

近红外光谱法快速测定啤酒的主要品质参数

刘宏欣^{1,2}, 张 军^{3*}, 黄富荣³, 黄 泳³, 何丽君⁴, 曾玉萍⁴, 陈星旦^{1,3}, 卢 鐸¹

1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039
3. 暨南大学光电工程系, 广东 广州 510632
4. 珠江啤酒股份有限公司, 广东 广州 510310

摘 要 文章分别在空气背景和蒸馏水背景下使用不同光程样品池(1, 5 mm), 选择不同光谱分辨率(8, 16, 32 cm^{-1})采集了83个不除气啤酒样品的近红外光谱, 并应用偏最小二乘法(PLS)和逐步多元线性回归(SMLR)方法, 对啤酒的真实浓度、原麦汁浓度以及酒精度三种主要成分进行了回归分析, 并建立了相应的定标与预测模型。结果发现: 不同背景、不同分辨率、不同光程条件下的定标预测结果相近, 逐步多元线性回归方法定标预测结果好于偏最小二乘法。在实验室实现了应用近红外光谱对不除气的少量啤酒样品(约2 mL)同时快速无损检测啤酒的三个重要指标。文章的结果为应用和进一步开发啤酒成分近红外在线分析仪奠定了基础。

关键词 近红外光谱; 啤酒; 真实浓度; 原麦汁浓度; 酒精度

中图分类号: O657.33, O433.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)02-0313-04

引 言

啤酒是一种含有少量酒精和充足的二氧化碳、具有酒花香和爽口的苦味、营养丰富、风味独特的低度酿造酒。它是以大麦和其他谷物为原料、添加少量酒花, 在酵母的作用下在水中发芽引起的发酵过程中获得的。啤酒工业是我国食品工业中重要的一个产业部门, 据统计中国的啤酒年产量达2 300多万吨, 居世界第2位。中国啤酒企业有800多家, 1 500多个品牌, 如何对影响啤酒质量的重要理化指标进行快速、准确、在线、实时的测定对降低成本、提高产品质量、增加经济效益, 扩大品牌优势都具有重要的意义。

欧洲酿造协会制定的啤酒用于酿造工业质量控制标准的3个重要的理化指标为真实浓度(真浓)、原麦汁浓度(原浓)和酒精度。原浓和真浓分别表示酿造过程前后啤酒中糖分的总量; 酒精的含量是影响啤酒的等级及口感的重要因素。由于真实浓度测量的是经过发酵后并且最终保留在啤酒当中的糖的数量, 它体现了啤酒的甜度以及啤酒作为碳水化合物能量来源, 因此真实浓度的确定尤为重要^[1]。

目前我国许多大中型啤酒厂使用仪器测量啤酒的品质参数。例如 FOSS 公司生产的 SCABA 啤酒质量分析仪。它采

用的是化学分析方法, 分析能力是每小时18个样品, 分析的成分包括原浸出物浓度(原浓)、实际浸出物浓度(真浓)、发酵度、表观浸出物浓度、酒精度、pH值和色度等指标, 但是 SCABA 要求仪器必须在恒温恒湿严格控制的条件下操作, 而且必须每3个小时用标准浓度的酒精溶液对仪器校正一次^[2], 因此, SCABA 并不能完成啤酒产品的在线检测, 而在线分析检测是近红外光谱分析技术的优势所在。Foss 公司生产的 Infratec1256 啤酒分析仪可以不开瓶盖直接检测酒精、原麦汁浓度指标, 但由于酒瓶的差异, 虽然可以现场应用但检测结果不够理想。为了实现啤酒理化指标的在线分析检测, 应用近红外光谱分析技术是一种理想的选择。

