

# 基于深紫外 LED 吸收光谱的嵌入式 酱香型白酒鉴别仪研究

于隽雅<sup>a,b</sup>, 刘旗<sup>a</sup>, 柏长维<sup>a</sup>, 邱选兵<sup>a</sup>, 李传亮<sup>a</sup>, 陈慧琴<sup>b</sup>

(太原科技大学 a.应用科学学院; b.材料科学与工程学院, 太原 030024)

**摘要:**在高仿白酒不断充斥市场的环境下,真假白酒的鉴别已经成为人们食品安全重点关注的问题之一。基于不同酱香型白酒中糠醛成分在 276 nm 波长处的紫外光吸收光谱,提出一种低成本、便携式的酱香型白酒紫外吸收光谱鉴别仪。以波长为 276 nm 的低成本紫外 LED 作为激发光源,该光源入射装有待测白酒样品的比色皿中后,其透射光由高灵敏的韩国 GUVB-S11SD 紫外光电传感器转换为电信号,经放大滤波后进入 16 位 ADC 芯片进行模数转换,转换后的数字信号进入高性能 32 位 ARM 单片机中进行运算。采用稀释法配置不同质量浓度的糠醛溶液对设计的鉴别仪进行了传感校准实验,考虑到吸光度的非线性效应,采用分段拟合法进行了拟合,其相关系数分别为 0.996 56 和 0.985 55。制备习酒和酣客两种酱香型白酒的酒样,进行了鉴别仪的验证实验。实验结果表明,鉴别仪在 60~300 mg/L 范围内,其线性度为 0.996 56,可以实现对不同酱香型白酒进行实际鉴别,并且成本低、体积小、操作方便,在酱香型白酒真伪鉴别中具有一定的应用前景。

**关键词:**酱香型白酒;糠醛;紫外吸收光谱;假酒;鉴别

**中图分类号:**TS263.3

**文献标志码:**A

白酒在中国文化和历史上都占据独特的地位,经由中国酿酒工业协会组织专家组鉴定及有关科研院所的调查研究,已被确认的白酒香型有 12 种<sup>[1]</sup>。酱香型白酒具有细腻醇厚、回味长久等特点更是成为名副其实的黄金产业,同时也受到假酒盛行的困扰和侵害。近年来,有不法分子利用茅台低档酒灌装到茅台高档酒瓶瓶中,以次充好牟取暴利,一般消费者难以察觉。如何鉴别真假酱香型白酒已经成为人们关心的热点问题<sup>[2]</sup>。

酱香型白酒中糖醛的含量相比较其他香型白酒尤其突出。糠醛又名呋喃甲醛( $C_5H_4O_2$ ),于 1832 年由 DOBERINER 制备蚁酸时发现<sup>[3]</sup>,而后在 1845 年被 FOWNES 命名<sup>[4]</sup>。目前,国内外糠醛的测量方法主要有分光光度法、液相色谱法、气相色谱法等。分光光度法是利用物质在一定波长范围内的吸收特性建立起来的一种定性和定量的检测方法,其检测结果重现性好<sup>[5]</sup>。2013 年,贵州医科大学的龙光明等<sup>[6]</sup>利用紫外分光光度法测量了市面中常售的 6 种白酒的糠醛含量,检测结果表明紫外分光光度法的重现性好,测试过程可靠简单。相比紫外分光光度法,气相色谱法分离效率高,可以同时完成对多种样品的测定,液相色谱法的检测对象及检测范围更广泛。2003 年,中国疾病预防控制中心营养与食品安全所的周可权等<sup>[7]</sup>建立一种能够有效分离羟甲基糠醛,通过高效液相色谱(HPLC)技术测定苹果汁中展青霉素的测定方法。2009 年,广州从化质量技术监督检测所的张房宇等<sup>[8]</sup>使用紫外分光光度法和液相色谱法检测蜂蜜中的 5-羟甲基糠醛(HMF)含量。2016 年,贝鲁特美国大学的 SOUSSY 等<sup>[9]</sup>采用气相色谱-质谱(GC-MS)法测定了不同甜味剂浓度的溶液中的 5-羟甲基糠醛(HMF)和糠醛(FA)的气相色谱峰,研究了在不同的动力和吞服时间下,气溶胶中呋喃化合物的形成。

