

应用 ATR 红外光谱法识别不同陈酿方式的红葡萄酒

唐剑波¹, 李景明^{2*}, 李军会^{1,3}, 赵龙莲^{1,3*}, 张晔晔^{1,3}, 张录达¹

1. 中国农业大学信息与电气工程学院, 北京 100083
2. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083
3. 中国农业大学现代精细农业系统集成研究教育部重点实验室, 北京 100083

摘要 以三种不同陈酿方式的 96 个干红葡萄酒样品为试验对象, 用傅里叶变换中红外光谱仪外加衰减全反射(attenuated total reflectance, ATR)附件扫描其光谱, 然后分别用定性偏最小二乘法和支持向量机法建立三种不同陈酿方式葡萄酒的判别模型, 10 次随机划分建模集与预测集后建模, 不同模式识别方法所建模型的建模集、预测集的判别准确率均高于 90%。结果表明, 采用中红外 ATR 光谱技术结合模式识别方法对不同陈酿方式红葡萄酒进行快速识别是可行的。

关键词 葡萄酒; 陈酿方式; 衰减全反射; 中红外光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)04-0966-04

引言

葡萄酒营养丰富, 目前已知葡萄酒中大约含有 600 种对人体有益的成分, 特别是葡萄酒富含多酚类物质, 具有抑制冠心病、动脉粥样硬化等功效, 备受人们的关注^[1]。葡萄酒的陈酿是葡萄酒的成熟过程, 是陈酿型葡萄酒生产中一个必不可少的环节, 比较常见的陈酿方式有橡木桶陈酿和不锈钢罐陈酿; 近年来, 为了节省资源降低成本, 国内外葡萄酒行业普遍采用在不锈钢罐中加入橡木片的方法进行陈酿, 称为橡木片陈酿。橡木片陈酿可以获得与橡木桶陈酿相近的香气和口感, 但总体感官上缺乏橡木桶陈酿葡萄酒的和谐性和优雅度^[2]。而在密闭的不锈钢罐中, 因为缺少氧, 葡萄酒受还原作用影响较大, 多形成还原型香味。所以, 经过橡木桶陈酿的葡萄酒, 在口感、香味及外观上与橡木片陈酿以及不锈钢罐陈酿葡萄酒有着明显的品质和风格差异。对于上述不同陈酿方式葡萄酒品质的识别, 目前国内外主要还是利用品评专家的感官鉴别来判别, 普通消费者以及现有的葡萄酒品质分析方法还无法对其进行有效的分析判别。

中红外光谱技术广泛应用于定性判别分析, 其光谱范围^[3](400~4 000 cm⁻¹)主要体现的是分子各官能团基频振动的信息, 特征性强, 能够提供丰富的结构信息, 检测限较低, 约为 10⁻⁵~10⁻⁶。传统中红外光谱的分析制样技术比较

麻烦, 现代中红外光谱分析技术可以应用 ATR 光谱直接分析液态样品。ATR 光谱是利用红外光穿过高折射率晶体时产生的衰减反射特性得到的^[4]。衰减全反射中红外光谱法具有快速、简单的优点, 且其检测限较低, 葡萄酒中一些含量低但对葡萄酒的品质起决定性作用的芳香性物质可以在中红外光谱中体现。所以, 国内外已有较多应用中红外光谱技术研究葡萄酒的报道, 如应用中红外光谱技术实现葡萄酒品种^[5,6]、年份^[7]的识别; 运用中红外光谱技术对葡萄酒进行分级研究等^[8]。虽然中红外光谱技术在葡萄酒品种、年份的定性识别中均有应用, 但对葡萄酒陈酿方式的判别研究鲜有报道。本文应用中红外衰减全反射光谱技术结合定性偏最小二乘法(discriminant partial least squares, DPLS)^[9-11]及支持向量机法(support vector machine, SVM)^[12-14]建立橡木桶、橡木片和不锈钢罐三种不同陈酿方式葡萄酒的定性判别模型, 以期实现不同葡萄酒样品的快速鉴别。该研究有助于提高葡萄酒主要品质特性的人工智能识别水平、逐步消除传统的感官品评所带来的主观差异, 也有利于防止葡萄酒标识造假行为。

