

主要香型白酒的电子鼻指纹图谱

高永梅, 刘远方, 李艳霞, 李景明, 石宝霞, 倪元颖

(中国农业大学食品学院, 北京 100083)

摘要: 用 GC-flash 型电子鼻对 3 种香型(浓香、清香、酱香)白酒进行识别。结果表明, 得到的 PCA 指纹图谱可以直观地看出 3 个香型酒分别分布在 3 个独立的区域, 造成这种差别的主要因素是色谱图中的 12 个峰决定的第一主成分, 在此实验研究中第一主成分的累积贡献率为 99.436%。该方法可以作为进一步分析白酒香型之间的关系及新型香型划分的初步参考依据。

关键词: 白酒; 电子鼻; 香型; PCA 指纹图谱

中图分类号: TS262.3; TS261.4; TS261.7

文献标识码: A

文章编号: 1001- 9286(2008) 05- 0038- 03

Electronic Nose Fingerprint of Liquor of Main Flavor Types

GAO Yong-mei, LIU Yuan-fang, LI Yan-xia, LI Jing-ming, SHI Bao-xia and NI Yuan-ying

(College of Food Science & Nutritional Engineering of China Agricultural University, Beijing, 100083, China)

Abstract: GC-flash type electronic nose was used to analyze liquor of three main flavor types (Luzhou-flavor, Fen-flavor and Maotai-flavor). The obtained PCA fingerprint results indicated that the fingerprint of liquor of three main flavor types distributed in three independent areas and such difference caused by the first main components (determined by 12 peaks in the spectrum). In the experimental study, it was found that the accumulative contributing efficiency of the first main component was 99.436 %. Besides, such method could be applied for further analysis of the relations among liquor of different flavor types and for the classification of liquor of new flavor types.

Key words: liquor; electronic nose; flavor types; PCA fingerprint

电子鼻技术是近年来发展较快的一种人工嗅觉系统, 国外对电子鼻的研究最早可追溯到 1961 年^[1]。当时 Moncrieff 制成了一种机械式的气味检测装置。1964 年 Wilkens 和 Hatman 基于气味分子在电极上发生氧化还原反应的原理, 建立了第一个人工嗅觉系统(也称电子鼻)。1982 年, 英国 Warwick 大学的 Persaud 和 Dodd 模仿哺乳动物嗅觉系统的结构和机理提出了电子鼻的概念^[2]。随着材料科学、制造工艺和相关学科的发展, 经过 Warwick(英国)、Toulouse(法国)和 Tuebingen(德国)等大学的研究人员十几年的努力, 电子鼻的研究取得了实质性的进展。目前, AlphaMOS(法国)、Airsense(德国)等公司已经生产出商品化的电子鼻设备, 这些设备可以应用在包括食品工业在内的许多应用领域。

目前, 大多电子鼻是传感器型的, 包括金属氧化物半导体(MOS)电导型、导电聚合物(CP)电导型、石英晶体微秤(QCM)型、表面声波(SAW)形、MOS 场效应晶体管(MOSFET)型等。然而, 传感器型电子鼻有一个缺点就是容易发生传感器中毒现象, 基于这个缘故, Al-

phaMOS 公司研制出了气谱型电子鼻, 即该实验使用的 GC-flash 型电子鼻。该电子鼻带有的配套数据处理软件如主成分分析软件(PCA)、判别函数分析软件(DFA)、偏最小二乘法(PLS)等可以快速得到处理结果。使用该电子鼻来对白酒中的几个主要香型进行了区别研究。

1 电子鼻结构及分析原理

1.1 GC-Flash 型电子鼻构成

该电子鼻使用二维气谱原理, 由 1 个进样口、1 个非极性柱 DB05、1 个弱极性柱 DB1701、1 个捕集器(Trap TENAX)、2 个氢火焰监测器(Detectors FID)构成, 白酒样品使用动态顶空产生气体后, 从进样口进入电子鼻系统, 用泵抽到 Trap 中, 进行吸附、解吸附, 达到浓缩的效果后, 经由进样口下端分配到 2 个柱中, 再经 FID 检测。电子鼻的分析原理见图 1。

样品经由双柱分析后, 在 EZstart 分析软件中出现图 2 所示的信号曲线。图 2 中的峰与气谱不同, 气谱中每个峰代表 1 种单一的组分, 而图 2 中的 1 个峰可能是

基金项目: 农业部“948”引进项目 Z33 的资金支持。

收稿日期: 2008-01-11

作者简介: 高永梅(1977-), 女, 内蒙古族, 中国农业大学食品学院工学硕士, 研究方向: 天然产物分离提取与功能食品。

通讯作者: 倪元颖, email: niyuany@163.com.

