

不同感官等级白酒基酒的聚类分析

祝 成¹ 张宿义^{1,2} 赵金松²

(1.四川理工学院,四川 自贡 643000;2.泸州老窖股份有限公司,四川 泸州 646000)

摘 要: 为了使白酒等级的鉴别与评定更为客观化、数据化,从 3 类不同感官等级 1 年陈白酒基酒 GC 图谱中筛选了 15 个特征指纹峰用于构建指纹图谱。采用系统聚类分析对不同感官等级白酒基酒指纹图谱进行鉴别,所得结果与实际感官评定结果大致相同。说明系统聚类分析可以用来鉴别不同感官等级白酒基酒。

关键词: 白酒; 指纹图谱; 系统聚类分析; 鉴别

中图分类号:TS262.3;TS261.4;TS261.7 文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2011)09-0047-04

Cluster Analysis of Base Liquor of Different Sensory Grade

ZHU Cheng¹, ZHANG Suyi^{1,2} and ZHAO Jinsong²

(1.Sichuan University of Science & Engineering, Zigong, Sichuan 643000; 2.Luzhou Laojiao Co.Ltd, Luzhou, Sichuan 646000, China)

Abstract: To make the identification and the evaluation of Luzhou-flavor liquor more objective and figurative, the fingerprints of base liquor (1 year liquor age) of three different sensory grades were obtained and 15 representative fingerprint peaks from GC profiles were screened out to establish fingerprint data. The discrimination of the fingerprint was performed by hierarchical cluster analysis. The results showed that the discrimination of base liquor of different sensory grade by such fingerprint was generally the same as sensory evaluation. Therefore, such method could be used to discriminate base liquor of different grade.

Key words: liquor; fingerprint; cluster analysis; discrimination

我国白酒与白兰地、威士忌、伏特加、朗姆酒、金酒并列为世界六大蒸馏酒,是宝贵的民族遗产。作为传统行业,白酒在生产与质量控制等很多环节都还依靠经验而定,对白酒缺乏系统的认识。随着分析手段的发展,揭示了白酒的风味与白酒中微量成分及其量比关系有着很大的联系。但受现阶段研究条件的限制,对全部微量成分进行准确的定性或定量尚有一定困难。

指纹图谱是指经预处理的样品,通过色谱或光谱等技术手段分析后得到的能够表示该样品特性的谱图或图像。指纹图谱不需定量测定样品的各种化学成分,而只需要将样品中化学成分的含量和比例关系以色谱或光谱图谱反映出来,从宏观上整体性地看问题。因此,指纹图谱解决了白酒中风味成分众多且不易定性或定量这一难题,能更科学地应用于白酒分析和质量控制。

现阶段,指纹图谱主要应用于白酒质量的稳定性评价、白酒香型的鉴别和白酒贮存年限的判别等方面,而关于将指纹图谱与白酒感官评价特征相结合对白酒风味进行综合评价,则鲜有报道。本文通过建立不同感官等级白酒的指纹图谱,利用聚类分析进行鉴别研究,将指纹图谱与感官评定相结合,能够更有效地评价白酒质量、界定白

酒的特色。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与材料

气相色谱仪,Agilent 7890 气相色谱仪。

泸型白酒:3 类不同等级贮存一年以上的基础酒各 10 个共 30 个酒样,由泸州老窖股份有限公司提供。甲类 10 个酒样标号依次为 1.1~1.10;乙类 10 个酒样标号依次为 2.1~2.10;丙类 10 个酒样标号依次为 3.1~3.10。

1.2 色谱条件

色谱柱为 DB-Wax 毛细管柱,柱长 60 m,内径为 0.25 μm 。程序升温步骤为:初始柱温 30 $^{\circ}\text{C}$,保持 6 min,以 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 40 $^{\circ}\text{C}$,再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 100 $^{\circ}\text{C}$,然后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$,再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min。载气为高纯氮气,流速为 1.6 mL/min。进样口温度为 230 $^{\circ}\text{C}$,采用分流模式进样,分流比为 40:1。检测器为 FID 检测器,温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 。进样量为 1 μL 。

