

基于近红外及中红外光谱融合技术快速检测黄酒中的总酚含量及其抗氧化能力

焦爱权^{1,2}, 徐学明¹, 金征宇^{*1,2}

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学, 江苏 无锡 214122)

摘要: 为了实现对黄酒中总酚含量(TPC)及其抗氧化能力(TAC)的快速检测,探索了将傅立叶红外光谱技术应用于快速检测这两项重要指标的可行性。协同区间偏最小二乘算法(SiPLS)用于选出有效波长区间以提高模型的预测能力。支持向量机(SVM)和主成分分析(PCA)用来融合由 SiPLS 选出的中红外(ATR-IR)和近红外(FT-NIR)光谱的有效波段。实验结果表明基于 SiPLS 筛选的有效光谱变量而建立的偏最小二乘回归模型(PLS)的精度优于基于全光谱建立的经典 PLS 模型。基于 ATR-IR 建立的模型的效果略优于基于 FT-NIR 光谱建立的模型。此外,基于提取自 ATR-IR 合 FT-NIR 的有效区间而建立的 SVM 模型的预测能力要好于建立的 PLS 或 SiPLS 模型。因此,ATR-IR 及 FT-IR 结合特征谱区筛选方法可以作为理化检测的替代手段实现对黄酒中的 TAC 和 TPC 的快速检测,同时基于两种光谱的融合技术可显著提高模型的预测精度。

关键词: 黄酒;总抗氧化能力;总酚含量;数据融合;支持向量机

中图分类号: TS 261.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673—1689(2016)04—0357—07

Comparison and Joint Use of FT-NIR and ATR-IR Spectroscopy for the Determination of Total Antioxidant Capacity and Total Phenolic Content of Chinese Rice Wine

JIAO Aiquan^{1,2}, XU Xueming¹, JIN Zhengyu^{*1,2}

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In this study, Fourier-transform near infrared (FT-NIR) spectroscopy, attenuated total reflectance infrared (ATR-IR) spectroscopy and their combination for measurements of total antioxidant capacity (TAC) and total phenolic content (TPC) of Chinese rice wine (CRW) were compared. Synergy interval partial least-squares (SiPLS) algorithm was used to select wavelengths to improve PLS models and support vector machine (SVM) and principal component analysis (PCA)

收稿日期: 2015-01-09

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAD37B02;2012BAD37B06)。

作者简介: 焦爱权(1982—),男,江苏泰州人,工学博士,副教授,硕士研究生导师,主要从事食品组分与物性研究。

E-mail: jiaoaq@jiangnan.edu.cn

* 通信作者: 金征宇(1960—),男,江苏扬州人,工学博士,教授,博士研究生导师,主要从事食品组分与物性研究。

E-mail: jinlab2008@yahoo.com

were applied to pre-process the merged data from two individual instruments. It was observed that models based on the efficient spectrum intervals selected by siPLS were much better than those based on the full spectra. Models from ATR-IR performed slightly better than those from FT-NIR. Moreover, SVM models based on the combination of two spectroscopies were superior to those from either FT-NIR or ATR-IR spectra, while PLS models based on the same information performed worse than those based on a single spectrum, which may be explained by some non-linearity in the data. Therefore, the integration of FT-NIR and ATR-IR was possible and could improve the prediction accuracy of TAC and TPC in Chinese rice wine.

Keywords: Chinese rice wine, total antioxidant capacity, total phenolic content, data fusion, support vector machine

黄酒历史悠久,酒体柔和,颜色鲜亮,风味独特。黄酒的营养价值极高,含有 19 种氨基酸,其氨基酸总量比啤酒和葡萄酒要高出 2~36 倍,居各种酿造酒之首。黄酒不仅是一种富含营养的独特饮品,还经常在中药中使用^[1-2]。随着生活水平的不断提高,人们健康饮酒的意识逐渐增强,崇尚低度健康、营养保健的全新饮酒价值理念正在形成。抗氧化能力(TAC)和总酚含量(TPC)逐渐成为评价黄酒质量(功能特性)的两项重要指标。准确的对黄酒中的 TAC 和 TPC 进行定量分析不论对于黄酒的营养价值,还是对酒质的控制都具有重要的意义。

