

电子鼻技术在黄酒感官品评中的应用

江涛,李博斌,诸葛庆,卢春霞,葛乐勇

(国家黄酒产品质量监督检验中心,浙江 绍兴 312071)

摘要: 研究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,分别建立了醇香、陈香、焦香3个因素的定量模型,并进行了交互验证。研究表明,建立的定量模型预测平行性好,准确度高,对醇香、陈香、焦香预测的准确率分别达到97.3%、97.3%和94.6%,可以较好应用于黄酒的香气感官品评。

关键词: 电子鼻; 黄酒; 香气; 感官品评

中图分类号:TS262.4;TS261.7;TS261.4;TS971 文献标识码:B 文章编号:1001-9286(2012)02-0054-04

Application of Electronic Nose in Sensory Evaluation of Yellow Rice Wine

JIANG Tao, LI Bobing, ZHUGE Qing, LU Chunxia and GE Leyong

(National Center for Quality Supervision and Testing of Yellow Rice Wine, Shaoxing, Zhejiang 312071, China)

Abstract: Electronic nose instead of olfactory nerves was applied in sensory evaluation of yellow rice wine and quantitative models of mellow aroma, aging aroma, and coke aroma had been established respectively and cross validation of these models had been carried out. The research showed that the established quantitative models had good prediction performance and high prediction accuracy (the accuracy of mellow aroma, aging aroma and coke aroma reached up to 97.3%, 97.3%, and 94.6% respectively). Accordingly, electronic nose could be used in sensory evaluation of yellow rice wine in practice.

Key words: electronic nose; yellow rice wine; aroma; sensory evaluation

黄酒是人类文明史上最伟大的发明之一,它不仅具有强身健体,提高人体免疫力的功能,还是一种饮料酒,素有“液体蛋糕”之称,同时其蕴藏着悠久的历史文化底蕴,因而深受国内外广大消费者喜爱。在黄酒产业迅猛发展的今天,我们不禁要关注到黄酒市场如此广阔,势必存在良莠不齐的情况,那么,黄酒的品质到底如何进行判定呢。黄酒品质鉴定包含的内容主要有感官品评、化学分析及可信的官方监督检查记录^[1]。在此之前,黄酒的品质鉴定大多依靠品酒师采用感官评审的方法,从黄酒各个指标进行评分^[2],但是由于人的感官系统存在一定程度上的敏感度和主观性差异。在进行人工感官品评时容易受外界因素的影响,尤其在长时间大批量酒样的感官品评后,会产生一定程度上的感官疲劳,对后续的品评结果造成影响。鉴于以上局限性,有必要进行一些更标准化和更客观化的分析检测方法的研究,这就产生了使用化学计量学方法来综合评价黄酒的品质。

电子感官技术的研究始于20世纪80年代初期,按照对人体感官系统的模拟方式可将其分为电子舌与电子

鼻两种技术,其中电子舌已经被广泛应用于各个分析行业,如茶叶的等级评价、啤酒口感评价、干红葡萄酒的牌号和产地、黄酒酒龄的鉴别^[3-6]。同时,电子鼻技术也被广泛应用于如食品原料的检验,不同香型和品牌白酒的鉴别以及果酒风味分析^[7-10],而电子鼻技术应用于黄酒感官评价方面的报道并未多见。本文着重研究电子鼻技术替代人体嗅觉系统对黄酒的香气建立模型进行系统化评价。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

实验选取市售年份不同的黄酒共计37个样品,按加工工艺及所含糖分的差异而分为干型、半干、半甜、甜型四大类。

HERACLES Flash GC型电子鼻系统,法国Alpha MOS生产,采用气相色谱原理,配置2根极性不同的色谱柱及2个FID检测器来采集数据,具有极高的理论塔板数。使用软件自带的多变量统计分析软件对采集到的

基金项目 浙江省质量技术监督系统科技项目(20070238) 浙江省黄酒技术产业与装备重点实验室项目(2009Z10007)。

收稿日期:2011-12-16

作者简介 江涛(1980-),男,安徽人,工程师,硕士研究生,研究方向:食品中有毒有害物分析及电子感官研究。

通讯作者 李博斌,教授级高级工程师,国家黄酒质检中心副主任。

优先数字出版时间 2012-01-06;地址:<http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20120106.1501.001.html>。

