

光谱分析的葡萄酒掺水鉴别方法

代双凤, 王楠, 张立福*, 黄长平

中国科学院遥感与数字地球研究所, 北京 100101

摘要 葡萄酒市场的迅猛发展,大量的中国优质葡萄酒也一直受假冒葡萄酒的侵害。假冒劣质葡萄酒的存在不仅影响中国优质葡萄酒的品牌,也会对人体产生一定的伤害。葡萄酒中掺水掺伪是制造假酒的最常见的手段,因此,对葡萄酒掺水掺伪的检测方法的研究也越来越受到国内外学者的重视。相比于传统的感官鉴定法、理化指标分析检验方法,具有快速、高效、无需破坏样本、非接触性等独特优势的可见-近红外光谱分析技术,更加适合于葡萄酒品质的快速检测。为了快速、准确的检测葡萄酒掺水问题,基于可见-近红外光谱构建了一种反映葡萄酒掺水程度的光谱吸收深度指数(DI),并设计构建了基于DI指数的葡萄酒掺水量的反演估算模型。首先采用长城解百纳葡萄酒(CC)、张裕解百纳葡萄酒(ZY)和西奥葡萄酒(XA)三种葡萄酒配制葡萄酒样本,分别提取相同量的葡萄酒作为实验对象,掺入比例为0%(未掺水的纯葡萄酒),4%,7.7%,11.1%,14.3%,17.2%的蒸馏水,获取样本共18份;另外对长城葡萄酒加大掺水比例,分别掺入比例为0%,20%,40%,60%,80%,90%的蒸馏水,获取样本数为6份,共获得24份掺有不同比例蒸馏水的葡萄酒样本。然后利用PSR-3500便携式地物光谱仪采集葡萄酒样本光谱数据,并对葡萄酒样本的原始光谱数据进行S-G滤波、特征波段选择、包络线去除等特征增强预处理;通过分析预处理后的葡萄酒样本的可见-近红外光谱特征,选取能反映葡萄酒掺水程度的837 nm处稳定的吸收特性,构建了葡萄酒掺水的光谱吸收深度指数(DI)。为了提高光谱吸收深度指数DI的稳健性,DI指数中光谱反射率的值均采用837 nm附近微小邻域均值进行计算。最后采用二次多项式拟合方法,给出了基于DI指数的葡萄酒掺水量的反演估算模型。选用长城解百纳葡萄酒在837 nm处微小邻域内光谱吸收深度指数DI值,同时选择长城葡萄酒样本中的七个样本作为模型预测集,另外4个样本作为测试集,对该葡萄酒掺水量的反演估算模型进行验证分析。实验结果表明,采用二次多项式拟合方法,该模型结果的精度R平方高达0.999 2,且该模型的估算值与真实值的平均相对误差为0.042 5,表明了基于DI指数所构建的反演估算模型不仅可以判定待鉴别葡萄酒是否掺水并且可以定量分析葡萄酒的掺水量。光谱吸收深度指数DI构建简单,且能够反映不同品牌的葡萄酒的掺水稀释程度。研究结果可为低成本、手持式简易的葡萄酒光谱检测设备的设计与研发提供科学依据,进一步促进可见-近红外光谱分析在葡萄酒品质无损检测及相关领域的应用推广。

关键词 葡萄酒;掺水;光谱分析;光谱吸收深度指数;无损检测

中图分类号: TP722.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)02-0548-05

引言

葡萄酒风味独特,富含多种营养成分,作为一种时尚、健康的饮品,深受世界各地消费者的青睐。葡萄酒市场的迅猛发展,中国大量优质葡萄酒也一直受假冒葡萄酒的侵害,如葡萄酒中掺水、添加人工色素等。假冒劣质葡萄酒的存在不仅影响中国优质葡萄酒的品牌,也会对人体产生一定的伤

