

光谱分析啤酒新鲜度检测方法

王楠¹, 张立福^{1*}, 邓楚博¹, 彭明媛^{1,2}, 鹿旭晖^{1,2}

1. 中国科学院遥感与数字地球研究所, 北京 100101

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 啤酒新鲜度是市场消费者非常关注的品质指标,也是各大啤酒公司的核心竞争力。传统啤酒新鲜度检测方法一般需要十分昂贵的分析仪器和化学试剂,消耗大量时间,检测成本较高。随着啤酒的老化,啤酒中的成分物质亦将发生变化,其对应的光谱特征也将发生改变。利用光谱分析技术,挖掘表征啤酒老化的光谱特征,构建啤酒新鲜度指数(BFI),可实现啤酒新鲜度的快速、无损检测。将新鲜啤酒分三等份装入相同容器,其中2份为避光保存,1份为光照下保存,用PSR-3500光谱仪对啤酒样品进行光谱采集,每隔24 h采集一次,共采集6次,获得不同新鲜程度啤酒的光谱数据。对采集的光谱数据进行特征波段选择、包络线去除等预处理,增强后的光谱显示842.0 nm处的波谷深度随放置时间的增长而变小,因此基于842.0 nm的波谷深度构建反应啤酒新鲜度的光谱特征指数(BFI)。实验结果表明,BFI值随放置时间的增长而逐渐下降,且避光保存的两组样品BFI值下降速率基本一致,而由于光照加速了啤酒中的老化反应,使得光照保存的样品BFI值下降速率较快,结果显示BFI能够较好指示啤酒的新鲜程度。此外,通过模拟不同光谱分辨率与信噪比水平,评价BFI对光谱检测设备性能的敏感性。具体地,利用高斯函数分布函数和平均分布函数分别生成光谱分辨率为5~40 nm的数据和信噪比为10~60 dB的数据,对其进行特征波段选择、包络线去除等预处理,计算BFI值并进行分析。实验显示,当光谱分辨率低于15 nm、信噪比低于10 dB时,样品842.0 nm的光谱吸收特征逐渐被掩盖,BFI将难以指示啤酒的新鲜程度。然而,只要在798~872 nm及附近波段光谱分辨率优于10 nm、信噪比不低于35 dB,BFI即可准确指示啤酒新鲜度,BFI对光谱仪的性能要求并不严苛。综上所述,BFI能够准确指示啤酒新鲜度,服务于便携式啤酒新鲜度光谱检测设备的设计与研发,促进光谱分析技术在啤酒品质无损检测及相关领域的应用推广。

关键词 啤酒新鲜度;光谱分析技术;啤酒新鲜度指数;无损检测

中图分类号: TP722.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)07-2273-05

引言

随着酿造技术的进步,啤酒的主要问题不再是啤酒混浊和微生物污染,而是啤酒风味新鲜感的保鲜问题。啤酒新鲜度是市场消费者非常关注的品质指标,也是各大啤酒公司的核心竞争力^[1]。成品啤酒的风味是从新鲜到老化的动态变化过程,啤酒生产过程中,形成大量老化物质的前体,如杂醇、不饱和脂肪酸、多糖及一些影响老化的物质如类黑素、多酚等,这些物质在老化过程中通过不同的反应(如氧化反应)形成羰基化合物,最终使啤酒呈现老化味^[2]。传统啤酒新鲜度检测方法按照老化过程原理的不同可分为3类,一类通过量

化与风味老化直接相关的羰基化合物,特别是醛类物质浓度的变化,以此评价啤酒的新鲜程度^[3-4];第二类是基于自由基反应原理,检测一段时间内生成的自由基数量及其迟滞时间,以此表征啤酒的老化程度^[5-6];第三类通过检测抗氧化性能,评价啤酒内源抗氧化能力来表征啤酒的老化程度^[7]。上述传统方法一般需要十分昂贵的分析仪器和化学试剂,消耗大量时间,检测成本较高。

光谱分析技术具有分析成本低,操作简便,快捷的特点,能够满足现代啤酒品质的快速检测需求^[8],如刘宏欣等利用逐步回归分析获取啤酒的品质参数预测模型;周青梅^[9]等建立了基于近红外光谱的麦芽中 β -葡聚糖含量反演模型;陈晓辉^[10]等利用多模型融合算法构建了啤酒中原麦汁浓度

