

湿度对近红外光谱检测的影响

周莹, 傅霞萍, 应义斌*

浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310029

摘要 光谱的检测过程会受诸如温度等很多条件的影响。本课题的目的在于研究在近红外检测过程中, 环境湿度的变化对苹果检测结果的影响。建立一个自制湿度可控箱, 通过改变箱内小环境的湿度值, 对每个水果在 40%~80% 的湿度范围内每隔 10% 进行光谱采集。每个最终光谱是由水果的扫描光谱减去背景光谱获得的, 由于不确定湿度随水果和背景的分别影响, 光谱试验分两组进行: 在不同的湿度下均采集背景和水果的光谱值(组 1)和仅在 40% 的湿度值下采集背景(组 2)。由 20 个苹果的样品集组成 40 组平行试验数据, 运用单因素方差分析和马氏距离等处理方法进行分析。结果显示, 无论在不同的湿度值下采集光谱和背景还是仅采集一个背景, 其湿度值对近红外光谱的影响都不显著。

关键词 近红外光谱; 无损检测; 湿度

中图分类号 O657.3

文献标识码 A

文章编号 1000-0593(2007)11-2197-03

引言

近红外光谱作为无损检测的重要手段之一, 从 20 世纪中叶开始就受到人们的关注, 近年来, 随着计算机技术, 光谱技术和化学计量学技术的进展, 近红外光谱已经被广泛应用于医药、化工等各个领域, 并且以其检测速度快, 无污染, 无损等优点受到越来越多的重视^[1]。在水果检测方面, 近红外光谱也被很多研究证明与水果内部的糖度、酸度、干物质、黑心等有很好的相关性^[2-5]。很多试验研究中都将近红外光谱仪器作为一种不受外部影响的研究工具使用, 很多精度不够被认为是由于偶然误差引起, 或者是缺少对仪器本身试验精度和误差的探索研究。试验条件如大气环境、人为操作对试验结果都会引起偏差^[6]。这需要检测出温度、湿度等条件对试验结果的影响, 从而建立补偿方程或采取其他措施消除或尽量减弱其影响。

国内外很多专家学者在温度对近红外光谱的影响方面做了相关研究, 如王韬等以 42 个不同品种的大豆为实验材料, 用 2 台光谱仪分别独立测定了样品在五种温度下的近红外光谱, 利用 PLS 回归法建立适应温度变化的近红外光谱定量分析模型, 并取得了较好的预测效果^[7]。大气湿度等对近红外的影响则没有文献提及。在非在线检测时, 能够做到尽量使光纤探头紧贴被测对象表面, 来减少空气中水分的影响, 但是在在线检测过程中由于各种原因, 在光纤探头与被测对象

间总是会有空隙的存在, 因此研究检测过程中湿度的影响就显得相对重要很多。

本研究的目的是在不同的湿度下对水果光谱进行检测, 并分析光谱之间的差异性。

1 试验设备

1.1 湿度控制箱

图 1 为自制湿度控制箱结构图。广口瓶中放置硅胶或蒸馏水用于除湿或者增湿的目的; 顶盖可拆卸以更换样品并能做好密封; 胶垫保证水果或背景体离光纤探头距离为 4 mm;

