

基于二维相关近红外光谱的白酒酒龄鉴别

Identification of the age of Baijiu based on two-dimensional correlation near infrared spectroscopy

周 涛¹ 张志勇¹ 韩 宁¹ 高 炜² 贾丽艳³

ZHOU Tao¹ ZHANG Zhi-yong¹ HAN Ning¹ GAO Wei² JIA Li-yan³

(1. 山西农业大学农业工程学院, 山西 太谷 030801; 2. 山西农业大学小麦研究所,

山西 临汾 041000; 3. 山西农业大学食品科学工程学院, 山西 太谷 030801)

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

2. Wheat Research Institute of Shanxi Agricultural University, Linfen, Shanxi 041000, China;

3. College of Food Science and Engineering, Shanxi Agricultural University, Taigu, Shanxi 030801, China)

摘要:目的: 杜绝以低龄酒冒充高龄酒, 实现对白酒酒龄的判别。方法: 利用近红外光谱仪采集白酒样品的近红外透射光谱, 以酒龄作为外扰, 构建各白酒样品的同步和异步二维相关谱; 在此基础上, 提取每个样品的自相关谱, 并结合马氏距离法建立白酒酒龄判别模型。结果: 1 400~1 800 nm 波段范围内包含白酒样品随酒龄变化的有效信息; 模型校正集判别正确率为 93.3%, 预测集判别正确率为 92.0%。结论: 二维相关谱结合马氏距离法能够对白酒酒龄进行有效鉴别。

关键词: 近红外光谱; 二维相关谱; 判别分析; 酒龄鉴别

Abstract: **Objective:** To avoid young liquor as old liquor and realize the discrimination of Baijiu age. **Methods:** The near infrared transmission spectra of Baijiu samples were collected by near infrared spectrometer, and the synchronous and asynchronous two-dimensional correlation spectra of Baijiu samples were constructed with the wine age as the external disturbance. On this basis, the autocorrelation spectrum of each sample was extracted, and the age discrimination model of Baijiu was established by combining Markov distance method. **Results:** The wave band from 1 400 nm to 1 800 nm contained the effective information about the changes of Baijiu samples on age. The discrimination accuracy of model correction set was 93.3%, and that of prediction set was 92.0%. **Conclusion:** Two dimensional correlation spectrum combined with Mahalanobis distance method can effectively identify the age of Baijiu.

Keywords: near-infrared spectroscopy; two dimensional correlation spectrum; discriminant analysis; alcohol age identification

风味是中国白酒分级的最重要依据, 而酒龄是影响风味最重要的因素之一。近年来, 随着年份酒的热销, 市场上出现了各种各样的年份酒。为杜绝混淆年份以低龄酒冒充高龄酒, 研究鉴别酒龄是行之有效的方法^[1-2]。

目前, 用于酒龄检测的方法有高效液相色谱法 (HPLC)、气相色谱-质谱联用法 (GC-MS)、紫外可见分光光度法 (UV-VIS)、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)、基质辅助激光解析飞行时间质谱法 (MALDI-TOF-MS) 等^[3]。上述检测方法存在操作复杂、仪器成本高昂、检测时间长等问题, 无法满足快速准确鉴别的目的。近红外光谱分析技术具有快速、无损、效率高等优点, 已被广泛用于农业、食品、生物等领域。黄富荣等^[4]利用近红外光谱技术对蜂蜜掺假进行了检验, 并建立了偏最小二乘-判别分析 (PLS-DA) 鉴别模型。张欣欣等^[5]利用近红外光谱技术成功实现了柑橘产地的鉴别。然而, 不同酒龄白酒样品的一维近红外光谱形状相似, 谱峰重叠严重, 导致定性分析模型效果受到限制。