收稿日期: 2019-03-02, 修订日期: 2019-07-14

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41830108)资助

作者简介: 王楠,女,1988年生,中国科学院遥感与数字地球研究所助理研究员 e-mail: wangnan@radi.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: zhanglf@radi.ac.cn

的定量反演模型；赵环^[11]等基于偏最小二乘法构建了啤酒酵母浓度预测模型。由此可见，光谱分析在啤酒成分含量反演中已有广泛研究，但对于啤酒新鲜度检测方法的研究却鲜见报道。随着啤酒老化过程的发生，啤酒中的成分物质亦发生改变，因而其光谱也将发生变化，本工作通过挖掘表征啤酒老化的光谱特征，构建啤酒新鲜度指数，实现啤酒新鲜度的快速、无损检测。

1 实验部分

1.1 样品制备与光谱数据采集

购买同一批次生产日期的某品牌啤酒，设置三组样品进行光谱测量。将购买的啤酒打开后分三等份装入相同的透明容器（实验采用带盖容器，以免啤酒直接接触空气迅速氧化，影响实验数据采集），分别标记为 Group1、Group2 和 Group3，其中 Group1 和 Group2 为避光保存；光照会加速啤酒老化味物质的产生^[12]，为保证研究的可靠性，设置 Group3 为不避光保存。

将制备好的啤酒样品放置于室温环境下，每隔 24 h 采集一次光谱数据，共采集 6 次。为降低杂散光的影响，实验

在光学暗室进行，光源为专用卤素灯，光谱采集设备为 PSR-3500 便携式地物光谱仪（视场角 FOV 为 250；光谱范围 350~2 500 nm，光谱分辨率在 350~1 000 nm 范围为 3.5 nm）。为避免仪器噪声、操作等对光谱数据的影响，在每次光谱数据采集前，需将卤素灯与 PSR-3500 光谱仪充分预热 15 min，并设置相同的采集参数，且保持光源、光谱仪探头、标准参考板、啤酒样品四者的位置固定不变。采集光谱数据时，为增加数据信噪比，同一目标连续采集 5 条光谱。最后，将采集到的每组光谱数据先后进行“5 条一平均”得到啤酒样品光谱数据。

1.2 啤酒新鲜度光谱特征指数构建方法

图 1(a) 所示为不同放置时间啤酒的光谱。由图 1(a) 可知，随着啤酒放置时间的延长，波长 798~872 nm 范围的透过率发生了变化，放置时间越长，透过率越低且波峰的半波宽越窄。对 798~872 nm 的透过率进行包络线去除，用以探索不同放置时间啤酒的光谱变化特征，得到的结果如图 1(c) 所示。由图可知，处理后的光谱显示 842.0 nm 处的波谷深度随放置时间的增长而变小，据此，构建啤酒新鲜度光谱指数 (beer fresh index, BFI)，用来反应啤酒的新鲜度程度。

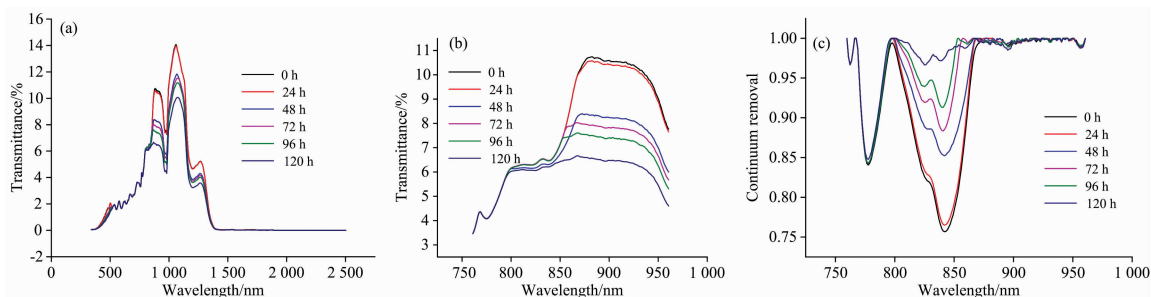


图 1 不同放置时间下啤酒的透过率

(a): 原始光谱; (b): 波段选择后光谱; (c): 包络线去除后光谱

Fig. 1 Transmittance of beer with different storage time

(a): Original spectrum; (b): Spectra after feature selection; (c): Spectra after continuum removal

