

# 运用红外光谱技术鉴别酱香型白酒

李长文<sup>1</sup>, 魏纪平<sup>1</sup>, 孙素琴<sup>2</sup>, 徐 强<sup>3</sup>

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

3. 贵州金士酒业有限公司, 贵州 仁怀 564501)

**摘要:** 研究了三级红外宏观指纹图谱法鉴别酱香型白酒, 获得其指纹特征。运用 1D-IR 作为一级鉴别, 不同酱香型白酒最主要的区别是在  $1225\text{ cm}^{-1}$  处峰强和峰位的不同; 运用二阶导数谱作为二级鉴别, 在  $1200\sim 1800\text{ cm}^{-1}$  范围内, 不同酱香型白酒的羧酸酯和羧酸盐的特征吸收峰有明显的不同; 运用二维相关红外光谱为三级鉴别, 从另一个角度直观表现了不同白酒的差异。结果表明, 三级红外宏观指纹图谱法对于白酒的鉴别是一种有效的和快速的方法。

**关键词:** 傅立叶变换红外光谱; 二维相关红外光谱; 鉴别; 酱香型白酒

**中图分类号:** Q657.33; TS262.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-9286(2006)11-0056-03

## Identification of Maotai-flavor Liquors by FT-IR

LI Chang-wen<sup>1</sup>, WEI Ji-ping<sup>1</sup>, SUN Su-qin<sup>2</sup> and XU Qiang<sup>3</sup>

(1. Food Research Institute of Tianshili Group, Tianjin 300402; 2. Department of Chemistry, Tsinghua University,

Beijing 100084; 3. Guizhou Kinsly Distillery Co. Ltd. Renhuai, Guizhou 100084, China)

**Abstract:** The three-step IR macro-fingerprint method was used to identify Maotai-flavor liquors and to obtain their characteristic fingerprints. The comparison of their 1D-IR spectra as the first-step identification suggested that the main difference among Maotai-flavor liquors was the position and the intensity of characteristic peaks at  $1225\text{ cm}^{-1}$ . The comparison of the secondary derivative IR spectra as the second-step identification further proved that the characteristic absorption peaks of ester and carboxylate were different in  $1200\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ . The comparison of 2D-IR correlation spectra as the third-step identification could directly present liquor difference in other way. Therefore, the three-step IR macro-fingerprint is a rapid and effective method in the identification of Maotai-flavor liquors.

**Key words:** FT-IR; 2D-IR correlation spectra; identification; Maotai-flavor liquor

近年来, 光谱技术在食品鉴别方面的应用研究发展迅速。这些技术的优势在于样品几乎不需要分离处理, 从而使得它们能快速的鉴别<sup>[1]</sup>。同时根据样品成分的红外吸收, 光谱技术能够提供整体信息来鉴别样品, 使红外光谱技术在食品检测中有独特的优势。

二维相关红外光谱法是由 Noda 提出并建立起来的, 其原理是通过周期性的低频扰动作用于样品, 测量得到一系列红外动态谱图, 然后运用数学相关分析技术处理这些红外动态谱图数据获得二维相关光谱<sup>[2,3]</sup>。在本文中, 运用多级红外图谱法鉴定不同厂家的酱香型白酒<sup>[4-6]</sup>, 这种方法包括三级: 一维红外、二阶导数谱和二维相关红外光谱, 以此提供一种方法来鉴别白酒, 以提高白酒品质分析和满足白酒现代化的要求。

### 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  $4\text{ cm}^{-1}$ , 测量范围  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

#### 1.2 实验过程

样品放入温度控制器的样品池中, 并由红外光谱仪记录数据。从  $50\sim 120$  每间隔  $5$ , 采集一次红外谱图数据, 得到一系列动态谱图, 然后用二维相关分析软件获得二维相关红外谱图。

#### 1.3 样品

茅台酒: 53 %Vol, 贵州茅台酒股份有限公司, 市售;  
郎酒: 53 %Vol, 四川省古蔺郎酒厂, 市售;  
金士力酒(酱香): 53 %Vol, 贵州金士酒业有限公司

收稿日期: 2006-07-19

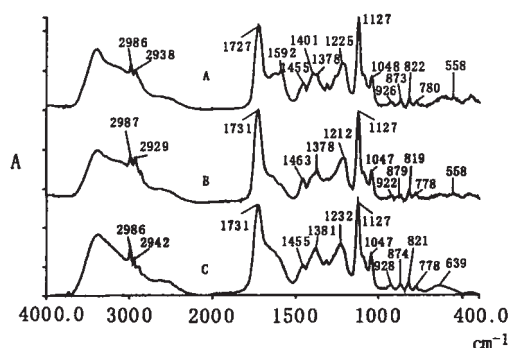
作者简介 李长文(1966-), 男, 博士, 所长, 长期从事酒类及功能食品研究, 发表学术论文 30 余篇。

