

柑橘品质的近红外光谱无损检测

袁 雷^① 刘辉军 余桂英 郑颖君

(中国计量学院计量技术工程学院 杭州市下沙高教园区 310018)

摘 要 选择不同谱区范围的近红外光谱, 利用偏最小二乘法对柑橘中总酸、总糖和维生素三种组分建立数学预测模型并进行优化, 三种组分的化学值与近红外预测值的相关决定系数分别为: 总酸 $r^2=0.959$, 总糖 $r^2=0.970$ 和维生素 C $r^2=0.973$, 所建模型具有实际应用价值。

关键词 近红外光谱, 柑橘, 总酸, 总糖, 维生素 C。

中图分类号: O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)04-0820-03

1 引言

近红外(NIR)光谱分析技术是通过被分析对象中的含氢基团如—OH、—CH、—NH、—SH、—PH等在近红外区域内表现有特征吸收, 利用化学计量方法, 对扫描测试样品的近红外光谱数据作一系列分析处理, 建立被测对象的NIR分析模型, 完成其有关成分的定量分析任务^[1,2]。

近红外光谱定量分析技术有其独特的优点: 样品制备简单, 分析速度快, 可以同时进行多组分测定, 实现无损和在线检测, 费用较低, 应用范围广等, 近红外光谱分析已经广泛应用于食品和农业、生物化学、纺织、石油化工和工业流程检测等方面, 并取得了较大的进展^[2]。

柑橘产业现已成为我国南方主产区农业经济的一大支柱产业。柑橘及其加工制品出口量逐年增加, 但在我国柑橘产后商品化处理技术相对落后, 影响了我国柑橘产业在国际市场上的竞争力, 日本、韩国等国家分别采用了近红外光谱技术实现对柑橘中酸度和糖分的在线检测^[3,4]。因而, 研究柑橘品质的快速无损检测方法对我国柑橘的加工、保鲜具有重要意义, 可克服传统理化检测方法中检测周期长的缺点, 有利于加快柑橘的产业经营进程, 提升我国柑橘及其加工制品的国际竞争力。

2 方法原理

本文选择用了偏最小二乘法(PLS)的化学计量学方法进行建模, PLS分为单因变量偏最小二乘法(PLS1)和多因变量偏最小二乘法(PLS2)。即PLS1用于对各个组分分别建立数学模型, PLS2用于同时对多个组分建立数学模型, 原理见文献[5, 6]。

3 实验部分

3.1 近红外光谱仪器

Nexus870型傅里叶近红外光谱仪(美国Thermo Nicolet公司), 带有用于漫反射的Smart near-

^① 联系人, 手机: (0) 13516724604; E-mail: yuanleicom@163.com; yuanleicom@gmail.com

作者简介: 袁雷(1980—), 男, 辽宁省锦州市人, 中国计量学院计测分院2004级在读硕士研究生, 主要研究方向为AOTF红外光谱检测技术。

收稿日期: 2006-03-27; 接受日期: 2006-04-24

IR UpDrift 附件。

3.2 样品来源

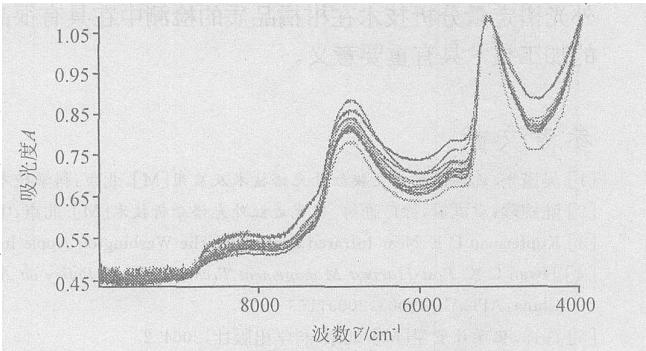
75 个柑橘(产地: 浙江黄岩地区) 样品及其总糖、总酸和维生素等三项理化指标(如表 1), 均由浙江省柑橘研究所提供。

表 1 三种成分理化指标

成分	最大值	最小值	平均值
总糖(%)	9.8	8.6	9.24
总酸(%)	0.84	0.58	0.69
维生素 C(mg/kg)	281.6	246.4	267.76

3.3 样品光谱采集

采用漫反射方式, 谱区采集范围: 10000—4000cm⁻¹, 光谱分辨率: 4cm⁻¹, 扫描次数: 32 次, 室温。为了减小柑橘个体表皮厚度不均匀的影响, 实验中对每个样品进行 8 次不同位置的扫描, 取其平均光谱, 采集的光谱如图 1。



4 建立模型

4.1 光谱预处理

由于不同谱区对不同成分的信息贡献是不一样的, 不同成分所选择出的最佳建模谱区也应当是不同的, 我们结合其数学模型在对光谱进行归一化处理的基础上, 分别对不同成分建模时所选择的谱区进行了不同的处理。

