

紫外光谱相似度质量控制图鉴别威士忌真假

黎佩锦, 刘嘉飞, 张 静, 汪廷彩, 梁旭霞*

(广东省食品检验所, 广州 510435)

摘 要: **目的** 建立一种基于紫外光谱相似度质量控制图技术的威士忌真假鉴别方法。**方法** 选取具有代表性的苏格兰威士忌真酒样—芝华士 12 年威士忌作为研究对象, 采用紫外光谱扫描采集真酒样品吸光度数据, 将数据进行统计分析, 绘制紫外光谱相似度质量控制图, 并运用质量控制图模拟识别未知样品, 考察方法对未知样品真假鉴别的效果。**结果** 模拟识别 10 批次未知样品, 真酒样紫外光谱相似度均处于质量控制图的控制下行动限以上, 而假酒样品紫外光谱相似度均位于下行动限以下。**结论** 该方法快速、简单、准确, 可以为威士忌的真假鉴别提供参考。

关键词: 威士忌; 真假鉴别; 紫外光谱相似度; 质量控制图

Identification of whisky true and false using quality control chart of ultraviolet spectrum similarity

LI Pei-Jin, LIU Jia-Fei, ZHANG Jing, WANG Ting-Cai, LIANG Xu-Xia*

(Guangdong Institute of Food Inspection, Guangzhou 510410, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the identification of whisky true and false by quality control chart based on the similarity of ultraviolet (UV) spectrum. **Methods** CHIVAS REGAL AGED 12 YEARS, a representative real Scotch whisky sample, was selected as the research object. The absorbance data of real Scotch whisky samples were collected by UV spectrum scanning, and the data were statistically analyzed to draw a quality control chart of UV spectrum similarity. The quality control chart was used to simulate the identification of unknown samples, and the effect of the inspection method on the identification of unknown samples was investigated. **Results** Totally 10 batches of unknown samples were identified by simulation. The UV spectrum similarity of real samples was above the lower action limit of the quality control chart, while the UV spectrum similarity of fake samples was below the lower action limit. **Conclusion** This method is fast, simple and accurate, which can provide reference for the true and false identification of whisky.

KEY WORDS: whisky; identification of true or false; ultraviolet spectrum similarity; quality control chart

1 引 言

威士忌是一种以大麦、黑麦、燕麦、小麦等谷物为原

料, 水浸泡使之发芽后的麦芽经粉碎、浸渍、蒸煮后得到麦芽汁, 麦芽汁发酵后进行 2 次蒸馏, 放入橡木桶中陈酿, 再经勾兑而成的一种蒸馏酒。威士忌色泽金黄透明, 具有

基金项目: 广东省市场监督管理局科技项目(2020ZS03)、国家市场监督管理总局科技计划项目(2019MK058)

Fund: Supported by Science and Technology Project of Guangdong Market Supervision and Administration Bureau (2020ZS03), and Science and Technology Project of State Administration of Market Supervision and Administration (2019MK058)

*通讯作者: 梁旭霞, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品理化检验与食品安全。E-mail: liangxuxia@126.com

*Corresponding author: LIANG Xu-Xia, Ph.D, Chief Technician, Guangdong Institute of Food Inspection, No.1103, Zengcha Road, Baivun District, Guangzhou 510435, China. E-mail: liangxuxia@126.com

威士忌酒特有的香气,酒体丰满、醇和、干爽,回味中带有泥炭烟熏大麦芽赋予的优雅香味^[1]。威士忌在英国被称为“生命之水”^[2],特别是苏格兰威士忌,近年来在国内越来越受到消费者的青睐。

广东是国内威士忌消费大省之一,其中又以苏格兰威士忌最受市场欢迎,苏格兰威士忌在市场的品牌有“芝华士”“杰克丹尼”“尊尼获加”等,这些品牌产品销量大,价格从 100~100000 元不等,一些不法商贩为追求利润制假、售假,主要方式包括使用食用酒精和添加剂勾兑,低档酒冒充高档酒,外包装仿造和回收已饮用的剩酒勾兑仿新酒等^[3-5],各种造假方式使得威士忌真伪难辨。因此建立快速、准确鉴别威士忌真假的技术对保障消费者健康和权益,加强相应产品的监督管理具有重要的作用和意义。

