

清香型白酒酒龄鉴别的方法研究

马燕红^{1,2}, 张生万^{1,*}, 李美萍^{1,2}, 乔 华²

(1.山西大学生命科学学院, 山西 太原 030006; 2.山西大学化学化工学院, 山西 太原 030006)

摘 要:以清香型白酒的典型代表汾酒为研究对象,利用气相色谱-质谱法定性、气相色谱三内标定量法,对新产和贮存0.5~30年的65°白酒中31种微量成分随酒龄的变化行为进行系统研究,并对其pH值、电导率等进行分析测定。在此基础上,运用多元线性回归和偏最小二乘技术,建立一个白酒组成与其酒龄的相关模型,同时采用内部及外部双重验证的办法对所建模型稳定性进行分析和验证。多元线性分析结果显示:建模相关系数为0.9990,交互检验复相关系数为0.9980,外部检验相关系数为0.9984;偏最小二乘回归结果显示:建模相关系数为0.9949,交互检验复相关系数为0.9840。所建立的数学模型具有良好的稳定性和预测能力,可用于清香型白酒的酒龄预测。

关键词:白酒;酒龄鉴别;气相色谱-质谱联用

Mathematical Modeling for Identification of Fen-Flavor Liquor Aging Time

MA Yan-hong^{1,2}, ZHANG Sheng-wan^{1,*}, LI Mei-ping^{1,2}, QIAO Hua²

(1. School of Life Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: Fenjiu, which was a representative of fragrant liquor, was taken as the research object. The pH values, electrical conductivities and the contents of flavor components analyzed by GC-MS were systematically analyzed with the age of liquor. Based on this, with the help of multiple linear regression (MLR) and partial least square regression (PLSR), a model of liquor property and its age was established. The estimation stability and generalization ability of the models were strictly analyzed by both internal and external validation. The correlation coefficient R of established models, leave-one-out (LOO) cross-validation (CV), Qext of MLR were 0.9990, 0.9980, 0.9984; the result of PLSR was the following: R and R_{LOO} were 0.9949, 0.9840. The results showed that the model is of great robustness and good predictive abilities. The method may play an important role in identifying the Fen-flavor liquor age in the theoretical and application.

Key words: liquor; identification of liquor age; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: O661

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)10-0184-06

常言道,“酒是陈的好”。因而众多企业为适应消费者心理需求纷纷推出年份酒,使得“10年陈酿”、“30年陈酿”酒如雨后春笋般涌现出来,且年份酒价格也一路飙升。但这些所谓“年份酒”,并不一定都是名符其实的陈年老酒,有的甚至是不法商贩用食用酒精勾兑的伪劣产品。所以,探索行之有效的白酒和其他蒸馏酒酒龄的鉴别方法尤为重要。

目前,感官鉴定是鉴别酒龄的一种重要手段,但其准确性受感情因素、情绪因素、品评环境等诸多因素的影响。国内外酒类企业和监管部门投入很大精力研究和探索年份酒的监管方法和标准。庄名扬^[1]提出利用

原子吸收光谱仪及相关仪器测定酒体中的金属元素含量来鉴定白酒的贮存年份;王伟等^[2]利用总酸总酯含量对贮存时间进行建模,对白酒的酒龄进行预测;于海燕等^[3]采用傅里叶变换近红外光谱仪建立黄酒酒龄定性鉴别模型;姜忠军等^[4]系统地分析了白兰地的pH值、单宁、色度、总酚、非酒精挥发物总量、多酚类物质以及香气成分等,并探讨了上述成分与酒龄之间的关系,建立了白兰地酒龄判定的方法;剑南春集团科研人员^[5]提出了利用挥发系数鉴别年份酒的方法;Guillen等^[6]利用偏最小二乘和多元线性回归法对雪利葡萄酒的年份与有机酸、高级醇、酚类化合物等参数进行建模,预测葡

收稿日期: 2011-06-21

基金项目: 山西省回国留学人员科研项目(200902); 山西大学研究生创新项目(20093029)

作者简介: 马燕红(1984—),女,博士研究生,研究方向为食品化学。E-mail: 200622904003@mail.sxu.cn

*通信作者: 张生万(1955—),男,教授,学士,研究方向为食品科学、化学计量学、药物合成。E-mail: zswan@sxu.edu.cn

葡萄酒的酒龄。但对清香型白酒酒龄的有效鉴别方法尚未见报道。

本实验以清香型汾酒为主要研究对象,利用气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用、气相色谱(GC)技术,采取化学计量学方法,研究汾酒中 pH 值、电导率和微量香味成分含量随酒龄的变化规律,揭示白酒陈化过程中的物理化学变化,进而建立一个白酒酒龄鉴别的相关数学模型。为白酒市场监管、打击伪劣产品、还企业清白、让消费者知情提供了一有效手段。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

