

基于二维相关近红外光谱的老陈醋醋龄鉴别

张志勇¹, 韩宁¹, 周涛¹, 贾丽艳², 武同辉¹, 杜鸿志¹, 吴谦¹

(¹山西农业大学农业工程学院 山西太谷 030801

²山西农业大学食品科学与工程学院 山西太谷 030801)

摘要 采用二维相关近红外光谱技术与判别分析(DA)方法相结合鉴别不同醋龄的老陈醋样品。选取 5 个醋龄共 100 个老陈醋样品,在室温下采集所有样品的一维近红外光谱。以醋龄作为外扰因素,构建各样品在 1 001~1 830 nm 波段范围的二维相关同步谱和异步谱,分析其二维相关谱图的光谱特征。基于二维相关同步谱的对角线数据(即自相关谱),建立不同醋龄老陈醋样品的判别分析模型,模型校正集的识别准确率为 97.3%,预测集识别准确率为 96%。研究结果表明,所提出的方法可提供随醋龄变化的更多光谱特征信息,为老陈醋醋龄快速鉴别提供一种精度高的分类模型。

关键词 老陈醋; 醋龄鉴别; 判别分析; 二维相关近红外光谱

文章编号 1009-7848(2023)08-0389-07 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.08.038

山西老陈醋历史悠久,以酸甜、鲜香、绵柔的口感和丰富的营养和保健功效,位居中国四大名醋之首,素有“天下第一醋”的盛誉,是中国地理标志产品,其“冬捞冰,夏伏晒”的独特酿制技艺更是国家级非物质文化遗产^[1]。然而,一些不法商贩为了谋取更多的利益,用勾兑醋冒充酿造醋混淆年份,以假乱真、以次充好,这不但损害了消费者权益,也影响了老陈醋的市场秩序^[2]。为了维护消费者合法权益,促进山西老陈醋产业安全高质量发展,研究一种快速、准确的老陈醋品质检验方法具有重要意义。

目前,用于醋龄鉴别研究的方法种类繁多。金鸿娟^[3]通过嗅觉可视化技术对醋龄标志物进行识别,建立的 KNN 模型预测集准确率达到 90%。温丹华等^[4]通过确定川穹嗉的拉曼特征峰建立了基于拉曼光谱的老陈醋醋龄快速检测法。孙宗保等^[5]采用固相微萃取质谱(SPME-MS)技术获取镇江香醋质谱数据并结合多种化学计量法进行醋龄鉴别,建立的 BPANN 模型预测集准确率达到 99%。Jo 等^[6]利用电子鼻技术对山西老陈醋、意大利醋、日本黑醋进行主成分分析,建立醋龄鉴别模型,取

得良好的效果。然而,以上技术操作流程繁琐,仪器、设备价格昂贵,无法达到快速准确检测的目的。近红外光谱技术具有操作简单、分析速度快、绿色无损等特点,在食品定性判别领域被广泛应用^[7-9]。然而,老陈醋成分复杂,不同醋龄老陈醋样品的一维近红外光谱有严重重叠,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以提高光谱分辨率,可区分出在一维光谱中谱峰重叠部分的微弱特征吸收峰^[10-11],获得受到外扰后的光谱信息。Yang 等^[12]用二维相关近红外光谱技术对白酒掺假进行检验。林浩坚等^[13]采用二维相关光谱技术成功实现对木耳产地的鉴别。本文选取 5 个醋龄的 100 瓶山西水塔老陈醋作为研究对象,以醋龄作外扰对老陈醋的二维相关近红外光谱进行分析,提取不同醋龄样品的自相关谱数据,建立距离判别模型,实现老陈醋样本的醋龄鉴别。研究旨在为醋龄判别提供一个快速、准确的新方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

所有样品均采购于山西水塔老陈醋厂,老陈醋样品分别为 1 年,3 年,5 年,8 年,10 年共 5 个年份;每个年份各 20 瓶,每瓶均为不同生产批次。试验在 18 ℃室温下进行,防止温度给试验造成误差。

收稿日期: 2022-08-24

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

第一作者: 张志勇,男,博士,副教授

E-mail: zzyzy1979@163.com

1.2 仪器与设备

FieldSpec3 光谱仪,美国 ASD 公司。

1.3 方法

1.3.1 二维相关近红外光谱 利用美国 ASD 公司生产的 FieldSpec3 光谱仪采集样品透射光谱,波长范围是 350~2 500 nm,并利用 ViewSpecPro 数据处理软件提取样品吸光度数据。液体样品池为 10 mm 的石英比色皿,采集光谱前仪器预热 30 min 待仪器稳定后进行采集,每个样品扫描 8 次取平均值作为最终光谱信息。

