

## 电子鼻技术在兼香型白酒年份区分中的应用研究

周容<sup>1,2</sup>, 袁琦<sup>1,2</sup>, 夏瑛<sup>1,2</sup>, 郑亚伦<sup>1,2</sup>, 方尚玲<sup>1,2\*</sup>

(1.湖北工业大学 生物工程与食品学院,湖北 武汉 430068; 2.湖北省酿造工艺与装备工程技术中心,湖北 武汉 430068)

**摘要:**采用电子鼻技术分析不同年份兼香型白酒中的香气物质,通过特征响应分析、主成分分析(PCA)、线性判别分析法(LDA)和方差分析法(ANOVA),优化出了可以区分识别年份酒的操作条件,分别为酒精度14%vol、加热温度40℃、加热时间30 min。结果表明,10个传感器中贡献最大的三个是W5S、W1S和W2S,LDA的区识别效果要优于PCA。在优化后的实验条件下,对兼香型各年份酒进行电子鼻检测分析,其结果表明LDA对原始数据信息的保留量达到了96.78%,逐步线性判别分析得出储存期为12年内的酒样能获得100%的准确率,超过12年的储存年份也能获得较高的准确率,因此电子鼻技术对兼香型各年份酒具有良好的区分效果。

**关键词:**电子鼻;兼香型年份酒;线性判别分析法;方差分析

中图分类号:TS262.3

文章编号:0254-5071(2020)08-0065-05

doi:10.11882/j.issn.0254-5071.2020.08.013

引文格式:周容,袁琦,夏瑛,等.电子鼻技术在兼香型白酒年份区分中的应用研究[J].中国酿造,2020,39(8):65-69.

### Application of electronic nose technology in distinguishing the strong-sauce-flavor aged Baijiu

ZHOU Rong<sup>1,2</sup>, YUAN Qi<sup>1,2</sup>, XIA Ying<sup>1,2</sup>, ZHENG Yalun<sup>1,2</sup>, FANG Shangling<sup>1,2\*</sup>

(1.College of Bioengineering and Food Science, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;

2.Hubei Brewing Technology and Equipment Engineering Technology Center, Wuhan 430068, China)

**Abstract:** The aroma components among strong-sauce-flavor aged Baijiu (Chinese spirit) were analyzed by electronic nose technology. Through characteristic response analysis, principal component analysis (PCA), linear discriminant analysis (LDA), and analysis of variance (ANOVA), the operating conditions for distinguishing strong-sauce-flavor aged Baijiu were optimized as alcohol content 14%vol, heating temperature 40℃, and time 30 min. The results showed that three of the ten sensors that contributed the most were W5S, W1S, and W2S. The recognition effect of LDA was better than PCA. Under the optimized conditions, the strong-sauce-flavor aged Baijiu were detected and analyzed by electronic nose. The analysis results showed that LDA retained 96.78% of the original data information. Stepwise linear discriminant analysis showed that Baijiu samples less than 12 years could obtain the accuracy of 100%, and the samples more than 12 years could also obtain high accuracy. Therefore, the electronic nose technology had a good distinguishing effect for the Baijiu with different ages.

**Key words:** electronic nose; strong-sauce-flavor aged Baijiu; linear discriminant analysis; variance analysis

电子鼻又称为气味扫描仪,是一种基于人类嗅觉器官模拟出的一种挥发性物质检测器。电子鼻传感器阵列克服了人工感官评定受周围环境和个人因素的干扰,所检测得到的数据不仅具有客观性<sup>[1]</sup>,还因其快速、简便和无损耗等优点,已在果蔬<sup>[2]</sup>、果饮<sup>[3]</sup>、肉制品<sup>[4]</sup>和茶品质<sup>[5]</sup>等食品、烟草<sup>[6]</sup>、医疗<sup>[7]</sup>、化妆品<sup>[8]</sup>及环境<sup>[9]</sup>等领域成为了一种高效的分析方法。近年来,电子鼻技术已普遍应用于酒行业的分析研究,如品牌鉴别<sup>[10-11]</sup>、挥发性物质分析<sup>[12-13]</sup>、感官评价<sup>[14]</sup>、香型识别<sup>[15-16]</sup>、真伪区分<sup>[17]</sup>、酒龄辨别<sup>[18]</sup>等方面都取得了丰富的研究成果,目前还尚未见有采用电子鼻技术鉴别兼香型年份白酒的报道。

