

白酒宏观红外指纹三级鉴定

李长文¹, 魏纪平¹, 孙素琴²

(1. 天士力食品研究所, 天津 300402; 2. 清华大学分析中心, 北京 100084)

摘 要: 利用宏观红外指纹三级鉴定法对金士力酱香型白酒进行了分级鉴定, 在一级鉴定中, 一维红外光谱图呈现了白酒的宏观指纹特征, 同时对主要吸收峰进行指认。在二级鉴定中, 二阶导数谱显示了比一维红外谱图更高的分辨率, 同时进一步确认一维红外谱图的成谱规律。在三级鉴定中, 借助于二维相关分析, 揭示了在热微扰下白酒中各官能团之间的相互关系和变化的先后顺序, 同时直观展现白酒指纹特征。

关键词: 白酒; 红外光谱; 宏观红外指纹法; 三级鉴定

中图分类号: TS262.3; TS261.7; O657 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-9284(2006)06-0035-04

Liquor Grading Identification by Three-step IR Macro-fingerprint Method

LI Chang-wen¹, WEI Ji-ping¹ and SUN Su-qin²

(1. Kinsly Food Research Institute, Tianjin 300402; 2. Analytic Center of Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The three-step IR macro-fingerprint method was elaborated in this paper. and it was used for grading identification of Kinsly liquor. In the first-step identification, the spectrum presented the macro-fingerprint features in the 1D-IR, and the main absorption peaks were assigned. In the second-step identification, the resolution of spectrum in the secondary derivative IR spectra was better than that of 1D-IR. Furthermore, the rule of spectra in 1D-IR was further demonstrated. In the third-step identification, by the 2D-IR correlation analysis, the relationship among the different functional groups of liquor and their change sequence under thermal interference were revealed, and the fingerprint features of liquor was directly displayed.

Key words: liquor; IR; IR macro-fingerprint method; three-step grading identification

白酒的品质控制方法有感官品评法和气相色谱法。感官品评法受品酒师技术水平、身体健康状况、情绪及个人爱好的影响; 气相色谱法虽可以准确地测出白酒中的香味骨架成分, 但无法对微量的风味物质进行全面的把握和控制, 而这些微量成分往往是影响白酒风味和品质的重要成分。

“红外宏观指纹法”在白酒鉴定应用中的理论基础: 白酒是多种组分体系的复杂物质, 其红外光谱图谱是其所含各组分吸收光谱的叠加, 两个不同的多组分体系, 必定在其红外光谱上有所反映。这种差别可能是化学成分不同, 或含量比例不同而导致红外谱图的差异, 但仍能保持其谱图的宏观指纹性, 凭借红外光谱的这些差异特征(峰位、峰强度和峰形状), 即“宏观指纹性”, 就可以用来识别样本的真伪优劣。这种识别方法和判别准则被称为“红外宏观指纹法”^[1]。

“白酒红外宏观指纹法”的判别采用三级鉴定: 利用被测样本的红外图谱与相对标准图谱直接进行比对, 便可鉴定样品的真伪与优劣, 这样的鉴定为一级鉴定。当采用常规的红外图谱还不足以鉴定时, 可利用样本的二阶导数谱进行分析比对, 此为二级鉴定。这是因为二阶导数谱的分辨率较高, 可增强谱图的指纹特征。有些样本, 常规的红外图谱及其二阶导数谱的宏观指纹性仍不足以鉴定时, 则可利用相同热微扰下的二维相关红外同步谱进行对比, 即三级鉴定。它利用了试样组分在热微扰下红外行为的不一致性, 增强了其宏观指纹性。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

Spectrum GX FTIR 红外光谱仪 (Perkin Elmer 公司), DTGS 检测器, 扫描信号累加 16 次, 光谱分辨率 4 cm^{-1} , 测量范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

