

真偽麥卡倫威士忌鑑別方法之研究

作者：潘柏勳[※]
指導教授：張維敦^S

目 次

壹、前言	一、真實及偽造扣押麥卡倫威士忌甲
貳、文獻探討	醇含量之比較
參、實驗材料與方法	二、酒質成分分析應用在真偽麥卡倫
一、真實及偽造扣押麥卡倫威士忌樣品	威士忌之鑑別
二、實驗藥品及氣體	三、酒質成分分析應用在麥卡倫威士
三、實驗設備	忌年份之鑑別
四、實驗步驟及方法	伍、結論
肆、實驗結果與討論	

摘 要

根據 2012 年威士忌進出口貿易統計，高價位蘇格蘭威士忌為臺灣威士忌商品之消費主流。其中麥卡倫單一麥芽威士忌系列因具高市佔率及利潤，過去案例中常發現成為不肖商人牟利之偽造對象。本研究選擇具複數年份之麥卡倫雪莉桶及黃金三桶兩系列威士忌為真實樣品，以政府機關因案扣押之麥卡倫雪莉桶 12 年威士忌作為偽造樣品，運用氣相層析質譜法及氣相層析穩定同位素質譜法針對威士忌內成分（半）定量及 $\delta^{13}\text{C}$ 值，配合主成分分析及單因子變異數分析等統計方法進行檢定，希冀藉由特定酒質成分之化學性質差異及消長，作為真偽及年份鑑別標的。

實驗結果顯示以氣相層析質譜法分析威士忌內甲醇濃度及主要成分半定量結果配

※ 中央警察大學鑑識科學研究所碩士、現任職於澎湖縣政府警察局鑑識科。

S 中央警察大學鑑識科學學系教授。

合主成分分析可有效鑑別真偽麥卡倫威士忌。而以氣相層析穩定同位素質譜法分析主要成分之 $\delta^{13}\text{C}$ 值，所繪製之折線圖型態可呈現主要成分 $\delta^{13}\text{C}$ 值整體差異特徵達到真偽鑑別效果。復以隨年份變化而消長之特定兩個成分其半定量結果，製成 XY 座標並建立迴歸預估曲線，能有效區分同系列不同年份之威士忌，尤其以乙酸乙酯與乙酸/呋喃甲醛兩波峰半定量結果最適用於雪莉桶系列之年份鑑別，配合藉由統計性差異可區別不同年份之特定成分 $\delta^{13}\text{C}$ 值，建立可有效鑑別真偽麥卡倫威士忌及其年份之系統化流程。

關鍵詞：麥卡倫威士忌、氣相層析質譜法、氣相層析穩定同位素質譜法、 $\delta^{13}\text{C}$ 值、主成分分析、單因子變異數分析、威士忌年份

Abstract

According to the imports and exports trade statistics of whisky in 2012, it shows that the more expensive whiskies were popular for the needs of the consumer marketing in Taiwan. In the past decade, the resulting datum deriving from the investigation of counterfeit whisky cases presented that the series of Macallan Single Malt Scotch Whisky have often been found to become the counterfeit targets because of the consideration of profits and popularity for unscrupulous businessmen. The study is focused on the comparisons between Macallan Sherry Oak and Fine Oak series with different whisky ages. Sherry Oak 12 years old Whiskies detained by government as fraud samples are used for the testing purpose. Authentication of Macallan Whisky involving the problems of forgery and age is evaluated with (semi-) quantitative datum and $\delta^{13}\text{C}$ values, respectively, under Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) and Gas Chromatography-Isotope Ratio Mass Spectrometer (GC-IRMS) approaches via principal component analysis (PCA) and one way analysis of variance (ANOVA). With difference and growth of chemical properties of whisky components, it is expected that specific components can be as the benchmark test for the authenticity and age investigation.

The resulting datum show that methanol contents and the semi-quantitative analysis using 17 major components in whiskies by GC/MS approach assisted with PCA statistical method can be adopted to confirm the authenticity of Macallan Whisky. Besides, $\delta^{13}\text{C}$ values under GC-IRMS analysis assisting with further line charts also have potential for the authenticity of whisky. Furthermore, the estimated regression curve set up using two specific components, ethyl acetate and acetic acid/furfural, can be used to distinguish ages of

Sherry Oak series. Then, combining the $\delta^{13}\text{C}$ values of specific components with statistical approaches for distinguishing ages, the systematic procedure from the comparison of major components in Macallan Whisky is useful for the authenticity and age matters.

Keywords : Macallan Whisky, GC/MS, GC-IRMS, $\delta^{13}\text{C}$ value, PCA, ANOVA, age of whisky

壹、前言

綜觀國人消費及飲用酒類習慣，具高經濟價值之威士忌歷來即受國人青睞，根據蘇格蘭威士忌協會（The Scotch Whisky Association, SWA）統計，依其出口威士忌總量排序，台灣在2012年僅為第十五名，但如依其出口產值排序，台灣在該年為第六大蘇格蘭威士忌出口市場，僅次於美國、法國、新加坡、西班牙及德國，且較2011年增加了7%的消費量¹。另從我國財政部國庫署統計去（2013）年截至年底之進口威士忌生產國家別數量表顯示英國亦為威士忌進口最大宗國家²，表示台灣主要消費的威士忌以較高價位的蘇格蘭威士忌為主，其中麥卡倫威士忌即是蘇格蘭斯貝河畔

（Speyside）的麥卡倫蒸餾廠所生產。

此外，蘇格蘭威士忌協會另統計2012年出口產值以種類加以區分，以調和式威士忌為最大宗，單一麥芽威士忌次之¹，其中被譽為「威士忌中的勞斯萊斯」的麥卡倫單一麥芽威士忌（Macallan Single Malt Scotch Whisky）在我國受歡迎程度實不亞於知名調和式威士忌，於2010年11月紐約蘇富比拍賣會中「麥卡倫 Lalique: Cire Perdue 64年單一麥芽威士忌」以美金46萬的成交金額締造了全新的紀錄，並正式獲得「金氏世界紀錄」認證為「全世界拍賣金額最高的威士忌」，也讓世人見證了其絕世珍釀及頂級工藝的完美結合³，麥卡倫單一麥芽威士忌之珍貴性及其價值可見一斑。

麥卡倫酒廠推出許多系列威士忌商品，目前於臺灣最為暢銷係雪莉桶系列，主要使

¹ 資料來源：蘇格蘭威士忌協會2012年統計資料，網址：http://www.scotch-whisky.org.uk/media/62024/2012_statistical_report.pdf?Action=download/，瀏覽時間：2014年1月6日。

² 資料來源：財政部國庫署菸酒產製進口102年統計資料，網址：<http://www.nta.gov.tw/web/AnnA/uptAnnA.aspx?c0=121&p0=6296>，瀏覽時間：2014年4月20日。

³ 節錄自經理人月刊網站，<http://www.managertoday.com.tw/?p=14128/>，瀏覽時間：2013年11月30日，該紀錄復查詢金氏世界紀錄（Guinness World Records）官方網站確認無誤，網址：<http://www.guinnessworldrecords.com/world-records/1000/most-expensive-whisky-whiskey-sold-at-auction/>，瀏覽時間：2014年5月20日。

用西班牙或美國橡木桶，以 Dry Oloroso 雪莉酒潤桶存放 18 個月後再予以清空填充蒸餾酒液。另一款為黃金三桶系列，主要調和西班牙雪莉橡木桶、美國雪莉橡木桶及美國波本橡木桶熟成之威士忌，其中美國與西班牙雪莉橡木桶主要差別在於使用之橡木產區不同，而美國波本橡木桶除使用美國橡木製桶外，另以波本威士忌潤桶。因使用橡木桶差異及調和與否造成兩系列之差異，其中雪莉桶系列酒液顏色呈均勻深色，口感風味較偏醇厚，而黃金三桶系列在風味上較雪莉橡木桶更具淡雅橡木味⁴。

近來在查獲地下酒廠案件中亦發現該品牌威士忌仿冒問題猖獗，檢視相關查獲偽造麥卡倫威士忌之判決案例⁵，其仿冒手法在酒品方面可填充劣質或低年份原酒，經未變性酒精及水稀釋，擴充偽造酒體積，再添加色素、香料等混充高價值或高年份威士忌，藉以瞞騙消費者。惟該品牌威士忌於釀酒工藝上仍循序一定流程及堅持，綜觀威士忌之製造過程極具地域性特徵，生產過程中主要以水、大麥或其他穀物及橡木桶等為影響主因，傳統蒸餾廠多濱臨河岸或汲取地下水，使用固定契作之穀物原料，並使用固定製桶廠之橡木桶及潤桶過程，可見各威士忌酒廠

為控制品質之堅持，或可藉此具穩定性之製造方式（如圖 1），建立其化學性分析之資料庫，並與我國查獲之該類偽造酒品間比較分析，以獲致未來查獲仿冒該品牌威士忌時最佳鑑定方式，減少該類假酒流入市面所衍生之社會問題。

市面上所販售之威士忌種類眾多，常見知名廠牌推出同系列複數年份之威士忌商品，其販售價格亦隨年份增加，雖各年份酒質口感因人而異，惟依據商品品質及珍稀程度多會反映在價格之前提下，酒質成分必定有因年份增加而消長導致口感差異之情況，使得威士忌品質及口感得到品酒師認可，讓全球愛好威士忌人士願意不惜重金購入高年份威士忌品飲或收藏，惟目前尚未有針對具同系列複數年份之特定廠牌威士忌可有效鑑別其年份之文獻，故希冀藉由威士忌酒質主要成分之化學性消長建立年份區別的鑑識方法。

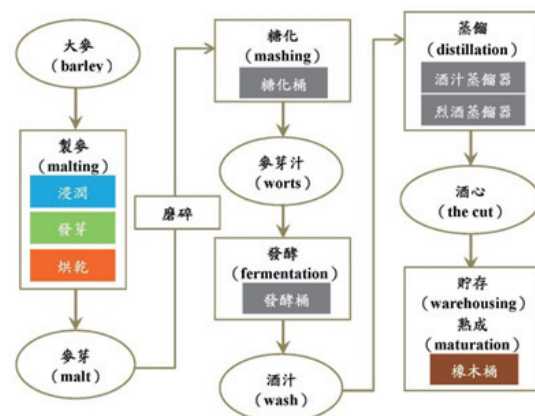


圖 1 麥卡倫威士忌蒸餾廠製酒流程图⁶

⁴ 資料來源：The Macallan distillery Official Site，網址：<http://www.themacallan.com/media/30704/final-tm-brand-book-spreads.pdf>，瀏覽時間：2014 年 1 月 3 日。

⁵ 相關判例檢索自司法院法學資料檢索系統裁判書查詢，網址：<http://jirs.judicial.gov.tw/Index.htm>，瀏覽時間：2013 年 12 月 3 日。

⁶ 該流程图參據 2012 年麥卡倫威士忌官方網站相關中文介紹，復由研究者自行繪製，惟因網站更新該資料已刪除，先予述明。

貳、文獻探討

一、威士忌成分分析及鑑定方法

有關偽造威士忌之鑑定方式，最早在 1978 年由美國 Saxberg 等人 (1978) 利用氣相層析方法，針對 Chivas (中譯：起瓦士) 威士忌真實、標準及其他廠牌等 34 種威士忌樣本層析圖譜，求出特定波峰之峰高及半峰高寬度作為測量結果，復以數種資料統計處理方式可做出有效區隔 (Saxberg et al., 1978)。

