

基于嗅觉指纹信息的黄酒酒龄和产地鉴别

于海燕¹, 汪丽¹, 何兰兰¹, 戴鑫¹, 姚桂燕², 王俊魁²

(1. 上海应用技术学院香料香精技术与工程学院, 上海 201418)

(2. 阿默思(上海)仪器贸易有限公司, 上海 200336)

摘要: 为了找出一种快速、准确鉴别黄酒酒龄和产地的方法, 本研究采用超快速气相色谱电子鼻采集不同酒龄和产地黄酒样品的嗅觉指纹信息, 采用主成分分析对嗅觉指纹信息进行降维处理, 并采用判别因子分类法建立黄酒酒龄和产地鉴别模型。经主成分分析降维后的1年陈和3年陈基酒样品点落在相近的区域内, 7年陈和9年陈基酒样品点落在相近的区域内, 陈酿时间5年是基酒风味变化的一个转折点; 判别因子分类法所建黄酒酒龄鉴别模型的鉴别正确率为100%。主成分分析降维后, 绍兴黄酒与上海黄酒、浙江嘉善黄酒和江苏南通黄酒差异明显, 进一步采用判别因子分类, 4个产地黄酒的鉴别正确率均为100%。研究表明, 超快速气相色谱电子鼻结合化学计量学方法建立的模型可以较好地应用于黄酒酒龄和产地的鉴别。

关键词: 嗅觉指纹信息; 化学计量学方法; 黄酒; 酒龄; 产地

文章编号: 1673-9078(2014)9-258-264

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.09.043

Identifying the Age and Geographical Origin of Chinese Rice Wine by Olfactory Fingerprints

YU Hai-yan¹, WANG Li¹, HE Lan-lan¹, DAI Xin¹, YAO Gui-yan², WANG Jun-kui²

(1. School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

(2. Alpha M.O.S China, Shanghai 200336, China)

Abstract: This study was performed to establish a method that can quickly and accurately identify the age and origin of Chinese rice wine. A ultra-fast gas chromatography-based electronic nose (E-nose) was used to collect olfactory fingerprints of wine samples from different age and origins. Dimension reduction of the olfactory fingerprints was performed using principal component analysis (PCA) followed by discriminant factor analysis (DFA), to establish a model for the purpose of this study. After dimension reduction by PCA, the points of one-year-old and three-year-old base wine samples fell in similar regions, as did the points of seven-year-old and nine-year-old base wine samples; the results indicated that the fifth year was a turning point in the aging process of base wine. The correct identification rate model built using DFA for rice wine was 100%. After the dimension reduction by PCA, obvious differences were observed between rice wine samples from Shaoxing and Shanghai/Jiashan/Nantong. The DFA models for the identification of geographical origin showed that the correct identification rates were 100%. The results demonstrate that the model built using an E-nose in combination with chemometric methods could be used for the identification of age and geographical origin of Chinese rice wine.

Key words: olfactory fingerprint; chemometric method; Chinese rice wine; wine age; geographical origin

黄酒是中华民族传统酿造酒, 在世界三大酿造酒(黄酒、葡萄酒和啤酒)中占有重要的一席^[1]。黄酒是一种以稻米为原料酿制成的粮食酒, 它不经过蒸馏, 酒精含量低于20%^[2], 因其酒精度数低, 又具有营养保健功能, 因而广受消费者的欢迎。黄酒酒龄是指黄酒的陈酿年份, 以酒龄表示酒质优劣已成为黄酒行业的

收稿日期: 2014-04-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21105065); 全国优秀博士学位论文作者专项资金资助项目(201059)

作者简介: 于海燕(1979-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品风味分析和食品品质快速检测

普遍方式^[3]。新酿制的黄酒酒体不协调、口感欠佳, 经陈酿后风味变得柔和。目前黄酒市场存在通过虚报酒龄、产地等方式获取不正当利益的现象, 这不仅严重侵害了消费者权益, 扰乱市场秩序, 更严重损害了黄酒的声誉, 因此找到一种快速准确无损的黄酒酒龄和产地鉴别方法显得尤为重要。