目前,黄酒中 TAC 的检测主要是基于 DPPH 法、ABTS 法、FRAP 法等。TPC 的检测方法则主要是酒石酸铁法和 Folin-Ciocalteu 法。高效液相色谱(HPLC)法检通常用来测定具体酚类组分的含量^[3]。尽管这些传统分析方法通常非常精密,但往往需要昂贵的化学药品,且耗时耗力,难以适应现代化的大工业生产。因此,急需一种简单、有效的手段来快速测定黄酒中的 TPC 和 TAC,从而降低成本、提高效率。

红外光谱技术是一种基于分子内部原子间的相对振动和分子转动等信息来确定物质分子结构和鉴别化合物的分析方法。其通常与化学计量学有机结合在一起通过建立数学模型以实现特定组分或特性的分类或预测。近年来,因其快速、绿色、适用范围广和可在线检测等显著优点,FT-NIR 和 ATR-IR 技术均已作为传统理化检测的替代手段被广泛应用于过程控制、品质鉴真和种类区分等诸多领域^[4-7]。在 TAC 和 TPC 的检测方面,已有许多研究者成功地将红外光谱技术(FT-NIR 和 ATR-IR)应

用到可可豆、红酒和橄榄等食品中的 TPC 或 TAC 的检测中^[8-10],然而,目前还没有采用 FT-NIR 或 ATR-IR 技术对黄酒中的 TAC 和 TPC 进行快速检测的报道。而且其他研究者建立的模型往往是基于全波长的偏最小二乘模型(PLS)。全光谱中包含很多共线变量和无关变量。如果这些冗杂变量包含在建模变量中,模型的预测精度和稳定性将不可避免的受到影响。因此,波长选择就显得尤为重要。此外,之前的研究主要是基于单一的光谱分析技术(FT-NIR 或 ATR-IR),还没有关于两者比较的研究。同时,也未发现用两者融合的方法来建立模型的报道。

作者同时采用 FT-NIR 和 ATR-IR 技术来实现对黄酒中 TPC 和 TAC 的快速检测,并使用波长选择算法提高模型预测精度,同时对比两种技术的优劣,还采用了数据融合技术串联 FT-NIR 和 ATR-IR 中的有效信息以期提高所建立的回归模型的稳健性。

1 材料与方法

1.1 样品来源

黄酒样品:购自无锡本地的家乐福和欧尚超市,其中 20 个样品来自“古越龙山”,23 个样品来自“会稽山”,23 个样品来自“沙洲优黄”,27 个样品来自“闽族红”,23 个样品来自“石库门”,共计 116 个样本。

1.2 仪器设备

Nicolet iS10 傅立叶红外光谱仪,Thermo Antaris II 傅里叶近红外快速分析仪;美国赛默飞公司产品。

1.3 实验方法

1.3.1 TAC 和 TPC 的测定 参考 Feliciano 等^[11]的

方法。首先将 25 mL 300 mmol/L 的醋酸盐缓冲液与 2.5 mL 溶解在 40 mmol/L HCl 溶液中的 Fe (II)-TPTZ 溶液 (10 mmol/L) 混合,再加入 2.5 mL 20 mmol/L 的 FeCl₃·6H₂O 溶液,震荡均匀后与 300 μ L 的酒样混合。室温下静置 10 min,于 593 nm 波长处测定吸光度。FRAP 试剂作为空白对照。TAC 采用 Trolox 当量表示(mg TEAC/L)。

TPC 采用经典的 Folin-Ciocalteu 法测定。首先,黄酒样品适当稀释使其吸光度在 0.20~0.80 的范围内。然后取 0.3 mL 稀释后的黄酒样品与 1.5 mL 福林酚试剂(0.2 mol/L)混合。静置 5 min,加入 1.2 mL 0.7 mol/L Na₂CO₃ 溶液。于室温暗处反应 120 min 后在 760 nm 波长处测定吸光度。TPC 含量采用没食子酸当量表示(mg/L)。

