

洋河蓝色经典系列酒的三维荧光光谱研究

顾恩东¹, 史爱敏¹, 朱拓^{2*}, 徐岩³, 陈国庆²

1 江南大学通信与控制工程学院, 江苏 无锡 214122

2 江南大学理学院, 江苏 无锡 214122

3 江南大学生物工程学院, 江苏 无锡 214122

摘要 测定了当前市场上比较流行的洋河蓝色经典系列白酒梦之蓝, 天之蓝和海之蓝的吸收光谱及三维荧光光谱。吸收光谱表明, 三种酒在 212 和 275 nm 有较强烈的吸收, 但吸收强度不同; 荧光光谱表明, 在 245 nm 的近紫外光激发下, 三种酒在 310, 420 和 610 nm 附近都有明显的荧光发射, 但强度各自不同; 当激发波长增大为 310 和 345 nm 时, 依然有两个荧光峰产生, 强度差别依然很大。对 5 个典型荧光峰的产生机理进行了分析, 给出了合理的解释。研究结果可以快速准确地地区分三种洋河酒及其品质, 为白酒的品质检测和品牌识别提供了一种新的途径。

关键词 荧光光谱; 吸收光谱; 洋河酒; 品质

中图分类号: O561.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)12-2916-05

引言

我国的白酒历史悠久, 产品质量素以酒质优异、芳香醇厚驰名中外。决定白酒风味质量的是微量有机化合物, 人们称之为白酒的微量香气成分^[1-5]。几十年来, 人们一直试图运用现代精密光学仪器对酒的年代、成分与品质等进行准确的刻画, 试图像指纹那样找到酒类特有的光学特征。

近年来, 随着光谱分析技术的发展, 人们对醇类物的研究尤其是甲醇、乙醇等溶液的研究更加深入^[6-9]。通过对甲醇溶液、乙醇溶液以及其他醇类物的比较研究发现, 它们的吸收光谱及荧光光谱的峰值位置有显著的差异^[10]。乙醇溶液的荧光光谱分析表明^[11-13], 乙醇能与水溶液等形成新的团簇分子。气相色谱-质谱法研究表明白酒中的芳香族香味成分可以进行定性分析^[14]。日本有报道用红外光谱法鉴别葡萄酒的品牌和品质, 我国最近也有报道用近红外透射光谱分析技术对黄酒酒龄快速、准确的定性鉴别^[15]。这些都为用荧光光谱法研究白酒奠定了基础。

本文研究了三种洋河蓝色经典酒的吸收光谱及在 200~450 nm 的近紫外光激发下, 在 300~700 nm 范围内的三维荧光光谱, 对各个荧光峰做了标注, 并对其产生机理做了深

入的分析。研究发现, 用荧光光谱法可以快速准确的区分三种洋河酒及其品质。通过对三种酒的荧光光谱与口感评定的比较, 为白酒品质评定引入了量化指标, 可作为白酒鉴别的实验数据与理论参考。

1 实验装置和实验方法

1.1 实验仪器与试剂

日本岛津 UV-240 分光光度计, 美国 Roper Scientific SP-2558 多功能光谱测量系统, 光源为氙灯, 样品所发射的荧光经单色仪系统再由 CCD 采集信号。激发单色仪系统中的光栅为 $1\,200\,1\cdot\text{mm}^{-1}$ (1: lines) 的闪耀光栅 (闪耀波长 300 nm), 发射单色仪系统中用 $1\,200\,1\cdot\text{mm}^{-1}$ (1: lines) 光栅 (闪耀波长 340 nm)。

1.2 实验方法

用 UV-240 分光光度计测量吸收光谱, 以水为参比, 光谱带宽为 2 nm; 荧光谱用 Roper Scientific SP-2558 多功能光谱测量系统, 选择激发波长 200~450 nm, 每隔 5 nm 激发一次, 积分时间为 17 s, 得到相应的荧光光谱图谱。3 条狭缝宽度分别为 10, 30, 10 nm。

收稿日期: 2007-06-26, 修订日期: 2007-09-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20671044) 资助

作者简介: 顾恩东, 1979 年生, 江南大学通信与控制工程学院硕士

e-mail: ged1979@163.com

* 通讯联系人 e-mail: tzh@sytu.edu.cn

2 实验结果

2.1 三种酒的吸收光谱

三种酒的一级、二级吸收峰的波长均分别在 212 和 275 nm 左右, 没有太大的差别; 但二级吸收峰的吸光度却有明显的不同: 梦之蓝吸光度最大为 2.89, 天之蓝其次为 2.68, 海之蓝最小为 2.14(见图 1)。

