

基于高光谱联合流化床富集的红葡萄酒白藜芦醇检测

刘贵珊 房盟盟 冯愈钦 郭红艳 何建国

(宁夏大学农学院, 银川 750021)

摘要: 利用高光谱成像技术联合流化床富集技术对红葡萄酒中微量成分白藜芦醇的含量进行快速检测。通过高效液相色谱法检测红葡萄酒中白藜芦醇的含量,设计流化床富集装置,研究 HPD826、DA-201、AB-8、H103、HPD600 共 5 种树脂对红葡萄酒中白藜芦醇的富集效果,筛选出 H103 树脂富集效果最优。将 H103 大孔吸附树脂用于富集红葡萄酒中的白藜芦醇。获取吸附白藜芦醇后树脂的高光谱反射图像(900~1700 nm),对比 5 种光谱预处理方法(MSC、SNV、SG-S、RN、QN)对白藜芦醇含量的建模效果,优选出 RN 预处理方法;建立 PLSR、SVMR(LK-SVMR、PK-SVMR、RBF-SVMR 和 S-SVMR)、PCR 的 6 种回归模型,优选出 LK-SVMR 校正模型和 PLSR 校正模型,将其用于预测集样本进一步评价模型的精度和稳定性,最终确定 PLSR 模型为最佳模型。研究表明,基于 RN-PLSR 的红葡萄酒中白藜芦醇的定量预测模型相关系数 $R_p = 0.8528$, 预测集均方根误差为 0.0360, $R_c = 0.8783$, 校正集均方根误差为 0.0330, 预测效果最佳,为高光谱技术在微量、痕量成分检测方面的应用提供了参考。

关键词: 红葡萄酒; 白藜芦醇; 流化床富集; 快速检测; 高光谱

中图分类号: O657.3; TS207.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2017)07-0301-08

Detection of Resveratrol in Red Wine Based on Fluidized Bed Preconcentration-hyperspectral Imaging

LIU Guishan FANG Mengmeng FENG Yuqin GUO Hongyan HE Jianguo

(School of Agriculture, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: A rapid detection method for resveratrol content in red wine was built by hyperspectral imaging technology combined with fluidized bed preconcentration technology. The resveratrol content in red wine was determined by high performance liquid chromatography. An enrichment apparatus of fluidized bed was built to explore the enrichment effects, which five macroporous resins, such as HPD826, DA-201, AB-8, H103 and HPD600, enriched resveratrol in red wine. The result showed that H103 resin had the best enrichment effect. H103 resin was used to enrich resveratrol from wine, the 900~1700 nm spectral images of resins which absorbed resveratrol were collected. Compared with five spectra preprocessing methods (MSC, SNV, SG-S, RN and QN), RN was selected as the best method for modeling effects of resveratrol content. Then, six regression models based on PLSR, SVMR (LK-SVMR, PK-SVMR, RBF-SVMR and S-SVMR) and PCR were established. Correction models based on LK-SVMR and PLSR were selected to evaluate their accuracy and stability in prediction sets. Finally, the PLSR model was chosen as the best model. The research showed that the quantitative prediction model of resveratrol in red wine based on PLSR obtained the best prediction effect, its R_p was 0.8528, RMSEP was 0.0360, R_c was 0.8783, and RMSEC was 0.0330. The results provided references for the detection of trace components by hyperspectral technology.

Key words: red wine; resveratrol; fluidized bed enrichment; rapid detection; hyperspectral imaging

引言

白藜芦醇(3,4,5-三羟-1,2-二苯乙烯,

C₁₄H₁₂O₃)是一种多酚物质,自然界中的白藜芦醇含量较低,主要来源于桑葚、花生、葡萄、红酒等,其在生物和临床研究领域表现出抗癌、抗氧化、抗菌、

提高免疫力等保健功效^[1-2]。红葡萄酒中白藜芦醇的研究受到国内外学者的高度关注,因此,红葡萄酒中白藜芦醇含量的快速无损检测是目前研究的重点^[3-4]。

白藜芦醇的常规检测方法有:分光光度法、气质联用法、液相色谱-质谱联用技术,但均存在步骤繁琐、耗时长、成本高等缺点,而高光谱成像技术是集成了光谱和图像信息的多信息融合技术^[5-6]。高光谱成像技术不仅可以获取被测物的空间图像信息,还能获取每个像素的光谱信息,既能对研究对象的外部特征进行可视化分析,又能对内部有效成分进行定量预测^[7-8]。国外高光谱技术的研究起步较早,ARMANDO等^[9]利用高光谱检测了葡萄皮中花色苷的浓度,表明花色苷浓度的高低可以反映葡萄的成熟度;JULIO等^[10]采用高光谱技术检测葡萄成熟过程中葡萄皮中的酚类化合物含量、糖浓度、pH值和滴定酸。结果表明,随着葡萄成熟度逐渐增大,滴定酸浓度呈现下降趋势,酚类化合物含量、糖浓度呈逐渐上升趋势。FU等^[11]利用高光谱图像技术检测奶粉里的三聚氰胺(1.0%),采用多种图像处理方法获取有效光谱信息。结果表明,高光谱技术可鉴别奶粉里掺假的三聚氰胺。吴龙国等^[12]利用近红外高光谱成像技术对灵武长枣含水率的无损检测研究表明,NIR高光谱成像技术提取特征波长进行长枣水分检测是可行的,同时也为长枣品质在线检测提供了理论依据。

