

电子鼻对绍兴黄酒酒龄的判别研究

江涛,李博斌,郑云峰,曾金红,黄晓丽,余燕飞

(国家黄酒产品质量监督检验中心,浙江 绍兴 312071)

摘要: 使用 Flash GC 型电子鼻代替人工感官品评对黄酒进行酒龄定量研究。结果表明,建立的 PLS 模型对所选黄酒的酒龄预测结果平行性好,定量准确。适用于大量酒样酒龄的批量判别,结果可信度高。

关键词: 鉴评方法; 电子鼻; 黄酒; 酒龄; 定量

中图分类号: TS262.4; TS261.7; TS971

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2012)01-0039-03

Research on the Use of Electronic Nose to Determine Wine Age of Shaoxing Yellow Rice Wine

JIANG Tao, LI Bobin, ZHENG Yunfeng, ZENG Jinhong, HUANG Xiaoli and YU Yanfei

(National Yellow Rice Wine Product Quality Supervision & Testing Center, Shaoxing, Zhejiang 312071, China)

Abstract: Flash GC electronic nose was used instead of sensory evaluation to determine wine age of yellow rice wine. The results suggested that the established PLS model could accurately predict wine age of the selected yellow rice wine samples. Electronic nose was suitable for batch determination of wine age of a large amount of yellow rice wine samples and the determination results were highly reliable.

Key words: determination methods; electronic nose; yellow rice wine; wine age; quality determination

目前,对黄酒酒龄的判断仍然停留在依赖于品酒师对酒的色、香、味的感官鉴定,而主观感觉受干扰的因素较多,并且还未制定其相应的国家标准。再者,高级品酒师数量有限,不可能对市售黄酒进行一一鉴别。同时传统的鉴别方法对黄酒中呈香成分和风味组分的分析很难对酒龄形成系统、准确、有效的判断。一部分不法之徒在利益的驱使下正是利用了这种缺陷,将低档酒冒充高档酒,或者勾兑时使用的基酒用量未达到国家标准要求,而从中牟取暴利。

电子鼻的研究始于 20 世纪 80 年代初期,它通过对目标物中具有挥发性气体、有机物等进行捕集分析,对采集到的数据进行统计计算分析,使用一系列的传感器来模仿嗅觉,被用来检测和区分复杂样品的气味,加上其成本低廉,因而能够被广泛用于化妆品、烟草、制药等工业。在过去 10 年里,已经出现了大量报道使用电子鼻进行各项研究的文献^[1-4],其中应用最显著的领域就是食品质量控制^[5],尤其在酒类品牌的鉴定、食品原料的检验方面具有极大的实际应用价值^[6-8]。截止 2008 年,全世界电子鼻商业产品的供应商已经达到 18 家,如法国 Alpha MOS、美国的 Cyrano sciences 等^[9]。大多数电子鼻为传感

器型,包括金属氧化物半导体(MOS)电导型、导电聚合物(CP)电导型、石英晶体微称(QCM)型、表面声波(SAW)型、MOS 场效应晶体管(MOSFET)型等,但传感器容易发生中毒现象^[10]。

法国 Alpha MOS 生产的 HERACLES Flash GC 型电子鼻,它内置 Trap,可以大大提高检测灵敏度;同时其荣获专利的柱鞘加热技术,升温速率最高可达 25 °C/s;采用气相色谱的原理,配置两根极性不同的色谱柱及两个 FID 检测器来采集数据,且其柱径为 0.1 mm,具有极高的理论塔板数,所采集到的数据形式见图 1。通过采集大量数据,并使用自主知识产权的多变量统计分析软件对数据进行 PCA(主成分分析)、DFA(判别因子分析)以及 PLS(最小线性回归分析)等分析,达到定性和定量的目的,同时也有效解决了传感器中毒的问题。本研究采用上述仪器,由浙江塔牌绍兴酒有限公司提供各种年份不同的黄酒为研究基础,建立定量曲线,对黄酒的酒龄进行初步定量判别研究。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