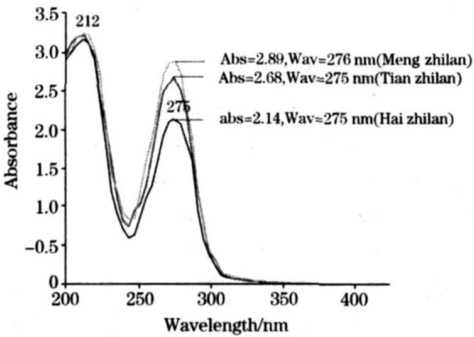


Fig 1 Absorption spectra of three distilled spirits

2.2 三种洋河蓝色经典酒的荧光光谱

本实验采用 210~ 450 nm 激发光激励三种洋河蓝色经典酒, 每隔 5 nm 激发一次获得一张图谱, 将得到的所有二维光谱转换得到相应的三维光谱, 研究三种酒在 280~ 700 nm 波长范围发射的荧光光谱。

图 2~ 图 4 分别为海之蓝、天之蓝、梦之蓝三种酒的三维荧光光谱图。从图中可以看出, 三种酒都有 5 个比较明显的荧光峰, 根据位置对应关系依次将各峰命名为 em_1 , em_2 , em_3 , em_4 , em_5 , 其对应的发射波长、激发波长和发射的光子数如表 1 所示。

Table 1 Excitation wavelength and emission wavelength

		Haizhilan	Tianzhilan	Mengzhilan
em_1	ex_1 / nm	249	245	250
	em_1 / nm	309	313	351
	counts	5.19×10^3	1.05×10^4	3.81×10^3
em_2	ex_2 / nm	249	245	245
	em_2 / nm	425	417	397
	counts	6.6×10^3	2.44×10^3	1.01×10^4
em_3	ex_3 / nm	254	250	250
	em_3 / nm	611	610	609
	counts	2.14×10^3	3.72×10^3	1.12×10^3
em_4	ex_4 / nm	313	310	310
	em_4 / nm	429	428	418
	counts	3.17×10^4	7.49×10^3	3.34×10^4
em_5	ex_5 / nm	347	345	335
	em_5 / nm	424	430	399
	counts	1.69×10^4	9.12×10^3	3.58×10^4

2.2.1 海之蓝的荧光光谱

从图 2 可以看出, 海之蓝在近紫外光激发下具有明显的荧光特性, 当用 249 nm 光激发时, 海之蓝有 3 个发射峰

em_1 , em_2 和 em_3 , 峰值波长分别在 309, 425 和 611 nm 附近, 其中, em_2 峰发射光子数最强; 随着激发波长的增加, 荧光先减弱后变强, 当用 313 nm 激发时, 出现 1 个比较明显的荧光峰 em_4 , 峰值位置在 429 nm 处, 发射的荧光强烈, 发射光子数在所有海之蓝荧光峰中为最强; 继续增加激发波长, 到达 347 nm 时, 在 423 nm 处又出现一个荧光峰 em_5 , 此峰强度受 em_4 峰影响, 强度较大。5 个峰强度有如下关系: $em_4 > em_5 > em_1 > em_2 > em_3$ 。

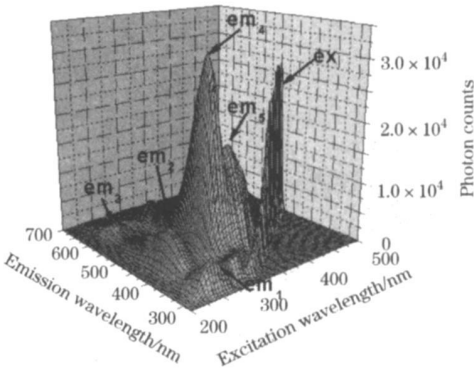


Fig 2 Three dimensional fluorescence spectrum of Hai zhi lan

2.2.2 天之蓝的荧光光谱

从图 3 可以看出, 天之蓝在近紫外光激发下也具有明显的荧光特性, 也可以清楚地看出有 5 个荧光峰, 但较海之蓝比较起来, 相对强度有较大变化: 当用 245 nm 附近光激发时, 天之蓝有 3 个发射峰 em_1 , em_2 和 em_3 , 峰值波长分别为 313, 417 和 610 nm, 其中 em_1 发射光子数最强, em_3 其次, em_2 很弱; 当用 310 nm 光激发时, 出现 1 个比较明显的荧光峰 em_4 , 峰值位置在 418 nm 处, 发射光子数较强; 继续增加激发波长, 到达 335 nm 时, 在 399 nm 处又出现 1 个荧光峰 em_5 , 此峰强度比 em_4 峰强。5 个峰强度有如下关系: $em_1 > em_5 > em_4 > em_3 > em_2$ 。