国内外针对威士忌真假鉴别的技术主要有紫外指纹图谱^[6]、紫外可见光谱和多元数据分析法^[7]、荧光鉴别^[8]、中红外光谱法^[9]、光学光谱和模式识别技术^[10]、同位素分析法^[11]等。目前针对威士忌真假鉴别尚无国家标准方法,广东地方标准 DB44/T 1387-2014《威士忌鉴定技术规范》^[12]采用紫外吸收光谱技术对威士忌进行鉴别,该方法通过对比未知样品的紫外吸收光谱与真酒的紫外吸收光谱,根据相似度的大小,对未知样品的真假进行鉴别。但该方法仅使用 1 个真酒样品作为参考,真酒数量缺乏代表性。

化学计量学是一门将统计学和应用数学运用到化学体系的测量与物质的状态之间联系的学科。它能够帮助实验者在实验设计、数据测量等方面进行科学分析和获取有用信息^[13]。质量控制图是化学计量学在分析化学质量控制领域应用的常见例子。质量控制图是统计过程控制中检测过程参数变化的常用工具,是一种把代表当前状态的样本信息与根据固有变异建立的控制限进行比较的方法^[14]。质量控制图可用于帮助判断过程、结果是否稳定,提供了一种评估和监察过程是否达到或维持“统计控制状态”的简单图示方法^[15],多数应用于企业在生产过程中动态监控产品质量^[16]。张世芝等^[17]通过紫外光谱法建立控制图,研究出一种青稞酒快速鉴别的方法。

本研究选取具有市场代表性的苏格兰威士忌—芝华士 12 年威士忌,采用紫外吸收光谱技术,计算紫外光谱相似度,建立真酒紫外光谱相似度 \bar{X} - \bar{R} 图(均值—极差图),使用控制图判断未知样品的统计控制状态,以区分真假芝华士 12 年威士忌样品,建立一种鉴别威士忌真假的分析方法,以期拓展威士忌真伪鉴别的数据分析手段。

2 材料与方 法

2.1 仪器、试剂与材料

UV-2600 紫外-可见分光光度计(日本岛津公司);无水乙醇(分析纯,广州化学试剂厂);25 个芝华士 12 年威士忌(真酒,由厂家直接提供);10 个芝华士 12 年威士忌真假酒

(由 5 个真酒和 5 个假酒组成,实验室抽检样品)。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理

移取 1.00 mL 样品到 25 mL 容量瓶中,用无水乙醇定容至刻度线,摇匀待测。

2.2.2 仪器方法

紫外-可见分光光度计设置为光谱扫描模式,扫描波长范围 190~400 nm,波长间隔 2 nm,扫描速度为中速,石英比色皿光程为 1 cm。使用无水乙醇为参比溶液,每个样品重复测定 2 次。

2.2.3 数据处理方法

采用 Microsoft Excel 2010 对数据进行处理。

3 结果与分析

3.1 真酒紫外光谱相似度结果

选取 25 批次芝华士 12 年威士忌真酒样品,每 15 d 测定 1 批次,其中一个真酒紫外吸收光谱图见图 1。

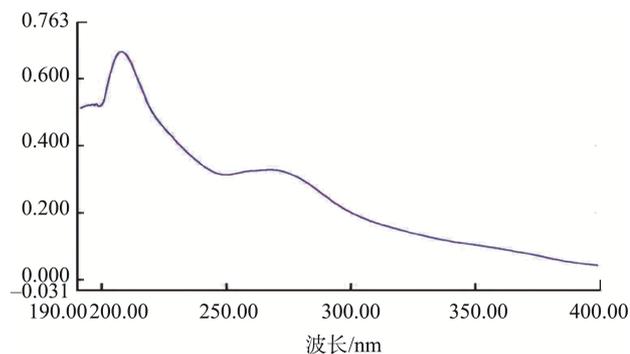


图 1 芝华士 12 年威士忌真酒紫外吸收光谱图

Fig.1 UV absorption spectrum of CHIVAS REGALAGED 12 YEARS

以第 1 个样品平行测定 2 次的紫外光谱平均波长为基准,按以下相似度公式^[18]计算所有真酒第一次测定的相似度(S_{T-1})和第二次测定的相似度(S_{T-2})。

$$S = 1 - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{h_1 - h_i}{h_1 + h_i} \right|$$

式中:

S —紫外光谱相似度;

n —扫描波长点数量(本方法共 106 个扫描波长点);

h_1 、 h_i —第 1 个真酒与第 i 个真酒的相对应紫外波长点的吸光度。

25 批次真酒相似度结果见表 1。

建立均值控制图,样本相似度 \bar{S}_T 需近似服从正态分布^[19]。假设本研究的数据样本来自正态总体,并且样本容量 N 较小($3 \leq N \leq 50$),故采用 Shapiro-Wilk 的 W 统计量检验正态性^[20,21],计算得到 $P=0.094 > 0.05$,不拒绝原假设,认为数据总体呈近似正态分布。

表 1 芝华士 12 年真酒相似度结果
Table 1 Similarity results of CHIVAS REGAL AGED 12 YEARS

真酒编号	相似度 S_{T-1}	相似度 S_{T-2}	平均相似度 \bar{S}_T	相似度极差 R_T
T1	0.997	0.997	0.997	0.000
T2	0.975	0.976	0.976	0.001
T3	0.954	0.956	0.955	0.002
T4	0.987	0.986	0.987	0.001
T5	0.963	0.956	0.960	0.007
T6	0.965	0.962	0.964	0.003
T7	0.973	0.970	0.972	0.003
T8	0.968	0.973	0.971	0.005
T9	0.977	0.986	0.982	0.009
T10	0.987	0.982	0.985	0.005
T11	0.984	0.987	0.986	0.003
T12	0.966	0.961	0.964	0.005
T13	0.985	0.987	0.986	0.002
T14	0.952	0.958	0.955	0.006
T15	0.967	0.974	0.970	0.007
T16	0.975	0.977	0.976	0.002
T17	0.972	0.978	0.975	0.006
T18	0.937	0.932	0.935	0.005
T19	0.973	0.978	0.976	0.005
T20	0.976	0.982	0.979	0.006
T21	0.955	0.951	0.953	0.004
T22	0.937	0.935	0.936	0.002
T23	0.988	0.983	0.985	0.005
T24	0.981	0.988	0.984	0.007
T25	0.942	0.943	0.942	0.001

3.2 真酒紫外光谱相似度 \bar{X} - R 控制图

常规控制图的控制限位于中心线两侧的 3σ 距离处, 3σ 控制限表明, 服从正态分布的情况下, 若实验过程处于统计控制状态, 则大约有 99.7% 的子组值将落在控制界限之内, 因统计错误导致统计值落在行动限之外的风险大约只有 0.3%^[22]。因此, 在分析程序没有出现差错的前提下, 如果控制值落在行动限之外, 是由于样品的差异性而导致的概率是非常高的。

本次实验真酒重复测试相似度 \bar{S}_{Ti} 用于绘制 \bar{X} -图, \bar{S}_{Ti} 的平均值 \bar{S} 作为中心线(center line, CL), 标准偏差 σ 用于计算下警戒限(lower warning limit, LWL)、下行动限(lower action limit, LAL)。X-图统计量见表 2。

