用酒精及非白酒发酵产生的呈香、呈味物质,具有固有风格特征的白酒^[2]。随着气相色谱技术的普及和勾兑技术进步,某些白酒企业将液态法白酒通过添加特征香气成分,利用酒精进行勾兑加工,以酒精勾兑白酒冒充固态法白酒,欺骗消费者^[3]。GB/T 15109—2008《白酒工业术语》规定白酒的“勾兑调味”是把具有不同香气、口味、风格的酒,按不同比例进行调配,使之符合一定标准,保持成品酒特定风格的专门技术^[2],目的是为了保证白酒的风格,而不是简单的酒精勾兑。固态法白酒与液态法白酒的标准主要区别是酒精度、总酸、总酯等理化指标的差异,白酒的分级也是通过检测上述指标的含量来判定,按照现行的检测指标,不能区分白酒的品质^[4-5]。

目前白酒质量标准对白酒质量的表述主要包括:感官指标、理化指标及卫生指标。其中理化指标、卫生指标对白酒中常量或半微量的理化成分及对人体有害的成分进行了规定,并有相应的检测方法。感官品评是指评酒者运用眼、鼻、口等感觉器官对白酒样品的色泽、口味及风格特征进行分析、评价和判断。感官指标虽然也有检测方法,但要靠人的感觉器官,因个体存在差异,易受环境的影响,导致评价结果的不稳定性^[6]。

目前,对于白酒的品质鉴别有大量的报道,气相色谱法^[7]、电子鼻^[8-9]、原子力显微镜^[10]、红外光谱^[11-12]、电子舌^[13]等均可应用于白酒品质的鉴别。高效液相色谱库仑阵列电化学检测法(High performance liquid chromatography - coulometric electrochemical array detection, HPLC - ECD)是一种较新的检测方法,由于该方法具有较高灵敏度、高选择性,国外已经在食品、饮料等产品质量和原材料控制,农药残留检测等多个领域得到了广泛应用^[14-19],并已有在葡萄酒酚类物质测定上的应用^[20-21],而在我国传统白酒测定的应用,未见相关报道。近几年,运用 HPLC - ECD 方法结合化学计量学方法在食品鉴别和品质鉴别方面有积极的贡献^[22-23]。与此同时,聚类分析是研究样品分类问题的一种多元统计分析方法。按照分类方法可分为动态聚类法和系统聚类法,系统聚类法提供了强大的变量和样品分析功能,在聚类分析中应用较广泛,在白酒质量控制及真伪判别方面已有大量报道^[24]。

本文首先建立白酒检测的 HPLC - ECD 方法,之后运用化学计量学分析法对固态法白酒与酒精勾兑白酒及不同勾兑比例的白酒进行聚类分析,以期建立并拓展 HPLC - ECD 在我国传统白酒质量控制与真伪判别的相关方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

建立 HPLC - ECD 测试方法的固态法白酒与酒精勾兑白酒:本研究样品为固态法发酵白酒和不同勾兑比例的酒精勾兑白酒。固态法白酒为未经后期勾兑的清香型优级高度白酒,酒精勾兑白酒理化指标达到目前清香型优级高度白酒国标要求,所有测试样品均为北京市某一知名白酒企业(企业代号 H)提供。

模型验证测试样品:委托北京 4 家白酒企业提供符合清香型优级白酒标准的样品,样品数量 39 个,其中 24 个为固态法白酒,15 个为酒精勾兑白酒。具体样品数量见表 1。

表 1 白酒模型验证测试样品数量

企业代号	固态法白酒数量	酒精勾兑白酒数量
N	3	5
L	2	2
H	17	6
J	2	2

不同勾兑比例的白酒样品:委托北京某一白酒企业(企业代号 H)提供符合国家标准中清香型优级白酒标准的样品,含不同比例固态法白酒的勾兑白酒,共 23 个样品,其中含 100% 固态法白酒数量为 6 个,含 75% 固态法白酒样品数量为 6 个,含 15% 固态法白酒样品数量为 5 个,含 10% 固态法白酒样品数量为 6 个。