二维相关近红外光谱的基本概念是由 Noda 在 1986 年首次提出的。在特定的外部扰动因素下,样品的近红外光谱可组成动态光谱矩阵 A_{xy} (x 代表样本数量, y 代表波长数)^[14]。根据 Noda^[15] 所提出的二维光谱理论,同步谱计算见式(1),异步谱计算见式(2)。

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

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

式中, x ——样品数; y ——波长数; T ——矩阵转置; N —— y 阶矩阵。

$$N_{mn} = \begin{cases} 0 & m=n \\ \frac{1}{\pi(m-n)} & m \neq n \end{cases} \quad (3)$$

在本文研究中,矩阵 A 包含两行光谱数据 ($m=2$)。第 1 行为不同年份样品的光谱数据,第 2 行为 1 年老陈醋样品的平均光谱数据。根据式(1)和(2)可计算得出所有样品的二维相关谱图并依次提取自相关谱数据。

1.3.2 数据处理 为降低原始光谱噪声,提高光谱信噪比,使用 MATLAB 对原始光谱进行小波变换预处理。通过比较不同阶数的 db 小波 (db3~db6) 在不同分解尺度下的老陈醋近红外光谱模型精度。选取 db6,分解层次为 3,运用软阈值法对原始一维光谱进行滤波降噪处理。

使用 SPSS 26.0 对试验样品进行净相关分析。净相关分析^[13]是指光谱中 2 个吸光度变量与第 3 个变量(波长/nm)相关时,不考虑第 3 变量的影响,单独研究 2 个相关变量密切程度的方法。所得的数值结果为净相关系数用 R 表示。 R 值越小,差异性越大,样本更容易区分。

$$R_{xy} = \frac{R_{xy} - R_{xj}R_{yj}}{\sqrt{1-R_{xj}^2} \sqrt{1-R_{yj}^2}} \quad (4)$$

利用周涛等^[16-17]研制的二维相关光谱软件进行二维谱图的分析;利用 Origin2021 绘制样品的二维相关谱图。

判别分析^[18]是根据样本组成成分间的差异对样本判别的。本研究中选用马氏距离对不同醋龄老陈醋通过样本的质心坐标来判定校正集与预测集中样本的类别归属。

2 结果与分析

2.1 样品近红外光谱分析

由于 350~1 000 nm 波段范围光谱数据包含了大量的背景和仪器噪声,1 831~2 500 nm 波段范围光谱无明显起伏变化,可视为“无信息变量”^[19],故选取 1 001~1 830 nm 波段光谱进行分析。

图 1 为经过小波变换预处理后的 5 个不同年份样品的近红外光谱图。光谱整体特征相似,从光谱中可以看出在 1 500 nm 和 1 770 nm 左右有 2 个明显的特征吸收峰,1 160 nm 左右存在 1 个较弱的吸收峰。老陈醋主要由水和乙酸组成,水分子吸收峰强烈,1 500 nm 左右是水分子的 1 倍频吸收波段,1 770 nm 左右是醋酸等有机酸中的 C-H 2 倍频吸收波段。1 160 nm 左右的弱吸收峰是由 C-H 3 倍频伸缩振动所引起的^[18]。

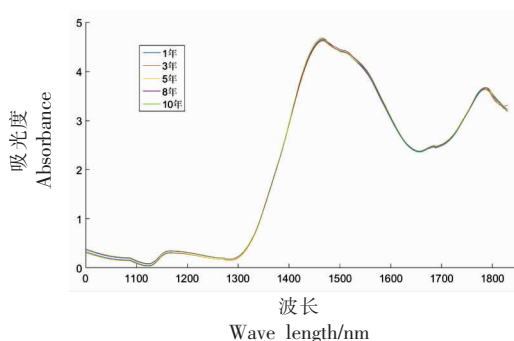


图 1 5 种醋龄老陈醋样品的近红外光谱曲线

Fig.1 Near-infrared spectral curve of five vintage aged vinegar samples

2.2 净相关性分析

净相关分析可以通过剔除波长对吸光度的影

响来衡量样本间的相似程度。表 1 是 5 个年份老陈醋的净相关系数,由表可知,不同年份老陈醋之间的净相关系数都较高,最小值为 0.933,说明不

同醋龄的老陈醋近红外光谱非常相似,直接利用近红外光谱进行醋龄鉴别难度较大。

表 1 不同年份老陈醋之间原始光谱净相关系数

Table 1 The net correlation coefficient of near-infrared spectrum between old vinegars in different years