害。因此对葡萄酒品质的检测显得尤为重要。

目前针对假冒伪劣葡萄酒的掺伪鉴别方法,大多是采用理化指标分析法,如气相色谱法鉴别葡萄酒真假^[1],高效液相色谱法识别人工色素^[2]、有机物掺伪^[3]等,这些方法处理较为专业、复杂,仅适用于实验室检测,不利于应用推广。相比于理化指标分析方法^[4-5],可见-近红外光谱分析技术因其具有无损、快速、样品不需预处理等优点而成为葡萄酒品质检测的研究热点^[6-8]。基于近红外光谱,结合傅里叶变换、

收稿日期:2017-11-30,修订日期:2018-04-18

基金项目:高分专项(04-Y20A35-9001-15/17)和国家自然科学基金项目(41501391)资助

作者简介:代双凤,女,1980年生,中国科学院遥感与数字地球研究所博士后 e-mail:shfdai@163.com

* 通讯联系人 e-mail:zhanglf@radi.ac.cn

化学计量学方法等,预测葡萄酒发酵过程中的酚类化合物的浓度、含糖量、乙醇等主要成分的变化^[9-10];结合 PLS-DA 法对来自不同产区、不同品种的葡萄酒进行溯源分析^[11],结合遗传算法和偏最小二乘法,实现对葡萄酒发酵中总酸含量和 pH 的无损检测^[12]等。可见-近红外光谱分析在生物柴油含水量检测^[13]、食品掺伪检测^[14]等已有广泛研究,但对于葡萄酒中掺水检测研究却鲜见报道。本文在对近红外光谱无损检测技术的研究基础上,通过分析葡萄酒样本光谱特征,构建简单、快速、实用的葡萄酒掺水鉴别方法及反演估算模型。这对于杜绝市场上假冒劣质葡萄酒的出现具有重要意义。

1 实验部分

1.1 样品制备与数据采集

样品来自北京某超市的长城解百纳葡萄酒(CC)、张裕解百纳葡萄酒(ZY)和西奥解百纳葡萄酒(XA)三种葡萄酒。分别取一定量的葡萄酒,掺入比例为 0% (未掺水的纯葡萄酒), 4%, 7.7%, 11.1%, 14.3% 和 17.2% 的蒸馏水,充分摇晃以保证样品均匀性,获得不同掺水量的葡萄酒样本 18 份(6份×3种葡萄酒)。另取等量的长城葡萄酒分别掺入比例为 0%, 20%, 40%, 60%, 80% 和 90% 的蒸馏水,获得六份大比例掺水量的葡萄酒样本作为进一步的验证。待蒸馏水均匀融入葡萄酒后,每个样本取 150 mL 用于光谱数据采集。

为降低杂散光的影响,光谱采集在光学暗室进行。用 PSR-3500 便携式地物光谱仪,光谱分辨率为 3.5 nm,光源为专用卤素灯。为了避免仪器噪声、人员操作等对光谱数据的影响,每次采集前将光源、光谱仪探头、标准参考板、葡萄酒样品四者的位置保持固定不变,同时对同一目标连续采集 5 条光谱,取 5 条光谱数据平均后的光谱数据。采集的葡萄酒样本光谱数据如图 1 所示。

1.2 光谱数据预处理

对葡萄酒样本数据进行预处理分为 Savitzky-Golay(S-G)滤波、波段选择、包络线去除三个步骤。

(1) S-G 滤波

S-G 滤波又称为多项式平滑,能够消除近红外光谱中的基线漂移等干扰因素,提高光谱数据的信噪比。

(2) 波段选择

原始光谱曲线共获取 1 024 个波段,从图 1 可以看出噪音明显的波长在 700 nm 以下和 1 000 nm 以上,700~1 000 nm 之间样本有较强的反射率,且在 830 nm 左右葡萄酒样本有明显的吸收特征。因此,为了提高运算效率和模型稳定性,去掉冗余的光谱,选取 759~936 nm 光谱区域内共 150 个波段进行分析。

(3) 包络线去除

为了有效的突出光谱曲线的吸收和反射特征,并且将其归一到一致的光谱背景上,对所选取 759~936 nm 光谱区域内共 150 个波段范围内的数据进行包络线去除操作。包络线去除后的数据利于和其他光谱曲线进行特征数值的比较,从而提取特征波段以供分析。

