

文章编号: 1007-4627(2014)02-0218-06

## 电子束辐照浓香型白酒催陈效果的研究

张苗苗, 陆 栋, 曹国珍, 刘 敬, 金文杰, 王菊芳, 李文建

(中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

**摘要:** 以能量为 1.5 MeV/u, 剂量分别为 500, 750, 1000, 1250, 1500 Gy 的电子束对 1, 2, 4, 6, 8 年等 5 种年份浓香型白酒进行辐照处理; 扫描各酒样 200~400 nm 波段的紫外光谱, 根据紫外光谱图的差异, 计算了 280~300 nm 波段的光谱曲线相似度, 分析光谱曲线变化规律。结果表明, 对于前 4 种白酒, 对照样与辐照样光谱曲线相似度值越小, 催陈效果越好; 白酒存放时间越久, 酒体风格转向老熟所需剂量越小, 越容易达到最佳催陈效果; 对于 8 年白酒, 辐照剂量超过 750 Gy 后, 白酒体系动态平衡被打破, 各单体物质增加, 出现返生现象。因此, 电子束辐照技术对低年份浓香型白酒催陈效果显著, 是一种先进、高效的催陈方法。

**关键词:** 白酒; 电子束; 紫外可见光谱; 光谱曲线相似度; 催陈效果

**中图分类号:** TS262.3; O657.32; Q691.5 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.31.02.218

### 1 引言

白酒历史文化悠久, 是我国的特色酒类。新蒸出的酒, 气味不正、口味粗糙、辛辣而刺激, 经适当的贮存后, 香气增加、酒味柔和、各成分趋于协调, 这种现象称为白酒的自然老熟或陈酿。白酒自然老熟, 需时较长, 其中优质白酒一般需要 3 年以上的贮存期, 一般白酒贮存也要 1 年左右。这导致白酒企业不但要解决贮酒容器及配套厂房占地问题, 而且还要面对资金积压、周转不利等情况, 严重影响了企业生产进度及市场占有率<sup>[1]</sup>。近年来, 为了减少白酒自然老熟给企业带来的经济损失, 提高企业效益, 激光、紫外、微波、超声波、超高压水射流等<sup>[2-5]</sup>技术用于白酒催陈的研究日益增多。这些研究表明, 采用物理技术手段能促进白酒的老熟速度, 缩短贮存时间。低能量的催熟方法由于输入能量较低, 不足以使白酒中有关物质发生稳定的物理化学反应; 高能量的人工催熟方法易产生预期外的物质, 一定程度上限制了这些方法的应用<sup>[1]</sup>, 所以催陈效果还有待考究。

近年来, 电子束辐照技术由于其电子束能量范围

广、方向性强、能量利用率高、辐照样时间短、可垂直作用于待处理对象<sup>[6]</sup>等优点得到迅速发展。电子束发出的射线与水分子间接反应, 产生  $H^+$ ,  $\cdot OH$  等活性自由基, 自由基可与其他对象发生化学反应, 改变体系中各类物质的化学结构和含量<sup>[7]</sup>。本文以浓香型白酒为研究对象, 第一次将电子束辐照技术用于白酒催陈, 基于紫外可见吸收光谱技术在白酒品牌、质量及老熟方面的鉴别研究<sup>[8-11]</sup>, 扫描得到对照样与辐照样紫外可见吸收光谱图, 考察不同剂量电子束对白酒的催陈效果, 具有一定的实用价值。

### 2 材料与方 法

#### 2.1 材料与仪器

1500 型 Multiskan Spectrum 全波长酶标仪 (芬兰赛默飞世尔科技有限公司); 96 孔板 (美国康宁公司); 实验用酒样如表 1 所列, 均由四川省酿酒研究所提供。所用酒样均为浓香型原浆酒, 取自酿酒研究所 5 个年份的储酒陶坛, 其酒精度之间的差异取决于入坛酒精度及贮存时间的长短。

收稿日期: 2013-04-18; 修改日期: 2013-05-14

基金项目: 中国科学院西部之光人才培养计划(Y306010XB0)

作者简介: 张苗苗(1986-), 女, 陕西岐山人, 硕士, 研究实习员, 从事微生物诱变育种及代谢产物分析研究;

E-mail: zhangmiaomiao@impcas.ac.cn

通信作者: 李文建, E-mail: wjli@impcas.ac.cn.

