

近红外光谱仪在酒醅分析中的应用研究

赵东¹, 李杨华¹, 兰世蓉¹, 伍运洪¹, 康晓燕¹, 周学秋²

(1. 五粮液集团公司技术中心, 四川 宜宾 644007; 2. 布鲁克光谱仪器公司, 北京 100081)

摘要: 常规法分析酒醅费时(4~5 h), 费力, 分析结果时间滞后, 无法指导生产。而采用近红外光谱仪分析酒醅, 具有检测速度快(5 min), 操作简单、分析的准确度能满足生产的要求、做到快速分析探索最佳发酵条件、合理控制生产工艺条件等优点。(陶然)

关键词: 分析检测; 近红外光谱仪; 酒醅; 应用研究

中图分类号: O657.33; TS261.7 文献标识码: B 文章编号: 1001-9286(2004)01-0072-02

Research on the Application of Near Infra-red Spectrometer in the Analysis of Fermented Grains

ZHAO Dong¹, LI Yang-hua¹ and ZHOU Xue-qi² et al.

(1. Technical Center of Wuliangye Group. Co., Yibin, Sichuan 644007; 2. Brook Spectral Instruments Co. Beijing 100081, China)

Abstract: Analysis of fermented grains by routine methods expended great deal of time (4~5 h) and labor. Besides, the time lagging of the analytic results made its application in production impossible. However, the application of near infra-red spectrometer in the analysis of fermented grains had the superiorities of rapid determination (5 min), simple operation and high accuracy (the accuracy met production requirements). As a result, the optimal fermentation conditions could be analyzed rapidly and the technical conditions in production could be under rational control. (Tran. by YUE Yang)

Key words: analysis & determination; near infra-red spectrometer; fermented grain; application research

近红外光是指介于可见光与中红外光之间的电磁波, 波长为0.75~2.5 μm, 物质分子中C-H, N-H, O-H和C=O等基团振动频率的合频与倍频吸收在近红外区, 因此, 近红外技术比较适合于分析与这些基团有直接或间接关系的成分。酒醅中总淀粉、水分、酸、残糖等物质都包含了这些基团, 可使用NIR对其进行定量分析。

白酒发酵工艺发酵周期长, 发酵过程不好调控, 因此酒醅的化学成分分析对酿酒业起着相当重要的作用, 通过使用近红外技术快速分析发酵酒醅中的淀粉、水分、酸度和残糖等指标指导配方, 为发酵微生物的活动创造良好的物质环境基础。常规的分析方法费时、费力、操作繁琐、复杂, 所得到的分析结果时间滞后, 无法指导调整酒醅的配方。近红外光谱分析具有以下特点: (1) 测试速度快, 比较适合于大批量重复测试; (2) 操作简单; (3) 测试过程中无化学反应, 无需化学试剂、无污染; (4) 无损检测, 样品可以重复使用; (5) 可以用于生产线等在线检测。

近红外技术在酿酒业的应用在中国尚未见报道, 但国外的许多制酒企业已经将近红外技术用作生产质量控制和原料进厂检测的重要手段, 如北美最大的Whisky酒厂Hiram Walker (加拿大) 从原料、制酒过程到产品几乎全部使用近红外技术进行控制。为开发推进近红外在中国酒业的应用, 布鲁克公司和五粮液集团公司技术中心合作, 已成功将近红外技术应用于酒醅的成分分析。

1 基本原理

近红外光谱分析技术是二级分析方法, 即必须建立近红外分

析的模型对未知样品进行分析。近红外光谱分析的基本原理是:

选择代表性的分析样品(如酒醅)组成建模样品集, 用经典方法测定其中要分析组分或指标(如酸度、水分、淀粉和残糖等)的化学分析值, 再将这些样品在近红外光谱仪上用规范的方法测定其近红外吸收光谱, 使用化学计量学软件将这些样品的近红外光谱与其对应的化学分析值关联, 得到要分析组分或指标的近红外分析模型。利用所建立组分或指标的模型预测未知样品的近红外光谱图, 可以同时得到这些组分或指标(如酸度、水分、淀粉和残糖等)的近红外分析结果。

建立不同组分或指标的模型进行优化(包括选择与该组分或指标相关的最佳谱区范围、最佳光谱预处理方法及最佳化学计量学参数), 在优化模型的同时对模型进行检验, 以确保模型最优。

检验模型最常用的方法是内部交叉检验, 所谓内部交叉检验是每次从建模样品集中依次剔除n个样品, 用剩下的样品建立模型预测被剔除的n个样品。所有样品都被剔除并预测过。预测值与其化学分析值进行统计分析, 主要考察预测值与化学分析值的决定系数(R²)和均方差(RMSECV)。