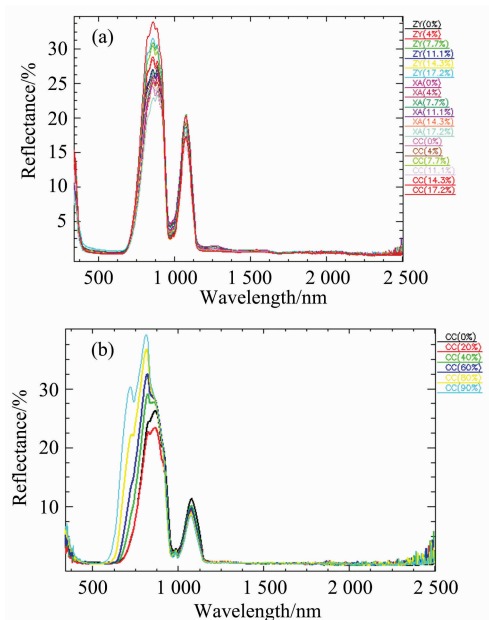


图 1 不同样本的原始光谱数据

(a): 掺水量在 20% 以下; (b): 掺水量在 20% 以上

Fig. 1 The original spectral data of different samples

(a): Water content is under 20%;

(b): Water content is more than 20%

1.3 光谱吸收深度指数构建

经过 S-G 滤波、波段选择及包络线去除后的光谱曲线如图 2 所示。在 837 nm 波长处,长城解百纳、张裕解百纳及西奥解百纳葡萄酒样品都呈现出明显的吸收特征,且随葡萄酒掺水量的增加,样品在该处的吸收深度逐渐增加。因此,根据这一特性可以构建葡萄酒光谱曲线的吸收深度指数(depth index, DI),通过 DI 值来反演葡萄酒的掺水量。

构建 DI 指数的公式如下

$$DI = 1 - \frac{u_c}{u_{c_s}} = 1 - \frac{u_c}{au_l + bu_s} \quad (1)$$

其中参数 a 和 b 满足

$$\begin{cases} a = 1 - b \\ b = \frac{\lambda_c - \lambda_l}{\lambda_s - \lambda_l} \end{cases} \quad (2)$$

式中, u_c , u_l 和 u_s 是波长 λ_l , λ_c , λ_s 对应的光谱值,且满足 $\lambda_l < \lambda_c < \lambda_s$ 。为提高 DI 指数的稳健性, λ_l , λ_c , λ_s 分别取其附近微小邻域均值进行计算,即

$$\begin{cases} \lambda_l = \frac{1}{N} \sum_{i \in \Omega_l} \lambda_i \\ \lambda_c = \frac{1}{N} \sum_{i \in \Omega_c} \lambda_i \\ \lambda_s = \frac{1}{N} \sum_{i \in \Omega_s} \lambda_i \end{cases} \quad (3)$$

其中, Ω_l , Ω_c , Ω_s 分别为以 λ_l , λ_c , λ_s 为中心波长的邻域集合, λ_i 为邻域内各个波长所对应的反射值, N 为邻域内波段的总数。

根据式(1)可知,光谱吸收深度指数 DI 能够刻画 837 nm

处葡萄酒掺水量的大小。随着葡萄酒掺入蒸馏水的比重越大，在 837 nm 波长处的特征吸收深度也会越大，DI 指数也将变大。因此可以看出，葡萄酒掺水量与 DI 指数近似呈线性关系，通过对 DI 指数多项式拟合，最终可以判定待鉴别葡萄酒是否掺水并且可以定量分析葡萄酒的掺水量。