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:2011-12-07

作者简介 江涛(1980-),男,安徽人,工程师,硕士研究生,研究方向:食品中有毒有害物质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 2012-01-05;地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20120105.2030.001.html>。

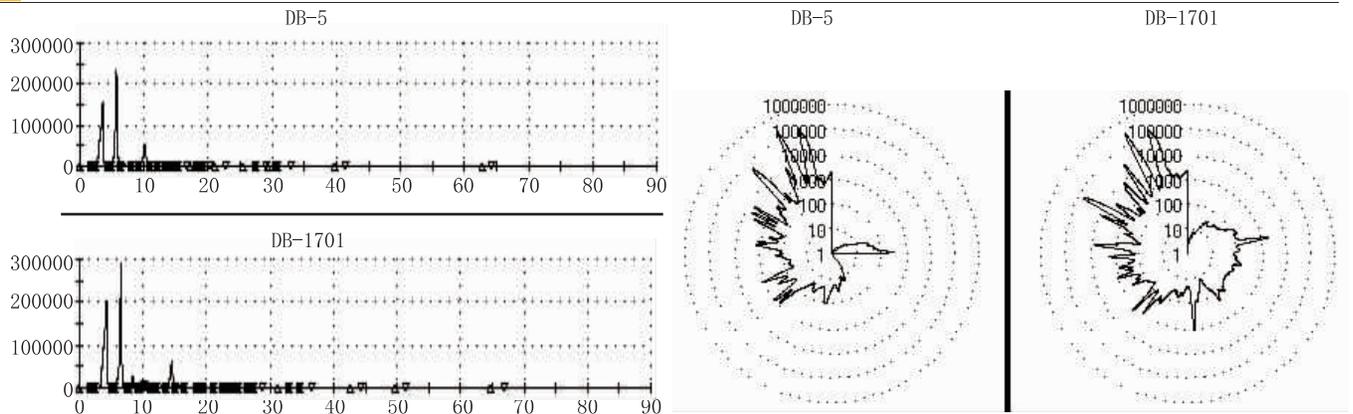


图1 Flash GC型电子鼻数据色谱图和雷达图

法国 AlphaMOS 的 HERACLES Flash GC 型电子鼻,带自动进样器;10 mL 气体顶空进样瓶;Transfepette 1mL 移液器。

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为由 40 °C 以 2 °C/min 速率升温至 200 °C;Trap 管初始温度 40 °C,解吸温度 250 °C。

取样量 1 mL,进样量 1.5 mL,顶空进样器 50 °C、5 min。

1.2 样品

浙江塔牌绍兴酒有限公司提供年份分别为 3 年、5 年、8 年、10 年的黄酒样品。每个年份酒备 45~50 个样品。

1.3 实验方法

1.3.1 已知酒龄建模样品的电子鼻数据采集

以移液器取 1 mL 黄酒样品至 10 mL 顶空瓶中,用 500 r/min、40 °C 的加热器预热 5 min 后,在预设的仪器条件下,自动进样。每个样品做 4 次平行。

1.3.2 未知酒龄样品的电子鼻数据采集

同样以移液器取 1 mL 黄酒样品至 10 mL 顶空瓶中,在上述相同条件下使酒样自动进样,做 4 次平行。

2 结果与分析

本研究通过选取 3 年、5 年、8 年、10 年的黄酒,每个年份取 45~50 个样品,进行数据采集,每个样品做 4 次平行。每组数据包含保留时间、峰高、峰面积等信息,并通过仪器自带的多变量统计软件将其格式统一化,得到以响应值和保留时间为行和列的矩阵式单个数据库文件。

2.1 传感器的选择

不同的样品,其特征谱图均会有一些的差异,传感器的选择直接关系到最后建立的模型预测酒龄的准确性。本研究在选择传感器时,根据每一个特征峰所占权重大小进行选择,去除黄酒中最普通的乙醇峰,选择了权重较大的 16 个特征峰保留时间作为虚拟传感器,建立模型,