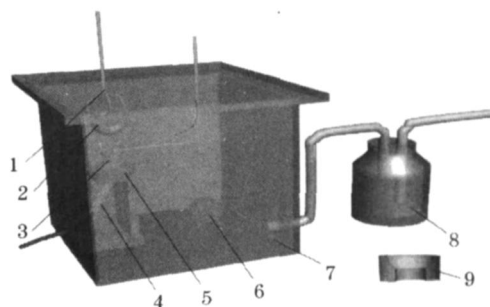


Fig 1 Structure of the humidity-controllable test-bed

1: 固定铁丝; 2: 样品; 3: 背景体; 4: 光纤探头及支架;
5: 胶垫; 6: 湿度计; 7: 密封箱体; 8: 广口瓶; 9: 胶垫横截面

收稿日期: 2006-05-10, 修订日期: 2006-08-20

基金项目: 教育部“新世纪优秀人才支持计划”基金(NCET-04-0524)和国家博士点基金项目(20030335060)资助

作者简介: 周莹, 女, 1984 年生, 浙江大学生物系统工程与食品科学学院研究生 *通讯联系人 e-mail: ybying@zju.edu.cn

悬挂样品和背景体的铁丝穿过顶盖,以便更换测量对象并保证再次改变湿度过程中胶垫内部不被密封。

1.2 近红外光谱检测仪器

试验使用 Nexus 傅里叶变换近红外光谱分析仪(美国 Thermo Nicolet 公司)采集水果光谱,光谱检测系统的参数为测量波长范围:12 500~3 800 cm^{-1} ,扫描次数 64,仪器分辨率 16 cm^{-1} ,检测器为铟镓砷(InGaAs)。

2 试验材料与方法

2.1 试验材料

苹果是大众日常消费的水果之一,并且很少受季节限制,生产量和消费量大,具有代表性。本次试验采用红富士品种的苹果共 20 个,购于杭州超市。

2.2 试验方法

试验分 2 组进行:在不同的湿度值下均采集样品和背景参比的光谱(组 1)和仅采集最低湿度值时的背景光谱,水果光谱仍在不同湿度值下测得(组 2)。湿度改变范围为 40%~80%,每隔 10%采集一组数据,即组 1 和组 2 均有 20 \times 5 条光谱用于分析。试验时先将铁丝拉起,使胶垫内部空间与小环境相连通,当小环境内湿度降(升)到指定湿度值时,放下水果样品或背景体,采集光谱数据。试验时环境温度为 20 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 数据处理

采用 Excel 和光谱仪自带的 TQ 软件对试验数据进行分析,利用单因素方差分析,通过比较 F 及 F_{crit} 值判别湿度对近红外光谱是否产生影响;然后利用马氏距离进行聚类分析。设 n 维矢量 x_i 和 x_j 是矢量集 $\{x_1, x_2, \dots, x_m\}$ 中的两个矢量,它们的马氏距离 d 定义为^[5]

$$d^2(x_i, x_j) = (x_i - \bar{x})^T V^{-1} (x_i - x_j)$$

式中

$$V = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})(x_i - \bar{x})^T; \bar{x} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m x_i$$

3 结果与讨论

3.1 单因素方差分析结果

在对每一条光谱的检验中,提取光谱的均方根噪声

(RMS)和吸光度平均值(Average)两个特征值作为分析对象。表 1 是两组数据 RMS 和 Average 的 F 值和 F_{crit} 值的比较情况,可以看出,无论哪组数据,其 F 值均小于 F_{crit} 值。即说明湿度对近红外光谱的影响不显著。

Table 1 F and F_{crit} values of group 1 and group 2

		F	F_{crit}
Group 1	RMS	0.227 311	2.467 495
	Average	0.074 309	2.467 495
Group 2	RMS	0.172 114	2.467 495
	Average	0.193 960	2.467 495

3.2 马氏距离分析结果

仅挑选 40%, 60% 和 80% 湿度的光谱进行分类, 任选 45 条进行建模, 15 条进行预测。图 2 和图 3 是马氏距离对组 1 和组 2 的原始光谱进行分类的结果, 可以看出, 在空间中无法将任意两组数据区分开。表 2 和表 3 为光谱经过平滑等各种处理后的错判数目, 结果同样显示, 无论那种处理方法均无法将三个湿度下的光谱区分开, 亦说明湿度对光谱的影响不显著。

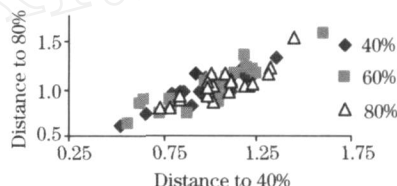


Fig 2 Separation of different degrees of humidity in the first group

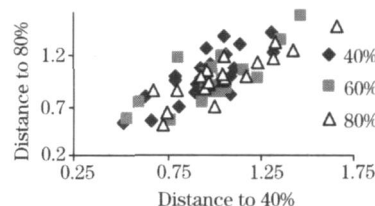


Fig 3 Separation of different degrees of humidity in the second group

Table 2 The result of Mahalanobis distance using different smoothing methods in the first group