二维相关光谱是通过引入外界扰动 (如温度、时间、压力等), 将光谱信号扩展到二维, 提高了光谱分辨率, 可区分出一维光谱中谱峰重叠部分的微弱特征吸收峰^[6-8], 从而获得随外扰变化的光谱特征信息。研究拟基于二维相关近红外光谱对白酒酒龄进行判别分析, 以 5 种不同酒龄的 100 瓶汾阳王白酒作为研究对象, 以酒龄为外扰, 在各样本二维近红外相关谱特性研究的基础上, 建立白酒酒龄判别模型, 以期对白酒酒龄鉴别提供一种快速有效的新方法。

基金项目: 山西省自然科学基金项目 (编号: 201701D121103); 国家重点研发计划项目 (编号: 2016YFD0701801)

作者简介: 周涛, 男, 山西农业大学在读硕士研究生。

通信作者: 张志勇 (1979—), 男, 山西农业大学副教授, 博士。

E-mail: zzyzyy1979@163.com

收稿日期: 2022-07-28 **改回日期:** 2022-11-09

1 试验部分

1.1 试验材料

汾阳王酒:产地山西,样品信息见表1。

表1 酒样列表

Table 1 Baijiu sample list

酒龄/年	酒精度/%	香型	数量/瓶
1	42	清香型	20
6	42	清香型	20
8	42	清香型	20
10	42	清香型	20
15	42	清香型	20

1.2 试验设备及样品光谱采集

利用 FieldSpec3 光谱仪(美国 ASD 公司)采集白酒样品的一维近红外透射光谱。光谱采样间隔 1 nm,采样范围 350~2 500 nm,扫描次数 8 次,取平均值作为原始光谱,液体样品池为光程 10 mm 的石英比色皿,光谱仪开机预热 30 min 后开始采集,采用空气参比,并计算吸光度值。

1.3 二维相关光谱

二维相关光谱是由 Noda^[9]提出,在某一外部扰动变量下(如不同酒龄),测量样品的近红外光谱可以构建动态光谱矩阵 $\mathbf{A}_{m \times n}$ (m 代表样本数, n 代表波长数),根据 Noda 理论,同步和异步二维相关谱表达式为:

$$\Phi(v_1, v_2) = \frac{1}{m-1} \mathbf{A}^T \mathbf{A}, \quad (1)$$

$$\Psi(v_1, v_2) = \frac{1}{m-1} \mathbf{A}^T \mathbf{N} \mathbf{A}, \quad (2)$$

$$N_{jk} = \begin{cases} 0 & j=k \\ \frac{1}{\pi(j-k)} & j \neq k \end{cases} \quad j=1, 2, 3, \dots, n; k=1, 2, 3, \dots, m, \quad (3)$$

式中:

Φ ——同步谱二维相关谱;

Ψ ——异步二维相关谱;

v_1, v_2 ——两个独立的频谱频率;

$\mathbf{A}$ ——光谱矩阵;

T ——矩阵转置运算;

m ——样本数;

j, k ——正整数;

$\mathbf{N}$ ——Hilbert-Noda 转换矩阵。

试验中 m 取 2,即光谱矩阵 $\mathbf{A}$ 中包括两个光谱:第一行为参考光谱,取酒龄为 1 年的样品近红外光谱平均值,第二行为第 i 个白酒样品的一维近红外光谱,根据式(1)、式(2)可得到第 i 个白酒样品所对应的同步二维相关谱和异步二维相关谱。

1.4 数据处理

采用 Matlab 2015b 进行数据处理。由于 350~1 000, 1 830~2 500 nm 两个波段范围的光谱数据存在较大噪声,故选取 1 000~1 830 nm 的光谱数据作为原始光谱(图 2)。试验所获得的光谱数据不仅包含了被测样品的信息,还包括了仪器噪声、背景干扰等。为了提高鉴别效果,对光谱信号进行小波变换,消除噪声。常用的小波函数有 Haar 小波、Daubechies (db) 小波^[10-12]、Mexican Hat(mexh)小波。比较不同阶数的 db 小波(db3~db5)在不同分解尺度下的白酒近红外光谱模型精度,选择 db5 小波进行 6 层分解,阈值处理采用软阈值处理法。小波降噪处理后的光谱如图 2 所示。