1.3 感官评定

6 名省级以上的尝评员进行品评定级,本实验所取

收稿日期:2011-05-13

作者简介:祝成(1988-),女,湖北仙桃人,硕士研究生,主要从事发酵工程研究。

通讯作者:张宿义(1971-),男,硕士生导师,教授级高级工程师,国家白酒评委,享受国务院特殊津贴专家。

3 类酒样的感官等级优劣次序依次为:甲>乙>丙。

1.4 相对保留时间与相对峰面积计算

相对保留时间计算公式为: $\alpha=t_i/t_s$ 。其中, t_i 为待测峰的保留时间, t_s 为同一谱图中参照峰的保留时间。

相对峰面积计算公式为: $Ar=A_i/A_s$ 。其中, A_i 为待测峰的峰面积, A_s 为同一谱图中参照峰的峰面积。

参照峰一般选择保留时间居中,峰面积较大的峰,且各峰相对于参照峰的比值应比较稳定。本文选择保留时间为 20.41 min 的 2 号内标峰乙酸正戊酯作为参照峰。

1.5 系统聚类分析

系统聚类分析是目前应用较多的一类数据分析方法。它的基本思想是先将 n 个样本分为 n 类,每类一个样本;然后选择样本点间距离的计算方法,如绝对值距离或欧式距离;再选择类与类之间距离的计算方法,如最短距离法、最长距离法或重心法;将距离最近的两类合并为一个新类,接着计算新类与其他类的距离,再将距离最近的两类合并,这样直到所有的样品合并为一大类为止^[1]。

本实验采用 SPSS17.0 软件进行系统聚类分析。

2 结果与讨论

2.1 特征指纹峰的筛选

经分析,3 类共 30 个酒样中有 37 个共有峰(含 2 号内标峰、不含乙醇峰),将 37 个共有峰中 Ar 较小且在 3 类图谱中数量差别不大的共有峰删除,选取其余 15 个共有峰进行系统聚类分析,所得结果与由所有 37 个共有峰分析所得结果一致。说明该 15 个共有峰已包含原始数据的所有信息,可以作为特征指纹峰。各特征指纹峰见图 1,甲类 10 个酒样 15 个特征指纹峰的相对保留时间 α 和相对峰面积 Ar 见表 1~表 3。

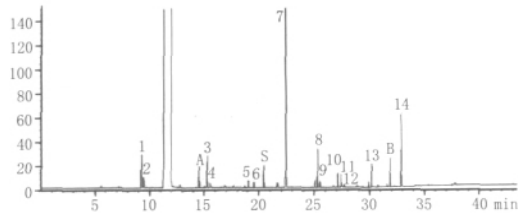


图 1 色谱图谱中 15 个特征指纹峰

图 1 中,S 为参照峰乙酸正戊酯(亦即 2 号内标);A 为 1 号内标:叔戊醇;B 为 3 号内标:2-乙基丁酸;1~14 号为除参照峰 S 外的 14 个特征峰。

甲、乙、丙 3 类不同等级酒样中 15 个特征指纹峰的相对保留时间和相对峰面积分别见表 1~表 3。

由表 1~表 3 可以看出,不同等级白酒基酒在同一相对保留时间下的相对峰面积存在显著差异,故可用该 15 个特征指纹峰的数据来进行系统聚类,将不同等级白酒区分开来。

2.2 采用 15 个特征指纹峰数据进行系统聚类分析结果

2.2.1 聚类进度结果

聚类分析采用类间平均距离连接法,间距以欧氏距离平方计算。聚类进度结果见表 4。

从表 4 可以看出,系数较小的两项比系数较大的两项先合并。由此可发现,第一步为 21 号观测量(即酒样 3.1)和 24 号观测量(即酒样 3.4)合并(系数=0.06),该两项并成的类在第 8 步与 23 号观测量(即酒样 3.3)合并为一类,该 3 项并成的类在第 17 步与 26 号观测量(即 3.6)再合并为一类,依次类推,直到所有的观测量合并为一类为止。

