

基于可见-近红外光谱技术的葡萄酒真伪鉴别的研究

郭海霞¹, 王 涛¹, 刘 洋¹, 吴海云¹, 左月明^{1*}, 宋海燕¹, 贺晋瑜²

1. 山西农业大学工学院, 山西 太谷 030801

2. 山西省农业科学院果树研究所, 山西 太谷 030815

摘 要 研究收集了不同品牌的 90 个葡萄酒样品, 为了消除各光谱基线不同带来的影响, 对所有光谱曲线都进行了一阶求导, 以一阶导数谱线作为有效数据, 通过独立主成分(PCA)分析可知, 前两个主成分的贡献率达到 80% 以上, 主成分聚类使得真伪葡萄酒样品明显分为两类; 以前四个主成分作为 BP 神经网络的输入建立了一个三层人工神经网络的识别模型, 该模型对葡萄酒样品的预测识别率达到 100%。研究表明, 可见-近红外透射光谱结合主成分分析建立的 BP 神经网络模型能为快速、无损鉴别葡萄酒真伪提供一种准确可靠的新方法。

关键词 葡萄酒; 可见-近红外光谱; BP 神经网络; 真伪; 鉴别

中图分类号: TS261.4, TS262.6 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)12-3269-04

引 言

近年来, 随着人们经济条件改善、生活水平提高和消费观念的改变, 葡萄酒以其营养、保健、尊贵、享受的特点越来越受关注。葡萄酒是以鲜葡萄或葡萄汁为原料, 经全部或部分发酵酿制而成的酒精度不低于 7.0%、含多种营养成分的滋补性高档酒种^[1]。随着中国葡萄酒市场和国际市场的接轨, 葡萄酒消费呈快速增长趋势, 据统计, 2010 年中国葡萄酒产量为 108.9 万千升, 同比增长 12.4%^[2], 长城、张裕、王朝、威龙等一批强势品牌已引领国内市场^[3]。

2010 年 12 月 23 日, 央视《焦点访谈》曝光河北省昌黎县葡萄酒制假售假事件, 这是继 2002 年 12 月 1 日和 2007 年 2 月 3 日之后再次报道的用水和酒精、糖精、香精、色素等添加剂勾兑的所谓 100% 原汁葡萄酒。诸如此类的劣质葡萄酒冒充品牌葡萄酒销售, 使得近年来国内葡萄酒市场局面比较混乱, 而中国的葡萄酒业常用的评判标准只是理化指标、卫生指标以及凭专家经验判断的感官指标, 在添加剂方面还没有明确的规定, 这些都是导致葡萄酒出现质量问题的因素^[4]。

可见-近红外光谱技术以其快速、高效、无损、低成本的特点, 已被广泛应用于农业、工业、食品、饮料、司法、医

药、化工、探矿、纺织^[5-10]等领域。目前可见-近红外光谱技术应用于葡萄酒的检测主要集中在对其酒精含量、含糖量、品种等的分析中, 而对葡萄酒的真伪鉴别尚未见报道。本文基于可见-近红外透射光谱技术对葡萄酒的真伪进行了鉴别, 为葡萄酒真伪的快速无损鉴别提供了新方法。

1 实验部分

1.1 仪器与样品

试验采用美国 ASD(analytical spectral device)公司生产的 FieldSpec3 便携式近红外光谱仪, 视场角范围 25°。

样品为山西太谷怡园酒庄的怡园精选葡萄酒和当地超市所售山东烟台的张裕、长城、威龙等三种品牌葡萄酒及小商户所售的吉林通化聖地葡萄酒(假酒)样品共 90 个。随机选择其中各 30 个样品分别用于训练及测试。

1.2 光谱采集

在测定葡萄酒时采用近红外透射光谱图, 仪器采集到的是样品的近红外透射光谱反射率 R , 在样品光谱采集时先将每瓶酒摇匀, 为了保证样品数据具有代表性, 每个样品扫描三次, 取其平均值作为样品的最终光谱。光谱采集软件为光谱仪自带软件 ASD ViewSpec Pro, 扫描区域为 350~2 250 nm, 数据点的间隔为 2 nm, 采集的光谱数据点数为

