

用酒精水溶液 NIRS 模型预测葡萄酒发酵液酒精度

耿朝曦, 孙 谦, 田 磊, 韩东海*

中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083

摘 要 稳定性好, 实用性强的 NIRS 模型, 需要收集代表性强的样品并进行大量的化学值检测工作, 为了减少建模的工作量, 本文尝试用酒精水溶液的 NIRS 模型预测葡萄酒发酵液中酒精度的含量。通过遗传算法选择相关性高而且受其他干扰因素影响少的波段(2 245~2 320 nm)建立模型, 并根据斜率/截距校正法原理, 在预测集中选择能够代表样品酒精度变化范围的样品, 对其进行校正, 得到新模型的 Slope = 0.9808 和 Bias = 0.5233。最后, 对葡萄酒发酵液剩余样品的酒精度进行预测, 预测的相关系数 r 达到 0.99 以上, 预测相对分析误差(RPD)为 11.71, 相对标准差(RSD)为 3.11%。由此表明, 用酒精水溶液的 NIRS 模型, 通过波段选择以及模型校正, 预测葡萄酒发酵液的酒精度具有良好的可行性。此方法大大减小了 NIRS 技术建模的工作量。

关键词 NIRS; 酒精水溶液; 葡萄酒发酵液; 遗传算法; 模型校正

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)07-1805-04

引 言

根据国标要求, 葡萄酒、果酒等的酒精度检测常用气相色谱法、密度瓶法和酒精计法。这些方法都需要经过复杂的前处理过程, 且费时费力; 因此需要寻求一种快速、简单的检测方法检测葡萄酒、果酒等的酒精度, 以达到生产控制、质量监控的目的。国外研究表明^[1-7], 近红外光谱技术(near infrared spectroscopy, NIRS)在葡萄酒成分检测及产地鉴别等方面的应用具有可行性和优越性。逯家辉等^[8]在短波近红外波段用乙醇溶液建立模型对白酒酒精度进行预测; 邱芳萍等^[9]选择 1 640~1 760 nm 波段一阶导数光谱和多元线性回归方法建模, 对两个白酒样品进行了预测。另外, 因为葡萄酒、果酒等酒中的糖含量比较高, 而采用短波或 1 640~1 760 nm 波段对酒精度进行预测可能会受到酒样中其他成分的影响。用酒精水溶液的 NIRS 模型预测葡萄酒的酒精度还未见有报道。

本文尝试使用酒精水溶液建立的 NIRS 模型来预测葡萄酒发酵液中的酒精含量。

1 材料与方法

1.1 酒精溶液的配制

收稿日期: 2008-05-28, 修订日期: 2008-09-08

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAD11A12-08)资助

作者简介: 耿朝曦, 女, 1979 年生, 中国农业大学食品科学与营养工程学院硕士研究生 e-mail: gzx1158@163.com

*通讯联系人 e-mail: caundt@cau.edu.cn

用分析纯的乙醇作为溶质, 配制 0.2%, 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 11%, 12%, 13%, 14% 的酒精水溶液作为建模集样品。

1.2 葡萄酒发酵液样本的收集

实验所用样品为干红葡萄酒的混浊发酵液, 即含有酒泥、酵母等悬浮物质的液体。为获得干红葡萄酒整个酒精发酵过程中的样本, 在 4 个不同发酵工艺的发酵罐中取样, 其中两个发酵罐以赤霞珠为原料酿造干红葡萄酒, 另外两个以梅鹿辄为原料来酿酒。从发酵开始后 3 d 取样, 每隔 12 h 取一次样本, 4 个罐中各取 1 个共 4 个样本。共取 26 次获得 104 个样本。所取样本酒精含量的变化范围基本覆盖了葡萄酒酒精发酵过程。

1.3 葡萄酒发酵液样本酒精度的检测

依据中华人民共和国国家标准 GB/T 15038—1994 中规定, 将发酵液经孔径为 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后, 用密度瓶法来检测样本中酒精含量。样本酒精度值的统计指标见表 1。

Table 1 Statistic results of ethanol content in samples

n	Range	Mean	SD *
104	0.2~14.0	8.773	3.208

* SD: Standard deviation

1.4 酒精溶液和葡萄酒发酵液样本的 NIRS 采集

利用 ANTAREIS 傅里叶变换近红外光谱仪 (Thermo Nicolet, 美国), InGaAs 检测器, 在光谱范围为 833~2 500 nm, 间隔 2 nm 条件下扫描 64 次取平均; 采用透射方式采集光谱; 光程为 1 mm, 样本池以光学玻璃为材料; 样本光谱在常温下采集, 每个样本采集 3 次。