传统分析一般是通过感官品评来鉴别黄酒酒龄与产地, 而感官品评容易受到各种主客观因素的影响, 分析结果准确度不高^[4]。为了得到客观的鉴别结果, 研究者分别利用高效液相色谱、气相色谱和质谱等^[5,6]技术或几种技术联用来分析饮料酒中风味成分的差异来

鉴别酒龄和产地。色谱方法分析结果精确,但操作复杂、耗时长,且价格昂贵。电子鼻是20世纪90年代发展起来的检测技术,它能够快速、无损地给出分析样品中挥发性成分的整体指纹信息,分析结果精确;与色谱方法相比,电子鼻操作更快速、简单,近年来被广泛地应用于食品分析检测中^[1~2]。在饮料酒鉴别领域, Maleixandre^[7]等人采用便携式电子鼻测试了马德里地区的4种不同的葡萄酒; Ragazzo-Sanchez^[8]等人使用电子鼻识别出21种不同的酒精饮料(啤酒、葡萄酒和白酒)之间的差异; Garcia-Martinez^[9]等人使用电子鼻鉴别不同发酵程度的甜酒; Moreno^[10]等人使用气相色谱、化学分析和电子鼻来区分同一产地不同类型葡萄酒。

饮料酒中的酒精会损害气体传感器^[11],导致气体传感器“中毒”。因而,本文拟采用超快速气相色谱电子鼻采集不同酒龄和产地黄酒嗅觉指纹信息,并对所得数据采用主成分分析进行降维处理,采用判别因子分类法建立黄酒酒龄和产地鉴别模型。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料

黄酒样品(1年陈、3年陈、5年陈、7年陈、9年陈),购自浙江塔牌绍兴酒有限公司;塔牌加饭酒(TP),购自浙江塔牌绍兴酒有限公司;金枫加饭酒(JF),购自上海金枫酒业股份有限公司;水明楼加饭酒(SML),购自江苏南通白蒲黄酒有限公司;汾湖加饭酒(FH),购自浙江嘉善黄酒股份有限公司。每种酒龄5个样品,均为不同生产批次的基酒;每个产地3个样品,均为不同生产批次的5年陈加饭酒。

1.1.2 主要仪器设备

超快速气相色谱电子鼻(Heracles II E-Nose),法国Alpha M.O.S公司。Heracles II电子鼻由快速气相色谱、数据采集系统和数据分析软件组成。快速气相色谱包含氢焰离子化检测器(FID)和两根色谱MXT-5/MXT170i(长:10 m,柱径:180 μm),其中MXT-5为非极性色谱柱,MXT-170i为弱极性色谱柱。

1.2 实验方法

1.2.1 样品准备

摇匀后,准确移取1 mL样品于10 mL的电子鼻专用顶空瓶中,使用PTFE隔垫密封,置于自动进样装置上,待分析。

1.2.2 分析方法

采用优化后的方法及参数(表1)采集黄酒样品的

嗅觉指纹信息,每个样品重复4次,同时采用正构烷烃标准溶液(nC_6-nC_{16})进行校准。

表1 Heracles II 电子鼻采集黄酒嗅觉指纹信息的分析参数
Table 1 Parameters for collecting olfactory fingerprints of Chinese rice wine using Heracles II E-Nose

参数	顶空分析
顶空产生	
瓶子	10 mL
样品量	500 μL
加热振荡温度	40 °C
加热振荡时间	20 min
进样	
进样体积	500 μL
进样速度	100 μL/s
进样口温度	200 °C
进样持续时间	20 s
捕集阱	
初始温度	35 °C
分流	10
捕集持续时间	19 s
最终温度	240 °C
柱温	
初始温度	40 °C (2 s)
程序升温	3 °C/s~260 °C (20 s)
采集时间	95 s
检测器	
检测器温度	270 °C
FID 增益	12
两次分析时间间隔	8 min

1.3 化学计量学分析

采用主成分分析法对电子鼻所获得的嗅觉指纹信息进行降维处理,并采用判别因子分类法分别建立基于黄酒酒龄和产地鉴别模型。主成分分析(PCA)是在对样品特性一无所知的前提下,通过对原始数据向量进行线性变换,从而在一定的视角来寻找样品间的差异的一种算法。该算法不丢失任何样品信息,仅仅通过改变坐标轴来达到区分样品的目的。判别因子分析(DFA)是在有先验知识的前提下,即知道各样品所属类别的情况下,对原始数据向量进行线性变换,使得各类样品能够更好的区分。

