

光谱技术在白酒质量控制中的研究进展

唐佳代, 赵益梅, 冉光耀, 石雨菲, 胡娜, 孟卓妮

Research Progress of Spectroscopic Technique in Liquor Quality Control

TANG Jiadai, ZHAO Yimei, RAN Guangyao, SHI Yufei, HU Na, and MENG Zhuoni

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022050161>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于近红外高光谱成像技术的宁夏羊肉产地鉴别

Identification of geographical origins of mutton in Ningxia based on the near infrared hyperspectral imaging technique

食品工业科技. 2018, 39(2): 250-254,260 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.02.047>

水果成熟度近红外光谱及高光谱成像无损检测研究进展

Research Progress on Nondestructive Detection of Fruit Maturity by Near Infrared Spectroscopy and Hyperspectral Imaging

食品工业科技. 2021, 42(20): 377-383 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020070074>

基于近红外光谱技术的白酒基酒中乳酸的快速检测

Rapid Determination of Lactic Acid in Base Liquor Based on Near Infrared Spectroscopy

食品工业科技. 2018, 39(20): 212-216 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.20.035>

基于可见/近红外高光谱成像技术的牛肉品种鉴别

Identification of Beef Breeds Based on the Vis/NIR Hyperspectral Imaging Technique

食品工业科技. 2019, 40(12): 241-247 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.12.039>

全球食品领域近红外光谱应用研究文献计量分析

Bibliometric Analysis of Near-infrared Spectroscopy in Global Food Areas

食品工业科技. 2021, 42(18): 41-47 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020120265>

拉曼光谱在食品加工及品质控制中的应用

The Application of Raman Spectroscopy in Quality Control and Food Processing

食品工业科技. 2020, 41(19): 361-368 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.19.056>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

唐佳代, 赵益梅, 冉光耀, 等. 光谱技术在白酒质量控制中的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(4): 506–514. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022050161

TANG Jiadai, ZHAO Yimei, RAN Guangyao, et al. Research Progress of Spectroscopic Technique in Liquor Quality Control[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(4): 506–514. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022050161

· 专题综述 ·

光谱技术在白酒质量控制中的研究进展

唐佳代¹, 赵益梅¹, 冉光耀¹, 石雨菲¹, 胡娜², 孟卓妮^{1,*}

(1. 茅台学院酿酒工程系, 贵州仁怀 564500;

2. 贵州茅台酒股份有限公司, 贵州仁怀 564500)

摘要: 白酒质量控制中涉及检测样品成分复杂, 采用传统检测方法存在效率较低和环境污染隐患等不足。因此, 无损高效的光谱技术成为了分析白酒酿造过程中关键控制指标与质量监测控制的重要手段。本文综述了近红外光谱、拉曼光谱、荧光光谱和高光谱成像技术的特点, 其中着重介绍光谱技术应用于酿酒原料关键物质组成、大曲理化指标、酒醅和白酒的无损检测, 并讨论了光谱技术在白酒质量控制技术和提高白酒品质及安全性的重要意义。本文进一步提出, 未来可扩展光谱技术在白酒检测中的应用范围, 如在白酒酿造过程中建立其副产物(酒糟、黄水等)中理化指标的快速检测方法, 或进行酱香型基酒三种典型体快速分类, 将有益于白酒酿造行业的质量控制效果和提高经济效益。

关键词: 近红外光谱, 拉曼光谱, 荧光光谱, 高光谱成像技术, 白酒质量控制

中图分类号: TS262.3; TS261.7 文献标识码: A 文章编号: 1002-0306(2023)04-0506-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022050161



本文网刊:

Research Progress of Spectroscopic Technique in Liquor Quality Control

TANG Jiadai¹, ZHAO Yimei¹, RAN Guangyao¹, SHI Yufei¹, HU Na², MENG Zhuoni^{1,*}

(1. Department of Liquor Engineering, Moutai Institute, Renhuai 564500, China;

2. KWEICHOW MOUTAI CO., LTD., Renhuai 564500, China)

Abstract: The quality control of Baijiu involves complex components of the test samples, and the traditional detection methods have disadvantages such as low efficiency and potential environmental pollution. Therefore, spectroscopy, a kind of non-destructive and efficient technique, has become an important method to analyze the key control index and quality monitoring in the process of liquor-making. In this paper, the characteristics of near-infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, fluorescence spectroscopy, and hyperspectral imaging technologies are reviewed, especially for the application of spectroscopy technology in the non-destructive detection of key substances in raw materials of Baijiu, physical and chemical indicators of daqu, fermented grains and Baijiu, the significance of spectroscopy in Baijiu quality control technology and improving Baijiu quality and safety. This paper further proposes that the scope of application of spectroscopic technology in Baijiu detection can be expanded in the future, such as establishing a rapid detection method for physical and chemical indicators in its by-products (distillers, grains, huangshui, etc.), or the rapid classification of three typical types in sauce-flavor base liquors. These researches would be beneficial to the quality control effect and economic benefit of the Chinese liquor-making industry.

Key words: near-infrared spectroscopy; Raman spectroscopy; fluorescence spectroscopy; hyperspectral imaging technology; Baijiu quality control

收稿日期: 2022-05-17

基金项目: 遵义市科学技术局、茅台学院市校联合科技研发基金项目(遵市科合 HZ 字 [2021]309 号); 遵义市科学技术局、茅台学院市校联合科技研发基金项目(遵市科合 HZ 字 [2022]173 号); 贵州省普通高等学校青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字 [2020]228)。

作者简介: 唐佳代(1993-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向: 发酵工艺、应用生物技术, E-mail: 490627676@qq.com。

* 通信作者: 孟卓妮(1994-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向: 应用生物技术, E-mail: 616049379@qq.com。

白酒是以谷物或糖类为酿造原料,在糖化发酵剂的作用下,经发酵、蒸馏、贮存、勾调而成。其生产工艺复杂,及时监测酿造过程中涉及原料、大曲、酒醅和白酒的关键指标是质量控制的关键。光谱检测技术是利用各物质具有发射、吸收或散射光谱谱系的特征,以此来确定物质的性质、结构以及含量的方法。目前,应用于白酒质量控制中的光谱技术主要有近红外光谱(Near-infrared spectroscopy, NIRS)技术、高光谱成像(Hyperspectral imaging, HI)技术、拉曼光谱(Raman spectroscopy, RS)技术和荧光光谱(Fluorescence spectrum, FS)技术等,四种光谱技术的特点见表 1。

在生产实践中,常规关键指标的分析检测主要

以化学方法为主,检测效率较低、存在环境污染隐患^[1]。为提高生产效率与白酒质量,近年来光谱技术被应用于监测酿造过程中理化指标变化、白酒掺假鉴别、年份鉴别、农药残留检测等^[2-6]。作为无损检测技术,近红外光谱和拉曼光谱技术在白酒生产过程中已实现在线检测,大大提高白酒质量控制效率^[7-9]。

