

中国酿酒行业中近红外光谱技术的应用进展

周 杨, 刘 杰, 王纪元*

(西南大学工程技术学院, 重庆 400715)

摘 要: 近红外光谱分析技术作为近几年一种新兴的检测技术, 具有无需预处理、速度快、成本低、无污染、不破坏样品化学性质、结果重现性高、绿色环保、多成分可同时分析等优点。目前, 我国的酿酒企业多以品评作为酒体质量检测与等级划分的标准, 随着近红外光谱分析技术的引入, 这为酒体的品评及成分分析提供了一种快速准确科学的分析方法。本文综述了近红外光谱分析技术在目前中国酿酒行业中的应用进展研究, 涵盖了白酒、葡萄酒、啤酒、黄酒, 并对红外光谱分析技术的进一步发展做了展望。

关键词: 红外光谱技术; 酒类; 检测; 定性分析; 定量分析; 应用

Progress of the application of near infrared spectroscopy in Chinese wine industry

ZHOU Yang, LIU Jie, WANG Ji-Yuan*

(College of Engineering and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China)

ABSTRACT: In recent years, near infrared spectroscopy as an emerging detection technology has many advantages, which include no need to pre-treatment, fast, low-cost, no pollution, and no damage to the chemical nature of the sample, the results of a repeat of the high, green, multi-component analysis, etc. At present, quality testing was taken as a kind of standard for liquor quality detection and hierarchies in our country. With the introduction of near-infrared spectroscopy, there is a fast, accurate and scientific method and composition for tasting wine analysis. In this paper, the progress of the application of near infrared spectroscopy in China's wine industry was summarized, which has covered liquor, wine, and beer, and the further development of infrared spectroscopy technique direction was also put forward.

KEY WORDS: infrared spectroscopy; liquor; detection; qualitative analysis; quantitative analysis; application

近红外光谱(near infrared spectroscopy)分析技术是近年来迅猛发展起来的一种快速检测技术, 它能提供丰富的物质结构信息而广泛应用于几乎所有物质(单质和极少量无红外活性物质除外)的定性和定量研究中^[1,2], 其波长在 780~2526 nm 范围内^[3]。近红外光谱的信息主要是含氢基团(如 C-H, O-H, N-H,

S-H 等)分子振动的倍频与合频吸收信息, 不同基团产生的光谱在吸收峰位置和强度上有所不同, 近红外光谱属于分子振动光谱的倍频和主频吸收光谱。红外吸收带的波长位置与吸收谱带的强度, 反应了分子结构的特点^[4]。朗伯-比尔吸收定律(Lambert-Beer Law)^[5,6]。

基金项目: 国家级大学生创新创业训练项目(201310635052)

Fund: Supported by National Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program (201310635052)

*通讯作者: 王纪元, 副教授, 主要研究方向为电子技术。E-mail: bbwangji@sina.com

*Corresponding author: WANG Ji-Yuan, Associate Professor, College of Engineering and Technology, Southwest University, No. 2, Tiansheng Road, Beibei District, Chongqing China 400715. E-mail: bbwangji@sina.com

$$A = \sum_{i=1}^n B(\lambda)c_iL$$

是近红外光谱理论分析的基础,其中 A 为吸光度, λ 为波长, $B(\lambda)$ 为吸光系数, 它是波长为参数的函数, c_i 为吸收物的浓度, L 为光程长。近红外光谱分析技术是综合光谱学(spectroscopy), 化学计量学(chemometrics)和计算机应用(computer applications)等多学科知识的现代分析技术^[7]。

