

# 用荧光光谱鉴别白酒

陈国庆 朱 拓 吴亚敏 杨建磊 武 浩

(江南大学理学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要** 在对乙醇、甲醇等醇类溶液荧光光谱特性进行研究的基础上,应用美国 Roper-Scientific 公司 SP-2558 多功能光谱测量系统,对 50 多种品牌白酒及其年份酒在紫外光激励下的荧光光谱进行了检测。结果表明,白酒在紫外光激励下能产生较强的荧光,各品牌白酒及其年份酒的荧光光谱各有明确的特征。实验测得其三维荧光光谱,由此构建了白酒荧光光谱指纹图库。分析各荧光光谱的特征,以谱峰个数、峰值波长、最佳激励波长等特征值创建了各品牌年份白酒荧光光谱特征数据库。利用 SQL 数据库软件和 VB 语言研制成一个能对白酒进行自动比对、识别的白酒荧光光谱智能鉴别系统,实现了白酒的智能化鉴别。研究结果发挥荧光光谱分析灵敏度高、准确度高和样品用量少、不需前期处理等优点,为白酒检测、鉴别提供了一种有效的新方法,能应用于白酒企业生产管理及白酒消费市场监管,并为已引起广泛关注的酒类食品安全监管提供帮助。

**关键词** 荧光光谱;智能鉴别系统;检测;白酒

**中图分类号** O433.1;TN247

**文献标识码** A

**doi:** 10.3788/AOS200828s2.0139

## Identification of Liquor Using Fluorescence Spectra

Chen Guoqing Zhu Tuo Wu Yamin Yang Jianlei Wu Hao

(School of Science, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

**Abstract** On the basis of study about fluorescence spectra of alcohol-water mixtures and their characteristic, by using SP-2558 multifunctional spectral measuring system, the fluorescence spectra of more than 50 kinds of liquors excited by ultraviolet (UV) light have been measured. The results show that a stronger fluorescence can be generated when liquor is excited by UV light, and its characteristic is clear. Three-dimensional fluorescence spectra of various liquor were measured. Based on this, a fluorescence spectra fingerprint atlas of liquors was constructed. Through analysis, a spectra database of liquors including the number of peaks, the peak wavelength, best exciting wavelength, etc. was established. By using SGL Server 2005 and VB 6.0, an intelligent identification system of liquors was created. The fluorescence spectra of unknown liquor can be automatically compared with those of known liquor in the database, and this system can intelligently identify liquor and get degree of similarity. Fluorimetry has high sensitivity and accuracy, its sample is a little and need not pre-treatment, this work bring the advantages of fluorescence spectroscopy into play, the research results provide an effective new method for identification of liquors, it can be applied to production management and market supervision of liquor, and provide helps for food safety.

**Key words** fluorescence spectra; intelligent identification system; measurement; liquor

## 1 引 言

长期以来,人们一直试图应用分析技术借助光电分析设备分析、检测酒的品质<sup>[1]</sup>。国外主要是对葡萄酒进行检测,德国吉生海姆研究学院利用傅里叶变换红外光谱仪对葡萄酒的酒龄及各种理化指标(酒精度、相对密度、折光率、传导率、丙三醇、多酚、还原糖、果糖、葡萄糖、蔗糖、总酸、pH 值、挥发酸、总二氧化硫、酒石酸、苹果酸、乳酸、柠檬酸等)进行测定,日本有报道用红外光谱技术鉴别葡萄酒的品牌

和质量,英国也有应用动态光散射技术,通过测定大分子团的粒径尺度来鉴别葡萄酒的优劣的报道。

在建国以前就有白酒分析检测方面的相关研究,但真正意义上的白酒分析检测起源于 1964 年,原轻工业部专家组在贵州茅台酒厂进行的科学试点。目前,白酒分析技术除了传统理化分析技术外,有色谱分析及联用技术,包括气相色谱技术和液相色谱技术<sup>[2,3]</sup>;光谱分析及联用技术,包括紫外-可见光谱分析法<sup>[4]</sup>、近红外光谱分析法<sup>[5,6]</sup>、原子吸收光