控制变量	样品	样品				
		1 年	3 年	5 年	8 年	10 年
波长	1 年	1.000	0.933	0.946	0.969	0.956
	3 年		1.000	0.964	0.942	0.948
	5 年			1.000	0.961	0.961
	8 年				1.000	0.972
	10 年					1.000

2.3 二维相关近红外光谱分析

本研究以醋龄作为扰动因素,得到老陈醋样品的二维相关同步谱和异步谱。二维相关光谱较一维光谱有更高的分辨率和解析能力,能将一维光谱上的重叠峰和弱峰区分开^[20-21]。二维同步谱反映了不同波长光谱强度的协同性,其对角线上的峰代表该处光谱在受到外部扰动时信号的敏感程度,称为自相关峰且总为正值。关于主对角线对称的峰为交叉峰,交叉峰代表不同波长处 2 个峰对应光谱强度变化的相似性。若 2 个波长对应的光谱信号强度变化一致,即同增或同减,则为正交叉峰;反之为负交叉峰^[22-23]。交叉峰反映了官能团之间存在分子间或分子内相互作用,交叉峰为正表明官能团受到外扰影响后响应一致,可能来自于同一物质。异步谱则反映的是在受到外界扰动后,2 个不同波数处光谱信号强度变化的先后顺序^[24]。

不同醋龄的老陈醋中乙酸含量和水分含量各不相同。图 2 为老陈醋样品的同步相关谱,从图中可以看到在 1 500 nm 左右和 1 800 nm 左右有 2 个较强的自相关峰,表明在这 2 个区域官能团受外扰因素影响反映强烈。关于对角线对称的有 3 个较强的交叉峰,分别位于(1 495,1 730),(1 495,1 770),(1 730,1 770) nm 处。对交叉峰正负进一步分析可知(1 730,1 770) nm 处交叉峰为正,说明 1 730 nm 和 1 770 nm 处的官能团可能来源于同一物质^[12]。由图 1 的近红外光谱分析可知 1 730 nm 和 1 770 nm 处的波峰主要来源于乙酸等有机

酸。验证了图 1 的分析结果。

图 3 为老陈醋样品的异步相关谱。根据 Noda^[15]的理论分析指出,在异步相关谱中 1 730 nm 和 1 770 nm 处未出现异步交叉峰,则进一步验证 1 730 nm 和 1 770 nm 处的波峰来自同一物质,即乙酸等有机酸中的 C-H。此外,在同步谱中(1 495,1 730) nm 和(1 495,1 770) nm 处交叉峰为正值,且同时在异步谱中出现交叉峰,表明 2 处波峰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,说明,2 处光谱信息来源不是同一物质^[12],根据图 1 的分析得知 1 495 nm 处官能团来源于老陈醋中的水分子。对同步谱与异步谱的分析得出了一致的结论。因此,与一维近红外光谱相比,二维相关光谱能够提供随醋龄变化的更加详细的光谱信息,有利于判别模型精度的提高。

2.4 醋龄判别分析

为保证试验模型准确,对所有样品进行马氏距离离群判别,在本研究中没有发现异常值样本。根据对二维相关近红外谱图分析可以得知,不同醋龄老陈醋样品在 1 400~1 500 nm 和 1 730~1 830 nm 区间光谱自相关峰有明显差异,因此选择距离判别分析对该波段二维光谱数据进行建模计算。然而,二维同步谱数据量大,如果将其作为分类数据变量容易造成数据冗余,降低模型效率,影响分类准确性。因此提取 1 400~1 500,1 730~1 830 nm 波段范围内同步谱对角线(即自相关谱)数据建立醋龄判别分析模型。

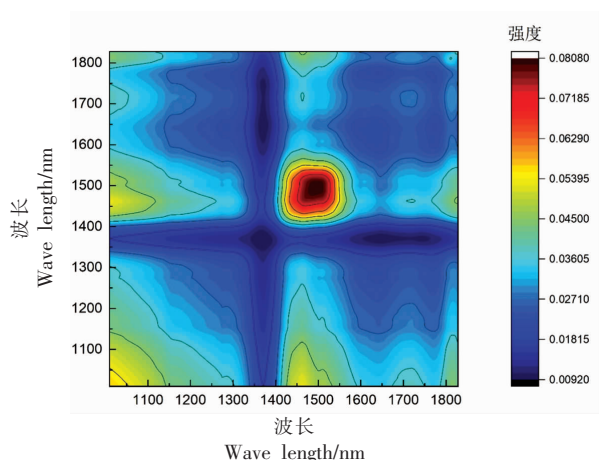


图2 二维同步相关谱

Fig.2 Two-dimensional synchronous correlation spectrum

根据 Kennard-Stone 算法将样本按 3:1 比例划分为校正集和预测集。每个年份随机抽取 15 瓶共 75 瓶样品作为校正集建立判别模型,分类结果如图 4 所示。

