

近红外光谱技术在啤酒产品检测中的应用进展

孟德素

(菏泽学院化学与化工系,山东 菏泽 274015)

摘要: 近红外光谱技术作为鉴别技术被广泛地用于各种酒类产品的品质检测和定性鉴别。综述了近年来利用各种近红外光谱技术方法对啤酒产品指标的检测应用,介绍了近红外光谱技术的特点,分析了红外光谱技术应用于啤酒鉴别的各种优势和需要解决的问题,并展望了其在我国啤酒检测中的应用前景。

关键词: 检测方法; 近红外光谱; 啤酒

中图分类号: TS262.5; TS261.7; O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2011)04-0087-03

Application of Near-infrared Spectroscopy Technology in the Detection of Beer

Meng De-su

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Heze College, Heze, Shandong 274015, China)

Abstract: Near-infrared spectroscopy technology is widely used to detect and to discriminate various wine products. The application status of NIST in beer analysis in recent years was reviewed and the features of NIST were introduced. The advantages of NIST in beer identification and the unsettled problems were analyzed. And the application prospects of NIST in beer detection were described.

Key words: detection methods; near-infrared spectroscopy technology (NIST); beer

如何对影响啤酒质量的重要理化指标进行快速、准确、在线、实时的测定,对降低成本、提高产品质量、增加经济效益、扩大品牌优势都具有重要的意义。啤酒在出厂前,必须检测酒精度、原麦汁浓度、总酸、双乙酰以及二氧化碳的含量等质量指标。目前,检测啤酒的主要分析方法有气-质联用技术^[1]、高效液相色谱法^[2]、分光光度法^[3]、比色法^[4]、近红外光谱法分析技术。

近红外光谱分析的最大的特点是分析成本低,操作简便、快速,不必对样品进行预处理,适合在线检测,是一种能满足测定要求的现代分析技术。

1 近红外光谱技术概述

近红外光谱(NIRS)是指波长介于可见区与中红外区之间的电磁波,其波长为 800~2500 nm,波数为 12500~4000 cm^{-1} 。现代近红外光谱是 20 世纪 90 年代以来发展最快的光谱分析技术,是有机物定性、定量和结构分析最有效的分析手段之一,特别是 1990 年以后实现了近红外光在光纤中良好的传输特性,使近红外光谱分析成功地应用于各个领域。近红外光谱主要由分子内基团振动的倍频吸收和合频吸收产生,由于分子的倍频和合频吸收强度较弱,因此样品的近红外信号较弱,这为样品不需要经过稀释等预处理就可以直接原样测定分析提供了理论依据。

近红外谱带受分子内外环境的影响较小,因此,近红外技术可适用于多种环境条件下的测试分析。与其他检验方法相比,它具有环保、简单、高效等优点,现代近红外光谱技术的应用,给食品无损和绿色检验带来了一场革命。

现代近红外光谱分析技术包括近红外光谱仪、化学计量学软件和应用模型 3 部分;三者的有机结合才能满足快速分析的技术要求^[5]。目前数学模型的建立方法主要有多元线性回归(MLR)、逐步回归(SMR)、主成分分析(PCA)、主成分回归(PCR)、偏最小二乘法(PLS)、人工神经网络(ANN)和拓扑等^[6]。

现代近红外光谱分析技术具有以下优点:①操作简单,分析速度快。模型建好后,只需要对待测样品进行光谱的测定就行了。通过建立的模型可迅速测定出样品的组成和性质。②分析效率高。通过 1 次光谱的测定和已建立的相应的定标模型,可同时对样品的多个组分或性质进行测定。在工业分析中可实现由单项目操作向车间化多指标同时分析的飞跃。③分析成本低。由于光谱测量在分析过程中不消耗样品与常用的标准或参考方法相比,测试费用可大幅度降低。④测试重现性好。由于光谱测量的稳定性,测试结果受人为因素的影响较小,与其他方法相比,近红外光谱一般显示出较好的重现性。⑤样品的测量一般无需预处理,光谱测量方便。⑥典型的无损分析技

收稿日期:2010-12-23

作者简介:孟德素(1978-)女,山东菏泽人,讲师,硕士,研究方向:有机合成和有机分析。

术。光谱测量过程中不破坏样品,不会对样品产生影响。
⑦便于实现在线分析检测。由于近红外光在光纤中良好的传输特性,通过光纤可以使仪器远离采样现场,将测量的光谱信号实时地传输给仪器,调用已有的校正模型计算后,可直接显示出生产装置中样品的组成或性质等结果。

