

运用 FTIR 分析不同酒龄基酒

李长文¹ 魏纪平¹ 李 焱² 张春辉² 雷振河³ 孙素琴⁴

(1.天津天士力集团公司研究院,天津 300402;2.天津科技大学生物工程学院,天津 300457;3.山西杏花村汾酒集团有限责任公司,山西 汾阳 032205;4.清华大学分析中心,北京 100084)

摘 要: 不同酒龄基酒的质量控制对生产优质白酒至关重要,传统分析方法不能提供一个准确的标准来鉴别不同酒龄的基酒。本文运用三级红外宏观指纹图谱法鉴别不同酒龄的汾酒,同时得到其指纹特征。在一维红外谱图上,不同酒龄基酒最主要的区别是在 1597 cm^{-1} 和 1727 cm^{-1} 附近峰强和峰位的不同;在二阶导数谱上,在 $1200\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 范围内,不同酒龄基酒的酸酯特征吸收峰呈现明显规律性;在二维相关红外光谱上,不同年份基酒的自动峰和交叉峰各不相同。

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

中图分类号:TS261.7;TS262.3;O657.33

文献标识码:B 文章编号:1001-9286(2008)12-0070-03

Analysis of Base Liquor of Different Age by FT-IR

LI Chang-wen¹, WEI Ji-ping¹, LI Yan², ZHANG Chun-hui², LEI Zhen-he³ and SUN Su-qin⁴

(1. Research Institute of Tianjin Tisley Group Co., Tianjin 300402; 2. Bioengineering College of Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457; 3. Xinhua Chun Fenjiu Group Co. Ltd., Fenyang, Shanxi 032205; 4. Analytic Center of Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The quality control of base liquor of different age is of vital importance in quality liquor production. However, traditional analytic methods could not provide the accurate standards for the identification of base liquor of different age. In this paper, the identification of base liquor of different age by FT-IR was introduced and their characteristic fingerprints were obtained. On their 1D-IR spectra, the main difference of base liquor of different age manifested in the position and the intensity of characteristic peaks at 1597 cm^{-1} and 1727 cm^{-1} . On their secondary derivative IR spectra, the characteristic absorption peaks of acid and ester of base liquor of different age presented different rules especially within $1200\sim 1800\text{ cm}^{-1}$. On the 2D-IR correlation spectra, the auto-peaks and cross-peaks of base liquor of different age were quite different.

Key words: FT-IR; 2D-IR correlation spectra; differentiation; Fen-flavor liquor; liquor age

不同酒龄的基酒在其贮存过程中,发生着复杂的物理和化学变化。因此,对不同酒龄的基酒进行快速有效的鉴别已成当务之急。当前,对其分析的主要手段为感官评定和气相色谱法,然而感官评定法由于受到主观和客观的条件影响,使白酒检测不够科学、规范。色谱法现在已广泛应用于白酒行业,如检测挥发性化合物的固相微萃取气相色谱法、混合物的气相色谱法、高效液相色谱法和气-质联用,促进了白酒质量控制^[1~3]。然而,白酒是由几百种复杂香气化合物组成的^[4],色谱法多注重于白酒微观化学成分的研究^[5],而将白酒中各种自身成分的综合作用和相互关系割裂开来,因此,色谱法很难适应白酒的综合、宏观的整体评价。本文采用红外宏观指纹三级分析对不同年份的汾酒基酒进行红外分析并得到很好的结果,同时表明,红外分析法是白酒整体分析的有效尝试。

1 材料与方法

1.1 样品

30 年基酒、20 年基酒、10 年基酒和新基酒,由山西汾酒集团提供。

1.2 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 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3 实验过程

