

# 近红外光谱分析技术在白酒行业中的应用

赵东, 练顺才, 彭志云, 李阳华, 牛广杰, 兰世蓉

(五粮液股份公司技术中心, 四川 宜宾 644000)

**摘要:** 介绍近红外光谱分析技术的基本原理、分析步骤、技术优势, 重点阐述近红外光谱分析技术在白酒及其原料、发酵过程中酒醅成分、白酒总酸总酯以及白酒的等级、年份的应用现状, 并展望其在白酒行业中的应用前景。

**关键词:** 近红外光谱分析技术; 白酒行业; 应用前景

中图分类号: O657.3; TS261.4; TS262.3

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2011)04-0060-03

## Application of Near Infrared Spectroscopy in Liquor-making Industry

ZHAO Dong, LIAN Shun-cai, PENG Zhi-yun, LI Yang-hua, NIU Guang-jie and LAN Shi-rong

(Technical Center of Wuliangye Co.Ltd, Yibin, Sichuan 644000, China)

**Abstract:** The basic principles, analysis procedures, and technical advantages of near infrared spectroscopy were introduced in this paper. Its application in the analysis of liquor raw materials, the components of fermented grains in fermenting process, total acids and total esters in liquor, liquor quality grades, liquor age were elaborated. And its application prospects in liquor-making industry was described.

**Key words:** near infrared spectroscopy; liquor-making industry; application prospect

白酒是我国传统的饮料酒,其香味组分极其复杂,组分种类之多,含量跨度之大,堪称世界蒸馏酒之冠。同时,白酒的生产为固态开放式自然发酵,生产过程中对产品质量影响来自于原材料、工艺控制、微生物代谢、人工误差等多个方面,因此对原材料品质控制、发酵过程参数控制、白酒酒质控制等都要依靠分析技术。传统的化学分析方法分析时间长,而且分析结果的准确度和精密度都受到限制。近红外光谱分析技术的应用提高了白酒产品质量及其相关参数分析的速度及准确度。近红外光谱分析技术广泛应用于白酒产品及其生产原料、发酵过程中酒醅成分<sup>[1]</sup>、白酒总酸总酯<sup>[2]</sup>以及白酒的等级、年份的应用现状<sup>[3]</sup>,将来在白酒行业的应用前景将更广泛。

### 1 近红外光谱分析技术的发展历程

在20世纪50年代后期, Kays 首先研制出透射式近红外光谱仪器, 红外光谱分析技术进入快速发展阶段; 20世纪60年代, Norris 的研究工作极大地推动了近红外光谱仪器的发展, 使得近红外分析及时广泛应用于大豆及谷物的水分、蛋白和脂肪含量的测定<sup>[4]</sup>; 20世纪70年代末到80年代初, 由于应用了微处理器, 第二代分光技术(光栅扫描分光系统)出现使得近红外光谱仪器在性能上有了很大的提高, 仪器的稳定性和测量的精确度大为改

善, 功能也加强了, 仪器有自诊断系统、偏差自动校正系统, 并用微处理器实现数据处理、存储、打印, 使用非常方便; 80年代中后期至90年代中前期, 应用“傅立叶变换”分光系统应用, 进一步促进了近红外分析技术的发展; 20世纪90年代末, 声光可调滤光型近红外光谱仪器的出现使多通道检测器的性能得以提高; 近年来多通道型近红外光谱仪器的大量研制开发, 使之成为了近红外光谱仪器家族的新成员。随着综合光谱学、化学计量学和计算机应用等多学科知识的发展, 近红外光谱分析技术将得到前所未有的快速发展和更广泛的应用。

### 2 近红外光谱分析的化学原理

近红外光(Near Infrared, NIR)是介于可见光(VIS)和中红外光(MIR)之间的电磁波, 其波长范围为780~2526 nm。近红外光谱属于分子振动光谱的倍频和主频吸收光谱, 主要是由于分子振动的非谐振性使分子振动从基态向高能级跃迁时产生的, 具有较强的穿透能力。近红外光主要是对含氢基团 X-H(X=C、N、O)振动的倍频和合频吸收, 其中包含了大多数类型有机化合物的组成和分子结构的信息。由于不同的有机物含有不同的基团, 不同的基团有不同的能级, 不同的基团和同一基团在不同物理化学环境中对近红外光的吸收波长都有明显的差