构建 BFI 的公式见式(1)

$$BFI = 1 - \frac{u_c}{u_c^*} = 1 - \frac{u_c}{au_1 + bu_s} \quad (1)$$

其中参数 a 和 b 满足

$$\begin{cases} a = 1 - b \\ b = \frac{\lambda_c - \lambda_1}{\lambda_s - \lambda_1} \end{cases} \quad (2)$$

式(2)中， u_c 、 u_1 和 u_s 是波长 λ_1 、 λ_c 、 λ_s 对应的光谱值，且满足 $\lambda_1 < \lambda_c < \lambda_s$ 。其中， λ_1 为 798.0 nm、 λ_c 为 842.0 nm、 λ_s 为 872.0 nm。

2 结果与讨论

2.1 BFI 指数随放置时间的变化

根据式(1)与式(2)，图 2 给出了 3 组啤酒样品 (Group1, Group2, Group3) 经历 120 h 放置后 (每 24 h 采集一次光谱)，其新鲜度光谱特征指数 BFI 的变化情况。图中，横坐标为啤

酒样品放置时间，不同颜色曲线不同组啤酒样品的新鲜度指数。

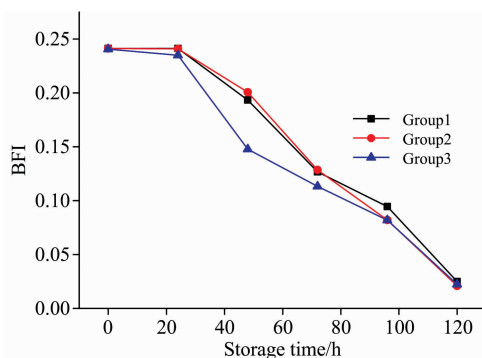


图 2 BFI 随啤酒放置时间的变化

Fig. 2 Changes of BFI with storage time

如图 2，新鲜啤酒的新鲜度指数 BFI 值基本一致，保持

在 0.24 ± 0.01 范围内。3 组样品中, 随放置时间逐增, 样品新鲜度逐降, BFI 指数具有逐降趋势; Group1 和 Group2 中, 24 h 时新鲜度指数基本没有改变, 36 h 后新鲜度指数 BIF 值迅速下降。Group1 和 Group2 变化基本一致, 这是由于它们存储条件一致, 皆为避光保存。Group3 相对其他两组而言, 新鲜度指数 BFI 下降速率较大, 这是因为不避光保存下, 光照加速了啤酒中的老化反应。

