

仪器研制和开发

水果内部品质在线近红外分析仪的研制

王欣¹ 谢锦春¹ 韩东海² 夏阿林³ 韩熹¹ 陈英斌¹ 叶华俊¹ 王健³

(¹聚光科技(杭州)有限公司 杭州 310052;²中国农业大学食品科学与营养工程学

院 北京 100083;³杭州电子科技大学电子信息学院 杭州 310018)

摘要 基于近红外漫透射分析技术,研制了一种水果内部品质在线近红外分析仪。详细描述了分析仪的三个组成部分,即光源探头、样品台、在线仪表单元,并说明了各部件的功能、特点、设计依据以及工作流程。以鸭梨黑心病为例,将该分析仪用于水果内部品质分析,检测速度达每秒钟3个,判别准确率为96%。实验结果表明,该分析仪测量快速准确,可靠性高,可用于水果内部品质的在线分析。

关键词 近红外;水果;内部品质;黑心病

中图分类号 TG115.3

Development of Near Infrared Spectroscopy On-line Analyzer for Fruit Internal Quality

Wang Xin¹, Xie Jinchun¹, Han Donghai², Xia Alin³, Han Xi¹, Chen Yingbin¹, Ye Huajun¹, Wang Jian³

(¹ Focused Photonics (Hangzhou), Inc., Hangzhou 310052, China;² College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;³ Electronic Information College, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract A novel near infrared spectroscopy analyzer based on diffuse transmission technique was developed for on-line analyzing the internal quality of fruits. The analyzer mainly includes a light source module, a sample table and an on-line device module. Its features and configuration were described in detail. The analyzer coupled with partial least square discriminant analysis has been successfully applied to prediction for blackheart pear. The measurement speed is three pears per second and the prediction accuracy rate is 96%. The results showed that the analyzer has the merits of high accuracy, long-term stability and fast time response etc, and can be applied to on-line analysis of fruits.

Key words Near infrared spectroscopy; Fruit; Internal quality; Blackheart

中国是世界最大的水果生产和消费国。消费者在选购水果时,极为关注水果的内部品质,如糖度、内部病变等指标。水果内部品质检测通常使用破坏性的检验方法,不仅检验工作量大,而且每个指标都需要采用不同的方法检测,无法实现样品的快速、非破坏测量,更无法实现在线分析。准确、快速、无损的检测技术对水果的生产管理、分选、贮存等具有重要意义^[1,2]。

近红外光谱分析技术以其快速、方便、实时、非破坏性的分析特点,在农业、医药、石化等领域得到广泛的应用^[3]。近红外光谱分析技术的诞生就源于农产品的应用,该技术已在农产品的水分、蛋白、脂肪等指标的分析中取得了较满意的结果^[4~6]。近年来,近红外光谱技术正逐步应用于水果内部品质分析^[1~2,7~9]。应用近红外光谱技术分析水果内部品质具有无损测量、分析时间短、多指标同时分析等突出优势。

目前,水果内部品质在线近红外分析仪几乎全部依赖进口,进口产品高昂的价格和脱节的售后服务阻碍了该技术在我国的普及,严重影响了我国生产控制技术水平的进步。

国内,该领域已有一些研究开发报道^[1~2],但仍停留在实验室阶段,如文献^[10]基于漫反射光纤探头和商品化FT-NIR分析仪提出一种水果内部品质检测的实验系统。因此,研制具有完全自主知识产权的水果内部品质在线近红外分析仪,具有十分重要的开创意义。

本文基于近红外漫透射分析技术,研制了一种水果内部品质在线近红外分析仪。介绍了所研制分析仪的总体设计、主要结构以及工作流程,并将该分析仪用于鸭梨黑心病的在线判别。与前述研究比较,本文所研制的分析仪基于短波近红外技术,并采用漫透射测量方式,可以有效获取水果的内部信息。采用短波近红外技术,检测器可选用相对于长

收稿日期:2009-08-10

基金资助:国家863项目(2007AA04Z196)、国家863项目(2009AA04Z129)、浙江省重大应用电子技术和新型电子元器件专项(2007C11091)资助项目

作者简介:王欣(1968-),男,江苏南京人,工学学士、管理学硕士,主要从事分析仪器研究及成果转化

波检测器价格低廉的短波CCD检测器,系统所用的光纤可采用普通的石英光纤,整个分析仪的价格在实际推广中更具优势。

1 水果内部品质在线近红外分析仪

1.1 检测原理

近红外光是指波长介于可见区与中红外区之间的电磁波,波长范围为780~2526nm。近红外光谱分析利用物质含氢基团振动的合频和倍频吸收信息,进行物质的定性和定量分析。水果主要由碳水化合物、水分、纤维等组成,这些组成成分含有近红外活性基团,在近红外区域有特征吸收,利用近红外光谱技术可以对这些成分进行定量分析。