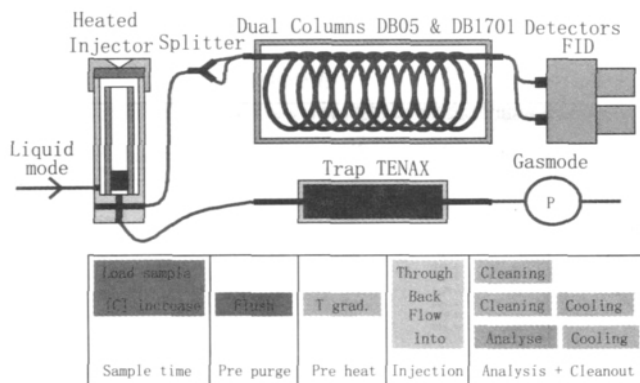


图1 GC-Flash型电子鼻分析原理

1种物质也可能是几种物质。图2中显示的2个信号曲线分别为2个色谱柱分析的信号曲线。

该谱图经过积分处理后,数据被输送到AlphaSoft处理软件中,建立样品数据库(Library),然后经过处理方法的优化就可以得到所需样品的PCA指纹图谱或PLS线形曲线。

1.2 GC-Flash型电子鼻多元统计软件AlphaSoft数据处理原理介绍

上述色谱图经过EZStart谱图分析软件进行积分后,便会得到一系列的数值型参数,这些参数可以用来建立数据库,通过建立数据库可以把色谱图中的信息转化成Alphasoft多元分析软件可以识别分析的数据类型(*.lbx),从而进行多元统计分析,数据转换及分析过程见图3所示。

2 材料与方法

2.1 实验材料

2.1.1 样品

浓香型酒: 古井贡酒(4个样)、五粮液(3个样)、郎酒(2个样)、西凤酒(2个样)、双沟(4个样)、泸州贡酒(2个样)。

清香型酒: 牛栏山二锅头(3个样)、汾酒(3个样);

酱香型酒: 茅台迎宾酒(2个样)、贵州茅台(2个样)。

2.1.2 实验仪器

GC-Flash型电子鼻: 法国AlphaMOS公司; 自动进样器: 法国AlphaMOS公司。

电子鼻双柱升温条件: 40 保留1s,以3 /s的速度升温到220 保留3s,程序升温总时间为64s;

Trap升温程序: 35 → 250 ; Trap吹扫时间: 20s; 进样时间: 2000ms; 进样口温度: 200 ; 测器温度: 200 ; 样品量: 100 μL; 进样量: 1.5 mL; 顶空条件: 80 25min; 气体顶空样品瓶: 10 mL。

2.2 实验方法

2.2.1 样品顶空产生方法

样品准备: 取100 μL白酒样品于10 mL的样品瓶中,用于顶空直接分析;

