

FT-NIR 分析技术在酿酒行业中的应用展望

酿酒文化经过几个世纪的发展,工艺技术已经越来越精细,质控要求越来越高。通常,酿酒行业在产品生产和检验过程中需要使用各种化学分析手段对糖度、酒精含量、总酸、挥发酸、PH 等参数进行分析,表1列出了在某些酒类生产过程中通常需要进行分析的指标和参数。这些指标的测定,如果使用传统手段,需要涉及到复杂的湿化学方法、色谱技术等,有些指标也会用到一些光谱分析技术。例如,白酒中乙醇含量的测定可以通过沸点升高法、比重法或重铬酸盐氧化法,而乙醛含量的测定可使用酶分析法。这些传统分析手段操作繁琐,响应慢,样品的分析必须在实验室条件下进行。但是,随着工艺技术和质控要求的提高,酿酒行业迫切需要引入更为先进的、可以用于生产现场进行快速分析的分析工具,以便及时得到可靠的反馈数据,用于指导生产过程。

近几年来发展起来的傅立叶近红外 (FT-NIR) 分析技术被公认为一种高效、方便、无损的绿色分析技术,已经在农业、食品、制药和化学等领域中发挥着越来越重要的作用。在国外酿酒行业,近红外技术也已经有了非常广泛的应用。在日本近红外光谱技术已用于日本米酒的酸度、氨基酸、总糖和酒精含量,Prapatsorn Tipparat 等人应用流动注射-近红外光谱分析饮料酒中的乙醇含量, L. Sauvage 应用近红外光谱测定白葡萄酒中的痕量金属元素, D. Cozzolino 等人应用近红外分析技术测定红葡萄酒发酵过程中苯酚含量的变化, M.urbao-cuadredc 等人用近红外光谱仪在线检测葡萄酒发酵过程中15种参数。而在中国,由于中国酿酒生产工艺相对来说更为传统和复杂,近红外技术的应用才刚刚起步。

一、FT-NIR 分析技术在酿酒行业中的作用

近红外光谱的直接信息来源是有机物分子中的 C-H、N-H、O-H 等含氢基团发生倍频与合频时对光能量的吸收,因此近红外光谱分析技术可用于分析几乎所有的有机物。对于

乙醛 Acetaldehyde
酒精 Ethanol
白利糖度 Degrees Brix
滴定酸度 Titratable Acids
密度 Density
pH
总酸 Total Acids
挥发酸 Volatile Acids
二氧化硫 Sulfur Dioxide
霉菌 Mold
甘油 Glycerol
甲醇 Methanol
杂醇油 Fusel Oils
苹果酸 Malic Acid
碳水化合物 Carbohydrates
苯酚 Phenols
山梨酸 Sorbic Acid
安息香酸 Benzoic Acid
酒石酸 Tartaric Acid
电导率 Conductivity

一个复杂的样品体系,分子与分子间往往也存在着复杂的相互作用,有时候,样品中的一些无机元素如 Cl、K、Fe 等由于其与样品中其它有机物分子的相互作用,近红外技术同样可对其进行分析。

目前,酿酒行业按产品种类分,有白酒、啤酒、葡萄酒、黄酒及其它的一些特殊种类的酒,如药酒等。近红外可用于所有这些产品及其生产过程的质量分析。下面按照酿酒原料、生产过程和产品检验来进行举例说明。

1、原料检测

酿酒行业的主要原料为高粱、小麦、玉米、谷物等,进厂原料需要检验水分、淀粉、蛋白质等组分。应用 FT-NIR 分析技术替代传统分析方法对进厂原料进行检测,不仅可以成倍提高检验速度,减少工作量,同时也可加大检验数量和力度。图1为原料稻米近红外光谱图及其中油分含量的近红外测定值与实际值之间的相关图。

2、酿酒生产过程

酿酒生产通常都包含一个自然发酵过程。受到水份、原料、微生物等各种因素的影响,传统的控制过程主要是通过酒醅温度、酸度、还原糖、淀粉、水份等进行检测,根据这些指标的监测情况进行发酵过程的监控和控制。对于应用近红外光谱技术对这些检测指标的测定方法已有文献表明开发成功,这样可以充分应用近红外技术便捷、快速的特点实时对发酵过程监测。图2为应用 FT-NIR 技术测定酒醅中水分、酸度、淀粉和残糖含量的结果。

