

仪器分析技术在黄酒感官评价中的应用研究进展

焦新萍, 曾金红, 郑云峰, 江涛, 李博斌, 诸葛庆, 寿谦, 吴坚, 李丹, 胡建刚, 曾红燕
(绍兴市质量技术监督检测院, 国家黄酒产品质量监督检验中心, 浙江 绍兴 312071)

摘要: 介绍了一些仪器分析技术(主要是 GC-MS 技术、GC-O 吸闻技术、电子鼻技术和电子舌技术等)结合化学计量学方法在黄酒感官评价研究中的应用, 以及仪器分析数据在进行感官评价时具有客观性、一致性等优势。结合传统感官评价体系, 指出以仪器分析技术集成化发展为定量、标准化和科学化是未来黄酒感官评价发展的必然趋势。

关键词: 黄酒; 感官评价; GC-MS; GC-O 吸闻技术; 电子鼻; 电子舌; 化学计量学方法

中图分类号: TS262.4; TS261.7; TS971; O657 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-9286(2013)06-0094-03

Research Progress in the Application of Instrumental Analysis Methods in Sensory Evaluation of Yellow Rice Wine

JIAO Xinping, ZENG Jinhong, ZHENG Yunfeng, JIANG Tao, LI Bobin, ZHUGE Qing,
SHOU Qian, WU Jian, LI Dan, HU Jiangang and ZENG Hongyan
(Shaoxing Institute of Quality Technical Supervision, National Center for Quality Supervision and Testing of Yellow Rice Wine, Shaoxing, Zhejiang 312071, China)

Abstract: Some instrumental analysis methods (mainly including GC-MS, GC-O technique, electronic nose and electronic tongue, etc.) coupled with chemometrics methods in sensory evaluation of yellow rice wine were introduced. The analytical data by instrument had the advantages such as objectivity and consistency in sensory evaluation. Traditional sensory evaluation system combined with instrumental analysis methods is the development trend in sensory evaluation of yellow rice wine in the future and more quantitative, standardized and objective evaluation results could be achieved.

Key words: yellow rice wine; sensory evaluation; GC-MS; GC-O technique; electronic nose; electronic tongue; chemometrics methods

黄酒是中华民族绚丽的传统文化遗产, 与啤酒、葡萄酒并称为世界三大酿造古酒。黄酒中含有丰富而复杂的成分, 有醇类、酸类、酯类、羰基化合物和酚类等上百种物质^[1-2]。由于黄酒成分复杂, 其质量并不能通过某种成分的量化来体现, 它是各种成分的综合反映, 除理化指标和卫生指标外, 黄酒品质的优劣还受酒体香味、口味、风格等感官指标的影响, 这些指标的考察是由训练有素经验丰富的品酒师来完成, 称之为感官品评、感官评价、感官分析等^[1,3]。感官分析技术是以人们的感觉器官为“仪器”, 综合心理学、生理学、物理学、统计学等基础学科, 通过味觉、嗅觉、视觉将食品的一些重要感官性状, 比如色、香、味等感官特性进行检验和表述^[4]。感官分析是食品质量检验中常用的、不可缺少的方法之一。

尽管感官品评是国际上酒类鉴别惯用的手法和技术, 但品酒师的感官品评受环境条件、主观因素、精神状态和身体状况的影响, 其客观性不够。综上所述, 感官品

评存在一定的模糊性和不确定性^[4]。如何避免这方面不利因素, 对此研究人员积极开发创新思路——利用人的感官优势和仪器分析相结合的方法, 在仪器分析数据与感官分析特征之间的关系上做了大量的探索研究, 仪器分析数据与某些感官结果间具有显著的相关性, 仪器分析数据可以作为一种客观、易于标准化的感官评价手段^[5-7]。同时该方法又结合传统品评员感官分析的经验数据, 因而比仪器分析数据更能综合准确反映黄酒的感官特性。仪器分析技术结合数据处理方法——化学计量学在黄酒感官分析中的应用, 实现了将仪器分析技术与人工感官分析技术的有机结合, 为其搭建了一个科学的评价平台, 为感官分析的客观化和标准化打下了坚实的基础。