试剂:磷酸二氢钠(色谱纯),美国 Sigma 公司;磷酸(色谱纯)、北京化学试剂公司;甲醇、乙腈(色谱纯),德国 Merck 公司。

1.2 仪器与设备

岛津 LC - 20A 型高效液相色谱仪(日本岛津公司):配二元高压泵、SIL - 20A 型自动进样器、柱温箱;梅特勒-托利多公司 ME204E 型电子天平、FE20 型 pH 计。5600A 型库仑阵列电化学检测器(美国 ESA 公司):配备 8 通道检测器,检测器由 8 个通道顺序相连,4 个通道为一组,共 2 组,每组可单独使用,每一通道都由多空石墨工作电极、钨参比电极、铂计数电极组成,每一通道均可独立施加不同电压。

1.3 方法

1.3.1 色谱条件

色谱柱:Shiseido C18(5 μm,250 ×4.6 mm,120 A),前置 C18 保护柱(4.6 mm ×5 mm);流动相:盐相为 0.03 mol/L 的磷酸二氢钠水溶液;有机相为:水、甲醇、乙腈体积比为 20:40:40,该溶液中加入磷酸二氢钠,浓度为 0.03 mol/L。梯度洗脱的程序:有机相在 50 min 内,由 20% 线性升到 80%。8 通道电压: -150、300、400、500、600、700、800、900 mV。

电极清洗:为减少电极表面的吸附,每次分析结束后将所有电极电压设定为 1 000 mV 并保持5 min。流速:1 mL/min。流动相 pH 值:6.3。

1.3.2 样品处理

样品经过 0.22 μm 微孔滤膜过滤(聚醚砜),滤液用于库伦阵列电化学检测器高效液相色谱分析。

1.4 数据分析

所有试验均重复 3 次,数据用 3 次独立数据的平均值 ± 标准偏差表示。数据处理使用 ESA 软件,统计数据使用 Pirouette 软件。

2 结果与分析

2.1 白酒的库伦阵列电化学检测器高效液相色谱检测方法

HPLC - ECD 法检测白酒样品,样品无需前处

理,检测到的物质无需定性、定量分析,色谱峰为全采集方式。检测方法优化主要从检测物质的分离度、数量及含量,方法精密密度及方法稳定性确定。首先,根据试凑试验法^[21],获得最佳色谱条件,固态法白酒出峰数量 102 个,各检测物质分离好,并且峰形尖锐,对称性好,可满足白酒中各活性物质的检测,色谱图见图 1。同时,在该条件下,为验证方法的精密密度,分别在 8 个通道选取含量比较高的 1 种物质进行 6 次重复试验,计算结果的标准偏差,稳定性如表 2 所示,由表可见方法相对标准偏差小于 2.39%,满足试验对精密度的要求。分别将同一样品放置 0、12、24、48、72 h 进行测定,选取上述 8 通道的数据进行稳定性试验,结果表明样品在 3 d 稳定性良好,相对标准偏差小于 2.1%,满足试验对稳定性的要求。

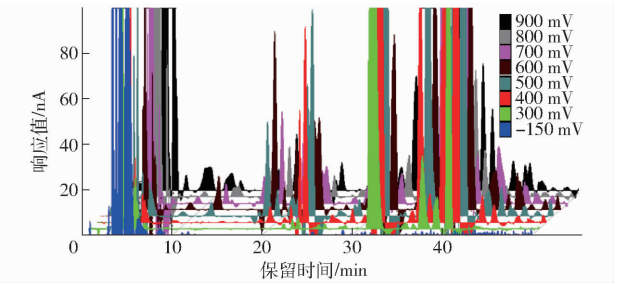


图 1 固态法白酒的 HPLC - ECD 色谱图
Fig.1 HPLC - ECD diagram of Chinese spirits
prodiced by traditional fermentation