收稿日期: 2011-02-23, 修订日期: 2011-06-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(30871445), 山西省高等学校高新技术产业化项目(20090014)和山西省科技攻关项目(20100311066-5)资助

作者简介: 郭海霞, 女, 1977 年生, 山西农业大学工学院讲师 e-mail: ghx0354@163.com

* 通讯联系人 e-mail: zyueming88@yahoo.cn

2 152 个。

在实际测量中,有用信号通常表现为低频信号或是一些比较平稳的信号,而噪音信号则表现为高频信号。光谱的一阶和二阶导是光谱分析中常用的基线校正和光谱分辨率预处理方法,导数光谱可有效消除基线和其他背景的干扰^[11],为了突出光谱曲线的变化部分、消除各光谱基线不同带来的影响,对所有光谱曲线都进行了一阶求导,以一阶导数谱线作为有效的研究曲线。

2 结果与讨论

2.1 近红外光谱图

在实验得到的葡萄酒可见-近红外光谱图中,由于信息量大,把 550~1 100 nm 区域的光谱作为分析对象,每种葡萄酒任选 2 条谱线,所得光谱图如图 1 所示。不同葡萄酒的光谱曲线有明显的区别,具有一定的特征性和指纹性,特别是真伪葡萄酒的谱线在可见光区域内差异较大,这些差异为葡萄酒的真伪鉴别奠定了数学基础。

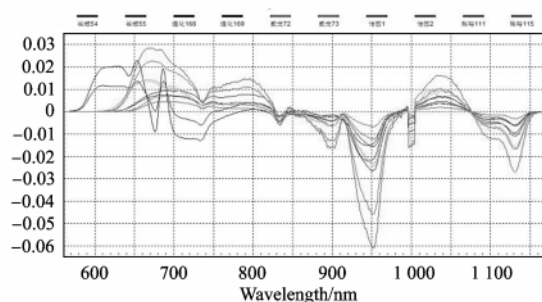


Fig 1 Visible-Near infrared spectroscopy of different varieties of red wines

2.2 葡萄酒主成分分析

主成分分析是应用较为广泛的数据降维方法之一,它在不丢失信息的前提下达到降维目的,并将多波长下的光谱数据压缩到有限因子空间内,尽可能多的消除信息重叠部分,用较少数目的新变量最大限度的表征原变量的数据结构特征^[12]。

采用主成分分析法对预处理后的 90 个葡萄酒样品光谱数据进行聚类分析,前五种主成分的贡献率见表 1。

Table 1 Contribution rate of principal components of wine

独立主成分	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
贡献率/%	61.84	21.20	8.58	3.62	6.9

前两个主成分的贡献率达到 83% 以上,因此主成分 1 和主成分 2 可表示原始近红外光谱的主要信息,根据主成分 1 和 2 所作的二维散点图如图 2。

由图 2 可直观地看出真伪葡萄酒的聚合度都很好,其中四种品牌葡萄酒聚合分布在坐标系第一、三象限上半部分及第二象限,假葡萄酒聚合分布在坐标系的第一象限右下方及第四象限,图 2 说明主成分 1 和 2 的聚类使得葡萄酒样品明