校正集 75 个样本中,有 2 个样本判别错误,所以校正集分类准确率为 97.3%,判别模型性能结果如表 2 所示。

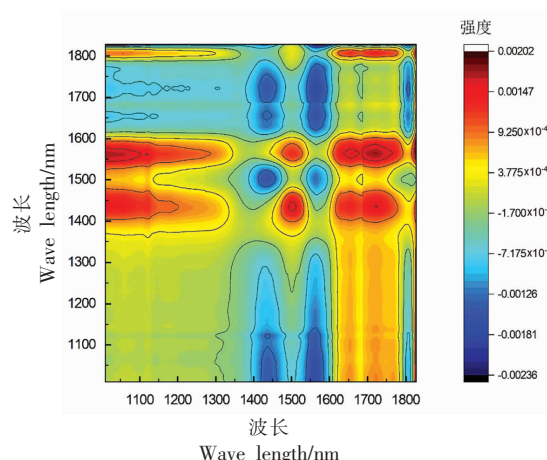


图3 二维异步相关谱

Fig.3 Two-dimensional asynchronous correlation spectrum

每个年份随机抽取 5 瓶共 25 瓶老陈醋样品作为预测集建立判别模型,预测集中 25 个样本的预测结果如图 5 所示。

预测集 25 个样本中,1 年、3 年、8 年、10 年老陈醋样品均被正确识别,只有 5 年陈样品中有 1 个样品判别错误,所以分类准确率为 96%,模型性能结果如表 3 所示。

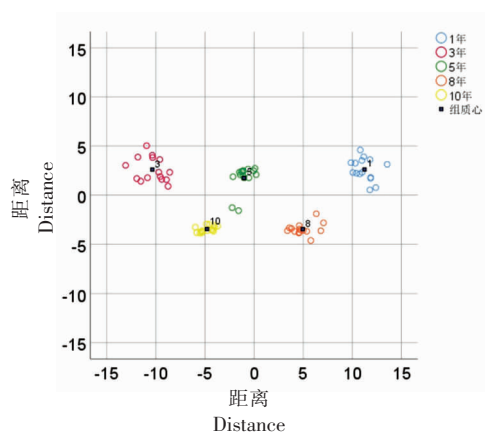


图4 判别分析模型校正集的结果

Fig.4 Discriminant analysis model calibration set results

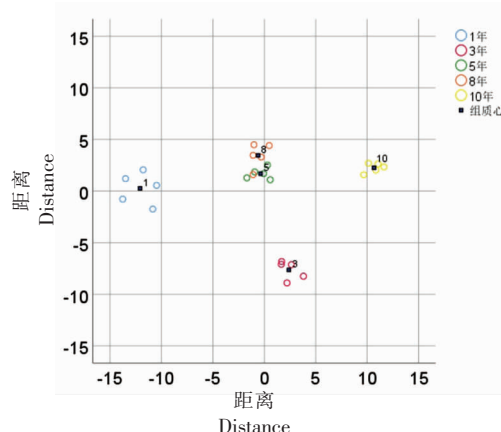


图5 判别分析模型预测集的结果

Fig.5 Discriminant analysis model prediction set results

表2 校正集分类结果

Table 2 Calibration set classification results

醋龄	1 年	3 年	5 年	8 年	10 年	总计
1 年	15	0	0	0	0	15
3 年	0	15	0	0	0	15
5 年	0	0	13	0	2	15
8 年	0	0	0	15	0	15
10 年	0	0	0	0	15	15

表 3 预测集分类结果

Table 3 Prediction set classification results

醋龄	1 年	3 年	5 年	8 年	10 年	总计
1 年	5	0	0	0	0	5
3 年	0	5	0	0	0	5
5 年	0	0	4	1	0	5
8 年	0	0	0	5	0	5
10 年	0	0	0	0	5	5

