

## 黄酒的荧光光谱研究

刘周忆<sup>1</sup>, 朱拓<sup>2\*</sup>, 顾恩东<sup>1</sup>, 刘莹<sup>3</sup>, 宋春元<sup>3</sup>

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. 徐州师范大学物理系, 江苏 徐州 221116

**摘要** 黄酒有5000多年的悠久历史,是中国特色的酒类,被称为“国酒”,绍兴黄酒在中国黄酒中具有代表性。实验发现,绍兴加饭系列黄酒在适当的紫外波长激励下产生荧光光谱,文章运用三维等高线和二维荧光分析方法给出了整体和细部的比较分析。得出三种陈年黄酒在波长400~680 nm范围内存在较宽荧光峰的荧光光谱。3年陈、5年陈、8年陈酒的荧光峰分别在504, 488, 505 nm,最佳激发波长都在370 nm附近。初步阐述了其产生荧光的机理,解释了三种年份黄酒荧光图谱的相似与区别,并分析了产生较宽荧光峰的原因,为黄酒的特征标识、品牌鉴定、年代鉴别、黄酒食用安全等研究提供了有科学意义的参考。

**关键词** 黄酒; 荧光光谱; 食品安全; 分子团

**中图分类号**: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)10-2409-04

### 引言

黄酒,具有悠久的历史,已有5000多年<sup>[1]</sup>,是世界上公认的三大古酒之一,与啤酒、葡萄酒并列。按照含糖量的多少,黄酒可分为干型、半干型、半甜型和甜型<sup>[2]</sup>。黄酒具有低酒精度、营养丰富、食疗医疗等特点,非常适合当今社会新的消费价值趋向<sup>[3,4]</sup>,研究黄酒不仅是对中国文化的保存,更具有经济意义。在中国黄酒历史中具有标志性作用的数绍兴加饭酒,俗称花雕,属于半干型黄酒,它至今仍然对人们的饮酒生活和饮酒文化产生重要影响。所以对黄酒特性标识、品牌保护、食品安全检测、年代辨别等的研究具有重要的意义。

然而以往学者多是对黄酒的酵母特性、香气成分、稳定性、挥发性物质测定等方面作了研究<sup>[5-8]</sup>。截至目前,还未见到将黄酒作为一个体系,对其进行特性标识、鉴定辨别的报道。

荧光光谱分析法是当前普遍使用并有发展前途的一种光谱分析技术<sup>[9]</sup>,具有方便、快捷、精确的特点<sup>[10]</sup>,在测定无机物、有机物、生物物质、药物以及诊断等方面应用十分广泛<sup>[11-15]</sup>。本文从具有品牌和历史价值代表性的黄酒系列入

手,研究了其荧光光谱性质。实验发现用近紫外光分别激发3年陈、5年陈、8年陈绍兴加饭酒,它们都发射荧光。我们分析了荧光图谱特征,并对其产生机理作了初步解释,为黄酒的定性标识和类似于黄酒这样复杂混合物的荧光机理研究提供了有科学意义的参考。

### 1 实验准备和方法

#### 1.1 实验仪器和试剂

采用FLS920稳态荧光光谱仪光源为450 W的弧光Xe灯,单色仪为每毫米1800刻线的分光光栅,光电转换器采用R928型光电倍增管(PMT),仪器扫描范围200~900 nm。测得的数据由计算机经FLS920软件实时采集、处理并输出。所用样品为古越龙山集团生产的3年陈、5年陈、8年陈绍兴加饭酒。

#### 1.2 实验方法

将三种黄酒依次用3 mL可封闭石英比色皿盛放,放入样品池。待仪器启动0.5 h后,进入正常工作环境开始实验。每次扫描时仪器参数设置为:扫描步长1 nm,每点扫描时间0.1 s,狭缝宽度8 nm,样品池温度26℃。在200~400 nm范围每隔10 nm进行激发,扫描范围为300~700 nm(发射)。

收稿日期: 2007-05-10, 修订日期: 2007-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(20671044)资助