国外 Marc Maudoux^[3]等应用 Pacific 公司的 6250 近红外光谱仪检测了欧洲市售的啤酒的理化指标。Fernando A Inón 等^[1]应用红外光谱和近红外光谱检测了西班牙超市销售的啤酒的理化指标。为了取得好的结果, 他们都对样品进行了除气处理, 而且均采用离线检测方法。国内逯家辉等^[4]曾使用短波近红外光谱分析了配制的乙醇水溶液中的乙醇含量。陈斌等^[5]应用傅里叶变换近红外光谱仪测定了包括“青岛”、“金陵”、“天目湖”、“三泰”、“百威”、“燕京”、“金黄河”、“三得利”以及“蓝带”等多种品牌的干啤、清爽型、纯生型等各类的啤酒的酒精度。李代禧等^[2]应用 Bruker 公司的

收稿日期: 2006-11-28, 修订日期: 2007-03-09

基金项目: 广东省科技厅项目(2006B36702002)资助

作者简介: 刘宏欣, 女, 1980年生, 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所博士生 * 通讯联系人 e-mail: zhangz_line@sina.com

傅里叶变换近红外光谱仪,使用自行配制的温州金狮啤酒建立了原浓、酒精度、总酸三种成分的定标模型,并对模型进行了检验,但是没有对啤酒的真浓进行测量。

在线检测的目的是保证产品质量的长期稳定性同时降低成本,用检测数据代替经验判断(判断何时掐酒头,何时甩酒尾),从而最大限度减少酒损。而在线监测既要保证实时、准确,又要减少样品用量,因此不能进行除气操作,同时还要检测真浓、原浓和酒精度。本实验的研究目的就在于,在实验室实现应用近红外光谱对不除气的少量啤酒样品(约 2 mL)同时快速无损检测啤酒的这 3 个重要指标,为进一步研制啤酒成分在线分析仪奠定基础。

1 实验

1.1 仪器与样品

本实验使用 Nicolet 5700 型傅里叶变换近红外光谱仪,采用铟镓砷(InGaAs)探测器,扫描范围为 4 000~10 000 cm^{-1} 。啤酒样品是由广州市珠江啤酒厂分析测试中心提供的,它包括珠江啤酒厂生产的不同类型、不同批次的啤酒。真浓、原浓、酒精度的参考数据结果是 SCABA 啤酒质量分析仪测量结果。共收集 83 个啤酒样品,啤酒真浓、原浓、酒精度的参考数据范围是: 2.36~4.39 g/100 g, 2.26~4.04 g/100 g, 6.97~12.18 g/100 g。

1.2 实验方法

在设计实验时,根据已有啤酒近红外检测的报道,考虑

到光程、分辨率和背景对光谱测量的影响,选择了不同的参数对光谱进行了测量。光程的比较是通过不同厚度的样品池实现的,实验过程中选择了 1、5 mm 两种样品池以获得啤酒样品的透射光谱。光谱分辨率直接通过设置 FT 光谱仪的分辨率参数获得,分别设置了 8, 16, 32 cm^{-1} 三种分辨率。背景分别以空气和蒸馏水为背景测量啤酒样品的近红外光谱。实验过程中,在每瓶啤酒样品的瓶口、中间和瓶底各取一次样品,使每个样品的透射光谱检测 3 次。实验使用 TQ7.1 光谱分析软件,由于样品量相对较少,本文采用交叉校验方法检验定标和预测结果。

2 结果与分析

2.1 分辨率、背景、算法对定标结果的影响

为了寻找合适的光谱参数配置,在分析过程中,分别对分辨率、背景、算法和光程不同时的啤酒成分定标校验结果进行了比较。

在选择光程时,考虑文献[1, 3]中测量啤酒样品多采用 1 mm 厚的样品池。本文首先使用 1 mm 厚的石英比色皿作为样品池。在不同分辨率条件下,比较了以水为背景和以空气为背景对定标预测结果的影响(如表 1 所示)。从表 1 可以看出,近红外光谱法预测原浓和酒精度含量时定标相关系数可以达到 0.99,预测结果相当准确;在预测真浓时,定标相关系数虽然只有 0.97,但预测结果与参考数据也是非常接近的。