本文采用循环流化床技术联合大孔吸附树脂对红葡萄酒中的白藜芦醇进行富集,结合光谱分析和化学统计学方法,建立高光谱技术定量检测红葡萄酒中白藜芦醇含量的预测模型,为高光谱的微量分析和痕量分析提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材 料

红葡萄酒(2013年和2014年西夏王蛇龙珠、梅鹿辄、赤霞珠),白藜芦醇标品(中国食品药品检定研究所)、甲醇(色谱级,天津科密欧化学试剂有限公司)、乙腈(色谱级,美国CHROMADEx公司)、磷酸、氨水、去离子水、超纯水。

HPD826、DA-201、AB-8、H103、HPD600共5种大孔吸附树脂(粒度范围20~60目,天津科密欧化学试剂有限公司)。

1.2 仪 器

富集装置主要包括5部分:富集容器、蠕动泵、储液罐、T型管以及废液罐(图1)。BT-50EA/153YX型蠕动泵,重庆杰恒蠕动泵有限公司;循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司;电子天

平,梅特勒-托利多仪器有限公司;AGILENT1100型高效液相色谱仪,美国安捷伦科技公司。

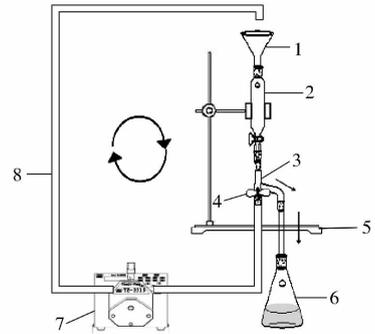


图1 富集装置

Fig. 1 Enrichment apparatus

1. 富集容器 2. 储液罐 3. T型管 4. 阀门 5. 铁架台 6. 废液罐 7. 蠕动泵 8. 软管

N17E-NIR型近红外高光谱成像系统(北京卓立汉光仪器有限公司)如图2所示,主要包括:Inspector N17E型近红外成像光谱仪,芬兰奥卢光谱成像有限公司;4个35W的HSIA-LS-TDIF型卤钨灯线光源,北京卓立汉光仪器有限公司;Zelos-285GV型CCD相机,德国Kappa opto-electronics GmbH公司;PSA200-11-X型高精度推扫式输送装置,北京卓立汉光仪器有限公司;采集暗箱和高性能计算机(CPU为Inter(R)Core i7-2600,主频为3.40GHz,内存为4.00GB)等。

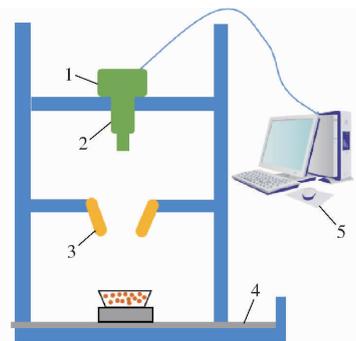


图2 900~1700 nm 高光谱成像系统

Fig. 2 900~1700 nm hyperspectral system

1. 成像光谱仪 2. CCD相机 3. 光源 4. 载物平台 5. 计算机

1.3 吸附树脂预处理

对HPD826、DA-201、AB-8、H103、HPD600共5种大孔吸附树脂进行预处理。试验先用自制的超纯水溶胀大孔吸附树脂,去除漂浮物;然后用质量分数5%的盐酸溶液浸泡树脂,并用玻璃棒搅拌,使其与盐酸充分接触,4h后水洗溶液至pH试纸检测为接近中性;接着用质量分数2%的氢氧化钠溶液浸泡,4h后水洗至接近中性;最后用95%的乙醇浸泡24h,水洗至无醇味且无白色沉淀。各选取5.0g分别装入5个富集容器(150mL三角瓶)底部,在料液罐中装入400mL红葡萄酒(2014年西夏王蛇龙珠),连接好

富集装置,启动振荡器,调节其振荡频率为140次/min,然后开启蠕动泵,调节转速为50 r/min,流量为60 mL/min,开始富集酒样中的白藜芦醇。富集20 min,将吸附树脂取出加热干燥,树脂均匀地铺在培养皿上,将136个西夏王蛇龙珠样本于室温(20℃)下放置,编号并进行高光谱图像采集。采用相同方法处理富集其他年份和品种红葡萄酒中的白藜芦醇。

1.4 光谱相机校正与采集参数的确定

吸附树脂表面的差异及光源分布不均的影响导致高光谱采集到的光谱图像信息中存在较大噪声。为了减弱或消除 CCD 相机暗电流和光源不均匀亮度产生的影响,保持设备相同参数的设定,在采集样本图像时需进行黑白校正,扫描反射率为99%的标准白色校正,得到全白标定图像;然后盖上镜头盖,采集全黑参考图像。计算公式为^[13-15]