本文通过对近红外光谱、拉曼光谱、荧光光谱和高光谱成像技术在白酒质量控制过程中指标检测的应用进行综述,分析各技术优劣,展望光谱技术在白酒酿造质量控制中的发展趋势。以期为白酒生产过程中的质量控制技术研究提供参考,为深化传统酿造过程质量快速监测手段,扩大光谱技术应用范围奠定基础。

表 1 光谱技术特点比较

Table 1 Comparison of spectroscopic technical characteristics

光谱技术	优势	局限性
近红外光谱	分析速度快、前处理方便、可同时检测多种组分 ^[1]	中红外光谱易受水、乙醇的干扰;同类物质不易定量和区分 ^[10]
高光谱成像技术	无损、绿色、高效,可测单物质含量,所获光谱与图像信息能够实现物质含量变化的空间分析 ^[11]	高光谱样本数据量大,相邻波长图像高度相关,存在多余和干扰信息 ^[11]
拉曼光谱	有效使用光子探针进行无损检测,对白酒样本个数的要求少,方便可行、精度较高在分析分子结构,拉曼光谱可作为红外光谱的补充 ^[12]	荧光现象可干扰拉曼光谱分析,方法的稳定性和准确性不高 ^[13]
荧光光谱	样品量少、分析速度快、选择性高,水对光谱无影响,乙醇不改变光谱形状 ^[10]	普适性较低,待测物需产生荧光 ^[10]

1 近红外光谱在白酒质量控制中的应用

近红外光是指波长范围在 780~2526 nm,介于紫外-可见光与中红外光之间的电磁波。近红外波长的吸收峰的产生是由于 O-H、C-H、N-H 等共价键的吸收,其中 980、1210 和 1442 nm 附近的波长分别是因为水(O-H)、脂肪(C-H)、蛋白质(N-H)的作用^[14]。由于近红外光谱技术具有分析速度快,检测效率高,适用范围广,无需前处理等特点^[1]。近年来,该技术被广泛应用于农业、食品、药物等领域,在白酒生产过程中原料、大曲、酒醅、基酒及成品酒质量控制中均有应用^[15-19]。

1.1 酿酒原料的检测

白酒酿酒原料主要是富含淀粉质的谷物原料,包括高粱、小麦、大米、糯米和玉米等。不同原料中淀粉、蛋白质和脂肪等物质组成存在差异,其含量及比例与白酒风味物质、成品酒品质息息相关。例如,在相同酿造工艺下,高粱中支链淀粉含量与白酒酒精度呈正相关,脂肪与高级脂肪酸乙酯存在正相关,蛋白质与高级醇含量及种类相关,单宁含量与白酒中酚类香气物质呈正相关^[20]。出酒率取决于淀粉中的直链淀粉水平,仅靠淀粉的含量并不足以选择最佳的酿酒原料品种,无损检测原料中直链淀粉含量对出酒率的预测有重要意义。Peiris 等^[21]建立 NIRS 偏最小二乘回归模型,估算完整高粱样品的淀粉和直链淀粉含量。买书魁等^[17]利用 NIRS 技术对高粱中直链淀粉和支链淀粉含量进行定量分析,通过建立模型能够快速、准确地测定酿酒原料高粱中直链淀粉和支链

淀粉含量。白酒领域素有“高粱酿酒香”一说,源于高粱中适量的单宁在发酵或蒸煮过程中分解产生丁香酸、丁香醛和 4-乙基愈创木酚等多种芳香族化合物,而过量的单宁则会影响酿酒微生物的新陈代谢^[22]。Wang 等^[23]探讨了用 NIRS 测定高粱颗粒中单宁含量的可行性。NIRS 作为一种高通量预筛选方法,借助该技术可用于鉴定特定淀粉品质性状的高粱种质,预测酿酒原料出酒率、微量成分产量,用以指导生产工艺控制。

1.2 大曲、酒醅理化指标的检测

大曲是中国白酒的糖化发酵剂,兼具投粮和生香功能,大曲中的物质组成一定程度上决定了白酒中的风味物质丰度^[24]。生产实践中,大曲中的酸度、淀粉含量、糖化力和水分被认为是大曲质量的关键性理化指标,发酵过程中大曲理化指标的及时监测尤为重要,是大曲和白酒品质稳定的保障。NIRS 技术因其具备分析速度快、可同时检测多种组分等特点,适用于生产中大曲理化指标的检测。苏鹏飞等^[25]采用 NIRS 技术结合偏最小二乘法(partial least squares, PLS)处理大曲样品近红外图谱,分别建立了西凤酒大曲水分、酸度以及淀粉指标的定量分析模型。经验证所测大曲水分、酸度、淀粉指标模型预测的平均相对误差均小于 3.0%,具有较好的预测能力。与化学分析方法相比,基于 NIRS 技术分析大曲理化指标具备分析时长短、可减少样品消耗及化学试剂的使用等优势。

酒醅被认为是酿酒过程中微生物生长代谢的基

质和营养物质来源,可分为入窖酒醅和出窖酒醅。NIRS技术在酒醅的关键理化指标检测应用较为广泛,已发展出在线检测、便携式近红外的检测,极大地方便了生产实践中酒醅的检测^[26-27]。熊雅婷等^[28]采用PLS法及最小二乘支持向量机(least squares-support vector machine, LS-SVM)两种算法建立白酒酒醅中酒精度、淀粉含量、水分、酸度等多个指标的近红外检测模型,从而实现白酒酒醅主要成分的快速检测。酒醅作为固体样品,在测定其中低含量组分时存在检测灵敏度低、准确性差等问题。为解决上述问题,卢中明等^[29]基于PLS法、主成分分析法和逐步回归法建立酒醅浸取液定量模型,有效扩大酒醅中指标含量分析范围,提高定标模型的稳定性与准确度。

1.3 白酒的检测

NIRS技术可以根据特征谱带检测出白酒中一些挥发或非挥发成分,在白酒质量控制中的应用包括风味物质定性定量、白酒香型鉴别、基酒质量分级、量质摘酒、地域鉴别等,在白酒生产过程控制和市售白酒质量检测中有着重要意义^[30-35]。NIRS技术为实现生产摘酒在线检测分析,基酒自动化分级奠定了技术基础。高畅等^[36]以向后间隔偏最小二乘算法(Synergy interval partial least squares, SiPLS)结合PLS筛选出了白酒中乙酸乙酯和乳酸乙酯的重要波长并建立模型,该模型能够较为准确的预测两类乙酸酯的含量。通过结合已有白酒基酒中典型醇预测研究基础^[37],认为NIRS技术可进一步应用于酱香型白酒生产中对酱香、窖底、醇甜三种典型体的鉴别中,在一定程度减少误差,提高效率。