1.5 距离判别分析

判别分析是根据不同样品间组成成分的差异对样品进行判别,距离判别是比较常用的判别分析准则,能够有效区分不同类别的样品。马氏距离法可以考虑到样本各个成分特性之间的相互关系,是一种非常有效的方法,可用来计算未知样本集的相似度^[13-14]。试验选用马氏距离法对白酒酒龄进行判别分析。

2 结果与讨论

2.1 样品近红外光谱分析

白酒的主要成分为水和乙醇,占 99%以上(试验所用

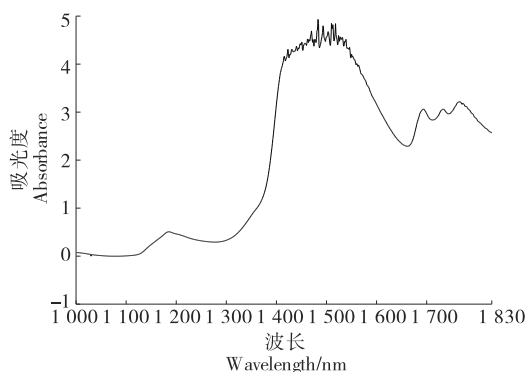


图1 原始光谱

Figure 1 Original spectrum

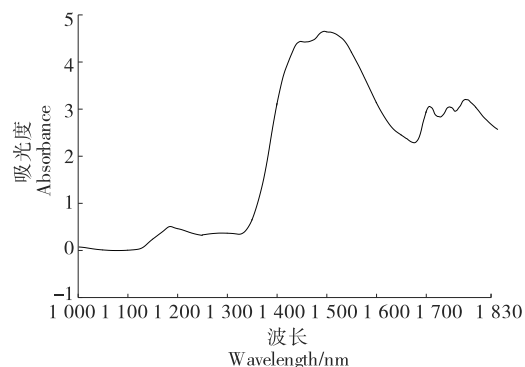


图2 小波降噪后的光谱

Figure 2 Spectrum after wavelet denoising

酒样乙醇占 48%，水占 41%，包括酸类、酯类、醇类等^[15]。由图 3 可知，白酒的近红外光谱特征吸收峰主要位于 1 150, 1 450, 1 500, 1 700, 1 730, 1 762 nm 处。1 150 nm 附近为 C—H(次亚甲基)的一级倍频吸收带，主要为白酒样品中乙醇的特征吸收；1 500 nm 附近为 H₂O 的一级倍频吸收带，体现出白酒样品中水的特征吸收；1 700, 1 730, 1 762 nm 附近为 CH₃(甲基)和 CH₂(亚甲基)的一级倍频吸收带，主要为白酒样品中总酸和总酯的特征吸收^[16-18]。白酒的一维近红外光谱形状相似，谱峰重叠严重，无法进行直接鉴别。因此，采用二维相关近红外光谱法鉴别白酒酒龄。

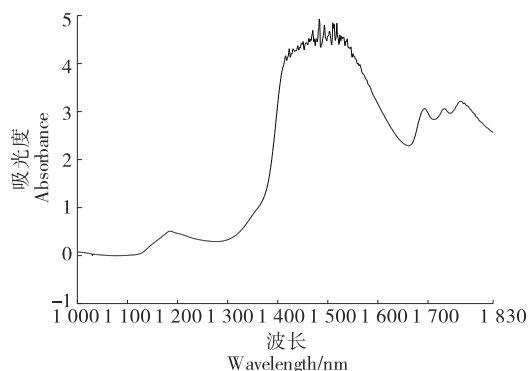


图 3 5 种酒龄白酒样品的近红外光谱曲线

Figure 3 Near-infrared spectral curve of five different years of liquor samples

2.2 二维相关光谱分析

由图 4 可知，1 400~1 800 nm 波段范围内包含白酒样品的有效变化信息。主对角线上(1 500, 1 500) nm 处有一个自相关峰，主对角线之外有两个较弱的正交叉峰(1 700, 1 500), (1 762, 1 500) nm，说明 1 500, 1 700, 1 762 nm 处的光谱信息来源可能不是同一物质。对角线上出现的自相关峰是因为水分子的影响，对角线外出现两处较弱的正交叉峰是因为总酸、总酯的影响。