表 2 X-图统计量
Table 2 X-graph statistics

相似度统计量	数值
CL	0.970
σ	0.016
LWL	0.938
LAL	0.922

结合表 1、表 2 数据建立 X-图, 由计算相似度计算公式可知上控制限不可能超过 1, 故不标出上控制限^[23], 详见图 2。

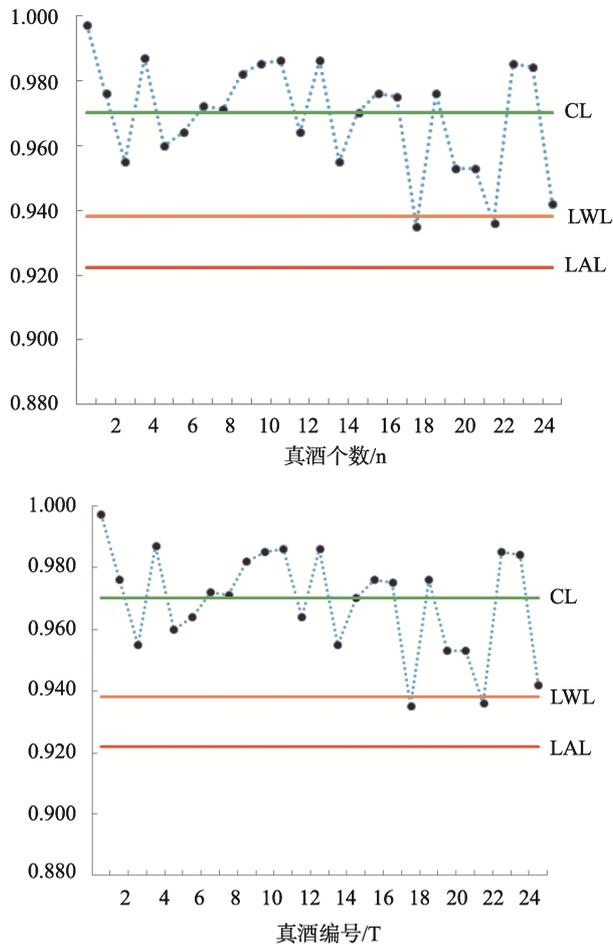


图 2 芝华士 12 年真酒紫外光谱相似度 X-图
Fig.2 X-map of UV spectral similarity of CHIVAS REGAL AGED 12 YEARS

本次实验真酒重复测试相似度的极差值 R_T 用于绘制 R-图, 极差的平均 \bar{R} 用于中心线, 标准偏差 s 用于计算上警戒限(upper warning limit, UWL)、上行动限(upper action limit, UAL)。R-图统计量见表 3。

表 3 R-图统计量
Table 3 R-graph statistics

相似度统计量	数值
CL	0.004
s	0.004
UWL	0.010
UAL	0.013

结合表 1、表 3 数据建立 R-图, 详见图 3。

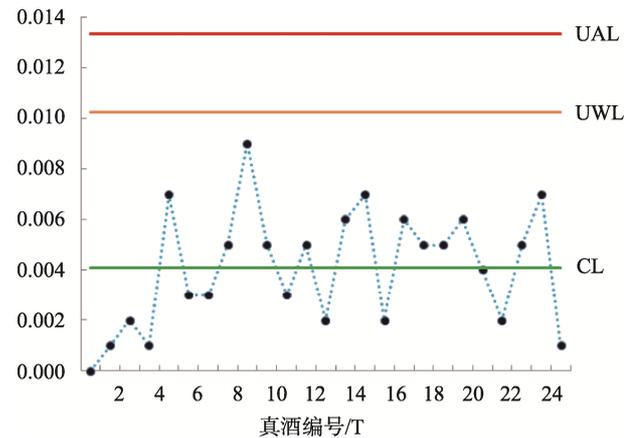


图 3 芝华士 12 年真酒紫外光谱相似度 R-图
Fig.3 R-chart of UV spectral similarity of CHIVAS REGAL AGED 12 YEARS

本方法将行动限作为统计状态的控制限。由图 2、图 3 综合分析, 所有真酒的相似度都没有低于下控制限, 样本重复测定误差没有超出上控制限, 说明 25 个芝华士 12 年真酒的紫外光谱相似度处于统计控制状态, 该方法重复测定真酒的相似度比较稳定。

3.3 真酒紫外光谱相似度控制图的应用

使用 10 批次真假未知芝华士 12 年样品的紫外光谱数据, 计算相似度, 所得结果见表 4。

表 4 芝华士 12 年真假酒相似度结果表

Table 4 Table of similarity results of CHIVAS REGAL AGED 12 YEARS real and fake wine

真假酒编号	相似度 S_{U-1}	相似度 S_{U-2}	平均相似度 \bar{S}_U	相似度极差 R_U
U1	0.977	0.981	0.979	0.004
U2	0.526	0.535	0.530	0.009
U3	0.980	0.976	0.978	0.004
U4	0.981	0.979	0.980	0.002
U5	0.636	0.631	0.633	0.005
U6	0.981	0.973	0.977	0.008
U7	0.718	0.720	0.719	0.002
U8	0.656	0.649	0.652	0.007
U9	0.975	0.973	0.974	0.002
U10	0.721	0.726	0.723	0.005

将以上真假酒的平均相似度 \bar{S}_U 绘制至图 2 中, 其中 U 表示未知样品, 详见图 4。

从图 4 可看出, U1、U3、U4、U6、U9 这 5 个样品的相似度位于行动限内, 处于控制状态, 判断其为真酒。U2、U5、U7、U8、U10 这 5 个样品的相似度明显低于行动限, 处于失控状态, 判断其为假酒。该鉴别结果与盲样真实结果一致。同时, 为进一步使真酒的相似度更有代表性, 应定期统计不同批号的威士忌真酒的相似度, 扩大真酒相似度

