

正交信号校正方法在啤酒酒精度近红外光谱分析中的应用

冯尚坤, 徐海菊

(浙江台州科技职业学院, 浙江 台州 318020)

摘要: 以啤酒酒精度的快速测定为研究对象, 对原始光谱分别进行一阶导数、二阶导数、正交信号校正 (OSC) 等预处理方法后, 用偏最小二乘法 (PLS) 建立了啤酒酒精度校正模型, 然后用所建模型对预测集进行预测。结果表明, 使用 OSC 预处理方法后, PLS 主成分数为 2, 验证集预测均方差和平均相对误差分别为 0.095 % 和 1.002 %, 效果最佳。在建立定量校正模型前, 对光谱进行 OSC 预处理方法滤除了与浓度阵无关的光谱信号, 减少了建立模型所用的主因子数, 进一步提高了校正模型的预测能力和稳健性。

关键词: 分析; 近红外 (NIR); 啤酒; 酒精度; 偏最小二乘; 正交信号校正 (OSC)

中图分类号: TS262.5; O657.33

文献标识码: B **文章编号:** 1001- 9286(2008) 02- 0119- 02

Application of Orthogonal Signal Correction in the Determination of Beer Alcohol Content by Means of Near Infrared Spectroscopy

FENG Shang-kun and XU Hai-ju

(Taizhou Vocational College of Science and Technology, Taizhou, Zhejiang 318020, China)

Abstract: In order to achieve fast determination of beer alcohol content, methods of the first order derivative, second order derivative and orthogonal signal correction (OSC) were respectively used to preprocess the NIR spectra of beer; then the calibration model of partial least squares (PLS) regression of beer alcohol content was established and used to estimate the content of beer alcohol in predicted set. The results showed that the root mean square errors of prediction (RMSEP) and the mean relative errors of prediction (MREP) were respectively 0.095 and 1.002 % with only 2 principle components in OSC-PLS model. Compared with the results of other preprocessing methods, the algorithm of OSC was proved to be the most effective and applicable, which had the ability of filtering spectroscopy signal, reduced the number of principal component for building model, improved the ability of prediction and enforced the robustness of calibration model.

Key words: analysis; NIR; beer; alcohol content; partial least square (PLS); orthogonal signal correction (OSC)

在啤酒工业中, 测定啤酒酒精度的国家标准^[1]需要将样品过滤、蒸馏、定容, 再用比重瓶法或酒精计法测定。传统的仪器分析方法, 如气相色谱法分析酒中乙醇含量, 一般操作复杂, 且仪器昂贵。酒精度的常规测定方法繁琐费时, 难以及时、准确提供分析数据, 发酵过程中更无法实现在线分析。

随着计算机技术和化学计量学的飞速发展, 现代近红外 (NIR) 光谱分析技术以其高效、快速、无损等优点在分析测试领域 (特别是在工业在线分析中^[2~3]) 得到越来越广泛的应用。

但近红外光谱分析技术是一种间接测量技术, 需要借助化学计量学方法建立数学模型来对未知样品进行分析。近红外光谱由被测样品的近红外特征光谱主导, 常常受到噪声、各种外界干扰因素的影响。因此, 要想通

过近红外光谱来分析样品的物质成分, 就应该先进行光谱预处理, 以便降噪、减少各种干扰的影响, 简化后续建模处理运算过程, 提高分析准确度^[4]。

本文以啤酒酒精度的快速测定为研究, 通过比较几种预处理方法的建模效果, 对正交信号校正方法在啤酒酒精度近红外光谱分析中的有效性进行了研究。

1 材料与方法

1.1 试验仪器

采用美国 Perkin- Elmer 公司 Spectrum GX 傅立叶变换红外光谱仪, InGaAs 检测器, 2 mm 的石英样品池。光谱扫描范围为 1100~2100 nm, 扫描分辨率 4 cm⁻¹。