31 个不同陈酿时间的原浆汾酒由山西杏花村汾酒厂提供。

GC-MSD 7890-5975c 气质联用仪 美国 Agilent 公司; GC-2010 气相色谱仪(配 FID 检测器) 日本岛津公司; DDSJ-308A 型电导率仪 上海雷磁厂; PHS-4CT 型 上海康仪仪器厂; IRIS Intrepid II XSP ICP 光谱仪 美国热电公司。

1.2 方法

1.2.1 电导率和 pH 值的测定

对每个待测样品的电导率和 pH 值分别用电导率仪和酸度计测定,平行测定 3 次,取平均值。

1.2.2 白酒主要香味成分的定性定量测定

1.2.2.1 GC-MS 条件及分析

GC 条件:配有 Dean Switch 装置,利用中心切割技术,使用 HP-FFAP(30m × 0.25mm, 0.25 μm, 美国 J&W 公司)为一维色谱柱、HP-5(30m × 0.25mm, 0.25 μm, 美国 J&W 公司)为二维色谱柱,进样量 1 μL,分流比 30:1;进样口温度 250℃;中心切割范围:7.0~9.6min,将乙醇切入二维色谱柱中;载气为高纯 He;柱流速 1mL/min;升温程序:初始温度为 45℃,保持 4min 后,以 3.5℃/min 程序升温至 230℃,保持 20min。

MS 条件:电子轰击(electron ionization, EI)离子源;电子能量 70eV;离子源温度 250℃;传输线温度 280℃;四极杆温度为 150℃;质量扫描范围 m/z 29~400。

在上述 GC-MS 条件下,对新产汾酒,采用直接进样法测定,并对各组分的质谱图进行解析,同时与 NIST 05 Spectral Library(美国 Agilent 公司)进行比对,确认其结构。

1.2.2.2 GC 条件及测定

使用 BP-21 FFAP 色谱柱(25m × 0.32mm, 0.5 μm, 澳大利亚 SGE 公司);升温程序与 1.2.2.1 节相同;汽化

室与检测器温度均为 250℃;载气为高纯 N₂;柱流速 1mL/min,进样量为 1 μL;分流比 30:1。

在上述色谱条件下,采用文献[7]的三内标法定量测定新产和贮存 0.5~30 年的 65° 白酒样中微量香味成分的含量。每个待测样品平行测定 3 次,取平均值。

1.2.3 酒龄鉴别模型的建立

将待测新酒和贮存 0.5~30 年的 65° 白酒的 pH 值、电导率及其相对含量较高的一些微量成分含量为变量,分别采用多元线性逐步回归技术和偏最小二乘法对上述变量与酒龄相关联建模。

2 结果与分析

2.1 pH 值、电导率分析

对不同酒龄汾酒的 pH 值、电导率按 1.2.1 节方法分别进行测定,结果见图 1。

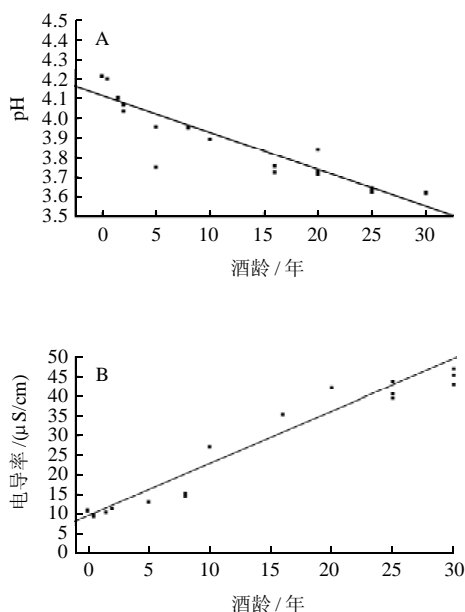


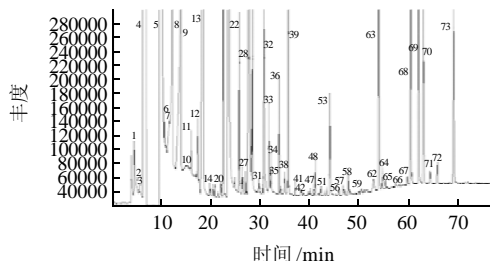
图 1 酒龄与 pH 值(A)和电导率(B)的相关图

Fig.1 Plot of pH (A) and electrical conductivities (B) vs. liquor age

由图 1A 可知,汾酒的 pH 值与酒龄呈负相关,其原因主要是由于酒中酯类物质水解及醇、醛氧化生成相应酸所致,这一现象充分说明酯化水解平衡、溶解氧的参与是白酒陈化过程中的主要变化行为;由图 1B 可知,酒体的电导率值与酒龄呈正相关,其原因之一是由于酸度增加,酒体中游离的 H⁺ 增加,另一方面是随酒龄的增加储酒容器中某些金属离子向酒体中迁移的量增大^[8-10]所致,充分说明白酒陈化过程中储酒容器表面的活性中心参与了反应。

