

近红外法同时测定黄酒酒精度和总糖

田翔^{1,2,3}, 秦慧彬^{1,2,3}, 王君杰^{1,2,3}, 乔治军^{2,3*}, 孙云云⁴ (1. 山西农业大学农业基因资源研究中心(山西省农业科学院农作物品种资源研究所), 山西太原 030031; 2. 农业部黄土高原作物基因与种质创制重点实验室, 山西太原 030031; 3. 杂粮种质资源发掘与遗传改良山西省重点实验室, 山西太原 030031; 4. 布鲁克(北京)科技有限公司, 北京 100089)

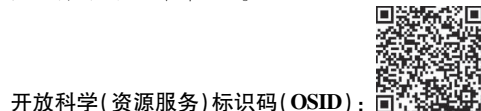
摘要 [目的]研究利用近红外光谱分析法定量分析黄酒酒精度和总糖含量的可行性, 以期为黄酒理化分析提供参考依据。[方法]收集变幅较大的 150 份代表性黄酒样品, 利用近红外分析仪进行光谱扫描, 采用常规化学分析方法测定黄酒酒精度和总糖含量, 借助近红外定标软件建立黄酒酒精度和总糖含量的定标模型。[结果]采用偏小二乘法(PLS)分别建立黄酒酒精度和总糖含量的校正模型, 模型的校正决定系数(R^2)分别为 0.981 1 和 0.877 1, 交叉验证标准误差分别为 0.52 和 3.95。近红外法对于黄酒酒精度和总糖的预测, 误差较小, 测定结果准确可靠。[结论]近红外光谱分析技术为黄酒酒精度和总糖含量的预测提供了一种新方法。

关键词 黄酒; 近红外法; 酒精度; 总糖

中图分类号 TS261.7 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2020)21-0195-03

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2020.21.053



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Simultaneous Determination of Alcoholicity and Total Sugar in Rice Wine by Near Infrared Method

TIAN Xiang^{1,2,3}, QIN Hui-bin^{1,2,3}, WANG Jun-jie^{1,2,3} et al (1. Center for Agricultural Genetic Resources Research, Shanxi Agricultural University (Institute of Crop Germplasm Resources, Shanxi Academy of Agricultural Sciences), Taiyuan, Shanxi 030031; 2. Key Laboratory of Crop Gene Resources & Germplasm Enhancement on Loess Plateau, Ministry of Agriculture, Taiyuan, Shanxi 030031; 3. Shanxi Key Laboratory of Genetic Resources and Genetic Improvement of Minor Crops, Taiyuan, Shanxi 030031)

Abstract [Objective] The research aimed to study the feasibility of quantitatively analyzing the alcoholicity and total sugar content of rice wine by near-infrared spectroscopy, in order to provide a reference for the analysis of rice wine. [Method] Collected 150 representative rice wine samples with large fluctuations, used a near-infrared spectroscopy (NIRS) instrument to perform spectral scanning, used conventional methods to determine the alcoholicity and total sugar of rice wine, and the NIRS model for alcoholicity and total sugar determination in rice wine was set up by near infrared software. [Result] A partial least squares method (PLS) was used to establish a correction model for the alcoholicity and total sugar content of rice wine. The correction determination coefficients (R^2) of the model were 0.981 1 and 0.877 1, and the standard errors of cross-validation (RMSECV) were 0.52 and 3.95. The near-infrared method had less error in the prediction of alcohol content and total sugar of rice wine, and the measurement results were accurate and reliable. [Conclusion] The near-infrared spectroscopy analysis technology provides a new method for the prediction of alcohol content and total sugar content of rice wine.