1 实验部分

1.1 材料

试验样品为中国农业大学葡萄与葡萄酒研究中心提供的

收稿日期: 2011-08-25, 修订日期: 2011-11-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(31101289)和教育部青年教师基本科研业务费项目(2009JS104)资助

作者简介: 唐剑波, 1986 年生, 中国农业大学信息与电气工程学院硕士研究生 e-mail: bojiantang@126.com

* 通讯联系人 e-mail: lyima@cau.edu.cn; zhaolonglian@yahoo.cn

2003年—2007年赤霞珠及美乐干红葡萄酒,产自河北怀来与昌黎。其中橡木桶陈酿葡萄酒样品45个,橡木片陈酿葡萄酒样品26个,不锈钢罐陈酿葡萄酒样品25个,共计96个酒样。

1.2 衰减全反射中红外光谱的测量

用BRUKER TENSOR 27傅里叶变换型中红外光谱仪外加衰减全反射附件扫描96个红葡萄酒样品的中红外衰减全反射光谱,扫描范围 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,光谱采样间隔 4 cm^{-1} ,扫描次数32。实验采用空气为参比在室温下进行光谱采集。

1.3 判别分析方法

采用两种模式识别方法:定性偏最小二乘法(DPLS)和支持向量机法(SVM)对不同陈酿方式的葡萄酒判别分析。

2 结果与分析

2.1 葡萄酒样品的ATR中红外光谱

96个红葡萄酒样品的中红外ATR光谱如图1所示。其中 $3\,450\text{ cm}^{-1}$ 有强吸收峰,主要是由葡萄酒中水和乙醇分子的O—H伸缩振动对红外光的吸收。 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰与C=C和C=O等基团伸缩振动有关,而 $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 附近吸收峰与C—O键等单键伸缩振动与骨架振动以及某些含氢基团的弯曲振动有关^[15]。

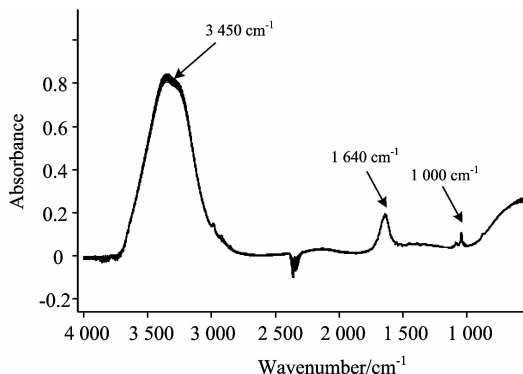


Fig. 1 Infrared spectra of red wine samples

2.2 不同陈酿方式红葡萄酒DPLS定性识别模型的建立

随机选择样品集的2/3(64个样品)为建模集,其余32个样品为预测集,用DPLS法建立不同陈酿方式的判别模型,为考察该方法所建模型的稳健性,连续10次随机划分建模集和预测集,建模集交叉验证的识别准确率和预测集的识别准确率如表1所示。

在DPLS中,以二进制码组来表示样品类属,样品有几类,二进制码组就有几位,每一位称为一个节点。经DPLS计算后,得到三类样品三个节点处的预测值,以任意两个节点处的预测值为坐标轴,绘制的样品分布图称为节点图。由节点图可以很直观的反应出各类别样品的分布情况。图2为其中一次DPLS建模结果的建模集和预测集节点图。

由表1可以看出,连续10次随机划分样品集所建DPLS判别模型的建模集和预测集识别准确率都较高且波动较小,

建模集交叉验证的平均识别准确率为97.81%,预测集平均识别准确率为95.33%。由图2可以看出,三种陈酿方式葡萄酒的区分效果较好,同种类型葡萄酒之间彼此聚集,不同类型葡萄酒之间彼此分离,只有个别酒样发生误判。因此,采用中红外衰减全反射光谱结合DPLS模式识别方法对不同陈酿方式红葡萄酒进行快速识别是可行的。