2 结果与讨论

2.1 同一品牌不同酒龄黄酒的鉴别分析

2.1.1 同一品牌不同酒龄黄酒的嗅觉指纹信息

酒龄分别为1、3、5、7和9年陈的黄酒样品嗅觉指纹信息对比图,如图1所示。图1中上图为MXT-5色谱柱的出峰图,下图为MXT1701的出峰图。由图1可以看出,MXT-5色谱柱的和MXT1701色谱柱的出峰个数和保留时间均不相同,这与两根色谱柱的极性不同相关^[12]。图1中不同酒龄5个样品的对比可以看出,5个样品在出峰时间和峰面积上都存在差别,由此可推断,不同酒龄黄酒样品的嗅觉风味存在区别。

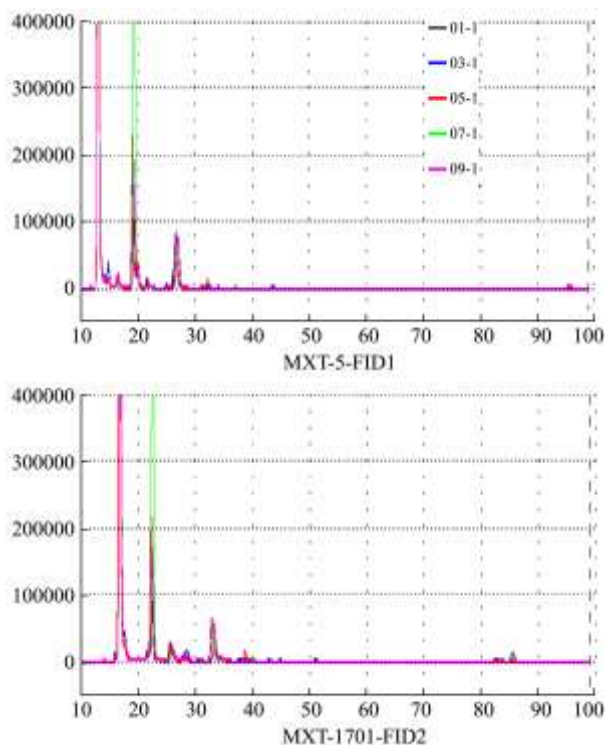


图1 编号为01-1、03-1、05-1、07-1、09-1黄酒样品(对应酒龄分别为1、3、5、7和9年陈)嗅觉指纹信息对比图

Fig.1 Olfactory fingerprint of 01-1, 03-1, 05-1, 07-1, 09-1 (1-, 3-, 5-, 7- and 9-year) Chinese rice wine samples

