

中 国 酒 业 协 会 团 体 标 准

T/CBJ 004-2016

固态法小曲清香型白酒原酒

Crude xiaoqu xiang xing baijiu from solid fermentation

2016-08-15 发布

中国酒业协会 发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由中国酒业协会固态白酒原酒委员会提出。

本标准由中国酒业协会白酒标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：中国酒业协会固态白酒原酒委员会、四川发展纯粮原酒股权投资基金、中国酒业协会白酒标准化技术委员会、中国食品发酵工业研究院。

本标准主要起草人：宋书玉、谢明、宋全厚、袁瀚、钟其顶、应鸿、郭新光、刘传贺、孟镇。

本标准为首次制定。

引 言

固态法白酒原酒是中国白酒产业价值链的上游部分，具有地域性及不可复制性的特点。不同地域的白酒生产企业为了改善产品质量及香、味成分互补的需求，会通过流通市场交流传统白酒规模生产区域的固态法白酒原酒。目前，我国白酒标准体系中尚未制定原酒产品质量标准及管理标准，为加强我国固态法白酒原酒行业管理，推动白酒产业的交流与合作，保障固态法白酒原酒质量管理和安全追溯体系，促进行业健康有序发展，中国酒业协会根据《中国酒业协会团体标准》章程及有关政策要求提出并制定本标准。

小曲固态法白酒原酒

1 范围

本标准规定了小曲固态法白酒原酒的术语和定义、产品分类、要求、分析方法、检验规则和标志、包装、运输、贮存。

本标准适用于小曲固态法白酒原酒的生产、检验与销售。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 5009.223-2014	食品安全国家标准 食品中氨基甲酸乙酯的测定
GB/T 10345	白酒分析方法
GB/T 10346	白酒检验规则和标志、包装、运输、贮存
GB/T 15109	白酒工业术语
GB/T 21911	食品中邻苯二甲酸酯的测定
GB/T 5009.48	蒸馏酒与配制酒卫生标准的分析方法
SB/T 10713	白酒原酒及基酒流通技术规范

3 术语和定义

GB/T 15109确立的以及下列术语和定义适用于本标准。

3.1 小曲固态法白酒原酒 *crude xiaoqu xiang xing baijiu from solid fermentation*

以粮谷为原料，采用小曲或纯种根霉为糖化发酵剂，经蒸煮、固态培菌糖化、发酵、蒸馏而成的，不直接或间接添加食用酒精及非自身发酵产生的呈色呈香呈味物质，可作为固态法白酒基酒和调味酒使用，具有本品固有风格特征的白酒。

3.2 原酒真实性 *crude baijiu authenticity*

白酒原酒符合其定义所声称的工艺和要求。

4 要求

4.1 感官要求

符合小曲固态法白酒原酒应有的感官特点，满足作为白酒基酒和调味酒使用的要求。具体要求以供需双方签订的贸易合同中的质量技术要求为准。

4.2 理化要求

应符合表 1 的要求。

表1 理化要求

项 目	要 求
酒精度 (20℃) (体积分数) / (%)	≥55.0
总酸 (以乙酸计) / (g/L)	≥0.30
总酯 (以乙酸乙酯计) / (g/L)	≥0.50
固形物/(g/L)	≤0.50

4.3 真实性要求

4.3.1 采用气相色谱或气质联用仪测定产品挥发性风味组分指纹图谱，建立小曲固态法白酒原酒风味组分数据库，通过气相色谱指纹图谱验证其真实性。

4.3.2 采用稳定同位素质谱测定白酒中乙醇及微量醇酯的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值，建立小曲固态法白酒同位素数据库，综合判断原酒是否添加外源乙醇或外源呈香呈味物质。

4.4 食品安全要求

4.4.1 小曲固态法白酒的食品安全指标要求应符合表2的规定。

表2 食品安全指标要求

项 目	要 求
甲醇 ^a / (g/L)	≤0.6
氰化物 ^a (以 HCN 计) / (mg/L)	≤4.0
铅 (以 Pb 计) / (mg/L)	≤0.5
氨基甲酸乙酯 / (mg/L)	≤0.4
阿斯巴甜	不得检出
糖精钠	不得检出
乙酰磺胺酸钾(又名安赛蜜)	不得检出
环己基氨基磺酸钠(又名甜蜜素)	不得检出
N-[N-(3,3-二甲基丁基)-L- α -天门冬氨酰]-L-苯丙氨酸-1-甲酯(又名纽甜)	不得检出
^a 甲醇、氰化物指标均按 100%酒精度折算。	