作者简介: 刘周忆, 1983年生, 江南大学通信与控制工程学院硕士

\*通讯联系人 e-mail: tzhu@sytu.edu.cn

e-mail: edwardsliu@sohu.com

## 2 实验结果

### 2.1 三维等高线荧光光谱

将三种加饭酒在 200 ~ 400 nm 近紫外区下激发,发现在 330 ~ 400 nm 范围内激发时,在 400 ~ 680 nm 可见光区出现荧光光谱。它们的三维等高线荧光光谱如图 1 ~ 3。

三维荧光光谱区别于普通荧光分析的主要特点,在于它能够获得激发波长与发射波长同时变化时的荧光强度信息,更加具有整体性。而三维等高线荧光光谱将荧光强度相等的各个点联系起来形成等高线,比等角三维投影图提供更多信息,容易体现与普通激发光谱、发射光谱的关系<sup>[16]</sup>。

从 3 幅图可以看出,在 330 ~ 400 nm 紫外激励下,三种加饭酒都发射荧光,荧光峰对应的波长都在 480 ~ 510 nm 之间。3 年陈酒在激励波长为 375 nm 时,荧光强度达到最大;5 年陈酒和 8 年陈酒最佳激励波长分别为 370 和 374 nm。达到最佳激励波长后,三种黄酒发出的荧光光子数都随波长的增大而逐渐减少,并且荧光峰位产生红移。另外,等高线数量在靠近峰值处稀疏,远离峰值处相对密集,在发射峰之前较密集,之后却较稀疏。这些反映出发射光谱荧光强度在上升到峰值前变化较快,到达一个较宽的荧光峰后开始缓慢衰减。

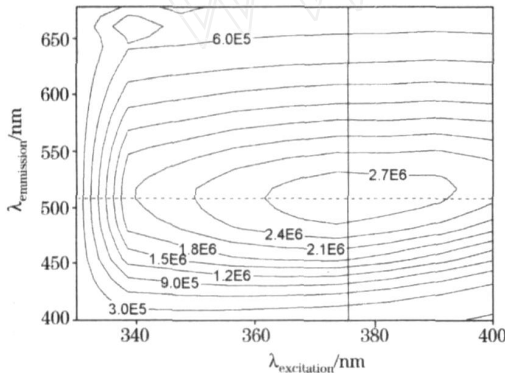


Fig. 1 Contour fluorescence spectra of 3 years storage age wine

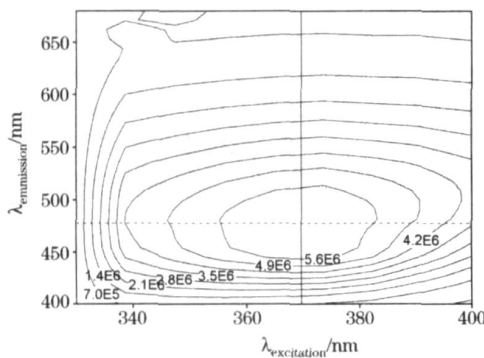


Fig. 2 Contour fluorescence spectra of 5 years storage age wine

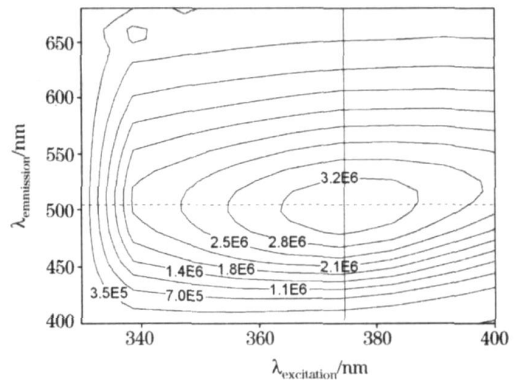


Fig. 3 Contour fluorescence spectra of 8 years storage age wine

### 2.2 二维激发和发射光谱

图 1 ~ 3 中,平行于两个坐标轴的实线和虚线分别表示最佳激励下的发射光谱和荧光峰波长对应的最佳激发光谱,它们的二维表示见图 4 ~ 6。其中为了使激发光谱特性更好表现,拓宽扫描范围为 250 ~ 500 nm。

从图 4 ~ 6 可以看出,绍兴加饭系列的三种年份酒具有形状类似的最佳激发和发射光谱,其中 3 年陈和 8 年陈酒十分相似,但是峰值对应的荧光光子数有差别。表 1 给出了三种酒的二维荧光光谱参数。