1.5 数据处理

利用仪器自带的 TQ Analyst V6.0 分析软件对样本光谱及化学值进行的预处理与建模; GA 及 S/B 算法采用 Matlab6.1 语言编写。

2 酒精溶液 NIRS 模型的建立

2.1 酒精的 NIRS 特征

酒精溶液 NIRS 如图 1 所示, 对其进行比较发现, 酒精溶液和纯水的光谱在 1 675~1 740 nm 和 2 245~2 320 nm 之间有明显的区别; 并且酒精溶液的吸光度值随着浓度的增大而逐渐增大。前者主要是 C—H 键一级倍频的吸收带; 后者是 C—H 键及 C—H₂ 键的合频吸收带^[10]。酒精分子结构中的主要化学键是 CH₃, CH₂ 以及 OH; 而水中只有 O—H 键, 而没有含 C 基团; 所以, 可推断这两个波段主要反映的是酒精的 NIRS 特征。

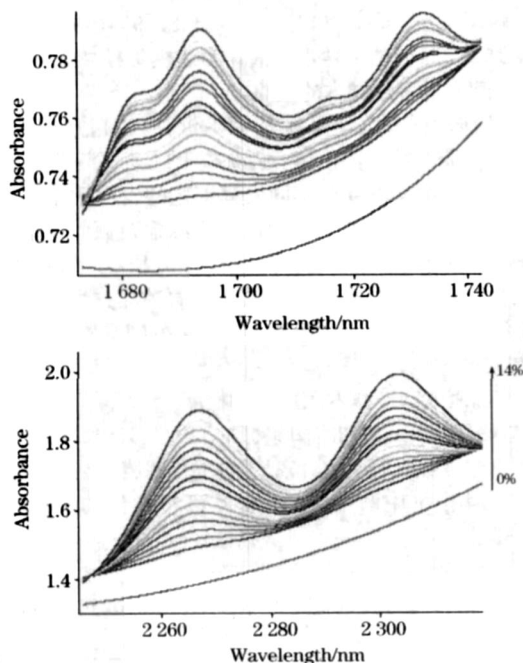


Fig 1 Transmittance spectra of ethanol liquor different content

为了进一步验证酒精浓度与 NIRS 之间的相关性, 用 Matlab6.1 编写 GA 程序, 适应度函数采用 $R/(1 + RMSEP)$, 对酒精溶液的 NIRS(833~2 500 nm) 进行优化波段的选择, 得到酒精溶液的 NIRS 在 1 430~1 445 nm, 1 675~1 740 nm 和 2 245~2 320 nm 三个波段相关性较大。因为建模集与预测集之间存在差异, 为了使模型尽量不受水的影

响, 故不选择 1 430~1 445 nm 波段进行建模。

2.2 酒精溶液的 NIRS 预处理方法的选择

图 2 为酒精溶液的一阶导数光谱图。从图中可以看出, 与图 1 相比, 它可以明显地消除基线漂移的现象。另外, 建立酒精溶液 NIRS 模型的目的是为了预测葡萄酒发酵液的酒精度, 发酵液中含有酒泥、酵母等悬浮颗粒, 因此用散射校正(MSC)的方法对其光程进行校正, 以消除散射现象对光谱信息的影响。所以, 为了两种物料的建模程序一致性, 选择一阶导数和 MSC 两种预处理方法。

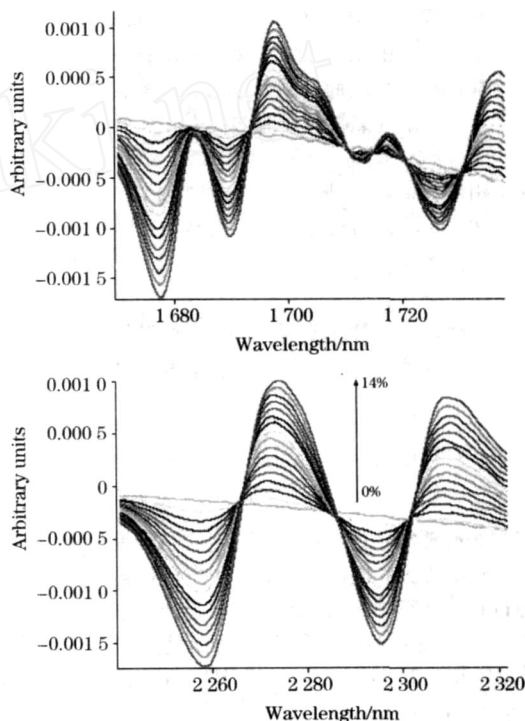


Fig 2 Transmittance spectra of ethanol of samples in characteristic wavelength after first derivation

2.3 酒精溶液模型的建立与验证

利用 TQ Analyst V6.0 软件对光谱进行 MSC、一阶导数处理之后, 采用留一法交互验证法来选择最佳主因子数, 在 2 245~2 320 nm 波段范围和 1 675~1 740 nm 及 2 245~2 320 nm 的组合波段范围内进行 PL S 建模, 建模结果如表 2 所示。