3、半成品酒及成品酒质量检测

近红外可替代传统的湿化学方法对酒类产品或半成品中各种指标和参数进行快速和无损检测。图3和表2列出了应用 FT-NIR 技术测定威士忌酒中各种化学指标和参数的结果。

二、FT-NIR 技术在酿酒行业中的应用特点

1. 简化分析过程 近红外分析技术无须复杂的样品预处理步骤,不需使用任何有机溶剂或试剂,避免传统分析技术如化学滴定、色谱等方法由于复杂样品预处理带来的误差,使得分析过程变得尤为简单,大大减小劳动强度。

2. 快速的检测结果 近红外分析只需一步即可得到多种参数和指标的测定结果,每个样品的分析时间不超过1分钟,分析效率得到极大提高。

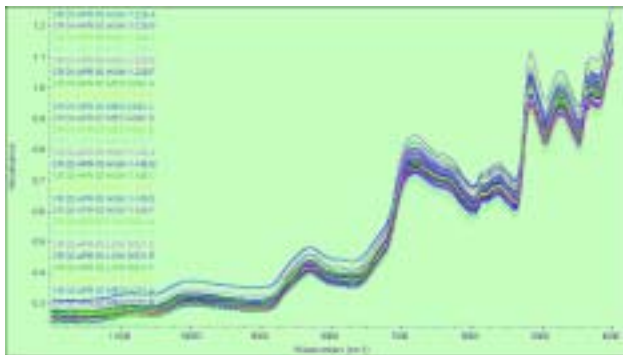
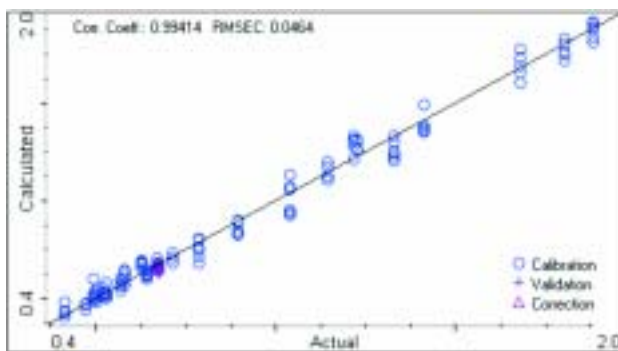


图1 (a) 稻米样品 NIR 光谱图



(b) 稻米中油分含量 NIR 预测值与实际值间的相关图

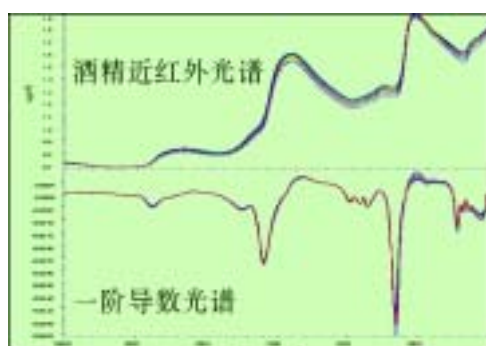
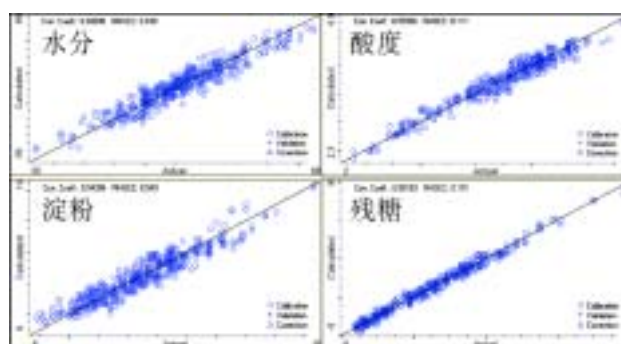