2.2 白酒微量成分分析

2.2.1 白酒中微量成分定性分析



1~73号峰分别为乙醛、异丁醛、甲酸乙酯、乙酸乙酯+乙缩醛、乙醇、仲丁醇、正丙醇、1,1-二乙氧基异戊烷、异丁醇、乙酸异戊酯、戊酸乙酯、丁醇、异戊醇、己酸乙酯、正戊醇、3-甲基-3-烯-丁醇、未知、1,1,3-乙氧基丙烷、庚酸乙酯、3-羟基丁酮、苯甲醛、乳酸乙酯、己醇、辛酸乙酯、2-羟基-3-甲基-丁酸乙酯、1,2-丙二醇、庚醇、乙酸、糠醛、苯甲醛、丙酸、2,3-丁二醇(左)、异丁酸、2,3-丁二醇(内)、癸酸乙酯、丁酸、 γ -丁内酯、异戊酸、丁二酸二乙酯、2,2-二乙氧基苯乙烷、未知、苯、戊酸、苯乙酸乙酯、1-硝基-4-乙烯基苯、乙酸苯乙酯、月桂酸乙酯、己酸、未知、1-甲基萘、苯甲酸、丁二酸二异丁酯、 β -苯乙醇、1,5-二甲基萘、庚酸、1,2-二甲基萘、肉豆蔻酸乙酯、4-戊基- γ -丁内酯、2-甲基联苯、己二酸二异丁酯、十五酸乙酯、4,4'-二乙氧基-二苯基甲烷、棕榈酸乙酯、11-烯十六酸乙酯、9-烯十六酸乙酯、丙三醇、硬脂酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、9,12,15-三烯-十八酸乙酯、未知、邻苯二甲酸二丁酯。

图2 白酒GC-MS总离子流色谱图

Fig.2 Total ion chromatogram of the aroma of the liquor analyzed

以新产汾酒为对象,采用直接进样法,按1.2.2.1节方法对汾酒中的微量成分进行分析,其总离子流色谱图及定性分析结果如图2所示。

由图2可知,在上述条件下共分离得到73种组分,确定了其中69个化合物的结构。在这些化合物中酯类最多,另有醇、醛、酮、酸、醚、烃及含硫含氮类化合物等。

2.2.2 微量成分含量随酒龄变化规律

按1.2.2.2节中的方法,分别测定了新产和贮存0.5~30年的65°汾酒酒样中含量在0.1mg/100mL以上的31种微量成分含量随酒龄的变化规律,结果见表1。

由表1可知,随着酒龄的增大,酒中微量成分含量下降的程度低沸点物质大于高沸点物质、非极性物质大于极性物质,酯类物质含量呈下降趋势,酸类物质含量呈上升趋势,另外,对陈酒味有较大贡献的 β -苯乙醇(蜜香玫瑰味)和3-羟基丁酮含量随酒龄的增加呈上升趋势。

