

红外光谱技术在饮料酒鉴别中的应用进展

牛晓颖, 应义斌*, 于海燕, 谢丽娟, 傅霞萍

浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310029

摘要 红外光谱作为鉴别技术被广泛地用于各种饮料的品质检测和定性鉴别中。文章对比了各种用于饮料酒鉴别的技术的优缺点, 介绍了红外光谱技术鉴别饮料酒的技术流程, 以及红外光谱技术在葡萄酒、啤酒、威士忌、白兰地、日本清酒、中国黄酒等饮料酒的产地、酒龄以及分级等方面的国内外研究现状, 分析了红外光谱技术应用于饮料酒鉴别的种种优势和需要解决的问题, 并展望了其在我国饮料酒鉴别中的应用前景。

关键词 红外光谱; 饮料酒; 鉴别

中图分类号: S123 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2008)04-0804-04

引言

酒是人类生活的主要饮料之一。不同种饮料酒有品质上的差异, 导致它们的价格不尽相同, 有些甚至相差甚巨。寻找可以有效、经济地进行饮料酒品种、产地及其酒龄鉴定的技术是酒品安全和品质控制中最重要的问题之一。随着消费者和生产者对这一问题越来越多的关注, 一些越来越复杂的

新的鉴别技术也相继应用于其中。目前可用于饮料酒鉴别的技术颇多, 各有其优缺点(见表1)。红外光谱特征性强, 提供结构信息丰富, 普适性强, 对一些特异试样还可以不破坏原样品, 并可对微量样品进行测试, 因此它不仅是化合物结构研究的有力工具, 也是分析鉴定的有效方法^[1]。虽然该方法应用于饮料酒鉴别的时间并不长, 但是由于其在饮料检测方面具有种种优势, 因此广大的研究人员以其为手段开展了很多该方面的研究, 推动了饮料酒鉴别技术的发展。

Fig 1 Advantages and disadvantages of techniques applied to alcoholic beverages

名称		优点	缺点
红外光谱技术	中红外 近红外	无损、快速、简单易用且仪器购买和维护成本较低, 无需样品制备	见 4.1
核磁共振谱技术		能够获得样品分子结构详细信息	设备购买和维护成本高
定点核子同位素分馏/核磁共振谱技术和同位素比率质谱测量法		能够精确确定样品中同位素含量及其位置	设备购买和维护成本高且样品准备复杂繁琐, 只适合实验室精确研究
色谱技术	高效液相色谱	高分辨率、高灵敏度、速度快、色谱柱可反复利用, 流出组分易收集	不同的进样方式会在很大程度上影响鉴别分析的结果, 仪器价格昂贵, 仅适合实验室分析用
	气相色谱	仪器维护和使用成本相对较低, 与质谱联用可对一些较普通的组分进行定性	
电子鼻技术和传感器阵列		成本相对便宜、便携、快速且易于操作	所使用传感器存在老化和特异性问题, 即不能对单一化合物做出鉴别和定量分析, 只能进行样品总体的定性鉴别分析

收稿日期: 2006-11-06, 修订日期: 2007-02-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(30671197)和教育部分“新世纪优秀人才支持计划”基金项目(NCET-04-0524)资助

作者简介: 牛晓颖, 1980年生, 浙江大学生物系统工程与食品科学学院博士研究生 *通讯联系人 e-mail: ybying@zju.edu.cn

1 红外光谱技术概述

红外光谱技术(IR)是一种快速的食物鉴别技术。其中中红外(MIR)光谱($4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$)分析能够揭示分子键的信息从而给出食品中分子类型的详细信息。而近红外(NIR)光谱($14\ 000\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$)分析则给出更多关于化学键结合的振动特性的复杂结构信息^[2]。比较已应用于饮料酒鉴别的技术,红外光谱分析技术具有快速且操作和维护成本相对较低等一系列优点。虽然红外光谱分析技术的鉴别准确率没有核磁共振、定点核子同位素等方法高,但是在其他方面,尤其是操作及成本方面,红外光谱分析技术有着不可否认的优势,这一优势同时决定了其在实时在线检测和便携检测方面有相对较好的应用前景。

由于饮料酒本身形态为液体,在使用中红外光谱对其进行鉴别研究时无须进行复杂的制样。使用中红外光谱仪器和合适的参数采集饮料酒样品的光谱后,将测得的图谱与已知样品图谱或者标准图谱进行对比,以对样品进行鉴别。对中红外图谱作定性分析时,可从高频区到低频区分析,即采用在基团频率区找证明,在指纹区找根据的办法。但应注意,对于同一化合物在固态下和在溶液中测出的红外光谱并不完全相同,在不同溶剂中的光谱有时也有差异,此外,浓度、温度、样品纯度、仪器分辨率等因素对分析结果也有影响。因此进行分析时,须考虑内因和外因两方面的影响^[3]。