2.1.2 同一品牌不同酒龄黄酒的主成分分析结果

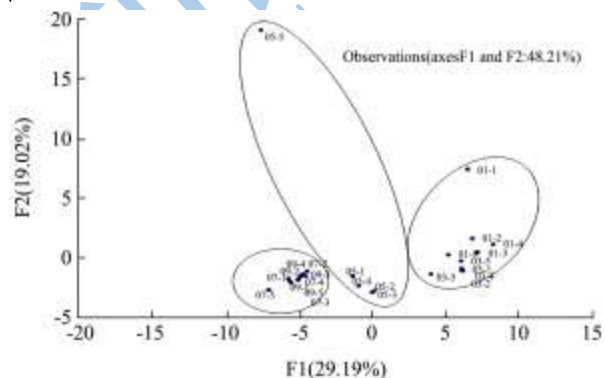


图2 1、3、5、7和9年陈基酒样品的主成分分析图

Fig.2 PCA plot for 1-, 3-, 5-, 7- and 9-year sample groups of Chinese rice wine

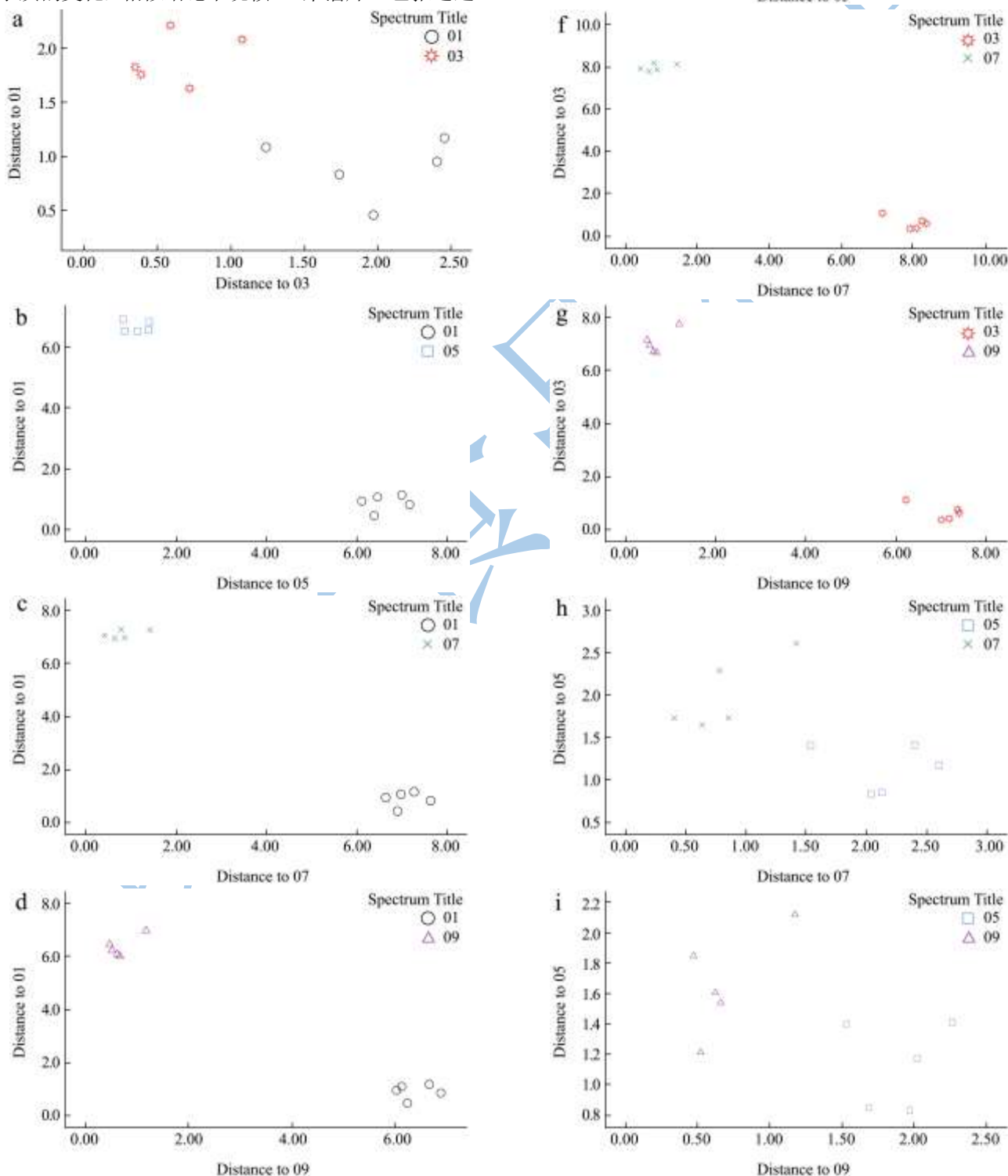
5种不同酒龄(分别为1年陈、3年陈、5年陈、7年陈、9年陈)的基酒样品的主成分分析图,如图2所示。由图2可知,PC1和PC2解释了样品间48.21%的差异。图2中,不同年份的基酒样品在PCA图上的分布呈现出一定的规律性。除了5年陈基酒样品的第五个批次样品点05-5落在离5年陈其他批次样品点很远的区域以外,其它同一年份的所有批次样品点均落在各自相邻的区域内,由此可知电子鼻分析检测的区分度良好。在PCA图中,5种不同酒龄基酒样品点分布在3大块不同的区域,其中1年陈和3年陈基酒样品点落在相近的区域内,7年陈和9年陈基酒样品点落在相近的区域内,5年陈基酒样品点落在另一个单独的区域,由此可以推测:陈酿5年以下的基酒虽然风味一直在发生变化,但并没有明显的变化;陈酿时间5年是基酒风味变化的一个转折点,其5个批次的基酒样品单独分布在一个区域,气味与其它年份均不相同;陈酿时间5年以上的黄酒风味发生了质的变化,与5年以下的基酒在风味上存在很大的差别;随着陈酿时间的增加,基酒中挥发性风味成分一直在发生变化。