表 2 HPLC - ECD 法测试白酒的精密密度试验数据

Tab.2 Precision and relative standard deviations of liquor sample

序号	保留时间/min	通道	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	峰面积 6	相对标准偏差/%
1	3.192	3	8 845	8 867	8 832	8 749	8 691	8 905	0.90
2	3.792	1	3 932	4 015	3 920	3 862	3 997	4 022	1.61
3	3.833	7	2 760	2 769	2 659	2 678	2 701	2 822	2.28
4	4.292	2	2 503	2 546	2 501	2 489	2 622	2 578	2.06
5	4.608	5	6 253	6 301	6 182	6 156	6 309	6 576	2.39
6	4.633	6	4 585	4 701	4 489	4 409	4 625	4 623	2.31
7	33.450	8	2 859	2 803	2 766	2 757	2 910	2 901	2.36
8	36.525	4	18 088	18 601	17 893	17 692	18 562	18 603	2.21

2.2 固态法白酒与酒精勾兑白酒指纹图谱及聚类结果分析

2.2.1 HPLC - ECD 指纹图谱

本文分析了符合国家清香型优级白酒标准的固态法白酒与酒精勾兑白酒,所分析样品均为同一企业提供。2 种白酒的 HPLC - ECD 指纹图谱如图 2 所示。

首先,两种白酒理化指标与卫生指标均符合 GB/T 10781.2—2006《清香型白酒》,清香型白酒的特征成分为乙酸乙酯,是发酵过程中产生的主体香

气物质。测试样品为优级高度白酒,标准要求乙酸乙酯的含量(质量浓度)应在 0.60 ~ 2.60 g/L 范围内,总酯(以乙酸乙酯计)含量应在 1.0 g/L 以上^[4]。按照 GB/T 10345—2007《白酒分析方法》气相色谱检测到白酒中的酯类主要为乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯和乳酸乙酯^[25],这些酯类的含量之和是白酒中总酯含量的主要来源。白酒企业可以通过人工勾兑模拟固态法白酒中酯类的含量,勾兑出符合国家标准要求的产品。依靠传统的检测方法不能区分固态法白酒与酒精勾兑白酒。

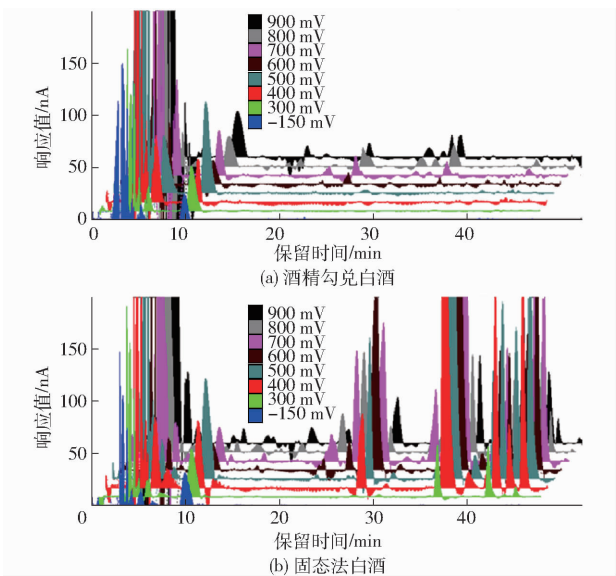


图2 酒精勾兑白酒与固态法白酒 HPLC-ECD 色谱图
Fig.2 HPLC-ECD diagrams of Chinese spirits produced by traditional fermentation and alcohol blending