谱分析法等<sup>[7]</sup>。近几年,一些新仪器和新设备被引入白酒检测领域,如具有高灵敏度、高分辨率、高峰容量特点的全二维气相色谱;在分析白酒胶体结构方面,具有强大功能的原子力显微镜;具有强大聚类分析功能,能对白酒进行模糊分析的近红外光谱仪;色谱分析技术和化学计量学方法相结合对白酒进行感官模拟的色谱型电子鼻等。同时,也出现了一些新技术和新方法,如色谱分析中采用顶空进样技术、固相微萃取技术、闻香识别技术等。

白酒除主要成份乙醇和水外,含有总量很低(约1%)、种类极多(已测出的有300多种)的有机化合物,如醇、酯、酸、羰基化合物、苯酚化合物等。其中醇和酯含量较高,约为千分之几,其余的含量都在万分之几,甚至百万分之几以下,但这些微量成份却是决定白酒的香气、口味、风格等独特风味的主要因素,是白酒的重要组份<sup>[8]</sup>。由于白酒成份复杂,各组份含量又极低,且随着时间的变化,酒在贮存过程中又进行着一系列复杂的物理和化学变化,对分析检测工作造成较大难度。目前已有的检测分析方法仅是对白酒的某些成份、含量的个体分析,并没有对白酒品质、特性的总体把握,有一定的局限性,难以满足白酒工业生产、科技创新及消费市场健康发展的需要。

我们在对醇类物荧光光谱的实验检测、特性分析等的研究基础上<sup>[9~12]</sup>,运用荧光光谱检测技术,通过测量荧光光谱,建立年份白酒荧光光谱图库,构建光谱特征数据库,研制白酒荧光光谱智能鉴别系统,发挥荧光光谱技术高灵敏度、高准确度和方便、快捷、适用范围广的优点<sup>[13~15]</sup>,应用于白酒生产企业管理和年份白酒市场监管。

## 2 白酒荧光光谱的测定

### 2.1 仪器和样品

实验仪器是美国 Roper Scientific 公司 SP-2558 多功能光谱测量系统,其结构如图 1 所示。样品是 50 多种各品牌白酒及其年份酒,由酒厂提供,确保真实。

### 2.2 方法

将 3 mL 左右白酒试样盛于本身激发不出荧光的石英比色皿中,置于光谱测量系统样品室中,由 Xe 灯通过激发单色仪获得所选定的不同波长激发光,激励试样,产生的荧光通过发射单色仪由 CCD 采集,实时输入计算机,测得光谱图。针对每个样品,波长从 200~500 nm 每隔 2 nm 取一个激发光,进

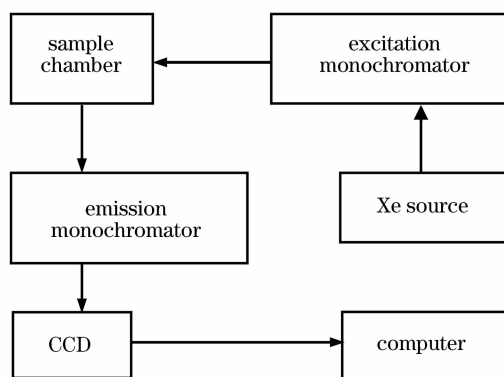


图 1 SP-2558 多功能光谱测量系统

Fig. 1 SP-2558 multifunctional spectrometer system

行激励,测得 151 张发射荧光光谱图,将发射波长设为  $x$  轴,激发波长设为  $y$  轴,荧光相对强度设为  $z$  轴,得到样品的三维荧光光谱图。

### 2.3 结果

实验表明,在短波长光激励下,白酒能产生较强的荧光。对白酒样品进行连续数次测量,其荧光光谱稳定不变。实验测得 50 多种各品牌白酒及其年份酒的三维荧光光谱。这里,我们任取其中汾酒(45 度)、剑南春(52 度)、洋河(55 度)三个品牌各两种年份酒的荧光光谱,如图 2 所示。

从实验测得的荧光光谱可以看到,不同品牌白酒的荧光光谱不同,同一品牌不同年份白酒的荧光光谱也有明显差异,荧光光谱随年份发生较复杂的变化,且不同品牌白酒的这种变化情况不同。对现有样品的实验表明,年份仅有一年差别的白酒,其荧光光谱也有可分辨的差异。总之,不同品牌白酒、同一品牌不同年份白酒其荧光光谱各不相同,特征明确。

