电子鼻技术在朗姆酒分类及原酒识别中的应用研究

缪 璐，何善廉，莫佳琳，吕仕军

（广西产品质量检验研究院，广西 南宁 530007）

摘 要：采用PEN3电子鼻嗅觉指纹分析系统对不同产地（中国、牙买加、古巴、危地马拉、菲律宾）的朗姆酒以及4种不同工艺原酒的香气进行了检测，分析电子鼻指纹图谱各特征峰，分别利用主成分分析方法（PCA）和线性判别因子分析法（LDA）建立了识别模型，采用传感器区分贡献率（Loadings）对传感器进行研究，确认各传感器对样品区分的贡献率大小和特征香气成分。结果表明，PEN3电子鼻不仅可以很好地区分不同产地的朗姆酒，而且对4种不同工艺的原酒也做出了较好地分类判别。

关键词：朗姆酒；电子鼻；主成分分析方法；线性判别因子分析法

中图分类号：TS262.7；TS207.3 **文献标识码**：A **文章编号**：0254-5071（2015）08-0106-05

doi:10.11882/j.issn.0254-5071.2015.08.022

Application of electronic nose analysis in rum classification and wine base discrimination

MIAO Lu, HE Shanlian, MO Jialin, LV Shijun

(Guangxi Institute of Product Quality Inspection, Nanning 530007, China)

Abstract: PEN3 electronic nose fingerprint analysis system was used to detect the aroma of rums which produced in different origins (China, Jamaica, Cuba, Guatemala and Philippines) and by four kinds of technologies. Each characteristic peaks of electronic nose fingerprint were analyzed, and the identification model was established using principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA). The contribution rate and characteristic aroma components to samples were studied by sensors. The results showed that PEN3 electronic nose can not only distinguish rums from different origins, but also made a good classification between four different technologies of rum.

Key words: rum; electronic nose; principal component analysis; linear discriminant analysis

朗姆酒是以甘蔗或者糖蜜为原料，经压榨、发酵、蒸馏、橡木桶陈酿、勾兑、包装而成的甘蔗蒸馏酒[1]。它提高了甘蔗加工的附加值，是甘蔗深加工的代表产品。朗姆酒是一种风格非常多变的产品，不同的地区酿造出的朗姆酒具有不同的风味[2]，其中香气是朗姆酒最重要的感官特性。而目前其感官评价均是人工评价，会因评价者主观因素产生不同的结果，为提高朗姆酒品质评审的客观性、可靠性、重复性，减少人为评定差异，近年来国内外在应用电子鼻技术方面，开展了一系列研究，并取得了一些进展，其中关于酒类的研究主要集中在葡萄酒、白酒等酒龄鉴别[3-4]、感官评价[5-8]、产地区分[9]以及香气识别[10-12]，但是少见有报道采用电子鼻对朗姆酒分类识别进行研究。

因此，本研究采用电子鼻指纹分析系统采集不同产地和不同工艺的朗姆酒样品的嗅觉指纹信息，运用主成分分析（principal component analysis，PCA）、线性判别因子分析法（linear discriminant analysis，LDA）和传感器区分贡献率分析（Loadings）讨论电子鼻对不同产地、不同工艺朗姆酒的区分效果，为朗姆酒香气感官质量评价体系的建立提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

白朗姆酒：中国；旧款摩根朗姆酒：牙买加；哈瓦那朗姆酒：古巴；萨凯帕朗姆酒：危地马拉；欧德船长朗姆酒：菲律宾。

广西甘纳酒业蒸馏出的原酒1号样本（R14：2015年4月11日生产；R15：2015年4月12日生产；R16：2015年4月13日生产；R17：2015年4月14日生产；R18：2015年4月15日生产，木桶贮存）；