**收稿日期:**2020-12-07; **修回日期:**2020-12-28.

**基金项目:**国家自然科学基金(52076145; U1610117; U1810129); 山西省科技成果转化引导专项(201904D131025); 山西省高等学校优秀青年学术带头人(2018); 山西省重点研发计划(201803D31077; 201803D121090); 现代中药制剂教育部重点实验室开放基金课题; “1331 工程”研究生教育创新计划经费(2019SY500)。

**作者简介:**于隽雅(1991—),女,辽宁本溪人,太原科技大学博士研究生,主要研究方向为激光光谱与光纤传感技术。

**通信作者:**邱选兵,教授, E-mail: qiuxb@tyust.edu.cn.

针对气相色谱和液相色谱测量方法操作烦琐、检测时间长、仪器成本高、离线分析等缺点,以酱香型白酒中糠醛成分在紫外波长段的最大吸收值为标准,提出了一种基于低成本紫外 LED 光源和高性能的 32 位 ARM 处理器的便携式酱香型白酒鉴别仪,该鉴别仪具有成本低、体积小、操作方便、实用性强等优点,在酱香型白酒真伪鉴别中具有一定的应用前景。

## 1 糠醛的分子结构及紫外吸光度

### 1.1 糠醛的分子结构

糠醛又称为呋喃甲醛或 2-呋喃甲醛,是呋喃分子 2 位上的氢原子被醛基替代的衍生物,其分子式为  $C_5H_4O_2$ <sup>[10]</sup>。糠醛是一种类似杏仁油气味的淡黄色液体,主要存在于玉米芯、稻壳、棉籽壳、甘蔗渣等含有戊糖的可再生的天然化合物中<sup>[11]</sup>。我国独有的酿造技术使得以农副产品作为主要酿造原料中的戊糖更易水解成戊二醛糖,再进一步脱水环化形成糠醛。据研究报道指出糠醛在酱香型白酒的呋喃成分中含量最高,同时,糠醛相比较其他的醇类或酯类等物质,香味最浓,是构成酱香型白酒独有白酒风味的主要成分<sup>[12]</sup>。所以糠醛含量多少成为酱香型白酒区别于其他香型白酒的主要特征之一。

当一种对糠醛分子敏感的单一光谱的单色光入射携带糠醛分子的溶液时,糠醛分子作为吸光分子,糠醛分子的吸光度  $A$  和光强的透射比  $T$  遵循比尔-朗伯(Beer-Lambert)定律<sup>[13-15]</sup>

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I_T}\right) = \lg\left(\frac{1}{T}\right) = \epsilon bc, \quad (1)$$

其中,  $I_0$  为入射光强,  $I_T$  为透射光强,  $\epsilon$  为摩尔吸光系数,  $b$  为吸收介质厚度,  $c$  为吸光分子浓度。在实际测量中,摩尔吸光系数  $\epsilon$  仅与糠醛分子的性质和入射光波长  $\lambda$  相关,吸收介质厚度  $b$  由比色皿厚度决定,两者都为恒定值。当入射光强一定时,通过(1)式可以构建出糠醛分子浓度变化与透射光强变化的关系。

### 1.2 糠醛紫外吸光度

糠醛在 275~278 nm 的紫外光波长范围有最强的吸收峰,国内外大都采用糠醛在波长为 276 nm 的紫外波长作为测定波长<sup>[16-17]</sup>。考虑到鉴别仪的成本及目前市面上现有的紫外 LED 光源波长范围,本鉴别仪同样采用中心波长为 276 nm 的紫外 LED 作为糠醛分子吸光度测量的光源。

## 2 鉴别仪测量系统

鉴别仪主要是由发射光源、样品夹持器、光电探测器、信号调理及信号采集和显示等部分构成(图 1)。



图1 便携式鉴别仪

Fig.1 The portable discriminator

波长为 276 nm 的紫外 LED 作为光源,将紫外 LED 装在安装有散热片的电路板上,韩国 GUVB-S11SD 作为紫外光传感器,以单片机 STM32F103RC 为控制中心的信号处理电路作为数据采集部分。紫外光传感器将吸收的光信号转换为电信号,再经放大滤波后转换为数字信号在单片机内部进行计算,将最终的结果显示在 LCD1602 上。样品夹持器固定盛放酒样的石英比色皿,为了降低环境光对鉴别仪测量结果的影响,该样品

夹持器采用黑色的PVC由3D打印而成,为了增强比色皿的紫外透光性,提高探测灵敏度,比色皿由日本进口JGS-1光学石英玻璃制作而成,光程长2 mm,容量为700  $\mu\text{L}$ ,外形尺寸为12.5 mm $\times$ 4.5 mm $\times$ 45 mm.