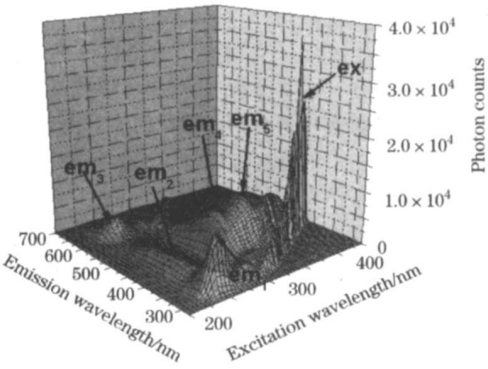


Fig 3 Three dimensional fluorescence spectrum of Tian zhi lan

2.2.3 梦之蓝的荧光光谱

从图 4 可以看出, 梦之蓝在近紫外光激发下也具有明显的荧光特性, 虽然也可以看出有 5 个荧光峰, 但在海之蓝、天之蓝中较强的 em_1 荧光峰在梦之蓝中相对很弱。当用 250

nm 附近光激发时, 梦之蓝的 3 个发射峰 em_1 , em_2 和 em_3 峰值波长分别为 351, 397 和 609 nm, 发射光子数 em_2 很强, em_1 和 em_3 比较弱; 当用 310 nm 光激发时, 出现 1 个比较明显的荧光峰 em_4 , 峰值位置在 428 nm 处, 发射光子数与其他荧光峰比较弱; 继续增加激发波长, 到达 345 nm 时, 在 423 nm 处又出现 1 个荧光峰 em_5 , 此峰强度最强。5 个峰强度有如下关系: $em_5 > em_4 > em_2 > em_1 > em_3$ 。

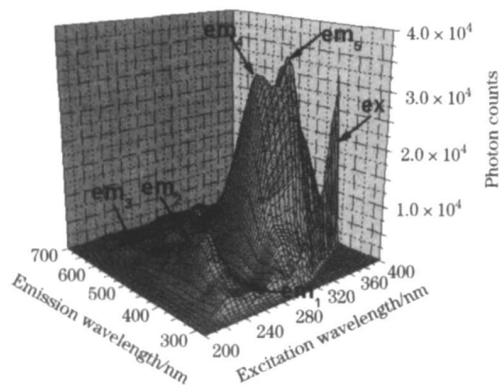


Fig 4 Three-dimensional fluorescence spectrum of Meng zhi lan

2.2.4 三种原酒的共同特征

三种原酒在 200~450 nm 的近紫外光激发下都有丰富的荧光光谱, 发射的荧光峰都有 5 个, 有效的激发波长范围: 200~450 nm, 发射波长主要集中在 308~615 nm。

用 245 nm 附近紫外光激发时, 三种原酒都表现出比较大的荧光发射波段, 都有 3 个荧光峰, 主要分布在 310, 420 和 610 nm 附近。当激发波长增大为 310 和 345 nm 时, 三种酒都只有 1 个荧光发射峰, 但发射强度普遍很强。

3 分析与讨论

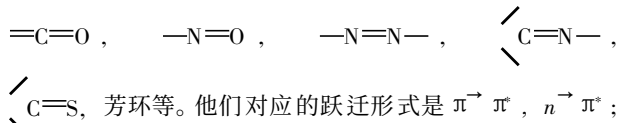
3.1 三种酒的吸收光谱

从图 1 可以清楚的看出, 三种酒对近紫外光都有很好的吸收, 吸收截止波长到 350 nm 附近, 且三种酒都有两个比较明显的吸收峰值, 峰值位置为 212 和 275 nm。我们认为, 212 nm 处的强吸收是酒中的各种醇类所为, 三种酒差别不大。而在 275 nm 处, 三种酒的峰值有显著不同, 此吸收峰主要由白酒中糠醛等产生^[16-18], 它是构成白酒风味的重要成分。从图中还可以看出, 虽然三种酒吸收峰值位置相同, 但吸光度差别很大, 梦之蓝吸光强度最大, 天之蓝其次, 海之蓝吸光强度最小。我们认为是三种酒中的吸光物质的相对含量决定了吸光度的差别。