数据进行分析,建立基于电子鼻的黄酒香气电子感官模型。

1.2 实验方法

每个样品在保证自身均匀的前提下,各取 1 mL 放入 10 mL 顶空瓶中,在 40 °C、500 r/min 下置于加热器中预热 5 min 后,自动顶空进样。每个样品做 4 次平行。

Flash GC 型电子鼻仪器条件:进样口温度:200 °C;检测器温度:200 °C;色谱柱程序升温条件:40 °C 以 2 °C/min 升温至 200 °C;Trap 管初始温度 40 °C,解吸温度 250 °C。

每份样品在进样的同时,由 7 位国家级黄酒评酒师对酒样的香气进行感官评审。香气成分评审内容包括醇香、陈香、焦香和异香。

2 结果与分析

在获得人工感官评分后,按醇香、陈香、焦香和异香分别对采集到的数据进行定量,同时通过化学计量学方法使用多变量统计软件进行分析并建立定量模型。采集到的数据形式如同气相色谱图,见图 1,下半部分是气相色谱图,而上半部分是对应的雷达图。将图中每一个色谱峰都看作一个传感器,而影响不同香气的指标对应着不同的传感器,称之为特征传感器。同时,对各项指标进行的定量评分研究也都立足于特征传感器的选择上。

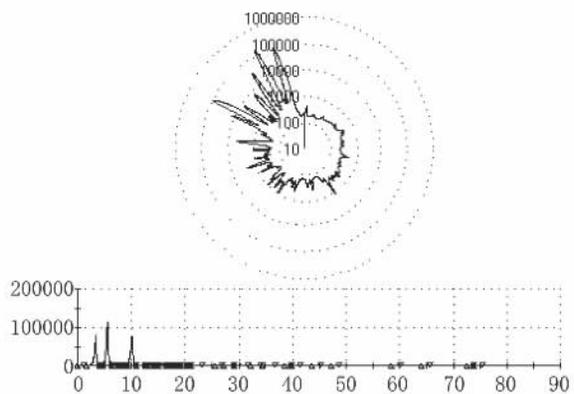


图 1 电子鼻采集数据示意图

2.1 醇香定量模型

醇香主要由黄酒中的乙醇及其在生产 and 存放过程中产生的各种高级醇形成,它是影响黄酒香气特征的主要因素之一。实验中使用人工感官评分,将 37 个酒样各自的醇香在 0~5 分的范围内打分,然后将对应分数的酒样采集到的数据进行分组。判别因子分析(DFA,Discriminant Function Analysis)是专门根据若干因素对预测对象进行分类的一种方法,通过分析可以建立用于定性预测的数学模型^[11-12]。在选定特征传感器后,醇香 DFA 模型

见图 2。

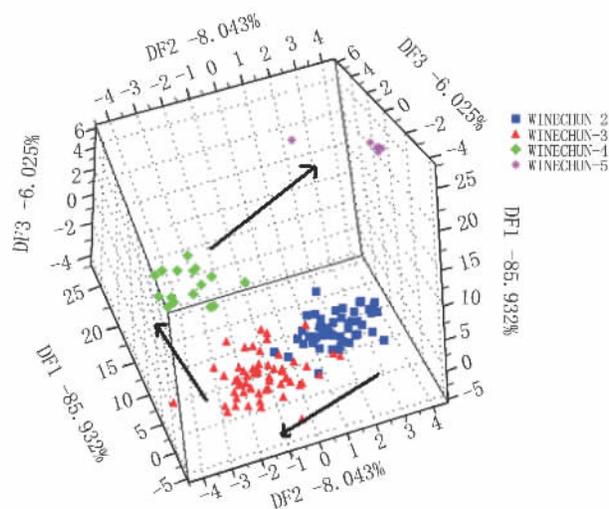


图 2 黄酒醇香 DFA-3D 模型

从图 2 可看出,醇香评分为 2、3、4、5 分样品的分布具有明显规律性。图中 DF1 占 85.9%、DF2 占 8.0%、DF3 占 6.0%,对于分数为 2 分和 3 分的酒样与 4 分和 5 分的酒样沿 DF2 和 DF3 呈规律的线性变化,得分为 3 分和 4 分的酒样沿 DF1 呈规律的线性变化。说明醇香差异由此三因素形成,其中 DF1 为最主要影响因素。