$$R = \frac{I_R - I_D}{I_W - I_D} \quad (1)$$

式中 R ——校正后的光谱图像反射强度

I_R ——样本原始的漫反射强度

I_D ——盖上镜头盖的漫反射强度

I_W ——白板的漫反射强度

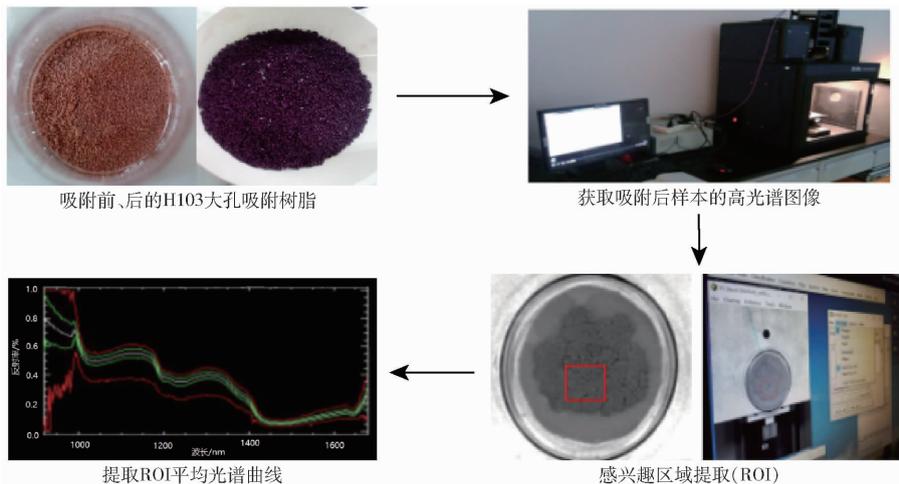


图3 高光谱成像技术路线图

Fig.3 Technology route diagram of hyperspectral imaging

1.6 光谱数据处理

使用 Unscrambler X10.2 软件对原始光谱进行多元散射校正、标准正态变量变换和 Savitzky - Golay 平滑等预处理^[16-17],分别对原始光谱和预处理后的光谱曲线建立红葡萄酒中白藜芦醇含量的回归预测模型。

2 结果与讨论

2.1 吸附树脂的优选

静态吸附是指一定量的溶液和一定量的吸附树脂通过长时间的直接接触,达到吸附平衡。用真空

为避免环境光线和噪声的干扰,样品的图像采集过程在暗箱中进行。预先根据光源的照度设定好 CCD 相机的曝光时间,以保证图像清晰。经反复调整,确定高光谱成像系统的最佳参数值为曝光时间10 ms,图像采集速度13 mm/s,物距2 cm。

1.5 红葡萄酒的高光谱图像采集

试验过程中,每组取一份吸附树脂样本标号,摆放在载物台上,关闭暗箱门,连接位移平台控制电机,开始扫描。采集图像时,调整好输送装置的速度以避免图像空间分辨率失真,线阵探测器作垂直于光学焦平面的横向移动,获取所扫描空间中每个像素在整个光谱区域的图像信息;同时,样本在输送装置的作用下作垂直于摄像机的纵向移动,连续移动获得一系列图像及光谱信息,最终完成整个样本图像的采集。为减少背景图像中多余信息的影响,图像处理前,采用软件 ENVI V.4.6 (美国 Research System 公司)对校正后的图像数据进行裁剪,从采集到的大孔吸附树脂中以平铺树脂的实际尺寸为参照,选取平铺表面10像素×10像素区域为感兴趣区域(Region of interesting, ROI),平均光谱信息作为原始光谱。高光谱成像技术路线如图3所示。

泵抽提预处理过的树脂4 min,分别称取 HPD826、DA-201、AB-8、H103、HPD600 干树脂各0.012 g,各加入60 mL 酒样,密封在150 mL 三角瓶中,室温下在振荡器上振荡24 h,达到充分吸附。然后过滤树脂,高效液相色谱(HPLC)法检测上清液中白藜芦醇的浓度,计算不同大孔吸附树脂的吸附量和吸附率。过滤后的树脂用清水洗涤,加入50 mL 体积分数80%的乙醇溶液,室温下振荡解析24 h,高效液相色谱法检测洗脱液中白藜芦醇的浓度,并计算解析率。根据吸附量和解析率优选分离富集白藜芦醇的大孔吸附树脂。吸附量、吸附率和解析率计算

公式为

$$Q = \frac{(C_1 - C_2) V_1}{W} \quad (2)$$

$$\varepsilon_1 = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (3)$$

$$\varepsilon_2 = C_3 \frac{V_2}{(C_1 - C_2) V_1} \times 100\% \quad (4)$$

式中 Q ——吸附平衡时的吸附量, mg/g

ε_1 ——吸附率, % ε_2 ——解析率, %

C_1 ——吸附前原液的质量浓度, mg/L

C_2 ——吸附平衡时原液的质量浓度, mg/L

V_1 ——吸附原液的体积, mL

W ——干树脂的质量, g

C_3 ——洗脱液的质量浓度, mg/L

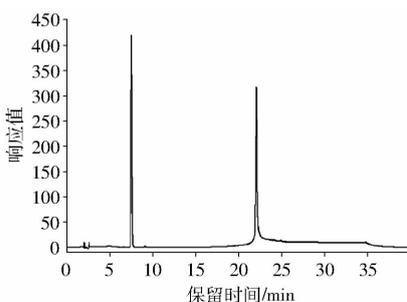
V_2 ——洗脱液的体积, mL

5种大孔吸附树脂的表面性质对树脂的吸附性能有影响,如表1所示。白藜芦醇的吸附结果表明:白藜芦醇是多酚类物质,每个分子含3个酚羟基,显示弱极性,有利于弱极性或极性树脂的吸附,研究得到AB-8、DA-201、HPD600树脂的吸附量较大;白藜芦醇的分子质量是228.25,分子体积小,受粒径影响较小,所以没有对树脂的粒径进行筛分研究;比表面积大的树脂活性点越多,其平衡吸附量也越大,H103树脂的比表面积高达900~1100 m²/g,因而,即使为非极性树脂,仍然表现出良好的吸附性能。表1表明,H103大孔吸附树脂的吸附量最大,吸附率最高为94.00%。优异的树脂不但应当有良好的