表1 用于电子束辐照的5种白酒

年份/年	酒精度/%	香型	产地
1	56.3	浓香	四川·广汉
2	57.3	浓香	四川·广汉
4	56.3	浓香	四川·广汉
6	54.3	浓香	四川·广汉
8	55.3	浓香	四川·广汉

## 2.2 电子束辐照

电子束由中国科学院近代物理研究所电子加速器及应用研究中心提供, 以能量为 1.5 MeV, 小车速度为 23.47 cm/s, 辐照宽度为 50 cm 的电子束对样品进行辐照催陈。剂量分别为 500, 750, 1000, 1250, 1500 Gy, 以未辐照酒样为对照。样品编号依次为: 1, 2, 4, 6, 8 分别代表 1, 2, 4, 6, 8 年。

## 2.3 紫外光谱扫描

分别移取对照酒样及辐照酒样加入 96 孔板中, 扫描其光谱曲线, 以波长为横坐标, 吸光度值为纵坐标绘制紫外光谱图。光谱条件: 扫描范围 200 ~ 400 nm, 波长步进 2 nm, 每个样扫描 3 次, 取 3 次吸光度平均值作为样品的最终紫外光谱数据。

## 2.4 研究方法

根据相似学原理, 任何两个系统间相似性是系统间存在许多要素数据以及每个要素特征值的函数。相似度的计算既要考虑系统间相似要素的数目, 也要考虑每一相似要素相似程度的大小。两个紫外光谱作为两个系统进行相似度比较, 吸收曲线的每一个采样点是系统的要素, 每一对应采样点可看作一个相似元。

紫外光谱相似度由下式<sup>[12]</sup>计算:

$$S = 1 - \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \left| \frac{h_{1j} - h_{2j}}{h_{1j} + h_{2j}} \right|,$$

其中:  $n$  为取样点个数, 本实验中  $n = 11$ ;  $h_{1j}$  为第 1 条曲线在第  $j$  个取样点的吸光度值;  $h_{2j}$  为第 2 条曲线在第  $j$  个取样点的吸光度值。

通过比较 280 ~ 300 nm 波段紫外吸光度值的变化趋势, 同一年份的白酒, 对照样与辐照样样的曲线相似度值越小, 催陈效果越好; 不同年份白酒但贮存时间邻近, 以未辐照高年份白酒为对照, 与辐照后的低年份白酒进行比较, 若对照与辐照样样的曲线相似度值趋

于最大值 1, 则说明低年份白酒向高年份白酒酒体风格的转变程度最佳。

## 3 结果和分析

### 3.1 光谱曲线相似度

根据紫外光谱图的差异, 在 280 ~ 300 nm 波段, 酒样吸光度值依次呈下降趋势, 波峰、波谷未交替出现, 变化规律单一, 为了避免计算结果出现误差, 导致相似度值无法准确反映催陈效果, 故选取此波段进行曲线相似度计算比较分析。计算结果表明, 相似度值与 280 ~ 300 nm 波段紫外吸光度值及剂量有一定关系。如表 2 所列, 1 年酒对照与辐照样样的光谱曲线相似度值最低为 0.931, 此时催陈效果最好, 对应的剂量为 1500 Gy; 以 2 年酒为对照样, 1 年酒为辐照样, 两者光谱曲线相似度值最高为 0.986, 对应的剂量为