## 3 白酒荧光光谱鉴别系统

### 3.1 系统的建立

实验测得各种品牌的白酒及其年份酒的荧光光谱图,荧光光谱特性与具有不同成分含量的不同白酒对应,具有指纹性,白酒的荧光光谱图库成为了其指纹图库,完全可以作为鉴别白酒品牌和年份等的依据。因此,运用 SLQ 数据库软件和 VB 语言,以白酒的品牌名称、香型、度数、年份和对应的荧光光谱谱峰个数、峰值波长、最佳激励波长等光谱特征数据,建立了白酒荧光光谱特征数据库,编制了将待检样品光谱数据在白酒荧光光谱特征数据库中进行查询、比对、计算并输出结果的程序,从而,创建了利用荧光光谱进行白酒鉴别的智能化系统。系统结构如

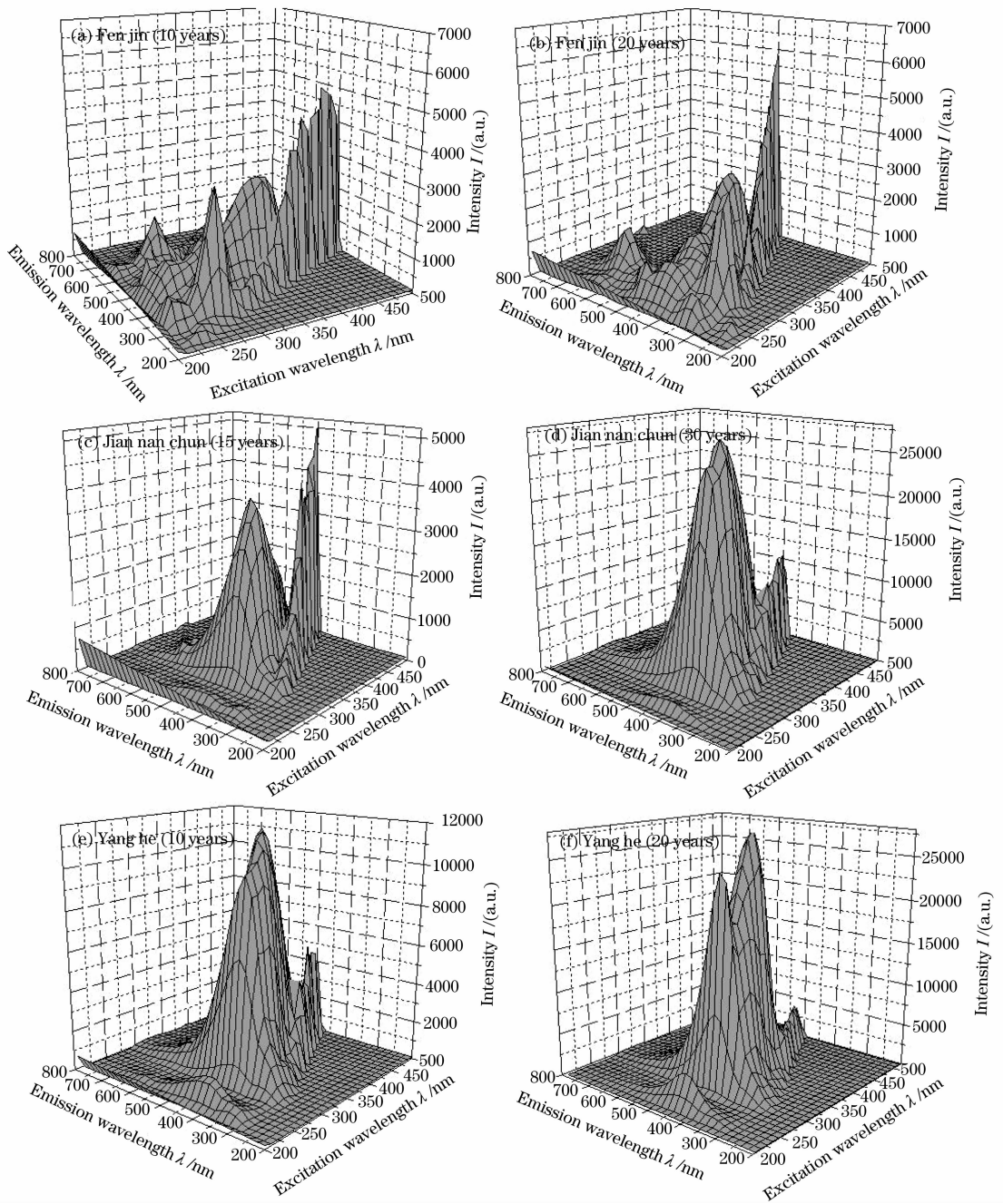


图 2 白酒的三维荧光光谱

Fig. 2 Three-dimensional fluorescence spectra of liquor

图 3 所示,由四个单元组成。数据存储单元即白酒荧光光谱特征数据库,存储已测定的已知白酒样品荧光光谱特征数据,作为用于查询、对比的基准数

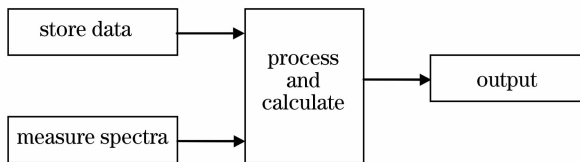


图 3 白酒鉴别系统的结构

Fig. 3 Structure of liquor identification system

据;光谱测量单元由荧光光谱测量设备组成,用于测量待鉴别白酒的荧光光谱;处理计算单元将由光谱测量单元测得的待鉴别白酒荧光光谱特征数据在数据库中查询、与基准数据对比,并进行相似度计算,由输出单元输出结果。

### 3.2 系统的工作流程

首先,测量待鉴别白酒的荧光光谱。测量时可连续进行数次,若有不同,可取平均,得到待鉴别白酒的荧光光谱图,提取用于对比的荧光光谱谱峰个数、峰值波长、最佳激励波长等光谱特征数据,作为

比对数据;第二步,由计算机在存储的白酒荧光光谱特征数据库中进行查询、比对,查找与提取的待鉴白酒光谱特征数据相同或最接近的基准数据,并撷取其对应的品牌名称、香型、年份、度数及光谱特征数据;接着,根据测量提取的比对数据与数据库中撷取的基准数据,计算出待鉴别白酒与基准白酒的相似度;最后,根据撷取结果,输出待鉴别白酒的品牌名称、香型、年份和度数,给出相似度,并生成检测报告,完成鉴别。测量待鉴别白酒荧光光谱时必须与测定基准白酒荧光光谱具有相同的环境条件和设备情况。由于测量的是发射光谱,即一定激发波长下发射荧光的相对强度,Xe灯光强的变化仅影响光谱的相对强度,故可采用调节积分时间等方法消除其影响。