Key words Rice wine; Near-infrared spectroscopy (NIRS); Alcoholicity; Total sugar

黄酒历史悠久,有着深厚的文化底蕴,是我国传统发酵食品。黄酒以糯米、黍米等为主要原料,经加曲、酵母等糖化发酵而成^[1]。色泽温润红亮、风味醇厚,含有丰富的氨基酸、活性肽、糖类、多酚、维生素和矿物元素等,具有降血压、抗氧化和提高免疫力等生理作用,深受广大群众喜爱^[2]。随着黄酒需求量的增长,黄酒的产量也逐年上升,消费者对黄酒的品质、风味也提出了新的要求。黄酒成分复杂,种类繁多,根据黄酒中糖分的不同可分成干型、半干型、半甜型和甜型 4 类黄酒。黄酒质量控制的因素和决定风味的主要物质是酒精度、总糖和酸度。目前,黄酒酒精度、总糖的检测采用国标 GB/T 13662—2008《黄酒》的理化分析法。酒精度测定需加热蒸馏,使用酒精计测定。总糖测定方法有廉爱农法、亚铁氰化钾滴定法、3,5-二硝基水杨酸比色法等,上述方法均需要对样品前处理,步骤繁琐,无法满足现代黄酒生产对黄酒品质快速分析的需求^[3]。近红外反射光谱(near infrared reflectance spectroscopy, NIRS)是利用有机物在近红外光谱区

的特征振动吸收信息而快速测定样品中多种化学成分含量^[4],可测量固体、液体和气体。近红外法具有操作简单、分析速度快、准确、环保等优点,非常适合快速分析黄酒中常规指标的含量。吕兴龙等^[5]建立了近红外法快速测定黄酒醪液酒精度、总酸和总糖的分析模型。卢中明等^[6]对白酒酒醅中还原糖、酸度和酒精度建立近红外检测模型。谢广发等^[7]主要应用红外技术对黄酒酒精度、总酸、氨基酸态氮和酒龄进行识别检测。近红外光谱技术在黄酒品质检测中虽有研究,但主要为同类黄酒建模,笔者将收集不同类型黄酒,建立能够同时测定黄酒酒精度和总糖的定量分析模型,并对相关校正模型进行评价,为黄酒质量快速鉴别提供依据,具有重要的实际意义^[8]。

1 材料与方法

1.1 材料 试验选择 150 个黄酒样品均取自全国不同的产地和不同类型黄酒(包括大坛原酒、瓶装酒、年份酒等),因此试验样品具有广泛的代表性。140 个样品作为建立浓度定标方程的定标样品,10 个样品作为验证集合。

1.2 方法

1.2.1 近红外光谱信息采集。采用德国 Bruke MPA 傅里叶变换近红外光谱仪,预热 30 min,借助 OPUS/QUANT 建模软件,光谱扫描范围 12 500~4 000 cm^{-1} ,扫描次数 64 次,扫描分辨率 16 cm^{-1} ,镀金背景,每隔 1 h 扣除一次背景,用移液枪

基金项目 国家现代农业产业技术体系项目(CARS-06-13.5-A16); 国家农作物种质资源共享服务平台山西农作物种质资源平台(NICGR-2019-26); 山西省农业科学院特色农业技术攻关项目(YGG17058)。

作者简介 田翔(1982—),女,山西文水人,助理研究员,硕士,从事作物品质分析。*通信作者,研究员,从事作物种质资源研究。

收稿日期 2020-03-24

向玻璃样品管中注入 1 mL 黄酒样品,不锈钢的压样制样器,防止产生气泡,放入液体透射腔中扫描 2 次。图 1 是黄酒样品近红外扫描光谱图,且在近红外谱区合频区域和倍频区域都有明显的吸收峰,进一步表明该研究采集的黄酒样品有明显差异,有利于建模^[9]。

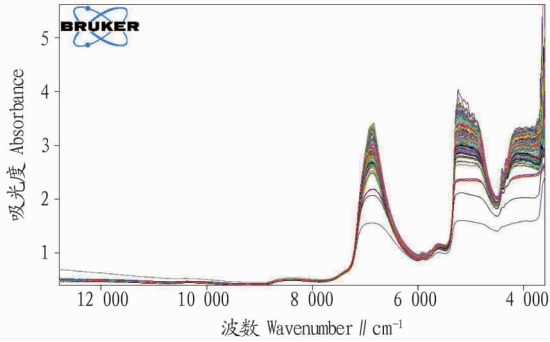


图 1 黄酒近红外扫描图谱

Fig. 1 Near infrared spectrum scan of rice wine

1.2.2 黄酒酒精度和总糖含量测定。酒精度和总糖 2 项指标均按国家标准 GB/T 13662—2008《黄酒》测得。酒精度采用蒸馏法测定,总糖的测定方法分别为康爱农法(适用于甜型和半甜型)和亚铁氰化钾滴定法(适用于干型和半干型)。通过统计分析,构建定标模型的黄酒酒精度含量为 6.42%~19.95%,