1.3.2 FT-NIR 光谱扫描 光谱采集条件为:扫描范围 4 200~10 000 cm⁻¹,光源 11.9 W/7 V 卤钨灯,扫描分辨率 8 cm⁻¹、工作电压 6 V、扫描次数 16 次。每个样品采集 3 次光谱,以克服样品的不均匀性。数据采集使用 RESULT 8.0 软件。

1.3.3 ATR-IR 光谱扫描 取 100 μ L 黄酒样品直接置于晶片上进行 ATR-IR 光谱扫描。光谱采集条件为:扫描范围 800~4 000 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 16,光谱间隔点 1.93 cm。使用去离子水按照与样品相同的条件扫描作为空白对照。每次完成扫描后,使用去离子水清洗晶片,并用纸巾擦拭干净。数据采集使用 OMNIC 软件。

1.3.4 多变量回归模型的建立 模型建立前,所有光谱首先经过 Savitzky - Golay 9 点平滑处理,然后采用标准矢量归一化(SNV)、多元散射校正(MSC)、一阶导数(D1)、二阶导数(D2)及消除趋势(BC)5 种预处理方法对 FT-NIR 和 ATR-IR 光谱进行处理以消除基线漂移或颗粒散射等影响造成的误差,从而能够的提取出光谱中的有效信息。依照 PLS 模型的交互验证均方根误差(RMSECV)的大小选出最佳的光谱预处理方法。通过比较,FT-NIR 的最佳预处理是 SNV,ATR-IR 光谱的最适预处理方法是 D1。SNV 处理过的 FT-NIR 光谱和 D1 处理后的 ATR-IR 光谱如图 1(b)和(d)所示。

所有的 116 个黄酒样品划分为两组:校正组和验证组。校正组样本用于黄酒各指标红外模型的建立,验证组样本用于验证所建模型的准确度与可靠性。所有样品依照 TAC(或 TPC)的化学参考值的大

小排序。然后连续 4 个样品为一个小组,4 个样品中的任意 3 个分配到校正组中,剩余一下分配到验证组中。最终,校正组有 87 个样品,验证组包含 29 个样品。

作者采用了线性模型 (PLS) 和非线性模型 (SVM) 两种模型。RMSECV、预测均方根误差 (RMSEP)、交互验证相关系数(R²(cal))、预测相关系数(R²(pre))及残余预测偏差 (RPD)被用来评价所建立的回归模型的预测性能。一般来说,R² 和 RPD 的值越大,RMSECV 和 RMSEP 值越小,模型的稳健性越好。R² 和 RPD 评价模型的标准如表 1 所示。所有数据分析均在 MATLAB 2010a 软件(美国 MathWorks 公司产品)平台上完成。

表 1 校正模型的评价标准

Table 1 Criteria used for the evaluation of the calibration models

R ²		RPD	
R ² ≥ 0.90	模型极好	RPD > 3	精度极好
R ² = 0.84~0.89	模型很好	RPD = 2.5~3.0	精度很好
R ² = 0.75~0.84	模型较好(可准确区分高、中、低值)	RPD = 2.0~2.5	精度一般
R ² <0.75	模型较差	RPD < 2.0	模型不能使用

2.1 黄酒中的 TAC 和 TPC 化学参考值结果分析

测定校正组和验证组中样品的 TAC 和 TPC 的平均值、标准偏差、变化范围和变异系数。黄酒的 TPC 质量浓度在 405.58~898.60 mg/L 之间,平均值则高达 668.92 mg/L。TAC 质量浓度在 48.86~276.14 mg/L 之间,平均值为 130.38 mg/L。TAC 和 TPC 的化学参考值范围均很宽,以校正组中数值为例,TAC 和 TPC 的 CV 值分别高达 48.21% 和 20.55%。作者采用的黄酒样品取自不同的产地和厂家,各个酒厂采用的酿造技术和生产原料不同。此外,即使是出自同一厂家的同一品牌的黄酒样品,它们的生产日期也有不同。这些因素都可能导致黄酒 TAC 和 TPC 的差异。此外,校正组中 TAC 合 TPC 的化学参考值范围包含了整个验证组的范围,且两个子集的标准偏差基本相同,这说明,所有的黄酒样品被合理的分配到了两个子集中。