由图 5 可知，(1 700, 1 500) nm 附近存在异步交叉

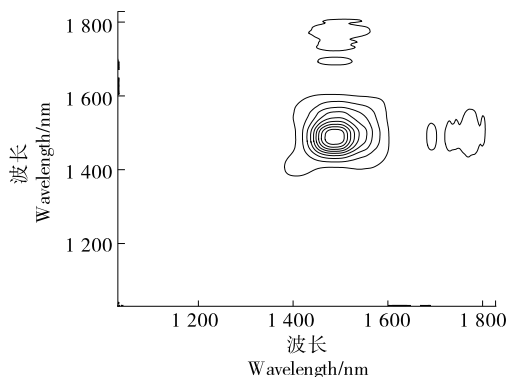


图 4 白酒样品的同步二维相关光谱

Figure 4 Synchronous two-dimensional correlation spectra of liquor samples

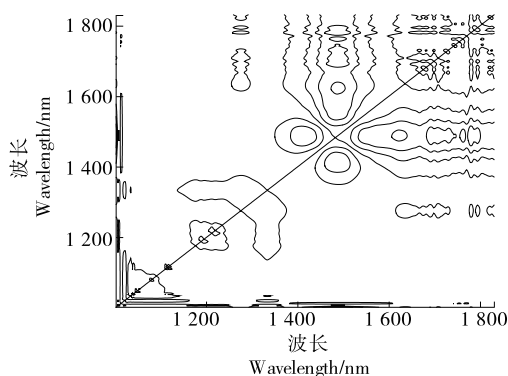


图 5 白酒样品的异步二维相关光谱

Figure 5 Asynchronous two-dimensional correlation spectra of liquor samples

峰，说明这两处波长所对应的官能团受到外扰因素影响时，信号强度变化的先后顺序不同，两处的光谱信息来源可能不是同一物质。1 500 nm 处官能团来源于白酒样品中的水分子，1 700 nm 处官能团来源于白酒样品中的总酸和总酯，与同步交叉峰得出的结论一致。因此，与一维近红外光谱相比，二维相关光谱能够提供随酒龄变化更详细的光谱信息，有利于提高判别模型精度。

2.3 基于自相关谱的白酒酒龄判别模型

采用 Kennard-Stone 算法^[19]将样本集按 3 : 1 划分为校正集和预测集。校正集样品数为 75，预测集样品数为 25。提取每个样品的自相关谱并结合马氏距离法建立白酒酒龄判别模型。由图 6、图 7 可知，校正集和预测集样品的判别正确率分别为 93.3%，92.0%。校正集有 5 个样品被误判，预测集有 2 个样品被误判，判别结果见表 2。

3 结论

研究介绍了一种基于二维相关近红外光谱技术对白酒酒龄鉴别的分析方法。结果表明：不同酒龄样品的一维近红外光谱形状相似，谱峰重叠严重，直接利用近红外光谱进行酒龄鉴别难度较大；根据二维相关谱图可知，不同酒龄白酒样品在 1 400~1 800 nm 波段内光谱信息有