1.2 样品来源

从市场上收集包括“钱江”、“雪花”、“金威”、“雪

收稿日期: 2007- 10- 09

作者简介 冯尚坤 (1975-), 男, 讲师, 硕士, 食品科学与工程专业, 从事食品加工与教学研究。

津”、‘百威’、‘燕京’、‘青岛’、‘惠泉’以及‘蓝带’等多种品牌的啤酒。酒精的含量范围为 2.033 %vol~4.859 % vol, 共收集样品 42 个。按乙醇含量大小分布均匀的原则选取 28 个定标集, 剩余 14 个作为预测集。试验环境温度在 25℃左右, 以蒸馏水为本底, 每个样品采样 3 次取平均值。啤酒的乙醇含量通过气相色谱 (Gas Chromatography, GC) 测定。

1.3 建模方法及评价指标

预处理方法: 一阶导数、二阶导数^[5]、正交信号校正 (OSC);

校正模型建立方法: 偏最小二乘法 (PLS)^[6];

校正模型优化指标: 相关系数 (R)、均方根误差 (RMSEC);

预测模型评价指标: 预测均方差 (RMSEP)、平均相对误差 (MREP)。

2 结果与分析

2.1 啤酒近红外光谱分析

图 1 为一验证集样品的近红外光谱图。

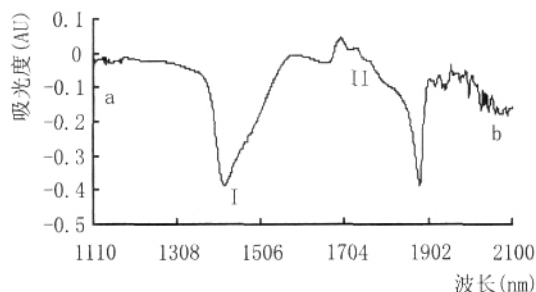


图 1 某一啤酒样品的近红外光谱图

从图 1 中可以看出: 在 1410 nm(I) 和 1690 nm(II) 附近分别对应着乙醇分子甲基 C-H 的一级倍频吸收和羟基 O-H 伸缩振动的一级倍频吸收。但在 1140 nm 附近(a) 和 1919~2100 nm 波段(b) 出现了较大噪音, 该噪音的产生可能与水的强吸收和仪器系统误差造成。

2.2 预处理方法的选择

为了比较不同预处理方法的效果, 对原始光谱分别使用一阶导数、二阶导数、OSC 等方法处理后, 用 PLS 进行建模, 并对啤酒验证集进行预测, 比较模型评价指标(见表 1)。

表 1 不同预处理方法的建模效果

预处理方法	因子数	校正集			验证集	
		R	RMSEC	RMSECV	RMSEP	MREP(%)
原始光谱	6	0.9105	0.321	0.334	0.324	2.131
一阶导数	5	0.9701	0.182	0.190	0.155	1.032
二阶导数	4	0.9895	0.131	0.142	0.150	1.513
OSC	2	0.9912	0.098	0.109	0.095	1.002

从表 1 可以看出, 经 OSC 预处理方法后, PLS 因子

数为 2, 校正集相关系数、均方差和交叉验证均方差分别为 0.9912、0.098 和 0.109, 验证集预测均方差和平均相对误差为 0.095 %和 1.002 %, 效果最佳。

2.3 正交信号校正方法的应用效果研究

2.3.1 正交信号校正方法的原理及算法

OSC 方法是近几年来提出的一类新概念谱图预处理方法。其基本原理基于在建立定量校正模型前, 将光谱阵用浓度阵正交, 滤除光谱与浓度阵无关的信号, 再进行多元校正, 可减少建立模型所用的主因子数, 达到简化模型及提高模型预测能力和稳健性的目的。

S. Wold^[7]等人第一次提出了 OSC 方法的思想, 其具体算法如下:

①将原始定标集光谱阵 $X(n \times m)$ 和浓度阵 $Y(n \times 1)$ 进行均值化、中心化或标准化处理(n 为定标集样品数, m 为波长点数, 下同);