2.2 光谱分辨率对 BFI 指数的影响

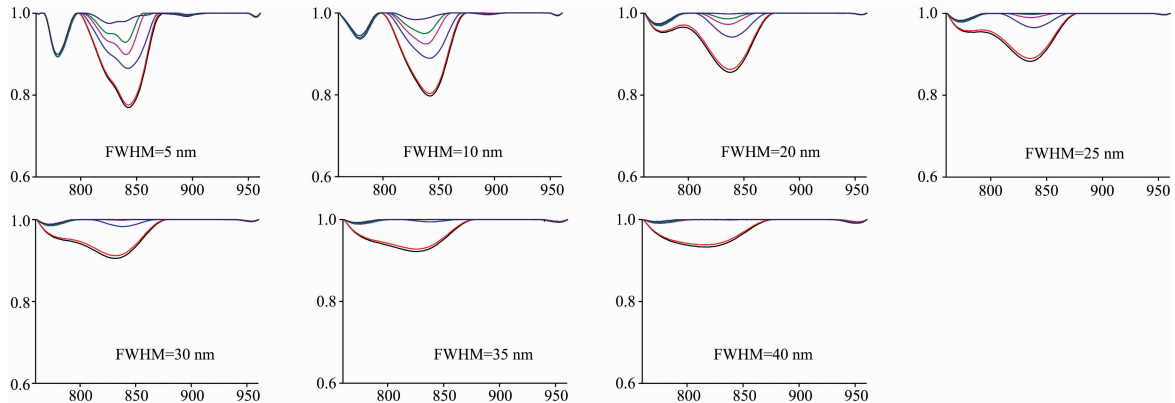


图 3 不同光谱分辨率、不同放置时间啤酒的光谱曲线

Fig. 3 Spectra with different spectral resolutions and storage time

如图 3 与图 4 所示, 随着光谱分辨率的降低, 啤酒样品在 842.0 nm 处的吸收特征逐渐变小直至消失, 当光谱分辨率为 5 和 10 nm 时, 原始光谱曲线在 842.0 nm 处仍表现为较强烈的吸收特征, 新鲜度指数 BFI(5 nm) 和 BFI(10 nm) 在 120 h 内基本与原始数据 BFI(3.5 nm) 保持相同的变化趋势, 且具有较小的偏离值 (< 0.05); 当光谱分辨率降到 15~30 nm 时, 吸收特征相对减弱, 虽然 BFI 指数的变化趋势与 BFI 3.5 nm 相似, 但数值已产生较大的偏离; 当光谱分辨率降到 35 和 40 nm 时, 吸收特征基本消失, 放置 72 h 后, BFI 指数不具有新鲜度检测功能; 综上, 光谱分辨率越高, BFI 指数

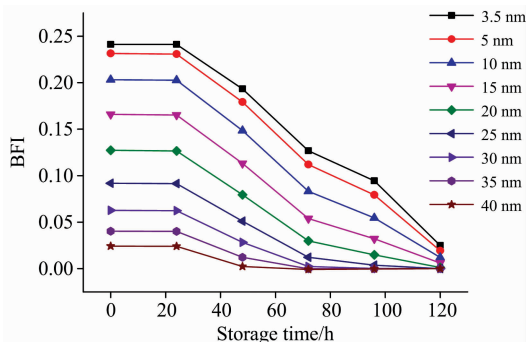


图 4 不同光谱分辨率下 BFI 指数随放置时间的变化

Fig. 4 Changes of BFI with different spectral resolutions

为探索 BFI 指数对传感器光谱分辨率的敏感性, 基于 PSR 实测光谱数据, 假设光谱仪的光谱响应符合高斯函数分布, 模拟获取不同光谱分辨率的数据, 分别为 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 和 40 nm, 图 3 为处理后啤酒光谱的特征曲线, 各颜色曲线代表放置不同时间的光谱曲线, 横轴为波长 (nm), 纵轴为透射率 (%). 利用模拟光谱数据所构建的不同光谱分辨率下的 BFI 指数变化如图 4, 横轴为放置时间 (h), 纵轴为 BFI 指数。

对啤酒新鲜度指示效果越好, 但对设备的光谱分辨率要求并不十分严苛, 在实际应用中光谱分辨率保证优于 10 nm 左右即可。

2.3 信噪比对 BFI 指数的影响

通过添加随机噪声获取 842.0 nm 及附近波段不同信噪比的模拟光谱数据, 用以分析 BFI 对光谱检测设备信噪比 (SNR) 的敏感性。模拟的 SNR 在 10~60 dB 范围内, 如图 5 为包络线去除后的光谱数据, 横轴为波长 (nm), 纵轴为透射率 (%), 不同曲线代表不同放置时间。基于不同信噪比的模拟光谱数据计算 BFI, 如图 6 所示, 每条曲线代表不同放置时间的啤酒样品光谱信噪比 SNR 与其 BFI 指数的关系。

如图 5 与图 6 所示, 随着信噪比的降低, 光谱曲线的噪声逐渐增强。当 $SNR = 10$ dB 时, 噪声达到最大值, 光谱呈现剧烈的波动, 由于噪声强度过大, 掩盖了 842.0 nm 的吸收特征, BFI 指数已不能用来指示啤酒新鲜度; 随着信噪比增大, 光谱曲线逐渐趋于平滑, 842.0 nm 处吸收特征逐渐显现; 当 $15 \text{ dB} \leq SNR \leq 30 \text{ dB}$ 时, 噪声减小, 光谱曲线较为平稳, BFI 指示样品新鲜度的顺序较为稳定, 但受细微噪声的影响, BFI 值浮动较大; 当 $SNR \geq 35 \text{ dB}$ 时, BFI 能够稳定地指示样品新鲜度。综上, 新鲜度光谱特征指数 BFI 对仪器的信噪比敏感, 但只要保证适宜的信噪比水平, 如 $SNR \geq 35$ 时, BFI 指数即可较好地指示啤酒新鲜度的变化。

