

近红外光谱测定酒醅

郝建国,任晶婧

(山西杏花村汾酒厂股份公司技术中心,山西 杏花村 032205)

摘要: 应用近红外光谱技术,以酒醅为材料建立酒醅的水分、酸度、淀粉、酒精度的含量分析模型,实现了大批量酒醅的快速检测。

关键词: 分析检测; 近红外光谱; 酒醅; 模型

中图分类号: O657.33; TS262.3; TS2621.7

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2011)05-0106-02

Determination of Fermented Grains by Near-infrared Spectroscopy

HAO Jianguo and REN Jingjing

(Technical Center of Xinghuachun Fenjiu Distillery Co.Ltd., Xinghuachun, Shanxi 032205, China)

Abstract: The measurement model of moisture content, acidity, starch content and alcoholicity in fermented grains had been developed by use of near-infrared spectroscopy, which could be applied to achieve rapid determination of large quantity of fermented grains.

Key words: determination and analysis; near-infrared spectroscopy; fermented grains; model

酒醅检测是白酒生产过程中监测日常生产的重要环节,是白酒生产任务能否顺利完成的保障。酒醅检测的重要理化指标有水分、酸度、淀粉、酒精度,在传统的化学分析方法中,检测水分、酸度、淀粉、酒精度相当繁琐且十分费时,难以实现大批量的快速定量检测。

近红外是介于可见光和中红外之间的电磁波,近红外光谱区是波长在 780~2500 nm 的光谱区。近红外光谱记录的是单个化学键的基频振动的倍频和合频信息,在近红外光谱范围内测量的主要是含氢基团 X-H(X 可以是碳、氮、氧等)振动的倍频和合频吸收。近红外(NIR)光谱法和传统化学分析方法相比,具有检测样品快速和样品无损耗、不需要化学药品等优点,已经应用于石油、饲料、农业、饮料等行业。如近红外光谱被用于检测土壤中的水分、有机质和总氮含量;检测烟草作物中的尼古丁含量;检测饲料中淀粉、蛋白和脂肪等的含量。

1 材料与方 法

1.1 材料

试验所用材料为汾酒某车间某班的一组(8个缸)每天取回的酒醅,每天取4个缸的样品,轮流取样,2排共56d,共224个样品,这是供建立模型所用的样品;另外,随机从其他缸中取不同梯度的10个样品作为验证样品。

1.2 仪器设备

福斯(foss)公司生产的傅里叶近红外光谱仪 InfraX-act(丹麦)。

1.3 试验方法

1.3.1 样品化学数据分析

酒醅中的水分、淀粉、酸度、酒精度分别按照汾酒的企业标准进行检验。以上测定过程中所得数据超过精度要求和异常的数据均进行重新测定,有效的分析结果作为建模数据。

1.3.2 样品的近红外光谱采集

仪器采用的是福斯公司提供的操作系统 ISI scan,光谱范围是从 578~1090 nm 和 1110~1842 nm。近红外光谱扫描前,将样品放入光谱室 2 h,使每天所测样品都与仪器的环境条件一致。采集光谱时,将处理好的酒醅样品装入样品杯中,利用近红外光谱仪的旋转器使样品杯匀速转动,用漫反射采样系统采集其 NIR 光谱,酒醅样品的均匀性和松紧度对近红外分析的影响较为重要,因此对同一酒醅用同一样品池重复装样来提高精确度,并且每天装样的是同一位操作人员。将仪器所收集的数据和图谱导出,酒醅样品的 NIR 光谱见图 1。

1.3.3 光谱处理

收集近红外样品光谱时,有许多随机噪音(机械和电子)、基线漂移、信号本底、样品颗粒大小和光散射等的噪声信息带入光谱中,而且往往有许多不确定的因素干扰,严重干扰近红外吸收强度与样品中的各项指标的关系。因此,在光谱分析时,采用光谱预处理方法来消除噪音。光谱预处理采用一阶导数、二阶导数等方法进行处理。

1.3.4 建立模型

收稿日期:2010-12-09

作者简介:郝建国(1983-),男,山西人,大学本科,助理工程师,从事仪器分析工作。

建立酒醅的近红外模型,用224个样品进行数学模型的建立和验证;利用WinISI III, V 1.50软件,采用偏差最小二乘法对校正样品集的全部光谱进行交叉检验,最大组分为16,交互验证分成4组进行验证,剔除2次异常的样品,然后通过比较模型的判定系数(1-VR)和内部交叉验证均方根差(SECA)来衡量模型的质量。模型预测性能用内部交叉验证均方根差(SECA)和判定系数(1-VR)来表示,预测模型判定系数越大,内部交叉验证标准差越小,模型预测能力越好。

