DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251016004
引用格式: 李细芬, 陈鹏, 冯洁, 等. 酱香型白酒指纹图谱相似度评价方法研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(4): 44–52.
LI XF, CHEN P, FEN J, *et al*. Research on the evaluation method of fingerprint similarity for Chinese sauce-flavor Baijiu [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(4): 44–52. (in Chinese with English abstract).

酱香型白酒指纹图谱相似度评价方法研究

李细芬, 陈　鹏, 冯　洁, 张　娅, 张星星, 肖　瑶, 王赛月,
周　涛, 李长文, 叶正良*

(贵州国台数智酒业集团股份有限公司, 国台研究院, 仁怀　564501)

摘　要: 目的　建立一种适合酱香型白酒的指纹图谱相似度评价方法。**方法**　采用气相色谱法测定 50 批次酱香型白酒 A2 酒体, 构建 A2 酒体的气相色谱指纹图谱, 建立 6 种指纹图谱相似度评价方法, 并用不同质量的酒体对相似度判断阈值进行验证。**结果**　相关系数法、夹角余弦法、熵权法、欧氏距离法相似度结果无法正确区分不同质量的酒体, 而权值非均一性相似度对不同酒体的判断正确率为 100%, 与酒体的感官品评判断结果一致。**结论**　权值非均一性相似度适合酱香型白酒指纹图谱的数据评价, 本研究为酱香型白酒的质量控制提供了新方法。

关键词: 酱香型白酒; 指纹图谱; 相似度; 权值非均一性, 质量控制

Research on the evaluation method of fingerprint similarity for Chinese sauce-flavor Baijiu

LI Xi-Fen, CHEN Peng, FENG Jie, ZHANG Ya, ZHANG Xing-Xing, XIAO Yao,
WANG Sai-Yue, ZHOU Tao, LI Chang-Wen, YE Zheng-Liang*

(*Guizhou Guotai Digital-intelligence Liquor Group Company Limited*, *Guotai Academy*, *Renhuai* 564501, *China*)

ABSTRACT: Objective　To establish a fingerprint similarity evaluation method suitable for Chinese sauce-flavor Baijiu. **Methods**　The 50 batches of A2 Chinese sauce-flavor Baijiu were determined by gas chromatography, and then the gas chromatography fingerprint of A2 was constructed. Similarity evaluation methods of 6 kinds of fingerprint spectra were established, and the similarity threshold was verified by different quality of Chinese sauce-flavor Baijiu. **Results**　The correlation coefficient method, vectorial angle method, information entropy method and the Euclidean distance method could not correctly distinguish different quality liquor bodies. The accuracy rate of weight non-uniformity similarity in judging different wine bodies was 100%, which was consistent with the sensory evaluation judgment results of wine bodies. **Conclusion**　The similarity of weight non-uniformity is suitable for the data evaluation of fingerprint spectra of sauce-flavored Baijiu. This study provides a new method for

收稿日期: 2025-10-16
基金项目: 贵州省中央引导地方科技发展资金项目[黔科合中引地(2025)016]
第一作者: 李细芬(1974—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为白酒质量控制与风味分析技术。E-mail: fenli2201@163.com
***通信作者:** 叶正良(1967—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为白酒质量控制和智能酿造。E-mail: 948766500@qq.com

the quality control of Chinese sauce-flavored Baijiu.

KEY WORDS: Chinese sauce-flavor Baijiu; fingerprint; similarity; weight non-uniformity; quality control

0　引　言

酱香型白酒由于特殊的工艺过程, 成分复杂, 各成分对白酒香气和风味贡献不一[1–5], 可“相辅相成”, 也可“相生相克”, 不可或缺, 也不可过多或过少。品质良好的酱香型白酒一定是各种内在成分的完美组合, 各成分的量比关系最优, 才能香气丰富、诸味谐调。因此, 酱香型白酒质量的评价不能仅看某一个或某几个成分, 而应该从整体上进行综合评价。而长期以来, 酱香型白酒的品质主要依靠品酒师的感官品评, 不同的品酒师会有不同品评结果, 人工品评的描述具有一定的模糊性, 因各人认知和理解的不同, 难以形成统一的、可量化的标准。因此, 寻找一种客观的、可量化的白酒质量控制方法迫在眉睫。

指纹图谱技术由于兼具“整体性”和“特征性”, 适合从整体上评价复杂成分的样品特征, 已成为国内外广泛接受的中药质量评价模式[6]。指纹图谱的数据评价指标一般为相似度。相似度是应用统计工具计算出的样品图谱之间的相似性, 据此可以评价样品图谱和标准图谱之间的整体差异大小。指纹图谱相似度的评价方法有多种, 如相关系数法、夹角余弦法、距离系数法、权值非均一性法等, 每种相似度评价方法有各自的特点和适用范围[7]。目前应用最多的相似度评价方法为夹角余弦法[8–9]。近年来, 在白酒行业, 也开始引入指纹图谱技术评价酒体质量, 使用最多的也是夹角余弦法[10–15], 但不同酒体的夹角余弦相似度结果极为相近, 大都在 0.95~0.99 之间, 无法充分体现酒体之间的差异。因此, 在白酒的指纹图谱应用中, 如何改进相似度的评价方法, 使指纹图谱相似度最大程度地反映酒体间的差异, 是亟待解决的问题。

高紫瑶等[16]研究了一种浓香型白酒相似度评价方法, 该方法根据物质成分的感官贡献人为分为 3 个等级, 给各成分赋予了不同等级权重, 为白酒指纹图谱应用提供了新思路。但在酱香型白酒指纹图谱应用中, 鲜少出现根据酒样全部指纹图谱成分含量的大小关系选择合适的相似度评价方法的研究。为此, 本研究在利用气相色谱法建立酱香型白酒指纹图谱过程中, 通过比较多种相似度评价方法, 结合酱香型白酒质量控制要求, 建立酱香型白酒指纹图谱相似度评价方法, 为酱香型白酒质量控制提供新思路。