收稿日期 2006-02-21

作者简介: 李长文 (1966-), 男, 河北任丘市人, 天士力食品研究所所长, 发酵工程专业博士, 发表学术论文 30 余篇。

1.2 样品

金士力酒 酱香型) 53 %(v/v), 贵州金士酒业有限公司提供。

1.3 试验方法

一维谱图采用 Perkin Elmer 公司的 Spectrum for window 软件获得; 二阶导数谱图的获得是采用 Perkin-Elmer 公司的 Spectrum v3.02 操作软件, 13 点平滑; 二维相关谱图采用清华大学设计的二维相关分析软件进行分析处理。

2 结果与讨论

2.1 酱香型白酒的红外一级分析

金士力酱香型酒的一维红外光谱图见图 1。

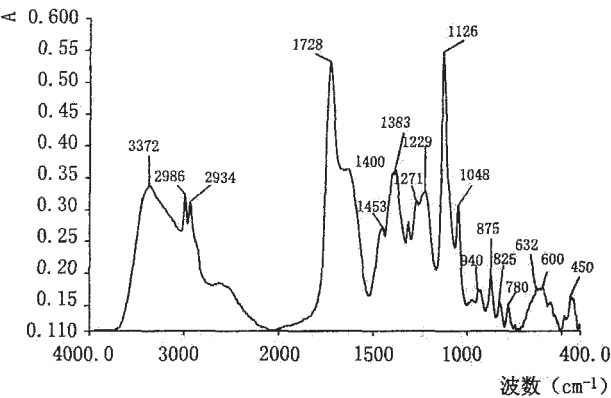


图 1 金士力酱香型酒红外谱图

白酒是一个复杂的混合物体系, 因此图 1 显示的是白酒中各种成分红外吸收总叠加而形成的宏观指纹, 白酒的主要吸收峰集中在 1000~3000 cm⁻¹ 范围内, 表 1 为 20 °C 下在该范围内测定得的白酒红外谱图的主要红外吸收峰的指认。

表 1 白酒红外光谱主要吸收峰指认

波数 (cm ⁻¹)	指认	波数 (cm ⁻¹)	指认
2986	-CH ₃ 伸缩振动	1383	-C-H 变角振动
2934	-CH ₂ 伸缩振动	1271	=C-O-C 的反对称伸缩
1728	酯类 C=O 伸缩振动	1229	C-O 伸缩振动
1453	甲基亚甲基弯曲振动	1126	叔醇 C-OH 伸缩振动
1400	COO- 伸缩振动	1048	伯醇 C-OH 伸缩振动

2.2 酱香型白酒的红外二级分析

白酒的二级红外鉴定是运用导数谱对白酒进行鉴定。所谓导数谱就是对所获得的红外光谱数据进行微分处理后得的光谱。它是沿光谱曲线计算出每个数据点处的斜率而联成的曲线。 $\frac{dA}{d\lambda}$ - λ 曲线为一阶导数谱, $\frac{d^2A}{d^2\lambda}$ - λ 曲线为二阶导数谱, 依此类推, $\frac{d^nA}{d^n\lambda}$ - λ 曲线为

n 阶导数谱。 λ 可以是波长, 也可以是波数。

在白酒分析中常用的导数光谱为二阶导数谱, 这是因为在二阶导数谱中半峰宽只有原谱的 $\frac{1}{3}$, 已基本上达到了提高谱图分辨率的目的, 尽管四阶导数谱的半峰宽减至原谱的 $\frac{1}{5}$, 谱图的分辨率高于二阶导数谱, 但它对原谱的质量 (低噪声) 要求更高, 或者负峰会更突出^[2]。

