

基于近红外光谱技术的小麦粉灰分含量检测方法研究

刘翠玲,胡玉君,孙晓荣,窦颖

(北京工商大学 计算机与信息工程学院,北京 100048)

摘要:采用近红外光谱技术建立小麦粉灰分含量的快速检测方法。使用两种不同的近红外光谱仪器采集小麦粉的近红外光谱数据,以常规分析法的测定值作为建模数据,采用偏最小二乘(PLS)回归分析法建立小麦粉灰分的定量分析模型,比较两种不同的近红外光谱仪器扫描的小麦粉近红外光谱图对模型的影响。结果表明, MicroNIR-1700 近红外光谱仪扫描的谱图所建校正集模型的相关系数 R^2 为 90.69,均方根误差(RMSECV)为 0.031 2,预测集模型的均方根误差(RMSEP)为 0.021 7; VERTEX70 傅里叶变换近红外光谱仪扫描的谱图所建校正集模型的相关系数 R^2 为 89.40,均方根误差(RMSECV)为 0.035 0,预测集模型的均方根误差(RMSEP)为 0.036 6。两种仪器都能用于小麦粉光谱采集,并进行灰分含量快速检测, MicroNIR-1700 在小麦粉灰分检测方面有更好的应用。

关键词:近红外光谱;偏最小二乘法;灰分

中图分类号:TS 211.7 文献标识码:A 文章编号:1007-7561(2015)06-0076-04

Detection of flour ash based on near infrared spectroscopy

LIU Cui-ling, HU Yu-jun, SUN Xiao-rong, DOU Ying

(School of Computer and Information Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048)

Abstract: Rapid detection of ash content in flour was built based on the near infrared spectroscopy technology. The near infrared spectral data of flour was collected by two different near-infrared spectrometers; conventionally measured value as model data, a quantitative analysis model of flour ash content was established by partial least square regression analysis; the impact of near infrared spectrograms of flour scanned by two different near-infrared spectrometers on the model were compared. The results showed that the correlation coefficient of calibration set model of MicroNIR-1700 scanning near-infrared spectrometer was 90.69, with the root mean square error RMSECV 0.0312; the root mean square error of prediction set model RMSEP was 0.0217; the correlation coefficient of calibration set model of VERTEX70 Fourier transform near infrared spectrometer was 89.40, with the root mean square error RMSECV 0.0350; the root mean square error of prediction set model RMSEP was 0.0366. Both instruments can be used for collecting flour spectrograms, and rapid detection of ash content, while MicroNIR-1700 had good application in flour ash detection.

Key words: near infrared spectroscopy; partial least square method(PLS); ash

收稿日期:2015-04-23

基金项目:北京市教委科技发展重点项目(编号 KZ201310011012);
北京市优秀人才基金项目(2012D005003000007)

作者简介:刘翠玲,1963年出生,女,博士。

通讯作者:胡玉君,1991年出生,女,硕士研究生。

小麦粉是人们日常生活中的主要食品原料之一,含有丰富的蛋白质,具有较高的营养价值。小麦粉中的灰分含量是影响小麦粉品质的重要因素,也

是工厂日常检测的主要指标^[1-2]。目前,传统的小麦粉灰分含量检测方法时间较长,操作复杂,测定结果受人为因素影响大。因此,采用近红外光谱快速分析技术对小麦粉灰分含量检测显得尤为迫切。

近红外光谱(near infrared spectroscopy, NIR)是分子振动的倍频和组合频,由于X-H键(X为C、O、N、S等)的吸收而产生振动,从而形成振动光谱。不同的含氢基团所产生的光谱在吸收峰强度和位置上有所不同,根据朗伯-比尔吸收定律,如果样品的成分含量变化,其近红外光谱特征吸收也会随之发生变化。近红外光谱分析技术正就是根据不同的光谱特征信息,从而进行定性和定量分析的一种技术^[3-4]。近红外光谱图中含有大量的样本信息,并且能够对多种样品成分同时进行分析,因此近红外光谱图中的信息含量对测定结果有一定的影响。本实验采用两种不同的近红外光谱仪器采集小麦粉光谱信息,并建立小麦粉近红外光谱快速测定灰分含量PLS模型,并对模型的预测精度进行比较。