子组值的统计量。

此外, U2、U5、U7、U8、U10 这 5 个假酒样品的紫外吸收光谱图见图 5。

比较图 5 与图 1 可以看出, 图 5 中芝华士 12 年假酒的紫外光谱的特征峰和吸收值与真酒有明显差异, 说明酒样成分与真酒相差甚远。再观察其酒瓶外包装与真酒的酒瓶外包装也存在一定的区别。初步推测其造假方式可能为其他威士忌灌装于外包装仿造的酒瓶中。

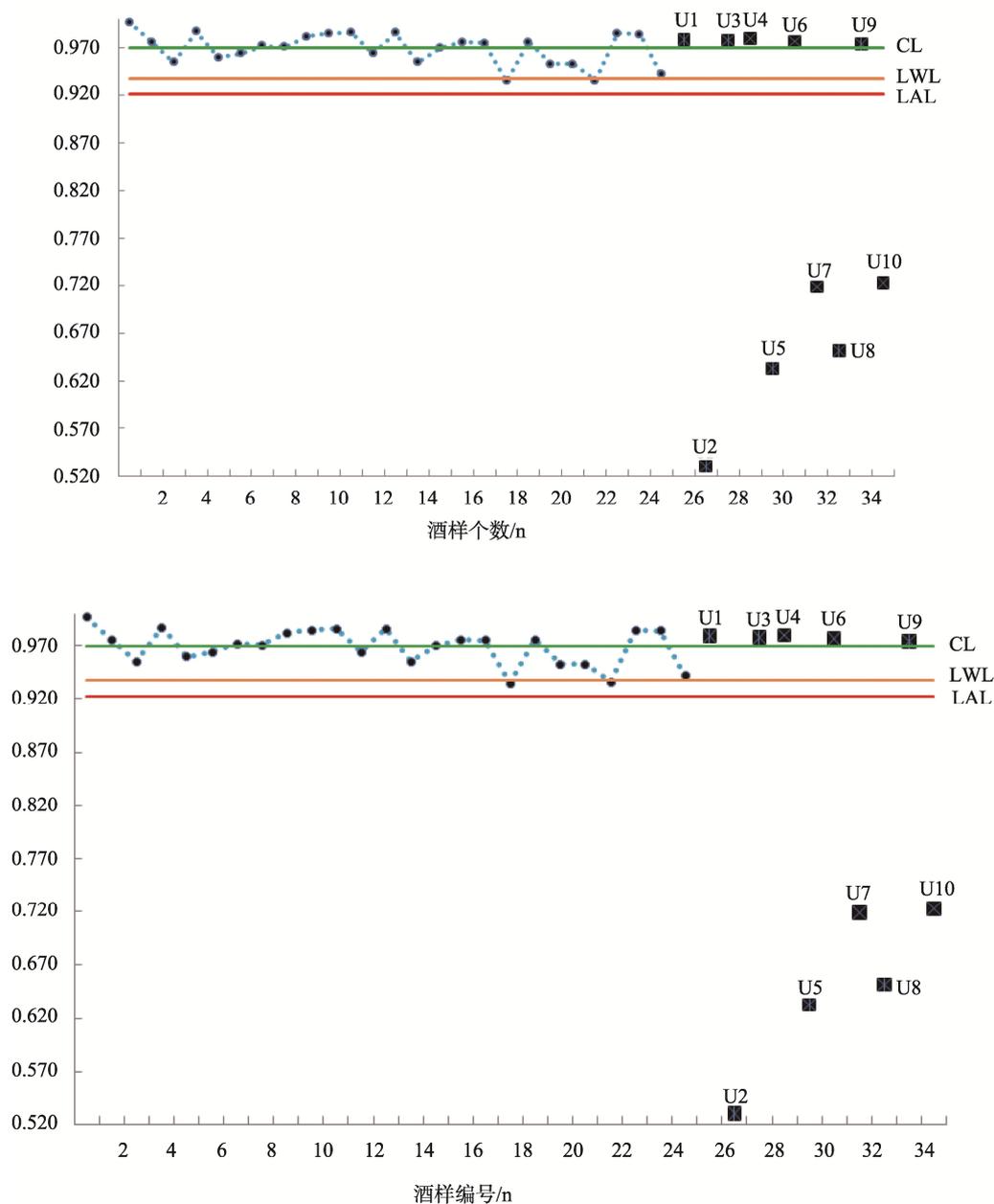


图 4 芝华士 12 年真酒紫外光谱相似度应用图

Fig.4 Application diagram of UV spectrum similarity of CHIVAS REGAL AGED 12 YEARS