## 2.1 紫外LED光源

考虑到鉴别仪的成本,采用台湾Bioraytron公司生产的低成本UVC(深紫外)LED作为光源.其发射波长为275~285 nm,功率为10 mW,发散角为30°.为保证紫外LED光源的稳定,鉴别仪采用恒流源LED驱动电路(图2).恒流源采用负反馈调节,利用三极管电流放大特性将基极电流进行放大.参考电流设置由TL431基准电源进行分压得到,并利用运放LM358的通道二将来自驱动LED的电流经过取样电阻 $R_9$ 后的电压与参考电流端的电压进行比较,利用反馈电路保证LED驱动电流与设置电流保持一致,对输出电流进行动态调节.

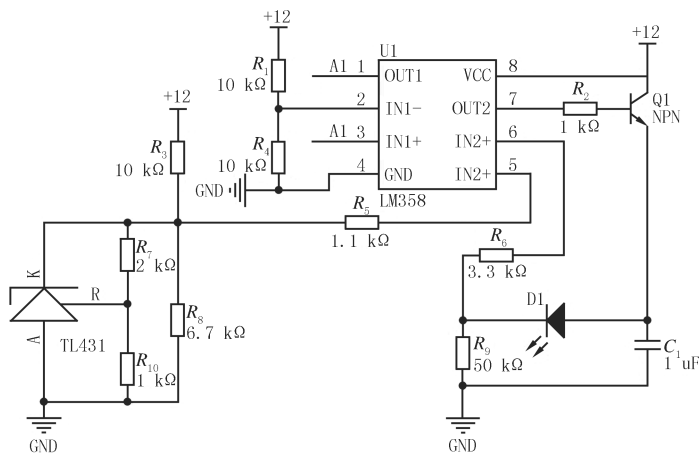


图2 紫外LED光源驱动原理图

Fig.2 Schematic diagram of ultra-violet LED light source driving

## 2.2 光电探测器

采用韩国GENICOM公司GUVB-S11SD紫外线传感器作为光电探测器,该探测器以氮化镓铝为基材,其光谱响应范围为240~320 nm,最大响应度为0.11 A/W,符合糠醛分子的吸收光谱带范围.由于光电二极管输出信号为微弱的电流信号,不易测量且易受环境噪声干扰,因此设计了光电探测器信号调理电路(图3).采用低噪声精密差分放大器AD623将光电探测器电流信号与偏置电流信号进行差分放大,其放大倍数通过外部的反馈电阻 $R_1$ 确定,差分输入方式可以有效抑制光信号中的共模噪声.一级放大信号的输出在经过由LM358组成二级放大电路放大.为提高信号信噪比,二级放大电路后面增加无源RC滤波电路,该低通滤波器可以有效抑制信号中的高频噪声.最后,运放的输出信号将被传输至ADC芯片ADS8864上的模拟输入引脚进行模数转换.

## 2.3 信号采集和显示

信号采集与显示电路主要功能是将采集到的探测器信号在主控芯片内进行数字信号处理,计算糠醛质量浓度并显示(图4).探测器信号调理电路输出的模拟信号经过ADC芯片ADS8864转变为数字信号,再传输至32位ARM单片机,数字信号在单片机内带入标定拟合公式进行对数运算,通过计算即可得到酒样糠醛质量浓度,将质量浓度在LCD1602上进行实时显示,此外还可以将质量浓度值传输至PC端进行数据存储.

# 3 实验样品

## 3.1 糠醛标准溶液制备

用电子天平精确称取1 g糠醛纯品,然后加75%的乙醇稀释定容至50 mL,此时其质量浓度为20 g/L,然后以其为糠醛标准贮存溶液依次稀释制备24组不同质量浓度(10~1 000 mg/L)的标准糠醛溶液.置于冰

箱中 4 °C 保存,以待后续使用.