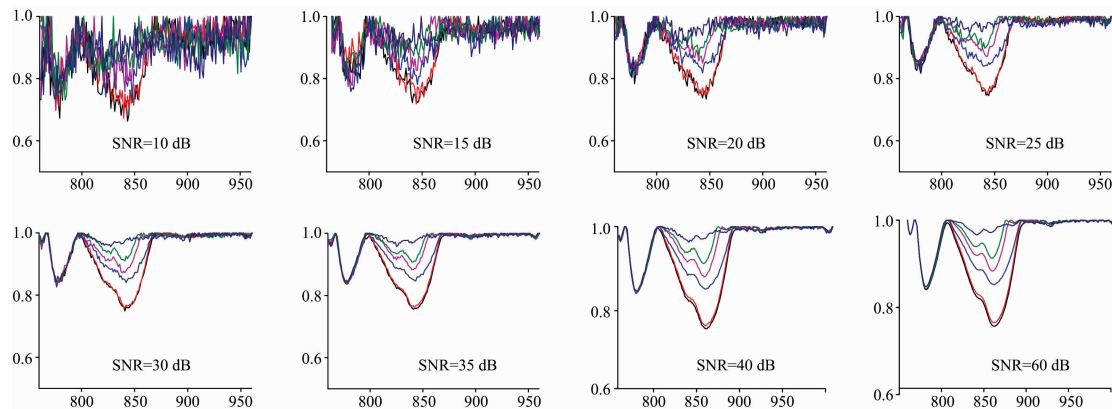


图 5 不同信噪比、不同放置时间下啤酒的光谱曲线

Fig. 5 Spectra with different signal-to-noise ratios

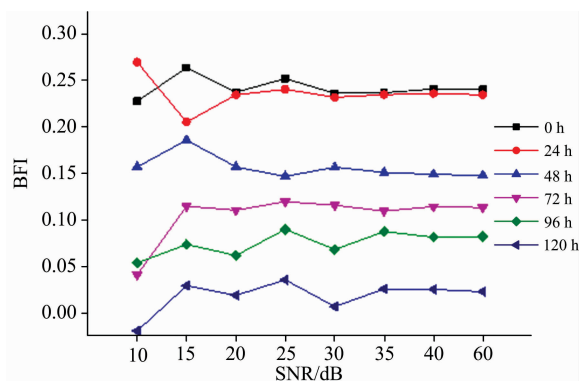


图 6 不同信噪比下 BFI 指数随放置时间的变化

Fig. 6 Changes of BFI with different signal-to-noise ratios

3 结 论

利用 PSR-3500 野外便携式地物光谱仪, 通过光谱特征变换发掘了啤酒新鲜度在 842.0 nm 处稳定的吸收特征。利用 842.0 nm 前后邻近波段的光谱透过率, 构建了啤酒新鲜度光谱特征指数 BFI; 利用模拟实验数据探索了光谱检测设备的光谱分辨率与信噪比两个核心性能指标对 BFI 指数的影响。研究表明: (1) BFI 指数能够指示不同储存条件下的啤酒新鲜度; 光照下储存的啤酒 BFI 降低速率更快; (2) 光谱检测设备的光谱分辨率与信噪比对 BFI 指数的构建有影响, 但只要保证 842.0 nm 及附近参考波段的光谱分辨率与信噪比在一个适宜的水平, 如光谱分辨率优于 10 nm、信噪比不低于 35 dB, BFI 指数即可较好反映啤酒新鲜度的变化。研究结果可为便携式啤酒新鲜度光谱检测设备的设计与研发提供科学依据, 进一步促进可见-近红外光谱分析技术在啤酒新鲜度快速检测及相关领域的应用推广。