显分为两类。

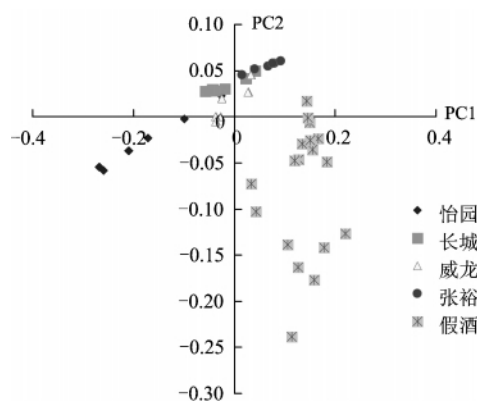


Fig 2 Scores plot obtained from the PCA1 and PCA2 of the samples

虽然主成分分析能较好的区分真伪葡萄酒,但这只是进行了定性分析,下面采用 BP 神经网络建立定量分析的鉴别模型。

2.3 基于 BP 神经网络的模型建立

若把全部光谱波段作为 BP 神经网络的输入,不仅加大 BP 神经网络的计算量,而且某些区域的光谱信息与样品的组成或性质缺乏一定的相关性。

通过独立主成分分析可知前四个主成分的贡献率达到 95% 以上,取前四个主成分作为 BP 神经网络的输入,建立了一个三层人工神经网络结构。BP 神经网络的输入层节点数为 4,网络的输出层节点数为 5,通过多次试验调整网络的参数,当调整隐含层的节点数为 5 (即模型结构为 4-5-5) 时,得到最优化的神经网络结构及最优的预测模型。它的相关参数分别是:最大训练次数为 50,训练精度为 10^{-6} ,传递函数为“logsig”,训练函数为“trainlm”。

2.4 预测模型结果分析讨论

对 30 个样品进行预测,经过七次训练后结束,其训练误差、验证误差和测试误差曲线见图 3,可看出测试结果合理,测试误差和验证误差性质相似。

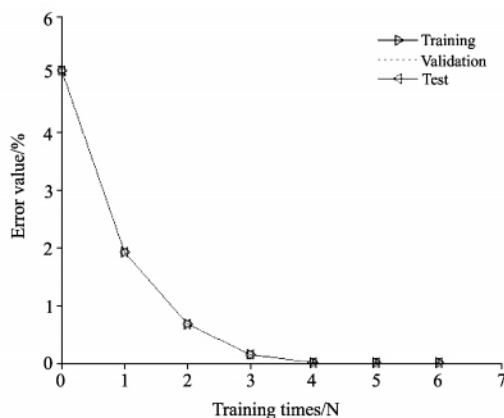


Fig 3 Curves of the training error, validation error and test error

Table 2 Prediction results of unknown wine samples by BP-model

样本	真实值	预测值
(01)–(06)	1	1.000 0
(07)–(12)	2	2.000 0
(13)–(18)	3	3.000 3
(19)–(24)	4	4.000 0
(25)–(30)	5	4.999 9

经 BP 神经网络分析所得预测结果如表 2 所示。其中设定(01)–(06), (07)–(12), (13)–(18), (19)–(24)和(25)–(30)依次代表怡园精选葡萄酒、长城葡萄酒、张裕葡萄酒、威龙葡萄酒、假葡萄酒, 它们的真实值依次为“1”, “2”, “3”, “4”和“5”。表 2 的预测结果显示, 采用独立主成分分析, 取前 4 个主成分作为神经网络输入建立的模型既能鉴别葡萄酒的真伪, 也能鉴别葡萄酒的品牌, 且预测正确率达

到 100%。

3 结 论

为了减小光谱基线漂移的影响, 对可见-近红外光谱曲线进行了一阶求导处理, 利用近红外光谱技术建立了基于独立主成分分析和 BP 神经网络相结合的葡萄酒真伪鉴别模型。用可见-近红外光谱技术可快速鉴别葡萄酒真伪, 且采用所建立的模型对样品的预测识别率达到 100%。因此可见-近红外光谱结合主成分分析建立的人工神经网络模型对葡萄酒的真伪进行鉴别是可行的, 并为葡萄酒真伪的快速无损判别提供了一种新的方法。