取长城葡萄酒的掺水量低于 20% 的数据及掺水量高于 20% 的数据，根据式(1)计算 DI 指数的值，为了使得拟合后的函数更接近于真实值，采用二次多项式拟合，求得拟合函数如式(4)

$$f(x) = -4\ 625x^2 + 1\ 425.1x - 7.137\ 8 \quad (4)$$

由式(4)就可以定量分析葡萄酒的掺水量，从而达到葡萄酒的快速掺伪鉴定。

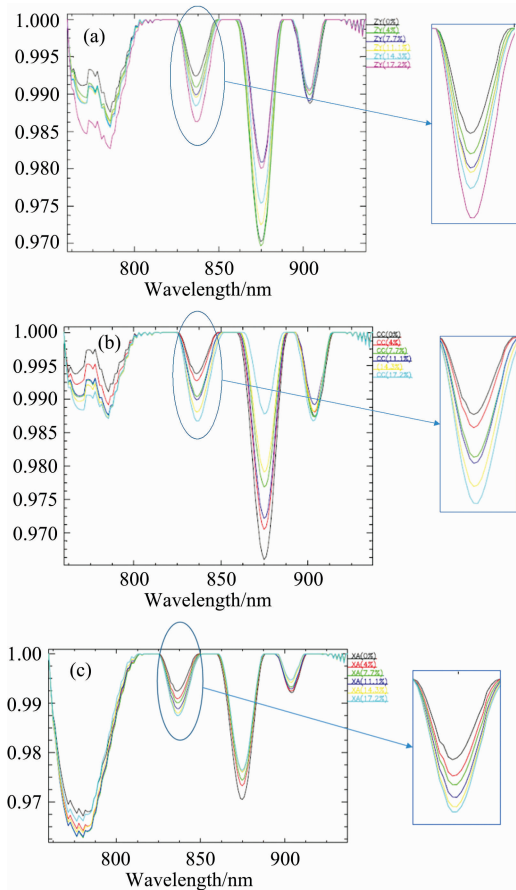


图 2 三种葡萄酒掺水量低于 20% 的预处理后数据

(a): 长城葡萄酒; (b): 张裕葡萄酒; (c): 西奥葡萄酒

Fig. 2 Preprocessed data of three kinds of wine with water content under 20%

(a): Changcheng wine; (b): Zhangyu; (c): Xiao wine

2 结果与讨论

图 1 给出了长城解百纳、张裕解百纳、西奥解百纳三种葡萄酒的原始光谱数据。利用本方法进行 S-G 滤波后，为减少计算量，提取 759~936 nm 光谱区域内共 150 个波段进行分析，去除包络线后的光谱数据如图 2、图 3 所示，不同颜色的曲线代表葡萄酒掺水量的不同。图 2(a)，(b)和(c)分别显

示了三种葡萄酒掺水量低于 20% 的预处理后光谱曲线，右侧曲线为葡萄酒掺水后敏感特征波段处的放大显示。图 3 显示了长城葡萄酒掺水量高于 20% 的预处理后光谱曲线。

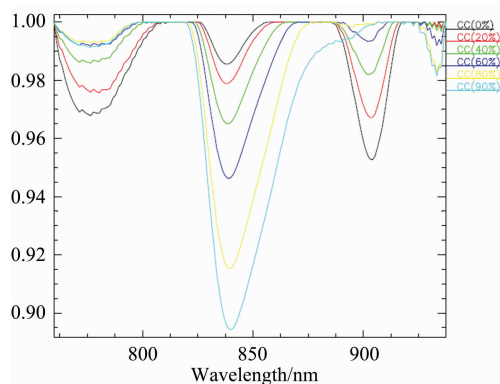


图 3 长城葡萄酒掺水量高于 20% 的预处理后数据

Fig. 3 Preprocessed data of Changcheng wine with water content more than 20%

如图 2 所示，在 837 nm 波长左右，三种葡萄酒样品都呈现出明显的吸收特征，且随着葡萄酒掺水量的增加，在该处的吸收深度逐渐增加，这一特征吸收谷即为葡萄酒对蒸馏水的一个典型吸收谷。当掺水量高于 20% 时，这一吸收特征更加明显，如图 3 所示。因此可以利用葡萄酒在 837 nm 处小范围邻域内的光谱吸收深度来进行葡萄酒掺水鉴定。

