

# 光程变化对基于近红外光谱的黄酒品质检测的影响

林涛, 于海燕, 徐惠荣\*, 应义斌

浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310029

**摘要** 以绍兴酒为研究对象, 利用近红外光谱分析技术和化学计量学分析方法, 开展了光程变化对基于近红外光谱的黄酒品质检测影响的研究, 建立了黄酒酒精度、糖度和 pH 值 3 个品质指标的分析模型。通过比较 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 和 3 mm 6 个不同光程, 并比较原始光谱、一阶微分光谱和二阶微分光谱三种光谱预处理方式对模型性能的影响, 确定了这 3 个指标的最佳检测方式。黄酒酒精度和 pH 的最佳检测方式为: 光程 2 mm, 采用偏最小二乘回归结合原始光谱; 糖度的最佳检测方式为光程 1 mm, 采用偏最小二乘回归结合原始光谱。这一研究表明光程变化对基于近红外光谱的黄酒品质检测有影响, 选择合适的光程能够有效地提高检测精度。

**关键词** 近红外光谱; 黄酒; 光程; 光谱预处理

**中图分类号**: TP274.5 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)04-0950-06

## 引言

近红外光谱技术作为一种无损、快速的检测手段被越来越多的研究人员所应用<sup>[1-6]</sup>。国外学者利用近红外光谱对液态食品品质检测已经进行了许多研究, 但国内在这方面的研究还处于起步阶段。近红外光谱技术在酒品质检测中的应用主要有: 预测酒中的甲醇含量<sup>[7]</sup>, 分析白葡萄酒和黄酒中的微量金属元素含量<sup>[8, 9]</sup>, 预测酒中的酒精含量<sup>[10]</sup>, 确定红酒发酵体中的酚类物质<sup>[11]</sup>, 检测啤酒中的酒精度和总酸含量<sup>[12, 13]</sup>, 区分不同种类葡萄酒的成分差异<sup>[14, 15]</sup>以及检测黄酒中不同成分的含量<sup>[16]</sup>。此外, 近红外光谱技术还被应用于区分黄酒的品种差异<sup>[17]</sup>和产地差异<sup>[18, 19]</sup>以及判定黄酒的酒龄<sup>[20]</sup>。

由于近红外光谱区包括含氢基团不同级别的倍频和不同形式组合的合频吸收, 所以与中红外光谱相比, 其谱带较宽, 吸收峰重叠严重, 谱带复杂, 而且吸收强度较弱, 光谱的信噪比低。因此, 如何从复杂、重叠的近红外光谱中提取微弱的化学成分变化信息, 提高测量精度, 是近红外光谱分析技术中的一个技术难点。根据朗伯-比尔吸收定律可知, 吸收峰的强度主要决定于特定波长下样品的吸光系数和光程长。而黄酒是一种混合物, 不同的成分的吸光系数不同, 因而它们的最佳检测光程也不一样。由于近红外光谱分析技术

中光谱重叠严重, 需要采用多波长光谱测量和多变量校正方法进行微弱化学信息的提取, 选择合适的光程长度, 以能够有效地提高黄酒品质预测的精度。本研究通过对光程变化对近红外光谱的黄酒品质检测影响的研究, 确定了黄酒中三个主要品质指标的近红外光谱的最佳检测方式。

## 1 材料与实验方法

### 1.1 样品

实验样品由浙江省粮油食品进出口股份有限公司下属的浙江塔牌绍兴酒厂提供, 分别为 1996~2005 年年冬酿的绍兴酒基酒样品各 10 瓶, 共计 100 瓶。本研究的主要检测指标为酒精度、糖度和 pH 值, 检测方法参照国家标准《黄酒》(GB/T 13662—2000)和《绍兴酒》(GB 17946—2000)。

### 1.2 仪器设备

近红外光谱采集用美国热电尼高力公司的 Nexus 智能型傅里叶变换近红外光谱仪, 光谱采集和预处理软件为 OMNIC v6.1, 分辨率  $8\text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次, 光谱范围为 800~2500 nm。液体样品池光程可调, 其基本构造如图 1 所示, 由控制光程距离的隔片 (Spacer)、窗片 (Windows)、固定装置 (Cell Holder)、垫片 (Gaskets)、针板 (Needle Plate) 和 O 型圈 (O-Ring) 等组成, 隔片类似控制长度的垫片, 试验通过增减隔片的个数来调节不同的光程长度。