见图 2。

Index	Sensors	Discrimination power
✓ 5	10.04-1-A	0.933
✓ 15	23.62-2-A	0.877
✓ 13	10.19-2-A	0.866
✓ 6	13.50-1-A	0.860
✓ 4	8.85-1-A	0.804
✓ 7	19.44-1-A	0.801
✓ 2	5.58-1-A	0.783
✓ 11	6.43-2-A	0.778
✓ 12	8.36-2-A	0.764
✓ 14	12.18-2-A	0.743
✓ 3	6.64-1-A	0.707
✓ 9	4.16-2-A	0.698
✓ 8	28.65-1-A	0.374
✓ 10	5.31-2-A	0.319
✓ 1	4.51-1-A	0.313
✓ 16	58.87-2-A	0.079

图2 黄酒酒龄预测模型中传感器的选择

2.2 PCA 模型

在对单个数据进行综合建立数据库后,按照黄酒年份进行分组,选择图谱中权重较大的色谱峰保留时间作为传感器,进行数据筛选。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,它是沿着协方差最大的方向由高维数据空间向低维数据空间投影,所得的各主成分向量相互正交,可以将样本在高维空间的分布通过低维空间而展现出来。该算法不丢失任何样品信息,仅通过降维来达到区分样品的目的^[1]。在本实验中,通过 PCA 分析可以有效地找出数据中的离群点,也即是找出在进行数据采集时,由于操作失误或者仪器故障等偶然因素而出现的错误数据,见图 3。

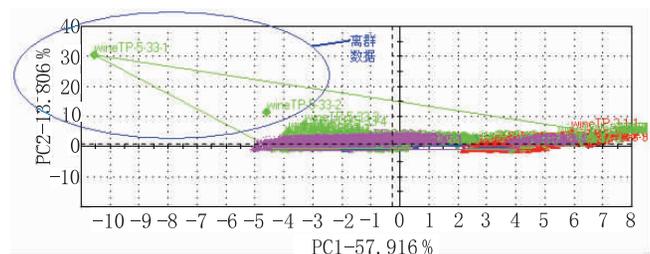


图3 黄酒样品检测数据的 PCA 分析图

从图 3 中可以很容易看到,有几组数据明显离群,需

要将其手动去除,以便更准确的建立定量曲线。同时,也能看到,仅靠简单的 PCA 分析无法达到区分黄酒酒龄的目的。

2.3 DFA 模型

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^[12]。在 DFA 分析时,由于第三主成分所占权重仍然较大,因此此处引入 3D 视图,见图 4。

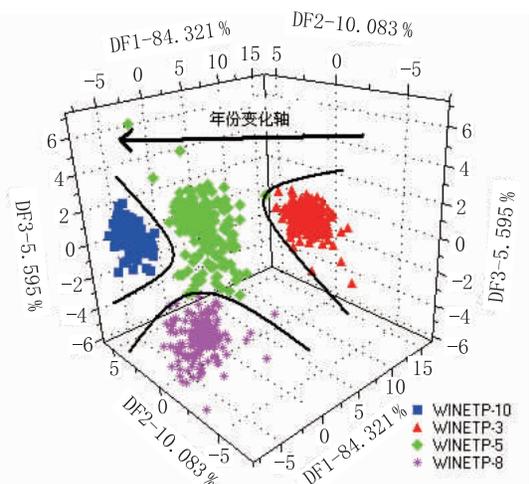


图 4 黄酒样品的 DFA 分析三维模型

从图 4 可以看到,4 个年份不同的酒之间差异非常明显,分别集中分布在 4 个不同区域,且依照如图 4 所示年份变化轴呈线性变化趋势。图 4 中 DF1 占 84.3%、DF2 占 10.1%、DF3 占 5.6%,说明年份酒的差异主要由这 3 个因素来决定,且 DF1 为最主要影响因素。