3.2 三种酒的荧光光谱

3.2.1 白酒的荧光机理

白酒中的有机物种类繁多, 包括醇、酸、酯、醛、酮、酚、醚等, 以及含氮化合物(氨基酸、杂环化合物等)、含硫化合物和呋喃化合物等 300 多种有机物, 但主要成分是乙醇和水, 两者约占总量的 98% 以上。由荧光机理知道, 有机分子要能发出荧光, 其结构中必须要有荧光基团。一般有



或者有荧光助色团, 如 $-NH_2$, $-OH$, OR , SO_3H , CO_2H 等, 对应于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。乙醇分子中的 $-OH$ 中含有非成键的 n , 所以 $-OH$ 是乙醇分子中的吸光成分。当紫外光照射到乙醇溶液时, 乙醇分子中 $-OH$ 的 n 电子吸收激励光光子的能量, 产生电子跃迁。而受激电子是不稳定的, 在由激发态返回基态的过程中发射荧光。乙醇溶液在波长 236 nm 左右的紫外光照射下, 发射出波长为 307 nm 附近的荧光^[19]。

3.2.2 三种酒的 em_1 , em_2 和 em_3 峰分析

从图 2~图 4 中的 em_1 和 em_2 峰可以看出, 在 250 nm 附近的紫外光激发下: 天之蓝在 310 nm 附近有一个非常强的荧光峰 em_1 , 此峰为乙醇的特征峰, 而其 em_2 峰荧光强度非常弱, 几乎无法识别; 而梦之蓝的 em_1 峰很弱, em_2 峰却非常强; 海之蓝介于两者之间。即当 em_1 峰值较强时, em_2 必然很弱, 反之亦然。可认为三种酒中的成分不同导致了上述的差别。乙醇分子在氢键的作用下, 分子团逐步增大变成团簇, 使得杂原子及氧原子上两对未成对电子的独立性越来越被湮没, 乙醇分子的未成对电子大多数被氢键所取代。在酒的陈化过程中产生荧光峰的氧原子上未成对电子数逐步形成氢键而减少, 所以表示乙醇的荧光相对强度会随之减弱。乙醇分子在氢键的进一步作用下, 分子团增大, 使得分子间相互束缚得更紧, 分子团簇结构变得更为刚性, 使得荧光量子产率有所增大, 但由于分子团增大, 体系能量有所降低, 酒中具有乙醇特性荧光峰的峰值将减弱, 同时出现一个波长较大的发射峰。我们认为这个较大的荧光峰是由乙醇团簇分子产生的。文献[11]研究发现, 当用 250 nm 附近的近紫外光激发乙醇溶液时, 确实在 395 nm 处有较强的荧光发射峰。文献[20]的研究也表明, 随着洋河大曲酒的年份的不同, 乙醇团簇分子增大, 在 307 nm 处乙醇的特征峰强度将随着陈化年份显著减弱, 而在 420 nm 左右的峰值却显著增强。说明乙醇和乙醇团簇分子的含量成反相关。三种洋河酒的 em_1 和 em_2 峰的变化特征也证明了上述规律, 同时口味评定也说明了相同的问题, 海之蓝入口爽口, 天之蓝系列与海之蓝系列的味较相近, 但前者较刺鼻。梦之蓝系列入口带有甜味, 入口后不刺鼻。可认为 em_1 峰反映了三种酒的乙醇特性, em_2 峰反映了三种酒中的乙醇团簇大分子特性, em_1 和 em_2 峰是影响口感的主要方面, em_1 相对 em_2 越强, 其入口以后越刺鼻。

em_3 峰在三种酒中无显著变化, 可以认为是 em_1 的二级衍射峰。

3.2.3 三种酒的 em_4 和 em_5 峰分析

白酒在陈化过程中, 主要包含氧化和脂化反应。醇经过氧化成醛, 醛经过氧化成酸, 醇、酸酯化成酯, 醇醛生成缩醛。随着这些变化, 必然导致白酒中有机成分相对含量的变化, 有机物中有大量的一 OH , OR , SO_3H , CO_2H 基团, 当其与酮类或芳香族化合物结合时, 将有可能生成荧光物质, 从而在适当的激发光激发下发射强烈的荧光。而三种酒的