原酒2号样本（R19：2014年4月24日生产，木桶贮存；R20：2014年7月16日生产，木桶贮存；R21：2014年4月17日生产，陶坛贮存）；

原酒3号样本（R22：2014年7月24日生产，木桶贮存；R23：2015年1月25日生产，木桶贮存；R24：2014年2月18日生产，陶坛贮存）；

原酒4号样本（R25：2015年3月23生产；R26：2015年4月9生产；R27：2015年4月10生产；R28：2015年4月14生产；

收稿日期：2015-07-01

基金项目：广西科技攻关计划项目（桂科攻1348009-7）

作者简介：缪 璐（1982-），女，工程师，硕士，主要从事食品检测及研究工作。

R29：2015年4月15生产，木桶贮存）。

本实验中的原酒是以糖蜜为原料，经发酵、蒸馏而成的酒，1～4号样本采用不同的酵母菌株发酵而成。

1.2 仪器与设备

PEN3电子鼻：德国AIRSENSE公司。

1.3 实验方法

1.3.1 电子鼻参数条件

取10 mL酒样，装入进样瓶中，盖紧瓶塞，静置，待进行电子鼻测定；参数设定：采样时间为1 s/组，传感器自清洗时间为120 s，传感器归零时间为10 s，样品准备时间为5 s，进样流量为600 mL/min，分析采样时间为60 s，采用直接顶空吸气法，在25 ℃条件下，对样品进行检测，每个样品做4个平行。

1.3.2 模式识别方法

模式识别是对传感器阵列的输出信号进行合适的处理，以获得混合气体组分信息和浓度信息[13]。在电子鼻系统中，模式识别技术对整个系统的搭建起关键作用，本实验的模式识别是基于WinMuster软件平台完成。

在对每个样品的数据采集过程中，由于每个传感器对某一类特征气体响应剧烈，因此可以确定样品分析过程中样品主要挥发气体类型，10个不同金属氧化物传感器及其对应的香气类型见表1。对于样品区分分析，本实验提取10个传感器的特征值，然后采用主成分分析法（PCA），传感器区别贡献率分析法（Loadings）和线性判别法（LDA）作为主要区别分析方法。

表1　传感器及其对应的香气类型

Table 1 Sensors and corresponding aroma types

阵列序号	传感器名称	性能描述
1	W1C	芳香成分（苯类）
2	W5S	灵敏度大，对氮氧化合物很灵敏
3	W3C	氨水，对芳香胺类成分灵敏
4	W6S	主要对氢气（氢化物）有选择性
5	W5C	烷烃芳香成分（短链烷烃）
6	W1S	对甲烷（甲基类）灵敏
7	W1W	对硫化物（无机硫化物）灵敏
8	W2S	对乙醇（醇类）灵敏
9	W2W	芳香成分，对有机硫化物灵敏
10	W3S	对长链烷烃灵敏

1.3.3 主成分分析

主成分分析（PCA）是将所提取的传感器多指标的信息进行数据转换和降维，找出几个综合因子来代表原来众多的变量，使得这些综合因子尽可能多地反映原来变量的信息，而彼此之间互不相干[14]，却能反映原来多指标的信息，最后在PCA分析的散点图上显示主要的两维或三维散点图。PC1轴和PC2轴上包含了在转换中得到的第一主成分和第二主成分的贡献率，贡献率越大，说明降维后的综合指标可以较好地反映原来多指标的信以达到简化的目的[15]。

1.3.4 传感器区分贡献率分析

传感器区分贡献率分析（Loadings）与PCA是相关的，它们都基于同一种算法，但不同的是，本实验中贡献率分析算法主要是对传感器进行研究，利用该方法可以确认特定实验样品下各传感器对样品区分的贡献率大小，从而可以考察在这个样品区分过程中哪一类气体起了主要区分作用。根据传感器在PCA图中的数据，分析传感器对第一、第二主成分区分贡献率大小，贡献率越大，说明区分越明显。

1.3.5 线性判别分析

线性判别式分析（LDA）是模式识别的经典算法。其基本思想是将高维的模式样本投影到最佳鉴别矢量空间，以达到抽取分类信息和压缩特征空间维数的效果，投影后保证模式样本在新的子空间有最大的类间距离和最小的类内距离，即模式在该空间中有最佳的可分离性[16]。第一、第二主成分总的区分贡献率越高，说明区分的越显著。

2 结果与分析

2.1 电子鼻对不同产地朗姆酒的信号响应

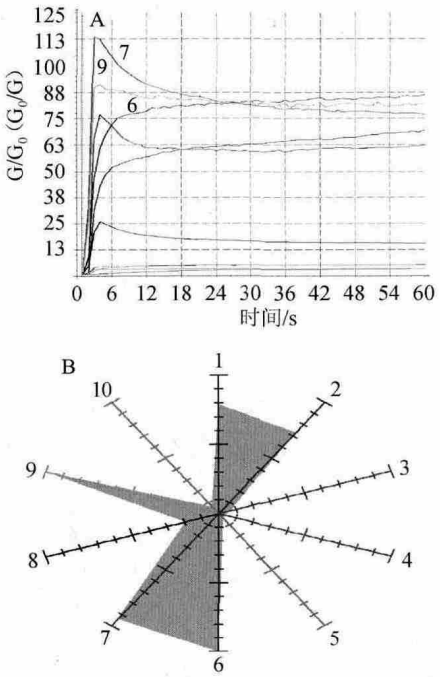


图1　电子鼻10个传感器对中国白朗姆酒的响应曲线(A)及雷达图(B)