Table 1 Classification results of cross-validation and validation by DPLS for 10 times random setting off the samples

序号	建模集(交叉验证)识别准确率/%	预测集识别准确率/%
1	98.41	96.97
2	95.31	96.88
3	100	93.75
4	96.88	93.75
5	96.88	96.88
6	100	96.88
7	95.31	87.5
8	98.44	96.88
9	98.44	100
10	98.44	93.75
平均	97.81	95.33

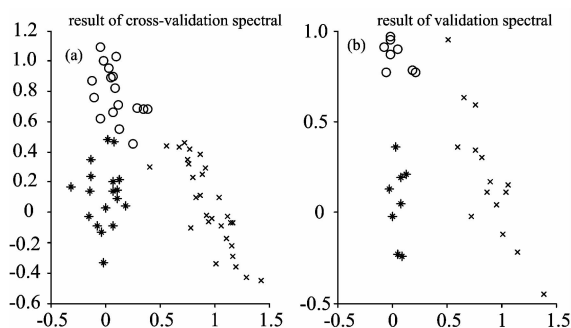


Fig. 2 Note views of wine samples, cross-validation (a) and validation (b)

×: Red wine aged in oak barrel;

○: Red wine aged with oak chips;

*: Red wine aged in stainless steel tank

2.3 不同陈酿方式红葡萄酒SVM定性识别模型的建立

同时采用了SVM方法对样品进行建模和预测分析。SVM模型中需要事先确定核函数的类型、惩罚因子C以及不敏感函数值 ϵ 等参数。惩罚因子C可以权衡分离超平面的“间隔”(Margin)值与容错能力之间的关系,C过大则容错能力下降,而C过小将导致训练不完全。不敏感函数值 ϵ 控制拟合训练数据不敏感区的宽度,能够影响用于建立预测函数的支持向量数。

对所有光谱进行归一化处理,然后进行主成分提取。当主成分对原始变量的解释度为99%时,所对应的前几个主成分作为SVM的输入,随机选择样品集的2/3(64个样品)为建模集,剩余32个样品为预测集。通过多次运算比较,采用RBF核函数建模,并通过留一法(leave one out, LOO)交叉验证寻找最好的惩罚因子C以及不敏感函数 ϵ 。当C值取2,

ϵ 值取 0.03 时, 判别模型效果较好。连续 10 次随机划分样品的建模集交叉验证的识别准确率和预测集的识别准确率如表 2 所示。

Table 2 Classification results of cross-validation and validation by SVM for 10 times random setting off the samples

序号	建模集(交叉验证)识别准确率/%	预测集识别准确率/%
1	90.63	96.88
2	90.63	93.75
3	95.31	93.75
4	95.31	90.63
5	93.75	96.88
6	95.31	93.75
7	95.31	90.63
8	93.75	96.88
9	95.31	90.63
10	95.31	93.75
平均	94.06	93.75

由表 2 可以看出, 连续 10 次随机划分样品集所建 SVM

判别模型的建模集和预测集识别准确率都较高且波动较小, 表明利用中红外衰减全反射光谱结合 SVM 模式识别方法对不同陈酿方式红葡萄酒进行快速识别也是可行的。

3 结 论

(1) 采用 DPLS 建立三种不同陈酿方式葡萄酒的判别模型, 连续 10 次随机划分样品集的建模集交叉验证平均识别准确率为 97.81%, 预测集平均识别准确率为 95.33%。

(2) 采用 SVM 建立三种不同陈酿方式葡萄酒的判别模型, 连续 10 次随机划分样品集的建模集交叉验证平均识别准确率为 94.06%, 预测集平均识别准确率为 93.75%。

(3) 连续 10 次随机划分样品集所建判别模型预测集识别准确率都较高且波动较小, 模型是稳定的。两种方法得到识别结果情况基本相当, 因此, 采用中红外衰减全反射光谱技术对于不同陈酿方式红葡萄酒进行快速识别是可行的。

