

模糊模型识别方法在浓香型白酒 酒质评价中的应用研究

黄治国 程铁轺 罗惠波 卫春会 张 拓

(四川理工学院酿酒生物技术及应用四川省重点实验室,四川 自贡 643000)

摘要: 通过模糊模型识别方法对浓香型白酒酒质进行归类,设定 I 型、II 型、III 型 3 个标准模型,选取乙酸乙酯、己酸乙酯、丁酸乙酯、乙酸、己酸、丁酸、乙醇作为模型的评价因素。结果表明,通过以上 7 个因素进行模糊模型识别,能够很好地将待识别酒质正确归类。

关键词: 白酒; 模糊模型识别; 酒质评价; 色谱

中图分类号:TS262.3;TS261.7;TP27;TS971 文献标识码:B 文章编号:1001-9286(2009)06-0060-02

Research on the Application of Fuzzy Model Identification Method in Liquor Quality Evaluation

HUANG Zhi-guo, CHENG Tie-yuan, LUO Hui-bo, WEI Chun-hui and ZHANG Tuo

(Liquor-making Biotechnology & Application Key Lab of Sichuan Province, Sichuan University

of Science & Engineering, Zigong, Sichuan 643000, China)

Abstract: The quality of Luzhou-flavor liquor was classified by fuzzy model recognition method. Three standard models including type I, type II, and type III were set, and ethyl acetate, ethyl caproate, ethyl butyrate, acetic acid, hexanoic acid, butyric acid, and ethanol were used as evaluation factors for the models. The results showed that the use of fuzzy model recognition method by the above 7 factors could identify properly liquor quality.

Key words: liquor; fuzzy model identification; chromatography

目前,白酒酒质的评价仍然以人工为主,依靠品酒师的品评经验,主要从白酒的“色、香、味、格”4 个方面进行评价。这种方法主观性较大,影响因素很多,很难得出一个客观的评价。因此,研究一种客观的、科学的白酒评价方法十分必要,前人在这方面已进行了诸多研究^[1~2],但受到多种因素的制约,在实际应用中还未能推广。

白酒香型的形成是由其中的酸类、酯类、醇类、醛类、酮类等微量成分共同作用的结果。色谱分析能够反映出白酒中一部分微量成分的种类和含量,目前在白酒检测中的应用也已比较成熟^[3~5]。模糊模型识别的作用是可以将一个具体对象归为此类事物某个标准模型中^[6]。本文采用模糊模型识别中的最大隶属原则对白酒酒质进行归类,以期降低白酒品评中人为因素的影响,探索更好的方法评价白酒酒质。

1 模糊模型识别方法在白酒品评中的可行性

浓香型白酒中四大酯、四大酸占酒体中酯、酸类物质

的 98% 以上^[7],酯类是曲酒的主要呈香、呈味成分,对各种白酒的典型性起着决定性作用。酸类是酯类的前体物质,也是形成白酒风味和香气的主要物质。微量成分对白酒的风味有着极其重要的影响,但由于目前检测手段的制约,其具体作用机理仍不清晰,因此,本文没有选取其作为模型识别中的评价因素。浓香型白酒是一个复杂的模糊集合体,乙酸乙酯、己酸乙酯、丁酸乙酯、乙酸、己酸、丁酸、乙醇等 7 种物质质量的多少都是模糊概念,因此,对于标准模型来说,各因素也是模糊集,故可以利用模糊模型识别对其进行归类。

2 模糊模型识别方法在白酒品评中实例应用

本试验选取川南某酒厂 3 种类型刚蒸馏出的新酒,分别定义为 I 型、II 型、III 型,作为 3 个标准模型。取样时,将桶中白酒搅拌均匀,尽量减少误差。色谱分析后,由于本试验中多数样品没有检测出乳酸乙酯和乳酸,因此,本文没有选取乳酸乙酯和乳酸作为模型的评价因素。同