收稿日期: 2007-10-26, 修订日期: 2008-02-02

基金项目: 国家科技支撑计划课题项目(2006BAD11A12)和教育部“新世纪优秀人才支持计划”基金项目(NCET-04-0524)资助

作者简介: 林涛, 1985年生, 浙江大学生物系统工程与食品科学学院本科生 e-mail: ltmichael@hotmail.com

\*通讯联系人 e-mail: hrxu@zju.edu.cn

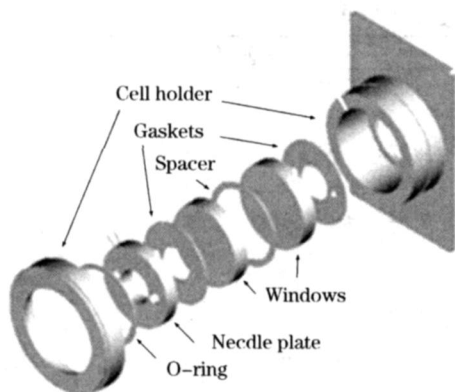


Fig 1 Demountable liquid cell

### 1.3 光谱处理与建模方法

采用美国热电尼高力公司的智能化分析软件 TQ Analyst v6.2.1 中的偏最小二乘法进行光谱数据分析。进行光程变化对黄酒品质检测影响的研究时,由于未考虑其他因素,所有的样品均用作校正集样品,采用偏最小二乘回归分别结合原始光谱、一阶微分光谱和二阶微分光谱进行建模,采用相关系数( $r$ )、校正标准差(RMSEC)和交互验证标准差(RMSECV)作为模型稳健性的判定依据。确定最优检测方式后,选取 75% 的样品作为校正样品集,25% 的样品作为预测样品集,利用预测集对模型的稳定性进行外部检验,来评价模型对样品预测的性能。根据数学模型对样品预测的结果与样品的实际值之间相吻合的程度,用  $r$ , RMSEC 和预测标准差(RMSEP)来评价模型的性能。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 理化分析结果

表 1 所列为黄酒样品集各品质指标(酒精度、糖度和 pH 值)理化分析结果的统计值。

Table 1 Statistics of chemical analysis results for alcoholic degree, sugar content, and pH of the Chinese rice wine samples set

品质指标	样品数	最小值	最大值	平均值
酒精度/ % ( )	100	14.64	19.08	17.83
糖度/ %	100	13.10	14.60	13.91
pH 值	100	4.23	4.50	4.38

### 2.2 光谱分析

图 2 是黄酒样品在光程为 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 和 3 mm 时的吸收光谱,图 3 是相应的透射光谱。可以看出,黄酒在 1455 和 1900~1950 nm 波段有较强吸收,这主要是水的吸收波段;随着光程增加,黄酒样品光谱的吸收强度逐渐增大,但光谱中处于饱和状态的(透射率为 0)的波段也逐渐增大。对于 0.5 mm 光程的光谱,在 1910~1960 nm 波段饱和;其他的对应关系分别为:1 mm, 1900~2000 nm; 1.5

mm, 1890~2060 nm; 2 mm, 1885~2078 nm; 2.5 mm, 1430~1500 和 1870 nm 以上; 3 mm, 1410~1500 和 1870 nm。

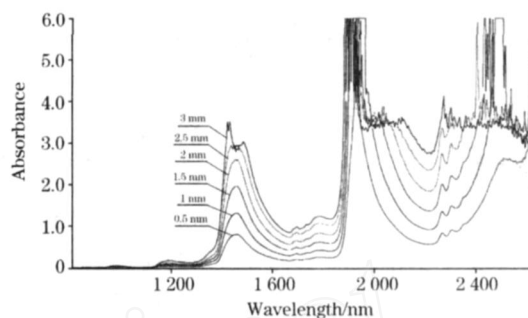


Fig 2 Absorbance spectra of Chinese rice wine samples with different optical pathlengths (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, and 3 mm)

