

智能电子舌对地理标志产品绍兴黄酒的区分判别研究

周壮艳^{1,2}, 郑云峰¹, 张 韬³, 曾金红¹, 陈扉然¹, 李博斌¹

(1.绍兴市质量技术监督检测院&国家黄酒产品质量监督检验中心,浙江 绍兴 312071; 2.浙江工商大学 浙江 杭州 312035; 3.西安理工大学,陕西 西安 710048)

摘要: 利用智能多频脉冲电子舌结合化学计量学方法对不同产地的黄酒进行区分判别。采用主成分分析法对地理标志产品绍兴黄酒和其他产地黄酒样品进行建模区分,并运用 SIMCA 方法及 DFA 方法进行建模判别。结果显示,主成分分析法对地理标志产品绍兴黄酒和其他产地黄酒样品得到很好的区分;SIMCA 方法和 DFA 方法都可以对未知产地黄酒样品进行判别,区分效果良好。研究表明,智能电子舌结合化学计量学方法可较好地用于黄酒产地的判别。**关键词:** 多频脉冲电子舌; 地理标志产品绍兴黄酒; 化学计量学方法; 区分判别

地理标志绍兴黄酒是根据国家质量技术监督局公告(2000年第03号)明确规定鉴湖水域保护范围为准的水源酿制而成^[1]。因其酒体晶莹澄澈,气味馥郁芳香,被誉为“中华第一味”,是中华美酒的瑰宝^[2]。黄酒产品的质量优劣,除对黄酒进行理化分析外,主要依靠感官品评。然而,感官评价受环境条件、评价者主观因素、身体状况和精神状态的影响,会产生不同的结果^[3]。各类酒的产地及品种分析得到广泛的应用。研究者采用各类高精尖设备如气质联用仪、液质联用仪、离子色谱、电感耦合等离子体等质谱仪,利用酒中挥发性物质、各类元素或营养物质氨基酸等物质进行含量差异定性分析^[4-6]。国内已有多种技术用于分析黄酒中的挥发性香气成分,如液液萃取直接进样 GC-MS、顶空固相微萃取气相色谱法等^[7]。虽分析精度高,但其分析设备昂贵、分析处理过程复杂,耗时较长。本实验采用智能多频脉冲电子舌对地理标志产品绍兴黄酒的区分和辨别研究,取得了较好的应用,为黄酒产品的地理标志产地鉴别建立客观、快捷、重复性好指纹识别数据库,对遏制黄酒的假冒伪劣有着重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器

1.1.1 样品

选用 16 种正宗地理标志绍兴黄酒、3 种非地理标志绍兴产其它黄酒、3 种浙江省内黄酒和 3 种浙江省外黄酒进行试验,每种黄酒同时取 6 个样品,做 6 次重复,采用智舌进行检测与区分,所有的待测样品均不作前处理。

表 1 不同产地的黄酒样本

编号	所属类别	生产厂家
A1	地理标志绍兴黄酒	绍兴鉴湖酿酒有限公司
A2	地理标志绍兴黄酒	绍兴县唐宋酒业有限公司
A3	地理标志绍兴黄酒	绍兴师爷酒业有限公司
A4	地理标志绍兴黄酒	绍兴县咸亨酒业有限公司
A5	地理标志绍兴黄酒	绍兴王宝和酒厂
A6	地理标志绍兴黄酒	绍兴市越国印山绍兴酒有限公司
A7	地理标志绍兴黄酒	中粮绍兴酒有限公司