②计算光谱阵 X 的第一主成分得分向量 t ;

③将 t 对 Y 作正交处理, $t_{\text{new}} = (I - y(y'y)^{-1}y')t$;

④计算权重向量 w , w 为 X 与 t_{new} 进行 PLS 或 PCR 运算得到的回归系数;

⑤计算新的 t , $t = Xw$;

⑥判断是否 $\|t - t_{\text{dd}}\| / \|t\| < 10^{-6}$, 如果满足进行下一步, 否则返回步骤(3);

⑦计算载荷向量 $p = tX / (t't_{\text{new}})$;

⑧在 X 中将正交信号减去, $X = X - tp$;

⑨返回步骤②, 直至循环完所需的主因子数 f , f 为需正交处理的主因子数;

⑩对于预测向量 X_{new} , 由 w 和 p 求出校正后的光谱:

$$t = X_{\text{new}}w, X_{\text{OSC}} = X_{\text{new}} - tp'$$

2.3.2 正交信号校正方法应用效果

表 1 几种预处理方法比较表明: 使用 OSC 预处理方法后, 不仅在一定程度上提高了校正模型的相关系数, 提高了校正模型的预测性能, 而且降低了建模的复杂性。为了进一步说明 OSC 方法的优越性, 比较了经原始光谱、一阶导数、二阶导数和 OSC 方法等预处理方法后, 验证集预测均方差 (RMSEP) 随 PLS 主因子数^[8]的变化关系, 结果见图 2。

从图 2 中可以看到, 采用 OSC 算法后, 在各个因子下的 RMSEP 值均有不同程度减少, 这是评价一个模型好坏的重要标准。与其他光谱预处理方法相比, 采用 OSC 算法大大降低了 PLS 主因子数, 说明 OSC 校正算法确实有效扣除了原光谱集中与浓度值无关的广义噪声信息, 使得模型变得简洁, 拟合能力更强, 在使用较少的主因子数情况下, 而模型的预测能力并没有下降, 反而得到加强。

(下转第 124 页)

效率基于文化的信任、合作和创新。当然,酒文化有其自身的逻辑,它已被证明与企业行为密切相关。它不完全在于某种结论指导下的理论论调,企业按照自己的目标,遵循自己的方式,使企业成为一种人格化的组织,更好地朝向拟人化的方向发展。

坚持白酒文化独立的立场,建立某种属于文化框架内可供操作的销售途径,而诚信的道德文化资源为酒文化,企业的生存就在于此。

正是从提供市场背景的需要出发,才给出了一个针对中国酒文化和市场现状的简略描述。其中从形式上提炼出来的宏观“文化概述”,并不期望从以上背景介绍得出某种确切的结论,而愿意集中于现实生活中中国人实实在在的文化状态、观念和行为方式,从而找到中国白酒文化与市场的基本结构。

文化涵盖的庞杂,从酒文化角度分析白酒销售市场的发展,那就是酒文化促进自发性消费的增长而与经济繁荣和市场竞争密切相关。

有必要提出的是一个简洁而实用的文化框架,即是:酒-文化-消费者。

面对白酒而言,重要的不仅仅是人的自身创造了酒文化,更在于酒类产品竞争的环境中迸发出了新的思想、新的思潮、新的制度、新的目标,转换成为创新的前提。无不与酒文化的被广泛采用、广泛接纳、广泛扩散于人的生活有关。而这种采用接纳和扩散,又无不与人们已经比较熟悉的、适应了环境、发生着多多少少的联系的人情有关系。

文化终归是文化,如何将酒的文化与时代消费文化有机地融合在一起,将丰富的酒文化融入到所有的品牌理念和营销传播之中,才是未来白酒企业拓展市场的正中之道。

我国白酒业的发展,大致经历了作坊酒、工业酒、广告酒

阶段,如今进入文化酒时期,酒里浓缩着文化的精髓,辉映着时代的享受。从广泛的意义上讲,“酒文化”内涵极为丰富,自成体系,它包括了多年的酿酒技术、工艺创新、酒礼人情习俗、饮用方式、政府管理制度,形形色色的饮酒器皿等以及文人墨客所创作的与酒相关的诗、词、曲、画,还有名人与酒有关的逸闻趣事等内容。