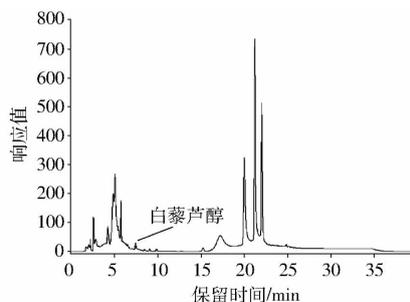
表1 不同树脂对白藜芦醇的吸附洗脱性能

Tab.1 Adsorption elution performance of different resins for resveratrol

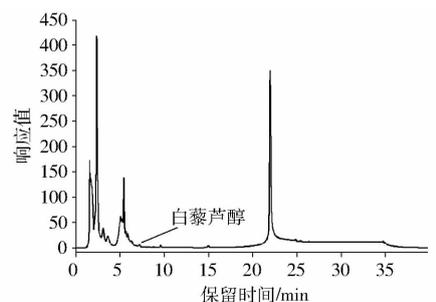
树脂型号	平衡吸附量/(mg·g ⁻¹)	吸附率/%	解析率/%
HPD826	18.950	63.17	94.21
DA-201	22.300	74.33	92.13
AB-8	27.075	90.25	90.70
H103	30.000	94.00	90.42
HPD600	20.000	66.67	84.66



(a) 标样



(b) 吸附前



(c) 吸附后

图4 吸附前后酒样的高效液相色谱图

Fig.4 HPLC chromatograms of wine samples before and after adsorption

吸附性能,还应当有较好的解析性能,以便于树脂的回收利用和有效成分的回收。综合考虑后,选用H103树脂为最佳树脂。

2.2 葡萄酒中白藜芦醇含量的检测

葡萄酒中白藜芦醇的含量受到酿酒葡萄的品种、酿酒工艺条件、酒庄所处的环境气候等因素的影响。研究选取不同品种不同年份的红葡萄酒,经0.45 μm过滤器过滤除去杂质,确定高效液相色谱法分析葡萄酒中白藜芦醇的色谱条件:进样量10 μL,流速为1.0 mL/min,柱温30℃,检测波长306 nm。梯度洗脱:去离子水A(pH值2.4)与纯乙腈B,A与B体积比65:35,0~10 min,保持35%B;10~20 min内,35%~100%B;20~30 min,保持100%B;30~35 min内,35%~100%B;35~40 min,保持35%B。在上述色谱条件下依次重复检测2次,如表2所示结果:西夏王葡萄酒中白藜芦醇的含量随葡萄品种和年份的不同而变化,同一品种葡萄,年份不同,其含量也不同;红葡萄酒(蛇龙珠、梅鹿辄、赤霞珠)中蛇龙珠的白藜芦醇含量最高,2014年份质量浓度为6 mg/L,2013年份质量浓度为5.52 mg/L。

表2 葡萄酒中白藜芦醇的质量浓度

Tab.2 Content of resveratrol in wine mg/L

年份	葡萄酒品种		
	蛇龙珠	梅鹿辄	赤霞珠
2014	6.00	4.09	2.29
2013	5.52	4.48	3.47

采用高效液相色谱法(HPLC)检测红葡萄酒(2014年蛇龙珠)样中白藜芦醇的含量变化,鉴定大孔吸附树脂对白藜芦醇的吸附作用。将洗脱液(与吸附树脂发生交换后所得到的溶液)用乙酸乙酯萃取15 min,静置分层后取上清液,在旋转蒸发器中旋转蒸发至干,甲醇溶解残渣,HPLC检测表明葡萄酒中确实为白藜芦醇。H103对红葡萄酒中白藜芦醇的吸附如图4所示。由标样的高效液相色谱图可

知:保留时间为 7.47 min 左右时有白藜芦醇的特征色谱峰出现,峰形、分离效果均较好,标样中 22 min 处为甲醇的吸收峰。从吸附前后的色谱图对比标样色谱可以看出,在 7.47 min 时,被吸附树脂吸附后的红葡萄酒样中白藜芦醇峰值明显降低,可以确定吸附树脂对白藜芦醇有很好的吸附效果。

经过反复试验,最终确定采用梯度洗脱的程序,色谱条件为:A 为去离子水(pH 值调至 2.4),B 为纯乙腈,起始时 A 与 B 体积比 65:35,0~10 min,保持 35% B;10~20 min 内,35%~100% B;20~30 min,保持 100% B;30~35 min 内,35%~100% B;35~40 min,保持 35% B;进样量为 10 μL ,流速为 1.0 mL/min,柱温选为 30 $^{\circ}\text{C}$,检测波长 306 nm。

试验测得 2014 年蛇龙珠 136 个样本的白藜芦醇含量,将 90 个样本选入校正集用于模型建立,46 个样本选入预测集用于模型预测,结果如表 3 所示。

表 3 2014 年蛇龙珠红葡萄酒中白藜芦醇含量检测结果

Tab.3 Resveratrol contents of red wine (Gernischet, 2014)