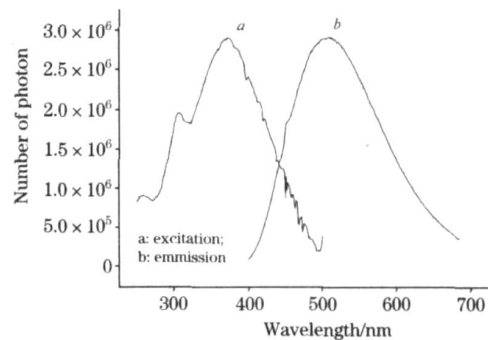


Fig. 4 Excitation and emission spectra of 3 year storage age wine

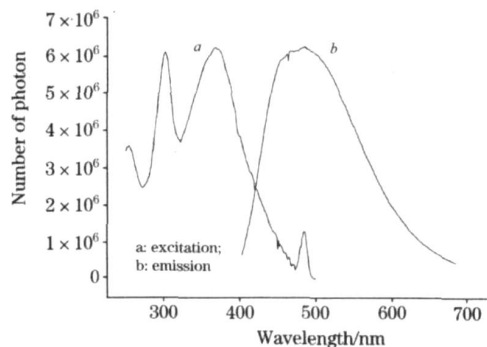


Fig. 5 Excitation and emission spectra of 5 year storage age wine

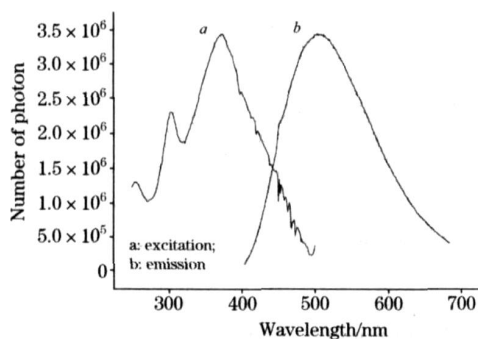


Fig 6 Excitation and emission spectra of 8 year storage age wine

Table 1 Parameter of two dimensional fluorescence spectra of three kinds of wine

	3 年酒	5 年酒	8 年酒
最佳激发波长	375 nm	370 nm	374 nm
最佳吸收光子数	2.876 * E6	6.05 * E6	3.426 * E6
荧光峰值波长	504 nm	488 nm	505 nm
荧光峰值光子数	2.865 * E6	6.023 * E6	3.378 * E6

### 3 结果讨论

(1) 绍兴加饭酒中成分十分复杂, 100 mL 酒中含总酸 0.455 g, 氨基酸 0.47 g, 氨基酸态氮 0.081 g, 酒精 18.3 mL, 挥发酯 0.065 g 等<sup>[2]</sup>, 具有丰富的  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{N}=\text{N}$ ,  $\text{N}=\text{O}$ , 苯环等这些荧光生色基团。从以上实验可知, 三种酒在 370 nm 波长附近吸收强烈, 产生峰值, 对应 K 吸收带, 产生分子的  $\pi$  电子跃迁, 发射的荧光峰展宽, 范围为 400 ~ 680 nm。绍兴黄酒中含有丰富的 B 族维生素<sup>[17]</sup>, 其中纯净  $\text{V}_{\text{B}_2}$  在激发下会发射 520 nm 的荧光<sup>[18]</sup>,  $\text{V}_{\text{B}_{11}}$  (叶酸) 在 365 nm 紫外激发下会发射蓝色荧光, 荧光峰在 490 nm<sup>[16]</sup>, 都落在展宽 400 ~ 680 nm 之间。另外黄酒中含有  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_3$  等荧光助色团, 使得给出  $\pi$  电子的能力增加, 更有利于荧光的产生<sup>[19]</sup>。酒中丰富的物质分子, 通过氢键等作用相互联结, 可能缔结形成刚性长共轭分子团结构, 使得酒的最佳激发波长红移至较长的 370 nm 附近, 一些荧光助色团的给电子取代行为也是导致波长红移的原因。

(2) 从图 4 和图 6 可以清楚地看出 3 年陈和 8 年陈加饭酒的荧光光谱特征十分相似, 但是 5 年陈加饭酒与前两者相比区别较明显。5 年酒的激发和发射谱的峰值对应光子数几乎是 3 年酒的两倍, 但最佳激发波长基本不变。可能的解释是, 酒的体系处于一个动态平衡当中, 5 年酒恰好处于 3 年