3 结论

本文介绍了 1 个基于二维相关近红外光谱技术对老陈醋醋龄鉴别的分析方法。通过观察一维近红外光谱图并对光谱数据进行净相关分析发现:不同醋龄样品的一维光谱特征非常相似,主要由水分子和乙酸等有机酸的特征吸收峰组成,直接利用近红外光谱进行醋龄鉴别难度较大。以醋龄作为外扰因素构建老陈醋样品的二维相关近红外光谱图。分析二维相关谱图得知,不同醋龄老陈醋样品在 1 400~1 500 nm 和 1 730~1 830 nm 波段范围,样品光谱信息有明显变化,为分类鉴别提供了依据。对 2 个波段范围内同步谱对角线(即自相关谱)数据建立醋龄鉴别模型,校正集识别准确率为 97.3%;预测集识别准确率为 96%。结果表明,二维相关近红外光谱技术可以有效提取随醋龄变化的光谱特征信息,实现对老陈醋醋龄的鉴别判定,该方法也为其它食品检测提供了参考。

参 考 文 献

- [1] 杨常伟, 杨小明. 山西传统酿醋工艺的传承与发展[J]. 广西民族大学学报(自然科学版), 2018, 24(1): 37-42, 65.
YANG C W, YANG X M. Heritage and development of Shanxi traditional brewing vinegar technology[J]. Journal of Guangxi University For Nationalities (Natural Science Edition), 2018, 24(1): 37-42, 65.
- [2] 陆辉山, 吴远远, 刘修林. 基于近红外光谱技术的老陈醋品质分析[J]. 中国调味品, 2017, 42(5): 103-106.
LU H S, WU Y Y, LIU X L. Analysis of mature vinegar quality based on near infrared spectroscopy technology[J]. China Condiment, 2017, 42(5): 103-106.
- [3] 金鸿娟. 基于嗅觉可视化技术的镇江香醋醋龄识别研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
JIN H J. Study on age discrimination of Zhenjiang aromatic vinegar based on colorimetric sensor array [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2016.
- [4] 温丹华, 李叶丽, 史晓亚, 等. 山西老陈醋醋龄拉曼光谱快速检测方法的建立[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(11): 242-247.
WEN D H, LI Y L, SHI X Y, et al. A rapid detection method to indicate the age of Shanxi mature vinegar based on raman spectroscopy[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(11): 242-247.
- [5] 孙宗保, 闫晓静, 刘源, 等. 基于 SPME-MS 技术识别不同生产工艺和醋龄的镇江香醋[J]. 中国食品学报, 2020, 20(8): 229-236.
SUN Z B, YAN X J, LIU Y, et al. The discrimination of production process and age of Zhenjiang aromatic vinegar based on SPME-MS[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(8): 229-236.
- [6] JO Y, CHUNG N, PARK S W, et al. Application of E-tongue, E-nose, and MS-E-nose for discriminating aged vinegars based on taste and aroma profiles[J]. Food Science and Biotechnology, 2016, 25(5): 1313-1318.
- [7] THIELGES M C, FAYER M D. Protein dynamics studied with ultrafast 2D IR vibrational echo spectroscopy[J]. Accounts of Chemical Research, 2012, 45(11): 1866-1872.
- [8] 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, 45(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 Industries, 2019, 45(18): 243-247.