em₄ 和 em₅ 峰恰当的反映了上述成分的细微差别。从图 2~图 4 看出,当激发波长增大到 270 nm 以上时三种酒发射 em₄ 和 em₅ 峰,根据吸收光谱分析,在此波段主要是白酒中糠醛等产生吸收,而后发射荧光。三种酒的 em₄ 和 em₅ 峰差别很大:梦之蓝的 em₄ 和 em₅ 最强,海之蓝的其次,天之蓝的最弱;同时我们也发现三种酒中天之蓝的乙醇特征峰 em₁ 最强,海之蓝的其次,梦之蓝最弱,即乙醇特征峰 em₁ 和 em₄、em₅ 峰成反相关,这与白酒的陈化过程相一致。在口感评定试验中发现,海之蓝系列酒色纯净无杂质,香气浓烈冲鼻,略带酸,涩味,余味较短;天之蓝系列酒色透明,香气浓烈,持久留香,入口较辣;梦之蓝系列色泽光亮透明,口感较温和,无酸,涩味,略带甜味,香味较纯,回味无穷。对照三种酒的 em₄ 和 em₅ 峰,em₄ 峰强的酸味明显,em₅ 峰强的香味浓。我们认为 em₄ 峰主酸味,em₅ 峰主香味,em₄ 和 em₅ 峰组合能决定三种酒的品格。有关两峰间的内在联系,我们将在后续研究中做深入探究。

4 结 论

三种洋河蓝色经典酒在适当的光激励下都能发射荧光,都有 5 个比较明显的荧光峰,显示出较大的相似性;但 5 个峰所对应的激发波长、发射波长以及光子发射强度却又各有

特征,据此,可以很方便地对三种酒进行区分。

(1) 白酒中乙醇及乙醇团簇大分子信息:

三种酒在 245 nm 的近紫外光激发下,都有 3 个荧光发射峰出现,其中 em₁ 峰,发射峰值波长在 307 nm,是典型的乙醇荧光,对照口感评定,其相对强度大小能准确的描述酒中乙醇的相对含量;em₂ 峰,发射峰值波长在 420 nm 附近,其发射强度与 em₁ 峰成反相关,是乙醇团簇分子,其发射相对越强,表明形成的乙醇团簇分子越多,口感越好,白酒品质越佳。em₁ 和 em₂ 峰能很好的反映三种的口感与品质。

(2) 白酒中其他氧化和脂化物信息:

通过将三种酒及乙醇水溶液^[7, 10, 11]的吸收光谱和荧光光谱对照发现,em₄ 和 em₅ 峰主要反映了三种酒中糠醛等氧化和脂化物质的信息,em₄ 相对越强其酸味越明显,em₅ 相对越强其香味越浓。em₄ 和 em₅ 的相对强弱对酒的品格有很好的反映。

综上所述,通过吸收光谱和荧光光谱法可以准确地对洋河蓝色经典系列三种白酒进行区分,其吸收光谱和荧光光谱包含了丰富的白酒的组成物质信息。本研究是对乙醇等团簇分子研究领域的拓展,可为白酒的品质检测和品牌识别提供一种崭新的途径。