对于水果的内部品质,如鸭梨内部的黑心病变,发病时在果实外观上一般没有明显反应,其病变初期在果心外可发现褐色斑块,逐渐扩展到整个果心,严重时果肉部分也会出现界限不明的褐变,风味变劣,极大地影响了鸭梨贮藏保鲜的时间和品质。病变的水果与正常果内部理化特性存在差异,如鸭梨的黑心病果和正常果相比,空气空隙占样品体积比例显著上升。水果内部的空气间隙对光的散射有一定影响,空气间隙越多,光散射越严重,对应的近红外光谱的吸光度值增加。通过分析水果吸光度光谱的变化,可以对病变果和正常果进行区分。

1.2 仪器系统组成

近红外分析按照测量方式可以分为透射、漫反射和漫透射方式^[1]。根据分析对象的特点和分析要求,本文采用漫透射的测量方式,即通过光纤采集通过水果的漫透射光谱以取得水果的内部信息。水果内部品质在线近红外分析仪主要由光源探头、样品台、在线仪表单元(包括光谱仪、电气系统、工控机及控制软件)三部分组成,如图1所示。

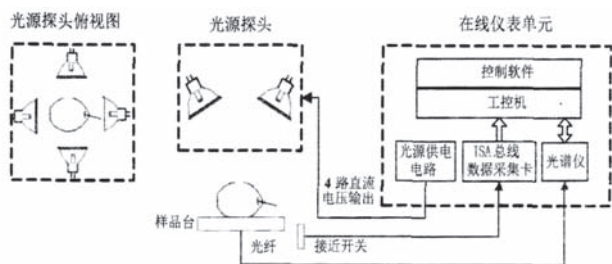


图1 水果内部品质在线近红外分析仪结构示意图

光源探头由四个12V100W卤素钨灯组成。每个钨灯的光轴线与空间垂直线夹角为30度,光源在样品台平面形成直径42mm的均匀光斑,光经过参比或样品,通过光纤进入光谱仪。

样品台采用旋转圆盘方式,用直流电机控制样品台的转动。样品的定位信息通过接近开关传送到工控机的ISA总线数据采集卡,并由控制软件触发光谱仪进行光谱同步采集。旋转样品台方式可实现多个样品的连续测量,可以将该技术直接用于水果分选线中,分析速度3个/秒。

在线仪表单元包括光谱仪、电气系统、工控机及控制软件。考虑实际应用中分析速度的要求,以及漫透射测量方式在水果检测中信号弱等特点,光谱仪选择短波CCD光谱仪,波长范围650~1200nm,分辨率5nm,采样间隔0.3nm。电气系统主要由光源供电电路组成,光源供电电路采用抗温漂的设计方式为四个钨灯光源提供稳定的直流电压。分析仪的软件采用Visual C#语言开发设计,主要由光谱数据管理、光谱采集、光谱数据处理、结果预测等功能模块组成。光谱数据管理模块主要进行光谱文件的保存、打开、打印等文件管理工作。光谱采集模块主要功能为检测样品的定位信号,并触发光谱仪进行数据采集。光谱数据处理模块主要对光谱数据进行平滑、导数等数据处理。结果预测模块主要调用校正模型,对采集的光谱进行结果预测。

1.3 工作流程

分析仪用于水果内部品质分析的基本流程见图2。首先收集具有代表性的样品,然后用分析仪采集样品的近红外光谱,再用标准方法进行性质分析,获得性质参考值,用化学计量学方法建立吸光度光谱与标准值的校正模型。在对未知样品进行分析时,先采集样品光谱,并用校正模型对样品光谱进行预测分析,得到未知样品的性质预测结果。

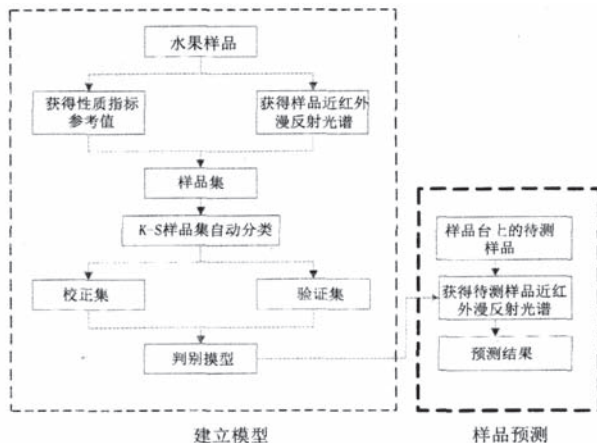


图2 水果内部品质在线近红外分析仪的基本分析流程

2 实验与数据分析

将分析仪用于鸭梨内部品质—黑心病的判别,从而验证仪器在水果内部品质分析中的应用效果。

2.1 样品制备

选取鸭梨样品122个,并采用CO₂及0℃冷藏对鸭梨进行黑心处理。在测量122个鸭梨样品的光谱后,将鸭梨沿横径切开,判断鸭梨内部是否褐变。在122个样品中,有50个为黑心病果,其余为正常果。采用K-S分类法,选取97个样品组成校正集,用于建立校正模型;剩余25个样品组成验证集,用于检验校正模型预测效果。