白酒文化虽然悠久,但不是每个白酒品牌都可以诉求文化的,酒文化的塑造,关键要结合自身的基础资源,要结合时代的发展,要对饮酒的消费者造成冲击才行。因此,酒应该缔造什么样的文化,如何与产品形成相得益彰的默契,如何传播文化的概念,这是目前白酒文化的硬伤。

所以,应该从发展的观点来经营白酒文化,不仅局限于酒的历史文化、地域文化、品牌文化、情感文化、营销文化等。还要拓宽酒文化的外延,包括饮酒文化、消费时尚等,从中国悠久的酿酒文化中找到品牌的个性历史足迹和文化背景,与现实的消费者需求结合起来,才能有效地进行市场运作和营销传播,影响产品品牌的市场扩张力和目标消费者。

参考文献:

- [1] 曾朝晖.品牌竞争策略实案解析(第一版)[M].北京:机械工业出版社,2005.
- [2] 林坚,等.企业文化修炼(第一版)[M].北京:蓝天出版社,2005.
- [3] 凯博信咨询,2004 年中国白酒市场研究报告(上、下卷)[R].2004.
- [4] 袁仁国.透视美酒文化,寻觅茅台芬芳[J].世界之醉,2003-2004,26-28.
- [5] Dora.走入文化营销时代[J].世界之醉,2006,(2):16-18.
- [6] 刘光明.企业文化(第四版)[M].北京:经济出版社,2004.

(上接第 120 页)

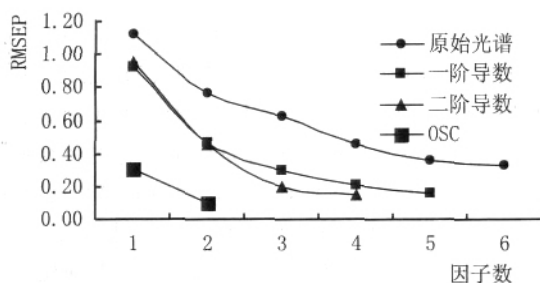


图 2 啤酒 RMSEP 随因子数的变化

3 结论

以啤酒酒精度的快速测定为研究对象,比较了一阶导数、二阶导数、OSC 等不同预处理方法的 PLS 建模效果。结果表明,光谱经 OSC 方法预处理后,啤酒模型主因子数仅为 2,而模型的预测能力却并没有减弱反而得到加强。说明 OSC 算法确实有效滤除了与浓度阵正交而不相关的光谱信号,减少了建模的因子数,达到了简化模型及提高模型预测能力和稳健性的目的。本文为 OSC 方法在近红外光谱分析技术中进一步应用提供了

重要的参考。

参考文献:

- [1] 寻思颖,田志强.用气相色谱法检测酒精的真伪[J].贵州化工,1998,(4):34-37.
- [2] Galls J.B., Lillman D.L., Kowalski B.R. [J]. Anal. Chem., 1987, 59(9): 624-637.
- [3] Jerome Workman Jr., [J]. Appl. Spectros. Rev., 1999, 34(1&2): 1-89.
- [4] Thygesen L.G.J. [J]. Near Infrared Spectrosc., 2000, 8: 183.
- [5] Kereny Gabor John. Handbook of Near-Infrared Analysis (Second Edition) [M]. New York: Marcel Dekker Inc., 2001.
- [6] 王惠文. 偏最小二乘回归方法及其应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999. 200-233.
- [7] Wold S, Antti H, Lindgren F, Ohman J. Orthogonal signal correction of near-infrared spectra[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 1998, 44: 175-185.
- [8] George H.D. Principal Components Analysis[M]. America: Sage Publications, Inc., 1989. 28.