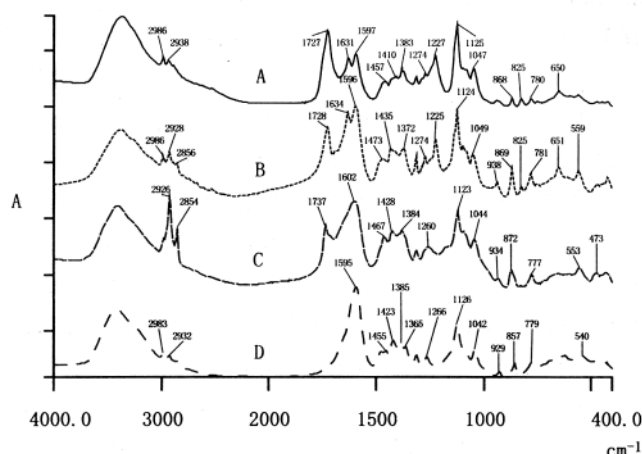
样品在真空条件下干燥,然后放入温度控制器的样品池中,并由红外光谱仪记录数据。从 $50\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 每间隔 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$,由红外谱图采集 1 次数据,得到一系列动态谱图,然后用自制二维相关分析软件获得二维相关红外谱图。

收稿日期:2008-09-08

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

2 结果与分析

2.1 不同酒龄汾酒基酒一级分析(图 1、表 1)



A.30 年基酒, B.20 年基酒, C.10 年基酒, D.新基酒

图 1 不同酒龄汾酒基酒一维红外光谱图

表 1 白酒红外光谱主要吸收峰指认

峰波数 (cm ⁻¹)	指认
2980~2985	-CH ₃ 伸缩振动
2930~2935	-CH ₂ 伸缩振动
1715~1740	酯类或酸类
1595~1605	羧酸类物质 (有机酸或盐)
1400~1470	羧酸类物质 (有机酸或盐) 关联峰
1380~1385	-C-H 变角振动
1200~1250	1715~1740 酯关联峰
1125~1130	叔醇
1040~1050	伯醇
1768	内酯

由图 1 分析可得出以下结果:

2.1.1 峰形不同

在 1600~1750 cm⁻¹, 新基酒仅有 1 个 1595 cm⁻¹ 羧酸类物质 (有机酸或盐) 的吸收峰; 随着年份的增加, 10 年基酒出现 1737 cm⁻¹ 酯的峰, 但 1602 cm⁻¹ 峰强度比 1737 cm⁻¹ 峰强度强得多; 随后, 20 年基酒酯 (1728 cm⁻¹) 的峰逐渐增强, 并在 1634 cm⁻¹ 处出现新的峰; 而在 30 年基酒酯的峰强度 (1727 cm⁻¹) 明显比 (1597 cm⁻¹) 羧酸类物质 (有机酸或盐) 的峰强度强得多, 并在 1631 cm⁻¹ 处仍有吸收峰。

2.1.2 波数不同

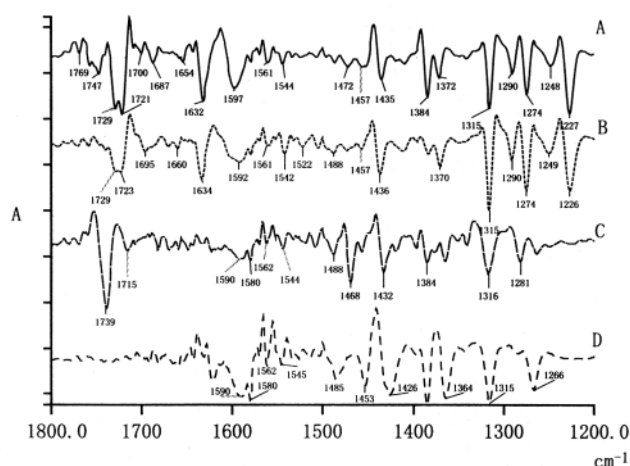
由于基酒贮存年限不同, 使基酒中香气成分组成发生变化, 导致基酒在红外谱图上表现出波数的不同。首先, 羧酸类物质 (有机酸或盐) 的波数不同。在新基酒上, 羧酸类物质 (有机酸或盐) 的特征吸收为 1595 cm⁻¹、1455 cm⁻¹ 和 1423 cm⁻¹; 随着年份的增加发生各种偏移, 10 年基酒为 1602 cm⁻¹、1467 cm⁻¹ 和 1428 cm⁻¹; 20 年基酒为 1596 cm⁻¹、1473 cm⁻¹ 和 1435 cm⁻¹; 30 年基酒为 1597 cm⁻¹、1457 cm⁻¹ 和 1410 cm⁻¹。其次, 酯类的波数不