兼香型白酒发酵工艺巧妙地将浓香型白酒工艺和酱香型白酒工艺相结合,因此兼香型白酒是回味爽净的浓香

型白酒和幽雅细腻的酱香型白酒的协调体现<sup>[19]</sup>,其风味和口感因独特而受欢迎。目前对兼香型白酒风味物质的研究主要采用气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)法<sup>[20]</sup>,但GC-MS技术不仅样品预处理复杂且不能对所检测到的化合物进行气味归类<sup>[21]</sup>。然而电子鼻技术快速简便且无需通过定量化合物就能辨别样品差异性,因此采用电子鼻技术检测兼香型白酒中的挥发性物质来区分年份白酒之间的差异是十分有意义的。

本实验利用电子鼻技术对不同年份兼香型白酒的香气差异性进行识别。采用特征响应分析、主成分分析(principle component analysis, PCA)、线性判别分析法(linear discriminant analysis, LDA)和方差分析法(analysis of variance, ANOVA)四种分析方法相结合处理电子鼻传感器响

收稿日期 2020-02-10

修回日期 2020-04-05

基金项目:“十三五”国家重点研发计划项目中的重点课题子课题(2016YFD0400500);湖北省科技厅重大专项(2018ABA084)

作者简介:周容(1992-),女,硕士研究生,研究方向为白酒风味物质分析。

\*通讯作者:方尚玲(1967-),女,教授,博士,研究方向为微生物。

应信号,对单因素实验的相关参数进行优化,确定出最佳酒样酒精度、加热温度和加热时间。同时对兼香型白酒年份进行区分识别,以期为兼香型白酒香气感官质量评价体系的建立提供依据,为电子鼻技术鉴别白酒年份提供理论价值。

### 1 材料与与方法

#### 1.1 样品

由湖北某酒业股份有限公司提供的5种42%vol年份白酒,分别为3年(3 Y)、5年(5 Y)、12年(12 Y)、15年(15 Y)和20年(20 Y)。

#### 1.2 仪器与设备

HH-8恒温水浴锅:上海力辰邦西仪器科技有限公司; 2000 μL微量进样针:美国汉密尔顿(中国)有限公司; PEN3电子鼻指纹检测系统:德国 AIRSENSE 公司。该电子鼻系统包含由10种金属氧化物半导体组成的传感器阵列,其传感器及其对应的香气类型如表1所示。

表1 电子鼻传感器性能  
Table 1 Sensors properties of electronic nose

阵列序号	传感器名称	传感器响应敏感物质	检测限/(mg·L <sup>-1</sup> )
1	W1C	芳香成分、苯类	10
2	W5S	氮氧化物,灵敏度大	1
3	W3C	芳香成分、氨类	10
4	W6S	氢化物、氢气	100
5	W5C	短链烷烃芳香成分	10
6	W1S	甲基类	100
7	W1W	硫化物	10
8	W2S	醇类、醛酮类	100
9	W2W	芳香成分、有机硫化物	10
10	W3S	长链烷烃	10

#### 1.3 实验方法

##### 1.3.1 酒样前处理

直接顶空吸气法:准确称量10 mL稀释酒样于30 mL顶

空进样瓶中并密封。在恒温水浴锅中加热一定时间后抽取顶空气体进样检测,每个年份酒样平行检测3次。

##### 1.3.2 电子鼻检测条件

以超纯空气作为载体保护电子鼻中的金属氧化物传感器,其输入压力5 psi。传感器自清洗时间为100 s、预采样时间为5 s、采样时间为1 s/组、传感器归零时间为10 s、采样间隔时间1.0 s、进样流量为600 mL/min。

