

# 多频脉冲电子舌对酒类品种区分与辨识

田师一, 邓少平

(浙江工商大学食品感官科学实验室, 浙江省食品安全重点实验室, 浙江 杭州 310035)

**摘要:** 多频脉冲电子舌是一种以多频率大幅脉冲作为激发扫描信号, 通过特定传感器阵列, 检测被测物质整体特征性响应信号, 辅以相应数学方法, 成功构建的一类新型电子舌。实验采用铂、金、镍、银和钯 5 个电极组成的阵列组, 在脉冲频率 0.1 Hz, 1 Hz 和 10 Hz 3 个频率下, 采用主成分分析对 6 个不同品牌的同种干红葡萄酒进行初步辨识区分。结果表明, 主成分 1 和主成分 2 得分图对品牌、主成分 1 和主成分 3 得分图对产地均有很好的区分效果。多频脉冲电子舌在酒类产品的质量检测、真伪辨识中具有巨大应用潜力。

**关键词:** 葡萄酒; 分析检测; 多频脉冲电子舌; 主成分分析

中图分类号: TS971; TS262.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2006)11-0024-03

## Multifrequency Pulse Electronic Tongue for Discriminating Different Brands of Wine

TIAN Shi-yi and DENG Shao-ping

(Food Sensory Science Lab of Zhejiang Business University, Food Safety Key Lab of Zhejiang Province, Hangzhou, Zhejiang 310035, China)

**Abstract:** Multifrequency pulse electronic tongue (MPET) was a novel electronic tongue and its operation mechanism was as follows: multifrequency large amplitude pulse voltammetry as the scanning signals coupled with relative mathematical methods to determine the integral characteristic response signal of the measured substance through specific sensor array. Six different brands of claret (produced by the same grape species) were successfully discriminated by main compositions analysis through a sensor array of platinum, gold, nickel, silver and palladium electrodes at different frequency of 0.1 Hz, 1 Hz and 10 Hz. The results showed that main composition 1 and main composition 2 scoring diagram could discriminate claret brands and main composition 1 and main composition 3 scoring diagram could discriminate production place well. MPET displayed great application potential in wine quality examination and fake wine products discrimination.

**Key words:** grape wine; analysis and determination; multifrequency pulse electronic tongue; analysis of main compositions

食品行业每天都需要对大量的原料、中间产品以及最终产品进行感官检测。长期以来, 食品感官科学的发展一直依赖人为的感官评定, 然后再结合数理统计, 给出科学的结果。感官品评虽然至今发展已经比较完善, 但是存在耗时、复杂等缺点。而且感官品评需要特定的品评专家小组, 这一方面需要耗费大量的时间、财力、物力来挑选和培养一名合格的品评员; 另一方面, 由于人本身的生理特性决定了品评员在品评的过程中还会受到其自身身体状况、精神状态以及长时间工作产生味觉

疲劳等因素的影响。这就迫切需要一种现代化的仪器来辅助或代替品评员繁重、复杂的工作。

电子舌<sup>[1-4]</sup>是一种模拟人类味觉感受机制, 以传感器阵列检测样品信息, 结合模式识别以及专家数据库对被测样品各种性质分析检测的仪器。多频脉冲电子舌是一种以多频率大幅脉冲作为激发扫描信号, 通过几种特定的贵金属传感器组成的传感器阵列, 检测被测物质整体特征性响应信号, 辅以相应数学方法, 构建的一类新型电子舌。这类电子舌由于多频大幅脉冲伏安法的应

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y305206), 浙江省科技厅重点攻关项目(ZJK05218), 浙江省高校食品科学重中之重学科建设重点引导项目(ZZZ0504)。

收稿日期: 2006-07-28

作者简介: 田师一(1981-), 男, 浙江慈溪人, 在读硕士研究生。

通讯作者: 邓少平, 教授, 博导, E-mail: spdeng@sensory.cn。

用,大大增加了对检测样品的采集信息量,能够更好地分辨各类分析检测样品,有望成为感官科学中强有力的客观品评工具。

## 1 材料与方 法

### 1.1 多频脉冲电子舌

研究采用的多频脉冲电子舌是由电极组阵列、多频脉冲扫描仪和电脑 3 部分组成的(见图 1)。由于目前商品化电化学仪器都不能实现多频大幅脉冲激发信号,本研究采用的多频脉冲扫描仪是本实验室与浙江大学光电子信息工程系王小平教授课题组联合研制的。

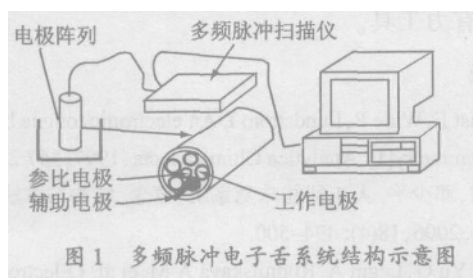


图 1 多频脉冲电子舌系统结构示意图

#### 1.1.1 传感器阵列

本研究的电子舌传感器阵列采用标准的三电极系统,工作电极为 Pt, Au, Ag, Pd, Ni 5 种商品电极,直径为  $\phi 2$  mm 盘电极,对电极为  $1 \times 5$  mm 的铂柱电极(电极均由天津艾达科技发展有限公司提供)。参比电极为 217 型双盐桥甘汞电极,外盐桥使用饱和硝酸钾(上海康宁电光技术有限公司)。