Fig. 1 The response curves (A) and radar chart (B) of ten senses to Chinese rum

电子鼻的10个传感器对中国白朗姆酒挥发物的特征响应曲线见图1A，雷达图见1B。响应曲线是传感器信号随

时间的变化趋势，而响应信号为传感器接触到样品挥发物的电导率G（μS/cm）与空气经过标准活性炭过滤后的电导率G_0（μS/cm）的比值。雷达图则显示了10个传感器信号的相对强弱。由图1可知，中国白朗姆酒6号、7号、9号传感器信号响应最强。

本实验取响应曲线平稳后时间为50 s信号值，不同产地朗姆酒的10个传感器响应信号见表2。由表2可知，5个产地的朗姆酒中6号、7号传感器响应信号较高，由表1可知，6号传感器对甲基类化合物敏感，7号传感器对无机硫化物敏感，说明这些酒挥发物中含有甲基类化合物、无机硫化物等物质。而2号、9号传感器响应信号有较大差别，可能对区分5个不同产地的朗姆酒起到重要作用。

表2 不同产地朗姆酒10个传感器响应信号

Table 2 Response signals of rums with different producing areas by 10 sensors

传感器	中国（白朗姆酒）	牙买加（摩根）	古巴（姆兰塔）	危地马拉（萨凯帕）	菲律宾（欧德船长）
1（G_0/G）	67.114	92.593	73.520	84.034	78.740
2（G/G_0）	60.806	181.187	67.589	174.701	75.161
3（G_0/G）	5.345	6.566	5.689	6.196	6.086
4（G/G_0）	3.261	6.450	3.611	4.817	3.486
5（G_0/G）	3.366	3.625	3.423	3.544	3.609
6（G/G_0）	84.371	101.905	99.099	107.355	96.776
7（G/G_0）	78.535	144.635	83.376	128.357	92.469
8（G/G_0）	15.737	30.579	17.974	24.268	15.298
9（G/G_0）	80.983	50.548	79.250	77.173	86.597
10（G/G_0）	5.278	6.103	5.755	5.911	5.853

2.2 不同产地朗姆酒电子鼻模型的建立

由于不同产地的朗姆酒形成不同的风味。实验中利用电子鼻对5种不同产地的朗姆酒进行信息采集，用PCA、Loadings和LDA法进行分析。

2.2.1 PCA分析

不同产地的朗姆酒的PCA分析结果见图2，传感器区分贡献率分析（loadings）结果见图3。

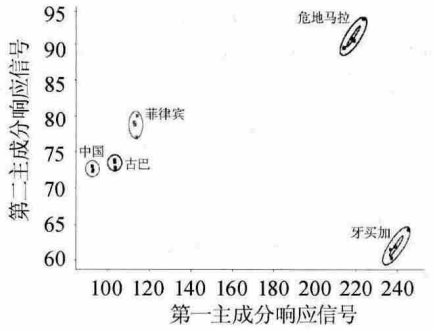


图2 不同产地朗姆酒PCA图

Fig. 2 PCA chart of rums with different producing areas

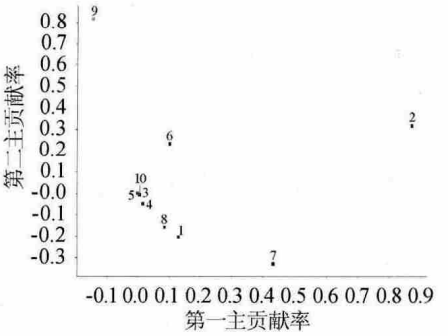


图3 不同产地朗姆酒Loadings分析

Fig. 3 Loadings analysis of rums with different producing areas

由图2可知，在相关性矩阵模式下 第一主成分区分贡献率为96.642%，第二主成分区分贡献率为2.240%，两个主成分区分贡献率和为98.882%。说明不同产地的朗姆酒样本之间的挥发性气味有较大差异，其中第一主成分起到了最为关键的作用，电子鼻能够准确识别和区分。由图3可知，通过Loadings分析得出2号传感器W5S对第一主成分区分贡献率最大，9号传感器W2W对第二主成分区分贡献率最大。