图2 (a)酒酷样品 NIR 光谱图



(b)酒酷中 4 种成份 NIR 预测值与实际值间的相关图

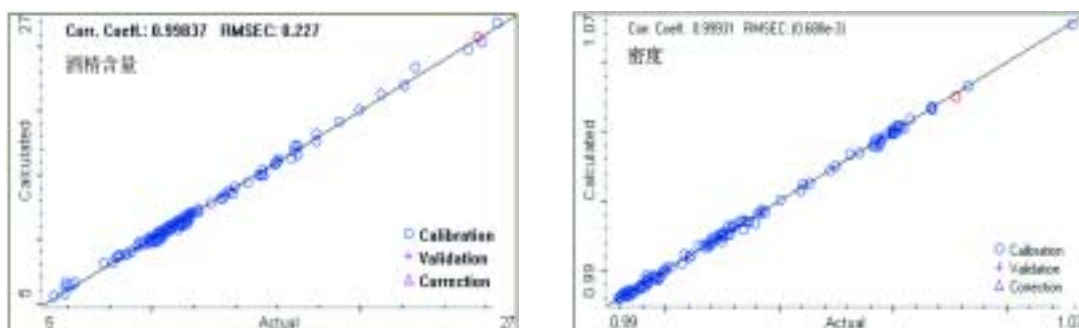


图3 威士忌酒中酒精含量和密度 NIR 预测值与实际值间的相关图

表2 威士忌酒中各种指标和参数的近红外校正结果

参数	单位 T	PLS 因子数	光谱预处理方法	相关系数	RMSEC*	RMSECV*
酒精	%	4	2nd der.	0.9984	0.23	0.26
总糖 (低范围)	g/l	8	spectrum	0.9968	1.5	1.7
总糖 (高范围)	g/l	6	spectrum	0.9995	1.2	1.5
自由糖份提取物	g/l	7	spectrum and 2nd der.	0.9869	0.5	0.8
总酸	g/l	5	spectrum and 2nd der.	0.9872	0.3	0.4
挥发酸	g/l	6	spectrum and 2nd der.	0.9788	0.04	0.06
密度	g/cm ³	6	spectrum	0.9993	0.7x10 ⁻³	0.8x10 ⁻³
pH	1	5	spectrum	0.9505	0.05	0.08
Brix 折光率	°Brix	6	spectrum and 2nd der.	0.9998	0.04	0.08

*RMSEC: 校正均方差; RMSECV: 交叉验证均方差

3. FT-NIR 仪器自动化程度高, 对操作人员要求低 Thermo Electron 提供的 Nicolet Antaris FT-NIR 仪器可根据用户自己的要求任意设计操作流程, 一旦某类样品的分析流程被设定好, 以后每次分析时只需调用该流程文件, 使用软件操作界面上的一个“Go”按键即可自动完成背景采集、光谱采集、测定结果、保存或打印报告等所有流程。用户无须担心误操作问题, 友好的 RESULT 操作软件可以保证样品分析完全按照预定的标准操作程序 (SOP) 进行。简单易用的图形界面, 使得仪器使用和样品分析对操作人员无须任何特殊技能要求。

4. 仪器适应性强, 可用于现场分析或在线检测 Nicolet Antaris 专为工业环境下的样品分析而设计, 对环境的要求低, 既可适用于实验室, 也是用于生产现场对样品进行快速检测。当分析方法和分析模型在实验室开发完成后, 可直接搬到工业生产现场用于对样品进行快速检测。根据生产过程

质量控制的需要, 还可使用 Nicolet Antaris MultiPlexer 多通道傅立叶近红外分析仪对生产工艺流程的关键质控点进行在线检测。

5. 功能拓展灵活 Nicolet Antaris 带有自己专用的 TQ Analyst 化学计量学软件。该软件包含各种常用的定性、定量算法和各种自动优化功能, 用户使用该软件可以随时开发新的检测模型, 或者新产品的检测方法。分析模型一旦开发完成, 可以任意转移到其它质控点的仪器上, 而不需在新仪器上重新建模, 从而节约大量重复建模所需的工作和成本。

6. 大大节省分析成本 近红外分析技术无需样品预处理, 无有机溶剂和试剂的消耗, 分析速度快、效率高, 仪器使用和维护成本低, 操作简单, 一个普通操作人员即可使用仪器进行样品分析。因此, FT-NIR 分析技术在酿酒行业质量分析和控制中的应用, 不仅可以极大提高工作效率, 还可以成倍节约分析成本。