提供。

## 2 结果与分析

### 2.1 酱香型白酒一级红外分析

3种酱香型白酒的一级红外光谱图见图1。



A—茅台酒, B—金士力酒, C—郎酒

图1 酱香型白酒一维红外谱图

白酒是一个复杂的混合物体系,它包含上百种芳香成分。因此,一维红外是各种成分红外吸收的总叠加。比较图1中A, B和C,可见在2800~3000  $\text{cm}^{-1}$ 和1200~1800  $\text{cm}^{-1}$ 范围内,有明显的宏观指纹特征。

在2800~3000  $\text{cm}^{-1}$ 区域,3种酒的 $-\text{CH}_2$ 特征吸收是不同的,茅台酒的 $-\text{CH}_2$ 特征吸收在2938  $\text{cm}^{-1}$ ,金士力酱香酒在2929  $\text{cm}^{-1}$ ,而郎酒在2942  $\text{cm}^{-1}$ ,这可以推断3种酒中分子的碳链是不同的。

在1200~1800  $\text{cm}^{-1}$ 区域,一维红外光谱图显示了3种典型酱香型白酒的红外指纹特征。首先,1727  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动,1225  $\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动,由于一维红外谱图是由多种官能团吸收峰的叠加,因此可推断此两处的吸收峰为羧酸酯或羧酸特征吸收叠加,进一步分析3种白酒关于羧酸酯的吸收峰的波数,可以发现在1225  $\text{cm}^{-1}$ 处,茅台酒和另两种白酒分别相差13  $\text{cm}^{-1}$ 和7  $\text{cm}^{-1}$ 。比较茅台酒在1592  $\text{cm}^{-1}$ , 1455  $\text{cm}^{-1}$ 和1401  $\text{cm}^{-1}$ 处乳酸盐特征吸收峰,其有明显的红外吸收,而金士力酱香酒和郎酒的羧酸盐的吸收峰并不明显,这可能是被其他官能团的吸收峰所覆盖的缘故。

另外,在峰形上3种酱香酒是很相似的,显示了酱香型白酒的共同特征,吸收峰在1730  $\text{cm}^{-1}$ 附近都有很强的特征吸收,同时,在1127  $\text{cm}^{-1}$ 和1047  $\text{cm}^{-1}$ 处关于杂醇油的吸收峰型也极为相似。

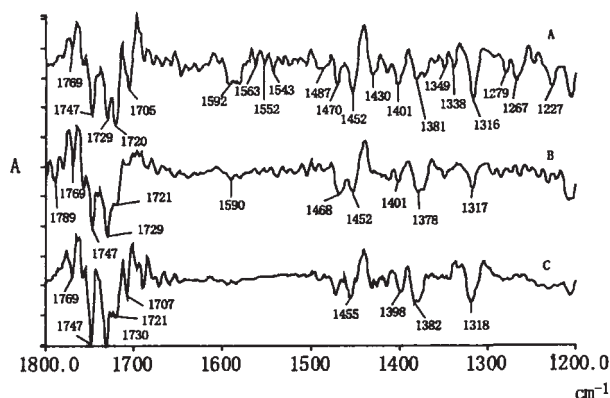
### 2.2 酱香型白酒二级红外分析

通常二阶导数谱能明显增强和放大一维红外谱图上微小的不同。一些重叠峰在二阶导数谱上能够表现非常明显。由图2可以看出,在一维红外谱图上,一些吸收峰被1730  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰所覆盖。例如在图2(A)上,1705  $\text{cm}^{-1}$ , 1720  $\text{cm}^{-1}$ 和1747  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰,在图2(B)上,1721  $\text{cm}^{-1}$ , 1747  $\text{cm}^{-1}$ , 1769  $\text{cm}^{-1}$ 和1789  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰,在图2(C)上,1707  $\text{cm}^{-1}$ , 1721  $\text{cm}^{-1}$ , 1747  $\text{cm}^{-1}$ 和

1769  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰。在二阶导数谱图上,这些峰便可以清晰的分辨出来。

另外,在1700~1800  $\text{cm}^{-1}$ 范围内,3种酱香酒在1747  $\text{cm}^{-1}$ 和1769  $\text{cm}^{-1}$ 处分别是羧酸酯和内酯的吸收峰,其中郎酒在1747  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰强度最强,而金士力酱香酒在1789  $\text{cm}^{-1}$ 处有唯一的吸收峰。茅台酒在1720  $\text{cm}^{-1}$ 处峰强度要远强于金士力酒和郎酒。同时茅台酒和郎酒分别在1705  $\text{cm}^{-1}$ 和1707  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为游离羧酸,而这在金士力酱香酒的二阶导数谱中是不明显的。