金士力酱香型酒的二阶倒数谱图见图 2。

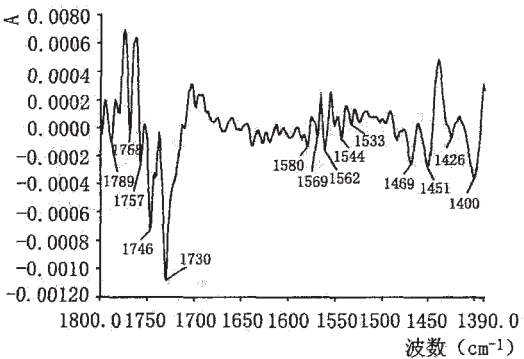
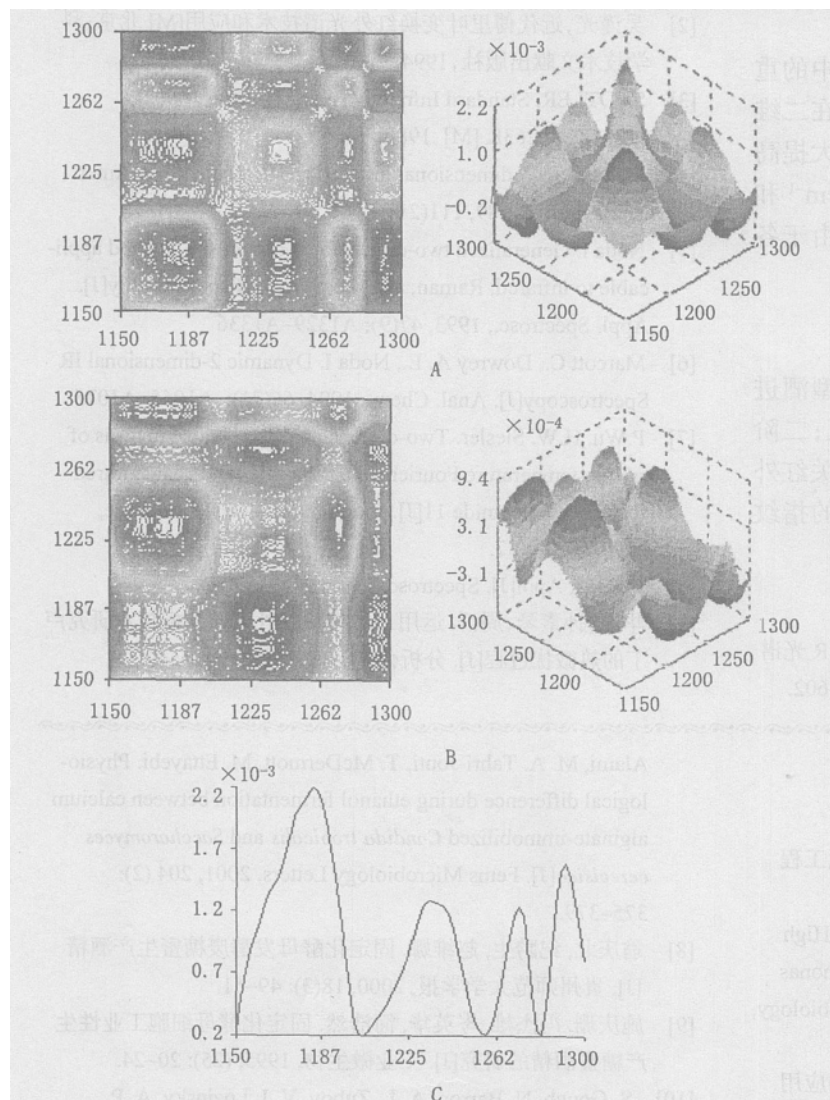


图 2 金士力酱香型酒二阶导数谱图

由图 2 可以看出, 二阶导数谱能明显增强和放大一维红外谱图, 一些重叠峰在二阶导数谱上可以被清晰地区分开。在 1700~1800 cm⁻¹ 范围内, 如导数谱中 1730 cm⁻¹, 1746 cm⁻¹, 1757 cm⁻¹, 1768 cm⁻¹, 1789 cm⁻¹ 处的强吸收峰在一维红外谱图上则被 1728 cm⁻¹ 处的吸收峰所覆盖。1730 cm⁻¹, 1746 cm⁻¹, 1757 cm⁻¹ 为酯 C=O 的吸收峰, 而 1768 cm⁻¹ 为内酯 C=O 吸收峰, 这就进一步印证了一维红外 1728 cm⁻¹ 的指认。而在 1400~1600 cm⁻¹ 范围内, 羧酸盐的吸收峰非常明显, 如 1580 cm⁻¹, 1451 cm⁻¹, 1400 cm⁻¹ 处为乳酸盐的吸收峰, 1562 cm⁻¹, 1451 cm⁻¹ 处为己酸盐的吸收峰, 1544 cm⁻¹ 处为戊酸盐的吸收峰, 1533 cm⁻¹ 处为丙酸盐的吸收峰^[3]。而这些官能团的主要吸收峰在一维红外谱图上是看不明显的。