综上所述,白酒的陈化主要是低沸点、非极性邪杂味物质的挥发、溶解氧的氧化、酯化水解平衡、分子间弱相互作用以及贮存容器表面活性中心参与等综合作用的结果。

2.3 酒龄鉴别模型的建立

2.3.1 多元线性逐步回归模型

表1 不同酒龄汾酒香味成分的测定结果

Table 1 Contents of aroma compounds in Fenjiu with different ages

酒样编号	1*	2	3	4	5	6	7	8*	9	10
乙醛	19.302	18.7716	19.5205	14.9838	16.1241	19.939	18.3846	18.1971	17.0945	15.9326
异丁醛	0.519	0.5167	0.4579	0.5443	0.5118	0.3707	0.4108	0.4169	0.6986	0.6162
甲酸乙酯	0.9031	0.8902	0.8864	0.8691	0.8904	0.768	0.7519	0.775	0.7458	0.7506
乙酸乙酯+乙缩醛	261.1432	262.4836	264.7537	253.7751	245.9552	258.9769	234.0303	233.3542	221.4921	244.7134
甲醇	16.4287	16.182	15.827	14.7327	15.1036	15.8468	15.4113	15.2403	14.2075	14.2866
异戊醛	0.9832	0.9623	0.9003	0.927	0.9103	0.8108	0.857	0.828	0.9904	1.0106
仲丁醇	0.1836	0.1436	0.1491	0.117	0.1315	0.1473	0.1367	0.1481	0.1019	0.1157
正丙醇	13.3709	13.7698	13.0476	14.171	14.4634	14.2311	14.4633	14.7139	12.6791	12.4642
1,1-二乙氧基异戊烷	0.6333	0.698	0.6384	0.6696	0.6614	0.6214	0.5651	0.5841	0.8109	0.7559
异丁醇	10.3681	10.7089	10.4121	15.152	15.2504	15.1071	15.3663	15.5023	15.3031	14.9337
乙酸异戊酯	1.0463	0.9698	0.9791	0.4926	0.5006	0.6827	0.6381	0.66	0.6026	0.672
丁醇	0.5556	0.5851	0.5289	0.4494	0.4682	0.7172	0.7507	0.7542	0.5808	0.5138
异戊醇	39.9821	43.4944	41.5455	38.4631	40.4186	39.0448	41.1451	41.5843	40.8495	38.0402
己酸乙酯	0.8172	0.8048	0.7936	0.5291	0.4824	0.7796	0.7719	0.7847	0.6659	0.6336
戊醇	0.1571	0.1803	0.1674	0.1816	0.1854	0.2024	0.2118	0.2096	0.1598	0.1389
3-羟基丁酮	1.4384	1.4304	1.4958	1.5651	1.5578	1.7105	1.7289	1.7143	1.6589	1.6377
乳酸乙酯	428.7093	424.3969	422.0841	407.8778	415.1613	403.6253	408.9959	398.6487	414.5289	424.4655
辛酸乙酯	0.7063	0.8227	0.7837	0.7287	0.6497	0.4858	0.5122	0.5326	0.5512	0.5948
乙酸	105.6448	93.5437	98.8362	88.4475	85.8151	112.6121	102.9132	104.0888	95.5128	99.7527
糠醛	0.5929	0.6265	0.5942	0.4695	0.5234	0.4701	0.5147	0.4627	0.48	0.4653
2,3-丁二醇	1.8542	1.9609	1.857	2.9005	3.0799	2.8006	3.0847	2.8653	2.1831	2.1498
苯甲醛	1.8153	1.6824	1.7138	2.2055	2.2394	2.5712	2.4447	2.167	2.2701	2.6239
癸酸乙酯	0.5512	0.4914	0.5462	0.5748	0.5541	0.5276	0.4366	0.4511	0.6135	0.6332