现代近红外光谱分析技术也存在一些缺陷,如灵敏度较低^[7]。近红外光谱的变动性比较大,由于样品未经预处理,样品状态、测定方式及测定条件都会影响测量结果。一种基团在近红外光谱区的多个波长处有吸收,这会使多组分样品在一个波长处出现多个谱峰重叠的复杂现象。

2 近红外光谱技术在啤酒检测中的应用

国外 Marc Maudoux^[8]等应用 Pacific 公司的 6250 近红外光谱仪检测了欧洲市售的啤酒的理化指标。Fernando A Iñón 等^[9]应用红外光谱和近红外光谱检测了西班牙超市销售的啤酒的理化指标。为了取得好的结果,都对样品进行了除气处理,而且均采用离线检测方法。

国内逯家辉等^[10]曾使用短波近红外光谱分析了配制的乙醇水溶液中的乙醇含量,用多元线性回归和主成分回归分析了二阶导数差谱数据,该法分析酒样具有方便、快速的优点。

陈斌^[11]以啤酒的酒精度的快速检测为研究对象,针对采用偏最小二乘法建立近红外光谱预测模型时波长筛选问题,提出了将相关系数法与遗传算法相结合提取光谱有效信息,提高预测模型的精度的方法。该方法应用于啤酒酒精度的近红外光谱检测中,吸收光谱和一阶导数光谱的预测建模的波长个数分别减少了 83%和 82%,预测平均相对误差分别降低了 0.42%和 0.64%,不仅简化、优化了模型,而且增强了预测建模的预测能力,是一种采用偏最小二乘法建立预测模型行之有效的降低和优选波长的方法。利用该方法测定了包括“青岛”、“金陵”、“天目湖”、“三泰”、“百威”、“燕京”、“金黄河”、“三得利”以及“蓝带”等多种品牌的干啤、清爽型和纯生型等啤酒的酒精度。

李代禧等^[12]应用 Bruker 公司的傅里叶变换近红外光谱仪,用偏最小二乘法对啤酒中的酒精度、原麦汁浓度以及总酸含量进行了线性回归分析,并建立起相关的模型。陆道礼^[13]等报道了采用傅立叶变换近红外光谱法,利用逐步回归分析方法测定了啤酒中的乙醇含量。

冯尚坤^[14]等报道了以啤酒酒精度的快速测定为研究对象。对原始光谱分别进行一阶导数、二阶导数、正交信号校正(OSC)等预处理后,用偏最小二乘法(PLS)建立了啤酒酒精度测定的校正模型,然后用所建立的模型对预测集进行了预测。测定了包括“钱江”、“雪花”、“金威”等多个品牌的啤酒共 42 个样品。结果表明,使用 OSC 预处

理方法后,PLS 主成分数为 2,验证集预测均方差和平均相对误差分别为 0.095%和 1.002%,效果最佳。

冯尚坤^[15]还研究了以啤酒酒精度的快速测定为研究对象,采用误差反向传播算法(BP),结合主成分分析(PCA),构造了 3 层的神经网络结构,建立了 PCA-BP 神经网络模型,达到了满意的预测精度。

王莉^[16]等报道了采用可见-近红外光谱仪器分析方法得到 360 个啤酒样本的可见-近红外光谱数据,使用主成分分析对数据进行降维处理以消除众多信息共存中相互重叠的部分,得到 6 个主成分值。将样本数据随机分为定标集和预测集,利用最小二乘支持向量机(LS-SVM)算法在定标集数据基础上建立了啤酒糖度和 pH 值预测模型,并利用此模型对预测集样本进行了预测。其 RMSEP 为 0.0494,预测精度明显高于神经网络和 PLS 预测,利用该模型能够准确预测啤酒的糖度及 pH 值。

刘宏欣^[17]等报道了在空气背景和蒸馏水背景下使用不同光程样品池(1 mm,5 mm),选择不同光谱分辨率(8 cm^{-1} , 16 cm^{-1} , 32 cm^{-1})采集了 83 个不除气啤酒样品的近红外光谱,并应用偏最小二乘法(PLS)和逐步多元线性回归(SMLR)方法,对啤酒的真实浓度、原麦汁浓度以及酒精度 3 种主要成分进行了回归分析,并建立了相应的定标与预测模型。