2.2.2 LDA分析

不同产地的朗姆酒的线性判别分析（LDA）结果见图4。

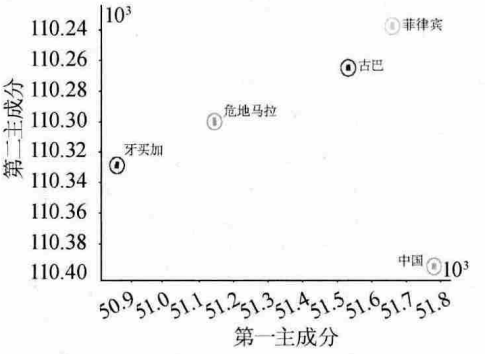


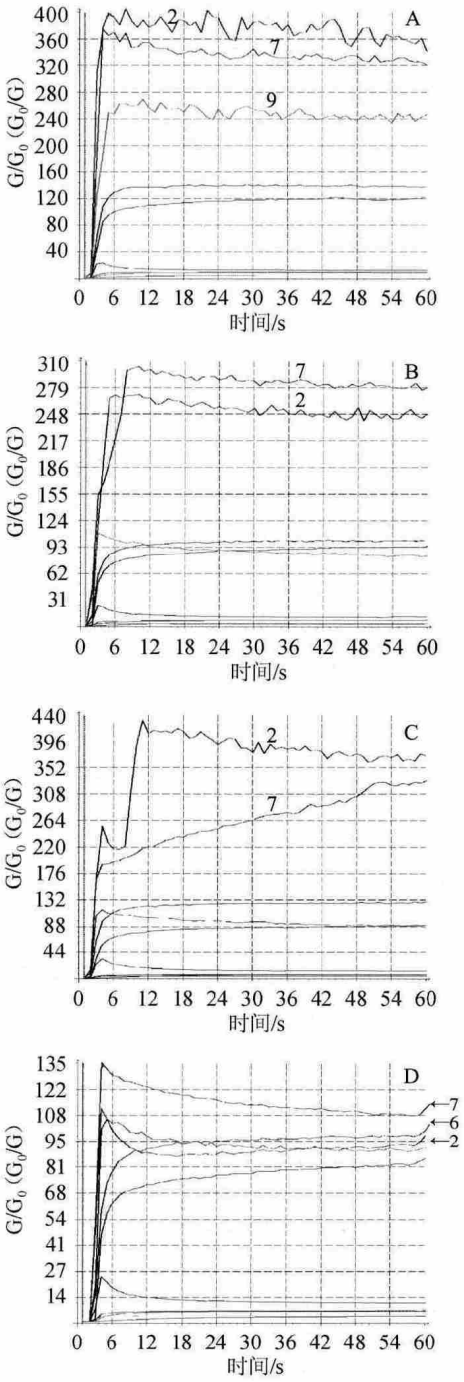
图4 不同产地朗姆酒LDA图

Fig. 4 LDA of rums with different producing areas

由图4可知，第一、第二主成分总的区分贡献率达99.29%，第一主成分区分贡献率为96.835%，第二主成分区分贡献率为2.454 5%。不同产地朗姆酒的分析数据点均分布于各自区域，并无重叠，样本间距离较大，说明这五种产地的朗姆酒之间挥发性气体有较大差别，其中第一主成分起到了最为关键的作用，而电子鼻能够依据其进行准确的区分。

2.3 电子鼻对不同工艺原酒的响应曲线

本实验取原酒1～4号样本中第一个样品（R14、R19、R22、R25）的响应曲线作比较，4种工艺原酒的响应曲线见图5。



A：R14原酒样品；B：R16原酒样品；C：R22原酒样品；D：R26原酒样品

图5　电子鼻对原酒的响应曲线

Fig. 5 The response curves of raw wine by electronic nose

由图5可知，4种工艺10个传感器的响应信号略有差别，R14原酒2号、7号、9号传感器响应值相对其他传感器较高；R19、R22原酒2号、7号传感器响应值较高；R25原酒2号、6号、7号传感器响应值较高。说明不同酵母菌株发酵的原酒，具有各自特殊的气味。