González-Arjona 等人 (1999) 以氣相層析質譜法分析 58 種市售威士忌之高級醇類，分析樣品包含 12 種愛爾蘭威士忌、20 種波本威士忌及 26 種蘇格蘭單一麥芽威士忌，以各樣品所含 1- 丙醇、異丁醇、2- 甲基 -1- 丁醇及 3- 甲基 -1- 丁醇等高級醇類作為分析標的物，進行各標的物化學定量分析。將各成分含量續以主成分分析使其數據構造圖像化以加強其辨別性，首先以統計軟體分析所得第一、二主成分解釋變異量達 94%，依據負荷量 (Loadings) 研判其中第一主成分為 1- 丙醇、2- 甲基 -1- 丁醇及 3- 甲基 -1- 丁醇，第二主成分為異丁醇，其分析散佈圖顯示分析之威士忌大約可依產地分為 3 個群組，顯示高級醇類含量是可有效鑑別愛爾蘭與其他產區之威士忌。在此觀念下復以上述高級醇類之定量數據兩兩配對，依其含量各作為 X 軸及 Y 軸製成座標圖，於 6 種組合中顯示異丁醇及 3- 甲基 -1- 丁醇之配對結果亦可將分析之威士忌

分為 3 個群組，與主成分分析之散佈圖有相同結果，該結果除顯示蒸餾方式不同造成高級醇類含量的差異外，數據統計方面除可使用主成分分析鑑別，選擇主要成分配合其定量數值所做成之座標圖亦可具相同鑑別效果 (González-Arjona et al., 1999)。

目前氣相層析質譜法除可經由層析時之滯留時間及質譜資料庫確認化合物成分內容，在進樣及分析方面亦因可自動化操作，故有減少人力耗費及時間等優點，因此本研究採用此法並配合特定層析管柱，在不需樣品前處理及直接注射進樣下，快速獲得威士忌內成分及其含量上之資訊，再進一步使用主成分分析對麥卡倫威士忌酒品進行比較，以區別真偽威士忌在成分上之差異。

氣相層析質譜法所配合之統計方法為多變量分析 (Multivariate Statistical Analysis) 中的主成分分析，主成分分析是由英國統計學家 Karl Pearson 於 1901 年首次提出，直至 1933 年 Hotelling 再加以發展成一種統計方法，因此主成份分析也被稱為 Hotelling Transform (楊智宇, 2011)。主成分分析所得出之散佈座標圖，在判讀上即距離越遠的兩點差異越大，反之則差異越小，故可依據同廠牌威士忌各有機成分在不同年份上所分析之含量差異，經主成分分析結果適當分為多個群組加以區別，再藉由一定數量真實威士忌統計後，可輕易排除有明顯差異之偽造樣品。

二、威士忌成分碳同位素比值 ($\delta^{13}\text{C}$ 值) 分析及鑑定方法

有關 GC-IRMS 分析原理主要係自然界

中有機化合物以原子和分子組成，其組成之原子同位素比例會受到原料、製程和環境影響而有所不同，且變異性高。基於同位素分化作用，經過不同反應途徑的化合物，會有不同同位素比例，故具溯源比對功用（袁玉潔，2009）。由於同位素分化作用造成物質內同位素含量比例改變，通常以質量較輕之元素較容易發生，運用此特异性可用於鑑定物質來源等資訊。其中最主要之兩種機制是同位素動力學效應（Kinetic Isotope Effect）和同位素熱力學效應（Thermodynamic Isotope Effect）。

同位素動力學效應來自於鍵結強度之差異，同一元素中較輕之同位素鍵結強度較弱，故活性較大，在反應過程中較容易參與反應，造成反應物中較輕的同位素含量較多。本效應分為 Primary isotope effect 及 Secondary isotope effect，前者為當化學反應之速率決定步驟為化學鍵之簡單斷裂時，由於 ^{12}C - ^{13}C 所需要的解離能較高，通常以較輕之同位素 ^{12}C - ^{12}C 為主；而後者為當化學反應中因混成環境之改變產生之速率變化，但其同位素效應不如前者明顯。

同位素熱力學效應與自由能之改變有關，化合物組成中如含較重之同位素，其自由能較小。本效應不涉及鍵之斷裂或形成，主要係同位素在不同相或不同化合物之間，所造成之同位素分配變化，為可逆反應，如蒸發、凝結等過程即會造成水氣 $\delta^2\text{H}$ 及 $\delta^{18}\text{O}$ 值之改變（米洵，2013；鄒雨恬，2013）。

運用在威士忌種類及真偽鑑別上之原理

如下：釀酒之植物原料 C3 植物，如大麥、小麥等，其 $\delta^{13}\text{C}$ 值約在 $-20\text{‰} \sim -35\text{‰}$ ；C4 植物，如玉米、高粱、蔗糖等，其 $\delta^{13}\text{C}$ 值約在 $-11\text{‰} \sim -15\text{‰}$ ；景天酸 CAM 植物其 $\delta^{13}\text{C}$ 值約在 $-10\text{‰} \sim -20\text{‰}$ （Griffiths, 1992）。不同種類或偽造之威士忌在製造時所使用原料來源的不同，即有可能造成其成分化合物 $\delta^{13}\text{C}$ 值之差異而加以區別。造成此差異之形成主要係植物行使光合作用時，對不同質量數之同位素吸收程度上之差異，導致 C4 及 C3 植物對於碳同位素 ^{13}C 利用效率不同，造成所生產出來之葡萄糖 $\delta^{13}\text{C}$ 值之差異（米洵，2013）。由於威士忌在製程上多利用當地穀物、水及固定橡木桶，且大多依循傳統製程，如此具有地方特色之產品，在同位素鑑別上應具有其特定的同位素比值指紋資訊。

Parker 等人（1998）以 8 種市售調和式蘇格蘭威士忌內有機成分，包括乙醛、乙酸乙酯、1-丙醇、異丁醇及戊醇等成分，以氣相層析燃燒式穩定同位素質譜法分析上述成分 $\delta^{13}\text{C}$ 值並予以化學定量。本文獻值得注意的是使用 CP-WAX57CB 層析管柱可直接注射分析威士忌樣本，不僅減少前處理步驟，亦能有極佳的分離效果。將 5 種成分之 $\delta^{13}\text{C}$ 值做成雷達圖，可將真實樣本威士忌、蘇格蘭麥芽威士忌與以玉米為基材之穀物威士忌之調和威士忌、混合印度麥芽威士忌及中性酒精之調和威士忌在雷達圖形型態上有明顯區別，再配合各成分定量結果與真實威士忌之區別，可藉此分辨出調和式威士忌麥芽比例、摻假程度等資訊（Parker et

al., 1998)。

Rhodes 等人 (2009) 針對以中性酒精摻混稀釋情形可藉由威士忌內部其他高級醇類與乙醇之 $\delta^{13}\text{C}$ 值變化情形辨識提出相關研究，共分析 44 種蘇格蘭威士忌樣品，包括 25 種蘇格蘭麥芽威士忌、10 種蘇格蘭穀物威士忌及 9 種蘇格蘭調和式威士忌，其中分析的高級醇類包括丙醇、異丁醇及甲基丁醇類，首先藉由氣相層析燃燒式穩定同位素質譜儀可確認上述穩定碳同位素比值，進而確認各威士忌樣品內的乙醇及高級醇類間的內部同位素關聯性，針對乙醇與其餘 3 種高級醇 $\delta^{13}\text{C}$ 值分為 X 軸及 Y 軸作圖，探討兩者間之相關性，其中以乙醇對丙醇的 $\delta^{13}\text{C}$ 值座標圖各點可決係數 R^2 達 0.94，呈現高度正相關，較其他 2 種化合物與乙醇為高，因此以丙醇做為內部之參考標準。由於中性酒精主要是從紅酒或葡萄酒再次蒸餾使乙醇濃度達到 95% (alc. /vol.) 以上，作為調製酒精飲料之用途⁷，其中葡萄屬於 C3 植物，故在摻混時僅乙醇之 $\delta^{13}\text{C}$ 值隨添加比例而更為偏負，經分析中性酒精摻混真實威士忌當比例大於 20% 時，乙醇及丙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 值相差大於 2 個標準差，顯示二者具有顯著差異，即該類威士忌摻混中性酒精大於 20% 可檢測出有摻假偽造情形。本法優點係不需建立威士忌資料庫，再以各成分 $\delta^{13}\text{C}$ 值相互比較，減少鑑驗時間及人

力，另可彌補摻雜中性酒精後，無法以氣相層析儀偵測乙醇來源真偽之情形。缺點則是如摻混與威士忌 $\delta^{13}\text{C}$ 值相似之中性酒精，則可能因無法顯現差異，在分析上造成錯誤 (Rhodes et al., 2009)。

參、實驗材料與方法

一、真實及偽造扣押麥卡倫威士忌樣品

本實驗樣品包括自購麥卡倫雪莉桶及黃金三桶系列複數年份真實酒品共 21 瓶，偽造酒品為新北市財政局菸酒金融科查扣違反偽造文書等罪，於民國 100 年經判決確定之江案（臺灣板橋地方法院裁判字號 98 年度訴字第 3948 號）中偽造麥卡倫雪莉桶 12 年威士忌共 3 瓶（如表 1），藉以比較真偽酒品及各年份間成分內資訊，評估本研究方式能否鑑別偽造酒及同系列不同年份威士忌之差異。

⁷ 中性酒精資料轉引自網址：<http://www.gruppobertolino.com/en/neutral-alcohol.html>，瀏覽時間：2014 年 5 月 8 日。

表 1 本實驗麥卡倫威士忌真偽樣品種類與數量統計表

編號	威士忌品名	來源	編號	威士忌品名	來源
SO12-1	雪莉桶 12 年威士忌	市售	FO15-3	黃金三桶 15 年威士忌	市售
SO12-2	雪莉桶 12 年威士忌	市售	FO17-1	黃金三桶 17 年威士忌	市售
SO12-3	雪莉桶 12 年威士忌	市售	FO17-2	黃金三桶 17 年威士忌	市售
SO18-1	雪莉桶 18 年威士忌	市售	FO17-3	黃金三桶 17 年威士忌	市售
SO18-2	雪莉桶 18 年威士忌	市售	FO21-1	黃金三桶 21 年威士忌	市售
SO18-3	雪莉桶 18 年威士忌	市售	FO21-2	黃金三桶 21 年威士忌	市售
SO25	雪莉桶 25 年威士忌	市售	FO21-3	黃金三桶 21 年威士忌	市售
FO12-1	黃金三桶 12 年威士忌	市售	FO25-1	黃金三桶 25 年威士忌	市售
FO12-2	黃金三桶 12 年威士忌	市售	FO25-2	黃金三桶 25 年威士忌	市售
FO12-3	黃金三桶 12 年威士忌	市售	FS12-1	雪莉桶 12 年威士忌	偽造查扣
FO15-1	黃金三桶 15 年威士忌	市售	FS12-2	雪莉桶 12 年威士忌	偽造查扣
FO15-2	黃金三桶 15 年威士忌	市售	FS12-3	雪莉桶 12 年威士忌	偽造查扣