3 结果与讨论

3.1 酒精溶液模型预测葡萄酒发酵液的酒精度

用 2.3 中所建的酒精溶液模型对葡萄酒发酵液的酒精度进行预测, 预测结果如表 3 所示。从表 3 可以看出, 其预测结果的相关系数均大于 0.99, RPD 值大于 5, RSD %均小于 10。

从采用不同波段模型来看, 仅使用 2 245~2 320 nm 波段所建的模型效果较好。这是由于发酵液中含有糖, 而糖的 NIRS 特征吸收带在 1 330~1 820 nm^[11]。在 1 675~1 740

nm 波段范围内,糖对 NIRS 的吸收会影响酒精对它的吸收,因而,使用 2 245~2 320 nm 所建的酒精度模型抗干扰性更强,其预测精度优于使用 1 675~1 740 nm 和 2 245~2 320 nm 组合光谱波段所建模型的精度。

为了观察 2 245~2 320 nm 波段内的真实值和预测值之间的差异,从预测集中选择能代表酒精度变化范围的 21 个

样品进行预测,其结果如图 3(a) 所示。从图中可以看出,其真实值与预测值之间存在着一个整体的偏差。这是由于建模集样品的溶剂为水,而预测集的溶剂为除酒精成分外的葡萄酒发酵液;溶剂成分的不同使它们之间存在一个系统的误差。故尚需对其结果进行完善。

Table 2 Statistic results for calibration model of ethanol liquor

	Factors	<i>r</i>	RMSEC	RMSECV	Pretreatment
2 245~2 320	2	0.999	0.081 9	0.098 6	MSC + 1D
1 675~1 740, 2 245~2 320	3	0.999	0.072 7	0.094 4	MSC + 1D

*1D- First derivative

Table 3 Predicted statistic results for ethanol in turbid ferment liquid

	Factors	<i>r</i>	RMSEP	RPD	RSD/ %	Pretreatment
2 245~2 320	2	0.997	0.536	5.98	6.11	MSC + 1D
1 675~1 740, 2 245~2 320	3	0.997	0.547	5.86	6.24	MSC + 1D

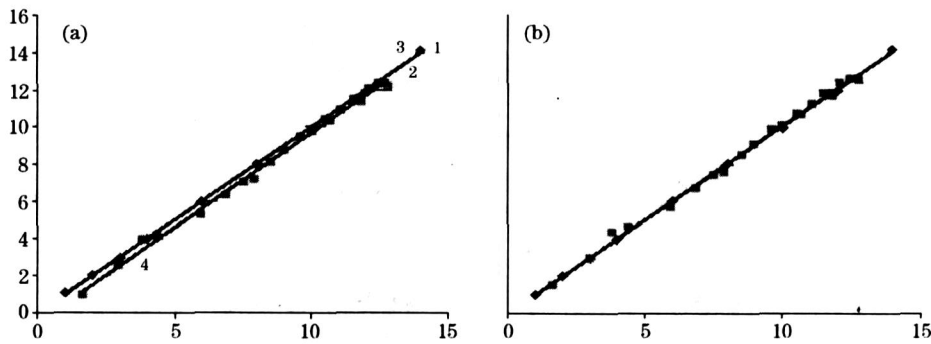


Fig 3 Correlation between ethanol actual values and predicted values in calibration sets and in prediction sets including 21 samples before and after correcting

(a) : Before correcting; (b) : After correcting

1: 建模集; 2: 校正集; 3: 线性(建模集); 4: 线性(校正集)

3.2 模型校正

根据酒精溶液模型对 21 个酒精发酵液的预测结果,对原模型进行修正,计算出它的 Slope/Bias 值: Slope = 0.980 8, Bias = 0.523 3。21 个葡萄酒发酵液样品校正后的预测结果如图 3(b) 所示,建模集与预测集之间的差异明显减小。用校正后模型对酒精发酵液的剩余样品进行校正,校正前后的预测结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出,校正后模型对剩余葡萄酒发酵液预测的 SEP 值为 0.273,比校正前的 SEP 值降低了一倍;相应的 RPD 值和 RSD %值也比校正前改善了一倍多。说明校正后

的模型,极大地改善了预测结果。

一般情况下,建模集样本的采样条件应尽量与预测集的相同,但本研究所做的尝试之所以能够达到较好的结果,是因为:(1)葡萄酒发酵液中有 80 % 以上的水,除了糖以外的其他成分含量甚微。(2)而仅采用 2 245~2 320 nm 波段进行建模,一方面尽可能地消除了糖的影响;另一方面,此波段主要是酒精的吸收带,酒精在此波长范围内有明显的随浓度变化的趋势,而受到发酵液中其他成分的影响极少。(3)采用 Slope/ Bias 的方法进一步消除了建模集与预测集样品溶剂之间的系统误差。