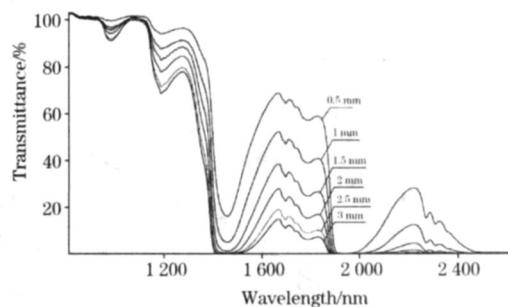


Fig 3 Transmission spectra of Chinese rice wine samples with different optical pathlengths (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, and 3 mm)

### 2.3 光程影响分析

#### 2.3.1 光程对于黄酒酒精度的影响分析

对于黄酒酒精度检测的建模样品数为 96 个,由于样品号为 10-3 和 10-10 的理化分析数据出现异常,样品号为 6-1 和 2-3 的残差比较大,使模型性能下降,因而将这 4 个样品定为异常样品,并将其从样品集中剔除。

表 2 数据分析显示,光程长度和光谱预处理方式的选择对检测精度有着一定的影响:在每个光程下,偏最小二乘回归结合原始光谱所建模型的  $r$  值较高,且 RMSEC 和 RMSECV 处于低的水平,表明原始光谱包含的信息对于建模最有效。当光程为 2 mm 时,采用偏最小二乘回归结合原始光谱建立的黄酒酒精度检测的模型最好,  $r$  值最高达到了 0.942,而且 RMSEC 和 RMSECV 分别为 0.256/ % ( ) 和 0.292/ % ( ),可以认为 2 mm 光程是黄酒酒精度检测的最优光程。

将 2 mm 光程的原始光谱选取 75% 的样品作为校正集,25% 的样品作为预测集,对模型进行外部校验,结果表明,采用偏最小二乘回归结合原始光谱所建模型性能稳定。图 4 为该模型校验参比值和预测值之间的相互关系。

#### 2.3.2 光程对于黄酒糖度的影响分析

从表 3 中数据分析可以得到:当光程为 3 mm 时,采用

Table 2 Performance of alcoholic degree model developed with different pathlength

预处理方法	光程/mm	建模样品数	主成分因子数	$r$	RMSEC/ (%)	RMSECV/ (%)
原始光谱	0.5	96	3	0.920	0.301	0.320
	1	96	3	0.926	0.289	0.311
	1.5	96	6	0.936	0.270	0.331
	2	96	4	0.942	0.256	0.292
	2.5	96	4	0.927	0.287	0.322
	3	96	2	0.925	0.290	0.303
一阶光谱	0.5	96	2	0.908	0.321	0.339
	1	96	2	0.931	0.280	0.303
	1.5	96	3	0.856	0.391	0.416
	2	96	2	0.935	0.271	0.321
	2.5	96	1	0.866	0.384	0.395
	3	96	1	0.882	0.362	0.371
二阶光谱	0.5	96	1	0.733	0.521	0.544
	1	96	4	0.916	0.308	0.368
	1.5	96	5	0.846	0.409	0.482
	2	96	4	0.904	0.328	0.415
	2.5	96	5	0.867	0.382	0.441
	3	96	5	0.872	0.375	0.431

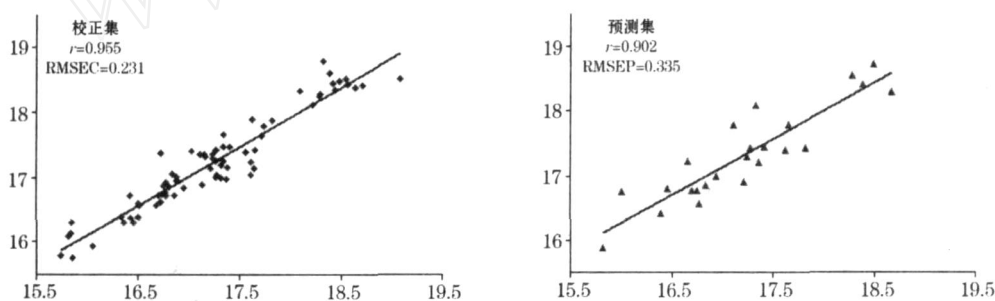


Fig 4 Correlation between reference and prediction results for PLSR model of alcohol degree