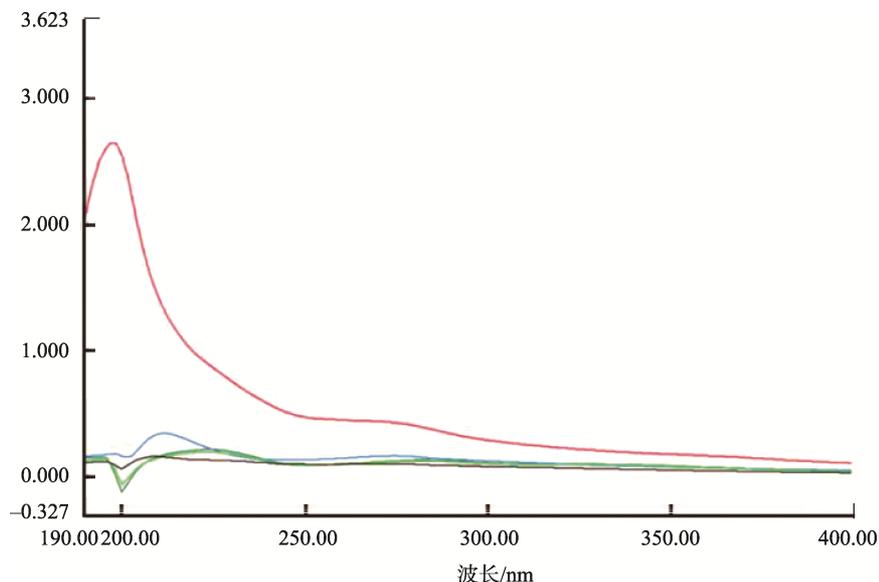


图 5 芝华士 12 年威士忌假酒紫外吸收光谱图

Fig.5 UV absorption spectrum of CHIVAS REGAL AGED 12 YEARS of fake samples

4 结 论

紫外光谱相似度控制图运用于威士忌的真假鉴别, 具有快速、简单、准确的优点。该方法采用紫外光谱相似度控制图, 从数据差异性角度分析未知样品相似度的统计控制状态。结果表明紫外光谱相似度控制图能实现威士忌真假酒之间的明显区分。该方法稳定、可靠, 参考数据具有代表性, 可为威士忌的真假鉴别提供一种分析方法。

参考文献

- [1] 郑福平, 马雅杰, 侯敏, 等. 世界 6 大蒸馏酒香气成分研究概况与前景展望[J]. 食品科学技术学报, 2017, 35(2): 1-12.
Zheng FP, Ma YJ, Hou M, *et al.* General situation and Prospect of research on aroma components of six world distilled spirits [J]. *J Food Sci Technol*, 2017, 35(2): 1-12.
- [2] Eriksson O, Jonsson D, Hillman K. Life cycle assessment of Swedish single malt whisky [J]. *J Clean Prod*, 2016, 112(1): 229-237.
- [3] 佚名. 假酒“傍名牌”查处遇尴尬, 彻底打击制售假酒任重道远[J]. 中国防伪报道, 2017, (6): 104-105.
Anonymous. It's a long way to go to completely crack down on the production and sale of fake wine in the face of embarrassment in the investigation and treatment of "famous brand" fake wine [J]. *China Anti Counterfeit Rep*, 2017, (6): 104-105.
- [4] 王森, 刘英. 制售假酒案的侦办难点及打防对策[J]. 中国防伪报道, 2018, (6): 62-63.
Wang S, Liu Y. Difficulties in investigation and countermeasures against counterfeit alcohol cases [J]. *China Anti Counterfeit Rep*, 2018, (6): 62-63.
- [5] 刘辉, 吴正武. 打击制售假酒犯罪存在的难点与对策[J]. 中国防伪报道, 2017, (9): 68-69.
Liu H, Wu ZW. Difficulties and countermeasures in the fight against the crime of manufacturing and selling fake alcohol [J]. *China Anti Counterfeit Rep*, 2017, (9): 68-69.
- [6] 黄宇, 曾玩嫻. 紫外指纹图谱在白兰地、威士忌真假鉴别中的应用[J]. 酿酒科技, 2011, (6): 56-57, 61.
Huang Y, Zeng WX. Application of UV fingerprint in the identification of brandy and whisky [J]. *Liquor-Mak Sci Technol*, 2011, (6): 56-57, 61.
- [7] Martins AR, Márcio T, Maurício LV, *et al.* Discrimination of whisky brands and counterfeit identification by UV-vis spectroscopy and multivariate data analysis [J]. *Food Chem*, 2017, 229(15): 142-151.
- [8] 佚名. 俄罗斯化学家学会确定威士忌质量的方法[J]. 中国食品学报, 2018, 18(12): 331.
Anonymous. Method of determining whisky quality by Russian chemist society [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2018, 18(12): 331.
- [9] McIntyre AC, Bilyk ML, Nordon A, *et al.* Detection of counterfeit Scotch whisky samples using mid-infrared spectrometry with an attenuated total reflectance probe incorporating polycrystalline silver halide fibres [J]. *Anal Chim Acta*, 2011, 690, (2): 228-233.
- [10] Mignani AG, Ciaccheri L, Gordillo B, *et al.* Identifying the production region of single-malt Scotch whiskies using optical spectroscopy and pattern recognition techniques [J]. *Sens Actuat B Chem*, 2012, (171-172): 458-462.
- [11] Meier-Augenstein W, Kemp HF, Hardie SML. Detection of counterfeit scotch whisky by ^2H and ^{18}O stable isotope analysis [J]. *Food Chem*, 2012, 133(3): 1070-1074.
- [12] DB44/T 1387-2014 威士忌鉴定技术规范[S].
DB44/T 1387-2014 Technical specification for whisky identification [S].
- [13] 汪婉萍. 化学计量学方法在复杂体系光谱学数据分析中的应用[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
Wang WP. Application of chemometrics in complex system spectral data analysis [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- [14] Hussain S, Song LX, Ahmad S, *et al.* A new auxiliary information based