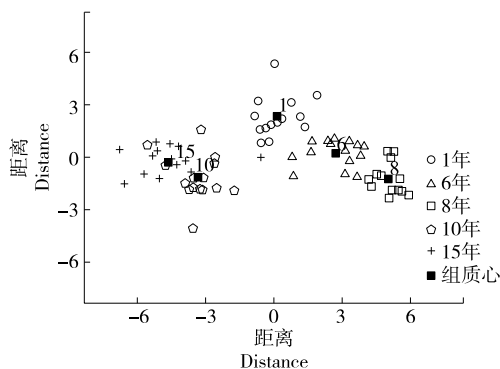


图 6 校正集样品的距离判别散点分布图

Figure 6 Distance discrimination scatter distribution of calibration set samples

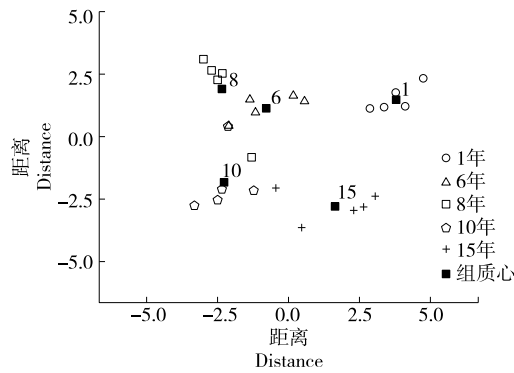


图 7 预测集样品的距离判别散点图

Figure 7 Distance discriminant scatter plot of prediction set samples

表 2 5 种酒龄白酒样品的鉴别结果[†]

Table 2 Identification results for five different years of liquor samples

样本集	样本数	错误数	正确率/%
校正集	75	5	93.3
预测集	25	2	92.0

[†] 波段:1 400~1 800 nm。

较明显变化;提取每个样品的自相关谱并结合马氏距离法建立了白酒酒龄判别模型,模型校正集判别正确率为 93.3%,预测集判别正确率为 92.0%。后续应优选新的算法模型(数据预处理、建模方法等),进而深入揭示白酒近红外光谱数据、白酒酒龄以及白酒组成成分之间的关系。此外,后续还需完善扩充样本种类,对不同品牌的白酒进行研究以提高模型的适用性。

参考文献

[1] 陈霏, 虞先国, 曾祥林, 等. 近红外检测技术在白酒生产中的应用研究进展[J]. 食品科技, 2021, 46(1): 280-284.
CHEN F, TUO X G, ZENG X L, et al. Research progress of near infrared detection technology in liquor production [J]. Food Technology, 2021, 46(1): 280-284.

[2] 牛云蔚, 李雯慧, 肖作兵. 白酒风味物质分析研究进展[J]. 食品科学技术学报, 2021(2): 23-31.
NIU Y W, LI H W, XIAO Z B. Research progress on analysis of flavor compounds in Baijiu [J]. Journal of Food Science and Technology, 2021(2): 23-31.

[3] 蒲璐璐, 戴怡凤, 李豆南, 等. 电子鼻和气质联用技术分析不同酒龄酱香型白酒挥发性成分[J]. 中国酿造, 2021, 40(7): 171-175.
PU L L, DAI Y F, LI D N, et al. Analysis of volatile components in sauce-flavor Baijiu with different ages by electronic nose and GC-MS[J]. Brewed in China, 2021, 40(7): 171-175.

[4] 黄富荣, 宋晗, 郭鏊, 等. 近红外光谱结合化学计量学的常见中国蜂蜜掺杂糖浆鉴别[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(11):

3 560-3 565.

HUANG F R, SONG H, GUO L, et al. Determination of Chinese honey adulterated with syrups by near infrared spectroscopy combined with chemometrics [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(11): 3 560-3 565.

[5] 张欣欣, 李尚科, 李跑, 等. 近红外光谱的不同产地柑橘无损鉴别方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(12): 3 695-3 700.
ZHANG X X, LI S K, LI P, et al. A nondestructive identification method of producing regions of citrus based on near infrared spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(12): 3 695-3 700.

[6] YANG R J, XUN X S, WANG B H, et al. Adulteration of sesame oil with corn oil detected by use of two-dimensional infrared correlation spectroscopy and multivariate calibration [J]. Spectroscopy Letters, 2016, 48(5): 335-361.