二、實驗藥品及氣體

(一) GC/MS 分析部分

- 1. 乙醇 (Ethyl Alcohol)：> 99.8%，Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, MO., U.S.A.)。
- 2. 甲醇 (Methanol)：99.5%，片山試藥株式會社 (Osaka, Japan)。
- 3. Methanol-d3：99.5%，ACROS ORGANICS (Geel, Belgium)。
- 4.4- 甲基 -2- 戊醇 (4-Methyl-2-pentanol)：98%，Sigma-Aldrich Co. (St. Louis,

MO., U.S.A.)。

5. 載流氣體：氮氣，高純度，僑泰氣體。

(二) GC-IRMS 分析部分

- 1. 乙 醯 苯 胺 (Acetanilide)：> 99%，國際二級標準品， $\delta^{13}\text{C}$ 值 $= -29.53 \pm 0.01 \text{ ‰}$ ，Indiana University, Department of Geological Sciences, Biogeochemical Laboratories (Bloomington, IN., U.S.A.)。
- 2. 丙 酮 (Acetone)：HPLC Grade，> 99.9%，Burdick & Jackson (Muskegon, MI., U.S.A.)。

3. 載流氣體：氬氣，超高純度，99.999%，僑泰氣體。
4. 參考氣體：二氧化碳，99.999%，僑泰氣體。
5. 氬氣焰偵測器燃燒氣體：氬氣，超高純度，99.999%，零級空氣，僑泰氣體。

三、實驗設備

- (一) Agilent 7683 Series 自動進樣器。
- (二) Agilent 6890 氣相層析儀 /5973N 質譜儀。
- (三) 層析管柱：CP-Wax 57 CB Basic (50 m x 0.25 mm x 0.20 μ m)。
- (四) Agilent 7693A 自動進樣器。
- (五) Agilent 7890A 氣相層析儀串聯 Isoprime JB360 同位素比質譜儀。
- (六) Microsoft Excel 2010 軟體。
- (七) BM SPSS Statistics Ver.20 軟體。

四、實驗步驟及方法

(一) 甲醇定量分析方法

本分析方法主要係以內標準法製作甲醇定量之檢量線，使用 Methanol-d3 作為甲醇定量之內標準品，該同位素標準品以氘原子取代與碳原子連接的 3 個氫原子，主要因同位素標準品與待測物具相近之化學及物理性質，雖以氣相層析方式因滯留時間相似，波

峰分離效果不佳，但因質量數不同仍可藉由質譜儀區分兩者訊號，故已廣泛使用於各類定量分析上。

1. 內標準品溶液之配製

首先配製 40% (alc. /vol.) 之乙醇水溶液，取 200 mL 乙醇於 500 mL 容量瓶中，加入去離子水至 500 mL。配製內標準品溶液，精確稱取 1 克之內標準品 Methanol-d3 於 100 mL 容量瓶，以 40% 之乙醇水溶液稀釋至 100 mL，接著吸取配製之溶液 1 mL 於 100 mL 容量瓶再以 40% 之乙醇水溶液稀釋至 100 mL 最後成為 100 ppm 之內標準品溶液。

2. 威士忌樣品之配製

配製樣品先添加 0.5 mL 內標準品溶液後，再吸取各真實及扣押偽造麥卡倫威士忌樣品至 10 mL 容量瓶中完成樣品配製，接著吸取配製完成之樣品於 2 mL 樣品瓶中進行分析。

3. 檢量線溶液配置

以甲醇標準溶液製備檢量線，精確稱取 1 克甲醇加入 100 mL 容量瓶中，以 40% 之乙醇水溶液稀釋至 100 mL，接著分別吸取配製之標準溶液 100 μ L、200 μ L、400 μ L、600 μ L 及 1000 μ L 於 100 mL 容量瓶，皆加入 5 mL 已配製完成之 100 ppm 內標準品溶液，再以 40% 之乙醇水溶液稀釋至 100 mL，最後成為含有 5 ppm 內標準品之 10、20、40、60 及 100 ppm 之甲醇標準溶液。

4. GC/MS 分析條件

偵測時使用自動注射器注射 1 μ L

之威士忌樣品；GC 注射埠溫度 220℃；非分流模式；以 He 為載流氣體導入 GC（流速 1.0 mL/min.）；升溫計畫：35℃（3 min.），3℃/min.，80℃，30℃/min.，200℃（5 min.）共計 27 min.；質譜儀之條件：EI 電壓 69.9 eV.，離子源溫度 230℃，選擇離子偵測（SIM）模式，於 6.7 分鐘至 7.7 分鐘掃描內標準品 Methanol-d3 及甲醇。其中 Methanol-d3 及甲醇分別使用 m/z=35、32 作為定量離子。

5. 數據處理

將標準溶液以上述條件進行分析，得到之圖譜對兩定量離子波峰加以積分後，以相除數值對濃度作圖，使用最小平方方法求得線性方程式及 R2 值。另為有效定量偽造威士忌甲醇含量，復配置含有 5 ppm 內標準品之 5 ppm 之甲醇標準溶液，評估加入該濃度之檢量線是否仍具可用於甲醇定量之 R2 值，復將威士忌樣品以相同分析方法所求得之甲醇及內標準品波峰比值代入線性方程式中，求得威士忌樣品甲醇濃度。

（二）威士忌成分 GC/MS 結合主成分分析方法

1. 內標準品溶液之配製

用 1.000 mL 定量吸管吸取 4-methyl-2-pentanol 5 mL 至 50 mL 容量瓶中，使用 40%（alc./vol.）乙醇溶液添加至 50 mL，配製成為 10% v/v 溶液，再以 40%（alc./vol.）乙醇溶液稀釋，最後得到 0.1% v/v 4-methyl-2-pentanol 的乙醇水溶液作為內標準品溶液。

2. 威士忌樣品之配製

使用 1.000 mL 定量吸管吸取 1.5 mL 威士忌至 2.0 mL 樣本瓶中，再使用 200 μL 微量定量吸管添加 30 μL 內標準品溶液於其中。

3. GC/MS 分析條件

使用自動取樣器吸取並注射 1 μL 之威士忌樣品；氣相層析質譜儀條件詳如表 2，其中質譜儀掃描範圍為 35～300 m/z；經首次層析發現乙醇層析訊號過強，為避免該情況影響其他有機成分之觀測，且乙醇量多易造成離子源遭受汙染，因此將質譜儀設定於 7.50 至 9.40 分鐘關閉掃描，避免質譜儀因分析乙醇導致上述情況發生。每瓶威士忌樣品均調配三個含內標準品之樣品分析，並在分析不同瓶威士忌之間均加入一次空白樣品避免樣品殘留，空白樣品為 40%（alc./vol.）乙醇溶液。

表 2 GC/MS 分析麥卡倫威士忌成分之儀器設定條件

GC	HP 6890		
Column	CP-Wax 57 CB Basic (50 m x 0.25 mm x 0.20 μm)		
Injector (°C)	220	Split flow	10:1
Carrier gas	He	Constant flow (mL/min.)	1.0

Temp. program	Rate(°C /min.)	Temp. (°C)	Hold time(min.)
		35	2
	3	80	0
	6	150	0
	25	200	3
MS	HP5973N		
Scan Mode	Full Scan	Interface (°C)	230

4. 數據處理及統計分析

經層析後所得的威士忌主要成分波峰圖譜，使用氣相層析質譜儀內建之質譜資料庫進行比對與成分判讀，另以Chemsatation之積分軟體對各波峰面積進行積分。為有效摒除雜訊對最多種不同成分積分，僅允許訊雜比大於10倍雜訊標準差之波峰，即大於統計上定量極限(LOQ)的波峰，始得以保留其積分數值(徐健民，2003)。復將分析威士忌所得之各波峰滯留時間積分數值和內標準品的積分數值相除，得到主要成分半定量數值。將相除後之數值以各成分為變數輸入IBM SPSS Statistics Ver.20統計分析軟體，以主成分分析模式進行計算得到以各主成分為座標作圖，藉以探討可否藉由座標圖像化區別真偽及年份間之差異，再輔以集群分析之單一聯結法所產生之樹狀圖協助區分各類座標群組。復依據前述參考文獻(GonzaÁlez-Arjona et al., 1999)之方法將有效波峰成分兩兩配對，依其含量各作為X軸及Y軸製成座標圖，經統計軟體分別計算雪莉桶及黃金三桶系列樣品座標距離，以相同統計方法所產生之樹狀圖協助區分

年份，獲致兩系列最佳區分年份之主要成分。

(三) 威士忌成分 GC-IRMS 結合單因子變異數分析方法

1. 標準品製備：約取1 mg 標準品粉末溶於1 mL HPLC 級丙酮溶液中。

2. 威士忌樣品製備：

(1) 乙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 值測定

威士忌中乙醇含量與其他有機成分含量相差甚大，故先僅測定乙醇之 $\delta^{13}\text{C}$ 值，取12 μL 威士忌樣品溶於1.5 mL 之 HPLC 級丙酮中進行稀釋，於樣品瓶中充分搖晃均勻混合。

(2) 威士忌內有機成分 $\delta^{13}\text{C}$ 值測定

使用定量吸管吸取1.5 mL 威士忌至2.0 mL 樣品瓶中即可進行測定。

3. 儀器狀態評估

於分析樣品前均須先通過穩定性(stability)測試及線性(linearity)測試，確認儀器狀態符合建議標準後始能開始測量。復測定標準品溶液6次，以檢測儀器狀態是否合乎標準，並用予校正檢測樣品同位素比值。

4. GC-IRMS 分析威士忌中乙醇之條件：

- (1) 注射口溫度：280℃。
- (2) 烘箱溫度：35℃ 起始溫度，維持 2 min.，以 3℃ /min. 上升至 60℃，再以 30℃ /min. 上升至 200℃ 並維持 10min.。
- (3) 火焰離子偵測器進樣時間：300~540 秒。
- (4) 同位素質譜儀進樣時間：參考氣體 10~160 秒，乙醇為 540~1600 秒。
- (5) 進樣量：0.2 μ L，分流比：1:15。

5. GC-IRMS 分析威士忌中乙醇以外成分之條件：

- (1) 注射口溫度：300℃。
- (2) 烘箱溫度：35℃ 起始溫度，維持 2 min.，以 5℃ /min. 上升至 200℃ 並維持 10 min.。
- (3) 火焰離子偵測器進樣時間：560~700 秒。
- (4) 同位素質譜儀進樣時間：參考氣體 10~160 秒，有機成分為 240~560 秒、700~2800 秒。
- (5) 進樣量：1 μ L，分流比：1:20（偽

造樣品為 1:3）。

6. 數據處理及統計分析

各成分所測得三次 $\delta^{13}\text{C}$ 值復輸入統計分析軟體中，以單因子變異數分析鑑別其平均值之差異，比較可否藉由各成分 $\delta^{13}\text{C}$ 值之變化區別真實樣品間年份之差異。

肆、實驗結果與討論

一、真實及偽造扣押麥卡倫威士忌甲醇含量之比較

首先以 10 ppm 至 100 ppm 標準甲醇溶液以內標準法製備檢量線，得一線性方程式為 $y=0.1754x+0.3916$ ， R^2 值為 0.9996，如圖 2，復將 5 ppm 標準甲醇溶液與內標準品所測得之波峰積分比值代入該圖再予以製備檢量線，得線性方程式 $y=0.1758x+0.3649$ ， R^2 值達 0.9997，如圖 3，在甲醇濃度與波峰面積比值上呈現更佳之線性關係，故本定量實驗之線性範圍為 5 ~ 100 ppm 甲醇含量。