##### 1.3.3 单因素实验优化检测方法

考察不同稀释酒精度(7%vol、14%vol、21%vol和28%vol)、酒样加热温度(30 °C、40 °C和50 °C)和酒样加热时间(20 min、30 min和40 min)进行单因素优化实验。通过对所获得的实验数据进行特征响应分析、PCA、LDA和ANOVA相结合进行分析,确定兼香型年份酒的最优实验条件。

##### 1.3.4 数据处理

本实验提取10个传感器的特征值,然后采用PCA、LDA和ANOVA作为主要分析方法。PCA是将所获取的信息进行数据转换和降维,在保证不会损失太多信息的前提下在PCA散点图上显示主要的二维空间来简单地解释最大数据量<sup>[22]</sup>。LDA是一种监督学习的降维技术,也就是说它的数据集的每个样本是有类别输出的。其注重类别的分类以及各种组之间的距离分析,投影后保证样本类内方差最小,类间方差最大,即模式在该空间中有最佳的可分离性<sup>[23]</sup>。

一般而言,PCA和LDA图中第一主成分PC1和第二主成分PC2的累计贡献率大于70%可以用于实验结果分析。二者方差贡献率之和越大,说明降维后的综合指标可以越好地反映原始数据的信息<sup>[24]</sup>。采用PCA与LDA相结合的算法,既能解决PCA对不同样本数据不敏感的问题,又能利用LDA简单高效的优点,能获得很好的分类效果<sup>[25]</sup>。

### 2 结果与分析

电子鼻系统中每个传感器都有对应地敏感特征气体,据此可以分析出样品中主要挥发气体是哪一类。10个传感器在不同兼香型年份白酒中的雷达图见图1。

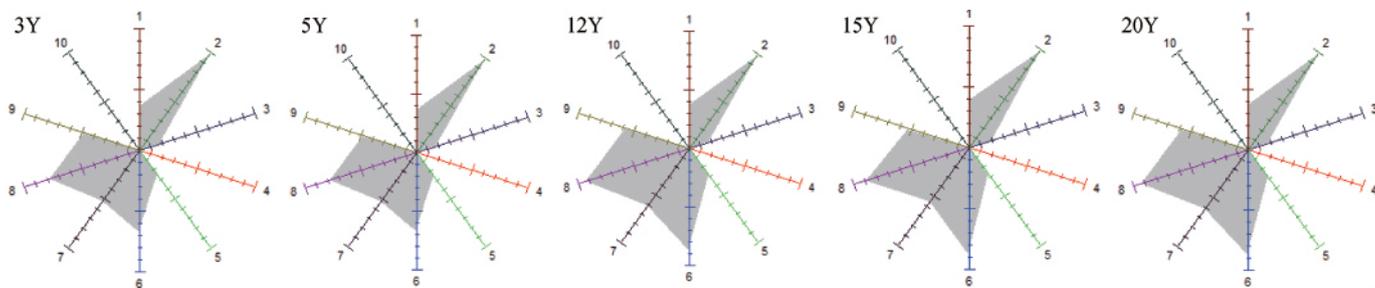


图1 10个传感器在年份酒中的雷达图  
Fig. 1 Rader plots of 10 sensors in aged liquors

如图1所示,不同年份白酒的10个传感器的特征相应规律一致:五个年份酒中2号传感器响应最高,其次为6号和8号传感器,紧接着为7号、9号、1号、5号和3号传感器,而4号和10号传感器基本上没有响应。也就是说,该兼香型白