近红外光谱分析技术与常规分析技术不同,它是一种间接分析技术,必须通过建立校正模型来实现对未知样品的定性分析^[4]。定性分析采用识别分析程序,先取得一组已知样品的吸光度分布模型,再测得待定样品在不同波长下的吸光度分布,用聚类原理确定样品是否属于已有的模型^[5]。具体的定性分析过程主要包括以下几个步骤:(1)选择具有代表性的样品并采集其近红外光谱;(2)将采集到的光谱用适当的分类方法建立校正模型;(3)使用已建立的模型对未知样品进行定性鉴别。校正集样品的收集直接关系到校正模型的准确性和推广性。校正模型的建立是近红外分析技术的核心。

2 在饮料酒鉴别中的应用情况

饮料酒指供人们饮用且乙醇(酒精)体积含量在0.5%~60%的饮料。饮料酒可分为以下3大类。

发酵酒:是指以粮谷、水果、乳类等为原料,主要经酵母发酵工艺制成的,酒精体积含量<24%的饮料酒。主要的酒种有啤酒、葡萄酒、果酒、黄酒等。

蒸馏酒:是指以粮谷、薯类、水果等为主要原料,经发酵、蒸馏、陈酿、勾兑制成的酒精体积分数在18%~60%的饮料酒。主要的酒种有白酒、白兰地、威士忌、俄得克、朗姆酒等。

配置酒:是指以发酵酒、蒸馏酒或食用酒精为酒基,加入可食用的辅料或食品添加剂,进行调配、混合或再加工制成的,已改变了原酒基风格的饮料酒,主要酒种有植物类配

制酒、动物类配制酒、动植物类配制酒等^[6]。

2.1 国外研究进展

由于红外光谱技术是从欧美发展起来的一项检测技术,而在历史上,由于粮食产量问题,欧美国家就多生产以葡萄酒为代表的果酒,因此,目前红外光谱在饮料酒鉴别方面的研究文献大多为针对葡萄酒进行。奥地利的 Andrea^[7]等分别使用经过多元数据分析的中红外和紫外光谱对多种奥地利红葡萄酒及其提取物进行了鉴别研究。结果发现,所研究的葡萄酒中酚类提取物的中红外光谱可以将它们彻底区别开来。葡萄牙的 Manuel^[8]等研究了来自 Maria Gomes 和 Bical Portuguese Bairrada 的不同种类白葡萄酒多聚糖提取物的傅里叶红外光谱,结果表明,使用 $1\ 200\text{ 到 }800\text{ cm}^{-1}$ 的光谱区域结合主成分分析(PCA)和典范对应分析(CCA)的化学计量学方法可以根据不同葡萄酒提取物中不同的多聚糖成分来对它们进行区分。同时,该方法还可以鉴别葡萄酒的不同生产过程及其对产品所含多聚糖成分的影响。Sylvie^[9]等研究了一种基于贝叶斯推论的对香气传感器、傅里叶红外分光计和紫外分光计的输出数据进行融合的方法,该方法使葡萄果汁品种鉴别中的误判率降低了一倍(融合后为4.7%,傅立叶分光计单独进行鉴别误判率为9.6%)。澳大利亚的 Daniel^[10]等利用主成分分析(PCA)、主成分回归(PCR)和判别偏最小二乘回归(DPLS)构造判别模型,研究了可见-近红外光谱在区别澳洲不同产地的市售白葡萄酒中的应用可行性。结果表明,DPLS模型优于PCR,且其用于 Riesling 的分类准确率为100%,而用于 Chardonnay 则高于96%。德国的 Patz^[11]等进行了使用傅里叶变换中红外(FT-MIR)光谱在90 s内同时分析327个典型德国葡萄酒和葡萄汁样本中多个重要品质参数的实验,使用该方法获得的数据与传统的参考方法获得的数据比较得到了满意的结果。该文提出了可以将获得的品质参数数据用于建立产品“指纹”,从而达到质量管理和产品控制的目的。Maria-Jose^[12]等将近红外光谱应用于葡萄酒醋和酒精醋的鉴别。他们将正交信号校正技术(OSC)应用于一套73个包括原产地和为去除某特殊化学反应(酒石酸)相关信息的实验室人工混合醋的近红外光谱。为建立鉴别模型,他们对两种醋的14个指标进行了理化分析。实验结果证明,近红外光谱用于酒醋的鉴别快速、准确。法国的 Picque^[13]等使用 $800\sim 1\ 800\text{ cm}^{-1}$ 的中红外光谱分析了从 Gaillac, Beaujolais, Touraine 地区采集到的338瓶时间分别为1998年、1999年、2000年和2002年的相同品种的德国葡萄酒的干物质。根据生产年份进行最小二乘回归分析,92%的测试样品被正确分类,2000年和2002年的样品分类准确率100%,1999年的样品分类准确率为90%,1998年的样品分类准确率为55%。主要发生的分类混乱是将1998年的样品归到1999年中。根据原产地进行最小二乘回归分析,71%,90%和97%的测试样品正确分类,平均85%。主要分类混乱来自于将 Gaillac 和 Beaujolais 的样品归到 Touraine 中。同时,红酒干物质中主要化合物的光谱显示了酚类化合物在样品产地和生产年份区别中的重要性。西班牙的 Lleti^[14]等提出了使用中红外和近红外光谱平均数偏最小二乘回归中的异常值对多种西班牙葡萄酒进行分级的思想,他们随后进行的实验结