顶空样品制备: 在搅动速度为500 r/min的6-位加热箱中进行顶空样品制备。

2.2.2 样品的电子鼻分析

采用每个样品6个重复,每次进样用5 mL的自动进样针抽取顶空样品1.5 mL,在设定条件下进行分析。

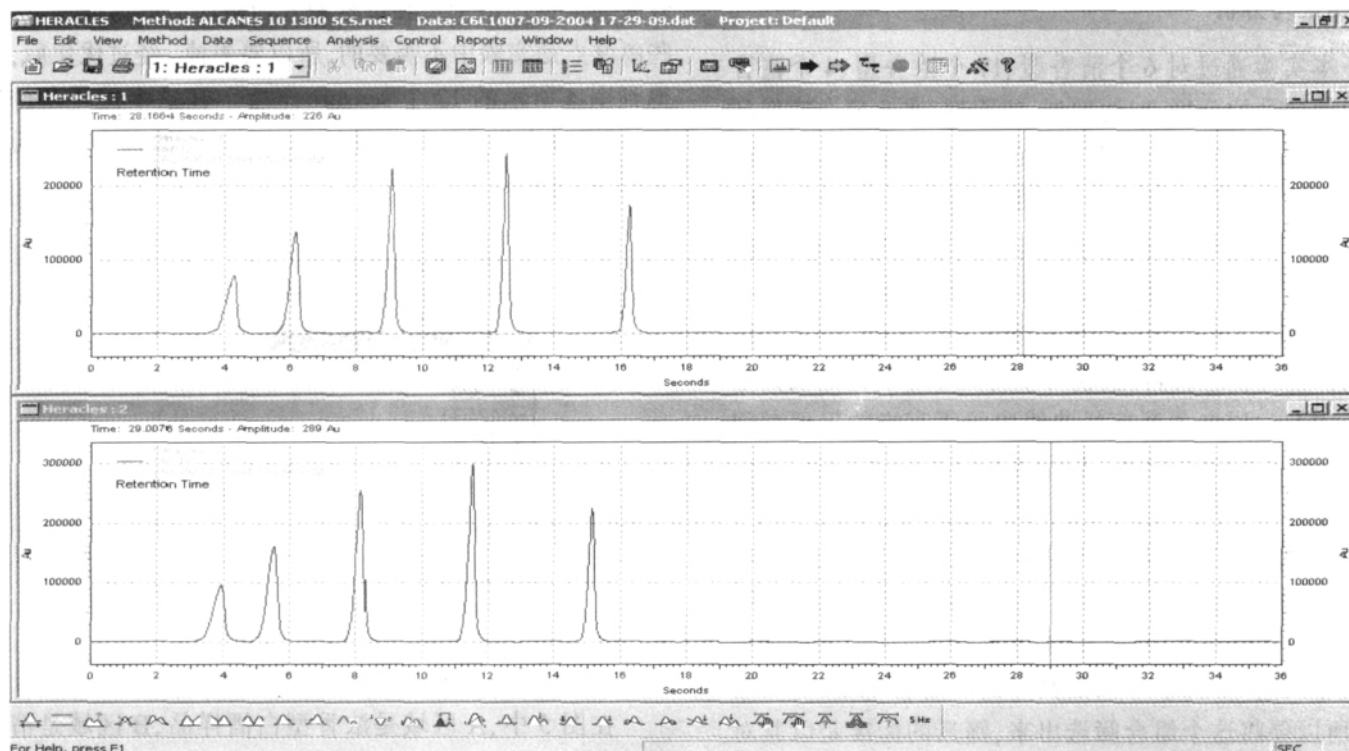


图2 电子鼻双柱信号曲线

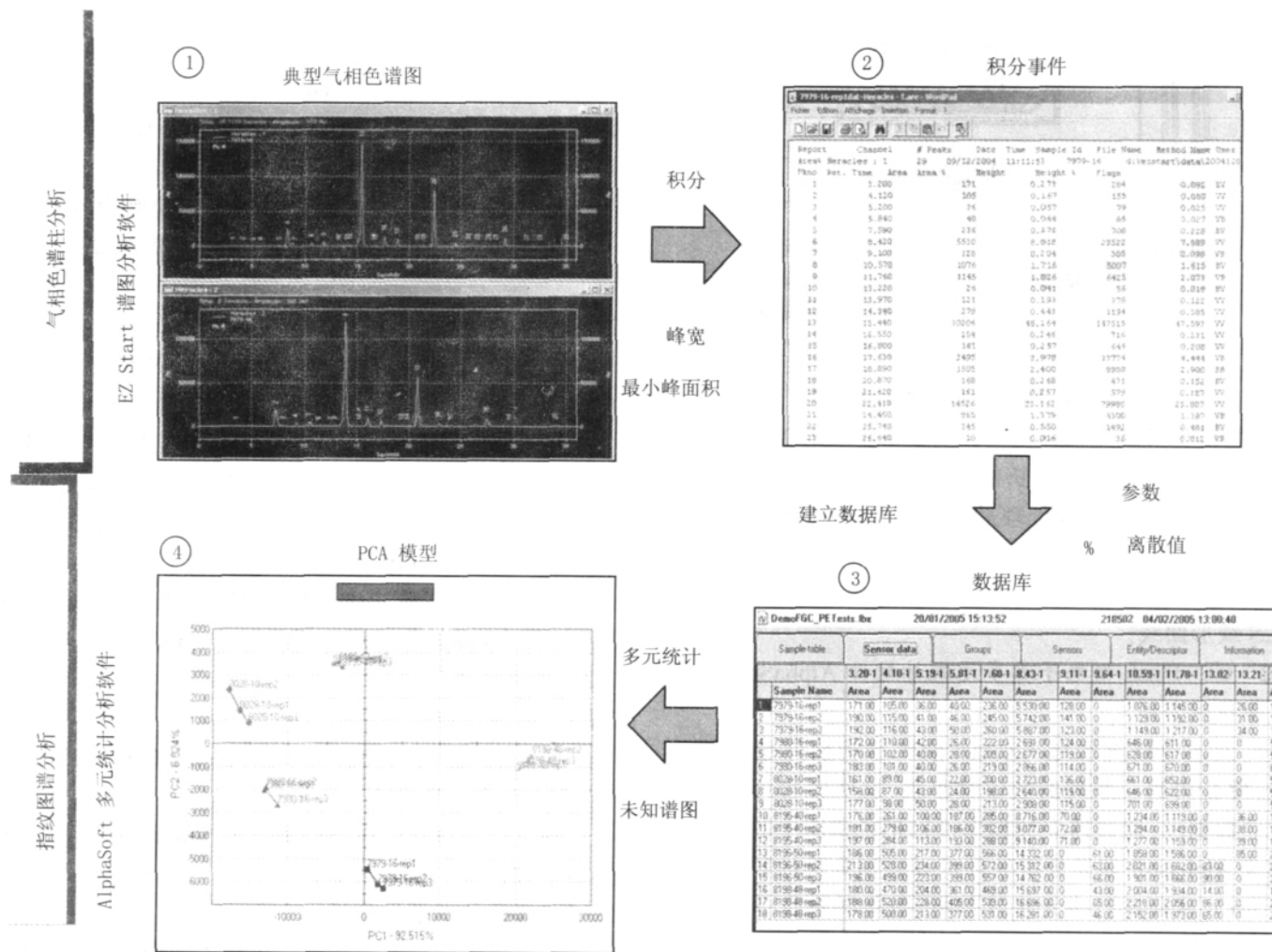


图 3 数据处理过程

3 结果与分析

本实验通过对 6 个清香型、17 个浓香型、4 个酱香型白酒样品的分析,对清香型、浓香型、酱香型白酒样品的代表性成分的电子鼻信号曲线积分,将电子鼻信号曲线中的气谱峰的保留时间、峰面积等谱图信息转化为数值信息,然后通过 AlphaSoft 多元统计软件将积分后的数据信息转化为数据库文件格式 *.lhx, *.lhx 是 AlphaSoft 多元统计软件可以识别分析的文件格式。经过文件格式及谱图信息的转化,就可以得到以分析样品及其重复作为行,以电子鼻信号曲线中的所有峰的保留时间(sensors)作为列的矩阵,利用该矩阵即可进行 PCA 分析。

做 PCA 分析时要对该矩阵进行优化,包括 sensors 的选择和离群点的去除。由于最初得到的矩阵,包括所有的峰的保留时间(即所有的 sensors),而决定 3 种香型之间差别的 sensors 却只是其中的一部分 sensors 的组合,所以要将这个组合筛选出来,筛选的标准是与其对应的 PCA 图谱的识别指数、PC1 的累积贡献率及识别

效果为依据。由于实验过程的人为错误造成离群点,这些离群点是实验中不需要的,所以要去掉。经过优化后,得到图 4 所示的 12 个 sensors 组合。在这个优化条件下,可以对优化后的矩阵进行 PCA 分析,得到图 5 所示的 PCA 图谱。

Sample table	
Sensor names	
☒	4.71-1
☒	6.17-1
☒	7.92-1
☒	12.53-1
☒	14.30-1
☒	20.14-1
☒	21.99-1
☒	26.37-1
☒	6.78-2
☒	19.27-2
☒	25.04-2
☒	26.82-2

图 4 3 种香型 PCA 图谱图

在图 5 中, A 区域是浓香型白酒样品, B 区域是清

(下转第 44 页)

社, ????? .