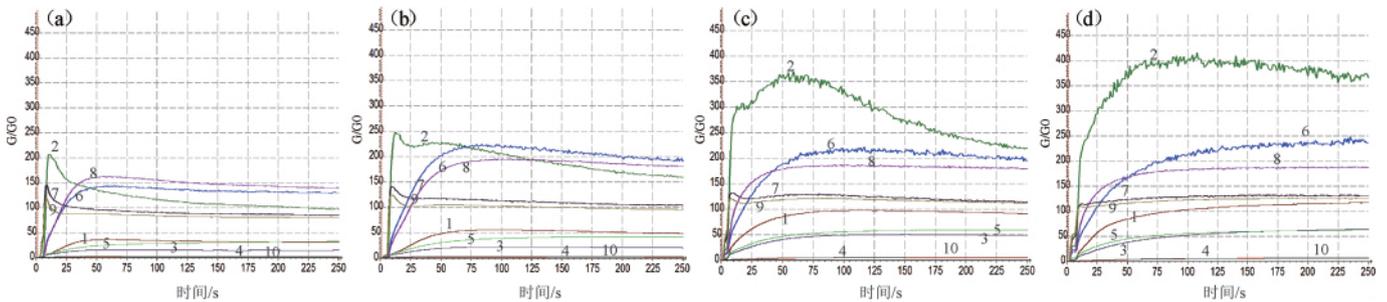
酒的挥发物中氮氧化物响应值最高,甲基类、醇类和醛酮类物质次之,硫化物、芳香成分和氨类物质响应值很低,而氢化物和长链烷烃类物质在该检测系统中基本上没有响应。说明兼香型年份酒中的主要物质类别相差

不大,仅根据响应值大小无法准确找出年份酒之间差异,因此在优化实验参数过程中采用其他分析方法以区分年份酒酒样。

### 2.1 酒精度的优化

#### 2.1.1 传感器响应信号分析

考察五个年份酒酒精度对电子鼻传感器响应信号数据分析的影响,不同酒精度条件下对电子鼻传感器的效应曲线见图2。



a~d分别为酒样7%vol、14%vol、21%vol、28%vol,1~10分别代表不同传感器。

图2 酒精度对电子鼻传感器响应信号的影响

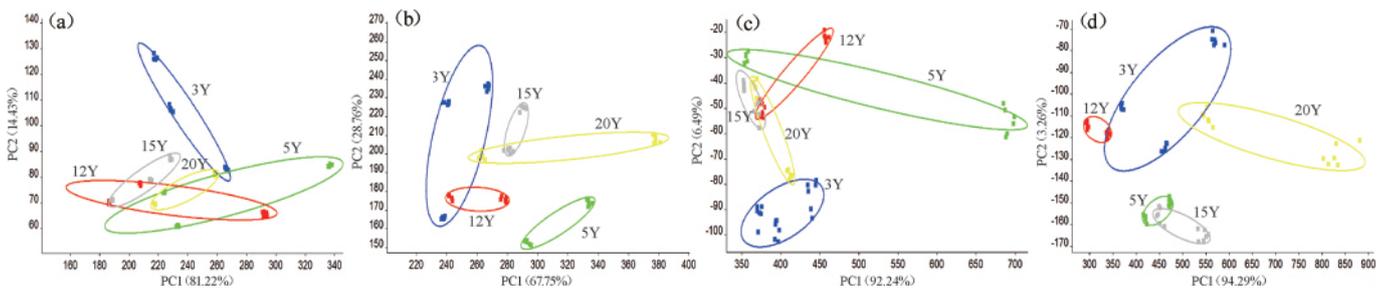
Fig. 2 Effect of alcohol content on the response signal of the electronic nose sensors

从传感器曲线图(2a~2d)中得知,10个传感器的响应曲线大体趋势一致,其中2号、7号和9号传感器响应值都随时间上升后下降最后趋于稳定,而其余传感器响应值上升后趋于稳定。每个传感器的响应值都随着样品酒精度的升高而升高;当样品酒精度达到21%vol和28%vol时,2号、6号和8号传感器G/G0峰值过高且出现较大的波动,不仅影响传感器的使用寿命,还会出现残留气体不宜清洗而影响后

续样品检测的情况。若样品酒精度过小,传感器响应值相应过低,极易受到实验操作环境干扰,易带来实验误差<sup>[26]</sup>。因此,本实验中酒精度为21%vol和28%vol的酒样不适用于电子鼻检测。