表2 电子束辐照白酒紫外光谱曲线相似度分析\*

对照样	辐照样	相似度	对照样	辐照样	相似度
1-0	1-1	0.993	6-0	4-1	0.965
	1-2	0.984		4-2	0.967
	1-3	0.966		4-3	0.996
	1-4	0.939		4-4	0.989
	1-5	0.931		4-5	0.991
2-0	1-1	0.926	6-0	6-1	0.990
	1-2	0.935		6-1	0.958
	1-3	0.953		6-3	0.935
	1-4	0.986		6-4	0.952
	1-5	0.981		6-5	0.942
2-0	2-1	0.990	8-0	6-1	0.845
	2-2	0.995		6-1	0.813
	2-3	0.977		6-3	0.808
	2-4	0.942		6-4	0.791
	2-4	0.925		6-5	0.798
4-0	4-1	0.985	8-0	8-1	0.985
	4-2	0.983		8-2	0.954
	4-3	0.947		8-3	0.958
	4-4	0.941		8-4	0.980
	4-5	0.943		8-5	0.983
4-0	2-1	0.962			
	2-2	0.956			
	2-3	0.974			
	2-4	0.990			
	2-4	0.973			

\* 表中, 1-0, 2-0, 4-0, 6-0, 8-0 分别代表 1, 2, 4, 6, 8 年酒的对照样; 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5 分别代表 500, 750, 1000, 1250, 1500 Gy 剂量下 1 年酒的辐照样; 以此类推, 2, 4, 6, 8 年酒在 500, 750, 1000, 1250, 1500 Gy 剂量下的辐照样也采用同样的表示方法。

1250 Gy, 表明此剂量下 1 年酒向 2 年酒酒体风格的转变程度最佳; 除 8 年白酒外, 其他年份的白酒遵循同样的说明方法。

### 3.2 对照白酒的紫外光谱

如图 1 所示, 在 245~280 nm 之间, 1, 2, 4, 6, 8 年白酒的紫外光谱曲线变化规律较为明显, 在特定的波长存在 4 个波峰和 3 个波谷; 8 年酒与 1 年酒比较, 其中有两个明显的差异峰, 一个在 250 nm 处, 一个在 270 nm 处。8 年白酒在自然陈酿过程中, 体系中酸类物质的羧基部位发生取代反应, 使得原本在 230 nm 附近的吸收峰出现红移, 可能会对 250 nm 附近的吸收峰有贡献<sup>[9]</sup>; 1, 2, 4, 6 年白酒在 270 nm 附近波峰和波谷交替出现, 而 8 年白酒波峰峰宽较大, 这可能是因为随着贮存年份的增加, 白酒中物理化学反应速度变慢, 体系趋于稳定, 使得紫外光谱宏观变得越加平滑。在 280~300 nm 之间, 随着贮存年份的增加, 1, 2, 4, 6 年白酒的吸光度值随着年份的增加依次呈下降趋势, 而 8 年白酒的吸光度值则介于 1 年和 2 年白酒之间。根据解华东<sup>[9]</sup>的研究结果, 醛类、酮类等羰基化合物在 280 nm 附近均有紫外吸收, 与白酒在 280 nm 附近的紫外吸收光谱吻合; 因此, 8 年白酒吸光度值变化趋势异于 1, 2, 4, 6 年白酒的主要原因有以下 2 点: (1) 白酒中的醛类, 酮类等物质随着贮存时间的增加而挥发, 使得 1, 2, 4, 6 年白酒在 280~300 nm 之间的吸光度值呈下降趋势; (2) 随着白酒贮存年份的增加, 白酒中的酯类物质开始水解成醇类和酸类<sup>[13]</sup>, 酸类物质被还原为醛类及酮类等物质, 使得 8 年白酒的吸光度值增加; (3) 随着时间的增加, 乙醇和乙醛分子发生缩合反应, 生成的乙缩