样本集	样本数	白藜芦醇质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)			
		最大值	最小值	平均值	标准偏差
校正集	90	6.21	5.89	6.14	2.36
预测集	46	6.19	5.93	6.07	2.25

2.3 光谱预处理

为消除高光谱仪在采集光谱曲线时噪声与无关信息的干扰,提取有效信号,增强分析信息,使样本的光谱曲线更具代表性,在不损失样本原有品质重要信息的前提下,去除大孔吸附树脂表面不均匀性、仪器噪声和暗电流等因素引起的散射及光谱或图像信息中的非品质信息影响,需对原始光谱进行预处理^[18]。原始光谱和 5 种不同预处理方法的处理结果如图 5 所示。

获取吸附白藜芦醇后树脂的高光谱反射图像(900~1700 nm),由图 5a 可知,样本的原始光谱在 978 nm 处存在明显的光谱吸收峰,此峰对应 O—H 基团的二级倍频,这是白藜芦醇中含有酚类结构的缘故。图 5b 的标准正态变量变换(SNV)预处理光谱图与图 5e 的多元散射校正(MSC)预处理光谱图比较相似,这 2 种预处理方法均有消除由于样品颗粒大小不同及颗粒分布不均匀而产生的散射对光谱的影响作用,故两图相对于图 5a 而言,光谱曲线更加紧凑。图 5c 为卷积平滑(SG-S)预处理光谱图,校正基线,使平滑处趋于平直,且波峰处更加突出。图 5d 为极差归一化(RN)预处理光谱图,去除了部

分噪声且保持了光谱波峰波谷的位置不发生偏移。图 5f 为分位数标准化(QN)预处理光谱图,该预处理方法噪声信息较多,且波峰波谷难以辨出。

2.4 不同预处理方法的 PLSR 建模效果优选

采用了 5 种预处理方法,消除原始光谱中的噪声,减小样本固体颗粒大小不同、表面散射和光程变化带来的误差,获得更高信噪比的光谱,有助于后续建立的预测模型的稳健性和预测结果的有效性^[19]。建模应尽量减少计算量,因此需从 5 种预处理中选出最优预处理方法。研究利用 PLSR (Partial least squares regression) 分别对原始光谱数据和 5 种预处理数据建立预测模型,相关系数 R_c 、 R_p 越高,校正集均方根误差、预测集均方根误差越低^[20-21],说明该模型对白藜芦醇的含量预测越准确,精度高且稳健性好。

从表 4 可知,虽然均采用 PLSR 法建立红葡萄酒中白藜芦醇含量的预测模型,但不同光谱数据的处理方法不同,在预测能力上也存在较大差异,采用 SNV 和 RN 预处理后数据建立的模型均取得较好的回归效果,优选出 RN-PLSR 模型,其 $R_c=0.8430$,校正集均方根误差为 0.0374、 $R_p=0.8379$,预测集均方根误差为 0.0308,预测精度高且稳健性好,而 SG-S、MSC、QN 结合 PLSR 建立的预测模型 SG-S-PLSR、MSC-PLSR、QN-PLSR,校正集的相关系数 R_c 较好,但预测集的相关系数仅 0.6420~0.7557,预测效果较差。RN 预处理对模型的预测效果有较好的提升作用。

2.5 优选建模方法

采用主成分分析(PCR)、偏最小二乘回归系数(PLSR)、支持向量机(SVMR)方法分别对 RN 预处理后的光谱进行红葡萄酒中白藜芦醇含量不同建模算法的分析比较,以确定最优模型,结果如表 5 所示:当因子数为 10 时,PCR 法和 PLSR 法取得较好建模效果;当 SVMR 的核函数为线性核函数(LK)时,SVM 法取得较好建模效果:构造出性能良好的 SVM,核函数的选择是关键,这主要包括核函数类型的选择和后续相关参数的选择。分析可知,SVMR 的 4 种模型中,当核函数选为 LK 时,对白藜芦醇含量的预测能力较好,其 $R_c=0.8117$ 、校正集均方根误差为 0.0433,其余 3 种核函数建模效果差;PCR、PLSR、SVMR 3 种建模方法相比较,PLSR 对白藜芦醇含量的回归建模效果最好,线性核函数-支持向量机(LK-SVMR)次之,剔除 4 个异常样本后,当因子数为 10 时,PLSR 校正模型的 $R_c=0.8783$,校正集均方根误差为 0.0330,相关性较好,因此确定 PLSR 为最佳建模方法。