2.2 黄酒的红外光谱(FT-NIR 和 ATR-IR)谱图解析

黄酒的红外光谱有着丰富的吸收峰。图 1(a)所示为所有黄酒样品的 FT-NIR 光谱图。由图可以看

出,FT-NIR 的主要特征峰在 6 896、5 100、4 453、4 338 cm^{-1} 附近。6 896、5 100 cm^{-1} 处的强峰分别与水和乙醇中 O-H 基团的伸缩振动和变形振动有关。本试验中,它们与目的指标(TAC 或 TPC)无关。位于 4 453、4 338 cm^{-1} 附近的特征吸收峰则主要是由 C-H 基团的组频和 O-H 基团的伸缩振动引起。此外,分别位于 5 917、5 586 cm^{-1} 处的两处小峰则主要归因于 CH_3 基团的一级倍频和来自葡萄糖和蔗糖中的 C-H 基团和 O-H 基团的伸缩振动^[12]。图 1 (c)所示为所有样品的 ATR-IR 光谱图。与 FT-NIR 谱图类似,其吸收峰主要来自于水和乙醇,因为它们是黄酒中的主要化学成分。其中 1 503~1 687、2 975~3 650 cm^{-1} 区域处的两个负的吸收峰是由水的伸缩振动产生的。乙醇的特征吸收峰则主要位于 1 042、1 085 cm^{-1} 处。位于 2 891~2 985 cm^{-1} 波段内负的吸收峰也与乙醇中的 CH_3 和 CH_2 中的 C-H 的伸缩振动有关。965~1 500 cm^{-1} 处的众多复杂的吸收峰则主要来源于糖类、有机酸和蛋白质的中的 CH-OH 的伸缩振动^[13]。不同黄酒样品吸收光谱波形相似,但又不完全重合,既显示了大样本群体的一致性,又体现出不同样品之间的差异。

2.3 模型构建和评价

2.3.1 基于 PLS 和 SiPLS 算法的回归模型

黄酒的成分组成十分复杂,含有多种多样的化学成分,有些光谱区间所包含的信息与黄酒的 TAC 和 TPC 之间缺乏相关性,如果输入变量中包含这些波长信息,会严重影响模型的预测精度,因此需筛选出特征区间。为了避免全光谱中存在的大量的共线和无关变量,采用协同区间偏最小二乘算法(SiPLS)从全波段中筛选出与 TAC 或 TPC 最相关的特征谱区,以提高模型的可靠性。SiPLS 将全波段等分成若干个子区间,然后组合其中的 2 个、3 个或 4 个子区间建立基于局部区间的回归模型,对比各个模型得到的 RMSECV, RESECV 值最小的模型所对应的子区间组合即是最佳区间组合^[14]。作者将整个光谱区划分为 11~25 个子区间。筛选结果如表 2 所示。

基于 FT-NIR 和 ATR-IR 建立的黄酒中 TAC 和 TPC 的校正模型的结果如表 3 所示。无论是基于 FT-NIR 还是基于 ATR-IR 所建立的 SiPLS 模型,均取得了令人满意的结果。TAC 和 TPC 的 SiPLS 模型的 R^2 (pre)均大于 0.90,而 RPD 值则均在 3.0 之上。依照表 1 所列出的评价回归模型效果的标准,这些