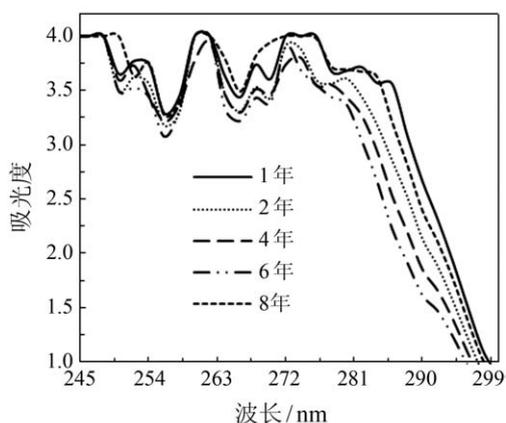


图 1 不同年份白酒的紫外光谱图

醛是评价白酒老熟的重要指标<sup>[14]</sup>, 也会影响 8 年白酒 280~300 nm 波段的吸光度值。

### 3.3 对照与辐照白酒的紫外光谱

本文选取高、低年份靠近的两种白酒, 以高年份为对照与辐照后低年份的白酒进行比较。以表 2 中相似度计算结果为依据, 选取催陈效果最好、酒体风格向邻近高年份白酒转变程度最佳剂量下的光谱数据绘制紫外光谱图。图 2 所示为对照 1, 2, 4, 6, 8 年白酒与辐照后 1, 2, 4, 6 年白酒的紫外光谱。从图中可见, 不同酒样在 280~300 nm 波段的光谱性状相似, 当辐照剂量达到一程度时, 辐照白酒吸光度值下降趋势减缓, 基本保持不变。如 3.2 节所述, 在 280 nm 附近, 醛类和酮类等羰基化合物均有紫外吸收, 各有不同的香气和口味, 对形成酒的主体香味有一定作用<sup>[14]</sup>。在特定剂量下, 白酒体系对电子束能量的吸收率达到最大, 使得醛类物质氧化为酸类, 继而酯化, 在降低醛类物质带给白酒的辛辣味的同时也提高了白酒品质。因此, 选取 280~300 nm 波段的紫外光谱进行比较分析, 目的是寻找一种能快速催化白酒老熟的新方法。

从图 2(a) 和图 2(b) 可见, 在 280~300 nm 波段, 当剂量为 1500 Gy 时, 1 年白酒及 2 年白酒的吸光度值分别降到最低, 催陈效果最佳; 2 年白酒的光谱曲线与经过 1250 Gy 辐照的 1 年白酒的光谱曲线几乎重合; 4 年白酒的光谱曲线介于 1000~1250 Gy 辐照 2 年白酒的光谱曲线之间, 基本与 1250 Gy 的光谱曲线重合。

从图 2(c) 可见, 在 280~300 nm 波段, 4 年白酒在剂量为 1000, 1250 Gy 时, 光谱曲线基本重合; 1250 Gy 下达到最佳催陈效果; 6 年白酒在 280~300 nm 波段的光谱曲线与经过 1000 Gy 辐照的 4 年白酒的光谱曲线重合。

从图 2(d) 可见, 6 年白酒在剂量为 1000 Gy 时就可以达到最佳催陈效果; 8 年白酒与经过不同剂量电子束辐照 6 年白酒的紫外光谱图差异性较大, 推测原因是高年份白酒中水解反应速率大于缩合、酯化等反应, 体系处于非动态平衡的状态, 而辐照催陈是希望通过电子束作用于低年份白酒使其达到动态平衡状态的目的。因此, 电子束辐照催陈白酒具有一定的可行性, 但是并不适于任何年份的白酒。