1　材料与方法

1.1　仪器与设备

7890A 气相色谱仪(火焰离子检测器)、CP-WAX 57CB 毛细管色谱柱(50 m×0.25 mm, 0.20 μm)(美国安捷伦公司)。

1.2　试　剂

乙醛、甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙缩醛、甲醇、丁酸乙酯、仲丁醇、正丙醇、异丁醇、戊酸乙酯、正丁醇、异戊醇、己酸乙酯、庚酸乙酯、乳酸乙酯、辛酸乙酯、乙酸、糠醛、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、β-苯乙醇、乙酸正戊酯标准品(色谱纯, 天津光复精细化工研究所); 无水乙醇(色谱级, 德国默克尔公司)。

1.3　样　品

样品: A0、A1、A2 同厂家 3 种不同质量等级的酱香型白酒, 按勾调工艺不同分别对应低档、中档、高档 3 个质量等级, 所选酒样经公司感官品评委员会品评均符合相应酒体感官质量标准, 贵州国台数智酒业集团股份有限公司。

1.4　方　法

色谱条件: 进样口温度 200 ℃, 火焰离子检测器温度 200 ℃, 分流比 30:1。吹扫流量 3 mL/min, 尾吹流量 25 mL/min, 氢气 30 mL/min, 空气 300 mL/min。程序升温: 初始温度 35 ℃, 保持 2 min, 以 1 ℃/min 的速率升温至 45 ℃, 保持 1 min, 以 2 ℃/min 的速率升温至 50 ℃, 保持 2 min, 以 7 ℃/min 的速率升温至 160 ℃, 保持 6 min, 以 25 ℃/min 的速率升温至 200 ℃, 保持 5 min。柱流速: 初速 0.5 mL/min, 保持 15 min, 以 1.0 mL/min 速率升至 1.0 mL/min, 保持 35 min。

测定方法: 精密量取 10 mL 酒样, 准确加入 100 μL 内标溶液, 摇匀。上机测定, 进样量 0.4 μL。

以各成分单体标准溶液对色谱峰进行定性, 以乙酸正戊酯(0.1718 g/L)为内标, 计算各色谱峰的相对峰面积。

1.5　指纹图谱相似度评价方法

1.5.1　相关系数法和夹角余弦法

相关系数法是指利用线性回归统计分析中的相关系数表示两组向量的线性相关性。计算公式参见文献[17]。夹角余弦法参见中国药典委员会出版的《中药指纹图谱相似度评价系统(2012.130723 版本)》计算略。

1.5.2　信息熵赋权法

信息熵是利用概率理论来衡量信息不确定性的一种测度, 它表明数据分布越分散, 其不确定性也越大[18–20], 对样品批间差异的贡献越大。设有 n 个待测样品, 其色谱峰数为 m, x_{lk} 为第 k 个色谱峰的相对峰面积, 则第 k 个色谱峰的信息熵 h_k 表达式如公式(1)所示。

$$h_k=\sum_{l=1}^{n} f_{lk}\ln f_{lk} \quad (k=1, 2, \ldots, m) \tag{1}$$

式中: $f_{lk}=x_{lk}/\sum_{l=1}^{n} x_{lk}$，当 $f_{lk}=0$ 时，$h_k=0$。由此可见，熵的高低可以反映各色谱峰的均衡程度，熵值越高，表明各色谱峰的决策信息越均衡。为了保证各色谱峰之间的可比性，将实际熵值与最大熵值之比作为各指标的均衡度 j_k，计算如公式(2)所示。

$$j_k=-h_k/\ln n \quad (k=1, 2, \ldots, m) \tag{2}$$

第 k 个色谱峰的分散度可以表示为 d_k，计算如公式(3)所示。

$$d_k=1-j_k \quad (k=1, 2, \ldots, m) \tag{3}$$

第 k 个色谱峰的 x_{lk} 值分布越分散，相应的 d_k 值越大，表明第 k 个色谱峰的重要程度也越高。相反，如果第 k 个色谱峰的 x_{lk} 分布越集中，表明该指标的重要性越低；如果 x_{lk} 都相等，表明该指标在鉴别或评价样品间差异时不起任何作用。因此，用信息熵来表示的第 k 个色谱峰的权重系数如公式(4)所示。

$$w_k=\frac{d_k}{\sum_{k=1}^{m} d_k}=(1-j_k)/(m-\sum_{k=1}^{m} j_k) \tag{4}$$

1.5.3 欧氏距离法

欧氏距离系数法以几何中两点间的距离大小，对应指纹图谱即以两图谱相应峰面积大小的绝对差异(不区分大小峰差异)来反映两图谱间的相似，具体计算公式参见文献[21–22]。

1.5.4 权值非均一性相似度

杨忠民等[23]为了减小夹角余弦法或相关系数法在指纹图谱分析中的误差，提出了峰面积权值非均一性相似度(S)算法。权值非均一性相似度计算见公式(5)。数学公式变换处理及具体推算过程见参考文献[23]。

$$S=1-\frac{\sum_{i=1}^{n}\frac{|x_i-y_i|}{\sqrt{x_i+y_i}}}{\sqrt{n(\sum_{i=1}^{n} x_i+\sum_{i=1}^{n} y_i)}} \tag{5}$$

式中：设有 n 个色谱峰；x_i 为样品中第 i 个色谱峰的相对峰面积；y_i 为对照图谱中第 i 个色谱峰相对峰面积。

1.6 A2 酒体指纹图谱相似度验证

以建立的 A2 酒体对照指纹图谱为标准，以夹角余弦法、相关系数法和权值非均一性相似度最小值，欧氏距离最大值为 A2 酒体的判断阈值，规定相似度大于或等于最小值的为 A2 酒体，欧氏距离小于或等于最大值的为 A2 酒体。检验 A2 酒体 20 份，A1 酒体 10 份，A0 酒体 5 份，验证各指纹图谱相似度评价方法对酒体的区分效果。

1.7 数据处理

色谱峰对齐、峰匹配和对照图谱建立、夹角余弦相似度计算均采用中国药典委员会出版的《中药指纹图谱相似度评价系统(2012.130723 版本)》完成，其余相似度算法由 EXECL (office 365)计算。每个样品平行 2 次，相似度结果取 2 个样的平均值，平行样相似度相对平均偏差(relative mean deviation, RAD)≤1%。