2.3 酱香型白酒的红外三级分析

1989 年 Noda 提出一项新的实验方案, 即用一个低频率的扰动作用在样品上, 通过测定不同弛豫过程的红外振动光谱, 并运用数学相关分析技术得到二维红外相关光谱图^[4]。1993 年, 在二维红外光谱的基础上, Noda 又提出了广义的二维相关光谱概念 (Generalized Two-dimensional Correlation Spectroscopy)^[5,6]。在这种方法中, 诱导光谱信号动态变化的外部微扰突破了原先的限制, 不再要求必须具有某种固定的数学形式。实验证明, 二维红外光谱的应用达到了提高光谱分辨率的目的, 是研究功能基团动态结构变化和分子内、分子间的相互作用的一种强有力的手段^[7]。图 3 为金士力酱香型酒的二维相关红外光谱图。



A- 同步谱图 B- 异步谱图 C- 自动峰侧视图
图3 金士力酱香型酒二维相关红外谱图

根据二维相关红外光谱规则,同步谱图上的谱峰是基团的红外振动峰进行相关分析的结果。对角线上的相关峰称作自动峰,是同一基团的同种振动峰自相关分析的结果。基团的电暂态偶极矩在外界微扰下越容易发生变化,相关值越大,自动峰则越强^[8]。在同步图中,除对角线上的自动峰外,还有对角线外的交叉峰。交叉峰是不同基团振动峰或者同种基团不同振动峰相关分析的结果。同步图上的交叉峰说明不同基团电暂态偶极矩在外界微扰下变化趋势之间的关系。正的交叉峰说明相应峰位处的基团在微扰过程中,电暂态偶极矩的变化趋势相同,两者的一致性越高,交叉峰越强;相反,负的交叉峰说明在相应峰位处的基团在微扰过程中,电暂态偶极矩的变化趋势相反,两者变化趋势差距越大,交叉峰越强。

在图3的A图上,金士力酱香型酒在对角线上有4个明显的自动峰,从自动峰的侧视图图3的C图)反映

了自动峰的峰位和峰强,4个自动峰分别位于1184 cm⁻¹,1229 cm⁻¹,1271 cm⁻¹,1292 cm⁻¹处,其中在1184 cm⁻¹处为强自动峰,这说明该官能团对热扰动的敏感性最强。并且可推测1184 cm⁻¹为叔醇C-OH的伸缩振动,1229 cm⁻¹为羧酸乙酯的C-O反对称伸缩,1271 cm⁻¹为羧酸酯C-O反对称伸缩,1292 cm⁻¹为=C-O-C的反对称伸缩。

在对角线外,金士力酱香型酒形成2对正交叉峰和4对负交叉峰。由于同步图上的谱峰是关于对角线对称分布的。1292 cm⁻¹和1229 cm⁻¹形成正交叉峰(1292 cm⁻¹,1229 cm⁻¹),1271 cm⁻¹和1184 cm⁻¹形成正交叉峰(1271 cm⁻¹,1184 cm⁻¹),这说明在升温过程中,羧酸乙酯的C-O和=C-O-C,叔醇C-OH和羧酸酯C-O的偶极矩变化一致。同时,4个自动峰两两形成4对负交叉峰,它们分别是1292 cm⁻¹和1271 cm⁻¹,1271 cm⁻¹和1229 cm⁻¹,1229 cm⁻¹和1184 cm⁻¹,1184 cm⁻¹和1292 cm⁻¹,说明以上两个基团的偶极矩变化相反。