4.4.2 小曲固态法白酒的食品安全风险监测指标要求应符合表3的规定。

表3 食品安全风险监测指标要求

项 目	要 求
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP) / (mg/L)	≤5.0
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) / (mg/L)	≤1.0

5 分析方法

5.1 感官要求

感官检验和感官分级方法见规范性附录A。

5.2 理化要求

理化指标的检验按GB/T 10345执行。

5.3 真实性要求

5.3.1 原酒真实性数据库构建见规范性附录 B。

5.3.2 气相色谱指纹图谱检测方法见规范性附录 C。

5.3.3 稳定同位素样品检测方法见规范性附录 D。

5.4 食品安全要求

食品安全指标甲醇、氰化物、铅检验参考 GB/T 5009.48；氨基甲酸乙酯检验参考GB 5009.223；邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（DEHP）、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）检测参考GB/T 21911。

5.5 综合评价要求

5.5.1 综合原酒产品感官品评、理化检验及真实性检验结果，按照以下情况进行判定：

a) 产品应满足所有食品安全指标和食品安全风险监测指标要求，其中任何一项不合格，则判定产品不合格。

b) 产品质量等级根据附录 A 感官品评总分进行初步划分。

c) 产品应满足真实性和理化要求，结合感官品评总分进行综合判定。

5.5.2 当供需双方对检验结果有异议时，可由相关各方协商解决，或委托有关单位进行仲裁检验，以仲裁检验结果为准。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 标志

按GB/T 10346执行。酒精度实测值与标签标示值允许差为±1.0%vol。

6.2 包装、运输、贮存

按SB/T 10713执行。

附 录 A
(规范性附录)
小曲固态法白酒原酒感官质量评价指南

A.1 品评人员

品评人员从品酒师专家库中随机选出7人。

A.2 样品编码

样品采用随机3位数编码，每人每天品评不超过10轮，总数不超过50个。

A.3 评价依据

A.3.1 小曲固态法白酒原酒感官质量等级评价标准参考表A.1。

A.3.2 小曲固态法白酒原酒感官评语及打分细则参考表A.2。

表A.1 小曲固态法白酒原酒感官质量评价标准

项 目	要 求					不合格
	特级	优级	一级	二级	三级	
色 泽 和 外 观	无色，微黄。酒龄越长，微黄的程度越深。 澄清透明，无油面，无沉淀，无混浊，无悬浮物。					与小曲清香原酒应有的色泽明显不符，严重失光或浑浊，有明显异香、异味，酒体寡淡、不协调，或有其他明显的缺陷。 (除色泽外，只要有其中一条，则判为不合格品。)
香 气	主体香突出，闻香正，酒香融合。具有特殊香味，可用作调味酒。	主体香突出，闻香正，酒香融合。	主体香较突出，闻香正，酒香较融合。	主体香明显，闻香较正，酒香融合度一般。	主体香不明显，闻香尚正，酒香稍融合。	
	酒龄短的放香略大，香气欠幽雅，陈香不明显；酒龄长的放香弱一些，香气幽雅舒适，陈香突出。					
口 味	绵柔醇厚，或醇甜润和，或甘润爽净，或后味、回味悠长。具有特殊口味，可用作调味酒。	具有与产品类型相符的口味特点。或绵柔醇厚，或醇甜润和，或甘润爽净，或后味、回味悠长。	具有与产品类型相符的口味特点。绵柔，或较醇甜润和，或较爽净，后味、回味较悠长。	具有与产品类型较符的口味特点。稍绵柔，醇甜，稍爽净，后味、回味较稍长。	尚绵柔，稍醇甜，稍爽净，有回味。	
	酒龄短的口味较粗糙，略显暴辣，协调感差；酒龄长的口感柔和、细腻、协调。					
风 格	小曲清香型风格突出、典型	小曲清香型风格突出、典型	小曲清香型风格明显	小曲清香型风格尚可	风格一般	
评分范围	≥95.0	≥93.0, <95.0	≥88.0, <93.0	≥80.0, <88.0	≥70.0, < 80.0	<70.0