图 1 柑橘近红外漫反射光谱图

4.2 模型优化

在保证建模样品集具有很好代表性的前提下, 检验模型最常用的方法是内部交叉检验。我们使用了 PLS1, 模型选择时主要考察预测值与化学分析值相关的决定系数 r^2 和均方差 RMSECV。

$$r^2 = \left[1 - \frac{\sum (e_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \right] \times 100$$

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum (e_i)^2}$$

其中: e_i ——第 i 个样品的化学测量值和预测值之差; y_i ——第 i 个样品的化学测量值; $\bar{y}$ ——所有样品的化学分析值的平均值; n ——统计计算中的样品数。

决定系数 r^2 越大、均方差 RMSECV 越小, 所提取的光谱信息与分析组分的相关性越好, 得到的模型越优。考虑到不同谱区范围对数学模型质量的影响, 每个组分分别选择 3 个不同的谱区范围对其数学模型进行优化, 结果见表 2。

表 2 三种成分的近红外预测模型结果

成分	谱区	预处理	r^2	RMSECV
总酸	4316.00—4847.02	一阶导数	0.91482	0.0321
	7580.00—7450.01	一阶导数	0.95926	0.0225
	7500.45—7450.22	二阶导数	0.92998	0.0923
总糖	7900.03—7500.00	—	0.96999	0.0892
	7674.39—7107.91	一阶导数	0.51464	0.3140
	7972.28—7165.16	二阶导数	0.84559	0.1960
维生素 C	8500.50—5000.00	一阶导数	0.97711	3.1200
	7680.00—5500.06	一阶导数	0.96680	3.7500
	7532.12—5464.04	二阶导数	0.97372	0.0104

由以上分析结果可以看出, 三种成分的最佳近红外预测模型对应的谱区和预处理方法均不相同, 说明在建模最佳谱区的选择是非常关键的, 某些具体对象需对其每一种成分的模型要单独建立, 才能得到最优的分析模型。

5 结论

目前近红外光谱定量分析方法已被广泛的用于工业、农业、制药和生物工程等众多领域,并显示出良好的应用前景,但该技术在柑橘品质检测方面的应用还没有专门的报道,本文对近红外光谱定量分析技术在柑橘品质检测中的应用作了初步的探讨,柑橘样品集的化学值(真值)与近红外预测值的相关决定系数分别为:总酸 $r^2=0.959$,总糖 $r^2=0.970$ 和维生素C $r^2=0.973$,实验说明近红外光谱定量分析技术在柑橘品质的检测中在具有很高的研究应用价值,对发展我国柑橘及其制品的加工技术具有重要意义。

参考文献

- [1] 吴谨光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994. 1.
- [2] 陆婉珍, 袁洪福, 徐广通等. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2001. 9.
- [3] Kupferman D E, Near Infrared Sorting for the Washington Apple Industry[J]. *Tree Fruit Postharvest Journal*, 1997, 8(2): 4—9.
- [4] Hwan C K. *Post-Harvest Management Technology and Policy on Agricultural Products in the Republic of Korea*[C]. Kunming, China: APCAEM2003, 2003, 163—172.
- [5] 许禄. 化学计量学[M]. 北京: 科学出版社, 2004. 2.
- [6] 张军, 郑咏梅, 王芳荣, 陈星旦. 谷物近红外光谱分析中常用数据处理方法讨论[J]. 吉林大学学报(信息科学版), 2003, 21(1): 4—9.

Non-Destructive Testing for Quality Parameters in Orange by NIR

YUAN Lei LIU Hui-Jun YU Gui-Ying ZHENG Ying-Jun

(College of Metrology Technology and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, P. R. China)

Abstract From the NIR of orange in different regions, the mathematical model for the total acid, total sugar and vitamin in orange were built up by PLS. The correlations between the chemical values(true values) of the three compounds and the NIR predicated values are 0.959, 0.970 and 0.973, respectively. The mathematical model is suitable in practice.

Key words Near Infrared Spectrum(NIR), Orange, Total Acid, Total Sugar, Vitamin C.

《光谱实验室》实际售价连续3年下降

由于投稿数量不断增加,为了保证出版周期,《光谱实验室》从2006年第1期开始,在2005年的基础上,每期正文增加页码16页,而售价保持不变:

2003年售价: 20元/册,页码为160页/册,平均0.125元/页;

2004年售价: 25元/册,页码为208页/册,平均0.120元/页。

2005年售价: 25元/册,页码为224页/册,平均0.112元/页。

2006年售价: 25元/册,页码为240页/册,平均0.104元/页。

因此,实际售价连续3年下降。

《光谱实验室》编辑部