2 结果与分析

按上述方法检测 A2 酒体样品 50 批，以其中 30 批建立对照指纹图谱，20 批 A2 作为检验样品。另检测 A1 酒体样品 10 批，A0 酒体样品 5 批，比较不同指纹图谱相似度评价方法对不同质量等级酒体区分度。

2.1 建立对照指纹图谱

以乙酸正戊酯为参照峰，计算 30 批样品中各色谱峰的相对保留时间和相对峰面积。30 批 A2 酒样检出 42 个色谱峰，已知峰 26 个，未知峰 16 个。其中 35 个色谱峰为 30 批 A2 酒样所共有，共有峰面积占比 99.62%~100%，符合指纹图谱“共有峰面积占比 90%以上”的要求。35 个共有峰作为鉴别 A2 酒体的重要指标，定义为 A2 酒体的特征峰，其余色谱峰为非共有峰，非共有峰面积占总峰面积的 0%~0.38%。以 S2 乙酸正戊酯为参比，计算各个色谱峰的相对峰面积，建立 A2 酒体的对照指纹图谱，拟合一个 A2 酒体的标准图谱，代表 A2 酒体的总体特征，用于计算各个样品与标准图谱的相似程度。A2 酒体对照指纹图谱见图 1，对照指纹图谱各色谱峰相对保留时间和相对峰面积见表 1。

2.2 不同指纹图谱相似度算法对比

采用了 6 种相似度算法，相关系数法，夹角余弦法、欧氏距离法和权值非均一性法，在相关系数法，夹角余弦法中，又采用了熵权法给检测指标赋予不同的权重，对赋权后的指标再进行相似度计算。A2 酒体指纹图谱 6 种算法相似度结果见表 2。由表 2 可知，夹角余弦法和相关系数法中，30 批酒样相似度在 0.94~1.00，相似度数值比较集中。采用信息熵加权后计算的相似度比未加权的都高，进一步缩小了相似度的区分度，说明在酱香型白酒指纹图谱的相似度评价中，相关系数法和夹角余弦法，包括经过信息熵加权后计算的相似度，无法反映酒体样品间的微小差异。

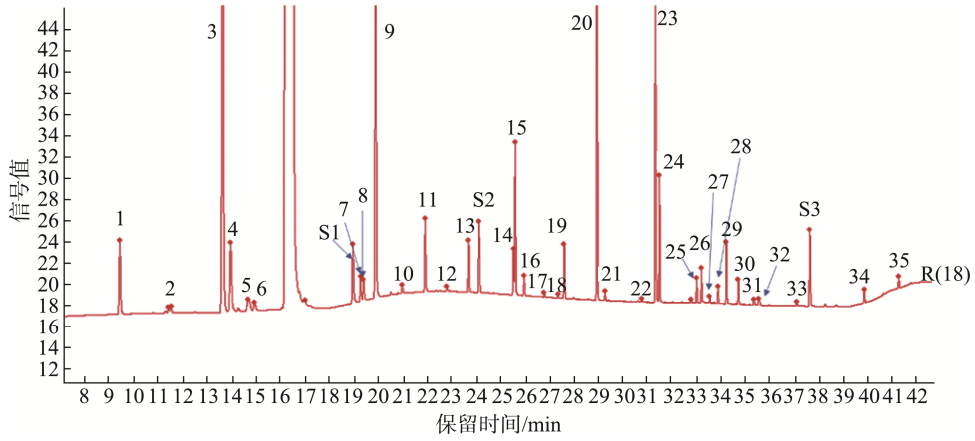
欧氏距离法计算的相似度在 0.4~8.0 之间，区分度较为分散，权值非均一性相似度变化在 0.91~0.97，区分度适中，最小相似度 0.9179 是 S18 号酒样。本样的欧氏距离为 7.9591，为 30 批样品最大值，也说明该样与其余 29 批样品存在较大差异。其他 4 种算法中 S18 号酒样相似度较高，与其他样品相似度无明显差异。

综合比较 6 种相似度算法，权值非均一性相似度和欧氏距离法较为适合酱香型白酒指纹图谱的评价。

2.2.1 相关系数法和夹角余弦法

在酱香型白酒样品中，乙酸乙酯、正丙醇、乳酸乙酯、乙酸 4 种成分含量在 1.0~3.0 g/L 之间，高于其他成分 1~2

个数量级, 此 4 种成分的峰面积和占总峰面积的 62%~77%, 乙酸和乙酸乙酯批次间相对峰面积的 RSD 分别为 7.12%和 10.77%, 批次间变异较为稳定, 对样品批次间的差异贡献较弱; 乳酸乙酯和正丙醇的批次间相对峰面积 RSD 分别为 15.57%和 27.68%, 对批次间差异的贡献应处于中等水平。因此, 如表 3 所示, 对大峰变化敏感的夹角余弦法和相关系数法, 计算出的相似度对不同质量等级的酱香型白酒无法区分, 因而不适用于酱香型白酒指纹图谱数据评价。



注: A2 酒体对照指纹图谱中特征色谱峰[1.乙醛; 2. 甲酸乙酯; 3. 乙酸乙酯; 4. 乙缩醛; 5. 甲醇; 6. 未知峰 3; 7. 丁酸乙酯; 8. 2-丁醇; 9.正丙醇; 10. 未知峰 4; 11. 异丁醇; 12. 戊酸乙酯; 13. 正丁醇; 14. [a]异戊醇 1; 15. [a]异戊醇 2; 16. 己酸乙酯; 17. 未知峰 5; 18. 未知峰 6; 19. 未知峰 7; 20. 乳酸乙酯; 21. 未知峰 8; 22. 辛酸乙酯; 23. 乙酸; 24. 糠醛; 25. 丙酸; 26. 未知峰 11; 27. 未知峰 12; 28. 未知峰 13; 29. 未知峰 14; 30. 丁酸; 31. 未知峰 15; 32. 未知峰 16; 33. 戊酸; 34. 己酸; 35. 苯乙醇。S1. [b]叔戊醇(含量检测用), S2. 乙酸正戊酯, S3. [b] 2-乙基丁酸(含量检测用)]; 异戊醇存在同分异构体, 分别标注为异戊醇 1 和异戊醇 2; [b], S1 和 S2 为色谱方法中各成分含量检测采用的内标, 不参与指纹图谱峰面积计算。