[7] 刘亚超, 李永玉, 彭彦昆, 等. 近红外二维相关光谱的掺和大米判别[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(5): 1 559-1 564.
LIU Y C, LI Y Y, PENG Y K, et al. Application of two-dimensional correlation spectra in the identification of adulterated rice [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(5): 1 559-1 564.

[8] LIU Y, YAO L Y, XIA Z Z, et al. Geographical discrimination and adulteration analysis for edible oils using two-dimensional correlation spectroscopy and convolutional neural networks (CNNs) [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021, 246: 118973.

[9] NODA I. Advances in two-dimensional correlation spectroscopy[J]. Vibrational Spectroscopy, 2004, 36(2): 143-165.

[10] 王其滨, 杨辉华, 潘细朋, 等. 基于小波变换动态时间规整的近红外光谱模型传递方法[J]. 分析测试学报, 2019, 38(12): 1 423-1 429.
WANG Q B, YANG H H, PAN X P, et al. A near infrared spectroscopy model transfer method based on wavelet transform combined with dynamic time warping[J]. Journal of Analysis and Testing, 2019, 38(12): 1 423-1 429.

[11] 孙哲华, 孟庆浩, 靳荔成. 基于小波变换的白酒检测电子鼻降噪方法研究[J]. 仪表技术与传感器, 2021(11): 114-120.
SUN Z H, MENG Q H, JIN L C. Research on denoising method of electronic nose for liquor detection based on wavelet transform[J]. Instrument Technology and Sensors, 2021(11): 114-120.

[12] 张娟, 原帅, 张骏. 基于小波变换—遗传算法—偏最小二乘的草莓糖度检测研究[J]. 分析科学学报, 2020, 36(1): 111-115.
ZHANG J, YUAN S, ZHANG J. Detection of sugar degree in strawberry based on wavelet transform-genetic algorithm-partial least squares[J]. Journal of Analytical Science, 2020, 36(1): 111-115.

[13] 古丽君, 林振华, 吴世玉, 等. 近红外光谱结合线性判别分析方法在食醋品牌鉴别中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2019(18): 243-247.
GU L J, LIN Z H, WU S Y, et al. Research on identification of vinegar brand based on NIR combined with LDA[J]. Food and Fermentation Industry, 2019(18): 243-247.

(下转第 98 页)

- Instrument, 2022, 43(1): 198-219.
- [2] 李龙, 彭彦昆, 李永玉. 苹果内外品质在线无损检测分级系统设计与试验[J]. 农业工程学报, 2018, 34(9): 267-275.
- LI L, PENG Y K, LI Y Y. Design and experiment on grading system for online non-destructive detection of Internal and external quality of apple [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, 34(9): 267-275.
- [3] 张恒. 基于机器视觉的坚果尺寸与缺陷分类在线检测系统设计[D]. 青岛: 青岛大学, 2021: 7-21.
- ZHANG H. Design of nut size and defect classification online detection system based on machine vision[D] Qingdao: Qingdao University, 2021: 7-21.
- [4] 汤钦林. 禽蛋食品在线智能品质检测控制系统研究与设计[J]. 食品工业, 2020, 41(5): 223-225.
- TANG Q L. Design of online intelligent quality inspection and control system for egg food[J]. The Food Industry, 2020, 41(5): 223-225.
- [5] 崔云月. 烟支外观质量检测算法的研究与应用[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021: 7-37.
- CUI Y Y. Research and application of cigarette appearance quality detection algorithm[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021: 7-37.
- [6] 郝飞, 孙莉莉, 王帆, 等. 软胶囊缺陷检测与丸形分级的最小二乘椭圆法[J]. 机床与液压, 2021, 49(23): 87-91.
- HAO F, SUN L L, WANG F, et al. Least square ellipse method for defect detection and shape grading of soft capsule[J]. Machine Tool & Hydraulics, 2021, 49(23): 87-91.
- [7] 马博, 李传峰, 段纪发, 等. 基于机器视觉红枣缺陷检测装置的设计与试验[J]. 农机化研究, 2021, 43(9): 135-140.
- MA B, LI C F, DUAN J F, et al. Design and test based on machine visual detection of red jujube defect [J]. Journal of Agricultural Mechanization Research, 2021, 43(9): 135-140.
- [8] 吴陈陈, 王永强, 周聪玲. 双线阵 CCD 青豆在线筛选系统设计[J]. 食品与机械, 2021, 37(3): 131-136, 167.
- WU C C, WANG Y Q, ZHOU C L. Design of green beans online screening system based on double linear CCD [J]. Food & Machinery, 2021, 37(3): 131-136, 167.
- [9] 林少波. 粒粒肠残次品在线检测系统的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2020: 1-15.
- LIN S B. Study on on-line detection system of granulated intestinal defective products[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2020: 1-15.
- [10] 谢为俊, 魏硕, 王凤贺, 等. 基于机器视觉的胡萝卜表面缺陷识别方法研究[J]. 农业机械学报, 2020, 51(S1): 450-456.
- XIE W J, WEI S, WANG F H, et al. Machine vision based detection method of carrot external defects[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51(S1): 450-456.