Table 1 The SMLR and PLS results for the real extract, original gravity and alcohol with 1 mm sample cell

成分	分辨率/ cm^{-1}	水背景	PLS	SMLR	空气背景	PLS	SMLR
真浓	8	R	0.954	0.974	R	0.892	0.952
		RMSECV	0.121	0.091	RMSECV	0.166	0.111
	16	R	0.911	0.899	R	0.709	0.948
		RMSECV	0.168	0.161	RMSECV	0.291	0.119
	32	R	0.945	0.963	R	0.824	0.930
		RMSECV	0.135	0.111	RMSECV	0.208	0.133
原浓	8	R	0.958	0.976	R	0.991	0.991
		RMSECV	0.357	0.263	RMSECV	0.149	0.148
	16	R	0.968	0.970	R	0.990	0.991
		RMSECV	0.319	0.31	RMSECV	0.157	0.151
	32	R	0.974	0.979	R	0.988	0.995
		RMSECV	0.288	0.263	RMSECV	0.174	0.115
酒精度	8	R	0.948	0.971	R	0.992	0.977
		RMSECV	0.149	0.108	RMSECV	0.052	0.090
	16	R	0.976	0.953	R	0.970	0.993
		RMSECV	0.112	0.179	RMSECV	0.102	0.05
	32	R	0.959	0.969	R	0.993	0.995
		RMSECV	0.133	0.116	RMSECV	0.049	0.045

注: RMSECV: 内部交叉检验均方差(Root mean square error of cross validation)

(1)每一种成分在不同分辨率时的结果基本相近。对于原浓和酒精度两种成分, 8, 16, 32 cm^{-1} 三种分辨率不影响定标预测结果; 对于真浓成分, 8 cm^{-1} 分辨率时的定标预测结果最好, 尽管如此, 32 cm^{-1} 分辨率的定标预测结果

(0.963, 0.111)与 8 cm^{-1} 分辨率(0.971, 0.091)相比并没有较大的差距。对于光谱仪器而言分辨率越高, 稳定性越差, 因此不论从研制仪器的角度还是从应用角度考虑, 在保证预测结果能够达到要求的前提下, 应该尽量选择低分辨率。而

且近红外光谱仪器对稳定性的要求要高于对分辨率的要求。因此无论对于光栅分光系统还是干涉仪系统,稳定性相对较高的 32 cm^{-1} 分辨率是较好的选择。

(2)对于透射光谱,需要选择合适的背景以获得样品的吸光度。文献[1, 3, 5, 6]中都是采用蒸馏水为背景,文献[2, 4]未提及背景。本文比较了水背景和空气背景对定标预测结果的影响。由图 1 可以看出,以水为背景采集的样品光

谱仍然不能摆脱水峰的影响(见图 1, 大约 $5\ 300\text{ cm}^{-1}$ 的位置)。在使用相同分析方法的前提下,对于原浓和酒精度,空气为背景的结果是最好的,对于真浓,水为背景的结果较好(0.971, 0.091)。真浓空气背景结果(0.952, 0.111)说明空气背景对于真浓的检测还是不错的。总之,可以以空气为背景检测啤酒的透射光谱。

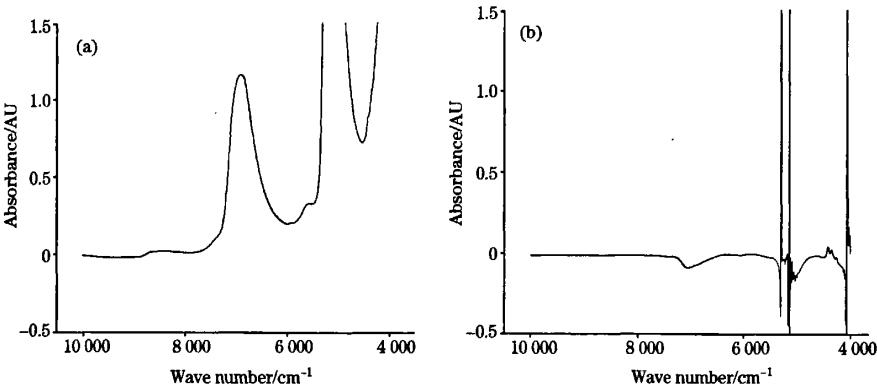


Fig. 1 The NIR spectrum of a beer sample (a) with air as background; (b) with water as background

