

文章编号: 1001-3806(2011)05-0684-04

运用荧光光谱特征参量识别五粮液白酒

史院平¹, 朱拓^{1*}, 陈国庆¹, 高淑梅¹, 郑磊², 马超群¹

(1. 江南大学 理学院, 无锡 214122; 2. 江南大学 物联网工程学院, 无锡 214122)

摘要: 为了研究荧光光谱技术在白酒检测、识别中的应用, 对五粮液和用于比对的茅台醇、高沟等一些常见白酒的荧光光谱进行了检测, 得到了3维荧光光谱图, 发现五粮液与其中大部分白酒的3维荧光光谱有显著不同, 但与同属浓香型白酒的茅台醇有较大相似之处。为识别出五粮液, 首先提取出表征白酒荧光光谱的特征参量, 再借助最小二乘支持向量机对其进行分类识别, 从而准确地将五粮液与其它白酒区分开来。结果表明, 提取的荧光光谱特征参量可以用于识别五粮液, 并且提取参量过程由计算机处理, 提高了识别效率。该方法可以推广应用于识别其它白酒, 为快速识别白酒提供了一种实用、有效的途径。

关键词: 光谱学; 识别; 荧光光谱; 最小二乘支持向量机; 白酒

中图分类号: O433.5 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-3806.2011.05.029

Identification for Wuliangye wine with fluorescent feature parameters

SHI Yuan-ping¹, ZHU Tuo¹, CHEN Guo-qing¹, GAO Shu-mei¹, ZHENG Lei², MA Chao-qun¹

(1. School of Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Internet of Things Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In order to achieve the application of fluorescent spectroscopy in the detection and identification of liquor, the three-dimension fluorescent spectrograms of Wuliangye wine and some common liquor such as Maotaichun and Gaogou, were drafted through the detection of their fluorescent spectra. These spectrograms show that the three-dimension fluorescent spectrogram of Wuliangye is distinct from those of the common liquors but similar to that of Maotaichun. To distinguish Wuliangye from other samples, firstly the characteristic parameters were extracted from its fluorescent spectra, and then those parameters were classified by the aid of least-squares support vector machine. Thus Wuliangye was distinguished from other liquors. The result indicates that the extracted characteristic parameters of fluorescent spectra can be used to identify Wuliangye, and the process of extraction is completed by computer, which improves the efficiency of identification. This method can be applied to identify other liquors and provide a more practical and effective way for liquor identification.

Key words: spectroscopy; identification; fluorescent spectra; least-square support vector machine; liquor

引言

中国白酒因地区的差异以及原料、辅料和酿造工艺的不同, 形成了各自独特的风格。白酒主要物质是水和乙醇, 但其中微量的有机物如酸类、醛类和酯类却是构成白酒不同风格的主要原因。据参考文献[1]中所述, 正是这些微量有机物对白酒的3维荧光光谱产生了主导影响, 不同风格白酒的微量有机物的种类和

含量是有差异的, 其荧光光谱特征不相同; 而同一香型派别的白酒所含主体有机物相同^[2], 其荧光光谱有一定相似之处, 但由于量比不同而存在差别。

荧光光谱法检测、识别白酒^[3-7]不同于其它白酒检测方法^[8-13], 它不需要对样品做前期处理, 而且操作简单快速, 通过荧光光谱可以表征白酒的特性和品质。常见荧光光谱可分为2维荧光光谱和3维荧光光谱, 3维荧光光谱较为直观地表现白酒整体的荧光光谱特征, 而2维荧光光谱则比较清晰地表现了白酒荧光峰的线宽特征。

前期以3维荧光光谱的荧光峰个数、主荧光峰的峰值波长及最佳激发波长作为参量对不同白酒进行识别的研究^[7], 取得了较好的识别效果。然而, 通过测定五粮液和茅台醇等一些常见白酒的荧光光谱发现, 同属川派浓香型的五粮液和茅台醇的3维荧光光谱有较大相似性。为更准确地将五粮液和其它白酒区分开

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK2009066); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(200802950005); 江苏省教育厅高校科研成果产业化推进项目资助项目(JH08-18; CX08B-088Z)