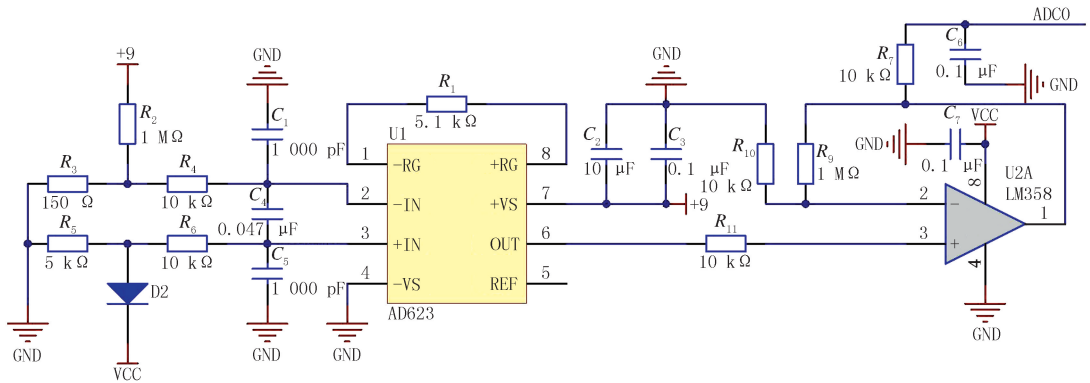


图3 光电信号处理原理图

Fig.3 Schematic diagram of photoelectric signal processing

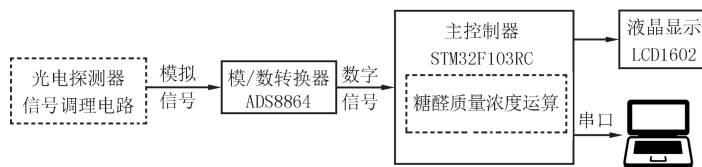


图4 信号采集和显示原理图

Fig.4 Schematic diagram of signal acquisition and display

### 3.2 酒 样

实验前,购置两种酱香型白酒:贵州省遵义市习酒镇生产的习酒和贵州省仁怀市茅台镇生产的酣客酒,置于冰箱中 4 °C 保存,以待后续使用.

## 4 鉴别仪的标定

为了验证该鉴别仪的可行性,制备了 24 组不同质量浓度的糠醛溶液,每组利用单因子变量法测试 5 次取平均值记录(图 5).随着糠醛溶液质量浓度的增加其电压值减少.观察实验数据发现糠醛溶液质量浓度与电压值之间总体呈指数变化关系.在糠醛质量浓度在 0~200 mg/L 范围变化时,电压值随糠醛质量浓度变化极其陡峭且线性度较好.当质量浓度变化大于 200 mg/L 时,曲线表现出的电压值较小且随糠醛质量浓度的增加变化比较缓慢,糠醛溶液对紫外光吸收强度较大.通过分析曲线数据,分别对糠醛质量浓度进行分段线性拟合(图 5)得  $y = 0.4223 - 0.00173x$  ( $x \in [60, 300]$ ), (拟合度)  $R^2 = 0.99656$ ;  $y = -0.03443 - 2.62468 \times 10^{-4}x$  ( $x \in [300, 1000]$ ), (拟合度)  $R^2 = 0.98555$ .

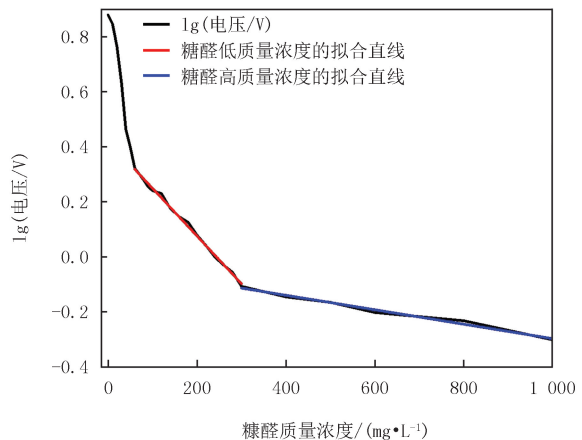


图5 糠醛溶液质量浓度与电压关系

Fig.5 Relationship between mass concentration of furfural solution and logarithmic voltage