References

- [1] DONG Jian-jun, HUANG Shu-xia, YU Jun-hong, et al(董建军, 黄淑霞, 余俊红, 等). Beer Tech. (啤酒科技), 2012, (12): 20.
- [2] YAN Peng, YIN Hua, HAO Jun-guang, et al(闫鹏, 尹花, 郝俊光, 等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2013, 32(2): 117.
- [3] LI Qian, XU Ye, XU Ming-ming, et al(李千, 徐烨, 徐明明, 等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2011, 30(1): 98.
- [4] BAI Yan-long, HE Li-dong, LIU Yue-qin(白艳龙, 贺立东, 刘月琴). Global Alcinfo Beer Tech(中外酒业·啤酒科技), 2016, (2): 45.
- [5] SHAO Kai, LI Hong, ZHANG Wu-jiu(邵铠, 李红, 张五九). China Brewing(中国酿造), 2012, 31(4): 154.
- [6] SUN Gui-fang, ZHAO Hai-feng, ZHAO Mou-ming(孙桂芳, 赵海锋, 赵谋明). Science and Technology of Food Industry(食品工业科技), 2012, 33(7): 49.
- [7] SUN Tao, YIN Xue-hong, KANG Yong-feng, et al(孙涛, 银旭红, 康永峰, 等). Science and Technology of Food Industry(食品工业科技), 2010, 31(6): 72.
- [8] MENG De-su(孟德素). Liquor Making Science Technology(酿酒科技), 2011, (4): 87.
- [9] ZHOU Qing-mei, GUO Li-yun, LIN Zhi-ping(周青梅, 郭立芸, 林智平). Food and Fermentation Industries(食品与发酵工业), 2013, 39(10): 223.

- [10] CHEN Xiao-hui, HUANG Jian, FU Yun-xia, et al(陈晓辉, 黄 剑, 付云侠, 等). Computer Engineering and Applications(计算机工程与应用), 2016, 52(16): 229.
- [11] ZHAO Huan, HUAN Ke-wei, SHI Xiao-guang, et al(赵 环, 宦克为, 石晓光, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2018, 46(1): 136.
- [12] TIAN Yu-hong, CHEN Rong, YIN Hua, et al(田玉红, 陈 嵘, 尹 花, 等). Liquor Making Science Technology(酿酒科技), 2015, (3): 113.

Beer Freshness Detection Method Based on Spectral Analysis Technology

WANG Nan¹, ZHANG Li-fu^{1*}, DENG Chu-bo¹, PENG Ming-yuan^{1, 2}, LU Xu-hui^{1, 2}

1. Institute of Remote Sensing and Digital Earth, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Traditional beer freshness detection methods usually need very expensive analytical instruments and chemical reagents, which consume a lot of time and cost a lot. In this paper, spectral analysis technology is used to explore the Beer Fresh Index (BFI), which can detect the agree of beer freshness rapidly and non-destructively. Specifically, the spectrum of beer samples was collected by PSR-3500 spectrometer every 24 hours. Then, the spectral data were processed by band selection and continuum removal. The enhanced spectra showed that the depth at 842.0 nm was decreased with the increase of storage time. Therefore, the characteristic spectral index (BFI) of beer freshness was constructed based on the depth at 842.0 nm. The experimental results show that BFI value decreases gradually with the increase of storage time, which can indicate the freshness of beer well. In addition, the sensitivity of BFI to the spectral equipment was evaluated by simulating different spectral resolution and signal-to-noise ratio levels. Specifically, the data with a spectral resolution of 5~40 nm and signal-to-noise ratio of 10~60 dB are generated by using the Gauss function distribution function and the average distribution function respectively and the BFI values are calculated and analyzed. Experiments show that when the spectral resolution is less than 15 nm and the signal-to-noise ratio is less than 10 dB, the absorption feature of 842.0 nm in the spectrum are gradually concealed, and BFI is difficult to indicate the freshness of beer. However, as long as the spectral resolution is better than 10 nm and the signal-to-noise ratio is not less than 35 dB in 798~872 nm, BFI can accurately indicate the freshness of beer. The requirements of BFI for the spectrometer are not strict. To sum up, the BFI proposed in this study can accurately indicate beer freshness, serve the design of portable beer freshness equipment, and promote the application of spectral analysis technology in non-destructive detection of beer quality.

Keywords Beer freshness; Spectral analysis technology; Spectral feature index; Nondestructive

(Received Mar. 2, 2019; accepted Jul. 14, 2019)

* Corresponding author