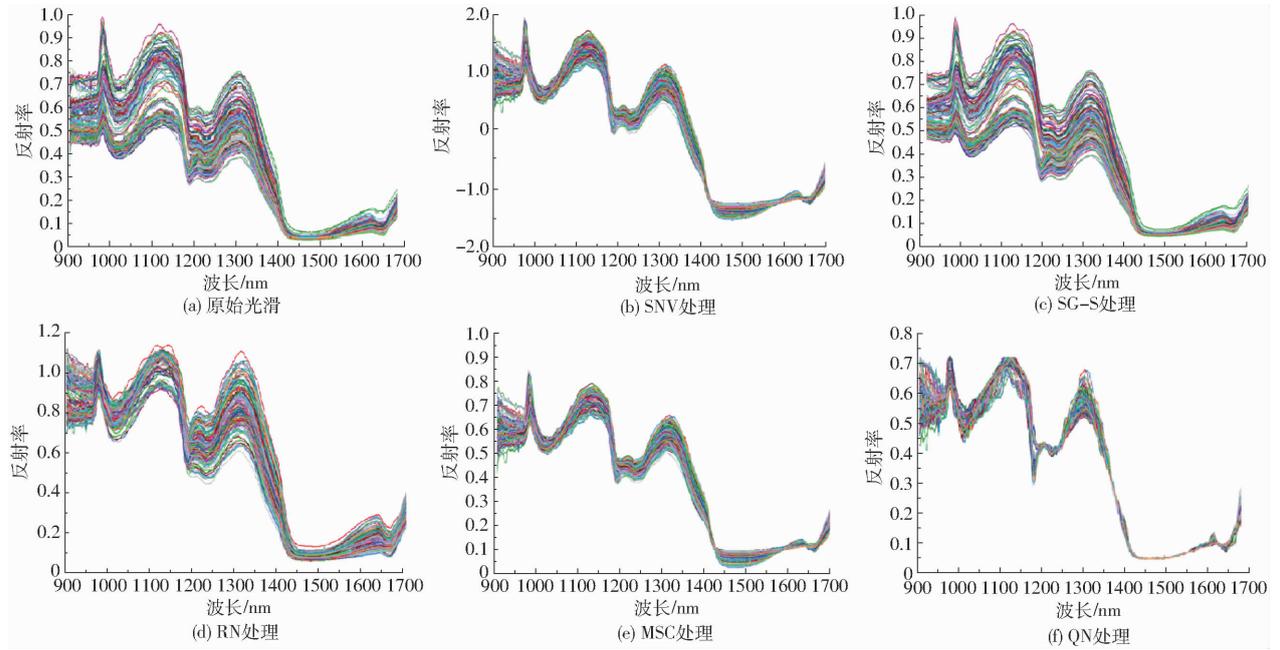


图5 原始光谱和预处理光谱

Fig. 5 Original spectra and preprocessed spectra

表4 不同预处理方法的PLSR建模效果

Tab. 4 Modeling effects of PLSR based on different preprocessing methods

预处理方法	因子数	校正集		预测集	
		校正集均方根误差	相关系数 R_c	预测均方根误差	相关系数 R_p
原始光谱	4	0.057 3	0.662 7	0.066 2	0.565 4
SNV	4	0.037 9	0.837 9	0.038 1	0.828 2
MSC	4	0.040 2	0.821 2	0.048 0	0.755 7
RN	6	0.037 4	0.843 0	0.030 8	0.837 9
SG-S	4	0.053 9	0.701 7	0.057 7	0.666 0
QN	5	0.074 9	0.765 5	0.056 0	0.642 0

表5 建模效果比较

Tab. 5 Comparison of modeling effects

建模方法	类别	校正集相关系数 R_c	校正集均方根误差
PCR	因子数	7	0.676 1
		10	0.801 5
PLSR	因子数	6	0.822 8
		10	0.878 3
SVMR	核函数	LK(线性核函数)	0.811 7
		PK(多项式核函数)	0.602 1
		RBF(径向基核函数)	0.650 6
		S(S型核函数)	0.549 3

PLSR法和LK-SVMR法对葡萄酒中白藜芦醇含量校正建模的相关性如图6所示。结果表明,PLSR模型预测精度优于LK-SVMR模型,主要原因在于红葡萄酒中白藜芦醇的高光谱图像与其白藜芦醇含量之间存在线性关系。相比于LK-SVMR非线性模型,PLSR是一种建立在统计学习理论上

的线性建模工具,可更为准确地表达这种线性关系。

2.6 最优模型的评价

将光谱反射率分别作为PLSR模型和LK-SVMR模型的输入,建立白藜芦醇含量的RN-PLSR模型和RN-LK-SVMR模型(图7)。通过预测集对模型预测效果的验证,发现 R_p 分别为0.852 8和

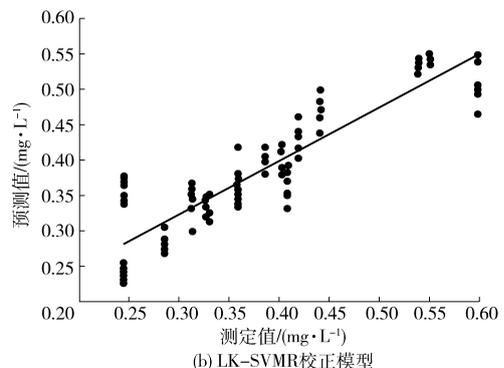
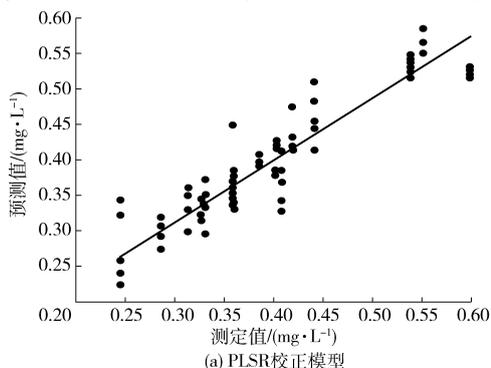