#### 2.1.2 PCA和LDA分析

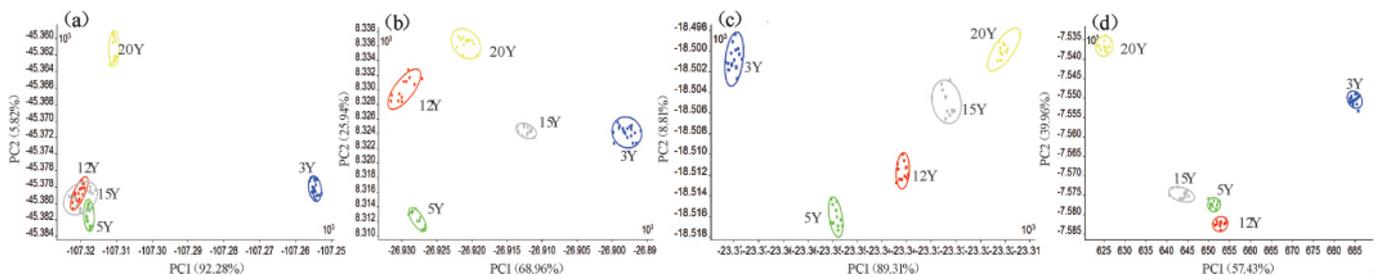
对五个年份酒不同酒精度的电子鼻传感器响应信号进行PCA和LDA分析,结果分别见图3和图4。



a~d分别为酒精度7%vol、14%vol、21%vol、28%vol酒样。

图3 四种酒精度条件下电子鼻对兼香型年份酒鉴别的主成分分析结果

Fig. 3 PCA results of strong-sauce-flavor aged Baijiu by electronic nose under four kinds of alcohol contents conditions



a~d分别为酒精度7%vol、14%vol、21%vol、28%vol酒样。

图4 四种酒精度条件下电子鼻对兼香型年份酒鉴别的线性判别分析结果

Fig. 4 LDA results of strong-sauce-flavor Chinese aged Baijiu by electronic nose under four kinds of alcohol contents conditions

由图3a~3d可知,不同酒精度下的五个年份酒都不能完全区分开,而且每个酒样的数据点较分散,同样无法采

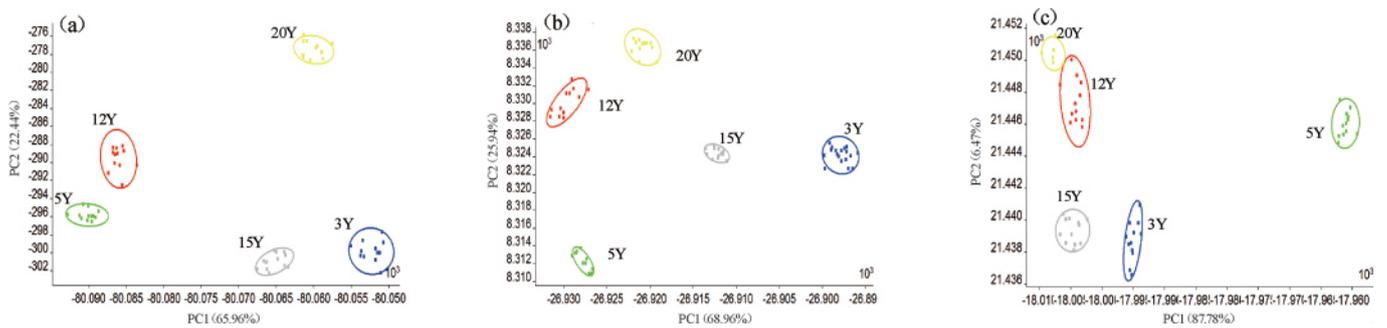
用PCA判断不同酒精度的区分效果。但在LDA图(4a~4d)中,酒精度为14%vol、21%vol和28%vol的五个年份酒能得到