图 1　A2 酒体对照指纹图谱

Fig.1　Fingerprint A2 alcohol body for comparison

表 1　A2 酒体对照指纹图谱共有峰相对保留时间和相对峰面积

Table 1　Relative retention times and relative peak areas of common peaks of A2 control fingerprint

序号	化合物	相对保留时间	相对峰面积	相对峰面积 RSDs/%	序号	化合物	相对保留时间	相对峰面积	相对峰面积 RSDs/%
1	乙醛	0.392	1.3692	15.41	18	未知峰 6	1.134	0.0539	18.83
2	甲酸乙酯	0.477	0.0950	35.09	19	未知峰 7	1.145	0.5357	22.77
3	乙酸乙酯	0.564	9.2859	10.77	20	乳酸乙酯	1.201	5.8391	15.57
4	乙缩醛	0.578	1.6974	15.45	21	未知峰 8	1.214	0.1151	13.43
5	甲醇	0.607	0.5188	14.86	22	辛酸乙酯	1.278	0.0396	35.75
6	未知峰 3	0.618	0.1741	36.82	23	乙酸	1.299	4.4504	7.12
7	丁酸乙酯	0.799	0.4128	9.50	24	糠醛	1.306	1.3912	14.61
8	2-丁醇	0.804	0.4013	27.36	25	丙酸	1.370	0.2312	20.37
9	正丙醇	0.825	9.7979	27.68	26	未知峰 11	1.377	0.3554	14.41
10	未知峰 4	0.870	0.1186	16.12	27	未知峰 12	1.392	0.0807	34.45
11	异丁醇	0.909	1.0837	6.84	28	未知峰 13	1.405	0.1997	15.13
12	戊酸乙酯	0.946	0.1005	26.37	29	未知峰 14	1.419	0.5662	26.11
13	正丁醇	0.983	0.7381	16.57	30	丁酸	1.441	0.2892	12.67
参比峰	乙酸正戊酯	1.000	1.0000	0.00	31	未知峰 15	1.466	0.0703	36.38
14	异戊醇 1	1.059	0.5840	7.88	32	未知峰 16	1.475	0.1185	15.47
15	异戊醇 2	1.062	1.9997	8.67	33	戊酸	1.539	0.0376	58.36
16	己酸乙酯	1.077	0.2623	14.77	34	己酸	1.654	0.1796	17.34
17	未知峰 5	1.111	0.0719	40.52	35	苯乙醇	1.712	0.1370	53.22

注: 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

表 2 6 种方法计算的相似度结果

Table 2 Similarity results obtained from 6 kinds of different calculation methods

批号	夹角余弦法		相关系数法		欧氏距离法	权值非均一性
	熵权	不加权	熵权	不加权		
S1	0.9980	0.9944	0.9979	0.9928	2.0163	0.9390
S2	0.9976	0.9917	0.9974	0.9896	2.4247	0.9456
S3	0.9974	0.9916	0.9973	0.9895	2.3603	0.9397
S4	0.9867	0.9748	0.9893	0.9682	3.4036	0.9375
S5	0.9994	0.9988	0.9994	0.9986	0.8592	0.9622
S6	0.9993	0.9959	0.9992	0.9948	1.1814	0.9577
S7	0.9968	0.9854	0.9973	0.9825	5.3917	0.9523
S8	0.9969	0.9858	0.9975	0.9830	5.2806	0.9557
S9	0.9898	0.9793	0.9914	0.9738	2.9376	0.9521
S10	0.9994	0.9984	0.9996	0.9982	0.5301	0.9658
S11	0.9978	0.9929	0.9980	0.9912	2.5329	0.9472
S12	0.9992	0.9983	0.9993	0.9978	0.8844	0.9531
S13	0.9991	0.9985	0.9989	0.9982	0.7097	0.9504
S14	0.9995	0.9987	0.9995	0.9984	0.4980	0.9721
S15	0.9991	0.9965	0.9992	0.9959	4.1327	0.9405
S16	0.9738	0.9581	0.9734	0.9466	4.0351	0.9272
S17	0.9995	0.9964	0.9995	0.9957	1.8112	0.9649
S18	0.9951	0.9764	0.9966	0.9744	7.9591	0.9179
S19	0.9991	0.9964	0.9992	0.9958	3.3408	0.9469
S20	0.9688	0.9539	0.9684	0.9411	4.2184	0.9285
S21	0.9993	0.9979	0.9994	0.9980	3.3837	0.9467
S22	0.9692	0.9515	0.9696	0.9384	4.2507	0.9308
S23	0.9992	0.9959	0.9993	0.9949	3.1630	0.9623
S24	0.9979	0.9827	0.9978	0.9781	3.7041	0.9358
S25	0.9960	0.9971	0.9962	0.9967	0.8786	0.9558
S26	0.9994	0.9982	0.9993	0.9977	0.9158	0.9641
S27	0.9966	0.9977	0.9967	0.9973	0.6010	0.9612
S28	0.9994	0.9984	0.9994	0.9979	0.5164	0.9707
S29	0.9997	0.9992	0.9997	0.9990	0.9439	0.9688
S30	0.9990	0.9962	0.9991	0.9952	2.3211	0.9706

2.2.2 信息熵赋权法

采用等权重的形式求取相似度的相关系数法和夹角余弦法，会忽略掉某些特征值的个性信息，进而导致对整体相似度的误判。为解决这一问题，笔者引入信息熵对各检测指标赋予一定权重，再进行相似度评价。