2 结果与分析

2.1 常规分析基本参数

酒醅样品各组分含量常规分析结果见表1。本实验样品的各组分范围基本覆盖了汾酒酒醅可能出现的含量。每个样品进行常规分析3次取其平均值。

表1 酒醅样品各组分含量常规分析结果

项目	水分	酸度	酒度	总淀粉
最小值(%)	53.5000	2.4000	0.6500	5.2700
最大值(%)	69.0000	34.1200	11.2000	29.0600
平均值(%)	64.3101	17.9626	7.2013	13.5139
标准偏差	3.4188	6.3700	2.3959	4.8571

2.2 近红外光谱分析及模型预测效果的验证

从模型自身的基本参数衡量校正模型的质量优劣,即采用内部交叉验证法,依次剔除建模样品,集中一个或多个样品,用剩余样品来建模预测被剔除样品的成分,比较被剔除样品预测值与化学值的差异,各项检测的最后参数结果见表2。

表2 各种检测项目的最后参数

项目	SEC	RSQ	F	SECV	1-VR
水分(%)	0.789	0.947	30.53	0.814	0.943
酒度(%vol)	0.406	0.971	35.95	0.415	0.970
酸度	0.865	0.982	33.36	0.971	0.977
总淀粉(%)	0.870	0.968	17.18	0.913	0.965

对校正模型的实际预测能力采用外部验证法。用另一批完全独立的、用化学方法化验得到数据的样品对所建模型的实际预测能力进行验证,结果见图2。

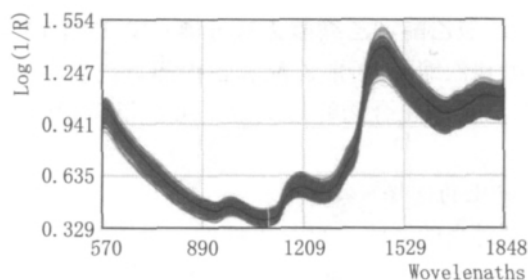


图1 酒醅样品近红外光谱图

本实验采用10个样品作为检验集,用上述所建校正

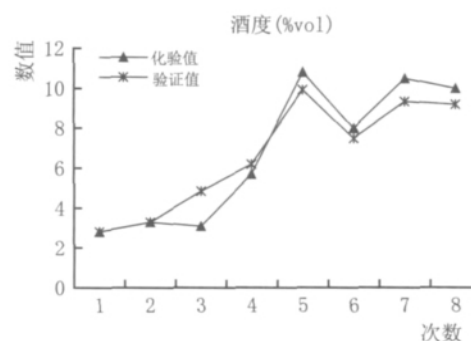
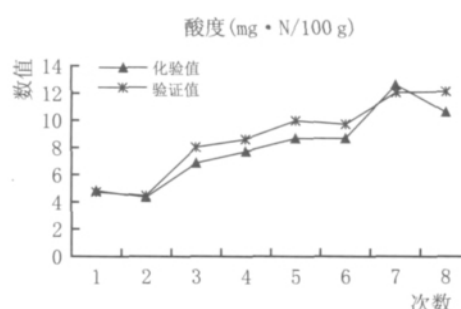
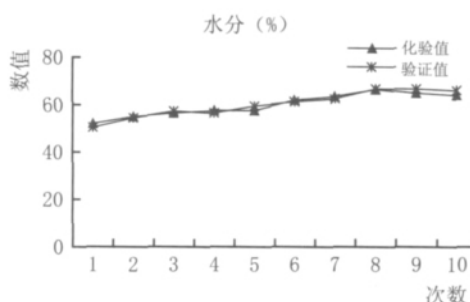
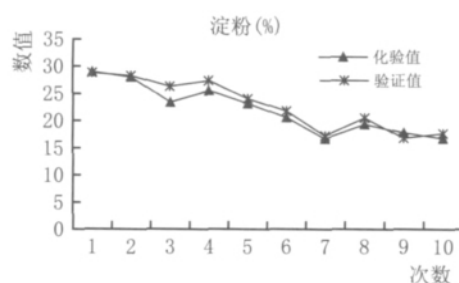


图2 外部验证化验值与验证值比较图

模型对其进行外部验证,所得到的绝对误差和相对误差都在要求范围之内。

3 结论

本试验利用傅立叶变换近红外光谱技术结合偏最小二乘回归法(PLS)建立了酒醅中淀粉、酒精度、酸度、水分的定量分析模型,克服了常规分析方法的很多缺点。结果表明:建立的模型具有很高的预测能力,预测结果完全可以接受,可以代替常规分析方法。近红外模型在经过一段时间的使用后,需要进行维护,以便增强模型的检测能力。随着近红外光谱技术的发展,数据的进一步充实,将其应用于生产监测具有重要意义。

(下转第109页)

度达到 40:1 时,乙酸乙酯与乙缩醛基本分离,各组分峰形清晰。

2.3 柱温的探讨

当起始柱温为 40 °C 时,乙酸乙酯和乙缩醛的峰无法分离,将起始柱温降低至 35 °C,得到良好的分离效果;当最后的待测组分糠醛的峰出现后,快速升温,将残留成分吹掉。