1 近红外光谱技术在白酒检测中的应用

白酒是我国历史悠久的传统蒸馏酒,它是世界6大蒸馏酒之一。它的独特风味不仅有别于其他蒸馏酒种,就其本身也由于采用各自不同的生产工艺和设备,形成了丰富多彩的口味特色。品评是检验白酒质量最重要的传统手段,是指评酒者运用眼、鼻、口等感觉器官对白酒样品的色泽、香气、口味及风格特征进行分析、评价和判断^[8]。由于品评是通过人的感觉器官来实现的,因此它反映出的结果与人的因素密切相关,具有很大的局限性。到目前为止,国内白酒生产企业虽然引入心理学、统计学等相关学科,但质量检验中,品评仍占据主导地位,品评人主观性与随意性较强、重现性较差等无法避免的缺陷,无法得到一个准确的量化品评结果。

余丽娟等^[9]采用傅里叶变换红外光谱仪(Perkin Elmer Spectrum 100 经镀膜处理的 DTGS 检测器,背景和样品光谱的采集条件均为: 0.6329 cm/s, 波数 4000~650 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 重复扫描 32 次), 运用 ATR-FTIR(衰减全反射傅里叶变换红外光谱分析)方法, 基于相同波数处光透入深度相同的原理, 建立了快速测定白酒中乙醇含量的方法。它不受水的影响, 同时消除传统近红外光谱分析中液池厚度的影响。实验结果表明该方法能够准确测定乙醇水溶液中乙醇的浓度, 测定结果与实际样品的标识浓度有很强的可比性, 且该方法快速稳定, 实验条件简单, 容易实现。

刘岩等^[10]采用 Spectrum GX FTIR 红外光谱仪(DTGS 检测器, 扫描信号累加 16 次, 光谱分辨率 4 cm⁻¹, 测量范围 4000~400 cm⁻¹), 运用基于二维相关红外光谱技术的三级红外宏观指纹图谱法对不同香型典型白酒进行了评定。通过分析一维红外光谱茅台酒、五粮液酒、汾酒 3 种不同香型白酒呈现的不同指纹特征, 将特征吸收峰或相关吸收峰的数目、位

置、峰强进行对比, 从而将茅台酒、五粮液酒、汾酒区分开来。分析结果印证了该方法指纹性好、简便、快捷等特点, 三级红外宏观指纹图谱法是一种有效的白酒分析方法。

姜安等^[11]采用 Perkin Elmer 公司的 Spectrum GX FTIR 红外光谱仪(DTGS 检测器, ATR 附件; 谱图采集条件: 扫描信号累加 16 次, 光谱分辨率 4 cm⁻¹, 测量范围 4000~650 cm⁻¹, ATR 反射 3 次)。实验采集酱香型 191 个、浓香型 204 个、清香型 75 个白酒样品谱图。将处理后的光谱数据以及其对应的香型信息作为模式分类方法的输入模式, 调用不同的模式分类算法, 建立对应的白酒香型识别模型。实验结果表明, 模型是有效的, 它们在允许的存储和计算代价下展示了优越的性能, 模型的分类准确率和识别率都在 94% 以。这充分表明, 红外光谱分析结合模式识别计算分析在白酒香型分类中具有可行性, 为解决白酒香型检测问题提供了一种新的思路。

耿响等^[12]运用近红外拉曼光谱技术检测白酒乙醇浓度, 将全光谱数据利用 BP 神经网络所建模型和小波处理后的光谱数据利用偏最小二乘回归所建模型, 并与拉曼传统方法-特征峰强比值法的预测结果进行了比较。研究表明, 利用小波消噪后的数据建立的模型效果最好, 预测相关系数 R 由传统方法的 0.9143 提高到 0.9687, 均方根误差由 2.0646 降为 1.5859, 说明拉曼光谱分析技术是可行的, 比传统的建模方法效果好。