表A.2 小曲固态法白酒原酒感官评语及打分细则

项目	评语	打分			
色泽	清亮透明		5		
	略失光	4.0	4.5		
香气质量	清香纯正幽雅	19.5	20		
	清香纯正	18.5	19		
	清香正	17.5	18		
	清香一般	14	15	16	17
绵柔	绵柔醇厚	19.5	20		
	绵柔	18.5	19		
	稍绵柔	14	15	16	
醇甜	醇甜润和	9.5	10		
	醇甜	8.5	9		
	稍醇甜	7.5	8		
协调	自然协调	9.5	10		
	协调	8.5	9		
	稍协调	7.5			
爽净	甘润爽净	9.5	10		
	爽净	8.5	9		
	稍爽净	7.5	8		
回味	回味余香	9.5	10		
	余香	8.5	9		
	余香稍短	7.5	8		
陈味	陈味突出	4.5	5		
	陈味明显	3.5	4		
	有陈味	1	2	3	
个性	个性典型	9.5	10		
	个性突出	8.5	9		
	个性明显	7.5	8		

A.4 数据分析

A.4.1 结果统计

综合评分中去除一个最高分值和一个最低分值，其余的分值相加的总和除以其人数所得的分数，即为该原酒样品的感官质量得分。

A.4.2 无效值判断

同一人每轮品评样品中，相同样品的得分差距大于2，标准样品偏离标准得分值大于2，则此人结果不计入统计。

A.4.3 异常值判断

不同人对相同酒样品评结果中异常值的判断采用三倍标准差法（ 3σ ），即计算多人或多次品评结果的算术平均值（ \bar{X} ）与标准差（ s ），品评结果中 $\geq \bar{X} + 3s$ 或 $\leq \bar{X} - 3s$ 的值视为异常值。

示例：对同一酒样多次或多人的结果分别为 $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ ，则

$$\text{平均值 } \bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$
$$\text{标准差 } s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

A.5 等级判定

根据A.4得到的原酒评分，参考表A.1评分标准，对原酒进行感官等级判定。

附 录 B

(规范性附录)

小曲固态法白酒原酒真实性数据库构建指南

B.1 原理

固态法白酒原酒具有其特定风味指纹图谱，通过构建风味指纹图谱数据库，可以检验不同批次原酒产品的真实性。另外，原酒的稳定碳同位素特征与其生产原料、工艺密切相关，通过发酵用粮、酒醅及原酒的碳同位素数据库信息，可以检测样品中是否含有外源添加的食用酒精和风味物质。

B.2 采样和封样

B.2.1 生产用粮及用曲。原酒生产企业使用的粮谷原料、发酵用曲均需随机取样送检，每个样品不少于200g，标注粮谷原料的类别和入厂日期。

B.2.2 酒醅样品。酒醅入甑蒸酒前，取酒醅样品混合均匀，每份不少于200g，装入样品瓶中封口保存。标注该批酒醅的香型、对应的生产用粮特征（粮谷种类、比例及粮曲比）、下料时间及蒸酒时间。

B.2.3 原酒样品。在企业的原酒库、原酒罐或原酒缸中抽取发证检验样品。所抽样品须为同一批次的产品，抽样基数不得少于1吨。从每罐(缸)中抽取等量样品，混合均匀，总量不少于2000ml，分别装入4个样品瓶中。样品分成4份，2份检验，2份备查。

B.2.4 样品确认无误后，由企业采样人员在采样单上签字、盖章，当场封存样品，并加贴封条，封条上应有采样人员签名，采样单位盖章及采样日期。

B.3 抽样原则及频次

B.3.1 初次送样。企业初次送样时，应送检该企业的生产用粮和用曲、酒醅和原酒。

B.3.2 日常送样。当企业的生产用粮种类、用粮来源、用曲以及工艺参数与初次送样相同时，后续送样过程中只需送检酒醅和原酒样品，原则上应每销售批次（或每季度）进行一次样品采集和送检。

B.3.3 工艺变动送样。当企业改变酿酒用粮的种类、比例或其他生产工艺时，应及时将该原料及所生产原酒进行取样送检。

B.4 样品检验及真实性数据库构建

B.4.1 由中国酒业协会指定或认可的检验机构采用气相色谱测定产品非酒精挥发性风味组分指纹图谱，建立固态法白酒原酒风味组分数据库。

B.4.2 由中国酒业协会指定或认可的检验机构采用稳定同位素质谱测定白酒中乙醇及微量醇酯的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值，建立传统固态法白酒原酒同位素数据库。