林松^[18]收集研究了 56 个啤酒样品,对啤酒酒精度进行了近红外光谱检测,利用 36 个定标样品的吸收光谱、一阶导数光谱和二阶导数光谱数据,运用逐步回归分析分别建立了定标方程,并用定标方程计算预测集样品。以相关系数、平均相对误差和标准差为指标,结果表明,原始吸收光谱为 0.962、4.964%、0.180,一阶导数光谱为 0.965、4.529%、0.163,二阶导数光谱为 0.902、9.116%、0.321。对原始光谱和一阶导数光谱采用偏最小二乘回归分析分别建立了定标方程,并用定标方程计算预测集样品,得到的 3 个指标结果为:原始吸收光谱为 0.961、4.177%、0.146,一阶导数光谱为 0.966、3.786%、0.136。

3 结语

目前,近红外光谱技术用于啤酒检测主要测定啤酒中的酒精度、原麦汁浓度、总酸及糖度,具有较好的精度,可以替代常规的理化分析方法。运用不同的化学计量学方法建立多元线性回归、逐步回归分析、主成分分析、主成分回归、偏最小二乘法、神经网络方法的近红外光谱定性或定量校正模型,通过所建立的校正模型,实现对未知样品的定性或者定量分析,在相同的啤酒酒精度的检测中,神经网络模型的预测精度优于逐步回归分析,逐步回归分析优于多元线性回归,偏最小二乘法最差。

由于近红外光谱技术具有实时、快速的特点,易于实现生产过程质量的在线控制,具有广泛的应用前景。

近红外光谱法在啤酒分析中也存在不足,归纳起来

主要有3点:①建立模型需要大量有代表性且化学值已知的样品;②模型需要不断的维护改进;③近红外方法测定精度与参比分析精度直接相关,在参比方法精度不够的情况下,无法得到满意的结果。

尽管近红外光谱法在啤酒分析中还存在不足,相信随着研究方法的不断深入,红外光谱仪设备的更新换代以及检测成本的降低,问题都将会得到解决,近红外光谱法将会得到更广泛的应用。

参考文献:

- [1] 石金飞,赵海锋,陆健,孙军勇.优化固相微萃取条件以检测啤酒中高级醇和酯[J].酿酒科技,2008,(7):96-100.
- [2] 秦宏伟,张林军,周广田.高效液相色谱在啤酒检测中的应用[J].中国酿造,2009,(5):155-157.
- [3] 张成松,张光爱,任晓云.分光光度计在啤酒检测中的应用[J].啤酒科技,2007,(8):52-53.
- [4] 邵法都,梅朝勇,沈振新,伍志仙.用比色法测定啤酒中的酒精度[J].酿酒,1999,(2):89-90.
- [5] 段民孝,赵久然,郭景伦,王元东,邢锦丰.近红外光谱分析技术研究进展及其在作物育种中的应用前景[C].21世纪作物科技与生产发展学术讨论会论文集,2002.
- [6] 吴瑾光.近代傅立叶变换红外光谱技术及应用[M].北京:科学技术文献出版社,1994.
- [7] 陈建军,谭佐军,崔鹏,等.近红外光谱技术在食品安全检测中的应用[J].红外,2007,28(4):38-40.
- [8] Marc Maudoux, Shou He Yan, Sonia Collin. Quantitative analysis of alcohol, real extract, original gravity, nitrogen and polyphenols in beers using NIR spectroscopy [J]. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 1998, 6 (4):363-366.
- [9] Fernando A. Inón, Rafael Llarío, Salvador Garrigues and Miguel dela Guardia. Development of a PLS based method for determination of the quality of beers by use of NIR: spectral ranges and sample-introduction considerations [J]. M BioanaL Chem, 2005, 382(7):1549-1561.
- [10] 逯家辉,滕利荣,蒋富明,等.短波近红外光谱法分析酒中乙醇含量[J].吉林大学学报.理学版,2003,41(2):245-247.
- [11] 陈斌,王豪,林松.基于相关系数法与遗传算法的啤酒酒精度近红外光谱分析[J].农业工程学报,2005,21(7):99-102.
- [12] 李代禧,吴智勇,徐端钧.啤酒主要成分的近红外光谱法测定[J].分析化学,2004,32(8):1070-1073.
- [13] 陆道礼,林松,陈斌.近红外光谱法快速测定啤酒中乙醇的含量[J].酿酒科技,2005,(4):87-89.
- [14] 冯尚坤,徐海菊.正交信号校正方法在啤酒酒精度近红外光谱分析中的应用[J].酿酒科技,2008,(2):119-124.
- [15] 冯尚坤,徐海菊.基于BP神经网络的啤酒酒精度近红外光谱快速检测[J].红外技术,2008,30(1):58-60.
- [16] 王莉,何勇,刘飞,应霞芳.应用光谱技术和支持向量机分析方法快速检测啤酒糖度和pH值[J].红外与毫米波学报,2008,27(1):51-55.
- [17] 刘宏欣,张军,黄富荣,黄泳,等.近红外光谱法快速测定啤酒的主要品质参数[J].光谱与光谱学分析,2008,28(2):313-316.
- [18] 林松.近红外光谱分析技术在啤酒酒精度检测中的应用研究[D].镇江:江苏大学,2004.