2.4 不同工艺原酒电子鼻模型的建立

分别取原酒1号样品中的R14、原酒2号样品中的R19、原酒中3号样品的R22、原酒4号样品中的R25建立的PCA、Loadings和LDA模型。

2.4.1 PCA分析

不同工艺原酒的PCA分析结果见图6，不同工艺原酒的Loadings分析见图7。

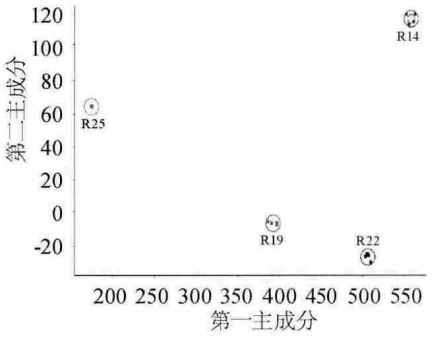


图6　不同工艺原酒的PCA图

Fig. 6 PCA of rum with different technology

在相关性矩阵模式下，第一主成分区分贡献率为85.648%，两个主成分区分贡献率和为98.398%。由图6可知，4种工艺原酒的分析数据点均分布于各自区域，并无重叠，样本间距离较大，说明这4种工艺原酒之间挥发性气体有较大差别，其中第一主成分起到了最为关键的作用，均可以被电子鼻识别。这说明试验所采用四种酵母菌株发酵的原酒具有各自的香气特色，并且电子鼻可以根据这些不同工艺的原酒酒样之间的不同香气特点将其区分开来。

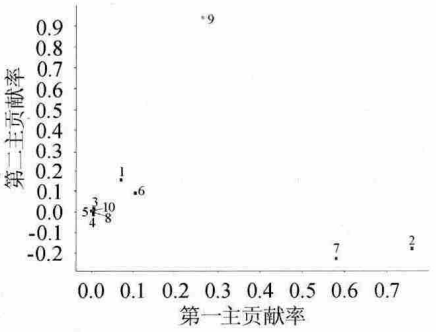


图7　不同工艺原酒的Loadings分析

Fig. 7 Loadings of rum with different technology

由图7可知，基于不同工艺原酒PCA图的Loadings分析2号传感器W5S对第一主成分区分贡献率最大，9号传感器W2W 对第二主成分区分贡献率最大。

2.4.2 LDA分析

不同工艺的原酒的LDA分析结果见图8。

由图8可知，第一、第二主成分总的区分贡献率达99.04%，第一主成分区分贡献率为78.40%，第二主成分区分贡献率为20.64%。4种工艺原酒的分析数据点无重叠，样本间距离较大，其中第一主成分起到了最为关键的作用，说明4种不同工艺的原酒均可以被电子鼻显著区分。

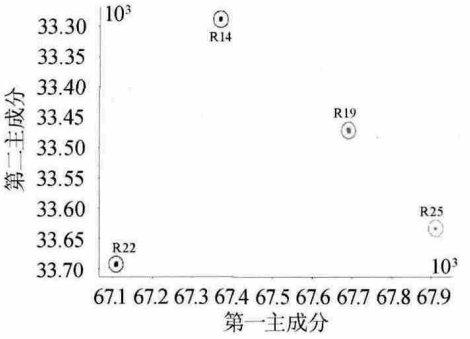


图8 不同工艺原酒的LDA分析图

Fig. 8 LDA of different processes rum

2.5 不同工艺原酒的拟合度

将R14~R29原酒样品带入到由R14、R19、R22、R25样品建立的模型中，发现除了3号原酒中的R23、R24样品没有拟合以外，其他样品均能很好的根据模型判断出其是几号原酒。

贮存陈酿是完善朗姆酒品质的重要环节。陈酿香是酒在陈酿过程中产生的香气，它主要由氧化还原作用和酯化作用所生成的芳香成分构成[17]。刚蒸馏出的朗姆酒酒液具有不成熟的生酒味，要贮存一段时间进行陈酿，才能增进酒的芳香。3号样本中3个样品分别是2014年7月24日入桶贮存、2015年1月25日入桶贮存、2014年2月18日入陶坛贮存。说明贮存时间相差较大，芳香成分构成有所变化，因此可能是由于3号样品贮存时间差异导致无法拟合。