决定系数(R²)和均方差(RMSECV)的计算公式如下:

$$R^2 = \left[\frac{\sum (Differ_i)^2}{\sum (y_i - y_m)^2} \right] \times 100 \quad RMSECV = \sqrt{\frac{1}{M} \sum (Differ_i)^2}$$

其中 $Differ_i$ 表示第*i*个样品的化学测定值和交叉证实测定值之差, y_i 是第*i*个样品的化学分析值, y_m 是所有样品的化学分析值的

收稿日期: 2003-06-23; 修回日期: 2003-11-13

作者简介: 赵东(1964-), 男, 大学, 高级工程师, 参加课题多项, 获省科技进步二等奖1项, 地区科技进步一等奖1项, 两项发明获国家专利, 发表论文多篇。

平均值。

从以上公式可看出,样品集中组分的最大值和最小值之间差值越大,决定系数(R^2)越大。因此在优化模型时对同一组分的同一组决定系数(R^2)越大,均方差(RMSECV)越小,模型越好。

2 仪器设备

布鲁克光谱仪器公司生产的VECTOR 22/N型傅立叶变换近红外光谱仪,配备内径10 cm专门分析不均样品的镀金积分球,光斑向上,光斑直径2 cm,用于水平测试样品,镀金背景,直径9 cm的样品旋转器和样品杯,不锈钢的压样制样器。

布鲁克光谱公司的OPUS光谱软件,近红外定量分析软件包(包括PLS算法),控制近红外光谱仪的通用计算机。

五粮液集团公司车间化验室分析酒醅中水分、酸度、淀粉和残糖的常规仪器。

3 样品和常规化学测试指标

从车间化验室采集酒醅样品555个,其中出窖样品157个,入窖样品398个。出窖样品分析指标为水分、酸度、总淀粉和残糖,入窖样品分析指标为水分、酸度和总淀粉。

以上样品的各项指标都经过车间化验员分析,该组样品作为建模训练集。

4 样品测试和分析结果

4.1 近红外光谱测试

利用不锈钢压样制样器在样品杯内制样,以保证测试光谱的一致性。将制好的样品放到样品旋转器中在近红外仪器上测试其吸收光谱,光谱测试条件如下:

光谱测试谱区范围:12000~4000 cm^{-1} 。光谱分辨率:8 cm^{-1} 。扫描次数:64次。

4.2 建立数学模型

用入窖样品398个建立水分、酸度、淀粉的入窖模型,用出窖样品157个建立出窖酒醅的模型,在傅立叶变换红外光谱仪上样品进行扫描,并利用专用近红外定量分析软件进行分析,分析过程利用交叉证实对模型进行验证(见图1)。利用预测值和化学分析值计算决定系数 R^2 和标准差(RMSECV)(见表1、表2)。

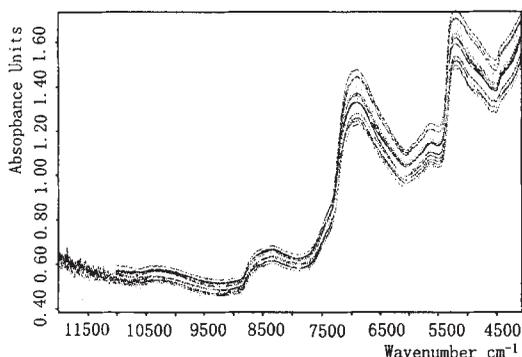


图1 酒醅的傅立叶变换近红外吸收光谱图

表1 入窖酒醅中3种指标内部交叉证实的决定系数(R^2)和标准差(RMSECV)

入窖酒醅组分	水分(%)	酸度	淀粉
决定系数(R^2)(%)	95.05	95.17	90.357
均方差(RMSECV)	0.358	0.0687	0.359

表2 出窖酒醅中4种指标内部证实的决定系数(R^2)和标准差(RMSECV)

出窖酒醅组分	水分(%)	酸度	淀粉	残糖
决定系数(R^2)(%)	95.05	97.22	98.96	99.55
均方差(RMSECV)	0.42	0.112	0.146	0.123