2.1.3 同一品牌不同酒龄黄酒的判别因子分类结果

基于电子鼻和判别因子分类法的黄酒酒龄分类图,如图3所示。由图可知:同一年份所有批次的样品点均落在相邻的区域,不同年份的基酒样品各自落在不同的区域,1年陈、3年陈、5年陈、7年陈、9年陈的基酒样品两两之间可以较好的区分开。其中,1年陈和5年陈(B)、1年陈和7年陈(C)、1年陈和9年陈(D)、3年陈和5年陈(E)、3年陈和7年陈(F)、3年陈和9年陈(G)的基酒样品点区域相距很远,说明5年陈、7年陈、9年陈基酒分别与1年陈和3年陈基酒在挥发性风味成分上存在很大的差异;在剩下的四幅图A、H、I、J中,1年陈和3年陈(A)、5年陈和7年陈(H)、5年陈和9年陈(I)以及7年陈和9年陈(J)两两年份的样品点区域相距不是很远,但均存在明显的界限,说明1年陈和3年陈的基酒、5年陈和7年陈以及9年陈的基酒、7年陈和9年陈的基酒中分别存在某些相同或相似的挥发性风味成分,但两两之间还是可以很明显地区分开。

由图2可知,1年陈和3年陈样品点在一个区域,7年陈和9年陈样品点在一个区域,5年陈样品点位于前两个区域中间的一个单独区域,说明1年陈和3年陈基酒风味成分相似,7年陈和9年陈基酒风味成分相似,5年陈单独在一个中间区域说明它的风味成分与其它4种酒龄基酒有着本质上的区别;图H和图I

中, 5 年陈和 7 年陈及 9 年陈都能明显的区分开, 但不同酒龄的样品点区域之间的距离比 5 年陈和 1 年陈及 3 年陈样品点区域之间的距离要近, 说明 5 年陈与 1 年陈及 3 年陈之间的风味差异比与 7 年陈及 9 年陈的要大, 说明陈酿 5 年后黄酒中的风味成分虽然也在发生变化, 但变化幅度比 5 年前要慢; 这也进一步证实了主成分分析的推测, 陈酿时间 5 年是基酒风味发生变化的一个转折点, 陈酿 5 年以上的基酒风味发生了质的变化, 相似结论牛晓颖^[1]、朱潘炜^[13]也报道过。



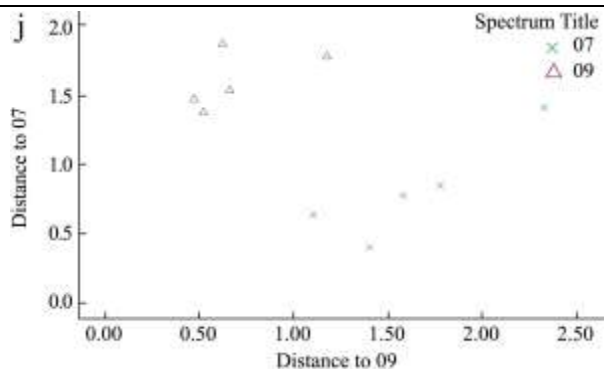


图3 基于电子鼻和判别因子分类法的黄酒酒龄分类图

Fig.3 Pairwise distance plot for discriminant factor analysis (DFA) models for wine age discrimination