基金项目:四川省应用技术与开发项目(07JY029-026)与四川省科技支撑项目(07GG013-004)资助。

收稿日期:2009-03-03

作者简介:黄治国(1978-),男,博士,研究方向为生物技术与发酵工程。

时,假如酒体中某一微量成分过高或者过低,均会使白酒口感发生较大变化,因此将本文中各评价因素的重要性同等看待。本文的目的旨在寻找一种更加客观评价白酒酒质的方法,因而上述标准模型及待识别酒质的色谱成分未做严格准确的测定及定量分析(见表1)。

表1 各模型中7种评价因素数值表 (%)

项目	I型 $\underline{A}_1$	II型 $\underline{A}_2$	III型 $\underline{A}_3$
乙酸乙酯 $\bar{x} \pm S_d$	1.3133 $\pm$ 0.4216	0.9913 $\pm$ 0.1384	0.2957 $\pm$ 0.0932
己酸乙酯 $\bar{x} \pm S_d$	5.9800 $\pm$ 1.5924	3.6225 $\pm$ 1.8842	1.8171 $\pm$ 0.7485
丁酸乙酯 $\bar{x} \pm S_d$	0.3567 $\pm$ 0.1332	0.2767 $\pm$ 0.0707	0.0957 $\pm$ 0.0299
乙酸 $\bar{x} \pm S_d$	0.0867 $\pm$ 0.0513	0.0456 $\pm$ 0.0340	0.0729 $\pm$ 0.0373
己酸 $\bar{x} \pm S_d$	0.1833 $\pm$ 0.1790	0.1214 $\pm$ 0.1995	0.180 $\pm$ 0.2131
丁酸 $\bar{x} \pm S_d$	0.0300 $\pm$ 0.0200	0.0300 $\pm$ 0.0337	0.0383 $\pm$ 0.0223
乙醇 $\bar{x} \pm S_d$	88.4500 $\pm$ 1.7490	92.1233 $\pm$ 2.1603	94.2586 $\pm$ 2.2166

设论域 $U=\{\text{浓香型白酒}\}$, U 上的3个模糊子集 A_1 、 A_2 、 A_3 构成了标准模型库: $\{A_1(\text{I型}), A_2(\text{II型}), A_3(\text{III型})\}$, 每个标准模型 $\underline{A}_j$ 均由以上7因素刻划(此7因素也是模糊集)。

即 $A_i=(A_{i1}, A_{i2}, A_{i3}, A_{i4}, A_{i5}, A_{i6}, A_{i7})(i=1, 2, 3)$ 。

这是一个模糊向量集合族。

已知每个标准模型(浓香型白酒) $\underline{A}_j$ 对每一单因素 x_j ($j=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$) 均服从正态分布(即 $\underline{A}_j$ 为正态模糊集), 相应的隶属函数为:

$$A_{ij}(x_j) = \begin{cases} e^{-\left[\frac{x_j - \bar{x}_{ij}}{\sigma_{ij}}\right]^2}, & |x_j - \bar{x}_{ij}| < \sigma_{ij} \\ 0, & |x_j - \bar{x}_{ij}| \geq \sigma_{ij} \end{cases}$$

$$\text{即 } A_{ij}(x_j) \approx \begin{cases} 1 - \left[\frac{x_j - \bar{x}_{ij}}{\sigma_{ij}}\right]^2, & \bar{x}_{ij} - \sigma_{ij} < x_j < \bar{x}_{ij} + \sigma_{ij} \\ 0, & \text{其他} \end{cases}$$

$$\text{令 } \underline{A}_i(x) \triangleq \frac{1}{7} \sum_{j=1}^7 A_{ij}(x_j) \quad (*)$$

现有待识别白酒酒质成分为: $x=(0.354, 1.4, 0.09, 0.05, 0.08, 0.02, 90.56)$ 。

具体计算如下:

$$A_1(x) = \frac{1}{7} \sum_{j=1}^7 A_{1j}(x_j) = \frac{1}{7} [A_{11}(x_1) + A_{12}(x_2) + A_{13}(x_3) + A_{14}(x_4) + A_{15}(x_5) + A_{16}(x_6) + A_{17}(x_7)],$$