2011 中国国际酒业技术·装备博览会 新闻发布会在北京举行

本刊讯:1月11日,备受媒体关注的2011中国国际酒业技术·装备博览会新闻发布会在北京诺福特和平饭店举行,来自行业、科技、财经领域的近40家媒体参加了本次新闻发布会。

中国酿酒工业协会副理事长兼秘书长王琦、中国酿酒工业协会副秘书长兼啤酒分会秘书长何勇、中国酿酒工业协会科教设计装备委员会秘书长蔡娥娥出席了本次新闻发布会。新闻发布会由中国酿酒工业协会副秘书长兼啤酒分会秘书长何勇主持,中国酿酒工业协会副理事长兼秘书长王琦发表了题为《品牌创造辉煌、创新促进发展、科技引领未来》的重要讲话,指出:为进一步配合国家调整经济结构、转变发展方式,落实中国酿酒产业“十二五”规划目标,促进行业科技进步、技术改造,引导行业转变发展方式,经国家商务部批准,中国酿酒工业协会将于2011年4月26日至28日在北京·中国国际展览中心举办“2011中国国际酒业技术·装备博览会”。

在谈到协会的工作时王琦秘书长指出,协会近几年的一项重要工作就是在坚持科技创新、观念创新、经营创新、文化创新的基础上,以科学发展观为指导,按照保增长、扩内需、调结构的总体要求,加快完善和落实酿酒产业“十二五”规划,完善协会新型服务体系,引导行业向绿色经济、低碳经济转型,合力构建创新型酿酒行业。今年举办的“2011中国国际酒业技术·装备博览会”就是协会引导行业转变发展方式的一项重要手段。从而进一步强化我国企业综合竞争力和自主创新能力,推动“中国制造”向“中国创造”的转变,全面提升中国酒类生产企业“自动化控制、机械化生产”的整体水平,提高生产效率,降低生产成本,繁荣中国酒类市场。

王琦秘书长最后强调:“中国酿酒工业协会第四届理事会第三次(扩大)会议”将与本届展览会同期举行。从而实现真正的产品与装备全方位互动、企业与观众的零距离交流、厂商与客户的立体式沟通,在全行业通力合作的努力下,共同促进中国酿酒装备行业的快速、健康发展。为广大酒类生产企业搭建一个一站式采购服务平台。

中国酿酒工业协会科教设计装备委员会秘书长蔡娥娥女士着重介绍了2011中国国际酒业技术·装备博览会的筹备情况,强调本届展会会在形式与内容、展会服务、专业观众等方面均做了大量的工作,为行业奉献一场高标准、高质量的专业盛会。在谈到酿酒装备情况时,蔡娥娥女士对当前中国各酒种的酿酒装备做了全面介绍,从技术的角度对酿酒装备行业进行了深入的分析,指出了当前酿酒装备行业的优势与薄弱环节,对行业的发展具有重要的指导意义。

在记者提问环节,各媒体踊跃报名,就当前酿酒行业的发展热点、酿酒装备行业的技术发展等提出了大量问题。王琦秘书长与蔡娥娥女士对这些问题都做了非常满意的解答,受到了媒体的高度赞誉。

本次新闻发布会在新年伊始召开,凸显了协会高层高度重视中国酿酒工业协会四届理事会扩大会议及2011中国国际酒业技术·装备博览会的各项筹备工作,加强了与行业媒体的沟通交流,解答了行业的诸多疑问,为酿酒行业“十二五”期间的发展做了很好的开局。

新闻发布会上,各媒体记者异常活跃,非常珍惜这次与行业协会面对面沟通的机会,闪光灯不停,提问踊跃,现场气氛非常积极和谐,展现了媒体的负责任的形象。