完全分离,且酒精度为14%vol和21%vol条件下的5 Y、12 Y和15 Y的分离程度大于28%vol下的5 Y、12 Y和15 Y。综合曲线图、PCA和LDA图,选择14%vol的年份酒进行后续实验。同时说明LDA的鉴别效果优于PCA,在后续实验中直接选择LDA处理实验数据。

### 2.2 加热温度的优化

对兼香型年份白酒在不同加热温度条件下所得的传感器响应信号数据进行LDA处理,结果见图5。由图5可知,在30℃、40℃条件下,五个年份酒能完全分离,而50℃条件下的12 Y和20 Y没有完全分散,且这两个酒样的组内间距

略大于30℃和40℃下的组内间距,数据点比较分散,说明实验重现性不及30℃和40℃好。电子鼻复合传感器对年份酒不同实验参数的方差分析结果得出,当温度为30℃和40℃,二者差异显著( $P < 0.05$ )。但40℃下的F值 $> 30℃$ ,说明40℃条件下的样品间的差异程度最大,区分效果最好。当温度升高到50℃时,样品间差异有所下降,或许是因为随着加热温度的上升,香味成分在挥发的同时,样品中水蒸气也逐渐挥发至饱和状态所致,从而影响了电子鼻传感器对挥发性物质的分析<sup>[27]</sup>。综上所述,区分年份酒之间的优化温度为40℃。



a~c分别为加热温度30℃、40℃、50℃酒样。

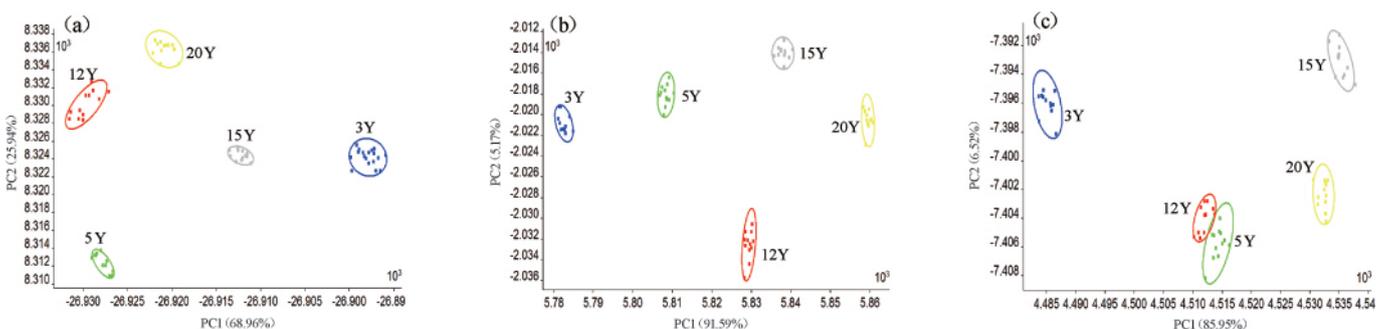
图5 三种加热温度条件下电子鼻对兼香型年份酒鉴别的线性判别分析结果

Fig. 5 LDA results of strong-sauce-flavor aged Baijiu by electronic nose under three kinds of heating temperature conditions

### 2.3 加热时间的优化

对兼香型年份白酒在不同平衡时间下所得的传感器响应信号数据进行LDA处理,结果见图6。由图6可知,三种加热时间下五种年份酒都能得到很好地分散,20 min、30 min和40 min的LDA图中总方差贡献率分别为94.90%、

96.78%和92.74%,说明30 min的LDA图所涵盖的信息量大于20 min和40 min。从方差分析结果得出,30 min的F值大于20 min和40 min下的F值,说明30 min条件下酒样间的差异性最大,具有最好的区分效果。综上所述,区分年份酒之间的最优温度为30 min。



a~c分别为加热时间20 min、30 min、40 min酒样。

图6 三种加热时间条件下电子鼻对兼香型年份酒鉴别的线性判别分析结果

Fig. 6 LDA results of strong-sauce-flavor aged Baijiu by electronic nose under three kinds of heating time conditions