同。新基酒酯类的峰表现不明显, 10 年基酒酯类吸收峰为 1737 cm⁻¹、1260 cm⁻¹; 20 年基酒为 1728 cm⁻¹、1274 cm⁻¹ 和 1225 cm⁻¹; 30 年基酒为 1727 cm⁻¹、1274 cm⁻¹ 和 1227 cm⁻¹; 由图 1 的 A、B 的峰形可看出, 当基酒贮存 20 年后, 波数的波动趋于稳定, 这表明基酒中的组成成分变化减小。

2.1.3 峰强不同

吸收峰峰强度在 1730 cm⁻¹ 处, 随着基酒年份的增加而增强, 其酯含量也逐步增强。新基酒羧酸类物质 (有机酸或盐) 吸收峰在 1595 cm⁻¹ 处非常强, 而随着基酒酒龄的增加, 羧酸类物质 (有机酸或盐) 和酯类的相对含量发生此消彼长的变化。

2.2 不同酒龄汾酒基酒二级红外分析(图 2)



A.30 年基酒, B.20 年基酒, C.10 年基酒, D.新基酒

图 2 不同酒龄汾酒基酒二阶导数谱图

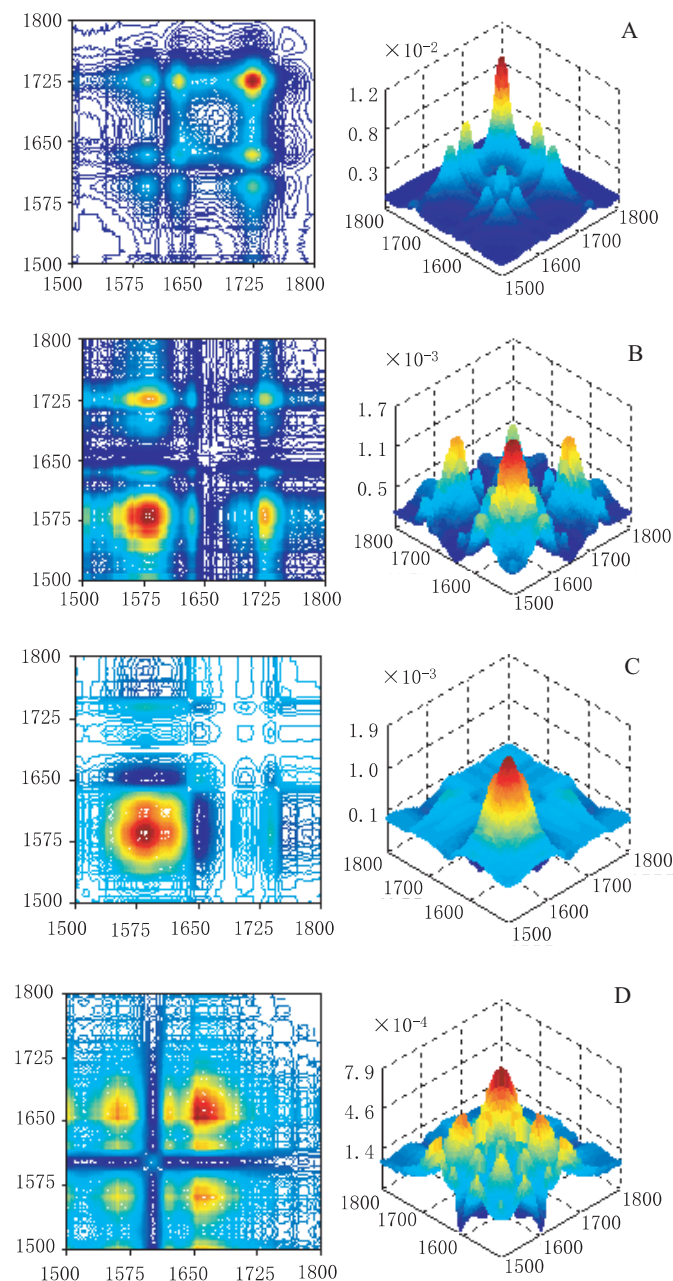
由图 2 分析可知, 红外不同:

①在 1600~1800 cm⁻¹, 新基酒几乎没有吸收峰, 这说明新基酒高沸点的酯含量很少, 但随着贮存时间的延长, 高沸点酯逐渐增加, 10 年基酒在 1739 cm⁻¹、1281 cm⁻¹ 处有酯类的吸收峰; 随后, 20 年基酒随着时间的推移, 其红外波数发生偏移, 吸收峰出现在 1729 cm⁻¹、1723 cm⁻¹、1274 cm⁻¹、1249 cm⁻¹ 和 1226 cm⁻¹; 30 年基酒除了在 1747 cm⁻¹ 和 1769 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰, 其他酯的吸收峰波数比较稳定。

②在 1400~1600 cm⁻¹, 乳酸类物质 (有机酸或盐) 在 1590 cm⁻¹ 和 1453 cm⁻¹ 有吸收峰, 己酸类物质 (有机酸或盐) 在 1562 cm⁻¹、1453 cm⁻¹ 和 1426 cm⁻¹ 有吸收峰, 1545 cm⁻¹、1453 cm⁻¹ 和 1426 cm⁻¹ 为其他一些羧酸类物质 (有机酸或盐) 的吸收峰, 随着基酒酒龄的增加, 羧酸类物质 (有机酸或盐) 的吸收峰的波数和峰强发生了变化, 这说明羧酸类物质 (有机酸或盐) 的种类和含量发生了变化, 其中 30 年基酒在 1597 cm⁻¹ 处的峰强度最强, 说明其乳酸类物质 (有机酸或盐) 的含量是最高的。

二阶导数谱进一步说明基酒中高级酯随着贮存年限的增加而增加;而羧酸则随着酯的变化相应的变化。

2.3 不同酒龄汾酒基酒三级分析(图 3)



A.30 年基酒, B.20 年基酒, C.10 年基酒, D.新基酒。

图 3 不同酒龄汾酒基酒二维相关红外光谱图

2.3.1 自动峰不同

新基酒在 1655 cm^{-1} 、 1560 cm^{-1} 处有 2 个自动峰,其中在 1655 cm^{-1} 处的自动峰相对于 1560 cm^{-1} 处的峰非常强;10 年基酒在 1585 cm^{-1} 处有 1 个很强的自动峰,并在 1655 cm^{-1} 处有 1 个极弱的自动峰;20 年基酒有一强一弱 2 个自动峰,分别在 1585 cm^{-1} 和 1725 cm^{-1} 处;30 年基酒有 3 个自动峰,其中在 1725 cm^{-1} 处最强,而后在 1630 cm^{-1} 和 1595 cm^{-1} 处有 2 个弱的自动峰。