2.2.2 聚类成员表

按照客观事实,将聚类成员数设为 3,采用系统聚类所得聚类成员表见表 5。

表 1 甲类 10 个酒样 15 个特征指纹峰的相对保留时间 α 和相对峰面积 Ar

α	化合物	Ar									
		1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10
0.45	乙酸乙酯	2.060	3.898	2.037	2.732	2.653	2.699	2.238	2.283	3.365	2.335
0.46	乙缩醛	0.948	1.448	0.826	0.814	0.992	0.993	1.179	0.744	1.093	0.881
0.75	丁酸乙酯	1.548	2.364	1.708	1.437	1.205	2.236	1.842	2.079	2.612	1.872
0.76	正丙醇	0.240	0.290	0.191	0.194	0.195	0.204	0.222	0.175	0.209	0.261
0.93	戊酸乙酯	0.342	0.510	0.364	1.410	0.253	0.375	0.389	0.429	0.427	0.396
0.96	正丁醇	0.240	0.303	0.235	0.171	0.212	0.263	0.303	0.314	0.277	0.327
1.00	乙酸正戊酯	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1.10	己酸乙酯	18.621	28.917	23.934	22.024	16.647	21.637	26.612	29.940	25.786	23.020
1.24	乳酸乙酯	1.277	1.338	1.531	1.226	1.620	1.834	1.483	1.303	1.778	1.568
1.25	正己醇	0.210	0.193	0.353	0.162	0.207	0.271	0.362	0.436	0.260	0.408
1.33	正庚醇	0.466	0.426	0.644	0.386	0.211	0.460	0.406	0.508	0.427	0.643
1.34	乙酸	0.520	0.495	0.465	0.448	0.412	0.493	0.487	0.528	0.528	0.543
1.36	糠醛	0.066	0.041	0.051	0.053	0.065	0.067	0.042	0.039	0.046	0.052
1.48	丁酸	0.798	0.538	1.008	0.688	0.388	0.839	0.983	1.439	0.820	1.200
1.61	己酸	2.502	1.813	3.648	2.613	1.475	2.277	3.346	4.220	2.498	4.642

表2 乙类10个酒样15个特征指纹峰的相对保留时间α和相对峰面积Ar

α	化合物	Ar									
		2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	2.10
0.45	乙酸乙酯	1.544	3.845	2.008	1.820	1.604	2.329	1.294	1.918	2.036	1.957
0.46	乙缩醛	0.660	1.212	0.580	0.728	0.919	0.866	0.656	0.847	0.875	0.897
0.75	丁酸乙酯	0.990	2.948	1.148	1.431	1.064	1.294	0.820	1.427	1.566	1.296
0.76	正丙醇	0.125	0.258	0.145	0.162	0.149	0.155	0.122	0.150	0.241	0.146
0.93	戊酸乙酯	0.137	0.511	0.176	0.184	0.175	0.179	0.108	0.164	0.230	0.191
0.96	正丁醇	0.175	0.405	0.115	0.137	0.147	0.136	0.166	0.136	0.146	0.152
1.00	乙酸正戊酯	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1.10	己酸乙酯	13.865	23.159	13.925	12.063	13.355	14.188	12.637	12.620	13.434	15.709
1.24	乳酸乙酯	1.883	1.699	2.495	2.083	2.090	2.168	1.916	2.113	2.007	1.959
1.25	正己醇	0.110	0.214	0.086	0.074	0.092	0.092	0.091	0.079	0.100	0.099
1.33	正庚醇	0.132	0.334	0.156	0.107	0.106	0.134	0.088	0.103	0.161	0.157
1.34	乙酸	0.343	0.575	0.389	0.425	0.366	0.391	0.290	0.401	0.440	0.361
1.36	糠醛	0.069	0.106	0.080	0.063	0.085	0.079	0.075	0.062	0.071	0.056
1.48	丁酸	0.351	0.858	0.298	0.527	0.400	0.343	0.226	0.508	0.593	0.374
1.61	己酸	1.072	2.544	0.876	0.976	1.087	0.959	0.632	0.979	1.203	0.869