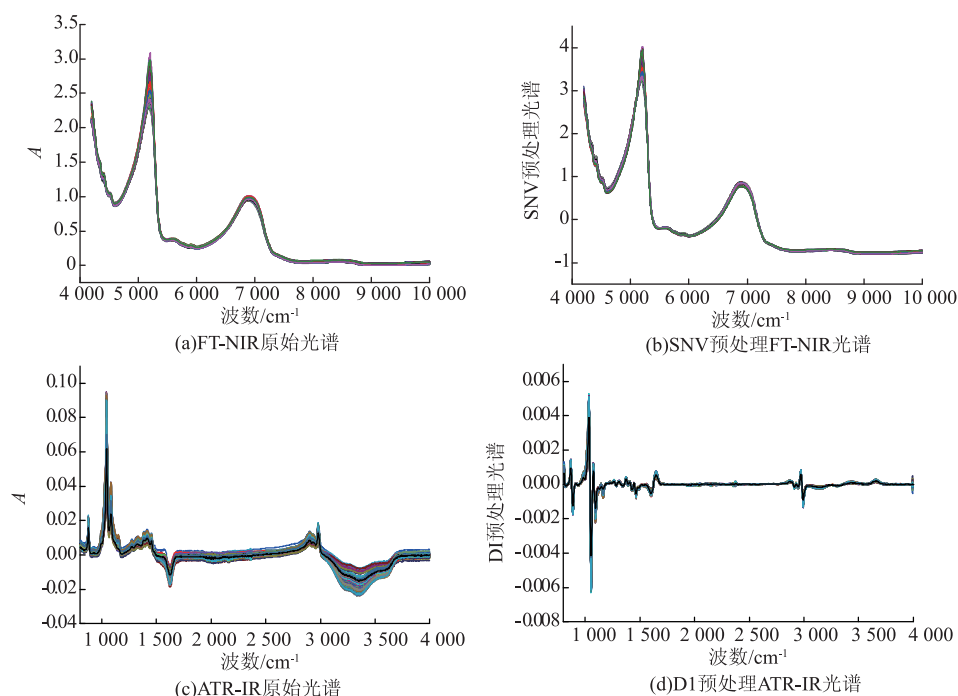


图 1 样品的 FT-NIR 和 ATR-IR 光谱图

Fig. 1 FT-NIR and ATR-IR of all samples

表 2 17 种氨基酸的最佳 SiPLS 参数
Table 2 Optimal parameters of SiPLS models for 17 amino acids

方法	区间数	TAC			TPC		
		区间组合	R^2	RMSECV	区间组合	R^2	RMSECV
FT-NIR	11	[3 8 9 11]	0.94	17.08	[6 8 9 11]	0.92	36.60
	12	[2 3 7 8]	0.93	18.72	[6 7 9 14]	0.93	35.55
	13	[2 7 11 13]	0.93	19.86	[4 6 8 9]	0.92	38.02
	14	[1 2 6 12]	0.93	19.53	[7 8 9 13]	0.93	36.28
	15	[2 6 7]	0.95	15.22	[6 9 11]	0.92	37.42
	16	[2 4 6]	0.95	14.30	[7 9 12 15]	0.93	35.21
	17	[2 5 8 11]	0.94	16.25	[3 6 8]	0.91	39.49
	18	[6 7 15]	0.93	18.54	[3 7 11 16]	0.94	34.73
	19	[3 6 16]	0.95	14.55	[6 7 8 16]	0.94	34.43
	20	[2 6 7 16]	0.95	14.01	[7 9 15 17]	0.93	34.76
	21	[2 3 6 7]	0.95	14.84	[6 9 11 17]	0.92	36.80
	22	[2 3 6 16]	0.94	17.77	[7 8 9 17]	0.94	34.31
	23	[3 7 18]	0.94	15.38	[7 8 12]	0.93	36.20
	24	[2 3 12 13]	0.94	15.38	[1 5 8 19]	0.92	37.84
	25	[2 4 9 16]	0.93	18.36	[6 9 18 19]	0.93	34.91
ATR-IR	11	[1 2 3 8]	0.91	15.15	[2 4]	0.93	48.71
	12	[2 5 12]	0.95	13.24	[2 3 4 6]	0.92	51.31
	13	[2 3 12]	0.95	13.50	[2 4 7 8]	0.92	51.91
	14	[2 4]	0.95	13.13	[2 4 8 13]	0.93	44.64
	15	[2 4 8 14]	0.94	13.64	[5 6 8]	0.93	48.01
	16	[2 5 11 13]	0.94	13.96	[4 8 13 16]	0.93	46.91
	17	[2 4 14]	0.95	13.47	[2 5 8 12]	0.92	49.42
	18	[2 4 5]	0.96	12.92	[4 5]	0.94	37.23
	19	[2 3 4 13]	0.92	14.59	[2 5 11 13]	0.93	41.81
	20	[1 3 4 11]	0.95	13.37	[2 4 5 14]	0.94	32.55
	21	[4 5 11 16]	0.90	15.49	[3 6 7 19]	0.93	44.50
	22	[2 4 5 14]	0.95	13.52	[3 6 10 14]	0.94	41.10
	23	[3 4 13 14]	0.91	14.98	[2 4 5 13]	0.94	34.12
	24	[2 3 4 14]	0.93	14.12	[4 5 7 8]	0.93	43.15
	25	[2 5 21]	0.93	14.25	[2 6 15]	0.94	40.82