因为 $\sigma_{11}=0.4216$, $|x_1 - \bar{x}_{11}| = |0.34 - 1.313| = 0.973 > 0.4216 = \sigma_{11}$,

$$\text{所以 } A_{11}(x_1) = A_{11}(0.34) = 0,$$

$$\text{同理: } A_{12}(x_2) = A_{12}(1.4) = 0, A_{13}(x_3) = A_{13}(0.09) = 0,$$

$$A_{14}(x_4) = A_{14}(0.05) = 1 - \left[\frac{0.05 - 0.0867}{0.0513} \right]^2 = 0.4895,$$

$$A_{15}(x_5) = A_{15}(0.08) = 0.6667, A_{16}(x_6) = A_{16}(0.02) = 0.75,$$

$$A_{17}(x_7) = A_{17}(90.56) = 0.$$

$$\text{由公式 } (*) \text{ 可知, } A_1(x) = \frac{1}{7} (0.4895 + 0.6667 + 0.75)$$

$$= 0.2723.$$

类似的计算,得:

$$A_2(x) = \frac{1}{7} (0.9829 + 0.9569 + 0.9118 + 0.4763) = 0.4754$$

$$A_3(x) = \frac{1}{7} (0.7744 + 0.6894 + 0.9635 + 0.6243 +$$

$$0.7797 + 0.3233) = 0.5935$$

按最大隶属原则,待识别的酒质成分类型 $x=(0.34, 1.4, 0.09, 0.05, 0.08, 0.02, 90.56)$ 属于 $\underline{A}_3$ III型。结果与实际情况相符合。若利用公式 $A_i(x) = \bigwedge_{j=1}^7 \{A_{ij}(x_j)\}$, 则得不到结果,原因是酒厂摘酒期间,依靠人工摘酒经验,难免出现误差,由于本例中待识别白酒的酒精度超出了 $\underline{A}_3$ III型的标准差范围,因而未得到结果。

本例中标准模型的评价因素,未包括通常白酒品评中颜色及沉淀物的评价。以此方法为基础更准确地对白酒进行评价,建议首先由多位白酒品评专家对白酒进行品评,选出优质白酒,色谱分析后,得到标准优质白酒模型各评价因素的具体含量,同时,对优质白酒的色泽及沉淀物进行测定,结果作为模型中的评价因素。目前,白酒评价的已有研究成果主要集中在利用模糊综合评判方法对白酒酒质进行评价上,优点是能够减少品评中人为因素的影响,相比较而言,本文提供的模糊识别方法能够更进一步减少人为因素的影响,仅在建立标准模型时需要品酒专家参与品评,其余误差的产生主要是仪器及仪器操作人员造成的,酒质评价结果更加客观公正,当然,具体应用仍有待于进一步探索和完善,尤其是模型中评价因素的选取上。

3 结论

利用模糊模型识别中的最大隶属原则应用于白酒酒质评价进行了一些探讨,仍然存在诸多不足。首先,现阶段白酒成分的检测分析仍然处于发展阶段,确定了白酒的骨架成分等一定种类数量的微量成分,更多微量成分影响白酒风味香型的深入研究仍处于探索阶段,没有完善的理论基础;其次,己酸乙酯是浓香型白酒的主体香成分,或许其重要性在白酒评价中应该高于其他几种因素。尽管存在诸多不足,但通过白酒色谱成分对白酒进行评价应该是白酒酒质评价发展的必由之路。

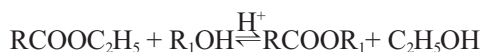
参考文献:

- [1] 赵继伦. 模糊数学在白酒品评中的应用[J]. 酿酒科技, 1992, 53 (下转第64页)

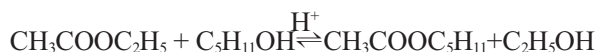
酒体口感质量。所以,成品酒贮存前要尽量避免光照和高温的条件,选用密封性良好的瓶盖包装,克服外界因素对酒质的影响。

2.2.4 酯的醇解反应

贮存过程中,酒体中的酯在其有机酸的作用下,与其他醇(除乙醇外)发生反应,生成一种新的酯的过程。



如:乙酸乙酯与酒体中异戊醇发生缓慢化学反应生成少量的乙酸异戊酯。



2.2.5 酸的酯化反应

酒体中酸与乙醇在 H^+ 作用下生成酯的过程,是水解反应的逆反应。其反应式为:



实验证明:酯对相应酸的酯化反应有明显的抑制作用,在酒体贮存过程中,酸与醇很难发生酯化反应。

以上这些反应中,以酯的水解反应、酯-酸交换反应、氧化反应对酒质的稳定性影响最大,也是酯减少的重要途径。这些反应都直接或间接地与水解反应有关,后面的实验分析中将这反应也归并于水解反应来研究和分析。

2.3 酒体中酸、酯的物理特性与酒质稳定性的关系

浓香型白酒中的四大酸、四大酯是酒体香味的主要成分,在酿酒行业内却很少研究它们在浓香型白酒中的物理性质,酯类、酸类由于化学结构不同,在水和乙醇组成的二元分散系中呈现的物理特性就不一样,白酒质量的稳定性与其物理性质有着密切联系。所以,研究掌握酸、酯的物理特性对提高酒质的稳定有积极意义。

2.3.1 酒体中己酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯的挥发损失

这些物质的分子结构式为: $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$, 烷基 R- (如: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$) 是疏水基团, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$ 基团在白酒中不易与水和乙醇分子形成氢键,与白酒的亲合力差,微溶于白酒中。所以,在白酒贮存过程中它们易于挥发损失,特别是在低度白酒中,挥发损失较大。

在白酒中的亲合力或溶解度由大到小排列顺序为: 乙酸乙酯 > 丁酸乙酯 > 己酸乙酯。其中,己酸乙酯在中、低度白酒中的溶解度为最小,亲合力最差。己酸乙酯的挥发损失所占的比例大,这是风味特征物质损失的一个重要途径。

2.3.2 贮存过程乳酸乙酯变化

乳酸乙酯结构式为: $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$, 其物理性质不同于己酸乙酯、乙酸乙酯和丁酸乙酯。

乳酸乙酯 α 碳上有羟基,也称为 α -醇酸乙酯,在化学性质上具有一些醇的特征。在白酒溶液中能与水分子、乙醇分子形成氢键,在白酒中溶解度大,与溶剂的亲合力高,在白酒贮存过程中不易挥发损失。

2.3.3 浓香型白酒中的有机酸不易发生挥发损失

酸的分子结构为: $\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OH}$, R-为烷基 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$)。如:乙酸、丙酸、乳酸与水,水-乙醇溶液混溶,随着酸分子量增加(烷基 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$ 疏水基团所占的比例及空间增大),溶解度减少。

在白酒贮存过程中,酸总是随着贮存期的延长呈不等速增加,从未发现总酸减少的酒样。所以,一些白酒企业采取提高成品酒酸的含量来增加酒体陈味感、厚实感或抑制酯的水解的做法,就不可避免地缩短了白酒贮存过程中质量变化的空间,缩短了白酒质量稳定的时间。

3 讨论

以前白酒质量研究将白酒贮存过程中酯的减少全部归并于酯的水解反应是不完全正确的,它未全面揭示白酒质量下降的真正原因。全面地了解和掌握白酒贮存过程中酯的减少方式和特点,对于企业找到有效的抑制白酒质量变化速度和延长白酒品质的方法有重要意义。

参考文献:

- [1] 沈怡方.白酒生产技术全书[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
- [2] 徐朝晖,周春红.有机酯在低度酒精水溶液中的贮存变化分析[J].酿酒,2004,7(4):52-53.

(上接第61页)

- (5):31-32.
- [2] 陈顺玲,曾黄麟.一种浓香型白酒模糊综合评判方法[J].酿酒科技,2008,172(10):23-25.
- [3] 程劲松.气相色谱法测定白酒中的香味组分研究进展[J].酿酒科技,2006,146(8):104-107.
- [4] 余开华.气相色谱技术与白酒分析[J].酿酒科技,2005,138(12):90-91.

- [5] 柴政强.白酒气相色谱分析方法及误差分析[J].酿酒科技,2005,134(8):81-83.
- [6] 谢季坚,刘承平.模糊数学方法及其应用[M].武汉:华中科技大学出版社,2000.132-135.
- [7] 秦含章.国产白酒的工艺技术和实验方法[M].北京:学苑出版社,2000.624-628.