白酒是一个复杂的体系,除了含有 98% (质量分数) 的乙醇和水外,还含有 2% 的微量成分,而正是微量成分决定了白酒香气、口感和风格。微量成分可分为醇类、酯类、乙酯类、酸类、酮类、酚类、内酯类化合物、硫化物、缩醛类化合物、吡嗪类化合物、呋喃类化合物、芳香族化合物以及其他化合物^[26]。库仑阵列检测器可以检测到带有电化学活性的物质,如酚、醛、芳香胺、醌、杂环胺、单胺和硝基胺等,所以应用库仑阵列高效液相色谱主要检测的是白酒中带有电化学活性的物质,这些能够在电场的作用下,发生氧化还原反应^[27],这些物质在白酒的感官品评中,对人的味觉起作用^[28-29]。通过图 2 可以看出,固态法白酒和酒精勾兑白酒在 HPLC-ECD 中检测到的组分及含量有显著的差异,固态法白酒的信息峰含量明显高于酒精勾兑白酒。在相同的数据处理条件下,采集 8 通道的检测数据,固态法白酒能获得 102 个信息峰,酒精勾兑白酒能检测到 79 个信息峰,白酒指纹图谱信息丰富。白酒指纹图谱的建立旨在识别固态法白酒与酒精勾兑白酒并为白酒的质量控制提供有效的手段。已有报道采用 HPLC-ECD 法可获得山茱萸的指纹图谱,方法简单、准确,可用于山茱萸的质量控制^[17]。

2.2.2 相同企业提供的白酒样品聚类分析结果

本文采用 Pirouette 分析软件中的系统聚类法分析相同企业提供的 16 个白酒样品的 HPLC-CECD 数据,其中 6 个样品为固态法白酒 (G-H),10 个样品为酒精勾兑白酒 (Y-H)。经过统计软件分析后生成的聚类分析树状图见图 3。

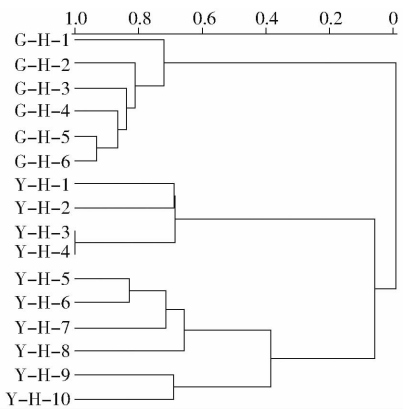


图3 固态法白酒与酒精勾兑白酒聚类分析树状图
Fig.3 Cluster analysis of Chinese spirits produced by traditional fermentation and alcohol blending

从图 3 可以看出,当酒样品被分为两类时,第 1 大类为固态法白酒,第 2 大类为酒精勾兑白酒。聚类分析法能准确区分固态法白酒与酒精勾兑白酒。当酒样被分为 3 类时,固态法白酒保持不变,被分为一类,酒精勾兑白酒被分为两类,这可能是由酒精勾兑的基酒及人为勾兑过程中添加的物质不同导致的。本文选取 HPLC-ECD 法检测白酒的 8 通道检测数据进行聚类分析,该方法无需对检测到的数据进行定性定量分析,采集的是白酒在谱图中的全部样品信息,很难通过人工调配进行模拟,该方法的建立为白酒的品质控制及真伪鉴别提供解决的途径。有报道采用聚类方法分析不同香型白酒中的挥发性物质,鉴别不同香型的白酒,并发现一定的规律^[24,30]。

2.2.3 不同企业提供的白酒样品聚类分析结果

本文采用 Pirouette 分析软件中系统聚类法分析北京市 4 家白酒企业提供的 39 个样品的 HPLC-ECD 数据,其中 24 个样品为固态法白酒 (G-H),15 个样品为酒精勾兑白酒 (Y-H)。经过统计软件分析后生成的聚类分析树状图见图 4。