Table 4 Predicted statistic results for ethanol before and after correcting

校正前				校正后			
<i>r</i>	SEP	RPD	RSD/ %	<i>r</i>	SEP	RPD	RSD/ %
0.997	0.558	5.73	6.35	0.997	0.273	11.71	3.11

4 结 论

通过光谱比较并结合 GA 选择合适的波段,并用 Slope/Bias 方法对模型进行校正。结果表明,发酵液的预测相关系数大于 0.99,SEP 小于 0.3,RPD 为 11.71,RSD %为 3.11;

说明酒精水溶液模型对发酵液的酒精度预测有良好的预测精度和稳定性。

用酒精水溶液的 NIRS 模型去预测葡萄酒的酒精度方法也存在局限性:既要求建模的溶液与待测样品的状态及组成近似;又要能够寻找到待测成分在 NIRS 谱区的特征吸收带,而且此波段内要受其他成分的干扰较小。

参 考 文 献

- [1] Weeks S. Australian Grape Grower and Wine Maker, 2005, 19: 21.
- [2] García-Jares C M, Medina B. Fresenius Journal of Analysis Chemistry, 1997, 357(1): 86.
- [3] Manley M, Zyl A Van, Wolf E E H. South African Journal of Enology and Viticulture, 2001, 22(2): 93.
- [4] Gishen M, Damberg R G, Kambouris A, et al. Proceeding of the 10th International Conference on Near Infrared Spectroscopy, 2002. 187.
- [5] Cozzolino D, Kwiatkowski M J, Parker M, et al. Food Chemistry, 2003, 80: 7703.
- [6] Cozzolino D, Kwiatkowski M J, Parker M. Analytica Chimica Acta, 2004, 513: 73.
- [7] Urbano-Cuadrado M, Luque de Castro M D, Pérez-Juan P M, et al. Analytica Chimica Acta, 2004, 527: 81.
- [8] LU Jia-hui, TENG Li-rong, JIANG Fu-ming, et al(逯家辉,滕利荣,蒋富明,等). Journal of Jilin University(Science Edition)(吉林大学学报·理学版), 2002, 41(2): 245.
- [9] QIU Fang-ping, LU Jia-hui, TENG Li-rong, et al(邱芳萍,逯家辉,滕利荣,等). Journal of Northeast Normal University(Natural Science Edition)(东北师范大学学报·自然科学版), 2002, 34(4): 50.
- [10] LU Wan-zhen, YUAN Hong-fu, XU Guang-tong, et al(陆婉珍,袁洪福,徐广通,等). Modern Analysis Technique of Near-Infrared Spectrum(First, ed.)(现代近红外光谱分析技术·第1版). Beijing: China Petrochemical Press(北京:中国石化出版社), 2000. 69, 167.
- [11] HU Bin, CHEN Da, SU Qing-de(胡斌,陈达,苏庆德). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(7): 1049.

Feasibility of Using Ethanol Liquor NIRS Model to Predict Ethanol in Vinous Ferment Liquid

GENG Zhao-xi, SUN Qian, TIAN Lei, HAN Dong-hai*

College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

Abstract The robust NIRS model must be developed by the representative samples and precise chemical values, taking much of work. To reduce the calibration work, the present paper explored the NIRS model developed using ethanol liquor to predict ethanol of the wine samples. The authors used the gene arithmetic (GA) method to select the calibration region (2 45-2 320 nm) which has relatively high correlation with the consistency of ethanol in ethanol liquor and has little interfere by other components in wine. To remove the systematic error between the calibration set of ethanol liquor and the prediction set of turbid vinous ferment liquid, according to the method of slope/bias, the authors selected 21 samples in prediction set which can represent the range of consistency of vinous ferment liquid to revise the ethanol model in order to predict the remaining wine samples well. After the calculation, the authors obtained the bias and the slope to be 0.523 3 and 0.980 8, respectively. Then we predicted the other turbid samples of wine using the ethanol liquor model after being revised by the slope/bias method. And the prediction model for the ethanol of turbid samples was developed, with r , RPD and RSD for the prediction model for ethanol of samples being 0.99%, 11.71% and 3.11%, respectively, indicating that the ethanol liquor model is robust and can serve as the model of vinous ferment liquid to detect the ethanol of the wine. So this method can largely reduce the calibration work during the NIR calibration process, and has the practical feasibility and application value.

Keywords NIR; Ethanol liquor; Vinous ferment liquid; GA; Model correction

* Corresponding author

(Received May 28, 2008; accepted Sep. 8, 2008)