1 化学计量学在食品分析中的应用

化学计量学(Chemometrics)作为一门新兴的化学分支学科, 运用数学、统计学、计算机科学以及其他相关学

收稿日期: 2012-12-10

作者简介: 焦新萍(1980-), 女, 唐山市乐亭人, 硕士, 研究方向: 分析化学; 曾金红(1976-), 男, 湖北省云梦人, 博士, 研究方向: 食品安全检测技术; E-mail: jintao032961@163.com。

优先数字出版时间: 2013-03-11; 地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20130311.1001.003.html>。

科学的理论和方法,优化化学量测过程,并通过解析化学量测数据以最大限度地获取化学及相关信息,它协助科学家阐明物质的成分、结构与其性能之间的复杂关系。其中,主成分分析(PCA)、判别分析(DA)、聚类分析(CA)、偏最小二乘法(PLS)等应用较多^[8-9]。运用现代食品分析仪器进行食品分析,必然会得到大量的复杂量测数据,如何对这些量测数据进行解析以及从中提取所需的有用信息,是化学计量学在食品分析中应用的关键^[9-10]。

1.1 主成分分析(principle component analysis, PCA)

主成分分析是把多个指标化为几个综合指标的一种统计方法。当多指标(变量)较多时,在高维空间中研究样品的分布规律就更为复杂。主成分分析采取一种降维的方法,找出几个综合因子来代表原来众多的变量,使得这些综合因子尽可能反映原来变量的信息量,而彼此之间互不相关,从而达到简化的目的^[9]。

1.2 偏最小二乘法(Partial Least Square, PLS)

偏最小二乘法是一种多因变量对多自变量的回归建模方法,是一种比较完善的基于因子分析的多变量校正方法。它在考虑自变量的同时也考虑了因变量的作用,同时通过折衷各自空间内的因子,使模型较好地同时描述自变量和因变量^[11]。

1.3 聚类分析(cluster analysis, CA)

聚类分析是按“物以类聚”的原则将特性相近的变量或观察单位进行归类,即在相似的基础上收集数据来分类。聚类分析包括系统聚类方法、k均值聚类法、模糊K-均值聚类方法以及自组织(Kohonen)神经网络等^[9]。

1.4 判别分析(discriminant analysis, DA)

判别分析是判别样品所属类型的一种统计方法,是在将已知研究对象分成若干类型(或组别),并已取得各种类型的一批已知样品的观测量数据的基础上,根据某些准则建立判别式,然后对未知类型的样品进行判别分析。判别分析有线性判别(LDA)、K-最邻近法(KNN)、单类成分判别分析法(SIMCA)、人工神经网络(ANN)和支持向量机(SVM)等^[12]。

2 仪器分析技术结合化学计量学方法在感官评价中的应用

2.1 气相色谱-质谱(Gas Chromatographic-Mass Spectra, GC-MS)

李博斌^[13]等采用固相微萃取装置进样,以GC-MS进行定量定性分析,测定40个黄酒样品中的挥发性物质,将其GC-MS分析数据和评酒师的感官评价相结合,采用DPS软件进行多元线性回归分析。结果表明,苯甲酸乙酯、丁二酸二乙酯、苯乙酸乙酯和香气评分呈正相关,达到了显著和极显著水平;丁酸乙酯、己酸乙酯和香气评分呈明显的负相关,并且达到了极显著水平。在建立的多元回归方程中,挥发性物质与陈香感官评分间的

相关系数较好,而与醇香感官评分间的相关系数较低。该研究将GC-MS与人工感官相结合,在黄酒挥发物质和香气品质之间建立相关方程,并且可通过物质的含量初步评价黄酒的香气品质。

2.2 气相色谱-嗅闻仪(Gas Chromatographic-Olfactory Port)

GC-O吸闻技术是将气相色谱(GC)结合嗅闻仪(Olfactory Port)对样品中挥发性组分进行分析的一项技术,是从复杂混合物中筛选出香味活性组分有效的方法。它的原理是一种基于色谱洗出液的感官评价方法,即在GC-MS基础上在气相色谱柱末端安装分流口,使分离的挥发性物质进入嗅闻端,将人的鼻子作为检测器,通过描述香味特征,记录香气物质强度、持续时间来辨别对总体香气的贡献。此技术中,经过培训的闻香员类似于检测器,直接对色谱分离的物质进行感官分析^[14-15]。