#### 1.1.2 激发电位信号

多频脉冲电子舌采用的激发信号(见图 2 B)是以常规大幅脉冲激发信号<sup>[1]</sup>为基元模式(见图 2A),每个大幅脉冲的脉冲幅度从 1 V 开始,每次变化 0.2 V,直到 -1 V。同时,增加了 0.1 Hz, 1 Hz 和 10 Hz 三段不同阶段性的频率变化,使传感器反映物质在反映不同电势下的电化学特征的同时还呈现出物质在不同频段下的响应特征。特别是对于混合物体系,由于不同的物质组分在不同的频率下会有各自特定的响应信号,因此,多频大幅脉冲电势相比于常规大幅脉冲成倍地增加了检测信息量。

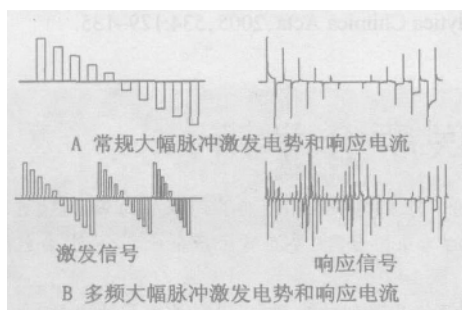


图 2 大幅脉冲激发电势和电流响应信号

### 1.1.3 数据处理方法

本研究采用多元统计分析中比较常用的统计方法——主成分分析方法,对电子舌采集的数据进行处理分析。通过主成分分析方法中的得分图,对不同的检测样品进行区分辨识。

主成分分析(Principal component analysis)是一种最古老多元统计分析技术。Pearson 于 1901 年首次引入主成分分析的概念,Hotelling 在 20 世纪 30 年代对主成分分析进行了发展。主成分的中心目的是将数据降维,以排除众多化学信息共存中互相重叠的信息。它是将原变量进行转换,使少数几个新变量是原变量的线性组合,同时,这些变量要尽可能多地表征原变量的数据结构特征而不丢失信息。并且,新变量互不相关,即正交。假设矩阵  $X$  为原始采集数据,由  $n$  行(样品)和  $P$  列(特征值)构成,通过主成分分析,可以把矩阵  $X$  分解为<sup>[9]</sup>:

$$X = TL$$

式中: $T$  为得分矩阵,由  $n$  行和  $d$  列(主成分数目)构成; $L$  为载荷矩阵,由  $P$  行  $d$  列构成, $T^T$  的对角线元素即为特征值。最后,可以根据得分矩阵  $T$  作图,给出样品之间的区分归类效果,根据载荷矩阵得到载荷图,找出样品之间真正的性质差异。

### 1.2 实验材料

实验所采用的测试样品为市售的 6 个不同品牌(长城、张裕、茅台、皇轩、正大路易)的干红葡萄酒,出厂日期均为 2005 年,测试样品未经任何前处理(见表 1)。

表 1 6 种不同品牌干红葡萄酒(酒度: 12 %Vol)

品牌	葡萄品种	酒类型	产地	数量(瓶)
长城	赤霞珠	干型	河北昌黎	3
茅台酒庄	赤霞珠	干型	河北昌黎	3
丰收	赤霞珠	干型	北京	3
皇轩	赤霞珠	干型	上海	3
正大路易	赤霞珠	干型	烟台	3
张裕	赤霞珠	干型	烟台	3

### 1.3 实验方法

所有酒样在室温(20 )下随机检测,每瓶酒样取 100 mL 测试 3 次,然后数据取平均值作为这瓶酒样的检测结果。在任意两次测量过程中间,电极需在绒布上打磨(不加打磨粉),蒸馏水清洗,氮气充干。

## 2 结果与分析

一般而言,不同葡萄品种酿造的葡萄酒风味差异很大,同种葡萄品种酿造的葡萄酒风味则比较接近,但同一葡萄品种的产地及酿造工艺(即品牌)的不同也会导致它们风味的细微差异。本研究设计选用同种葡萄品种酿造,但品牌及产地不同的商品葡萄酒作为检测对象,是为了检验多频脉冲电子舌对品牌和产地能够同时区分的能力。对多频脉冲电子舌数据进行主成分分析,结果