根据以上公式(1)~(4)计算指纹图谱中 35 个共有峰的权重系数见表 3。由表 3 可知，含量较大的乙酸乙酯、乙酸获得的权重系数较低，而含量较低的甲酸乙酯、戊酸乙酯、辛酸乙酯等成分获得了较高的权重，可见，信息熵能够较好地反映出各特征峰的影响程度，理论上应能提高对指纹图谱的整体区分度。但从表 2 中计算的结果看，熵权法结合余弦法和相关系数法并没有达到加大区分度的预期效果。

2.2.3 欧氏距离法

欧氏距离系数法在一定范围内无论是大峰还是小峰都表现出较高的敏感性，在某种程度上适用于与总量有关的样品质量分析。欧氏距离没有考虑各指纹峰的相关性和方差的差异性，给各色谱峰分配相同的权重，计算出的距离较为分散。30 批 A2 酒体的欧式距离在 0.4980~7.9591 之间变动，最高值与最低值相差一个数量级以上，不利于酒体成分一致性的评估。

2.2.4 权值非均一性相似度

按照杨忠民等[23]提出了峰面积权值非均一性相似度(S)算法，将标准样品与待测样品所有色谱峰平均值与标准样品和待测品一个峰平均值的比值作为当前峰的权重。在实际运算过程中，面积小的色谱峰稍有轻微的差异，在最后的计算中表现的过于突出，而面积大的峰有时有较大的差异性，在最后的计算中差异性表现反而偏小，这与现实情况不相符，因此，把权值定为相同不是很合适。为解决权值一致性，将上文的权重作开方处理。即将总体差异性相对于标准样峰面积与待测样品峰面积之和乘以权重的开方，得到待测样品与标准样品的总体差异值。

表 3　各色谱峰的信息熵权重系数

Table 3　Information entropy weighting coefficients for each chromatographic peak

峰序号	峰名称	峰面积 RSDs/%	熵权系数 w_k	峰序号	峰名称	峰面积 RSDs/%	熵权系数 w_k
1	乙醛	15.41	0.01180	19	未知峰 7	22.77	0.02316
2	甲酸乙酯	35.09	0.07775	20	乳酸乙酯	15.57	0.01179
3	乙酸乙酯	10.77	0.00602	21	未知峰 8	13.43	0.00775
4	乙缩醛	15.45	0.01190	22	辛酸乙酯	35.75	0.06106
5	甲醇	14.86	0.01004	23	乙酸	7.12	0.00249
6	未知峰 3	36.82	0.08920	24	糠醛	14.61	0.01052
7	丁酸乙酯	9.50	0.00437	25	丙酸	20.37	0.02104
8	2-丁醇	27.36	0.03609	26	未知峰 11	14.41	0.01018
9	正丙醇	27.68	0.03785	27	未知峰 12	34.45	0.05761
10	未知峰 4	16.12	0.01151	28	未知峰 13	15.13	0.01135
11	异丁醇	6.84	0.00231	29	未知峰 14	26.11	0.03265
12	戊酸乙酯	26.37	0.03682	30	丁酸	12.67	0.00769
13	正丁醇	16.57	0.01494	31	未知峰 15	36.38	0.05830
14	异戊醇 1	7.88	0.00304	32	未知峰 16	15.47	0.01062
15	异戊醇 2	8.67	0.00373	33	戊酸	58.36	0.12334
16	己酸乙酯	14.77	0.01049	34	己酸	17.34	0.01473
17	未知峰 5	40.52	0.07002	35	苯乙醇	53.22	0.09735
18	未知峰 6	18.83	0.00050				

此算法中对权重进行开方处理, 有效解决了各个色谱峰权值相同的问题。若相应两个色谱峰平均面积小于总平均面积的则权重大于 1 , 也就是面积较小的有较大的权重, 开方可适当调小, 其大小仍然大于 1 , 兼顾了白酒某些成分“量小味大”的这一事实; 若相应两个色谱峰平均面积大于总平均面积的则权重小于 1 , 也就是面积较大的有较小的权重, 故开方可适当调大, 其大小仍然小于 1 , 兼顾白酒中“量大味小”的这一事实。

2.3　A2 酒体指纹图谱相似度验证

检测 20 份 A2 酒样、10 份 A1 和 5 份 A0 酒样, 以 A2 酒样对照图谱为对照, 计算各样品的相似度, 见表 4。由表 4 可知, 20 份 A2 酒体相似度和欧氏距离结果均在判断阈值范围内, 均可判断为 A2 酒体, 正确率为 100%。A1 酒体和 A0 酒体只有权值非均一性相似度误判率为 0, 可以全部正确区分 A2 酒体和非 A2 酒体。即通过权值非均一性相似度可以区分不同等级酒体。其余 4 种相似度结果和欧氏距离法均有不同程度的误判。夹角余弦法和相关系数法, 包括引入熵权夹角余弦法和相关系数法相似度对非 A2 酒体的等级误判率为 30%~80%, 欧氏距离法在区分不同质量等级基酒中, 仍有 30%~40%的样品无法区分。因此, 这几种相似度方法均无法正确区分不同质量等级的酒体, 不适用酱香型白酒的指纹图谱评价。此种情况进一步说明权值非均一性相似度更适合酱香型白酒指纹图谱的数据评价。

表 4　不同酒样指纹图谱相似度及判断结果

Table 4　Fingerprint similarity for various liquor samples and judgment results

序号	夹角余弦		相关系数		欧氏距离法	权值非均一性
	熵权	不加权	熵权	不加权		
A2 酒体相似度阈值	≥0.96	≥0.95	≥0.96	≥0.93	≤8.0	≥0.92
A2-1	1.00	0.99	1.00	0.98	3.1	0.93
A2-2	1.00	1.00	1.00	1.00	2.3	0.94
A2-3	1.00	0.99	1.00	0.99	2.6	0.94
A2-4	1.00	0.99	1.00	0.99	1.6	0.95
A2-5	1.00	1.00	1.00	1.00	0.8	0.97
A2-6	1.00	1.00	1.00	1.00	0.9	0.96
A2-7	1.00	0.98	1.00	0.97	4.6	0.95
A2-8	1.00	0.98	0.99	0.98	2.4	0.94
A2-9	1.00	0.98	0.99	0.98	2.4	0.94
A2-10	1.00	0.99	1.00	0.99	5.0	0.94