酒和 8 年酒的中间态。3 年酒中缔结了许多脂肪族分子团 A, 其中含有许多共轭双键, 可看作具有一个“大双键”; 经过 5 年的陈化作用, 两个分子团 A 通过两个以上的单键联结起来, 形成不稳定的分子团 B, 之后又分离成类似于分子团 A 的分子团 C, 对应于 8 年陈酒的分子团类型。该过程导致 5 年酒的分子团类似于隔离式双键结构, 表现出与含有一个“大双键”的分子团 A 具有基本相同的最佳激发光谱波长, 但吸收强度却增加一倍<sup>[20]</sup>, 荧光强度也随之增加一倍。而又由于分子团 A 与分子团 C 相似, 表现出 3 年陈酒与 8 年陈酒在荧光特性上的相似。分子团变化过程可用图 7 所示。

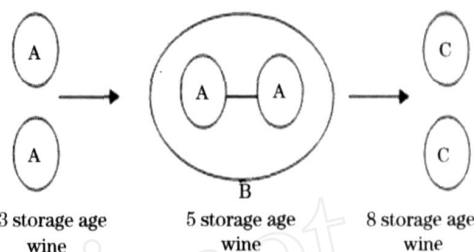


Fig 7 Changing process of molecular cluster

(3) 酒中缔结的分子团吸收激发光子产生  $\pi$  电子跃迁, 由基态各个振动能级跃迁至  $\pi$  轨道的不同振动能级。处在激发态的分子不稳定, 发生  $\pi$  跃迁, 跃迁到基态的不同振动能级, 又经振动弛豫回到最低基态, 发出不同波长的荧光。另外, 酒中未缔结成分子团的成分, 都具有各自特征的荧光发射波长, 这两个原因都使得三种酒发射出较宽的荧光光谱。

(4) 三维等高线荧光光谱, 将光子数相等的点连接起来, 其形状犹如人的指纹。实验发现通过等高线荧光图谱可以很好的标识三种年份的绍兴加饭酒。它们具有相似的基本形状, 3 年酒和 8 年酒尤其相似。但是在同一激发波长下, 发射荧光强度的差异, 又可以将它们有效区分。在 370 nm 激发下的 3 年酒和 8 年酒荧光光谱如图 8 所示。

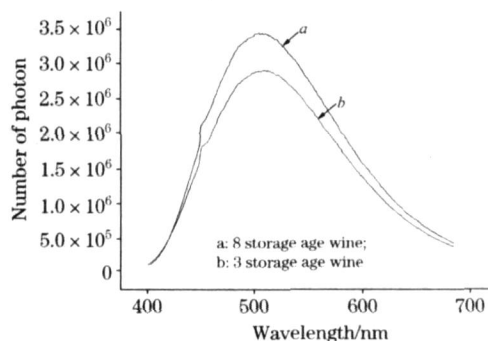


Fig 8 Emission spectra of 3 year and 8 year storage age wine both under 370 nm UV

### 参 考 文 献

- [ 1 ] FU Jin-quan (傅金泉). *Liquor-Making Science & Technology* (酿酒科技), 2005, (11): 84.  
 [ 2 ] FU Jin-quan (傅金泉). *Production Technology of Chinese Rice Wine* (黄酒生产技术). Beijing: Chemical Industry Press (北京: 化学工业