2 高光谱成像技术在白酒质量控制中的应用

高光谱成像技术是光谱技术与图像技术相结合,相比于近红外光谱技术能够将检测结果以图像直观的展示,且所获光谱与图像信息能够反映物质含量变化的空间分析。目前,高光谱成像技术在白酒及其生产过程中应用主要集中在大曲关键指标的检测。

2.1 酿酒原料的检测

谷物中的脂肪在白酒酿造过程中被微生物代谢为脂肪酸,脂肪酸是白酒中脂肪酸酯等风味化合物的前驱物。酿酒原料中的脂肪含量测定通常采用GB 5009.6-2016《食品中脂肪的测定》方法或通过气相色谱法,但存在前处理复杂、污染和耗时等不足^[38-39]。Nogales-Bueno等^[40]证实近红外高光谱成像技术可以无损、环境友好的预测谷物中总脂肪和脂肪酸的含量。

高光谱图像数据处理常与机器学习法相结合,机器学习法能够深入、有效地挖掘高光谱图像中所包含的信息。深度学习是当前机器学习的研究热点,一些学者研究了将高光谱成像技术与深度学习方法相结合来检测谷物种子质量和品种^[41-42]。Weng等^[43]基于高光谱成像技术和深度学习的主成分分析

网络,建立了水稻品种识别模型。Jin等^[44]基于NIR高光谱成像技术结合深度学习可以有效区分水稻种子品种,并在高光谱数据中寻找对水稻种子品种分类贡献最大的条带区在约1300~1400 nm处。Zhang等^[45]使用了NIR高光谱技术结合深度学习方法,利用CNN、递归神经网络(RNN)和长短期记忆(LSTM)建立分类模型,准确识别90%玉米种子品种。上述研究表明,将高光谱成像技术与深度学习相结合,可以有效地识别种子品种。该方法可以延伸应用于高粱、小麦、大米、玉米和糯米等品种的鉴别、虫害检测与主要成分含量的测定,有助于保证酿酒原料的适用性与质量。

2.2 大曲理化指标的检测

大曲的水分和酸度的变化等是白酒生产过程中评价大曲质量的关键性理化指标,常用的大曲理化指标检测方法是根据QB/T 4257-2011《酿酒大曲通用分析方法》测定。相比于前者光谱技术具有分析速度快,可同时检测多个指标,无污染环境隐患等优点。近年来,高光谱成像技术在大曲水分含量、酸度和还原糖含量等理化指标的方法已展开研究(表2),该方法在白酒酿造实时指标检测方面具有较大的潜力。

适当的水分含量有利于大曲中酶和风味物质的产生,有助于提高白酒风味和质量,使用近红外高光谱成像技术可提高大曲水分含量测量的精度。叶建秋等^[46]通过高光谱成像特征波段的纹理信息与大曲水分含量关联建立模型,实现不同曲房不同点位大曲发酵过程中水分含量快速检测。Huang等^[47]创建多粒度级联森林(multigranularity cascade forest)模型,实现了大曲水分含量的高精度检测及分布可视化。大曲中的还原糖是酵母菌发酵产生乙醇的底物,刘亮等^[11]利用高光谱成像标准正态变量校正(standard normal variables, SNV)方法提高模型预测还原糖含量的精度,利用最优模型对大曲样本ROI区域的还原糖含量进行可视化,直观反映了不同发酵时期的大曲还原糖含量的变化情况。大曲的酸度是微生物作用强度的表征,主要受细菌分解代谢产生的有机酸以及脂肪和蛋白质的水解的影响,酸度过高或过低均不利于大曲品质^[48]。实时检测大曲酸度变化,有助于调节发酵工艺参数。孙婷等^[49]利用SNV+SPA+LS-SVM预测模型,计算出每个像素点的酸度值形成灰度图像,并形成可视化云图,便于直观地感知酸度值变化。

综上所述可知,不同发酵时间的大曲水分含量、还原糖含量以及酸度值明显不同,随着发酵的进行表征水分含量、还原糖含量、酸度的可视化云图颜色均逐渐由红变蓝,代表大曲发酵过程中3个指标均呈下降趋势。高光谱成像可以直观显示大曲中水分、还原糖及酸度值的分布情况,为判定大曲发酵状态提供依据,为发酵条件的调节提供定量参数指导,从而提高优质大曲的产量。

表 2 白酒生产质量控制中光谱技术的应用

Table 2 Application of spectroscopic technology in quality control of liquor production

检测样品	光谱类型	项目	最优光谱范围	决定系数 R^2	校正均方根误差RMSEC	预测均方根误差RMSEP	交叉验证均方误差RMSECV	参考文献	
小麦	近红外光谱	水分	—	0.9776	—	—	0.10	李杨华等 ^[50]	
		淀粉	—	0.9573	—	—	0.15		
		脂肪	—	0.8985	—	—	0.35		
		蛋白质	—	0.9035	—	—	0.32		
高粱	近红外光谱	水分	—	0.9725	—	—	0.09		
		淀粉	—	0.9457	—	—	0.18		
		脂肪	—	0.9023	—	—	0.43		
	近红外光谱	蛋白质	—	0.9125	—	—	0.39		
		支链淀粉	4386, 4394...6544 cm^{-1} 等	0.9523	1.2573	1.2845	—		买书魁等 ^[17]
		直链淀粉	4392, 4400...9600 cm^{-1} 等	0.9417	0.00865	0.0901	—		
大曲	近红外光谱	水分	8996.86~4862.04 cm^{-1}	0.9532	0.164	—	0.235	苏鹏飞等 ^[25]	
		酸度	8264.41~4064.62 cm^{-1}	0.8409	0.023	—	0.034		
		淀粉	8996.86~5499.99 cm^{-1}	0.9846	0.147	—	0.341		
	高光谱成像技术	糖化力	4500~5800、6000~7800 cm^{-1}	0.9322	0.1041	—	0.1182	刘国英 ^[51]	
		水分	1450 nm	0.8484	0.0287	—	—	叶建秋等 ^[46]	
		还原糖	26个特征波长点	0.9227	0.0573	0.4556	—	刘亮等 ^[11]	
入窖酒醅	近红外光谱	酸度	8个特征波长点	0.9132	—	0.0081	—	孙婷等 ^[49]	
		水分	4304~4600、5504~6100、7600~7904 cm^{-1}	0.8888	—	0.5871	—		
		酸度	4304~4900、5804~4600 cm^{-1}	0.8776	—	0.0714	—		
		淀粉含量	4304~4600、5504~6400 cm^{-1}	0.8362	—	0.4096	—		
出窖酒醅	近红外光谱	水分	5504~6100、6400~6700、7600~7904 cm^{-1}	0.9118	—	0.4766	—	余松柏等 ^[19]	
		酸度	4300~4600、4904~5500、5804~6100 cm^{-1}	0.9427	—	0.0922	—		
		淀粉含量	5504~6400、6404~7000 cm^{-1}	0.9192	—	0.3052	—		
		乙酸乙酯	4112, 4119...4921 cm^{-1} 等	0.9897	0.0814	0.0854	—	买书魁等 ^[52]	
乳酸乙酯	4212, 4219...5037 cm^{-1} 等	0.9910	0.1475	0.1434	—				
白酒	近红外光谱	总酯	4304~4600 cm^{-1} 、5804~600 cm^{-1}	0.937	0.172	0.177	—	高畅等 ^[36]	
		2,3-丁二酮	9403.2~7497.9 cm^{-1}	0.960 2	—	—	0.39	董新罗 ^[31]	
		3-羟基-2-丁酮	9403.2~7497.9、6101.7~5449.8 cm^{-1}	0.963 2	—	—	0.22		