王丽华^[16]等采用固相微萃取技术提取黄酒中的风味物质,应用GC-O吸闻技术强度法探索性初步研究了黄酒中的呈香化合物。结果表明,不同品种的黄酒微量成分对酒体风味贡献程度不同,并不是所有的微量成分都对黄酒风味有贡献,只有一小部分香气成分是构成黄酒特有的、典型的香气,即特征香气化合物(Key aroma compounds)。香气强度、贡献较大的风味有10余种,主要有酸类、醇类、芳香族化合物、酯类等挥发性物质,如乙酸乙酯、正丙醇、异丁醇、3-甲基丁醇、己酸乙酯、苯甲醛、 β -苯乙醇、3-甲基丁酸、2-甲基丁醇、3-甲硫基丙醇等。

2.3 高效液相色谱(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)

李博斌^[17]等采用茚三酮柱后衍生高效液相色谱法测定38个黄酒样品中的16种氨基酸,同时由3位国家级评酒师进行感官品评,分别按醇厚、清爽、柔和、异味4个指标打分,采用DPS软件进行多元线性回归分析。结果表明,黄酒中16种主要氨基酸与黄酒口味之间的相关性比较大,有10种达到了极显著水平,其中天门冬氨酸、苏氨酸、丝氨酸、脯氨酸、甘氨酸、异亮氨酸、亮氨酸为正相关,而蛋氨酸、组氨酸、精氨酸呈负相关。在建立的多元回归方程中,氨基酸与感官口味评分间的相关系数较好。该研究将HPLC与人工感官相结合,通过定量关系的研究,可以明确黄酒中氨基酸成分对黄酒口味感官的影响。

2.4 电子鼻(Electronic Nose)

江涛^[18]等开展应用电子鼻技术替代人类嗅觉系统对黄酒的香气进行系统化评价的研究。实验选取市售年份不同的37个黄酒样品,国家级黄酒评酒师对酒样从醇香、陈香、焦香和异香4个方面进行感官品评。同时运用GC/Flash型电子鼻进行测试,考察电子鼻检测数据和人工感官分析数据的相关性。采用判别因子分析法(DFA, Discriminant Function Analysis)对醇香、陈香、焦香的人工感官评分值进行定性分类判别。随机抽取人工感官评

分为2、3、4、5分值的酒样为未知样品,然后以其余分值的样品为标准样为基础建立醇香、陈香、焦香的偏最小二乘法(PLS)定量模型,未知样电子鼻测得的数据在此模型上进行投影,预测其感官得分。交换上述建模和预测的样品集,将上述未知样换为标准样,标准样换为未知样,进行交互验证。结果表明,利用电子鼻建立的定量模型预测平行性好、准确度高,可以在生产、鉴评过程中替代品酒员而应用于黄酒的香气感官品评,有效减少人为误差。

2.5 电子舌(Electronic tongue)

周牡艳^[19]等研究了电子舌在黄酒口味感官品评中的应用。实验选取8个不同绍兴厂家生产的半干型黄酒,每种酒取18个样品,采用盲评方式,由3位国家级评酒师分别按醇和度、甜度、鲜爽度、酸度、协调性5个方面进行打分。并运用多频脉冲电子舌进行测试,考察电子舌检测数据和人工感官分析数据的相关性,其中16个样品用于建立上述5种口味感官指标的偏最小二乘判别分析(PLS-DA)模型,剩余的2个样品作为未知样品用于预测评分并将未知样品的人工感官数据和模型预测数据进行比对,通过相对误差来评判建立模型的可行性以及预测结果的准确性。研究结果显示,甜度的模型预测情况最好,酸度和醇和度的模型预测情况也较好,而鲜爽度和协调性的模型预测数据和感官值相比有较大误差,预测情况较差。表明电子舌头在某些感官指标上和人的品评结果是类似的。

2.6 其他仪器分析方法

李博斌^[20]等采用阴离子交换色谱-积分脉冲安培检测法测定38个黄酒样品中5种糖(葡萄糖、异麦芽糖、异麦芽三糖、麦芽糖、潘糖),电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)检测8种无机元素(Na、Mg、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn),并由3位国家级评酒师进行盲评,分别按醇厚、清爽、柔和、异味4个方面打分,采用DPS软件进行多元线性回归分析。结果表明,在测定的5种糖分中,除麦芽糖和口味呈负相关外,其他4种均呈正相关,但只有葡萄糖的相关性达到显著水平;虽潘糖的相关性没有达到显著水平,但是其回归系数和标准回归均高于葡萄糖,说明潘糖对口感也有很好作用。在进行数据计算的8种元素中,K和Ca呈正相关,分别为显著和极显著水平,而Zn呈负相关。该研究将阴离子交换色谱、ICP-MS与人工感官相结合,通过定量关系的研究,可以明确黄酒中糖和无机元素成分对黄酒口味感官的影响。