续表 1

酒样编号	1*	2	3	4	5	6	7	8*	9	10	
丁酸	0.6537	0.6543	0.634	0.5902	0.6913	0.6486	0.8149	0.6646	0.777	0.7483	
丁二酸二乙酯	1.0664	1.0683	1.0438	1.3609	1.3817	1.5907	1.4729	1.5126	1.3807	1.5305	
己酸	0.3108	0.2861	0.248	0.2116	0.2625	0.2243	0.2503	0.2491	0.2674	0.2406	
苯乙醇	0.7781	0.7251	0.722	0.6998	0.6842	0.7474	0.758	0.7676	0.7831	0.7842	
棕榈酸乙酯	0.2871	0.2588	0.2758	0.1765	0.1635	0.1341	0.1664	0.1592	0.1001	0.0996	
丙三醇	7.137	6.5002	6.0891	3.923	83.811	84.4881	4.4843	4.3964	2.3799	2.4365	
油酸乙酯	3.1559	2.7504	2.4993	1.681	1.4547	2.003	1.7569	1.8151	1.4852	1.5039	
亚油酸乙酯	4.1543	3.5921	3.2995	2.1428	1.991	2.6658	2.2803	2.3244	2.4201	2.3174	
酒龄/年	0	0	0	0.5	0.5	1.5	1.5	1.5	2	2	
酒样编号	11	12	13	14	15*	16	17	18	19	20	
乙醛	17.5757	18.0658	18.6706	16.4602	16.0749	16.4099	16.157	13.2971	14.3085	15.089	
异丁醛	0.6049	0.1926	0.1952	0.5469	0.6974	0.6097	0.3296	0.2633	0.2446	0.3222	
甲酸乙酯	0.7283	0.7182	0.7161	0.54	0.4996	0.5569	0.3032	0.3344	0.3471	0.2476	
乙酸乙酯+乙缩醛	219.2391	350.1461	350.3654	255.8784	283.1025	251.9721	167.6691	167.2086	180.059	249.9416	
甲醇	14.3089	14.4122	14.7572	14.628	14.4113	14.2403	13.5199	13.622	12.6189	12.5391	
异戊醛	0.4447	1.0446	0.9171	0.9586	0.9769	1.0372	1.0671	1.1496	1.0522	1.1622	
仲丁醇	0.1169	0.1313	0.1091	0.1753	0.1612	0.1823	0.1986	0.1923	0.1715	0.1113	
正丙醇	12.1795	12.4753	12.0645	14.0514	14.6438	14.9897	16.9945	16.5315	16.3117	16.3926	
1,1-二乙氧异戊烷	0.7856	0.7357	0.7267	0.7827	0.8268	0.8183	0.4769	0.5046	0.5116	0.9677	
异丁醇	14.9885	17.4928	17.0382	20.9041	20.3976	20.8408	18.254	17.6608	17.477	17.7844	
乙酸异戊酯	0.6183	0.7687	0.742	0.5306	0.5355	0.5502	0.6208	0.4066	0.6116	0.5349	
丁醇	0.5743	0.5808	0.5852	0.7312	0.7139	0.7416	0.4891	0.4932	0.4172	0.4485	
异戊醇	38.562	47.2147	44.3119	55.0097	1.8198	55.3803	56.8578	52.3224	50.6556	54.2876	
己酸乙酯	0.667	0.9187	0.8784	0.5218	0.5129	0.5228	0.4536	0.4933	0.4447	0.5191	
戊醇	0.1455	0.2323	0.2048	0.2607	0.2466	0.2723	0.1501	0.2008	0.1642	0.1685	
3-羟基丁酮	1.656	1.8177	1.8541	2.0844	2.1547	2.09	2.4705	2.5138	2.4406	2.5508	
乳酸乙酯	412.9289	319.6909	292.9289	353.6217	355.3813	351.8529	361.9135	359.3739	361.7116	337.4602	
辛酸乙酯	0.6345	0.7287	0.7497	0.6341	0.679	0.6282	0.5976	0.6694	0.6519	0.6191	
乙酸	94.5994	140.4448	133.7721	119.8253	125.776	116.9139	119.7917	124.9242	125.4718	135.141	
糠醛	0.4769	0.4279	0.4157	0.2755	0.3002	0.2706	0.2575	0.2982	0.2579	0.293	
2,3-丁二醇	2.2871	2.2682	2.2766	1.3601	1.4712	1.4523	1.3758	1.369	1.3706	1.5075	
苯甲醛	2.3506	2.5057	2.4716	1.4552	1.682	1.3619	1.4906	1.706	1.6303	1.4369	
癸酸乙酯	0.5914	0.6019	0.559	0.5008	0.5308	0.4878	0.5134	0.4862	0.6225	0.4278	
丁酸	0.7745	0.7508	0.7858	0.8561	0.8186	0.8989	0.0636	1.0135	0.9856	1.1955	
丁二酸二乙酯	1.4135	1.6041	1.6348	1.4699	1.4167	1.4253	0.786	0.8529	0.7178	0.6864	
己酸	0.2614	0.2894	0.2668	0.2592	0.2592	0.2592	0.3271	0.306	0.3116	0.3241	
苯乙醇	0.7419	0.7821	0.8051	0.8225	0.8565	0.8854	1.1756	1.0782	1.0842	1.1748	
棕榈酸乙酯	0.1197	0.1429	0.1811	0.1369	0.1369	0.1369	0.1517	0.1845	0.1683	0.0991	
丙三醇	2.1338	5.033	4.8098	4.6461	4.6461	4.6461	4.7557	4.6736	4.7926	4.6583	
油酸乙酯	1.1121	2.4094	2.0455	2.0079	2.0079	2.0079	2.3006	2.077	2.4186	2.4846	
亚油酸乙酯	1.7869	2.9047	2.4223	2.4239	2.2239	2.4239	2.8147	2.4549	2.9044	3.2501	
酒龄/年	2	5	5	8	8	8	10	10	10	16	
酒样编号	21	22*	23	24	25	26	27	28	29*	30	31
乙醛	15.6827	15.4153	12.7506	13.2245	12.8502	10.6444	9.7882	10.3813	8.3594	8.4085	8.4179
异丁醛	0.2965	0.3157	0.2669	0.2761	0.2648	0.2676	0.2923	0.3068	0.1121	0.1024	0.0944
甲酸乙酯	0.2427	0.2467	0.1956	0.1954	0.1948	0.1498	0.156	0.1602	0.1327	0.1336	0.1481
乙酸乙酯+乙缩醛	268.0855	253.1791	121.0515	134.9513	127.2481	129.4448	123.7092	127.1788	103.8854	95.8713	98.2966
甲醇	12.528	12.7673	10.7673	11.1221	10.9436	12.6807	11.9079	11.535	12.4106	12.2701	12.369
异戊醛	1.1665	1.1715	1.2519	1.2937	1.0731	0.9841	1.0618	1.108	1.3674	1.3425	1.3221
仲丁醇	0.11	0.1085	0.1666	0.1468	0.1421	0.1985	0.193	0.1631	0.1264	0.1091	0.114
正丙醇	15.8195	16.3981	15.1525	14.4093	14.6296	15.258	15.9716	15.6951	17.8876	17.7546	17.5366
1,1-二乙氧异戊烷	0.9548	0.9936	1.3296	1.342	1.3155	1.8651	1.8321	1.9024	1.439	1.4311	1.4451
异丁醇	17.0689	7.7055	14.5726	14.0101	14.1441	20.0722	20.8743	20.7248	22.1379	22.0853	21.7917
乙酸异戊酯	0.4347	0.5093	0.1895	0.1865	0.1945	0.139	0.1634	0.1454	0.1822	0.1533	0.1885
丁醇	0.4081	0.4435	0.4528	0.4022	0.4273	0.5907	0.6386	0.659	0.5524	0.5305	0.5439