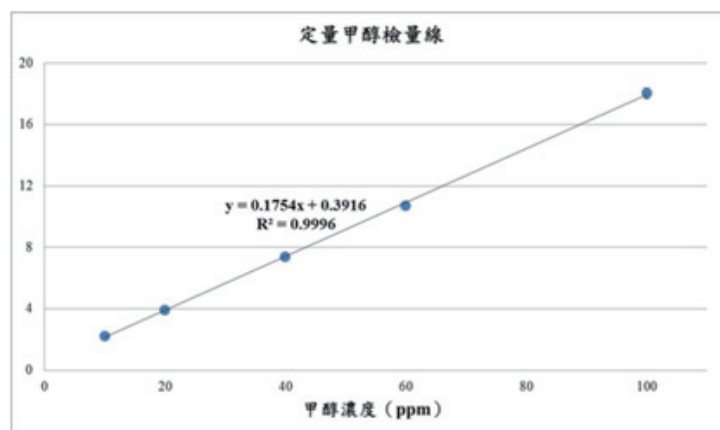


圖 2 甲醇標準溶液 10 ~ 100 ppm 之檢量線

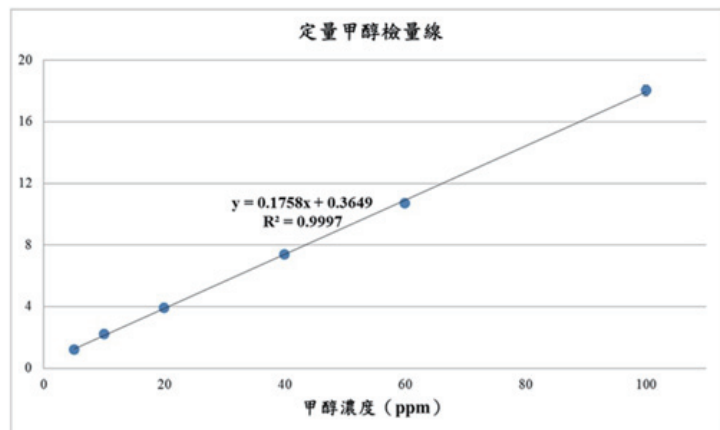


圖 3 甲醇標準溶液 5 ~ 100 ppm 之檢量線將威士忌樣品經分析後之甲醇及內標準

品波峰面積比值代入圖 3 之線性方程式求得各真實及扣押偽造威士忌樣品之甲醇濃度。首先，雪莉桶系列方面以 12 年威士忌甲醇濃度最低，介於 21 ~ 22 ppm 之間，18 年威士忌甲醇濃度增加至 31 ~ 32 ppm，25 年威士忌亦達約 33 ppm，有隨年份增加之趨勢。復觀察扣押偽造雪莉桶 12 年威士忌，其甲醇濃度均介於 8 ~ 9 ppm 之間（如圖 4），顯示扣押偽造威士忌酒品因以未變性酒精稀釋摻假之過程，其甲醇濃度均遠低

於真實威士忌。

復觀察黃金三桶系列甲醇濃度，除 15 年威士忌外大致亦有隨年份增加之趨勢（如圖 5），惟與雪莉桶系列相同年份（12 及 25 年）進行比較，黃金三桶系列之甲醇含量均較少，惟仍多於扣押偽造之威士忌樣品，本法因分析標的單純且鑑驗方法快速，故實可作為針對我國目前麥卡倫威士忌偽造手法之初檢方法。

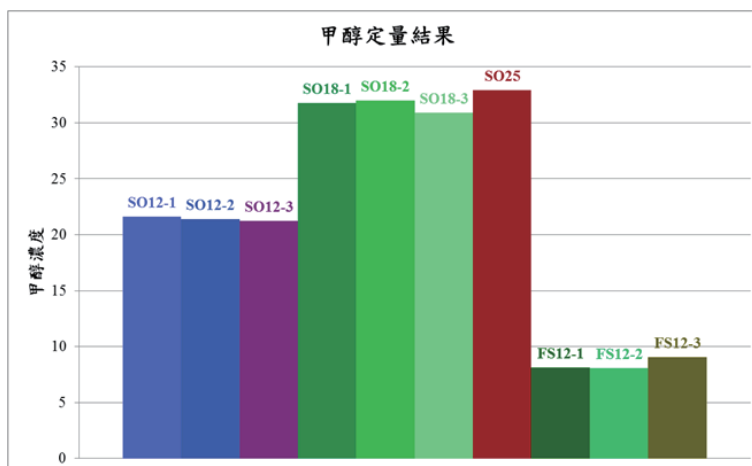


圖 4 真實雪莉桶系列及偽造扣押雪莉桶 12 年威士忌甲醇濃度之比較圖

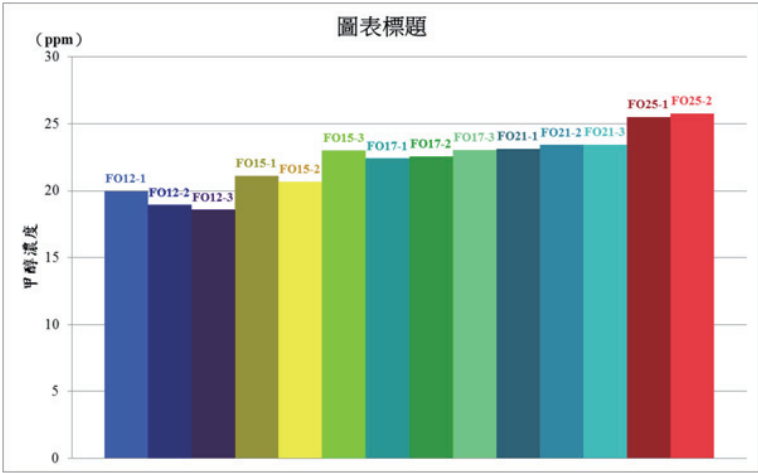


圖 5 真實麥卡倫黃金三桶系列威士忌甲醇濃度之比較圖

二、酒質成分分析應用在真偽麥卡倫威士忌之鑑別

(一) GC/MS 結合主成分分析之鑑別

1. 真實麥卡倫威士忌之層析結果

以氣相層析質譜儀進行威士忌的分析，對絕大部分的成分都有很好的分離效果，其中對於乙酸乙酯與乙縮醛、2-甲基-1-丁醇與3-甲基-1-丁醇之分離雖有部分重疊，但仍具足以接受之解析

度，而呋喃甲醛及乙酸之波峰則無法呈現合適的解析度，因此積分數值予以相加，內標準品 4-methyl-2-pentanol 滯留時間約為 15.8 分鐘。分析結果經過層析滯留時間及質譜資料庫比對後，共有 17 種成分化合物的波峰訊號大於其周圍 10 倍雜訊標準差，此 17 種成分均以各成分標準品經稀釋後以相同 GC/MS 分析條件進行鑑別，經檢視均具相同滯留時間及特徵質譜，相關化合物及其滯留時間如表 3，並將各成分波峰積分值除以內標準品波峰積分值得到半定量數值。

表 3 麥卡倫威士忌有機成分層析滯留時間與質譜資料庫比對結果

滯留時間 (min.)	化合物名稱	滯留時間 (min.)	化合物名稱
4.49	乙醛	21.91	乳酸乙酯
6.32	乙酸乙酯	22.35	1-己醇
6.47	乙縮醛	24.18	辛酸乙酯
10.67	1-丙醇	25.03	乙酸/呋喃甲醛
12.86	異丁醇	28.98	癸酸乙酯
15.27	1-丁醇	29.98	丁二酸乙二酯
17.42	2-甲基-1-丁醇	34.27	十二酸乙酯
17.54	3-甲基-1-丁醇	37.78	苯乙醇

2. 真實及偽造麥卡倫威士忌主要成分波峰強度之比較

因真實及偽造麥卡倫雪莉桶 12 年威士忌均加入等量之內標準品，在相近高度之內標準品波峰強度比較下，圖 6 上方為真實威士忌及下方偽造威士忌之對比層析圖，顯示除內標準品層析波峰高度相近外，其餘偽造威士忌波峰強度均明顯較真酒為弱。另以相同條件進行真實及偽造威士忌各波峰面積之積分，以進行半定量值計算，其中發現偽造威士忌在 1-丁醇、1-己醇及丁二酸二乙酯

等波峰均未呈現積分值，顯示該 3 種成分在偽造威士忌中含量甚微。復比較真實及偽造威士忌各成分半定量數值，偽造威士忌成分含量約僅為真實威士忌的 20~30%，該偽造威士忌經以手持酒精濃度計測定，結果與酒瓶標示 40% v/v 相近，顯示該偽造酒品係以酒精摻雜原酒或其他威士忌，導致除乙醇外之其它有機成分含量呈現遠低於真實含量之情形。綜合上述觀察，層析圖譜之比對亦可提供偽造手法相關訊息。

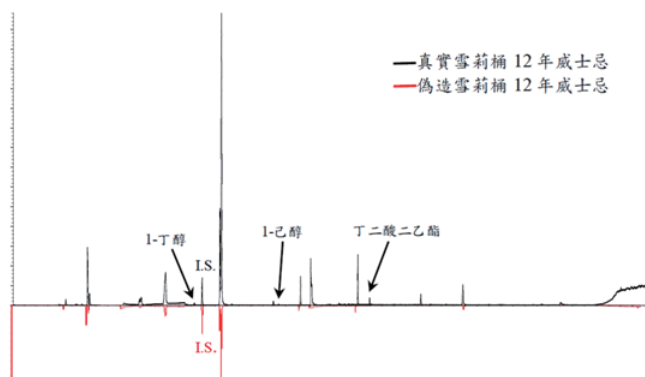


圖 6 真實及偽造雪莉桶 12 年威士忌之層析波峰比較圖

3. 麥卡倫雪莉桶及黃金三桶系列綜合主成分分析

使用 16 個波峰積分比值作為變量的條件下，針對麥卡倫真實雪莉桶及黃金三桶系列威士忌樣品共同進行主成分分析，藉以研判可否區別同廠牌不同系列之威士忌，其結果如圖 7，其中 X 軸為第一主成分，解釋變異量為 54.58%；Y 軸為第二主成分，解釋變異

量為 23.99%；Z 軸為第三主成分，解釋變異量為 11.05%，總累積變異量達 89.63%。復以樹狀圖如圖 8 輔助定義分類各群組，可發現黃金三桶 25 年自成一群組，遠離雪莉桶系列及其餘黃金三桶系列，另綜合分析顯示雪莉桶其組內差異小於黃金三桶，應係雪莉桶威士忌僅使用單一橡木桶內威士忌，未調和其他種類橡木桶威士忌所致。且依各年份散