3 拉曼光谱技术在白酒质量控制中的应用

拉曼散射即光映射于物质上生成的非弹性散射,拉曼散射有斯托克斯散射与反斯托克斯散射,一般监测到的是斯托克斯散射。每种物质具有特征拉曼光谱,其拉曼谱线个数、位移值高低与谱带强度与分子振动相关,可以此为依据对物质进行鉴别^[53]。白酒质量控制中拉曼光谱主要应用于白酒香型鉴别、食品安全指标检测等方面的在线实时检测^[54-55]。白酒中食品安全控制常采用表面增强拉曼光谱(Surface Enhanced Raman spectroscopy, SERS)技术。主要过程为已知组分白酒样品光谱的采集,光谱与样品组分建标,验证优化获得模型,未知样品代入模型验证。

3.1 白酒中酒精勾兑的检测

乙醇的拉曼光谱谱峰强度与乙醇浓度成正比,且不同浓度乙醇溶液微观结构不同,拉曼光谱谱峰位置也不同。利用乙醇的 C-C-O 伸缩振动谱峰强度和

谱峰位置的关联进行测量乙醇浓度。于岚等^[56]利用绝对拉曼差谱呈现出不同乙醇浓度下的 C-C-O 伸缩振动拉曼谱峰差别,计算光谱偏移量,通过偏移量和乙醇浓度的关系确定样品中乙醇含量。除乙醇含量测定外,由于粮食发酵酒与乙醇的拉曼光谱特征峰大致相同,有 1~10 cm^{-1} 偏移,由此拉曼光谱技术还可用于鉴别粮食发酵酒与酒精勾兑酒^[53]。

3.2 白酒中农药残留的检测

酿酒原料在种植过程中受环境影响,将部分克百威、乐果和敌敌畏农药残留带入白酒^[57]。目前,常用的农残检测方法和技术主要是气相色谱和液相色谱技术。利用拉曼光谱技术检测农药残留的报道较少,谭文渊等^[4]建立了 SERS 技术对白酒中农药残留——克百威的定性检测方法,能检出白酒中微量的克百威。现有白酒中农药残留检测的方法多需要进行萃取等前处理,拉曼光谱具有操作简便省时等优势,认为拉曼光谱在白酒中农药残留检测的应用具有较

大潜力。

3.3 白酒中食品添加剂的检测

糖精钠、西地那非作为白酒中常见的非法添加剂,其副作用威胁着人类的健康。因此,准确检测和识别白酒中糖精钠、西地那非具有重要意义。曹加全^[58]建立了基于新型核壳纳米粒子的 SERS 技术检测白酒中糖精钠的方法。在检测模型建模过程中为获得较强的拉曼信号,常制备金溶胶进行增强基底优化。覃文霞等^[59]基于溶剂萃取法,利用二氯甲烷提取白酒中的糖精钠,制备金溶胶并浓缩,进行增强基底优化,以获得最佳拉曼信号实现白酒中糖精钠的快速检测,其检出限为 0.5 mg/L。Xiao 等^[60]将 Opto-TraceRaman202 作为 SERS 的金溶胶,准确检测白酒等酒精饮料中的西地那非含量。拉曼光谱应用于白酒中非法添加剂的检测为有关检测部门以及白酒生产过程中质量安全监测提供了有效的手段。

3.4 白酒中内源性污染物的检测

白酒中的内源性污染物已检测出生物胺(Bio-genic Amines, BAs)、氨基甲酸甲酯(methyl carbamate, MC)和氨基甲酸乙酯(Ethyl carbamate, EC)等。白酒中的 BAs 来自于乳酸菌代谢或氨基酸脱羧形成;MC 和 EC 在粮食发酵酒中以尿素和氰酸盐等氰化物为前体物质,与乙醇反应生成。三者均为致癌物质,其含量检测对白酒产品的食品安全有重要意义。2015 年, SERS 开始被应用于在食品 BAs 检测,且目前多集中在鱼类中组胺的检测,在白酒中的应用研究尚未见报道^[61]。基于 SERS 的 BAs 检测在食品分析中的主要局限性在于拉曼光谱仪的价格昂贵,以及进行定量需要贵金属纳米颗粒。徐晨曦等^[62-63]基于激光拉曼光谱技术,建立 MC 和 EC 标准样品激光拉曼光谱数据库,使用拉曼增敏试剂使样品信号增强,从而实现白酒中 MC、EC 残留的定性定量。

拉曼光谱技术应用于白酒中食品安全的研究与应用多聚焦在成品酒各项指标的测定,针对生产过程中内源性污染物溯源与追踪研究较少,进一步可探讨拉曼光谱技术在白酒酿造过程内源性污染物测定与追踪的应用。

4 荧光光谱技术在白酒质量控制中的应用

白酒荧光光谱的差异主要是白酒中微量成分不同造成^[64-65]。白酒分析中常用的主要是荧光光谱法、三维荧光光谱法和同步荧光光谱法等。发射光谱指在一定发射波长范围内,反映发射波长与荧光强度关系的光谱图。激发光谱指在一定的发射波长下,荧光强度随着激发波长的变化的光谱图,其反映出特定波长下荧光强度与激发波长的关系与物质的吸光特性。激发光谱与发射光谱属于二维荧光光谱,无法反映物质全部特性。三维荧光光谱组合了激发光谱和发射光谱,物质荧光强度随着激发波长和发射波长的变化关系,反映物质全部特性^[66]。白酒中酯类和酸类的分子结构中有 -OR、-C=O 和 -OH 等基团,在短