(3)算法上比较了逐步多元线性回归(SMLR)和偏最小二乘(PLS)两种方法对定标预测结果的影响。对于真浓, SMLR 的结果好于 PLS 方法的结果。对于原浓和酒精度,两种算法的结果没有严格区别,当然 SMLR 方法获得的结果较好。因此可以得出结论, SMLR 方法比 PLS 方法较为适合啤酒真浓、原浓和酒精度成分的近红外光谱分析。

表 2 列出了 3 种成分空气为背景时 SMLR 所选择的波长点的波数,从表中可以看出,8 组波数没有很接近的,因此,虽然算法可以选择几个波长点进行计算,但如果现在开发近红外快速检测啤酒的仪器,仍然需要采用连续光谱形式,不能采用分立光谱。若采用分立光谱,则需要更加深入的分析和计算。

Table 2 The Wavenumbers selected by SMLR with 1 mm sample cell and air background

成分	分辨率/ cm^{-1}	波数/ cm^{-1}							
		1	2	3	4	5	6	7	8
真浓	8	4 412	5 357	4 686	7 224	6 503	5 284	4 401	4 975
	16	4 412	4 366	5 361	4 389	7 166	9 982	4 335	4 236
	32	5 137	4 412	4 459	5 292	4 520	5 369	4 561	7 344
原浓	8	4 416	4 378	4 528	5 307	4 948	4 590	4 108	5 284
	16	4 412	4 374	4 528	4 219	5 307	4 590	4 883	4 017
	32	4 413	6 958	4 459	9 966	7 467	8 902	4 320	8 856
酒精度	8	4 416	4 377	4 470	4 216	4 316	4 108	5 342	5 288
	16	4 412	4 381	4 590	4 567	4 528	4 829	4 860	4 937
	32	4 412	4 459	4 289	6 017	6 927	5 137	4 335	4 236

2.2 光程对定标结果的影响

光程为 1 mm 的样品池装样和清洗比较麻烦,本文比较了 1 mm 厚的样品池和 5 mm 厚的样品池对检测结果的影响。根据 1 mm 的结果,在采集 5 mm 啤酒样品近红外光谱时,采用空气为背景,未选择水为背景的原因是光程越长,水的吸收越大,对测量结果的影响也越大。表 3 列出了 5 mm 的样品池空气为背景时的定标预测结果。

从表 3 可以看出,结果与 1 mm 样品池空气为背景时的

定标预测结果基本没有太大的变化,因此本文认为在选择样品池时,应选择易于制作加工、容易清洗的 5 mm 样品池检测啤酒的透射光谱。

2.3 重现性

上述的结果都是使用在样品瓶口采集的近红外光谱数据分析得到的,应用上述定标结果预测了瓶底和瓶中间啤酒样品的三种成分含量,如表 4 所示。其结果说明近红外分析法对啤酒的真浓、原浓和酒精度的预测具有很好的重现性。

Table 3 The SMLR and PLS results for the real extract, original gravity and alcohol with 5 mm sample cell and air background

成分	分辨率/ cm^{-1}	空气 背景	PLS	SMLR
真浓	8	R	0.918	0.940
		RMSECV	0.144	0.124
	16	R	0.901	0.950
		RMSECV	0.160	0.115
	32	R	0.921	0.943
		RMSECV	0.144	0.122
原浓	8	R	0.971	0.987
		RMSECV	0.268	0.181
	16	R	0.985	0.990
		RMSECV	0.198	0.158
	32	R	0.991	0.996
		RMSECV	0.156	0.101
酒精度	8	R	0.977	0.993
		RMSECV	0.089	0.051
	16	R	0.995	0.956
		RMSECV	0.044	0.126
	32	R	0.994	0.993
		RMSECV	0.075	0.049