2.3.2 交叉峰不同

30 年基酒在对角线外有 3 对交叉峰,即 $(1630\text{ cm}^{-1}, 1725\text{ cm}^{-1})$ 和 $(1725\text{ cm}^{-1}, 1630\text{ cm}^{-1})$, $(1725\text{ cm}^{-1}, 1585\text{ cm}^{-1})$ 和 $(1580\text{ cm}^{-1}, 1725\text{ cm}^{-1})$, $(1585\text{ cm}^{-1}, 1630\text{ cm}^{-1})$ 和 $(1630\text{ cm}^{-1}, 1585\text{ cm}^{-1})$, 其中 $(1630\text{ cm}^{-1}, 1725\text{ cm}^{-1})$ 和 $(1725\text{ cm}^{-1}, 1630\text{ cm}^{-1})$ 的交叉峰比较强,其余 2 对比较弱。20 年基酒 2 对交叉峰 $(1585\text{ cm}^{-1}, 1725\text{ cm}^{-1})$ 和 $(1725\text{ cm}^{-1}, 1585\text{ cm}^{-1})$, $(1630\text{ cm}^{-1}, 1585\text{ cm}^{-1})$ 和 $(1585\text{ cm}^{-1}, 1630\text{ cm}^{-1})$ 。10 年基酒几乎看不到交叉峰。新基酒有 4 对交叉峰 $(1655\text{ cm}^{-1}, 1620\text{ cm}^{-1})$ 和 $(1620\text{ cm}^{-1}, 1655\text{ cm}^{-1})$, $(1560\text{ cm}^{-1}, 1650\text{ cm}^{-1})$ 和 $(1650\text{ cm}^{-1}, 1560\text{ cm}^{-1})$, $(1560\text{ cm}^{-1}, 1620\text{ cm}^{-1})$ 和 $(1620\text{ cm}^{-1}, 1560\text{ cm}^{-1})$, $(1500\text{ cm}^{-1}, 1655\text{ cm}^{-1})$ 和 $(1655\text{ cm}^{-1}, 1500\text{ cm}^{-1})$ 。从以上交叉峰的位置可以看出,由于各种酒的酯和羧酸类物质(有机酸或盐)的种类和含量不同,在升温过程中,其对热的敏感性不同。其中,随着贮存年限的增加,新基酒对热的敏感峰主要是羧酸类物质如己酸类物质;当时间超过一定年份时,对热的敏感峰主要是酯。

3 结论

通过红外三级分析——一维红外光谱、二阶导数谱和二维相关红外光谱技术,对不同酒龄的汾酒基酒进行了红外特征分析。三级分析证明,不同酒龄的汾酒基酒在一维红外谱图上,随着基酒酒龄的增加,羧基化合物的含量逐渐增多。而二阶导数谱进一步证明了一级分析,同时,可以看出更多不同酒龄基酒的细节。二维相关红外谱图可以直观看不同基酒的自动峰和交叉峰的个数,从而可鉴别不同酒龄的基酒。

参考文献:

- [1] Marengo E, Aceto M, Maurino V, et al. Classification of nebiolo-based wines from Piedmont by means of solid-phase microextraction-gas chromatography-massspectrometry of volatile compounds [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 943(1):123-137.
- [2] S. Kallithraka, I.S. Arvanitoyannis, P. Kefalas, A. El-Zajouli, E. Soufleros, E. Psarra, Instrumental and sensory analysis of Greek wines; implementation of principal component analysis (PCA) for classification according to geographical origin[J]. Food Chem. 2001, 73 (4):501-514.
- [3] Hida Y, Matsumoto M, Kudo K, Imamura T, Ikeda N. Identification of an alcoholic beverage in which methamphetamine was dissolved [J]. IntJ Legal Med, 1998, 111:13.
- [4] Kevin Mac Namara, Riccardo Leardi, Andrew Sabuneti. Fast GC analysis of major volatile compounds in distilled alcoholic beverages [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 542(2):260-267.
- [5] Manuel Urbano, Maraf D. Luque de Castro, Ultraviolet-visible spectroscopy and pattern recognition methods for differentiation and classification of wines [J]. Food Chemistry, 2006, (97): 166-175.