佈情況研判，年份越高之麥卡倫威士忌
差異越小，應係熟成年份越高，威士忌
內部成分及含量越趨穩定。

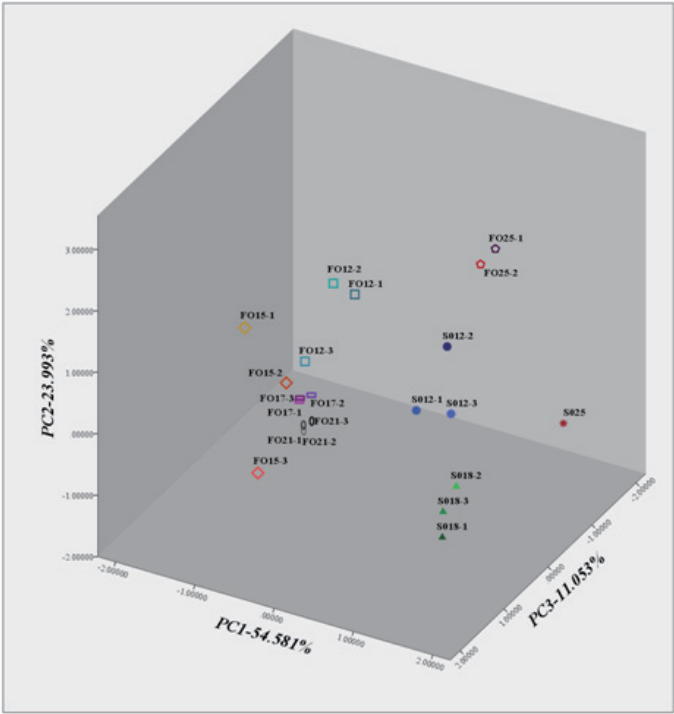


圖 7 雪莉桶及黃金三桶系列威士忌主成分分析散佈圖

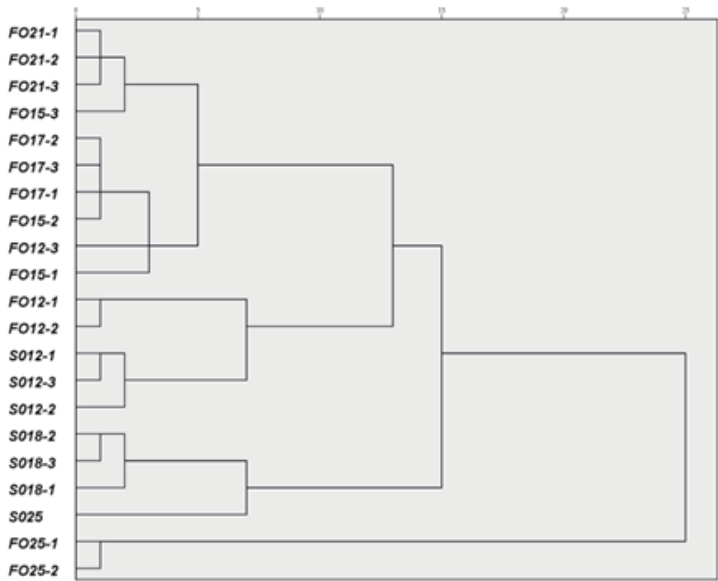


圖 8 雪莉桶及黃金三桶系列威士忌之主成分分析樹狀圖

4. 偽造及真實雪莉桶系列威士忌之主成分分析

針對偽造雪莉桶 12 年威士忌及真實雪莉桶系列威士忌樣品進行主成分分析，藉以評估可否利用主成分分析區別真偽，其結果如圖 9，其中 X 軸為第一主成分，解釋變異量已達 94.42%；Y 軸為第二主成分，解釋變異量為 4.06%；

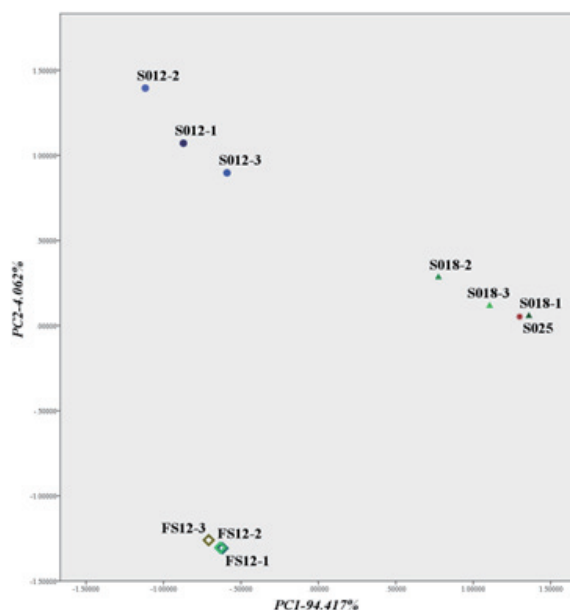


圖 9 偽造雪莉桶 12 年及真實雪莉桶系列威士忌主成分分析散佈圖

5. 主成分分析結合單一樣本 T 檢定在真偽麥卡倫威士忌上之鑑別

以主成分分析作為鑑定真偽之方法時，僅能以樹狀圖區別群組，如未來需運用於實務上，尚需更嚴謹之統計方式以增加數據上之可靠性及可信度，故以前述偽造及真實雪莉桶系列主成分分析所得結果，取真實雪莉桶 12 年威士忌之座標以 t-test 進行檢定，對照 student

總累積變異量達 98.48%。其中偽造雪莉桶 12 年威士忌為同一群組，明顯與真實雪莉桶 12 年及 18 年、25 年兩群組分離，顯示其化合物含量及組成有極大差別，亦顯示偽造威士忌為同一案件扣押證物，調配方式應相似故在成份組成上亦接近。

t-distribution table 計算並標定真實雪莉桶 12 年威士忌分析數據在 95% 及 99% 信心水準下第一、二主成分之範圍，用以檢驗真實與偽造威士忌於統計結果下是否具有顯著差異。

如圖 10 顯示，真實雪莉桶系列及偽造雪莉桶 12 年威士忌經主成分分析後，在 95% 及 99% 信心水準下均能有效區別真實雪莉桶 12 年及其它年分與偽

造威士忌間之區別，顯示真實與偽造威士

忌間之成分含量具顯著差異而得以鑑別。

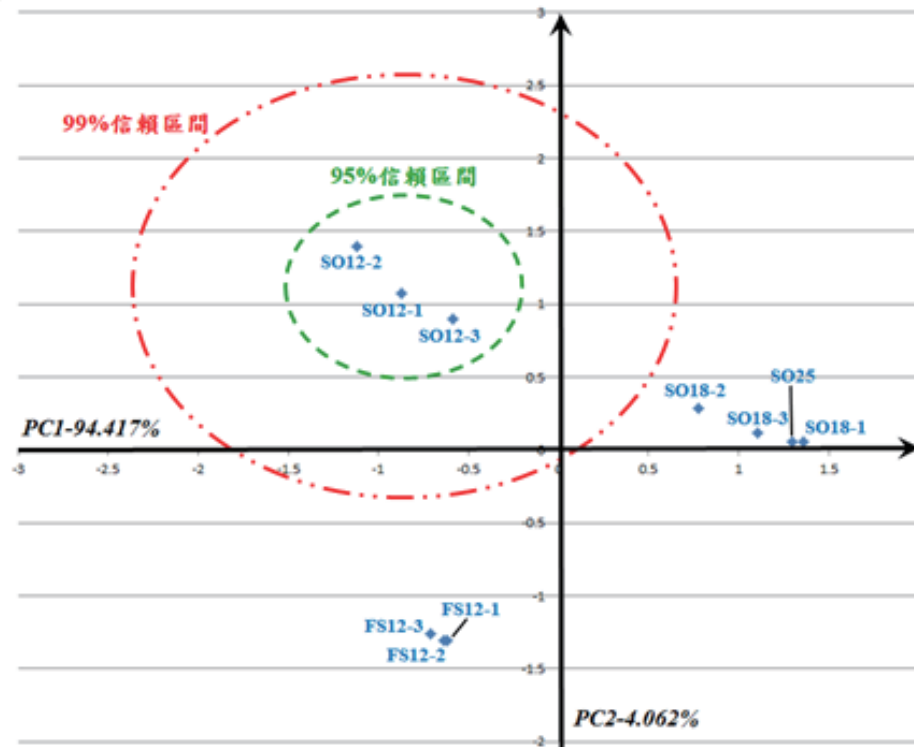


圖 10 偽造雪莉桶 12 年及真實雪莉桶系列威士忌主成分分析結合信賴區間之結果圖

(二) GC-IRMS 結合折線圖之鑑別

利用前述文獻 (Parker et al., 1998) 使用各成分 $\delta^{13}\text{C}$ 值做成雷達圖鑑別真偽威士忌之原理，本研究使用威士忌中可測得之成分 $\delta^{13}\text{C}$ 值做成座標圖，再以折線連接各點，藉由折線型態區別真偽，其中真偽雪莉桶 12 年威士忌可測得 $\delta^{13}\text{C}$ 值成分為乙醇、乙醛、乙酸乙酯、丙醇、異丁醇、3-甲基-1-丁醇、癸酸乙酯及苯乙醇等 8 種成分，兩者折線圖型態如圖 11，其中偽造麥卡倫威士忌之乙酸乙酯、丙醇及異丁醇等成分 $\delta^{13}\text{C}$ 值與真酒之成份 $\delta^{13}\text{C}$ 值相比

呈現顯著差異，導致折線圖型態明顯不同。另比較雪莉桶系列成分 $\delta^{13}\text{C}$ 值如圖 12，雖然各成分 $\delta^{13}\text{C}$ 值仍有所差異，但折線型態並未隨年份消長而有明顯差異，故更可確定本法有助於區別真偽麥卡倫雪莉桶系列之威士忌。另觀察黃金三桶系列成分 $\delta^{13}\text{C}$ 值如圖 13，雖僅可檢測到乙醇、乙醛、乙酸乙酯、丙醇、異丁醇、3-甲基-1-丁醇等 6 種成分之 $\delta^{13}\text{C}$ 值，折線圖型態大致類似雪莉桶系列，顯示單一蒸餾廠以相同製程所生產之威士忌，其成分 $\delta^{13}\text{C}$ 值均相似，且有別於製程相異之偽造威士忌，實具有可鑑別真偽威士忌之價值。