偏最小二乘法(PLS,Partial Least Squares)是通过训练样品建立定量模型,在描述定量信息后,选择适合的传感器,可以用来对未知样品进行定量分析或预测评分的分析方法^[13]。实验中随机抽取 2、3、4、5 分值的酒样共计 18 份为未知样品,然后以其余分值的样品为基础建立 PLS 定量模型,见图 3。

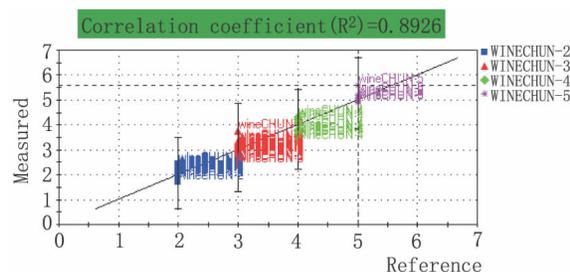


图 3 黄酒醇香 PLS 模型

从图 3 中得到定量曲线的相关系数为 0.9448,线性关系较好,然后将随机抽取出来的酒样在此模型上进行投影,预测其得分。

再以上述未知样作为标准样品建立 PLS 模型,以上述已知样作为未知样在模型上投影进行交互验证,结果见图 4。

图 4 所示交互验证的 PLS 模型中的相关系数为 0.9846,线性关系良好,将对调过的样品在此模型上进行

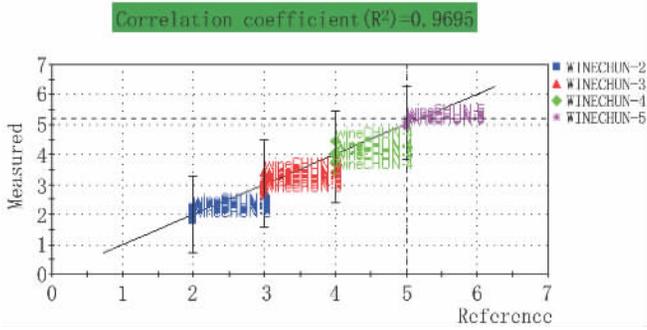


图4 黄酒醇香交互验证 PLS 模型

投影定量,所有样品定量结果见表1。

表1 37个黄酒样品醇香评分交互验证预测结果 (分)

样品编号	醇香得分	预测得分	样品编号	醇香得分	预测得分
1	2	2.09	20	3	3.15
2	3	3.13	21	3	2.87
3	2	2.20	22	4	3.98
4	3	3.08	23	4	4.25
5	3	3.27	24	3	3.36
6	2	2.19	25	5	5.73
7	3	2.97	26	2	2.18
8	3	3.11	27	4	4.40
9	3	3.07	28	2	2.28
10	2	2.11	29	4	3.89
11	2	2.31	30	3	3.12
12	3	3.25	31	5	5.32
13	2	2.02	32	2	2.16
14	2	2.04	33	3	2.86
15	3	3.13	34	3	3.05
16	4	4.20	35	2	1.92
17	2	2.29	36	3	3.32
18	3	3.22	37	2	2.24
19	2	2.25	/	/	/

从表1可以看出,所有样品的醇香得分经交互验证显示,验证准确率为97.3%。其中25号样品醇香分值为5分的酒样,其预测得分略高,查得此样品为40年陈酿,而31号样品醇香分值为5分,预测结果相对接近,查得此样品为20年陈酿。这可能是由于二者年份上的差异加上评分机制最高为5分,而导致预测结果略有偏离。在实际感官品评时,不影响其得到最高分值。

2.2 陈香定量模型

陈香主要由黄酒中的酯类和微量的醛类物质形成,它也是影响黄酒香气品评的重要指标之一。同醇香一样处理,使用人工感官评分,将37个酒样各自的陈香以0~5分的范围打分,然后将对应分数的酒样采集到的数据进行分组。得到的DFA模型见图5。