3 展望

在黄酒工业化和自动化的生产过程中,需要精确、客观的质量评价指标,而传统感官分析仅提供定性和模糊的描述,这就需要将感官分析与现代仪器分析技术相结合,建立两者相关性数据库模型,充分发挥仪器分析数据在进行感官评价时具有客观性、易于标准化的优势,实现感官评价的定量化。结合传统感官评价体系,对感官分析

与仪器分析进行相关性研究,以及定性定量相结合的感官分析方法标准的制定是今后的发展方向。希望有更多更好的先进仪器、方法加入到黄酒科研当中,共同推动感官分析技术进步的同时也为我国黄酒丰富的风味组分给予完整的诠释。

参考文献:

- [1] 吴雅仙.中国黄酒[M].上海:上海辞书出版社,2006.
- [2] 王家林,张颖,于秦峰.黄酒风味物质成分的研究进展[J].酿酒科技,2011(8):96-98.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 13662 黄酒[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [4] Harry.T.lawless Hildegard Heymann 著,王栋译.食品感官评价原理[M].北京:中国轻工业出版社,2001.
- [5] 谢安国,金水,渠琛玲,等.电子鼻在食品风味分析中的应用研究进展[J].酿酒科技,2011(1):71-73.
- [6] 糜川清,郭安鹊,王华,等.感官分析及仪器分析在葡萄酒香气研究中的应用[J].食品科学,2011,37(3):163-167.
- [7] 张健,赵镭,尹京苑,等.现代仪器分析技术在白酒感官评价研究中的应用[J].食品科学,2007,28(10):561-564.
- [8] 许禄,邵学广.化学计量学方法[M].2版.北京:科学出版社,2004:90-175.
- [9] 梁逸曾,俞汝勤.分析化学手册(第十分册)化学计量学[M].2版.北京:化学工业出版社,2000:332-333.
- [10] 孙灵霞,陈锦屏,赵改名,等.化学计量学在食品分析中的应用研究进展[J].食品工业科技,2012(7):444-452.
- [11] Tenenhaus M, Vinzi VE, Chatelin YM, et al. PLS path modeling [J]. Computational Statistics & Data Analysis, 2005(48): 159-205.
- [12] Yukio Tominaga. Comparative study of class data analysis with PCA-LDA, SIMCA, PLS, ANNs and k-NN[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1999, 49(1): 105-115.
- [13] 李博斌,李祖光,刘兴泉,等.黄酒风味物质与黄酒香气感官评分的定量关系[J].酿酒科技,2008(11):90-92.
- [14] PLUTOWSKA B, WARDENCKI W. Application of gas chromatography-olfactometry (GC-O) in analysis and quality assessment of alcoholic beverages: a review [J]. Food Chem, 2008, 107(1): 449-463.
- [15] ZELLNER BA, DUGO P, DUGO G, et al. Gas chromatography-olfactometry in food flavour analysis [J]. J Chromatogr A, 2008, 1186(1-2): 123-143.
- [16] 王丽华,李建飞,王静群,等. GC-O 吸闻技术在黄酒风味分析中的应用[J].中国酿造,2010(10):158-160.
- [17] 李博斌,曾金红,刘兴泉,等.黄酒中氨基酸与感官口味的定量关系研究[J].酿酒科技,2010(10):23-25.
- [18] 江涛,李博斌,诸葛庆,等.电子鼻技术在黄酒感官品评中的应用[J].酿酒科技,2012(2):54-57.
- [19] 周牡艳,胡晓晖,许瑾,等.黄酒口味感官品评指标与智舌定量预测方法研究[J].酿酒科技,2012(11):39-42.
- [20] 李博斌,刘兴泉,吴坚,等.黄酒中糖和无机元素成分与黄酒口味品质的定量关系研究[J].中国酿造,2010(8):37-39.