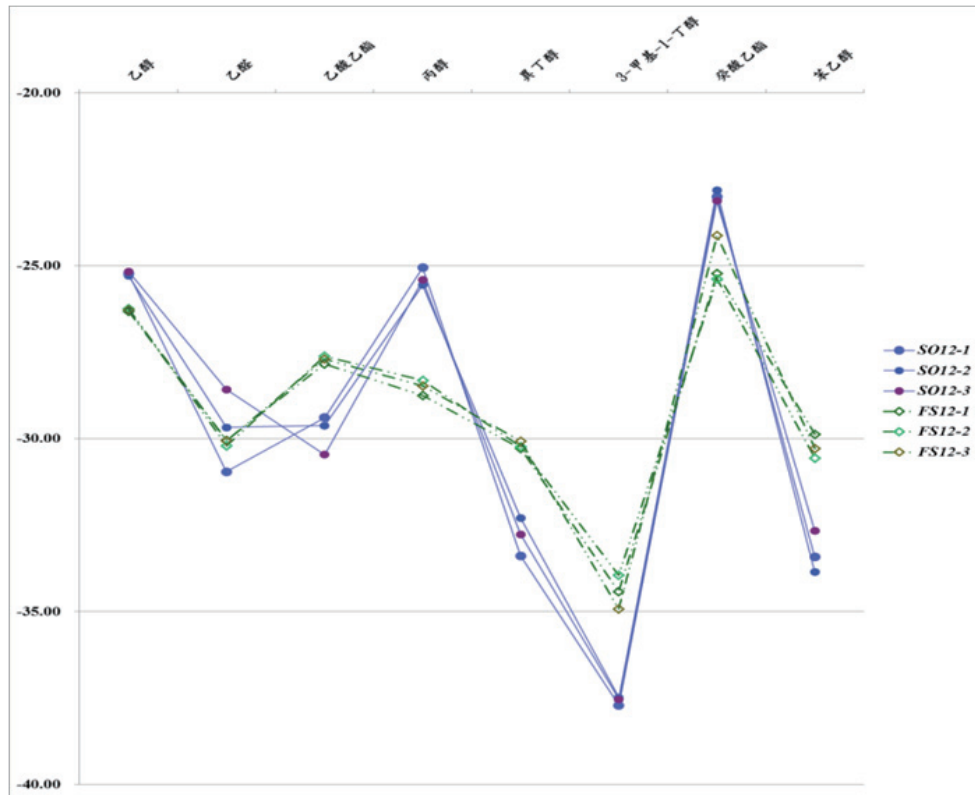


圖 11 真實及偽造雪莉桶 12 年威士忌成分 $\delta^{13}\text{C}$ 值座標折線圖

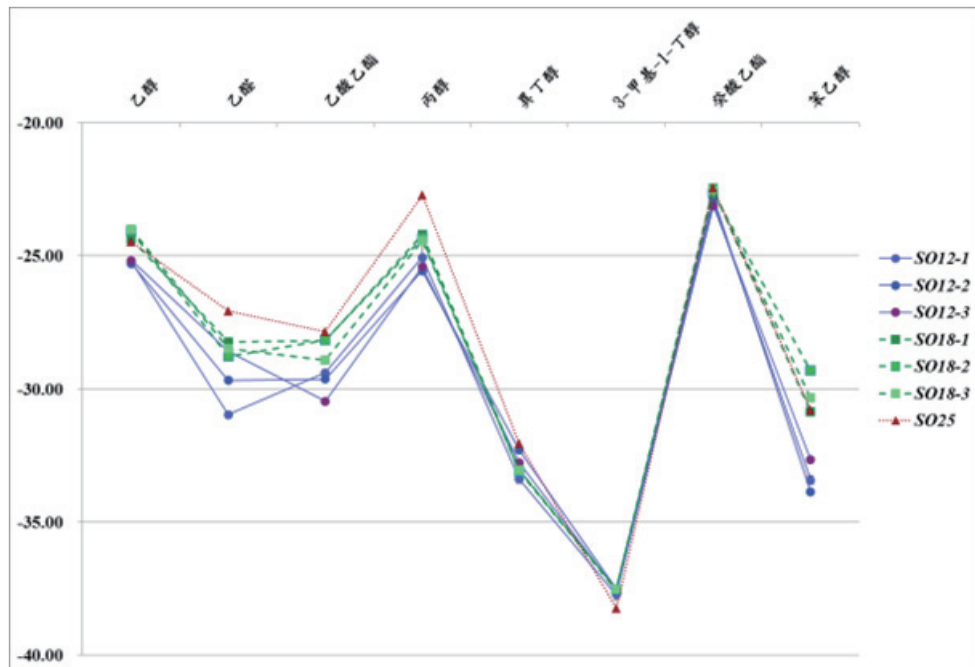
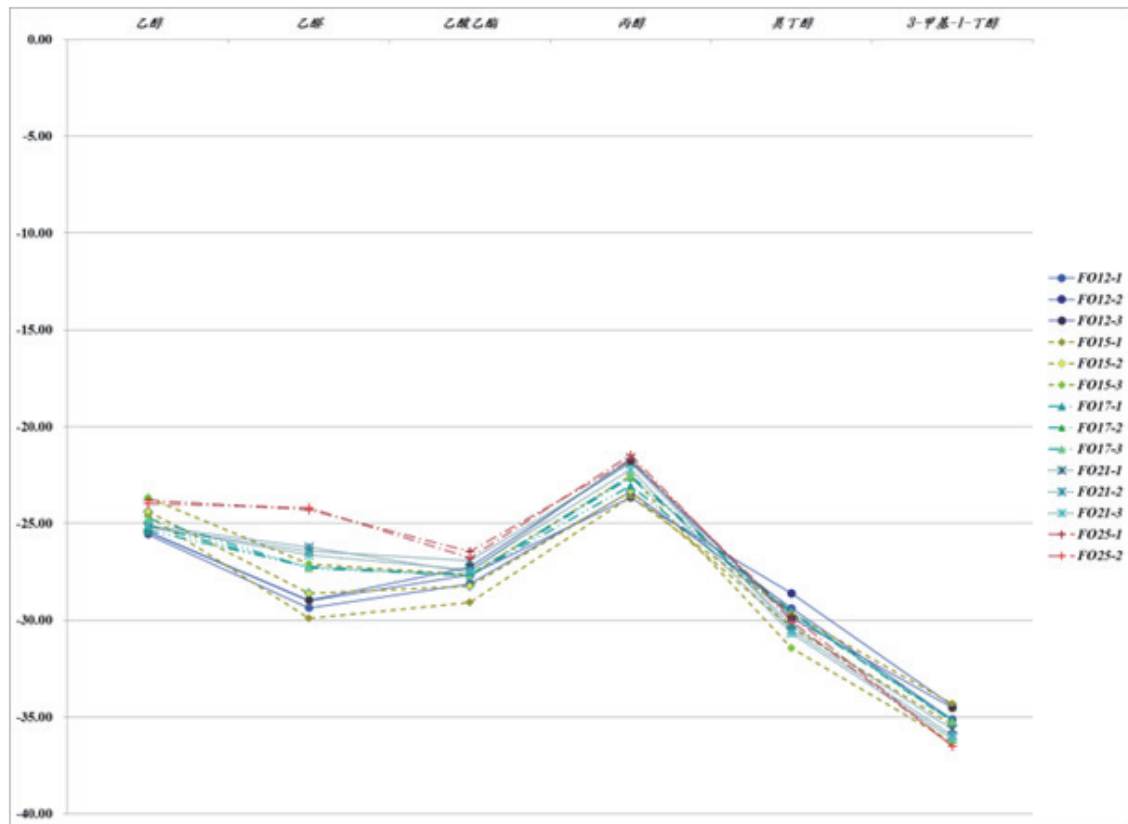


圖 12 雪莉桶系列成分 $\delta^{13}\text{C}$ 值座標折線圖

圖 13 黃金三桶系列成分 $\delta^{13}\text{C}$ 值座標折線圖

三、酒質成分分析應用在麥卡倫威士忌年份之鑑別

(一) GC/MS 半定量分析應用在麥卡倫威士忌年份之鑑別

1. 成分半定量與年份消長之觀察

觀察各成分波峰積分值除以內標準品波峰積分值所得半定量數值，評估有無成分含量之消長可作為年份鑑別之依據，雪莉桶與黃金三桶系列各成分含量依滯留時間及年份排列綜合比較圖如圖 14、15，雪莉桶系列方面各成分中酯類有隨年份而增加之趨勢，另黃金三桶系

列亦有同樣趨勢，顯示酯類隨熟成年份增加致蒸餾酒液內醇類與酸類反應生成而含量上升，亦影響威士忌醇厚之口感及其價值，酸類及醛類係醇類與空氣作用氧化所造成，故亦有隨年份增加之趨勢，而醇類主要在發酵時所生成，除黃金三桶 25 年威士忌 3-甲基-1-丁醇含量較多外，其餘則變動不大，顯示威士忌於生產過程因存放橡木桶內時間不同造成成分含量增減。

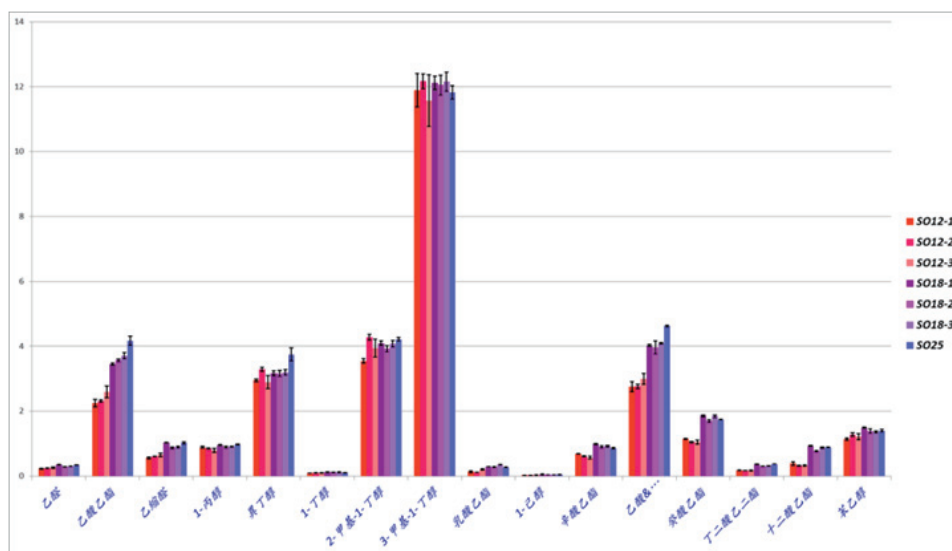


圖 14 雪莉桶系列威士忌成分半定量與年份消長關係圖

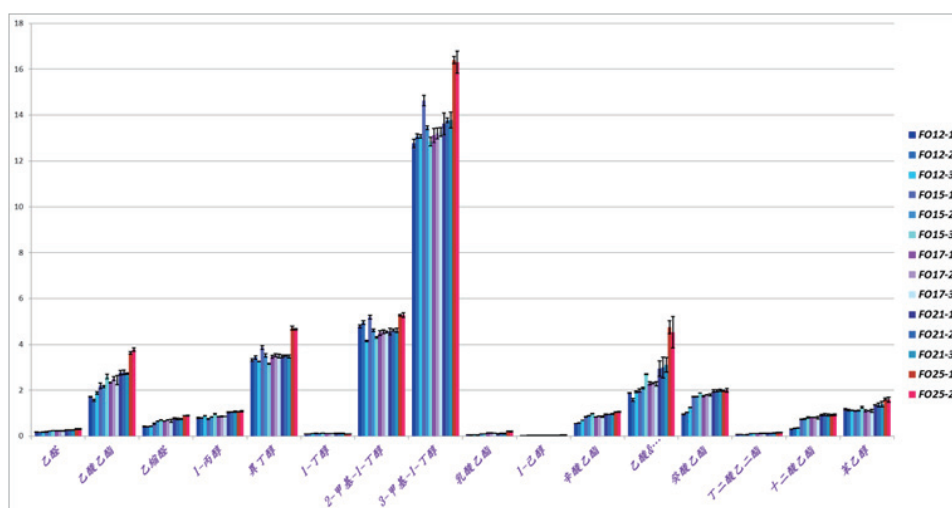


圖 15 黃金三桶系列威士忌成分半定量與年份消長關係圖

2. GC/MS 半定量分析結合統計方法鑑別年份之應用

首先針對雪莉桶系列將 16 種波峰 (17 種成分) 半定量結果兩兩配對製成座標圖，共有 120 種結果，其中乙酸乙酯與乙酸 / 呋喃甲醛兩波峰半定量結果

各與其餘 14 種成分配對製成座標圖後，經統計軟體計算各雪莉桶系列樣品座標距離所產生之樹狀圖，均可有效將雪莉桶 12、18 及 25 年威士忌分為 3 群，故將兩成分半定量數值配對製成座標圖 (如圖 16)，以樹狀圖分類各樣品座標