平均值为 11.56%。黄酒总糖含量为 4.3%~47.5%,平均值为 24.4%。数据变幅较大,具有较好的代表性和适用性^[10]。

2 数据建模

2.1 近红外定标模型的建立 在近红外定量分析模型建立的过程中,首先将样品光谱记录和化学测定值导入,采用 OPUS/QUANT 软件中的自动优化功能,常规的光谱预处理方法包括多元散射校正(MSC)、一阶导数、二阶导数和平滑处理等。该试验通过比较发现,校正模型的决定系数(R^2)越大,交叉检验的均方根误差(RMSECV)越低,预测偏差比值(RPD)越高,确定最优校正模型。该试验采用偏最小二乘法(PLS),一阶导数+矢量归一化(SNV)光谱预处理,谱区范围 4 242.9~7 506 cm⁻¹,主因子数均为 9,剔除异常值,分别建立酒精度和总糖含量的最佳校正模型。

2.2 定标模型的验证 根据样品近红外光谱的特征,利用软件的自动验证功能,软件每次在 140 份建标黄酒样品中随机选取 2 份样品作为检验样品,用其余的黄酒样品(138 份)建立定标模型,并对检验样品做预测,自动重复至所有样品均被做过检验样品。酒精度和总糖含量的交叉检验结果如图 2 所示,模型的预测值和真值之间存在良好的线性关系^[11-12],其 R^2 分别为 0.981 1 和 0.877 1, RMSECV 分别为 0.52 和 3.95。

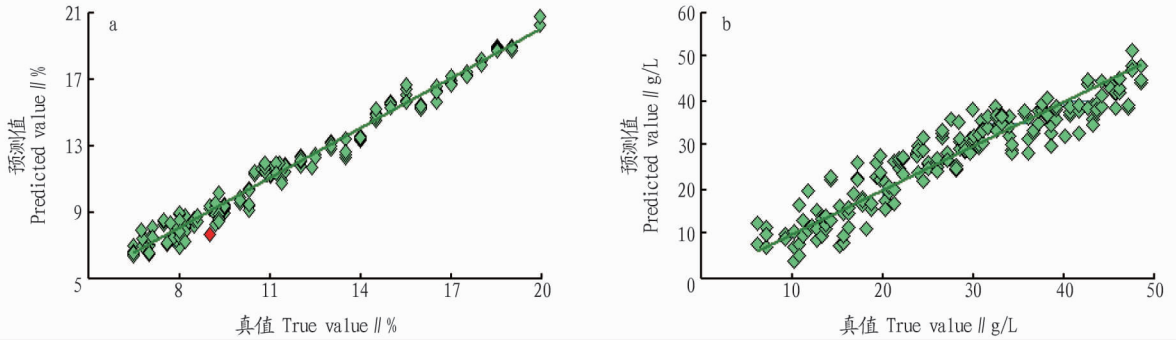


图 2 酒精度(a)和总糖(b)模型校正集真值与预测值相关分析

Fig. 2 Correlation analysis between the true value and predicted value of the model correction set of alcohol level(a) and total sugar(b)

为了进一步验证模型效果,采用 10 个未参加模型建立的、化学成分已知的验证集样品对所建模型的实际预测效果进行评价。黄酒酒精度和总糖定量模型预测样品的酒精度

和总糖含量与标准化学分析方法数值进行对比,结果如表 1 所示。

表 1 模型外部验证结果

Table 1 Results of model external validation

序号 No.	酒精度 Alcohol			总糖 Total sugar		
	预测值 Predicted value//%	真值 True value//%	相对误差 Relative error//%	预测值 Predicted value//g/L	真值 True value//g/L	相对误差 Relative error//%
1	10.15	10.10	-0.49	10.62	10.78	1.50
2	12.21	12.29	0.65	12.52	12.40	-0.96
3	12.32	12.20	-0.98	20.23	20.12	-0.55
4	12.56	12.48	-0.64	31.31	30.18	-3.68
5	12.65	12.75	0.79	40.45	41.24	1.93
6	11.23	11.36	1.15	41.56	41.78	0.53
7	10.68	10.60	-0.75	41.31	40.56	-1.83
8	11.52	11.45	-0.61	23.56	23.43	-0.55
9	13.45	13.29	-1.20	21.30	20.93	-1.75
10	12.63	12.78	1.18	11.41	11.02	-3.48