续表 1

酒样编号	21	22*	23	24	25	26	27	28	29*	30	31
异戊醇	49.2161	53.3771	43.7763	40.4792	41.3221	58.5913	65.159	64.7344	59.9027	58.7598	57.1579
己酸乙酯	0.471	0.4556	0.3675	0.3625	0.3529	0.4273	0.4219	0.4533	0.2874	0.3065	0.3433
戊醇	0.1543	0.1437	0.2125	0.2026	0.2059	0.2006	0.2031	0.1994	0.2276	0.2127	0.2016
3-羟基丁酮	2.6393	2.5579	3.028	2.9151	3.0428	3.6204	3.3255	3.3402	3.5602	3.4873	3.6453
乳酸乙酯	335.2371	334.5649	306.8197	311.9485	312.4174	268.1416	269.7634	266.682	249.7667	246.437	244.8085
辛酸乙酯	0.5632	0.6046	0.2811	0.2457	0.2301	0.3622	0.4232	0.3869	0.2696	0.252	0.2578
乙酸	132.4305	136.8484	129.4004	132.1243	132.5808	149.1127	142.0608	141.7796	149.5147	147.566	148.3979
糠醛	0.3052	0.297	0.2466	0.2098	0.2494	0.2177	0.2747	0.2194	0.2797	0.353	0.3162
2,3-丁二醇	1.6927	1.3321	1.1668	1.2682	1.2682	0.8048	0.8368	0.8592	0.5844	0.7803	0.6601
苯甲醛	1.2813	1.3147	1.3804	1.1914	1.1863	1.6816	1.4608	1.5807	1.9242	2.0725	1.9328
癸酸乙酯	0.4914	0.4621	0.347	0.5173	0.3708	0.5433	0.3768	0.5699	0.6133	0.5636	0.5933
丁酸	1.113	1.1832	1.2976	1.2254	1.4438	1.5674	1.5851	1.5876	1.9506	1.9587	1.9379
丁二酸二乙酯	0.6579	0.652	0.747	0.7906	0.7555	1.2656	1.3503	1.3915	1.199	1.2067	1.1509
己酸	0.3498	0.3553	0.3575	0.3809	0.3809	0.4173	0.455	0.4359	0.5024	0.5024	0.53
苯乙醇	1.1975	1.1071	1.3742	1.3698	1.3027	1.2302	1.2768	1.2638	1.6628	1.5671	1.5733
棕榈酸乙酯	0.1916	0.1321	0.0981	0.0488	0.0691	0.1477	0.1226	0.1029	0.0937	0.1695	0.1341
丙三醇	4.2617	4.3868	2.5063	3.0556	2.8217	3.7033	3.4693	3.6945	3.9091	4.1009	3.9654
油酸乙酯	1.9728	2.2407	1.0715	1.7152	1.2209	1.5576	1.3495	1.6298	1.6606	1.4987	1.4917
亚油酸乙酯	2.6868	3.0523	1.3296	1.9403	1.5451	2.0857	1.7385	2.3232	2.2873	2.0123	1.9854
酒龄/年	16	16	20	20	20	25	25	25	30	30	30

注：“*”表示测试集。

令表 1 中的 31 个化合物为 1~31 号变量, pH 值、电导率为第 32、33 号变量。采用多元线性逐步回归技术, 将上述 33 个变量与酒龄相关联进行变量筛选建模, 逐步回归的过程如表 2 所示。

表 2 逐步回归变量分析

Table 2 Analysis of variables by stepwise multiple regression

变量个数 m	变量号	R	SD	R_{LOO}	SD_{LOO}
1	33	0.977	1.572	0.974	1.674
2	33, 10	0.992	0.919	0.991	1.017
3	33, 10, 9	0.996	0.684	0.995	0.782
4	33, 10, 9, 22	0.997	0.518	0.997	0.605
5	33, 10, 9, 22, 5	0.999	0.396	0.998	0.469

从表 2 可以看出, 在逐步回归过程中, 随变量个数 m 的增加, 模型的相关系数 R 逐渐增大, 标准偏差 SD 逐渐减小, 表明模型对内部样本的估计能力逐渐改善; 在交互检验预测过程中, 随 m 的增加, R_{LOO} 逐渐增大, SD_{LOO} 逐渐减小, 说明模型对样本的预测能力随着 m 的增大而改进, 过程中不存在过拟合现象, 不需要对变量进行剔除。当 $m = 5$ 时, R_{LOO} 出现最大值(0.9980), SD_{LOO} 也有最小值(0.469)。综合分析可知, 选用 5 个变量建立方程最好。用多元线性回归建立白酒的陈酿时间(Y)与其 pH 值、电导率、微量成分(X)的相关数学模型为:

$$Y = -15.942 - 0.437X_5(\text{甲醇}) + 2.501X_9(1,1\text{-二乙氧基异戊烷}) + 0.402X_{10}(\text{异丁醇}) - 1.071X_{22}(2,3\text{-丁二醇}) + 0.573X_{33}(\text{电导率}) \quad (1)$$

$$n = 31, m = 5, R = 0.9990, SD = 0.396, F = 4052.084; CV \text{ 建模: } R_{LOO} = 0.9980, SD_{LOO} = 0.469, F_{LOO} = 2895.072。$$