作者简介: 史院平(1985-), 男, 硕士研究生, 主要从事生物医学光学方面的研究。

* 通讯联系人。E-mail: tzu@jiangnan.edu.cn

收稿日期: 2010-10-22; 收到修改稿日期: 2010-12-02

来,作者在已有的3个特征参量基础上,再增加主荧光峰的线宽特征参量,并借助最小二乘支持向量机(least-squares support vector machine, LS-SVM)算法准确地将五粮液从其它白酒中识别出来。研究结果表明,运用主荧光峰的线宽特征参量,并结合荧光峰个数、主荧光峰的峰值波长和最佳激发波长等特征参量,能较好地地区分五粮液和其它白酒,而且提取特征参量环节交由计算机处理更为迅速,可以推广用来快捷、有效地识别其它白酒。

1 实验

1.1 仪器和样品

仪器为美国 Roper Scientific 公司生产的 SP-2558 多功能光谱测量系统。样品分别为两个不同批次的 52% vol 五粮液,以及 45% vol 分金亭、48% vol 洋河普曲、50% vol 国粹、39% vol 孔子酒庄、42% vol 稻花香、45% vol 茅台醇、46% vol 酒中仙、52% vol 前门楼二锅头、56% vol 北京二锅头、56% vol 红星二锅头、52% vol 红星二锅头酒特制、42% vol 酒中王、50% vol 高沟共 15 个。

1.2 实验方法

每种白酒样品各取 3 mL 左右盛于石英比色皿中,置于光谱测量系统的样品室内,在室温下开始实验。选择激发单色仪系统中的光栅为每毫米 1200 刻线的闪耀光栅(闪耀波长 300 nm),发射单色仪中用每毫米 150 刻线光栅(闪耀波长为 500 nm),通过调节激发单色仪选择不同波长激发光来激励试样,产生的荧光将通过发射单色仪由 CCD 采集,然后实时输入计算机,测得荧光光谱图。激发波长选择从 200 nm 到 500 nm 每隔 5 nm 取一个激发光,荧光测量范围从 200 nm 到 800 nm。

1.3 实验结果

实验表明,在短波长光的激励下,五粮液和其它白酒均有较强的荧光。将发射波长设为 x 轴,激发波长设为 y 轴,荧光相对强度设为 z 轴,得到样品的 3 维荧光光谱等高线图,以五粮液、茅台醇、红星二锅头、红星二锅头特制、高沟、分金亭、洋河普曲和国粹为例,如图 1 所示。从图中可以看出,五粮液与其中大部分白酒的整体荧光光谱有明显差异,而与茅台醇最为相似。