由图5看出,陈香分值沿图5左图中所示箭头方向递增,其中DF1占81.8%、DF3占2.1%。从图5中左图

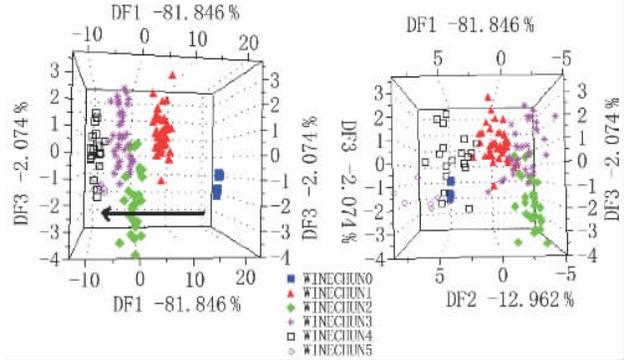


图5 黄酒陈香 DFA_3D 模型

可以看到,在DF1方向上,陈香分值为4分和5分的样品差异不明显,其余分值差异较明显,这说明在陈香分值为0~4分的酒样中,DF1占最主要因素;而在图5中右图所示陈香分值为4分和5分的酒样差异较明显,这说明DF2和DF3在陈香分值为4~5分的酒样区分中占主要因素,图5中DF2占13.0%。

同样,对陈香分组中的样品进行交互验证,建立定量曲线,得到PLS定量模型。2个定量模型的相关系数分别为0.9436和0.9192,线性关系较好,见图6和图7。

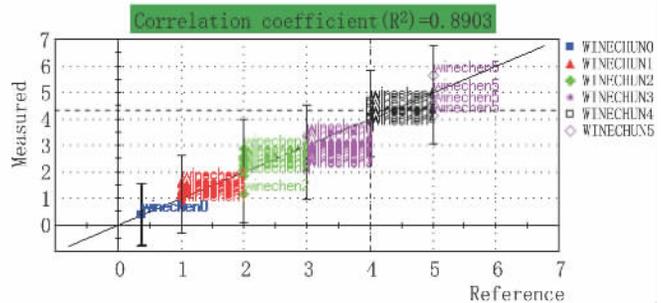


图6 黄酒陈香 PLS 模型

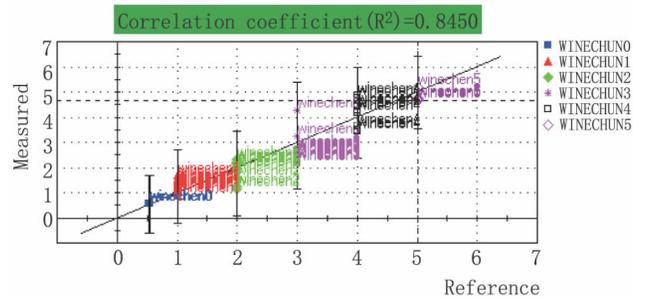


图7 黄酒陈香样品交互验证 PLS 模型

将进行交互验证的样品分别在对应的PLS模型上投影,进行陈香分值预测,结果见表2。

从表2中可知,预测结果与感官评分相比,准确率在97.3%,其中25号样品预测结果偏高,这与醇香预测结果相符合,其原因如2.1中分析所述。同样在实际感官品评时,不影响其得到最高分值。

2.3 焦香定量模型

表2 37个黄酒样品陈香评分交互验证预测结果 (分)

样品编号	陈香得分	预测得分	样品编号	陈香得分	预测得分
1	0	0.13	20	3	3.24
2	1	1.12	21	3	3.09
3	1	1.17	22	4	3.75
4	2	2.36	23	5	5.29
5	3	2.98	24	4	4.15
6	3	3.20	25	5	6.51
7	2	1.97	26	1	1.40
8	2	2.03	27	4	4.19
9	1	1.28	28	1	1.06
10	1	1.27	29	4	4.27
11	1	1.03	30	3	3.15
12	3	3.25	31	5	5.40
13	0	0.31	32	2	2.23
14	1	1.26	33	2	2.41
15	3	2.78	34	3	3.19
16	4	4.04	35	1	1.08
17	2	2.07	36	1	1.33
18	3	2.85	37	2	2.34
19	1	1.33	/	/	/

黄酒中的焦香味主要来自于类黑素(山东即墨老酒除外),是单糖、二糖、低聚糖和氨基酸通过美拉德反应而生成,具有一种焦香味。一般伴有轻量、和谐的焦香是允许的。焦香味主要存在于陈年半甜型和甜型黄酒中,当半干型黄酒兑入一定量的陈年半甜型和甜型黄酒时,也会产生焦香味。实验中选取的37个酒样中有10个酒样具有不同程度的焦香。将不同分值的酒样分组赋值后,得到黄酒中焦香的DFA模型,见图8。