Table 3 Performance of sugar content model developed with different path length

预处理方法	光程/mm	建模样品数	主成分因子数	$r$	RMSEC/ %	RMSECV/ %
原始光谱	0.5	100	4	0.933	0.138	0.166
	1	100	5	0.945	0.125	0.149
	1.5	100	7	0.905	0.163	0.227
	2	100	9	0.969	0.095	0.193
	2.5	100	6	0.926	0.145	0.185
	3	100	10	0.990	0.055	0.140
一阶光谱	0.5	100	5	0.940	0.121	0.320
	1	100	5	0.907	0.162	0.311
	1.5	100	4	0.824	0.218	0.331
	2	100	2	0.733	0.261	0.292
	2.5	100	5	0.803	0.229	0.322
	3	100	3	0.880	0.182	0.340
二阶光谱	0.5	100	2	0.726	0.264	0.353
	1	100	10	0.796	0.233	0.368
	1.5	100	4	0.645	0.293	0.368
	2	100	3	0.523	0.327	0.398
	2.5	100	2	0.631	0.298	0.366
	3	100	2	0.638	0.296	0.393

偏最小二乘回归结合原始光谱建立的黄酒糖度模型的  $r$  值最高, 达到了 0.990, 尽管 RMSEC 和 RMSECV 绝对数最小,

分别为 0.055% 和 0.140%, 它们之间相差了 0.09, 表明 3 mm 光程的模型不是很稳定。而光程为 1 mm 时, 采用偏最

小二乘回归结合原始光谱建立的黄酒糖度模型的  $r$  值达到了 0.945, 而且 RMSEC 和 RMSECV 分别为 0.125% 和 0.149%, 在一个相对低的等级且最为接近, 因而 1 mm 光程是黄酒的糖度检测的最优光程。

对 1 mm 光程的原始光谱选取 75% 的样品作为校正集, 25% 的样品作为预测集, 对模型进行外部校验, 结果表明 1 mm 光程时, 采用偏小二乘回归结合原始光谱所建模型性能稳定。图 5 为该模型校验参比值和预测值之间的相互关系。

### 2.3.3 光程对于黄酒 pH 值的影响分析

从表 4 中数据分析可以得到: 当光程为 2 mm 时, 采用偏小二乘回归结合原始光谱建立的黄酒 pH 值的模型最好, 它的  $r$  值最高达到了 0.947, 而且 RMSEC 和 RMSECV 在一个相对低的等级且最为接近, 表明 2 mm 光程是黄酒的 pH 值检测的最优光程。

对 2 mm 光程的原始光谱选取 75% 的样品作为校正集, 25% 的样品作为预测集, 对模型进行外部校验, 结果表明 2 mm 光程时, 采用偏小二乘回归结合原始光谱所建模型性能稳定。图 6 为该模型校验参比值和预测值之间的相互关系。

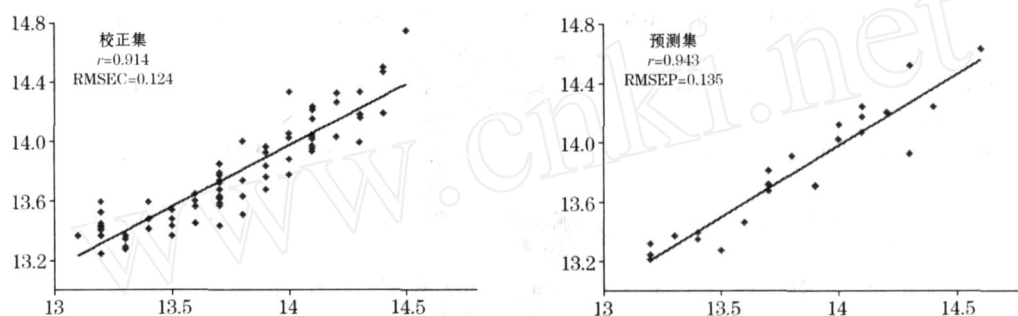


Fig 5 Correlation between reference and prediction results for PLSR model of sugar content

Table 4 Performance of pH models developed with different path length(original spectra)