Table 4 The repetition of prediction results

成分	分辨率/ cm^{-1}	RMSEP(预测标准差)	
		瓶中	瓶底
真浓	32	0.122	0.124
原浓	32	0.136	0.132
酒精度	32	0.043 2	0.042 6

3 结 论

本实验采集了 83 个啤酒样品在不同背景、不同分辨率、不同光程条件下的近红外透射光谱,应用不同算法分析了啤酒的真实浓度、原麦汁浓度以及酒精度成分,可以得到:(1)空气背景与蒸馏水背景相比,分析结果接近,因此选用空气作为背景不会影响分析结果,可根据仪器的具体形式(单双光束),选择适宜操作的背景;(2)5 mm 与 1 mm 样品池空气为背景时的定标预测结果相近,在选择样品池时,应选择易于制作加工、容易清洗的 5 mm 样品池;(3)每种成分在不同分辨率条件下的结果基本相近,所以在设计和应用近红外光谱仪时,宜选择仪器稳定性相对较高的 32 cm^{-1} 分辨率操作;(4)算法上逐步多元线性回归比偏最小二乘法较为适合啤酒真浓、原浓和酒精度的成分分析。本文的分析结果对进一步开发啤酒成分近红外在线分析仪具有一定的指导意义。

参 考 文 献

- [1] Fernando A Iñón, Rafael Llario, et al. Anal. Bioanal. Chem., 2005, 382; 1549.
- [2] LI Dai-xi, WU Zhi-yong, XU Duan-jun, et al(李代禧, 吴智勇, 徐端钧, 等). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2004, 32(8); 1070.
- [3] Marc Maudoux, Shou He Yan, Sonia Collin. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 1998, 6(1-4), A363.
- [4] LU Jia-hui, TENG Li-rong, JIANG Fu-ming, et al(逯家辉, 滕利荣, 蒋富明, 等). Journal of Jilin University • Science Edition(吉林大学学报 • 理学版), 2003, 41(2), 245.
- [5] CHEN Bin, WANG Hao, LIN Song, et al(陈斌, 王豪, 林松, 等). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (CSAE)(农业工程学报), 2005, 21(7); 99.
- [6] LIU Ping-nian(刘平年). Guangzhou Food Science and Technology(广州食品工业科技), 2004, 20(4); 106.
- [7] LU Dao-li, LIN Song, CHEN Bin(陆道礼, 林松, 陈斌). Liquor-Making Science & Technology(酿酒科技), 2005, (4); 87.

Investigation on the Quality Indicators of Beers Using NIR

LIU Hong-xin^{1,2}, ZHANG Jun^{3*}, HUANG Fu-rong², HUANG Yong², HE Li-jun⁴, ZENG Yu-ping⁴, CHEN Xing-dan^{1,3}, LU E¹

1. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China
3. Department of Electro-Optical Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China
4. Zhujiang Brewery Group Co., Guangzhou 510310, China

Abstract Near infrared spectroscopy (NIR) has been used to determine important indicators of the quality of undeaired beers by a partial least squares (PLS) regression and stepwise multiple linear regression (SMLR). The indicators are original, real extract and alcohol contents. Absorbance spectra in transmission mode of 83 samples were obtained with 1 mm and 5 mm path-length quartz cell. The selected resolving powers are 8, 16 and 32 cm^{-1} . Air and water were used as background respectively. It was concluded that the calibration and prediction results are similar with different background, pathlength and resolving power. The SMLR method seems to be better than PLS method. The results of this paper provide a foundation for the application and further development of NIR on-line beer analyzer.