### 2.4 电子鼻对各年份白酒的鉴别

#### 2.4.1 不同年份兼香型白酒的LDA分析

酒样酒精度为14%vol、加热温度为40℃、加热时间为30 min的优化条件下,对兼香型各年份酒进行电子鼻检测

分析,其LDA分析结果如图7所示,PC1和PC2的方差贡献率分别为91.64%和5.14%,总方差贡献率为96.78%,LDA对原始数据信息的保留量达到了96.78%。

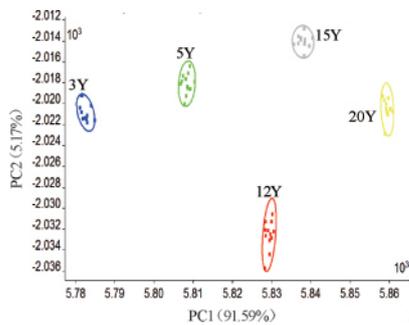


图7 优化条件下电子鼻对兼香型年份酒鉴别的线性判别分析结果  
Fig. 7 LDA results of strong-sauce-flavor aged Baijiu by electronic nose under optimized conditions

#### 2.4.2 不同年份兼香型白酒的逐步线性判别分析

本实验对以上五种年份酒各10个酒样建立模板,对另外10个待测酒样进行逐步线性判别分析,其结果见表3。

表3 兼香型年份酒的电子鼻逐步线性判别分析结果

Table 3 Stepwise linear discriminant analysis results of electronic nose for strong-sauce-flavor aged Baijiu

兼香型 年份酒	预测年份					准确率/ %
	3Y	5Y	12Y	15Y	20Y	
3Y	10	0	0	0	0	100
5Y	0	10	0	0	0	100
12Y	0	0	10	0	0	100
15Y	0	0	0	9	1	90
20Y	0	0	0	2	8	80

从表3可看出,3Y、5Y和12Y的10个酒样的预测准确率皆为100%,而15Y的10个酒样中有1个酒样被误分到20Y,准确率为90%,20Y的10个酒样中有2个酒样被误分到15Y,准确率为80%,可能是由于15Y与20Y中香气成分比较接近的原因。本研究结果表明,通过电子鼻结合逐步线性判别分析法对兼香型年份酒进行鉴别时,兼香型白酒的储存期为12年内能获得100%的准确率,超过12年的储存年限也能获得较高的准确率。

#### 3 结论

本实验分别考察了样品量、顶空体积、加热温度这三个因素对兼香型各年份酒样的传感器响应信号的影响,结合特征响应分析、PCA、LDA、ANOVA四种分析方法得出理想实验条件为酒精度14%vol、加热温度40℃、加热时间30 min。同时可以得出LDA的区识别效果优于PCA。在最优实验条件下,对兼香型各年份酒进行电子鼻检测分析,其LDA分析结果得出第一主成分PC1和第二主成分PC2的贡献率分别为91.64%和5.14%,对原始数据信息的保留量达到了96.78%;同时对兼香型年份白酒进行逐步线性判别分析得出储存期为12年内能获得100%的准确率,超过12年的储存年份也能获得较高的准确率,因此电子鼻技术对兼香型各年份酒具有良好的区分效果。