综上所述可知, 基于电子鼻和判别因子分类法建立的黄酒酒龄判别模型准确率较高。

2.2 同品牌黄酒的产地鉴别分析

2.2.1 牌黄酒的嗅觉指纹信息

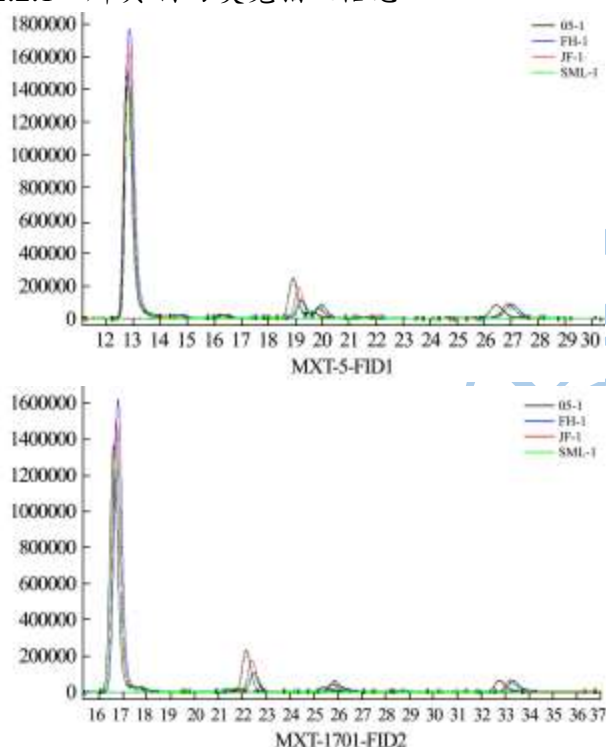


图4 编号为JF-1、05-1 (TP-1)、FH-1、SML-1 黄酒样品嗅觉指纹信息对比图

Fig.4 Olfactory fingerprint of JF-1, 05-1, FH-1, SML-1 Chinese rice wine sample

编号为 JF-1、05-1 (TP-1)、FH-1、SML-1 黄酒样品嗅觉指纹信息对比图, 如图4所示, 上图为 MXT-5 色谱柱的出峰图, 下图为 MXT1701 的出峰图。图4中同一酒龄不同品牌的4个样品的对比可以看出, 4

个样品在出峰时间和峰面积上都存在一些差别, 由此可推断, 同一酒龄不同品牌黄酒样品的嗅觉风味也存在区别。

2.2.2 主成分分析结果

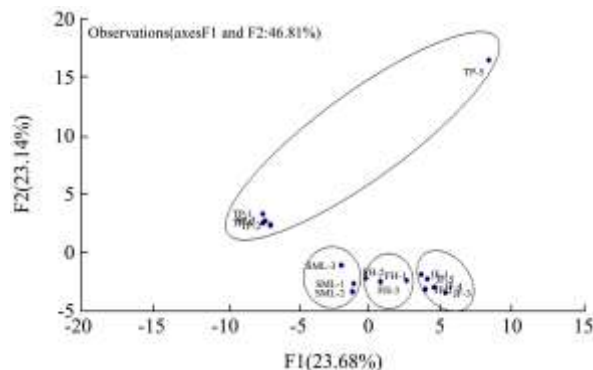


图5 不同品牌黄酒的主成分分析图

Fig.5 PCA plot for Chinese rice wine sample groups sourced from different geographical origins

塔牌、金枫、水明楼、汾湖这四个不同品牌黄酒的主成分分析图, 如图5所示。由图5可知, PC1和PC2解释了样品间46.81%的差异。由图可以看出, 同一品牌不同批次的样品点均落在相邻的区域, 不同品牌黄酒的样品点各自落在不同的区域。在图中, 塔牌黄酒除了第5个批次的样品点落在其它批次很远的距离以外, 其它批次的样品点相隔很近; 其余三个品牌的样品点落在三个不同的区域, 这三个区域相距很近, 但界限很明显, 并与塔牌黄酒样品点区域相隔较远, 说明这三种黄酒的挥发性风味成分差异性不是很大, 而塔牌黄酒中的挥发性风味成分和它们三者相比差异要大得多。四种品牌黄酒能够明显地被区分开, 说明电子鼻区分度很好。四种品牌黄酒样品点区域之间都存在明显的界限, 说明不同品牌黄酒由于产地、原料、水质、空气、菌种等条件或酿造工艺的不同各自所形成的风味也不同, 不同品牌黄酒各自拥有自己独特的风味^[2]。