日常生活中常见的名优酱香型白酒中糠醛在 94~240 mg/L<sup>[13]</sup>.实验中在 60~300 mg/L 质量浓度范围



内的拟合相关系数为 0.996 56,在两段线性拟合中灵敏度较高且线性关系较好,满足日常测试需求。

## 5 鉴别仪的应用

将保存的习酒酒样和酣客酒酒样分别吸取 500  $\mu\text{L}$  置入鉴别仪的比色皿中进行测量,测量结果如表 1 所示。从鉴别仪的测定结果发现,糠醛含量的高低可以作为鉴别酱香型白酒的一个重要标准。展望于实际操作中,可以直接选取酒样进行紫外光扫描测定完成对酒样真假的鉴别。该鉴别仪具有较好的线性变化范围,测定曲线稳定且重现性良好,操作方便同时测试效率高。

此外,还将配置的纯酒精溶液和糠醛含量极低的山西汾酒应用该鉴别仪进行测定,发现该鉴别仪的显示值与鉴别仪空载时的显示值相同,鉴别无效。该鉴别仪只针对酱香型白酒具有较好的鉴别效果。

表 1 不同酱香型白酒糠醛质量浓度

Tab. 1 Furfural mass concentration for various maotai-flavoured liquors

样品名称	酒精度/%	测定次数	电压/V	糠醛质量浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	样品名称	酒精度/%	测定次数	电压/V	糠醛质量浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
习酒	53	5	0.97	251.75	酣客	53	5	0.78	287.87

## 6 总结

开发了一种便携式酱香型白酒紫外吸收光谱鉴别仪,设计发射光源的恒流驱动电路,光电探测器电路及信号处理和显示电路。制备了多组不同糠醛质量浓度溶液对鉴别仪进行标定和验证。通过实验数据得到糠醛低质量浓度段(60~300  $\text{mg/L}$ )和高质量浓度段(300~1 000  $\text{mg/L}$ )的糠醛质量浓度与对数电压的线性拟合公式,并实现了两种酱香型白酒的鉴别。该装置具有设备体积小、成本低、精度高和无损测量等优点,在实际生活中具有较好的应用价值,适合普及与推广。

## 参 考 文 献

- [1] 张治刚,张彪,赵书民,等.中国白酒香型演变及发展趋势[J].中国酿造,2018,37(2):15-18.  
ZHANG Z G,ZHANG B,ZHAO S M,et al.Evolution and development trend of Chinese Baijiu flavor types[J].China Brewing,2018,37(2):15-18.
- [2] 魏纪平,王俊全.运用傅里叶变换红外光谱鉴别茅台酒[J].食品研究与开发,2017,38(8):146-148.  
WEI J P,WANG J Q.Identification of Moutai liquor using Fourier transformed infrared spectrum[J].Food Research and Development,2017,38(8):146-148.
- [3] DÖBEREINER J W.Ueber die medicinische und chemische Anwendung und die vortheilhafte Darstellung der Ameisensäure[J].Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,1832,3(2):141-148.
- [4] FOWNES G.An account of the artificial formation of a vegeto-alkali[J].Philosophical Transactions of the Royal Society of London,1845,135:253-262.
- [5] 陈峰华.利用 UV-260 型分光光度计进行污水金属离子检测[J].太原重型机械学院学报,2004,25(4):259-262.  
CHEN F H.The checking of metal ion in polluted water using UV-260 spectral photometer[J].Journal of Taiyuan Heavy Machinery Institute,2004,25(4):259-262.
- [6] 龙光明,裘璐,梁妍.紫外分光光度法测定 6 种市售酒中糠醛的含量[J].贵阳医学院学报,2013,38(1):61-63.  
LONG G M,QIU L,LIANG Y.Content determination of furfural in six kinds of wine with ultraviolet spectrophotometry[J].Journal of Guiyang Medical College,2013,38(1):61-63.
- [7] 周克权,王君,刘秀梅.苹果汁中展青霉素和羟甲基糠醛的高效液相色谱测定方法[J].中国食品学报,2003,3(3):24-29.  
ZHOU K Q,WANG J,LIU X M.High performance liquid chromatography method for determining Patulin and HMF in apple juice[J].Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology,2003,3(3):24-29.
- [8] 张房宇.紫外分光光度法与液相色谱法测定蜂蜜中 5-羟甲基糠醛的差异探讨[J].中国蜂业,2009,60(2):9-12.  
ZHANG F Y.The comparison of the HPLC method and ultraviolet spectroscopic method for 5-hydroxymethylfurfural(HMF) determination in honey[J].Apiculture of China,2009,60(2):9-12.
- [9] SOUSSY S,EL-HELLANI A,BAALBAKI R,et al.Detection of 5-hydroxymethylfurfural and furfural in the aerosol of electronic cigarettes[J].Tobacco Control,2016,25(Suppl 2):ii88-ii93.
- [10] 曹晓霞,项益智,卢春山,等.甲醇水相重整制氢原位还原糠醛制备糠醇[J].稀有金属材料与工程,2010,39(2):516-520.