表3 丙类10个酒样15个特征指纹峰的相对保留时间α和相对峰面积Ar

α	化合物	Ar									
		3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10
0.45	乙酸乙酯	1.331	1.493	1.150	1.200	1.192	1.433	1.389	0.916	1.341	1.539
0.46	乙缩醛	0.580	1.411	0.564	0.636	0.585	0.708	1.778	0.477	1.608	1.490
0.75	丁酸乙酯	0.859	0.521	0.745	0.729	0.754	0.715	0.303	0.428	0.359	0.345
0.76	正丙醇	0.112	0.283	0.111	0.103	0.103	0.141	0.327	0.106	0.322	0.347
0.93	戊酸乙酯	0.172	0.095	0.167	0.147	0.156	0.136	0.073	0.077	0.092	0.085
0.96	正丁醇	0.104	0.134	0.078	0.090	0.073	0.083	0.151	0.102	0.166	0.150
1.00	乙酸正戊酯	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1.10	己酸乙酯	7.334	4.233	8.174	7.403	7.849	9.349	3.054	6.015	3.269	3.085
1.24	乳酸乙酯	1.959	2.926	1.602	1.898	1.823	1.868	2.598	2.359	2.753	3.050
1.25	正己醇	0.054	0.131	0.060	0.063	0.052	0.064	0.173	0.093	0.167	0.172
1.33	正庚醇	0.064	0.076	0.110	0.084	0.085	0.069	0.068	0.064	0.080	0.079
1.34	乙酸	0.588	0.443	0.568	0.519	0.514	0.361	0.236	0.414	0.307	0.337
1.36	糠醛	0.128	0.068	0.119	0.141	0.144	0.144	0.047	0.116	0.047	0.055
1.48	丁酸	0.637	0.343	0.640	0.601	0.686	0.397	0.124	0.312	0.157	0.148
1.61	己酸	1.106	0.670	1.575	1.022	1.278	0.985	0.500	0.781	0.523	0.515

表4 聚类进度结果

阶	群集组合		系数	首次出现阶群集		下一阶	阶	群集组合		系数	首次出现阶群集		下一阶
	群集 1	群集 2		群集 1	群集 2			群集 1	群集 2		群集 1	群集 2	
1	21	24	0.060	0	0	8	16	11	14	2.428	10	11	25
2	27	29	0.112	0	0	4	17	21	26	3.172	8	0	20
3	23	25	0.251	0	0	8	18	7	9	3.399	0	0	24
4	27	30	0.251	2	0	13	19	4	12	4.829	12	0	21
5	14	18	0.337	0	0	11	20	21	28	5.454	17	0	26
6	11	15	0.387	0	0	9	21	3	4	7.161	15	19	27
7	13	16	0.392	0	0	10	22	1	5	8.918	0	14	25
8	21	23	0.684	1	3	17	23	2	8	10.921	0	0	24
9	11	19	0.728	6	0	10	24	2	7	14.214	23	18	27
10	11	13	0.935	9	7	16	25	1	11	17.760	22	16	28
11	14	17	1.150	5	0	16	26	21	22	22.302	20	13	28
12	4	6	1.356	0	0	19	27	2	3	32.440	24	21	29
13	22	27	1.465	0	4	26	28	1	21	79.904	25	26	29
14	5	20	1.892	0	0	22	29	1	2	255.285	28	27	0
15	3	10	2.003	0	0	21							

表5 聚类成员表

酒样标号	所属群集	酒样标号	所属群集
1.1	1	2.6	1
1.2	2	2.7	1
1.3	2	2.8	1
1.4	2	2.9	1
1.5	1	2.10	1
1.6	2	3.1	3
1.7	2	3.2	3
1.8	2	3.3	3
1.9	2	3.4	3
1.10	2	3.5	3
2.1	1	3.6	3
2.2	2	3.7	3
2.3	1	3.8	3
2.4	1	3.9	3
2.5	1	3.10	3