由于采用透射方法时葡萄酒酒瓶对光谱采集具有一定的影响, 对如何消除此影响正在进行深入研究。

References

- [1] ZHU Ji-yi, WANG Zhen-hai(朱济义, 王振海). China Standardization(中国标准化), 2001, 1(2): 23.
- [2] WANG Hua, ZHAO Xian-hua, LIU Jing, et al(王 华, 赵现化, 刘 晶, 等). Scientia Agricultura Sinica(中国农业科学), 2010, 43(15): 3204.
- [3] WU Yu-tao(武玉涛). Journal of Handan Polytechnic College(邯郸职业技术学院学报), 2009, 22(3): 38.
- [4] DU Xue-chun, ZHU Xiao-kai(杜学春, 朱孝凯). Technology Wind(科技风), 2009, (20): 190.
- [5] ZOU Xiao-bo, ZHAO Jie-wen(邹小波, 赵杰文). Acta Optica Sinica(光学学报), 2007, 27(7): 1316.
- [6] LIU Yan-de, CHEN Xing-miao, OUYANG Ai-guo(刘燕德, 陈兴苗, 欧阳爱国). Acta Optica Sinica(光学学报), 2008, 28(3): 478.
- [7] LIN Xin, NIU Zhi-you, LIU Mei-ying, et al(林 新, 牛智有, 刘梅英, 等). Journal of Huazhong Agricultural University(华中农业大学学报), 2009, 28(4): 487.
- [8] A Lita, XU Xiu-ting, SONG Juan-juan, et al(阿力塔, 徐秀廷, 宋娟娟, 等). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2009, 28(2): 177.
- [9] ZOU Ping, WANG Shao-yan, ZHANG Zhi-qiang, et al(邹 萍, 王绍艳, 张志强, 等). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2007, 26(1): 120.
- [10] XIU Lian-cun, ZHENG Zhi-zhong, YU Zheng-kui, et al(修连存, 郑志忠, 俞正奎, 等). Acta Geologica Sinica(地质学报), 2007, 81(11): 1584.
- [11] CHU Xiao-li, YUAN Hong-fu, LU Wan-zhen(褚小立, 袁洪福, 陆婉珍). Progress in Chemistry(化学进展), 2004, 16(4): 528.
- [12] ZHOU Zi-li, ZHANG Yi-fang, HE Yong, et al(周子立, 张怡芳, 何 勇, 等). Software Engineer(软件工程师), 2010, (5): 53.

Study on Recognition of the True or False Red Wine Based on Visible-Near Infrared Spectroscopy

GUO Hai-xia¹, WANG Tao¹, LIU Yang¹, WU Hai-yun¹, ZUO Yue-ming^{1*}, SONG Hai-yan¹, HE Jin-yu²

1. College of Engineering, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, China

2. Pomology Institute, Shanxi Academy of Agricultural Sciences, Taigu 030815, China

Abstract This study selected 90 samples from different brands of red wine. In order to eliminate the impact of spectral curve's baseline, the first derivatives of all of spectral curves were calculated and the principal component analysis was carried out on the first derivative spectra. The result showed that the contribution rate of the first two principal components was over 80 percent. By the first two principal components, all the red wine samples were obviously divided into two classes. Furthermore a 3-layer artificial neural network predictive model was built with the first four principal components as input variables and 100 percent correct prediction rate was gained. The research showed that the visible-near infrared spectroscopy combined with principal com-

ponent analysis provides an accurate and reliable new method to rapidly and nondestructively recognize the true or false red wines.

Keywords Red wine; Visible-near infrared spectroscopy; BP neural network; True or false; Recognition

* Corresponding author

(Received Feb. 23, 2011; accepted Jun. 10, 2011)

第十七届全国分子光谱学学术会议 (第一轮通知)

由中国化学会和中国光学学会联合主办, 韶关学院和韶关市化学化工学会联合承办的“第 17 届全国分子光谱学术报告会”, 将于 2012 年 10 月 19—22 日在广东韶关召开。