2.4 PLS 模型

偏最小二乘法 (PLS, Partial Least Squares) 是用来对未知样品进行定量或评分的分析方法^[13],通过大量的训练样品采集数据,建立数据库,并定义描述的定量信息,选择合适的传感器。软件会建立定量曲线,然后将未知样在 PLS 模型上投影,根据建立的定量曲线就会对未知样进行定量预测评分。在本研究中,通过训练 3 年、5 年、8 年、10 年,4 个年份的酒样共计 200 个样品,每个样品做 4 个平行,去除离群点后建立定量曲线,相关系数为 0.975,说明存在较好的相关性,见图 5。

实验随机选择了市售的塔牌黄酒 3 年、5 年、8 年、10 年 4 个年份的酒样,每个年份取 2 个样品作为未知样,对每个样品做 4 次平行,进行投影定量,预测结果见表 1。

同时实验也随机选取了不同厂家的不同年份黄酒进行预测,结果是该模型会将 A 厂生产的 3 年、5 年黄酒识别成 10 年或 20 年的,又或者会将 B 厂生产的 8 年、10 年黄酒识别为 1 年、3 年的。对非塔牌生产的黄酒预测结

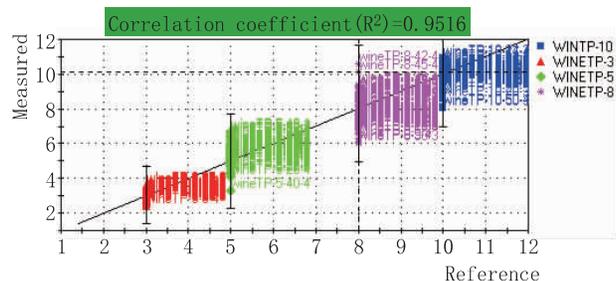


图 5 4 种不同酒龄黄酒的定量曲线

表 1 相同厂家未知酒样的酒龄预测

样品	识别结果(年)				AVE±SD
	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	
3 年-1	3.26	2.83	3.37	3.14	3.2±0.233
3 年-2	2.97	3.06	2.86	3.25	3.0±0.165
5 年-1	5.37	5.16	5.21	5.34	5.3±0.101
5 年-2	5.29	5.08	4.91	5.41	5.2±0.222
8 年-1	7.80	8.15	7.97	8.23	8.0±0.192
8 年-2	7.76	7.69	8.10	7.85	7.9±0.179
10 年-1	10.21	9.90	9.74	10.15	10.0±0.219
10 年-2	9.50	9.68	9.87	10.22	9.8±0.308

果毫无准确性和规律性可言。

3 结论

对同是塔牌生产的黄酒,PLS 模型所预测的结果与实际样品几乎完全吻合,且重复性较好,而对不同厂家生产的黄酒,该模型预测结果与实际样品严重偏离。这可能是由于不同厂家所用原料及生产工艺存在较大差异,导致各自特征传感器所占的权重不同,因此需要对各厂家分别建立定量模型,以便更精确地预测酒龄。

参考文献:

- [1] LEEW W, LEE S Y, SHON H J. Discrimination of Korean tobacco aroma and taste using the electronic nose / tongue and their feasibility in tobacco sensory evaluation [C]. 2004 CORESTA, PTPOST9: 128.
- [2] 毛友安,刘巍,黄建国,等.用电子鼻检测技术比较卷烟烟丝挥发性组分整体性质的研究[J].化学传感器,2007,27(4):36-42.
- [3] Cheli F, Campagnoli A, Pinotti L, et al. Testing Feed Quality: The "artificial Senses"[J].Feed International, 2007(5,6) :24-26.
- [4] JUL IAN W, GARDNER J, HYUN W. An electronic nose system to diagnose illness [J]. Sens Actuators B, 2000(70): 19224.
- [5] Miguel Peris, Laura Escuder-Gilabert. A 21st century technique for food control: Electronic noses[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 638: 1-15.
- [6] M. Garcí a, M.J. Ferná ndez, J.L. Fontecha, et.al. Differentiation of red wines using an electronic nose based on surface acoustic wave devices[J].Talanta, 2006, 68: 1162-1165.