1 材料与方法

1.1 材料

小麦粉:古船食品有限公司,取不同生产日期和批次的的小麦粉样品,共105个。

1.2 试验仪器

VERTEX70 傅里叶变换近红外光谱仪:德国布鲁克光学仪器公司;MicroNIR-1700 便携式近红外光谱仪:美国捷迪讯通讯技术有限公司。

1.3 小麦粉灰分的理化分析

将乙酸镁乙醇溶液加入小麦粉样品中,先蒸去乙醇,然后在800~850℃温度下灼烧,从所得灰分总量中减去由乙酸镁产生的氧化镁的量,便可得到灰分含量^[5]。将测得的灰分含量值作为建模数据,进行小麦粉灰分定量分析。

2 结果与分析

2.1 小麦粉近红外光谱特征分析

2.1.1 傅里叶变换近红外光谱仪的光谱采集

将小麦粉样品放置在漫反射样品台的样品杯中,样品杯旋转采样,环境温度为23~25℃,扫描次数64次,波数范围12 000~4 000 cm⁻¹,分辨率8 cm⁻¹。对105个小麦粉样本进行近红外漫反射扫

描后的光谱图如图1所示。

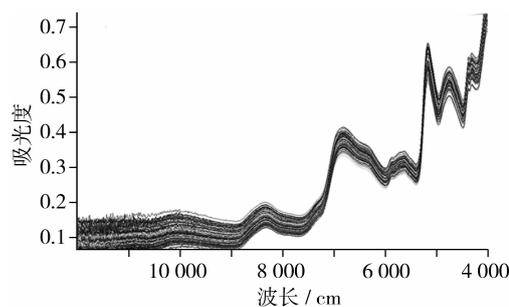


图1 小麦粉近红外光谱图(VERTEX70)

2.1.2 便携式近红外光谱仪的光谱采集

使用JDSU MicroNIR-1700近红外光谱仪采集小麦粉样品的光谱数据。将小麦粉置于样品袋中,样品袋放置于光谱仪的探头上,进行样品光谱扫描。扫描的小麦粉波长范围为10 526~6 061 cm⁻¹,扫描次数为50次。对105个小麦粉样品进行光谱采集,测定的原始光谱图,纵坐标为透射率,横坐标为波长,为了更好地对光谱数据进行处理,将光谱图纵坐标转换成吸光度,横坐标转为成波数,转换后的光谱图如图2所示。

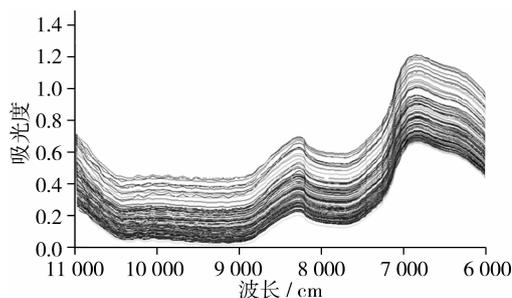


图2 小麦粉近红外光谱图(MicroNIR-1700)

从图1、图2中可以看出,小麦粉的近红外光谱图中含有丰富的化学官能团信息。除了C-H外,还有蛋白质、淀粉、纤维素和水分中的N-H、O-H和C=O的倍频及其合频吸收谱带。小麦粉是一种多组分的复杂混合物,近红外光谱是由各基团在中红外吸收的倍频、合频和差频所形成,所以很难对小麦粉的近红外光谱中的每一个吸收峰进行解析,明确其结构上的归属^[6-7]。但这并不影响应用近红外光谱技术对小麦粉的灰分含量进行定量分析。

2.2 小麦粉灰分成分检测

采用两种不同的仪器采集的105个小麦粉样品的灰分含量理化值如表1所示。灰分含量理化值范

围为 0.46% ~ 0.85% , 平均值为 0.58% , 标准差为 0.1。本实验小麦粉的灰分含量较低, 且呈均匀分布, 一般情况下, 灰分含量分布范围越广, 所建立的模型预测精度好, 模型预测的准确性也高。