果表明, 仅仅使用光谱的相似(相异)性并不能在校正集建立步骤中检测出所研究数据中的异常值, 然而, 光谱分析表明, 在校正集中加入一个无关于偏最小二乘回归检测出的异常值的样本集将会保证该模型能够用于将来的样本。

除了作为发酵酒的葡萄酒鉴别, 红外光谱在一些蒸馏酒的鉴别方面也有文献报道。西班牙的 Palma^[15]等使用傅里叶红外光谱对产自几个不同国家的蒸馏酒进行了鉴别, 并对陈酿中的 Brandy 和葡萄酒的酒龄范围进行了判断, 实验结果发现, 酒龄范围与傅里叶红外光谱数据有很高的相关系数(0.986), 而产于法国的 Cognac 和 Armagnac 酒可完全与西班牙、法国和南非的 Brandy 区分开来。巴西的 Pontes^[16]等使用近红外光谱和化学计量学方法进行了包括 Whiskey, Brandy, Rum 和 Vodka 在内的四种蒸馏酒的分类和掺假鉴别实验。实验结果表明, 在 95 % 的置信度下该方法可达到 100 % 的鉴别准确率。

日本清酒是与我国黄酒为同一类型的低度米酒, 日本的研究人员对于使用红外光谱进行清酒的鉴别也有很多报道。秋田大学的 Tomoaki^[17]等使用一台便携式近红外光谱仪并结合主成分分析的化学计量学方法对日本清酒进行了鉴别研究, 取得了理想的鉴别结果。

2.2 国内研究进展

一直以来, 国内的饮料酒鉴别主要集中在研究价格昂贵的进口洋酒的真伪上, 而对我国传统酒种的鉴别则较少。随着红外光谱分析技术在我国进一步发展, 国内的研究人员在使用红外光谱进行食品鉴别方面已经有一些文献报道。清华大学的肖璞^[18]等采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱法结合二级导数谱对市售的若干种不同厂家葡萄酒的酒精含量和糖含量进行了快速无损分析, 从一个侧面反映了国内不同厂家葡萄酒化学组分的不同, 说明了对不同厂家生产的葡萄酒进行鉴别是可行且必要的。2006 年, 浙江大学生物图像与生物光电工程实验室^[19]探讨了近红外光谱分析技术用于黄酒酒龄(1 年、3 年和 5 年)定性鉴别的可行性。其中 1 年、3 年和 5 年的样本分类正确率分别为 88.3 %, 100 % 和 100 %。同年, 该实验室还进行了近红外光谱分析技术用于黄酒产地的鉴别方面的研究。试验结果表明, 近红外光谱分析用于黄酒产地鉴别有较好的效果, 其鉴别正确率可达到 100 %。

3 讨论与展望

综上所述, 红外光谱分析技术是一种被广泛用于饮料酒鉴别的现代分析技术, 该技术简单、易用, 且成本较低, 结合光纤传感技术可较好的用于工业环境。

然而, 尽管红外光谱技术在饮料酒鉴别中显示出非常出色的分类效果, 其仍然有一些问题需要进一步研究和解决。

(1) 各种饮料酒的化学组分复杂, 其中的某些组分含量很低, 但却可能是区别不同品种、产地和酒龄的关键组分。当使用近红外光谱进行鉴别时, 往往可能会由于关键组分的含量过低而吸收过弱, 灵敏度较低。这就需要研究人员进行广泛而深入的实验研究, 从而全面掌握所研究饮料酒的光谱信息, 力求找到最有效的鉴别波段。

(2) 建模难度大。建立模型需要大批来源丰富的代表性样品^[20], 而饮料酒的陈酿过程有很多变化因素, 造成了最后的成品酒所含的化学组分各不相同, 这样就给建模样品的选择带来了很大的困难。这一原因同时导致了所建模型的适应性也受到很大限制。为了解决这一问题, 要求研究人员要选择尽可能大量和多样性的建模样品, 从而使所建模型的适应性满足应用需要。