式中: n 为回归样本数; R 为相关系数; SD 为标准偏差; F 为 Fisher 检验值; R_{LOO} 、 SD_{LOO} 、 F_{LOO} 分别为留一法交互检验的相关系数、标准误差和 Fisher 检验值。

2.3.2 模型验证

为了验证所建模型的外部预测能力和有效性, 常采用留一法(leave-one-out, LOO)交叉检验(cross-validation, CV)的复相关系数 R_{LOO} 和测试集的外部预测能力 Q_{ext} 进行检验。其中留一法交叉检验的复相关系数 R_{LOO} 是目前较为广泛使用的一种模型验证方法, 然而 Tropsha 等^[11]的研究表明: R_{LOO} 值的大小与模型预测能力并没有明显相关关系, 对模型预测能力的评价只能通过外部样本集, 即测试集来进行。模型外部预测能力可以用 $Q_{ext}(\text{external } Q)$ 来衡量:

$$Q_{ext} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_{tr})^2} \quad (2)$$

式中: y_i 为测试集中样本的实验值; \hat{y}_i 为测试集样本的预测值; \bar{y}_{tr} 为训练集样本实验的平均值。

鉴于此, 将上述 31 个样本分为两组, 其中 26 个样本作训练集(training set), 5 个样本作测试集(test set)。测试集选取方法为: 将全部 31 个样本从第一个样本开始每隔 7 个样本选取 1 个作为测试集, 选取的测试集在表 1 中用 “*” 标出。同时用训练集建模结果如下:

$Y(1) = -16.209 - 0.461X(\text{甲醇}) + 2.336X(1,1\text{-二乙氧基异戊烷}) + 0.385X(\text{异丁醇}) - 1.034X(2,3\text{-丁二醇}) + 0.586X(\text{电导率})$ (3)

$n = 26$, $m = 5$, $R = 0.9999$, $SD = 0.339$, $F = 2577.824$; CV 建模: $R_{\text{Loo}} = 0.9990$, $SD_{\text{Loo}} = 0.421$, $F_{\text{Loo}} = 2909.149$ 。

采用上述 5 个外部样本(测试集)对所建模型的预测能力进行检验, 其 $Q_{\text{ext}} = 0.9984$ 。使用方程(3)对 31 个化合物进行估计与预测, 并将计算与实验值的相关情况以及残差分布散点图分别绘于图 3 中。从图 3A 可以看出, 白酒的酒龄与酒中化合物的含量及酒体的理化性质呈明显相关, 具体表现为图 3A 中样本均匀分布于过原点 45° 直线周围。在图 3B 中绝大多数点的误差分布在 2SD 之间, 且无异常点出现, 进一步表明所建模型具有良好的稳定性和预测能力。

2.3.3 偏最小二乘回归模型

偏最小二乘回归模型目前在定量构效关系建模中较为流行。为保证变量单位空间尺度一致, 首先采用自定标法对原始变量(33 个因素)标准化处理, 再用化学计量学软件 Simca-p10.0 对训练集 26 个样本建模, 并以交叉检验最高值所对应的主成分数 2 作为模型的复杂程度。这 2 个主成分包含原始变量矩阵(X)79.31% 信息量, 解释变量方差(Y)99.49%。同时采用外部样本对模型的预测能力进行检验, 其 $Q = 0.9840$ 。由此可见该模型具有良好的稳定性和泛化能力。

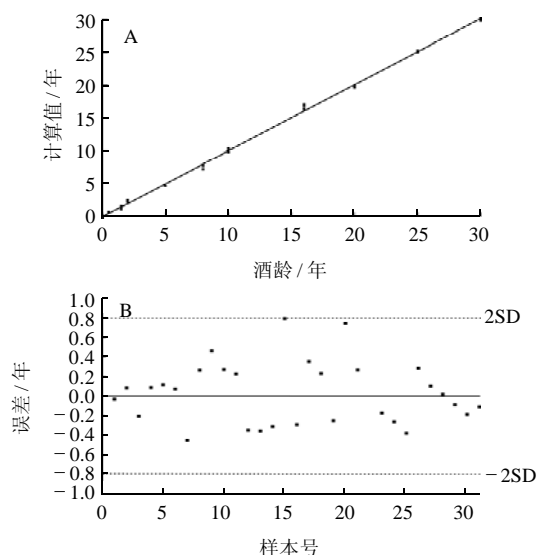


图 3 白酒酒龄与预测值模型相关性(A)和酒龄误差分布(B)