从图 4 可以看出,4 家白酒企业提供的酒样品被分为两类时,第 1 大类为固态法白酒,第 2 大类为酒精勾兑白酒,但组间的差距相比同一企业提供的白酒样品小。不同品牌的白酒样品大部分能聚成一类,但也有小部分聚成不同类,如 Y-L-1,不同企业生产的白酒因选取的原料、制曲工艺、发酵条件、蒸馏条件、勾兑技术及贮存方式的不同,白酒中微量物质种类和含量有所不同,导致白酒风格迥异^[28]。聚类分析法能够正确区分不同白酒企业提供的相同香型的固态法白酒与酒精勾兑白酒,但不能准确区分不同品牌同一香型的白酒。

2.2.4 不同勾兑比例白酒指纹图谱及聚类分析结果

GB/T 20822—2007《固液法白酒》中规定,固液

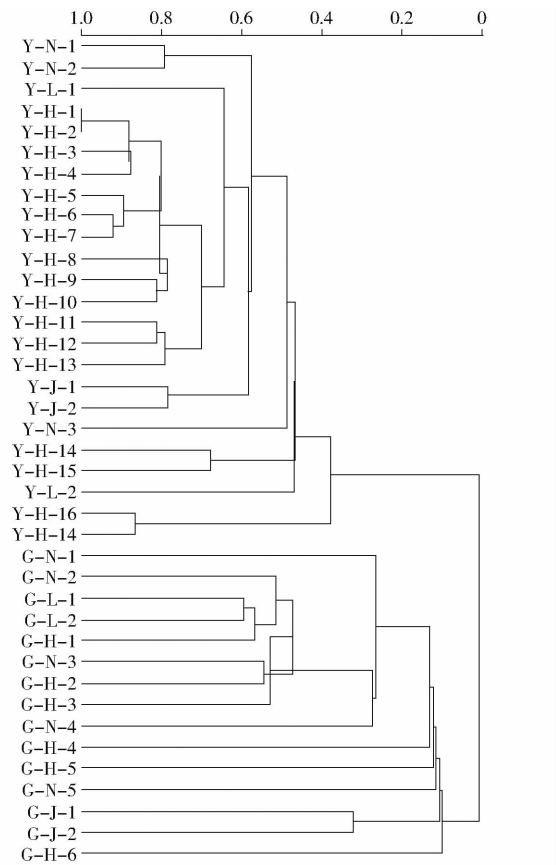


图 4 4 家白酒企业提供固态法白酒与酒精勾兑白酒聚类分析树状图

Fig. 4 Cluster analysis of Chinese spirits produced by traditional fermentation and alcohol blending provided by four liquor companies

法白酒的定义为以固态法白酒(不低于 30%)、液态法白酒勾调而成的白酒^[31]。其中对固液法白酒的含量做出明确的规定,但现行的检测标准不能实现固液法白酒中固态法白酒含量的测定。本文分别选取含有不同比例的固态法白酒样品进行 HPLC - ECD 检测,建立不同勾兑比例的白酒鉴别模型。选取白酒样品中固态法白酒的体积分数分别为 10%、15%、75% 和 100%, 4 种比例的白酒样品 HPLC - ECD 色谱图见图 5,聚类分析结果见图 6。

从图 6 可以清楚地看出,不同勾兑比例白酒样品的分类。当样品被分为两类时,第 1 大类是含固态法白酒 75%、100% 的样品,第 2 大类是含固态法白酒 10%、15% 的样品。当样品被分为 4 类时,第 1 类是含固态法白酒 100% 的样品,第 1 类是含固态法白酒 75% 的样品,第 3 类是含固态法白酒 15% 的样品,第 4 类是含固态法白酒 10% 的样品。结果表明运用 HPLC - ECD 检测白酒,结合聚类分析方法能够实现不同勾兑比例白酒的鉴别,建立的鉴别方法能够为质监部门的白酒监管工作提供技术支持。