本次会议是我国分子光谱界的又一次聚会和高水平、高信息容量的学术交流。本着继往开来、与时俱进的精神, 本次会议将全力展示我国在分子光谱及相关领域所取得的最新研究进展及成果, 增进广大分子光谱科学工作者和支持分子光谱事业的人们之间的交流与合作, 促进我国分子光谱事业的发展。届时会议将邀请国内外知名专家学者就分子光谱有关学术领域的前沿热点问题作大会报告, 同时会议还将组织各类专题讨论和学术交流。竭诚欢迎全国高等院校、科研机构 and 产业部门从事分子光谱研究和应用开发的同事和朋友们来广东韶关参加会议, 交流最新研究成果, 推进分子光谱基础研究和应用技术在国民经济和高新技术开发中的广泛应用和技术转化。我们真诚期待着国内外同行在 2012 年 10 月相聚在美丽的韶关。

征文范围

分子光谱理论研究, 红外光谱、拉曼光谱、荧光光谱、磷光光谱、紫外-可见吸收光谱、激光光谱、光谱成像等各类光谱技术在物理、化学、生物、材料科学、表面/界面科学、医药、环境、工业过程、催化学、地学、农林及其他领域的基础理论与应用研究的最新科研成果。同时也欢迎相关的光谱技术(如质谱、核磁共振等)的最新研究成果。

论文要求

1. 论文内容必须是未在期刊杂志上发表过或其他全国或国际会议宣读过的。
2. 提交论文扩展摘要一份, 纸张大小用 A4 纸版式(用 Office word 软件排版, 页边距为 2 cm, 单倍行距)。
3. 扩展摘要按以下顺序排版: 文题(三号黑体居中); 作者(四号仿宋居中); 单位(小四号宋体居中, 含所在省市、邮政编码、电子邮址(如有)); 论文的创新性, 研究意义与结果(五号宋体); 关键词和主要参考文献(自版芯左起, 五号宋体)。文稿中可穿插主要论据的图、表和照片, 图题、图注和表题、表注一律用英文表述。摘要的字数, 包括图、表, 参考文献, 总共不能超过 4 500 字。
4. 具体投稿要求可参看模板及《光谱学与光谱分析》征稿简则。稿件一经录用, 将由《光谱学与光谱分析》以增刊形式发表会议论文摘要集。
5. 论文截稿日期: 2012 年 4 月 30 日, 尽量通过电子版, 一般不接受手写稿。

论文提交方式

欢迎大家通过网站提交论文, 请您注册登陆中国光谱网(<http://www.sinospectroscopy.org.cn>)点击论文提交上传您的论文。论文将采用网上评审的方式, 你可在网上浏览对您论文的评审结果和修改意见。请您通过电子邮件方式提交论文。请发往: gphy2012@126.com; 若以信件方式投稿, 请以挂号邮寄, 信封上请注明“第十七届全国分子光谱学学术会议征文”字样; 收稿地址: 邮编 512005 广东省韶关市浈江区大塘路九公里, 韶关学院化学系, 黄冬兰收。

报告形式

为充分利用会议时间, 提高学术交流的效率, 本次会议仍采用“口头报告”和“墙报展示”两种方法进行学术交流。无论是口头报告还是墙报展示, 均属大会同等学术交流, 无水平高低之分。对内容好, 制作精良的报展颁发奖励。为尊重个人意见和便于组委会的安排, 请投稿人注明选择自己的稿件为“口头报告”或“墙报”的字样。在安排“口头报告”和“墙报”时, 将充分考虑作者的意见。同时会议还将邀请国内外知名专家学者就分子光谱有关学术领域的前沿热点问题作大会报告和主题报告。主要报告形式有:

1. 大会邀请报告: 主要邀请国内外知名专家学者报告光谱分析的前沿技术在各领域的最新进展。
2. 论坛主题报告: 本次会议将选择光谱技术的热点应用领域, 开设多个专题论坛, 邀请在该领域的知名专家作论坛主题报告。
3. 论坛邀请报告: 邀请专家学者围绕论坛主题进行学术交流。
4. 墙报展示: 作为本次会议的主要交流和展示形式之一, 会议将统一安排墙报的讲解时间, 希望作者能按时到位。

(下转 3293 页)