波长光的激发下能产生荧光,对白酒荧光的贡献较大。主要应用于白酒香型、年份酒和品质的鉴别等^[67-70]。

4.1 荧光光谱在白酒香型鉴别中的应用

白酒中 1%~2% 的微量成分决定了白酒品质与风格,主要包含醇类、醛类、酸类、酯类、吡嗪类和萜烯类等多种物质^[71]。白酒微量成分的测定有助于解析优质白酒化学组成,通过代谢组追溯工艺控制,从而达到提高酒质等目的。白酒中微量成分的荧光光谱波长见表 3。宋鑫澍^[72]建立了三维荧光光谱与交替拟合残差算法相结合的方法,用于浓香型白酒中己酸含量的测定。不同香型白酒在 200~800 nm 光谱范围内均有明显荧光且差异较大,通过提取不同香型白酒荧光光谱特征参数,进行聚类分析可区分不同香型白酒^[66]。白酒的荧光光谱包含了白酒内部荧光物质的所有信息,Gu 等^[73]提出利用光谱距离重建系统发育树,通过比较 16 种白酒的三维荧光光谱计算光谱距离,利用系统发育树有效的对白酒香型进行分类。Ma 等^[74]用荧光光谱和化学计量学方法对 84 种白酒进行分析,在 300 nm 激发波长下的发射光谱进行主成分和逐步线性判别分析,对所测不同香型白酒鉴别正确率可达到 100%。

表 3 白酒与成分的荧光光谱波长
Table 3 Fluorescence spectral wavelengths of liquor and components

成分	形成荧光峰波长(nm)	参考文献
乙醇的醇类	285, 330	王鑫 ^[66]
高级脂肪酸乙酯类	310, 330	
乙醇	304, 402	徐瑞煜 ^[67]
己酸乙酯	304, 344, 417, 554	
乳酸乙酯	306, 310, 394	
丁酸乙酯	304, 430	
乙酸乙酯	304, 434	
己酸	306, 330, 430, 536	
乳酸	304, 394	
丁酸	304, 404	
乙酸	304, 394, 558	
成品酒	430左右	
轮次基酒	350~450	

4.2 荧光光谱在白酒酒龄鉴别中的应用

年份酒的预测方法建立有利于白酒市场秩序的稳定,有极大的市场与经济价值。随着白酒贮存时间增加,白酒中微量成分发生变化,从而导致年份酒的最大荧光强度、荧光峰的数量与位置发生改变。宋鑫澍^[72]通过测定年份酒的三维荧光光谱,计算出光谱数据矩阵中数据点与年份酒的皮尔逊系数,继而选取光谱数据矩阵不同区域数据,结合多维偏最小二乘法精确预测白酒年份。Gu 等^[73]提出利用三维荧光光谱距离来预测成品酒的年份,需要掌握当年生产白酒中荧光物质的比例,而不是测定某些特定物质。此

方法可以避免人为添加外源物质导致被测白酒年份出现差异。

除白酒香型、酒龄的鉴别外, 荧光光谱还可以应用于白酒品牌和地理来源分类。综上, 荧光光谱的应用主要在成品酒的分析与鉴别, 主要是由于荧光光谱适用于液体样品物质的分析。基于此特性, 进一步可研究探讨荧光光谱法在黄水等副产物中物质组成分析的应用, 提高副产物利用率, 有益于白酒循环产业的发展。

5 结论

光谱技术逐渐应用于白酒生产质量控制过程, 已覆盖酿酒原料关键物质组成、大曲理化指标、酒醅和白酒, 且可实现无损在线检测。借助 NIRS 技术可用于鉴定酿酒原料种质, 预测出酒率、微量成分产量, 可进一步应用于酱香型白酒生产中对酱香、窖底、醇甜三种典型体的鉴别。高光谱成像直观展示大曲中水分、还原糖及酸度值的分布情况, 为判定大曲发酵状态提供依据, 为发酵条件的调节提供定量参数指导, 从而提高优质大曲的产量。高光谱成像技术与深度学习相结合, 可以有效地识别酿酒原料种子品种, 进一步可应用于酿酒原料虫害检测与主要成分含量的测定, 有助于保证酿酒原料的适用性与质量。拉曼光谱在白酒中农药残留检测的应用具有较大潜力, 但拉曼光谱技术应用于白酒中食品安全的研究与应用多聚焦在成品酒各项指标的测定, 针对生产过程中内源性污染物溯源与追踪研究较少, 进一步可探讨拉曼光谱技术在白酒酿造过程内源性污染物测定与追踪的应用。已有报道中基于光谱技术进行物质鉴别较为广泛, 快速检测及鉴别微生物的研究较少。白酒中有益或有害的微量成分大部分来自于微生物代谢, 研究快速检测鉴别发酵过程中微生物及其代谢物动态, 有助于保障正常的发酵和产酒质量。基于光谱技术检测酿酒过程中产生的酒糟、黄水等副产物中相关指标是其重要应用前景之一, 有助于副产物的开发利用, 实现资源循环利用, 提高白酒企业经济效益。

参考文献

[1] 钟敏, 张健, 路虎. 近红外光谱技术在白酒生产过程中的应用进展[J]. *酿酒科技*, 2022(4): 106–110. [ZHONG M, ZHANG J, LU H. Research progress in the application of near infrared spectroscopy in Baijiu production[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2022(4): 106–110.]

[2] 刘鑫, 王耀, 度先国, 等. 白酒检测技术在生产中的应用研究进展[J]. *中国酿造*, 2022, 41(3): 6–12. [LIU X, WANG Y, TUO X G, et al. Research progress on application of Baijiu detection technology in the production[J]. *China Brewing*, 2022, 41(3): 6–12.]

[3] 姜福州, 高景, 尹家利, 等. 近红外光谱仪在白酒酒醅检测中的应用[J]. *检验检疫学刊*, 2020, 30(3): 34–36. [JIANG F Z, GAO J, YIN J L, et al. The application of near infrared spectrometer in the detection of fermented grains of liquor[J]. *Quality Safety Inspection and Testing*, 2020, 30(3): 34–36.]

[4] 谭文渊, 陈雨琴, 付大友, 等. 表面增强拉曼散射技术对白酒

中克百威残留的定性检测[J]. *食品科学*, 2019, 40(10): 318–324. [TAN W Y, CHEN Y Q, FU D Y, et al. Surface-enhanced Raman scattering spectroscopy for qualitative detection of carbofuran residues in Chinese liquor[J]. *Food Science*, 2019, 40(10): 318–324.]

[5] 张也. 浓香型白酒年份酒的荧光特性及年份检测研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021. [ZHANG Y. Study on fluorescence characteristics and age detection of Luzhou-flavor aged Baijiu[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021.]

[6] SUCIU R C, ZARBO L, GUYON F, et al. Application of fluorescence spectroscopy using classical right angle technique in white wines classification[J]. *Sci Rep*, 2019: 18250.

[7] 许志涛, 任延宇, 许志钦, 等. 基于拉曼光谱技术的白酒在线检测采样系统设计[J]. *中国新通信*, 2021, 23(19): 48–49. [XU Z T, REN Y Y, XU Z Q, et al. Design of sampling system for online detection of white wine based on Raman spectroscopy[J]. *China New Telecommunications*, 2021, 23(19): 48–49.]