A8	地理标志绍兴黄酒	绍兴女儿红酿酒有限公司
A9	地理标志绍兴黄酒	绍兴县东方酿酒有限公司
A0	地理标志绍兴黄酒	浙江圣塔绍兴酒有限公司
A11	地理标志绍兴黄酒	绍兴市大越酒业有限公司
A12	地理标志绍兴黄酒	绍兴白塔酿酒有限公司
A13	地理标志绍兴黄酒	浙江东方绍兴酒有限公司
A14	地理标志绍兴黄酒	浙江古越龙山绍兴酒股份有限公司
A15	地理标志绍兴黄酒	浙江会稽山酒业有限公司
A16	地理标志绍兴黄酒	塔牌绍兴酒有限公司
B1	非地理标志绍兴产其它黄酒	绍兴县第三酒厂
B2	非地理标志绍兴产其它黄酒	绍兴东江酒业有限公司
B3	非地理标志绍兴产其它黄酒	绍兴三江酒厂
C1	浙江省内黄酒	嘉兴酿造总公司
C2	浙江省内黄酒	浙江天目山酒业
C3	浙江省内黄酒	宁波阿拉酿酒有限公司
D1	浙江省外黄酒	福州红谷酿造有限公司
D2	浙江省外黄酒	江西帝缘食品有限公司
D3	浙江省外黄酒	闽侯县福泰兴酒业有限公司

1.1.2 智能电子舌系统

试验用的智能电子舌系统主要由多频脉冲扫描仪、计算机和传感器阵列 3 部分组成(见图 1)。

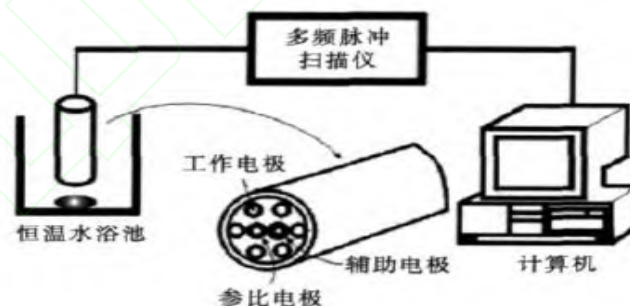


图 1 电子舌系统示意图

传感器阵列采用标准的三电极系统, 由铂电极(Pd)、金电极(Au)、钯电极(Pd)、钨电极(Wu)、钛电极(Ti)和银电极(Ag)共计 6 种不同的贵金属组成工作电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 辅助电极为铂电极, 外盐桥使用饱和氯化钾。扫描电压设置为从+1.0V 开始, 然后每次变化 0.1V, 一直到-1.0V, 以常规大幅脉冲激发信号为基元模式, 每个脉冲频率段的大幅脉冲的脉冲幅度均采用相同脉冲幅度变化。采用 1Hz, 10Hz 和 100Hz 3 个脉冲频率段, 比常规脉冲采集具有更大信息量^[8]。智舌的特征值提取采用峰值拐点法(见图 2), 峰值对应最大充电电流和最大氧化还原电流, 拐点对应极限氧化还原电流。将提取到的特征值进行相应

的数据分析就可以得到直观的数据结果。

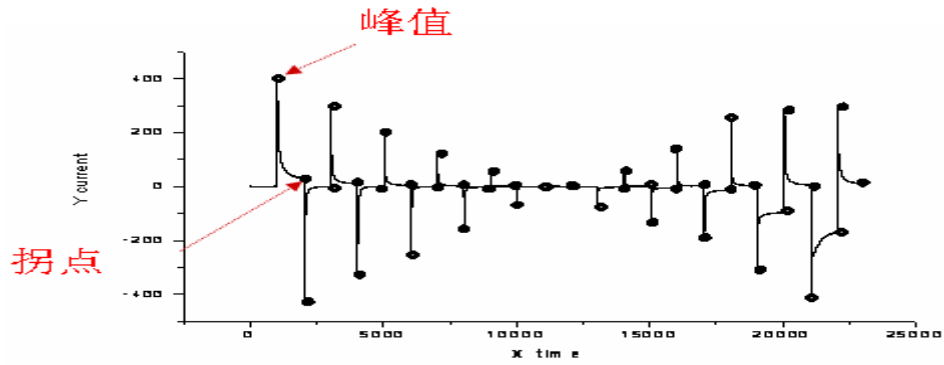


图2 特征值提取示意图

1.2 实验方法

1.2.1 主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)

模式识别中最基本的多元统计分析方法,在多元校正、多元分析、模式识别等很多领域得到广泛应用。它是在保留原始变量主要信息的前提下将多指标问题转换成少数几个综合指标问题,起到降维与简化问题的作用,使得在研究复杂问题时更容易抓住主要矛盾^[9]。主成分得分图以散点图为基础,每个点代表一个样品,点之间的距离代表样品之间特征差异的大小。不同样品的类间品质差异可以通过主成分得分图上的距离表征,两类样品的距离的远近说明其品质特性相似程度,图中区域代表同类样品的整体特性,不同的记号点分别代表该样品不同的重复样品。本文的数据采用系统自带的软件进行主成分分析。