收稿日期: 2010-11-23

作者简介: 赵东(1964-), 男, 山西洪洞县人, 教授级高级工程师, 硕士生导师, 研究方向为白酒发酵, 主持多项科研项目, 获得四川省科技进步二等奖, 宜宾地区科技进步一等奖, 发表论文数十篇。

通讯作者: 彭志云(1972-), 男, 四川眉山人, 酿酒工程师, 酿酒高级技师。

别,且吸收系数小,发热少,因此,近红外光谱可作为获取信息的一种有效的载体。近红外光照射时,频率相同的光线和基团将发生共振现象,光的能量通过分子偶极矩的变化传递给分子;而近红外光的频率和样品的振动频率不相同,该频率的红外光就不会被吸收。因此,选用连续改变频率的近红外光照射某样品时,由于试样对不同频率近红外光的选择性吸收,通过试样后的近红外光线在某些波长范围内会变弱,透射出来的红外光线就携带有机物组分和结构的信息。通过检测器分析透射或反射光线的光密度,就可以确定该组分的含量。以农作物为例,农作物中水分子的 O-H 伸缩振动与弯曲振动的合频吸收一般在  $5200\text{ cm}^{-1}$  附近,脂肪分子 C-H 伸缩振动与弯曲振动的合频吸收带在  $4200\sim 4400\text{ cm}^{-1}$ ,淀粉分子 O-H 合频吸收在  $5170\text{ cm}^{-1}$  左右。

### 3 近红外光谱分析的主要步骤

近红外光谱分析技术是一种间接测量技术,它是应用化学计量学方法建立校正模型,从而实现未知样品的定性或定量分析。主要步骤包括:

①采集制备有代表性的校正集,并测量其近红外光谱。

②采用标准方法测定待测成分的浓度(物化性质),将其作为参考值。

③根据校正集样品的测量光谱和被测量的参考值,通过化学计量学方法建立校正模型。

④检验模型,最常用的方法是内部交叉检验,所谓内部交叉检验是每次从建模样品集中依次剔除  $n$  个样品,用剩下的样品建立模型预测被剔除的  $n$  个样品,所有样品都被剔除并预测过<sup>[1]</sup>。

⑤测量未知待测样品的近红外光谱,将其代入所建立的符合要求的模型,计算得到待测样品的浓度。

⑥模型的升级与维护,进一步校正模型。

采用近红外光谱分析样品时模型的建立及其测定未知样品的流程图见图 1。

### 4 近红外光谱分析的主要优点

#### 4.1 分析速度快

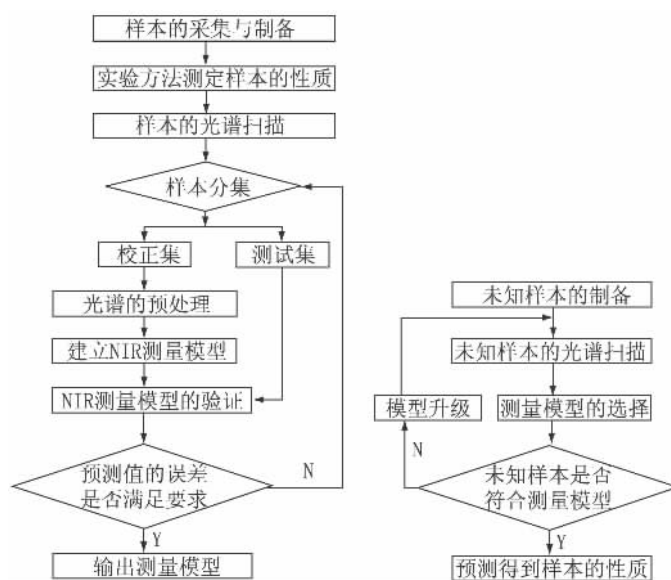
由于光谱的测量过程一般可在 1 min 内完成(傅立叶变换型仪器可在 1 s 之内完成),通过建立的校正模型可迅速测定出样品的组成或性质。