2.4 进样量的选择

通常气相色谱的样品进样量为 1 μL ,7890A 的工作站软件支持 0.2 μL 进样,选择 0.2 μL 进样,各组分的分离度更好。

2.5 内标的选择

参照 GBT10345—2007 白酒分析方法,选用乙酸正戊酯为内标,较高沸点的组分不采集,因此不用选用第二内标。

2.6 线性关系

配制各组分混合标准系列溶液,5 个浓度点混标分别进样,标准图谱见图 1。

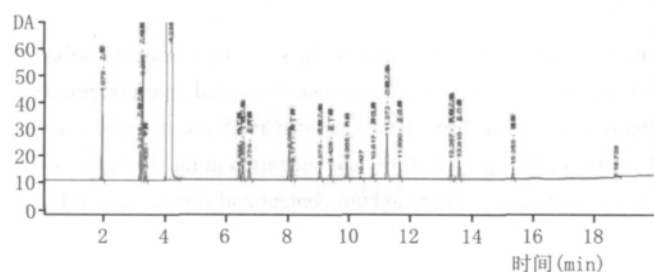


图 1 标准图谱

以各组分面积与内标面积之比为纵坐标,以相应的组分浓度为横坐标作图进行优化比较。在优化后的色谱条件下,除乳酸乙酯相关系数为 0.9990 外,其余各组分的相关系数均达到 0.9998 以上。

2.7 回收试验

为了测定结果的准确度,进行回收试验。测定样品中的组分含量,样品图谱见图 2,组分含量见表 1 中的本底值。

在 5 mL 酒样中加入 0.1 mL 的混合标准溶液后,测定各组分的回收率,结果见表 1。

由表 1 可见,所测组分中正戊醇因无本底值,添加值很低,造成回收率误差较大,其余指标的回收率在 90.5 %

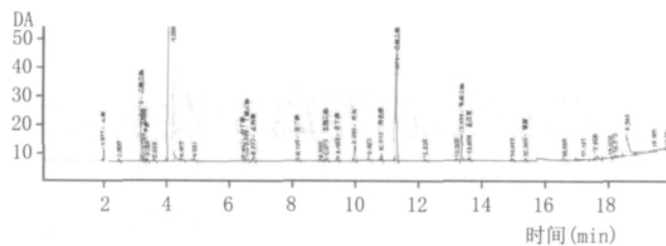


图 2 样品图谱

表 1 酒样回收试验

组分	本底值 (g/L)	添加混标浓度 (g/L)	测定值 (g/L)	回收率 (%)
乙醛	0.400	7.215	0.486	91.1
乙酸乙酯	0.872	1.541	0.875	98.9
乙缩醛	0.198	5.832	0.311	100.8
甲醇	0.094	0.698	0.104	98.3
仲丁醇	0.041	0.600	0.047	90.5
丁酸乙酯	0.357	0.954	0.355	96.3
正丙醇	0.101	0.606	0.102	92.0
异丁醇	0.056	0.611	0.062	92.7
戊酸乙酯	0.081	0.605	0.087	95.3
正丁醇	0.075	0.588	0.08	94.1
异戊醇	0.123	0.596	0.124	93.7
己酸乙酯	2.306	2.140	2.28	99.0
正戊醇	-	0.607	0.010	84.0
乳酸乙酯	0.844	1.415	0.849	99.3
正己醇	0.045	0.626	0.052	92.2
糠醛	0.042	0.591	0.048	91.0

~100.8 % 之间,说明本方法的测定结果准确可靠。

3 结论

建立了同时测定白酒中 16 种香气成分的毛细管柱气相色谱分析方法。该方法可以实现多种组分的良好分离,灵敏度高,测量结果准确可靠,重现性好,特别是白酒中几个关键组分:乙酸乙酯与乙缩醛;仲丁醇、丁酸乙酯与正丙醇实现了非常好的分离效果。因此,此方法适用于同时测定白酒中多种组分的含量。

参考文献:

- [1] 石相莉,邓全道. 酒中甲醇、杂醇油、乙酸乙酯、己酸乙酯的检测[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(11): 2107-2113.
- [2] 汤道文,王卫东,汤翠红,谢玉球. 毛细管柱气相色谱法测定白酒中乙酸乙酯和乙缩醛[J]. 酿酒科技, 2010(4): 90-91.

(上接第 107 页)

参考文献:

- [1] 李燕萍,许宏贤,钱莹,段钢. 发酵液中乙醇含量的近红外光谱 NIRS 定量分析与验证[J]. 食品与发酵工业, 2008(7): 136-140.
- [2] 张建新,李慧. 傅里叶变换近红外光谱法测定豆腐干中总酸、

蛋白质和水分含量[J]. 食品与发酵工业, 2008(1): 124-128.

- [3] 刘巍,李德美,刘国杰,黄卫东,战吉成. 利用近红外光谱技术对葡萄酒原产地进行 Fisher 判别[J]. 酿酒科技, 2010(7): 65-69.
- [4] 严衍禄,赵龙莲,韩东海,杨曙明,等. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.