(上接第 59 页)

- [14] 杜伟, 房立清, 齐子元. 一种邻域自适应半监督局部 Fisher 判别分析算法[J]. 计算机应用研究, 2019, 36(1): 99-102, 118.
- DU W, FANG L Q, QI Z Y. Neighborhood adaptive semi-supervised local Fisher discriminant analysis algorithm [J]. Computer Application Research, 2019, 36(1): 99-102, 118.
- [15] 刘建学, 张卫卫, 韩四海, 等. 白酒基酒中己酸、乙酸的近红外快速检测[J]. 食品科学, 2016, 37(4): 181-185.
- LIU J X, ZHANG W W, HAN S H, et al. Rapid detection of caproic acid and acetic acid in liquor base based on fourier transform near-infrared spectroscopy[J]. Food Science, 2016, 37(4): 181-185.
- [16] YANG Y R, REN Y F, DONG G M, et al. Determination of methanol in alcoholic beverages by two-dimensional near-infrared correlation spectroscopy [J]. Analytical Letters, 2016, 49(14): 2 279-2 289.
- [17] 郭玉珊, 刘建学, 李璇, 等. 基于近红外光谱技术的白酒基酒中乳酸的快速检测[J]. 食品工业科技, 2018, 39(20): 212-216.
- GUO Y S, LIU J X, LI X, et al. Rapid determination of lactic acid in base liquor based on near infrared spectroscopy [J]. Food Industry Science and Technology, 2018, 39(20): 212-216.
- [18] 高畅, 张宇飞, 辛颖, 等. 近红外光谱技术结合波段筛选用于白酒基酒总酯定量分析[J]. 中国酿造, 2021, 40(4): 155-158.
- GAO C, ZHANG Y, XIN Y, et al. Quantitative analysis of total esters in Baijiu base liquor by near-infrared spectroscopy combined with band selection[J]. Brewed in China, 2021, 40(4): 155-158.
- [19] ZHANG L, LI G, SUN M, et al. Kennard-Stone combined with least square support vector machine method for noncontact discriminating human blood species [J]. Infrared Physics & Technology, 2017, 86: 116-119.

(上接第 64 页)

- [22] 范桂萍, 普群, 李钊, 等. 玉溪市农业种植业农药使用现状及存在的问题分析[J]. 中国农药, 2022(9): 50-53.
- FAN G P, PU Q, LI Z, et al. Analysis on current situation and problems of pesticide use in agricultural planting industry of Yuxi City[J]. Journal of China Agrochemicals, 2022(9): 50-53.
- [23] CANTRELL C L, DAYAN F E, DUKE S O. Natural products as sources for new pesticides[J]. Journal of Natural Products, 2012, 75(6): 1 231-1 242.
- [24] MÖHRING N, INGOLD K, KUDSK P, et al. Pathways for advancing pesticide policies [J]. Nature Food, 2020, 1(9): 535-540.