图6 PLSR和LK-SVMR的校正模型

Fig. 6 Calibration models based on PLSR and LK-SVMR

0.812 0, 预测集白藜芦醇含量的参考值与模型预测值有很好的相关性。RN-PLSR 模型和 RN-LK-SVMR 模型对白藜芦醇含量预测值和参考值的关系如图 7 所示。分析可知, PLSR 法和 LK-SVMR 法建立的校正模型均对预测集样本的白藜芦醇含量取得了较好的预测效果, 且前者优于后者。PLSR 模型的 $R_p = 0.852 8$, 表明模型精度很好, 对白藜芦醇含

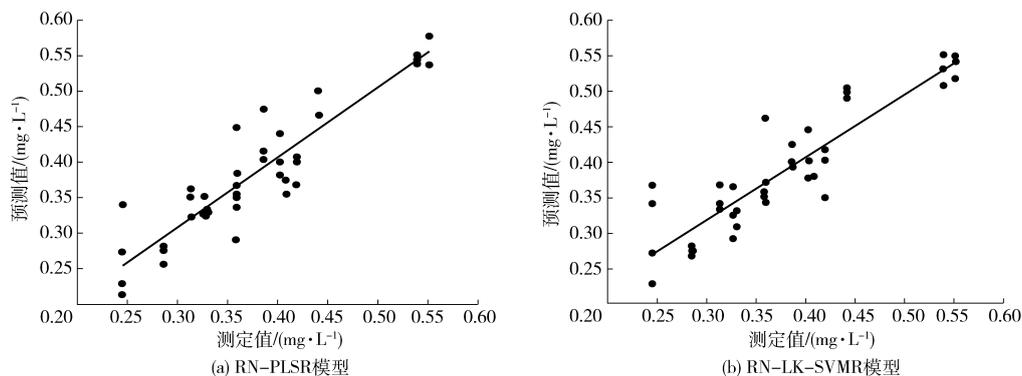


图 7 RN-PLSR 和 RN-LK-SVMR 的校正模型

Fig. 7 Calibration models based on RN-PLSR and RN-LK-SVMR

3 结束语

针对高光谱成像技术检测限高且红葡萄酒中白藜芦醇含量低的问题, 采用了流化床富集技术, 建立了微量白藜芦醇富集和不经洗脱直接采集光谱的快速检测方法, 结合高效液相色谱法和高光谱成像技术的无损、快速、便捷的优势为微量成分的无损检测提供了一条新途径。通过采用 H103 大孔吸附树脂作为富集载体, 基于流化床的富集思路, 设计了用于红葡萄酒中白藜芦醇进行富集的装置, 采用高效液

量的预测值接近真实值; 预测集均方根误差为 0.036 0, 与表 5 中校正集均方根误差 0.033 0 较为接近, 说明该 PLSR 定量分析模型的稳健性良好。LK-SVMR 校正模型预测集的 R_p 为 0.812 0、校正集均方根误差为 0.041 2。综合分析, 基于 PLSR 的葡萄酒中白藜芦醇含量的定量分析模型性能良好, 其为最佳模型。

相色谱法检测红葡萄酒中白藜芦醇的含量。应用高光谱成像技术结合化学计量学方法比较分析 PLSR 法、SVMR 法(LK-SVMR、PK-SVMR、RBF-SVMR 和 S-SVMR) 和 PCR 法建立的 6 种校正模型, 得出的最佳预测模型是 RN-PLSR(因子数 10), 其 $R_p = 0.852 8$, 预测集均方根误差为 0.036 0, $R_c = 0.878 3$, 校正集均方根误差为 0.033 0。研究表明, 采用高光谱技术联合大孔吸附树脂和流化床富集技术检测红葡萄酒中白藜芦醇的含量是可行的, 建立其快速无损检测方法可为高光谱技术分析微量、痕量成分提供参考。

参 考 文 献

- 刘贵珊, 杨博, 张泽生, 等. 白藜芦醇对 D-半乳糖致衰老小鼠学习记忆能力和脑组织抗氧化能力的影响[J/OL]. 食品科学, 2014, 35(5): 204-207. DOI: 10.7506/spkx1002-6630-201405040.
LIU Guishan, YANG Bo, ZHANG Zesheng, et al. Effects of resveratrol on learning, memory and brain antioxidant abilities in D-galactose-induced aging mice[J/OL]. Food Science, 2014, 35(5): 204-207. (in Chinese)
- 单辉君, 张名位, 张瑞芬, 等. 花生根中白藜芦醇提取工艺的优化[J]. 农业机械学报, 2008, 39(2): 93-97, 138.
SHAN Huijun, ZHANG Mingwei, ZHANG Ruifen, et al. Optimization of extraction technology of resveratrol from peanut roots[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2008, 39(2): 93-97, 138. (in Chinese)
- 张贵娟, 杨涛, 罗非君, 等. 白藜芦醇的提取与检测方法研究进展[J]. 食品与机械, 2013, 29(2): 234-237.
ZHANG Guijuan, YANG Tao, LUO Feijun, et al. Advances in extraction and detection of resveratrol[J]. Food and Machinery, 2013, 29(2): 234-237. (in Chinese)
- 余沐洋, 张萌, 高凌峰, 等. 白藜芦醇与紫檀芪抗氧化活性差异的电化学研究[J]. 食品科学, 2012, 33(5): 78-82.
YU Muyang, ZHANG Meng, GAO Lingfeng, et al. An electrochemical study of the difference in antioxidant activity between resveratrol and pterostilbene[J]. Food Science, 2012, 33(5): 78-82. (in Chinese)
- XIONG Zhenjie, SUN Dawen, ZENG Xin'an, et al. Developments of hyperspectral imaging systems and their applications in detecting quality attributes of red meats: a review[J]. Journal of Food Engineering, 2014, 13(2): 1-13.
- 石吉勇, 邹小波, 张德涛, 等. 不同颜色银杏叶总黄酮含量分布高光谱图像检测[J/OL]. 农业机械学报, 2014, 45(11): 242-245, 33. http://www.j-csam.org/jesam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20141137&flag=1. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2014.11.037.
SHI Jiyong, ZOU Xiaobo, ZHANG Detao, et al. Different color ginkgo biloba total flavonoid content distribution hyperspectral image