[8] SMYTH H E, COZZOLINO D, CYNKAR W U, et al. Near infrared spectroscopy as a rapid tool to measure volatile aroma compounds in riesling wine: Possibilities and limits[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, 390(7): 1911–1916.

[9] YU H Y, NIU X Y, LIN H J, et al. A feasibility study on online determination of rice wine composition by Vis-NIR spectroscopy and least-squares support vector machines[J]. *Food Chemistry*, 2009, 113(1): 291–296.

[10] 鲁祥凯, 杨彪, 樊保民, 等. 白酒地域特征鉴别技术研究进展[J]. *食品科学*, 2021, 42(15): 278–284. [LU X K, YANG B, FAN B M, et al. Advances in technologies for identification of geographical characteristics of Baijiu[J]. *Food Science*, 2021, 42(15): 278–284.]

[11] 刘亮, 黄丹平, 田建平, 等. 基于高光谱成像技术的大曲还原糖含量预测及其可视化[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(5): 247–254. [LIU L, HUANG D P, TIAN J P, et al. Prediction and visualization of reducing sugar content in Daqu based on hyperspectral imaging technology[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(5): 247–254.]

[12] 李文帅, 武国瑞, 张茜菁, 等. 基于拉曼光谱的细菌检测研究进展[J]. *高等学校化学学报*, 2020, 41(5): 872–883. [LI W S, WU G R, ZHANG Q J, et al. Advances in bacterial detection based on Raman spectroscopy[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2020, 41(5): 872–883.]

[13] 吴越. 平板波导红外光谱仪的关键技术及其应用研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019. [WU Y. Study on the key technology and application of planar waveguide infrared spectrometer[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.]

[14] 王彩霞, 王松磊, 贺晓光, 等. 高光谱图谱融合检测羊肉中饱和脂肪酸含量[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(2): 595–601. [WANG C X, WANG S L, HE X G, et al. Detection of saturated fatty acid content in mutton by using the fusion of hyperspectral spectrum and image information[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(2): 595–601.]

[15] 胡心行, 沈小梅, 马雷, 等. 快速测定大曲水份新方法的研究[J]. *酿酒*, 2017, 44(5): 97–102. [HU X H, SHEN X M, MA L, et

- al. Study on a new method for rapid determination of water content in Daqu[J]. *Liquor Making*, 2017, 44(5): 97-102.]
- [16] 吕海棠, 任彦蓉, 李春花. 红外光谱技术对浓香型和清香型白酒的品质分析[J]. *中国酿造*, 2010(10): 175-177. [LÜ H T, REN Y R, LI C H. Quality analysis of Luzhou-flavor liquor and Fen-flavor liquor with IR spectroscopy[J]. *China Brewing*, 2010(10): 175-177.]
- [17] 买书魁, 杨洋, 赵小波, 等. 基于 NIR 的白酒酿酒高粱中关键指标的定量分析[J]. *食品科技*, 2019, 44(2): 301-307. [MAI S K, YANG Y, ZHAO X B, et al. Quantitative analysis of key indicators in sorghum based on near infrared spectroscopy[J]. *Food Science and Technology*, 2019, 44(2): 301-307.]
- [18] GAO W, FAN W, XU Y. Characterization of the key odorants in light aroma type Chinese liquor by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, aroma recombination, and omission studies[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2014, 62(25): 5796-5804.
- [19] 余松柏, 赵小波, 田敏, 等. 近红外光谱技术在快速检测白酒酒醅中的应用[J]. *酿酒科技*, 2021(2): 59-64. [YU S B, ZHAO X B, TIAN M, et al. Application of near infrared spectrometry in rapid detection of fermented grains of Baijiu[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2021(2): 59-64.]
- [20] 李宝生, 杨凯环, 苏建如, 等. 不同高粱酿造性能与单粮清香型白酒品质的关联性研究[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(22): 55-62. [LI B S, YANG K H, SU J R, et al. Correlation between the brewing performance of different sorghum varieties and the quality of single grain light-aroma Baijiu[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 47(22): 55-62.]
- [21] PEIRIS KAMARANGA H S, WU X R, BEAN SCOTT R, et al. Near infrared spectroscopic evaluation of starch properties of diverse sorghum populations[J]. *Processes*, 2021, 9(11): 1942.
- [22] 丁海龙, 敖灵, 邓波, 等. 中国白酒微量健康成分分析[J]. *中国酿造*, 2018, 37(2): 11-14. [DING H L, AO L, DENG B, et al. Analysis of trace healthy components of Chinese Baijiu[J]. *China Brewing*, 2018, 37(2): 11-14.]
- [23] WANG Y S, LI J, WANG B, et al. Effective quantification of tannin content in sorghum grains using near-infrared spectroscopy[J]. *International Journal of Animal Science and Technology*, 2021, 5(1): 7-12.
- [24] 黄瑜. 制曲原辅料微生物组成对酱香型白酒风味的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2021. [HUANG Y. The microbiome of raw material influences the flavor compounds of Jiang-Flavor Baijiu[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021.]
- [25] 苏鹏飞, 刘丽丽, 闫宗科, 等. 大曲水分、酸度和淀粉指标定量分析模型的建立研究[J]. *酿酒科技*, 2020(8): 42-45. [SU P F, LIU L L, YAN Z K, et al. Establishment of quantitative analysis models for water, acidity and starch indexes of Daqu[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2020(8): 42-45.]
- [26] 饶芳秋, 何翠容, 卢斌, 等. 便携式近红外光谱仪在酒醅分析检测中的应用研究[J]. *酿酒科技*, 2022(4): 71-77. [RAO F Q, HE C R, LU B, et al. Application of portable near infrared spectrometer in the analysis of fermented grains[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2022(4): 71-77.]
- [27] 王昆, 虞先国, 张贵宇, 等. 清香型酒醅水分、酸度和淀粉含量的在线预测[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(7): 85-90,96. [WANG K, TUO X G, ZHANG G Y, et al. An online method for predicting acidity value, water and starch content in fermented grains of light-flavor Baijiu[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(7): 85-90,96.]
- [28] 熊雅婷, 李宗朋, 王健, 等. 基于最小二乘支持向量机的白酒酒醅成分定量分析[J]. *食品科学*, 2016, 37(12): 163-168. [XIONG Y T, LI Z P, WANG J, et al. Quantitative analysis of chemical compositions of fermented grains of Chinese liquor based on least squares support vector machine (LS-SVM)[J]. *Food Science*, 2016, 37(12): 163-168.]
- [29] 卢中明, 郑敏, 刘艳, 等. 基于液体样品近红外模型在白酒酒醅分析中的应用[J]. *酿酒*, 2019, 46(6): 35-39. [LU Z M, ZHENG M, LIU Y, et al. Application of near infrared model based on liquid sample in the analysis of the fermented grains[J]. *Liquor Making*, 2019, 46(6): 35-39.]
- [30] HE K X, CHENG H, DU W L, et al. Online updating of NIR model and its industrial application via adaptive wavelength selection and local regression strategy[J]. *Chemomet Intelligent Laborat Syst*, 2014, 134(5): 79-88.
- [31] 董新罗, 刘建学, 韩四海, 等. 白酒基酒中酮类物质的近红外光谱检测方法[J]. *分析测试学报*, 2020, 39(11): 1427-1432. [DONG X L, LIU J X, HAN S H, et al. Rapid detection of ketones in base liquor by near Infrared spectroscopy[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2020, 39(11): 1427-1432.]
- [32] 张良, 谭文渊, 孙跃, 等. 基于近红外分析的基酒质量等级的研究[J]. *广州化工*, 2020, 48(5): 125-127. [ZHANG L, TAN W Y, SUN Y, et al. Study on quality grade of base liquor based on principal component analysis[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2020, 48(5): 125-127.]
- [33] 刘建学, 张卫卫, 韩四海, 等. 白酒基酒中己酸、乙酸的近红外快速检测[J]. *食品科学*, 2016, 37(4): 181-185. [LIU J X, ZHANG W W, HAN S H, et al. Rapid detection of caproic acid and acetic acid in liquor base based on Fourier transform near-infrared spectroscopy[J]. *Food Science*, 2016, 37(4): 181-185.]
- [34] 张卫卫, 刘建学, 韩四海, 等. 白酒基酒中醛类物质的傅里叶变换近红外光谱检测[J]. *食品科学*, 2016, 37(6): 111-115. [ZHANG W W, LIU J X, HAN S H, et al. Determination of aldehydes in liquor base based on Fourier transform near-infrared spectroscopy[J]. *Food Science*, 2016, 37(6): 111-115.]
- [35] 何超, 余东, 李战国, 等. 近红外光谱技术在量质摘酒中的应用探索[J]. *酿酒*, 2019, 46(4): 58-60. [HE C, YU D, LI Z G, et al. Application of near infrared spectroscopy to gathering distillate according to the quality[J]. *Liquor Making*, 2019, 46(4): 58-60.]
- [36] 高畅, 张宇飞, 辛颖, 等. 近红外光谱技术结合波段筛选用于白酒基酒总酯定量分析[J]. *中国酿造*, 2021, 40(4): 155-158. [GAO C, ZHANG Y F, XIN Y, et al. Quantitative analysis of total esters in Baijiu base liquor by near-infrared spectroscopy combined with band selection[J]. *China Brewing*, 2021, 40(4): 155-158.]
- [37] 刘建学, 杨国迪, 韩四海, 等. 白酒基酒中典型醇的近红外预测模型构建[J]. *食品科学*, 2018, 39(2): 281-286. [LIU J X, YANG G D, HAN S H, et al. Prediction model for typical alcohols