2.2.3 聚类分析树状图

输出的反映聚类全过程的树状图见图 2。

由图 2 可以明显看出,30 个酒样被聚为 3 类,且基本上与感官定级情况相符。

3 结论

通过对 30 个不同感官等级白酒基酒的色谱图谱进行分析,确定了 3 类不同感官等级白酒的 15 个特征指纹峰。根据 15 个特征指纹峰的相对峰面积数据,采用系统聚类分析对 30 个酒样进行鉴别,所得结果与实际感官评定结果大致相同。说明系统聚类分析可以用来鉴别不同感官等级白酒基酒。

参考文献:

- [1] 章文波,陈红艳.实用数据统计分析及 SPSS12.0 应用[M].北京:人民邮电出版社,2006.

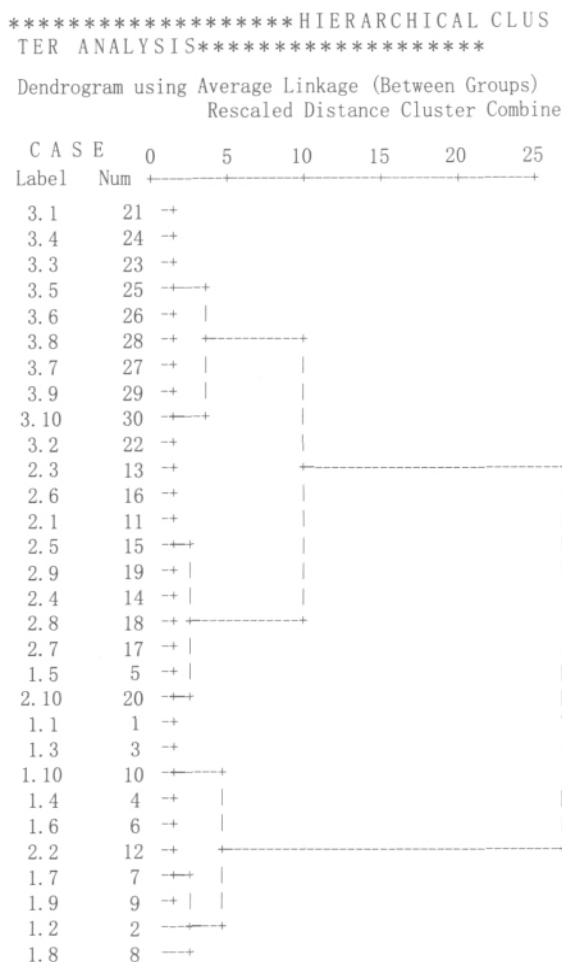


图2 系统聚类全过程的树状图

2011 年贵州省轻工业科学研究所 白酒评委年会在贵阳召开

本刊讯 2011 年贵州省轻工业科学研究所白酒评委年会于 2011 年 8 月 31 日在贵州贵阳召开。年会由贵州省轻工业科学研究所组织召开。此次年会由贵州省轻工业科学研究所所长黄平主持,参会人员有贵州省轻工业科学研究所白酒评委、所食品发酵研究室人员、贵州省科研院所领导及相关企业人员等共 20 余人参加。

会议上黄平所长发表了讲话。他说 进入十二五以来,省委省政府高度重视白酒产业的发展,提出未来十年白酒发展看贵州,到十二五我省白酒产量达到 80 万千升,力争 100 万千升。而白酒的感官品评在白酒质量控制中具有不可替代的作用。我所白酒品评委员会成立一年有余,本着为企业服务的宗旨,为开拓视野,较全面地了解我省主要白酒的质量情况,并不断提高我所白酒评委及相关企业技术人员白酒品评能力,经研究,决定召开贵州省轻工业科学研究所白酒品评委员会 2011 年会。

会议期间,组织全体参会人员进行了白酒 7 轮次明评、专家点评等形式,对 37 个白酒酒样进行品评及现场互动交流,让大家发表自己对品评酒样的意见,大家感觉品评效果良好,此次年会给大家提供一次学习提高的机会,会议圆满结束。(莹子)



会议现场



专家点评