表 4(续)

序号	夹角余弦		相关系数		欧氏距离法	权值非均一性
	熵权	不加权	熵权	不加权		
A2-11	1.00	0.99	1.00	0.99	4.9	0.94
A2-12	1.00	0.99	1.00	0.99	4.5	0.95
A2-13	0.99	0.97	0.99	0.97	3.2	0.94
A2-14	1.00	0.99	1.00	0.99	5.6	0.93
A2-15	1.00	0.99	1.00	0.99	5.5	0.92
A2-16	1.00	0.98	1.00	0.98	5.8	0.92
A2-17	1.00	0.987	1.00	0.99	5.9	0.92
A2-18	1.00	0.99	1.00	0.99	5.7	0.92
A2-19	1.00	0.99	1.00	0.99	4.8	0.93
A2-20	1. 00	1.00	1.00	1.00	3.4	0.95
正确率/%	100	100	100	100	100	100
非 A2 酒体相似度阈值	<0.96	<0.95	<0.96	<0.93	>8.0	<0.92
A1-1	0.98	0.88	0.99	0.87	22.1	0.85
A1-2	0.98	0.88	0.99	0.88	22.2	0.85
A1-3	0.98	0.88	0.99	0.88	17.0	0.85
A1-4	1.00	1.00	1.00	1.00	3.6	0.91
A1-5	1.00	1.00	1.00	0.99	4.3	0.91
A1-6	1.00	1.00	1.00	0.99	4.3	0.91
A1-7	0.99	0.90	0.99	0.88	18.4	0.88
A1-8	0.98	0.89	0.99	0.88	25.4	0.86
A1-9	0.98	0.90	0.99	0.89	23.8	0.84
A1-10	0.98	0.90	0.99	0.90	22.4	0.86
正确率%	0	70	0	70	70	100
非 A2 酒体相似度阈值	<0.96	<0.95	<0.96	<0.93	>8.0	<0.92
A0-1	0.98	0.96	0.98	0.95	4.9	0.83
A0-2	0.99	0.93	0.99	0.93	9.3	0.84
A0-3	0.91	0.81	0.90	0.78	12.8	0.68
A0-4	0.99	0.89	0.99	0.89	13.3	0.81
A0-5	0.99	0.97	0.99	0.96	5.9	0.77
正确率/%	20	60	20	60	60	100

如本研究结果所示，在酱香型酒中采用权值非均一性指纹图谱相似度评价方法，可有效区分同一厂家不同质量等级的酒体，正确率为 100%，明显优于其他 5 种相似度算法。因此，在酱香型白酒中的指纹图谱评价中，采用权值非均一性相似度计算方法是最合适的选择。

3 讨论与结论

指纹图谱相似度是表征指纹图谱整体特征的参数，用于衡量样品图谱与标准图谱的整体差异，而不是仅体现某一个或某几个成分的差异。相似度的计算有多种方法，各有各自的优缺点和适用的范围。

指纹图谱相关系数法通过计算样品和对照图谱中各色谱峰的线性相关系数来反映样品间的相似程度[24–26]。夹角余弦法由王龙星等[27]率先应用于中药指纹图谱中，是比较各色谱峰向量之间的夹角余弦值 cos θ 来反映样品的相似程度。这两种方法在指纹图谱分析中均获得了良好的效果。夹角余弦法是目前中国药典委员会出版的中药指纹图谱相似度评价软件中相似度的官方算法，具有较高的准确性和权威性。然而，这两种方法也有一定的局限性。詹雪艳等[28]，杨忠民等[23]，聂磊等[29]指出，相关系数法、夹角余弦法对浓度的变化不敏感，各化学成分同比例地增大或缩小，计算结果不变，且对大峰变化敏感，对小峰变化不敏感。

在酱香型白酒的指纹图谱相似度评价中，夹角余弦和相关系数法相似度不能区分不同质量等级的酒体。引入信息熵对各色谱峰赋予了新的权重后，夹角余弦和相关系数法计算中仍不能体现不同等级酱香型白酒中的差异，这也说明夹角余弦和相关系数法不适用于酱香型白酒指纹图谱相似度评价。欧氏距离法亦不能有效区分不同质量等级酒体。

权值非均一性相似度计算方法本身数学计算中的开

方处理对大含量香气成分赋予小权重, 对小含量香气成分赋予大权重, 兼顾了白酒香气成分“量小味大, 量大味小”的事实, 该算法在食品香精香料和烟气的指纹图谱分析中得到了较好应用[30–31]。权值非均一性相似度计算方法与高紫瑶等[16]研究中是对各成分根据香气阈值人为给定权重的算法思路不同, 本研究方法兼顾了酒体的全部气相成分, 计算出的相似度结果对不同质量等级酒体区分明显, 与感官品评对酒体等级区分结果相符, 能有效区分不同质量的酱香型白酒, 因而是目前较为适合于酱香型白酒指纹图谱的相似度评价方法。

本研究建立的基于常规气相色谱指纹图谱相似度计算方法, 与近年来兴起的基于高端、昂贵检测设备建立白酒指纹图谱不同[32–36], 本研究检测方法更为简单, 易于在普通实验室实现, 为酱香型白酒质量控制开辟了一条基于色谱骨架成分的客观、整体的评价新路径, 是酱香型白酒感官品评之外的一种有益补充, 值得推广应用。

参考文献

[1] 曾庆军, 周鸿翔, 曾佳佳, 等. 赤水河流域不同产区酱香白酒挥发性风味物质差异分析[J]. 中国酿造, 2023, 42(10): 65–72.
ZENG QJ, ZHOU HX, ZENG JJ, *et al*. Analysis on the difference of volatile flavor compounds in sauce-flavor Baijiu from different production areas in Chishui-river basin [J]. China Brewing, 2023, 42(10): 65–72.