1.2.2 SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy)

是根据“物以类聚”的原则进行样本的分类,又称为 PCA-DA 分析法。该方法在光谱、色谱的定性分析中得到了广泛的应用^[9-10]。在本研究中, SIMCA 模式识别方法首先针对各自不同产地的黄酒样品做主成分分析,建立主成分回归类模型,用未知样品与标准模型进行拟合,依据该模型对未知样品进行分类识别,以判别是否同一产地^[11-12]。

1.2.3 判别因子分析方法 (Discriminant Factorial Analysis, DFA)

专门根据若干因素对预测对象进行分类的一种方法,通过分析可以建立用于定性预测的数学模型。用判别分析方法处理样品时,通常要给出一个衡量新样品与已知组别接近程度的描述指标,即判别函数,同时指定一种判别规则,借以判定新样品的归属^[14]。可根据判别函数将未分类样本归类于某个预定义的组当中。通常采用的线性判别函数可通过将由样本构成的观察矢量点乘一个系数矢量而得到判别值,根据这个判别值对样本进行分类。

2 结果与分析

2.1 主成分分析法 (PCA)

试验选取 16 种地理标志产品绍兴黄酒、3 种非地理标志绍兴产其它黄酒、3 种浙江省内黄酒和 3 种浙江省外黄酒进行主成分分析,并由传感器优化得到最佳的传感器及频率段的组合为钽电极 10 Hz、钨电极 1 Hz 以及银电极 100 Hz。由传感器优化后的主成分得分图(图 3)可知,横坐标代表的主成分 1 以及纵坐标代表的主成分 2 对原始数据信息的保留量超过了 75%,说明采用主成分分析的数据处理方法可以在较好的保留原始变量主要信息的前提下将多维指标问题转换成主成分 1 和主成分 2 这 2 个指标组成的二维坐标问题。