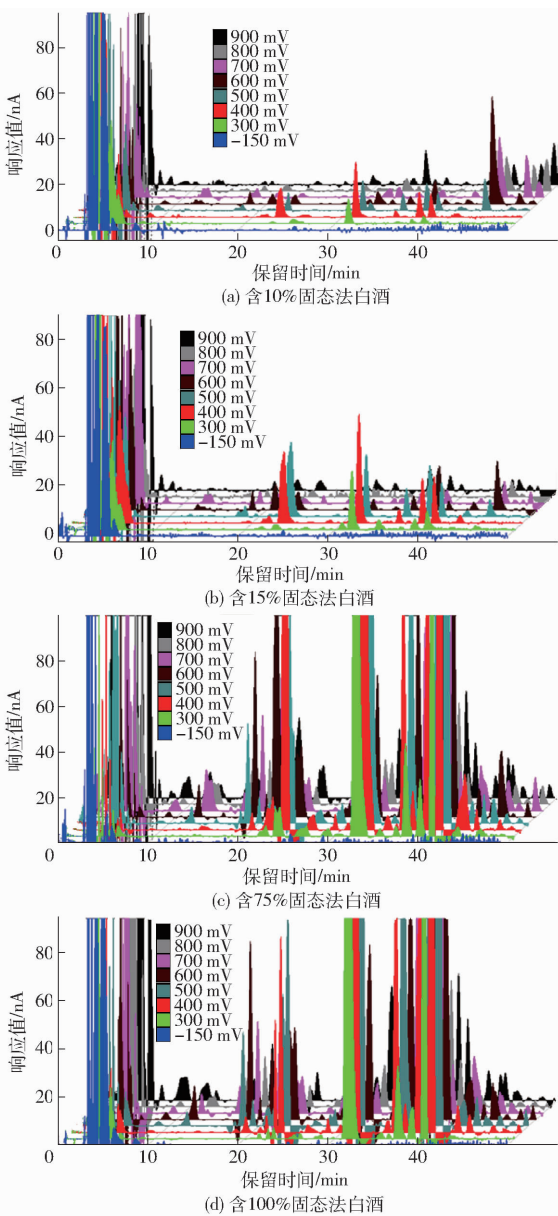


图 5 不同勾兑比例白酒色谱图

Fig. 5 Chromatograms of liquor with different blending proportions

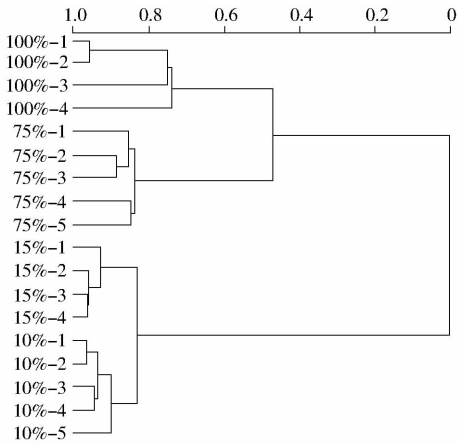


图 6 不同酒精勾兑比例白酒聚类分析树状图
Fig. 6 Cluster analysis of liquor with different alcohol blending proportions

3 结 束 语

建立了白酒的高效液相电化学检测方法,在最优色谱条件下,8 通道能采集固态法白酒中 102 个信息峰,各物质得到了很好的分离,精密度、稳定性高。使用该方法对固态法白酒与酒精勾兑白酒进行分析,发现能够检测到白酒中多种活性物质,指纹图谱信息丰富,两种白酒图谱差异明显。同时,运用聚

类分析对检测数据处理,能实现准确区分固态法白酒与酒精勾兑白酒。运用该方法同时检测不同企业提供的白酒样品,检测结果表明,该方法能够准确区分相同香型的固态法白酒与酒精勾兑白酒,但不能准确区分不同品牌的白酒。进一步分析不同勾兑比例的白酒,聚类结果与实际相符,白酒样品被准确分为 4 类:固态法白酒体积分数分别为 10%、15%、75% 和 100%。

参 考 文 献

1 沈怡方. 白酒生产技术全书[M]. 北京:中国轻工业出版社,2007.