Method	Mistaken numbers	Mistaken numbers in calibration	Mistaken numbers in validation	Principal components	Percent of variability/ %
Original spectrum	31	20	11	10	99.9
Original + MSC	31	20	11	10	96.5
First derivative	34	22	12	10	61.0
First derivative + MSC	32	22	10	10	60.8
Second derivative	30	22	8	10	60.3
Second derivative + MSC	32	24	8	10	59.7

Table 3 The result of Mahalanobis distance using different preprocessing methods in the second group

Method	Mistaken numbers	Mistaken numbers in calibration	Mistaken numbers in validation	Principal components	Percent of variability/ %
Original spectrum	32	23	9	10	99.9
Original + MSC	32	21	11	10	94.4
First derivative	34	22	12	10	61.6
First derivative + MSC	37	25	12	10	61.5
Second derivative	31	20	11	10	56.6
Second derivative + MSC	30	20	10	10	56.0

在 20 ° 下饱和空气中的水蒸气含量为 $17 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ ，本试验中水果底部与光纤探头之间密闭空间的体积约为 $9.1 \times 10^{-7} \text{ m}^3$ ，因此在本试验中改变温度范围在 40 % ~ 80 % 时，水蒸气的绝对改变量仅约为 $6.1 \times 10^{-6} \text{ g}$ ，与水果内部水分相比含量极小，因此对结果的影响不会很大。

4 结 论

本研究搭建了一个湿度控制平台，并在此基础上分析了

湿度对近红外光谱的影响，保持湿度值以外的条件不变的情况下，对 20 个样本的近红外光谱进行比较，得出了无论在不同湿度下测定背景，还是在仅测定单一背景的条件下，湿度对近红外光谱影响不显著的结论。

本试验虽然只是对水果近红外检测的条件和应用做了些初步的探索性工作，但这些都是对今后研究的经验积累，同时也为今后的进一步研究提供了很多的思路和方法。

参 考 文 献

- [1] XU Zhi-long, ZHAO Long-lian, YAN Yan-lu(徐志龙, 赵龙莲, 严衍禄). Modern Instruments(现代仪器), 2004, 10(5): 29.
- [2] Ying Yibin, Liu Yande, et al. Trans. of American Society of Agricultural Engineers(ASAE), 2005, 48(1): 229.
- [3] LIU Yan-de, YING Yi-bin, FU Xi-ping(刘燕德, 应义斌, 傅霞萍). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(11): 1793.
- [4] Ying Yibin, Liu Yande, Tao Yang. Applied Optics, 2005, 44(25): 5224.
- [5] Clark C J, McGlone V A, Jordan R B. Postharvest Biology and Technology, 2003, 28(1): 87.
- [6] LI Yong, WEI Yi-min, WANG Feng(李 勇, 魏益民, 王 峰). Acta Agriculturae Nucleatae Sinica(核农学报), 2005, 19(3): 236.
- [7] WANG Tao, ZHANG Lu-da, et al(王 韬, 张录达, 等). Journal of China Agricultural University(中国农业大学学报), 2004, 9(6): 76.

Effect of Humidity on Detection of Near-Infrared Spectra

ZHOU Ying, FU Xi-ping, YING Yi-bin *

College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China

Abstract Spectral performance would be affected by many factors such as temperature, equipment parameters and so on. Humidity fluctuations may occur in practice because of varying weather conditions. The objective of the present research was to find out whether the change in humidity would influence the near infrared spectrum. In this trial, an airproof, humidity-controllable test-bed was established to change the humidity of the mini environment. At 40 %, 50 %, 60 %, 70 % and 80 % degrees of humidity, each sample's final spectrum was obtained by removing the background's spectrum from the sample's. As whether the influences of the sample's spectrum and the background's are equal wasn't known, this trial was divided into two groups: detecting background and sample at each degree of humidity (group 1) and background's detecting just performed at 40 % degree of humidity (group 2). This research was based on the hardware of NEXUS intelligent FTIR spectrometer, made by Nicolet instrument company U. S. A, using fiber optic diffuse reflectance accessory. The final spectrum was analysed using single variance analysis and Mahalanobis distance methods. The result shows that neither in group 1 nor in group 2, humidity had little influence on NIR.

Keywords NIR spectroscopy; Nondestructive measurement; Humidity

* Corresponding author

(Received May 10, 2006; accepted Aug. 20, 2006)