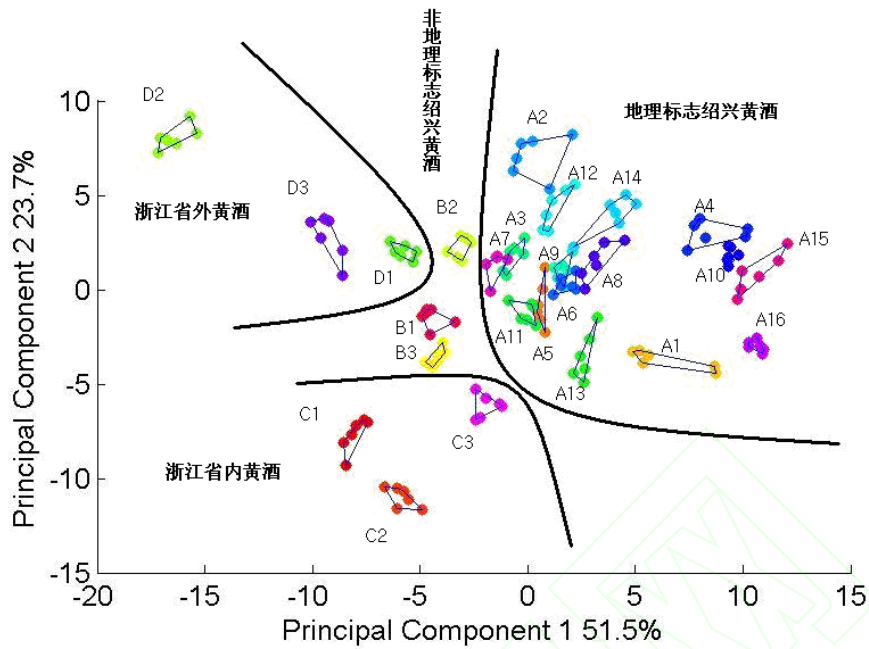


图3 不同产地黄酒样品的主成分分析图

从图3中可以清楚的看到25种不同产地的黄酒被划分为4块区域，3种浙江省外黄酒、3种浙江省内黄酒以及3种绍兴地区非地理标志性黄酒的数据点都很好的落在各自独立的区域内，互相不重叠且各自区域内的点离散程度比较小，这说明不同产地的黄酒风味特色有比较大的差异。另外16种地理标志绍兴黄酒，在区域内有部分重叠，这可能是地理标志性绍兴黄酒无论从水源、原料控制上还是从酿造工艺上有一些相似的地方，故体现出整体相近的品质特性。在绍兴地区黄酒为为大部分采用麦曲发酵，酿造工艺和环境较为相近，所以两区域较接近。总的来说主成分得分图能很好的表征黄酒的区域特性，并且体现出不同区域的差异程度，地理标志性绍兴黄酒的数据点相对集中。

2.2 SIMCA 分析法

地理标志性绍兴黄酒的SIMCA模型预测结果如图4所示，横坐标代表识别样本的杠杆值，纵坐标代表识别样本的残差值。图中建立的为地理标志性绍兴黄酒模型，在横线的下方，竖线的左方交界的区域，即低杠杆值和低残差值的样本区域被认为是和所建立的模型相近的区域（图中用浅蓝色的点表示），其余的区域都被认为是和所建立的模型差异较大的区域（图中用红色的点表示），所有识别结果均在显著水平 $\alpha=0.05$ 条件下得出。

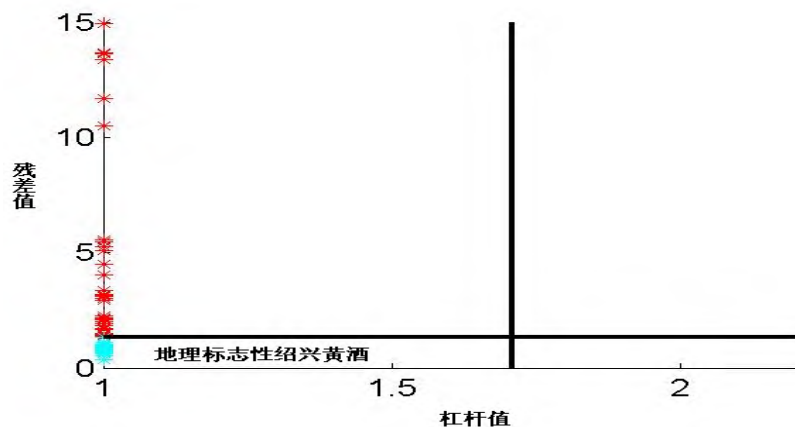


图4 不同产地黄酒样品的SIMCA分析图

表 2 列出了具体的识别情况，横向显示为地理标志绍兴黄酒模型的预判结果（每种取 3 个未知样）。纵向则是 25 个未知数据样。横向和纵向的交叉格中若为“*”，则表示 SIMCA 方法判断该未知样和标准数据库一致。

表 2 SIMCA 分析法对未知黄酒样品的识别结果

所属类别	未知样/标准样	地理标志绍兴黄酒模型		
地理标志绍兴黄酒	绍兴鉴湖酿酒有限公司	*	*	*
地理标志绍兴黄酒	绍兴县唐宋酒业有限公司	*	*	*
地理标志绍兴黄酒	绍兴师爷酒业有限公司		*	*
地理标志绍兴黄酒	绍兴县咸亨酒业有限公司	*	*	*
地理标志绍兴黄酒	绍兴王宝和酒厂	*	*	
地理标志绍兴黄酒	绍兴市越国印山绍兴酒有限公司	*	*	*
地理标志绍兴黄酒	中粮绍兴酒有限公司			*
地理标志绍兴黄酒	绍兴女儿红酿酒有限公司	*	*	*
地理标志绍兴黄酒	绍兴县东方酿酒有限公司	*	*	
地理标志绍兴黄酒	浙江圣塔绍兴酒有限公司	*	*	*
地理标志绍兴黄酒	绍兴市大越酒业有限公司	*		
地理标志绍兴黄酒	绍兴白塔酿酒有限公司	*	*	*
地理标志绍兴黄酒	浙江东方绍兴酒有限公司		*	
地理标志绍兴黄酒	浙江古越龙山绍兴酒股份有限公司	*	*	*
地理标志绍兴黄酒	浙江会稽山酒业有限公司	*	*	*
地理标志绍兴黄酒	塔牌绍兴酒有限公司	*	*	*
非地理标志绍兴产其它黄酒	绍兴县第三酒厂			
非地理标志绍兴产其它黄酒	绍兴东江酒业有限公司			
非地理标志绍兴产其它黄酒	绍兴三江酒厂			
浙江省内黄酒	嘉兴酿造总公司			
浙江省内黄酒	浙江天目山酒业			
浙江省内黄酒	宁波阿拉酿酒有限公司			
浙江省外黄酒	福州红谷酿造有限公司			
浙江省外黄酒	江西帝缘食品有限公司			
浙江省外黄酒	闽侯县福泰兴酒业有限公司			