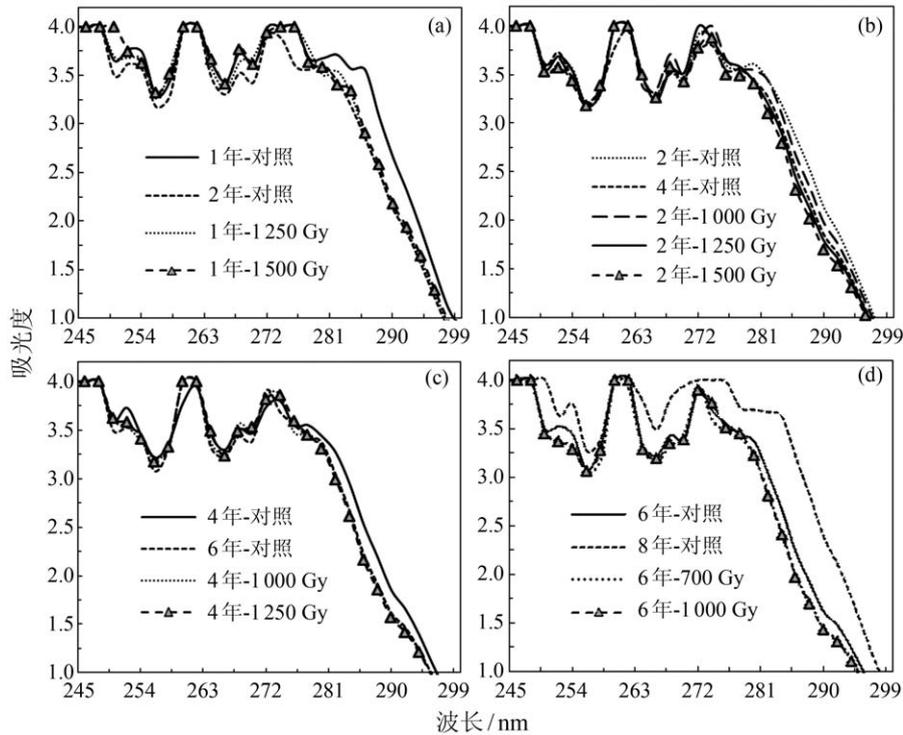


图 2 电子束辐照催陈白酒与对照白酒的紫外光谱

(a) 催陈 1 年白酒与对照 2 年白酒; (b) 催陈 2 年白酒与对照 4 年白酒; (c) 催陈 4 年白酒与对照 6 年白酒; (d) 催陈 6 年白酒与对照 8 年白酒。

### 3.4 8 年白酒的紫外光谱图

图 3 为 8 年白酒对照与辐照后的紫外光谱。分析紫外光谱图可知, 在 280 ~ 300 nm 波段, 当辐照剂量为 750 Gy 及 1000 Gy 时, 8 年白酒吸光度值最低, 光谱曲线出现重叠。在 280 nm 处, 出现一个比较明显的肩峰; 1000 Gy 时, 波峰发生轻微红移现象, 这可能是因为: 750 Gy 剂量时, 8 年白酒中缔合形成的缩醛, 乙醇水缔合物等大分子迅速发生氢键的断裂、水解, 导致其吸光度值降到最低; 随着辐照剂量增加

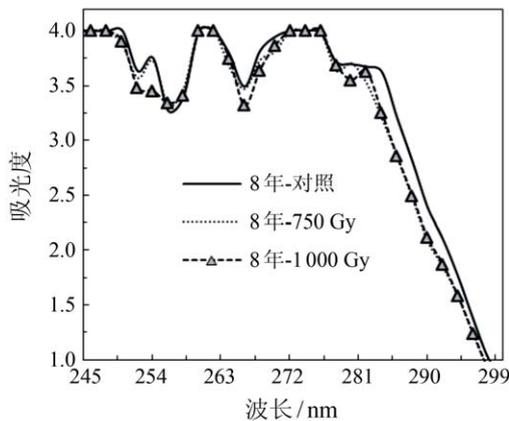


图 3 电子束辐照催陈 8 年白酒的紫外光谱图

到 1000 Gy, 体系中醛类、酮类等单体物质含量增加, 反应又朝着氧化、缩合等方向进行, 使白酒体系趋于动态平衡, 但自然陈酿过程中形成的乙醇水等物质间的作用力被破坏, 尽管剂量的增加可以适度催陈白酒, 但要达到物质间因相互作用建立起的平衡状态还需时间积累。

## 4 讨论和结论

本研究首次采用电子加速器对白酒进行辐照催陈实验, 并对照曲线相似度值分析了辐照后酒样的紫外光谱。280 ~ 300 nm 波段紫外光谱表明 1, 2, 4, 6, 8 年白酒分别通过 1500, 1500, 1250, 1000, 750 Gy 辐照时与对照酒样的光谱曲线相似度最小, 催陈效果最佳; 1, 2, 4 年白酒分别通过 1250, 1250, 1000 Gy 辐照时与对照 2, 4, 6 年白酒的光谱曲线相似度最大, 酒体风格最相似。实验结果表明, 白酒贮存年份越久, 达到最佳催陈效果所需的辐照剂量越小; 低年份白酒向高年份白酒酒体风格转变所需的剂量也取决于其贮存年份, 贮存年份越久, 转变所需的剂量越小; 而 8 年白酒因其贮存年份较久, 当辐照