4.3 模型的检验

近红外光谱仪和化学分析对同一样品进行8次精度测试,结果见表3,准确性实验结果见表4。

表3 近红外光谱仪精度测试

化学值	标准偏差	平均值	相对标准偏差(%)	预测值	标准偏差	平均值	相对标准偏差(%)
淀粉				淀粉			
21.56	0.55	21.2	2.59	21.92	0.16	21.76	0.74
21.85				21.80			
21.75				21.85			
20.71				21.99			
20.71				21.63			
20.62				21.74			
21.65				21.67			
20.71				21.51			
水分				水分			
52.6	0.18	52.56	0.33	52.33	0.32	52.71	0.61
52.5				52.39			
52.8				52.60			
52.6				52.50			
52.5				52.62			
52.2				53.05			
52.6				53.10			
52.7				53.12			
酸度				酸度			
2.67	0.13	2.72	4.78	2.72	0.09	2.73	3.15
2.72				2.60			
2.72				2.88			
2.87				2.82			
2.82				2.68			
2.87				2.75			
2.52				2.71			
2.57				2.69			

从表3可以看出,近红外光谱仪的测定精度明显好于常规检测方法测定的精度。化学值测定同一样品的波动范围要大于近红外测定的波动范围。

从表4可以看出,酸度、淀粉测定的准确性较好,对水分的准确性较差一点。基本能满足对酿酒生产半成品检验的要求。

以上结果完全能够满足酿酒生产领域的应用。如果进一步提高常规化学分析数据保留的有效数字,近红外的模型检验效果会更好一些。

5 结论

通过本次应用实验可以得出,近红外在酿酒业中对酒醅的检测能做到快速分析,近红外检测一个样品仅需要不到5 min就可以完成,每天按8 h计可做300个样品,而且不需消耗任何化学试剂,无需样品的前处理,而常规方法检测一个样品需4~5 h,效率是常规检测的60倍,如在酒醅检测工作中采用近红外光谱仪方法,为酿酒车间解决在酿酒过程中的配料问题,提供及时、可靠的数据,并能节约大量的人力和物力,降低生产成本(一个车间化验室年物耗为4~5万元),还解决了常规化学分析中带来的化学污染等问题。

由于近红外光谱仪分析方法的准确性依赖于化学常规分析的
(下转第76页)

酒鬼酒刚一出世,即以其新奇的包装、别致的酒名赢得了大家的喜爱,但是酒鬼酒一直还停留在一个较尴尬的地位,其所提出的“酒中妙品”与“无上妙品”还不能有力地诠释其“文化酒引领者”的定位,酒鬼酒必须给出一个让消费者持续喜欢它的独特理由,否则酒妖、酒圣、酒仙、酒怪等后续跟进者就会把酒鬼酒的优势逐渐蚕食掉,使酒鬼酒的文化空间越来越小。

白酒核心内涵的缺失,还有可能促使白酒品牌广告文化新同质化现象的出现。水井坊和国窖·1573都是近年来出现的高档酒,两种酒都有相当雄厚的文化资源作支撑,水井坊有近600年的老作坊,国窖·1573有连续使用400多年的老窖池,一个定位为“中国白酒第一坊”,另一个定位为“中国白酒鉴赏标准级酒品”。这两种酒都用独特的酒文化物的部分做支撑,但是在心的部分的内涵定位上却都不明确,以致于在广告文化诉求上出现了同质化现象:水井坊,真正的酒——品味,岁月历练之美;国窖·1573,真正神奇造化的酒——传世品质,孤洁不群。两种酒的广告词如果一互换,不会有什么大的改变,这说明这两种酒在现有的广告诉求上是同质化诉求,这会影响到两种酒的个性化品牌形象的树立。

应该说,白酒企业比其他企业更需要进行广告宣传。白酒是一种情绪化产品,它的价值构成中含有很大的情感利益,在营销传播中必须要借助广告宣传来告之消费者,给出消费者独特的情感消费理由,这样才能让消费者忠诚持久。但是为什么目前我们许多白酒品牌陷入了一种“不做广告是等死,做了广告是找死”的尴尬境地呢?这是因为我们的白酒广告文化大多是僵死、没有活力的,自得其乐,没有与消费者进行深层次的沟通互动,所以不能真正打动消费者。

白酒品牌文化的神秘吸引力是一种持之以恒的挖掘与创新。没有核心内涵的广告,或者核心内涵不一致的广告,其所做广告的效果不能做到有效的累加,很难达到一个品牌高度。所以企业必须挖掘创新出自己独特的文化内涵,用以指导自己的广告活动。同时,企业还必须深深地挖掘酒文化定位下心的部分的支撑点,使自己的文化理念得到系统化的支撑,这决定了广告运动的持久和连续程度,意味着广告运动的质量能否稳定,品牌力量能否得到有效的积累。

4 整合营销宣传

酒类宣传难,难的似乎也只有作广告一条途径,单纯地依靠广告却又是千篇一律地吆喝。在渡过了白酒企业的广告真空期后,其效果只能是每况愈下。很多企业斥巨资广告而告之却收效甚微,原因在于广告宣传千人一面,企业已经丧失了自己的个性或者是根本就没有找到自己的个性。