由萨特勒图谱<sup>[7]</sup>进一步分析二阶导数谱可以看出,在1592  $\text{cm}^{-1}$ 处茅台酒有乳酸盐吸收峰,同时茅台酒在1563  $\text{cm}^{-1}$ , 1552  $\text{cm}^{-1}$ 和1543  $\text{cm}^{-1}$ 处有己酸盐和丙酸盐,而金士力酱香酒和郎酒羧酸盐是不明显的,这可能是被其他基团的吸收峰所掩盖。



A—茅台酒, B—金士力酒, C—郎酒

图2 酱香型白酒二阶导数红外谱图

### 2.3 酱香型白酒三级红外分析

二维相关红外光谱通过分析不同形式的外部微扰作用于研究体系分子的相关振动变化,能增强图谱的结果。另外还可以进一步获得一些在一维红外和二阶导数谱上不能得到的信息。因此作为一个鉴别复杂体系的方法,二维相关红外光谱有许多特殊的优势。

根据二维相关红外光谱的原则<sup>[9]</sup>,由图3的(A)、(B)、(C)可知茅台酒、金士力酱香酒和郎酒的不同。在对角线上,茅台酒有3个自动峰,分别在1725  $\text{cm}^{-1}$ , 1585  $\text{cm}^{-1}$ 和1480  $\text{cm}^{-1}$ 处;金士力酱香酒仅在1725  $\text{cm}^{-1}$ 处有一个自动峰;并且和茅台酒在1725  $\text{cm}^{-1}$ 处的强自动峰同是羧酸酯 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收。郎酒在1750  $\text{cm}^{-1}$ , 1705  $\text{cm}^{-1}$ , 1565  $\text{cm}^{-1}$ 和1480  $\text{cm}^{-1}$ 处有4个的自动峰。其中郎酒在1705  $\text{cm}^{-1}$ 处羧酸 $\text{C}=\text{O}$ 为强自动峰;羧酸酯 $\text{C}=\text{O}$ 的自动峰则在1750  $\text{cm}^{-1}$ 处,从而显示郎酒、茅台酒和金士力酱香酒三者的不同之处。

在对角线以外,茅台酒有两对正交叉峰分别在(1585  $\text{cm}^{-1}$ 和1725  $\text{cm}^{-1}$ 处), (1725  $\text{cm}^{-1}$ 和1585  $\text{cm}^{-1}$ 处), (1480  $\text{cm}^{-1}$ 和1725  $\text{cm}^{-1}$ 处), (1725  $\text{cm}^{-1}$ 和1480  $\text{cm}^{-1}$ 处),

处),这是由于在对角线上强自动峰  $1725\text{ cm}^{-1}$  和两个弱自动峰  $1585\text{ cm}^{-1}$  和  $1480\text{ cm}^{-1}$  彼此相关形成的,而且金士力酱香酒最大的不同是没有明显的交叉峰。而郎酒在  $1450\sim 1730\text{ cm}^{-1}$  形成一个  $3\times 3$  的峰簇,这个峰簇是由郎酒自动峰彼此相关形成的三对交叉峰,它们分别是  $(1480\text{ cm}^{-1}, 1565\text{ cm}^{-1})$ ,  $(1480\text{ cm}^{-1}, 1705\text{ cm}^{-1})$ ,  $(1565\text{ cm}^{-1}, 1480\text{ cm}^{-1})$ ,  $(1565\text{ cm}^{-1}, 1705\text{ cm}^{-1})$ ,  $(1705\text{ cm}^{-1}, 1565\text{ cm}^{-1})$ ,  $(1705\text{ cm}^{-1}, 1480\text{ cm}^{-1})$ 。

### 3 结论

在一维红外谱图上,酱香型白酒最主要的区别是在  $1225\text{ cm}^{-1}$  处峰强和峰位。另外,在二阶导数谱上,酱香型白酒可以按照  $1720\text{ cm}^{-1}$ ,  $1705\text{ cm}^{-1}$  和  $1789\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰进行鉴别。在二维相关红外谱图上,茅台酒、金士力酒和郎酒都有特殊的自动峰和交叉峰。因此,可以证明用三级红外宏观指纹图谱法鉴别区分同类型白酒是直接、快速和有效的方法。

#### 参考文献:

- [1] M. Palma, C.G. Barroso, Application of FT-IR spectroscopy to the characterization and classification of wines brandies and other distilled drinks[J]. Talanta, 2002, (58): 265- 271.
- [2] I. Noda, [J]. Bull. Am. Phys. Soc. 1986, (31): 520.
- [3] I. Noda, Two-dimensional infrared spectroscopy[J]. Am. Chem. Soc. 1989, 111 (21): 8116. 329.
- [4] S. Suqin, Z. Qun, Q. Zhu, Multi-steps IR macro-fingerprint identification of injections of Chinese traditional medicine[P]. Chinese Patent application number: 03104765.3.
- [5] S. Suqin, Z. Qun, Q. Zhu, T. Jiaxun, Multi-steps IR macro-fingerprint identification of prescription pellet of Chinese traditional medicine[P]. Chinese Patent application number: 03122935.2.