为验证估算模型的有效性，选取长城葡萄酒样本计算其在 837 nm 处微小邻域内 DI 值，同时选择其中七个样本作为模型预测集，七个样本的 DI 值如表 1 所示。从表 1 可以看出，随着葡萄酒中掺水量的增加，DI 值也越来越大。葡萄酒的含水量与 DI 值的关系如图 4 所示，通过二次多项式拟合可得式(4)所示的拟合函数，且 $R^2 = 0.999\ 2$ ，表明拟合效果良好。选择另外四个样本作为测试集，根据式(4)计算葡萄

表 1 不同含水量的长城葡萄酒的 DI 值

Table 1 DI value of different water content of Changcheng wine

CC 掺水量/%	DI 值	CC 掺水量/%	DI 值
纯 CC	0.006 146	40	0.038 485
11.1	0.012 278	80	0.082 521
14.3	0.013 741	90	0.102 431
20	0.021 060		

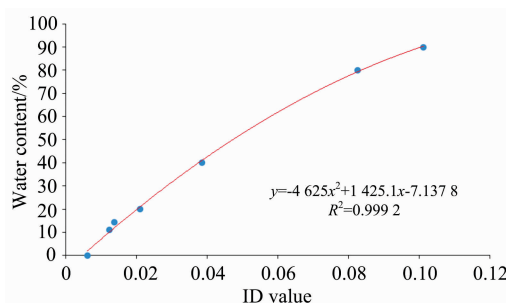


图 4 葡萄酒 DI 指数与掺水量的关系

Fig. 4 Relationship between DI index and water content in wine

表 2 长城葡萄酒估算结果
Table 2 The result of Changcheng wine

测试样本	真实值	估算值	偏差	相对误差
	/%	/%	(绝对值)	(绝对值)
样本 1	4	4.38	0.38	0.095
样本 2	7.7	7.95	0.25	0.032
样本 3	17.3	16.67	0.63	0.035
样本 4	60	59.64	0.46	0.007

酒掺水量的估值, 真实值与估算值的关系如表 2 所示, 其平均相对误差为 0.042 5, 表明了利用光谱吸收深度指数所建立的模型可以满足定量分析葡萄酒掺水的要求, 具有一定的有效性。

References

- [1] XIE Jian-jun, CHEN Xiao-fan, XIANG Da-peng, et al(谢建军, 陈小帆, 相大鹏, 等). *Liquor-Making Science & Technology(酿酒科技)*, 2012, 9: 107.
- [2] LIU Rui-ping, ZHAO Guang-xi, YANG Bo, et al(刘锐萍, 赵广西, 杨 帛, 等). *Liquor-Making Science & Technology(酿酒科技)*, 2018, 1: 41.
- [3] LI Guang, LI Qi, JIN Li-qiong, et al(李 广, 李 琪, 金丽琼, 等). *China Brewing(中国酿造)*, 2013, 32(11): 132.
- [4] LONG Fei, DING Yi(龙 飞, 丁 怡). *Liquor-Making Science & Technology(酿酒科技)*, 2014, 3: 97.
- [5] Zhong Y F, Ma A L, Ong Y S, et al. *Applied Soft Computing*, 2018, 64: 75.
- [6] Zhang Y L, Chen J B, Lei Y, et al. *Journal of Molecular Structure*, 2010, 974(1-3): 144.
- [7] Luis Aleixandre-Tudo, Nieuwoudt Helene. *Talanta*, 2018, 176: 526.
- [8] Luis Aleixandre-Tudo, Nieuwoudt Helene, Olivieri Alejandro, et al. *Food Control*, 2018, 85: 11.
- [9] Zhao J, Zhong Y, Jia T, et al. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 2017, 135(1): 31.
- [10] Luis Aleixandre-Tudo, Buice Astrid, Nieuwoudt Helene, et al. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(20): 4009.
- [11] LI Meng-hua, LI Jing-ming, LI Jun-hui(李梦华, 李景明, 李军会). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2015, 35(6): 1551.
- [12] JIA Liu-jun, ZHANG Hai-hong, WANG Jian, et al(贾柳君, 张海红, 王 健, 等). *Food and Fermentation Industries(食品与发酵工业)*, 2017, (2): 191.
- [13] CHEN Li-dan, ZHAO Yan-ru(陈立旦, 赵艳茹). *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报)*, 2014, 30(8): 168.
- [14] WANG Xiao-yan, WANG Xi-chang, LIU Yuan, et al(王小燕, 王锡昌, 刘 源, 等). *Food Science(食品科学)*. 2011, 32(1): 265.