表 1 小麦粉灰分含量

序号	含量 / %	序号	含量 / %						
1	0.63	22	0.49	43	0.49	64	0.47	85	0.47
2	0.65	23	0.6	44	0.48	65	0.48	86	0.52
3	0.49	24	0.63	45	0.49	66	0.52	87	0.64
4	0.49	25	0.49	46	0.5	67	0.54	88	0.64
5	0.65	26	0.49	47	0.63	68	0.5	89	0.64
6	0.56	27	0.49	48	0.62	69	0.61	90	0.82
7	0.6	28	0.48	49	0.46	70	0.6	91	0.78
8	0.59	29	0.79	50	0.46	71	0.54	92	0.61
9	0.63	30	0.49	51	0.64	72	0.85	93	0.78
10	0.48	31	0.54	52	0.61	73	0.61	94	0.46
11	0.6	32	0.8	53	0.49	74	0.5	95	0.56
12	0.78	33	0.47	54	0.49	75	0.46	96	0.52
13	0.62	34	0.79	55	0.73	76	0.63	97	0.46
14	0.53	35	0.61	56	0.8	77	0.46	98	0.64
15	0.76	36	0.79	57	0.51	78	0.53	99	0.52
16	0.65	37	0.48	58	0.62	79	0.64	100	0.49
17	0.56	38	0.48	59	0.47	80	0.51	101	0.47
18	0.56	39	0.61	60	0.76	81	0.48	102	0.52
19	0.56	40	0.56	61	0.6	82	0.63	103	0.56
20	0.6	41	0.47	62	0.48	83	0.63	104	0.48
21	0.82	42	0.82	63	0.49	84	0.56	105	0.8

2.3 近红外光谱 PLS 模型的建立

将 105 个小麦粉样品用于 NIR 定量分析, 按照含量梯度法将随机选取 85 个样品用于模型建立, 剩余 20 个样品用于模型预测。通过 OPUS6.5 软件的分析, 对光谱数据进行多元散射校正预处理, 并选择小麦粉吸收光谱较为丰富的波段, 分析表明采用 VERTEX70 仪器采集的光谱信息中贡献量最大的谱区范围为 9 403.7 ~ 7 498.3 cm^{-1} 、6 102 ~ 5 446.3 cm^{-1} 以及 4 601.6 ~ 4 246.7 cm^{-1} , 维数为 6。采用 MicroNIR - 1700 仪器采集的光谱信息中贡献量最大的谱区范围为 9 418.5 ~ 5 965.9 cm^{-1} , 维数为 10。图 3 为 VERTEX70 采集的小麦粉近红外光谱图模型交叉验证的结果, 图 4 为 Micro - NIR1700 采集的小麦粉近红外光谱图模型交叉验证的结果。

对小麦粉的原始光谱进行多元散射校正, 消除

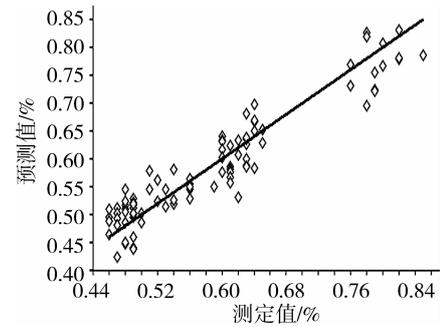


图 3 小麦粉近红外光谱图模型交叉验证模型图 (VERTEX70)

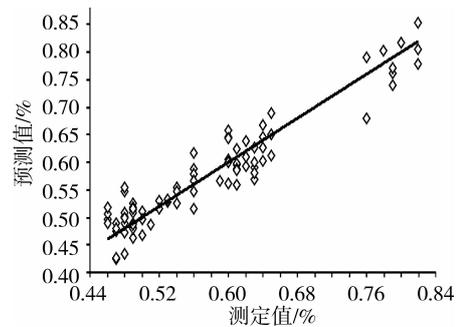


图 4 小麦粉近红外光谱图模型交叉验证模型图 (Micro - NIR1700)

漫反射光谱中样品的镜面反射及不均匀性造成的噪声^[8]。然后用偏最小二乘法 (PLS) 进行交互验证模型, 通过 RMSECV 值比较两个模型的精度^[9]。通过试验可知, 采用 VERTEX70 仪器采集的光谱所建校正模型的相关系数 R^2 为 89.40, 均方根误差 RMSECV 为 0.035 0; 而采用 MicroNIR - 1700 仪器采集的光谱所建校正模型的相关系数 R^2 为 90.69, 均方根误差 RMSECV 为 0.031 2。两种不同仪器采集的光谱信息均可以用于小麦粉灰分的快速检测, 其中采用 MicroNIR - 1700 仪器采集的光谱信息所建模型的精度高于 VERTEX70 仪器。