B.4.3 通过固态法白酒原酒风味组分数据库和同位素数据库，综合判断原酒产品的真实性。

附录 C (规范性附录)

白酒中挥发性组分的测定方法 气相色谱法

C.1 原理

样品被气化后,经色谱柱分离后,根据被测定组分在气液两相中具有不同的分配系数,分离后的组分先后流出色谱柱,进入氢火焰离子化检测器检测,内标法定量分析。

C.2 试剂和材料

除另有说明外,所有试剂均为分析纯,水为GB/T 6682规定的二级水。

C.2.1 乙醇:色谱纯。

C.2.2 各挥发性组分的标准物质:纯度 $\geq 99\%$ 。

C.2.3 乙醇溶液(50%,体积分数):量取50 mL乙醇(C.2.1),用水定容至100mL,混匀。

C.2.4 醇类混合储备液:分别称取适量的各醇组分至100 mL容量瓶中,用乙醇溶液(C.2.3)定容至100 mL,混匀。0℃~4℃低温冰箱密封保存。

C.2.5 酯类混合储备液:分别称取适量的各酯组分至100 mL容量瓶中,用乙醇溶液(C.2.3)定容至100 mL,混匀。0℃~4℃低温冰箱密封保存。

C.2.6 酸类混合储备液:分别称取适量的各酸组分至100容量瓶中,用乙醇溶液(C.2.3)定容至100 mL,混匀。0℃~4℃低温冰箱密封保存。

C.2.7 三内标混合储备液(2%,体积分数):分别吸取1.0mL的叔戊醇、乙酸正戊酯、2-乙基丁酸至50 mL容量瓶中,用乙醇溶液(C.2.3)定容至50 mL,混匀。0℃~4℃低温冰箱密封保存。

C.2.8 挥发性组分系列混合标准工作液:分别取适量的醇类、酯类、酸类的混合标准储备液于10 mL容量瓶中,用乙醇溶液(C.2.3)定容混匀,逐级稀释,依次配制成系列标准曲线,现配现用。

C.3 仪器和设备

C.3.1 气相色谱仪,配氢火焰离子化检测器(FID)。

C.3.2 分析天平:感量为0.1 mg。

C.3.3 移液器:0.1mL~1.0mL。

C.4 分析步骤

C.4.1 样品测定

准确吸取样品10.0 mL于10.0 mL容量瓶中,加入0.1 mL内标混合储备液(C.2.7)混匀,用于气相色谱测定。

C.4.2 参考色谱条件

C.4.2.1 色谱柱:聚乙二醇毛细管柱(50 m×0.25 mm×0.20 μ m)或等效色谱柱。

C.4.2.2 色谱柱温度: 初温35 °C, 保持1 min, 以3.0 °C/min升到70 °C, 然后以3.5 °C/min升到180 °C, 再以15 °C/min升到210 °C, 保持5 min。