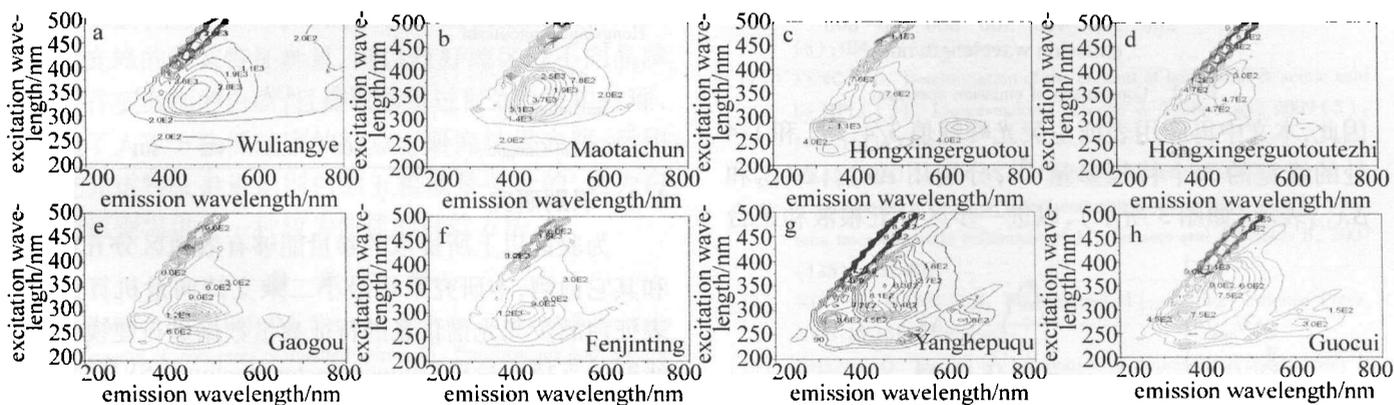


Fig. 1 3-D fluorescent spectra of liquor

2 光谱特性分析及识别研究

2.1 白酒荧光光谱分析及参量提取

白酒的 3 维荧光光谱一般有一个或几个荧光峰,且都有一个相对强度最大的较突出的荧光峰,称其为主荧光峰,此时激发波长为最佳激发波长。如图 1 所示,比较白酒的 3 维荧光光谱发现,不同品牌的白酒其荧光光谱存在明显的不同,表明荧光光谱可以作为白酒的指纹特征。同一品牌的红星二锅头和红星二锅头酒特制均有 4 个荧光峰,主荧光峰位于 330 nm 附近,最佳激发波长在 290 nm 左右,其余荧光峰的位置基本一致,仅存在荧光强度上的差别,表明同一品牌的白酒其荧光光谱具有相似性。不同品牌但同属川派浓香型的五粮液和茅台醇,其荧光

光谱亦有明显相似之处,二者均有两个荧光峰,主荧光峰位于 445 nm 附近,最佳激发波长分别在 345 nm 和 360 nm 左右,荧光范围大约在 300 nm ~ 600 nm 之间,表明同一香型派别的白酒荧光光谱具有一定的相似性;这两种白酒与其它白酒相比,其独特之处是当激发波长范围在 260 nm ~ 280 nm 之间没有荧光产生,而其它白酒在该激发波长范围内均有或强或弱的荧光,表明川派浓香型白酒与其它香型派别的白酒存在某种或某些物质上的差异;五粮液和茅台醇的主荧光峰的峰值波长与大部分白酒一样,均在 400 nm ~ 550 nm 之间,但此范围内的荧光强度相比其它白酒较强,根据荧光分析法^[14]并结合前期研究表明,该范围内的荧光是由白酒的微量物质主要包括酯类、酸类和醛类产生的,且五

粮液和茅台醇的微量物质的种类及含量要比其它白酒丰富些。

根据以上对白酒3维荧光光谱的分析表明,荧光峰反映的是白酒中的一种或几种组分,因而荧光峰能反映白酒的特性和品质。为区分五粮液和其它白酒,作者提取出3维荧光光谱的荧光峰个数(用 n 表示)、最佳激发波长(用 λ_{ex} 表示)、主荧光峰的峰值波长(用 λ_{em} 表示)作为白酒的指纹特征,结果发现五粮液与其中大部分白酒有很好的区分度,而与茅台醇区分度不够,如荧光峰个数都为2,且主荧光峰的峰值波长差异甚微,最佳激发波长差别亦不大,如表1所示。而通过比较五粮液和茅台醇的主荧光峰位置处的发射光谱(如图2所示),发现两者在线宽特征上存在明显的差别。

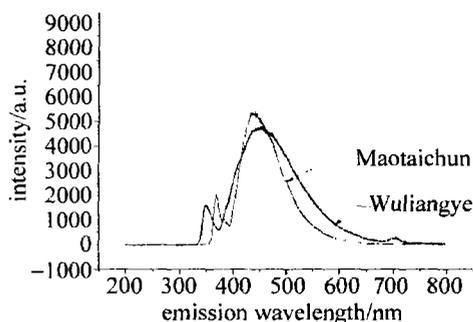


Fig. 2 Comparison of emission spectrum

因此,本文中再应用表征主荧光峰峰值3/4,1/2和1/4处的线宽的3个特征参量^[15],分别用 $\Delta\lambda_{3/4}$, $\Delta\lambda_{1/2}$ 和 $\Delta\lambda_{1/4}$ 表示(如图3所示),以进一步区分五粮液和茅台