通过对表 1 分析,该研究挑选的验证样品在各个指标浓度范围内分布均匀,即具有代表性,酒精度和总糖模型预测标准偏差(RMSEP)分别为 0.65 和 4.01, RMSEP 和 RMSECV 接近,即模型的稳定性较好,且预测相对误差分别小于 1.18% 和 3.68%,进一步说明该研究建立的黄酒酒精度和总糖近红外定量模型准确度满足对实际样品预测的要求^[13-14]。

3 结论与讨论

我国黄酒传统发酵工艺周期长,发酵过程主要依靠经验为主,如何控制发酵过程和成品酒中酒精度和总糖的变化十分必要。该研究利用近红外仪,将黄酒样品的酒精度与总糖含量与其样品光谱相互关联,通过对黄酒酒精度和总糖建标模型的交叉验证,比较 R^2 、RMSECV 等参数,确定最优校正模型。通过外部验证,该方法精确度满足黄酒酒精度和总糖检测的要求,具有测试速度快、操作简单的特点,适合于大批量样品,可用于黄酒自动化生产过程中酒精度和总糖含量的快速分析。试验中参与定标的样品数量有限,试验结果仅在一定范围内有效,另外黄酒化学测定值的准确度以及环境温度影响模型的准确度。今后工作中还需扩大模型样品的覆盖范围,不断完善模型的稳定性与准确性。

近红外光谱法具有快速、准确、环境友好和多组分同时检测等优点,样品需要量仅为 1 mL,检测时间小于 1 min。该模型简化了常规分析程序,提高了分析效率,为我国黄酒产

(上接第 171 页)

3 讨论

氮肥是影响水稻植株性状和收获产量的主要因素。氮肥的施用可以显著增加有效穗数、每穗实粒数,因此合理施用氮肥对提高水稻产量具有不可替代的作用^[7]。施用氮肥后氮素吸收量明显增加,但氮素利用效率随着氮肥用量的增加而降低。该试验中有机肥+225 kgN/hm² 处理水稻高峰苗、株高、有效穗、产量优于其他处理,但各施氮处理间无显著差异。有机氮总供应量约 200 kg/hm²,各施氮处理间产量无显著差异,有机肥+135 kg N/hm² 处理已满足水稻对氮肥的需求,此时水稻经济效益也最高,达 26 728 元/hm²。

有机无机配施,减少氮肥施用能提高水稻生产中当季氮肥利用率。徐四新等^[8] 研究表明上海地区稻田氮肥利用率为 20% 左右;该试验中有机肥+135 kg N/hm² 处理(有机氮占总氮量的 60%,化学氮比常规施肥减施 60%) 获得了较高的产量水平,稻谷产量为 9 600 kg/hm²,氮肥吸收利用率也最高,为 35.3%。叶静等^[9] 研究表明杭嘉湖地区 1 hm² 稻田施用纯氮 150 kg,加上 3 000 kg 有机肥,氮素利用率能达 47.9%,这可能与供试土壤肥力较低、缺氮区产量较低有关。