预处理方法	光程/mm	建模样品数	主成分因子数	$r$	RMSEC/ %	RMSECV/ %
原始光谱	0.5	100	10	0.879	0.027	0.043
	1	100	5	0.796	0.035	0.047
	1.5	100	4	0.568	0.047	0.053
	2	100	9	0.947	0.018	0.039
	2.5	100	8	0.860	0.029	0.047
	3	100	9	0.924	0.022	0.043
一阶光谱	0.5	100	3	0.871	0.028	0.043
	1	100	2	0.649	0.043	0.052
	1.5	100	4	0.770	0.036	0.054
	2	100	3	0.835	0.031	0.043
	2.5	100	2	0.655	0.043	0.054
	3	100	3	0.780	0.036	0.049
二阶光谱	0.5	100	1	0.480	0.050	0.053
	1	100	1	0.504	0.049	0.054
	1.5	100	1	0.226	0.056	0.059
	2	100	1	0.340	0.054	0.057
	2.5	100	1	0.472	0.050	0.056
	3	100	1	0.460	0.051	0.057

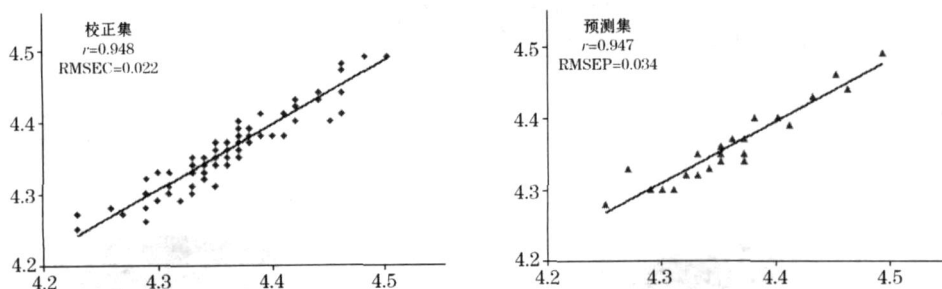


Fig 6 Correlation between reference and prediction results for PLSR model of pH

### 3 结 论

本研究主要针对光程变化对基于近红外光谱技术的黄酒品质检测的影响,得出黄酒酒精度的最佳检测方式为光程 2 mm,采用偏最小二乘回归结合原始光谱建模,模型的相关系数为 0.942, RMSEC 和 RMSECV 分别为 0.256(%) 和 0.292(%) ;糖度的最佳检测方式为光程 1 mm,采用偏最

小二乘回归结合原始光谱建模,模型的相关系数为 0.945, RMSEC 和 RMSECV 分别为 0.125% 和 0.149% ; pH 值的最佳检测方式为光程 2 mm,采用偏最小二乘回归结合原始光谱建模,这一模型的相关系数为 0.947, RMSEC 和 RMSECV 分别为 0.018 和 0.039。本研究表明光程变化对基于近红外光谱的黄酒品质检测的确有一定的影响,选择合适的光程能够有效的提高检测精度。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] XU Guang-tong, YUAN Hong-fu, LU Wan-zhen(徐广通,袁洪福,陆婉珍). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(2): 134.
- [ 2 ] WANG Duo-jia, ZHOU Xiang-yang, JIN Tong-ming, et al(王多加,周向阳,金同铭,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(4): 447.
- [ 3 ] XIAO Pu, SUN Su-qin, ZHOU Qun, et al(肖璞,孙素琴,周群,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1352.
- [ 4 ] LIU Rong, CHEN Wen-liang, XU Ke-xin, et al(刘蓉,陈文亮,徐可欣,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(2): 207.
- [ 5 ] YAO Jia-biao, ZHAO Ying(姚家彪,赵颖). Modern Instruments(现代仪器), 2006, (2): 20.
- [ 6 ] LU Hui-shan, YING Yi-bin, FU Xian-ping, et al(陆辉山,应义斌,傅霞萍,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(3): 494.
- [ 7 ] Dambergers R G, Kambouris A, Gishen M J, et al. Journal of Agricultural and Food Chem., 2002, 50: 3079.
- [ 8 ] Sauvage L, Frank D, Stearne J, et al. Anal. Chim. Acta, 2002, 458: 223.
- [ 9 ] Yu H Y, Xu H R, Ying Y B, et al. Trans. ASAE, 2006, 49(5): 1463.
- [ 10 ] Mendes L S, Oliveira F C C, Suarez P A Z, et al. Anal. Chim. Acta, 2003, 493: 219.
- [ 11 ] Cozzolino D, Kwiatkowski M J, Parker M, et al. Anal. Chim. Acta, 2004, 513: 73.
- [ 12 ] LI Dai-xi, WU Zhi-yong, XU Duan-jun, et al(李代禧,吴智勇,徐端钧,等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2004, 32(8): 1070.
- [ 13 ] Inon F A, Garrigues S, Guardia M. Anal. Chim. Acta, 2006, 571: 167.
- [ 14 ] Urbano-Cuadrado M, Luque de Castro M D, Perez-Juan P M, et al. Anal. Chim. Acta, 2004, 527: 81.
- [ 15 ] Urbano-Cuadrado M, Luque de Castro M D, Perez-Juan P M, et al. Talanta, 2005, 66: 218.
- [ 16 ] Yu H Y, Ying Y B, Fu X P, et al. J. Near Infrared Spectrosc., 2006, 14: 37.
- [ 17 ] Cozzolino D, Smyth H E, Gishen M. J. Agricultural and Food Chem., 2003, 51: 7703.
- [ 18 ] Liu L, Cozzolino D, Cynkar W U, et al. Journal of Agricultural and Food Chem., 2006, 54: 6754.
- [ 19 ] Yu H Y, Zhou Y, Ying Y B. European Food Research and Technology, 2007, 225: 313.
- [ 20 ] Yu H Y, Ying Y B, Fu X P, et al. Journal of Food Quality, 2006, 29: 339.