(4) 进一步增加不同产地、品种的葡萄酒样品, 扩大建模样品的代表性后, 可进一步完善模型性能, 提高模型的应用价值。

References

- [1] ZHAO Er-lao, ZHANG Hai-rong, LI Man-xiu(赵二劳, 张海容, 李满秀). *Liquor-Making Science & Technology(酿酒科技)*, 2006, 148(10): 27.
- [2] WANG Zuo-ren, LI Fu-ze(王作仁, 李福泽). *Sino-Overseas Grapevine & Wine(中外葡萄与葡萄酒)*, 2002, 2: 62.
- [3] Guillen M D, Cabo N. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1997, 75: 1.
- [4] ZHONG Xi-hua(钟锡华). *Modern Optical Basis(现代光学基础)*. Beijing: Peking University Press(北京: 北京大学出版社), 2003.
- [5] Edelmann A, Diewok J, Schuster K C, et al. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49(3): 1138.
- [6] Roussel S, Bellon-Maurel V, Jean-Michel Roger, et al. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2003, 65(2): 209.
- [7] Picque D, Cattenoz T, Corrieu G, et al. *Sciences des Aliments*, 2005, 25(3): 207.
- [8] Lleti R, Melendez E, Ortiz M C, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 544(1): 60.
- [9] YAN Yan-lu, ZHAO Long-lian, YANG Shu-ming, et al(严衍禄, 赵龙莲, 杨曙明, 等). *Foundation of NIR Spectral Analysis and Its Application(近红外光谱分析基础与应用)*. Beijing: Light Industry Publishing House(北京: 中国轻工业出版社), 2005.
- [10] Botella C, Ferre J, Boque R. *Talanta*, 2009, 80(1): 321.
- [11] CHU Xiao-li, XU Yu-peng, LU Wan-zhen(褚小立, 许育鹏, 陆婉珍). *Modern Instruments(现代仪器)*, 2007, 13(5): 13
- [12] ZHENG Li-hua, LI Min-zan, SUN Hong, et al(郑立华, 李民赞, 孙红, 等). *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报)*, 2010, 26: 81.
- [13] XU Hai-tao(徐海涛). *Journal of Anhui Agricultural Sciences(安徽农业科学)*, 2010, 38(29): 16105.
- [14] CUI Wan-zhao, ZHU Chang-chun, BAO Wen-xing, et al(崔万照, 朱长纯, 保文星, 等). *Journal of Xi'an Jiaotong University(西安交通大学学报)*, 2004, 38(6): 562.
- [15] YAN Yan-lu(严衍禄). *Modern Instrumental Analysis(现代仪器分析)*. Beijing: China Agricultural University Press(北京: 中国农业大学出版社), 2010.

Discrimination of Different Aging Methods of Grape Wine Based on ATR Infrared Spectroscopy

TANG Jian-bo¹, LI Jing-ming^{2*}, LI Jun-hui^{1,3}, ZHAO Long-lian^{1,3*}, ZHANG Ye-hui^{1,3}, ZHANG Lu-da¹

1. College of Information and Electrical Engineering of China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. College of Food Science & Nutritional Engineering of China Agricultural University, Beijing 100083, China

3. Key Laboratory of Modern Precision Agriculture System Integration Research, Ministry of Education, Beijing 100083, China

Abstract A total of 96 red wines aged with 3 kinds of methods were included in this study, including 44 wines aged in oak barrel, 26 wines aged in stainless steel tank added with oak chips and 26 wines aged in stainless steel tanks. The infrared spectra of the wines were scanned by Fourier transform infrared spectrometer with attenuated total reflection (ATR) accessories. To classify the 96 different aged wines, discriminant partial least squares (DPLS) method and support vector machine (SVM) method were used to establish models respectively. In order to examine the stability of the discriminant model, modeling was repeated 10 times with two-thirds of samples randomly selected as cross-validation. All the models had high discriminating power with the classification accuracy of the cross-validation and the validation all higher than 90%. These results suggest that the infrared ATR spectroscopy combined with pattern recognition method is a promising tool for discriminating different aging wines.

Keywords Red wine; Aging; Attenuated total reflectance; Infrared spectroscopy

(Received Aug. 25, 2011; accepted Nov. 26, 2011)

* Corresponding author