群組，亦能有效區別年份（如圖 17），復依據座標圖上各點建立迴歸預估曲線，該線可決係數 R^2 值達 0.991，顯示

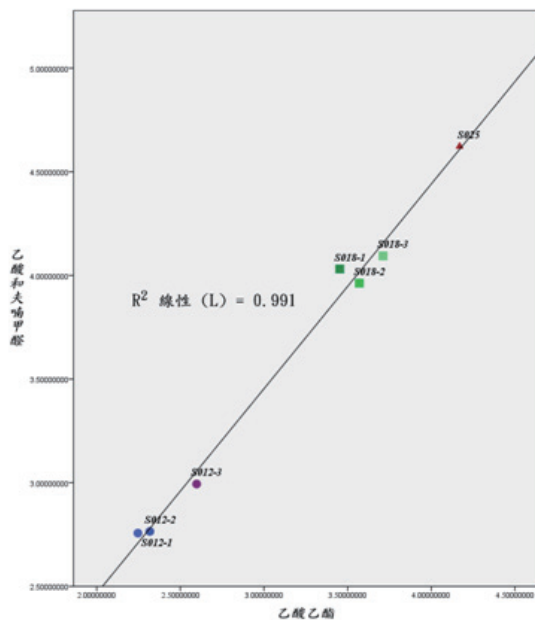


圖 16 雪莉桶系列年份鑑別座標圖

復針對黃金三桶系列以相同方式鑑別年份，於配對研判時發現該系列 15 年威士忌成分組成可能會分佈接近 12、17 甚或 21 年間，故在成分配對後所得出之樹狀圖可分出 12、17、21 及 25 年即視為可區別年份，而 15 年威士忌則無法與 12、17 年加以鑑別。另結果亦顯示乙縮醛與其餘 10 種成分半定量配對可區別上述 4 個年份，乙酸乙酯則與 6 種成分配對鑑別效果次之，乙醛、乳酸乙酯、乙酸 / 呋喃甲醛及丁二酸二乙酯則為 5 種成分，將乙縮醛與上述五種成分分別製成座標圖，與乙醛所得迴歸預估曲線可決係數 R^2 值達 0.960 為最佳（如圖 18），與丁二

兩成分消長具高度相關性，且與年份之增加呈現正相關關係。

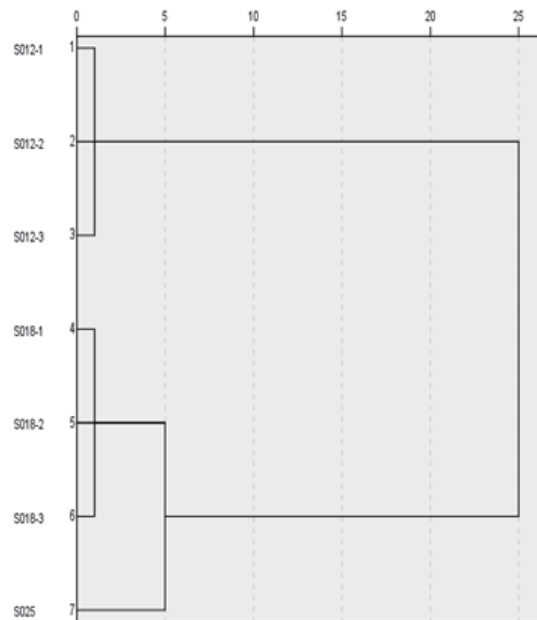


圖 17 雪莉桶系列年份鑑別樹狀圖

酸二乙酯之 R^2 值達 0.945 次之，顯示乙縮醛及乙醛可做為黃金三桶年份鑑別之重要指標成分。

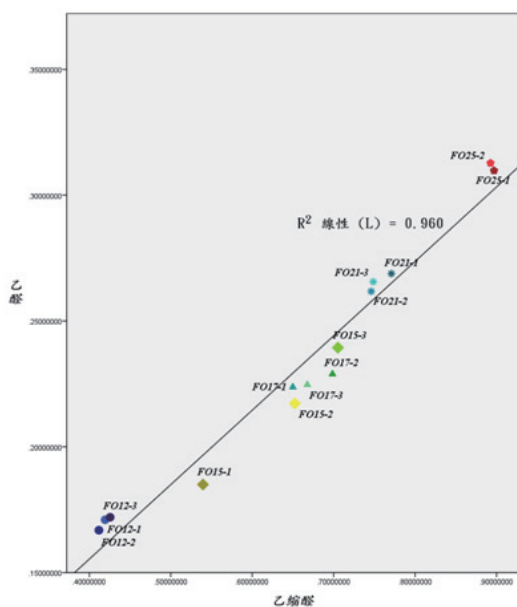


圖 18 黃金三桶系列年份鑑別座標圖

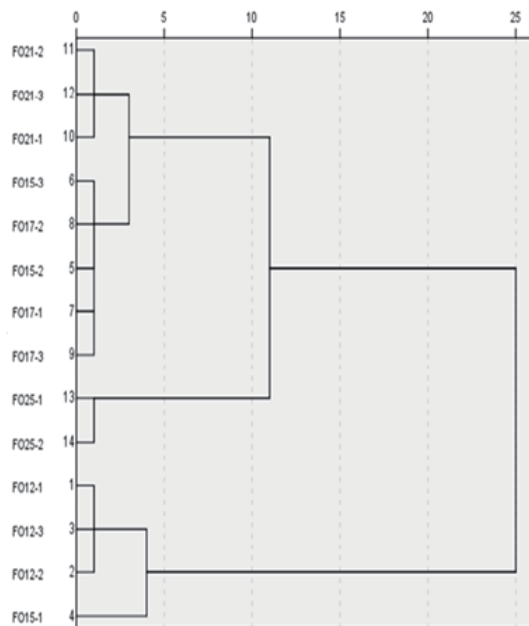


圖 19 黃金三桶系列年份鑑別樹狀圖

以主要成分半定量數值所作成之座標圖，配合座標點間之距離以樹狀圖區別群組，觀察群組分佈情況雖可初步界定不同年份，惟尚需更嚴謹之統計方式以增加數據上之可靠性及可信度。相關半定量座標圖分析所得結果復以 t-test 進行檢定，對照 student t-distribution table 計算並標定麥卡倫兩系列威士忌半定量數據在 99% 信心水準下各年份信賴區間，用以檢驗兩系列威士忌所選擇之主要成分半定量數值於統計結果下是否具有顯著差異而能有效鑑別不同年份。

雪莉桶系列方面因樣本數目考量，僅標定 12 及 18 年份之信賴區間，其結果顯示兩年份所建立之 99% 信賴區間均未重疊，且 25 年份之座標點亦落於兩信賴區間之外而達到有效鑑別（如圖 20）。黃金三桶系列亦

因樣本數目考量及 15 年份無法有效鑑別等因素，僅標定 12、17 及 21 年等 3 個年份之信賴區間，結果顯示以上三者所建立之 99% 信賴區間亦均未重疊，且 25 年份之座標點亦落於此三年份信賴區間之外（如圖 21）。故可研判前述各系列所選擇之主要成分在各年份間因其含量消長所造成之差異，可有效鑑別雪莉桶系列 12、18 及 25 年威士忌與黃金三桶系列 12、17、21 及 25 年威士忌。