由于品牌内涵和内涵支撑点的不成系统,所以即使有些白酒

广告做得不错,但是由于广告和产品之间的非必然联系性(就是在广告中把甲品牌换为乙品牌,它的广告效果可能不会有什么大的变化),它也是很容易被替代的。

与白酒广告的同质化、易替代相比,一些事件营销、公关活动由于其独特性、系统性、高关注度,可能在品牌文化塑造中可以起到更大的作用。2000年4月中国经营报登载的一份来自独立调查公司的报告显示,北京人更多的是从新闻报道中建立了对公司和品牌的信任和喜好。北京人对国内品牌认知手段依次是新闻报道(57%),看公司的广告(46%),感受和口传(28%),而了解国外品牌的此3种手段的比例分别占到47%,43%和24%。借助媒体新闻进行品牌传播,几乎不需要资金的投入,在淡化了商业色彩、增强了消费者接受信息的主动性的同时,又提高了品牌的权威性和可靠性,是进行品牌传播的利器。

剑南春集团举行的“剑南春之夜·时尚诗乐舞《大唐乐章》”,借唐人咏诗、起舞、饮酒等文化要素来烘托剑南春品牌价值,为“唐时宫廷酒,今日剑南春”注入了独特的内涵,在社会上引起了很大的反响。

全兴大曲在四川酒类竞争中,虽有自己的优势,但长期以来总难在销售上与五粮液、剑南春、泸州老窖相抗衡,自从同四川足球队联姻后,成立了四川全兴足球队,借助四川足球文化的浪潮,使全兴酒在竞争中脱颖而出。

赤水河酒业的入市宣传也让人感到耳目一新:邓建国在北京天伦王朝“金盆洗手”事件吸引了上百家新闻媒体到场,3000多家新闻媒体转载报道,起到了几千万元广告费才能起到的效果。这些活动都对品牌形象的差异化有很大的促进作用。

整合营销宣传可以起到一加一大于二的效应,白酒品牌的营销宣传也应该积极发挥利用整合营销宣传的威力,把广告、公关、事件营销等多种宣传方式整合起来为自己的品牌建设服务。这是一个长期的工作,也是一种差异化的营销途径,不但节省了资源,而且可以为企业品牌注入差异化的特质。当然,在整合营销宣传中必须要以突出品牌核心内涵为中心,只有这样才能做到“形散而神不散”。

对于白酒企业来说,整合自己的传播资源,进行多种渠道的品牌文化建设工作,应该重新审视一下自己所拥有的资源,应客观公正地去和别的企业作对比,找出那些在较长时间内企业都可以占据独特优势的东西,去加以利用(这种优势要被市场接纳认可并对消费者有吸引力)。如果企业没有优势,也可创造优势,应科学地分析市场,科学地分析酒业态势。长期以来,我们企业的优势大多只是建立在硬件基础上,现在随着市场化程度的提高,我们的软件优势也应该深深地挖掘、深深地创造了,也许它就在你身边,也许它就在你手中,这需要挖掘与发现。●

做到快速分析探索最佳发酵条件,多出好酒、控制生产工艺条件。目前,同行业中还未有类似的研究项目及应用,这种领先于行业的分析检测方法和质量控制手段的建立,体现出技术进步的优势,是目前其他任何一种分析手段所不能替代的快速分析方法。

参考文献:

- [1] 陆婉珍,袁洪福,徐广通,强冬梅.现代近红外光谱分析技术[M].北京:中国石化出版社,
- [2] 布鲁克光谱仪器公司.傅立叶红外光谱仪技术及应用论文集[C].2002.

(上接第73页)

表4 近红外光谱仪准确性试验

	水分			淀粉			酸度		
	预测值	化学值	绝对误差	预测值	化学值	绝对误差	预测值	化学值	绝对误差
1	53.66	53.91	0.25	26.18	26.60	0.42	2.12	1.88	0.24
2	51.92	52.44	0.52	24.09	23.88	0.21	2.63	2.49	0.14
3	51.60	51.83	0.23	24.53	24.63	0.10	2.53	2.37	0.16
4	52.84	52.33	0.51	24.68	25.16	0.48	1.98	1.80	0.18
5	52.71	52.46	0.25	21.76	21.50	0.26	2.73	2.72	0.01

准确性。所以在模型建立时,化学常规分析一定要严格按照化学分析方法手册的要求检测,最好是专门抽调2~3名操作比较规范的化验员来作化学分析工作,以保证模型的准确性。

根据一年多使用情况,近红外在酿酒业生产中对酒醅检测,能