Keywords NIR spectroscopy; Beer; Real extract; Original gravity; Alcohol

* Corresponding author

(Received Nov. 28, 2006; accepted Mar. 9, 2007)

作者：[刘宏欣](#)，[张军](#)，[黄富荣](#)，[黄泳](#)，[何丽君](#)，[曾玉萍](#)，[陈星旦](#)，[卢镔](#)，[LIU Hong-xin](#)，[ZHANG Jun](#)，[HUANG Fu-rong](#)，[HUANG Yong](#)，[HE Li-jun](#)，[ZENG Yu-ping](#)，[CHEN Xing-dan](#)，[LU E](#)

作者单位：[刘宏欣, LIU Hong-xin\(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林, 长春, 130033; 中国科学院研究生院, 北京, 100039\)](#)，[张军, 黄富荣, 黄泳, ZHANG Jun, HUANG Fu-rong, HUANG Yong\(暨南大学光电工程系, 广东, 广州, 510632\)](#)，[何丽君, 曾玉萍, HE Li-jun, ZENG Yu-ping\(珠江啤酒股份有限公司, 广东, 广州, 510310\)](#)，[陈星旦, CHEN Xing-dan\(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林, 长春, 130033; 暨南大学光电工程系, 广东, 广州, 510632\)](#)，[卢镔, LU E\(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林, 长春, 130033\)](#)

刊名：[光谱学与光谱分析](#) [ISTIC](#) [EI](#) [SCI](#) [PKU](#)

英文刊名：[SPECTROSCOPY AND SPECTRAL ANALYSIS](#)

年，卷(期)：2008, 28 (2)

被引用次数：1次

参考文献(7条)

1. [Fernando A I\(n\)ón; Rafael Llarío](#) [查看详情](#) 2005
2. [李代禧; 吴智勇; 徐端钧](#) [啤酒主要成分的近红外光谱法测定](#) [期刊论文] - [分析化学](#) 2004 (08)
3. [Marc Maudoux; Shou He Yan; Sonia Collin](#) [查看详情](#) 1998 (1-4)
4. [逯家辉; 滕利荣; 蒋富明](#) [短波近红外光谱法分析酒中乙醇含量](#) [期刊论文] - [吉林大学学报\(理学版\)](#) 2003 (02)
5. [陈斌; 王豪; 林松](#) [基于相关系数法与遗传算法的啤酒酒精度近红外光谱分析](#) [期刊论文] - [农业工程学报](#) 2005 (07)
6. [刘平年](#) [PLS法和PCA法在近红外光谱定量分析中的应用研究](#) [期刊论文] - [广州食品工业科技](#) 2004 (04)
7. [陆道礼; 林松; 陈斌](#) [近红外光谱法快速测定啤酒中乙醇的含量](#) [期刊论文] - [酿酒科技](#) 2005 (04)

本文读者也读过(3条)

1. [王莉](#), [何勇](#), [刘飞](#), [应霞芳](#), [WANG Li](#), [HE Yong](#), [LIU Fei](#), [YING Xia-Fang](#) [应用光谱技术和支持向量机分析方法快速检测啤酒糖度和pH值](#) [期刊论文] - [红外与毫米波学报](#) 2008, 27 (1)
2. [李代禧](#), [吴智勇](#), [徐端钧](#), [徐元植](#) [啤酒主要成分的近红外光谱法测定](#) [期刊论文] - [分析化学](#) 2004, 32 (8)
3. [陈婷](#), [黄志勇](#), [李连平](#), [戴玉雷](#), [Chen Ting](#), [Huang Zhi-Yong](#), [Li Lian-Ping](#), [Dai Yu-Lei](#) [改进的流动注射催化光度法测定啤酒中微量甲醛](#) [期刊论文] - [分析化学](#) 2008, 36 (3)

引证文献(1条)

1. [孟德素](#) [近红外光谱技术在啤酒产品检测中的应用进展](#) [期刊论文] - [酿酒科技](#) 2011 (4)

本文链接：http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gpxygpfx200802018.aspx