#### 4.2 分析效率高

通过 1 次光谱的测量和已建立的相应的校正模型,可同时对样品的多个组成或性质进行测定。

#### 4.3 分析成本低

近红外光谱在分析过程中不消耗样品,自身除消耗



模型的建立流程

未知样品的测定流程

图 1 模型的建立及其测定未知样品流程图

一点电外几乎无其他消耗,与常用的标准或参考方法相比,测试费用可大幅度降低。

#### 4.4 能够进行定性和定量分析

近红外的定性鉴别功能可以确定食品类别或品质等级,并可进行食品真假鉴别和不同产地食品的鉴别。近红外定量分析功能则是采用近红外光谱和化学计量学中的多元校正方法针对一组已知的同类样品所建立定量模型,可以快速得到相对误差小于 0.5% 的测量结果。

#### 4.5 测试重现性好

由于光谱测量的稳定性,测试结果很少受人为因素的影响,与标准或参考方法相比,近红外光谱一般显示出更好的重现性。

#### 4.6 样品测量一般无需预处理,光谱测量方便

由于近红外光较强的穿透能力和散射效应,根据样品物态和透光能力的强弱可选用透射或漫反射测谱方式。通过相应的测样器件可以直接测量液体、固体、半固体和胶状类等不同物态的样品。

#### 4.7 便于实现在线分析

由于近红外光在光纤中良好的传输特性,通过光纤可以使仪器远离采样现场。将测量的光谱信号实时地传输给仪器,调用建立的校正模型计算后可直接显示出生产装置中样品的组成或性质结果。另外,通过光纤也可测量恶劣环境中的样品。

#### 4.8 典型的无损分析技术

光谱测量过程中不消耗样品,从外观到内在都不会对样品产生影响<sup>[5]</sup>。

#### 4.9 绿色分析技术

从样品预处理到分析测试等环节不需消耗任何化学试剂,无需样品的前处理对环境无污染。

### 5 近红外光谱分析技术在酿酒原料分析中的应用

中国白酒酿造使用的原料一般有高粱、小麦、大米、玉米、糯米等,酿酒原料的优劣直接决定白酒的质量,而近红外光谱分析技术可以直接准确测定酿酒原料中的淀粉含量、蛋白、水分等,可以保证原料品质。如王莉等人测定高粱中的总淀粉、支链淀粉含量;朱才、王乐凯、金香哲等用德国生产的8100型NIR仪先后测定了小麦蛋白质的含量和玉米淀粉的含量;Marina Coc-chi等分别通过偏最小二乘回归法(PLS)和以小波为基础的定标运算方法鉴别硬质小麦粉掺杂普通小麦粉,不但可以定性鉴别,还可以较为准确获得定量结果;严衍禄等人研究应用傅立叶变换近红外漫反射光谱测定小麦面粉的SDS沉淀值和单粒小麦的蛋白质含量;彭玉魁等用NIRS法对124个小麦品种的营养成分含量进行了比较测定。结果表明,用该法测得小麦样品的水分、粗蛋白、粗纤维、赖氨酸含量与常规分析实测值之间的相关系数分别为0.9714、0.9826、0.9548和0.9847,4项指标的NIRS测定值均达到了与常规分析实测值相近的水平;李大群、王文真等利用450型NIR光谱仪测量了小麦和大豆中的蛋白质含量;陈捷光、林玉珍等采用Nicolet 170 SX傅里叶变换NIR仪进行了面粉的NIR漫反射光谱的多组分同时分析。