Fig.3 Plot of experiment vs. calculated (A) and error vs. n(B) on liquor age

2.3.4 模型中参数的物理意义

从上述模型可知, 汾酒的酒龄主要与甲醇、1,1-二乙氧基异戊烷、异丁醇、2,3-丁二醇和电导率相关。其中甲醇与酒龄呈负相关, 正好说明白酒在自然陈化过程中, 低沸点的有害物质——甲醇会逐渐挥发^[12], 所以甲醇含量越低表明酒龄越长; 1,1-二乙氧基异戊烷与酒龄

呈正相关, 是由于酒体中异戊醇被氧化成异戊醛, 异戊醛又与乙醇生成该缩醛, 并且白酒储存时间越长生成的 1,1-二乙氧基异戊烷相对含量也就越高; 异丁醇与酒龄呈正相关, 是由于异丁醇相对于其他含量较高的微量成分来说, 其沸点、极性均相对较高, 所以, 白酒在自然陈化过程中其相对含量会有所增加, 与酒龄呈正相关; 2,3-丁二醇与酒龄呈负相关, 主要是白酒在自然陈化过程中 2,3-丁二醇会被酒体中的溶解氧氧化成 3-羟基丁酮(醋翁), 所以酒龄越长, 其含量越低, 另外, 在白酒自然陈化过程中, 3-羟基丁酮含量逐渐增加也充分说明了这一点^[13]; 电导率值与酒龄呈正相关, 是因为酒体中的酯类化合物在贮存过程中发生水解和醇、醛被氧化成酸, 加之贮存容器表面活性中心参与反应, 微量金属离子溶入酒体所致。

综上所述, 该模型的每一个变量均有明确的物理意义, 并与白酒自然陈化行为完全吻合, 即: 不同酒龄白酒实测结果和所建模型得到了相互验证。

3 结论

3.1 研究了清香型白酒的典型代表汾酒的 pH 值、电导率及其 31 种成分随白酒酒龄的变化规律, 得出了白酒的陈化机理: 主要是低沸点、非极性邪杂味物质的挥发、溶解氧的氧化、酯化水解平衡、分子间弱相互作用以及贮存容器表面活性中心参与等综合作用的结果。

3.2 采用数理统计的方法, 建立了一个白酒组成及其理化行为与其酒龄相关的数学模型, 用于清香型白酒酒龄的预测, 具有重要的理论和应用价值。

参考文献:

- [1] 庄名扬. 谈谈年份酒与鉴别方法[J]. 酿酒科技, 2007(10): 83-86.
- [2] 王伟, 张生万. 白酒贮存中酸酯变化规律及酒龄预测方法研究[J]. 酿酒科技, 2007(10): 17-19.
- [3] 于海燕, 应义斌, 傅霞萍, 等. 近红外透射光谱应用于黄酒酒龄的定性分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(5): 920-923.
- [4] 姜忠军, 李记明. 白兰地成分与酒龄关系的研究[J]. 食品与发酵工业, 2008(3): 137-140.
- [5] 徐占成. 挥发系数鉴别年份酒解决了年份酒鉴定的世界难题[J]. 酿酒科技, 2008(2): 90-91.
- [6] GUILLIN D A, PALMA M, NATERA R, et al. Determination of the age of sherry wines by regression techniques using routine parameters and phenolic and volatile compounds[J]. Agric Food Chem, 2005, 53(7): 2412-2417.
- [7] 沈怡方. 白酒生产技术全书[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007: 728-733.
- [8] 刘沛龙, 唐万裕, 练顺才, 等. 白酒中金属元素的测定及其与酒质的关系(上)[J]. 酿酒科技, 1997(6): 23-27.
- [9] 刘沛龙, 唐万裕, 练顺才, 等. 白酒中金属元素的测定及其与酒质的关系(下)[J]. 酿酒科技, 1998(1): 20-27.
- [10] 贺叶琴, 王兰, 王茜, 等. 金属元素在汾酒中的作用及应用研究[J]. 食品科学, 2009, 30(11): 124-130.
- [11] TROPSHA A, GRAMATICA P, GOMBAR V K. The importance of being earnest: Validation is the absolute essential for successful application and interpretation of QSPR models[J]. QSAR and Combinatorial Science, 2003, 22(1): 69-77.
- [12] 张智远. 白酒老熟机理探讨[J]. 山东食品发酵, 2003(1): 47-48.
- [13] CÂMARA J S, ALVES M A, MARQUES J C. Changes in volatile composition of Madeira wines during their oxidative ageing[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 563(1/2): 188-197.