SiPLS 模型均可用作黄酒中 TAC 和 TPC 的定量预测。值得注意的是 TAC 的 RMSEP (%) 较高,不管是基于 FT-NIR 还是基于 ATR-IR 建立的模型,即使经过 SiPLS 优化,其值仍大于 10。这可能与其较宽的变化范围有关。一般来说,范围越宽,RMSEP (%) 越大,反之亦然^[15]。这也与表 2 中数据吻合:与 TPC 相比,TAC 的 CV 值明显较大。

为突出 SiPLS 模型的优越性,本研究将 SiPLS

模型的结果与 PLS 模型的结果进行了对比。如表 4 所示,基于有效区间建立的 SiPLS 模型的效果明显好于基于全波段的经典 PLS 模型的效果。全光谱区内含有大量与 TAC 或 TPC 无关的冗余信息,特别是水的吸收,这些噪音信息和无关信息的加入无疑将会影响模型的可靠性。SiPLS 模型是通过筛选出与目标变量最相关的几个光谱子区间而建立的模型,简化了模型的同时最大程度的保留了有效信

表 3 不同校正模型的结果对比

Table 3 Comparison of results of different calibration models

	模型	指标	$R^2(\text{cal})$	RMSECV	RMSECV/%	$R^2(\text{pre})$	RMSEP	RMSEP/%	RPD	RER
NIR	PLS	TAC	0.93	16.99	13.03	0.91	18.71	14.70	3.30	12.22
		TPC	0.91	40.83	6.10	0.91	43.80	6.63	3.18	11.26
	siPLS	TAC	0.95	14.01	10.75	0.94	14.79	11.62	4.18	15.46
		TPC	0.94	34.31	5.13	0.94	35.34	5.35	3.94	13.95
MIR	PLS	TAC	0.93	16.22	12.44	0.92	17.25	13.55	3.58	13.26
		TPC	0.92	38.58	5.77	0.92	39.99	6.06	3.48	12.33
	siPLS	TAC	0.96	12.92	9.91	0.95	13.58	10.67	4.55	16.84
		TPC	0.94	32.55	4.87	0.94	33.97	5.14	4.10	14.51
Fusion	PLSC	TAC	0.91	18.89	14.49	0.90	20.67	16.24	2.99	11.06
		TPC	0.91	43.06	6.44	0.90	46.21	7.00	3.02	10.67
	siPLSC	TAC	0.93	17.17	13.17	0.92	18.34	14.41	3.37	12.47
		TPC	0.92	38.20	5.71	0.92	39.24	5.94	3.55	12.56
	siSVMC	TAC	0.98	7.96	6.11	0.98	8.40	6.60	7.36	27.23
		TPC	0.98	21.46	3.21	0.97	21.76	3.30	6.40	22.66