- in base liquor based on near infrared spectroscopy[J]. *Food Science*, 2018, 39(2): 281–286.]
- [38] 毛祥, 温雪瓶, 黄丹, 等. 5 种常用酿酒高粱的主要成分及淀粉特性差异分析[J]. *中国酿造*, 2020, 39(3): 57–62. [MAO X, WEN X P, HUANG D, et al. Difference analysis on main components and starch properties in five commonly used liquor-making sorghum[J]. *China Brewing*, 2020, 39(3): 57–62.]
- [39] 王会锋, 冯书惠, 周其芳, 等. 基于气相色谱-质谱联用技术测定脂肪酸的方法研究进展[J]. *农产品质量与安全*, 2022(3): 43–49. [WANG H F, FENG S H, ZHOU Q F, et al. Research progress in determination of fatty acids based on gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Quality and Safety of Agro-Products*, 2022(3): 43–49.]
- [40] NOGALES-BUENO J, BACA-BOCANEGRA B, HERNÁNDEZ-HIERRO JM, et al. Assessment of total fat and fatty acids in walnuts using near-infrared hyperspectral imaging[J]. *Front Plant Sci*, 2021, 12: 729880.
- [41] WANG L. Nondestructive rapid identification of soybean varieties using hyperspectral imaging technology[J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2022, 89(1): 84–91.
- [42] SRIVASTAVA S, MISHRA H N. Detection of insect damaged rice grains using visible and near infrared hyperspectral imaging technique[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2022, 221: 104489.
- [43] WENG S, TANG P, YUAN H, et al. C. Hyperspectral imaging for accurate determination of rice variety using a deep learning network with multi-feature fusion[J]. *Spectrochim Acta*, 2020, 234: 118237.
- [44] JIN B C, ZHANG C, JIA L Q, et al. Identification of rice seed varieties based on near-infrared hyperspectral imaging technology combined with deep learning[J]. *ACS omega*, 2022, 7(6): 4735–4749.
- [45] ZHANG C, ZHAO Y, YAN T, et al. Application of near-infrared hyperspectral imaging for variety identification of coated maize kernels with deep learning[J]. *Infrared Phys Technol*, 2020, 111: 103550.
- [46] 叶建秋, 黄丹平, 田建平, 等. 高光谱图像技术检测大曲发酵过程中的水分含量[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(9): 250–254. [YE J Q, HUANG D P, TIAN J P, et al. Detection of water content in Daqu during fermentation using hyperspectral image technology[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(9): 250–254.]
- [47] HUANG H, HU X, TIAN J, et al. Multigranularity cascade forest algorithm based on hyperspectral imaging to detect moisture content in Daqu[J]. *J Food Process Eng*, 2021, 44: e13633.
- [48] 唐佳代, 刘力萍, 龙亚飞, 等. 不同感官特性酱香大曲真菌群落结构与理化特性[J]. *食品科学*, 2022, 43(14): 193–198. [TANG J D, LIU L P, LONG Y F, et al. Study on the physical and chemical characteristics with fungal community of different sauce-flavor Daqu[J]. *Food Science*, 2022, 43(14): 193–198.]
- [49] 孙婷, 胡新军, 田建平, 等. 基于高光谱成像技术的大曲酸度值预测及其可视化[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(17): 226–231. [SUN T, HU X J, TIAN J P, et al. Prediction and visualization of Daqu acidity based on hyperspectral imaging technology[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(17): 226–231.]
- [50] 李杨华, 赵东, 练顺才, 等. 近红外光谱技术快速检测酿酒原料粮食理化指标方法的研究[J]. *酿酒科技*, 2014(6): 47–49. [LI Y D, ZHAO D, LIAN S C, et al. Study on rapid detection of physico-chemical indexes of liquor-making grains by NIR[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2014(6): 47–49.]
- [51] 刘国英. 近红外光谱技术在大曲糖化力分析检测方面的应用[J]. *酿酒*, 2015, 42(4): 76–79. [LIU G Y. Analytical applications of Daqu based on near infrared spectroscopy[J]. *Liquor Making*, 2015, 42(4): 76–79.]
- [52] 买书魁, 吴镇君, 陈红光, 等. 基于近红外光谱技术的白酒原酒中关键成分的定量分析[J]. *食品与发酵工业*, 2018, 44(11): 280–285. [MAI S K, WU Z J, CHEN H G, et al. Quantitative analysis of key components of base liquor based on near infrared spectroscopy[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2018, 44(11): 280–285.]
- [53] 赵国鹏, 刘洋旋. 拉曼光谱技术在白酒质量监测中的应用研究[J]. *酿酒科技*, 2021(8): 109–113, 117. [ZHAO G P, LIU Y X. Application of Raman spectroscopy in Baijiu quality monitoring[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2021(8): 109–113, 117.]
- [54] GU J, LIU H B, MA C Q, et al. Conformal prediction based on Raman spectra for the classification of Chinese liquors[J]. *Applied Spectroscopy*, 2019, 73(7): 759–766.
- [55] YU L, MENG S, LIN K, et al. Ethanol concentration in Chinese liquors by absolute Raman difference spectra[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(7): 2143–2147.
- [56] 于岚, 孟森森, 林珂, 等. 基于绝对拉曼差谱技术的白酒乙醇浓度测量[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(7): 2143–2147. [YU L, MENG S S, LIN K, et al. Ethanol concentration in Chinese liquors by absolute Raman difference spectra[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(7): 2143–2147.]
- [57] 董蔚, 施珂, 孙啸涛, 等. 白酒中潜在化学污染物的研究进展[J]. *中国食品学报*, 2018, 18(5): 185–194. [DONG W, SHI K, SUN X T, et al. Research progress on the potential chemical contaminants in Chinese Baijiu[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2018, 18(5): 185–194.]
- [58] 曹加全. 基于新型核壳纳米粒子的表面增强拉曼光谱法用于白酒和黄酒中糖精钠的检测[D]. 扬州: 扬州大学, 2021. [CAO J Q. Rapid detection of saccharin sodium in white and yellow wine by surface enhanced Raman spectroscopy[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2021.]
- [59] 覃文霞, 余婉松, 郑娟梅, 等. 表面增强拉曼光谱快速检测糕点及白酒中糖精钠的研究[J]. *光散射学报*, 2019, 31(1): 19–25. [QIN W X, YU W S, ZHENG J M, et al. Rapid detection of saccharin sodium in pastry and liquor by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2019, 31(1): 19–25.]
- [60] XIAO S, HE Y. Analysis of sildenafil in liquor and health wine using surface enhanced Raman spectroscopy[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20(11): 2722.
- [61] DANCHUK A I, KOMOVA N S, MOBAREZ S N, et al. Optical sensors for determination of biogenic amines in food[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020, 412(17): 1–14.
- [62] 徐晨曦, 付大友, 谭文渊, 等. 表面增强拉曼光谱检测白酒中