2.2.3 判别因子分类结果

由图5可知电子鼻结合主成分分析可以实现不同品牌(产地)黄酒的区分, 但四种品牌黄酒之间间距不是很大, 鉴别并不明显, 对用电子鼻获得的样品风味指纹数据进行判别因子分析, 得到不同品牌黄酒的判别因子分类图(图6)。从图6可知, 同一品牌不同批次的黄酒样品点相邻, 且相距很近, 任意两个品牌的黄酒样品点区域相隔较远, 因此这四种品牌的黄酒两两之间可以被很明显的鉴别出来, 说明基于电子鼻和判别因子分析法建立的鉴别模型具有很好的效果。

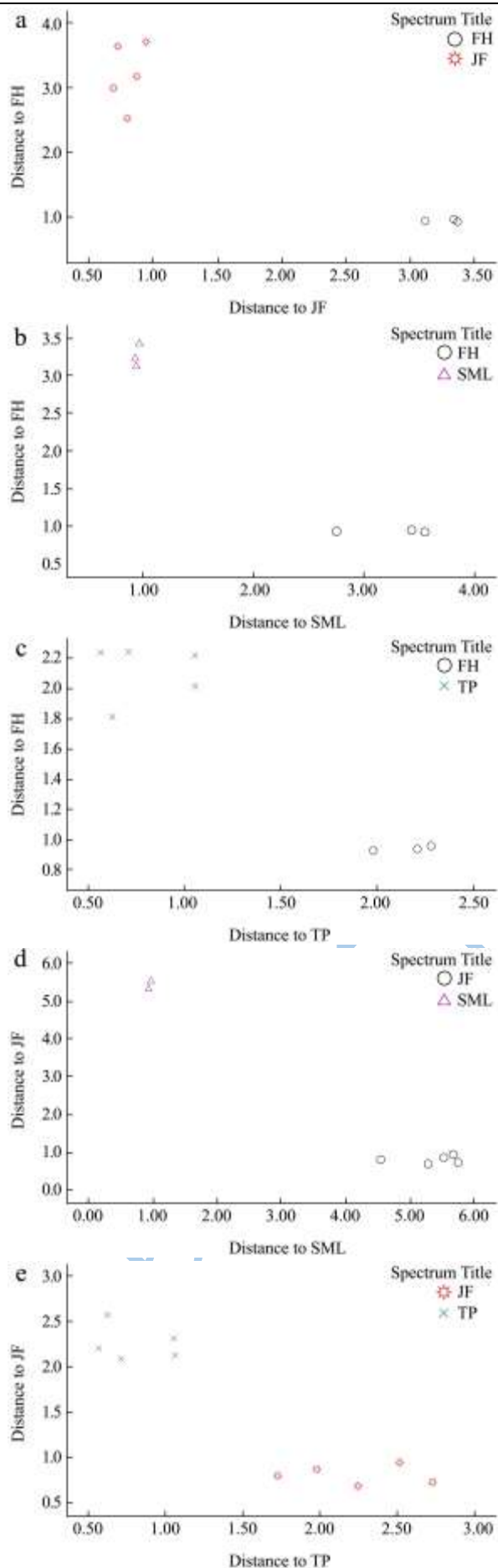


图 6 基于电子鼻的不同品牌黄酒的判别因子分类图
Fig.6 Pairwise distance plot for DFA models for geographical origin discrimination

3 结论

随着黄酒存放时间的增加，酒中的挥发性成分也会随之不断发生变化，而不同品牌的黄酒，由于产地、原料、水质、空气等条件或酿造工艺的不同其中的风味物质也会不同。超快速气相色谱电子鼻能够较好地采集黄酒样品中的挥发性物质信息，并反映不同样品之间的风味差异。采用主成分分析法鉴别5种不同酒龄基酒时能够将其分为3大类，进一步采用判别因子分类，可以将5种酒龄基酒完全鉴别出来；采用主成分分析法和判别因子分类能够将4种品牌黄酒很明显的鉴别出。超快速气相色谱电子鼻结合主成分分析法和判别因子分析法建立的模型可以较好地应用于黄酒酒龄和产地的鉴别。