- [2] (瑞典)卡帕(Kapper, CO).微波在有机和医药化学中的应用[M].北京:化学工业出版社, ????? .
- [3] 郑建仙.功能性糖醇[M].北京:化学工业出版社, ????? .
- [4] 刘志皋.食品营养学[M].北京:中国轻工业出版社, ????? .
- [5] 轻工院校《有机化学》编写组.有机化学[M].北京:北京师范大学出版社, ????? .
- [6] 吴志刚.川芎嗪的药理学进展[J].汉化工学院学报, 2003, (1): 28- 32.
- [7] 李公宝.四甲基吡嗪抗血小板活性及抗栓治疗[J].中国微循环, 1997, (2): 110- 112.
- [8] 冯景奇, 柳钟勋.当归内酯拮抗环孢菌素 A、氢化可的松及抗肿瘤药物的免疫抑制作用[J].中国免疫学, 2000, (1):

22- 24.

- [9] 鲁佳慧.功能性红曲研究进展[A].2003 年全球华人保健(功能)食品科技大会论文集[C].????? .
- [10] 童群义.红曲霉产生的生理活性物质研究进展[J].食品科学, 2003, 24(10): 163- 167.
- [11] 李航, 李学旺, 段琳, 李晨红.洛伐他汀对肾小球系膜细胞增殖及细胞周期时相的影响[J].中国医学科学院学报, 2002, 24(1): 63- 66.
- [12] 纵伟, 赵光远, 张文叶.阿魏酸研究进展[J].北京:中国食品添加剂, 2006, (3): 71- 73.
- [13] 徐占成, 张新兰, 张毅.中国名酒剑南春香味物质的生成途径与作用的探讨[J].酿酒, 2005, (2): 1- 6.

(上接第 40 页)

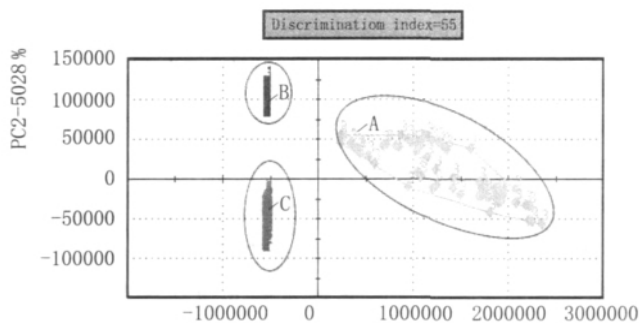


图 5 3 种香型的 PCA 二维图谱的 sensors 优化组合

香型白酒样品, C 区域是酱香型白酒样品, 可以看出这 3 种不同香型的白酒样品分别聚集在 PCA 谱图的不同区域, 而且相同香型的各个样品点较为集中地聚集在一起。在图上方的指示框为绿色, PCA 识别指数为 55, 表明符合识别要求。这一点很好地证明了 GC- Flash 型电

子鼻完全可以用于白酒不同香型的香气区分研究。

在图 5 中, 横坐标代表的是 PC1 的累积贡献率, 纵坐标为 PC2 的累积贡献率。PC1 的累积贡献率为 99.436 %, PC1 和 PC2 的累积贡献率之和为 99.9388 %, 说明 3 种白酒香型之间的差别主要由第一主成分决定。

图 4 中的 12 个 sensors 就是区别 3 个香型酒的 12 个峰, 结合 PCA 图谱的识别指数、PC1 的累积贡献率及识别效果可以证明所选择的 12 个 sensors 组合的是合理的。

参考文献:

- [1] Gardner JW, Bartlett P N. A brief history of electronic nose[J]. Sensors and Actuators B, 1994, 18- 19: 211- 220.
- [2] K Persaud, G Dodd. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian factory system using a model nose[J]. Nature, 1982, 299(5881): 352- 355.

山东省泰安市夏张泰山酿酒设备厂 产 品 简 介

我厂是生产酿酒设备的专业厂家, 产品畅销全国各地, 以注册商标(望海)生产的 JFB 封闭冷却器、套管冷却器, 是肖家世代传人在祖传工艺的基础上自 1984 年研制的新型节能产品, 1987 年通过省级酿酒专家鉴定, 产品质量达国内先进水平, 属国内首创, 是一种理想的酿酒冷却设备。主要产品还有

移动打茬机、灌装机、灌装线、移动式酒尾提酒器、双层节能保温甑锅、压轴流通风机、酿酒原料对辊锤式粉碎机、压纹封盖机、酒篓、酒罐等。我厂以优质的服务、可靠的质量、最低廉的价格, 愿为各酿酒厂家提供理想的酿酒设备。

联系人: 肖立水, 肖立国

电 话: (0538) 8311090 8311292

手 机: (0) 13605383629