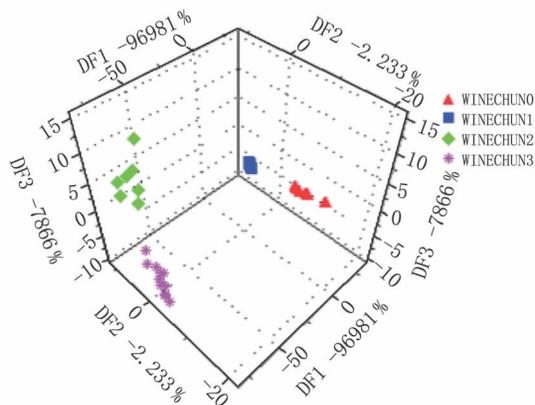


图8 黄酒焦香 DFA-3D 模型

从图8中可以看出,4个焦香分值的酒样分布具有显著的区域性。在区别0分与1分的酒样时DF2占主要因素;区别1分与2分的酒样时DF1占主要因素;区别2分与3分的酒样时DF3占主要因素。图中DF1占97.0%,DF2占2.2%,DF3占0.8%。

建立焦香 PLS 定量模型,2个定量模型的相关系数分别为0.9985和0.9998,线性关系良好,见图9和图10。进行交互验证后的数据见表3。

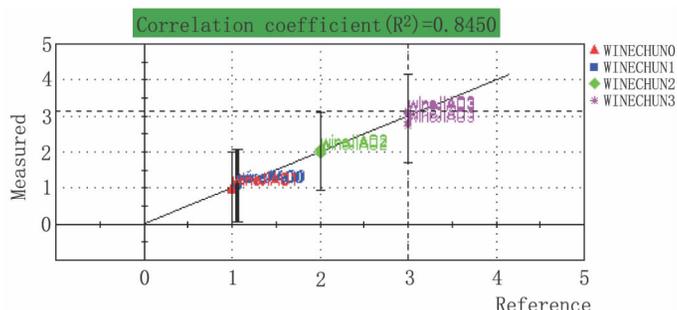


图9 黄酒焦香 PLS 模型

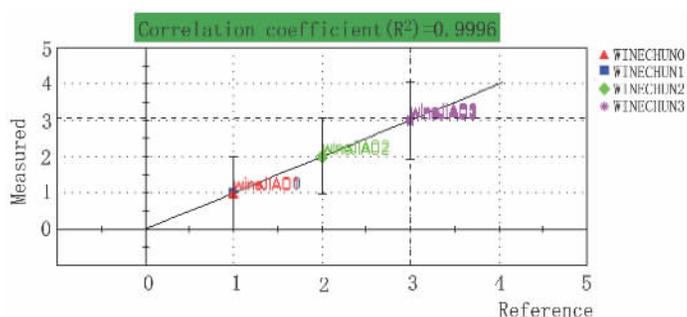


图10 黄酒焦香样品交互验证 PLS 模型

表3 37个黄酒样品焦香评分交互验证预测结果 (分)

样品编号	焦香得分	预测得分	样品编号	焦香得分	预测得分
1	1	1.12	20	3	3.09
2	0	0.21	21	0	0.17
3	0	0.39	22	0	0.24
4	0	0.15	23	0	0.42
5	0	0.04	24	3	3.22
6	0	0.33	25	1	1.33
7	0	0.29	26	0	0.38
8	0	0.24	27	1	1.37
9	0	0.53	28	0	0.24
10	0	0.46	29	0	0.40
11	0	0.10	30	2	2.35
12	0	0.34	31	1	1.20
13	0	0.19	32	1	1.32
14	0	0.22	33	0	0.09
15	0	0.60	34	0	0.18
16	0	0.21	35	0	0.37
17	3	3.16	36	0	0.05
18	2	2.24	37	0	0.12
19	0	0.25	/	/	/

从表3数据分析可以得出,预测结果的准确率在94.6%,其中9号和15号样品结果略为偏高,这可从图9和图10的定量曲线中得到解释,0分与1分的酒样在

(下转第60页)

表2 各参数、不确定度计算结果汇总

项目	数值 x	标准不确定度 u(x)	相对标准不确定度 u(x)/x
u ₁	0.72	0.0049	0.0068
u ₂	1005.4	2.91566	0.0029
u ₃	50	0.042	0.00084
u ₄	50	0.029	0.0048

$$\begin{aligned} \frac{uc(v)}{v} &= \sqrt{\left(\frac{U_1(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{U_2(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{U_3(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{U_4(V)}{V}\right)^2} \\ &= \sqrt{0.0068^2 + 0.0029^2 + 0.00084^2 + 0.0048^2} \\ &= 0.0088 \end{aligned}$$