(下转第 46 页)

的重要风味物质。对黍米黄酒和稻米黄酒酒体风格差异的主要影响因素有地域气候、酿酒原料、环境系统中微生物种类和数量、发酵工艺参数,这四者之间又有着千丝万缕的密切联系。

参考文献:

- [1] 傅金泉.黄酒生产技术[M].北京:化学工业出版社,2005:70-72.
[2] 顾国贤.酿造酒工艺学[M].2版.北京:中国轻工业出版社,1996:96-103.
[3] 沈怡方.白酒生产技术全书[M].北京:中国轻工业出版社,

1998:350-359.

- [4] 邵建宁.黍米黄酒酿制新工艺[J].甘肃科技,1998(3):20-21.
[5] 王邦坤.黍米黄酒酿造技术[J].山东食品发酵,2004(2):50-51.
[6] 都海渤,王异静.黍米在清爽型红曲黄酒中的应用[J].酿酒,2008(2):100-102.
[7] 吕金山,梁述归.北方黍米黄酒机械化新工艺研究与探讨[J].酿酒科技,1998(4):54-55.
[8] 邵殿平.Y-AADY 应用于黍米黄酒生产的工艺初探[J].甘肃轻纺科技,1995(4):14-15.

(上接第41页)

- [7] 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.
[8] 张健,赵镭,欧阳一非,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.
[9] 张红梅,何玉静.电子鼻技术的历史、研究现状及发展前景[J].科技信息,2008(27):12-13.
[10] 高永梅,刘远方,李艳霞,等.主要香型白酒的电子鼻指纹图谱

[J].酿酒科技,2008(5):38-40.

- [11] Gardner J.W, Bartlett P.N.. Performance definition and standardization of electronic noses[J]. Sensors and Actuator. 1995,25: 671-686.
[12] Duchene J., Leclercq S., An optimal transformation for discrimination principal component analysis[J].EEE Transon Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1988, 6:978-983.
[13] Michel Tenenhaus, Vincenzo Esposito Vinzi, Yves-Marie Chatelin, Carlo Lauro. PLS path modeling[J]. Computational Statistics & Data Analysis,2005(48):159-205.

2011年中国科技论文统计结果发布会在京召开

本刊讯 2011年中国科技论文统计结果发布会于2011年12月2日在北京国际会议中心召开。会议由中国科技信息研究所主办,参加本次会议的有国家教育部、科技部、卫生部以及国内各高校图书信息中心、各科研院所、各期刊编辑部、各大新闻媒体等共800余人。

本次会议由中国科技信息研究所领导主持,中国科技信息研究所所长贺德方致大会开幕词,中国科学技术信息研究所副所长武夷山宣布了2011年科技论文的统计结果,有关参会代表就中国科技期刊论文产出的总体发展趋势作了相关发言。中国科技信息研究所潘云涛主任就中国科技论文及科技期刊相关研究项目进展也作了介绍,中国科技信息研究所张玉华研究员就大家关注的百种杰出学术期刊和百篇最具影响学术论文的评选作了介绍。

发布会统计结果显示,2001年至2011年,我国共发表国际论文83.63万篇,中国国际论文被引用次数的世界排位上升为第2位,比2010年统计时提升了2位。论文共被引用519.14万次,排在世界第7位,比上一年度统计时提升了1位。我国平均每篇论文被引用6.21次,比上年度统计时的5.87次提高了5.8%。统计还显示,中国各学科论文中的“高被引论文”数量增加到5856篇,排在世界第6位,比上一年统计时上升了1位。从统计结果看,目前我国科技论文无论在品质、影响力上都在逐年提高。

会上发布了2010年度各类科技论文和期刊的统计分析结果《2011年版中国科技期刊引证报告》(核心版)正式发布。经过多项学术指标综合评定及专家评议推荐,2011年全国新入选“中国科技核心期刊”的刊物共有44种,同时退出的刊物有35种。据悉,“中国科技核心期刊”实行动态管理。(萤子)



大会会场