业服务。利用近红外技术探索黄酒氨基酸、多酚等含量的技术方法还有待于进一步开发。

参考文献

- [1] 汪建国,沈玉根,陆伟杰,等. 我国黄酒研究现状与发展趋势[J]. 中国酿造,2012,31(11):15-20.
- [2] 刘月,祁国栋,张炳文. 黄酒功能成分的研究进展[J]. 中国酿造,2015,34(11):27-30.
- [3] 杨海玲. 黄酒的酿制工艺及营养成分分析[J]. 现代农业科技,2018(21):258-259.
- [4] 周光华,朱大洲,王成. 近红外光谱在粮食作物检测中的应用进展[J]. 安徽农业科学,2010,38(28):15475-15478.
- [5] 吕兴龙,刘强,孙国昌,等. 黄酒发酵过程理化指标的近红外光谱快速检测方法研究[J]. 中国测试,2019,45(3):75-79,120.
- [6] 卢中明,郑敏,刘艳,等. 基于液体样品近红外模型在白酒酒醅分析中的应用[J]. 酿酒,2019,46(6):35-39.
- [7] 谢广发,徐榕,樊阿萍,等. 近红外光谱技术在黄酒理化指标快速检测中的应用[J]. 中国酿造,2011,30(11):182-185.
- [8] 梁高峰,贾宏汝,谷运红,等. 近红外光谱分析技术及其在农业研究中的应用[J]. 安徽农业科学,2007,35(29):9113-9115.
- [9] 刘建学,张卫卫,韩四海,等. 白酒基酒中己酸、乙酸的近红外快速检测[J]. 食品科学,2016,37(4):181-185.
- [10] 于静. 葡萄酒和白酒质量识别方法的研究[D]. 北京:中国农业大学,2018.
- [11] 朱宏霞,邓德文,郑校先. 傅立叶变换近红外透射法测定黄酒酒精度[J]. 中国酿造,2008,27(12):80-82.
- [12] 陈小玲,杨佳,李新生,等. 黄酒品质分析及质量安全控制研究进展[J]. 食品安全质量检测学报,2019,10(6):1582-1587.
- [13] 薛磊. 黄酒品质近红外光谱模型优化研究[D]. 杭州:中国计量学院,2014.
- [14] 田育红,王凤仙,吴青. 基于近红外光谱分析技术快速检测白酒中的关键指标[J]. 酿酒,2019,46(5):93-96.

4 结论

从空白和缺氮区产量近 7 500 kg/hm²,可看出推广秸秆还田,稻-绿肥、稻-冬耕休闲种植模式多年,土壤得到了改良和培肥。根据 2 年的试验结果^[10],结合金山区总体土壤肥力状况,建议金山区绿色食品稻谷生产中无机氮用量控制在 135~180 kg/hm²。

参考文献

- [1] 于倩倩,王会方,赵信林,等. 有机无机肥配施对通南地区水稻产量及氮素利用率影响[J]. 安徽农业学报,2018,46(35):137-139,194.
- [2] 刘红江,蒋华伟,孙国峰,等. 有机-无机肥不同配施比例对水稻氮素吸收利用率的影响[J]. 中国土壤与肥料,2017(5):61-66.
- [3] 秦建权,冯跃华,叶勇,等. 有机无机肥配施对杂交水稻干物质生产、养分吸收及产量形成的影响[J]. 中国稻米,2017,23(3):59-62.
- [4] 鲍士旦. 土壤化学分析[M]. 3 版. 北京:中国农业出版社,2000.
- [5] 曾祥明,韩宝吉,徐芳森,等. 不同基础地力土壤优化施肥对水稻产量和氮肥利用率的影响[J]. 中国农业科学,2012,45(14):2886-2894.
- [6] 李贵勇,张朝钟,何清兰,等. 不同生态稻作区氮肥增产效应及其利用率[J]. 中国土壤与肥料,2016(2):85-89,113.
- [7] 何欣,荣湘民,谢勇,等. 化肥减量与有机肥替代对水稻产量与养分利用率的影响[J]. 湖南农业科学,2017(3):31-34.
- [8] 徐四新,姚政,金海洋,等. 上海郊区村级农田水稻推荐施肥初探[J]. 上海农业学报,2007,23(1):92-95.
- [9] 叶静,俞巧钢,杨梢娜,等. 有机无机肥配施对杭嘉湖地区稻田氮素利用率及环境效应的影响[J]. 水土保持学报,2011,25(3):87-91.
- [10] 黄玲娟. 水稻绿色生产中有氮部分替代无机氮减少化肥用量初步研究[J]. 上海农业科技,2019(4):89-91.