#### 参考文献:

- [1] 王晓明,陈开兵.电子鼻在食品分类和检测系统中的应用[J].滁州职业技术学院学报,2018,17(4):52-54.
- [2] MADESHWARI E, NOEL N K, JAYANTH B, et al. An electronic nose for royal delicious apple quality assessment-a tri-layer approach[J]. *Food Res Int*, 2018, 109: 44-51.
- [3] WU H, YUE T L, XU Z J, et al. Sensor array optimization and discrimination of apple juices according to variety by electronic nose[J]. *Anal Meth*, 2017, 9(6): 921-928.
- [4] 张娟,张申,张力,等.电子鼻结合统计学分析对牛肉中猪肉掺假的识别[J].食品科学,2018,39(4):296-300.
- [5] 江昕田,郭雅玲,赖凌凌,等.电子鼻技术在不同厂家特种茉莉花茶香气判别中的应用研究[J].食品安全质量检测学报,2017,8(12):4760-4765.
- [6] ESTEVES C H A, IGLESIAS B A, TAKUJI O, et al. Identification of tobacco types and cigarette brands using an electronic nose based on conductive polymer/porphyrin composite sensors[J]. *ACS Omega*, 2018, 3(6): 6476-6482.
- [7] 刘香敏.医用智能电子鼻系统软件设计与实现[D].重庆:重庆大学,2018.
- [8] 梅笑冬.面向香水品质评价的电子鼻研究[D].长春:吉林大学,2015.
- [9] 王启迪.电子鼻在环境监测中的应用[J].民营科技,2017(12):73-79.
- [10] JING Y, MENG Q, QI P, et al. Electronic nose with a new feature reduction method and a multi-linear classifier for Chinese liquor classification[J]. *Rev Sci Instrum*, 2014, 85(5): 055004.
- [11] QI P F, MENG Q H, JING Y Q, et al. A bio-inspired breathing sampling electronic nose for rapid detection of Chinese liquors[J]. *IEEE Sens J*, 2017, 17(15): 4689.
- [12] 李静,宋飞虎,浦宏杰,等.基于电子鼻的白酒品质检测[J].食品与发酵工业,2015,41(4):160-164.
- [13] XIAO Z, YU D, NIU Y, et al. Characterization of aroma compounds of Chinese famous liquors by gas chromatography-mass spectrometry and flash GC electronic-nose[J]. *J Chromatogr B*, 2014, 945-946: 92-100.
- [14] 宫雪,刘宁,李二虎,等.基于电子鼻的葡萄酒感官评价模型的构建[J].中国酿造,2014,33(5):67-71.
- [15] 王辉,李臻峰,邓霞,等.基于电子鼻对不同香型白酒的快速识别和分类[J].食品工业科技,2017,38(6):62-65,83.
- [16] LI Q, GU Y, WANG N F. Application of random forest classifier by means of a QCM-based e-nose in the identification of Chinese liquor flavors[J]. *IEEE Sens J*, 2017, 17(6): 1788-1794.
- [17] 马泽亮,国婷婷,殷廷家,等.基于电子鼻系统的白酒掺假检测方法[J].食品与发酵工业,2019,45(2):190-195.
- [18] 张振,李臻峰,范尊国,等.我国白酒品质及酒龄检测现状[J].安徽农业科学,2015,43(12):217-219.
- [19] 王培培,祁婷婷,李盟,等.白云边年份酒香气成分分析[J].食品安全质量检测学报,2014,5(5):1475-1484.
- [20] 黄琴,陈茂彬,丁安子,等.兼香型白酒贮存期挥发性成分变化规律[J].食品科学,2014,35(24):115-118.
- [21] 乔翠红,仝佳平,欧婷婷,等.气相色谱-嗅闻-质谱联用分析兼香型白酒风味成分[J].食品研究与开发,2019,40(18):160-165.
- [22] WELKE J E, MANFROI V, ZANUS M, et al. Differentiation of wines according to grape variety using multivariate analysis of comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detection data[J]. *Food Chem*, 2013, 141(4): 3897-3905.
- [23] 缪璐,何善廉,莫佳琳,等.电子鼻技术在朗姆酒分类识别中的应用研究[J].广西糖业,2016(4):24-33.
- [24] 董画,何雨,薛桂新.电子鼻技术对山葡萄酒酒龄的识别[J].中国酿造,2018,37(10):87-92.
- [25] 李强,谷宇,王南飞,等.电子鼻研究进展及在中国白酒检测的应用[J].工程科学学报,2017,39(4):475-486.
- [26] 董画,何雨,薛桂新.电子鼻技术对哈达山白酒中掺兑酒精的鉴别[J].中国酿造,2018,37(9):43-47.
- [27] 田婷,邱树毅,文聆吉,等.电子鼻技术对不同轮次酱香型白酒的区分与识别[J].中国酿造,2017,36(10):71-75.