3 结 论

利用可见和近红外光谱技术, 提出了一种快速、无损鉴别葡萄酒掺水的新方法。详细分析了长城葡萄酒、张裕葡萄酒及西奥纳葡萄酒样品的可见-近红外光谱特征, 并利用其在 837 nm 处稳定的特征吸收波段构建了光谱吸收深度指数 DI, 基于 DI 指数给出了定量分析葡萄酒掺水量的估算模型。实验表明了该模型不仅可以实现葡萄酒是否掺水的快速无损鉴别, 同时可以定量分析葡萄酒的掺水量, 具有一定的有效性。可为低成本、手持式简易的葡萄酒光谱检测设备的设计与研发提供科学依据。

Research on the Adulteration Detection of Distilled Water in Wine Based on Spectral Analysis

DAI Shuang-feng, WANG Nan, ZHANG Li-fu* , HUANG Chang-ping

Institute of Remote Sensing and Digital Earth, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

Abstract With the rapid development of wine market, a large number of Chinese high quality wine has been affected by inferior wine. The existence of fake inferior wine not only affects quality wine brand in China, will also do a certain harm to human body. Water adulteration in wine is the most common means of making fakes, therefore, study of wine water adulteration detection method has attracted more attention from the researchers both at home and abroad. Compared to traditional sensory assay method or physical and chemical testing methods operated in laboratory, visible/near infrared spectral analysis technology is more suitable for rapid detection of wine quality with the quickness, high efficiency, non-destruction and non-contact features. In order to detect the wine water blending problem rapidly and accurately, based on the visible/near infrared spectral analysis technology, this paper constructed a spectral absorption Depth Index (DI) to reflect the water degree blended in wine, and gave the wine mixing water inversion model based on DI Index to estimate the water content. First, this paper chose three kinds of wine including the Changcheng cabernet wine (CC), Zhangyu cabernet wine (ZY) and Xiaocabernet wine (XA) to create 18 wine samples with 0% pure wine (no water), 4%, 7.7%, 11.1%, 17.7% and 17.2% of distilled water in the three kinds of wine respectively, and to create other 6 wine samples with 0%, 20%, 40%, 60%, 80%, and 90% of distilled water in Changcheng wine. So there were totally 24 wine samples with different ratios of distilled water. Then, the wine spectral data were sampled using the PSR-3500 portable features spectrometer. After the preprocessing of the S-G filtering, special wavelength choosing, and continuum removing of the original spectral data, the visible/near infrared spectral features of wine samples were analyzed, and a spectral absorption depth Index (DI) of wine with distilled water was constructed using the stable spectral absorption property at 837 nm. In order to improve the robustness of DI index, the mean value of the spectral reflectance values near 837 nm small neighborhood was adopted. Finally, the wine mixing water inversion model based on DI index was created using the quadratic polynomial fitting method. To validate the inversion estimate model of the wine with water, the DI index of Changcheng cabernet wine was used, and seven samples were chosen as the prediction set, and the other four samples were chosen as test set in the experiment. Experimental results showed that the precision of R square value of the model is up to 0.999 2 with the quadratic polynomial fitting method, and the average relative error between the estimates of the model and the real value is 0.042 5. Experiments showed that the inversion estimated model based on DI index can not only identify whether the wine blended with water, but also make a quantitative analysis of the water content in wine. DI index was simple, and the DI index can reflect the water degree of different brands of wine. This study may provide a scientific basis for the design and development of low-cost and handheld portable spectrometers for wine detection, further promoting visible/near infrared spectral analysis technology in the quality detection of wine or other relative field.

Keywords Wine; Distilled water blending; Spectral analysis technology; Spectral absorption depth index; Nondestructive detecting

(Received Nov. 30, 2017; accepted Apr. 18, 2018)

* Corresponding author