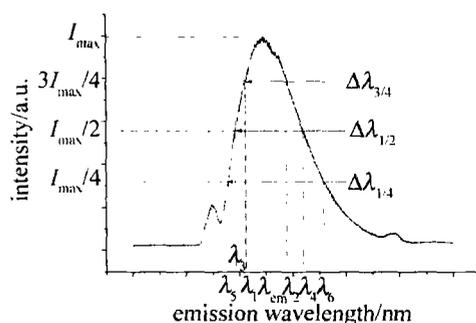


Fig. 3 Line width of major fluorescent peak

醇,其中 $\Delta\lambda_{3/4} = \lambda_2 - \lambda_1$, $\Delta\lambda_{1/2} = \lambda_4 - \lambda_3$, $\Delta\lambda_{1/4} = \lambda_6 - \lambda_5$, λ_{em} 为主荧光峰的峰值波长。为克服人工提取特征参量耗时、繁琐的不足,提高白酒识别效率,作者借助计算机编程在对所测数据运用小波包变换函数进行去噪、平滑处理后,自动提取出以上6个特征参量,如表1所示。从表1中可以很清晰地看到,两种不同批次五粮液的荧光光谱特征参量仅有细微的差别,表明所提取的特征参量稳定性和可靠性较好;五粮液和茅台醇的线宽特征有明显的差异,如其半宽度分别为133nm和92nm左右,因而可以据此将五粮液与茅台醇区别开来。

Table 1 Feature parameters of fluorescent spectra of liquor

sample	n	λ_{ex} /nm	λ_{em} /nm	$\Delta\lambda_{3/4}$ /nm	$\Delta\lambda_{1/2}$ /nm	$\Delta\lambda_{1/4}$ /nm
52% vol Wuliangye 1	2	345	446	89	134	160
52% vol Wuliangye 2	2	345	444	84	132	168
45% vol Maotai Chun	2	360	442	61	92	108
45% vol Fenjinting	1	305	417	58	100	169
48% vol Yanghepuqu	4	315	431	35	76	178
50% vol Guocui	5	285	336	89	146	196
39% vol Kongzijuzhuang	3	270	456	87	138	192
42% vol Daohuaxiang	1	375	429	31	50	113
46% vol Jiuzhongxian	5	285	337	61	93	133
56% vol Beijingerguotou	1	375	440	63	107	163
52% vol Qianmenlouerguotou	4	345	423	54	79	119
56% vol Hongxingerguotou	4	285	330	21	34	77
52% vol Hongxingerguotoutezhi	4	290	328	19	34	80
42% vol Jiuzhongwang	4	375	437	61	92	133
50% vol Gaogou	5	300	433	60	101	147

2.2 识别研究

为验证以上所提取的参量能够有效地区分五粮液和其它白酒,本研究采用最小二乘支持向量机算法对表征白酒荧光光谱信息的特征参量数据进行建模分类研究。支持向量机(support vector machine, SVM)是在统计学习理论的基础上建立起来的一种机器学习新方法,着重研究小样本情况下的统计学习规律。而最小二乘支持向量机是将最小二乘法引入到支持向量机中,在目标函数中增加误差平方和项,从而使2次规划问题转变成线性方程组求解,简化了计算的复杂性,较好地解决了小样本、非线性和高维数等实际问题,在模式分类领域得到了广泛的应用^[16]。

本文文中将实验所测得的15组样本数据分成两份,其中10组为训练样本,分别为五粮液1与分金亭、洋河普曲、国粹、孔子酒庄、稻花香、酒中仙、前门楼二锅头、红星二锅头、红星二锅头酒特制,用来进行建模训练;另外5组作为测试样本,用来检验训练样本时建立的类别参量之间函数关系的准确性,分别为五粮液2和茅台醇、北京二锅头、高沟、酒中王。

最小二乘支持向量机采用径向基核函数(radial basis function, RBF),利用交叉验证和网格搜索法优

化参量。分两种情况测试,如表2所示,以1和0分别表示与五粮液分为同类和异类。情况一是以荧光峰个数、最佳激发波长和主荧光峰的峰值波长作为输入变量时,茅台醇和五粮液2均被识别为五粮液1;情况二是以本文中提取的全部特征参量作为输入变量时,唯有五粮液2被识别为五粮液1。测试结果表明,增加线宽特征参量是有必要的,可提高识别精度,从而将五粮液和其它白酒较好地区分开来。

Table 2 Results of identification

test samples	situation 1	situation 2
52% vol Wuliangye 2	1	1
45% vol Maotaichun	1	0
56% vol Beijingeruotou	0	0
50% vol Gaogou	0	0
42% vol Jiuzhongwang	0	0

3 结论

由理论和实验结果表明,白酒成分及含量的不同是荧光光谱特征存在差异的根本原因,同一香型派别的白酒其荧光光谱具有较大相似性;运用所提取的荧光峰个数、主荧光峰的峰值波长和最佳激发波长以及主荧光峰的线宽特征参量,可以较好地区分不同品牌同一香型派别的白酒;且提取参量过程为计算机处理,克服了人工方法低效率的缺点。研究表明,运用荧光光谱特征参量识别白酒五粮液是可行的,这为白酒的识别提供了一种较为便捷的有效方法。