### 6 近红外光谱分析技术在酿酒行业质量控制方面的应用

在世界六大蒸馏酒中,国外蒸馏酒的加工工艺与中国白酒不同,大都属于液体发酵,香味成分相对简单。近红外分析技术通过对某一或几种成分的测定可以控制发酵过程,在日本,近红外光谱技术也已用于日本米酒的酸度、氨基酸、总糖和酒精含量;Prapatsom Tipparat等人应用流动注射-近红外光谱分析饮料酒中的乙醇含量;M.urbao-cuadrec等人用近红外光谱仪在线检测葡萄酒发酵过程中15种参数;D.Cozzolino等人应用近红外分析技术测定红葡萄酒发酵过程中苯酚含量的变化;L.Sauvage应用近红外光谱测定白葡萄酒中的痕量金属元素<sup>[6,7]</sup>。

中国白酒行业相对来说更为传统和复杂,近年来,近红外光谱分析技术在白酒生产过程和产品质量控制方面逐步得到应用,主要应用在以下几个方面:①在生产过程中快速、准确测定出、入窖酒醅成分,如2003年五粮液技术中心首次将近红外光谱分析技术应用分析测定酒醅中

的水分、酸度、淀粉、还原糖等,开创了近红外技术监控白酒生产的先河<sup>[1]</sup>;②对白酒中乙醇、总酸、总酯含量的分析,如逯家辉等人使用短波近红外光谱法分析白酒中乙醇含量<sup>[8,9]</sup>;彭帮柱等人使用傅立叶变换近红外光谱法检测白酒总酸和总酯,并取得了较好效果;③对不同级别、不同年份白酒的识别,如2005年,茅台酒厂将近红外光谱分析技术应用于轮次酒分型的测定、建立茅台酒指纹模型<sup>[3,10]</sup>。

### 7 近红外光谱分析技术在白酒行业中的应用前景

随着经济的发展和人民生活水平的不断提高,食品质量安全问题已成为当今世界人民关注的焦点问题之一,它直接关系到人民的生活和公众的健康,尤其是在生产过程中在线、快速、准确的检测产品质量将成为未来检测手段发展的方向。经过近几十年大量的研究,近红外光谱分析技术迅速发展,尽管还有一些不足,但随着计算机数据处理技术、化学计量学理论和方法的不断发展,近红外光谱技术的稳定性、实用性和准确性将会不断提高,从而促进近红外光谱分析技术在白酒行业(如白酒原粮测定、大曲质量评判、白酒打假等)中将得到广泛的应用。

#### 参考文献:

- [1] 赵东,李杨华,兰世蓉,等.近红外光谱仪在酒醅分析中的应用研究[J].酿酒科技,2004,(1):72-76.
- [2] 彭帮柱,龙明华,岳田利,等.傅立叶变换近红外光谱法检测白酒总酸和总酯[J].农业工程学报,2006,(12):216-219.
- [3] 王莉,汪地强,汪华,等.近红外投射光谱法和气相色谱法结合建立茅台酒指纹模型[J].酿酒,2005,32(4):18-20.
- [4] M Blanco,Ivillarroya.NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool[J].Trends in Analytical Chemistry,2002,21(4):240-250.
- [5] 李东华,徐亚民,纪淑娟,柏兰重,滕和明.近红外光谱分析技术在果蔬品质无损检测方面的应用[J].农业科技与装备,2008,(1):53-54.
- [6] 严衍禄,赵龙莲,韩东海,等.近红外光谱分析基础与应用[M].北京:中国轻工业出版社,2005.31-39.
- [7] 王贞佐,逯家辉,郭伟良,等.短波近红外光谱-偏最小二乘法-测定白酒中乙醇含量[J].食品工业科技,2005,(11):163-165.
- [8] 逯家辉,滕利荣,蒋富明,等.短波近红外光谱法分析酒中乙醇含量[J].吉林大学学报(理学版),2002,41(2):245-247.
- [9] 陆婉珍,袁洪福,徐广通,等.现代近红外光谱分析技术[M].北京:中国石化出版社,2000.
- [10] 王莉.现代仪器分析在白酒行业中的应用和前景展望[J].酿酒,2005,(5):28-31.
- [11] 罗红群,刘绍璞.多波长叠加近红外吸收光谱法直接测定酒精饮料中的乙醇[J].分析化学研究简报,1998,26(1):97-99.