[2] 胥佳, 何朝玖, 马浩, 等. 不同贮存年份的五粮浓香型白酒挥发性风味物质对比分析[J]. 食品与发酵科技, 2023, 59(3): 23–29.
XU J, HE ZJ, MA H, *et al*. Preliminary analysis of volatile flavor substances in wuliang strong fragrant Baijiu of different storage years [J]. Food and Fermentation Science & Technology, 2023, 59(3): 23–29.

[3] 曾佳佳, 陈红琴, 周鸿翔, 等. 赤水河流域不同产区酱香型白酒的感官品质和风味特征的差异分析[J]. 食品工业科技, 2025, 46(21): 1–10.
ZENG JJ, CHEN HQ, ZHOU HX, *et al*. Differential analysis of sensory quality and flavor characteristics of jiang-flavor Baijiu from different production areas in Chishui river basin [J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(21): 1–10.

[4] 许忠平, 梁明锋, 张娇娇, 等. 不同地区酱香型白酒风格特征及风味物质构成差异相关性研究[J]. 中国酿造, 2024, 43(2): 35–42.
XU ZP, LIANG MF, ZHANG JJ, *et al*. Correlation between style characteristics and flavor composition of sauce-flavor Baijiu from different regions [J]. China Brewing, 2024, 43(2): 35–42.

[5] 吕思蕾, 闫亚涵, 沈韵然, 等. 酱香型白酒风味轮构建及感官特性[J]. 食品科学, 2025, 46(14) : 1–6.
LV SL, YAN YH, SHEN YR, *et al*. Flavor wheel development and sensory characteristics of Jiangxiangxing Baijiu [J]. Food Science, 2025, 46(14): 1–6.

[6] 孙国祥, 闫波, 侯志飞, 等. 中药色谱指纹图谱评价方法研究进展[J]. 中南药学, 2015, 13(7): 673–681.
SUN GX, YAN B, HOU ZF, *et al*. Advances in evaluating chromatographic fingerprints of traditional Chinese medicine [J]. Central South Pharmacy, 2015, 13(7): 673–681.

[7] 关洪月, 李林, 刘晓, 等. 中药指纹图谱相似度计算方法探析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(18): 282–287.
GUAN HY, LI L, LIU X, *et al*. Study on similarity algorithm of traditional chinese medicine fingerprints [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2011, 17(18): 282–287.

[8] 徐潇, 杨海玉, 潘文建, 等. 中药指纹图谱相似度软件在烟用香精质量控制中的应用[J]. 天津化工, 2025, 39(4): 44–47.
XU X, YANG HY, PAN WJ, *et al*. Application of similarity software of fingerprint of traditional Chinese medicine in quality control of tobacco flavors [J]. Tianjin Chemical Industry, 2025, 39(4):44–47.

[9] 张长勇, 张雪婧, 纪丽君, 等. 有机酸指纹图谱结合化学计量学分析鉴定黄酒的方法研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(1): 48–55.
ZHANG CY, ZHANG XJ, JI LJ, *et al*. Study on the method of identifying Huangjiu by organic acid fingerprint and chemometric analysis [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(1): 48–55.

[10] 先春, 陈仁远, 陈梦元, 等. 不同工艺和风格酱香型白酒香气成分 GC 指纹图谱的研究[J]. 中国酿造, 2022, 41(2): 222–227.
XIAN C, CHEN RY, CHEN MY, *et al*. GC fingerprint of aroma components in sauce-flavor Baijiu with different technology and styles [J]. China Brewing, 2022, 41(2): 222–227.

[11] 钱宇, 胡雪, 孙跃, 等. 基于指纹图谱和化学计量学的浓香型白酒分类研究[J]. 中国酿造, 2021, 40(6): 152–156.
QIAN Y, HU X, SUN Y, *et al*. Classification of strong-flavor Baijiu based on fingerprint and stoichiometry [J]. China Brewing, 2021, 40(6): 152–156.

[12] 李吉锋. 指纹图谱技术在酒类分析中的应用进展[J]. 酿酒科技, 2017(4): 92–95.
LI JF. Application of fingerprint technology in the analysis of alcoholic drinks [J]. Liquor-Making Science &Technology, 2017(4): 92–95.

[13] 李彪. 基于指纹图谱的白酒类别定性研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2015.
LI B. Qualitative research of the liquor category based on the fingerprint technology [D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2015.

[14] 王丽, 卢君, 唐平, 等. 指纹图谱结合化学模式识别评价特定品牌酱香型白酒品质独特性与批次稳定性研究[J]. 食品工业科技, 2023, 44(9): 271–280.
WANG L, LU J, TANG P, *et al*. Evaluation of quality uniqueness and batch stability of maotai-flavor Baijiu of specific brand by fingerprint and chemical pattern recognition [J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(9): 271–280.

[15] 陈文滔, 唐维川, 云岭, 等. 基于气相色谱指纹图谱技术的赤渡酱酒质量评价方法研究[J]. 酿酒科技, 2023(2): 42–47.
CHEN WT, TANG WC, YUN L, *et al*. Quality evaluation method for Chidu Jiangjiu based on gas chromatography and fingerprints technology [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2023(2): 42–47.

[16] 高紫瑶, 李丽, 刘根侨, 等. 浓香型白酒相似度评价方法研究[J]. 食品与发酵科技, 2024, 60(1): 69–75.
GAO ZY, LI L, LIU GQ, *et al*. Study on similarity evaluation method of Luzhou-flavor liquor [J]. Food and Fermentation Science & Technology, 2024, 60(1): 69–75.

[17] 刘静, 亓超凡, 绪扩, 等. 指纹图谱技术在食品质量与安全中的应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(10): 3189–3197.
LIU J, QI CF, XU K, *et al*. Research progress on the application of fingerprint technology in the field of food quality and safety [J]. Journal of

Food Safety & Quality, 2022, 13(10): 3189–3197.

[18] 魏航, 林励, 陈沁群, 等. 信息熵在指纹图谱相似度算法识别化橘红中的应用[J]. 中药新药与临床药理, 2011, 22(2): 190–193.
WEI H, LIN L, CHEN QQ, *et al.* Application of fingerprint chromatogram similarity algorithm based on information entropy in the discrimination of exocarpium *Citrus grandis* [J]. Traditional Chinese Drug Research & Clinical Pharmacology, 2011, 22(2): 190–193.