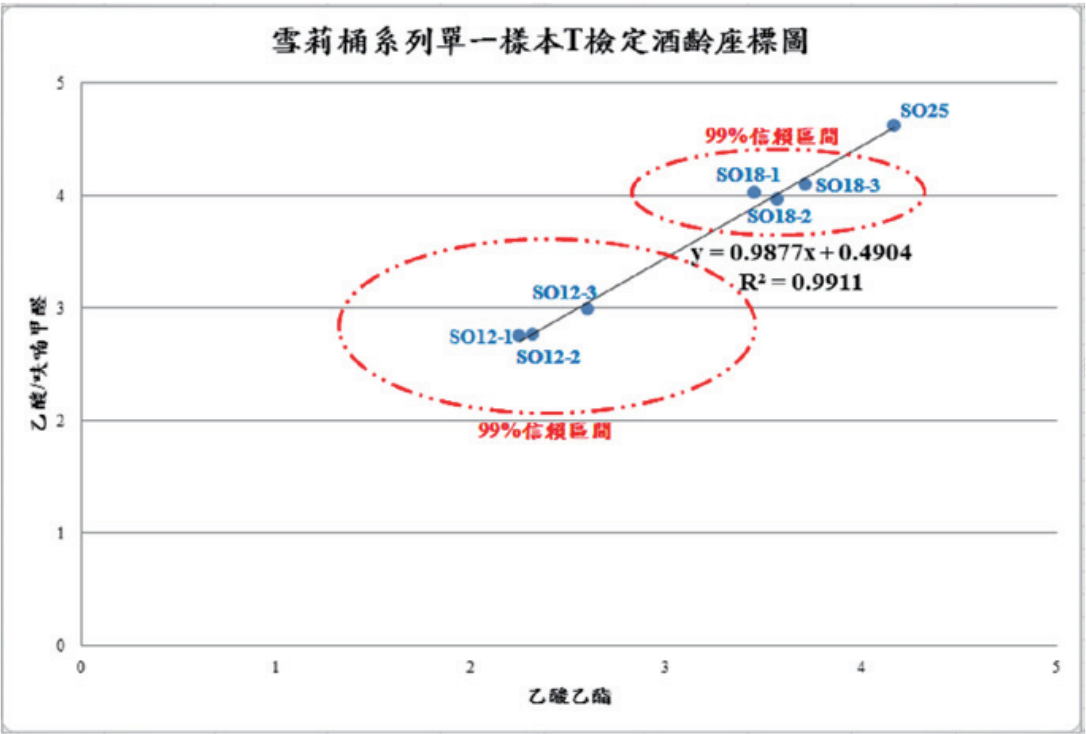


圖 20 雪莉桶系列 GC/MS 半定量分析結合單一標本 T 檢定之年份鑑別座標圖

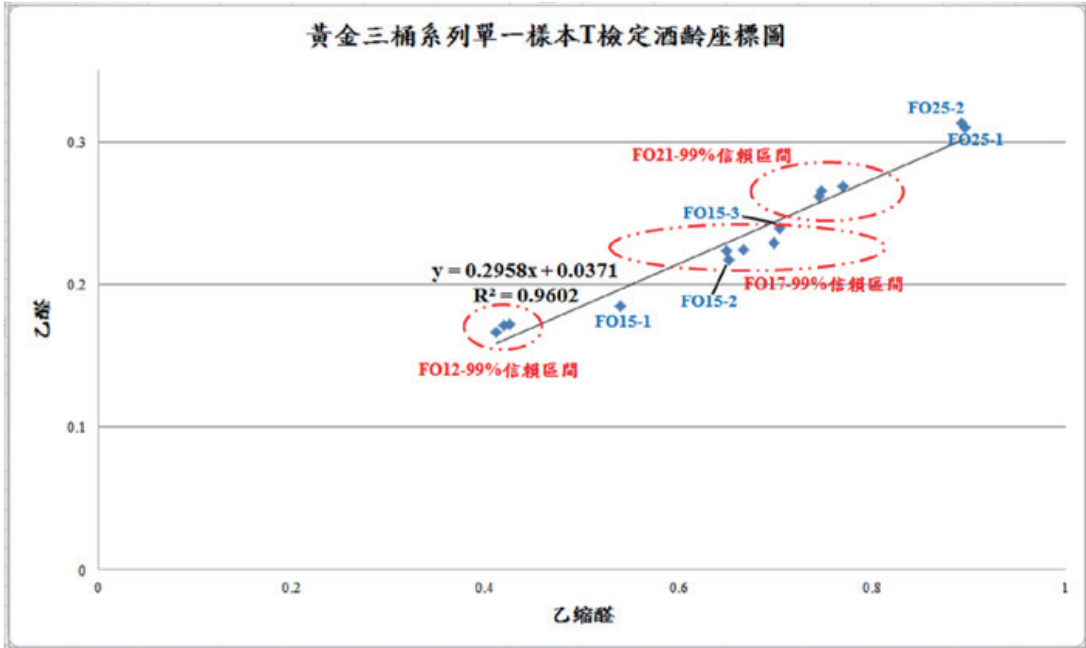


圖 20 黃金三桶系列 GC/MS 半定量分析結合單一標本 T 檢定之年份鑑別座標圖

(二) GC-IRMS 分析結合單因子變異數分析應用在麥卡倫威士忌年份之鑑別

首先針對雪莉桶系列威士忌以 GC-IRMS 所測得 8 種成分之 $\delta^{13}\text{C}$ 值及其標準差作圖，如圖 22，其中可觀察到乙醛、乙酸乙酯及丙醇等成分隨年份增加 $\delta^{13}\text{C}$ 值有偏正之趨勢，為有效鑑別雪莉桶系列相同及不同年份間各平均值是否有差異存在，

藉此建立 $\delta^{13}\text{C}$ 值與年份之消長關係，復將各成分所測定之 3 次 $\delta^{13}\text{C}$ 值輸入統計軟體以單因子變異數分析鑑別其差異。經分析後發現各成分均有不同年份不具顯著差異或相同年份具顯著差異之情況，其中以丙醇鑑別情況較佳，僅編號 SO12-1 及 18-3 之 $\delta^{13}\text{C}$ 值數值分析結果為不具顯著差異，但 SO18-3 在數值表現上仍較偏向 18 年其它兩樣品（如圖 23）。

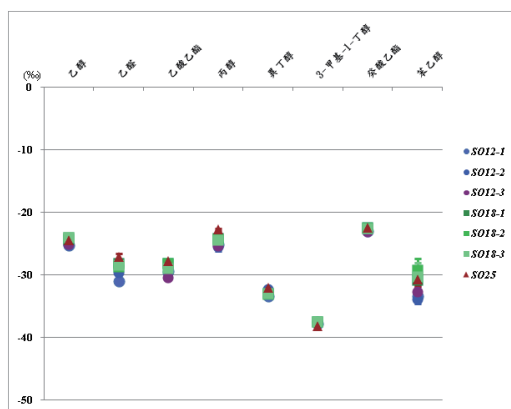


圖 22 雪莉桶系列成分之 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值及標準差散佈圖

樣品編號	平均值 (‰)	標準差 (‰)	SO12-1	SO12-2	SO12-3	SO18-1	SO18-2	SO18-3
SO12-1	-25.06	0.65						
SO12-2	-25.56	0.62	-(0.120)					
SO12-3	-25.41	0.20	-(0.257)	-(0.642)				
SO18-1	-24.20	0.20	+(0.013)	+(0.001)	+(0.001)			
SO18-2	-24.34	0.16	+(0.033)	+(0.001)	+(0.003)	-(0.642)		
SO18-3	-24.42	0.19	-(0.053)	+(0.002)	+(0.005)	-(0.478)	-(0.803)	
SO25	-22.72	0.08	+(<0.001)	+(<0.001)	+(<0.001)	+(<0.001)	+(<0.001)	+(<0.001)

圖 23 雪莉桶系列丙醇 $\delta^{13}\text{C}$ 值之單因子變異數分析結果梯狀圖⁸

⁸ 備註：() 內數字為單因子變異數分析之 p-value：「+」表示兩樣品 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值 p-value<0.05，具顯著差異，「-」則反之；■表示不同年份不具顯著差異。

復觀察黃金三桶系列所測得 6 種成分之 $\delta^{13}\text{C}$ 值及其標準差，於各成分 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值中，僅乙醛稍具隨年份增加而呈偏正之趨勢（如表 4），以前述相同統計方法鑑別黃金三桶系列相同及不同年份間各平均值是否有差異存在，其中乙醛經分析顯示僅有

15 年 $\delta^{13}\text{C}$ 值無法有效與 12、17 年鑑別外（如圖 24），其餘成分 $\delta^{13}\text{C}$ 值變異數分析均無法有效區別相同及不同年份，顯示雪莉桶及黃金三桶系列或可分別利用成分中丙醇及乙醛 $\delta^{13}\text{C}$ 值有效區別年份。

表 4 黃金三桶系列乙醛 $\delta^{13}\text{C}$ 值

樣品編號	平均值 ()	標準差 ()
FO12-1	-29.37	0.21
FO12-2	-28.99	0.30
FO12-3	-28.97	0.32
FO15-1	-29.92	0.11
FO15-2	-28.61	0.31
FO15-3	-27.10	0.24
FO17-1	-27.21	0.28
FO17-2	-27.29	0.18
FO17-3	-27.30	0.25
FO21-1	-26.43	0.18
FO21-2	-26.23	0.10
FO21-3	-26.63	0.13
FO25-1	-24.28	0.28
FO25-2	-24.18	0.36

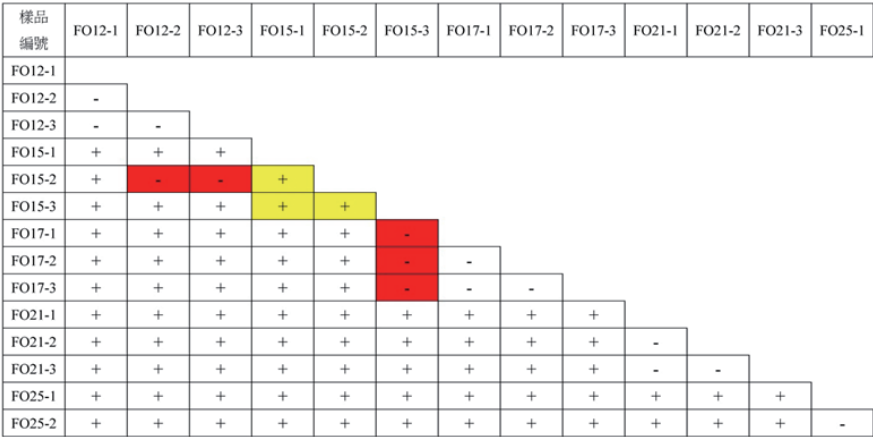


圖 24 黃金三桶系列乙醛 $\delta^{13}\text{C}$ 值之單因子變異數分析結果梯狀圖⁹

⁹ 圖於樣品數目過多及版面受限，為完整呈現差異結果，故未加入單因子變異數分析之 p-value；■表示相同年份 $\delta^{13}\text{C}$ 值具顯著差異，餘同 8 備註。

伍、結論

綜觀目前仿冒高價酒品案件屢見不鮮，即便威士忌酒商定期更換瓶身上防偽特徵，但亦因威士忌酒類眾多，消費者無法隨之更新所得到之資訊，導致消費者無法確切分辨真偽。故發展威士忌酒質之化學成分分析再配合適當數據的統計分析方法，不但可有效鑑別真偽，更可破解目前偽造集團的仿冒手法，如本研究先行定量真偽威士忌內甲醇濃度，顯示以目前偽造手法大多以未變性酒精稀釋原酒之過程，經此法鑑驗即能有效初檢其真偽。復以 GC/MS 分析威士忌內成分半定量結果配合 PCA 分析更可有效鑑別真偽麥卡倫威士忌，而 GC/IRMS 分析主要成分所得之 $\delta^{13}\text{C}$ 值，以折線型態圖像化進行比對，亦能明顯辨別真偽酒之差異。

年份鑑定實驗結果顯示藉由威士忌內成分化學性質之消長，可初步有效區分不同年

份，其中本研究方法對於僅使用單一橡木桶酒液之雪莉桶系列較為適用，黃金三桶系列係麥卡倫蒸餾廠調酒師依據其經驗及酒液風味調和 3 種橡木桶之威士忌，故造成其成分組成變異較大，再者據蘇格蘭威士忌協會所頒佈之 The Scotch Whisky Regulations 2009 規定，酒瓶上所標示之年份係以調和該酒所使用之威士忌年份最低者為準，故在成份消長上無法完全掌握黃金三桶全系列年份比例。未來可再增加兩系列酒品樣本數，以修正主要成分半定量座標圖及其迴歸預估曲線，並建立成分 $\delta^{13}\text{C}$ 值可信賴區間成為更具可信度之指標，或將本研究的技術方法套用於高粱酒等高單價且釀造過程單純之烈酒，反覆驗證本方法鑑別年份之可行性，復配合前述真偽鑑別方法建立系統化鑑驗流程，以有效打擊不肖商人偽造及混充高年份烈酒等不法暴利行為。

參考文獻

一、中文部分

- 米 洵（2013），偽造威士忌鑑識方法之研究，中央警察大學鑑識科學研究所碩士論文。
- 袁玉潔（2009），氣相層析同位素比質譜儀及頂空氣相層析質譜儀鑑定酒類摻假之研究，國立清華大學化學系碩士論文。
- 徐健民（2003），刑事化學，中央警察大學印行。
- 楊智宇（2011），希爾伯特-黃變換（Hilbert-Huang Transform）結合主成份分析與類神經網路在齒輪故障程度之診斷，國立中央大學機械工程學系碩士論文。
- 鄒雨恬（2013），精油成分之碳穩定同位素分析應用於牛樟木產源鑑定之研究，中央警察大學鑑識科學研究所碩士論文。

二、英文部分

- GonzaÁlez-Arjona, D., GonzaÁlez-Gallero, V., Pablos, F. ; and Gustavo GonzaÁlez, A. 1999. Authentication and differentiation of Irish whiskeys by higher-alcohol congener analysis. *Analytica Chimica Acta* 381:257-264.
- Griffiths, H. 1992. Carbon isotope discrimination and the integration of carbon assimilation pathways in terrestrial CAM plants: commissioned review. *Plant Cell Environ.* 15:1051-1062.
- Parker, I. G., Kelly, S. D., Sharman, M., Dennis, M. J. ; and Howie, D. 1998. Investigation into the use of carbon isotope ratios ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) of Scotch whisky congeners to establish brand authenticity using gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry. *Food Chemistry* 63(3):423-428.
- Rhodes, C. N., Heaton, K., Goodall, I. ; and Brereton, P. A. 2009. Gas chromatography carbon isotope ratio mass spectrometry applied to the detection of neutral alcohol in Scotch whisky: an internal reference approach. *Food Chemistry* 114:697-701.

Saxberg, B. E. H., Duewer, D. L., Booker, J. L. ; and Kowalski, B. R. 1978. Pattern recognition and blind assay techniques applied to forensic separation of whiskies. *Analytica Chimica Acta* 103:201–212.