由表 2 可知，非地理标志绍兴产其他黄酒、浙江省内黄酒以及浙江省外黄酒都没有被预测成是地理标志绍兴黄酒，预测全部正确，而地理标志绍兴黄酒中，绍兴师爷酒业有限公司有 1 个酒样、绍兴王宝和酒厂有 1 个酒样、中粮绍兴酒有限公司有 2 个酒样、绍兴县东方酿酒有限公司有 1 个酒样、绍兴市大越酒业有限公司有 2 个酒样、浙江东方绍兴酒有限公司有 2 个酒样，总计 9 个样被认为不是地理标志绍兴黄酒，产生了误判，这可能是 SIMCA 算法的边界过于严格所致，总共 75 个样，错判 9 个，整体识别率为 88.0%。

2.3 判别因子分析法 (DFA)

不同产地黄酒的 DFA 分析结果如图 5 所示，DFA 分析法根据地理标志绍兴黄酒、非地理标志绍兴产其它黄酒、浙江省内黄酒以及浙江省外黄酒 4 种区域产地的 PCA 数据得到不同类别间的边界函数模型，这一边界函数将主成分图划分为 4 块产地区域。图中带“×”的未知样数据点落在哪块区域就代表其属于哪个产地。

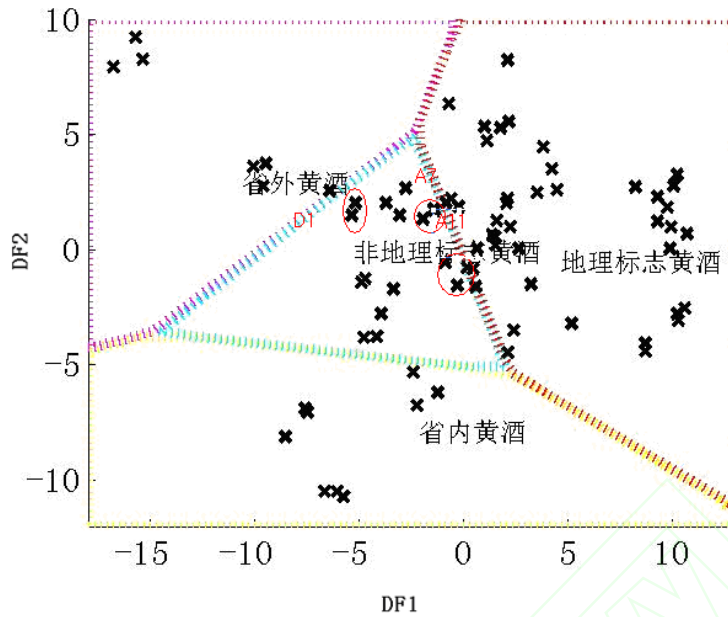


图5 不同产地黄酒样品的DFA分析图

可以明显的看到，对于省内黄酒区域，3个未知样共9个点的数据很好的落在了属于自己的产地区域内，预测正确，省外黄酒有2个样跑到非地理标志绍兴黄酒的区域中去了，造成2个错判，非地理标志绍兴黄酒的9个数据点也很好的落在了属于自己的产地区域内，预测正确，而地理标志绍兴黄酒有5个样落入了非地理标志绍兴黄酒的区域，判断错误。总的来看一共错判7个，正确率为90.1%。