参 考 文 献

- [1] YANG J L, ZHU T, XU Y, *et al.* Study on ultraviolet fluorescence spectra of monomers of distilled spirits[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009,29(12):3339-3343(in Chinese).
- [2] SHAO Ch J, LI G, LI L, *et al.* Investigation on liquor flavor types and flavoring components[J]. Liquor-making Science & Technology, 2005(8):92-93(in Chinese).
- [3] GU E D, SHI A M, ZHU T, *et al.* Study on three-dimensional fluorescence spectra of yanghe classical distilled spirits[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008,28(12):2916-2920(in Chinese).
- [4] ZHU T, CHEN G Q, YU R P, *et al.* An experiment study of methanol absorption and fluorescent spectra induced by UV-light[J]. Laser Technology, 2006,26(2):291-294(in Chinese).
- [5] LAN X F, LIU Y, GAO Sh M, *et al.* Analysis of fluorescence spectra of alcohol and its characteristic[J]. Laser Technology, 2003,32(4):477-479(in Chinese).
- [6] YANG J L, ZHU T, WU H. Cluster analysis of distilled spirit based on three-dim fluorescent spectra[J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2009,20(4):495-498(in Chinese).
- [7] YANG J L, ZHU T, XU Y, *et al.* Application of three-dimensional fluorescence spectra technique to discrimination of distilled spirits based on support vector machines[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010,30(1):243-246(in Chinese).
- [8] CHEN Y H, SHEN R F, CHEN H H. In graphite oven atom absorption spectrographic methods for determination of white liquor lead[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2008,18(9):1778-1779(in Chinese).
- [9] WANG L, JI K L, XU Y. Near infrared spectroscopy and its application prospect in quality control of liquor[J]. Liquor-making, 2005,32(5):17-19(in Chinese).
- [10] LI CH W, WEI J P, SUN S Q, *et al.* Identification of maotai-flavor liquors by FT-IR [J]. Liquor-making Science & Technology, 2006(11):56-58(in Chinese).
- [11] CHENG J S. Determination of flavoring compounds in liquor by gas chromatography [J]. Liquor-making Science & Technology, 2006(8):104-107(in Chinese).
- [12] FENG X D. Determination of the content of lactic acid & acetic acid by HPLC [J]. Liquor-making Science & Technology, 2009(5):115-116(in Chinese).
- [13] FRANCIOSO L, BJORKLUND R, KRANTZ-RULCKER T, *et al.* Classification of multiple defect concentrations in white wine by platinum microelectrode voltammetry[J]. Sensors and Actuators B, 2007(125):462-467.
- [14] XU J G, WANG Z B. Fluorimetry [M]. Beijing: Science Press, 2006:15-16(in Chinese).
- [15] CHEN G Q. Studies on application of fluorescence spectroscopy in food safety supervision[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2010: 63-79(in Chinese).
- [16] VAPNIK V. Statistical learning theory[M]. New York: John Wiley and Sons Inc., 1998: 401-567.
- [9] JOO K N, ELLIS J D, SPRONCK J W, *et al.* Simple heterodyne laser interferometer with subnanometer periodic errors[J]. Optics Letters, 2009,34(3):386-388.
- [10] CHEN Z F, LU H B, ZHANG Sh Z. A novel wide range nano-resolution ultra-precise diameter measurement instrument[J]. Aviation Precision Manufacturing Technology, 2001,37(4):32-34(in Chinese).
- [11] CHU X Ch. Research on key technology of nanometer displacement measurement by grating [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2005:12-14(in Chinese).
- [12] XU D M, WENG C F, LEI M R. Research on the high accuracy displacement measuring and display system[C]//Chinese Society Modern Technology Equipment 7th International Symposium on Test and Measurement. Beijing: International Academic Publishers, 2007:3515-3518(in Chinese).
- [13] CHAN H M, YEN K S, RATNAM M M. Crack displacement sensing and measurement in concrete using circular grating Moiré fringes and pattern matching [J]. Proceedings of SPIE, 2008,7155:715529/1-715529/8.

(上接第602页)

221-223.