- 氨基甲酸甲酯含量研究[J]. 四川理工学院学报(自然科学版), 2015, 28(2): 9-13. [XU C X, FU D Y, TAN W Y, et al. Study on the analysis of methyl carbamate content in liquor by surface enhanced Raman spectroscopy[J]. Journal of Sichuan University of Science & Engineering (Natural Science Edition), 2015, 28(2): 9-13.]
- [63] 徐晨曦. 基于分子印迹技术检测白酒中氨基甲酸酯类残留研究[D]. 自贡: 四川理工学院, 2015. [XU C X. Study on the residual content of carbamates in liquor based on molecular imprinting technique[D]. Zigong: Sichuan University of Science & Engineering, 2015.]
- [64] 杨建磊, 朱拓, 徐岩, 等. 白酒单体物质紫外荧光光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(12): 3339-3343. [YANG J L, ZHU T, XU Y, et al. Study on ultraviolet fluorescence spectra of monomers of distilled spirits[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(12): 3339-3343.]
- [65] 霍丹群, 张苗苗, 秦辉, 等. 荧光素对中国典型香型白酒的荧光鉴别[J]. 食品工业科技, 2011, 32(10): 117-120. [HUO D Q, ZHANG M M, QIN H, et al. Fluorescent recognition of typical flavors of Chinese liquors based on fluorescein[J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(10): 117-120.]
- [66] 王鑫. 基于三维荧光光谱的汾酒原酒品质鉴别模型研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021. [WANG X. Research on quality identification model of Fenjiu base liquor based on three-dimensional fluorescence spectroscopy[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021.]
- [67] 徐瑞煜. 浓香型白酒的荧光光谱特性及其鉴别方法研究[D]. 无锡: 江南大学, 2016. [XU R Y. Study on fluorescence spectrum characteristics and identification method about Chinese strong aroma type liquors[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2016.]
- [68] 敖锐, 王迁, 吴天祥, 等. 两种酱香型白酒轮次基酒及成品酒的三维荧光光谱研究[J]. 中国酿造, 2017, 36(4): 137-141. [AO R, WANG Q, WU T X, et al. Three-dimensional fluorescence spectrum of two kinds of Moutai-flavor basic batch distillates and Baijiu[J]. China Brewing, 2017, 36(4): 137-141.]
- [69] 张正勇, 沙敏, 刘军, 等. 基于荧光光谱的古井贡酒年份酒品质控制技术研究[J]. 中国酿造, 2017, 36(2): 123-126. [ZHANG Z Y, SHA M, LIU J, et al. Quality control of Chinese Gujinggong Baijiu based on fluorescence spectroscopy[J]. China Brewing, 2017, 36(2): 123-126.]
- [70] BURNS R L, ALEXANDER R, SNAYCHUK L, et al. A fast, straightforward and inexpensive method for the authentication of Baijiu spirit samples by fluorescence spectroscopy[J]. Beverages, 2021, 7: 65.
- [71] 郭学武, 范恩帝, 马冰涛, 等. 中国白酒中微量成分研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(11): 267-276. [GUO X W, FAN E D, MA B T, et al. Recent progress in micro components of Chinese Baijiu[J]. Food Science, 2020, 41(11): 267-276.]
- [72] 宋鑫澍. 白酒年份酒中几种主要成分的荧光光谱研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018. [SONG X S. Study on fluorescence spectral characteristics of several major substances in Chinese aged liquor[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018.]
- [73] GU J, ZHANG X H, CHENG G Q, et al. Year prediction and flavor classification of Chinese liquors based on fluorescence spectra[J]. Measurement, 2019, 134: 48-53.
- [74] MA Y, HUO D Q, QIN H, et al. Classification of aroma styles and geographic origins of Chinese liquors using chemometrics based on fluorescence spectroscopy[J]. Journal of Applied Spectroscopy, 2017, 84(2): 361-368.