2 近红外光谱技术在葡萄酒检测中的应用

近红外光谱在法我国葡萄酒酿造产业当中的应用也比较广泛, 在酒体糖度、酒糟理化检测工作中均发挥有重要作用^[13]。

张军等^[14]采用 Perkin Elmer 公司的 Spectrum 400 FTIR&FTNIR 红外光谱仪(DTGS 检测器, ATR 附件; 谱图采集条件为: 扫描信号累加 16 次, 光谱分辨率 4 cm⁻¹, 检测范围 4000~650 cm⁻¹, ATR 反射 25 次, 工作软件为与红外光谱仪配套的 Spectrum 工作站), 提出用 SVM(support vector machine, 支持向量机)法对干白葡萄酒的红外光谱进行定性分析。系统分析了干白葡萄酒 SVM 定性分析的全过程, 重点阐述了光谱预处理、异常样本点去除, 并用不同葡萄品种、不同产地干白葡萄酒样品建立 SVM 模型, 并对模型进行了验证。不同葡萄品种干白葡萄酒模型的正确率、识

别率和拒绝率 3 项指标均在 97% 以上, 不同产地玫瑰葡萄酒的正确率、识别率和拒绝率 3 项指标均在 98% 以上。

张树明等^[15]采用德国布鲁克光学仪器公司生产的傅里叶变换近红外光谱仪(光谱采集选用透射模式, 光谱扫描波数为 125000~3600 cm^{-1} , 以空气为参比, 光程为 1 mm 分辨率为 8 cm^{-1} , 扫描速率为 10 kHz, 背景扫描 32 次, 样品扫描 32 次), 对葡萄酒酒精发酵中葡萄糖、果糖、乙醇和甘油 4 个指标进行定量分析。通过比较主成分回归和偏最小二乘回归定量分析的模型质量, 发现主成分回归与偏最小二乘回归对葡萄糖和果糖预测精度相当, 对乙醇, 主成分回归预测结果较优, 偏最小二乘回归对甘油的预测结果要优于主成分回归。

唐剑波等^[16]通过中红外衰减全反射光谱技术结合定性偏最小二乘法(discriminant partial least squares, DPLS)及支持向量机法(support vector machine, SVM)建立橡木桶、橡木片和不锈钢罐 3 种不同陈酿方式葡萄酒的定性判别模型, 实现不同葡萄酒样品的快速鉴别。康继等^[17]选取我国不同产区、不同品种和加工工艺的葡萄酒 292 种, 采集各酒样的红外光谱, 利用主成分分析剔除异常样本、交互验证的 PRESS(predicted residual error sum of square, 预测残差总和)值和 RMSECV(root mean square error of cross validation, 交互验证均方根误差)值来确定最佳主成分数、应用偏最小二乘算法立葡萄酒的总酚含量、pH 值、滴定酸度和乙醇浓度的定量校正模型。并通过比较分析确定了光谱的最佳处理方法。发现独立检验集的模型测定值与标准方法测定值无统计学差异, 实现葡萄酒多指标快速分析。

3 近红外光谱技术在啤酒检测中的应用

刘宏欣等^[18]使用 Nicolet 5700 型傅里叶变换近红外光谱仪(采用铟镓砷探测器, 扫描范围 10000~4000 cm^{-1}), 由广州市珠江啤酒厂分析测试中心提供的, 包括珠江啤酒厂生产的不同类型、不同批次的啤酒。实现了应用近红外光谱对不除气的少量啤酒样品(约 2 mL)同时快速无损检测啤酒的真浓、原浓和乙醇浓度重要指标分析。研究发现, 算法上采用逐步多元线性回归比偏最小二乘法更适合啤酒 3 个重要指标的分析。

陆道礼等^[19]采用 WQF-400N 型傅立叶快速变换

近红外光谱分析仪(探测器采用硫化铅, 5 mm 玻璃样品池, HP5890 气相色谱仪), 经逐步回归分析后得到啤酒中乙醇的 6 个特征吸收峰的位置及其相应的回归方程。从整个回归及其预测精度来看, 一阶导数光谱要优于原始吸收光谱, 回归后的最大相关系数为 0.994, 预测平均相对误差为 4.529%, 预测误差标准差为 0.163。从而可以认为利用近红外光谱检测啤酒中乙醇含量的方法是可行的, 可以替代常规的理化分析, 这为利用近红外光谱技术检测啤酒提供了重要理论依据。