2.4 校正模型预测结果的比较与分析

为了验证校正模型的预测精度, 采用 20 个样本进行预测。在 VERTEX70 仪器采集的 12 000 ~ 4 000 cm^{-1} 波段范围内, 采用原始的光谱信息进行处理, 建立小麦粉灰分含量的定量预测模型, 样本的预测值与实际值的相关性如图 5 所示。在 MicroNIR - 1700 仪器采集的 10 526 ~ 6 061 cm^{-1} 波段范围内, 对原始的光谱信息进行预测分析, 预测结果如图 6 所示。

实验结果表明: VERTEX70 仪器采集的光谱信息所建模型的预测集均方差为 0.036 6, R 值为 0.959 6; MicroNIR - 1700 仪器模型的预测集均方差

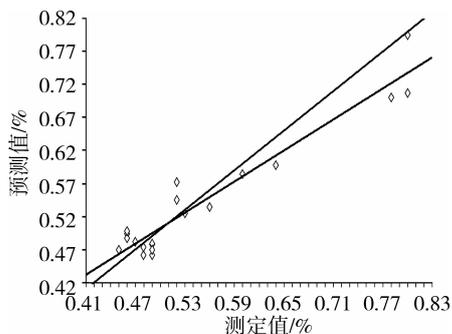


图5 校正模型预测结果 (VERTEX70)

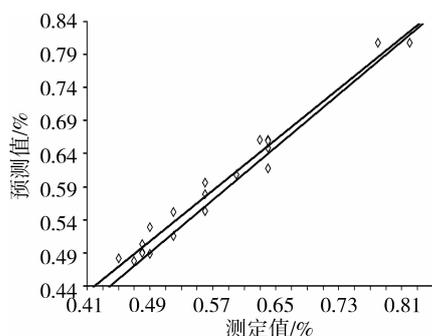


图6 校正模型预测结果 (MicroNIR-1700)

为0.0217, R值为0.9859。两种仪器采集的光谱信息所建模型的预测值与真实值之间有较好的相关性, MicroNIR-1700仪器模型的相关性优于 VERTEX70仪器模型。

3 结论

分析小麦粉灰分含量与近红外光谱的关系, 表明近红外光谱与小麦粉灰分含量之间有较好的相关

性。仪器的类型不同, 波长范围不同, 光谱信息中包含的过多信息, 在一定程度上影响试验的精度。采用两种不同仪器采集的光谱快速检测小麦粉灰分含量是可行的, 若要取得更为精准的快速、无损检测, 还需进一步探索, 寻找更为准确的波段信息, 在此基础上提高模型的稳定性和精度。

参考文献:

[1] 姚惠源. 我国小麦粉加工业的发展方向[J]. 粮食加工, 2008, 32(6): 7-9.

[2] 刘元彪. 小麦粉品质关键指标及相关评价[J]. 西部粮油科技, 1998, 23(1): 39-43.

[3] Laporte M F, Paquin P. Near-infrared analysis of fat, protein, and casein in cow's milk[J]. Journal of agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(7): 2600-2605.

[4] 近红外光谱仪器[M]. 化学工业出版社, 2010.

[5] 孙辉, 尹成华, 赵仁勇, 等. 我国小麦品质评价与检验技术的发展现状[J]. 粮食与食品工业, 2010, 17(5): 14-18.

[6] 杨光, 丁霄霖. 直链淀粉定量测定方法的研究[J]. 食品工业, 2000, 21(4): 40-41.

[7] Wang D, Ma Z, Han P, et al. Research on Detection of Lime in Wheat Flour by NIR Micro-Imaging[J]. Sensor Letters, 2012, 10(1-2): 1-2.

[8] 赵强, 张工力, 陈星旦. 多元散射校正对近红外光谱分析定标模型的影响[J]. 光学精密工程, 2005, 13(1): 53-58.

[9] Gaydou V, Kister J, Dupuy N. Evaluation of multiblock NIR/MIR PLS predictive models to detect adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetal oil[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2011, 106(2): 190-197. 