- CAO X X, XIANG Y Z, LU C S, et al. In-situ reduction of furfural to furfuryl alcohol with hydrogen derived from aqueous-phase reforming of methanol[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(2): 516-520.
- [11] LI X D, JIA P, WANG T. Furfural: A promising platform compound for sustainable production of C4 and C5 chemicals[J]. *Acs Catalysis*, 2016(6): 7621-7640.
- [12] 许汉英. 白酒中糠醛含量与香型之间关系的研究[J]. *酿酒*, 2002, 29(5): 37-39.
- XU H Y. Study on relativity between furfural content and fragrance style of Chinese liquor[J]. *Liquor Making*, 2002, 29(5): 37-39.
- [13] LI C L, SHAO L G, MENG H Y, et al. High-speed multi-pass tunable diode laser absorption spectrometer based on frequency-modulation spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2018, 26(22): 29330-29339.
- [14] GUO X Q, ZHENG F, LI C L, et al. A portable sensor for in-situ measurement of ammonia based on near-infrared laser absorption spectroscopy[J]. *Optics & Lasers in Engineering*, 2019, 115: 243-248.
- [15] ZANG Z Z, QIU X B, GUAN Y M, et al. A novel low-cost turbidity sensor for in-situ extraction in TCM using spectral components of transmitted and scattered light[J]. *Measurement*, 2020, 160: 107838-107838.
- [16] YUAN Y, YAO S Q, NIE S, et al. Conversion of Glucose into HMF Catalyzed by CPL-LiCl Investigated using Dual-Wavelength UV Spectrophotometry[J]. *Bioresources*, 2016, 11(1): 2381-2392.
- [17] 张翠, 柴欣生, 罗小林, 等. 紫外光谱法快速测定生物质提取液中的糠醛和羟甲基糠醛[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(1): 247-250.
- ZHANG C, CHAI X S, LUO X L, et al. Rapid method for determination of furfural and 5-hydroxymethyl furfural in pre-extraction stream of biomass using UV spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(1): 247-250.

## A study of an embedded discriminator for maotai-flavour liquor using ultra-violet LED absorption spectroscopy

Yu Junya<sup>a,b</sup>, Liu Qi<sup>a</sup>, Bai Changwei<sup>a</sup>, Qiu Xuanbing<sup>a</sup>, Li Chuanliang<sup>a</sup>, Chen Huiqin<sup>b</sup>

(a. School of Applied Science; b. School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** The identification for fake liquor has become one of the key issues for food safety under the condition of high imitation liquor flooding the market. Based on the ultra-violet absorption spectra at 276 nm for furfural molecule in different Maotai-flavor liquors, a low-cost and portable identification instrument was proposed. First of all, a low-cost ultra-violet LED with a center wavelength of 276nm was used as the excitation light source. After the light source injected into a cuvette equipped with a liquor sample, its transmitted light is converted into an electrical signal by a highly sensitive ultra-violet photoelectric sensor(Korean GUVB-S11SD). Then, the amplified and filtered signal was acquired by the ADC chip to analog-to-digital conversion, and finally was processed in a high-performance 32-bit ARM microcontroller. Secondly, the calibration experiment was performed via the solution dilution method with different mass concentration gradients. The piecewise fitting method was adopted to compensate for the nonlinear effect of absorbance with the correlation coefficients of 0.996 56 and 0.985 55, respectively. Finally, the sample of Xijiu and Hankol Maotai liquor were prepared to verification of the discriminator. The experimental results show that the discriminator can realize the actual identification of various maotai-flavor liquors with the range of 60~300 mg/L and the linearity of 0.996 56. Therefore, the discriminator, which manifests low cost, compact size and convenient operation, has a certain potential prospect in the identification application of maotai-flavor liquors.

**Keywords:** Maotai-flavor liquor; furfural; ultra-violet absorption spectroscopy; fake liquor; identification

[责任编辑 杨浦 刘洋]