李代禧等^[20]采用 Vector 22/N 型傅立叶变换近红外光谱仪(波数范围 15000~4000 cm^{-1}), 将每个样品连续测定 3 个近红外光谱图, 光谱数据依次进行基线校正和 17 点移动平滑处理, 对每个样品的 3 个光谱取一平均光谱。实验表明偏最小二乘法型的预测结果优于其他线性模型。

4 近红外光谱技术在其他酒类检测中的应用

蒋诗泉等^[21]用美国热电尼高力公司生产的 Nexus 智能型傅里叶变换近红外光谱仪及其透射附件对绍兴黄酒进行傅里叶近红外光谱的采集。研究表明用主成分分析法结合 LS-SVM(Least Squares-Support Vector Machines, 最小二乘支持向量机)方法建立的对绍兴黄酒酒龄鉴别模型, 该模型稳定, 对绍兴黄酒 3 年陈酿、5 年陈酿、6 年陈酿和 8 年陈酿样品进行了定性分析和预测, 预测未知样本识别率达到 100%。

于海燕等^[22]采用 NEXUS 傅里叶变换近红外光谱仪(光谱范围 800~2500 nm, 光谱分辨率 16 cm^{-1} , 扫描次数 32 次)及其相应的透射附件进行采集。结合化学计量学方法, 开展了黄酒酒龄定性鉴别的研究, 并对不同光谱预处理方法(未处理、平滑、二阶微分)对酒龄鉴别结果的影响进行了对比分析, 实验表明光谱平滑处理对分析结果影响不大, 微分光谱不适合于酒龄定性鉴别。近红外光谱分析技术用于黄酒酒龄的定性分析具有简单快速、无需样品预处理的优点且具有较好的分类结果, 适用于黄酒酒龄的快速鉴别分析。

范强^[23]通过对国公酒的研究, 建立了国公酒中橙皮苷、柚皮苷、新橙皮苷、阿魏酸、欧前胡素、异欧前胡素、蛇床子素和厚朴酚的高效液相色谱含量测定方法。研究结果表明, 该方法准确、可靠, 可作为

国公酒的质量控制方法之一。

5 总结与展望

综上所述,作为酒类分析检测的新技术,近红外光谱技术在酒类分析中具有快速、方便、样品用量少、不损坏样品等的优点。在白酒检测方面通过衰减全反射傅里叶变换红外光谱分析与三级红外宏观指纹图谱法、BP人工神经网络、偏最小二乘回归法等相结合进行检测均获得了良好的检测效果。在葡萄酒检测方面通过采用SVM(support vector machine,支持向量机)法、主成分回归和偏最小二乘回归定量分析与红外衰减全反射光谱技术结合对葡萄酒的糖度、产地等信息进行了准确测定。同样上述方法在啤酒中也取得了理想效果。而在我国黄酒等特色酒类中的研究通过主成分分析法结合LS-SVM(Least Squares-Support Vector Machines,最小二乘支持向量机)方法对黄酒的酒龄进行了准确测定。目前近红外光谱技术在中国酿酒行业中的应用尚处在起步阶段,相关报道也较少。在香型辨别、酒龄辨别等定性分析多于组分定量分析研究;红外光谱技术在白酒产业中的应用主要还是以建模定性分析为主,如不同香型、不同口感、不同酒龄等成品酒(或基酒)的鉴别工作。而对白酒香气成分的定量分析开展的相对较少,在以后的研究中可加大对此方面的相关研究工作^[24]。

随着国内红外光谱技术方面的研究的不断深入以及酿酒企业不断加大科研投入,红外光谱技术在中国酒类品质检测中的研究将不断趋于成熟,推动中国的酒类品质检测技术再上新台阶,同时有利于中国的白酒走向世界,使酒类检测更加科学化。