息。因此,与 PLS 模型相比,SiPLS 的性能有明显的提高。

2.3.2 基于 FT-NIR 和 ATR-IR 建立的模型的比较 如表 3 所示,ATR-IR 的模型精度略优于 FT-NIR。与 FT-NIR 光谱相比,ATR-IR 光谱反映的是分子振动的基频信息,其敏感性比 FT-NIR 高几个数量级,因此其吸收峰一般较为尖锐,重叠峰少,能够产生更多有效的特征吸收峰。此外,FT-NIR 对水更加敏感,这将不可避免的影响模型的预测效果。因此,与 FT-NIR 相比,基于 ATR-IR 建立的模型能产生更好的效果。

2.3.3 基于数据融合的回归模型 ATR-IR 和 FT-NIR 光谱基于不同的光谱区间,探测的分子振动信息也不尽相同。FT-NIR 趋向于探测倍频和组频信息,而 ATR-IR 则主要反映分子基频振动的信息。因此二者具有互补性。如果能够实现 FT-NIR 和 ATR-IR 光谱的融合,则会扩大信息的来源,提高回归模型预测黄酒中 TAC 和 TPC 的能力。

尝试建立了 3 种数据融合模型。第一种模型(PLSC)是 FT-NIR 和 ATR-IR 光谱数据的简单叠加。融合后的数列矩阵的行数等于样品的数量,列数为两种光谱数据的列数之和。如表 3 所示,无论对于 TAC 还是 TPC,PLSC 模型的效果均次于基于 ATR-IR 或 FT-NIR 建立的经典 PLS 模型的效果。这可能是由于两种来源的光谱数据的简单叠加反

而增加了模型的复杂性,从而影响了建模效果。为了解决这个问题,作者又尝试通过提取来自两种光谱的特征信息建立第二和第三种模型。首先,采用 SiPLS 由 FT-NIR 和 ATR-IR 光谱中提取出目标变量(TAC 或 TPC)的最佳子区间组合,归一化后,采用主成分降维提取出前几个主成分,提取出的来自 FT-NIR 和 ATR-IR 的主成分融合在一起作为输入变量建立回归模型,建立的 PLS 模型称为 SiPLSC,建立的 SVM 模型我们称之为 SiSVMC。SiPLS 模型的预测结果明显要好于 PLSC 的,但是又差于基于任何一种光谱(ATR-IR 或 FT-NIR)所建立的 SiPLS 模型。而 SiSVMC 模型则是所建立的模型中预测精度最好的。这是因为黄酒成分十分复杂,目标变量与光谱变量之间的关系趋于非线性。此外,来自不同信息源的数据的融合进一步增加了模型的非线性。因此,SiSVMC 模型的效果要明显好过 SiPLSC 模型的效果。

较之基于全波段建立的经典 PLS 模型,SiSVMC 模型的预测精度有显著提升。对于 TAC 来说,与基于 FT-NIR 和 ATR-IR 的经典 PLS 模型相比,SiSVMC 模型的 $R^2(\text{pre})$ 分别提升 7.22% 和 6.06%。对 TPC 来讲,则分别提高 7.51% 和 6.45%。另外,通过建立的 TAC 和 TPC 的 SiPLS 和 SiSVMC 模型的参考值与预测值的散点图分析,与 SiPLS 模型相比,基于数据融合的 SiSVMC 模型表现出更好的拟合效果。

3 结 语

以成品黄酒为研究目标,采用 FT-NIR,ATR-IR 及二者的数据融合对黄酒酒中的 TAC 和 TPC 进行了定量检测,同时利用 SiPLS 对波长变量进行优选,以提高模型的稳定性和预测精度。结果显示,经波长筛选,建模所用的变量数大大减少,运算时间

显著缩短,而且预测精度得到明显提高,表明了波长筛选的必要性。基于 ATR-IR 所建立的模型效果略好于基于 FT-NIR 建立的模型。此外,基于 SVM 的数据融合模型效果较基于单一光谱而建立的 PLS 或 SiPLS 模型均有显著提高。总的来说,红外光谱技术结合有效的波长筛选技术可以作为一种经济、绿色的方法用于黄酒中 TAC 和 TPC 的快速检测。

参考文献:

- [1] Li H Y, Jin Z Y, Xu X M, et al. Design and optimization of an efficient enzymatic extrusion pretreatment for Chinese rice wine fermentation[J]. **Food Control**, 2013, 32(2): 563-568.
- [2] Que F, Mao L C, Zhu C G, et al. Antioxidant properties of Chinese yellow wine, its concentrate and volatiles [J]. **LWT-Food Science and Technology**, 2006, 39(2): 111-117.
- [3] Silva S D, Feliciano R P, Boas L V, et al. Application of FTIR-ATR to Moscatel dessert wines for prediction of total phenolic and flavonoid contents and antioxidant capacity[J]. **Food Chemistry**, 2014, 150(0): 489-493.
- [4] 冯宇, 顾小红, 汤坚, 等. 中红外光谱与模式识别相结合鉴别茶叶种类[J]. 食品与生物技术学报, 2007, 26(2): 7-11.
FENG Yu, GU Xiaohong, TANG Jian, et al. Discrimination of tea varieties by mid-infrared spectroscopy combined with pattern recognition[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2007, 26(2): 7-11. (in Chinese)
- [5] Wu Z Z, Xu E B, Long J, et al. Measurement of fermentation parameters of Chinese rice wine using Raman spectroscopy combined with linear and non-linear regression methods[J]. **Food Control**, 2015, 56(0): 95-102.
- [6] 杨丽君, 李兆杰, 王静, 等. 傅里叶变换红外光谱技术对三种李斯特氏菌的快速分类检测[J]. 食品与生物技术学报, 2013, 32(2): 169-173.
YANG Lijun, LI Zhaojie, WANG Jing, et al. Rapid differentiation and identification of three species of Listeria by FT-IR spectroscopy[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2013, 32(2): 169-173. (in Chinese)
- [7] 宫元娟, 匡立学, 冯叙桥. 苹果近红外光谱无损检测技术的研究进展[J]. 食品与生物技术学报, 2012, 31(6): 570-574.
GONG Yuanjuan, KUANG Lixue, FENG Xuqiao. Advances on near-infrared nondestructive testing technology of apples [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2012, 31(6): 570-574. (in Chinese)
- [8] Huang X Y, Teye E, Sam-Amoah L K, et al. Rapid measurement of total polyphenols content in cocoa beans by data fusion of NIR spectroscopy and electronic tongue[J]. **Analytical Methods**, 2014, 6(14): 5008-5015.
- [9] Frago S, Acena L, Guasch J, et al. Quantification of phenolic compounds during red winemaking using FT-MIR spectroscopy and PLS-Regression, 2011, 59(20): 10795-10802.
- [10] Machado M, Machado N, Gouvinhas I, et al. Quantification of chemical characteristics of olive fruit and oil of cv Cobrancosa in two ripening stages using MIR spectroscopy and chemometrics [J]. **Food Analytical Methods**, 2014, DOI 10.1007/s12161-014-0017-2.
- [11] Feliciano R, Bravo M, Pires M, et al. Phenolic content and antioxidant activity of moscatel dessert wines from the Setúbal region in Portugal[J]. **Food Analytical Methods**, 2009, 2(2): 149-161.
- [12] Yu H Y, Niu X Y, Ying Y B, et al. A feasibility study on on-line determination of rice wine composition by Vis-NIR spectroscopy and least-squares support vector machines[J]. **Food Chemistry**, 2009, 113(1): 291-296.
- [13] Wu Z Z, Xu E B, Long J, et al. Monitoring of fermentation process parameters of Chinese rice wine using attenuated total reflectance mid-infrared spectroscopy[J]. **Food Control**, 2015, 50(0): 405-412.
- [14] Teye E, Huang XY, Takrama J, et al. Integrating NIR spectroscopy and electronic tongue together with chemometric analysis for accurate classification of cocoa bean varieties[J]. **Journal of Food Process Engineering**, 2014, 37(6): 560-566.
- [15] Shen F, Ying Y Y, Li B B, et al. Prediction of sugars and acids in Chinese rice wine by mid-infrared spectroscopy [J]. **Food Research International**, 2011, 44(5): 1521-1527.