参考文献

[1] 牛晓颖.基于傅里叶变换近红外光谱的绍兴黄酒风味成分定量分析及其酒龄鉴别的研究[D].浙江:浙江大学,2009
NIU Xiao-ying. Flavor components quantitative evaluation and age discrimination of shaoxing rice wine based on fourier transform near infrared spectroscopy [D]. Zhe Jiang: Zhe Jiang University, 2009

[2] 曾金红,江涛,郑云峰,等.基于仿生嗅觉特征的黄酒产地判别研究[J].酿酒科技,2012,2:23-26
ZENG Jing-hong, JIANG Tao, ZHENG Yun-feng, et al. Study on the discrimination of producing place of yellow rice wine by electronic nose coupled with chemometric methods [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2012, 2: 23-26

[3] 于海燕,许春华.基于味觉特征的黄酒酒龄鉴别方法[J].食品工业科技,2011,32(10):162-165
YU Hai-yan, XU Chun-hua. Discrimination of wine age of Chinese rice wine using taste Characteristics [J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(10): 162-165

- [4] 江涛,李博斌,郑云峰,等.电子鼻对绍兴黄酒酒龄的判别研究[J].酿酒科技,2012,1:39-46
JIANG Tao, LI Bo-bin, ZHENG Yun-feng, et al. Research on the use of electronic nose to determine wine age of shaoxing yellow rice wine [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2012, 1: 39-46
- [5] 兰玉倩,薛洁,江伟,等.黄酒陈酿过程中主要成分变化的研究[J].中国酿造,2011,5:165-170
LAN Yu-qian, XUE Jie, JIANG Wei, et al. Changes of the main components in the process of rice wine aging [J]. China Brewing, 2011, 5: 165-170
- [6] 沈飞.绍兴黄酒的陈酿特性与指纹图谱检测方法及装置研究[D].浙江:浙江大学,2012
SHEN Fei. Methods and devices for assessing aging characteristics and fingerprint quality of shaoxing wines [D]. Zhe Jiang: Zhe Jiang University, 2012
- [7] MAlexandre, JLozano, JGutiérrez, et al. Portable e-nose to classify different kinds of wine [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 131(1): 71-76
- [8] JARagazzo-Sanchez, PChalier, DChevalier, et al. Identification of different alcoholic beverages by electronic nose coupled to GC [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 134: 43-48
- [9] Teresa García-Martínez, Andrea Bellincontro, María de las Nieves López de Lerma, et al. Discrimination of sweet wines partially fermented by two osmo-ethanol-tolerant yeasts by gas chromatographic analysis and electronic nose [J]. Food Chemical, 2011, 127: 1391-1396
- [10] María de las Nieves, López de Lerma, Andrea Bellincontro, Juan JyioséMoreno, et al. Feasibility of an electronic nose to differentiate commercial Spanish wines elaborated from the same grape variety [J]. Food Research International, 2013, 51: 790-796
- [11] Bartlett PN, Elliot JE, Gardner JW. Electronic noses and their application in the food industry [J]. Food Technology, 1997, 51(12): 44-48
- [12] Johnsson L, Dutta PC. Separation of phytosterol oxidation products by combination of different polarity gas chromatography capillary columns [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1064(2): 213-217
- [13] 朱潘炜.绍兴加饭黄酒风味物质指纹图谱的建立[D].浙江:浙江大学,2010
ZHU Pan-wei. Establishment fingerprint of flavor substance of Shaoxing rice-adding wine [D]. Zhe Jiang: Zhe Jiang University, 2010

欢迎订阅 EI 收录期刊、中文核心期刊

《现代食品科技》

邮发代号：46-349 刊号：ISSN 1673-9078/CN 44-1620

每期定价 15 元，全年 12 期仅 180 元。欢迎食品及相关行业的机构和科学工作者到各地邮局订阅，并踊跃投稿或建立广告宣传和产学研合作关系。

地址：广州五山华南理工大学轻工与食品学院麟鸿楼 508，邮编：510640

电话：020-87113352

E-mail: xdspkj@126.com

投稿系统: www.xdspkj.cn