## 4 结 论

根据荧光光谱理论和实验测量结果可知,作为乙醇类食品的白酒,在短波长光激励下能产生较强的荧光。不同的白酒成份含量不同,其荧光光谱特征不同,故荧光光谱可作为指纹图谱用来灵敏、准确地鉴别白酒。由此建立的白酒荧光光谱智能鉴别系统,经试用,显示了低成本、高效率、高准确度的特点。该研究工作将对维护白酒消费市场秩序、加强食品安全监管起到促进作用。

## 参 考 文 献

- 1 Wang Diqiang, Yan Lamei. The development in Chinese liquor Analysis [J]. *Liquor Making*, 2007, **34**(2):28~32  
汪地强,严腊梅. 白酒分析检测发展[J]. *酿酒*, 2007, **34**(2):28~32
- 2 Chen Jinsong. Determination of flavoring compounds in liquor by gas chromatography [J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2006, (8):104~107  
程劲松. 气相色谱法测定白酒中的香味组分研究进展[J]. *酿酒科技*, 2006, (8):104~107
- 3 Hu Guodong. Application of gas chromatography in Chinese Liquor analysis; current status and historical overview [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2003, **29**(10):65~69  
胡国栋. 气相色谱法在白酒分析中的应用现状与回顾[J]. *食品与发酵工业*, 2003, **29**(10):65~69
- 4 Zhang Yuxia, Shi Junhui, Liu Guoqing *et al.*. Determination the amount of furaldehyde in alcoholic beverage with ultraviolet spectrophotometry [J]. *Journal of Xinyang Teachers College (Natural Science Edition)*, 2002, **15**(1):56~57  
张玉霞,石君辉,刘国庆等. 紫外分光光度法测定白酒中糠醛的含量[J]. *信阳师范学院学报(自然科学版)*, 2002, **15**(1):56~