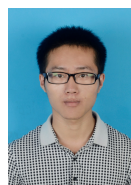
参考文献

- [1] Czaplicka M, Kaczmarczyk B. Infrared study of chlorophenols and products of their photodegradation [J]. *Talanta*, 2006, 70: 940-949.
- [2] 张志慧,周雪琴,许晶,等.化学促进剂与鼠角质层脂质相互作用的ATR-FTIR[J].*化学研究与应用*, 2005, 17(1): 64-65.
Zhang ZH, Zhou XQ, Xu J, *et al.* Interaction of four enhancers with the lipids of the mouse SC by ATR-FTIR [J]. *Chem Res Applicat*, 2005, 17(1): 64-65.
- [3] 陆婉珍,袁洪福.现代近红外光谱分析技术[M].北京:中国石化出版社,2006.
Lu WZ, Yuan HF. *Modern near infrared spectroscopy* [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2006.
- [4] 李庆波.近红外光谱分析中若干关键技术的研究[D].天津:天津大学,2003.
Li QB. *Study on several key techniques of near-infrared spectroscopy analysis* [D]. Tianjin: Tianjin University, 2003.
- [5] GB 8322-87 分子吸收光谱法术语[S].
GB 8322-87 *Molecular absorption spectrometry term* [S].
- [6] GB 9721-88 分子吸收分光光度法通则(紫外和可见光部分)[S].
GB 9721-88 *People's Republic of China National Standard-General Molecular Absorption Spectrophotometry (UV and visible)* [S].
- [7] 吴瑾光.近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(上卷)[M].北京:科学技术文献出版社,1994: 251-281.
Wu JG. *Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Applications (Volume 1)* [M]. Beijing: Science Press, 1994: 251-281.
- [8] 沈怡方.中国白酒感官品质及品评技术历史与发展[J].*酿酒*, 2006, 4: 3-4.
Shen YF. *Chinese wine tasting and sensory quality of the history and development of technology* [J]. *Liquor Mak*, 2006, 4: 3-4.
- [9] 余丽娟,郑建明,朱文雷.傅里叶变换红外光谱法测定白酒中乙醇含量[J].*广州化工*, 2011, 4: 112-113.
Yu LJ, Zheng JM, Zhu WL. *Determination of ethanol in alcohol by fourier transform infrared spectroscopy* [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2011, 4: 112-113.
- [10] 刘岩,李长文,魏纪平,等.不同香型白酒红外宏观三级鉴别[J].*酿酒科技*, 2007, 3: 48-50.
Liu Y, Li CW, Wei JP, *et al.* *Identification of different flavor liquors by the three-step IR macro-fingerprint method* [J]. *Liquor-mak Sci Tech*, 2007, 3: 48-50.
- [11] 姜安,彭江涛,彭思龙,等.酒香型光谱分析和模式识别计算分析[J].*光谱学与光谱分析*, 2010, 04: 920-923.
Jiang A, Peng JT, Peng SL, *et al.* *Analysis of Liquor flavor spectra and pattern recognition computation* [J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2010, 04: 920-923.
- [12] 耿响,陈斌,殷道永.近红外拉曼光谱在检测白酒酒精含量的应用[J].*光谱仪器与分析*, 2009, Z1: 134-139.
Geng X, Chen B, Yin DY. *Near-infrared Raman spectroscopy in detecting the alcohol content of wine* [J]. *Spectr Instr Anal*, 2009, Z1: 134-139.
- [13] 田磊,耿朝曦,韩东海.近红外光谱分析技术在葡萄酒行业中的应用[J].*中外食品*, 2006, 5: 49-52.
Tian L, Geng CX, Chao DH. *Near infrared spectroscopy in the wine industry* [J]. *Global Food Ind*, 2006, 5: 49-52.