C.4.2.3 检测器温度: 250 °C。

C.4.2.4 进样口温度: 250°C。

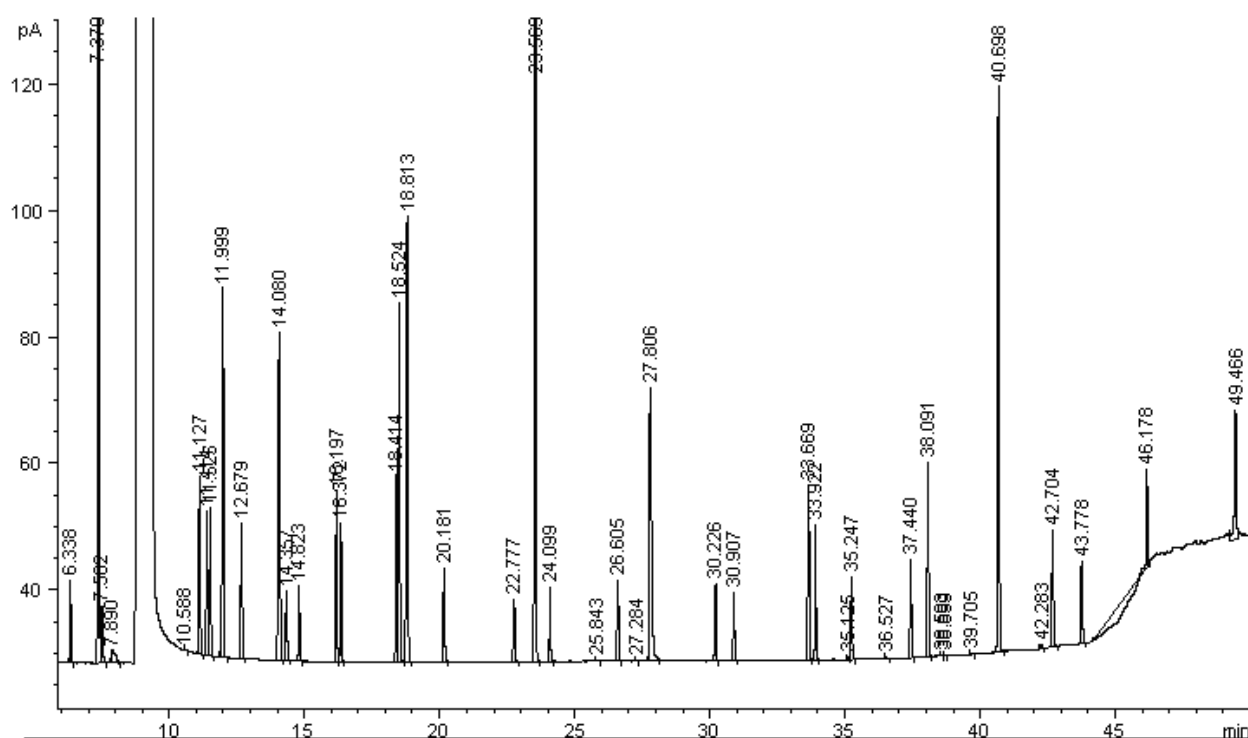
C.4.2.5 载气流量: 1.0 mL/min。

C.4.2.6 进样量: 1.0 μL。

C.4.2.7 分流比: 20: 1。

C.4.3 绘制标准曲线

准确移取10mL挥发性组分系列混合标准工作液(C.2.8), 分别加入0.1mL三内标混合储备液(C.2.7), 充分摇匀, 按照参考色谱条件进行测定, 以各挥发性组分单标准品色谱峰的保留时间为依据进行定性(定性色谱图参见图C.1)。



6.338 甲酸乙酯 7.370 乙酸乙酯 7.502 乙缩醛 7.890 甲醇 11.127 叔戊醇 (内标 1) 11.414 丁酸乙酯 11.525 仲丁醇 11.999 丙醇 12.679 乙酸丁酯 14.080 异丁醇 14.357 乙酸异戊酯 14.823 戊酸乙酯 16.197 正丁醇 16.372 乙酸正戊酯 (内标 2) 18.414 2-甲基丁醇 18.524 3-甲基丁醇 18.813 己酸乙酯 20.181 正戊醇 22.777 庚酸乙酯 23.569 乳酸乙酯 24.099 正己醇 26.605 辛酸乙酯 27.806 乙酸 30.226 壬酸乙酯 30.907 丙酸 33.669 癸酸乙酯 33.922 丁酸 35.247 异戊酸 37.440 戊酸 38.091 2-乙基丁酸 (内标 3) 40.698 己酸 42.704β-苯乙醇 43.778 庚酸 46.178 辛酸 49.466 十六酸乙酯。

图 C.1 各挥发性组分混合标准品的色谱图

以各挥发性组分的浓度为横坐标, 各挥发性组分与对应的内标峰面积之比为纵坐标 (各组分采用的内标见表C.1), 绘制标准工作曲线。

表 C.1 各挥发性组分测定时所采用的内标

测定组分	采用的内标
甲醇、仲丁醇、丙醇、异丁醇、正丁醇、2-甲基丁醇、3-甲基丁醇、正戊醇、正己醇、β-苯乙醇	叔戊醇
甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙缩醛、丁酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异戊酯、戊酸乙酯、己酸乙酯、庚酸乙酯、辛酸乙酯、壬酸乙酯、癸酸乙酯	乙酸正戊酯
乳酸乙酯、乙酸、丙酸、丁酸、异戊酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、十六酸乙酯	2-乙基丁酸