见图3和图4。

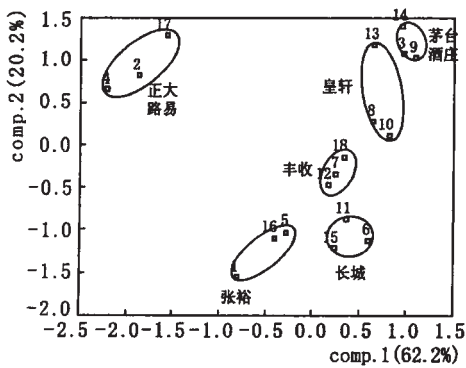


图3 6个不同品牌葡萄酒的主成分1与主成分2得分图

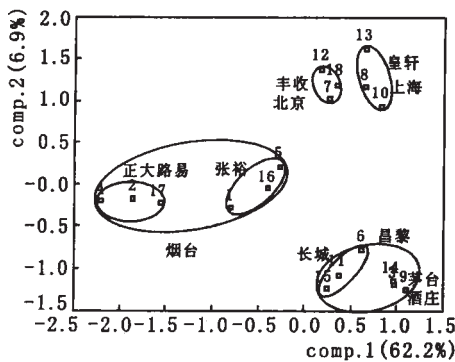


图4 6个不同品牌葡萄酒主成分1与主成分3得分图

从图3和图4可知,多频脉冲电子舌的前3个主成分保持了原始数据89.3%的信息量,并且大量的原始信息压缩到了主成分1和主成分2当中,占原始信息量的82.2%。同时,从图3可以看出,主成分1与主成分2得分图对6个不同品牌的赤霞珠干红葡萄酒进行了很好的区分,不同品牌的葡萄酒的主成分得分值能够很好地落在各自的区域范围内而不互相干扰。并且各个区域内点的离散度较小,说明多频脉冲电子舌对样品的区分辨识能力较强。继续分析主成分1和主成分3得分图,结果见图4。结合表1可以发现,同样产自烟台的正大路易与张裕,以及都来自昌黎的长城和茅台酒庄样的主成分得分点靠得比较近,这说明多频脉冲电子舌在区分酒样品牌的同时还能区分其产地来源,与目前研究这种细微差异体系辨识区分的方法<sup>[4-9]</sup>相比较,多频脉冲电子舌在这种细微差异体系的区分辨识上具有较好的潜

力,能够在各种酒类品种的区分、质量控制以及真假辨识上发挥很好的作用。

### 3 结论

多频脉冲电子舌将常规大幅脉冲拓展到多频率联用,直接采用商品化非修饰电极组成传感器阵列,再结合主成分分析数学方法,具有结构简单、性能稳定、信息量丰富、易智能化、使用寿命长、成本低廉等独有的特点。并且从其对葡萄酒的研究实验表明,多频脉冲电子舌在酒类质量稳定性控制以及真伪辨识方面具有很大的应用前景,有望发展成为评酒师的辅助工具甚至替代评酒师的有力工具。

### 参考文献:

- [1] Winquist F, Wide P, Lundström I. An electronic tongue based on voltammetry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1997, 357:21- 31.
- [2] 黄赣辉, 邓少平. 人工智能味觉系统: 概念、结构与方法[J]. *化学进展*, 2006, 18(4): 494- 500.
- [3] Vlasov Yu G, Legin A, Rudnitskaya A M, et al. Electronic tongue)- new analytical tool for liquid analysis on the basis of non-specific sensors and methods of pattern recognition[J]. *Sensors and Actuators B*, 2000, 65:235- 236.
- [4] Toko T. Electronic tongue[J]. *Biosensors& Bioelectronics*, 1998, 13:701- 709.
- [5] 史永刚, 冯新沪, 李子存. 化学计量学(第1版)[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004.
- [6] Legin A, Rudnitskaya A, Lvova L, et al. Evaluation of Italian wine by the electronic tongue: recognition, quantitative analysis and correlation with human sensory perception[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 484: 33- 44.
- [7] Parra V, Hernando T, Rodríguez-Méndez M L, et al. Electrochemical sensor array made from bisphthalocyanine modified carbon paste electrodes for discrimination of red wines[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 5177- 5185.
- [8] Riul A J, Sousa H C, Mattoso L H C, et al. Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks[J]. *Sensors and Actuators B*, 2004, 98: 77- 82.
- [9] Legin A, Rudnitskaya A, Seleznev B, et al. Electronic tongue for quality assessment of ethanol, vodka and eau-de-vie[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 534:129- 135.

## 华北区、直辖市酒协联席会举行

本刊讯:由北京市酿酒协会牵头主办、北京红星股份公司、北京顺鑫农业股份有限公司牛栏山酒厂共同承办的华北区、直辖市(白)酒协会联席会于2006年9月19日在北京顺义举行,华北五省区、上海、重庆酿酒工业协会、主要酒类生产企业到会,大会就如何解决产品同质化等难题进行了研究讨论,我国酒类专家王秋芳、王元泰到会进行演讲。

华北区、直辖市(白)酒协会联席会于1964年成立,以加强企业间交流、解决酒行业遇到的难题、促进行业发展为主题,每两年举行一次正式会议,会议促进了我国酒类技术发展。(容)