异步图上的谱峰也是基团的红外振动峰进行相关分析的结果,主要揭示了不同基团偶极矩变化之间的速率差别。当偶极矩彼此独立地以不同速率变化时,就会出现交叉峰,变化速率的差异大小,造成了交叉峰强度的不同。异步图的对角线上没有谱峰,只有对角线外的相关峰。相关峰的正负同 ν_1 和 ν_2 对应的波数有关,交换 ν_1 和 ν_2 的位置,交叉峰的符号改变。所以异步图上的交叉峰是关于对角线反对称的。分析不同基团电暂态偶极矩变化的先后顺序,需要结合分析 ν_1 和 ν_2 在同步图和异步图上的交叉峰,如果两个峰的符号相同,则 ν_1 处的振动峰对应的基团先发生电暂态偶极矩变化;如果符号相反,则 ν_2 处的振动峰对应的基团先发生电暂态偶极矩变化^[9]。

在异步谱图上,共出现5对交叉峰关于对角线的反对称。当 $\nu_1=1184$ 时共有2个负交叉峰,分别是(1184,1229)和(1184,1292),结合同步谱图相对应的谱峰可以判断:羧酸乙酯的C-O>叔醇-OH,=C-O-C>叔醇C-OH;同理,当 $\nu_1=1129$ cm⁻¹时,有一个正交叉峰为(1129 cm⁻¹,1292 cm⁻¹),同时判断羧酸乙酯的C-OC-O>=C-O-C;当 $\nu_1=1271$ cm⁻¹时,有2个正交叉峰分别为(1271 cm⁻¹,1229 cm⁻¹)和(1271 cm⁻¹,1292 cm⁻¹),并可判断C-O>羧酸酯C-O,=C-O-C>羧酸酯C-O。由此得出结论:羧酸乙酯的C-O>=C-O-C>叔醇C-OH或羧

酸酯 C-O。

在二维相关红外谱图中,如果一个一维光谱中的重叠峰中的各个子峰与其他峰的相关性不同,它们在二维谱中将变得可以区分,因此二维相关光谱可以大大提高红外光谱的分辨率。如在图 3 的 A 图上,1184 cm⁻¹ 和 1292 cm⁻¹ 处自动峰不出现在一维谱图上,这是由于各个官能团对热的敏感性不同而造成的。

3 结论

采用宏观红外光谱三级鉴定对金士力酱香型酒进行鉴定,一维红外光谱展现了白酒宏观指纹特征;二阶导数谱进一步提高了二维谱图的分辨率;二维相关红外谱图通过特征的自动峰和交叉峰直接展示白酒的指纹特征,同时又揭示白酒中官能团之间的变化顺序。

参考文献:

- [1] 孙素琴,周群,梁曦云,杨显荣.七种花旗参茶包的 FTIR 光谱无损鉴别[J].光谱学与光谱分析,2002,22(4):600-602.

- [2] 吴谨光,近代傅里叶变换红外光谱技术和应用[M].北京:科学技术文献出版社,1994.
- [3] SADTLER. Standard Infrared Grating spectra, 16802K, 21282K, 20263K [M].1980.
- [4] I. Noda, Two-dimensional infrared spectroscopy[J]. J. Amer. Chem. Soc., 1989, 111(21): 8116.
- [5] Noda I. Generalized two-dimensional correlation method applicable to infrared, Raman, and other types of spectroscopy[J]. Appl. Spectrosc., 1993, 47(9): A1329- A1336
- [6] Marcott C., Dowrey A. E., Noda I. Dynamic 2-dimensional IR Spectroscopy[J]. Anal. Chem., 1994, 66(21): A1065- A1075.
- [7] P.Wu, H.W. Siesler. Two-dimensional correlation analysis of variable-temperature Fourier-transform mid- and near-infrared spectra of polyamide 11[J]. Journal of molecular structure, 2000(521) : 37.
- [8] I. Noda, Appl[J]. Spectrosc. 1990,(44) : 550.
- [9] 华瑞,孙素琴,周群.运用二维相关红外光谱分析技术研究卢丁的热微扰过程[J].分析化学,2003, (5): 541- 547.