57

- 5 Peng Bangzhu, Long Minghua, Yue Tianli *et al.*. Determination of TA and TE concentration in liquor based on Fourier transform near-infrared spectroscopy [J]. *Transactions of the CSAE*, 2006, **22**(12):216~219  
彭帮柱,龙明华,岳田利等. 傅里叶变换近红外光谱法检测白酒总酸和总脂[J]. *农业工程学报*, 2006, **22**(12):216~219
- 6 Wang Li, Ji Keliang, Xu Yan. Near infrared spectroscopy and its application prospect in quality control of liquor [J]. *Liquor Making*, 2005, **32**(5):17~19  
王莉,季克良,徐岩. 近红外光谱技术及其在白酒质量控制中的应用展望[J]. *酿酒*, 2005, **32**(5):17~19
- 7 Shen Tuchao, Wang Fangquan. Direct determination of Mn in wines using platform graphite tube atomic absorption spectrometry [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2003, **24**(1):92~93  
申屠超,王芳权. 平台石墨炉原子吸收光谱法直接测定酒中的锰[J]. *食品工业科技*, 2003, **24**(1):92~93
- 8 Xie Fangan. Discussion on fragrance composition of liquor and its functions [J]. *Liquor Making*, 2006, **33**(5):52~55  
谢方安. 谈白酒香气成分和作用[J]. *酿酒*, 2006, **33**(5):52~55
- 9 Chen Guoqing, Zhu Tuo, Yu Ruipeng *et al.*. Fluorescence spectra of methanol solution and its characteristic [J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2005, **32**(6):31~34  
陈国庆,朱拓,虞锐鹏等. 甲醇溶液的荧光光谱特性[J]. *光电工程*, 2005, **32**(6):31~34
- 10 Zhu Tuo, Chen Guoqing, Yu Ruipeng *et al.*. Comparison study on spectral properties of methanol and ethanol solutions [J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2005, **32**(4):24~27  
朱拓,陈国庆,虞锐鹏等. 甲醇和乙醇溶液光谱学特性的对比研究[J]. *光电工程*, 2005, **32**(4):24~27
- 11 Zhu Tuo, Chen Guoqing, Yu Ruipeng *et al.*. Experiment study of alcohol-water mixtures absorption and fluorescence spectra induced by UV-light [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, **26**(2):291~294  
朱拓,陈国庆,虞锐鹏等. 醇类溶液的紫外吸收和荧光光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, **26**(2):291~294
- 12 Liu Ying, Peng Changde, Lan Xiufeng *et al.*. Fluorescence spectrum characteristics of ethanol-water clusters [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(11):5455~5461  
刘莹,彭长德,兰秀凤等. 乙醇和水分子形成配合物与荧光光谱特性研究[J]. *物理学报*, 2005, **54**(11):5455~5461
- 13 Huang Rui, Xia Zhining, Gong Ping. Study on the interaction of serum albumin and micromolecule compounds by modified fluorescence spectra [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, **28**(1):161~164  
黄锐,夏之宁,龚萍. 血清白蛋白与小分子化合物相互作用的荧光光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(1):161~164
- 14 Dai Songhui, Li Ping, Yang Xiaozhan *et al.*. Fluorescence spectra of lycopene in different solvents [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **25**(1):141~146  
戴松晖,李萍,杨晓占等. 不同溶剂中番茄红素的荧光光谱及其特性研究[J]. *光学学报*, 2006, **25**(1):141~146
- 15 Xu Jingou, Wang Zunben. Fluorimetry [M]. Beijing: Science Press, 2006. 15~16  
许金钧,王尊本. 荧光分析法[M]. 北京:科学出版社, 2006. 15~16