因此，从分辨结果看，采用SIMCA方法和采用DFA方法都可以对未知样品进行产地预测，正确率分别达到了88.0%和90.1%，说明采用这两种方法对黄酒样品的产地进行辨识是可行的。

3 结论

不同产地的黄酒因为酿造工艺、大米等原料选用、酿造水质存在着地域差异，造成不同黄酒风味构成的差异。智能电子舌利用主成分分析法可以很好的区分出地理标志绍兴黄酒、非地理标志绍兴产其它黄酒、浙江省内黄酒以及浙江省外黄酒这4块不同区域的黄酒，这为后续黄酒不同产地的辨识实验提供了基础，进一步研究适合作为检测黄酒真伪及原产地保护的一种新的辅助手段。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局，中国国家标准化管理委员会.GB/T 17946-2008,地理标志产品绍兴酒(绍兴黄酒)[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [2] 谢广发.黄酒的功能性成分与保健功能[J].中国酒,2008(11):76-77.
- [3] 田师一.多频脉冲电子舌对酒类品种区分与辨识[J].酿酒科技,2006(11):24-26.
- [4] Tao Luo,Wenlai Fan,Yan Xu. Characterization of Volatile and Semi-Volatile Compounds in Chinese Rice Wines by Headspace Solid Phase Microextraction Followed by Gas Chromatography– Mass Spectrometry[J] J. Inst. Brew. 2008,114 (2):172-179.
- [5] 曾金红.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.
- [6] Rodriguez-Delgado MA., Gonzalez-Hernandez G, Conde-Gonzalez J E, et al. Principal component analysis of the polyphenol content in younged wines[J]. Food Chem,2002,78(4):523-532.

- [7] 鲍忠定.动态顶空进样 GC/MS 法测定不同酒龄绍兴酒的挥发性醛类化合物[J].酿酒科技,2007(1):97-98.
- [8] 谈国凤等.电子舌检测奶粉中抗生素残留[J].农业工程学报,2011(4):361-365.
- [9] 王茹.智舌在白酒区分辨识中的应用研究[J].酿酒科技,2008(11):54-56.
- [10] CANDOFI A, MAESSCHALCK R D, MASSART D L, et al. Identification of pharmaceutical excipients using NIR spectroscopy and SIMCA[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 1999, 19: 923-935.
- [11] 胡晓晖.电子鼻实验平台的设计与构建研究[D].杭州:浙江工商大学, 2011.
- [12] 刘颖荣,许育鹏,杨海鹰,等.汽油样品类型的模式识别研究与应用[J].色谱,2004,22(5):482-485.
- [13] 杨忠,江泽慧,费本华,等.SIMCA 法判别分析木材生物腐朽的研究[J].光谱学与光谱分析,2007,27(4):686-890.
- [14] Duchene J., Leclercq S., An Optimal Transformation for Discrimination Principal Component Analysis. IEEE Transon Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1988,6: 978-983.

以下为作者所写原始英文摘要，仅供参考！

Study on discrimination of geographical indication products of Shaoxing rice wine by intelligent electronic tongue

ZHOU Muyan, ZHENG Yunfeng, ZHANG Tao, ZENG Jinhong, CHEN Feiran and LI Bobin
(Shaoxing Quality & Technology Supervision & Testing Institute, National Center for Quality Supervision and Testing of Yellow Rice Wine, Shaoxing, Zhejiang 312071; Zhejiang Gongshang University Hangzhou, Zhejiang 312035)

Abstract: Intelligent electronic tongue coupled with chemometric methods were used to discriminate yellow rice wine of different producing places. All data were treated by multivariate data processing based on principal component analysis, And by using the Soft Independent Modeling of Class Analogy (SIMCA) and discriminant factor analysis (DFA) method for modeling discriminant. The results showed that in the model by PCA method, rice wine samples from Shaoxing geographical origin and other producing places could be distinguished, in the discriminant model by SIMCA and DFA methods, unknown rice wine samples of different producing places could be discriminated. Accordingly, electronic nose combined with chemometric methods could be used to distinguish the producing places of yellow rice wine.