(上接第 34 页)

参考文献:

- [1] 孙清,代廷广,王君玲.固定化细胞技术在能源与环境工程上的应用[J].农村能源,2002,(2):22-23.
- [2] M. Rebro, M. Rosenberg, R. Stloukal, L. Kristofikova. High efficiency ethanol fermentation by entrapment of Zymomonas mobilis into LentiKats((R)) [J]. Letters in Applied Microbiology, 2005, 41 (5): 412- 416.
- [3] 陈学鹏.固定化酵母在(糖蜜)酒精连续发酵生产中的应用[J].酿酒科技,2001,(2):43-44.
- [4] 梁金钟,王建华,刘复军,等. PVA 膜载体固定化酵母糖蜜酒精连续发酵研究[J].工业微生物,1993,(23):19-24.
- [5] G. Najafpour, H. Younesi, K. S. K. Ismail. Ethanol fermentation in an immobilized cell reactor using Saccharomyces cerevisiae [J]. Bioresource Technology, 2004, 92 (3):251- 260.
- [6] M. Yoshida, E. Mardiyati, D. Tenokuchi, Y. Uemura, Y. Kawano, A. Hatate. Structural control of core/shell polystyrene microcapsule-immobilized microbial cells and their application to polymeric microbioreactors[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89 (7): 1966- 1975.
- [7] L. Jamai, K. Sendide, K. Ettayebi, F. Errachidi, O. Hamdouni-

- Alami, M. A. Tahri-Jouti, T. McDermott, M. Ettayebi. Physiological difference during ethanol fermentation between calcium alginate-immobilized Candida tropicalis and Saccharomyces cerevisiae[J]. Fems Microbiology Letters, 2001, 204 (2): 375- 379.
- [8] 翁庆北,纪黔生,赵维娜.固定化酵母发酵废糖蜜生产酒精[J].贵州师范大学学报,2000,18(3):49-51.
- [9] 施庆珊,冯杰雄,岑英华,简浩然.固定化酵母细胞工业性生产糖蜜酒精的研究[J].工业微生物,1995,(25):20-24.
- [10] S. Gough, N. Barton, A. L. Zubov, V. I. Lozinsky, A. P. Mchale. Production of ethanol from molasses at 45 degrees C using Kluyveromyces marxianus IMB3 immobilized in calcium alginate gels and poly(vinyl alcohol) cryogel[J]. Bioprocess Engineering, 1998, 19 (2): 87- 90.
- [11] S. Shindo, S. Takata, H. Taguchi, and N. Yoshimura. Development of novel carrier using natural zeolite and continuous ethanol fermentation with immobilized Saccharomyces cerevisiae in a bioreactor[J]. Biotechnology Letters, 2001, 23 (24): 2001- 2004.
- [12] 蔡定域.酿酒工业分析手册[M].北京:中国轻工业出版社,1988.

贵州茅台股改方案获高票通过

本刊讯 贵州茅台酒股份有限公司(600519)股改方案以99.7%的赞成率通过。据贵州茅台5月15日公告称,该公司2006年第二次临时股东大会暨相关股东会议于2006年5月12日在贵州省仁怀市茅台镇召开。经股东会议审议并采用现场投票、委托董事会投票和网络投票相结合的方式,审议通过了贵州茅台的股改方案,赞成比例为99.7%,其中非流通股和流通股股东的赞成率分别为100%和98.71%。前十大流通股股东全部投了赞成票。

贵州茅台的2005年度现金红利派发于5月23日进行,以2005年末公司总股本4.719亿股为基数,向全体股东每10股派发现金红利3元(税前)。(小砂)