- cumulative sum median control chart for location monitoring [J]. *Front Inform Technol Electron Eng*, 2019, 20(4): 120–136.
- [15] GB/T 17989-2000 控制图 通则和导引[S].
GB/T 17989-2000 General rules and guidance of control chart [S].
- [16] Ali FAM, Ahmed A. Six sigma evaluation using process capability and X control chart for reducing variance in oil density characteristic: A study in Yemen [J]. *Int J Qual Eng Technol*, 2017, 6(3): 186.
- [17] 张世芝, 唐玮琦, 张明锦, 等. 基于紫外光谱法的青稞酒快速鉴别方法研究[J]. *食品与发酵工业*, 2020, (5): 1–6.
Zhang SZ, Tang WQ, Zhang MJ, *et al.* Rapid identification of highland barley wine based on UV spectroscopy [J]. *Food Ferment Ind*, 2020, (6): 1–6
- [18] 李娜, 程伟, 张杰, 等. 基于紫外可见分析光谱法对金种子白酒的研究[J]. *酿酒*, 2018, 45(6): 63–65.
Li N, Cheng W, Zhang J, *et al.* Research of golden seed liquor based on UV-vis spectroscopy [J]. *Liquor Mak*, 2018, 45(6): 63–65.
- [19] GB/T 4886-2002 带警戒限的均值控制图[S].
GB/T 4886-2002 Average control chart with warning limit [S].
- [20] 罗文海, 张庆凤. 定量数据 SPSS 正态性检验影响因素探讨[J]. *中国医院统计*, 2018, 25(4): 283–286.
Luo WH, Zhang QF. Discussion on influencing factors of SPSS normal test of quantitative data [J]. *Chin J Hosp Stat*, 2018, 25(4): 283–286.
- [21] 石颖, 孔维相, 袁晨翔, 等. 基于统计检验的光电耦合器寿命预测模型研究[J]. *电子元件与材料*, 2020, 39(4): 68–74, 79.
- Shi J, Kong WX, Yuan CX, *et al.* Study on life prediction model of optocoupler based on statistical test [J]. *Electron Compo Mater*, 2020, 39(4): 68–74, 79.
- [22] CNAS-GL027-2018 化学分析实验室内部质量控制指南 控制图的应用[S].
CNAS-GL027-2018 Chemical analysis laboratory internal quality control-Guideline of control chart [S].
- [23] GB/T 4091-2001 常规控制图[S].
GB/T 4091-2001 General control chart [S].

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



黎佩锦, 助理工程师, 主要研究方向为食品理化检验与分析。
E-mail: 806222102@qq.com



梁旭霞, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品理化检验与食品安全。
E-mail: liangxuxia@126.com