2 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 白酒工业术语:GB/T 15109—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.

3 刘宏宇. 白酒品质鉴别方法探究[J]. 科技创业家, 2014(7):228.

4 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 清香型白酒:GB/T 10781. 2—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2006.

5 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 液态法白酒:GB/T 20821—2007[S]. 北京:中国标准出版社,2007.

6 姜安, 彭江涛, 彭思龙, 等. 酒香型光谱分析和模式识别计算方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2010,30(4):920-923. JIANG An, PENG Jiangtao, PENG Silong, et al. Analysis of liquor flavor spectra and pattern recognition computation[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010,30(4):920-923. (in Chinese)

7 张晓磊, 饶静, 李春扬, 等. 气相色谱与气质联用技术在白酒质量控制中的应用[J]. 酿酒, 2016, 43(2):16-23. ZHANG Xiaolei, RAO Jing, LI Chunyang, et al. Applications of gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry in quality control of Chinese liquor [J]. Liquor Making, 2016, 43(2):16-23. (in Chinese)

8 殷勇, 白玉, 于慧春, 等. 电子鼻鉴别白酒信号小波去漂移方法[J/OL]. 农业机械学报, 2016, 47(11):219-223. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20161130&journal_id=jcsam. DOI:10. 6041/j. issn. 1000-1298. 2016. 11. 030. YIN Yong, BAI Yu, YU Huichun, et al. Drift elimination method of electronic nose signals based on wavelet analysis and discrimination of white spirit samples[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(11):219-223. (in Chinese)

9 邹小波, 赵杰文, 殷晓平, 等. 嗅觉可视化技术在白酒识别中的应用[J]. 农业机械学报, 2009, 40(1):110-113. ZOU Xiaobo, ZHAO Jiewen, YIN Xiaoping, et al. Chinese liquors identification by olfaction visualization technology [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(1):110-113. (in Chinese)

10 赵金松, 张敬雨, 许愿. 原子力显微镜在中国白酒品质鉴别中的应用[J]. 酿酒科技, 2014(10):55-56. ZHAO Jinsong, ZHANG Jingyu, XU Yuan. Application of atomic force microscopy in quality identification of Chinese baijiu (liquor) [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2014(10):55-56. (in Chinese)

11 吕海棠, 任彦蓉, 李春花. 红外光谱技术对浓香型和清香型白酒的品质分析[J]. 中国酿造, 2010, 29(10):175-177. Lǚ Haitang, REN Yanrong, LI Chunhua. Quality analysis of Luzhou-flavor liquor and Fen-flavor liquor with IR spectroscopy [J]. China Brewing, 2010, 29(10):175-177. (in Chinese)

12 杨国强, 张淑娟, 赵艳茹. 基于近红外透射光谱的汾阳王酒快速鉴别[J/OL]. 农业机械学报, 2013, 44(增刊1):189-193. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=2013s134&journal_id=jcsam. DOI:10. 6041/j. issn. 1000-1298. 2013. S1. 034. YANG Guoqiang, ZHANG Shujuan, ZHAO Yanru. Fast discrimination of adulterated Fenyangwang wine based on near infrared spectroscopy[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(Sup. 1):189-193. (in Chinese)

13 辛松林, 朱楠, 王熙, 等. 基于电子舌和感官评价的中国白酒与鸡尾酒基酒的比较研究[J]. 酿酒科技, 2012(7):35-38. XIN Songlin, ZHU Nan, WANG Xi, et al. Comparative study of Chinese liquor and cocktail base wine based on electronic tongue assessment and sensory evaluation[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2012(7):35-38. (in Chinese)

14 BLANKA B, TOMAS H. Utilization of coulometric array detection in analysis of beverages and plant extracts[J]. Procedia Chemistry, 2010, 2(1):92-100.