(3) 由于近红外光谱技术是一种间接分析技术, 需要依靠复杂的化学计量学方法对所得光谱数据进行分析, 而化学计量学方法的物理意义并不明确, 因此对其最终得出的结果很难直接作出解释, 需要使用精确的化学分析手段对样本的化学组分进行深入研究, 以求从中找出真正影响光谱差异的因素, 从而更加科学地对鉴别结果作出解释。

红外光谱技术是一项有效而经济的饮料酒鉴别技术, 随着该技术的进一步发展和成本的日益降低, 其在饮料酒鉴别中的研究重点必将逐渐向实时化、便携化、商品化转移。

我国是一个产酒大国, 所产饮料酒品种繁多、各有特色, 但是国内对饮料酒的鉴别研究却极少。这对于开拓国际市场, 将我国的传统名酒推向世界, 振兴中华酒业, 是一个很大的障碍。因此, 使用具有众多技术优势的红外光谱技术对我国的传统名酒开展详细的、广泛的研究已成为当前国内酒业发展的迫切要求。

参 考 文 献

- [1] YAO Jia-biao, ZHAO Ying(姚家彪, 赵颖). Modern Instruments(现代仪器), 2006, (2): 20.
- [2] Linda M Reid, Colm P O'Donnell, Gerard Downey. Trends in Food Science & Technology, 2006, 17: 344.
- [3] QIAO Dong-ping(乔冬平). Development and Application of Materials(材料开发与应用), 1999, 14(1): 44.
- [4] WANG Li, JI Ke-liang, XU Yan(王莉, 季克良, 徐岩). Liquor Making(酿酒), 2005, 32(5): 17.
- [5] WU Zhong-yi, ZHANG Hui-fang(吴忠义, 张慧芳). China Pharmaceuticals(中国药业), 2006, 15(11): 60.
- [6] MA Pei-xuan, ZHANG Yan, LI Yan(马佩选, 张燕, 李燕). Food and Fermentation Industries(食品与发酵工业), 2006, 32(4): 103.
- [7] Andrea Edelmann, Josef Diewok, Kurt Christian Schuster, et al. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49: 1139.
- [8] Manuel A Coimbra, Fernand O Goncu Alves, Antao Nio S Barros, et al. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50: 3405.
- [9] Sylvie Roussel, Veonique Bellon-Maurel, Jean-Michel Roger, et al. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2003, 65: 209.
- [10] Daniel Cozzolino, Heather Eunice Smyth, Mark Gishen. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51: 7703.
- [11] Patz C D, Blicke A, Ristow R, et al. Analytica Chimica Acta, 2004, 513: 81.

- [12] Maria-Jose Saiz-Abajo, Jose-Maria Gonzalez-Saiz, Consuelo Pizarro. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52: 7711.
- [13] Picque D, Cattenoz T, Corrieu G, et al. *Sciences des Aliments*, 2005, 25: 207.
- [14] Lleti R, Melendez E, Ortiz M C, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 544: 60.
- [15] Palma M, Barroso C G. *Talanta*, 2002, 58: 265.
- [16] Pontes M J C, Santos S R B, Araujo M C U, et al. *Food Research International*, 2006, 39: 182.
- [17] Tomoaki Sato, Masanori Kumagai, Toshio Amano, et al. *Bunseki Kagaku*, 2003, 52(9): 653.
- [18] XIAO Pu, SUN Su-qin, ZHOU Qun, et al(肖璞, 孙素琴, 周群, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2004, 24(11): 1352.
- [19] Yu Haiyan, Ying Yibin, Fu Xiaping. *Journal of Food Quality*, 2006, 29: 339.
- [20] WANG Duo-jia, ZHAO Xiang-yang, JIN Tong-ming, et al(王多加, 周向阳, 金同铭, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学和光谱分析)*, 2004, 24(4): 447.

Application of Infrared Spectroscopy Technique to Discrimination of Alcoholic Beverages

NIU Xiao-ying, YING Yr-bin*, YU Hai-yan, XIE Li-juan, FU Xia-ping

College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China

Abstract Infrared spectroscopy technique is a rapid for the discrimination of food samples, and is widely used to detect and discriminate various beverages. This paper presents the advantages and disadvantages of techniques that have been used to discriminate alcoholic beverages, and the discriminating procedure with infrared spectroscopy technique. Applications of infrared spectroscopy technique to wine, whiskey, Japanese sake and Chinese rice wine etc. is presented too. Finally, problems in applications are analyzed, and the application of infrared spectroscopy technique to the discrimination of our traditional alcoholic beverages is prospected.

Keywords Infrared spectroscopy; Alcoholic beverages; Discrimination

(Received Nov. 6, 2006; accepted Feb. 9, 2007)

* Corresponding author