- [14] 张军, 王方, 魏纪平, 等. 基于 SVM 的天津产地玫瑰香葡萄酒定性分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 1: 109–113.
Zhang J, Wang F, Wei JP, *et al.* SVM-Based qualitative analysis of muscat hamburg wine produced in tianjin region [J]. Spectrosc Spectr Anal, 2011, 1: 109–113
- [15] 张树明, 杨阳, 梁学军, 等. 葡萄酒发酵过程主要参数近红外光谱分析[J]. 农业机械学报, 2013, 1: 152–156.
Zhang SM, Yang Y, Liang XJ, *et al.* NIR Spectroscopy analysis of main parameters in red wine fermentation [J]. Trans Chin Soc Agric Mach, 2013, 1: 152–156.
- [16] 唐剑波, 李景明, 李军会, 等. 应用 ATR 红外光谱法识别不同陈酿方式的红葡萄酒[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 4: 966–969.
Tang JB, Li JM, Li JH, *et al.* Discrimination of different aging methods of grape wine based on ATR [J]. Spectrosc Spectr Anal, 2012, 4: 966–969.
- [17] 康继, 顾小红, 汤坚, 等. 中红外反射光谱结合偏最小二乘法快速定量分析葡萄酒[J]. 光谱实验室, 2010, 3: 789–796.
Kang J, Gu XH, Tang J, *et al.* Simultaneous quantified analysis of wine by mid-infrared reflectance spectrometry and partial least square [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2010, 3: 789–796.
- [18] 刘宏欣, 张军, 黄富荣, 等. 近红外光谱法快速测定啤酒的主要品质参数[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 2: 313–316.
Liu HX, Zhang J, Huang FR, *et al.* Investigation on the quality indicators of beers using NIR [J]. Spectrosc Spectr Anal, 2008, 2: 313–316.
- [19] 陆道礼, 林松, 陈斌. 近红外光谱法快速测定啤酒中乙醇的含量[J]. 酿酒科技, 2005, 4: 87–89.
Lu DL, Lin S, Chen B. Rapid determination of alcohol content in beer by FT-NIR [J]. Liquor-making Sci Tech, 2005, 4: 87–89.
- [20] 李代禧, 吴智勇, 徐端钧, 等. 啤酒主要成分的近红外光谱法测定[J]. 分析化学, 2004, 8: 1070–1073.
Li DX, Wu ZY, Xu DJ, *et al.* Measurement of the principal components in beer by means of near infrared spectroscopy [J]. Chin J Anal Chem, 2004, 8: 1070–1073.
- [21] 蒋诗泉, 周兴才, 蒋诗平. 基于 PCA 和 LS-SVM 的傅里叶变换近红外光谱的黄酒酒龄的鉴别模型[J]. 光谱实验室, 2012, 2: 806–811.
Jiang SQ, Zhou XC, Jiang SP. Discriminative model for FTNIR analysis on age of Shaoxing rice wine based on PCA and LS-SVM [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2012, 2: 806–811.
- [22] 于海燕, 应义斌, 傅霞萍, 等. 近红外透射光谱应用于黄酒酒龄的定性分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 05: 920–923.
Yu HY, Ying YB, Fu XP, *et al.* Qualitative analysis of Chinese rice wine with different marked age by near infrared transmission spectroscopy [J]. Spectrosc Spectr Anal, 2007, 05: 920–923
- [23] 范强. 国公酒质量评价方法研究[D]. 北京: 北京中医药大学, 2007.
Fan Q. Research on evaluation method of public wine quality [D]. Beijing: Beijing University of Chinese Medicine, 2007.
- [24] 邵春甫, 李长文, 王珊, 等. 红外光谱技术在中国酿酒行业中的应用研究进展[J]. 中国酿造, 2013, 4: 15–19.
Shao CF, Li CW, Wang S, *et al.* Research progress of application of infrared spectrometry in Chinese liquor brewery manufactories [J]. Chin Brew, 2013, 4: 15–19.

(责任编辑: 邓伟)

作者简介



周杨, 西南大学本科在读, 主要研究方向为电子技术及应用。
E-mail: 1501573580@qq.com



王纪元, 副教授, 主要研究方向为电子技术。
E-mail: bbwangji@sina.com