C.4.4 样品测定

准确吸取10mL样品至10mL容量瓶中，加入0.1mL 三内标混合储备液（C.4.7），充分摇匀，按照参考色谱条件测定待测液中各挥发性组分与对应的内标峰面积之比，由标准工作曲线得到待测液中各挥发性组分(c_i)的浓度。

C.5 结果计算

样品中挥发性组分的含量按式（C.1）计算：

$$X = c_i \dots\dots\dots(C.1)$$

式中：

X ——样品中各挥发性组分的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

c_i ——从标准曲线查得样品中各挥发性组分的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留至小数后两位。

C.6 精密度

在重复性测定条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不超过其算术平均值的10%。

附 录 D
(规范性附录)
稳定同位素检测方法

D.1 原理

样品溶液中乙醇经气相色谱柱与其他有机组分分离，乙醇在反应管中转化成二氧化碳气体，IRMS测定该二氧化碳的稳定碳同位素比值，再通过公式计算得出乙醇的 $\delta^{13}\text{C}$ 。

D.2 试剂和材料

- D.2.1 乙醇碳同位素参考物质。
- D.2.2 丙酮（色谱级）。
- D.2.3 氦气（He）：纯度不应小于99.999%。
- D.2.4 二氧化碳（CO₂）气体：纯度不应小于99.99%。
- D.2.5 氧气（O₂）：纯度不应小于99.99%。

D.3 仪器和设备

- D.3.1 气相色谱仪。
- D.3.2 燃烧装置：工作温度为1000℃，配套水分离膜。
- D.3.3 IRMS：分析内精度优于0.05%，配套连续流进样接口。
- D.3.4 气相色谱柱：聚乙二醇毛细管柱（50 m×0.25 mm×0.20μm）或等效色谱柱。

D.4 分析步骤

D.4.1 样品处理

采用丙酮稀释样品至乙醇含量约为8g/L，以适应仪器测定的线性范围。

D.4.2 仪器参考参数

仪器参数设定如下：

- 进样口温度：180℃；
- 氦气流量：1.0mL/min；
- 进样体积：1μL；
- 分流比：20:1；
- 程序升温：起始温度40℃，保持5 min，以1℃/min速率升温至50℃，保持1min，再以15℃/min速率升温至200℃，保持2min；
- 反应管温度：1000℃。

D.4.3 分析序列

采用两点标准漂移校正模式安排分析序列，每个分析序列必须同时测定参考物质（或工作标准物质），其比例一般为样品数量的10%~20%。

D.4.4 样品测定

调整元素分析仪和IRMS至工作状态，根据已设定的仪器参数和分析序列进行测定。

D.5 计算

D.5.1 分析结果的表述

样品中乙醇的稳定碳同位素组成以其对参考物质中相应同位素比值的千分差（记为‰）表示，按公式（D.1）计算：

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{RM}} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{SA}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{RM}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{RM}}} \times 1000\text{‰} \quad \text{.....(D.1)}$$

式中：

- $\delta^{13}\text{C}_{\text{RM}}$ ——样品的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 测定值相对于参考物质的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 测定值的千分差；
- $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{SA}}$ ——样品的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 测定值；
- $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{RM}}$ ——参考物质的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 测定值。

结果保留至小数点后两位。

D.5.2 结果计算

所测的稳定碳同位素组成结果应校准至国际基准 PDB 值，按公式（D.2）计算：

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{RM}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{RM-PDB}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{RM}} \times \delta^{13}\text{C}_{\text{RM-PDB}} \times 1000 \quad \text{.....(D.2)}$$

式中：

- $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ——样品的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 测定值相对于 PDB 的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 测定值的千分差；
- $\delta^{13}\text{C}_{\text{RM}}$ ——样品的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 测定值相对于参考物质的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 测定值的千分差；
- $\delta^{13}\text{C}_{\text{RM-PDB}}$ ——参考物质的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 测定值相对 PDB 的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 测定值的千分差。

结果保留至小数点后两位。

D.6 精密度

本部分的精密度数据按照 GB/T 6379.2 的规定确定，重复性和再现性的值以 95% 的可信度计算。

D.6.1 重复性限

在重复性条件下，获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过重复性限（ r ）： $r=0.20\text{‰}$ 。如果差值超过重复性限（ r ），应舍弃试验结果并重新完成两次单个试验的测定。

D.6.2 再现性限

在再现性条件下，获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过再现性限（ R ）： $R=0.45\text{‰}$ 。