- detection[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(11):242-245, 33. (in Chinese)
- 7 马本学, 应义斌, 饶秀勤, 等. 高光谱成像在水果内部品质无损检测中的研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(6): 1611-1615.
MA Benxue, YING Yibin, RAO Xiuqin, et al. Research on hyperspectral imaging in non-destructive testing of fruit internal quality [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(6):1611-1615. (in Chinese)
- 8 彭彦昆, 张雷蕾. 农畜产品品质安全高光谱无损检测技术进展和趋势[J/OL]. 农业机械学报, 2013, 44(4):138-145. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20130425&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.04.025.
PENG Yankun, ZHANG Leilei. Advances and trends of hyperspectral non-destructive testing technology for quality and safety of agricultural and animal products[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(4):138-145. (in Chinese)
- 9 ARMANDO M F, PAULA O, JOAO P M, et al. Determination of anthocyanin concentration in whole grape skins using hyperspectral imaging and adaptive boosting neural networks[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 105(2):216-226.
- 10 JULIO N B, JOSÉ M H H, FRANCISCO J R P. Determination of technological maturity of grapes and total phenolic compounds of grape skins in red and white cultivars during ripening by near infrared hyperspectral image: a preliminary approach[J]. Food Chemistry, 2014, 15(2):586-591.
- 11 FU Xiaping, MOON S K, CHAO Kuanglin, et al. Detection of melamine in milk powders based on NIR hyperspectral imaging and spectral similarity analyses[J]. Journal of Food Engineering, 2014, 12(4):97-104.
- 12 吴龙国, 何建国, 刘贵珊, 等. 基于近红外高光谱成像技术的长枣含水量无损检测[J]. 光电子·激光, 2014, 25(1):135-140.
WU Longguo, HE Jianguo, LIU Guishan, et al. Non-destructive determination of moisture in jujubes based on near-infrared hyperspectral imaging technique[J]. Journal of Optoelectronics Laser, 2014, 25(1):135-140. (in Chinese)
- 13 HOSSEIN V, RUZICA K, NATALJA G, et al. Hyperspectral imaging in quality control of inkjet printed personalised dosage forms [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2015, 48(3):244-249.
- 14 ZOU Xiaobo, ZHAO Jiewen, MALCOLM J W P, et al. Variables selection methods in near-infrared spectroscopy[J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 667(1):14-32.
- 15 薛建新, 张淑娟, 张晶晶. 壶瓶枣自然损伤的高光谱成像检测[J/OL]. 农业机械学报, 2015, 46(7):221-226. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20150732&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.07.032.
XUE Jianxin, ZHANG Shujuan, ZHANG Jingjing. Application of hyperspectral imaging for detection of natural defective features in Huping jujube fruit[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(7):221-226. (in Chinese)
- 16 HIROMASA K, KIMITO F. Classification of drug tablets using hyperspectral imaging and wavelength selection with a GAWLS method modified for classification[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2015, 49(1):130-135.
- 17 李小昱, 库静, 颜伊芸, 等. 基于高光谱成像的绿皮马铃薯检测方法[J/OL]. 农业机械学报, 2016, 47(3):229-233. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20160332&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.03.032.
LI Xiaoyu, KU Jing, YAN Yiyun, et al. Detection method of green potato based on hyperspectral imaging[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(3):229-233. (in Chinese)
- 18 任晓东, 雷武虎. 基于光谱区分法的高光谱核异常检测算法[J]. 光子学报, 2016, 45(3):330-342.
REN Xiaodong, LEI Wuhu. Kernel anomaly detection method in hyperspectral imagery based on the spectral discrimination method [J]. Acta Photonica Sinica, 2016, 45(3):330-342. (in Chinese)
- 19 鲍一丹, 陈纳, 何勇, 等. 近红外高光谱成像技术快速鉴别国产咖啡豆品种[J]. 光学精密工程, 2015, 23(2):349-355.
BAO Yidan, CHEN Na, HE Yong, et al. Rapid identification of coffee bean variety by near infrared hyperspectral imaging technology[J]. Optics and Precision Engineering, 2015, 23(2):349-355. (in Chinese)
- 20 郭恩有, 刘木华, 赵杰文, 等. 脐橙糖度的高光谱图像无损检测技术[J]. 农业机械学报, 2008, 39(5):91-93.
GUO Enyou, LIU Muhua, ZHAO Jiewen, et al. Non-destructive detection of navel orange brix in hyperspectral image [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2008, 39(5):91-93. (in Chinese)
- 21 CEN Haiyan, LU Renfu, ZHU Qibing, et al. Nondestructive detection of chilling injury in cucumber fruit using hyperspectral imaging with feature selection and supervised classification[J]. Postharvest Biology and Technology, 2016, 11(1):352-361.