[19] 吴璐, 黎晓丽, 刘婧, 等. 基于熵权相似度计算法的“江枳子”指纹图谱研究[J]. 江西中医药, 2015, 46(396): 66–68.
WU L, LI XL, LIU J, *et al.* Research on the “Jiang Zhizi” fingerprint chromatogram based on the entropy weight similarity calculation method [J]. Jiangxi Journal of Traditional Chinese Medicine 2015, 46(396): 66–68.

[20] 关洪月. 基于改良欧氏距离系数法的芜花指纹图谱研究及应用[D]. 南京: 南京中医药大学, 2012.
GUAN HY. Research and application of the fingerprint of Genkwa Flos based on the improving euclidean disitance coefficient [D]. Nanjing: Nanjing University of Chinese Medicine, 2012.

[21] 曲国福, 陆舍铭, 孟昭宇, 等. 色谱指纹图谱在烟用香精质量控制中的应用[J]. 烟草科技, 2007(7): 46–50.
QU GF, LU SM, MENG ZY, *et al.* Application of chromatographic fingerprint spectrum in tobacco flavor quality control [J]. Tobacco Science & Technology, 2007(7): 46–50.

[22] 蔡利, 李秋潼, 黎洪利. 烟用香精指纹图谱相似度评价方法的选择[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(23): 12925–12926.
CAI L, LI QT, LI HL. Choice of method for evaluating the similarity of the fingerprint of tobacco flavor [J]. Journal of Anhui Agricultural Science, 2010, 38(23): 12925–12926.

[23] 杨忠民, 李忠民, 赵曰利, 等. 指纹图谱相似度新算法的研究[J]. 中国测试技术, 2008, 34(3): 141–144.
YANG ZM, LI ZM, ZHAO YL, *et al.* Research on calculation of similarity of fingerprint chromatogram [J]. China Measurement & Testing Technology, 2008, 34(3): 141–144.

[24] 郑振佳, 朱文卿, 梁浩, 等. 指纹图谱在食品分析中的应用研究进展[J].食品工业科技, 2021, 42(12): 413–421.
ZHEN ZJ, ZHU WQ, LIANG H, *et al.* Advances in application of fingerprint technology in food analysis [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(12): 413–421.

[25] 王淑慧, 宋沙沙, 曹学丽. 基于滋味成分 HPLC 指纹图谱的判别分析及相似度评价在信阳毛尖茶分等定级中的应用[J]. 食品科学, 2019, 40(8): 180–185.
WANG SH, SONG SS, CAO XL. Application of discriminant analysis and similarity evaluation of HPLC fingerprints of flavor components in Xinyang Maojian Tea Grading [J]. Food Science, 2019, 40(8): 180–185.

[26] WAN C, ZHANG CX, SHAO CF, *et al.* Chemical fingerprint analysis for the quality evaluation of deepure instant Pu-erh tea by HPLC combined with chemometrics [J]. Food Analytical Methods, 2016, 9(12): 3298–3309.

[27] 王龙星, 肖红斌, 梁鑫森, 等. 一种评价中药色谱指纹图谱相似性的新方法-向量夹角法[J]. 药学学报, 2002, 37(9) : 713–717.
WANG LX, XIAO HB, LIANG XM, *et al.* Vectorial angle method for evaluating the similarity between two chromatographic fingerprints of Chinese herb [J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 2002, 37(9): 713–717.

[28] 詹雪艳, 史新元, 李磊. 夹角余弦相似度对色谱指纹图谱共有峰和非共有峰灵敏度的评价: 中华中医药学会中药分析分会第五届学术交流会论文集[C]. 北京: 北京中医药大学, 2012.
ZHAN XY, SHI XY, LI L. Sensitivity of cosine of the angle to common peaks area and non-eommon peaks area of chormatographie fingerprint: Proceedings of the 5th academic exchange meeting of the traditional Chinese medicine analysis branch of the chinese society of traditional Chinese medicine [C]. Beijing: Beijing University of Chinese Medicine, 2012.

[29] 聂磊, 曹进, 罗国安, 等. 中药指纹图谱相似度评价方法的比较[J]. 中成药, 2005, 27(3): 249–252.
NIE L, CAO J, LUO GAN, *et al.* Comparison of different methods for evaluating the similarity of the fingerprints of traditional Chinese medicines [J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2005, 27(3): 249–252.

[30] HUANG Y, JIANG ZJ, WANG J, *et al*. Quality evaluation of *Mahonia bealei* (Fort.) Carr. using supercritical fluid chromatography with chemical pattern recognition [J]. Molecules, 2019, 24: 3684.

[31] 杨雪燕, 冯萍, 田飞宇, 等. 烟用香精香料指纹图谱的数据分析方法研究进展[J]. 香料香精化妆品, 2025(3): 38–42.
YANG XY, FENG P, TIAN FY, *et al.* Research progress on date analysis methods of fingerprint of tobacco flavor [J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2025(3): 38–42.

[32] CHEN S, WANG C, QIAN M, *et al*. Comprehensive characterization of the flavor fingerprints of traditional Chinese liquor (Baijiu) by a rapid, sensitive, and powerful spectral approach: FTIR spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2023, 407: 135135.

[33] ZHAO H, LI H, WANG J, *et al*. Geographical traceability of Baijiu based on multi-element and stable isotope fingerprints combined with chemometric methods [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 114: 104787.

[34] LIU H, SUN B, LUO D, *et al*. Untargeted volatile metabolomics for comprehensive authentication of Chinese Baijiu sub-types using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry [J]. Food Control, 2024, 157: 110167.

[35] ZHANG Y, XU Y, LI W, *et al*. A novel strategy for discriminating the age and brand of Baijiu by fluorescence spectroscopy coupled with convolutional neural network [J]. Spectrochemical Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2023, 285: 121926.

[36] WANG L, GAO W, HU G, *et al*. Integrating non-targeted and targeted metabolomics to investigate the chemical fingerprint of strong-flavor Baijiu (SFB) from different regions [J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 165: 113747.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)