2.2 光谱采集与预处理

光谱采集采用分析仪配套的光谱采集软件。采集光谱时,设置平均次数为10次,积分时间10ms,参比选用聚四氟乙烯材料。

采用漫透射测量方式采集光谱。将鸭梨平放于样品台中,连续采集10次光谱平均作为样品的吸光度光谱。鸭梨样品的吸光度光谱见图3(a),经Savitzky-Golay导数(窗口21,3次拟合,1阶导数)后的光谱如图3(b)所示。从图3可见,在波长710、800和908nm附近,样品光谱存在特征吸收峰。对比分析表明,在吸收峰处,黑心病果的吸光度值比正常果的吸光度值稍高。

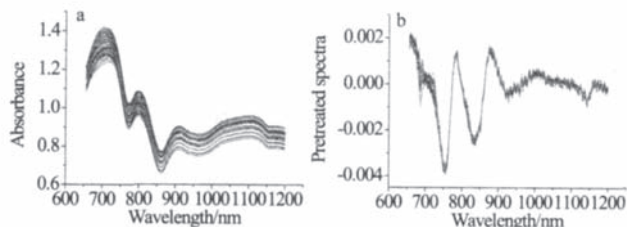


图3 鸭梨的原始吸光度光谱(a)和预处理后的光谱(b)

2.3 建立判别模型

采用偏最小二乘法(PLS1)建立判别模型。将鸭梨样品中正常果的类别值定义为-1,黑心病果为1;PLS1模型输出大于等于零为黑心病果,否则为正常果。根据波长-类别值相关系数优化得到最优建模区间为651~894nm和1096~1196nm两个波长区域,即从全部2048个数据点中选择1068个数据点建模。本文以误判率最低为优化目标,利用留一交叉验证法确定最优判别模型的PLS主因子数为3。PLS第一、第二主成分投影如图4所示。

从图4可见,黑心病果与正常果在主成分投影图中可以较明显地区分开。鸭梨校正集和验证集的黑心病果和正常果判别分析结果如表1所示。

从表1可见,校正集共有97个样品,判别模型将一个正常果误判为黑心病、将一个黑心病果误判为正常,分类正确率为97.9%。运用判别模型对25个验证集样品进行分析,有24个果判断准确,仅有1个黑心病果被误判为正常果,分类正确率为96.0%。

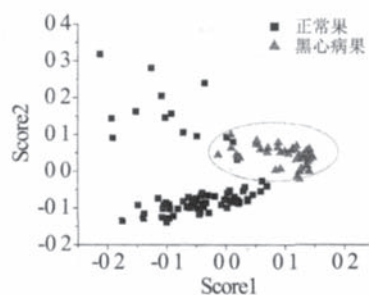


图4 样品的PLS主成分投影图

表1 鸭梨校正集和验证集的黑心病果和正常果判别分析结果

	校正集		验证集	
	判为正常	判为黑心病	判为正常	判为黑心病
正常	61	1	10	0
黑心病	1	34	1	14

3 结论

本文基于近红外漫透射分析技术,研制了一种水果内部品质在线分析仪。该分析仪具有分析速度快、预测准确度高、使用方便等特点。将该分析仪用于鸭梨的内部品质——黑心病的判别,判别准确率为96%,在水果品质的无损检测中具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] 王加华, 孙旭东, 潘璐, 等. 基于可见/近红外能量光谱的苹果褐腐病和水心鉴别[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(9): 2098-2102
- [2] 韩东海, 刘新鑫, 鲁超, 等. 苹果内部褐变的光学无损检测研究[J]. 农业机械学报, 2006, (6): 86-90
- [3] 严衍禄, 赵龙莲, 韩东海, 等. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005
- [4] 陈锋, 何中虎. 利用近红外透射光谱技术测定小麦品质性状的研究[J]. 麦类作物学报, 2003, 23(3): 1-4
- [5] 肖昕, 谢新华, 崔党群, 等. 用近红外透射光谱技术测定精米蛋白质含量研究[J]. 分析测试学报, 2004, 23(4): 43-45
- [6] 张俊, 张义荣, 毛兴学, 等. 高油玉米群体油分、蛋白质和淀粉含量近红外分析模型的构建[J]. 玉米科学, 2007, 15(3): 62-66
- [7] Panmanas Sirisomboon, Munehiro Tanaka, et al. Evaluation of pectin constituents of Japanese pear by near infrared spectroscopy [J]. Journal of food engineering, 2007, (78): 701-707
- [8] Yande Liu, Yibin Ying. Use of FT-NIR spectrometry in non-invasive measurement of internal quality of 'Fuji' apples[J]. Postharvest biology and technology, 2005, (37): 65-71
- [9] 刘燕德. 水果糖度和酸度的近红外光谱无损检测研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2006
- [10] 刘燕德, 应义斌, 傅霞萍, 等. 一种近红外光谱水果内部品质自动检测系统[J]. 浙江大学学报(工学版), 2006, 40(1): 53-56
- [11] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2007: 120