剂量过大, 超过设定范围时, 电子束打破了白酒在自然陈酿过程中建立的动态平衡, 但具体的辐照机理和 280 ~ 300 nm 波段外的光谱变化规律在接下来的实验中需进一步研究。

白酒紫外光谱是各种物质共同叠加表征的结果, 不同剂量下白酒紫外光谱特定波段呈现规律性变化, 反映了白酒中物质种类和含量随着辐照剂量的变化不断发生着挥发、扩散、氧化、酯化、缩合、水解等物理化学变化<sup>[15-16]</sup>。辐照后紫外光谱曲线总体变化趋势较小, 通过对其进行显著性差异分析后,  $P$  值均大于 0.05, 样本之间没有显著性差异。这是因为, 白酒是由 98% 的乙醇水溶液及 2% 醛类、酚类、酮类、酯类等微量物质组成的复杂体系。在 98% 乙醇水溶液的基础上, 电子束辐照白酒主要改变 2% 微量物质成分中的部分物质, 所以参与对比的数据基于同一总体。

本研究采用的辐照剂量是 500, 750, 1000, 1250, 1500 Gy, 远小于“辐照食品国际通用标准”(Codex STAN 106-1983, Rev.1-2003)<sup>[17]</sup>中 10 kGy 的规定, 符合食品安全卫生, 也不会对食品结构的完整性、功能特性及感官属性产生负面影响。

综上所述, 电子束作为一种物理方法对白酒催陈具有一定的效果, 其安全性也符合“辐照食品国际通用标准”, 但是如果取得更好的实验结果, 需对辐照参数及实验方法做进一步调整与规范。本实验选取的是浓香型白酒, 鉴于不同类型酒中物质种类及含量等差异较大和试验样本数量有限, 所以研究中选取的剂量对于其他类型酒类不一定适用, 但是这种基于电子束辐照催陈白酒的方法具有较高的实用价值, 可为更多酒类的催陈实验提供参考依据。