15 FLORIDI S, MONTANARI L, MARCONI O, et al. Determination of free phenolic acids in wort and beer by coulometric array detection[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2008, 51(6):1548-1554.

16 ACWORTH I N. The application of HPLC with coulometric electrochemical array detection to the study of natural products and botanicals: from targeted analyses to metabolomics[J]. Planta Medica, 2011, 77(12):1248.

17 张延妮,王喆之,杜昱光,等. 高效液相色谱-库仑电极阵列法检测山茱萸的指纹图谱研究 [J]. 陕西师范大学学报:自然科学版, 2005, 33(3):75 – 77.
ZHANG Y N, WANG Z Z, DU Y G, et al. Fingerprint analysis of *Macrocarpium officinale* by high performance liquid chromatographic coulometric array detection [J]. Journal of Shaanxi Normal University: Natural Science Edition, 2005,33(3): 75 – 77. (in Chinese)

18 NURMI T, TUOMAINEN T P, VIRTANEN J, et al. High-performance liquid chromatography and coulometric electrode array detector in serum 25-hydroxyvitamin D(3) and 25-hydroxyvitamin D(2) analyses [J]. Analytical Biochemistry, 2013, 435(1): 1 – 9.

19 NEGER N, SCHWARTZ-ZIMMERMANN H, SONTAG G. Identification and quantitation of some characteristic phenolic compounds in elderberry juice by HPLC with coulometric electrode array detection [J]. Current Bioactive Compounds, 2016, 12(4):251 – 257.

20 LARCHER R, NICOLINI G, BERTOLDI D, et al. Determination of 4-ethylcatechol in wine by high-performance liquid chromatography-coulometric electrochemical array detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 609(2):235 – 240.

21 LARCHER R, NICOLINI G, PUECHER C, et al. Determination of volatile phenols in wine using high-performance liquid chromatography with a coulometric array detector [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 582(1):55 – 60.

22 ACHILLI G, ZHANG Q, ACWORTH I. Evaluation of herb and fruit juice adulteration and authenticity by coulometric array detection and pattern recognition analysis[J]. Planta Medica, 2013, 79(13):1225 – 1226.

23 ZHANG Q, JENESSE M. The use of gradient HPLC with coulometric electrochemical array detection and pattern recognition to study botanical authenticity[J]. Planta Medica, 2013,79(10):884.

24 钱冲, 廖永红, 刘明艳. 不同香型白酒的聚类分析和主成分分析[J]. 中国食品学报, 2017,17(2):243 – 255.
QIAN Chong, LIAO Yonghong, LIU Mingyan. Cluster analysis and principal components analysis of different flavor types of liquor [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2017,17(2):243 – 255. (in Chinese)

25 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 白酒分析方法:GB/T 10345—2007[S]. 北京: 中国标准出版社,2007.

26 先春, 陈仁远, 王俊. 近红外光谱结合聚类分析对不同风格酱香型白酒的研究[J]. 酿酒科技, 2016(3):49 – 51.
XIAN Chun, CHEN Renyuan, WANG Jun. Classification of Jiangxiang Baijiu of different styles/different production batches by near infrared spectroscopy coupled with clustering analysis[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2016(3):49 – 51. (in Chinese)

27 杨绮琴, 方北龙, 童叶翔. 应用电化学[M]. 2 版. 广州:中山大学出版社,2005.

28 张苗苗. 基于光谱的白酒鉴别研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
ZHANG Miaomiao. Identification of liquor based on spectral[D]. Chongqing: Chongqing University, 2010. (in Chinese)

29 吴广黔. 白酒品评[M]. 1 版. 北京:中国轻工业出版社,2008.

30 ZHENG J, LIANG R, WU C, et al. Discrimination of different kinds of Luzhou-flavor raw liquors based on their volatile features [J]. Food Research International, 2014, 56(2):77 – 84.

31 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 固液法白酒:GB/T 20822—2007[S]. 北京:中国标准出版社,2007.