2号样品分别有木桶装和陶坛装2种，但是在带入模型中，依然有很好的拟合度，说明在短时间贮存时，木桶和陶坛两种容器不会导致朗姆酒香气巨大变化。

3 结论

结合电子鼻技术和主成分分析（PCA）、传感器区分贡献率分析（Loadings）、线性判别分析方法（LDA）提出了基于电子鼻的朗姆酒品质检测方法，并选用不同产地的5种朗姆酒酒样以及16种原酒进行研究。结果表明，采用PCA处理指纹图谱数据后，5种产地朗姆酒的第一、第二主成分累计贡献率达99.23%，4种原酒的累计贡献率达98.398%，可有效区分不同样本；采用Loadings分析可以看出5种产地朗姆酒以及4种工艺的原酒中2号传感器W5S对第一主成分区分贡献率最大，9号传感器W2W对第二主成分区分贡献率最大；采用LDA分析，5种产地朗姆酒的第一、第二主成分总的区分贡献率达99.29%，4种工艺的原酒的累计贡献率达99.037%，同样可以很好区分不同样本；将16种原酒带入模型中，除3号原酒中的2个样品可能由于贮存时间差异较大没有拟合以外，其他原酒样品均能很好的拟合。

根据上述结果，该方法具有快速、客观、准确的优点，能够有效地区分不同产地朗姆酒和不同生产工艺的原酒，可用于朗姆酒产地的辅助鉴别，以及生产工艺改进效果的客观评定，有望在此基础上开发出一种朗姆酒生产在线气味检测系统，为生产管理建立重要的技术支持。随着电子鼻硬件技术的提高和设备成本的不断降低，以及统计分析方法的进一步完善，将该技术应用于更多企业的不同产品，建立适用性更广的指纹图谱库，从中提取有效信息的效率也会大大提高，电子鼻用于朗姆酒品质鉴定的应用前景必将更加广阔。

参考文献：

[1] 广西壮族自治区产品质量监督检验研究院，广西壮族自治区农垦局，广西大学. DBS 45/004—2013 广西食品安全地方标准 朗姆酒[S].

[2] 鲁 龙，张惟广. 朗姆酒的香气与品质[J]. 酿酒科技，2013（11）：104-108.

[3] LOZANOC J, ARROYOB T, SANTOSA J P, et al. Electronic nose for wine aging detection[J]. **Sensor Actuat B-Chem**, 2008, 133(1): 180-186.

[4] PRIETO N, RODRIGUEZ-MENDEZ M L, LEARDI R, et al. Application of multi-way analysis to UV-visible spectroscopy, gas chromatography and electronic nose data for wine ageing evaluation[J]. **Anal Chim Acta**, 2012, 719(3): 43-51.

[5] GARC A M, ALEIXANDRE M, GUTIÉRREZ J, et al. Electronic nose for wine discrimination[J]. **Sensor Actuat B-Chem**, 2006, 113(2): 911-916.

[6] GARC A M J, FERNÁNDEZ M L, FONTECHA J, et al. Differentiation of red wines using an electronic nose based on surface acoustic wave devices[J]. **Talanta**, 2005, 68(4): 1162-1165.

[7] BURATTI S, BALLABIO D, BENEDETTI S, et al. Prediction of Italian red wine sensorial descriptors from electronic nose, electronic tongue and spectrophotometric measurements by means of genetic algorithm regression models[J]. **Food Chem**, 2005, 100(1): 211-218.

[8] 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.

[9] MAR A DE LAS NIEVES, LÓPEZ DE LERMA, ANDREA BELLINCONTRO, et al. Feasibility of an electronic nose to differentiate commercial Spanish wines elaborated from the same grape variety[J]. **Food Res Int**, 2013, 51(2): 790-796.

[10] 高永梅. 白酒主要香型和等级的分析及电子鼻指纹图谱研究[D]. 北京：中国农业大学硕士论文，2006.

[11] 张 鑫. 电子鼻分析技术在白酒品质检定中的应用研究[J]. 酿酒，2014，41（2）：27-29.

[12] 陈秀丽，高海荣，黄振旭. 电子鼻分析方法在白酒分类识别中的应用[J]. 信阳师范学院学报：自然科学版，2014，26（7）：386-393.

[13] MARQUESDESA J P. 模式识别—原理、方法及应用[M]. 北京：清华大学出版社，2002.

[14] 许 禄，邵学广. 化学计量学方法（第二版）[M]. 北京：科学出版社，2004.

[15] YIN Y, TIAN X. Classification of Chinese drinks by a gas sensors array and combination of the PCA with Wilks distribution[J]. **Sensor and Actuat B-Chem**, 2007, 127 (6): 393-397.

[16] 张覃轶，谢长生，阳 浩，等. 电子鼻模式识别算法的比较研究[J]. 传感技术学报，2005，18（3）：576-579.

[17] 孙建平，奚德智，张 辉，等. 橡木桶陈酿对葡萄酒质量的影响[J]. 酿酒科技，2008（10）：81-85.