- 出版社, 2005. 279.
- [ 3 ] WANG Jian-guo, XU Liang(汪建国, 徐 亮). Jiangsu Condiment and Subsidiary Food(江苏调味副食品), 2005, 22(6) : 5.
- [ 4 ] YANG Guo-jun(杨国军). China Brewing(中国酿造), 2005, (4) : 1.
- [ 5 ] WU Wei-xiang, QUAN Wen-hai, MIN Hang, et al(吴伟祥, 全文海, 闵 航, 等). Journal of Zhejiang Agricultural University(浙江农业大学学报), 1996, 22(5) : 493.
- [ 6 ] DING Mei-zhen, LIN Feng, BAI Shao-yong, et al(丁美珍, 林 峰, 白少勇, 等). Liquor-Making Science & Technology(酿酒科技), 2005, (8) : 74.
- [ 7 ] BAO Zhong-ding, XU Rong-nian(鲍忠定, 许荣年). Liquor-Making Science & Technology(酿酒科技), 1999, (5) : 66.
- [ 8 ] YIN De-rong(殷德荣). Chinese Journal of Health Laboratory Technology(中国卫生检验杂志), 2006, 16(8) : 930.
- [ 9 ] LAN Xiufeng, LIU Ying, GAO Shumei, et al(兰秀凤, 刘 莹, 高淑梅, 等). Laser Technology(激光技术), 2003, 27(5) : 477.
- [ 10 ] XU Hui, ZHU Tuo, SHI Ai-min, et al(徐 辉, 朱 拓, 史爱敏, 等). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2006, 23(6) : 1150.
- [ 11 ] TU Yi-feng, LIU Ling-bao(屠一锋, 柳玲宝). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(6) : 880.
- [ 12 ] ZHAO Nan-jing, LIU Wen-qing, LIU Jian-guo, et al(赵南京, 刘文清, 刘建国, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(7) : 1077.
- [ 13 ] SONG Chun-yuan, LI Rong-qing, GE Li-xin, et al(宋春元, 李荣青, 葛立新, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(3) : 534.
- [ 14 ] Dinh T V. Proceeding of SPIE, 2000, 3911 : 42.
- [ 15 ] Peterman E, Brasselet S, Brand L, et al. Journal of Physical Chemistry A, 1999, 103(49) : 10553.
- [ 16 ] CHEN Guo-zhen, HUANG Xian-zhi, ZHENG Zhu-zi, et al(陈国珍, 黄贤智, 郑朱梓, 等). Analysis Method of Fluorescence(荧光分析法). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2006. 155, 406.
- [ 17 ] XIE Gang-fa(谢广发). China Drinks(中国酒), 2001, (4) : 30.
- [ 18 ] ZHAO Yi-bing, YU Zhi-xiong, GUO Xiang-qun, et al(赵一兵, 余志雄, 郭祥群, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1992, 20(11) : 1261.
- [ 19 ] FAN Mei-gong(樊美公). Basic Principle of Photochemistry and Material Science of Photons(光化学基本原理与光子学材料科学). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2001.
- [ 20 ] WANG Yan-ji, SONG Zeng-fu(王彦吉, 宋增福). Spectrum Analysis and Chromatogram Analysis(光谱分析与色谱分析). Beijing: Peking University Press(北京: 北京大学出版社), 1995. 85.

## Study on Fluorescence Spectra of Chinese Rice Wine

LIU Zhou-yi<sup>1</sup>, ZHU Tuo<sup>2\*</sup>, GU Er-dong<sup>1</sup>, LIU Ying<sup>3</sup>, SONG Chun-yuan<sup>3</sup>

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

2. School of Science, Southern Yangtze University, Wuxi 214122, China

3. Department of Physics, Xuzhou Normal University, Xuzhou 221116, China

**Abstract** Chinese rice wine has a history of more than 5 000 years, only in China, which is called "Nation Wine", and Shao Xing Chinese rice wine is a representative of it. The fluorescence spectra of 3 kinds of Shao Xing Chinese rice wine with different storage age induced by suitable UV-light were obtained in the present paper through experiment. The authors compared and analyzed them comprehensively by using three dimensional contour and two dimensional fluorescence technique, and found that their best induced light was all in the vicinity of 370 nm. The peak wavelength of 3 year storage age wine was 504 nm, while 488 nm and 505 nm were for 5 and 8 year storage age wine respectively. The emitted fluorescence existed in 400 to 680 nm, which had wide peak. More over, the emitting mechanism of Shao Xing Chinese rice wine was discussed. The authors also have explained the similarity and difference of fluorescence spectra among the 3 kinds of wine. The reason for wide fluorescence peak was also analyzed. This investigation contributes to the study of the characteristic, year detection and food safety of Chinese rice wine.

**Keywords** Chinese rice wine; Fluorescence spectra; Food safety; Molecular structure

(Received May 10, 2007; accepted Aug. 20, 2007)

\* Corresponding author