**致谢** 感谢中国科学院近代物理研究所电子加速器及应用中心提供电子束束流, 感谢四川省酿酒研究所提供实验酒样。

#### 参考文献:

- [1] MI Shenggang, ZHANG Zhigang. *Liquor-Making Science & Technology*, 2012(4): 80. (in Chinese)  
(米盛刚, 张志刚. 酿酒科技, 2012(4): 80.)
- [2] HAN Xinlin, WANG Deliang, WANG Yijing, *et al.* *Liquor-Making Science & Technology*, 2009 (3): 51. (in Chinese)  
(韩兴林, 王德良, 王异静, 等. 酿酒科技, 2009 (3): 51.)
- [3] QIU Chongyan, WANG Wanneng, WANG Dong, *et al.* *Liquor Making*, 2011(6): 26. (in Chinese)  
(邱重晏, 王万能, 王东, 等. 酿酒, 2011(6): 26.)
- [4] CAO Xinzhi, XIONG Li, MING Hongmei, *et al.* *Food and Fermentation Technology*, 2010, **46**(1): 8. (in Chinese)  
(曹新志, 熊俐, 明红梅, 等. 食品与发酵科技, 2010, **46**(1): 8.)
- [5] HUANG Yina, WANG Shengmin, FAN Di, *et al.* *Food Science and Technology*, 2012, **37**(5): 85. (in Chinese)  
(黄义娜, 王盛民, 樊迪, 等. 食品科技, 2012, **37**(5): 85.)
- [6] CLOUGH R L. *Nucl Instr and Meth B*, 2001, **185**: 8.
- [7] ROBERT Z, SONJA S, NIKOLA G, *et al.* *Radiat Phys Chem*, 2008, **77**: 162.
- [8] WENG Yang, ZHOU Long, MOU Yi, *et al.* *China Brng*, 2012, **31**(6): 178. (in Chinese)  
(翁杨, 周龙, 牟恽, 等. 中国酿造, 2012, **31**(6): 178.)
- [9] XIE Huadong. The research on ultraviolet spectral characteristics of liquid fermented food and the establishment of the technology system of authenticity identification[D]. Yangling: Northwest A & F University, 2010(4): 57. (in Chinese)  
(解华东. 液态发酵食品紫外光谱特性研究及鉴真技术体系建立[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2010(4): 57.)
- [10] XU Hanying. *Inspection and Quarantine Science*, 2000, **10**(5): 26. (in Chinese)  
(许汉英. 检验检疫科学, 2000, **10**(5): 26.)
- [11] HAO Xianxiao, CUI Baoxin, WANG Benjun, *et al.* *Liquor Making*, 2004, **32**(3): 92. (in Chinese)  
(郝宪孝, 崔宝欣, 王本军, 等. 酿酒, 2004, **32**(3): 92.)
- [12] MENG Qinghua, WANG Weibo, HU Yuzhu. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2007, **32**(3): 207. (in Chinese)  
(孟庆华, 王微波, 胡育筑. 中国中药杂志, 2007, **32**(3): 207.)
- [13] ZHANG En. Distinctive Aroma of Two Chinese Liquors: Yanghe Blue Sky and Niulanshan Erguotou Liquors[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009(5): 30. (in Chinese)  
(张恩. 浓香型天之蓝和清香型二锅头大曲酒特征香气成分研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009(5): 30.)
- [14] XIE Fangan. *Liquor Making*, 2006, **33**(5): 52. (in Chinese)  
(谢方安. 酿酒, 2006, **33**(5): 52.)
- [15] LI Jiamin. *Liquor Making*, 2007, **34**(4): 110. (in Chinese)  
(李家民. 酿酒, 2007, **34**(4): 110.)
- [16] YANG Tao, LI Gouyuo, ZHUANG Mingyang. *Sichuan Food and Fermentation*, 2008, **44**(4): 6. (in Chinese)  
(杨涛, 李国友, 庄名扬. 四川食品与发酵, 2008, **44**(4): 6.)
- [17] 食品商务网—国家标准[EB/OL].[2013-01-30].<http://www.21food.cn/spbz/detail43334.html>.

## Improvement of Aging Effect on Luzhou-flavor Liquor by Electron Beam-Irradiated

ZHANG Miaomiao, LU Dong, CAO Guozhen, LIU Jing, JIN Wenjie, WANG Jufang, LI Wenjian

( *Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China* )

**Abstract:** Electron beams were employed to irradiate liquor samples in various doses to study aging effects. Five samples which had been stored for 1, 2, 4, 6, 8 years were exposed to 500, 750, 1 000, 1 250, and 1 500 Gy doses of electron beams (1.5 MeV/u). After irradiation, liquor samples were scanned spectrophotometrically from 200 nm to 400 nm. According to the difference of the UV spectra, the spectral curve similarities from 280 nm to 300 nm and the change regulations were analyzed. The results showed that the less spectral curve similarities between control samples and irradiation samples were, the better the aging effects of liquor were; The longer the liquor were stored, the lower doses were required to reach the optimum aging effect. For eight year stored liquor, the dynamic balance of liquor system was broken and the monomer material increased when the doses were more than 750 Gy, which implied the retrogradation of liquor aging phenomena were clear. In conclusion, the electron beam irradiation has significant aging effect on short year Luzhou-flavor liquor and is an effective method for aging liquor.

**Key words:** liquor; electron beam; UV spectrum; spectral curve similarity; aging effect

---

**Received date:** 18 Apr. 2013; **Revised date:** 14 May 2013

**Foundation item:** Western Light Talent Training Program of Chinese Academy of Science(Y306010XBO)

**Corresponding author:** LI Wenjian, E-mail: wjli@impcas.ac.cn.

<http://www.npr.ac.cn>