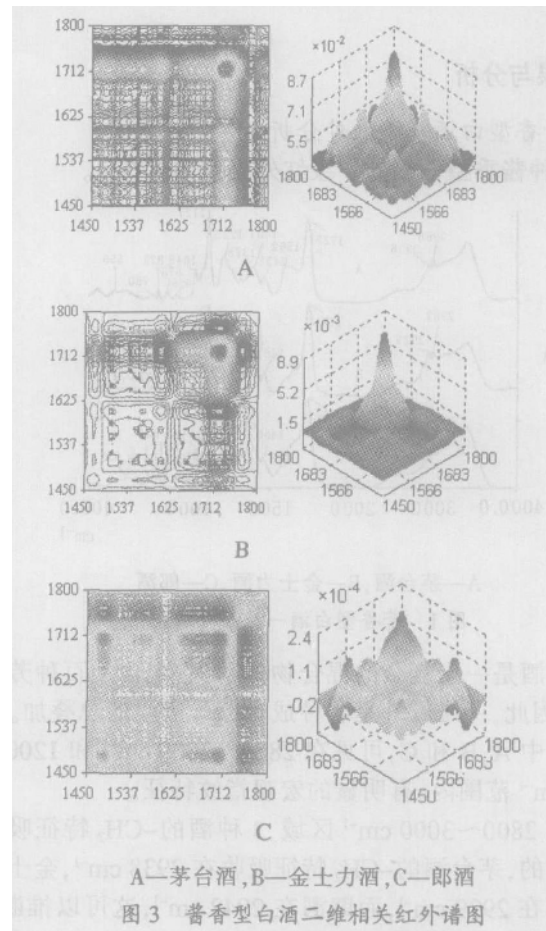


图3 酱香型白酒二维相关红外谱图

- [6] S. Suqin, Z. Qun, Q. Zhu, T. Jiaxun, Multi-steps IR macro-fingerprint identification of materials of Chinese traditional medicine[P]. Chinese Patent application number: 03123389.9.
- [7] SADTLER, [M]. Standard Infrared Grating spectra, 16802K, 21282K, 20263K, 21752K, 1980.
- [8] I. Noda, [J]. Appl. Spectrosc. 1990, 44 (4): 550.

(上接第55页)

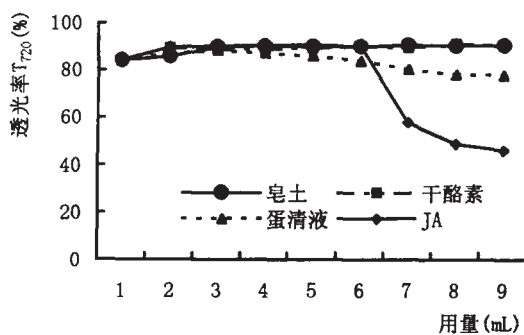


图1 4种澄清剂处理后的透光率变化

果、酒色的变化、澄清效果的稳定性等因素,以干酪素的澄清效果最佳。

### 3 结论

3.1 干酪素是最佳的澄清剂,澄清条件为:每100 mL原酒中加入1 mL的1%干酪素溶液,澄清温度为  $20\sim$

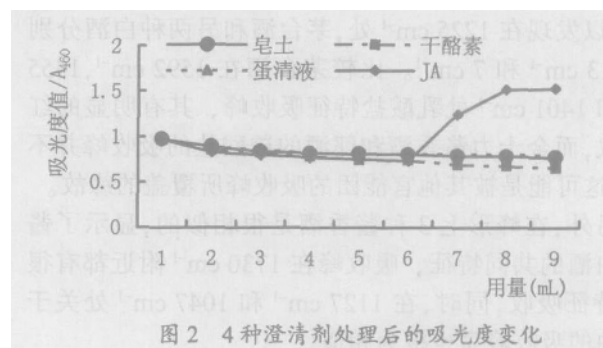


图2 4种澄清剂处理后的吸光度变化

22,澄清时间为5~7 d。

3.2 皂土是较好的澄清剂,澄清效果与干酪素相近,澄清条件为:每100 mL原酒中加入3 mL的1%皂土溶液,澄清温度为  $20\sim 22$ ,澄清时间为5~7 d。

#### 参考文献:

- [1] 朱宝镛.葡萄酒工业手册[M].北京:中国轻工业出版社,1999.
- [2] 徐玉娟,姚荣清,梁世中,等.不同澄清剂在龙眼发酵酒中的应用[J].酿酒科技,2004,(3):55- 57.