参 考 文 献

- [1] SHU Dai-lan, ZHANG Li-ying, ZHANG Wen-xue, et al(舒代兰, 张丽莺, 张文学, 等). Food Science(食品科学), 2007, 28(6): 89.
- [2] ZHUANG Ming-yang(庄名扬). Sichuan Food and Fermentation(四川食品与发酵), 2007, 34(2): 1.
- [3] XU Cheng-yong, GUO Bo, ZHOU Lian, et al(徐成勇, 郭波, 周莲, 等). Liquor-Making Science & Technology(酿酒科技), 2002, (3): 38.
- [4] GUO Wen-jie, LU Jian-chun, LÜ Chao-gui, et al(郭文杰, 卢建春, 吕朝贵, 等). Liquor-Making Science & Technology(酿酒科技), 2001, (6): 53.
- [5] FU Li-xin, MENG Li-feng, XU De-chun(付立新, 孟丽芬, 许德春). Journal of Jilin Agricultural University(吉林农业大学学报), 1994, 16(3): 67.
- [6] ZHU Tuo, CHEN Guo-qing, YU Rui-peng, et al(朱拓, 陈国庆, 虞锐鹏, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 291.
- [7] ZHU Tuo, CHEN Guo-qing, YU Rui-peng, et al(朱拓, 陈国庆, 虞锐鹏, 等). Laser Technology(激光技术), 2005, 29(5): 470.
- [8] ZHU Tuo, CHEN Guo-qing, YU Rui-peng, et al(朱拓, 陈国庆, 虞锐鹏, 等). Optical Technique(光学技术), 2006, 32(1): 11.
- [9] CHEN Guo-qing, ZHU Tuo, YU Rui-peng, et al(陈国庆, 朱拓, 虞锐鹏, 等). Opto-Electronic Engineering(光电工程), 2005, 32(6): 31.
- [10] ZHU Tuo, CHEN Guo-qing, YU Rui-peng, et al(朱拓, 陈国庆, 虞锐鹏, 等). Opto-Electronic Engineering(光电工程), 2005, 32(4): 24.
- [11] LAN Xiu-feng, LIU Ying, GAO Shu-mei, et al(兰秀风, 刘莹, 高淑梅, 等). Laser Technology(激光技术), 2003, 27(5): 477.
- [12] LIU Ying, PENG Chang-de, LAN Xiu-feng, et al(刘莹, 彭长德, 兰秀风, 等). Acta Phys. Sin.(物理学报), 2005, 54(11): 5455.
- [13] LIU Ying, PENG Chang-de, LAN Xiu-feng, et al(刘莹, 彭长德, 兰秀风, 等). Acta Phys. Sin.(物理学报), 2007, 56(5): 2962.
- [14] ZHAO Dong, LI Yang-hua, XIANG Shuang-quan(赵东, 李阳华, 向双全). Liquor-Making Science & Technology(酿酒科技), 2006, (10): 92.
- [15] YU Hai-yan, YING Yi-bin, FU Xie-ping, et al(于海燕, 应义斌, 傅霞萍, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(5): 920.
- [16] ZHANG Yi-xia, SHI Jun-hui, LIU Guo-qing, et al(张玉霞, 石君辉, 刘国庆, 等). Journal of Xinyang Teachers College, Natural Science Edition(信阳师范学院学报·自然科学版), 2002, 15(1): 56.
- [17] LI Rui-zhen, DONG Ming-hong, LIU Shi-zhong(黎瑞珍, 董明洪, 刘世忠). Journal of Qiongzhou University(琼州大学学报), 2005, 12(5): 31.

- [18] XU Han-ying(许汉英). Inspection and Quarantine Science(检验检疫科学), 2000, 10(5): 26.
- [19] LIU Ying, LAN Xi-feng, SHEN Zhong-hua, et al(刘莹, 兰秀凤, 沈中华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(2): 242.
- [20] ZHU Tuo, HE Hai-jian, CHEN Guo-qing(朱拓, 何海建, 陈国庆). Journal of Optoelectronics • Laser(光电子 • 激光), 2006, 17(1): 375.

Study on Three-Dimensional Fluorescence Spectra of Yanghe Classical Distilled Spirits

GU Er-dong¹, SHI Ai-min¹, ZHU Tuo^{2*}, XU Yan³, CHEN Guo-qing²

1. School of Communication and Control Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

2. School of Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

3. School of Bioengineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

Abstract In the present paper, the liquors of Hai zhi lan, Tian zhi lan and Meng zhi lan were selected as the objects, and by using equipment of UV-240 ultra-violet spectrophotometer and SP-2558 multifunctional spectrometer, their absorption and three-dimensional fluorescence spectra induced by UV light were studied respectively. The maximum absorption wavelengths for all of them were located at 212 and 275 nm, but each has different intensity at 212 nm. Moreover, their three-dimensional fluorescence spectra were detected when they were induced by suitable UV-light. The results show that each of the spirits can emit three strong fluorescence lines at 310, 420 and 610 nm respectively when excited by UV-light at 245 nm. Furthermore, we found each of them can emit another two strong fluorescence lines when they absorb the UV-light at 310 and 345 nm. The authors found that they all have five different fluorescence peaks, but each has different intensity. According to the experimental phenomenon, through a careful analysis, it is pointed out that the differences of the five fluorescence peaks basically reflect the aging process and different content of the liquor. The three different brand yanghe classical liquors were identified fast and accurately. The paper also offered a kind of way to determine the quality and brand of white spirit.

Keywords Fluorescence spectra; Absorption spectra; Yanghe distilled spirit; Quality

(Received Jun. 26, 2007; accepted Sep. 26 2007)

* Corresponding author