- [9] 黄宝莹, 余之蕴, 王文敏, 等. 近红外光谱技术在乳制品快速检测中的应用研究进展[J]. 中国酿造, 2020, 39(7): 16-19.
HUANG B Y, SHE Z Y, WANG W M, et al. Research progress of near-infrared spectroscopy application in rapid detection of dairy products[J]. China Brewing, 2020, 39(7): 16-19.
- [10] 王哲, 李晨曦, 钱蕊, 等. 二维相关近红外光谱的植物油鉴别方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(10): 3230-3234.
WANG Z, LI C X, QIAN R, et al. Identification method of vegetable oil by two-dimensional correlation near infrared spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(10): 3230-3234.
- [11] 于海超, 刘刚, 欧全宏, 等. 月季花叶片的二维相关红外光谱研究[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(5): 288-294.
YU H C, LIU G, OU Q H, et al. Study on Chinese rose leaves by two-dimensional correlation in frared spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(5): 288-294.
- [12] 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): 2279-2289.
- [13] 林浩坚, 刘刚, 杨卫梅, 等. 二维相关红外光谱分析鉴别不同产地黑木耳[J]. 中国农业科技导报, 2019, 21(1): 154-163.
LIN H J, LIU G, YANG W M, et al. Discrimination of *Auricularia auricula* from different producing areas with two-dimensional correlation infrared spectroscopy [J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2019, 21(1): 154-163.
- [14] 于舸, 杨仁杰, 吕爱君, 等. 同步-异步二维中红外相关谱检测掺假芝麻油[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(4): 1105-1109.
YU G, YANG R J, LÜ A J, et al. Detection of adulterated sesame oil based on synchronous-asynchronous two-dimensional mid-infrared correlation spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(4): 1105-1109.
- [15] NODA I. Advances in two-dimensional correlation spectroscopy[J]. Vibrational Spectroscopy, 2004, 36(2): 143-165.
- [16] 周涛, 张爱民. 红外相关光谱分析软件: 2010SR029174[P]. 2010-06-13[2022-04-24].
ZHOU T, ZHANG A M. Infrared correlation spectral analysis software: 2010SR029174 [P]. 2010-06-13 [2022-04-24].
- [17] 周涛, 张爱民. 移动窗口二维相关红外光谱计算软件: 2010SR013465[P]. 2010-03-24[2022-04-24].
ZHOU T, ZHANG A M. Moving window 2D correlated infrared spectral calculation software: 2010SR013465[P]. 2010-03-24[2022-04-24].
- [18] 侯若羿. 基于近红外分析技术的老陈醋品质实时检测装置研究[D]. 太原: 中北大学, 2020.
HOU R Y. Research on the quality of mature vinegar and real-time detection device based on near infrared spectroscopy [D]. Taiyuan: North University of China, 2020.
- [19] 袁凯, 张志勇, 席前, 等. 3步混合变量选择策略在鸡肉近红外水分检测中的应用[J]. 食品与机械, 2020, 36(9): 72-76, 81.
YUAN K, ZHANG Z Y, XI Q, et al. Research on the application of three-step hybrid variable selection strategy in chicken moisture detection by near infrared[J]. Food and Machinery, 2020, 36(9): 72-76, 81.
- [20] 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, 49(5): 355-361.
- [21] LASCH P, NODA I. EXPRESS: Two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS) for analysis of spatially resolved vibrational spectra[J]. Applied Spectroscopy, 2018, 75(8): 963-970.
- [22] 孙海霞, 张淑娟, 李成吉, 等. 二维相关光谱的鲜核桃青皮含水率检测[J]. 食品科技, 2021, 46(1): 275-279.
SUN H X, ZHANG S J, LI C J, et al. Detection of moisture content on green peel of fresh walnut using two-dimensional correlation spectroscopy [J]. Food Science and Technology, 2021, 46(1): 275-279.
- [23] 刘亚超, 李永玉, 彭彦昆, 等. 近红外二维相关光谱的掺和米判别[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(5): 1559-1564.
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): 1559-1564.

- [24] SCHULZE H G, RANGAN S, VARDAKI M Z, et al. EXPRESS: Augmented two-dimensional correlation spectroscopy for the joint analysis of correlated changes in spectroscopic and disparate sources [J]. *Applied Spectroscopy*, 2020, 75(5): 520–530.

Identification of the Age of Aged Vinegar Based on Two-dimensional Correlation Near Infrared Spectroscopy

Zhang Zhiyong¹, Han Ning¹, Zhou Tao¹, Jia Liyan², Wu Tonghui¹, Du Hongzhi¹, Wu Qian¹

¹*College of Agricultural Engineering, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, Shanxi*

²*College of Food Science And Engineering, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, Shanxi*

Abstract Two-dimensional correlation NIR spectroscopy was combined with discriminant analysis (DA) method for the identification of aged vinegar samples of different vinegar ages. A total of 100 aged vinegar samples of five different vinegar ages were selected, and the 1D NIR spectra of all samples were collected at room temperature. The two-dimensional correlation synchronous spectra and asynchronous spectra of each sample in the wavelength range of 1 001–1 830 nm were constructed with the age of vinegar as the external disturbance factor, and the spectral characteristics of the two-dimensional correlation spectra of the samples were analyzed. Based on the diagonal data (autocorrelation spectrum) of the two-dimensional correlation synchronous spectra, a discriminant analysis model was established for the old aged vinegar samples with different vinegar ages, and the identification accuracy of the model calibration set was 97.3% and that of the prediction set was 96%. The results showed that the proposed method could provide more spectral feature information with vinegar age, and provide a classification model with higher accuracy for the rapid identification of aged vinegar.

Keywords aged vinegar; vinegar age identification; discriminant analysis; two-dimensional correlation near infrared spectroscopy