## Effect of Pathlength Variation on the NIR Spectra for Quality Evaluation of Chinese Rice Wine

LIN Tao, YU Hai-yan, XU Hui-rong\*, YING Yi-bin

College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China

**Abstract** Near infrared (NIR) spectroscopy and chemometrics were applied to determine the effect of pathlength variation on the spectra of the Chinese rice wine and the consequences of the prediction precision of calibration models developed for measuring alcoholic degree, sugar content, and pH was investigated in the present research. Samples were scanned in transmission mode using a commercial FT-NIR spectrometer and a demountable liquid cell for versatile path length liquid sampling. By comparing the results of performance between models based on different optical pathlength (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, and 3 mm), the best indicators of optical pathlength were identified. Based on the optimum pathlength, the models for alcoholic degree, sugar content and pH were established. The best optical pathlength for the alcoholic degree was 2 mm, using partial least squares regression (PLSR) model with the original spectra, correlation coefficient ( $r$ ) was 0.942, root mean standard error of calibration (RMSEC) and root mean standard error of cross-validation (RMESCV) were 0.256 (%), ( ) and 0.292 (%), ( ), respectively; the best optical pathlength for the sugar content was 1 mm, using PLSR model with the original spectra,  $r$  was 0.945, and RMSEC and RMESCV were 0.125 % and 0.149 %, respectively; the best optical pathlength for the pH was 2 mm, using PLSR model with the original spectra,  $r$  was 0.947, and RMSEC and RMESCV were 0.018 and 0.039, respectively. This study showed that pathlength variation had influence on the performance of calibration models for Chinese rice wine, and a suitable pathlength could effectively improve detection accuracy.

**Keywords** Near infrared spectroscopy; Chinese rice wine; Optical pathlength; Spectra pretreatment

(Received Oct. 26, 2007; accepted Feb. 2, 2008)

\* Corresponding author

### 第 4 届全国实验室管理科学研讨会征文通知

由中国分析测试协会主办、《分析实验室》编辑部承办的“第 4 届全国实验室管理科学研讨会”定于 2009 年 7 月在甘肃省兰州市召开。

会议内容包括实验室管理科学、实验室认证认可、实验室比对、实验室信息管理系统(LIMS)、实验室仪器设备运行及考核、实验室技术人员培训等有关方面的学术研讨。会议将邀请有关专家做大会报告,欢迎全国各行业的实验室管理人员及实验室科研工作人员参加会议。

会议征文请在 2009 年 5 月 31 日前通过邮局邮寄、电子邮件发送到会议筹备组(三日内收到筹备组的回复邮件方为发送成功),并注明联系人、详细通信地址、联系电话、传真号码及 e-mail 地址。征文经专家审稿后部分录用征文可在《分析实验室》期刊上正式发表。

欲参加会议的各界人士,也请于 2009 年 5 月 31 日前与会议筹备组联系,以便继续为您寄发下一轮通知。

筹备组地址:100088 北京新外大街 2 号《分析实验室》编辑部实验室管理会议筹备组

电话:010-82241919,82013328;传真:010-82013328

e-mail: ana-info @263.net

联系人:孙臣良 田春霞

中国分析测试协会  
2009 年 1 月 4 日