因此, $u_c(v) = 0.0088 \times 0.72 = 0.0063 \text{ g/L}$ 。

取 $K=3$, 扩展不确定度为: $U = k u_c = 3 \times 0.0063 = 0.019 \text{ g/L}$ 。

该样品总酸的不确定度测量结果为: $X = 0.72 \text{ g/L}$, $U = 0.019 \text{ g/L} (k=3)$ 。

5 结束语

本实验所建立的测量方法能较好地计算出白酒中总

(上接第57页)

定量曲线上距离比较接近, 具有一定程度的相似性。因此, 在使用定量曲线进行定量时, 可以适当提高四舍五入到1分的“门槛”, 如可以定为大于0.8分时才可看作1分。

在本次品评中, 所有酒样均未出现异香, 因此未建立异香定量模型。

3 结论

实验结果显示, 从醇香、陈香、焦香这3个因素来对黄酒的香气成分分别建立定量模型, 进行交互验证后, 准确率分别达到97.3%、97.3%和94.6%。本项目研究是基于电子鼻技术替代人体嗅觉系统对黄酒的香气进行系统化评价的定量模型, 其预测结果重复性好、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。

参考文献:

- [1] Haiyan Yu, Yibing Ying, Xiaping Fu and Huishan Lu. Quality determination of Chinese rice wine based on Fourier transform near infrared spectroscopy[J]. J. Near Infrared Spectrosc, 2006 (14): 37-44.
- [2] 江超, 林峰, 邹慧君, 等. 陈年绍兴黄酒的成分分析与品质鉴定[J]. 食品与发酵工业, 2009, 35(10): 119-123.
- [3] 贺玮, 胡小松, 赵镭, 等. 电子舌技术在普洱散茶等级评价中的应用[J]. 食品工业科技, 2009, 30(11): 125-127.

酸的不确定度值。ISO/IEC17025中要求实验室检测应具有评价测量不确定度的程序, 为此, 本实验所给出的白酒总酸的不确定度评定的详细过程, 可为实验室管理及评价报告提供可资借鉴的科学依据。

参考文献:

- [1] 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/T10345—2007 白酒分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [2] 质量专业技术人员职业资格考试辅导用书编写组. 质量专业理论与实务[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2008.
- [3] 中国实验室国家认可委员会. ISO/IEC17025 检测与校准实验室认可准则[S].
- [4] 国家质量技术监督局. 中华人民共和国国家计量技术规范 JJF1059—1999 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国计量出版社, 1999.
- [4] 李阳, 陈芹芹, 胡雪芳, 等. 电子舌技术在啤酒口感评价中的应用[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(11): 122-127.
- [5] 李华, 丁春晖, 尹春丽, 等. 电子舌对昌黎原产地干红葡萄酒的区分辨[J]. 食品与发酵工业, 2008, 34(3): 130-132.
- [6] 于海燕, 许春华. 基于味觉特征的黄酒酒龄鉴别方法研究[J]. 食品工业科技, 2011, 32(10): 162-165.
- [7] Schaller, E., J. O. Bosset, and F. Escher. Electronic noses and their application to food[J]. Lebens.-Wiss Technol., 1998(31): 305-316.
- [8] Ragazzo - Sanchez, J.A., Chalier, P., Ghommidh, C. Coupling gas chromatography and electronic nose for dehydration and desalcoholization of alcoholized beverages Application to off-flavour detection in wine[J]. Sensors and Actuators B, 2005, 106: 253-257.
- [9] Pearce T.C, Garner J.W, Friel S, Bartlett P.N, Blair N, An electronic nose for the monitoring of the flavour of beers[J]. Analyst, 1993, 118: 371-377.
- [10] 许春华, 肖作兵, 牛云蔚, 于海燕. 电子鼻和电子舌在果酒风味分析中的应用[J]. 分析与检测, 2011, 37(3): 163-167.
- [11] Duchene J., Leclercq S., An optimal transformation for discrimination principal component Analysis[J]. IEEE Trans on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1988, 6: 978-983.
- [12] 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.
- [13] Alpha MOS, Technical Note N-DT-01: Statistical Analysis[M]. released October 2002: 1-5.